

## CCPP 조절에 따른 모의 상수관로의 부식특성에 관한 연구

김도환<sup>†</sup> · 이재인 · 이지형 · 한동엽 · 김동윤\* · 홍순헌\*\*

(주)삼영건설기술공사 · \*부산대학교 환경공학과 명예교수 · \*\*국립밀양대학교 토목공학과

(2005년 5월 19일 접수, 2005년 11월 30일 채택)

### Corrosion Characteristics by CCPP Control in Simulated Distribution System

Do-Hwan Kim<sup>†</sup> · Jae-In Lee · Ji-Hyung Lee · Dong-Yueb Han · Dong-Youn Kim\* · Soon-Heon Hong\*\*

Sam Young Engineering Consultants Co., LTD. · \*Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Prof. Emeritus

\*\*Department of Civil Engineering, Miryang National University

**ABSTRACT :** This study was performed to investigate the efficiency of the corrosion prevention in the simulated distribution system using CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential) as the anti-corrosive index by adjusting pH, total dissolved solids, alkalinity and calcium hardness in the water treatment pilot process. The materials of the simulated distribution system(SDS) were equipped with same materials of real field water distribution system. CCPP concentrations controlled by Ca(OH)<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gas and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the simulated distribution system and uncontrolled by the chemicals in the general water distribution system were average 0.61 mg/L and -7.77 mg/L. The concentrations of heavy metals like Fe, Zn, Cu ions in effluent water of the simulated distribution system controlled with water quality were decreased rather than the general water distribution system uncontrolled with water quality. In simulated distribution system(SDS), corrosion prevention film formed by CCPP control was observed that scale was come into forming six months later and it was formed into density as time goes on. We were analyzed XRD(X-ray diffraction) for investigating component of crystal compounds and structure for galvanized steel pipe(15 mm). Finding on analysis, scale was compounded to Zn<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O(Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate) after ten months later and it was compounded on CaCO<sub>3</sub>(Calcium Carbonate) and ZnCO<sub>3</sub>(Smithsonite) after nineteen months later.

**Key Words :** Corrosion Prevention, Simulated Distribution System, CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential), Water Distribution System, Heavy Metal

**요약 :** 본 연구에서는 pilot 정수처리 공정 내에서 pH, 총용존고형물(TDS), 알칼리도 및 칼슘경도 등을 조절하여 송·배·급수관내의 CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential)를 생성시켰으며 이 생성된 수용액이 모의관로에서 어느 정도 부식방지 효과가 있는지를 조사하였다. CCPP로 조절된 처리수는 실제 송·배·급수시스템에 사용되고 있는 상수도 관망의 재질을 선택하여 모의관로(Simulated Distribution System, SDS) pilot plant를 만들어 운전하였다. 운전결과 Ca(OH)<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gas, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등으로 수질을 조절한 모의관로와 조절하지 않은 매설관로에서의 CCPP 농도는 평균 0.61 mg/L 및 -7.77 mg/L로 많은 차이를 보였다. 또한 수질을 조절한 모의관로와 조절하지 않은 매설관로 유출수의 Fe, Zn, Cu 이온들의 분석결과 모의관로의 경우가 매설관로에 비해 중금속 농도변화가 크게 저감되었다. 모의관로에서 CCPP 조절에 의해 형성된 피막은 6개월이 경과한 이후에는 scale이 형성되었으며 시간이 경과할수록 보다 조밀하고 고르게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 수질조절 후 형성된 방식 피막의 결정화합물 성분 및 구조를 파악하기 위해 아연도강관 내벽에 형성된 scale의 XRD 분석을 실시하였다. 분석결과 10개월이 경과한 경우에는 Zn<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O(Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate)로 나타났으며 19개월이 경과한 후의 XRD 분석결과는 CaCO<sub>3</sub>(Calcium Carbonate) 및 ZnCO<sub>3</sub>(Smithsonite) 형태로 변화하는 것을 알 수 있었다.

**주제어 :** 부식방지, 모의관로, CCPP(탄산칼슘 침전능), 상수도 관망, 중금속

## 1. 서론

정수장에서 처리되어진 물을 안정적으로 소비자에게 공급하기 위해서는 상수도 시설의 운영 및 유지관리가 매우 중요하다. 이러한 상수도시설 관리상의 신뢰성 확보를 위해서는 안정적인 수량을 확보할 수 있는 상수원의 확보와 원수수질의 보전, 정수처리 기술의 개선과 개발이 필요하며, 무엇

보다도 신뢰할 수 있는 송·배·급수시스템의 확립 및 관로의 정비가 특히 요구된다고 할 수 있다. 더욱이 양질의 수돗물을 안전하고 안정적으로 공급받기 원하는 소비자들의 욕구를 충족시키기 위하여 정수장에서 처리된 양질의 수돗물이 송·배·급수되는 과정에서 다시 오염되지 않도록 제어하는 것도 중요한 고려사항이라고 볼 수 있다.

우리나라 상수원수의 경우 경도 및 알칼리도가 낮아서 부식성이 높은데다 정수처리 공정상에서 전염소 처리와 응집제 투입 등에 의한 Cl<sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 증가로 부식성이 증가하기 때문에 부식성 수질에 대한 평가와 부식성 수질제어를 위

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: dhkim7441@pusan.ac.kr

Tel: 051-505-3030

Fax: 051-817-4085

한 수처리 방법의 도입이 필요한 실정이다. 부식된 관은 관 내의 수질을 악화시켜 종종 적수 등의 수질문제를 야기하기도 하며 부식으로 인한 증금속 등이 용출되는 문제점이 있다. 물론 2차 오염을 방지하기 위한 대안으로서 국내에서는 노후화된 관로를 많은 예산을 소비하여 새로운 관로로 교체하거나 갱생하는 방법 등을 주로 채택하고 있는 실정이다.

