

A study of physical and chemical properties of internal accumulated material in water mains

상수관로 내부 오염물질의 물리화학적 특성 분석

Bae, Cheol-Ho¹ · Choi Doo-Yong¹ · Lee, Doo-Jin^{1*} · Kim, Do-Hwan²

배철호¹ · 최두용¹ · 이두진^{1*} · 김도환²

¹Water and Wastewater Research Center, K-water Research Institute, Korea Water Resources Corporation · ²Water Quality Institute, Busan Water Authority

¹K-water연구원 상수도연구소 · ²부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

Abstract : Tuberculation and slime accumulated in water mains play an important role in modifying water quality of drinking water. Therefore, in this study, it was investigated that what materials were accumulated, and what components were included in the tuberculation and slime of water mains. The Various tuberculation and slime sample were collected from the 12 water mains to analyze their physical and chemical properties and crystal structure. As a analysis method, VSS(Volatile suspended solid), SEM(scanning electron microscope), EDS(Energy Dispersive X-ray spectroscopy), ICP(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) and XRD(X-Ray Diffractomete) were used. The results of analysis on the samples, the representative materials were verified such as iron corrosion products, the fine sand particles generated during backwash, fine particles of activated carbon, aluminum used in coagulation process, and manganese included in raw water.

Key words : Water mains, pollution, slime, tuberculation, EDS, XRD

주제어 : 상수관로, 관로오염, 슬라임, 결절, EDS, XRD

1. 서론

상수관망에서 내부에 존재하는 오염물질은 보편적으로 부식생성물, 실트, 모래, 생물막, 화학적 스케일, 유·무기 미립자, 그리고 관내부 도장재 등을 포함하고 있다. Walski(1991)에 따르면, 이러한 오염물질들은 잔류 소독제를 감소시키고 독성 또는 병원성 박테리아 등의 생장에 영향을 주기 때문에 공공보건을 위협한다고 하였다. 또한 적수 등은 탁도 및 색도변화(discoloration)의 주요원인이기도 하다.

따라서 현재 많은 연구자들이 상수관로 내부에

존재하는 다양한 오염물질에 대한 연구를 활발히 진행하여 왔으며, 이러한 연구는 크게 슬라임과 같은 관 표면에 부착 또는 축적된 침전물, 미생물막 등의 분포를 조사하는 분야와 관재질의 변형(부식, 도장재 탈리 등) 및 열화 등을 분석하는 분야로 구분할 수 있다.

관련연구 동향을 살펴보면, 초기에는 관내 침전물에 대한 성분과 결정구조를 규명하는데 주로 초점이 맞추어 졌다. Kolle and Rosch(1980) 등은 상수관로 내부의 금속 바닥층은 부식이 진행되어 녹과 기타 생성물층으로 덮여있다고 설명하였다. 이 층은 본래의 철 물질과 흑연의 혼합물을 포함(topotactic layer)하고 있으며, 이 층 위에는 내부부식에 의한 결절을 형성하는 철 산화물이 축

• Received 03 September 2014, revised 13 October 2014, accepted 15 October 2014.

* Corresponding author: Tel : 042-870-7320 E-mail : djlee@kwater.or.kr

적(epitactic layer)되어 있다. 결정의 경계는 조개껍질과 유사한(shell-like) 층이 존재하는 것으로 보고되고 있으며, 이 조개껍질 층은 다공성의 부착력이 약한 침전물로 geothite(침철석)와 calcite(방해석)로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. Smith et al.(1997)은 영국의 남동쪽에 위치한 Thames water의 상수관망에 대한 부식생성물의 화학적 조성을 연구한 결과, 관 벽 침전물은 매우 유사한 조성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 침전물은 주로 산화철 혼합물(magnetite), iron oxyhydroxides(Geothite와 Lepidocrocite), 그리고 철과 탄산칼슘(siderite(능철광)와 calcite) 등의 무기질 광물로 구성되어 있었다. Clemant et al. (1998)은 미국의 여러 도시에서 관체를 수집해서 스케일과 미생물 막에 대해서 조사하였다. 관재질은 주철, 납, 그리고 아연도강관 등이었고, SEM(scanning electron microscopy), EDS(Energy dispersive spectroscopy), XRD(x-ray diffraction) 등을 분석하였다. 주철관종에서 주요 원소성분으로 관측된 것은 철, 칼슘, 규소, 그리고 황 등이었다. 납 관종에서 관측된 주요 원소성분은 납, 알루미늄, 그리고 규소 등이었다. 아연도강관은 철, 알루미늄, 그리고 규소 등이었다. Geothite 등은 모든 주철관종과 하나의 아연도강관에 관측이 되었고, magnetite는 거의 모든 관종에서 나타났다. 하이드로진사이트(Hydrocerussite, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$)는 납 관종에서만 나타났다.

상수관망에서 미생물 막의 형성에 대한 메커니즘은 수도사업자에게는 매우 중요한 관심사이다. 이는 미생물학적인 스케일이 수인성 질병을 유발할 잠재적 위험성을 가지고 있기 때문이다. 또한 생물막의 형성은 상수관로의 부식을 가속화할 수 있고, 심미적인 수질문제를 유발하기도 한다. Nagy and Olson(1985)은 다양한 종류의 관 표면에서 HPC 밀도가 100 cm^2 당 10 bacteria와 100 cm^2 당 4.7×10^6 bacteria 사이로 보고하였다. 그들은 관 표면에 주로 *Arthrobacter*가 존재하고, 생물막내에 *Flavobacte-*

rium, *Moraaxella*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, 그리고 *Achromobacter* 등이 존재하는 것으로 보고하였다. 그들은 관 표면의 박테리아 밀도와 매설년수에 대한 상관성을 분석하였는데, 매 일년마다 10배씩 박테리아가 증가하는 것으로 평가하였다. 일부 연구자들이 부식생성물인 결정 내에 대장균이 존재함을 보여주었다. LeChevallier 등(1987)은 *Escherichia coli*(fecal coliform positive), *C. freundii*, 그리고 *E. agglomerans* 등을 역청계로 코팅된 시멘트모르터 라이닝 주철관종에서 확인하였다. Emde et al.(1992)은 총 대장균이 정수되지 않은 물에서 보다 부식침전물 속에 오히려 상당량 존재함을 확인하였다.

