

GOVP 12008564

621.4838

KAERI/RR-2010/99

7373 18

최종 보고서

방사선의 공업적 이용기술개발

Development of Industrial Application of Radiation and Radioisotopes

방사선이용 환경처리 기술개발
Development of a Technique for Environmental
Treatment by Radiation

주 관 연 구 기 관
한 국 원 자 력 연 구 소

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “방사선의 공업적 이용기술 개발” 과제 (세부과제 “방사선이용 환경처리 기술개발”)의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 4. 30.

주관연구기관장명 : 한국원자력연구소

주관연구책임자 : 이면주

연구원 : 진준하

정진호

정영도

윤정효

윤영순

오영규

김진현

이병수

정연수

안선수

조현수

박현철

김철호

재호

연세대학교

연준원

김종배

박준수

이준준

유현남

남현남

요약문

I. 제 목

방사선이용 환경처리 기술개발

II. 연구개발 목적 및 필요성

● 연구개발 목적

본 연구개발의 목적은 하수종말처리장에서 하천으로 방류되는 저질의 물을 공업용수로 활용할 수 있는 양질의 물로 만드는 것이다. 이를 위하여 방사선을 이용한 수처리의 기반기술을 연구하고 소규모 시범시설을 개발하고자 한다.

● 연구개발 필요성

우리나라는 갈수기때마다 농업용수, 공업용수 및 하천용수의 부족으로 큰 어려움을 겪고 있다. 더욱이, 2003년부터 예측되는 물 부족사태는 이 문제들을 더욱 가중시킬 것이다. 따라서, 이에 대한 대비책의 하나로서, 물을 재활용하는 방안이 고려되고 있다. 물을 재활용하기 위해서는 적절한 수질과 필요한 수량을 동시에 만족시킬 수 있는 기술이 필요하다. 재활용수의 수질만 고려한다면, 기존의 수처리 기술들을 적용할 수 있다. 그러나, 이 기술들은 대량의 수처리가 곤란하므로 필요한 수량을 만족시킬 수 없다. 이에 반해, 방사선을 이용한 수처리는 간단한 방사선 조사로 대량의 물을 효과적으로 정화할 수 있다. 그러므로, 방사선을 이용한 수처리는 하수처리수의 재활용을 통한 새로운 공업용수의 확보에 적용 할 수 있는 최적의 기술이다.

III. 연구개발 내용

본 연구개발은 방사선이용 하수처리수의 재활용과 관련된 기반기술 연구와 시범시설 개발로 이루어져 있다. 기반기술 연구로, 하수처리수의 방사선 처리특성과 방사선에 의한 미생물 멸균 및 재 성장 억제특성을 규명하였다. 또한, 하수처리수에 존재하는 오염 유기물질의 분해효율을 향상시키기 위하여 담체형 TiO_2 첨가제를 연구개발하였다. 위 기반기술 연구를 바탕으로, 모래여과장치, TiO_2 담체를 충전시킨 방사선 조사장치와 이온교환장치로 구성된 시범시설을 개발하였고, 수개월간의 운전을 통하여 시범시설의 운영인자들을 최적화 하였다.

IV. 연구개발 결과

● 하수처리수의 방사선 처리특성 규명

하수처리수의 방사선 처리에 앞서, 오염 유기물질의 대상물질로 2,4-DCP를 사용하여 실험하였다. 100, 50, 10ppm의 2,4-DCP는 각각 방사선 조사량 10, 5, 3 kGy에서 100% 제거되었다. 그러나, TOC (총유기탄소량) 값은 크게 떨어지지 않았다. 이는 2,4-DCP가 H_2O 와 CO_2 로 완전히 분해된 것이 아니라 다른 분해부산물로 전환되었기 때문이다.

방사선 처리를 원활히 하기 위하여 선 처리로 모래여과를 사용하였다. 모래여과는 하수처리수의 SS (부유물질) 를 84 % 이상 제거하였다.

하수처리수의 방사선 조사 결과, 색도는 조사량 5 kGy에서 77.7 % 감소하였고, 5 kGy이상에서 더 이상 감소하지 않았다. 하수처리수의 색도를 유발하는 주 물질은 방사선 조사에 따른 흡광도의 변화를 측정한 결과 휴믹산으로 밝혀졌다. 0.1 g/L의 휴믹산은 방사선 조사량 5 kGy에서 80 % 정도 제거되었다.

BOD (생물학적 산소요구량) 값은 방사선 조사량 1.0 kGy에서 95% 줄었지만, 1.0 kGy 이상에서 변하지 않았다. 생물학적으로 처리된 하수는 BOD 유발 물질인 phytic acid를 다량 포함하고 있다. 방사선 조사는 phytic acid를 BOD에 영향을 주지 않는 저분자 유기산인 citric acid, malic acid, oxalic acid로 분해하였다.

COD (화학적 산소요구량) 는 방사선 조사량의 증가에 따라 일정하게 감소하여, 조사량 15 kGy에서 61 % 줄었다. BOD의 감소가 COD보다 두드러진 이유는 다음과 같다. 방사선 조사에 의하여 생성된 chlorine이 BOD 측정 시 사용하는 미생물을 살균하여, BOD 값이 작게 나왔다. 또한, 방사선 조사 후에 남아있는 유기물은 주로 난분해성 물질들로 미생물에 의한 분해가 어렵기 때문이다.

TOC (총유기탄소량) 는 조사량 증가에 따라 일정하게 감소하여, 15 kGy에서 31 % 줄었다. TOC의 감소가 작은 이유는 하수처리수의 오염 유기물질이 H_2O 와 CO_2 로 완전히 분해된 것이 아니라 다른 분해부산물로 전환되었기 때문이다.

● 방사선에 의한 미생물 멸균 및 재성장 억제특성 규명

하수처리수중에 존재하는 미생물을 분리하여 동정한 결과, *Pseudomonas spp.*가 21.8 %로 다수를 차지하였다. 미생물들은 방사선 조사량 0.3 kGy에서 100 % 제거되었지만, 48시간 후에 재 증식을 측정한 결과, 방사선 처리전보다 10배나 증가하였다. 이는 미생물이 낮은 조사량에서 멸균된 것이 아니라 성장을 멈추었기 때문이다. 그러나, 1 kGy 이상의 방사선을 조사하거나 오존과 함께 0.3 kGy의 방사선을 조사하는 경우, 미생물의 재 증식은 일어나지 않았다.

● 담체형 TiO₂ 첨가제 개발

담체로 사용한 벌집형태의 세라믹소재에 콜-겔 방법을 이용하여 TiO₂를 코팅한 뒤 열처리하여 첨가제를 개발하였다. 합성한 아이보리색의 담체형 TiO₂ 첨가제는 비중 1.85, 부피 50 cm³/ea, 박막두께 1 μm 이었다. TiO₂ 첨가제와 함께 방사선을 조사하는 경우, 색도는 방사선 조사만 할 경우보다 18 %, COD는 41.3 %, TOC는 8.8 % 감소하였다.

