

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 15, No. 1, March, 1986.

〈技術解説〉

開放循環冷却水系에 있어서 pH低下原因

이재익 · 성봉훈 · 서근학

韓國肥料工業(株)
釜山水産大學

1. 머리말

일반적으로 냉각수계에 있어서 발생되고 있는 障 害를 분류하여 보면 부식장해, Scale 장해, Slime 장해(미생물장해 또는 생물장해)로 분류할 수 있다.

이러한 障害는 냉각수계의 형식이라든가 운전조건에 따라 다르므로 發生狀況과 방지대책도 다르기 때문에 각종 장해발생원인을 정확히 把握하여 적절한 대책을 수립 施行함으로써 製品 生産을 원활하게 하여 生産性과 収益性을 向上시키지 않으면 안 된다.

특히 Amine, Ammonia, Nitrile, Amide라든가 Proteine 등과 같은 무기 및 유기질소화합물을 생산하거나 제품 원료라든가 부자재로 使用하고 있는 工場, 이를테면 Ammonia를 原料로 하는 肥料工場(Urea, 硝安, 硫安等)이라든가 Proteine을 原料로 하는 발표 및 제당공장, 기타 Nitrile, Amide등을 생산하는 석유화학공장등에서 이러한 무기 또는 유기질소화합물이 냉각수계에 流入됨으로써, 냉각수의 운전조건에 따라 多少 程度의 차이는 있으나 냉각수의 pH 저하현상이 유발되는 경우가 허다한 실정이나, 냉각수 pH저하 원인을 정확히 규명하지 않고 단지 냉각수의 pH를 유지하기 爲하여 Ammonia를 注入하는 愚를 범하고 있는 경우가 무수히 많다.

이와같이 냉각수의 pH 조절제로써 Ammonia 와 같은 질소화합물을 사용할 경우 순간적으로는 냉각

수의 pH가 유지될 수 있으나 어느程度 시간이 경과하면 급격히 pH가 低下되고 있다.

따라서 본문에서는 現場에서는 냉각수관리에 조 금이나마 도움이 되고져 박테리아로 기인되는 현상과 질소화합물이 냉각수계에 유입되었을 경우 기인되는 현상 및 대책에 대하여 간단히 서술코저 한다.

2. 박테리아에 의한 부식*1)-6)

일반적으로 水中이나 토양中에는 수없이 많은 여러가지 종류의 미생물 즉 박테리아가 서식하고 있으며 이러한 박테리아중 황산염환원박테리아, 질산염환원박테리아, 유황박테리아, 철박테리아 등등과 같은 물질대사의 과정으로 금속부식을 촉진시키는 박테리아가 수없이 많이 서식하고 있다.

미생물 즉 박테리아에 기인하는 미생물부식은 미생물이 직접 금속체를 침식시키는 것으로 생각하고 있으나 근본적으로는 전기화학적 부식과정이라든가 기계적인자에 의하여 부식작용을 촉진시킬 뿐이다.

즉 증식속도가 빠르고 생활활성이 높은 미생물의 특성(生育, 生合成 生分解反應 等の 條件)과 금속 및 금속 주위의 제반환경인자(물리적인자: 산소분압, 온도, 습도, pH등, 화학적인자: 미생물의 영양원, 생육阻害물질의 존재, 부식성물질등)에 따라 정도의 차이는 있으나 금속부식반응 조건과 일치할 경우 부식이 촉진된다.

일반적으로 미생물이 부식작용에 영향을 미치는 요점은 주로 전극전위 (Electrode Potential) 라는 농도전지 (Concentration Cell) 현상을 誘發시켜 간접적으로 부식에 관여하며, 부식에 관여하는 것은 많으나 대체적으로 다음과 같이 생각된다.

첫째, 미생물의 번식으로 인한 Slime 형성 Slime 이 형성됨으로써 금속표면의 기계적 성질이 변화하여 보호피막이 파괴되고 국부전지 (Local Cell) 이 발달된다.

둘째, 미생물의 代謝作用으로 起因된 것.

- i) 산소소비에 의한 통기차전지 (Differential Aeration Cell) 형성
- ii) 각종 화합물의 소비로 인한 농도전지 (Concentration Cell) 형성
- iii) 음극수소 소비로 인한 국부전지에 있어서 복극작용

셋째, 미생물 대사산물의 작용으로 起因되는 경우

- i) pH 및 酸素
- ii) 산화환원전위
- iii) 환경의 화학적 상태 변화(암모니아, 질산염, 아질산염, 유화물, 탄산염, 유기산, 철, 망간 기타 Ion 을 함유한 반응의 촉매작용)
- iv) 산소생성 및 소비에 의한 산소압력 등등과 같은 현상이 발생되며 이러한 현상은 여러가지 인자가 복합적으로 작용함으로써 惹起된다.

가. 박테리아의 물질대사

박테리아의 물질대사 (Metabolism) 에는 同化作用 (Anabolism) 과 異化作用 (Catabolism) 으로 구별되고 있으며 부식을 촉진시키는 작용은 異化作用에 기인되는 것이라 할 수 있다.

즉 박테리아가 생활에너지를 획득하기 위하여 일어나는 산화 또는 환원과정에서나 반응생성물중에 부식촉진인자가 함유되어 있다고 할 수 있다.

다시 말해서 환원반응시 발열에너지를 이용하여 생활하는 혐기성 박테리아인 황산염 환원박테리아는 산소라든가 기타 산화제가 존재하지 않은 환원성 환경에서 번식하는 박테리아로써, 박테리아 체내에 존재하는 환원효소인 Hydrogenose의 접촉작용으로 금속의 전기화학적 부식과정에서 발생하는 수소가 황산염의 환원반응을 촉진시킴으로써, pH가 저하되어 부식이 촉진되며, 산화반응시 발열에너지를 이용하여 생활하는 호기성 박테리아는 산소 또는 산화제가 존재하는 산화성 환경에서만 박테리아로,

철박테리아가 대표적인 호기성 박테리아로써 第1 철이온을 산화시켜 第2 철이온이 다량 함유된 "녹" 을 생성하고 산소농도차전지를 형성하여, 국부적으로 혐기성 박테리아 번식환경을 조성한다.

일반적으로 부식에 관여하는 박테리아를 분류하면 표-1에서 보는바와 같이 산소의 有無 및 온도에 따라 분류할 수 있으며, 표-2에서 보는바와 같이 금속부식에 관계있는 중요한 박테리아의 성질에 대하여 Kulman F. E.,⁷⁾ Postage J.,⁸⁾ Kuhe. W⁹⁾ 및 Barker. H. A.¹⁰⁾ 등은 보고하였다. 미생물의 대사(그림-1)에 처하여 호기성대사에서는 탄소화합물은 탄산가스와 물, 질소화합물은 암모니아 또는 질산염으로 되며, 혐기성대사일 경우에는 유기산, 알콜등을 거쳐 최종 분해산물로써 탄산가스, 물, 유화수소, 메-탄 및 질소등을 발생하나, 유기질이 미생물체(새로운 세포)로 합성되는 비율이 호기성대사에 비하여 훨씬 적으며, 호기성미생물은 산소 존재하에서 효소를 이용하여 유기물을 산화분해시켜 Energy를 획득(호흡)하며, 이 중 Energy 일부를 이용하여 새로운 原形의 세포를 합성한다고 Welston, R. F.¹¹⁾ 는 보고하였다.

