매몰랑크의 희생애노드보호에서 토양의 전기전도도와 산소확산결수의 영향에 대한 모의

김 철 국

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《설비관리를 잘하는것은 생산을 정상화하고 장성시키기 위한 중요한 방도의 하나입니다.》(《김일성전집》제10권 74폐지)

화학공장들의 설비관리에서 중요한 문제의 하나는 설비부식을 철저히 막는것이다.

매몰된 강철관이나 탕크의 부식방지에는 희생애노드보호법이 주로 리용되고있다. 지난 시기 매몰된 탕크의 부식과정에 대한 모의연구[1, 3]에서는 산소의 확산속도를 고려하지 않았다. 즉 부식반응에 미치는 물질이동의 영향을 고려하지 않은 결함이 있었다.

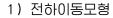
한편 중성매질에서의 강철부식에서 산소농도가 부식속도에 적지 않은 영향을 준다[2] 는것이 밝혀졌다. 이로부터 우리는 물리마당해석프로그람 COMSOL Multiphysics 5.0을 리 용하여 토양의 전기전도도와 산소의 확산특성이 매몰탕크의 부식속도에 주는 영향을 고 찰하였다.

1. 고찰하는 계에 대한 모형화

고찰하려는 탕크는 누운 원통형으로서 직경은 3m, 길이는 6m이다. 아연애노드는 탕크의 량옆에 설치되는데 원기둥형으로서 직경은 0.2m, 길이는 6m이다. 고찰하는 계의 자름면

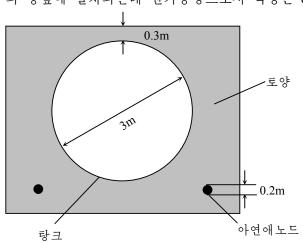
도는 그림 1과 같다.

탕크와 아연애노드의 길이가 다같이 6m로서 비교적 길기때문에 계를 2차원적으로 근사시켜 고찰할수 있다. 탕크와 아연애노드는 전기선에 의하여 단락되여있다.



고찰하는 계에서 전류의 흐름은 탕크와 아연애노드의 겉면 그리고 그것을 둘러싼 토양을 통해 흐르게 된다. 그러므로 고찰하는 구역의 내부는 토양으로 이루어지고 구역의 경계는 탕크의 외벽 및 아연애노드의 겉면이라고 볼수 있

그림 1. 고찰하는 계의 자름면도 벽 및 아연애노드의 겉면이라고 볼수 있다. 토양에서는 포텐샬경사에 따라 전류가 흐르며 전류가 발생하거나 없어지지 않는다. 구역의 경계에서는 산화환원반응에 의하여 전류흐름이 발생한다. 따라서 고찰하는 계에 대한 기본방정식과 경계조건은 다음과 같이 쓸수 있다.



기본방정식

이 방정식은 고찰하는 구역에서 일어나는 전류흐름이 정상과정이며 전류원이 없다는 것을 의미한다. 또한 흐르는 전류의 세기가 포텐샬경사와 전기전도도에 비례한다는것을 나타낸다. 토양전해질의 전기전도도는 모든 점에서 같다고 가정한다.

② 경계조건

$$[-\operatorname{grad}(\phi)]n=i_m \ (금속경계) \tag{2}$$

여기서 i_m 은 금속겉면에서 발생하는 산화환원전류의 밀도, n은 금속겉면에 수직인 단위벡토르이다

$$[-\sigma \operatorname{grad}(\phi)] \cdot n = 0 \quad (절 현 경계) \tag{3}$$

금속겉면에서 발생하는 산화환원반응으로는 다음과 같은 세가지 반응이 있다. 탕크겉면에서 철의 산화반응

Fe
$$\rightarrow$$
 Fe²⁺+2e, $E_{Fe}^0 = -0.409V$ (4)

아연애노드에서 아연의 산화반응

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e, E_{7n}^0 = -0.763V$$
 (5)

탕크겉면 및 아연애노드에서 다같이 일어나는 산소의 환원반응

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-, \quad E_{O_2}^0 = 1.228 - 0.059pH$$
 (6)

토양은 중성(pH=7)으로 고찰하였다. 그리므로 수소이온의 환원은 없고 산소의 환원 막이 동반되다고 보았다.

