

714
515

工學碩士 學位論文

고주파 전자장치를 이용한 관의
스케일 제거 특성

指導教授 李 柄 憲

이 論文을



2003年 8月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

朴 宰 玄

朴宰玄의 工學碩士學位를 認准함

2003年 6月

主 審 工學博士 姜 壬 錫 (印)

委 員 理學博士 朴 淸 吉

委 員 工學博士 李 柄 憲

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
 제 1 장 서 론	 1
 제 2 장 문 헌 연 구	 3
2-1. 스케일(Scale)과 부식(Corrosion)의 정의	3
2-1-1. 스케일(Scale)의 정의	3
2-1-2. 부식(Corrosion)의 정의	5
2-2. 스케일 생성원인에 관한 연구	10
2-3. 스케일 제어에 관한 연구	13
2-4. 금속표면과 부식 Scale의 화학적 반응	15
2-5. 고주파에 의한 스케일 생성 및 제거의 원리	18
2-6. 부식의 문헌적 연구	20
2-6-1. 부식의 전기화학적 발생이론	20
2-6-2. 부식의 형태와 종류	22
2-6-3. 부식의 영향인자	27
2-7. 관내 스케일(Scale) 제거 공법	43
2-7-1. Polly Pig Cleaning 공법	43
2-7-2. Water Jet 공법	44
2-7-3. Air Sand 공법	45
2-7-4. Scrapers 공법	47
2-7-3. 기타 다른 공법	48
 제 3 장 실험장치 및 분석방법	 49
3-1. 실험 장치	49
3-2. 실험 재료	53
3-3. 분석 방법	54

제 4 장 결과 및 고찰	56
4-1. 실험기간동안의 관 내부 변화	56
4-2. 온도, pH, DO의 상관관계	62
4-3. COD, SS의 상관관계	67
4-4. 총경도, Ca경도의 상관관계	69
4-5. 미량금속(Mg, Ca, Fe, Al, Cu)의 상관관계	71
제 5 장 결 론	77
참고문헌	78

List of Tables

Table 1-1 The solubility of scale in water	4
Table 2-1 Electrode potential versus normal hydrogen electrode at 25°C	9
Table 2-2 The relation between resistance rate and corrosivity of soil	42
Table 3-1 The specifications of High - Frequency Electromagnetic Systsem	51
Table 3-2 The analysis method of sample	54
Table 4-1 The components of water	57

List of Figures

Fig. 2-1 Localized corrosion of iron surface	5
Fig. 2-2 Model of corrosion tuercle, showing the form of iron oxide	7
Fig. 2-3 Corrosion Current Versus Potential showing The Passive State of Iron	15
Fig. 2-4 Corrosion Rate Versus time	16
Fig. 2-5 Schematic of Scale on Cast-iron Distribution Pipe	17
Fig. 2-6 Scale-Forming Mechanism	17
Fig. 2-7 Hydrogen combination model of water molecule	18
Fig. 2-8 Weakened hydrogen combination model of water molecule	18
Fig. 2-9 High - Frequency Electromagnetic Principal	19
Fig. 2-10 Potential versus current for an electrochemical reaction	21
Fig. 2-11 The different forms of corrosion	22
Fig. 2-12 Effect of pH on the iron corrosion in water solution	28
Fig. 2-13 Dissolved oxygen and corrosion of iron	30
Fig. 2-14 Effect of dissolved oxygen to the corrosion rate of iron in distilled water at 25°C	31
Fig. 2-15 Salts concentration and specific resistance	32
Fig. 2-16 Effect of salts concentration	32
Fig. 2-17 Effect of NaCl concentration to the rates of corrosion for Fe and Al ...	33
Fig. 2-18 Variation by the relationship for pH and the corrosion rate of Fe to temperature	35
Fig. 2-19 High temperature boosts corrosion except where oxygen is free to escape	36
Fig. 2-20 Relationship for temperation and steel corrosion in 3% NaCl concentration	37
Fig. 2-21 Characteristics of corrosion factors(a)(b)(c)	40
Fig. 3-1 High-Frequency Electromagnetic System	49
Fig. 3-2 High - Frequency Electromagnetic equipment	52
Fig. 3-3 Galvanized pipe used in experiment (2 inch)	53
Fig. 4-1 The change result of the pipe without M.H.W	59
Fig. 4-2 The change result of the pipe with M.H.W	60
Fig. 4-3 The changing of temperature, pH, DO in Blank pipe	63
Fig. 4-4 The changing of temperature, pH, DO in Sample pipe	63

Fig. 4-5 The changing of temperature	65
Fig. 4-6 The changing of pH	65
Fig. 4-7 The changing of DO	66
Fig. 4-8 The changing of COD	67
Fig. 4-9 The changing of SS	68
Fig. 4-10 The changing of total-hardness	70
Fig. 4-11 The changing of Ca-hardness	70
Fig. 4-12 The changing of Ca material	72
Fig. 4-13 The changing of Mg material	73
Fig. 4-14 The changing of Fe material	75
Fig. 4-15 The changing of Cu material	75
Fig. 4-16 The changing of Al material	76

The Characteristics of Pipeline Scale Removal Using High - Frequency Electromagnetic Sytstem

Hyun Jae Park

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The objective of this research is to understand the characteristics of scale removal in pipeline by using high-frequency electromagnetic equipment.

The old pipe materials to be used in the experiment are galvanized pipes which are used really in the industrial fields. Moreover, this old galvanized pipes are considerably corroded as there are used for 5 - 7 year. This work is to understand the conditions of scale removal characteristics by the various factors such as temperature, pH, total-hardness, Ca-hardness, COD, SS, DO, and micro material element(Ca, Mg, Fe, Cu, Al). The research is composed of two pipe. one pipe is with high-frequency electromagnetic equipment(sample pipe), the other is without high-frequency electromagnetic equipment(blank pipe)

The results obtained are as follows ;

1. During the experimentation periods, temperature, and pH are hardly unchanged but DO is smaller the data of sample pipe than that of blank pipe. The difference is approximately 1 mg/ℓ .

2. For the results of SS experimentation, The data of sample pipe using High-Frequency Electromagnetic equipment is increased. Because the bonded scale in pipe is removed by High-Frequency Electromagnetic System.

3. Total-hardness, and Ca-hardness are also increased in sample pipe. The difference is approximately 2ppm.

4. Micro material elements(Ca, Mg, Fe, Cu, Al) are increased as the effect of High-Frequency Electromagnetic System. For micro material(Ca), the data difference range is 0.2~0.3ppm.(average 0.25 ppm). For micro material(Mg), The data difference range is 0.1~0.2ppm.(average 0.15 ppm)

Other material elements are also showing that sample pipe is higher than blank pipe.

From the above results, it is confirmed that the high-frequency electromagnetic System removes scale in pipe.

제 1 장 서 론

본 논문은 관의 부식 및 스케일의 이론에 따른 정의를 고찰하고, 스케일의 생성원인과 제어, 부식의 종류 및 형태, 부식의 영향인자들에 대한 이론적 분석을 한 후, 부식 및 스케일 형성등으로 실제 노후화된 산업체의 노후관을 이용하여 고주파를 이용한 관의 세관효과가 어떠한 영향을 미치는지 파악하고, 산업설비분야로의 적용가능성에 대한 연구이다.

현재 산업용 보일러 등의 열교환 튜브 및 일반용수설비등에는 사용하는 용수의 종류에 따라 다소 차이는 있으나 물 속의 용존산소와 중금속이온 및 소량의 고형침전물로 인해 관벽에 스케일이 형성되며 특히 보일러와 같은 산업설비의 고온 열교환기는 용수중 불순물의 함량이 많을수록 스케일 생성속도가 상당히 빨라지게 되는데, 이러한 스케일은 관벽의 부식이나 열교환 능력의 저하 또는 보일러의 안정성 저해 등을 야기시켜 항상 문제점으로 지적되고 있다(김성규, 1999: 이성일 & 김철호 & 최영재, 2001).

또한 관의 부식이나 스케일의 형성은 전기화학적 작용에 의해 발생되며, 수도물의 특성에 따라 부식이나 스케일의 촉진정도가 상이하다(이현동, 1991). 이의 원인으로는 온도와 같은 물리적 요인과 용존성 금속염의 농도, 염소이온농도, pH, 용존 산소 등을 포함한 전기화학적인 요인 그리고 침전물, 미생물, 부식잔류물 같은 기타요인에 의해서도 진행된다(Merrill & Sanks, 1997: Kennrth, 1984: Husok, 1976).

현재까지의 관의 세관방법은 화학적 세관방법과 물리적 세관방법으로 구분될 수 있다.

화학적 세관방법으로는 오존(O_3)과 과산화수소(H_2O_2)를 비롯하여 다양한 상용화된 제품들이 개발되어 있는 상태이다. 또한 염산등과 같은 스케일에 대해 용해력이 강한 화공약품 등을 이용하고 있으나, 이들 화학적 세관방법은 세관시 유독한 가스 또는

냄새를 유발하는등 많은 문제점을 안고 있다(이현동, 2001: 조성식외2, 2000, 전병준, 1996).

물리적인 세관방법으로는 배관의 내경보다 큰 불이나 브러쉬, 스크러프를 강제로 삽입시켜 내부를 청소하는 방법, 배관내에 고압의 물을 분사시켜 스케일을 제거하는 고압수 분사 세관법, 고압의 공기나 압축공기나 물을 이용하여 모래를 고속으로 분사시켜 그 충격력에 의해 스케일을 제거하는 샌드블라스트법, 그리고 초음파 진동자를 이용하여 초음파를 배관에 발사하여 배관내의 물에 미세한 진동을 연속적으로 가하여 세관을 하는 물리적 방법들이 사용되고 있으나, 관벽의 마모나 부식에 의한 배관설비의 수명단축과 작업시 가동을 중지하여야 하는 문제점이 있다(이현동, 2001: 조성식외2, 2000, 전병준, 1996).

위와같은 이유로 배관시스템에서의 스케일방지 및 수명연장을 위한 여러연구가 진행되어져 오고 있으며 최근에는 고주파를 이용한 기술이 적용되고 있다.

이의 원리로는 관 내부에 고주파를 이용하여 회전전자장을 발생시킨후 내벽의 스케일형성을 원천적으로 방지하고, 기존에 형성된 스케일 또한 제거할 수 있는 기술로서 아직까지 실험실에서의 실험만 수행되었을 뿐 실제 노후관을 이용하여 실험한 data는 국내에 연구가 되지 못하였다.

따라서 본 연구는 실제 노후관을 이용하여 고주파에 의한 세관효과를 파악하고자 하였다. 스케일 형성 및 세관효과의 처리를 빠른시간내 확인하기 위해 고주파 장치를 통해 유입되는 급수의 유량을 24시간 연속적으로 공급하였다.

또한 고주파 전자장치를 통과한 관과 통과하지 못한 관으로 구분하여 관내 스케일의 세관에 대한 비교 분석 및 부식의 인자들에 따른 세관의 효과가 어떻게 나타나는지 살펴보고, 이 효과를 해석하고자 하였다.

제 2 장 문 헌 연 구

2-1. 스케일(Scale)과 부식(Corrosion)의 정의

2-1-1. 스케일의 정의

스케일은 원래 석유산업의 파울링(Fouling)이라는 단어에서 유래되었고, 열전달 장치에서 열저항을 증가시키는 불필요한 침전이 나타나는 학문에서 폭넓게 사용되었다.

파울링은 일반적으로 침전(Precipitation), 입자(Particulate), 화학반응(Chemical Reaction), 부식(Corrosion), 생물학(Biological), 응고(Freezing)파울링의 여섯 유형으로 분류된다(Taborek J., 1972; Suitor J. W 1977). 특히 온도의 변화에 따른 용해도의 차이로 인하여 불용성 이온이 열교환기 표면에 침전 또는 퇴적되는 현상을 침전 파울링이라 하며 이를 스케일이라 부른다(서해성, 1999).

특히 산업설비등의 원수는 여러 가지 불순물을 함유하고 있으며 그 원수의 성상, 보일러외처리의 유무와 그 처리방법 등에 의해서 급수 중의 불순물의 종류와 양은 다르다. 또한 이들 불순물은 보일러 내부 처리를 하기 위해 첨가하는 재 처리재와 더불어 보일러수 중에 농축 축적되고, 또 일부는 여러 가지 화학적, 물리적 작용을 받아서 보일러 내면에 결정을 석출하여 존재하기도 한다.

일반적으로 보일러수나 냉각수 중의 용해 고형물로부터 생성되어 관벽, 드럼 기타 전 열면에 부착해서 굳어지는 것을 스케일, 부착되지 않고 드럼, 저수조 바닥에 침전되어 있는 연질의 침전물을 슬러지, 보일러수나 냉각수 중에 떠 있는 불용물을 부유물(현탁물)이라 한다(MHW, 2003).

스케일은 급수 중에 용존되어 있는 Ca, Mg, Fe, Na등의 양이온과 HCO, SO, Cl 등의 음이온이 냉각이나 가열로 인한 온도와 압력변화에 분자가 이온결합하여 생성된 것이

며, 크게 다음의 세가지로 나눈다.

- 1) 황산칼슘을 주성분으로 하는 황산염계 스케일(MHW, 2003)
- 2) 규산칼슘을 주성분으로 하는 규산염계 스케일(MHW, 2003)
- 3) 탄산칼슘을 주성분으로 하는 탄산염계 스케일(MHW, 2003)

Table 1-1 The solubility of scale in water(김성규, 1999)

성분	단위	용해도(온도)			
CaCO ₃ 탄산칼슘	ppm	14.3 (25℃)	15.0 (50℃)	17.8 (100℃)	
Ca(OH) ₂ 탄산칼슘	ppm	1,130 (25℃)	910 (50℃)	520 (100℃)	84.0 (190℃)
CaSO ₄ 황산칼슘	ppm	2,980 (25℃)	2,010 (45℃)	670 (100℃)	76.0 (200℃)
MgSO ₄ 황산마그네슘	g/100g H ₂ O	35.6 (25℃)	58.7 (67.5℃)	48.0 (100℃)	1.6 (200℃)

2-1-2. 부식의 정의

수중에 있는 금속의 부식은 기본적인 전기화학적 과정에서 일어나는 현상으로 금속이 처해있는 환경이나, 부식에 관여하는 제반요인에 의해서 부식의 형태는 전면적과 국부적으로 구분한다.

일반적으로 수용액중의 금속표면에는 전위차가 다른 부분이 혼재되어 있어, Fig. 2-1과 같이 국부전지가 무수히 활동하고 있다(Verson, 1985). 국부전지의 양극부에서는 부식전류가 유출되고, 금속은 이온상태로 용출하고 있다.

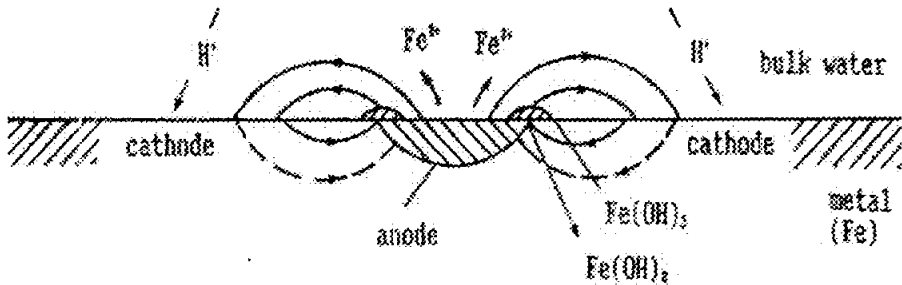
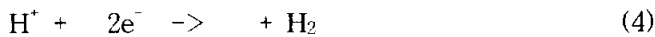
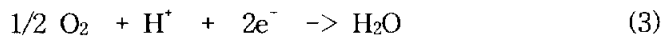


Fig. 2-1 Localized corrosion of iron surface(門井守夫, 1984)

예를들면 철강의 경우에 그 양극과 음극부에서 각각 다음 식에서 나타낸 바와 같이 산화 및 환원반응이 진행된다.

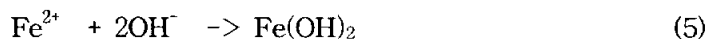


전류가 금속에서 용액중으로 유출하는 표면을 양극, 반대로 액중에서 전류가 금속으로 유입하는 표면을 음극이라고 부른다. 그리고 음극부는 고전위이고, 양극부는 저전위이다.

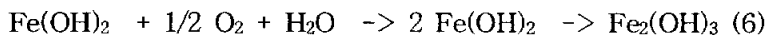
일반적으로 양극반응은 비교적 빨리 진행하지만, 음극반응의 속도는 늦기 때문에 이것이 전체의 반응속도를 결정한다.

이 경우 음극반응쪽에서는 물의 pH와 용존산소농도에 따라 변화하는데, 용액이 중성 또는 알칼리성일 경우에는 (2)와 같이 산소 소비형 부식, 산성이 강하게 되면 (3)을 지나 (4)에 나타난 바와 같이 수소 발생형 부식이 일어나게 된다.

중성, 알칼리성에서는 다시 음극부에서 발생된 OH^- 와 양극부의 Fe^{2+} 이 결합하여 수산화 제 1철을 발생한다.



다시 수중의 용존산소와 반응하여 불용성의 수산화 제 2철 (붉은 녹, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$)로 되어 침전한다.



이 붉은 녹(정확하게는 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)은 철의 부식에 의한 생성물이지만, 그 조성은 복잡하며 산소의 양이 충분하지 않을 경우에는 그 중간 생성물의 자성산화물, 이를테면 검은 녹을 발생시키는 경우도 있으며, 최종적으로는 $x\text{FeO} + y\text{Fe}_2\text{O}_3 + z\text{H}_2\text{O}$ 조성으로 된다고 알려져 있다(門井守夫, 1984).

Fig. 2-2 전형적인 결절을 나타낸 것이다.

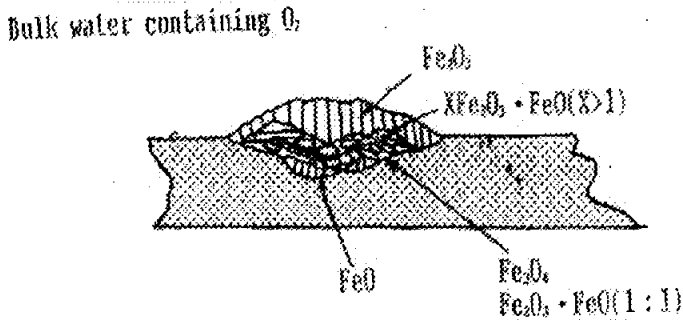
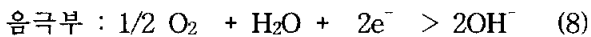
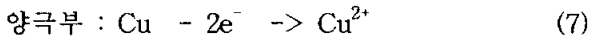


Fig. 2-2 Model of corrosion tuercle, showing the form of iron oxide
(Kemmer, 1979)

전위계열에 있어서 수소보다 하위의 금속의 경우에는 음극부에서 수소이온의 방전이 일어날 수 없으므로 다음에 제시한 반응이 일어난다.



