

# 3. 재료 및 가공분야 특집기사

## (1) 특집기사

### 부식억제를 위한 용존산소의 제거기술 Technology Trend of Dissolved Oxygen Removal for Corrosion Control



임우조  
U-J Lim

- 부경대학교 기계공학부 교수
- (사)한국박용기관학회 부회장
- (사)한국부식학회 부회장
- E-mail : limuj@pknu.ac.kr

#### 1. 서 언

최근, 전반적인 산업발전 및 소득증가에 따라 공업단지, 일반 가정의 폐수 및 농약 등에 의해 하천이나 강의 환경오염화가 가속되고 있다. 특히, 발전설비, 선박, 항공기, 자동차, 기관차, 소각로, 보일러 및 냉동공조시스템 등의 각종 기계장치와 설비가 급격히 늘어나고 있으며, 이에 따라 석탄, 석유 및 가스 등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물인  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ , 질소화합물인  $\text{NO}$ 와  $\text{NH}_3$ , 산화물인  $\text{CO}$  그리고 염화물인  $\text{HCl}$ 과  $\text{Cl}_2$  등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 환경오염을 가속시키고 있다.

이상의 대기오염물질들은 금속구조물의 대기부식(atmospheric corrosion) 속도를 증가시키고 있다. 또 이들 대기오염물질 중에서  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}$  및  $\text{THC}$  등은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되어 산성화되기도 한다.

이와 같이 산성화된 담수(청수)를 공업용수 및 냉각수로 사용하는 보일러, 내연기관, 증기터빈, 냉난방 공조시스템, 각종 열교환기 및 배관 등은 부식에 의한 손상이 더 빨리 발생하여 누설사고가 심각한 문제점으로 부상하고 있다. 또한 오염되지 아니한 중성인 담수를 사용할 경우라도 용존산소

및 용존염화물에 의한 각종 설비의 부식 및 스케일 등에 대해 철저한 사전 검토를 거친 후에 설계, 시공되고 운영되어야 하지만, 이러한 과정을 소홀히 함으로써 부식에 의해 다음과 같은 심각한 문제에 이르게 된다.

- 1) 부식을 고려하여 지나친 내식성의 고가 재료를 사용함에 따른 과잉설계로 인한 재료비와 공정비 등의 시설 자본금이 증대된다.
- 2) 부식손상으로 인한 운전의 정지 및 이로 인한 산업체의 생산성이 저하되고, 선박의 경우에는 운항정지 또는 어선의 경우에는 조업이 정지될 수 있다.
- 3) 부식 손상은 대개 수개월~수년의 단기간이나 장기간에 일어나고, 전면적으로 부식이 진행되고 나서야 눈에 보이는 피해가 발생하기 시작한다. 이러한 피해를 인식한 때에는 이미 설비나 장치의 전체가 부식으로 인한 손상을 입고 있기 때문에 근본적인 대책이 어렵게 된다. 그러므로 설비나 장치의 전체를 다시 교체하지 않는 한 부분적인 보수 대책만으로는 계속적으로 부식 손상이 진행되기 때문에 설비나 장치의 수명을 단축하고, 막대한 경제적 손실을 초래하게 된다.
- 4) 부식으로 인한 기계효율 저하, 부식생성물에 의한 스케일이 부착하게 됨으로써 열전달을

이 저하되고, 순환 펌프의 부하가 증대되기 때문에 보일러, 냉난방 공조시스템 및 각종 열교환기 등의 에너지 소비량이 증가하게 된다.

이상과 같이 중성인 담수를 용수로 사용하는데 있어서 심각한 부식 문제를 일으키는 주 요인은 용존산소, pH 및 용존가스 등이다.

그러므로 담수(청수) 중에 용존산소, 산성물질 등이 존재하지 않는다고 가정하면, 철강재의 마그네타이트(magnetite) 보호피막은 안정됨으로써 철강재의 부식은 방지될 것이다.

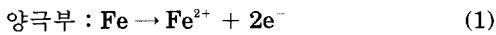
따라서 본 논고에서는 중성인 담수(청수)를 용수로 사용하는데 있어서 심각한 부식 문제를 일으키는 주 요인의 용존산소 및 용존가스를 제거하기 위한 기술에 대해서 설명하고자 한다.

