

연구논문

탄소강관에서의 인산염 부식억제제농도 감소의 반응속도상수 평가

우달식 · 황병기*

(재) 한국계면공학연구소 수질환경연구부, 상명대학교 토목환경공학부*
(2004년 11월 22일 접수, 2005년 2월 1일 승인)

Adsorption rate of Phosphate Corrosion Inhibitor in Carbon Steel pipe

Dalsik Woo · Byunggi Hwang*

Department of Water Environment Research, Korea Interfacial Science and Engineering Institute,
Division of Civil & Environmental Engineering, Sangmyung University*
(Manuscript received 22 November 2004; accepted 1 February 2005)

Abstract

This study was performed to evaluate the adsorption rate of phosphate corrosion inhibitor and reaction rate constant in drinking water distribution systems. The optimum concentration of corrosion inhibitor would vary depending on the quality of water, pipe materials, and condition of metal surfaces. The current adsorption study indicated that the residual phosphate concentration of the corrosion inhibitor decreased with the time as it adsorbed on the surface of pipe material. As time went by, the residual phosphate concentration became constant. It means that the formation of the corrosion protection film on metal surfaces is completed.

Key words : Phosphate corrosion inhibitor, Drinking water distribution system, Adsorption rate

I. 서론

상수도관망에서 수질변화는 수온, 초기 유입물
질(예: 잔류염소, 부식억제제 등)의 농도, 유입물

질과의 반응물질농도, 관경, 관재질, 조도계수,
Bulk 반응, 관표면에서의 생물막 형성여부, 관표
면에서의 부식상태 그리고 수리인자 등에 의해
영향을 받게 된다(AWWARF and DVGW,

1996). 이들 모든 인자들을 목적하는 수질인자의 변화를 예측하기 위한 모델에 적용하기란 쉽지 않기 때문에 최근에는 1차반응식을 이용하여 Bulk 반응, 관벽반응, 질량전달의 영향을 복합적으로 나타내는 식이 많이 사용되고 있다.

상수도관망내에서 지속적인 모니터링이 필요한 항목인 잔류염소의 분해는 일반적으로 영차(Zero-order), 1차(First-order), 2차(Second-order) 반응 등으로 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Johnson and Chrisman(1988)과 Meader(1986), Characklis and Marshall(1990) 등의 많은 연구자들은 염소분해 모델은 단순한 1차반응으로 특징지어진다고 결론을 내렸으며, 현재 국·내외의 많은 도시들에서는 상수도관로내의 잔류염소농도를 예측하는데 있어 1차반응 모델 혹은 변형 1차반응 모델식을 적용하고 있다.

상수도관망내에서의 염소분해는 초기 잔류염소농도(Frateur et al., 1999)에 수온, 관경, TOC, 관재질, 관표면의 생물막 형성 여부, 관표면에서의 부식상태 등 여러 수질인자들에 의해 영향을 받게 된다(정해룡 등, 1999). 그리고 Frateur et al. (1991)의 실험에 의하면 같은 물을 플라스크와 회주철, 닥타일주철관에 채우고 염소분해를 관측한 결과 각 재질별로 염소분해에 큰 차이가 나타났다고 한다. 이 실험에서 플라스크에서의 실험은 관벽의 영향이 없는 상태에서 수체에 의한 염소분해를 관측하기 위한 것으로서 1차반응으로 나타났다. 전체적인 염소분해속도는 플라스크에서 보다 회주철관과 닥타일주철관에서 상대적으로 빠르게 나타났다.

우리나라에서는 현재 공공주택이나 대형건물 옥내배관의 부식억제를 위한 목적으로 부식억제제(방청제라 칭하고 있음)를 사용하고 있다. 부식억제제는 수질이나 수리학적 흐름, 관중, 관의 노후정도, 부식억제제의 종류 및 잔류염소의 농도 등에 따라 부식억제효과가 매우 다양하게 나타난다고 알려져 있다(우달식 등, 2003).

