

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea

Vol. 15, No. 2, June, 1986

〈産學協同〉

冷却水 PH低下原因糾明에 關한 研究

이재익* 성봉훈** 이무진* 서근화***

*한국비료공업(주) 기술부

**한국비료공업(주) 기술연구소

***부산수산대 응용화학과

〈요 약〉

Ammonia, Urea, Amine, Amide, Nitrile 및 Protein 등과 같은 무기 및 유기질소화합물이 水系에 混入됨으로써 水中에 野生的으로 生息하고 있는 自勞養性인 絶對倫性 好氣性 질화박테리아의 生理作用인 生物酸化作用으로 因하여 질소화합물이 NO₂⁻ 및 NO₃⁻로 酸化되어 水系의 PH低下 現像과 아울러 M-알칼리 消費량을 減少시키는 要因이 되고 있을 뿐만 아니라

가) Algae의 成長과 이로인한 富榮養化(Eutrophication) 또는 赤潮(Red Tide)現像誘發

나) 질산화반응(Nitrification)에 의한 水中 溶存酸素 消費

다) 各種 어패류 폐사 요인

라) Slime 障害 誘發

마) 金屬腐蝕現像 誘發로 因한 기기장치 수명 단축

바) 염소 處理時 다량의 염소 消費로 因한 PH 低下와 이에 따른 장치 부식현상유발 등등과 같은 많은 向題點을 갖고 있다'

따라서 公業용수관리면에서는 라) 및 마)가 문제 가 되며, 환경오염방지면에서는 가), 나), 다)가 문제 가 되고 있는 동시에 바)는 公業용수관리면에서

나 상수도 처리면에서 問題가 되고 있는 實情이라고 할 수 있다.

따라서 본 研究目的은 용수관리측면에서 開放循環冷却水系에 Ammonia등과 같은 질소화합물이 流入 되었을 경우 冷却水의 PH低下現像과 M-알칼리 소비량 감소현상을 실험실적 방법으로 立證함으로써 現場에서 이러한 現像에 對한 防止對策을 수립 실시할 수 있도록 질소화합물의 산화경향에 對하여 연구 검토 하였다.

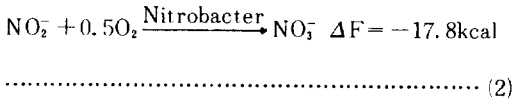
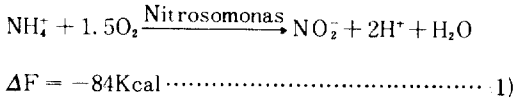
1. 서 론

用, 發水中에 Ammonia, Proteine 기타 무기 및 유기질 질소화합물이 混入되면, 水中의 活性汚泥(Activated Sludge)중에 野生的으로 生息하고 있는 化學合成 無機榮養세균이며, 增殖에 有機化合物을 必要로 하지 않는 自榮養性的 絶對倫性 好氣性 질화박테리아의 生物酸化作用 반응으로 인하여 질소화합물이 산화되어 NO₂⁻ 및 NO₃⁻이 생성됨으로써 각종 장애가 유발되고 있으며, 질소화합물의 질화에 關한 문헌과 報告文은 수없이 많다*¹⁾

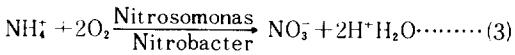
일반적으로 질소화합물의 질화반응에 關여하는 박테리아로써는 아질산박테리아와 질산박테리아가 있으며, 前者의 대표적인 박테리아로써는 Nitrosom-

* 한국비료공업(주) Korean Fertilizer Cor. LTD.