표-1 박테리아의 분류

	분 류	비 고
산소존재 여부에 따라	호 기 성 (Aerobic)	산소 반드시 존 재, 생육
	혐 기 성 (Anaerobic)	산소 불필요 (환원성 환경)
	임성성(양성) (Facultative)	산소 유무와 관 계 없이 생육
온도에 따라	친냉성(냉온성) (Psychrophilic)	10°C ~ 20°C
	친온성(중온성) (Mesophilic)	20°C ~ 40°C (최적: 33~37°C)
	친열성(고온성) (Thermophilic)	40°C ~ 65°C (최적: 53~57°C)

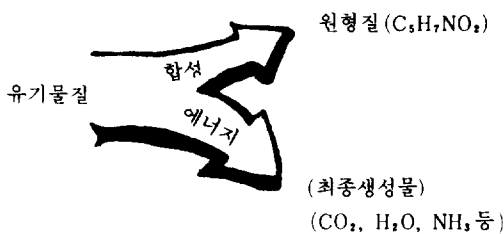
* 기타 극단적인 악조건에서 생육하는 미생물로서는

- i) 55~100°C에서도 생육하는 초고온성
- ii) pH 10~12에서도 생육하는 고알칼리성
- iii) pH 1에서도 생육하는 고산성(高酸性) 등과 같은 박테리아도 있다.

표 - 2 금속부식에 관계있는 중요한 박테리아의 성질

박테리아	산소에 대한 성질	異化作用에 필요한 물질	異化作用에 의한 주요한 생성물	pH	온도(℃)
황산염 환원 박테리아	혐기성	○ 황산염 ○ 치오황산염 ○ 아황산염 ○ 유황 ○ Hydroor 황산염	유화수소	한계 5.0~9.0 최적 (6.0~7.5)	최고 55~65 최적 (25~30)
유황박테리아	호기성	○ 유황 ○ 유화물 ○ 치오황산염	황산	한계 0.5~6.0 최적 (2.0~4.0)	최적 28~30 18℃ 이하 } 부적당 37℃ 이상
치오황산염산화 박테리아	호기성	○ 치오황산염 ○ 유황	황산염 유황	한계 7.0~9.0 최적 (중성)	최적 30
철박테리아	호기성	○ 제 1 철탄산염 ○ 제 1 철중탄산염 ○ 중탄산망간	수산화제 2 철	최적 (약산성)	한계 5, 40 최적 24
질산염 환원 박테리아	혐기성	○ 질산염 ○ 유화수소 ○ 유황 ○ 치오황산염	암모니아 질소 유황	한계 5.0~10.0 최적 (7.0~9.0)	최적 30
메탄발효 박테리아	혐기성	셀룰로즈	메탄	한계 5.2~8.7 최적 (6.0~8.0)	

가. 호기성 대사



나. 혐기성 대사

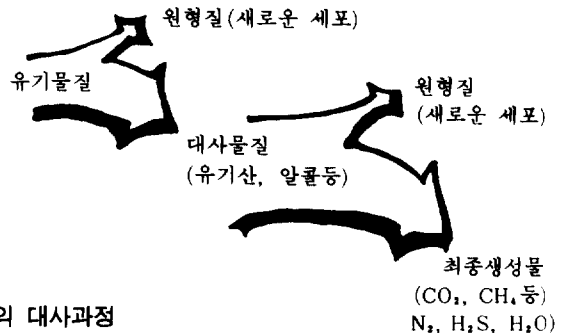
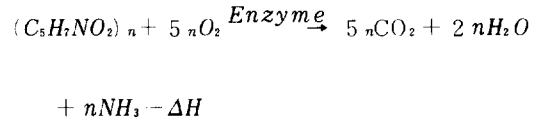
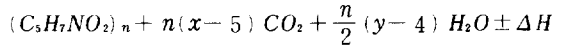
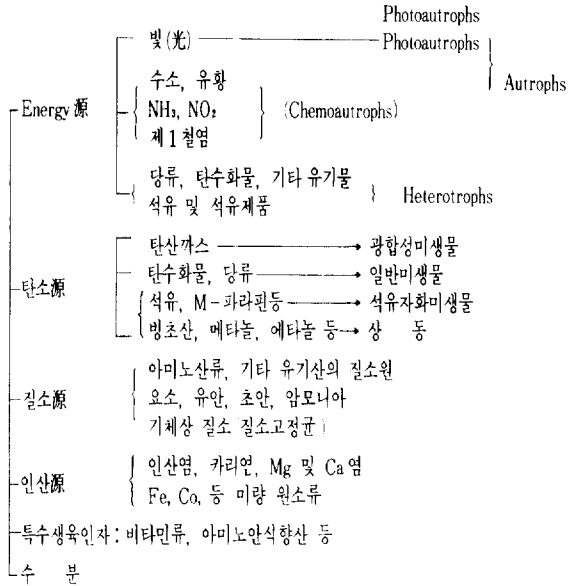


그림 - 1 미생물의 대사과정

〈표-3〉 미생물의 영양원



(±ΔH: 반응에 이용되는 Energy)

나. 부식기구

박테리아를 순수하게 분리한다는 것은 매우 어렵기 때문에 부식기구에 대해서는 아직까지 불명확한 점이 많으나 대체적으로 다음과 같이 3 가지로 나누고 있다.

첫째로는, 박테리아 접촉작용으로 Cathode 복극 작용이 촉진되는 경우이며,

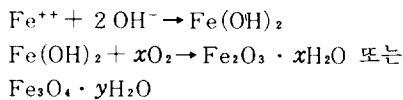
둘째로는, 박테리아에 의한 접촉반응 생성물이 Anode 복극 또는 Cathode 복극을 촉진시키거나, 새로운 Cathode를 형성시킴으로써 부식을 촉진시키는 경우이고,

세째로는, 박테리아의 번식으로 인한 생성물의 장벽생성 또는 산소 소비에 의한 산소농도차전지를 형성하는 경우, 로써 대표적인 미생물의 부식기구는 다음과 같다.

(1) 철박테리아에 의한 Tubercle 형성

철박테리아는 황산염 환원박테리아와는 전혀 다른 부식기구를 나타내고 있다.

