

Fig. 3 Experimental apparatus for scale dissolution
 (1) Electric furnace (2) Pressure bomb
 (3) Specimen (4) Temperature controller
 (5) Thermometer

온장치는 전기로를 사용하였으며, Scale 용해 및 부식 침지 실험은 pressure bomb내에서 하였으며, pressure bomb는 원통형 용기로서 내용량은 300 ml 이고, 재질은 Titanium이었다.

2. 4 Chelant solution의 분해 온도 측정 및 성분 분석

본 실험에서 사용한 Chelant solution과 V-675 용액의 특성을 비교하기 위해 TGA 7(미국, Perkin Elmer Co.)을 이용하여 이들의 열분해 온도를 측정하였고, IR(미국, Perkin Elmer Co.) 및 240C Elemental Analyzer(미국, Perkin Elmer Co.)를 이용하여 두 용액의 성분을 분석하였다. 이때, TGA 7과 IR의 분석시료는 고체이어야 하므로 Chelant solution과 V-675 Solution을 100 ml씩 취한 후, dry oven에서 24시간 건조한 후 분말을 이용하여 열분해 온도 및 성분 분석 실험을 하였다.

2. 5 Chelant solution의 Scale 용해실험

Pressure bomb에 250 ml의 Chelant solution과 V-675를 각각 취한 후, Scale이 부착된 시편을 침지하여 시간 및 온도변화에 따른 용해 상태를 관찰하였다. Scale 용해율 측정은 무게 감량법과 용해된

금속이온의 농도를 N-5000 Atomic absorption spectrophotometer(미국, Perkin Elmer Co.)로 측정하여 구했다.

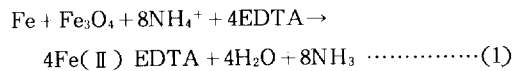
시편의 Scale 부착 면적은 약 20 cm²이었고, 부착량은 600 mg 정도였다.

용해실험은 이미 잘 알려져 있는 방법을 다음과 같이 2단계로 구분하여 실시하였다.^{4, 5)}

2. 5. 1 1단계 : 제철공정⁶⁾

Chelant solution은 Scale을 구성하고 있는 Fe 원소와 1 : 1 mole비로 반응하여 Fig. 4와 같이 대단히 안정한 수용성의 착염을 생성하며, 반응식으로 나타내면 (1)식과 같다.^{7, 8)} 실험온도는 100~180 °C 이었으며, 용해 시간은 1~9시간으로 하였다.

제철공정 후, Chelant solution의 산화 환원 전위(emf, standard calomel electrode vs platinum electrode)는 -450 ~ -350 mV이었다.



2. 5. 2 2단계 : 제동 및 방청공정⁹⁾

1단계 제철공정의 경우 구리 산화물은 이산화 경향이 작기 때문에 용해시 먼저 Cu²⁺로 환원되어 모재에 Plate로 석출된다. 그러나, 용액 온도를 80 °C 이하로 냉각하고 산화제(공기)를 emf가 -220 mV로 상승할 때까지 주입하면, (2), (3)식과 같이 Fe

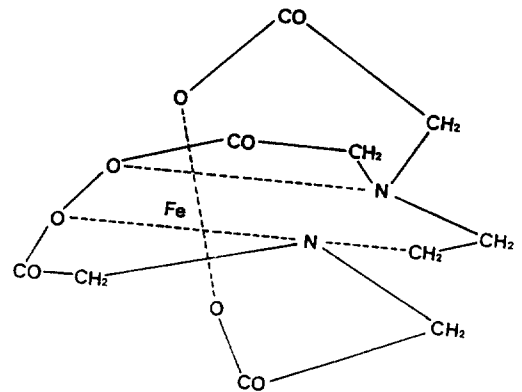
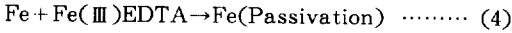
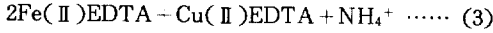
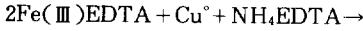
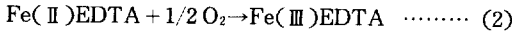


Fig. 4 Chemical structure of Fe and EDTA complex compound.