● 시범시설 개발

위 기반기술 연구결과, 모래여과/방사선/TiO₂ 첨가제/오존을 사용한 처리가 하수처리수를 공업용수로 재 이용하는데 가장 타당한 기술로 밝혀졌다. 따라서, 하루처리용량 24톤 규모의 시범시설을 원수저장조, 모래여과장치, TiO₂ 첨가제와 오존을 포함하는 방사선조사장치, 이온교환장치, 처리수저장조로 구성하였다. 이온교환장치는 방사선으로 처리하기 힘든 무기이온들을 제거하기 위하여 사용하였다.

수개월의 운전을 통하여 시범시설의 운영 인자들을 최적화한 결과, 색도는 초기 18~24 ADMI에서 3~4 ADMI로, BOD는 초기 16~20 mg/l에서 1.5 mg/l 이하로, TOC는 초기 8 ~16 mg/l에서 0.5~4 mg/l로, COD는 초기 17 ~28 mg/l에서 4~8 mg/l로 감소하였다. 또한, TN (총질소량)은 초기 18 ~23 mg/l에서 8~12 mg/l로, TP (총인양)는 초기 4 ~13 mg/l에서 2~4 mg/l로 감소하였다. 뿐만 아니라, 미생물은 100 % 멸균되어 재증식되지 않았다.

V. 연구개발결과 활용계획

- 본 연구에서 개발된 기술은 하수처리수로부터 공업용수를 대량으로 생산하는데 직접적으로 적용될 수 있다.
- 본 연구에서 개발된 처리 공정은, 이온교환장치를 제거 할 경우, 하수처리 수로부터 농업용수를 생산하는데 적용될 수 있다.
- 하수처리수를 하천의 유지용수로 재 이용하려는 지방자치단체에게 방사선을 이용한 수처리의 장점을 충분히 입증시킨다면, 본 기술은 위 목적을 위하여 적용될 수 있다.

S U M M A R Y

I. Title

Development of a technique for environmental treatment by radiation

II. Objective and Importance

● Objective

The objective of this study is to produce industrial water with the secondary effluent from a sewage treatment plant. For this purpose, we intend to investigate a basic technology on radiation treatment then to develop a pilot plant.

● Importance

Korea is suffered from shortages of irrigation, industrial and surface water during the dry season. Furthermore, severe water shortages expected from 2003 will aggravate this problem. Thus, wastewater reclamation and reuse has been proposed to solve the problem. For this purpose, a technique that can produce large amounts of quality water needs to be developed. Existing techniques used in water and wastewater treatments can produce high quality water, however, the application of these techniques to large-scale reclamation is limited. To the contrary, radiation treatment is a simple and efficient technique that can remove all kinds of contaminants and disinfect as well in a large scale. Thus, this technique can be best applied to produce industrial water with the secondary effluent from a sewage treatment plant.

III. Contents

This study consists of a basic technology investigation and a pilot plant development. For the basic technology, the characteristics of radiation treatment of secondary effluent and radiation disinfection of microorganisms were identified, and a ceramic-supported TiO₂ additive was developed to enhance radiation decomposition of organic contaminants. On the basis of these basic technology, a pilot plant that consists of sand filtration, irradiation and ion-exchange was developed, and operation parameters of the pilot plant were optimized.

IV. Results

● Characteristics of radiation treatment of secondary effluent

For the preliminary study on radiation treatment of secondary effluent, the radiation decomposition of a representative organic contaminant 2,4-DCP was investigated. 100, 50 and 10 ppm 2,4-DCP were completely removed at irradiation doses of 10, 5 and 3 kGy, respectively. However, TOC (Total Organic Carbon) reduction was not significant after irradiation. This indicates that 2,4-DCP was not converted to CO₂ and H₂O but to other organic products.

Before radiation treatment, secondary effluent was filtrated through a sand column. The sand filtration reduced SS (Suspended Solids) more than 84 %.

As a result of radiation treatment of secondary effluent, 77 % of color was removed at radiation dose of 5 kGy, but, the color removal was not increased above 5 kGy. From the comparison of absorption spectra, the major component of the secondary effluent that causes color was identified as humic acids. 80 % of 0.1 g/L humic acids was removed at radiation dose of 5 kGy.

BOD (Biochemical Oxygen Demand) reduction of 95 % was achieved with irradiation at a dose of 1.0 kGy, and the value of the BOD was not changed above 1.0 kGy. Biologically treated sewage contains large amounts of phytic acid that increases BOD. Irradiation converted the phytic acid to low molecular weight organic acids, such as citric acid, malic acid and oxalic acid, that did not increase BOD.

COD (Chemical Oxygen Demand) was steadily decreased as irradiation dose was increased, and finally 61 % of COD was removed at irradiation dose of 15 kGy. The reason why the BOD reduction was much more significant than the COD reduction is as follows. Chlorine is produced during irradiation, and microorganisms that are used for BOD determination are killed by the chlorine. Also, most residual organic compounds after irradiation are non-biodegradable materials. Both phenomena cause low BOD value.

Similar to COD, TOC (Total Organic Carbon) was steadily decreased as irradiation dose was increased, but, only 31 % of TOC was removed at irradiation dose of 15 kGy. Because organic contaminants was not converted to CO₂ and H₂O, but to other organic products, the TOC reduction was insignificant.

● Characteristics of radiation disinfection and regrowth inhibition

The dominant microorganism existed in secondary effluent was identified as *Pseudomonas spp.* Almost all microorganisms were removed at irradiation dose of 0.3 kGy, but the population of microorganisms was ten times increased after 48 hour regrowth test. The result indicates that microorganisms were not disinfected but stopped to grow under relatively low irradiation environment. However, 100 % of disinfection and regrowth inhibition was achieved by 1 kGy irradiation or by 0.3 kGy irradiation in the presence of ozone.

● Development of a ceramic-supported TiO₂ additive

A ceramic-supported TiO₂ additive was synthesized by coating powder TiO₂ on a honeycomb-shaped ceramic material using a sol-gel process. The depth of the TiO₂ thin film on ceramic support is 1 μm. The color, specific gravity and volume of the TiO₂ additive were ivory, 1.85 and 50 cm³/ea, respectively. Compared with irradiation alone, 18 % of color removal, 41.3 % of COD reduction and 8.8 % of TOC reduction were obtained by irradiation in the presence of the TiO₂ additive.

● Development of a pilot plant

Based on the results of the basic investigation, a treatment system containing sand filtration, irradiation, TiO₂ additive catalysis and ozonation was selected to reclaim secondary effluent for the purpose of industrial water production. A pilot plant that consists of raw water storage tank, a sand filter, irradiation facilities, cation- and anion-exchange columns and reclaimed water storage tank was constructed. The ion-exchange columns were adopted for the removal of inorganic materials that are hardly

removed by irradiation.

After optimization of operation parameters of the pilot plant, the radiation treatment system reduced color from 18~24 to 3~4 ADMI, BOD from 16~20 to less than 1.5 mg/l, TOC from 8~16 to 0.5~4 mg/l and COD from 17~28 to 4~8 mg/l. Also, the treatment system reduced TN (Total Nitrogen) from 18~23 to 8~12 mg/l and TP (Total Phosphorous) from 4~13 to 2~4 mg/l. Furthermore, 100 % of disinfection and regrowth inhibition was accomplished.

