

부식 및 스케일 억제제에 의한 냉각수 수질향상

조관형 · 우달식* · 황병기**

청운대학교 건설토목환경공학과, *한국계면공학연구소 물환경연구실, **상명대학교 토목환경공학부
(2008년 7월 3일 접수; 2008년 10월 20일 수정; 2009년 1월 12일 채택)

Improvement of Cooling Water Quality by Corrosion and Scale Inhibitor

Kwanhyung Jo, Dal-Sik Woo* and Byung-Gi Hwang**

Department of Civil and Environmental Engineering, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea
*Water Environment Laboratory, Korea Interfacial Science and Engineering Institute, Chungnam 330-270, Korea
**Division of Civil and Environmental Engineering, Sangmyung University, Chungnam 330-720, Korea
(Manuscript received 3 July, 2008; revised 20 October, 2008; accepted 12 January, 2009)

Abstract

This study was investigated to control the corrosion and scale at the cooling water system in steel works. Laboratory and field tests were performed for the indirect cooling water system of plate mill. Throughout the experiment, various factors such as leakage of pipes, heating rate and capacity, and the reaction between existing and substitute inhibitors were carefully monitored. The results showed that the harmful effect of high temperature could be minimized, and satisfactory corrosion/scale controls were effectively achieved using inhibitor, even at the increased temperature of 80°C. The batch and field tests in the gas scrubbing cooling water system of blast furnace and cooling water system of corex plant indicated that the new inhibitor was more effective for the prevention of corrosion and scale than the existing one.

Key Words : Corrosion, Scale, Reduction, Cooling water, Steel mill

1. 서론

철강제품을 연속적으로 생산하는 공장은 규모가 매우 크며, 제지, 펄프 및 화학산업과 함께 “물을 소비하는 산업”이라고 불릴 정도로 물 사용량이 매우 많은 것으로 알려져 있으므로 수자원 보호의 측면에서 물을 절약하기 위한 노력이 필요하다¹⁾. 제철공정에서 사용되는 물은 크게 다음과 같이 구분될 수

있는데, 설비의 보호와 성형(molding) 조절을 위한 간접냉각수, 제품생산과 성형공정을 위한 직접냉각수, 가스세정수, 슬래그 냉각수로 분류된다. 철강제조공정은 매우 고온의 조건에서 이루어지기 때문에 대부분의 사용수는 냉각수인데, 냉각수의 재활용은 순환수의 염농도가 증가하므로 부식, 스케일 및 슬라임 등의 문제를 발생시키기 때문에 시스템을 원활하게 운영하기 어렵다. 결과적으로 각 시스템에서 요구하는 조건에 맞게 수질을 조절하고 문제점을 감소시키기 위해 부식방지제, 스케일 방지제, 슬라임 조절제 및 응집제 등의 약품을 주입하게 된다. 각 공정에서 사용되는 주입수와 약품을 살펴보

Corresponding Author: Kwanhyung Jo, Department of Civil and Environmental Engineering, Chungwoon University, Chungnam 350-701, Korea
Phone: +82-19-428-3287
E-mail: jokwan@chungwoon.ac.kr

면, 원료물질은 원광(ore)이나 석탄 등이 바람에 의해 날아가는 것을 방지하기 위해 살수(watering)와 약품이 필요하며, 원료물질 보관소의 폐수처리를 위해 응집제가 사용된다²⁾. 원료물질의 전처리 공정인 소결공장에서는 소결된 가스를 세정하고 기기나 장비를 냉각시키기 위하여 물이 사용된다. 이 과정에서 pH와 칼슘(Ca) 정도가 높기 때문에 스케일 방지제가 사용되고 부식방지제도 투입된다. 코크스 공장에서는 코크스를 냉각시키거나 기기, 장비 등을 냉각시킬 때 물을 사용한다³⁾.

최근 철강업계는 핵심 생산설비인 고로(blast furnace, 이하 BF)를 대형화하고 있는데, BF는 철광석을 녹이는데 사용하는 용광로로 높이가 100m를 초과하며 BF에서 모든 철강제품의 기본인 쇳물이 생산된다. BF 이외에 석탄 원광 환원공법(Coal Ore Reduction, 이하 COREX)도 있지만, 일반적인 방법은 아니며, BF가 제철소의 표준공법으로 사용된다⁴⁾. 철제조공정인 BF에서는 고로, 송풍구(tuyere) 및 밸브를 냉각시키고 고로가스(blast furnace gas, BFG)를 세정하며 슬래그를 냉각시키기 위해 물이 사용되는데, 고로, 송풍구 및 밸브를 냉각하는 것은 장비를 보호하기 위한 것이며 간접수를 사용하여 냉각한다(Fig. 1).

