

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 15, No. 1, March, 1985.

(技術解説)

### 水處理 藥品에 對하여

한국비료공업(주)  
이재익 · 성봉훈 · 변인석 · 변재형

J. I. Lee · B. H. Sung · I. S. Byun · J. H. Byun  
Korea Fertilizer, Co., Ltd.

#### 1. 머리말

우리나라는 1962년 제 1 차 경제개발 5 개년 계획을 수립, 실시한 이래 제 5 차년도까지 국내의 각종 석유화학공업을 위시하여 섬유공업이라든지 철강공업 및 정밀화학공업등등 각종 중화학공업의 눈부신 발전과 아울러 국민생활 수준의 향상으로 인하여

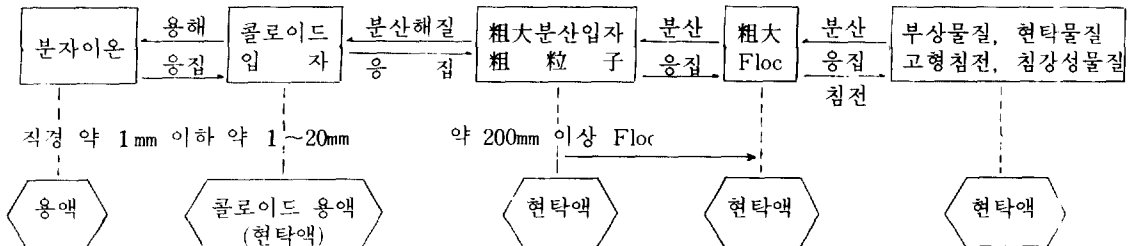
공장규모가 대형화된 동시에 생활이 고급화됨으로써 용수 수용량이 점차 급증되고 있는 반면 각 공장과 가정에서 각종 유독성 폐수가 배출됨으로써 수질오염현상이 날로 격화되어 용수중에 여러가지 종류의 불순물이 다량 함유되고 있는 실정이라 하여도 지나친 말은 아니다. (표 - 1) 그림 - 1)

따라서 각 공장에서는 이와같이 여러가지 불순물

〈표 - 1〉 물의 불순물의 분류

불순물	전해질	강전해질	용해성물질 : $Ca^{+2}$ , $Mg^{+2}$ , $Na^+$ , $K^+$ , $NO_3^-$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ 등 현탁상물질 : 금속원소의 산화물, 유화물, 수산화물, 탄산염 등
		약전해질	용해성물질 : 탄산, 유기산, 유기염소 등 현탁상물질 : 유기산의 중금속염, 불용성 규산염 등
	비전해질	용해성 물질 : 유기물, 용존질소 등과 같은 불활성 기체 등. 현탁상물질 : 불용성유기물, 미생물, Plankton, 조류, 기름물질 등	

〈그림 - 1〉 수중에서의 물질의 존재상태



을 함유하고 있는 용수를 사용함으로써 Corrosion, Scale, Slime (Fouling) 등과 같은 여러가지 장애가 유발되어 단위화학기장치 설비의 성능이 저하되는 등 장치설비의 열화, 손상현상이 촉진되는 동시에 제품의 오염 및 부패현상이 야기됨으로써 직접적으로나 간접적으로 기업에 있어서 생산성과 수익성에 막대한 영향을 미치고 있는 실정이라 하겠다.

따라서 각종 불순물을 함유하고 있는 용수를 사용함으로써 일어나는 여러가지 장애를 방지하기 위한 방지법으로써는 여러가지 방법이 있으나 본문에서는 약품처리법으로 용수를 처리한 경우 사용되고 있는 응집제, 방식제, Scale 방지제, pH조절제, Slime 억제제 및 흡착제, 흡유제등등 여러가지 종류의 용수처리약품중에서 일반적으로 널리 사용되고 있는 응집제, 방식제와 Scale 방지제, 분산제에 대하여서만 간단히 서술함으로써 현장에서 근무하는 수처리 담당자들에게 조금이나마 도움이 되고자 한다.

## 2. 응 집 제

### 2-1 의 미

본래 응집이라는 의미는 미립자군이 충돌 흡착 또는 접착되어 보다 큰 입자를 형성하는 것을 말한다.

일반적으로 용매 즉 액체내에 분산되어 있는 미립자는 Van der waals 힘에 의하여 응집되도록 되어 있으나, 미립자가 서로 대전되어 있기 때문에 정전적인 반발력에 의하여 응집 즉 접착현상이 방해됨으로, 콜로이드용액이 안정하게 존재할수 있도록 하는 물질 즉 다시 말해서 액체중에 존재하는 고체 미립자를 접착시켜 floc를 형성시키는 약품을 응집제 또는 응결제라 한다.

일반적으로 응집현상은 粗大분산계미립자의 접착으로 인한 Floc 형성을 말하며 응결은 콜로이드가 그 표면하전(Eta Potential)을 저하시켜 서로 접착되는 현상을 말한다.

따라서 응집제는 입자간의 인력(접착력)을 응집제보다 큰 floc를 형성시켜 안정시키고, Van der waals 힘으로 floc 형성이 곤란한 粗大분산입자를 보다 큰 힘으로 접착시켜 안정한 floc를 형성시키며,

응결제는 입자간의 접근되는 표면전하에 의한 斥力 즉 필요한 활성 Energy를 저감시키므로써 보다 안정한 Floc를 형성시킨다.

이와같이 이러한 약품을 단순히 물리적인 현상만으로 응집현상을 취급하는 경우가 많으나 실질적으로는 응집제 또는 응결제의 종류와 특징이외에 현탁물의 종류와 표면성질 특히 zeta potential 현탁물질의 입도, 농도 및 현탁액의 pH용해염류:온도등의 영향을 고려하지 않으면 안된다.

### 2-2 응집제의 작용

응집제의 작용은 직경이 약  $1\mu$ 이하의 콜로이드 입자와  $1\mu$ 이상인 粗립자의 경우와는 달리 일반적으로

- i) 현탁입자간의 점착방해: 방해입자 제거
- ii) 현탁입자간의 점착력증강: 粗립자의 경우로 크게 나눌 수 있다.

본문에서 현탁입자를 구태여 콜로이드 입자와 粗粒子로 분류하는 것은 수질 시험법에 의해 측정하고 있는 현탁물질 즉 일반적으로 S.S (suspended solide)는 여과함으로써 분리되는 물질을 粗粒子라 하며 여과되지 않는 현탁물질을 콜로이드 입자라 하고 있다.

이와같이 여과되지 않는 콜로이드 입자에 수용성 고분자물질을 첨가하면 콜로이드입자는 응집되어 S.S. (suspendide solide)로 분리된다.

따라서 응집전후에 있어서의 원수중의 부유물질이 변하는 동시에 수처리시에 발생하는 오니량이라든가 오니성상이 변하게 됨으로 이점에 유의하여야 한다.

#### 2-2-1 콜로이드입자의 경우 방해인자제거

콜로이드입자의 경우 방해인자로서는 水和현상과 표면전하(zeta potential)의 경우가 있다.

소수성 콜로이드입자는 zeta-potential의 저하로 어느정도 안정된 Floc를 형성하며 흡착 또는 접착활성이 없는 Ion의 경우에 대해서는 schultze-Hardy 법칙이 적용된다.

이러한 작용을 하는 응집제로써는 황산알루미늄이라든가 폴리염화알루미늄 및 염화제 2 철 등이 이러한

목적으로 널리 사용되고 있다.

한편 친수성 콜로이드 입자 등 즉 폴리아크릴아마이드, 단백질 등은 메칠알콜이라든지 황산암모늄으로 탈수화시키면 침전 응집한다.

Salt에 의한 凝析은 塩析이라고도 하며, 탈수화시킨후의 염류를 가해서 zeta-potential를 저하시키면 Floc를 형성한다.

### 2-2-2 粗粒자의 경우 입자 상호간의 흡착, 접착력 증강과 상호작용

응집제의 흡착에 의한 입자 상호간의 힘의 증강과 접착은 陽性 콜로이드입자인 수용성 고분자전해질과 陰性 콜로이드입자인 수용성 고분자전해질과의 상호작용으로 침전, 응집되며 Ion성 콜로이드입자의 반대부호를 갖고있는 多価 Ion을 사이에 두고 접착된다.

