

AXON - TEK 化學 洗淨 工法

김 석 준((주)방산정밀화학 대표이사)

1. 연구개발의 목적 및 필요성

- (1) 신설 석유 화학 설비 및 발전 설비의 내부에는 제조, 가공, 건설시에 혼입된 모래, 유지류 등 및 Mill scale 과 철 산화물 등이 존재함으로써 국부적으로 적체, 부식을 일으키거나 기기의 손상을 일으키며, 이물질과 원료의 중합반응에 의한 품질의 저하 내지 사고를 유발하는 원인이 된다.
- (2) 따라서 설비의 정상적인 설계효율을 얻고 예상되는 재해를 예방하기 위하여서는 정상 조업을 시작하기 전에 설비의 내부를 청정히 하지 않으면 안되며, 설비의 특성 및 상태에 따라 가장 적합한 세정 방법을 선택하여 화학 세정 공사를 함으로써 설비 내부에 존재하는 이물질을 제거하지 않으면 안된다.
- (3) 우리 회사의 새로운 세정공법 (AXON-TEK 화학세정공법)이 개발 되기전까지는 대체적으로 다음 2 항과 같은 방법이 최선택으로 파악되어 왔으며 현재에도 이와같은 기존공법을 채택하는 사례가 자주 발견된다. 그 이유는

첫째 새로운 공법의 홍보부족과 새로운 공법에 대한 이해의 결핍

둘째 국내의 대형 Project 에 관련된 Engineering 업무를 대부분 외국회사가 담당하고 있는 현실은 국내에서 개발된 신공법의 보편화에 적지않은 장애요인으로 작용하고 있다.

2. 기존 세정공법과 그 문제점

- (1) 신설 설비의 내부에 존재하는 이물질은 유지류, 철 산화물, 기타 이물질의 세가지로 대별 될 수 있는데 이들중 기타 이물질은 물리적 방법으로도 제거가 가능하기 때문에 화학 세정의 대상에서는 제외하고 유지류 와 철 산화물의 제거 방법만을 주 대상으로 언급 하고자 한다.
- (2) 기존의 세정 공법
기존의 세정공법 에서는 유지류를 제거하는 “탈지공정” 과 철산화물을 제거하는 “탈청공정”의 두 단계를 거쳐야만 설비내부의 이물질을 모두 제거할수 있다.

* 탈지 공정

탈지방법에도 여러가지가 있으나 가장 일반화 되어있는 처방을 소개하면 다음과 같다.

(처방 # 1)

Na ₂ CO ₃	0.1 %
Na ₃ PO ₄	0.1 %
Wetting agent	0.1 %

(처방 # 2)

Na ₃ PO ₄	0.2 %
Na OH	0.2 %
Na ₂ CO ₃	0.05 %

* 탈청 공정

탈청 방법에도 여러 방법이 있으나 가장 보편화 되어있는 처방을 소개하고자 한다.

(처방 # 1 : 무기산 법)
대표적으로 염산법 처방을 소개한다.

Hcl	5 %
부식 억제제	0.3 %
Surfactant	0.2 %
Reducing agent	0.2 %

(처방 # 2 : 유기산 법)
유기산법에는 단일의 유기산을 사용하는 방법과 각기 다른 유기산을 혼합하여 사용하는 경우 등 몇가지 방법이 있으나, 여기서는 구연산법을 소개한다.

구 연 산	3 %
부식 억제제	0.3 %
Surfactant	0.2 %
Reducing agent	0.2 %

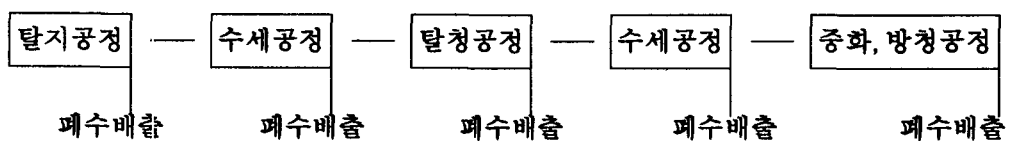
(처방 # 3 : ACR 세정법)

E D T A	10 - 15 %
부식 억제제	0.3 %

본 방법은 미국의 Dow Chemical사에서 개발한 세정 공법으로서 탈청과 동시에 방청이 병행 되는 등 많은 장점을 가지고 있으나 유지분 제거능력이 확인되지 않아서 신설설비에 적용하는데 난점이 있고, 약품의 가격이 높은데다가 전량 외국에서 수입 하여야 하기 때문에 무역역조가 심화되고 있는 시점에서는 그 적용에 앞서 신중한 선택과정이 요청된다.

