

상수원수의 부식평가 지수 산정 프로그램 개발 및 탄산칼슘 포화지수에 의한 수돗물의 부식성 평가

황병기^{1*}, 우달식²

Development of Corrosion Evaluation Index Calculation Program of Raw Water and Evaluation on Corrosivity of Tap Water using the Calcium Carbonate Saturation Index

Byung-Gi Hwang^{1*} and Dal-Sik Woo²

요약 본 연구에서는 상수원수의 부식성을 평가하기 위한 부식평가 지수 산정 프로그램을 개발하였다. 이를 한강 및 낙동강 수계에 적용하였을 때, 부식촉진 인자인 황산이온은 한강 수계에서 보다 낙동강 수계에서 더 높았으며, 부식제한 인자인 칼슘과 경도 또한 낙동강 수계가 높은 것으로 나타났다. LI와 CCPP를 산정한 결과를 요약하면 한강 수계의 수질이 부식성이 강한 즉, 부식을 촉진시키는 경향이 강한 것으로 나타났다. 이와 더불어 본 연구에서는 수돗물에 알칼리제를 주입하여 탄산칼슘 포화지수의 부식성을 평가한 결과, LI와 RI의 경우 $\text{Ca(OH)}_2 > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3$ 의 순으로 포화상태를 유지하였다.

Abstract In this study, we developed the program to calculate the corrosion evaluation index for examining the corrosivity of raw water. When it was applied to the Han river and Nakdong river system, sulfuric acid ion, which accelerated corrosion, was higher in Nakdong river system than Han river system while calcium and hardness, which restrained corrosion, was the same way.

Summarization of the LI and CCPP calculation result by the developed corrosion evaluation model showed that water quality of Han river system had strong tendency to corrode (is strongly corrosive).

Moreover, this study evaluated the corrosivity of calcium carbonate saturation index by adding the chemicals to tap water. Saturation status was maintained in the order of $\text{Ca(OH)}_2 > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3$ in the case of LI and RI.

Key Words : Calcium Carbonate Saturation Index, Corrosion Evaluation Index, Corrosivity

1. 서론

상수도관의 부식은 수돗물의 수질이나 배·급수관의 재질 등 여러 가지 환경적인 요인을 변화시켜 주면 감소시킬 수 있다. 상수도관의 부식을 감소시키기 위해서는 부식억제제 또는 알칼리제 등을 주입하여 물의 특성을 바꾸고, 배·급수관을 내식성이 강한 재료를 사용하거나, 일반자재에 방식성 물질을 도장하여 적절한 용도에 알맞게 사용해야 한다.

배·급수관이 부식되면 관재질에 따라 철, 구리, 아연, 납 등의 중금속이 용출되어 위생적 측면, 심미적 측면 등에 큰 영향을 초래하게 되며, 보수 및 관교체 등에 의한 경제적 손실도 무시할 수 없다.[1,2,3,4,5,6]

상수도 배·급수관의 부식에 영향을 미치는 인자들은 매우 다양한 것으로 알려져 있다. 물리적 영향인자로는 유속, 온도 등이 대표적이며, 화학적 영향인자로는 pH, 알칼리도, 용존산소, 잔류염소 등이 있다. 그러나 배급수 시스템은 매우 광범위하고 지역적 특성이 강하기 때문에

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술사업(Ecotechnopia 21 project)”의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

¹상명대학교 토목환경공학부

*교신저자: 황병기(bh4a@smu.ac.kr)

²(재)한국계면공학연구소

이 같은 영향인자들이 서로 밀접한 관계를 갖고 있어 상호작용을 하기 때문에 이들 중 어느 하나의 요인이 절대적이라고는 할 수는 없다.[1,7,8]

한편, 국내의 정수사업소에서 생산되고 있는 수돗물은 상수원수에 따라 그 수질의 차이는 다소 있으나 탄산칼슘포화지수인 LI(Langelier index)가 매우 낮아 부식성이 높은 것으로 평가되고 있다.[9,10] 더구나 수처리 과정 중 첨가되는 염소 및 응집제 등의 과다 사용으로 염소이온과 황산이온의 농도가 증가되어 부식에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 알려져 있다.[11,12]

본 연구에서는 부식성이 매우 큰 국내 상수원수의 수질특성에 비추어 볼 때 우선적으로 상수원수의 부식성을 평가할 수 있는 기준에 범용적으로 사용되고 있는 부식 평가지수에 대해서 고찰하고, 이를 기반으로 상수원수의 부식지수 산정 프로그램을 개발하였으며, 한강과 낙동강 수계의 기존 원수특성 자료에 개발된 프로그램을 적용시켜 그 유용성을 평가하였다.

본 프로그램은 LI, RI, AI, LR, DFI 등의 지수의 산정뿐만 아니라 기존 모델에서 구할 수 없었던 CAPP를 산정할 수 있으며, 이를 Caldwell-Lawrence Diagram을 이용하여 산정한 결과와 비교할 수 있도록 구성하였다. 또한 LI의 단점인 pH 증가에 따라 직선적으로 증가하여 pH가 10이상의 구간에서 신뢰할 수 없는 값을 주는 것[13] 을 보완하여 폭 넓은 pH 범위에서 신뢰할 수 있는 결과를 주는 산정 절차가 비교적 복잡한 LIn을 산정하도록 설계하였다.

이와 더불어 본 연구에서는 상수도관 부식문제를 제어하는 방안으로 국내 수질에 적합한 부식방지용 수질 안정화약품으로 개발된 고순도 석회제품[Ca(OH)₂, CaCO₃]을 이용하여 탄산칼슘포화지수에 의한 수돗물의 부식성을 평가하였다.

