

## 1. 산 세정의 개요

화학 플랜트는 다양한 종류의 Vessel, piping, Heat Exchanger 등으로 제작되고 있습니다. 일반적으로 스테인리스 스틸 재질을 가장 많이 사용하고 있습니다. 플랜트용 자재는, 요구 규격에 따라 국내산 뿐 아니라, 일본제 등 다양하게 사용됩니다. 중요한 것은 소재로 사용하는 파이프 판재 등이 소재가 신품이라 할 지라도 표면의 오염 상태 및 표면 Roughness가 다양하다는 것입니다. 표면 거칠기도 다르고, 오염 물질도 (보관상태, 장기간 보관, 보관 지역에 따른 오염) 다양 합니다. 또한, 제작과정에서 절삭유, 그리스 등으로 오염이 가중됩니다. Customer (고객)에 따라서는 제작 후의 표면 상태가 매우 청결한 것을 요구하기도 합니다. 오염물 잔류를 위한 검사로는 유기물 잔류 여부를 확인하는 블랙라이트와 같은 유기물 잔류 여부를 확인하기 위한 검사장비를 사용하기도 하고, IPA 등을 깨끗한 백색의 Wiper에 묻혀 닦아보아, 오염물이 묻어 나오는지 확인하기도 합니다.

일반적으로 플랜트 제작 업체는 세정 관련하여 어려움을 겪고 있습니다. 특히 소형 물품이 아니라, 대형 Vessel인 경우가 많기 때문입니다. 업체에 따라서는 산처리 외주 처리를 하기도 합니다.

## 2. 현재 산세정의 실태

산세정 사진을 검토해 보면, 질산+불산의 혼합액(혼산: Mixed Acid)을 사용하고 있습니다. 노란 연기는 금속과 반응하여 발생하는 NO, NO<sub>2</sub> 가스입니다. 이러한 가스를 질소 산화물이라고 하며, 녹스(Nox)라고 부릅니다. Mixed Acid는 질산 및 불산으로 구성되며, 무기물인 대부분의 금속 재질 뿐 아니라, 어느 정도의 유기물 즉, 오염 때, 유성 마킹 자국, 페인팅 펜 등의 오염물도 녹여냅니다.

업체에 따라서는 질+불산 혼산에 금속염을 함유시킨 겔(Gel)상태로 증점시켜 점착액 상태로 제조한 약품을 도포한 후 일정시간이 지나, 수세하여 산세를 수행하기도 합니다. 이런 점착성 약품 역시 NO<sub>x</sub>의 발생을 막을 수는 없습니다. 또한, 부분적으로 적용할 경우 균일하지 않고, 도포된 주변에 얼룩 불량을 야기합니다. 고객은 제품의 전면이 균일하고 미려한 스테인리스 본연의 표면 색감을 요구합니다.

### Mixed Acid 의 장점은

1. 약품의 구입 비용이 비교적 저렴하고
2. 오염물 및 용접스케일의 제거 속도가 빠릅니다.

### Mixed Acid 의 단점은

1. 다량의 NO<sub>x</sub> 발생 (자체 공장 및 주변 공장에 독성 가스의 오염 및 주변 장치의 부식)
  2. 약액의 위험성이 매우 높음. 작업의 위험도 극도로 높음.
  3. 약액이 표면에 장시간 노출 될 경우 용접 부위의 과 부식(Over Etching)으로 인한 Claim 발생 우려가 있음.
  4. HNO<sub>3</sub> 및 HF 의 특성은 발연성 약품으로( Fuming Chemical )로써 Gas상 물질을 용수에 녹여 놓은 것으로써 높은 온도에서 대기 중에 방치 하면, 유효성분이 증발하여 그 기능을 잃게 됩니다.
- 예컨대, 산처리 하는 사진을 보면, 일명 하우스 라는 천막 덮개(자바라 형태)안에서 작업을 수행 하여야 하나, 가스의 배기 등이 여의치 않아 산 처리시 가스의 빠른 확산을 위해 젖혀 놓고 작업 하기도 합니다. 환경 규정상 밀폐된 공간에서 수행하고, 가스 Scrubber 에서 독성 가스를 완벽하게 포집 하여 처리하여야 하나, 작업 효율 및 작업 여건상 성실히 지켜지기 어려운 실정입니다.

