

〈產學協同〉

冷却用水의 管理와 그 對策

李 和 榮 · 金 冕 燮

한양대학교 화학공학과

Cooling Water Management and Measures

H. Y. Lee · M. S. Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

1. 緒 論

최근 國內 重工業의 發達과 더불어 製鐵, 製鋼業系의 比약적인 發達을 이룩하게 되었다. 또한 도시 인구의 증가와 國民의 生活水準의 향상으로 인하여 良質의 풍부한 水源을 필요로 하게 되어 물의 供給과 需要 그리고 管理는 커다란 문제로 등장하게 되었다. 특히 製鐵 製鋼業系의 工業用水의 使用量은 막대한 量에 달하며 또한 工業水의 使用量 증가로 인한 生産 原價에 미치는 영향은 매우 重大하다 하겠다. 그리하여 製鐵 製鋼業系에서도 각종 冷却用水 및 工場廢水를 處理하여 가장 경제적인 循環, 再 使用方法을 채택하고 있으며 이를 위해 많은 研究가 이루어져 있다¹⁻⁷⁾.

製鐵 製鋼工場의 冷却系는 間接冷却系와 直接冷却系로 구분되며 이중 間接冷却系는 開循環 冷却系와 閉循環 冷却系로 되어 있다.

本 報에서는 國內 주요 製鐵 製鋼業系중 ABCD의 4 個 工場을 택하여 冷却用水의 運轉管理와 水質管理 상태를 조사하고 冷却用水의 濃縮倍數 및 保有時間을 算出 比較하고 冷却用水의 水質分析結果를 基礎로 하여 Langelier 飽和指數를 算出하여 補給水 및 循環水에 對한 CaCO₃ Scale 및 腐蝕 發生 가능성을 판단하였고 또 Cl⁻ 濃도에 의한 循環水의 濃縮比를 기초로 Scale 生成 여부의 추정과 生成 Scale을 分析 比較하였다.

2. 實 驗

1) 濃縮倍數

循環水 中の 溶解固形物의 濃도와 補給水 中の 溶解固形物의 濃도의 比를 濃縮倍數라 하고 그의 理論값과

實測값을 다음과 같이 구하였다.

i) 理論濃縮倍數

循環水의 量이 항상 一定하다고 보면

$$M = E + B \quad (1)$$

단, $M =$ 補給水의 流速 (M³/hr)

$E =$ 冷却塔에서의 冷却水의 증발損失速度 (M³/hr)

$B =$ 冷却塔에서의 冷却水의 飛散損失速度 (M³/hr) + blow down (M³/hr)

또한 單位時間에 循環系統에서 排出되는 溶解固形物의 量과 補給되는 溶解固形物의 量이 항상 같도록 操作한다면

$$M \cdot S_M = B \cdot S_C \quad (2)$$

단, $S_M =$ 補給水 中の 溶解固形物의 濃度 (ppm)

$S_C =$ 循環水 中の 溶解固形物의 濃度 (ppm)

따라서

$$N = \frac{S_C}{S_M} = \frac{M}{B} = \frac{E}{B} + 1 \quad (3)$$

단, $N =$ 濃縮倍數

일반적으로 開放冷却循環系에서는 蒸發損失은 循環水의 約 1%에 해당하며 飛散損失은 강제 통풍형의 경우 約 0.3~1.0%, Spray pond의 경우 1.0~5.0%이다.

ii) 實測濃縮倍數

循環水와 補給水 中の Cl⁻ 濃도를 각각 測定하여 그 比를 구하였다.

2) 循環水의 保有時間

循環水의 保有時間은 다음 式에 의하여 算出하였다.

$$t_A = \frac{H}{B+E} = \frac{H}{M} \quad (4)$$

단, H =保有水量(M^3/hr)

t_A =保有時間(hrs)

일반적으로 保有時間은 50시간 이내일 경우 가장 이상적이며 100~200 시간 일수도 있다.

