

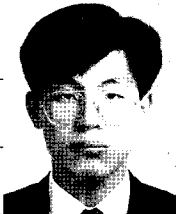
# 초임계수 산화 시스템에서의 부식



장도연

(KIMM 표면기술연구부)

- '72 - '76 한양대학교 재료공학과(학사)
- '76 - '78 한양대학교 재료공학과(석사)
- '88 표면처리 기술사
- '90 - '00 한양대학교 재료공학과(박사)
- '81 - 현재 한국기계연구원 책임연구원



이규환

(KIMM 표면기술연구부)

- '84 - '88 한양대학교 재료공학과(학사)
- '89 - '91 한양대학교 재료공학과(석사)
- '96 표면처리 기술사
- '91 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



정용수

(KIMM 표면기술연구부)

- '76 - '80 경북대학교 금속공학과(학사)
- '80 - '82 경북대학교 금속공학과(석사)
- '85 - '94 영국 UMIST공학대학 부·방식센터(박사)
- '92 - '93 영국 Salford대학 전자·전기과 연구조원
- '82 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

## 1. 서론

초임계수산화(이하 SCWO) 기술은 폐수 혹은 폐기물을 임계점( $T_c=374^\circ\text{C}$ ,  $P_c=22.1\text{MPa}$ ) 이상의 물 속에 투입하고 공기나 산소등을 산화제로 사용하여 폐기물을 산화 분해시키는 기술이다. 초임계 상태의 물은 물질전달 속도와 산화반응 속도가 매우 빠르고 유기물과 산소에 대한 용해도는 거의 무한대에 가깝게 되기 때문에 유기물과 산소는 균일한 동일한 상에 완전히 혼합될 수 있어 이상적인 반응 매질이 된다. 그러므로 SCWO 반응은 거의 모든 유기 오염물질을 수초~수분 이내에 99.99% 이상 완전 분해가 가능하다.

SCWO의 최종 생성물은 주로 물과  $\text{CO}_2$  및 간단한 산류이며 최종 배출물은 무독 무취이기 때문에 더 이상 후처리 단계없이 그대로 공기 중에 배출할 수 있다. 또한 질소나 황성분이 함유된 오염물질을 처리하여도  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ 가 발생하지 않으며 유기염소계 오염물질 처리시에도 Dioxine과 같은 유독성 부생산물이 전혀 발생하지 않는다. 이러한 특성 때문에 최근 SCWO 기술은 2차 오염문제로 심각한 여론의 비난을 받고있는 소각이나 매립과 같은 기존의 처리방법을 대체할 수 있는 방법으로 부각되어오고 있다.

1980년대 초 SCWO 공정에 관한 특허가 등록된 이후에 10여년 간 미국, 일본, 독일에서 활발한 연구가 진행되었음에도 불구하고 현재 실용화된 설비는 손에 꼽을 정도이다. 상용화가 지연되고 있는 결정적인 요인은 부식문제이다. SCWO은 강력한 산화력을 보유하고 있기 때문에 반응기 및 구성 재료에 심각한 부식현상을

유발하게 된다. 게다가 불행히도 대부분의 폐수/폐기물들은 Cl, F, S 등 부식을 유발할 수 있는 성분들을 함유하고 있어 이들이 산화되면서 pH가 저하되고 염산, 불산, 황산 등이 형성된다. 초임계 혹은 아임계의 고온 고압 하에서 이러한 환경에 노출되면 SCWO 장치는 그 어떤 환경보다도 엄청나게 심한 부식손상을 입게 된다. 그러므로 일반적인 장치용 소재인 철강이나 스테인레스강 등을 SCWO 목적으로 사용하는 것은 거의 불가능하여 Inconel 625나 Hastelloy C276 등 니켈계 초합금이나 Ti 등 고가의 소재가 고려되고 있다. 이러한 고가의 소재 사용으로 인해 제작에 필요한 초기 투자비 등 경제성 면에서 경쟁력을 갖추기 어려웠다. 게다가 현재 이러한 고가의 소재들도 심각한 국부부식 거동을 나타내고 있기 때문에 부식성이 거의 없는 일부 폐기물만을 대상으로 상용화가 이루어졌을 뿐 초임계수 산화공정이 진정으로 필요한 난분해성 폐액 등은 부식성이 강하여 실용화가 이루어지지 못한 것이다.

본고에서는 SCWO 시스템에 적용할 수 있는 몇가지 후보 소재에 대한 부식현상과 SCWO 환경에서의 부식 유발 요인을 분석하고 부식문제를 억제할 수 있는 방법에 대해서도 소개하고자 한다.

## 2. SCWO 장치 후보소재의 부식현상

### 2.1 철계 합금<sup>[1-6]</sup>

스테인레스강은 화공 설비에 널리 사용되고 있는 소재이지만 SCWO 장치용으로 채용하는 것은 적당하지 않은 것 같다. SUS316L은 처리 대상의 폐수가 아무리 부식성이 없다고 하여도 할로겐 원소를 낮게 제한하고 pH를 중성으로 유지해야할 필요가 있다. 300-500℃의 증류수나, pH 범위를 2-11로 제한하고 Cl<sup>-</sup>의 농도가 매우 낮은 폐수라면 0.035mmpy 정도의 낮은 부식속

도와 균일부식 거동을 나타내기 때문에 실제로 사용이 가능하다. 그러나 Cl<sup>-</sup>의 농도를 아무리 낮게 제한하여도 폐수의 pH가 높다면(pH>12) 용력부식균열 거동이 관찰되기도 하고, Sludge가 퇴적되는 경우에는 공식 및 틈부식이 발생하는 경향을 나타낸다. Cl<sup>-</sup>의 농도가 증가하면 부식속도의 증가와 함께 용력부식균열도 발생한다. 실제로 0.3wt% Cl<sup>-</sup>인 용액에서 SUS316L의 부식속도는 50mmpy 까지 증가한다.