이러한 세가지 반응들에 의하여 전류흐름이 생기는데 매 반응에 대한 전류밀도는 타 펠식 (7)을 리용하여 계산한다.

$$i_{m} = i_{0,m} 10^{\frac{\eta_{m}}{A_{m}}} \tag{7}$$

여기서 i_m 은 전류밀도, $i_{0,m}$ 은 교환전류밀도, η_m 은 과전압, A_m 은 타펠곡선의 경사도를 의미한다. 첨자 m은 매 산화환원반응의 종류를 의미한다.

산소환원반응에 대한 분극식에서 교환전류밀도는 공기중산소농도에 해당한 값이다. 토양에서는 산소농도가 공기에서와 다르다는것을 고려하여 식 (8)에 의하여 교환전류 밀도를 수정하여 리용한다.

$$i_{0,O_2} = i_{0,m} \frac{c_i}{c_0} \tag{8}$$

여기서 c_0 은 공기중 산소의 농도, c_i 는 토양에서의 산소농도이다.

식 (8)에 의하여 물질이동속도가 전하이동속도에 영향을 주게 된다.

과전압은 $\eta = E - E^0$ 에 의하여 구한다.

 E^0 은 평형전극포텐샬. E는 전극포텐샬이다.

금속우에서 일어나는 산화환원반응들에 대한 분극파라메터들은 표 1과 같다.[1]

THE HAT WATER CARE CARE IN THE CARRIED				
반 응	평형포텐샬	교환전류밀도	타펠경사	
	/V	$/(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$	/V	
아연산화반응	-0.763	1.0	0.12	
강철산화반응	-0.409	$7.1 \cdot 10^{-2}$	0.41	
아연우에서 산소환원반응	0.81	10^{-7}	-0.25	
강철우에서 산소환원반응	0.81	$7.7 \cdot 10^{-6}$	-0.25	

표 1. 금속우에서 일어나는 산화환원반응들에 대한 분극파라메터

2) 물질이동모형

물질이동과정에 대한 기본방정식과 경계조건은 다음과 같다.

① 기본방정식

기본방정식은 피크의 확산법칙에 기초하여 세운다.

$$\operatorname{div}[-D_{i}\operatorname{grad}(c_{i})] = 0 \tag{9}$$

$$N_i = -D_i \operatorname{grad}(c_i) \tag{10}$$

여기서 c_i 는 산소의 농도 (mol/m^3) , D_i 는 산소의 확산결수이다. N_i 는 단위면적을 통하여 단위시간동안에 지나가는 화학종 i의 물질량으로서 전극반응에 대하여 전류밀도로 표시하면 4 (11)과 같다.

$$N_i = \sum_{m} \frac{v_{i,m} i_m}{n_m F} \tag{11}$$

② 경계조건

$$-n \cdot N_i = \sum_m R_{i,m} \ (급속경계) \tag{12}$$

여기서 $R_{i,m}$ 는 전극우에서 화학종 i가 반응 m에 의하여 환원되는 전극반응속도이며 전류 밀도로 나타내면 식 (13)과 같다.

$$R_{i,m} = \frac{v_{i,m}i_m}{n_m F} \tag{13}$$

여기서 $v_{i,m}$ 은 화학량론곁수로서 식 (6)으로부터 -1(-부호는 반응물)의 값을 가진다.

또한 n_m 은 반응에 참가하는 전자수로서 식 (6)으로부터 4의 값을 가진다.

$$-n\cdot N_i=0$$
 (나머지경계들) (14)

방정식의 풀이는 COMSOL Multiphysics 5.0의 유한요소법에 의하여 구하였다.

2. 모이결과 및 고찰

1) 전해질포덴샬분포 및 산소농도분포

고찰하는 계에서 전해질포텐샬분포와 산소농도분포는 그림 2, 3과 같다.

