



해수에서의 소독제 거동 예측 모델에 관한 연구

Modeling of Chlorine Disinfectant Decay in Seawater

한지희·손진식*
Jihee Han·Jinsik Sohn*

국민대학교 건설시스템공학부
Department of Civil and Environmental Engineering, Kookmin University

ABSTRACT

Disinfectant/oxidation process is a crucial process in water treatment for supplying safe drinking water. Chlorination is still widely used for water treatment area due to its effectiveness on microbial inactivation and economic feasibility. Recently, disinfection concern in marine environment is increasing, for example, movement of hazardous marine organism due to ballast water, marine environmental degradation due to power plant cooling water discharge, and increase of the amount of disinfectant in the offshore plant. It is needed to conduct the assessment of disinfectant behavior and the development of disinfectant prediction model in seawater. The appropriate prediction model for disinfectant behavior is not yet provided. The objective of the study is to develop chlorine decay model in seawater. Various model types were applied to develop the seawater chlorine decay model, such as first order decay model, EPA model, and two-phase model. The model simulation indicated that chlorine decay in seawater is influenced by both organic and inorganic matter in seawater. While inorganic matter has a negative correlation with the chlorine decay, organic matter has a positive correlation with the chlorine decay.

Key words: Seawater, Disinfection, Disinfectant, Chlorination, Modeling

주제어: 해수, 소독, 소독제, 염소 소독, 모델링

1. 서 론

소독/산화공정은 안전한 먹는 물을 생산, 공급하기 위한 수처리 공정에서 가장 중요한 공정으로 취급되고 있다. 1세기 전에 도입된 염소소독은 인류를 수인성 전염병으로 해방시켰으나, 자체의 독성과 부산물 생성으로 건강상의 위해성을 갖고 있는 부정적인 면도 있다. 1970년대 수돗물에서 소독부산물(클로로포름) 생성을 발견한 이래로 지난 수십년간 소독제와 소독부산물의 생성 및 거동에 관련한 수많은 연구가 이루어져 왔다(Rook, 1974; Rook, 1977; Amy et al., 1987; Miltner et al., 1992).

소독제의 감소에 대한 연구는 주로 수돗물의 소독 분야에서 주로 논의되고 있는 주제이며, 여러 연구자들이 접촉시간과 여러 가지 수질 인자를 변수로 하는 잔류염소의 거동을 예측하는 모델을 개발하였다. 수질 인자로는 DOC, UVA₂₅₄, NH₃-N, pH 등이며, 이들 인자에 대해서 반응상수를 구함으로써 예측 모델을 구성하고 있다(Rossman, et al., 1994; Boccelli et al., 2003; Sohn et al., 2004).

종전까지 해수에서의 소독에 대한 연구는 잔류소독제의 측정과 거동 분석을 중심으로 이루어졌으나 2010년대에 들어와 해수에서의 소독제와 소독부산물 예측모델에 대한 필요성이 급속히 제기되고 있다(Hostgaard-Jensen, et al, 1977; Goldman, et al., 1979; Howard, 1985; Mahfouz, et al, 2006; Mahfouz, et al, 2011; Padhi et al., 2012). 모델

Received 9 November 2015, revised 6 January 2016, accepted 8 January 2016.

*Corresponding author: Jinsik Sohn (E-mail: jinsiksohn@kookmin.ac.kr)

pp. 001-008
pp. 009-017
pp. 019-031
pp. 033-040
pp. 041-049
pp. 051-058
pp. 059-067
pp. 069-075
pp. 077-085
pp. 087-097
pp. 099-104
pp. 105-111

개발 필요성이 제기되는 배경에는 선박평형수(Ballast water)로 인한 유해 해양생물의 이전, 발전소 냉각수의 방류에 따른 해양환경 악화, 해수담수화 플랜트와 같은 해안 플랜트에서의 소독제 사용증가 등에 따른 해양환경에 대한 관심이 증가하고 있는데 기인한다. 실제 플랜트 설계현장에서는 해수에 대한 소독제 농도예측이나 소독 부산물 생성을 예측할 수 있는 모델은 매우 제한적이다. 소독제/소독부산물 예측모델이 미비함으로써 후속적인 미생물 소독효과(CT)에 대한 예측과 환경영향 평가를 위한 기초자료의 제공도 어려운 측면이 있다.

해수에서는 유기물의 특성이 담수에서의 유기물과 다르고, 담수에 비하여 매우 높은 농도의 무기물을 포함하고 있기 때문에 소독제와 소독부산물의 거동이 담수환경과는 다르게 나타날 것으로 예상된다. 따라서 담수를 대상으로 연구된 결과를 해수에서 같은 특정 인자로 설명하기는 어렵다. 해수에서도 담수에서와 마찬가지로 초기 염소주입 농도, 반응시간, pH, 온도 등이 중요한 요소로 작용하지만, 해수에 존재하는 다양한 유기 및 무기 성분으로 인해 해수에서의 소독제 거동을 정량화하는 것은 매우 어렵다(Wong, 1980; Padhi et al., 2012).