수처리 시스템은 열부하가 극도로 발생하여 부식이나 스케일 문제가 발생하기 쉬운데, 고로는 한번 가동하면 수년 동안 가동을 멈출 수 없기 때문에 이러한 문제들로부터 장비를 보호하는 일이 매우 중요하다. 강 제조공정에서는 간접수를 사용하여 랜스와 후드를 냉각시키고 전로 배출가스를 세정하고 슬래그를 냉각시키기 위하여 물이 사용된다. 이러한 시스템에서는 열부하가 극대화되고 스케일이나 부식 문제가 발생하게 되므로 부식방지제나 스케일

방지제를 사용해야 한다⁵⁾.

열간 압연공정에서 가열된 용광로와 여러 기계 및 장비를 냉각시키기 위한 간접수와 압연제품과 강제품 및 강판 등을 냉각하기 위한 직접수로 구분하여 물이 사용되는데, 개방순환식 간접냉각시스템에서는 부식방지제나 스케일 방지제가 수처리 약품으로 사용되고 있으며, 직접냉각시스템에서는 공정 중의 스케일이나 윤활유 등에 의해서 오염이 되며 침전이나 여과를 사용하여 처리한다. 이 시스템에서의 주요 문제점은 스프레이 노즐의 막힘 현상인데, 그 원인은 부유물질 때문이므로 부유물질의 제거과정이 필요하다. 부유물질 제거를 위한 약품과 노즐에서 발생하는 여러 장애를 막기 위해 응집제나 스케일 방지제가 사용된다⁶⁾.

냉간 압연공정에서의 물은 간접냉각수로 여러 기기나 장비, 그리고 기름 냉각설비를 냉각시키기 위해 사용하며 강판의 세정을 위해서도 이용된다. 간접 냉각시스템은 수처리를 위해 부식방지제나 스케일 방지제가 사용되는데, 제조되어 나온 강판제품에 직접적으로 물을 접촉시켜 세정한다. 이 때 수질은 제품의 특성에 영향을 미치므로 양호한 수질을 유지하는 것이 중요한다. 사용된 물은 산, 알칼리, 기름성분 등에 의해 오염된다. 이렇게 오염된 폐수를 처리하기 위해 pH 중화, 산화, 유수분리, 응집 침전 등의 방법이 적용되는데, 산이나 알칼리 외에도 크롬산염이 도금공정에서 배출되므로 독성이 강한 Cr^{6+} 을 환원제를 사용하여 Cr^{3+} 로 환원시켜 응집침전 처리한다^{7,8)}.

본 연구의 목적은 BF 집진수 및 COREX 간접 냉각수로 인한 설비의 스케일 발생억제 및 수질향상 방안을 제시함으로써 냉각시스템 설비의 부식 및 부착장애를 개선하고자 한다.

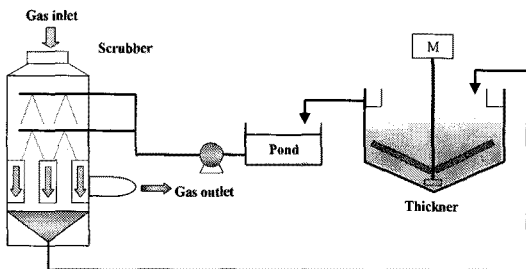


Fig. 1. Systematic diagram of cooling water in steel works.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 시료는 BF 집진수 및 COREX 냉각수로 이용되는 시료를 채취하여 실험하였으며, BF 침전지의 응집 실험에서는 집진수가 침전지에 유입되기 전에 시료를 채수하였다. 실험은 크게 회분식 실험, 현장적용실험으로 구분하여 수행되었는데, Fig. 2는 본 실험에 사용된 회분식 실험의 부식도(milligram per square decimeter per day, $mg/dm^2 \cdot$

