

냉각계통의 구리 부식 생성물의 화학세정에 관한 연구

A study on Chemical Cleaning of Copper Corrosion Product in cooling system

이한철* · 이창우** · 현성호**

Han-Chul Lee* · Chang-Woo Lee** · Seong-Ho Hyun**

Abstract

This study was carried out to investigate the effect of chemical cleaning of corrosion product in cooling system made of copper and copper alloy as basic material and used cooling water as pure water. We studied chemical cleaning condition that minimizes the influence on basic material by means of EDTA solution so as to eliminate the slurry in cooling system.

As a result, we found that the main components of sludge in cooling system produced by corrosion of copper were Cu_2O , CuO , Cu , and Fe . The optimum condition of chemical cleaning was 400 ppm EDTA solution at 60 °C.

1. 서 론

동은 불활성 금속으로서 전기전도도, 열전도도 및 내식성에 있어서 비교적 양호하기 때문에 오래 전부터 지붕, 미술품 및 도선으로 많이 사용되어 왔다. 특히 대기중에 장시간 방치하면 염기성 탄산염이 생기며 어느 정도 부식 속도를 감소시키는 보호층으로서의 역할을 하게 된다. 또한 동은 담수, 해수 및 대부분의 실용수에도 견디므로 선박, 배관, 열교환기 튜브의 재질로 널리 이용되며 산소 및 산화제가 존재하지 않는 한 산에 대한 부식률이 매우 낮은

편이다. 한편 순동의 표면이 부식되면 Cu_2O 부식피막을 형성하게 되며, 이 Cu_2O 피막은 매우 불안정한 구조로서 Cu^+ 이온은 p형 반도체와 같이 부족한 양전하를 인접한 양하전 공극으로부터 전하를 받아 Cu^{+2} 상태로 평형화된다. 따라서 이온 및 전자의 이동현상이 심하게 되면 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2}$ 로 되어 부식은 가속화된다.³⁾ 따라서, 순동의 내식성을 높여주기 위해서는 구리에 Ni, Zn, Sn, Al 및 Fe와 같은 성분을 주입하여 구리합금 표면에 생성되는 산화피막을 강하게 해주며, 유체의 화학적 분위기를 중성 또는 약알칼리성으로 전환시켜 부동태화를 유도한다. 또한 전기음극방식으로 부식방지가 가능하여 액사에 따른 방식전위를 부가함으로서 부식억제가 가능하다.⁴⁾ 이와 같은 부식 억제 노력에도 불구하고 순수를 사용하는

* 신홍대학 환경관리과 시간강사

**경민대학 소방안전관리과

냉각설비에 구리의 부식이 발생하여 설비의 세관에 부식 생성물이 침적되어 세관을 막아 냉각수 유량 저하로 냉각 효율이 저하되는 사례가 보고되었다.⁵⁾ 침적된 부식 생성물을 제거하기 위하여 세정을 실시하여 설비를 정상적 상태로 유지하기 위한 연구도 병행되고 있다. 또한 inhibitor를 사용하여 부식률을 감소시키고자 하는 연구가 진행 중에 있다. Inhibitor로는 흡착형, 환원제형, 산소 제거제, 산화제 및 기체상 inhibitor등으로 분류된다. 특히 동에 대한 inhibitor로 각 유체의 화학적 환경에 따라 연구가 진행되고 있으며, 황을 포함한 유기물에는 p-hydroxybenzophenone을, 회석된 황산 용액에 대해서는 benzyl thiocyanate을, alcohol을 포함한 용액에 대해서는 sodium nitrate, sodium chromate, benzoic acid등을 사용한 현장 사례가 보고된 바 있다.^{6, 7, 8)}

본 연구에서는 냉각수를 순수로 사용하고 있으며 동을 모재로 사용한 냉각 시스템의 부식 생성물의 물리·화학적 특성을 살펴보고, 계통 내에서 부식 생성물인 고형 불순물을 제거하고자 EDTA를 이용하여 모재에 미치는 영향을 최소화하는 화학 세정법에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 순동의 부식으로부터 생성된 고