V. Applications

- The radiation treatment system developed in this work is directly applied to the production of industrial water with secondary effluent.
- The radiation treatment system, when ion-exchange unit process is removed, is used to produce source water for irrigation.
- A local government intends to reclaim and reuse secondary effluent for surface water replenishment, and the radiation treatment system is used for this purpose.

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	1
Section 1 Importance of this study	1
1. Reuse of sewage effluent for industrial water	1
2. Status of sewage effluent production	1
Section 2 Status of water resources	2
1. Prospect of water resources	2
2. Prospect of water demand	3
a. Living water	3
b. Industrial water	4
c. Irrigation water	5
d. Surface water replenishment	7
e. Total water demand	7
3. Prospect of water supply	9
a. Han river water resources area	9
b. Nagdong river water resources area	9
c. Kum river water resources area	10
d. Youngsan and Sumjin river water resources area	10

Section 3 Status of reclaimed water	11
1. Laws on reclaimed water	11
2. Use of reclaimed water	13
3. Techniques for water reclamation	15
 Section 4 Industrial water production by using radiation	17
 Chapter 2 Status of domestic and foreign techniques	18
 Section 1 Status of research	18
1. Foreign research	18
2. Domestic research	18
3. Evaluation	19
 Section 2 Status of technical development	19
1. Status of basic techniques	19
2. Established techniques	20
3. Evaluation of radiation treatment	20
a. Technical respect	20
b. Economic respect	21
c. Influence on industries	21
4. Evaluation of related techniques	21
5. Evaluation of patent overlapping and technique import	21
6. Status of industrial application	21

Chapter 3	Contents and results of this study	23
Section 1 Basic techniques on sewage effluent reclamation		23
1.	Process of sewage effluent production	23
2.	Characteristics of sewage effluent	23
3.	Materials and methods	25
a.	Materials	25
b.	Methods	27
4.	Results	28
a.	Suspended solids removal	28
b.	Decoloration	29
(1)	Decoloration of humic acids	29
(2)	Decoloration of sewage effluent	30
(3)	Effect of pH on decoloration	32
(4)	Decoloration of physically treated sewage effluent	32
(5)	Decoloration by using ion-exchange	35
(6)	Effect of hydroxyl radical scavenger on decoloration	36
c.	BOD and COD reduction	37
d.	TOC reduction	39
e.	Disinfection of microorganism	40
(1)	Isolation and identification of microorganism	40
(2)	Characteristics of disinfection	42

f. Application of catalytic additives	45
(1) H ₂ O ₂	45
(2) TiO ₂	46
(a) Effect on color, COD and TOC changes	46
(b) Effect on decomposition products distribution	48
(3) Combined TiO ₂ and ozone	50
(a) Decoloration by ozone	50
(b) Decoloration by combined TiO ₂ and ozone	50
(c) COD and TOC reduction by combined TiO ₂ and ozone	51
g. Removal of inorganic ions	53
 Section 2 Pilot plant development for sewage effluent reclamation	56
1. Pilot plant design	56
2. Pilot plant construction	58
3. Pilot plant operation	61
4. Operation results	61
a. Water quality criteria of sewage effluent	61
b. Efficiency of unit processes	63
(1) Sand filtration	63
(2) Gamma-rays irradiation	64
(3) Ion-exchange	65
(4) Total process	66
(5) Disinfection of microorganism	67
 Section 3 Conclusions	68

Chapter 4 Achievement and contribution	70
Section 1 Achievement	70
Section 2 Contribution	72
Chapter 5 Application	73
Chapter 6 Reference	74
Appendix	76
Sponsoring research	93

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구개발 필요성	1
1. 하수처리수의 공업용수 재이용 필요성	1
2. 하수처리수 발생 현황	1
제 2 절 수자원 현황	2
1. 수자원 전망	2
2. 수자원 수요 전망	3
가. 생활용수	3
나. 공업용수	4
다. 농업용수	5
라. 하천유지용수	7
마. 총 용수 수요	7
3. 수자원 공급 전망	9
가. 한강 권역	9
나. 낙동강 권역	9
다. 금강 권역	10
라. 영산강 및 섬진강 권역	10

제 3 절 중수도 현황	11
1. 중수도의 법령상 근거	11
2. 중수도 용도	13
3. 중수처리 기술	15
 제 4 절 방사선이용 공업용수 생산	17
 제 2 장 국내·외 기술개발 현황	18
 제 1 절 연구사례 현황	18
1. 외국 연구사례	18
2. 국내 연구사례	18
3. 연구사례 평가	19
 제 2 절 기술개발 현황	19
1. 기반기술 현황	19
2. 기술개발 사례	20
3. 방사선이용 수처리 기술 평가	20
가. 기술적인 평가	20
나. 경제적인 평가	21
다. 산업기술에 미치는 파급효과 분석	21
4. 관련기술 검토	21
5. 특히 중복여부 및 기술도입에 대한 분석	21
6. 산업계 현황	21

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과	23
제 1 절 하수처리수 재활용 기반기술	23
1. 하수처리수 발생 공정	23
2. 하수처리수 특성	23
3. 실험재료 및 방법	25
가. 실험 재료	25
나. 실험 방법	27
4. 실험결과	28
가. 부유물질 저감특성	28
나. 색도 저감 특성	29
(1) 휴믹물질의 색도저감	29
(2) 하수처리수의 색도저감	30
(3) 감마선이용 색도제거에 대한 pH 영향	32
(4) 물리화학적 처리 시료의 감마선이용 색도제거	32
(5) 이온교환수지에 의한 색도제거	35
(6) Scavenger제거 후 감마선 조사에 의한 색도제거	36
다. BOD 및 COD 저감특성	37
라. TOC 저감특성	39
마. 미생물 동정 및 멸균특성	40
(1) 미생물 동정	40
(2) 미생물 멸균	42

바. 유기물 분해 촉진제 적용	45
(1) H ₂ O ₂ 적용	45
(2) TiO ₂ 적용	46
(가) TiO ₂ 첨가에 의한 색도 및 COD, TOC 변화	46
(나) TiO ₂ 첨가에 의한 분해산물의 변화	48
(3) TiO ₂ 와 오존 적용	50
(가) 오존 첨가에 의한 색도 저감	50
(나) TiO ₂ 와 오존 병용에 의한 색도 저감	50
(다) TiO ₂ 와 오존 병용에 의한 COD 및 TOC 변화	51
사. 무기이온 저감특성	53
 제 2 절 하수처리수 재활용 시범시설 개발	56
1. 시범시설 설계	56
2. 시범시설 제작	58
3. 시범시설 운영	61
4. 운영결과	61
가. 하수종말처리장 방류수의 수질	61
나. 공정별 제거효율	63
(1) 모래여과	63
(2) 감마선 조사	64
(3) 이온교환	65
(4) 전체공정	66
(5) 미생물 멸균	67
 제 3 절 결 론	68

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도	70
제 1 절 연구개발 목표의 달성도	70
제 2 절 대외기여도	72
제 5 장 연구개발 결과의 활용계획	73
제 6 장 참고문헌	74
부 록	76
위탁연구	93

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발 필요성

1. 하수처리수의 공업용수 재이용 필요성

우리나라는 수자원의 지역적 및 계절적 편중과 용수수요의 지역적 집중으로 인하여 지역과 계절에 따라 심각한 용수부족 현상을 겪고 있다. 용수부족을 해결하기 위하여 많은 수자원 개발사업들이 추진되어 왔지만, 앞으로 증가할 것으로 예상되는 용수수요를 따라잡을 수 없을 것으로 예측되는 바, 새로운 수자원의 확보 및 종합적인 관리는 필수적이다. 그러나, 새로운 수자원의 개발이 현실적으로 어렵다는 것을 감안하면, 도시내의 유휴수원 확보라고 일컬어지는 생활오수 및 하수의 재이용은 용수부족 현상을 원천적으로 해결할 수 있다. 따라서, 하수처리수의 재이용은 다른 자원으로 대체할 수 없는 수자원을 확보하는 새로운 대안으로 적극 모색되어야 한다.