2. 상수원수의 부식평가 지수에 대한 고찰

2.1 Langelier Index (LI)

수돗물의 부식성 여부를 판단하는 지표로 가장 널리 사용되고 있는 LI는 Langelier[14]에 의해 최초로 개발되었으며, 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$LI = pH_a - pH_s$$

여기서, pH_a는 원수의 측정 pH를, pH_s는 탄산칼슘으로 포화되어 있을 때 시스템의 pH를 나타낸다. 지수가 양의 값이면 탄산칼슘으로 과포화 되어있는 상태를, 음의

값이면 불포화, 영이면 포화를 의미한다.

2.2 Larson's Ratio (LR)

LR은 LI와 함께 비교할 때 사용되어 왔으며, 음이온인 Cl⁻, SO₄²⁻이 부식성에 얼마나 영향을 미치는지를 평가할 수 있는 것으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$LR = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

여기서, [Cl⁻], [SO₄²⁻]는 mole/L, [HCO₃⁻]는 meq/L로 표시된다. 황산이온이 증가하게 되면 위의 식에 의하여 LR이 증가하게 되며, LR의 값이 0.7 이상인 경우 부식성이 매우 크다고 보고되고 있다.

2.3 Aggressiveness Index (AI)

AI는 양이온인 Ca²⁺가 수질의 부식성에 미치는 영향을 평가하는 것으로 다음과 같이 정의 된다.

$$AI = pH + \log_{10} Ca^{2+} Alk$$

이 지수는 처음 아스베스토스로 코팅된 시멘트 파이프에서 수온이 4℃~27℃ (40°F~90°F)의 범위에 대하여 부식성을 평가하기 위해 개발되었다.

Rossum and Merrill[15]은 AI는 LI와 다음과 같은 관계가 성립 하는 것을 증명하였다.

$$pH - pH_s = LI = AI - 12$$

다시 말하면, AI는 LI와 수치적 표현이 다를 뿐 유사한 지수라는 것을 알 수 있다. AI가 10 이하는 높은 부식성을, 10과 12 사이는 보통 부식성을, 12 이상은 부식성이 없다는 것을 나타낸다.

2.4 Ryznar Index (RI)

RI는 LI를 발전시킨 것으로 Ryznar[16]에 의해 개발되었으며, 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$RI = 2pH_s - pH$$

지수가 7 이하이면 관체에 탄산칼슘 스케일이 형성이 되어 방식효과가 있다는 것을 의미하고, 7 이상이면 탄산칼슘이 침전되지 않는다는 것을 나타낸다.

2.5 Driving Force Index (DFI)

DFI는 부식성에 크게 영향을 미치는 양이온과 음이온

물질 중 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-} 을 CaCO_3 용해도적 상수인 K_s 로 나눈 것으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\text{DFI} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_s}$$

여기서, K_s 은 CaCO_3 용해도적 상수이다.

Rossum and Murrill[15]은 DFI는 LI와 다음과 같은 관계가 있음을 증명하였다.

$$\text{pH} - \text{pH}_s = \text{LI} = \log_{10} \text{DFI}$$

다시 말해서, DFI는 LI와 표현이 다를 뿐 유사한 지수라는 것을 말한다. DFI가 1이면 포화 상태를, 1 이상은 과포화, 1 이하이면 불포화 상태로 되어 있음을 나타낸다.

2.6 Calcium Carbonate Precipitation Potential (CCPP)

CCPP는 탄산칼슘으로 포화되는 데 필요한 탄산칼슘의 양을 정량적으로 계산해 줄 수 있다. CCPP 지수를 이용할 경우 정수장 내의 정수처리 과정에서 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 소다회(Na_2CO_3), 탄산가스(CO_2) 등 알칼리제(부식억제제)를 정량적으로 주입하여 CCPP 조건을 유지함으로써 수질의 부식성을 감소시킬 수 있다. 이렇게 조절된 최종 정수는 상수도관으로 유입되어 포화도 이상으로 생성된 탄산칼슘(CaCO_3)의 확산에 의해 관 내벽에 얇은 탄산칼슘(CaCO_3) 피막을 형성하게 된다.[1]

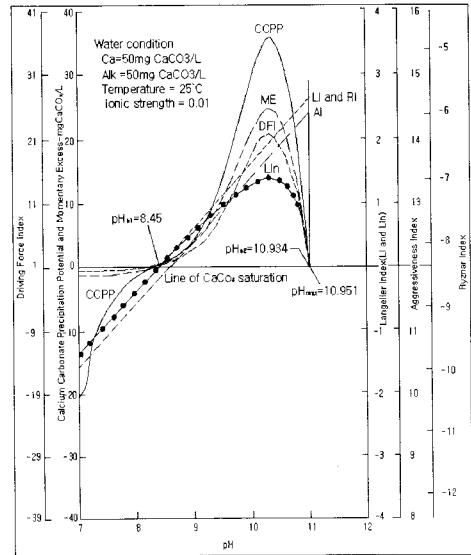
CCPP 지수는 이론상으로 과포화된 물로부터 침전하거나 불포화된 물로부터 용해될 수 있는 CaCO_3 의 정량적인 값을 의미한다. 양(+)의 값은 과포화된 물로서 평형에 도달하여 침전되는 CaCO_3 , 음(-)의 값은 물이 포화되는데 필요한 CaCO_3 의 양을 나타낸다. CCPP 지수 조절에 의해 양(+)의 값을 유지하게 되면 상수도관 내벽에 CaCO_3 피막을 형성하여 물과의 직접적인 접촉을 차단함으로써 부식을 방지하게 된다.[15]

2.7 pH에 따른 지수들의 상관관계

Rossum and Merrill[15]은 pH의 변화와 부식지수는 상관관계가 있는 것으로 보고하였다. 보고 자료에 의하면, Calcium (50 mg/L as CaCO_3)과 Alkalinity (50 mg/L as CaCO_3)를 함유한 원수에서 pH의 변화에 따른 부식지수의 변화를 그림 1에 나타내었다. 다른 지수는 앞에서 언급한 바와 같으며, LIn은 LI를 보완한 것으로 Snoeyink and Jenkins[13]에 의해 제시되었다.

