

γ-선의 조사를 이용한 하수처리장 방류수 처리에 관한 연구

이먼주 · 정영도 · 박순달
한국원자력연구소

A Study on the Treatment of Secondary Effluent by γ -ray Irradiation

Myun-Joo Lee · Young-Do Jeoung · Soon-Dal Park
Korea Atomic Energy Research Institute

Abstract

This study was carried out for the purpose of industrial reuse of effluent released from activated sludge unit by γ -ray irradiation technique. The dissolved organic carbon in the effluent of an activated sludge unit is mostly refractory or inert material which are difficult to be degraded by micro organism. The effluent generated from activated sludge unit was irradiated with Co^{60} γ -ray under condition of air bubbling. The effects of irradiation on the pH, COD, TOC, color, molecular weight distribution were investigated by membrane filtration and u.v.-spectrum analysis. With increasing dose, the TOC was decreased smoothly. The COD was increased at lower dose, while the COD was decreased at higher dose. The TOC and COD, however, were decreased smoothly when TiO_2 was added to the solution. It was thought that the differential decreasing trend of COD and TOC in according to the absence or presence of TiO_2 was due to the molecular weight distribution shifted from group of higher molecular weight to group of lower one which are more easy to be decomposed. The removal efficiency of color was 71.5% and it was increased to 85.7% when TiO_2 was added to the solution. The γ -ray irradiation was effective on the production of chlorine.

Key words : dissolved organic carbon, γ -ray, TOC(total organic carbon)

I. 서 론

급속한 산업 발달로 인한 대도시로의 인구 집중 현상과 경제 및 산업 발전에 따르는 생활 수준 향상으로 인하여 물의 수요 급증이 야기되었으며,

이를 보완하기 위하여 다목적 댐을 건설하여 대처하여 왔다. 그러나 지속적인 물 사용량의 증가에 대하여 환경문제, 댐의 막대한 건설비 등이 문제시되고 있다. 우리 나라의 수자원 현황을 살펴보면 연평균 강수량 1,274mm로 세계의 연평균 강수량인 약 973mm 의 약 1.3배에 해당하고 있으나

인구 1인당 연평균 강수량으로 환산하여 보면 세계 평균치의 1/11에도 미치지 못하고 있는 실정이다. 지하수 부존량은 그 대수층이 얇고 개발에 있어서 기술적, 경제적 타당성이 매우 적다. 유역별 수자원 부존량과 용수 수요가 균형을 이루고 있지 않으며, 더구나 용수 수요가 하구 지역에 집중되어 있는 것도 중요한 문제점이며, 농약과 비료의 남용, 생활 하수 및 산업 폐수의 무절제한 방류로 인한 수질오염 역시 수자원의 이용을 제한하는 중대한 요소이다.

용수에 대한 수요의 증가가 계속됨에 따라 수자원을 유용하게 이용할 수 있는 대책으로는 해수의 담수화, 댐건설, 농업용수 등의 잉여수와 같은 직접적 수도 수원 확보 대책, 중수도와 같은 간접적 수도 수원확보가 있다. 중수도란 음용수와 같은 정도의 청정도가 요구되지 않는 용도에 대하여 각 용도에 적합한 수질의 물을 급수하는 것을 의미한다. 따라서 수도 수원의 확보가 곤란한 지역의 수도수 공급 상황을 완화할 수 있으며, 과급효과로서 갈수시의 대책과 하수도의 수량 부하 경감을 들 수 있다.

일반적인 하수처리방법에는 1차처리, 2차처리, 3차 고도처리로 나누고 있으나 중수도의 경우 유입

되는 원수의 수질과 용도에 의해 요구되는 목표수질에 따라 그 처리방법이 크게 달라진다. 처리방법별로 구분한다면 물리화학적 처리방법, 생물화학적 처리방법으로 나눌 수 있다. 물리화학적 처리방법의 고차처리에 속하는 오존산화의 경우는 냄새, MBAS(methylene blue active substances), 유기물 등의 부분적인 분해와 같은 선택적 산화분해의 단점을 가지고 있다.¹⁾ 또한 한외여과의 경우 오염물 분자량의 대소에 따라 좌우되며, 탁도, 색도, MBAS, COD, BOD 등의 제거가 우수하지만 물의 회수율이 낮은 단점이 있다. 그러나 γ선을 사용할 경우 오염물의 분해, 색도의 감소, 미생물의 살균등 장점이 있다.^{2,3)} γ선을 용액에 조사하게 되면 용액 내에 반응성이 매우 높은 OH·, e_{aq}⁻, H₂O₂ 등이 생성되어, 이들에 의해 용액내의 오염물질이 분해되는 것이다.