공업용수의 수요는 경기도 여주, 이천, 화성, 시흥 등의 안성천 연변과 해안지역에서 급증할 것으로 예상된다. 또한, 충남 서해안 지역인 서천, 보령, 당진, 서산과 전북의 군산, 전남의 목포, 여천 및 경남의 창원, 김해, 거제 등의 해안지역과 낙동강을 중심으로 한 구미, 달성, 경산, 포항, 경주, 울산에서도 공업용수의 부족은 예상된다. 따라서, 하수처리수의 재이용은 위 지역들에서 필수적이다.

2. 하수처리수 발생 현황

우리나라의 하수처리 역사는 매우 짧다고 할 수 있다. 하루 처리용량 15만톤의 청계천 하수처리장과 21만톤의 중랑천 하수처리장이 각각 1976년과 1978년에 건설되면서 하수처리 시대가 시작되었다. 그 후, 급속한 경제발전과 이에 따른 도시화로 인하여 수질이 악화되면서 하수처리시설에 대한 투자는 증가하였다.

Table 1-1. Status of sewage treatment facilities

구 분	1976	1981	1986	1991	1995
처리도시(개)	1	3	10	18	63
처리장 (개)	1	3	10	22	71
하수처리율 (%)	4	8	18	35	45
시설용량 (천톤/일)	250	822	973	5,258	9,653.4

표 1-1에 나타난 바와 같이, 하수처리시설은 1995년에 71개로 급격히 증가하였다. 시설의 확충으로 63개 도시에서 발생하수량의 45%를 처리하였지만, 수계환경은 계속적으로 악화되어 갔다. 이에, 환경부는 1996부터 2005년까지 추진하려던 하수도 시설설치사업 계획을 보완 및 재정비하여 1996년 1월에 '21세기 환경비전'이라는 제목으로 발표하였다. 이 계획에 의하면, 하수처리장은 244개소가 더 건설되어 총 315개소가 될 예정이며, 총 시설용량은 30,359천톤/일이 될 것이다. 이 시설이 모두 완성되면, 연간 약 111억톤의 막대한 양의 하수처리수가 발생되므로, 수자원으로서의 하수처리수의 이용가치는 매우 높다.

제 2 절 수자원 현황

1. 수자원 전망

우리 나라의 연평균 강수량은 1,274mm이지만, 강수의 대부분이 홍수기에 유출되기에 실제로 이용 가능한 물은 강수량의 18%에 불과하다. 또한, 총수요와 총공급이 균형을 이룬다 하여도 수자원 부존지역과 개발가능지역의 편재로 인하여 특정 지역의 물부족 현상은 매우 심각하다. 표 1-2에 나타나 바와 같이, 2001년에는 수요가 공급을 앞서게 되므로 새로운 수자원이 확보되지 않는다면 물부족은 더 심화될 것이다.

Table 1-2. A long-term water demand and supply

(unit : billion m³)

구 분	1994	2001	2006	2011	2021
총 용수수요량	29,901	33,640	34,991	36,652	37,441
- 생활용수	6,209	7,435	8,073	8,706	9,516
- 공업용수	2,582	3,873	4,071	4,545	4,692
- 농업용수	14,877	15,027	15,226	15,150	14,982
- 유지용수	6,233	7,305	7,619	8,251	8,251
총 용수공급량	19,125	19,191	19,079	19,032	18,916
- 하천수	16,881	16,657	16,464	16,335	16,055
- 지하수	2,244	2,534	2,615	2,697	2,861
중간 합계	-10,776	-14,449	-15,912	-17,620	-18,525
총 댐공급량	12,376	14,267	14,511	14,511	14,511
- 기존댐	12,376	12,376	12,376	12,376	12,376
- 건설중 또는 기계획댐	-	1,891	2,135	2,135	2,135
중간 합계	+1,600	-182	-1,401	-3,109	-4,014
신규 수자원개발 공급량	-	702	3,365	5,271	5,271
총 합계	+1,600	+520	+1,964	+2,162	+1,257

2. 수자원 수요 전망

가. 생활용수

한강, 낙동강, 금강, 영산강·섬진강 권역들의 생활용수 수요량은 1993년도에 각각 32.77억 m³, 17.54억 m³, 5.78억 m³ 및 3.83억 m³이었는데, 2021년에는 각각 48.00억 m³, 27.22억 m³, 11.81억 m³ 및 8.12억 m³으로 증가할 것이다 (표 1-3). 생활용수 총 수요량은 2001년에는 74.35억 m³, 2011년에는 87억 m³ 및 2021년에는 95.15억 m³으로 증가할 것이다.

표 1-3. Prospect of water demand at water resources regions

(unit : million m³/year)

권 역	1993	2001	2011	2021
한 강	3,277	4,115	4,540	4,800
낙 동 강	1,754	2,104	2,459	2,722
금 강	578	721	1,005	1,181
영산강 · 섬진강	383	495	702	812
전 국	5,992	7,435	8,706	9,515

Table 1-4. Prospect of industrial water demand

at water resources regions

(unit : million m³/year)

권 역	1993	2001	2011	2021
한 강	830	1,070	1,308	1,308
낙 동 강	603	1,177	1,277	1,277
금 강	206	641	892	924
영산강 · 섬진강	188	533	616	731
전 국	1,827	3,421	4,093	4,240

나. 공업용수

1993년을 기준으로, 공업용수 수요량은 한강, 낙동강, 금강 및 영산강 · 섬진강 권역들에서 각각 8.30억 m³, 6.03억 m³, 2.06억 m³ 및 1.88억 m³이었는데, 2021년에는 13.08억 m³, 12.77억 m³, 9.24억 m³ 및 7.31억 m³으로 증가할 것이다 (표 1-4). 전국적으로 볼 때, 공업용수 수요량은 1993년에는 18.27억 m³이었는데, 2001, 2011 및 2021년에는 각각 34.21억 m³, 40.93억 m³ 및 42.40억 m³으로 증가할 것으로 전망된다.