국내의 부식방지에 관한 연구들은 과거 많은 연구들이 진행되어 왔고 현재 연구들이 진행 중에 있으나 상수도 관로의 부식 및 노후화에 기인하는 문제점을 개선하기 위하여 관체의 부식상태 및 노후화의 진단, 영향인자별 특성 등의 원인 분석이 이루어지고 있다.<sup>1~4)</sup> 상수도 관망 시스템의 종합적이고 근본적인 계획을 진행하고 있는 추세이나 관로 내부부식의 원인이 되는 부식성 수질을 조절하여 상수도 관로 내부부식을 방지하는 연구에 있어서는 국내에서의 연구단계가 아직 미비한 실정이라 할 수 있다.

상수도 관로의 부식을 방지하기 위한 수질조절은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CO}_2$  gas,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  등의 약품을 사용하여 수중의 pH, 알칼리도 및 칼슘경도를 조절하는 방법<sup>5)</sup>이 있으며 이는 타 방법에 비해 가장 경제적인 방법으로 알려져 있다. 수돗물에서 부식성은 부식성 지수를 이용하여 평가할 수 있으며 이러한 부식지수를 이용하여 평가하는 방법은 부식의 발생여부를 예측하고 부식성 수질조절에 대한 정보를 제공하는데 이용이 된다.<sup>6,7)</sup> 가장 대표적인 부식성 지수는 탄산칼슘 침전 원리에 근거한 지수들로서 Langelier Saturation Index(LSI), Larson Index(LI), Ryznar Index(RI) 및 Calcium Carbonate Precipitation Potential(CCPP) 등이 있다. 여기서 CCPP란 수용액 내에서 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )의 과포화 용해도 조건을 만들면 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )의 포화용액 농도를 유지할 때 까지 과포화된 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )은 관내 표면에 얇은 피막을 형성하여 여러 가지 금속관내의 표면과 흐르는 부식성 수돗물과의 접촉이 차단되어 부식이 방지되는 것이다.<sup>8,9)</sup> 물론 LSI(Langelier Saturation Index)와 RI(Ryznar Index) 역시 탄산

칼슘( $\text{CaCO}_3$ )의 침전 경향을 나타내지만 이들 지수는 pH의 변화를 주요 변수로 사용하기 때문에 단지 정성적인 의미만을 나타낸다. 그러나 CCPP는 pH, 수온, 알칼리도, 칼슘경도 및 총용존고형물(TDS) 등의 수질들을 이용하여 CCPP 농도를 계산하므로 물의 부식성 경향을 보다 민감하게 반영하고 수중의 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ) 과포화 정도에 대한 농도단위로 표현하기 때문에 정량적인 의미를 띠고 있다.<sup>10,11)</sup> 따라서 정수처리시 알칼리도, 칼슘경도, pH를 조절하면 상수도 관로 내에 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )과 같은 탄산염계의 방식막이 형성되어 물과 직접적인 접촉을 막게 되므로 관로의 내부부식을 방지할 수 있다.

본 연구에서는 정수처리 공정 내에서 pH, 알칼리도 및 칼슘경도 등을 조절함으로써 CCPP(Calcium Carbonate Precipitation Potential)를 조절하고 처리수는 모의관로 시스템(Simulated Distribution System, SDS)으로 유입시켜 관망의 부식을 방지하는 연구를 수행하였다. 이에 부식성 수질조절에 따른 수질변화를 관찰하였으며 모의관로(SDS)에서 증금속 용출 농도를 조사하였다. 최종 정수지에서 pH와 알칼리도를 조절하여 모의관로 내부의 방식막 형성 정도를 관찰하기 위해 표면조사와 조성분석을 실시하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. Pilot 고도정수처리 공정

본 연구에서 사용된 정수처리 Pilot plant의 운전유량은  $80 \text{ m}^3/\text{day}$ 로 운전하였으며 각 단위공정으로는 전오존, 응집/침전(맥동식), 사여과, 후오존, BAC 공정으로 처리되고 원수로는 N강 원수를  $3.0 \sim 3.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ 로 유입하여 운전하였다. Fig. 1은 Pilot plant의 공정도로서 약품의 주입은 응집조 초기 단계에서  $\text{CO}_2$  gas와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입하고 고도정수가 이루어진 최종정수지에서  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 주입하여 pH가 8.0~8.3이 유지되도록 운전을 하였다. pH를 8.0 이상으로 조절하여야

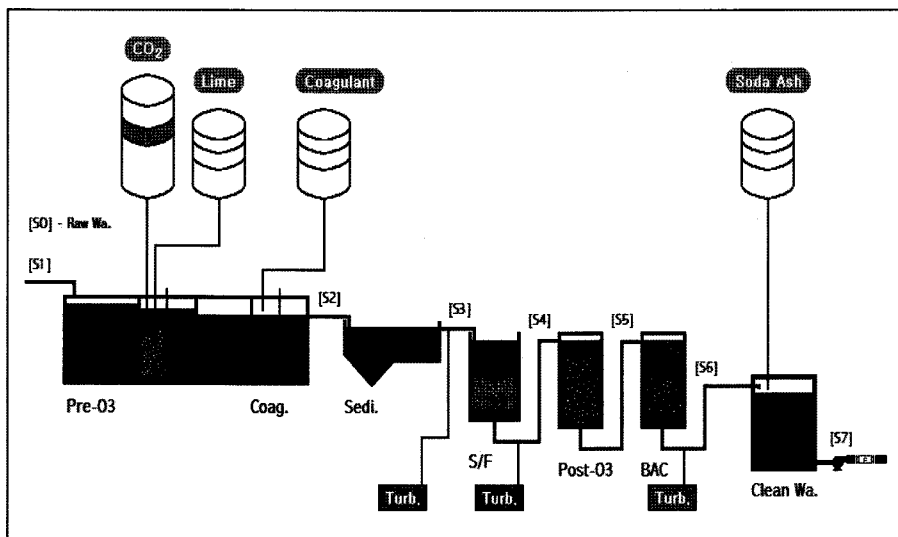


Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant for advanced water treatment.

