

CaCO₃ 침전능 조절에 의한 금속시편에서의 부식방지

이재인·임진경·서상훈·김동윤·신춘환
부산대학교 환경공학과·동서대학교 환경공학과
(2000년 4월 25일 접수)

The Corrosion Control Using CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential) Index in Metallic Coupons

Jae-In Lee, Jin-Kyoung Lim, Sang-Hoon Seo, Dong-Youn Kim and Choon-Hwan Shin*

*Dept. of Environmental Engineering, Pusan National University

**Dept. of Environmental Engineering, Dongseo University

(Manuscript received 25 April, 2000)

The purpose of this study was to evaluate the effects of Ca(OH)₂ and CO₂ additions on the corrosion of metal coupons (ductile iron, galvanized steel, copper and stainless steel). Corrosion rate and released metal ion concentration of ductile iron and galvanized steel was decreased by adjusting alkalinity, calcium hardness and pH with Ca(OH)₂ & CO₂ additions named CCPP (Calcium Carbonate Precipitation Potential) index control process. But the effects of Ca(OH)₂ & CO₂ additions on copper and stainless steel were less than those on ductile iron and galvanized steel. When ductile iron coupon was exposed to water treated with Ca(OH)₂ & CO₂ additions, the main components of corrosion product formed on its surface were CaCO₃ and Fe₂O₃ or Fe₃O₄, which often reduce the corrosion rate by prohibiting oxygen transport to the metal surface.

Key words : metal coupons, corrosion rate, released metal ion concentration, Ca(OH)₂ & CO₂ addition, CCPP index control, corrosion product, Fe₂O₃, Fe₃O₄

1. 서 론

부식에 영향을 미치는 주요 인자들로는 물리적인 인자, 화학적인 인자 그리고 생물학적인 인자를 들 수 있다. 여기서 물리적인 인자는 수온, 유속, 화학적인 인자는 pH, 알칼리도, 용존산소, 경도, 총용존고형물(TDS), 잔류염소 그리고 생물학적인 인자로는 부식에 관여하는 미생물 군들로 구별하고 있다. 그러나 실제 관망의 부식은 이러한 인자들의 단독작용에 기인하는 것 보다 인자들 상호간의 복합적인 작용에 의해 발생하고 있다.¹⁾

이러한 인자들을 고려한 부식억제방법으로 부식억제제의 사용, 관내부에 금속 혹은 비금속코팅, 수질매개변수 처리에 의한 부식성 감소와 같은 방법 등이 제시되고 있다.^{2,3)} 부식억제제는 silicate, phosphate, polyphosphate 및 carbonate 등이 주로 사용되고 있으며, 코팅용으로는 시멘트, 아스팔트 등이 사용되고 있다.⁴⁾ 이를 중에 silicate는 고농도일 경우 부식 방지의 효과 면에서 바람직하지만 관과의 계면접착력이 감소하여 탈착의 위험이 있으며,⁵⁾ phosphate계의 사용은 metal phosphate 막의 형성으로 부식방지 목적을 달성하고 있으나 metal phosphate 막을 형성하기 위한 pH 조절 및 이에 따른 유량조절의 어려움이 단점으로 지적되고 있

다.⁶⁾ 또한 carbonate의 사용은 금속의 용해성을 조정하여 용해되기 어려운 metal carbonate 형성으로 보호막을 생성시키는 간단한 방법으로 소개하고 있지만 이 방법 역시 경도가 극히 낮은 수질의 경우 Na₂CO₃나 NaHCO₃를 일정 농도로 주입하고 운전해야되는 단점도 지적되고 있다.^{7,8)} 이와 같은 부식제어를 위한 방법들이 상수도 관망에 고려될 때에는 수질의 성상과 수도관의 종류에 따라 적절한 방법이 적용되어야 할 것이다.

낮은 알칼리도와 pH로 인해 발생되는 부식문제는 물의 완충능력을 증가시키거나 칼슘 등의 2가 이온농도를 높임으로서 조절될 수 있고, 이러한 목적으로 NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaO와 같은 알칼리제를 주입하고 pH를 조절하기 위해 CO₂를 주입하는 방법이 있다. 이를 CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential) 지수조절법이라고 한다. CCPP는 CaCO₃가 과포화(>0)인 경우 CaCO₃ 침전물 생성, 포화(=0)인 경우 CaCO₃ 침전이 생성 및 용해되는 경향이 없으며, 불포화(<0)인 경우 CaCO₃ 침전이 생성되지 않음을 나타낸다.⁹⁻¹¹⁾ 따라서 정수처리시 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절하면 상수도관내에 CaCO₃와 같은 탄산염계의 방식막이 형성되어 물과 직접적인 접촉을 막게 되므로 부식을 감소시킬

