

옥내급수관 세척용 화학세정제 개발 연구

이재훈, 정재용, 박용배, 배재흠*, 우달식[†], 신현덕[‡]

수원대학교 화공생명공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2번지

[†]한국계면공학연구소
431-600 경기도 안양시 동안구 관양동 1595-1 동우베스티움타워 202호

[‡]주)켄씨텍
464-805 경기도 광주시 태전동 467-48

(2010년 5월 4일 접수; 2010년 8월 26일 수정본 접수; 2010년 8월 31일 채택)

Development of Chemical Cleaning Agents for Cleaning Indoor Water Supply Pipes

Jae Hoon Lee, Jae Yong Jung, Yong Bae Park, Jae Heum Bae*,
Dal Sik Woo[†], and Hyun Duk Sin[‡]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon
San 2-2 Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong City, Gyeonggi 445-743, Korea

[†]Korea Interfacial Science and Engineering institute
Dongwoo-Bestiumtower 202
1595-1 Gwanyang-dong, Dongan-gu, Anyang City, Gyeonggi 431-600, Korea

[‡]Chem.c-Tech Co., Ltd.
467-48 Taejeon-dong, Gwangju City, Gyeonggi 464-805, Korea

(Received for review May 4, 2010; Revision received August 31, 2010; Accepted August 31, 2010)

요 약

본 연구에서는 유기산, 무기산, 여러 첨가제들을 이용하여 옥내급수관의 스케일 제거에 적합한 환경친화적인 세정제를 개발하고자 연구를 수행하였다. 여러 유기산 중에서 oxalic acid, citric acid, malic acid 등의 경우 산화철 제거에 비교적 좋은 효율을 보였다. 이들 유기산들을 주축으로 하여 보조제를 첨가하여 옥내급수관 스케일의 주성분인 산화철 제거 평가실험을 하였다. 여러 첨가제 중에 비이온 계면활성제가 산화철 제거력 향상에 매우 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 그리고 산화철에 대해 높은 용해력을 보인 두 종류의 배합세정제 F₁과 F₂를 제조하였는데 배합세정제 F₁의 경우 유기산과 첨가제로만 이루어져 있어 기존의 화학세척제에 비하여 안전하고 환경친화적이지만 비교적 산화철 용해력이 조금 떨어졌고, F₂의 경우는 F₁에 무기산을 소량 첨가함으로써 산화철 용해력을 보완해 줌으로써 보다 높은 산화철 세정력을 필요로 할 때 사용하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 따라서 옥내급수관 세정 시 스케일의 정도에 따라 배합후보 세정제를 선택하는 것이 바람직하다고 판단된다.

주제어 : 화학 세정제, 산화철, 옥내급수관, 유기산

Abstract : The objective of this study is to develop cleaning agents for the indoor water supply pipe which is environmentally friendly and suitable for removing scale by using various organic acids, inorganic acids, and some additives. Among various organic acids, oxalic acid, citric acid, and malic acid showed good cleaning

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : jhbae@suwon.ac.kr

efficiency of iron oxides which were main components of the indoor water supply pipe scale. Several cleaning agents were formulated by adding chemical additives into these organic acids and evaluated for removal of iron oxides. In this study, it was found that nonionic surfactants were excellent for the removal of iron oxide scale among various additives. Two types of cleaning agents(F₁, F₂) with comparatively high solvent power for iron oxides were formulated in this study. The cleaning agents F₁ made by organic acids and some additives were formulated to be safe and environmentally friendly, but seemed to have disadvantage due to their comparatively low cleaning efficiency of iron oxide than F₂. But, the cleaning agents F₂ prepared by adding inorganic acid a little to F₁ showed comparatively good cleaning efficiency of iron oxide and could be recommended for removing hard scale of iron oxides in the indoor water supply pipe. Thus, it is considered that the formulated cleaning agents should be selected based on the extent of scale in the indoor water supply pipe.

Keywords : Chemical cleaning agents, Iron oxide, Indoor water pipe, Organic acid

1. 서 론

우리나라는 2007년 말 현재 상수도 보급률이 전국 평균 92.1%로 OECD 평균치인 86.4%(2004년 보고서 기준)보다 높은 편이고 지속적으로 상수도 시설을 확충하여 비교적 상수도 보급률이 낮은 농어촌의 먼 지역과 도서지역을 중심으로 꾸준히 보급률을 높이고 있다[1]. 그러나 정수장에서 양질의 수돗물을 공급하더라도 우리 가정에 공급되는 수돗물은 부유물질, 녹물, 냄새 등의 발생문제로 수돗물에 대한 불신이 크다. 따라서 미국, 영국, 프랑스 등 선진 외국의 경우 수돗물에 대한 음용률이 50% 이상이 되고 있지만, 우리나라의 경우에는 1.4%로 매우 낮고, 정수기 시장도 매년 급성장하여 2009년의 9천 억원에 이어 금년도에는 1조원에 이르고 있다[2,3].

수돗물 불신의 주요 원인은 상수원에서 취수 후에 침전, 여과, 살균공정을 거친(필요하면 고도정수처리과정 추가) 깨끗한 물을 정수지에서 일시 저장하고 정수지에서 송수관로를 따라 배수지에 공급하고, 배수지에서 급·배수관로를 각 가정에 공급되는 과정에서 발생되고 있다. 따라서, 수돗물의 녹물 등에 의한 불신을 해소하기 위해서는 정수지로부터 가정의 수도꼭지까지의 수돗물 공급망인 송수관로, 배수지, 저수조, 급·배수관의 적절한 관리와 주기적인 세척 및 살균처리 과정이 필요하다. 수돗물을 공급하는 상수도관으로는 정수지에서 배수지로 공급하는 송수관, 배수지에서 가정의 배수관, 그리고 배수관의 분기점으로부터 사용자의 계량기까지 수도사업자에 의해 공급하는 옥외급수관(또는 인입급수관), 계량기 이후 건물 내 급수장치까지 공급하는 옥내급수관으로 구분되는데 이 옥내급수관은 아연도강관, 동관, 스테인레스관, PVC관이 사용되고 있다. 2004년도 서울시 옥내급수관의 관종 현황 조사에 의하면, Table 1에서 보는 바와 같이 1994년 4월 1일 이전 허가된 건축물의 경우 비내식성인 아연도강관이 46.5%(아파트), 52.4%(연립 및 단독주택)를 차지하고 있고 현재 약 300만 세대의 아파트가 급수관으로 부식에 취약한 아연도강관으로 시공되어 있는 것으로 나타났다. 아연도강관 재질의 옥내급수관인 경우 아연 피복이 벗겨지면서 강관이 부식되고 스케일도 많이 형성되며 녹물이 발생이 되고 있는 것으로 추정된다. 현재 각 가정의 수도꼭지에서 나오는 녹물은 대부분 옥내급수관의 재질이

Table 1. Classification of indoor supply pipes in Seoul metropolitan area

Classification	Apartments		Row and Independent houses	
	Before 1994	After 1994	Before 1994	After 1994
Galvanized steel	46.5%	5.5%	52.4%	3.3%
Copper	40.1%	58.6%	15.7%	66.7%
Stainless	8.0%	24.3%	2.0%	3.3%
Others	5.4%	11.6%	29.9%	26.7%

아연도강관일 경우 발생되고 있는데 2003년도 서울시 자료에 따르면 아연도강관 사용주택의 경우 전체의 63%가 녹물 출수 경험이 있다고 조사된 바 있어 이를 뒷받침 하고 있다. 이에 따라 1994년도 4월부터 아연도강관의 사용이 금지되고 있다 [1, 4].

