



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0028718
(43) 공개일자 2021년03월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23G 1/06 (2006.01) C23F 11/16 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23G 1/06 (2013.01)
C23F 11/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7004253
- (22) 출원일자(국제) 2019년11월11일
심사청구일자 2021년02월10일
- (85) 번역문제출일자 2021년02월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/044146
- (87) 국제공개번호 WO 2020/110687
국제공개일자 2020년06월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-225137 2018년11월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
미츠비시 파워 가부시키키가이샤
일본 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이
3초메 3-1
교에이샤 케미칼 주식회사
일본국 오사카 오사카시 추오쿠 미나미혼마치 2초
메 6-12
- (72) 발명자
노구치 요시노리
일본 1008332 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메
2반 3고 미츠비시 주교교 가부시키키가이샤 내
와다 다카유키
일본 2208401 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나
토미라이 3초메 3반 1고 미츠비시 파워 가부시키키
가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
한상욱, 김성환, 성재동

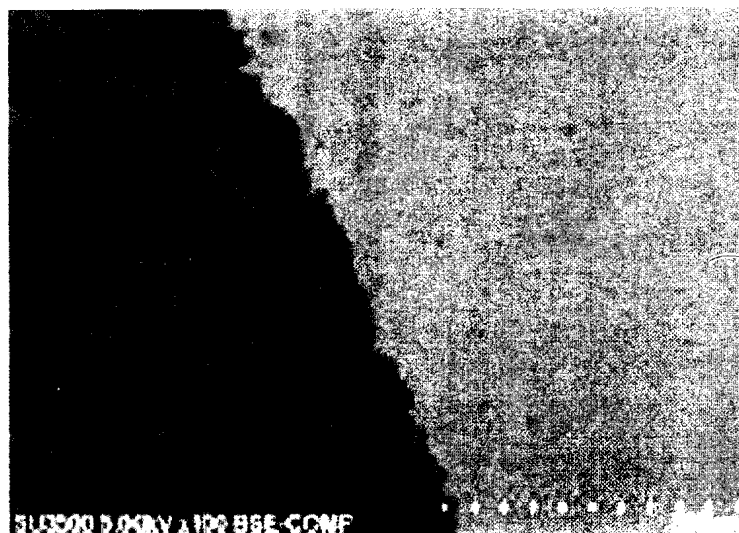
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 용해 제거 조성물 및 세정 방법

(57) 요약

산소가 잔류되어 있는 상태에서도 모재 부식을 억제하면서 스케일을 용해 제거 가능한 용해 제거 조성물 및 세정 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시에 따른 용해 제거 조성물은, 금속 산화물을 포함하는 스케일을 용해 제거하는 주제와, 산소 환원성을 갖는 유기산인 제1 환원제와, 티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염에서 적어도 1종 선택되는 제2 환원제를 포함한다. 또한, 용해 제거 조성물은, 머캅탄기(-HS), 티오시안산기(-SCN) 및 머캅탄기의 알칼리 금속염(NaS-, KS-, LiS-) 중 어느 것을 갖는 황 유기 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 인히비터를 더 포함하는 것이 바람직하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23G 1/08 (2013.01)

(72) 발명자

심보 요이치

일본 2208401 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나
토미라이 3초메 3반 1고 미즈비시 파워 가부시키가
이샤 내

우에다 아츠요시

일본 6308453 나라켄 나라시 사이쿠고쵸 5초메 2반
치노 5 교에이샤 케미칼 주식회사 나라 켄큐쇼 내

핫토리 세이야

일본 6308453 나라켄 나라시 사이쿠고쵸 5초메 2반
치노 5 교에이샤 케미칼 주식회사 나라 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

모재에 부착된 금속 산화물을 포함하는 스케일을 용해 제거하는 주제와,
산소 환원성을 갖는 유기산인 제1 환원제와,
티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염에서 적어도 1종 선택되는 제2 환원제를
포함하는, 용해 제거 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
머캅탄기(-HS), 티오시안산기(-SCN) 혹은 머캅탄기의 알칼리 금속염(NaS-, KS-, LiS-) 중 어느 것을 갖는 황 유기 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 인히비터를 더 포함하는, 용해 제거 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
양성 계면 활성제와, 비이온 계면 활성제를 더 포함하는, 용해 제거 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 유기산은 아스코르브산 또는 에리소르브산인, 용해 제거 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 환원제는 티오요소 또는 이산화티오요소인, 용해 제거 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 주제는, 아미노카르복실산류, 포스폰산류 및 그것들의 염에서 선택되는, 용해 제거 조성물.

청구항 7

모재에 금속 산화물을 포함하는 스케일이 부착된 세정 대상을 세정하는 방법이며, 상기 세정 대상의 금속 산화물을 포함하는 스케일을 용해 제거하는 주제 및 산소 환원성을 갖는 유기산인 제1 환원제로 소정 시간 세정한 후, 티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염에서 적어도 1종 선택되는 제2 환원제로 세정하는, 세정 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 제2 환원제로 용해 제거 대상을 세정한 후, 노출된 상기 모재에 머캅탄기(-HS), 티오시안산기(-SCN) 혹은 머캅탄기의 알칼리 금속염(NaS-, KS-, LiS-) 중 어느 것을 갖는 황 유기 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 인히비터를 접촉시키는, 세정 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 금속 산화물을 포함하는 스케일 등을 제거하는 용해 제거 조성물 및 세정 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용해 제거제를 주제로 한 용해 제거 조성물을 사용한 세정액에 의해, 금속 표면에 부착된 금속 산화물을 포함하는 스케일을 용해 제거하는 세정 방법이 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 특허문헌 1의 용해 제거 조성물은, 용해 제거제 외에, 환원제 및 계면 활성제를 포함한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2015-105412호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 특허문헌 1의 용해 제거 조성물을 사용한 세정에서는, 환원제에 의해 스케일 용해성을 높이고, 세정액 중에 용해된 금속 이온을 용해 제거제와 작용시켜 제거한다. 예를 들어, 모재(Fe)₁₀의 표면을 스케일(Fe₃O₄)₁₁이 덮여 있는 세정 대상에 있어서, 환원제 R은, 스케일(Fe₃O₄)을 환원하여 Fe²⁺로서 세정액에 용해시키는 것을 촉진할 수 있다(도 4의 파선 참조). 스케일이 제거된 후의 모재(10)의 표면에는 계면 활성제(인히비터(12))가 흡착해서 금속(모재(10))의 방식성을 높인다(도 5 참조).

[0005] 환원제를 포함하는 용해 제거 조성물을 사용한 세정에 있어서, 세정 환경하에 산소가 존재하면, 환원제가 산소(산화제)에 의해 소실되어, 세정액의 환원성이 손상되기 때문에, 스케일 용해성이 저하된다(도 4의 X 표시 참조). 따라서, 환원제를 포함하는 용해 제거 조성물을 사용한 세정은, 환원 환경하(비산화 환경하)에서 실시될 것이 요망된다.

