

냉각수 시스템의 수처리 기술 및 각종 장애대책(3)

(주)프라이텍인터내셔널/전병준 이사

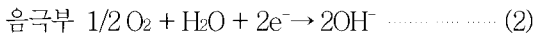
차례

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

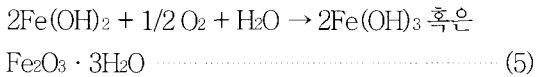
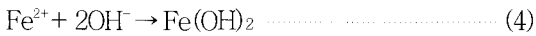
III. 부식과 방지대책

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.

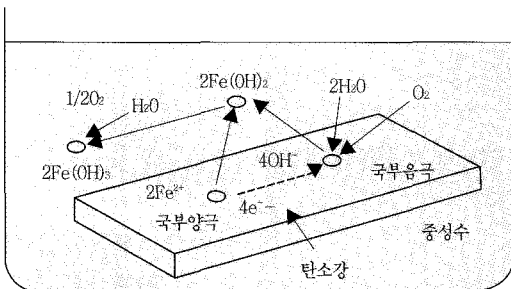


보통 냉각수는 중성이나 약알칼리성이어서 H^+ 이온농도가 적기 때문에 음극부에서 일어나는 주 반응은 (2)식의 산소환원반응이다. 또한 이러한 반응은 연속적으로 일어나서 다음의 반응이 진행된다.



이러한 탄소강의 부식반응 진행사항을 모식적으로 나타내면 하기의 [그림.3-1]과 같다.

【그림 3-1. 중성수에서 탄소강의 부식반응】

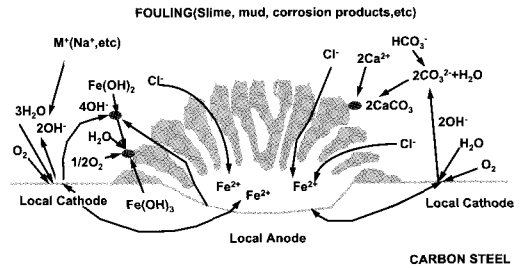


슬라임이 금속표면에 부착하면 파울링의 하부에서는 혐기성 조건이 되어 황산염환원박테리아가 성장하며 음극부에서는 (6)의 반응이 진행되며, 이때 유화수소(H_2S)의 생성으로 부식반응은 촉진된다.



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. 하기 그림은 오염물의 하부에서 발생하는 부식반응을 모식적으로 나타낸 것이다.

【그림 3-2. 오염물 하부에서의 탄소강의 공식발생기구】



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

2. 방식제의 발전역사

[표. 3-1]에 일본과 미국에 있어 방식제와 그 관련기술의 발전역사를 요약하여 나타내었다.

【 표 3-1. 일본과 미국의 방식제와 그 관련기술의 발전역사 】

	일 본	미 국
1930~1939	-	· 중합인산염(아연염계) 방식제 개발
1940~1949	-	· pH조정에 의한 스케일 방지법 개발
1950~1959	· 중합인산염(아연염) 계 방식제개발	· 크롬염 - 중합인산염 계 방식제 개발
1960~1964	· 크롬염-중합인산염 계 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-아연염 계 방식제 개발 · 유기인산염계 방식제 개발 · 합성유기물계 스케일 방지제 개발(1974)	· 합성유기물계 스케일 방지제 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
1985~1990	· 유기인산염-폴리머 (Alkaline Treatment : 1975)	-

3. 방식제의 작용기구

냉각수계에서 사용되고 있는 방식제는 그 자신은 물에 가

용성이나 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 3-2]에 나타낸다.

