

## 울산지역의 지질에 따른 지하수의 스케일 및 부식 평가

윤옥\* · 조병욱

한국지질자원연구원 지하수지열연구부(yunuk@kigam.re.kr)

본 연구는 울산광역시에 분포하는 210개 시료를 채취, 분석하여, 대수층의 지질에 따른 지하수의 수질특성, 배관 및 열전달체의 부식 및 스케일(scaling) 발생 유무를 파악, 평가를 시도하였다. 연구 대상지역은 울산광역시로 북위 35도 30분에서 43분, 동경 129도 01분에서 36분에 해당하는 지역이다.

지하수는 지표로 양수 및 배관로를 유동하면서 수질에 따라 스케일 및 부식을 발생하여 배관 및 보일러의 수명을 단축시킨다. 이러한 스케일은 몇 달 또는 수년에 걸쳐서 서서히 발생하는 과정이다. 본 연구의 목적은 연구지역내 지질에 따른 지하수의 수질 특성으로 인하여 발생할 수 있는 스케일 및 부식에 대한 평가를 함으로써, 이에 대한 수리지질학적 대책을 세우고 저 하는데 있다.

### 1. 서론

지하수의 용존 성분들은 대기, 토양, 물-암석반응(풍화작용)에서 기인되며, 오염원은 주로 광산, 농경지, 산성비, 매립지, 생활용수, 산업용수 등의 오염원으로 유입된다. 지표수의 유동 속도는 지하수에 비해 빠르기 때문에 몇 개의 요인(parameter)에 의해 수질특성을 분류 파악하기가 쉽지 않다. 반면 지하수는 지표수 보다 토양 및 암반층 내 잔류시간(residence time)이 상당히 길어 다양한 지질물질과 상호반응을 통하여 성분을 공급받기 때문에 지하수의 수질 특성은 물의 진화과정 및 지질환경을 반영시킨다. 지하수는 때로 지질에 따라 배관이나 특히 열전달체인 온수난방, 보일러나 지하열을 이용하는 열펌프 냉매-물교환기 등에 scaling이 형성시켜 열전달율을 감소시키며, 침전물이 관내부에 지속적으로 쌓일 때 유체의 이동의 제한 받을 수 있다. 경우에 따라서는 열전달이 너무 느려져서 금속이 과열될 때까지 스케일이 보일러에 계속하여 쌓이면, 보일러 및 열전달체의 배관을 파쇄시킬 수도 있다.

지하수의 특별한 화학 성질에 따라 물은 스케일이나 부식 또는 이 두 가지 모두가 발생할 수 있다. 스케일은 다양한 용존 화학종으로부터 발생할 수 있으나, 가장 중요한 지시자는 경도 및 알칼리도이다.

본 연구에서는 지하수의 스케일 및 부식문제를 평가하기 위하여 탄산칼슘경도, RSI 및 LSI 값을 적용하여 대수층의 지질과 연관성과, 공간적 분포를 파악하였다. 그러나 RSI 및 LSI 값의 정확도는 부식보다 스케일의 지시자로 정확한 것으로 알려져 있다. 조사지역은 전 지역이 스케일 문제가 발생하지 않으나, 부식은 심각한 것으로 나타나나, 이들 지역의 지하수가 대부분 pH가 7이하인 것으로 나타나고, 탄산칼슘 농도가 100ppm 이하인 경우가 많아 이러한 결과를 반영하는 것으로 판단된다.

### 2. 지질 및 지질구조

연구지역 지질(박양대 등, 1968)은 경상누층군 하양층군에 속하는 백악기 울산층과, 이를

관입 또는 분출한 유천층군의 안산암 및 백악기말 내지 제3기 초의 불국사 화강암류가 분포되어 있으며, 제3기의 단사리 안산암과 정자역암이 후기에 관입 피복하고 있다. 그 외에 캄브리아기의 결정질 석회암층이 연구지역 북부 달천리 일대에 소규모로 분포하며, 신생대 제4기 충적층이 태화강을 중심으로 넓게 분포하고 있다(Fig. 1).

