

Cu-Zn Metal Fiber를 이용한 배관 스케일 방지에 관한 연구

이상호 · 김종화 · 송주영[†]

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2010년 2월 22일 접수 ; 2010년 3월 17일 채택)

A Study of Prevention of Pipe Scale with Cu-Zn Metal Fiber

Sang-Ho Lee · Jong-Hwa Kim · Ju-Yeong Song[†]

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

(Received February 22, 2010 ; Accepted March 17, 2010)

Abstract : Scale generation in the inside of a pipe is restricted by reduction and oxidation(REDOX) reaction of alloyed metal of Cu-Zn. To measure the scale generating rate in the 1.67 mm of inside diameter of stainless steel tube, 300 ppm of CaCO₃ solution is circulated in the REDOX reactor and stainless steel tube in the order. In the case of CaCO₃ solution treated by REDOX reactor, flowing is maintained without plugging in the stainless steel tube, and the concentration of Cu and Zn in the circulating solution showed less than 1 ppm, which is equal to that of untreated by REDOX reactor. The crystal type of CaCO₃ generated by crystalline nucleus of Cu or Zn, mostly showed aragonite type.

Keywords : metal alloy, scale, water treatment, reduction and oxidation

1. 서론

경수(hard water)를 사용하는 열교환기에서 가장 많이 발생하는 파울링(precipitation fouling)은 탄산칼슘(CaCO₃ 석회석)이다. 경수에는 파포화 된 상태의 미네랄이온들이 녹아 있기 때문에 불안정한 상태로 존재한다. 이러한 경수는 온도가 높아짐에 따라 이온들의 용해도는 낮아지며, 이온들이 결정화되어 전기적인 결

합력에 의해 석출되고 이러한 스케일이 관 벽에 부착하고 결정으로 성장하여 스케일(scaling) 혹은 침전 파울링이 되며 이를 통상 파울링이라 한다.^[1-3]

열교환기 표면의 파울링층은 궁극적으로 총 합열전달계수를 작게 한다. 경수에서 발생하는 석회석의 경우 열전달계수는 약 0.8 W/mK인 반면, 카본스틸(carbon steel)은 약 90 W/mK이다.^[4] 일반적인 주거용 건물이나 소규모의 상업용 난방장치의 연료소비량 중 약 10%가 파울링으로 인해 손실되며, 열교환기용 관은 파울링으로 인한 열전달 성능의 감소로 3년 또는 5년

[†]주저자 (E-mail : jusong@changwon.ac.kr)

주기로 관의 교체는 필요하고 효율감소에 따른 열손실은 매년 15% 정도 증가하여 5년이 지나면 약 70%의 열손실이 파울링 때문에 발생한다. 따라서 파울링을 효과적으로 제거한다면 그 경제적 이득이 매우 클 것이다.^[5-7]

본 연구의 목적은 Cu-Zn metal fiber를 이용하여 배관내의 스케일 발생 및 스케일 발생 방해 메커니즘을 규명하고자 한다.

2. 이론

배관내의 스케일은 레피도크로사이트(Lepidocrocite)와 침철석(Goethite), 적철석(Hematite), 자철석(Magntite)과 같은 철 산화물 수산화광물로 구성되어 있다. 초기에 생성되는 광물은 레피도크로사이트나 침철석이며 이들 철 광물을 결합시켜 주는 것은 방해석과 자페이트이다. 레피도크로사이트나 침철석은 수도 배관자체의 산화작용에 의해 형성이 되며 시간이 지남에 따라 자철석으로 변해 오래된 배관일 수록 자철석의 비율이 높아지게 된다. 결합을 시키는 탄산칼슘의 형성을 Cu-Zn metal fiber를 이용하여 방지함으로써 배관스케일의 형성을 방지한다. Cu-Zn metal fiber에서 일어나는 스케일 방지는 Cu-Zn metal fiber의 Cu 및 Zn의 아래의 반응(1)과 같은 산화반응에 의해 Cu-Zn metal fiber 주위 및 용액의 액성이 알칼리성으로 유지하게 되어 탄산이온의 일반적인 형태가 아래 반응 (2)와 같은 반응에 의해 CO₃²⁻의 형태로 존재하게 된다. 탄산칼슘의 결정성장에서는 수월하게 된다.^[9]

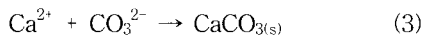
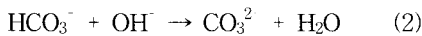
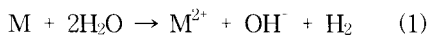


Table 1에서 Cu(OH)₂, Zn(OH)₂의 용해도곱 상수가 각각 19.3, 17.2의 값으로 CaCO₃의 calcite와 aragonite 8.34, 8.22 보다 크므로 이 질핵의 생성이 유리하게 된다.