본 연구에서는 해수에서의 적정 염소 주입농도를 결정하기 위하여 염소소모 인자를 고려한 잔류 소독제 예측식을 도출하였다. 본 연구는 담수를 대상으로 수행되어 왔던 다양한 연구방법과 분석기법을 해수에 적용함으로써, 최근 필요성이 대두되고 있는 해수에서의 소독에 대한 정보를 제공하고자 하는데 그 목적이 있다. 도출된 해수에서의 소독제 거동 예측식은 해수에서의 최근 강화된 소독제 잔류농도(방류기준 0.2mg/L) 규제에 대응하고, 후속적인 미생물 소독효과에 대한 예측과 해양환경 영향평가를 위한 기초 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2.1 데이터베이스 구축

2.1.1 시료

실험에 사용된 시료는 해수에서의 소독제 거동을 파악하기 위해 대한민국의 남해, 동해, 서해로부터 채수한 원수를 사용하였다. 구체적인 취수지점은 남해(부산, 35°09'26.8"N, 129°10'19.1"E), 동해(강릉, 37°50'30.1"N,

128°52'31.6"E), 서해(인천, 37°24'59.4"N, 126°24'51.7"E)이다. 해수의 유기물과 무기물이 소독에 미치는 영향을 파악하기 위해 무기염이 주요성분인 Sea salts(Sigma Aldrich)를 질량비 3%로 하여 초순수에 용해시켜 사용하였다.

해수 내 유기물, 무기물 농도를 다양하게 하기 위해 서해 해수를 응집 처리한 시료를 실험에 포함시켰다. 무기응집제인 염화제이철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 60mg/L을 원수에 넣고 100rpm에서 1분 동안 급속교반 후, 40rpm에서 10분 동안 완속교반을 하였다. 완속교반 후 30분 동안 안정화시킨 후 상징액을 취하여 실험에 사용하였다. 또한 농축된 해수 시료를 실험에 사용하기 위해 부산기장의 RO 플랜트의 농축수를 포함하였다.

2.1.2 수질측정

시료 내 유기물질의 특성을 파악하기 위해 각각의 시료의 DOC와 UVA_{254} 의 값을 측정하였고, 측정된 DOC와 UVA_{254} 의 값을 통해 SUVA값을 나타내었다. 표준시험 방법에 따라서 모든 시료는 측정 전 0.45 μ m 필터를 사용하여 부유물질을 제거한 후 측정하였다. DOC는 폭기연소법으로 분석되는 TOC 500A(Shimadzu) 기기를 사용하였으며, UV 흡광도는 HACH사의 DR-4000 Spectrophotometer로 측정하였다. 자료의 신뢰성을 높이기 위해 UVA 와 DOC는 5회 측정하여 평균값을 사용하였다.

해수는 고농도의 무기염을 포함하기 때문에 무기염이 소독에 미치는 영향을 파악하기 위해 추가적으로 해수의 이온을 측정하였다. 해수의 음이온과 양이온을 분석하기 위해 Ion Chromatography(ICS3000, Dionex)를 이용하였다. 음이온은 F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- 를 측정하였고, 양이온은 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 를 측정하였다. NH_3^+ 는 해양환경공정시험기준에 따라 분석하였다.

pH, 전기전도도는 WTW Multiline 3420 pH, Conductivity meter를 이용하여 측정하였고, 알칼리도는 HACH Alkalinity kit(AL-DT)를 이용하여 Sulfuric acid method로 측정하였다.

실험에 사용한 시료의 수질은 Table 1과 같다. Table 2에는 시료들의 이온 농도를 나타냈다.

2.1.3 염소 소독

해수에서의 소독제 거동을 파악하고자 소독에 영향을

**Table 1.** Water quality of seawater

	pH	Conductivity (mS/cm)	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	DOC (mg/L)	UVA ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (L·mg ⁻¹ ·m ⁻¹)
South sea	8.132	50.3	106.0	2.130	0.0116	0.545
East sea	8.319	49.4	110.0	1.720	0.0120	0.698
West sea	8.006	47.2	121.6	2.008	0.0202	1.006
Sea salts	8.478	39.5	123.2	0.180	0.0080	-
Coagulated water	7.553	46.4	78.8	1.613	0.0164	1.017
RO concentration	8.200	60.4	119.2	2.563	0.0142	0.554

Table 2. Concentration of anion and cation in seawater

	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
South sea	0.62	18547.8	2580.4	66.6	10057.0	399.5	1129.3	399.9	0.016
East sea	0.56	18010.8	2505.3	66.8	9764.1	376.1	1134.2	388.5	0.033
West sea	0.60	17041.9	2373.9	61.2	9257.4	354.8	1086.3	375.7	0.054
Sea salts	0.29	13275.5	1945.7	52.2	7366.1	298.5	842.1	266.7	0.001
Coagulated water	0.52	16815.3	2342.0	60.5	9124.1	348.9	1086.5	373.1	0.039
RO concentration	0.72	22732.1	3176.1	87.6	12407.9	473.4	1485.5	512.1	0.049

줄 수 있는 소독제 주입 농도, 수온, Br⁻ 농도, 유기물 농도를 변화시켜 실험하였다. 온도 20°C, 염소 주입 농도 2mg/L를 Baseline으로 하였다. 각각의 시료를 차아염소산나트륨(NaOCl)을 사용하여 반응시켰고, 실험 조건에 따라 0.5-10mg/L로 주입량을 조절하였다. 소독제를 주입하고 7일(168시간)동안 반응시키며 총잔류 염소의 농도를 측정하였다.

Br⁻의 농도는 NaBr을 넣어 변화시켰고, 유기물의 농도는 Humic acid(AHA, Sigma-Aldrich)를 넣어 조절하여 실험하였다. 소독 조건은 Table 3과 같다.