흡착에 의한 입자 상호간의 힘의 증강과 접착에 대하여서는 粗粒자의 경우 고분자 응집제의 가교흡착으로 粗大 Floc가 生成됨으로써 안정화된다는 점과 계면활성제의 흡착으로 입자표면이 소수화로 기인된다는 점이나 후자의 경우는 粗粒자에 대해서 효력이 작으므로 공업적으로는 가교흡착으로 인하여 粗大 Floc가 생성되어 안정화되는 점을 응용하고 있다.

양성 수용성 고분자전해질과 음성 수용성 고분자전해질과의 상호작용은 Ion 반응으로 기인되는 것으로 化學量論的으로 취급할 수 있는바, 어느 한쪽을 과량으로 첨가할 경우에는 解膠현상이 일어난다.

한편 Ion성 입자에 반대 부호의 多価 Ion들간의 응집은 정전력이 서로 작용함으로써 응집된다.

### 2-3 凝集劑의 種類

응집제는 일반적으로 表-2에서 보는바와 같이 無機系와 有機系로 분류하고 있다.

#### 〈표-2〉 응집제의 종류

유기계 응집제 (고분자)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{음이온성} \\ \text{양이온성} \\ \text{비이온성} \end{array} \right.$

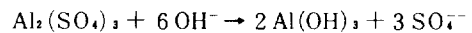
각종 용수 처리시 과거에는 주로 무기계 응집제를 널리 사용하였으나 근년에는 각종 폐수 및 유독성 농약 등으로 인하여 수질오염 현상이 증대되어 水質이 악화됨으로써 폐수처리시 새로이 개발된 有機系 고분자응집제를 단독 또는 無機凝集劑와 병용하는 경우가 많다.

### 2·3·1 무기 응집제

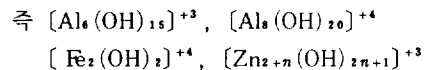
무기계 응집제는 주로 多価금속 이온염으로써 가수분해되어 콜로이드입자와 반대 부호의 荷電을 갖는 이온을 생성하며, 일반적으로 표-3에서 보는 바와 같이 구분되고 있으며 응집제로서 사용 되는 금속 이온의 성질은 다음과 같다.

#### 2-3-1-1 중합이온 생성

용수 처리시 널리 사용하고 있는 대표적인 무기 응집제로써는 〈표-4〉에서 보는바와 같으며 이러한 응집제는 어느것이든 多価금속Ion을 함유하고 있다. 이러한 무기 응집제를 첨가하여 금속이온이 중성 부근까지 중화되면



와 같은 반응으로 인하여 수산화물이 침전된다고 생각하고 있으나 실질적으로 금속이온의 가수분해는 위와 같은 단순한 반응이 수산화물로 침전하기 전에 여러가지 중합이온을 형성한다고 보고 되었다.



와 같은 중합이온을 형성한다.

이와같이 가수분해되어 형성된 중합이온이 다른 이온보다도 큰 電荷를 갖고 있기 때문에 강력한 응집작용을 나타내는 것은 콜로이드화학 분야에 있어서 schulze-hardy 법칙으로 손쉽게 알 수 있다.

#### 2-3-1-2 알루미늄이온의 가수분해

무기응집제중에서 널리 使用되고 있으며 성질도 잘 알려져 있는 응집제로서는 Al염이라 할수 있다. 다른 금속 이온도 Al염 이온의 가수분해와 거의 같은 성질을 갖고 있다고 예상된다.

일반적으로 Al염이온은 산성에서는  $Al(OH_2)^{+2}$ 와





〈표-7〉 중합도 및 Ion성에 따른 응집제

중 합 도	Ion 성	대표적인 물질
저 중합도(분자량 : 약 1,000~수만)	음이온성	○ Sodium Alkylate ○ CMC-Na, 기타
	양이온성	○ 수용성 Aniline 수지염산염 ○ Polythio 요소 ○ Polyethyleneamine ○ Ariazol 기타
	비이온성	○ 수용성 요소수지 ○ 전분 기타
	양(兩) 이온성	○ Gelatine 기타
고 중합도(분자량 : 수백만~수십만)	음이온성	○ Polyacrylate ○ Maleine ○ Polyacrylamide 분해물
	양이온성	○ Polyethylene Imine ○ Polyaminoalkyl Acryle Amide ○ Polyamino Alkyl Metaacrylate ○ Polyvinylene 등
	비이온성	○ Poly Acryl Amide ○ Polyethylene Oxide

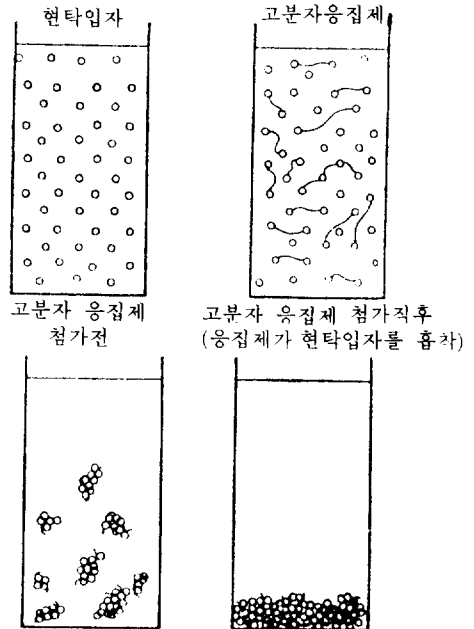
〈표-8〉 고분자 응집제의 대표적인 효과와 용도

응집제의 이온성	효 과	용 도
Anion 성	무기질 현탁액, 중금속수산화물등 음이온 하전입자를 함유한 현탁액 청 등화, 침강, 부상추진	금속, 도금폐수, 종이, pulp공장폐수, 염색폐수
Nonion 성	무기질현탁액의 침강, 부상, 여과추진	광산폐수 등
Cation 성	유기질현탁액 부상, 침강, 여과, 추진, 탁도제거	도장폐수, 식품가공폐수, 하수분뇨처리

어니는 것이 아니고 polymer가 지니고 있는 특유한 흡착가교 결합현상이 복합적으로 일어나기 때문이라 할 수 있다.

iii) 극성기에 의한 표면 Random 흡착

현탁 입자가 아주 큰 floc를 형성, 수초 이내에 침강되는 현상은 단순히 Zeta 전위의 저하 현상과 흡착가교 현상만으로써 일어나는 것이 아니고 고체 입자 표면에 있어서 극성기에 의해 Random 흡착이 일어나기 때문이라 할 수 있다(그림-2, 3)

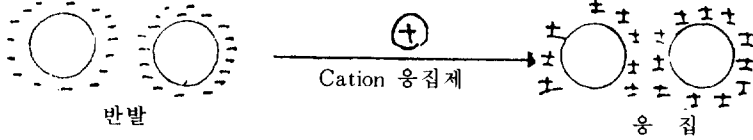


Stirring중 흡착 가교 작용에 의한 상호입자가 응집된다.

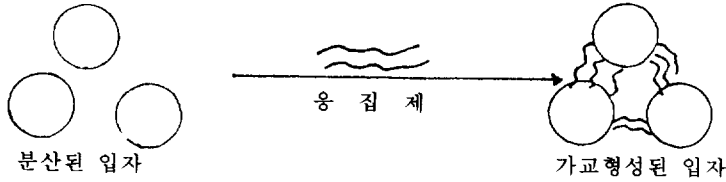
Flocc 등으로 침전시작

〈그림-2〉 고분자 응집제에 의한 응집모형도

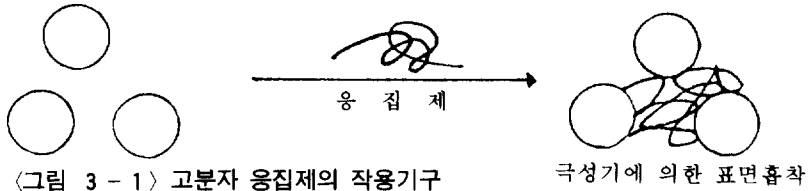
1) 전기적 중화



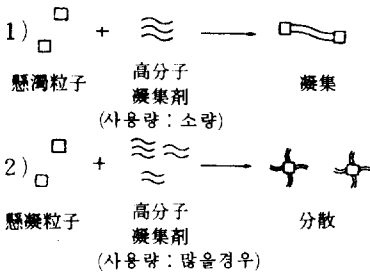
2) 흡착가교



3) 표면흡착



〈그림 3 - 1〉 고분자 응집제의 작용기구



〈그림 3 - 2〉 고분자 응집제의 응집기구

2 - 4 응집제의 효과적인 사용목적

수처리 공정에 있어서 처리수의

- 현탁 물질
- 콜로이드 물질
- 용해성 물질
- BOD 및 COD
- 색 도
- 조류 (Algae)

등의 제거 또는 감소시키는 것이 필수 조건이다.