3) Langelier 飽和指數

Langelier 飽和指數는 다음 式에 의해 구하였다.

$$I_s = pH - pH_s \quad (5)$$

$$pH_s = pCa + pAlk + C \quad (6)$$

단, I_s =Langelier 飽和指數

$pH = H^+$ 이온濃度指數

pH_s =總括指數

pCa =Ca 硬度指數; $CaCO_3$ 로 환산한 Ca^{++} 이온濃度(ppm)의 常用對數값

$pAlk$ =M-알카리度指數; $CaCO_3$ 로 환산한 M-알카리濃度(ppm)의 常用對數값

C =全固形物 強度指數; 全固形物濃度(ppm)의 常用對數값을 溫度에 따라 補正한 값

C 값의 산출은 Langlier가 제안한 方法에 의하여 全固形物濃度(ppm)와 온도로부터 구하였다. 여기서 全固形物濃度는 Langelier 飽和指數로부터 Scale 형성 判정법은 다음에 준하였다.

i) $I_s=0$ 인 경우

물 중의 Ca^{++} 이온, 알카리이온 등이 그 온도에서 평형을 유지하여 Scale의 형성이나 腐蝕의 발생이 없다.

ii) $I_s > 0$ 인 경우

Ca^{++} 이온은 그 온도에서 過飽和狀態로 Scale 형성이다.

iii) $I_s < 0$ 인 경우

Ca^{++} 이온은 不飽和狀態로서 金屬表面에 보호피막을 형성하지 않아 腐蝕현상을 일으킨다. Langelier 飽和指數로부터의 Scale 형성 및 腐蝕현상의 判별은 溶解固形物 2000ppm 以下에서 근사적으로 가능하나 단지 $CaCO_3$ 의 折出여부에 기인한 대략적인 判별로 腐蝕의 原因이 되는 溶存酸素, 鹽素이온, Slime 등에 대하여는 전혀 고려되지 않고 있다. 또한 이 方法에 의한 判정은 Ca 硬度($Ca-H$)가 20ppm 이하 및 溶解固形物이 200ppm 이상일 때는 잘 적용되지 않는다.

4) 물의 농축에 의한 pH 및 각 濃度の 理論값 산출

예비실험의 결과 pH와 M-알카리度的 추정은 다음과 같이 행하였다.

i) pH

循環水의 pH를 補給水의 pH로부터 추정할 때 사용한 式은 다음과 같다.

$$pH_c = 0.69(N-1) + pH_m$$

단, pH_c =循環水의 pH

pH_m =補給水의 pH

이 式은 N 가 3까지는 근사적으로 사용할 수 있다.

ii) M-알카리度

물의 농축에 따르는 M-알카리度的 추산은 다음 式에 의해 행하였다.

$$M_c = 9.7(N-1) + M_m$$

단, M_c =循環水의 M-알카리度(ppm)

M_m =補給水의 M-알카리度(ppm)

iii) 全硬度($T-H$), Ca 硬度($Ca-H$), Cl^- 濃度, SO_4^{--} 濃度, SiO_2 濃度, Fe 濃度, 溶解固形分(TDS)

補給水 중의 각 농도에 실측 N 를 곱하여 구한다.

5) Slime의 장애와 실태의 관찰

冷却水 중의 Slime의 發生 및 증가상태와 Slime의 種類를 관찰하기 위해 현장에서 冷却水를 채취하여 현미경으로 관찰하였다.

6) Scale 分析, 물 分析

製鐵 製鋼工業의 冷却管 表面에 부착된 Scale를 채취하여 그의 化學成分을 KSL 3120에 준하여 분석하였다.

3. 結果와 考察

國內의 A工場과 D工場에서는 간접冷却用水와 직접冷却用水를 분리한 開放循環冷却系를 사용하고 있으며 B工場에서는 간접冷却用水와 직접冷却用水를 분리하지 않은 開放循環冷却系를 사용하고 있으며 C工場에서는 간접冷却用水는 一過式冷却方式을, 직접冷却用水는 開循環冷却系를 사용하고 있다.

위의 각 공장에서의 冷却用水의 管理實態를 조사한 결과는 Table 1과 같다.

開循環方式에 의한 冷却用水의 濃縮管理는 특히 溶解固形物の 濃縮방지와 scale析出 방지를 위해 중요하다. Table 1에서의 濃縮倍數는 實驗 1)의 i)에 의해 구한 값이며 保有時間은 實驗 2)에 의해 구한 값이다. Table 1에서 보는 바와 같이 A工場에서의 경우가 理論濃縮倍數가 6.6~6.8로 가장 크고 保有時間도 600시간으로 가장 크다. 그러나 B, C, D, 공장은 理論濃縮倍數와 保有時間은 거의 비슷하다.

