

## Aspen Plus모의체계에 의한 저온린산염 처리액의 산비결정

리정혁, 김철국, 심래의

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《과학자, 기술자들은 사회주의경제발전의 요구에 맞게 인민경제 모든 부문의 생산기술 공정과 생산방법, 경영활동을 새로운 과학적으로대우에 올려세우는데서 나서는 과학기술적문제를 전망성있게 풀어나가야 하겠습니다.》(《김정일선집》 제11권 증보판 138페이지)

금속표면의 린산염처리기술은 제품의 내부식성과 도장세기를 높이고 내마모성, 전기절연특성 등을 개선하기 위하여 광범히 응용되고있다.[1-3]

린산염처리공정을 과학화하는데서 무엇보다 중요한것은 처리액의 산비를 처리대상과 처리조건에 맞게 합리적으로 맞추는것이다. 그런데 공정의 실제적인 운영과정에 린산염처리액의 산비를 매번 실험적으로 결정하는것은 시간과 시약, 로력의 낭비로 되며 산비를 목적하는 값에 정확히 맞추는것은 더우기 어려운 문제로 제기되고있다.

한편 Aspen Plus모의프로그램은 각종 전해질계의 해리평형과 관련한 열역학적자료들을 자료기지로 가지고있는것으로 하여 전해질계의 평형과정에 대한 모의에서 믿음성이 높은것으로 알려져있다.[4]

우리는 Aspen Plus모의체계를 리용하여 초기원료들의 배합비로부터 린산염처리액의 조성과 pH, 산비를 결정하고 산비에 주는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

### 1. 린산염처리액의 산비결정을 위한 Aspen Plus모의조건

모의환경 및 모형설정린산염처리액의 산비는 화학적평형상태에 놓여있는 처리액의 총산도와 유리산도의 비로 결정된다. 여기서 총산도와 유리산도값은 0.1mol/L NaOH수용액을 적정용액으로 하는 중화적정에 의하여 결정되는데 적정속도가 매우 빠르므로 적정과정의 매순간이 화학적평형상태에 놓여있다고 볼수 있으며 따라서 이 과정을 《정적상태》모의로 진행하는것이 합리적이다. 한편 린산염처리액은 전해질계이므로 전해질계를 취급하는데 알맞는 물리화학적모형을 선택하여야 한다.

이로부터 우리는 《ELECNRTL》모형을 설정하였다.

이 모형에서는 액체상의 특성량들을 전해질-NRTL활동도결수모형으로부터 끌어내며 기체상의 특성량들은 Redlich-Kwong상태방정식으로부터 계산해낸다. 《ELECNRTL》모형은 매우 넓은 농도범위의 전해질수용액계에 대하여 처리할수 있는것으로 하여 널리 리용된다.

모형블록설정초기에 원료들로부터 린산염처리액을 제조하는 과정과 중화적정과정은 단순한 용해 및 이온교환반응(중화반응, 침전물형성반응, 기체형성반응 등)을 포괄하므로 기-액평형계에서 고찰할수 있다.

이로부터 우리는 《Flash2》모형블록을 선정하였다.

Visual Basic프로그램과의 연결초기에 원료들의 배합비에 대한 자료입력과 얻어지는 린산염처리액의 조성 및 pH값의 출력, 적정과정에 대한 직관적현시, 산비의 계산과 출력을 편리하게 하자면 다른 응용프로그램과 연결시켜 처리하는것이 합리적이다.

이로부터 Aspen Plus모의프로그램을 Visual Basic응용프로그램과 연결시켜 모의실험의 직관성과 자료입출력의 편리성을 도모하도록 하였다.

## 2. 모의실험결과

모의실험에서는 도장전처리용아연계저온린산염처리제를 기본으로 하여 고찰하였다.

### 1) 적정과정에 대한 모의

모의에 리용된 초기원료들의 배합량과 그에 따르는 린산염처리액의 pH 및 조성은 각각 표 1, 2와 같다.

표 1. 초기원료들의 배합량(g)

물	80% 린산	35% 질산	질산아연(고)	탄산나트륨(고)	아질산나트륨(고)
1 000	30	30	8	21	1

표 2. 저온린산염처리액의 pH 및 기본조성(질량%)

pH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
2.95	1.31	2.25	1.56	0.28	0.94	0.05	0.14

온도 20℃

표 2의 조성을 가진 저온린산염처리액에 대하여 중화적정과정을 모의한 실험결과는 그림과 같다. 그림에서 왼쪽 세로축은 적정과정에서 처리액의 pH, 오른쪽 세로축은 기본성분들의 퍼센트농도를 나타내며 가로축은 적정에 소비된 0.1mol/L NaOH수용액의 체적을 나타낸다.

