

汽罐給水の 添加劑에 관한 考察

A Study of Additives to Boiler Feed Water

양 재 의*
(P. J. Yang)

汽罐給水系統의 添加劑에 관한 기본조건인 水質處理의 略述과 동시에 본론에 상세히 언급키로 한다.

用 水 處 理

淨化施設(Clarifying System)

自然水는 다수의 溶解性 및 非溶解性의 物질을 함유하여 그대로 汽罐에 사용이 곤란하므로 그것을 처리하여 사용한다.

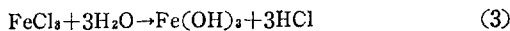
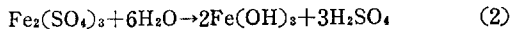
최초의 처리는 原水中·非溶解性物質의 沈澱과 濾過이다.

自然沈澱은 극히 緩慢하여 장시간을 필요케 되므로 促沈劑를 사용한다.

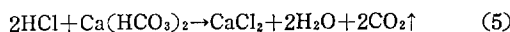
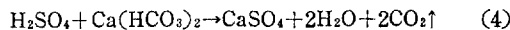
促沈劑로서는

- ① 黃酸礬土[Al₂(SO₄)₃]
- ② 黃酸第二鐵[Fe₂(SO₄)₃]
- ③ 鹽化第二鐵[FeCl₂]

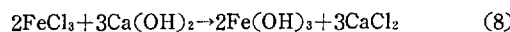
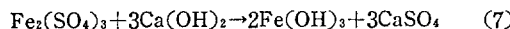
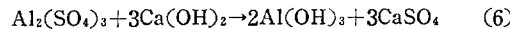
즉, 이상 3종 물질이 다 加水分解하여 膠質狀物質인 水酸化알루미늄[Al(OH)₃] 및 水酸化第二鐵[Fe(OH)₃]를 成出하여 水中의 混濁物 및 微生物을 정착하여 淨水能力을 발휘한다.



나머지 黃酸 또는 鹽酸은 原水中의 炭酸硬度物質을 非炭酸硬度物質로 變한다.



또 石灰水를 병입하면 더 많은 水酸化알루미늄과 水酸化第二鐵을 成出한다.



沈澱에 양호한 pH度는 7.8~8.0이니 操業에 유의할 것이다.

다음의 濾過에는 低壓汽罐에 砂礫層, 高壓汽罐에 無煙炭 또는 磁鐵礫層을 사용한다.

鹽素處理(Chlorinating)

飲料水의 殺菌消毒은 주지의 사실이다.

發電用水의 通路에도 生物 내지 微生物로 故障을 일으키는데 주로 貝·藻類等이며 軟泥도 微生物의 소산이므로 이들의 消滅策이 필요하다.

貝類中에도 특히 陣笠貝(limpet)는 海水中の 生物로서 지역에 따라 발전소 부근의 水域과 他水域間에 약간의 온도차로 발전소 取水口 부근에 번식하여 큰 故障을 일으키는 수가 있다.

藻類(Algae)는 단일종이 아닌 低級 水草로서 때때로 取水路에 故障이 된다.

軟泥(Slime)은 微生物의 번식으로 인한 粘性物質인데 水中의 여러 物질을 정착하여 漸次 성장하는 것이다.

이들 生物 내지 微生物에는 一括의으로 鹽素를 통하여 소기의 목적을 달성할수 있다.

또 이하 논술하는 수질처리방법중 어떤 종류의 有機合成樹脂 Zeolitet(polystyrene 屬은 抗菌力이 強하나 phenol 屬은 그것이 약한듯)는 鹽素殺菌後 용수 처리가 필요하다.

鹽素의 水中 殘留量이 0.5mg/l 이면 대개의 微菌은 死滅하는데 用水가 다량일 경우에는 연속적으로 그것을 첨가함은 상당한 高額 지출인 동시에 생물에 저항력을 부여하므로 단속적 滅殺 즉, 단시간내에 비교적 다량의 鹽素를 주입하여 생물을 滅殺하는 방법을 취할 것이다.

罐外水質處理(External treatment of feed water)

罐外水質處理의 대상물은

炭酸硬度物質 : Ca(HCO₃)₂ : Mg (HCO₃)₂

非炭酸硬度物質 : CaSO₄ : CaCl₂ : MgSO₄ : MgCl₂ : (SiO₂)

단, SiO₂는 특별처리가 필요하고 측정단위도 ppm의 1/1000인 ppb 를 사용하는 때가 있다.