잔류염소는 Hach사의 pocket colorimeter를 사용하여 DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) 방법으로 총잔류염소를 측정하였다. 총잔류염소 측정은 샘플 셀에 시료를 10mL 채우고 발색 지시약을 첨가한 후 20초 동안 흔들어 혼합하여 3분간 정치시켜 농도를 판독하였다. 최저 검출한계는 0.01mg/L이다.

DPD 실험법은 측정의 간편함과 비교적 정확도가 높은 잔류염소, 잔류브롬의 분석 방법이다. 하지만 모든 측정범위 내에서 잔류염소를 측정할 때 브롬이 존재하면 간섭을 받고 반대로 잔류브롬을 측정할 때 염소가 존재하면 간섭을 받는다(Wong et al, 1977; Wong, 1982; Carpenter et al., 1977). 측정 파장도 동일하기 때문에 해수를 대상으로 실험할 때 수중의 잔류염소 및 잔류브롬의 값을 각각 측정할 수 있는 실험

Table 3. Conditions of chlorine disinfection

Parameters	Conditions
Initial disinfectant concentration(mg/L)	0.5, 1, 2, 6, 10
Temperature(°C)	5, 20, 40, 60
Br ⁻ (mg/L)	0, +10, +20, +30
Organic matter(mg/L as DOC)	0, +2

방법은 현재까지 정해져 있지 않다. 최근에는 전기화학적인 방법으로 해수 내 잔류소독제를 측정하는 방법이 보고되고 있지만 아직 염분농도 및 온도변화에 따른 측정법이 개발되고 있는 중이기 때문에 본 연구에서는 DPD 실험법을 통한 총잔류염소의 값을 잔류소독제의 양을 나타냈다(Lee and Pak, 2014a, b). 실제로는 해수에 염소 소독/산화 반응을 시키면 수초내의 빠른 시간 내에 차아브롬산을 형성하기 때문에 잔류염소와 잔류브롬의 혼재하고 있는 상태의 값을 측정할 것이다. 추후에는 DPD법으로 잔류소독제의 양을 측정할 때 잔류염소와 잔류브롬이 측정 결과에 어떠한 영향을 미치는지 측정법의 정확도에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

각각의 시료를 소독제 주입 농도, 수온, Br⁻ 농도, 유기물 농도를 변화시켜 소독한 후 DPD법으로 총잔류염소를 측정하여, 764개의 실측값을 확보하였다.

2.2 예측식 도출

잔류염소를 예측하기 위해 통계학적 기법을 이용한

kinetic 모델인 1st order decay model, EPA model, Two-phase model을 도출하였다. 1st order decay model은 k_1 , EPA model은 k_1 과 k_2 , Two-phase model은 A, k_1 , k_2 의 결과변수를 결정하는데 Multiple-parameter power function의 형태로 표현되는 변수의 양변에 log 변환을 하여 다중 선형 회귀분석(Multiple linear regression)을 수행하였다. 자료 분석시 결과변수와 설명변수는 모두 log 변환한 변수를 사용한다.

결과변수를 예측하기 위한 모형을 수립하기 위해 각 설명변수 별로 단변수 선형 회귀분석(Univariate linear regression analysis)을 수행하였고, 단변수 분석에서 유의수준 0.2를 기준으로 다변수 분석에 포함시킬 변수를 선택하였다. 단변수 분석 결과 유의수준 0.2에서 통계적으로 유의했던 변수들을 다변수 분석시 고려하였고, 단계적 변수선택법(Stepwise method)을 이용한 다중 선형 회귀분석을 수행하여 결과변수를 예측하기 위한 최종 모형을 수립하였다(모델에 포함하는 변수의 기준(Entry level) $p < 0.05$, 모델에서 제외하는 변수의 기준(Stay level) $p \leq 0.1$).

회귀분석 수행 시 log 변환한 설명변수와 log 변환한 결과변수의 선형적인 관련성을 산점도를 통해 확인하였고, 잔차의 분포 및 잔차 plot(x축: 표준화 예측값, y축: 표준화 잔차)을 이용하여 정규성, 등분산성 가정이 만족됨을 확인하였으며, 모형의 타당성 평가는 R^2 (결정계수)을 통해 확인하였다.

분석은 IBM SPSS statistical software(version 21; SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기존 예측 모델의 검증

담수에서의 잔류염소 농도 예측 모델로 제시되어 있는 EPA model(Amy et al., 1998), Two-phase model(Sohn et al., 2004)을 사용하여 잔류염소의 농도를 예측하였다. EPA model과 Two-phase model은 다음과 같다.

1) EPA model

$$0 \leq t \leq 5 \text{hrs} : C_1 = C_0 \times \exp(-k_1 \times t) \quad (1)$$

$$5 \leq t \leq 168 \text{hrs} : C_2 = C_0 \times \exp[5(k_2 - k_1)] \times \exp(-k_2 \times t) \quad (2)$$

$$\ln(k_1) = -0.442 + 0.889 \times \ln(\text{DOC}) + 0.345 \times \ln(7.6 \times \text{NH}_3) - 1.082 \times \ln(\text{Cl}_0) + 0.192 \times \ln(\text{Cl}_0/\text{DOC}) \quad (3)$$

$$n=129, R^2=0.58, F=28$$

$$\ln(k_2) = -4.817 + 1.187 \times \ln(\text{DOC}) + 0.102 \times \ln(7.6 \times \text{NH}_3) - 0.821 \times \ln(\text{Cl}_0) - 0.271 \times \ln(\text{Cl}_0/\text{DOC}) \quad (4)$$