응집제와 현탁 미립자와의 상호작용은 일반적으로

- 수소결합

○ 전기적 결합

○ Van der waals 힘

등에 의해 활성기가 수 없이 많은 입자에 다리를 형성하고 현탁입자의 Zeta 전위를 입자 상호간에 응집될 수 있도록 저하시키지 않으면 안되므로 수질에 적합한 응집제를 선택 사용함으로써

- 청등정화
- 침강촉진
- 탈수촉진

을 목적으로 고체와 액체 분리를 능률적이고 경제적으로 처리하여야 한다. 일반적으로 응집 효과의 장점을 요약하면

- Floc 생성, 침강, 여과속도 증진에 따른 처리 능력 향상
- Floc 강도 증대, 거대화 및 흡착 활성도 증대
- 청등성의 확보 유지 및 색도 제거
- 농축, 여과 원심분리 능력 촉진
- Sludge 압축성 개선 및 침강용적 저감화
- 약품처리비 절감
- 응집처리 pH 범위 확대
- 처리작업 안전성과 성력화 등과 같이 열거할 수 있다.

2-5 응집처리에 미치는 인자

응집처리에 미치는 인자로서는 물리적인 인자와 화학적인 인자로 분류할 수 있으며 이러한 인자는 인자간에 상호 밀접한 관계가 있다.

물리적인 인자로서는

- 온도(수온) (그림-4)
- 급속 또는 완속 교반 조건(그림-6)

으로 크게 두 가지로 나눌 수 있는 반면 화학적인 인자로서는

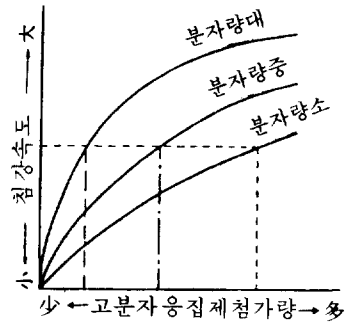


그림-5 고분자응집제의 분자량과 응집효과

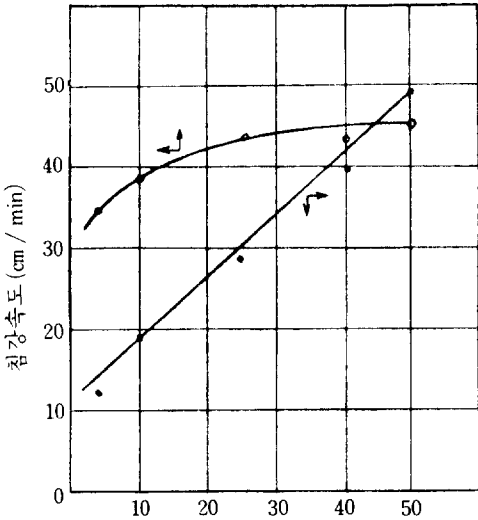


그림-4 피처리액의 온도와 제취효과(例)

- 응집으로 제거되는 물질의 종류와 농도
- 응집제의 종류와 첨가량(그림 5, 7)
- 응집 처리시의 pH(그림-8)
- 공존이온의 종류와 농도 및 응집조제 등과 같은 인자를 들 수 있다.

2-5-1 온도에 의한 영향

수온은 응집반응과 침강, 분리등을 지배하는 중요한 인자로서 일반적으로 수온이 상승하면 Floc의 성장이 증대하여 응집 효과가 상승한다. 일반적으로 처리수의 온도가 낮게 되면 점도가 크게 되므로 응집 효과가 감소되므로 응집조제를 첨가하여 응집 효과를 상승시키도록 하여야 한다.

유기계고분자응집제는 수온이 높으면 polymer 의

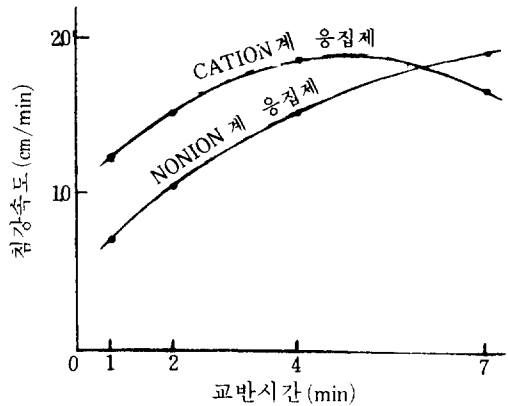


그림-6 교반시간과 침강속도와의 관계

분자 확산속도가 증대됨으로 응집, 침강속도가 촉진된다.

2-5-2 교반의 영향

최초에는 급속히 교반하여 응집제를 충분히 섞이도록 하여야 하며, floc를 크게 하기 위해서는 서서히 교반하여야 한다.

2-5-3 pH와 공존 물질의 영향

응집을 지배하는 모든 인자 중에서 제일 중요한 인자로서 양호한 응집 침강 효과를 얻기 위해서는 응집제의 종류 및 첨가량에 따라 다소 차이는 있으나 사용 pH 범위가 대단히 협소하므로 사용하는 응집제에 적합한 pH가 유지되도록 하여야 한다. 일반적으로 응집 처리시의 최적 pH는

- 수중 콜로이드 물질의 종류, 성질과 량
- 응집제의 종류와 첨가량



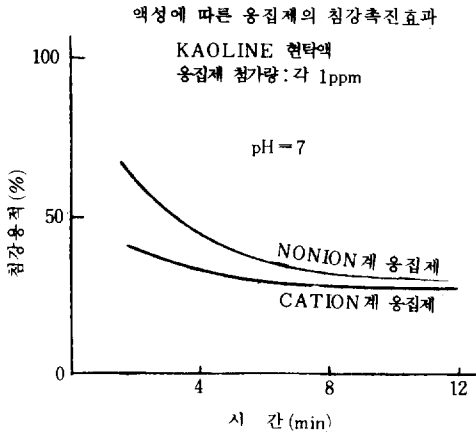


그림 7 - 1 액성에 따른 응집제의 침강속진효과

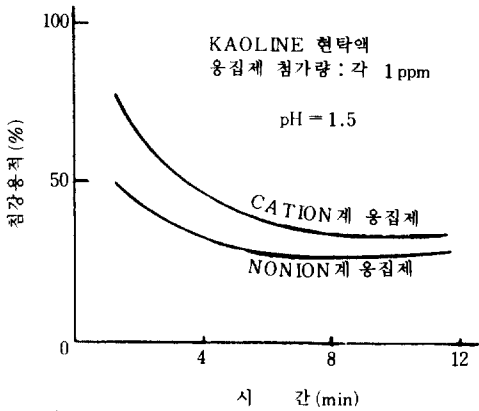


그림 7 - 2 액성에 따른 응집제의 침강속진효과

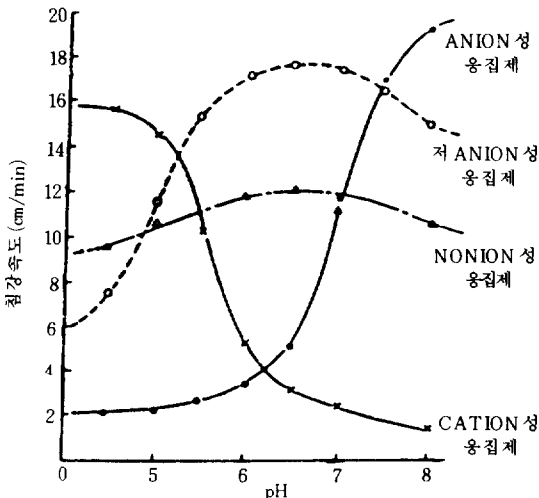


그림 - 8 pH와 응집효과

○공존 Ion의 종류와 量

등에 따라 결정된다. 일반적으로 고분자 응집제는 무기계 응집제에 비해 pH 영향을 받기 어렵다고 하나, 수질에 따라 다르지만 pH의 영향을 받고 있다는 것은 틀림없다.

