

冷却用水管理에 있어서의 몇 가지 問題點과 그 對策[△] (湖南肥料 羅州工場의 경우를 中心으로)

金 永 均*

序 論

工業用水의 用途中에서 量的으로 가장 優位를 占하고 있는 것은 冷却用水이며, 近來 工業의 進前과 함께 世界的으로 用水의 不足 및 水源汚濁等의 問題가 일어나는 데 따라 使用可能水量의 低下를 招來하고 있다. 따라서 많은 工場들이 冷却用水의 循環再使用을 行하고 있고, 過去 一過式工場들에서는 별로 問題視되지 않던 冷却用水의 質的 管理에 대한 많은 問題點들이 提起되고 있다.

먼저 冷却用水로서의 條件은 다음 事項들이 要求된다.

첫째 되도록 低溫이며 年中 溫度 變化가 적을 것.

둘째 scale, sludge, 및 slime 등의 附着에 의한 障害가 없을 것.

셋째 金屬에 대한 腐蝕性이 없을 것.

넷째 生物 또는 微生物 등의 發生에 따른 管路, 또는 熱交換設備 등에 閉塞등의 障害를 주지 않을 것 등이다.

冷却用水管理에 대하여 湖南肥料 羅州工場의 경우를 過去 三年間의 操業實績을 中心으로 몇 가지 問題點을 들어 記述한다.

再循環 冷却用水

冷却水の 사용에 있어서 一過式이란 그 名稱이 나타내는 바와 같이 물이 機器裝置를 通過한 후, 그대로 廢棄해버리는 方式이며, 適當한 低溫水を 低 cost로 大量 利用할 수 있는 경우에 사용된다.

그러나 現在 大多數의 大工場들에서는 水量을 節約하기 위하여 再循環方式을 取하지 않으면 안되고, 일단 冷却工程을 거친 더운 물을 再循環하기에 앞서 冷水塔(cooling tower) 또는 噴霧池(spray pond)에서 그

熱을 잃도록 하여야 한다. 즉 冷水塔內에서 蒸發하는 물이, 그 潛熱을 남은 물에서 뺏기 때문에 冷却이 일어나고, 이에 따라 蒸發한 水量만큼은 必然的으로 損失이 생겨난다. 그러나 이 損失은 대략 10°F 冷却하는데 循環水量의 1%에 該當하므로 극히 적은 量이라 볼 수 있다.

한 편 물을 蒸發하기 위하여 送入된 空氣는 蒸發水分과 함께 塔內에 發生한 小水滴도 同時에 外氣中에 飛散시킨다. 이 量도 Table 1에서 보는 바와 같이 0.1

Table 1. 冷水裝置에 있어서의 飛散損失量

裝 置	損 失 量
1. 噴 水 池	1.0~5.0%
2. 自然通風冷水塔	0.3~1.0%
3. 強制通風冷水塔	0.1~0.3%

~5% 程度이며, 以上 두 損失量을 補充하므로써 冷却用水를 再循環利用可能하다.

冷却水の 再利用에는 현재 여러가지 方式이 있으며, (1) 冷水池(Cooling pond), (2) 噴水池(Spray pond), (3) 大氣冷水塔(Atmospheric cooling tower), (4) 自然通氣冷水塔(Natural draft cooling tower), (5) 強制通風冷水塔(Mechanical draft cooling tower) 등이 사용된다.

이상과 같이 여러가지 冷水裝置를 考慮할 수 있으나 어느 것이나 自然의 大氣를 利用하고 있으므로, 여름과 겨울의 冷却限度는 전혀 다르고, 또한 그 때의 大氣濕球溫度 以下까지는 冷却할 수가 없으므로, 이 冷却限度가 되는 濕球溫度는 重要な 意味를 가지게 된다.

冷却效果(cooling effectiveness)는 다음 式으로 表示된다.

$$E_c = \frac{t_{w1} - t_{w2}}{t_{wb} - t_{w1}} \times 100\%$$

여기서 t_{w1} , t_{w2} 는 冷却水の 入口 및 出口溫度이며, t_{wb} 는 空氣의 濕球溫度이다.

* 湖南肥料株式會社 羅州工場
△ 이 원고는 1966년 8월 1일 本學會 “工業用水 집요지음”에서 강연한 것이다.

이 냉각효과가 설계의 良否를 決定하는 것은 아니지만, 各種 冷水塔에 대하여 經濟的으로 稼動할 수 있는 限度가 어디 있는가를 定하는 데는 有效하다. 例컨대 外氣濕球溫度가 26°C 일 때 어떤 冷却水를 12°C의 溫度 差를 얻도록 噴霧池로 冷却한다면 噴霧池의 最大冷却 効果는 Table 3에서 보는 바와 같이 60%이므로

$$\max. E_c = \frac{12}{t_{w1} - 26} \times 100 = 60 \quad \text{即 } t_{w1} = 46^\circ\text{C}$$

따라서 46°C에서 34°C까지 밖에는 안되고, 만일에 42°C에서 30°C까지 冷却하고자 하여도, 經濟的으로 無理임을 알 수 있다.