이렇게 양극부에 금속이온, 음극부에 수산화이온을 생성하는 것은 변하지 않으며 연속해서 용액중에 $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ 이온반응으로 부터 수산화물을 발생시키는 것은 수소보다 상위의 금속 경우와 똑같다(門井守夫, 1984).

상기의 반응들은 전기화학적으로 진행한다고 하며, 동의 표면에는 미세한 양극과 음극이 존재하며 산소량에 의해 속도가 결정된다(門井守夫, 1984).

부식의 전기화학설 이론은 이론이 아니고 여러 실험연구에 의해 확인된 사실이다. 이 이론에 의하면 액중의 금속표면에는 각종 원인에 의해 전위차를 달리하는 부분이 실재하고 그 결과 많은 국부적 단락전위가 형성되어 양극부에 해당하는 금속표면이

부식되는 것이다(門井守夫, 1984).

이러한 부식전위를 형성하는 원인은 여러 가지가 있으나 그 내부 인자로서는 금속의 조성, 조직, 표면상태, 내부응력, 온도차, 그리고 금속층에 있어서 일체의 불균일성이 바로 그 인자이며 특히 표면에 있어서 이중 금속성이 접촉하여 존재하는 경우는 그 전형적인 경우에 해당한다.

다음에 외부인자인 용액층에 기인하는 것으로서는 금속표면과 접하는 용액이 부분적으로 이온농도, 용존산소량, 온도, 유속 등에 차이를 가질때의 국부전지이다. 또한 수소보다 이온화 경향이 큰 금속의 경우는 이른바 치환작용에 의해 금속이 용출하고 액중의 수소이온이 방전하여 수소가 발생함과 동시에 금속이 용출함으로써 부식이 일어난다(門井守夫, 1984).

표 2-1.은 금속의 표준 전극전위를 나태내었다(Verson, 1985).

모든 금속은 각종 고유의 전위를 가지고 있으며 이온화 경향의 대소는 각각의 전위에 의해 배열된다. 예로 금속의 일부를 이온화 경향의 대소로 배열하면 다음과 같다 (Verson, 1985).



이온화 경향 : 대 <-----> 소

부식경향 : 양극부<----->음극부
산화(녹발생) 방지됨

Table 2.1 Electrode potential versus normal hydrogen electrode at 25°C
(Verson, 1985)

Active & Noble	Metals & Ions	Potential(V)
Active(Positive)	Li(Li ⁺)	-3.05
	K(K ⁺)	-2.93
	Ca(Ca ²⁺)	-2.87
	Na(Na ⁺)	-2.91
	Mg(Mg ²⁺)	-2.36
	Al(Al ³⁺)	-1.66
	Mn(Mn ²⁺)	-1.18
	Zn(Zn ²⁺)	-0.76
	Cr(Cr ³⁺)	-0.74
	Fe(Fe ²⁺)	-0.44
	Cd(Cd ²⁺)	-0.40
	Ni(Ni ²⁺)	-0.25
	Mo(Mo ³⁺)	-0.20
	Sn(Sn ²⁺)	-0.14
	Pb(Pb ²⁺)	-0.13
	H(H ⁺)	0
	Cu(Cu ²⁺)	0.34
	Hg(Hg ²⁺)	0.79
	Ag(Ag ⁺)	0.80
	Pd(Pd ²⁺)	0.99
	Pt(Pt ²⁺)	1.20
Noble(Negative)	Au(Au ³⁺)	1.50

2-2. 스케일 생성 원인에 관한 연구

스케일 생성 원인에 관한 연구들은 90년대까지 많은 연구가 이루어져 왔다. 이러한 연구결과를 검토하여보면 다음과 같다. Brecht(1959)등과 Buckman(1958)등 그리고 Eddy(1958)등은 스케일은 제지공정 중에서 미세섬유, 공정수, 각종무기 및 유기물, 공기, 미생물, 화학 첨가제 등이 복잡한 상호 작용을 통하여 다양한 형태로 나타나는 침착물의 일종이라 정의하였다.

Markham(1980)등은 스케일을 형성하는 물질들은 목재 중에 포함되어 있는 비 섬유성 분인 리그닌과 피치를 형성시킬 수 있는 추출물인 비결정구조의 polyphenol성 다당류 그리고, 무기염과 같은 성분들이 여러 공정을 거치면서 수용성 물질이 가수분해, 축합, 기타 여러 화학반응을 통하여 난용성으로 변환되어 침전되거나, 기타 종이 제조시 각종 첨가제(alum, filler, pigment)에 의해서 입자들이 크게 응집되거나 침전되면 스케일이 발생한다고 보고하였다.

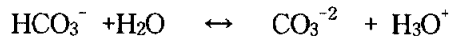
Brouillette(1990)등과 Reyngoud(1994)등도 온도의 상승에 따라 탄산칼슘의 용해도가 감소하여 침전이 일어난다고 보고하였다. Tai(1995)등과 Severtson(1998)등은 스케일이 발생되어 침전되는 과정은 핵 생성, 결정 성장, 고형물의 응집과 숙성의 3단계로 진행된다고 보고하였다. 즉, 작은 결정입자를 과포화 용액에 첨가하면 침전반응이 일어나며 스케일 생성 물질은 온도가 상승함에 따라 용해도가 낮아지면서 포화도가 크게되어 결정의 성장이 시작되며 유도기간이 짧아진다. 그리고 임계핵을 넘어 결정이 성장하기 시작하면 냉각수의 용질농도가 감소하기 때문에 포화도가 낮아지며 이미 성장한 결정은 이온성이 낮고 응집하는 성질을 가지므로 지속적으로 성장하게 된다.

조(1996)는 스케일의 원인 물질인 경도는 용액 중의 다가 금속의 양이온의 농도로 정의되며, 과포화 상태에서 경도의 양이온은 물속의 음이온과 반응하여 고체 침전물을

만들며 탄산경도는 열에 민감하여 높은 온도에서 아래의 반응식의 반응과 같이 침전 스케일을 형성한다고 하였다.



Froass(1997)등과 Skoog(1980)등은 칼슘 침전물은 아래의 반응식에서와 같이 pH가 증가하면 비탄산염이 탄산염으로 변화하고 이것은 탄산 칼슘 침전물을 형성한다고 보고하였으며 pH 7 이상에서 급격히 탄산칼슘의 용해도가 떨어진다고 보고하였다.



Langelier(1946)는 주어진 물이 탄산칼슘과 평형상태에 놓이는 조건을 연구하였는데 이것은 자연수나 처리수에서 탄산칼슘이 침전 될 것인가 혹은 탄산칼슘 침전이 용액 중에 녹을 것인가를 예측 할 수 있는 지수(index)를 제안하였다.

$$\text{포화지수} = \text{pH} - \text{pHs}$$

여기서, pH : 공정 pH

$$\text{pHs} : [(9.3 + \text{전고형분} + \text{온도}) - (\text{Ca 경도} + \text{M} - \text{알칼리도})]$$

판정 방법

SI > 0 : CaCO₃ 침전 (과포화)

SI = 0 : 평형상태

SI < 0 : CaCO₃ 용해 (불포화)

$$\text{안정지수} = 2\text{pHs} - \text{pH}$$

판정 방법

$2\text{pHs} - \text{pH} < 6$:스케일 침전 경향 (과포화)

$2\text{pHs} - \text{pH} > 7$:스케일 침전 불가 (불포화)

Friberg(1996)는 무기용존물질의 절반이상을 차지하는 칼슘이온은 각종 스케일과 지방산칼슘 염을 형성하여 제지설비의 오염 및 초조용구를 오염시켜 추가보수유지비 부담 및 운전정지로 인한 생산성을 저하시킨다고 보고하였다.

지(2000)는 칼슘경도가 높아짐에 따라 종이의 지합이 극도로 나빠지기 때문에 강도가 감소하고 3000ppm 까지 경도가 증가하였을 경우 파열강도가 약 14%정도 감소한다고 보고하였다.

2-3. 스케일 제어에 관한 연구

초기에는 스케일 문제 해결을 위하여 산을 투입하여 세척을 실시하였으나 운전정지 시간의 연장으로 인한 생산성 저하를 초래하여, 이러한 해결책을 위한 다양한 연구가 시작되었으며 특히 1980년대부터 1990년대 중반까지 탄산칼슘에 의한 난용성 침전물의 한 형태인 스케일 제어를 위하여 다양한 연구가 이루어 졌다(Compton & Daly, 1987).

Linhart(1987)등은 초지 공정과 첨가약품의 성능을 저하시키는 물질을 저해물질(detrimental substance)이라 통칭하고, 열기계 펄프(TMP)를 사용하는 공장에서 발생하는 저해물질로서는 리그노술포산과 크라프트 리그닌, 규산소다, 부식산 등이 있다고 보고하였다, 또한 저해물질이 고분자 첨가제의 효율에 미치는 영향을 파악하기 위해 각 저해물질에 해당하는 시약을 첨가하여 지료를 조성한 후 다양한 고분자 적용실험을 실시하였다. Freeman(1984)은 스케일을 생성하는 결정핵은 과포화 용액에서만 생성되며, pH 7이하로 조절함에 따라 불포화 상태를 유지하여 스케일 상태를 억제한다고 보고하였다. Steven(1998)등은 크라프트 공정에서 탄산칼슘 스케일 제어에 관한 연구에서 온도가 올라가면 탄산칼슘 용해도는 감소하고, pH 6 에서부터 pH가 증가하면 탄산칼슘 용해도는 급격히 감소하고 pH가 10.5 이하에서 pH가 증가하면 탄산칼슘 용해도는 약간의 변화만을 갖는다고 보고하였다.

Rosenstein은 스케일 억제에 대한 연구에서 리그닌과 탄닌등의 천연 유기물질들이 탄산칼슘이나 수산화아연 등의 물질에 의한 스케일을 억제하는데 효과가 있다는데 착안하여 중합인산염이 저농도에서 탄산칼슘의 석출을 억제하는 효과가 있다고 발표하였다. Vhlig(1955)등은 스케일 결정에 흡착된 스케일 억제제는 관능기 전부가 결정에 흡착되는 것은 아니며 일부의 관능기는 스케일 결정에 이온성을 주어 전기적 반발력을 증가시켜 결정을 분산 상태로 유지시켜 스케일 생성을 억제한다는 연구 결과를 내놓았다. 한편 이(1997)는 중합인산, 유기인산 및 저분자량의 고분자 전해질의 관능기는

스케일 성분인 양이온에 대한 킬레이트력을 가지며 스케일 억제에 필요한 농도는 결정 distortion 효과에 따라 스케일 결정 핵과 결정의 활성점에 특이하게 흡착하여 정상적인 결정성장을 억제하므로 소량의 비화학적 작용으로 스케일을 억제하는 효과를 얻을 수 있다고 하였다.

Sioumis(1994)는 ellagic acid(EA)를 첨가하여 침전물을 만든 후 원심분리로 이 침전물을 제거하여 공정수 내의 금속이온을 제어하는 연구를 하였다. Raback(1961)과 Vernon(1974)등은 폴리스틸렌-아조-실리실산형 수지를 합성하여 3가, 2가 금속이온이 흡착하는 흡착제를 개발하여 보고하였다. 이(1997) 등은 수용액 중에 용해되어 있는 금속이온을 흡착시키거나, 분리시키고자 음이온 교환수지를 택하여 수용액에서 금속이온이 음이온을 형성하게 하여 양이온으로 남아 있는 금속이온으로부터 분리시키는 방법을 연구하였다. Alexander(1977)등은 폐쇄화된 공정에서 공정수의 재활용에 따른 무기 용존물질이 초지 공정 내에서 얼마나 축적되는가를 수식화 하였고, 탄산칼슘 침전-부상부유 방법을 이용하여 실험한 결과 재활용되는 배수 2%만 처리하더라도 완전 폐쇄화된 공정수의 칼슘이온 축적배수를 무처리의 1/4수준으로 절감시킬 수 있다고 보고하였다.

Benefied(1982)등은 칼슘경도 조절을 위한 수처리 방법으로 제올라이트나 합성수지와 같은 이온교환 고형물을 이용한 연구 결과를 보고하였다. Severtson(1999)등과 Michalowski(1997)는 ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA), diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)등과 같은 금속이온봉쇄제 (sequestering agent)를 이용하여 공정수내의 칼슘이온을 제어하여 칼슘 스케일을 방지하는 연구를 하였다.

2-4. 금속표면과 부식 스케일의 화학적 반응

조밀한 산화물 층이나 부식생성물 층이 금속표면에 덮이게 되면 보호가 되면서 부식율을 대체로 감소시킨다.

Fig. 2-3는 활동상태에서 부동상태까지의 변화동안 철의 양극전류에 대한 전위의존도를 보여준다. 이것은 철 합금을 통해서 발생된 Passivation의 한 유형이다.

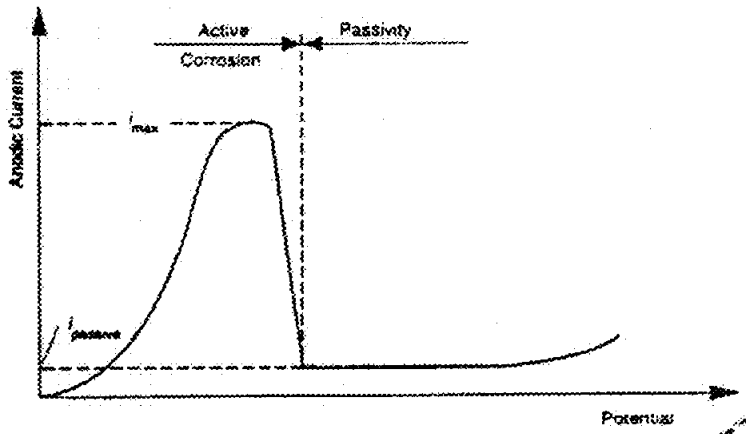


Fig. 2-3 Corrosion Current Versus Potential showing The Passive State of Iron

전위가 임계전위($E_{critical}$)까지 증가함에 따라 양극전류로 표시된 부식율은 최고치 I_{max} 까지 증가하며, 전위에 대한 그 이상의 증가에 있어서는 Passivating 산화물 층이 부식반응에 대한 저항을 전개한다.

그후에 부식전류는 $i_{passive}$ 까지 감소하며, $i_{passive}$ 의 크기는 철 합금의 유형에 의존한다. 자연적인 Passivation에서 음극반응은 양극곡선의 최고점보다 훨씬 높은 양극전류를 고려하는 것이 필요하다. I_{max} 값은 Cr과 Ni 같은 원소의 합금으로 강한 영향을 받게 되며, 이들 원소는 물에서 자연적인 Passivation이 발생할 수 있도록 I_{max} 를 약화시킨다.

부식되는 철이나 강철에서 $\text{CaCO}_3(\text{s})$, FeCO_3 , 철 산화물과 같은 Scale은 산화물 층보다 높은 다공성을 가지지만, 금속표면의 O_2 이동율을 저하시키므로 부식율을 감소시킨다.

Fig. 2-4은 흑강철(Sontheimer, Kolle, Snoeyink, 1981)과 구리(Riber, 1989)를 통해 측정된 것으로 Scale생성으로부터 부식율의 단계적인 감소를 보이고 있다.

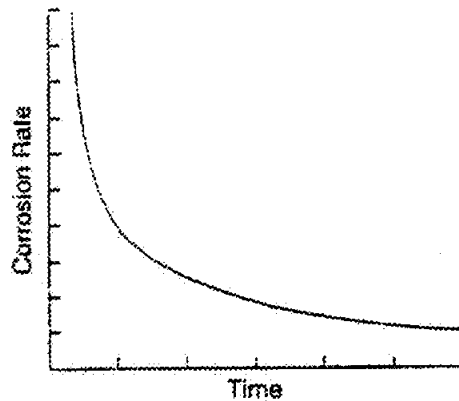


Fig. 2-4 Corrosion Rate Versus time

Fig. 2-5는 주철관(Cast-iron pipe)을 통해 관찰된 부식생성물의 광물적인 구조를 단순화한 그림이다. 부식작용은 금속에 철이 비워진 영역을 남기는데, 이 부분을 Topotactic층 또는 흑연화 지역(Graphitization Zone)이라 하며, 이 층에는 산화된 철 성분뿐만 아니라 원형 그대로의 철도 포함한다.

Fig. 2-6에서는 오래된 관에서 흔히 볼수 있는 부식생성물의 구조를 나타내었다.

Shell-Like층은 부식생성물이 둘러싸고 있으며, Fe_2O_4 와 $\alpha\text{-FeOOH}$ 로 구성되어져 있다(Butter & Joon, 1966; Rijkens, 1967; Weidmann, 1970; Kolle et al. 1983).