## SKP의 산세 기술의 특징

(NOx Gas는 일반적인 알칼리 중화 Scrubber 에서는 배출 Gas 허용 농도(순간 배출 및 총량 규제)를 맞추기 어려우며, 가능성을 갖는 화학 습식 또는 SCR의 촉매 환원 방식에 의해 실현될 수 있습니다. 대규모 사업장 (예; POSCO etc.) 이 아닌 경우 실제로 배출 허용 농도를 맞추는 것을 매우 어려운 실정입니다. 최근, 대기환경규제가 강화됨에 따라, 질소산화물의 배출 기준에 부합하는 Acid Pickling 방법이 요구됩니다.

## 3. 스테인리스 재질의 배관 및 화학 플랜트의 세정 방법

산세에 있어서, 사용하는 약품은 Nox 등의 유해 가스의 발생이 없는 약품의 사용이 매우 바람직합니다. 대기 환경규제에 대응하기 위해서는 NOx를 발생 시키는 HNO<sub>3</sub> + HF (질산 및 불산의 혼산)을 사용하면 NOx Gas의 발생을 억제할 방법은 없으며, 근본적으로 Nox 를 발생시키지 않는 Pickling Chemical을 사용하여야 합니다.

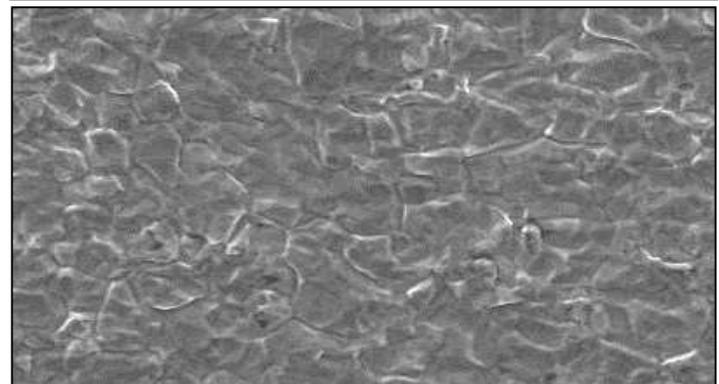
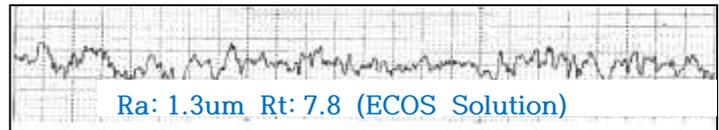
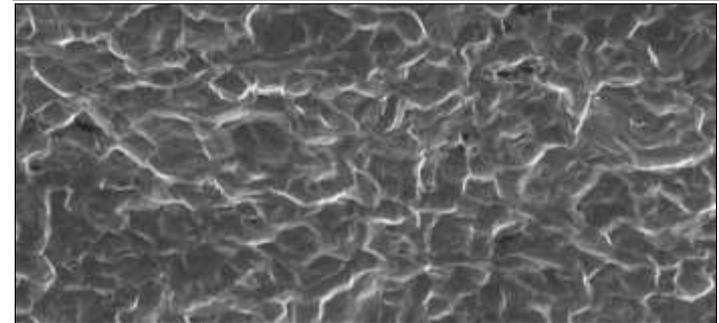
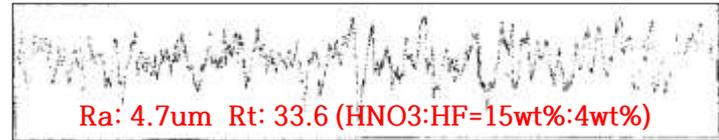
혼산에 의해 스테인리스 표면을 약품에 의해 과도하게 부식 시키면서 산세 하는 것은 약품에 금속이 용해되어 약품의 성능을 떨어뜨리게 됩니다. 금속표면의 식각(에칭)을 최소화 하면서, 표면의 손상 없이 산세를 수행하는 방법 및 정밀화학약품의 제공이 필요합니다.