Table 1. Solubility product constant(25°C)

Solid	pK _{so}	Solid	pK _{so}
Fe(OH) ₂	14.5	Cu(OH) ₂	19.3
Al(OH) ₃	33	MgCO ₃	5.0
CaCO ₃ (calcite)	8.34	Mg(OH) ₂	10.7
CaCO ₃ (aragonite)	8.22	Mn(OH) ₂	12.8
CaSO ₄	4.59	Zn(OH) ₂	17.2
		CaMg(CO ₃) ₂ (dolomite)	16.7

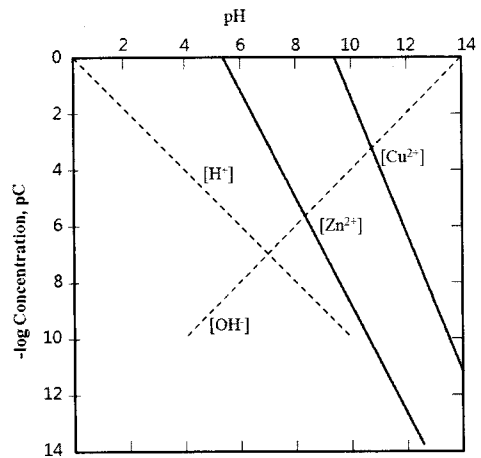


Fig. 1. The pC-pH diagram for Cu²⁺ in equilibrium with Cu(OH)_{2(s)} and Zn²⁺ in equilibrium with Zn(OH)_{2(s)} at 25°C.

Figure 1은 Cu²⁺와 Zn²⁺의 pC-pH 선도를 나타낸 것이다. Cu-Zn metal fiber의 산화환원에 의해 생성된 Cu²⁺와 Zn²⁺는 염기성분위기에서는 쉽게 결정을 형성되는 것을 볼 수 있다.^[10] 형성된 결정은 용액 내 칼슘이온과 탄산이온이 쉽게 결정을 생성, 성장하게 한다. 이렇게 생성된 탄산칼슘 결정들은 배관 벽에서의 핵의 생성 및 결정의 성장을 방해함으로써 배관 벽 및 열교환기 내부에서의 스케일 형성을 억제하게 된다.^[11]

3. 실험

본 실험에 사용된 금속은 Cu-Zn metal fiber로서 평균 직경이 50 μm 로 된 구리와 아연의 합금섬유이다.

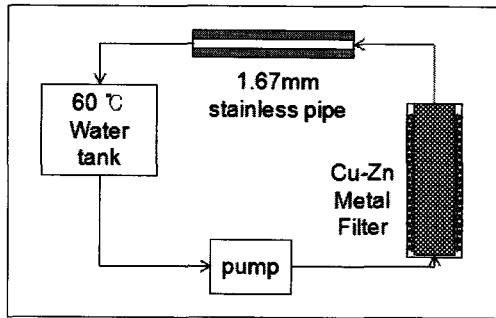


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for scale reduction and prevention.

3.1 Cu-Zn metal fiber 필터에 의한 스케일 방지 및 용액의 변화 시험

Cu-Zn metal fiber의 배관에서의 스케일 방지를 시험하기 위해 Figure 2와 같은 시험 장비를 준비하고, 하나의 장치에는 Cu-Zn metal fiber 2 g을 이용하여 100 cm^3 부피의 필터를 설치하여 순환펌프를 이용하여 순환시키고, 다른 하나의 장치는 Cu-Zn metal fiber 반응기를 설치하지 않고 heat pipe(GUM UNG, Korea, 2Kw)를 이용하여 항온조의 온도를 60°C를 유지하고 순환펌프를 이용하여 3.6 L/min의 유량으로 순환시키며 실험하였다. 실험에 사용된 배관은 stainless pipe, 내경 1.67mm 파이프로 길이가 1m로 제작하여 용기 내에 설치하였다. 순환되는 액은 Na_2CO_3 (Duksan chemical, Korea)와 CaCl_2 (Duksan chemical, Korea)를 이용하여 300 mg/L CaCO_3 를 제조하여 순환시켰으며, 증발에 의해 액이 감소하였을 때 Na_2CO_3 (Duksan chemical, Korea)와 CaCl_2 (Duksan chemical, Korea)를 이용하여 300 mg/L CaCO_3 를 제조된 용액을 보충하여 실험 하였다.

