

Co-60 γ 선을 이용한 하수처리수의 공업용수로의 재이용

이 면 주 · 정 영 도[†] · 노 영 창 · 손 종 식

한국원자력연구소

(1998년 12월 7일 접수, 1999년 8월 6일 채택)

The Reclamation of Secondary Effluent to Industrial Water by Co-60 γ Irradiation

Myun-Joo Lee, Young-Do Jeoung[†], Young-Chang Nho, and Jong-Sik Shon

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

(Received December 7, 1998; accepted August 6, 1999)

요약: 하수종말처리장에서 배출되는 유출수를 공업용수로 재이용하고자 방사선 조사방법을 이용하였다. 시료는 유출수를 모래여과한 후 사용하였다. 방사선원으로는 Co-60가 사용되었으며 조사량은 1 kGy부터 15 kGy로 변화시켰다. 하수처리수를 공업용수로 재활용하고자 할 때 가장 제거하기 어려운 색도의 주 원인물질은 휴민물질이었다. 이들은 방사선 조사선량 5 kGy에서 잘 제거되었다. 박테리아 역시 낮은 조사선량에서 살균이 이루어졌다. 그렇지만 방사선처리 후에도 여전히 미량의 유기물은 제거되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 좀더 높은 질의 공업용수를 요구하는 곳에 이들을 재활용하고자 할 경우에는 추가적인 처리공정이 필요할 것이다.

Abstract: In order to reclaim the effluent discharged from sewage treatment facilities application of an irradiation technique was investigated in this study for industrial water reuse. Samples were filtered using a sand filter to remove particles. Co-60 was used as an irradiation source and the irradiation dose was varied from 0.1 kGy to 15 kGy. The major source of colour in secondary treatment effluent was humic substances, which could be easily removed by irradiation with a dose 5 kGy. Bacteria could be also disinfected even at low doses. It was possible to get high quality water for industrial water reuse. But the effluent still contained a small amount of organic compounds. Further treatment, of residual organic compounds will be necessary if the higher quality water is required.

Keywords: industrial water, irradiation, γ -ray

1. 서 론

용수사용량의 급증으로 인하여 2001년 이후부터는 전국적으로 물부족사태가 발생될 것으로 전망되고 있다[1]. 이를 해결하기 위한 하나의 방법으로써 물의 재활용이 고려될 수 있다. 현재 하수처리장에서 처리된 물은 대부분 하천으로 그대로 방류되고 있어 일부분만이라도 재활용된다면 갈수기간동안 용수공급부족으로 고통받는 공업단지의 용수문제를 해결하는데 큰 도움이 될 수 있을 것이다. 하수처리장에서 방류되는 물을 공업용수로 재활용하기 위해서는 무엇보다도 안정된 수질의 확보가 중요하다.

국내의 공업용수에 대한 수질기준은 수역관리를 위한 행정목표로서의 공업용수 기준으로 하수처리수를 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[2]. 하루 약 30만톤 정도의 하수를 처리하는 A 하수처리장 방류수의 수질이 Water Pollution Control Federation(WPCF, 1989)에서 제시한 냉각수로서의 수질기준, Cl^{-1} 500 mg/L, TDS 500 mg/L, 경도 650 mg/L, 알칼리도 350 mg/L, pH 6.9~9.0, 생물학적 산소요구량(BOD₅) 25 mg/L, Ca²⁺ 50 mg/L에는 만족하지만 공정수로서는 만

족하지 못한다. 미국 Utah주의 경우 공정수의 기준을 BOD₅ ≤ 10 mg/L, TSS ≤ 5 mg/L, total coliform ≤ 3/100 mL로 규정하고 있으며 Texas의 경우 BOD₅ ≤ 30 mg/L, fecal coliform ≤ 200/100 mL로 규정하고 있다. 따라서 A하수처리장 방류수 평균수질은 냉각수로서는 적합하지만, total coliform이 4700 /mL로써 재처리 없이는 공정수로서는 적합하지 못함을 알 수 있다. 이들을 재처리하기 위한 방법으로는 활성탄여과[3], 환의여과막[4], 역삼투막[5], 오존산화방법[6], 전자선 조사[7,8], 방사선 조사방법 등이 고려되고 있다.