[0006] 산소는, 세정 대상에서 세정액과 공존하는 기상부에 포함된다. 종래의 세정에서는, 세정 대상의 기상부를 질소 가스 등의 불활성 가스로 치환하고, 산소(산화제)가 없는 환경으로부터 세정을 실시한다. 그러나, 기상부를 불활성 가스로 치환하였다고 해도, 세정 대상에서 밸브 등이 예기치 않게 개방되어 있으면, 그곳으로부터 산소가 침입되는 경우가 있어, 세정 시의 산소(산화성 환경)에 대한 로버스트성이 과제로 된다. 불활성 가스로 치환하는 작업은, 공사 시공 비용 내에서 차지하는 비율이 높은 작업의 하나이며, 또한 질소 가스 등의 사용은, 작업자의 안전성의 관점에서 바람직하지 않다.

[0007] 그 때문에, 환경 중의 산화제(산소)의 제거의 허용을 변경하고, 산소가 잔류하는(불활성 가스로 치환하지 않는) 환경 혹은 산소가 계통에 침입되는 환경(공존 기상부를 포함하는 밀폐 공간에서의 세정이 아니라, 세정 계통이 대기에 개방되어 있는 환경)에서의 세정 공사의 대응이 요망되고 있다.

[0008] 또한, 금속 표면에 부착된 금속 산화물을 포함하는 스케일, 특히 도전성을 갖는 스케일을 용해 제거하는 세정에서는, 스케일 용해 과정 또는 스케일의 결함 등의 이유에 의해 모재(10)가 부분적으로 노출되어, 도 6에 도시한 바와 같은 노출부(13)가 형성되는 경우가 있다. 노출부(13)가 형성된 세정 대상에서는, 도전성을 갖는 스케일(11)상에서의 산소의 환원과, 노출부(13)에 있어서의 모재(10)의 산화(부식)가 과부족 없이 진행되는 전지 기구(부식 매크로셀)가 형성된다. 이때, 넓은 면적의 스케일상에서 반응하는 산소 환원 전류를, 좁은 면적의 노출부(13)에서 집중해서 받기 때문에, 계면 활성제(인히비터(12))의 성능 한계 이상의 부식 전류가 흐르게 된다. 이에 의해, 첨가하고 있는 계면 활성제(인히비터(12))의 효능이 발휘되기 어려워져, 노출부(13)에서는 갈바니 부식이 진행되는 경우가 있다.

[0009] 본 개시는, 이와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 산소가 잔류되어 있는 상태에서도 모재 부식을 억제하

면서 스케일을 용해 제거 가능한 용해 제거 조성물 및 세정 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 개시의 용해 제거 조성물 및 세정 방법은 이하의 수단을 채용한다.
- [0011] 본 개시는 모재에 부착된 금속 산화물을 포함하는 스케일을 용해 제거하는 주제와, 산소 환원성을 갖는 유기산인 제1 환원제와, 티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염에서 적어도 1종 선택되는 제2 환원제를 포함하는 용해 제거 조성물을 제공한다.
- [0012] 본 개시에 따른 용해 제거 조성물은, 제1 환원제가 산소를 환원하고, 제2 환원제는 금속 산화물을 환원해서 스케일 용해성을 높이고, 주제로 스케일을 용해 제거할 수 있다. 제1 환원제인 산소 환원성을 갖는 유기산은, 금속 산화물 공존하에서도 산소 소비능이 높다. 그와 같은 유기산을 제2 환원제와 병용함으로써, 대기 개방하의 산소가 존재하고 있는 상태에서도 제2 환원제가 산소로 소비되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 본원 발명자들의 검토한 결과에 의하면, 제1 환원제와 제2 환원제를 병용함으로써, 세정 대상의 모재 부식도 억제할 수 있다.
- [0013] 상기 개시의 일 양태는, 머캅탄기(-HS), 티오시안산기(-SCN) 혹은 머캅탄기의 알칼리 금속염(NaS-, KS-, LiS-) 중 어느 것을 갖는 황 유기 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 인히비터를 더 포함한다.
- [0014] 상기 황 유기 화합물은, 금속에 대한 흡착성이 강하여, 노출부 등의 협소 부분에 있는 모재 표면에 흡착할 수 있다. 그것에 의해, 갈바니 부식을 억제할 수 있다.
- [0015] 상기 개시의 일 양태의 용해 제거 조성물은, 양성 계면 활성제와, 비이온 계면 활성제를 더 포함한다.
- [0016] 특정한 양성 계면 활성제는, 소수부가 세정 대상의 금속(모재) 표면에 흡착되는 한편, 스케일 표면에는 흡착되기 어렵다. 따라서, 남아 있는 스케일의 용해 제거를 저해하지 않고, 스케일이 용해 제거된 금속 표면을 보호할 수 있다. 비이온 계면 활성제는, 금속 표면과 양성 계면 활성제의 간극에 들어가, 부피가 큰 보다 견고한 보호 피막을 형성한다. 이것에 의해 높은 방식성이 얻어진다.
- [0017] 상기 개시의 일 양태에 있어서, 상기 유기산은 아스코르브산 또는 에리소르브산인 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 유기산은, 티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염과 비교해서 저렴하다. 그러한 유기산을 사용해서 산소를 소비 시킴으로써, 산소에 의한 제2 환원제(티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염)의 소비량이 억제된다. 이에 의해, 세정 비용을 저감시킬 수 있다.
- [0019] 상기 개시의 일 양태에 있어서, 상기 제2 환원제는 티오요소 또는 이산화티오요소여도 된다.
- [0020] 상기 개시의 일 양태에 있어서, 상기 주제는, 아미노카르복실산류, 포스폰산류 및 그것들의 염에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 개시는, 모재에 금속 산화물을 포함하는 스케일이 부착된 세정 대상을 세정하는 방법이며, 상기 세정 대상의 금속 산화물을 포함하는 스케일을 용해 제거하는 주제 및 산소 환원성을 갖는 유기산인 제1 환원제로 소정 시간 세정한 후, 티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물, 티오글리콜산염 및 아이티온산염에서 적어도 1종 선택되는 제2 환원제로 세정하는 세정 방법을 제공한다.
- [0022] 제2 환원제는, 스케일 용해성을 갖는 성분이다. 제2 환원제로 세정하기 전에, 산소 환원성을 갖는 제1 환원제로 산소를 소비시킴으로써, 가령 대기 개방 환경하에서도, 제2 환원제의 스케일 용해의 환원 반응을 산소 소비에 의해 저해되는 것을 억제하여, 스케일 용해성을 유지할 수 있다. 제1 환원제로 산소를 환원시켜 됨으로써, 제2 환원제로 스케일이 제거되어 노출된 모재 표면이 산화에 의해 부식되는 것을 억제할 수 있다.
- [0023] 상기 개시의 일 양태에서는, 상기 제2 환원제로 용해 제거 대상을 세정한 후, 노출된 상기 모재에 머캅탄기(-HS), 티오시안산기(-SCN) 및 머캅탄기의 알칼리 금속염(NaS-, KS-, LiS-)을 갖는 황 유기 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 인히비터를 접촉시킨다.
- [0024] 상기 황 유기 화합물은, 금속에 대한 흡착성이 강하여, 노출부 등의 협소 부분에 있는 모재 표면에 흡착할 수 있다. 그것에 의해, 갈바니 부식을 억제할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 개시에 의하면, 제1 환원제와 제2 환원제를 병용함으로써, 산소가 잔류되어 있는 상태에서도 모재 부식을 억제하면서 스케일을 용해 제거 가능한 용해 제거 조성물 및 세정 방법으로 된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 비교예 7의 공시체 단면 사진이다.
- 도 2는 실시예 7의 공시체 단면 사진이다.
- 도 3은 실시예 8의 공시체 단면 사진이다.
- 도 4는 세정액을 사용한 스케일 제거에 대하여 설명하는 개념도이다.
- 도 5는 세정액을 사용한 스케일 제거에 대하여 설명하는 개념도이다.
- 도 6은 세정액을 사용한 스케일 제거에 대하여 설명하는 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에, 본 개시에 따른 용해 제거 조성물 및 그것을 사용한 세정 방법의 일 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하여 설명한다.