본 연구는 γ-선을 이용한 중수도 생산의 기초 연구를 수행하였으며, 본 연구의 목적은 γ선을 이용한 중수도의 생산에 앞서서 실험을 통하여 얻어진 자료를 바탕으로 실용화로의 적용가능성 평가에 있으며, 촉매로써 TiO₂를 사용할 경우에 대한 비교 평가를 하였다.

Table 1. Characteristics of the secondary effluent from municipal wastewater treatment facility (mg/L)

Variables	Concentration	Variables	Concentration
Total colonies	4,700(CFU/ml)	Pb	ND
Coliform group	Positive	Cr ⁻⁶	ND
Hardness	100	Al	0.03
COD _{Cr}	24.7	BOD	9.11
Color(ADMI)	26	SS	3.33
TSS	347	Fe	ND
Odor	Unavailable	Mn	0.079
Taste	Unavailable	Cu	ND
Cl ⁻	35	Zn	0.003
NO ₃ -N	2.3	Hg	ND
SO ₄ ⁻²	64	As	ND
CN	ND		
F	ND		

*ADMI(American Dye Manufacturers Institute)

II. 실험재료

1. 실험재료

본 연구를 위한 원수로는 T 하수처리장의 최종 방류수를 사용하였으며, 실험을 위한 시료는 모래 여과후 여액을 사용하였다. 시료의 수질특성에 관하여 Table.1에 나타내었다. 국내의 공업용수에 대한 수질기준은 수역관리를 위한 행정목표로서의 공업용수 기준으로 하수처리 수를 재처리하여 공업용수로 재이용시 별도로 규정된 수질기준은 없으며, 수도법에 의하면 "공업용수로 쓰는 중수에 대하여는 사용목적에 따라 별도의 수질목표를 설정하여 유지관리 할 수 있다"고 규정되어 있다.

WPCF(Water Pollution Control Federation)에서 제시한 냉각수로서의 수질기준, Cl^{-1} 500mg/L, TDS 500mg/L, 경도 650mg/L, 알카리도 350 mg/L, pH 6.9-9.0, BOD₅ 25mg/L, Ca²⁺ 50mg/L에 는 만족하지만 공정수로서는 만족하지 못하다. 공정수의 경우 미국 Utah주에서는 BOD₅≤10mg/L, TSS ≤5mg/L, total coliform ≤3/100 CFU/L로 규정하고 있으며 Texas의 경우 BOD₅≤30mg/L, fecal coliform≤200/100ml로 규정하고 있다. 수질 분석결과에서 알 수 있듯이 주로 문제시 되는 것이 COD, Color, 미생물 항목이며, 방사선조사에 의해 제거 가능한 항목이 주를 이루고 있으므로 하수처리장의 방류수를 방사선을 이용하여 재처리

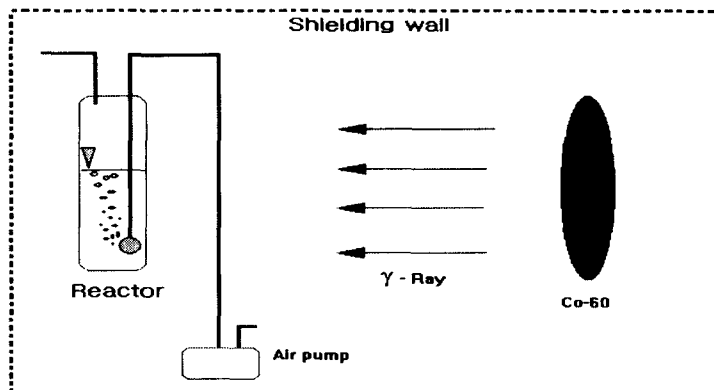


Fig. 1. Schematic drawing of the irradiation process by Co-60.