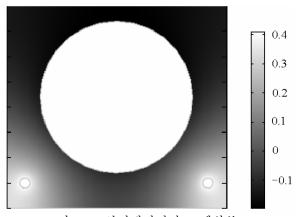


그림 2. 토양전해질에서 포텐샬분포

그림 2에서 보는바와 전해질의 포텐샬은 전체 구역에서 변화가 크지 않으며 탕크웃 부분에서 상대적으로 약간 낮다는것을 알수 있다.

모의에서는 토양의 비전기전도도 50mS·m⁻¹, 산소의 확산곁수 10^{-8} m²·s⁻¹로 보았다.

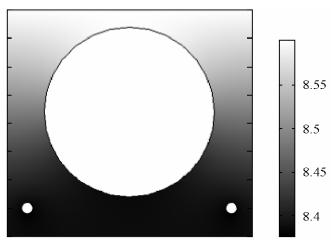


그림 3. 토양에서의 산소농도분포

그림 3에서 보는바와 같이 산소농도는 탕크웃부분에서 비교적 높고 그아래부분에서 는 상당히 낮다는것을 알수 있다.

2) 개별적인 반응들에 해당한 전류밀도

금속표면에서 개별적인 전극반응에 해당한 전류밀도는 그림 4와 같다.

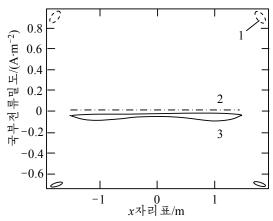


그림 4. x축방향에서 개별적인 전극반응에 해당한 전류밀도 1-아연의 산화전류밀도, 2-철의 산화전류밀도, 3-산소의 환원전류밀도

그림 4로부터 알수 있는바와 같이 아연의 부식전류밀도는 상당히 크며 강철의 부식 전류밀도는 상당히 작다. 즉 아연애노드에 의한 강철의 방부식작용이 명백히 일어난다는 것을 알수 있다.

산소의 환원반응은 탕크웃겉면에서 비교적 활발히 일어나는데 이것은 그림 3에서 보여준 산소농도가 탕크웃부분에서 높다는 자료로부터 상대적으로 높은 산소농도에 기인되는것이라고 볼수 있다.

3) 로양전기전도도의 영향

토양의 전기전도도는 토양의 조성과 함수률, 다짐정도 등에 관계되는 복잡한 량이다. 토양의 비전기전도도는 $5\cdot10^{-4}\sim5\cdot10^{-2}$ S·m $^{-1}$ 범위에서 변한다.[1, 3]

이러한 변화범위에서 토양전기전도도의 변화에 따르는 탕크표면 및 아연애노드에서 부식전류밀도의 변화는 표 2와 같다.

토양의 비전기전도도	강철의 부식전류밀도	아연의 부식전류밀도	
$/(\text{mS}\cdot\text{m}^{-1})$	$/(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$	$/(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$	
0.5	0.25	0.65	
5	0.18	2.42	
50	0.022	4.54	

표 2. 로양의 전기전도도에 따르는 탕크표면 및 아연애노드에서 부식전류밀도의 변화

표 2로부터 알수 있는바와 같이 토양의 전기전도도가 커집에 따라 강철의 부식전류는 작아지고 아연의 부식전류는 커진다. 이것은 토양의 전기전도도가 커질수록 방부식전지(아연산화-산소환원)가 더 잘 동작하기때문이라고 볼수 있다. 다시말하여 토양의 전기전도도가 매우 작으면 전지회로가 구성되지 않으므로 아연애노드가 탕크에 대한 부식보호의 역할을 거의 하지 못하게 되며 토양의 전기전도도가 커야 전지회로가 구성되여 방부식작용이 원만히 진행될수 있게 된다. 그러므로 희생애노드보호법으로 강철의 부식을 방지하자면 토양의 전기전도도가 될수록 커야 한다. 그러나 이때 아연애노드의 소비가커진다는것을 반드시 고려하여야 한다.

4) 산소확산결수의 영향

토양의 산소확산곁수에 따르는 부식전류의 변화를 고찰하였다. 중성 및 알카리성매질에서 산소의 환원이 부식에 중요한 작용을 한다는것이 선행연구[2]를 통해 알려졌다.

