

개방순환 냉각수계에 있어서 장해와 억제제 처리방안

이재의 · 성봉훈 · 변인석 · 서근학

한국비료공업(주)
 부산수산대학

1. 머리말

일반적으로 공업용수는 가격이 저렴하고 취급이 간단하며, 냉각효율이 양호함으로 각종 제품을 냉각시키기 위하여 널리 사용되고 있는 반면 각종 산업의 눈부신 발전과 국민생활 향상으로 공업용수 사용량이 날로 급격히 사용되고 있는 실정이다.

특히 공업용수중 냉각용수로 사용되고 있는 수량은淡水일 경우 약 60% 이상을, 바다물일 경우에는 대부분을 냉각용으로 사용하고 있는 바, 비록 냉각수계의 냉각형식에 따라 다소 정도의 차이는 있으나 표-1과 2 및 표-3과 4에서 보는바와 같이 냉각수로 인하여 부식, Scale, Slime 등과 같은 여러가지 장해가 두 가지 이상 복합적으로 발생되고 있으며, 여러가지 형태로 손상되고 있음을 손쉽게 알 수 있다.

따라서 냉각수로 기인되는 각종 장해발생 원인과 상황 및 손해형태등을 정확히 파악하여 적절한 대책을 수립 시행함으로써 기업의 생산성과 수익성을 향상시키도록 최선을 다하여야 한다.

- 일반적으로 냉각수에 의한 장해 방지법으로 써는
 - 재질 및 설계변경
 - 漆裝, Lining 등과 같은 환경차단법
 - 수질개선(부분여과, 연수화 등)

○ 약품처리에 의한 장해방지(환경처리)

등등 여러가지 방법이 있으나 그중 환경처리법의 일환인 약품처리에 의한 장해방지법이 널리 사용되고 있으며 가장 적절한 방법이라 할 수 있다.

그러나 약품처리에 의한 방법이 제일 적절한 방법이라 할지라도 처리약품의 종류를 잘못 선택한다든지, 처리방법이 장치의 운전조건과 냉각수의 수질에 적합하지 않을 경우에는 양호한 장해방지효과는커녕 오히려 각종 장해를 촉진시키는 동시에 폐수처리에 막대한 경비가 소요되는 경우가 발생하기 쉬우므로 본문에서는 개방순환 냉각수계에 있어서 냉각수로 기인되는 장해와 약품처리에 의한 장해방지법 즉 부식억제제처리법에 대하여 간단히 서술코자 한다.

표-1. 냉각수 장해의 특징

장소	장해 특징
냉각탑	Slime, 軟泥, 부식 생성물
배관	Slime, 부식 생성물
열교환기	Slime, 부식, 硬質 Scale, 부식생성물

표 - 2. 수처리 장해현황(개방순환식)

장 해 경 향	발생건수	비율(%)
Scale, 부식장해	28	29
Scale, 장해	30	31
부식장해	10	11
장해경향국미	21	22
기타	7	7
계	96	100

표 - 3. 공업용수에 의한 손상형태

손상내역	발생건수	발생비율(%)
발청 및 변색	2	2.5
응력부식균열	52	64.2
공식	18	22.2
틈부식	2	2.5
이상선택부식	1	1.2
입계부식	5	6.2
기타	1	1.2
계	81	100

표 - 4. 냉각수에 의한 열교환기 및 냉각기 부식형태

부식형태	원인	발생비율
전면부식	반응, 용해	2.7%
공식	퇴적물, 유속과다, 냉각수 오염 등	24.3
탈아연	냉각수 오염, 온도상승, 재질불량	8.1
탈알미늄	냉각수오염, 재질선택불량	10.8
입계부식	잔류응력, 온도, 수질	35.2
응력부식균열	유속 과대, 운전불량	16.2
총격부식	부유물	2.7
해상물에의한부식	산소, 농담, 전지, 퇴적물	

2. 개방순환냉각수계의 개요

일반적으로 냉각수계는 냉각수의 사용방법, 다시 말해서 냉각방식에 따라 표 - 5 와 같이 분류하고 있으며 개방순환냉각수계는 그림 - 1에서 보는 바와 같이 열교환기에서 열을 흡수한 냉각수가 냉각탑에서 공기와 직접 접촉함으로써 냉각수 일부가 증발하여 증발 잠열을 방출시킴으로 냉각되어 재순환 사용하는 냉각수계로서 이때 순환냉각수의 일부는 비산 증발되는 동시에 계외로 냉각수 일부를 강제로 배출시킴으로 부족되는 냉각수는 보급수로 보충하고 있다.

표 - 5. 냉각수의 종류와 냉각방식

냉각수종류	냉각방식	비고
담수	개방순환냉각수계 (용수형 산업)	냉각탑계
	밀폐순환냉각수계	내연기관냉각수계
해수	일과식냉각수계	발전기복수기계통

표 - 6. 냉각탑 형태에 따른 비산 손실률

형태	비산 손실률(%)
강제통풍형	0.1~0.3
자연통풍형	0.1~1.0
Spray Pond	1.0~5.0

* 순환수량에 대한 비율임.

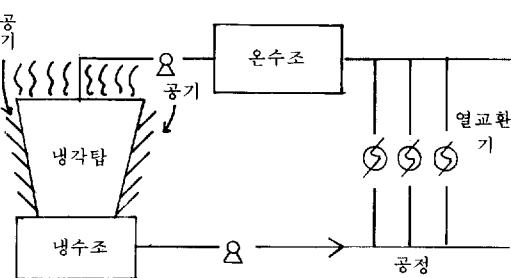


그림 - 1. 개방순환 냉각수계의 모형도

이와같은 개방순환냉각수계에 있어서 냉각수를 냉각시키는 냉각설비는 여러가지 형태의 설비가 있으나淡水를 냉각수로 사용할 경우 대규모의 생산공정에서의 냉각수계는 물론이거니와 공기조절용으로 사용되는 소규모의 냉각수계에 있어서도 강제통풍형의 냉각탑계를 널리 사용하고 있는 실정이다.

따라서 냉각수를 순환 재사용 함으로써 냉각수 일부가 증발되는바 순환수는 농축되고, 농축정도에 따라 순환수의 수질 변화가 극심함으로 개방순환냉각수계에 있어서 발생되는 각종 장해를 검토할 경우 무엇보다도 냉각수의 농축정도가 제일 중요한 인자라 할 수 있으며 순환냉각수의 농축정도는 증발손실량과 비산수량 및 강제적으로 계외로 배출시키는 강제배출량과 밀접한 관계가 있다.

가. 정상 상태에서의 농축도 산출식

정상운전 상태에서의 냉각수계의 보급수량과 증발손실량을 제외한 총손실수량이 일정하다면, 냉각수의 농축도는 $N = M/A$ 와 같이 시간과 관계없이 일정하다.

다시 말하면 그림-2에서 보는바와 같이 결국은 운전 실시후 어느 일정시간(기간)까지의 농축도는 급속히 상승하여 M/A 에 접근하나 그 기간이 경과하면 대체적으로 $N=M/A$ 와 같이 일정한 상태로 운전되며, 일정한 상태로 될때까지 소요되는 시간은 냉각수계에 따라 다르다.

