

지역 난방 시스템 (XI) District Heating System (XI)

오 후 규
H. K. Oh
부산수산대학교 냉동공학과

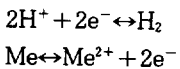
6.3 부식방지

6.3.1 기 초

(1) 지역열병합에서의 부식 종류

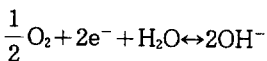
지역난방에서는 공식(孔食), 접촉부식, 공극(空極)부식, 침식(Errosion) 및 입계(粒界)부식이 특히 중요하다. 기본적으로는 2종류의 부식으로 분류된다.

- ① 수소발생하의 부식에서는 수중에 함유된 수소가 소비되어 가스상태의 수소가 발생하고 금속이온이 다음의 반응에 의해 철이 금속이온으로 되어 용출한다.



부식의 형태는 전면 부식이다.

산소소비의 형에서의 부식은 일반적으로 앞에서 설명한 제 2의 반응에 따른 금속용해와 다음에 의한 OH⁻ 이온의 형성



및 다음의 반응에 의한 금속수산화물이 형성되는 것이 된다.

- ② 부동태화가 되지 않을 경우 발생하는 부식 으로서는 공식(孔食)이다. 부동태화는 금속의 고도산화물 혹은 수산화물의 얇은 층

이 형성됨에 따라 부식을 억제하는 상태를 말한다. 단, 부동태화되어도 금속의 용해가 중단되는 것은 아니고 부동태 피막을 통해 천천히 진행된다.

(2) 전기화학의 기초

전극과 그 주위의 용액 사이에 발생하는 전위차를 단극전위이라 한다. 이 값은 용액의 농도 및 온도에 따라 달라지기 때문에 상온에서 1규 정용액에 대한 값을 기준으로 한다. 수소전극을 0으로 할 때 다른 전극물질의 단극전위를 그 물질의 표준전위 E₀라 한다(표 6.7).

$$E_0 = (\text{전극물질의 단극전위} - \text{수소의 단극전위})$$

표 6.7 표준전극전위(18°C)^(6.72)

금속	기호	E ₀ (mV)	금속	기호	E ₀ (mV)
마그네슘	Mg/Mg ²⁺	-2,400	주석	Sn/Sn ²⁺	-140
알루미늄	Al/Al ³⁺	-1,700	아연	Pb/Pb ²⁺	-120
망간	Mn/Mn ²⁺	-1,100	철	Fe/Fe ³⁺	-45
크롬	Cr/Cr ³⁺	-1,100	수소	H ₂ /H ⁻	0
아연	Zn/Zn ²⁺	-760	주석	Sn/Sn ⁴⁺	50
철	Fe/Fe ²⁺	-440	동	Cu/Cu ²⁺	350
카드뮴	Cd/Cd ²⁺	-400	은	Ag/Ag ⁺	799
코발트	Co/Co ²⁺	-290	백금	Pt/Pt ⁴⁺	880
니켈	Ni/Ni ²⁺	-220	금	Au/Au ³⁺	7,380

농도(C)가 다른 동일염류의 용액중에 방치해 두었을 때 동일 금속의 전극간에서는 다음식에 의해 구할 수 있는 전위차가 발생한다^(6.13).

$$E = -0.058(\log C_2 - \log C_1)$$

Redox 전위는 이온가의 변화에 관계한다(표 6.8참조).

부식전위는 전류가 흐르고 있는 경우, 앞에서 설명한 전위에 대해 측정된 값으로 전류가 흐르지 않는 경우의 전위보다 작다. 주어진 전기 화학적 부식부분에 대해서는 부식전류가 작을 수록 전위차는 크게 된다. 부식의 국부속도는 전류밀도로 결정한다.

(3) 부식방지를 위한 척도

수중에서 금속이 전면적으로 부식하고 있을 때 부식의 강도는 어느 단위시간에서의 금속 질량감량으로 결정되며, 이것을 부식속도 또는 부식율(w_k)이라 한다.

앞의 설명에 있어서 물질이동율(w_A)이란 금속 산화물에서 용액중에 용출된, 또는 이것으로부터 운반된 물질의 단위시간(τ)당의 양이다.

$w_k = f(\tau)$ 의 관계는 문헌^(6.14)에 의하면 다음의 경험식으로 나타낼 수 있다.

$$w_k = a + b\tau^{-c} \text{ (mg/m}^2\text{d)}$$

정수 a, b, c 는 온도, 속도 및 용액의 pH에 관계한다. pH는 공존하는 염류의 종류 및 농도 등으로 결정된다.

수중에서 전위가 다른 금속에 의해 이중금속(galva) 전지가 형성되면 접촉부식을 일으키며

비금속의 부식율은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$w_k = a \frac{Mi_k}{z} \text{ (mg/m}^2\text{d)}$$

여기서, M : g로 표시한 원자량, z : 비금속의 가전수, $a = 8.95 \times 10^{3(6.16)}$

부식억제제 효과 (S)는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{w_{k.o} - w_{k.m}}{w_{k.o}} \cdot 100(\%)$$

첨자 m/O 는 부식억제제 유/무를 나타낸다.

식 $w_k = aMi_k/z$ 에서 방지효과 S에 대한 상대적 척도로서 부식전류 밀도가 사용되고 있는 것을 알 수 있다.

$$S = \frac{i_{k.o} - i_{k.m}}{i_{k.o}} \cdot 100(\%)$$

부식억제제 효과 (S)는 실제적으로 부식전류 밀도가 $i_{km} \leq 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 가 아니면 사용할 의미는 없다. 그렇지 않은 경우는 S가 높게 되더라도 철의 부식율 w_k 는 다음과 같이 된다.

$$w_k \geq 200 \text{ mg/m}^2\text{d}$$

(4) 부식억제와 부동태화

부식억제제는 금속표면에 경계를 접하는 용액 중의 억제성분의 흡착에 따라 부식을 억제한다. 부식억제제(Inhibitor)는 다음과 같이 분류된다.

① 경계표면·부식억제제

이온과 전자의 이동 및 불균일한 화학반응이 있는 경우, 흡착에 의해 표면을 봉쇄해서 금속이온의 유출 속도를 느리게 한다. 이러한 방법은 상당히 자주 사용되고 있고, 산 또는 알칼리 용액중의 반응을 억제한다.

② 전해액 필름·부식억제제

이것은 금속/전해액경계면으로의 또는 경계면부터의 물질이동을 방해한다. 즉 균질적인 화학반응을 방지한다. 기계적 전해액 필름·부식억제제는 콜로이드와 현탁물로서 또는 전기화학적으로 흡착된 이온으로서 작용한다.

③ 막·부식억제제

이것은 3차원 다공성의 막을 가지고 전극경계

표 6.8 Redox 전극표준전압^(6.13)

전 극	전 극 반 응	E_0 (mV)
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$	-0.41
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	+0.15
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	+0.36
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	+0.771
$\text{Pb}^{2+}, \text{PbO}_2$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+1.456
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	$\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$	+1.84

면을 피복해서 모든 국부반응을 방해하여 음 저항을 증가시킨다. 산화피복층 또는 부식생성물에서 발생하는 중성 또는 알칼리성 부식매체중에서는 특히 유효한 방법이다. 기계적 전해액 필름 및 막·부식억제제는 먼저 화학적 반응에 의한 전극분해의 진행중에 발생하고, 그 뒤 부식억제제로서 작동한다.

(5) 부동태화

이것은 금속표면에 산화물을 발생시키는 것이다. 용액중에 존재하는 Redox 시스템(산화환원 반응이 일어나는 화학계)에서 자동적으로 부동태화시키기 위해서는

- ① 전해액중의 전극 포텐셜은 다음의 조건을 만족시켜야 한다.

$$U_{redox} > U_F$$

(후레이드 전위 U_F 는 이 이하가 되면 부동태화된 층이 활동적으로 되어 금속의 용해가 시작하는 전위)

- ② U_F 에서의 산화물의 음극 환원 전류밀도 $|i_{redox}(U_F)|$ 는 부동태 유지 전류보다 커서는 안된다^(6,18). (부동태 유지 전류란 그 이상이 되면 부동태화된 층이 활동적으로 되는 전류)

순수한 부동태는 산소가 없을 때에도 작동한다. 부동태화된 피복층은 그것이 자유 금속표면상에 발생하는 한 얇고 10 μm 이하의 두께가 많다.

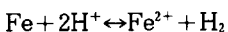
6.3.2 도전율이 적은 수중에서의 탄소강의 부식과 부동태

(1) 산소를 함유하지 않은 물

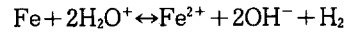
중성인 산소를 함유하지 않은 중류수중에서 각종의 전위를 가진 2금속을 접촉시켜도 도전율이 낮기 때문에 부식이 발생하지 않는다.

철과 산소를 함유하지 않는 탈 이온수($\chi \leq 0.1 \mu\text{Scm}^{-1}$)와 접촉하는 경우, 철과 물의 +의 전기화학적 친화력에 의해 부식의 전체 반응은 다음과 같이 된다.

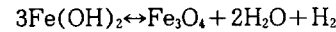
- ① $\text{pH} \leq 5$ 일 때



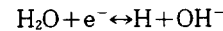
- ② $\text{pH} > 5$ 일 때



부동태피막이 생성되는 기구는 $\text{pH} > 5$ 에서 현재 연구 결과^(6,18~21)에 따르면, 철(II)-수산화물($\text{Fe}(\text{OH})_2$)의 형성에 의한다고 보고되고 있다. 온도 $t < 230^\circ\text{C}$ 에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 열역학적으로 불안정하기 때문에 다음과 같은 반응에 따라 자철광(마그네타이트: MFe_3O_4)층이 발달한다^(6,22,23).