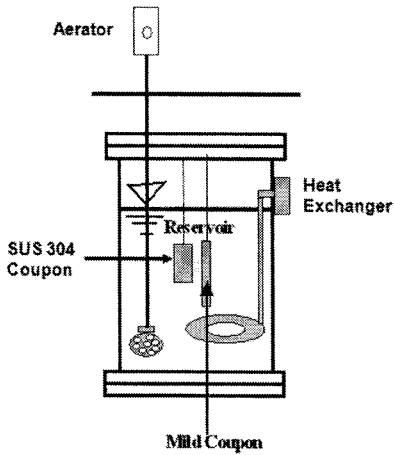


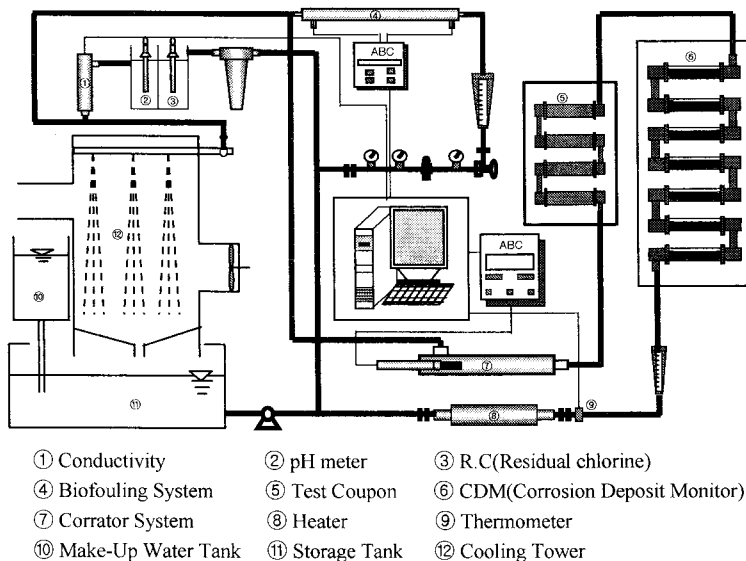
Fig. 2. Schematic diagram of batch reactor.

day, 이하 MDD) 및 부착도(milligram per cubic centimeter per day, $\text{mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{day}$, 이하 MCM) 실험장치이다. 회분식 실험장치는 부식도 및 부착도 시편이 부착되도록 특별히 고안된 5 L의 원통형 실험수조와, 온도를 50°C 로 조절하기 위해 자동 온도 장치가 부착된 heater로 구성되었다. 시편과 실험수의 원활한 접촉과 혼합을 위해 실험수조에 산기판을 설치하였다.

현장적용을 위한 실험장치는 Fig. 3에서 보듯이 보유수량 123 L, 순환수량 1,607 L/hr의 용량을 가지

며, 보유수량이 일정하게 유지하기 위한 급수 및 보조탱크, 약품의 자동 정량주입이 가능한 연속정량 펌프, Shell side의 부식률 및 침적 형성 정도를 측정할 수 있는 CDM (corrosion deposit & monitor), 부식률 (milli-inch penetration per year, 이하 MPY)을 자동으로 측정하는 CS (corrator system), 시편을 사용하여 부식도 및 부착도를 측정하는 CT (coupon test) 장치(Erichsen, Germany, HYGROTHERM 529/2000L), tube side에서 미생물에 의해 형성되는 슬라임 및 수질 중의 경도성분에 의해 생성되는 스케일과 부식산화물에 의한 침적 형성을 측정하기 위해 SSM (slime scale monitor) 장치(Erichsen, Germany, CORROCOMPACT 616)로 구성되어 있다.

BF 집진수 및 COREX 냉각수 4000 mL을 원통형 실험수조에 각각 주입하였으며, 실험수의 온도를 50°C 로 조절하였다. 시편과 실험수의 접촉과 혼합을 위해 폭기시키고, 부식도 및 부착도 측정이 가능한 시편 3종(SUS304, 탄소강 시편 및 열교환기 자체 재질)을 고안된 장치에 부착하여 실험을 수행하였다. 또한 MDD 및 MCM을 제어하기 위한 약품의 효과를 측정하기 위하여 Table 1에 나타난 것과 같이 2가지 약품(기준 약품(약품 C), 제안 약품(A-1))을 $15 \text{ mg}/\text{L}$ 로 주입하고, 4일간 운전한 후 시편의 무게



- | | | |
|----------------------|----------------|----------------------------------|
| ① Conductivity | ② pH meter | ③ R.C(Residual chlorine) |
| ④ Biofouling System | ⑤ Test Coupon | ⑥ CDM(Corrosion Deposit Monitor) |
| ⑦ Corrator System | ⑧ Heater | ⑨ Thermometer |
| ⑩ Make-Up Water Tank | ⑪ Storage Tank | ⑫ Cooling Tower |

Fig. 3. Schematic diagram of Pilot Cooling Tower.

Table 1. Chemical composition of corrosion and scale inhibitor

Term	Corrosion inhibitor	Scale inhibitor
A-1	-Phosphoric acid(5~20%) -ZnCl ₂ -PBTC (2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic acid) -Stabilizer	-Polyacrylic acid(20~30%) -Additive
C	-Phosphoric acid -ZnCl ₂ -PBTC (2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic acid)	-Acryl acid polymer -Additive

감량을 측정하여 MDD 및 MCM을 계산하였다.