그러나 일반적으로 정상운전상태에 있어서의 냉각수 농축도는 다음과 같은 계산식으로 구할수 있다.

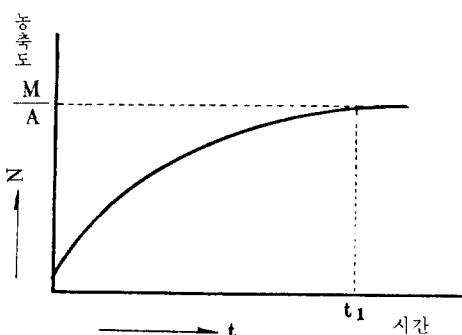


그림-2. 농축도와 시간과의 관계

$$N = M/A = \frac{B + H + E}{B + A}$$

N : 농축도

M : B + H + E

A : B + H

H : 비산손실수량

E : 증발수량

위의 계산식에서 보는바와 같이 보급수량은 강제배출량과 비산손실수량 및 증발수량값에 따라 결정됨을 알 수 있다. 한편 강제배출량은 임의의 값이나 비산손실수량은 냉각탑의 구조, 유량, 풍향, 등에 따라 좌우되는 불안정한 값이며, 증발수량은 순환수량의 0.2~0.3%정도 환산하여 주고 있다.

그러나 일반적으로 냉각수의 농축도를 산출할 경우 지하배관(地下配管)등에서 누수되는 수량은 감안하지 않은 $N = M/A$ 식 보다는 순환냉각수중에 용해되어 있는 성분의 농도와 보급수중에 용해되어 있는 성분농도와의 비를 산출, 각 성분농도비를 산출 평균한 값을 냉각수의 농축도로 하여 운전을 행하는 것이 가장 바람직하다 할 수 있다.

$$\text{냉각수농축도 } (N) = \frac{\text{냉각수 중 용해물질의 각 성분농도}}{\text{보급수 중 용해물질의 각 성분농도}}$$

$$= \left\{ \frac{A}{a} + \frac{B}{b} + \frac{C}{c} \dots \dots \right\} / n$$

나. 냉각탑에 있어서의 증발수량

$$N = \frac{B + H + E}{B + H} \text{ 식에서 증발수량(E) 값은 냉각수의 열교환부 즉 전열면에 있어서의 열교환수량이 라든지 습구온도 및 풍향등에 따라 좌우되나 이론적인 측면에서는 다음과 같은 계산식으로 증발수량을 산출할 수 있다.}$$

$$\text{증발수량 } (E) = \frac{R(T_s - T_b)}{K}$$

E : 증발수량 (kg/Hr)

R : 순환수량 (kg/Hr)

T_s : 냉각수 입구 수온 (°C)

T_b : 냉각수 출구 수온 (°C)

K : 냉각탑에서의 물의 증발잠열 (Kcal/kg)

일반적으로 수온이 100°C 일 경우 물의 증발잠열 K는 539Kcal/kg이나 50°C 일 경우에는 약 570Kcal/kg으로서 그림 - 3에서 보는 바와 같이 낮을수록 증발잠열은 증가한다.

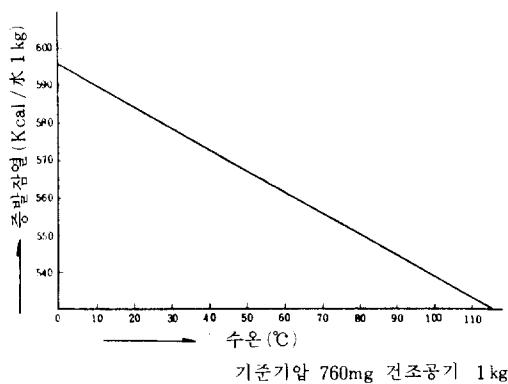


그림 - 3. 수온에 따른 증발잠열 (Kcal/kg)

한편 증발수량이 순환수량에 대하여 차지하는 비율 (%)은

$$a = (E/R) \times 100$$

와 같이 표시할 수 있으므로

$$a (\%) = \frac{1}{R} \times \frac{R \cdot \Delta T}{K} \times 100 = \frac{100 \times \Delta T}{K}$$

와 같은 식이 성립된다.

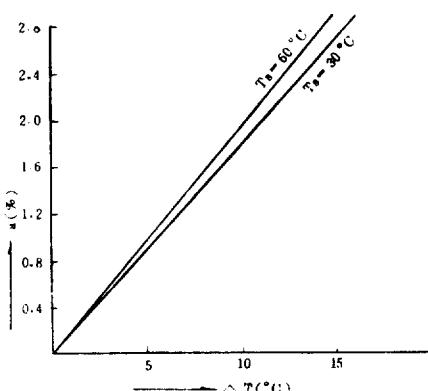


그림 - 4. 냉각수 순환수량에 대한 증발수량 비율

E : 증발수량 (kg/Hr)

R : 순환수량 (kg/Hr)

Ts : 냉각탑 입구수온 (°C)

Tb : 냉각탑 출구수온 (°C)

ΔT : (Ts - Tb)

K : 증발잠열 (Kcal/kg)

a : 순환수량에 대한 증발수량 비율 (%)

다. 농축도와 보급수량과의 관계

순환수의 농축도는 냉각탑의 비산손실량 (H) 와 증발수량 (E)를 일정하게 할 경우

$$N = \frac{B + M + E}{B + H} = 1 + \frac{E}{B + H}$$

의 관계식에서 농축도 (N)는 Blow 수량 (B)에 반비례한다.

한편 $M = E + B + H$ 에서

$$M - E = B + H \text{ 과 } N = \frac{M}{A} = \frac{B + H + E}{B + H} \text{ 과의 관계에서}$$

$$M = \frac{EN}{N - 1} \text{ 와 같은 식이 성립된다.}$$

이式에서 비산손실수량(정상운전에서는 일정함)을 순환수량 R의 0.2%로 하고 증발수량을 순환수량의 a (%)로 한다면 비산손실수량 (H)와 증발수량 (E)는

$$H = \frac{0.2}{100} \cdot R$$

$$E = \frac{a}{100} \cdot R$$

로 되며 위 두式을 $M = \frac{EN}{N - 1}$ 식에 대입하면

순환냉각방식의 경우 보급수량 M을 농축도 (N)의 관수로 하여 求하면

$$M = \frac{a \cdot R \cdot N}{100(N - 1)} \text{ 과 같은式이 성립되며}$$

$N = 1$ 일때의 보급수량을 M_0 로 증발수량이 무시되기 때문에 $M_0 = R + H$ 와 같이 된다. 따라서 순환방식도 같은 방법으로 $H = \frac{0.2}{100} \cdot R$ 식을 $M_0 = R + H$ 식에 대입하면

$$M_0 = R + 0.002R = 1.002R \text{로 된다.}$$

따라서 순환방식의 경우 보급수량 M의 비율은

α (%) 라 하면

$$\alpha = \frac{M}{M_0} \times 100 \text{ 과 같이 되며 이 式에}$$

$$M = \frac{a \cdot R \cdot N}{100(N-1)} \text{ 과 } M_0 = R + H \text{ 를 각각 대입하,}$$

여 순환식의 경우 보급수량의 비율을 농축도의 관
수로 하여 구한다면

$$\alpha = \frac{a \cdot N}{1.002 \cdot (N-1)} \text{ 과 같이 된다.}$$

이때 증발수량(E)이 순환수량의 1%, 2%, 3%의 경우 농축도(N)와 보급수량(M)의 비율인 α 와
의 관계를 계산한 값을 Graph로 그려보면 그림-
5와 같이 표시할 수 있다.