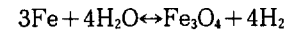
그러나 $t = 100^\circ\text{C}$ 에서 다음식에 의한 전자의 흡수가 있기 때문에 수산화철의 형성이 충분하지 않고 이 때문에 마그네타이트층의 발달은 상당히 완만하게 된다. 이러한 반응은 고온수 라인에서 일어난다.



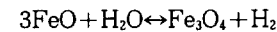
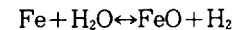
온도 $t \geq 230^\circ\text{C}$ 에서 수산화철은 새로운 것이 발생하는 것 이상으로 빠르게 붕괴한다^(6,22).

마그네타이트는

- ① $230^\circ\text{C} \leq t \leq 570^\circ\text{C}$ 에서는 수증기의 작용에 의해 철의 위에 형성된다.

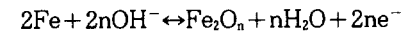


- ② $t > 570^\circ\text{C}$ 에서는 초기의 생성물 산화 제일철(FeO)위에 형성된다.



마그네타이트의 특징을 표 6.9에 정리하였다.

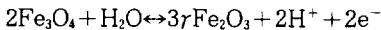
분극저항이기 때문에 후레이드 전위를 초과하여 전극 포텐셜을 높게 함으로써 다음과 같은 형태의 산화피막이 직접 형성된다^(6,18).



양극분극의 형태에서의 강한 작용을 외부에서 받든지, 충분히 강한 산화제의 영향하에서는, 마그네타이트는 전해용량과의 상경계에서 연속적으로 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변환되기 때문에 마그네타이트 피막이 그 이상의 성장은 방행되어 표면은 부동태화한다.

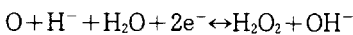
표 6.9 마그네타이트의 성질^(6.14)

화학식	Fe ₃ O ₄	
결정구조	A ₁ , 역스피넬	
조직	MgAl ₂ O ₄	
셀(Cell) 정수	→0.8336mm	
열전도율 λ	6.3W/cmK	
비전도율 κ	t=230°C	300/Ωcm
	t=60°C	250/Ωcm
밀도 ρ 철과 수증기에서 형성되는 보호막 자연상태	t≤500°C	5.37g/cm ³ 4.86g/cm ³
	t>500°C	5.0~5.09g/cm ³ 4.9~5.3g/cm ³
팽창계수 β	t=0°C	8·10 ⁻⁶
	t=570°C	24·10 ⁻⁶
비열 C _m	t=20°C	0.199W/cm ³ K
	t=300°C	0.232W/cm ³ K



(2) 혼적과정의 산소함유의 영향

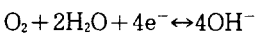
산소는 부동태화하는 것으로서 작용할 수 있다. 그러나 액의 조성이 영향을 미친다. 산소는 단순히 H₂O의 형성에만 반응하기 때문에 일반적으로 부동태화의 조건은 줄 수 없다.



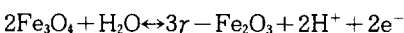
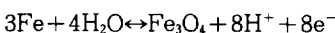
이러한 경우는 결국 단순히 2e⁻가 소모하는 것이 된다. 여기서 부식반응은 지속한다. H₂O₂가 생성하기 때문에 이미 용액중에 들어 있는 이 Fe²⁺ -이온은 다음과 같이 산화된다.



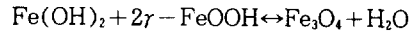
따라서 피복막형성에 대해서는 공헌하지 않는다^(6.25). 부동태화에 대해서는 다음의 4e⁻ 프로세스가 완결되어야 한다.



반응결과는 다음과 같이 된다.



산소가 부족한 탈이온수중의 Fe(OH)₂위에 조정된 산소(O₂ ≤ 200 μg/l)의 작용하에서 중요한 (γ-FeOOH)가 형성되고, 다음 pH > 5.2인 경우 Fe(OH)₂와의 반응에 따라 다음의 반응식에 의해 Fe₃O₄로 변한다.



또 주요산화생성물에 관해서는, 산소의 작용하에 순도가 높은 온수중의 철의 부식으로는 α-FeOOH가 일한 것은 아니다.

110°C ≤ t ≤ 150°C의 온도에서는 γ-FeOOH이 (α-FeOOH)로 변화하는 데 필요로 하는 높은 에너지 총량을 얻을 수 있기 때문에 물리적으로는 (α-FeOOH)로 변한다.

t ≥ 200°C로 가열하면 내부분자적인 물의 분리가 일어나고, FeOOH에서 α-Fe₂O₃로 연속적으로 변한다.

어느 값이상에서는 O₂가 많아도 Redox 반응 Fe²⁺ ↔ Fe³⁺ + e⁻에 영향을 미치지 않는다. 최적인 산소농도는 60~100 μgO₂/kg로 되고 있다^(6.19).

이 농도를 유지하고 있어도 실제의 경우 자주 부식이 일어난다. 그 이유를 설명하면 다음과 같다.

부식율에 따라 앞에서 주어진 Fe(OH)₂⁻ 농도는 철 표면의 MFe₃O₄에 의한 피복화가 진행됨에 따라 감소한다. 용액의 상경계에서는 동일한 공급량에 있어서 약간의 시간경과후, 철의 부식이 감소하는 곳에서 O₂ 과승이 일어난다. 여기서 부식생성물의 조성은 변한다.

낮은 온도에서는 연한 γ-FeOOH가 형성되어 유속이 빠르면 탈락해서 충분한 부동태화는 달성되지 않는다^(6.18,23).

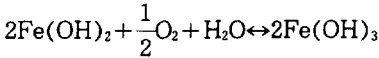
(3) 과승산소의 존재하에서 염분이 적은 수중에서의 부식

이 조건은 응축수배관중의 부식에서 볼 수 있다. 국부부식의 원인이 되는 양극, 음극을 분리시키는 것은 농도차, 조직의 차에 의한 금속표면상의 불균질, 혹은 물리적성질의 국부적 변화를 피할 수 없기 때문에 불가능하다. 부식생성물 및 침전물은 금속표면에서의 산소의 이동을 적게 한다. 따라서 여기서 음극이 형성되고 자유면은 이

러한 이유로 양극이 된다.

부식과정은 다음과 같다.

- ① 금속의 용해
 - ② OH⁻ 이온의 형성
 - ③ 수산화 제일철 Fe(OH)₂
 - ④ 수산화제이철 Fe(OH)₃(붉은 녹)의 형성.
- 다음식에 의한다.



(4) 탈이온수증의 탄소강 부식

표 6.10에 $c=1$ 에서의 부식율 및 물질이동율에 관한 계수 a, b 가 정리되어 있다^(6, 26). 이러한 계수는 다음과 같은 사항을 나타내고 있다.

- ① $t_1=93^\circ\text{C}$ 와 $t_2=121^\circ\text{C}$ 에서 부식율, 물질이동율은 최대를 나타낸다.
- ② $\text{O}_2 < 10\mu\text{g/kg}$ 및 $93^\circ\text{C} \leq t < 121^\circ\text{C}$ 에서 τ 가 크면 $w_k \approx a_1$ 이기 때문에 표면부식이 되면 소모는 통상의 내용연수 25년간의 부식에 대한 안전을 위한 부식두께 1mm를 넘어 1.11mm가 되기 때문에 부식억제가 필요하게 된다.
- ③ 표중의 $\text{O}_2 < 10\mu\text{g/kg}$ 과의 부식율 w_k 를 비교하면 $\text{O}_2 = 200\mu\text{g/kg}$ 에서는 부식율이 감소하고 있다. 이것은 탈이온수증에서의 산소의 부동태화의 작용을 나타내고 있다.
- ④ $\text{O}_2 < 10\mu\text{g/kg}$ 에서의 물질이동율은 장시간 후 부식율에 가깝고, 최종적으로는 전산화 금속은 용해되어 용액이 된다.
- ⑤ H_2 농도의 영향은 비교적 적다.

(5) 탄소강의 부식에 대한 수속의 영향

표 6.11은 $1.83 \leq w_w < 7.33\text{m/s}$ 에서의 $\text{O}_2 < 10\mu\text{g/kg}$ 의 경우와 $0 \leq w_w < 1.83\text{m/s}$ 에서 공기의 용해가 포화하고 있는 경우에 관해서 온도(표의 상부), 도전율(표의 하부)와 w_b, w_T 와의 관계를 나타낸 것이다. 표에서 다음 사항이 유도된다.

- ① $t=38^\circ\text{C}$ 에서 부식율과 물질이동율은 경계층에서 Fe(OH)₂가 속도에 비례해서 제거되기 때문에 거의 속도 n 승에 비례한다. 앞에서 나타낸 측정결과로 다음식을 얻을 수 있다.

