한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol 8, .No. 3, Sept., 1979

<産學協同>

開循環冷却系에 의한 間接冷却水의 處理

李 和 榮·金 晃 燮
한양대학교 화학공학과

Treatment of Cooling Water by Open Circulation

H. Y. Lee · M. S. Kim
Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

1. 諸 論

製鐵 製鋼工場의 間接冷却水는 開循環冷却系와 閉循環冷却系로 되어 있으나 國內 대부분의 工場에서는 開循環冷却系를 택하고 있다. 製鐵 製鋼用 冷却水의 경우 다른 일반 공업용 冷却水와 마찬가지로 가능한 한 낮은 溫度이어야 하며 Scale이 생성되지 말어야 한다. 즉 Langelier 飽和指數가 0이어야 한다. 또한 金屬에 대한 腐蝕이 적어야 하며 Slime의 번식이 없어야 한다[1~3].

일반 冷却水用의 경우는 화학적인 약품처리로서 腐蝕, Scale, Slime 등의 장해를 예방 및 제거 가능하나 製鐵 製鋼工場의 間接冷却水의 경우는 mold의 表面의 溫度가 높다는 등의 특수성 때문에 약품처리에 의한 冷却水 관리에는 많은 어려움이 있다.

따라서 본 報에서는 循環水에 첨가할 약품의 선정과 이 약품의 실용 가능성의 조사와 현장에 적용 여부를 검토하였다.

2. 實驗方法

1) 腐蝕 억제제 선정

삼각 flask에 연화수 200ml를 넣고 Table 1과 같이 각각 약품을 주입한다[4~7]. 2cm² 표면적의 구리박판 시편을 염산으로 세척한 후 물과 alcohol로 세척후 건조하여 평량후 위의 3각 flask에 넣고 8시간 끓인다. 구리판의 표면을 관찰하고 표면에 붙은 scale을 제거 후 scale와 구리판을 평량하여 감량을 측정하였다. 이때의 조건은 다음과 같다.

연화수
T-H; 10ppm
Ca-H; 8ppm
M-알카리度; 15ppm
pH; 7.2
Corrosion inhibitor
C-1; Sodium hexametaphosphate $(MPO_3)_6$-Zinc Chloride(1:1)

Table 1. Chemical injected

Reagent / No	Corrosion inhibitor(ppm)					Dispersant	Slime control agent	pH
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
1	200					30	1,500	6.4
2		200				30	1,500	7.2
3			200			30	1,500	7.3
4				600		30	1,500	

C-2; Sodium hexametaphosphate $(MPO_3)_6$

C-3; n-propyl-dodecyl amine

C-4; Sodium nitrite $(NaNO_2)$

Scale dispersant; Organic low phosphate

Slime control agent; NaOCl

2) 燐酸鹽에 의한 Ca^{++} 析出

Ca 硬度가 일정농도되는 물 2*l* 를 beaker에 넣고 특정 scale 분산제를 5ppm 넣어 물을 교반하면서 300Whr 구리 pipe로 된 heater를 넣어 가열하여 溫度를 60°C로 유지하면서 8시간 가온한 후 heater를 꺼내 scale의 부착상태를 비교 관찰하고 용액중에 존재하는 Ca^{++}를 분석하여 Ca^{++}의 석출율을 산출하였다.

분산제로는

A) Sodium hexametaphosphate

B) Phosphate-carboxylic acid

C) Amino-trismethylene phosphonic acid

D) Hydroxy-ethylidene phosphonic acid

使用水는

Ca 硬度; 200ppm, 300ppm, 400ppm

3) mold 用 冷却水의 化學的 處理

장치의 약도는 Fig. 1와 같다.

사용한 연화수의 T-H는 10~20ppm이며 사용 약품과 실험조건은 다음과 같다.