수 있다.^{10,12)} 수중의 알칼리도와 칼슘경도가 낮은 북유럽에서는 수도관의 부식제어를 위한 방안으로 알칼리제와 CO₂를 적용한 많은 연구가 있었고, 실제 스웨덴의 80여 개 정수장이 이러한 약품을 적용한 부식제어방법을 사용하고 있다.¹³⁾ 우리나라 특히 부산상수도의 원수 수질이 불량함에 따라 정수 처리시에 응집제와 소독제와 같은 많은 양의 약품을 사용하게 될 가능성이 큼으로 관망의 부식유발의 가능성성이 클 것으로 사료될 수 있다. 그리고 일반적으로 부산상수도의 알카리도와 경도가 비교적 낮아서 LI(Langelier saturation Index)와 CCPP값이 낮게 나타남으로 주철관과 아연도강관이 매설된 수도관망에서는 이론적으로 부식유발 가능성이 큰 것으로 알려져 있다.^{1,14)}

북유럽에서 오래 전부터 관망의 부식방지를 위해 이용되어온 CCPP 지수조절법을 부산 상수도관망에도 적용 가능한지를 조사하고, 부식억제에 대한 기초자료를 수집할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 금속시편으로 주철, 아연도강, 구리, 스테인레스를 이용하여 여러 가지 CCPP 지수조절 조건에 따른 부식속도 및 금속의 용출 현상, 유속의 영향 그리고 부식생성물의 특성 등을 고찰하였다.

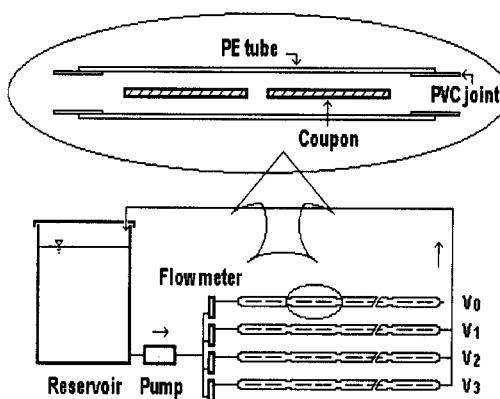


Fig. 1. Schematic diagram of closed-loop recirculation device for corrosion test.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

Ca(OH)₂와 CO₂ 첨가에 따른 금속시편의 부식속도 및 현상을 조사하기 위해 Fig. 1에 나타낸 연속순환장치 2조를 설치하였다. 실험장치는 유효용량이 60 L인 저류조, 순환펌프, 유량계, PE튜브로 구성되어 있고, 각 장치마다 유량계를 설치하여 PE튜브관내의 유속을 0 m/sec(V₀), 0.01m/sec(V₁), 0.04m/sec(V₂), 0.2m/sec(V₃)로 조절하였다. 금속시편은 주철, 아연도강, 구리, 스테인레스를 2×5cm의 크기로 제작하였고, 시편간의 상호영향을 최소화하기 위해 순환수의 순환방향에 따라 스테인레스, 구리, 아연도강, 주철 순으로 PE튜브내에 설치하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Ca(OH)₂와 CO₂ 첨가에 따른 수질변화

연속순환장치의 순환수는 장치 I의 경우 부산시내 한 가정집의 수돗물을 사용하였고, 장치 II의 경우 수돗물에 Ca(OH)₂와 CO₂ 첨가하여 사용하였다. Ca(OH)₂와 CO₂ 첨가시 1 g/L의 Ca(OH)₂ 용액을 제조하여 타도 유발입자를 제거하기 위해 진공여과 시켰고, 그 여과액을 수돗물에 희석하여 CO₂ 가스를 접촉시키면서 pH를 조절하였다. pH는 초기값을 8.5로 조절하였다. 이와 같이 순환수를 2가지로 구분하여 각 장치에 순환시켰고, 순환수의 수질변화를 최소화하기 위해 2주 간격으로 교환하여 연속 12주간 운전하였다. 각 장치의 운전조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Experimental conditions of each device

	Added lime conc. (95% Ca(OH) ₂)	Adjusted pH by CO ₂ contact
Device I	-	-
Device II	34 ~ 68 mg/l	8.5

장치내 순환수의 수질변화를 측정하기 위해 3일 간격으로 pH, 수온, 알칼리도, 칼슘경도, 전기전도도를 측정하였고, 물의 침식성을 평가하기 위한 부식지수는 LI⁽⁹⁾와 CCPP⁽¹¹⁾를 이용하였다. LI는 탄산칼슘에 대하여 포화(=0), 불포화(<0), 과포화(>0)를 나타내어 정성적인 의미만을 나타내는 반면 CCPP는 탄산칼슘의 양으로 계산되어 정량적인 의미를 띠고 있다.