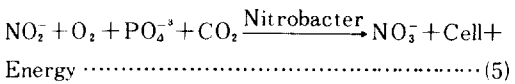
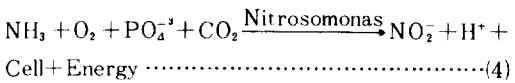
onas가 있으며 后者의 경우는 Nitrobacter가 있다. 따라서 질소화합물은 Nitrosomonas와 Nitrobacter에 의하여



종합적으로

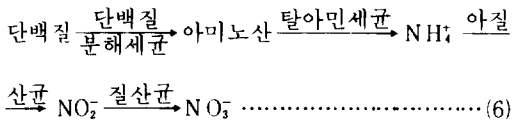


과 같은 반응으로 질소화합물이 酸化되어 NO₂⁻, NO₃⁻ 및 水素가 生成된다고 M. Esaki¹⁹⁾, M. Okazaki²⁰⁾, K. Ichikawa¹⁹⁾ 白石皓三²¹⁾, 吉田 및 桜井²²⁾, I. Paschik¹⁴⁾, H. I. Shade¹⁵⁾ 등이 報告한바 있으며 특히 H. I. Shade¹⁵⁾는

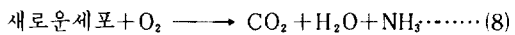


와 같은 반응으로 인산과 탄산가스 존재하에서 질화박테리아의 작용으로 NO₂⁻ 및 NO₃⁻, 수소를 생성하고 새로운 세포를 형성한다고 報告하였다.

단백질등과 같은 유기질의 질소화합물은

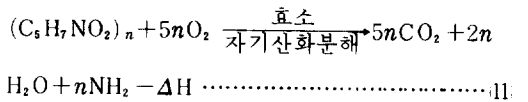
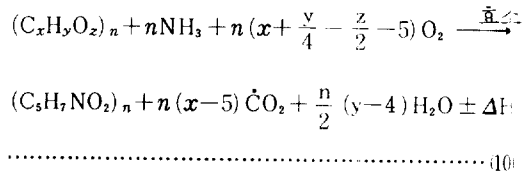
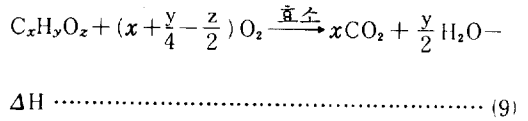


과 같은 과정으로 분해된후 질화된다고 竹山, 小川¹⁶⁾, H. Sasaki¹⁷⁾, T. R. Bridle¹⁸⁾ 등은 報告한 反面, I. Lchikawa¹⁹⁾은 유기물질 + O₂ + NH₃ $\xrightarrow{\text{세포}}$ 새로운 세포 + CO₂ + H₂O $\dots\dots\dots (7)$



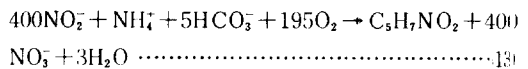
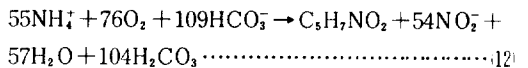
와 같은 과정으로 분해된다고 報告하였으며, R. Sudo¹⁹⁾와 Weston, R. F²⁰⁾의 경우 好氣性 미생물은 酸素가 존재하는 조건에서 아래 반응식과 같이 산소를 利用하여 水中의 有機物을 酸化分解하여 에너

지를 획득하고, 에너지 일부를 利用하여 새로운 세포를 合成하는 同時에 미생물 一部는 自己酸化에 依해서 酸化分解된다고 報告하였다.

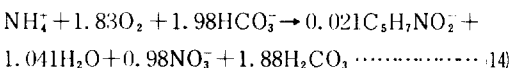


한편 H. Ohta, T. Yoshida 및 R. Naoe²³⁾등과 W. Gujer 및 D. Jenkins²⁴⁾등은 질화반응시에 增殖되는 Nitrosomonas와 Nitrobacter는 獨立 영양박테리아로 增殖시에 有機炭素源을 必要로 하지 않고 단지 탄산가스와 같은 無機炭素源만 利用되며, 增殖되기 爲한 Energy는 有機物의 酸化로서 얻는 것이 아니라, 無機化合物의 酸化로서 Energy를 섭취하는 질화반응으로써 두 種類의 박테리아에 依하여 세포합성반응과 산화합성반응의 두단계 반응으로 酸化된다고 報告하였다.