使用약품

실험 A) Low phosphate-carboxylic acid 50ppm, NaOCl

실험 B) Sodium hexametaphosphate+$ZnCl_2$ (1 : 1) 300ppm, Low phosphate-carboxylic Acid; 50ppm, NaOCl

실험 C) n-propyl-dodecyl amine, Low phosphate-carboxylic acid 50ppm, NaOCl

實驗條件

Cu pipe 外部溫度; 1100°C~1200°C

실험시간; 15hrs

ΔT(出口-入口온도); 약 8°C

저장수량; 50*l*

유속량; 25*l*/min

냉각관; 8mm×650mm(Cu pipe)

P.V.C tank에 연화수를 50*l* 넣고 여기에 약품을 일정량 넣은 후 전기로로 구리 pipe 표면 온도를 1100°C로 유지한 후 pump를 작동시켜 저장 tank의 물을 계속 순환 냉각시킨다. 15시간 동안 순환후 구리 pipe와 전기로를 분리하고 구리 pipe를 절단하여 內部의 부식 및 scale 발생 상태를 관찰 비교하였다. 구리 pipe는 염산으로 內部의 表面을 세척 후 물과 alcohol로 완전히 세척후 건조 사용하였다.

4) 間接冷却水의 化學的 處理를 爲한 現場實驗

工場의 시설을 이용하여 原水에 의한 scale 生成을 최대한으로 줄이기 위해 補給水 및 保有水는 硬水연화장치를 통과한 연화수를 사용하였고 腐蝕억제제는 polyphosphate $(M_{n+2}P_nO_{3n+1})$+$ZnCl_2$(1 : 1)을, scale 分散劑는 燐酸鹽系를, Slime 제거제는 NaOCl을 각각 주입하고 mold의 상태 및 防蝕효과를 관찰하였다. 이 冷却系의

