

상수도관 부식방지를 위한 탄산칼슘 포화지수(LI) 인자 제어에 관한 연구

박영복^{***} · 공성호^{†*}

*한양대학교 화학공학과, **서울특별시 상수도연구소 배급수연구과
(2005년 1월 3일 접수, 2005년 4월 12일 채택)

Control of the CaCO₃ Saturation Index Parameters for Protecting the Corrosion of Waterworks Pipe

Young-Bog Park^{***} and Sung-Ho Kong^{†*}

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Hangdang Dong, Seoul 133-791, Korea

**Division of Water Distribution and Supply Research, Seoul Waterworks Research Institute, Seoul 143-820, Korea

(Received January 3, 2005; accepted April 12, 2005)

탄산칼슘 포화지수(LI: Langelier Index)는 탄산칼슘의 포화도로서 수도물의 부식성을 나타내며 수도관 부식방지를 위해 미국, 유럽, 일본 등은 수도법에 의해 관리되고 있지만 국내는 아직 도입되지 않았다. 본 연구는 LI의 국내 도입 타당성을 검토하기 위해 LI인자(5개항목: 수온, pH, 총알칼리도, 칼슘이온, 전기전도도)들을 측정하고 LI값을 산출하였다. 수온은 연간 2.0~26 °C, 연평균 23.9 °C로 나타났다. 총알칼리도는 30 mg/L (as CaCO₃)로 나타났으며, 총알칼리도를 HCO₃⁻ 농도 값으로 대체가능성을 검토한 결과 농도 차가 거의 없는 것으로 나타났다. LI값은 2.0~-0.5로 나타나 부식성을 가지고 있는 것으로 나타났으며, 수도물 부식성을 감소시키기 위해 정수장에서 Ca(OH)₂, CaCO₃, NaOH, NaHCO₃ 등을 투입할 필요가 있는 것으로 나타났다.

Calcium Carbonate Saturation Index (LI: Langelier Index), an indicator of CaCO₃(s) saturation, indicates corrosiveness of drinking water and it has been used to monitor drinking water conditions in USA, E.U, and Japan. The objective of this research was to measure LI parameters including water temperature, pH, total alkalinity, calcium ion concentration, and electric conductivity, and to evaluate possibility of using LI in domestic system. Results showed that water temperature varied from 2.0 to 26 °C during 15 months, indicating an average annual temperature of 23.9 °C. Total alkalinity was from 20 to 45 mg/L. The concentration difference between total alkalinity and HCO₃⁻ value was hardly observed; the concentration of total alkalinity can be replaced by that of HCO₃⁻. Tap water had a medium corrosiveness since LI values were from 2.0 to 0.5. To reduce the corrosiveness and to increase LI values of drinking water, the results of this study showed that chemicals such as Ca(OH)₂, CaCO₃, NaOH, or NaHCO₃ should be added to water treatment plants.

Keywords: LI, calcium carbonate saturation index, corrosion control, total alkalinity

1. 서 론

LI (Langelier Saturation Index)는 수도물에서 탄산칼슘의 포화상태 (포화, 불포화, 과포화)를 표현하는 지수다. 수도물에서 탄산칼슘이 불포화 상태로 존재하면 금속 부식이 촉진되고, 시멘트를 라이닝 재료로 사용하고 있는 관에서는 칼슘이온의 용출을 촉진하고 시멘트를 중성화시켜, 결국 내부 금속이 부식되어 녹물이 발생하게 된다. 탄산칼슘이 과포화 되면 금속표면에 탄산칼슘 막이 형성되어 부식되는 표면적을 줄이는 효과는 기대할 수 있으나, 과포화상태가 지나치면 스케일 층의 두께가 증가하는 원인이 된다. 그러나 적정 포화상태를 유지

하면 금속부식을 최소화하고 녹물을 억제할 수 있다는 것이 LI이론이다. 1936년 Langelier는 수도물의 수질특성인 pH, 총알칼리도, 칼슘이온농도, 전기전도도 등에 따라 상수도관의 부식속도 차이가 나고, 이들 인자들에 의해 표현되는 LI에 의해 수도물의 부식정도를 결정하고 부식정도 조절할 수 있다고 발표하였다. 금속 재질 상수도관은 그 자체로서 부식이 진행되지만 수용액의 화학적 성질을 변화시킴으로써 부식속도를 조절할 수 있는 것이다. 그 후 미국, 유럽, 그리고 일본에서는 LI를 수도법에 반영하여 녹물 제어에 이용하고 있다[1]. LI인자 중 한 항목인 알칼리도를 증가시키는 것은 무게 손실과 부식속도를 줄이고 녹물에 의한 민원이 감소되었다는 보고도 있다[2]. 그러므로 LI값 조사는 수도꼭지에서 녹물 발생을 억제하고 상수도관 유지관리의 가장 근본적인 연구라고 할 수 있다.

† 주 저자(e-mail: shkong@hanyang.ac.kr)

국내에서도 수도꼭지의 녹물 발생이 민원의 주 대상이 되고 있지만 LI와 같은 부식성 조사와 제도화는 현재까지 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 한강수계에서 LI 계산 항목들인 pH, 알칼리도, 칼슘이온 등을 조사하여 부식성 완화에 효과적인 인자를 도출하여 녹물 감소 연구 및 제도화에 활용하기 위한 것이다

2. 이 론

2.1. 부식반응과 LI에 대한 온도 영향

LI는 CaCO₃에 대한 반응식과 CaCO₃에 대한 포화 pH 관계식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.