표 6.10 탄소강의 부식율과 물질이동율

부식률	$W_k = a + b\tau^{-1}$		mg/m ² d		
조 건	pH값	pH=7			
	도전율	$\kappa = 0.1\mu\text{S/cm}$			
	온도	$38^\circ\text{C} \leq t \leq 204^\circ\text{C}$			
	수속	$w_w = 1.83\text{m/s}$			
	시간	$\tau \geq 500\text{h}$			
t °C	$\text{O}_2 \leq 10\mu\text{g/kg}$		$\text{O}_2 = 200\mu\text{g/kg}$		
	$\text{H}_2 = 100 \sim 200\mu\text{g/kg}$		$\text{H}_2 = 25\mu\text{g/kg}$		
	$a_1 \cdot 10^{-2}$ mg/m ² d	$b_1 \cdot 10^{-4}$ mg/m ²	a_2 mg/m ² d	$b_2 \cdot 10^{-4}$ mg/m ²	
1. 부식율 w_k					
38	3.83	3.49	4.00	0.91	
67	6.27	3.18	0.33	0.88	
93	9.47	4.39	7.33	1.08	
121	9.47	4.04	14.30	1.31	
149	9.63	5.65	11.00	1.29	
177	6.90	5.23	9.67	1.08	
204	5.47	4.74	12.67	0.76	
2. 수산화금속의 물질이동율 w_T					
38	3.80	3.42	3.33	0.37	
67	6.13	3.11	1.33	0.35	
93	9.27	4.29	4.67	0.56	
121	9.27	3.95	4.67	0.78	
149	6.37	5.04	4.00	0.69	
177	6.63	4.97	5.00	0.55	
204	4.97	4.19	6.00	0.25	

$$w_{k,2} \approx w_{k,1} \left(\frac{w_{w,2}}{w_{w,1}} \right)^{0.4}$$

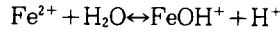
- ② $t=204^\circ\text{C}$ 에서 속도가 1.83m/s에서 3.66m/s가 되면 부식율은 난류의 증대에 의한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 용해가 증가하기 때문에 증대한다.
- ③ 표의 하부에서 O_2 를 함유하고 있는 탈이온수의 속도가 더욱 높게 되면 보호피막과 전해액의 상경계에 산소의 공급이 증대하고 이 온도에서 견고한 부동태막이 형성되어 그 결과 부식이 경감된다.

표 6.11 탈이온수중의 탄소강의 부식율, 물질이동에 대한 수속의 영향

$\kappa=0.1\text{S/cm}$, $\text{pH}=7$, $1.83\text{m/s} \leq w_w \leq 7.32\text{m/s}$ 에서의 $\text{O}_2 < 10\mu\text{g/kg}$ 에 대한 w_k , w_T			
$t(^{\circ}\text{C})$	$w_w(\text{m/s})$	$w_k(\text{mg/m}^2\text{d})$	$w_T(\text{mg/m}^2\text{d})$
38	1.83	733	727
	3.66	943	933
204	7.32	1,300	1,280
	1.83	590	583
	3.66	987	973
	7.32	657	653

$\text{pH}=7$, $t=52^{\circ}\text{C}$, $0 \leq w_w \leq 1.83\text{m/s}$ 에서 공기로 포화하고 있는 용액에 대한 w_k , w_T			
$\kappa(\mu\text{S/cm})$	$w_w(\text{m/s})$	$w_k(\text{mg/m}^2\text{d})$	$w_T(\text{mg/m}^2\text{d})$
0.1	0	1,157	927
	0.3	53	40
	0.91	30	10
	1.83	7	7
3.6	0	3,100	1,717
	0.30	2,797	153
	0.91	1,010	173
	1.83	23	40

(6) 탄소강의 부식에 관한 pH값의 영향
수중에서의 부식과정에서 H^+ 이온의 농도는 변화한다. 문헌^(6.28)의 연구에 의하면 O_2 부식형식의 공식(孔食)의 중심에서는 액중보다도 pH값, 전위 모두 낮다. 그 결과 다음의 반응식에 의한 Fe^{2+} 이온의 가수분해와 H^+ 의 형성이 공식내에서 발생한다.



공식의 가장자리에서는 그 대신에 O_2 이온이 감소하고 OH^- 이온은 자유롭게 된다.

산소를 함유한 물은 $\text{pH} \leq 5$ 의 경우, 공식의 내부에서의 부식작용을 더욱더 증대시킨다. pH의 차는 유속의 증가에 따른 혼합이 증가하기 때문에 감소한다. 문헌^(6.26)의 측정에 따르면 부식율 및 물질 이동율은 $0 \leq w_w < 1.8\text{m/s}$ 의 범위에서 유속이 증가함에 따라 감소한다(표 6.11 참조). 그림 6.28에 마그네타이트의 용해, 온도와 pH_T 의 관계를 나타내고 있다. 산소함유량이 무시할 수 있을 정도로 작은 경우, 온도가 $60^{\circ}\text{C} \leq t \leq 200^{\circ}\text{C}$ 의 탈이온수에 대해서 pH값으로는 $7.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$ 가 추천된다.

고온수 공급망에서는 수질관리가 적정하고 도

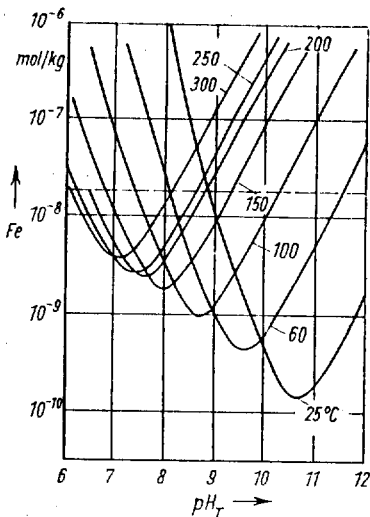


그림 6.28 마그네타이트의 용해, 온도와 pH_T 와의 관계^(6.29)

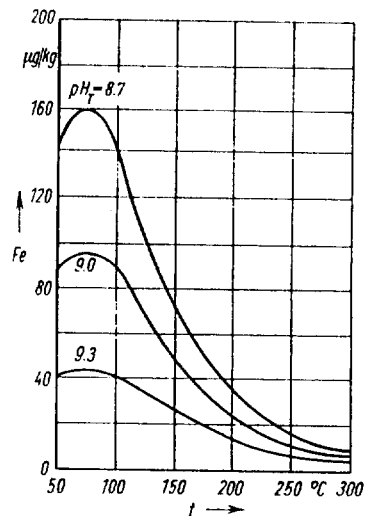


그림 6.29 Fe^{2+} 의 용해성, 온도와 pH_T 와의 관계

전율이 적으며 ($\chi=0.1\mu S/cm$) 산소가 존재하고 있으면 유효한 부동태막이 형성된다^(6.20,21).

(7) 탈이온수중에서의 용해성 또는 불용해성 부식생성물의 조성

그림 6.29는 $50^{\circ}C \leq t \leq 200^{\circ}C$, $8.7 \leq pH \leq 9.3$ 의 범위에서 온도와 pH값에 관한 Fe^{2+} 의 용해성을 나타내고 있다^(6.32). $t=77^{\circ}C$ 에서 최대값을 나타내지만 그 후 철의 용해도는 온도가 상승함에 따라 감소하고 침전물이 고온표면상에 분리한다.

Fe^{3+} 산화물은 거의 용해하지 않는다. Fe^{3+} 산화물은 현탁상태의 Fe^{2+} 산화물보다 고온수 시스템에서 높은 농도로 존재하고 있다. 예를 들어 유속이 빠르게 되면 관로망의 배수, 만수 또는 조합운전에서 수역학적 결합(그림 6.35~37) 운전시작에서는 높은 Fe농도에 따라 순환펌프를 손상시키며 전열을 저해한다.

6.3.3 염 및 불순물의 영향하에서의 철의 부식

(1) 산소를 함유하지 않는 연수에서의 염화물과 유산염의 영향

그림 6.30은 $NaCl$ 과 Na_2SO_4 의 농도와 부식율과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 약 $3.25mg NaCl/l$ 일 때 부식이 최대가 되는 것을 알 수 있다. 부식율에 대한 유산염의 영향은 적다. $NaCl_2$ 에 관해서도 연수중에는 $NaCl$ 과 마찬가지로 영향이 적다. 염화물 및 유산염이 부식을 진

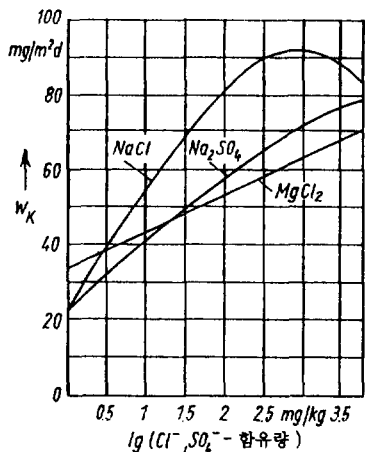
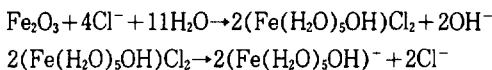


그림 6.30 산소제거시에, pH=8.5에서 강의 부식에 관한 Cl^- , SO_4^{2-} 이온 농도의 영향^(6.28)

행시켜 용해하기 쉬운 착화합물, 예를 들면 다음과 같은 물질이 생성된다.



이것은 산화막 형성에 의해 생성한 부동태를 무효화 한다.

(2) 산소를 함유한 연수에서 염화물과 유산염의 영향

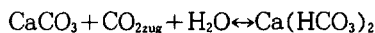
산소의 존재하에서는 탄소강 및 오스테나이트강에 대해서 Cl^- 이온은 공식 및 응력부식분열에 대한 자극제로서 작용한다. 염화물, 유산염을 함유한 착화합물은 산소에 의해 용이하게 산화된다. 그 녹은 붕괴하기 쉽고, 항상 새로운 면이 나타나기 때문에 양극인 철의 용해가 가속된다.

