

배급수계통에서 잔류염소 감소 특성 및 적용연구

Modeling and Application of Chlorine Bulk Decay in Drinking Water Distribution System

안재찬^{1,*} · 박창민¹ · 구자용²

Ahn, Jae-Chan^{1,*} · Park, Chang-Min¹ · Koo, Ja-Yong²

1 서울특별시 상수도연구소

2 서울시립대학교 환경공학과

(2005년 5월 31일 논문접수; 2005년 7월 18일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Chlorine bulk decay tests were carried out by bottle test under controlled conditions in a laboratory. Experiments were performed at different temperatures: 5°C, 15°C, 25°C, and the water temperatures when samples were taken from the effluent just before entering to its distribution system. 38 bulk tests were performed for water of A1 (water treatment plant), 4 bulk tests for A2 (large service reservoir), and A3(pumping station).

Residual chlorine concentrations in the amber bottles were measured over time till about 100 hours and bulk decay coefficients were evaluated by assuming first-order, parallel first-order, second-order, and n^{th} -order reaction. The n^{th} -order coefficients were obtained using Fourth-order Runge-Kutta Method. A good-fit by the average coefficient of determination (R^2) was first-order ($R^2 = 0.90$) < parallel first-order ($R^2_{\text{fast}} = 0.92$, $R^2_{\text{slow}} = 0.95$) < second-order ($R^2 = 0.95$) < n^{th} -order ($R^2 = 0.99$). But if fast reaction of parallel first-order bulk decay were applied to the effluent of large service reservoir with ca. 20 hours of travel time and slow reaction in the water distribution system following the first 20 hours, parallel first-order bulk decay would be best and easy for application of water quality modeling technique.

Key words: residual chlorine, bulk decay coefficient, first-order reaction, water quality modeling

주제어: 잔류염소, 수체 감소계수, 1차 반응, 수질모델링

1. 서 론

정수처리된 물은 정수장에서 수용가의 수도꼭지까

지 공급되는 과정에서 물리적, 화학적, 생물학적 요인에 의해 수질이 변화한다(Mahmoud, 2001). 그러므로 수도물이 수질기준을 항상 만족할 수 있도록 하기 위해서는 정수장의 정수가 깨끗한 수질상태를 유

*Corresponding author Tel: +82-2-2049-1130, Fax: +82-2-2049-1013, E-mail: anjchan@hanmail.net (Ann, J.C.)

지하면서 각 가정에까지 공급될 수 있도록 배급수계통을 설계하고 관리하여야 한다.

정수장에서 정수처리에 사용되는 소독제는 유해 미생물을 제거하여 수돗물의 공급과정에서 발생할 수 있는 수인성 질병을 막기 위해 사용되고 있다. 정수처리수를 정수장에서 배급수계통으로 송수하기 전에 최종 소독 단계가 있으며 일반적으로 염소 처리된 후 정수지에 저장된다. 정수지로부터 배수지로 송수되고 배급수관로를 통해 각 가정에 공급된다(Vasconcelos 등, 1997; Ahn 등 2005). 배급수계통에서 수돗물을 화학적, 미생물학적으로 안전하게 유지하기 위해서는 최소한의 잔류염소농도를 유지시켜야 한다. 수도법에서는 배급수계통에서 잔류염소 농도가 0.2 mg/L 이상 되도록 요구하고 있다.

수중의 잔류염소는 관로를 통과하면서 수중의 천연유기물질(NOM), 수도관벽의 슬라임과 스케일, 수도관 재질 등과 반응하여 소모되며 관망과 저류시설에서의 체제시간이 증가함에 따라 염소소독부산물도 증가하게 된다(Clark 등, 1995).

배급수계통에서 잔류염소 농도를 적절하게 관리하기 위해서는 정수의 잔류염소 농도 감소특성을 파악하고 배급수계통에서 거리 및 위치에 따라 잔류염소 농도의 변화를 조사하는 것이 필요하다. 배급수계통에서 잔류염소 농도의 감소경향을 반응식으로 표현할 수 있으며 이 때 잔류염소 감소계수를 구할 수 있으므로 배급수계통에서 체류시간에 따른 잔류염소 농도를 예측할 수 있다. 관로에 대한 정보와 잔류염소 감소계수를 입력하여 배급수계통에서 잔류염소 농도의 변화를 시뮬레이션하며 여러 가지 가상적인 경우에 대해 예측할 수 있다(Clark 등, 1995; Vasconcelos 등, 1997; Ahn 등, 2004).

본 연구에서는 배급수계통에서 잔류염소 농도 변화를 예측하고 관리하는데 용이하도록 하여 수돗물의 안전성을 확보하는데 기여하고자 잔류염소 감소반응 실험을 실시하여 잔류염소 반응식들을 비교 검토하고 적합한 반응식을 선정하였다.

2 이론적 배경

잔류염소 감소반응을 1차 반응식으로 나타내어 컴퓨터에 의한 수질모델링에 적용해 왔다. 그러나 잔류

염소 감소반응은 1차 반응식 외에 병렬 1차, 2차, n차 등으로 표현될 수 있으며 잔류염소 감소반응의 적합한 모델을 구하기 위한 연구들이 수행되어 왔다 (Chambers 등, 1995; Vasconcelos 등, 1997; Hua 등, 1999; Powell 등, 2000).

Haas와 Karra(1984)는 하수처리수에 대하여 잔류염소 감소반응에 대한 1차 반응식, n차 반응식, 제한 1차 반응식, 병렬 1차 반응식 등 4가지 반응식을 제안하였다.

Wable 등(1991)은 프랑스 파리의 배급수관망에서 채수한 3개의 시료에 대한 실험에서 잔류염소의 감소반응을 1차 반응식으로 나타낼 수 있다는 것을 확인하였다. 이것이 관망 모델링에서 잔류염소 감소반응식을 이용하게 된 시초가 되었다.