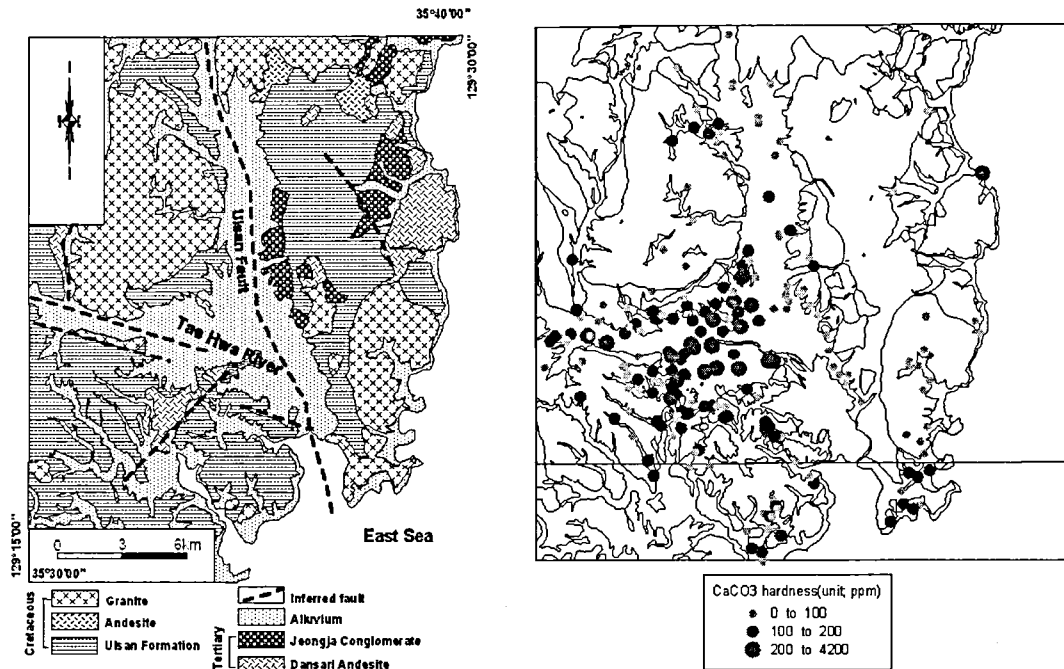


Fig. 1 The geological and CaCO<sub>3</sub> hardness map of Ulsan area.

### 3. 연구방법

2002년 5월-9월에 걸쳐 총 210개 지하수 관정으로부터 시료를 채취하였다. 시료는 수질안정을 위해 10~20분 동안 양수공 체적의 약 3~5배를 양수한 후(Barcelona et al., 1985) 채취하였다. 주요 양이온 및 음이온 분석용 시료들은 여과(0.45 μm) 후 각 1L씩 채취하였으며, 양이온 시료의 경우는 농질산(65%)을 1ml를 첨가하였다. 모든 시료는 분석 전까지 4℃로 냉장 보관하였다.

수온, pH, Eh, EC 값은 휴대용 측정기(SK1250MC, HM-12P TOA, CM-14P TOA)를 이용하여 현장에서 측정하였다. 알칼리도는 메틸오렌지와 메틸렌요오드 지시약을 이용하여 0.05N의 염산으로 현장에서 적정하였다(Manahan, 1979; 송덕영 외, 1995).

지하수의 양이온중 Na, K는 원자흡수분광광도계(AAS)를 이용하여 분석하였으며, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub>는 유도결합플라즈마 원자방출분광광도계(ICP-AES)를 이용하였고, 음이온의 경우 이온크로마토그래피(Dionex 300)에 의해 분석되었다.

#### 4. 분석결과

공간적인 수질특성을 파악하기 위하여 210개 관정에서 채취된 지하수 시료에 대한 물리적 측정과 수질분석이 이루어 졌다(성의환등, 2003). pH는 4.6에서 8.6까지의 변화를 보이며, 평균값은 7.0 이다. 지하수의 수온은 관정의 심도에 따라 영향을 받고 있으나, 9.4℃에서 24.4℃의 넓은 변화의 폭을 보여주고 있다.

$K^+$ 의 농도의 범위는 0.3~164mg/L(평균값: 6.8mg/L),  $Na^+$ 의 농도는 5.2~5,900mg/L(평균값: 164.0mg/L)으로 매우 큰 변화를 보여준다.  $Ca^{2+}$ 의 경우는 0.5~1,650mg/L(평균값: 56.1mg/L).  $Mg^{2+}$ 는 0.4~1,010mg/L(평균값: 34.7mg/L),  $SiO_2$ 는 1.9~89.2mg/L(평균값: 29.8mg/L)을 보인다.