(3) 경수를 형성하는 성분과 산소 및 탄산가스의 존재하에서의 부식

예를 들면 냉각, 음료 및 급탕용 온수는 O_2 및 CO_2 를 함유한 매우 붉은 염용액이다.

그림 6.31은 부식기구를 나타낸 것이다. 탄산칼슘은 자연의 부식억제제로서 작용할 수 있다. 보호피막형성의 조건은 산소의 존재 외 경질석회, 특히 경질탄산염 및 석회와 탄산사이에서의 평형의 존재이다^(6.25).

이것은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



탄산은 다음과 같은 반응에 따라 $Fe(HCO_3)_2$ 를 동관의 벽에 형성한다. 위식에서 첨자 zug는 이러한 화학반응을 유지하는 데 필요한 양을 나타낸다.

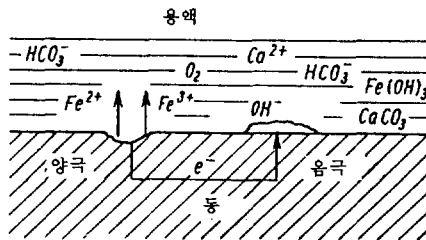
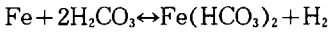
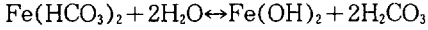


그림 6.31 산소, 탄산가스를 함유하고 있는 염용액중 강의 부식기구



이것은 다음의 반응으로 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 로 변환한다.



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 수중의 산소에 의해 6.3.2(3)에 설명한 우변에서의 반응에 따라 수산화철이철이 된다^(6.13). 음극 범위의 알카리화에 의해 불용성 CaCO_3 가 분리하고 수산화철이철중에 포함되어 자연적인 막 부식억제제가 발생한다.

중탄산 칼슘 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 의 용해를 유지하기 위해 필요한 탄산량은 온도에 관계한다. 문헌^(6.37)에 따르면 다음의 관계가 있다.

$$\text{CO}_{2\text{zug}} = (\text{CO}_{2\text{geb}})^2 \text{CaOk} (\text{mg}/\ell)$$

$$\log k = 0.01259t - 4.9267$$

윗식에서 t 는 온도($^{\circ}\text{C}$).

고온이 되면 주어진 양의 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 이 용해

를 확실하게 하기 위해서는, $\text{CO}_{2\text{zug}}$ 양은 증대하지만 이것은 자의적으로 변하지 않는다. 이 때문에 불용성 CaCO_3 는 저온에서는 진흙으로서, 또 고온에서 결석으로서 침전한다.

$\text{CO}_2 \text{ frei} > \text{CO}_2 \text{ zug}$ 의 상태인 수중에서는 석회-녹 보호막은 형성하지 않는다. 물은 부식성이 된다. 석회와 탄산이 평형상태에 있어도 온도가 다른 물을 혼합하면 여분의 CO_2 가 발생한다.

물의 부식성의 평가척도에 Langelier 지수가 있다^(6.19, 38).

$$I_s = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{GI}}$$

평균 pH값 pH_{GI} 는 다음과 같이 계산할 수 있다^(6.39).

$$\text{pH}_{\text{GI}} = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{알카리도}) + f_4(\text{전고형분})$$

함수 $f_i (1 \leq i \leq 4)$ 의 값은 그림 6.32에 의해

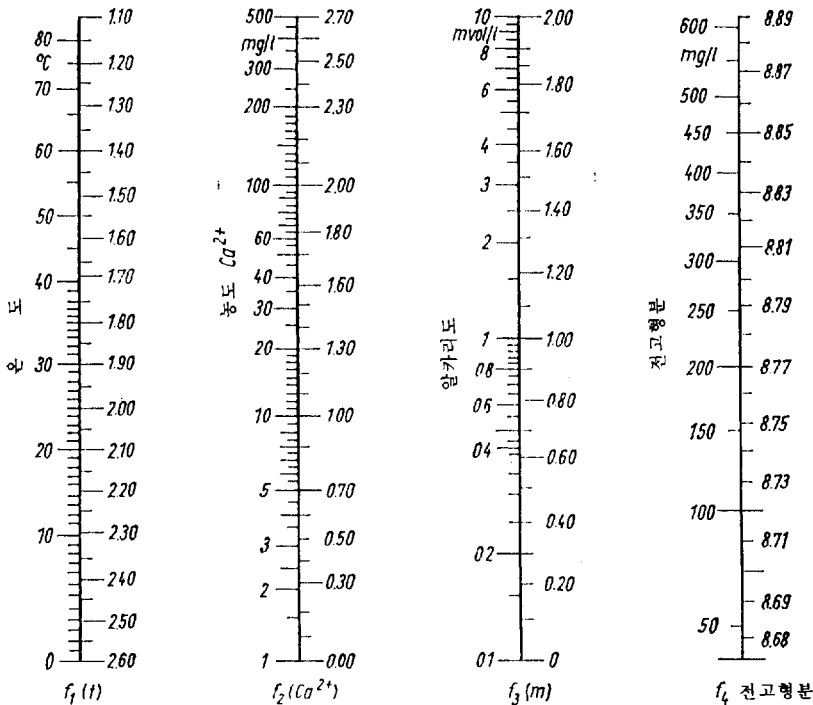
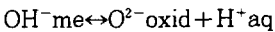


그림 6.32 포화지수계산을 위한 계수계산도표^(6.38)

구할 수 있다. 염화물, 유산염 및 함유 O₂의 보호막 방해는 문헌^(6.39)에서 제안하고 있는 온수의 부식의 등급구분(표 6.12에 재계시)에 의해 고려해야만 한다. Cl⁻이온, HCO₃⁻이온농도와 부식율의 관계를 그림 6.33에 나타내었다.

(4) 탄소강의 산화물층의 성질에 미치는 오염의 영향

철의 산화물 외피는 서로 경계를 접하고 있는 이층으로 구성되어 있다. 최초의 금속표면의 아래에 도보탁식적(고상중에서 본래 상의 물질에서 분위기 구성물질 등의 확산, 첨가 혹은 그 조합으로 새로운 상이 전환 형성될 때에, 신규 양상 각각의 결정구조로부터 결정되는 결정학적 방위 관계를 가진 조직을 나타낸다)층이 구성되어 그중에서 OH가 반응한 후 철중에 확산하며 다음의 반응식에 따라



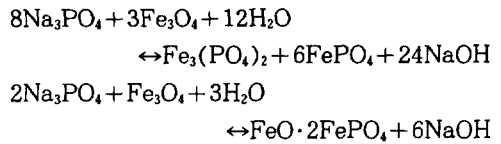
산화철 Fe₂O₃·FeO(3가로 결정구조로서 스피넬형을 가진다)로 변화한다. 침입한 O₂⁻는 아래 층에서 이탈한 Fe²⁺와 혼정(混晶)으로서 에비탁시(어떤 결정이 다른 결정위에서 하지의 격자구조로 결정하는 결정의 방위를 가지고 적층성장한다)적으로 성장하는 층을 형성한다^(6.14).

온도, 압력 및 용액의 유속은 이 결정의 성장에 영향을 미친다. 고온탈이온수중에서 발생된 결정핵의 크기 ≤5μm이다^(6.22).

산화막의 두께는 그 방식효과에서 보면 Fe₃O₄와 강과의 열팽창계수의 차에 따른 열응력에 의

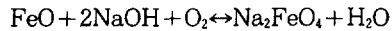
해 균열이 생기기 때문에 관계가 없다. 방식효과는 층의 밀도에 따라서만 결정된다. 오염은 에비탁시 적층중에 혼입되던지 또는 그 위에 침전한다^(6.43). 이것은 보호막에 화학변화를 일으키고 그 파괴의 원인도 된다. 예를 들면 탄산염, 케이산염, 유산염 및 인산염의 열절연물로서 침전한다.

문헌^(6.44)의 연구에 따르면 250°C에서 Fe₃O₄와 Na₃PO₄는 반응해서 인산철과 가성 소다로 변화한다.



Na₃PO₄와 SiO₂가 공존하고 있는 인산케이석의 침전이 형성된다.

산화막에 대한 가성소다액의 작용에 따라 다음식에 의해 불안정한 Na₂FeO₄가 형성된다.



pH≥11에서는 소위 알칼리 급성이 결과로서 발생한다.

(5) 합금강의 부동태화

4e-프로세스의 동역학에 의하면 산소 및 염을

표 6.12 t=60°C의 급탕에서의 부식경향도^(6.39)

물이 나오는 장소	I _s	농도		부식성
		O ₂	Cl ⁻ , SO ₄ ⁻	
OW	-1.0	10~14	50	상당히 강하다
OW	-1.0~0	10~14	50	상당히 강하다
OW	-1.0~0	10~14	50	강하다
OW	0	10~14	50	강하다
GW	0	2~4	50	강하다
OW	0	10~14	50	약간 강하다
GW	0	2~5	50	강하지 않다

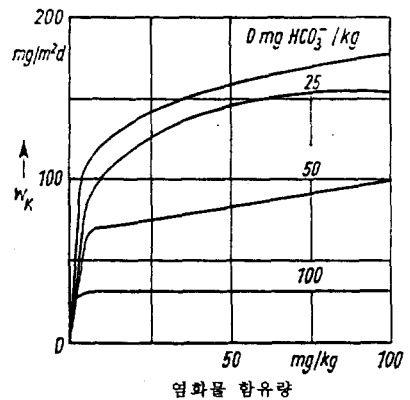


그림 6.33 각종 HCO₃⁻ 함유량에서의 강의 부식율에 관한 Cl⁻이온 농도의 영향^(6.36)

함유한 수중에서는 합금첨가물 Cr 또는 Pd에 의한 촉매작용에 의해 부동태화가 달성된다.