이에 反하여 強制通風冷水塔에서는 $\max. E_c = 90\%$ 이

므로

$$\max. E_c = \frac{12}{t_{w1} - 26} \times 100 = 90 \quad \text{即 } t_{w1} = 39^\circ\text{C}$$

따라서 39°C에서 27°C까지는 理論的으로 冷却할 수 있음을 알 수 있다.

Table 2(矢口林吉⁽¹⁾)에 表示된 各種化學工場의 冷水 裝置運轉實例을 보면 夏期와 冬期에 있어서의 冷水塔 入口, 出口溫度에 대하여 平均溫度는, 夏期에 冷水塔 入口溫度 37.8°C, 出口溫度 33.5°C가 되고 溫度降下는 4.3°C이다, 또한 冬期에는 入口溫度 23.8°C, 出口溫度 18.1°C가 되어 그 溫度降下는 5.1°C가 되어 있다.

이 경우 大氣溫度가 낮은 冬期の 경우에는 效率에 間

Table 2. 各種 工場에 있어서의 냉수탑 이용 상황 예

양 식	처리수능력 (m ³ /d)	중×횡×고(m)	냉각수온도(°C)			기온(°C)	관계습도 %	손실수량 %
			입	구	출 구 온 도 차			
대 기 냉 수 탑	5,500	7.9×17.6×10.8	42 (28.6)	36.3 (20.1)	5.7 (-0.5)	36.0 (45.5)	93.0	1.5
강제통풍형냉수탑	21,600	11.0×12.7×13.2	33.5	32.5	1.5	25.0	100.0	0.3
"	8,640	4.5×4.5×14.4	43.0 (21.5)	35.5 (15.5)	7.5 (6.0)	35.5 (-2.0)	88.0	8.3
대 기 냉 수 탑	115,000	20×1×15	37.4 (17.5)	34.4 (13.5)	3.0 (4.0)	31.5 (-0.2)	70.0	3.0
강제통풍형냉수탑	30,000	2.6×7.4×4.7	30.0	27.0	3.0	29.0	78.0	4.0
나주공장의 경우	240,000	18×45×8	41.0 (27.5)	35.0 (23.2)	6.0 (4.3)	28.0 (-0.3)	69.0 (70.0)	2.0

但 ()內는 冬節溫度임.

題는 없으나, 夏期에 있어서의 冷却水溫度上昇이 問題가 된다.

湖南肥料 羅州工場에 設置된 冷却塔은 吸引型強制通風冷水塔(Induced draft type cooling tower)이며, 時間當 약 10,000 ton의 循環水를 處理하고 있다. 夏節에 가장 더운 7月下旬부터 8月上旬間의 羅州地方의 數日間(더우기 午後의 數時間동안)은 濕球溫度가 26°C에 達한다. 그런데도 冷却塔效率는 50%未滿이며 심지어 40%内外가 普通임으로 濕球溫度에의 接近度도 10°C 内外밖에 達하지 못하고, 따라서 冷却率도 나뉘 5~6°C 程度밖에 되지 못하고 있다. (Table 3, 4 參照). 結果

Table 3. 冷水裝置의 效率

冷水裝置의 效率	最 小	標 準	最 大
1. 噴 水 池	30	40~50	60
2. 撒 水 塔	40	45~55	60
3. 強制通風塔	50	60~75	90

的으로 再循環水溫이 最高 36°C에 達하며 各 工場들의 冷却水溫限界值인 32°C (特히 尿素合成工場의 一部는 28°C)를 훨씬 凌駕하여, 夏節期の 運轉에 많은 支障을 받고 있다. 獎次의 夏節期運轉에 對備하고, 또한 工場擴張(Naphtha gasification, Methanol, Nitric acid,

dry ice工場등 新設)計劃에 따라, 冷水塔增設이 計劃되고 있으며, 이 工事が 完了되면 이 問題點은 自動的으로 解消될 것이다.

炭酸鹽 平衡關係

冷水塔, 噴霧池 등으로 熱을 放散시키는 再冷循環方式을 採用하면 補給水의 必要量을 크게 節約할 수 있음은 前述한 바와 같다. 그러나 一過式과는 달리 循環水의 一部가 蒸發하므로써 水中의 溶解固形物이 濃縮하게 되고, 이 때문에 경우에 따라서는 豫期치 않던 障害를 隨伴하게 된다.

이를 防止하기 위하여 blow down을 行하며 그 量은 溶解固形物의 濃度가 가장 水質管理에 달맞도록 調節하여야 한다.