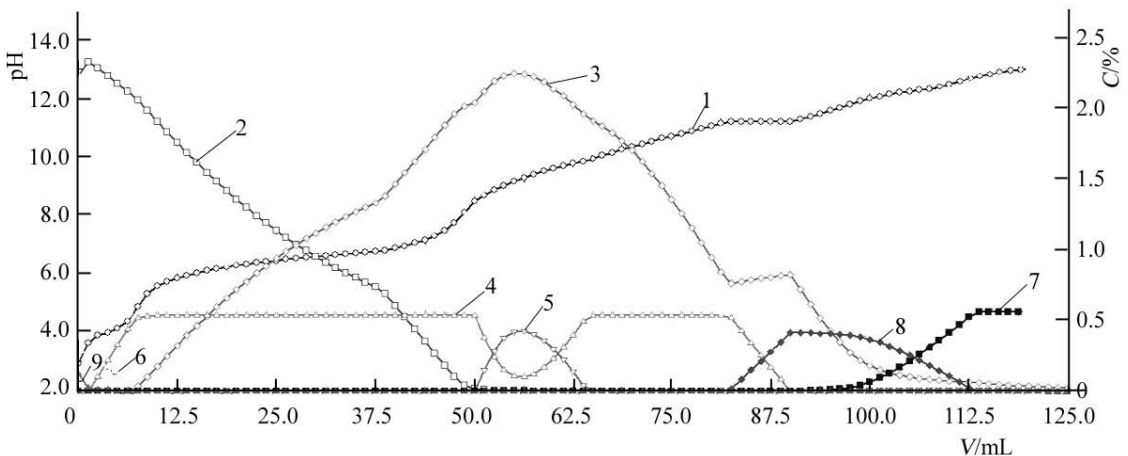
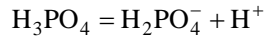


그림. 린산염처리액의 산비결정을 위한 중화적정모의실험곡선

1-pH, 2-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 4-Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5-ZnCO<sub>3</sub>, 6-Zn<sup>2+</sup>, 7-Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 8-Zn(OH)<sub>2</sub>, 9-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

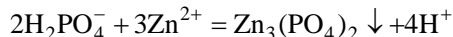
그림에서 보는바와 같이 pH 3.9에서  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 의 농도는 거의 령으로 되고  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 의 농도는 극대를 이룬다.

적정곡선에서 pH 3.5~4.0구간에서의 첫번째 비약은 린산의 1계단해리반응



가 완전히 끝나는것과 관련된다.

pH 4.0~4.7구간에서 적정곡선의 경사도는 비교적 완만하다. 이 구간에서  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 의 농도는 선형적으로 감소하고  $\text{Zn}^{2+}$ 의 농도는 선형적으로 증가하며 반면에  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 침전물의 량이 선형적으로 증가한다. 이 pH구간에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

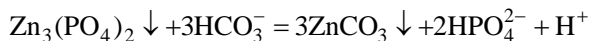


한편 pH 4.7~5.3구간에서의 두번째 비약은  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 침전물형성반응이 끝나고 린산의 2계단해리반응  $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ 가 시작되는것과 관련된다. 이 구간에서  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 의 농도는 선형적으로 감소하며  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 농도는 선형적으로 증가하기 시작한다.

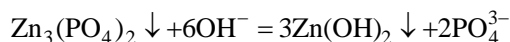
pH 5.3~7.5구간에서 적정곡선은 매우 완만한데 이것은 린산의 2계단해리반응이 지속되는것과 관련된다.(완충구간)

pH 7.5~8.5구간에서의 세번째 적정비약은 린산의 2계단해리반응이 끝나는것과 관련된다. 비약의 마감구간에서  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 의 농도는 거의 령으로 다가간다.

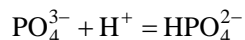
pH 8.5~9.9구간에서 pH는 비교적 서서히 증가하지만  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 침전물의 량은 급격히 적어지며 pH 9.3에서 극소로 되였다가 그 이후부터는 급격히 증가한다. 한편  $\text{ZnCO}_3$ 침전물의 량은 pH 9.3에서 극대를 이룬다. 그리고  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 농도는 pH 9.3에서 극대를 이룬다. 이것은 다음과 같은 화학적변화와 관련된다.



pH 9.9~11.2구간에서는 pH가 선형적으로 서서히 증가하며  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 농도는 급격히 감소하는데 이것은 린산의 3계단해리반응  $2\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$ 와 관련되어있다. pH 11.2에서 일정한 유지구간이 존재하는데 이것은 적정용액이 반응

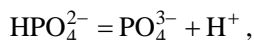


에 의하여 소비되기때문이다. 이때  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 농도는 반응



에 의하여 약간 증가한다.

pH 11.2~12.5구간에서 pH는 서서히 증가하며  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 농도는 지수함수적으로 감소하고  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 침전물의 량은 선형적으로 감소한다. 반면에  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 의 농도는 서서히 증가한다. 이것은 다음과 같은 화학적변화와 관련되어있다.



