

폐수처리 반응기용 재질의 부식특성 평가에 대한 연구

김기태, 이태구*, 문승재**, 이재현**†

한양대학교 대학원 플랜트엔지니어링공학과, *한양대학교 대학원 기계공학과, **한양대학교 기계공학부

A Study on the Corrosion Characteristics Evaluation for Reactor Material of Waste Water Treatment

Ki-Tae Kim, Tae-Gu Lee*, Seung-Jae Moon**, Jae-Heon Lee**†

Department of Plant Engineering, Graduate School of Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**School of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received February 4, 2008; revised May 9, 2008; accepted June 10, 2008)

ABSTRACT : As the operating conditions in a supercritical oxidation reactor are set in high temperature with high pressure causing a reactor suffering from the harsh circumstances. It means the reactor adopts itself with Fe-Cr alloy in acidic atmosphere with low pH value and Ni alloy in basic atmosphere with high pH value due to its superior corrosion resistance. The study, whose target waster water is pertinent to the latter part, has selected Ni alloy such as ostenite type stainless steel 304 and 316, superstainless steel AL6XN, Inconel 625, MAT 21, and titanium Gr. 5 in order to measure corrosion resistance against those samples under the same conditions of temperature and pressure applied for a supercritical oxidation reactor. The result shows the identifiable difference in corrosion resistance by observing the surface states through a scanning probe microscope as well as measuring the weight loss through making the samples above deposited in wastewater for two-week and four-week stay. The purpose of this corrosion experiment is to identify the most corrosion-resistant material among sample species pre-selected according to pH concentration of wastewater in pursue of applying for a reactor exposed to the extreme corrosion environment. It is because such a reactor made of a verified material enables to safeguard a stable operation under the supercritical wastewater processing facility.

Key words : Corrosion(부식), Stress corrosion(응력부식), Supercritical water oxidation(초임계수 산화법)

1. 서론

산업폐수는 산업현장 특성에 따라 다양한 화학물질을 포함하고 있다. 이들 폐수에 함유된 화학물질은 화학반응의 부반응 물질이거나, 반응에 사용되는 원료물질 또는 화학제품 등이기 때문에 정확한 성분

이 알려지지 않은 경우가 많아, 폐수처리 과정에 어려움이 많았다. 하지만 몇 년전부터 환경에 대한 관심이 고조되면서 기존의 매립 및 소각에 의존하여 처리하던 유기 폐기물을 고온 고압의 아임계, 초임계를 이용하여 분해하는 공정에 대한 연구가 다각도로 진행되고 있다. 이 초임계 산화법은 소각 및 매립과는 달리 2차 오염에 대한 부담비용이 들지 않고, 반응속도가 빠른 장점을 가지고 있으나, 반응기 및 배관이 고온 고압의 높은 부식 분위기에 노출되기 때문에, 이러한 부식문제를 해결하는 것이 가장 중요하다. 또한, 이 고온 고압의 초임계 분해공정은 분

† Corresponding author

Tel.: +82-2-2220-0425; fax: +82-2-2220-4425

E-mail address: jhlee@hanyang.ac.kr

해하는 물질에 따라 가동조건이 달라, 공정의 안전 및 높은 수명을 위해서는, 각 부분의 온도 및 압력에 대한 내식성을 갖는 재료의 선정이 필수적이다.

본 연구에서는 이러한 특정 폐수의 고온 고압 부식 분위기에서 여러 후보 합금을 비교 평가하고, 그 결과를 바탕으로 가장 내식성이 우수한 재료를 선정하고자 한다. 산업폐수에서 발생하는 고농도 난분해성 폐수는 단일 사업장에서 대규모로 배출되는 경우도 있으나, 주로 화학공정의 일부 단일 공정에서 배출되는 경우가 대부분이다. 본 논문에서는 특정 난분해성 폐수의 조건이 PH 9에서 12인 염기성이 강한 부식 분위기이므로, 일반적으로 고온의 염기성 분위기에서는 Ni계 합금의 내식성이 우수한 것으로 알려져 있어, 다음과 같이 재질을 선정했다. 그 재질은 오스테나이트 스테인레스강, 304SS, 316SS, 슈퍼 스테인레스강, AL6XN Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT 21, 그리고 Titanium Gr.5 이며, 이 재질들을 운전조건과 동일한 고온 고압의 폐수가 담긴 용기에 시편을 넣어 일반부식과 응력부식으로 각각 2주, 4주의 기간을 두어 부식 진행사항을 관찰 하였다.

