

당보

수돗물 가열시 형성되는 흑색 침전물의 성분 분석

백미화 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

Compositional and Morphological Analyses of Black Precipitate Formed on the Surface of Heating Appliance

Mi-Hwa Back · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 7 December 2006, Accepted 1 February 2007)

Abstract

The compositional and morphological analyses have been carried out by employing XRD, EPMA, and SEM for the black-colored precipitate which is formed on the surface of heating appliances by heating tap water. XRD analysis has showed that the precipitate was mainly composed of calcium carbonate with a crystal structure of calcite. Also, small amounts of magnesia and silica were found to be included in the precipitate based on EPMA. The morphological analysis of the precipitate by SEM showed that the microscopic shape of the precipitate was usually angular spherical.

keywords : Black precipitate, Calcium carbonate, Heating appliance

1. 서 론

생활에서 물을 가열하기 위하여 여러 주방용품이 이용되고 있는데 이를 장시간 사용하게 되면 이의 내부에는 다양한 종류의 부유물과 침전물이 형성된다. 즉, 물속에 용해된 성분의 침전에 의하여 스케일이 생성되는데 이러한 침전물들은 인체에 대한 유해성을 지니고 있을 가능성이 있으므로 이에 대한 정확한 성분 분석이 필요하다. 가열기구 내벽에 생성되는 흑색 침전물은 물속에 존재하는 조류 또는 유기물들이 열에 의해 변형되어 침전되거나 또는 물이 운반되는 과정에서 배관의 부식으로 인하여 이물질이 물속에 들어와 가열시 침전을 형성할 수도 있다. 이러한 침전물은 가열기구 내벽에 존재하게 되면 미관상 좋지 않고 우리가 섭취하는 음식관련 물질들 속에 들어가 우리 인체에 위협을 줄 우려가 있으므로 가열기구를 자주 교체해 주어야 하는 문제점이 있다. 이와 관련된 침전물에 대하여 현재 이루어진 연구를 살펴보면 수도관 및 배관 내벽에 존재하는 스케일의 성분 분석 및 제거 방법에 대해 연구되어 있다(김 등, 2002, 2006). 이 연구에 의하면 스케일의 성분은 배관 자체의 산화작용에 의해 생성되는 철광물과 물속에 용해성분인 칼슘이나 규소 등이 탄산이온과 결합해서 만들어지는 방해석이나 jaffeite와 같은 광물로 구성되어 있다고 한다. 하지만 가정에서 흔히 쓰이고 있는 가열기구 내벽에 형성된 침전물의 정확한 성분 분석에 대한 연구는 미흡한

것으로 판단된다. 따라서 이러한 침전물의 성분 분석이 이루어져야하며 이를 파악한 후 이러한 물질을 제거하기 위한 연구가 수행되어야 한다.

본 연구에서는 물을 가열시 가열기구 내부 표면에 발생하는 흑색 침전물이 어떠한 경로를 통하여 생성되며 그 성분이 무엇인지 파악하기 위하여 XRD, EPMA 그리고 SEM을 통하여 분석하였다.

2. 실험방법

장기간동안 물 가열을 위해 사용한 커피포트를 선정하여 그의 내부에서 흑색 침전물이 있는 표면 그리고 깨끗한 표면의 금속부분과 플라스틱부분을 plate형의 시편 1×1 cm의 크기로 절단하였다. 이를 3차 증류수(>18 MΩ)로 세척하여 건조한 후 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku D/MAX RINT 2200-Ultima, Japan)와 Electron Probe Micro Analyzer(EPMA, JEOL JXA-8900R, Japan)를 측정하여 어떠한 성분인지 알아보고, Scanning Electron Microscope(SEM)을 통하여 가열기구의 내벽에 형성된 침전물의 형태를 조사하였다. XRD에서는 Cu target을 이용하였으며 전압 40 kV, 전류 30 mA의 horizontal type 조건으로 측정하였다. EPMA 측정은 절단한 평면의 시료 표면을 탄소로 코팅한 후 SEM에 부착되어 있는 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 방식을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 깨끗한 금속판과 물 가열로부터 침전되는 침전