2 - 5 - 4 응집 전처리시 염소 주입

염소는 응집제로서 첨가하는 것이 아니라 유기물을 (Furmic Acid) 등 함유한 원수를 처리할 경우 염소를 주입하면 응집을 방해하는 각종 유기물이 염소에 의해 분해 제거됨으로써 유기물로 인한 Floc의 부상을 방지하여 응집처리 효과를 상승시키기 때문이다.

3. 방 식 제

3 - 1 정 의

방식제라는 것은 부식환경에 소량 첨가함으로써 금속부식을 억제시키는 물질로 일명 억제제라고도 한다.

3 - 2 구 비 조 건

억제제를 넓은 의미로 해석하면 부식만을 억제시키는 물질로서만이 아니라 실용적인 관점에서 아래와 같은 모든 조건을 충족시켜야 한다.

- 1) 배수 기준에 저촉되지 않을 것 (무공해 억제제)
- 2) 정지시나 유동조건에서도 양호한 억제효과를 발휘할 것.
- 3) 낮은 농도에서도 억제효과를 발휘할 것.
- 4) 적정 농도 이하 또는 이상에서도 공식 및 기타 부식이 촉진되지 않을 것.
- 5) 공식 또는 기타 국부부식을 일으키지 않을 것.
- 6) 온도가 높은 수용액 중에서도 억제효과를 발휘할 것.
- 7) Scale을 생성하지 않는 동시에 Scale 생성 억제효과도 발휘할 것.
- 8) 방식피막이 두텁게 형성되지 않을 것. (Tube의 열전도를 저하시키지 말것).
- 9) 이미 녹이 발생된 수계에 대해서도 효과적일 것.

10) 異種 금속과 접촉부식 및 異種 금속에 대하여 부식촉진 작용을 하지 않을 것.

11) 부영양화(富榮養化)을 일으키지 않을 것.

12) 체류시간이 길어도 분해되지 않아야 하며 안정한 억제효과를 발휘할 것.

13) 赤水 방지효과를 발휘할 것.

14) 값이 저렴할 것.

이상과 같은 제반 조건을 충족시켜야 한다는 것은 두말할 여지 없으나 실질적으로는 이러한 조건을 전부 충족시켜주는 억제제는 없다.

### 3 - 3 방식제의 종류

#### 3 - 3 - 1 작용기구에 의한 분류

일반적으로 금속의 부식반응은 전기 화학적 반응으로 기인되는 것이므로 양극반응과 음극반응이 동시에 일어난다. 따라서 전기화학적 반응인 양극반응이라든지 음극반응중에서 어느 한쪽의 반응을 억제시키면 부식반응이 억제되는 억제제로서 다음과 같이 3 가지로 분류할 수 있다. <표 - 9>

<표 - 9> 억제작용기구에 의한 분류

억제제	양극형	산화형 : 크롬산염, 아질산염, 아황산염
		비산화형 : 규산염, 인산염, 텅스텐산염
	음극형 : 중합인산염, 비소, 안티몬(V <sub>5</sub> 족), 인(V <sub>5</sub> 족)	
	兩極型	아민류, 아미노산의 알카리 염류

양극형(Anode)은 주로 양극반응을 억제시키는 약품으로 대표적인 것으로는 산화력이 있는 크롬산염과 아질산염을 들 수 있으며 양극형 부식억제제는 부식환경 중에 산소가 존재하지 않아도 억제효과를 발휘하는 산화성 양극형 부식억제제와 산소가 반드시 존재하여야만 억제효과를 발휘하는 부식억제제로 분류된다.

한편 음극형(Cathode) 부식억제제는 음극 반응을 억제시키는 부식억제제로 중합인산염과 규산염 및 아연등의 수산화물이라든지 탄산염등 용해도가 대단히 적은 금속 염류가 음극형 부식억제제로서 양호한 억제효과를 발휘하고 반면 양극형(兩極型)의 부식억제제는 금속에 대하여 친화력이 있는 극성기와 소수성기를 동일한 분자내에 동시에 갖고 있는

부식억제제로서 양극과 음극반응을 동시에 억제시키며 Amine 류라든가 계면활성제가 이에 속하는 부식억제제이다.

일반적으로 이러한 陽極型, 陰極型, 兩極型의 부식억제제는 어떠한 型의 부식억제제라 하더라도 첨가농도가 불충분하면 공식이 발생하기 쉬우므로 어떠한 경우이든 이러한 부식억제제의 결점을 보완 개선하여 억제효과가 향상되도록 작용기구가 서로 다른 부식 억제제를 혼합 사용하여야 한다.

#### 3 - 3 - 2 기능면에서의 분류

부식억제제를 억제 기능면에서 분류하면 부동태화제(Passivator)와 억제제(Inhibitor)로 분류할 수 있다.

일반적으로 부동태화제라함은 금속표면을 산화시킨후 금속이온을 이탈시켜, 이탈된 금속이온을 재차 금속에 흡착시킴으로써 금속표면에 치밀한 산화물막을 형성시키는 억제제로써 크롬산염, 몰리브덴산염 등이 이에 속한다.

한편 억제제라 함은 금속표면에 화학변화를 일으키지 않고 흡착됨으로써 흡착된 물질이 막을 형성하여 부식성 물질과 금속 표면을 차단시킴으로써 부식을 억제시키는 억제제로 유기물이 이에 속한다.

#### 3 - 3 - 3 방식피막에 따른 분류(표 - 10)

억제제를 첨가함으로써 금속부식반응이 억제되는 것은 금속표면에 방식피막이 형성되기 때문이다. 따라서 억제제의 방식효과는 형성된 방식피막이 어느 정도 효과적으로 금속표면과 부식환경을 차단할 수 있는가?에 좌우된다.

일반적으로 방식피막의 종류에 따라 억제제를 분류하는 방법은 여러가지가 있으나 방식피막의 성질에 따라 표 - 8에서 보는 바와 같이 산화피막형, 침전피막형 및 흡착피막형으로 분류할 수 있다. <그림 - 11>

#### 3 - 3 - 3 - 1 산화피막형 부식 억제제

이러한 형의 부식억제제는 방식 대상인 금속을 직접 또는 간접적으로 산화시켜 금속 표면에 금속산화물 피막을 형성시킴으로써 부식반응을 억제시키는 부식억제제이다. 일반적으로 이러한 반응으

로 형성된 금속 산화물은

- i) 피막이 치밀하고
- ii) 소지 금속과의 밀착성이 양호하며
- iii) 용존 산소에 대해서도 탁월한 확산 장벽을 이루고 있고
- iv) 부식 환경 중에서 금속의 부속전위를 noble 방향으로 이동시킴으로써 부동태화 현상으로 부식반응 속도를 저하시키는 동시에
- v) 산화피막이 일정한 두께로 성장하여 확산 장벽을 형성한 후에는 피막의 성장은 정지됨으로 형성된 산화피막이 Scale 화되는 가능성은 거의 없다.

등과 같은 장점을 갖고 있는 반면 철등의 천이금속과 같이 부동태화되는 금속에 대해서만이 탁월한 방식효과를 나타낼뿐, 구리, 아연등과 같은 비철이 금속에 대해서는 양호한 방식효과를 발휘하지 못하는 점과 산화피막이 용해되는 산액(Acid Solution) 중에서는 사용할 수 없다는 점이 단점이라 할 수 있다.

〈표-10〉 방식피막 종류에 따른 억제제 분류

억제제의 분류	대표적인 억제제	방식피막의 특징
산화피막형	크롬산염	* 치밀하다
	몰리브덴산염	* 얇은 피막 (30~200Å)
	텅스텐산염	* 금속과의 밀착성 크다
	아질산염	* 방식성 양호
침전피막형	수소이온형	중합인산염 * 다공질 아연염 * 두꺼운 피막 * 금속과의 밀착성 불량
	금속이온형	mercaptoben-zothiazol * 비교적 치밀 * 비교적 얇은막
흡착피막형	계면활성제류 아-민류	* 산, 비수용액중 피막 형성 양호 * 금속면 깨끗하지 않을 경우 흡착성 불량

\* 鈴木隆: "材料" 23권 254호, "表面" 11. 85(1973) "石油学会誌" 15. 7. 42(1972)에서

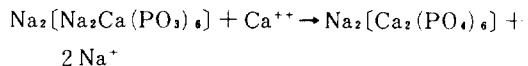
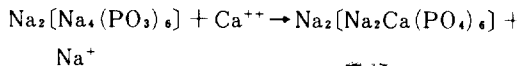
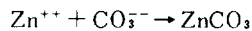
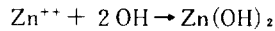
### 3-3-3-2 침전형 부식억제제

이러한 형의 부식억제제는 자신은 물에 가용성이거나 부식환경중에 존재하고 있는 다른 이온과 작용

하여 물에 난용성 또는 불용성 염을 형성시켜 금속 표면에 석출, 침전됨으로써 부식반응을 억제시키는 부식억제제로서 수중이온형과 금속이온형으로 나눌 수 있다.