Table 2에는 각 공장에서의 補給水와 循環水를 채취하여 分析한 결과를 실었다. Table 2 중 Langelier 飽和指數는 實驗 3)의 方法으로 구한 값이며 濃縮倍數는 實驗 1)의 ii)의 方法에 의해 계산한 實測濃縮倍數이다. A와 B工場의 實測濃縮倍數가 각각 3.6, 3.1로 대단히 크므로 blow down 量을 많이 하여 實測濃縮倍數값을 낮출필요가 있다. C공장의 경우는 腐蝕의 요인이 되는 Cl^- 및 SO_4^{--} 특히 Cl^- 함량이 많으므로 腐蝕

Table 1. Operation control of cooling water

Item	Factories			
	A	B	C	D
Cooling system	Recirculating system	Recirculating system	Once-through system	Recirculating system
Cooling method	Indirect cooling	Indirect and direct cooling	Indirect and direct cooling	Indirect cooling
Circulating water capacity	200M ³ /hr	500M ³ /hr	3,000M ³ /hr	max 1,600M ³ /hr
Holding water capacity	1,000M ³	200M ³	2,000M ³	3,000M ³
ΔT	7~8°C	7~8°C	10°C	8~10°C
Evaporation loss	1.4M ³ /hr	4~5M ³ /hr	30~40M ³ /hr	30M ³ /hr
Drift loss	0.25M ³ /hr	0.4M ³ /hr	6M ³ /hr	0.8M ³ /hr
Blow down		5~6M ³ /hr	50~60M ³ /hr	40~50M ³ /hr
Make-up water capacity	1.7M ³ /hr	10M ³ /hr	100M ³ /hr	about 80M ³ /hr
Concentration rate (theoretical)	6.6~6.8	1.6~1.9	1.5~1.8	1.5~1.7
Holding time	about 600hrs	about 20hrs	about 20hrs	about 35hrs
Cooling water treatment	untreat	treat	treat	treat

Table 2. Analytical data of make-up and recirculation cooling water

Items	Factories		A		B		C		D	
	samp	led	make-up	circulation water	make-up	circulation water	make-up	circulation water	make-up	circulation water
Tem(C)			24	35	24	35	23	32	23	30
pH			7.2	8.0	7.1	8.1	7.5	8.0	7.5	8.1
T-H(ppm)			60	160	57	170	153	180	69	78
Ca-H(ppm)			50	124	49	136	46	68	50	62
M-alkalinity(ppm)			40	54	48	60	114	134	49	65
Cl ⁻ ion(ppm)			16	50	18	64	437	443	40	49
SO ₄ ²⁻ ion(ppm)			60	135	65	113	28.2	70.2	14.5	19
SiO ₂ (ppm)			7.0	12	7.7	11.2	35.6	32.4	10.1	13.8
Fe(ppm)			0.4	1.1	0.38	1.0	5.2	3.8	0.4	1.3
Turbidity(ppm)			2.0	13	3.0	22	8.6	23.4	2.0	17
Conductivity(/cm)			245	556	210	663	1,890	2,065	360	405
T. D. S(ppm)			125	281	112	333	940	1,120	190	200
Is			1.8	2.2	1.6	2.2	1.5	1.9	1.9	2.5
Concentration rate (experimental)				3.1		3.6		1		1.2

의 가능성을 예측할 수 있다. C공장의 경우는 간접冷却水가 一過式循環方式이고 D공장의 경우는 濃縮倍數가 비교적 작기 때문에 제외하고 A, B 공장의 경우를 Table 3에서 비교하였다. Table 3에서의 pH의 이론값은 實驗 4)의 i)의 방법에 의하여 계산한 값이고 M-알칼리도의 理論값은 實驗 4)의 ii)의 방법에 의하여 계산한 값이다. 또한 全硬度, Ca 硬度, SO_4^{--} , SiO_2 , Fe, 全溶解固形物의 理論값은 實驗 4)의 iii)에 의하여 계산한 값이다. 이 표에서 循環水의 자이온의 理論的인 추정값과 實測값을 비교하면 순환수의 Ca 硬度, M-알칼리도, SiO_2 , Fe, SO_4^{--} 등의 농도가 상당히 적은 것은 오염에 의한 析出로도 생각할 수 있으나 대부분 scale을 형성하였기 때문이라 생각된다.