적정곡선에 대한 해석으로부터 첫번째 비약구간(pH 3.5~4.0)은 린산의 1계단해리반응이 일어나는 구간이므로 유리산도를 결정하고 세번째 비약구간(pH 7.5~8.5)은 린산의 2계단해리반응이 일어나는 구간이므로 총산도를 결정한다고 볼수 있다. 이것은 실험적으로 유리산도를 결정할 때 적정알림약으로 브롬페놀청(변색구간 3.0~4.6)을, 총산도를 결정할 때 페놀프탈레인(변색구간 8.2~10.0)을 리용하는 것과 일치하다.

## 2) 린산염처리액의 산비에 미치는 몇가지 인자들의 영향

기본처리제성분들의 영향 초기원료성분들이 린산염처리액의 산비에 주는 영향을 고찰하기 위하여 주목하는 성분의 함량만을 변화시키고 기타는 일정하게 유지하였다. 특히 린산이나 질산의 함량을 변화시키는 경우 유리산도에 큰 영향을 주므로 초기pH가 일정하게 유지되게 탄산나트륨의 함량을 조절하였다. 모의실험결과는 표 3과 같다.

표 3. 린산염처리액의 산비에 미치는 기본처리제성분들의 영향(온도 20℃)

No.	초기 원료배합량/g						pH	유리산도 /점	총산도 /점	산비
	물	80% 린산	35% 질산	질산아연 (교)	탄산 나트륨 (교)	아질산 나트륨 (교)				
1	1 000	10	30	8	12.76	1	2.90	1.00	24.0	24.0
2	1 000	20	30	8	16.85	1	2.90	1.50	37.5	25.0
3	1 000	30	30	8	21.00	1	2.90	1.75	50.0	29.0
4	1 000	40	30	8	25.00	1	2.90	2.00	62.5	31.0
5	1 000	50	30	8	29.20	1	2.90	2.50	76.0	30.4
6	1 000	60	30	8	33.30	1	2.90	2.75	88.0	32.0
7	1 000	70	30	8	37.50	1	2.90	3.00	100.5	33.5
8	1 000	40	10	8	19.08	1	2.90	2.00	57.5	29.0
9	1 000	40	20	8	22.05	1	2.90	2.00	61.5	30.7
10	1 000	40	40	8	27.99	1	2.90	2.00	65.0	32.5
11	1 000	40	30	10	25.00	1	2.90	2.00	63.5	31.8
12	1 000	40	30	12	25.00	1	2.90	2.00	64.0	32.0
13	1 000	40	30	16	25.00	1	2.90	2.00	65.0	32.5
14	1 000	40	30	8	20.00	1	2.07	11.50	68.5	6.0
15	1 000	40	30	8	21.00	1	2.17	9.00	68.5	7.6
16	1 000	40	30	8	22.00	1	2.28	8.00	67.0	8.4
17	1 000	40	30	8	23.00	1	2.42	6.00	66.0	11.0
18	1 000	40	30	8	24.00	1	2.61	4.00	65.0	16.3
19	1 000	40	30	8	24.50	1	2.73	3.00	64.0	21.3
20	1 000	40	30	8	24.70	1	2.79	2.50	63.0	25.4

표 3의 1-7에서 보는바와 같이 린산의 함량이 증가되는데 따라 유리산도와 총산도가 다같이 높아졌으며 산비도 증가되었다. 이것은 린산함량이 산비변화에는 결정적영향을 주지 않지만 유리산도와 총산도값에는 커다란 영향을 준다는 것을 보여준다. 일반적으로 강철의 린산염처리에서 산비뿐만 아니라 유리산도도 큰 영향을 준다. 유리산도값이 지나치게 작으면 철의 부식작용이 인차 끝나면서 얇은 피막이 형성되게 되며 결국 피막의 내부식성이 떨어지게 된다. 한편 유리산도값이 지나치게 크게 되면 피막형성속도가 떨어지게 된다.

