

촉매물질을 이용한 수처리 기법의 결정화 화울링의 저감에 관한 연구

김선도^{*†}, 박복춘^{**}, 백병준^{**}, 김철생^{***}

An Investigation on Mitigation of Crystalization Fouling by Physical Water Treatment using Catalytic Material

Sun Do Kim, Bock Choon Pak, Byung Joon Baek, and Cheol Sang Kim

Key Words: Crystalization Fouling(결정화 화울링), Mitigation (저감), Catalytic Material (촉매물질), Physical Water Treatment (물리적수처리)

Abstract

The present experimental study aimed to investigate the feasibility of physical water treatment (PWT) devices using catalytic materials to mitigation of crystalization fouling. Two PWT devices having different shape and material were used. The results from microscopic observation and SEM photographs demonstrate that the crystal structure of $CaCO_3$ is Argonite type without water treatment while Calcite type with water treatment, which clearly shows the feasibility of PWT technique using catalytic materials to mitigate crystalization fouling. For 500 ppm solution, the fouling resistance decreased up to about 23% due to physical water treatment using catalytic materials. The results also reveal that if two more techniques are used simultaneously the additional effects could be expected.

1. 서 론

화울링(Fouling)이란 유체속에 함유되어 있는 이물질이 고체표면에 부착되는 현상을 일컫는다. 이러한 화울링문제는 각종 열교환기, 응축기, 증발기, 냉각탑, 보일러 및 송수배관 등에서 발생하며, 이는 시간이 지남에 따라 축적물의 증가에 따른 열전달 성능의 저하와 동일유량에서 유동면적의 감소에 따른 압력손실의 증가를 초래하게 된다.^[1] 일반적으로 화울링은 발생 메커니즘에 따라 입자화울링, 화학반응 화울링, 부식 화울링, 결정화 화울링 (crystalization fouling), 생물학적 화울링, 응고화 화울링으로 분류된다.^[2]

특히 물을 주로 사용하는 열교환기나 냉각탑 등의 열교환 표면에서 가장 문제가 되는 화울링의 형태는 결정화 화울링이다.

결정화 화울링에 의해 발생된 스케일의 제거 및 저감을 위하여 이제까지 주로 사용되어 왔던 방법으로는 화학적 첨가제를 이용하는 화학적 수처리방법 (chemical water treatment)이다. 그러나, 이 방법은 약품들이 대부분 강산성의 물질로 이의 사용으로 인하여 2차적인 환경오염을 유발시키게 된다. 최근들어, 환경에 대한 관심이 높아지면서 해마다 화학약품의 사용이 규제되어 가고 있어 이에 대한 대체기술이 시급히 필요하다 할 수 있다.

이의 한 방법으로서 열교환기의 유입구에 수처리 기기를 설치하여 사용하는 방법이 있는데 통칭하여 물리적 수처리 방법 (PWT: physical water treatment)이라고 한다. 이는 자기장, 전기장, 표면전하의 변경, 초음파나 와류와 같은 기계

* 전북대학교 대학원 기계설계학과

** 전북대학교 기계항공시스템공학부

*** 전북대학교 전자정보공학부

E-mail : bcpak@chonbuk.ac.kr

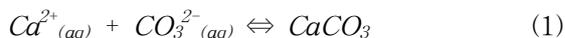
적인 교란을 야기시키는 방법 등이 있다. 물리적 수처리 기기들은 현장에서 다소 사용되기 있긴 하지만 아직까지 이에 대한 과학적 설명이 부족한 이유로 관련 엔지니어들에게 많은 관심을 받지 못하고 있다. 따라서, 물리적 수처리 기법에 대한 보다 많은 연구가 이루어져 현장에서 발생하는 화올링 문제 해결에 기여를 해야 할 것으로 생각된다. 이와 관련하여, 열교환기의 유입관 주위에 교번하는 유도전자기장을 발생시켜 스케일 발생을 억제시키는 전자기장법(EAF :Electronic Anti-Fouling)을 제안하고 그 유용성에 대한 실험적 입증과 이론적 규명에 관한 체계적인 연구 결과가 보고되고 있다.^[3-6]

또한, 최근에는 물리적 수처리의 또 다른 한 방법으로 촉매물질을 이용한 방법이 제시되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 이 기법에 대하여 가시화를 통한 스케일 형성과정의 변화를 관찰하고, 그 효용성에 대해서 소형 열교환기를 이용한 실험적 검증을 하고자 한다.

