

循環式冷却水系の 水質分析値에 關하여*

權 奭 明**

1. 序 言

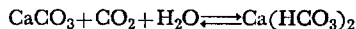
冷水塔를 사용하는 循環式冷却水系에 있어서는 水質管理上 여러가지 種目에 걸쳐서 用水分析을 週期的으로 하여야 한다. 이 중에서 scale 形成인가, 腐蝕性인가를 決定하는 基準이 되고 있는 saturation index 및 炭酸鹽硬度에 關하여, 그리고 理論値와 水質分析値에 의한 濃縮率에 關하여 調査하고 그 結果를 比較하였다.

2. Saturation Index 및 炭酸鹽硬度測定 및 比較

(1) Saturation Index 및 炭酸鹽硬度測定

循環式冷却水系에 있어서 가장 問題가 되는 것 中の 하나는 冷水塔에 있어서 循環水의 一部가 蒸發함으로써 일어나는 水中의 溶解固形物의 濃縮이다. 循環에 의하여 溶解固形物量이 너무 많아지면 이때 水中의 炭酸 칼슘이나 腐蝕抑制劑가 過飽和가 되어 冷却器나 凝縮器의 管壁에 scale 로서 析出하게 되어 傳熱에 障害를 가져온다.

Scale 形成關係는 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 의 平衡關係에 의하여 決定되며 그의 化學方程式은 다음과 같다.



그러나 冷却水中에는 많은 種類의 物質이 含有되어 있어서 매우 複雜한 平衡關係가 되므로 이것을 理論上 推定하기는 매우 困難하다.

W. F. Langelier 는 scale 形成인가, 또는 腐蝕性인가를 判斷하는 基準으로 saturation index⁽¹⁾를 提案하였다. Saturation index 는 칼슘 및 pH, 알카리度 및 全固形物量으로부터 그 溫度에서의 平衡關係를 近似的으로 計算하는 方法으로 다음式에 의한다.

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$

$$I_s: \text{Saturation index}$$

$$\text{pH}: \text{實際測定 pH}$$

$$\text{pH}_s: \text{平衡狀態에서의 pH}$$

* 이 원고는 본학회 주최의 “工業用水 심포지움” (1966년 8월 1일)에서 발표한 것임.

** 湖南肥料株會社 羅州工場

$$\text{pH}_s = \text{PCa} + \text{PAlk.} + \text{C}$$

$$\text{PCa}: \text{칼슘硬度(ppm as CaCO}_3\text{)} \text{係數}$$

$$\text{PAlk.}: \text{Methyl Orange 알카리度(ppm as CaCO}_3\text{)} \text{係數}$$

$$\text{C}: \text{全固形物(ppm)의 溫度係數}$$

$$I_s = 0 \text{ 이면 平衡狀態}$$

$$I_s > 0 \text{ 이면 scale 形成의 傾向}$$

$$I_s < 0 \text{ 이면 腐蝕의 傾向이라 볼 수 있다.}$$

故로 冷却水의 신제 pH를 測定하고 칼슘硬度, methyl orange 알카리度 및 全固形物을 實驗 測定하여 Langelier saturation index chart⁽²⁾로부터 saturation index 를 求하였다.

炭酸鹽硬度는 methyl orange 알카리度를 測定하여 여기에 2.8을 乘하여 獨逸硬度로 換算하였다.

$$\text{炭酸鹽硬度} = \text{M. Value} \times 2.8$$

(2) 比較檢討

Powell 은 循環式冷却水系에 있어서 管壁에 얇은 保護被膜을 形成시킬 수 있는 saturation index의 適正值를 $+0.6 \sim +1.0$ ⁽³⁾이라 提示하고 있다.

그러나 유럽地域에서는 循環式冷却水系에 있어서 scale 形成이나, 腐蝕性이나의 判定을 saturation index 에 의해서 하지 않고 直接 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系의 平衡關係만에 의해서 하고 있다. 이때 基準이 되는 것은 一定한 pH에 있어서 平衡値의 炭酸鹽硬度를 維持하는 것이다. pH 8.2~8.3에서는 炭酸鹽硬度의 平衡値는 3.5~5.0⁽⁴⁾이다. 表 1에 나타난 saturation index 와 炭酸鹽硬度를 各適正值와 比較해 보면 最高値는 +0.96, 最低値는 0.03이며 平均値는 +0.45로서 平衡狀態에서 약간 scale 形成 方向으로 나타나 있으나 Powell 이 提示한 適正值를 基準으로하면 0.17未及하다.