CCPP 농도가 양(+)의 값으로 유지되며 상수도 관망 내에서 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)의 피막이 형성되기 때문이다. 또한 pH의 먹는물 수질기준이 6.5~8.5 범위이기 때문에 본 연구에서는 최종처리수 pH를 8.0~8.3 범위로 조절하였다. 각 단위공정별 수질의 변화를 관찰하기 위하여 채수지점을 S0~S7로 선정하고 분석을 실시하였다.

CCPP 조절을 위해 주입된 알칼리제와 pH조절을 위해 주입된 CO<sub>2</sub> gas 등의 약품주입량은 Deffeyes Diagram을 이용하여 산정하였다.<sup>12)</sup> 알칼리도와 pH의 수질조절을 위해 Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 CO<sub>2</sub> gas를 사용하였다. Ca(OH)<sub>2</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 각각 1.0~5.0%, 6.0~7.0% 용액을 제조하여 주입하였고, CO<sub>2</sub> gas는 99.9% 공업용 액화탄산가스를 미량조절 밸브로 주입하였다.

각 공정별 수질변화를 측정하기 위해 pH, 수온, 알칼리도, 칼슘농도, 총용존고형물(TDS)을 주 1회 이상 측정하였다. 물의 부식성을 평가하기 위한 부식지수는 CCPP를 이용하였고, CCPP는 RTW model을 이용하여 계산되어 정량적인 의미를 띠고 있다. 또한 Ca(OH)<sub>2</sub> 사용에 따른 탁도 변화를 관찰하기 위하여 침전조, 사여과조 및 활성탄 접촉조에 설치된 탁도계(On-line turbidity meter, HACH)를 이용하였다.

### 2.2. 연속식 모의관로 시스템(SDS)

고도정수공정 pilot plant와 연계되어 있는 모의관로 시설은 크게 송·배·급수관으로 Fig. 2와 같이 구성되어 있다. 모의관로는 B시 상수도 관종으로 사용되고 있는 재질을 선택하였고, 송수관(도복장강관), 배수관(덕타일 주철관), 급수관(스테인리스 강관), 옥내급수관(아연도 강관, 동관, 스테인리스 강관)으로 구성되어 자연유하에 의해 유속이 유지되도록 연속식 흐름으로 모의관로 시스템에 적용하였다.

모의관로의 사양과 유속은 Table 1과 같으며 아연도 강관은 건설부 고시에 의거 94년 4월 1일부터 사용이 금지되어 그 구성비율이 점점 감소하고 있으나 아직 국내에서 3.9%(4,869 km) 정도는 사용<sup>13)</sup>되고 있어서 부식영향 등을 조사하기 위해 선택하였다. 총 모의관로의 연장 길이는 150 m로 각 재질별 연장은 상수도 관종 구성비율을 감안하여 설계하였다. 부식성 수질이 조절된 최종처리수의 모의관로에서 유속은 저류조에서 자연유하에 의해 흐르도록 함으로써 각 관종의 내경과 연장 길이에 따라 유속의 차이가 있었다. 송수관인 강관은 직경 80 mm이고 관내 유속은 2.5~2.6 m/sec이며, 배수관의 경우 주철관(DCIP)으로 직경은 80

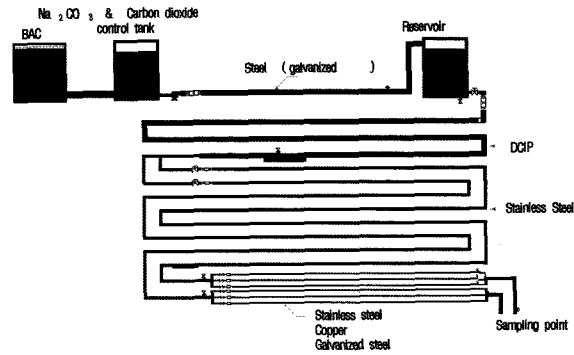


Fig. 2. Schematic diagram of simulated distribution system (SDS).

mm, 유속은 0.15~0.2 m/sec로 운전되었다. 급수관 재질은 스테인리스 강관(STS 304)을 사용하였고 직경 32 mm, 유속 0.35~0.45 m/sec로 운전되었으며, 옥내급수관으로는 아연도 강관, 동관, 스테인리스 강관을 선정하였으며, 직경 15 mm, 관내 유속은 평균 0.5~0.8 m/sec로 유지되었다. BAC 처리수의 유출유량은 평균 2.16 m<sup>3</sup>/hr로 운전이 되었으며 관종별 평균 체류시간은 송수관의 경우 3분 15초, 배수관 6분 29초, 급수관 30.5초, 옥내 인입관 2.7초로 운전되었다. 모의관로에서 수질변화와 중금속 용출정도를 확인하기 위해 채수지점을 Fig. 2에서와 같이 모의관로의 말단부에서 채수를 하였다.

### 2.3. CCPP 계산 및 시료 분석방법

CCPP 농도를 구하기 위해서 AWWA(American Water Works Association)에서 고안한 RTW(Rothberg, Tamburini & Winsor) model ver. 3.0을 이용하였다.<sup>14)</sup> 상수도 관망과 상수처리 공정 중의 부식제어와 부식방지를 위한 화학공정에 있어서 RTW model은 물의 부식성을 평가하고 관로에서의 부식작용과 화학적 방법에 의한 상수처리 과정에서 나타나는 문제점들을 해결하기 위한 목적으로 개발되었으며 CCPP법의 적용에 따른 물의 안정성을 평가하고 적용한 화학적 처리방법으로부터 도출된 수질인자들의 변화를 예측하는데 사용된다. RTW model에서 CCPP 농도를 계산하기 위해 입력변수들인 TDS, 수온, pH, 칼슘농도 및 알칼리도 등의 수질분석 데이터들을 입력하여야 한다. RTW model에서 CCPP 값에 가장 영향을 많이 주는 인자로는 pH로서 pH를 대략 8.0 이상 유지하여야 CCPP 지수 값이 양의 값을 가질 수 있다.