그림 1에서 보듯이 LI, RI, AI는 pH의 증가에 따라 직

선적으로 증가하는 것으로 나타났으나, DFI, ME, LIn, CCPP는 pH의 증가에 따라 곡선의 형태로 pH 10 이하에서는 증가하였으나, 그 이후는 pH 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.



[그림 1] 포화지수와 pH 변동과의 관계

3. 수돗물의 부식평가 지수 프로그램 개발

3.1 Langelier Index 산정

3.1.1 Langelier 산정 방법

먼저, 활동도계수와 평형상수를 구하며, 관련 수식은 다음과 같다.[17]

$$\text{pfm} = \left(A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.31 \right) \quad (\text{valid to } I < 0.5)$$

$$I^* = 1/2 \sum [X_i] Z_i^2 \quad (\text{preferred})$$

$$I = 1.6 \times 10^{-5} \quad (\text{second choice})$$

$$I = \text{TDS}/40,000 \quad (\text{third choice})$$

$$A = 1.82 \times 10^6 (\text{ET})^{-1.5}$$

$$E = \frac{60,954}{T + 116} - 68.937$$

$$\text{pK}_1 = 356.3094 + 0.06091964T - 21.83437/T - 126.8339 \log_{10} T + 1.684915/T^2$$

$$pK_2 = 107.8871 + 0.03252849T - 5,151.79/T - 38.92561 \log_{10} T + 563.713.9/T^2$$

$$pK_w = 4,471/T + 0.01706T - 6.0875$$

$$pK_{sc} = 171.9065 + 0.077993T - 2,839.319/T - 71.5951 \log_{10} T$$

여기서, I=이온강도, [Xi]=성분 1의 농도[gr-mol/L], Zi=성분 1의 전하, C=전기전도도[mho/cm], TDS=총용존고형물[mg/L], pY=log10 (매개변수 Y), fm=단원자가 활동도 계수, E=부전도성 상수, T=켈빈 온도, K1=탄산 1차 해리 상수, K2=탄산 2차 해리 상수, Kw=해리상수(물), Ks=용해도적상수(방해석), Ksa=용해도적상수(선석) 다음으로는 포화상태의 수소이온농도를 구하는 데 2가지 방법이 있다. Langelier[14]의 정의에 의한 방법과 Snoeyink and Jenkins[13]의 개정된 정의에 의한 방법이 있으며 각 방법에 따라 산정 절차를 정리하였다.

Langelier의 정의에 의한 방법은 탄산칼슘으로 포화된 계의 수소이온농도를 측정된 칼슘과 알칼리도 값으로 산정하며, 정의에 따라 식을 정리하면[15] 다음과 같은 방정식을 얻게 된다.

$$[H^+]^2 \left(1 - \frac{[Ca^{2+}][K'_s]}{K_s} \right) + [H^+] K'_2 \left(2 - \frac{[Ca^{2+}][Alk]}{K_s} \right) + \frac{K'_w K'_2}{K_s} [Ca^{2+}] = 0$$

위 식을 근의 공식 $A[H^+]_s + B[H^+]_s + C = 0$ 을 이용하여 풀어 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$[H^+]_s = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

여기서, $A = 1 - \frac{[Ca^{2+}][K'_s]}{K_s}$;

$$B = K'_2 \left(2 - \frac{[Ca^{2+}][Alk]}{K_s} \right); C = \frac{K'_w K'_2}{K_s} [Ca^{2+}]$$

포화상태 수소이온농도의 대수치는 다음과 같이 구한다.

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[Ca] + p[Alk] + 5pfm$$

따라서, Langelier[14]의 정의에 의한 Langelier 지수는 $LI = pH - pH_s$ 로 산정한다.

Snoeyink and Jenkins[13]에 의한 방법은 탄산칼슘으로 포화된 계의 수소이온농도를 측정된 칼슘과 중탄산염의 값으로 산정하며, 정의에 따라 식을 정리하면[15] 다음과 같은 방정식을 얻게 된다.

$$[H^+]_{sn} = [Ca^{2+}] \left(Alk - \frac{K'_w}{[H^+]} + [H^+] \right) \cdot \left(\frac{K'_s}{K_s} \right) \left(\frac{[H^+]}{2K_2 + [H^+]} \right)$$

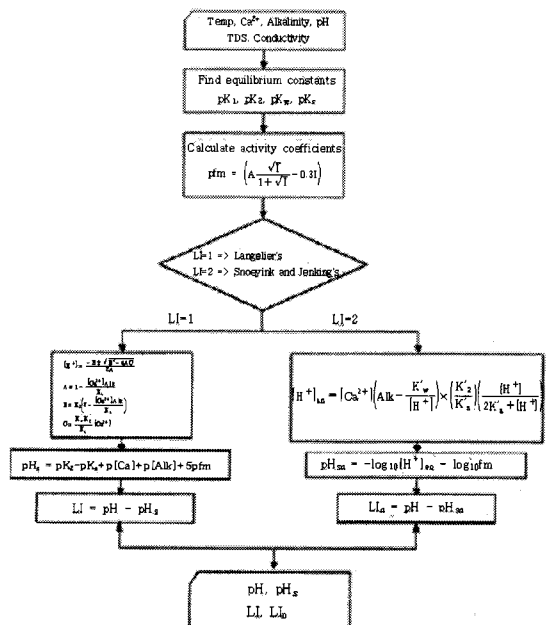
포화상태 수소이온농도의 대수치는 다음과 같이 구한다.

$$pH_{sn} = -\log_{10} [H^+]_{sn} - \log_{10} f_m$$

따라서, Snoeyink and Jenkins[13]의 개정된 정의에 의한 Langelier 지수는 $LI_{sn} = pH - pH_{sn}$ 로 산정한다.