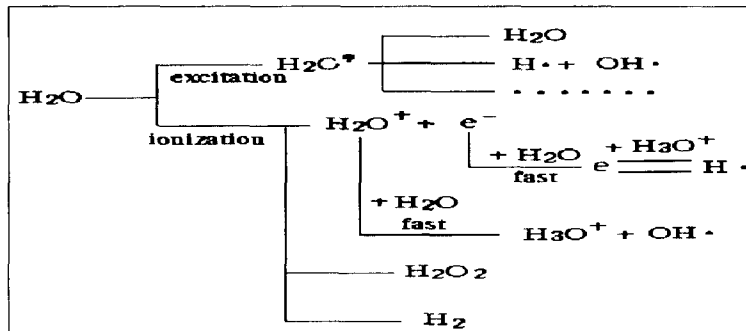


Fig. 2. Mechanisms of radical production in solution by irradiation.

하여 중수를 생산하는 것이 가능하다고 사료된다.

2. 실험방법

방사선원으로는 Co-60을 사용하였다. 방사선량은 3.75×10^5 rad/h이며, 실험평가는 방사선 조사량에 따른 수질의 변화를 보았다. 시료가 500ml가 들어있는 1L 반응기에 오존이 소량 함유되어 있는 조사실내의 공기를 2L/min으로 폭기하면서 반응시간 동안 시료에 방사선을 조사시켰다. 이때 조사량은 0~1.5Mrad로 하였다. 미생물 멸균을 위한 실험에서는 조사량을 0.5kGy까지 조사하였다. 1Mrad는 10kGy에 해당하는 양을 뜻한다. 조사실내의 오존함량은 작업종사자의 건강 및 시설의 유지를 위하여 계속적으로 가스배기팬이 작동을 하며, 방사선의 조사시간 등에 의해 매우 변화가 크므로 정확한 농도조사가 이루어지지 않았다. 조사실내 조사 형태를 Fig. 1.에 나타내었다. 방사선을 용액에 조사시키면 용액내에 OH·와 같은 활성인자가 생성되며, 이들 라디칼에 의해 용액내 유기물질의 분해가 이루어 진다. 이에 관한 기사를 Fig. 2.에 나타내었다. 실험결과는 TOC, COD, color, U.V. spectrum, total chlorine으로 평가를 하였으며, 효율의 증진을 위하여 광촉매로 많이 사용하고 있는 TiO₂를 첨가하여 이의 효과도 살펴 보았다. COD, color, U.V. spectrum, total chlorine은 HACH의 DR-4000을 이용하여 분석하였으며, TOC는 Ionics TOC-1555B를 이용하여 분석항목을 분석, 평가 하였다. 방사선조사 전·후의 미생물 멸균상태를 조사하기 위하여 시료를 0.85% NaCl용액으로 희석

한 후 용액을 MacConkey 한천배지와 혈액한천배지에 도말하여 37℃에서 24시간동안 배양하여 total colony를 계수하였다.

III. 실험결과

1. TOC, COD 및 OD의 변화

하수처리수를 γ-ray로 조사 시킨 후 조사선량에 대한 COD와 OD(Optical Density)의 변화를 Fig. 3.에 나타내었다. TiO₂를 첨가하지 않은 경우 초기 CODCr이 24.7mg/L로 부터 조사량에 대하여 약간 증가하다가 21mg/L까지 감소하는 경향을 나타내고 있으며, TiO₂를 첨가한 경우 계속적으로 감소하여 1.5Mrad에서 10.8mg/L로 감소하였다. TiO₂를 첨가하지 않은 경우에 비해 첨가한 경우 3.7배정도 COD감소효율이 증가하였다. 그러나 TOC의 경우 지속적인 감소를 나타내고 있으며 조사량 1.5Mrad에서는 각각 38.7, 47.5% 제거효율을 나타내고 있다.