따라서 현재 수돗물에서 가장 문제시 되는 녹물 방지를 위해서 오래된 주철관으로 된 송·배수관의 경우에는 교체해야 하겠지만(서울시의 경우 전부 교체 완료) 아연도강관으로 시공된 옥내급수관인 경우는 많은 비용을 들여서 이를 완전 교체하거나 깨끗이 세척하고 라이닝하여 음용수기준에 맞는 수질을 확보하고 내구연한을 높여서 옥내급수관 교체에 따른 비용을 절감하여 수돗물 생산가를 낮출 필요가 있다. 아연도강관의 부식성 때문에 1994년 이후에는 아연도강관으로 시공된 옥내급수관이 없었지만 1994년 이전에 시공된 아연도강관이 아직까지도 상당량 개량되지 않고 존재하므로 교체, 갱생, 세척 등 어떠한 형태로든지 조치가 절실하다. 현재까지 상수도관의 세척 및 라이닝 기술은 선진국의 기술을 영세 중소기업에서 거의 그대로 적용하고 있어 시공성, 현장 적용성, 경제성 등 모든 면에서 문제점이 있어 이에 대한 국내 실정에 적합한 기술 개발이 절실하다.

우리나라 정수장은 현재 대부분의 상수도관에 대한 부식제어 수단이 없기 때문에 노후된 옥내급수관인 아연도강관이 보다 쉽게 부식되고 있고, 이로 인해 아연도강관은 수돗물 불신의 원인이 되고 있다. 그러나 이러한 아연도강관의 사용상 불편에도 불구하고, 아연도강관이 시공된 옥내급수관은 대부분 아

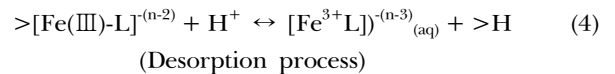
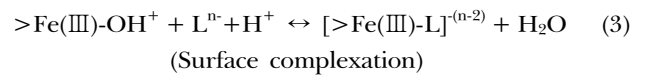
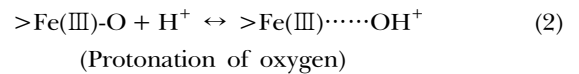
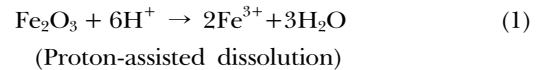
파트나, 연립 및 단독주택의 콘크리트 구조물 내에 있으므로 건축물을 뜯어내지 않는 한 교체가 쉽지 않다. 따라서 노후된 옥내급수관의 교체는 건축물을 뜯어내는 번거로움이 있고, 교체 비용도 과다하여 수요가에서 기피하고 있는 실정이다. 교체비용과 공정상의 번거로움을 대체하기 위하여 Air Sand공법, Polly Pig공법, 공기충격과공법, 오존공법 등의 노후 옥내급수관의 세척공법이 국내에 많이 소개되어 있다[5]. 그러나 이들 세척 현장공법들은 외국의 기술을 국내 환경과 맞게 변형되지 않은 외국의 기술 그대로를 받아 들여 적용성 측면에서 크게 문제가 되어 국내 시장에서 환영 받지 못하고 있는 실정이다.

현재까지 국내에 보급되어 있는 옥내급수관의 세척방법에 대한 경제성 비교는 관의 노후도 및 세척 가구수 등에 따라 비용 차이가 많이 발생되어 상호 비교하기는 매우 어렵다. 단지 기술적인 측면에서 접근할 때 Polly-Pigs 공법은 관 내부에 Pig가 통과할 때 막힘 현상이 발생할 수 있고, 또한 관의 파손 등의 우려가 있으며, 시공시 어려움이 발생되고 Air Sand 공법은 아직까지 국내 기술로서 상용화하기에는 관의 파손 및 누수의 난점을 극복할 수 없으며, 공기충격과 공법 및 오존 공법은 그 효과가 연질의 스케일만을 제거할 수 있다는 치명적인 한계를 갖고 있어 상용화가 어려울 것으로 판단된다[5]. 국내에서는 환경부의 수처리선진화 사업단에서 2004년 12월부터 마이크로 로봇을 이용한 옥내급수관의 진단, pig를 이용한 세척, epoxy resin을 이용한 갱생 등의 사업을 시작한 바 있으나, 그 성과를 평가하기에는 아직 이르다[6,7].

화학 세척 방법은 주로 보일러나 열교환기 그리고 냉각시스템 세척방법으로 산업적으로 널리 사용되고 있다[8]. 상수도 관의 세척에서는 기존의 여러 세척방법들이 있으나 시공성이 좋으면 세척효율이 떨어지고, 세정효율이 좋으면 시공성이 떨어지는 문제가 있다. 이에 따라 최근에 화학세척방법이 poly-pig 세척방법 등과 같은 여타 세척방법들의 대체 방법으로 미국을 중심으로 주목 받고 있고 상수도관 세척에 적용되고 있다 [9-12]. 다만 미국이나 캐나다에서는 음용수를 화학적 응집제를 사용하여 처리하거나 옥내급수관을 비롯한 음용수용 배관이나 배수지, 저장조를 화학적으로 세척할 경우에는 미국과 국제적으로 인정하는 NSF Standard 60을 준용하도록 되어 있다[13].

급수관의 화학세척에 관한 연구는 국내외적으로 매우 적지만 유기산만을 이용하거나 유기산을 무기산과 병용하여 강관의 주요 부식물과 같은 철산화물을 제거하는 연구는 많이 수행되고 있다. 이것은 고농도의 염산은 부식성이 강하고 위험하여 다루기 어려워 가능한 적게 사용하거나 대안이 있을 경우 사용하지 않는 것이 바람직하기 때문이다. 이 등은 부식된 아연도강관을 공기충격과를 사용하여 부식 제거실험을 수행하였고 또한 공기충격과와 병행하여 H₂O₂, NaClO, O₃ 등의 살균제, 그리고 고농도의 염산을 함유한 수입 화학세정제를 사용하여 부식 세척실험을 수행하여 이들 살균제와 화학세정제의 세척효과를 비교하였다. 실험 결과 화학세정제를 사용한 경우 세관 효과가 좋고 세관 후 통수 능력도 향상됨을 보여 주었다. Panias 등[15]은 구연산을 사용하여 철산화물을 용해하는 메카니즘을 구명하는 실험을 수행하였고 Veglio 등[16]은 구연산과 황산을 사용하여 수정 속의 불순물인 철산화물을 제거하

는 실험을 수행하였으며 Ambikadevi 등은 여러 유기산을 이용하여 kaolinite 중의 철산화물을 제거하는 실험을 수행하였다. 그리고 이들은 아스코르브산과 구연산을 이용하여 illite 광석 중의 산화철을 제거하는 실험을 수행하였다. 이들의 연구 결과에서는 무기산의 경우 식(1)과 같이 산화물과 양성자(H⁺)와의 반응이 주축인데 비하여 유기산의 경우는 리간드(L) 축진반응이라 할 수 있는 식 (3)~(4)와 같은 반응도 병행하여 일어나는 것으로 알려져 있다[15,16].