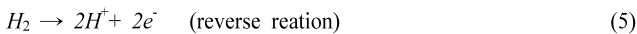
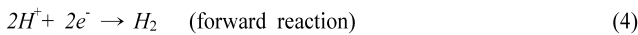
$$LI = pH_a - pH_s \quad (2)$$

여기서, pH_a는 실측된 pH값이고, pH_s는 탄산칼슘이 포화되어 있을 때의 pH 값이다.

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + 5p f_m \quad (3)$$

여기서, K₂는 H₂CO₃의 해리상수이고, K_s는 CaCO₃에 대한 용해도 곱 상수이며 온도에 따라 달라진다. f_m은 설정된 온도에서 단원자가 (monovalent species)를 가지는 이온종에 대한 활동도계수 값이다[3]. LI값과 물의 부식성과의 상관관계의 경우 LI값이 음수(-)일 때는 탄산칼슘이 불포화되어 물이 부식성을 가지고 있음을 의미하며, 양수(+)값일 때는 과포화되어 배관 표면에 막을 형성하고 부식성이 없다는 것을 표시한다. 또한 0일 때는 탄산칼슘이 물속에서 포화용액을 형성함을 나타낸다. LI는 탄산칼슘의 해리상수, Ca²⁺농도, 알칼리도, 그리고 칼슘과 알칼리도의 활동도계수에 의해 계산된다. 또한 해리상수와 활동도 계수는 온도의 함수이다. 그러므로 LI는 온도의 지배를 받는다고 할 수 있다.

수중에 녹아 있는 용존산소, 수소이온 등도 각각의 반쪽전지 반응에 의해 산화환원 반응을 나타낸다. 수소이온의 산화환원 반응에 대한 반쪽반응을 속도식으로 표현하면 다음과 같다.



이들 반응에서 H⁺가 전자를 얻는 반응은 정확히 H₂의 이온화반응과 평형을 이룬다. 이들 반응에서 평형전위에서 벗어나는 값, 즉 과전압(overpotential)은 정방향 활성화에너지(ΔG_f^{*})와 역방향 활성화에너지(ΔG_r^{*})로 표기되는 에너지 장벽이 존재한다는 것을 의미한다.

$$\Delta G_f^* - \Delta G_r^* = \Delta G_{H^+/H_2} = -nFE_{H^+/H_2} \quad (6)$$

각 반응에 대해 활성화에너지 함수로서 정방향과 역방향에 대한 반응속도식을 표현하면 다음과 같다.

$$r_f = K_f \exp\left(\frac{\Delta G_f^*}{RT}\right) \quad (7)$$

$$r_r = K_r \exp\left(\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \quad (8)$$

여기서, K_f, K_r은 정반응과 역반응에 대한 반응의 속도상수이다. 이들 속도상수들과 산화환원반응에 대한 활성화에너지는 온도에 의존함을 알 수 있고, 속도상수들은 용액 속에서 발생하는 다른 화학반응 중에도 이용될 수 있다[4]. 이들 반응의 활성화 에너지는 대부분 온도에 비례하는 경향을 가지고 있다[5].

식 (6)을 철에 대한 Nernst equation을 적용하면 다음식과 같다.

$$E'_{Fe/Fe^{2+}} = E^0_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{RT \times 1000}{nF} \ln a_{Fe^{2+}} \quad (9)$$

여기서, E_{Fe/Fe²⁺}'은 철이 부식반응이 일어날 때 전위이며, E_{Fe/Fe²⁺}⁰는 철의 표준전극전위를 의미한다. F는 Faraday 상수(96,485 coulombs, Joule/volt), n은 산화환원 반응에서 전달된 전하를 나타내며 여기서는 2이다. 1000은 전위를 mV 단위로 환산하기 위한 인자를 표시하며, R은 기체상수, a_{Fe²⁺}는 철이온의 활동도를 표시하며 단위는 몰랄농도(몰농도×활동도계수)이다.

LI계산식(3)에서 사용된 활동도 계수 f_m도 온도에 많은 의존성을 가진다. 25 °C의 고정된 온도에서 Total Dissolved Solid (TDS)가 100 mg/L의 값을 가질 때는 f_m값을 0.024로 고정시킬 수 있으나, 사계절 수온변화가 큰 경우는 각각의 수온에 따른 계산이 필요하다.

활동도 계수, p f_m에 대한 식은 다음과 같다.

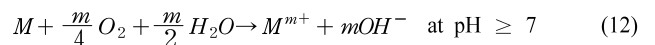
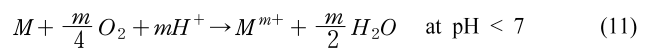
$$p f_m = A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (\text{valid to } I < 0.5) \quad (10)$$

여기서 A = 1.82 × 10⁶ (ET)^{-1.5}, E = $\frac{60954}{T+116} - 68.937$, I = 1.6 × 10⁻⁵ C or I = TDS/4000이다. 그리고 식 (3)에서 사용된 평형상수들, K₂, K_s도 온도만의 함수이다. 그러므로 식 (2)에서 사용된 탄산칼슘에 대한 포화 pH_s는 강한 온도의존성을 보인다고 할 수 있다.

2.2. LI에 대한 pH 및 알칼리도 영향

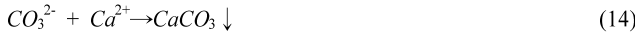
pH는 용액의 산 및 알칼리의 지수로서 수소이온농도 및 수소이온 활동도를 나타내는데, 상수처리 분야에서는 화학적 응집, 살균소독, 단물화 및 부식방지에서는 반드시 고려되어야 하는 인자이다.