Table 1. The composition of simulated distribution system

Classification	The kind of pipe	The diameter/length of pipe	The flow velocity	The retention time	Type
The water(main) pipe	Steel pipe	80 mm/23.4 m	2.5~2.6 m/s	3 min. 15 sec	Continued flow
The distributing pipe	Ductile cast iron pipe(DCIP)	80 mm/46.5 m	0.15~0.2 m/s	6 min. 29 sec	
The service pipe	Stainless steel pipe(STS304)	32 mm/71.8 m	0.35~0.45 m/s	30.5 sec	
The indoor pipe	Copper pipe	15 mm/9.0 m	0.5~0.8 m/s	2.7 sec	
	Stainless steel pipe(STS304) Galvanized steel pipe				

시료의 분석방법은 pH와 수온의 경우 현장에서 즉시 측정할 수 있도록 휴대용 pH meter(ORION model 240A+)를 사용하였으며, TDS 측정 meter는 ORION model 32 휴대용을 사용하였다. 칼슘경도와 알칼리도는 습식법으로 분석을 수행하였는데 알칼리도의 경우 standard methods에 준하여 분석을 하였다. 그리고 칼슘경도는 먹는물 수질 검사법에 의하여 분석을 실시하였다. 정수처리 단위공정 중 S0, S7 지점의 시료 및 모의관로와 매설관로에서의 시료는 주 1회 중금속(Fe, Zn, Cu)과 음이온( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ )을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. Monitoring 지점별 수질변화

Pilot plant에 유입되는 원수, BAC 처리수, 내부부식 방지를 위해 조절되어진 최종정수 및 모의관로의 관말지점에서 수중의 pH, 알칼리도, 칼슘경도 등을 측정하였다. pH의 경우 Fig. 3과 같이 운전기간 동안 원수의 pH 변화가 가장 큰 것으로 나타났는데 pH 6.72~9.78(평균 7.86)로 계절별 수질특성이 확연히 다르게 관찰되었다. 이는 낙동강 수계의 특징적인 현상이라 할 수 있다.

BAC 처리수의 pH는 6.0~7.75(평균 6.76), 최종정수 7.23~9.34(평균 8.43), 모의관로(SDS) 7.32~9.30(평균 8.48)로 분석되었다. 최종정수와 모의관로의 pH는 Fig. 3과 같이 각각 유사한 경향을 나타내고 있다. 최종정수의 목표 pH를 8.0~8.3 이내로 조절하고자 하였으나 유입 유량 및 수질의 변화 등으로 수질조절 후 최종정수의 평균 pH는 8.43으로 나타났다. 원수의 pH는 겨울철과 봄철에는 높은 경향을 보이고 4월 이후의 여름철까지는 pH 7.0~7.5 사이를 유지하는 것으로 조사되었다. 그리고 9월 이후부터는 다시 pH가 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 4는 각 지점별 알칼리도의 변화를 나타낸 그림으로 원수 26.4~65.0(평균 47.5) mg  $CaCO_3/L$ , BAC 처리수 14.3~61.0(평균 36.2) mg  $CaCO_3/L$ , 최종정수 40.8~82.5(평균 60.1) mg  $CaCO_3/L$  및 모의관로(SDS) 40.6~81.0(평균 59.7) mg  $CaCO_3/L$ 로 나타났다. 계절에 따른 BAC 처리수의 알칼리도가 가장 낮은 것으로 나타났으며 이는 고도정수처리 공정 중에서 BAC의 여과공정에 의해 알칼리도 유발물질( $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ )들이 제거되었기 때문이다.

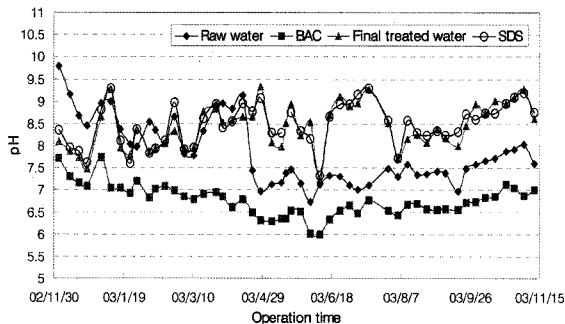


Fig. 3. Variation of pH for operating periods.

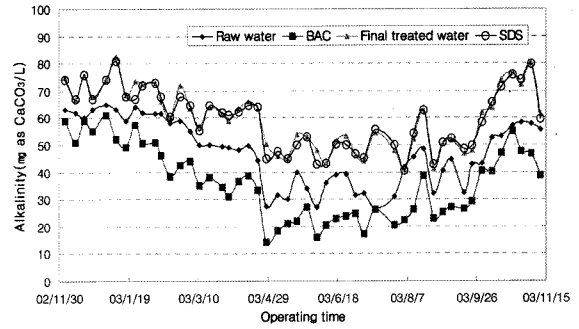


Fig. 4. Variation of alkalinity for operating periods.

칼슘경도의 변화는 Fig. 5와 같으며 계절에 따른 변화가 확연히 다름을 알 수 있다. 원수의 칼슘경도는 24.8~75.9(평균 50.2) mg  $CaCO_3/L$ 였고 BAC 처리수 32.8~90.9(평균 57.7) mg  $CaCO_3/L$ , 최종정수 33.6~92.5(평균 56.7) mg  $CaCO_3/L$ , 모의관로(SDS) 33.2~86.9(평균 55.8) mg  $CaCO_3/L$ 로 나타났다.