3.1.2 산정 절차 및 프로그래밍

LI 지수를 구하는 산정 절차를 그림 2과 같은 순서대로 나타내었다. 입력 자료는 수온, 칼슘농도, 알칼리도, 측정된 pH, 총용존고형물농도, 전기전도도 등이다. 입력 자료를 이용하여 pK_1 , pK_2 , pK_w , pK_s 와 같은 평형상수를 구한다. 이온강도와 온도, 부전도성 상수를 이용하여 활동도계수의 대수치를 구한다. 포화상태의 pH를 구하기 위하여 LI=1인 경우 Langelier[14]의 정의에 의한 지수를 구하며, LI=2인 경우 Snoeyink and Jenkins[13]의 정의에 의한 지수를 구하게 되는 데 이 값은 일반적인 pH 범위 (pH 6 ~ 10)에는 지수에 차이가 없으나, pH가 10을 초과할 경우 LI=2인 후자의 방법이 보다 정확한 값을 주는 것으로 알려져 있다.[15] 흐름도에 따라 FORTRAN 언어를 사용하여 코딩하여 LI를 산정할 수 있는 프로그램을 개발하였다.



[그림 2] LI 산정 프로그램의 개발 절차

3.2 CCPP 산정

3.2.1 CCPP 산정 방법

CCPP 산정 방법을 표 1에 정리하였다. Step 1~4를 통하여 활동수계수 및 수소이온농도, 평형상수, 매개변수, 초기산도를 구한다. Step 5는 pH를 가정하고 평형상태의 pH를 구하며, Step 6은 Step 5의 값을 이용하여 평형상태의 매개변수 p_{eq} , r_{eq} , s_{eq} , t_{eq} 를 구한다. Step 7은 Step 1~6에서 구한 값들을 이용하여 좌변의 값과 우변의 값을 각각 계산하여 비교한다. 이때 오차의 범위 ($<10^{-3}$)이내에서 일치하면 Step 8로 가서 평형상태의 알칼리도를 구하고, Step 9에서 초기 알칼리도와 평형상태의 알칼리도를 감하여 CCPP를 결정한다.

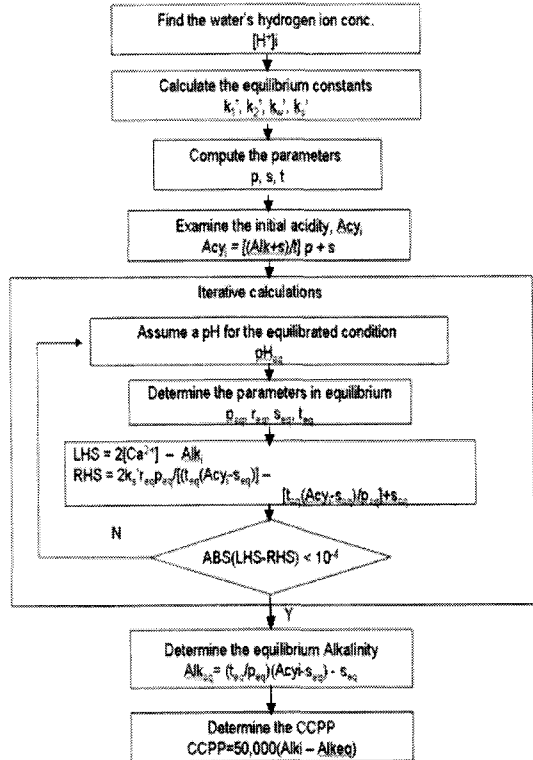
[표 1] CCPP 산정 절차

Step	Calculating method	Related equation
Step 1	Determine the water's hydrogen ion concentration	$[H^+]_i = 10 (pH - pH)$
Step 2	Determine values of the operational equilibrium constants	$K1' = 10 (2pH - pK1)$ $K2' = 10 (4pH - pK2)$ $Kw' = 10 (2pH - pKw)$ $Ks' = 10 (8pH - pKs)$
Step 3	Determine values of the parameters	$p = (2[H^+]_i + K1') / K1'$ $s = [H^+]_i - (Kw' / [H^+]_i)$ $t = (2K2' + [H^+]_i) / [H^+]_i$
Step 4	Calculate initial activity (Acyi)	$Acy_i = [(Alki + s) / t]p + s$
Step 5	Assume a pH for the equilibrated condition (pHeq) & Calculate the hydrogen ion conc. for this condition	$[H^+]_{eq} = 10 (pH - pHeq)$
Step 6	Determine the parameters p_{eq} , r_{eq} , s_{eq} , t_{eq} for the equilibrated condition assumed	$p_{eq} = (2[H^+]_{eq} + K1') / K1'$ $r_{eq} = ([H^+]_{eq} + 2K2') / K2'$ $s_{eq} = [H^+]_{eq} - (Kw' / [H^+]_{eq})$ $t_{eq} = (2K2' + [H^+]_{eq} / [H^+]_{eq})$
Step 7	Incorporate the parameters	$2[Ca^{2+}]_i - Alki =$ $2Ks' r_{eq} p_{eq} / [t_{eq}(Acy_i - s_{eq})]$ $- [t_{eq}(Acy_i - s_{eq}) / p_{eq}] + s_{eq}$
Step 8	Calculate the equilibrium alkalinity	$Alk_{eq} = (t_{eq} / p_{eq})(Acy_i - s_{eq}) - s_{eq}$
Step 9	Determine the CCPP	$CCPP = 500,000(Alki - Alk_{eq})$