본 연구에서는 유기물에 대한 강한 산화특성과 색도유발물질[9]의 파괴에 효과적인 것으로 알려진 방사선[10]을 이용하여 하수처리장 방류수를 재처리하여 공업용수생산을 목적으로 하고자 일차적으로 방사선을 조사하여 공업용수 수질기준에서 규정하는 항목들에 대한 방사선의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

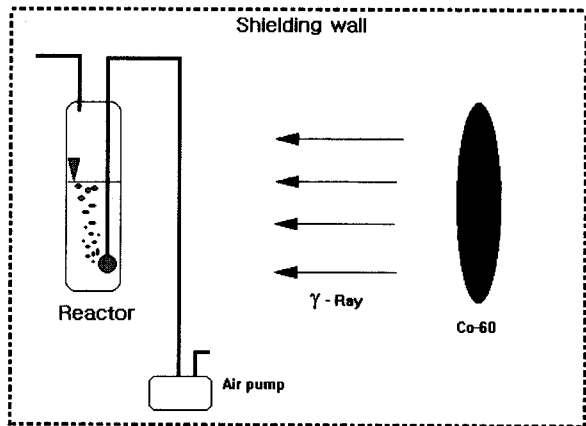
시료는 대도시 하수종말처리장에서 생물학적 처리공정을 거친 뒤 하천으로 방류되는 방류수를 채수하여 사용하였다. 시료는 채수 뒤 바로 모래직경이 0.5~1.0 mm인 실험실규모의 급속모래여과조를 통과시켜 부유 고형물질을 제거후 방사선조사를 위한 시료로 사용하였다. 방류수와 모래여과후의 수질특성은 Table 1과 같다.

[†] 주 저자 (e-mail: basillio@hotmail.com)

Table 1. The Characteristics of the Effluent from A Municipal Wastewater Treatment Facility and the Filtrate from Sand Filter

Sample	(unit : mg/L)												
	BOD ₅	COD _{Cr} *	SS	colour**	PO ₄ ⁻³	T-N	Cl ⁻¹	SO ₄ ²⁻	F ⁻¹	Na ⁻¹	K ⁻¹	Mg ⁻²	Ca ⁻²
Effluent	14	23	11.8	24	2.5	20.7	55	50	15	42	10	6	36
Filtrate	5.8	18	3.3	24	2.5	9.2	55	50	15	42	10	6	36

* Closed reflux colorimetric method, ** unit : ADMI

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

2.2. 방사선조사

방사선원으로는 약 50000 Ci Co-60이 이용되었다. 방사선 조사 선량은 3.68 kGy/hr이었으며 조사량은 0.1 kGy로부터 15 kGy(1Gy = 1 J/Kg)까지 변화시켰다. 방사선조사는 회분식으로 조사실 내부의 공기를 소형 air 펌프를 이용하여 2 L/min의 유량으로 반응장치 내로 공급시키면서 수행하였다. 반응기는 pyrex 재질로 이루어졌으며 직경 12 cm, 높이 20 cm이다. 반응기내부는 반응기외부에서 공급되는 공기를 산기시키기 위한 산기관이 설치되어 있으며, Figure 1에 나타내었다.