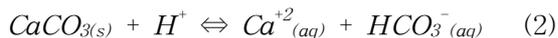
2. 이론적 배경

각종 열교환기에서 사용되는 물 속에는 무기물 및 염류성분이 녹아져 있는데 이것이 Ca^{++} , Mg^{++} , Na^{+} , Si^{++} 등과 같은 양이온과 HCO_3^{-} , SO_4^{-} , Cl^{-} 등과 같은 음이온으로 존재한다.

Hasson^[7]에 의하면 고체표면에 발생하는 결정화 화올링은 이러한 무기물 및 염류성분 등이 냉각이나 가열로 인한 온도변화에 따라 다음과 같이 양이온과 음이온이 결합하여 $CaCO_3$, $CaSiO_2$, $MgSO_4$, $NaSO_4$ 등과 같은 형태로 파이프 벽면에 딱딱한 결정체 (일명 스케일)가 형성되는데 이 과정에서 주된 화학반응은 다음과 같다.^[8]

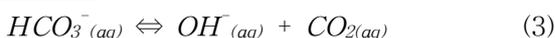


물이 불포화상태에서는 (1)과정의 정방향 반응은 일어나지 않으나, 과포화 상태이고 충분한 여기 에너지(activation energy)가 공급될때는 반응이 일어난다. 온도가 높은 열교환기 표면에서 $CaCO_3$ 가 석출되는 것은 바로 이 때문이다. 이에 반하여 $CaCO_3$ 의 용해 과정은 다음과 같다.



이 반응식은 화학 첨가제를 사용하여 스케일을 제거하는 화학적 수처리법의 기본원리이다. 그러나, 실제 결정화 및 용해 과정은 훨씬 더 복잡한 과정으로 이루어진다. 좀더 구체적으로 말하면 (1)의 과정은 다음과 같은 과정을 거쳐 진행된다.

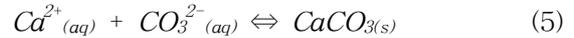
Reaction 1:



Reaction 2:



Reaction 3:



여기서 Reaction 1은 물리적 수처리 기법의 원리와 관련된 가장 핵심적인 과정이다. 즉 Reaction 1이 진행되려면 43.6kJ/mol 이상의 Gibbs Free Energy가 필요한데 이와같은 에너지가 공급되면, (3)-(5) 과정이 동시에 진행이 된다. 자기장, 전자기장, 초음파를 이용하는 방법과 같은 여러 물리적 수처리 기법도 기본 원리 측면에서는 동일하며, 그 핵심은 어떠한 방법으로 이러한 여기에너지를 유동하는 유체내에 공급해 주는 가 하는 점이다. 영구자석을 이용하는 방법은 유속의 제약을 받는다는 단점이 있으며, 전자기장 법이나 초음파 이용법은 전원 공급이 필요하다는 단점이 있다. 또 다른 방법으로 이온화 경향이 다른 두 금속 사이에 발생하는 Galvanic 효과를 이용하여 그 사이를 흐르는 물에 여기에너지를 공급시키는 방법 (일명 촉매금속)으로 본 연구에서는 형상과 재질이 다른 두 가지 방법을 연구 대상으로 삼았다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 촉매물질을 이용한 수처리 기기