$$n=129, R^2=0.62, F=33$$

2) Two-phase model

$$C = C_0(A \times \exp(-k_1 \times t) + (1 - A) \times \exp(-k_2 \times t)) \quad (5)$$

$$\ln(A) = 0.168 - 0.148 \times \ln(\text{Cl}_0/\text{DOC}) + 0.29 \times \ln(\text{UVA}) - 0.41 \times \ln(\text{Cl}_0) + 0.038 \times \ln(\text{Br}) + 0.0554 \times \ln(\text{NH}_3 - \text{N}) + 0.185 \times \ln(\text{Temp}) \quad (6)$$

$$n=102, R^2=0.75, F=50$$

$$\ln(k_1) = 5.41 - 0.38 \times \ln(\text{Cl}_0/\text{DOC}) + 0.274 \times \ln(\text{NH}_3 - \text{N}) - 1.12 \times \ln(\text{Temp}) + 0.05 \times \ln(\text{Br}) - 0.854 \times \ln(\text{pH}) \quad (7)$$

$$n=102, R^2=0.26, F=8$$

$$\ln(k_2) = -7.13 + 0.864 \times \ln(\text{Cl}_0/\text{DOC}) + 2.63 \times \ln(\text{DOC}) - 2.55 \times \ln(\text{Cl}_0) + 0.62 \times \ln(\text{SUVA}) + 0.16 \times \ln(\text{Br}) + 0.48 \times \ln(\text{NH}_3 - \text{N}) + 1.03 \times \ln(\text{Temp}) \quad (8)$$

$$n=102, R^2=0.85, F=82$$

담수를 대상으로 하여 개발된 EPA model과 Two-phase model을 이용하여 해수에서의 잔류염소를 예측하고 실측치와 비교해 보았다(Fig. 1). EPA model은 전체적으로 예측값이 실측치에 비해 낮게 예측되는 경향(Underpredict)이 있으며, Two-phase model은 전체적으로 예측값이 실측치에 비해 높게 예측되는 경향(Overpredict)을 보였다. 초기 염소소독제 주입농도가 낮은 경우(유효염소 농도 2mg/L 이하, $n=632$, Two-phase model 적용) 예측값과 실측값의 결정계수는 0.6595로 낮았다. 이 경우 특히 예측값이 실측치에 비해 높게 예측되는 경향성이 컸는데 반응 초기에 해수에서의 염소 소모량은 담수에서보다 더 크다는 것을 나타낸다. 이러한 이유로 해수에서의 잔류염소의 농도를 예측할 때에는 별도의 잔류염소의 농도를 예측할 수 있는 예측 식이 필요한 것으로 판단된다.

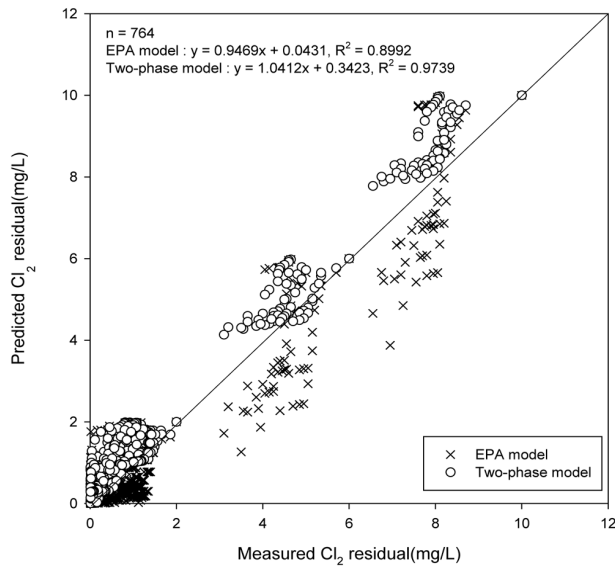


Fig. 1. Evaluation of EPA model simulation and Two-phase model simulation for chlorine residual.

3.2 1차 반응식

담수에서의 잔류염소 농도 예측 모델로 제시되어 있는 1차 반응식(1st order decay model), EPA model (Amy et al., 1998), Two-phase model(Sohn et al., 2004)을 토대로 하여 해수에서의 잔류염소 농도를 예측할 수 있는 식을 도출하였다.

해수에서의 총잔류염소의 농도를 예측하기 위한 1차 반응식은 식 9와 같다. 감소계수이자 결과변수인 k_1 을 결정하기 위해 각각의 독립변수들과 k_1 과의 단변수 분석을 수행하였고, 단변수 분석 결과 유의 수준 0.2에서 유의하였던 변수들만 다변수 분석에 포함하였다. 단계적 변수선택법에 의해 k_1 을 식을 결정하였다.

$$C_1 = C_0 \times \exp(-k_1 \times t) \quad (9)$$

$$\ln(k_1) = 11.644 - 2.212 \times \ln(Cl_0) + 1.662 \times \ln(UVA) - 2.193 \times \ln(Cond) + 0.858 \times \ln(Temp) - 0.207 \times \ln(NH_3) \quad (10)$$

$R^2 = 0.932$, adjusted $R^2 = 0.927$, $F = 180.726$, $p\text{-value} < 0.0001$

주입한 소독제의 양, 전기전도도, 암모니아의 농도는 감소계수와 음의 관련성을 가지고 UVA와 온도는 양의 관련성을 가지는 것으로 나타났다.