산 세정에 있어서, 가장 바람직한 방법은

1)침적 또는 스프레이 Degreasing(ECOS-M1 or D4) → 2)고압 수세 → 3)침적 산처리(ECOS 산세액) → 4)수세 및 건조 입니다.

\*\* ECOS 산세액은 Cr rich의 부동태화 표면을 형성시킵니다.

\*\* Degreasing Step은 유기 오염물을 완벽하게 제거하는 것으로 오염물이 피 처리물 표면에 잔류되면, 이 오염물이 산 세정제의 접촉을 저해하기 때문 입니다. 또한, Degreasing 처리 온도는 높을수록 세정 효과를 증대 시킵니다.



▷ SUS-304 H/R plate의 산세 후 표면 거칠기 비교  
혼산에서는 입계 부식으로 인하여 ECOS 산세 처리에 비하여 거칠기가 높게 측정되었습니다.

## 스테인리스 스틸의 부동태와 녹발생 조건

### <스테인리스 스틸의 부동태화 >

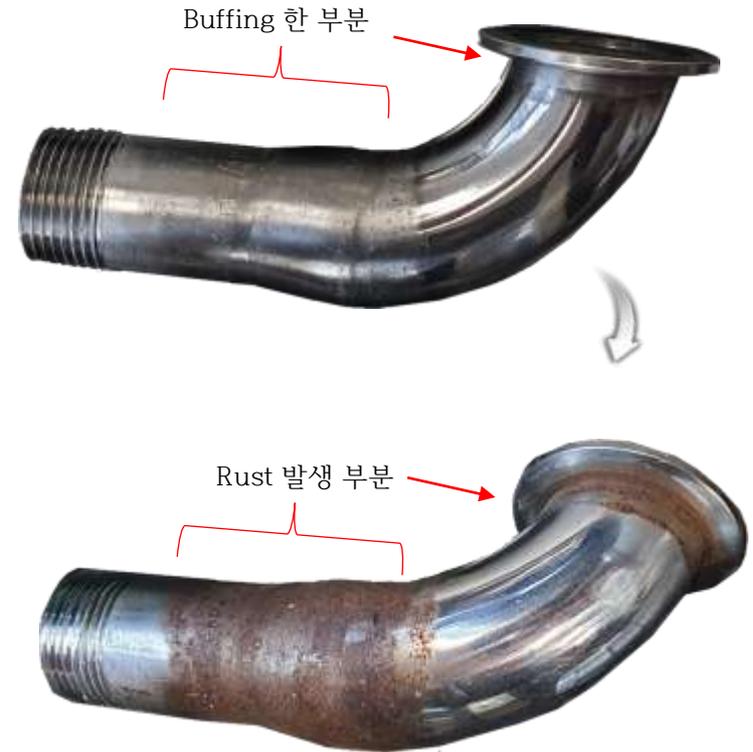
스테인리스 강의 부동태화는 스테인리스 구성 요소의 표면에서 자유 철을 제거하는 동시에 얇고 조밀 한 산화물 보호 장벽 (a thin, dense oxide protective barrier) 의 형성을 갖게 됩니다.

기계적으로 연마된 표면의 변색이 생기는데, 특히 뜨겁고 습기찬 조건에서의 변색은 변색은 밝은 황색에서 밝은 적색까지 나타나게 됩니다. 부동태화의 방법은 산처리에 의해 부동태 층이 형성되며, 더 나아가 뜨거운 질산(50~60°C, 20%HNO<sub>3</sub> : MIL STD QQ-P-35 , ASTM A96) 에 잠기게 처리 할 수 있다. 또한, 전해 연마를 통하여 부동태 층은 높은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비율을 갖는 부동태 층을 갖게 됩니다.

즉, 표면의 철을 용해하여 크롬이 우세한 표면을 형성하는 것입니다.