(3) 기존공법의 문제점

기존공법의 공정도를 예시하면 무기산법, 유기산법 공히 다음과 같다.



- * 기존공법은 위의 공정도에서 보는바와 같이 크게 나누어 5 가지 단계를 거치는 과정에서 중화, 방청 약품을 포함하여 최소한 10 종류 이상의 각기 다른 화학약품들을 사용하게 된다. 액체상태, Powder 상태, Flake 상태 등 각기 다른 외성을 지닌 수많은 약품을 취급하는 어려움에 더하여 이를 현장에서 정확하게 계량하고 용해 시켜야할 뿐만 아니라 피 세정 설비의 전체 순환 과정에 고른 농도 조건을 부여한다는 것은 매우 어렵고 불편하며 위험한 일이기도 하다.
- * 또한, 세정과정에서 최소한 다섯차례 이상의 폐수를 배출 시켜야 하는바, 점점 더 심각해 지고있는 환경공해 문제를 고려할때에 가능한 한 폐수 배출량을 억제하지 않으면 안된다는 중요한 명제에 도달하게 된다.
- * 화학세정의 기본적인 목적이 설비내부에 존재하는 이물질들을 철저히 제거하는데 있음은 두말 할 필요가 없으나 이와 아울러 화학 세정 과정에 필수적으로 수반되는 모재의 손상을 최소화 해야 할 것 이며, 주변 기기의 간접적 손상 역시 최대한 억제 되어야 할 것이다.
- * 기존 공법중 염산법을 적용 했을 경우를 상정할 때 세정 과정에서 발생하는 염화수소 가스는 주변의 철 구조물과 설비의 부식을 초래할 것이 분명하고 대기의 오염, 작업자의 안전 문제 등을 종합적으로 고려 해보면, 이물질 제거 속도와 경제성 등 표면적인 장점만으로 채택 하기에는 문제점이 많음을 알수 있다.

3. 연구 개발 의 목표 와 경과

- (1) 위 항목 1 에서 언급된 화학 세정의 목적을 얻되 항목 2 - (3) 에서 적시한 기존 공법의 문제점

즉 :

- * 약품취급의 번잡성, 부정확성, 위험성
- * 다량의 배출폐수와 염화 수소가스 (염산법의 경우)로 인한 환경공해
- * 상대적으로 높은 모재 손상을 및 주변기기의 부식
- * 탈지 공정과 탈청 공정의 분리 수행으로 인한 세정 공기의 장기화 및 공정상의 번거로움 등을

제거할 수 있거나 개선해야 한다는데 개발의 제 1 차적 목표를 두었으며,

- (2) 개발목표를 보다 구체화하여

- * 탈지공정과 탈청공정을 통합할 수 있을 것
- * 무기산 세정법에서는 염산을 사용하지 않을 것
- * 폐수 배출량을 줄일수 있을 것
- * 약품의 취급이 단순하고 안전할 것 등

위의 네가지 목표를 설정하고 1984년 10월 개발에 착수하여 1986년 6월 개발에 성공 하였으며 마침내 발명특허를 획득함 으로서 개발작업을 성공적으로 마무리 하게 되었다.

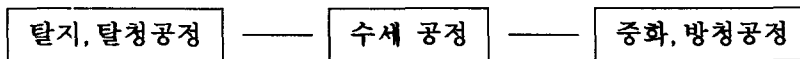
4. 개발의 내용

- (1) 산이나 물에 친화력이 강한 ETHER 계열의 Degradable agent 를 개발하여 이를 산 과 혼합하여 탈지력과 탈청력을 동시에 갖춘 화학 세정제를 국내에서 최초로 개발하게 되었으며, 현 시점에서 판단 하건데 미국, 유럽, 일본에도 이에 필적할 만한 세정제가 없다는 점을 매우 자랑스럽게 생각하고 있다.

동시 탈지, 탈청 능력과 모재 손상률에 관한 공인기관의 확인 결과는 별첨하는 " 1989년도 유망 중소기업 기술검토 현황" 자료를 참고 바란다.

- (2) 이처럼 단일약품, 단일공정으로 탈지와 탈청을 동시에 수행할 수 있게 됨으로써 항목 2 - (3) 의 기존공법의 5 단계 공정을 3 단계의 공정으로 축소 시킬수 있었으며, 이에 따라 폐수 배출량은 40 %, 전체 세정 공기는 30 % 이상 감량 또는 단축 시킬수 있게 되었다.

