

염산을 이용한 연강 세정시 부식방지를 위한 Aniline, N-methylaniline 및 3-nitroaniline의 부식억제효과에 관한 연구

임 재 영 · 양 오 봉 · 김 기 주
전북대학교 공과대학 화학공학부

A Study of the Corrosion Inhibition Effect of Aniline, N-methylaniline and 3-nitroaniline on Corrosion Prevention of Mild Steel for HCl

Jai-Young Lim, O-Bong Yang, Ki-Ju Kim

Department of Chemical Engineering, Chonbuk National
University, Chonju 561-756, Korea

According to the development of electric power industry, a boiler of thermal power generation or a steam generator of nuclear power plant have increased in size a number of utility facilities. As the heat exchange tubes of these equipments are operated for a long time, the scales are formed inside the water tube by the corrosion of the tube. When these scales are attached on the tube surface, they generated the hot spot that blows up the boiler tube. For that reason, the scales should be removed by the chemical cleaning agent, generally used for HCl. At this time, the corrosion inhibitor is added to hydrochloric acid in order to prevent the corrosion of the base metal. In this work, we have evaluated the inhibition effects of aniline, N-methylaniline and 3-nitroaniline inhibitor on the corrosion rate of mild steel in HCl solution. Scanning electron microscope (SEM) of the mild steel revealed that aniline, N-methylaniline and 3-nitroaniline are adsorbed on the steel surface. The inhibition effect of aniline and N-methylaniline was good, but 3-nitroaniline rather increased the corrosion rate.

Keywords : steam generator, inhibitor, aniline, chemical cleaning agent., mild steel

1. 서 론

전력산업의 발전과 더불어 화력발전용 및 원자력 발전용 증기발생장치가 증가하고 있다. 이러한 장치 설비들의 열 교환 튜브는 장시간 운전함에 따라 여러 가지 금속이온이나, 튜브 자체가 부식되어 발생한 철 이온 등이 산화하여 튜브 표면에 부착되어 관석(scale)이 생성된다. 이 관석의 주성분은 주로 탈염수에 의한 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4) 와

여러 금속산화물로 구성되어 있다.

이러한 관석들은 열전달 저항이 커서 열전도도를 낮게 하고, 장치의 열효율을 저하시켜 열교환 튜브의 모재 부식을 촉진시킨다.¹⁾ 그러므로 일정량 이상의 관석이 부착되면 제거해야 되는데 제거 방법으로는 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 방법은 고압수나 세정술 등으로 제거하는 방법인데, 이 방법은 보일러와 같은 장치 설비의 구조가 복잡해서 단단하게 부착된 관석은 제거하기가 어렵다.

따라서 구조가 복잡한 대형 고압 보일러에서는 주로 화학 세정법을 이용한다. 이 때 자주 사용되는 화학세정약품의 종류는 무기산으로 염산, 인산, 불산 등이 있으며 유기산으로는 구연산, EDTA, 개미산 및 글리콜산 등으로 이들이 튜브의 관석을 용해 시킴으로써 관석을 제거하게 된다. 그러나 자칫 튜브 모재의 부식이 가능하므로 알맞은 세정정도를 유지하기 위해서는 부식억제제를 첨가하여야 한다.