(세포합성반응)



(산화합성반응)



이상 여러학자들이 보고한바에 의하면 질소화합물은 질화박테리아로 인하여 NO₂⁻와 NO₃⁻로 산화됨으로써 水系에서의 PH低下現像이 誘發되는 同時에 M-알카리 소비량이 감소됨으로써 여러가지

問題가 發生되고 있으며 이러한 現象은 水温 溶存 鹽類, 溶存酸素 λεύ시(농축도) 및 活性汚濁量 에 따라 질소화합물의 生物酸化作用反應이 左右된 다고 報告되었다.²⁾

따라서 본 연구는 冷却水系에 질소화합물이 流入 되었을 경우 一定한 水温狀態下에서 時間 經過에 따른 冷却水中의 NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- 및 PH와 M-알카리의 增減 傾向에 대하여 1次的으로 연구 검 토하였다.

2. 실험방법

암모니아로 汚染된 冷却水의 PH저하 原因을 규 명하고 PH 低下 防止對策을 수립하기 爲하여 現場 冷却水에 General Environmental Corp. 제품인 LLMO (Liquid Live Micro Organisms: 질화박 테리아 혼합물)를 0.1ml/ml 비율로 添加시켜 試驗液으로 하고 다음과 같이 실험 하였다.

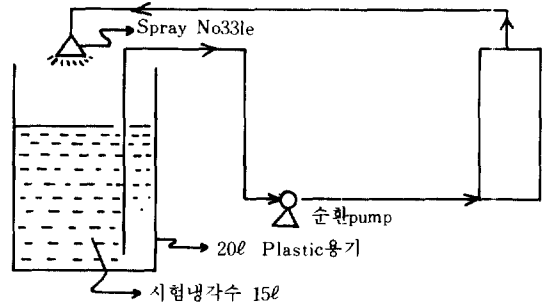
〈실험 - 1〉 밀폐상태

용량 1ℓ의 Erlenmeyer Flask 4개를 1組로 하여 LLMO를 첨가시킨 〈표-1〉과 같은 조성의 試驗 冷却水를 700ml씩 분취하여 밀봉한후 常溫에서 48時 間 간격으로 냉각수 조성을 측정하여 時間 經過에 따른 冷却水 조성 變化상태를 검토했었다.

〈실험 - 2〉 개방순환

용량 20ℓ의 Plastic 용기에 試驗 冷却水 15ℓ 정 도 取하여 〈그림-1〉에서와 같이 2ℓ/min의 유속으 로 試驗液을 순환시키면서 48時間 간격으로 冷却水 조성을 측정하여 時間 經過에 따른 냉각수 조성 變 화 상태를 검토했었다.

본 실험에서 使用한 순환 Pump는 Cole Parmer Instrument Company의 Standard Masterflex Variable Speed Drive(유속: 0.3~2, 280ml/min)를 사용 하였으며, PH는 Horiba LTD의 Model N-7 ION II Ion meter로 측정하였고 NH_4^+ 와 M-alkalinity는 JI-SK-0102에 준하여, NO_2^- 는 ASTM D 1254-74에 따 라, NO_3^- 는 ASTM D922-71에 준하여 측정하였다.



〈그림 - 1〉 개방순환시험개요

3. 결과 및 고찰

밀폐상태 및 개방상태에서의 時間(Day) 경과에 따 른 試驗液의 組成은 〈표-2〉 및 〈표-3〉에서 보는 바와 같으며 時間경과에 따른 NH_4^+ , PH, NO_2^- M-alk 및 NO_3^- 의 增減 傾向은 그림-2, 3, 4, 5, 6, 및 7 에서 보는바와 같이

첫째 밀폐상태에서나 개방순환상태 즉 환경에 따 라 관계없이 PH와 NH_4^+ 는 減少되고 있음을 알수 있 으며 NO_2^- 와 NO_3^- 는 그림-4 및 그림-5, 그림-7에 서 보는 바와 같이 時間에 따라 增加現象을 나타내 고 있음을 알수 있다.