Jadan-Hecart 등(1992)은 실험실에서 총 잔류염소 농도의 초기값을 4mg/L로 주입한 15개 시료에서 총 잔류염소의 감소계수를 구하는 실험을 실시하였다. 세느강을 취수원으로 정수처리하여 파리지 일부에 수돗물을 공급하는 정수장에서 정수를 채수하였다. 실험초기에 4시간까지는 잔류염소 농도가 급속히 감소되었고 그 후 느린 속도로 감소하였다.

Rossman 등(1994)은 질량 이동에 기초한 잔류염소 감소반응모델을 개발하였으며, 이 모델을 관망해석에 의한 수질모델링 소프트웨어의 잔류염소 감소계수의 입력인자로 적용하였다. 이 모델은 배급수계통에서 관로를 통과하면서 반응하는 물질의 손실(또는 증가)을 고려한 메카니즘을 나타낸다. 이 모델은 1차 반응에 기초하며 수체(bulk)와 관벽(wall)에서 반응이 일어나는 것으로 가정한다. 수체와 관벽에서 잔류염소 감소반응의 일반적인 표현은 다음과 같다.

$$\frac{dC}{dt} = -k_b C - \frac{k_f}{k_b} (C - C_w) \quad (1)$$

여기서, dC/dt = 잔류염소 감소속도(mg/L/day)

C = 수체의 잔류염소 농도(mg/L)

t = 시간(day)

k_f = 질량전달계수(m/day)

r_b = 관의 수리학적 반경(m)

C_w = 관벽에서 잔류염소 농도(mg/L)

k_b = 잔류염소 수체 감소계수(day⁻¹)

식 (1)의 첫 번째 항은 수체(bulk) 반응이고, 두 번째 항은 k_f 와 C_w 로 수체와 관벽의 반응지점 사이에 물질이 운송되는 속도를 나타낸다.

미국수도협회연구재단(AWWARF)에 의한 연구에서는 6개의 배급수계통에서 11회의 잔류염소 수체 감소반응 실험을 실시하였으며 Jadan-Hecart 등(1992)이 수행한 4개의 잔류염소 감소반응식으로 분석하여 n차 반응식과 병렬 1차 반응식이 곡선적합이 우수하다는 결과를 얻었다(Vasconceios 등, 1996).

Powell 등(2000)은 다양한 수원에 기인된 정수처리수에 대해 잔류염소 수체 감소계수 실험을 실시하고 6개의 잔류염소 반응식을 적용하여 비교 평가하였다. 잔류염소 감소반응식 중에서 2차 반응식이 다양한 변화에 있어 안정적인 값을 나타냈으나 감소계수를 명확하게 제시하기 어려운 관망 모델링에 대한 적용성이 곤란하다고 하였으며, 1차 반응식을 적용하는 것이 적절하다고 평가하였다.

본 연구에서 비교 평가한 잔류염소 감소반응식은 다음과 같다.

(i) 1차 반응식

$$C = C_0 \exp(-k_p t) \tag{2}$$

(ii) 병렬 1차 반응식

$$C = C_0 z \exp(-k_{b,fast} t) + C_0 (1 - z) \exp(-k_{b,slow} t) \tag{3}$$

(iii) 2차 반응식

$$C = C_0 / (1 + C_0 k_p t) \tag{4}$$

(iv) n차 반응식

$$C = [k_p^n t(n-1) + C_0^{-(n-1)}]^{-1/(n-1)} \tag{5}$$

여기서, n = 반응차수 (무차원, n ≠ 1)

- k_p^n = n차 수체 감소계수 (L/[h(mg/L)⁽ⁿ⁻¹⁾])
- $k_{b,fast}$ = 빠른 반응의 수체 감소계수 (L/hr)
- C_{fast} = 빠른 반응의 잔류염소 농도 (mg/L)
- $k_{b,slow}$ = 느린 반응의 수체 감소계수 (L/hr)
- C_{slow} = 느린 반응의 잔류염소 농도 (mg/L)
- Z = 빠른 반응과 느린 반응의 비(무차원)

3. 실험방법

A1(정수장)은 시설용량이 1,000,000m³/일이며, 현재 약 720,000m³/일의 수돗물을 생산하여 공급하고 있다. A1에서는 팔당댐으로부터 방류되는 한강물을 취수하고 있으며, 착수정에 도달한 취수 원수에 응집제(Poly Aluminum chloride, Poly Aluminum Hydroxide Chloride Silicate)를 주입하고 혼화지, 응집지, 침전지, 여과지 등의 공정을 통과하면서 정수처리 된다. 취수장에서 전염소 처리공정이 있고, 여과지에서 정수지로 유입되기 전에 후염소를 주입하여 살균하고 또한 배급수계통에서 적정 잔류염소를 유지하도록 하고 있다. A1의 원수와 정수의 수질현황은 Table 1과 같다.

잔류염소 감소계수 실험을 위해 A1의 정수를 송수 펌프로 펌핑하기 전 흡수정에서 채수하여 실험하였다. 배급수계통에서는 정수장으로부터 15km 거리에 있는 A2(터널식 대형 배수지)와 A2로부터 10.2km 떨어진 A3(가압장)에서 채수하여 잔류염소 감소계수 실험을 실시하였다. A2에서는 배수지의 유출지점에서, A3에서는 펌핑되기 전의 유입수를 채수하였다.