용존산소가 수용액 속에 존재하고, 수용액이 공기 접촉에 의해 산소로 포화되어 있을 때, pH 7 미만 및 pH 7 이상에서 부식 반응은 다음과 같다[6].



여기서 M은 금속이며, 식 (11) 및 식 (12)에서와 같이 수용액이 공기와 접촉하여 용존산소가 충분히 물에 포화되어 있다면 용존산소가 없을 때 보다 더 많은 전자를 필요로 하여 금속의 산화반응을 촉진한다. 수돗물 pH는 7 이상이 대부분이기 때문에 상수도 배관과 접촉할 때 일어나는 반응은 주로 식 (12)이며, 이 반응이 발생하는 배관 표면에서는 국부적인 알칼리성을 나타나게 된다.

알칼리도는 산을 중화할 수 있는 능력의 크기를 말한다. 자연수의 알칼리도는 약한 염이나 센 염기에 의해 나타날 때도 있으나, 주로 약한 산의 염들에 기인한다. 탄산수소염(bicarbonate)은 토양의 염기성 물질과 이산화탄소와의 반응에 의해 상당량 생성하므로 알칼리도의 주된 형태로 나타난다. 물의 알칼리도는 산이 첨가될 때 pH가 감소되는 것을 억제하는 완충작용을 나타낸다. HCO₃⁻가 총알칼리도의 주 구성 요소이고 그 작용은 다음과 같이 탄산칼슘 침전을 금속 표면에 형성하여 녹물생성을 억제하는 작용을 한다.



수소발생이나 산소의 환원반응 때문에 물의 국부적인 알칼리화(alkalinization)가 탄산수소염을 반응식 (14)와 같이 탄산염으로 전환하게 한다. 그리고 탄산염은 용존된 칼슘이온과 결합하여 고체 탄산칼슘을 생성하여 금속에 침적하게 된다면 그것은 금속표면에 Fe³⁺의 산화물 또는 수산화물과 결합하여 금속 부식에 효과적으로 저항하게 되는 보호막을 형성할 수 있다[7].

3. 실험

3.1. 조사기간 및 분석항목

조사기간은 2002. 1월부터 2003. 3월까지 15개월 동안 실시하였으며, 조사주기는 계절에 따른 온도차가 크기 때문에 월별 및 계절에 대한 경향성을 알아보기 위해 매월 실시하였다.

분석항목은 수온, 칼슘이온농도, 알칼리도, 마그네슘이온농도, 전기전도도, TDS, 탄산의 2차 해리상수 그리고 CaCO₃의 용해도곱 상수의 8개 항목이며, 이들 중 수온, 전기전도도, TDS 등은 현장에서 즉시 측정할 수 있는 항목이다. H₂CO₃의 2차 해리상수와 CaCO₃ 용해도 곱 상수는 LI의 포화상태의 척도로서, 온도변화에 따른 특성을 알아보기 위해 분석하였다.

3.2. 실험기기 및 분석방법

유리전극 법을 이용하여 Metrohm사의 704 pH Meter로 수온, pH를 측정하였으며, 전기전도도 및 TDS 측정은 Orion사의 125 전도도 측정기를 이용하였다. 총알칼리도와 칼슘, 마그네슘 농도 결정은 Metrohm 726 자동 전위차 적정기를 사용하였으며, 알칼리도 분석을 위해 사용된 시약은 0.1 N-H₂SO₄ 용액을, 칼슘 및 마그네슘은 EDTA 용액을 적정액으로 이용하였다.

LI 평가와 H₂CO₃ 2차 해리상수, CaCO₃ (calcite)용해도곱 상수는 AWWA Standard Method 2330B 방법을 이용하였다[3].

4. 결과 및 고찰

4.1. LI 식에 대한 수온의 영향

Figure 1은 수온변화를 15개월 동안 원수, 정수장, 배수지, 수도꼭지 수별로 측정된 값이다. 최저 수온은 2002년 2월에 2.6 °C까지 떨어졌으며, 최고 수온은 2002년 7월에 26.5 °C로 측정되었고, 온도 편차는 최고 23.9 °C로 나타났다. pH, 칼슘이온, 마그네슘이온, 알칼리도 등은 비가 내려 한강 상류 쪽에서 흙탕물 등이 내려오는 시기를 제외하면 일정한 값을 유지한다고 볼 수 있다. 겨울과 여름철 수온 상태에서

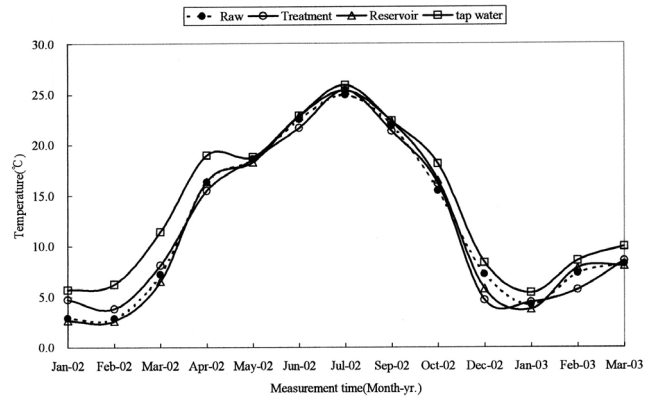


Figure 1. Change of water temperature with measurement point during the 15 months.