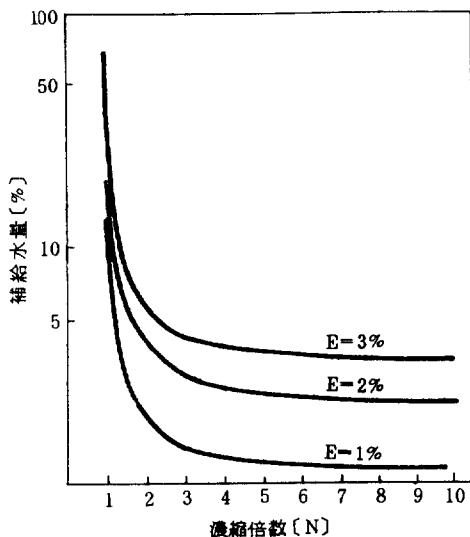


그림-5 농축배수와 보급수량과의 관계

한편 non-Blow 운전일 경우 농축도(N)는 증발
수량과 비산손실량으로 표시한다면

$$N = \frac{E + H}{H} \text{ 와 같이 나타낼 수 있다.}$$

상기 식에서 증발수량은 순환수량(R)의 $a\%$ 로 하
고 비산손실을 $b\%$ 로 한다면 E 및 H는

$$E = \frac{a}{100} \cdot R, H = \frac{b}{100} \cdot R \text{ 와 같이 된다.}$$

따라서 농축도는 순환수량의 비율의 함수로 구할

수 있다.

$$\text{즉 } N = \frac{a + b}{b} = 1 + \frac{a}{b}$$

이와같은 관계를 그림으로 표시하면 그림-6과
같이 나타낼 수 있다.

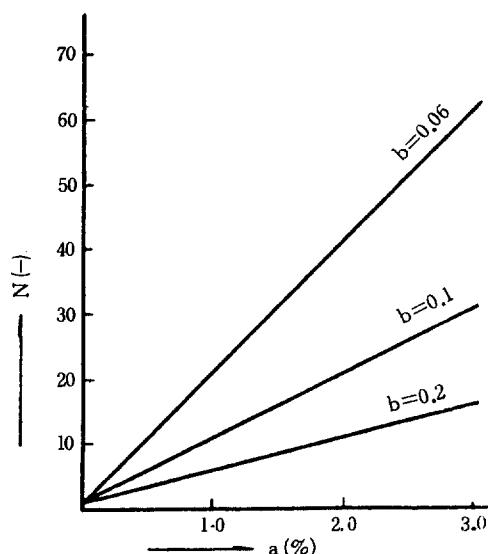


그림-6 순환수량의 비율과 농축도와의 관계

3. 냉각수에 의한 장해

가. 부식장해

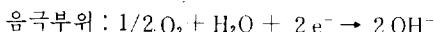
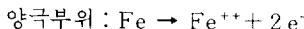
부식이라는것은 화학반응 혹은 전기화학 반응으
로 인하여 금속이 소모 파괴되는 현상이라 말할수
있다.

이와 같은 부식반응이 개방순환냉각수계에 있어
서 일어남으로써 배관계통과 열교환기류 장치설비
의 수명단축 또는 파손등과 같은 직접적인 손실을
초래할뿐만 아니라 간접적으로는 생산 공정설비중
에서 냉각수의 누수 등으로 제품 오염현상이나 가
누수로 인한 조업중단등의 현상을 유발하는 동시에
부식생성물이 열교환기류등에 축적되어 Scale化됨
으로 열교환 효율을 저하시키고 유로 폐쇄등 Scale
장해를 일으키는 원인이 되기도 한다.

일반적으로 냉각수를 사용하는 경우 수중에서 일

어나는 금속부식은 여러가지 원인으로 기인되나 主로 금속표면에서 형성되는 국부전지의 양극측에서 금속이 이온으로 수증으로 용출되는 전기화학적 부식반응으로 기인된다고 생각된다.

이러한 전기화학적 부식의 기본반응은

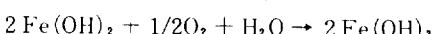
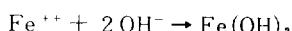


와 같은 반응식으로 표기할 수 있으며 이와같은 전기화학반응으로 부식반응이 계속 진행하기 위해서는 우선적으로 반응계에 있어서 전하(電荷)의 균형이 유지되지 않으면 안된다.

다시 말해서 양극반응과 음극반응은 동시에 같은 양(量)으로 진행되어야 한다.

즉 수중에서 음극반응이 진행되기 위하여는 용존산소가 계속 공급되어야 함으로 용존산소가 공급되지 않을 경우 즉 밀폐식일 경우, 용존산소가 완전 소비된 후에는 음극반응이 정지하게 됨으로써 양극반응도 자연 정지되어 부식반응은 일어나지 않게 된다.

그러나 개방순환냉각수계와 같이 냉각수가 유동되고 용존산소가 충분히 존재하고 있는 냉각수계에 있어서의 부식반응은 연속적으로 진행되는 동시에 아래와 같은 화학반응으로 부식생성물인 Fe(OH)_3 를 생성하게 되며 열교환기류등에 부착 또는 퇴적됨으로써 2次의인 장해를 유발한다.



이러한 반응을 일으키는 원인으로서는 금속표면에 국부전지가 형성됨으로써 기인된 것이며 국부전지의 형성 원인으로는 금속측에서의 경우를 살펴보면

○금속조직상태

○금속조성 불균일

○금속표면상태 불균일

○금속 표면온도

○내부응력 (잔류응력)

등이 균일하지 않을 경우 형성되며 용액 측면에서는 금속과 접촉하고 있는 접촉부위에 있어서

○용존산소 농도

○용존염류 농도

○온도

○유속

등이 균일하지 않을 경우로써 특히 금속표면에 부식생성물이라든지 Scale 또는 Slime 등과 같은 이물질(異物質)이 부착 또는 퇴적되어있을 경우에는 공식(孔蝕) 등과 같은 국부부식이 격렬하게 발생한다.

따라서 냉각수에 의한 부식장해를 방지하기 위해서는 단지 부식방지에만 급급하지 말고 Scale 정해와 Slime 장해에 대한 방지대책도 부식장해 방지에 필요한 조치라 할 수 있다.