高니켈크롬강에서는 그 산화막의 구성 및 화학물은 복잡한 성질을 가지고 있다. 주합금성분 Cr 및 Ni는 보호막을 좌우하는 큰 영향을 가지고 있기 때문이다. 역 스피넬(Spinel)형 Fe₃O₄ 대신에 스피넬형 혼합화합물(NiFe₂O₄, MnFe₂O₄, CoFe₂O₄, ZnFe₂O₄)가 발생한다. Fe²⁺는 Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ 및 Zn²⁺에 의해 치환되고, Fe³⁺는 Cr³⁺, Mn³⁺, Ti³⁺ 및 Mo³⁺에 의해 치환된다^(6.43).

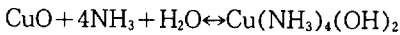
오토크라브 중의 오스테나이트판의 실험에서 다음과 같은 사실을 알게 되었다.

- ① 도보타시 적층에서의 Cr의 증대와 Fe의 감소는 에비타시 적층에서는 반대로 된다.
- ② 2개의 층중에서는 Ni, Mn 및 Co가 거의 균등하게 분산하고 있다. 도보타시 적층중에서는 Cr이 증대함에 따라 Mo가 농축하는 것이 확인되어 있다^(6.47).

(6) 동 of 부식에 관한 동 of 특별한 영향

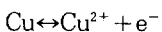
pH>7.6에서는 수중의 동은 콜로이드상의 산화 및 수산화분자로서 존재하고 있다. CuO로부터 금속동으로의 환원은 부식할 때 자유롭게 존재하는 수소에 의한 것으로, 또 Fe₃O₄에서 α-Fe₂O₃로 변화하는 것에 따른다^(6.41).

암모니아가 함유되어 있고 동시에 산소(>15μg/kg)와 동재료가 존재하고 있으면 구리아모니움 착화합물이 형성된다.



t ≥ 100°C의 온도에서는 앞에서 설명한 반응이 우에서 좌로 진행되며^(6.42), CuO가 자유롭게 되어 상기와 같이 변화한다.

물과 함께 운반되는 Cu²⁺이온은 Cu를 함유하고 있는 구성재료 그 자신의 부식에 의해 용해하고 이온이 되는 것이다.



전압차 Cu²⁺/St²⁺에 의해 동 of 표면에 동이 침전한다. 동이온은 기초 메탈에 경계를 접하고 있는 도보타시 적층중의 산화막중에 이동하고, 여기서 동 of 함유량 및 전자전도도를 높인다.

과잉의 산소가 존재하고 있는 경우에는, 수중의 동 함유가 많으면(≥20 μgCu/kg), 간접적인 접촉부식에 의해 강 of 공식율, 특히 다음과 같은 경우 조장된다.

- ① Cu²⁺이온이 용이하게 침전할 수 있는 청정한 표면
- ② 양극면보다도 음극면이 상당히 크고, 음극상을 공식하는데 필요한 높은 부식전류밀

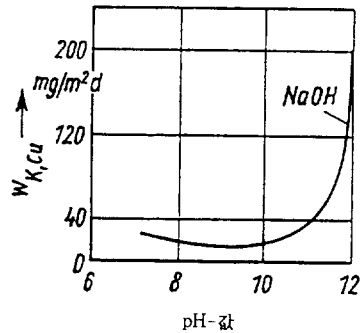


그림 6.34 pH값과 동 of 부식율

표 6.13 온수, 고온수의 필요수질^(6.48)

항 목	단 위	온수 t _o 110°C	고온수(t _o >110°C)			
			열발생장치와 간접접속		열발생 장치와 직접접속	
			2차측	1차측	직접접속	직접접속
경도	μval/kg* 'dH	≤35 ≤0.1	≤35 ≤0.1	≤35 ≤0.1	≤35 ≤0.1	
pH값	-	≥8.3	≥8.3	≥8.3	≥8.3	
도전율	μS/cm	-	-	≤20	≤20	
전철(Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	μg/kg			≤100 ¹⁾	≤100 ¹⁾	
산소(O ₂)	μg/kg	≤50	≤50	≤50	≤50	
포화탄산가스(CO ₂)	mg/kg	-	-	≤10	≤10	
자유 암모니움	mg/kg	≤3	≤3	≤3	≤3	
KMnO ₄ 소비	mg/kg	≤40	≤40	≤20	≤20	
유	mg/kg			≤1	≤1	
의 견	콜로이드상 및 기계적인 오염이 없는 것					

1) 전열면의 주기적인 수측(水側)의 세정에 의해, 장애의 원인이 되는 물질의 형성을 피할 수 있으면 이 값에서 벗어나는 것은 가능하다.

* 미리그램 당량/kg(역주)

도가 보증되고 있는 경우

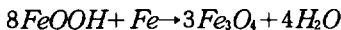
그림 6.34는 가성소다(NaOH)에 의한 Cu의 부식을 pH값과의 관계로 나타내고 있다. 동을 함유한 재료를 가진 열병합시스템이 pH≥10에서 운전되면 지역난방배관망에서 동부식과 그 농도가 높게 되는 결과, 동부식을 가속시킨다.

6.3.4 고온수·지역난방 시스템의 부식 대책

(1) 열고온수 시스템의 부식 특징

규격 TGL 190-255^(6.47)에 정해진 수질기준에 따라서 지역난방 배관망은 산소 함유가 적은 탈염 연수(전고형분 $C_{ADR} \leq 500\text{mg/kg}$)로 해야 한다. 부식의 프로세스, 특히 염화물, 유산염의 부식에 대한 영향, 또는 침전물의 전열면 및 펌프에 관한 손상의 영향이 규격 TGL 196-255의 신평 초안에 제창되어 있다. 이것은 표 6.13에 정리되어 있다. 고온수 보급수 또는/및 고온수 1차 공급망 중의 도전율이 $\chi \leq 20\mu\text{S/cm}$ 로 되는 적당한 것이 규정되어 있다. 이것은 약 전고형분 $C_{ADR} \leq 10\text{mg/kg}$ 의 염류 함유량에 해당한다. 공급망으로의 보급수는 그 때문에 탈이온된 것이어야 한다.

신설 배관과 함께 들어가는 녹의 환원은 고온수 지역난방 배관망에 대해서 특유의 것이다. 녹의 환원은 고온에서 다음과 같은 반응으로 가속된다.



핵의 크기가 1~200 μm 의 침전된 Fe_3O_4 슬림(slime)이 진한 흐름으로 채취시수 중에 보이면 펌프 및 전열면의 저해와 손상의 원인이 된다.

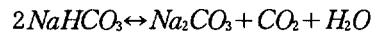
(2) 보급수 전처리에 의한 부식 방제와 보호 피막

물의 경도를 높이면 칼슘, 마그네슘은 고온에서는 K산에 작용하여 CaSiO_3 , MgSiO_3 등의 침전물의 원인으로 되고, 이것은 대단히 제거(除却)이 어려운 것으로 되므로 연수화는 중요하다.

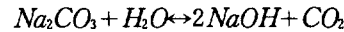
악석(岳石)은 열전도율이 작으므로 열손실을 증대시켜 전열능력을 저하시킨다. 국부 과열과 열응력에 대한 손상을 야기시키고, 기술상의 안

전도를 저하시키며, 또 이용도를 축소시킨다. 그 때문에 공급수의 연수는 필요하다.

이미 설치한 지역난방 배관망에서 아무런 이상 없이 연화장치가 잘 작동하고 있어도 높은 정도의 시수에 의한 만수 및/또는 경수의 원인으로 되는 것이 들어오는 것에서 탄산염(CaCO_3 , MgCO_3)의 침전이 일어난다. 유이탄산(遊離炭酸)이 존재하는 경우, 물의 경도를 상승시킨다. 유이탄산 CO_2 는 물의 탈기에도 불구하고, NaHCO_3 의 분해에 의해 다음과 같이 되어 발생한다.



또, Na_2CO_3 의 분해에 의해서도 발생한다.



밀폐 시스템에서는 규격 초안 190-255^(6.48)이 고온수 1차 공급망의 전 CO_2 농도를 $C_{\text{CO}_2} \leq 10\text{mg/kg}$ 으로 제어하고 있다. 그것은 앞에서 서술한 정도 상승을 피하기 위해서이다.

$\text{Na}(\text{HCO}_3)$ 의 분해는 체류시간 $\tau_A = 20$ 분 중에 급수탱크 중에서는 76%가 이루어지고^(6.45), 고온수($110^\circ\text{C} \leq t \leq 150^\circ\text{C}$)에서 소다의 가수분해는 50%로 된다^(6.49). 이것에서 보면, 탄산염 경도가 2°dH 이상의 경우는 연수화 전에서의 탈탄산이 불가결하다.