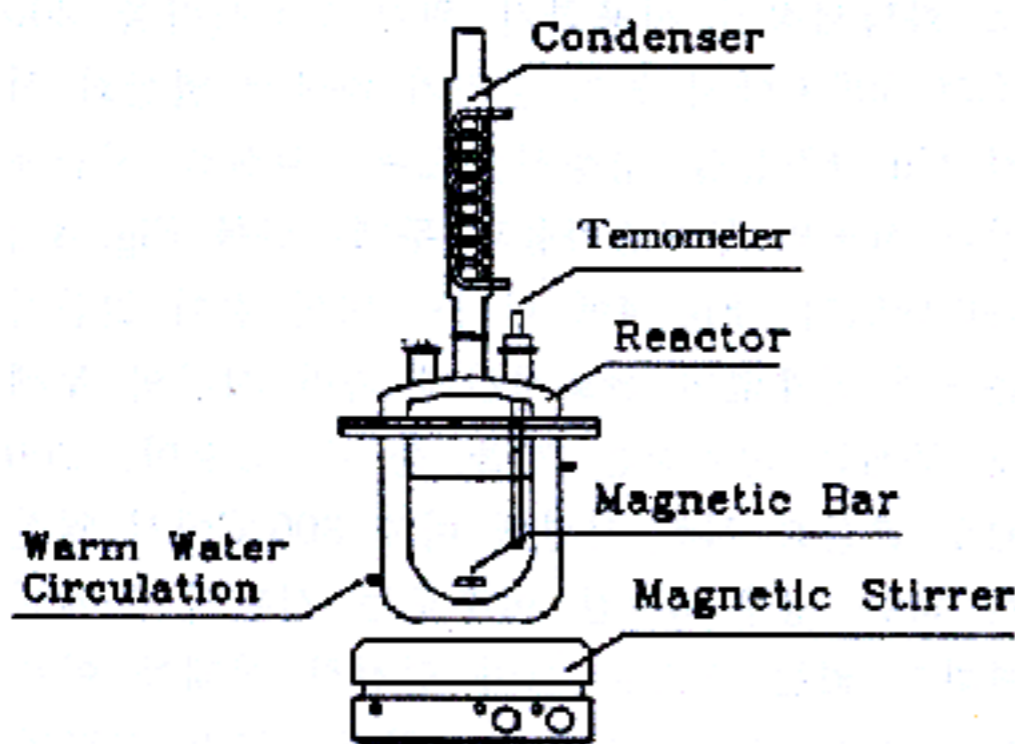


Fig. 1. Experimental apparatus for chemical cleaning.

형 불순물의 화학세정을 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 순환장치(warm water circulator)를 사용하여 이중관 반응기로 순환시켰으며, 동일한 속도로 교반시켜 반응을 시켰다. 또한 본 실험의 전체적인 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.1. 시편제작 및 전처리

본 연구에 사용된 구리는 10 × 60mm (1mm, thickness) 크기로 절단하여 시료로 사용하였다. 구리는 대기중의 산소와 쉽게 반응하여 구리 산화 피막이 형성되므로 암모니아 및 H₂O₂ 용액을 이용하여 표면의 산화막을 제거하였으며, Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQ II에 의해 제조된 초순수를 사용하여 시편을 세척한 후 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다.