이러한 반응은 무기산과 유기산을 적절히 혼합하여 사용할 경우 무기산의 위험성을 줄이고 세정효율을 증진시킬 가능성을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서는 환경친화적이고 인체에 안전한 유기산을 주축으로 사용하고 무기산인 염산을 가능한 적게 사용하여 옥내급수관에 부착된 스케일 제거에 효과적이고 모재 부식을 예방할 수 있으며, 인체에 유해성이 적고 안전한 화학세정제를 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 오염물 및 세정제

본 연구에서의 세정대상 오염물로는 옥내급수관내에 생성된 스케일의 성분 중 가장 많은 비율을 차지하고 있는 산화철(Fe₂O₃) 및 산화아연(ZnO) 그리고 이산화규소(SiO₂)를 대상 오염물로 선정하여 실험에 임하였다. Table 2에 옥내급수관으로 많이 사용되었던 아연도강관의 스케일을 미세분말로 만들어 3 kW X-ray Generator를 갖춘 X선 형광분석기(Bruker AXS, SRS 3400)를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 산화철(Fe₂O₃)이 65.20%로 가장 많은 비율을 차지했으며 산화아연(ZnO)이 25.80%, 이산화규소(SiO₂)가 4.30%로 그 뒤를 이었는데 이들 세 성분이 스케일 성분 중 가장 많은 비율을 차지하여 이들을 오염물로 선정하여 실험을 진행하였다. 그리고 현장에서 스케일이 많이 형성되어있는 아연도강관을 구하여 본 연구실에서 개발된 화학세정제의 적용가능성을 평가하였다.

화학세정제의 주요 성분으로 여러 유기산과 무기산을 선정하여 산화철(Fe₂O₃)의 용해력 평가 기초실험을 수행하였는데 유기산은 citric acid, malic acid, oxalic acid(Samchun Pure

Table 2. The result of analysis of XRF for scale in galvanized steel pipe

Component	Concentration (%)
Al ₂ O ₃	0.90
SiO ₂	4.30
P ₂ O ₅	1.63
CaO	0.95
Fe ₂ O ₃	65.20
ZnO	25.80
MnO	0.23
CuO	0.24
Total	99.25

Chemical Co., Ltd), gluconic acid, glycolic acid, tartaric acid (KCI 화공약품)를 선정하여 실험을 진행하였고 무기산으로는 현재 배관세척에 적용되고 있는 대표적인 무기산인 염산 ((hydrochloric acid, Samchun Pure Chemical Co., Ltd)을 선정하여 실험을 진행하였다. 이들 중에서 염산은 순수도 3.5 ~ 10 wt%로 희석하였고 유기산은 순수에 1 ~ 10 wt%로 희석하여 산화철의 용해력 측정실험을 수행하였다. 그리고 이들 유·무기산에 부식방지제, 환원제, 유화제 등을 첨가하였다. 부식방지제로 benzotriazole, phosphoric acid(H₃PO₄), sodium phosphate(Na₃PO₄)등을 선정하여 비교 평가하였으며 3가 산화물인 헤마타이트를 2가 산화물로 환원시켜 세정시간을 단축시키기 위한 목적으로 환원제인 ascorbic acid(Showa Chemical Co., Ltd), sodium nitrite(NaNO₂), iron sulfate(FeSO₄)를 선정하여 비교 평가하였다[6]. 또한 제거된 스케일의 재부착 방지와 유화 촉진을 위하여 비이온 계면활성제인 호남석유화학(주)의 제품인 LAE-3, 5, 7 제품을 선정하여 비교 평가하였다.

2.2. 용해력 측정 실험

최종배합후보세정제 내의 유기산 및 무기산의 최적 농도를 결정하기 위하여 기초실험을 진행하였다. 기초실험에서는 최종배합세정제의 기초성분을 성분을 결정하기 위하여 위에서 언급한 여러 종류의 유기산 및 무기산(HCl)을 이용하여 단일 성분으로 실험을 진행하였고, 여기서 선정된 성분을 이용하여 농도를 다르게 하여 성분의 농도를 결정하였다. 그리고 기초실험에서 선정된 성분들을 배합하여 최적의 배합성분 및 농도를 결정하였다.

실험방법으로는 세정제의 성분으로 선정된 성분들과 오염물로 선정된 Iron(III) oxide (Fe₂O₃, Kanto Chemical. Co., Inc.)을 이용하여 단일세정제 또는 배합세정제 50 mL에 건조기 내에서 105 °C 가열하여 수분을 완전히 제거한 1.0000 g의 Iron(III) oxide을 넣고 60, 120분 동안 기계식 교반기로 상온에서 500 rpm 으로 교반한 뒤 수분을 완전히 제거하고 초기 무게를 측정 한 pore size 가 1 μm인 여과지로 감압·여과하였다. 여과 후 여과지 내에 남아있는 산화철의 무게를 정확히 측정하기 위해 건조기내에서 105 °C로 가열하여 수분을 완전히

제거한 후 데시케이터(desiccator)에서 30분간 방랭 한 후 잔류 산화철의 무게를 측정하였다[7]. 산화철의 용해 효율은 세정제와 접촉 후 잔류 산화철의 무게와 초기 산화철의 무게를 비교하여 아래의 식과 같은 계산 방법을 이용하였다.

$$E = \frac{W_i - W_r}{W_r} \quad (5)$$

여기서

E = removal efficiency of metallic oxide by cleaning agent

W_i = weight of initial metallic oxide before cleaning

W_r = weight of remaining metallic oxide after cleaning

2.3. 첨가제의 선정 및 영향성 평가

본 실험에서는 환원제, 부식방지제 및 분산제로 사용된 계면활성제가 첨가제로 사용되었다. 먼저 환원제로는 ascorbic acid, NaNO₂, FeSO₄를 사용하였는데, 예비실험에서 좋은 효율을 보인 몇몇 단일 유기산에 첨가하고 농도를 변화시켰을 때 오염물의 용해력 변화를 측정하였다. 다음으로 부식방지제는 benzotriazole, phosphoric acid (H₃PO₄), sodium phosphate (Na₃PO₄)를 사용하였는데 환원제와 마찬가지로 예비실험에서 좋은 효율을 보인 몇몇 단일 유기산에 첨가하여 농도를 변화시켰을 때 오염물의 용해력 변화를 측정하였다. 또한 선정된 부식방지제를 배합후보세정제 내에 첨가하여 실제 아연도강관 시편을 이용하여 스케일 제거 후 표면을 촬영하였고 상온에 방치하여 10일 간격으로 20일 동안 시편 표면 상태를 관찰하여 배합후보세정제 내에 첨가되어있는 부식방지제의 효과를 평가하였다.