국내에서도 일부 관내부 세척 후 발생하는 방류수 또는 침전고형물에 대하여 제한적으로 분석한 바 있으나, 체계적인 조사 연구가 진행된 바는 거의 없는 실정이다.

사실 이러한 연구는 단순히 관내 오염물질이 무엇인가를 규명하는데 치중한 측면도 있으나, 이들 오염물질의 정보와 발생기전에 대한 이해를 통하여 상수관망 수질안전성 확보를 위한 대안을 찾는 데 도움을 얻을 수 있다. 즉 원수 자체가 발생원인지, 그래서 정수처리공정을 더 강화하여야 하는지, 아니면 정수처리공정 또는 관로 자체에서 발생이 되고 있는지 알아야 정수처리공정을 개선할지 또는 관로 자체에 대해서도 어떤 방법으로 오염물질을 제거하고 제어할지에 대한 명확한 치료책 마련이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 국내 상수관로 내 존재하는 다양한 슬라임 등 축적물질과 부식으로 인해 관 내부에 형성된 결정 등에 대한 물리화학적 특성을 분석하여, 이러한 물질의 발생원인이 무엇인지 파악하였다. 또한 상수관로는 그 용도에 따라 원수, 공업용수, 정수 등을 공급하고 있고, 관종 또한 매우 다양한 특성을 보이기 때문에 관 내부에 존재하는 오염물질의 형태도 매우 다를 수 있으므로 관 용도와 관종 별로 관 내부에 존재하는 오염물질의 성분을 규명하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 조사대상관로

본 연구에서는 도수관로, 배수관로, 그리고 공업용수관로 등으로 상수관로 용도별로 구분하여 원수, 침전수, 그리고 정수 등에 대한 영향, 그리고 관 재질에 따라 내부에 존재하는 다양한 슬라임과 결절 등에 대한 물리화학적 특성 분석을 위해 무라이닝 주철관중(회주철, 닥타일주철관), 시멘트모르타라이닝 닥타일주철관, 강관, PE관, 콘크리트관에 대해 조사하였다.

본 연구에서 조사한 대상관로에 대한 용도, 재질, 그리고 분석대상 샘플에 대한 정보는 Table

1과 같다.

2.2 샘플수집 방법

조사대상 관로내부에 존재하는 슬라임 또는 결절에 대한 샘플링은 해당관로에 대해 길이방향으로 1 ~ 2 m 이상을 절단하여 수집하거나 또는 대구경으로 수집이 어려운 경우에는 관 절단 후 관 내부 부착물질을 직접 채취 하였다. 결절에 대해서는 결절표면은 대부분 빨간 색의 열은 슬라임이 존재하나, 내부 층으로 갈수록 검은 색의 산화철 계통의 물질로 변화되는 특성을 보이기 때문에 결절상부는 surface layer, 중간부위는 middle layer, 하층부는 bottom layer 로

Table 1. Statues of water mains investigated

Area	Use	Materials	Diameter	Installation year	Sample
CW	Raw water	Unlined CIP	600	1967	tuberculation
US	Industrial water	Unlined DIP	1200	1968	tuberculation
		Concrete	1200	1968	Slime
JS	Industrial water	Steel pipe (coal-tar enamel lined)	1100	1982	Slime
JD	Drinking water	Unlined DIP	100	<1980	tuberculation
TY	Drinking water	Unlined DIP	100	<1980	tuberculation
KK	Drinking water	Unlined DIP	100	<1980	tuberculation
GS	Drinking water	Polyethylene pipe	150	2002	Slime
GJ	Drinking water	Steel pipe (Epoxy resin lined)	200	1998	tuberculation
					Slime
KJ	Drinking water	Cement mortar lining DIP	200	1984	Slime
DD	Drinking water	Steel pipe (coal-tar enamel lined)	700	1986	Slime

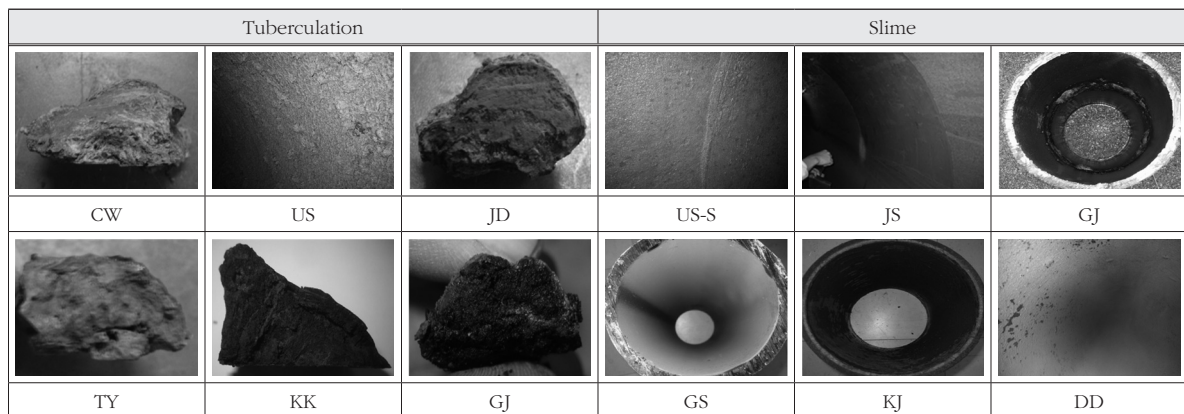


Fig. 1. Pictures of collected sample.

구분하여 샘플링을 하여 각 층별로 물리화학적 특성변화를 분석하였다. 슬라임에 대해서는 대구경은 현장에서 관 표면에 축적되어 있는 슬라임을 표면으로부터 긁어내어 샘플링을 하였고, 소구경은 수집된 관체 내부에 증류수를 흘리면서 브러싱(brushing)하여 수집하였다. 조사대상 관로부터 수집한 샘플에 대한 상태는 Fig. 1과 같다.

2.3 분석방법

본 연구에서는 상수관로 내부에 존재하는 다양한 슬라임과 결절에 대한 성분, 조직, 결정구조, 화학적 원소 등을 분석하였고 그 방법은 다음과 같다.