즉 철박테리아는 2개의 철 ion을 산소로써 3개 철 ion으로 산화시키고 산화반응시의 Energy로서 생육되는 동시에 Tubercle을 형성하여 주위의 산소를 계속 소비시킴으로써 Tubercle 내부를 혐기성 상태로 만들어 황산염 환원박테리아와 같은 혐기성 박테리아의 성장환경을 조성한다. 일반적으로 철박테리아가 존재함으로써 Tubercle이 형성되는 이유는 금속表面上에서 용출된 Fe⁺⁺이 OH⁻과 결합하여 Fe(OH)₂로 되고 Fe(OH)₂가 용존산소에 의해 산화되어 Fe₂O₃ 또는 Fe₃O₄의 수화물로 침전됨으로써 피막을 형성한다.



이러한 철수화물 피막이 성장됨으로써 피막내부 Fe⁺⁺이 축적됨과 동시에 산소가 결핍됨으로 Tu-

〈표-4〉 미생물의 화학적 활성

가. 단위반응(개별적 효소반응)

- 산화 ○ 환원 ○ 가수분해 ○ 탈탄산 ○ 탈수
- 탈아미노 ○ 아미노화 ○ 이성화(異性化)
- 중합 ○ 축합 ○ 메틸화 ○ 아미드화
- 에스텔화 ○ 아실화 ○ 당전이(糖轉移)
- 광합성 ○ 기타

나. 일련반응(효소계의 일련반응)

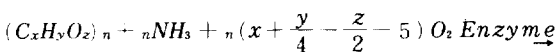
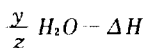
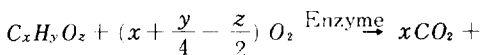
- 〈例〉 i) Glucose + NH₃ → 글루타민산, 리신등과 같은 아미노산 생성
- ii) 글루코즈 + NH₃ - 인산 → ATP등 핵산 물질
- iii) 글루코즈 + 유기질소원 → 항생물질

다. 자기증식

- 균체의 생산 ○ 효소계 생산, RAN, DNA 생산

라. 물리화학적 활성

- 미생물전지
- 발광 박테리아



bercule 하부는 陽極으로 되고 Tubercule 주위는 陰極으로 됨으로써 통기차전지가 형성된다.

한편 산소의 공급이 차단되어 통기가 되지 않는 Tubercule 내부와 외부 즉 금속사이에서 전위차가 증가하여 부식이 촉진되고 Tubercule 내부는 혐기성 박테리아 번식에 최적인 환원성 환경이 조성됨으로 황산염이라든가 유기물등과 같은 영양분이 존재할 경우 혐기성 박테리아가 증식되어 부식을 촉진시킨다.

(2) 황산염 환원박테리아에 의한 금속의 수산화물 피막의 파괴

황산염 환원박테리아는 그림 - 2에서 보는바 같이 유황의 생물적 순환에 있어서 중요한 역할을 하기도 하고 산소가 없는 혐기성 환경에서 이른바 황산호흡을 하고 있다.

그림 - 2. 철박테리아에 의한 Tubercule 형성모형도^{(17) - (18)}

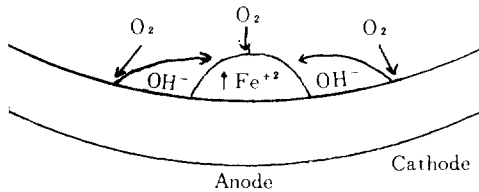
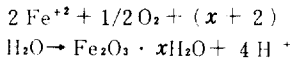


표 - 5 세균에 의한 수소이용기구

- 1) $4 \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
Clostridium Aceticum
- 2) $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Methanobacterium Omelianshii
- 3) $9 \text{H}_2 + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{NH}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$
Micrococcus Denitrificans
- 4) $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ Mydrogenomonas Facilis
- 5) $4 \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Desulfovibrio Desulfuricans

다시 말해서 酸素 대신에 황산ion을 이용하여 유기화합물중에 함유되어 있는 水素라든가 또는 분자상 水素등을 산화하여 Energy를 획득함과 동시에 유화수소를 방출한다.

C. A. H. Von Wolzogen Kühr 및 L. S. Van der Vlugt⁽¹²⁾는 Cathode 복극반응을 촉진시키는 황산염 환원박테리아의 활동과 부식기구에 대하여 다음과 같이 Cathode 복극설을 최초로 보고하였다.

- ① $4 \text{Fe} \rightarrow 4 \text{Fe}^{+2} + 8 \text{e}$ (Anode 반응)
- ② $8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{H}^+ + 8 \text{OH}^-$ (물의 해리반응)
- ③ $8 \text{H}^+ + 8 \text{e} \rightarrow 8 \text{H}$ (Cathode 반응)
- ④ $\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (세균에 의한 Cathode 복극)
- ⑤ $\text{Fe}^{+2} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$ (부식생성물)
- ⑥ $3 \text{Fe}^{+2} + 6 \text{OH}^- \rightarrow 3 \text{Fe}(\text{OH})_2$ (부식생성물)

총괄적인 반응으로 표시하면

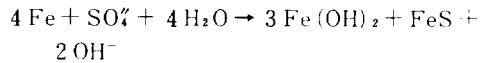
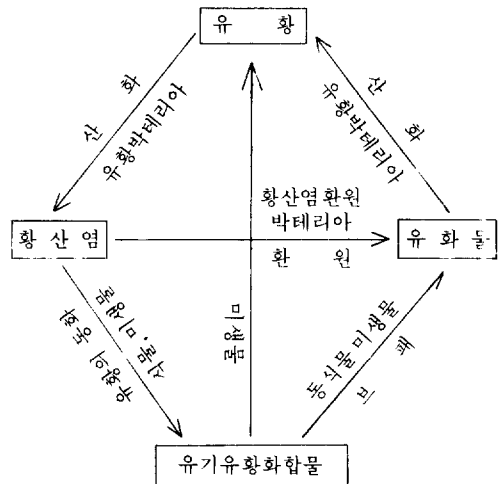


그림 - 3. 자연계에 있어서 유황의 순환과정



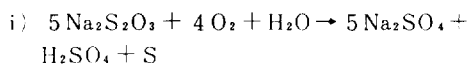
한편 황산염 환원박테리아가 Cathode 복극에 직접적으로 작용도 하나 유화철의 영향이 크며 여기까지 종류의 유화철이 철에 대해서 Cathode를 형성한다는 King, R. A. 및 Miller, J. D. A.⁽¹³⁾의 설이 유력시되고 있다.

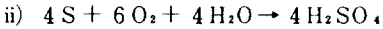
이상과 같이 황산염 환원박테리아가 水素를 이용함으로써 Cathode 반응이 촉진되어 철의 부식도 아울러 촉진된다

(3) 유황박테리아에 의한 Free 황산생성으로 인한 부식

유황박테리아는 유황이라든지 유화수소 및 유화화합물을 산화하여, 산화반응으로 얻은 Energy를 이용하여 탄산가스를 고정시키는 박테리아로써 대표적인 박테리아는 Thiobacillus로 1904년경 발견되었다.

