

하수처리장 방류수 색도 제거에 관한 연구

이면주 · 정영도 · 진준하
한국 원자력 연구소

A Study on the Color Removal in the Secondary Effluent

Myun-Joo Lee · Young-Do Jeoung · Joon-Ha Jin
Korea Atomic Energy Reserch Institute

Abstract

A study on the color removal by irradiation of γ -ray was carried out to reclaim the secondary effluent for the purpose of industrial water. Coagulation, ozone and ion exchange methods were compared. It could know that irradiation method was the most effective in color removal. The color was removed by 87.5% at 0.5 Mrad and it was increase with dose. High removal efficiency could be obtained in low pH and low concentration of CO_3^{2-} . This process can be applied to the treatment of secondary effluent and is considered to be one of the most useful tertiary treatment.

Key words : Irradation, γ -ray, color

I. 서 론

용수에 대한 수요증가가 계속됨에 따라 수자원을 유용하게 이용할 수 있는 대책으로는 해수의 담수화, 댐건설, 농업용수 등의 잉여수와 같은 직접적 수도수원 확보대책, 중수도와 같은 간접적 수도수원 확보가 있다. 중수도란 음용수와 같은 정도의 청정이 요구되지 않는 용도에 대하여 각 용도에 적합한 수질의 물을 급수하는 것을 의미한다. 따라서 수도수원의 확보가 곤란한 지역의 수도수 공급상황을 완화할 수 있으며, 파급효과로서 갈수시의 대책과 하수도의 수량부하 경감을 들 수 있다.

중수도 생산에서 중수도 생산기준항목 중의 하나가 색도이다. 색도를 가지고 있는 물은 사용자

에게 불평을 낳게하는 가장 큰 원인이며 때에 따라서는 냄새와 맛을 유발하게 한다. 일반적으로 색도는 자연적으로 발생된 가시광선을 흡수하는 무기, 유기물질로부터 유래한 것이며, 이러한 물질의 상태와 물질의 분자는 물의 근원에 따라 변한다. 자연 유기물(흙산)에 의한 색도의 유발은 금속물질과 자연유기물과의 착화합물에 의한 것이다. 색도를 감소시키기 위한 일반적인 방법으로는 산화제를 투입하는 것이지만 완전하게 처리하지는 못한다. 이때 발생하는 기작에 대해서는 완전하게 밝혀지지 않았지만, 가시광선을 흡수하는 부분을 공격하여 빛을 흡수하지 못하는 다른 화학종으로 변환하는 것으로 알려져 있다. 오존의 경우 탄소다중 결합, 금속산화물을 공격하여 가시광선을 흡수하는 착화합물의 결합을 파괴한다¹⁾. 색도는 용

존물질에 의한 색도, 분산 부유물질의 산란(Rayleigh scattering)에 의한 색도로 나눌 수 있다. 이들에 의한 색도는 겉보기 색도(apparent color)와 진색도(true color)로 구별할 수 있다. 겉보기 색도는 빛의 흡수와 산란에 의한 색도를 합한 것이고, 진색도는 오로지 용존화학종에 의한 색도만을 의미하는 것으로써 400~800 nm의 빛을 흡수하는 물질 또는 200~400 nm범위에서 발광하는 물질이 존재하는 것을 의미하기도 한다. 이들 물질에는 polyaromatic structure, 치환된 방향족 물질, 착화합물(색소류, 흡산, 과망간이온, 망간 또는 철이온과 결합한 흡산)등이 있다. 모든 방향족 물질이 색도를 유발하는 것은 아니지만 흡산형태의 물질이 색도에 크게 기여를 할 때 일반적으로 방향(aromaticity)족도 색도에 기여를 한다.²⁾

본 연구는 γ -ray를 이용하여 중수도를 생산하는데 있어서 γ -ray에 의한 색도 제거 효율과 u.v.-spectrophotometer를 이용하여 색도 특성을 파악하고, 물리·화학적 공정인 응집 침전, 오존 산화, 이온교환이 색도 제거에 미치는 영향을 u.v.-spectrophotometer로 파악하여 색도 제거를 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서 D하수종말처리장의 방류수를 모래여과탑을 통과시킨 후 여과액을 대상으로 하였으며, 여과액의 색도는 평균 19ADMI(America Dye Manufacturers Institute)에 카라멜 색을 띄고 있다. 모래여과탑의 특성과 모래여과후의 수질특성은 Table 1.과 같다. 색도는 진색도(true color)만을 대상으로 하였다.