Table 1-5. Status of water supply to industrial complexes

구 분	전 체	국가공단	지방공단	농공단지
공업단지수 (개소)	350	29	82	239
단지면적 (백만 m ²)	388	231	122	35
입주업체수 (개)	14,559	3,986	7,931	2,642
용수사용량 (천 m ³ /일)	2,986	1,742	1,105	139
수자원공사수수용수 사용량 (m ³ /일)	1,796	1,637	159	0.3

자료 : 생공용수 중심 용수이용현황 조사자료집 (한국수자원공사, 1994.12)

Table 1-6. Status of water consumption at industrial complexes

구 분	계	국가공단	지방공단	농공단지	자유입지
이용량(천 m ³ /일)	5,061	1,742	1,105	139	2,075
구 성 비 (%)	100	34.4	21.8	2.8	41.0

자료 : 생공용수 중심 용수이용현황 조사자료집 (한국수자원공사, 1994.12)

1994년 말에 조사한 공업용수 공급현황 보고서에 의하면 (표 1-5), 전체 350개소의 공업단지에 하루 2,986천 m³의 공업용수가 공급되는 것으로 나타났다. 공업단지별 공업용수 이용현황을 보면 (표 1-6), 자유입지 공장이 41%를 차지해 가장 많은 것으로 나타났으며, 국가공단이 전체의 34.4%, 지방공단이 21.8% 사용하는 것으로 나타났다.

다. 농업용수

한강, 낙동강, 금강 및 영산강 · 섬진강 권역들의 농업용수 수요량은 표 1-7과 같이 1993년에는 각각 28.62억 m³, 44.79억 m³, 38.56억 m³ 및 37.12억 m³이었으며, 2021년에는 25.94억 m³, 45.05억 m³, 42.03억 m³ 및 36.80억 m³으로 전망된다. 전국적으로 보면, 공업용수 수요량은 1993에는 149.09억 m³이었고 2001,

2011 및 2021년에는 각각 150.27억 m³, 151.50억 m³ 및 149.82억 m³으로 증가될 것으로 전망된다.

Table 1-7. Prospect of irrigation water demand
at water resources regions

(unit : million m³)

권 역	1993	2001	2011	2021	수자원장기(2011)
한 강	2,862	2,798	2,698	2,594	4,047
낙 동 강	4,479	4,493	4,505	4,505	5,552
금 강	3,856	3,928	4,203	4,203	3,542
영산강 · 섬진강	3,712	3,808	3,744	3,680	4,615
전 국	14,909	15,027	15,150	14,982	17,756

Table 1-8. Prospect of water demand for surface water replenishment
at water resources regions

(unit : million m³)

권 역	1993	2001	2011	2021
한 강	3,084	4,589	3,936	3,936
낙 동 강	1,533	1,722	2,321	2,321
금 강	1,104	1,482	1,482	1,482
영산강 · 섬진강	512	512	512	512
전 국	6,233	7,305	8,251	8,251

라. 하천유지용수

1993년을 기준으로 한강, 낙동강, 금강 및 영산강·섬진강 권역들의 하천유지 용수량은 표 1-8과 같이 각각 30.84억 m^3 , 15.33억 m^3 , 11.04억 m^3 및 5.12억 m^3 이었고, 2021년에는 39.36억 m^3 , 23.21억 m^3 , 14.82억 m^3 및 5.12억 m^3 으로 늘어나고 있다. 또한, 전국적으로 하천유지용수 수요는 1993년에 62.33억 m^3 에서 2001, 2011 및 2021년에는 각각 73.05억 m^3 , 82.51억 m^3 및 82.51억 m^3 으로 증가될 것으로 전망된다.

마. 총 용수 수요

앞에서 언급한 생활용수, 공업용수, 농업용수 및 하천유지용수의 각 권역별 수요 전망을 종합해 보면 표 1-9와 같다. 1993년의 한강, 낙동강, 금강 및 영산강·섬진강 권역들에 대한 총 용수 수요량은 각각 100.53억 m^3 , 83.69억 m^3 , 57.44억 m^3 및 47.95억 m^3 이었고, 2021년에는 각각 126.38억 m^3 , 108.25억 m^3 , 77.90억 m^3 및 57.35억 m^3 으로 늘어나게 될 것이다. 전국의 총 용수 수요량은 1993년에는 289.61억 m^3 이던 것이 2021년에는 369.88억 m^3 으로 늘어나, 평균 증가율은 27.7%에 이를 전망이다.

21세기를 바라보는 수자원 전망에 의하면, 공업용수 수요는 2011년부터 매 10년마다 약 10억 m^3 씩 증가되어 2041년에는 404억 m^3 에 이를 것으로 예측되고 있다. 10년 동안에 연 강수량이 950mm이고 유출율이 45%가 되어 유출량이 427억 m^3 에 이를 경우, 이 양을 전량 이용해야만 2041년의 공업용수 수요를 충족시킬 수 있다. 그러나, 국제인구행동연구소의 '21세기 세계각국의 수자원상황'에 의하면, 우리 나라는 수자원 압박국으로 분류되어 있기에 수자원의 원활한 공급 전망은 불투명하다.

Table 1-9. A long-term water demand at water resources regions

(unit : million m³)

구 분		1993	2001	2011	2021	증가율 (%)	수자원장기 (2011)
한 강	총 용수수요량	10,053	11,572	12,482	12,638	25.7	13,907
	생활용수	3,277	4,115	4,540	4,800	46.5	4,879
	공업용수	830	1,070	1,308	1,308	57.6	1,487
	농업용수	2,862	2,798	2,698	2,594	-9.4	4,047
	유지용수	3,084	3,589	3,936	3,936	27.6	3,494
낙동강	총 용수수요량	8,369	9,496	10,562	10,825	29.3	10,980
	생활용수	1,754	2,104	2,459	2,722	55.2	2,053
	공업용수	603	1,177	1,277	1,277	111.8	1,094
	농업용수	4,476	4,493	4,505	4,505	0.6	5,552
	유지용수	1,533	1,722	2,321	2,321	51.4	2,281
금 강	총 용수수요량	5,744	6,772	7,582	7,790	35.6	5,867
	생활용수	578	721	1,005	1,181	104.3	685
	공업용수	206	641	892	924	348.5	536
	농업용수	3,856	3,928	4,203	4,203	9.2	3,542
	유지용수	1,104	1,482	1,482	1,482	34.2	1,104
영 산 강 · 섬 진 강	총 용수수요량	4,795	5,348	5,574	5,735	19.6	6,160
	생활용수	383	495	702	812	112.0	510
	공업용수	188	533	616	731	288.8	531
	농업용수	3,712	3,808	3,744	3,680	-0.9	4,615
	유지용수	512	512	512	512	-	504
전 국	총 용수수요량	28,961	33,188	36,200	36,988	57.7	36,914
	생활용수	5,992	7,435	8,706	9,515	58.8	8,127
	공업용수	1,827	3,421	4,093	4,240	132.1	3,648
	농업용수	14,909	15,027	15,150	14,982	0.5	17,756
	유지용수	6,233	7,305	8,251	8,251	32.4	7,383

3. 수자원 공급 전망

수자원의 안정적인 공급을 위해서, 우리 나라는 댐 등의 저수지를 건설하여 홍수시 유출량을 저장해 두었다가 갈수기에 용수를 안정적으로 공급할 수 있도록 수자원개발을 추진해 왔다. 이 두 측면을 고려하여, 기준이 되는 갈수유량을 결정하고, 갈수유량에서 계획공급량을 확보할 수 있도록 시설의 규모와 운영방법을 정하고 있다.