부식진행 상태를 관찰하는 방법은 각각 재질의 시편 무게를 처음상태와 2주후, 4주후 시편의 무게를 비교해서 부식진행 속도를 관찰하는 방법과 주사현미경(SEM)으로 시편 표면의 부식상태를 관찰하는 방법으로 진행하여, 재질 중 어떤 재질이 이 폐수에서 가장 내식성이 우수한 재질인지를 검토하였다.

2. 초임계 유체

2.1 초임계 유체 특성

일반적으로 초임계 유체란 임계점 이상에서 액체의 성질과 기체의 성질을 동시에 가지는 물질을 말한다. 구체적으로 액체와 기체의 두상태가 서로 분간할 수 없게 되는 상태에서의 온도와 압력을 임계점이라고 한다. 이러한 임계점 이상에서 액체와 기체간의 상구분이 없이 중간정도 물성을 갖고 있으며, 상변화 없이도 약간의 압력 및 온도 변화에 따라 밀도, 용해도등의 물성을 급격히 변화시킬 수 있다. 또 액체상과 유사한 높은 밀도와 기체상과 유사한 높은 확산계수, 빠른 물질전달 능력을 보여 고분자에 대한 높은 용해력을 보이는 것을 말한다.

그러므로 모든 유체들은 고유의 물성인 임계온도

(critical temperature)와 임계압력(critical pressure)을 갖고 있으며, 임계점이상에서 유체들은 독특한 특성을 갖게 된다. 이러한 초임계 유체의 장점으로 용매의 임계온도는 300℃ 범위에서 수행 가능하며, 무촉매 공정임에도 불구하고 동일상내에서 이루어지기 때문에 매우 빠른 반응속도를 갖는다.

용매의 물성은 분자의 종류와 분자사이의 거리에 따라 결정되며, 또 분자간 상호작용에 따라 결정된다. 따라서 액체용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 이에 비해 초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박한 상태에서부터, 액체밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형물성(용해도, entrainer 효과), 전달물성(점도, 확산계수, 열전도도)뿐만 아니라, 용매화 및 분자 집단화상태로 조절할 수 있다. 따라서 이러한 물성조절의 용의성을 반응과 분리등의 공정에 이용하면 단일용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매특성을 얻을 수 있다. 즉 압력과 온도를 변화시킴으로서 물성을 원하는 상태로 조율할 수 있다. 또한 상온에서 기체 상태인 물질을 초임계 유체로 선정하는 경우에는 잔존용매의 문제를 해결할 수 있으며, 이산화탄소와 같이 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매를 사용하게 되면 무독성, 환경 친화적 공정개발이 가능하다.

2.2 초임계 상태에서 물의 특성

물은 자연계에 존재하는 가장 중요한 용매 및 반응의 매개(media)로 많이 쓰인다. 이는 물이 상온에

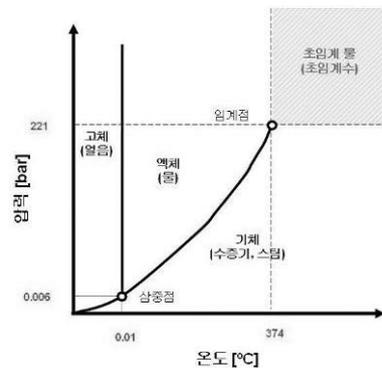


Fig. 1 Phase diagram for water.

