

탄소강의 녹물저감에 대한 인산염부식억제제와 석회수 효과 연구

The Effects of Polyphosphate Corrosion Inhibitor and Lime Water to Reduce Red Water for Carbon Steel

박영복^{1,2} · 공성호^{2*}

Young-Bog Park^{1,2} · Sung-Ho Kong^{2*}

1 서울특별시 상수도연구소 배급수연구과

2 한양대학교 화학공학과

(2005년 2월 21일 논문 접수; 2005년 4월 12일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The main purpose of this study was to investigate the red water reducing effects of phosphate based inhibitor when it was applied to water distribution system. The effects of pH, alkalinity, calcium concentration in the reduction of the red water also studied. The most finished water in Korea showed relatively high corrosiveness and was required to introduce some types of corrosion reducing methods such as addition of alkalinity. The precipitation of CaCO_3 by addition of Ca(OH)_2 formed porous film on the surface of the carbon steel pipes and was displaced easily from the surface of the pipes; on the other hand, addition of zinc orthophosphate (ZOP) formed reliable film on the surface and reduced iron release and color. Although the main function of ZOP was to suppress the release of Pb and Cu, it also reduced iron concentration released from water distribution pipes.

Key words: Langelier index, red water, phosphate inhibitor, tap water, corrosion control

주제어: Langelier 부식성 지수, 녹물, 인산염부식억제제, 수돗물, 부식제어

1. 서 론

상수도관의 녹물저감을 위해 부식성 수질제어, 부식억제제 투입, 새로운 내식성 관의 개발, 물리적 부식방지 기기 등 많은 기술 개발이 진행되어 왔다. Edwards(2002)의 자료에 의하면 B.C. 312경부터 목관(wood), 가죽, 납관(lead) 등이 유럽에서 상수도관

으로 최초로 도입되었고, 19C 이르러 납관 부식에 의한 위험성이 알려지기 시작하여 1880년에 납관과 목재관을 회주철관(grey cast iron)으로 대체하였고, 1950년대 미국, 유럽, 일본 등에 닥타일 주철관(ductile cast iron)이 도입되기 시작했다. 상수도관의 역사는 2000년이 넘지만 부식 연구는 1800년대부터 납관 부식의 영향이 대두되면서 관심을 가지기 시작했고, phosphate inhibitor는 1930년대 CaCO_3 의 과도

*Corresponding author Tel: +82-2-2290-0489, FAX: +82-2-2293-8551, E-mail: shikong@hanyang.ac.kr (Kong, S.H.)

한 침전방지를 위해 도입되었고(Edwards, 2000), 또 수돗물의 부식성 연구를 통해 Langelier(1936)는 부식성 완화에 의해 녹물을 저감할 수 있다는 논문을 발표하였으며, 그의 이론은 타당성을 인정받아 미국, 일본, 유럽에서 수도법에 채택되어 실용화되었다.

수돗물의 부식성 수질 제어를 통한 녹물 저감 효과는 수돗물 수질과 배관 재질에 크게 영향을 받는다. 부식제어를 위해 적정 수질 목표치를 정하여 관리하고 있는 나라별 일정한 기준은 없으며 항목 및 설정농도도 수질에 따라 다르다(Vik et al, 1996). 따라서 수돗물 부식성을 완화하여 녹물저감 효과를 달성하기 위해서는 부식에 영향을 미치는 지역 및 수질인자들에 따라 최적 조건을 찾아내야 함을 의미하며 다른 나라의 수질기준을 그대로 적용할 수 없다. 부식억제제도 상수도관종의 재질과, 수질별 특성에 따라 차이는 존재하지만 녹물 저감에 대한 긍정적인 효과가 인정되어 유럽과 미국의 정수장에서 투입하고 있으며, 미국에서는(McNeile and Edwards, 2001) 납·구리 규제법의 영향을 받아 그 사용량이 매년 증가하고 있다. 미국에서 많이 사용되고 있는 부식억제제 종류는 hexametaphosphate (polyphosphate), orthophosphate, zinc orthophosphate, zinc metaphosphate, bimetalic phosphate (sodium-zinc or potassium zinc-phosphate) 등이고 여러 가지 종류가 정수장에서 사용되고 있다. 다양한 부식억제제가 사용되면서 연구도 활발해져 많은 연구결과가 발표되었고, 실험조건, 수질, 배관재질에 따라 상이한 결과를 보여줬다(Lytle and Snoeyink, 2002). AWWA Standard(1989)에서는 인산염 부식억제제인 sodium polyphosphate ($\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=10-16$))와 sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)를 10mg/L 이하로 제한하고 있으나, 정수장에서는 개별적인 실험(McNeile and Edwards, 2002)을 통해 적정 투입농도를 결정하여 1~2mg/L(as PO_4) 정도가 가장 많이 투입되고 있는 농도이다.

국내에서 많이 사용되고 있는 부식억제제는 polyphosphate 등 1~2가지로 매우 한정되어 있고, 방청제로서 어감이 방부제 등 인체에 유해한 화학물질로 인식되어 그 사용에 있어서도 제한성이 크기 때문에 상수도용 부식억제제 연구는 미흡한 수준이다. 그리고 부식억제제는 수도사업자가 관리·사용하는 것이 아니고 대형빌딩 또는 공동주택 관리자가 녹물 민

원 해소를 위해 자체적으로 투입하고 있고, 부식억제제 투입농도(환경부 고시 제187호)는 수도법에 10 mg/L(as P_2O_5 or SiO_2)로 규정하고 있으나, 주로 고체형태로 투입되고 수온에 따라 용해도가 다르므로 적정농도 주입이 어렵다.