정수공정내 용해성이 낮은  $Ca(OH)_2$ 와  $CO_2$  gas 주입 이후의 침전조, 사여과조의 공정별 탁도 및 BAC 공정의 활성탄 흡착능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 각 공정별 탁도를 Fig. 6에 나타내었다. 침전공정 이후의 탁도는 0.41~3.87(평균 1.49) NTU 범위로 운전되었고 사여과조에서는 0.02~0.81(평균 0.15) NTU, BAC 처리수는 0.02~0.08(평균 0.04) NTU로 매우 안정적이었다. 이는 먹는물 수질기준인 0.5 NTU를 충분히 만족하는 것으로  $Ca(OH)_2$  등의 주입으로 인하여 각 여과공정에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

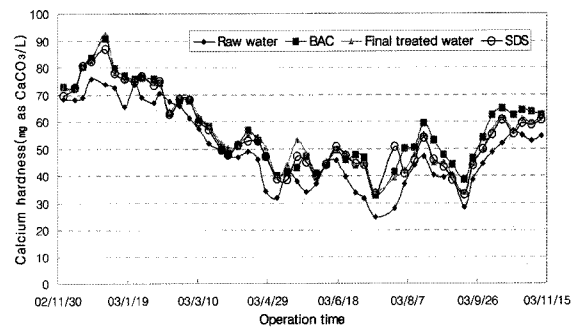


Fig. 5. Variation of calcium hardness for operating periods.

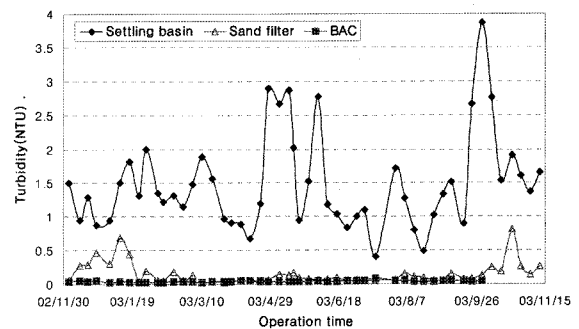


Fig. 6. Variation of turbidity in advanced water treatment process.

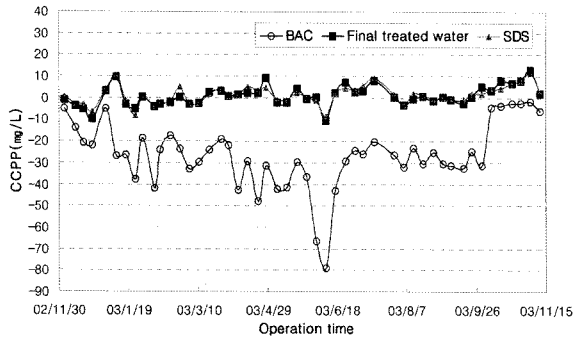


Fig. 7. Variation of CCPP concentration for operating periods.

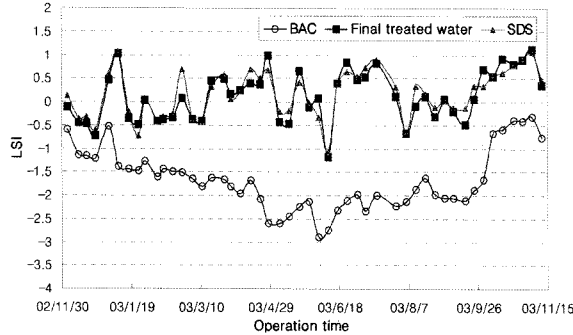


Fig. 8. Variation of LSI index for operating periods.

### 3.2. CCPP와 LSI 지수의 변화 및 모의관로(SDS)의 중금속 용출 농도

Fig. 7은 BAC 처리수, 최종정수 및 모의관로(SDS) 지점에서 CCPP 농도 변화를 나타내었다. BAC 처리수의 CCPP 값은 -79.0~-1.8(평균 -26.7) mg/L로 음의 값을 나타내고 있으며 부식성이 높은 것으로 분석되었다. 반면에 CCPP 조절이 완료된 최종정수의 경우는 -10.6~12.8(평균 0.9) mg/L로 양의 값 이상으로 운전이 되었으며 전반적으로 모의관로로 유입되기 전에 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)의 과포화 조건을 만족하는 것으로 pilot plant 운전결과 나타났다. 모의관로(SDS)에서 CCPP 값은 -8.6~11.5(평균 1.2) mg/L로 최종정수의 CCPP 값과 같은 경향을 보여주고 있다. 이로써 CCPP가 조절된 최종처리수가 모의관로를 통과하는 동안 관 내면에 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)의 침전 현상이 일어나 피막이 조금씩 형성될 것으로 기대하고 있다.

Fig. 8은 BAC 처리수, 최종정수 및 모의관로(SDS) 지점에서 LSI 지수 변화를 나타내었다. LSI 지수의 경향은 CCPP의 경우와 유사한 것으로 나타났으며 BAC 처리수의 LSI 지수는 -2.9~-0.3(평균 -1.7)로 음의 값으로 나타났다. 관로의 내부부식 방지를 위해 수질이 조절된 최종정수의 LSI 지수는 -1.2~1.1(평균 0.1)였고 모의관로(SDS)에서의 LSI 지수는 -1.1~1.1(평균 0.2)로 최종정수와 같은 경향을 나타내고 CCPP 값과 같이 대체로 양의 값으로 분석되었다.