炭酸鹽硬度는 最高値 5.04°dH, 最低値 1.51°dH이며 平均値는 3.70°dH로서 適正值 3.5°dH~5.0°dH 사이에 들기는 하지만 pH 平均値 8.35에서의 平衡炭酸鹽硬度인 3.3°dH 보다는 0.4°dH 낮은 値를 보여주

고 있다. 表 1에서 3月 30日과 5月 4日에 炭酸鹽硬度가 平衡値보다 훨씬 낮은 値를 보여서 腐蝕性으로 나타나 있으나 saturation index는 各各 0.42 및 0.08로서 平衡値 이상으로 나타난 것은 saturation index에서는 溶解全固形物 및 溫度係數가 作用하고 있으나 炭酸鹽硬度는 methyl orange 알카리度만을 考慮했기 때문이다.

3. 理論値와 水質分析値에 의한 濃縮率의 比較

(1) 濃縮率의 測定方法

循環式 冷却水係에 있어서 濃縮率의 測定方法은 보통 두가지를 사용하고 있다. 첫째는 鹽素이온 濃度の 비이며 둘째는 Betz⁽⁶⁾에 의해서 提案된 蒸發水量, 強制 blow down 量, 飛散損失量을 가지고 算出하는 方法이다. 이 두가지 方法으로 求한 濃縮率을 比較檢討하였다.

鹽素이온 濃도에 의해 測定하는 方法은 먼저 Mohr 法에 의해서 補充水와 循環水(冷水塔下部)의 鹽素이온 濃度を 測定하여 다음과 같이 計算하였다.

$$N = \frac{Cl_2}{Cl_1}$$

N:濃縮率

Cl₁:補充水中的 鹽素이온 濃度

Cl₂:循環水中的 鹽素이온 濃度

Betz에 의한 濃縮率 計算方法은 다음과 같다.

$$N = \frac{E\% + B\% + F\%}{B\% + F\%}$$

N:濃縮率

E:蒸發損失 %

B:強制 blow %

F:飛散損失 %

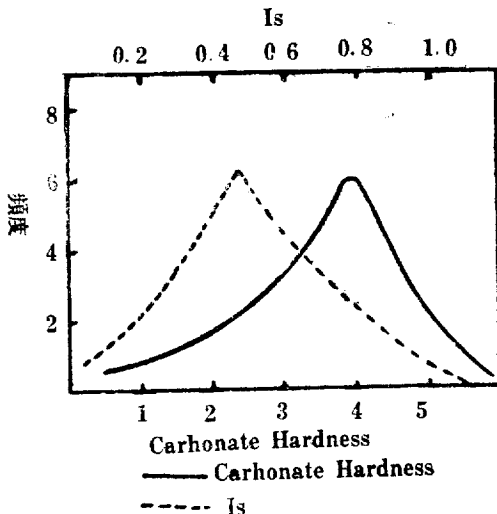


Fig. 1. Is & Carbonate Hardness 頻度曲線

補充水量과 循環水量은 流量計로 測定하고 蒸發損失은 冷却水の 總循環量과 冷水塔 入口 및 出口 溫度로부터 熱收支에 의해서 計算하였다. 強制 blow %와 飛散損失 %는 補充水量 %에서 蒸發損失 %를 뺀 것으로 하였다.

(2) 比較檢討

Betz의 計算式으로는 濃縮率이 最高 1.58이며 最低 1.30으로 比較的 均一한 값을 나타내었다. (表 2 參照)

鹽素이온 濃도에 의한 濃縮率은 最高 2.20이고 最低 1.23으로서 좀 範圍가 넓었다. 濃縮率平均値는 Betz의 計算式에 의한 것이 1.44이고 鹽素이온 濃도에 의한 것이 1.47로서 0.03의 差異를 보여주고 있으며 이는 2%의 差에 안된다. 鹽素이온 濃도에 의한 濃縮率이 範圍가 넓고 數値에 있어서 急激한 變動을 나타내고 있는 것은 榮山江水的 鹽素이온 濃度(表 3 參照)가 一定치 않기 때문이다.

4. 結 論

(1) Saturation Index 및 炭酸鹽硬度의 경우

ㄱ. 炭酸鹽硬度가 他鹽類에 比하여 絶對的으로 많아서 이것이 가장 큰 因子로 作用할 境遇는 炭酸鹽硬度 단으로 scale 形成이나, 腐蝕性을 判斷하는 것도 妥當性이 있다.