2.4. 배합후보세정제의 산화철 용해력 평가

최종배합후보세정제는 앞선 용해력 평가실험과 첨가제 선정 실험에서 선정된 성분들을 배합하여 비교 대상 세정제로써, 본 연구실에서 앞서 발표되었던 A1, A2, A3[8] 세정제와 산화철의 용해력 평가실험을 진행하였다. 실험방법은 앞선 용해력 평가실험과 동일하게 진행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용해력 평가실험

3.1.1. 단일유기산 및 무기산의 용해력 평가실험

배합세정제의 제조에 앞서 세정제의 주성분을 결정하고 세정제내의 유기산 및 무기산의 농도를 결정하기 위하여 각각의 유기산을 희석하여 스케일 성분 중 가장 많은 비율을 차지하는 산화철 및 산화아연과 산화구소를 오염물로 선정하여 용해력 측정실험을 하였으며, 여기서 선정된 유기산 및 무기산 농도별(유기산: 1, 3, 5, 10, 15 wt%, 무기산: 3.5, 7.5, 10 wt%) 희석하여 오염물의 용해력 측정실험을 진행하였다. 첫 번째로 Figure 1~3에 각각의 유기산을 10 wt%로 희석하여 산화철 및 산화아연과 산화구소의 용해력 측정실험을 하여

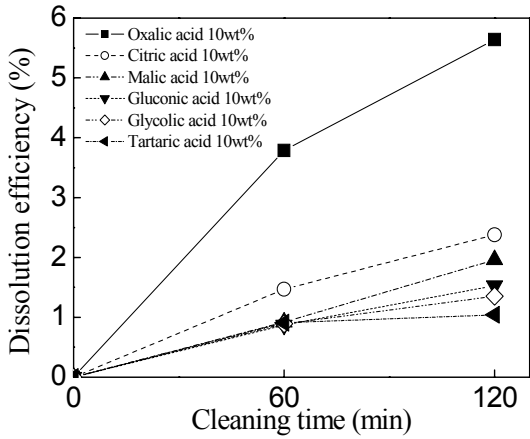


Figure 1. Fe₂O₃ solubility in various dilute organic acids.

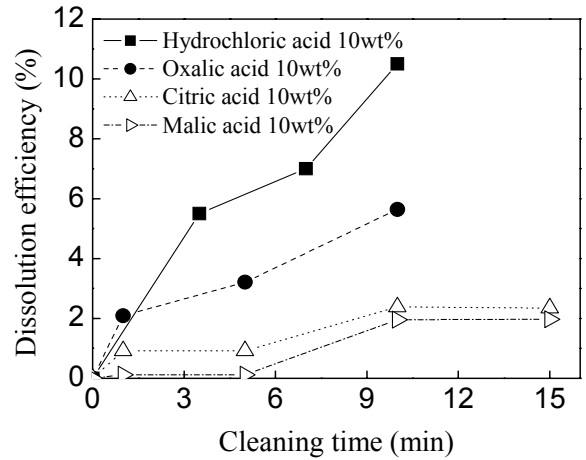


Figure 4. Test results of Fe₂O₃ solubility by three kinds of dilute organic acids and HCl with different concentrations.

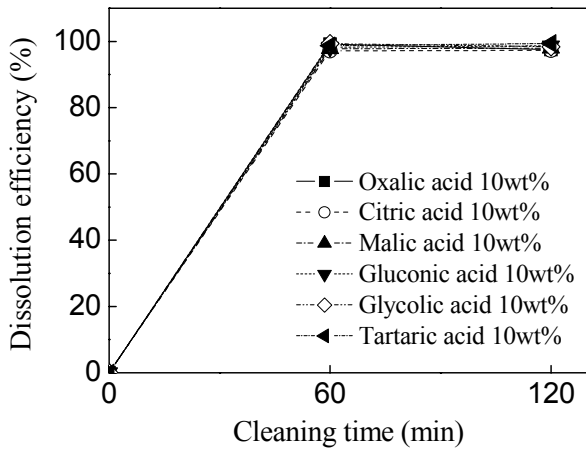


Figure 2. ZnO solubility in various dilute organic acids.

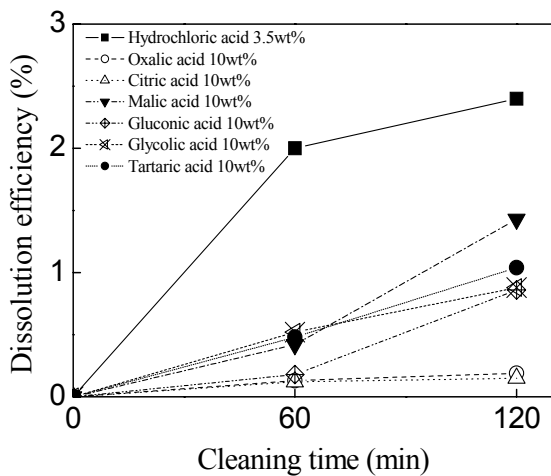


Figure 3. SiO₂ solubility in various dilute organic acids.

3.5%의 염산 용액과 비교한 결과를 나타내었다. 산화철의 경우에는 Figure 1에서 보는 바와 같이 oxalic acid가 가장 높은 효율을 보였으며 다음으로 citric acid, malic acid가 좋은 용해력

을 보여 배합세정제의 적합한 주요 성분으로 판단되었다. 산화아연의 경우 Figure 2에서 보는 바와 같이 단일 유기산에서 모두 높은 용해력을 보였으며, 산화규소의 경우 Figure 3에서 보는 바와 같이 모든 유기산 및 무기산에서 용해가 거의 되지 않는 것을 볼 수 있었는데 산화규소의 경우 Table 1의 XRF 분석 결과 관 내 스케일 성분 중 함량이 비교적 적기 때문에 이번 실험에서는 제외하였고, 반대로 산화아연의 경우 모든 유기산 및 무기산에서 높은 용해력을 보여 앞으로의 실험에서 제외하였다.

다음으로 첫 번째 기초실험에서 좋은 용해력을 보인 citric acid, malic acid, oxalic acid(1, 5, 10, 15 wt%)와 무기산인 hydrochloric acid(3.5%, 5, 7, 10)의 농도에 따른 산화철 용해력 평가실험을 진행하여 결과를 Figure 4에 나타내었다. Oxalic acid의 경우 10 wt% 이상에서는 물에 용해가 되지 않아 15 wt% 농도를 실험에서 제외시켰다.