TiO₂를 첨가하거나 첨가하지 않은 경우 모두 분해가 용이한 물질이 방사선 조사에 의해 분해가 되므로 전체적으로는 TOC가 감소를 하였지만, TiO₂를 첨가하지 않은 경우 COD가 증가를 하다가 감소를 한 이유는 조사량이 증가함에 따라 난분해성 물질이 분해가 용이한 물질로 변화하므로 전체적으로는 COD가 용이한 물질이 증가를 하여 COD를 증가시킨 이유로 작용을 하였다. 따라서 조사되어진 방사선이 가지고 있는 에너지의 대부분이 난분해성 물질을 분해성 물질로 변화시키기

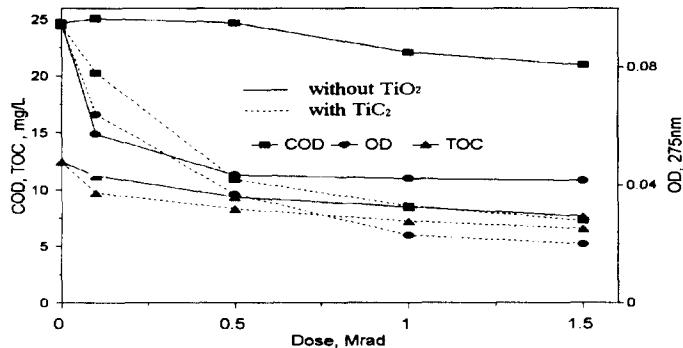


Fig. 3. Variation of TOC, COD and OD of the secondary effluent by irradiation.

위해 대부분이 사용되었다고 생각할 수 있다.

TiO₂를 첨가한 경우 COD, TOC가 둘다 감소를 하였다. 이것은 TiO₂의 촉매작용에 의해 적은 양의 에너지 만으로도 난분해성 물질의 분해가 용이하며, 대부분의 조사에너지가 유기물질을 분해하기 위해 사용되어 COD, TOC가 감소하였다고 생각된다.

이와 같은 결과는 조사량에 따른 TOC의 변화와 OD275의 변화 비교로부터도 알 수가 있다. OD275 부근에서의 흡광도는 용액내에 유기물질이 용존되어 있다는 것을 나타내며, 이 값으로 부터 용존유기물질의 농도를 유추해 내기도 한다.⁴⁾ OD275의 값이 두 경우 계속적으로 감소하는 것은 용존유기물질의 양이 감소하였다는 것을 뜻하지만, TiO₂를 첨가하지 않은 경우보다 첨가한 경우의 변화가 크다는 것은 조사되어진 에너지의 대부분

이 유기물질의 분해에 사용되었다는 것을 나타낸다.

2. 색도와 pH의 변화

Fig. 4는 γ 선 조사량에 따른 색도의 제거 결과를 나타낸것으로, 조사량이 1.5Mrad 정도일때 색도의 제거율은 TiO₂를 첨가하지 않은 경우 71.5%이며, TiO₂를 첨가한 경우 85.7%로 나타났다. 색도를 유발하는 파장과 제거되어지는 색도영역을 살펴보기 위하여 이차 방류수와 1.5Mrad의 선량으로 처리한 시료의 U.V. spectrum 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 이차 방류수의 spectrum에서 특별히 색도를 유발하는 파장을 찾을 수는 없으며, 400nm 이하에서 흡광도가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 하수 처리수 내에 존재하는 용존유기물질로 인한 것이며, 조사량이 증가함에 따라 용존유기물질이 분해되어 400nm이하에서의 흡광도가 감

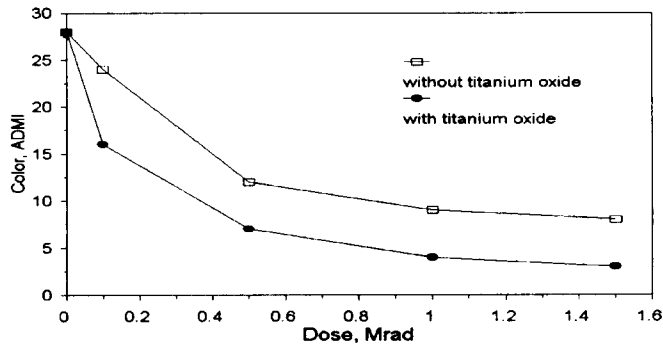


Fig. 4. Effect of titanium oxide on color treatment by gamma ray.