토양의 산소확산결수 역시 결정하기 힘든 량으로서 토양의 기공구조와 다짐률 등에 관계된다. 토양에서 산소의 확산결수는 $10^{-9} \sim 10^{-7} \mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ 사이에 놓인다고[2] 보고 이 범위에서 확산결수의 변화에 따르는 부식전류밀도의 변화를 고찰하였다.(표 3)

산소확산곁수	강철의 부식전류밀도	아연의 부식전류밀도
$/(m^2 \cdot s^{-1})$	$/(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$	$/(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$
10^{-9}	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.44
10^{-8}	$2.2 \cdot 10^{-2}$	4.5
10^{-7}	0.1	19

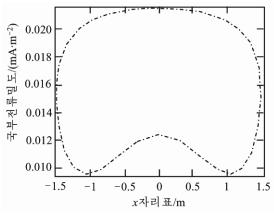
표 3. 산소확산결수의 변화에 따르는 부식전류밀도의 변화

표 3으로부터 알수 있는바와 같이 산소의 확산결수가 커짐에 따라 강철의 부식전류와 아연의 부식전류는 다같이 커진다. 표 3에서 희생애노드보호를 하는 조건에서 산소확산결수가 최대인 경우 즉 부식속도가 상대적으로 가장 빠른 경우에 대하여 탕크표면의 부식속도 및 아연애노드의 수명을 계산해보면 각각 2.6·10⁻⁴mm/y, 3년 6개월이다.

5) 애노드의 설치위치의 영향

희생애노드의 위치를 변화시켰을 때 부식전류의 변화를 고찰하였다.(그림 5, 6)

희생애노드의 위치에 따라 그림 5의 경우 부식속도는 탕크웃부분에서 상대적으로 크고 아래부분에서 작으며 탕크량쪽에서는 그 중간에 놓인다. 그림 6의 경우 탕크웃부분과 아래부 분의 부식속도는 상대적으로 빠르고 탕크량쪽에서의 부식속도는 상대적으로 느리다.



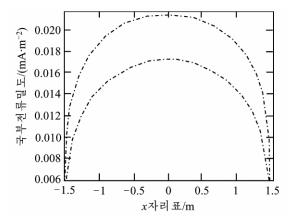


그림 5. 희생애노드가 탕크의 량쪽밑에 있을 때 부식전류분포

그림 6. 희생애노드가 탕크의 량쪽중간에 있을 때 부식전류분포

평균부식속도는 탕크량쪽밑에 설치했을 때 0.015 5mA/m², 탕크량쪽중간에 있을 때 0.014 8mA/m²로서 중간에 설치했을 때가 조금 느리다.

이러한 모의결과들은 선행연구[1]의 실험결과를 충분히 설명해준다.

맺 는 말

매몰탕크의 표면에서 포텐샬 및 전류분포를 계산하기 위한 수치모형을 세웠다. 2개의 희생애노드(아연)에 의하여 보호되는 강철탕크에 대한 모의는 토양의 전기전도도와 산소 확산곁수가 강철탕크의 부식속도에 중요한 영향을 미친다는것을 보여주었다.

참 고 문 헌

- [1] B. O. Hasan et al.; Journal of Natural Gas Science and Engineering, 46, 71, 2017.
- [2] D. Rabiot; J. of Applied Electrochemistry, 29, 541, 1999.
- [3] Diran Basmadjian; Mass Transfer, CRC Press, 111, 2005.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Simulation of Influence of Soil Electric Conductivity and Oxygen Diffusivity Coefficient in Sacrificial Anode Protection of Buried Tanks

Kim Chol Guk

A numerical model was set up to calculate the distribution of potential and current density on the surface of buried tank. The steel tank of interest was protected by two sacrificial anodes. The simulation showed that the soil conductivity and the oxygen diffusivity coefficient were the important influential parameters on the corrosion rate of the steel tank.

Keywords: sacrificial anode protection, electric conductivity, diffusivity coefficient