

## 화학 세정 공정중의 on-line 부식 감시 기술의 연구

서 보 민 · 이 종 권 · 박 수 훈\*

순천향대학교 공과대학 재료공학과, \*환경정책평가연구원

### A Study of On-Line Corrosion Monitoring in Chemical Cleaning Process

Bo-min Seo, Jong-kwon Lee and Su-hoon Park\*

Department of Materials Engineering, College of Engineering

\*Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

A power generating boiler has been cleaned chemically to improve heat efficiency and to prevent corrosion. The cleaning procedure consisted of acid cleaning, neutralization and passivation stages, which took 3~7 days. It was necessary to develop the effective on-line monitoring method during cleaning procedure to reduce the cleaning time. ZRA(Zero Resistance Ammeter) method among the various monitoring techniques was adopted due to its simplicity and convenience. The graphite and 304 stainless steel as a counter electrode were employed. The corrosion current was measured and compared, which reflected the surface characteristics and the chemical properties of solution. It could be concluded that ZRA was adequate method to monitoring the chemical cleaning process of the tube.

*Keywords* : chemical cleaning, corrosion monitoring, zero resistance ammeter, boiler cleaning, electric power plant.

### 1. 서 론

발전용 보일러의 화학세정은 주기적인 가동 중 세정은 물론 건설 후 시운전시에도 수행하게되며, 특히 기력발전소의 가동 중 보일러의 경우 설비의 보호 및 열교환 효율의 확보를 위해 주기적인 화학세정을 수행하고 있다. 이러한 화학세정은 배관 내 형성되어 있는 산화물의 제거를 목적으로 한 것으로 여러 가지 산 용액을 주입하여 이를 용해 제거하는 것이나 세정을 수행하는 동안 산화물로 용해, 제거되지만 동시에 배관을 구성하고 있는 재료가 부식성 환경에 놓이게 된다. 따라서, 화학세

정의 공정은 산화물이 효율적으로 제거되면서 배관의 부식손상을 최소화 되도록 주의 깊게 수행되고 있다.

화학세정이 수행되는 동안 배관 구성재료의 부식 손상의 정도를 평가하는 방법으로는 배관재료와 동일한 재료의 부식시험편을 제작하여 세정 공정이 개시되기 전에 이를 배관 내에 설치하고 세정이 종료된 후 이를 꺼내어 무게를 측정하는 방법, 즉 세정 전과 후의 시험편의 무게 차이를 측정하여 세정이 수행되는 동안 시험편의 무게감량을 측정하여 이를 단위 면적당의 두께 감량으로 환산 산출하는 무게감량방법이 주로 사용되어지고 있다.

이처럼 현재 적용되고 있는 부식평가 방법은 세정 전후의 배관 구성 재료의 손상 정도를 정량적으로 평가할 수 있는 가장 신뢰성 있는 방법으로 적용되고 있으나, 이러한 방법의 제한 요소는 세정 공정이 있는 중간 과정이 얼마나 원만하게 진행되었는지는 평가하기 어렵다는 것을 들 수 있다.

세정 공정이 진행되는 동안에 관내의 부식정도를 평가할 수 있다면 위와 같이 세정 공정의 전 기간을 통해 재료의 손상정도를 평가할 수 있을 뿐만 아니라 공정의 진행과정을 평가할 수 있게 된다. 즉, 세정 공정의 여러 가지 단계인 산화물 제거공정, 중화 공정 및 방청 공정의 진행과정을 확인할 수 있도록 도와주어 각 공정의 진행이 성공적으로 수행되고 있는지를 세정 공정의 진행과 동시에 보여줄 수 있다는 장점을 갖는다.

이러한 동시간 세정공정의 확인 기법은 on line corrosion monitoring 기술이라는 이름으로 1990년 11월 고리 원자력 1호기 증기발생기 화학세정 수행시에 ABB사의 기술진들이 적용하였던 사례<sup>1)</sup>를 국내 적용 첫 사례로 들 수 있는데, 그후 현재에 이르기까지 기력 발전소 보일러 화학 세정시에 적용된 사례는 없다.