급수의 완전 탈염화는 부식을 본질적으로 감소시킨다. 도전율의 감소가 얻어지는 쪽이 Cl^- 및 SO_4^{2-} 이온에 의해 부식을 강하게 하는 영향이 없어진다. 근사적으로 탄소강의 부식율은 문헌^(6.28)의 보고에 의하면 다음과 같다.

① 연수화 되거나 또는 탈탄산된 물을($C_{\text{Cl}^-} \leq 20\text{mg/kg}$; $C_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 100\text{mg/kg}$) 급수로 하고 있으면, $w_k \approx 100\text{mgFe/m}^2\text{d}$ 로 거의 된다.

② 탈이온수($\chi \leq 1\mu\text{S/cm}$, $C_{\text{Ca}} = 10 \sim 50\mu\text{g/kg}$)을 이용하면, $w_k \approx 25\text{mgFe/m}^2\text{d}$ 로 거의 된다.

완전 탈염 장치의 용량은 설비비가 높기 때문에 제한된다. 새롭고 또는 다시 고온수 공급망에 만수 할 때를 위해, 대량의 탈이온수를 준비할 수 있는 저장장치를 설치하는 것이 추천된다.

잔류 $CO_2 \leq 50 \mu g/kg$ 에서, 또는 급수 중의 유이탄산 가스, 기타 용해 가스의 탈기에서는 가열저압 탈기로 충분하다. 그러나 이 경우 다음 조건이 엄수되어야 한다.

- ① 나머지 가스의 제거에 대해서, 다시 한번 가열 탈기기를 1단 설치한다. 즉 2단탈기로 된다.
- ② 급수의 균일한 공급 및 일정의 증기압력을 유지하는 것에서 탈기 상태를 연속해서 양호하게 유지한다.

수처리 제작에 관해서는 전문서^(6, 42, 50)가 있다.

(3) 분류 처리에 대한 배관 중의 수 처리 부유하고 있는 3가의 철은 쉽게 침전한다.

기계식 필터의 필터제로서 아래 기술한 것을 이용하고 있다.

- ① 재의 자력 선별로 이용되는 자석
- ② V2A-실린더
- ③ 다공 인공수지 교환막(KS10)

사력(砂礫)은 필터재로서 $\Delta C_{Ca^{2+}} \approx 10 \mu g/kg$ 의 것을 배치하는 것으로 추천할 수 없다.

필터 저항의 급격한 증대 및 그에 대한 역선회수의 증대는 좋지 않다.

영구 또는 전자석 필터를 이용한 자석 필터는 Fe_3O_4 , 적철광, Fe_2O_3 및 이것과 함께 되어있는 것을 분리한다. 후치의 기계 필터는 마그네트 필터로 큰 이물질은 앞에서 분리되므로 보다 효율적으로 작동할 수 있다^(6, 25).

화학적 분류 처리는 완전 탈염 장치용으로 추천·권장할 수 있다. 기타 동일하게 불리는 연수화법과 비교하면, 분류 탈이온 장치에서는 아래 기술하는 것이 가능하게 된다.

- ① 화학적 처리에 의해 염분이 들어가는 것을 막는다.
- ② Cl^- 및 SO_4^{2-} 이온의 감소에 의해 부식의 저하가 이루어진다.
- ③ 관로망 중에 포함되어 있는 초산염을 감소할 수 있으므로 급탕망 중의 수밀이 좋지 않은 열교환기에서 고온수가 누수될 때 도전장에 대한 위험도를 낮출 수 있다.

I이온 열교환은 $t \leq 40^\circ C$ 의 온도만으로 운전 가능하며, 완전 탈염 전에 환수 주관의 고온수는 급수와 열교환되어 냉각시킬 수 있다.

가열 분류 탈기는 지역난방 배관망 중의 가스 함유량을 저하시켜 O_2 부식을 감소시키는 쪽이 시스템의 정압 보호 장치의 작동을 확실하게 한다. 그 때문에 이미 화학적으로 처리되어 있는 배관망 중의 고온수의 일부를 급수와 혼합시키면 좋다. 이것은 급수의 탈기도 동시에 할 수 있고, 소요시간이 감소하므로 가격이 싼 방법이다.

(4) 탈산소용 약품 첨가

급수와 분류탈기의 분류량이 적정하게 유지되고, 정확하게 운전되고 있는 배관망의 일부를 새롭게 또는 다시 운전으로 조합시킬 경우, 탈기된 물이 급수되면서 약품은 과잉으로 된다.

고온수 2차 배관망에 대해서는 고온수 1차 배관망에서 급수를 받아 수질조정을 하는 것은 추천·권장할 만한 방법이다. 2차측의 물은 신속한 가열 및 장치도 기동후 바로 가열시켜 약품 없이 탈기된다.

특별한 경우 그것에서도 또한 화학처리가 필요하게 되므로 하이드라진(hidorajin) 및 아류산 나트륨, 경우에 따라서는 아류산 칼슘이 첨가된다.

표 6.14에 상기 약품에 대해서 고려할 사항을 정리해 둔다.

- ① 하이드라진(hidorajin)은 상당히 빨리 반응한다. 또 염농도를 상승시키지 않는다. 그러나 혈액에 대한 극약으로서 생체조직에 작용한다. 또 지역 열공급망관 중의 가스 함유량을 높게한다. 높은 압력으로 운전되고 있고, 지역난방 및 난방장치의 고온수에서 급탕용 가열을 하고 있는 경우에는 하이드라진(hidorajin)은 적당하지 않다.
- ② 아류산염은 하이드라진(hidorajin)보다 반응시간이 길고, 염함유량이 높기 때문에 탈이온수에서 운전되고 있는 시스템에서는 이용해서는 않된다.
- ③ 아류산 나트륨은 산소가 과잉되어 있으면, 서서히 산화하여 초산염으로 된다. 냉각수 시스템 중에서 부식방지에 대한 그 효과가 연구되고 있다^(6, 54). 지역난방 시스템에서 O_2 함유가 작은 경우에는 효과적이지 못하다. 또 강(gang)발생의 인공으로 되는

표 6.14 탈산소제의 개요^(6.14.42,54) (1kg의 물에 관한 농도 mg)

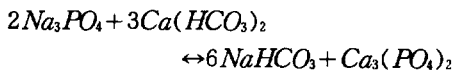
화학 약품	하이드라진	아류산 나트륨	아류산 칼륨
분자식	N_2H_4	Na_2SO_3	K_2SO_3
반응식	$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$	$2K_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2K_2SO_4$
처 방	$1mg N_2H_4/mg O_2$	$7.9mg Na_2SO_3/mg O_2$	$9.9mg K_2SO_3/mg O_2$
화학량법*			
탈기후 남는 보관	0.1~1mg/kg 0.1mg/kg ≤25mg/kg	10~20mg/kg 1mg/kg ≤40mg/kg	10~20mg/kg 1mg/kg -
조 건	$t > 50^\circ C$	$t > 80^\circ C$	$t > 275^\circ C$
온 도	$\Delta\tau \leq 1' (t \approx 100^\circ C)$	$\Delta\tau \leq 30' \sim 60'$	$\Delta\tau \leq 30' \sim 60'$
반응시간	pH=7	pH=7	pH=7
최적 pH값			
열분해	$t > 180^\circ C$	$t > 245^\circ C$	$t > 275^\circ C$
분해후	$2NH_3 + N_2 + H_2$	$3Na_2SO_4 + Na_2S$	$3K_2SO_4 + K_2S$
생리적 고려	≥0.5mg/kg에서 어류에 유독	$t > 245^\circ C$ 에서 H_2S	$t > 275^\circ C$ 에서 H_2S
	≥0.08μg/kg에서 조류의 세포분열을 방해한다.		
	≥110μg/kg에서 쥐는 만성적으로 패혈병으로 된다.		
용도상의 주의	급탕에서는 불가	$t_{v.o} \geq 200^\circ C$ 에서 사용불가	200°C를 열외로 해서 $t_{v.o} \leq 230^\circ C$ 에서 사용
	개방 시스템에서는 불가(급탕에 직접사용 불가)		

* 화학적으로 필요한 이론값(역주)

성질이 있으므로 그 투여는 주저됨을 얻을 수 없다.

(5) 알칼리화 하기 위해, 또 연수하를 위한 약품의 첨가

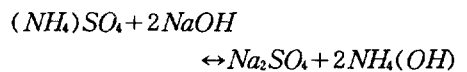
- ① 연수화를 위해 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 가 첨가되는 경우, 잘못 처리를 하여 경수가 침입하면, 예를 들면 아래 식에 따라 $Ca(HCO_3)_2$ 와 반응하여 경도를 높이는 것을 발생한다.



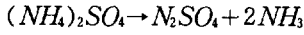
과잉 Na_3PO_4 는 P알칼리 작용을 가지고 있다. 단계적인 분리와 분해에 따라 제1, 제2 그리고 제3 인산나트륨과 NaOH를 발생한다. pH값 ≤ 8.5에서 염함유량이 높은 경우는 그 적용은 유효하다.

- ② NaOH에 의한 알칼리화는 널리 보급되고 있다. 나트륨은 약한 부식 억제 작용을 가지고 있다. pH를 7에서 8로 상승시키면, 5mg NaOH/kg의 첨가가 필요하다. 고온수 관로망의 연수운전에서는 약 $m = 0.5$ ($C_{NaOH} \leq 20mg/kg$)의 알칼리도가 좋다.