음이온:  $Cl^-$  농도는 5.1~11,300mg/L(평균값: 305.9mg/L)의 큰 변화를 보이며,  $NO_3^-$ 은 210개의 시료 중에서 약 15.4%에 해당되는 33개 시료에서 검출되지 않고 있으며, 전체적으로 0~101mg/L(평균값: 12.7mg/L)의 농도 범위를 보인다.  $SO_4^{2-}$ 의 농도는 0.1~765mg/L(평균값: 43.6mg/L) 범위의 값을 나타내고 있으며, 전 시료를 통하여 검출되고 있다.  $HCO_3^-$ 는 21.6~1,537mg/L(평균값: 221.7mg/L), TDS는 74~21,670mg/L(평균값: 871mg/L)의 범위를 보여주나 2,603mg/L의 높은 표준편차를 보이고 있다.

#### 5. 수리화학적 특성

##### 5-1. 지질과 경도

울산지역의 지질은 앞장에서 기술한 바와 같이 백악기의 화산암류, 퇴적암류, 화산암류, 산성암맥류와 층적층 등으로 구분되며, 대부분 지하수 관정들은 퇴적암류, 층적층, 화산암 및 화강암 분포대에 위치한다. 지하수 관정들의 모암과 탄산칼슘 경도와의 상관성을 파악하기 위해 지하수의 탄산칼슘 경도와 모암의 종류를 Fig.2에 나타내었다.

탄산칼슘경도가 100ppm 이하인 저경도(low hardness) 지하수는 화강암지역이 전체의 17.1%로 가장 높으며 백악기 퇴적암인 울산층에서는 16.7%를 차지하나 안산암은 2.4%로 가장 낮은 대수층을 보이고 있다. 중간경도(moderate hardness) 지하수는 울산층이 11.4%로 가장 높은 점유율을 보이며, 이어 층적층이 10.5%를 나타낸다. 반면 울산층중 혼펠스인 지역은 0.5%로 가장 낮은 점유율을 보인다. 고경도(high hardness) 지하수는 층적층에서 8.1%로 가장 높은 점유율을 보이나, 정자역암층에서는 전혀 검출되지 않는다. 조사지역은 울산층이 전체 대수층의 29.1%를 차지하여 가장 높은 점유율을 보이며, 그 뒤를 이어 층적층이 26.2%를 차지한다. 반면 정자 역암은 4.8%를 차지하여 가장 낮은 대수층을 이룬다.

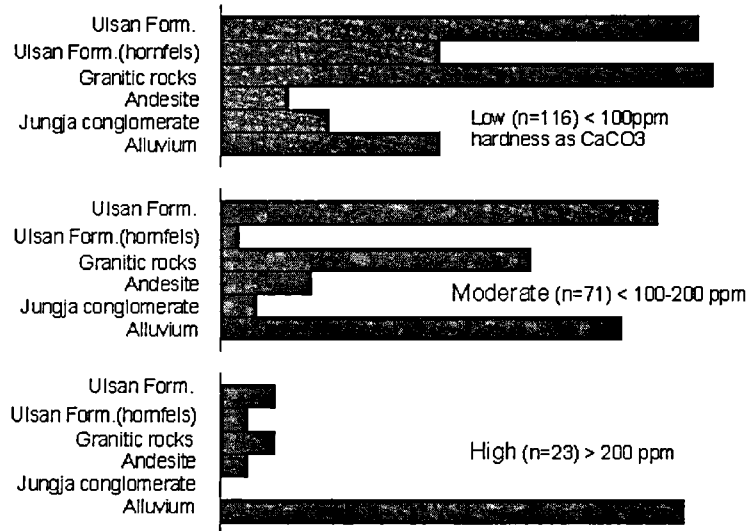


Fig. 2. CaCO<sub>3</sub> hardness frequency according to the aquifer geology

#### 5-2. 지하수의 화학적 특성과 스케일

지하수의 경도는 참고문헌마다 다양하며 어느 정도 주관적인 기준에 따라 분류된다. Table 1 은 경도에 따른 일반적인 분류를 보여주며 스케일 문제는 일반적으로 100ppm 이상의 경도를 갖는 지하수에서 발생한다.