[0028] 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물은, (A) 주제, (B) 제1 환원제, (C) 제2 환원제 및 (D) 인히비터를 포함한다.

[0029] (A) 주제는, 녹 등의 금속 산화물을 포함하는 스케일을 제거할 수 있는 용해 제거제이다. 용해 제거제의 성분으로서는, 용해 대상의 이온(예를 들어 Fe 이온)을 킬레이트 포착 가능한 킬레이트제 및 유기산을 들 수 있다.

[0030] 킬레이트제는, 산화철 스케일 용해 반응에서 발생하는 철 착체, 철염이 환원성을 나타내는 성분으로서 선정하면 된다. 킬레이트제는, 아미노카르복실산류 및 그것들의 염 혹은 포스포산류 및 그것들의 염이다. 예를 들어, 아미노카르복실산류는 니트릴로삼아세트산, 에틸렌디아민사아세트산, 디에틸렌트리아민오아세트산 및 트리에틸렌테트라민옥아세트산 등이다. 예를 들어, 포스포산류는 포스포산, 아미노 트리스(메틸렌포스포산), 1-히드록시 에탄-1,1-디포스포산, 에틸렌디아민테트라키스(메틸렌포스포산), 헥사메틸렌디아민테트라키스(메틸렌포스포산), 디에틸렌테트라민펜타키스(메틸렌포스포산), 및 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복실산 등이다. 이들의 킬레이트제로서는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0031] 유기산은, 예를 들어 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 데칸-1,10-디카르복실산 등의 디카르복실산, 및 디카르복실산의 염, 디글리콜산, 티오디글리콜산, 옥사루아세트산, 옥시디숙신산, 카르복시메틸옥시숙신산, 카르복시메틸타르론산, 및 이들의 염, 말산, 타르타르산, 시트르산, 이타콘산, 메틸숙신산, 3-메틸글루타르산, 2,2-디메틸말론산, 말레산, 푸마르산, 1,2,3-프로판트리카르복실산, 아코니트산, 3-부텐-1,2,3-트리카르복실산, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산, 에탄테트라카르복실산, 에텐테트라카르복실산, n-알케닐아코니트산, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산, 프탈산, 트리메스산, 헤미멜리트산, 피로멜리트산, 벤젠헥사카르복실산, 테트라히드رو푸란-1,2,3,4-테트라카르복실산, 테트라히드رو푸란-2,2,5,5-테트라카르복실산, 및 이들의 염 등이다. 이들의 유기산으로서는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0032] 주제의 배합량은, 금속 산화물을 포함하는 스케일 제거 및 금속 모재의 부식 억제의 관점에서, 용해 제거 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.1질량% 이상 40질량% 이하, 바람직하게는 0.5질량% 이상 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이상 10질량% 이하이다. 0.1질량% 미만이면 스케일 용해성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 7 참조). 40질량%를 초과하면 방식성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 8 참조).

[0033] 또한, (A) 주제는, 수산화칼륨 등의 각종 알칼리 금속의 수산화물을 포함해도 된다. (A) 주제는, 염산, 황산 및 그것들의 염 등의 무기산, 무기산염을 포함해도 된다.

[0034] (B) 제1 환원제는, 산소 환원성을 갖는 유기산이다. 제1 환원제는, 산소 제거성 및 지속성이 우수한 성분을 선정하면 된다. 그와 같은 유기산으로서는, 아스코르브산 및 에리소르브산(Erythorbic acid) 등을 들 수 있다.

[0035] 제1 환원제의 배합량은, 금속 산화물을 포함하는 스케일 제거 및 금속 모재의 부식 억제의 관점에서, 주제 100 질량부에 대하여, 0.025질량부 이상 8000질량부 이하, 바람직하게는 0.5질량부 이상 1000질량부 이하, 보다 바

람직하게는 5질량부 이상 300질량부 이하이다.