Blow down 量의 算出法은 Betz⁽²⁾에 의하여 다음과 같이 求해 진다.

$$M = E + B$$

$$M(S_M) = B(S_C)$$

$$N = \frac{S_C}{S_M} = \frac{M}{B} = \frac{E+B}{B} = \frac{E\%+B\%}{B\%}$$

$$\therefore B\% = \frac{E\%}{N-1}$$

여기서 N: 濃縮度(Cycle number)

Table 4. Cooling Tower Cooling Effectiveness

Naju Fertilizer Plant

Date 1965. 7	Tin.	Tout.	Tdi.	db	Hr.	Twb.	Eff.
1	38.7	32.2	6.5	26	85	24	44.2
2	37.5	31.3	6.2	23	92	22.2	40.5
3	38.5	32.2	6.3	27	70	23.0	40.6
4	38.0	31.5	6.5	24	94	23.2	43.9
5	39.1	33.0	6.1	27	48	19.5	31.1
6	39.4	33.5	5.9	25	88	24.0	38.3
7	39.4	33.8	5.6	24	99	23.7	35.7
8	39.3	33.2	6.1	24	96	22.5	36.3
9	40.2	34.3	5.9	30	76	26.3	42.4
10	40.1	34.3	5.8	24	100	24	36.0
11	39.3	33.5	5.8	23	100	23	35.6
12	39.7	34.4	5.3	24	89	22.7	31.2
13	40.5	34.0	5.5	24	100	24	33.4
14	41.1	34.3	6.8	27	90	25.4	43.3
15	41.0	35.0	6.0	28	69	23.7	34.7
16	40.2	34.0	6.2	24	100	24	38.3
17	40.5	34.5	6.0	26	100	26	41.4
18	40.2	34.0	6.2	29	87	27	46.9
19	40.9	35.9	5.0	27	82	24.5	30.5
20	40.6	34.9	5.7	26	100	26	39.0
21	40.6	35.2	5.4	26	95	25.2	35.1
22	39.3	34.0	5.3	23	100	23	32.5
23	39.3	33.7	5.4	26	75	22.4	37.9
24	39.2	33.0	6.2	23.8	90	22.5	37.1
25	39.2	33.0	6.2	22.5	100	22.5	37.1
26	40.2	33.1	7.1	27.0	89	25.5	48.3
27	40.9	36.1	4.8	28.0	88	26.3	32.9
28	40.7	35.0	5.7	27.5	82	25.5	37.5
29	40.5	34.8	5.7	26	81	23.6	33.7
30	40.1	35.3	4.8	28	56	21.5	25.8
31	40.5	35.6	4.9	27	69	22.3	26.9

E: 蒸發損失(Evaporation loss; m³/hr)

B: Blow down+飛散損失(Blow down+Entrainment loss; m³/hr)

M: 補給水量(Raw water make up; m³/hr)

S_C: 循環水の 固形物量(p. p. m.)

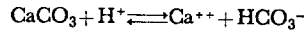
S_M: 補給水の 固形物量(p. p. m.)

冷却水質이 scale 形成의 傾向이 있는가, 腐蝕의 傾向을 나타내는가를 알아내는데 pH와 炭酸鹽平衡關係는 重要な 意義를 가지고 있으며, 1936年 美國에서 Langelier⁽³⁾에 의하여 發表된 飽和指數(Saturation Index)를 算出함으로써 그 傾向을 豫知할 수 있다.

이는 用水內의 CaCO₃가 平衡狀態에 있는 경우의 諸條件에 대하여 取扱하고 있으며, 水中에서 CaCO₃가 沈積하거나, 溶解하거나 하는 傾向을 알 수 있다.

이의 算定은 pH, Ca 硬度, M—알칼리度, 溫度 및

溶解固形物 등을 考慮하여 다음과 같이 求할 수 있다.
即 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$



의 平衡式에서 左方向의 scale 形成傾向과 右方向의 腐蝕性傾向의 程度를 指數로 表示하게 되어 있다.

그 飽和指數(Saturation Index)는 $I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$ 로 表示되고, 여기서 pH_s는 上記平衡式에서 H⁺에 相當하는 pH이고 이의 算定은 Fig. 1과 같은 diagram에 의하여 보통 求해진다. Fig. 1에서

pCa=Ca 硬度指數

pAlk=M—알칼리度指數

C=全固形物의 溫度係數라면

pH_s=pCa+pAlk+C로 표시된다.