서 수소결합으로 인한 높은 유전상수를 가지기 때문이다. 이러한 물은 높은 온도(647.3 K)와 높은 압력(22.12 Mpa)의 임계점을 가지고, 이는 Fig. 1에서 온도, 압력, 밀도를 그래프로 표시한 물의 상태를 나타내었다. 즉, 온도 변화에 따른 물의 물리, 화학적 상수의 차이를 보여주고 있다. 즉 초임계수는 상온의 물과는 달리 무극성 용매로 바뀌게 된다. 이런 물의 성질변화는 다음에 서술하는 물의 결합상태에 따른 유전상수의 변화에 기인한다. 염과(salt)과 같은 용질이 용매에 용해될 때 야기되는 정전기적 인력은 식 (1)에서 용매의 유전상수에 역비례 하는 것으로 알려져 있다.

$$U = \frac{Z_1 Z_2 \epsilon^2}{D \cdot r} \quad (1)$$

여기서, U는 Z_1 과 Z_2 의 전하량을 가지는 이온 중들이 서로 r 거리만큼 떨어져 있을 때의 정전기적 인력, ϵ 은 핵의 전하량(the charge on a proton, 4.8×10^{-10} esu), D는 용매의 유전 상수를 나타낸다. 물의 초임계 조건인 260 bar, 375°C에서 물의 밀도는 0.507 g/cm³, 450°C에서는 0.109 g/cm³, 550°C에서는 0.00786 g/cm³을 갖고 있다. 즉 온도가 증가함에 따라 물의 밀도와 점도는 더욱 작아지므로 초임계 조건에서는 높은 확산계수와 빠른 물질전달을 갖는다고 설명할 수 있다.

3. 실험 방법

3.1 실험 재료 및 폐수 용액

초임계 산화반응의 연구에서 가장 이상적인 것은 반응기에서 반응물들이 반응기에 머무르는 시간 즉 수초의 체류시간 동안 등온, 등압을 유지하여야한다. 이러한 고압 고온 상태에서 운전되므로 인해 발생하는 가장 큰 문제점은 부식문제를 어떻게 해결하느냐 하는 것이다. 본 실험은 PH가 9에서 12인 염기성 분위기의 폐수에 대한 실험을 하였으며, 재질 선정은 초임계 분위기에서 PH변화에 따른 재료의 안정화를 기준으로, PH가 낮은 산성 분위기에서는 Cr₂O₃의 안정화 영역이 나타나고, PH가 높은 염기성 분위기에서는 NiO의 안정화 영역이 나타남에 따라, 산성에서는 Cr이 추가되는 Fe-Cr계 합금이, 염기성 용액에서는 Ni계 합금이 우수한 내식성을 보이

는 것으로 나타나 있다.

부식실험에 선택한 합금으로는 염기성 분위기의 폐수에 잘 견디는 Ni계 합금 재질로 선정 했으며, 그 재질은 오스테나이트 스테인레스강 304SS, 316SS, 슈퍼 오스테나이트 스테인레스강, AL6XN, Ni 합금인 Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT21, 그리고 Titanium Gr.5 이다. 부식실험 방법은 일반 부식실험과 응력 부식실험을 하였다.

3.2 일반 침지 실험

일반적으로 부식속도는 부식환경에 노출된 시간과 면적에 대하여 부식된 양(금속이 용해된 무게)이나 원래의 표면으로부터 침투깊이로 나타낸다. 미국 및 영국 등지에서 주로 사용되는 표시방법은 mdd (mg/dm²/day)이다. 즉, 일정크기의 시편을 용액에 침전시키기 전과 후의 무게증감을 노출면적과 노출 기간에 대한 변화로 나타낸다. mpy (mils per year)는 가장 선호되는 부식 속도 표시법인데, 이는 부식 속도를 표면으로부터 용해된 깊이(또는 구조물의 두께 감소)로 나타냄으로써 구조물의 수명을 예측 하는데 사용되기 때문이다. 식 (2)는 mpy의 정의를 나타내고 있다.

