

관로내 잔류염소 농도의 반응속도 상수에 대한 고찰

Reaction Rate Constant of Chlorine Residuals in Water Transmission Systems

윤재홍*, ○최두용**, 우형민**, 방속진***

1. 서 론

수리학적 해석에 기반을 둔 상수관망의 수질모형은 정수처리 된 물이 관로를 따라 이송하면서 발생하는 혼합과 반응에 대한 시간적, 공간적 변화를 모의하고 예측하는 기능을 수행한다. 잔류염소 모의는 상수관망 수질 모델링의 주요한 부분을 차지하며, 관심의 대상이 되는 지점에서 잔류염소 농도의 시간적 변화 양상을 모의함으로써 상수관망의 설계, 운영에 있어 주요한 기준을 제공한다. 일반적으로 잔류염소의 반응모형에서는 수체와 관벽의 반응을 구분하여 제시하고 있으나 매설환경 및 수질여건에 따라 반응속도 상수의 추정에 있어 커다란 편차를 보이고 있어 설계를 위한 기준을 마련하기가 어려운 실정이다. 특히 우리나라의 경우 반응속도 상수에 대한 연구는 주로 실험실에서 이루어져 현장의 실측치와 상이한 실정으로 수질모의 결과의 신뢰성을 저하시키는 요인이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 반응속도 상수 추정방법에 대한 고찰과 D 상수관망에 대한 현장 측정 및 분석을 통해 대구경의 송수관로에 적합한 반응속도 상수를 제시하였다.

2. 상수관망의 수질모형 및 반응속도 상수

상수관망의 수질모형은 관로를 따라 흐르는 물속의 물질이 이송 (Advection), 혼합 (Mixing) 및 반응 (Reaction)하는 현상에 대해 시간 및 공간적 변화 양상을 모의하여 예측하는 목적으로 이용되고 있다.

2.1 지배방정식

관로를 따라 이송하는 용존 물질은 유체의 속도와 같은 속도를 가지고 진행하며, 동시에 주어진 속도를 가지고 감쇄 (또는 성장)의 반응을 통해 농도를 변화시킨다. 관로내의 확산 (Diffusion and Dispersion)을 무시하면 관로내 수질모형의 지배방정식은 식 (1)과 같다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = V_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + R(C_i) \quad (1)$$

여기서, C_i 는 관로 i 에서의 농도, V_i 는 관로 i 에서의 평균유속, R 은 농도의 함수인 반응속도를 나타낸다. 절점에서의 혼합 (Mixing)은 식 (2)에 의하여 계산된다.

* 수도연구부장, 한국수자원공사 수자원연구소 수도연구부

** 연구원, 한국수자원공사 수자원연구소 수도연구부

*** 위촉연구원, 한국수자원공사 수자원연구소 수도연구부

$$C_{i|x=0} = C_k = \frac{\sum_{j \in \{k\}} Q_j C_{j|x=L_j} + Q_{k,ext} C_{k,ext}}{\sum_{j \in \{k\}} Q_j + Q_{k,ext}} \quad (2)$$

여기서, C_k 는 연결점 k 에서의 농도, $\{k\}$ 는 연결점 k 로 유입되는 관로의 집합, Q_j 는 관로 j 에서의 유량, L_j 는 관로 j 의 길이, $Q_{k,ext}$ 는 외부에서 절점 k 로 유입되는 유량, $C_{k,ext}$ 는 외부에서 절점 k 로 유입되는 농도를 나타낸다.

2.2 반응속도 모형

관로를 따라 흐르는 용존 물질은 이송하는 과정에서 성장 (Growth) 이나 감쇄 (Decay)의 반응을 나타낸다. 이러한 반응은 식 (3)과 같이 수체 (Bulk flow)와 관벽 (Pipe wall)에서의 반응으로 분리하여 나타낼 수 있다.

$$R(C) = R_b(C) + R_w(C) \quad (3)$$

잔류염소의 경우 수체에서의 반응속도는 일차감쇄 또는 이차감쇄 반응을 나타내고 있으나, 일반적으로 일차감쇄 반응을 가정한 반응속도 모형을 널리 사용하고 있으며 식 (4)와 같이 표시된다.

$$R_b(C) = K_b C \quad (4)$$

여기서 K_b 는 수체의 반응속도 상수 (Bulk reaction rate constant)를 나타낸다.