그런데, Heckerman은 부식억제제를 선택할 때 금속재질이나 부식용액 등 사용환경에 따라 부식억제제를 선택해야 한다고 주장하였다.²⁾

현재까지 화학 세정에 사용되는 부식억제제에 관한 연구로는 아민류에 관한 연구가 활발하며 발표된 논문도 다수이다.³⁻⁹⁾ 본 연구에서는 화학 세정액으로 염산을 사용하였고, 부식억제제로는 aniline, N-methylaniline 및 3-nitroaniline등을 택하여 이들의 첨가에 의한 부식억제 효과를 첨가량, 온도 및 세정시간에 따라 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 연강(mild steel)으로서 현재 석탄 화력발전소의 수냉식 보일러의 튜브에 사용되고 있다. 시편은 보령 3~6호기, 태안 1~4호기, 하동 1~4호기, 삼천포 5~6호기에서 각각 취하였다. 시편은 모재 부식속도 측정을 위해 14.5mm(가로) × 29.7mm(세로) × 2.93mm(두께) 크기로 가공한 다음, 상부에 구멍을 내어 제작하였다. 제작한 시편은 sand paper를 가지고 조도 번호(roughness number)인 400, 800, 1200, 및 2000 순서로 연마한 다음, 면포에 산화 알루미늄 분말을 이용하여 표면처리 하였고, 표면의 불순물을 제거하기 위해 증류수에 세척한 다음, 초음파 세척장치를 이용하여 아세톤으로 세척하였다. 시편의 성분은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of mild steel (wt %)

Component	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Content	99.0	0.10 ~ 0.20	0.10 ~ 0.50	0.30 ~ 0.60	< 0.035	< 0.035	0.50 ~ 0.80	0.40 ~ 0.65

2.2 부식 및 부식억제효과 실험

일반적으로 염산을 이용하여 튜브를 세정할 때 주로 5wt%를 사용하고 있다. 따라서 5wt% 염산 용액에 부식억제제의 농도 변화에 따른 부식속도를 계산하기 위해 부식억제제를 0.1~0.7wt%까지 각각 첨가하였고 침지온도 및 침지시간에 따른 부식속도의 변화를 알아보기 위해 침지시간의 범위를 0~9 시간까지 2시간 간격으로 변화시켰으며, 침지온도의 범위를 60~80°C 까지 변화에 따른 부식속도를 측정하였다. 한편 금속표면의 피막을 관찰하기 위해 SEM(JEOL사 JSM -840A)을 이용하였다. 침지실험시 산소와 접촉되지 않도록 하기 위해 용기 윗부분을 완전히 밀봉하여 산소를 차단하여 실험하였고, 침지실험을 마친 시편은 암모니아수와 염화암모늄 용액으로 부식생성물을 제거하였고, 탈 산소제로는 하이드라진을 사용하였으며, 아세톤으로 탈지하여 건조시킨 후, 무게를 평량하여 부식속도¹⁰⁾ 및 억제효율¹⁰⁾을 1)식과 2)식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{부식 속도} = (\text{침지전 무게} - \text{침지후 무게}) / (\text{시편 표면적} \times \text{침지시간}) \quad (1)$$

$$\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$$

$$\text{억제 효율 (\%)} = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (2)$$

여기서,

w : 염산용액에 억제제를 첨가하지 않았을 때 시편의 무게 감소량.

w_{inh} : 염산용액에 억제제를 첨가했을 때 시편의 무게 감소량.

3. 결과 및 고찰

3.1 관석 용해량 분석.

Table 2는 각 시편의 관석 성분을 ICP-AES (SPEC TRO-P)분석장치를 이용하여 분석한 결과인데, 관석 주성분인 산화철의 양이 57.32~94.61%로 각 시편에 따라 다르다. 이러한 이유는 각 발전소의 보일러 운전시간과 용수처리 방법 및 기타 해수 유입 등의 차이에 의한 것으로 판단된다.

3.2 부식억제제 첨가량에 따른 부식속도 변화

Fig. 1~3은 70°C에서 5wt% 염산용액에 aniline, N-methylaniline 및 3-nitroaniline을 첨가하여 3시간, 5시간, 7시간, 9시간씩 변화시켜 부식속도를 구한 결과이다. 여기서 aniline 이나 N-methylaniline을 첨가했을 때는 부식속도가 감소함을 알 수 있다. 한편, 첨가량이 0.1~0.5 wt % 까지는 농도에 따라 부식속도가 감소한 반면, 0.5wt % 이상의 농도에서는 부식속도의 변화가 거의 일정하거나 약간 증가하는 경향을 알 수 있다. 이는 시편표면에서의 흡착 능력과 관계가 있는 것으로 생각된다.