생성된 예측식을 바탕으로 예측값과 실측값을 비교하였다(Fig. 2). 실선에 가까울수록 예측값이 실측값과

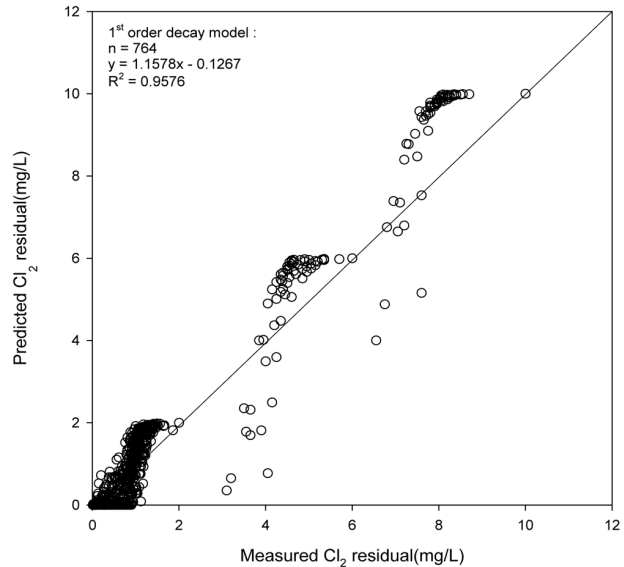


Fig. 2. Internal evaluation of chlorine residual based on 1st order decay model.

일치하는 것을 의미한다. 결정계수는 0.9576으로 예측값은 실측치에 비해 높게 예측되는 경향이 있는 것으로 나타났다.

3.3 EPA model

Amy et al.(1998)은 잔류염소를 예측하는데 있어 두 단계로 나누어 예측하는 식을 제시하였다. 초반 급속하게 감소하는 부분과 후반에 느리게 감소하는 부분을 반영한 식이다. 담수의 경우에는 염소와 5시간 반응했을 때부터 빠르게 감소하는 부분과 느리게 감소하는 부분이 교차한다고 제시했는데(식 1, 2), 해수의 경우에는 염소를 주입한지 1시간이 되었을 때 두 지점이 교차하는 것으로 판단되어 이를 예측식에 반영하였다. EPA model은 시간에 따른 서로 다른 두 개의 식으로 구성된다(식 11, 12).

1차 반응식에서와 마찬가지로 감소계수이자 결과변수인 k_1 과 k_2 를 결정하기 위해 각각의 독립변수들과 k_1 , k_2 와의 단변수 분석을 수행하였고, 단변수 분석 결과 유의 수준 0.2에서 유의하였던 변수들만 다변수 분석에 포함하였다. 단계적 변수선택법에 의해 k_1 과 k_2 을 식을 결정하였다.

$$0 \leq t \leq 1hr : C_1 = C_0 \times \exp(-k_1 \times t) \quad (11)$$

$$1 \leq t \leq 168hrs : C_2 = C_0 \times \exp(k_2 - k_1) \times \exp(-k_2 \times t) \quad (12)$$

- pp. 001-008
- pp. 009-017**
- pp. 019-031
- pp. 033-040
- pp. 041-049
- pp. 051-058
- pp. 059-067
- pp. 069-075
- pp. 077-085
- pp. 087-097
- pp. 099-104
- pp. 105-111

$$\ln(k_1) = 5.735 - 0.694 \times \ln(Cl_0) + 0.687 \times \ln(UVA) - 0.129 \times \ln(NH_3) + 0.185 \times \ln(Temp) - 0.969 \times \ln(Cond) \quad (13)$$

$R^2 = 0.925$, adjusted $R^2 = 0.920$, $F = 163.286$, $p\text{-value} < 0.0001$

$$\ln(k_2) = 0.295 - 1.753 \times \ln(Cl_0/DOC) + 1.495 \times \ln(Temp) + 1.080 \times \ln(SUVA) - 2.033 \times \ln(Br) \quad (14)$$

$R^2 = 0.951$, $0\text{-}p\text{-value} < 0.0001$

주입한 소독제가 빠르게 감소하는 부분의 감소계수인 k_1 의 경우는 주입한 소독제의 양, 암모니아의 농도, 전기 전도도와는 음의 관련성을 가지고 UVA와 온도는 양의 관련성을 가지는 것으로 나타났다. 느리게 감소하는 부분의 감소계수인 k_2 의 경우는 Cl_0/DOC (주입한 소독제의 양/DOC)와 브롬의 농도와는 음의 관련성을 가지고 온도, SUVA와는 양의 관련성을 가지는 것으로 나타났다.

생성된 예측식을 바탕으로 예측값과 실측값을 비교하였다(Fig. 3). 결정계수는 0.9709였다.

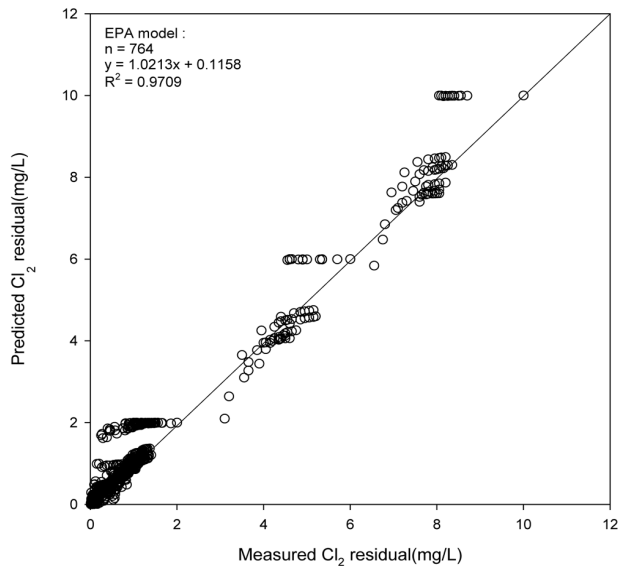


Fig. 3. Internal evaluation of chlorine residual based on EPA model.