LI값을 비교해보면 수온 2.6 °C에서 -1.88, 수온 26.5 °C에서 -1.40으로 분석되어 겨울철 수도물이 여름철 수도물보다 부식성이 더 강한 것으로 나타났다. 수온에 따른 Nernst equation (9)에 의한 철 부식거동을 살펴보면, 수온이 2.6 °C에서 26.5 °C로 상승할 때 철의 전위변화는 11.984 mV에서 12.846 mV로 미소량 증가함을 알 수 있다. 철의 부식반응에서 이 전위의 상승작용은 전체적인 전위값을 음의 방향으로 움직이게 하며, 이런 효과는 Pourbaix Fe/water 그림의 안정한 물(stable water) 영역에서 철의 용출 농도를 미량씩 증가시킬 수 있는 것으로 분석되었다[8].

온도 상승은 탄산칼슘의 용해도를 감소시켜 여름철 탄산칼슘의 용해에 어려움을 줄 수 있으며, 반대로 겨울철 온도가 내려가면 탄산칼슘의 용해도를 증가시키는 성질이 있다. 온도상승은 용액 속에서 CaCO₃가 파로화 상태가 되므로 CaCO₃결정의 석출을 유도할 수 있어 관벽에 대한 보호효과도 기대할 수 있다. 반면 Nernst equation에서 온도 상승은 적은 양이지만 철의 용출을 증가시키는 방향으로 움직이게 하고, 반응속도상수 해석에서도 온도 상승은 철 부식속도를 증가시킨다고 예측할 수 있다.

Table 1은 온도의 함수로써 탄산의 2차 이온화상수, 사계절에 걸쳐 수도물이 가질 수 있는 전 수온 영역에 대해서 탄산칼슘 용해도곱에 대한 p 값을 계산한 것이다. 이 계산식을 적용할 수 있는 수온은 탄산의 2차 해리 상수 계산에서는 0~100 °C, 탄산칼슘의 용해도곱 계산에서는 0~90 °C까지가 사용가능한 온도범위이다[9].

수온변화에 따른 탄산 2차 해리상수와 탄산칼슘 용해도곱의 p값에 대한 변화를 다음 식에 의해 평가할 수 있다.

$$\% p = \frac{p_{with\ low\ tcentigrade} - p_{with\ high\ tcentigrade}}{p_{with\ high\ tcentigrade}} \times 100 \quad (15)$$

수온 변화에 대하여 탄산에 대한 %p 변화는 0 °C에서 15 °C만큼 상승시 1.91%, 0 °C에서 30 °C만큼 상승시 3.30% 변화하는 것으로 나타났다. 즉, 수온이 상승할수록 탄산의 2차 해리상수 K₂값은 증가하는 것으로 나타났다.

수온 변화에 대한 탄산칼슘의 용해도곱 상수 값에 대한 p값 변화율은 수온이 0 °C에서 15 °C로 상승할 때 0.59%, 30 °C로 상승시 1.55% 변화하는 것으로 나타났으며, 탄산칼슘의 용해도 곱 상수 값은 수온 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

Table 1. Equilibrium Constants of Carbonic Acid and Calcium Carbonate with Water Temperature

Chemicals	Equation	Water Temperature (°C)	p value	Temperature Range (K)
H ₂ CO ₃	$pK_2 = 107.88 + 0.03T - 5151.79/T - 38.92\log_{10}T + 563.90/T^2$	0	10.63	273~373
		15	10.43	
		30	10.29	
CaCO ₃	$pK_s = 171.90 + 0.07T - 2839.31/T - 71.59\log_{10}T$	0	8.38	273~363
		15	8.43	
		30	8.51	

4.2. pH 및 알칼리도 조사결과

LI 표현식 (2)에서, 실제 수도물 pH가 증가하면 LI 값이 증가하게 되므로 그 물의 부식성은 감소한다고 보아야 한다. 그러나 Stumm (1960)의 부식저동 연구에 의하면 pH를 7에서 9로 증가시킬 때 금속의 무게 감소량이 증가한다는 보고와 Stumm (1960), Larson & Skold (1958) 그리고 Rice (1947) 등의 연구에 의하면 Tuberculation (녹덩어리)의 양도 증가한다고 보고하고 있다[10-12]. 그렇지만 부식반응으로 인한 부식생성 부산물(corrosion by-products) 용출은 pH가 증가함에 따라 감소시키는 효과가 있다[13,14]. Kashinkunti 등(1999)의 연구에 의하면 pH를 8.5에서 9.2로 증가시킬 때 부식으로 인한 철의 무게와 농도가 감소된다고 보고하였다[15]. 많은 나라의 정수장에서 생산·공급되는 수도물의 pH는 7.0~7.5로 공급되기 때문에 pH 8.5~9.2 범위는 적정 수도물의 pH 범위가 아니다. 또한 맛에도 영향을 미칠 수 있기 때문에 이보다 낮은 pH 범위에서 조절해야 할 것이다.