본 연구는 국내에서 많이 사용되고 있는 sodium hexametaphosphate와 미국에서 많이 사용되는 orthophosphate 계열의 monopotassium phosphate와 zinc orthophosphate의 녹물 저감효과를 알아보기 위해 상수도배관 모재 금속인 탄소강관 시편을 수돗물 속에 넣고 녹물 저감효과를 실험한 것이다.

2. 실험

2.1. 시편준비

녹물 발생 실험재료는 상수도용 도복장 강관 모재로 사용되고 있는 탄소강관을 실험재료로 사용했으며, 시편 분취는 직경이 1,000mm인 상수도용 도복장 강관을 구매하여 자동 절단기를 이용하여 육면체 형태로 절단하였다. 시편의 한쪽면만 시험용액에 접촉시키기 위해 다른 면은 폴리에스테르와 경화제를 이용하여 마운팅을 하였다.

2.2. 시약

pH, 알칼리도, 경도를 증가시키기 위한 알칼리제로는 lime water($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 사용되었고, sodium hexametaphosphate(SHP), monopotassium phosphate(MPP) 그리고 zinc orthophosphate(ZOP)가 phosphate-based 부식억제제로 사용되었다. SHP는 국내 수도법에서 수처리제로 사용이 허가되었으며, H_3PO_4 66.33%, Ca 8.19%, Na_2CO_3 22.48% 함유하고 있고, 식품첨가물을 원료로 하여 제조하도록 수도법에 규정하고 있다. MPP와 ZOP는 국내 수도법에서는 현재 사용 승인된 제품은 아니나 미국에서는 승인된 제품이다. MPP는 인산염 정량을 위한 표준시약으로 사용되는 ACS급 Sigma사 제품을 사용하였다. ZOP는 아연을 H_3PO_4 에 용해시켜 제조한 것이며 인산염과 아연함유량 비율은 10:1이다. 수돗물 pH는 CO_2 (99%) 첨가를 통해 조정하였고, blank 수돗물 채수는 수도꼭지를 30min 이상 충분히 방류시킨 후 색도가 먹는 물 수질기준(5도 이하)을 만족하는 시료를 blank로

Table 1. pH and Total hardness modification to tap water for carbon steel specimen experiments

Water quality number	pH	Exposed specimen surface area(cm ²)	Total hardness, mg/L(as CaCO ₃)	Adjustment to tap water
1	7.0	5.4	53	Not adjusted (tap water conditions)
2	6.5	5.9	53	bubble with CO ₂ for 10 s
3	7.0	5.4	80	Add Ca(OH) ₂ , bubble with CO ₂ for 60 s
4	7.0	3.9	60	Add Ca(OH) ₂ and SHP, bubble with CO ₂ for 60 s
5	7.0	4.9	60	Add 3mg/L(as P ₂ O ₅) SHP
6	7.0	1.0	60	Add 3mg/L(as P ₂ O ₅) ZOP

Table 2. The drinking water quality for water treatment plants using 4-river basin

Basin	pH	total hardness (mg/L as CaCO ₃)	LI
Han river	7.0	60	-1.67
Nakdong river	6.9	15	-
Gum river	6.7	37	-
YoungSan river	6.7	19	-

Table 3. Typical characteristics of base water

water quality parameter	concentration(mg/L)
pH	7.0
Ca	18
Mg	3.6
Alkalinity (as CaCO ₃)	30
Cl ⁻	11
SO ₄ ²⁻	13
phosphate(as P ₂ O ₅)	< 0.01
Free chlorine	0.2

하였다. 용액제조 및 실험기기 세척 등을 위해 사용된 초순수는 시약급(ELGA HPLC MAXIMA)이다.

2.3. 실험방법

부식저감효과를 관찰하기 위해 1,000mL corrosion flask(Princeton K0047)에 마운팅된 시편을 침지시켰으며, 탄소강의 노출된 표면은 시험용액의 중앙에 위치하도록 하였다.

시험용액의 pH는 6.5와 7.0으로 조정했으며 (Table 1), pH 7.0은 수도물의 평균값이며, pH 6.5는 수도물에서 연간 나타날 수 있는 최저 pH이며, 한강 수계에서는 주로 상수원에서 홍수 또는 많은 비가 내릴 때 나타날 수 있는 값이며, 국내 일부 지역에서는 비가 거의 없는 11월, 12월에도 나타난다(Table 2). 한강 수계의 전형적인 수도물 수질은 Table 3과 같다. 시험용액의 교반, 정체, 교체는 1일 2시간 교반, 22시간 정체를 매일 주기적으로 반복하면서 3일 후 새로운 수도물과 시험용액으로 시험 플라스크를 채웠다.

Phosphate based inhibitor의 인산염(P₂O₅) 정량은 ascorbic acid 방법을 이용하여 흡광도 880 nm에서 UV/VIS spectrophotometer(HP 8453)를 사용하여 인산염을 정량하였다(Eaton et al, 1995). 녹물 저감효과를 위해 투입한 인산염의 농도는 3mg/L(as P₂O₅)이며, 이

농도는 국내 부식억제제 투입농도의 1/3 수준이며, 미국과 비교해서는 정수장 투입 농도의 상한값에 해당한다(McNeile and Edwards, 2002). 색도와 총 철 두 항목 분석을 통해 녹물 저감효과를 평가했다. 색도와 총 철 분석주기는 매 3일마다, 즉 새로운 시험용액을 교체할 때마다 분석하였다. 색도 분석은 DR-2010(Hach, 1997)을 이용하여 시험용액을 여과하지 않고 걸보기 색도를 측정하였고, 총 철 분석도 같은 기기를 사용하여 파장 510nm에서 ferrower iron reagent powder를 사용하여 정량하였다. 바탕시험으로 사용된 수도물, 시험용액의 수질 그리고 사용된 시편의 노출면적을 Table 1에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 및 Total Hardness 조정에 의한 녹물 저감효과

pH와 total hardness는 수도물의 부식성을 가늠할 수 있는 중요한 변수로서 미국, 유럽, 일본 등에서 수질기준으로 채택하고 있다. 수도물의 부식성을 나타내는 지표인자 종류로는 Langelier Index, Ryznar index, Aggressiveness index, Momentary excess, driving

force index, calcium carbonate precipitation potential과 Larson index 등이 있다. 여러 인자들 중에서 Langelier index(LI)는 미국, 독일, 일본, 영국 등에서 부식성 조절을 위한 지수로 채택하고 있지만 국내에서는 아직까지 채택하고 있지 않다. LI는 다음 (1)식과 같이 표현한다.

$$LI = pH_a - pH_s \quad (1)$$

여기서, pH_a 는 실측된 pH값이고, pH_s 는 탄산칼슘이 포화되어 있을 때 pH값이며 다음식과 같이 표현된다.