실험 결과 hydrochloric acid의 경우 농도 증가에 따라 용해력이 상승하는 결과를 보이고 있으나, 세정제에서 차지하는 비율이 증가하면 유해성이 있고 친환경적이지 못하게 되므로 10% 이하의 적은 함량을 갖는 것이 좋을 것으로 판단된다. 그리고 유기산의 농도에 따른 산화철 용해력 측정 결과 1~10 wt%까지는 용해력이 상승하나 10 wt% 이상부터는 더 이상 효율이 증가하지 않는 것을 볼 수 있었다. 이것은 유기산의 경우 고농도에서는 염산과는 달리 충분히 잘 해리되지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이 실험결과를 바탕으로 배합세정제의 경제성을 고려해 세정제 내 단일 유기산의 농도를 10 wt% 이하로 사용하는 것이 적절하다고 판단하였다.

3.1.2. 유기산의 배합비율에 따른 산화철 용해력 평가 실험

유기산 배합비율에 따른 용해효율의 영향을 알아보기 위하여 위에서 선정된 citric acid, malic acid, oxalic acid의 배합비율을 달리하여 산화철 용해력평가를 진행하였다. 첫 번째로 이 세 가지 유기산 중 두 가지를 선택하여 각 5 wt%씩 배합하여 유기산이 차지하는 비율이 총 10 wt%가 되게 하였다. 두 번째로 세 가지 유기산 모두를 각 5 wt%씩 배합하여 한 것과 각

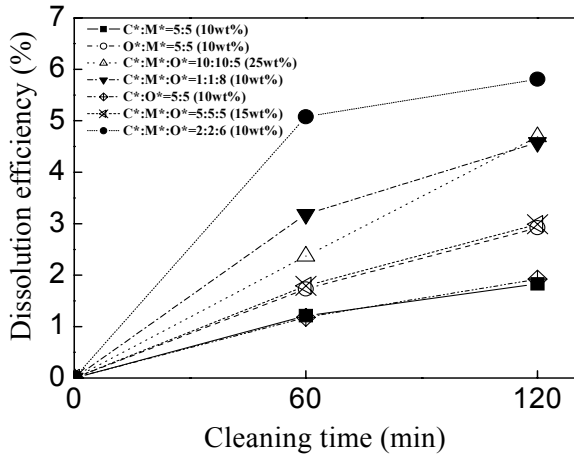


Figure 5. Test results of Fe₂O₃ solubility by mixed organic acids.(C*: citric acid, M*: malic acid, O*: oxalic acid)

유기산을 10 wt%씩 배합하여 실험에 임하였다. 그 중 oxalic acid 경우는 10 wt% 첨가 시 용액 내에 용해가 되지 않아 5 wt%의 비율만 첨가하고 실험을 진행하였다. 세 번째는 기초실험에서 가장 좋은 효율을 보였던 oxalic acid를 기준으로 실험을 진행하였다. citric acid, malic acid를 각각 1 wt%에 oxalic acid 8 wt%를 배합한 것과 citric acid, malic acid를 각각 2 wt%에 oxalic acid 6 wt%를 배합하여 유기산이 차지하는 비율이 총 10 wt%가 되게 하였다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 실험 결과 oxalic acid 6 wt%에 citric acid, malic acid를 각각 2 wt%를 배합한 경우가 가장 높은 효율을 나타내었다. 이것은 타 유기산보다 oxalic acid의 1차 산해리상수 ($K_1 = 5.60 \times 10^{-2}$)가 100배 정도 커서 oxalic acid 영향이 크며 oxalic acid도 타 유기산이 같이 존재할 경우 6% 이상에서는 잘 해리가 이루어지지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이 결과를 보면 배합세정제의 유기산 농도는 산화철 용해력과 유기산 가격을 고려해서 oxalic acid 6 wt%에 citric acid, malic acid를 각각 2 wt% 배합하는 것이 적합할 것으로 판단할 수 있다.

3.1.3. 유기산과 무기산 혼합산의 산화철 용해력 평가 실험

유기산과 무기산 혼합산의 산화철 용해력 변화를 알아보기 위하여 염산 3.5 wt%에 citric acid와 malic acid 그리고 oxalic acid를 각각 첨가하여 전체 용액 내에 산이 차지하는 비율이 총 10 wt%가 되도록 혼합 후 실험을 진행하여 Figure 6에 그 결과를 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 염산과 oxalic acid의 혼합산이 가장 좋은 효율을 보였으며, citric acid, malic acid 순으로 좋은 효율을 보였다.

3.1.4. 배합유기산과 무기산의 농도별 배합에 따른 산화철 용해력 평가 실험

Citric acid와 malic acid를 각각 2 wt%, oxalic acid 6 wt%를 혼합한 유기산에 무기산인 염산을 배합 시의 산화철 용해력의 변화를 알아보기 위하여 실험을 진행하였다. Figure 7에 나타난 것과 같이 hydrochloric acid의 첨가 농도(1, 2, 3, 4

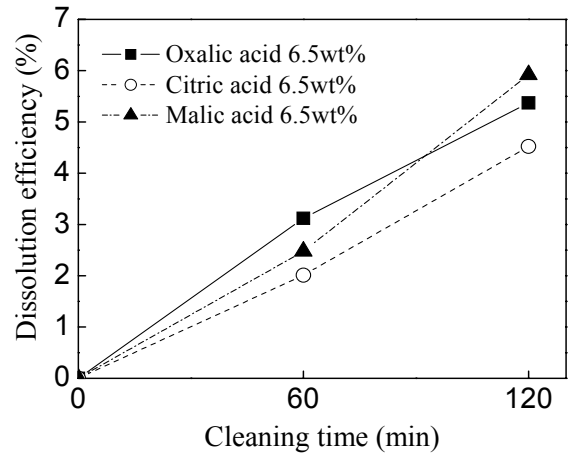


Figure 6. Fe₂O₃ solubility in mixed HCl and organic acids.

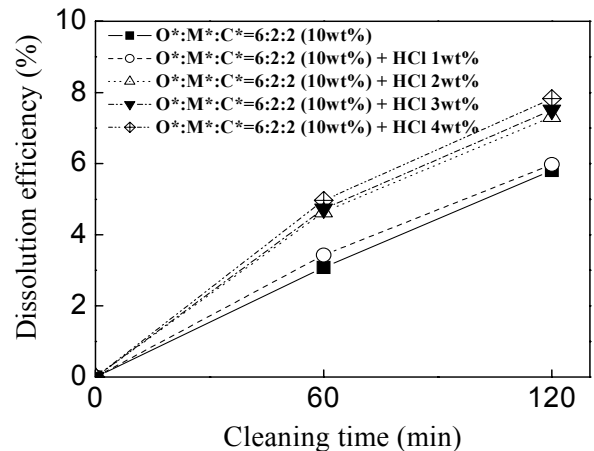


Figure 7. Fe₂O₃ solubility variation with HCl concentration in dilute organic acids (C*: citric acid, M*: malic acid, O*: oxalic acid).

wt%)가 증가함에 따라 용해도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 혼합유기산에 HCl를 첨가하지 않은 경우와 혼합유기산에 HCl 1 wt%를 첨가한 경우의 용해도 차이는 거의 없었으며, 또한 혼합유기산에 각각 HCl을 2, 3, 4 wt%를 첨가한 경우도 큰 차이가 없음을 볼 수 있었다. HCl을 2% 이상 첨가하여도 산화철 용해력의 증가가 없는데, 이것은 주어진 유기산 농도에서는 반응식(1)과 같은 철산화물과 무기산의 양성자와의 반응이 2%까지만 일어나기 때문인 것으로 추론된다. 따라서 citric acid, malic acid, oxalic acid가 각각 2, 2, 6 wt%로 함유할 경우 HCl 2wt% 가장 적절하다고 판단된다.

