

## 냉각수계의 장애와 수처리 기술

### Trouble-shooting & treatment technology in cooling water system

전 병 준  
B. J. Jeon  
(주) 한 수



• 1960년생  
• 화학과 환경공학을 전공하였으며 수처리회사의 기술지원부분에 종사하고 있다.

#### 1. 머리말

현대의 산업설비들은 고기능화, 고효율화의 추세에 있으므로 냉각수의 원활한 운전이 기기의 안전, 전체 공정의 안정조업 및 생산성의 향상 등을 결정하는 중요한 인자가 되고 있다.

특히 수냉식 공조설비의 경우 고기능화를 전제로 지속적인 발전을 거듭하고 있는 실정으므로 냉각수의 부적절한 처리는 운전의 지장만을 초래하는 것이 아니라 전체 공정의 생산성 자체를 결정짓는 주요한 인자가 되는 실정이다.

따라서, 본 고에서는 냉각수의 주요한 장애의 종류와 원인 및 방지대책 등에 대하여 간단히 소개하고자 한다.

#### 2. 냉각수계 운전상의 문제점

냉각수계에서 발생하는 장애는 일반적으로 다음의 세 가지로 분류되고 있다.

- 부식장애
- 스케일 장애
- 슬라임 장애(슬라임 부착형 및 슬러지 퇴적형)

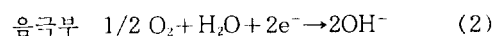
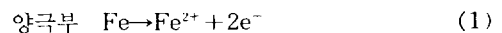
부식장애는 냉각수계 설비의 수명을 단축시킬

뿐 아니라, 프로세스 조업효율의 저하, 제품의 누설 및 오염 등 각종 장애를 일으킨다. 또한 냉각수중에 용존하는 난용성염이 농축되어 전열면에 석출하는 스케일장애와 계내에서 미생물이 증식하여 발생하는 슬라임장애는 열효율을 저하시킬 뿐 아니라, 부착물의 하부에서는 국부부식이 성장하여 부식사고를 조장시키는 경우가 많다. 또한 이러한 사고는 단독적으로 발생하기보다는 여러가지 장애가 복합적으로 발생하는 경우가 많다.

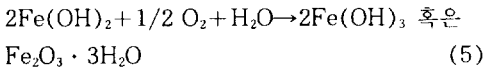
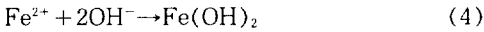
#### 3. 부식과 방지대책

##### 3.1 부식반응의 기구

탄소강에 냉각수가 닿으면 탄소강의 표면과 접해있는 냉각수의 상태가 불균일하게 되어 미소면적의 전위가 낮은 부분(국부양극)과 전위가 높은 부분(국부음극)이 형성되어 다음과 같은 반응이 진행된다.

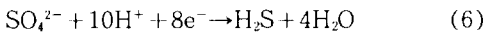


보통 냉각수는 중성이나 약알칼리성이어서 H<sup>+</sup> 이온농도가 적기 때문에 음극부에서 일어나는 주반응은 식(2)의 산소환원반응이다. 또한 이러한 반응은 연속적으로 일어나서 다음의 반응이 진행된다.



이러한 탄소강의 부식반응 진행사항을 모식적으로 나타내면 그림 1과 같다.

슬라임이 금속표면에 부착하면 파울링의 하부에서는 혐기성 조건이 되어 황산염환원박테리아가 성장하며 음극부에서는 식(6)의 반응이 진행되며, 이때 유화수소(H<sub>2</sub>S)의 생성으로 부식반응은 촉진된다.



또한 탄소강의 표면에 부식생성물이나 슬라임 등의 오염물이 부착된 경우에는 용존산소가 확산되기 어려운 오염물의 하부가 국부양극이 되고, 용존산소의 접촉이 쉬운 오염물 주변부가 음극이 되어 오염물 하부에는 국부부식이 발생하기 쉽다. 그림 2는 이와같은 오염물의 하부에서 발생하는 부식반응을 모식적으로 나타낸 것이다.

냉각수계에서 사용되는 탄소강은 방식제를 사용하지 않는 경우에 50~150mdd(0.24~0.72mm/yr)의 부식속도를 가지나, 국부부식을 수반할 경우에 최대침식속도는 1~2mm/yr 정도가 되어 평균침식속도의 수배가 된다. 탄소강 이외의 비

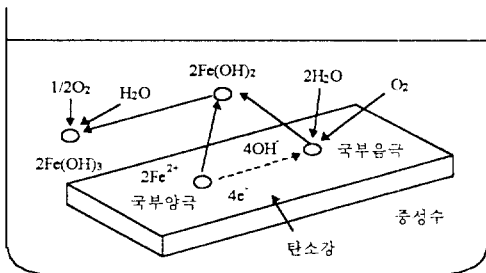


그림 1 중성수에서 탄소강의 부식반응

부식성 재질로 알려진 SUS(stainless steel)의 경우에도 부식은 발생할 수 있으며 특히 SUS의 부식형태는 오염물 하부에 농축된 염소이온에 의해 발생하는 경우가 대부분이며 그 형태도 급격한 crack의 형태로 나타나는 특징이 있으며, 이를 통상 응력부식균열(stress corrosion cracking)이라고 한다. SUS재질의 응력부식균열은 염소이온과 금속소재의 온도에 밀접한 관계를 나타내며 그림 3과 같이 요약된다.

### 3.2 방식제의 발전역사

표 1에 일본과 미국에 있어 방식제와 그 관련 기술의 발전역사를 요약하여 나타내었다.