3.2.2 CCPP 산정 절차 및 프로그래밍

CCPP 지수를 구하는 산정 절차를 그림 3과 같은 순서대로 나타내었다. 입력 자료는 수온, 칼슘농도, 알칼리도, 측정된 pH, 총용존고형물농도, 전기전도도 등이다. 입력 자료를 이용하여 수소이온농도, 평형상수, 매개변수, 초기 알칼리도를 순차적으로 구한다. 평형상태의 pH를 가정하고, 좌변의 계산값 LHS와 우변의 계산값 RHS가 거의 일치하도록 반복 계산을 수행하며, 반복 계산 도중에

조건을 만족시키는 경우가 발생하면 DO loop를 빠져 나와 다음 단계를 수행하여 CCPP를 구한다. 흐름도에 따라 FORTRAN 언어를 사용하여 코딩하여 CCPP를 산정할 수 있는 프로그램을 개발하였다.[17]



[그림 3] CCPP 산정 프로그램 개발 절차

3.3 수돗물 부식평가 지수 프로그램의 적용

본 연구에서는 개발된 프로그램을 적용하여 국내 상수원수의 부식성을 평가하기 위하여 표 2와 같이 한강 및 낙동강 수계의 선행연구 자료[18]를 입력하였다. 입력 결과, 부식을 촉진하는 인자로 알려진 황산이온이 낙동강 수계가 한강 수계보다 30%이상 높은 것으로 나타났으며, 탄산칼슘(CaCO₃)의 피막을 형성하여 부식을 억제시키는 인자(칼슘 및 경도)는 낙동강 수계가 한강 수계보다 사계절 모두 높은 것으로 나타나, 관로의 내면부식의 측면에서 보면 이 두 가지 인자가 서로 다른 작용을 해서 그 영향력이 상쇄될 것으로 판단된다. 계절별로는 경도 및 칼슘과 같은 부식억제인자는 겨울, 봄/가을, 여름 순으로 높아, 겨울철의 수질이 여름에 비하여 내부식성이 강한 것으로 조사되었다.

[표 2] 한강 및 낙동강 수계의 선행연구 자료

Water shed	Season	Temp.	pH	Ca ²⁺	Hardness	Alkalinity	Conductivity	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Han River	Winter	1.2 ~ 4.4	6.8 ~ 7.7	1.8 ~ 23	52~66	24~37	174 ~ 198	16.2 ~ 17.8	19.8 ~ 21.6
	Spring	1.5 ~ 18	6.9 ~ 7.1	1.9 ~ 21	47~59	26~39	168 ~ 177	15.2 ~ 17.5	14.8 ~ 17.2
	Autumn								
	Summer	23.0 ~ 25.5	6.9 ~ 7.1	15.2 ~ 19.2	41~56	19.5 ~ 34.0	165 ~ 182	12.8 ~ 17.6	14.8 ~ 16.2
Nak Dong River	Winter	6~8	7.0 ~ 7.3	3.2 ~ 35	80~88	29.5 ~ 34.0	164 ~ 167	17.8 ~ 23.0	30.0 ~ 34.5
	Spring	1.0 ~ 18	7.0 ~ 7.4	24.4 ~ 30.0	62~74	26~39	154 ~ 171	1.1 ~ 2.0	2.2 ~ 28
	Autumn								
	Summer	1.8 ~ 24	7.0 ~ 7.4	18.8 ~ 28.8	47~78	19.5 ~ 24.0	162 ~ 177	1.4 ~ 1.8	2.4 ~ 26

한강 수계에 대하여 주어진 입력자료를 이용하여 LI, CCPP 등 부식평가 지수를 산정하여 그 결과를 표 3에 나타내었다. LI는 겨울, 봄/가을, 여름에 대하여 -2.1 ~ -0.9, -2.0 ~ -1.5, -2.1 ~ -1.6으로 산정되었으며, 이는 선행연구[18]에서 구한 -2.1 ~ -1.1, -1.7 ~ -1.4, -1.7 ~ -1.4와 유사한 결과를 보이는 것으로 나타났다. CCPP의 경우 겨울, 봄/가을, 여름에 대하여 -18.9 ~ -3.6, -16.3 ~ -14.6, -13.2 ~ -12.9로 산정되었다.

[표 3] 개발된 모델을 적용한 한강 수계의 부식평가 지수

Season	LI		CCPP	
	Previous Study	Present Study	Previous Study	Present Study
Winter	-2.1 ~ -1.1	-2.1 ~ -0.9	-	-18.9 ~ -3.6
Spring/Autumn	-1.7 ~ -1.4	-2.0 ~ -1.5	-	-16.3 ~ -14.6
Summer	-1.7 ~ -1.4	-2.2 ~ -1.6	-	-13.2 ~ -12.9

낙동강 수계에 대하여 부식평가 지수를 산정하여 그 결과를 표 4에 나타내었다. LI는 겨울, 봄/가을, 여름에 대하여 -1.6 ~ -1.2, -1.7 ~ -1.1, -2.0 ~ -1.2로 산정되었으며, 이는 선행연구[18]에서 구한 -1.5 ~ -1.3, -1.5 ~ -1.1, -1.5 ~ -1.1와 유사한 결과를 보이는 것으로 나타났다. CCPP의 경우 겨울, 봄/가을, 여름에 대하여 -13.8 ~ -7.7, -12.8 ~ -6.9,

-10.3 ~ -6.3로 산정되었다.

CCPP 산정 결과에 의하면 한강 수계의 값이 낙동강 수계의 값보다 전 계절에 대하여 높게 나타나 즉, 불포화 상태가 심하여 포화되는 데 더 많은 탄산칼슘의 양이 필요한 것으로 평가되었다. LI 산정 결과에 의하면 전반적으로 한강 수계의 값이 낙동강 수계의 값보다 높은 것으로 나타나 한강 수계의 수질이 부식성이 심한 수질로 평가되었다.