- [0036] 제1 환원제의 배합량은, 용해 제거 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 8질량% 이하, 바람직하게는 0.1질량% 이상 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상 3질량% 이하이다. 0.01%질량% 미만이면 스케일 용해성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 12 참조). 8질량%를 초과하면, 방식성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 13 참조).
- [0037] (C) 제2 환원제는, 스케일 성분 환원성을 갖는다. 그와 같은 제2 환원제로서는, 티오요소계 화합물, 아이티온 산업 또는 티오글리콜산업 등을 들 수 있다. 티오요소계 화합물은, 이산화티오요소, 구아닐티오요소 등이다. 제2 환원제는, 그 환원 작용에 의해 스케일 성분의 용해를 촉진한다. 또한, 제2 환원제에 포함되는 황 원자가 금속에 흡착되어 보호 피막을 강화한다.
- [0038] 제2 환원제의 배합량은, 주제 100질량부에 대하여, 0.0025질량부 이상 1000질량부 이하, 바람직하게는 0.05질량부 이상 20질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.2질량부 이상 8질량부 이하이다.
- [0039] 제2 환원제의 배합량은, 용해 제거 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 1질량% 이하, 바람직하게는 0.01질량% 이상 0.1질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.02질량% 이상 0.08질량% 이하이다. 0.01질량% 미만이면 스케일 용해성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 10 참조). 1질량%를 초과하면, 방식성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 11 참조).
- [0040] (D) 인히비터는, 머캡탄기(-HS), 티오시안산기(-SCN) 또는 머캡탄기의 알칼리 금속염(NaS-, KS-, LiS-)을 갖는 황 유기 화합물을 포함한다. 인히비터는, 갈바니 부식 대책으로서, 철에 대한 흡착성이 강한 황 유기 화합물을 선정하면 된다. 그와 같은 유기 화합물로서는, 2,5-디티오아세트산-1,3,4-티아디아졸, 2-티오아세트산-5-머캡토-1,3,4-티아디아졸, 2,5-디머캡토-1,3,4-티아디아졸, 머캡토벤조티아졸, 머캡토벤조이미다졸, 2,4,6-트리머캡토-S-트리아진, 2-디부틸아미노-4,6-디머캡토-S-트리아진, 2-아닐리노-4,6-디머캡토-S-트리아진, 3-머캡토-1-프로판술폰산, 1-티오글리세롤, 2-아미노티오페놀, 4-아미노티오페놀, 티오벤조산, 글리세롤-모노 티오글리콜레이트, β-머캡토프로피온산, β-머캡토아세트산, β-머캡토말레산, β-머캡토말산, P-히드록시티오페놀, 티오살리실산, 티오테레프탈산, 2-머캡토에탄올, 머캡토페놀, 티오아세트산, α-머캡토틴루엔, 티오시안산나트륨, 티오시안산칼륨, 티오시안산리튬, 티오시안산암모늄, 디메틸디티오카르bam산나트륨, 디에틸디티오카르bam산나트륨 등을 들 수 있다. 상기 황 유기 화합물은, 금속면에 대한 흡착력이 높다.
- [0041] 황 유기 화합물의 배합량은, 주제 100질량부에 대하여, 0.0025질량부 이상 1000질량부 이하, 바람직하게는 0.05질량부 이상 20질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.25질량부 이상 5질량부 이하이다.
- [0042] 황 유기 화합물의 배합량은, 용해 제거 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 1질량% 이하, 바람직하게는 0.005질량% 이상 0.1질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상 0.05질량% 이하이다. 0.001질량% 미만이면 방식성이 불충분해진다(후에 기재하는 비교예 14 참조).
- [0043] (D) 인히비터는, 양성 계면 활성제 및 비이온 계면 활성제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0044] 양성 계면 활성제로서는, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸륨 베타인, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸륨베타인, 및 β-알킬아미노카르복실산의 알칼리 금속염(예를 들어, β-알킬아미노프로피온산나트륨)을 들 수 있다. 양성 계면 활성제로서는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 상기 양성 계면 활성제는 카르복실산기 및 질소 원자를 가지므로, 이들의 치환기에 의해 양성 계면 활성제가, 금속 모재의 표면에 흡착되는 한편, 녹 및 스케일의 표면에는 흡착되기 어려워진다. 그것에 의해, 녹 및 스케일 용해 제거 성능이 보다 향상됨과 함께, 금속 모재의 방식성을 보다 더 높이는 것이 가능해진다.
- [0045] 양성 계면 활성제의 배합량은, 주제 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 1000질량부 이하, 바람직하게는 0.05질량부 이상 750질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1질량부 이상 500질량부 이하이다. 양성 계면 활성제의 배합량은, 용해 제거 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 10질량% 이하, 바람직하게는 0.005질량% 이상 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상 2질량% 이하이다.
- [0046] 비이온 계면 활성제로서는, 폴리옥시알킬렌 글리콜 지방산 에스테르류, 폴리알킬렌글리콜 지방산 에스테르류 및 폴리옥시알킬렌알킬에테르류를 들 수 있다. 비이온 계면 활성제로서는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 예를 들어, 금속 산화물을 포함하는 스케일의 제거 및 금속 모재의 부식 억제의 관점에서, 비이온 계면 활성제는, 폴리에틸렌글리콜모노올레산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜모노라우르산 에스테르 및 폴리에틸렌글리콜모노스테아르산 에스테르인 것이 바람직하다.

- [0047] 비이온 계면 활성제의 배합량은, 주제 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 500질량부 이하, 바람직하게는 0.05질량부 이상 400질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1질량부 이상 300질량부 이하이다. 비이온 계면 활성제의 배합량은, 용해 제거 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 10질량% 이하, 바람직하게는 0.005질량% 이상 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상 2질량% 이하이다.
- [0048] 상기 용해 제거 조성물의 pH는 5 내지 8인 것이 바람직하다. pH는 수산화칼륨(KOH) 등으로 조정될 수 있다.
- [0049] (용해 제거 조성물의 제조 방법)
- [0050] 다음으로, 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물의 제조 방법에 특별히 제한은 없다. 상기 용해 제거 조성물의 제조 방법으로서, 예를 들어, 순수 또는 증류수 등의 물에 주제, 제1 환원제, 제2 환원제, 양성 계면 활성제 및 비이온 계면 활성제 등의 각 성분을 실온에서 순차 첨가해서 혼합하고, KOH 등을 첨가해서 pH를 5 내지 8의 범위로 조정함으로써 제조할 수 있다.
- [0051] 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물은, 질소 분위기하 또는 대기 분위기하에서 사용할 수 있고, 대기 분위기하에서 제조할 수도 있다.
- [0052] 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물은, 보일러에 물을 공급하면서, 공급 배관의 일부에 각 성분을 순차 첨가해서 혼합함으로써 조제할 수도 있다.
- [0053] (세정 방법)
- [0054] 보일러에 물을 공급하면서, 공급 배관의 일부에 각 성분을 순차 첨가해서 용해 제거 조성물을 제조하는 경우, 제1 환원제를 투입해서 계통 내의 산소를 환원한 후, 제2 환원제를 투입해서 스케일을 환원하면 된다. 제1 환원제를 투입한 후, 본 실시 형태에서는 예를 들어 0.5 내지 1시간 정도로 용존 산소를 환원할 수 있다.
- [0055] 제2 환원제인 티오요소계 화합물, 이산화티오요소계 화합물 및 아이티온산염 또는 티오글리콜산염 등은, 산화철 환원능 및 산소 환원능의 양쪽을 갖는다. 당해 제2 환원제의 단일 사용에서는, 산소 환원 속도의 쪽이 더 빠르기 때문에, 산화철 환원의 전에, 제2 환원제가 용존 산소에 소비되어, 산화철을 용해하기 위한 환원제량이 감소한다. 본 실시 형태에서는, 스케일 용해능을 갖지 않고, 또한, 저렴한 아스코르브산 등의 유기산을 제1 환원제로서 병용하고, 제2 환원제에 선행해서 첨가함으로써, 제2 환원제가 산소와의 반응에서 소비됨으로써 발생하는 스케일 용해성 저하를 억제할 수 있다.
- [0056] 세정은, 중성 환경(pH5 내지 8)에서 실시되는 것이 바람직하다. 세정은, 상온(15 내지 55℃) 또는 고온(60 내지 90℃)에서 실시할 수 있다. 용해 제거 조성물은, 세정 계통 내에 순환시켜도 되고, 정치 세정(스윙 블로우)으로 해도 된다. 또한, 세정 시간은, 스케일의 성장 및 양에 의존한다. 예를 들어, 마그네타이트(Fe_3O_4)의 스케일층이 10 내지 20mg/cm² 부착되어 있는 경우, 20시간 내지 100시간정도 세정하면 된다.
- [0057] 순환 세정 시의 화학 세정 공사의 시공상, 세정 계통 내에 대한 세정액(용해 제거 조성물) 투입에는, 각 프로세스(순환하면서의 투입)에서 시간이 걸리고 있다. 이 때문에, 세정 계통에 물을 붓고, 제1 환원제를 첨가한 후에 제2 환원제를 첨가함으로써, 환원제 첨가를 가격면, 첨가면 모두 최소로 하는 것이 가능하게 된다.
- [0058] 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물 및 세정 방법은, 발전 플랜트 등의 배관 내에 부착되는 철을 주성분으로 하는 스케일(특히 녹)을 제거하는 데 적합하다. 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물 및 그것을 사용한 세정 방법은, 발전 플랜트나 화학 플랜트의 열교환기 및 내연기의 냉각 재킷 등에 부착된 철계 산화물 및/또는 수산화물의 제거에도 널리 전용 가능하다.
- [0059] 다음으로, 상기 용해 제거 조성물에 있어서의 성분의 선정 근거에 대하여 설명한다.
- [0060] <시험 1: 산화철의 환원 용해능>
- [0061] 상기 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물에는, 스케일의 환원 용해능을 갖는 성분이 필수적이다. 그래서, 주체에 안정적으로 용해할 수 있고, 배합 시의 세정액 산화 환원 전위가 -200mV vs SSE 이하로 되는 시약을 선정하여, 그 시약들에 대하여, 산화철의 환원 용해능을 확인하였다.
- [0062] 탈기수 중에, 철을 주성분으로 하는 산화철의 스케일로서, 헤마타이트(Fe_2O_3) 또는 마그네타이트(Fe_3O_4)의 가루 시약(약 5500ppm as Fe)과, 시약 a 내지 g 중 어느 것(산화철에 대하여 등몰량, 2.9×10^{-4} mol/L)을 넣고, 기상