현장적용 실험장치는 BF에만 설치하여 BF 집진수를 대상 시료로 하였다. BF 집진수에 사용 중인 기존 약품 C 및 본 연구자들이 제안한 약품 A-1을 급수 탱크에 각각 15 mg/L 주입시키고, 스테인레스(SUS 304) 시험 시편 3개 및 락 2개를 장착하여 1 m/sec의 유속으로 7일간 운전하였다. 7일간 운전 후 무게감량에 의한 MDD, MCM, MPY 등을 측정하였다³⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. BF 집진수 및 COREX 냉각수의 수질 특성

본 연구에서 선정한 대상시료는 BF 집진수 및 COREX 간접 냉각수이며, 그 수질 특성은 Table 2와 같다. pH는 7.91~8.43의 범위로 약알칼리성을 보였으며, 알칼리도와 칼슘경도는 BF와 COREX에서 각각 3,440 mg/L as CaCO₃, 128 mg/L as CaCO₃와 440 mg/L as CaCO₃, 645 mg/L as CaCO₃의 값을 보였다. COREX에서는 칼슘경도가 높고, BF에서는 알칼리도가 현저히 높았다. BF 집진수가 COREX 간접냉각수보다 pH가 높은 것은 중탄산이온(HCO₃⁻)을 다량 함유한 냉각수 중 화합하고 있는 이산화탄소가 분리되어 대기 중으로 휘발하고 중탄산이온에서 탄산

이온과 수산화이온이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 자연수는 중탄산이온이 많아도 수산화이온을 방출하지 않기 때문에 pH가 높아지지 않는데, 응집공정 시 알칼리도가 적을 때에는 좋은 플록(floc)을 얻기 어려운데 이때 소다회(Na₂CO₃)나 소석회(Ca(OH)₂) 등의 알칼리제를 주입하면 좋고, 알칼리도가 높을 때에는 응집제 사용량이 증대되어 비경제적이 된다. 따라서 BF 집진수의 알칼리도가 COREX 간접 냉각수에 비하여 월등히 높기 때문에 좋은 플록을 얻기 위해서는 응집제 사용량이 다량으로 소요될 것으로 보인다. 또한 일시경도(탄산경도)는 중탄산이온과 결합한 것으로서 알칼리도가 높은 BF 집진수가 일시경도가 높을 것이며, 반면에 염소이온이나 황산이온 등과 결합하여 형성되는 영구경도(비탄산경도)는 BF 집진수나 COREX 간접냉각수 모두 비슷한 수준이므로 영구경도에 의한 영향은 미미할 것으로 보인다. 전기전도도는 BF 집진수가 COREX 간접냉각수보다 높는데, 냉각수의 부식전지(corrosion cell)에 있어서 전해질로서의 역할을 하는 부식 촉진인자로서 전기전도도가 높은 물에서는 부식이 증가한다. 이러한 결과를 살펴볼 때 BF 집진수에서는 염소이온, 황산이온 등과 같은 부식성 이온들의 증가를 초래하여 산화피막을 파손시키고 침적물이 하부에 농축된 이온이 국부부식을 유발하며, 금속표면의 각 부분에서 부식반응 시 요구되는 전기적인 중화를 빨리 만족시켜 부식을 초래하므로 전기전도도는 관리해야 할 것으로 판단된다.

Table 2. Characteristics of cooling water quality in BF and COREX

Measurement item	BF	COREX
pH	8.43	7.91
Conductivity (mS/cm)	17.08	11.74
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	3,440	440
Calcium hardness (mg/L as CaCO ₃)	128	645
Chloride ion (mg/L)	2,340	2,940

3.2. 회분식 실험

본 연구에서는 BF 집진수 및 COREX 간접 냉각수를 대상으로 약품(약품 A-1 및 C)을 주입하여 일정한 온도(50℃)를 유지시키면서 4일 후의 MDD 및

MCM을 분석하였다. BF 집진수에 약품을 주입하고 4일후 시편 종류에 대한 MDD 및 MCM의 변화를 나타낸 것은 Fig. 4와 같다.

Mild 시편(탄소강)의 경우 부식도(MDD)는 무약품 처리시 113 MDD와 비교하여 약품C를 사용하였을 경우에는 92 MDD로 약 1.2배의 효과가 있으며, 약품 A-1을 사용하였을 경우에는 45 MDD로 약 2.5배의 부식제어 효과를 보였다. SUS 304 시편의 경

우 약품처리시 무약품 처리에 비해 1.5~2.3배의 부식제어 효과를 보였으며, 부식도(MDD)의 범위는 0.32~0.72 MDD로 매우 낮은 값을 나타내었다. 열교환기 시편의 경우 무약품 처리에 비해서 약품 A-1의 부식제어 효과는 6배, 약품C의 경우는 2배 정도의 효과가 있었다.