부식억제제는 성분에 따라 크게 인산염계(Orthophosphate, Polyphosphate), 규산염계(Silicate), 그리고 혼합염계(Phosphate blend, Phosphate silicate blend)로 나눌 수 있다. 부식억제제에 의해 부식을 억제하는 기본적인 반응은 금속표면의 산화·환원 전지의 양극과 음극을 지체시키는 것이다. 부식억제제의 반응기작은 금속표면에 형성된 양극으로 이동해가서 그 표면에 산화피막을 형성시켜 물과의 직접적인 접촉을 차단하여 부식을 억제시키게 된다(Hackerman and Snavely, 1970; Rozenfeld, 1981; McNeil and Edwards, 2000).

이러한 반응과정 중에서 초기에 주입한 부식억제제의 농도는 감소하게 되며, 잔류염소와 마찬가지로 상수도관로내에서의 초기 농도 외에 수온, 관경, 관재질, 관표면에서의 부식상태 등 여러 수질인자들에 의해 영향을 받게 될 것이라고 예측할 수 있다(Riggs, 1973). 그러나 상수도관망내에서 인산염의 분해 모델 연구에 대해서는 거의 연구되지 않고 있다. 따라서 상수도관로내 부식억제제를 적용할 경우, 주입된 부식억제제 농도를 모니터링하고 최적 유지농도를 판단하기 위해 부식억제제의 감소율을 측정하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 회분식(Batch) 실험장치와 모의 배급수관망 실험장치를 이용하여 탄소강관을 대상으로 인산염계 부식억제제의 감소농도를 측정하고, 인산염감소의 반응속도 상수를 계산하였다.

II. 연구방법

1. 실험 장치

1) 회분식(Batch) 실험 장치

본 실험에서 사용한 시편은 외경 21.6mm, 내경 16.5mm, 관두께 3.2mm, 길이 300mm의 탄소강관을 이용하였다. 회분식(Batch) 실험에 사용한 시편은 Fig. 1과 같다.



Fig. 1. Photograph of carbon steel pipe test piece

2) 모의 배급수관망 실험 장치

본 실험에서 사용한 모의 배급수관망 실험장치는 3개조로 각 장치는 부식억제제를 투입하기 위한 아크릴수조(5L)와 탄소강관 시편[외경(21.6mm), 내경(16.5mm), 관두께(3.2mm), 길이(300mm)], PVC 재질의 관 및 조인트, 유량계 및 시간조절기로 구성되어 있다.

PVC 재질의 관 및 조인트는 시편 외의 영향을 배제하기 위해 사용하였으며, 각 실험장치내의 유속과 흐름을 제어하기 위해 유량계 및 시간조

절기를 부착하였다. 모의배급수관망의 개략도는 Fig. 2와 같다.

2. 실험 방법

1) 회분식(Batch) 실험

본 실험은 각 시편의 하부를 밀봉한 후, 인산염계의 부식억제제 2.4mg PO₄/L를 주입한 시험수로 채우고 상부도 공기가 통하지 않도록 완전히 밀봉하였다. 그리고 시험수를 채운 시편을 20°C의 항온조에 넣고 시간에 따라 pH, 알칼리도, 전기전도도, 칼슘경도, 경도, 인산염의 농도를 측정하였다. 시험수의 수질특성은 Table 1과 같다.

2) 모의 배급수관망 실험

본 실험은 제조된 인산염계의 부식억제제 시험수(2.2mg PO₄/L)를 아크릴 수조에 채운 후, 각 모의급수관망에 주입하고, 60분 흐름, 10분 정체를 반복하면서 1일에 10시간씩 총 10일간 운전하였다. 본 실험의 운전조건은 Table 2와 같고 시험수의 수질범위는 Table 3과 같다. 1일에 2회 모의 배급수관망에서 시험수를 채수하여 pH, 알칼리