(1) 휘발성 부유고형물(Volatile suspended solid, VSS)

수집한 모든 샘플에는 관 내부 표면에 물과 접촉으로 수분을 포함하고 있다. 따라서 수집한 샘플에 대해서 105℃에서 2시간 이상 건조 후 무게를 측정하고, 다시 550℃에서 20분간 강열 후 무게를 측정하여 산정하였다.

(2) 미세조직과 형상분석

수집한 모든 샘플에 대한 미세 조직과 형상을 관찰하기 위해 SEM 촬영을 하였다. SEM(JEOL, JSM-7000F)은 전자총 부분의 Filament에 전원을 가하여 방출된 전자를 높은 전압으로 가속하여(10-30 kV) 집속렌즈로 모아서 시료 표면에 조사시켜 시료에서 방출되는 여러 가지 신호 중 2차 전자를 검출하여 영상화함으로써 시료에 대한 미세조직과 형상을 파악하는데 도움을 준다.

(3) 화학적 원소성분 분석

본 연구에서는 수집한 모든 샘플에 대해 EDS를 분석하여 시료 내 원소(element)에 대한 정성·정량적 분석을 수행하였다. 사용된 장비는 JXA 8800R(JEOL Japan LTD)이며, 전자총으로부터 일차 전자가 도달된 시편의 표면에서 발생하는 특성 X-선을 검출하여 시료내 원소들

에 대한 정성과 정량(Point, Line, Mapping)이 가능하다.

(4) 중금속의 화학적 조성분석

수집한 모든 샘플에 대한 화학적 조성은 ICP(Inductively Coupled Plasma, Perkin Elmer, OPTIMA 7300DV, USA)를 이용하였다. 분석항목으로는 관 내부 결절 또는 슬라임 등의 주요 성분으로 알려진 Fe, Al, Mn, Zn, Ca, Cu 등에 국한하여 정량적 분석을 수행하였다.

(5) 광물학적 결정구조

수집한 모든 샘플에 대한 결정구조에 대한 정성·정량적 분석은 고 분해능 X-선 회절분석기(Bruker AXS, Germany)를 이용하여 관 내부에 존재하는 결절과 축적물질의 결정구조에 대한 정성·정량적 분석을 수행하였다. Bruker AXS는 D8 Advance model로써 Lynxeye detector(linear detector or PSA)가 장착되어 있으며, X-ray tube의 Target은 Cu이며 Nickel filter를 사용하였고 40 kV, 40 mA로 분석하였다.

각 샘플에 대한 측정방법과 분석내용은 이를 Table 2에 요약하여 나타내었다.

Table 2. Analysis method of slime and tuberculation

Analysis method	contents	object
Drying method	amount of volatile suspended solid	- tuberculation - slime
scanning electron microscope(SEM)	Microstructure and morphology	- tuberculation
Energy Dispersive X-ray spectroscop (EDS)	Chemical composition(Wt, %) of atomic elements	- tuberculation - slime
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(ICP)	Quantity of Inorganic substance	- tuberculation - slime
X-Ray Diffractometer(XRD)	Verification of crystal structure	- tuberculation

3. 연구결과

3.1 SEM 측정결과

Fig. 2에는 수집한 결절에 대한 SEM 측정 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 SEM 측정결과를 보면, 배율에 따라 보이는 상태는 다르나, 침상 또는 원형 등 다양한 형태로 존재하고 있는 것으로 보이며, 결절들은 연속적인 조직을 구성하기 보다는 전체적으로 매우 많은 Pore 등이 내부에 존재하는 것으로 판단된다. Sarin et al.(2001)이 Boston에서 수집한 주철관종 내 결절의 porosity는 39.56 ~ 54.33% 범위로 보고한바 있다. Fig. 2(a)에 나타난 조직은 Borch et al.(2008)이 수행한 결절에 대한 SEM 측정 결과에서 보여준 유사한 구조로, 이러한 결정구조를 geothite 또는 megnetite로 추정할 바 있다. 또한 Fig. 2(b)의 육각형과 유사한 구조들은 침상구조를 갖는 geothite에서 나타나는 구조로 보았다. Borch et al.(2008)은 SEM 측정

을 통하여 결절 내에서 원형구조를 갖는 밀집조직도 발견하였는데, 이러한 구조는 megnetite로 추정하였다.

Borch et al.(2008)은 결절 속에서 구균형태(Cocci-shaped)의 bacteria도 발견하여 보고한 바 있는데, Fig. 2에서도 국내에서 수집한 결절 속에도 일부 미생물로 추정되는 형태가 발견되었다. 다양한 미생물도 포함되어 있기 때문에, 부분적으로 미생물 형태로 보이는 조직(선형(Fig.2의 c)) 또는 원형(Fig.2의 (a)와 (d))도 촬영이 되었다. 따라서 결절이라 하더라도 단순 부식 생성물 또는 무기성분, 유기물만 구성된 것은 아니며, 다양한 입자들과 미생물 등이 혼합되어 존재하는 것으로 판단된다. Allen et al.(1980)도 미국내 7개 수도시설에서 결절 표면에 대해서 SEM을 이용해서 분석한 바 있는데, 7개 결절의 물리적인 특성은 유사하였고 모두 단단하지만 다공성 표면을 가지고 있는 것으로 나타났다. 또한 많은 사례에서 actinomycetes, algae, 그

