

## 하수의 염소 소독시 총잔류염소 감소 특성에 관한 연구

백영석\* · 손진식\*

한국환경수도연구소

\*국민대학교 건설시스템공학부

## Studies on Chlorine Demand and Its Decay Kinetics in Chlorinated Sewage Effluents

Youngseog Beck\* · Jinsik Sohn\*

Korea Environment & Waterworks Institute, Seoul

\*School of civil and Environment Engineering, Kookmin University, Seoul

(Received 2 December 2004, Accepted 16 December 2004)

### Abstract

Chlorination of wastewater is recently practiced in Korea. While many researchers have studied the kinetics of aqueous chlorine(HOCl) with nitrogenous compounds and other organic/inorganic contaminants in drinking water, the researches of wastewater chlorination are relatively few. The purpose of this study was to investigate the chlorine decay kinetics and parameters on wastewater chlorination. Chlorine decay rate increased with increasing initial chlorine concentration. The parameters affecting chlorine decay rate were different in each wastewater treatment plant. One of the most important parameters affecting chlorine decay was initial chlorine concentration, and other parameters such as NH<sub>3</sub>-N, total coliform, UV<sub>254</sub> and Fe were also affected. The decay ratio of chlorine was decreased with increasing initial chlorine concentration, and the disinfection efficiency showed good correlation with the decay ratio.

**keywords** : Total residual chlorine, Chlorination, Wastewater, Chlorine decay rate

### 1. 서론

우리나라는 하수도법에 의해 2003년도부터 하수방류수의 대장균군수를 3,000개/mL 이하로 규제하고 있다. 미국의 경우 미국환경청(US Environmental Protection Agency, US EPA)에서 1973년에 미생물에 대한 규정을 두고 1976년부터 각 주에서 기준을 설정토록 하여 주에 따라 최저 2.2 MPN/100 mL 이하에서 최고 5,000 MPN/100 mL이하로 fecal coliform의 기준을 설정하고 있다. 캐나다의 경우 미국과 같이 주마다 차이가 있으나 1,000 MPN/L에서 5,000 MPN/L의 범위의 최고 농도를 설정하고 있다(Water Environment Federation, 1996). 소독방법으로는 미국의 경우 하수방류수를 소독하는 처리장중 87%, 일본에서는 97%가 염소소독방법을 채택하고 있다(환경부, 2002).

하수처리수의 염소 소독시 염소는 상당히 반응성이 크며, 유·무기물과 신속하게 반응한다. 특히 암모니아성질소, 유기질소, 황화수소, 탄닌, 시스템, 요산, 휴믹산, 페놀 등은 염소와의 반응성이 크다(White, 1993). 염소의 감소에 대한 연구는 주로 수돗물의 소독분야에서 주로 논의되고 있는 주제이며, 여러 연구자들이 시간과 여러 가지 수질 인자를

함수로 하는 유리염소의 감소를 예측하는 모델을 개발하였다. 여기에서 수질인자로 는 TOC, 암모니아성질소, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, pH, UV<sub>254</sub> 등이며, 이들 인자에 대하여 반응상수를 구함으로써 모델식을 구성하고 있다(Gang et al., 2003).

그러나 하수에서는 유기물 농도가 높고, 암모니아성질소, 아질산성질소 등 질소산화물의 특성이 복잡하고, 철, 망간 등의 환원상태의 무기물질이 염소 소모에 관여함에 따라 염소 감소 특성은 상수에서와 같은 특정 인자로 설명하기 어렵다. 수체내에서 유·무기 화합물질과의 반응, 휘발화, 광분해, 수생 생물과 저생 생물내에서 흡착과 내부 반응이 염소 잔류물의 소멸에 기여할 수 있다(Milne et al., 1993). 하수처리공정에 따라서도 염소 감소 형태는 달라지는데 표준활성슬러지공정에서는 암모니아성질소가 고농도로 함유되어 유리염소는 빠르게 클로라민으로 생성되고 하수처리수중에는 유기물등 여러 물질이 혼재하여 클로라민의 감소에 관여하는 것으로 여겨지고 있다(Suzuki, 1996). 또한 질산화 공정으로 처리된 방류수중의 아질산성 질소는 유리염소에 의해 질산염으로 산화되어 염소소모가 가중되는 것으로 알려져 있다(Vasil et al., 1990).

자연수에서 염소의 감소는 일반적으로 다음과 같은 1차 식으로 표현된다(Gowda, 1978; Reckhow et al., 1990; Jolley et al., 1983; Yoshihiro et al., 1996).

\* To whom correspondence should be addressed.  
bys01@kewi.re.kr

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

여기에서 C는 t시간에 있어서 농도, C<sub>0</sub>는 초기농도이며, k는 1차 반응을 상수이다.

이러한 염소의 소멸은 하수처리장 운전시에 고농도의 염소를 요구하게 되며, 탈염과정에서도 환원제 투입량이 증가하여 운전비용 증가의 요인이 될 수 있다. 또한 방류되는 잔류염소는 낮은 농도에서도 접촉시간과 염소 형태에 따라 방류지에서 대부분의 어류와 수생생물에 독성을 갖는 문제점이 있다(William et al., 1998; Vasil et al., 1990).

