

pH, 알칼리도, 염소이온이 동관의 부식 부산물 용출에 미치는 영향

김선일 · 광필재 · 이운기 · 우달식 · 남상호
건국대학교 환경공학과

Effects of pH, Alkalinity and Chloride on Release of Corrosion By-product in Copper Pipes

Sun-Il Kim · Phill-Jae Kwak · Un-Gi Lee · Dal-Sik Woo · Sang-Ho Nam
Department of Environmental Engineering, Kon-kuk University

Abstract

In this research, there has been speculation about effects of pH, alkalinity, and chloride, each of which are major factors in water for the corrosion of copper pipes frequently used as the distribution system throughout the world. It is believed that these factors release a corrosion by-product. The results show the following that the first, for each water sample of pH 7, 8, and 9, various concentrations of alkalinity at 10, 50, 100, 150 mg/L was tested. It was found that conditions of higher pH led to decreased concentrations of copper by-product. For each pH, higher alkalinity produced higher concentrations of copper by-product. The second, higher chloride concentrations led to decreased concentrations of copper by-product. Apparently this was due to the Nantokite(CuCl) formation on the inner walls of the copper pipes with the passage of time. The third, when 25, 50mg/L of chloride were added, the average decreasing rate of copper release concentration was 45.7, 66.7%, respectively.

I. 서 론

상수도 배관의 부식은 적수로 인한 수질저하로 소비자의 건강과 심미적인 문제점을 야기시키며, 누수 또는 부식생성물의 축적에 의한 통수량의 저하에 따른 관의 보수나 교체 등의 경제적인 문제점을 발생시킨다. 부식의 발생은 주로 관 재질, 스케일이나 산화막의 형성 그리고 수리학적 조건 등에 영향을 받는다. 최근 국내·외에서 상수도 배관의 부식에 대한 피해사례가 여러 차례 보고되고 있다.^{1,2)}

현재 국내·외의 옥내 배관으로 많이 사용되는 관종은 동관, 주철관, 스테인레스 스틸관 등이 있으며, 이들 관종 중 본 연구에서 채택한 동관은 현재 국내·외에서 보편적으로 사용되며, 많은 연구가 진행되고 있다.²⁾ 동관의 부식속도와 부식부산물 용출을 억제하기 위해서는 pH와 알칼리도 조정이 필요하다. 만일 동관의 부식에 있어서 pH와 알칼리도가 미치는 영향을 완전히 평가하지 않은 상황에서 pH와 알칼리도의 조정은 오히려 부식을 촉진할 수도 있다. 따라서 pH와 알칼리도를 적절히 조절하는 것은 매우 중요하다. 또한 자연수 중에 일

반적으로 존재하는 염소이온은 동관에 대해 균일 부식이나 핏팅에 있어서 부식속도를 증가시키는 인자로 알려져 있기 때문에²⁾ 염소 이온의 농도에 따른 동관의 부식속도와 부식 부산물 용출에 대해 연구하는 것은 매우 필요하다고 생각된다.

본 연구는 급수관으로 많이 이용되고 있는 동관을 대상으로 주요 수질 영향인자인 pH, 알칼리도와 염소 이온이 관의 부식 부산물 용출에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 시편의 유효용량은 60ml, 길이는 60cm, 관경은 8mm, 관 두께는 1mm이다. 시편은 0.1M-NaOH를 사용하여 2분 동안 세척을 하여 관내의 유기 침착물을 제거한 후 3차 증류수로 5회 세척하였다.³⁾ 실험장치는 Fig. 1.과 같으며, 시편의 양끝은 고무마개로 밀봉하였으며, 온도는 자동온도조절장치에 의해 20±1℃로 유지하였다.

2. 실험방법

본 연구에 이용한 시험수는 3차 증류수와 수돗물로 조제하였다. pH는 0.1M-NaOH와 0.1M-CH₃COOH를 이용하여 7, 8, 9로 조정하였으며, 알칼리도는 0.1M NaHCO₃를 이용하여 10, 50, 100, 150 mg/L as CaCO₃로 맞추었다. 또한 pH 조정시 첨가 되는 화학제에 의해서 각 시료마다 달라지는 이온 강도를 일정하게 조절하기 위해서 0.01M-NaClO₄로 조절하였다.³⁾ 실험은 162일간 진행되었으며, 시험수의 수온은 20±1℃로 유지하였다. 적정 DO 농도를 유지하기 위해서 3일 간격으로 시험수를 교체하고, 9일 마다 처리수의 pH를 2로 낮춘 후, 총 구리농도는 유도결합 플라즈마 발광광도법(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Labtan 8440)을 이용하여 측정하였다.