- ③ 암모니아($C_{NH_3} \leq 3mg/kg$)에 의한 알칼리화는 NaOH처리에 비교하면 그수와 관로망 중의 염분은 높게되는 것으로 되거나, 또 유전율은 $C_{NH_3} \leq 3mg/kg$ 에서 $\Delta\chi \leq 10 \mu S/cm$ 로 작아진다. pH값의 저하 목적에서 암모니아 염처리를 하면 다음 식의 반응이 이루어진다.



과잉 첨가를 하면, 다음 반응에 의해 산부식을 일으킨다.



(6) 부식 억제제의 첨가

- ① 지방족 아민($C_nH_{2n+1}NH_2$, $5 \leq n \leq 22$)는 O_2^- 및 H^+ 부식을 방지한다. 오구데실아만(ODA) 에말존($C_8H_{17}(C_{10}H_{21})NH$)는 소수성 보호막(방지효과 95%)의 형성에 적절하다. 신설배관의 내부 표면 정도로 되고, 부식 생성물 이전에 침전 되어 있는 표면에도 온도가 $190^\circ C$ 이하로 있으면 보호막이 형성된다. 고온수의 환수에서는 ODA레벨을 $C_{ODA} = 0.1 \sim 0.2 mg/kg$ 로 조정할 필요가 있다.
- ② K산 나트륨(Na_2SiO_3)은 음료수, 급탕쪽의 고온수 지역난방에서 부식을 방지한다^(6.57). 제리상의 기계적 전해물 필름 및 막인히비타를 조합시켜 방지피막으로 된다. $c = 10 \sim 15 mg SiO_3^{2-}/kg$ 의 농도에서 방지효과 $S = 50\%$ 를 달성할 수 있다^(6.57). 폴란드에서 개발된 Silenal Z(주성분 Na_2SiO_3)는 수축의 온도가 $t \leq 176^\circ C$ 까지는 사용할 수 있고, 농도가 $c \leq 400 mg SiO_3^{2-}/kg$ 까지는 생리학상 무난하다^(6.38). 고온수 지역난방관리에 대해서 유효성이 있는 부식억제에 관해서는 더욱더 문헌^(6.14)에 조사되어 있다.
- ③ 호우산 나트륨($Na_2B_4O_7$)은 철의 부동상태를 간접적으로 용의하게 하는 것으로 그것은 금속 표면상으로 O_2 흡착을 양호하기 위한 것이다.
- ④ 수산화리튬에 의한 비합금강의 O_2 부식은 양극만이 아니고, 음극 영역에서도 억제되며, 또 동시에 알카리도가 높게 된다.

(7) 적절한 재질 선정과 구조에 의한 부식 방지

재질에 관해서는 다른 전위를 가진 금속의 수를 가능한 한 감소시켜, 간접, 직접의 접촉 부식을 방지해야 한다. 동 및 황동제의 구조 요소는 고온수 시스템에서는 설치되는 것으로 어떠한 경

우에서도 필요할 때에는 분리되어서는 않된다.

압력유지 탱크 및 팽창탱크의 작동 매체로서 공기를 사용할 수 있는 것은 떠있는 덮개와 그 주위의 환상간격을 실링유(NMI, 점도 $\geq 200 cSt$)로 물표면이 덮여지고, 게다가 탱크 내면이 방식 되어 있을 때 만이며, 그 외는 질소나 증기가 사용된다.

개방 팽창탱크를 통해서는 순환은 관로망 중의 물에 산소가 포함되는 것은 피해야 한다.

6.3.5 증기 및 응축수 관의 부식 방지

(1) 응축수의 부식 특징

증축수의 도전율은 작다. 밀폐 시스템에서는 탈기시의 잔류가스가 포함되어 있으므로 산소는 적다. 개발 시스템에서는 공기는 자유롭게 침입할 수 있고, 냉각시 O_2 가 강하게 흡수된다. 그 결과 표준적인 공식(孔食)을 일으킨다. O_2 농도 차 전지가 형성되면 양극 금속의 용해가 일어나지만, 특히 온도가 높은 증기 드레인이 유입하는

표 6.15 열매(증기, 드레인)에서 필요한 수질

항 목	단 위	증 기	드 레 인
경도	$\mu val/kg^*$	≤ 35	≤ 35
	$^\circ dH$	≤ 0.1	≤ 0.1
pH	-	≥ 7	≥ 7
도전율	$\mu S/cm$	≤ 20	≤ 20
산소 O_2	$\mu g/kg$	≤ 50	≤ 50
포화 CO_2	mg/kg	≤ 10	≤ 10
자유암모니아(NH_4^+)	mg/kg	≤ 8	≤ 8
전철($Fe^{2+/3+}$)	$\mu g/kg$	≤ 100	$\leq 100^{1)}$
$KM_n O_4$ 소비	mg/kg	$\leq 20^{2)}$	$\leq 20^{2)}$
유(油)	mg/kg	TGL 190-99의 증기발생 장치의 압력단에 해당하는 부분에 따름	
ODA	mg/kg	-3	-3
외관		칼로이드상 및 기계적인 불순물이 없는 것	

- 1) 환수 응축수 처리장치에서 $C_{Fe} + 100 \mu g/kg$ 의 전철량을 보정하고 있는 열발생 플랜트에서는 수요가와 더욱 더 높은 전철량을 계약하여 약속을 할 수 있다.
- 2) 수질 처리제를 첨가할 때, 측정값이 이 값으로 되어야 한다.

* 밀리그램당량/kg(역주)

지점에서는 그 부식은 강하게 된다.

표 6.15에 열매체로서의 증기 및 환수 응축수에 관한 필요 사항이 정리되어 있다.

(2) 급수와 환수 응축수의 강화

증기발생 장치의 급수 처리에 관한 중요 규격에서는 TGL 190-99^(6.59)가 있다.

지역난방의 열매체 및 환수 응축수에 관해서 TGL 190-255/01^(6.48)이 제시하고 있는 필요 사항을 만족하는 것에서는 고온수에 대한 규격을 동일하게 적용하는 것을 권장한다.

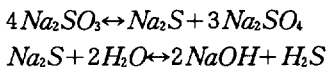
응축수 처리에서는 혼상(混床)이온 교환기가, 중성화에 관해서는 효과가 크고, 복상(復床)식보다 우선된다. 혼상식 양이온·음이온 교환기를 사용하면, 클로이드상에서 또 이온이 존재하고 있는 불순물을 더욱 더 지나치게 하기 때문에 복상식에서 할 필요는 없다. 보통의 경우에서는 농도가 낮기 때문에 이온을 제거하기 위한 필터 부하를 50 바당면적/시간 이상으로 할 수 있으므로 비교적 작은 필터로 대용량의 취급이 가능하게 된다. 고품질 특히 현격히 탁한 3가의 철은 50% 이상이 지나치게 된다.

(3) 탈산소, 연수화, 알카리화 및 부식 억제제를 위한약품 첨가

약품의 사용에 관해서 주의해야 할 사항을 아래에 정리하였다.

① 하이드라진은 그 독성 때문에 식품공장에서의 제조 플랜트에 증기를 공급하는 경우는 허용되지 않는다. 또 그 강한 환원력 때문에 염색, 클리닝, 화학세정용에 증기를 직접 취급하는 것은 허용되지 않는다. 그리고 공조장치에서 가습을 위해 하이드라진을 함유한 증기를 사용하는 것은 허용되지 않는다.

② 아류산 나트륨은 다음의 반응에 따라 $t > 245^{\circ}\text{C}$ 에서는 유화수소에 분해한다. $t > 300^{\circ}\text{C}$ 에서는 특히 현저하다.



③ 암모니아가 수증기의 회로 중에 있으면, 액상역에서는 조성비 f_1 가 1보다 크게 된다.

즉, 응축수의 암모니아 농도는 증기 중에서 보다 크다.

④ ODA(Octadecylamin)는 제 2아민에 열분해 하는 것으로 식품공장에서의 생산 목적이나, 보전용 시설에는 첨가할 수 없다^(6.14). ODA를 함유한 증기에 급탕을 가열하는 것은 물의 압력을 증기압보다 높게 한다.

(4) 적절한 재질 선정과 구조에 대한 방식 재질 선정에 관해서는 고온수 배관과 동일하게 볼 수 있다.

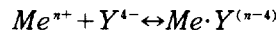
공기의 침입을 피하기 위해서 응축장치는 밀폐로하고, 대기압 이상으로 압력을 유지하는 것이 좋다.

개방 응축장치는 실리콘 유 NML-200으로 집합조 중의 응축수면을 카바할 것, 혹은 떠있는 덮개와 실리콘 유를 조합하여 공기중의 산소가 침입하는 것을 충분히 방지하는 것이 좋다^(6.58).

(5) 열발생기의 세정과 조정용 착화합물 형성제의 첨가

증기발생 플랜트에서는 다음과 같은 염류가 사용되고 있다.

- ① 리도리로 3초산(NTE, NTA, Chelaplex I, Komplexon I, Trilon A; $\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_3$)
- ② 에칠렌디아민 4초산(AeDTA), A'' DTA, Chelaplex II, Komplexon II, Trilon B; $(\text{HOOC-H}_2\text{C})_2\text{N-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$) 이것의 착화합물의 작용은 예를들면 A'' DTA(Y^{4-})의 경우, 다음과 같은 형태로 다가(多價)의 이온과 안정한 결합을 형성하는 것이다.



착화물은 그때문에 아래와 같은 것에 적용하고 있다.