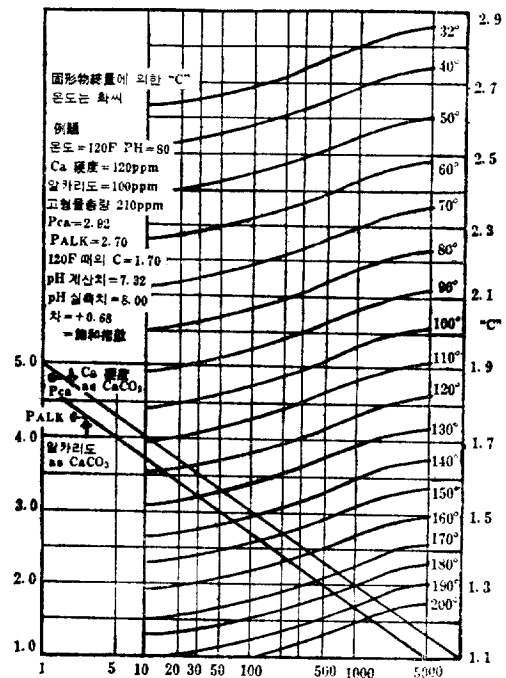


Fig. 1. 飽和指數計算圖表 $\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlk} + C$

이 Saturation Index에 의한 冷却水の 性質은

$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s = 0$; 平衡狀態

$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s > 0$; Scale 生成의 傾向

$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s < 0$; 腐蝕의 傾向

한 편 Ryzner⁽⁴⁾는 CaCO₃의 沈積이 飽和指數에 의하기 보다는 飽和 pH(即 pH_s)편이 더 重要하다고 말하고 있다. 즉 CaCO₃의 沈積量을 豫知하는 경우에 安定度指數(Stability Index), $S = 2\text{pH}_s - \text{pH}$ 에 의하여 指示

하는 편이 더 合理的이며, 따라서 飽和 pH에 飽和指數보다 더한 量의 觀念을 주어야 한다고 말하고 있다. 安定度指數에 의하면

$2pH_s - pH = 6$: 化學的 平衡

$2pH_s - pH > 6$: 腐蝕의 傾向

$2pH_s - pH < 6$: Scale 形成

실제 冷却水管理에 있어서 上記 飽和指數나 安定度指數는 약간 scale 形成方向으로 하여 素地에 얹은 scale 層에 의한 保護皮膜을 形成시키는 方向으로 維持토록 Powell^⑤은 Saturation Index 0.6~1.0 을 維持함이 가장 좋다고 말하고 있다.

以上에서 보는 바와 같이 $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$ 의 平衡에 影響을 주는 因子들은 pH, Ca-hardness 및 溫度의 變化등이 支配的임을 알 수 있고, 溶解固形物의 存在가 多少의 影響을 주고 있다.

冷却水의 pH는 여러가지 因子로 左右되나 주로 CO_2 의 結合狀態에 따라 달라지고 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH가 높아지면 遊離炭酸은 急激히 減少되고 反對로 炭酸鹽은 急激히 增加한다. 즉 pH의 上昇은 平衡의 左右向移動을 가져오고 $CaCO_3$ scale을 形成한다. 또한 再循環冷却水는 冷水塔蒸發水量에 따른 濃縮度 上昇으로 補給水에 比하여 calcium 硬度가 上昇하게 된다. 이 calcium 硬度가 適正值를 超過하는 경우에는 循環水의 適當量을 blow down 하거나 酸을 加하여 그 硬度를 떨어뜨려야 한다.

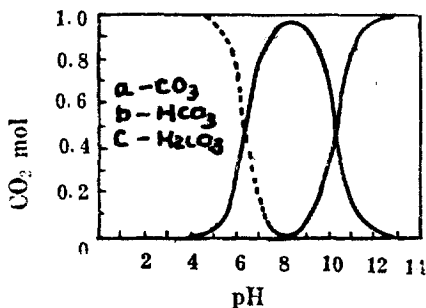


Fig. 2. 遊離 및 結合 CO_2 의 分配率(Speller)

한 편 溫度의 影響은 溫度가 上昇함에 따라 吸熱反應인 左方向으로 移動하고, 그 結果 scale forming을 促進한다.

마지막으로 全溶解固形物의 影響은 그다지 크지는 않으나 어느 限界까지는 많을수록 scale forming을 阻止하는 方向으로 作用한다.

以上 炭酸鹽平衡關係에 따른 冷却水管理에 대하여 羅州工場의 경우를 例로 하여 考察하여 보든.

첫째 drain loss(blow down)가 너무 많다. 이는 곧 Number of Concentration 値가 작다는 뜻이 되고, 따라서 Ca-硬度의 適正值를 維持하기가 힘들게 되어 있다. 이의 對策으로 lime milk [$Ca(OH)_2$]를 冷水塔水層에 注入하여 그 값을 維持시키고 있으며, 그 結果 全循環冷却水의 알칼리도가 上昇된다.

둘째 前述한 알칼리度 上昇은 pH 上昇을 隨伴한다.

셋째 특히 夏節에는 冷水塔效率不良으로 水溫이 上昇하여 여러가지 障害를 받고 있다.

Table 5에 羅州工場 冷却用水에 對한 Longelie Saturation Index 및 Lyzner Stability Index의 計算例를 表示하였다. Langelier Sat. Index로 보면 scale forming 傾向이 있는데 反하여, Lyzner Stability Index로는 腐蝕性傾向을 보이고 있다. 이 點에 對해서는 그 主要原因이 되고 있는 drain loss를 抑制하고 現在 1.2~1.7範圍를 보이고 있는 Number of Concentration을 3~4까지 올릴 計劃이 繼續 推進되고 있다. 이 問題가 解決되면 lime milk 注入이 中止되고, Ca-硬度 및 pH를 controll하여 平衡維持가 容易해 질 뿐만 아니라 後述할 corrosion inhibitor의 損失을 大幅 줄일 수 있는 利點도 있다.