- ▲ SUS-304 tank 바닥이 스크래치에 의해 녹이 발생함  
그라인딩으로 녹을 제거 하는 것은 재 발청을 유발시킴



- ▷ SkpChem의 산세액의 적용은 스테인리스 표면의 부동태화 표면을 형성하여 녹 발생을 억제하고, 과산세를 방지 합니다.

<혼산 산세액의 성분 및 특징>

**HF (Hydrofluoric Acid)**

무색, 자극 휘발성 액체  
 녹는점 19.4°C  
 피부 접촉시 격렬한 통증 유발  
 피부조직내부에 침투, 괴사 유발  
 뼈를 부식시킨다  
 50~60ppm, 30~60분 흡입하면 위독

**HNO3 (Nitric Acid)**

무색, 자극 부식성 액체  
 공기 접촉시 자극성 발연  
 녹는점 86°C

Vs

< Gas free 산세액의 성분 및 특징>

**NH4HF2 (Ammonium bi-fluoride)**

백색 분말  
 유리를 부식  
 수용액상태에서 무색, 무취  
 염의 형태로 발연성 없음  
 10% 수용액은 pH:5.0의 약산성  
 비중 : 1.65(분말 기준)

**60%-H2SO4 (Sulfuric Acid)**

강산, 휘발성 없음  
 저 농도 사용시 약화 위험 감소

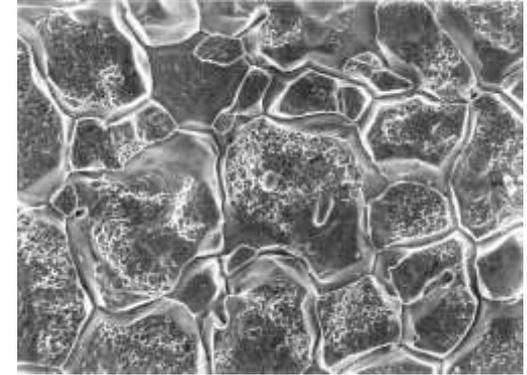
Additive  
 산세 촉진제

[ HF 4% + HNO<sub>3</sub> 15% ]

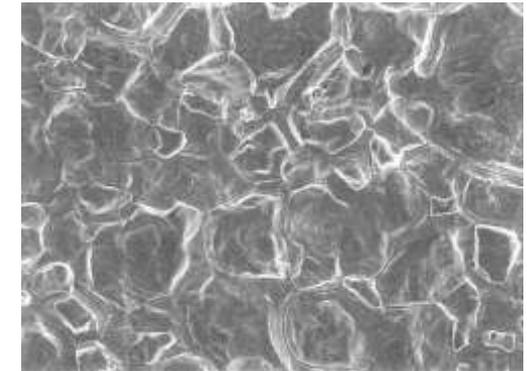
- ▷ 모재를 부식시켜 과산세 우려
- ▷ 대기 및 수질오염(NOx 가스)을 유발하고, 폐수 처리비용 고가
- ▷ 유독성 약품사용으로 작업 안전성이 취약하다
- ▷ 운송 및 취급 제한된다

[ NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 4% + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% + Additives ]

- ▷ 모재 부식이 없어 품질향상
- ▷ NOx가스가 발생 없음
- ▷ 사용액의 금속이온농도를 조절하면, 안정적인 생산이 가능하다
- ▷ 운송 및 취급 용이



혼산 산세액 적용 (과산세 표면) 입계 및 면부식 발생 심함



ECOS 산세액 적용 입계 및 면부식 발생 없음

❖ Welding scale 산세 및 녹제거 조성비

Water : 700Kg  
 NH4HF2 : 40kg  
 60%-H2SO4 : 60kg  
 Additive : 200 kg

❖ Annealed stainless steel 산세액 조성비

Water : 560Kg  
 NH4HF2 : 40kg  
 60%-H2SO4 : 200kg  
 Additive : 200 kg

# 05 스테인리스 스틸 파이프의 열처리 스케일 산세 적용의 예



▲ 50°C dipping

✓ No Fume (NOx free)