색도 측정 및 분광 분석(u.v. spectrum)은 HACH MR-4000으로 분석하였다. 오존 산화를 위하여는 오존발생기를 사용하였으며, 오존발생율은 standard method의 요오드 산화 방법⁴⁾으로 하였다. γ -ray는 Co^{60} , 응집 침전은 Alum을 사용하였다. 이온교환수지로는 음이온 DOWEX-1(Sigma), 양이온 DOWEX-50W(Sigma)를 사용하여 0.21 ml/

Table 1. The characteristics of the sand filter and sample solution.

Sand filter		Sample solution	
Depth	0.39 m	color	19.0 ADMI
Porosity	0.39	SS	3.0 mg/L
Filtering velocity	6.635×10^{-3} m/sec	COD _{Cr}	13.1 mg/L
Sand diameter	6×10^{-3} m	-	-
Head loss ³⁾	0.97 m	-	-

sec로 용액을 통과 시키었다.

2. 실험방법

방사선조사실내에 반응기를 설치하고 공기로 폭기를 하면서 방사선을 조사하였다. 방사선량은 3.75×10^5 rad/h, 시료의 양은 500 ml, 조사량은 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 Mrad 이었다. 오존산화의 경우 오존발생량을 3.2, 4.2, 48.2 mg/min으로 하여 시간에 따른 색도의 제거효율을 보았다. 이온교환수지의 경우 지름 1 cm, 높이 10 cm의 column에 수지를 충전하여 시료를 0.21 ml/sec로 통과시켰다. 응집침전의 경우 alum을 20~100 mg/L를 1차 침전지를 통과한 1차 유출수에 투입하고, 급속교반과 완속교반을 거친 후 30분 침전하여 상등액의 탁도를 분석하여 최적의 응집제 투여량을 결정하고, 최적의 응집제 투여량으로 처리한 상등액을 방사선으로 재처리한 후 비교 분석하였다.

III. 실험결과

1. γ -선에 의한 색도의 제거

Co^{60} 에 의해 발생된 γ -선을 시료 250 ml가 들어 있는 용기에 조사실 내의 공기를 폭기시키면서 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 Mrad 조사하였으며, 이에 따른 색도제거 결과는 Fig. 1.과 같다.

방사선을 0.5 Mrad 이상으로 조사할 경우 색도는 5이하로 일정한 값을 나타내고 있어 방사선조사에 의해 대부분의 색도가 제거되었음을 알 수

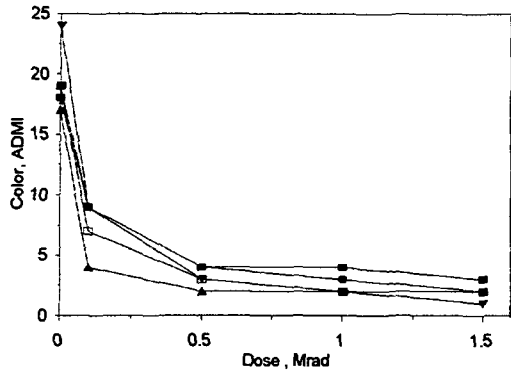
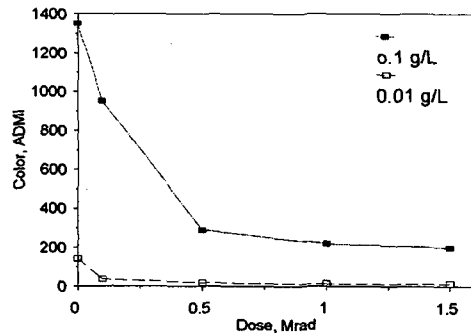


Fig. 1. Variation of color with dose in secondary effluent.