ㄴ. 溫度因子가 큰 影響을 줄때는 saturation index를 取하는 편이 좋다.

ㄷ. 全固形物이 methyl orange 알카리度에 比해서 無視할 수 없을 만큼 많을 때는 saturation index를 取하는 것이 좋다.

(2) 濃縮率의 경우

ㄱ. 鹽素이온 濃도에 의해서 濃縮率을 測定할 경우

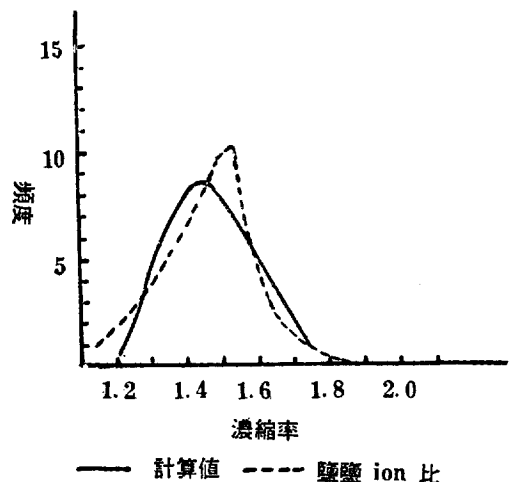


Fig. 2. 濃縮率 頻度曲線

Table 1 Saturation Index for Cooling Water

1966 Date	Ca Hardness ppm as CaCO ₃	M Alkalinity ppm as CaCO ₃	Total Solid ppm	Temp °C	pH	pHs	Is	Carbonate Hardness °dH
2.9	113.92	77.5	455	26.05	8.3	7.95	0.35	4.34
3.30	65.98	28.9	264	24.00	8.3	7.88	0.42	1.62
4.6	108.58	75.0	434	23.70	8.8	7.84	0.96	4.20
4.13	107.51	68.0	430	28.50	8.3	8.27	0.03	3.81
4.20	119.26	77.0	476	27.70	8.3	8.22	0.08	4.31
4.27	106.00	73.0	424	30.20	8.3	7.86	0.44	4.09
5.4	161.98	27.0	646	30.70	8.3	8.22	0.08	1.51
5.12	113.92	72.0	456	32.15	8.3	7.82	0.48	4.03
5.16	110.36	65.0	442	27.55	8.3	7.88	0.42	3.64
5.25	112.14	75.0	448	34.65	8.3	7.78	0.52	4.20
6.1	117.48	90.0	470	33.85	8.3	7.58	0.72	5.04
6.15	105.91	63.0	424	33.45	8.3	7.90	0.40	3.53
6.22	147.74	58.5	591	35.90	8.3	7.76	0.54	3.28
7.13	117.48	69.0	470	37.75	8.4	7.73	0.67	3.86
7.20	104.66	71.0	418	37.25	8.4	7.75	0.65	3.98
Average	—	—	—	—	8.35	—	0.45	3.70

Betz의 計算式에 의한 것과의 差異는 2%에 不過하므로 어떤 편이나 모두 水質管理 支障은 없다.

ㄴ. Betz의 計算式에 의해서 濃縮率을 計算하려면 流量, 溫度等을 測定해야 함으로 複雜하다. 따라서 鹽素이온 濃度에 의해서 測定하는 편이 오히려 간단하다.

ㄷ. 海水의 影響이 미치는 範圍內에 있는 水源이나 또는 鹽素이온 濃度가 자주 變換 可能性이 있는 水源에서는 鹽素이온 濃度에 의한 濃縮率 測定에 있어 相當한 誤差를 가져온다.

