

배기가스 중에서 라이닝강재의 내산성거동에 관한 연구

윤병두, 임우조, 정기철*

부경대학교, *동명대학

Study on the Acid Resistance Behavior for Lining Steel in Exhaust Gas

Yun Byoung Du, Lim Uh Joh, Jeong Ki Cheol*

*Pukyong University, *Tongmyong College*

1. 서론

화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물, 질소화합물, 산화물 등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 수질이 오염화되고 있다. 이들 대기오염물질(SO_x , NO_x , CO 및 THC)은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되거나 산성비에 의해 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며, HCl 및 Cl_2 등은 담수의 비저항이 낮아지는 원인이 되기도 한다[1, 2].

또 보일러의 연소가스 중 NO_x 나 SO_x 가 생성되면 연소가스 중 수증기의 노점이 상승되므로 연소가스가 접한 곳에 그 노점보다 낮은 곳이 있으면 그 곳에 연소가스 중의 수증기가 응결하고 NO_x 나 SO_x 가 용입하므로 심한 산부식(노점부식, dew point corrosion)을 일으킨다[3]. 특히, 산업용 보일러에서 공기에열기, 절탄기, 탈황장치 등의 연도시스템은 산노점부식을 일으키며, 화력발전소의 절탄기 및 가스콘덴싱 보일러 응축기로부터 drain된 응축수의 pH는 -0.9로 강산성인 경우도 있다[4].

이러한 강산성 환경에서 탄소강재의 부식이 심할 뿐만 아니라 스테인리스강재도 부식으로 인한 두께감소가 크고 공식이나 극간부식 등을 발생시킨다. 그러므로 보일러의 연도시스템에 내식성, 내마모성, 경제성 등의 측면에서 금속계나 비금속계 코팅(coating)이나 라이닝(lining)이 실시되고 있으나, 보일러 연도시스템의 코팅이나 라이닝재에 대한 산부식특성에 관한 정량적인 연구는 거의 찾아 볼 수 없다[5, 6, 7].

따라서 본 연구에서는 배기가스 중에서 라이닝강재의 내산성거동에 관한 연구를 하기 위하여, ceramic 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재에 대해서 강산성환경 중에서 산저항성 실험과 동시에 전기화학적 분극시험을 실시하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여, 라이닝강재의 산저항성 거동 및 전기화학적 부식방지특성을 관찰·조사하였다.

2. 시험재료 및 실험방법

2.1 시험재료

본 실험에 사용된 시험편의 모재인 일반구조용 압연강재(SS 400)의 화학적 성분 및 기계적 특성을 Table 1에 나타내었다. 또한 본 실험에 사용된 라이닝강재는 ceramic 라이닝재, epoxy glass flake 라이닝재 및 vinylester glass flake 라이닝재로 하였다.

Table 1과 같은 화학적 성분 및 기계적 특성을 가진 일반구조용 압연강관재인 SS 400 시험재료로부터 절취하여 시험편을 제작·가공하였다. 이 시험편의 전표면에 sandblast 한 후, 아세톤으로 탈지하여 건조시킨 다음, ceramic 라이닝, epoxy glass flake 라이닝 및 vinylester glass flake 라이닝을 실시하였다. 여기서, 라이닝재료인 ceramic, epoxy glass flake 및 vinylester glass flake 라이닝재로 0.7 mm 두께로 탄소강관재에 라이닝하였다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of SS 400.

Chemical composition(wt %)	C	Si	Mn	P	S	Cu
	0.16	0.06	0.58	0.018	0.01	0.10
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)		Yield strength (MPa)		Elongation (%)	
	426		270		25	

2.2 실험방법 및 실험장치

라이닝강재의 산저항성 시험은 ASTM D6137-97를 기준으로 하여 실험하였으며[8], 산저항성 실험하기 전 전기화학적 분극실험에 의해 산성환경 중에서 라이닝강재의 균열, pin hole 등 결함에 대한 실험을 실시하였다.