腐蝕抑制劑(Corrosion Inhibitor)

常用의 金屬材料는 元來가 天然鑛石을 人工的으로 還元하여 얻어진 것이므로 이들 金屬이 一層 安定한 鑛石(主로 酸化物)의 形態로 되돌아 가려는 것은 自然의 傾向으로 볼 수 있다. 이처럼 金屬이 環境의 作用을 받아 變化하는 現象을 腐蝕이라 부르고 있다.

腐蝕現象이 施設이나 機器의 耐用年數短縮, 操業의 中斷과 能率의 低下, 生産物의 損亡 및 製品의 汚染等に 이르기까지, 工場稼動에 미치는 影響은 至大하다.

冷却水質에 따른 裝置材質의 腐蝕에 關係되는 要因은 대단히 많고, 이를 端的으로 論하기는 지극히 어려운 事項임은 周知의 事實이다. 冷却水中에서 일어나는 腐蝕은 그 主된 것이 電氣化學的 腐蝕이고, 둘째 冷却用水內에 溶存하는 各種氣體의 作用에 의한 腐蝕, 셋째 各種微生物에 의한 腐蝕 등으로 大別할 수 있다. 따라서 그 防蝕法도 多種多樣함은 物論이다.

腐蝕抑制劑란 腐蝕性液中에 어떤 種類의 物質을 少量添加함으로써 金屬體의 부蝕을 顯著히 減少시키거나 全히 防止할 수 있는 것을 말한다. 이들 腐蝕抑制劑는 物理的 또는 化學的 作用에 의하여 金屬表面에 吸着하고 金屬과 腐蝕液과의 接觸을 遮斷하므로서 防蝕作用을 나타내는 것이다. 腐蝕抑制劑는 그 數가 많고 또한

Table 5. Saturation Index and Stability Index for Cooling Water

Naju Fertilizer Plant

Date	CaO	MgO	Total Hard.	Total Solid	CaCO ₃	Temp	M-Alkalinity	pH	pHs	Is	S
1965											
10. 7	6.57	1.73	8.3	590.96	147.74	30.2	87.5	8.3	7.74	0.56	7.18
10.14	8.51	1.69	10.2	726.24	181.56	32.85	65.0	7.0	7.65	0.65	8.3
10.28	12.9	1.0	13.9	989.68	247.42	29.9	51.0	8.3	7.7	0.6	7.1
11. 4	12.9	1.1	14.0	996.8	249.2	27.6	143.0	8.3	7.64	0.66	6.98
11.11	7.9	1.2	9.1	647.92	161.98	27.2	73.0	7.4	7.77	0.23	8.14
1966											
2. 9	5.7	0.7	6.4	455.68	113.92	26.05	77.5	8.3	7.95	0.35	7.6
3.30	3.3	0.8	4.1	263.82	65.98	24.0	28.9	8.3	7.88	0.42	7.46
4. 6	5.5	0.6	6.1	435.32	108.58	23.7	75.0	8.8	7.84	0.96	6.88
4.13—	5.4	0.64	6.04	430.04	107.51	28.5	68.0	8.3	8.27	0.03	8.24
4.20	5.7	1.0	6.7	477.04	119.26	27.7	77.0	8.3	8.22	0.08	8.14
4.27—	5.4	0.6	6.0	427.20	106.00	30.2	73.0	8.3	7.86	0.44	4.72
5. 4	8.5	0.6	9.1	647.92	161.98	30.7	27.0	8.3	8.22	0.08	8.14
5.12	5.9	0.5	6.4	455.68	113.92	32.15	72.0	8.3	7.82	0.48	7.34
5.16	5.43	0.77	6.2	441.44	110.36	27.55	65.0	8.3	7.88	0.42	7.46
5.25—	5.3	1.0	6.3	448.56	112.14	34.65	75.0	8.3	7.78	0.52	7.26
6. 1	5.7	0.9	6.6	469.92	117.48	33.85	90.0	8.3	7.58	0.72	6.86
6.15	4.65	1.3	5.95	423.64	105.91	33.45	63.0	8.3	7.9	0.4	7.5
6.22—	6.8	1.5	8.3	590.96	147.74	35.9	58.5	8.3	7.76	0.54	7.22
7.13	6.0	0.6	6.6	469.92	117.48	37.75	69.0	8.4	7.73	0.67	7.04
7.20	5.09	0.79	0.79	418.66	104.66	37.25	71.0	8.4	7.75	0.63	7.10

Table 6. Analysis Data of Scale and Slime

Naju Fertilizer Plant.