1993년도의 국내 수자원 시설을 보면, 다목적 댐은 9개로 총 저수용량은 약 111억 m^3 이고, 생공용수 전용댐은 15개로 총 저수량은 5.2억 m^3 이며, 저수용량이 1,000만 m^3 이상인 농업용수 전용댐은 26개소로 총 저수량은 7.8억 m^3 에 이르고 있다. 또한 낙동강 하구둑을 비롯하여 5개의 하구둑이 설치되어 총 저수량은 약 17.6억 m^3 에 달하고 있으며, 발전전용으로 계획 건설될 댐은 모두 10개소로 저수용량은 약 17.6억 m^3 이다 (한국수자원공사, 1996). 전국의 댐개발 가능지점과 이용가능량은 각각 41개와 134.30억 m^3 이고, 이용률은 29.22%에 이른다. 그리고 신규 개발댐은 전국에 총 28개소가 있으며, 개발 가능량은 55.02억 m^3 이고 이용률은 12.0%에 이르게 된다.

가. 한강 권역

한강유역은 하류에 수도권이 위치하고 있음에도 불구하고 상류에 위치한 다목적댐의 홍수조절능력이 부족하여 한강 상류에 이·치수능력을 갖춘 다목적 댐의 추가건설이 필요한 지역이다. 1993년도의 용수수요는 100억 m^3 이고 용수공급량은 106억 m^3 으로, 예비율이 6%이었다. 그러나, 광역상수도망의 미비로 2001년에 약 8억 m^3 , 2021년에는 22억 m^3 의 용수가 부족할 것으로 전망된다.

나. 낙동강 권역

낙동강 권역은 비교적 풍부한 수자원 부존량과 안동댐을 포함한 4개의 다목적 댐을 가지고 있어 총량적으로는 안정되어 있다. 그러나, 동해안에 위

치한 울산과 포항지역은 최근의 가뭄현상에서 보듯이 국부적인 가뭄이 매우 극심하여 용수 부족이 심각하다. 이들 가뭄지역은 다목적댐 및 광역상수도 공급지역에서 멀리 떨어져 있으며 공단개발 등으로 많은 양의 용수를 필요로 하기에 용수 부족이 더더욱 심화되었다. 낙동강 권역의 용수수급 현황으로 볼 때, 2011년 및 2021년에는 각각 11억 m^3 및 13억 m^3 의 용수 가 부족할 것으로 전망되고 있다.

다. 금강 권역

금강권역의 용수공급은 거의 금강의 수자원에 의지하고 있는 실정이다. 아산과 군장은 새로운 지역개발과 새만금사업으로 인하여 물이 부족한 상태이다. 현재 진행중인 용담댐 건설로 년간 약 5억 m^3 의 용수가 전북권으로 공급됨에 따라, 대청댐하류에 위치한 충청지역의 용수난이 가중되고 금강의 수질이 악화되어 심각한 갈등을 겪고 있다. 앞으로 2021년에는 3억 m^3 의 용수가 부족할 것으로 전망된다.

라. 영산강 및 섬진강 권역

영산강 권역은 타 지역과 비교하여 농경지가 집중적으로 분포되어 있어 농업용수의 수요가 매우 많으며, 섬진강 유역은 수자원이 대체로 풍부한 지역이다. 1990년대 초에 건설된 주암댐은 남해안에 위치한 여천, 광양과 영산강 유역내의 광주, 목포 등지에 생활용수를 공급하고 있지만, 급증하는 수요를 따라잡지 못하고 있는 실정이다. 지형적으로 댐 개발 적지가 거의 없는 지역으로서, 해안지역은 상수도 혜택이 없어 만성적으로 가뭄이 발생하고 있으며, 광양·목포권도 용수부족으로 지역개발에 차질을 빚고 있다.

제 3 절 중수도 현황

1. 중수도의 법령상 근거

중수도는 상수도에 의해 급수되고 있는 많은 용수중에서 반드시 음용수와 똑같은 정도의 청정을 필요로 하지 않는 용도에 적합한 수질의 물을 급수하는 것이다. 따라서, 중수도는 사람이 마시거나 인체에 접하지 않는 물을 공급하는 시설의 총체라고 정의할 수 있다. 최근 여러 국가들은 물의 효율적인 사용을 통하여 물부족을 해결하고 수자원의 오염을 방지하기 위하여 중수도 사용을 적극적으로 검토하고 있는 실정이다.

우리 나라에서 중수도의 개념이 부각된 것은 최근의 일이다. 중수도에 대한 규정은 1991년 수도법의 개정과 함께 만들어졌다. 중수도와 관련된 법률을 살펴보면 다음과 같다.

(1) 법률 제 4229호(1991.12.14)로 수도법 개정

- 중수도 인정(수도법 제3조 14호)
- 중수도 설치 (수도법 제11조)

(2) 중수도 설치 대상과 시설기준

- 대통령령 제 13771호(1991.12.9)수도법 시행령
- 건설부령 제 519호(1992.12.15) 수도법 시행규칙

(3) 중수도 설치 : 수도법 제11조

국가 또는 지방자치단체는 대통령령이 정하는 바에 따라 물을 다량으로 사용하는 자에게 중수도를 설치 관리하도록 권장할 수 있다.

(4) 중수도 시설기준 (수도법 시행규칙 제2조)

법 제11조 제2항의 규정에 의하여 중수도에는 다음 각호의 시설을 갖추어야 한다.

- (가) 사용된 수돗물을 생활용수, 공업용수 등의 용도에 적합한 수질로 처리 할 수 있는 침전지, 여과지, 소독설비 등의 재처리시설
- (나) 필요한 양의 물을 송수할 수 있는 펌프, 송수관 등의 송수시설

(다) 필요한 양의 물을 배수할 수 있는 배수관 등의 배수시설
 중수도시설은 위생 및 안전에 필요한 설비를 하여야 하고 중수도에 설치하는 배관은 상수도, 하수도 및 가스공급 등의 배관과 구분할 수 있도록 하여야 한다.

(5) 중수도의 수질기준(수도법 시행규칙 제3조)

중수도를 설치 관리하는 자는 중수도의 수질을 표 1-10의 기준에 적합하도록 유지관리 하여야 한다.

(가) 공업용수로 쓰는 중수에 대하여는 사용목적에 따라 별도의 수질목표를 설정하여 유지관리 할 수 있다.

(나) 설비의 기능을 보호하기 위하여 부패, 스케일, 슬라임 및 막힘등이 발생하지 않도록 해야한다.

Table 1-10. Water quality criteria of reclaimed water

항목	수세식 화장실용수	살수용수	조경용수
대장균수	1 ml당 10개를 넘지 아니할것	검출되지아니할것	검출되지아니할것
잔류염소(결합)	검출될것	0.2 mg/l이상일것	-
외관	이용자가 불쾌감을 느끼지 아니할것	이용자가 불쾌감을 느끼지 아니할것	이용자가 불쾌감을 느끼지 아니할것
탁도	5도를 넘지 아니할것	5도를 넘지 아니할것	5도를 넘지 아니할것
BOD	10 mg/l를 넘지 아니할것	10 mg/l를 넘지 아니할것	10 mg/l를 넘지 아니할것
냄새	불쾌한 냄새가 나지 않을것	불쾌한 냄새가 나지 않을것	불쾌한 냄새가 나지 않을것
pH	5.8 - 8.5	5.8 - 8.5	5.8 - 8.5

2. 중수도 용도

도시에서 물의 용도는 생활용수, 업무용수, 산업용수 (공업용수, 농업용수), 도시기능용수로 크게 분류될 수 있다 (표 1-11). 이것을 다시 세분하면 음용수, 목욕 및 세탁용수, 수세식변소용수, 세차용수 등과 같이 용도에 따라 더욱 많은 종류로 구분된다.