이러한 기술은 화학세정시에 설비 구성재료의 부식정도를 평가하는 것을 도와주는데 그치는 것이 아니고, 적용공정 중의 공정 진행 상황을 그때 그때 알려주어 공정을 성공적으로 진행시킬 수 있도록 도와줄 수 있는 장치로 활용될 수 있다는 점에서 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

또한 개발된 장치의 정밀도에 따라 화학세정시와 같은 급작스런 부식을 유발할 수 있는 심각한 부식환경 이외에도 해수 운전 계통 재료의 부식 진행 정도의 감시를 가능하게 해 줄 수 있을 것으로 기대되며 더 나아가서는 복수수질의 오염정도 변화에 따른 재료의 부식 정도를 감시하는 기능도 할 수 있을 것으로 기대된다.

부식 감시(corrosion monitoring)에 사용되는 방법에 대하여는 다음과 같은 방법들이 개발되어 있다. Weight Loss Coupons(무게감소법), Electrical Resistance Probes(전기저항법), Linear Polariza-

tion Resistance(분극저항법), Fluid Analysis(total acidity, pH, Fe<sup>++</sup> and Fe<sup>+++</sup> concentration), Ultrasonic(초음파법), Eddy Current(와전류법), AC Impedance, Corrosion Potential 측정법이 있으며 이들 방법의 장단점은 문헌상에 보고 되어 있다.<sup>2-4)</sup> 이상과 같은 방법들이 사용되고 있으나 본 실험에서는 이들 중 ZRA(Zero Resistance Ammeter)법을 사용하여 세정과정을 탐지하고자 하였다.

ZRA법은 전류의 측정에 의하여 부식계에 영향을 주지 않으면서 부식전류를 측정하는 방법으로 주로 galvanic 부식속도를 측정하는데 많이 쓰이는 방법이다.<sup>5)</sup> 이때 흐르는 전류는 부식전위와 시편과 상대전극의 표면상태, 그리고 부식분위기에 따라 변하는 것으로 화학세정 및 중화, 방청처리에 이 방법을 쓰면 세정시의 부식속도를 측정할 수 있으며, 또한 이때 시편의 표면상태에 따라 흐르는 전류가 달라지게 되므로 세정 상태의 감시에 적합한 방법이라고 할 수 있다. Potentiostat과 같이 연결하여 사용하면 정량적인 부식속도 측정도 가능하다. 현장에서 정량적인 부식속도보다는 18시간 동안의 긴 세정시간 동안 system 내부에서 일어나고 있는 상황을 정성적으로 판단하는 데에는 ZRA에만 의해서도 가능할 것으로 생각된다. 다만, 보다 정확하게 예측하기 위해서는 많은 실험자료를 축적하여 상호 비교할 수 있어야 하고, 부식 전위 등의 방법을 복합적으로 사용하면 한층 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

부식탐지 기술은 얻어진 실험 결과에 따라서 중요한 경제적 결정이 내려지게 되므로 여타 부식관련 기술보다도 결과 자료의 해석과 기록에 고도의 기술과 세심한 배려가 요구된다.

본 연구에서는 화학세정 공정이 진행되는 과정을 on-line으로 감시하는 기술로써 ZRA법을 채용하는 것을 검토하였다. 세정, 중화, 방청단계에서의 전류를 측정, 기록함으로써 이 방법이 화학세정 공정의 조건 변화를 민감하게 예측할 수 있는가를 확인하고, 공정 중 각 단계에서의 온도, pH 변화가 전류에 미치는 영향도 조사하였다.

## 2. 실험방법

ZRA(Zero Resistance Ammeter)방법을 이용하여 화학세정시의 전류를 측정하기 위하여 3채널의 ZRA를 제작하였으며, 세정방법은 방산정밀화학에서 사용중인 구연산 암모늄을 주성분으로 하는 AX454를 현장과 동일한 조건으로 진행하면서 측정하였다.