관벽에서의 반응속도에 영향을 미치는 인자는 반응에 이용 가능한 관벽의 면적과 수체에서 관벽으로의 물질전달률이다. 관벽의 면적은 단위체적당 표면적 (Surface area per unit volume)으로 표시되며, 물질전달계수 (Mass transfer coefficient)는 화학종의 분자확산률 (Molecular diffusivity)과 흐름의 Reynolds수에 의존한다. 관벽에서 잔류염소의 반응을 일차 반응이라 가정하면 식 (5)와 같이 표시될 수 있다.

$$R_w(C) = -\frac{k_f}{R_H}(C - C_w) \quad (5)$$

여기서, k_f 는 물질전달계수 (Mass transfer coefficient), R_H 는 동수반경 (Hydraulic radius) 이다. 식 (5)에서 관벽의 반응속도 (K_w)가 C_w 에 대해 일차 반응을 보이고, 물질이 관벽에 전달되는 것과 같은 속도로 진행한다고 가정하면, 관벽에서의 반응항은 식 (6)과 같이 구해진다.

$$R_w(C) = -\frac{K_w k_f C}{R_H(K_w + k_f)} \quad (6)$$

2.3 반응속도 상수의 추정방법

수체 및 관벽에서의 반응속도 상수를 추정하는 방법에는 다음과 같은 것들이 있다 (Vasconcelous, J.J. 등, 1996).

- 임의 조정법: 모델링 하는 사람의 경험과 판단에 의해 인자를 조정하는 방법이며, 이는 관벽의 영향이 적고 수체의 영향이 큰 경우에 성공적인 결과를 나타낸다.
- 상관관계 분석법: 관재질 (Material), 관령 (Age), 조도계수 (Roughness) 등의 관의 특성과 관벽의 반응속도 상수와의 상관성을 현장 조사 및 분석을 통해 계산한다.
- 구역화 방법: 관로를 매설위치에 따라 그룹화 시켜, 관벽의 반응속도 상수를 구하는 방법이다.
- 발견적 방법: 관로시스템으로의 주입점 (정수장)에서 Bottle test를 통해 수체의 반응계수를 구

한 후 관로시스템을 따라 채취된 시료의 잔류염소농도를 이용해 관벽의 반응속도계수를 추정하는 방법이다. 이 방법은 용수의 주입지점이 1개일 경우에 유효하며, 다점 주입계에서는 적절하지 못하다.

계통적 분석방법: 먼저 Bottle test를 통해 측정된 결과를 회귀분석에 의해 수체 반응속도 상수를 결정한다. 수체의 반응속도 상수 만을 사용해 모델링을 한 결과와 현장에서 측정된 값과의 비교를 통해, 추정치가 관측치보다 크면 관벽의 영향이 고려되어야 하므로, 관벽의 반응속도 상수 값을 시행착오법에 의해 추정하는 방법이다.

수체의 반응속도 상수는 Bottle decay test를 수행함으로써 산정할 수 있으나, 관벽의 반응속도 상수는 현실적으로 정확한 추정이 불가능한 실정이다. 또한 발견적 방법이나 계통적 분석방법의 원리 또한 전체 반응속도 상수에서 수체의 반응속도 상수를 감해줌으로써 관벽의 반응속도 상수를 산정하는 것이므로, 전체 반응속도 상수만을 구해 이를 수질모형의 입력자료로 이용하는 것 또한 현실적인 대안이 될 수 있다.