2.3 분석방법

Cu-Zn metal fiber에 의한 배관 내의 스케일 방지 실험에서 구리와 아연의 항온조 내 용출을 확인하기 위해 수질오염공정시험법의 원자흡광 광도법을 이용하여 원자흡광 광도계(AAS

6701F, Shimadzu Co., Japan)로 분석하였으며, 항온조의 pH측정은 pH 측정기(713 pH Meter, Metrohm)을 이용하여 측정 하였다. 스케일의 발생 정도는 전자현미경(JSM-5610, JEOL)을 이용하여 결정 형성 및 용액의 결정 입도를 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Cu-Zn metal fiber 필터에 의한 스케일 방지 및 용액의 변화 시험

Cu-Zn metal fiber의 배관에서의 스케일 방지를 시험하기 위해 Figure 2와 같은 시험 장치를 준비하여 실험하였다.

Figure 3과 Figure 4는 유량 및 pH의 변화를 나타낸 것으로 Figure 3에서 유량은 Cu-Zn metal fiber로 처리하지 않은 1.67 mm stainless pipe 배관은 일주일 동안 서서히 유량이 감소하다 7 일경에 유량이 사라졌다. 이것은 발생한 탄산칼슘 스케일이 1.67 mm 배관을 막아 유량이 감소한 것으로 사료된다. 그러나 Cu-Zn metal fiber를 통과한 300 mg/L 탄산칼슘용액은 유량의 감소 없이 90 일 동안 유량이 그대로 유지되었다.

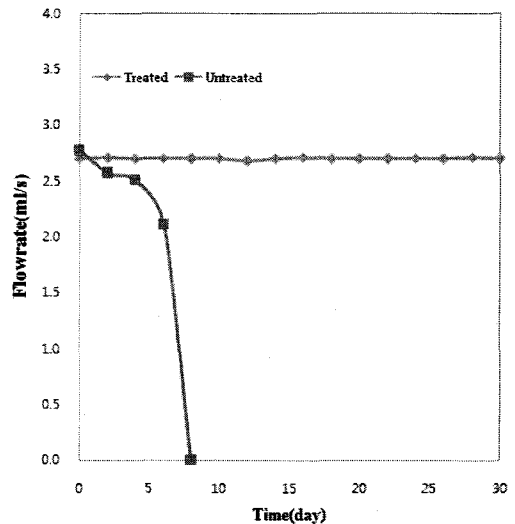


Fig. 3. Change of flowrate in the presence of Cu-Zn metal fiber.

Figure 4에서는 Cu-Zn metal fiber를 설치한

실험과 설치하지 않은 실험의 pH 변화를 보였다. Cu-Zn metal fiber를 설치한 실험과 설치하지 않은 실험 모두 알칼리성 영역인 pH 8 부근에서 평형이 유지됨을 확인할 수 있다. 이러한 알칼리성 용액의 상태는 탄산이온이 대부분 CO₃²⁻로 존재하여 탄산칼슘결정의 생성이 용이하게 된다.

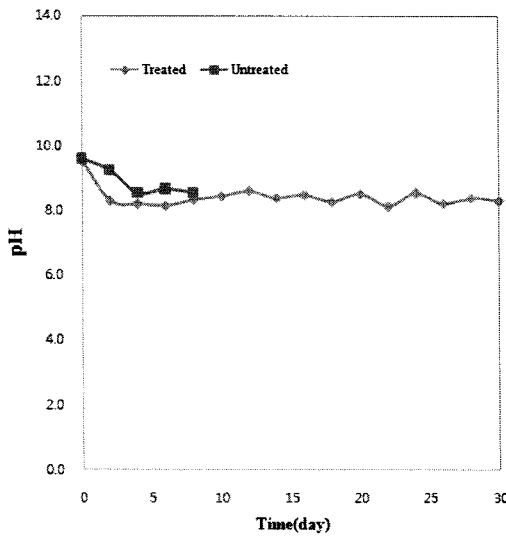


Fig. 4. Change of pH in the presence of Cu-Zn metal fiber.