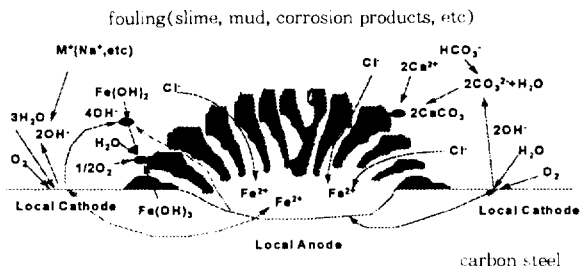


그림 2 오염물 하부에서의 탄소강의 공식발생기구

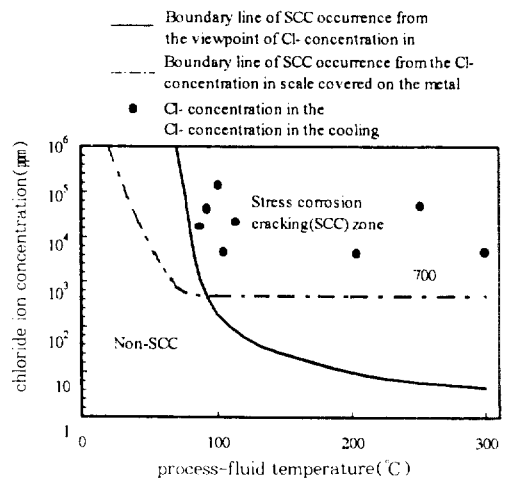


그림 3 SCC에 대한 염소이온과 금속 모재표면의 온도 관계 (SUS 304, 304L, 316, 316L, 405)

표 1 일본과 미국의 방식제와 그 관련기술의 발전역사

	일 본	미 국
1930~1939	—	• 중합인산염(아연염계) 방식제 개발
1940~1949	—	• pH 조절에 의한 스케일방지법 개발
1950~1959	• 중합인산염(아연염계) 방식제 개발	• 크롬염-중합인산염계 방식제 개발
1960~1964	• 크롬염-중합인산염계 방식제 개발	• 크롬염-아연염계 방식제 개발
1965~1969	• 크롬염-아연염계 방식제 개발 • 천연유기물계 스케일 방지제 개발 • 크롬염 회수장치(2탑식) 개발	• 크롬염 회수장치(1탑식) 개발 • 천연 유기물계 스케일 방지제 개발
1970~1974	• 중합인산염계 방식제 개발 • 중합인산염-아연염계 방식제 개발 • 유기인산염계 방식제 개발 • 합성유기물계 스케일 방지제 개발(1974)	• 합성유기물계 스케일방지제 개발
1975~1980	• 유기인산염-폴리머 (alkaline treatment : 1975)	• 유기인산 + 정인산 + 폴리머
1980~1984	• 유기인산염-아연염-폴리머 처리 (new polymer) • 아연염-폴리머(all-polymer)	• 유기인산 + 중합인산 + 폴리머
1985~1995	• 냉각수계의 2~3년간 무보수 연속 운전의 실현(trimergic program)	—

### 3.3 방식제의 작용기구

냉각수계에서 사용되고 있는 방식제는 그 자신은 물에 가용성이나 금속표면에 불용성 또는 난용성의 피막을 형성하여 금속이온의 수화나 용존산소의 환원반응을 방해함으로써 부식을 억제한다. 방식제가 금속표면에 형성하는 피막을 방식피막(protective film)이라 하며, 방식피막의 특징에 따라 방식제를 분류한 것을 표 2에 나타낸다.

### 3.4 방식제의 종류와 효과

#### (1) 크롬산염

크롬산염은 예전부터 사용되어 온 방식제로 탄소강에 대하여 뛰어난 방식효과를 나타낸다. 방식에 필요한 크롬산염의 방식농도는 수온이나 염류농도 등의 환경조건에 따라 변하나 보통 30~500ppm(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로서) 정도가 필요하다. 크롬산염에 의한 방식은 첨가농도가 부족한 경우에 공식이 발생하는 경향이 있으므로 보통 중합인산

염이나 2가 금속염을 배합하여 사용되고 있다.

#### (2) 아질산염





아질산염은 크롬산염에 비하여 독성이 적으나 미생물에 의해서 쉽게 분해되므로 개방순환식 냉각수계에서는 사용되고 있지 않다. 그러나 밀폐순환식 냉각수계에서는 미생물에 의한 영향을 충분히 방지할 수 있기 때문에 아질산염이 널리 사용되고 있다.

수도수 정도의 수질이면 100ppm(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>로서)으로 충분한 방식효과가 얻어지나 염류의 영향을 받기 쉽고, 특히 황산이온이 많은 경우에는 방식에 필요한 아질산 농도를 높게 유지할 필요가 있다.

#### (3) 2가 금속염

아연염(亞鉛鹽)과 니켈염 등의 2가 금속염은 탄소강, 동 및 동합금의 표면에 방식효과를 나타내지만, 중성수에서 이런 염은 용해도가 낮아 냉각수중에서는 농도를 유지하기 곤란하다. 2가 금속염을 단독으로 사용하는 경우에는 pH7에서

표 2 방식피막의 특성에 의한 방식제의 분류

방식제의 분류	대표적 방식제	방식피막 모식도	방식피막 특성
침전 피막형	수 중 이온형 중합인산염 정인산염 유기인산염 아연염	침전피막(예, 인산칼슘)  소지금속	<ul style="list-style-type: none"> <li>* 수중의 2가금속염(Ca, Zn)과 불용성 피막형성</li> <li>* 알칼리환경인 국부음극에서 피막형성</li> <li>* 소지금속과의 밀착성이 다소 약하며, 필요농도 이상 유지시 스케일화 진행</li> <li>* 다른 구조의 인산염, 아연의 병용으로 효과 상승</li> </ul>
	금 속 이온형 MBT BTA TTA	침전피막(예, Cu-BTA 착염)  소지금속	<ul style="list-style-type: none"> <li>* 대단히 치밀하다.</li> <li>* 피막이 대단히 얇다.</li> <li>* 방식성이 대단히 양호하며, 스케일화는 없다.</li> </ul>
흡착 피막형	아민류 계면활성제 류	흡착피막(예, 아민기)  소지금속	<ul style="list-style-type: none"> <li>* 담수중 탄소강 표면과 같은 깨끗치 못한 금속에서는 흡착층 형성이 어렵다.</li> <li>* 금속표면에 친수성기가 부착하고, 소수성기가 물에 확산을 방해</li> </ul>
산화 피막형 (부동태 피막형)	아질산염 몰리브덴산염 크롬산염 정인산염	산화피막(예, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )  소지금속	<ul style="list-style-type: none"> <li>* 부식전위를 귀방향으로 증가-부동태화</li> <li>* 대단히 치밀하고 얇다.(30~200 Å)</li> <li>* 소지금속과의 밀착성이 양호해 방식성 우수</li> <li>* 농도부족시 소양극-대음극 현상으로 공식 발생</li> </ul>