부식을 평가하기 위한 재료인 탄소강을 양극으로 하고 음극재료로는 채널 1에는 304 STS(stainless steel), 채널 2에는 흑연(graphite) 전극을 연결하여 양극과 음극사이의 전류를 측정하였으며, pH와 온도변화에 따른 각 채널간의 전류값을 비교하였다.

### 2.1 시편 및 기자재 준비

시편은 초기조건을 일정하게 하기 위하여 emery paper를 이용하여 표면을 #320, #600번으로 연마한 후 초음파 세척기를 이용하여 에탄올에서 5분간 탈지하였다. 전극들을 spherical condenser를 부착한 5 mouth 항은 kettle에 넣고 AX454 원액 150ml, 증류수 1350ml를 혼합한 세정액 1500ml를 용기에 붓는다. Kettle은 band heater와 PID controller, 백금온도 sensor로 각각 50℃, 60℃, 70℃로 유지하도록 하고, 자력교반기로 교반을 하였다. 또한 자동전압조절기를 사용하여 세정공정 감시 동안에 안정된 전압에서 정확한 전류를 측정할 수 있게 하였다.

### 2.2 세 정

원래 세정온도는 60℃이나 온도가 전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 50~70℃ 온도 범위에서 8시간 동안 세정하였다.

### 2.3 중화처리

중화처리시 pH 변화가 전류에 미치는 효과를 조사하기 위하여 암모니아의 주입량을 조절하여 pH를 8.5~9.6의 범위로 실험하였다. pH는 온도를 35℃로 낮춘 후 25% NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여서 조절하였고, pH 조정 후 용액의 온도를 세정온도인 50℃,

60℃, 70℃로 각각 재가열하여 그때의 신호를 30분간 탐지하였다.

### 2.4 방청처리

암모니아에 의한 세척액의 중화처리 후에는 향후 사용할 때에 높은 내식성을 갖도록 하기 위하여 HZ(hydrazine)를 주입하여 표면에 검은색의 부동태 피막을 형성시키는 방청처리를 하였다. HZ 주입시의 효과를 조사하기 위하여 첨가되는 HZ(80%)의 양을 변화시켜 HZ가 전류에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2.5 수 세

용기 내의 용액을 모두 따라내고 증류수 1500ml를 넣어 시편과 용기를 깨끗이 세척하여 이전 세정과정에서의 용액이 시편에 묻어 있지 않도록 하였다.

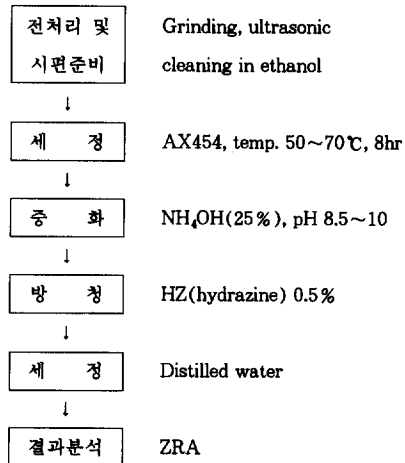


Fig. 1. Flow chart of chemical cleaning treatment

## 3. 실험 결과 및 고찰

AX454 용액을 사용한 화학세정시의 on-line monitoring 결과를 부식전류로 평가하였다.

### 3.1 일정온도(60℃)에서의 부식전류의 변화

Fig. 2~4은 실제 현장과 같은 조건이 되도록 하여 모두 60℃에서 pH 8.5~9.6 사이의 ZRA 감시

결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(산세정 60°C, 중화처리 pH 8.5, 방청처리 HZ 0.5%)에 나타난 바와 같이 세정시 STS를 음극으로 한 채널 1에서는 1000~1500 μA, graphite를 음극으로 한 채널 2에서는

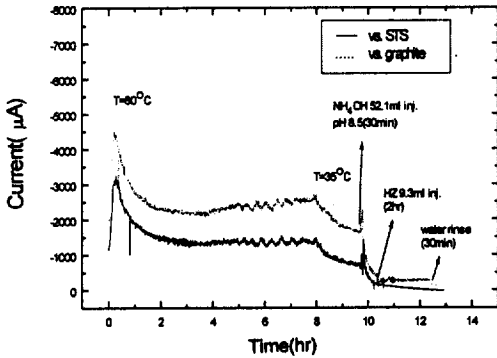


Fig. 2. The current-time diagram tested in dilute AX454 solution at pH 8.5, 60°C.