Table 1. Water Hardness Classification (Carrier, 1965)

Hardness (as ppm CaCO <sub>3</sub> )	Classification
<15	very soft
15 to 50	Soft
50 to 100	Medium hard
100 to 200	Hard
>200	Very Hard

Fig. 3은 울산지역 지하수의 탄산칼슘 경도를 공간적으로 도시한 것이다. 탄산칼슘 경도를 크게 100ppm이하, 100-200 ppm, 200 ppm이상으로 구분하여 도시하였다. 이들 100 ppm이하의 지하수는 스케일이 발생할 가능성이 거의 없는 수준이다. 탄산칼슘 경도가 100-200 ppm수준은 야외 조사시 pH측정이 필요한 지역이다. pH가 8.0 이상이면 RSI값과 LSI 값을 계산하는 것이 필요하다. 탄산칼슘 경도가 200 ppm 이상인 시료는 스케일이 발생하는지를 주기적으로 검토하여야 한다. 때로는 스케일을 제거하기 위하여 약산의 투입이 필요하다. 대부분의 화강암 및 혼펠스질의 울산층 분포지에서는 저경도를 보이나, 울산층, 안산암 및 화강암 일부지역은 중간경도를 보이고 있다. 반면 태화강변 충적층을 따라서 고경도 값을 보이고 있다.

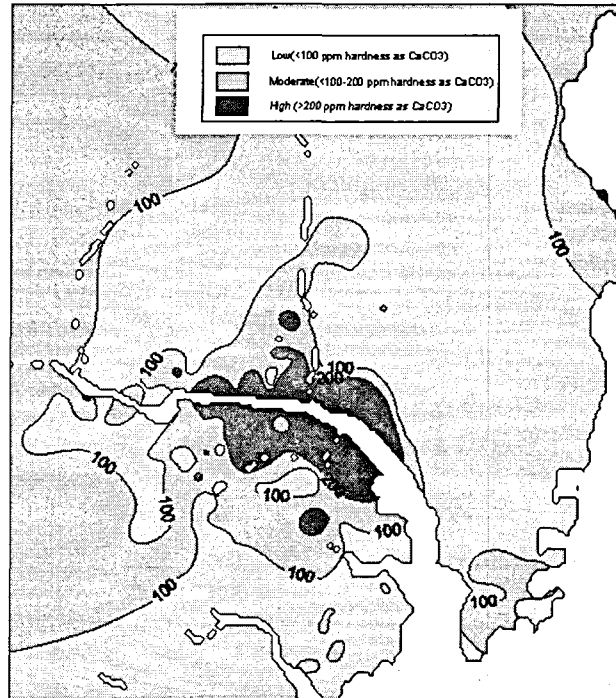


Fig. 3. Principal groundwater aquifer scaling potential of Ulsan area

울산지역 지하수의 pH값은 4.6내지 8.6의 범위에 속한다. 일반적으로 스케일 문제는 pH 값 7.5 이상에서 흔하다. 물의 기원 특성을 평가하기 위하여 수처리 산업에서 이용되는 두 가지 지표가 Langelier Saturation Index (LSI 또는 포화지수)와 Ryznar Stability Index (RSI 또는 안정지수)이 있다. LSI는 이론적 포화 개념에서 기인한 평형모델로서 탄산칼슘에 대한 물의 포화도를 나타내는 것이다. LSI는 대략 방해석의 포화도를 배수 10으로 하는 log 함수이다. LSI는 주요변수로 pH를 사용하는 포화 개념에 접근된다. LSI는 물이 평형으로 되는데 필요한 pH 변화량으로 해석된다. LSI 값이 1이상인 물은 포화도 이상의 pH를 가진 물이다.