50ppm의 농도로 방식효과를 나타내지만, pH가 8로 되면 2가 금속염은 대부분 용액중에 석출하여 방식효과는 나타나지 않는다. 이에 대하여 2가 금속염의 석출을 억제하는 스케일 방지제를 병용하면 pH8에서도 뛰어난 방식효과를 나타낼 수 있다.

(4) 인산염

현재 개방순환식 냉각수계에서 가장 많이 사용되고 있는 방식제는 인산염이다. 인산염으로서는 정인산염, 중합인산염 그리고 유기인산염 등이 사용되고 있다.

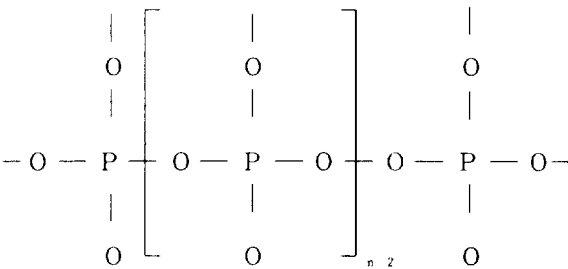
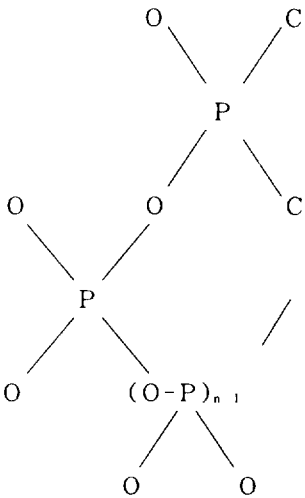
정인산염은 용존산소가 공존하는 경우에 부식반

응의 양극측에서 인산철과 산화철(주로  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )을 주체로 하는 방식피막을 형성한다.

그러나 정인산염은 칼슘이온이나 아연이온 등의 2가 금속이온이 존재하지 않는 탈염수나 연화수중에서는 충분한 방식효과를 발휘하지 못하기 때문에 안정한 방식효과를 나타내기 위해서는 칼슘이나 아연이온을 어느정도 이상 유지시켜 주어야 한다.

중합인산염에는 피로인산염, 트리폴리인산염, 헥사메타인산염 등이 있으며, 이것들은 인산, 정인산염, 알칼리제 등의 혼합물을 가열시켜 탈수 중합한 것으로 표 3과 같은 기본구조를 가지고

표 3 전형적인 중합인산의 종류

inorganic condenses phosphates	
<p>polyphosphates</p> 	<p>n=2 pyrophosphoric acid                      n=3 tripolyphosphoric acid                      n=4 tetrapolyphosphoric acid                      (with side chains isopolyphosphoric acid)</p>
<p>metaphosphates</p> 	<p>n=3 trimetaphosphoric acid                      n=4 tetrametaphosphoric acid                      n=5 hexametaphosphoric acid                      (with side chains isometaphosphoric acid)</p>
<p>other condensed phosphates</p>	<p>ultra phosphoric acid(unclear structure)                      graham's salt(polyphosphoric type)                      moddrel's salt(metaphosphoric type)                      kurrol's salt(metaphosphoric type)</p>

있다.

침전피막형 방식제로 대표되는 중합인산염은 용존산소가 공존하는 경우, 최초의 탄소강 표면에 인산철과 산화철을 주체로 하는 방식피막을 형성하며 이어서 그 표면에 인산칼슘을 주체로 하는 피막을 형성한다. 이러한 중합인산염이 형성하는 방식피막이 2층 구조를 가지고 있다는 것이 AES(auger electron spectroscopy)를 이용한 방식피막의 분석으로 밝혀졌으며 그 분석결

과를 그림 4에 나타낸다.

이와 같은 중합인산염은 중합도에 따라 금속이온에 대한 결합력, 금속염의 용해도, 방식제로서의 효과가 다르다. 일반적으로 중합인산염계의 방식제는 칼슘이온 등의 2가 금속이온과 공존함으로써 양호한 방식효과를 나타낸다.

중합인산염은 냉각수계의 체류시간, pH, 온도 등 여러가지 원인에 의해 정인산으로 분해한다. 실제 플랜트에서 그 분해율은 농축배수 3~5배

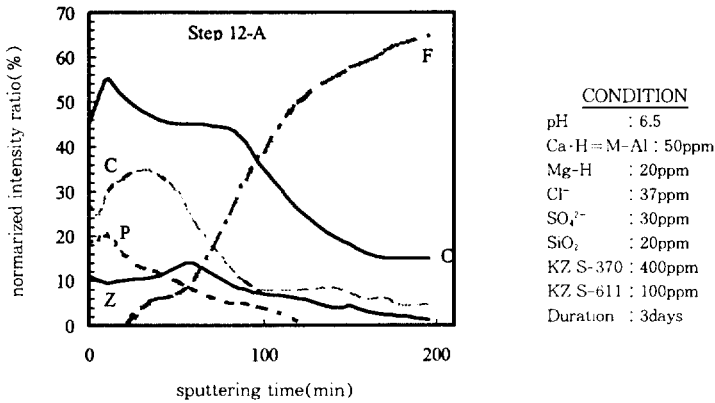


그림 4 중합인산염-아연염계 방식제로 처리한 탄소강 표면의 AES 분석결과

정도에서 40~90%이다. 따라서 중합인산과 정인산이 공존하는 환경에서는 오히려 방식효과가 개선되며, 기준치내에서 사용하는 한 인산칼슘에 의한 스케일의 문제는 나타나지 않는다.