나. Scale장해

일반적으로 Scale이라는 것은 수중에 용해되어 있거나 혼탁되어있는 여러가지 무기물질이 여러가지 원인으로 금속표면에 침전 고착된 물질로서, 개방순환냉각수계에 있어서의 Scale구성 성분으로서 대표적인 것은 탄산칼시움과 부식생성물 두 종류로 분류할 수 있으나 일반적인 Scale은 표-7에서 보는바와 같이 여러가지 형태의 Scale이 발생된다.

표-7 냉각수 수질에 의한 Scale 종류

항 목	종 류	비 고
Ca 계통	CaCO_3	C-P 결합 억제제
	CaSO_4	로 인하여 결정
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	거대화 방지
Si 계통	SiO_2	
	CaSiO_3	
	Ca_2SiO_4	
Fe 계통	Fe_2O_3	
	Fe_3O_4	
Mg 계통	MgSO_4	
	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	

이와같은 Scale이 부착됨으로써 기인되는 장해로서는 열교환기등의 열전열면에 있어서 열효율 저하현상이라던가 배관등의 유로 폐쇄로 인한 저항이 증가되고 압력손실이 증가됨으로써 순환수량이 감소되어 국부부식 발생원인이 된다.

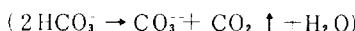
대체적으로 개방순환냉각수계에 있어서 Scale장

해는 냉각수의 농축도를 상승시킴으로서 기인된다고 할 수 있다.

즉 탄산칼시움 Scale 형성은 용액중에서 탄산칼시움 석출과 석출물이 금속표면에 부착되는 두 가지 단계로 생각할 수 있다.

다시 말해서 탄산칼시움이 순환냉각수중에서의 석출현상은 여러가지 원인으로 순환냉각수중 탄산칼시움이 과포화됨으로써 석출되고 있으나 대표적인 원인으로서는

- 수온의 상승으로 인한 탄산칼시움 용해도 감소
- 탄산수소이온의 열분해로 인한 탄산이온농도 증대



○ pH 상승으로 인한 탄산이온농도 증대



등과 같은 원인으로 석출되며 금속표면에서의 탄산칼시움 Scale 형성 원인으로서는

- 금속표면에서 과포화된 탄산칼시움이 석출되어 결정핵으로 되는 경우
 - 용액중으로 석출된 탄산칼시움의 미소립자는 正으로 대전되어 있는바, 금속표면은 국부전지 형성으로 負로 대전되어 있는 부분이 존재함으로 탄산칼시움입자가 금속표면에서 전기적 인력이 작용함으로서 기인되었을 경우
- 두 가지로 생각할 수 있다.

다. Slime 장해

일반적으로 Slime이라함은 여러가지 종류의 미생물이 수중에 존재하는 각종 금속 산화물이나 혼탁물질등에 흡착하여 형성된 점착성(粘着性)의 물질로서 열교환기나 배관등에 부착하여 전열면에서의 열효율을 저하시키는 동시에 유속이 낮은 부위에서는 퇴적되어 管·폐쇄 현상을 유발하는 동시에 이차적으로 부식장해를 유발한다.

이와같은 Slime 형성 원인으로서는 수중에서의 각종 염류 및 탁도증가, 고농축운전으로 인한 미생물의 영양원증가, 수온, pH, 용존산소등이 증가됨으로써 미생물 발육이 촉진되어 Slime 형성을 촉진시키고 있다.

일반적으로 Slime 형성 원인을 수중에서 미생물 번식으로 인하여 汚泥状의 Floc가 형성되고 이

표 - 8. 고체입자 함유유체

	침강 혼탁액	비침강 혼탁액
액-고체면 화학적 작용 힘	적 다	크 다
입자 크기	크다(소액성)	적다(Colloid) (친액성)
물 · 성 (열전도도)	높 다	낮 다
유체 성	Newton 성 (산화철)	비 Newton 성 (Sludge)

표 - 9. Scale과 Slime

	Scale	Slime
성분	무기 질	무기 및 유기질
상태	결정	Gelatine 상
경도	경질	연질(점성)
생성시간	장시간	단시간
용해성	불용성	용해성
형성	퇴적물	부유물 (현탁물질)

Floc가 금속표면에 부착되는 것은 미생물 자체의 Gelatine상 점질물질에 의한 부착과 전기적 인력으로 부착되는 경우로 생각할 수 있으며 이는 미생물 종식으로 기인된 汚泥状 Floc는 탄산칼시움의 결정입자와는 달리 負으로 하전(荷電)되어 있기 때문이다.

4. 억제제 적용목적

일반적으로 억제제라함은 부식환경에 소량 첨가시킴으로써 금속의 부식장해를 억제 또는 감소시키는 약품이다. 즉 부식환경중의 부식반응에 관여하는 물질을 제거시키는 약품을 말한다.

공업용수를 처리하지 않고 그대로 사용할 경우 앞에서도 서술한바와 같이 부식, Scale, Slime(Fouling)등과 같은 여러가지 장해가 발생하여 공장 정상 가동에 막대한 영향을 미치고 있다.

특히 개방순환식냉각수계의 경우 열교환기류와 배관등의 재질을 주로 일반 탄소강을 사용하고 있

는 실정이므로, 냉각수중의 용존산소에 의해 부식되는 경우가 많다.

표-10. 오염층의 형성

인자 (공정조건)	부착속도	이탈속도
온도	극히 크다	작다
유속	중	극히 크다
농도	크다	작다
기타	전열면 외의 흡착성, 부착성	오염층 구성 (결합력)

즉 순환냉각수는 냉각탑에서 공기와 격렬하게 접촉되기 때문에 순환냉각수중의 용존산소 농도는 포화상태로 존재함으로써 부식이 계속 진행되는 동시에 촉진되며 수중에 용해되어 있는 각종 용존염류의 농축현상과 화학변화 현상이 일어남으로써 금속표면에 석출 고착되어 Scale을 형성하여 2次的으로 Scale장해를 유발시켜 열교환기의 열전열면에서의 열효율을 저하시키는 동시에 수중의 각종 박테리아 및 미생물이 증식되어, 용존염류와 모래등을粘着, 粘性의 혼합물을 형성하여 금속표면에 부착(Slime) 또는 퇴적(Sludge)됨으로서 열효율을 저하시키고, 배관등에 퇴적, 폐쇄현상을 일으키어 압력손실을 증가시키는 동시에 유량 저하 현상을 유발시킨다.

따라서 이와같은 여러가지 장해를 방해하기 위하여

- 연화 및 탈염등과 같은 보급수의 수질개선
- 순환냉각수의 부분여과로 인한 용존염류감소
- 부식억제제, Scale억제제, 미생물억제제등 약품처리에 의한 장해방지 및 억제약품처리
- 전기방식, 재질개선, 설계변경등등 여러가지 방법으로 냉각수에 의한 각종 장해를 방지하지 않으면 안된다.