우리나라의 경우 하수의 염소소독에 대한 운전 실적이 극히 적고 하수 특성에 따른 염소 소멸 특성에 대한 연구 자료는 매우 부족한 실정으로 염소 소멸에 의한 최종 방류구에서의 잔류염소 농도와 살균력에 미치는 영향을 연구하는 것은 하수의 소독과 함께 방류지역의 공공수역의 생태계에 미치는 영향을 연구하는데 필수적이다. 본 연구에서는 염소처리하지 않은 하수처리장 3곳에서 방류되는 물을 채취하여 실험실 규모의 실험을 통하여 염소화후의 염소 농도 변화, 감소 비율, 염소 감소에 영향을 미치는 수질인자, 대장균군 살균력과 관계 등을 통계적으로 분석하고 해석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 시험 원수는 2004년 1월부터 9월까지 염소 소독을 하지 않은 S시, A시, C시 도시하수종말처리장의 방류수이다. S하수종말처리장과 A하수종말처리장은

표준활성슬러지 공정으로 운전되고 있으며, C하수종말처리장은 질소, 인 제거를 위한 고도처리 공정을 적용하고 있다. 각 방류수는 계절적인 변화를 관찰하기 위해 월 1회 채취하였다.

회귀분석등 통계처리는 Statsoft사에서 개발한 STATISTICA 통계 패키지를 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

채취한 방류수를 실험실에서 250 mL 갈색병에 200 mL를 취하여 미리 희석한 차아염소산나트륨 용액을 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mg/L를 넣은 후 흔들어 섞었다. 여기에서 염소농도를 0.5~2.0 mg/L로 한정된 것은 하수 방류수에 염소 주입농도가 2 mg/L 이하일 때 대장균군은 100% 사멸되는 것으로 알려져 있기 때문이다(백 등, 2004). 시간 경과별 총잔류염소 농도변화를 관찰하기 위해 5분, 15분, 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 20시간의 반응시간후에 총잔류염소농도를 측정하였다.

차아염소산나트륨은 차아염소산나트륨 발생기((주)동우위터텍)에서 생산된 것으로 이때 염소농도는 8,200 mg Cl<sub>2</sub>/L로 증류수를 이용하여 100 mg Cl<sub>2</sub>/L로 희석한 후 이것을 각 방류수에 농도별로 주입하였다.

### 2.3. 분석 방법

하수 방류수 수질의 특성을 파악하기 위해 pH, SS, COD, UV<sub>254</sub>, NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, Fe, Mn, THMs, 염소이온, 황산이온 등을 분석하였다. 채취한 시료는 Standard Method와 수질오염공정시험법에 제시된 방법으로 분석하였다. pH 측정은 pH meter(Model 420A, Orion)를 사용하였

Table 1. Water quality characteristics of wastewater

Wastewater treatment plant	Parameter	Temp. (°C)	pH	SS (mg/L)	COD <sub>mn</sub> (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	NO <sub>2</sub> -N (mg/L)
S (n=4)	Max.	28	7.4	8	15	0.114	18	0.24
	Min.	15	7.1	1	8	0.097	10	0.09
	Ave.	24	7.2	4	10	0.107	15	0.15
A (n=8)	Max.	26	7.6	33	25	0.145	22	0.11
	Min.	8	7.3	1	10	0.106	17	0.00
	Ave.	20	7.4	11	19	0.129	20	0.05
C (n=8)	Max.	28	7.1	33	17	0.152	19	3.10
	Min.	13	6.7	1	9	0.094	0	0.00
	Ave.	21	6.9	11	12	0.123	4	0.70
-	-	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	THMs (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Total Coliform (TC/mL)
S (n=4)	Max.	11.5	0.69	0.15	4.5	104	46	28,000
	Min.	0.0	0.03	0.03	1.9	54	26	2,100
	Ave.	5.1	0.22	0.07	2.6	71	33	11,625
A (n=8)	Max.	1.0	0.73	0.29	5.2	144	91	80,000
	Min.	0.0	0.02	0.02	1.5	112	46	2,000
	Ave.	0.3	0.35	0.12	2.5	123	57	28,188
C (n=8)	Max.	9.2	0.64	0.11	6.0	82	47	7,300
	Min.	1.8	0.04	0.02	0.5	57	32	550
	Ave.	5.4	0.30	0.08	1.9	66	39	3,969

으며, UV<sub>254</sub>는 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 UV/VIS spectrophotometer(UV1601 PC, Shimadzu)을 이용하였다. THMs는 t-부틸페틸에테르로 추출하여 GC/MSD(HP 6890 GC/5973 MSD)로 분석하였다. 또한 염소이온, 황산이온 등 이온성 물질은 IC(Dionex, DX-500)를 이용하였다.

잔류염소는 총잔류염소를 DPD Colorimetric Method를 이용하여 측정하였으며, 정량한계를 0.04 ppm으로 설정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 염소 주입 농도별 염소 감소 형태

##### 3.1.1. 시간 경과에 따른 염소 농도변화

하수방류수에 염소를 주입하면 시간경과에 따라 염소농도는 감소한다. 각 하수방류수에 염소를 농도별(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mg Cl<sub>2</sub>/L)로 주입한 결과 시간의 자연로그(ln(t))의 형태로 감소하였다. 즉, 각 처리장 방류수 시료에 대하여 차아염소산나트륨을 농도별로 주입하여 반응시킨 후 시간 경과별로 총잔류염소(total residual chlorine)를 측정하여 평균 감소는 각 농도별로 식 (2)~식 (5)와 같이 시간의 로그 형태를 나타내었다.

$$C_{(0.5, t)} = -0.046 \ln(t) + 0.347 \quad (2)$$

$$C_{(1.0, t)} = -0.082 \ln(t) + 0.769 \quad (3)$$

$$C_{(1.5, t)} = -0.101 \ln(t) + 1.167 \quad (4)$$

$$C_{(2.0, t)} = -0.119 \ln(t) + 1.586 \quad (5)$$

여기에서 C는 t 시간후의 총염소잔류농도, t는 염소 주입 후 반응시간이다.