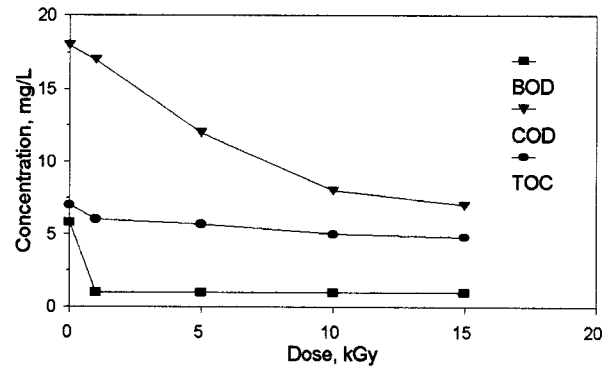
2.3. 분석

유기물분석에 있어서 BOD₅는 표준방식에 따라 측정하였다. COD는 K₂Cr₂O₇에 의한 산화법으로서 closed reflux colorimetric method를 이용하였으며, 색도는 ADMI, 총 염소량은 DPD방법으로 HACH model DR-4000을 사용하였다. TOC는 Ionics model 1555B를 이용하여 분석하였다. 시료중의 유기산농도 측정을 위해 HPLC가 사용되었고 이때의 분석조건은 C-610H column, 0.1% Phosphoric acid, 0.5 mL/min, uv 210 nm이었다. 무기이온의 농도측정을 위해서 DX-100 IC 크로마토그램을 사용하였다. 방사선조사 전·후의 미생물 멸균상태를 조사하기 위하여 시료를 0.85% NaCl 용액으로 희석 한 후 용액을 MacConkey 한천배지와 혈액한천배지에 도말하여 37 °C에서 24시간 동안 배양하여 total colony를 계수하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물분해에 대한 영향

유기물분해에 대한 방사선의 영향을 방사선조사에 따른 BOD₅, 화학적 산소요구량(COD), 총유기탄소(TOC) 변화관점에서 고찰하였다. BOD₅의 경우 Figure 2와 같이 방사선조사전 5.8 mg/L이었으나 방사선을 5 kGy 조사했을 때 1 mg/L 이하로 급격히 감소하

**Figure 2.** The reduction of BOD, COD and TOC in effluent from sewage treatment facility as a function of irradiation dose.

였으며 방사선조사량을 15 kGy까지 증가시켰을 때에도 1 mg/L 이하로 일정하게 유지되었다.

Figure 2에서 볼 수 있듯이 COD는 초기농도 18 mg/L에서 방사선조사량이 증가함에 따라 감소되어 15 kGy를 조사했을 때 약 6.5 mg/L로 감소되었다. TOC는 초기농도 7 mg/L에서 방사선조사량 증가와 함께 급격히 감소하지는 않았지만 조사량 15 kGy에서 4.6 mg/L을 나타내어 약 2.4 mg/L의 TOC가 감소됨을 알 수 있다. G(-TOC)의 값을 비교하여 보면 1 kGy에서 0.80이었던 15 kGy에서는 0.12로 매우 작은 값을 나타내었다. 즉, G값이 감소한다는 것은 계속적으로 에너지를 가해 주더라도 반응이 거의 일어나지 않는다는 것을 뜻한다. G값은 시료에 가해진 에너지 100 eV에 대하여 변화한 성분의 몰수를 나타낸 것이다. 아래에 계산식을 나타내었다.

$$G(\text{product, molecules}/100 \text{ eV})$$

$$= 9.648 \times 10^6 \times \frac{\text{chemical yield}(\text{mol Kg}^{-1})}{\text{absorbed dose}(\text{Gy})}$$

이와 같은 결과는 반응초기에 비교적 분해가 용이한 물질이 분해되고 나머지 잔존물질이 서서히 분해되어 지는 것으로 추정할 수 있다. 15 kGy에서 제거효율을 COD로 계산하면 63.8%, TOC로 계산하면 34.2%나타났다. 이와 같은 차이는 잔존하는 유기물의 산화 정도에서 오는 것으로 사료된다. 즉, 15 kGy 조사를 하였을 경우 유기물의 34.2%가 산화되어 제거가 되었으며, 나머지는 분자크기가 작은 형태로 계속 용액에 존재하여 TOC, COD를 나타내고 있는 것이다.

이와 같은 결과는 물에 방사선을 조사하면 대부분의 방사선에너지는 물에 흡수되면서 유기물을 분해시킬 수 있는 OH와 H 라디칼을 생성시키고, 분자량이 많은 COOH나 C=O로 구성되는 유기물질은 호기적 조건하에서 분자량이 적은 카복실산이나 알데히드로 산화되면서 이산화탄소를 발생시키는 것으로 알려져 있는[11] 다른 연구자들의 결과와 일치한다.