Mild 시편의 경우 부착도(MCM)는 모든 경우에 30 MCM이하로 약품처리시 1.3~1.8배의 부착제어

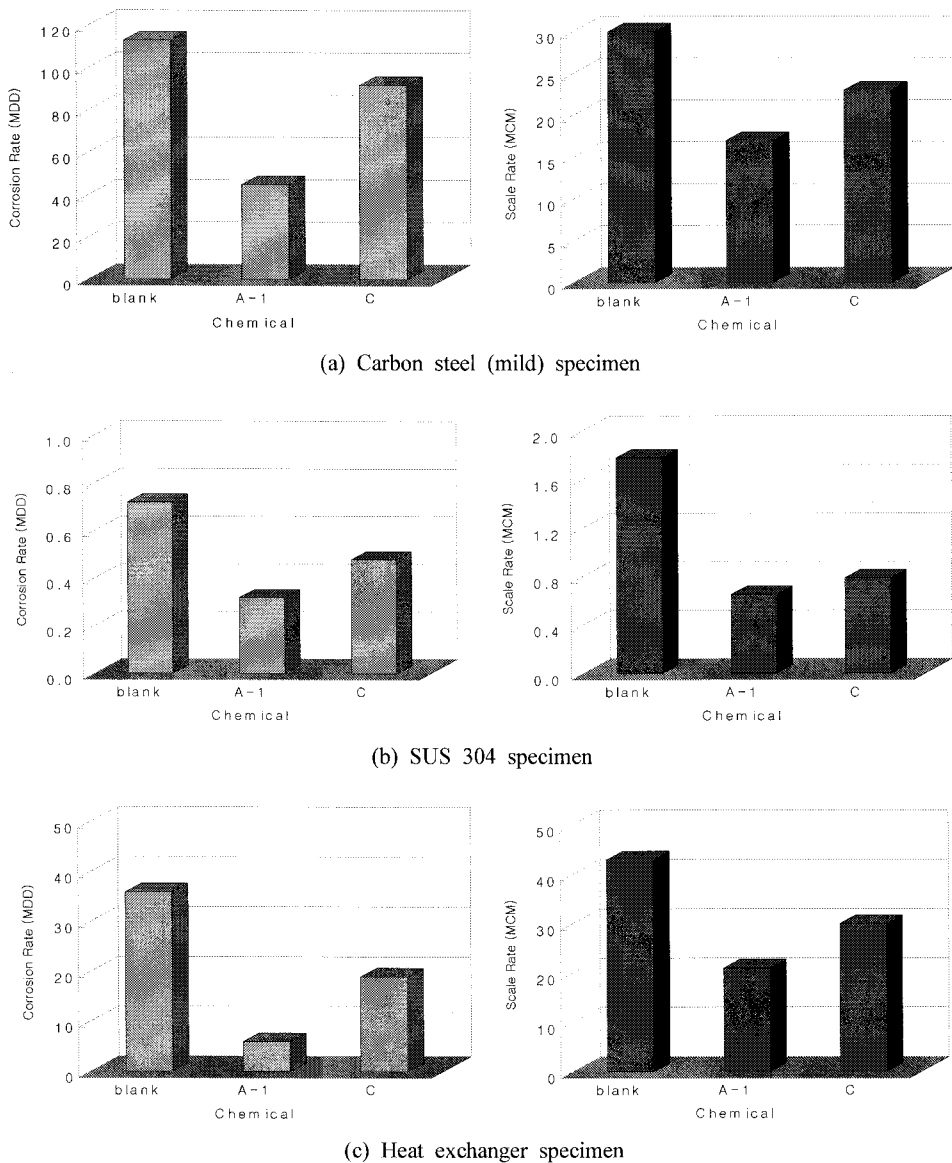


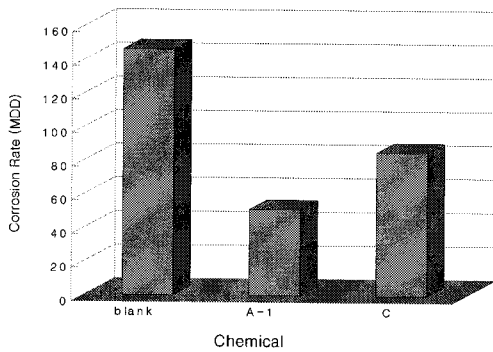
Fig. 4. MDD and MCM change with different corrosion inhibitors for BF dust collector water.

효과가 있었고, SUS 304 시편의 경우 무약품 처리에 비해 2.3~2.7배의 부식제어 효과를 보였으며, 열교환기 시편의 경우 1.4~2배의 효과를 보였다.

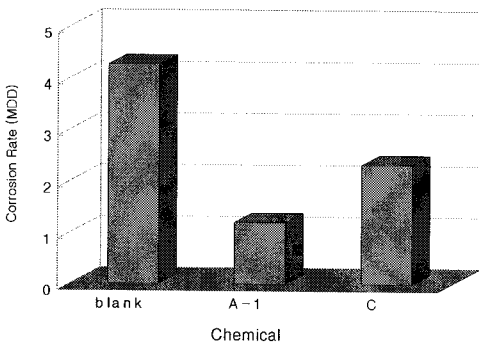
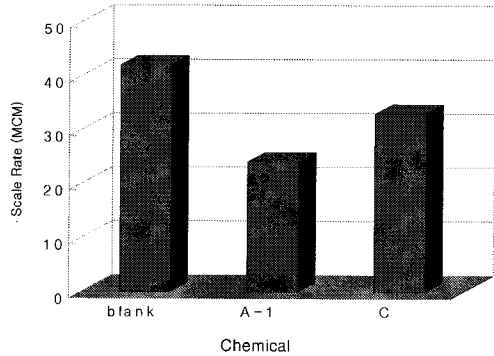
COREX의 냉각수에 약품을 주입하고 4일 후 시편의 종류에 대한 MDD 및 MCM의 변화는 Fig. 5와 같다.