위 物질들은 汽罐의 水·汽系統에서 많은 故障을 주므로 거의 純水(순수)에 가까운 정도로 수질을 처리한다.

* 정회원 : 당학회이사

수질처리방법

(1) 石灰—소오나處理(Lime-soda treatment)

(2) ion 交換處理(Ion exchange)

(a) 天然 Zeolite(Natural-green sand Na ion exchange)

(b) 燒成 Zeolite(Artificial-white or gray sand, Na ion exchange)

(c) 炭質 Zeolite(Carbonaceous zeolite Na & H ion exchanges)

(d) 合成樹脂 Zeolite(Synthetic resin zeolite; cation and anion exchanges)

및 이상 각각의 부가적 처리

(1) 석회—소오나처리법

석회—소오나처리법은 그 冷處에서 50~70ppm · 가열(200 F 이상) 처리에서 15~30ppm의 硬度物質을 殘留한다.

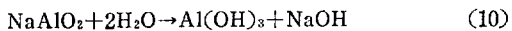
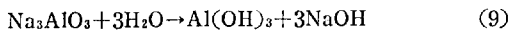
(a) 가열처리

가열처리는 反應 및 沈澱速度가 증가하며 處理劑의 사용이 대단히 절감되므로 가급적 가열처리를 택할 것이다. 그러나 이 가열처리도 발진용으로는 오히려 부족하여 이하 叙述하는 알류민酸소오나(sodium aluminate) 및 磷酸소오나(sodium phosphates)의 보조처리가 필요하다.

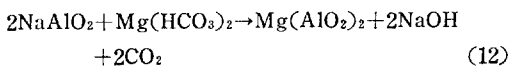
(b) 알류민酸소오나의 보조처리

위 석회소오나처리의 부가적 化學處理가 필요한 경우도 있다. 즉 沈澱한 알루미늄 또는 鐵化合物의 膠質狀物質인 $Al(OH)_3$ 또는 $Fe(OH)_3$ 로서 原水中 微粒의 沈澱을 補助토록 하는 것이다.

이 목적으로 알류민酸소오나(Sodium aluminate Na_3AlO_3)와 메타—알류민酸소오나(meta-sodium aluminate; $NaAlO_2$)가 유리한 것으로 발견되었다. 즉 양자가 다 加水分解하여 水酸化알루미늄과 가성소오나가 되고 전자가 沈澱을 촉진하는 것은 沈澱한 黃酸礬土의 경우와 同樣이다.

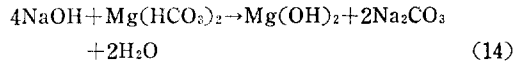
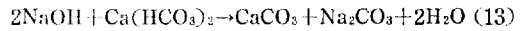


또 이 $NaAlO_2$ 가 凝結劑로 뿐만 아니라 알류민酸메너슘[magnesium aluminate; $Mg(AlO_2)_2$]으로서 Mg도 沈澱케 한다.



또 이것이 $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mMgO$ 型의 magnesium aluminosilicate로 다량의 硅酸을 沈澱케 하는데 그 적당 pH 度는 8.5이다. 또 이상 析出된 NaCH[式 (9), (10)

및 (12)]가 連鎖的으로 $Ca(OH)_2$ 와 마찬가지로 炭酸硬物物質의 軟化劑로 사용된다.



이렇게 生된 Na_2CO_3 가 직접적인 석탄소오나法과 마찬가지로 非炭酸鹽類와 또 작용한다.

無機物 Zeolite

(1) Ion 교환처리(Ion exchange)

(a) 天然產 Zeolite(greedsand Na cation exchange):

天然產 暗綠色의 礦物인 Zeolite(沸石이라 譯稱)가 最의 ion 交換性의 물질로 수질처리에 卓效가 있으므로 그후 인조물인 炭質 合成樹脂等의 ion 交換性物質에 까지 Zeolite 라는 名稱이 進되었다.

交換能力은 6.8~11.4g $CaCO_3/l$ 이다. 상기 沸石(主成分 $Na_2O \cdot AlO_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$)에 依據하여 炭酸소오나(sodium carbonate), 硅土(silica), 礬土(alumino), 高陵土(Kaolin)등을 共融하여 제조한 것인데 白·灰色의 各種이 產出된다.

그 數代 能力은 天然產의 2배 이상이다.