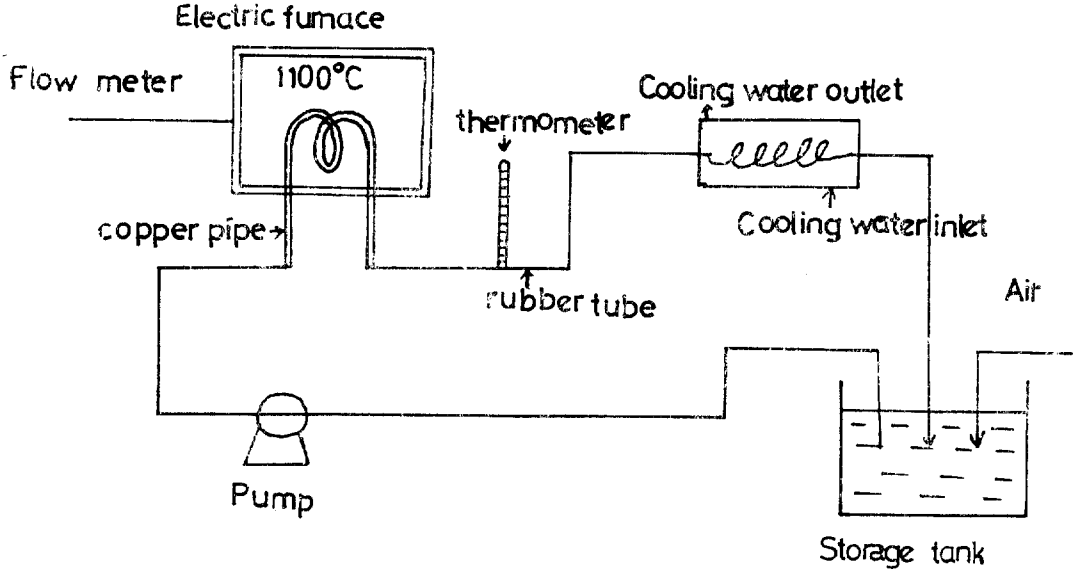

Fig. 1 Flow diagram for experiment

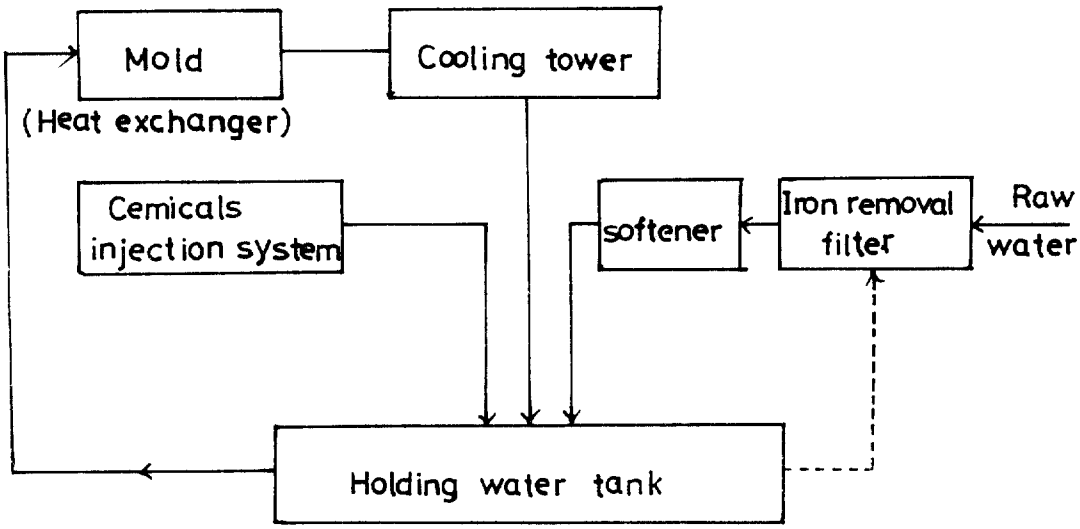

Fig. 2 Flow diagram of mold cooling water treatment in the plant.

약도는 Fig. 2와 같다.

冷却水의 分析값은 Table 2와 같다.

그리고 運轉條件은 다음과 같다.

Mold의 조건

Mold의 재질;구리(내부는 크롬, 니켈 등으로 鍍金됨)

Mold의 표면온도; 약 1300~1500°C

冷却 tube 두께; 4.5mm

冷却水溫度(入口); 33°~38°C

冷却水 溫度(出口); 40~46°C

冷却水 溫度(차이); 약 7~8°C

冷却水 速度; 약 9m/sec Cooling system

Cooling tower temp. range(ΔT); 45~40°C

Circulation water; 200M^3/hr

Evaporation; 14M^3/hr

Drift loss; 0.25M^3/hr

Blow down; NoN~0.5M^3/hr

Make up water; 1.7M^3/hr

Holding water; 1000M^3

Concentration ratio; 3~5

약使用藥品 및 注入量

Corrosion inhibitor; polyphosphate ($M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ n=2~3)+$ZnCl_2$(1 : 1) 100ppm(in holding water)

Scale dispersant; phosphate-carboxylic acid 15ppm (in holding water)

Slime control agent; NaOCl 0~100ppm(3~5hr/)

5) Pilot plant에 의한 實驗

Fig. 3의 Pilot plant를 이용하여 製鐵 製鋼工場에 적합한 冷却水處理 조건을 얻기 위한 실험을 행하였다. 기타 실험 및 기호는 전보[8]에 준하였다.

3. 結果 및 考察

製鐵 製鋼工場에서 使用하는 冷却水는 mold에서의 溫度가 1000°C 以上인 특수성 때문에 다른 化學工場등

Tabla 2. Water quality

Items / Classification	pH	T-H(ppm)	Ca-H(ppm)	Mg-H(ppm)	M-akalinity (ppm)	Fe(ppm)	SiO_2(ppm)
Raw water	7.2	57	49	8	49	0.38	9.6
Make-up water	7.3	8	6	2	47	0.16	6.7
Holding water	7.5	14.5	11	3.5	54	0.27	12.8