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + 5p f_m \quad (2)$$

여기서, pK_2 는 H_2CO_3 의 2차 해리상수의 p값으로 온도만의 함수이며, pK_s 는 calcite의 용해도곱 상수의 p값으로 역시 온도만의 함수이다. $p[Ca^{2+}]$ 는 calcium ion의 mole 농도에 대한 p값이며, $p[HCO_3^-]$ 는 HCO_3^- 의 mole 농도에 대한 p값이고, 박 등(2004)에 의하면 총알칼리도(total alkalinity)가 20mg/L(as $CaCO_3$) 이상, pH 6.0 이상에서는 총알칼리도 값으로 대체할 수 있다. $p f_m$ 은 단원자가 이온종에 대한 활동도 계수 값을 표현하며 온도와 전기전도도 또는 물속에 용해되어 있는 용존성 고형물의 함수다. LI가 "0"일 때는 탄산칼슘의 포화, 양의 값을 가질 때는 과포화, 음의 값을 가질 때는 불포화 상태를 나타내며 부식성이 있음을 함축하고 있다. LI 수질기준은 미국 "0", 일본 "-1.0", 독일 "0"을 목표치로 설정하여 관리하고 있지만 국내에서는 아직 도입되지 않았다. LI는 pH, total alkalinity(HCO_3^-), Ca^{2+} 의 함수라고 할 수 있으며, total alkalinity는 중화 적정법에 의해 그 농도가 결정되고 알칼리도는 pH에 비례하므로 pH를 증가시키는 $Ca(OH)_2$ 를 주입하게 되면 pH, 알칼리도, 그리고 Ca^{2+} 농도를 함께 증가시켜 결과적으로 수돗물 부식성을 감소시키고 LI값을 양(+)의 방향으로 이동시킨다.

Table 2은 국내 상수도 원수로 공급되는 한강, 낙동강, 금강, 그리고 영산강 주변 권역에 있는 정수장의 12월 pH와 total hardness 값으로 부식성을 예견할 수 있는 중요한 자료이다. 서울시는 LI 결정을 위해

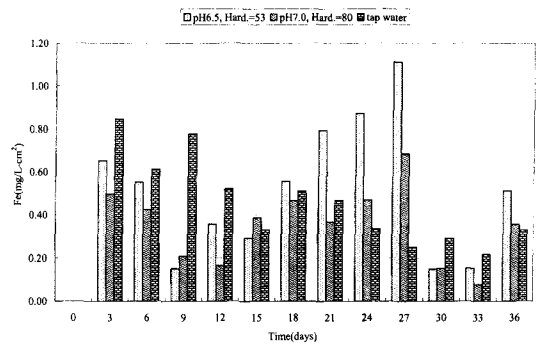


Fig. 1. Total iron released during 3 days 2-h stirred and 22-h stagnation experiments for blank, added lime water and without lime water.

LI 계산에 필요한 수질 인자들을 분석하고 있지만 다른 곳에서는 분석하지 않아 LI 값은 결정되지 않아 Table 2에 수록하지 않았다. 그렇지만 위의 수질자료만 가지고도 부식성을 예측하는 것이 가능하다. 한강 수계에 비해 pH 또는 총 경도 값이 상대적으로 낮기 때문에 LI 값도 한강수계보다 낮을 것으로 예측된다. 그러므로 국내 대부분 지역 수돗물은 중간정도 이상의 부식성을 가지고 있고 연수(soft water)이므로 부식성 감소를 위한 대책이 필요하다. 1996년 미국 Washington D.C에서는 부식성 제어를 위해 미국환경보호청(EPA)은 정수장 정수(finished water)의 수질을 pH 7.7~8.5 범위로, LI 값을 "0"에 가까운 양의 값으로 유지하도록 하는 프로그램을 승인했다. 부식성 완화를 위해 일반적으로 투입하는 화학약품은 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $NaOH$, $NaHCO_3$ 등이다. $Ca(OH)_2$ 를 투입하게 되면 총경도, Ca^{2+} 농도, 그리고 OH^- 이온의 증가에 의한 pH 및 알칼리도 증가 효과를 동시에 수반하면서 부식성을 감소시켜 LI값을 보다 양의 방향으로 움직이게 한다. 그러나 급격한 pH 증가 및 알칼리도 증가는 물맛을 쓰게 할 수 있으므로 CO_2 를 이용한 중화과정 추가가 필요하다(Vik et al, 1996).