Figure 3은 하수처리수를 대상으로 방사선조사량에 따른 oxalic

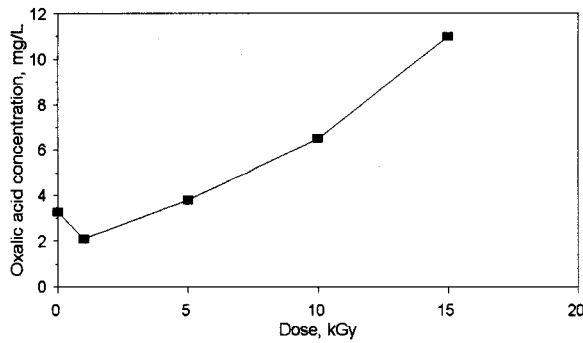


Figure 3. The variation of oxalic acid concentration in secondary effluent by the irradiation.

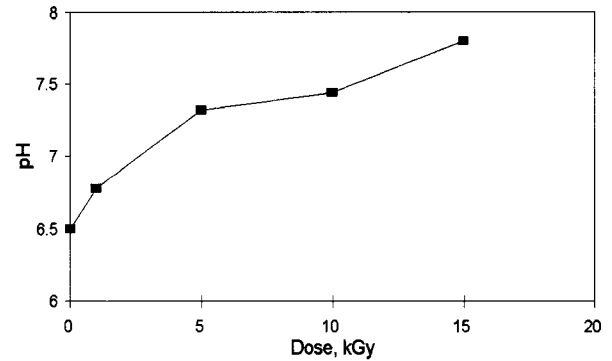


Figure 4. The variation of pH by irradiation dose.

Table 2. Changes of G Value by Irradiation

Dose G	G(-NH ₄ ⁺)	G(NO ₂ ⁻)	G(-NO ₃ ⁻)	G(Cl ₂)
1 kGy	1.03	0.58	0.69	0.023
5 kGy	0.20	0.18	0.25	0.012
10 kGy	0.10	0.09	0.11	0.007
15 kGy	0.05	0.05	0.07	0.005

acid의 변화상태를 HPLC를 이용하여 분석한 결과이다. 분석결과 방사선조사전에는 미량 존재하는 것으로 나타났던 oxalic acid가 방사선조사량의 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. Oxalic acid는 방사선조사량 증가에 따라 3.3 mg/L에서 11 mg/L까지 증가하고 있음을 보여주고 있다. 분석시 원수에는 나타나지 않았던 peak가 조사후의 시료에서는 malic, citric acid의 위치에서 나타났지만 spectrum 분석결과 이들 물질이 아닌 것으로 밝혀졌다. 여기서 spectrum 분석은 HPLC에 장착되어 있는 spectrum analysis방법을 이용한 것이다. 이들 물질은 원수 내에 존재하던 humin물질과 같은 거대분자들이 방사선의 조사에 의해 분해되어 생성된 malic, citric acid와 유사한 구조 또는 분자량이 유사한 물질일 것으로 사료된다.

방사선조사와 함께 새로이 유기산이 생성됨에도 불구하고 BOD₅ 농도가 감소된 이유는 유기산의 생분해도와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료되며, oxalic acid는 생물학적 반응에 대해 독성작용이 있는 것으로 알려져 있다[12]. 또한 방사선조사와 함께 미생물을 살균시킬 수 있는 chlorine 농도가 증가되어 BOD 측정이 영향을 받았을 것으로 사료된다.

3.2. 무기물에 대한 영향

하수처리수에 함유된 무기물에 대한 방사선의 영향은 변화가 거의 없으며 NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, Cl₂를 제외하고는 변화가 없었다. 암모늄이온과 아질산성, 질산성 이온의 조사량에 따른 G값의 변화와 총 클로린(Cl₂)의 G값변화를 Table 2에 나타내었다. NH₄⁺, NO₃⁻의 G값 변화량 부호를 음(-)으로 나타낸 것은 조사량의 증가에 따라 이 두물질의 농도가 감소하기 때문이다.