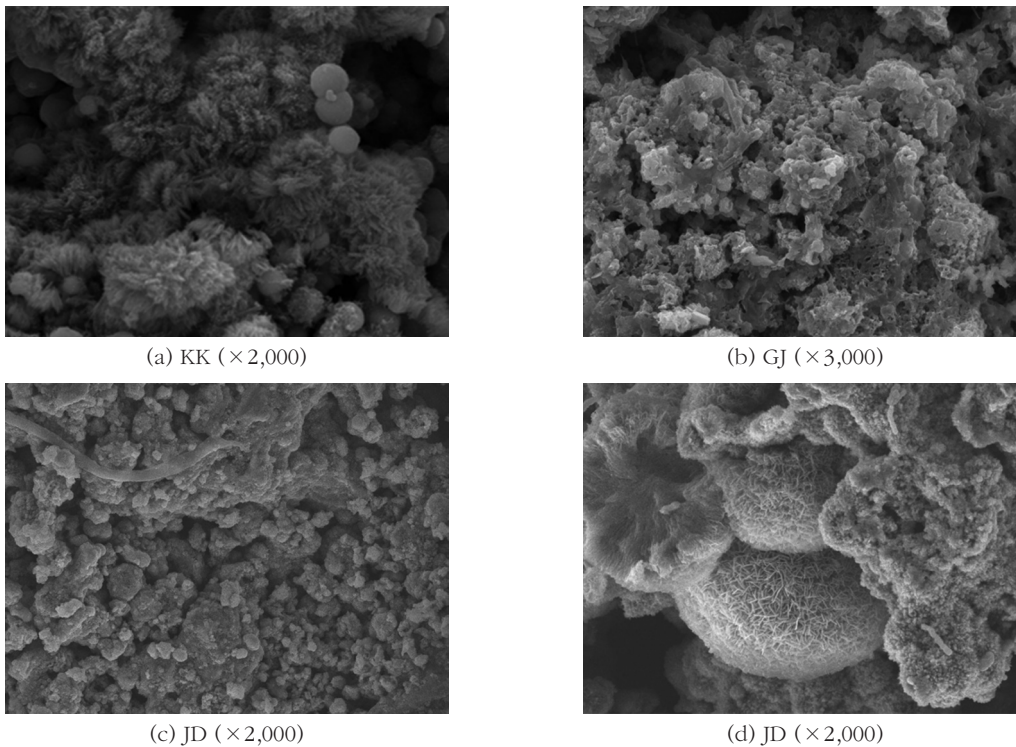


Fig. 2. Results of SEM analysis on collected tuberculation.

리고 diatoms 등과 같은 미생물들이 표면 또는 표면주변에서 발견된 바 있다.

3.2 VSS 측정결과

Fig. 3에는 수집한 관체의 결절과 슬라임에 대한 평균 VSS(Volatile suspended solid)를 나타내었다. VSS는 결절과 슬라임에 존재하는 휘발성부유고형물을 나타낸다. Fig. 3에서 결절의 평균 VSS는 12.03%, 슬라임은 24.18%로 결절보다 슬라임 속에 포함된 VSS의 양이 2배 정도 높았다. 그 이유는 결절은 주로 철 부식생성물로 철 성분이 대부분을 포함하고 있으나, 슬라임 등에는 이러한 미생물 등 유기물 성분비율이 더 높기 때문으로 판단된다. 이는 Vreeburg(2007)도 네덜란드 Amstelveensewag의 수돗물 속에 존재하는 관내 축적 입자를 포집하여 TSS(Total suspended solid)를 분석하였는데, 이중 VSS가 약 15 ~ 55%(평균적으로 33%)로 변화가 매우 심한 것으로 나타났으며, 대부분 이들 성분이 미생물학적인 프로세스로 발생하고 그 양이 증가하는 것으로 보고한 바 있기 때문이다.

Fig. 4에는 원수를 공급하는 무라이닝 회주철관(Unlined-CIP), 공업용수를 공급하는 닥타일주철관(Unlined-DIP), 그리고 정수를 공급하는 무라이닝 닥타일주철관(Unlined-DIP)과 강관(SP) 내 결절에 포함된 VSS를 비교하여 나타내었다. Fig. 4에서 보면, 공업용수를 공급하는 unlined-DIP의 VSS가 평균 18.22%로 가장 높았고, 원수 또는 정수를 공급하는 관종(Unlined-CIP, Unlined-DIP, SP)에서는 상대적으로 낮은 9.99 ~ 11.24%로 유사한 수준을 보였다. 공업용수를 공급하는 unlined-DIP가 타 용수공급의 관 재질에 비하여 가장 높은 VSS를 보였으며 이는 공업용수 처리공정이 응집, 침전과정까지만 진행되므로 상대적으로 미생물 및 유기물 제거효율이 낮기 때문에 VSS의 비중이 큰 것으로 추측된다.

Fig. 5에는 원수를 공급하는 concrete관, 그

리고 정수를 공급하는 SP, CML-DCIP 내부에 존재하는 슬라임 사이의 VSS를 비교하여 나타내었다. 슬라임 내 VSS는 정수를 공급하는 SP가 33.28%로 가장 높았고, 그 다음으로는 CML-DCIP가 14.10%이었으며, 원수를 공급하는 concrete관이 6.93%로 가장 낮게 나타났다. 이러한 이유는 내부 도장재로 사용되고 있는 시멘트모르터 또는 콘크리트 표면 자체가 폴리머 재질의 고분자 라이닝 재질에 비하여 미생물 등 프로세스의 발달에 더 취약하기 때문으로 보인다. Clark et al.(1994)은 고분자 재질인 PVC

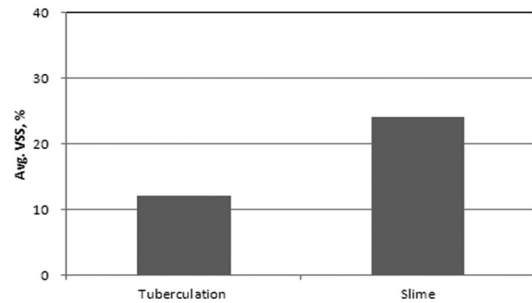


Fig. 3. Comparison of average VSS on tuberculation and slime.

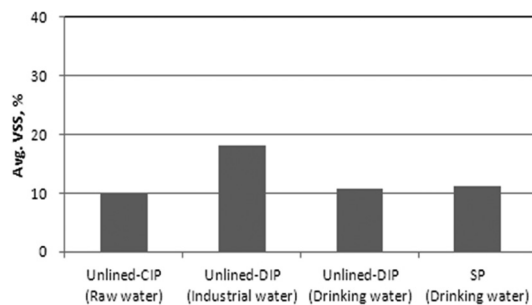


Fig. 4. Results of VSS analysis on tuberculation.

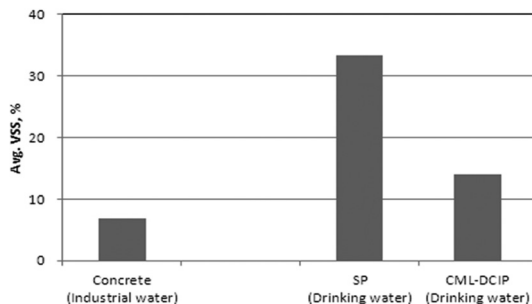


Fig. 5. Results of VSS analysis on slime.