aniline과 N-methylaniline을 비교해 보면 aniline보다 N-methylaniline에서 부식속도가 더 감소되었음을 알 수 있다. 이러한 원인으로서는 이들의 분자식에서 알 수 있는데, aniline은 벤젠고리에 있는 NH₂ 작용기가 금속에 흡착되어 부식을 억제하고, 또 N-methyl aniline은 NH₂ 작용기 뿐만 아니라, CH₃ 작용기도 금속에 흡착되어 부식억제효과가 큰 것으로 판단된다.¹³⁾

반면에 Fig. 3에서 3-nitroaniline은 그림에서 알 수 있듯이, 부식속도가 첨가량이 증가함에 따라 오

Table 2. Analysis of scale deposited on boiler tubes originated from various thermal power stations. (wt %)

power Plant component	Seoul	Samchonpo	Pyeongtak	Yeonwol	Boryeong	Inchon	Kunsan
SiO ₂	0.79	0.73	1.78	0.33	0.45	0.80	1.22
Al ₂ O ₃	0.10	0.44	0.16	0.04	0.20	1.25	0.40
Na ₂ O	0.20	0.12	0.15	0.06	0.09	0.02	0.15
CaO	1.68	1.73	2.12	18.17	1.42	2.12	4.28
Cr ₂ O ₃	0.09	0.12	0.35	0.30	0.26	0.08	0.11
Cu	29.63	1.04	1.73	0.26	0.19	5.07	6.62
MgO	0.06	0.07	0.14	0.57	0.15	0.32	2.49
MnO	1.03	1.49	0.95	0.61	1.74	0.73	2.14
Fe ₃ O ₄	57.32	90.23	90.41	66.58	94.61	75.40	69.87
NiO	8.16	0.06	Trace	0.04	0.08	0.06	6.66
ZnO	0.50	0.30	1.35	1.59	0.63	8.96	5.20
P ₂ O ₅	0.26	0.11	0.66	11.31	Trace	5.03	0.60
SO ₃	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace

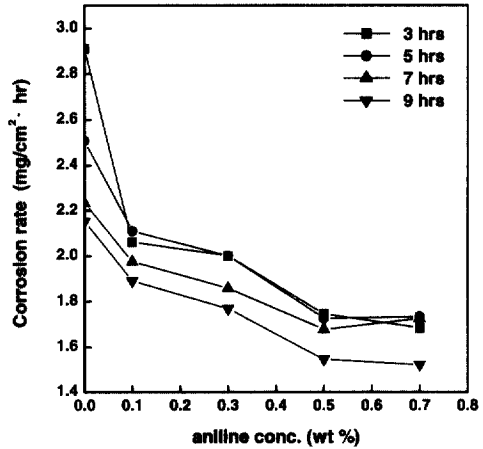


Fig. 1. Corrosion rate for mild steel as a function of aniline concentration and immersion time in 5wt% HCl solution (70°C).

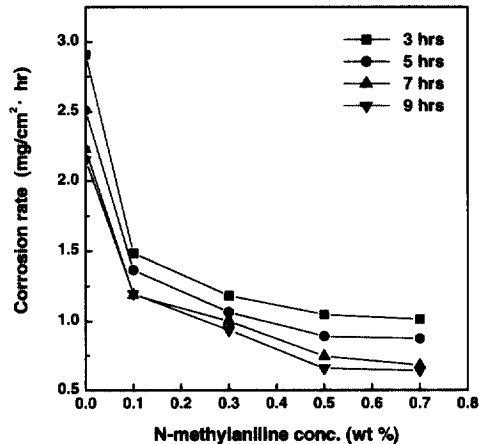


Fig. 2. Corrosion rate for mild steel as a function of N-methylaniline concentration and immersion time in 5wt% HCl solution (70°C).