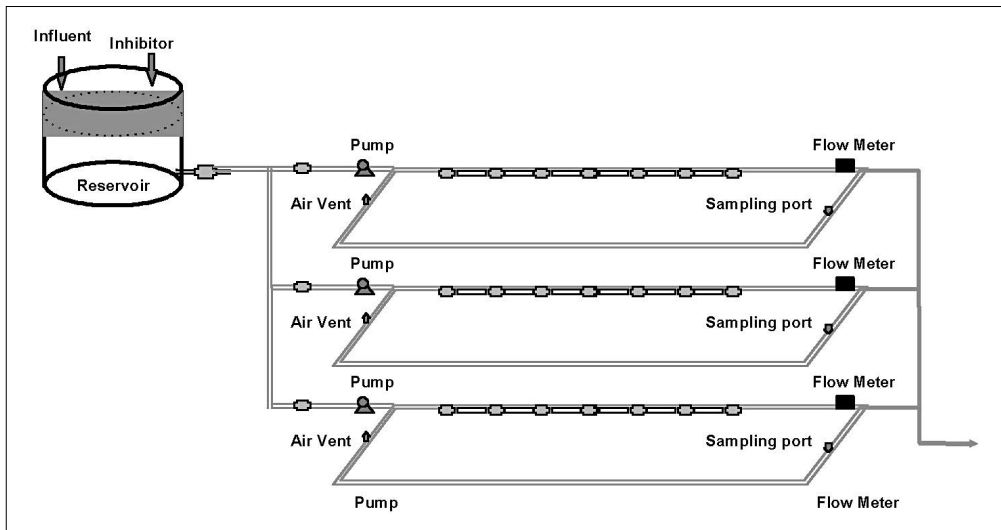


Fig. 2. Schematic diagram of simulated pipe loop system

Table 1. Characteristics of initial water quality in batch test

Contents	Results
Temp. (°C)	20
pH	7.33
Conductivity ($\mu\Omega/cm$)	187
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	39
Calcium hardness (mg/L as CaCO ₃)	44
Cl ⁻ (mg/L)	13.4
Turbidity (NTU)	0.61
Corrosion inhibitor dosage (mg PO ₄ /L)	2.4

Table 2. Experimental conditions

Water velocity (m/sec)	Retention time (hour)	Pump operation	Operation time (day)
1 ~ 1.5	2	1hr ON 10min OFF	10

Table 3. Characteristics of initial water quality of pipe loop system

Contents	Range
Temp. (°C)	20~25
pH	7.25~7.35
Conductivity ($\mu\Omega/cm$)	175~185
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	35~40
Calcium hardness (mg/L as CaCO ₃)	42~48
Cl ⁻ (mg/L)	14.2~15.8
Turbidity (NTU)	0.50~0.54
Corrosion inhibitor dosage (mg PO ₄ /L)	2.4

도, 전기전도도, 칼슘경도, 경도, 인산염의 농도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 시간 경과에 따른 인산염의 감소

1) 회분식(Batch) 실험

시간 경과에 따른 인산염(Phosphate)의 감소 농도는 Fig. 3과 같다. 부식억제제의 초기농도 2.2mg PO₄/L로 주입한 후 인산염의 농도는 48시간 경과 후 0.9mg/L 까지 급격히 감소하다가, 그 이후에는 변화가 거의 없었다.

감소된 인산염이 모두 탄소강관의 내면에 방식막을 형성하였다고 가정하면 단위 면적 당 인산염의 침착량은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 & \text{시편 내면의 단면적} \\
 & = \text{지름} \times 3.14 \times \text{시편의 길이} \\
 & = 16.5\text{mm} \times 3.14 \times 300\text{mm} \\
 & = 1554.3\text{mm}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{탄소강관의 단위면적 당 인산염의 침착량} \\
 & = \text{감소한 인산염의 농도} \times \text{시편내부의 부피} / \\
 & \text{시편의 단면적}
 \end{aligned}$$