(a)

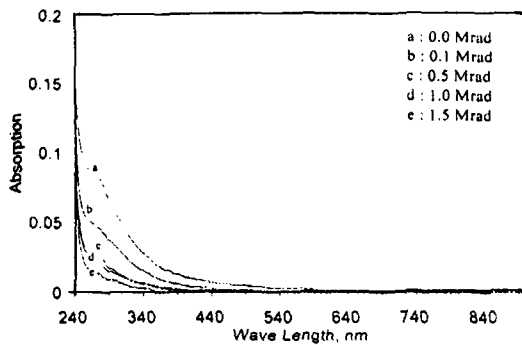
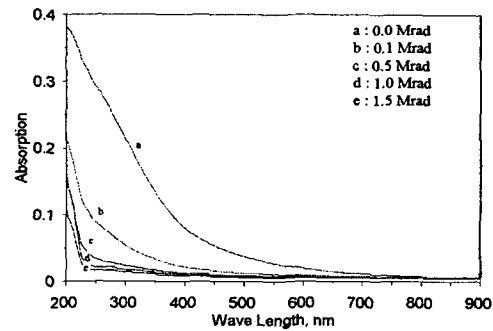


Fig. 2. Spectra of the irradiated solution with dose.



(b)

Fig. 3. Variation of color(a) and u.v-spectra(b) of humic acid solutions with dose.

있다. Fig. 2는 방사선조사시료를 uv-spectrophotometer를 이용하여 분광분석을 한 결과이다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 휴민물질이 흡광되는 영역인 파장 240~340 nm에서 흡광이 일어나는 것을 볼 수가 있으며, 다른 영역에서 관심을 가질 만한 피크가 나타나지 않았다. Fig. 2의 a~e를 비교하여 보면 가시광선 영역인 400 nm 이상의 영역보다 240~400 nm까지의 영역에서 흡광의 주된 감소가 있는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 하수처리장의 유출수 중에는 주로 용존상태의 휴민물질이 주를 이루고 있다는 것을 뜻하기도 한다⁵⁾. 본 실험에서 사용한 유출수 내의 휴민물질(humic substrate)의 농도를 amberite XAD-8수지를 이용하여 측정된 결과 48.4 mg/L인 것으로 나타났다⁶⁾. 따라서 본 연구에 사용된 시료 역시 대부분의 용존 유기물질이 휴민물질이며, 이들이 색

도를 유발시키는 주성분이었을 것으로 사료된다.

Fig. 3은 시료 중의 용존유기물이 휴민물질일 것으로 가정하고 이들에 대해 방사선조사를 한 후 색도 분해정도를 파악하기 위해 Aldrich humic acid(H1675-2, sodium salt)용액 0.1, 0.01 g/L을 대상으로 γ 선을 조사한 뒤의 색도와 휴믹산 0.01 g/L에 대한 조사전과 조사후의 uv-spectrum결과를 보여주고 있다.

0.01 g/L 휴믹산의 경우 0.5 Mrad 방사선조사에 의해 색도가 86% 제거된 것으로 보아 분해가 활발히 진행되었음을 Fig. 3(a)에서 알 수 있다. Fig. 3(b)는 0.01g/L의 휴믹산 농도에 대한 분광분석 결과로써 200~400 nm의 범위에서 분해가 일어나는 것을 알 수가 있다.

Fig. 4.는 색도 제거효율에 대한 pH의 영향을 나타낸 결과로써 pH가 증가함에 따라 처리효율은 서서히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이때 방사선 조사량은 1.0 Mrad 로 고정시켰다. 이와같은 결과는 방사선조사량을 크게 증가시켜도 색도제거효율은 크게 증가하지 않고 일정하게 유지되는 것파도 밀접한 관계가 있을 것으로 생각한다. 휴믹산을 방사선조사 할 때 pH가 변하는 것은 휴믹산의 구성원이 페놀기, 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH)로 이루어져 있기 때문에 분해가 일어날 경우 pH의 상승요인이 된다⁷⁾. Hidehiko A.등도 휴믹산용액을 조사한 경우 용액의 pH가 증가하는 결과를 보고한바 있다⁸⁾.