Cr은 철계 합금의 내식성 향상을 목적으로 첨가되는 원소이다. Cr의 함량은 약 20%까지 첨가하면 균일부식에 대한 저항성은 증가하지만 국부부식에는 취약하여, Alloy2205는 틈부식을, Alloy 20CB3는 공식에 매우 민감하다. Cr의 함량을 25%까지 증가시킨 Ferralium 255는 훨씬 낮은 부식속도(18mmpy)를 나타내지만 부식진행이 페라이트 상에 우선적으로 일어나 국부부식이 유도된다.

Cr의 함량을 더욱 증가시키면 산성의 염소함유 용액에서의 내식성은 크게 증가한다. 최근 Ducrolloy(50 wt% Cr, 44wt% Fe)에서 매우 우수한 결과를 얻은 것으로 발표되었으나 아직 예비적인 실험결과이기 때문에 확인시험이 진행중에 있다.

### 2.2 니켈계 합금<sup>[7-17]</sup>

이들 합금들은 Cr, Mo, W 등 내식성 원소를 첨가하여 고내식 소재로 개발된 것이기 때문에 현재 연구용 혹은 상용화된 bench-scale 및 pilot plant reactor를 제작하는데 널리 이용되고 있다. 그런데도 불구하고 현재까지의 자료를 검토해보면 부식성이 크고 고농도인 폐수를 처리하는 경우에는 부식속도도 크고, 공식, 용력부식균열 및 dealloying 등 국부부식의 거동을 나타내기 때문에 사용에 제한이 있을 것으로 보인다.

염소함유 산성 폐수에서는 Hastelloy C276을 제외한 거의 대부분의 니켈합금(alloy 625, C-22,

alloy 686 등)은 초임계 영역인 400-600°C에서의 부식속도가 아임계 영역에서보다 낮고 600°C 이상에서는 다시 부식속도가 증가한다. 일반적으로 임계압에서는 최대 부식속도가 350°C 근처에서 나타나고, 압력이 증가하면 최대 부식온도도 함께 증가한다[그림 1].

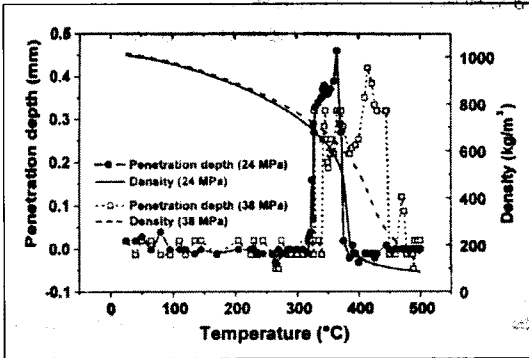


그림 1. Alloy 625의 균일부식속도와 물의 밀도의 온도의존성

SCWO 과정에서의 니켈합금의 부식기구는 dealloying으로 밝혀지고 있지만 그 거동은 복잡하다. 초임계 영역에서는 산성 용액에서는 Cl<sup>-</sup>을 함유한 경우에는 Cr, Mo, W이 용해되고 Ni은 안정하다. 그러나 Cl<sup>-</sup>가 없다면 오히려 Ni이 선택적으로 용출된다. Cl<sup>-</sup>를 함유한 용액에서도 용액의 pH에 따라 우선 용해되는 원소가 다르다. 그러나 아임계 영역(350°C)에서는 산성용액에서 Cr은 안정하고 Ni이 용해되어 초임계 영역에서와는 반대되는 거동을 나타낸다. 아임계 영역에서도 용액의 pH가 증가하면 점차 Ni은 안정한 상태로 변화하고 Cr과 Mo가 용해되기 시작한다.

Alloy 625는 1800ppm의 HCl 용액에서는 균일 부식 거동만을 나타내지만, 18000ppm HCl 용액에서는 아임계영역(300°C)에서 46시간만에 입내 파괴형 응력부식이 나타난다. 더욱 낮은 pH 조건에서는 아임계에서 입내 및 입계파괴가 모두 나타나는 반면, 초임계 온도에서는 발생하지 않는다는 보고도 있다. 그러나 NaOH로 중화된 mixed methylene chloride isopropyl alcohol 폐수

에서 장시간(300시간, 580°C) 노출시키면 실험에서는 응력부식균열과 공식이 관찰되기도 하였다. 또한 alloy 625는 초임계 영역에서 입계에 탄화물 편석도 발생할 우려가 있다. 그림 2~3은 아임계 온도에서 발생한 alloy 625의 과부동태 용해(transpassive dissolution)에서 발생한 다양한 부식양상을 SEM으로 관찰한 것이다.

HR-160(30wt% Co)도 산성 염소함유 용액에서 무게 감량은 적으나 표면 산화층이 국부적으로 파괴된 영역에서 심한 입계부식이 발견된다. 한편, Cr을 30wt%나 첨가한 G-30과 같은 합금은 아임계 영역에서 산성 염소함유 폐수에 대한 내식성이 약 4mmpy이하로 우수한 내식성을 나타내는 것도 있기는 하다.