그러나 분해율이 높은 고온의 전열면에서는 분해된 정인산에 의해 인산칼슘의 피막이 두터워 스케일화하는 경우가 있으므로 인산칼슘의 석출 억제효과가 뛰어난 스케일방식제를 사용할 필요가 있다.

한편 널리 이용되고 있는 유기인산염으로서는 ATP(aminotriphosphonic acid), HEDP(hydroxyethyl di phosphonic acid), PBTC(phosphonobutanetricarboxylic acid) 등이 많이 사용되고 있으며 그 구조를 표 4에 나타낸다.

이러한 유기인산염은 그 구조에 따라 금속이온에 대한 결합력, 금속염의 용해도, 방식제로서의 효과가 다르다. 일반적으로 유기인산염계의 방식제는 인산염계와 마찬가지로 칼슘이온 등의 2가 금속이온이 공존함으로써 양호한 방식효과를 나타낸다.

유기인산염은 중합인산염에 비하여 스케일의 문제가 적기 때문에 체류시간이 길거나 수중의 칼슘경도가 많은 고농축계에 사용되고 있다.

또한 유기인산염은 방식효과 뿐만 아니라, 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)에 대하여 석출억제효과가 있으므로 스케일방식제로도 이용되고 있다.

유기인산염도 빛, 미생물 또는 금속 표면의 촉

매작용 등에 의해 분해되며, 실제 플랜트에서는 농축배수 5~7배 정도에서 30~70%가 분해되어 정인산이 된다. 유기인산과 정인산이 공존하는 환경에서는 중합인산과 마찬가지로 방식효과가 개선된다.

(5) 아민 및 아졸류

아민류의 방식제는 처리비용이 높고 탄소강에 대한 방식효과가 떨어지므로 개방순환식 냉각수계에서는 거의 이용되고 있지 않으며, 산세정이나 보일러용 방식제로 이용되는 경우는 있다. 아졸류의 방식제는 동 및 동합금에 대하여 수 ppm의 첨가로 뛰어난 방식효과를 얻을 수 있다. 따라서 동 및 동합금의 열교환기를 갖고 있는 플랜트의 냉각수 처리에는 아졸류가 사용되고 있다.

(6) 기타

몰리브덴산염, 텅스텐산염, 유기산염 등도 탄소강에 대하여 방식효과를 갖고 있다. 이러한 방식제는 처리비용이 비교적 높기 때문에 개방순환식 냉각수계보다는 밀폐순환식 냉각수계에 사용되는 경우가 많다. 또한 규산염도 방식제로서의 기능은 확인되었으나 일단 스케일화되면 제거하기 어렵기 때문에 사용에는 적다.

4. 스케일과 방지대책

4.1 스케일의 종류

냉각수계에서 생성되는 스케일에는 다음과 같

표 4 전형적인 유기인산의 종류

		organophosphorus
phosphonaies	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{R} - \text{P} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$	ATP $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$
		HELD $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P} - \text{N} - \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		EDTP $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{PO}_3\text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \diagup \qquad \diagdown \\ \text{H}_2\text{PO}_3\text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$
		$\begin{array}{c} \text{PO}_3\text{H}_2 \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{C} \qquad \qquad \qquad \text{C} - \text{PO}_3\text{H}_2 \\   \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{C} \qquad \qquad \qquad \text{C} - \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \backslash \qquad \qquad \qquad / \\ \text{C} \\   \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$
		PBTC $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ (\text{OH})_2\text{P} - \text{C} - \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
others		phosphoric esters of alcohols $\text{ROPO}_3\text{H}_2$ phytic acid $\text{C}_4(\text{PO}_3\text{H}_2)_6$ cyclic organic compounds containing phosphorus

은 것들이 있다.

- ① 탄산칼슘
- ② 인산칼슘 및 인산아연
- ③ 황산칼슘
- ④ 실리카 및 규산 마그네슘

일반적으로 냉각수계에 문제가 되는 스케일성분은 pH와 온도가 상승함에 따라 용해도가 저하하기 때문에, 특히 온도가 높은 전열면에서 석출하여 부착되기 쉽다.

스케일의 열전도도는 튜브의 열전도도보다 대단히 낮기 때문에 스케일부착은 열교환기의 열효율을 현저히 저하시킨다. 또한 과잉의 스케일이 튜브내에서 성장하면 튜브가 폐쇄되는 경우도 있다.

### 4.2 스케일 생성기구

스케일 생성기구의 개념도를 그림 5에 나타낸다.

용액중에 과포화된 난용성염은 ① 벽면에 부착된 스케일, ② 수중에서 석출된 결정핵, ③ 비교적 크게 성장한 결정, ④ 이종물질로서 벽면이나 그 밖의 현탁물질의 표면에 석출한다. 또한 가까이 이러한 결정핵이 없으면 새로운 결정으로

석출한다.

결정핵이 기존의 스케일인 경우, 난용성염의 석출은 스케일의 성장이 되며 석출핵이 수중의 현탁물인 경우에는 입자성장이 된다. 또한 수중의 석출물질 입자는 결정성장 또는 응집에 의해 견과입경의 성장으로 질량이 어느 이상이 되면 침성유동층에 떨어져 침적한다. 침적된 결정의 미세한 것은 재용해하여 조대한 결정의 표면에 재석출하며, 조대결정이 성장하여 입자간격을 대위 경질의 스케일이 된다.

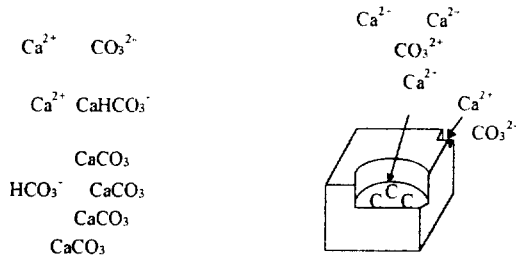
### 4.3 스케일 방지제의 기능

스케일 방지제의 기능으로서 스케일 생성기구의 각 단계에 대응하여 석출 억제기능, 분산기능, 정벽효과 등이 있다.