3.2. 첨가제의 선정 및 영향성 평가

3.2.1. 계면활성제 선정 실험

보조첨가물로서 첨가될 계면활성제의 적합성을 판단하기 위하여 이전 연구에서 비교적 좋은 결과[21]를 보여준 비이온

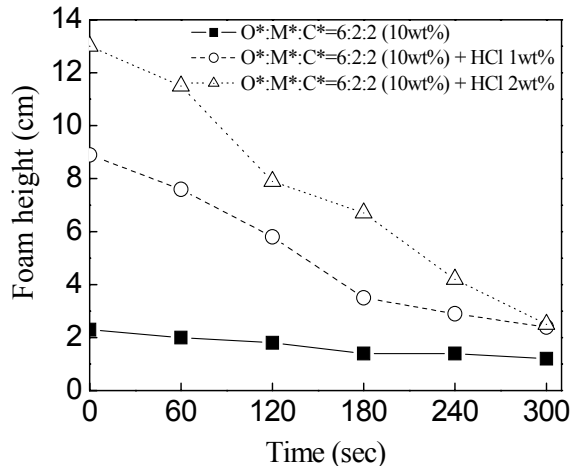


Figure 8. Comparison of foam stability different kinds of surfactants.

계면활성제인 LAE-3, LAE-5, LAE-7을 선정하여 거품성과 첨가 후 용해력을 평가하였다. 거품성 평가는 ASTM D 1173-63으로 규정되어 있는 Ross-Miles Method의 방법에 따라 실험을 진행하였다[9]. 그리고 각 계면 활성제에 따른 산화철의 용해력 평가는 LAE-3, LAE-5, LAE-7 0.1wt%를 oxalic acid 10wt%에 첨가하여 진행하였다.

거품성 측정 결과는 Figure 8에 나타내었다. 실험결과 LAE-7이 가장 많은 거품을 발생하였고, LAE-3이 가장 적은 거품을 발생하였으며 거품이 줄어드는 속도도 가장 빠르므로 나타났다. 이것은 LAE-3의 ethylene oxide 부가물수가 적기 때문인 것으로 판단된다.

산화철 용해력 평가 결과는 Figure 9에 나타내었다. 계면활성제를 넣었을 때 단일 유기산인 경우보다 세정효율이 2배 이상 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 계면 활성제의 침투촉진작용, 분산작용과 재부착 방지효과로 인하여 효율이 증가한 것으로 판단된다. 계면활성제 LAE-3, LAE-5, LAE-7의 첨가

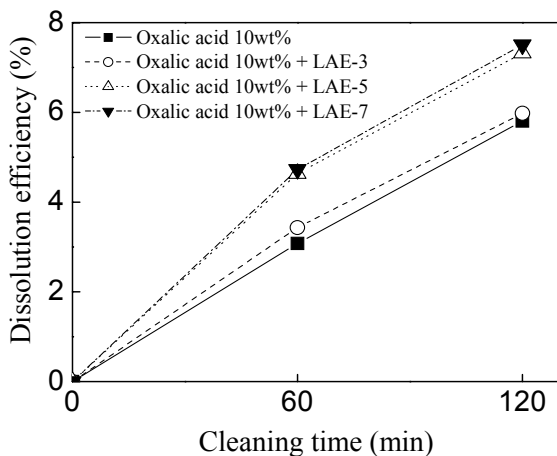


Figure 9. Test results of Fe₂O₃ solubility by formulated cleaning agents made by 10 wt% oxalic acid and different kinds of surfactants.

Table 3. Fe₂O₃ solubility in three kinds of 10 wt% organic acids with different reducing agents

Reducing agents	Organic acids		
	Citric acid	Malic acid	Oxalic acid
NaNO ₂	0.44	0.54	1.41
FeSO ₄	0.37	0.62	-
Ascorbic acid	1.43	1.5	2.38
No reducing agent	2.38	1.96	5.64

시 효율의 차이가 거의 없기 때문에 거품성이 우수한 LAE-3이 본 배합세정제의 첨가물로 적합한 것으로 판단된다.

3.2.2. 환원제 첨가에 따른 산화철 용해력 평가 실험

유기산인 citric acid, malic acid, oxalic acid 에 환원제를 첨가하여 산화철 용해효율을 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 각 유기산 10 wt%에 환원제(NaNO₂, FeSO₄, ascorbic acid) 0.1 wt%를 첨가한 결과를 Table 3에 나타내었다. Oxalic acid 10 wt%에 FeSO₄ 0.1 wt%를 첨가하였을 경우에는 산화철이 용해되지 않았나, ascorbic acid 0.1 wt%를 첨가한 경우에는 가장 좋은 용해 효율이 나타났다. 그러나 기대했던 것과는 달리 환원제를 첨가하지 않은 단일 유기산보다도 낮은 용해력을 확인할 수 있다. 그러므로 환원제의 첨가 농도가 낮아서 나타난 산화철 용해효율이라 예상되어 환원제의 농도를 증가시켜야 기대 이상의 용해효율을 얻을 수 있을 것이라 판단되었으므로 단일유기산에 ascorbic acid를 농도별로 첨가하여 산화철 용해력 평가를 진행하였다. Ascorbic acid를 0.1~2.5 wt%로 증가시키고 citric acid, malic acid, oxalic acid 10 wt%를 첨가하여 구한 산화철 용해력 평가 결과를 Figure 10에 나타내었다. 실험 결과 유기산 종류에 따라 다르지만, ascorbic acid의 첨가량이 증가할수록 산화철 용해력이 증가하고, 특히 citric acid의 경우 약 2.5 wt%를 첨가할 경우 용해력이 단일

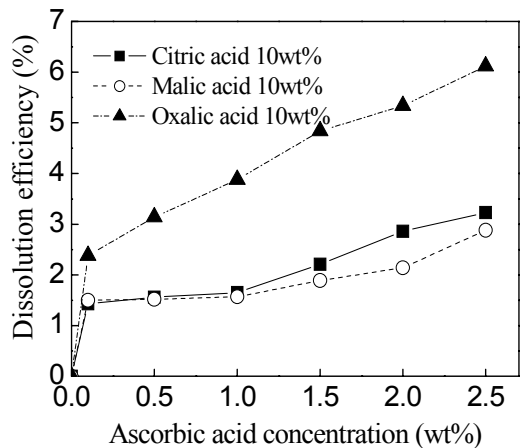


Figure 10. Fe₂O₃ solubility in three kinds of 10 wt% organic acids with different concentration of ascorbic acid as a reducing agent.