Fig. 1부터 2까지는 수돗물과 $Ca(OH)_2$ 와 CO_2 를 주입하여 pH와 총경도, 알칼리도를 조정하였을 때 탄소강관 단위면적당 철 용출 농도와 결보기 녹물 강도(색도) 변화 그림이다. pH와 알칼리도에 의한 수질조정은 용해할 수 있는 금속을 부동태화(passivation)하는 기법이다. 물속에 있는 납, 구리, 철

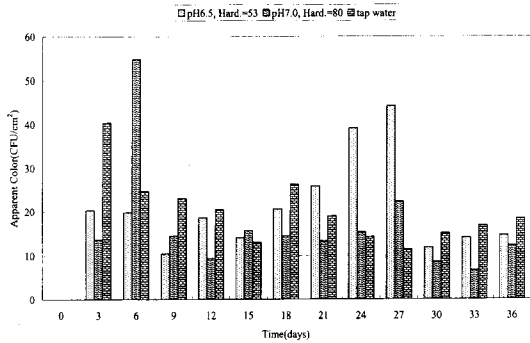


Fig. 2. Apparent color with iron released during 3 days 2-h stirred and 22-h stagnation experiments for blank, added lime water and without lime water.

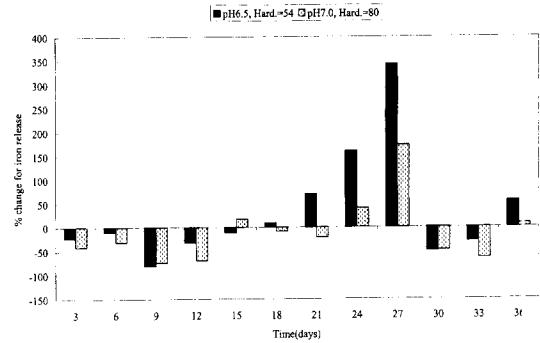


Fig. 3. Percent change in total iron release in carbon steel specimens compared to pipe specimen with no lime water and with lime water.

과 같은 금속의 용해도는 이들이 존재하고 있는 물속의 화학종에 의존한다. pH와 알칼리도 조정은 용해하기 어려운 금속착화합물 형성을 촉진하는 것으로 알려져 있다. pH 조정과 Ca(OH)₂ 주입을 통한 실험 결과는 전체 실험기간 동안 시험용액을 하루에 2시간씩 교반할 때 마다 표면으로부터 부식생성물 입자들이 이탈되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이것으로부터 탄소강판 표면에 부착되는 스케일은 약한 결합을 형성한다는 것을 알 수 있었다. 수돗물과 pH 6.5, 경도 53mg/L(as CaCO₃), 그리고 pH 7.0, 경도 80mg/L (as CaCO₃) 시험 용액에 대한 Fig. 1의 자료들은 탄소강판 표면에 부착된 철 산화물과 CaCO₃ 침전물이 불안정하다는 것을 간접적으로 보여주고 있다(Fig. 5(a), (b)). 불규칙하고 불안정한 침전물들은 그 사이에 작은 공간들을 많이 형성하게 된다. 시험용액에 노출된 금속 표면의 작은 공간들은 국부적인 부식 발생의 원인이 되고, 침전물에 의해 덮여 있는 부분과 그렇지 않은 부분도 산소 농도 차이로 인한 국부적인 산소농담 전지를 형성하고 pitting 부식의 원인이 될 수 있다. 36일간의 실험기간 동안 pH 6.5와 경도 53 mg/L(as CaCO₃)의 시험용액은 실험시작일로부터 15일까지는 철 용출이 감소하는 경향을 보였지만 다시 27일까지는 철 용출량이 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이것은 불안정한 철 산화물과 CaCO₃ 침전물들이 다공성 막(porous film)을 형성하는 것에 따른 것으로 추정된다. 만약 철 산화물과 CaCO₃의 침전물들이 안정되고 규칙적인 비다공성막(nonporous film)을 형성했다면 물 교체와 교반시간동안 시편 표면으로부터

이탈되는 입자들을 관찰하는 것은 불가능하지만 본 실험동안에는 계속적으로 입자들을 관찰할 수 있었다. 물의 pH와 칼슘 농도를 조정하는 것은 침전 작용에 의존하고, 이런 부식제어 방법은 CaCO₃ 보호막(protective film)이 적정 화학적 조건에서 파이프 표면위에 침전물을 형성시키는 것이다. 불용성의 CaCO₃막이 물속으로 용해되어 들어가는 금속에 대해 장벽으로 작용한다(US EPA, 2004).

철 산화물과 CaCO₃ 침전물들이 시편 표면에 쌓이기 시작하면서 수용액과 접촉하는 표면적이 줄어들어 철 용출농도는 감소하지만 침전물은 두꺼워지면서 침전물과 시편 표면과의 결합력이 무게에 의해 약해져 불안정하게 되어 일정 무게 이상으로 침전물들이 쌓일 때는 결국 탈리하여 철 용출농도와 색도를 증가시키는 것으로 추정된다. 1L corrosion flask 속에서 380rpm 속도로 회전하는 자석막대에 의해 침전물들의 탈리 현상이 관찰되는 것도 이러한 원인 때문이다. 모든 실험용액에서 실험시작 후 36일 경과되었을 때 철 용출 농도와 색도가 초기보다 감소되었다. 실험 전, 시편 표면에는 철산화물과 부식생성물이 존재하지 않기 때문에 철 부식반응에 의한 금속 용출이 쉽게 이루어지고, 시간 경과에 따라 금속표면층이 부식생성물과 침전물로 덮이게 되어 물과 반응하는 금속 표면적이 적기 때문에 부식전류의 발생량이 적어 철 용출량도 점점 줄어들게 된다. Fig. 3과 4는 철 용출량과 색도에 대해 pH 변화, Ca(OH)₂ 주입 효과를 나타낸 것으로 다음 (3)식에 의해 효율은 계산된다.