2.2.2. 금속시편의 부식속도 및 용출현상

시편의 부식속도는 12주동안 4주마다 측정하였고, 시편을 ASTM^[15]에 따라 부식 전·후로 세척한 후 단위면적당 무게차로 계산하여 mdd(milligrams per square decimeter-day) 단위로 나타내었다. 금속시편의 부식으로 인해 용출된 철, 아연, 구리농도는 3일 간격으로 측정하였다.

2.2.3. 부식생성물의 구조분석

12주 동안 시편에 형성된 부식생성물의 구조를 확인하고자 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku D/max-II A)를 이용하여 분석하였다.

2.2.4. 분석방법

pH와 수온은 현장에서 pH meter(ORION model 230A)를 이용하여 측정하였고, 알칼리도는 Standard Methods^[16]에 준하여 분석하였다. 전기전도도(EC, 20°C)는 EC meter(YSI model 32)를 이용하여 측정하였다. 칼슘, 아연, 구리농도는 원자흡광광도계(SHIMADZU 670)를 이용하여 분석하였고, 철농도는 흡광광도계(DR-2000 HACH)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ca(OH)₂와 CO₂ 첨가에 따른 수질변화

각 장치의 순환수 특성을 Table 2에 나타내었다. 장치 I은 수돗물을 순환수로 사용하여 84일 동안 운전되었다. 평균 pH는 7.22, 알칼리도 및 칼슘경도는 각각 14.1, 12.0mg CaCO₃/ℓ로서 상당히 낮았으며, LI와 CCP는 각각 -2.14, -8.84였다. 장치 II의 순환수는 수돗물에 Ca(OH)₂와 CO₂를 첨가하여 사용하였다. 초기 4주까지는 Ca(OH)₂ 주입량을 34mg/ℓ가 되도록 조절하였고, LI 및 CCP는 충분히 높지 않아 5주부터는 주입량을 68mg/ℓ로 조절하였다. 운전기간 동안 pH, 알칼리도, 칼슘경도의 평균값은 각각 8.05, 77.9mg CaCO₃/ℓ, 64.3mg CaCO₃/ℓ였고, LI와 CCP는 각각 0.09, -0.05였다. 이와 같이 Ca(OH)₂와 CO₂를 첨가하여 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절함으로서 물의 침식성이 낮게 나타났다.

Table 2. Average qualities of water during test period

	Device I*	Device II**
pH	7.22 (6.08 ~ 7.75)	8.05 (6.85 ~ 8.51)
Water Temperature, ℃	27.8 (23.5 ~ 31.9)	27.8 (23.5 ~ 31.8)
Calcium Hardness, mg CaCO ₃ /ℓ	12.0 (7.8 ~ 15.1)	64.3 (30.6 ~ 85.2)
Alkalinity, mg CaCO ₃ /ℓ	14.1 (9.0 ~ 21.0)	77.9 (56.0 ~ 92.0)
Electrical Conductance, mmhos/cm	0.090 (0.085 ~ 0.100)	0.187 (0.138 ~ 0.216)
Corrosion Indices	LI -2.14 (-3.52 ~ -1.14) CCPP -8.84 (-33.27 ~ -4.05)	0.09 (-1.52 ~ 0.68) -0.05 (-29.7 ~ 6.15)

*Tap water, **Ca(OH)₂ & CO₂ addition

3.2. 금속시편의 부식속도 및 용출현상

Fig. 2는 유속을 V₃(0.2m/sec)로 하였을 때 시간변화에 대한 금속시편의 부식속도를 나타내었다. Ca(OH)₂와 CO₂ 첨가에 따라 주철, 아연도강, 구리시편의 부식속도는 감소하였고, 스테인레스시편은 12주 동안 부식현상을 볼 수 없었다. 4주, 8주, 12주 후 주철시편의 부식속도는 수돗물을 순환시킨 장치 I의 경우 136.2, 100.0, 85.2 mdd였고, Ca(OH)₂와 CO₂를 첨가했던 장치 II에서 경우 72.5, 53.6, 36.0mdd를 각각 나타내었다. 따라서 주철시편에서 Ca(OH)₂ 및 CO₂를 첨가하여 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절한 장치 II에서의 부식속도가 장치 I에 비해 평균 50% 정도 감소하였고, 이러한 현상은 아연도강 및 구리시편을 통해서도 평균 39%, 30% 정도 감소함을 각각 볼 수 있었다. 반면 운전기간 동안 스테인레스의 부식속도는 각각 장치 I과 II에서 평균 0.012, 0.005mdd로 상대적으로 아주 낮았고, 이후 유속의 영향에 대한 결과는 나타내지 않았다.