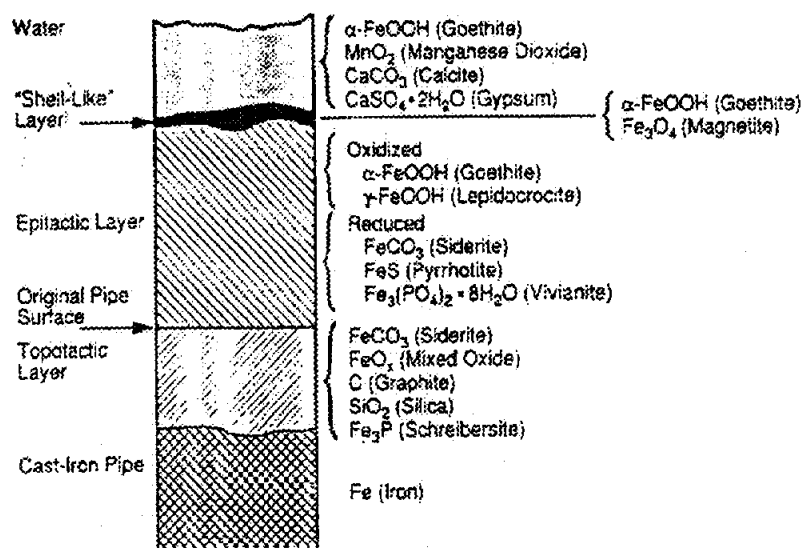


Fig. 2-5 Schematic of Scale on Cast-iron Distribution Pipe

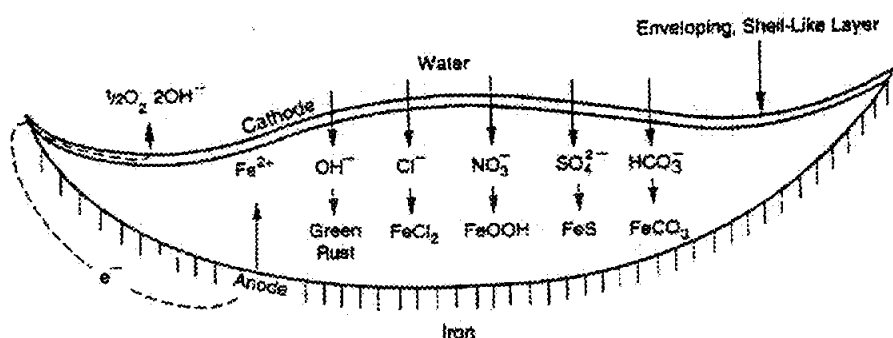


Fig. 2-6 Scale-Forming Mechanism

2-5. 고주파에 의한 스케일 생성억제 및 제거의 원리

원수속에 포함된 모든 분자(물분자포함)들은 정상상태에서 단독으로 존재하지 않으며 한 개가 가진 일정한 극성의 물분자가 정전기력 작용하에 수소 결합물과 연결하여 많은 분자로 이루어진 분자단과 분자사슬로 결합되어져 있으며, 물분자의 경우는 Fig. 2-10처럼 수소교결합이 이루어져 있다. 된다(M.H.W, 2003).

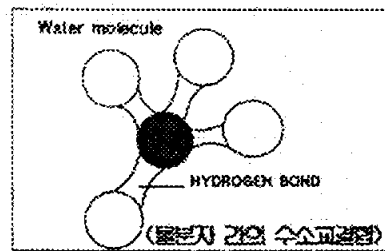


Fig. 2-7 Hydrogen combination model of water molecule

여기에 고주파 전자장이 작용하게 되면분자운동이 활성화되어 물 속의 탄산칼슘 침염 값과 용해도가 감소하게 되어 Fig. 2-8과 같이 된다. 분자간의 인력으로 결합되어 설 비내벽이나 관 벽에 쌓인 스케일은 고주파 전자장에 따라 활성화된 물의 쌍극자 현상에 의한 직접적인 영향을 받게 된다(M.H.W, 2003).

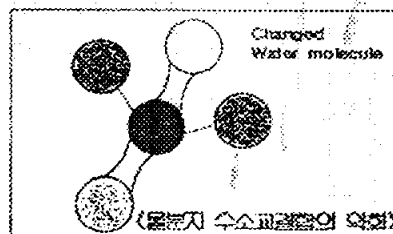


Fig. 2-8 Weakened hydrogen combination model of water molecule

Fig. 2-9에서 보는 바와 같이 보통의 물분자간에는 약한 수소결합이 이루어진 것으로 써 고주파 진동회로에서 생기는 회전전자장의 작용에 의해 수소결합은 파괴되고, 분자사슬은 개개의 물분자로 끊어지며 분리된 개개의 물분자는 고주파 전자장의 작용 하에 쌍극모멘트가 늘어나 극성이 증가되어, 쌍극물분자 및 쌍극자가 형성된다.

쌍극자의 음극과 물 속의 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등 양이온이 친화하고, 쌍극자의 양극과 물 속의 CO_3^{2-} 등 음이온이 친화하여 이렇듯 두 부류로 나누어 Ca^{2+} , Mg^{2+} 과 CO_3^{2-} 로 하여금 서로 떨어지게 하여, 운동속도를 현저히 줄이고 충돌 결합율을 낮추어 CaCO_3 가 형성 되는 것을 막아 스케일을 방지하게 된다. 또한 이렇게 활성화된 물 분자는 끊임없이 스케일 층에 부딪히며, CaCO_3 분자간의 작용력을 파괴하여 기존 스케일 층을 부드럽 게 하여 떨어뜨려 미세한 입자로 물에 떠다니게 만든다..(M.H.W, 2003)

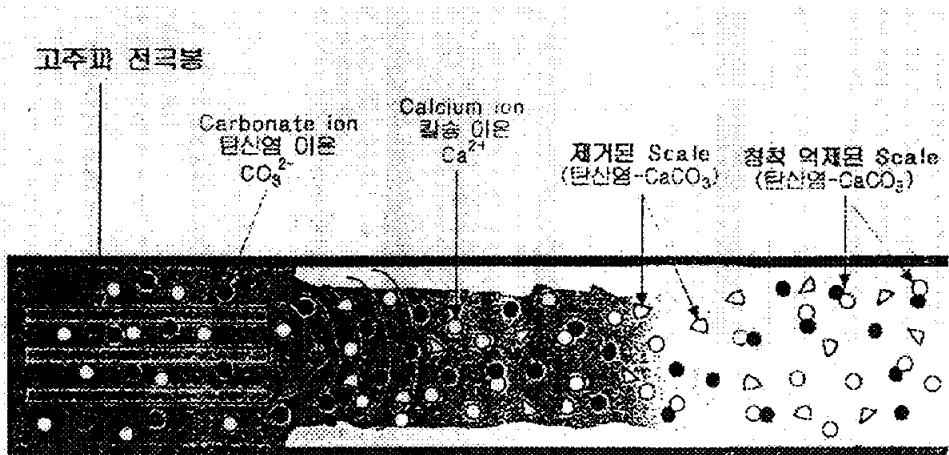


Fig. 2-9 High - Frequency Electromagnetic Principal

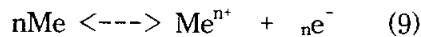
2-6. 부식의 문헌적 연구

2-6-1. 부식의 전기화학적 발생이론

물속에서의 부식생성물이 금속 그 자체보다 더 낮은 자유 에너지 준위에 있다면 금속은 부식할 것이다. 자유에너지 전위의 차는 반응의 추진력이다.

그러한 상태하에서의 자유에너지 차는 전기화학적 전위에 따라 다르며 그것은 금속형태와 반응생성물의 함수이다(Verson, 1985).

전해질속에서 금속의 상 결계선에는 용액과 전극표면간에 전위차가 존재한다. 이 전위는 전해질과 평형상태에 이르러자 하는 금속의 경향으로 인해 생기며, 다음 식으로 나타낼수 있다.



이 식은 반응이 오른쪽으로 진행해 갈 때 금속이 부식하거나 용해한다는 것을 나타낸다. 이 반응은 금속의 이온을 함유하고 있는 전해질과 평형상태에 이를때 까지 계속 될 것이다.

반응이 오른쪽으로 진행할 때 산화가 되어 전자를 내놓게 되며, 그 결과 전류는 양극으로 흐르게 되고, 반응이 왼쪽으로 진행할 때 금속이온은 전자와 결합함으로써 환원되며 이 경우에 전류는 음극으로부터 양극으로 흐르고 전자는 음극으로 이동한다.

평형상태에서 정반응은 역반응과 동일한 속도로 진행하며 음극의 전류는 양극의 전류와 동일하다. 그러므로 어떠한 역 반응도 평형상태에서는 발생하지 않는다.

이와 같은 전기화학적 반응의 속도는 전위 그 자체에 의해 강하게 영향받는다. Fig. 2-10은 반응속도와 동일한 전기적 전류의 적극전위에 대한 의존도를 나타낸 것이다

(Verson, 1985).

실선은 산화환원의 반쪽 반응에 의해 생산된 전류의 합을 나타낸다. 역 반응은 반응 속도가 산화속도와 동일할 때 영이 되며 그 계는 평형상태가 된다(Verson, 1985).

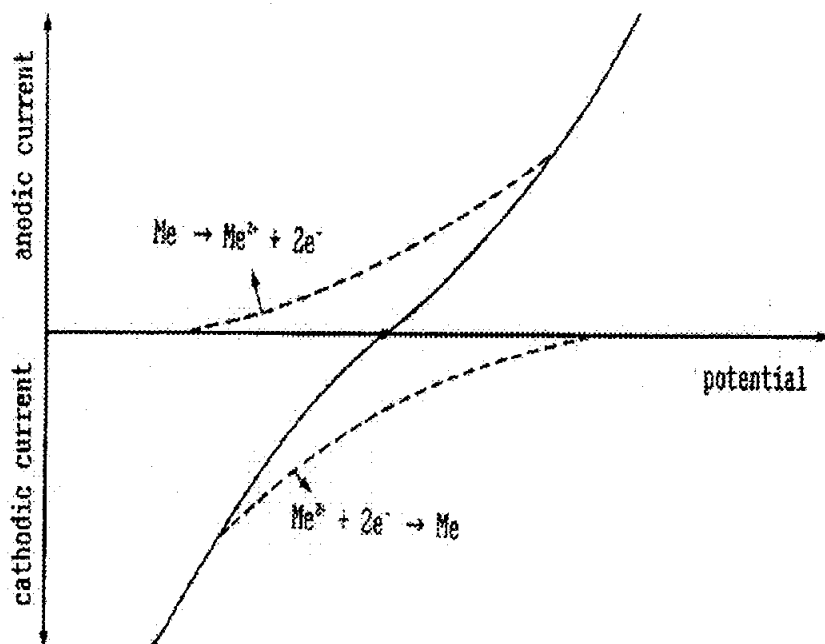


Fig. 2-10 Potential versus current for an electrochemical reaction(Verson, 1985)

2-6-2. 부식의 형태와 종류

1) 부식의 형태

부식은 Fig. 2-11와 같이 여러 가지 형태로 발생하는 데 대체로 다음 세가지 요인에 의해서 분류될수 있다(Henthorne, 1971).

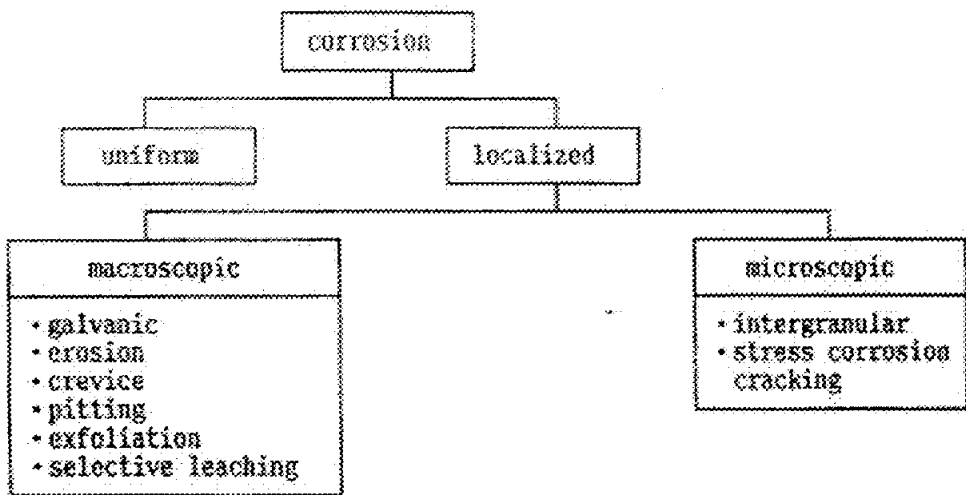


Fig. 2-11. The different forms of corrosion(Henthorne, 1971)

(1) 부식용매의 성질에 따라 분류

○ 습식부식 : 액체 혹은 습기에 의하여 부식

ex) 수도용 강관의 매설관의 환경

○ 건식부식 : 고온가스와의 반응에 의하여 부식

ex) 대개 200℃이상의 고온에서 공기에 의한 산화반응성이 강한
가스에 의한 부식(황화물, Halogen화합물 등)

(2) 부식기구에 따라 분류

- 전기화학적 반응에 의한 부식
- 직접적인 화학반응에 의한 부식

(3) 부식된 금속의 외형에 따라 분류

- 균일부식 : 금속의 전표면에 균일하게 부식
- 국부부식 : 금속의 일부분만 부식

- 거시적 국부부식(Macroscopically Localized Corrosion)

: Pitting(피팅부식) 같은 거시적 국부부식들은 구조적 결함에서 부식이 시작되는 것 같으나 결함이 없는 부분까지 부식상태가 퍼져서 미시적 국부부식과 구별할 수 있다.

- 미시적 국부부식(Macroscopically Localized Attack)

: 미시적 국부부식에서는 부식된 금속의 량이 감소하며 육안으로 볼수 있게 되기 전에 상당한 파손이 일어날 수 있다. 또 미시적 국부부식은 결정구조상 부식에 약한 부분에서 일어나지만, 널리퍼지는 일은 거의 없다.

2) 부식의 종류(Henthorne, 1971)

(1) 균일부식(Uniform Corrosion)

가장 일반적인 부식의 형태는 금속표면에 걸쳐 부식이 균일하게 발생하는 경우로 균일부식이라 하며, 이는 습식이나 건식 또는 부식기구상 전기화학적이나 화학적이 될 수 있다.

이미 이에 대한 부식성이 좋다고 알려진 재료의 선택이나 또는 페인팅 같은 부식 방지책이 균일부식을 막는데 사용된다. 균일부식은 가장 측정하기 쉬운 부식형태이며, 규칙적인 조사를 하므로써 예상밖의 파괴를 미연에 방지할수 있다(Henthorne, 1971).

(2) 전지부식(Galvanic Corrosion)

두 개의 다른 금속이 서로 접촉되어 (또는 전기도체로 연결되어) 전해질 용액속에 존재할 때 전지부식이 일어난다. 이질 금속관에는 전이차가 발생하고 이 때문에 용액을 통하여 전류가 흐를수 있도록 하는 원동력이 생긴다. 이와 같은 전류의 흐름은 두 개의 금속중의 하나를 부식시킨다.

두 금속간의 전위차가 크면 클수록 전지부식이 일어날 가능성은 더욱 증가한다. 여기에서 주목할 것은 금속쌍중 하나만이 더욱 부식을 당한다는 것이다.

금속쌍으로 부식용매 내에 존재할 때에는 홀로 있을 때보다 더욱 부식을 당하는 금속을 "Active"한 금속이라 하고 자기혼자 있을 때 보다 덜 부식되는 금속을 "Noble"하다고 한다.

(3) 침식(Erosion Corrosion)

금속표면위로 부식용매가 이동할 때 기계적 마모가 동반되어 부식율이 증가하는 것을 말하는데, 침식의 중요성은 평가하기 어려운 때가 많고 경우에 따라 큰 차이가 있다. 보통 침식 현상으로 공기중에서 형성된 보호 산화막이나 표면에 밀착된 부식 생성물

(4) 틈부식(Crevice Corrosion)

어떤 틈에서의 환경조건은 시간이 감에 따라 그 옆 깨끗한 노출표면부분과 아주 다를 수 있는데 보다 부식성이 강한 환경이 틈에서 생겨날 때 국부적인 원인이 된다. 틈들은 보통 Gaskets, Lap Joint, Bolt, Rivets등에서 볼 수 있으며, 또는 오물 부착물, 부식생성물, Paint막의 Scratches 등에 의해서도 생성된다.

(5) 핏팅형 부식(Pitting Corrosion)

핏팅형 부식이란 이와 같은 부식형태가 있으면 비교적 부식 당하지 않는 표면에 구멍(hole)의 형성을 말하는 것이며 이들은 여러 가지 형태를 가질수 있다.

핏트(pit)의 형태는 흔히 핏트의 성장과정과 관계가 있으며 이미 언급된 틈부식에서 설명한 이유와 마찬가지로다. 핏트는 사실상 자생된 틈부식(Self-formed Crevice)이라 말할 수 있다.

(6) 박리와 선택적 침출

박리(exfoliation)는 깨끗한 표면에서 시작되어 그 아래로 진행하는 표면부식을 말한다. 박리가 핏팅과 다른점은 침식면이 얇은층 모양의 외관을 갖는 것이다.

일반적으로 부식형태가 판상이나 때때로 물집(수포)과 같은 표면을 가진 것으로 보아 박리인 것을 알 수 있다.

선택적 침출(때때로 Parting이라고도 함)이라는 것은 합금에서 한 원소가 제거 되는

것을 말한다. 가장 일반적인 예로서는 Cu-Zn 합금에서 아연의 제거를 들수 있다.(탈아연 반응) 이러한 부식은 다공성 금속을 형성하고 기계적 성질을 나쁘게 하므로 아주 해롭다. 이와 같은 부식의 방지책은 합금을 만들어서 사용하는 것이다.

(8) 응력 부식 균열

응력부식을 일으킬 때 합금과 부식용매사이에는 특수성이 있어서 어떤 합금과 어떤 부식용액이 같이 존재할때만 응력 부식을 일으키게 된다. 이와 같은 합금-부식용매조의 수는 다행히도 그렇게 많지 않지만, 응력부식 균열은 오늘날 까지 아직도 해결점을 발견하지 못한 가장 심각한 금속분야의 한 문제로 남아 있다.

2-6-3. 부식의 영향인자

1) 수질에 의한 영향인자

부식은 대체로 여러 인자들간의 복잡한 상호작용에 의해 발생하거나 증가한다.

- 물리적 인자 : 유속 온도 등
- 화학적 인자 : pH, Alkalinity, Chlorine, Residual, DO 등
- 생물학적 인자 : 철 산화박테리아 황산염 환원박테리아 등에 의한 작용

부식인자 추구를 위한 수질분석은 항상 동일한 항목으로 행하는데, 금속부식인자에 대한 주된 수질분석 항목을 열거하면 다음과 같다(石田繁夫, 1980).

(단 여기서의 수치나 표현은 절대적인 것은 아니다.)

- ◆ pH : 7 이하는 좋지 않다
- ◆ Alkalinity : 20 ~ 50 ppm 이 바람직하다.
- ◆ 산도 : 10 ppm 이상은 좋지 않다.
- ◆ 염소이온 : 30 ppm 이상은 좋지 않다.
- ◆ 황산이온 : 30 ppm 이상은 좋지 않다.
- ◆ 총경도 : 70 ppm 전후가 바람직하다.
- ◆ 칼슘경도 : 30 ppm 전후가 바람직하다.
- ◆ 전기전도도 : 110 $\mu\Omega/cm$ 이상은 좋지 않다.
- ◆ 잔류염소 : 1.0 ppm 이상은 좋지 않다.
- ◆ 용존산소 : 많은 것은 좋지 않다.
- ◆ 수온 : 높은 것은 좋지 않다.