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

물의 구성광물들을 조사하기 위하여 X-선 회절(XRD) 분석을 실시한 결과이다. 그 결과 깨끗한 금속 판 표면의 XRD 스펙트럼은 $2\theta=43.58, 50.8$ 에서 피크가 나타났는데 이는 스테인레스 스틸의 오스테나이트(austenite)의 피크로 사료되며(Guan et al., 2005; Xu et al., 2000) 침전물이 있는 금속판의 표면은 $2\theta=29.6$ 에서 주 피크가 나타나고 $2\theta=23.2, 39.6, 43.4, 47.6, 48.6$ 등에서 작은 피크가 나타나는 것으로 관찰되었다(Cheng et al., 2004; 박 등, 2006). 이것은 물의 가열에 의해 발생하는 CaCO_3 의 방해석(calcite)의 피크들이라 사료된다. 물속에는 여러 가지 이온들이 존재하는데 이 중 탄산수소칼슘은 암석의 풍화로 인하여 암석 중에서 녹아 나오며 액체로 존재하여 물에 섞여 호수나 바다로 유입된다. 다음 반응식 (1)과 같이 탄산수소칼슘이 수온 변화로 이산화탄소를 잃어버리면 탄산칼슘이 결정으로 석출된다. 따라서 가열기구에 물을 넣고 가열하면 탄산칼슘이 생겨서 가열기구 내부의 표면에 축적되는 것으로 판단된다(Snoeyink et al., 1980).

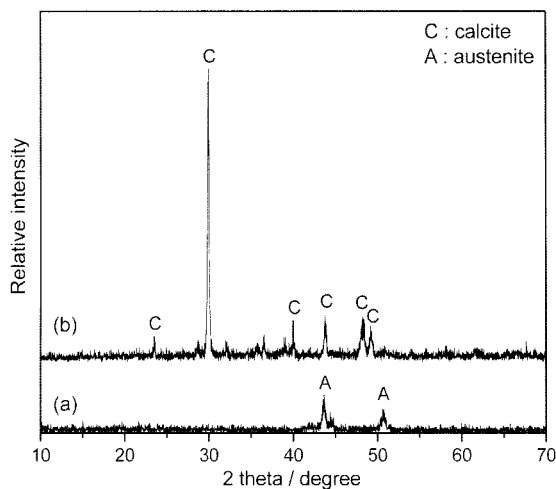
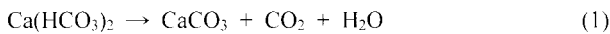
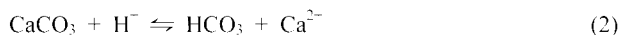


Fig. 1. XRD patterns of metal heating plate (a), and precipitate formed on its surface (b).

한편, 25°C 에서 다음 반응식 (2)는 평형상태를 유지하고 ΔH° 와 ΔG° 는 각각 -6.5 kcal/mol 과 -2.71 kcal/mol 이며, 식 (3)에 의거하여 본 반응의 평형상수(K)는 101.99로 계산되어진다(Snoeyink et al., 1980).



$$-RT \ln K = \Delta G^\circ \quad (3)$$

또한 다음 Van't Hoff 식을 이용하여 15°C 와 60°C 에서의 평형상수를 계산할 수 있으며, 이로부터 구한 평형상수는 15°C 와 60°C 에 대해서 각각 $10^{2.15}$ 와 $10^{1.48}$ 이다.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4)$$

즉, 15°C 에서는 25°C 에서보다 평형상수가 크게 나타났는데 이는 25°C 보다 온도가 감소하게 되면 식 (2)의 반응이 정방향으로 증가하여 CaCO_3 가 불포화됨을 의미한다. 이와 반대로 온도가 60°C 로 증가 시 25°C 에 비해 평형상수가 감소함을 보였으며 이때는 식 (2)의 반응이 역방향으로 우세하게 진행되어 과포화로 인하여 CaCO_3 가 석출된다. 따라서 가열기구에 물을 가열시 온도가 증가하게 되므로 CaCO_3 의 용해도가 감소하여 가열기구 내벽에 침전되는 것으로 생각할 수 있다.