탄소강(Mild) 시편을 사용한 경우에 부식도는 무약품 처리시 150 MDD, 약품C로 처리시 85 MDD,

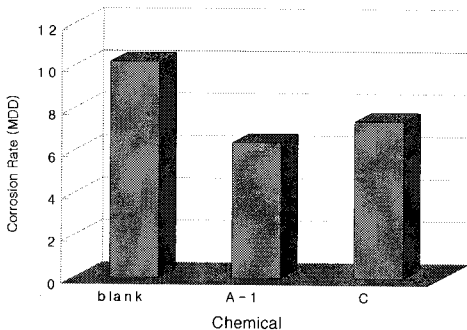
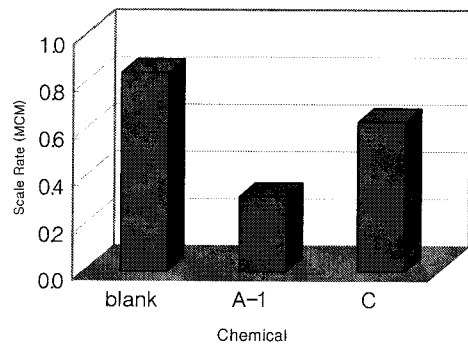
그리고 약품 A-1으로 처리 시 51 MDD로 나타났으며, 약품 주입으로 약 1.5~3배 정도의 부식 제어 효과를 보였고, SUS 304 시편의 경우는 부식도가 1.2~4.3 MDD로 약품주입으로 인한 부식도 제어 효과는 1.8~3.5배 이었으며, 열교환기 시편의 경우 무약품 처리 시 10 MDD였으나, 약품처리 시 부식도는 6.4~7.4 MDD로 약 1.5배의 부식제어 효과가 있었다.



(a) Carbon steel (mild) specimen



(b) SUS 304 specimen



(c) Heat exchanger specimen

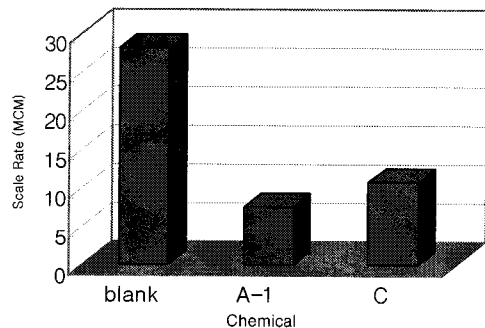


Fig. 5. MDD and MCM change with different corrosion inhibitors for COREX cooling water.

탄소강(Mild) 시편을 사용한 경우에 부착도(MCM)는 무약품 처리 시 42 MCM, 약품C로 처리 시 33 MCM, 그리고 약품 A-1 처리 시 24 MCM으로 나타났으며, 약품 주입으로 약 1.3~1.5배 정도의 부착 제어효과를 보였다. SUS 304 시편의 경우는 부식도가 1 MCM이하로 약품주입으로 인한 부식도 제어 효과는 1.3~2.7배였다. 또한 열교환기 시편의 경우 무약품처리 시 28 MCM이었으나, 약품처리 시 부착도는 7~11 MCM으로 2.5~4배의 부착제어 효과가 있었다. Rajani의 연구결과⁹⁾에 따르면 부식억제제를 주입할 때 결정에 흡착된 스케일 방지제의 작용기 중 일부는 흡착에 관여하고 나머지는 결정에 이온성을 부여하여 정전기적 반발력을 증가시켜 결정은 분산상태를 유지하기 때문이라고 보고하고 있다.

3.3. 현장적용 실험

BF 집진수를 현장실험장치에 연결하고 회분식 실험에 사용했던 2종의 약품(A-1, C)을 주입하여 7

일 후 시편에 대한 MDD 및 MCM의 변화를 살펴보았다. 현장의 온도인 45~55℃에서 7일간 운전한 후 시편과 랙에 대한 MDD의 변화는 Fig. 6와 같다. MDD의 경우 시편 및 랙에 있어서 약품처리와 무약품 처리 모두에서 0.8~1.4 MDD의 매우 낮은 부식율을 나타내었으며 약품주입에 따라 약간의 부식도가 감소하였다.