#### (1) 석출억제기능(anti-precipitation)

스케일방지제가 공존하는 계에서는 스케일화하는 물질의 양이온과 음이온(이하 스케일화 성분이라 함)의 이온적이 스케일방지제가 공존하지 않을 때의 이온적보다 비교적 큰 수치를 나타낸다. 이와같은 스케일방지제의 기능을 석출억제기능이라 부른다.

#### (2) 분산기능(dispersion)



growth of critical nuclei

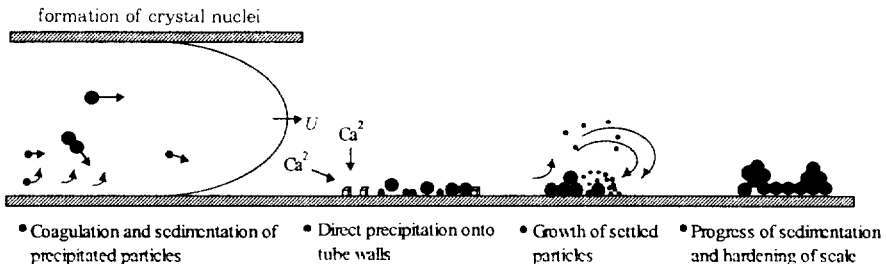


그림 5 스케일 생성과정의 모델



스케일 방지제의 공존하에서 석출된 입자의 성장이 억제되어 입자경이 작아 응집되기 어렵기 때문에 스케일 방지제가 공존하지 않는 경우에 석출된 입자보다도 침강하기가 어렵다.

그림 6에 교반조건에서 석출한 입자의 응집에 대한 스케일 방지제의 영향을 나타냈으며, 이러한 스케일 방지제의 기능을 분산효과라 부른다.

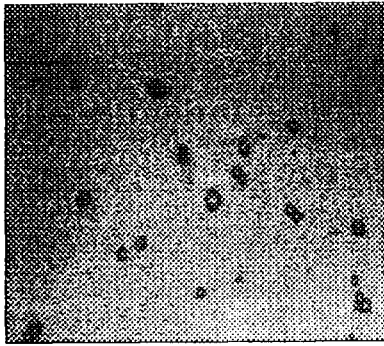
(3) 정벽효과(crystal distorsion effect)

스케일방지제가 공존하는 계에서 석출된 결정은 구형, 다면체 또는 눈꽃모양 등의 부정형 형상

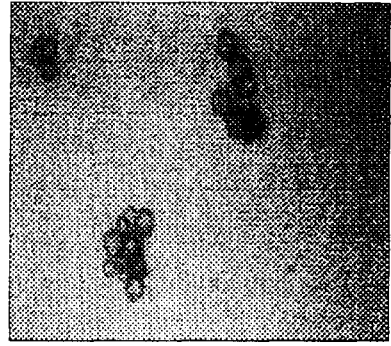
을 갖는다. 이러한 부정형 결정은 결정성장의 과정에서 결정성장점에 스케일 방지제가 흡착하여 그 면의 성장속도를 급속히 저하시키기 때문에 결정이 본래의 결정형보다 다른 결정성장을 갖는다(그림 7 참조).

이러한 스케일방지제의 영향을 정벽효과라 하며, 스케일방지제의 기능으로서는 결정성장점에서의 흡착기능과 결정성장 억제기능이 있는 것을 보여준다.

(4) Threshold 효과(threshold effect)

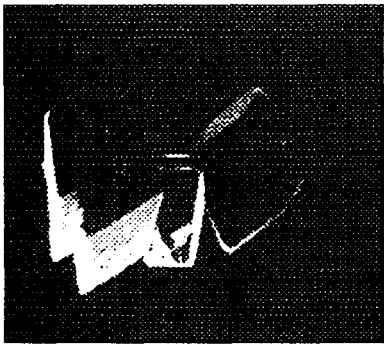


(1) 폴리머 첨가시의 탄산칼슘 결정의 분산상태 (광학현미경사진×400)



(2) 폴리머 무첨가시의 탄산칼슘 결정의응집 (광학현미경사진×400)

그림 6 스케일 방지제의 분산작용



(1) 정상적인 탄산칼슘 결정형 - 폴리머무첨가 (2차전자선상사진×700)



(2) 탄산칼슘 결정형의 변화 - 폴리머 첨가 (2차전자선상사진×700)

그림 7 스케일방지제의 정벽효과

스케일 방지제의 스케일 방지효과는 그림 8에 나타낸 바와 같이 소량의 주입으로도 확인된다. 이와같이 수중의 스케일화 성분의 양이온 농도에 대하여 화학양론적 이하의 약품 첨가량으로 스케일 방지효과를 나타내는 스케일 방지제의 효과를 threshold효과라 한다. 이에 대하여 킬레이트제는 스케일화 성분중에서 양이온의 과포화분을 분쇄시킬 만큼의 약품량이 첨가될때 스케일 방지처리가 이루어지며 이와같은 작용을 킬레이트작용이라 한다.

4.4 스케일방지제의 종류와 특징

(1) 유기인산염

인을 포함한 유기화합물 중에 현저한 스케일 방지효과를 가진 것에서 포스폰산기를 가진 유기화합물이 있다(이하 포스폰산염이라 함). 포스폰산기를 가진 유기물 중의 대표적인 스케일방지제는 ATP, HEDP 및 PBTC 등이 있다. 포스폰산염계의 약품은 칼슘이온이 많은 수계에서는 난용성의 칼슘염을 만들어 스케일방지효과를 나타내지 않는 경우가 있다. 인을 포함한 스케일방지제는 생물 등에 의해 분해되어 최종적으로 인산이온이 되어 인산칼슘의 스케일형성을 일으킨다든지, 부영양화등의 수질오염의 한 원인이 되는 경우도 있다.