그림 2. 아임계 온도에서 발생한 Alloy 625의 과부동태 용해

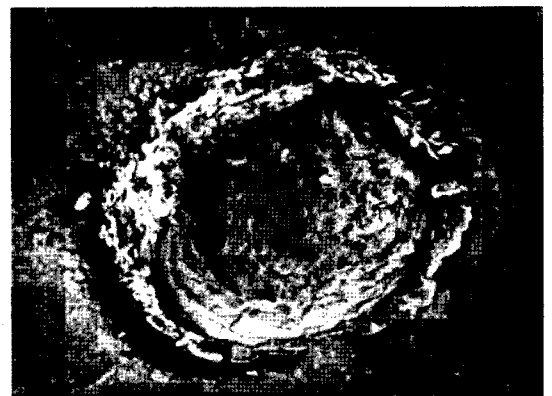


그림 3. 아임계 온도에서 alloy 625의 과부동태 용해를 야기하는 공식의 발생

결론적으로는 Ni 합금(C-22, C-276, 625, 825, HR-160)의 부식은 염소를 함유하건, 하지않건간에 SCWO 시스템에 적용하지 못할 정도로 심각하다고 할 수 있다.

### 2.3 Ti 계 합금<sup>[18-20]</sup>

Ti 합금은 내식성이 뛰어나지만 낮은 고온강도 등의 문제로 라이닝 재료로서만 고려되고 있다. Ti 합금은 HCl 용액등 염소환경에서는 매우 우수한 내식성(Ti grade 2(3.5mmpy 이하)을 나타낸다. 그러나 일부 연구결과에서는 라이너로 사용한 Ti 튜브에서 공식이 발생하는 등 내식성에 대한 결과가 엇갈리고 있는 실정이라서 신빙성있는 부식 데이터를 얻기 위해서는 더욱 많은 부식 실험이 행해져야할 필요가 있다. 한편 황산과 특히 인산에서는 매우 나쁜 내식성이 보고되고 있으나 그 원인에 대해서는 밝혀진 바가 없다.

### 2.4 귀금속 및 그 합금

귀금속 혹은 그의 합금을 사용하는 것은 소재 비용이 크게 상승하지만 그럼에도 불구하고 매우 강력한 부식성을 띠는 폐수의 경우에는 라이닝 재료로서 적용될 가능성도 있다.

600°C의 저농도 산성 염소용액에서 백금 및 백금 합금(Pt-10Ir, Pt-30Rh)은 초임계수 환경에서 0.03-0.08mmpy 수준의 부식속도로 매우 내식성이 좋다는 것이 확인되었다. 그러나 400°C에서는 Pt, Pt-10Ir, Pt-30Rh은 각각 1.14, 2.34, 4.83mmpy로 600°C보다 오히려 더 큰 부식속도를 나타낸다. 그래도 이 정도의 부식속도라면 일반적인 합금에서는 채택이 가능할 것으로 판단할 수 있지만 백금과 그 합금은 가격을 고려한다면 엄청난 교체비용이 투입되어야 한다.

특히 아임계 온도에서 사용되어야 한다면 Pt 및 Au는 용해도가 큰 염화착체(AuCl, PtCl<sub>4</sub> 등)를 형성하기 때문에 상당히 큰 부식속도를

나타내기 때문에 라이너로의 사용은 지양되어야 할 것이다.

이밖에 Nb와 Ta는 비교적 낮은 온도에서는 우수한 내식성을 보이거나 임계온도 이상이 되면 급작스런 부식이 진행되는데 이것은 표면 산화 피막이 보호성 비정질에서 비보호성 결정질로 상변태하는 것에 기인한다.

귀금속 합금은 코팅재로서 적용을 고려할 수도 있으나 그 결과는 기대만큼 좋지 못하다. 예를들면 30μm의 Au를 코팅한 alloy 625는 코팅하지 않은 상태보다 훨씬 내식성이 떨어지며 특히 심한 입계부식 거동을 나타내었다. 이러한 결과는 귀금속 라이너 혹은 코팅을 실제로 적용할 때 라이너나 코팅층의 손상이 압력을 견디고 있는 외벽 소재에 급작스런 열화를 유발할 수 있다는 잠재적인 위험성을 암시한다.

### 2.5 Ceramics<sup>[19-21]</sup>

각종 합금에서의 부식시험의 문제로 인해 세라믹에 대한 연구가 이루어졌으나 결과는 좋지 않다. Monolithic alumina와 PSZ가 가능성을 나타내고 있지만 이들을 제외하고는 일반적으로 세라믹은 넓은 pH 범위(2-12)와 온도(350-500°C)에서 나쁜 내식성을 나타내었다. 염소이온을 함유하거나 혹은 함유하지 않는 산성 용액에서 세라믹 재료들(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Sapphire, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>)의 일반적인 부식거동은 매우 나쁜 것으로 보고되고 있다. 이들 세라믹의 부식은 부식 매질과 온도 및 입계의 불순물 농도에 크게 의존한다. 더욱이 입계상의 용해가 관찰되는데 이것이 입계부식을 유도하여 결과적으로는 전체 소재의 열화를 가져온다. 불순물의 농도가 낮은 소재는 입계부식에 의한 침식은 거의 일어나지 않는 것 같다. ZrO<sub>2</sub>는 안정화 원소(Y<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)가 먼저 용해되고 그 이후에 열역학적으로 불안정한 cubic과 tetragonal상이 monoclinic 상으로 변태함으로써 침식을 당할 수 있다. 산성용액에서

는  $Mg^{2+}$ 는 용해도가 커서 MgO-stabilized  $ZrO_2$ 는 내식성이 좋지 않지만, 반면에  $CeO_2$ -stabilized  $ZrO_2$ 는 거의 부식되지 않는다. 그러나  $CeO_2$ -stabilized  $ZrO_2$ 도 황산 수용액 feed에서는 내식성이 좋지 않았다.