Table 4. Fe₂O₃ solubility in three kinds of 10wt% organic acids with different corrosion inhibitor

Reducing agents	Organic acids		
	Citric acid	Malic acid	Oxalic acid
Benzotriazole	2.32	2.1	5.89
H ₃ PO ₄	2.21	1.94	4.85
Na ₃ PO ₄	2.19	1.79	4.62
No inhibitor	2.38	1.96	5.64

산을 사용했을 때보다 세정효율이 50% 정도 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한 ascorbic acid가 3 wt%이상으로 첨가될 경우 산화철 용해력은 증가하지만 세정제의 색이 옅은 노란색으로 변하는 것으로 보아 환원제의 농도는 2.5 wt%가 가장 적합하다고 생각된다.

3.2.3. 단일 유기산에 부식방지제 첨가에 따른 산화철 용해력 평가 실험

유기산 citric acid, malic acid, oxalic acid에 부식방지제를 첨가하여 산화철 용해 효율을 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 각 유기산 10 wt%에 부식방지제로 benzotriazole, phosphoric acid(H₃PO₄), sodium phosphate(Na₃PO₄) 0.1wt%를 첨가한 결과를 Table 4 에 나타내었다. 실험 결과 단일 유기산에 각 부식방지제 0.1wt%를 첨가하였을 경우 H₃PO₄와 Na₃PO₄는 세정효율을 약간 떨어뜨리는 것을 볼 수 있지만, benzotriazole의 경우 첨가하지 않았을 때와 비슷한 크기의 효율이 얻어졌다. 이러한 점에서 benzotriazole이 세정제에 적합한 부식방지제로 판단되었다.

선정된 부식 방지제 benzotriazole을 농도별로 단일 유기산에 첨가시켜 산화철 용해력을 평가한 결과를 Figure 11 에 나타내었다. 실험 결과 benzotriazole의 농도가 증가하여도 산화철 용해 효율에는 변화가 없는 것을 확인 할 수 있었으며, 부식방지

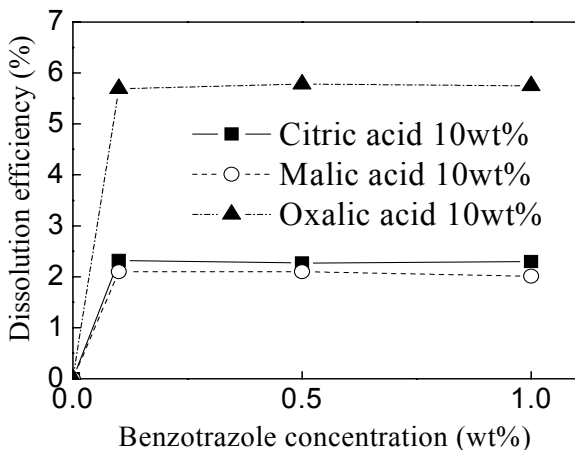


Figure 11. Fe₂O₃ solubility in three kinds of 10 wt% organic acids with different concentration of benzotriazole as a corrosion inhibitor.

Table 5. Formulation of cleaning agents

Sample No.	Formulation
A ₁	Citric acid 10wt% + Oxalic acid 5wt% + Malic acid 10wt% + Other additive ¹ + DI water
A ₂	HCl 5wt% + Citric acid 10wt% + Oxalic acid 5wt% + Malic acid 10wt% + Other additive ¹ + DI water
A ₃	HCl 15wt% + Citric acid 2wt% + Oxalic acid 2wt% + Malic acid 2wt% + Other additive ¹ + DI water
F ₁	Citric acid 2wt% + Malic acid 2wt% + Oxalic acid 6wt% + Other additives ² + DI water
F ₂	HCl 2wt% + Citric acid 2wt% + Malic acid 2wt% + Oxalic acid 6wt% + Other additives ² + DI water

¹ Other additives : LAE-3, Ascorbic acid, Na₃PO₄·12H₂O, NaClO
² Other additives : LAE-3, Ascorbic acid, Benzotriazole

제의 첨가는 산화철의 용해력과는 무관하다고 판단하였다.

3.2.4. 배합세정제에 부식방지제 첨가에 따른 시편의 영향성 평가 실험

유기산인 citric acid와 malic acid 각각 2 wt%, oxalic acid 6 wt%에 염산(HCl) 2 wt%를 배합하고 보조첨가물로 LAE-3 0.1 wt%와 ascorbic acid 2.5 wt%를 첨가하여 만든 배합세정제에 각각 세 종류의 부식방지제를 첨가한 후 실제 옥내급수관 시편을 세정하는 실험을 진행하였다. 부식방지제 후보물질인 benzotriazole, H₃PO₄, Na₃PO₄ 를 0.1 wt%를 첨가하여 세가지의 배합세정제를 제조하였다. 육안으로 동일하다고 판단되는 세 개의 옥내급수관 시편을 각각의 세정제에 2시간 동안 담가 세정하였다. 이를 20일 동안 상온에 방치하면서 일정 시간 간격으로 각 시편의 상태 변화를 사진으로 기록하였다(Figure 12). 사진에 나타난 바와 같이 benzotriazole의 부식방지 효과가 H₃PO₄와 Na₃PO₄보다 오래 지속되었음을 알 수 있다. 이 결과로 보아 보조첨가물의 부식방지제로는 benzotriazole이 가장 적합하다고 생각된다.

3.3. 배합후보세정제 F₁, F₂의 산화철 용해력 평가 실험

지금까지의 실험들을 바탕으로 두 종류의 배합후보세정제 F₁, F₂ 를 결정하였다. Table 5에서는 배합세정제의 유기산과 무기산 그리고 보조첨가물의 농도를 표시하였다. F₁은 유기산인 citric acid와 malic acid를 각각 2 wt%, oxalic acid 6 wt%로 구성하였으며, F₂는 무기산인 염산(HCl)을 2 wt% 첨가하였다. 보조첨가물로 계면활성제 LAE-3를 0.1 wt%, 환원제인 ascorbic acid를 2.5 wt% 첨가하였다. 마지막으로 부식방지제로는 benzotriazole 0.1 wt%가 첨가 되었다.

Figure 13 에는 배합후보세정제 F₁, F₂의 산화철 용해효율을 이전 연구[8]에서 배합한 세정제 A1,A2, A3와 비교하여 나타내었다. 이번 연구에서 유기산을 위주로 한 배합세정제의 경우 이전 연구에서 배합하였던 세정제 중에 hydrochloric acid가 15 wt% 포함된 A₃ (60 min: 27.81%, 120 min: 37.09%) 보다는 낮은 용해효율을 나타내었지만, 염산의 농도가 현저히 줄어들었

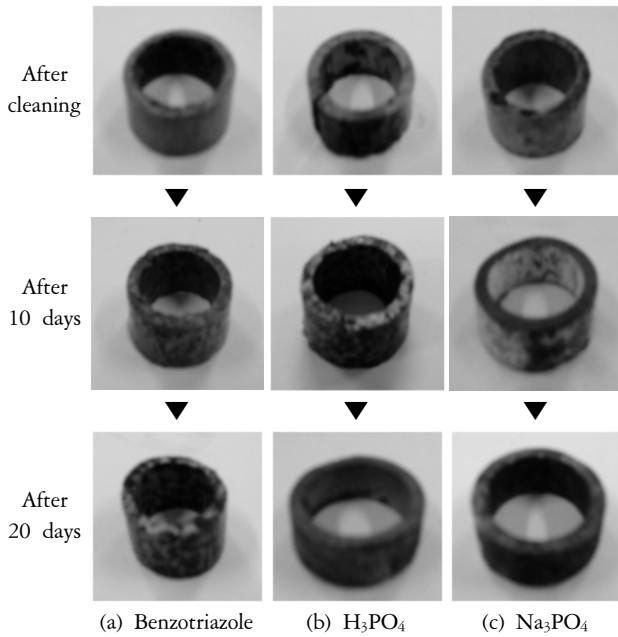


Figure 12. Surface change of indoor-pipe specimens after cleaning with the cleaning agents containing three different corrosion inhibitors.