## 2. 부식손상에 미치는 담수 중의 영향인자

담수 중에서 철강재의 부식은 습부식(wet corrosion)으로 분류되고, 전기화학적 기구에 의해 부식되고 있다. 또한 부식형식에 따라서는 전면부식(general corrosion)과 국부부식(local corrosion)으로 진행되면서 스케일(녹)을 형성하기도 한다. 이들의 부식은 철강재의 내적 인자보다는 다음과 같은 환경인자의 성분에 크게 지배된다. 특히, 담수 중에서 철강재의 부식에 미치는 가장 중요한 환경 인자로는 용존산소, 용존가스, pH 및 온도 등이다.

### 2.1 부식에 미치는 pH의 영향

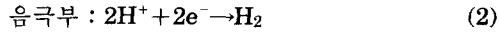
통기(aeration)되고 있는 담수 중에서 철(Fe)의 부식양상은 저전위인 양극부와 고전위인 음극부에 각각 전기화학적 반응이 진행되며, 모든 pH 값에서 다음과 같이 양극반응을 일으킨다.



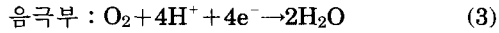
그러나 음극환원반응의 변화로 인해서 부식속도는 달라지게 되고, pH 값에 따라 음극환원반응은 다음과 같다.

(1) pH 4이하의 산성용액 중에서 음극환원반응  
pH 4이하의 산성용액 중에서는 식(2)와 같은 음

극환원반응이 일어난다.



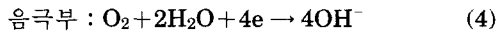
수소이온이 많아지기 때문에 철의 부식속도는 급격히 증가하고, 이러한 부식을 그림 1에 보인 바와 같이 수소발생형 부식(hydrogen evolution type corrosion)이라 한다. 산소가 용해되어 있는 산성용액 중에서 반응은 식(3)과 같으며, 식(2)의 반응이 동시에 일어난다.



### (2) pH 4~10 범위 하에서 음극환원반응

pH 4~10의 중성인 pH 값에서 부식속도는 pH 값에 따르지 않고, 용존산소가 일정하다면 부식속도는 거의 일정하다. 그러나 그림 1에 보인 바와 같이 용존산소량이 증가함에 따라 부식속도는 증가하는 양상을 보이고 있다.

이와 같이 부식속도는 용존산소의 확산에 의해 결정됨으로 이러한 경우의 부식을 산소확산형 부식 또는 산소소모형 부식이라고도 부른다. 이와 같이 산소소모형 부식은 금속표면에서 용존산소는 다음 반응식 (4)에 의해 음극환원된다.



### (3) pH 10 이상에서 음극환원반응

pH 10 이상인 알칼리 수용액 중에서는 용존산소의 존재하에 산화철 부동태피막이 생성됨으로써 그림 1에 보인 바와 같이 부식속도가 감소된다.

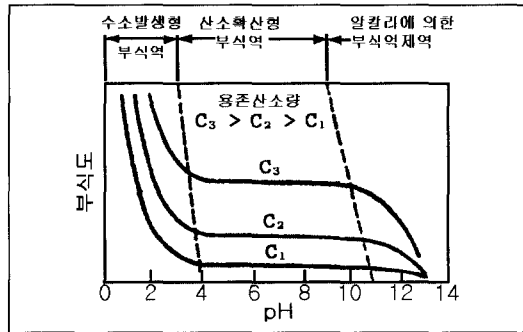


그림 1 수중에서 철(Fe)의 부식에 미치는 용존 산소의 영향 (개념도)

그러나 용존산소가 없는 수용액 중에서 pH 값이 14 이상이 되면 가용성의 페라이트 이온(ferrite ion)  $HFeO_2^-$ 가 생성되어 부식속도가 오히려 증가될 수도 있으므로 보일러에 청관제(부식억제제)를 사용하는 경우에 고알칼리에 대한 주의가 요망되고 있다.