3. 반응속도 상수의 추정절차

현재까지 문헌을 통해 나타난 모의관로 및 현장관로 상에서의 잔류염소 반응속도 상수의 추정 사례는 그리 많지 않다. 미국의 경우 Univ. of Cincinnati, U.S. EPA, AWWA Research Foundation 등이 모의 관로 및 현장 관로상에서 잔류염소 반응속도 상수를 추정한 사례가 있으며, 우리나라의 경우 한국건설기술연구원에서 모의관로 상에서 계절별로 반응속도 상수를 추정한 바 있다. 그러나, 실험결과를 분석해 보면 수체의 반응속도 상수는 $0.08 - 17.7 \text{ day}^{-1}$, 관벽의 반응속도 상수는 $0.003 - 1.52 \text{ m/day}$ 로 심한 편차를 나타내고 있으며, 이러한 편차를 나타내는 이유는 실험조건, 정수장 유출수의 수질상태, 대상관로의 관종, 관경, 매설년도, 내면상태 등이 다르기 때문이다. 따라서 상수관망을 설계하는 경우와 현재 운영중인 관로계통에 적합한 반응속도 상수를 제시하기 위해서는 유사한 수질상태, 관로제원 및 매설환경을 가지는 관로계통의 자료를 이용해 추정하는 방법을 사용하여야 한다.

3.1 체류시간 산정

수용가 사용수량의 월별, 일별 시간별 변화에 따라 관로 계통을 따라 흐르는 유량과 유속이 변화하며, 이에 따라 물의 체류시간 또한 많은 변동을 하게 된다. 따라서 현재 모니터링 할 수 있는 한계를 감안하여 각 수용가별 급수결정량에 근거하여 정상상태 관망해석을 통해 평균적인 체류시간을 계산하였다. 또한 현장의 잔류염소 농도 측정지점의 대부분이 배수지이므로, 체류시간 산정에 배수지 체류시간의 영향을 고려하였으며, 평균체류시간 산정을 위한 계산식은 식 (7)과 같다.

$$\tau = \tau_{pipe} + \tau_{reservoir} = \sum_{i=1}^n \frac{\pi D_i^2 L_i}{4 Q_i} + \frac{1}{2} \times \left\{ \frac{2}{3} \frac{V_r}{Q_r} \right\} \quad (7)$$

여기서, D_i , L_i , Q_i 는 정수장에서 시료 채취지점까지 경유하는 관로에서의 관경, 관길이, 유량을 의미하며, V_r , Q_r 은 배수지의 용량과 용수수요량을 나타낸다. 물이 경유하는 중간에 가압장치나 조절지가 설치되어 있는 경우에는 체류시간 산정에 포함시켜 계산하였다.

3.2 선형회귀분석

식 (4) 및 (6)을 식 (3)에 대입하면 다음의 식이 유도된다.

$$\frac{dC}{dt} = \left(K_b - \frac{K_w k_f}{R_H(K_w + k_f)} \right) C = KC \quad (8)$$

여기서, K는 전체 반응속도 상수 (Total reaction rate constant)를 나타낸다. 식 (8)를 정리한 후 적분하면,

$$K = \frac{\Delta(\ln C)}{\Delta t} \quad (9)$$

즉, 일정한 시간간격 Δt 동안 변화된 잔류염소 농도의 대수치 변화량이 전체 반응속도 상수임을 알 수 있으며, 전체반응계수를 추정하기 위해서는 측정된 잔류염소 농도치를 대수로 변환시키는 과정을 거쳐야 한다. 각 측정일시별로 체류시간(x축)-잔류염소농도 대수치(y축)에 대해 그래프를 도시한 후 기울기 값을 구하면 식 (9)에 의해 전체반응계수 K가 구해진다. 대부분의 경우 측정 자료 사이에는 측정오차 및 체류시간 산정오차 등의 많은 오차요인을 내포하고 있어 선형적인 적합을 위해서는 선형회귀분석이 필요하다. 본 연구에서는 최소자승법에 의해 편차를 최소화하는 선형의 회귀식을 구하였으며, 이때 y축 절편은 정수장 유출측에서 잔류염소농도의 대수치 (체류시간 = 0 hr)를 사용하였다.