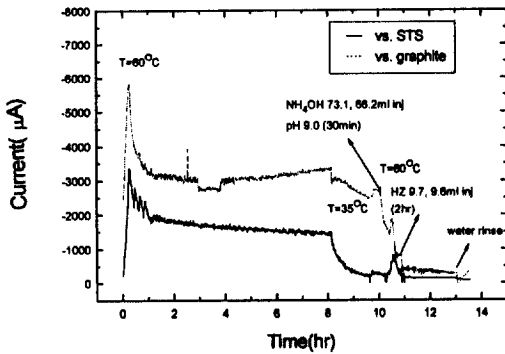


Fig. 3. The current-time diagram tested in dilute AX454 solution at pH 9.0, 60°C.

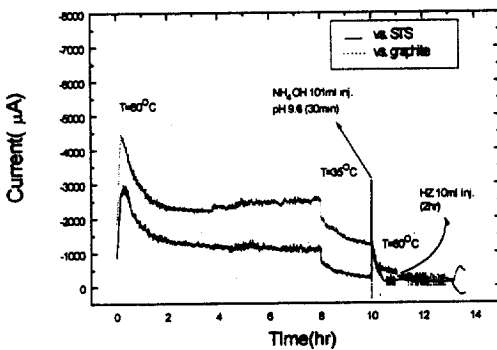


Fig. 4. The current-time diagram tested in dilute AX454 solution at pH 9.6, 60°C.

2000~2500 μA의 steady state 전류를 나타내고 있으며 pH의 변화에 따라서는 일관된 경향을 나타내고 있지는 않다. 이것으로 보아 이 pH범위에서는 pH에 따라 전류가 크게 변화하지 않는 것으로 생각된다. 전기화학적으로는 수소이온농도가 10배 변화시 전위가 약 60mV 증가되며 일정전압을 나타내는 기준전극과 짝을 이루어 전류를 측정할 경우에는 60mV에 해당하는 만큼의 전류변화가 있을 것으로 생각되나 본실험의 경우 두 극이 모두 환경에 따라 전위가 변하는 전극이므로 pH변화에 따라 두 전극에서 모두 전위의 변화가 일어나 그에 따른 전류의 변화도 나타나지 않은 것으로 생각된다.

중화처리시에는 음극재료, pH에 관계없이 암모니아의 첨가시 급격히 전류가 상승하였다가 시간이 지남에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있으며 방청처리를 위하여 HZ첨가시에는 전류가 순간적으로 급격히 변화한 후 곧 원래의 전류값을 회복하는 것으로 나타나 HZ을 첨가했다는 것을 알 수 있으나 정량적으로는 뚜렷한 차이를 알 수 없었다. 다만 세정, 중화처리, 방청처리에 이은 모든 과정에서 채널 2가 채널 1보다 항상 높은 전류값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 이것은 흑연과 탄소강 사이의 전위차가 STS와 탄소강 사이의 전위차보다 훨씬 크기 때문에 흑연과 탄소강 사이에 큰 갈바니 전류가 흘렀기 때문이라고 생각된다.