금속소재상에 plasm spray법으로 여러 가지 세라믹을 코팅을 하여 내식성을 증가시키려는 노력도 있었다. 그러나 거의 대부분의 경우에서 다공성인 spray 코팅층의 특성으로 인해 보호 코팅층으로의 기능을 발휘하지 못했다. 다만, Ti 소재상에  $TiO_2$  다층코팅은 가능성을 보였다.

### 3. SCWO 환경에서의 부식유발 요인

#### 3.1 초임계수의 물리적 성질

초임계수 환경에서의 의미있는 부식 데이터를 산출하기 위해서는 환경의 성질에 대한 이해가 절대적으로 필요하다. 유기 폐수를 용해하고 산화시키며 무기물과 이온화합물을 석출시키며, 더욱 부식성이 있는 환경을 조성하는 초임계수의 성질은 일반적인 수용액의 성질과는 사뭇 다르다.

그림 4는 24MPa에서 밀도, 유전상수 및 이온적의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 물의 유전상수는 초임계 상태에서 급격히 감소하여 이온 중은 사실상 존재하지 않는다. 밀도도 증기에 비

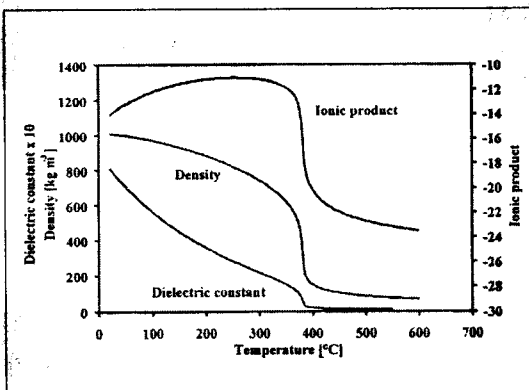


그림 4. 24MPa에서 물의 이온적, 밀도 및 유전상수의 온도의존성

해서는 상당히 크지만 물에 비해서는 매우 작은 값으로 감소하여 분자간 충돌빈도가 일반적인 수용액상의 부식 모델로는 설명할 수 없다. 즉 부식이 전기화학적인 반응에 의해 이루어지기는 어렵고, 화학적인 용해반응이 주된 반응으로 작용하기 쉽다.

임계점 부근에서 모든 파라미터는 압력이 초임계압이 될 때 낮은 값으로 급격히 떨어지지만 물의 이온적은 해리반응이 흡열반응인 특성 때문에 300°C에서 최대값을 갖는다. 결과적으로 낮은 밀도의 초임계수는 유기 화합물과 개스에 대한 높은 용해도와 염은 석출하는 비극성 용매처럼 작용한다.

초임계 온도에서 압력의 증가는 밀도, 유전상수 및 이온적의 증가를 가져온다. 예를들면, 400°C, 50MPa의 초임계수는 360°C, 24MPa의 아임계수의 세 parameter와 거의 같다. 결국, 고밀도 초임계수에서는 유기화합물 및 개스와 완전히 혼합되면서도 동시에 무기물에 대한 용해도도 높다. 이러한 경우에는 어느정도 전기화학적인 부식반응이 다시 개입될 수 있다.

#### 3.2 산의 해리도

양이온은 보호성 산화피막의 용해도를 증가시키고, 음이온은 산화피막의 파괴와 용액의 전기전도도를 증가시킴으로써 재료의 부식에 커다란 영향을 미칠 수 있기 때문에 산의 해리는 부식 과정에서 중요한 역할을 한다. 일반적으로 해리도는 용매 밀도의 변화를 따르므로, 온도증가 및 압력감소에 따라 낮아진다. 결과적으로 산, 염 및 염기의 해리도는 저밀도의 초임계수에서는 극히 작다. 그림 5는 HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaCl, NaOH의 수용액중에서의 해리상수를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 해리상수는 감소를 하고 Tc에서 갑자기 낮아진다. 온도가 일정할 경우에는 압력이 높을수록 해리상수가 더 커진다.