와 PE에 비하여, CML-DCIP가 가장 낮은 미생물 막 농도를 보여주었고, 최근 Hallam et al.(2001)도 PVC와 MDPE가 잠재적으로 미생물 막의 성장에 더 좋은 것으로 보고 한바 있다. 그러나 일부 연구에서는 이와는 반대의 결과도 보고되고 있어 재질적 영향도 중요하나, 수질, 수리적 환경 또한 중요할 것으로 판단된다.

3.3 EDS 분석 결과

Fig. 6에는 수집한 관체에 대한 결절과 슬라임에 대한 EDS 분석결과를 질량 조성비(wt, %)로 나타내었다. Fig. 6에서 보면, 결절과 슬라임에 가장 많은 비중을 차지하고 있는 성분은 철 성분이며, 그 다음으로는 철 이외의 성분과 산화물 또는 화합물로 존재하는 산소 또는 탄소 성분 등의 유기물을 구성하고 있는 성분으로 보여 진다. 이는 결절 또는 슬라임에는 평균적으로 10 ~ 20%의 VSS가 존재하고 있기 때문이다. 그 외 비중이 높은 성분은 알루미늄(Al), 규소(Si), 그리고 망간(Mn) 성분이며, Mg, S, Cl, K, Ca 등이 존재하는 것으로 나타났다. 그 외 결절에는 관체에 따라 극미량의 Na, P, Ti, Ni, Cu 등이 분석되었으며, 슬라임에는 F, Na, P, Zn 등도 존재하였다(극미량 0.5% 이하로 Fig. 6에는 미포함).

따라서 전체적으로 관로 내부에 존재하는 결절과 슬라임의 주요성분은 철, 알루미늄, 규소, 망간 등이 주요성분으로 볼 수 있다. 이 중 철은

원수 속에 포함된 성분일 수도 있으나, 그 비중이 높은 것으로 보아 주철관중 또는 강관 등의 부식으로 인해 발생되었을 가능성이 더 높으며, 알루미늄과 규소 등은 원수 속에도 포함된 것일 수도 있으나 정수처리과정 중 혼화응집에 사용되는 응집제 성분 또는 여과지로 누출된 원인일 가능성이 존재한다. 다만 망간 등은 정수처리과정에서 사용되는 성분이 아니므로, 원수에 포함된 망간이 정수처리과정에서 제거되지 못하고 관로로 유입되어 결절 또는 슬라임 등과 함께 축적되어 있는 것으로 보인다. 또한 철 성분은 슬라임보다는 부식생성물인 결절 내부에 높은 비중을 차지하고 있고, 철 이외에 알루미늄, 망간, 그리고 규소 등은 결절보다 슬라임에서 주요 성분으로 나타났다.

Fig. 7에는 원수를 공급하는 unlined-CIP, 공업용수를 공급하는 unlined-DIP, 정수를 공급하는 unlined-DIP와 SP 내부에 존재하는 결절성분에 대한 EDS 분석결과이다. 결절 내 철 성분은 정수를 공급하는 SP, unlined-DIP 순으로 그 성분 비중이 높았고, 그 다음으로는 원수를 공급하는 unlined-CIP, 공업용수를 공급하는 unlined-DIP에서 철 성분 비중이 상대적으로 낮게 나타났다. 그 외 알루미늄, 규소, 망간 등은 반대로 공업용수를 공급하는 unlined-DIP가 상대적으로 그 비중이 높은 것으로 나타났다.

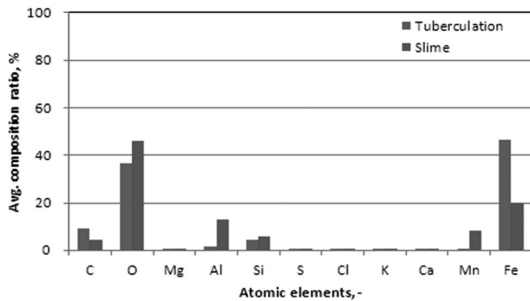


Fig. 6. Chemical composition comparison of atomic elements on tuberculation and slime.

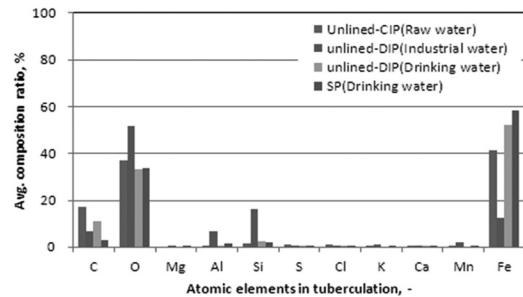


Fig. 7. Results of EDS analysis on tuberculation.

Fig. 8에는 원수를 공급하는 concrete관, 공업용수를 공급하는 SP, 그리고 정수를 공급하는 SP와 CML-DCIP 내부에 존재하는 슬라임에 대한 EDS 분석결과이다. Fig. 8에서 철 성분은 정수를 공급하는 CML-DCIP 내부에 존재하는 슬라임에서 비중이 가장 높았고, 공업용수를 공급하는 concrete관, SP 순이며, 정수를 공급하는 SP가 가장 낮았다.

정수를 공급하는 CML-DCIP 내부에 상대적으로 철 성분 비중이 높게 나타난 이유는 내시경 관측결과, 관 연결부 또는 각종 부속류 등이 부식이 심화되어 그 영향이 컸던 것으로 보여진다. 또한 원수를 공급하는 concrete관 내부에 존재하는 슬라임에서도 철 성분 비중이 높게 나타났다. 그 이유는 현재 concrete관이 매설된 구간은 SP 또는 Unlined-DIP가 혼재되어 매설되어 있어 이들 금속관종으로부터 발생된 철 성분이 concrete관으로 이동, 축적되어 있기 때문으로 판단된다. 반면, 알루미늄 성분은 공업용수와 정수를 공급하는 SP에서 그 비중이 높았고 정수를 공급하는 CML-DCIP에서 가장 낮았다.