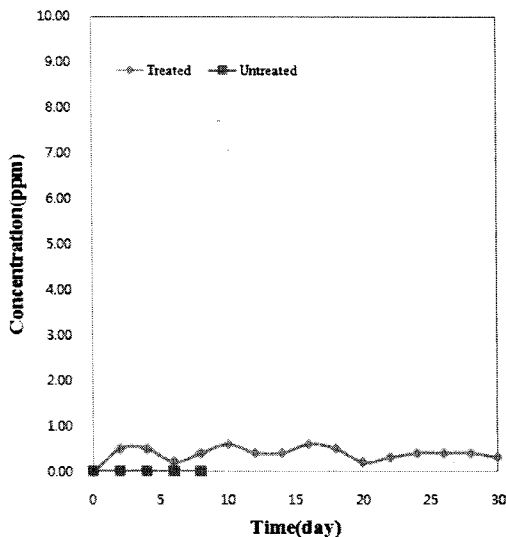


Fig. 5. Change of Copper ion in the presence of Cu-Zn metal fiber.

Figure 5와 Figure 6은 항온조 내의 구리이온과 아연이온의 변화를 분석한 결과이다. 항온조 내에서 구리이온은 평균 0.4 mg/L의 농도를 나타내었고, 아연이온도 Cu-Zn metal fiber로 처리한 항온조와 처리하지 않은 항온조의 아연이온의 변화도 크지 않게 나타나고 있는 것으로 보아 Cu-Zn metal fiber를 처리하여도 용액의 액성에 큰 영향을 주는 구리와 아연이온의 과다한 용출은 일어나지 않는 것으로 생각된다.

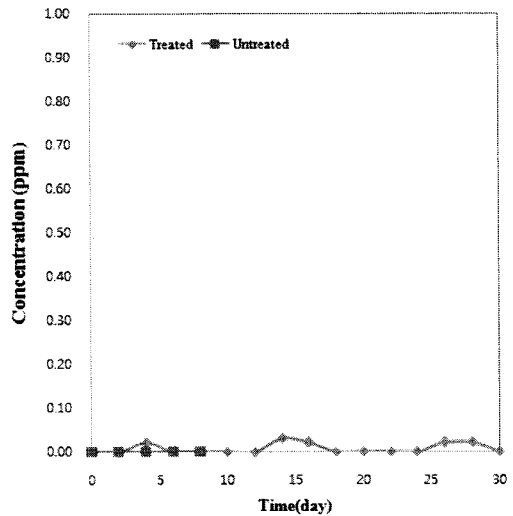


Fig. 6. Change of zinc ion in the presence of Cu-Zn metal fiber.

Figure 7은 Cu-Zn metal fiber로 처리된 항온조와 Cu-Zn metal fiber로 처리 되지 않은 항온조의 탄산칼슘 결정으로 Cu-Zn metal fiber로 처리된 항온조의 탄산칼슘 결정은 뚜렷한 aragonite 형태를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있으며 Cu-Zn metal fiber를 처리하지 않은 항온조의 탄산칼슘 결정은 aragonite와 calcite의 형태를 같이 갖고 있는 것을 확인할 수 있다.

Figure 8과 Figure 9는 EDX분석을 통한 항온조에서 형성된 탄산칼슘결정을 분석한 것으로 Cu-Zn metal fiber를 처리한 항온조의 탄산칼슘 결정에서는 아연이온이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것으로 아연이온이 Cu-Zn metal fiber를 처리한 항온조에서 탄산칼슘결정의 생성과 성장에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

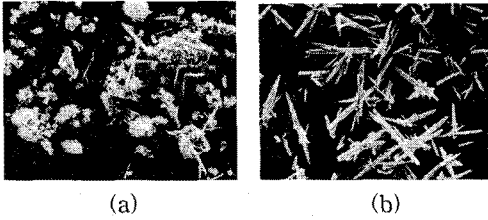


Fig. 7. SEM images of calcium carbonate untreated (A) and treated (B) by Cu-Zn metal fiber.

