

# 냉각수 시스템의 수처리 기술 및 각종 장애대책(1)

(주)프라임텍인터내셔널 / 전병준 이사

차례

- I. 물의 기초적 특성 고찰
- II. 냉각수계 운전상의 문제점
- III. 부식과 방지대책
- IV. 스케일과 방지대책
- V. 슬러임부착 및 슬러지 퇴적의 방지대책
- VI. 냉각수처리 약품과 기술에 대한 연구개발의 전망
- VII. 냉각수계의 Trouble shooting
- VIII. PLANT별 수처리 특성과 장애방지
- IX. 밀폐 냉각수계의 수처리

# 1. 물의 기초적 특성 고찰

## 1. 물의 기초적 성질 이해

### 가. 물의 개념

일반적으로「물」이라고 호칭되는 것은 분자량이 18인 H<sub>2</sub>O이다.

그러나 엄밀하게 말하면 「물」은 여러 가지로 나뉘어지는 것으로서, 구성원소인 수소가 안전동위체 형태인 원자량 1인 <sup>1</sup>H와 원자량 2인 <sup>2</sup>H로 구분되어진다.

또한 산소의 경우도 원자량이 16, 17, 18의 <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O의 동위체가 있다.

이들이 자연계에 존재하는 물에서의 비율은 대략 다음과 같이 알려져 있다.

$$^1\text{H}:^2\text{H} = 99.844 : 0.015$$

$$^{16}\text{O}:^{17}\text{O}:^{18}\text{O} = 99.758 : 0.073 : 0.2039$$

이러한 물은 지구상에 다량으로 존재하며, [표 1-1]에 나타난 바와 같이 1,400×10<sup>6</sup>km<sup>3</sup>에 이르고 있으며 그중 96.5%는 해수로, 2.5%는 담수로, 기타 남극과 북극의 만년 빙과 빙산으로 존재하는 물을 포함하여 우리들이 일상에 이용하는 지하수, 호소수, 하천수 등이 약 0.8%를 점유한다.

〈표1-1〉 지구상에 존재하는 물의양

수 종	수량(10 <sup>6</sup> km <sup>3</sup> )	구성비 (%)
해 수	1,338	96.5
담 수	35.03	2.53
빙산·빙하	24.06	1.74
지 하 수	10.85	0.78
대 기 중	0.01	0.0007
호 소	0.108	0.08
하 천	0.002	0.00015
기 타	12.97	0.97
총 량	1,386	100

이러한 수치들을 참조해 볼 때 결국 우리들이 직접적으로 이용할 수 있는 용수의 양은 상당히 작은 수량에 불과하며, 한정된 강유량에 비하여 급속히 증가되는 용수의 증가량은 가까운 용수의 부족현상을 초래할 것이 명확해짐을 알 수 있다.

### 나. 물의 성질

물의 분자식은 H<sub>2</sub>O로 표시되는 수소원자 2개와 1개로 구성된 단순한 화합물이다. 이것은 상온에서는 무색, 무미, 무취의 투명한 액체로 존재하며 일상적으로 접촉하는 것이 액체형태의 물인 것이다.

[표 1-2]에 물의 물리화학적 성질을 나타내었다.

〈표1-2〉 물의 물리화학적 성질

PROPERTIES	TEMPERATURE	H <sub>2</sub> O
Specific gravity	20°C	0.9982
Melting point (°C)	-	0.00
Boiling point (°C)	-	100.00
Vapor pressure (mmHg)	200°C	17.535
Temperature at maximum density (°C)	-	4
Dielectric constant	20°C	82
Index of refraction (D line)	20°C	1.33300
Viscosity (c.p.)	20°C	1.009
Heat of fusion at melting point (kcal/mole)	-	1.435
Heat of evaporation at boiling point (kcal/mole)	-	9.719
ion product	25°C	1X10 <sup>-14</sup>
Heat of formation	20°C	68.35
Dipole moment (c. g. s 10 <sup>18</sup> )	(gas)	1.84
Density (g/ml)	Boiling point	0.958
Surface tension (dyne/cm)	Boiling point	58.9
Solubility of NaCl (g/100 g water)	25°C	35.9

일반적인 다른 화학용매와 비교시 대단히 높은 비열, 융해열, 증발열을 나타낸다.