(2) 저분자량 합성폴리머

근래 인을 함유하지 않고 환경오염을 유발하지 않는 스케일방지제로서 카르복실기를 가진 폴리머가 폭 넓게 적용되고 있다.

이것을 구성하는 모노머와 공중합을 이루는 모노머의 예를 표 5에 나타낸다.

4.5 스케일방지제의 효과

각종 스케일 방지제의 탄산칼슘, 인산칼슘에 대한 석출억제효과의 일례를 그림 9, 10에 나타낸다.

5. 슬라임 부착 및 슬러지 퇴적의 방지대책

5.1 냉각수계의 슬라임장해

슬라임이라는 용어는 막연하게 사용되고 있으

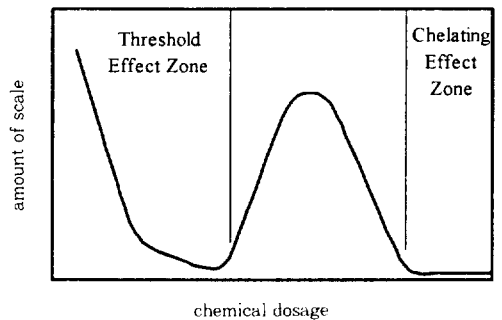


그림 8 스케일 방지제의 threshold 효과

표 5 스케일방지제로 사용되는 대표적인 모노머의 일례

monomers with carboxylic groups		copolymerizing monomers		phosphonic acids	
acrylic acid	$CH_2 = CHCO_2H$	vinyl sulfonate	$CH_2=CHSO_3H$	NTMP	$N(CH_2PO_3H_2)_3$
methacrylic acid	$CH_2 = C(CH_3)CO_2H$	styrene sulfonate	$CH_2CH(C_6H_4)SO_3H$	HEDP	$(PO_3H_2)_2OHCHCH_3$
maleic acid	$CO_2HCH = CHCO_2H$	vinyl alcohol	$OHCH=CH_2$	EDTP	$(CH_2PO_3H_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$
itaconic acid	$CH_2 = C(CO_2H)CH_2CO_2H$	hydroxyethyl-methylacrylate	$CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2OH$	PBTC	$CO_2HCH_2C(PO_3H_2)CO_2HCH_2CH_2CO_2H$
-	-	2-hydroxy-3-allyloxy-1-propan sulfonic acid	$CH_2=CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2SO_3H$	-	-

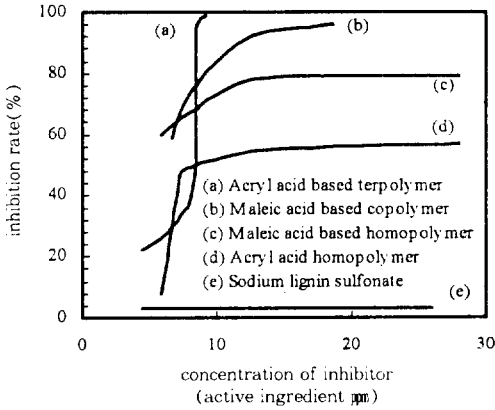


그림 9 각종 스케일 방지제의 탄산칼슘 석출억제효과(일례)

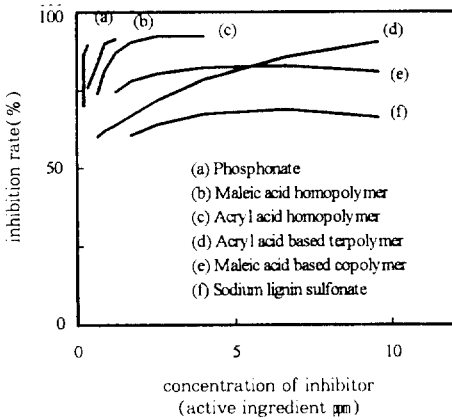


그림 10 각종스케일 방지제의 인산칼슘석출억제효과(일례)

며 부식생성물, 스케일 이외의 오염물을 슬라임이라고 하는 경우가 많다. 그러나 슬라임장해는 부식 및 스케일장해와 함께 혼재된 형태로 발생하는 경우가 많은데, 이러한 것을 파울링(fouling)이라 하며, 이 파울링의 중요한 원인이 되는 것을 알아내는 것이 필요하다.

슬라임장해라 하는 것은 수중에 용존하여 있는 영양원을 이용하여 세균, 사상균, 조류 등의 미생물군이 증식하고, 이 미생물을 주체로 하여 여기에 토사와 같은 무기물이나 먼지 등이 섞여져 형성되는 연니성 오염물의 부착이나 퇴적에 의해

표 6 냉각수계의 슬라임장해

슬라임 장해	슬라임 부착형 파울링 + 슬러지 퇴적형 파울링(biological fouling)
슬라임 부착형 파울링	미생물이 생성한 점착성 물질의 작용으로 미생물과 토사등의 혼합물이 고체표면에 부착하여 발생하는 장해
슬러지 퇴적형 파울링	수중의 현탁물질이 저유속부에 침강하고 퇴적하여 생긴 연니성물질에 의해 발생하는 장해

일어나는 장해이다. 슬라임장해는 장해현상에 따라 표 6과 같이 구분할 수 있다.

### 5.2 슬라임을 구성하는 미생물의 종류와 특징

표 7에 슬라임구성 미생물의 종류와 특징을 나타낸다.

개방순환식 냉각수계에서는 zoogloea SP의 장해가 많고, 다음으로 조류, 사상균, 사상세균의 순으로 발생한다. 또한 호기성 세균을 주체로 하는 슬라임이라도 그 하부는 혐기성이 되어 황산염환원균과 같은 혐기성균이 발생하는 경우도 있다.