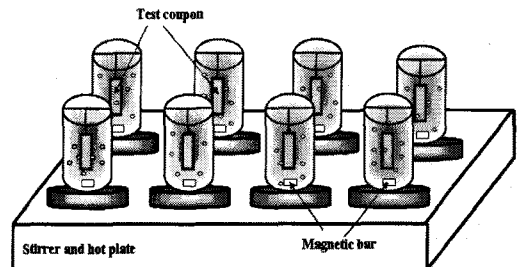
[표 4] 개발된 모델을 적용한 낙동강 수계의 부식평가 지수

Season	LI		CCPP	
	Previous Study	Present Study	Previous Study	Present Study
Winter	-1.5 ~ -1.3	-1.6 ~ -1.2	-	-13.8 ~ -7.7
Spring/Autumn	-1.5 ~ -1.1	-1.7 ~ -1.1	-	-12.8 ~ -6.9
Summer	-1.5 ~ -1.1	-2.0 ~ -1.2	-	-10.3 ~ -6.3

4. 탄산칼슘 포화지수에 의한 수돗물의 부식성 평가

4.1 연구 방법

본 연구에서는 상수도관의 부식제어를 위해 슬러리 상태의 석회제품(알칼리제)인 97.62% Ca(OH)₂, 99.9% CaCO₃를 1,000mg/L의 stock solution으로 제조한 후 30분 동안 1L/min의 유속으로 탄산가스(99.9% CO₂)를 주입하여 용해시켰으며, 기존에 상용화된 pH 조절제(알칼리제)인 NaOH, Na₂CO₃를 선정하여 그림 3과 같은 회분식 실험장치를 이용하여 수돗물에 0~40mg/L로 주입하고 주입 전, 후의 pH, 온도, 알칼리도, 칼슘, 전기전도도를 측정하여 각 제품에 대해 탄산칼슘 포화지수(LI, RI, CCPP)를 계산하여 수돗물의 침식성을 비교·평가하였다.



[그림 3] 회분식 실험장치 모식도

4.2 탄산칼슘포화지수에 의한 침식성 평가

4.2.1 수돗물의 수질 및 탄산칼슘 포화지수에 의한 평가

본 연구에 이용한 수돗물의 수질과 초기의 탄산칼슘 포화지수는 표 5에 나타내었다.

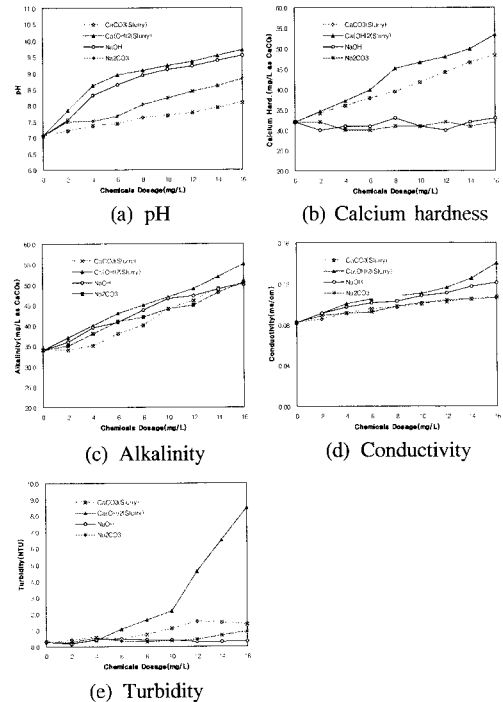
Merill과 Sanks[19]에 따르면, 탄산칼슘 포화상태의 방식성의 수질을 위한 최적의 수질조건은 탄산칼슘의 침전 잠재력이 4~10mg/L(as CaCO₃), 칼슘농도와 알칼리도는 최소 40mg/L(as CaCO₃) 이상, 알칼리도 : 염소이온(Cl⁻) + 황산이온(SO₄²⁻)의 비는 최소 5:1 이상, pH는 6.8~7.3 범위, 유속은 0.6m/s 이상이라 보고한 바 있다.

표 5에 제시한 바와 같이 수돗물의 칼슘농도와 알칼리도는 최적조건인 40mg/L(as CaCO₃)보다 낮았다. 이론적으로 이 조건에 맞추기 위해서는 약 10mg/L(as CaCO₃) 이상의 Ca(OH)₂와 CaCO₃를 주입해야 한다. 그러나 실험에서 Ca(OH)₂를 10mg/L 주입한 경우에 pH는 9.0이상으로 상승하며, 이러한 방법으로 처리한 물은 먹는물 수질기준인 pH 8.5를 초과하므로 적합하지 않았다. Ca(OH)₂ 4mg/L(as CaCO₃)를 주입하였을 경우 LI는 -0.41으로 탄산칼슘으로 약간 불포화상태이지만 pH 8.2으로 음용수 수질기준에 적합하였다. CaCO₃를 10mg/L 주입한 경우에 물의 pH는 7.6이상으로 음용수 수질기준인 pH8.5를 초과하지 않으므로 적합하였다. 그러나 CaCO₃ 10mg/L(as CaCO₃)를 주입하였을 경우 LI는 -0.78로 탄산칼슘으로 약간 불포화상태이며 부식성을 나타내었다.

실험에 이용한 수돗물은 LI의 값이 -1.57을 나타내었고, RI가 7이상인 10.19를 나타내기 때문에 부식성의 불포화 상태이었다. 따라서 알칼리제의 첨가에 의해 pH, 알칼리도, 칼슘의 값이 증가하면서 그 물은 탄산칼슘이 포화된 상태가 된다.