Sample	Date	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	SO ₄	P ₂ O ₅	Ignition loss	Remark
Main condenser(sec. 320)	1965. 2. 8	84.93	—	—	0.75	—	1.75	—	12.5	scale
Lye cooler(sec. 540A)	1965. 5. 21	30.30	—	25.0	0.7	0.36	0.53	3.0	40.1	slime
" (" B)	"	18.30	—	34.97	0.11	0.15	0.27	4.5	41.7	"
" (" A)	1965. 5. 29	14.9	—	1.25	43.1	—	—	—	33.5	"
" (" B)	"	56.7	—	1.85	15.2	—	—	—	19.1	scale
Final cooler(sec. 510)	1965. 8. 20	71.47	—	8.13	3.82	—	2.67	—	12.60	"
Pure gas cooler(sec. 540A)	1966. 4. 1	38.53	9.71	13.97	11.44	0.48	0.98	3.37	21.5	slime
Lye cooler(sec. 540A)	"	72.46	4.72	3.33	1.68	0.12	1.58	4.99	11.1	scale
CO ₂ compr 3rd st. cooler(sec. 620)	"	63.08	5.61	6.37	4.72	0.32	1.22	3.01	15.6	"
NH ₃ condenser(M)(sec. 620)	"	62.88	5.74	5.84	4.26	0.32	1.35	5.92	13.6	"
CO ₂ cooler(sec. 540A)	1966. 6. 29.	—	82.78	3.12	3.1	0.6	—	—	9.8	"
Pure gas cooler(sec. 540A)	"	—	20.73	9.82	23.35	—	3.1	3.19	38.32	slime

그 吸着機構나 抑制作用의 細部에 對해서는 不明한 點도 많다. 지금까지 가장 잘 알려져 있고 많이 쓰이고 있는 抑制劑로는 chromate, phosphate(polyphosphate 包含), silicate 等 無機化合物과 脂肪族 및 芳香族 amine 類, 有酸機 및 alcohol 等의 有機化合物⁽⁶⁾이 存在한다.

Table 6에서 보는 바와 같이 羅州工場에서도 始動以來 各種 冷却器에 堆積된 scale, sludge, 및 slime 等의 分析結果 그 主成分이 鐵分이고 餘他成分은 적어, 많은

腐蝕障害가 冷却水側에 일어나고 있음을 알 수 있으며 더우기 近間에는 多數의 冷却裝置들을 腐蝕障害가 主因이 되어 새로 製作 代替시키고 있다.

지금까지 腐蝕抑制劑로는 poly phosphate (sodium hexa meta phosphate: (NaPO₃)₆)가 使用되어 왔고 再 순環冷却水中에 2 p. p. m. 内外의 殘留濃度를 維持토록 注入하여 왔다. 多磷酸鹽이 水中의 Ca-鹽 및 Mg-鹽의 過剩에 依한 scale 形成을 막는 데는 大端히 有效⁽⁷⁾

하다는 事實은 잘 알려져 있다. 그리고 이러한 目的을 爲하여는 그 殘留濃度 2~5 p. p. m 으로 充分하며, Rastick⁽⁸⁾에 依하면, 一般적으로 水中의 calcium ion 이 腐蝕過程에 있어서 陰極面에 CaCO_3 로서 析出할 경우 이 重合磷酸소다가 存在하면 CaCO_3 의 薄膜이 되어 金屬表面을 被覆하므로 優秀한 防蝕效果和 scale 防止 效果를 나타낸다고 말하고 있다. 또한 多磷酸鹽이 Fe 와 錯鹽을 形成하고, 이 錯鹽의 薄膜이 鐵面에 吸着하여 保護皮膜을 形成함으로써 腐蝕을 抑制한다고 報告되고 있다. 그러나 여러가지 腐蝕因子가 蓄積될 與件에 놓인 再循環 冷却用水에 對해서 羅州工場의 경우 그 絕對值가 너무 적어 保護皮膜生成이 不完全한 것으로 생각되며, 특히 높은 pH 와, 水溫, 硬度 및 各種溶解成分의 影響을 받아 腐蝕이 繼續進行되고 있는 것으로 判斷된다.

이 點에 對해서는 몇보다도 前述한 冷却水의 濃縮度를 높여 抑制劑의 損失을 막고, Kahler & Gaughan⁽⁹⁾에 依하여 報告되고 또한 現在까지 各種文獻들에 가장 效果의이라고 報告된 異種抑制劑의 併用(phosphate+cromate)과 그 殘留濃度를 大幅 높여 使用(例: 殘留濃度 phosphate+cromate=40p. p. m+20p. p. m)하는데 對한 豫備檢討를 進行中에 있다. 再循環冷却用水의 腐蝕障害에 關한 좀 더 廣範圍하고 具體적인 事項들에 對해서는 다음 機會에 再論할 計劃으로 있다.