(II)EDTA는 Fe(III)EDTA로 산화되어, Cu⁰를 용해하고,모재는(4)식에서와 같이 부동태화(Passivation)된다.¹⁰⁾



2. 6 방청실험

제1, 2단계실험을 완료한 후, 물이 함유된 Desiccator속에 시편을 10일간 방치한 결과 시편이 녹이 생기지 않았지만, 5 wt.% HCl에 침지한 시편은 5 이내에 녹이 생겼다. 이와 같은 결과는 방청 반응이 잘 이루어졌음을 의미한다.

2. 7 Scale 금속 성분 분석

Tube에서 분리한 Scale을 질산과 과염소산(혼합비 1:1)의 혼합액으로 용해하고, 증발 농축 후 희석하여 N-500 Atomic adsorption spectrophotometer를 이용하여 Scale의 성분을 분석하였으며, 부착량은 Scale을 모재와 분리시킨 후 무게차로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 Chelant solution의 물성

Table 1은 Chelant solution과 Vertan-675의 물리적 특성을 나타낸 것인데, 비중이나 동점도, 냄새 및 pH를 비교한 결과 거의 비슷한 성분임을 알 수 있다.

또한 위 두약품의 열분해 온도를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 이 그림에서 두 약품 모두 30°C에서 170°C까지는 열분해가 일어나지 않기 때문에 무게의 변화가 없다가 170°C부터 열분해가 일어나기 시작하여 무게가 급격히 감소하기 시작한다. 이는 암모늄 EDTA 및 V-675의 최고 사용온도가 170°C임

Table. 1 Physical properties of (NH₄)₄-EDTA and V-675 solutions at 25°C

Item Name of Chelant solution	specific gravity	viscosity (cst)	odor	pH (C-10%)
(NH ₄) ₄ -EDTA	1.157	5.3	Ammonia	9.50
V-675	1.160	5.1	Ammonia	9.55

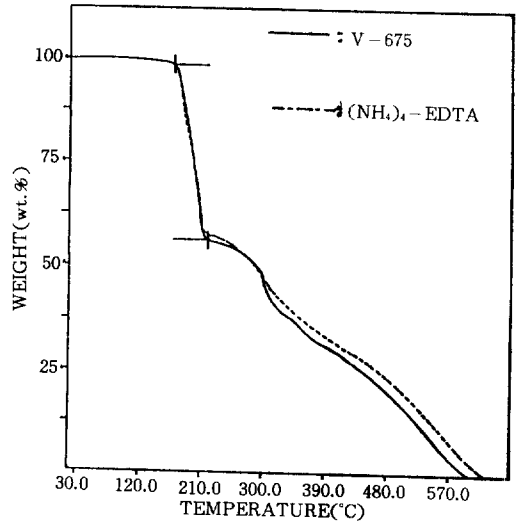


Fig. 5 TGA thermogram of (NH₄)₄-EDTA and V-675 solutions.

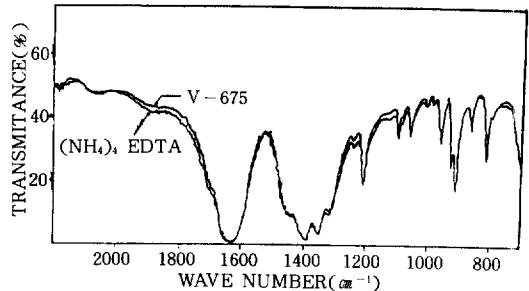


Fig. 6 IR spectra of (NH₄)₄-EDTA and V-675 solutions.

을 의미한다.

Fig. 6은 Chelating solution과 V-675의 IR 분석 곡선으로 거의 같은 모양임을 볼 수 있다. 이 결과로 부터 두 용액의 성분이 거의 같을 것으로 생각된다.

3. 2 Scale 용해

Chelating solution과 V-675 용액에 이미 밝힌 7개 발전소 Tube 시편의 scale 용해율을 같은 조건에서 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 두 용액은 모두 97wt.% 정도의 비슷한 scale 용해율을 나타내었고, 이로써 두 용액의 효능이 거의 같음을 알 수 있다.

Fig. 8은 160°C에서 시간에 따른 Scale 용해율을 측정된 결과로서, 90 wt. %를 용해시키는데 5시간이 소요되었고, 7~9시간 사이에서는 용해율이 97wt.%로 거의 일정함을 볼 수 있다. 이로써 세정에 필요한 최적 시간이 6~7시간임을 알 수 있다.