2.2. 화학세정제 및 화학세정

본 연구에서는 냉각시스템의 구리의 부식에 따른 구리 산화물의 세정을 위하여

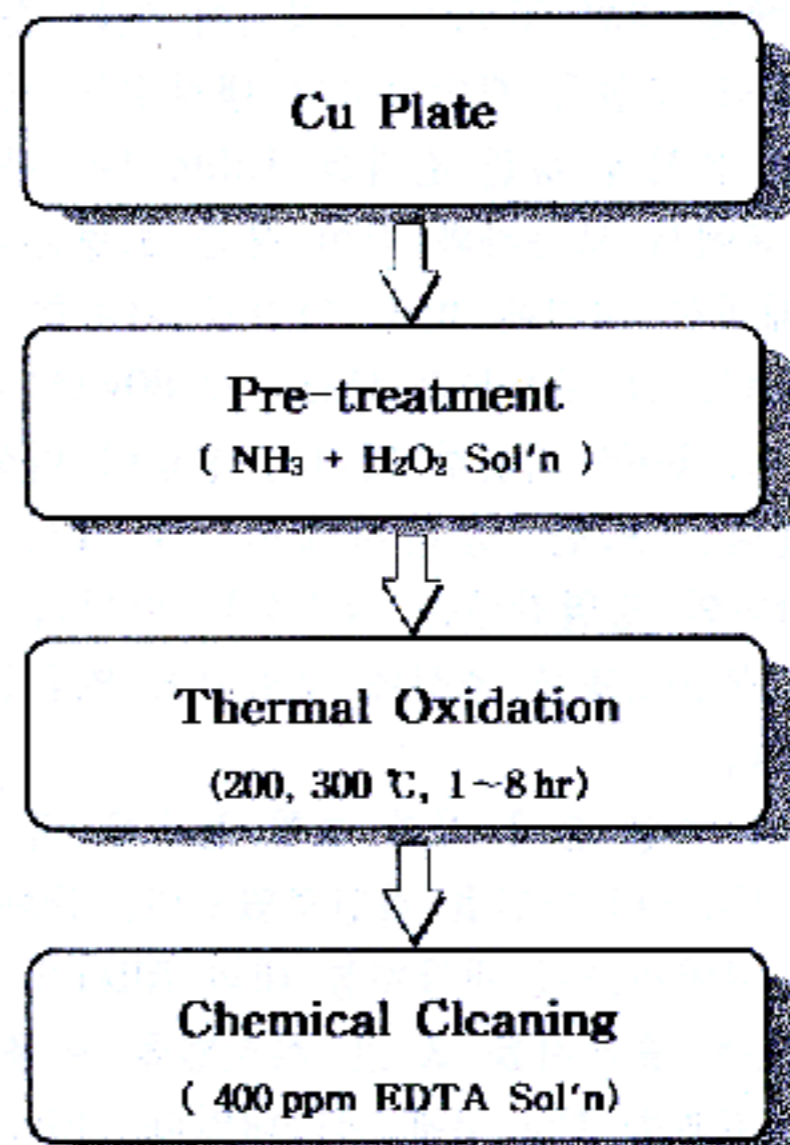


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

EDTA(Ethylene diamine tetracetic acid)를 이용하였다. 앞서 제작된 시편을 공기분위기하의로(funace)에서 200, 300°C로 열산화를 시켜 부식 생성물과 동일한 성분을 표면에 만든 후 이를 EDTA 수용액으로 세정하였다. 또한 냉각계통 내의 filter에 침적되어 있는 슬러지를 동일한 세정조건으로 화학세정을 하였다.

2.3. 기기분석

냉각계통 내의 구리 부식에 따른 고형 불순물의 화학적 조성을 확인하고자 ICP(Perkin Elmer, Model: Optima 300DV)를 이용하여 분석하였으며, 산화물 형태를 분석하고자 X-선 회절 분석을 하였다. 또한 화학세정에 따른 세정액 중의 Cu 농도를 측정하고자 원자흡광광도계(Flame Loss Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer 2280)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불순 고형물의 화학적 조성 및 성분 분석

냉각계통 내의 filter에 침적되어 있는 슬러지의 화학적 조성을 확인하고자 냉각수를 채취하여 조성 분석을 행한 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 불순 고형물의 조성은 채취한 시기에 따라 약간의 차이를 보이고 있으나, 그 주성분은 Cu로 약 80wt%로 나타났으며, Fe를 비롯한 몇가지 성분이 미량 검출되었다. 또한 슬러지에서 약 11.17~14.4wt%의 강열감량은 금속성분 이외의 유기물질도 불순고형물 조성에 포함되어 있음을 알 수 있었다.