### 3.2 일정 pH에서의 온도변화에 따른 영향

Fig. 5, 6은 pH 9.0에서 각각 50°C, 70°C로 세정 온도를 달리하여 실험하였다. Fig. 3의 60°C에서 실험한 결과와 비교하여 보면 각 단계의 진행에 따라 전체적으로 전류값이 감소하였다. 각 그림에서 세정단계의 경우 Fig.5(50°C)의 채널 1은 500~1000 μA, 채널 2는 1500~2000 μA, Fig. 3(60°C)의 채널 1에서는 약 1,000 μA, 채널 2에서는 1700 μA의 전류값을, Fig. 6(70°C)의 채널 1에서는 1200~1500 μA, 채널 2에서는 2000~2500 μA의 steady state 전류값을 가진다. 이와 같이 세정온도가 높을수록 전류가 증가하는 것은 온도가 높을수록 반응속도가 증가하기 때문으로 생각된다. 중화처리를 위해 암모니아를 첨가하였을 때에는 전류값의 순

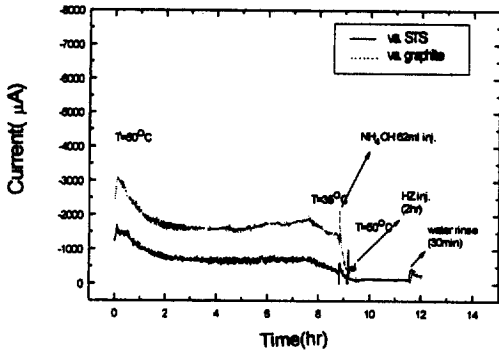


Fig. 5. The current-time diagram tested in dilute AX454 solution at pH 9.0, 50 °C.

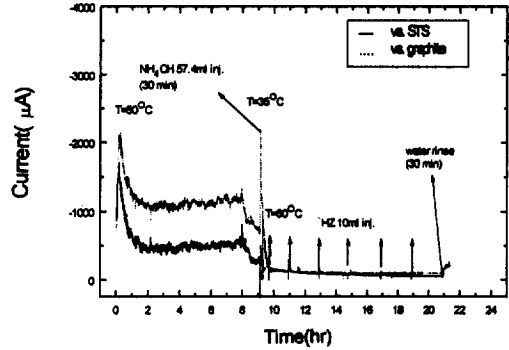


Fig. 7. The current-time diagram of steel cleaned in dilute AX454 solution at pH 9.0, 60 °C, followed by multiple passivation treatment.

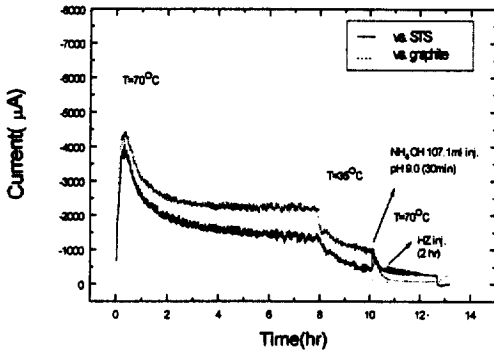


Fig. 6. The current-time diagram tested in dilute AX454 solution at pH 9.0, 70 °C.

간적인 상승이 있어 세정과정에서의 내부 process stream에 화학적 변화가 일어난 것을 알 수 있으며 이것에서 중화처리 단계의 시작임을 알 수 있다. 같은 현상이 방청단계의 초기에도 나타났다. 또한 방청처리 후에는 온도가 높을수록 채널 1, 2 간의 전류값의 차이가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 방청처리에 의하여 대극인 STS와 흑연 표면에 생성되는 피막이 다르기 때문으로 생각된다. 즉, 철과 STS에는 부동태피막이 생성되어 방청이 진행됨에 따라 부식이 감소하나 흑연은 화학적으로 피막이 생성되지 않으므로 방청이 진행되어도 전류의 변화는 크지 않은 것으로 생각된다.