▲ After 10 min

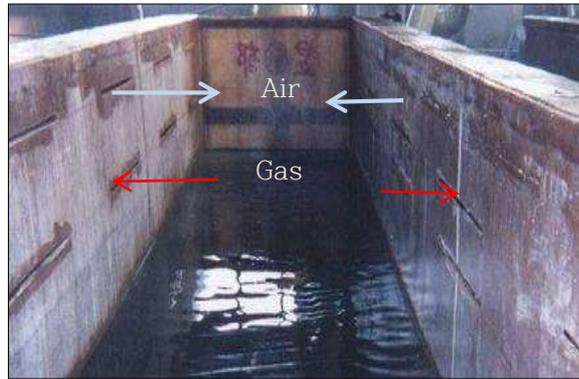
✓ Scale feel-off(No damage)



▲ Before and After



▲ Exhaust blower



▲ Pickling tank



▲ Pickled products

# SUS Vessel의 산세 적용 사례



▲ 산세 대상 Vessel



▲ 침적 산처리



▲ 산세 완료



▲ 산세 대상 열교환기

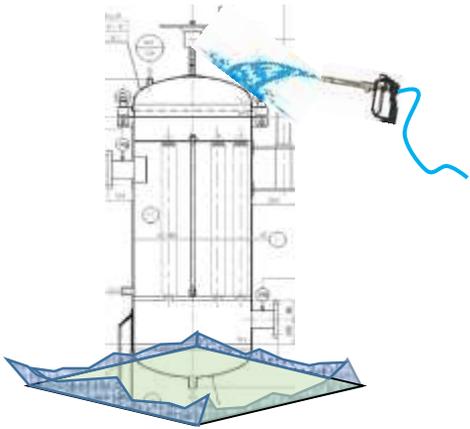


▲ 스프레이 산처리



▲ 산처리 적용 면의 비교

# SUS Vessel의 산세 적용 사례



▲ 스프레이 세정 전, 후 모습



▲ 질산 + 불산 세정제 적용시 Gas 발생 모습



▲ Vessel 탈지액 도포



▲ Vessel 산세액 도포



▲ 약 10~20분 후 고압수세

# 혼산 Vs ECOS 산세액의 NOx 가스 발생 분석 비교

- 시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)
- 측정방법 : 플라스틱용기에 혼산과 ECOS 용액을 300mℓ씩 넣는다.  
Pipe 시험편을 침적한다.  
Funnel에서 포집한 가스를 배관을 통하여 분석기기에 주입한다.  
2분 간격으로 측정치를 기록
- 용액조성 및 용액농도
  - \* 혼산 : 질산 10wt% + 불산 2.2wt + H<sub>2</sub>O, 30°C
  - \* ECOS 산세액 45 °C
- ※ 결과 : 혼산은 다량의 NOx가 발생하지만 ECOS 용액은 Nox 미발생



■ IMR-3000P 측정장치로 NOx 가스발생량을 측정

## 혼산 (Mixed Acid)

<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : 질산 10wt% + 불산 2.2wt + H<sub>2</sub>O, 30°C</p> <p>측정시간 : 11:58:55</p> <p>온도 : 19°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 0ppm</p> <p>NO : 0ppm</p>	<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : 질산 10wt% + 불산 2.2wt + H<sub>2</sub>O, 30°C</p> <p>측정시간 : 12:03:03</p> <p>온도 : 20°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 0ppm</p> <p>NO : 0ppm</p>
<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : 질산 10wt% + 불산 2.2wt + H<sub>2</sub>O, 30°C</p> <p>측정시간 : 12:07:15</p> <p>온도 : 19°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 0ppm</p> <p>NO : 0ppm</p>	<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : 질산 10wt% + 불산 2.2wt + H<sub>2</sub>O, 30°C</p> <p>측정시간 : 12:12:18</p> <p>온도 : 19°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 0ppm</p> <p>NO : 0ppm</p>