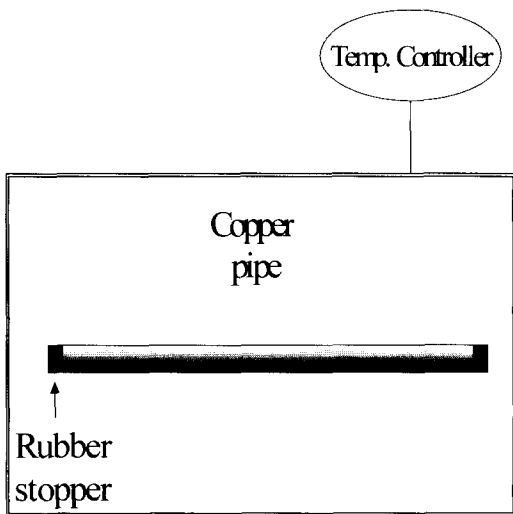


Fig. 1. Schematic diagram of pipe rig test.

III. 결과 및 고찰

1. pH와 알칼리도에 따른 부식 부산물 용출

본 연구는 동관의 노화(aging)에 따라 부식에 미치는 영향을 고찰하기 위해서 pH 7, 8, 9에서 알칼리도가 10, 50, 100, 150mg/L as CaCO₃일 때 162일 동안 구리 용출 농도의 변화를 관찰하였으며, 그 결과는 Fig. 2.와 같다.

pH가 낮아수록 용출되는 구리농도는 증가하였다. 각각의 pH에서 알칼리도가 높아질수록 용출 구리농도는 증가하였다.

pH 7에서 실험 초기 용출 구리농도는 급격히 높아지다 시간이 경과할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 새 관으로 실험을 시작하였으므로 스케일 형성이 초기에 되지 않아서 부식속도가 증가하다 스케일 형성이 이루어진 이후 부식속도가 서서히 감소하였기 때문이라 생각된다. pH 8, 9에서도 실험 초기에는 구리의 부식 속도가 증가하다가 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 pH 6에서 pH 8까지의 범위에서 동관의 부식 실험을 한 Edwards 등⁴⁾의 연구에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 pH가 높은 상태에서는 국부 부식인 핏팅(Pitting)이 일어나며, pH가 낮은 상태에서는 균일 부식이 나타난다.⁵⁾ pH가 부식에 영향을 미치는 이유는 탄산칼슘의 침전 전위(precipitation potential), 용존 CO₂ 농도와 스케일의 형성에 영향을 주기 때문이다.⁶⁾