天然產과 燒成物을 막론하고 pH 度 中性附近이고 35°C 이하의 冷水에 사용하여 沸石의 溶解를 피할 것이다. 이 시설로서는 硬度物質의 처리가 痕跡에까지 도달할 수 있다.

有機物 zeolite

(a) 炭質 zeolite(carbonaceous zeolite):

泥炭으로부터 무연탄까지의 각종 低·高級炭·木屑·coke, tar, pitch, tannin 및 礦油泥(mineral oil sludge) 등을 黃酸처리한 것이다. 이 zeolite는 Na_2 交換 및 H_2 交換이 가능하며 교환능력은 18g $CaCO_3/l$ 정도다.

pH 9.5의 alkalinity와 65°C의 온도까지에도 작용되지 않는다. 그러나 炭質 zeolite는 일반적으로 浸潤狀態에서 기계적 강도가 약하고 微菌이 侵害되기 쉬우므로 우선 用水를 殺菌後 처리할 것이다.

(b) 合成樹脂 zeolite(synthetic resin zeolite):

陽·陰 兩 ion의 교환이 가능하며 교환능력도 강대하고 高純度 목적의 처리물인데 그 목적에 의하여 종류를 선택할 것이며 처리능력도 各異하다. 예를 들면

強酸性 Cat, -SOH₃ 交換 Na 型 94.8gr $CaCO_3/l$ 交換量

弱酸性 Cat, -COOH // H 型 162.5gr $CaCO_3/l$ //

最強鹽基性 an, 四級 ammonia Cl 型 50.2gr $CaCO_3/l$ 交換量

強鹽基性 an, 四級 ammonia Cl 型 59.4gr $CaCO_3/l$ 交換量

弱鹽基性 an, poly amin OH 型 98.1gr CaCO₃/l 交換量

硅酸의 제거

硅酸(SiO₂)을 제거하는데는 우선 그것의 성질과 存在狀態를 고찰할 필요가 있다.

성질 : 200°C pH10.1에 잘 溶解된다.

水中의 存在狀態: (1) 타물질에 잘 吸着되는 狀態로, (2) 分子 및 ion 으로, (3) 強固한 colloid 로, (4) 微粒子로, (5) 水相에서 蒸汽相에 移行하는 상태로

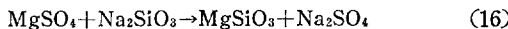
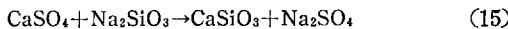
위 狀態에서 SiO₂를 제거하는 방법은 吸着과 ion 交換法 뿐이다.

(1)에서는 黃酸礬土 같은 물질로 吸着시킨다. 適當한 pH 度는 8.8~9.0이나 Al(CH) 같은 물질의 溶解를 顯慮하여 pH 7.6~8.0으로 할 것이며 (3) 및 (4) 狀態에서도 일부 제거될 것이다. (2)에서는 하기 ion 交換法이 이용된다. ion 交換法은 어디까지나 ion 狀態에서이고, 타상태에서는 효력이 없다. 물론 ion 교환과정에서 타상태의 것이 ion 化 하면 제거되지만 強固한 colloid 같은 狀態에서는 그것이 불가능하다. (5)에서 Stranb의 연구에 의하면 水面으로 부터의 carry over 現象이 없을 때 700psi 以上에서 SiO₂가 現저히 蒸汽相에 移行하는 것이 확인되었다.

蒸汽中の 硅酸은 0.1ppm 이하라야 하며 그러는 데는 罐水中 硅酸은 5ppm 이하에 확보하여야 할 것이다. 移行은 罐水의 SiO₂ 濃縮度에 비례하고 飽和壓力溫度상승에 증가한다. 硅酸을 제거하는데 하기 2종 방법이 있다.

(i) 硅非化에 의한 陰 ion 교환제거 :

원래 硅酸의 難問題點은 그것이 Ca 鹽 또는 Mg 鹽과 反應하여 難溶性의 堅強한 礬石을 成出하는 까닭이다.



또 이 硅酸鹽礬石의 熱傳導度는 다른 礬石에 비하여 가장 低劣하므로 지장이 많다.

일차적으로 硅酸鹽礬石을 방지하는데는 가급적 硅酸을 먼저 제거하든지 用水를 자못 苛性化하여 生成하는 礬石을 可溶性으로 하는 것이 필요하다.

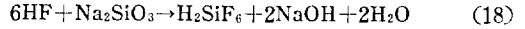
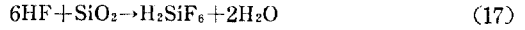
硅酸은 弱酸이므로 強鹽基性 陰 ion 이 아니면 ion 交換이 불가능하다.