〈표1-3〉 화학용매들의 물리화학적 성질

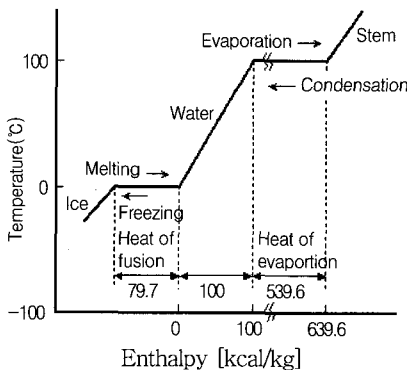
Substance	Heat of fusion (cal/g)	Heat of evaporation (cal/g)	Specific heat (cal/g·°C)
Acetone	23.4	124.5	0.506
Ethyl alcohol	24.9	204.0	0.535
Sulfuric acid	24.0	122.1	0.270
water	79.7	539.6	1.007

※ Note : Specific heat is the value at 0°C

따라서 다른 용매들에 비하여 가온시 물은 상대적으로 높은 열량이 소요되게 되며, 반면에 물은 상대적으로 다른 용매보다 에너지를 흡수할 수 있는 능력이 그만큼 크다는 의미가 된다. 물은 용해열과 증발열이 대단히 크기 때문에 온도의 변화 없이 상변화(phase change) 과정만으로도 많은 잠열을 조절할 수 있게 된다. 0°C의 얼음을 같은 온도의 물로 완전히 변화시키려면 1,435cal/mol (797.7 kcal/kg)의 열량이 필요하며, 20°C의 물을 100°C로 승온 시키려면 80kcal/kg의 열량이 필요하다. 역으로 0°C의 물이 0°C의 얼음으로 변하기 위해서는 약 80kcal/kg의 열을 주위에 방출하여야 한다. 겨울철 온실내부에 물통 등을 놓아두는 것이 바로 물의 잠열을 이용하여 예비 열원으로 사용하는 예가 되는 것이다.

즉, 물이 어는 과정에서 방출된 열의 작용에 의하여 실내의 온도가 외부의 온도보다 따뜻할 수 있도록 다소의 보온 작용을 하는 것이다.

〈그림1-1〉 물의 상변화와 온도·열량과의 관계



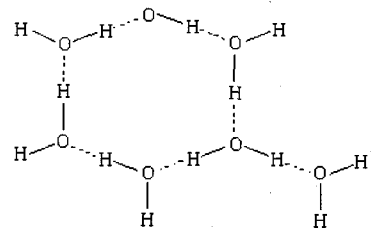
더욱이 100°C의 물을 증기로 바꾸기 위해서는 9,714cal/mole (539.6kcal/kg)의 대단히 많은 열량이 필요하며, 이는 0°C의 물을 100°C로 올리는데 사용되는 열량(100kcal/kg)에 비하여 5배 이상의 열량이 필요한 것이다. 결국 물은 증발되기가 어려운 용매라고 말할 수 있는 것이다.

물의 증발열을 이용한 것으로는 냉각탑에 있어서는 물의 냉각등이 있다.

물이 이처럼 높은 비열, 증발열, 용해열등을 나타내는 것은 물의 분자간 인력이 같은류의 다른 화합물에 비하여 상대적으로 강하기 때문으로서, [그림. 1-2]와 같이 수소결합에 의한 분자간 결합력의 증가에 기인된 것으로 판단된다.

한편, 물이 얼음으로 변화될 때에는 그 분자형태가 균형적인 6각형을 형성하게 되며, 역시 수소결합의 영향에 기인된 구조라고 할 수 있다.

〈그림1-2〉 물분자의 수소결합-점선은 수소결합을 나타냄



물분자는 원자간 거리가 O-H: 0.96Å, 원자각도 ∠HOH : 104° 31'인 2등변삼각형 형태이다.

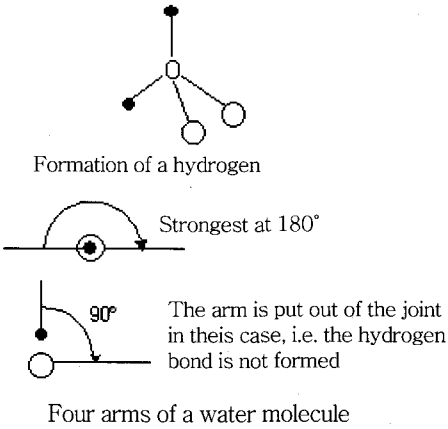
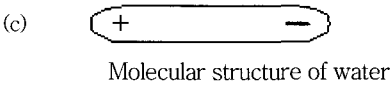
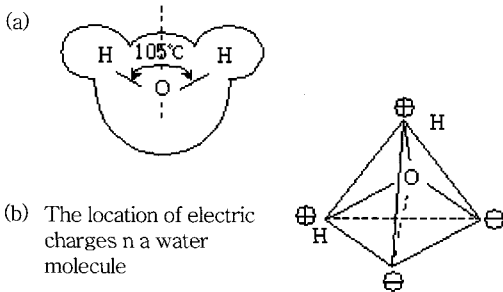
또한 산소원자를 중심으로 하였을 때 정4면체에 가까운 109° 5'의 각도를 갖는 구조이다.