Fig. 1과 Fig. 2는 본 실험에서 사용한 촉매물질을 이용한 PWT device의 구조를 보여주고 있다. Fig. 1은 케이싱이 황동(BS 2784)으로 제작되었으며, 내부의 중심부에는 링형상의 아연관이 삽입되어 있다. 아연관의 양측에는 동일 형상과 크기의 불소수지(PTFE)로 만들어진 다공 유로가 만들어져 있다. 케이싱 부분은 그림과 같이 연결 파이프의 양단을 연결하여 접지를 하였다. 이 방법은 황동과 아연 사이에서 발생하는 Galvanic 효과를 이용하여 발생하는 약 1V의 전위차를 이용하는 방법으로 다공의 유로 형태는 유동의 교란을 촉진 시키기 위한 것이다. Fig. 2는 사용된 재질과 형상이 다른 촉매물질을 이용한 기기의 상세도를 보여주고 있다. 케이싱은 스테인레스, 코어부분은 니켈과 크롬이 주성분인 합금으로 만들어졌다. 유동단면은 상하 대칭형태의 여러개의 사각채널의 구성되었으며, 유동방향으로는 압력 손실을 최소화 하기 위하여 다수의 streamlining 화 된 유로로 구성 되어있다.

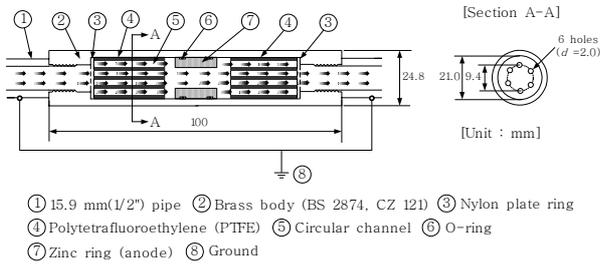


Fig. 1 PWT device A using catalytic material (named as ISB)

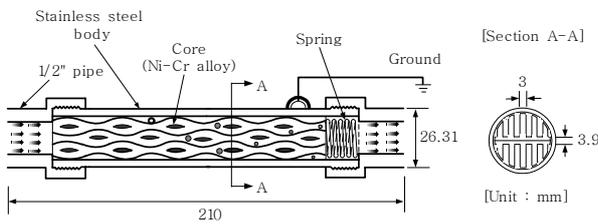


Fig. 2 PWT device B using catalytic material (named as PTH)

3.2 실험장치

Fig. 3은 본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도를 보여주고 있으며, 개방형 유동루프형이다. 본 연구에서는 실험시간의 단축을 위하여 인공적으로 이온 농도가 매우 높은 용액을 만들어서 사용하는 가속화 실험법을 택하였다.

먼저 수도관으로부터 각각의 보조탱크에 일정한 양의 물을 공급받은 후에 원하는 농도의 양이온과 음이온을 (500ppm 및 1,000 ppm) 만들기 위하여 적정량의 $CaCl_2$ 및 $NaHCO_3$ 의 분말을 각각 첨가하여 균일한 상태가 되도록 stirrer로 잘 저은 후 300l 용량의 저장탱크에 펌핑하였다. 실험유체가 수처리 기기를 통과하기 전에 static mixer를 설치하여 각각의 유동라인을 통해서 유입되는 유체를 잘 혼합되도록 하였다. Fig. 4는 본 실험에서 스케일형성에 따른 열저항의 변화를 측정하기 위해 사용한 소형 열교환기의 상세도 및 단면도를 보여주고 있다. 소형의 사각채널로 구성된 대향류형으로 열교환기의 상부에는 광학창을 설치하였으며, 실험 도중 실시간으로 화울링 생성을 관찰하기 위해서 CCD 카메라가 장착된 금속현미경을 사용하였다. 냉수와 온수가 열교환을 일으키는 유로사이의 전열면은 두께가 1mm인 동판으로 구성하였으며, 냉수부와 온수부의 유량은 rotameter를 사용하여 측정하였다. 온수의 가열은 온도조절이 가능한 4kw의 가열항온순환조를 사용하였으며, 온도측정은 T-type의 열전대를 이용하여 HP E8404A 데이터 처리시스템과 agilent VEE프로그램을 사용하여 처리하였다. 스케일 형성과정의 실험시 열교환기에서

의 실험조건은 Table 1과 같이 고정하였다.