【 표 3-2. 방식피막의 특성에 의한 방식제의 분류 】

구분	종 류	특 징
Anodic Inhibitor	· CrO ₄ (크롬)	· 공해유발, 적용대상 제외
	· Ortho-PO ₄	· 산화피막형, 약한 피막 · Cathodic Inhibitor의 보호에 의해 안정화
	· NO ₂	· 고농도 필요 밀폐계에 적응 · 질화박테리아의 분해
	· Mo (몰리브데이트) · SiO ₂	· 고농도 필요 (경제성 낮음) · 다른 방식제와 병용 필요 · 방식력 낮음, 음용수계에 적응 · 다른 방식제와 병용 필요
Cathodic Inhibitor	· Poly - PO ₄	· 가장 일반적인 방식제 · Ortho-PO ₄ 보다 방식력 우수 · 분해시 Ortho - PO ₄ 로 전환
	· Org - PO ₄	· 가장 용해도가 낮은 인산염 · 고경도 수질에서 저농도로 사용
	· Zinc · Ortho - PO ₄	· 저경도에서 빠른 피막 형성 · PO ₄ 와 병용시 방식효과 상승 · 공해기준치 5ppm · Ca Ehsms Zn이온과 결합하여 침전피막 형성 · 강력한 Dispersant에 의한 제어가 필요

4. 방식제의 종류와 효과

1) 크롬산염

크롬산염은 예전부터 사용되어 온 방식제로 탄소강에 대

하여 뛰어난 방식효과를 나타낸다.

방식에 필요한 크롬산염의 방식한계농도는 수온이나 염류농도 등의 환경조건에 따라 변하나 보통 30~500 ppm(CrO₄²⁻로서) 정도가 필요하다.

크롬산염에 의한 방식은 첨가농도가 부족한 경우에 공식이 발생하는 경향이 있으므로 보통 중합인산염이나 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(NO₂⁻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 pH 7에서 50ppm의 농도로 방식효과를 나타내지만, pH가 8로 되면 2가 금속염은 대부분 용액중에 석출하여 방식효과는 나타나지 않는다.

이에 대하여 2가 금속염의 석출을 억제하는 스케일 방지제를 병용하면 pH 8에서도 뛰어난 방식효과를 나타낼 수 있다.

4) 인산염

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

정인산염은 용존산소가 공존하는 경우에 부식반응의 양극측에서 인산철과 산화철(주로 α -Fe₂O₃)을 주체로 하는 방식피막을 형성한다. 그러나 정인산은 칼슘이온이나 아연이온 등의 2가 금속이온이 존재하지 않는 탈염수나 연회수 중에서는 충분한 방식효과를 발휘하지 못하기 때문에 안정한 방식효과를 나타내기 위해서는 칼슘이나 아연이온을 어느 정도 이상 유지시켜 주어야 한다. 중합인산염에는 피로인산염, 트리폴리인산염, 헥사메타인산염 등이 있으며, 이것들은 인산, 정인산염, 알칼리제 등의 혼합물을 가열시켜 탈수 중합한 것으로 하기 [표. 3-3]과 같은 기본구조를 가지고 있다.