1948年 SiO₂를 弗素로 強酸性化하여 弱鹽基性樹脂로 陰 ion 吸着(anion adsorption)에 의한 것이 최초의 ion 交換除去이다. 즉 硅酸을 硅非化水素酸(flusilicic acid H₂SiF₆)에 強酸化하여 陰 ion 交換樹脂에 이 酸의 吸着을 가능케 한다.

이 방법을 다른 물질제거방법과 병행하여 水中의 固形物質 및 硅酸의 함유량을 감소케 한다.

再言하면 用水가 陽 ion 交換을 완료한 후 陰 ion 交

換裝置에 들어갈때에 弗化水素(HF)를 給與하여 硅非化水素酸을 變出한다.



즉, H₂SiF₆는 強酸이므로 Cl⁻, SO₄⁼ 등과 同樣으로 弱鹽基性 陰 ion 交換樹脂의 吸着에 의하여 제거케 된다.

그런데 弗化水素를 다루는 위험을 피하기 위하여 原水가 陽 ion 交換裝置로 들어가기전에 그것에 中性物인 弗化소오다(sodium fluoride iNaF)를 주입하여 弗化水素를 變出하여 2차적으로 식(17)의 反應을 달성한다.



또 弗化水素를 안전히 주입하는 다른 방법은 水素 zeolite(cation exchanger)에 不溶性의 弗化칼슘(CaF₂)를 직접 혼입하는 것인데 그 반응은 아래와 같다.



위와 같은 硅酸除去에 완결을 강행키 위하여 餘分의 弗化物이 필요하고 最後에 그 餘分의 弗化物을 제거키 위하여 酸 또는 alkali 의 追加가 필요하다.

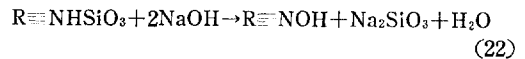
(ii) 強鹽基性 陰 ion 交換에 의한 제거 :

1960년경 R≡NOH→R≡N⁺OH⁻ 같은 強鹽基性 陰 ion 交換樹脂의 발견으로 직접 SiO₂의 제거가 가능케 되었다.

H 型 陽 ion 交換을 행한 用水는 酸性이지만 그것을 陰 ion 交換樹脂에 통과하면



上式과 같이 交換하여 純水가 된다. 또 再生反應은



上記는 SiO₂가 전부 ion 化한다는 假定下서이다. 그러나 SiO₂의 存在狀態는 多樣的이므로 亦是·完全除去는 곤란하여 現在까지의 完結제거는 蒸溜法이다.

罐內水質處理(補助處理)(Internal treatment of feed water)

處理劑 :

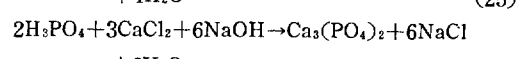
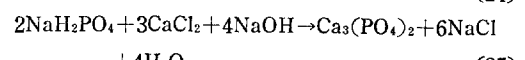
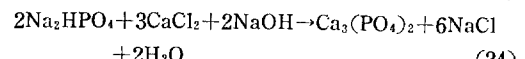
第三(正)磷酸소오다(trisodium phosphate; Na₃PO₄)

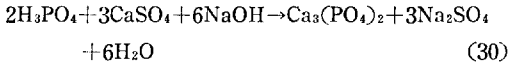
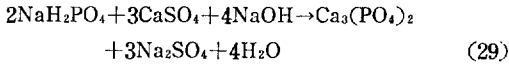
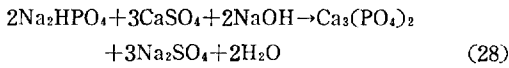
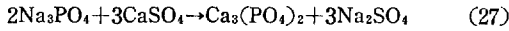
第二 " (disodium phosphate; Na₂HPO₄)

第一 " (monosodium phosphate; NaH₂PO₄)

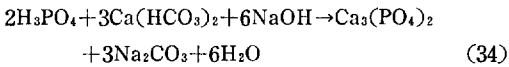
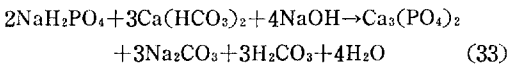
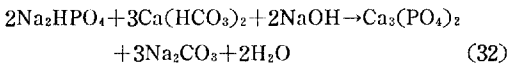
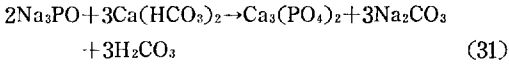
磷酸 (phosphoric acid; H₃PO₄)