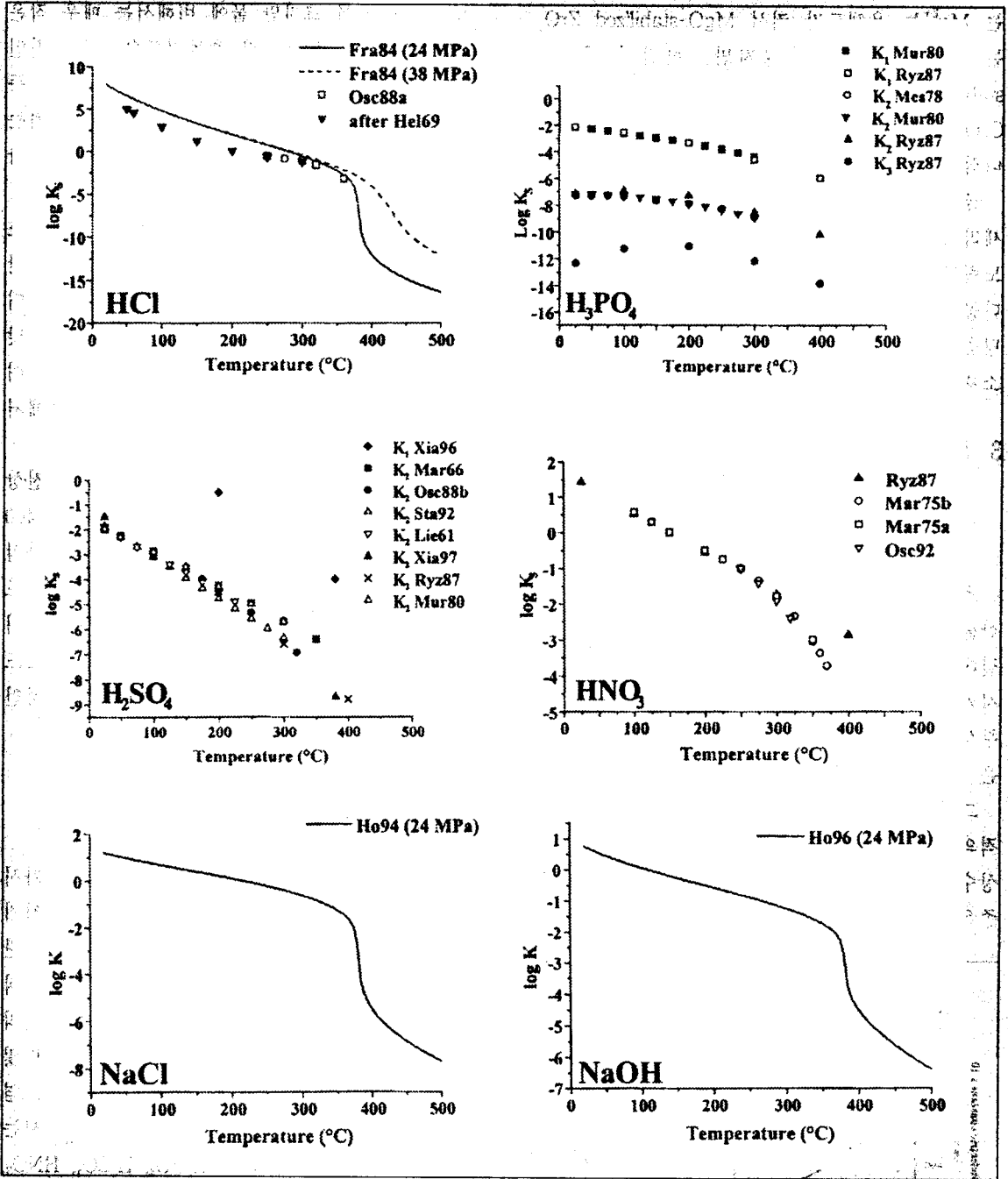


그림 5. 각종 산의 고온 수용액에서의 해리상수

### 3.3 수소 및 산소의 용해도

수소와 산소는 고온 수용액에서 부식을 유발

하는 기체이다. 그림 6와 같이 100 $^{\circ}\text{C}$  이상의 가압수에서 이들 기체의 용해도는 온도와 압력에 따라 증가한다. 크롬의 경우를 보면, 온도 증가

에 따라 산소의 용해도가 증가하는 반면 가용성의 크로메이트가 형성되는 전기화학적 전위는 낮아진다. 그러므로 온도 증가는 용액의 산화력을 증가시켜 불용성의 크롬 산화물(III)가 용해성의 크롬화합물(VI)로 쉽게 변태될 수 있다.

또한 아무리 낮은 농도의 산소(약 10ppm 이하)에서도 일반 반응기 재료에 심각한 부식이 발생할 수 있다.

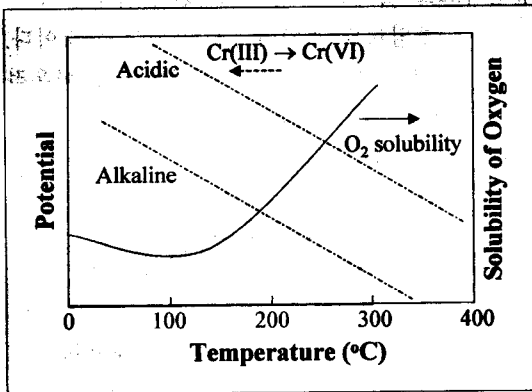


그림 6. 산성 및 알칼리 용액에서 가용성 크롬화합물 형성에 대한 전기화학적 전위의 온도의존성과 산소의 용해도

### 3.4 산화물의 안정성

거의 모든 금속은 산화피막으로 보호되기 때문에 산화물의 용해도는 부식 진행에 매우 중요하다. 만약 산화물이 급격히 용해된다면 모재 또한 산화가 가능하기 때문에 부식속도는 높다. 고온수에서 화학작용이 가속되는 곳에서, 고체 즉, 역학적으로 불안정한 산화물이 가용성의 열역학적으로 안정한 화학종으로 변태하는 것은 빠를 것이다. 그래서 kinetic control의 중요성은 온도 증가에 따라 낮아진다. 이것은 가끔 열역학적으로 안정하지 않은 산화물층이지만 kinetic 적으로 보호되는 대기조건에서 부식과는 상반된다.