하수처리수에 대해 방사선을 조사할 경우 하수처리수의 pH는 Figure 4와 같이 15 kGy 조사까지 6.5에서 7.8까지 서서히 증가되고 있음을 알 수 있다. 이것은 시료용액에 존재하는 휴민물질이 분해되어 용액의 pH를 증가시킨 것으로 추정된다. 휴민물질의 주 구성원은 페놀기와, 카르복실기, OH기로 되어 있다.

Figure 5은 방사선조사에 따른 total chlorine농도의 변화를 보여주는 결과이다. Total chlorine은 방사선조사량을 증가함에 따라 0에서 0.6 mg/L까지 증가하였다. 이유는 염소이온이 물의 방사화

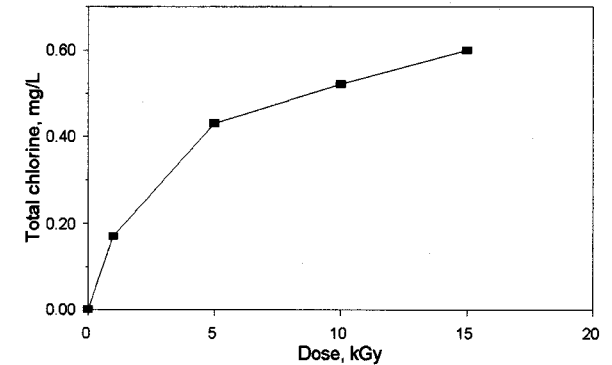
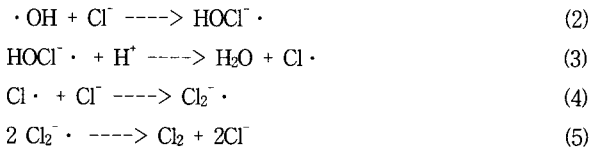


Figure 5. The variation of total chlorine by irradiation dose.

반응에 의해 생성된 OH 라디칼과 쉽게 반응하여 하이포 아염소산을 발생시키고 발생된 하이포 아염소산은 수소이온과 반응하여 염소라디칼을 생성한다[13]. 4번 반응식에서 생성된 Cl₂^{·-}의 dimerization에 의해 최종적으로 박테리아를 사멸시킬 수 있는 chlorine (Cl₂)이 생성되며[14] 반응의 진행형태는 다음과 같다.



방사선 조사로 인한 살균효과와 함께 방사선 조사시 생성되는 chlorine으로 인한 잔류살균효과는 공업용수 수질기준 중의 하나인 total coliform ≤ 3/100 mL를 유지하는데 도움을 줄 것으로 사료된다.

3.3. 색도에 대한 영향

하수처리수에는 미량의 색도를 띠고 있어 이들을 제거하지 않고 사용할 경우 제품의 색상 및 품질에 영향을 주므로 공업용수로 직접 사용하기에는 부적합하다. Figure 6은 방사선조사에 따른 색도 변화를 보여주는 결과로서 초기 24 ADMI의 색도는 5 kGy 조사에서 4 ADMI로 감소되었다. 색도는 uv-spectrophotometer를 이용하여 분석된 Figure 7과 같이 파장 240~340 nm에서 흡광이 일어나는 것을 볼 수 있지만, 다른 파장에서는 관심을 끌만한 피크는 나타나지 않았다. Figure 7의 a~e를 비교하면 가시광선 영역인 400 nm 이상의 영역에서 보다 240~400 nm까지의 영역에서 흡광의 주된 감소가 있는 것을 알 수 있다. 이는 하수처리장의 유출수 중에는 용존상태의 휴민물질이 주를 이루고 있으며, 이들 물질의 분해가 색도 감소의 주된 기작으로 사료된다[7].