한편 개방순환시의 M-alk소비량은 그림-6 에서

〈표 - 1〉

試驗 冷却水의 組成

(단위: PPM)

	조 건	PH	M-alk	Ca-H	T-H	Cl ⁻	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
시험액 (1)	밀 폐	7.7	18	104	168	79	28	0.43	95
시험액 (2)	개방순환	7.82	14	106	170	83	29.2	1.58	175

* 현장 냉각수에 LLMO 0.1ml/ml비율로 첨가시킨후의 試驗 冷却水 組成임.

보는 바와 같이 감소현상을 나타내고 있는바, 이러한 理由는 式 (3)에서와 같이 발생된 수소로 인하여 M-alk 소비량이 감소됨을 알 수 있다.

이와같이 암모니아의 질화반응에 관하여 고찰하여 보면 PH의 경우 밀폐상태에서는 비교적 서서히 감소되나 개방상태에서는 급격히 PH가 저하됨을 알 수 있다. 이러한 理由는 밀폐된 상태에서의 용존 산소량은 일정하나 개방상태에서는 용존산소가 포화되어 있으므로 $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ 의 반응이 촉진된 것으로 생각된다.

또한 그림-10과 그림-11에서 보는 바와 같이 밀폐상태와 개방상태에서의 NO_2^- 및 NO_3^- 의 증가현상이 급격한 격차를 나타낸것은 수중에 용존된 용존산소로 기인된 것으로 생각된다.

따라서 본 실험실적 방법으로 NH_4^+ 가 수중에流入되었을 경우 어느정도 차이는 있으나 수중에 용존하고 있는 질화박테리아로 인하여 NO_2^- 및 NO_3^- 가 생성됨으로써 PH가 저하되고 있음을 알 수 있으므로 現場 冷却水 管理面에서 불매 미생물 살균제 또는 억제제등을 첨가하여야 한다.

〈표-2〉 時間(日) 경과에 따른 조성(밀봉)

(at 25°C)

항목 일수	PH (7.7)				NH ₄ ⁺ (28.0)				NO ₂ ⁻ (0.43)				NO ₃ ⁻ (95)			
	2	7.05	7.4	7.18	7.29	25	26.5	26.0	25.3	0.30	0.45	0.35	0.47	108	105	102.5
4	6.85	7.3	6.55	7.1	24.6	25.4	25.2	24.8	0.5	0.53	0.52	0.6	115	107	113.5	110
6	6.35	7.15	6.6	6.78	23.0	23.9	24.6	23.7	0.64	0.7	0.73	0.61	120	115.5	114	116
8	6.25	7.0	6.4	6.75	22.5	23.5	24.0	22.7	1.4	2.02	1.92	1.56	121.5	119	127.5	117
10	6.17	6.92	6.35	6.45	21.5	22.4	23.6	22.1	1.65	2.05	1.95	1.80	124	120	128.5	130
12	6.09	6.65	6.25	6.3	21.2	22.2	21.5	21.4	2.17	2.52	2.40	2.29	140	138	142.5	145
14	6.0	6.41	6.21	6.3	20.7	21.5	20.9	20.6	2.4	2.55	2.52	2.45	168	160	165.5	166

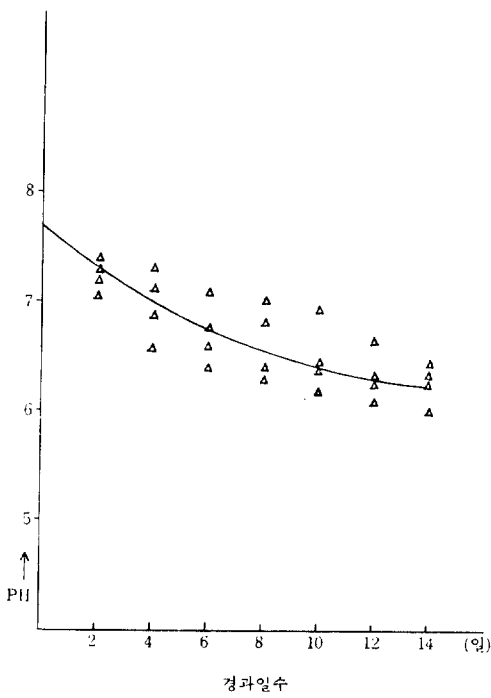
* () 내의 수치 : 시험원액 농도 (PPm)