일반적으로 산화물의 용해도 측정과 Pourbaix diagram(E-pH diagram)을 계산하는 것으로 소재의 내식성을 판단한다. 초임계수에서 산화물의

용해는 조건에 따라 다른 방법으로 일어날 수 있다. 즉 그림 7에서 전기화학적 전위가 일정한 경우에는 대부분의 산화물이 양쪽성 성질을 띠고 있기 때문에 강산과 강알칼리 용액에서 용해될 수 있다. 그리고 가장 안정한 pH 영역은 산화물마다 다르고 온도에 따라서도 달라진다. 용액의 pH가 일정한 경우에는 대부분의 금속산화물에서 전기화학적 용해가 관찰된다. 이를 바탕으로 초임계수 환경에서 Cr이 니켈계 합금의 표면에서 작용하는 거동은 다음과 같다. Cr은 고온 산성용액에서 열역학적으로 안정한 Cr(III) 화합물 ( $CrOOH : Cr_2O_3$ )를 형성하여 모재를 보호한다. 그러나 초임계 환경에서 산소가 도입되면 Cr(III) 산화물은 더 높은 원자의 가용성 Cr(VI) 산화물( $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ )로 산화하므로 모재 금속은 급격히 용해된다. Cr(III) ↔ Cr(VI) 변태에 대한 전기화학적 전위는 온도의 증가와 pH 값의 증가에 따라 낮아진다. 동시에 물속의 산소 용해도는 앞서 그림 6과 같이 증가하여 용액의 산화력은 온도에 따라 증가한다. 두 과정은 Cr 산화피막의 보호특성을 약화시키게 되어 과부동태 용해(transpassive dissolution) 현상을 일으킨다.

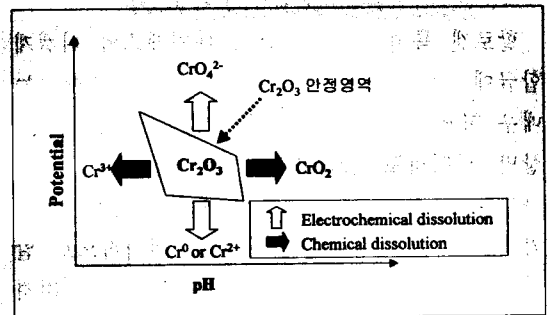


그림 7. 초임계수에서  $Cr_2O_3$ 의 화학적, 전기화학적 용해 거동

Cr(III) 산화물이나 수산화물은 산성의 저밀도 초임계수에서는 쉽게 용해될 수 있다. 저밀도 초임계수에서는 비극성의 산인  $H_2CrO_4$ 이 용해될 수 있기 때문이다. Mo도 Cr과 유사한 거동을

$H_2MoO_4$ 를 생성하면서 초임계용액에서 용해될 수 있다. 그러나 Ni 산화물인 NiO는 산성의 저 밀도 초임계수에서 열역학적으로 안정하다.

### 3.5 부식 생성물의 용해도

부식이 가능하다면, 그 속도는 주로 표면에 생성되는 비보호성 부식 생성물의 용해도에 의존한다. 이 부식 생성물은 합금원소의 염이거나 부식성 용액내에 존재하는 음이온, 예를 들면 Ni chloride, 일 것이다. 이 경우 부식은 확산지배가 된다. 간단하게 생각하면 표면의 부식생성물의 용해속도는 그들의 용해도와 관련이 된다. 불용성 염이 형성될 때, 즉 일명 2차 부동태화가 일어나면, 상대적으로 낮은 부식속도가 관찰되었다. 그럼에도 불구하고 이 조건에서의 금속 용해 속도는 금속의 부동태 상태에서 발견되는 것에 비해 수십배 정도 높을 수 있다. 예를 들면 Ta 과 Ni-base alloy는 표면에 Phosphate를 형성할 경우 어떤 경우에는 안정된 부동태층을 형성할 수 있다.

### 3.6 음이온의 영향

할로겐 특히 염소이온은 스테인레스와 니켈계 합금에 있어서 산소가 존재하는 분위기에서는 매우 현저한 영향을 미친다. 온도가 50-150°C 이상만 되더라도 금속표면의 보호성 산화피막을 파괴하여 깊은 공식을 유발하지만 임계농도와 임계 pH 값이 존재한다. 공식은 대체적으로 알칼리 용액에서는 일어나기 힘든 것으로 알려져 있다. 또한 염소이온이 존재하더라도 용존산소가 존재하지 않는다면 공식이 발생하지 않는다.

### 3.7 부식 유발 요인들의 상호 연관성

이상에서 살펴본 바와 같이 초임계수 환경에서의 부식은 여러 요인들에 의존하고 서로 상호

연관이 되어있다. 그림 8은 부식 유발 요인과 그들 사이의 상호관계를 나타내었다. 소재의 부식은 여러 가지 방법으로 물의 물리적 성질에 의존하는 것을 볼 수 있다. 이런 연결관계는 이온적과 밀도가 동시에 감소할 때 온도의 증가와 함께 부식이 감소될 수 있다는 특이한 거동을 설명해주는 것이다.

몇몇 연구결과에서는 초임계수에서의 부식이 일반적으로 낮다고 주장하고 있다. 이것은 밀도가 낮은 초임계수 영역에서만 해당되는 것이다. 반면에 고밀도의 초임계수 영역에서는 이온적인 용매의 특성을 띠기 때문에 부식이 더욱 심해진다.