微生物 障害

用水中에 發生하는 微生物의 數와 種類는 大端히 많으며, 이들이 孵化增殖하여 軟泥(slime)를 生成하는데 가장 좋은 條件이 되어 있는 溫度가 $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 인 冷却水로 되어 있다. 더우기 再循環冷却用水에 있어서는 例外없이 微生物에 依한 軟泥나 附着物이 물과 接觸하는 部分에 發生하여 冷却效果를 저하시킬 뿐만 아니라, 各送水管系統, 熱交換器 및 其他 機器의 腐蝕을 促進한다.

金屬中에서 특히 鐵鋼의 腐蝕은 主로 電氣化學的 要素에 그 主된 原因이 있음은 共知의 事實로 되어 있으나, 微生物이 흔히 腐蝕을 增減하는 作用을 하고 경우에 따라서는 腐蝕이 일어나는 主된 原因이 될 수도 있다는 事實에 對해서는 外面하는 경우가 많았음도 事實이다.

微生物이 腐蝕에 影響을 미칠 때는 主로 電極電位나 濃淡電池에 變化를 일으키고, 間接적으로 腐蝕에 影響을 주는 經路를 밟는다. 더우기 微生物은 多種多樣하므로 腐蝕에 關與하는 因子도 各樣各色이며, 그 要因

들을 Zo Bell⁽¹⁰⁾은 다음과 같이 分類하고 있다.

첫째 電氣化學적인 狀態에 影響을 준다.

둘째 金屬表面을 刮고, 갈고, 물고, 덮는 등의 機械的 活動에 依하여 腐蝕에 影響을 준다.

셋째 pH 또는 酸도에 影響을 준다.

넷째 酸化還元電位에 影響을 준다.

다섯째 環境의 化學的 狀態를 變化시킨다.

여섯째 酸素의 生成 또는 消費에 따라 酸素의 壓力에 影響을 준다.

以上과 같이 많은 要因들이 同時에 作用하여, 腐蝕에 關與하고 있으며 또한 이들 要因들을 個個로 分離하여 考察하기란 至極히 어려운 課題로 되어 있다.

冷却水中에서 일어나는 微生物障害도 그 要因이 많으나, 主된 障害는 藻類에 依한 障害와 鐵 bacteria 에 依한 障害로 大別할 수 있으며, 그 外에 硫黃 bacteria 水棲菌 및 水棲雜菌에 依한 障害로 集約할 수 있다.

再循環 冷却用水에 있어서 藻類에 依한 障害는 主로 冷水塔內部에 심하게 繁殖하여 冷水塔自體의 效率를 低下시킬 뿐만 아니라 循環水中에 溶存酸素를 增加시켜 機器腐蝕을 促進하고, 給水管이나 熱交換器類에 流入하여 이를 榮養으로하는 bacteria 類의 發育을 促進하고, 이른바 slime 을 形成하여 顯著히 熱交換을 妨害한다. Slime 은 微生物 自體의 繁殖에 依한 gelatine 狀의 負困일 뿐만 아니라, 無機質 即 Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Al_2O_3 , BaSO_4 , SiO_2 , CaCO_3 등의 固體와 蓄積하여 軟泥를 形成하고 있다.

羅州工場의 경우도 例外일 수는 없으며 冷水塔內에 심한 藻類의 繁殖을 볼 수 있고, Table 5에서 보는 바와 같이 微生物에 依한 障害를 그 slime 分析值에서 確認할 수 있었으며, 顯微鏡下에서도 障害가 큰 代表的인 種類인 oscillatoria, spirogyra, ulothrix 등의 藻類를 確認할 수 있었다.

다음으로 鐵 bacteria 에 依한 障害이다. 鐵製給水管 또는 熱交換器에 附着된 鐵 bacteria 層은 차츰 두꺼워짐에 따라 熱交換性能을 低下하고, 심한 경우에는 管의 斷面積을 적게하여 送水能力을 減少시킬 뿐만 아니라 熱交換器 tube의 漏洩障害에 이르기까지 심한 障害의 原因이 되고 있다.

鐵 bacteria 에 依하여 鐵管中에 생기는 暗갈색 多孔質 銹瘤는 칼과 같은 器具로 쉽게 따 낼 수가 있으며 中心部는 暗黑色 乃至 黑色으로 되어 있고, 그 外側은 中心部보다 연한 색이 몇 겹으로 겹친 層으로 둘러 쌓여 있으며, 最外部만이 銹瘤의 層으로 덮여 있다. 이 銹瘤의 下側 金屬은 急速히 腐蝕을 받으며, 심한 경우

는 前述한 바와 같이 腐蝕孔이 管을 貫通하게 된다.