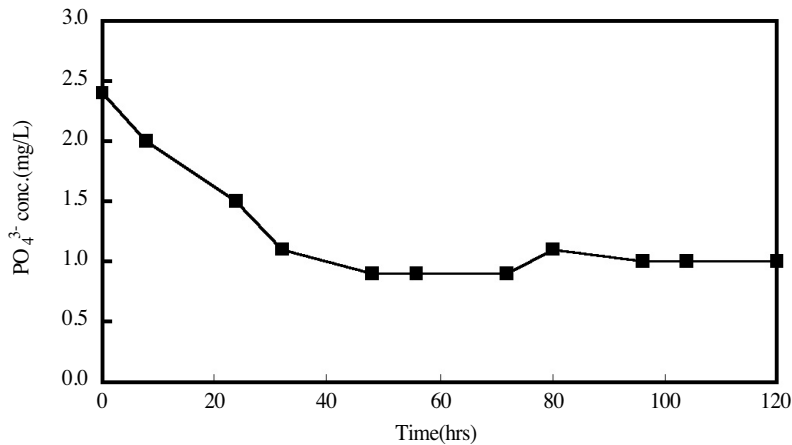


Fig. 3. Variation of phosphate concentration according to time

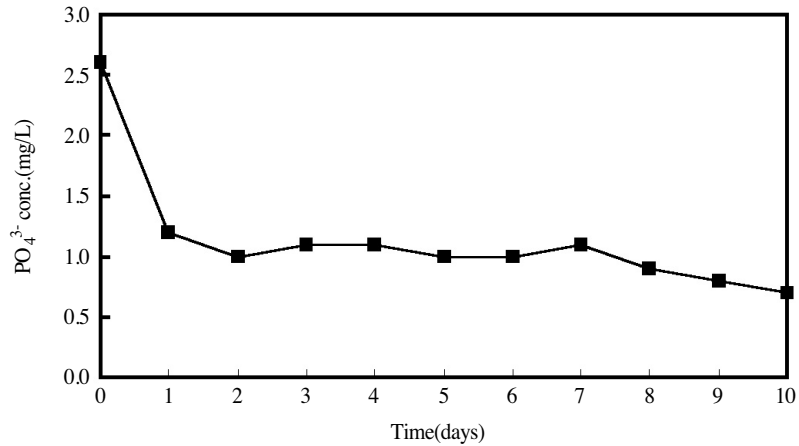


Fig. 4. Variation of phosphate concentration according to time(Simulated loop system)

$$= 1.5\text{mg/L} \times 0.064\text{L} / 1554\text{mm}^2$$

$$= 6.17761 \times 10^{-5}\text{mg/mm}^2$$

2) 모의 배급수관망 실험

시간 경과에 따른 인산염(Phosphate)의 감소농도는 Fig. 4와 같다.

부식억제제의 초기농도 2.2mg PO₄/L로 주입한 후 인산염의 농도는 1일 경과 후 1.2mg/L까지 급격히 감소하다가, 8일 경과후에는 약간 씩 감소하였으나, 그 변화는 미미하였다. PO₄의 농도는 관벽에서 방식피막으로 소모된 후 나머지 농도는 일정하게 유지되는 것으로 판단하여 본 실험에서는 10일까지만 실험하였으며, 약 1일 이후부터 PO₄의 농도는 거의 일정하게 유지되었다. 본 실험조건에서 모의 배급수관망에 주입한 부식억제제도 회분식(Batch) 실험과 유사하게 1일 이내에 관내면에 방식막을 형성하며, 모의급수관망내의 인산염의 농도는 1mg/L 이내로 안정적으로 유지되고 있는 것으로 예측할 수 있다.

2 인산염 감소의 반응속도 상수의 계산

1) 인산염의 반응속도 상수

인산염의 감소 반응을 1차 반응이라고 가정하

면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[\text{PO}_4^{3-}]}{dt} = k[\text{PO}_4^{3-}]$$

여기서, k : 반응속도 상수

위 식을 초기농도와 시간이 경과 후, 농도를 대입하여 적분하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{PO}_4^{3-}]_0 \cdot e^{-kt}$$

그리고 반응속도 상수 k는 다음과 같이 구할 수 있다.

Table 4. Decrease of phosphate concentration and determination the rate constant in batch test

Time (hr)	PO ₄ ³⁻	C/C ₀	ln(C/C ₀)	k
0	2.40	1	0	
8	2.00	0.833333	-0.18232	-0.02279
24	1.50	0.625	-0.47	-0.01958
32	1.10	0.458333	-0.78016	-0.02438
48	0.90	0.375	-0.98083	-0.02043
56	0.90	0.375	-0.98083	-0.01751
72	0.90	0.375	-0.98083	-0.01362
80	1.10	0.458333	-0.78016	-0.00975
96	1.00	0.416667	-0.87547	-0.00912
104	1.00	0.416667	-0.87547	-0.00842
120	1.00	0.416667	-0.87547	-0.0073