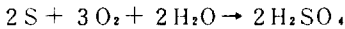
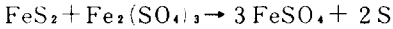
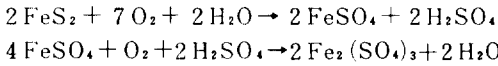
일반적인 유황박테리아로 인한 황산생성반응은





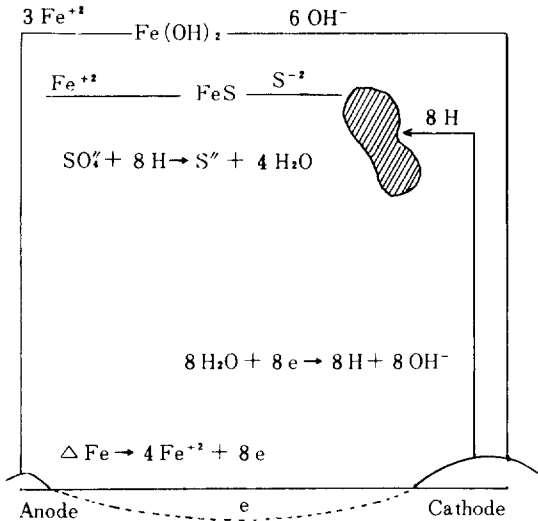
와 같이 황산을 생성하여 금속부식을 촉진시킨다.

Le Roux는 Pump 기계류가 부식되는 반응과정을 다음과 같이 보고하였다.



이외에 질산염 환원박테리아 Methane 발효박테리아 등등 수많은 종류의 박테리아가 금속 부식에 간접적으로 관여하고 있다.

그림 - 4. 황산염 환원 박테리아에 의한 철강의 부식기구¹⁶⁾

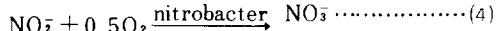
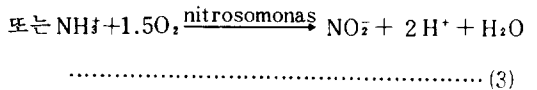
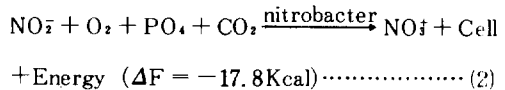
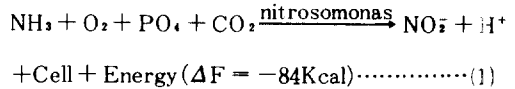


3. 질산균 및 아질산균에 의한 부식

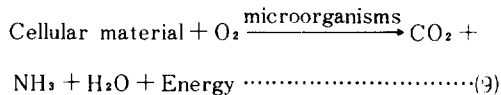
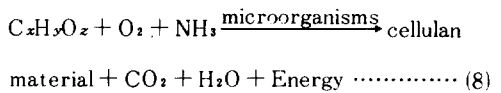
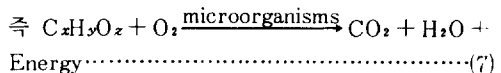
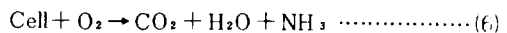
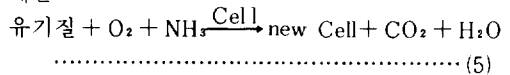
일반적으로 냉각수계에 Amine, Nitrile Amide 및 Protein 등과 같은 유기질소화합물이라든가 Ammonia, Urea, 塩安, 硫安 및 硝安 등과 같은 무기성 질소화합물이 流入될 경우 活性汚泥(Activated Sludge) 중에 야생적으로 生息하고 있는 自榮養性의 절대편성호기성인 질산화 박테리아의 생리작용인 생물산화작용으로 냉각수중의 각종 질소화합물들이 Nitrosomonas 라든가 Nitrobacter 로 인하여 아질산(NO_2^-) 과 질산(NO_3^-) 으로 산화됨으로써 냉각수의 pH를 低下시키는데 同時에 생물산화반응으로 생성된 水素가 M-Alkalinity 를 소비시킴으로써 부식을 촉진시킨다.

이러한 박테리아는 化学合成 無機 獨立 榮養細菌에 屬하는 박테리아로써 增殖時에는 유기영양원이 필요없고 단지 탄산가스와 같은 무기탄소가 필요할 뿐이며, 活性汚泥中에서도 언제나 적당한 조건만 구비되면 급속히 增殖되고 增殖速度는 울속적인 관계를 유지하고 있으므로 냉각수의 농축도 즉 체류기간과 밀접한 관계가 있는 반면 용존산소, pH 및 수온등에 따라 좌우된다.

이와같은 질화박테리아의 생물산화반응에 대해서는 많은 문헌과 보고문^{20)~23)}이 있으며 무기질소화합물의 경우 질화박테리아에 의한 질소화합물의 생물산화반응은



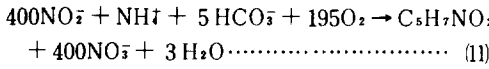
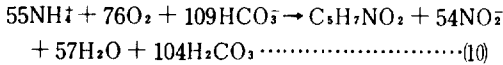
와 같은 반응으로 산화되며 유기질소 화합물의 경우에는



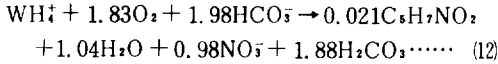
와 같은 반응으로 분해되며 (6) 및 (9)의 반응으로 생성된 NH_3 는 (1)~(4)의 산화반응으로 NO_2^- 및 NO_3^- 로 산화된다.

한편 W. Gujer와 D. Jenkins²¹⁾는 무기질소화합물의 경우 생물산화과정은 두종류의 박테리아로 인한 단계적인 반응으로써 세포합성과 산화합성과의 반응을 다음과 같은 화학식으로 표기하였다.

* 세포합성반응

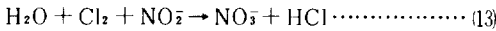


* 생물산화합성반응

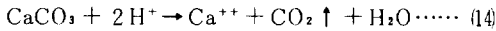


이와같은 반응식으로 인하여 산화된 $\text{WH}_4 - \text{N}$ 1mg의 산소비량 (pH = 5)은 CaCO_3 (화학당량값)로써 7.07mg 감소된다고 계산하였으며 세포합성을 무시하였을 경우에는 CaCO_3 로써 7.146mg으로 합성의 영향은 비교적 적다고 주장하였으며 Takotoshi Yoshida²⁶⁾ 등 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 및 산소비량 (pH = 5)의 증감에 대한 실험결과 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 의 감소와 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 의 증감 합계와 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 의 증가도 대체적으로 일치하나 다른값을 나타낼때에는 Org-N의 산화과정이 관여한 것이라고 보고하였다.

한편 石尾等은^{32), 33)} $\text{NH}_4^+ + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 와 같은 반응으로 생성된 NO_2^- 는 냉각수를 살균처리時 주입하는 鹼素에 의해서도 NO_3^- 로 산화된다고 보고하였다.