### 5.3 슬라임 처리약품의 종류와 효과

#### (1) 슬라임 방지제

##### 1) 염소제

살균처리에 사용되고 있는 염소제로서는 염소가스, 차아염소산 칼슘, 차아염소산 나트륨, 염소화이소시아눌산 나트륨 등이 있다. 이러한 염소제는 형태의 차이는 있지만 염소제의 작용기구에는 차이가 없다. 염소제는 다음에 표시한 것과 같이 수중에서 차아염소산(HOCl)과 차아염소이온(OCl<sup>-</sup>)을 생성한다.

대장균을 이용한 시험에서 OCl<sup>-</sup>의 살균력이 HOCl의 약 1/80 정도로 보고될 만큼 HOCl은 OCl<sup>-</sup>보다 월등한 효과가 있다. pH에 따른 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 비율을 그림 9에 나타낸다. pH가 높아지면 OCl<sup>-</sup>의 비율이 높아지기 때문에

염소제의 살균효과가 저하된다. 따라서 냉각수의 pH가 높은 계에서는 염소처리의 빈도를 증가시키는 등의 대책이 필요하다.

염소는 냉각수계의 금속재질에 대하여 부식성이 있기 때문에 잔류염소를 1ppm(Cl<sub>2</sub>) 이하로 하고, 또한 가능한 한 처리시간을 짧게 할 필요가 있다. 따라서 염소처리를 실시하더라도 미생물의 번식을 완전히 방지하는 것은 불가능하다. 이와 같은 경우에는 염소처리를 실시하는 것 이외에 부식의 문제가 없는 슬라임방지제를 정기적으로 투입하는 것이 효과적이다.

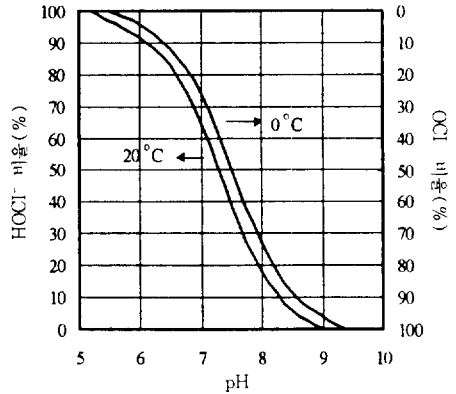


그림 11 각종 pH에 대한 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 상호관계

표 7 개방순환식 냉각수계의 슬라임구성 미생물

미생물의 종류		특 징
조 류	남 조 류	호기성 미생물로서 염록소를 가지고 있어 탄소동화작용을 한다.
	녹 조 류	물속에서 많이 번식하며 pH가 증가하게 된다.
류	규 조 류	냉각탑과 온수조, 냉수조 등 빛이 있는 곳에서 발생한다. 경험식은 C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N으로 표시된다.
세 균	zoogloea	괴상의 한천질중에서 세균이 분산되어 존재한다.
	SP	유기물로 오염된 수계에서 용해된 유기물을 섭취하며 성장한다. 경험적 분자식은 호기성은 C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> N이고 혐기성은 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N이다.
	사 상 세 균 (spaerotilus SP)	유기물은 오염된 수계에서 선상의 집단을 이루고 있다.(철 박테리아의 중간으로 분류되기도 한다)
	철	수중의 제1철 이온을 산화하여 세포 주변에 제2철 화합물을 침적시킨다.
류	황 박 테 리 아	오염수중에서 잘 관찰되며 보통 체내에 유황립을 갖고 있다. 수중의 황화수소, 티오황산염, 황 등을 산화시킨다.
	질 박 테 리 아	암모니아를 아질산으로 산화시키는 세균과 아질산을 질산으로 산화시키는 세균이 있다. 순환수계가 암모니아로 오염되었을 때 잘 자란다.
	황 산 염 환 원 박 테 리 아	황산염을 환원시켜 황화수소를 발생시키는 혐기성 세균이다.
진 균 류 (fungi)	진 균 류 (phycomycetes)	균사에 격벽이 없고 균사 전체가 하나의 세포로 구성되어 있다. 탄소동화작용을 못하는 식물로서 질소와 용존산소가 부족한 경우나 pH가 낮은 경우에도(pH 4.5이하) 잘 성장한다.
	불 완 전 균 류 (mycomycetes)	균사에 격벽이 있다. 경험적 분자식은 C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N이다.
기 타	원 생 동 물 (protozoa)	호기성 박테리아와 같은 미생물을 포식하거나 수중의 유기물을 잘 섭취한다.
	고 등 동 물	

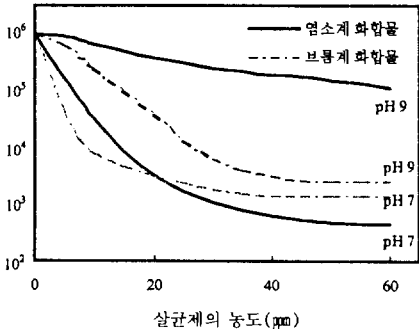


그림 12 브롬계 약품의 살균효과

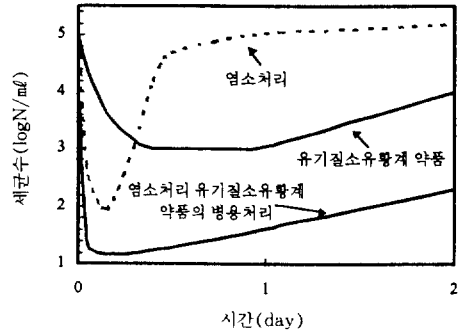


그림 13 유기질소유황계 약품의 살균효과

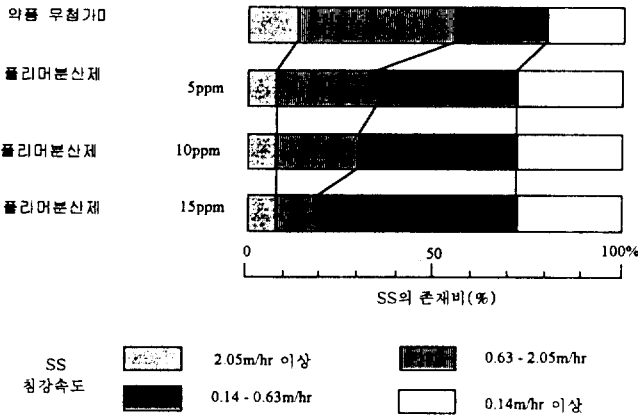


그림 14 폴리머계 분산제에 의한 분산효과

2) 제 4급 암모늄 약품

미생물의 표면은 음전하를 띄고 있기 때문에 제 4급 암모늄의 양이온 계면활성제가 흡착되기 쉽고, 양이온 계면활성제의 흡착에 의하여 미생물이 활성을 잃어버린다.