가열기구의 깨끗한 금속판 표면과 침전물이 있는 금속판 표면의 화학조성을 알아보기 위하여 EPMA를 이용하여 분석한 결과를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. 그 화학조성을 살펴본 결과 가열기구의 금속판은 Fe, Cr, Ni이 각각 70%, 19%, 8%로 이루어진 철-니켈-크롬계의 오스테나이트 스테인레스 스틸(austenite stainless steel)이라는 것을 알 수 있었다(Fig. 2(a)). 또한 Fig. 2(b)와 (c)에서 알 수 있듯이 금속 및 플라스틱판의 표면에 있는 침전물은 대부분이 Ca으로 이루어져 있으며 약간의 Mg도 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이는 앞서서도 언급하였듯이 물 가열에 의해 물속에 함유되어 있는 성분으로 인하여 탄산칼슘이 석출되기 때문으로 판단된다. 특히 플라스틱 표면의 침전물에는 약간의 Cu가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 현재 이에 대한 원인은 명확하지 않으나, 상수 처리 과정에서 살조제로 투입되는 황산구리에 기인할 가능성이 있을 것으로 사료된다. 또한, 상수 배관이 동관으로 설치되었을 경우, 관의 사용에 따른 부식 등이 원인으로 작용한 현상일 가능성도 제시될 수 있을 것으로 판단된다.

탄산칼슘은 입자의 결정형태에 따라 calcite, aragonite 그리고 vaterite 으로 구분된다. 자연에 존재하는 대부분은 방해석(calcite)이며 아라고나이트(aragonite)가 일부 존재하는 것으로 알려져 있다(Pavez et al., 2005; Yang et al., 2003). Fig. 3(a)와 (b) 그리고 (c)는 각각 가열기구의 금속판과 침전물이 있는 금속 및 플라스틱판 표면의 SEM 사진으로 표면의 형태를 관찰할 수 있었다. Fig 3(a)는 가열부분이 치밀한 구조의 스테인레스 스틸로 구성되어 있음을 보여주고

Table 1. Metallic chemical compositions of heating plate and precipitate formed on heating plate employing EPMA

| Metal heating plate | | Precipitate formed on heating plate | | Precipitate formed on plastic plate | |
|---------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|
| Element | Weight % | Element | Weight % | Element | Weight % |
| Fe | 70.4 | Ca | 94.9 | Ca | 76.5 |
| Cr | 19.9 | Mg | 4.24 | Mg | 2.96 |
| Ni | 8.88 | Si | 0.754 | Cu | 20.4 |
| Si | 0.699 | | | | |