4.2.2 알칼리제 첨가 후 수질 및 탄산칼슘 포화지수의 평가

본 연구는 알칼리제 첨가 후 수질 및 탄산칼슘 포화지수의 변화를 살펴보기 위해 수돗물에 알칼리제인 슬러리상태의 석회제품(Ca(OH)₂, CaCO₃)과 정수처리약품(NaOH, Na₂CO₃)의 농도를 1~20mg/L 범위로 주입하여 일정시간 교반한 후 pH, 칼슘, 알칼리도, 전기전도도, 탁도를 측정하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다.



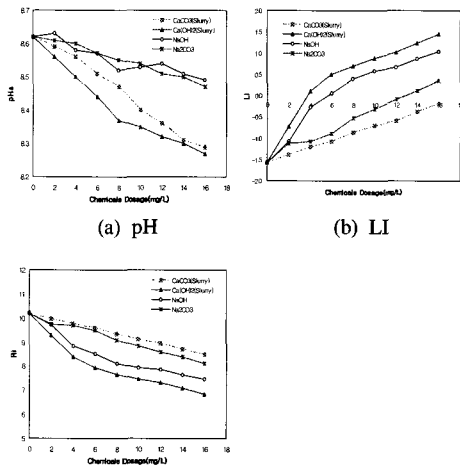
[그림 4] 알칼리제 주입 후 수질 변화

[표 5] 수돗물의 수질과 초기 탄산칼슘 포화지수

Items	Tap water	
Water quality	pH	7.0±0.5
	Temperature(°C)	21±3
	Calcium Hardness(mg/L as CaCO ₃)	32±5
	Alkalinity(mg/L as CaCO ₃)	35±5
	Conductivity(μs/cm)	82±20
	Sulfate(mg/L)	15±5
	Chloride(mg/L)	12±5
	Turbidity(NTU)	0.25±0.2
Calcium carbonate saturation indices	pHs	8.62
	LSI	-1.57
	RI	10.19
	CCPP	-15.71

그림 4에 나타난 바와 같이 Ca(OH)₂를 주입한 경우 다른 알칼리제인 CaCO₃, NaOH, Na₂CO₃에 비해 pH, 칼슘경도, 알칼리도, 전기전도도 등이 모두 증가하여 탄산칼슘 포화지수인 LI가 더 커지고 RI는 작아져 탄산칼슘 포화상태를 만드는데 더 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 Ca(OH)₂를 주입한 경우에는 주입량이 증가함에 따라 탁도가 증가하였으나, NaOH와 Na₂CO₃은 용해도가 커서 주입량이 증가함에 따라 탁도에 큰 변화가 없었다. NaOH와 Na₂CO₃은 쉽게 용해되어 적량주입이 용이하지만 칼슘을 보충할 수 없기 때문에 pH를 조절한다할지라도 탄산칼슘의 침전에 의한 방식효과가 떨어진다.

그림 5에서는 알칼리제 주입량에 따른 LI와 RI의 변화를 나타내었다.



[그림 5] 알칼리제 주입량에 따른 LI와 RI의 변화

그림 5에서 탄산칼슘 포화인자를 통해 예측하였듯이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입한 경우가 다른 알칼리제보다 과포화되는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 그림 5(b)의 LI를 살펴보면, 탄산칼슘의 포화상태를 유지하기 위한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 의 적정 주입량은 각각 4, 6, 12mg/L로 $\text{LI} > 0$ 값을 나타내었으나, CaCO_3 는 그래프상에서는 확인할 수 없었으나 외삽법으로 판단해 볼 때 약 20mg/L 이상을 주입해야 탄산칼슘의 포화상태를 유지할 수 있을 것으로 사료된다. 그림 5(c)의 RI를 살펴보면, 탄산칼슘의 포화상태를 유지하기 위한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 적정 주입량은 14mg/L 이상으로 $\text{RI} < 7$ 값을 나타내었으나, NaOH , Na_2CO_3 그리고 CaCO_3 의 경우에는 위의 그래프상에서 모두 RI가 7 이상을 나타내어 부식성의 불포화상태를 나타내었다.

결론적으로 알칼리제에 대한 탄산칼슘 포화지수의 부식성을 평가해 본 결과, LI와 RI의 경우 모두 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3$ 순으로 포화상태를 유지하였다.

5. 결론

본 연구에서는 국내 상수원수의 부식성을 평가하기 위하여 부식평가 지수를 산정하는 프로그램을 개발하여 한강 및 낙동강 수계에 적용하여 그 유용성을 평가하였다. 이와 더불어 상수도관의 부식제어를 위해 알칼리제 주입에 따른 탄산칼슘 포화지수에 의한 수도물의 부식성을 평가하였다. 본 연구에서 도출된 결과는 다음과 같다.

1. 부식을 촉진하는 인자인 황산이온이 낙동강 수계가 한강수계보다 높게 나타났으나, 부식억제인자인 칼슘이

나 정도 또한 낙동강 수계가 높은 것으로 나타나, 이 두 가지 인자가 서로 다른 작용을 하여 상쇄될 것으로 판단되었다. 계절별로는 경도 및 칼슘과 같은 부식억제인자가 겨울, 봄/가을, 여름 순으로 높아, 겨울철의 수질이 여름철에 비하여 내부식성이 강한 것으로 조사되었다.

2. LI 산정결과, 겨울, 봄/가을, 여름철에 대하여 한강 수계가 $-2.1 \sim -0.9$, $-2.0 \sim -1.5$, $-2.1 \sim -1.6$ 로 낙동강 수계의 $-1.6 \sim -1.2$, $-1.7 \sim -1.1$, $-2.0 \sim -1.2$ 보다 높은 것으로 나타나, 한강 수계의 수질이 낙동강 수계의 수질에 비하여 부식성이 높은 것으로 나타났다.