* 개선된 공정도



- (3) 새로운 세정제는 단일 약품 이고 물과 친화력이 강한 액상물질 이기 때문에 세정 공사시 별도의 용해 과정 없이 세정제의 취급과 주입이 극히 단순하고 용이하여 전체 순환 과정에서 매우쉽게 약품농도의 균일성을 마련할 수 있다.
- (4) AXON - TEK 세정제 에도 무기산 세정제 (품번 AX-3902-A) 와 유기산 세정제 (품번 AX-3903-A 또는 AX-3903-B)가 있어 피 세정설비의 특성과 용도에 따라 구분 사용이 가능하며 두 종류의 세정제 모두 동시에 탈지, 탈청을 수행할수 있는 약성을 가지고 있다.

약품의 구성인자를 개략적으로 표시하면 다음과 같다.

Acid (Organic and/or Inorganic)	50 WT %
Degradable agent	35 WT %
Specific activator	7 WT %
Inhibitor	3 WT %
Others	5 WT %

세정공사에 착수 하기에 앞서서 피세정설비 내부에 존재하는 이물질의 성분과 성상을 정밀 분석하고 그 결과에 따라 Others 의 구성인자가 부분적으로 변동될수 있음을 첩언코자 한다.

5. 적용 사례 와 실적

(1) 공법 적용내역

* 정유회사

- ' 극동정유(주)대산공장(All Plant & Steam Lines 포함)
- ' 쌍용정유(주)온산공장(BTX Plant)
- ' 호남정유(주)여천공장(BTX Plant * GO HDS Plant)

* 석유화학 PLANT

- | | | |
|-------------|-------|---|
| ' 호남 에틸렌 | 제2공장 | NCC 8 Units |
| ' 삼성종합화학(주) | 대산공장 | NCC 9 Units & All Plant
(EO/EG Plant 포함) |
| ' 럭키석유화학(주) | 여천공장 | NCC 11 Units & Steam Lines 포함 |
| ' 럭키석유화학(주) | 여천공장 | BTX Plant |
| ' 대한유화공업(주) | 온산공장 | NCC 8 Units & Steam Lines 포함 |
| ' 현대석유화학(주) | 대산공장 | NCC 2 Units & All Plant
(EO/EG Plant & Steam Lines 포함) |
| ' 한양화학(주) | 여천공장 | NCC 8 Units & Steam Lines 포함
Lube oil & Seal oil lines |
| ' 삼성중공업(주) | 나이지리아 | NCC Furnace convection coil unit |
| ' 호남석유화학(주) | 여천공장 | NCC 8 Units & Steam Lines 포함 |
| ' 호남석유화학(주) | 여천공장 | EO/EG Plant |
| ' (주)유공 | 울산공장 | Paraxylene Plant |
| ' (주)유공 | 울산공장 | PE/PP Plant (Steam Lines 포함) |
| ' (주)유공 | 울산공장 | NRP Plant |
| ' (주)유공 | 울산공장 | NAC Plant |
| ' (주)유공 | 울산공장 | HOU Plant (Steam Lines 포함) |
| ' (주)유공 | 울산공장 | MDU Plant |
| ' (주)유공 | 울산공장 | EPDM Plant |
| ' 유공아코화학(주) | 울산공장 | PO/SM Plant |
| ' 이수화학(주) | 울산공장 | Molex Units Plant |
| ' 제일모직(주) | 여천공장 | M P/S Plant |
| ' (주)럭키 | 여천공장 | Reactor water Jacket |

* BOILER 및 열병합 발전소

- | | |
|---------------|--|
| ' 삼천포 화력 발전소 | Forced Circulation Semi-Outdoor type
Boiler 2기 (1기 - 1993년 4월 예정) |
| ' 분당복합화력발전소 | Co-Generating Boiler 5기 |
| ' 대구 열병합 발전소 | Co-Generating Boiler 3기 |
| ' 반월 열병합 발전소 | Co-Generating Boiler(Chemicals) |
| ' 극동정유(주) | Boiler 1기 |
| ' 유공 PE/PP 공장 | Boiler 3기 |
| ' 유공 NAC 공장 | Boiler 1기 |
| ' 선경인더스트리 | Boiler 2기 |
| ' 남해화학(주) | 폐열 Boiler 1기 |