여하튼 냉각수계에 무기 및 유기질소화합물이 유입되면 정도의 차이는 있으나 (1)~(12)식과 같은 반응으로 NO_3^- 가 형성됨으로써 냉각수의 pH저하 현상이 誘發되며 (13)과 같은 반응으로 인하여 加速되는 同時에 (3)과 같은 반응으로 발생된 수소로 인하여 방식피막의 인자인 M-알카리가 소비됨으로써 부식이 촉진된다.



가. 생물산화반응에 영향을 미치는 인자^{24), 34)~36)}

1) 온도의 영향

그림-5에서 보는바와 같이 질화박테리아의 증식속도는 온도에 따라 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 수온이 10℃ 이하에서는 질화는 거의 진행되지 않는 경향이 있으며, 온도가 10℃ 상승하면 증식속도는 약 두배정도 증가한다.

2) 용존산소농도의 영향

活性汚泥와는 달리 질화박테리아의 경우에는 그

림-6에서 보는바와 같이 용존산소가 부족하면 증식속도가 저하된다는 것을 알 수 있다. 대체적으로 용존산소의 농도가 2~3 ppm 정도이면 질화박테리아는 거의 증식되지 않는다.

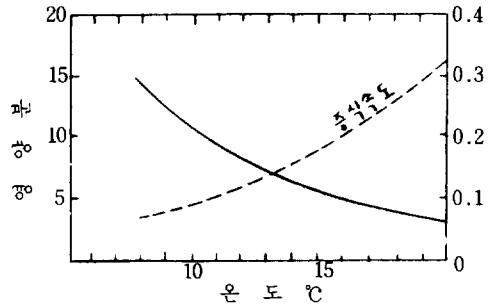


그림-5 NITROSOAMONAS의 증식속도와 온도와의 관계

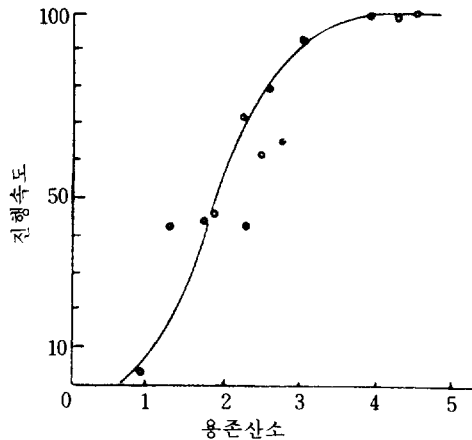


그림-6 질화속도와 용존산소와의 관계

3) pH의 영향

질화박테리아의 생육 최적 pH는 약알카리측으로 nitrosomonas의 경우 7.5~8.0이며 nitrobacter의 최적 pH는 7.8정도로서 액성이 중성에서 산성영역으로 pH가 저하되면 질화박테리아의 活性이 급격히 감소된다.

일반적으로 질소화합물의 생물산화반응의 일종인 (3)의 반응으로 H^+ 이 생성되어 pH가 저하됨으로 질화박테리아의 活性이 정지되어 생물산화반응은 거의 일어나지 않는다.

4) 농축도의 영향

냉각수의 농축도를 상승시키면 계내에서의 냉각

수 체류시간이 증가되는 동시에 Activated Sludge 등 각종 미생물 영양원이 증가됨으로써 증식속도는 증가된다. (그림 7 및 그림 8).

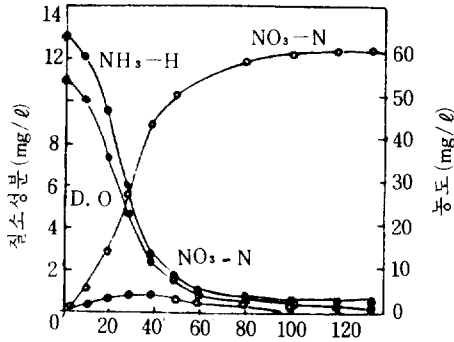


그림 - 7 질소화합물과 체류시간과의 관계

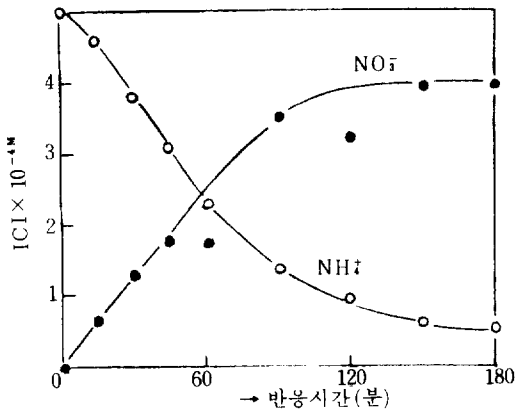


그림 - 8 NH₄⁺와 NO₃⁻ 생성

5) 알카리의 영향

질화반응으로 H⁺이 생성함으로써 알카리도와 pH가 저하되어 금속의 부식이 촉진된다.

4. 냉각수계에서 순환냉각수의 pH 저하 原因과 対策

가. 냉각수 pH 원인

일반적으로 개방순환냉각수계에 있어서 순환냉각

수의 pH가 低下되는 원인으로서는

첫째, 외부에서 SO_x 또는 NO_x가스가 혼입되었을 경우

둘째, 공정에서 pH 저하요인이 되는 물질 즉 염산, 황산 및 질산등과 같은 물질이 leak되어 냉각수계에 유입되었을 경우.

셋째, 미생물로 기인되었을 경우 즉 Ammonia, Urea, 硫酸, 硝安, 塩安等과 같은 무기질소화합물 이라든가 단백질 Amide, nitrile, 및 Polymer(질소화합물)등과 같은 유기질소화합물이 유입됨으로써 pH가 저하되었을 경우와 기타 박테리아로 기인되었을 경우 등등과 같은 원인을 열거할 수 있다.

나. 운전현황과 수질

1) 운전현황

냉각수계의 운전현황은 표-6에서 보는바와 같으며, 계절별 증발수량의 변화는 표-7과 같다. 증발수량은 $\Delta T = 10^{-3} \times 1.8 \times \text{순환수량}$ 으로 환산하였으며, 비산수량은 순환수량의 0.1%를 환산하였다.

*표 - 6 운전현황

2) 보충수와 순환수의 수질현황

보충수와 순환냉각수의 수질은 표-8에서 보는바와 같이 냉각수의 pH가 최저 4.5까지 저하되었으며 특히 방식피막 형성인자인 M-알카리 성분이 극히 적으므로 부식장해가 유발되고 있음을 알 수 있으며, 표-9에서 보는바와 같이 냉각수 중에서 다량의 NO₃⁻이온이 검출되었다.