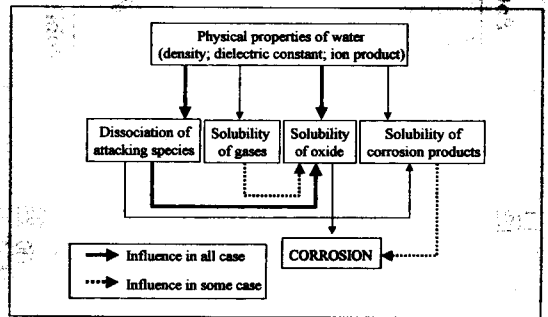


그림 8. 초임계수에서 부식유발 인자간의 상호연관성

## 4. 부식 억제 방법

### 4.1 내식성 라이닝 및 코팅 적용

부식성이 큰 처리물의 분해과정중의 부식을 감소시키기 위한 가능성있는 방법중의 하나는 반응기 안쪽에 내식성 라이너나 코팅을 적용하는 것이다. 이러한 방법으로 일부 적용 시도를 해오고 있지만 집중적인 연구는 수행되지 않았고, 라이너 소재(Ti와 Pt)는 너무 비싸기 때문에 경제성에 대한 검토도 필요하다. 더욱이 이러한 라이너를 사용하는 것이 가능성이 있어 보인다고 하여도 앞서 언급하였듯이 기초 소재의 부식에 대한 결과가 엇갈리고 있다.



## 4.2 전기방식 기술 적용

기존의 내식 소재보다 훨씬 성능이 뛰어난 소재를 단시간내에 개발한다는 것은 거의 불가능해 보인다. 그러므로 소재개발보다는 기존 소재를 그대로 적용하면서 부식을 지연 혹은 방지시키는 방법이 더 가능성있는 방법인 것처럼 보인다.

상용화 SCWO 시스템에 방식기술을 적용하기 위해서는 먼저 부식감시 기법의 개발이 선행되어야 한다. 가장 유력한 방법은 전기화학적 측정을 이용한 부식 감시 기술인데 이를 위해서는 고온고압용 기준전극과 pH 센서등의 개발이 필요하다. 그러나 고온과 고압이 함께 관련된 문제는 압력차이에 의해 전기화학적 정보를 얻는데 심각한 문제를 가져온다. 안전, 압력 누출등을 포함하는 어려움도 있으나 더 중요한 것은 기준전극의 안정성과 관련 열역학적 정보의 불확실성이다. 이러한 문제들로 인해 초임계 영역에서의 부식연구는 발전이 어려웠다. 지난 수년간 많은 연구가 수행되었지만 기준전극의 사용범위가 250~300°C 정도의 범위까지밖에 접근하지 못하고 있는 실정이다.

이밖에 Electrochemical Noise와 Electrochemical Impedance spectroscopy등의 기존 수용액에서의 전기화학적 측정기법에 대한 초임계수에서의 적용 가능성에 대한 연구도 필요하다. 이러한 전기화학적 감시기법의 기술 정립 및 많은 소재 부식 데이터가 수집되면 비로소 음극방식등 SCWO 시스템의 부위별 소재별 최적 방식 시스템을 갖출 수가 있다.

## 4.3 폐수 전처리

백금과 같은 소재로 제조된 라이너가 몇몇 부식성이 큰 조건에서 부식문제 해결에 향상을 가져온다고 하더라도 하나의 가능성 있는 대안은 공급되는 폐수를 부식성이 최소화되도록 조절하는 것이다. 이것은 염소의 농도를 줄이거나, 열

역학적으로 가장 안정한 pH와 산화상태로 바꿈으로써 성취할 수 있다.

- 회석: 충분히 회석하는 것은 염소의 농도를 낮춤으로써 부식의 위험을 잠재적으로 줄일 수 있고 그럼으로써 SCWO 공정을 지속적으로 진행할 수 있다. 그러나 요구되는 회석비가 매우 크면 경제적으로는 매력적이지 않다.
- 중화: 산성폐수의 경우, NaOH를 이용하여 중화함으로써 장치의 부식문제를 성공적으로 완화시킬수 있을 것으로 기대하고 있다. 그러나 중화를 시킬 때 중화제의 화학양론적으로 정확한 양을 투여하지 않으면 오히려 부식을 유발할 수도 있다. SCWO에 있어서 반응공정 및 물의 물리적, 화학적 특성이 완전히 이해되지 않은 상황에서는 중화제를 사용하는 것을 신중히 고려해야 한다. 그러므로 최적의 처리수의 화학적 상태를 정확하게 유지하기 위해서라도 앞서 언급하였듯이 내부 전위측정을 위한 전극과 pH 전극이 필요하다.

궁극적으로 포괄적인 이해가 얻어지면 부식성이 큰 폐수를 처리하는 SCWO 시스템에서 시스템 소재의 부식이 최소화되는 환경으로 폐수의 화학적 성질을 변화시키는 것도 가능할 것이다.

## 4.4 반응기 디자인<sup>[22-26]</sup>

반응효율의 증가와 부식문제를 최소화하는 반응기의 디자인이 필요하다. 게다가 반응시 발생하는 고형분의 염의 침전에 의한 반응관의 막힘(plugging)을 방지하여야 한다.

가장 간단한 디자인으로는 라이너를 채용하는 것으로 라이너의 안쪽벽으로는 물이 흐르도록 하여 염의 석출을 방지하는 것이다. 복잡한 디자인 형태는 dual pressure balanced vessel(DSPBV),

transpiring wall reactor, film cooled coaxial hydrothermal burner(FCHB) 등이 있다.