〈표-3〉 時間(日) 경과에 따른 조성(개방)

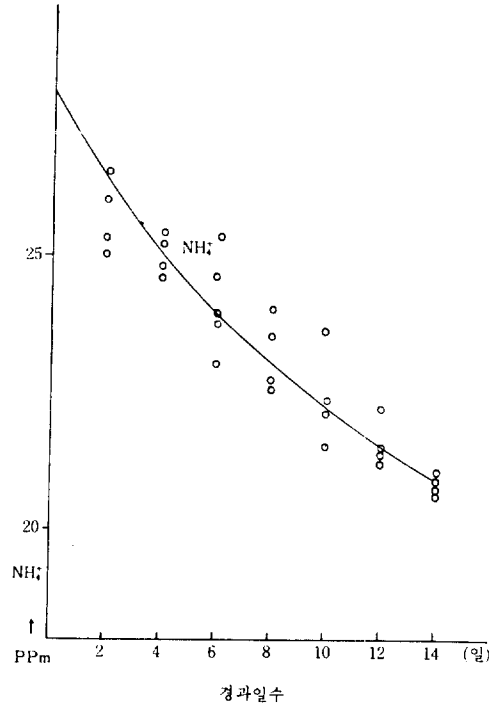
(at 25°C)

항목 일수	PH (7.2)			M-alk (13)			NH ₄ ⁺ (15.0)			NO ₂ ⁻ (1.58)				NO ₃ ⁻ (175)		
	2	7.5	7.0	6.8	13	11.5	12.0	15.2	12.5	13.5	5.15	5.2	4.0	180	188	192
4	7.25	6.8	6.7	12	10.9	11.0	13.5	10.5	11.0	5.5	6.1	6.0	192.5	209	210	
6	6.85	6.4	6.5	10	9.0	8.5	9.2	8.0	7.3	6.0	7.5	7.0	225	230.5	234	
8	6.4	6.0	5.8	6	4	3.5	6.8	7.0	5.0	6.7	7.5	7.0	237.5	290	280.5	
10	5.9	5.2	5.5	3	1.5	2.0	4.4	5.1	6.0	7.3	7.7	7.5	240	329	315	
12	5.2	4.7	4.5	1	0.5	1.9	5.5	4.0	4.5	7.8	8.0	7.0	260	348	329	
14	3.3	3.5	3.7	0	T	T	5.0	3.8	4.1	7.9	9.0	8.2	340	364	350	

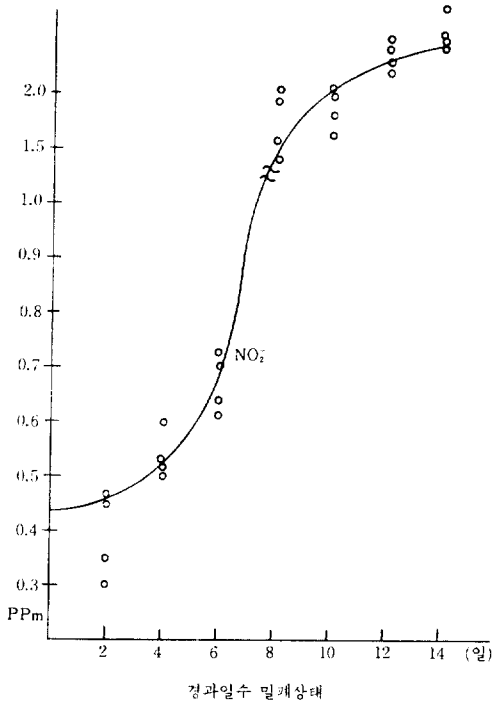
* () : 시험원액농도 (PPm)