각 염소농도별 시간 로그값(ln(t))의 계수를 농도별로 보면 염소 농도가 증가할 수록 기울기도 크게 나타났으며 이를 그림으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

각 농도별 기울기를 회귀식으로 표현하면 식 (6)과 같이 로그 함수를 나타내었다.

$$K_r = -0.0519 \cdot \ln(Cl_2) - 0.0815 \quad (6)$$

(r<sup>2</sup> = 0.9981, Cl<sub>2</sub> : 초기 Cl<sub>2</sub> 주입농도(mg Cl<sub>2</sub>/L))

이와 같이 염소 농도가 증가할수록 시간에 따른 염소감소량은 커지게 되며, 그 속도는 로그형태로 표현되었고 초기 염소 주입 농도에 대하여 r<sup>2</sup>가 0.998로 높은 상관성을 나타내었다.

##### 3.1.2. 초기 염소농도에 대한 잔류염소 감소 비율

초기 염소 주입 농도가 시간 경과에 따라 어느 정도 감소하는지에 대한 감소 비율을 분석하여 초기 염소 주입 농도에 따라 각 염소 감소율을 비교하였다. 실험 대상 전체 시료(n=88)에 대하여 염소감소비율은 Fig. 2와 같이 초기

염소주입농도의 로그의 형태를 나타내었으며, 각 초기염소농도의 기울기는 Fig. 3과 같이 기울기(a)는 0.0221, 절편(b)은 -0.1026으로 초기 농도가 높을수록 작게 나타났다. 즉, 염소감소비율은 초기농도에 의존하여 염소농도의 증가와 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 염소처리한 하수방류수의 총잔류염소농도는 초기 염소 주입 농도가 고농도일수록 감소 속도가 느려서 저 농도로 주입할 때보다 안정되게 존재하는 것으로 판단된다.

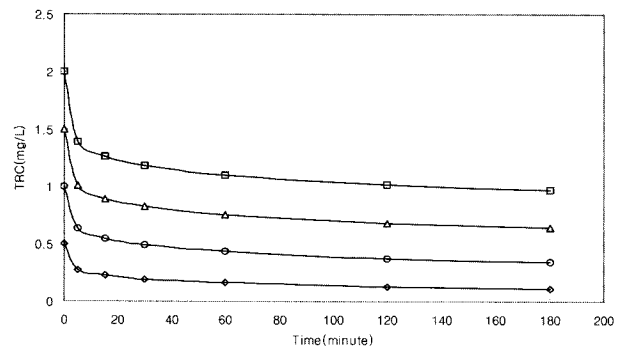


Fig. 1. Decay of total chlorine residual of chlorinated wastewater.

(□: 2.0 mgCl<sub>2</sub>/L; △: 1.5 mgCl<sub>2</sub>/L; ○: 1.0 mgCl<sub>2</sub>/L; ◇: 0.5 mgCl<sub>2</sub>/L; -: Regression curve)

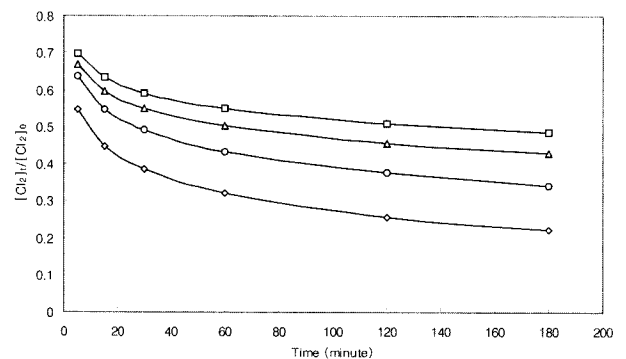


Fig. 2. Relation between time and decay ratio in chlorinated wastewater.

(□: 2.0 mgCl<sub>2</sub>/L; △: 1.5 mgCl<sub>2</sub>/L; ○: 1.0 mgCl<sub>2</sub>/L; ◇: 0.5 mgCl<sub>2</sub>/L; -: Regression curve)

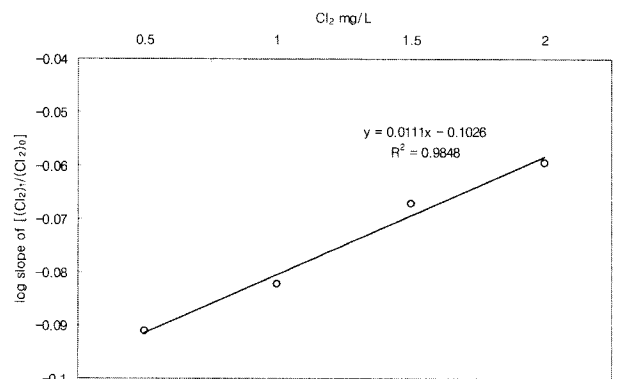


Fig. 3. Log slope of [(Cl<sub>2</sub>)<sub>t</sub>/(Cl<sub>2</sub>)<sub>0</sub>] by initial chlorine concentration(5 min ≤ t ≤ 180 min).

$$(Cl_2)_t / (Cl_2)_0 = a \cdot \ln([Cl_2]_0) + b \quad (7)$$

여기서  $(Cl_2)_0$ : 초기  $Cl_2$  농도(mg  $Cl_2/L$ ),  $(Cl_2)_t$ : t시간후  $Cl_2$  농도(mg  $Cl_2/L$ )

### 3.2. 염소감소와 수질인자와의 관계 및 회귀식

#### 3.2.1. 시간경과에 따른 염소감소의 수질 영향인자

하수처리수에 염소를 주입한 후 염소 감소에 수질이 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해 처리수중의 수질인자와 염소농도변화와의 상관관계를 분석한 결과는 Table 2와 같다.