히려 계속 증가되었는데, 이러한 이유는 NH₂ 작용기의 흡착에 의한 부식 억제효과보다는 NO₂ 작용기가 부식을 촉진시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다.⁽¹¹⁻¹³⁾

3.3 온도에 따른 부식속도 변화

Fig. 4는 7 시간동안 부식억제제를 첨가하지 않은 5wt% 염산용액과 5wt% 염산용액에 3가지의 부식억제제(0.3wt%)를 첨가했을 때의 온도에 따른

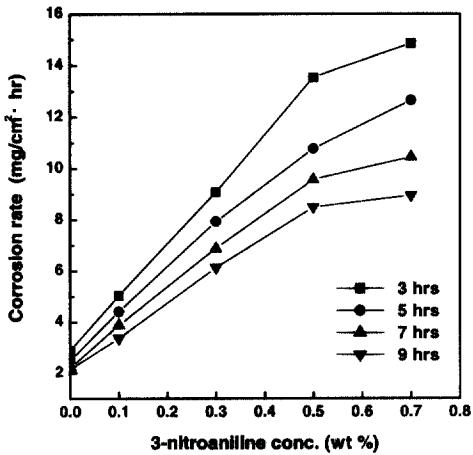


Fig. 3. Corrosion rate for mild steel as a function of 3-nitroaniline concentration and immersion time in 5wt% HCl solution (70°C).

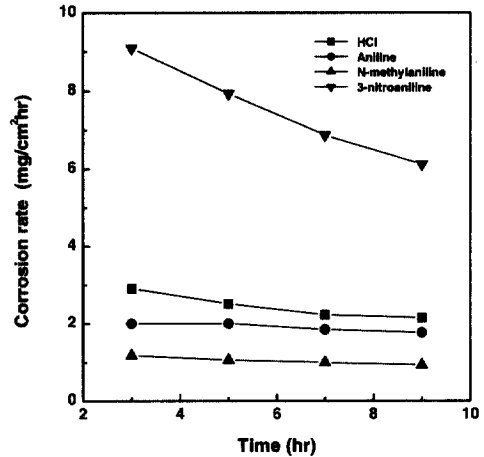


Fig. 5. Effect of immersion time on corrosion rate of mild steel as a function of HCl(5wt%) with 0.3wt% inhibitor at 70°C.

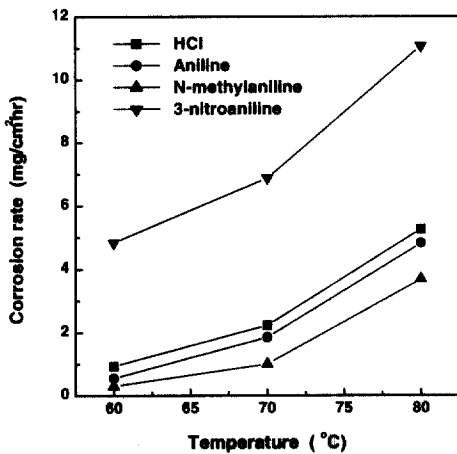


Fig. 4. Effect of temperature on corrosion rate of mild steel as a function of HCl (5wt%) with 0.3wt% inhibitor for 7hrs.

부식속도 변화를 나타낸 그래프이다. 이 결과에서 살펴보면 온도가 60°C에서 80°C까지 증가함에 따라 5wt% HCl 용액에 부식억제제를 첨가하든지, 첨가하지 않든지 모두 부식속도가 온도증가에 따라 증가하였다. 한편 온도증가가 60°C에서 70°C까지는 부식속도가 완만한 증가를 보인 반면, 70°C에서 80°C까지는 급격한 증가를 보인다.

이로써 이미 서두에서 밝힌 염산을 이용한 세정 온도는 70°C가 적당하다고 하는 사실을 본 연구에

서도 확인할 수 있다.