물분자는 4개의 전하가 있어 2개는 양전하를, 2개는 음전하를 대칭적 위치에 가지고 있다. 따라서 막대자석과 같은 형태의 거동을 나타내며, 쌍극자력(Dipole moment)을 갖는다.

기체형태의 물분자는 Dipole moment가  $1.84 \times 10^{-18}$  c.

g.s로 대단히 크며, 높은 유전율(誘電率 Dielectric constant)을 갖기 때문에 다른 분자나 이온들과 쉽게 밀착(Interaction)이 가능하다. 이러한 이유로 물은 극성이 강한 용매로 불려지는 것이다. 즉, 수소결합이 가능한 형태의 분자들(예. OH...O, OH...N, NH...O 등)과는 쉽게 밀착되어 용매로서의 작용이 가능한 것이다.

**<그림1-3> 물분자의 구조와 결합형태**



**다. 물의 용해작용**

물질에 대한 용해력이 대단히 크기 때문에 물은 많은 물질을 용해시켜, 전해질 성분을 전리(해리, 이온화 등) 시켜

용해시킨다.

알콜이나 당분 등과 같이 수중에서 전리가 되지 않는 물질도 물은 용해력을 갖게 되는데 이는 전술한 바와 같이 수소결합이라는 물의 특수한 결합력에 기인한다.

한편, 화합물질을 물에 최대한 용해시켰을 때, 평형상태에서 용질의 농도를 용해도라고 하며, 이 용액을 포화용액이라고 한다.

용해도를 좌우하는 요인에는 온도, 산도(Acidity), 알칼리도(Alkalinity), 공존염류 등이 있다. 통상의 용해도는 순수(Deionized water)를 기준으로 한 것이 대부분으로 이 경우에는 온도가 최대변수로 작용하게 된다.

일반적으로 온도가 상승함에 따라 물질의 용해도가 증가하는 것이 일반적이나, 수중에서 가장 흔한 탄산칼슘(Calcium Carbonate)과 같은 칼슘염은 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하는 특징을 갖는다.

**<표1-4> 수처리약품의 물에 대한 용해도**

(grams of the chemical soluble in 100g of water)

Chemicals	Molecular formula	Temperature (°C)						
		0	10	20	30	40	50	60
Aluminum sulfate	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	31.2	33.5	36.4	40.5	45.8	52.2	59.2
Sodium chloride	NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3
Sodium carbonate (soda ash)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7	12.5	21.5		48.5		46.4
Sodium dihydrogen phosphate	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	57.9	69.9	85.2	106.5			
Sodium hydrogen phosphate	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.67	3.6	7.7	20.8		80.2	82.9
Sodium phosphate	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.5	4.1	11	20	31	43	55
Sodium hydroxide (caustic soda)	NaOH			109	119	129	146	
Sodium sulfite	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	13.9	20	26.9	36	28.0	28.2	28.8

칼슘염의 이러한 상반된 용해도에 의하여 온도를 상승시키는 시스템, 즉 보일러시스템과 같은 경우에는 수중의 칼슘 용해도가 감소함으로 인하여 칼슘이 석출되게 되며, 통상 스케일이라고 칭한다.