* Assuming first-order kinetics

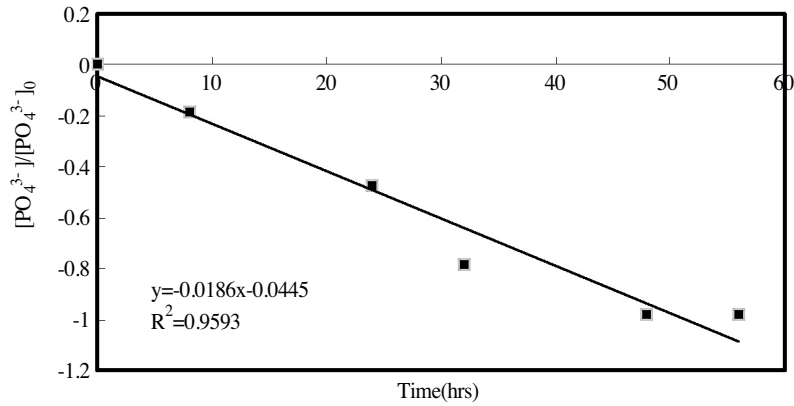


Fig. 5 Variation of phosphate concentration according to time

$$k = \frac{\ln \frac{[PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}]_0}}{t}$$

2) 회분식(Batch) 실험결과

시간 경과에 따른 인산염(Phosphate)의 감소농도와 계산과정은 Table 4에 나타내었으며, Fig. 5는 48시간까지의 시간경과에 따른 인산염의 농도의 비를 도시한 것이다. 48시간까지의 인산염 감소의 반응속도 상수는 약 -0.02/hour 이었다.

48시간까지 인산염 농도의 비는 선형적으로 감소하였으며, 회귀식으로 표시하면 다음과 같다.

Table 5. Decrease of phosphate concentration and determination the rate constant in simulated loop system

Time(days)	PO ₄ ³⁻	C/C ₀	ln(C/C ₀)	k
0	2.60	1	0	
1	2.50	0.961538	-0.03922	-0.03922
2	1.00	0.384615	-0.95551	-0.47776
3	1.10	0.423077	-0.8602	-0.28673
4	1.10	0.423077	-0.8602	-0.21505
5	1.00	0.384615	-0.95551	-0.1911
6	1.00	0.384615	-0.95551	-0.15925
7	1.10	0.423077	-0.8602	-0.12289
8	1.00	0.384615	-0.95551	-0.11944
9	1.00	0.384615	-0.95551	-0.10617
10	1.00	0.384615	-0.95551	-0.09555

* Assuming first-order kinetics

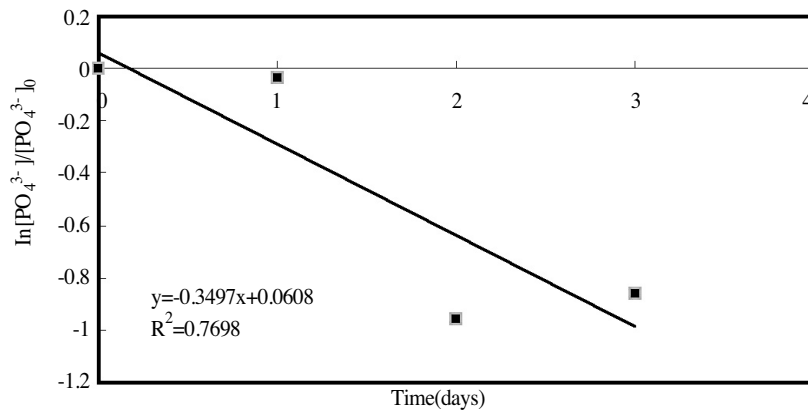


Fig. 6. Variation of phosphate concentration according to time

$$\ln \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]_0} = -0.0186 \times t(\text{hours}) - 0.0445 (R^2 = 0.9593)$$

3) 모의 배급수관망 실험결과

모의 배급수관망에서 시간 경과에 따른 인산염 (Phosphate)의 감소농도와 계산과정은 Table 5에 나타내었으며, Fig. 6은 10일까지의 시간경과에 따른 인산염의 농도의 비를 도시한 것이다. 3일까지의 인산염 감소의 반응속도 상수는 약 -0.35/days 이었다.