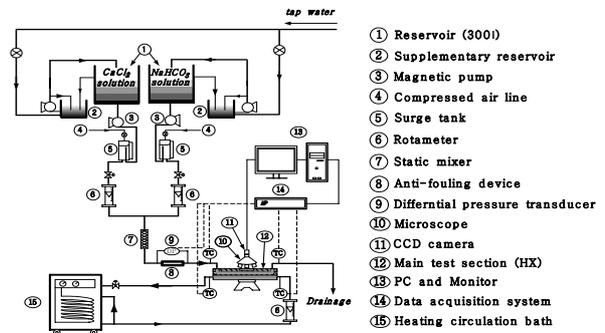


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental set-up

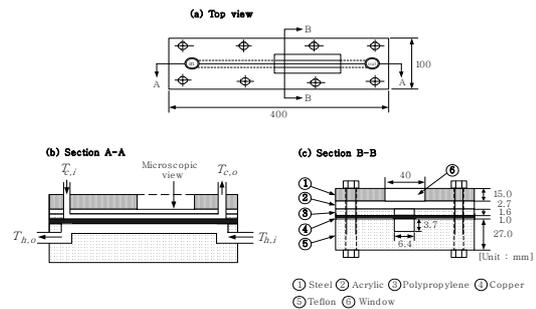


Fig. 4 Detailed view of the main test section (counter flow heat exchanger)

Table 1 Experimental conditions in a heat exchanger during experiments

	Temperature	velocity (m/s)
Cold side	25°C	0.5, 1.0, 1.5
Hot side	95°C	1.51 m/s

3.3 화울링 저항 (Fouling Resistance)

화울링저항은 다음과 같은 식으로 계산될 수 있다.

$$R_f = \frac{1}{U_f} - \frac{1}{U_c} \quad (6)$$

여기서 U_f 는 화울링이 형성된 후, U_c 는 초기 상태의 열교환기의 총열전달계수(overall heat transfer coefficient)이며, 다음과 같이 계산된다.

$$U = \frac{Q}{A \Delta T_{lm}} \quad (7)$$

여기서 ΔT_{lm} 는 대수평균온도차로서 대향류

열교환기에서는 다음과 같다.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{h,i} - T_{c,o}) - (T_{h,o} - T_{c,i})}{\ln \frac{(T_{h,i} - T_{c,o})}{(T_{h,o} - T_{c,i})}} \quad (8)$$

그리고, Q 는 다음과 같이 계산된다.