본 연구에서 산저항성 시험 및 전기화학적 분극실험의 부식환경 조건은 증류수 중에 황산(H₂SO₄)을 소량씩 첨가하여 강산성인 황산 20% 용액으로 각각 일정하게 유지하고, 각 부식용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 실리콘 오일을 주입하였으며, oil bath에 부식환경조를 설치하였다. 부식용액의 온도는 온도감지기를 설치하여, 온도를 25±1 ℃로 일정하게 유지하였다

본 실험에 사용된 실험장치는 다른 부식의 평가법 보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있는 전기화학적 분극실험장치(EG & G Model 273A Potentiostat/Galvanostat)이다. 전기화학 분극시험은 부식환경조 중에서 시험편을 ceramic 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재로 하고, 기준전극은 포화카로멜전극, 보조전극은 고밀도 탄소봉으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ceramic 라이닝강재의 산저항성 거동

Fig. 1은 20% 황산용액 중에서 ceramic 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기 전, 산저항성 시험을 반복적으로 실시하였을 때의 각 cycle의 양극분극곡선(개로전위로부터 양극전위 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여 나타낸 것이다.

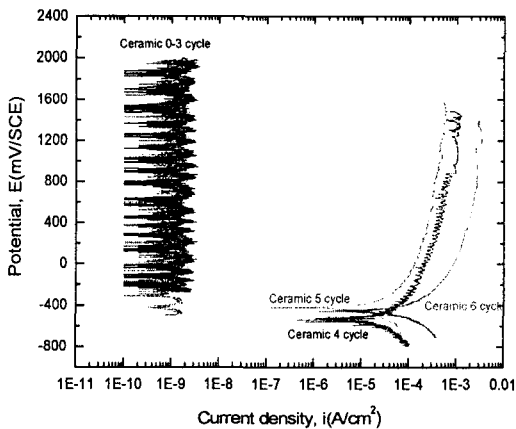


Fig. 1. Anodic polarization curves of ceramic lining for SS 400 after acid resistance test in 20% H₂SO₄ solution at 25 ℃.

산저항성 시험하기 전이나 산저항성 시험 1, 2 및 3 cycle 후의 ceramic 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위(open circuit potential)하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있으므로[9] ceramic 라이닝강재의 균열, pin hole 및 blistering 등의 결함이 없는 것으로 추정된다.

그러나 산저항성 시험 4 cycle에서 ceramic 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험 3 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되고 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 산저항성 시험 4 cycle에서 부식전류밀도가 산저항성 시험 3 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 원인은 ceramic 라이닝층이 반복적인 산저항성시험에 의해 pin hole, 탈리 및 blistering 등의 결함에 의한 것으로 추정된다.

그리고 산저항성 시험 5 cycle에서 ceramic 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험 4 cycle의 부식전류밀도보다 오히려 더 적게 나타나고 있다. 여기서, 개로전위하에서 산저항성 시험 5 cycle의 부식전류밀도는 산저항성 시험 4 cycle의 부식전류밀도보다 오히려 더 적게 나타나는 이유는 산저항성 시험 4 cycle까지의 반복적인 산저항성 시험에 의해 ceramic 라이닝 층의 pin hole 및 blistering 등 결함부에 모재인 탄소강재의 부식생성물로 충전되기 때문인 것으로 판단된다[10].

산저항성 시험 6 cycle에서 ceramic 라이닝강재의 부식전류밀도가 개로전위하에서 $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험 4 및 5 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되고 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 산저항성 시험 6 cycle에서 부식전류밀도가 산저항성 시험 4 및 5 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 원인은 산저항성 시험 5 cycle에서 충전된 부식생성물이 산저항성 시험이 진행되면서 용출되기 때문인 것으로 추정된다.

또한 산저항성 시험 4, 5 및 6 cycle에서 양극전위가 상승하면서 부동태 현상을 나타내는 이유는 ceramic 라이닝강재의 화학적 조성에서 Titanium dioxide(TiO_2) 및 Zirconium (ZrO_2)이 부동태화제로 작용하기 때문인 것으로 사료된다[11].

3.2 Epoxy glass flake 라이닝강재의 산저항성 거동

Fig. 2는 20% 황산용액 중에서 epoxy glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기 전, 산저항성 시험을 반복적으로 실시하였을 때의 각 cycle의 양극분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

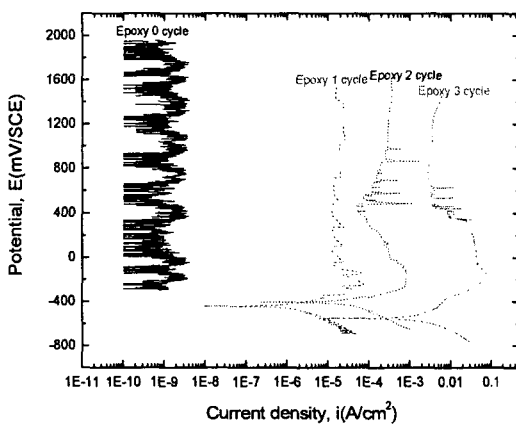


Fig. 2. Anodic polarization curves of epoxy glass flake lining for SS 400 after acid resistance test in 20% H_2SO_4 solution at 25°C.