화학적 조성 분석 결과 고형 불순물 내의 주성분이 Cu 산화물임을 확인하였으며, 산화물의 구조를 확인하고자 냉각계통 내의 filter에 침적되어 있는 슬러지를 X-선 회절법을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 고형 불순물의 주성분인 Cu 산화물은 Cu₂O의 형태가 대부분이며,

Table 1. 냉각수 내 고형 불순물의 화학적 조성

항 목	Sample 1 [wt%]	Sample 2 [wt%]
Cu as CuO	79.55	80.14
강열감량	14.40	11.17
C	4.6	-
Fe as Fe ₃ O ₄	4.12	2.28
SiO ₂	0.55	0.2
Al as Al ₂ O ₃	0.25	Tr
Na as Na ₂ O	0.27	0.06
Ca as CaO	0.22	0.05
Cr as Cr ₂ O ₃	Tr	0.2
Mg as MgO	Tr	0.08
Mn as MnO	Tr	0.04
Ni as NiO	0.10	0.17
Zn as ZnO	0.50	0.31
산 불용분	-	5.4

Tr: Tracer

CuO와 Cu의 결정형태가 다소 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. Fe의 경우 주피크가 나타나지 않는 것으로 보아 무결정형의 Fe₂O₃로 사료된다.

3.2. 산화막의 형성 및 화학세정

냉각계통의 화학세정에 대한 Cu 시편 상태의 변화를 살펴보기 위하여 앞서 고형 불순물의 주성분이 Cu 산화물 및 Cu로 이루어져 있으므로 화학세정에 사용하기 위한 Cu 시편을 200°C와 300°C에서 공기 분위기 하에서 열산화 시켜 Cu 산화물을 형성시켰으며, 열산화 시간에 따른 시편의 무게증가율과 두께변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 열산화 온도에 관계없이 산화시간에 따라 시편의 두께 및 무게는 증가하는 것을 볼 수 있으며, 200°C로 열산화 시킨 시편에 비해 300°C에서 열산화 하는 경우 6시간 이후로는 시편의 두께에 변화가 없는 것으로 보아 안정한 상태를 이루고 있음을 알 수 있었다. 한편, 구리 시편의 표면 색깔에 있어 200°C에서 열산화 시킨 경우는 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 300°C에서