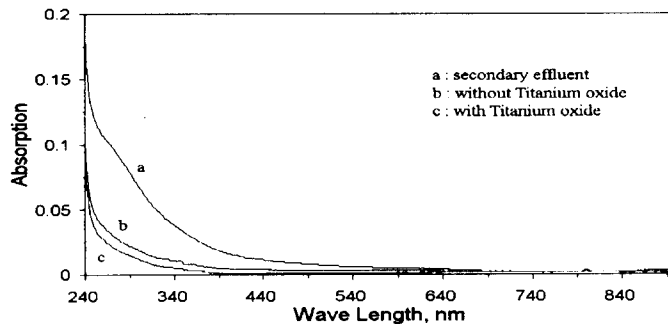


Fig. 5. Effect of titaniumun oxide on treatment of secondary effluent by gamma ray.

소함을 볼 수 있다. 하수처리수내에 존재하는 용존 물질의 대부분은 humin 물질이며, 270nm 부근에서 흡광도를 유발하는 것으로 알려져 있다. 따라서 방사선 조사시 색도의 감소는 humin물질의 분해로 인한 것으로 생각된다.⁵⁾

조사량에 따른 시료용액의 pH변화를 Fig. 6에 나타내었다. 조사전 시료의 pH는 6.8에서 조사후 7.9, 7.8로 변화하였다. 이것은 humin물질을 구성하고 있는 구성성분의 대다수가 -COOH, -OH, 페놀-OH로 이루어져 있으므로 유기물 분해시 OH가 humin물질로 부터 떨어져서 조사후 용액의 pH를 증가 시켰다고 사료된다.⁵⁾

3. Total chlorine의 변화

실험에 사용된 방류수에 함유되어 있는 염소이온의 농도는 52ppm정도이며, chlorine은 존재 하

지 않는다. 방사선으로 조사후 시료용액의 total chlorine을 측정하여 보면 조사량에 대하여 증가하였다는 것을 알 수 있으며 결과를 Fig. 7에 나타내었다. TiO₂를 첨가한 경우 1.5Mrad에서 0.36 ppm, TiO₂를 첨가하지 않은 경우 0.43ppm으로 증가하였다. 이는 방사선 조사에 의해 생성된 OH라디칼이 시료용액에 존재하는 염소이온과 반응하여 형성된 것으로 사료된다.⁶⁾

4. 분자량 분포변화

조사전과 조사후의 시료에 존재하는 분자량 분포를 ultra-filtration법으로 조사하였다. 조사후의 시료는 TiO₂를 첨가하지 않고 0.5Mrad, 1.5Mrad조사된 시료와 TiO₂를 첨가하여 0.5Mrad, 1.5Mrad 조사한 시료들의 TOC를 측정하여 검토하였다. 분자량 범위는 10,000이상, 3,000<M.W. <10,000, 1,000<

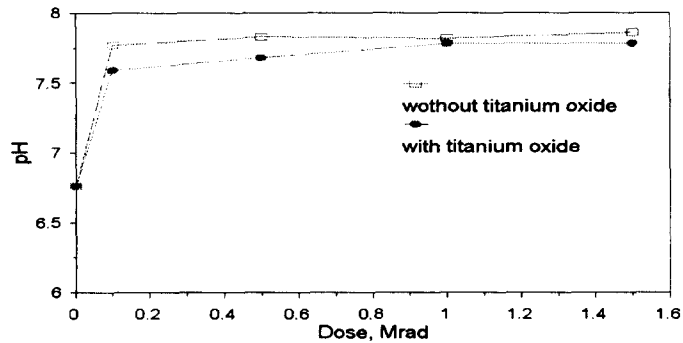


Fig. 6. Variation of pH of the irradiated sample.

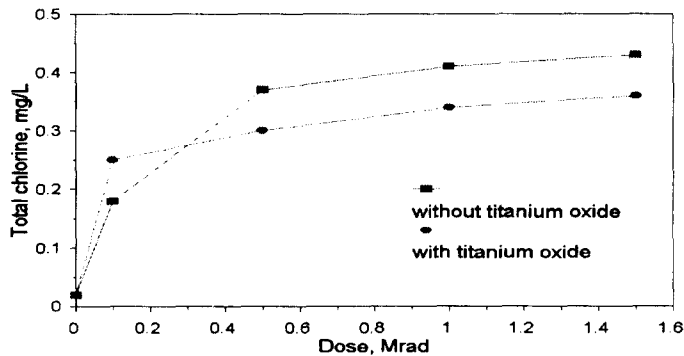


Fig. 7. Variation of total chlorine by gamma ray irradiation.