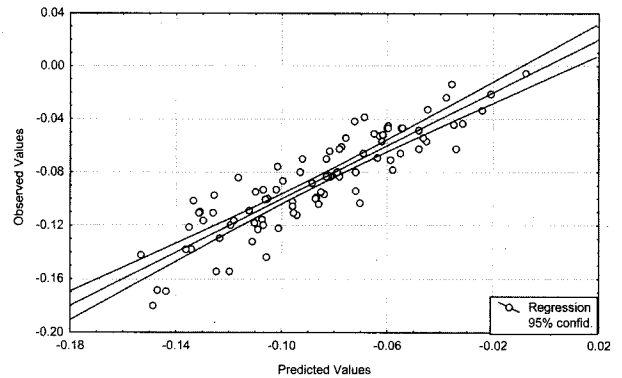
**Table 2.** Correlation coefficient(r) between chlorine decay slope of  $Cl_2(t)$  and water quality parameters

Factors	S WWTP	A WWTP	C WWTP	Total
Temperature	0.1	0.1	0.1	0.0
pH	-0.1	0.3	-0.1	0.0
SS	0.04	-0.1	-0.2	-0.1
COD	-0.2	-0.3	-0.1	-0.1
UV <sub>254</sub>	-0.2	0.0	0.5	0.3
NH <sub>3</sub> -N	-0.4	-0.1	0.3	0.1
NO <sub>2</sub> -N	0.2	0.0	-0.2	-0.1
NO <sub>3</sub> -N	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2
Fe	-0.1	-0.0	-0.5	-0.1
Mn	0.03	-0.1	-0.2	0.0
THMs	-0.3	-0.3	0.4	0.1
Cl <sup>-</sup>	-0.1	-0.1	0.4	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.02	-0.0	0.4	0.1
Total Coliform	-0.4	-0.3	0.2	-0.1
Chlorine(initial dose)	-0.8	-0.8	-0.7	-0.7

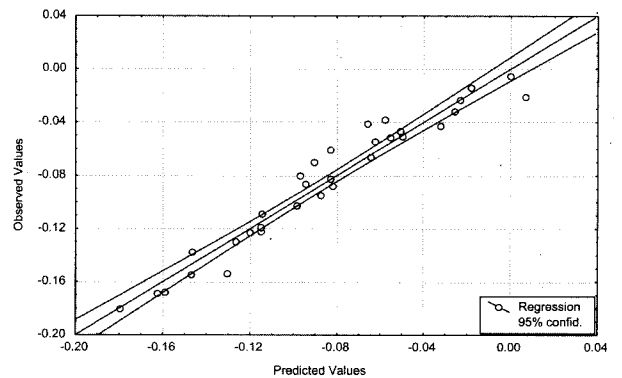
전체 수질자료를 이용하여 시간경과에 따른 염소감소 기울기 값과 수질인자의 상관계수(r)는 초기 염소 주입농도가 -0.7로 가장 높은 상관성을 나타내었으며, 그 외 UV<sub>254</sub>가 0.3으로 높은 값을 보였다. 또한 각 처리장별로 상관계수는 S하수종말처리장은 염소 주입농도가 -0.8로 가장 높고, NH<sub>3</sub>-N과 대장균군은 -0.4의 값을 나타내었다. A하수종말처리장은 초기 염소 주입농도가 -0.8로 높게 나타났으나, 기타 오염물질은 상관성이 낮게 나타났다. 고도처리를 하는 C시의 하수처리장의 경우 초기 염소 주입농도의 r값이 -0.7이며, 그 외 UV<sub>254</sub>는 0.5, Fe는 -0.5로 나타나 각 처리장별로 오염물질과의 상관계수가 다르게 나타났다. 전체적으로 보면 시간경과에 따른 염소 감소에 있어서 초기 염소 주입농도가 가장 큰 영향을 미치며, 그 외 암모니아성질소는 음(-)의 값의 상관성을 나타내고 UV<sub>254</sub>는 양(+)의 값의 상관성을 갖고 있음을 알 수 있다. 즉, 용존유기물농도가 높아 UV<sub>254</sub>가 클수록 염소 감소율이 크며, 암모니아성질소 농도가 높아 결합형태의 염소가 존재할수록 감소율은 낮아지는 것으로 판단된다.