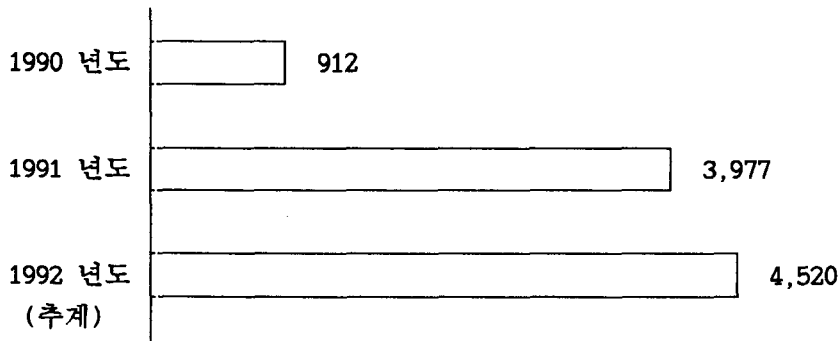
- * 원자력 및 화력발전소
 - ' 영광원자력 발전소 Chiller System
 - ' 부산화력 발전소 열교환기
 - ' 보령화력 발전소 Chiller System 및 열교환기
 - ' 군산화력 발전소 열교환기
 - ' 호남화력 발전소 열교환기
 - ' 제주화력 발전소 열교환기
 - ' 북제주화력 발전소 열교환기

- * 해외공사
 - ' 신화건설(주) 이란 IROARO Project (Paraxylene Plant & Boilers)

- * 기 타
 - ' 포항종합제철/광양제철소 Converter Hood & Segment Roller
 - ' 기아특수강(주) 군산공장 Oxygen Line
 - ' (주) 유 공 서울저유소 Grease Line
 - ' 쌍용정유(주) 군산저유소 Unlead Gasoline & Kerosene Line
 - ' 미 진 금 속 공 업 (주) Cooling Water Line

(2) 공법 적용 실적

매 출 액 (단위: 백만원)



참고자료

1989년도 유망 중소기업 기술검토 현황

지원기관 : 한국원자력연구소

대상기업 : (주)방산정밀화학

상 공 부

목 차

1. 업체 개황	3
2. 지도연구원 및 업체기술담당	3
3. 기업 변동 사항	3
4. 지도과제별 지원내용	4
5. 종합의견	11

업체명	방산정밀화학
-----	--------

정리번호	18621
발급일자	1989.6.30

1. 업체개황

대표자명	주 소	전 화	주생산품명
김석준	본사 : 서울시 서초동 1675-7 공장 : 경기도 김포군 김포읍 풍무리 661-14 서울사무소 : 본사와 동일	587-0561 0341) 84-0355	화공약품

2. 지도연구원 및 업체기술담당

구 분	성 명	근무부서	전 공	직위및직급
연구기관	배기광	품질관리실	금속공학	공학박사
	정한섭	부식공학실	금속공학	공학박사
기업	김석준	기술부	경영학	대표이사
	임경택		화학	기사
	민일남	"	"	"

3. 기업 변동 사항

(단위 : 백만원)

항 목	지도 전 (1988.12.31)	지도 후 (1989.12.31)	지도 후 (1990. 8.31)
자산총액	556	906	1,180
자본금	50	300	510
부채	505	573	735
당기순이익	9	1	25
기술직	17	22	35
기술개발투자액	34	73	105

4. 지도과제별 지원내용

가. 기술지도 개요

- Axon-tek AX-3902-A 용액과 5% HCl 용액의 탈청 및 화학세정시의 모재 부식특성

1) 요약문

화학세정에 사용되는 Axon-tek AX-3902-A 용액의 세정특성을 기존의 5% HCl 용액의 세정특성과 비교 검토 하였다.

Axon-tek 용액은 별도의 탈지공정이 필요없어 공정이 간단하며 세정온도가 낮아 세정이 용이하다. 이에 따라서 폐수의 감소 및 공정시간을 단축할 수 있어 경제적이며 염산을 사용하지 않으므로 유독가스 등의 위험이 적은점 등의 세정의 잇점이 있다.

모재부식 비율은 단위시간당 $0.02 g / dm^2$ 으로 기존의 $0.2 g / dm^2$ 에 비해 월등히 우수하며 고온산화물 용해에서 부동태 피막이 생성되어 방식에 효과적이다.

2) 실험방법

부식재료로서 SS41 강을 연마하여 표면적 약 20 cm^2 정도의 판상 모재부식용 시편을 준비하였다. 한편 산화철 피막을 얻기 위하여 SA 508 강을 60 °C의 염수속에서 3일간 유지 시켰으며 고온산화철 피막을 얻기 위해서 1000 ppm Cl (PH 4.5) 이온을 첨가한 200 °C의 물속에서 3일간 유지 시켰다. 아울러 탈지성능을 알기 위해서 한쪽면에 글리세린을 도포하였다. 부식시험은 각각 기존의 5% HCl 용액과 Axon-tek AX-3902-A 용액에 대해 수행 하였다. Axon-tek의 경우는 다른 첨가물이 없이 7%의 용액을 준비 하였으며 기존의 용액으로는 증류수에 5%의 HCl 과 0.3%의 Inhibitor 와 0.3%의 Hydrazine 을 혼합한 용액을 준비하였다. 5% HCl 용액의 경우는 80 °C의 탈지용액을 이용하여 먼저 탈지한 후 70 °C에서 약 1

시간, 3시간, 6시간 동안 담그어 산화피막의 용해정도와 모재부식 정도를 측정하였다. 모재부식은 산화 피막이 있는 경우와 없는 경우 모두 각기 실험 하였다.