또한, 제 1 단계 제철공정 완료시 철의 농도는 1,260

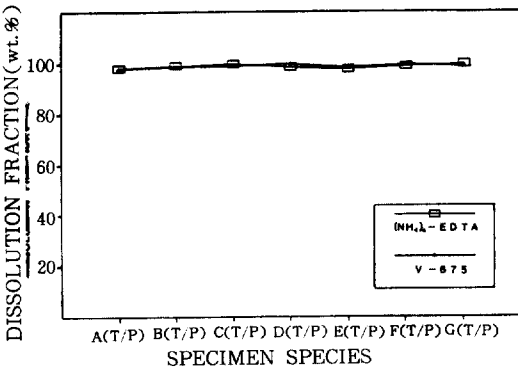


Fig. 7 A comparison of (NH₄)₄-EDTA and V-675 solutions on tube scale dissolution for each thermal power station.

(temperature : 160°C, PH : 9.4, concentration : 4wt.%, time : 7hr)

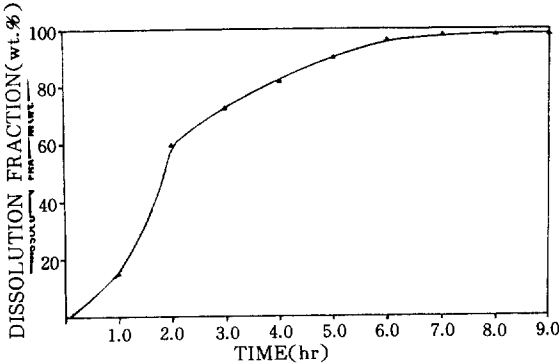


Fig. 8 Removal tests of scale by 4wt.%(NH₄)₄-EDTA solution at 160°C

ppm이고, 구리는 2.4 ppm으로 구리는 거의 용해되지 않았음을 알 수 있고(Fig. 9), 2단계의 제동공정에서 용해 철은 1,765 ppm이고, 구리는 120 ppm으로 구리가 완전히 용해됨을 알 수 있었다(Fig. 10).

Fig. 11은 온도변화에 따른 Chelant solution의 scale 용해율을 실험한 결과이다. 온도가 증가함에 따라 scale 용해율은 증가하는 경향을 나타내나, 160°C를 중심으로 이 이상의 온도에서는 용해율이 서서히 감소하고 있다. 이는 Fig. 5에서 밝힌 바와 같이

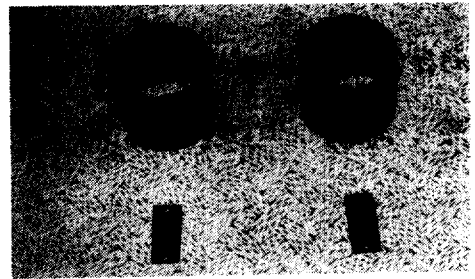


Fig. 9 A representative photography after iron oxide removal tests by (NH₄)₄-EDTA and V-675 solutions. (temperature : 160°C, PH : 9.4, concentration : 4wt.%, time : 7hr)

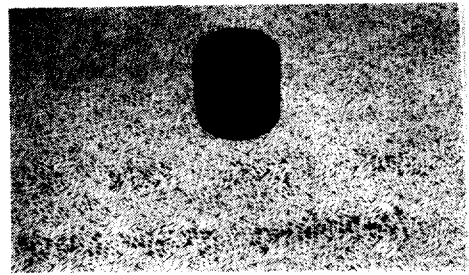
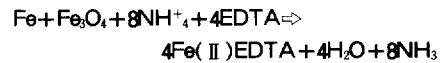
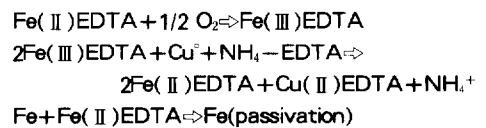


Fig. 10 A representative photography after copper removal and passivation tests by (NH₄)₄-EDTA and V-675 solutions.

(temperature : 75°C, PH : 9.3, concentration : 0.25wt.%, time : 7hr)



chelant solution의 분해온도가 약 170 °C인데, 이 영향으로 생각된다. 그러므로 Scale 용해 최적온도는 160 °C임을 알 수 있다.