$$mpy = \frac{534 W}{D \cdot A \cdot T} \quad (2)$$

여기서, W는 무게 손실(mg), A는 시험편의 표면적(in²), D는 시험편의 밀도(g/cm³), T는 노출시간(h)을 나타낸다. 본 실험에서는, 초임계 상태인 예열기, 반응로, 그리고 아임계 상태인 열교환기에서의 부식상태를 보기 위하여, 304SS, 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT21, 그리고 Titanium Gr.5를 실제 공정 가동온도와 동일한 300°C, 340°C에서 2주, 4주동안 침지 실험을 수행 하였다. 침지 실험이 끝난 후, 각 시험편의 무게 증감을 측정하여 부식 속도를 계산하였으며, 침지 후 표면을 주사 현미경(SEM)으로 관찰하여 각 시편의 부식 상태를 평가하였다.

3.3 응력 부식 실험

응력부식(stress corrosion)이란 금속이 부식환경과 기계적 인장응력의 영향을 동시에 받아 균열이

생성되고, 전과되어 재료파괴를 일으키는 부식의 한 형태이다. 응력부식균열(SCC)에 대한 합금의 저항성을 측정하기 위한 시험방법으로는 U-bend법 (ASTM G-30), C-ring법 (ASTM G-38), bent beam법 (ASTM G-39) 등이 있다. Fig. 2는 이들 시험법에서의 시편형상을 보여주고 있다. 그중 U-bend법은 충분한 연성(ductility)을 가지는 금속을 기계적인 균열을 생성시키지 않으면서 U자 형태로 휘어 일정 응력 혹은 일정 변형률을 받게끔 볼트로 고정시킨 다음 부식 환경에 노출되었을 때, 금속의 응력 부식 저항성을 평가하는 방법이다. 특히 U-bend 시험법은 비교적 전처리가 간편하고, 또한 경제적이기 때문에 가장 널리 사용되고 있는 응력 부식 시험법이다.

본 실험에서는 일반 부식 실험에서 사용한 합금중 인성이 낮아서 U-bend 시편을 만들 수 없는 Titanium Gr.5를 제외한 304SS, 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT21의 U-bend 시편을 제작하여 일반침지시험과 동일한 방법으로 시험하였다. U-bend 시편은 모든 시편을 같은 규격의 판모양 시편으로 제작한 후 별도로 제작

한 지그(jig)를 이용하여 필요한 만큼 굽혀 응력을 가하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 일반 부식 실험 결과

일반적으로 부식에 대한 취약 온도는 초임계 온도 보다 아임계에서 부식이 더 심하므로, 실험 용기에 초임계 압력조건에서 온도를 아임계 온도인 300℃, 340℃의 폐수에 304SS, 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel-625, MAT21, Titanium Gr.5의 시편을 각각 2주, 4주 동안 침지 시험을 수행한 후 각 합금의 무게감소를 측정하는 한편 이로부터 각 합금의 부식속도(miles per year : mpy)를 계산하였다. 이때 침지시험 후 시편의 무게가 증가하면 양(+)의 무게감소 및 음(-)의 부식속도를 보이며, 무게가 감소하면 음의 무게감소 및 양의 부식속도 나타난다. Table 1은 각 시편을 동일 조건에서 침지 시험을 수행한 후 무게감소 및 부식속도(mpy)를 나타낸 것으로, 304SS와 Titanium Gr.5를 제외한 다른 재료들은 침지 시험동안 발생한 재료의 용해반응으로 인하여 무게가 감소한 반면 304SS와 Titanium Gr.5는 약간의 무게증가가 관찰되었는데, 이 무게증가는 침지시험동안 시편표면