Table 3. Comparison between analytical value and theoretical of the recirculating cooling water

Factories	A			B		
	make-up	Circulation water		make-up	Circulation water	
Temp(°C)	24	35	35	24	35	35
pH	7.2	8.0	8.6	7.1	8.1	8.9
T-H(ppm)	60	160	186	57	170	205
Ca-H(ppm)	50	124	155	49	136	176
M-alkalinity (ppm)	40	54	60	48	60	73
Cl ⁻ ion (ppm)	16	50	50	18	64	64
SO_4^{--} ion (ppm)	60	135	186	65	113	234
SiO_2 (ppm)	7.0	12	21	7.7	11.2	28
Fe(ppm)	0.4	1.1	1.2	0.4	1.0	1.4
T. D. S(ppm)	125	281	388	112	333	403
Is	1.8	2.2	2.1	1.6	2.2	2.8
Concentration rate (experimental)		3.1			3.6	

冷却用水의 顯微鏡 관찰에 의해 冷却方式에 따라 발생하는 微生物의 種類 및 증식상태가 다름을 알 수 있었고 直接 冷却水의 경우 冷却水가 직접 高溫의 鐵表面과 접촉하므로 물 중에 酸化鐵의 미세한 粒子가 존재하여 鐵박테리아가 발생 서식하고 있어 冷却水는 붉은 색을 띄고 있었다. 冷却水 중의 slime은 주로 冷却塔, pipe 등에 조류나 微生物이 다량 발생하고 있어 一般用水나 間接冷却用水에 오염되는 현상이 있었다.

Slime의 관찰 결과 일반적으로 많이 발생 서식되는 微生物은 Table 4와 같다.

Table 4. Microscopic observation results of cooling water

Microbe	A	B
Sphaero folus natans	##	###
Zoogloea	++	###
Geofrichum candidum	++	++
Cephalosporium SP	+	+
Mucor fragilis	+	+
Trichoderma SP	+	+
Penicillium SPP	++	+

Table 5. Scale analysis data

Factories	C	A, B, D	General Chemical factory
CaO(%)	8.0	30.4	51.3
MgO(%)	16.5	2.7	4.5
Al_2O_3 (%)	trace	1.8	2.1
Fe_2O_3 (%)	25.7	24.1	3.3
SiO_2 (%)	19.7	14.8	1.1
SO_3 (%)	5.7	1.4	0.3
CO_2 (%)	4.2	13.3	31.2
Ig loss(%)	12.8	8.4	2.1
etc(%)	7.4	4.5	4.1

각 공장의 mold에 부착된 scale과 일반 化學工場의 冷却 tube에 부착된 scale을 채취하여 分析 비교한 결과가 Table 5이다. 일반 化學工場의 scale의 分析 결과는 수질 또는 조건 등에 따라 다를 수 있으나 주로 CaO 및 CO_2 가 주성분으로 되어 있는데 製鐵 製鋼工場의 경우는 CaO, Fe_2O_3 , SiO_2 가 주성분을 이루고 있으며 灼熱感量은 대부분 조류 및 微生物에 의한 것으로 생각된다. 특히 C공장의 경우 MgO 성분이 16.5%나 되는 것은 海水의 오염으로 생각된다. 이것은 Table 2의 Cl^- 濃도가 437ppm로 되는 것으로도 입증된다.

4. 結 論

國內 대단위 製鐵, 製鋼工場인 A, B, C, D工場의 冷

却水管理狀態를 조사 분석한 결과 다음의 結論을 얻었다.

1. A, B 工場은 實測濃縮倍數가 지나치게 크므로 blow down의 증가에 의해 實測濃縮倍數를 낮추어야 한다.
2. C 工場의 경우는 冷却水 中の Cl^- 濃度가 크므로 腐蝕의 가능성이 크므로 Cl^- 濃度を 더 낮추기 위한 물의 前處理가 더 요구된다.
3. D 工場은 冷却水處理에 별 문제점이 없었다.

引用文獻

- 1) W.H. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1678 (1935)
- 2) S.J. Duly, *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 304 (1950)
- 3) P.J. Sereda, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 159 (1960)
- 4) A. Diavnieks, *Corrosion*, **10**, 224 (1954)
- 5) D. Roller, *ibid.*, **16**, 399 (1960)
- 6) H. Levinstein, *J. Appl. Phys.*, **20**, 306 (1949)
- 7) R. S. Sennett and G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 203 (1954)