3.4 시간에 따른 부식속도 변화

Fig. 5는 70°C에서 시간에 따른 부식속도 변화를 나타낸 그래프이다. 부식억제제가 없는 경우와 aniline이나 N-methylaniline 등의 부식억제제를 첨가했을 경우에 전반적으로 7시간까지는 부식속도가 완만하게 감소하였고, 7시간 이후에는 부식속도가 거의 일정하거나 약간 증가하였다. 한편, 3-nitroaniline의 경우에는 시간에 관계없이 부식속도가 계속 감소하였다. 이러한 결과로 모재 부식방지를 위해서는 7시간의 세정시간이 적당하다는 것을 알 수 있다.

3.5 시편 표면 관찰

Fig. 6은 5wt% HCl 용액에 7시간동안 70°C에서 부식억제제를 첨가하지 않았을 경우와 첨가했을 경우를 SEM으로 시편 표면을 관찰한 그림인데, (a)는 표면이 aniline으로 흡착된 것을 보여주고 있고, (b)는 N-methylaniline으로 흡착되었고, (c)는 3-nitroaniline을 첨가했을 때 금속표면을 관찰한 그림인데, 시편 표면이 상당히 부식되어 있으면서 작용기가 흡착되어진 것을 알 수 있었는데, 이러한 이유는 앞에서 언급한 것처럼 NH₂기의 흡착에 의한 부식억제보다는 NO₂의 부식촉진 역할이 더 크기 때문으로 판단된다.^{2,12,13} (d)는 부식억제제가 첨가되