일반적으로 냉각수에 의한 장해방지방법으로써는 각종 약품처리 즉 억제제 처리에 의한 방법이 가장 무난한 방법으로써 설비의 수명을 연장시킬수 있을뿐만 아니라 부식생성물, Scale, Slime등의 부착 및 퇴적에 의한 열효율 저하현상등을 방지하는데 적용하고 있다.

5. 억제제 선정조건

개방순환냉각수계에 있어서 억제제를 첨가하여 각종 장해를 방지 또는 억제할 경우 냉각수의 수질, 열교환기의 제반 특성등 여러가지 조건을 고려하여 억제제를 선택 사용토록 함으로써 억제제의 특성을 최대한으로 발휘토록 하여야 한다.

일반적으로 개방순환냉각수계에 있어서 부식현상은 일종의界面현상으로 금속표면상태라든지 사용환경 조건에 따라 좌우됨으로 금속표면상태의 조성 및 가공방법뿐 아니라 금속이 어떠한 환경에서 사용되는가? 즉 사전에 사용조건등을 면밀히 검토하지 않으면 충분한 방식 효과를 발휘하기는 커녕 오히려 각종 장해를 촉진시킬 우려가 있다.

대체적으로 일반적인 환경조건으로써는 수질, 온도, 유속등이 억제제의 방식효과에 막대한 영향을 미치고 있다.

따라서 억제제의 사용방법이 복잡한것은 서술한 바와 같이 방식효과에 미치는 인자가 많은 동시에 부식현상 자체도 복잡하기 때문이라 할 수 있다.

또한 냉각수에 주입되는 억제제의 사용농도는 소량으로써 Blow수와 같이 계외로 배출됨으로 우지 농도관리를 철저히 행하여 억제제의 유출로 인한 환경오염방지 즉 환경관리면에서도 유의하여야하는 한편 부수적으로 Scale 및 Slime 장해 원인이 되어서는 안된다는 것을 유의하여야 한다.

일반적으로 억제제를 선정 사용할 경우 최소의 경비로써 최대의 효과를 얻기 위해서는 우선적으로 여러가지 종류의 장해방지법과 약품의 장단점을 충분히 파악한후 아래와 같은 사항을 종합 검토해야 한다.

가. 냉각수계 측면

- 농축배수
- 체류시간
- 순환수량, 증발수량, 비산수량, Blow수량

나. 열교환기 측면

- 운전온도
- 유속
- 열부하

- 채 질
- 오염계수
- 형 식
- 내용연수
- 유체흐름 상태 (Tube 内, 外) 등등

다. 수질측면

- pH(액성)
- 전기전도도
- 갈시움정도
- 천경도
- 염화물
- 황산염
- 암모니아이온
- M-알칼리도
- 용해성 및 불용성 SiO_2
- T-Fe

라. 환경측면

- 수질오염 여부
- 수질오염 방지대책

6. 억제제 처리방법

가. 기초투입처리

냉각수 운전을 최초로 실시할 경우 공장 가동정지시 생성된 부식생성물과 각종 오염물질이 분산 혼탁되어 있으므로 냉각수의 탁도와 철이온 농도가 어느정도 증가된다.

따라서 부식이라든지 오염현상이 격렬할 경우에는 억제제의 소모량이 많으므로 정상 운전시의 사용농도에 비하여 3~10배의 농도가 되도록 억제제를 다량 주입하여 억제제의 소모에 대비하는 동시에 방식피막 형성을 촉진시키도록 하여야 한다.

이와같이 억제제를 초기에 고농도로 처리하는 과정을 초기투입처리라 하며 보유수량에 대하여 소정량의 억제제를 일괄 주입하는 경우를 말한다.

나. 농도유지 연속주입 처리

억제제를 기초투입처리한후 정상 운전시에 있어서의 억제제 농도를 유지시키는 과정으로 그림-7

에서 보는바와 같이 억제제 농도관리 개념을 나타낼 수 있다.

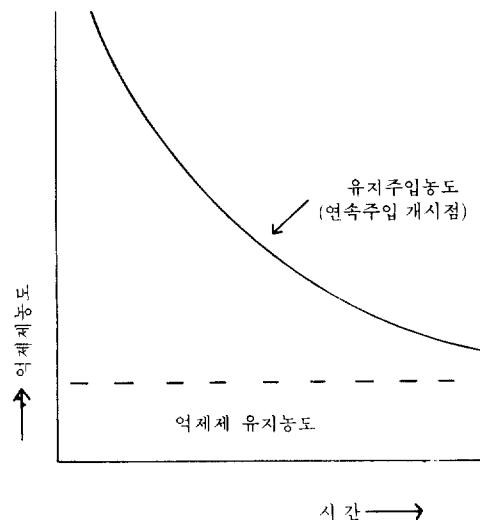


그림-7 일반적인 억제제 농도관리 개념도

즉 기초투입 처리시에 억제제를 고농도로 첨가한 후 냉각수를 정상 상태로 운전하면 억제제는 계내에서 소모되든지 비산 또는 Blow 등으로 계외로 배출됨으로써 순환냉각수중의 억제제 농도가 저하되어 어느 일정한 농도로 유지되도록 규칙적으로 일정량의 억제제를 투입하여야 한다.

다. 공장가동 정지시의 처리

일반적으로 유체가 흐르고 있을때에 비하여 정지하고 있을 경우에 있어서 억제제의 방식효과는 저하됨으로 이러한 경우에는 아래와 같이 처리함으로써 억제제 방식효과를 유지시키는 것이 좋다.

○ 열교환기류의 경우 공장 가동 정지시 남아있는 냉각수를 완전 제거한후 건조 보관하였다가 공장 가동시에는 기초투입처리 과정부터 실시도록 한다.

○ 냉각수를 완전히 제거할 수 없을 경우에는 억제제의 농도를 평상시 유지농도보다 30~50% 고농도로 유지하여 순환토록 한다.

○ 앞에서 말한바와 같이 처리할 수 없을 경우에는 억제제를 기초투입시의 농도로 유지하여 냉각수를 채워 보관토록 한다.

라. 공업용수에 해수가 섞였을 때

갈수기에는 하천의 수위가 낮아지므로 바다물이 역류되어 공업용수인 담수에 섞일 가능성이 많으므로 억제제의 방식 효과가 저하될 뿐만 아니라 수처리의 전처리시 많은 어려움을 겪게된다.

다시 말해서 담수에 바닷물이 섞이게 되면 Cl⁻, SO₄²⁻ 및 Fumic Acid등과 같은 각종 부식성물질의 농도가 증가되는 동시에 Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ 이온등과 같은 경도성분이 증가됨으로써 부식, Scale, Slime 등과 같은 장해가 촉진될 뿐만 아니라 형성된 Floc의 부상현상, 이온교환수지의劣化현상등이 촉진된다.

따라서 담수에 바닷물이 섞이었을 경우

○ 용수 전처리시에 보다 응집력이 강한 응집제를 선택 추가 주입하여야 하며

○ 순환수의 농축도를 저하시켜 저농축운전을 실시토록 함으로써 Cl⁻, SO₄²⁻ 및 각종 경도성분 농도를 감소시켜 각종 장해경향을 억제토록 하여야 하고

○ 방식효과등이 양호한 억제제(부식, Scale, Slime)를 별도로 추가 주입토록 함으로써 장해경향을 감소시키도록 하지 않으면 않된다.