잔류염소 감소계수 실험에는 테플론 라이닝을 한 스크류 마개가 달린 250mL 갈색 유리병을 이용하였다. 실험오차를 최소화하기 위해 갈색 유리병을 초음파 세척기로 1시간 세척하고 정제수(초순수)로 깨끗이 행군다음, 건조기에서 105°C로 건조시켰다. 시료를 채수하기 전에 물을 채워 30분~1시간 정치시켜 비워내고 다시 채수하였으며 갈색 유리병에 공기가 들어가지 않도록 하였다. 갈색 유리병을 얼음을 넣은 아이스박스에 담아 이동하여 온도별로 설정된 실험실 항온조에 넣었다.

실험온도는 시료 채수시의 수온과 5°C, 15°C, 25°C였으며, A1의 정수에 대해서는 2002년 10월부터 2004년 2월까지 총 38회, A2 및 A3의 시료에 대해서는 실험을 4회 수행하였다.

수온별로 갈색 유리병의 수량은 12개였다. 갈색 유리병에 시료를 담을 때의 잔류염소 농도를 초기농도로 하였다. 실험초기에는 시간간격이 1시간, 3시간, 6시간이었고 그 후 12시간, 24시간으로 시간간격을 변화시켰다. 1회의 실험기간은 4~5일 간 계속 되었

Table 1. Raw and Treated Water Quality in A1 Water Treatment Plant (Jul. 2003) (서울특별시 상수도연구소, 2003년도 수질조사분석보고서)

Parameters	Raw Water Quality Standards*	Drinking Water Quality Standards	Water Quality	
			Raw Water	Finished Water
pH	6.5-8.5	5.8~8.5	7.8	7.1
BOD	3	-	1.1	-
COD	3	-	2.3	-
Total coliforms	1,000/100 mL	불검출	590	불검출
Colour(do)	-	5	4	<1
Turbidity(NTU)	-	0.5	5.7	0.07
Ammonia-nitrogen	-	0.5	0.016	<0.01
Total solids	-	500	-	80
Consumption of KMnO4	-	10	4.1	1.4
NO ₃ ⁻ -N	-	10	2.2	1.5
Zinc	-	1.0	0.016	<0.002
Iron	-	0.3	0.26	<0.05
Manganese	-	0.3	0.023	<0.005
Copper	-	1.0	0.009	<0.008
Aluminum	-	0.2	0.42	0.03
Hardness	-	300	62	40
Chloride	-	250	-	10
Sulfate	-	200	-	7

(Unit: mg/L)

*수질환경기준(상수원수 2급수)

으며 약 100시간의 실험결과로 분석하였다.

잔류염소는 DPD 법의 Pocket Colorimeter (HACH Co.)로 측정하였다. TOC(총유기탄소)는 테플론 라이닝을 한 스크류 마개가 달린 갈색 유리병에 시료를 채수하여 냉장상태에서 시료를 실험실로 운반하여 TOC 분석기(Sievers Co.)로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. A1 정수의 잔류염소 감소계수 실험결과

4.1.1. 잔류염소 감소특성 및 1차 반응

상수도 배급수계통에서 잔류염소 농도의 감소에 영향을 미치는 인자로서 원수의 종류, 정수처리의 차이, 배급수계통에서 관로의 관중, 목표지점까지 도달하는데 걸리는 관로내에서의 체류시간 등이 거론될 수 있다. Fig. 1은 A1의 정수를 송수하기 직전의 흡수 정에서 2003년 7월에 채수하여 수온을 5°C, 15°C, 25°C로 구분하고 약 100시간까지 실험하여 식(2)의 1차 반응식으로 나타낸 것이다. k_b 는 수온별로 각각 0.0063, 0.0095, 0.0206hr⁻¹였으며 5°C에서 15°C로

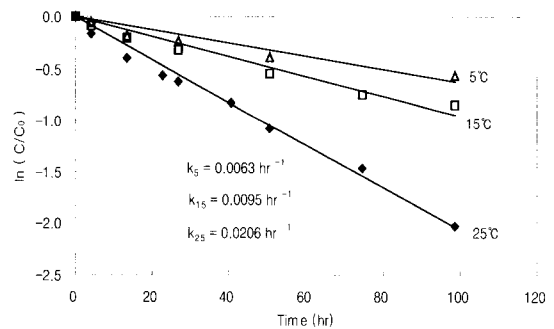


Fig. 1. Chlorine bulk decay coefficients according to the water temperatures of treated water in A1 (Jul. 2003).

증가시 k_b 의 증가는 0.0032hr⁻¹인데 반해 15°C에서 25°C의 k_b 의 차는 0.0111hr⁻¹로 약 3.5배 증가하였다.

1차 반응식으로 나타낸 잔류염소 감소계수 k_b 는 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 방정식으로 표현된다. Tomohiro와 Katsuhiko(2003)는 수온 T(절대온도, °K)의 역수에 대하여 잔류염소 감소계수 k_b 의 대수가 Arrhenius의 식으로 표현될 수 있다는 것을 확인하였고 이것은 밀봉된 유리용기 내에서 잔류염소가

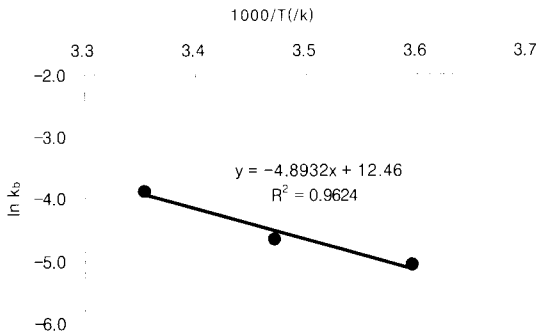


Fig. 2. Chlorine bulk decay coefficients by Arrhenius equation.