3. CCPP 산정결과, 겨울, 봄/가을, 여름철에 대하여 한강 수계가 $-18.9 \sim -3.6$, $-16.3 \sim -14.6$ $-13.2 \sim -12.9$ 로 낙동강 수계의 $-13.8 \sim -7.7$, $-12.8 \sim -6.9$, $-10.3 \sim -6.3$ 보다 높게 나타나 한강 수계가 불포화 상태가 심하여 포화 상태로 되기 위하여 보다 많은 양의 탄산칼슘 주입이 필요한 것으로 나타났다.

4. LI 및 CCPP 산정 결과를 종합하면, 한강 수계의 수질이 부식성이 강한 즉, 부식을 촉진시키는 경향이 강한 것으로 조사되었다.

5. 알칼리제 주입에 따른 탄산칼슘 포화지수의 부식성을 평가한 결과, LSI와 RI의 경우 모두 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3$ 순으로 포화상태를 유지하였다.

참고문헌

- [1] 광필재, 김선일, 우달식, 남상호, "물의 침식성이 수도관 부식에 미치는 영향", 상하수도학회지, 13(1), pp.134-139, 1999.
- [2] 우달식, 문정기, 구성은, 최종현, 김주환, 문광순, "배급수 시스템에서 부식방지제의 적용 평가 연구", 상하수도학회지, 17(5), pp.665-674, 2003.
- [3] 안효원, 우달식, "상수도 배급수시설 부식방지를 위한 부식억제제 적용의 현안과 과제", 한국상하수도협회지, 8, pp.96-103, 2004.
- [4] 우달식, 구성은, 이병두, 김주환, 문광순, "배급수 계통에서 부식억제제 적용에 따른 부식과 적수와의 상관관계", 상하수도학회지, 19(1), pp.68-77, 2005.

[5] 구성은, 우달식, 이두진, 김주환, 안효원, 문광순, "수질제어 및 부식억제제에 의한 상수도관의 내부부식 제어", 상하수도학회지, 20(2), pp.215-223, 2006.

[6] AWWA Research Foundation and DVGW-Technologiezentrum Wasser, "Internal Corrosion of Water Distribution Systems", AWWA Research Foundation and DVGW-Technologiezentrum Wasser, Denver, 1996.

[7] 조관형, 김선일, 우달식, "동관에서 pH, 알칼리도, 염소이온이 부식에 미치는 영향", 한국환경보건의학회지, 33(1), pp.43-48, 2007.

[8] Sarin, P., Snoeyink, V.L., Clement, J.A., and Kriven, W.M., "Iron Release from Corroded Unlined Cast Iron Pipe: Effect of pH, Alkalinity, and Orthophosphates in a Soft New England Water", J. AWWA, 96(11), pp.85-96, 2002.

[9] 남상호, "국내 수돗물의 수질특성 및 방청제 관리 현황", 수도용 방청제 국제워크샵, pp.13-37, 2002.

[10] 서대근, 왕창근, "수질제어를 통한 관 내부 부식방지 기술의 정수처리공정 적용방안", 상하수도학회지, 20(4), pp.509-518, 2006.

[11] 박영복, 공성호, "탄소강의 녹물저감에 대한 인산염 부식억제제와 석회수 효과 연구", 상하수도학회지, 19(2), pp.228-237, 2005.

[12] McNeill, L.S. and Edwards, M., "Iron Pipe Corrosion in Distribution Systems", J. AWWA, 93(7), pp.88-100, 2001.

[13] Snoeyink, V.L and Jenkins, D., "Water Chemistry", p.453, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.

[14] Langelier, W.F., "The Analytical Control of Anti-corrosion Water Treatment", J. AWWA, 28(10), 1500-1521, 1936.

[15] Rossum, J.R. and Merrill, D.T., "An Evaluation of the Calcium Carbonate Saturation Indexes", J. AWWA, 75(2), pp.95-100, 1983.

[16] Ryznar, J.W., "A new Index for Determining the Amount of Calcium Carbonate Scale formed by a Water", J. AWWA, 36(4), pp.472-486, 1944.

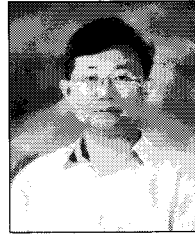
[17] 황병기, "상수도관 부식방지를 위한 CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential) 산정 프로그램 개발", 한국산화기술학회논문지, 9(1), pp.170-175, 2008.

[18] 광필재, "상수도 관로 내부부식에 관한 수질의 영향", 건국대학교 박사학위 논문, 2002.

[19] Merrill, D.T. and Sanks, R.L., "Corrosion Control by Deposition of CaCO₃ Film : Part 1, A Practical Approach for Plant Operators", J. AWWA, 69(11), pp.592-599, 1977.

황 병 기(Byung-Gi Hwang)

[정회원]



- 1987년 2월 : 한양대학교 토목공학과 (학사)
- 1990년 5월 : (미)Virginia Tech. (석사)
- 1995년 5월 : (미)Virginia Tech. (박사)
- 1996년 3월 ~ 현재 : 상명대학교 토목환경공학부 (교수)

<관심분야>

수질관리모델링, 수질영향평가, 상수도(관부식모델링), 하수도(I/I 및 누수 분석)

우 달 식(Dal-Sik Woo)

[정회원]



- 1987년 2월 : 건국대학교 환경공학과 (학사)
- 1988년 2월 : 건국대학교 환경공학과 (석사)
- 1998년 2월 : 건국대학교 환경공학과 (박사)
- 1999년 4월 ~ 현재 : (재)한국계면공학연구소 물환경연구실 (실장)

<관심분야>

상수도(관부식 제어, 관세척/갱생, 정수처리), 하수도(관거 보수/보강, 하폐수처리), 수질관리