표 - 6. 운전현황

항	목	운 전 현 황
순환 수량(m ³ /hr)		20,000
보유 수량(m ³)		9,000
ΔT(°C)		5 (32~27)
증발 수량(m ³ /hr)		180
비산 수량(m ³ /hr)		20
강제 blow 수량(m ³ /hr)		25
보급 수량(m ³ /hr)		225
농축 배수(배)		5

표 - 7. 계절별 증발수량의 변화

	여름	봄·가을	겨울
실제의 증발수량			
계산에 의한 증발수량	90~100%	70~80%	50~60%

표 - 8. 기간중 최고 최저 수질현황

84. 2~84. 12

	보충수수질		냉각수수질	
	최저	최고	최저	최고
ph	6.9	7.4	4.5	6.9
전도도	144	336	340	1437
M-alk	26	47	2	9.7
Ca-H	26	48	38	154
T-H	40	78	78	225
Cl ⁻	14	57	28	86
K ⁺	1.9	3.9	3.4	11.1
NH ₄ ⁺	T	0.4	0.8	9.6
SS	1.3	14	2	12.6
SO ₄ ²⁻	19	34	52	136
TDS	92	162	228	1142

* 1. 기간중 각 성분의 최고, 최저치임.

* 2. 단위: ppm(pH, 전도도 제외)

표 - 9. 수중의 NO₂⁻, NO₃⁻현황

84. 2~84. 12

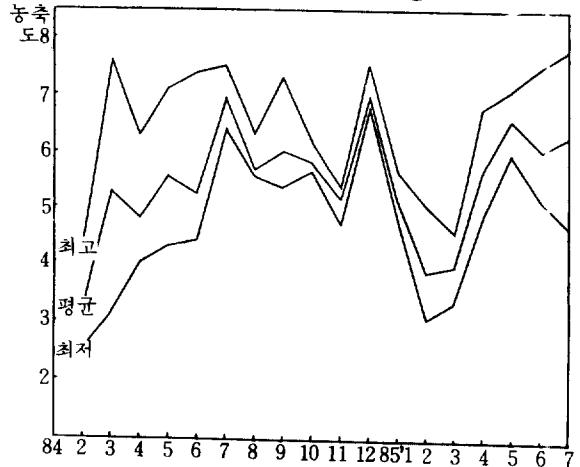
	보충수		냉각수	
	최저	최고	최저	최고
NH ₄ ⁺	neg	neg	0.54	7.7
NO ₂ ⁻	0.02	0.035	0.08	0.52
NO ₃ ⁻	3.72	7.24	220	440

3) 순환수의 농축도 현황

도표 - 1에서 보는바와 같이 순환냉각수의 농축도는 월 평균 최저 2.4, 최고 7.6으로써 기간중 연

평균 농축도는 5.1(최저 3.2, 최고 7.0) 정도로 고 농축 운전을 실시하였다.

표 - 1. 냉각수 월별 농축도 현황



다. 장해경향 검토결과

1) 수질에 의한 장해경향

표 - 8에서 보는바와 같이 pH가 최저 4.5까지 저하되었고 M-알카리 성분이 거의 없었다는 결과 표 - 9에서의 다량의 NO₃⁻이 검출된 사실로 보아 극심한 부식장해와 미생물장해가 복합적으로 일어나고 있음을 알 수 있다.

2) 부착물 조성에 의한 장해경향

기간중 정기 보수시 Horizontal Type과 Vertical Type의 열교환기중 대표적인 열교환기 1基씩 선정하여 부착물과 퇴적물을 채취, 성분을 분석하여 본 결과 표 - 10 및 11과 표 - 12 및 13에서 보는바와 같이 열교환기의 형식과 부위에 따라 정도의 차이는 있으나 극심한 부식장해와 미생물장해가 동시에 유발되고 있음을 알 수 있다.

3) Slime 부착정도에 의한 장해경향

도표 - 2에서 보는바와 같이 Slime 부착 및 퇴적 정도가 극심하다.

일반적으로 Slime 부착시험에 의한 미생물장해경향 판정은 아래와 같다.

* Slime 장해 판정법

- (1) 순환수중의 세균수: 10⁴개 / ml 이하
- (2) Slime 량: 2~4 ml / m² 이하
- (3) 탁도: 3 이하
- (4) Slime 부착도: 5 이하

표-10 분석치 중량 %에 의한 판별

성분				鈴木값	비고
	A	B(inlet)	B(outlet)		
Fe ₂ O ₃	69.47	58.40	56.53	30	Corrosion
CaO	0.15	0.10	0.35	4.5~8.0	
MgO	0.20	0.13	0.55		
P ₂ O ₅	8.95	8.93	10.19	7.7~11.7	Scale
감열감량	9.14	19.15	17.03	11.8	Slime
SiO ₂	0.84	1.13	2.28		
Cr ₂ O ₃	2.82	6.59	7.57		

표-11 분석조성과 SiO₂비에 의한 장해판별

항목	鈴木에 의한 값			A	B(inlet)	B(outlet)
	Scale장해	부식장해	Slime장해			
감열감량 / SiO ₂	0.65~6.21	0 ~2.36	0.24~6.09	10.88	16.95	7.47
Fe ₂ O ₃ / SiO ₂	1.45~4.25	2.76~17.0	0.31~17.0	82.70	51.68	24.79
CaO / SiO ₂	0.53~6.56	0.08~0.32	0.09~0.45	0.18	0.09	0.15
P ₂ O ₅ / SiO ₂	1.31~1.79	0 ~0.19	0 ~0.19	10.65	7.90	4.47
MgO / SiO ₂	0 ~0.92	0 ~0.74	0 ~0.45	0.24	0.12	0.24

〈Vertical Type 열교환기의 부착물 조성〉

표-12 분석치 중량 %에 의한 판별

성분	지상	2층	3층	비고	鈴木값
Fe ₂ O ₃	52.6	54.78	52.45	Corrosion	30
CaO	0.03	0.03	0.01		4.5~8.0
MgO	0.09	0.09	0.07		
P ₂ O ₅	9.02	8.95	8.71	인산계 scale장해	7.7~11.7
Ig. Loss	25.71	23.91	26.58	Slime장해	11.8
So ₃	2.32	2.51	2.44		

* 분석치와 같이 slime 장해를 나타내는 인자인 ignition loss와 부식장해를 나타내는 Fe₂O₃가 기준치(鈴木값)보다 2배의 값을 보이며, slime과 부식장해가 상당히 진행중임을 알 수 있다.