2.2 부식에 미치는 용존산소의 영향

산소는 공기 속에 약 20%나 존재하므로 공기에 노출되어 있는 수중에는 25°C에서 약 8 ppm의 산소가 용해되어 있다. 이러한 산소가 부식속도에 미치는 영향은 이미 2.1절에서 고찰된 바와 같이 pH 4~10의 중성인 담수 중에서 철강(鐵鋼)재에 부식을 일으키기 위한 가장 중요 인자로 용존산소(溶存酸素 : dissolved oxygen)가 존재하여야 한다. 이러한 용존산소는 철강재에 전면부식(general corrosion)을 일으킬 뿐만 아니라 산소농도전지에 의해 국부부식(local corrosion)도 일으킬 수 있다.

(1) 전면부식

수중에서 용존산소의 농도가 전면부식(general corrosion)에 미치는 영향을 그림 2에 나타내고 있다. 165ppm  $CaCl_2$ 가 함유된 수중에서 용존산소의 증가량에 비례하여 철강재의 전면부식속도는 직선적으로 빨라지고 있다.

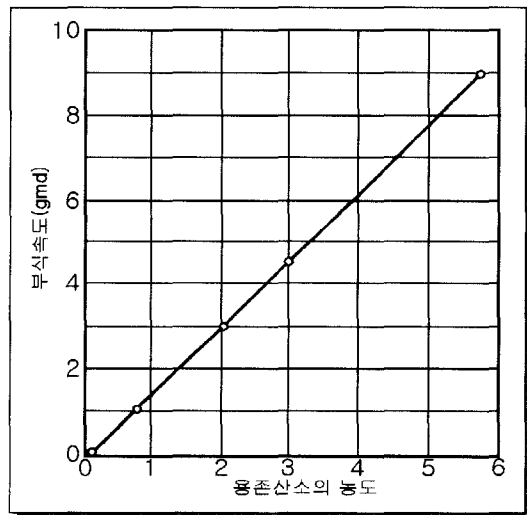


그림 2 165ppm  $CaCl_2$ 가 함유된 수중에서 철의 부식속도에 미치는 용존산소의 영향

(2) 국부부식

수용액 속의 용존산소량이 부분적으로 다르면 산소농도전지가 형성되어 부식이 가속되는 국부부식이 일어나는 경우도 있으며, 이러한 산소농도전지는 철강재 표면의 **凹, 凸, 틈(간격)**, 미소균열 혹은 부식생성물(녹)과 같이 산소의 확산을 방해하는 형상이 존재할 때 일어난다.

한 예로서, 부식생성물(녹)이 철강재 표면에 부착하게 되면 표면상태가 불균일하게 됨으로써 수(水) 중에서 용존산소의 이동 차이로 인해 그림 3과 같은 산소농도전지(oxygen concentration cell or differential aeration cell)가 쉽게 형성되어질 수 있으므로 철강재의 표면에 국부부식이 발생할 수 있다. 이러한 산소농도전지는 넓은 표면상에서는 용존산소가 서로 다른 지점으로 다른 속도(또는 다른 방법)로 접근해 가는 경우가 많다. 용존산소의 접근이 쉬운 지점은 음극이 되어 방식되는 반면, 용존산소의 접근이 어려운 인접한 지점은 양극이 되어 우선 부식을 일으키게 된다. 특히, 양극의 산화침전물 밑에서는 pH값이 낮아지게 되고, 음극영역에 비해 면적이 작은 부분이 양극으로 계속 작용함으로써 빠른 속도로 철강재가 부식된다. 따라서 이와 같은 산소농도전지에 의한 국부부식은 전면부식에 비해 수배의 빠른 속도로 부식되기 때문에 보일러, 내연기관, 각종 열교환기 및 배관 등에 있어서 **凹, 凸, 미소균열, 틈(간격, crevice)** 혹은 부식생성물(녹)의 부위에는 용존산소 때문에 극심한 부식으로 인하여 공식(pit)이 발생하여 공식된 부위로부터 물이 누설된다