부를 N₂ 가스로 시일하여, 40℃에서 12시간 느리게 교반한 후, 탈기수 중의 Fe 농도를 측정하였다.

[0063] 표 1에 결과를 나타낸다.

표 1

시약	헤마타이트 환원능	마그네타이트 환원능
a: 아스코르브산	×	×
b: 이산화티오요소	○	○
c: 아이티온산 나트륨	○	○
d: 티오글리콜산 암모늄	△	△
e: 아디핀산히드라지드	×	×
f: 디에틸히드록실아민	×	×
g: 순수	×	×

○: 500ppm 이상, △: 100ppm 이상, ×: 검출 한계 이하

[0064]

[0065] 시험 1의 결과, 이산화티오요소, 아디티온산 나트륨 및 티오글리콜산 암모늄이 산화철의 환원 용해에 유효하다는 것이 확인되었다. 또한, 표 1에는 기재하지 않았지만, 에리소르브산 및 히드라진은 모두 산화철의 환원 용해능을 갖지 않는 것이 다른 시험에서 이미 확인되었다.

[0066] <시험 2: 액중 용존 산소 소비능>

[0067] 상기 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물에는, 산소 환원능을 갖는 성분이 필수적이다. 그래서, 상기에서 선정된 시약 a 내지 g에 대하여, 산소 환원능을 확인하였다.

[0068] 이온 교환수(산소 농도 8ppm) 중에, 시약 a 내지 g 중 어느 것(2.9×10^{-4} mol/L)을 넣고, 대기 개방 환경의 산소가 존재하고 있는 상태에서 40℃에서 일정 시간 느리게 교반하고, 이온 교환수의 산소 농도를 측정하였다.

[0069] 표 2에 결과를 나타낸다.

표 2

시약	용존 산소 소비능(속도) *
a: 아스코르브산	○
b: 이산화티오요소	△
c: 아이티온산 나트륨	○
d: 티오글리콜산 암모늄	△
e: 아디핀산히드라지드	×
f: 디에틸히드록실아민	×
g: 순수	×

* 용존 산소 농도 0.1ppm에 도달한 시간

○: 1시간 이내, △: 2시간 이내, ×: 미달

[0070]

[0071] 시험 2의 결과, 아스코르브산, 아디티온산 나트륨, 이산화티오요소 및 티오글리콜산 암모늄이 용존 산소의 소비

에 유효하다는 것이 확인되었다. 표 2에는 기재되어 있지 않지만, 에리소르브산은 아스코르브산과 동등 이상으로 용존 산소의 소비에 유효하였다.

[0072] 상기 결과에 의하면, 아디티온산 나트륨, 이산화티오요소 및 티오글리콜산 암모늄은 산화철 환원능 및 산소 소비능을 갖는 환원제이며, 아스코르브산 및 에리소르브산은 산소 소비능을 갖는 한편, 산화철 환원능을 갖지 않는 환원제이다.

[0073] <시험 3: 모재 방식성>

[0074] 포스폰산 20질량% 수용액에, 환원제, 인히비터 및 산화철을 투입하여, 모재(저합금강 STBA23, 표면적 26cm²)를 공존시켜, 대기 개방하, 40℃에서 20시간 정치한 후, 산화철 환원능 및 모재 방식성에 대하여 평가하였다. STBA23은 합금 강관의 1종이며, 보일러 내의 열교환기나 플랜트 구성 기기의 열교환기 등에 있어서의 열전달의 역할을 하는 규격 재료(크롬몰리브덴강을 함유하는 철강 재료, JIS에서는 로크웰 경도(HRB) 85 이하로 규정)이다.

[0075] 환원제로서는, 이하를 사용하였다.

[0076] 비교예 1: 아디티온산 나트륨 0.05질량%

[0077] 실시예 1: 아디티온산 나트륨 0.05질량%+아스코르브산 2.0질량%

[0078] 실시예 2: 이산화티오요소 1.0질량%+아스코르브산 2.0질량%

[0079] 인히비터로서는, 시판품 A(이비트 No. 30AR, 아사히가가쿠고교(주) 제품, 0.5질량%)를 사용하였다. 산화철의 가루 시약으로서는, 헤마타이트 1500ppm as Fe, 마그네타이트 13500ppm as Fe를 투입하였다.

[0080] 표 3에 결과를 나타낸다.

표 3

평가 성능	비교예 1	실시예 1	실시예 2
산화철 환원능	있음	있음	있음
모재 방식성	×	◎	○

◎ : 부식 속도 1mg/cm²/20hr 이하,
○ : 부식 속도 3mg/cm²/20hr 이하,
× : 부식 속도 50mg/cm²/20hr 이상

[0081]

[0082] 시험 3의 결과, 비교예 1에서는 모재 부식이 진행되었지만, 실시예 1 및 실시예 2에서는 모재 부식이 크게 억제되고 있었다. 이에 의해, 산화철 환원능을 갖는 환원제에 산소 환원능을 갖는 유기산을 병용함으로써, 대기 개방 환경의 산소가 존재하고 있는 상태에서도, 산화철 환원능을 유지하면서, 모재 부식을 저감할 수 있다는 것이 확인되었다.