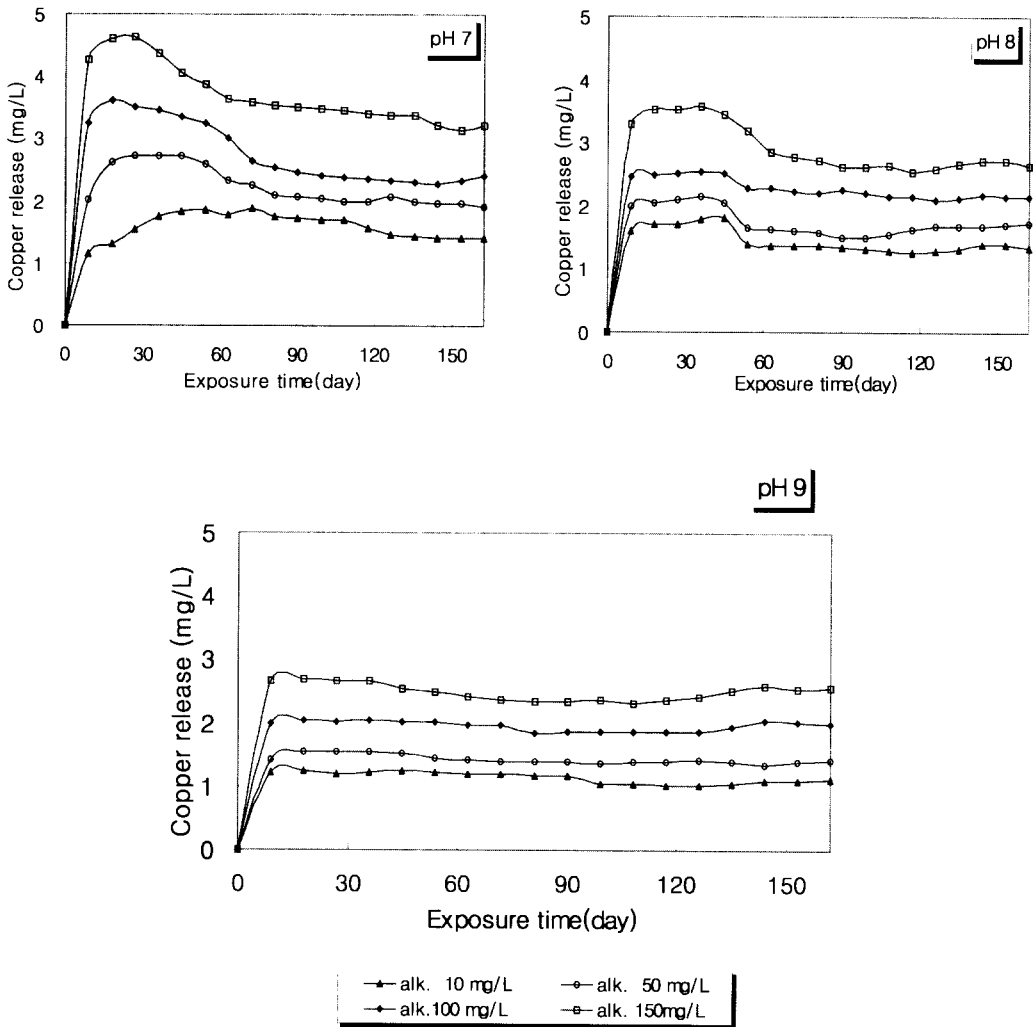


Fig. 2. Copper release due to pH and alkalinity in pipe rigs.

정체상태에서 수중에 알칼리도가 존재하면 구리의 용해도와 용출 농도는 증가한다.⁷⁾ 알칼리도가 1.5mM에서 동관의 부식 실험을 평가한 Kirme-
yer 등⁸⁾의 연구에서도 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다.

pH 7, 8, 9에서 용출 구리의 농도가 일정하게 된 72일 이후 162일 까지 총 90일간의 자료를 선형회귀 분석한 결과는 Fig. 3.과 같다.

pH 7, 8, 9에서 각각의 R² 값은 0.957, 0.989, 0.997로서 pH가 증가할수록 R² 값이 증가하였다. 또한 알칼리도가 증가함에 따라 구리의 용출 속도

도 증가함을 확인할 수 있었다. 각각의 pH에서 알칼리도와 구리 용출농도의 선형 회귀식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Total Cu (mg/L)} \\ = 0.0124[\text{Alkalinity}] + 1.3892 \quad \text{at pH 7} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Total Cu (mg/L)} \\ = 0.0105[\text{Alkalinity}] + 1.1945 \quad \text{at pH 8} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Total Cu (mg/L)} \\ = 0.01[\text{Alkalinity}] + 1.1514 \quad \text{at pH 9} \end{aligned}$$