- ① 고농도로 최초 또는 재기동 전에 전열면 및 배관의 물 및 증기측의 플래싱에 이용되고 있다.
- ② 중농도에서 1개월 이상의 세정
- ③ 소량의 연속약주에 의한 조정^(6.14, 62)

NTA는 A'' DTA보다 고온($t < 280^{\circ}\text{C}$)에서의 열안정성이 필요할 때 좋다.

착화합물 및 그 염의 열분해성은 보호막의 형성과 급수 예열기의 부동 상태화를 높게하는 것에 사용된다. 2단계 방법($\tau \leq 2h$ 마다)를 이용한 경우, 급수 중의 철화합물 또는/및 금속 표면상의 철산화물 A''DTA는 $t=150^{\circ}C$ 의 경우, 철착화합물을 형성한다. $t \geq 260^{\circ}C$ 에서는 2단으로 이것의 착화합물은 분해하고, Fe_3O_4 가 금속 표면에 침전하여 이미 형성되어 있는 보호막을 균질화시켜, 공간율은 50%에서 30%로 된다^(6, 62). 그 때문에 이 막의 열전도도는 3배로 된다.

증기발생 장치에 있어서 착화합물의 사용지침을 표 6.16에 나타낸다. 대용량의 물이 첨가할 경우 공해에 대한 문제가 발생한다. 그 때문에 위생공학상의 검사를 받을 필요가 있다.

6.3.6. 지역 열공급배관의 외부 부식 대책

(1) 외부 부식에 대한 지역 난방배관의 손상은 주로 암거에 들어 있지 않는 직매설의 경우에 발생하고 있지만, 암거내의 배관에서도 또한 발생하고 있다.

외부부식은 아래와 같은 것이 원인이지만 방습층이 있는 열절연이 있으면 조건은 좋게된다.

- ① 직류 전원에서의 누설 전류
- ② 부식성 토질
- ③ 구성 요소에 의한 접촉 부식

전해액 중의 금속표면에서의 직류 전류 출구 장소에서는 그 표면에 양극 금속용해가 일어난다. 그 때문에 실제상 일어나는 전류 밀도에서는

교류(13% Hz, 50Hz)의 경우, 부식은 일반적으로 일어나지 않는다.

지역열 공급 배관은 고정점, 지지점에서 강제 부품에 결부되어 있는 것으로 발생원과 전류의 출구가 결합되어 있기 때문에 접지 저항은 극히 작다. 습한 열절연층에서는 이것의 접지 저항은 더욱 더 작게된다. 전류의 누설 면적이 작으면, 전류 밀도가 높게 되어 부식의 위험이 높게 된다.

따라서 국부적으로 표면에서 중심까지 습하게 되어 있는 장소에서 큰 부식이 일어난다.

누설 전류의 주원은 철도, 공장내 캐도, 시전(市電) 및 별도의 케소드(cathode)방식 전류장치이다.

보통의 장소적으로는 한정된 직류장치, 전해, 용접장치에서는 배선회로의 한점만이 접지되어 있어 누설 전류는 피할 수 있다. 대지상에 놓여진 배관에 관해서 이전에 손상이 확인되지 않은 한 누설전류에 대한 검지는 장치와 대지간 전압의 변동이다. 누설 전류원을 결정하기 위해서 전압의 기록 측정기와 가능하다면 관의 길이 방향의 전류측정기의 설치를 권한다.

(2) 누설 전류의 유도과 제거에 의한 방제선로와 대지간의 누설 전류는 대지상에 놓여진 장치에 관한 누설 전류의 강한 영향을 피할 수 있기 때문에, 문헌^(6, 65)에 의하면 아래의 값 이하로 해야 한다.

표 6.16 증기발생 플랜트에서의 착화합물 NTA 및 A''DTA를 사용할 때의 지침

목적	연속수 처리	개시시 세정	플 래 싱	개 조
온 도	자 유	자 유	<200°C	<150°C >260°C
시 간 농 도	끓 김 0.5mg/kg	월 5~30mg/kg	시 간 2~5mg/kg	30~200mg/kg
pH 값	>9	>9(Ca ²⁺ , Mg ²⁺) <7(Fe ^{2+/3+})	>9(Ca ²⁺ , Mg ²⁺) ¹⁾ 3...5(Fe ^{2+/3+})	
환 원 제	-	Fe ³⁺ 에 대해 N ₂ H ₄	Fe ³⁺ 에 대해 N ₂ H ₄	없 음
첨가약제	-	-	Fe ^{2+/3+} 에 대해 강산	없 음
화학적 방법	탈 염	탈 염	순환후 배수	순환후 배수

1) (pH값) : A''DTA의 산화 암모니아염에 대해서 5.5 ≤ pH ≤ 6.5; A''DTA의 3가 나트륨염에 대해서 9.4 ≤ pH ≤ 10.4

- ① 마이너스(-) 극성을 가진 선로에서는 10A/km 이하
- ② 부식 강도가 높기 때문에 플러스(+) 극성을 가진 선로에서는 5A/km 이하
- ③ 플러스(+) 극성을 가진 선로에서 대지에 설치되어 있는 근처의 장치 전체에서 누설 전류가 유도되는 경우에는 20A/km 이하

일반적 경우의 지역난방 배관에 대해서는 근접 장치가 스위치를 넣을 때, 대지에 대해서 그 전위에서 값 $|\Delta E/mV| \geq 0.01\rho/Qcm$ 의 변화가 있을 때는 배관에 위험이 고려된다. 위험한 영향이 존재할 경우 가능한 방제 방법에는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 지역 난방배관에 케소드(cathode)방식을 조합시킨다.
- ② 절연 부분을 조합시켜 시스템에서 관계가 있는 부분을 분리한다.
- ③ 방제하는 배관의 대지에 대한 절연의 강화
- ④ 누설 전류의 유도

누설 전류를 다른 곳에 유도하는 것은 신용에 있어서 방제방법 조치이다. 그 이론은 다음과 같다.^(6.65)

원인으로 되는 장치와 배관을 양도체로 결합하고, 직접적으로 누설 전류를 유도하면, 통상 위험한 배관에 대해서 레투는 마이너스(-)전위로 된다. 레투의 접합점의 전위가 배관에 대해서 큰 마이너스 값으로 되어 있고, 단시간만에 플러스(+)로 되는 경우에는 전기적 역지밸브를 설치하여 한 방향으로만 전기가 흘러 누설 전류 유도를 선택해서는 않된다. 배관과 대지간의 누설 전류의 양극 부분 κ 가 $\kappa < 0.3$ 으로 강하할 때, 효과가 있으면 된다.

레투가 플러스(+)전위를 표시하고, 앞에서 서술한 누설 전류 유도에서는 충분한 배관방식이 보정이 되지 않은 경우, 음극 부식방지가 필요하게 된다.

(3) 음극부식방지

이 방법은 양극으로부터의 방식전류가 대지에 묻어둔 접지판으로부터 대지를 통하여 방식제어가 될 배관으로 흐른다. 이때, 전류는 절연이 손상된 모든 장소로 흐른다.

전류밀도가 충분하면 관표면은 부식이 일어나지 않는 음극으로 된다. 방식전류원으로서 상용 전원망에 접속된 직류변환기가 작동하고, 그 부극(負極)을 배관으로, 정극(正極)을 접지장치와 연결시킨다.

음극방식에 대한 기준은 관과 대지의 전위이다. 배관의 전위가 동/황산동전극에 대해 $\Delta E \leq -850mV$ 로 저하하면 방식은 충분하게 된다. 절연의 좋고 나쁨에 따른 우수한 인공절연재의 필요 방식전류밀도는 $2 \sim 3\mu A/m^2$, 습한 절연재의 경우에는 $\geq 100mA/m^2$ 이다.

기존 배관망의 음극방식장치의 계획에 대해 필요 전류를 결정하기 위해서는 우선 임시로 만든 방식장치에서 시험하는 것을 추천하고 있다. 음극방식방법에는 전류양극법(犧牲 아노드법), 강제통전법이 있다.

희성아노드법에서는 6%의 알루미늄과 3%의 아연을 함유한 마그네슘 및 그 외의 합금제의 희생양극과 방식음극을 띄는 관표면 사이의 전위차로 방식전류를 대지로 흘러 보내어 부식전류를 보상한다. 배관은 절연케이בל로서 방식양극과 전도성이 좋은 금속적 접속으로 이루어진다.

배관으로부터 방식양극까지의 거리는 대지저항에 따라 1.5~3m이고, 양극은 서로 20~30m의 거리를 유지한다. 양극당 10~100mA 정도로 전류가 약해지고, 또한 10~15년정도로 내용년수가 짧기 때문에 이 방식방법은 특별한 경우에만 적용되고 있다. 이에 반해 외부전원을 이용하는 강제통전법에서는 조절이 가능한 방식전류에 의해 모든 배관은 음극을 띄게 하여 방식기능을 가지게 된다.

음극방식의 도입에 따른 경제적인 효과는 절연 시스템의 구조와 관련이 있다. 발생열과 수요자측 장치를 연결하는 배관에 절연단자를 조합시킴으로써, 배관망과 각각 전기적으로 분리하면 지역열공급관과 대지 사이와의 전저항이 높아지게 된다. 예를 들면, 이러한 절연단자는 글래스파이버강화 에폭시 수지판과 팩킹으로 구성되어 전기적으로 절연된 플랜지이음새(길이 $L \geq 3d$)가 이용되고, 배관중에 삽입되게 된다.