### 5. 결 론

SCWO에 있어서 구성 소재의 부식문제는 상용화에 커다란 걸림돌 된다는 인식이 점점 커져가고 있다. SCWO 시스템을 건설하면 예열기, 반응기, 기액 분리기 및 각종 밸브와 튜브, 피팅 등 구성 부분/부품에 따라 저온, 고온, 아염계 및 초임계 영역 등 다양한 환경에 처하게 된다. 이러한 경우에 SCWO 시스템의 모든 부분에 적용할 수 있는 만능의 재료는 없다고 본다. 그러므로 SCWO 시스템을 제작하기 위해 부위별로 적재적소에 최적의 소재를 적용하기 위한 후보 재료의 data base 구축도 매우 중요하다. 소재의 부식은 SCWO 실용화에 심각한 우려와 풀어야 할 상당량의 연구과제를 남기고 있다. 비단 재료 분야 뿐만 아니라 화학공정, 설비 엔지니어링 등 여러 분야에서 공동으로 연구하는 길만이 SCWO의 실용화를 이룰 수 있다.

### 참 고 문 헌

- [1] S. Tebbal and R. D. Kane : Corrosion 98, Paper 413, NACE, Houston, TX (1998).
- [2] N. Boukis, R. Landvatter, W. Habicht, G. Franz : "First Experimental SCWO Corrosion Results of Ni-Base Alloys Fabricated as Pressure Tubes and Exposed to Oxygen Containing Diluted Hydrochloric Acid at <math>450^{\circ}\text{C}</math>, - [3] D. B. Mitton J. C. Orzalli and R. M. Latanision : 12th ICPWS, p.638, Begell House, New York, NY (1995).
- [4] D. B. Mitton, S-H Zhang, E-H Han, K. E. Hautanen and R. M. Latanision : Proc. 13th ICC, Melbourne, Australia (1996).
- [5] D. B. Mitton, Y. S. Kim, J. H. Yoon, S. Take and R. M. Latanision : Corrosion 99, Paper 257, NACE, Houston, TX (1999).
- [6] J. Konys, S. Foř, A. Ruck and J. Haussett : Corrosion 99, Paper 253, NACE, Houston, TX (1999).
- [7] ASM Handbook, Vol 13, Corrosion, 9th ed., p.641 ASM International, Materials Park, OH (1987).
- [8] J. C. Orzalli : "Preliminary Corrosion Studies of Candidate Materials for supercritical Water Oxidation Reactor systems", Matster's Thesis, Department of Materials Science, and Engineering, MIT (1994).
- [9] B. C. Norby : "Supercritical Water Oxidation Benchscale Testing Metallurgical Analysis Report," Idaho National Engineering Laboratory Report, EGG-WTD-10675 (1993).
- [10] R. M. Latanision : Corrosion, 51[4] 270 (1995).
- [11] D. B. Mitton, P. A. Marrone and R. M. Latanision : J. Electrochem. Soc., 143, L 59 (1996).
- [12] D. B. , J. C. Orzalli and R. M. Latanision : Innovations in Supercritical Fluids, Science and Technology, ACS Symposium Series, 608, p.327, ACS, Washington, DC (1995).
- [13] G. T. Hong, D. W. Ordway and V. A. Ziberstein : Corrosion 95, Paper 558, NACE, Houston, TX (1995).
- [14] G. P. Wozaldo and W. L. Pearl : Corrosion 21, 355 (1965)
- [15] T. T. Bramlette, B. E. Mills, K. R. Hencken, M. E. Brynildson, S. C. Johnston, J. M. Hruby, H. C. Feemster, B. C. Odegard and M. Modell : "destruction of

- DOE/DP Surrogate Wastes with Supercritical Water Oxidation Technology", Sandia National Laboratories Report, SAND 90-8229 (1990).
- [16] S. F. Rice, R. R. Steeper and C. A. La Jeunesse : "Destruction of Representative Navy Wastes Using Supercritical Water Oxidation", Sandia Report SAND 94-8203 (1993).
- [17] D. B. Mitton, S-H Zhang, M. S. Quintana, J. A. Cline, N. Caputy, P. A. Marrone and R. M. Latanision : corrosion 98, Paper 414 NACE, Houston, TX (1998).
- [18] N. Boukis, C. Friedrich and E. Dinjus : Corrosion 98, Paper 417, NACE, Houston, TX (1998).
- [19] D. A. Hazlebeck, K. W. Downey, D. D. Jensen and M. H. Spritzer, Proc.12th ICPWS, Begell House New York, NY, p.632 (1995).
- [20] K. M. Garcia' "Supercritical Water Oxidation Data Acquisition Testing", INEL report INEL-96/0267 (1996).
- [21] K. W. Downey, R. H. Snow, D. A. Hazlebeck and A. J. Roberts : Innovations in Supercritical Fluids, Science and Technology, ACS Symposium Series, 608, p.313, ACS, Washington, DC (1995).
- [22] G. T. Hong : personal communication (1997).
- [23] A. G. Fassbender, R. J. Robertus and G. S. Daverman : "The Dual Shell Pressure Balanced Vessel : A Reactor for corrosive applications", First Int, Workshop on Supercritical Water Oxidation, Jacksonville Florida, Feb. 6-9 (1995).
- [24] T. G. McGuinness : "Developments in Transpiring Wall SCWO Reactor Technology", First Int, Workshop on Supercritical Water Oxidation, Jacksonville Florida, Feb. 6-9 (1995).
- [25] H. L. LaRoche, M. Weber and Ch.Trepp : "Rationale for the Filmcooled Coaxial Hydrothermal Burner(FCHB) for Supercritical Water Oxidation(SCWO)", first Int, Workshop on Supercritical Water Oxidation, Jacksonville Florida, Feb. 6-9 (1995).
- [26] M. Weber, B. wellig, R. Von Rohr : Corrosion 99, Paper 258, NACE, Houston, TX (1999).