M.W. <3,000, 500 < M.W. <1,000, 500 < M.W. 의 5 가지 경우로 하였으며 Fig. 8.에 각 분자량과 조사 량에 대한 TOC값을 나타내었다.

TiO₂를 첨가하지 않은 경우 0.5Mrad에서는 각 분 자량 별로 초기 TOC값보다 작아 졌으나 1.5Mrad에 서는 M.W.<500의 TOC가 증가하였다. 이것은 분해 가 용이한 물질이 낮은 조사량에서 분해가 되며, 계 속적인 조사로 인하여 분자량이 큰 물질이 분자량이 500이하의 물질로 분해되었다고 사료된다. TiO₂를 첨가 한 경우 0.5Mrad에서는 분자량이 300<M.W. <1,000, M.W.<500인 물질이 증가하였다. 이것은 TiO₂의 촉매작용에 의해 분해가 용이한 물질이 0.5Mrad 보다 작은 조사량에서 분해가 되었으며, 0.5Mrad 에서는 분자량이 큰 물질이 일부는 작은 분 자량으로, 일부는 CO₂와 H₂O로 분해가 되었다는 추 정을 Fig. 3.에서의 TOC결과와 비교하여 할 수 있 다. 또한 1.5Mrad 조사하였을 경우 분자량 M.W.

<500인 물질만이 증가하였다. 이는 낮은 조사량에 서 분해된 물질들이 계속적인 조사로 인해 상당량이 CO₂와 H₂O로 산화가 되고 일부분이 M.W.<500인 물질로 남은 것으로 사료된다. 하지만 50% 이상의 물질이 여전히 시료에 남아있다는 것을 Fig. 8. 9.에 서 알 수 있다. Fig. 9.는 각 분자량에 대한 TOC percentage를 나타낸 것이다. 대부분의 물질이 분자 량 M.W.>10,000, M.W.<500인 물질로 남아있는 것 을 확인할 수 있다. 방사선 조사로 인해 분해되어 생 성된 물질들의 발암성 및 돌연변이성등에 관한 연구 결과 안전하다는 결과들이 발표된 바 있다.^{2,7,8)}

5. 미생물의 변화

하수처리장 방류수를 단순히 γ -ray만 조사한 경우와 aeration을 병행하면서 처리한 경우의 미생 물 균수의 변화를 살펴보았으며, Fig. 10.에 나타내 었다. 처리전 방류수의 세균수는 5.8×10^3 /ml였으나

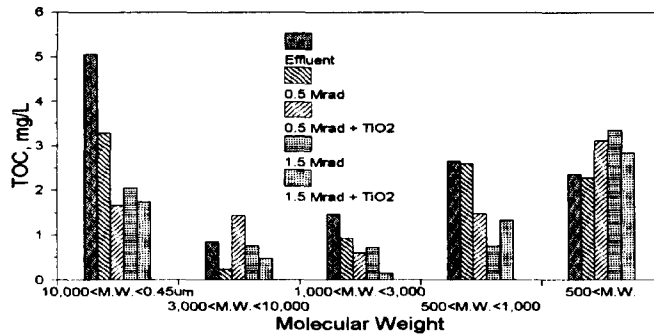


Fig. 8. Effect of irradiation on molecular weight distribution of secondary effluent.

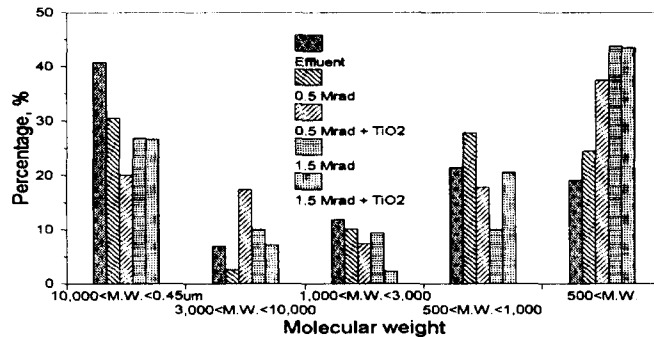


Fig. 9. Percentage of TOC on molecular weight distribution of secondary effluent.