Fig. 9는 모의관로의 관말지점(SDS)에서 중금속 용출현상을 관찰한 것이다. 운전기간 동안 모의관로의 관말지점(SDS)에서 Fe와 Cu의 용출은 크게 변화하지 않았으나 Zn의 용출

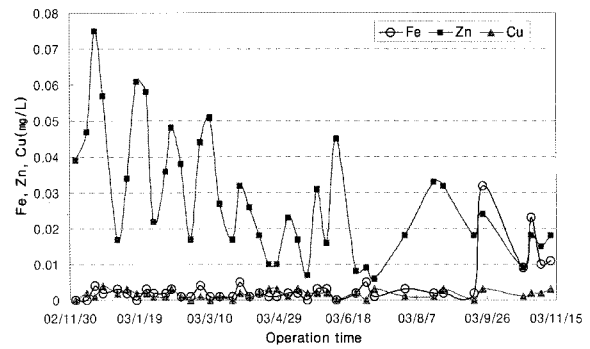


Fig. 9. Concentration of metal ions in simulated distribution system for operating periods.

은 시간에 따라 용출량이 줄어들고 있는 것으로 나타났다. Fe의 용출량은 0~0.032(평균 0.0038) mg/L였고 Cu의 용출량은 0~0.004(평균 0.0017) mg/L로 나타났다. 그러나 Zn의 용출량은 0.006~0.075(평균 0.0283) mg/L로 변화를 확연히 보여주고 있다. 이는 초기 신관의 아연도 강관에 아연 피막이 도포되어 있어서 Zn의 용출이 다른 스테인리스 강관과 동관의 Fe와 Cu에 비해서 용출이 잘 되는 특성인 것으로 판단된다. 또한 시간이 지남에 따라 Zn의 용출량도 감소하는 경향을 보이므로 방식막 형성으로 인해 중금속 용출 농도가 계속 감소할 것으로 판단된다.

### 3.3. 모의관로 내부 방식생성물의 표면조사 및 조성분석

최종 정수지에서 pH, 알칼리도, 칼슘경도를 조절하여 CCPP 농도를 조절한 모의관로의 관내 방식막 형성 정도를 관찰하기 위해 아연도 강관(15 mm) 내부를 조사하였다. Fig. 10은 아연도 강관(15 mm) 내부를 6개월이 경과한 후의 내부 사진이고 Fig. 11은 10개월(a)과 19개월(b)이 경과한 후 아연도 강관 내부(15 mm)를 촬영한 사진이다. Scale의 형상은 시간이 경과할수록 관의 내부표면에 고르게 분포되어 있었고 작은 알갱이들이 관 내벽에 강하게 부착되어 있었다. Fig. 10과 Fig. 11에서 연한 노란색의 작은 알갱이 형태가 많은 것은 관내 유속이 0.5~0.8 m/s로 낮게 유지되었기 때문인 것으로 판단된다. 조사결과 6개월보다 10개월 경과시 scale의 형성 양이 증가함을 확인할 수 있었고, 19개월이 경과한 후 아연도 강관에서 형성된 scale을 관찰한 결과, 형성된 scale은 이전의 6개월과 10개월 시점에서 관찰한 경우보다 조밀하며 관내벽에 피막이 고르게 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 아연도 강관에서 형성된 scale 피막은 긁어도 잘 떨어지지 않을 만큼 관내벽에 강하게 부착되어 있었다. 즉 정수공정에서 수중의 pH, 알칼리도, 칼슘경도 등을 조절하여 관내벽에 방식 피막을 형성시키는 CCPP 조절법은 문헌에 알려진 바와 같이 4~6개월이면 피막 형성이 이루어지기 시작한다는 것과 일치<sup>15)</sup>하였다. 본 연구에서 형성된 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)의 scale 피막은 일반적으로 부식된 수도관에서 형성되는 금속산화물 scale과 비교하여 다공성 및 화합물 성장 등의 뚜렷한 차이를 보였다.

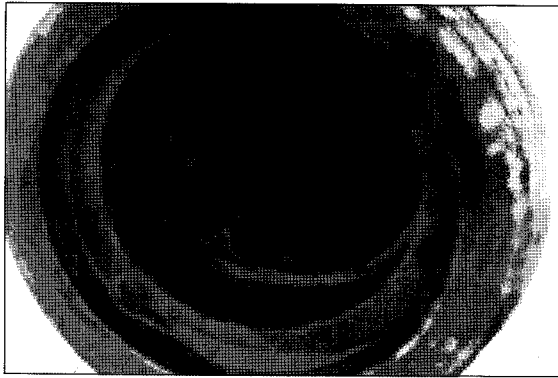


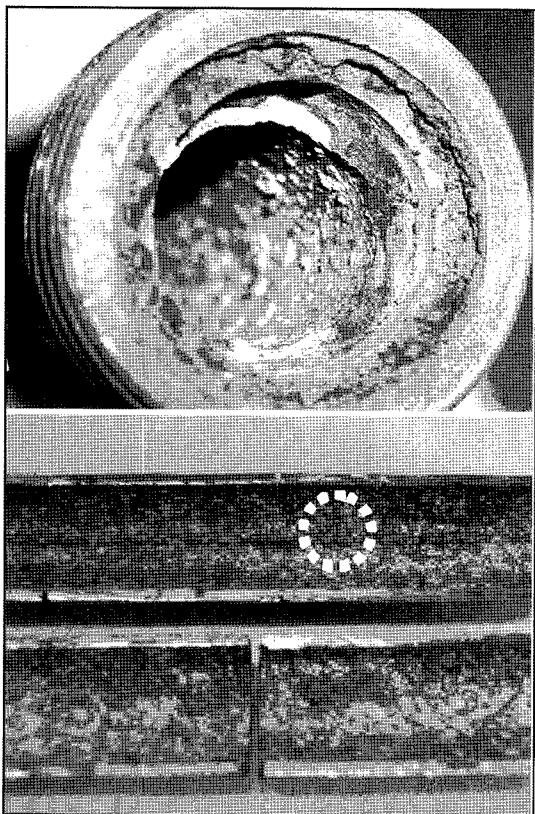
Fig. 10. Inner wall of galvanized steel pipe(15 mm) after 6 months of treatment.