3.4 ICP 분석결과

Fig. 9에는 수집한 결절과 슬라임에 대한 대표적인 6개 무기원소 성분(Fe, Cu, Mn, Zn, Ca, Al 등)에 대한 ICP 분석결과를 나타내었다. Fig. 9에서 보면, 결절 내 철 농도는 결절 1 kg 당 556.17 g으로 가장 높았고, 그 다음으로 알

루미늄이 4.53 g, Cu, Mn, Zn, 그리고 Ca 등은 0.04 ~ 1.71 g 수준이었다. 이러한 결과는 Gerke et al.(2008)이 수행한 연구와 유사한 결과를 보여주고 있다. Gerke et al.(2008)은 배수관망의 무라이닝 주철관종에서 채취한 결절에 대한 ICP 분석에서 철이 21 ~ 58%, 알루미늄이 0.07 ~ 1.70%, 황이 0.55 ~ 4.16%, 칼슘이 0.03 ~ 7.60%, 망간이 0.00 ~ 0.30%등으로 나타났고, 그 외 일부 납, 인, 구리, 니켈, 아연 등이 미소한 양으로 포함되어 있는 것으로 보고한 바 있다.

반면, 슬라임에서는 철 농도가 1 kg 당 136.49 g, 알루미늄이 109.38 g, 망간이 54.39 g, 칼슘이 6.63 g, 구리와 아연이 각각 0.33 g, 0.91 g으로 가장 낮았다. 따라서 슬라임에서는 무기성분의 양보다는 유기물질 등의 함유량이 더 높은 것으로 보인다. 이는 VSS 분석에서 슬라임의 VSS가 결절에 비해 상대적으로 높았던 결과와도 일치한다.

Fig. 10에는 원수를 공급하는 unlined-CIP, 공업용수를 공급하는 unlined-DIP, 그리고 정수를 공급하는 unlined-DIP와 SP 내부에 존재하는 결절성분의 ICP 분석결과이다. 원수를 공급하는 unlined-CIP와 정수를 공급하는 SP의 결절에서 철 농도는 각각 616.91 g/kg, 613.52 g/kg으로 비슷한 수준이었으며, 그 다음으로 정수를 공급하는 unlined-DIP가 538.85 g/kg, 공업용수를 공급하는 unlined-DIP가

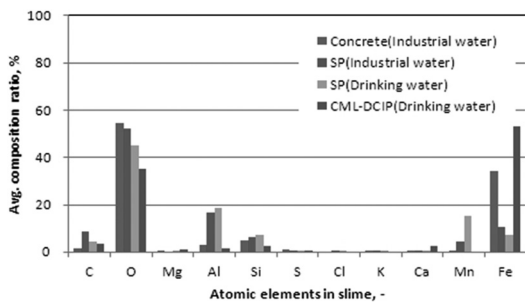


Fig. 8. Results of EDS analysis on slime.

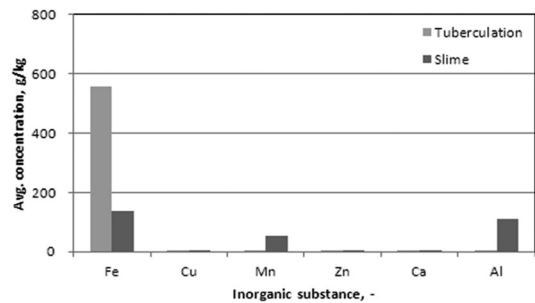


Fig. 9. Chemical composition comparison of inorganic substance on tuberculation and slime.

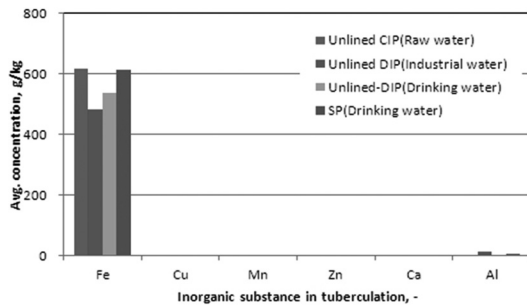


Fig. 10. Results of ICP analysis on tuberculation.

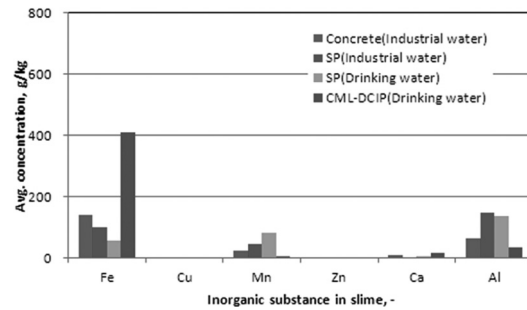


Fig. 11. Results of ICP analysis on slime.

483.96 g/kg으로 낮게 나타났다.

반면, 알루미늄은 공업용수를 공급하는 unlined-DIP에서 12.47 g/kg으로 가장 높았고, 그 다음으로는 정수를 공급하는 SP가 4.01 g/kg으로 분석되었다. 망간은 원수를 공급하는 unlined-CIP 결절에서 3.75 g/kg으로 가장 높았으며, 그 다음은 공업용수를 공급하는 unlined-DIP가 2.70 g/kg, 정수를 공급하는 SP가 0.70 g/kg으로 가장 낮았다.

Fig. 11에는 공업용수를 공급하는 concrete 관과 SP, 그리고 정수를 공급하는 SP와 CML-DCIP 내부에 존재하는 슬라임에 대한 ICP 분석 결과이다. Fig. 11에서 보면, 철 성분 농도는 정수를 공급하는 CML-DCIP가 410.77 g/kg으로 가장 높았고, 그 다음으로는 공업용수를 공급하는 concrete관이 139.56 g/kg, SP가 100.60 g/kg이었으며, 정수를 공급하는 SP의 철 성분 농도가 56 g/kg으로 가장 낮았다.

반면, 알루미늄은 공업용수와 정수를 공급하는 SP의 슬라임에서 각각 147.48 g/kg, 137.15 g/kg으로 가장 높았으며, 그 다음으로는 공업용수를 공급하는 concrete관이 63.14 g/kg이었고, 정수를 공급하는 CML-DCIP 슬라임에서 34.20 g/kg으로 가장 낮게 나타났다. 망간도 알루미늄과 비슷한 경향을 보였으며, 칼슘 성분은 반대로 CML-DCIP에서 16.11 g/kg으로 가장 높았고, 그 다음으로는 concrete관, 그리고 정수와 공업용수를 공급하는 SP 순으로 분석되었다.