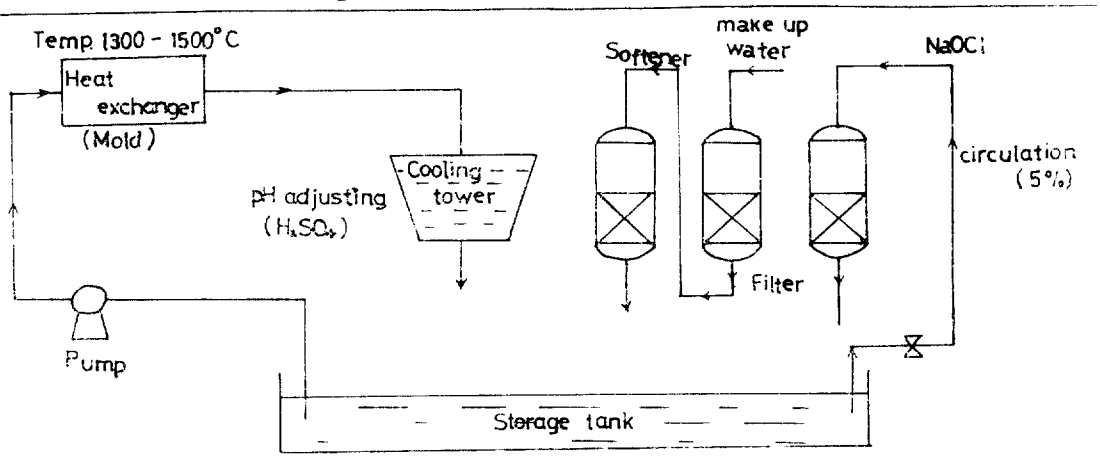

Fig. 3 Flow diagram of mold cooling water treatment

에서의 冷却水의 경우와 조건이 다르다. 따라서 冷却水의 藥品處理에서 가장 問題가 되는 腐蝕억제제의 선정을 위한 실험으로서 實驗 1)의 方法에 의하여 특정한 Table 2와 같은 양의 腐蝕억제제, scale 분산제, slime 제거제를 넣은 연화수에 구리板 시편을 넣어 끓인 후, 구리板 시편의 상태와 석출된 scale의 상태와 腐蝕정도를 조사한 결과는 Table 3과 같다. 이 Table 3에서의 No은 Table 1에서 실험번호와 같다. 이 실험에서 최초 약품용액은 전부 투명하였다. 시편 No. 1은 시편이 심하게 酸化되었으며 시편 No. 3가 가장 양호하였다.

다음은 수종의 燐酸鹽系 scale 분산제를 사용하여 實驗 2)의 방법에 의하여 heater를 사용하여 직접 가열시 Ca^{++}로 인한 scale 석출 및 전열체에 흡착되는 상태를 측정 비교하였다. mold의 특수성을 감안하여 最低濃度의 약품 주입으로 scale 장해의 방지와 mold의 부식성에 적합한 scale분산제의 선정을 위한 실험의 결과는 Fig. 4와 같다. Ca硬度가 200, 300, 400ppm이었을때는 low phosphate carboxylic acid가 Ca^{++} 석출률이 2~5%로 가장 적었으며 다음은 hydroxy ethylidene phosphonic acid가 적었다. 따라서 다음 실험들에서는 low phosphate carboxylic acid를 scale 분산제로 사용하였다.

이상의 실험 결과를 토대로 製鐵 製鋼工場의 開循環冷却系에 의한 間接冷却水의 化學的인 처리 실험에 있어 현장조건과 유사한 장치를 제작하여 약품 주입으로 인한 scale 등의 장해 발생 및 화학적 처리방법을 현장에 사용하였을 때의 문제점을 발견하기 위한 실험으로 Fig. 1와 같은 이 장치에 의하여 실험 3)와 같은 조건으로 실험한 결과는 다음과 같다. 實驗 A의 경우는 內部 표면에 엷은 피막이 형성되었으며 부식 경향은 없이 양호한 편이나 장시간 사용에 따라 고농축으로 인해 scale의 발생가능성이 있었다. 실험 B의 경우는 內部 表面에 검푸른 피막이 형성되었으며 부식이 약간 있었다. 실험 C의 경우는 內部 表面에 유기물의 분해로 추측되는 검은 피막이 형성되었다.