Axon-tek 용액의 경우는 탈지공정 없이 60 ℃의 용액에 담그어 모재부식 및 탈청을 5% HCl 용액과 같은 방법으로 수행 하였다.

3) 결과 및 고찰

Axon-tek 용액의 탈지특성을 알기 위해 글리세린을 도포한 표면에 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 이 표면조직에서는 어떠한 초기 산화철피막도 남아 있지 않았으며 모재의 연마상태를 나타내고 있다. 이로 미루어 별도의 탈지 공정 없이도 탈지작용을 하는 것을 알 수 있다.

모재부식 정도를 알기 위한 감량 실험 결과를 표에 나타내었는데 Axon-tek 용액의 감량 정도는 단위시간당 약 $0.02 \text{ g} / \text{dm}^2$ 정도인데 비해 기존의 5% HCl 용액의 경우는 약 $0.2 \text{ g} / \text{dm}^2$ 으로 모재손상이 Axon-tek 용액이 대단히 적은 것을 알 수 있다.

시간에 따른 감량정도를 쉽게 비교하기 위해 그림 2에 그래프를 나타내었다. A는 산화철 피막시편이 없는 순수모재 시편만 있는 경우이고 B는 산화철피막이 같이 있는 경우의 감량을 나타낸다. 그림 3에는 5% HCl 로 부식된 시편과 Axon-tek 으로 부식된 시편의 표면조직으로 5% HCl 로 부식된 경우는 초기조직이 모두 없어지고 입계부식이 심하게 일어났으며 부분적으로 심한 Pitting 이 나타나 모재부식 감량이 높음을 알 수 있다. 이에 반해 Axon-tek 용액으로 부식된 시편의 초기 표면조직이 많은 부분 남아 있어 극히 적은 부식감량을 나타내 주고 있다.

그림 4는 전체적인 부식시편의 사진으로 5% HCl 용액보다 Axon-tek 용액으로 실험한 시편의 색이 검은 것을 알 수 있다. 색이 검다고 해서 초기산화피막이 있는 것이 아니고 표면에 얇은 부동태의 피막을 형성해 주고 있다. 그림 1이나 그

림 3에서의 표면조직이 초기산화철 피막조직이 없어졌고 모재의 연마조직이 관찰된 결과로 미루어 볼때 초기 산화철 피막이 완전 용해된 후에 용액이 모재와 반응하여 검은색을 띄는 부동피막이 생성된 것을 알 수 있으며 이는 모재부식 감량의 결과와 잘 일치하고 있다. 그림 5는 고온산화철 피막이 있던 시료로서 가장 많이 부동태의 피막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 치밀한 부동태 피막은 모재감량 결과를 고려할 때 추후의 방식에 대단히 유용하게 작용할 것으로 생각된다.

4) 결 론

1. Axon-tex 용액은 탈지 및 탈청이 같이 진행되므로 별도의 탈지공정이 필요하지 않다. 이에 따라 공정의 단축, 폐수의 감소 및 공정시간의 단축을 이룩할 수 있어 기존의 방법에 비해 더 경제적이다.

Result of Corrosion Test

Solution	Temperature	Time (hrs)	Weight loss (g/dm^2)	Remark
5 % HCl	70 °C	0.98	0.140	without scales
"	70 °C	3.02	0.510	"
"	70 °C	5.08	1.840	"
"	70 °C	1.08	0.225	with scale
"	70 °C	3.13	0.485	"
"	70 °C	5.20	0.795	"
Axon - tex	60 °C	1.48	0.040	without scales
"	60 °C	3.00	0.040	"
"	60 °C	5.63	0.050	"
"	60 °C	1.12	0.010	with scales
"	60 °C	3.00	0.025	"
"	60 °C	5.63	0.035	"