다음에는 강의 부식과 관련해서 특히 주목해야할 수질항목들의 영향에 대한 부식경향을 고찰한다.

(1) pH 의 영향

환경인자 중에서 가장 중요한 것은 부식액의 수소이온농도 즉 pH 이다. Fe의 실온에서 부식도에 대한 pH 의존성을 측정하면 Fig. 2-12과 같다. Fig. 2-12에서 보면 약 산성에서 약 알칼리성까지인 pH 4-10 범위의 물에서는 철표면이 수산화물의 피막으로 덮혀져 있기 때문에 부식속도는 물의 pH 와 관련없으며, pH 4이하에서는 피막이 용해하여 없어지기 때문에 수소발생형의 부식이 발생한다.

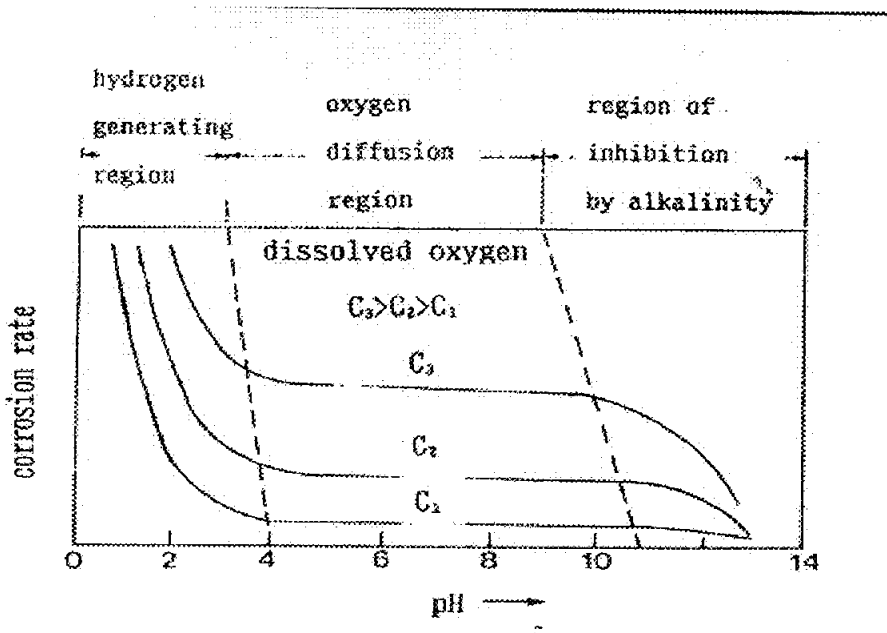


Fig. 2-12 Effect of pH on the iron corrosion in water solution(일본수도강관협회)

그러나 수소발생형 부식을 하는 낮은 pH 범위에 있어서도 산농도가 매우 크게 되면 산화물의 용해도가 감소해서 부식이 감소하는 경우가 있다. 진한 황산중에는 대부분의 금속이 거의 부식하지 않는다.

그리고 보일러 같은 고온수에서는 pH 13이상에서 NaFeO_2 로 되므로 용해된다.

더구나 납(Pb), 아연(Zn), 알루미늄(Al)등 양성금속은 상온에서도 알칼리가 강하게 되면 부식이 증대한다.

대체로 낮은 pH는 부식속도를 증가시킬 것이며, 높은 pH는 관을 보호하여 부식속도를 감소시킨다.

(2) 용존산소의 영향

상온에서 수중의 철이 부식을 계속하는 데에는 용존산소가 영향을 준다. 산소는 전자 수용체로 적용하여 수산화이온(OH^-)으로 환원될 수 있으므로 금속의 산화를 일으키기 용이하며 공기중에 약 21%쯤 존재하므로 공기가 접해있는 수중에는 25℃에서 약 8ppm의 산소가 용해해 있다.

통상의 물에 의한 부식은 음극과정에 의해 지배되기 때문에, 산성이 강한 물 이외에서는 부식속도는 용존산소량에 거의 비례해서 증대한다(Larson & King, 1954).

(Fig. 2-13참조) 이를테면 용존산소는 부식에 필수 불가결한 요소라고도 말할 수 있다. 수중에서 산소의 용해는 염분이 있는 경우에는 염분농도의 증가와 더불어 감소하며 또한 대기중의 산소분압에 비례하여 수온의 상승에 따라 감소한다(門井守夫, 1984).

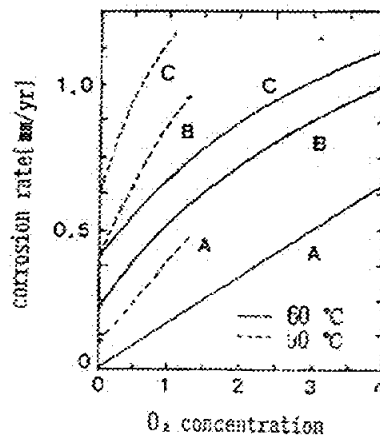


Fig. 2-13. Dissolved oxygen and corrosion of iron

철장표면의 일부에서 용존산소 농도가 같지 않으면, 통기차전지를 발생시키고, 저산소 농도의 표면이 양극으로 되어서 국부적으로 부식된다.

(Shape 곡선부식이나 스테인리스강의 부식등)염분이 많은 수중에서 부식은 용존산소 농도와 공존하면 증가하지만, 담수중에는 고산소농도에서 부동태를 형성해서, 부식은 급속도로 감소하는 곳도 있다. 알칼리성 상태의 물에서는 부동태를 생성하기 쉽다 (Uhlig, 1955).

증류수 중에서 Fe의 부식속도에 미치는 용존산소의 영향은 Fig. 2-14.과 같이 대기중의 산소분압 정도에서는 산소량에 비례하여 부식속도가 증가하지만, 산소분압 약 0.6 kg f/cm² 이상이 되면, 산소는 반대로 억제제로서 작용한다.

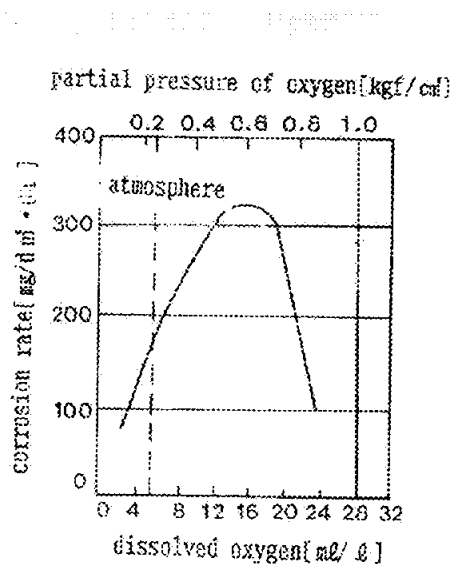


Fig. 2-14 Effect of dissolved oxygen to the corrosion rate of iron in distilled water at 25°C

(3) 수중 용해성분의 영향

Fig. 2-15와 같이 수중 용해성분이 증가하면 전도성이 증가한다.

그 결과 국부전류가 증가함과 동시에 부식생성물이 금속표면에서 떨어져서 침전하기 때문에, 표면의 피막은 방식성이 결핍되고, 부식속도는 증대한다. 그러나 약 0.5N 농도이상에서 부식이 점차로 감소하는 것은 용존산소량이 감소하기 때문이다(Fig. 2-16.) (Borgmann, 1937; Hache, 1956).

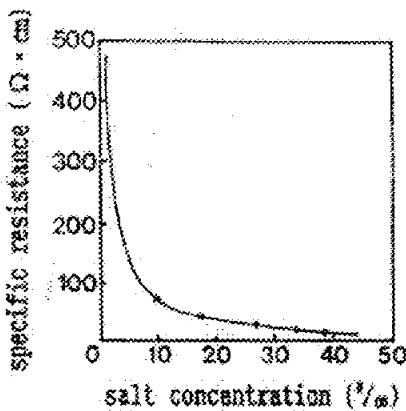


Fig. 2-15 Salts concentration and specific resistance

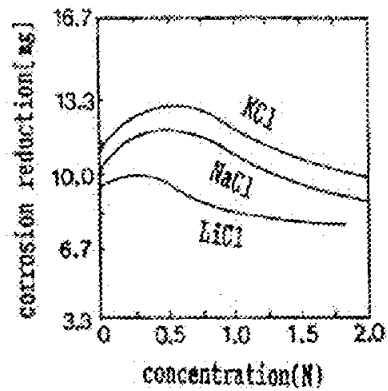


Fig. 2-16 Effect of salts concentration

용해성분의 영향으로는 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} 와 같이 산화작용이 있는 중금속이온은 음극과정을 진행시키므로 유해하지만, 일반적인 양이온은 영향이 적다. Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 은 방식 작용을 나타내는 것도 있다. 음이온으로는 Cl^{-} 등 할로젠 이온이외에도 S^{2-} , ClO^{-} 등은 유해하고, SO_4^{2-} , NO_3^{-} 의 영향은 적고, PO_4^{3-} , SiO_3^{-} , NO_2^{-} 등은 부식 억제 작용이 현저하다.

최근 오염해수의 경우에는, 황산염 환원성 세균의 작용이 있는 곳에서는 1ppm이하의 미량 황화물이 존재하는 경우에도 부식이 급속도로 증대한다(Volkering, 1950). 수중용해성분의 영향중에서 중성염 농도의 영향을 예를들어 설명하면 다음과 같다. 산소를 함유한 중성염 수용액의 농도가 부식속도에 미치는 영향은 식염을 예로하면 Fig. 2-17와 같은 곡선으로 나타낼수 있다.

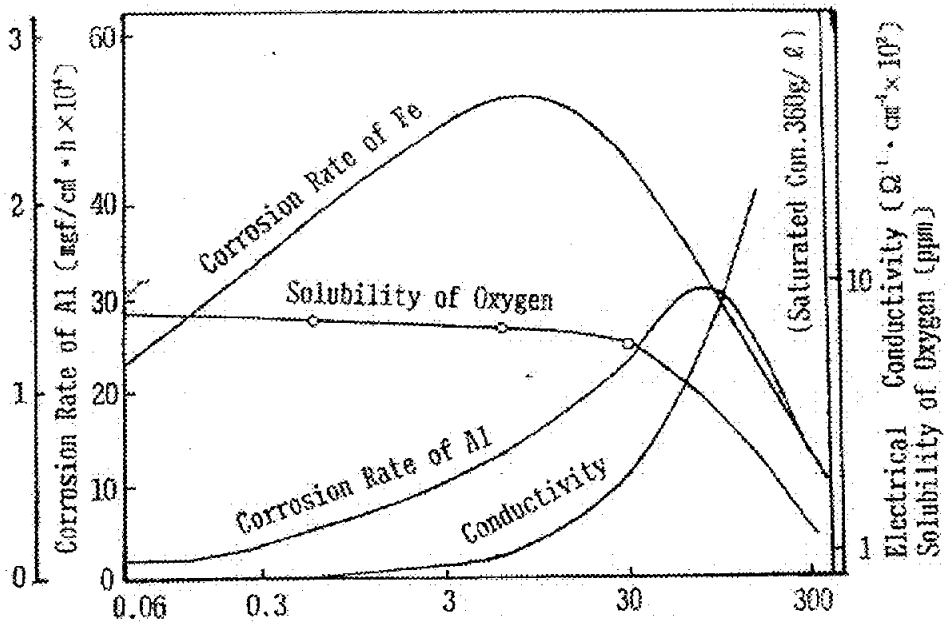


Fig. 2-17. Effect of NaCl concentration to the rates of corrosion for Fe and Al (일본수도강관협회)

처음에 염의 첨가에 의한 부식은 가속되지만, 어떤 량 이상에서는 부식은 감소하기 시작해서 포화농도 부근에서는 순수중 보다도 적게 된다. 이것은 부식의 가속이 액의 전도도 증가에 의한 부식반응의 가속과 Cl⁻에 의한 피막의 파괴에 의한 까닭이다.

물의 비전도도는 순수의 약 $1\mu\Omega/\text{cm}$ 로부터 우수에서 $10\mu\Omega/\text{cm}$, 하천수에서 $100\sim300\mu\Omega/\text{cm}$ 로 높게 되고 해수에서는 $40,000\mu\Omega/\text{cm}$ 에 까지 높아진다.

그러나 염의 농도에 수반해서 산소의 용해도가 감소하기 때문에 부식속도는 극대점을 지나 저하하기 시작하며 다음에 염농도가 포화값 근처로 되면 결정적으로 산소의 결핍이 일어나기 때문에 부식은 현저하게 느려지게 된다(일본수도강관협회).

(4) 수온의 영향

화학반응 속도론의 입장에서 보면 부식속도는 온도에 대해 지수 함수적으로 증가한다고 하지만 부식속도에 미치는 온도의 영향은 그렇게 간단히 결정되지 않는다. 예를 들어 부식반응의 각 단계에서 반응속도에 대한 온도계수가 다르면 온도 상승에 의해 속도결정 단계가 변할 수 있다.

또한 용존산소의 농도변화 혹은 용액의 자연대류의 증가 등이 일어난다.

따라서 온도변화는 이러한 모든 변화의 총합된 결과로서 부식속도에 영향을 주므로 매우 복잡하다(일본수도강관협회).

Fig. 2-18.은 Fe의 부식속도에 미치는 pH의 영향을 제시한 것으로 중성부근에 나타난 평탄부는 22℃에서는 pH4 -10 범위이지만, 온도가 40℃가 되면 수소과전압의 감소에 의해 산소영역에서의 부식이 증대한다. 한편 염기성 영역에서의 OH⁻이온의 활성증가에 의해 부동태화 하기 쉽기 때문에 평탄부는 좁게 되어 pH4.5 - 8.5범위가 된다.

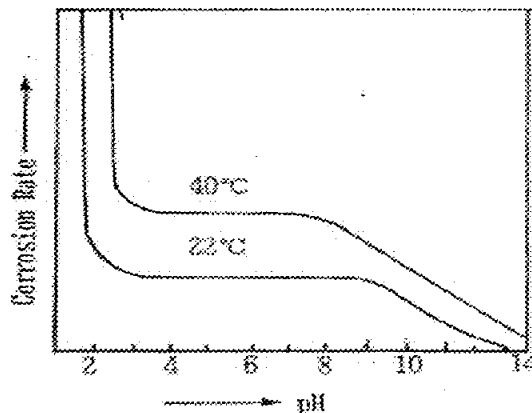


Fig. 2-18 Variation by the relationship for pH and the corrosion rate of Fe to temperature

용존산소가 있는 수중에서 철의 부식속도는 온도 10℃의 상승에 따라 약 30% 증가한다. 철강의 부식은 밀폐된 상태에서는 온도와 같이 Fig. 2-19의 곡선(b)처럼 철의 부식속도는 직선적으로 증가하나, 개방상태에서는 곡선(a)처럼 처음에도 직선적으로 증가하나 80℃에서 최대에 달하고 약 80℃이상이 되면 산소의 결핍 때문에 낮아지게 되어 달하면 용존산소가 거의 영으로 되기 때문에 부식속도도 또한 영이 된다.

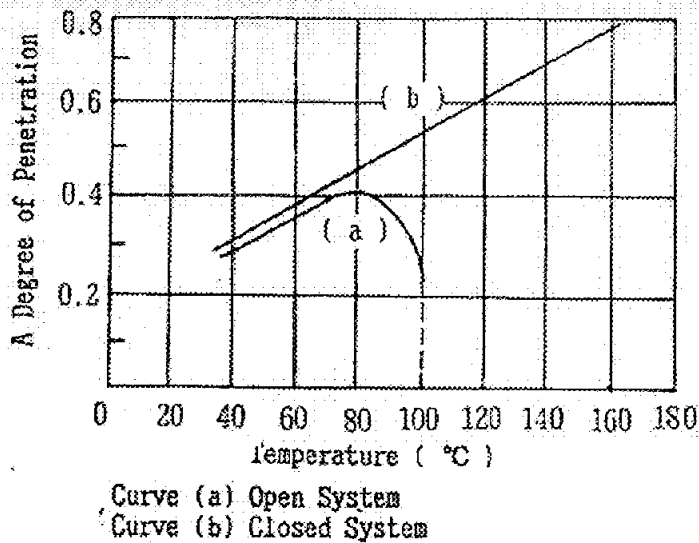


Fig. 2-19 High temperature boosts corrosion except where oxygen is free to escape (Heyn & Bauer, 1910)

개방상태에서 공기를 포화시킨 식염수와 탈기시킨 식염수중에서의 부식속도를 Fig. 2-20에 나타내었다. 금속체의 각부분에 온도차가 존재하면 온도차 전지에 의한 부식이 생기지만, 대부분의 경우 고온부분이 양극부가 되므로 부식된다.

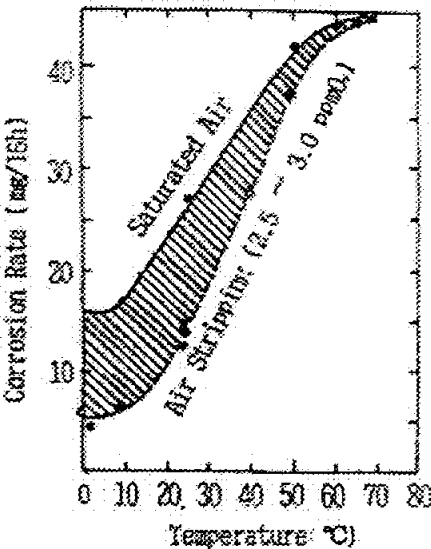


Fig. 2-20 Relationship for temperation and steel corrosion in 3% NaCl concentration (Brechet & Kirchner, 1959)

(5) 물의 유속에 의한 영향

고요한 운동은 정체된 수중에서 일어나기 쉬운 부식을 제거하는 효과도 있지만, 일반적으로 유속은 용존산소의 공급을 도와 주므로 부식을 촉진한다.

담수의 경우 철의 부식은 처음에는 유속과 함께 증가하지만, 어느 정도의 유속에 도달하게 되면 부식속도는 저하되고, 더욱더 높은 유속에서 다시 부식을 증대하는 경향을 나타낸다.

이것에 반해 염수중의 경우 극대치를 나타내지 않고 유속과 함께 부식은 증대한다 (LaQue, 1948). 같은 유속에서도 관 직경이 작은 관이면 부식이 더 격심하게 일어난다. 담수의 경우 철판에 접해있는 용액에 현저하게 유속의 차가 있으면 고유 속의 표면이 부동태화되고 변화된 저유속의 표면에서 부식이 일어난다.