Figure 2는 15개월 동안 pH 변화를 조사한 결과로서 수도꼭지, 배수지, 정수장 그리고 원수 순으로 pH 변화를 나타냈다. 15개월 동안 6개정수장 원수(raw water)의 월별 pH 평균값 분포는 6.87~8.30, 6개 정수장 정수의 월별 pH 평균값 분포는 6.69~7.55, 배수지에서 월별 pH 평균값 분포는 6.85~7.53, 수도꼭지수에서 월별 pH 평균값 분포는 6.83~7.46으로 조사되었다. 5월이 월별 pH가 가장 낮았으며, 원인은 한강 상류 쪽에 많은 비가 내려 주변의 토양 용출물 등이 강으로 유입되면서 일시적으로 pH가 낮은 원수 물이 공급되어 전체적으로 정수장, 배수지, 수도꼭지까지 pH값이 7보다 낮은 것으로 나타났다. 원수의 pH가 가장 높은 계절은 2003년 3월로 조사되었으며 봄철이 pH 8정도로 나타났다. 이 원인은 조류 등 생물체의 광합성 작용에 의해 이산화탄소가 소모가 활발해져 높게 나타났다고 보여지며, 그 외 월별 평균값 분포는 6.8~7.5 사이에 분포하고 있었다. 15개월 동안 정수장에서 생산된 수도물의 평균 pH 범위는 6.69~7.50에 분포하고 있었다. 우기 때 pH는 평균 6.69로 나타났으며, 그 외 생산된 수도물의 pH는 6.9~7.1 정도이다. 수도물 부식성 제어를 위해 각 나라별로 채택하고 있는 최저 pH 설정치를 비교해 보면, 미국, 캐나다, 독일은 6.5 이상, 영국은 5.5 이상, 핀란드 7.0 이상, 노르웨이 및 스웨덴은 7.5 이상, 네덜란드와 덴마크는 7.8 이상을 목표로 설정하고 있다[16]. 나라마다 부식성 제어에 대한 pH 설정치가 다른 것은 수질에 따라 부식성이 다르게 나타나기 때문이며, pH에 대한 부식성 목표 값을 도입하기 위해서는 여러 가지 수질자료와 pH값을 비교 결정해야 할 것이다.

부식성 경감을 위해 도입되는 것이 pH를 증가시키는 방법인데 pH를 증가시키는 방법과 그 장단점은 다음과 같다. CaCO₃를 용해 여과하여 소석회(lime water, Ca(OH)₂)를 투입하면 칼슘이온(Ca²⁺) 및 알칼리도 증가와 pH 증가를 기대할 수 있다. 탄산칼슘과 산화마그네슘 화합물(CaCO₃·MgO)을 용해 여과하여 투입하면 탄산칼슘 투입과 같은 효과를 얻을 수 있으나, 원하지 않는 마그네슘이온(Mg²⁺)의 증가를

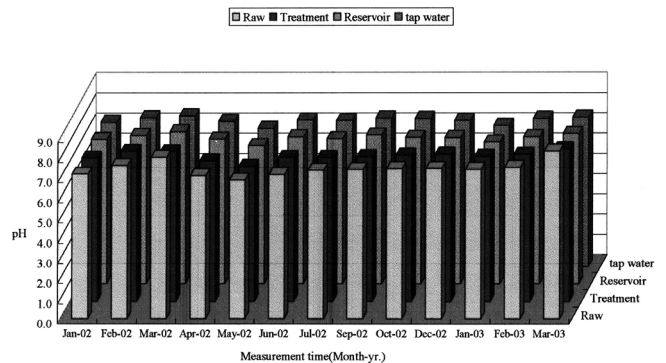


Figure 2. pH change of Han river and water distribution systems.

가져올 수 있다. NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃의 투입은 총알칼리도 증가와 함께 바람직하지 않는 나트륨(Na⁺) 이온의 증가를 가져온다. 마지막으로 CO₂의 탈기에 의해 pH를 상승시킬 수 있으나 용존되는 산소량의 증가와 함께 스케일을 증가시킨다[15].

대부분의 경우 탄산수소염(HCO₃⁻) 알칼리도는 산의 적정법에 의해 결정되는 총알칼리도로 대체할 수 있으며, 그 식은 다음과 같다[3].

$$[HCO_3^-] = \frac{Alk_t - Alk_0 + 10^{(bf_m - pH)} - 10^{(pH + bf_m - pK_w)}}{1 + 0.5 \times 10^{(pH - pK_2)}} \quad (16)$$

여기서, Alk_t는 산 적정법에 의해 결정된 총알칼리도, K_w는 물의 해리상수, Alk₀는 NH₃⁰, H₃SiO₄⁻, CH₃COO⁻, HS⁻ 등에 의해 기여된 알칼리도로서 일반적으로 고려되는 알칼리도 구성요소들(HCO₃⁻, OH⁻, CO₃²⁻, H⁺)에 비해 아주 작은 값을 가진다. 그리고 HCO₃⁻ 농도 계산식에서 지수항(예를 들면 10^(pH + bf_m - pK_w))은 알칼리도(as CaCO₃)가 50 mg/L 이상의 중성(pH 6.0~8.5)인 물에서는 생략할 수 있다. 그러나 한강 수계 및 전 정수장의 수도물은 중성을 나타내고 있지만 알칼리도 결과 값은 다음에 언급되었지만 약 30 mg/L이고, 40 mg/L (as CaCO₃)를 초과하는 경우가 거의 없다. 따라서 식 (16)에서 지수항을 생략할 경우 그 결과 값에 미치는 영향을 알아보기 위해 알칼리도 50 mg/L (as CaCO₃) 범위의 임의의 값에서 pAlk_t와 p[HCO₃⁻]를 비교분석하여 Table 2에 나타냈다.