$$Q = [mC_p(T_i - T_o)]_h = [mC_p(T_o - T_i)]_c \quad (9)$$

4. 실험결과 및 고찰

4.1 스케일 형성과정의 현미경적 관찰

Fig.5는 이온농도가 1,000ppm인 $CaCl_2$ 와 $NaHCO_3$ 의 혼합수용액을 수처리하지 않은 상태로 열교환기에 유입시켰을 때 시간의 경과에 따라 저온부 열전달 표면에 스케일의 형성과정을 현미경으로 관찰한 모습을 보여주고 있다. 저온측 및 고온측의 유입온도는 각각 $25^\circ C$, $95^\circ C$ 로 고정하였으며, 열교환기 내에서 저온측의 유속은 1m/sec로 유지시켰다. 사진의 촬영은 약 2시간마다 12시간 까지 실행하였으나, 여기서는 그 중 일부만을 보여주고 있으며, 배율은 40배로 고정하였다. 또한, Fig. 6 및 Fig. 7은 수처리를 하지 않은 경우와 동일한 실험조건에서 각각 ISB와 PTH로 수처리를 한 경우 시간의 경과에 따른 스케일 형성과정을 보여주고 있다. Fig. 5에서와 같이 수처리를 하지 않은 경우는 실험 시작 후 약 30분 경 부터 표면에 미세한 스케일의 핵이 형성되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이후 시간이 지남에 따라 스케일 핵의 증가와 함께 결정이 성장하기 시작하였고, 4시간 이후에는 결정의 수와 크기가 눈에 띄게 증가되는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 6 및 Fig. 7에서와 같이 수처리를 한 경우에도 수처리를 하지 않은 경우와 정성적으로는 유사한 경향을 보여주고 있다. 하지만, 특징적인 점은 수처리를 한 경우에는 하지 않은 경우와 비교해 볼 때 표면에 형성되는 스케일 핵의 밀도가 상대적으로 낮은 하지만 초기에 형성되는 핵의 크기가 크다는 점이다. 이는 수처리를 하지 않았을 때는 온도가 높은 열전달 표면에 직접 스케일이 형성되기 시작하지만, 수처리를 한 경우에는 $CaCO_3$ 의 결정이 이미 유체 내에서 성장하여 표면에 particulate fouling 형태로 침전되어 부착되는 것으로 해석된다. 수처리를 한 경우에도 일단 고체표면에 스케일 핵이 형성되기 시작하면 빠른 속도로 그 수가 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 8은 fouling 실험을 시작하여 12시간이 경과 한 후에 표면에 형성된 $CaCO_3$ 스케일을 SEM (Scanning Electro Microscopy)으로 1,500

배로 확대한 결과를 보여주고 있다. Fig. 8(a)에서와 같이 수처리를 하지 않은 경우에는 Aragonate type의 침상 결정구조를 보여주고 있다. Aragonate는 사방정계 (orthorhombic crystal shape)의 결정구조로서, 비중은 2.94이며 단단하고 조밀하여 열전달 표면에 일단 형성되면 제거하기가 매우 힘든 결정구조이다. 반면에, Fig. 7 (b) 및 (c)에서와 같이 수처리를 한 경우에는 $CaCO_3$ 의 결정구조가 Calcite type의 구형 팔방정계(hexagonal crystal shape)이었다. 이것은 보통 $30^\circ C$ 이하에서 생기는 결정구조로 약산(weak acid)이나 솔(brush)에 의해 쉽게 제거된다. 또한 Aragonite보다 표면의 부착력이 적은 것이 특징이며, 비중은 약 2.71이다. 이와같은 SEM 사진 결과는 본 실험에서 사용한 촉매물질을 이용한 수처리 기기들이 스케일 형성의 억제에 그 유용성이 있다는 것을 강하게 시사하고 있다.

(a) $t=1 h$

(b) $t=4 h$



(c) $t=8 h$

(d) $t=12 h$

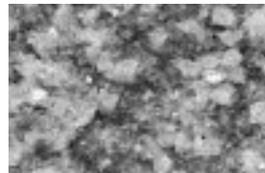
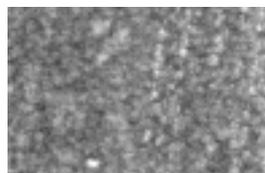


Fig. 5 Time history microphotographs (no treatment, $v=1.0$ m/s, $M=40\times$)

(a) $t=1 h$

(b) $t=4 h$



(c) $t=8 h$

(d) $t=12 h$

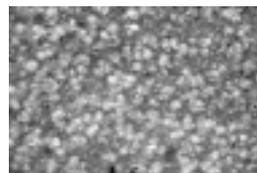


Fig. 6 Time history microphotographs (treatment with ISB, $v=1.0$ m/sec, $M=40\times$)