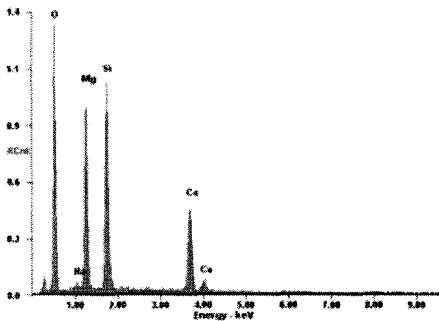


Fig. 8. EDX analysis of Cu-Zn metal fiber treated calcium carbonate.

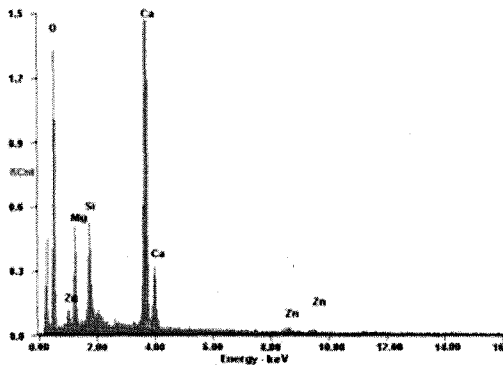


Fig. 9. EDX analysis of Cu-Zn metal fiber untreated calcium carbonate.

5. 결론

Cu-Zn metal fiber를 이용한 스케일 방지 실험에서 Cu-Zn metal fiber에 의한 스케일 생성 억제 효과를 확인할 수 있었으며 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Cu-Zn metal fiber를 처리한 1.67mm 년

304 파이프는 Cu-Zn metal fiber를 처리하지 않은 pipe에 비해 12배 시간 동안 안정된 유량을 나타내었다.

- 2) Cu-Zn metal fiber를 처리한 항온조의 pH는 알칼리성 영역인 pH 8을 유지하였다.
- 3) Cu-Zn metal fiber를 처리한 항온조에서 구리이온 및 아연이온의 농도는 처리하지 않은 항온조와 비교하여 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.
- 4) Cu-Zn metal fiber 처리된 항온조의 결정성상은 aragonite 형태를 나타내었다.

위와 같은 결과로 구리함금첨유 처리를 통한 스케일 발생 억제 가능성 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 창원대학교 연구교수 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. S. J. Song, D. H. Lee, H. D. Lee and C. H. Bae, A Study of the Guided Wave Propagation in the Water Supplying Pipes with Scale, *J. Kor. Soc. Test.*, 23(1), 1 (2003).
2. J. J. Kim, Y. Y. Kim, H. S. Kim and Y. D. Jang, Removal and Restraint Effects by Mg Metal on Scale in Water Pipe, *J. Min. Soc. of Korea*, 19(2), 111 (2006).
3. P. Sarin, V. L. Snoeyink, J. Bebee, W. M. Kriven, Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Wat. Res.*, 35(12), 2961 (2001).
4. J. J. Kim and Y. Y. Kim, Mineralogical Characteristics and Zinc Effects on Scale in the Water pipe, *J. Kor. Soc. Wat. and Wast.*, 16(3), 284(2002).
5. J. J. Kim, Y. Y. Kim and S. J. Jang, Environmental Mineralogy on the Mg effects of Chiller precipitates, *J. Miner. Soc. Korea*, 18(2) (2002).

6. H. S. Kim, S. H. Lee, J. H. Kim, K. H. Park, J. Y. Song, A Study on the Antimicrobial Activity of *Microcystis aeruginosa* by Redox Reaction of Cu-Zn Alloy Metal Fiber, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 25(2), 168 (2008).
7. S. H. Lee, J. H. Kim, J. Y. Song, A study on the Antimicrobial Activity of Copper alloy metal fiber on water Soluble Metal Working Fluids, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 26(1), 233 (2009).
8. T. Tan, Y. Chen and H.Chen, A diffusion controlling duplex-layer oxidation model with scale removal in oxygen containing liquid metal flow, *Comput. Mat. Sci.*, 44(2), 750 (2008).
9. L. Vernon and D. Jenkins, *Water Chemistry*, Donghwa technology publishing company, 254 (1980).
10. S. H. Lee, K. H. Park, J. Y. Song, A study on the Antimicrobial Activity of Copper alloy metal fiber on water Soluble Metal Working Fluids, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 24(3), 233 (2007).
11. C. Gabrielli, Jaouhari, R., Maurin, G., Magnetic water treatment for scale prevention, *Wat. Res.*, 35(13), 3249 (2001).
12. U. J. Yang, "Water Chemistry", Korea, Donghwa technology publishing company, 200 (2004).