가. 수중이온형

천연에 존재하는 칼슘이온(Ca<sup>++</sup>), 탄산이온(CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 등이 부식억제제로서 첨가되는 아연(Zn염) 등과 결합하여 불용성염을 형성시키므로써 부식반응을 억제시키는 부식억제제로써 중합인산염과 아연의 금속염이 대표적인 억제제이다. 칼슘(Ca<sup>++</sup>) 이온이 공존하면 중합인산염과 반응하여 난용성염을 형성하며 아연염은 수중의 탄산(CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 이온 및 수산화이온(OH<sup>-</sup>)과 결합하여 난용성 염을 형성한다.



이와같은 난용성 염이 금속 표면에 석출되어 방식피막을 형성하기 위해서는

- i) 수중에서 석출된 난용성 염의 미소 결정과 금속 표면간에 정전 인력이 작용하여야 하며
- ii) 금속 표면에서의 국부전지 음극부에 있어서 손쉽게 염기성 염이 석출될 수 있도록 수산화(OH<sup>-</sup>) 이온이 생성되어야 하고
- iii) 금속 표면이라든가 사전 표면에 석출된 난용성 염이 결정핵으로 되는 동시에
- iv) 금속 표면에서의 억제제나 칼슘 이온등이 흡착등에 의해 농축되어 난용성 염의 과포화 용액이 형성되어야 한다.

이와같은 과정으로 금속표면에 석출 침전된 방식피막은 산화피막에 비하여 다공질인 동시에 방식효과도 불량하다.

일반적으로 이러한 부식억제제는 방식 대상인 금속표면 상태와 직접적인 관계가 있기 때문에 과량의 억제제를 첨가하게 되면 피막이 성장됨으로써 Scale 장애를 유발한다.

나. 금속 이온형



### 3 · 3 · 5 · 2 사용환경에 의한 분류

기상  
액상

### 3 · 3 · 5 · (3) 방식대상 금속종류에 의한 분류

철, 구리, 구리합금, 알루미늄

### 3 - 3 - 5 - 4 기 타

유기물 피막형 : 화학흡착(지방아민)

화학반응형 : Hydrazine 등

보호성 반응생성물 형성형 : Benzotriazol 등

### 3 · 4 대표적인 방식제

여러가지 종류의 무기, 유기부식억제제중 크롬산염과 아연염, 아질산염에 대하여는 여러가지 논문과 해설이 있으므로 지면 관계상 생략하기로 하고 부식억제제 중에서 널리 사용하고 있는 2~3가지 무공해억제제에 대하여 간단히 서술코저 한다.

#### 3 · 4 · 1 칼슘이온(Ca<sup>++</sup>)

금속표면에 탄산칼슘의 피막을 생성하기 때문에 옛날부터 널리 사용하고 있는 제일 값이 저렴한 억제제로써 인산염 및 규산염 등이 공존하면 억제 효과가 증대하나 제반 조건이 맞지않을 경우에는 CaCO<sub>3</sub>가 석출, 침전되므로써 Scale 장애를 일으키는 결점을 갖고 있다.

일반적으로 CaCO<sub>3</sub>의 침전생성은 질량법칙에 따라 생성되며 CO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도와 pH에 따라 좌우된다.

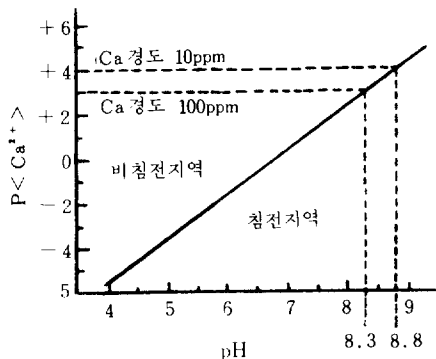


그림 - 9 CaCO<sub>3</sub>의 침전생성영역과 pH와의 관계

### 3 · 4 · 2 폴리인산염(polyphosphate)

1939년 Hall이 개발한 이래 널리 사용되었으나 크롬산염의 대두로 인하여 일시 중지되었다가 크롬산염의 공해문제로 인하여 사용량이 증가되고 있다.

일반적으로 polyphosphate는 chelate력, 분산력 및 방식력을 두루 갖추고 있는 효율적인 무기 polymer로서 순환냉각수계뿐만 아니라 철이온과 가용성의 배위화합물을 형성하기 때문에 적수방지 효과를 상수도에서도 널리 사용되고 있다.

특히 수중에 Ca<sup>++</sup>이나 Zn<sup>++</sup>이 공존하면 억제효과는 증대한다는 장점을 갖고 있으나 停止水中에서는 거의 억제효과가 없다는 점과 수중에서 미생물이라든지 금속산화물에 의하여 급속히 ortho염으로 되어 방식력이 상실되며 고농축운전시 Ca<sup>++</sup>농도의 증가로 인산칼슘Scale을 생성하여 Scale장애를 유발시키는 단점을 갖고있는 반면 미생물의 부영양화 원인이 되고 있다.

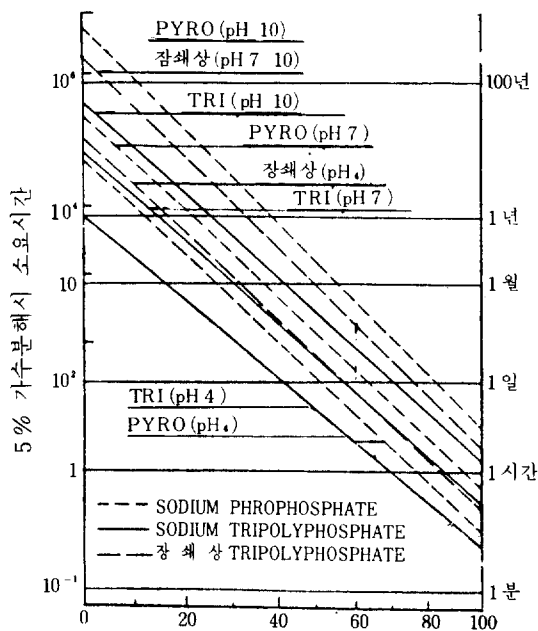
J. R. Van Wazer의 실험결과에 의하면 인산이 미생물의 영양분이 될뿐만 아니라 미생물은 폴리인산염을 분해시키는 과정에 되풀이함으로 미생물억제제를 병용함으로써 억제효과를 상승시켜야 한다.

일반적으로 수용액중에 있어서 각종 폴리인산염이 5%가 가수분해되는데 소요되는 시간을 pH와 온도를 변화시켜 측정할 결과 수중의 용존물질과 미생물도 무시할 수 없는 인자이나 그림-10-1, 10-2)에서 보는바와 같이 가수분해 속도는 주로 온도와 pH의 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

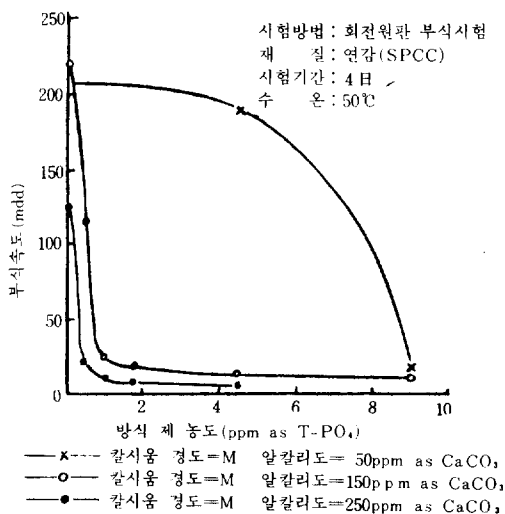
#### 3 - 4 - 3 폴리규산염(polysilicate)

1920년경부터 상수도나 목욕탕에서 적용되기 시작한 이래 현재까지 사용하고 있으나 폴리규산염에 관한 연구논문은 비교적 적은 편이다.