Fig. 5.는 방사선조사에 의한 색도제거시 탄산이온의 영향을 파악하기 위해 시료의 초기 pH를 3으로 조정하고 탄산이온을 제거하기 위하여 질소

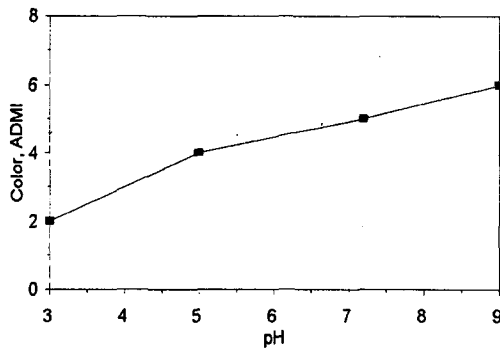


Fig. 4. Effect of pH on the decrease of color of the secondary effluent by irradiation.

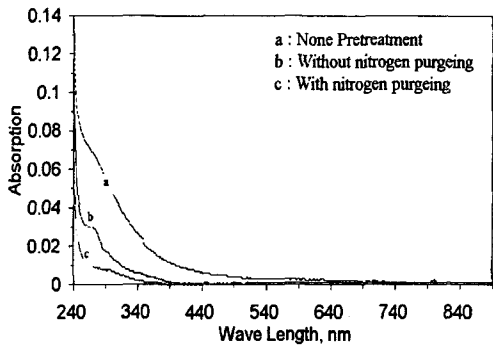


Fig. 5. Effect of carbonate ion on degree of color reduction for secondary effluent by irradiation.

가스로 폭기한 후 1.0 Mrad로 조사한 분광학적 결과를 나타낸 것으로. 탄산이온을 제거한 시료의 경우가 제거하지 않은 경우보다 효율이 증가함을 알 수가 있다. 이것은 물에 방사선을 조사하게 되면 생성되는 OH· 과 물중의 탄산이온의 반응속도가 매우 빠르기 때문에 탄산이온이 존재하게 되면 OH· 와 반응하여 OH· 농도를 감소시키기 때문이다.

2. 응집침전에 의한 색도제거

하수처리장의 폭기조로 유입되는 오수를 생물학적 처리과정을 거치지 않고 단순히 응집처리후 얻어진 유출수의 색도를 분광학적으로 분석하고, 비교를 위해 하수처리장의 생물학적 처리를 거친 후 얻어진 유출수의 분광학적 특성을 함께 분석하였다. 또한 단순히 응집처리를 한 후 얻어진 시료에 대해서도 방사선 조사후 색도 제거효율을 비교하였다.

Fig. 6(a).은 생물학적 처리를 거친 방류수의 분광학적 결과이며, (b)는 하수처리장의 폭기조로 유입되는 오수에 대한 결과이다. Fig. 6.의 (c)는 응집침전 후 얻은 시료에 대한 결과이다. Fig. 6(a).와 (b)에서 볼 수 있듯이 흡광도에서 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 생물학적 처리를 거치면서 미생물에 의한 유기물질 분해, 생성에 의한 결과로 사료 된다. 생물학적 처리를 거친 방류수를 방사선 조사 할 경우 250 nm 이상의 영역에서 흡광도값이 감소하는 것을 Fig.2에서 볼 수 있었다. 하지만 250 nm 이하의 범위에서는 흡광도의 감소가 거의 일어나지 않았다. 이것은 하수의 재이용에 있어서 높은 품질의 수질을 원하는 경우 생물학적 처리를 거친 방류수를 사용하는 것 보다는 생물학적 처리에 의해 새로운 용존유기물을 형성시키지 않는 응집침전과 같은 물리화학적 처리를 행한 방류수를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 나타낸다. 응집침전 후 상등액을 방사선 조사한 결과는 Fig. 7.에서 볼 수 있듯이 색도제거 측면에서 생물학적처리후의 방류수를 방사선조사한 결과와 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 향후 하수처리의 재이용 관점에서 방사선조사법을 적용할 경우 하수는 일반적으로 생물학적처리를

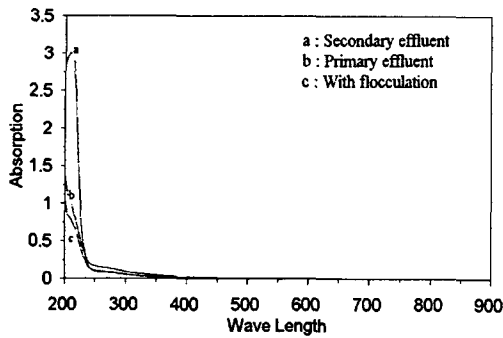


Fig. 6. Comparison of u.v. spectra of the secondary effluent with the primary and flocculated effluent.