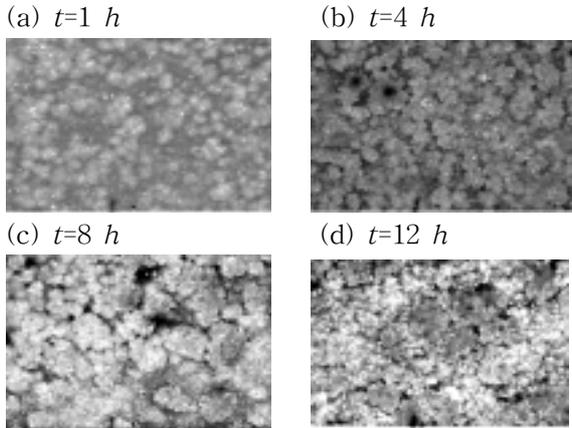


Fig. 7 Time-history microphotographs, (treatment with PTH, $v=1.0\text{m/sec}$, $M=40\text{x}$)

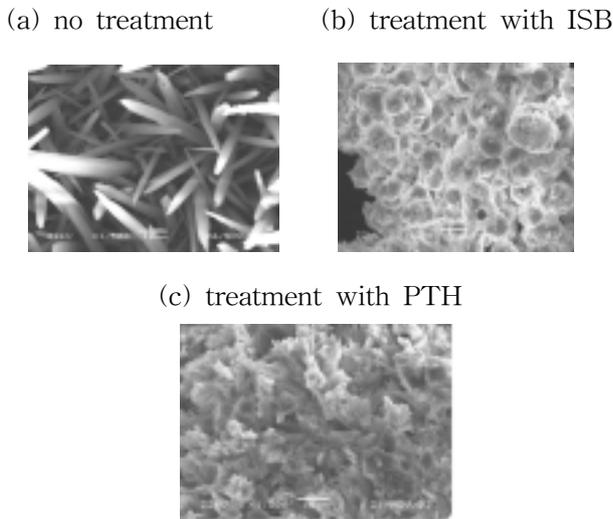


Fig. 8 SEM photographs ($M=1,500\text{x}$)

4.2 화울링 저항 (Fouling Resistance, R_f)

Fig. 9는 열교환기내에서 저온측의 유속이 0.5m/sec , CaCO_3 의 농도가 $1,000\text{ppm}$ 인 경우 수처리 기기를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 있어서 시간의 지남에 따른 열저항의 변화를 보여주고 있다. 이 실험에서는 비교를 위하여, EAF device도 실험에 추가하여 실시 하였다. 수처리를 하지 않은 경우에 있어서 화울링 발생이 없는 induction period가 20분 정도 지속됨을 볼 수 있었으며, 이 후에는 화울링저항이 선형적으로 증가하여 3시간 후에는 약 $8.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$ 까지 이르렀다. 반면에, ISB 수처리를 한 결과 Induction period는 30분 정도로 다소 늦추어 졌으나, 그 이후에 화울링 저항의 증가는 수처리를 하지 않은 경우와 거의 유사한 변화율로 증가하였으며, 3시간 후에는 $5.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$ 정도가 되는 것을 알 수 있었다. 촉매물질을 이용한 또 하나의 다른 방법인 PTH와 전자기장법인

EAF로 수처리를 하였을 경우에도, ISB와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나, 수처리 효과가 그다지 크게 향상되지 못한 이유는 수처리 기기를 사용하였을 지라도 사용된 작동유체의 경도가 매우 높아 유체 내에서 결정핵이 빠른 속도로 형성되고 그 크기가 증가하여 고체표면에 침강하여 부착이 되며, 특히 유속이 비교적 낮기 때문에 축적된 스케일의 제거율(removal rate)이 매우 저조한 것으로 생각된다.