표 3의 8-10과 11-13에서 보는바와 같이 질산이온과 아연이온의 함량이 변할 때 유리산도는 변하지 않고 총산도가 약간씩 변화되며 산비도 크게 변하지 않았다. 이것은 질산이온과 아연이온의 함량이 처리액의 유리산도나 총산도, 산비에 큰 영향을 주지 않는다

는것을 보여준다.

표 3의 14-20에서 보는바와 같이 탄산나트륨의 함량이 변할 때 pH가 커짐에 따라 유리산도값은 크게 감소되었지만 총산도값은 약간 감소하고 산비는 급격히 증가하였다.

이로부터 처리액의 pH는 유리산도와 산비에 결정적인 영향을 준다는것을 알수 있다.

첨가제성분들의 영향 몇가지 첨가제(Mg, Mn, Ni, Ca의 질산염)들을 아연계저온린산염처리액에 첨가할 때 처리액의 산비에 미치는 영향을 모의실험을 통하여 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 린산염처리액의 산비에 미치는 첨가제들의 영향

No.	첨가제의 함량/g				pH	유리 산도/점	총산도/점	산비
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
1	2	—	—	—	2.90	2.2	66.0	30.0
2	4	—	—	—	2.89	2.5	70.0	28.0
3	8	—	—	—	2.88	2.5	72.5	29.0
4	12	—	—	—	2.87	2.5	75.0	30.0
5	16	—	—	—	2.86	2.5	75.0	30.0
6	—	2	—	—	2.90	2.0	64.5	32.0
7	—	4	—	—	2.89	2.0	65.5	33.0
8	—	8	—	—	2.89	2.0	67.5	34.0
9	—	12	—	—	2.88	2.0	70.0	35.0
10	—	16	—	—	2.88	2.0	71.0	35.5
11	—	—	2	—	2.90	2.0	64.5	32.0
12	—	—	4	—	2.89	2.0	66.0	33.0
13	—	—	8	—	2.89	2.0	66.0	33.0
14	—	—	12	—	2.87	2.0	70.0	35.0
15	—	—	16	—	2.87	2.0	72.0	36.0
16	—	—	—	2	2.90	2.0	64.0	32.0
17	—	—	—	4	2.90	2.0	66.0	33.0
18	—	—	—	8	2.89	2.0	66.0	33.0
19	—	—	—	12	2.88	2.0	67.0	33.5
20	—	—	—	16	2.87	2.0	70.0	35.0

기본처리제성분들의 함량은 표 3의 4에서와 같음. 온도 20℃

표 4에서 보는바와 같이 첨가제성분들의 함량이 변화되는데 따라 처리액의 pH는 크게 변하지 않았으며 유리산도와 총산도, 산비도 큰 변화가 없었다. 다만 첨가제의 함량이 많아짐에 따라 총산도와 산비값이 약간씩 증가되었다.

이로부터 첨가제들은 처리액의 산비에 결정적인 영향을 주지 않는다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

Aspen Plus모의프로그램을 리용하여 진행한 모의실험결과 린산염처리액에서 린산함량이 많아지면 유리산도와 총산도, 산비는 다같이 커지며 처리액의 pH(2.0~3.0구간에서)가 높아지는데 따라 산비는 급격히 증가한다.

처리제성분들과 첨가제성분들은 산비에 큰 영향을 주지 않는다.

## 참 고 문 헌

- [1] D. Landolt et al.; Corrosion Science, 46, 9, 2281, 2004.
- [2] 唐春华; 金属表面磷化技术, 7, 216, 2009.
- [3] 尤伟等; 材料保护, 41, 3, 34, 2008.
- [4] 马海龙; 化学工业与工程技术, 29, 5, 16, 2008.

주체 103(2014)년 4월 5일 원고접수

### **Determination of the Acid Ratio of Phosphate Solution under the Low Temperature by the Simulation System of Aspen Plus**

*Ri Jong Hyok, Kim Chol Guk and Sim Thae Ui*

Using the Aspen Plus simulation program, the neutralization titration process we simulated to determine the acid ratio of phosphate solution for the surface treatment of steel, and considered the free acidity, the total acidity and the acid ratio of treatment solution.

From the result of the Aspen simulation, the increase of the phosphoric acid in the phosphate solution leads to increase the free acidity, the total acidity and the acid ratio remarkably, and the increase of pH (the range of 2.0~3.0) leads to increase the acid ratio. The other components of the solution dosen't infect to the acid ratio sensitively.

Key words: phosphate solution, Aspen Plus, metal surface treatment, acid ratio