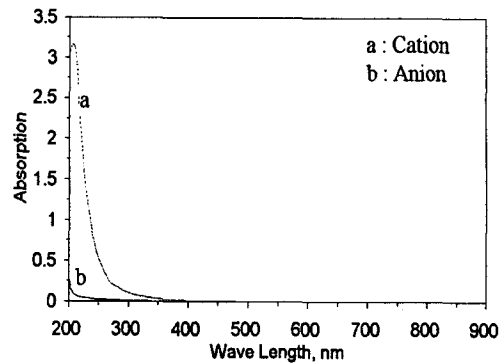


Fig. 8. Variation of u.v.-spectra of the treated effluent with ion exchange resin.

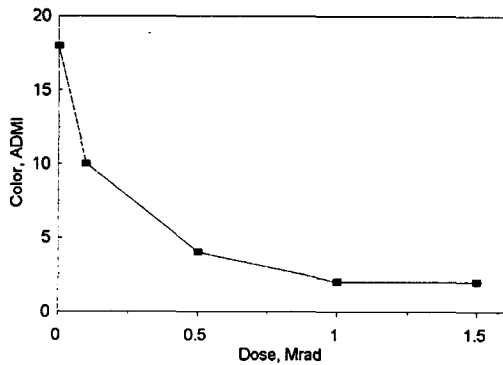


Fig. 7. Variation of color of the flocculated effluent with dose.

하는 기존의 공법을 응집침전법으로 대체하는 방법도 고려할만 할 것으로 생각된다.

3. 이온교환 수지를 이용한 색도의 제거

이온교환 수지를 적용할 경우 색도제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 양이온과 음이온 교환 수지를 각각 적용하였으며, 결과는 Fig. 8과 같다. 음이온 교환수지를 통과시킨 경우 색도 제거효율은 75%정도이었으나, 양이온 교환수지를 통과시킨 경우 색도 제거효율은 0%이었다. 이것은 방류수 내에 존재하는 색도 유발물질의 대부분이 음이온성 물질이며, 용존유기물의 대부분이 음이온성을 띄고 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 유출수 내에서 색도를 유발하는 물질은 용존유기물

외에 철산화물, 망간산화물 등도 포함되는 것으로 알려져 있다. 따라서 제거되지 않는 부분에는 이러한 물질도 포함되어 있을 것으로 사료된다. Fig. 8의 a와 b를 비교하여 보면 a의 경우 250 nm 앞의 영역이 그대로 남아 있음을 알 수 있으며, b의 경우는 대부분 제거되었다. 이 결과에서도 알 수 있듯이 250 nm 앞의 영역에 존재하는 물질의 대부분은 음이온성 물질일 것이라는 추측이 가능함을 알 수 있다.

4. 오존을 이용한 색도의 제거

오존발생량과 시간에 따른 색도의 제거효율은 Fig. 9와 같다. 오존발생량을 3.2 mg/min에서 48.24 mg/min로 증가시켰을 경우에도 색도 제거효율은 높지 않았다. 이유는 물속에 존재하는 용존유기물질이 오존에 의해 산화되지 않은 것으로 사료되는 바, Fig. 10의 b 경우 파장이 240 ~ 340 nm에서 흡광도의 감소가 거의 없는 것으로 보아 용존 유기물질이 거의 그대로 잔존하고 있다고 판단할 수 있다. Fig. 10의 b는 오존을 48.24 mgO₃/min으로 시료 250 mL가 들어 있는 반응기를 40분 동안 통과시킨 후의 분광분석 결과로써 색도 제거효율은 48.4%에 불과하였다. 오존은 강력한 산화제의 일종이다. 그러나 오존은 불포화 탄화수소를 선택적으로 산화시키기 때문에 유기물질을 무차별적으로 산화를 시키거나 이산화탄소까지 산화시키는 것은 불가능하다. 따라서 색도를 유발시키는 물질의 일