그러므로 밀폐된 보일러, 내연기관의 냉각수, 각종 열교환기, 배관 등의 시스템에서는 철강재의 부

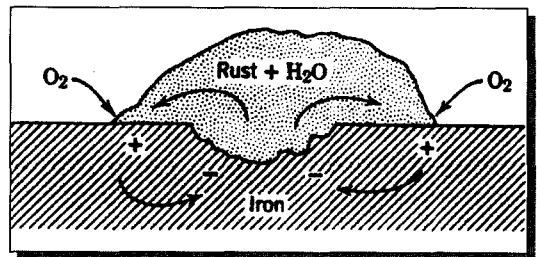


그림 3 수중의 산소에 의한 Rust(녹) 하부의 산소농도전지로 인한 국부부식 손상 모식도

식을 억제하기 위해서는 청수중의 용존산소 양을 최소 수준으로 엄격히 통제해야 할 필요가 있다.

### 2.3 pH값에 미치는 용존가스

소득의 증가와 더불어 자동차, 보일러 및 냉난방 시스템 등의 보급이 늘어나고 있으며, 이에 따라 석유, 가스 등의 화석에너지의 소비량이 증가되면서 SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO, HCl, Cl<sub>2</sub> 등의 대기오염물질 배출이 증대되어 환경오염을 가속화시키고 있다. 이러한 대기오염물질 중 SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등은 대기중의 수분이나 물에 혼합되면 산성인 담수로 되기도 하고, 산성비가 내려서 하천이나 강의 담수에 혼합될 수도 있다. 또한 오염물질 중 HCl 및 Cl<sub>2</sub> 등의 염이 물에 용해되면 일부 가수분해되어 산을 생성하여 pH를 낮게 한다. 이상과 같이 담수가 산성화되면, 수소발생형 부식으로 되기 때문에 철강재의 부식속도는 가속된다.

또한 염소(chlorine)는 적은 양이지만 살균제로서 수도수에 의도적으로 용해되어질 수 있으므로 염소에 의해 철강재의 부식이 약간 일어날 수도 있다. 그러나 담수 중에서 pH값이 7이상으로 유지되면 철강재의 부식은 염소에 의해 별로 영향을 받지 않는 것으로 보고되고 있다.

### 3. 에너지 손실에 미치는 부식스케일

스케일이 어떠한 과정을 거쳐 성장하여 가스에 관하여 아직 명백하게 밝혀져 있지 않지만, 철 표면에 생기는 부식은 초기에 대부분이 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 피막생성에 소모됨으로 거의 수중에 용출되지 않으나, 100일 정도 지나면 약 40%의 부식생성물이 수중에 방출되는 것으로 보고되고 있다. 생성된 스케일은 중성부근의 담수 중에서는 교질상(膠質狀)으로 되는데 대해서 pH가 너무 높으면 고상으로 되어 철강재 표면에 부착하기 좋게 된다.

그림 4는 부식생성물의 두께와 열효율저하의 관계를 나타내고 있으며, 부식생성물의 두께가 약 0.2 mm까지는 열효율의 저하가 선형적으로 나타나는 것을 알 수 있다.

또한 열교환기에서 전열면에 스케일이 평균 0.2

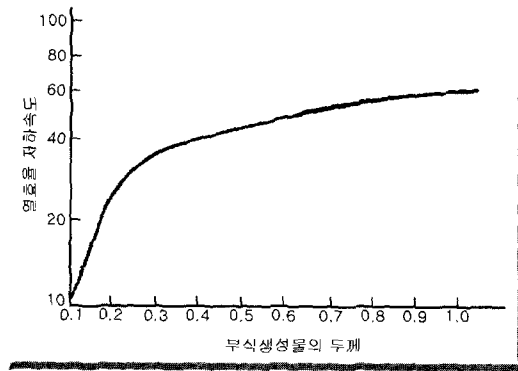


그림 4 부식생성물의 두께와 열효율저하의 관계

~0.5 mm정도로 부착되어 있으면 운전이 불가능하여 열교환기의 세정이 필요한 것으로 보고되고 있다. 이상과 같은 부식생성물에 의한 스케일이 부착하게 됨으로써 열전달율이 저하되고, 순환 펌프의 부하가 증대되기 때문에 보일러, 내연기관의 청수냉각계통, 냉난방 공조시스템 및 각종 열교환기 등의 에너지 소비량이 증가하게 된다.