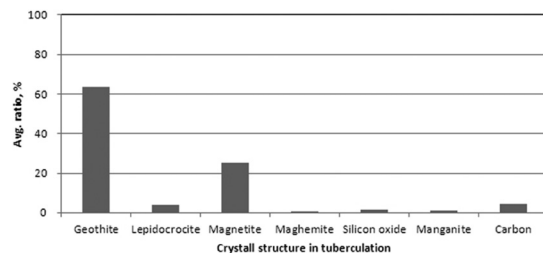


Fig. 12. Results of XRD analysis on tuberculation.

3.5 XRD 분석결과

Fig. 12에는 국내에서 수집한 관체의 결절에 대한 XRD를 이용하여 분석한 결정구조를 나타내었다. Friedman et al.(2004)이 기존 문헌을 토대로 조사한 결과를 보면, 가장 대표적으로 나타나는 광물로 magnetite, geothite, lepidocrocite, siderate, calcite 등 20 여종을 보고한바 있다. 반면, Fig. 12에서 국내에서 수집한 관체의 결절에서는 geothite(FeO(OH)), lepidocrocite(γ -FeO(OH)), magnetite (Fe_3O_4), maghemite (Fe_2O_3), silicon oxide(SiO), manganite ($MnO(OH)$), carbon(C) 등이 발견되었다. 이 중 geothite, lepidocrocite, magnetite, maghemite 등은 부식으로 발생하는 결정이며, 그 외 silicon oxide, manganite, carbon 등은 부식생성물 보다는 관 내 유입된 망간 산화물 또는 모래여과지 또는 활성탄 흡착치로부터 유출될 수 있는 미세입자로 추정된다. Fig. 12에서 국내에서 수집한 전체 부식생성물 중 가장 높은 비율을 차지하고 있는 것은 geothite로 63.4%, 그

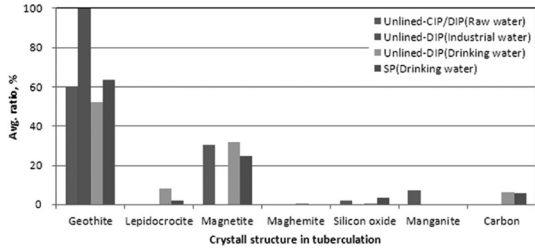


Fig. 13. Results of tuberculation XRD analysis on pipe material.

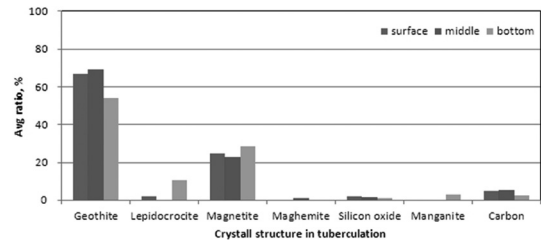


Fig. 14. Results of XRD analysis according to the location of tuberculation.

다음은 magnetite가 25.2%, lepidocrocite가 4.1%, maghemite가 0.3% 순으로 나타났다.

Fig. 13에서 관종별/용도별로 보면, geothite는 공업용수를 공급하는 unlined-DIP에서는 100%로 가장 높게 나타났으며, 그 외는 52.2 ~ 63.5%로 유사한 수준으로 보였다. lepidocrocite는 정수를 공급하는 unlined-DIP와 SP에서만 각각 8.1%, 2.2%가 존재하는 것으로 나타났으며, 다른 관종 또는 용도로 사용 중인 관에서는 나타나지 않았다. maghemite는 unlined-DIP에서 일부 발견되었다.

Fig. 14에서 각 결절의 표면층(surface, 주로 붉은 색 표면), 중간층(middle, 주로 검은색), 그리고 바닥층(bottom, 검은색)으로 구분해서 보면, 바닥층 또는 표면보다 중간층에는 geothite가 그리고 바닥층에는 magnetite가 더 높은 비중을 차지하고 있는 것으로 보인다. 다만 Evans et al.(1937)은 부식침전물을 구성하는 서로 다른 산화철이 계층구조를 이루고 있다고 언급한 바 있는 산화철은 주로 Magnetite(Fe_3O_4)(자철석, 산화철로 층상구조를 이루며, 검은 색을 띤다), 그리고 Geothite($\alpha-FeOOH$)(침철석, 침상 결정을 이루며 갈색, 적갈색을 띤다) 또는 Lepidocrocite($\gamma-FeO(OH)$)(산화철 수화물로 오렌지 색을 띤다)를 포함하고 있다고 하였다. 그러나 본 연구에서 분석한 결과에 따르면, 비록 결절 표면이 적색 또는 오렌지색을 띠고, 내부는 검은색을 띤다고 해서 반드시 Magnetite, Geothite 또는 Lepidocrocite라고 판단하기는 다소 어려울 것으로 판단된다. 이는 표면 또는

중간 하부 층에 대부분 색깔의 구분 없이 Magnetite, Geothite, 그리고 Lepidocrocite 등이 존재하는 것으로 나타났기 때문이다. Sarin 등(2001)이 Boston에서 수집한 결절 분석에서도 그 위치에 관계없이 Geothite가 33.6~79.3%, Magnetite는 20.7 ~ 46.2%, 그리고 Lepidocrocite가 0.0 ~ 20.2%로 보고한 바 있다.

4. 결론

본 연구에서는 국내 상수관로 내 존재하는 다양한 슬라임 등 축적물질과 부식으로 인해 관 내부에 형성된 결절 등에 대한 물리화학적인 특성을 분석하였고, 그 결과는 다음과 같다.

첫째, 관 내부에 존재하는 물질 중 휘발성부유 고형물(VSS)이 차지하는 비율이 평균적으로 슬라임은 24.18%, 결절은 12.03%로 나타나 슬라임 중 유기물 농도가 높은 것으로 나타났다. VSS는 주로 미생물학적인 프로세스로 발생하는 것으로 보인다.