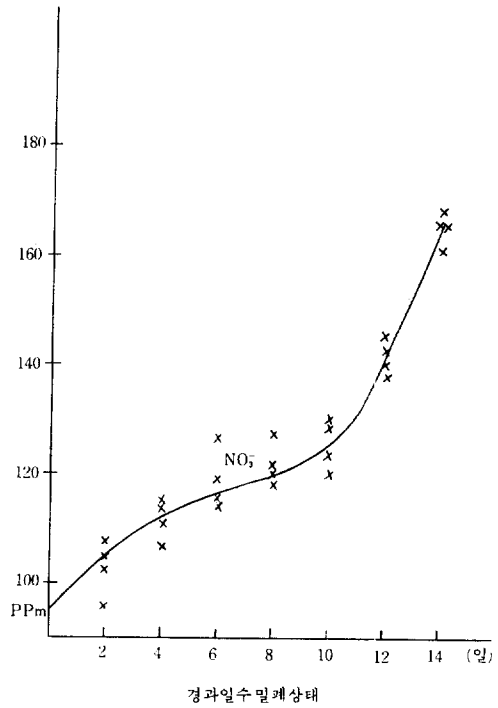
〈그림 - 2〉 밀폐상태에서의 PH변화



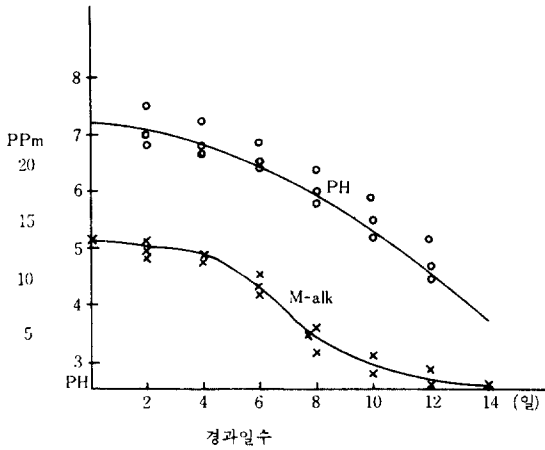
〈그림 - 3〉 밀폐상태에서의 NH₄⁺변화



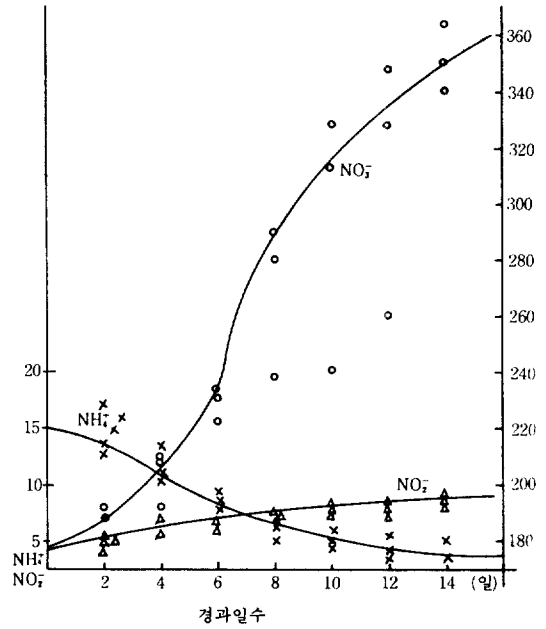
〈그림 - 4〉 밀폐상태에서의 NO₂⁻ 및 NO₃⁻ 경시변화