7. 억제제 처리관리

각종 장해를 방지 또는 억제하기 위하여 주입하고 있는 억제제처리 관리방법으로써는

가. 수질관리

나. 약품주입관리

다. 처리효과 Monitaring

라. 정기적인 장치검사

등이 있으며 이러한 관리방법을 철저히 실시하여 억제제의 방식효과를 발휘토록 하지 않으면 않된다.

가. 수질관리

억제제를 처리하여 양호한 방식효과를 얻기 위해서는 순환수의 수질이 억제제에 적합한 수질이 유지되도록 운전관리를 철저히 하여야 한다.

일반적으로 보급수와 순환냉각수의 표-11에서 보는바와 같으나 언제나 순환냉각수의 수질은 Blow 수량에 따라 변하기 때문에 항상 수질분석 결과에 따라 Blow 수량을 조절하지 않으면 안된다.

표-11. 수질분석항목과 빈도

분석항목	보급수	냉각수
탁도	1/주	1/주
pH	"	1/일
전기전도도	"	"
M-가(CaCO ₃)	"	1/주
Ca-H	"	1/주
Cl ⁻	"	"
SiO ₂	"	"
T-Fe	"	"
잔류염소	"	"
CODM _n	1/월	1/월
억제제	-	1/일

나. 약품주입관리

순환냉각수중의 억제제 사용농도는 주로 경험적으로 결정하고 있으므로 순환냉각수중의 억제제 농도 변동이 심한 경우에는 충분한 방식효과를 발휘할 수 없으므로 언제나 적절한 농도를 유지시켜야 한다.

일반적으로 억제제의 주입량은 계외로 배출되는 억제제의 배출량과 동일한量을 주입하고 있는 설정이나 계내에서 억제제가 소모되든지 Blow수량의 변동등에 따라 억제제의 유지농도가 수시로 변하므로 억제제농도 분석결과에 따라 주입량을 조절하여야 한다.

다. 처리효과 Monitaring

개방순환식 냉각수계에 있어서 억제제의 처리효과를 측정하는 방법으로서는 Test Piece에 의한 부식감량에 의한 방법이라든지 전기화학적 원리를 이용한 전기저항 측정법과 직선분극법(분극저항법)등과 같은 전기공학적 또는 전기화학적 방법 및 시험용 열교환기를 이용하는 방법등 여러가지 측정방법이 있으나 각 방법에 따라 특징과 한계가 있기 때문에 일상적으로 관리에 필요한 자료를 얻기는 어려운 실정이라 할 수 있다.

다시 말해서 장치와의 상관성이 아주 좋은 방법

은 시설등 막대한 경비가 소요되는 동시에 자료의 재현성이 나쁘며 반면에 재현성이 양호하고 조작이 간단하여 서렴한 경비로 실시할 수 있는 방법은 실제 장치와의 상관성이 없으므로 각종 자료의 판정이 곤란한 실정인바 방식 처리 효과를 정확하게 판단하기는 매우 어려운 실정이라 하겠다.

1) 시편에 의한 부식속도 측정

시편을 순환수의 By-Pass에 설치하여 유동조건 하에서 일정기간동안 부식시험을 행하는 방법으로 시험종료후 시편에 부착된 부식생성물을 제거 평양한 후 시험전과의 평양차로서 부식감량을 구하는 동시에 부식속도를 산출하는 방법이다.

이 방법은 특별한 설비투자없이 실시할 수 있는 간단한 방법으로 널리 사용되고 있으나 실제 장치와의 상관성이 희박하다는 결점을 갖고 있다.

2) 부식계에 의한 부식속도 측정

본 방법은 전기화학적인 측정법의 한 종류로 분극저항법을 원리로한 부식계를 사용할 경우 순간적으로 부식속도를 측정할 수 있는 동시에 연속적으로 부식속도를 측정할 수 있으므로 장치의 부식정도를 감시하기 위해서는 가장 적합한 방법이라 할 수 있으나 막대한 설비투자 경비가 소요되는 점이 결점이라 하겠다.

3) Monitor열교환기에 의한 측정

전열면에 있어서 억제제의 방식효과를 측정하기 위하여 모델용 열교환기를 실제 순환냉각수계에 설치하여 측정하는 방법으로서 이 방법은 실제 열교환기의 재질과 운전조건에서 실시함으로 신뢰성이 높으나 시험기간중 부식상황을 확인할 수 없다는 점과 설비비와 운전비가 너무 많이 소요된다는 점이 결점이라 할 수 있다.

4) Slide Glass에 의한 부착시험

본 방법은 냉각수에 번식하고 있는 박테리아 및 미생물등이 배관 또는 열교환기에 퇴적 또는 부착되는 정도를 측정하는 방법으로써 일정한 규격의 Slide Glass 3 ea 를 냉각수조의 벽면과 수면에서 일정한 간격을 유지 침적시킨후 일정기간 지난후 Slide Glass에 부착된 물질을 발색제로 발색시키고 흡광도를 측정 3 ea 의 흡광도 측정값의 산술평균치로서 Slime부착 정도를 측정하는 방법으로 Slime 장해판별법으로 널리 사용되고 있다.

라. 정기검사시의 검사

일반적으로 모든 공장에서는 1년에 1회 또는 2회 정도 일정기간동안 공장조업을 중단하고 전면적으로 보수 및 정기점검을 실시하고 있다.

따라서 이러한 기간중 열교환기 및 배관류등을 개방 정밀 점검하여 Chemical Cleaning시기, 교환시기 등을 결정하는 동시에 냉각수처리 효과를 확정하여 가장 적절한 처리법을 검토하여야 한다.

일반적으로 정기 점검시 냉각수 처리효과를 검토하기 위해서는

○열교환기의 각종 장해상황(부식 상황등)

○Scale 부착량

○Scale 두께

○Scale 조성

등과 냉각수 수질 및 운전상황과 열교환기의 등·전 상태등을 종합 검토하여 적절한 냉각수처리방법을 검토하여야 한다.

8. 억제제처리시의 장점과 문제점

억제제처리는 다른 방법에 비하여 비교적 많은 장점을 갖고 있는 반면 여러가지 문제점도 있으므로 억제제처리에 의한 냉각수를 처리할 경우 아래 가지 조건을 신중히 검토하여야 한다는 것은 앞에서도 말한바와 같다.

일반적으로 억제제처리시의 장점과 문제점을 열거하여 보면 아래와 같다.

가. 장 점

- 1) 부식환경조건등이 어느정도 변할지라도 양호한 방식효과를 발휘한다.
- 2) 약품처리시 별도로 설비투자가 필요없다.
- 3) 기기장치설비의 形状에 따른 약품처리 효과의 차이는 있으나 輕微하다.
- 4) 환경조건의 변화에 따라 억제제의 종류 및 첨가농도 변경이 용이하다.