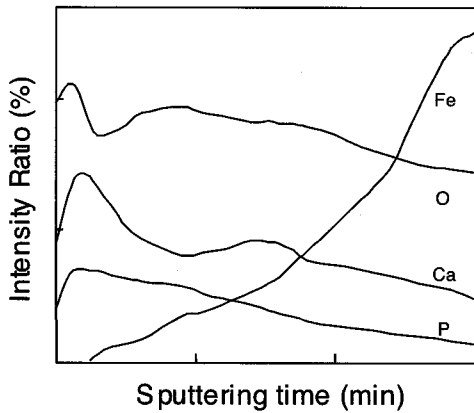
【 표 3-3. 전형적인 중합인산의 종류 】

INORGANIC CONDENSED PHOSPHATES	
Polyphosphates $\begin{array}{c} \text{O} \left[\begin{array}{ccc} \text{O} & & \text{C} \\ & & \\ -\text{C}-\text{P}-\text{O} & -\text{P}-\text{O} & -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ & & \\ \text{O} & & \text{C} \end{array} \right] \end{array}$	n=2 Pyrophosphoric Acid n=3 Tripolyphosphoric Acid n=4 Tetrapolyphosphoric Acid (With side chainsisopolphosphoric Acid)
Metaphosphates $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{P} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	n=3 Trimetaphosphoric Acid n=4 Tetrametaphosphoric Acid n=5 Hexametaphosphoric Acid (With side chainsisometaphosphoric Acid)
Other Condensed Phosphates	Ultra Phosphoric Acid (Unclear structure) Graham's salt (Polyphosphoric Type) Moddrel's salt (Metaphosphoric Type) Kunrol's salt (Metaphosphoric Type)

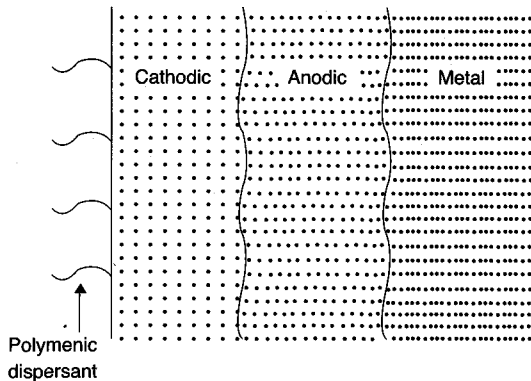
침전피막형 방식제로 대표되는 중합인산염은 용존산소가 공존하는 경우, 최초의 탄소강 표면에 인산철과 산화철을 주체로 하는 방식피막을 형성하며 이어서 그 표면에 인산칼슘을 주체로 하는 피막을 형성한다. 이러한 중합인산염이 형성하는 방식피막이 2층 구조를 가지고 있다는 것이 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용한 방식피막의 분석으로 밝혀졌으며 그 분석결과를 [그림. 3-3]에 나타낸다.

【그림. 3-3 중합인산염-아연연계 방식제로 처리한 탄소강 표면의 AES분석결과】

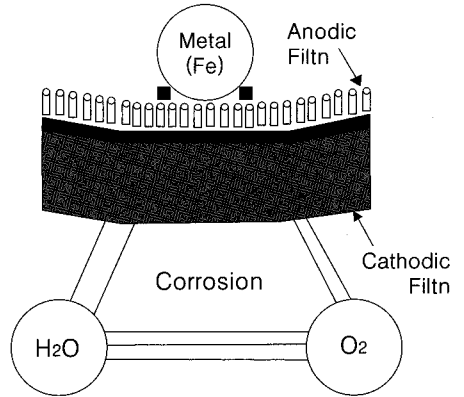
AES에 의한 방식피막 분석결과



AES 분석결과와 해석도



AES 분석결과와 해석도



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 여러 가지 원인에 의해 정인산으로 분해한다.

실제 플랜트에서 그 분해율은 농축배수 3~5배 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 석출억제효과가 뛰어난 스케일 방지제를 사용할 필요가 있다.

한편 널리 이용되고 있는 유기인산염으로서는 ATP (aminotriphosphonic acid), HEDP (hydroxyethyldiphosphonic acid), PBTC (phosphonobutanetricarboxylic acid) 등이 많이 사용되고 있으며 그 구조를 표에 나타낸다.

【 표 3-4. 전형적인 유기인산의 종류 】

ORGANOPHOSPHORUS		
Phosphonaies	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	<p><u>ATP</u> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$ <u>HELD</u> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P} - \text{N} - \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$</p> <p><u>EDTP</u> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{PO}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{PO}_3\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$</p> <p>$\begin{array}{c} \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} - \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{PO}_3 \quad \text{C} - \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{PO}_3 \quad \text{C} - \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$</p> <p><u>PBTC</u> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ (\text{OH})_2\text{P} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$</p>
	Others	<p>Phosphoric Esters of Alcohols ROPO_3H_2 Phytic acid $\text{C}_4(\text{PO}_3\text{H}_2)_6$ Cyclic Organic Compounds Containing Phosphorus</p>

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

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

또한 유기인산염은 방식효과 뿐만 아니라, 탄산칼슘(CaCO_3)에 대하여 석출억제효과가 있으므로 스케일방지제로도 이용되고 있다.