Table 2는 chelant solution과 V-675의 각 발전소별 Scale 1kg 용해시 필요한 EDTA 양과 이들의 경비를 나타낸 것이다. Scale 1kg 용해시 필요한 EDTA 양은 약 3.987~4.285 kg으로 거의 비슷한 반면, 경비는 chelant solution이 V-675에 비해 약 3.3배 더 경제적임을 알 수 있다.

각 발전소별 Scale 부착량은 11.13~38.62mg/kg으로 일정하지 않다(Fig. 12). 또한, Table 3에서 볼

Table 2 The amounts and expense of required chelant agents per 1kg scale of each thermal power station

Power plant name		Seoul	Samchenpo	Pyeon	Yeong	Boryeong	In-	Kum-
Item		T/P	T/P	gak	wol	T/P	chen	san
		T/P	T/P	T/P	T/P	T/P	T/P	T/P
Chelant solution	Amount/kg	4.011	4.285	4.044	3.997	4.001	3.987	4.005
	Expense/won	4331	4627	4367	4316	4321	4305	4325
V-675	Amount/kg	3.811	4.072	3.845	3.799	3.801	3.791	3.807
	expense/won	14481	15473	14611	14436	14443	14405	14466

Table 3 Scale analysis of each thermal power station

Power plants		Seoul	Samchenpo	Pyeongtak	Yeongwol	Boryeong	In-	Kum-
Item		T/P	T/P	T/P	T/P	T/P	T/P	T/P
1	SiO ₂ (wt.%)	0.79	0.73	1.78	0.33	0.45	0.80	1.22
2	Al ₂ O ₃ (wt.%)	0.10	0.44	0.16	0.04	0.20	1.25	0.40
3	Na ₂ O (wt.%)	0.20	0.12	0.15	0.06	0.09	0.02	0.15
4	CaO (wt.%)	1.68	1.73	2.12	18.17	1.42	2.12	4.28
5	Cr ₂ O ₃ (wt.%)	0.09	0.12	0.35	0.30	0.26	0.08	0.11
6	Cu (wt.%)	29.63	1.04	1.73	0.26	0.19	5.07	6.62
7	MgO (wt.%)	0.06	0.07	0.14	0.57	0.15	0.32	2.49
8	MnO (wt.%)	1.03	1.49	0.95	0.61	1.74	0.73	2.14
9	Fe ₂ O ₃ (wt.%)	57.32	90.23	90.41	66.58	94.61	75.40	69.87
10	NiO (wt.%)	8.16	0.06	Trace	0.04	0.08	0.06	6.66
11	ZnO (wt.%)	0.50	0.30	1.35	1.59	0.63	8.96	5.20
12	P ₂ O ₅ (wt.%)	0.26	0.11	0.66	11.31	Trace	5.03	0.60
13	SO ₃ (wt.%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace

수 있는 것과 같이 Scale 주성분인 산화철의 양이 57.32~94.61 wt.‰로 각 발전소에 따라 다르다. 이러한 이유는 보일러의 운전시간과 용수처리 방법, 기타 해수 유입등에 의한 기기의 부식에 따른 것으로 판단된다.

3. 3 모재부식

Chelant solution에 의한 모재 부식속도는 온도 변화에 거의 무관하게 0.0203 mg/cm²/hr로 일정하게 나타났음을 알 수 있다(Fig. 13). 그러나, Fig. 14에 나타낸 것과 같이 금속산화물(Scale)이 존재하는 경우에는 온도가 증가할수록 약간 증가 하는 것을 볼 수 있다. 이로써 모재 부식속도는 암모늄 EDTA에 의해서보다는 금속산화물의 영향으로 증가되는 것을 예측할 수 있다.

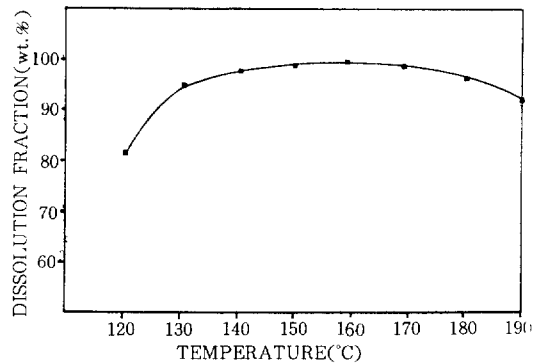


Fig. 11 An influence of temperature on scale dissolution by (NH₄)₄-EDTA solution.