Table 2에서 pAlk_t는 황산을 이용한 알칼리도 결정법에 의해 결정된 총알칼리도를 p값으로 바로 계산한 결과 값이며, p[HCO₃⁻]는 식 (16)에서 NH₃⁰ 등 식에 영향력이 적은 Alk₀를 제외한 모든 항을 고려하여 얻은 결과 값을 나타내고 있다. AWWA Standard Methods (20th, 1996)에서는 알칼리도가 50 mg/L 이상이고 중성인 물에서 지수 항을 무시할 수 있다고 언급하고 있다. 그러나 이 (16)식의 적용범위를 알칼리도가 50 mg/L, 그리고 pH 6.0까지 적용해 본 결과, pAlk_t값과

Table 2. Comparison of pAlk_t and p[HCO₃⁻] at Alkalinity Concentration of less than 50 mg/L (as CaCO₃)

pH	Total Alkalinity (as CaCO ₃) mg/L	pAlk _t	p[HCO ₃ ⁻]
6.0	20	3.3979	3.3968
6.5	20	3.3979	3.3976
7.0	32	3.1938	3.1938
7.0	40	3.0969	3.0969

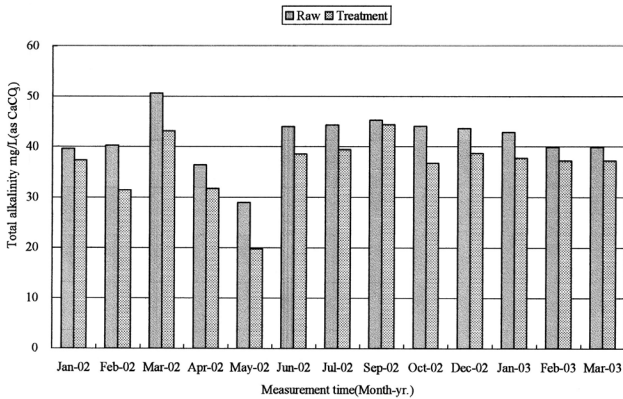


Figure 3. Average total alkalinity change of Han river and water treatment plants.

p[HCO₃⁻]값은 소수 둘째자리까지 같은 값을 가지고 있었다. 알칼리도가 50 mg/L 이하에서도 p[HCO₃⁻]값을 산 적정법으로 구한 pAlk_t값으로 대체해도 그 차이가 아주 작으며, pH 값이 높고 알칼리도가 20 mg/L에서 증가할수록 그 값의 차이가 같아지는 것을 알 수 있었다. 또한 알칼리도가 30 mg/L (as CaCO₃) 이상을 가지는 경우 pAlk_t와 p[HCO₃⁻]값이 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서, 중성이면서 알칼리도가 30 mg/L (as CaCO₃) 이상일 경우 식 (16)의 지수 항을 생략한 pAlk_t으로 p[HCO₃⁻]을 대체해도 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

Figure 3은 6개 정수장 원수와 정수에 대한 총 알칼리도의 평균 값이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 총알칼리도는 2002년 3월에 가장 높았으며, 2002년 5월에 가장 낮은 값을 보여주고 있다. 앞의 pH 조사에서와 같이 원인은 상류 측의 많은 강우로 인하여 pH 저하가 알칼리도를 크게 낮추는 영향요소로 작용했다. 조사기간 중 2002년 3월 원수 알칼리도가 가장 높는데 이것은 원수에 존재하고 있는 조류 등 생물체의 광합성 작용을 통해 이산화탄소가 소모되어 pH 증가로 나타나 알칼리도 값을 증가시킨 것으로 추정된다[17]. 정수 처리된 수돗물이 원수보다 알칼리도가 낮는데 이것은 염소처리 등에 의한 pH 강하가 그 원인이다. 알칼리도 증가는 수돗물의 부식성을 줄이는데 긍정적인 기능을 수행한다는 많은 이론들이 있다. 그렇지만 pH와 같이 모든 수질에서 일률적인 농도를 규정할 수는 없다. 각 나라별 부식성 완화 목표로서 제시하고 있는 목표 알칼리도는 일정하지 않으며 많은 차이를 보이고 있다[15]. 알칼리도가 수돗물의 부식성을 줄이는데 기여하지만 각 나라마다 많은 편차를 보이는 것은 여러 가지 수질인자들과 수도관 부식과의 상관관계를 도출해야 한다는 것을 의미한다. 수도관의 부식방지를 위한 적정 알칼리도 설정은 지역적 수질 특성 및 부식성 실험을 통해서 결정되어야 한다.

알칼리도는 Ca(OH)₂, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃의 첨가, CaCO₃ 및

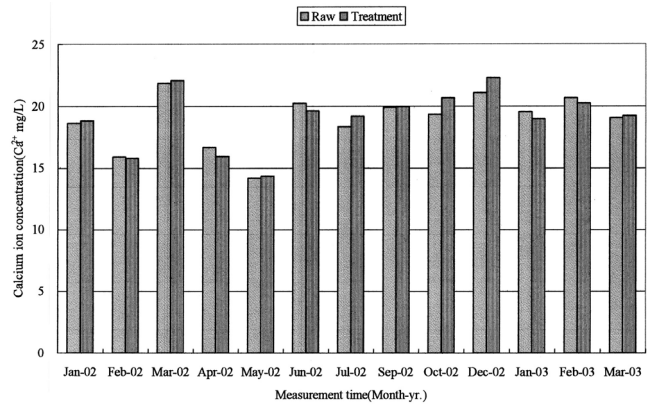


Figure 4. Calcium ion concentration of Han river and water treatment plants.