[0083] <시험 4: 인히비터-부식 억제 기여도>

[0084] 상기 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물에는, 대기 개방 환경하에서 안정적으로 모재 부식을 방지할 수 있을 것이 요망된다. 그래서, 대기 개방 환경의 산소가 존재하고 있는 상태에서도 모재의 부식을 억제할 수 있는 인히비터에 대하여 검토하였다.

[0085] 포스폰산 20질량% 수용액(환원제 첨가 없음)에, 인히비터 후보제 I-a 내지 I-n 중 어느 것을 1000ppm 첨가하고, 대기 환경하에서 24시간 정치 후, 전기 화학 계측(정상 분극 측정)으로 대기 환경하의 방식성을 평가하였다. 작용극은 모재의 저합금강 STBA23(1cm²), 대극은 Pt, 참조극은 SSE로 하였다. 정상 분극 측정의 조건은, 환원 삽입→ 산화 삽입, 삽입 속도 1mV/sec, 컷오프 전류 3mA/cm²로 하였다.

[0086] 인히비터 후보제는, 이하의 시약을 사용하였다.

[0087] I-a: 양성 계면 활성제 A

- [0088] I-b: 비이온 계면 활성제 A(폴리옥시알킬렌 글리콜 지방산 에스테르류)
- [0089] I-c: 황 화합물(구아닐티오요소)
- [0090] I-d: 지방산(올레산계)
- [0091] I-e: 양이온형 계면 활성제 A(염화라우릴트리메틸암모늄계)
- [0092] I-f: 양이온형 계면 활성제 B(염화스테아릴트리메틸암모늄계)
- [0093] I-g: 비이온 계면 활성제 B(알킬페놀의 에틸렌옥사이드 부가물계)
- [0094] I-h: 비이온 계면 활성제 C(알킬페놀의 에틸렌옥사이드 부가물계)
- [0095] I-i: 양성 계면 활성제 B(야자유 지방산 아미도프로필베타인)
- [0096] I-j: 황 유기 화합물(머캅토벤조티아졸계)
- [0097] I-k: 아민제 A(트리에탄올아민계)
- [0098] I-l: 아민제 B(2-아미노-메틸-1-프로판올계)
- [0099] I-m: 아민제 C(모노이소프로판올 아민계)
- [0100] I-n: 무기계 재료(아질산나트륨계)
- [0101] 표 4에 결과를 나타낸다.

표 4

구분	물리 기능	특성	부식 억제에 대한 기여도 평가	
			산화 반응 억제	환원 반응 억제
I-a	양성 계면 활성제 A	· pH 5 내지 8에서 안정 · 철에 대한 흡착성이 우수하다	-	○
I-b	비이온 계면 활성제 A	· pH 5 내지 8에서 안정 · 양성 계면 활성제의 흡착 피막의 상부에 피막을 형성하여 방식성을 높인다 · 지방 에스테르류 · 철에 대한 흡착성이 높다 · 티오요소염	○	-
I-c	황 화합물	· 산소 분위기에서 일정 효과 있음	○	○
I-d	지방산	· pH 상승에 의한 전하 영향이 작다 · 안정된 흡착 피막을 형성 가능	-	-
I-e	양이온형 계면 활성제 A	· pH 상승에 의한 전하 영향이 작다 · 안정된 흡착 피막을 형성 가능	-	-
I-f	양이온형 계면 활성제 B	· pH 상승에 의한 전하 영향이 작다 · 안정된 흡착 피막을 형성 가능	-	-
I-g	비이온 계면 활성제 B	· 소수성에 부피가 큰 부자 구조를 갖고, 흡착 피막의 두께의 증가가 가능 · 알킬페놀의 에틸렌옥사이드 부가물(분자량 소)	-	-
I-h	비이온 계면 활성제 C	· 소수성에 부피가 큰 부자 구조를 갖고, 흡착 피막의 두께의 증가가 가능 · 알킬페놀의 에틸렌옥사이드 부가물(분자량 대)	-	-
I-i	양성 계면 활성제 B	· 상기 I-a보다 극성기가 많아, 보다 안정된 흡착 피막을 형성 가능	-	-
I-j	황 유기 화합물	· 금속 이온과 반응하여, 질전 피막을 형성 가능	○	○
I-k	아민계 A	· 철에 대한 흡착성이 높은 아민(분자량 대)	-	-
I-l	아민계 B	· 철에 대한 흡착성이 높은 아민(분자량 중)	-	-
I-m	아민계 C	· 철에 대한 흡착성이 높은 아민(분자량 소)	-	-
I-n	무기계 재료	· 철 표면에 부동태 피막을 형성한다 · 아질산 무기계	-	-

◎: 효과 큼, ○: 효과 있음, -: 효과 없음

[0102]

[0103]

시험 4의 결과, 대기 개방 환경에서도, I-b(비이온 계면 활성제 A) 및 I-d (지방산)는 산화 반응을 억제할 수 있고, I-a(양성 계면 활성제 A)는 환원 반응을 억제할 수 있고, I-c(황 화합물 A) 및 I-j(황 유기 화합물)는 산화 및 환원 반응의 양쪽을 크게 억제할 수 있음이 확인되었다.

[0104]

<시험 5: 인히비터 조합>

[0105]

포스폰산 20질량% 수용액에, 환원제, 인히비터 및 산화철을 투입하고, 모재(저합금강 STBA23, 표면적 26cm²)를 공존시켜, 대기 개방하, 40℃에서 20시간 정치한 후, 모재 방식성에 대하여 평가하였다.

[0106]

환원제로는, 이산화티오요소를 사용하였다(1.0질량%). 인히비터는, 표 5에 기재한 조합 및 배합량으로 하였다. 산화철의 가루 시약으로서는, 헤마타이트 1500ppm as Fe, 마그네타이트 13500ppm as Fe를 투입하였다.

[0107]

표 5에 결과를 나타낸다.

표 5

	비교예 No.						실시예 No.				배합량 (질량%)
	2	3	4	5	6	3	4	5	6		
I-a 양성 계면활성제 A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.01~0.05	
I-b 비이온 계면활성제 A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.1~0.3	
I-c 황 화합물	○	◎	○	○	○	○	○			0.01~0.05	
I-e 양이온형 계면활성제 A			○							0.01~0.05	
I-j 황 유기 화합물						○	◎	○	◎	0.01~0.05	
I-k 아민계				○						0.01~0.05	
I-o 폴리브렌산염					○					0.01~0.05	
부식 속도 $\text{mg}/\text{cm}^2/20\text{hr}$	1.2	8.4	6.0	3.6	4.6	1.0	0.5	1.0	0.4		

○: 표 중에 기재된 배합량으로 첨가(0.01% 간격 모두에서 관경, I-b만 0.01% 간격으로 관경)
◎: ○의 2배량 첨가

[0108]

[0109] 시험 5의 결과, I-j(황 유기 화합물)를 포함하는 실시예 3 내지 6에서 특히 부식이 억제되었다. 실시예 3, 4와 시료 5, 6을 비교하면, I-c(황 화합물 A)의 유무에 의한 부식 속도의 차이는 없었다.