수질조절 후 형성된 방식 피막의 결정화합물 성분 및 구조를 파악하기 위해 X선 회절분석(XRD)을 통하여 생성상태를 살펴보았다. 아연도 강관 내벽에 형성된 scale의 XRD 결과를 Fig. 12에 나타내었다. (a)는 수도관의 부식방지를 위해 정수 처리된 물의 pH, 알칼리도, 칼슘경도 등의 수질을 조절한 최종처리수를 10개월간 모의관로(SDS)로 유입시킨 후 관내벽에 형성된 scale를 채취하여 분말상태로 만들어 XRD 분석을 수행한 결과 그림이다. Fig. 12(a)의 (a-1)은 부식스케일의 고유 peak이며, (a-2)는 (a-1)과 가장 잘 일치하는 reference peak이다. 분석결과 scale의 주성상은  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ (Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate)로 나타났으며 형성

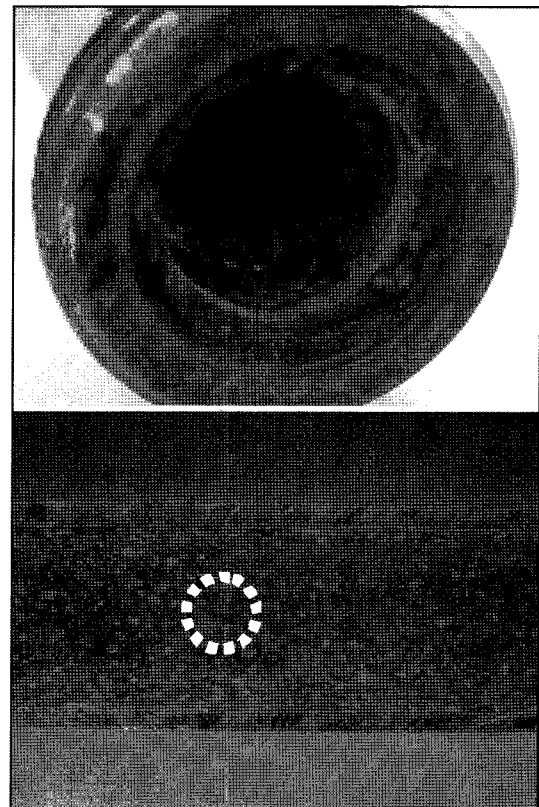
된 부식생성물이 탄산염계 화합물임을 확인할 수 있었다. Fig. 12의 (b)와 (c)는 최종처리수를 19개월간 모의관로(SDS)로 유입한 후 형성된 scale의 XRD를 분석한 그림이다. (b)에서 (b-1)은 금속표면에 생성된 scale의 실제 peak를 나타내고 있으며 (b-2~6)은 분석된 실제 peak와 일치하는 reference peak들을 나타낸 것이다. 분석된 scale의 주성분으로는  $CaCO_3$  형태로 aragonite, calcite, calcium carbonate 및 vaterit인 것으로 분석되었다. (c)의 (c-1)은 분석된 또 다른 생성물의 실제 peak이고 (c-2~6)은 실제 peak와 일치하는 reference peak들이다. 분석결과 scale의 주성분은 (c-2, 3, 4, 6) 경우  $ZnCO_3$  형태의 smithsonite로 분석되었고 (c-5)는  $ZnC_2O_4$  형태의 Zinc Oxalate인 것으로 분석되었다. 즉, Fig. 12의 (a), (b), (c)에서 탄산염계 화합물의 성상이  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 에서  $CaCO_3$ 와  $ZnCO_3$ 로 변화함을 알 수 있었다. 이러한 탄산염계 화합물은 강한 결합력을 가지고 있어, 관내벽에 형성시 관표면을 보호하여 부식저감 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

#### 4. 결론

- 1) 낙동강 수계 원수의 pH, 알칼리도 및 칼슘경도 변화는 겨울의 갈수기와 여름의 홍수기에 계절에 따른 변화가 큰 것으로 나타났으며 부식성 수질조절이 필요한 것을 알 수 있었다.
- 2) BAC 처리수에서 CCPP의 값이 평균 -26.7 mg/L인 음



(a)



(b)

Fig. 11. Inner wall of galvanized steel pipe(15 mm) (a) after 10 months of treatment and (b) after 19 months of treatment.