표 - 13 분석조성과 SiO₂ 비에 의한 장애판별

항 목	鈴木에 의한 값			지 상	2 층	3 층	평 균
	Scale 장애	부식장애	Slime 장애				
강열감량 / SiO ₂	0.65~6.21	0 ~2.36	0.24~6.9	11.08	9.52	10.89	10.5
Fe ₂ O ₃ / SiO ₂	1.45~4.25	2.76~17.0	0.31~17.0	22.67	21.82	21.5	22.0
CaO / SiO ₂	0.53~6.56	0.08~0.32	0.09~0.45	0.013	0.012	0.0041	0.0097
MgO / SiO ₂	0 ~0.92	0 ~0.74	0 ~0.45	0.039	0.036	0.029	0.035
P ₂ O ₅ / SiO ₂	1.31~1.79	0 ~0.19	0 ~1.74	3.89	3.56	3.57	3.67

* 일반적으로 scale 장애 CaO/SiO₂ > 1.0, 부식장애 Fe₂O₃/SiO₂ > 5.0, Fe₂O₃와 강열감량의 SiO₂와의 비가 대단히 높으며 이것은 corrosion과 slime 장애가 심한것을 보여주며, scale 장애는 전반적으로 경미하게 나타나고 있다.

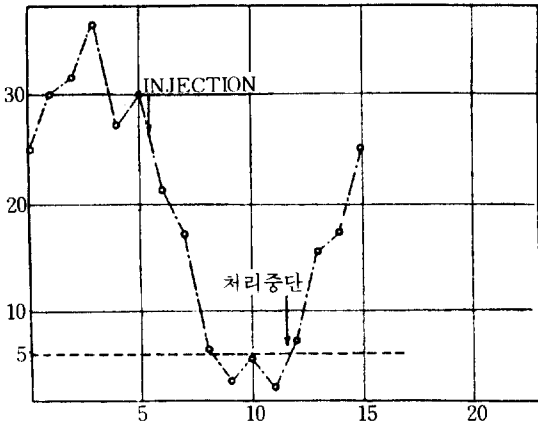


도표 - 2 Slime 부착도경향

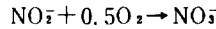
4) 장애검토결과

개방순환냉각수계의 냉각수 pH저하 원인을 종합적으로 검토한 결과

- 첫째, 다량의 NO₃⁻가 검출되었다는 점
- 둘째, M-알카리소비량이 감소되었다는 점
- 셋째, 농축도가 5 이상으로 고농축운전을 행함으로써 계내에서의 체류시간이 길었다는 점

네째, 열교환기의 부착물 및 퇴적물조성을 분석 검토한 결과 극심한 부식장애와 Slime 장애(미생물 장애)가 복합적으로 일어나고 있다는 점.

다섯째, Slime 부착시험 결과 최저 최고로써 Slime 장애가 유발되고 있다는 점. 등과 같은 현상으로 보아 냉각수의 pH저하 원인은 냉각수중에 용존하고 있는 질소화합물이 질화박테리아로 인하여



와 같은 생물산화반응으로 pH가 저하된 동시에 생물산화반응시 발생된 水素로 인하여 (CaCO₃ + 2H⁺ → Ca⁺⁺ + CO₂ ↑ + H₂O) M-알카리 성분이 저하된 것으로 생각된다.

라. 미생물처리결과

(1) 미생물처리제

- i) 제조회사 : Drew Ameroid
- ii) 상품명 : Bio-Sperse 250
- iii) 조성 : ● 5 - Chloro - 2 Methylene - 4 - Isothiazolin - 3 - One
● 2 - Methylene - 4 - Isothiazolin - 3 - One

iv) 색상 : Blue 또는 Green Liquid Phase

v) pH : 2.4~4.4

vi) 비중 : 1.02

vii) 처리방법 : 최초 1회 50ppm. 1주일후 30ppm 4회 주입.

연속주입 : 30ppm/월

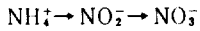
(2) 처리효과 검토방법

- i) 수질변화상태 : pH 및 M-알카리 소비량
- ii) NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻ : 증감현상
- iii) Slime 부착도

(3) 처리결과

표 - 15 및 16, 도표 - 3, 4, 5, 6에서 보느냐와 같이

첫째, 냉각수 pH가 상승되었으며
 둘째, M-알카리 소비량이 증가되었고
 셋째, NH₄⁺가 증가현상을 나타내고 있는 반면
 넷째, NO₂⁻가 감소되었다는 사실로 보아 미생물
 처리제를 주입함으로써



의 반응이 억제되고 있음을 알 수 있다.

한편, 도표-2에서 보는바와 같이 미생물 처리
 제를 주입한후 Slime 부착도는 현저히 감소되었으
 며 미생물 처리제를 주입 중단하면 Slime 부착도
 가 증가된다는 점으로 보아 개방순환냉각수계에 있
 어서 무기 및 유기질소화합물이 유입될 경우 농축
 도(체류시간)에 따라 정도의 차이는 있으나 냉각

표-14 처리전후의 냉각수 농축도 현황

(85. 1 ~ 85. 12)

월 별	최저	최고	평균	비 고
'85. 1	3.8	5.3	4.1	Cl ⁻
2	3.1	5.1	3.9	Ca-H, T-H
3	3.4	4.3	3.9	Cond'에 의함.
4	4.9	6.4	5.6	
5	5.9	6.9	6.4	
6	5.3	5.9	6.6	
7	5.7	8.2	6.4	
8	1.4	2.4	1.8	정수
9	3.2	4.9	3.8	
10	4.3	6.7	5.0	
11	2.9	5.5	3.7	
12	2.0	3.0	2.4	
'86. 1	2.2	2.7	2.4	
연평균	2.4	6.6	4.4	NO ₂ ⁻ : 75, NO ₃ ⁻ : 14

* (1) 각 용해성분 월별 산술평균치에 대한 최
 고 및 최저 평균치임.

(2) 농축도 = 냉각수중 용해성분 농도 / 보충수
 용해성분 농도

(3) NO₂⁻, NO₃⁻ 농축도 : 기간중 평균치임.

수의 pH와 M-알카리 소비량이 감소됨으로써 부식
 이 촉진되며 이러한 현상은 냉각수중에 서식하고
 있는 질화박테리아로 기인된것이라 할 수 있다.

표-15 처리전후의 수질 현황

	보 충 수		냉 각 수		농 축 비	
	처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후
pH	7.0	7.0	6.4	7.1		
Conol'	176.3	115	1437	606	8.1	5.3
M-alk	26.7	17.7	9.7	16.7		
Ca-H	27	22	154	95	5.7	4.3
T-H	46.3	36	225	142	4.8	3.9
Cl ⁻	20.1	14	86	64	4.3	4.6
K ⁺	2.1	1.6	11.8	11.1	5.6	6.9
NH ₄ ⁺	0.12	0.12	9.6	11	73	84
NO ₂ ⁻	0.04	0.024	0.225	1.81	5.6	75
NO ₃ ⁻	5.4	4.3	356.4	58.6	66	14

표-16 처리전후 냉각수 수질변화

	처 리 전			처 리 후		
	('84. 2 ~ '84. 12)			('85. 2 ~ '85. 12)		
	최저	최고	평균	최저	최고	평균
pH	4.5	8.1	6.4	6.3	8.2	7.1
M-alk	2	9.7	6.4	4	24	16.7
NH ₄ ⁺	Trace	63	9.6	1.0	47	11
NO ₂ ⁻	0.08	0.54	0.23	0.06	8.7	1.81
NO ₃ ⁻	138	550	356	15	118	58.6
Conel'	340	2760	1437	154	980	606
농축도	2.5	7.6	5.5	2.4	6.6	4.4