非炎酸 硬度物質에 대한 磷酸鹽 및 磷酸의 添加 :





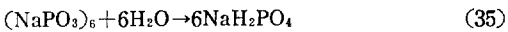
炭酸硬度物質에 對한 磷酸鹽 및 磷酸의 添加 :



磷酸鹽 및 磷酸의 水質處理에 있어서 非炭酸硬度物質 및 炭酸硬度物質을 曄別하고 正鹽인 第三鹽은 反應에 苛性소오다를 要求치 않고 第二鹽, 第一鹽 및 酸은 漸次로 더 많은 苛性소오다를 要求하며 罐水의 pH 度를 低하게 한다. 換言하면 罐水의 pH 度에 의하여 이들 磷酸 또는 磷酸을 선택하여 사용하므로 水質處理와 동시에 罐水의 pH 를 調整할 것이다.

上記 磷酸鹽以外에 (NaPO₃)_n 型의 메타-磷酸소오다 (meta-sodium phosphate)가 있는데 그것은 第一鹽인 NaH₂PO₄의 脫水型으로서 水中에서 다시 그것에 元狀復歸케 되는데 그 元狀復歸하는 遲緩作用(timedelay)으로 복잡한 給水施設內에 充塞物의 急造가 없이 罐內에 給水케 된다.

예를 들면 Hexameta sodium phosphate에서



이 反應期間中에 汽罐에 給水가 완료되므로 送水中의 地障을 攄케 된다.

그러므로 메타-磷酸소오다는 그 溶液을 短期間分 製 조하여 급속히 사용할 필요가 있다.

防蝕添加劑

(a) 亞黃酸소오다(sodium sulphite);

用水의 腐蝕性은 그 溶存한 가스 즉 酸素·炭酸가스 등에 의거하고 그중에도 酸素가 首位이므로 그것의 完全 제거가 腐蝕防止에 중대시되는 바이다.

가스의 溶存度는 그 溶水의 온도와 水面上 大氣中의 그 分壓力에 관계된다.

만일 그 水溫이 沸登點以上에 달하고 그 水面의 大氣로부터 가스가 완전히 이동되면 그 가스는 溶液으로부터 완전히 제거된다. 그것이 給水를 脫氣(deaerating)

하는 원리이다. 즉 用水가 蒸汽와 直接接觸하여 가열된 가스가 脫氣器(deaerator)로부터 器外에 탈출케된다.

이 방법에 의하여 溶存되었든 酸素는 실제상 零에 接近까지 감소된다.

상기한 酸素의 기계적 제거법에 대한 一轉換이 화학적 방법이다. 그 가장 흔히 사용하는 添加劑는 亞黃酸소오다인데 酸素와 化合하여 黃酸소오다가 된다.



當量關係上 完全反應을 위하여 酸素 1對 亞黃酸소오다 8의 重量比가 화학적 방법은 물질의 소비일 뿐만 아니라 水中에 溶解物을 증가한다. 그러므로 다량의 酸素를 溶存한 用水의 脫氣에는 화학적 방법보다 기계적분리가 유리하며 兩者 併設에는 기계적방법이 主이다.

反應速度는 pH 7에 迅速하고 10~12에 極히 緩慢하며 提業에 不適하다.

이 反應을 加速하기 위하여 極微量의 金屬 ion 例하면 Cu, Ni, Mn, Fe 등의 鹽類를 觸媒로 混合投入할 것이다.

(b) Hydrazine

Hydrazine(N₂H₄)는 強還元性物質로서 2종의 목적에 사용하는데 제 1에 脫酸素 제 2에 炭酸에 의한 腐蝕의 방지이다.

(1) 脫酸素 :



이때에 N₂는 脫氣器로 또는 汽罐 및 汽機를 통하여 turbine ejector로 脫氣된다.

Hydrazine는 150~5,500psi 壓力에까지 사용되는데 400F에서 分解가 開始된다.

그러므로 250psi 이하 壓力에서는 特히 觸媒의 사용이 필요하다고 사료된다. 觸媒로서는 Fe, Cu 등의 微量添加이다.

(2) 炭酸에 의한 腐蝕의 방지 :

大概 Hydrazine는 理論量보다 25% 정도 過剩添加를 행한다. 그 過剩분에 대한 Stranb의 연구에 하식과 같이 분해하는 것이 인정되었다.