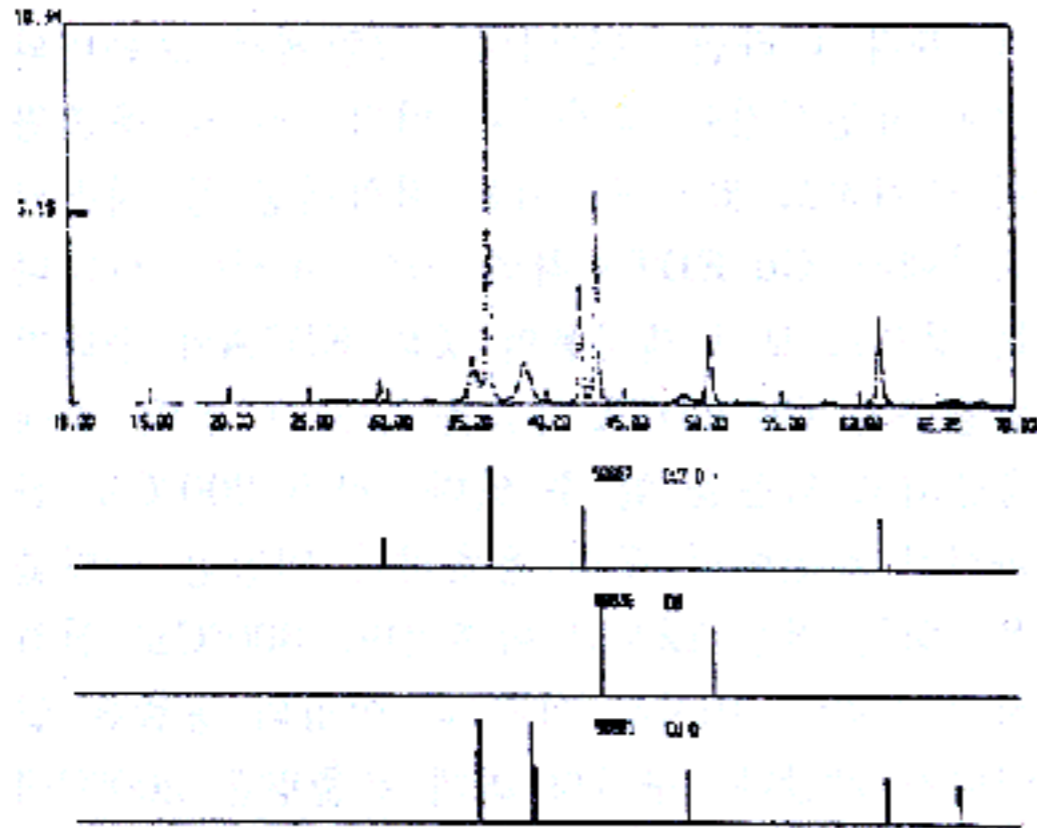


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of corrosion products.

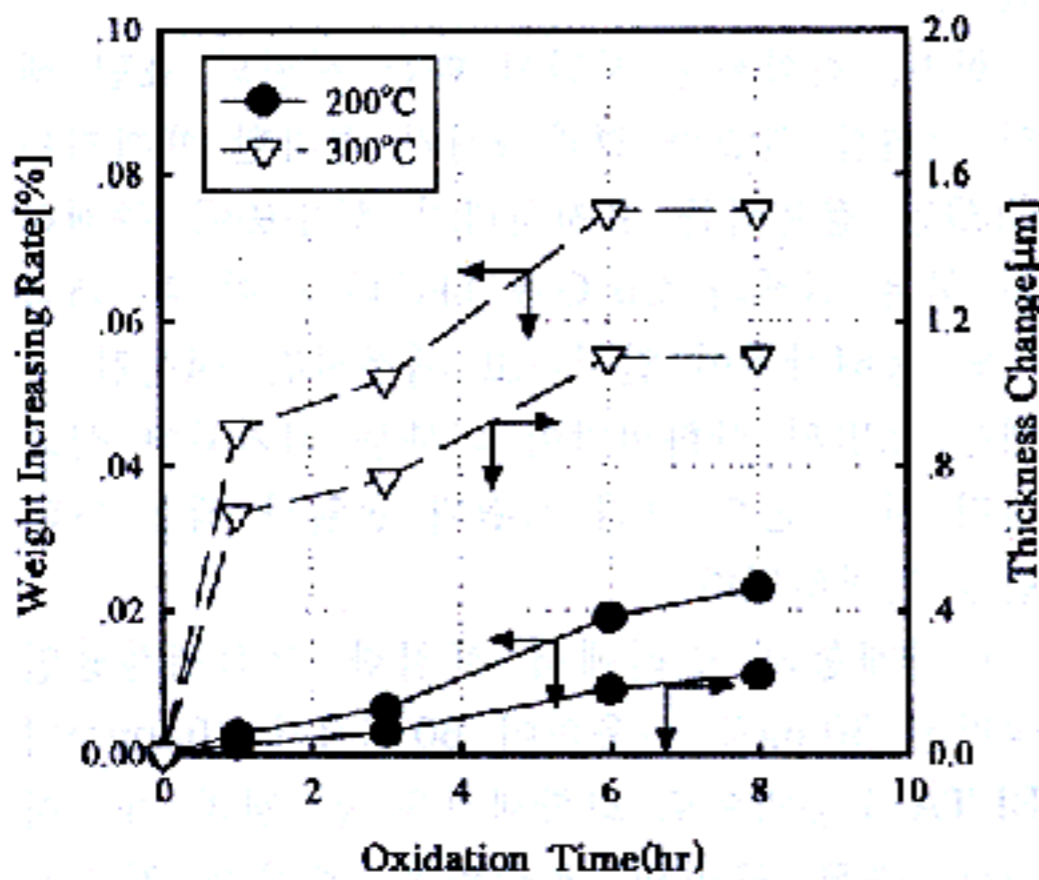
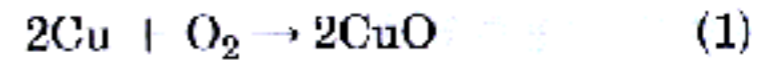