3.4 Two-phase model

Hass and Karra(1984)는 하수에서의 염소소모량을 다섯 가지의 염소감소 모델로 평가했다. 이들은 빠른 반응 및 느린 반응을 나타내는 두 개의 일차 감소 모

델을 병렬로 합친 모델이 다섯 가지의 모델 중에서 가장 적합한 결과를 제공하는 것으로 결론지었다(식 15).

감소계수이자 결과변수인 k_1 과 k_2 와 빠른 반응과 느린 반응을 경계 짓는 A를 결정하기 위해 각각의 독립 변수들과 k_1 , k_2 , A와의 단변수 분석을 수행하였고, 단변수 분석 결과 유의 수준 0.2에서 유의하였던 변수들만 다변수 분석에 포함하였다. 단계적 변수선택법에 의해 k_1 , k_2 , A의 식을 결정하였다.

$$C = C_0(A \times \exp(-k_1 \times t) + (1 - A) \times \exp(-k_2 \times t)) \quad (15)$$

$$\ln(A) = 2.724 - 0.200 \times \ln(Cl_0) + 0.345 \times \ln(SUVA) - 0.278 \times \ln(Cl_0/DOC) - 0.845 \times \ln(Cond) \quad (16)$$

$R^2 = 0.909$, adjusted $R^2 = 0.903$, $F = 166.711$, $p\text{-value} < 0.0001$

$$\ln(k_1) = -0.956 + 0.524 \times \ln(Temp) - 0.296 \times \ln(NH_3) + 0.180 \times \ln(DOC \times UVA) \quad (17)$$

$R^2 = 0.477$, adjusted $R^2 = 0.454$, $F = 20.685$, $p\text{-value} < 0.0001$

$$\ln(k_2) = 2.965 - 1.661 \times \ln(Cl_0/DOC) + 1.482 \times \ln(Temp) - 2.414 \times \ln(Br) - 0.637 \times \ln(NH_3) + 0.781 \times \ln(UVA) \quad (18)$$

$R^2 = 0.921$, adjusted $R^2 = 0.915$, $F = 153.267$, $p\text{-value} < 0.0001$

DOC = Dissolved organic carbon(mg/L) : $0.180 \leq DOC \leq 4.414$

UVA(UVA₂₅₄) = UV absorbance at 254 nm(cm^{-1}) : $0.008 \leq UVA \leq 0.087$

SUVA = Specific UVA(=UVA/DOC)(L/mg-m) : $0.545 \leq SUVA \leq 4.438$

NH₃ = Ammonia concentration(mg/L as N) : $0.001 \leq NH_3 \leq 0.054$

Cond = Conductivity(mS/cm) : $37.7 \leq Cond \leq 61.3$

Cl₀ = Applied chlorine dose(mg/L) : $0.5 \leq Cl_0 \leq 10$

Br⁻ = Bromide concentration(mg/L) : $52.241 \leq Br \leq 117.626$

Temp = Temperature(°C) : $5 \leq Temp \leq 60$

pH : $7.409 \leq pH \leq 8.583$

Time = Reaction time(hr) : $0 \leq t \leq 168$

A = Parameter : $0.173 \leq A \leq 0.855$ (theoretically $0 \leq A \leq 1$)

k_1 = Rate constant for the fast reaction(hr^{-1}) : $0.716 \leq k_1 \leq 11.749$

k_2 = Rate constant for the slow reaction(hr^{-1}) : $0.0003 \leq k_2 \leq 0.515$



빠르게 반응하는 부분의 감소계수인 k_1 의 경우는 암모니아와는 음의 관련성을 가지고 온도와 $\text{DOC} \times \text{UVA}$ 와는 양의 관련성을 가지는 것으로 나타났다. 느리게 반응하는 부분의 감소계수인 k_2 의 경우는 Cl_0/DOC 와 브롬의 농도, 암모니아의 농도와는 음의 관련성을 가지고 온도, UVA_{254} 와는 양의 관련성을 가지는 것으로 나타났다. 교차 지점을 결정하는 계수 A는 주입한 소독제 농도, Cl_0/DOC , 전기전도도와는 음의 관련성을 가지고, SUVA 와는 양의 관련성을 가졌다.

담수에서의 소독제의 양을 예측할 때에는 pH가 주요 영향인자로 작용한다고 알려져 있다(Amy et al., 1998; Sohn et al., 2004). 반면에 해수에서는 pH가 잔류소독제의 양을 예측하는데 주요 영향인자로 나타나지 않았다. 해수는 브롬의 농도가 매우 높아서 염소를 주입하면 수 초 내에 차아브롬산이 형성되고 주요 화학종으로 존재하게 되는데 일반적으로 해수(표면 해수 pH 8.2, 심해 해수 pH 7.5-8.2)의 pH에서는 세 가지 형태의 브롬 화학종(Br_2 , HOBr , OBr^-) 중 차아브롬산의 형태로 존재하게 되어(HOBr $\text{pKa}=8.7$) 해당 범위의 pH 내에서 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 보인다(Thurman, 1985; Mahfouz et al., 2006).