Table 1-11. Classification of municipal source water

용도	A 등급	B 등급	C 등급
생활용수	음용수	목욕용수, 세탁용수 세면용수, 청소용수	수세식 화장실용수 세차용수, 살수용수
업무용수	음용수 주방용수	에어컨용수	수세식 화장실용수 세차용수, 살수용수
공업용수	원료용수 제품처리용수 보일러용수	냉각용수	세정용수
농업용수	-	-	관개용수
도시기능용수	-	-	도로청소용수, 살수용수 소화용수, 하천유지용수 공원유지용수(조경용수)

중수도를 이용하기 위해서는, 용도별 수질뿐만 아니라 사회적 용인과 인체에 대한 안전성을 고려하여야 한다. 중수도는 음용수를 제외한 모든 용도에 도입할 수 있으나, 인체에 대한 안전성이 중요하므로 인체와 재생수와의 접촉가능성의 정도에 따라 사용범위가 제한된다. 접촉가능성에 따른 급수의 용도를 구별해 보면 표 1-12와 같다.

Table 1-12. Classification of municipal source water
according to body contact possibility

용도	반드시 접촉 (경구적)	반드시 접촉 (경피적)	접촉 가능성이 높은 것	접촉 가능성이 낮은 것
생활용수	음용수 주방용수	목욕용수 세탁용수 세면용수 청소용수	세차용수 살수용수	수세식 화장실 용수
업무용수	음용수 주방용수	수세용수 청소용수	세차용수 살수용수	수세식 화장실 용수 에어컨 용수
공업용수	원료용수	-	세정용수 제품처리용수	수보일러용수 냉각용수
농업용수	-	-	-	관개용수
도시기능용수	-	-	수목 살수용수 하천 유지용수 공원 유지용수 (조경용수)	도로 청소용수 소화용수

중수도는 심리적인 문제점과 세균 혹은 바이러스 등의 공중위생상의 안전성 때문에 음용수, 주방용수, 경피적 접촉을 피할 수 없는 목욕용수, 세탁용수, 세수 및 세면용수 등에 사용되는 것은 곤란하다. 그러나, 중수도는 수세식 화장실용수, 에어컨 및 냉각용 보급수, 세차용수, 살수용수 및 가로청소용수, 조경용수(연못, 분수등), 소화용수로는 사용될 수 있다. 이중에서 비교적 많은 수량이 필요한 것은 수세식 화장실용수, 에어컨, 냉각용 보급수, 세차용수, 살수용수, 가로청소용수 등이고, 비교적 통제하기 쉬운 것은 수세식 화장실용수, 에어컨, 냉각용 보급수이다. 그러므로, 중수도의 용도는 수량이 많고 이용자와 접촉을 피하기 쉬운 수세식 화장실 용수 혹은 에어컨 및 냉각용 보급수가 적당하다.

3. 중수처리 기술

중수처리 방법으로 많이 이용되고 있는 생물학적 방법, 물리화학적 방법, 막처리법을 비교하면 표 1-13과 같다. 특징을 요약하면 생물학적 처리방법은 유기물 제거에 효과가 우수하며, 응집침전-사여과법은 간헐운전이 가능하나 약품비 및 슬러지 처리비용이 많이 듈다. 생물학적 처리법으로는 활성오니법, 장기폭기법, 단계주입식 활성오니법, 접촉안정법, 라군법, 살수여상법, 접촉산화법, 회전원판법 및 생물학적 고도처리법 등이 이용되고 있다. 중수처리방법으로 우리나라에서 가장 많이 이용되고 있는 처리방법은 접촉산화법으로, 활성슬러지시스템의 폭기조내에 접촉매체를 첨가하여 운영하는 시스템과 모래여과, 활성탄소여과를 조합한 시스템으로 구성되어 있다.

최근 막제작 기술의 발달로 인하여, 다양한 종류의 막이 중수처리 시스템에 적용된 예가 있다. 그러나, 막처리법은 설치면적이 작고 간헐운전이 가능하며 양질의 수질을 얻을 수 있다는 장점에도 불구하고, 비용이 많이 든다는 단점 때문에 널리 사용되도 있지는 않다.

Table 1-13. Techniques for water reclamation and reuse

비교항목		생물학적방법	응집침전법, 사여과법등	막처리법
제거 효과	BOD SS 색도 냄새 염류	대 중 소 중 소	소 대 중 중 곤란	중 특대 대 대 대
운전 관리	부하변동 정기운전정지 운전안전성 보수관리	가능 약간곤란 있음 용이	가능 가능 있음 약간곤란 (약품용해작업)	가능 가능 있음 용이
장치	설치면적 소음 냄새 외관	대 Blower실 설치시작음 근소 양호	중 중 없음 양호	소 고압펌프실 설치시작음 없음 우수
슬럿지 처리	발생슬럿지 슬럿지상태 탈수성 케익함수율	있음 유기성슬럿지 양호 80-85%	있음 무기성슬럿지 양호 80-85%	없음(농축수) - - -
비용	최초비용 운전비용	1 1	1-1.5 1.5	1.2-2.0 1.5
기타	병원균대책	불가 (별도 멸균처리)	불가 (좌동)	우수 (세균 및 Virus는 막투과 불가능)
장점 및 단점		-BOD제거 우수 -냄새및색도잔류 -회수율 높음	-간헐운전 가능 -슬럿지처리문제 -회수율 높음	-설치면적이작다 -간헐운전 가능 -양질의물 획득 -회수율이 낮다

제 4 절 방사선이용 공업용수 생산

기존의 중수도의 용도는 수량이 많고 이용자와 접촉이 적은 수세식 화장실 용수 혹은 에어컨 및 냉각용 보급수로 국한되었다. 그러나, 중수의 수질을 개선한다면, 공업용수로의 활용이 가능하다. 따라서, 본 연구개발에서는 방사선을 이용하여 하수처리수로부터 공업용수를 생산할 수 있는 기술을 개발하고자 한다. 하수처리수를 재이용 목적으로 처리할 때의 주요관점은 유기오염물질농도 저감, 색도제거와 미생물 멸균이 있다. 방사선을 조사하면, 다른 고도산화처리방식과 마찬가지로 물이 방사화 분해되어 OH^\cdot , e_{aq}^- , H^\cdot 라디컬들이 발생되고, 이 라디컬들에 의하여 유기물이 산화 분해된다. 그러나, 방사선을 이용한 처리가 기존의 고도산화방식과 다른 점은 산화효율에 절대적인 영향을 주는 라디컬을 훨씬 많이 생산하여 유기물의 분해효율을 높일 수 있다는 것이다. 또한, 방사선 조사에 의하여 생성된 라디칼들은 색도를 유발하는 물질들의 발색단을 효과적으로 파괴할 수 있기 때문에, 다른 처리방법보다 쉽게 색도를 제거할 수 있다. 뿐만 아니라, 방사선은 미생물들의 DNA를 직접 파괴함으로써 손쉽게 미생물들을 멸균시킬 수 있다. 현재 중수처리기술로 가장 쓰이고 있는 막처리법은 물을 대량으로 처리할 수 없고, 운영중에 잦은 고장이 발생한다. 이에 반해, 방사선을 이용한 처리는 대량의 물 처리가 쉽고 운전이 간단할 뿐만 아니라 경제적이고 효율적이기 때문에, 하수처리수의 효과적 재이용을 목적으로 사용할 수 있는 유익한 기술이다.