비교적 저유속 해수에 의한 부식은 전기화학적 부식이 주체가 되는 퀴식이 있고, 음극방식으로 방지할 수 있다.

20 -30 m/sec의 고유속에 의한 부식은 기계작용에 의한 파괴현상과 Cavitation 현상, Erosion이 주체가 된다. 양자의 중간 유속에서는 전기화학적 작용과 기계작용이 합병해서 일어난다.

2) 대기에 의한 영향인자

대기중에서 금속이 부식하는 경우의 조건은 수분과 부식성가스이다. 여기에 온도조건이 변화를 부여하고 있다.

(1) 온도인자

상온에서 사용되는 비례경향이다.(Fig. 2-21(a))

(2) 습도인자

건식의 경우는 작지만, 일상의 온도순환에 있어서도 Fig. 2-21(b)의 고습이나, 결로발생 영역에서는 습식이 될 가능성이 크다.

(3) 가스인자

상하수도 시설에서는 염소가스(Cl_2)와 황화수소가스(H_2S)가 주로 Fig. 2-21(c)처럼 미량일지라도 강력하게 작용한다. 특히 H_2S 는 건식에서도 피해가 있기 때문에 주의가 필요하다. 그 밖에 황산화물, 질소산화물, 또는 암모니아가스도 관여하지만 다소 약한 작용을 미친다.

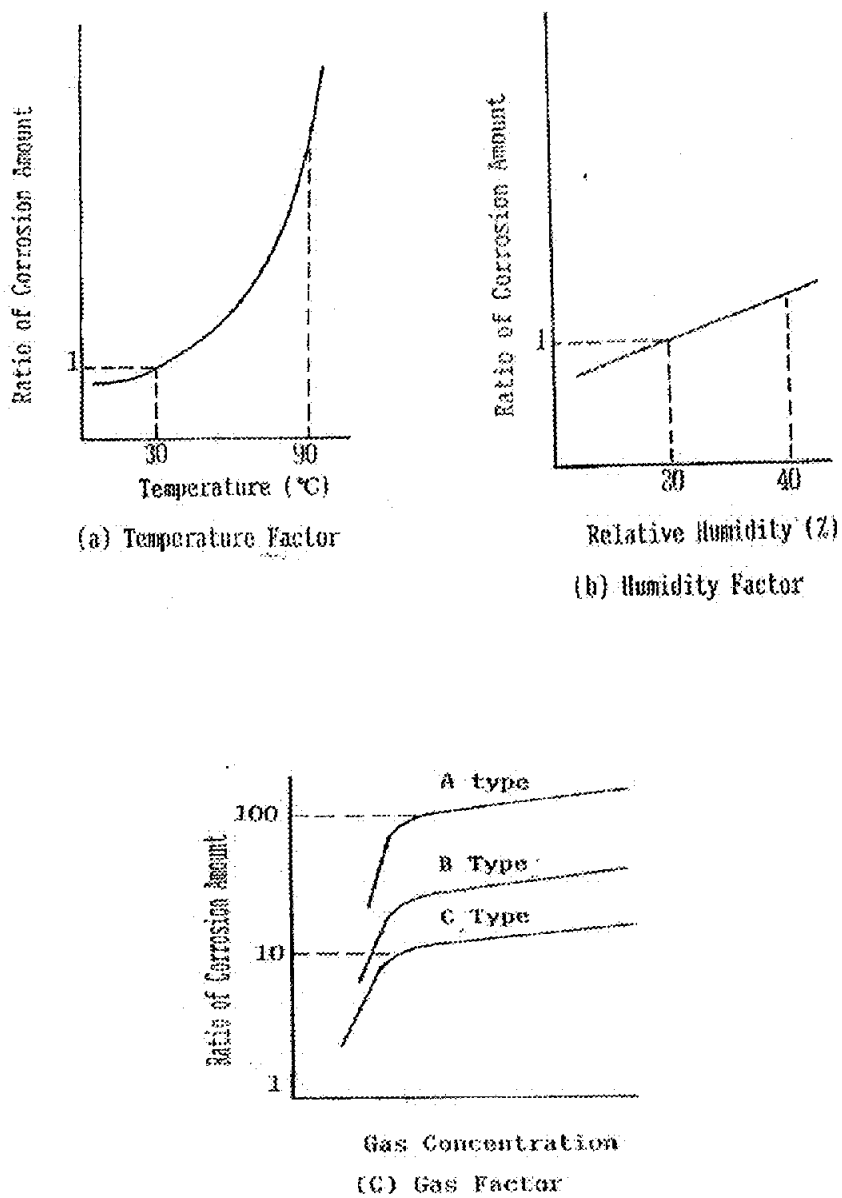


Fig. 2-21. Characteristics of corrosion factors (a)(b)(c)

3) 토양에 의한 영향인자

토양은 대기, 물, 그밖의 환경에 비해서 복잡한 부식성 환경을 가지고 있기 때문에 지중에서의 금속의 부식속도는 급속하며 매우 광범위 하다. 지중에 매설된 강의 부식속도를 좌우하는 인자는 금속축, 토양축 다 존재한다. 토양(전해질)의 부식성에 영향을 끼치는 주요한 특성은 아래와 같으며, 이들 인자의 물리적, 화학적 성질이외에 강우, 기온, 일조 등의 기상조건이나 금속체의 매설조건에 따라서도 달라진다(이현동, 1991).

토양조성. 함수량. 통기성. 저항률, 용해성분, 세균의 활동도, 전류 ,pH

토양의 부식성에 가장 큰 영향을 주는 인자는 토양 이며, 표 2-2에서 처럼 각 연구자들의 조사결과 저항률 1000 Ω cm 이하의 토양에서 특히 부식성이 크며 저항률 1000 Ω cm이상의 토양에 대해서는 의견차가 있어 일정한 관계를 정하기는 어렵다. 결국 저항률이 높은 토양속에서는 다른 부식성 인자의 영향이 크다는 것을 나타낸다.

Table 2-2. The relation between resistance rate and corrosivity of soil

Corrosivity	Resistance Rate ($\Omega \cdot \text{cm}$)				
	Palmer ¹	Applegate ²	Waters ³ Evans ⁴	Pritula ⁵ Tomashow ⁶ Peabody ⁷	Romanoff ⁸
Very Large	< 1,000	< 1,000	< 900	< 500	< 700
Large	1,000 ~2,000	1,000 ~5,000	900 ~2,300	500 ~1,000	700 ~2,000
Middle	2,000 ~5,000	5,000 ~10,000	2,300 ~5,000	1,000 ~2,000	2,000 ~5,000
Small	5,000 ~10,000	10,000 ~100,000	5,000 ~10,000	2,000 ~10,000	>5,000
Very Small	>10,000	> 100,000	> 10,000	>10,000	

- Notes : 1 J. B. Palmer : Mater. Perform, 13, No.1, 14 (1974).
 2 L. M. Applegate : Cathodic Protection (1960).
 3 F. O. Waters : Corrosion, 8, 407 (1952).
 4 U. R. Evans : The Corrosion and Oxidation of Metals (1971).
 5 V. A. Pritula : Cathodic Protection of Pipeline and Storage Tanks (1953).
 6 N. D. Tomashow : Theory of Corrosion and Protection (1966).
 7 A. W. Peabody : NACE Basic Corrosion Course (1974).
 8 M. Romanoff : NBS Circular No.579 (1957).

2-7. 관내 스케일 제거 공법

2-7-1. Polly Pig Cleaning 공법

1) 개요

폴리우레탄제의 포탄형 물체인 Polly Pig를 수도관내에 장치하여 관내를 주행시키면 Pig전면 침단부에 Z류가 형성되어 관벽의 손상없이 부착된 녹덩어리 등 관내 각종 이물질을 세척(Cleaning)하는 공법이다.

2) 특징

- ㄱ) 굴곡성이 원활하여 사정거리(1km)를 1구간으로 하여 일시에 세관이 가능하다.,
- ㄴ) 굴착개소가 1km 구간에 2개소(삽입구, 배출구)밖에 되지 않아 시내급수 및 교통 지장이 감소된다.
- ㄷ) 세관작업을 야간에만 시행하도록 할수 있어 주간에는 급수 가능하다.
- ㄹ) 세관후 이물질을 제거하기 때문에 급수중의 이물질이 검출되지 않는다.

3) 효과

- ㄱ) 수질개선 및 급/송수량 증대
- ㄴ) 노후관 갱생으로 관갱생비를 절약할 수 있다.
- ㄷ) 동력비, 약품비 절약 및 유효율 증가로 수도사업의 경영합리화를 도모할수 있다.
- ㄹ) 관 부속물을 발견하여 제거할수 있다.

2-7-2. Water Jet 공법

1) 개요

Water Jet 펌프에 의한 초고압수를 고압호스의 선단에 부착된 특수노즐로 분사시켜, 물의 압력만으로 관의 내면에 부착되어 있는 이물질을 파쇄시키면서 제거하는 공법이다. 일반적으로 관 설로가 잘 정비되지 않은 곳을 제외하고는, 평균 관 시설후 10년을 기준으로 고압분사식 Jet 공법으로 세척할 수 있다.

2) 장점

- ① 세척중에 추진노즐에 의하여 상수관 내부의 막힌부분 및 문제점들을 찾아낼수 있다.
- ② 세척기간이 짧아서 단수기간이 짧고, 민원발생의 소지가 적음
- ③ 제트분사시 관내 후면의 공기가 분사방향으로 동반되어 진공상태가 됨으로써 물사용량이 적다
- ④ 저렴한 공사비
- ⑤ 굴곡부라도 작업이 가능
- ⑥ 관내면을 손상없이 관내부의 스케일을 제거
- ⑦ 스케일로 인한 내부식 촉진 방지
- ⑧ 유속 및 유량상승으로 인하여 급수량 증가
- ⑨ 유압, 유속 손실방지
- ⑩ 관수명 연장

2-7-3. Air Sand (이하 A.S) 공법

1) A.S 공법(건식)의 개요

대형 고출력의 에어 컴프레서(1대 200HP, 2 -15대)에 의한 3 -6 kg/cm²의 압축공기를 특수개발한 젯트 선회류 송출장치(리바이브)를 통하여 파이프 내에 압송하여 젯트선회류의 고속회전력으로 관세정 작업을 한다. 리바이브기의 특수노즐로 형성된 젯트선회류와 이것에 혼입하는 에어의 입자속도가 유발하는 연마력의 응용이 이 공법의 원리이다. 연마량은 입자속도의 제곱에 비례한다.

입자속도는 입자를 부상시키기 위해 필요한 공기속도로 증감한다. 즉 관내에 충분한 속도로 연마재를 압소하는 기능과 조작기술로 시공이 완전히 이루어 진다.

이 공업에서 관내 표준공기속도는 80m/s 이다. 소량의 공기압송으로는 곡관이나 일반 관로에서 속도손실로 인해 입자를 부상시킬 힘이 없고 연마효과는 불균일해진다.

세정연마는 관내를 공기로 충분히 건조시킨 후 연마재를 젯트 선회류에 혼입하고 고속회전으로 관면 내면에 돌려서 연마한다. 압축공기는 콤프레사의 출구에서 약 70℃ 정도이다. 이런 과정에서 관내의 스케일은 건조된다. 관말로부터의 배출상태와 온도를 측정하여 건조를 확인한다. 건조공정은 다음의 연마공정과 라이닝공정의 결과를 좌우하는 중요한 작업공정이다.

압송공기는 시공관로의 물의 유동방향의 역방향으로 불어넣는 것을 원칙으로 한다.

세정후 또는 부착물은 작업말단부로 부터 백필터집진기로 회수함으로 밖으로 배출되지 않는다.

작업구간내의 분기관은 헤더-탱크로부터 동압의 공기를 보내어 역류를 방지함으로 막히지 아니한다. 작업매체가 공기이므로 시공기간의 외부공기의 상태에 따라 히팅장치

로 온도를 조절하여 시공효율을 높인다.

2) A.S공법(건식)의 장단점

- ① 어떠한 각도의 굴곡관도 적용되며, 관경, 관길이는 압송하는 공기량을 조정하여
공정당 300 - 1000 mm 까지 시공할수 있다.
- ② 구경이 깊지 않는 연속 S형 자관 또는 종래 시공하지 못했던 관도 시공이
가능하다.
- ③ A.S공법이 압력을 이용한 세관공법이기 때문에 분기관이나 누수구멍등 압력이 셀
만한 부분을 모두 막아주어야 한다..
- ④ A.S공법의 누수탐지방법은 연마과정에서 누수구멍을 통한 압력의 손실로 알 수
있다고 한다.
수도전이 열려있는 경우에도 압력이 새므로 누수를 찾는 데 어려움이 많다.
- ⑤ A.S공법은 타 공법에 비해 장비가 많이 필요하다.

2-7-4. Scrapers 공법

1) 개요

Scrapers는 피스톤과 같은 형태의 Steel Frame으로 구성되어 있고, 특히 Tempered Steel Blade가 스크래퍼 주위에 여러 다양한 각도로 부착되어 있어서 Scraping과 Blushing을 유발시킨다.

이 세관장비는 수압으로 추진되는데 한 번의 작업에서 수리적으로 세관될수 있는 관의 길이는 물의 가용성(충분한 부피), 가용한 압력의 크기, 물과 침적물의 적절한 폐기수단(처리)에 의해서 제한을 받으며, 세관에 필요한 물의 양은 대략적으로 물이 얼마나 더러우냐에 좌우된다.

세관장비를 지나가는 물이 관벽을 긁고 관에서 떨어져 나온 물질들을 앞쪽으로 씻어 준다. 세관장비 앞부분의 유속은 세관장비의 진행속도와는 무관하지만 유속은 침적물을 제거할 수 있을 만큼 충분해야 한다. 경험적으로 세관장비의 앞부분의 유속은 2 -10 fps(0.6 - 3.0 m/s)가 요구된다. 작은 관에서는 더 높은 유속이 필요하다.

2) 장점

- 1) 한 번의 연속작업에서 2 -10 fps(0.3 - 3.0 m/s)의 속도로 심하게 침적된 장거리의 관로를 세관하는 능력이 있다.
- 2) 유연성이 있다.
- 3) 최소한의 굴착지점으로 세관할 수 있다.

2-7-5. 기타 다른 공법

(1) Cleaning and Lining 공법

기존관로의 내면에 축적된 스케일(Scale)을 스크래퍼(Scraper)로 오수를 스와버(Swabber)로 제거한 후 관내부를 몰탈 또는 에폭시 도료하여 용수능력을 향상시키고 적수를 방지하는 공법이다.

(2) Pipe Rebirthing 공법

기존관에 한구경 또는 반구경 작은 폴리에틸렌 관을 열융착하여원치로 끌어들인후 기존관과 내부에 삽입한 폴리에틸렌 관과의 사이에는 시멘트 밀크를 폴리에틸렌관에 변형이 일어나지 않도록 유의하면서 주입시켜 양생하는 공법이다.

(3) Hose-Lining 공법

본 공법은 반전법에 의해 hose를 공기압으로 계속해서 겉과 안을 뒤집어 관체를 씌우면서 정속도로 관내에 삽입, 붙여가는 공법이다.

반전법은 내면에 미리 접착제로 도포한 hose의 일단을 시공 대상관의 일단에 고정한 후 공기압을 주면 반전부전후의 압력차에 따라 hose의 추력이 발생하므로, hose를 느슨하게 하면 차츰 반전 삽입되어진다.

(4) Pipe in Pipe 공법

중형-대형관의 재생공법으로 주로 이용되며 기존관로에 한구경 또는 반구경은 닥타일 주철관을 기존관로에 나란히 삽입하고 기존관의 내부 삽입된 닥타일 주철관 사이에 Mortar를 주입하여 용접하는 공법이다.

3 장 실험장치 및 분석방법

3-1. 실험 장치

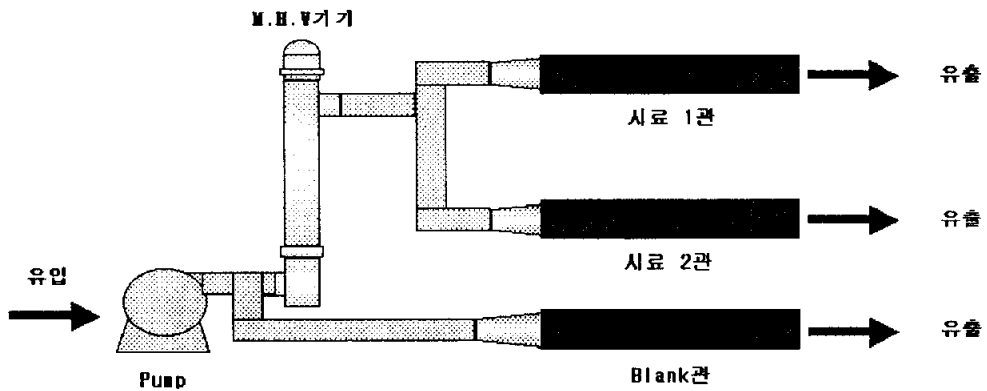


Fig. 3-1 High - Frequency Electromagnetic Systsem

고주파에 의한 스케일 제거특성을 분석하기 위하여 Fig. 3-2와 같이 “M”사에서 개발한 고주파 전자장치를 이용하였다.

고주파 전자장치의 유입/유출 구경이 1 inch 이므로 유입부에 T형 Elbow를 달아 고주파 전자장치를 통과하지 않는 원수를 blank용으로 선정하였고, 유출부를 2관으로 분리하여 고주파 전자장치를 통과하는 원수를 각 관에 밸브를 달아 연결하였고 이를 Sample관으로 하였다.

또한 Sample관은 2 inch이므로 고주파 전자장치에 연결하기 위해 연결부위에 확대 매듀샤(1 inch ---> 2inch)를 통해 연결하였다.