〈표1-5〉 기체의 물에 대한 용해도

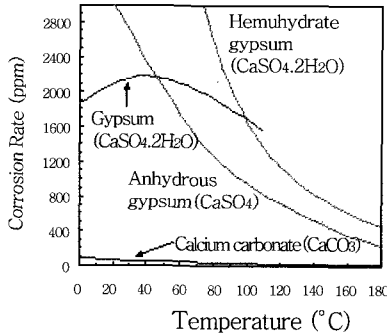
• Solubility of gases in water  
(Litres of gas at NTP per litre of water under and atmosphere of the pure gas at a pressure of 1 bar)

Temperature °C	Gas									
	Air	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	Cl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
0	0.0373	0.0489	0.0235	0.0215	1.713	4.621	4.61	1,135	75.00	0.640
5	0.0330	0.0429	0.0208	0.0204	1.424	3.935	3.75	1,005	62.97	0.571
10	0.0293	0.038	0.0186	0.0196	1.194	3.362	3.095	881	52.52	0.502
15	0.0265	0.0342	0.0168	0.0188	1.019	2.913	2.635	778	43.45	0.432
20	0.0242	0.0310	0.0154	0.0182	0.878	2.554	2.260	681	36.31	0.331
25	0.0223	0.0283	0.0143	0.0175	0.759	2.257	1.985	595	30.30	0.273
30	0.0208	0.0261	0.0134	0.0170	0.665	2.014	1.769	521	25.67	0.207
35	0.0195	0.0244	0.0125	0.0167	0.592	1.811	1.570	460	22.00	0.151
40	0.0184	0.0231	0.0118	0.0164	0.533	1.642	1.414	395	18.91	0.103
50	0.0168	0.0209	0.0109	0.0161	0.437	1.376	1.204	294	15.02	0.045
60	0.0157	0.0195	0.0102	0.0160	0.365	1.176	1.006	198	11.09	
70	0.0150	0.0183	0.0097	0.0160	0.319	1.010	0.848		8.91	
80	0.0146	0.0176	0.0096	0.0160	0.275	0.906	0.672		7.27	
90	0.0144	0.0172	0.0095	0.0160	0.246	0.835	0.380		6.16	
100	0.0144	0.0170	0.0095	0.0160	0.220	0.800				
110		0.0168			0.204					
120		0.0169			0.194					
130		0.0170								
140		0.0172								

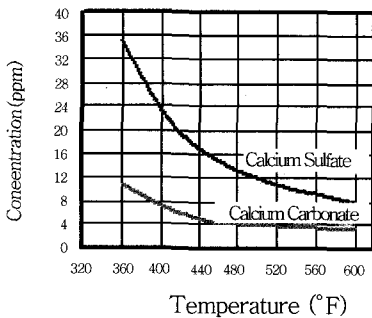
〈표1-6〉 산.염기 수용액의 전리도(0.1N 용액)

Substance	Formula of dissociation	Degree of dissociation	Strength
Nitric acid	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	0.92	γ
Hydrochloric acid	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	0.91	Strong acid
Hydriodic acid	$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	0.91	
Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	0.61	↓
Phosphoric acid	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.27	Quasi-strong acid
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	0.013	γ
Carbonic acid	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0.0017	Weak acid
Hydrogen sulfide	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	0.0007	
Boric acid	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	0.0001	↓
Potassium hydroxide	$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	0.89	γ
Sodium hydroxide	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	0.84	Strong base
Barium hydroxide	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	0.80	↓
Aqueous ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0.013	Weak base

〈그림1-4〉 갈수염의 저온에서의 용해도



〈그림1-5〉 고온에서의 용해도



2. 용수의 부족과 재활용 개론

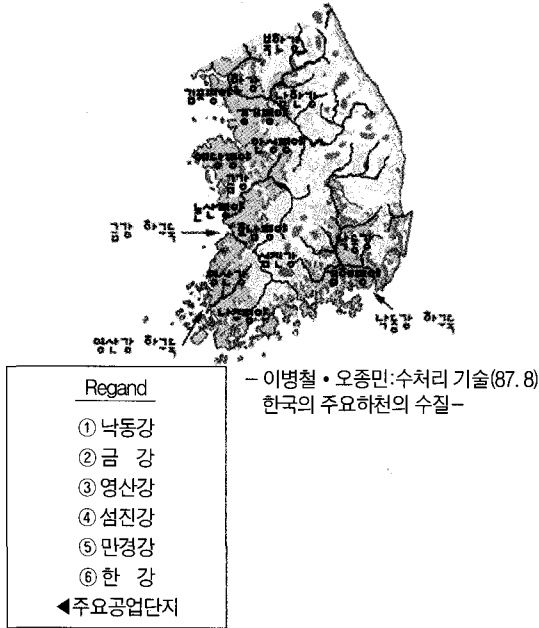
고도성장이 이루어짐에 따라 용수의 사용량은 급격히 증가된 것이 현실이나 한정된 강수량에 의하여, 도시집중화된 일부지역에서는 갈수기에 용수부족 현상까지도 나타나는 것이 우리의 실정인 것이다.