Table 2 計算値와 鹽素이온 量에서 求한 濃縮率

1966年 6月	水溫(°C)			蒸發量 (%)	Blow (%)量 비산+ 강제	보충 수량 (%)	濃縮率	
	冷水塔 入口	冷水塔 出口	水溫差				計算値	鹽素이 온에 依한것
1	33.5	27.8	5.7	1.06	1.92	2.98	1.55	1.58
2	29.0	25.7	3.3	0.62	2.58	3.24	1.36	1.51
3	32.5	27.5	5.0	0.92	1.90	2.82	1.49	1.32
4	31.7	28.7	3.0	0.56	2.32	2.88	1.30	1.42
5	33.9	29.2	4.7	0.88	1.52	2.40	1.58	1.48
6	34.4	29.4	5.0	0.93	2.01	2.94	1.46	1.63
7	32.9	29.0	3.9	0.73	2.29	3.02	1.32	1.51
8	35.2	30.0	5.2	0.97	1.91	2.86	1.50	1.45
9	35.0	30.0	5.0	0.93	1.97	2.90	1.47	1.51
10	36.1	30.8	5.3	0.99	1.83	2.82	1.54	1.55
11	35.6	30.0	5.6	1.04	2.03	3.07	1.51	1.55
12	35.5	30.6	4.9	0.92	2.08	3.00	1.44	1.40
13	36.4	31.4	5.0	0.93	2.19	3.12	1.43	1.50
14	36.7	31.7	5.0	0.93	2.52	3.45	1.37	1.44
15	37.0	31.8	5.2	0.97	2.11	3.08	1.46	1.58
16	36.8	31.9	4.9	0.91	2.27	3.18	1.40	1.37
17	37.2	31.8	5.4	1.01	2.05	3.06	1.49	1.55
18	37.3	31.9	5.4	1.00	2.08	3.08	1.48	1.60

19	35.9	30.4	5.5	1.03	1.81	2.84	1.57	1.30
20	37.4	32.1	5.3	1.01	2.00	3.01	1.51	1.55
21	37.6	32.6	5.0	0.93	2.43	3.36	1.38	1.36
22	38.8	33.7	5.1	0.95	2.58	3.33	1.30	1.29
23	39.0	34.4	4.6	0.86	2.56	3.42	1.34	1.55
24	39.1	34.5	4.6	0.85	2.48	3.33	1.34	1.47
25	39.1	34.7	4.4	0.82	2.45	3.27	1.33	1.29
26	38.8	33.4	5.4	1.00	1.96	2.96	1.51	1.50
27	35.3	30.9	4.4	0.82	2.51	3.33	1.33	2.20
28	30.6	25.0	5.6	1.04	2.21	3.25	1.52	1.54
29	33.0	28.5	4.5	0.84	2.25	3.09	1.37	1.23
30	35.0	30.5	4.5	0.83	1.55	2.38	1.54	1.42
平均	—	—	—	—	—	—	1.44	1.47

Table 3 鹽素이온濃度, 補充水 및 循環水量

1966年 6月	鹽素이온濃度(ppm)		補充水量 (m ³)	循環水量 (m ³)
	原 水	循環水		
1	16.7	26.3	6,120	206,580
2	16.0	24.1	5,406	166,910
3	16.7	22.0	5,786	204,790
4	16.0	22.7	5,900	204,692
5	17.0	23.4	5,528	230,410
6	16.3	26.6	6,916	234,620
7	16.0	24.1	6,717	222,460
8	16.7	24.1	6,702	234,342
9	16.0	24.1	6,747	232,400
10	17.0	26.3	6,567	233,510
11	16.7	25.9	7,113	231,961
12	18.4	25.8	6,986	233,630
13	17.0	25.6	7,251	233,335
14	17.8	25.6	8,156	236,322
15	18.8	25.9	7,230	235,232
16	19.2	26.3	7,396	233,130
17	17.0	26.3	7,005	230,946
18	17.8	28.4	7,180	232,704
19	21.3	27.7	6,431	277,180
20	19.5	30.2	6,947	230,702
21	22.4	30.5	7,692	229,140
22	24.9	32.0	7,695	231,400
23	22.4	34.7	8,000	234,116
24	22.7	33.4	7,872	236,155
25	25.9	33.4	7,688	235,254
26	21.3	32.0	7,073	239,810
27	13.1	28.8	6,415	192,530
28	14.6	22.4	3,569	109,960
29	16.7	20.6	5,370	174,030
30	16.7	23.7	5,363	225,640

參 考 文 獻

1. Langelier "The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment" J. A. W. W. A. 28, 1500 (1936).
2. Pincus. "Practical Boiler Water Treatment" p. 226 (1962)
3. Powell S. P. "Water Conditioning for Industry" p. 280 (1954)
4. V. D. G. "Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselwasser und Kühlwasser" p. 27
5. L. D. Betz "Handbook of Industrial Water Conditioning," 4th Ed.
6. Gulley, R. P. Petroleum Refiner. 39, 165~168 (1960)