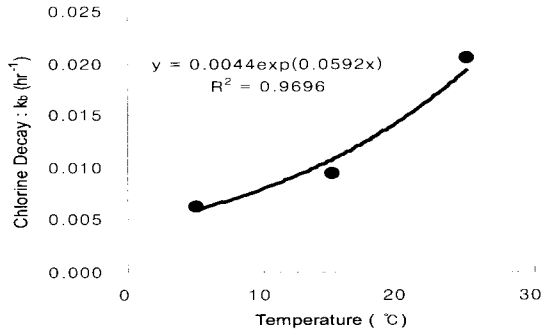


Fig. 3. Relationship between Chlorine decay and water temperatures.

감소된 주요 원인은 잔류염소와 용존 유기물과의 화학반응이라는 것을 뒷받침하는 결과라고 하였다. 또한 수온 20°C 이상에서 감소계수 k_b 가 현저하게 커진다고 하였다(Fig. 2, 3).

$$k_b = A \exp(-E/RT) \quad (6)$$

$$\ln k_b = \ln A - E/RT \quad (7)$$

여기서, E: 활성화 에너지

T: 절대온도

R: 기체상수

A: 빈도인자

Table 2와 Fig. 4는 2003년 3월부터 2004년 2월까지 A1의 정수를 정수지 흡수정에서 채수하여 5°C, 15°C, 25°C로 구분하여 약 100시간 동안 일정간격으로 잔류염소를 측정하여 1차 반응식으로 나타난 수체 감소계수 k_b 를 나타낸 것이다. 5°C와 15°C의 잔류염소 감소계수에 비해 25°C의 잔류염소 감소계수는 차이가 컸다. 2003년 9월(TOC 0.91mg/L)에 5°C, 15°C, 25°C의 잔류염소 감소계수는 각각 0.0048, 0.0081, 0.0128hr⁻¹로 가장 작았으며, 11월에는 5°C와

15°C가 각각 0.0083, 0.0124hr⁻¹, 10월의 25°C는 0.0208hr⁻¹로 가장 큰 값을 보였다.

Fig. 5는 A1에서 송수된 물이 A2를 통과할 때까지 감소된 잔류염소(막대그래프), 즉 A1 정수의 잔류염소 농도에서 A2 유출부의 잔류염소 농도를 뺀 감소량과 A1 정수의 잔류염소 수체 감소계수 k_b 를 실험한 결과이다.

2003년 1월의 수온이 3°C일 때 잔류염소 감소계수는 0.0051hr⁻¹이었고 A1에서 A2 사이에는 0.1mg/L의 잔류염소 농도가 감소되었다. 수온이 23°C의 7월에는 잔류염소 감소량이 0.3mg/L였고 감소계수도 0.0172hr⁻¹로 커졌다. 수온이 11°C였던 11월의 잔류염소 감소량이 수온이 15°C였던 5월보다 컸고, 11월의 잔류염소 감소계수는 0.0098hr⁻¹로 역시 5월의 0.0083hr⁻¹보다 큰 값을 나타냈는데 이것은 TOC(5월 0.94mg/L, 11월 1.13mg/L)의 영향인 것으로 판단된다. Tomohiro와 Katsuhiko(2003)는 고도정수처리수의 잔류염소 감소계수가 기존정수처리수보다 작아지는 이유의 하나로 수돗물 중에 포함된 유기물질이 감소되었기 때문이라는 것을 KMnO₄ 소비량과 DOC(용존유기탄소) 실험을 통해 확인하였다.

Table 2. Chlorine decay coefficients of treated water in A1 (k_b , hr⁻¹)

Parameters	May 2003	Jul 2003	Sep 2003	Oct 2003	Nov 2003	Dec 2003	Jan 2004	Feb 2004
5°C	0.0048	0.0063	0.0048	0.0074	0.0083	0.0063	0.0067	0.0063
15°C	0.0083	0.0095	0.0081	0.0111	0.0124	0.0092	0.0109	0.0111
25°C	0.0163	0.0206	0.0128	0.0208	0.0203	0.0171	0.0193	0.0201
TOC (mg/L)	0.94	0.41	0.91	1.10	1.13	1.00	1.00	0.32
Initial Chlorine (mg/L)	0.73	0.91	0.94	0.85	0.83	0.86	0.83	0.82

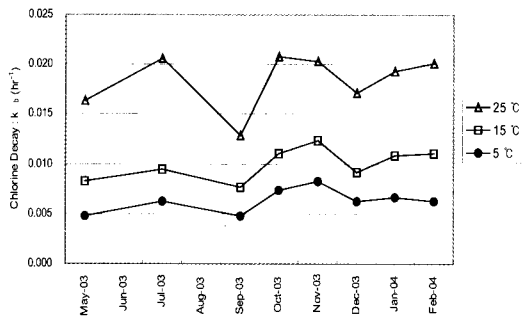


Fig. 4. Chlorine decay Effect (k_d , hr^{-1}) according to water temperatures.

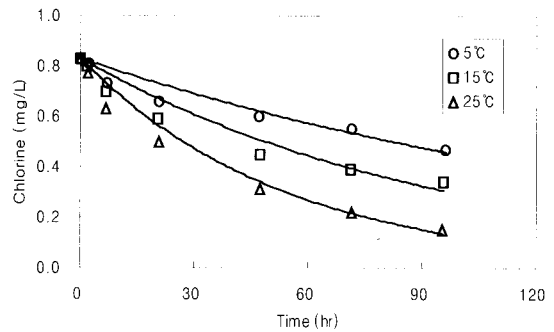


Fig. 6. Chlorine bulk decay by first-order reaction according to water temperatures (Jan. 2004).