시험수 중에 알칼리도가 전혀 존재하지 않을 때 용출되는 총 구리 농도는 pH 7, 8, 9에서 각각

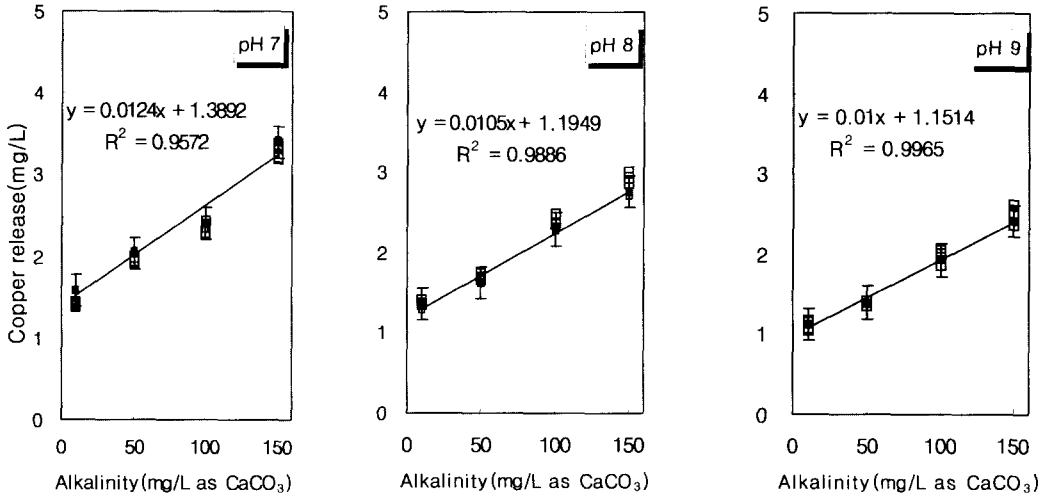


Fig. 3. Linear relationship between copper release and alkalinity during last 90 days of exposure.

1.3892, 1.1945, 1.1514mg/L이었다. 알칼리도가 전혀 존재하지 않을 때는 pH가 높을수록 구리의 용해도가 낮아짐을 알 수 있었다. 알칼리도가 존재할 때 Fig. 3의 기울기에 기초해서 본다면, pH 7에서의 용출 구리농도는 pH 8과 비교하여 알칼리도에 대하여 118%[(0.0124/0.0105)×100] 만큼 영향을 더 받음을 알 수 있으며, pH 9와 비교를 하면 124%[(0.0124/0.01)×100] 만큼 더 민감함을 알 수 있었다. 시험수 중에 알칼리도가 존재할 때, 주어진 알칼리도의 범위에서는 pH가 낮을수록 구리의 용출 정도가 증가함을 알 수 있었다.

Shock 등⁹⁾의 연구결과에서는 pH 7, 8을 비교하였을 때 270%의 높은 구리 용출 농도를 보여주었다. 본 연구와의 차이는 시험수의 수질에 기인된 것으로 생각된다.

실험을 끝낸 후 동관을 절단하여 동관 표면을 SEM 촬영 한 결과는 Fig. 4와 같다. pH 7에서의 표면상태는 부분적으로 스케일이 형성되었으며, pH 8에서는 치밀하게 스케일이 형성되었으나, 얇은 스케일 막을 보유했으며, pH 9에서는 치밀하며 스케일 막이 두껍고 단단하게 형성됨을 확인하였다. 따라서 pH가 증가할수록 관 표면에 치밀한 스

케일이 형성되어 상대적으로 부식 속도가 감소되었음을 알 수 있었다.

2. 염소이온의 농도에 따른 부식 부산물 용출

염소이온의 농도가 0, 10, 25, 50, 100, 150mg/L 일 때, 구리 용출 농도의 변화는 Fig. 5와 같다.

실험초기 염소이온에 따라 총 구리농도는 증가하다 99일부터 시간의 경과에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 실험 후기 36일 동안 총 구리 농도는 거의 일정하게 유지되었으며, 염소이온이 높을수록 구리용출농도는 감소하였다. 이를 Fig. 6에 나타내었다. 이와 같은 현상은 관 내벽의 스케일 형성이 어느 정도 안정되었기 때문이라 생각된다. 염소이온은 일반적으로 동관에 대해 균일 부식이나 팽팅에 있어서 부식속도를 증가시키는 영향 인자의 하나로 알려져 왔으나,^{2,5)} Ives, Cohen 등^{10,11)}의 연구에서는 이와 반대되는 결과를 나타낸 바 있다. 본 연구도 Ives, Cohen 등의 연구와 유사한 결과를 보여주었는데, 이는 염소이온에 의해 생성되는 스케일의 양에 기인한다고 생각된다.