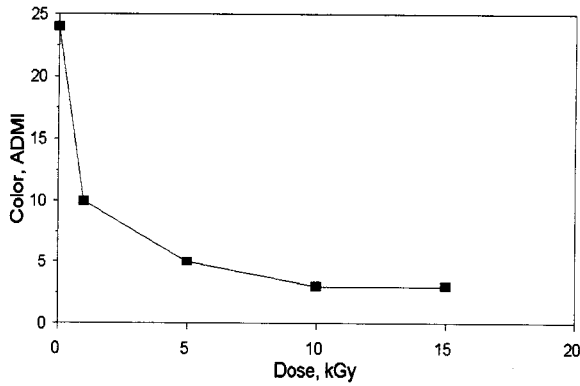


Figure 6. Color reduction by irradiation.

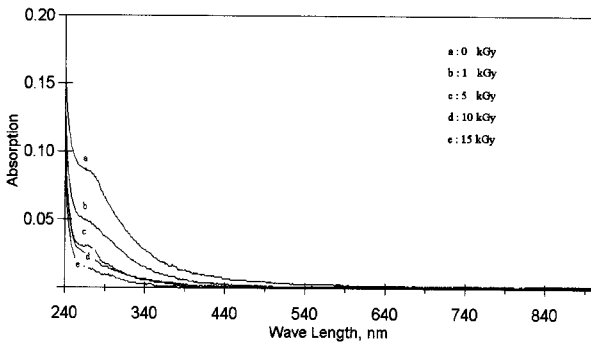


Figure 7. Absorption spectra of the treated solution by the irradiation.

휴민물질이 방사선에 조사될 경우 색도변화를 파악하기 위해 Aldrich humic acid (Hi657-2, sodium salt) 용액 10 mg/L 농도를 대상으로 실험을 행하였다. 조사결과 Figure 8과 같이 200~400 nm 범위에서 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있어 하수처리장 유출수의 색도 원인물질로는 휴민물질이 주성분을 이루며 이들은 방사선조사에 의해 분해될 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 미생물 멸균에 대한 영향

Figure 9는 하수처리수에 함유된 세균에 대해 방사선조사후의 세균의 살균 특성을 파악하기 위해 수행된 실험결과이다. 방사선조사량의 증가와 함께 세균의 살균이 진행되어 하수처리수에 4.8×10^3 /mL 존재하던 세균이 0.05 kGy 조사에 의해 1.4×10^3 /mL로 감소되었고 0.3 kGy 조사시 모두 멸균되었음을 알 수 있다. 이와 같이 방사선조사에 의해 살균효율이 높은 이유는 물이 방사선에 의해 방사화 분해될 때 발생하는 라디칼의 산화환원 전위차가 e_{aq}^- , H·, OH·의 경우 각각 -2.3, 2.7, -2.9 eV로써 기존 사용되고 있는 살균·소독제인 염소나 ClO₂의 산화환원 전위차인 1.5 eV보다 월등히 높음[15]으로써 강력한 살균역할을 하는 것으로 사료된다. 방사선 조사로 인해 분해되어 생성된 물질들의 발암성 및 돌연변이성 등에 관한 연구결과 안전하다는 결과들이 다른 연구자들에 의해 발표된 바 있다[16-18].

4. 결 론

방사선을 이용한 하수처리장 방류수의 재처리에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방사선조사에 의한 하수처리수의 재처리는 공업용수로 적용

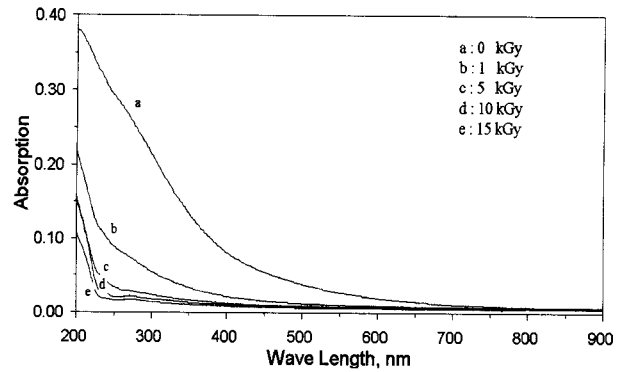


Figure 8. Spectra of humic acid solution with irradiation dose.