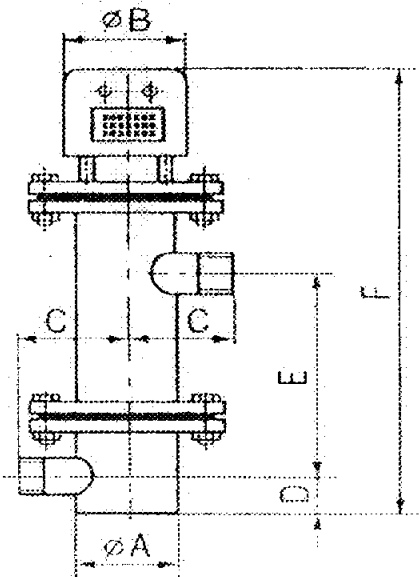
분리된 두관에는 각각 볼 밸브를 달아 유량의 변화도 가능케 구성하였으며,
연결부위는 샘플시료에 영향을 미치는 않는 PP 고압호스를 이용하여 연결하였다.
또한 실험시간의 단축을 위해 유입원수를 순환시키지 않고 24시간 공급할 수 있도록
장치를 구성하였다.
실험장치는 산업체 현장에 직접설치 운전하여 산업체에서의 적용가능성에 대한
연구도 병행하였다.

이 고주파 전자장치는 Fig 3-2와 같으며 Pipe라인에 직접 접속시키는 Vertical Type(세로식)수처리 장치로써 물이 유입되는 곳이 아래에, 나오는 곳이 위로 향하게 되며 고주파 유도 발전장치는 고주파 전자장치의 상단부에 위치하게 된다.

또한 기계가 습기차지 않게 하기 위해서 실내에 설치하였다. 그 제원은 아래에 나타난 표 3-1과 같다.

Table 3-1. The specifications of High - Frequency Electromagnetic Systsem

출입구 규격		A mm	B mm	C mm	D mm	E mm	F mm	중량 kg
inch	mm							
1	25	89	140	110	60	505	830	14



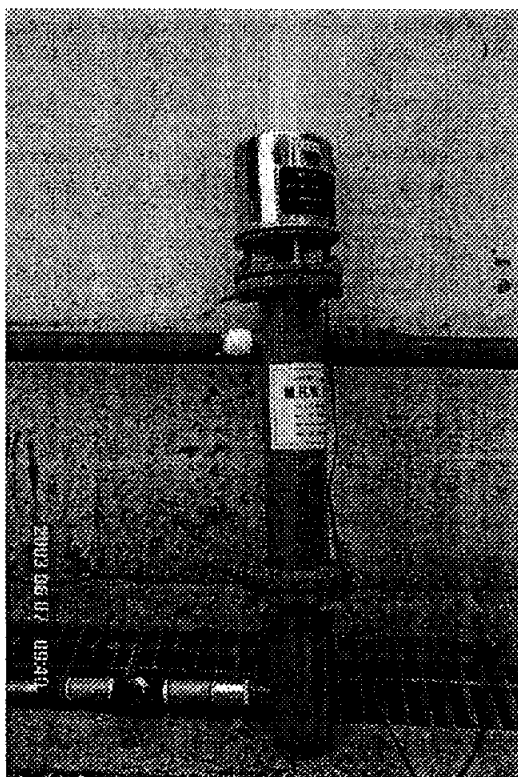


Fig. 3-2 High - Frequency Electromagnetic equipment

3-2. 실험 재료

본 연구에서 세관의 대상으로 정한 관종은 일반 산업체의 노후 상수도용 급수관으로 사용되는 아연도 강관으로써 관경은 2inch (50 mm)를 이용하였다.

또한 실험에 사용할 시편은 사용기간이 5 - 7년된 관을 1m간격으로 채취하여 blank 1관과 Sample관 2관등 총 3관을 이용하여 실험하였다.

Fig. 3-3은 실험에 사용할 관을 나타내었다.

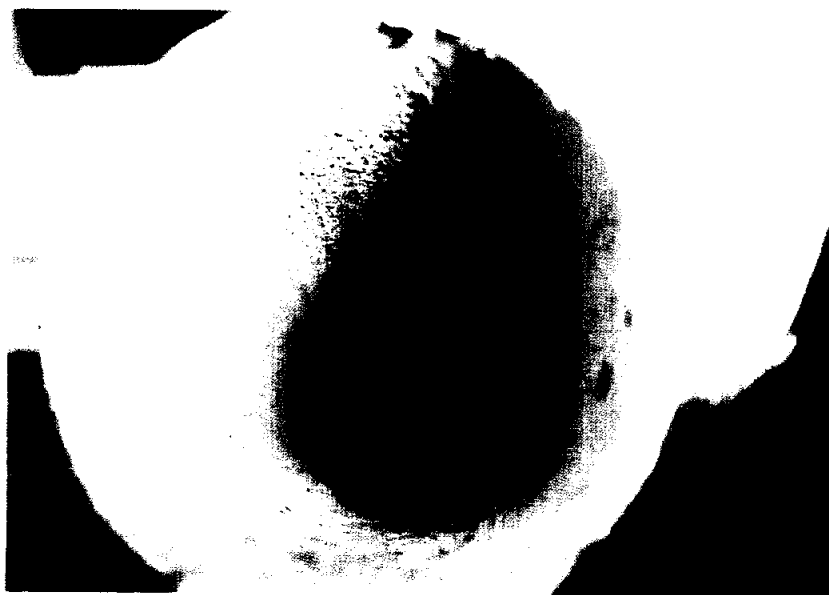


Fig. 3-3 Galvanized pipe used in experiment (2 inch)

3-3. 분석방법

본 연구목적인 스케일 제거특성을 연구하기 위해 사용한 분석항목으로는 pH(수소이온농도), 온도, COD(화학적산소요구량), SS(부유물질), DO(용존산소), 총경도, Ca경도, 미량금속 분석(Ca, Mg, Fe, Al, Cu)을 이용하였으며 각각의 분석방법은 아래에 나타낸 표3-2에 나타내었다.

Table 3-2 The analysis method of sample

Item	Analvtical Methods	Etc.
pH	pH meter	HM-21P (TOA)
Temperature	온도계	HM-21P (TOA)
COD	수질오염공정시험법	
SS	수질오염공정시험법	
DO	DO 측정기	DO-24P (TOA)
Tota-hardness	공업용수의 시험방법 (KS M 0100)	
Ca hardness	공업용수의 시험방법 (KS M 0100)	
material	Icp-mass	HP-4500 SERIES 300

1) pH, COD, SS, DO의 분석

pH의 경우 휴대용 pH meter인 "TOA"사의 HM-21P 측정기기를 이용 측정하였으며, DO역시 휴대용 용존산소계인 "TOA"사의 DO-24P를 이용 측정하였다.

COD의 측정은 수질오염공정시험법에 의한 산성 KMnO_4 법을 이용하여 계산하였다. SS의 측정은 수질오염공정시험법의 유지섬유여과지법을 이용하여 전후 무게차에 의해 결과를 도출하였다.

2) 총경도 및 Ca경도의 분석

총경도는 공업용수의 시험방법(KS M 0100)에 따라 아래와 같이 분석하였다.

- ① 검수 50ml 를 삼각플라스크에 취하여 총 경도 완충용액 (pH 10) 1ml를 가하고,
- ② EBT 1~2적을 가한 후 0.01 M-EDTA 표준용액으로 적정한다.
- ③ 이때 종말점은 홍색이 청색으로 변하는 시점이다.

Ca 경도 역시 공업용수의 시험방법(KS M 0100)에 따라 아래와 같이 분석하였다.

- ① 검수 50ml 를 삼각플라스크에 취하여 0.5 N-NaOH 3~5적을 가한 후
- ② MUREXIDE 약 0.1 g을 가하여 0.01 M-EDTA 표준용액으로 적정한다.
- ③ 이때 종말점은 적자색이 청색으로 변하는 시점이다

3) 미량금속성분의 분석

Icp-mass기기 "HP-4500 SERIES 300"를 이용하여 Ca, Mg, Fe, Al, Cu 금속성분에 대해 분석을 하여 결과를 도출하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4-1. 실험기간동안의 관 내부의 변화

실험시작전 유입되는 원수의 성분은 아래의 표 4-1에 나타난 바와 같이 나타났다.

특이한 점은 이 원수가 생산공정의 냉각수로 1차적으로 사용되어진 물이라, 온도의 경우 일반 시수의 온도보다 대략 2 - 3℃높은 값을 지시하였다는 점이다.

또한 pH의 경우는 7.9로써 중성 pH 7보다 약간 높아 약한 알칼리성 상태를 보이고 있다.

총경도는 70ppm내외로서 Ca경도가 Mg경도보다 2배이상의 높은 값을 지시했으며, 스케일로 변화할 수 있는 Ca성분이 많은 것으로 파악되어 고주파 전자장치를 이용한 실험시 총경도 및 Ca경도를 비교 분석하여 스케일 제어특성을 연구하는데 이를 이용할 수 있다고 사료된다.

미량금속성분의 경우 분석항목 5가지에 대한 분석결과 Ca는 11.8 ppm, Mg는 5.2 ppm, Fe는 0.046ppm으로 나타났고, Cu, Al의 경우는 1 ppm이하인 0.009, 0.005 ppm의 값을 나타내고 있다.

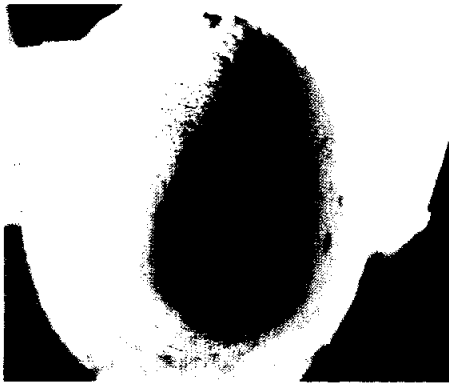
Table 4-1. The components of water

항목	data
pH	7.9
Temperature	27 °C
COD	2.99 ppm
SS	7 ppm
Cl ⁻	20 ppm
Total-hardness	72 ppm
Mg-hardness	20 ppm
Ca-hardness	52 ppm
M-alkalinity	30 ppm
Mg	5,198 ppb
Ca	11,890 ppb
Fe	46.32 ppb
Cu	9.16 ppb
Al	5.23 ppb

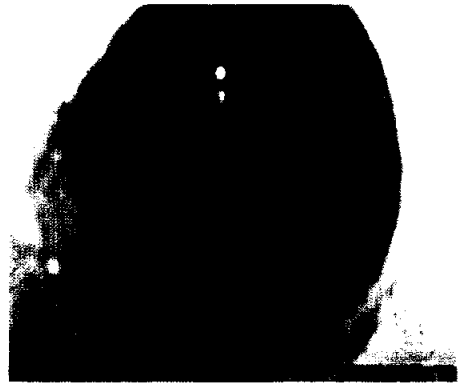
Fig. 4-1은 고주파 전자장치를 통과하지 아니한 원수 관의 변화를 보여주고 있다. 실험시간이 경과할수록 초기관 내벽에 부착되어져 있던 고형분들이 많이 탈착되었음을 보여주고 있다. 초기 관 내부에 형성된 부유물질 덩어리는 실험경과 1주일후 거의 제거됨을 볼 수 있고, 제거된 부유물질로 인해 관내 부식이 상당히 진행되어져 있음을 확인할수 있었다.

또한 시간이 경과함에 따라서 물이 흐름부위에 물이끼를 포함한 수중미생물이 많이 성장하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4-2는 고주파 전자장치를 통과한 원수 관의 변화를 보여주고 있다. 이 결과 역시 Fig. 4-1에서와 같이 실험시간이 경과할수록 초기보다 많은 고형분이 탈착되었으며, 시간이 경과함에 따라서 물이 흐름부위에 물이끼를 포함한 수중미생물이 성장하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 4-1과 비교하여 보면 차이가 남을 볼 수 있다.



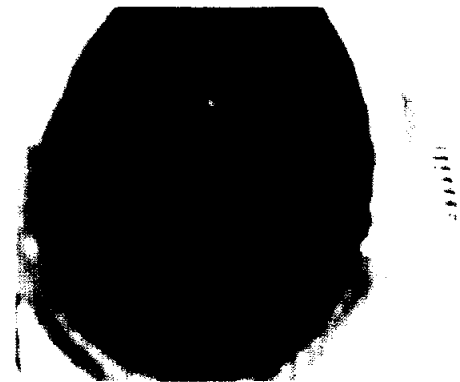
(a) 시험전



(b) 1주일후



(c) 2주일후



(d) 3주일후

Fig. 4-1 The change result of the pipe without M.H.W



(a) 시험전



(b) 1주일후



(c) 2주일후



(d) 3주일후

Fig. 4-2 The change result of the pipe with M.I.L.W

본 실험에서의 실험기간 7주중 3주동안 변화된 관의 내부의 형태를 Fig 4-1, 4-2에 나타내었다. 고주파 전자장치를 통과한 원수의 관 Fig. 4-2를 살펴보면 스케일이 형성된 관의 3주일 후의 변화모습에서 대부분의 스케일이 제거됨을 볼 수 있다.

또한 초기관 내부의 고형물질로 이루어진 스케일 제거가 1주일 이내에 육안으로 확연히 나타난 이유로는 pilot test로서의 물의 순환이 아니라 유입원수를 24시간 full로 가동하였기 때문으로 판단된다.

또한 유입원수를 24시간 연속적으로 가동한 결과 시료용 관의 내부에는 물이끼가 생성되는 것을 볼 수 있는데, 두 관의 변화를 보면 역시 고주파 전자장치를 통과한 관에서 적게 생성되어짐을 알 수 있었다.

두 관 사이의 물이끼의 변화에 대한 원인으로는 고주파 전자장치를 통과한 관의 원수는 고주파에 의해 분자의 운동에너지가 증가되어 물분자간의 수소교결합력이 약해지거나, 파괴되어지며 이는 전기적 전위의 상승이나 콜로이드 영역의 파괴로 이어진다. 그러면 물의 상태는 호기성에서 혐기성으로 변화되어 호기성 물에서 성장하던 박테리아나 이끼(조류)는 삼투압의 차이로 인해 세포가 파괴되어 생장이나 번식을 할 수 없어서 고주파 전자장치를 통과한 원수의 관이 물이끼가 적게 생성되어진다고 사료된다.

4-2. 온도, pH, DO의 상관관계

실험기간동안의 실험에 의한 data는 Fig. 4-5 , 4-6, 4-7에 나타내었다.

또한 고주파 전자장치를 통과한 관(Sample관)과 통과하지 않은 관(Blank관)의 변화를 Fig. 4-3와 4-4에 나타내었다. 이는 실험기간동안 온도, pH, DO 가 Blank 와 Sample관에서 어떠한 차이를 보이는 지를 알기 위한 것으로써, 실험결과는 일정한 수준을 나타내었다.

즉 Blank 와 Sample관 사이에는 고주파를 이용했을경우와 하지않을경우에 그리 큰 차이점을 발견할 수 없음을 나타낸다. 그러므로 고주파 전자장치를 산업체에 적용시에도 설비에 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 그러나 각 항목별 세부결과 실험data는 변화를 보이고 있다.

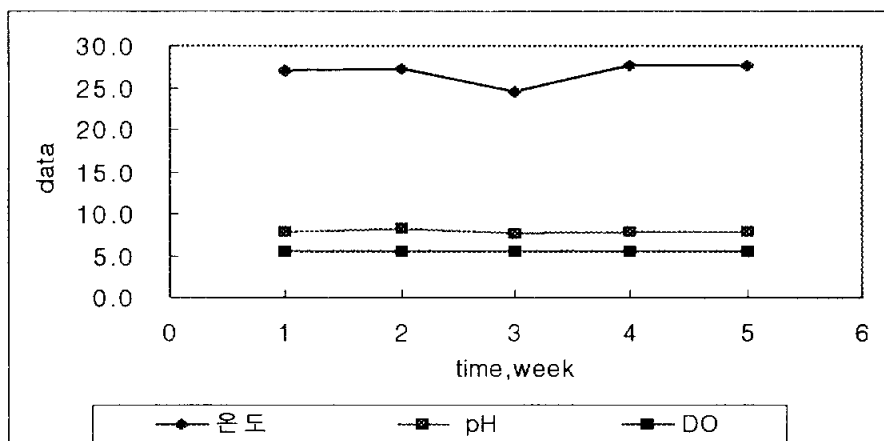


Fig. 4-3 The changing of temperature, pH, DO in Blank pipe

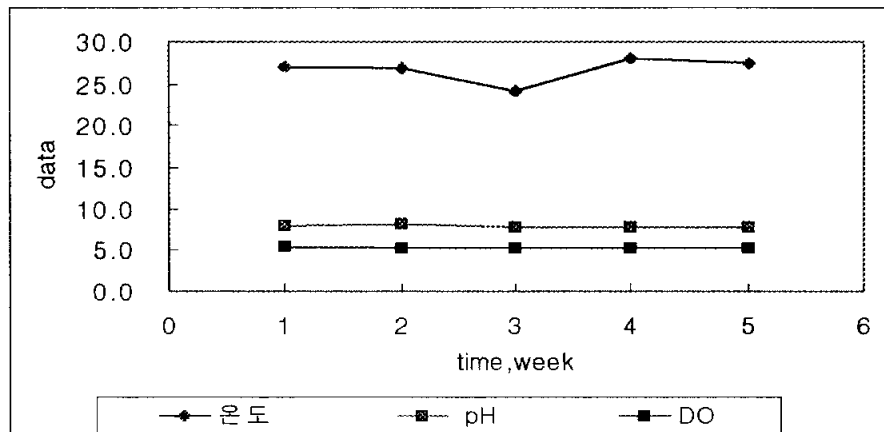


Fig. 4-4 The changing of temperature, pH, DO in Sample pipe

Fig. 4-5, 4-6, 4-7에 나타난 바와 같이 각 항목별로 분리해 놓았을 때는 다르게 나타남을 볼 수 있다.

운전기간동안의 온도 변화는 27 - 28 ℃로 약 1 ℃ 내외의 변화를 보였다.

그리고 3주차 Sampling의 온도가 위 범위보다 대략 3℃ 낮은 이유로는 Sampling 당시 주변온도가 상대적으로 추웠기 때문에 이의 영향으로 판단된다.

앞 본문에서도 언급한 바와 같이 부식 및 스케일의 영향인자중 온도는 온도에 대해 지수 함수적으로 증가하지만, 40 ℃이하이므로 공업용수의 내부 순환수는 부식 및 스케일 제거에 별다른 관여를 하지 않을 것으로 사료된다.

또한 pH는 중성(pH : 7)의 범위보다 약간 높은 7.7 - 8.2의 값을 나타내었다.

그러나 약 산성에서 약 알칼리성의 범위(pH 4 - 10)까지는 철표면이 수산화물 피막으로 덮혀져 있기 때문에 pH와는 관계가 없으므로 pH 또한 부식 및 스케일 제거에 별다른 관여를 하지 않을 것으로 사료된다.