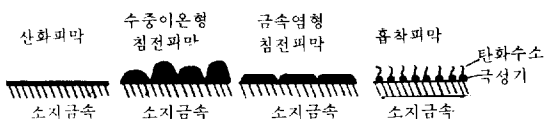
일반적으로 -Si-O-Si와 같은 Siloxane결합으로 3 차원망목구조로 형성된 비정질고체로서 n=0 일때 ortho, n=2 일때 meta라 하고 n=4 일때 SiO<sub>2</sub> 구조를 갖고 있으며 2.5(n<4 일때 poly라 하고 있다. 일반적으로 poly가 물에 용해되면 가교는 분단되어 -Si-O-Si+H<sub>2</sub>O→2[-Si-OH]와 같이 되나 완전하게 monomer로 되지 않고 가교소를 갖고 있는 중합도가 낮은 polymer로써 존재한다. (그림-12)



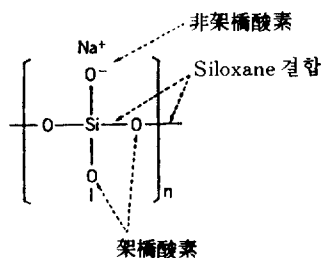
〈그림 10-1〉 각종 POLYPHOSPHATE의 용액 내에서 5% 가수분해시 소요시간



〈그림 10-2〉 포스폰산염제 방식제의 한계농도와 Ca경도, M-알칼리도와와의 관계 (POLYMER 제 SCALE방지제 병용)



〈그림 11〉 방식피막 모형도



〈그림 12〉 Polysilicate의 구조

이같이 생성된 polymer는 수중에서 Anion 및 부전하의 micel을 형성한 콜로이드로서 존재하여 철면의 국부 Anode에 흡착되어 부식생성물과 불용성의 방식피막을 형성한다. 한편  $-\text{Si}-\text{O}-$ 에서의 비공유전자대가 철이온에 배위하여 가용성 chelate를 형성하기 때문에 폴리인산염과 같이 赤水방지 작용을 갖고 있으며 SiO<sub>2</sub>콜로이드가 SiO<sub>2</sub>로서 20ppm 이상 첨가하면 적청(赤錆)은 거의 발생하지 않는다. (SiO<sub>2</sub>는 방식효과가 없다)

일반적으로 폴리인산염의 억제효과는 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O mole비라든가 제조방법등에 따라 다르나 masayoshi Kato 박사에 의하면 〈그림 13〉에서 보는바와 같이 유동조건에서는 억제효과가 양호하나 정지조건에서는 폴리인산염과 같이 억제효과는 거의 없다.

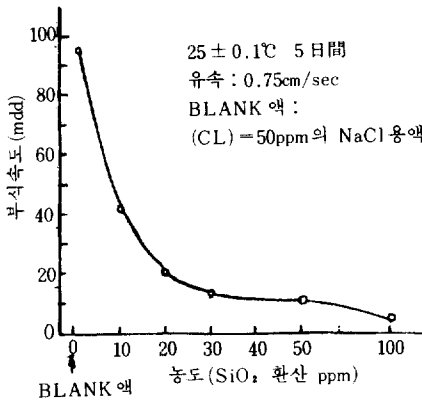
순환냉각수계에서의 적용은 그다지 널리 사용되지 않고 있으나 독이 없고 공해인자도 없으며 부영양화를 유발시키지 않을뿐만 아니라 가수분해도 되지 않는 동시에 오랫동안 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있으므로 장래 기대되는 억제제라 할 수 있으나 칼시움인산염등의 Scale생성으로 인한 Scale장해 여부가 문제점으로 제시되어 있으므로 Scale방지제 병용여부와 방법에 대하여 연구되어야 한다.

### 3-4-4 알루미늄이온 (Al<sup>3+</sup>)

알루미늄이온 (Al<sup>3+</sup>) 및 알루미늄이온 일부가 가수분해된 다핵착체 (多核錯體: PAC)는 응집침전처리제로서 널리 사용되고 있으나 pH > 5 상태에서만 효과를 발휘한다. 알루미늄의 억제작용은 철표면에 아주 얇은 수산화알루미늄의 보호피막이 형성되기 때문이며

일반적으로 알루미늄염의 부식억제작용은

- i) 유동조건하에서나 정지된 상태에서에도 억제효과를 발휘하며



〈그림-13〉 POLYSILICATE의 부식억제효과 (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.0)

- ii) 완전 무공해 억제제이다.
- iii) 赤錆, 赤水가 발생하지 않는다.
- iv) 낮은 농도에서도 효과를 발휘한다.
- v) 값이 저렴하다.

등과 같은 장점을 갖고있는 반면

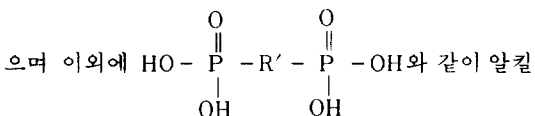
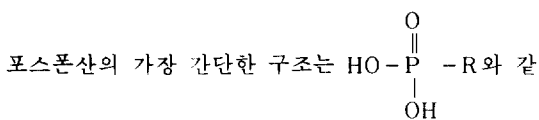
- i) 고온에서 억제효과가 저하된다.
- ii) 황산염과 같은 물질이 존재하면 억제효과가 방해된다.
- iii) pH가 배수 기준에 미달되므로 중화처리하여야 한다.

이와같은 결점을 갖고있는 동시에 적절량을 조절하지 않으면 부식속도가 증가된다는 결점이 있다.

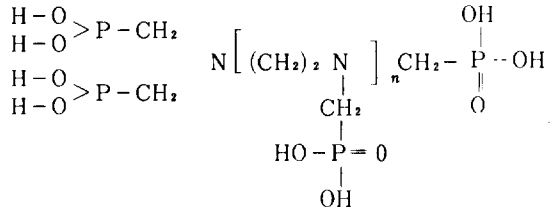
알루미늄염으로서 억제물은 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > AlCl<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 순으로 저하되며 pH가 4.2 ~ 4.6 범위 내에서 양호한 억제효과를 발휘한다.

### 3.4.5 포스폰산염 (phosphonate)

최근년 억제제라든지 Scale 방지제로서 각광을 받고있는 포스폰산(phosphonate)은 ortho인산에서 "OH" 대신 "C"이 직접 "P"와 결합된 화합물로서



기 R'를 사이에 두고 두개의 포스폰산(phosphonate)이 결합된 화합물이라든지



와 같이 저중합 고분자화합물도 있다.

그러나 Sodium phosphonate는 위와 같은 구조중에서 -OH가 -ONa를 치환된것이나 포스폰산의 해리정수와 수용액의 pH에 따라 -OH와 -ONa 사이에 평형상태가 결정되며 아인산염(phosphite)과 달리 환원성은 극히 미약하며 강화제가 아니면 산화되지 않는다.

부식억제 작용을 갖고있는 것은 금속이온과 가용성 착체(錯體)를 형성한다는 점이 폴리인산염(polyphosphate)과 같으나 P-R'-P의 결합이 강하고 안정하기 때문에 가수분해되어 ortho인산염을 생성하기 어려우므로 Scale 생성으로 인한 Scale장해는 유발되지 않는다는 점이 서로 다른점으로서 폴리인산염(polyphosphate)의 결점을 충분히 보완하고 있다.