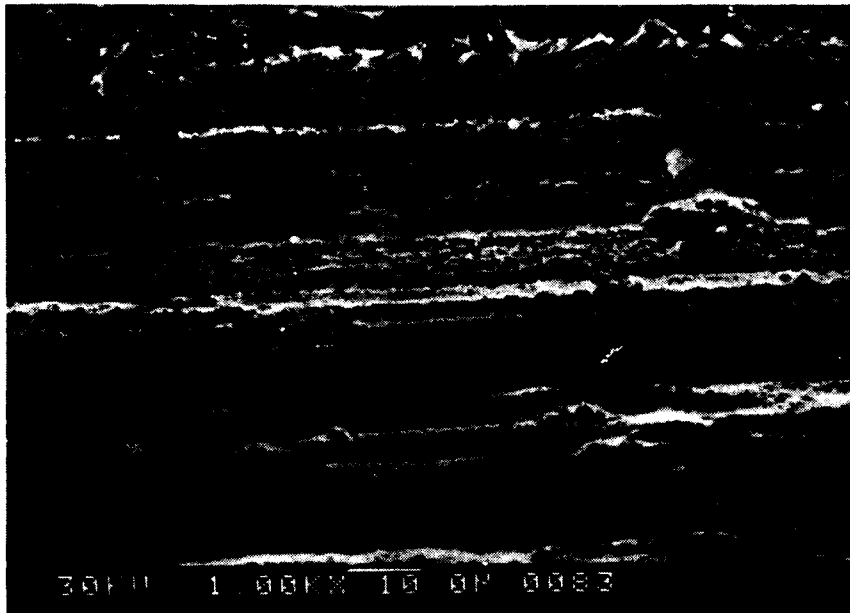


Fig. 1 Morphology of Glycerin Dopped Surface
after 5 hours Descaling with Axon-tek
Solution

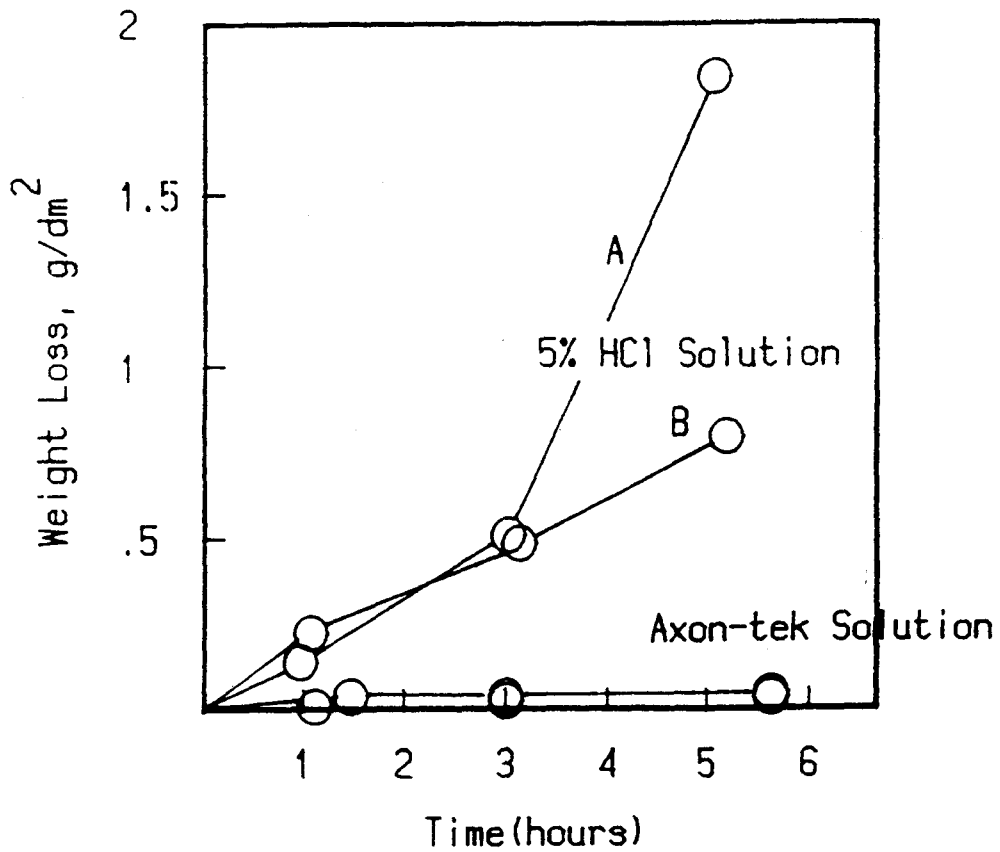
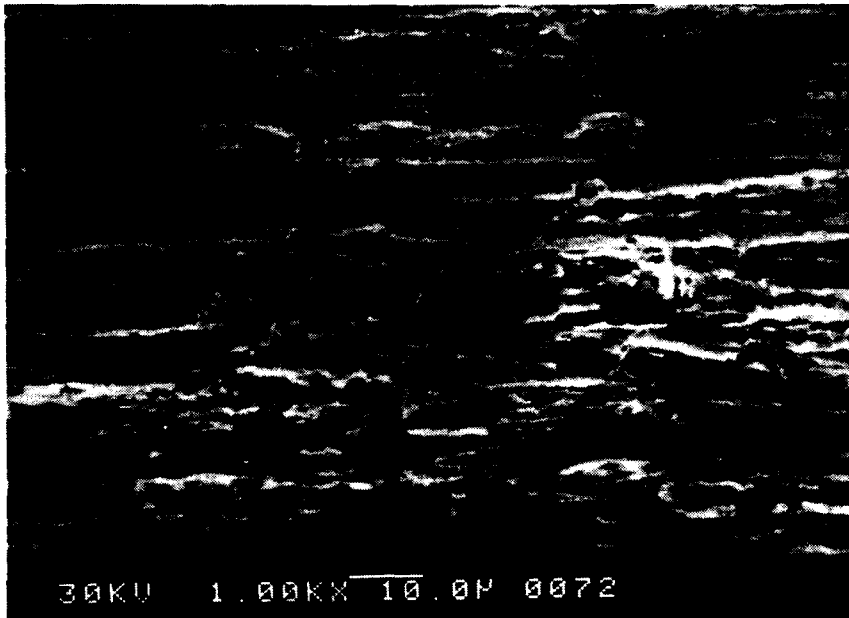
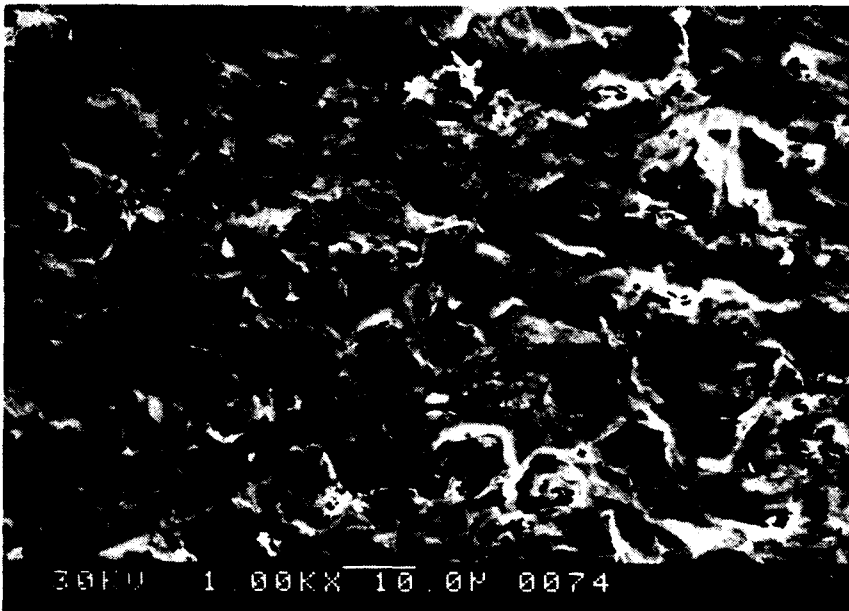