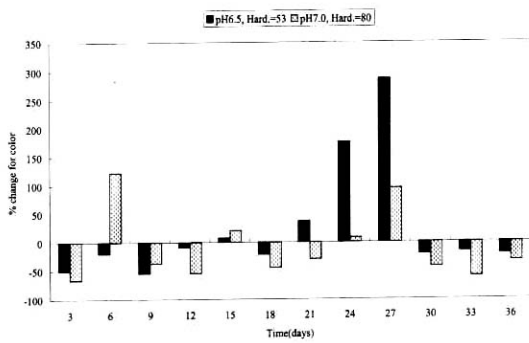


Fig. 4. Percent change in apparent color with iron release in carbon steel specimens compared to pipe specimen with no lime water and with lime water.

$$\% \text{ Change} = \frac{[\text{Fe}]_{\text{added}} - [\text{Fe}]_{\text{blank}}}{[\text{Fe}]_{\text{blank}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, $[\text{Fe}]_{\text{added}}$ 는 수돗물에 부식방지를 위한 화학약품이 첨가되었을 때 용출된 철 농도 또는 철 용출에 의한 색도를 나타내며, $[\text{Fe}]_{\text{blank}}$ 는 어떤 화학약품도

첨가되지 않은 수돗물을 말한다. (3)식의 계산에서 양의 값은 우변의 분자항의 값이 양을 의미하므로 화학약품 첨가에 의해 철 용출 농도 또는 색도가 더 증가했다는 것을 의미한다. 음의 값은 화학약품 첨가에 의해 철 용출농도와 색도 감소를 나타내며 녹물 저감에 효과가 있다는 것이다.

pH 7.0과 총경도 80mg/L 시험용액은 pH 6.5, 총경도 53mg/L 용액에 비해 철 용출 저감 효율이 우수한 것으로 나타났다. 이는 철 용출 농도에 의한 겉보기 색도 관찰에서도 같은 결과가 나타났다. 즉, pH, 알칼리도, 그리고 Ca 농도가 낮을 때보다 높을 때가 철 용출농도와 녹물의 강도를 더 줄일 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 첨가에 의한 시편 표면위에 형성된 침전물과 부식생성물은 짧은 실험기간 동안에는 결합력이 약하지만 실제 수도관에서는 시간 경과와 함께 배관과 부식생성물과의 결합력의 세기는 점점 증가하여 도구를 사용하지 않고서는 쉽게 떨어지지 않은 스케일을 형성한다(Fig. 6). 이 스케일에 대하여 24시간 침지한 후 철 용출량을 측정할 결과 0.05mg/L 이하로 검출되어

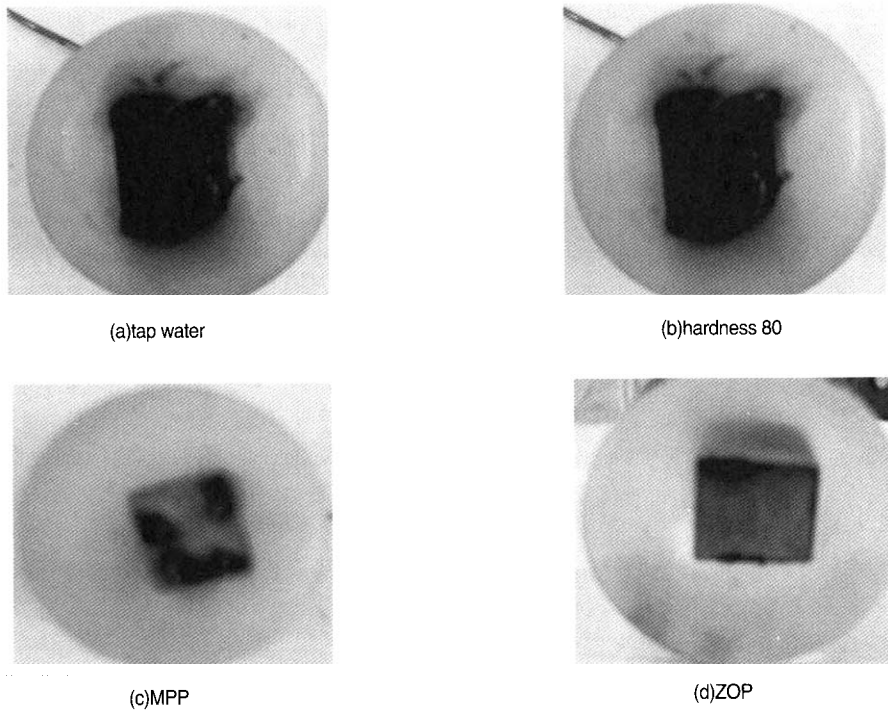


Fig. 5. Representative corroded carbon steel and not corroded pipe specimen after end of experiment: (a) tap water, (b) adjusted to total hardness 80mg/L as CaCO_3 with lime water, (c) addition of 3mg/L MPP inhibitor(as P_2O_5), (d) addition of 3mg/L inhibitor(as P_2O_5).

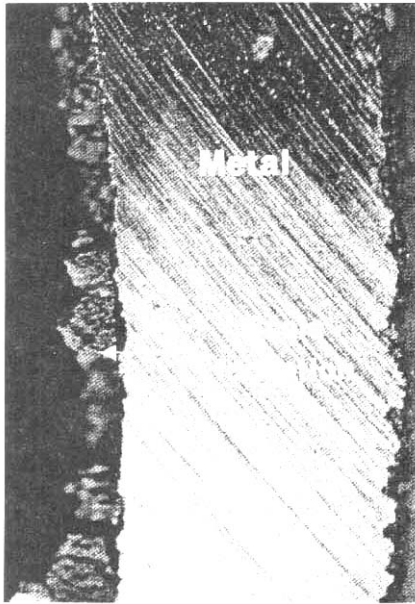


Fig. 6. Protective film with scale formed CaCO_3 precipitation in 30-year-old grey cast iron pipe.