Fig. 10 및 Fig. 11은 Fig. 9와 동일한 실험조건에서 저온부의 유속을 1.0m/s 및 1.5 m/s 로 증가시켰을 때의 각각의 결과를 보여주고 있다. 시간이 경과함에 따라 화울링저항의 증가는 $v=0.5\text{m/s}$ 인 경우와 정성적으로는 유사한 경향을 보여 주고 있으나, Induction period 및 화울링저항의 증가율은 확연한 차이를 보이고 있다.

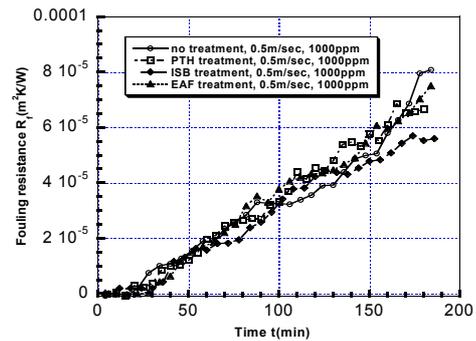


Fig. 9 Variation of fouling resistance ($v=0.5\text{m/sec}$ at cold side)

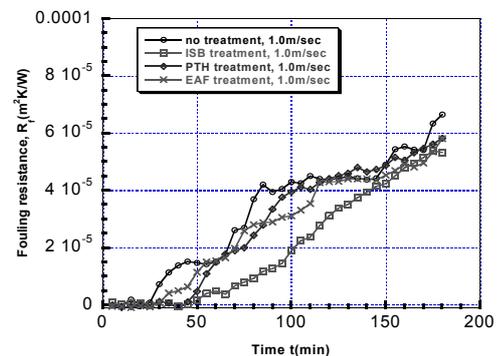


Fig. 10 Variation of fouling resistance ($v=1.0\text{m/sec}$ at cold side)

수처리 하지 않은 경우에도 Induction period은 유속이 증가함에 따라 다소 증가하였으나, 수처리 기기를 사용했을 경우에는 Induction period에 대한 유속의 영향이 더욱 두드러짐을 보이고 있다. 일반적으로 유속이 증가함에 따라 수처리

기기의 효율성이 확연히 나타남을 보여주고 있으며, 3시간 후의 화올링 저항 값을 비교해 보면, 종류에 따라 다소 차이가 있긴 하지만 유속이 1.5m/s일 때 수처리 기기의 사용으로 인한 화올링 저항이 약 18%-42% 감소되었음을 알 수 있었다.

Fig. 12는 농도가 500 ppm인 경수를 사용하였을 때 $v=1.0\text{m/s}$ 에서 수처리를 하지 않은 경우와 수처리를 한 경우에 화올링저항의 증가 양상을 보여주고 있다. 예상된 바와같이 induction period의 연장과 화올링저항의 증가율 또한 1,000ppm에 비하여 현저히 둔화됨을 보여주고 있으며, 이 결과는 농도가 낮을 때 화올링의 완화에 수처리 기기의 효율성과 효과가 보다 분명하고 명확하게 나타남을 보여주고 있다. 이는 실제로 산업현장에서의 낮은 농도의 경수를 Anti-fouling devices를 이용하여 수처리 할 경우에는 화올링 저감 효과가 매우 클 것으로 기대된다. 특히, 그림에서 보여주는 바와같이 ISB 와 EAF를 병행해서 사용했을 경우에는 시너지효과가 있어 더욱 효율적으로 화올링 제어를 할 수 있을 것으로 생각된다.