Fig.2 Comparison of Weight Loss of SS 41 Steel with Time between 5% HCl and Axon-tek Solution



(a)



(b)

Fig. 3 Comparison of Surface Morphology of bare Metals after 5 hours immersion (a) in Axon-tek Solution and (b) in 5% HCl Solution

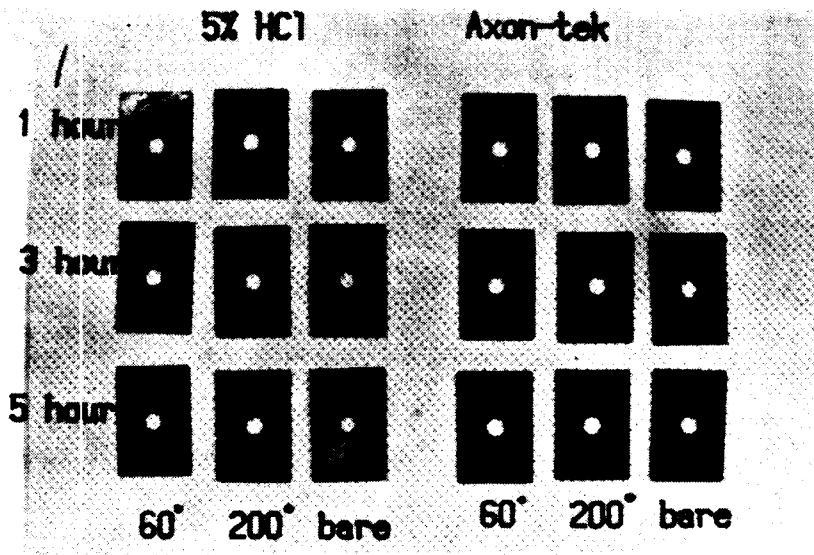


Fig. 4 Photos of Specimens with different Colors
 Colors with Axon-tek Solution is due to Passive Filma