부식방지 작용을 하는 것으로 나타났다.

pH 6.5, 경도 53mg/L 시험용액은 Blank 수돗물예 비해 철 용출농도의 변화율은 -80~+342%를 나타냈고, 색도 변화율은 -54~+287%를 나타냈다. pH 7.0, 경도 80mg/L 시험용액의 철 용출 농도 변화율은 -73~+173%를 나타냈고, 색도 변화율은 -66~+122%를 보였다. 수돗물의 품질은 수도꼭지 수돗물에서 결정되고 품질 평가는 소비자의 육안에 의해 내려진다. 본 실험에 첨가된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 농도에서는 실험기간 동안 육안으로 녹물 감소를 거의 확인할 수 없었고, 옅은 오렌지색에서 짙은 갈색의 입자로 부유하는 철 입자들을 쉽게 관찰 할 수 있었고 금속 시편 표면의 스케일은 다공질 막으로 형성되어 있었다 (Fig. 5(a)). 본 실험결과로 pH가 낮고, 경도가 낮으면 철 용출 농도는 더 증가하므로 용액의 부식성이 더 커진다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 pH가 낮고, 경도가 낮은 물은 알칼리제 첨가에 의해 pH, 알칼리도, 경도 등을 증가시키는 작용에 의해 물의 부식성은 다소 완화시킬 수 있을 것이다. 상수도관 부식방지를 위한 미국 EPA 보고서는 물의 경도와 알칼리도를 높게 조정하면 과도한 CaCO_3 침전 발생과 파이프 수력학적 용량을 감소시키므로 적절한 선택사항

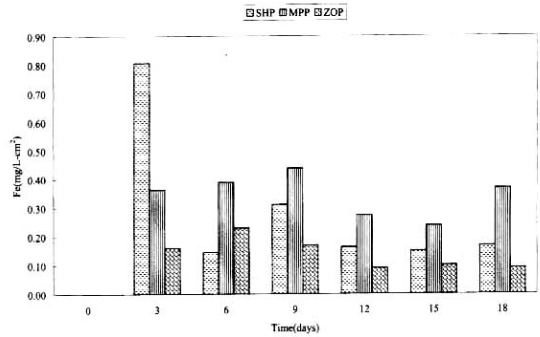


Fig. 7. Total iron released during 3 days 2-h stirred and 22-h stagnation experiments for SHP, MPP, and ZOP.

은 아니며, 배급수관망 전체의 알칼리도(Lytle et al, 2002)는 최소 30mg/L(as CaCO_3)를 유지하는 것이 부식제어를 위해 가장 적당하다고 보고하였다.

3.2. Phosphate-based 녹물 저감효과

Polyphosphate와 orthophosphate(phosphoric acid, H_3PO_4)는 미국 정수장에서 상수도관 부식으로 발생되는 철, 구리, 납 등의 용출 농도를 감소시키고, 시각적으로 느낄 수 있는 철 입자들 및 녹물과 관계된 소비자들의 민원을 감소시키기 위해 가장 많이 사용하고 있는 부식억제제다. polyphosphate는 -P-O-P-의 1차원 선형결합으로 구성되어 있고, 분자식의 일반형은 $\text{M}_{n-2}\text{PnO}_{3n+2}$ 로 표현되며, M은 Na와 같은 단원자가 금속이며, 평균 결합길이는 M_2O 와 P_2O_5 비에 의존한다. polyphosphate는 orthophosphate의 탈수 반응에 의해 생성되고 상업적으로 여러 가지 분자식 형태로 사용된다. 또 다른 종류는 유리모양으로 $n = 5\sim 21$ 까지로 긴 결합 고리를 가지고 있는 polyphosphate다. 상수도 시설 부식억제제로 많이 사용하는 것은 SHP로 $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_2$ 의 분자식을 가지며, 이것은 polyphosphate라기 보다는 cyclic 화합물이다. polyphosphate는 시간 경과에 따라 물과 반응하여 보다 짧은 결합길이를 가진 polyphosphate와 orthophosphate 혼합물과 일부는 오직 orthophosphate를 생성한다. reversion이라고 일컬어지는 이 공정은 pH, 수온, 그리고 Ca^{2+} 과 같은 양이온과 관계가 있다. 다양하게 농축된 polyphosphate 용액에서 reversion rate는 온도 증가에 따라 증가한다고 보고 (Kluhe, 1988)되었지만, 상수도에서 사용되는 농도범

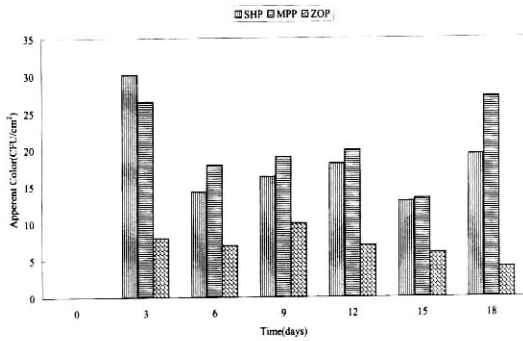


Fig. 8. Apparent color with iron released during 3 days 2-h stirred and 22-h stagnation experiments for SHP, MPP, and ZOP.

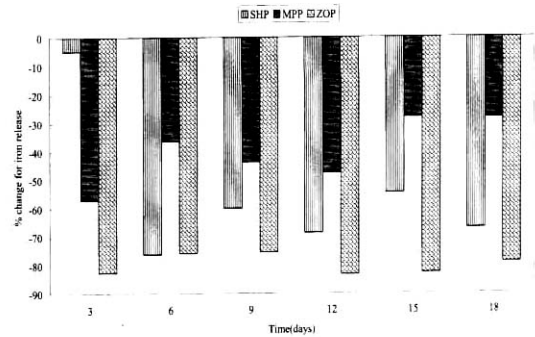


Fig. 9. Percent change in total iron release in carbon steel specimens compared to pipe specimen with SHP, MPP, and ZOP.