따라서 향후에는 공업화가 진행됨에 따라 용수의 사용량은 비례하게 됨으로 한정된 용수의 사용효율 증진방법과 함께 재활용 방법들이 계속적으로 연구될 것이다.

용수 확보에 있어 한국은 주로 하천수에 의존하고 있으며, 이들 하천을 권역별로 구분해 보았을 때 [그림. 1-6]과 같이 6대 하천권역으로 구분될 수 있다.

이들 6대 수계의 유역 면적은 국토면적의 약 2/3을 점하고 있는 정도로서 산업화에 의한 용수량의 증가와 함께 폐수량도 증가되어 주요 하천의 수질오염은 점차 심각해지는 상황에 있다.

〈그림1-6〉 한국의 주요 하천



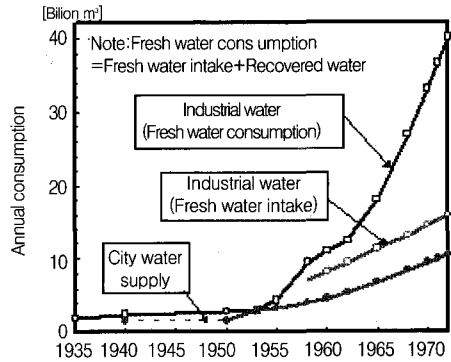
특히 한국은 협소한 국토면적에 비하여 인구 증가율이 높아 1964년 2,798만 4,000명, 1983년에는 3,995만명으로 경제 개발에 추진되는 20년동안 약 43%의 인구증가를 나타내었으며, 1km<sup>2</sup>당 404명의 높은 인구밀도를 갖는 것으로 나타났다.

강우량은 연평균 1,159mm로 세계 평균 750mm보다 높으나, 강우량 분포가 6~9월에 연간 강우량의 2/3가 편재되어 계절적 수질 변화폭이 큰 인자로 작용한다.

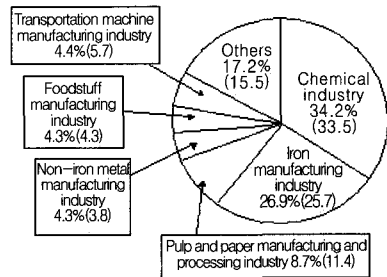
〈표 1-7〉 유역별 월평균 강우량(1972~1980년 평균치)

구분	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	년간 강우량
전국	24.9	24.8	45.8	81.3	90.7	146.2	271.7	208.0	136.7	50.2	40.5	34.4	1,159.2
낙동강	27.5	32.5	66.3	134.9	118.6	166.0	224.6	205.3	110.3	59.4	49.8	24.7	1,220.2
금강	31.6	33.5	66.0	119.6	96.5	142.1	238.5	237.5	103.1	53.7	57.3	34.3	1,206.7
영산강	39.9	48.1	68.9	156.0	142.9	157.1	252.0	244.7	93.7	65.4	61.6	41.7	1,386.9
섬진강	34.6	42.7	73.2	168.9	148.5	160.6	283.9	231.5	100.3	63.6	58.2	36.8	1,404.7

〈그림1-7〉 연도별 용수사용량 추이-일본

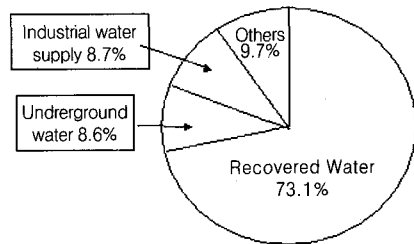


〈그림1-8〉 산업체별 용수 사용량 분포(1979년 일본)

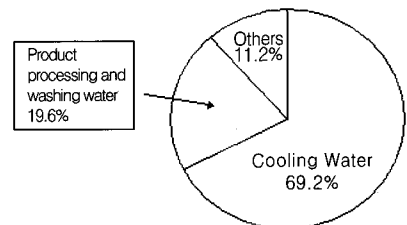


(Figures in parentheses show the ratios of fresh water)

〈그림1-9〉 수원별 담수의 용수량 구성비(79년-일본)



〈그림1-10〉 용도별 담수용수량 구성비(79년-일본)



용수의 부족상황에 따른 대비책으로는 물의 이용효율증진과 폐수 재이용 등의 방안, 지하수의 개발과 같은 추가적 수원개발이 있으나 지반침하 등의 문제로 전면적인 지하수 개발 이용은 곤란한 실정이다.