CaCO₃ · MgO의 여과 후 첨가에 의해 증가시킬 수 있다. CaCO₃ · MgO는 침전성 물질 때문에 여과 후 주입해야 하며, 과도한 pH 증가 때문에 CO₂를 주입하는 중화공정을 필요로 한다. 이들 약품 주입효과는 칼슘이온(Ca²⁺) 농도와 총알칼리도를 증가시킬 수 있으나 바람직스럽지 못한 마그네슘(Mg²⁺)이온의 양을 증가시킬 수 있다.

4.3. Calcium 및 LI 분석결과

LI의 관리목표는 CaCO₃ 생성과 이것이 금속 표면에 침적하여 보호막을 형성하도록 하는 것이다. 그러므로 CaCO₃ 생성은 Ca²⁺와 알칼리도 성분에 의해 지배된다고 볼 수 있다.

Figure 4는 15개월 동안 한강원수 및 정수장 정수에 대해 조사한 칼슘 농도에 대한 분석결과이다. 원수와 정수의 칼슘 농도는 비슷하게 나타났으며, 14~22 Ca²⁺ mg/L에 분포하고 있었다. 칼슘은 LI 방정식을 계산하기 위해서도 중요한 항이지만, 시멘트 라이닝관 보호를 위해서도 중요하다. 콘크리트 파이프, 광관 또는 타일 주철관에 시멘트로 라이닝한 파이프에 대해서 칼슘 농도가 높을 경우 라이닝 재료로부터 칼슘 용출 억제와 라이닝 재료를 보호하게 된다. 시멘트 재료 부식 지표는 탄산칼슘 침식에 영향을 미치는 CO₂ 또는 탄산칼슘의 침전가능성을 나타내는 인자인 Calcium Carbonate Precipitation Potential (CCPP)에 의존한다[21]. 탄산칼슘이 수돗물에서 불포화 상태로 존재한다면, CaCO₃ 층은 용해될 것이다. 이 층은 수돗물에서 CO₂를 함유하는 화학종과 시멘트의 알칼리성 부분의 반응에 주로 기인한다. CO₂에 의한 시멘트 베이스 층상에 심각한 공격은 파이프 내부의 시멘트 층에 대한 기계적 안전성을 감소시킨다. 결과적으로, 시멘트 층으로부터 모래가 탈리되어 나오거나, 시멘트 층이 떨어져 금속부분이 물에 노출될 수 있다. 수돗물이 아주 낮은 농도로 칼슘, 경도, 탄산염을 함유하고 있다면, 시멘트로부터 알칼리도 영향인자가 용출되어 pH 값을 증가시키게 된다. 칼슘의 투입은 양(+)의 LI 값을 위해서도 필요하고 시멘트라이닝 수도관 재질의 유지관리를 위해서도 필요하다.

본 조사기간 동안 분석된 칼슘농도와 각국에서 배관 보호를 위해 권장하고 있는 칼슘 농도를 비교해보면, 노르웨이 15~25 mg/L, 덴마크 20~200 mg/L, 핀란드 20~30 mg/L, 스웨덴 20~60 mg/L 농도를 권장하고 있다. 한강 수계에서 검출되는 칼슘 농도는 대부분 20 mg/L 이하이므로 CaCO₃, Ca(OH)₂ 투입하면, 알칼리도, 칼슘, 그리고 LI 증가 등을 동시에 이룰 수 있다.

Figure 5는 3개 정수장 원 · 정수에 대해 15개월 동안 실시한 LI 분석결과이다. LI는 2002년 4월에 가장 낮은 -1.8 정도를 나타냈으며, 12

Table 3. Estimation of the Corrosiveness Grade using LI

Item	Range	Grade (Corrosiveness)
LI (Langelier Index)	L.I. < -2.0	Strong
	-2.0 < L.I. < -0.5	Middle
	-0.5 < L.I. < -0.3	a little
	-0.3 < L.I. < 0.0	quasi
	0.0 < L.I.	non

Table 4. LI Results through Water Temperature, Calcium Concentration, Total Alkalinity Change at Fixed pH and TDS, 150 mg/L

pH	Temperature (°C)	Ca ²⁺ (mg/L)	Total Alkalinity mg/L as CaCO ₃	LI
7.5	0	20	400	-0.28
7.5	0	30	270	-0.28
7.5	0	40	200	-0.28
7.5	25	20	165	-0.28
7.5	25	30	110	-0.28
7.5	25	40	82	-0.28

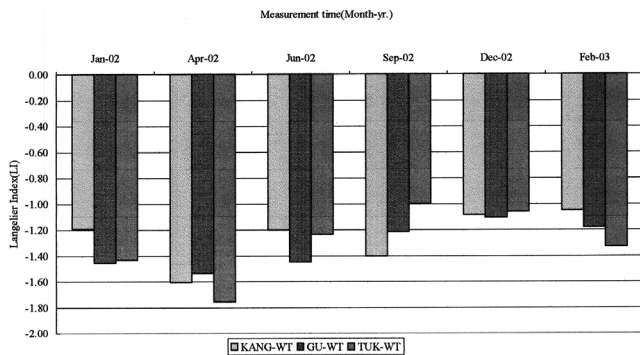


Figure 5. LI results of Han river and three water treatment plants.

월은 -1.0 근처로 가장 높은 값을 보이고 있다. LI 값이 음의 값이기 때문에 CaCO₃이 수돗물 속에 불포화된 상태로 존재하며 관벽에 CaCO₃성분을 구성하기 위한 요소가 존재한다면 용출될 수 있다. 실험 결과 나타난 수돗물의 부식성 정도는 Table 3의 분류와 같이 보통 부식성을 가진다고 할 수 있다[18].