제 4급 암모늄은 살균, 살조 효과가 있어 널리 사용되고 있지만, 발포성이 있기 때문에 최근에는 다른 슬라임방지제가 널리 사용되고 있다.

3) 브롬계 약품

브롬계는 냉각수중의 현탁물질 주변에 존재하는 점착성 물질에 작용하여, 그 점착성을 저하시켜 부착을 방지한다. 또한 열교환기나 배관에 부착된 슬라임을 박리하는 효과가 있다. 그림 12는 염소제와 브롬계 약품의 살균효과를 비교한 것으로서, 브롬계 약품은 고pH조건에서도 충분

한 살균효과를 발휘하는 것이 특징이다.

4) 유기질소유황계 약품

유기질소유황계 약품은 단백질의 cysteine기에 결합한다. 그 결과 효소가 기능을 잃어 미생물이 사멸된다. 유기질소유황계의 약품을 사용할 경우, 세균수의 측정예를 그림 11에 나타낸다. 염소처리에 있어서 염소의 주입을 정지시키면 바로 세균수가 증가하는 데 비하여 유기질소유황계 약품을 사용한 경우에는 세균수를 장시간 낮게 유지할 수 있다. 또한 염소처리와 유기유황계 약품을 함께 사용하면 세균수를 장시간 낮게 유지할 수 있다.

(2) 슬러지 퇴적방지제(분산제)

종래 리그린계나 탄닌계의 약품이 분산제로서 이용되어 왔지만, 최근에는 고분자전해질계 분산

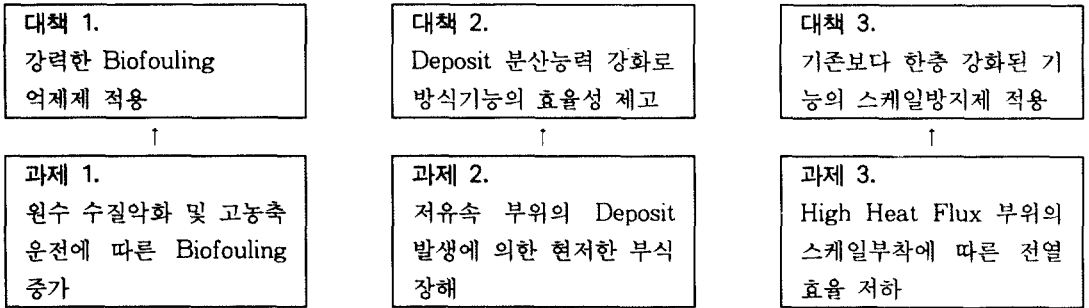


그림 15 다년간 무보수 연속조업 실험을 위한 종합 파울링 관리

제(polymer)가 이용되고 있다. 냉각수중의 현탁 물질을 분산제를 이용하여 침강하기 어려운 상태로 유지시켜 블로우로써 계외로 배출시킨다. 그림 14에 폴리머계 분산제의 SS분산효과 측정예를 나타낸다. 보통 열교환기에서 퇴적이 문제가 되는 침강속도 2.05m/h 이상의 SS분의 존재비가 분산제의 효과에 의하여 대폭 감소되는 것을 알 수 있다.

## 6. 냉각수 처리약품과 기술에 대한 연구개발의 전망

비크롬계 냉각수처리가 처리효과에 대한 확신을 가지고 사용되고 있으며, 대부분의 냉각수계는 어떠한 장해없이도 1년동안 연속조업을 할 수가 있다. 그러나 2~3년동안 연속운전을 실시할 경우에는 미생물이나 부유물질에 의한 파울링이 특히 저유속 열교환기에서 발생하기 쉬우며, 공식이 파울링 하부에서 종종 발견된다.

이러한 파울링장해를 해결하기 위해서는 미생물플록(bio-floc), 수산화철, 진흙 및 잔사등에 대해 유효한 여러 종류의 분산제가 꾸준히 연구되어지고 있다. 부식방지제, 스케일방지제, 슬라

임살균제 및 분산제의 사용에 의한 종합파울링관리(total fouling control)가 연구개발의 가장 중요한 목표들 중의 하나이다(그림 15 참조). 열교환기의 충분한 파울링관리가 열교환기의 열효율을 유지하여 주고 공식등에 의한 수명 단축을 연장시킬 수가 있다.

두번째 중요한 목표는 해마다 심각해지고 있는 인 배출규제에 대한 비인산염계 부식 및 스케일 방지제의 개발에 있다. 현재의 비인산염계 처리는 고염류수, 고온의 냉각수 및 저유속조건 등 악조건에 대응하기에는 충분하지가 않다.

세번째 중요한 목표는 모니터링시스템에 의해 관리되고 있는 자동약주설비 및 냉각수 수질관리 시스템의 개발에 있다. 컴퓨터와 데이터 통신시스템이 냉각수계 분야에서 활발히 연구되어, 실제 분야에서는 대형빌딩의 공조시스템 냉각수계에 적용되어 지고 있다.

현재의 연구개발 목표는 부식방지제나 스케일 방지제와 같은 단순한 기능을 가진 약품의 개발에서 종합시스템관리(total system control)의 개발로 바뀌고 있으며, 처리프로그램의 효과를 최적화하기 위해서는 여러종류의 약품뿐 아니라 자동관리 및 모니터링시스템이 더욱 필요로 하고 있다.