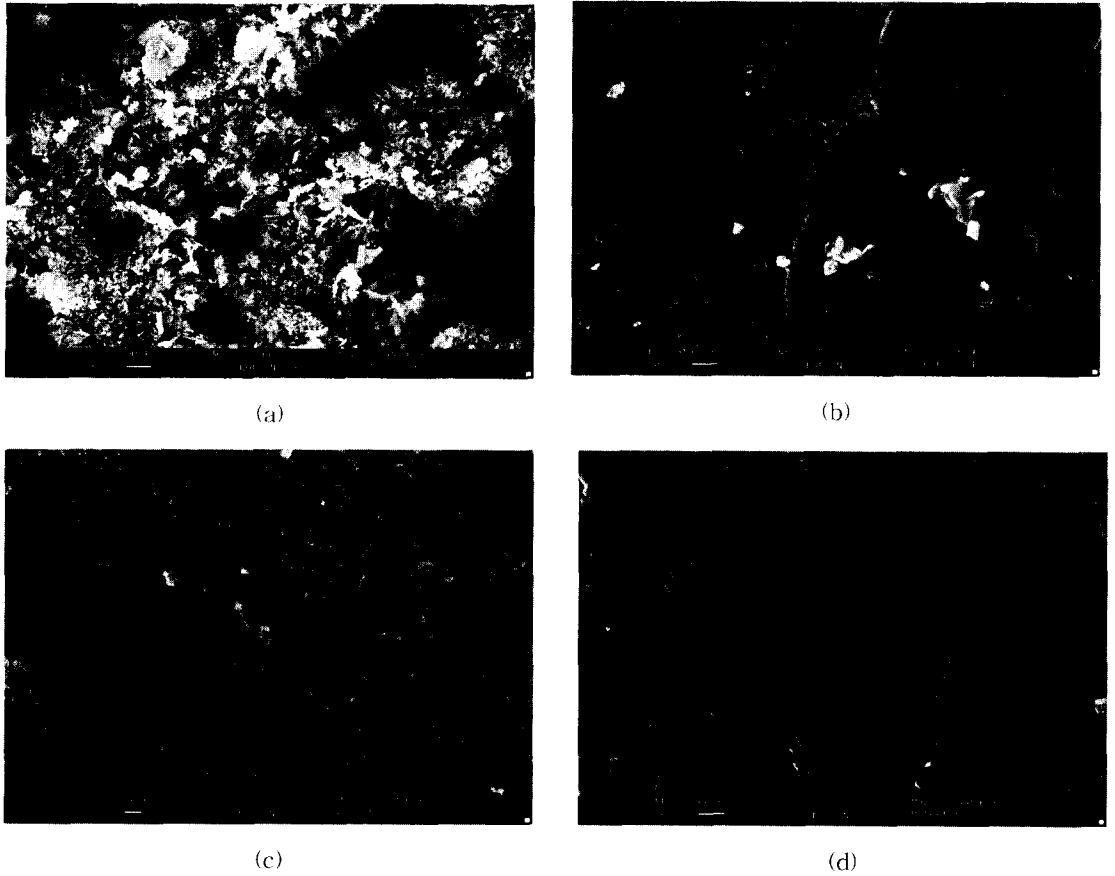


Fig. 4. Scanning electron micrographs(2000×) show that (a) the copper scale formed in the 150 mg/L as CaCO₃ alkalinity at pH 7.0, (b) alkalinity 150 mg/L at pH 8, (c) alkalinity 50mg/L at pH 9 and (d) virgin surface.

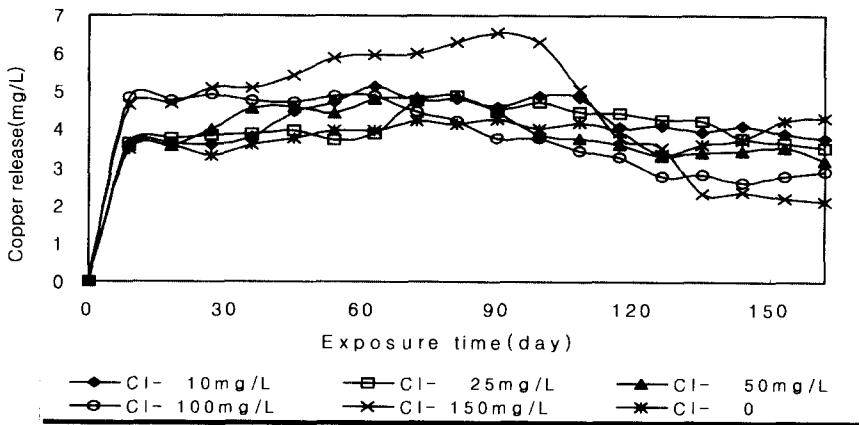


Fig. 5. Copper release due to chloride in pipe rigs.