나. 문제점

1) 수질문제

각종 용존염류농도가 높은 수질인 경우 다량의 억제제가 소비됨으로써 경제적인 면에서 적당한 냉

각수처리방법이라 할 수 없으며, pH의 경우 너무 낮은 범위에서는 금속부식현상이 증가됨으로 장기적인 면에서는 부적당한 방법이며, 강알칼리성일 경우에는 알미늄등과 같은 양성 금속재질 사용이 곤란하다는 결점을 갖고 있으나 전처리를 충분히 실시함으로써 해결할 수 있는 문제이다.

2) 온도문제

일반적으로 억제제의 종류에 따라 다르나, 주로 침전피막형의 억제제일 경우 끓는점 이하에서만 양호한 방식효과를 발휘하는 등의 문제점이 있으므로 온도에 따라 적당한 억제제를 선택 사용한다면 그다지 문제는 되지 않는다.

3) 금속표면상태

억제제가 충분한 방식효과를 발휘하기 위해서는 금속표면에 방식피막 형성이 손쉽게 이루어져야 하나 Scale, Slime, Mill Scale등과 같은 오염물질로 오염되었을 경우에는 양호한 방식효과를 발휘할 수 없다.

4) 유동상태

일반적으로 억제제의 방식효과는 액체가 유동하고 있을 경우에는 양호한 방식효과를 발휘하나 정지시에는 유동시에 비해 10~100배 정도의 많은량을 주입하여야 함으로 경제적인 면에서 부적당한 방법이며 특히 용량이 큰 액체 저장 Tank의 장해방지방법으로써는 부적당하다.

5) 억제제의 반응성

억제제로써 사용하고 있는 약품중에서는 반응성이 풍부한 것이 많으므로 이러한 약품의 억제제를 화학반응공정 유체에 주입할 경우에는 반응공정과정에서 억제제가 반응에 관여하여 다른 장해를 유발시킬 수 있다.

6) 경제적 문제

순환냉각수에 사용하고 있는 억제제가 연속적으로 다양이 계외로 배출될 경우에는 비경제적인 방법이라 할 수 있다.

7) 환경오염 문제

일반적으로 각종 억제제의 종류에 따라 다르나 대부분이 유독성 물질이 함유되어 있으므로 억제제가 계외로 배출되면 수질오염현상을 유발시키는 경우가 많으므로 환경오염방지면에서 억제제 선택 사용에 유의하여야 하는 동시에 이에 따라 적절한 폐

수처리법을 병용하여야 한다.

9. 억제제와 환경오염

가. 폐수의 수질기준과 억제제

일반적으로 널리 사용하고 있는 억제제의 종류와 사용농도는 표-12에서 보는바와 같이 억제제의 종류에 따라 사용 농도가 다르며, 현재 국내 환경보

표-12 억제제의 종류와 사용농도

종 류	사용농도 (ppm)
크 롬 산 염 류	5~200 (Cr^{+6})
아 연 염 류	1~ 5 (Zn)
중 합 인 산 염 류	3~50 (P)
유 기 물 류	10~100(COD)
아 초 산 염 류	50~2000 (NO_2)

전법(1981. 12. 31 개정 법률 3505호) 제12장 제14조 1항 및 환경보전법 시행규칙(1983. 8. 1 보건사회부령 제733호)에 규정되어 있는 폐수의 수질기준치중에서 억제제와 관계가 있는 성분과 규제농도를 살펴보면 지역과 수질등급에 따라 다르나 표-13에서 보는바와 같이 억제제의 성분이 대부·분 규제되어 있음을 알 수 있다.

표-13 폐수 수질 기준

항목 지역	pH	COD mg/l	BOD mg/l	Cr^{+3} mg/l	Cr^{+6} mg/l	Zn mg/l
청 정	5.8~ 8.6	50 이하	50 이하	0.5 이하	0.1 이하	1 이하
1 등 급	5.8~ 8.6	100 이하	100 이하	2 이하	0.5 이하	5 이하
2 등 급	5.8~ 8.6	150 이하	150 이하	2 이하	0.5 이하	5 이하
3 등 급	5.8~ 8.6	200 이하	200 이하	2 이하	0.5 이하	5 이하
특례지역	5.0~ 9.0	300 이하	300 이하	5 이하	0.5 이하	10 이하

이와같이 환경보전법과 억제제의 사용농도와의 관계를 살펴보면 주로 크롬산염과 아연염일 경우 중금속으로서 규제되어 있으며 유기계 억제제와 아초산염을 과량으로 사용할 경우에는 폐수중의 COD등이 증가되는 반면 인산염과 아마이드, 아미드와 같은 유기계 억제제일 경우에는 폐수중 질소와 인

(P)의 농도가 증가됨으로써 적조현상을 유발시킬 우려가 있다.

다시 말해서 어떤 종류의 억제제라 할지라도 모든 억제제는 활성적인 약품으로써 독성이 있는것은 당연히 규제 대상이나 독(毒)이 없는 경우에는 미생물의 영양원으로서 부영양화(Eutrophication) 원인이 됨으로 규제대상으로 된다는 점에 유의하지 않으면 안된다.

따라서 장기적으로 억제제를 사용할 경우에는 반드시 후처리를 실시하지 않으면 안된다.

나. 억제제를 함유한 폐수 처리법

폐수처리 방법은 여러가지 방법이 있으며 폐수성분에 따라 가장 적절한 방법을 선택 사용하지 않으면 안된다. 일반적으로 처리방법을 분류하면

1) 고액 분리방법

처리 전, 후를 막론하고 중요한 처리 단계로써

가) 부상 분리법

(1) 자연 부상법

(2) 강제 부상법

- (가) 가압 포화수식
- (나) 진공식
- (다) 각반식
- (라) 산기식(散氣式)

나) 침전 분리법

(1) 연속동축법

- (가) 중압驅동식
- (나) 遷迥구동식

(2) 연속清決法

- (가) 水平流式
- (나) 수직流式

다) 여과분리법

(1) 청등여과법

- (가) 중력식
- (나) 압력식

(2) 탈수여과법

- (가) 압력식
- (나) 진공식
- (다) 중력식
- (라) 가압식

라) 원심 분리법

- (1) 원심침감법
- (2) 원심탈수법

2) 물리화학적 처리법

가) 중화조절법

- (1) 약제처리
- (2) 전해처리

나) 산화 환원법

- (1) 약제처리
- (2) 전해처리

다) 흡착법

- (1) 흡착제 처리
- (2) 약제처리
- (3) 전해처리

라) 이온 교환법

마) 역침투막법

바) 전기분해법

사) 특수처리법

- (1) Ozone 처리
- (2) 자외선 처리

3) 생물 화학적 처리방법

가) 활성오니법

나) 살수여상법

다) 혼기성 · 소화법

4) 열처리법

- | | |
|--------|--------|
| 가) 가열법 | 라) 건조법 |
| 나) 냉각법 | 마) 소각법 |
| 다) 증발법 | |

이상과 같이 여러가지 처리방법이 있으나 일반적으로 폐수 수처리방법을 크게 분류하면

○ 활성오니법에 의한 방법, 약제법에 의한 방법 및 전해법과 Ozone 및 자외선등에 의한 특수 처리법이 있으나 기본적인 처리법으로서의 활성오니법, 약제법, 전해법에 대한 특징은 표-14에서 보는 바와 같다.