생성된 예측식을 바탕으로 예측값과 실측값을 비교하였다(Fig. 4). 내적검증을 했을 때 결정계수는 0.9938이었다. Two-phase model의 계수 A, k_1 , k_2 에 대하여 민감도 분석을 실시하였다. 민감도 분석은 다른 계수가 일정

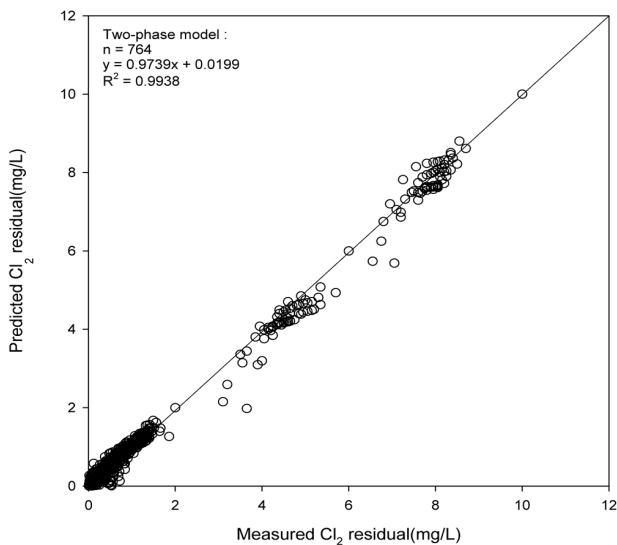
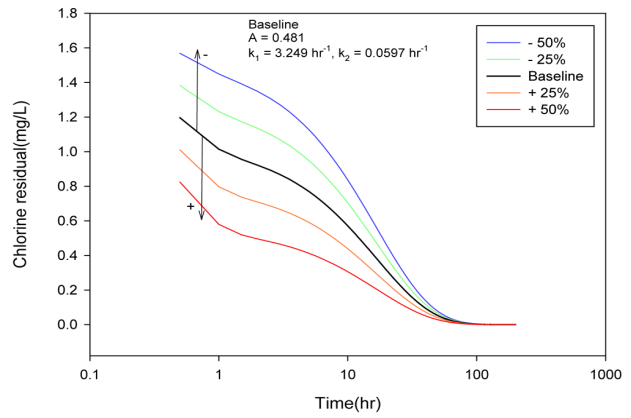
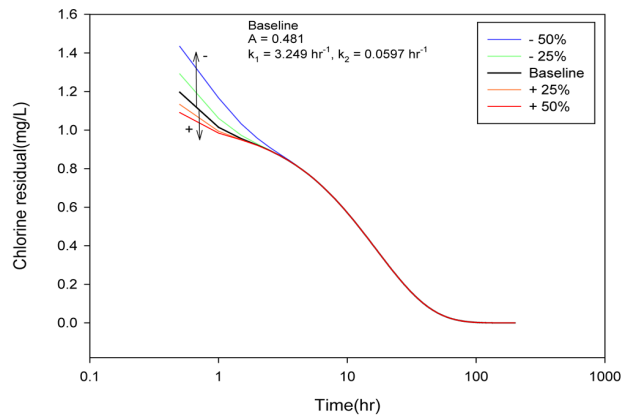


Fig. 4. Internal evaluation of chlorine residual based on Two-phase model.

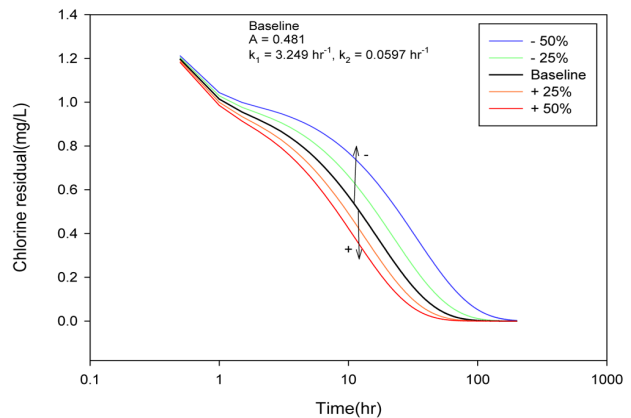
하게 유지될 때 하나의 계수가 변경시켜 수행하였다. 선택된 A, k_1 , k_2 의 값은 중간 값을 기준으로 선정하였다. 민감도 분석의 결과는 Fig. 5에 나타내었다. A는 다른 계수 k_1 , k_2 에 비해 잔류 소독제의 양을 예측하는데 가장 큰 영향을 미친다는 것을 보여준다. 잔류 소독제의 양은 k_1 과 k_2 의 값이 증가함에 따라 감소하였다. 처음 3시간



(a) A



(b) k_1



(c) k_2

Fig. 5. Sensitivity analyses.

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

동안 k_1 은 잔류 소독제의 양에 영향을 미치고 3시간 이후의 잔류 소독제의 양은 k_2 가 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 논문에서는 대한민국의 남해, 동해, 서해에서 채수한 시료와 서해 해수를 응집 처리한 시료, 부산 기장의 RO 플랜트 농축수를 대상으로 수질을 조사하고, 소독제(NaOCl)를 주입하여 해수에서의 소독제의 거동 데이터베이스를 구축하였다. 이를 통하여 해수에서의 소독제 거동을 예측하는 예측식을 도출할 수 있었다.