Fig. 3은 12주 동안 각 장치의 순환수를 통해 측정된 금속의 용출농도이다. 평균 철농도는 장치 I과 II에서 각각 0.60, 0.09mg/ℓ였고, 장치 II에서 측정된 철농도가 장치 I에 비해 0.51mg/ℓ 정도 적었다. 장치 I을 통해 나타난 철의 최대용출농도는 1.92mg/ℓ였고, 운전 2주 후 철농도는 상당한 증가를 보였는데, 철의 용출이

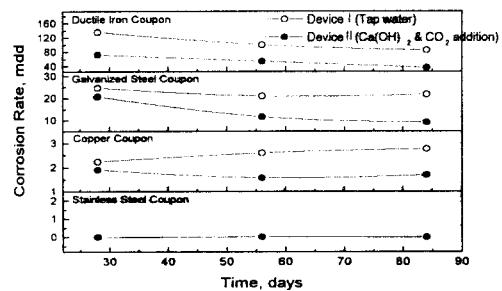


Fig. 2. Corrosion rate of metal coupons in the state of V₃ (Velocity: 0.2 m/sec).

부식반응과 동시에 발생하는 것이 아니라 부식반응으로 형성된 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 등의 화합물이 시간경과에 따라 녹아 나온 것으로 생각된다. 이러한 철화합물은 비교적 단단하지 못한 다공성 산화물로서 관표면의 방식막 역할을 하지 못한다.

반면 장치 II를 통해 나타난 철의 최대용출농도는 0.19mg/ℓ였고, 운전기간 내내 0.2mg/ℓ 이하를 유지하였다. Ca(OH)₂와 CO₂를 첨가하여 수중의 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절함으로서 비교적 단단하고 다공성이 적은 CaCO₃나 FeCO₃와 같은 방식막이 형성되어 금속표면을 보호한 결과라고 생각된다.

아연의 평균용출농도는 장치 I과 II에서 각각 0.67, 0.38mg/ℓ였다. 운전초기 2주 동안은 두 장치 모두 1.0 mg/ℓ에 가까운 높은 용출농도를 나타내었고, 그후 운전기간 동안은 계속 감소하는 경향을 보였는데, 장치 I의 경우 평균 0.55mg/ℓ, 장치 II의 경우 평균 0.18 mg/ℓ였다. 구리의 평균용출농도는 장치 I에서 0.08 mg/ℓ, 장치 II에서 0.11mg/ℓ를 나타내어 장치 II에서 용출량이 다소 높았다. 운전초기 2주 동안 장치 I의 용출량이 더 낮았고, 그 후 4주 동안은 두 장치를 통해 용출량이 거의 같았다.

이상과 같이 금속시편의 부식속도와 금속용출량을 측정한 결과 Ca(OH)₂와 CO₂를 첨가하여 수중의 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절함에 따라 구리를 제외한 주철 및 아연도강시편의 부식을 감소시킬 수 있었다.

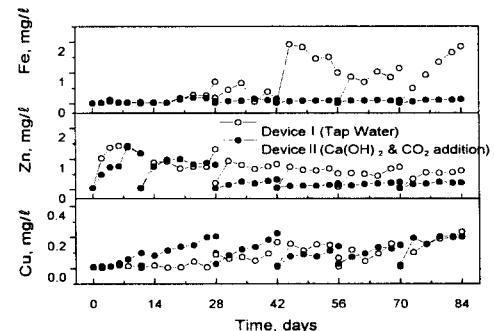


Fig. 3. Variation of released metal ion concentration.