산저항성 시험하기전의 epoxy glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있으므로 epoxy glass flake 라이닝강재의 균열이나 pin hole 등의 결함이 없는 것으로 추정된다.

그러나 산저항성 시험 1 cycle에서 ceramic 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험전 0 cycle의 부식전류밀도보

다 더욱 높게 배류되고 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내고 있다. 또한 산저항성 시험 2 및 3 cycle에서 부식전류밀도가 산저항성 시험 1 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 경향이고 부동태 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 산저항 시험이 반복됨에 따라 epoxy glass flake 라이닝층에 의해 균열, pin hole 및 용출 등의 심한 결함이 확산되고 있다. 이와 같이 산저항성 시험 1, 2 및 3 cycle에서 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내는 이유는 epoxy glass flake 라이닝의 화학적 조성에서 Titanium dioxide(TiO₂)가 부동태화제로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 Vinylester glass flake 라이닝강재의 산저항성 거동

Fig. 3은 20% 황산용액 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기 전, 산저항성 시험을 반복적으로 실시하였을 때의 각 cycle의 양극분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

산저항성 시험하기 전이나 산저항성 시험 1, 2, 3, 4, 5 및 6 cycle 후의 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있으므로 vinylester glass flake 라이닝강재의 균열, pin hole 및 blistering 등의 결함이 거의 없는 것으로 추정된다.

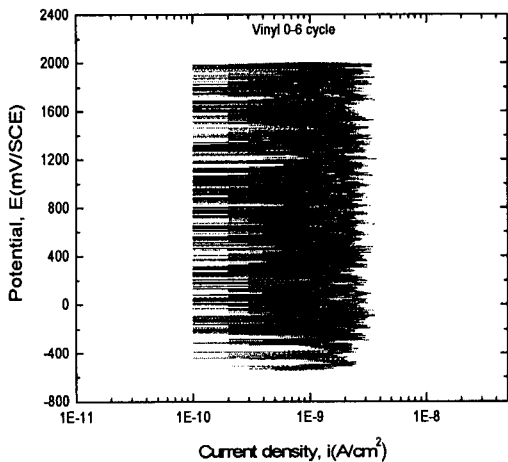


Fig. 3. Anodic polarization curves of vinyl-ester glass flake lining for SS 400 after acid resistance test in 20% H₂SO₄ solution at 25°C.

이와 같이 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도가 본 실험 중 무시할 정도로 적게 나타나는 원인은 vinylester resin이 산용액에서 거의 손상되지 않고, glass flake가 반복 충상으로 형성됨으로써 부식인자인 황산용액의 침투를 지연 또는 억제시키고 전기화학적 삼투압도 억제하기 때문에 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도가 배류되는 것을 억제시키는 효과가 있는 것으로 추찰된다. 그러나 epoxy glass flake 라이닝강재는 Glass Flake의 함유량도 적고 epoxy resin이 황산용액에 의해 용출되면서 glass flake의 일부가 용출됨으로써 용액 침투 지연과 전기화학적 삼투압을 억제하는 역할을 하지 못하기 때문에 부식전류밀도가 높게 배류될 것으로 판단된다.

3.4 각종 라이닝강재의 산저항성 특성비교

Fig. 4는 20% 황산용액 중에서 3회 산저항성 시험 후 ceramic 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의 양극분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

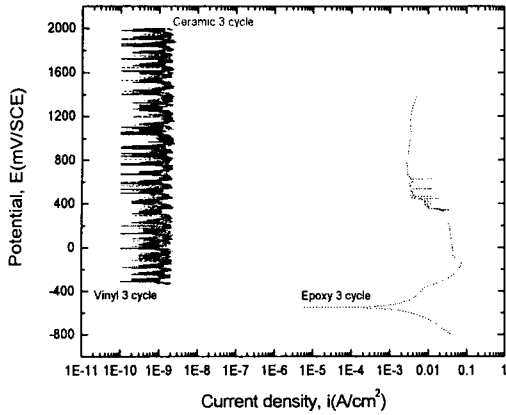


Fig. 4. Anodic polarization curves of ceramic lining, epoxy glass flake and vinyl-ester glass flake for SS 400 after 3 cycle acid resistance test in 20% H₂SO₄ solution.