3.3 반응속도 상수의 최확치 및 신뢰구간 추정

각 측정일시별로 회귀분석한 반응속도 상수는 잔류염소 농도의 측정오차, 체류시간 산정오차 및 계절적인 변동요인을 감안한 값이기는 하나, 설계자료로서 이용하기 위해서는 평균적인 반응속도 상수의 설정이 필요하며, 각 측정일시별로 산출한 전체 반응속도 상수를 이용해 평균적인 반응속도 상수를 계산하는 과정은 가중평균치를 통해 구하였다. 각 회에 걸쳐 측정된 자료 중에는 결측치를 많이 포함하고 있으므로 자료수에 대한 가중치를 사용하여 식 (10)에 의해 계산하였다.

$$K_{AVG} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i K_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (10)$$

여기서, n은 측정일수, w_i 는 각 측정일의 측정지점수, K_i 는 각 측정일의 전체반응계수를 나타낸다 또한 신뢰구간 추정을 위한 표준편차는 식 (11)에 의해 계산하였다.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (K_i - K_{AVG})^2}{\sum_{i=1}^n w_i}} \quad (11)$$

추정된 전체반응계수의 최확치를 95 % 신뢰할 수 있는 구간의 범위는 식 (12)에 의해 계산하였다.

$$K_{AVG} - 1.96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq K_{95\%} \leq K_{AVG} + 1.96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

4. 현장측정을 통한 반응속도 상수의 추정

4.1 D 상수관망의 반응속도 상수 추정

D 상수관망은 약 13-15년의 매설년수를 가지고 있으며, 총 11 개 조사지점에 대하여 2 주간격으로 7회에 걸쳐 잔류염소 농도를 측정하였다. 상수관망의 개략도 및 측정지점은 그림 1에 나타내었으며, 각 측정지점별로 급수결정량에 기초한 체류시간과 잔류염소 농도는 그림 2에 표시하였다.

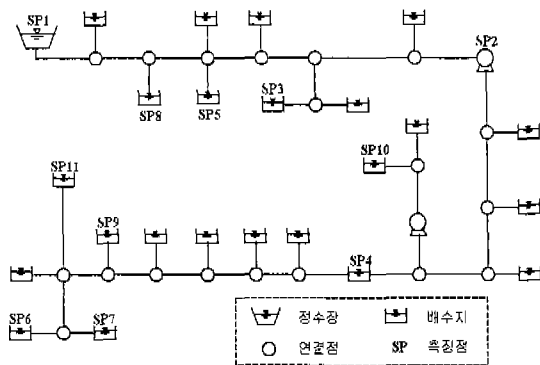


그림 1. D 상수관망 개략도

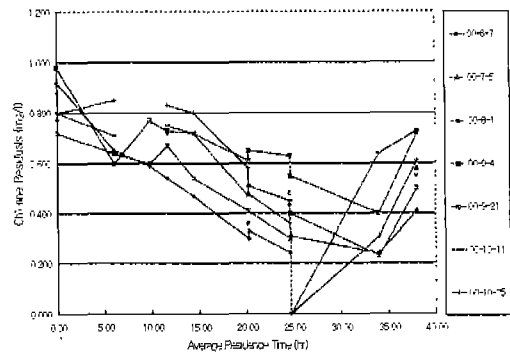


그림 2. 체류시간별 잔류염소 농도 측정치

각 측정일시별로 체류시간(x축)-잔류염소농도 대수치(y축)에 대해 선형회귀분석을 실시한 결과는 표 1과 같다. 선형회귀분석 결과상에서, 결정계수 (Coefficient of determination) 값을 살펴보면 자료의 적합도가 낮음을 알 수 있으나, 기울기 (전체반응계수)값은 어느 정도의 범위 내에서 편차를 보이고 있어 문헌자료 보다는 상당히 신뢰성 있는 반응계수의 취득이 가능함을 알 수 있다. 그림 3은 2000년 8월 1일의 지점별 측정자료 및 선형회귀선을 나타내고 있다.