LSI가 음의 값이면 scale이 생길 가능성이 없으며 물에 CaCO<sub>3</sub>가 용해되고, LSI가 양의 값이면 scale이 형성되어 CaCO<sub>3</sub> 침전물이 발생한다. 또한, LSI가 0의 값이면 수질이나 온도 변화, 증발에 따라 CaCO<sub>3</sub>가 용해 및 침전이 될 수 있다. LSI는 생각되는 물의 스케일 가능성을 가장 널리 나타내는 지시자이다. LSI는 물이 평형으로 되는데 지수 두 경우 이들 지표는 탄산칼슘의 포화를 계산한 pH(pHs)를 기초로 한다. 이때 pHs 값은 탄산칼슘으로 포화될때 계산된 pH값이다(ASHRAE, 1995; Carrier, 1965):

$$LSI = pH - pHs$$

$$RSI = 2pHs - pH$$

포화지수 평가는 Table 2와 같으며, 안정지수(Table 3) 값은 역시 수치로 나타내고, 그 평가는 약간의 다른 값을 만드나 비슷한 방식으로 해석된다.

Table 2. Interpretation of the Langelier Saturation Index (Carrier, 1965)

LSI Index Value	Indication
2.0	Scale forming but non corrosive
0.5	Slightly scale forming and corrosive
0.02	Balanced but pitting corrosion possible
-0.5	Slightly corrosive but non-scale forming
-2.0	Serious corrosion

Table 3. Interpretation of the Ryznar Stability Index (Carrier, 1965)

RSI Index	Value Indication
4.0 - 5.0	Heavy scale
5.0 - 6.0	Light scale
6.0 - 7.0	Little scale or corrosion
7.0 - 7.5	Corrosion significant
7.5 - 9.0	Heavy corrosion
> 9.0	Corrosion intolerable

RSI 및 LSI값은 부식보다는 스케일의 지시자로 훨씬 정확도가 높다. 이것은 두 가지 방법 모두가 탄산칼슘의 포화도에 의존하기 때문이다. 계산에 함축된 가정은 탄산칼슘농도가 용액에 유지될 수 있는 수준을 넘으면, 스케일이 발생할 것이라는 것이다. 이 값보다 낮은 pH에서는 부식이 발생한다. 주로 철물질로 만들어진 시설에 대해서 근거한 가설이다.

울산지역 지하수의 LSI값은 -4에서 1.0의 범위를 보이며 평균 -1.0에 해당한다.

Fig. 4은 210개의 울산지역의 지하수를 LSI값과 pH와의 상관관계를 도시한 것이다. 모든 시료가 LSI값이 1이하로 pH와 상관없이 심각한 스케일 문제가 발생하지는 않는다는 것을 예측할 수 있다. 그러나 pH가 7이하인 시료중 LSI가 -2이하인 상당부분은 심각한 부식문제를 발생시키는 것으로 나타난다(Table 2).

Fig. 5는 LSI값과 탄산칼슘의 경도와의 관계를 도시한 것이다. 모든 시료가 LSI값이 1이하로 경도와 상관없이 심각한 스케일 문제가 발생하지는 않는다는 것을 예측할 수 있다. 그러나 경도가 100 ppm이하인 시료중 LSI가 -2이하인 지하수는 Fig. 4과 같이 부식문제를 발생시키는 것으로 나타난다.

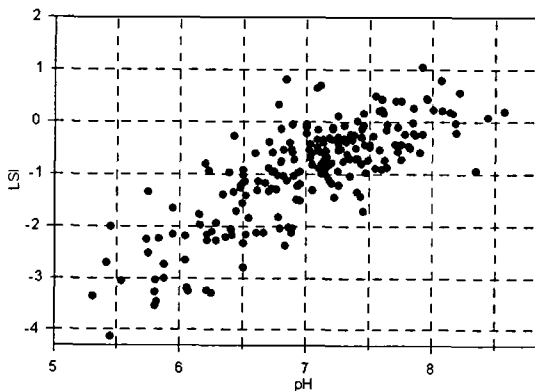


Fig. 4. Correlation of pH and LSI in Ulsan area.

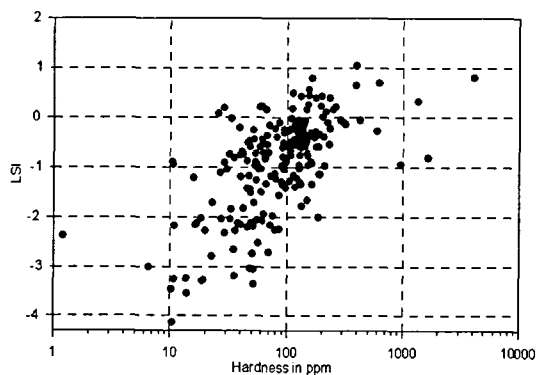


Fig. 5. Hardness vs LSI in Ulsan area.