3.3. 유속에 의한 부식속도영향

Fig. 4는 유속에 대한 금속시편의 12주 운전 후 부식속도 변화를 나타내고 있다. V_0 , V_1 , V_2 , V_3 에 따라 주철의 부식속도는 장치 I에서 각각 5.1, 45.0, 63.5, 85.2 mdd, 장치 II에서 각각 5.7, 29.8, 32.2, 36.0 mdd였다. V_1 이후 유속증가에 따라 장치 I에서는 평균 20.1 mdd, 장치 II에서는 평균 3.1 mdd의 부식속도 증가를 나타내었다. 아연도강시편은 V_1 이후 유속증가에 따라 장치 I과 II에서 평균 4.2 mdd, 0.9 mdd, 구리시편을 통해서는 평균 0.7 mdd, 0.6 mdd의 부식속도 증가를 각각 나타내었다.

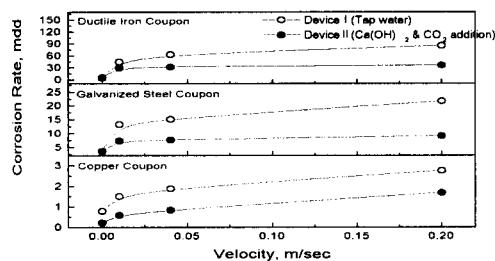


Fig. 4. Corrosion rate of metal coupons according to velocity after 12 weeks of operation.

이와 같은 현상은 구리시편을 제외하고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 를 첨가함에 따라 유속이 증가할수록 부식속도의 증가폭이 감소하였는데, 관내의 유속이 증가하면 관표면에 산소 및 잔류염소와 같은 산화제의 전달량이 증가하고 물리적인 마모에 의한 부식가능성도 증가하지만 CaCO_3 와 같은 방식막을 형성하는 성분들의 전달량도 또한 증가하기 때문에 유속이 증가할수록 부식속도의 증가도 둔감해진 것으로 생각된다. 구리시편의 경우는 주철이나 아연도강과 같이 표면이 활성화되어 있지 않기 때문에 방식막 형성이 늦어져서 유속증가에 대해 부식속도의 증가폭이 감소하지 않은 것으로 생각된다.

3.4. 부식생성물의 구조분석

주철시편을 제외한 다른 금속시편에서는 침전물의 양이 매우 적으로 인해 부식생성물의 조성을 주철시편에 대해서만 분석하였다. 12주 동안 주철시편에 형성된 부식생성물의 XRD 분석결과는 Fig. 5와 같다.

주철시편의 부식생성물 조성은 장치 I에서 운전된 경우 대부분이 철산화물인 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (goethite)와 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (lepidocrocite)였고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 CO_2 를 첨가한 장치 II에서 운전된 경우 CaCO_3 (calcite)가 대부분이며, Fe_2O_3 가 다소 존재하고 있었다.

Fig. 6은 장치 II에서 24주간 운전된 후 주철시편에 형성된 부식생성물의 XRD 분석결과인데, 그 조성은 CaCO_3 와 Fe_3O_4 (magnetite)였다. 이와 같은 화합물은 수중의 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절함으로서 형성된 scale 성분으로 산소이동을 방해하여 관을 보호하는 등 부식제어를 위한 관표면의 괴마형성에 중요한 역할을 한다.^[17]

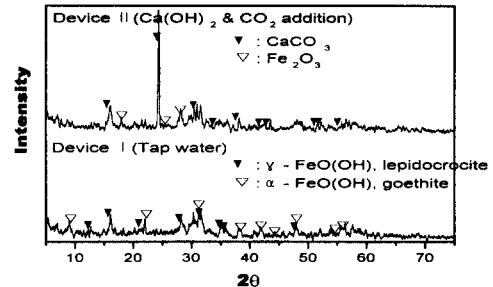


Fig. 5. X-ray diffraction of corrosion products formed on ductile iron coupons after 12 weeks of operation.

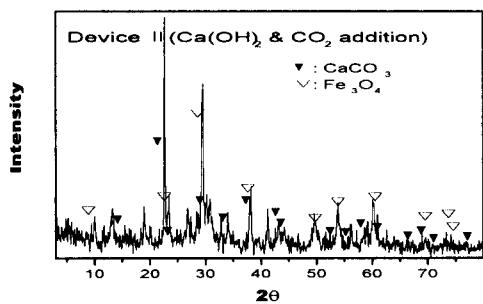


Fig. 6. X-ray diffraction of corrosion products formed on ductile iron coupons after 24 weeks of operation.