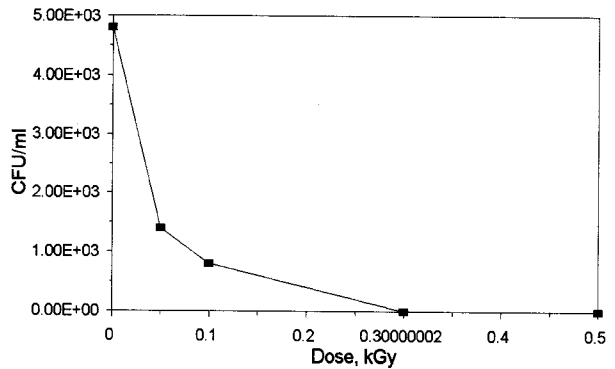


Figure 9. Reduction of colony forming unit of bacteria with irradiation dose.

가능한 수질의 용수를 생산하였다.

- 2) 시료내에 존재하는 성분(TOC, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, Cl₂)들이 반응초기에 크게 변화하는 것을 G값으로 알 수 있었다.

- 3) 하수처리수의 색도유발물질은 휴민물질이 주원인으로써 5kGy의 낮은 방사선조사량에서 효과적으로 제거됨으로써 방사선조사기술은 휴민물질에 의한 색도 제거에 효과적인 기술이 될 수 있을 것이다.

- 4) 방사선조사에 의해 하수처리수중에 함유되었던 세균은 0.3 kGy의 낮은 선량의 방사선조사에서 모두 살균되었다.

참 고 문 헌

1. 서인석, "중수도 시스템 및 적용 방안 연구(1차년도)", 한국수자원공사·수자원연구소 중간보고서 (1996).
2. 수도법, 1991. 12. 14 법률제 4429호 전문개정, 개정 1993, 12,27 법률제 4627호.
3. 井上源之助, 用水와 廢水, 13, 84 (1971).
4. 兵光太郎, 片山茂, 金山彦喜, 坂崎章, 用水와 廢水, 29, 36 (1987).
5. A. Bilky and R. Szpadt, *Wat. Sci. Tech.*, 24, 165 (1991).
6. Bruno Langlais, David A Reckhow, and Deborah R. Brink, "Ozone in water Treatment Application and engineering" Lewis Publishers (1981).
7. Shaukat Farooq, C. N. Kurucz., T. D. Waite., and W. J. Cooper, *Water Res.*, 27, 1177 (1993).
8. A. K. Pikaev, E. A. Podzorova, O. M. Bakhtin, *Radiat. Phys. Chem.*, 49, 155 (1997).
9. M. Sekighi, T. Sawai, and T. Shimokawa, *Radiat. Phys.*

- Chem.*, **42**, 723 (1993).
10. 일본원자력연구소 다카사키 방사화학연구소 비정기 보고서, "Wastewater treatment by electron beam and gamma rays" (1988).
 11. M. Yamazaki, T. Sawai, and S. Kawakuchi, *Water Res.*, **17**, 1811 (1983).
 12. Richard G. Bond and Conrad P. Straub, "Handbook of environmental control : Volume IV; Wastewater Treatment and Disposal", CRC Press, 240 (1974).
 13. A. Sakumoto and T. Miyata, *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 99 (1984).
 14. J. W. T Spinks and R. J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley & Sons, 309 (1976).
 15. R. U. Bensason, E. J. Land, and T. G. Truscott, "Flash Photolysis and pulse radiolysis, Contributions to the chemistry of biology and medicine" Pergamon Press, N.Y., 229 (1983).
 16. A. Takeda, *Radioisotopes*, **37**, 416 (1988).
 17. CL. Gallien, P. Icre, C. Levailiant, and A. Montiel., *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 775 (1977).
 18. Masakazu Furuta, Yasushi Hosokawa., *Radiat. Phys. Chem.*, **30**, 17 (1987).