일반적으로 Hatch의 보고에 의하면 phosphonate의 억제효과는 n값에 따라 결정되며 n값이 적을수록 탁월한 효과를 발휘하며

또한 Varsanik에 의하면 각종 phosphonate는 공통적으로 pH > 7.5에서 억제 효과를 발휘한다고 발표하였으며

山本大輔는 phosphonate의 Scale억제작용을

- i) 석출하는 CaCO<sub>3</sub> 결정을 미립자로만 멈추게 함으로써 결정이 粗大化되는것을 방지한다.
- ii) 粗大化되기 쉬운 결정핵 성장면의 형태를 변화시킴으로써 결정이 정상적으로 성장하는 것을 방지한다(Threshold 효과)

이상과 같이 설명하였으나 phosphonate가 ortho인산염으로 가수분해되기 어렵다는 것도 한가지 요인이라 할 수 있다. 〈표-12〉

한편 polyphosphonate의 문제점으로서는 유기물로 구성되어 있으므로 배수중의 COD 및 BOD가 상승하는 반면 미생물의 부영양화를 초래하고 가격

〈표 - 12〉 Gesick의 실험용 열교환기에 의한 부식억제효과 실험결과

억제제와 평균농도 (ppm)	분산제와 평균 농도 (ppm)	pH (평균치)	농축도 (평균치)	부식율 (mpy)	침식도 (mil)
phosphonate-Zn 120	고분 -	7.4	4.0	6.6	11
phosphonate-Zn 110	고분자전해질	7.0	4.0	1.8	6
polyphosphate-Org 18(as PO <sub>4</sub> )	-	6.5	4.5	5.1	12
phosphate ester 17	-	8.4	5.0	15.4	4
phosphate ester 14 filming amine 25	-	7.6	5.0	20.01	27
sulfophosphonate-Zn 30	-	7.5	4.0	11.5	7
sulfophosphonate-Zz 40	고분자전해질 60	7.5	3.5	5.2	10
Org-Zn- 45	phosphonate 55	6.8	3.5	1.1	2
natural-Org-Zn 65	고분자전해질	7.5	3.5	1.4	13
chromate 15 (as CrO <sub>4</sub> )	22 -	6.8	4.0	1.0	9

이 고가라는 점이 결점이라 할 수 있으며 polyphosphate는 정지수중에서는 억제효과가 거의 없으나 polyphosphonate는 억제효과를 계속 발휘한다는 점과 Scale 장애를 유발시키지 않는다는 점이 장점이라 할 수 있다.

### 3 - 4 - 6 기 타

이외에 텅스텐산염, 마그네슘염등과 같은 무기계 억제제 뿐만 아니라 sulfonic Acid, polysulfonate, polycarboxylate, polyvinyl, polyacrylate, 알콜에스텔, 인산에스텔등과 같은 유기계 억제제가 무수히 개발되어 널리 사용되고 있는 실정이다.

## 4. Scale 방지제

일반적으로 Scale 방지법을 크게 분류하면

가. 물 자체의 성질을 간단한 방법으로 물리적 조건 또는 화학적 조건인 온도, 유속 pH등을 변화시키는 방법.

나. 미생물이라든지 부식이 원인이 되었을 경우 각각의 억제제를 주입하는 방법.

다. 수용성 고분자 물질을 첨가하여 콜로이드입자들간의 접촉을 억제시키는 방법(분산제 주입)

라. 콜로이드 표면에 흡착 또는 결합하여 표면전하라든가 결정 상태를 변화시킴으로써 Scale 성장을 억제하는 방법.

마. 수중의 이온 형태를 변화시킴으로써 Scale 생성 원인의 근원을 제거하는 chelate제 첨가법

등과 같은 방법이 있다.



4 · 1 Cscale 생성원인

4 · 1 · 1 의 미

Scale 이라는것은 수중에 용해 또는 현탁되어 있는 무기물질이 여러가지 원인에 의하여 금속표면에 침전 고착된것을 말한다.

4 · 1 · 2 Scale 부착으로 기인되는 현상

열교환기등의 열전열면에 있어서

- i) 열교환 효율을 저하시키고
- ii) 관로 저항 증가로 인하여 압력손실이 증대되며
- iii) 세관부의 폐쇄현상을 유발하는 동시에
- iv) 국부부식 발생 원인

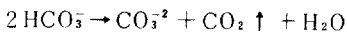
과 같은 현상을 유발한다.

4 · 1 · 3 Scale 생성원인

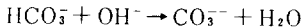
일반적으로 탄산칼시움의 순환냉각수중에서의 석출 현상은 여러가지 원인에 의해 순환냉각수중에 탄산칼시움이 과포화됨으로써 기인되는 것이며 탄산칼시움이 과포화로 되는 원인을 열거하면 아래와 같다.

4 - 1 - 3 - 1 탄산칼시움 과포화되는 원인

- 가. 순환수의 농축으로 인한 탄산칼시움 농도증가
- 나. 수온 상승으로 인한 탄산칼시움 용해도 저하다. 탄산수소이온의 열분해로 인한 탄산이온 농도 증가



다. pH 상승으로 인한 탄산이온 농도 증가



4 - 1 - 3 - 2 금속표면에서의 탄산칼시움 Scale 형성 원인

- 가. 금속표면이 과포화용액 상태에서 탄산칼시움이 석출하는 경우 결정핵으로 되기 때문이다.
- 나. 액중에서 석출된 탄산칼시움의 미소립자는  $OH^-$ 으로 帶電되어 있고 금속표면은 국부전지가 형성됨으로써 負로 대전되어 있는 부분이 있으므로 전기적 인력이 탄산칼시움입자와

금속표면간에 작용하기 때문이다. 따라서 개방순환 냉각 수계에서의 Scale 형성에 영향을 미치는 요인으로서는 아래와 같다.

- i) 칼시움경도
- ii) 알카리도
- iii) 순환수의 농축배수
- iv) 냉각수의 수온
- v) 냉각수의 pH
- vi) 열교환기 tube 의 표면온도
- vii) 열교환기 tube 의 표면상태

4 · 2 Scale 부착 및 방지 <그림 - 14>

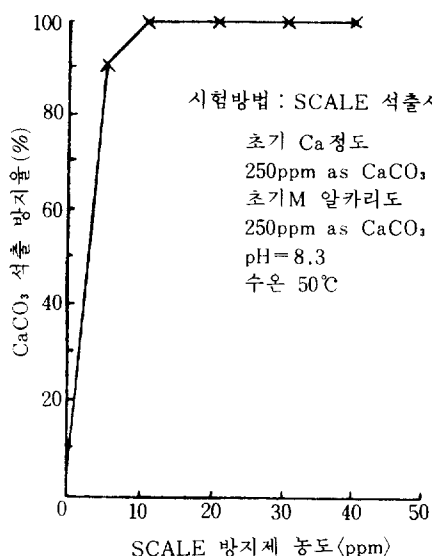
탄산칼시움의 Scale 형성은 용액중에서 탄산칼시움의 석출과 석출물이 금속 표면에 부착되는 두 단계로 이루어지고 있다. 즉 <그림 - 15>에서 보느냐와 같이 Scale성 염류용액을 농축시키면 아주 작은(微) 결정 용해도를 초월하거나 또는 과포화로 되어 결정구조가 없는 분자 집단인 crystal을 생성하고 이것이 다시  $Ca^{++}$ 와  $CO_3^{--}$ 가 결합하여 micro(微)결정의 Scale로 된다.

따라서 이러한 상태에서 Scale 방지제를 첨가하면 Scale 방지제는 Scale결정에 흡착하여 어느정도 과포화로 될때까지 微結晶 발생을 방해하며, 농도를 상승시켜도 微結晶의 수가 증가되거나 변형된 결정을 형성하게 되며 이같은 결정은 서로 결합되지 않으므로 결국 최외측으로부터 수중으로 분산되어 얽은 방식성의 피막만이 금속 표면에 남게된다.

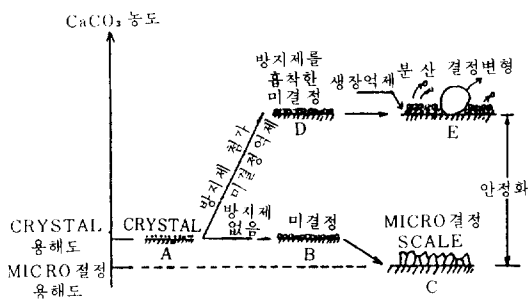
이러한 과정으로 형성된 얽은 방식피막은 Scale에 비하여 용해도가 높은 동시에 용해도가 증가된다. 즉 안정화된다.

일반적으로 이상과 같은 미결정 발생억제 → 미결정 성장억제 → 결정 → 변형 → 분산 → 안정화되는 과정은 Scale 방지제분자의 흡착으로 비화학량론적(非化學量論的)인 효과이므로 Threshold effect 라고 한다.

이같은 Scale방지제는 황산칼시움·Scale에 대해서는 어느정도 효력이 있으나 냉각수중에서 무정형으로 석출되는  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $[Mg(OH)_2 \cdot SiO_2]$ ,  $SiO_2$  및  $Fe(OH)_2$ 에 대해서는 그다지 효과가 없다. 그러나 각 Scale 성분은  $CaCO_3$ 와 共沈되는 경향이 있기 때문에 각 Scale 성분이 제거된다.