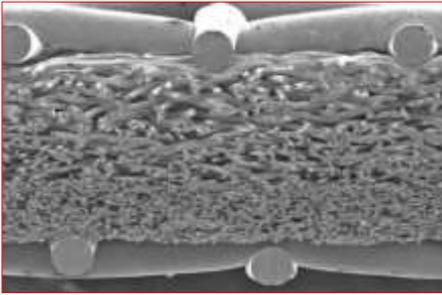
## ECOS 산세액

<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : ECOS 산세액, 45°C</p> <p>측정시간 : 12:24:00</p> <p>온도 : 18°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 22ppm</p> <p>NO : 276ppm</p>	<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : ECOS 산세액, 45°C</p> <p>측정시간 : 12:28:02</p> <p>온도 : 18°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 27ppm</p> <p>NO : 354ppm</p>
<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : ECOS 산세액, 45°C</p> <p>측정시간 : 12:32:04</p> <p>온도 : 20°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 35ppm</p> <p>NO : 401ppm</p>	<p>시험편 : 열처리된 SUS304 Pipe (I:42mm, O.Dia:27mm, I.Dia:19mm,T:4mm)</p> <p>용액 : ECOS 산세액, 45°C</p> <p>측정시간 : 12:36:23</p> <p>온도 : 19°C</p> <p>NO<sub>2</sub> : 44ppm</p> <p>NO : 495ppm</p>

ECOS산세액	11:58:55	12:03:03	12:07:15	12:12:18
T-Gas	19°C	20°C	19°C	19°C
T-Room	17°C	17°C	17°C	17°C
CO <sub>2</sub>	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
CO	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
H2S	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
NO <sub>2</sub>	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
O <sub>2</sub>	20.90%	20.90%	20.90%	20.90%
SO <sub>2</sub>	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
NO	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm

混酸	12:24:00	12:28:02	12:32:04	12:36:23
T-Gas	19°C	18°C	20°C	19°C
T-Room	18°C	18°C	18°C	18°C
CO <sub>2</sub>	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
CO	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
H2S	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
NO <sub>2</sub>	22ppm	27ppm	35ppm	44ppm
O <sub>2</sub>	20.90%	20.90%	20.90%	20.90%
SO <sub>2</sub>	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
NO	276ppm	354ppm	401ppm	495ppm

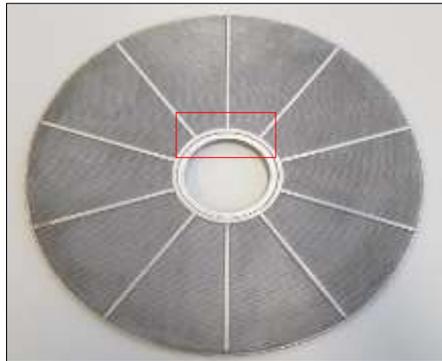
09 금속 섬유 (SUS-316 metal fiber) 필터의 산화막 제거 (침적 방법)