위에서는 그 정보가 없다고 알려져 있다. polyphosphate는 상수도관에서 납, 구리의 용출억제보다는 철, 망간, 그리고 Ca 침전물의 형성이나 침적을 감소시키거나 예방하기 위해 사용한다. 원수에 함유되어 있는 철 입자들의 침전을 방지하기 위해 polyphosphate를 주입하기 위한 최적 위치는 염소가스로 살균하기 위한 공정 앞 지점에 추가되어야 한다.

Fig. 7부터 10까지는 SHP, MPP, 그리고, ZOP에 대한 녹물 저감 실험 결과로서 단위 면적당 철 용출 농도(mg/L/cm²) 및 색도(CFU/cm²)를 나타낸다. 이 실험은 18일간 실시한 결과로서 SHP를 투입한 용액에서는 철 용출과 이로 인한 색도 증가를 육안으로 확인이 가능했으나 시간 증가와 함께 전형적인 철 산화물의 오렌지색 또는 적갈색 형태가 아니라 콜로이드 성 열은 구름형태 색을 형성하는 것이 관찰되었다. 이것은 인산염-철의 불용성 화합물 형성과 관계가 있을 것으로 추정되며, SHP의 초기 도입목적인 오렌지색의 형성 원인인 철산화물의 제거에 있다고 보인다. SHP를 투입한 용액은 Ca(OH)₂를 투입한 용액에 비해 시간적으로 느끼는 적갈색의 강도는 적었지만, 색의 형태만 열은 구름 모양의 색으로 변형시켰기에 절대적 색의 강도를 크게 감소시키지는 못했다(Fig. 7). 철 입자의 용출이 증가하면 색도도 증가하지만 용출된 철과 수중에 있는 원소들과 결합에 의한 색도의 변화 때문에 철 용출 농도에 비해 색도는 아주 민감하게 반응하는 것으로 나타났고 이것은 색도에 대한 그림으로서도 확인할 수 있다(Fig. 8). MPP를 투입한 용액도 SHP와 유사하게 전 실험기간

동안 녹물 생성과 용출된 철 입자들을 육안으로 관찰할 수 있었다. 철 용출농도 분석에서는 SHP와 MPP 모두 시간 경과에 따라 감소하는 것으로 나타났으나 색도 감소에는 효과가 적은 것으로 나타났다(Fig. 7, 8). 수도물에서 소비자들의 불신은 철 용출 농도보다는 녹물에 대한 시각적 판단에 의해 결정되므로 철 용출 농도 저감보다 색도를 감소시키는 것이 중요하다. 그리고 색도 기준을 만족하게 되면 철 용출 농도는 먹는 물 수질기준을 동시에 만족하게 된다. 철의 수질기준은 0.3mg/L 이하이고, 색도 수질기준은 5도 이하이다. SHP는 6, 12, 15, 18일째는 철 용출 수질 기준이하를 만족하고 있지만 실제 그 표면적에 대한 용출 농도(표면적으로 나누기 전)는 수질기준을 초과했고, 색도도 수질기준을 초과하였다(Fig. 8).

Metallic orthophosphate는 H₃PO₄에서 수소원자를 K 또는 Zn으로 치환된 화합물을 칭하며, 수소원자를 K가 치환할 경우 MPP라고 하며, Zn원자가 치환할 경우 ZOP(or zinc phosphate, Zn₃(PO₄)₂)라고 한다. orthophosphate는 납 용출 방지가 가장 큰 목적으로, 납 원소와 친화력이 강해 Pb-orthophosphate화합물을 생성하여 Pb의 용해도를 감소시킨다. 또한 orthophosphate와 구리의 화합물은 구리의 용해도도 감소시킨다고(Lytle et al, 2002) 알려져 있다. 그 결과 많은 상수도 사업자들은 수도꼭지에서 납과 구리를 감소시키기 위해 정수장에 orthophosphate를 투입한다. Vik(1966) 등에 의한 연구에 의하면 orthophosphate는 Fe의 용출속도뿐만 아니라 강 (steel)의 부식속도까지 감소시켰고, 적은 양의 orthophosphate 첨가에

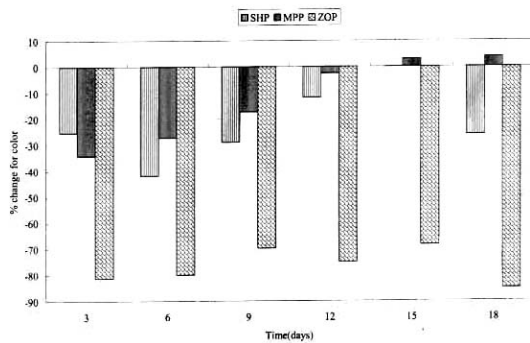


Fig. 10. Percent change in apparent color with iron release in carbon steel specimens compared to pipe specimen with SHP, MPP, and ZOP.

의해 많은 양의 철 용출속도 감소를 가져왔다고 보고 하였다. 또한 orthophosphate를 0.5에서 1mg/L(as PO₄) 까지 증가시킬 경우 Fe 용출속도를 2/3만큼 감소시켰다고 한다. 1960년대 부식억제제 제조자들은 polyphosphate와 orthophosphate에 Zn을 혼합하기 시작했다. Zn은 polyphosphate 보호막 형성을 촉진하고, zinc polyphosphate에 의해 형성된 보호막은 부식을 억제하는데 있어서 phosphate막보다 더 뛰어나다고 한다. 그렇지만 zinc orthophosphate와 orthophosphate의 부식억제 효과의 차이는 구별하기 어렵다는 주장도 많이 제기되고 있다(AWWARF, 1990).