- 기존에 담수를 대상으로 개발되어진 잔류염소 거동 예측 모델에 해수에서의 잔류 소독제 거동 자료를 적용시켜 보았다. 초기 염소소독제 주입농도가 낮은 경우(유효염소 농도 2mg/L 이하, $n=632$, Two-phase model 적용) 예측값과 실측값의 결정계수는 0.6595 로 낮아서 해수에서의 잔류염소의 농도를 예측할 때에는 별도의 잔류염소의 농도를 예측할 수 있는 예측 식이 필요한 것으로 판단되었다.
- 1차 반응식, EPA model, Two-phase model을 토대로 해수에서의 잔류염소 거동을 예측할 수 있는 예측식을 도출하였다. 도출된 소독제 감소계수를 통해 초기 소독제 농도(Cl_2/DOC 포함), 브롬의 농도, 암모니아의 농도, 전기전도도 등 무기물질에 관련된 인자는 감소계수와 음의 상관성을 가지는 것으로 나타났고, 유기물에 관련된 DOC, UVA, SUVA, $\text{DOC} \times \text{UVA}$ 는 양의 상관성을 가지는 것으로 나타났다.
- 예측치와 실측치를 비교한 결과 1차 반응식, EPA model, Two-phase model의 결정계수는 각각 0.9576 , 0.9709 , 0.9938 로 나타났다.
- 본 연구의 결과는 발전소, 플랜트에서의 현장 설계에 적용, 해양환경 영향평가를 위한 기초 정보 제공 등 실용적 측면에서도 활용도가 높을 것으로 예상된다. 그러나 이 연구는 조사 대상 지역이 한정되어 있어 보다 다양한 지역을 대상으로 예측식을 작성하고 검증할 필요가 있다.

사 사

본 연구는 환경부 "글로벌 환경기술개발사업"으로 지원받은 과제임(과제번호: GT-14-B-01-003-0)

References

- Amy, G. L., Chadik P. A., and Chowdhury Z. K. (1987) Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics, *Journal of American Water Works Association*, 79(7), pp. 89-97.
- Amy, G., Siddiqui, M., Ozekin, K., Zhu, H. W. and Wang, C. (1998) Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products: trihalomethanes, haloaceticacids, chloralhydrate, and bromate, *United States Environmental Protection Agency*.
- Boccelli, D. L., Tryby, M. E., Uber, J. G. and Summers, R. S. (2003) A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions, *Water Research*, 37(11), pp. 2654-2666.
- Carpenter, J. H., Moore, C.A. and Macalady, D. L. (1977) Errors in determination of residual oxidants in chlorinated seawater, *Environmental Science & Technology*, 11(10), pp. 992-994.
- Goldman, J. C., Quinny, H. L. and Capuzzo, J. M. (1979) Chlorine disappearance in sea-water, *Water Research*, 13(3), pp. 315-323.
- Hostgaard-Jensen, P., Klitgaard J. and Pedersen K. M. (1977) Chlorine decay in cooling water and discharge into seawater, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 49(8), pp. 1832-1841.
- Howard, A. G., Pizzie, R. A. and Whitehouse, J. W. (1985) Studies of the halogenation of dissolved organic material during the chlorination of saline cooling waters, the model compounds resorcinol diacetate and resorcinol dimethyl ether, *Water Research*, 19(2), pp. 241-248.
- Lee, J. and Pak, D. (2014a) The determination of TRC using an electrochemical method (I : Au electrode), *Journal of Korean Society on Water Environment*, 30(3), pp. 298-303.
- Lee, J. and Pak, D. (2014b) The determination of TRC using an electrochemical method (II: Pt electrode), *Journal of Korean Society on Water Environment*, 30(3), pp. 304-310.
- Mahfouz, A. B., Atilhan, S., Batchelor, B., Linke, P., Abdel-Wahab, A. and El-Halwagi, M. M. (2011) Optimal scheduling of biocide dosing for seawater-cooled power and desalination plants, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(6), pp. 783-796.
- Mahfouz, A. S. B., El-Halwagi, M. M. and Abdel-Wahab, A. (2006) Process integration techniques for optimizing seawater cooling systems and biocide discharge, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 8(3), pp. 203-215.



- Miltner, R. J., Shukairy, H. M., and Summers, R. S. (1992) Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment, *Journal of American Water Works Association*, 84(11), pp. 53-62.
- Padhi, R. K., Subramanian, S., Mohanty, A. K., Bramha, S. N., Prasad, M. V. R., and Satpathy, K. K. (2012) Trihalomethanes in the cooling discharge of a power plant on chlorination of intake seawater, *Environmental Engineering Research*, 17, pp. 57-62.
- Rook, J. J. (1974) Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters, *Water Treatment Examination*, 23, pp. 234-243.
- Rook, J. J. (1977) Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Environmental Science & Technology*, 11(5), pp. 478-482.
- Rossmann, L. A., Clark, R. M. and Grayman, W. M. (1994) Modeling chlorine residuals in drinking-water distribution systems, *Journal of Environmental Sciences*, 120(4), pp. 803-820.
- Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Lee, Y. and Yoon, Y. (2004) Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: Chlorination and ozonation by-products, *Water Research*, 38(10), pp. 2461-2478.
- Thurman E. M. (1985) Organic geochemistry of natural waters, *Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers*, Dordrecht
- Wong, G. T. F. (1980) Some problems in the determination of total residual "chlorine" in chlorinated sea-water, *Water Research*, 14(1), pp. 51-60.
- Wong, G. T. F. (1982) The role of bromide in the dissipation of chlorine in sea-water, *Water Research*, 16(3), pp. 335-343.
- Wong, G. T. F. and Davidson, J. A. (1977) The fate of chlorine in sea-water, *Water Research*, 11(11), pp. 971-978.

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111