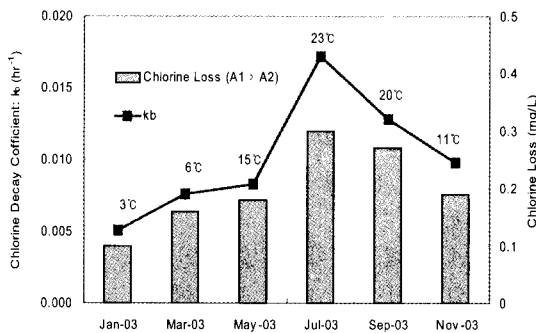


Fig. 5. Chlorine decay for treated water (A1) and chlorine loss between A1 to A2 in 2003.

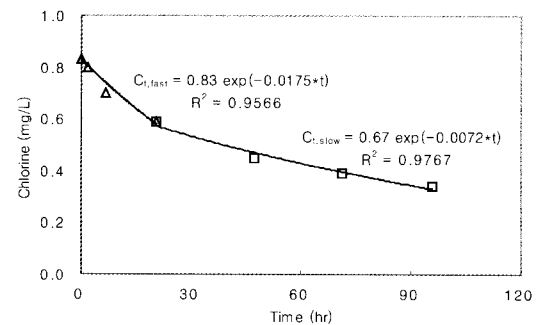


Fig. 7. Chlorine bulk decay by parallel first-order reaction model at 15°C (Jan. 2004).

4.1.2. 병렬 1차 반응

병렬 1차 반응은 시료에서 잔류염소 감소가 초기에는 빠르고 일정시간 후에는 느린 반응을 나타내는 것으로 식 (3)과 같이 표현된다. Fig. 6은 2004년 1월의 잔류염소 감소반응 실험결과를 1차 반응식으로 나타낸 것이고 Fig. 7은 Fig. 6의 수온 15°C에서 잔류염소 감소반응 실험결과를 병렬 1차 반응식으로 나타낸 것이다. 1차 반응식에 의한 잔류염소 감소계수는 수온 5°C, 15°C, 25°C에 대해 각각 0.0062 ($R^2 = 0.92$), 0.0104 ($R^2 = 0.93$), 0.188 ($R^2 = 0.98$) hr^{-1} 이었다. 경과 시간 20시간 이내에서는 잔류염소가 급속히 감소되었고 그 이후는 완만하게 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 병렬 1차 반응식으로 나타낼 경우, 초기 20시간까지를 빠른 1차 반응식으로, 그 이후는 느린 1차 반응식으로 나타낼 수 있었다. 빠른 1차와 느린 1차 각각 0.0175 ($R^2 = 0.96$), 0.0072 ($R^2 = 0.98$) hr^{-1} 였으며, 1차 반응식에 의한 잔류염소 감소계수의 결정계수보

다 1에 가까웠으므로 병렬 1차 반응식이 1차 반응식으로 나타낸 잔류염소 감소반응보다 더 잘 표현할 수 있다는 것을 확인하였다.

4.1.3. 2차 반응

잔류염소의 2차 반응은 잔류염소가 감소되는 것만을 고려한 2차 반응식과 TOC 또는 UV 등 반응물질을 고려한 2차 반응식으로 구분된다. 본 연구에서는 식 (4)에 나타낸 것과 같이 잔류염소만을 고려한 2차 반응식을 검토하였다.

Fig. 8은 2004년 1월에 실시한 잔류염소 감소반응 실험결과(2, 5, 15, 25°C)를 2차 반응식으로 모델링하고 감소계수의 온도의존성을 살펴보기 위해 Arrhenius 방정식으로 나타낸 것이다. 이 때의 2차식의 감소계수 수온별로 각각 0.0076 ($R^2 = 0.97$), 0.0096 ($R^2 = 0.96$), 0.0191 ($R^2 = 0.98$), 0.0518 ($R^2 = 0.97$) hr^{-1} 이었다.

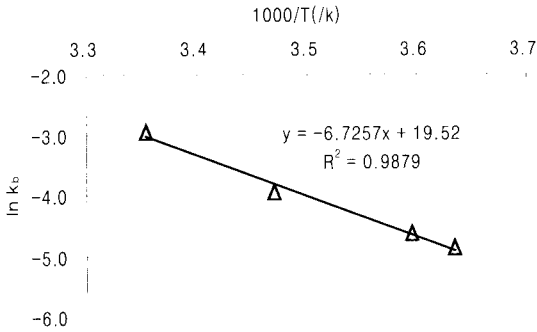


Fig. 8. Chlorine second-order bulk decay coefficients by Arrhenius equation in Jan. 2004.

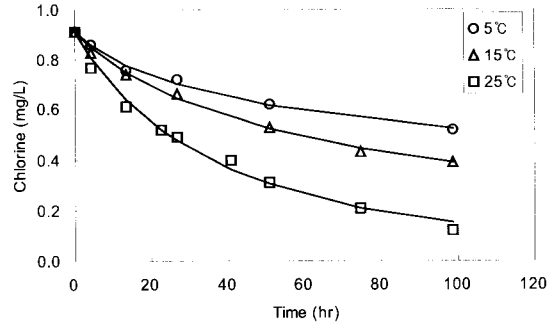


Fig. 10. Chlorine bulk decay by n-order reaction model in Jul. 2003.

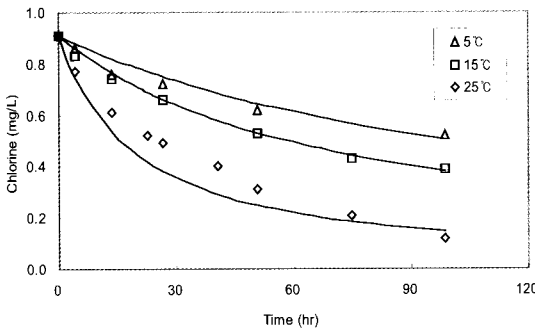


Fig. 9. Chlorine bulk decay by second-order reaction model (Jul. 2003).