Fig. 4. Variation of weight and thickness according to thermal oxidation.

열산화 시킨 경우 갈색에서 표면이 완전히 검은색으로 변화된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 300°C에서 열산화 함에 따라 CuO로 피막처리 되었음을 알 수 있었다. 또한, 300°C에서 열산화한 시편의 무게 증가량 5.866mg이 전부 산소의 무게로 가정한다면, 식(1)과 같은 구리의 산화 반응식으로부터 23.30mg이 산소와 결합한 구리의 양임을 알 수 있다.



화학세정 시 모재에 영향을 미치지 않으며 효율이 좋은 EDTA의 농도조건을 규명하고자 EDTA의 농도를 200, 400 및 600ppm으로 하여 300°C에서 열산화 시킨 시편을 냉각계통 내의 온도와 동일한 조건인 60°C의 온도로 화학세정을 한 결과 세정액 내의 구리이온의 양을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 세정시간 및 세정액의 농도가 증가할수록 용해된 구리의 양은 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편, 200, 400 및 600ppm의 EDTA 수용액에 대한 구리의 최대 용출량은 각각 10.85, 23.12 및 26.53mg으로 나타났으며, 이로부터 EDTA 수용액 농도에 따른 세정효율은 식(2)로부터 계산하였다. 200, 400 및 600ppm의 EDTA 수용액을 이용하여 세정한 결과 화학세정에 따른 효율은 각각 46.6, 99.2 및 113.9%이다. 600ppm의 EDTA 수용액으로 세정할 경우 효율이 100%를 넘는 이유로는 산화구리 외에 순수한 구리가 반응하여 용해되었기 때문이다. 따라서 모재에 영향을 미치지 않

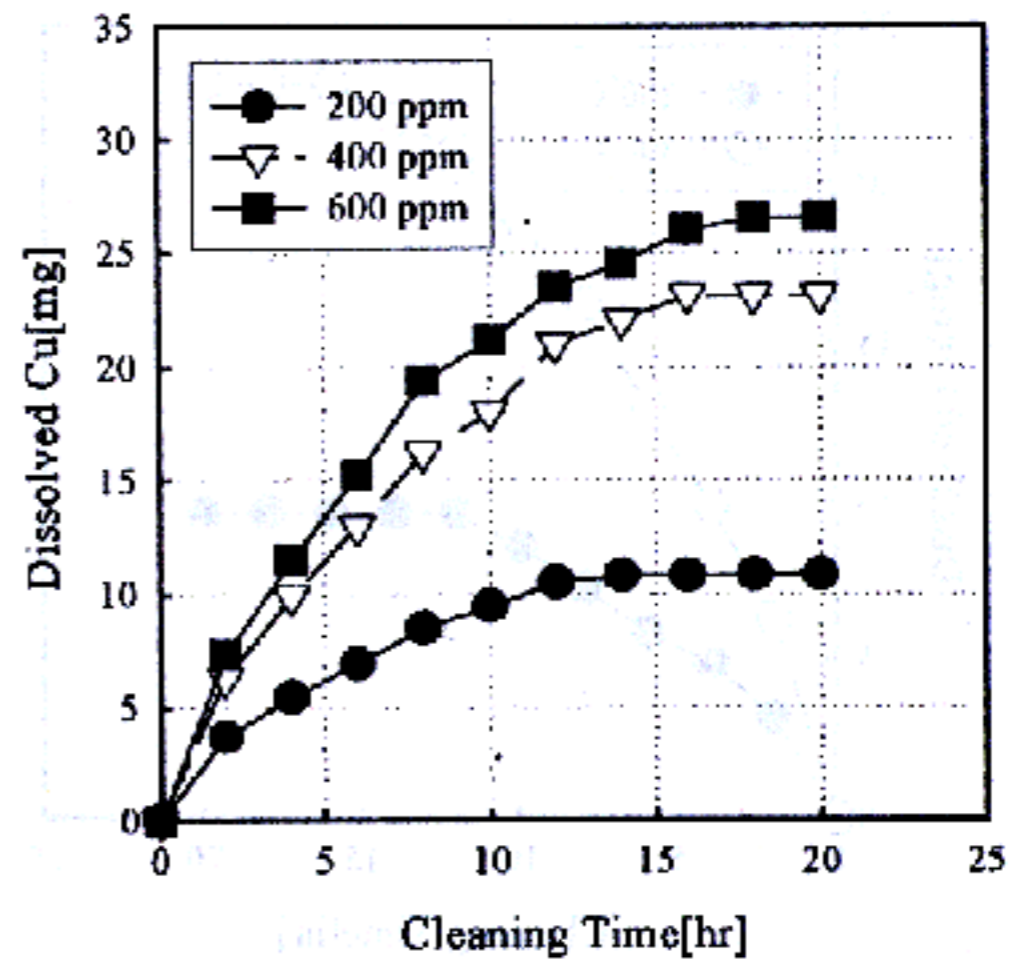
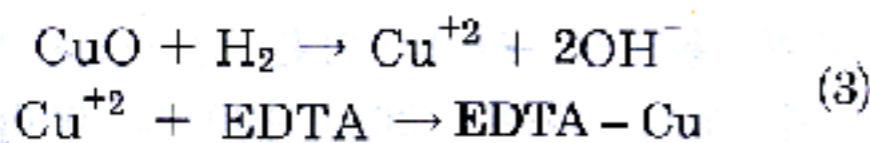