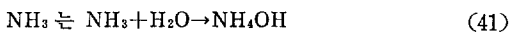
즉 360F 이상에서 부분적으로 분해하여



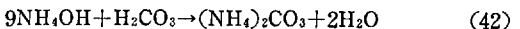
900F 高溫에서



만일 溶解酸素가 있으면



이 NH₄OH가 復水器系統內에서 炭酸에 대한 防蝕作用을 한다.



그러므로 Hydrazine 은 汽·水中의 溶存酸素의 제거 뿐만 아니라 그 殘餘分으로 炭酸性腐蝕까지 방지케 된다.

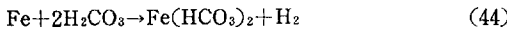
단, 過剩添加分으로 발생하는 ammonia 는 銅 및 銅合金을 侵蝕하니 주의할 점이다.

註: 炭酸(H₂CO₃)의 腐蝕은 주로 復水器系統에서 발생하는 현상으로서 汽罐內部的 그것과 동일시하지는 않으나 역시 중대한 장애이므로 그 원인을 고찰할 필요가 있다.

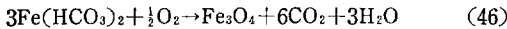
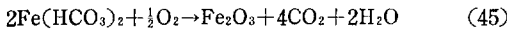
蒸汽中の CO₂는 復水에 溶解되어 炭酸이된다.



이 炭酸이 復水を 酸性化하여 鐵材를 溶解한다.

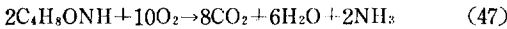


이때에 酸素가 있으면 酸化 第一鐵 및 酸化 第二鐵을 生成하고 遊離된 炭酸가스는 상술한 反應을 반복하여 繼續的으로 腐蝕에 증진된다.



Mo-morpholine:

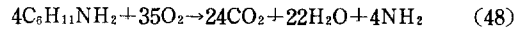
Mo-morpholine(C₄H₈ONH)은 고온에서 溶存酸素와 作用하여 암모니아를 成出한다.



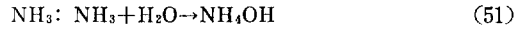
이 NH₃는 Hydrazine 의 경우 식(41)과 同樣으로 NH OH 가 되어 炭酸을 中和케 된다.

Cyclohexylamine:

Cyclohexylamine(C₆H₁₁NH₂)에 대해서는 高温에서



상기 右邊은 극히 不安定하다.



역시 Hydrazine 의 경우와 同樣으로 炭酸을 中和케 한다.

결 론

汽力發電所의 火·煙側은 過熱器 附近에 vanadium pentoxide(V₂O₅)로 인한 금속의 融點引下 및 煙道—煙突面에 sulphuric anhydride; SO₃)의 露點引上等의 방지를 위한 添加劑程度인데 그것들도 高壓使用에 불과하다.

그와 반대로 水·汽側은 淨水場으로부터 復水器의 出口까지 長大한 과정이다. 따라서 處理劑 및 添加劑의 사용이 許多하며 그 사용의 適·否가 운영상 優·劣을 좌우케 되니 이에 대한 細心한 留意를 요망하는 바이다.

<P. 62에서 계속>

Modified Test Procedure, C.H. Hunter, et al.

Cable Installation Technique Challenging Sharp Difference in Land Elevation, T. Imai, et al.

The Underground HV DC Link for the Transmission of Bulk Power from the Thames Estuary to the Center of London, F.H. Last, et al.

Predetermination of the Behavior of Polluted Insulators, P. Claverie

Three-State Models in Power System Reliability Evaluations, J. Endrenyi.

Late Discussion of "Calculation and Testing of Damper Winding Current Distribution in a Synchronous Machine With Alient Poles," S.B. Jovanovski.

Discussion of "The Cycloconverter Driven Doubly-Fed Induction Motor, N.L. Schmitz, W.F. Long.

會 員 動 靜

☆林容澈 理事: 前 韓電理事였던 林容澈會員은 1972年 2月 11日자로 京仁에너지株式會社 副社長에 就任.

☆李會경: 大韓洋灰 開慶工場電氣課長에서 서울 서빙고工場 電氣課長으로 轉任.

☆金淇龍: 崇田大學校 理工大學電子計算所長으로 在職하시다가 弘益大學校 理工大學 電子計算學科 教授로 轉任. 電子計算機學術研究次 1972年 2月 21日~3月 15日까지 일 본(동경) 방문.