둘째, 슬라임과 결절에 대해 성분과 조성 등을 관 용도별, 관종별로 조사한 결과, 관로 내부에 존재하는 주요 성분으로는 철 부식생성물, 알루미늄, 망간, 규소 등이며, 특히 결절 중에서 철이 차지하는 비율은 대부분 60%이상으로 나타났다. 이중 철 부식생성물은 대부분 관 내 금속관의 부식이 진행되면서 발생되므로 관 자체에서 발생하는 특성이 있다. 슬라임 성분 중에도 철 성분이 높게 나타나는데, 이는 플라스틱 관이라고 하더라도 그 이전의 금속성 관로와 관

망시스템내 밸브, 펌프 등의 부속설비의 부식에 의한 영향으로 발생된 입자성의 철 등이 관로 내부를 부유·이동하여 침전 및 축적되었을 가능성이 높다. 따라서 비록 내식성 재질의 관종이라 하더라도 표면에 침전된 슬라임에는 적수 등을 유발할 가능성이 존재하는 철 부식 입자들도 존재하고 있음을 파악할 수 있다. 알루미늄도 원수 속에 일부 존재하나, 정수처리공정의 혼화응집 공정에서 주로 알루미늄이 포함된 고분자응집제를 주로 사용한다는 측면에서 혼화응집 후 여과 공정 등에서 제거되지 못하고, 관로 내로 유입되어 후응집, 침전 등이 발생한 것으로 판단된다. 망간 등은 원수 속에 존재하며, 대부분 정수처리 공정에서 제거가 되나, 미량의 망간이온이 정수처리공정이나 관로유하 중 산화되어 입자성 산화망간으로 침전, 축적하게 된다.

셋째, 부식생성물을 제외한 활성탄 성분 일부가 XRD에서 관측되었는데, 활성탄 흡착지 또는 안트라사이트를 운영하는 시설로부터 미세한 입자들이 관로내로 유입되어 침전 또는 기존 슬라임과 결합에 포획되어 존재하는 것으로 보여진다. 모래 미세입자로 판단되는 SiO_2 입자들도 EDS, ICP 또는 XRD 분석에서 관측되었는데, 이는 원수에서 발생하였으나 정수처리공정에서 미 제거되었거나 혹은 모래여과공정에서 발생되었을 가능성이 높은 것으로 판단된다.

넷째, XRD 분석결과, 부식생성물로 발생되는 결정구조는 Geothite>Magnetite>Lepidocrocite>maghemite 순으로 나타났으며, 표면에서 하부까지 다양하게 나타났다.

다섯째, 상수관로 내부에 존재하는 대표적인 입자성 물질, 활성탄 미세입자, 모래 미세입자, 철 부식생성물, 알루미늄, 망간 등을 저감하기 위해서는 이러한 물질의 발생원을 최대한 억제하여 관로 내로의 유입을 방지(정수처리공정 개선)해야 함은 물론이며, 이러한 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 플러싱을 포함한 다양한 관내부 세척 기술의 적용(적정 유속 등)이 필요할 것으로 판단된다.

References

- Allen, M. J., Taylor, R. H. & Geldreich, E. E. (1980). The occurrence of microorganisms in water main encrustations. *J. Am. Wat. Wks. Assoc.* 72, pp. 614-625.
- Borch, T., Camper, A.K., Biederman, J.A., Butterfield, P.W., Gerlach, R., and Amonette, J.E. (2008). Evaluation of characterization techniques for iron pipe corrosion products and iron oxide thin films, *Journal of environmental engineering*, October, pp. 835~844.
- Clark, R.M., Lykins, B.W., Block, J.C., Wymer, L.J. and Reasoner, D.J. (1994). Water quality changes in a simulated distribution system. *Aqua* 43, pp. 263.
- Clement, J.A., Sandvig, A., Snoeyink, V., Kriven, W. & Sarin, P. (1998). "Analyses and interpretation of the physical, chemical and biological characteristics of distribution system pipe scales". In *Proc. AWWA WQTC*, San Diego, Ca.
- Emde, K.M.E.; Smith, D.W.; Facey, R. (1992.). Initial investigation of microbially influenced corrosion (MIC) in a low temperature water distribution system. *Water-Research*, 26, pp. 169-175
- Evans, U.R. (1937), *Metallic corrosion, Passivity and Protection*, London: Edward Arnold Ltd
- Friedman M., Martel K., Hill A. (2004), *Establishing Site-Specific Flushing Velocities*, AWWARF
- Gerke, T., Maynard, B., Schock, M.R., Lytle, D.L. (2008), Physiochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system : Possible new insights on their formation and growth, *Corrosion science* 50, pp. 2030~2039.
- Hallam, N.B., West, J.R., Forster, C.F. and Simms, J. (2001), The potential for bio-film growth in water distribution systems. *Water Research* 35(17), pp. 4063.
- Kolle, W., & Rosch, H. (1980), Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter mineralogischen Gesichtspunkten, *Vom Wasser*

- 55, pp. 159~178
- LeChevallier, M. W., T. M. Babcock, and R. G. Lee.(1987). Examination and characterization of distribution system biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* 53, pp. 2714 - 2724.
- Nagy L. A., Olson B. H.(1985) Occurrence and significance of bacteria, fungi, and yeasts associated with distribution pipe surfaces. *Proceedings of the American Water Works Association, Water Quality Technical Conference.* (American Water Works Association, Denver, Colo), p 213.
- Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Kriven, W.M. and Clement, J.A.(2001), Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Wat. Res.* Vol. 35, No. 12, pp. 2961 - 2969.
- Smith, S. E., Colbourne, J. S., Holt, D. M., Lloyd, B., and Bisset, A., (1997). "An Examination of Nature and Occurrence of Deposits in Distribution System and Their Effect on Water Quality", *Proceeding of Water Quality Technology Conference*, Denver, Colo, AWWA
- Vreeburg, J.H.G. (2007); "*Discolouration in drinking water systems: a particular approach*", Civil Engineering, TU Delft, PhD Thesis, ISBN: 978-90-74741-91-0
- Walski, T.M. (1991). "Understanding Solids Transport in Water Distribution Systems". *Water Quality Modelling In Distribution Systems*, USA, pp 305-309.