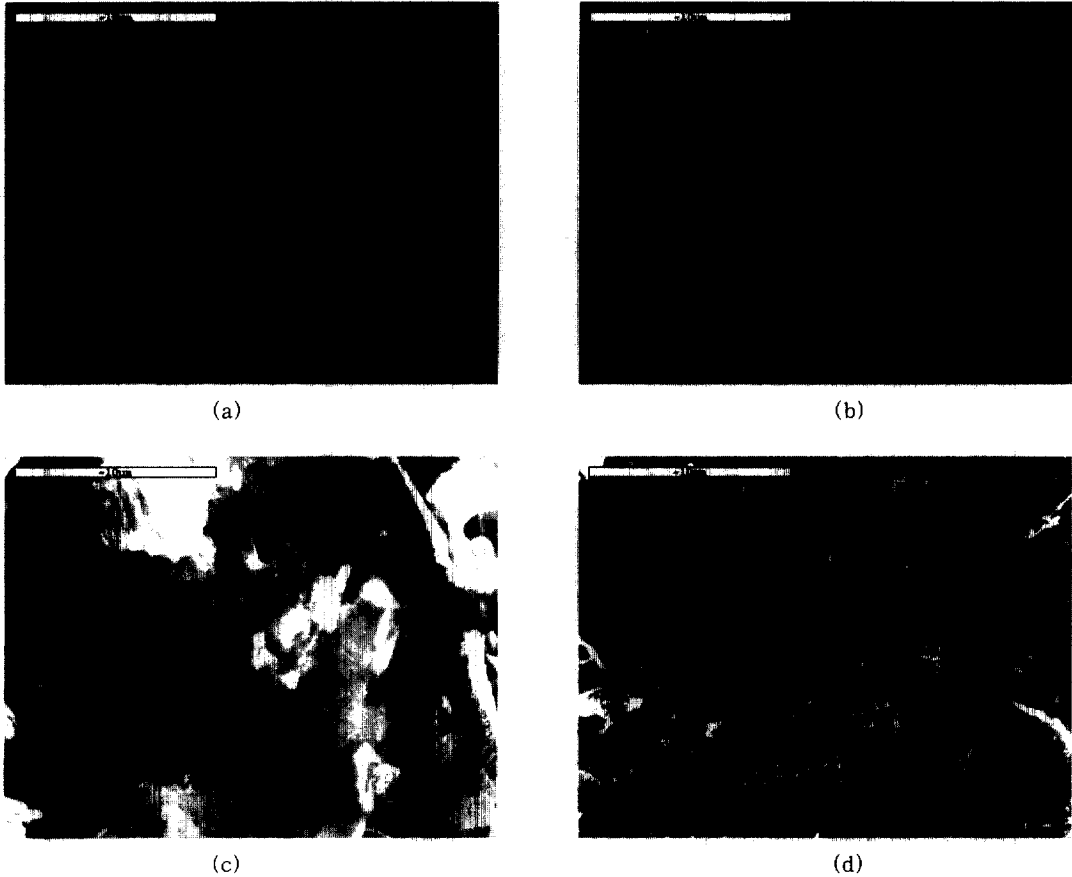


Fig. 6. SEM image in HCl(5wt%) solution with inhibitor, without inhibitor for 7hrs at 70°C. (a) SEM image for perfect adsorption of aniline. (b) SEM image for perfect adsorption of N-methylaniline. (c) SEM image for HCl solution with 3-nitroaniline. (d) SEM image for HCl solution without inhibitor.

지 않았을 때의 SEM 사진인데 시편 표면이 염산 이온에 의해 부식되어진 것을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 금속의 부식억제는 일반적으로 금속 표면에 부식억제제가 흡착되어 부식을 억제한다는 것을 알 수 있고, 억제제에 작용기가 두 가지인 경우는 그 중 보다 활성이 큰 작용기의 영향에 따라 부식억제나 촉진효과를 나타낸다는 것을 알 수가 있다.⁽⁵⁻¹¹⁾

4. 결 론

본 연구에서는 국내 발전용 보일러의 수냉벽 튜브 재질인 mild steel을 시편으로 하여 5.0wt%의 염산용액으로 세정을 할 때 aniline, N-methylaniline,

3-nitroaniline을 세정용액에 첨가하여 부식억제효과를 밝힌 것으로 결과는 다음과 같다.

- 1) 3가지의 부식억제제를 비교해 볼 때 N-methylaniline의 부식억제성이 가장 좋았다.
- 2) Aniline 과 N-methylaniline의 첨가량을 증가시키에 따라 0.5wt%까지는 온도와 관계없이 부식속도가 감소하였고, 0.5wt% 이상으로 첨가량을 증가시켰을 때는 부식속도의 변화는 일정하게 나타나거나 약간 증가하는 경향을 보였다. 이는 부식억제제의 흡착능과 관계된 것으로 판단된다.
- 3) 본 연구에서 부식억제제로 사용된 aniline 과 N-methylaniline의 경우도 다른 억제제를 사용한 경우처럼 알려진 5wt%의 염산용액에 대해 7시간의 세정시간과 70°C의 세정온도가 적절하다는 것을 확

인할 수가 있었다.

4) 3-nitroaniline의 경우는 시편 표면의 부식을 억제하기보다는 오히려 부식을 촉진시켰다.

References

1. J. T. Lovett, B. Dow, "Steam Generator Performance Degradation" Final Report EPRI Project S403-11, March (1991).
2. N. Hackerman, TrabANELLI, *Br. Corros. J.*, **19**(4), 150 (1984).
3. M. A. Quraishi, J. Rawt and M. Ajmal., *Corrosion*, **54**, 12, (1988).
4. F. Bentiss *Applied Surface Science*, **152** 237 (1999).
5. S. S. ABD EL-REHIM, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 593 (1999).
6. F. Bentiss, *Corrosion Science*, **42**, 127 (2000).
7. M. A. Quraishi, M. A. Wajid Khan, and M. Ajmal. *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**, 1253 (1996).
8. B. Mernari, *Corrosion Science*, **40**, 391 (1998).
9. L. Elkadi, *Corrosion Science*, **42**, 703 (2000).
10. F. Bentiss, *Journal of Applied Electro chemistry*, **29**, 1073 (1999)
11. Corrosion Metals Handbooks, Edition 9, Vol. 13, American Society for Metals, Metals Park, Ohio(1992).
12. P. Li, T. C Tan and Jim Y. Lee, *Electrochemica Acta*, **42**, 605 (1997).
13. T. I. Bregman, "Corrosion Inhibitor" Macmillan, New York (1963).