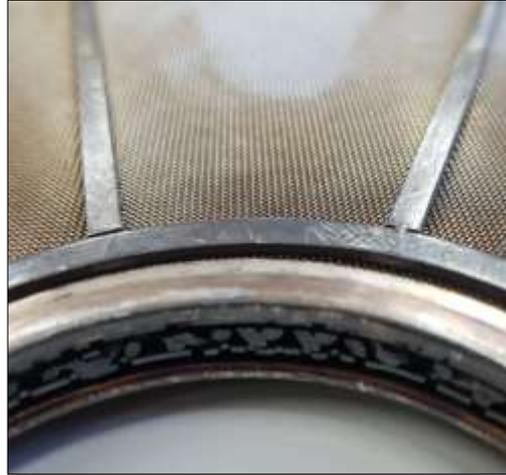
△ metal fiber 단면



△ Before cleaning



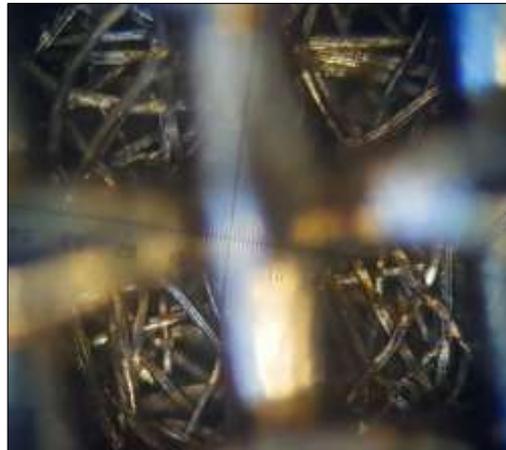
△ Before cleaning



△ Before cleaning

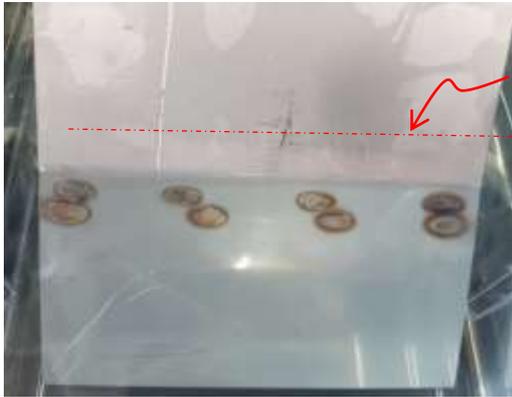


△ After cleaning



△ Enlarged Image

10 SUS-430 Welding Scale 제거 방법 (침적 방법)



침적 경계선



✓ Welding Scale 제거제에 침적 40°C 5분간 처리

✓ Welding Scale 이 제거된 모습



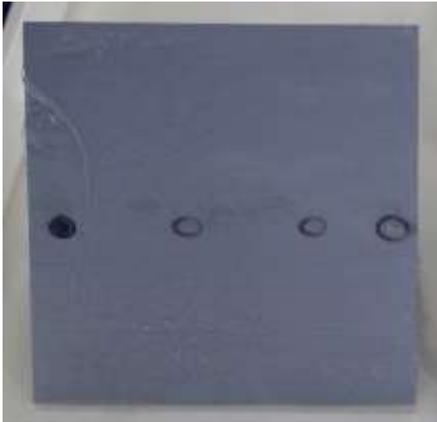
✓ 배면의 Welding Scale 이 제거된 모습



✓ 침적 및 미 침적 소재의 외관의 변화는 거의 없음

- Slightly pickling으로 스케일이 제거되고, 용접 흔적은 다소 남아 있으나, 인위적인 Manual 작업 흔적이 없어 제품 외관이 심미적으로 전면에 걸쳐 균일한 표면을 구현 할 수 있음

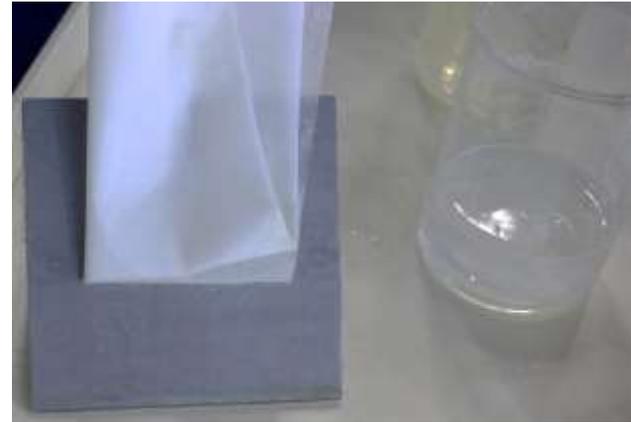
# 11 Carbone steel Welding Scale 제거 방법 (도포 방법)