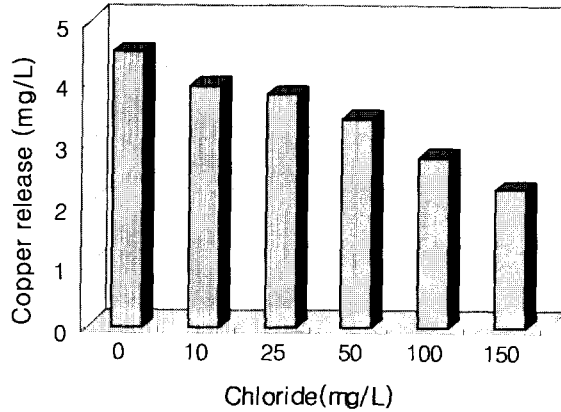
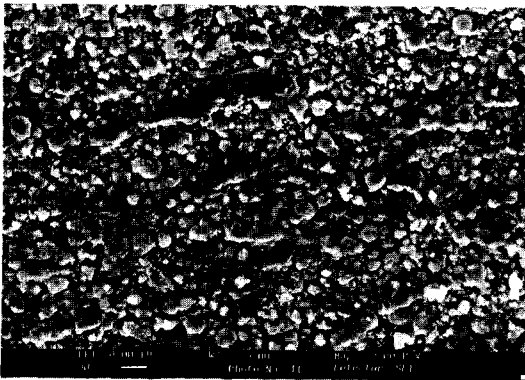
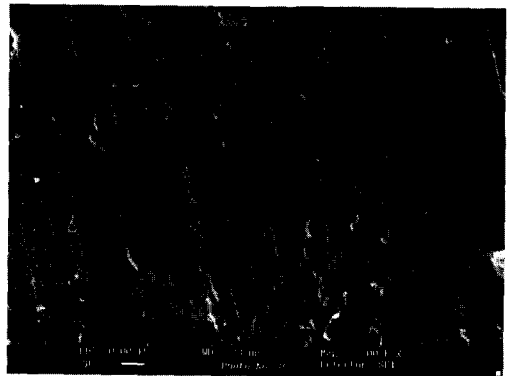


Fig. 6. Average copper release during last 36 days of exposure time at each condition.



(a)



(b)

Fig. 7. Scanning electron micrographs(2000×) show that (a) the copper scale formed in the 25 mg/L chloride and (b) virgin surface.

실험에 사용된 동관을 실험 종료 후 절단하여 SEM 촬영을 한 결과를 Fig. 7.에 나타내었으며, 관벽에서 부착된 흰색의 스케일을 관찰할 수 있었다.

X선 회절 분석기(X-ray diffraction spectrometer)를 이용하여 스케일의 성상을 파악하려고 했으나 스케일의 양이 너무 소량이었기 때문에 정성분석은 불가능하였다. 그러나 시험수에는 염소이온이 존재하였고, 스케일의 색깔을 보았을 때 스케일이 Nantokite(CuCl)³⁾ 라고 판단되었다. Nantokite는 자연수 중 pH가 중성에서 염기성일 때 Cu^{2+} (cuprous

ion)의 산화 속도를 감소시킨다는 보고도 있다.¹²⁾ 이 화합물은 아민 화합물보다 단단하지는 않지만, 음용수 중에서 암모니아보다 염소이온의 농도가 더 높기 때문에 중요하다고 할 수 있다.