도표 - 3 미생물처리제 주입전후의 수질변화

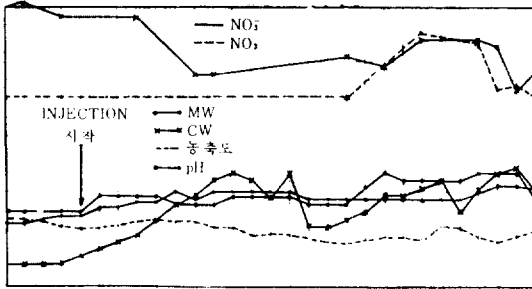


도표 - 4 미생물처리제 주입전후의 월평균 pH 변화

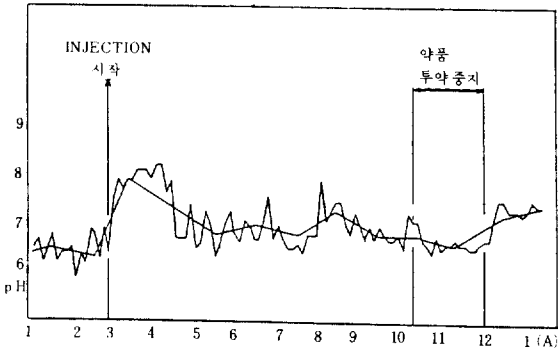


도표 - 5 미생물처리제 주입전후 수질변화

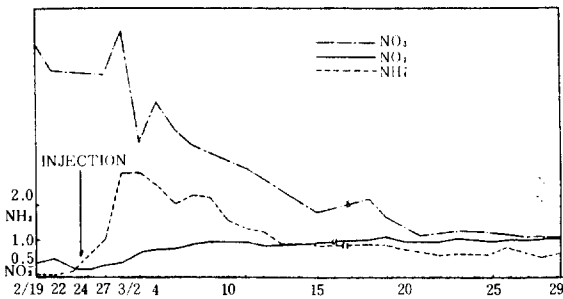
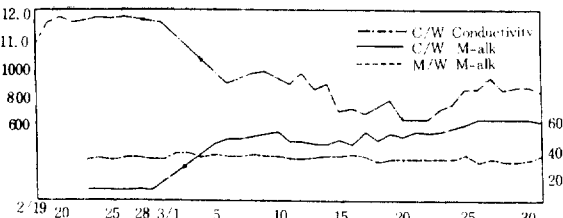


도표 - 6 미생물처리제 주입전후의 수질변화



5. 끝맺음

일반적으로 냉각수계에 무기 및 유기질소화합물이 유입될 경우

- 냉각수의 농축도 (체류시간)
- 수 온
- 영양분의 유무
- 용존산소

등의 제반인자에 따라 어느정도 차이는 있으나 질소화합물이 질화박테리아의 생물산화작용으로

- 냉각수의 pH를 저하시키며
- 냉각수의 M-알카리 소비량을 저하시킴으로써 금속 부식을 촉진시킨다.

한편 동일한 수질일지라도 열교환기의 형식과 부위에 따라 일어나는 장애는 서로 다르나 두가지 이상의 장애가 복합적으로 유발됨으로써 부식이 촉진되기도 한다.

따라서 냉각수 고농축운전시 각종 장애를 방지 또는 억제하기 위하여는 장애원인을 정확히 규명한 후 적절한 대책을 수립 실시하지 않으면 안된다.

6. 인용문헌

1. 小松永裕ほか: 防錆管理, Vol. 25(2) 10(1981)
2. 佐佐木英次: 防蝕技術, 34 427~428(1985).
3. 上 同: Ibid 27 37~42(1978)
4. S. Kimuia: 防錆管理, Vol. 28(4) 17(1984).
5. 井上眞由美: 防蝕技術, 453~462(1967)
6. K. Toyoda: 防錆管理 Vol. 22(9) 22(1978).
7. Kulman, F. E: Corrosion, 9, 11(1953).
8. Postage, J: Annual Review of Microbiology, 13, 507(1957).
9. Kuhe, W.,: Corrosion, 17, 117(1961)
10. Barker, M. A.: Archiv. Mikrobiologie, 7, 420(1936).
11. Weston, R. F.: Public Works, 64, 11(1963)
12. C. A. H. Von Wolzogen Kühr & L. S. Van der Vlugt: Water, 16(147) (1934) Corrosion, 17, 293t(1961).
13. King, R. A. & Miller, J. D. A: Corrosion by the Sulfate Reducing Bacteria, Nature, Land, 223, 491(1971)
14. Ryuichi Sudo: 化学工学 Vol. 39(8), 426(1975)
15. 柳田淑郎: 化学装置 Vol. 40(2) 81(1976)
16. E. Olsen, W. Szybalski: C. T. Aa, Chem, Scand, 1949(3), 1094
17. J. F. Bogtstra: Corrosie - Inst: T. N. O. Medele 27, 108(1954)
18. J. M. Sharpley: Corrosion 17, 386t(1961)
19. 小島ほか: アイピーズ (1977)
20. J. R. Balys: Ind. Eng, Chem, 18, 370(1926)

21. 窒素除去技術集大成編集委員会(委員長:洞澤勇):窒素除去技術集大成:シーヌシーセンター(1976).
22. U. S. Enviromental Protection Agency, Process Design Manual and for Nitrophen Removal(1975).
23. 吉田高年, 桜井則行:水処理技術, Vol. 21(5) 1 (1980).
24. 岡崎稔:ケミカル, エンジニアリング No.7, 66 (1977)
25. 江崎正直:工業用水 No.221, 38(1977).
26. 太田洋, 吉田高年, 直江良一:工業用水, No. 285, 17(1982).
27. IMRE PASCİK:Hydrocarbon Processiny No. 10, 80(1982).
28. 竹山兵三, 小川喜三郎:水処理技術, Vol. 20(4) 45(1979).
29. H. I. Shade : C. E. P. No. 5, 45(1977)
30. J. A. King, G, Schreyer, R. E. Des Rosiers : C. E. P. No.8 65(1979)
31. W. Gujer, D. Jenkins: Univ. of Calif. Saint, Eng, Ros, Laf, Report 74-2(Feb) (1974).
32. 石尾眞弥ほか:九州電力総合研究所 研究技報: 8, 121~134(1957).
33. 島貫光次郎:工業用水 No.25, 39~59(1960).
34. Eckenfeldei, Jr. W. W: Chem, Eng, Prog, Symposium Series 63, 223(1968).
35. Kunisuke, Ichikawa:ケミカル・エンジニアリンク No.11, 39(1974).
36. A. Ikeda, T. Shimizu:工業用水, No.64 13~15 (1972).