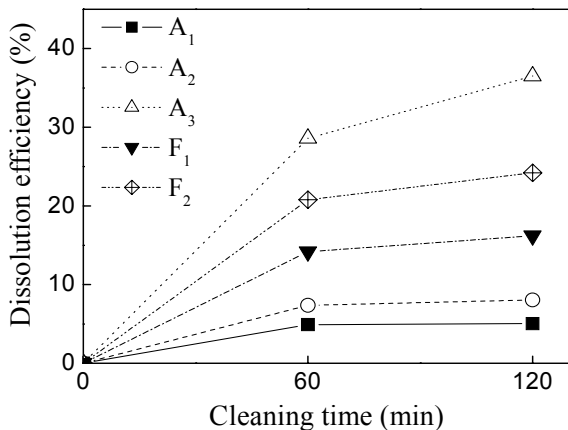


Figure 13. Comparison of Fe₂O₃ solubility in the proposed formulated cleaning agents.

으며, 유기산을 위주로 한 A₁, A₂보다 적은 유기산 함유율을 가지면서도 높은 세정효율을 보여 친환경적이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 배합한 세정제 F₁과 F₂는 옥내 급수관 세정에 적합한 세정제로 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 옥내급수관 세척을 위해 기존의 염산 위주의 화학세척제를 대체하는 혼합유기산 위주의 배합세정제를 개발하였다. 관내 스케일 중 가장 많은 함량을 차지하고 있는 산화철에 대한 용해력을 측정하기 위해 기초실험을 통하여

citric acid, malic acid, oxalic acid를 선정하였고, 그 함량도 10 wt% 이하로 결정하였다. 이들 유기산의 혼합비율에 따른 평가를 통하여 citric acid: malic acid: oxalic acid = 2:2:6에서 가장 높은 산화철 용해효율을 얻었으며, 기존화학세척제의 주성분인 염산을 소량 첨가함으로써 산화철 용해효율을 증가시키는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 각 단일 유기산에 계면활성제를 첨가한 실험에서 세정효율이 50% 이상 증가함을 확인하였고, 여러 환원제 중에서 ascorbic acid가 가장 높은 세정효율을 가짐을 알게 되었다. 그리고 부식방지제 중 benzotriazole을 첨가한 경우에는 세정효율에 영향을 주지 않고 약 20일까지 부식방지 효과가 지속되었다. 이 결과를 통하여 F₁, F₂의 배합 세정제를 제조하였으며, 그 중 F₁은 염산이 첨가되지 않아 안전하고 환경친화적이라고 볼 수 있지만, 배합 후 산화철 용해력 평가 결과에서 낮은 용해력을 보이고, F₂는 F₁에 2% 정도로 낮은 농도의 무기산 첨가로 산화철 용해력을 보완해주기 때문에 옥내급수관 세정 시 부식 정도에 따라 배합세정제를 달리 선택하는 것이 바람직하다고 판단된다.

감 사

본 연구는 중소기업청 산학연공동기술개발전소사업사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Ministry of Environment, 2009 White Paper of Environment, 2009.
2. http://health.chosun.com/site/data/html_dir/2010/03/22/2010032201704.html
3. http://www.yonhapmidas.com/05_01/eco/04_006.html
4. The office of Waterworks Seoul Metropolitan Government, 5-years Plan for Vision Accomplishment of Waterworks Vision, 2007.
5. Yeom, C. M., Cho, Y. S., Kim, K. N., Kim, J. K., and Kim, S. D. "Techniques for Cleaning and Regeneration of Indoor Supply Pipe," *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **18**(4), 411-417(2004).
6. <http://www.pipelining.co.kr/board/ezboard.exe?db=INFO&action=read&dbf=28&page=0&depth=1>
7. http://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/ufc_3_240_13fn.p
8. Kim, G. N., "Collecting Pigs and Purificating and Discharging Apparatus of Polluted Washing Water," Korean Patent No. 10-0737731 (2007).
9. Edstrand, C., Heatt, A., and Ludwig, J., "Chemical Cleaning Process for Water Pipe Systems," 288-294, Conference Proceedings on Hydraulics of Pipe Lines, American Society

- of Civil Engineers (1994).
10. Plishka, M. J., "Chemical Cleaning Process for Water Systems," Water Engineering & Management (1996).
 11. Ellison, D., "Investigation of Pipe Cleaning Methods," AWWA Foundation and American Water Works Association (2003).
 12. Yacklon, J. C., and Farmerie, J. E., "Extending the Life of Cast-iron Pipes," *Opflow*, **30**(9), 4-6 (2004).
 13. Drinking Water Treatment Chemicals - Health Effects, NSF/ANSI60-2009a (2009).
 14. Lee, H. D., Bae, C. H., Park, J. H., Shin, H. J., and Cho, C. S., "Old Supply Pipe Cleaning of Air-Pulse Wave and Cleaning Chemical," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **17**(6), 727-736 (2001).
 15. Pantias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, "Mechanisms of Dissolution of Iron Oxides in Aqueous Oxalic Acid Solutions," *Hydrometallurgy*, **42**, 257-265 (1996).
 16. Veglio, F., Barbaro, M., Plescia, P., and Marabini, A. M., "Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz using Oxalic Acid and Sulphuric Acids," *Int. J. Miner. Process.*, **54**, 183-200 (1998).
 17. Ambikadevi, V. R., and Laithambika, M., "Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-stained Kaolinite," *Appl. Clay Sci.*, **16**, 133-145 (2000).
 18. Lee, W. P., "Characterization of the Tongdong Illite Ore Deposit and Removal of Iron Oxides using L-Ascorbic and Oxalic Acids," Master's Thesis, Yonsei university, Seoul, Korea (2006).
 19. Wiersma, B. J., and Subramanian, K. H., "Corrosion Testing of Carbon Steel in Acid Cleaning Solution," Westinghouse Savannah River Company, WSRC-TR-2002-00427, 2002.
 20. Skoog, D. A., West, D. M., and Holler, F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed., Thomson, 1996.
 21. Kim, H. S., and Bae, J. H., "Evaluation of Cleaning Ability of Aqueous Cleaning Agents According to Their Additives," *Clean Tech.*, **12**(1), 1-9 (2006).