閉循環冷却系에 의한 間接冷却水 處理에 있어서 保有水에 飽和상태로 존재하는 溶存酸素 및 기타 원인에 의해 發生하는 腐蝕과 scale 그리고 slime 등의 각종 장해를 化學的으로 處理하여 제거 및 방지하기 위하여 현장시설을 이용하여 原水에 의한 scale 생성을 최대한으로 줄이기 위한 實驗 4)와 같은 方法으로 행한 실험

Table 3. Test results for selection of corrosion inhibitor

Items / No	Scale(mg)	Sample(mg) plate loss	Color of precipitate	condition of plate surface
1	52	1.1	white	oxidised
2	14.8	0.1	white	common
3	8.8	0.9	white	good
4	12.4	0.9	white	thin film
5	12.4	0.05	white	good

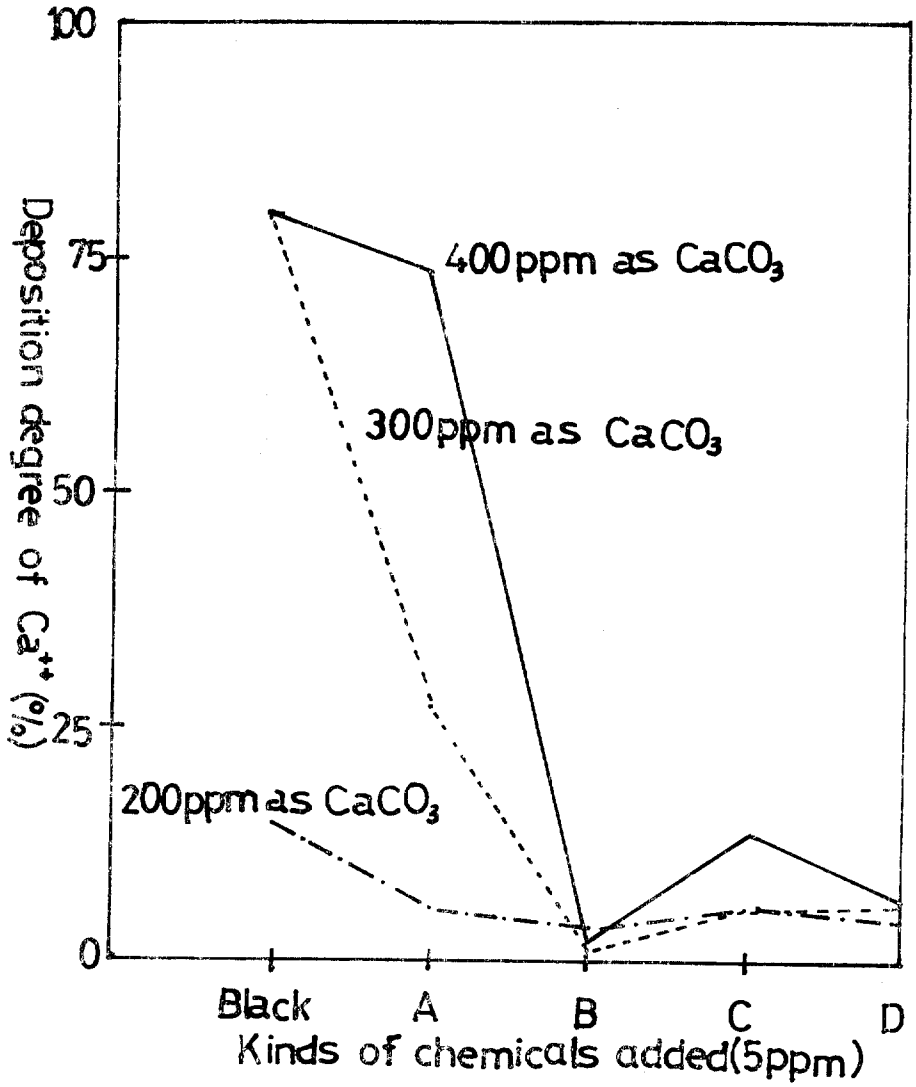

Fig. 4 Deposition degree of various kinds of Ca^{++} compounds
A; Sodium Hexametaphosphate
B; Low phosphate Carboxylic acid
C; Amino-trimethylene phosphonic acid
D; Hydroxy-ethylidene phosphonic acid