## 4. 용존산소 제거 기술

중성부근의 청수에 의한 부식의 방지에는 용존산소를 제거하는 것이 가장 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 용존산소의 제거법으로서 가열 또는 감압에 의해서 기계적으로 제거하는 탈기법(deaeration)과 산소와 반응하는 물질에 의해 제거하는 화학적 탈산소법(deactivation) 및 전기화학적 탈기법 등이 있다.

### 4.1 기계적 탈기법

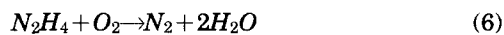
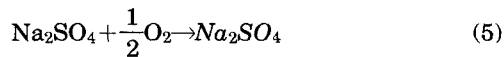
산소의 용해도는 온도가 상승함에 따라 감소하고, 일정한 온도에서는 산소분압에 비례해서 감소함으로 물을 가열하여 감압하면 탈산소할 수가 있다. 또한 다른 방법으로는 가스 역류에 의해 물에서 산소를 제거하는 방법이 있다. 경우에 따라서는 가열에 의한 방법과 가스 역류에 의한 방법이 동시에 사용되어지기도 하는데 가열된 물은 보일러에 유용하게 사용될 수 있다. 그리고 물이 낮은 온도를 유지해야만 되고 배출에 의해서 공정이 촉진될 경우에는 가스역류에 의한 방법이 적절하다. 그리

고 탈산소의 능력을 올리려면 물의 표면적을 크게 하고 유속을 주어서 기포의 분리를 좋게 하는 것 등이 필요하며, 이 때문에 처리수를 분무시키거나 분산하여 아래로 흘러보내는 탈기장치가 사용되고 있다.

그러므로 대용량의 담수를 처리하는 데는 기계적 방법으로 대부분의 산소를 제거하고 있다.

#### 4.2 화학적 탈기법

필요로 되는 미량의 수준까지 용존산소를 감소시키기 위해서는 화학적인 탈기방법을 사용해야 될 경우가 많다. 여기서, 화학적 탈기방법에 사용되고 있는 아황산나트륨(sodium sulfide,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )과 히드라진(hydrazine,  $\text{Na}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )은 용존산소와 다음과 같은 반응을 일으킨다.



화학양론적으로 용존산소의 1~2 ppm되는 아황산염(0.1~0.2 ppm의  $\text{CoCl}_2$ 를 촉매제로서 사용)이 존재하게 되면 불과 수분만에 물은 반응(6)에 의해서 완전히 탈기될 수 있을 것이다. 그러나 아황산은 고온에서 불안정하며, 알칼리금속 양이온  $\text{Na}^+$ 는 보일러와 증기발생기 등의 끓는 표면에 부식성의  $\text{NaOH}$  농도를 크게 증가시킨다. 고온에서 만들어진 황 함유 생성물도 부식에 나쁜 영향을 미친다. 그러나 히드라진은 휘발성 물질만을 생성하기 때문에 반응 생성물이 계 내에 축적되지 않는다. 히드라진은 저온 탈기에서는 비효율적인데 그 이유는 반응이 약  $300^\circ\text{C}$  이상의 보일러수에서만 적당한 속도로 진행되기 때문이다.

원자로의 압력수에 첨가된 수소는 용존산소와 결합하여 전기화학적 전위(electrochemical potential)를 감소시키게 되며, 그리하여 용접열영향부에서 발생하는 입계응력부식균열(intergranular stress corrosion cracking)을 방지한다.