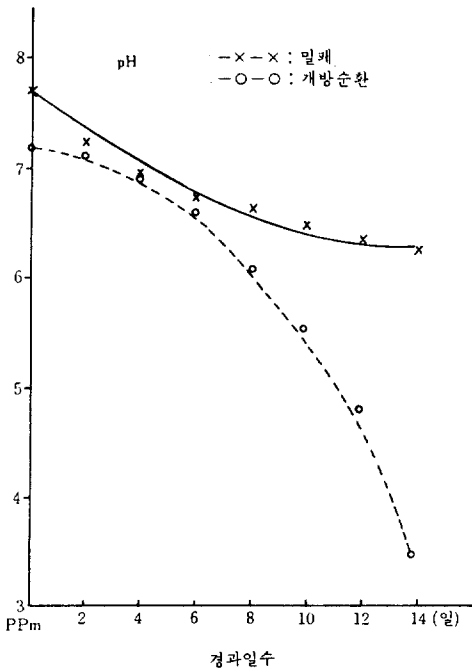
〈그림 - 5〉



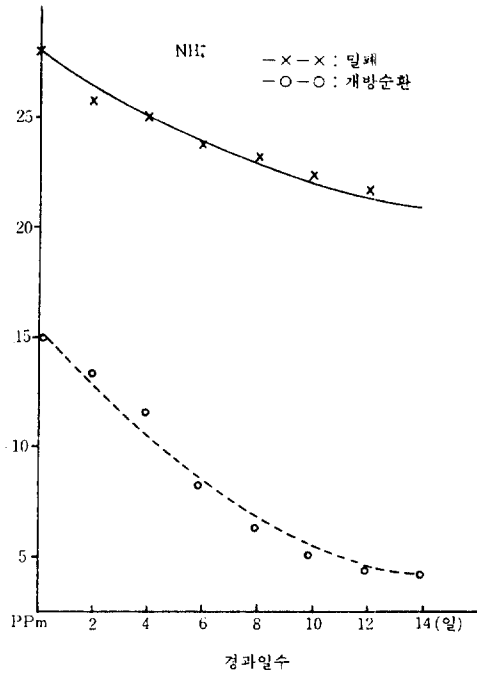
〈그림 - 6〉 개방상태에서의 PH와 M-alk 변화



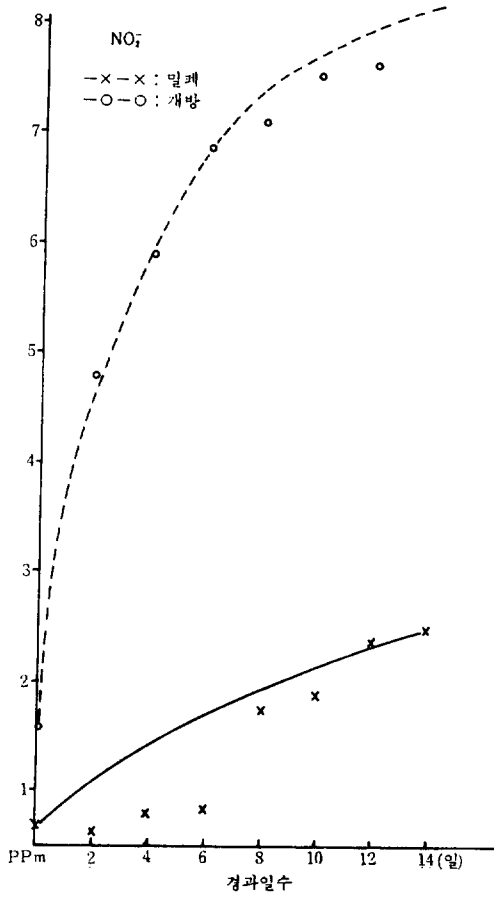
〈그림 - 7〉 시간에 따른 NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻



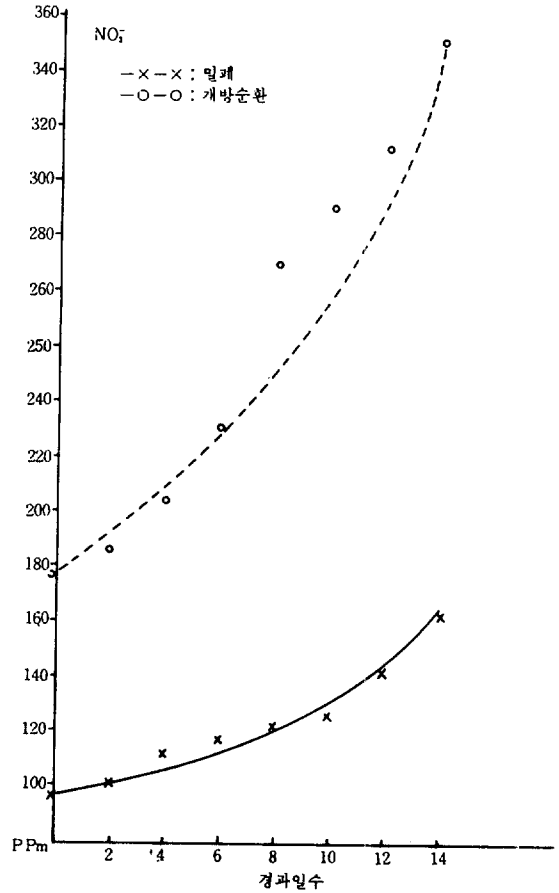
〈그림 - 8〉



〈그림 - 9〉



<그림 - 10>



<그림 - 11>

4. 결 론

밀폐상태와 개방순환상태에서의 수중에 암모니아가 유입되었을 경우 수질·변화에 따른 실험을 실험실적으로 연구검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

밀폐식 및 개방순환 냉각수계에 암모니아가 유입되었을 경우

첫째 PH가 저하되며

둘째 M-alk·소비량이 감소되는 동시에

셋째 NO₂⁻ 및 NO₃⁻가 급격히 증가됨으로써 부식현상을 촉진시키고 있음을 알 수 있으며

네째 NO₂⁻, M-alk, 증감현상은 용존산소 PH, 용존염류, 체류시간에 따라 좌우되며

다섯째 밀폐식에서 보다 개방순환식에서의 질화속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 따라서 現場에서 冷却水系의 PH를 상승시키기 爲하여 암모니아를 住入할 경우 정도의 차이는 있으나 일시적으로는 PH가 상승하나 時間이 경과함에 따라 PH가 저하되고 M-alk 소비량이 저하되는 등 급격한 부식현상이 유발될 가능성이 많으므로 이點 各별히 有意하여 冷却水 管理에 萬全을 期하여야 할 것이며 미생물 살균제 또는 억제제를 住入할 경우 住入方法과 冷却水 運轉現況等을 종합적으로

검토한后 적절한 時間에 적당한 量을 注入하지 않으면 안된다.

5. 문 헌

- 1) M. Funaki, M. Kikuchi, A. Hidenori : 工業用水 188(5) 63(1974)
- 2) 發水再生利用編集委員會 : 發水高濃處理技術 P 363(1974)
- 3) 窒素除去技術集大成編集委員會(委員長:洞澤勇) : 窒素, 除去技術大成シーエムシーセクター(1976)
- 4) U. S. Environmental Protection Agency, Process Design manual for Nitrogen Removal (1975)
- 5) Eckenfelder, Jr. w. w. : Chem. Eng. Prog. Symposium Series 63. 223(1968)
- 6) 宮地. 深瀬 : 第12面 下水道 研究發表會講演集 P 18(1975)
- 7) Diesterweg, Pascik : Hydrocarbon Processing Nov. (1980) P191~195
- 8) A. Ikehata, T. Schimizu : 工業用水. 164(5) 13 (1972)
- 9) M. Okazaki : 케미칼·엔지니어링. No7 66(1977)
- 10) K. Ichikawa : Ibid. No. 11. 39(1974)
- 11) 白石皓二 : MOL. No5. 26(1985)
- 12) 吉田高年, 桜井則行 : 水處理技術 vol 21(5) 1 (1980)
- 13) M. Esaki : 工業用水. 221(2) 38(1977)
- 14) IMRE. Pascik : Hydrocarbon Processing. Oct. 80(1982)
- 15) H. I. Shade : C. E. P. No5. 45. (1977)
- 16) 竹山兵三, 小川喜三郎 : 水處理技術. vol 20(4) 45(1979)
- 17) H. Sasaki : 防蝕技術. 27. 37~42(1978)
- 18) T. R. Bridle, A. Stelzig, D. C. Climmehage : JWPCF. Jan vol. 51(1) 127~139(1979)
- 19) R. Sudo : 化學工學. 39(8) 426(1975)
- 20) Weston. R. F : Public Works, 64. 11, (1963)
- 21) H. Ohta, T. Yoshida, R. Naoe : 工業用水. 285 (6) 17(1982)
- 22) W. Gujer, D. Jenkins, : Univ. of Calif. Saint. Eng. Res. Reports 74-2(Feb) (1974)