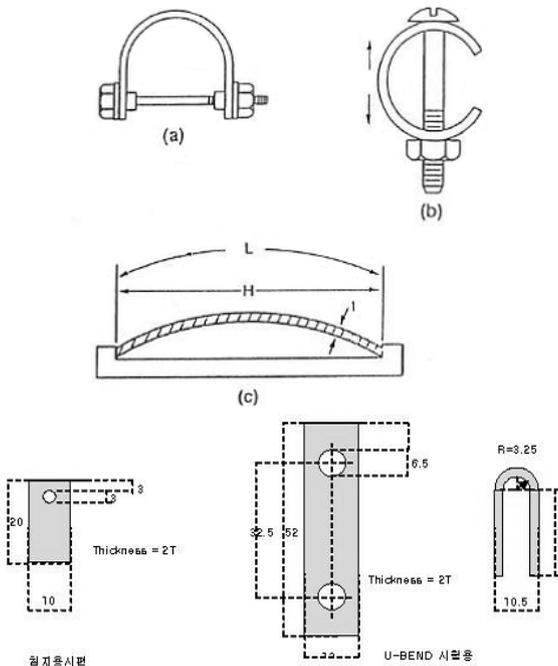


Fig. 2 The Schematic diagram of immersion test specimen and U-bend specimen.

Table 1 Weight loss(g) and corrosion rate (mpy) of the specimens

Mat'l	300℃		340℃	
	2weeks	4weeks	2weeks	4weeks
304	+0.00390 (-1.15494)	+0.00144 (-0.19564)	+0.00178 (-0.47015)	-0.00019 (0.02549)
316	-0.00368 (0.81279)	-0.00210 (0.29898)	+0.00094 (-0.26308)	-0.00200 (0.28683)
AL6XN	-0.00285 (1.02349)	-0.00480 (0.90170)	-0.00112 (0.39715)	-0.00310 (0.57236)
C276	-0.00187 (0.36076)	-0.00255 (0.30900)	-0.00064 (0.11836)	-0.00191 (0.22586)
625	-0.00178 (0.43689)	-0.00349 (0.42056)	+0.00009 (-0.23122)	-0.00200 (0.25894)
Mat21	-0.00210 (0.50704)	-0.00487 (0.63968)	-0.00047 (0.12062)	-0.00104 (0.13539)
Ti-Gr5	+0.00058 (-0.37676)	+0.00225 (-0.56457)	+0.0172 (-8.35945)	+0.00311 (-0.75383)

에 산화막이 형성되기 때문에 사료된다.

4.2 응력 부식실험 결과

300℃, 340℃에서 304SS, 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT21의 U-bend 시편을 각각 2주, 4주 동안 침지 실험을 수행한 후 각 합금의 무게감소를 측정하는 한편 이로부터 각 합금의 부식속도(mpy)를 계산하였다. Table 2는 각 시편을 동일조건에서 침지 실험을 수행한 후 무게감소 및 부식속도를 나타낸 것이다. 304SS는 2주 침지실험 후에는 산화막 형성으로 인하여 무게가 증가 하였으나, 4주 침지 실험 후에는 산화막의 형성에도 불구하고 무게가 감소하여 균일부식이 빠르게 발생하고 있음을 보여준다. 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT21의 재료중 2주의 침지 실험결과는 Inconel 625가, 4주의 침지 실험결과는 Hastelloy C-276의 부식속도가 가장 낮아 두합금의 내식성이 가장 뛰어난 것으로 나타났다.

이 입계용해 정도는 MAT21, Inconel 625, AL6XN, Hastelloy C-276의 순으로 심하게 나타나, 부식속도도 낮고 표면 형상도 우수한 Hastelloy C-276이 300℃, 340℃의 폐수에서 응력부식균열(SCC)의 저항성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Table 2 Weight loss(g) and corrosion rate (mpy) of the specimens