#### 3.2.2. 시간 경과에 따른 염소 감소와 수질인자 회귀분석 결과

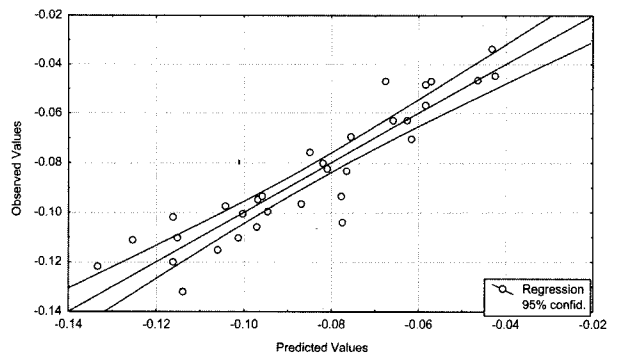
각 방류수의 수질 상태는 염소 감소에 영향을 미치게 되며, 이 연구에서는 회귀분석을 실시하여 방류수중의 오염물질 농도와 염소 감소 기울기 값과의 회귀식을 작성하였다. 전체 실험 자료(n=88)에 대하여 회귀분석 결과 Fig. 4와 같이 r은 0.83, r<sup>2</sup>은 0.70의 상관성을 나타내었다. 이를 각 처리장별로 보면 C하수종말처리장은 Fig. 5와 같이 r은 0.97, r<sup>2</sup>은 0.94로 상당히 높은 회귀성을 보였으며, A하수종말처리장의 경우 Fig. 6과 같이 r은 0.92, r<sup>2</sup>은 0.85, S하수종말처리장의 경우 Fig. 7과 같이 r은 0.90, r<sup>2</sup>은 0.81을 나타내어 각 처리장의 수질 특성이 염소 기울기를 보다 잘 표현한다는 것을 알 수 있었다.



**Fig. 4.** Regression curve of chlorine decay(r = 0.83, r<sup>2</sup> = 0.70, n = 88).



**Fig. 5.** Regression curve of chlorine decay in C wastewater treatment plant(r = 0.97, r<sup>2</sup> = 0.94, n = 32).



**Fig. 6.** Regression curve of chlorine decay in A wastewater treatment plant(r = 0.92, r<sup>2</sup> = 0.85, n = 32).

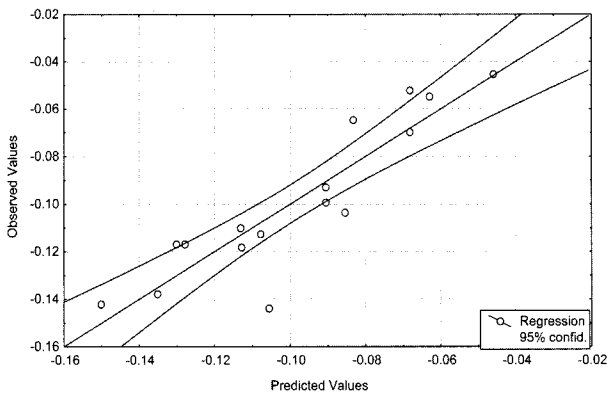


Fig. 7. Regression curve of chlorine decay in S wastewater treatment plant( $r = 0.90$ ,  $r^2 = 0.81$ , Adjusted  $r^2 = 0.76$ ,  $n = 16$ ).

Table 3. Regression parameters of chlorine decay slope

Plant	Independent	Multiple R	Multiple R-square	R-square change	p-level
C	Chlorine	0.74	0.547	0.547	0.0000
	UV <sub>254</sub>	0.90	0.805	0.258	0.0000
	Mn	0.96	0.914	0.109	0.0000
	Chloride	0.96	0.930	0.017	0.0170
	pH	0.97	0.943	0.012	0.0247
A	Chlorine	0.82	0.677	0.677	0.0000
	COD	0.89	0.795	0.118	0.0003
	Temperature	0.91	0.836	0.041	0.0135
S	NO <sub>3</sub> -N	0.92	0.851	0.015	0.1068
	Chlorine	0.795	0.632	0.632	0.0002
	NH <sub>3</sub> -N	0.883	0.779	0.147	0.0115
Total	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.901	0.811	0.032	0.1777
	Chlorine	0.72	0.525	0.52	1E-15
	UV <sub>254</sub>	0.78	0.615	0.09	3E-05
	Total coliform	0.82	0.666	0.05	0.0005
	NO <sub>2</sub> -N	0.84	0.701	0.03	0.0029
	Chloride	0.85	0.719	0.02	0.0246
	Mn	0.86	0.737	0.02	0.0211
	NO <sub>3</sub> -N	0.86	0.746	0.01	0.0822
	COD	0.87	0.760	0.01	0.0377
	THM	0.88	0.771	0.01	0.0608
	NH <sub>3</sub> -N	0.88	0.782	0.01	0.0483
	SS	0.89	0.790	0.01	0.0873
	Fe	0.89	0.796	0.01	0.1636

각 수질인자별로 보면, 유기물농도를 나타내는 COD, UV<sub>254</sub>과 염소 감소의 상관성이 극히 낮고, 환원력이 있는 아질산성질소과의 상관성 역시 낮게 나타났다. 종류수를 이용한 비이커 실험에서 염소감소에 영향을 미치는 인자는 수온, 아질산성질소, 암모니아성질소의 농도인 것으로 알려져 있는데(Oliver, 1994; Russell, 1998; Yoshihiro et al., 1996; Robert et al., 1998) 이 연구에서 이들 수질인자와 상관성이 낮게 나타난 것은 염소소모가 여러 가지 수질인자가 복합적으로 작용하기 때문으로 판단된다. 또한 각 처리장별로 수질인자별 상관계수가 다르게 나타났는데, 이는

각 처리장별 수질조사 회수가 적고 각 수질인자의 농도값 편차가 크지 않기 때문으로 판단된다.