일반적으로 억제제를 함유한 폐수처리 방법으로서는 폐수의 성분에 따라 다르나 크롬(Chromate), 아연(Zinc) 등과 같은 중금속을 함유하고 있을 경우에는 표-15에서 보는바와 같은 방법중 가장 적절한 방법을 선택하여 폐수를 처리하는 것이 좋으며 유기인 및 질소화합물이 섞인 폐수의 경우에는 표-16과 같은 여러가지 처리방법중 경제적이고 효율이 양호한 방법을 선택 사용도록 한다.

표-14. 폐수처리 기본 3법 비교표

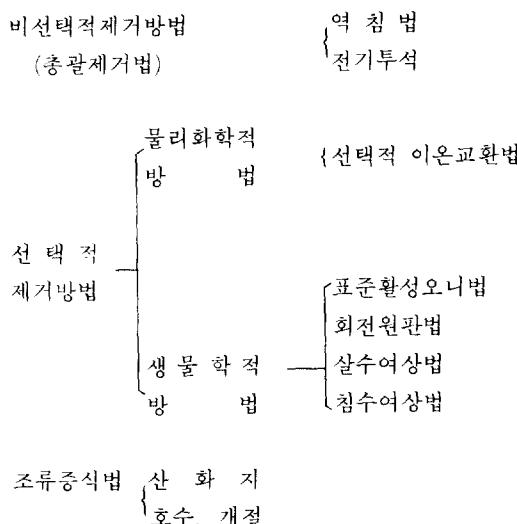
종류	활성 오니법	약제법	전해약 제 병용법
각종 중금속 $Zn, Cr, Cd, Hg, Cu, Pb, F$ 등	×	◎	◎
Emulsion	×	○	○
세제석검	△	△	○
식품, 어류폐수	◎	○	○
염색폐수	△	△	○
BOD	◎	○	○
COD	◎	○	○
저온도	×	◎	○
설치면적	大	小	小
설비비	大	中	小
Running Cost	小	大	中
운전관리노력	大	中	中

※ ◎: 최우수 ○: 우수 △: 보통 ×: 불가

표 - 15. 각종 重金屬含有 濑水處理技術

方 法	概 要	備 考
1. 中 和 法	$M^{+n} + n(OH) \rightarrow M(OH)_n \downarrow$ pH Control 응집제 첨가	
2. 共 沈 法	$Fe^{+1} + 2OH \rightarrow Fe(OH)_2$ $M^{+n} + nOH \rightarrow M(OH)_n$ } $M^{+n} + nFe^{+2} \rightarrow M + nFe^{+1}$ $2M^{+2} + S'' \rightarrow M_2S \downarrow S$	As, Cr.
3. 硫 化 物 法	$M(HCO_3) \rightarrow MCO_3 + CO_2 + H_2O$	특히 As 와 같은 양성물질
4. 酸 化 法	$Cr^{+6} + \text{환원제} \rightarrow Cr^{+3}$	
5. 還 元 法	$Cr^{+3} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$ $Cu + Fe \rightarrow Cu + Fe^{+1}$	
6. Ferrite 法	$nM^{+2} + Fe_{3-n}^{+2} + 6OH^- \rightarrow MnFe_{3-n}(OH)_2$ $Mn^{+2} + Fe_{3-n}^{+2} + (OH)_4^- + O_2 \rightarrow MnFe_{3-n}O_4 \downarrow + H_2O$	
7. Chelate 法	$R-N\left(\frac{CH_2COO}{CH_2COO}\right)Ca + M^{+2} \rightarrow R-N\left(\frac{CH_2COO}{CH_2COO}\right)M + Ca^{+1}$	
8. 泡沫分離法	表面活性剤(界面活性剤) + M $\xrightarrow{\text{공기주입}}$ 부상	
9. 逆浸透法	選択透過膜	
10. 電解法	可溶性 金屬 電極 電源 直流	凝聚, 吸着, 浮上 沈降 (電極反応, 二次反応)
11. 磁氣處理法	強磁性体	
12. 이온교환수 지법	磁 场	

표 - 16. 질소화합물 제거방법



10. 끝맺음

억제제를 실제로 사용하는 경우 적절한 억제제의 종류와 사용방법을 결정하여 사용할 경우 반드시 수질관리, 약품관리, 폐수관리를 철저히 하는 동시에 경제적인 문제와 아울러 환경오염 문제에 대하여도 면밀히 검토하여야 한다.

11. 인용문헌 11

- 1) 鈴木隆：インヒビター 材料, 23(254) 912 (1974)
- 2) 加藤正義：淡水中の鉄腐蝕に対するインヒビターについて、防蝕技術 29(2) 89 (1980)
- 3) 戸村正氣：冷却水の種類と管理 配管技術 24(6) 92 (1982)

- 4) 鈴木隆：スケーリングに対する伝熱問題，化学工学 42(8) 439(1978)
- 5) 松島巖：インヒビタ適用の問題点，腐蝕防蝕協会 腐蝕防蝕シンポジウム資料 10(1979)
- 6) 鈴木隆：冷却水系の障害とその防止対策，工業用水 No.118, 21
- 7) 山本大輔：インヒビターの選びう使いる MOL 5 No.8 45/49(1967)
- 8) 鈴木隆：冷却水廃水による環境汚染防止対策 化學工學 Vol. 40, No.11 585/589(1976)
- 9) 上 同：防蝕技術 23, 197(1974)
- 10) 上 同：防錆管理 19, No. 11 9 (1975)
- 11) 上 同：石油學會誌, 15, No. 7, 586~590(1972)
- 12) 上 同：防蝕技術, Vol. 17, No.8, 322/326(1968)
- 13) 片多分吉：最近の冷却水系の防蝕 配管技術 No.1, 87(1981)
- 14) 高崎新一・常木孝男：冷却水系におけるインヒビター実務, 防錆管理 No.4, 11(1983)
- 15) 鈴木隆：表面11, 85(1973)
- 16) 上 同：用水と廃水 12, 5, 327(1970)
- 17) 村中邦義：石油学会誌 7, 5, 312(1964)
- 18) 齋藤卓郎：Ibid, 8, 5, 324(1965)
- 19) 山木大輔：金屬化學, 2, 1, 21(1965)
- 20) 近藤, 隆, 植木快：用水と廃水 9, 5, 364 (1967)
- 21) 李在益, 徐根學, 成奉勲：電解法에 의한 廃水處理, 應用, 한국부식학회지, Vol. 13, No. 3, 18(1984)
- 22) 上 同, 卞仁錫：廢水中 窒素化合物 除去方案 Ibid Vol. 14, No.3, 26(1985)