Mat'l	300℃		340℃	
	2weeks	4weeks	2weeks	4weeks
304	+0.00576 (-0.65595)	-0.00102 (0.05681)	+0.00567 (-0.65169)	-0.00229 (0.13159)
316	-0.00519 (0.57214)	-0.00300 (0.17263)	+0.00247 (-0.27206)	+0.00047 (-0.02592)
AL6XN	-0.00843 (0.55008)	+0.00029 (-0.02086)	-0.00199 (0.28466)	-0.00534 (0.38310)
C276	-0.00206 (0.19799)	-0.00597 (0.30685)	-0.00151 (0.14524)	0.00547 (0.27141)
625	-0.00843 (0.84030)	-0.01159 (0.61612)	-0.00550 (0.55982)	-0.1010 (0.51908)
Mat21	-0.00529 (0.53838)	-0.01130 (0.57233)	-0.00470 (0.47325)	+0.00311 (0.47097)

5. 결론

본 연구에서는 산업체에서 발생하는 난폐수들중에서 PH 9에서 12인 강한 염기성 분위기의 폐수에 견디는 내식성 재질을 선정하기 위해, 304SS, 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT 21, Titanium Gr.5의 시편 및 U-bend 시편을 초임계 운전조건과 동일한 기준인, 압력에 온도는 300℃, 340℃에서 각각 2주, 4주 동안 침지 실험을 수행한 후, 각 합금의 무게감소를 측정하여 부식속도를 계산하고, 표면형상을 주사현미경으로 관찰하여 일반침지 실험과 응력 부식 실험에서 내식성이 가장 우수한 재질을 다음과 같이 판명하였다.

(1) 일반 침지 실험에서는 표면산화막이 형성되지 않은 AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT 21의 내식성을 평가한 결과, AL6XN과 MAT 21에서 부식속도가 높게 나타났으며, 입계 용해반응이 많이 발생하였다. Hastelloy C-276과 Inconel 625에서는 주사현미경으로 표면관찰 결과 Hastelloy C-276의 표면이 Inconel 625에 비하여 더욱 우수하였다. 이들 재료의 내식성 높은 순위를 보면 Hastelloy C-276 > Inconel 625 > AL6XN > MAT21 순으로 보인다.

(2) 응력 부식 실험에서는 일반 침지 실험과 동일한 조건으로 부식 실험한 결과 U-bend 부위에 균열이 발생한 재료는 없었다. 이들 재료의 무게 감소에 따른 부식속도는 2주후와 4주후 각각 측정한 결과 Hastelloy C-276이 부식속도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 상기 부식 실험결과 300℃, 340℃에서 304SS, 316SS, AL6XN, Hastelloy C-276, Inconel 625, MAT21, Titanium Gr.5의 시편 및 U-bend시편을 각각 2주, 4주동안 침지 실험을 수행한 후 각 합금의 무게감소를 측정하여 각 합금의 부식속도(mpy)를 계산한 결과 Hastelloy C-276의 내식성이 가장 우수한 것으로 판명되었다.

참고 문헌

1. Peter Krizer, 2004, The J. of Supercritical Fluids, vol.29, pp.1-29.
2. Kiran, E., Debenedetti, P. G. and Peters, 2000, C. J., Supercritical Fluids, 366, pp.1-29.
3. M. Modell, 1989, In Standard Handbook of

- Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw Hill, pp.8.153
4. Shaw, R.W. and Dahmen, 2000, Destruction of toxic organic materials using supercritical water oxidation: current state of the technology, *Supercritical Fluids*, pp.425-437.
 5. Modell, M., 1987, Detoxification and disposal of hazardous organic chemical by processing in superCRITICAL water, Final Rpot, pp.17-80.
 6. Casal, V. and Schmidt, 1988, SUWOX—a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons, *J. Supercrit. Fluids* 13, pp 269-283.
 7. S. Fodi, J. Konys, J. Hausselt, H. Schmidt, V. Cassal, 1998, NACE International Conference/Expos, 98416.
 8. S. Tebbal, R.D. Kane, 1988, NACE International Conference/Expos.
 9. Boukis, N., Friedrich, C. and Dinjus, E., 1998, NACE International Conference/Expos, 98417.
 10. Kritzer, P., Boukis, N. and Dinjus, E., 1998, NACE International Conference/Expos, 19415.