Fig. 9는 2003년 7월의 잔류염소 감소반응 실험결과를 2차 반응식으로 모델링한 것이다. 수온 5°C, 15°C, 25°C의 2차 반응식에 의한 잔류염소 감소계수는 각각 0.0089, 0.0155, 0.0574hr⁻¹, 결정계수 R²는 각각 0.95, 0.99, 0.88이었다. 수온 5°C와 15°C의 2차 반응식은 우수한 것으로 나타났으나 25°C에서는 결정계수가 0.9°C 이하로서 곡선적합이 잘 이루어지지 않았다는 것을 Fig. 9에서 확인할 수 있었다. 따라서 잔류염소의 2차 반응식은 1차 반응식보다 곡선적합이 우수하나 25°C의 실험결과와 같이 곡선적합이 좋지 않은 경우도 있을 수 있으므로 2차 반응식을 적용할 때 특히 유의해야 할 것으로 판단된다.

4.1.4. n차 반응

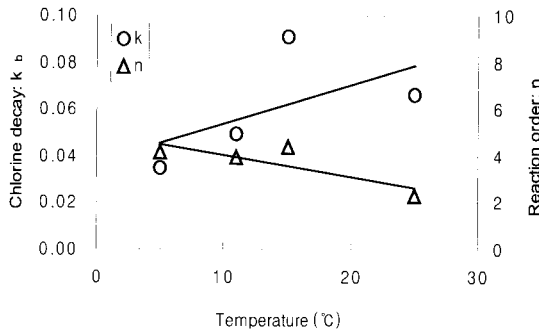
잔류염소 감소반응 실험결과를 n차 반응식으로 표현하기 위해서는 미지수인 감소계수 k_b와 반응차수 n을 구해야 한다(식 5). 본 연구에서는 수치해석기법

의 하나인 Runge-Kutta 4차 방정식(RK-4)으로 2개의 미지수를 계산하였다. Fig. 10에서 n차 반응식으로 나타낸 잔류염소 감소계수는 5°C, 15°C, 25°C에서 각각 0.0201(R² = 0.99), 0.0191(R² = 0.99), 0.0297(R² = 0.99)hr⁻¹이었고 반응 차수 n은 각각 4.14, 2.41, 1.48이었다. n차 반응식에 의한 모델링 결과는 1차, 병렬 1차, 2차 반응식의 결과보다 우수한 곡선적합을 나타냈다.

Fig. 11과 12는 2003년 11월과 2004년 1월의 A1 정수의 잔류염소 감소반응을 RK-4로 구한 감소계수 k_b와 반응차수 n을 수온에 따라 나타낸 그래프이다. 감소계수 k_b는 수온이 증가함에 따라 비례하여 증가하였고, 반대로 반응차수 n은 수온에 반비례하였으나 Fig. 12에서 수온 15°C, Fig. 13에서는 수온 5°C의 k_b와 n이 회귀직선에 대하여 큰 편차를 나타냈다.

Fig. 13은 잔류염소 감소반응 실험결과에 대한 1차, 병렬 1차, 2차, n차 반응식의 결정계수를 나타낸 것이다. 전술한 바와 같이 곡선적합이 가장 좋았던 n차 반응식이 결정계수도 평균 0.99로 가장 컸으며, 그 다음 2차 반응식의 결정계수가 평균 0.96으로 컸다. 1차 반응식의 결정계수가 평균 0.90으로 가장 작았으며 병렬 1차 방정식은 빠른 반응과 느린 반응의 결정계수가 각각 평균 0.92와 0.95로 느린 반응의 결정계수가 더 컸다. 따라서 곡선적합의 우수한 정도는 1차 < 병렬 1차 < 2차 < n차 순서였다.

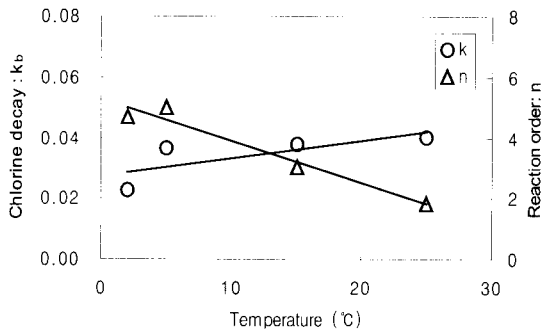
4.2. 배급수계통에서 잔류염소 감소반응 실험결과
2003년 9월에 A2와 A3에서 시료를 채수하여 수온 별로 잔류염소 감소계수를 1차 반응식으로 구하였다



$$k_b = 0.0017 T + 0.0369 \quad (R^2 = 0.34),$$

$$n = -0.0924 T + 4.9745 \quad (R^2 = 0.67)$$

Fig. 11. n^{th} -order chlorine decay coefficients according to water temperatures in Nov. 2003 (k_b , n).



$$k_b = 0.0006 T + 0.0276 \quad (R^2 = 0.59),$$

$$n = -0.1379 T + 5.2645 \quad (R^2 = 0.95)$$

Fig. 12. n^{th} -order chlorine decay coefficients according to water temperatures in Jan. 2004 (k_b , n).

(Fig. 14, Table 3). A2 및 A3에서 채수한 시료의 초기 잔류염소는 각각 0.72, 0.57mg/L이었다. 5°C, 15°C, 20°C, 25°C에서 A2의 잔류염소 감소계수는 각각 0.0023, 0.0053, 0.0085, 0.0127hr⁻¹였고 A3에서는 각각 0.0026, 0.0050, 0.0081, 0.0111hr⁻¹로 A2와 A3의 잔류염소 감소계수가 유사하였으며, Fig. 15에는 A2와 A3의 잔류염소 감소계수의 온도의존성을 Arrhenius 방정식으로 나타낸 것이다.