표 1. 선형 회귀분석 결과

측정일시	기울기	y절편	결정계수
2000/ 6/ 7	-0.492	-0.128	0.305
2000/ 7/ 5	-0.343	-0.249	0.231
2000/ 8/ 1	-0.950	-0.083	0.568
2000/ 9/ 4	-0.559	-0.329	0.567
2000/ 9/21	-0.462	-0.020	0.198
2000/10/11	-0.262	-0.223	0.016
2000/10/25	-0.426	-0.223	0.481

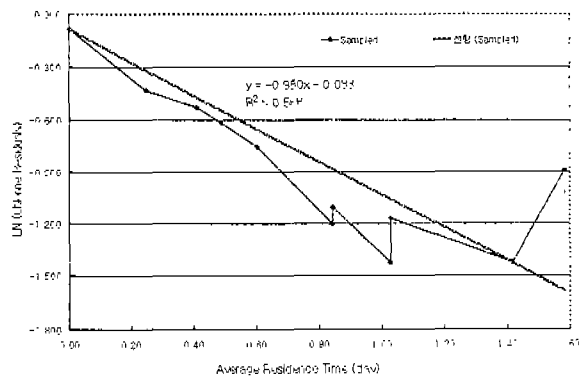


그림 3. 선형 회귀분석 결과 (2000/8/1)

표 1에서 일시별로 구한 자료는 잔류염소 농도의 계절적인 변동을 감안한 수치이기는 하나 설계자료로서 이용하기 위해서는 전체반응계수의 최확치를 설정하는 것이 필요하며, 7회에 걸쳐 측정 및 산출한 전체 반응속도 상수를 식 (10), (11) 및 (12)을 이용해 평균적인 전체 반응속도 상수, 표준편차 및 95% 신뢰구간을 구하면 다음과 같다.

$$K_{AVG} = -0.529 \text{ day}^{-1}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (K_i - (-0.529))^2}{\sum_{i=1}^n w_i}} = 0.219$$

$$-0.691 \leq K_{95\%} \leq -0.366$$

5. 결 론

이상과 같이 상수관망 수질모의에 필수적인 잔류염소 농도의 반응속도 상수 결정방법과 추정 사례에 대한 이론적 검토 및 실험적 분석을 실시하였다. 현재까지 문헌상에 제시된 바에 따르면 수체의 반응속도 상수는 $K_b = 0.08-17.7 \text{ day}^{-1}$ 범위로 최대 221배의 편차를 보이고 있으며, 관벽의 반응속도 상수는 $K_w = 0.003-1.52 \text{ m/day}$ 의 범위로 최대 507배의 편차를 나타내고 있다. 따라서 송수 및 배수관망의 설계시에 문헌상의 반응속도 상수 값을 이용하는 것은 모의결과의 신뢰성을 보장할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 매설기간이 13-15년 정도를 가지는 D 상수관로 계통에 대해 실험 및 분석한 결과 대구경의 송수관로 계통에서 전체 반응속도 계수는 95%의 신뢰구간을 설정할 경우 다음의 범위내로 추정할 수 있었다.

$$-0.691 \text{ day}^{-1} \leq K_{95\%} \leq -0.366 \text{ day}^{-1}$$

추후 Bottle decay test 및 다른 관로계통의 자료에 대한 축적 및 분석이 실시되면 송·배수 관로계통의 설계인자 중의 하나인 잔류염소 반응속도 상수에 대해 신뢰성 있는 결과를 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- Clark, R.M., Grayman, W.M., Goodrich, J.A., Deininger, R.A., and Skov, K. (1994). "Measuring and modeling chlorine propagation in water distribution systems." *Journal of Water Resources Planning and Management*, ASCE, Vol. 120, No. 6.
- Vasconcelos, J.J., Rossman L.A., Grayman, W.M., Boulos, P.F., and Clark R.M. (1997). "Kinetics of chlorine decay." *Journal AWWA*, Vol. 89, No. 7, pp. 54-65.
- Vasconcelos, J.J., Boulos, P.F., Grayman, W.M., Kiene, L., Wable, O., Biswas, P., Bhari, A., Rossman, L.A., Clark, R.M., and Goodrich, J.A. (1996). *Characterization and modeling of chlorine decay in distribution systems*. AWWA Research Foundation, Denver, CO.
- 한의석 등 (1999). *수돗물의 2차오염 방지기술*. 한국수자원공사.