한편 각 회귀식의 구성인자를 보면 초기 염소 주입농도와 수질 항목의  $r^2$  값은 무시할 정도로 작아, 염소감소와의 상관성은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 유의확율을 나타내는 p값(p-level)은 일반적인 유의수준 0.05 보다 낮은 경우에 회귀식으로써 의미가 있는 것인데(노 등, 2002)  $r^2$  값이 높을수록 p값은 낮았으며, 초기 염소주입농도의 p값은 거의 0에 가까운 반면, 질산성질소, 총트리할로메탄, 황산이온, 철 등은 0.05보다 높아 유의성이 없는 것으로 나타났다.

### 3.3. 초기염소주입농도의 감소비율과 수질영향인자

#### 3.3.1. 염소 감소비율과 수질영향인자와의 상관관계

앞서 살펴본 바와 같이 하수처리수에 주입한 염소의 시간 경과에 따른 감소 비율 $[(Cl_2)_t / (Cl_2)_0]$ 은 초기 염소 주입농도와 반비례하였으며, 이때 영향을 미치는 수질인자를 분석하여 Table 4와 같은 통계 값을 얻었다. 실험 전체 자료( $n=88$ )에 대하여 각 수질항목별 상관계수( $r$ )는 초기 염소 주입농도와 가장 높은 값인 0.8을 보였고 아질산성질소와는 0.4를 나타내었다. 각 하수종말처리장별로 보면 초기 염소주입농도를 제외한 수질인자들은 큰 상관성을 보이지 않고 있으며, 처리장별로 상관계수의 크기는 수질항목별로 달라 특정 수질인자가 염소 감소 속도에 영향을 미치는지는 알 수 없었다. 이는 하수의 화학적 구성 성분이 복잡하고 다양하여 염소가 특정 물질과의 반응에 의해 소모되기 보다는 여러 수질인자들이 복합적으로 영향을 주기 때문으로 판단된다.

한편 염소 감소비율은 잔류하는 염소농도의 크기를 나타내므로 대장균군의 살균력에 영향을 미칠 것으로 예상되며 감소비율과 살균력과의 상관성을 분석한 결과 초기 염소 주입농도와의 상관계수와 비슷한 값을 나타내었다. 이는 염

Table 4. Correlation coefficient of water parameters and chlorine decay ratio  $[(Cl_2)_t / (Cl_2)_0]$

Parameter	Total	S DWTP	A DWPT	C DWPT
Temperature(°C)	0.1	0.0	0.4	-0.3
pH	0.2	0.4	0.2	0.0
SS(mg/L)	0.2	-0.1	-0.5	0.2
COD(mg/L)	0.0	0.1	-0.5	0.4
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	-0.4	-0.1	-0.1	0.0
NH <sub>3</sub> -N(mg/L)	-0.2	0.4	-0.0	0.2
NO <sub>2</sub> -N(mg/L)	0.4	-0.1	-0.2	0.2
NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	-0.1	-0.5	0.2	-0.3
Fe(mg/L)	0.0	-0.0	-0.3	0.0
Mn(mg/L)	0.2	0.1	-0.2	0.2
Cl(mg/L)	-0.1	0.3	-0.1	0.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	0.1	0.2	-0.0	0.1
Total coliform(/mL)	0.0	0.0	-0.4	-0.4
Cl <sub>2</sub> (mg/L)	0.8	0.6	0.8	0.6
Disinfection efficient(%)	0.6	0.5	0.8	0.6

소주입농도가 크면 염소감소속도는 감소하고 살균효과는 증대한다는 것을 나타낸 것으로 초기염소주입농도가 증가하면 상대적으로 감소비율은 낮아져 살균력은 더욱 커지는 것으로 판단된다.

3.3.2. 초기 염소농도의 감소비율과 수질인자와의 회귀식

초기 염소농도의 감소비율과 전체 수질 자료에 대한 회귀분석을 실시한 결과 Table 5에서와 같이 상관계수(r)는 0.8, r<sup>2</sup>은 0.65를 나타내었으며, 각 처리장별로 보면 S하수종말처리장의 r과 r<sup>2</sup>이 0.9로 가장 높게 나타났고, 이에 반해 C하수종말처리장의 r이 0.8, r<sup>2</sup>은 0.6로 가장 낮은 상관성을 보였다. 이와 같이 각 처리장별로 염소감소비율에 차이가 있는 것은 하수의 성상에 따라 Table 6과 같이 염소감소비율이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

특히 고도처리한 방류수에서 염소감소비율이 높은 것은 다음과 같은 이유 때문인 것으로 판단된다. 첫째, 암모니아성 질소 농도가 낮은 고도처리 방류수가 표준활성슬러지 공정 방류수에 비하여 THMs 농도가 높다는 연구 결과(백 등, 2004; Russell, 1998)로 볼 때, 고도처리를 하여 최종 처리수중에 암모니아성 질소 농도가 낮을 경우 초기에 주입한 염소가 유리형태로 존재할 가능성이 크고 유리상태의 염소는 THMs 전구물질 등 유기물과 반응에 의해 감소하기 때문으로 판단된다. 둘째, 아질산성질소의 환원력에 의해 결합잔류염소의 감소속도가 크다는 여러 연구 결과(Russell, 1998; Yoshihiro et al., 1999; Vasil et al., 1990)