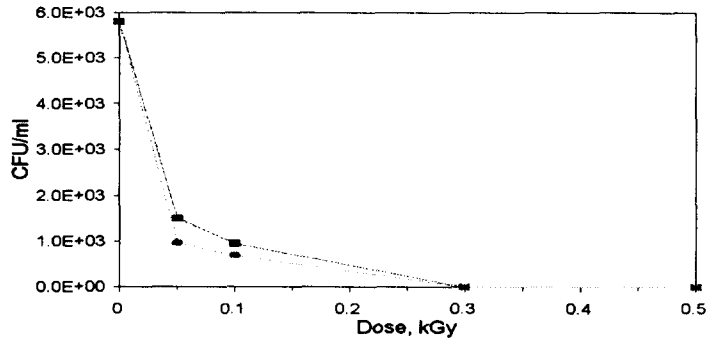


Fig. 10. Reduction of colony forming unit of bacteria by gamma ray irradiation and aeration/gamma ray.

γ-ray만을 0.05kGy조사한 시료에서는 1.5×10^3 /mL, aeration을 병행한 시료에서는 6.9×10^2 /mL로 나타나 방사선 조사에 따른 세균수의 급격한 감소를 확인 하였으며 방사선의 조사량이 증가함에 따라 균수의 감소는 증가되어 0.3kGy조사한 경우에는 대상수내 세균을 확인 할 수 없었다.

IV. 결 론

하수처리장 방류수를 수원으로써 γ-선을 이용한 중수 및 공업용수의 생산에 관한 연구결과 아래의 결과를 얻었으며, 이는 γ-선을 이용한 중수생산의 가능성을 보여주는 것이다.

1. 조사량과 TiO₂의 첨가여부에 따른 용존유기물의 제거효율은 1.5Mrad에서 38.7%, TiO₂ 분말 첨가시 47.5%로 각각 나타났다. TiO₂를 첨가 할 경우 처리시간의 단축과 향상된 처리수를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.
2. 하수처리장 방류수에서 용존 유기물질로 인해 가장 문제시 되고 있는 색도의 제거효율은 TiO₂을 첨가하지 않은 경우 71.5%, 첨가한 경우 85.7%로서 대부분의 색도가 제거되었다.
3. 방류수에 존재하는 염소이온으로부터 γ-선의 조사에 의해 chlorine이 형성 되었으며, TiO₂를 첨가하지 않은 경우 0.43ppm, 첨가한 경우 0.36ppm이 생성 되었다. 따라서 이들 물질에 의해 잔류살균 효과를 얻을 수

있을 것으로 사료된다.

4. TOC를 이용하여 조사량에 따른 분자량 분포를 조사한 결과 조사초기에는 분해성이 높은 물질의 우선 분해가 일어나고, 조사량이 증가함에 따라 고분자 물질이 저분자 물질로 변화하는 것을 알 수 있으며, TiO₂를 첨가 하였을 경우 TiO₂의 촉매 작용에 의해 분해반응이 가속화 되는 것으로 사료된다.
5. γ-ray에 의한 하수처리수의 재처리시 0.3kGy 정도의 조사량만으로도 미생물 멸균효과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Bruno Langlais, David A Reckhow, Deborah R. Brink : Ozone in water treatment application and engineering, Lewis Publishers, 1981.
2. Takeda A. : Utilization of radiation on treatment of raw water, Radioisotopes, 37, 416-422, 1988.
3. Akihisa S, Hidehiko A : Development of techniques in radiation treatment of water., Radioisotopes, 34, 570-590, 1985.
4. 小倉紀雄 : 天然水および汚濁水の紫外吸収スペクトル”, 水處理技術, 16, 5, 415-424, 1975.
5. Hidehiko Arai, Michimasa Arai, Akihisa Sakumoto : Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of

- radiation and ozone, *Wat. Res.*, 20, 7, 885-891, 1986.
6. G. G. Jayson, B. J. Parsons, A. J. Swallow : Some simple, high reactive inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1, 69, 1597-1607, 1973.
 7. CL. Gallien, P. Icre, C. Levailiant, A. Montiel : Preliminary investigations in water treatment with high energy electron beams, *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 775-787, 1977.
 8. Masakazu Furuta, Yasushi Hosokawa : Mutagenicity test of gamma-irradiated humus in aqueous solution for the safety evaluation of irradiated water, *Radiat. Phys. Chem.*, 30, 1, 17-19, 1987.