(pH : 9.3, concentration : 4wt.%, Deposit : 600mg, time : 7hr)

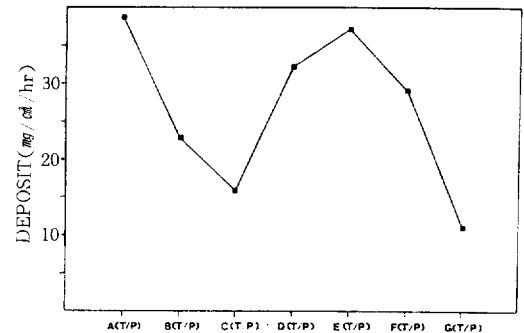


Fig. 12 Amounts of scale deposited on boiler tubes of each thermal power station.

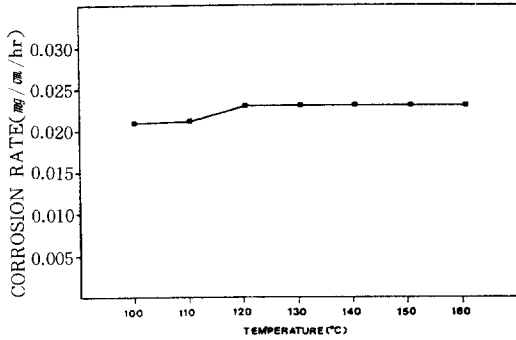


Fig. 13 An influence of temperature on corrosion rate of carbon steel in $(\text{NH}_4)_4\text{-EDTA}$ solution. (pH : 9.3, concentration : 4wt.%, time : 7hr)

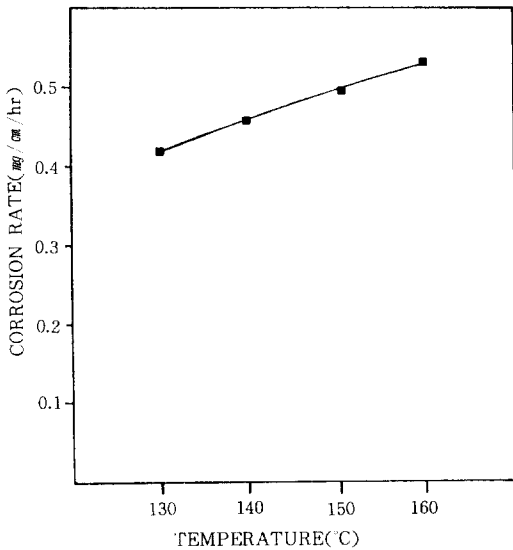


Fig. 14 An influence of temperature and iron oxide on corrosion rate of carbon steel in $(\text{NH}_4)_4\text{-EDTA}$ solution. (pH : 9.3, concentration : 4wt.%, iron oxide : 440mg, time : 7hr)

4. 결 론

국내 발전용 보일러 튜브 내면에 부착된 Scale을 용해시키기 위한 새로운 세정액으로 Chelant solution 인 암모늄 EDTA 용액을 조제하여 사용한 결과, Scale 용해를 위한 최적온도는 160°C이었고, 최적 용해시간은 6~7 hr임을 알 수 있었다. 이때, Scale 제거량은 97wt.% 이상이었고, EDTA 소요량은 3.987~4.285 mg/cm²/hr이었다.

이 세정액을 이용한 세정은 종래의 산액 세정에 의한 Scale 제거 능력보다 우수하며, 모재 부식이 적다. 그리고 V-675에 비하면 효능은 비슷하지만 경제성이 우수함을 알 수 있다.

5. 참고 문헌

1. US. Pat. 3, 248, 269(1966)
2. 日本電力中央研究所, "氣力發電所 給水處理ヘンドビング", pp.257-60(1985)
3. W.W. Frenier and W.C. Kennedy, "Corrosion", 42(10), pp.613-622, 1986
4. US. Pat No. 3, 308, 065(1967)
5. US. Pat No. 4, 443, 268(1984)
6. W.W. Frenier, "Corrosion", 49(4), P.176(1984)
7. 全學濟外 3人, "異化學大辭典", p.912(1988)
8. W.W. Frenier, "Corrosion", Vol. 49, No. 4, pp.176-180(1984)
9. W.W. Frenier and W.C. Kennedy, "Corrosion", Paper No. 222, 1983.
10. W.W. Frenier and W.J. Settineri, "Corrosion", Vol. 36, No. 7, p.323(1980)