A1 정수의 5°C, 15°C, 25°C에서의 병렬 1차 느린 반응의 잔류염소 감소계수는 각각 0.004, 0.0060, 0.0100hr⁻¹로, A2와 A3의 감소계수와 비교할 때 편차는 0.0007~0.0027hr⁻¹의 범위로 차이가 크지 않았다 (Table 3, 4, Fig. 16). 또한 Fig. 17은 A1에서 A2까지

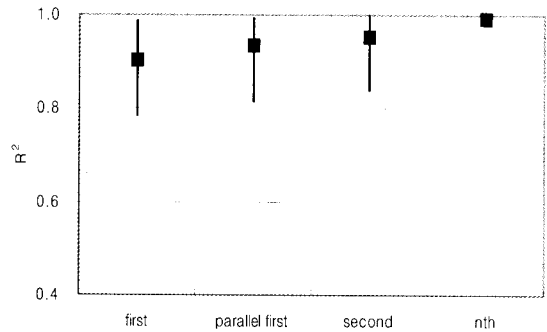


Fig. 13. Comparison of chlorine kinetic models by the average coefficient of determination (R^2).

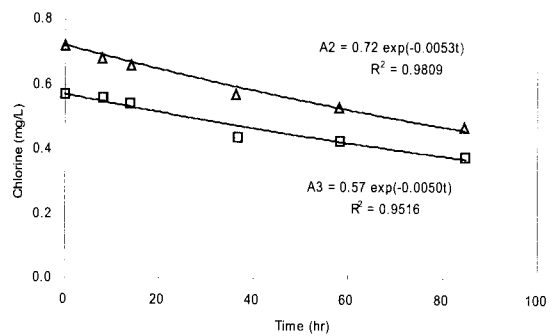


Fig. 14. Chlorine bulk decay for A2 and A3 at 15°C (Sep. 2003).

Table 3. Chlorine bulk decay coefficients for A2 and A3 according to water temperatures in Sep. 2003

Water Temp.	A2		A3	
	k_b (hr ⁻¹)	R ²	k_b (hr ⁻¹)	R ²
5°C	0.0023	0.94	0.0026	0.96
15°C	0.0053	0.98	0.0050	0.95
20°C	0.0085	0.97	0.0081	0.99
25°C	0.0127	0.99	0.0111	0.98

송수 중에 감소된 잔류염소 감소량을 1차 반응식으로 구한 잔류염소 감소계수(k_1)와 A1의 정수를 채수하여 잔류염소 감소반응 실험으로 구한 병렬 1차 반응식의 빠른 반응의 감소계수(k_2)를 나타낸 것이다. 두 잔류염소 감소계수의 차이는 0.0006~0.0011hr⁻¹의 범위로 작았다.

따라서 정수장 정수의 잔류염소 감소계수를 구해 배급수계통에 잔류염소 감소계수로 적용할 경우, 병렬 1차 반응의 빠른 반응과 느린 반응으로 표현하는 것이 1차 반응식의 감소계수를 정수장에서 배급수계

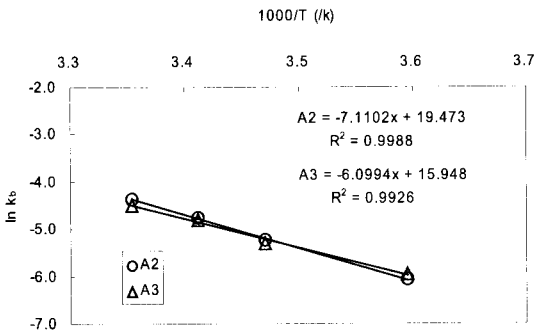


Fig. 15. Chlorine bulk decay coefficients for A2 and A3 by Arrhenius equation in Sep. 2003.

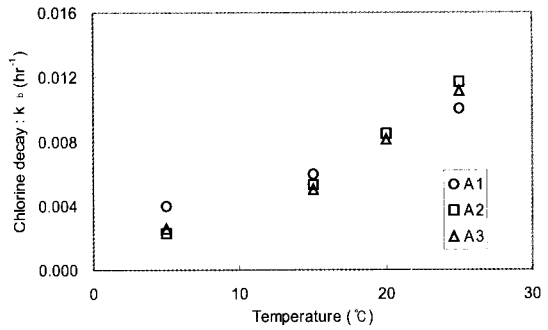


Fig. 16. Comparison of chlorine bulk decay coefficients (A1, A2, and A3) in Sep. 2003 (A1: parallel first-order(slow) decay coefficients).

Table 4. Chlorine parallel first-order decay coefficients for A1 in Sep. 2003

Water	parallel first-order			
	fast reaction		slow reaction	
Temp.	k_b (hr ⁻¹)	R ²	k_b (hr ⁻¹)	R ²
5°C	0.0079	0.84	0.0040	0.90
15°C	0.0132	0.97	0.0060	0.84
25°C	0.0226	0.93	0.0100	0.99

통 전체에 적용하는 것보다 적합하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 A1으로부터 체류시간이 약 17시간인 A2까지는 병렬 1차 반응식의 빠른 반응으로, A2 이후의 배급수계통에서는 병렬 1차 반응식의 느린 반응을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

정수장에서 가정의 수도꼭지까지 깨끗하고 안전하게 수돗물을 공급하기 위해 관리하고 있는 대표적인 수질항목인 잔류염소 농도의 변화와 거동을 예측하기 위해 잔류염소 감소 실험을 실시하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) A1 정수 시료에 대한 잔류염소 감소실험에서 동일한 수온에서도 잔류염소 감소계수가 다른 것은 수중의 유기물질에 의한 영향이며, 2차 반응식으로 나타난 잔류염소 감소계수(k_b)는 1차 반응식보다 우수한 곡선적합을 보였으나 곡선적합이 잘 되지 않는 경우도 발생하였다.