의 결과는 다음과 같다. 약품 注入 5日 후에 mold 표면에 두께 0.1~0.3m/m의 백색 피막(scale)이 生成되었고 mold 上部에 crack 현상이 發生하였다. 이것은 scale 生成에 의한 열전도도 저하로 인한 것으로 생각되는 백색 scale이 형성되었다. 백색 scale을 채취 分析 결과는 Table 4와 같다. 즉 腐蝕억제제에 함유된 Zn의 침적으로 인한 것으로 생각된다. Zn의 침적 원인으로는 mold 표면의 온도가 약 1300~1500°C의 고온

Table 4. Analysis results of scale

	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	ZnO	P_2O_5	Ignition loss
Scale	14.2%	trace	8.8%	0.6%	37.4%	16.5%	11.8%

이므로 inhibitor 중 함유된 Zn이 분해되어 ZnO로 석출되었고 이때 P_2O_5, Ca, Fe 등도 다량 析出되었다. 그리하여 scale 成分에 主가 되는 순환수 중의 Zn ion을 제거하기 위해 순환수를 softener를 통과시켜 보았다. 최초 약품주입시 순환수 중 Zn ion의 농도는 9.5 ppm이었으며 Zn ion의 농도가 0.4ppm으로 감소되었으나 mold의 cooling tube 上部에는 역시 백색 scale이 生成되었으며 장시간 사용시 crack의 위험이 있었다. 開循環系에 의한 熱交換器用 冷却水의 처리에 있어서 熱交換器의 특수성 때문에 化學的인 처리方法(특히 약품 선정 및 주입량 조절 기타)은 고도의 기술과 많은 문제점이 있음이 발견되었다.

이상의 실험결과로는 製鐵 製鋼工場의 開循環冷却系에 의한 間接冷却水의 化學的 處理는 mold 表面의 溫度가 高溫인 관계로 불가능하므로 前報와 本實驗의 결과로부터 새로운 Fig. 3와 같은 pilot plant를 제작 실험한 결과 다음과 같은 운전조건을 얻었다.

A) 관리상의 개선 방안

1) 冷却用水의 근본적인 수질 관리로서 補給水를 softening water로 使用하여 scale生成을 억제시키고

2) 飽和指數 및 blow down量 산출에 의한 철저한 농축 관리

3) 간접 및 직접 冷却用水의 분리 운전 관리

4) 순환수량에 따른 적절한 보유수량 결정으로 保有時間의 단축

5) Slime 發生 억제제 의한 부식방지

B) 處理方法

1) 補給水를 softening water를 使用하여 Ca ion 농축에 의한 scale 生成 방지

2) Slime 發生 억제를 위한 약품 注入(NaOCl)

3) 고농축에 의한 현탁물질의 제거를 위한 保有水의 순환 여과 장치에 對한 설치 운영(순환수의 약 5%)

4) 농축에 의한 pH 조정(H_2SO_4 주입으로 pH 7±0.5 유지)

5) 循環水 水質管理(탁도 5ppm 이하 부유물 20ppm 이하)

4. 結 論

製鐵 製鋼工場에서의 開循環冷却系에 의한 間接冷却水의 處理에는 mold가 高溫이라는 특수성 때문에 藥品주입에 의한 處理로는 문제점이 있음을 알았으며 藥品투입을 최소로하기 위한 pilot plant의 고안과 이의 운전 조건을 찾았다.

引 用 文 獻

1) N. Hackerman, H. C. Makrides, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 523 (1954)
2) C. A. Man and B. E. Laner, *Trans. Electrochem. Soc.*, **72**, 333 (1937)
3) Hackerman, *Corrosion*, **18**, 332 (1962)
4) D. Cook, *Can. J. Chem.* **34**, 457 (1957)
5) G. L. Foster, *Ind. Chem.*, **51**, 825 (1959)
6) J. I. Breyman, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 53 (1960)
7) W. A. Zisman, *Colloid Sci.*, **2**, 563 (1947)
8) 이화영 · 김면섭, 한국부식학회지, **8**, No. 3 (1979)

CORROSION DATA

* 다음 페이지부터 실려있는 Data들은 학회지 前號 corrosion data의 연속으로 1974년도 NACE 刊 "Corrosion Data Survey, Metals Section"에서 옮긴 것입니다. Data의 나열 순서는 본 학회지 편집상 원본과 다소 틀리게 하였읍니다.