#### 4.3 전기화학적 탈기법

최근, 2.1절의 식(4)에서와 같이 전기화학적 탈기법으로 마그네슘합금 전지에 의해 산소소모형

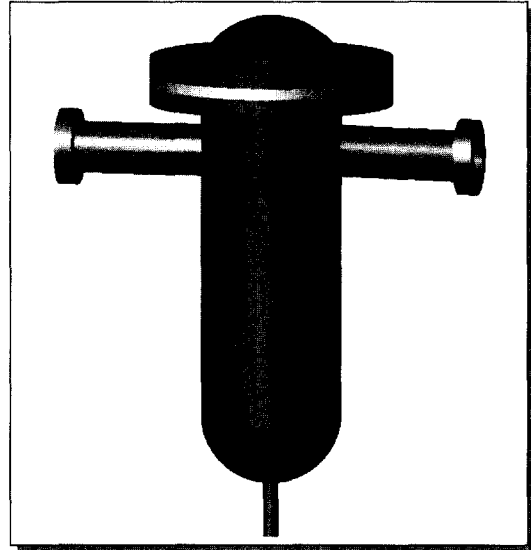


Photo. 1 Bio-2000의 외관

부식이 일어남으로써 용존산소가 제거되고, 또 과산화물의 화학적 축진에 의해서 pH값이 9.5~10으로 높아진다.

이와 같은 전기화학적 탈기법으로 (주)바이오스 피어에서는 Bio-2000을 시판하고 있으며, 이 Bio-2000의 외관은 Photo. 1과 같다.

이 Bio-2000은 마그네슘합금의 전기화학적 반응에 의한 방법으로 담수(청수) 중의 용존산소를 제거하는 한편 pH값을 9.5~10 정도로 상승시킴으로써 청수계통의 부식 손상을 방지할 수 있다. 또한 선박 내연기관 등의 청수 순환계통내의 각종 이물질 등은 Hydro-Cyclone 원리에 의해 drain valve로 제거됨으로써 슬러리 침식(slurry erosion)을 방지하고, 이물질의 침적을 방지함에 따라 에너지 절약효과를 얻을 수 있다.

## 4. 결 론

담수(청수)를 공업용수 및 냉각수로 사용하는 선박용이나 산업체용 보일러, 내연기관, 냉난방 공조 시스템, 각종 열교환기 및 배관 등의 부식을 방지하기 위하여, 중성인 담수를 용수로 사용하는데 있

어서 심각한 부식 문제를 일으키는 주 요인의 용존 산소를 제거하는 기술은 다음과 같다.

첫째, 기계적 탈기법은 대량의 청수 중에서 용존 산소를 제거하는데 효과적이지만, 그래도 미량의 산소는 청수 중에 잔류한다.

둘째, 화학적 탈기법은 약제의 소모와 반응생성물이 물 속에 남는 결점이 있지만, 충분한 반응시간이 주어지면 완전히 탈산할 수가 있다.

그러므로 대량의 담수를 처리하는 데는 기계적 방법으로 대부분의 산소를 제거하고, 더욱더 산소를 낮게 할 필요가 있을 때만 화학적 방법을 사용한다.

셋째, 전기화학적 탈기법은 마그네슘합금 전지에 의해 용존산소가 제거되면서 pH값을 상승시킨다. 특히, Bio-2000은 용존산소가 제거되면서 pH값이 9.5~10으로 상승시킴으로써 부식이 억제되고, 슬러리 침식을 방지하고, 이물질의 침적을 방지함에 따라 에너지 절약효과를 얻을 수 있으므로 박용 내연기관의 청수냉각계통이나 보일러의 적용에 적합한 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. Denny A Jones, "Principles and prevention of corrosion", Macmillan publishing company, 2nd edition, 1992.
2. Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie, "Corrosion and corrosion control", John Wiley & Sons, Inc., 3rd edition, 1985.
3. Francis L. Laque, "Marine corrosion causes and prevention", John Wiley & Sons, 1975.
4. 設備配管研究會 編, "設備配管の腐食と對策", 理工評論出版, 1986.
5. 俊夫, "腐食と酸化", 産業圖書, 1983.
6. 木島 茂, "防食工學", 日刊工業新聞社, 1980.
7. 伊藤伍郎, "機械工學全書 6(腐食と防食)", コロナ社, 1982.
8. 小若正倫, "金屬の腐蝕と防蝕技術", アクネ社, 1985.
9. 전대회, "부식과 방식의 관리", 일중사, 1985.
10. 이의호, 황운석, 이학렬, 김광근, "부식과 방식의 원리", 동화기술, 1999.
11. 임우조, 양학회, 인현만, 이진열, "부식과 방식", 원창출판사, 1994.