따라서 이러한 용수부족을 극복하기 위한 방법의 일환으로 국내 서산공업단지의 일부 플랜트에서는 해수를 담수화시켜 이를 역삼투압(Reverse Osmosis Membrane)을 통과 처리 하여 공업용수로 사용하는 단계에 있으며, 일본의 경우에는 폐수처리수를 잡용수 용도로 재 이용하는 것이 시행되는 실정이다.

〈표 1-8〉 잡용수의 수질기준 예(일본 경우)

분류	I 류			II 류					목적치
	용도	화장실	공조용	목적치	세척	산수(散水)	청소용	분수	
탁도(SS)	30이하	10이하	10이하	10이하					
색	불쾌감이 없는 범위			→					
냄새	"			→					
pH	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0	6.5~9.0
BOD	20이하	10이하	10이하	10이하	10이하	10이하	10이하	10이하	10이하
COD	40이하	20이하	20이하	20이하	20이하	20이하	20이하	20이하	20이하
용해성물질	5,000 이하	1,000 이하	1,000 이하	500 이하	1,000 이하	500 이하	1,000 이하	500 이하	500 이하
NH <sub>3</sub> -N	20이하	20이하	20이하	10이하	→				
경도	400이하	300이하	300이하	200이하	300이하	200이하	300이하	200이하	200이하
Cl 이온	400이하	300이하	→	200이하	300이하	200이하	300이하	200이하	→
ABS	2이하	1이하	1이하	1이하	2이하	1이하	→		
철+망간	1이하	0.5이하	1이하	0.3이하	1이하	0.3이하	1이하	0.3이하	
잔류염소	-	-	-	0.2이상	→			0.2~0.5	0.2~0.5
대장균수	-			(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	

이러한 재이용의 시행은 먼저 재사용할 용도에 적합한 수질여부가 가장 중요하며, 이를 만족시키기 위한 처리방법과 경제성 검토 등이 다각적으로 검토되어야 한다.

공업용수의 경우에도 폐수처리수의 재활용 방안검토가 여러 공장에서 논의되고 있으나 공업용수의 주용도가 전술한 바와 같이 냉각수로 사용되고 있으므로, 이 경우 목표수

질 기준이 오염도가 대단히 낮은 (CODMn: 이하 정도) 정도를 요구하게 되므로 현재까지 재이용률은 극히 낮은 실정이다. 또한 이를 위한 처리방법도 R/O(Reverse Osmosis) 처리법, Ion Exchanger법, 전기영동법(Electric dialysis) 등이 소개되고 있는 상태이다.

〈표 1-9〉 제품 1 ton당 용수 소요량(m<sup>3</sup>)

	사용수량 (m <sup>3</sup> - 개략치)	비 고
철 강	40 ~ 100	해수사용량 제외
Pulp	300 ~ 700	
화학섬유	300 ~ 4,000	
합성고무	117 ~ 2,800	
Cellulose	3,000	
Cement	30 ~ 60	
정 유	10 ~ 20	

〈표 1-10〉 폐수 재활용을 위해 제거해야할 물질

항 목	원인물질	현 상	처 리 방 법
취 기	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> SH	부패와 동반된 악취	염소살균, 산화처리등
외 관	고형물, 탁도, 색도	불쾌한 색도나 탁액 형성	침전, 응집처리, Filtering
슬 라 임	세균, 유기물, 광선	녹조류 이끼등을 형성	살균, 유기물제거 (N·P), 광선차단
스 케 일	경도, 실리카	배관 막힘등 초래	경도제거(이온교환수지 처리), pH조정
거 품	ABS, LAS	거품에 의한 불쾌감	활성탄 흡착, 장기 폭기법
물 때	유기물, 철분, 망간	위생기구에 물때 부착	활성탄 흡착, 응집처리등
부 식	염류, 슬라임	적수 형성, 점부식 진행 등	살균, 유기물제거, 폭기
저류시 부패	유기물, 세균 DO 부족	침전물등의 부패, 악취	슬라임제거, 염류제거
현탁물질의 증가	슬라임, 침전물 Over flow	탁도 증가	슬라임제거
적 수	배관등의 부식	적색의 색도증가	방식제사용, 재질변경, 염류제거