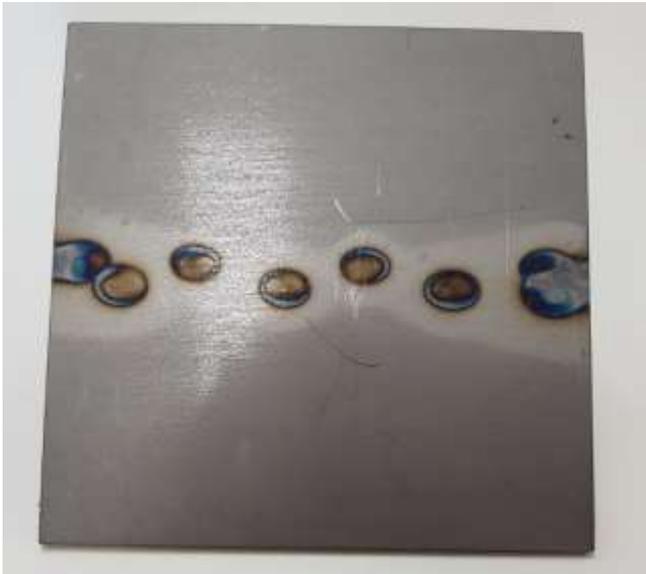
➤ ECOS-Q1을 균일하게 도포한다



➤ 스케일 부분은 두껍게 바른다



➤ 액 3분 후 ECOS-Q1을 wiper로 제거 후 방청액을 바르거나, 방청액에 침적(약 2분) 후 수세한다



✓ 처리 전 모습



✓ 처리 후 모습 (Scale이 완전히 제거됨)

# 차량의 배기 머플러의 열 산화막 및 알루미늄 휠의 산화막 및 오염물 제거(도포 방법)



자동차, 모터사이클의 머플러, 자전거 등의 녹 제거

차량의 알루미늄 휠의 녹 및 탄화물 제거

\*\*자동차 타이어 휠은 가혹 조건에서 노출되어 표면에 디스크 분진, 철분, 아스팔트의 먼지, 타르, 타이어 분진 등이 다량 부착할 뿐 아니라 디스크, 타이어의 마찰열에 의해 휠은 수백도 까지 온도가 상승되어 휠에 부착된 협잡물과 반응하여 표면이 변색(황변)을 일으킵니다. 따라서, 알루미늄 휠의 표면의 손상이 없는 강력하고 효과적인 세정제가 요구됩니다.

# 철강 부품의 녹 제거 (도포 방법)



\*\* ECOS-Q1은 카본 스틸, 스테인리스 스틸, 알루미늄 및 동 합금등 다양한 금속의 표면에 발생한 금속산화물(녹)을 도포하는 방법으로 제거하는 Gel 상태의 제거제로 다양한 형태 및 구조물에 적용이 가능합니다.

△ 녹이 발생한 철강 부품

△ 녹이 제거 된 모습



△ 녹이 발생한 부분에 Q1 도포

△ 10분간 방치 후 물로 수세

△ 녹이 제거된 상태

철강 부품의 녹 제거 (도포 방법)



일반 철판재의 녹 제거  
ECOS-Q1 도포



녹이 제거되는 단계



녹이 제거된 모습



녹이 발생한 규소 강판재의 녹  
제거 ECOS-Q1 도포



녹 제거 ECOS-Q1 도포



녹이 제거된 모습



화강석에 녹거재 도포



물로 수세



녹이 제거된 모습

# 15 Stainless steel (SUS-304) Rust Removing (도포 방법)



스테인레스 강판의 녹 발생 부위에 ECOS-Q1을 브러쉬로 도포하고 가볍게 쓸어 줍니다.



약 10분 정도 방치합니다. (장시간 방치하여도 변색 및 손상 없음)



물로 수세하여 녹 제거제를 씻어 냅니다



녹 및 이물질이 제거 된 모습 (점선 부분)



얇게 발생한 녹은 ECOS-Q1을 얇게 도포합니다.



녹 제거제가 잘 작용하도록 가볍게 문질러 줍니다.



약 10분 경과 후 물로 씻어냅니다



표면의 녹 및 이물질이 제거된 모습

\*\* 본 녹 제거 적용사례는 화학플랜트 및 조선소의 철강 구조물에 적용하며 본 철강재 블럭은 원가 절감을 위해 카본 스틸에 스테인리스 스틸을 라이닝한 것입니다. 일반적으로 플랜트 공사는 장기간에 걸쳐 시공되므로 대기 환경과 특히 해안가의 경우 금속표면이 산화되어 녹 발생이 쉽게 일어납니다. 그라인딩 및 브러싱 방법을 대체하며 표면에 스크래치를 남기지 않고 단시간 시공을 가능하게 합니다.