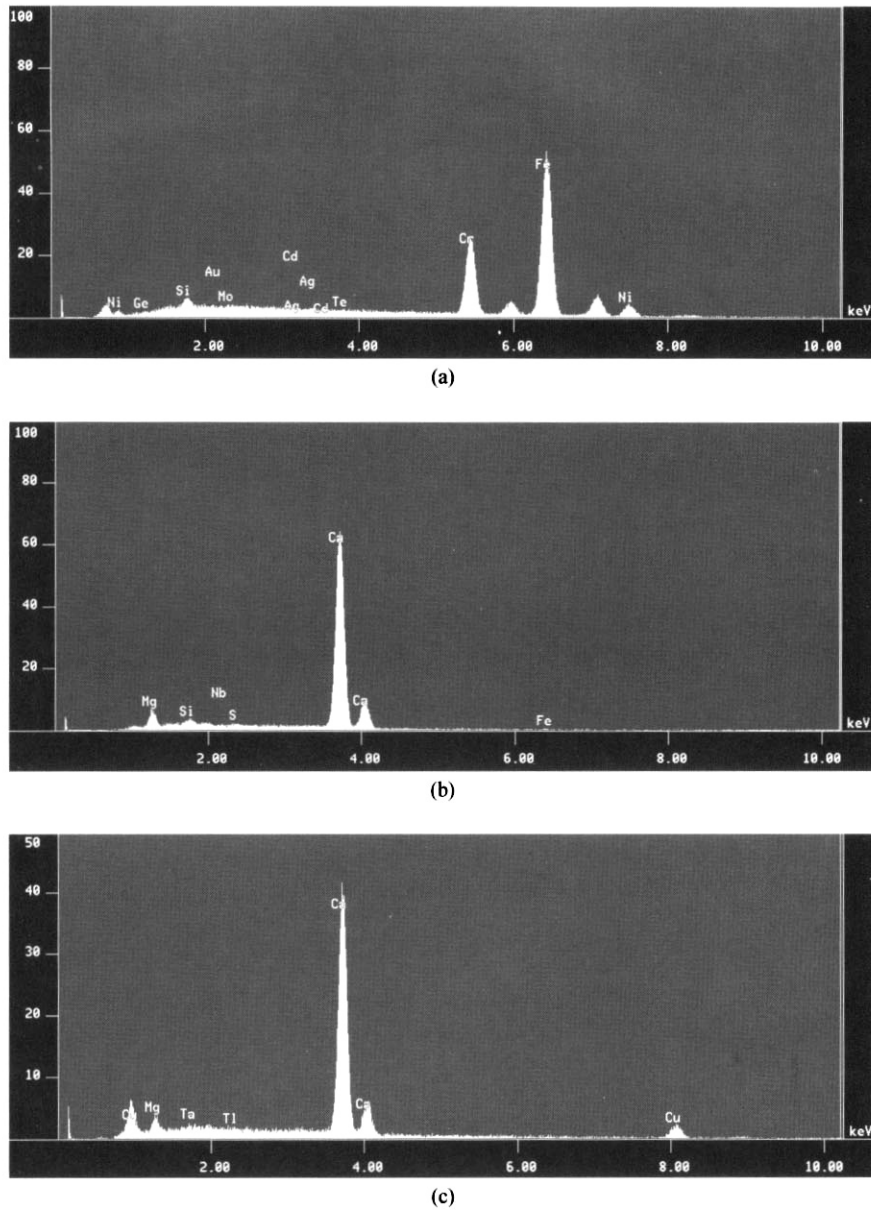


Fig. 2. EPMA of metal heating plate (a), precipitate formed on its surface (b), and precipitate formed on plastic plate (c).

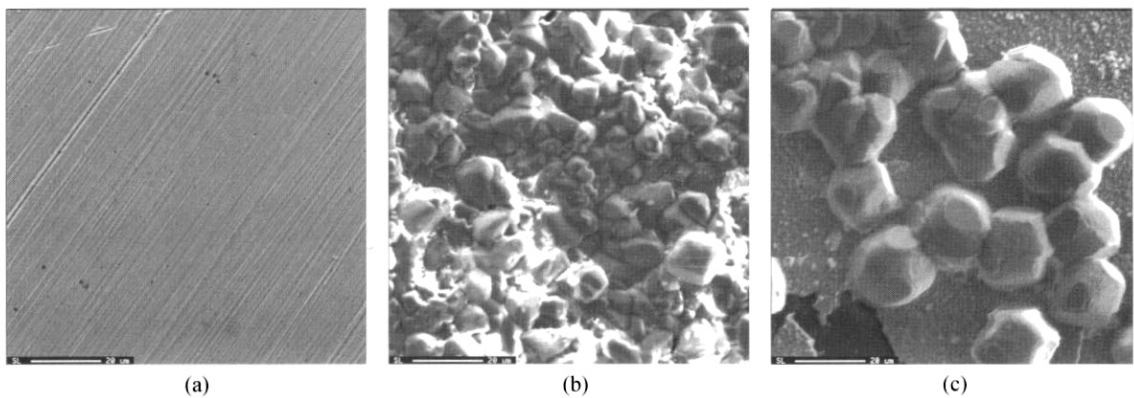


Fig. 3. SEM morphology of metal heating plate (a), precipitate formed on its surface (b), and precipitate formed on plastic plate (c).

있다. Fig. 3(b)는 스테인레스 스틸의 표면에 형성된 침전물의 형태로 큰 입자와 작은 입자가 불균일하게 촘촘히 섞여

있으며 이와 달리 Fig. 3(c)는 비결정질의 플라스틱 표면에 형성된 침전물로 각진 구형을 띄며 상당히 크고 뚜렷하게

나타나 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 스테인레스 스틸의 표면에 형성된 침전의 형상이 플라스틱의 표면에 형성된 침전과 다른 것은 침전 형성 반응에 미치는 기판(substrate) 구조의 영향에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 스테인레스 스틸의 조직은 플라스틱에 비해 더욱 치밀하다고 할 수 있으며, 이러한 기판의 표면에 형성되는 침전은 에피택시얼 성장(epitaxial growth)에 의거하여 그 조직이 상대적으로 미세하게 구성되는 것으로 생각할 수 있다(Tang et al., 2006).