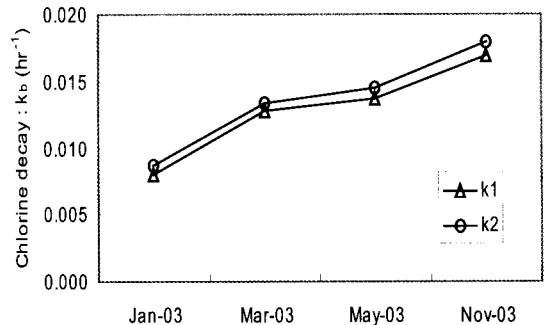


Fig. 17. Comparison of chlorine decay (k_1) by real loss from A1 to A2 and chlorine decay (k_2) by bottle test at A1 (k_1 : chlorine first-order bulk decay coefficients determined by real chlorine loss from A1 to A2, k_2 : chlorine parallel first-order of fast reaction by bottle test for treated water in A1).

2) A1 정수에 대하여 잔류염소 감소계수를 수온별, 계절별로 실험하여 결정계수(R^2)로 비교한 결과, 1차 ($R^2 = 0.90$) < 병렬 1차 ($R^2_{fast} = 0.92$, $R^2_{slow} = 0.95$) < 2차 ($R^2 = 0.95$) < n차 ($R^2 = 0.99$) 순으로 우수한 값을 보여 주었다.

3) A2와 A3의 시료에 대해 수온 5°C, 15°C, 20°C, 25°C의 잔류염소 감소계수를 1차 반응식으로 나타냈을 때 결정계수가 약 $R^2 = 0.95$ 이상으로 1차 반응식이 매우 적합한 것으로 나타났다.

4) 정수장 정수에 대하여 잔류염소 감소반응 실험을 실시하여 배급수계통에 적용할 경우, 정수장에서 대배수지까지는 병렬 1차 빠른 반응식의 감소계수를, 대배수지 이후의 배급수계통에 대해서는 병렬 1차 느린 반응식의 감소계수를 적용하는 것이 매우 적합한 것으로 나타났다.

5) 정수장에서 후염소를 주입한 후 정수지에서의 체류시간을 늘리면 빠른 1차 반응시간이 감소되고 배급수계통에서는 느린 1차 반응시간이 늘어나 적정 잔류염소 관리에 유리할 것으로 판단된다.

참고문헌

- 서울특별시 상수도연구소 (2004) 2003년도 수질조사분석보고서, pp.207-263.
- Ahn, J.C., Kim, Y.W., Lee, K.S., Koo, J.Y. (2004) Residual chlorine management in water distribution systems using network modelling techniques: case study in Seoul City, Water Science and Technology: Water Supply, *IWA*, **45**(6), pp.421-429.
- Ahn, J.C., Lee, S.W., Lee, G.S., Koo, J.Y. (2005) Predicting water pipe breaks using neural network, Proc. Conf. on Efficient use and Management of urban water, Santiago Chile, 15-17 March 2005, *IWA*, pp.472-481.
- Chambers, V.K., Creasy, J.D., and Joy, J.S. (1995) Modeling free and total chlorine decay in potable water distribution systems, *J. Water Sci. Res. and Technol.*, **44**(2), pp.60-69.
- Clark, R.M., Rossman, L.A., and Wymer, L.J. (1995) Modeling distribution system water quality: Regulatory implications, *J. Water Resour. Plng. And gmt. ASCE*, Nov./Dec. 1995, pp. 423-428.
- Hass, C.N., and Karra, S.B. (1984) Kinetics of Waste chlorine demand exertion, Jour. Water Pollution Control Fedn., **56**(2), pp.170-173.
- Hua, F., West, F.R., Barker, R.A and Forster, C.F. (1999) Modelling of chlorine decay in municipal water supplies, *Wat. Res.* **33**(12), pp.2735-2746.
- Jadan-Hecart, A., El Moher, A., Stitou, M., Bouillot, P., and Legube, B. (1992) The chlorine demand of a treated water, *Water Research*, **26**(8), pp.1073-1084.
- Mahmoud, M.S., Abdel-Lah, A.K. (2001) Assessing of Chlorine Dose in a Potable Water Distribution System: Study Case, Proceedings. Annual Conference of American Water Works Association, June 17-21, 2001 Washington, D.C.
- Powell, J.C., West, R.J., Hallam, B.N., Forster, F.C., Simms, J. (2000) Performance of various kinetic models for chlorine decay, *J. Water Resour. Plng. And Mgmt. ASCE*, Jan/Feb. **126**(1), pp.13-20.
- Rossman, A.L., Clark, R.M., and Grayman, W.M. (1994) Modeling chlorine residuals in drinking water distribution systmes, *J. Envir. Engng, ASCE*, **120**(4), pp.803-820.
- Tomohiro Fuchigami, Katsuhiko Terashima (2003) Behavior of residual free chlorine in tap water treated by the advanced water treatment and the management in municipal water distribution system, *Jour. JWWA*, **72**(6), pp.12-24.
- Vasconcelos, J. John, Boulos, F., Pau, I et al. (1996) Characterization and Modeling of Chlorine Decay in Distribution Systems, AWWARF.
- Vasconcelos, J.J., Rossman, A.L., Grayman, M.W., Boulos, F.P., Clark, M.R. (1997) Kinetics of Chlorine Decay, *J. AWWA* **89**(7), pp.54-65.
- Wable, O., et al. (1991) Modeling chlorine concentration in a network and application to Paris distribution network, Proc., AWWARF and USEPA Conf. on Water Quality Modeling in Distribution System, Cincinnati, Ohio, 4-5 February 1991, AWWARF, Denver.