Table 5. Regression parameters concerned in chlorine decay ratio

DWTP	Parameters	Multiple R	Multiple R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> change
C	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	0.62	0.39	0.39
	COD(mg/L)	0.72	0.51	0.12
	pH	0.75	0.56	0.04
A	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	0.75	0.57	0.57
	COD(mg/L)	0.89	0.80	0.23
	pH	0.90	0.81	0.01
	NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	0.91	0.82	0.02
	SS(mg/L)	0.91	0.83	0.01
S	NO <sub>2</sub> -N(mg/L)	0.92	0.85	0.02
	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	0.78	0.60	0.60
	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.89	0.79	0.19
Total	Temperature(°C)	0.93	0.87	0.08
	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	0.58	0.33	0.33
	NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	0.74	0.55	0.22
	COD(mg/L)	0.79	0.63	0.08
	UV <sub>254</sub>	0.81	0.65	0.02

Table 6. Statistical character of chlorine decay ratio in wastewater plants

WTP	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
C	28	-0.108	-0.273	-0.051	0.050
A	28	-0.062	-0.138	-0.024	0.032
S	12	-0.056	-0.115	-0.016	0.034

(A, S: Standard activated sludge process; C: Advanced WWTP)

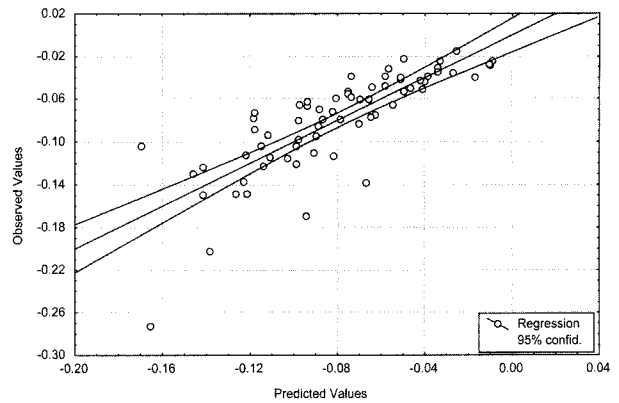


Fig. 8. Regression curve of chlorine decay ratio in wastewater treatment plants (r = 0.82, r<sup>2</sup> = 0.65, n = 68).

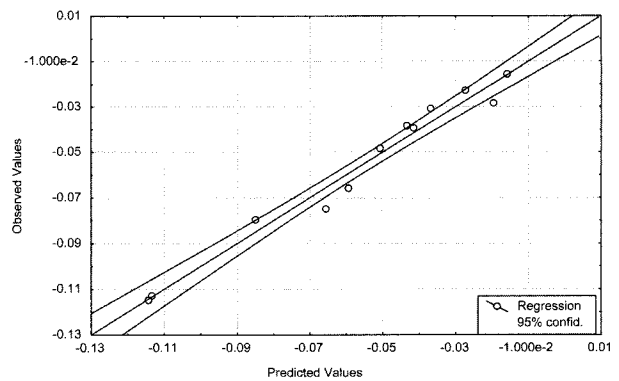


Fig. 9. Regression curve of chlorine decay ratio in S wastewater treatment plants (r = 0.99, r<sup>2</sup> = 0.97, n = 12).

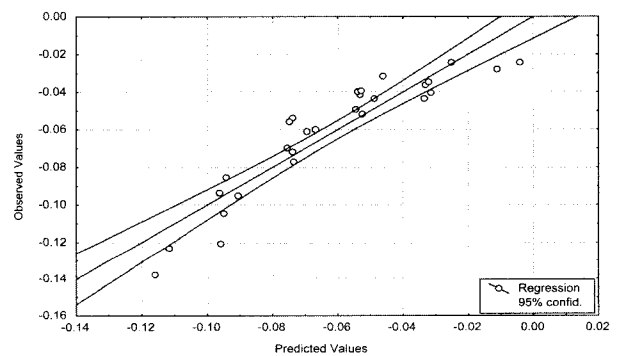


Fig. 10. Regression curve of chlorine decay ratio in A wastewater treatment plants (r = 0.92, r<sup>2</sup> = 0.85, n = 28).

로 볼 때, 질산화된 하수처리수중에 함유되어 있는 아질산성 질소가 결합잔류염소의 감소를 촉진한 것으로 판단된다.

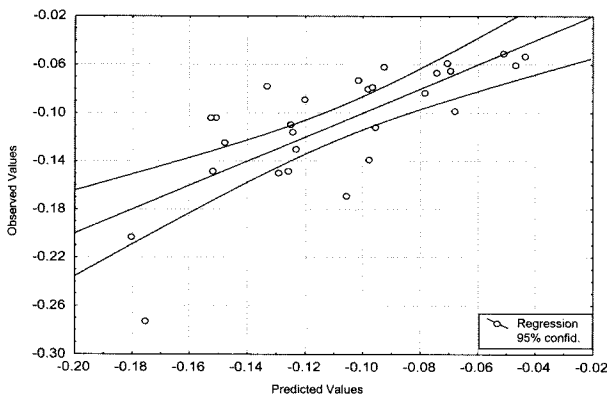


Fig. 11. Regression curve of chlorine decay ratio in wastewater treatment plants ( $r=0.75$ ,  $r^2=0.55$ ,  $n=28$ ).