[0110] <시험 6: 세정 표면의 관찰>

[0111] 포스폰산 20질량% 수용액에, 환원제 및 인히비터를 투입하여, 공시체를 공존시키고(액비는 $3\text{ml}/\text{cm}^2$), 기상부를 대기 공존 밀폐 환경으로 하고, 40°C 에서 100시간 느리게 교반한 후, 공시체 단면을 현미경으로 관찰하였다.

[0112] 공시체는, 보일러 실기 튜브(부착 스케일량 10 내지 $15\text{mg}/\text{cm}^2$)로 하였다.

[0113] 결과를 도 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다.

표 6

	비교예 7	실시예 7	실시예 8
환원제	아이티온산 Na 0.3 질량%	이산화티오요소 0.1 질량% + 아스코르브산 0.1 질량%	아이티온산 Na 0.3 질량% + 아스코르브산 0.1 질량%
인히비터	양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 화합물 0.02 질량%	양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 유기 화합물 0.02 질량%	양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 유기 화합물 0.02 질량%
관찰 결과	국소적인 부식 있음 (매크로셀 부식)	국소적인 부식 없음	국소적인 부식 없음

[0114]

[0115] 도 1은 비교예 7의 공시체 단면 사진이다. 도 2는 실시예 7의 공시체 단면 사진이다. 도 3은 실시예 8의 공시체 단면 사진이다. 도 1 내지 3에 있어서, 지면 우측의 흰 쪽이 공시체(모재(10)), 지면 좌측의 검은 쪽이 수지재이다. 도 3에 도시한 황 유기 화합물을 포함하지 않는 공시체(3)에서는, 매크로셀 부식에 의해 발생했을 복수의 검은 작은 구멍(14)이 모재(10)의 표면(노출부(13))에 관찰되었다. 도 1, 2에 도시한 황 유기 화합물을 포함하는 공시체에서는, 모재 표면에 국소적인 부식은 관찰되지 않았다.

[0116]

<시험 7: 황 유기 화합물>

[0117]

주제에, 환원제 및 인히비터를 첨가하고, 공시체를 공존시켜, 기상부를 대기 공존 밀폐 환경으로 하고, 40℃에서 30시간 느리게 교반한 후, 스케일 제거성 및 모재 방식성에 대하여 평가하였다.

[0118]

주제: 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산(HEDP) 7질량%

[0119]

환원제: 아디티온산 나트륨 0.05질량%+아스코르브산 2질량%

[0120]

인히비터: 양성 계면 활성제 A 0.2질량%+황 유기 화합물(A, B, 또는 C) 0.02질량% 또는 황 유기 화합물 없음

- [0121] 황 유기 화합물 A: 2,5-디머캡토-1,3,4-티아디아졸 나트륨
- [0122] 황 유기 화합물 B: 2,4,6-트리머캡토-S-트리아진모노 나트륨
- [0123] 황 유기 화합물 C: 2-디부틸아미노-4,6-디머캡토-S-트리아진모노 나트륨
- [0124] 공시체: 보일러 실기 튜브(부착 스케일량 10 내지 15mg/cm²)
- [0125] 표 7에 결과를 나타낸다.

표 7

	황 유기 화합물	스케일 용해성	모재 방식성
실시예 9	A	○	○
실시예 10	B	○	○
실시예 11	C	○	○
비교예 8	없음	○	×

○ : 스케일 용해성 있음/모재 방식성 있음
 × : 모재 방식성 없음

- [0126]
- [0127] 시험 7의 결과, 황 유기 화합물을 첨가한 경우(실시예 9 내지 11)에서는, 그 종류에 상관없이 스케일 용해성 및 모재 방식성이 얻어졌다. 한편, 황 유기 화합물을 첨가하지 않은 경우(비교예 8)에서는, 모재 방식성을 얻지 못했다.
- [0128] <시험 8: 환원제와 인히비터와의 상호 작용>
- [0129] 주재(1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 7질량%)의 디포스포산을 1질량%로 한 수용액에, 환원제 및 인히비터를 투입하고, 공시체를 공존시켜(액비는 3ml/cm²), 기상부를 N₂ 시일 또는 대기 공존 밀폐 환경으로 하고, 40℃에서 100시간 느리게 교반한 후, 스케일 제거성 및 모재 방식성에 대하여 평가하였다.
- [0130] 공시체는, 보일러 실기 튜브(부착 스케일량 10로부터 15mg/cm²) 및 모재의 STBA23(표면적 26cm²)로 하였다. 스케일 제거성에 대해서는, 시험 후의 스케일 잔량을 눈으로 봄으로써 판정하였다. 모재 방식성에 대해서는, 시험 후의 철 농도와, 스케일 완전 용해 시의 이상적인 철 농도의 차로부터 부식 속도를 산출하고, 평가하였다.
- [0131] 표 8에 결과를 나타낸다.

표 8

스케일 제거성	비교예 9			실시에 12			실시에 13		
	대기 공존 환경	N ₂ 시일 환경	대기 공존 환경	대기 공존 환경	N ₂ 시일 환경	대기 공존 환경	대기 공존 환경	N ₂ 시일 환경	대기 공존 환경
환원제			아이티온산 Na 0.3 질량%	아이티온산 Na 0.3 질량% + 아스코르브산 0.1 질량%	아이티온산 Na 0.3 질량% + 아스코르브산 0.1 질량%		이산화티오요소 0.1 질량% + 아스코르브산 0.1 질량%		
인히비터			양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 화합물 0.02 질량%	양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 유기 화합물 0.02 질량%	양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 유기 화합물 0.02 질량%		양성 계면 활성제 A 0.1 질량% + 비이온 계면 활성제 A 0.05 질량% + 황 유기 화합물 0.02 질량%		
모재 방식성									

(스케일 제거성) ○: 완전 제거, △: 잔량이 표면적의 절반 미만, ×: 잔량이 표면적의 절반 이상
(모재 방식성) ◎: 부식 속도 1mg/cm² 미만, ○: 부식 속도 10mg/cm² 미만, ×: 부식 속도 10mg/cm² 이상

[0132]

[0133]

시험 8의 결과, N₂ 시일 환경에 있어서, 비교예 9와 실시에 12, 13의 스케일 제거성 및 모재 방식성에는 거의 차이가 없었다. 그러나, 대기 공존 환경에서는 실시에 12, 13의 쪽이, 비교예 9보다도 스케일 제거성 및 모재 방식성이 우수하다는 것이 확인되었다.

[0134]

<시험 9: 용해 제거 조성물의 pH>

[0135]

주제에, 환원제 및 인히비터를 첨가하고, 공시체를 공존시켜, KOH를 사용하여 pH를 조정하였다. 기상부를 대기 공존 밀폐 환경으로 하고, 40℃에서 30시간 느리게 교반한 후, 스케일 제거성 및 모재 방식성에 대하여 평가하였다.