유기인산염도 빛, 미생물 또는 금속 표면의 촉매작용 등에 의해 분해되며, 실제 플랜트에서는 농축배수 5~7배 정도에서 30~70%가 분해되어 정인산이 된다. 유기인산과 정인산이 공존하는 환경에서는 중합인산과 마찬가지로 방식 효과가 개선된다.

5) 아민 및 이졸류

아민류의 방식제는 처리비용이 높고 탄소강에 대한 방식 효과가 떨어지므로 개방순환식 냉각수계에서는 거의 이용되고 있지 않으며, 산세정이나 보일러용 방식제로 이용되는 경우는 있다. 이졸류의 방식제는 동 및 동합금에 대하여 수 ppm의 첨가로 뛰어난 방식효과를 얻을 수 있다. 따라서 동 및 동합금의 열교환기를 갖고 있는 플랜트의 냉각수 처리에는 이졸류가 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 어렵고 경제성이 낮기 때문에 사용에는 적다.

5. 방식제 사용의 일반효과

【 표 3-5. 일반기재의 내용년수 비교 (단위:년) 】

(81년도 일본 건설성편 건설백서 page 331 중에서)

설비기재	MAKER에 의한 사용년수		실 사용년수
	예방보존의 경우	사후보존의 경우	
냉동기(Turbo식)	-	-	12.6
양수펌프	16.0	7.5	9.7
배수수중 펌프	11.7	5.0	6.1
냉동기(Turbo식)	16.4	10.0	11.2
냉각탑	13.0	6.0	9.9
공조기	13.3	7.5	7.9

주) 1. 예방보존은 사고발생을 사전에 예방하는 처리로 행하고 있는 경우이며, 사후보존은 고장 발행 후 처리하는 경우로 일본 건설성 편 청 영선부 자료에 의한 것임.

2. 실사용 년수는 노후화에 의해 교체되는 시기로 일본 (재)건축협회 설비기재별 내용년수의 실태조사에 의한 것임.

냉각수계에서 방식제를 사용하는 경우에는 탄소강의 평균 부식도는 10mdd(0.048mm/yr)이하로 하는 것을 목표로 하는 경우가 많다. 냉각수계에서 방식제의 사용시와 미사용시의 일반적인 처리효과를 비교하면 [표 3-6]과 같다.

【 표 3-6. 냉각수계의 방식제 사용에 의한 일반적인 처리효과 비교 】

재 질	처리 유무	부 식 속 도					
		초기부식속도			1년 이후부식속도*3		
		mdd	평균 침식도 (mm/yr) ^{*1}	최대 침식도 (mm/yr) ^{*1}	mdd	평균 침식도 (mm/yr) ^{*1}	최대 침식도 (mm/yr) ^{*1}
탄소강	무	50 ~150	0.24 ~0.72	0.6 ~1.8	10 ~25	0.048 ~0.1	0.12 ~0.3
	유	10 이하	0.048 이하	0.12	5 이하	0.024	0.06 이하
동	무	2~3	1.011 ~0.012	0.03	2~3	1.011 ~0.012	0.03
	유	0.1 이하	0.0006 이하	0.002 이하	0.1 이하	0.0006 이하	0.002 이하

* 1. 평균침식도: Fe의 1mdd = 0.0048mm/yr, Cu의 1mdd = 0.057mm/yr

* 2. 최대침식도는 평균침식도의 2.5배로 보고 계산함.

* 3. 1년 이후 부식속도: 초기 부식 이후 표면에 Fe2O3가 형성되면 부식속도가 감소함.

다음호에 계속