#### 4. 결론

하수의 염소 소독에 의한 염소 감소율과 영향인자 및 회귀식을 도출하기 위해 3개 하수처리장 방류수에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염소 주입농도에 의한 시간경과에 따른 염소 감소율은 주입하는 염소 농도가 높을수록 감소율도 크게 나타났으며, 염소주입농도에 대한 기울기는 다음과 같다.  
시간경과에 따른 염소농도변화 =  $-0.0519(\text{Cl}_2) - 0.0815$  ( $R^2 = 0.9981$ )
2. 시간경과에 따른 염소 감소율에 영향을 미치는 수질인자는 처리장별로 각각 다르게 나타났는데 주입염소농도가 -0.7, -0.8의 상관계수( $r$ )를 보였고, S하수종말처리장은 암모니아성질소와 대장균군, C하수종말처리장은 UV<sub>254</sub>와 철 농도가 약 0.5 정도의  $r$ 값을 나타내어 특정 오염물질에 의한 염소 감소 영향은 보이지 않았다.  
방류수중의 오염물질에 의한 염소 감소율 회귀분석을 실시한 결과 조사 대상 3개 하수종말처리장 전체에 대한 회귀식의  $R^2$ 가 0.7인데 비해 각 처리장별  $R^2$  값은 C하수종말처리장은 0.94, A하수종말처리장은 0.83, S하수종말처리장은 0.81로 각 처리장별 수질 특성이 회귀식을 보다 잘 나타내어 처리장별 수질특성이 염소 감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.
3. 초기 염소 주입 농도의 시간 경과에 따른 감소 비율을 알아본 결과 초기 염소 주입 농도가 높을수록 감소비율은 낮게 나타났다. 이 결과로 볼 때 하수처리수중에 초기 주입 염소농도가 고농도일수록 감소 비율이 낮아 안정되게 존재할 것으로 판단된다.
4. 하수방류수중의 수중 오염물질에 의한 초기염소농도 감소비율은 대장균군의 살균력에 영향을 미치는 것으로 나타났는데 조사 전체 조사 자료( $n=68$ )에 대하여 상관계수( $r$ ) 0.6의 상관관계를 보였다. 특히 A하수종말처리장의 경우 0.8의  $r$ 값을 나타내어 타 처리장에 비해 높은 상관성을 보였다. 이는 염소 주입농도가 높을수록 감소율이 낮고 대장균의 살균력은 높아지기 때문이다.

이상과 같이 하수처리장 방류수에 염소를 주입할 경우 수질 특성에 따라 염소 감소가 다르게 나타났으며, 하수처리장 수질별로 이에 관여하는 수질인자도 상호 차이가 있었으나 상관성이 높은 수질인자는 없었다. 이는 하수의 경우 수많은 유·무기물이 함유되어 있어 특정 인자와의 반응이 큰 영향을 미치지 않기 때문으로 판단된다.

따라서 향후 하수처리수의 염소 소독시 염소 소모에 대한 특성을 보다 명확하게 규명하기 위해서는 하수의 물리·화학적 수질 특성과 염소 소모의 상관성에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- 노형진, 정한열, *STATISTICA에 의한 알기쉬운 통계분석*, 형설출판사, 서울, p. 459 (2002).
- 백영석, 송민형, 정경훈, 권동식, 이기공, 하수 염소 소독시 소독부산물 발생 특성, *한국물환경학회지*, **20**(3), pp. 275-280 (2004).
- 환경부, *하수처리장 소독시설 설치사업 업무처리일반지침* (2002).
- Yoshihiro, S., Toshiro, M. and Tohru, T., 下水處理水の鹽素消毒によるモノクロラミンの生成とその滅殺速度, *下水道協會誌論文集*, **33**(407) (1996).
- Gang, D. C., Clevenger, T. E. and Banerji, S. K., Modeling Chlorine Decay in Surface Water, *Journal of Environmental Informations*, **1**(1), pp. 21-47 (2003).
- Gowda, T. P. H., *Prediction of Chlorine Residuals in Streams Receiving Sewage Effluent*, Water Resources Paper, Ontario Ministry of the Environment, Water Researches Branch, Toronto (1978).
- John, N. M., David, A. R., John, E. T. and James, K. E., An Integrated Kinetic Model for Chlorine Decay and DBP Formation, *Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts*, **39**(1), March (1999).
- Jolley, R. L. and Carpenter, J. H., A Review of the Chemistry and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species in Chlorinated Water. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, **4**, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich, p. 3047 (1983).
- Milne, G. D., Stanley, S. J. and Smith, D. W., Residual Chlorine Decay in a Broad, Shallow River, *Wat. Res.*, **27**(6), pp. 993-1001 (1993).
- Oliver, J. H., Chung, M. C. and Richard, L. V., Kinetics of Monochloramine Reactions with Nitrate, *Journal of Environmental Engineering*, **120**(4), pp. 859-874 (1994).
- Reckhow, D. A., Ostendorf, D. W. and Billa, M. E., Fate and Transport of Combined Residuals Chlorine in a Small Stream, *J. envir. Eng. Div. Am. Soc. civ. Engrs.*, **116**, pp. 1125-1142 (1990).
- Robert, M. C. and Mano, S., Predicting Chlorine Residuals and Formation of TTHMs in Drinking Water, *Journal of Environmental Engineering*, **124**, pp. 1203-1210 (1998).
- Russell, A. I., *Disinfection '98; The Latest Trends in Wastewater Disinfection* (1998).
- Vasil, D., Benito, J. M. and Robert, E. S., Stoichiometry and

- Kinetics of the Reaction of Nitrite with Free Chlorine in Aqueous Solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **24**(11) (1990).
- Water Environment Federation, *Wastewater Disinfection, Manual of Practice FD-10* (1996).
- White, G. C., *The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfections*, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y. (1992).
- William, B. M., Christine, S. L. and John, Y. L., Predictions of Potential Human Health and Ecological Risks from Power Plant Discharges of Total Residual Chlorine and Chloroform into Rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 2162-2171 (1998).