Fig. 5. Variation of amount of dissolved copper ion in various concentration according to cleaning time [Temp. = 60°C].

는 세정액 농도 조건인 400ppm의 EDTA 수용액을 이용하였다.

$$\text{Efficiency}(\%) = \frac{\text{용출된 Cu량}}{\text{산화된 Cu량}} \times 100 \quad (2)$$

한편, EDTA가 시편 표면의 스케일인 구리 산화물을 용해하여 구리와 착염을 일으켜 킬레이트 화합물을 형성하게 된다. 구리를 용출시키는 반응은 다음의 식 (3)과 같다.



즉 EDTA는 Cu와 몰당량으로 반응한다. 따라서 본 실험에서 23.12mg(0.369×10^{-3} mole)의 구리가 용출 되었으므로 화학세정 시 반응에 참여한 EDTA는 전체량 400ppm (180mg, 0.623×10^{-3} mole) 중 약 60%임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 열산화 시킨 시편을 60°C에서 400ppm의 EDTA 수용액을 이용하여 화학세정한 후 세정액 내의 용해된 구리의 양을 세정시간

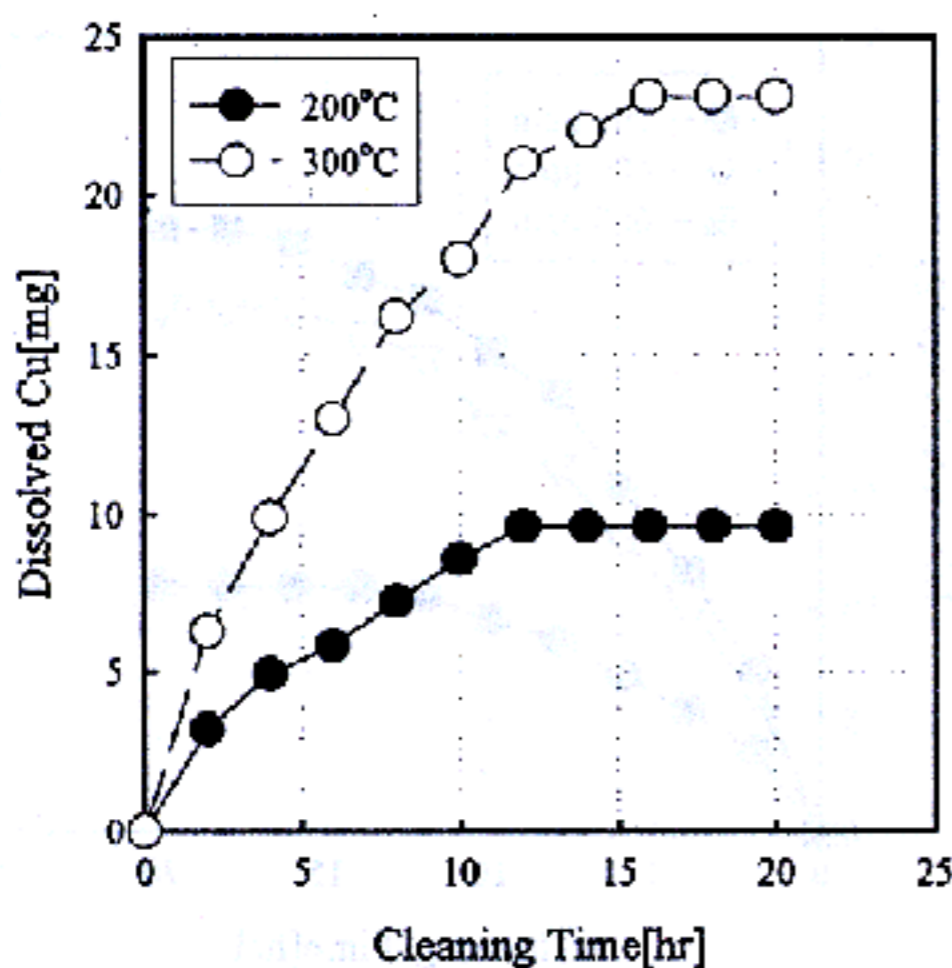


Fig. 6. Variation of amount of dissolved copper ion according to cleaning time [Temp. = 60°C, Concentration = 400 ppm].

에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 세정시간이 증가함에 따라 구리의 용출량이 증가하고 있으며, 이는 화학세정 중 시편의 표면에서 Cu-EDTA 착염 색인 청색이 나타나는 것으로 보아 세정용액 중의 EDTA와 구리가 반응하여 Cu-EDTA 착염을 일으켜 용액 중에 용출되고 있음을 알 수 있다. 한편 200°C로 산화시킨 시편에서 구리 용출량이 일정한 상태를 유지하는 것은 12시간 이후이며, 300°C로 산화시킨 시편은 16시간 이후 더 이상의 용출은 일어나지 않았다. 구리의 최대 용출량은 200°C에서 산화시킨 시편의 경우 9.65mg이며, 300°C에서 산화시킨 시편의 경우 23.12mg으로 나타났다. 한편, 300°C에서 산화시킨 시편의 경우 화학세정에 따른 효율은 99.2%임을 알 수 있었다.

한편, 화학세정 시간에 따른 시편의 표면 색의 변화를 관찰한 결과 2시간 경과할 때까지는 CuO인 검은색을 유지하다가 하부층에 존재하는 붉은 갈색의 Cu₂O가 나타나고 이 후 계속적인 용해작용이 일어나고 세정시간 14시간 후에는 표면의 산화피막이 대부분 제거되어 산화처리 전의 순수 구리 시편과 동일한 색을 나타냄을 관찰하였다.

냉각계통의 필티에서 채취한 부식생성물인 슬러지 30mg을 이용하여 60°C에서 400ppm의 EDTA 수용액으로 화학세정을 한 결과 세정시간에 따른 구리의 용출량을 측정 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 세정시간에 따라 용출된 구리의 양은 증가하고 있으나, 세정 시간 90 분이 경과하면 용출된 구리의 양이 23.9mg으로 일정해진다. 이때 화학세정에 따른 효율은 99.6%이며, 구리 용출에 이용된 EDTA는 61.4%임을 알 수 있었다. EDTA를 이용한 세정 조건에서 킬레이트 세 안정화 상수와 수용액 상태의 용해도 곱 상수를 고려해야 하며, 안정도 상수와 용해도 곱 상수의 곱이 Cu²⁺ 이온에 비해 Fe²⁺ 이온의 값이 크기 때문에 EDTA는 Fe²⁺ 이온과 먼저 반응하여 착물을 형성하게 된다. 실제로 냉각계통 내 슬러지의 조성분석 결과 Fe²⁺와 Cu²⁺ 이