DO의 경우도 실험기간동안 Blank와 Sample관 사이에 거의 변화가 없이 일정한 수준을 유지함을 그래프를 통하여 확인할 수 있다.

그러나 Blank와 Sample 관을 비교해 보면 Sample관의 DO가 낮음을 볼 수 있다.

그 이유로는 고주파에 의한 스케일의 제거시 화학반응으로 인한 물 속 용존산소가 소비되어 나타난 현상이라고 사료된다.

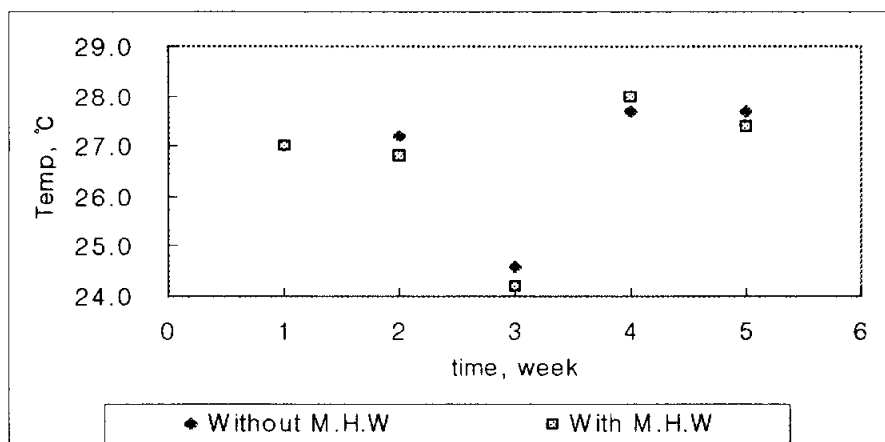


Fig. 4-5 The changing of temperature

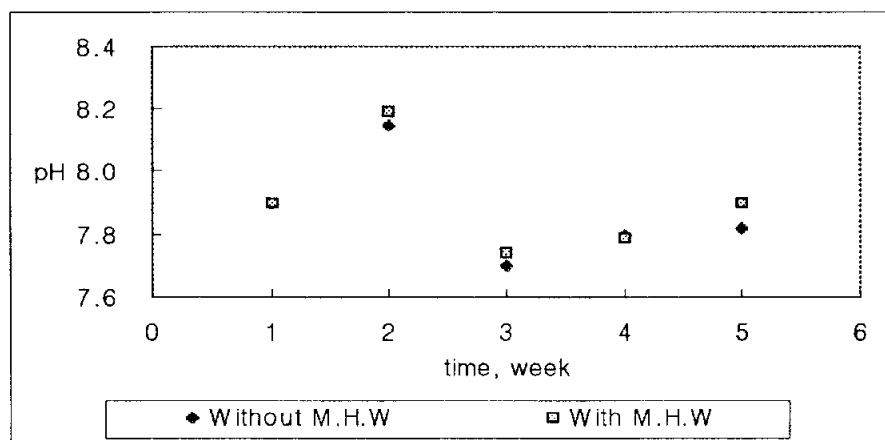


Fig. 4-6 The changing of pH

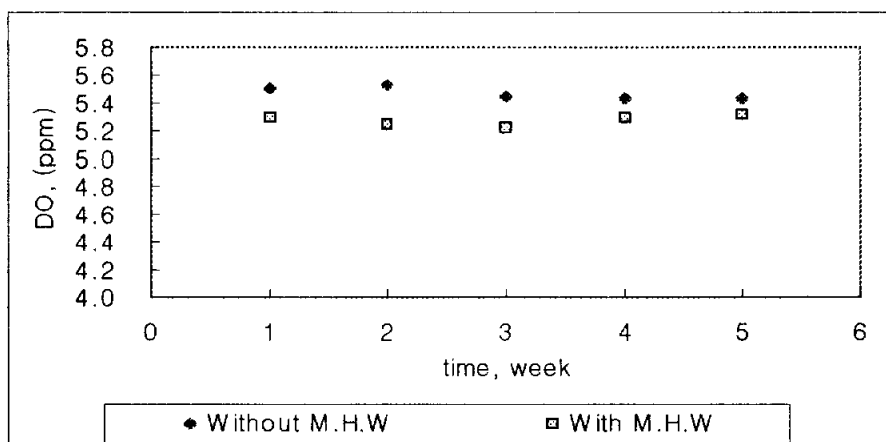


Fig. 4-7 The changing of DO

4-3. COD, SS의 상관관계

COD의 경우 Fig. 4-8에서 보는 바와 같이 고주파 전자장치를 통과했을 때 data의 범위가 1.4 ~ 3.2 ppm이며 평균은 2.78ppm이었으며, 고주파 전자장치를 통과하지 않을 때는 1.1 ~ 2.9 ppm의 범위에 평균은 2.00ppm으로 고주파 전자장치를 통과한 관이 약 1.3배 가량 높은 수치를 나타내었다.

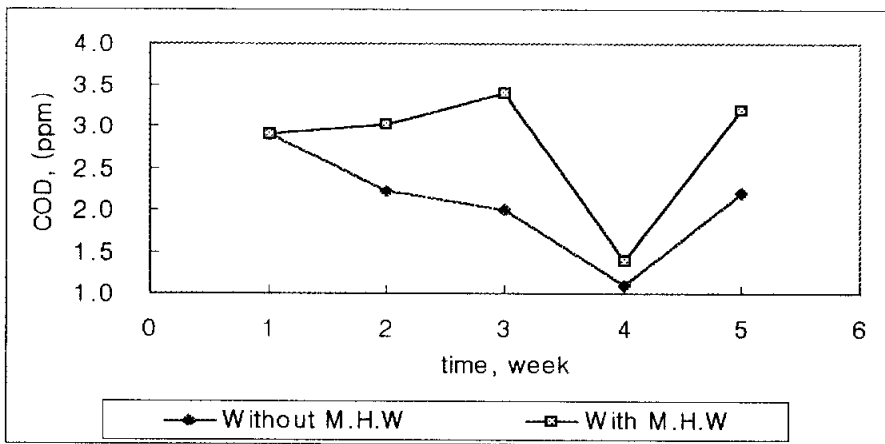


Fig. 4-8 The changing of COD

SS의 경우 Fig. 4-9에서 보는바와 같이 고주파 전자장치를 통과했을 때의 평균 SS범위는 7.70ppm 이며, 고주파 전자장치를 통과하지 않았을 때의 평균은 6.22 ppm으로써 약 1.48ppm의 차이를 보이고 있다.

이러한 차이를 12일간의 TS분석을 통해서도 알 수 있었다. 즉 고주파 전자장치를 통과하지 않은 관의 TS 변화범위가 175 - 182ppm 이었으며, 고주파 전자장치를 통과한 관에서의 TS 범위는 221 - 229ppm으로써 47ppm의 차이를 보였다.

전반적으로 이러한 변화는 관 내벽의 부유물질 및 부식으로 형성된 관내벽의 부식생성물이 고주파에 의해 분해되어져 나타난 것으로 사료되어진다.

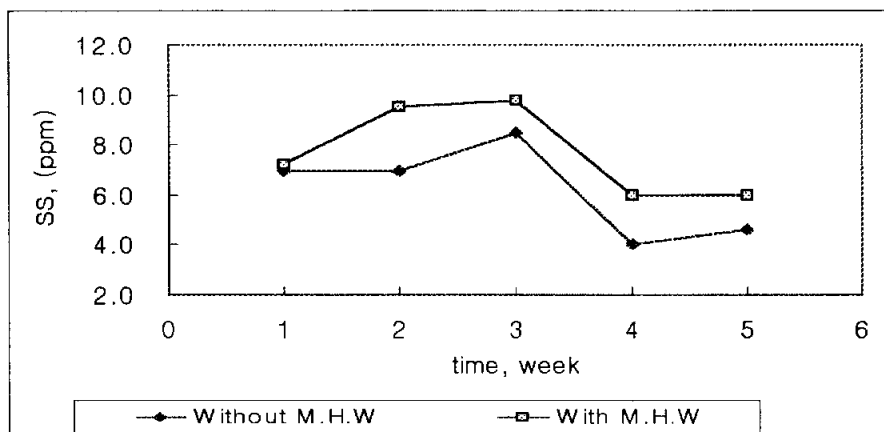


Fig. 4-9 The changing of SS

4-4 총경도, Ca경도의 상관관계

Fig. 4-10 과 4-11에서 실험기간 5주 동안의 총경도와 Ca경도의 분석농도를 나타내었다. 실험기간동안 총경도의 변화는 54 - 72 ppm정도의 변화를 보이고 있고, Blank관은 평균 총경도가 59.4 ppm이며, Sample관의 평균 총경도는 60.8ppm 으로서 약 1.4 ppm의 차이를 보이고 있다.

이는 고주파 회전전자장치에 의해 관내 미량 금속중 Ca금속의 용출 결과로써 보여진다

이를 뒷받침해 주는 근거로써 Fig. 4-11에서 Ca경도의 경우를 보면, Blank관의 경우는 평균 44.8 ppm이며, Sample관의 경우 평균 46.8 ppm 정도로 나타났으며, 이러한 차이 2.0ppm이 총경도에 영향을 준 것으로 보여진다.

따라서 Ca경도의 평균변화율 2.0ppm이 총경도의 평균 변화율 1.4ppm보다는 높지만, 이는 분석과중 중의 실험오차로 볼 수 있으며, Ca등과 같은 관내 부식생성물의 인자가 고주파 전자장치에 의해 분해, 용출되는 효과가 있을 것으로 사료된다.

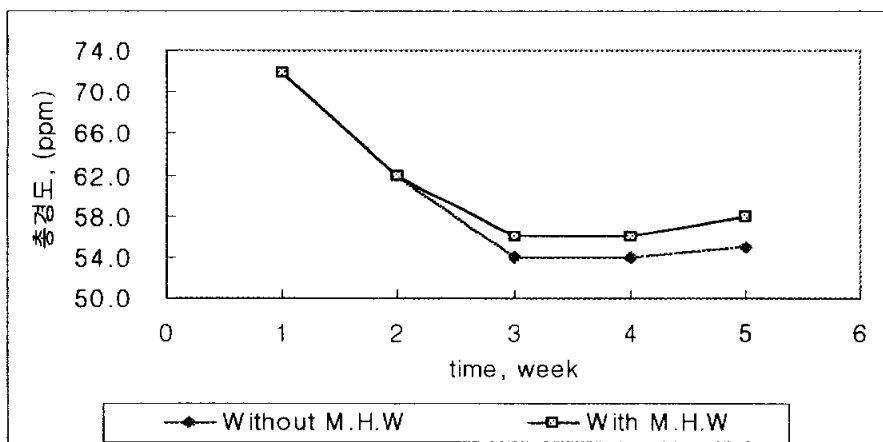


Fig. 4-10 The changing of total-hardness

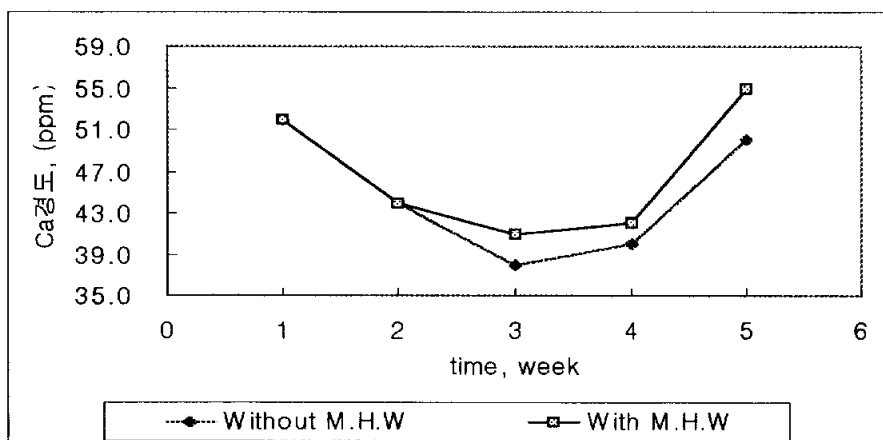


Fig. 4-11 The changing of Ca-hardness

4-5. 미량금속(Mg, Ca, Fe, Al, Cu)의 상관관계

물 속의 미량금속(Ca)의 경우 Fig. 4-12에서 보는바와 같이 실험초기부터 고주파 전자장치를 통과한 관의 시료가 높은 값을 나타냄을 볼 수 있다.

시료 원수중에 가장 많이 함유되어져 있는 Ca금속의 경우 실험기간 내 고주파 전자장치를 통과한 관의 평균 data가 10.460ppm이었으며, 고주파 전자장치를 통과하지 않은 관의 평균 data는 10.210ppm을 나타내었다.

이러한 평균적인 변화로 볼 때 고주파 전자장치를 통과한 관과 그렇지 아니한 관 사이에는 약 0.2 ~ 0.3 ppm(평균 250 ppb)의 차이가 있음을 볼 수 있다.

이것은 총경도, Ca경도 분석결과 와도 일치함을 보여준다.

Ca경도가 대략 2.0ppm 상승하는 값을 나타낸 이유가 관 내부에 스케일화 되어져 있던 미량Ca금속성분이 용출되어 진 것으로 사료된다.

또한 미량 Ca금속성분들이 고주파 전자장치를 통과한 관에서 많이 검출되었다 함은 고주파에 의해 Ca성분이 CaCO_3 스케일로 형성되어지지 않고 그대로 방출되었음을 의미하는 것으로써 이는 고주파 전자장치가 기존에 형성되어진 스케일의 제거 뿐만이 아니라 스케일의 발생도 억제함을 알 수 있다.

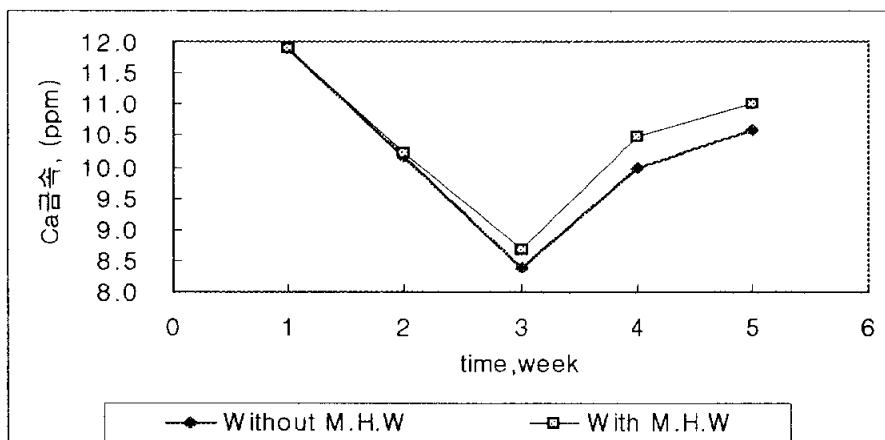


Fig. 4-12 The changing of Ca material.

물 속의 미량금속(Mg)의 경우 Fig. 4-13에서 보는바와 같이 실험기간 1주간에는 고주파 전자장치를 통과한 관의 실험data가 4.542ppm으로써, 고주파 전자장치를 통과하지 않은 관의 실험data 4.663ppm보다 낮은 값을 지시하였지만, 2주후 부터는 고주파 전자장치를 통과한 관이 4.083ppm, 4.462ppm, 4.848ppm으로 고주파 전자장치를 통과하지 않은 관의 3.847ppm, 4.348ppm, 4.690ppm보다 높게 나타났다.

이는 고주파에 의한 관내 스케일 제거 및 제어 특성이 즉시 효과를 나타내는 것이 아니라 일정한 시간이 흐른 후에야 나타남을 알 수 있고, 고주파 전자장치를 통과한 관의 원수에서 2주 후부터는 대략 0.2 - 0.1 ppm정도 높은 나온 것은 물 속의 미량금속이 스케일화 되지 않으며, 기존에 스케일화 되어져 있던 부분도 고주파 전자장치에 의해 용출된 결과로 사료되어 진다.

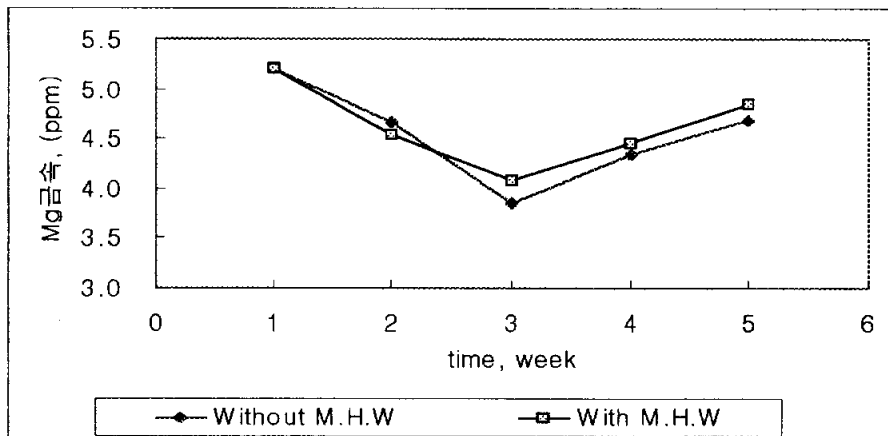


Fig. 4-13 The changing of Mg material.

Fig 4-14에는 Fe금속의 실험기간 동안의 변화된 모습을 나타내었다.

미량금속(Fe)의 경우에는 실험기간동안 극히 적은 변화의 모습을 나타내고 있지만, 실험이 진행되면 될수록 관내 Fe성분이 용출 되어진다.

즉 5주차에는 고주파 전자장치를 통과한 관의 실험data가 0.0578ppm이고, 고주파 전자장치를 통과하지 않은 관이 0.0491 ppm으로써 차이가 있음을 보여준다.

Mg금속의 경우와 마찬가지로 Fe금속 역시 고주파 전자장치에 의해 즉시 효과가 나타나는 것이 아니라 일정한 시간이 경과후 즉 부식 생성물이 고주파에 의해 파괴되어 용출될 때까지 서서히 진행됨을 알 수 있다.

Fig 4-15과 4-16에는 Cu, Al금속의 실험기간 동안의 변화된 모습을 나타내었다.

미량금속(Cu, Al)의 경우 유입원수 중에 존재하는 Cu, Al 양이 Mg, Ca, Fe보다 적고, 효과의 유무를 파악하는데 어려움이 예상되었지만, 고주파 전자장치를 통과하지 않은 관보다 고주파 전자장치를 통과한 관의 시료가 같거나 높게 나타났다.