3. pH, 알칼리도와 염소이온의 상호 작용에 따른 부식 부산물 용출

본 연구에서는 염소이온의 농도를 25, 50mg/L로 고정시키고, pH 7, 8에서 알칼리도가 각각 10, 50, 100, 150mg/L as CaCO_3 일 때 구리 용출 농도

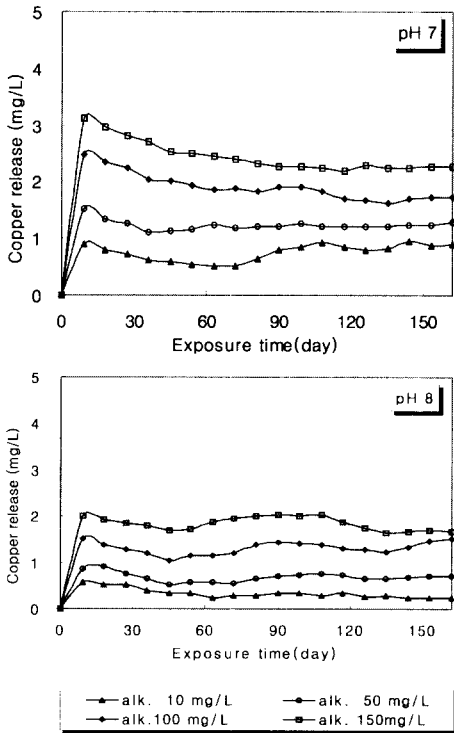


Fig. 8. Copper release due to pH and alkalinity from pipe rigs at chloride 25 mg/L.

의 변화를 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다. 염소이온의 농도는 우리나라 정수장의 처리 유출수의 농도와 비슷하게 맞추기 위해 25, 50mg/L로 고정하였다.¹³⁾

실험초기 총 구리 용출 농도는 증가하다 시간 경과에 따라 일정하게 감소하였다. pH 8일 경우 pH 7에 비해 구리 용출농도는 낮았다. 한편 알칼리도의 증가에 따라 용출되는 총 구리 농도는 증가하였다.

Fig. 8.에서 구리 용출 농도가 감소하는 시간은 Fig. 2.에서의 결과 보다 약 40일 정도 빨랐다. 염소이온이 25mg/L 첨가된 시험수에서의 구리 용출 농도는 Fig. 2.의 결과보다 낮았다. 이는 염소이온이 동관의 표면에 빠른 시간 내에 스케일을 형성시켜 부식속도의 감소가 일어났기 때문이라 생각된다.

Fig. 8, 9.에서 보듯이 총 구리의 용출농도는 염소이온이 높을수록 낮았다.

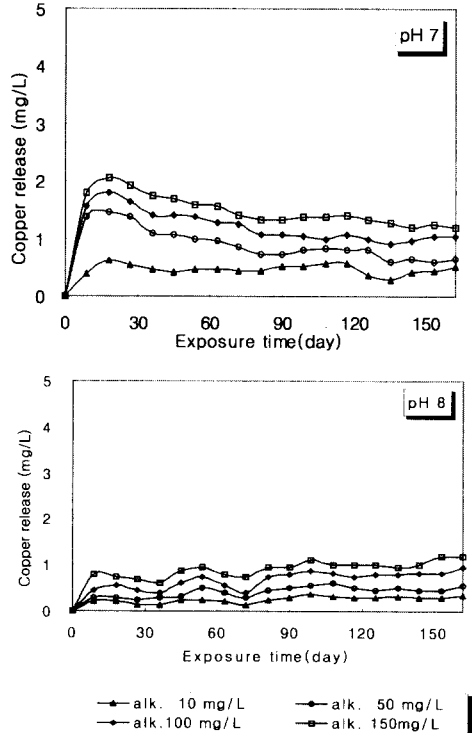


Fig. 9. Copper release due to pH and alkalinity from pipe rigs at chloride 50 mg/L.

염소이온 25, 50mg/L가 존재하고, pH 7, 8에서의 경우 알칼리도에 따른 총구리의 용출농도는 실험개시 62일부터 거의 일정하였다. 이를 염소이온이 존재하지 않는 경우와 비교할 때 총구리 용출농도는 상당히 감소하였으며, 이 결과를 Table 1.에 나타내었다. 대부분의 조건에서 염소이온이 존재할 때 구리 용출 농도가 감소하였으며, 감소율은 27.7%에서 79.3%에 이르렀다.

결론적으로 동관에 있어서 알칼리도의 존재는 구리의 부식 부산물 용출을 증가시키는 반면, 염소이온은 부식 부산물의 용출을 감소시키는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구는 현재 국·내외에서 급수관으로 많이 사용되고 있는 동관의 부식에 영향을 미치는 주요 수질 영향 인자인 pH, 알칼리도, 염소이온이 동관

Table 1. Copper release and reduction percentage due to chloride concentration in pipe rigs at each pH and alkalinity.

Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)		10		50		100		150	
		conc.(mg/L)	R.P*	conc.(mg/L)	R.P	conc.(mg/L)	R.P	conc.(mg/L)	R.P
pH 7	Cl ⁻ 0mg/L	1.602	-	2.055	-	2.457	-	3.415	-
	Cl ⁻ 25mg/L	0.789	50.8	1.226	40.4	1.777	27.7	2.289	33.0
	Cl ⁻ 50mg/L	0.463	71.1	0.752	63.4	1.056	57.0	1.338	60.8
pH 8	Cl ⁻ 0mg/L	1.346	-	1.626	-	2.298	-	2.787	-
	Cl ⁻ 25mg/L	0.281	79.3	0.673	58.6	1.338	41.8	1.848	33.7
	Cl ⁻ 50mg/L	0.278	79.1	0.477	70.7	0.761	66.9	0.993	64.4

* Reduction Percentage

의 부식 부산물 용출에 미치는 영향을 고찰하였다. 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 시험수의 pH가 7, 8, 9이며, 각각의 알칼리도가 10, 50, 100, 150mg/L as CaCO₃ 일 때, 총 구리 용출 농도는 pH가 높을수록 감소하였고, 알칼리도가 높을수록 증가하였다.
2. 염소이온의 농도가 높을수록 총 구리 용출 농도는 감소하였다. 이는 시간에 따라 관 벽에 Nantokite(CuCl)의 형성에 의한 것으로 판단된다.
3. 시험수의 pH가 7, 8, 9이며, 각각의 알칼리도는 10, 50, 100, 150mg/L as CaCO₃ 일 때, 염소이온이 존재하지 않은 경우와 비교하여, 염소이온 25, 50mg/L 주입시 총 구리 용출농도의 평균 감소율은 각각 45.7, 66.7%이었다.

참 고 문 헌

1. 건설기술연구원 : 수돗물의 2차 오염방지기술, 고도정수기술 제2단계 2차년도 연차보고서, 1997.
2. Nishikata, A. : Passivation and Its Stability on Copper in Alkaline Solutions Containing Carbonate and Chloride Ions, Corrosion Sci., 31, 287, 1990.
3. Edwards, M., Rehring, J., and Meyer, T. : Inorganic Anions and Copper Pitting, Corrosion, 50(5), 367, 1994.
4. Edwards, M. and Ferguson, J. F. : Accelerated

Testing of Copper Corrosion in Various Waters, J. AWWA, 85(10), 105, 1993.

5. Cruse, H., Von Franque, O. and Pomeroy, R. D. : Corrosion of Copper in Potable Water Systems : Internal Corrosion of Water Distribution Systems, Coop. Res. Rept., AWWARF, Denver, Colo., and DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Germany, 1985.
6. Pourbaix, M. : Significance of Protection Potential in Pitting and Intergranular Corrosion, Corrosion, 26(10), 431, 1970.
7. Ferguson, J. F., van Franque, O. and Schock, M. R. : Internal Corrosion of Water Distribution System : Corrosion of Copper in Potable Water Systems, AWWARF, DVGW-Technologiezentrum Wasser, 233, 1996.
8. Kirmeyer, G. J., et al. : Economics of Internal Corrosion Control, AWWARF, 2, 1989.
9. Shock, M. R., Edwards, M. and Meyer, T. E. : Alkalinity, pH and Copper Corrosion By-product Release, J. AWWA, 1996.
10. Ives, D. J. and Rawson, A. E. : Copper Corrosion IV : The Effects of Saline Additions, J. Electrochem. Soc., 109(6), 462, 1962.
11. Cohen, A. and Meyers, J. R. : Mitigation of Copper Tube Cold Water Pitting by Water Treatment, Paper 153, NACE Corrosion

Conference, 1984.

Chem., 22, 179-191, 1987.

12. Millero, F. J., Izaguirre, M. and Sharma, V. K.: The Effect of Ionic Interaction on the Rates of Oxidation in Natural Waters, Mar.

13. 환경부: 1997년 상반기 먹는물 수질검사 결과, 1997.