Raman 등¹⁰⁾과 Woo 등⁵⁾의 연구에 의하면 50℃ 이하에서는 용존산소의 금속표면 확산속도가 탈기속도보다 빠르므로 수온 상승에 따라 부식도가 증가하였고, 50℃ 이상에서는 탈기속도가 확산속도보다 커서 부식도가 감소하거나 일정한 결과를 보여주었는데, 본 실험에서는 비교적 일정한 온도에서 부식억제제를 변화시켜 실험을 수행하였으므로 큰 차이가 없었다.

현장의 온도인 45~55℃에서 7일간 운전한 후 시편과 랙에 대한 MCM의 변화는 Fig. 7과 같다. 무약품처리 시 시편의 부착도(MCM)는 8~9.5 MCM이

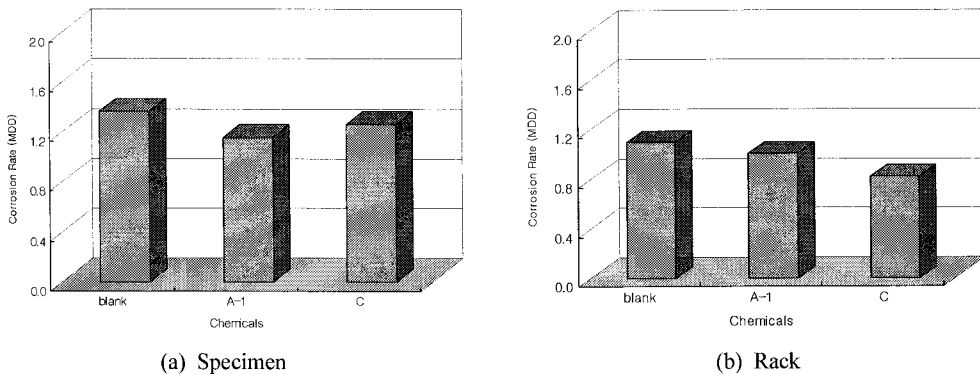


Fig. 6. MDD change of specimen and rack with different corrosion inhibitors.

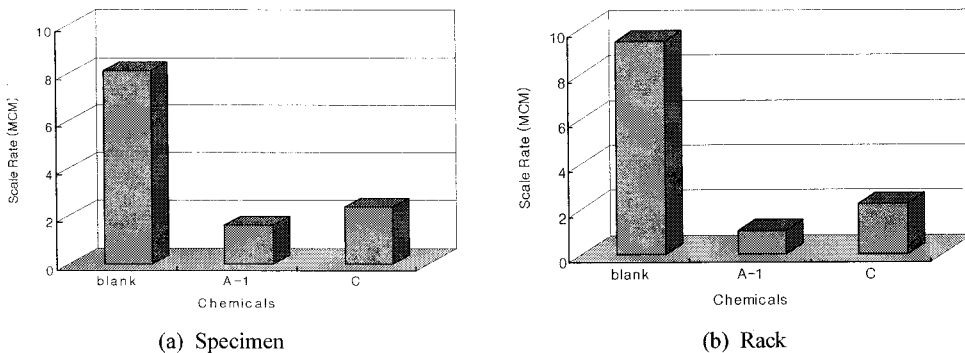


Fig. 7. MCM change of specimen and rack with different corrosion inhibitors.