모의 배급수관망에서의 3일까지의 인산염 농도의 비는 부식억제제 주입 후 관망의 상하부를 밀봉한 회분식 실험 결과와 비교하여 비교적 선형적으로 감소하였으며, 이러한 결과는 회분식 실험에서는 간과되었던 배급수관망 내부의 유속, 관벽의 조도계수 등과 같은 수리학적 인자들이 추가됨으로 인해 회귀선과 측정값 사이에 차이 (deviations)가 발생했으며, 이로 인해 결정계수에 도 영향을 주어 회분식 실험 결과에 비해 결정계수가 다소 낮은 값을 보였던 것으로 생각된다. 회귀식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\ln \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]_0} = -0.3497 \times t(\text{hours}) + 0.0608 (R^2 = 0.7698)$$

IV. 결 론

본 연구에서는 상수도관로내 부식억제제를 적용할 경우, 최적 유지농도를 결정하기 위해 탄소강관을 이용한 회분식 (Batch) 실험장치 및 모의 배급수관망에서 부식억제제의 감소율을 측정하고 반응속도 상수를 계산하였다. 부식억제제의 농도 감소는 수질조건이나 관재질, 관표면에서의 부식 상태 등 여러 인자들에 의해 영향을 받게 될 것이라고 예측할 수 있다.

본 연구의 결과, 회분식 (Batch) 실험장치 및 모의 배급수관망에 투입한 인산염계 부식억제제의 주성분인 인산염의 농도가 시간에 따라 감소하였

고, 회분식 (Batch) 실험장치나 모의 배급수관망에서 모두 약 48시간이 경과한 후에는 약 1mg/L 정도로 일정하게 유지되었다. 즉, 탄소강관에 투입한 부식억제제는 관벽에 방식막을 형성하고 있다고 예측할 수 있으나, 향후 관체의 표면분석이나 성분분석을 통한 분석이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다. 향후, 본 연구의 방법론을 기타 다른 관중에 적용하여 관종별, 상태별로 부식억제제의 감소농도를 측정하고 비교해 보는 것이 필요하다.

사 사

이 논문은 2003년도 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 연구비 일부지원에 의한 것임.

참고문헌

- 우달식, 송준상, 최종현, 구성은, 명복태, 문광순, 2003, 방청제를 이용한 Pilot Plant에서의 배급수시설 부식제어 평가에 관한 연구, 대한환경공학회 2003 춘계학술연구발표회 논문요약집, 1136-1143.
- 정해룡, 이현동, 윤재홍, 1999, 방청제 및 정수 수질제어에 의한 상수도관의 내부부식 제어, 1999년 한국물환경학회 춘계학술발표회 논문초록집, 145-148.
- American Water Works Association Research Foundation and DVGW-Technologiezentrum Wasser, 1996, Internal corrosion of water distribution systems.
- Characklis, W. G. and Marshall, K. C., 1990, Biofilms, John Wiley & Sons, Inc.
- Frateur, I., Deslouis, C., Kiene, L., Levi, Y., and Tribollet, B., 1999, Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking

- water distribution systems, *Wat. Res.*, 33(8), 1781-1790.
- Hackerman, N. and Snively, E. S., 1970, Fundamentals of inhibitors, NACE Basic Corrosion Course.
- Johnson, J. D. and Chrisman, R. F., 1988, Disinfection by-products : Formation and health effects, Presented at Workshop on Disinfection By-products: Prevention and Control, 10 March 1988, University of North Carolina.
- McNeill, L. S. and Edwards, M., 2000, Phosphate inhibitors and red water in stagnant iron pipes, *J. Environ. Engin.*, 126(12), 1096-1102.
- Meader, J. L., 1986, Review and analysis of a computer model designed to simulate the chlorine and disinfection processes in a water distribution system, A Thesis for the MS Degree in Civil Engineering at the Worcester Polytechnic Institute.
- Riggs, O. L., 1973, Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, *Corrosion Inhibitors*, 7-10.
- Rozenfeld, I. L., 1981, *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill Inc.