일반적으로 pH, 알칼리도, 칼슘 농도 값이 높으면 높을수록 물의 부식성은 줄어드는 경향이 있다. 물의 부식성이 줄면 LI값은 양의 값으로 이동하며, LI 값이 -0.1 ~ -0.2 사이에 분포하고 있다면 적정하게 조정되고 있음을 의미하며 많은 경우 이 값이 부식에 대한 보호력이 더 우수하다고 한다. LI는 일본 도쿄도의 경우 먹는물 수질기준 채적수 질항목에 -1.0을 목표치로 설정하고 있으며, 네덜란드 -0.2 ~ 0.3, 미국과 독일에서는 “0”을 목표치로 설정하여 부식성 수질을 관리하고 있다.

Table 4는 식 (2)를 이용하여 pH 7.5, TDS 150 mg/L의 임의의 고정된 수질조건에서 LI 값을 -0.28로 조정하기 위해 고려되어야 할 칼슘 및 알칼리도에 대한 요구 값을 계산한 것이다. 수온을 0 °C와 25 °C를 선정한 것은 정수장 수온이 겨울철은 0 °C 가까이 내려가며, 여름철은 25 °C까지 상승하기 때문이다. Table 4에서 알 수 있듯이 수온이 낮은 겨울철이 더 많은 칼슘 양과 알칼리도를 요구하고 있다. 현재 정수장 수질자료는 25 °C의 수온에서 칼슘 및 알칼리도를 약 2배 이상 증가시켜야 LI 값을 -0.3에 접근시킬 수 있다는 것을 의미한다.

5. 결 론

본 연구에서 조사한 한강수계 및 원·정수 부식성 수질검사를 바탕으로 LI의 구성요소인 수온, 알칼리도, 칼슘 농도 등이 LI식에 미치는 영향 검토와 외국의 적용사례를 비교한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 겨울철과 여름철 온도 편차는 약 23.9 °C 정도였고, LI 값을 증가시키기 위해 CaCO₃를 투입할 경우, CaCO₃ 용해도 곱 상수 값은 온

도 증가에 따라 감소하는 것으로 분석되었으며, 이 결과는 겨울철 및 여름철 LI 조사결과 값과 같은 거동을 보였다.

(2) 정수의 pH 및 알칼리도 분포 조사결과 pH는 6.7 ~ 7.5, 총 알칼리도는 20 ~ 45 mg/L (as CaCO₃)로 나타났고, pH 저하는 알칼리도를 약화시켰고, 그 원인은 상류 지역에 강우 현상이 원인이었으며, 평상시에는 pH 7.0, 알칼리도 30 mg/L (as CaCO₃)로 나타났다.

(3) AWWA Standard LI 지수 계산에서 중성수질, 알칼리도 50 mg/L 이하에서 HCO₃⁻를 총알칼리도로 대체 가능성 검토결과 알칼리도 30 mg/L (as CaCO₃)에서는 pAlk_t와 p[HCO₃⁻]값이 아주 일치하여 HCO₃⁻농도를 총알칼리도 값으로 대체해도 오차가 거의 없는 것으로 나타났다.

(4) LI 분석결과, 보통 부식성(-2.0 < L.I. < -0.5)을 가지고 있는 것으로 나타났으며, 최적 LI값은 -0.1 ~ -0.2 범위이므로 CaCO₃ 포화도를 높이기 위해 CaCO₃ 또는 Ca(OH)₂ 등의 투입 필요성이 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구논문은 서울특별시 상수도연구소 배급수관 부식저감연구 예산에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Bureau of Waterworks Tokyo Metropolitan Government, Water Supply in Tokyo, Tokyo (1998).
2. T. Hedberg and E. Johnsson, *Water Supply*, **5**, 20 (1987).
3. AWWA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, **20**, 2-30, APHA, Washington, D.C. (2000).
4. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, **2**, 80, Prentice Hall, New Jersey (1996).
5. S. K. Song, I. S. Park, M. G. Lee, and C. S. Joo, Chemical Reaction Engineering, **61**, Heejeungdang, Seoul (1990).
6. E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, **5**, ASM International, Ohio (2000).
7. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, **31**, NACE International Cebelcor, Brussels (1974).
8. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, J.A. Franklin, **307**, NACE International, Houston (1974).
9. L. N. Plummer and E. Busenberg, *Geochim., Cosmochim.*, **46**, 1011 (1983).
10. W. Stumm, *J. ASCE Sanitary Engrg. Div.*, **86**, SA6:27 (1960).

11. T. E. Larson and R. V. Skold, *JAWWA*, **49:12**, 1565 (1958).
12. O. Rice, *JAWWA*, **39:6**, 552 (1947).
13. L. Hidmi, D. Gladwell, and M. Edwards, Report to the City of Boulder, Colorado (1994).
14. L. S. McNeil and M. Edwards, *JAWWA*, **93:7**, 88 (2001).
15. R. D. Kashinkunti *et al*, Proceeding, AWWA WQAC, Tampa (1999).
16. E. A. Vik, R. A. Ryder, I. Wagner, and J. F. Ferguson, Internal Corrosion of Water Distribution Systems, M. K. Kozyra, **2**, 389, AWWARF, Denver (1996).
17. C. N. Sawyer and P. L. McCarty, Chemistry for Environmental Engineering, ed. M. J. Yu, 1, 379, *DongHwa Tech.*, Seoul (1995).
18. Ministry of Environment, Technical Support Proposals for Improvement of Older Water Pipe, 86, Seoul (2002).