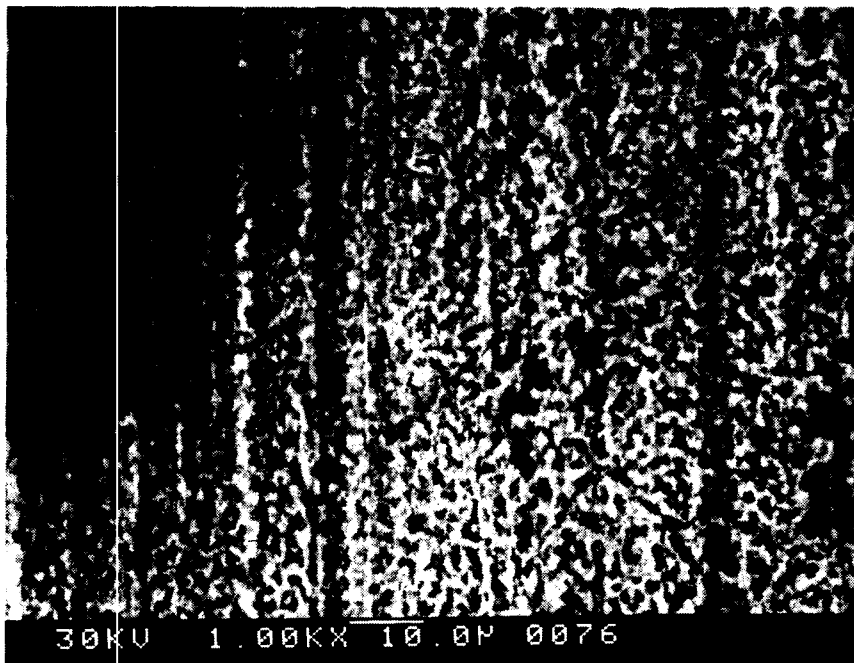


Fig. 5 Dense Passive Films Formed during Descaling
 with Axon-tek Solution

2. 모재부식은 Axon-tek 용액이 단위시간당 $0.02 \text{ g} / \text{dm}^2$ 으로 기존 (5 %HCl) 의 $0.2 \text{ g} / \text{dm}^2$ 에 비해 월등히 낮다. 따라서 설비보호에는 Axon-tek 용액이 대단히 효과적이다.
3. 모재부식의 표면조직 관찰에 의하면 기존의 용액 (5 %HCl) 은 부식이 심하게 되어 원래의 연마조직이 없어지고 입계가 나타나며 부분적으로 심하게 pitting 등이 발생하나 Axon-tek 용액을 사용한 경우 아직 가공면이 남아 있어 부식 감량이 대단히 적은 것을 입증하고 있다.
4. Axon-tek 용액은 60 ℃에서 작업하므로 기존의 70 ℃ 작업에 비해 작동온도가 낮으며 염산을 사용하지 않으므로 유독개스가 발생하지 않아 인체에 해를 적게 미치는 등의 장점이 있다.
5. 산화물의 용해는 두가지 용액에서 모두 잘된것으로 판명났으며 특히 Axon-tek 용액의 경우 고온산화물 용해에서 검정색의 치밀한 부동태 피막이 생성되어 항후의 방식에 대단히 효과적임을 알 수 있다.

5. 종합의견 및 개선요망 사항

금속의 표면처리 사용 전후의 성능의 변화뿐 아니라 시설의 운영에서의 건전성, 안전성 및 신뢰성에 대단히 큰 영향을 미친다. 특히, 대형 설비에 관한 탈청과 방청은 시설전체에 대한 교체등의 경제적인 면에서도 약과할 수 없는 중요한 과제이다. 본 기술 지도를 통해 그 특성을 평가하게 된 화학세정인 Axon-tek은 기존 화학세정 방법에 비해 탈지, 탈청과 같은 세정특성이 우수할 뿐 아니라 설비재료에 대한 안정성이 특히 우수한 화학세정제로 평가 되었다. 따라서 앞으로 본 화학세정제를 보다 여러가지 금속재료에 대해 안전성을 평가하므로서 보다 그 적용범위를 넓혀감이 기대된다 하겠다. 특히 석유화학 Plant 열병합발전설비와 같은 대형 Project 에 Axon-tek 적용은 바람직할 것으로 사료된다.