[0136]

주제: 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산(HEDP) 7질량%

[0137]

환원제: 아디티온산 나트륨 0.05질량%+아스코르브산 2질량%

[0138]

인히비터: 양성 계면 활성제 A 0.2질량%+2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 나트륨 0.02질량%

[0139] 공시체: 보일러 실기 튜브(부착 스케일량 10 내지 15mg/cm²)

[0140] 표 9에 결과를 나타낸다.

표 9

pH	스케일 용해성	모재 방식성
4.6	○	×
5.5	○	○
8.5	×	-

○ : 있음
 × : 없음
 - : 미검토

[0141]

[0142] 시험 9의 결과, pH가 낮으면 모재 방식성을 얻지 못하고, pH가 높으면 스케일 용해성을 얻지 못했다. 본 실시 형태에 따른 용해 제거 조성물은, 스케일 용해성 및 모재 방식성을 얻기 위해 적합한 pH가 있음이 확인되었다.

[0143] <시험 10: 제1 환원제의 유무에 의한 스케일 용해성>

[0144] 주제(1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산 7질량%)의 디포스폰산을 1질량%로 한 수용액에, 환원제 및 인히비터를 투입하여, 공시체를 공존시키고(액비는 3ml/cm²), KOH를 사용하여 pH를 5.5로 조정하였다. 기상부를 대기 공존 밀폐 환경으로 하고, 40℃에서 100시간 느리게 교반한 후, 스케일 제거성에 대하여 평가하였다. 환원제는, 제1 환원제 및 제2 환원제 투입, 또는 제2 환원제만 투입으로 하였다.

[0145] 공시체: 보일러 실기 튜브(부착 스케일량 10 내지 15mg/cm²)

[0146] 제1 환원제: 아스코르브산 0.1질량%

[0147] 제2 환원제: 아디티온산 나트륨 0.3질량%

[0148] 인히비터: 양성 계면 활성제 A 0.1질량%

[0149] 시험 후의 스케일 잔량을 눈으로 봄으로써 확인한바, 제1 환원제(아스코르브산)가 투입된 쪽의 공시체에서는 표면의 스케일이 대략 완전하게 제거되었다. 한편, 제1 환원제가 투입되지 않은 쪽의 공시체에서는, 표면적의 절반 이상으로 스케일이 남아 있었다.

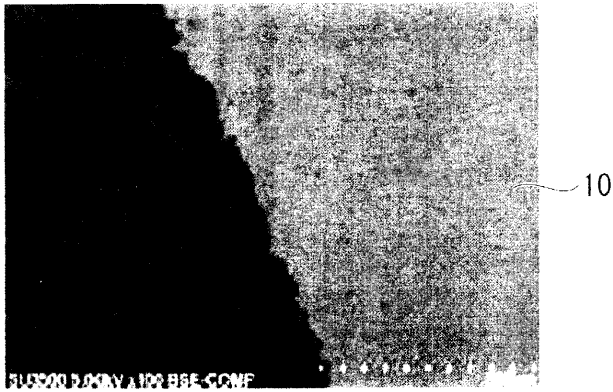
[0150] 상기 시험 1의 결과에 의하면 아스코르브산은 산화철의 환원 용해능을 갖고 있지 않다. 본 시험에 의하면, 산화철의 환원 용해능을 갖는 제2 환원제의 투입량이 동일한 데도 불구하고, 제1 환원제의 투입 유무로 스케일 잔량에 차이가 발생하였다. 제1 환원제가 투입되지 않은 쪽에서는, 기상부에 포함되는 산소가 제1 환원제에 의해 소비되지 않기 때문에, 제2 환원제가 산소와의 반응으로 소비되어, 스케일 용해성이 저하되고, 결과적으로 스케일 잔량이 많아졌다고 생각된다.

부호의 설명

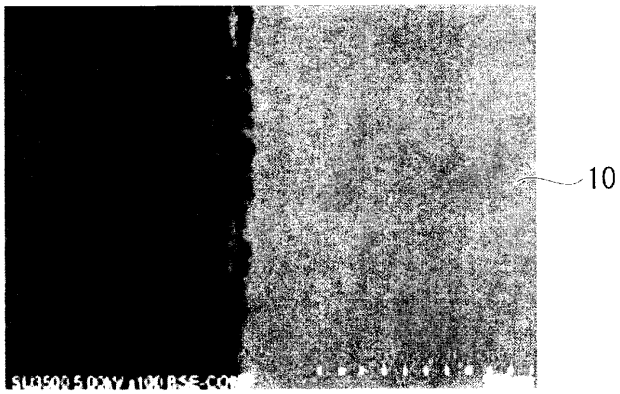
- [0151] 10: 모재
- 11: 스케일
- 12: 인히비터
- 13: 노출부
- 14: 구멍

도면

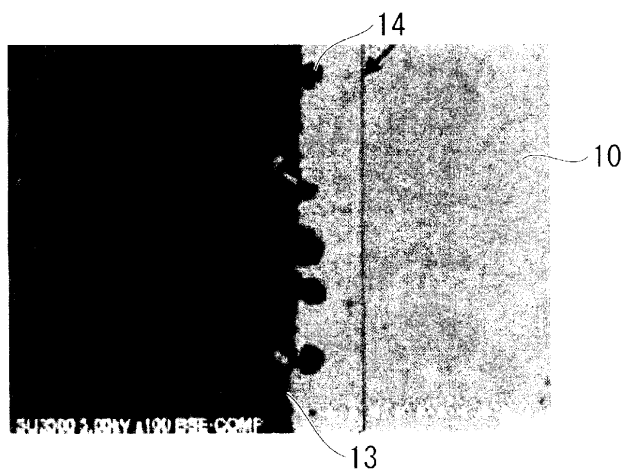
도면1



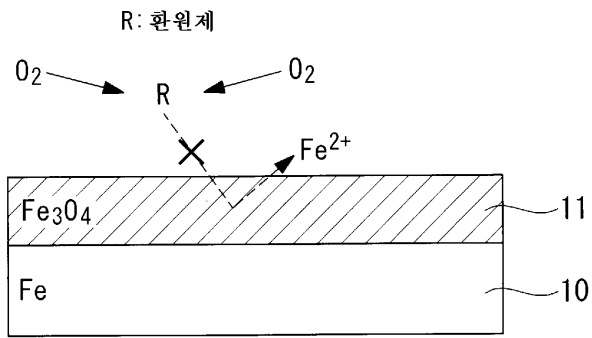
도면2



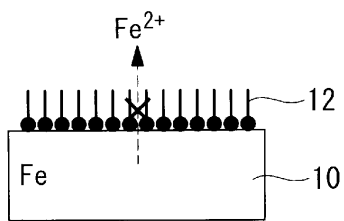
도면3



도면4



도면5



도면6