(그림 - 14) SCALE 방지제의 CaCO<sub>3</sub> 석출방지 효과(例)



(그림 - 15) SCALE 이론

4.3 Deposit(퇴적) 방지

Scale은 물중에 존재하는 가용성의 무기염류가 과포화됨으로써 열교환기류의 전열면에 석출, 침전되는 현상이다. Deposit(퇴적)은 물중에 존재하는 불용성의 현탁물질이 전열면에 침전 축적되는 현상으로 Deposit의 형성은 분산제를 주입하여 현탁粉을 분산시킴으로써 방지할 수 있으며 분산제(Dispersant)에는 多価電解質음이온성 polymer와 계면활성제 두가지 형태가 있다.

가. 多価전해질음이온성 polymer의 경우

현탁粉子에 흡착하여 荷電을 증가시켜 전기적 반발력을 증가시킴으로써 분산된다. (polyacrylate의 Homo 또는 polymer)

나. 계면활성제의 경우

입자와 물의 界面장력을 떨어뜨리므로써 손쉽게 계면을 증가시켜 미소입자에 분산된 계면상태를 크게하여 안정화시킨다. (Slime의 분산: 비이온성 계면활성제)

4.4 Scale 및 Deposit 방지제

Scale 방지제로써는 polyorthophosphate ester, phosphonate, polyacrylate의 copolymer 등이 주목을 이루고 있으며 분산제와 chelate제로써는

가. 인과 질소를 함유한 화합물: 각종 phosphonate β-glycerine 산 기타

나. 고분자 전해질: polyacrylate산, polyvinylphosphonate, polymaleic acid, 기타 등등.

다. 기타: polycarboxylic acid계통 등 여러가지 합성고분자 물질이 있다.

일반적으로 Scale 생성 원인은 여러가지 원인으로 기인되는 것으로 한가지 종류의 약품만으로써는 여러방면으로 수처리에 사용할 수 없으므로 두가지 이상의 약품을 혼합사용하여야 모든 장애억제 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

5. Slime 처리제

염소처리가 일반적인 방법으로써 monochloramine 또는 thiothionate라든가 過酢酸으로써 황산염 환원균을 처리하기도 하며 옥소카리움과 폴리브덴산소-다로써 옥소를 생성시켜 살균처리하기도 하는 반면 polyvinylpyrrolidone과 계면활성제로써 옥소를 가용화하여 사용하는 방법도 있다. 뿐만 아니라 cation성 계면활성제와 같이 미생물 표면에 결합하여 세포벽이라든가 세포질막 일부를 파괴시키는 경우도 있다.

일반적으로 slime 처리제를 선택 사용할 경우 수중에 발생하는 미생물 및 박테리아의 종류와 양, 처리제의 종류와 양 및 첨가방법등을 사전에 충분히 검토한후 선택 사용하여야 한다.

6. 끝맺음

억제제, Scale 방지제, slime 처리제 등에 대하여 간단하게 서술하였으나 종류와 처리방법 및 조

건은 여러가지 수많이 있으므로 수처리시 제반 약품을 선정 사용할 경우에는 무엇보다도 첫째로는 각종 장애에 대하여 억제효과를 충분히 발휘하여야 하고 둘째로는 환경관리 관점에서 약품이 배출되어도 수질오염 현상을 일으키지 않아야 하며 셋째로는 경제적인 측면에서 처리경비가 저렴하여야 한다.

### 7. 인용문헌

- 1) 後藤克巳 四ツ柳隆夫：化学と工業 Vol. 16, No. 12
- 2) 岡本, 大藏, 後藤, 鈴木：工業用水, 2, 85 (1956).
- 3) 大藏：Ibid, 6, 6 (1959).
- 4) C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillen, Acta, Chem, Scand, 8, 1917(1954).
- 5) L. N. Mulay, P. W. Relwood, J. phys, chem, 77, 2693(1955).
- 6) 酒井吉田, 鈴木, 小橋：I화 64, 613(1961).
- 7) W. Stumm, J. J. Morgan, J. Am, wat, whs, Assoc 54, 971(1962)
- 8) 大藏, 京墓, 後藤, 工業用水, 52, 32(1963)
- 9) R. F. Packham, J. Appl, Chem, 12, 556, 564 (1962).
- 10) 古川吉治：工業用水 15, 8, 799(1974).
- 11) 西村正人：水処理技術 13, 4, 1 (1972)
- 12) 鹿野武産：工業用水 No. 257, 938(1981).
- 13) 伴繁雄, 藤沢英昭, 神田雅子：Ibid No.209, p55 (1977)
- 14) 上 同：Ibid, No.173, p30(1974).
- 15) 上 同：Ibid, No.155, 37~48(1971)
- 16) 鹿野正彦：化学工業, No. 7, p87(1972)
- 17) 野田道宏：ケミカル, エンジニヤリンク, No. 8 p15(1975)
- 18) 淵名爲司：化学經濟 No. 2, 34(1974).
- 19) 白庄司宏, 福智眞和, 東条直樹：水処理技術 Vol. 13, No. 4, 15(1972)
- 20) 野田道宏：用水と廃水, 9 (5), 9~24(1967)
- 21) 宮嶋徹：ケミカル, エンジニヤリンク, 8, 19 (1975)
- 22) 蟹江照行：工業岡水, No.215, p25(1977)
- 23) 上 同：Ibid No.169, p. 24(1972).
- 24) 松本恒隆：化学 30, 515(1975)
- 25) 蟹江照行：水, 15~5, 25(1973).
- 26) 上 同：工業用水, No.69, p. 50(1964)
- 27) 鈴木隆：工業用水, No.118, 21(1968)
- 28) 山木大輔：MOL, 5, No. 8, 45/49(1967)
- 29) Von. L. Junghahn ursachm, der krustenbildung : werks, korr, 13, Hept, 3 143/150(1962).
- 30) R. F. Mccauley & M. O. Abdullah : Carbonate deporits for pipe protection, JAWWA, 50, No.11, 1419/1428(1958)
- 31) 加藤正義：防蝕技術 29(2) 89~97(1980)
- 32) J.Brigo : material performance, 13, No 1, 20(1974).
- 33) Encyclopedia of chemical, Technology, Vol. 18 p. 149, Interscience Pub, New York(1969).
- 34) M. Kato, M. Koiwai & J. Kuwano : Corrosion science, 19, 937(1979)
- 35) G. B. Hatch, & P. H. Ralston : materials performance , 11, No. 1, 39(1972).
- 36) K. G. Varsanik : Ibid, 14, No.12, 16(1975)
- 37) C. M. Hwa : Ind, water Engineering, Dec. 53(1969)
- 38) 山本大輔：配管技術, No.3, p. 39, R. E. Hall : Rep, New, Engl, Assoc, Chem, Teachers, 01, 18, (1939)
- 40) 上 同：Ind, Eng, Chem, 44, 1775(1952).
- 41) J. A. Gesick : NACE, Corrosion, '73 march 19~23(1973).
- 42) 鈴木隆：化学工学, Vol. 40, No.11, 585(1976).
- 43) 上 同：防蝕技術, 23, 197(1974)
- 44) 上 同：防錆管理 19, No.11, 9 (1975)
- 45) 上 同：石油学会誌 15, No. 7, 586, 590(1972)
- 46) J. I. Bregman : "Corrosion inhibitors" The Macmillan Co. (1963).
- 47) 鈴木隆：表面, 11, No. 2, 85, 96(1973)
- 48) 片多 令吉：配管技術, No. 1, p. 87(1981).
- 49) 高崎新一, 常木孝男：防錆管理, No. 4, p. 11 (1983).
- 50) 鈴木隆：材料, 23[254], 912(1974)
- 51) 上 同：用水と廃水, 12, 5, 327(1970)

- 
- 52) 村中邦義：石油学会誌, 7, 5, 312(1964)
- 53) 齊藤卓郎：Ibid, 8, 5, 324(1965)
- 54) 山本大輔：金属化学, 2, 1, 21(1965)
- 55) 近藤隆, 植木温：用水と廃水, 9, 5, 364  
(1967)
- 56) 戸村正気, 竹村光司：配管技術, No. 6, 92(1982)