이 鐵 bacteria는 水中의 第1鐵化合物을 酸化하여 水酸化第2鐵로 沈積하는 能力을 가지고 있으며 다음 反應에 依하여 成長에 必要한 energy를 얻고 있다고 한다. $2Fe^{+} + (n+2)H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 4H^{+}$ Qcal 따라서 水酸化 第1鐵이 第2鐵로 酸化된다는 것은 腐蝕速度를 促進하는 것으로 생각되고 있다. 또한 Olsen 및 Szybalski⁽¹¹⁾ 등은 이들 bacteria에 依한 腐蝕作用은 銹瘤의 機械的強度의 增加에 基因한다고 指摘하고 이를 電氣化學的現象으로 說明하고 있다. 卽 銹瘤의 下側은 陽極이 되며 여기서는 酸素의 接近이 妨害되고, 反面 銹瘤에 가까운 金屬部는 陰極이 되어 通氣差電池를 形成한다. 銹瘤의 內部는 더욱 不通氣性이 되어, 銹瘤의 外側과 金屬間의 電位差를 增加시키고, 따라서 腐蝕速度는 增加한다고 말하고 있다.

羅州工場의 경우에도 많은 이들 鐵 bacteria의 障害를 받고 있음이 立證되고 있다. 熱交換器마다 冷却水 側管壁에 附着된 銹瘤를 多數 볼 수 있으며, 이를 顯微鏡下에서 觀察한 結果, 障害가 큰 代表的인 種類인 Gallionella, Siderocapsa, Crenothrix 등을 確認할 수 있었다.

이와 같은 微生物障害에 對한 處理는 藥劑로 鹽素及 二化合物, 銅化合物, 水銀化合物, 錫化合物, phenol化合物, amine系藥劑及 ammonium化合物 등이 그 代表的인 것으로, 이 中 가장 많이 쓰이고 있는 것이 鹽素處理 및 硫酸銅處理이다.⁽¹²⁾ 最近에는 보다 強力한 amine系藥劑 및 ammonium化合物의 使用이 推薦되고 있으며, 이들에 對한 많은 報告들이 나와 있다.

羅州工場의 경우는 아직도 全히 이들 微生物에 對한 處理가 施行되고 있지 않으나, 關係者들 間에 研究檢討되고 있으며, 우선 第1次的으로 가장 popular한 鹽素處理를 完 實現할 計劃으로 있다.

結 論

工業의 發達は 莫大한 用水量을 要求하고 있고, 用水의 水量, 水源, 水質이 工場操業에 至大한 影響을 미치고 있다. 工業國家에로의 첫 발을 내 디딘 우리 나라의 現況을 감안할 때, 앞으로 建設되고 運轉되어야 할 各種 産業工場에 對한 用水問題는 우리의 至大한 關

心事가 되지 않을 수 없다.

用水管理에는 너무나도 많은 管理要因이 뒤따르고 있다. A의 要因이 반드시라고 할만큼 B, C, D等 餘他의 要因들과 密接한 關聯을 가지고 있다. 그러기에 아직 도 未詳한 點도 많고 解決해야할 點도 많다.

工業用水使用目的中 가장 그 比重이 큰 冷却用水의 節約은 工業의 發達과 함께 큰 問題가 되고 있다.

以上에서 湖南肥料 羅州工場의 冷却水管理上의 몇 가지 問題點을 들어 簡略히 所見을 記述하였다. 짧은 操業經驗을 土臺로 몇가지 問題點만을 重點의으로 다루었으므로 未備된 點이 많으리라 생각된다. 再循環冷却水管理에서 必然的으로 일어날 수 있는 몇 가지 問題點을 紹介하므로써 參考에 資한다.

參 考 文 獻

- (1) 矢口林吉; 循環水の利用法, 化學工場 Vol. 4, No. 1, (1960)
- (2) L. D. Betz; Handbook of industrial water conditioning, 4th Ed. (1953)
- (3) W. F. Langelier; "The analytical control of anti-corrosion water treatment" JAWWA, 28, 1500 (1936).
- (4) Ryzner, J. W. "A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water," JAWWA, 36:472 (1944)
- (5) Powell, S. P.; "Water conditioning for industry", p. 280 (1954)
- (6) J. N. Breston; Ind. Eng. Chem., 44. 8. 1755(1952)
- (7) G. B. Hatch; Ind. Eng. Chem. 37, 710(1945)
- (8) B. Raistrick; Chem. & Ind, 19, 408(1952)
- (9) H. L. Kahler & P. J. Gaughan; Ind. Eng. Chem., 44, 1770(1952)
- (10) C. E. Zo Bell; Paper presented at a conference on marine corrosion problems, the Univerieity of California, Feb., 8~9(1954)
- (11) E. Olsen & W. Szybalski; Corrosion, 6, 12, 405(1950)
- (12) 鈴木靜夫; 冷却水の微生物障害とその處理法に関する研究
水處理技術{(12-16) vol. 7. No1(1966)
{(59-65) vol. 8 No2. (")
用水廠水便覽編集委員會編; 用水廠水便覽(1964)
日本工業用水協會編; 工業用水便覽(1962)
大藏武; 工業用水の化學と處理(1961)
豊田環吉; 工業用水とその水質管理(1963)