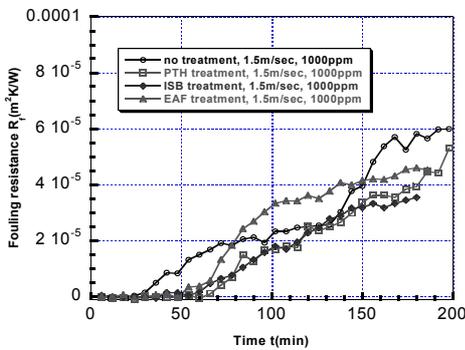


Fig. 11 Variation of fouling resistance ($v=1.5\text{m/sec}$ at cold side)

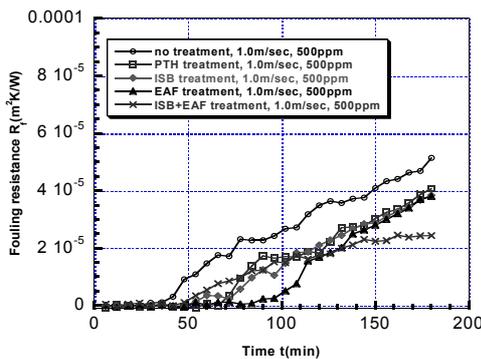


Fig. 12 Variation of fouling resistance ($v=1.0\text{m/sec}$ at cold side, 500ppm)

4. 결 론

1. 현미경적 관찰로부터 물리적 수처리를 한 경우에 표면에 부착되는 스케일의 핵이 수처리를 하지 않은 경우에 비하여 보다 크게 나타났으며, 이는 유체가 수처리 기기를 통과하는 동안 유체 내에서 CaCO_3 의 결정이 성장하여 particulate fouling이 발생하는 것으로 판단된다.
2. SEM 사진으로부터 물리적수처리를 한 경우에는 CaCO_3 의 결정구조가 Calcite 형태로, 수처리를 안한 경우에는 Argonite 형태임을 알 수 있었다. 이는 촉매물질을 이용한 물리적 수처리 방법의 효율성이 있음을 입증하고 있다.
3. 화올링의 초기 형성과정에서 수처리를 한 경우에 induction period가 크게 증가하였으며, 이온농도가 낮은 경우에 수처리효과가 더욱 크게 나타났다. 이온농도가 500ppm, 유속이 1.0m/s에서 3시간 후에 화올링저항값은 수처리를 하였을 경우 약 23%가 저감되었으며, 특히 촉매물질을 이용한 방법과 전자기장법을 동시에 적용하면 시너지효과가 발생하여 약 57%의 저감 효과가 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지원에 의거하여 기초전력공학공동연구소(R-2003-B-095) 주관으로 수행되었으며, 재정적 지원을 해 주신 관계자께 감사드립니다.

참고문헌

1. Bott, T.R., 1995, *Fouling of Heat Exchangers*, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands.
2. Epstein, N., 1981, "Fouling in Heat Exchangers", in *Fouling of Heat Transfer Equipment* (edited by Somerscales and Knudsen, J.G., Hemisphere Publishing Cooperation), pp.701-734.
3. Cho, Young I. and Choi Byoung-Gap, 1988, "Electronic anti-fouling technology to mitigate precipitation fouling in plate-and-frame heat exchangers", *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, No. 17, pp.2565-2571.
4. Cho, Young I. and Choi, Byoung-Gap, 1999, "Validation of an electronic anti-fouling technology in a single-tube heat exchanger", *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, Vol. 42, No. 17, pp.1491-1499.
5. Kim, Won Tae and Cho, Young I., 2001, "Effect of electronic anti-fouling technology

on fouling mitigation with circulating cooling-tower water", *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Vol. 28, No. 5, pp.617-680.

6. Lee, Sung H. and Cho, Young I., 2002, "Velocity effect on electronic anti-fouling technology to mitigate mineral fouling in enhanced-tube heat exchanger", *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, Vol. 45, pp. 4163-4174.
7. Hasson, D., 1981, "Precipitation fouling, in Fouling of Heat Transfer Equipment" (E.F.C. Somerscales and J.G. Knudson, eds.) *Proceedings of the International Conference on the Fouling of Heat Transfer Equipment, 1979*, Hemisphere, Washington, D.C., pp. 569-586.
8. Snoeyink, V.L., and Jenkins D., 1982, Water Chemistry, Wiley, New York.