### 3.3 HZ 농도 변화에 따른 영향

Fig. 7은 pH 9.0, 60°C에서 세정, 중화, 방청처리를 한 시편(Fig. 3)을 방청처리 효과와 HZ 농도에

의한 영향을 보기 위하여 화학세정을 하여 방청처리까지 완료된 시편을 pH 9.0, 60°C에서 다시 한번 세정, 중화, 방청처리를 하였다. 이때 전체적으로 전류가 변화하는 경향은 비슷하였으며 다만 처음 실시한 화학세정의 경우와 비교해 볼 때 산세정 과정에서의 전류값은 1회 세정시 채널 1은 1000µA, 채널 2는 1500~2000µA이고 2회 세정시 채널 1은 500µA, 채널 2는 1000~1500µA의 전류값을 나타냈다. 중화단계를 비롯한 방청단계에서도 1회 보다는 2회 세정시의 전류값이 낮았다. 거둬낸 산세정의 결과 2회 세정이 더 낮은 전류값을 가졌는데 이것은 1회 세정시의 방청처리의 효과 때문인 것으로 보인다. 즉, HZ 첨가로 인하여 부동태 피막이 형성되어 2회 세정시 전류값에 영향을 끼친 것으로 보여진다. 이것으로 보아 또한 방청처리가 완료되었는가와 HZ 농도에 따른 방청효과를 보기 위하여 HZ 농도를 2시간 간격으로 10ml씩 5회 증가시키면서 탐지하였다. 역시 HZ를 첨가시 순간적인 전류값의 상승을 볼 수 있었으며 1회 세정시 보다는 낮은 전류값을 보였지만 그 효과에 대한 1, 2회 세정의 차이는 근소한 차이를 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 1회 세정시 방청처리로도 세정에 대한 효과는 충분하다는 결론을 얻었다.

이러한 ZRA에 의한 감시법은 1996년 6월 여수 화력발전소에서 현장 적용된 결과 산세정, 중화처리, 방청처리의 모든 세정공정에 대하여 만족스러운 결과를 얻었으며 적절한 방법으로 평가되었다.

#### 4. 결 론

이상의 화학세정에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ZRA에 의한 화학세정 감시법은 세정시의 과정을 확인하는데 매우 유용한 방법으로 평가되며 특히 환원제와 증화제의 첨가, 온도변화 등을 효과적으로 감지할 수 있는 좋은 방법으로 평가된다.

2) 60°C에서 pH변화에 따른 실험결과 세정, 증화, 방청처리의 모든 과정에서 graphite를 음극재료로 쓴 채널 2가 STS을 음극재료로 하는 채널 1보다 전류값이 항상 높았으며 pH 9.0에서 온도를 달리한 실험결과 온도가 높을수록 세정시 전류값이 크고, 암모니아 첨가했을 경우나 HZ 첨가시 순간적인 전류값의 증가로 보아 단계가 변화했음을 알 수 있다.

3) 60°C, pH 9.0에서 산세정에서 방청처리까지 1회 세정한 후 다시 한 번 더 세정(2회세정)을 한 결과 1회 세정시의 방청처리로 인해 생긴 부동태 피막 때문에 2회 세정시의 전류값이 전 단계에 걸쳐서 감소하였다. HZ 농도 변화에 따른 영향은 농도가 증가할수록 역시 전류값이 감소하였지만 그

감소한 차이는 미소하여 1회 세정으로도 충분한 효과를 거둘 수 있다는 결론을 얻었다.

앞으로 pH의 변화와 환원제의 농도에 따라서 예민한 반응을 보이는 전극재료를 개발할 경우 세정시의 전과정을 한 눈에 알 수 있는 가능성을 가지고 있는 방법으로 생각된다.

#### References

1. Jae-Pyung Kim, Korea Electric Power Co., KRC-92 C-J03 (1993).
2. T. R. Anderson, T. Sontvelt and R. Mollen, Proceedings of the Corrosion/87 Symposium on Corrosion, p. 83, NACE (1987).
3. "Corrosion", Vol. 2, p. 20 : 144, Ed. by L.L. Sheir, Newnes-Butterworths, London, United Kingdom (1979).
4. Sheldon W. Dean and Donald O. Sprowls, "Metal Handbooks", Corrosion, 9th Ed., Vol. 13, p. 197, ASM, Metals Park, Ohio, U. S. A (1987).
5. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd Ed., p. 179, Prentice Hall, New Jersey, U. S. A (1996).