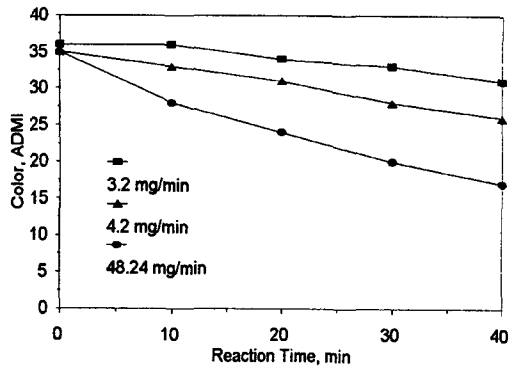


Fig. 9. Variation of color of the secondary effluent with ozone

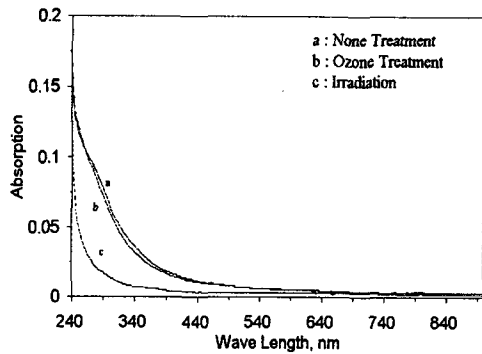


Fig. 10. Variation of u.v. spectra of the treated effluent with ozone and irradiation respectively.

부분만을 산화시키므로 Fig. 10.과 같은 결과를 얻은 것으로 사료된다.

IV. 결 론

하수처리수 중의 색도제거에 관한 기존방법과 방사선을 적용한 결과 등을 비교하여 색도가 제거되는 현상을 색도제거효율과 분광학적 자료를 가지고 비교 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. γ -ray를 이용하여 색도를 제거할 경우 0.5 Mrad 정도 방사선조사에 의해 색도가 3ADMI로써 수돗물 수준의 색도를 갖는 물을 얻

을 수 있었다.

2. 휴믹산(humic acid)을 대상으로 γ -ray를 조사한 결과 휴믹산의 제거효율이 90%로서, 이 결과는 방류수중 휴민물질(humic substrate)의 용존 유기물에 대해서는 γ -ray로 대부분이 제거 가능함을 알 수 있었다.
3. 방사선을 이용한 수처리의 경우 초기 pH가 높을수록 색도 제거효율이 낮아지고, 탄산이온(CO_3^{2-})과 같은 방해물질을 제거할 경우 색도 제거효율은 증가하였다.
4. 생물학적 처리를 거친 유출수에 생물학적 유기성 부산물이 존재하는 것을 분광학적 자료로 확인을 하였으며, 생물학적 처리보다 물리화학적 처리를 통한 유출수를 재처리 할 경우 고품질의 용수를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.
5. 하수처리장 방류수를 γ -ray처리 후 이온교환과 같은 고도처리 방법을 병행할 경우 매우 높은 품질의 용수 확보가 가능할 것으로 사료된다.
6. γ -ray로 처리하는 것이 오존처리방법 보다 색도 제거효율이 훨씬 용이한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Frederick W. Pontius: Water quality and Treatment, American water works association, Fourth edition, 768-770, 1990.
2. Bruno Langlais, David A Reckhow, Deborah R.Brink: Ozone in water Treatment Application and Engineering, LEWIS PUBLISHERS, 154-162, 1991.
3. Howard S. Peavy, Donald R. Rowe, George Tchobanoglous: Environmental Engineering, McGrawHill Book Company, 165-177, 1985.
4. A.E. Greenberg, R.R. Trussell, L.S. Clesceri: Standard Method, 16Th Edition, 1985.
5. Masayuki SEKIGUCHI, Teruko SAWAI, Toshinari SHIMOKAWA, TakeshiSAWAI:

- Radiation treatment of municipal effluent, *Radiat. Phys. Chem.*, 42, 4-6, 723-726, 1993.
6. Earl M. Thurman, Ronald L. Malcolm: Preparative Isolation of aquatic humic substances, *Environ.Sci.Tech.*, 15, 4, 463-466, 1981.
7. N. C. Brady : The nature and Properties of soils, Macmillan publishing company, 286-290, 1990.
8. 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.