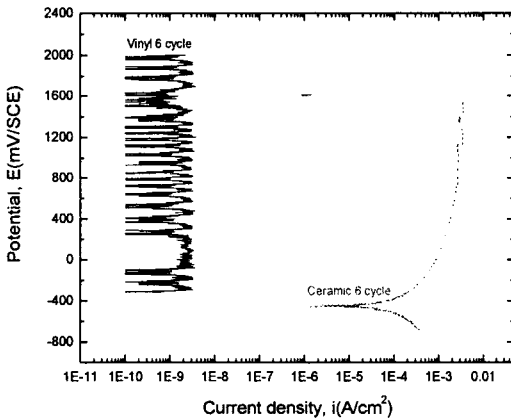


Fig. 5. Anodic polarization curves of ceramic lining and vinyl-ester glass flake for SS 400 after 6 cycle acid resistance test in 20% H₂SO₄ solution.

4. 결론

배기가스 중에서 ceramic 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinyl-ester glass flake 라이닝강재의 내산성거동에 관하여 연구한 결과 다음과 같다.

vinylester glass flake 라이닝강재와 ceramic 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서나 양극전위 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 나타나고 있다.

그러나 epoxy glass flake 라이닝강재의 양극분극거동은 개로전위로부터 양극전위가 높아지면서 부식전류밀도는 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도보다 매우 높게 나타내고 있다.

Fig. 5는 20% 황산용액 중에서 6회 산저항성 시험 후 ceramic 라이닝강재 및 vinyl-ester glass flake 라이닝강재의 양극분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서나 양극전위 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 나타나고 있다.

그러나 ceramic 라이닝강재의 양극분극거동은 개로전위로부터 양극전위가 높아지면서 부식전류밀도는 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도보다 매우 높게 나타내고 있다.

그러므로 산저항성은 vinyl-ester glass flake 라이닝강재 > ceramic 라이닝강재 > epoxy glass flake 라이닝강재의 순으로 우수함을 알 수 있다.

- 1) 산저항성 시험이 1회에서부터 epoxy glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 높게 배류되고, 균열, pin hole 및 심한 용출 등의 손상이 일어나고 있다.
- 2) 6 cycle 산저항성 반복시험 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 무시할 정도로 적게 배류되었다.
- 3) 산저항성은 vinylester glass flake 라이닝강재 > ceramic 라이닝강재 > epoxy glass flake 라이닝강재의 순으로 우수하다.

5. 참고문헌

- (1) 임우조; 김성진; 황재호; 윤대영. Al합금 원통 냉각기의 부식 거동에 관한 연구, 한국동력기계공학회 추계학술대회 논문집, 2001, 209-210
- (2) 前田泰昭; 竹中規訓. 地球規模での酸性雨現狀と材料劣化, 日本材料と環境, 1999, 40, 9, 619-629
- (3) 전대회. 실용방식공학, 태화출판사, 1989, 172-173
- (4) 한국건설 방식기술연구소. 부식방식데이타북, 1997, 251-257
- (5) 최낙균. 발전설비의 부식과 대책, 1997, 13
- (6) 水流徹; 春山志郎. 塗裝鋼板 りおけ 塗膜化 腐蝕 と 物質移動, 日本材料 と 環境, 1989, 38, 8, 429-436
- (7) 山本隆; 小田光之; 森田超夫; 石原幕孝; 肥後清彰. 海洋構造物に適用さらに重防蝕塗膜の壽命豫測法, 日本防蝕技術, 1996, 35, 1, 3-5
- (8) ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Sulfuric Acid Resistance of Polymer Linings for Flue Gas Desulfurization Systems, D6137-97, 2004, 1-3
- (9) W. Stephen Tait. An instruction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Clair, 1994, 58-61
- (10) William H. Hartt; Charles H. Culberson. Calcareous deposits on metal surfaces in seawater, Corrosion NACE, 1994, 40, 11, 609-618
- (11) 尹藤伍郎. 日本機械工學全書 6, 日本コロナ社, 1982, 151-152