이런 이유 역시 물 속의 미량금속성분들이 고주파 전자장치에 의해 스케일화 되지 않고 배출되어진다고 판단된다.

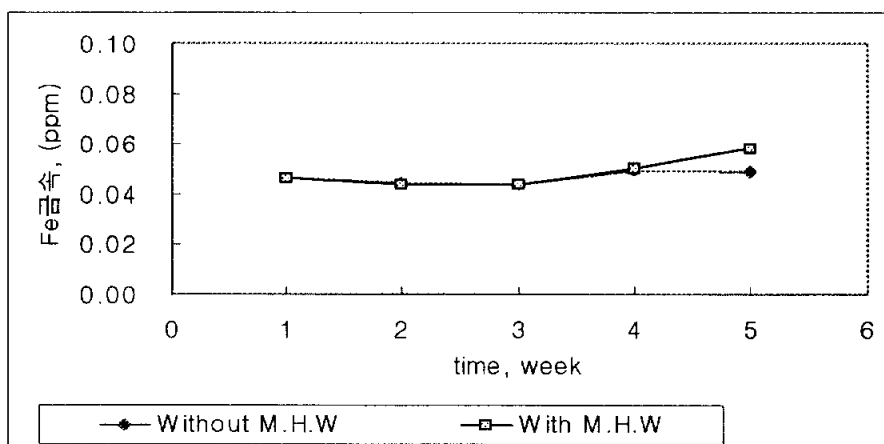


Fig. 4-14 The changing of Fe material.

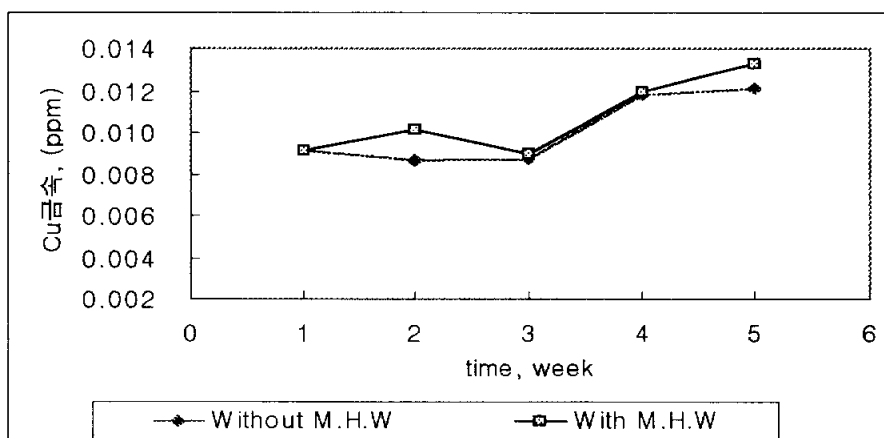


Fig. 4-15 The changing of Cu material.

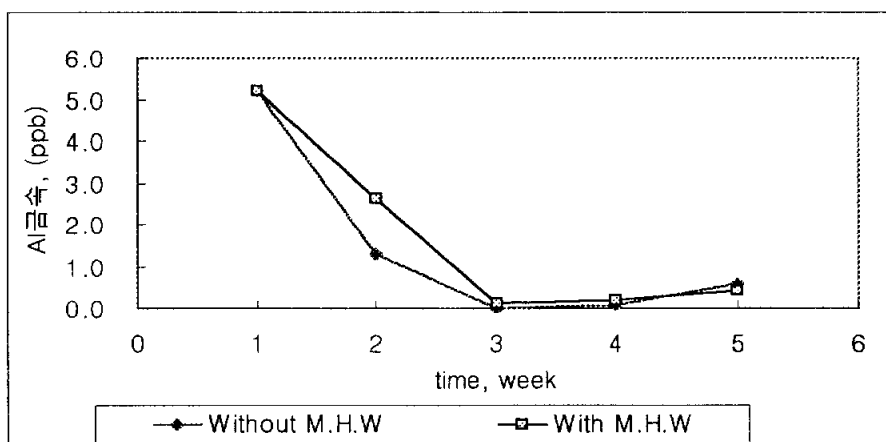


Fig. 4-16 The changing of Al material.

제 5 장 결 론

본 실험은 고주파 전자장치를 이용하여 산업현장의 실제 노후관을 대상으로 하여 관내 스케일 제거 특성을 연구하였으며 그 연구결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도, pH, DO의 경우 실험기간 내에 일정하게 유지되었으며, 고주파 전자장치를 통과한 관의 DO는 고주파 전자장치를 통과하지 아니한 관보다 대략 1 mg/ℓ 감소되는 경향이 나타났다.
2. COD의 경우 초기부터 유입원수보다 고주파에 의한 장치가 약 1.3배의 높은 수치를 보이고 있으며, SS의 경우 고주파 전자장치를 통과한 원수의 평균이 7.70 ppm이며, 고주파 전자장치를 통과하지 아니한 원수의 평균은 6.22 ppm으로써 이는 관내부에 스케일로 형성될 수 있는 물질이 고주파에 의해 분해되어 용출되는 것으로 판단된다.
3. 총경도, Ca경도는 고주파 전자장치에 영향을 받은 관이 약 2 ppm정도 높은 값을 나타내었고, 그중 Ca경도의 변화가 고주파를 통과한 관이 그러지 아니한 관보다 약 2 ppm정도 높은 값을 지시하였다. 이 역시 고주파에 의해 관내벽에 스케일화 되어져 있던 미량금속성분들이 용출되어진 결과라고 사료된다.
4. 미량금속중 Ca의 경우 실험 초기부터 평균 0.2 ~ 0.3 ppm 고주파 전자장치를 통과한 관의 시료가 높음을 알 수 있다. 이는 경도실험 결과와도 일치함을 알 수 있으며, 고주파에 의해 스케일이 제거되는 것으로 사료된다.
5. 미량금속중 Mg의 경우 실험초기부터 값의 변화를 보이지는 않지만, 실험이 경과함에 따라 고주파 전자장치에 의한 효과로써 평균 0.1 ~ 0.1 ppm 고주파 전자장치를 통과한 관의 시료가 높음을 알 수 있다.
6. 기타 미량금속의 경우 1ppm이하의 낮은 값이지만, 고주파 전자장치를 통과한 관의 시료가 통과하지 않은 관의 시료보다 높게 나옴을 알 수 있다.

고주파 전자장치에 의한 스케일 제거특성을 연구해 본 바 유입원수 대비 COD, SS, 미량금속(Ca, Mg, Fe)에 대한 효과가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- A. Hache 1956. Rev. de Metallurgic.
- Alexander, S. D. and Dobbins. R. J., 1977. The build up of dissolved electrolytes in a closed paper mill system. Tappi J. 60(12):p117
- Brecht, W. and Kirchner, U. 1959. Concerning the air content of paper pulp suspension, Wochbl papier fabrik, 87(8):295-305
- Brouillette, R., Kerridge, R. and Milette, G. 1990. pulp paper Can. 91(5) : 173
- Buckman, S. J. and Kirchen, C.P., 1958. Economics of microorganism control in the paper industry, Tappi. J. 41(7):144A-149A
- Bene field, L. D., Judkins, .F. and Weond, B. L.,1982. Process chemistry for water and waste water Treatment, p267-306
- Butler, G., & H.C.K. Joon, Corrosion and Its Prevention in Waters, London 1966
- Compton, R. G. & Daly, P. J.1987. The dissolution / precipitation kinetics of calcium carbonate. Journal of Colloid and Interface science,(115):p493-498
- C. W Borgmann 1937. "Ind. Eng. Chem" 29, 814
- Dobbins. R. J. and Alexander, S. D., 1977. The physical and optical properties of paper made at high salt concentrations. Tappi 60(12):p121
- E. Heyn, O. Bauer 1910. Mitt, Mat, Prof ., 28, 102
- Eddy, R .E., 1958. Deposits in paper mill systems, Tappi. J. 41(5):210A-213A

- Frank N. Kemmer 1979. The NALCO Water Handbook, McGRAWHILL Company Chapter 20.
- Froass, W. C., Francis, R. C., Dence, C. W. and Lefevre, G., 1997, The interactions of Calcium, Magnesium and Silicate Ions under alkaline conditions. J. pulp paper sci., 23(7) :p 318.
- Friberg. T.,1996. Progress in paper recycling, 6(11):70.
- F. L. LaQue ; Uhlig's Corrosion Handbook, J. Wiley, p390 1948
- F. W. Fink 1960. Res. Develop. Progr. Rept. No. 46 Office of Saline Water
- Freedman, A. J., 1984.. Cooling water technology in the 1980s., Materials performance, vol. 23. No.11 p9
- Han, Y. R., and Seo, Y.-B., 1997. Effect of particle shape and size of calcium carbonate on physical properties of paper, J. Korea Tappi, 29(1):7
- Henthorne, M. 1971. "Fundamentals of Corrosion, Chem, Eng" pp. 127-132
- Husok, B. 1976. "Cathodic Protection of Water Storage Tanks"
- H. Uhlig, D. Triadis, M. Stern ; J. Electrochem. Soc., 102, 59 1955
- Kenneth B.T. 1984. "Selecting and Applying Protective Coatings " J.AWWA Vol. 76, No. 2
- Kolle, W., P. Werner, O. Strebel, and J. Bottcher, Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter, Vom Wasser, 61 ; 125 - 147, 1983
- Langelier, W. F., 1946. Journal of the American Water Works Association., vol 38,

No.2. p169

Linhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.J. and Lorz, R. 1987. "Anionic trash" controlling detrimental substances. Tappi J. 70(10) . P79-85

Markham, L. D. and Bryce, J. R. G., 1980. Formation of Calcium Carbonate Scale in a Continuous Digester. Tappi. J.,63(4):125.

Merrill, D.T. and Sanks, R.L. 1997. "Corrosion Control by Desposition of CaCO_3 Films" pp. 592-599.

Michael Henthorne, Fundametals of Corrosion, Chem, Eng. pp. 127 -132 1971

NACE Standard RD-01-69 1972. Recommended Practice - Control of External Corrosion on Underground or Submered Metalic Piping System

Raback,T. I. Londemann, J. and Brekiese, B., 1961.Bull, Acad. pol. sci. 9. p555.

Reyngound, A.W., Whyte, I.J. and Stooove, P., 1994. Appita, 47 (2) : p134

Reiber, S, H., Copper Plumbing Surfaces; An Electrochemical Study Jour, AWWA 81(7); 114 1989

Rijkens, B. A., Verhalten der Polyphosphate bei der Korrosion der Metalle, AWWA, 81(7); 114 1989

Suitor J. W., Marner W. J., and Ritter R. B., 1977 "The History and Status of Research in Fouling of Heat Exchangers in Cooling Water Service" Vol. 55, pp. 374-380.

Steven. J. Severtson. Drasady. Duggirala. Phillip W. Carter. and Peter E. Reed.1998. Mechanism and chemical control of CaCO_3 Scaling in the Kraft

- process, Tappi. J. vol 82 No.6. p167- 174
- Skoog, D.A. and West, D.M., 1980. Analytical Chemistry, 3th, edn., Saunders College Publishing, Philadelphia. York.
- Simsons, H.A., 1994. Ltd. NLK Consultants Inc. and Sandwell Inc., Water use reduction in the pulp and paper Industry. p1 - 32.
- Severtson, S. J., Duggirala, P. Y., Carter, P. W. and Reed P. E., 1999. Tappi J., 82(6):67
- Sontheimer, H., W. Kollé, and R. Rudolph, Aufgaben and Methoden der Wasserchemie-Dargestellt an der Entwicklung der Erkenntnisse zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Metallen , Vom Wasser 52: 1-18 1979
- Taborek J., Aoki T., Ritter R. B., J. W. and Knudsen J. G., 1972 , Fouling " The Major Unresolved Problem in Heat Transfer Chemical Engineering Progress, Vol 68, No. 2, pp. 59-67
- Tai, C. Y. and Chen, P.C., 1995. Agglomeration and crystal Morphology of calcium carbonate. AIChE, J. 41(1):68
- T. E. Larson , R. M. King, 1954 ; Corrosion, 14, 285
- V. B. Volkening ; ibid, 6, 123 1950
- Verson L. Snoeyink 1985. International Corrosion of Water Distribution Systems, AWWA pp. 2-7, 17, 21-23
- Vhlig. H.H. et. al. 1955. J. Electro chem., vol. 102. No.2 p59
- Vernon, F. and Eccles, M. , 1974. Anul. chim. Acta, 72 p331.

蜂谷實, 1984 “設備와管理” pp. 34-35

門井守夫, 1984 “設備와管理” 18, 14 pp. 2-4

石田繁夫, 1980 “공기조화” 위생공학 제 5호 pp. 7-8

수도용 강관 Handbook. 일본수도강관협회 pp. 389-395, 400-402

김성규 1999. “초음파 스케일 방지기(NOSCA) 성능평가 보고서” 한국과학기술연구원
금속공정센터 pp. 1-7.

이성일, 김철호, 최영재 2001. “초음파를 이용한 냉동공조기 냉각수 라인의 스케일 및
Slime 생성방지기술” 한국생산기술연구원 연구과제 보고서 pp. 59-60.

이현동 1991. “상수관의 부식방지에 관한 연구” 한양대학교 논문

이현동의 2001. “에너지절약 건물내 노후급수관의 상태진단 및 평가를 위한
안전진단기술개발” 한국건설기술연구원

이현동, 배철호, 박정훈, 신현준, 조정식 2001. “공기 충격파를 이용한 노후급수관의
세관에 관한 연구” 한국물환경학회지

조성식, 신현준, 김정엽 2000. “고압 배관세척장치의 적용성 고찰” 한국건설기술연구원

전병준, 1996. “급수배관의 세정과 급수용 방청제에 관한 연구” 냉동공조기술

서해성, 1999. “열교환기에 대한 스케일 완화 장치의 실험 및 성능평가 ” 원광대학교
학위논문

지경락, 2000. “부상 부유법을 이용한 제지공정의 칼슘정도 조절” 충북대 석사 학위
논문

(주) 엠에치 더블류. “고주파 회전 전자장을 이용한 시설내 스케일 제거 및 방지를 위한 M. H. W 수처리계” 요약문

조영일, 1996. 환경공학, 동화기술. p31

이형양, 1997. 냉각수 처리기술, 동화기술. p34

感謝의 글

회사생활을 하면서 대학원에 진학하기로 결심한 후 보냈던 2년 반이라는 시간이 흘러 어느덧 논문이 마무리되어 이렇게 감사의 글을 적을 수 있어 정말이지 가슴 벅찬 일이 아닐 수 없습니다.

이 논문의 완성을 바라며 지난 세월 30년간 못난 저를 끝까지 믿어주셨던 부모님께 머리 숙여 감사 드리며, 한번도 사랑한다는 말 못헤드렸는데 정말로 고마우며 사랑합니다. 그리고 못난 형을 둔 동생 준우에게도 감사합니다.

전혀 불가능할 것 같은 논문과정을 지도해 주신 이병현 교수님께 진심으로 감사드립니다. 대학원 진학후 저에게 배움의 길을 인도해 주시고 세상을 보는 눈을 가르쳐 주셨던 박청길 교수님, 이제근 교수님, 여석준 교수님, 이석모 교수님 감사합니다. 논문과정에서 부족한 저를 위해 한가지라도 더 가르치시고자 하셨던 강임석 교수님, 김일규 교수님께도 정말 감사드립니다.

그리고 제가 논문을 적을 수 있게 배려해 주신 회사 박국정 부사장님 이하 임원님들, 지금은 중국에 계신 최태섭 총 경리님, 저의 든든한 배경이 되어주신 변문기 팀장님, 회사선배님이자 학교선배님으로써 많은 어려움이 있을 때마다 용기를 주신 이재훈 과장님, 또 제가 편하게 논문에만 전념할 수 있도록 모든 사소한 일들을 몸소 처리해 주신 정영식 기감님께도 감사의 인사를 드립니다.

그리고 이 미련한 저를 위해 실험에 같이 참여해 주시고 많은 조언을 해 주셨던 황덕홍 박사님, 위생방에서 외로운 저를 항상 동생같이 돌봐 주셨던 황은주 선배님외 다른 선배님들, 후배님들께도 정말 감사드립니다. 또 지난 1년간 같이하였던 산업대학원생 이성근 사장님, 최태호 형님, 김덕진 학우님, 신연철 학우님, 김종관 학우님, 김재필 학우님, 엄경흠 학우님 아마 여러분들의 도움이 없었다면 제가 지금

이 자리에 설 수 없었을 것입니다. 정말 감사드립니다.

바쁜 나를 위해 실험에 같이 참여해준 동아대 93동기 정연화, 이수영 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 끝까지 나를 지켜봐준 가야고등학교 동기, 선후배님들 특히, 넘버 1 동아대 정창훈 박사님, 동기 오주현, 이동현, 박준, 권태익, 전태주, 이민재, 이진한, 류지영, 백승석, 강화영, 박정수, 정수진, 최복기 그리고 후배 조영삼/최수진, 한동민, 최시열, 박성찬, 성후경, 허은영, 강명희 그외 분들에게도 감사 드립니다. 아마 여러분들의 저를 지켜봐 주었기에 오늘의 이 자리에 설 수 있지 않았나 싶습니다.

또 동아대 93학번 및 졸업동기들. 이름 안나오더라도 섭섭해 하지마! 먼저 모교 대학원을 졸업한 황철원, 박기형, 우리의 영원한 호프 객인권 그외 이상원, 이홍춘, 황철환, 박정삼, 손정삼등 정말 고맙고, 정말 동기들 못지않게 나를 생각해 주는 정우철군에게 고마운 마음을 전합니다.

또 회사생활후 나와 같이 했던 여러동료들, 정재룡 과장님, 김경훈 옹, 서영일 동기님, 김대진 동기님, 정철수 동기님, 최익석 동기님, 정경원 동기님, 이지훈 동기님, 안성용 동기님, 김현철 동기님, 김정동 동기님에게도 고마운 마음을 전하고 후배기사들에게도 고마운 마음을 전합니다.

그외에도 여러 많은 분들께 고마움을 전합니다.

이제 또다시 한 걸음 도약하려는 저를 계속 지켜봐 주시고, 제가 앞으로도 항상 밝은 모습으로 여러분들과 함께 하길 기원하며~~~

2003년 6월의 장마비가 이때까지의 나의 맘을 씻겨주듯 내리는 밤

2003. 6. 30

박 재 현