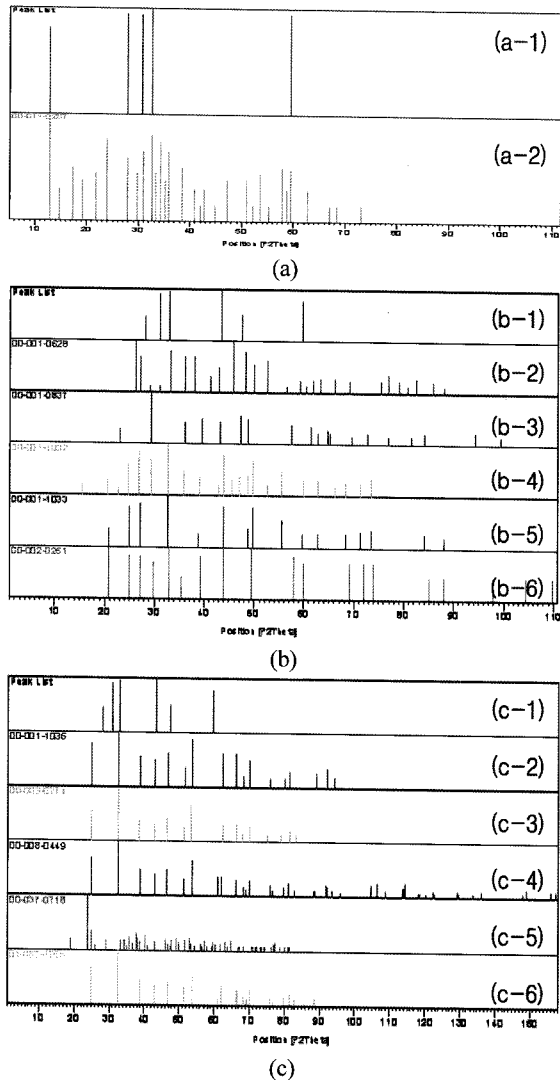


Fig. 12. X-ray diffraction of corrosion products conducted on galvanized steel pipe, (a) operating period of 10 months and (b), (c) operating period of 19 months.

의 값으로 아주 낮으며 불규칙하게 변하지만 최종정수에서 CCPP 값과 LSI 지수는 각각 평균 0.9 mg/L와 0.1의 양의 값으로 일정하게 유지되도록 정수처리 공정 내에서 조절이 가능하였다.

3) CCPP가 조절된 모의관말(SDS)에서의 CCPP 농도는 1.2 mg/L이고, LI 지수는 0.2의 양의 값으로 나타나 모의관로에서 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )의 피막 형성이 이루어지는 것으로 판단된다.

4) 모의관말(SDS)에서 Fe의 용출량은 0~0.032(평균 0.0038) mg/L였고 Cu의 용출량은 0~0.004(평균 0.0017) mg/L로 나타났으며 Zn의 용출량은 0.006~0.075(평균 0.0283) mg/L로 변화를 확연히 보여주고 있다. 이는 초기 신관의 아연도 강관에 아연 피막이 도포되어 있어서 Zn의 용출이 다른 스테인리스 강관과 동관의 Fe와 Cu에 비해서 용출이 잘 되는 특성이므로 판단되며, 시간이 지남에 따라 Zn의 용출량도 감소하는 경향을 보이므로 방식막 형성으로 인해 증감

속 용출 농도가 계속 감소할 것으로 판단된다.

5) 정수공정에서 부식을 저감하기 위해 수중의 pH, 알칼리도, 칼슘경도를 조절한 결과 관내벽에 방식 scale의 형성은 4~6개월이면 형성이 이루어지고 기간이 경과할수록 형성된 scale은 관내벽에 조밀하며 고르게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. CCPP 조절에 의해 형성된 피막은 부식된 수도관에서 형성되는 다공성의 금속 산화물의 scale과는 차이를 보였다.

6) XRD 분석결과 scale의 주성상은 10개월간 운전한 경우에는  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate)로 나타났으며 19개월이 경과한 후의 XRD 분석결과는  $\text{CaCO}_3$ (Calcium carbonate) 및  $\text{ZnCO}_3$ (Smithsonite) 형태로 변화하는 것을 알 수 있었다. 수도관의 부식방지를 위해 수중의 pH, 알칼리도, 칼슘경도를 조절한 처리수를 모의관로(SDS)로 유입시킨 결과, 형성된 부식생성물이 탄산염계 복합물임을 확인할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 환경부에서 시행한 환경기술개발사업(차세대 핵심환경기술개발 사업)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참고문헌

1. 광필재, 이현동, 남상호, 정원식, "국내 수계별 수돗물의 부식성 및 금속용출 특성 평가에 관한 연구," 대한환경공학회지, **23**(7), 1195~1203(2001).
2. 광필재, 이현동, 남상호, "부식성 수질제어를 위한 수처리 범위 결정에 관한 연구," 대한환경공학회지, **24**(4), 725~733(2002).
3. 이광호, "금·배수 관망에서 부식 및 녹물발생의 영향인자에 관한 연구," 대한환경공학회지, **19**(7), 949~958(1997).
4. 우달식, 최종현, 구성은, 김주환, 안효원, 남상호, 문광순, "상수도 모의 배급수관망을 이용한 방청제의 부식특성에 관한 연구," 대한환경공학회지, **26**(3), 347~354(2004).
5. Kirmeyer, G. J., "Principle of internal corrosion and corrosion monitoring," *J. AWWA*, **75**(2), 78~83(1983).
6. Merrill, D. T. and Sanks, R. L., "Corrosion control by deposition of  $\text{CaCO}_3$  films," *J. AWWA*, **69**(11), 592~599(1977).
7. Dreha, I., Falewics, P., and Kuczowska, S., "New rapid test for evaluation of scale inhibitor," *Water Research*, **32**(10), 3188~3191(1998).
8. Ryzner, J. W., "A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by a water," *J. AWWA*, **52**(10), 1263~1270(1960).
9. Schock, M. R., "Internal corrosion and deposition control in water quality and treatment," *J. AWWA*, **82**(11),

- 997~1111(1990).
10. Hedberg, T., Vik, E. A., and Ferguson, J. F., "Internal corrosion in water distribution system," in Proceedings from an International Workshop and Seminar at Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, pp. 59~66(1995).
  11. Holm, T. R. and Schock, M. R., "Computing SI and CCPP using spreadsheet programs," *J. AWWA*, **90**(7), 80~89(1998).
  12. Deffeyes, K. S., "Carbonate Equilibria : A Graphic and algebraic approach," *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 412(1965).
  13. 환경부, 상수도 통계연보(2003).
  14. The Rothberg, Tamburini and Winsor, The Rothberg, Tamburini and Winsor Model for Corrosion Control and Process Chemistry version 3.0, American Water Works Association(1996).
  15. Gebbie, P., "Water stability: What does it mean and how do you measure it?," in Proceeding of 60<sup>th</sup> Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Warrnambool, Australia, pp. 50~58(2000).