Fig. 6는 울산지역의 공간적 RSI 분포도이다. 대부분의 지역에서 RSI값이 7.0을 초과하여 Table 3을 참조하면 부식이 상당히 심할 것을 예측하나 스케일은 5를 초과하는 곳이 거의 없어 문제가 없어 보인다.

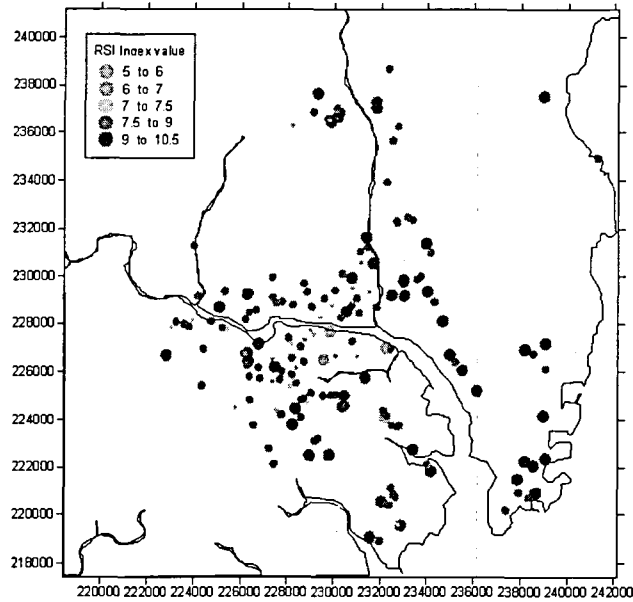


Fig. 6. Spatial RSI value distribution map of Ulsan area.

## 6. 결론

1. 울산지역 지하수는 탄산칼슘 저 경도 지하수는 화강암(17.1%), 울산층(16.7%)을 차지 하며 고경도 지하수는 층적층이 8.1%로 가장 높은 점유율을 보인다.
2. 태화강 중류 지역 주변에서는 탄산칼슘 경도가 200ppm이상으로 매우 경수(very hard)에 해당하여 열전달기 사용 시 주의가 요망된다.
3. 울산지역 지하수의 LSI 및 RSI값을 계산한 결과 LSI는 -4에서 1.0의 범위를 보여 pH와 상관없이 심각한 스케일 문제가 발생하지는 않으나 pH가 7이하인 시료중 상당부분이 심각한 부식문제를 야기시키는 것으로 나타난다. 그러나 RSI 및 LSI 값은 부식보다 스케일의 지시자로 정확한 것으로 알려져 있어 이에 대한 추후 검토가 필요하다.

## 7. 사사

이 연구는 과학기술부 국책연구개발사업인 지하수 시스템 통합 해석기술개발(I)(과제번호: 5AA-2004-016)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 8. 참고문헌

박양대, 윤형태 (1968) 한국지질도(1:50,000), 울산도폭 및 설명서, 국립지질조사소, p.45.

- 성익환, 조병욱, 김상연, 김석중, 김연기, 김통권, 김형찬, 류충렬, 성기성, 송경선, 송덕영, 윤  
욱, 음철현, 이병대, 이병태, 이봉주, 이정화, 이종철, 이춘오, 임현철, 전치완, 조민조,  
지세정, 최병인, 심병완, 강래수, 류상민, 장우석 (2003) 도시지역 지하수오염 저감기술  
연구, 한국지질자원연구원, KR-03-07, 289p.
- 송덕영, 박진태, 김상연 (1995) 현장수질분석 시스템개선 및 체계화연구, 과학기술처,  
KR-95(B)-14, p.15.
- ASHRAE, 1995. Chapter 44 - Corrosion Control and Water Treatment, Handbook of  
HVAC Applications.
- Barcelona, M. J., Gibb, J. P., Helfrich, J.A., and Garske, E.E. (1985) Practical guide for  
groundwater sampling , SWS Contract Report 374, p. 94.
- Carrier Air Conditioning Company, 1965. Handbook of Air Conditioning System Design.  
McGraw-Hill Books. New York.
- Manahan, S. E. (1979) Environmental Chemistry, Willard Grand Press, p. 23-25.