위와 같이 XRD, EPMA 그리고 SEM 분석을 통하여 가열기구 내벽에 침전된 물질의 성분분석을 통하여 이 물질의 대부분이 탄산칼슘으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다. 탄산칼슘은 섭취하게 되면 일부는 배출되고 일부는 몸에 축적되어 담석증이나 요로결석에 걸릴 수 있다. 칼슘은 골조직을 비롯하여 신경, 근육 등의 각종 조직에서 중요한 생리적 기능을 담당하는 무기질로서 인체에 필요하지만(임 등, 2002), 그 섭취량이 많아지면 관절이 아닌 다른 근육이나 장기 등에 침착이 되어 단단한 석회석질의 종양이 되는 경우도 있다. 뿐만 아니라 칼슘을 과다 섭취하게 되면 체내에 필요한 다른 무기질의 흡수를 저해시키고 정상적으로 무기질의 상호작용 관계가 유지되기 어렵다. 따라서 가열기구 내벽에 존재하는 탄산칼슘이 과량일 경우에는 이에 대한 처리가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

물 가열기구에 형성되는 침전물이 어떠한 성분으로 이루어져 있는지 확인하고자 XRD, EPMA 그리고 SEM을 통하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD 분석을 통하여 가열기구 내벽에 존재하는 흑색 침전물은 탄산칼슘의 방해석이라는 것을 확인할 수 있었으며 열역학적 해석을 통해 검토하였다.
- 2) EPMA 분석결과 침전물의 성분은 대부분이 Ca 산화물로 이루어져 있으며 약간의 Mg 및 Si 산화물도 함유되어 있는 것으로 나타났다. 즉, 흑색 침전물의 주성분은 CaCO₃로 조사되었다.
- 3) 가열기구의 가열부분인 금속판의 표면에 형성된 침전물의 형태는 에피택시얼성 장애 의거하여 그 조직이 상대

적으로 치밀하게 구성되어 있으며, 이와 달리 비결정질의 플라스틱 표면에 형성된 침전물의 미세형태는 각진 구형을 띄며 상당히 크고 뚜렷하게 나타나 있는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- 김정진, 김윤영, 수도관 내의 스케일에 대한 광물학적 특성 및 아연의 효과, *상하수도학회지*, **16**, pp. 284-290 (2002).
- 김정진, 김윤영, 김형수, 장운득, 금속 마그네슘을 이용한 배관 내벽의 스케일 제거 및 억제 효과 연구, *한국광물학회지*, **19**, pp. 111-121 (2006).
- 박주원, 김준석, 안지환, 한춘, 분사법으로 제조된 침강성 탄산칼슘 특성에 관한 연구, *공업화학학회지*, **17**, pp. 67-72 (2006).
- 임현경, 황귀서, 박태선, 자혈양근탕 및 양혈장근건보환이 인체 소장 상피세포주 모델에서 칼슘 흡수에 미치는 영향, *한국영양학회지*, **35**, pp. 446-453 (2002).
- Cheng, B., Lei, M., Yu, J. and Zhao, X., Preparation of Monodispersed Cubic Calcium Carbonate Particles via Precipitation Reaction, *Materials Letters*, **58**, pp. 1565-1570 (2004).
- Guan, K. S., Xu, X. D., Zhang, Y. Y. and Wang, Z. W., Cracks and Precipitate Phases in 321 Stainless Steel Weld of Flue Gas Pipe, *Engineering Failure Analysis*, **12**, pp. 623-633 (2005).
- Pavez, J., Silva, J. F. and Melo, F., Effects of Alginic Acid from Marine Algae on Calcium Carbonate Electrodeposited Coating, *Journal of Crystal Growth*, **282**, pp. 438-447 (2005).
- Snocynk, V. L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 72-73 (1980).
- Tang, J. and Yang, X., An One-pot Epitaxial Growth Method to Synthesize Cactus-like ZnO, *Materials Letters*, **60**, pp. 3487-3491 (2006).
- Xu, X. L., Wang, L., Yu, Z. W. and Hei, Z. K., Microstructural Characterization of Plasma Mitrided Austenitic Stainless Steel, *Surface and Coatings Technology*, **132**, pp. 270-274 (2000).
- Yang, L., Zhang, X., Liao, Z., Guo, Y., Hu, Z. and Cao, Y., Interfacial Molecular Recognition between Ppolysaccharides and Calcium Carbonate during Crystallization, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **97**, pp. 377-383 (2003).