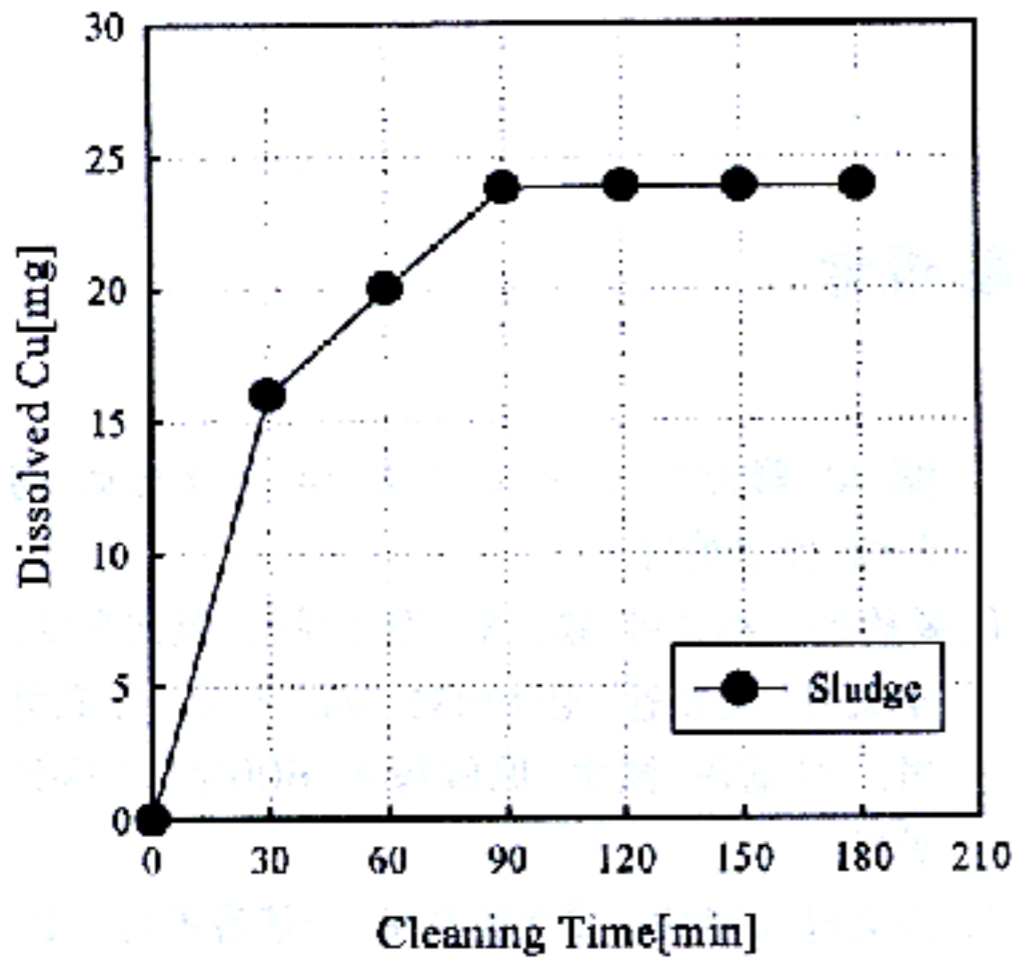


Fig. 7. Variation of amount of dissolved copper ion from sludge according to cleaning time [Temp. = 60°C, Concentration = 400 ppm].

온이 공존하고 있으나 구리이온이 대부분이고 Fe의 양은 미량이므로 세정공정에 큰 영향이 없을 것으로 사료된다. 이 결과 300°C에서 강제로 열산화 시켜 제조한 시편에 비해 슬러지의 경우 처리 시간의 1/10로 단축되었다. 이는 슬러지의 경우 입도분포 결과 평균입경이 10 μm인 미립자로 비표면적이 넓어 화학 세정액과의 반응성이 높아 발생한 것이다.

4. 결 론

냉각계통의 구리 부식에 따른 고형 불순물에 대한 화학세정 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순동의 부식으로 인한 냉각계통의 고형 불순물의 주성분은 Cu₂O, CuO, Cu 및 Fe인 것

으로 나타났다.

2. EDTA의 농도를 변화시켜 300°C로 열산화 시킨 시편의 화학세정 결과 EDTA의 농도가 증가할수록 세정액 내의 구리이온은 증가하나, 600ppm에서는 모재에 영향을 미치므로 400ppm의 EDTA 수용액이 가장 적당하였다.

3. 순동을 300°C에서 강제로 열산화 시켜 제조한 시편을 이용하여 세정온도 60°C, 400ppm의 EDTA 수용액으로 화학세정 실험을 한 결과 14 시간의 반응시간으로 처리할 수 있었다. 이때 세정용액의 60%가 반응에 참여하며, 제거 효율은 99.2%로 나타났다.

4. 냉각계통의 실제 부식생성물인 고형물을 채취하여 동일한 조건으로 EDTA 수용액으로 화학세정 실험을 한 결과 90 분의 반응시간으로 처리할 수 있었으며, 강제로 산화시킨 시료에 비해 처리 시간의 1/10 밖에 소요되지 않았다. 이 때 부식에 따른 고형 불순물의 제거 효율은 99.6%로 효율이 매우 높았다.

참고문헌

1. Mars G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd ed., pp.240-243 (1987).
2. 이시한, 이정중, 김변일, 배차현, "비철금속재료", 3rd ed., pp.69-92 (1997)
3. J. Howard Mendenhall, "Understanding copper alloys", (1980)
4. M. Moriere, Y. Verdier and C. Leymonie, Corrosion Sci., 30(2/3), 183 (1990).
5. 과학기술처, "발전소 수화학 신기술 산학연 협동 연구회 work shop", pp.3-46 (1994).
6. Clending, K. A., Can. J. Res., 26F, 209 (1948)
7. L.L Shreir "Corrosion" 2nd ed. (1979).
8. Dieter Behrens "Corrosion Handbook" (1987)