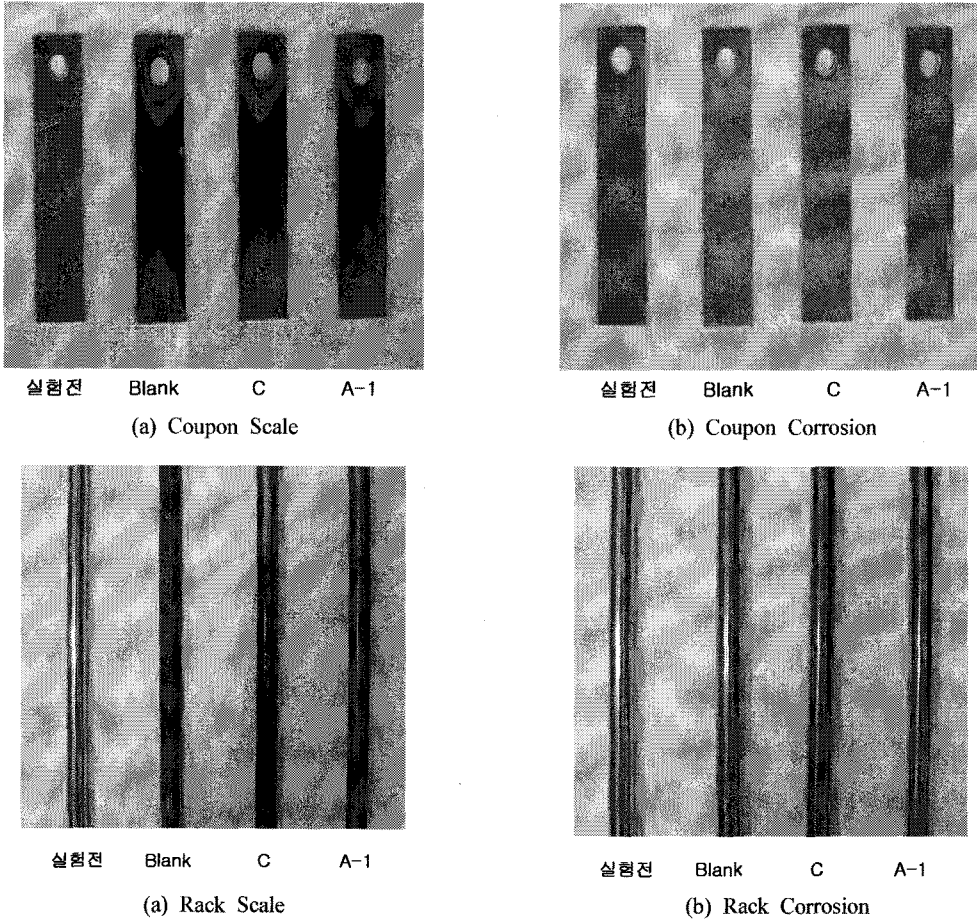


Fig. 8. Photographs of coupon and rack in PCT.

였으나, 약품처리 후 MCM은 약품 C의 경우 2.4 MCM 이하로, 약품 A-1은 1~1.5 MCM 이하로 감소하여 무약품 처리에 비해 각각 3.4~4.3배, 5.1~9.5 배 효과가 좋았다.

BF 집진수 PCT 실험의 결과 얻어진 SUS 304 시편과 랙의 형상은 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 어떤 약품을 쓰던지 실험 후에는 scale이 부착되는 경향을 볼 수 있는데, 약품 A-1을 적용하였을 때 기존약품 C보다 다소 scale량이 적은 것을 알 수 있었으며, 부식상태로 비슷한 경향을 보여주고 있다.

4. 결 론

BF 집진수 및 COREX 냉각수를 대상으로 한 회

분식 실험과 BF를 대상으로 한 현장 실험으로부터 도출된 결론을 살펴보면 다음과 같다.

1) 실험실 규모의 실험 결과 무약품처리시 시편의 부착도는 8 MCM 내의였고, 기존의 약품처리 후 부착도가 3 MCM이하로 감소하였으나 제안 약품 A-1을 주입할 경우 기존 약품 C보다 부착도 제어 효과가 우수한 것으로 나타난 것을 보았을 때, 적절한 약품으로 처리하는 것이 약품처리하지 않는 것보다 부착도를 낮추는데 좋다.

2) BF 집진수를 현장실험장치에 연결하고 현장의 온도인 45~55℃에서 7일간 운전한 후 약품을 주입하여 부식도 및 부착도의 변화를 살펴본 결과, 부식도의 경우 시편 및 랙에 있어서 약품처리와 무약품 처리 모두에서 0.8~1.4 MDD의 매우 낮은 부식율을

나타내었으며 약품주입에 따라 부식도가 감소한 것을 보았을 때, 적절한 약품으로 처리하는 것이 약품 처리하지 않는 것보다 부식도를 낮추는데 좋다.

감사의 글

이 논문은 2007년 청운대학교 학술조성 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- 1) Nemerow N. L., Dasgupta A., 1991, Industrial and hazardous waste treatment, Van Nostrand Reinhold, 478-502.
- 2) Osantowski R., Hendriks R., 1980, Treatment of steel plant blast furnace effluent using physical/chemical techniques, Proc. 35 Purdue Ind. Waste Conf., 725.
- 3) US. Department of the Interior, 1967, Blast furnaces and steel mills, Industrial Waste Profile, 3(1), Washington, D.C.
- 4) Cho Y. I., Woo D. S., Cho Y. T., Jo K. H., Nam S. H., 2002, Application of corrosion inhibitors to water distribution systems, J. Environmental Science, 11(5), 411-418.
- 5) Woo D. S., Myung B. T., Moon J. K., Hwang B. K., Moon K. S., 2004, The effect of temperature and concentration cycles on the fouling of the cooling equipments in the open recirculating cooling system, J. KSEE, 26(7), 759-766.
- 6) Bullard R., 1994, Cooling water system helps Georgetown steel break continuous casting record, Betz, 215-250.
- 7) Gleason J. D., 1995, The impact of poor water treatment practices on the electric furnace, Betz, 55-70.
- 8) Herro H. M., Port R. D., 1993, The NALCO guide to cooling water systems failure analysis, McGraw-Hill, Inc., 160-210.
- 9) Rajani G. L., 1983, Cooling waterside corrosion, scaling and fouling problems and control in chemical process industries, Corrosion & maintenance, July-Sept., 195-200.
- 10) Raman A., Labine P., 1996, Temperature effects on inhibitors and corrosion inhibition, Corrosion 96, The NACE International Annual Conference and Exposition, Houston, 216-230.