4. 결 론

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ & CO_2 를 첨가하여 수중의 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절함으로서 금속시편의 부식에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 부산시 수돗물의 평균 알칼리도와 경도는 14.1, 12.0 mg CaCO_3/ℓ 였고, 부식지수 LI와 CCPP는 각각 -2.14, -8.84였다. 그러나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 를 첨가한 경우 평균 알칼리도와 경도는 77.9, 64.3 mg CaCO_3/ℓ 로 증가하였고, LI와 CCPP는 0.09, -0.05였다. 따라서 주철관과 아연도강관의 부식방지를 위해서는 CCPP 지수조절법인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 의 적절한 첨가가 요구된다.

2. CCPP 지수조절법에 의한 구리와 스테인레스의 부식방지 효과에서 구리의 경우 CCPP 지수조절을 한 수돗물과 하지 않은 수돗물에서 그 용출량은 일정하여 부식방지에 미치는 영향을 볼 수 없었고, 스테인레스는 수돗물에서와 CCPP 지수조절을 한 경우의 용출량이 극미하였다.

3. 순수한 수돗물의 유속증가에 의하여 철, 아연도강, 구리의 시편 모두에 대하여 부식속도가 초기에 갑자기 증가하다가 계속 서서히 증가하였다. CCPP 지수조절을 한 수돗물에서는 유속증가에 따라 철, 아연도강시편에 대해서 부식속도가 초기에는 약간 증가하다가 일정한 시간이 경과하면 부식속도는 둔감해진다. 그러나 구리시편의 경우 부식속도는 계속 증가하였다.

4. 주철시편에 형성된 부식생성물의 조성은 수돗물에

서 운전된 경우 철산화물인 α -FeO(OH), γ -FeO(OH) 였고, Ca(OH)₂ & CO₂를 첨가한 물에서 운전된 경우 부식억제작용을 하는 CaCO₃ 침전물이 대부분이며, Fe₂O₃ 가 다소 존재하였다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 환경기술·산업개발 연구센터(RRC, 과제번호 96-10-02-02-A-3)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 이재인, 1999, 상수도 관망에서 부식성인자조절에 따른 부식속도 및 생성물의 고찰, 부산대학교 공학석사 학위논문.
- 2) Kirmeyer, G. J., 1983, Principle of internal corrosion and corrosion monitoring, J. AWWA, 75(2), 78~83.
- 3) Schock, M. R., 1990, Internal corrosion and deposition control in water quality and treatment, J. AWWA, 82(11), 997~1111.
- 4) Singley, J. E., 1978, Principles of corrosion, Proceedings of the Controlling Corrosion within Water Systems, Seminar, Atlantic City, N.J.
- 5) Ryder, R. A., 1978, Methods of evaluating corrosion, Proceedings of the Water Quality Technology Conference, Louisville, Kentucky.
- 6) Millette, J. R. and A. Hammonds, 1980, Aggressive water: assessing the extent of the problem, J. AWWA, 72, 262~266.
- 7) Schull, K. E., 1980, An experimental approach to corrosion control, J. AWWA, 72, 280~285.
- 8) Patterson, J. W., 1977, Corrosion inhibitors and Controlling Corrosion within Water Systems, Atlantic City, N. J.
- 9) Langelier, W. F., 1936, The analytical control of anticorrosion water treatment, J. AWWA, 28(10), 1500~1521.
- 10) Merrill, D. T. and R. L. Sanks, 1977~8, Corrosion control by deposition of CaCO₃ films, J. AWWA, 69(11), 592; 69(12), 634; 70(1), 12.
- 11) Merrill, D. T., R. W. Lane, R. A. Pisigan, G. G. Richards, J. R. Rossum, L. P. Scanlan, J. E. Singley and G. R. Whitney, 1990, Suggested methods for calculating and interpreting calcium carbonate saturation indexes, J. AWWA, 71~77.
- 12) AWWA, 1996, Internal corrosion of water distribution systems, 2nd ed., 398~421.
- 13) Rost, E., 1990, Practical experiences from using carbon dioxide gas in corrosion control treatment at Nordic waterworks, Proceedings from a Corrosion Workshop and Seminar, Oslo, Norway, 11~14.
- 14) 임진경, 1999, CCPP조절에 의한 수도관의 부식제어, 부산대학교 공학석사 학위논문.
- 15) ASTM, 1977, Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, Annual Book of ASTM Standards, G1-81, pp. 505~510.
- 16) APHA, AWWA and WPCF, 1995, Standard methods for examination of water and wastewater, 19th ed., Washington, D.C., USA.
- 17) Sontheimer, H., W. Kölle and V. L. Snoeyink, 1981, The siderite model of the formation of corrosionresistant scales, J. AWWA, 73, 572~576.