ZOP를 투입한 용액은 18일간의 시험기간 동안 철 용출농도를 수질기준이하로 항상 유지하였으며, 색도 또한 10도 이하로 유지하였다. 색도 10도는 육안으로 색의 흔적을 판별할 수 없는 아주 깨끗한 상태의 수돗물이다. 그리고 물과 담겨져 있는 노출된 시편금속 표면을 조사한 결과 적갈색을 형성하는 부식생성물(녹)의 흔적을 발견할 수 없었다. 이것은 ZOP가 효과적으로 금속표면에 보호막을 형성했다는 근거로 판단할 수 있다. 화학약품이 전혀 첨가되지 않은 blank 수돗물과 phosphate inhibitor를 투입한 후 얻은 철 용출농도와 색도의 변화, %-change를 Fig. 9와 10에 나타냈다. 이 그림들의 y축은 %-change를 나타내고 있는데 음의 값은 부식억제제를 투입했을 때 녹물 저감에 효과가 있다는 것을 나타낸다. ZOP를 투입한 경우, 철 감소효율은 -70~-85%, 색도 감소효율은 -65~-85%로 나타났고, 전체 시험기간 동안 효율 변동 폭도 가장 적게 나타났다(Fig. 10). ZOP의 첨가는

철 용출도 억제하는데 효과가 있는 것으로 나타났다. 그러나 SHP의 철 용출농도와 색도 감소효율은 각각 -5~-78%, 0~-43%, MPP의 철 용출농도와 색도 감소효율은 각각 -28~-58%, +5~-34%로 나타났다. 철 용출 농도, 색도, 그리고 녹물 저감효율 분석 결과 ZOP를 3mg/L 투입한 수돗물에서 철 용출 농도와 색도 감소량, 저감 효율이 SHP 및 MPP의 같은 농도에 비해 가장 크고, 보호막의 안정성과 결합력도 우수한 것으로 나타났다. 그러나 USA EPA(2004)에 의하면 orthophosphate는 3mg/L(as PO₄, = 2.2 mg/L as P₂O₅) 이상 투입시 배급수 시스템에서 적수 발생의 보고도 있었으나, 본 실험의 한강수계에서는 4.09mg/L as PO₄(=3mg/L as P₂O₅)에서도 적수는 발생하지 않은 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구 목적은 상수도관의 원관으로 사용되고 있는 탄소강관 시편에 대하여 수돗물, pH, 알칼리도 증가, 칼슘 농도증가, 그리고 phosphate based inhibitor를 수돗물에 첨가하여 녹물 저감효과를 알아보기 위함이었으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 국내 대부분 지역의 수돗물은 부식성이 높은 상태를 보여 알칼리제 첨가 등에 의한 부식성 완화기법 도입이 필요한 것으로 나타났다.
- (2) Ca(OH)₂ 첨가에 의해 탄소강관 시편 표면에 형성된 CaCO₃ 침전물은 다공성막 형성, 약한 결합력을 보였으나 Blank에 비해 다소 녹물 저감 효과가 있었으나 시각적인 저감 효과는 적은 것으로 나타났다.
- (3) phosphate based inhibitor를 첨가한 용액에서 3mg/L(as P₂O₅)를 투입했을 때, ZOP가 SHP와 MPP보다 안정된 보호막 형성과 철 용출량 그리고 색도 저감 효과가 크게 나타났으며, 시각적으로도 녹물 현상을 관찰할 수 없었다.
- (4) 노출된 금속 표면적에 따라 부식억제제 효과차를 것으로 예상되므로 그에 대한 보충연구와 ZOP의 녹물 저감에 대한 최소농도 연구도 더 필요한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구논문은 서울특별시 상수도연구소 배급수관 부식저감연구 예산에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 박영복, 임영룡, 이규성, 박수환, 수도물의 부식성 포화지수 제어인자에 관한 연구, 상수도연구검사기관협의회, 2004.
- 한국수자원공사, 정수장수질정보 2004. 12. from <http://www.kowaco.or.kr>.
- 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준(환경부 고시 제 187호), p. 52(2002).
- AWWA, B502-88(1989), Standard for Sodium Polyphosphate, Glassy(Sodium hexametaphosphate), American Water Works Association, Denver.
- AWWA, B502-89(1989), Standard for Sodium Tripolyphosphate, American Water Works Association, Denver.
- Eaton, A.D. Clesceri, L.S. and Greenberg, A.E. (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th, ed., 4-111.
- Edwards, M. (2000) Phosphate inhibitors and red water in stagnant iron pipes, *J. Environ. Engrg.*, **126**, pp. 1096-1102.
- Edwards, M. (2002) The Emerging Crisis in Water, Virginia Tech., p.9, Virginia.
- EES(Economic and Engineering Services)(1990), Lead control strategies. AWWARF, Denver.
- Hach Co., DR/2010(1997) Spectrophotometer Instrument Manual, Loveland, Colo.
- Henry, C.R. (1950) Prevention of settlement of iron, *J. AWWA*, **42(9)**, pp.887-.
- Klueh, K.G. and Robinson, R.B. (1988) Sequestration of iron in groundwater by polyphosphates. *J. Envir. Engrg.*, **114(5)**, pp.1192-1199.
- Lytte, D. and Snoeyink, V. (2002) Effect of ortho-and polyphosphates on the properties of iron particle and suspensions, *J. AWWA*, **94(10)**, pp.87-99.
- McNeil, L.S. and Edwards, M. (2001) Iron pipe corrosion in distribution systems, *Jour. AWWA*, **93(7)**, pp.88-100.
- McNeill, L.S. and Edwards, M. (2002) Phosphate inhibitor use at US utilities, *J. AWWA*, **94(7)**, pp.57-63.
- USA EPA(2004), Desktop corrosion control study, 3-6, PA.
- Vik, E.A. Ryder, R.A. Wagner, I. and Ferguson, J.F. (1996) Internal Corrosion of Water distribution Systems, M.K. Kozyra, 2nd, ed. p.389, AWWARF, Denver.