제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

제 1 절 연구사례 현황

1. 외국 연구사례

일본은 일본원자력연구소를 중심으로 1980년 이후부터 감마선 및 전자선을 이용한 수처리 연구를 하였다. 감마선을 이용한 미량오염물질분해 연구결과, 감마선은 미량오염물질로 오염된 지하수를 제염하고자 할 경우에 매우 좋은 수단임을 알 수 있었다. 또한, 오수처리수에 대한 감마선 조사 연구결과, 감마선조사 후 세균이 쉽게 멸균되었고 잔류오염물질도 쉽게 분해된다는 것을 발견하였다. 또한, 감마선 조사시 중금속을 조금 첨가할 경우 오염물질의 분해가 촉진된다는 사실도 발견하였다.

러시아는 러시아과학원 물리화학연구소를 중심으로 전자선을 이용한 수처리연구를 수행하였다. 넥카르로 오염된 지하수에 전자선을 조사하여 넥카르의 슬픈기를 벤젠과 분리한 후, 이 분해산물들을 최종적으로 활성슬럿지 반응조에서 처리한 결과, 전자빔이 지하수 정화에 탁월한 효과가 있다는 것을 입증하였다.

오스트리아는 오스트리아 원자력연구소를 중심으로 감마선 또는 전자선과 함께 오존을 이용하여 발암성분이 함유된 미량오염물질을 제거하는 연구를 수행하였다. 연구결과, 오존만을 사용했을 경우 보다 감마선이나 전자선을 병용했을 경우가 지하수중의 미량오염물질 제거에 훨씬 효과적임을 규명하였다.

2. 국내 연구사례

우리나라는 한국원자력연구소를 중심으로 1994년부터 감마선을 이용한 염색폐수제거 및 지하수를 오염시키는 미량 오염물질인 tert-부틸알코올 분해를 연구하였다. 연구결과, 방사선 조사로 생성된 강력한 산화물질이 오염

물질의 분해에 매우 효과적임을 규명하였다. 또한, 감마선에 대한 세균의 저항력에 대하여 1993년부터 연구한 결과, 감마선에 의하여 물을 오염시킬 수 있는 세균이 제거됨을 규명하였다.

삼성중공업연구소는 전자선가속기를 자체 생산하였고, 이를 이용하여 난분해성물질 처리를 연구하였다. 연구결과, 전자선을 포함한 방사선이 난분해성물질 처리에 효과적임을 규명하였다.

연세대학교는 전자선, 감마선, 자외선을 이용한 폐수처리에 대한 연구를 수행하였다. 연구결과, 위 방법들이 기존의 처리방식으로는 완전히 제거하기 어려운 오염물질들을 효과적으로 제거할 수 있음을 보여주었다.

3. 연구사례 평가

방사선을 이용한 수처리 연구의 국내 수준은 선진국과 비교하여 큰 차이가 있다. 그러나, 방사선을 이용한 수처리의 기본원리는 재래식 처리방법과 비교하여 큰 차이가 없으므로, 연구를 서두른다면 선진국과의 격차를 빠른 시일 내에 줄일 수 있다.

제 2 절 기술개발 현황

1. 기반기술 현황

선진국들은 방사선이용 수처리에 필요한 방사선 및 전자빔 조사시설들을 충분히 확보하고 있는 반면, 우리 나라는 수처리 전용의 시설들을 가지고 있지 않다. 또한, 방사선을 이용한 수처리의 기반기술인 오수 및 폐수 처리기술, 난분해성물질 처리기술, 오염지하수 정화기술 등이 미비하다. 국내의 기반기술을 선진국과 비교하여 표 2-1에 정리하였다.

Table 2-1. Comparison between domestic and foreign basic techniques
for radiation treatment of wastewater

세부기술	국 내	선진국
방사선 조사시설	일부 확보	확보
오수처리기반기술	일부착수	개발
폐수처리기반기술	일부착수	개발
생물학적 난분해성 분해기술	일부착수	개발
오염지하수정화기술	미착수	실용화

2. 기술개발 사례

선진국들은 오수처리기술을 하수처리수 재이용 기술에 적용할 수 있기 때문에, 방사선이용 수처리 기술개발을 별도로 하고 있지 않다. 그리고, 처리수의 수질기준은 중수수질기준을 사용하고 있으며, 방사선에 의해 처리된 지 하수라도 상수수질기준에 부합될 경우 문제가 없는 것으로 간주하고 있다. 우리 나라는 방사선이용 수처리 기술이 기초적인 연구단계에 있다. 따라서 기술의 개발은 전무하다고 할 수 있다. 국내에서 위 기술이 개발된다면, 처리수의 수질기준은 수질환경보존법이나 상수도법에 의거하여 정해질 것이다.

3. 방사선이용 수처리 기술 평가

가. 기술적인 평가

방사선을 이용한 수처리 기술은 기본적으로 오염물질의 분해 메카니즘이 재래식방법과 같다. 그러나, 방사선과 오염물질들과의 반응특성이 오염물질의 종류에 따라 다르므로, 방사선 조사효율을 최적화 할 수 있는 기술이 필요하다. 그리고, 산업화를 위해서는 재래식 방법과 병용 또는 방사선 단독처리에 대한 평가가 필요하다.

나. 경제적인 평가

방사선이용 수처리 기술을 성공적으로 개발한다면 기존의 재래식 처리방식을 대체할 수 있다. 특히, 지금 국내에서 생산되고 있는 전자선가속기를 양산할 경우, 위 기술의 맹점이었던 초기 투자비를 줄일 수 있다. 따라서, 방사선이용 수처리 방법은 기존 방법보다 더 경제적인 기술이 될 수 있다.

다. 산업기술에 미치는 파급효과

방사선이용 기술은 대기오염정화 분야에서는 이미 실 산업화 단계에 이르렀지만, 수질 및 폐기물처리분야에서는 기초적인 개발단계에 있다. 따라서, 본 연구개발은 환경보호를 위한 수처리 기술개발 및 산업화에 많은 도움을 줄 것이다.

4. 관련기술 검토

한국원자력연구소는 방사선이용 수처리 기술개발에 필요한 방사선이용기술, 방사화학기술, 전기 및 전자계측기술, 환경공학기술을 보유하고 있다.

5. 특허 충복여부 및 기술도입에 대한 분석

본 연구개발과 관련된 기술은 종류와 분야가 다양하며 국내 기술이 아직 초보단계에 있기 때문에, 본 과제에서 개발된 기술은 기 개발된 기술과 충복되지 않는다. 또한, 본 연구개발과 관련하여 3건의 특허를 출원하였으므로 기술의 보존 및 권리를 유지할 수 있다. 본 연구개발에서 사용한 방사선조사 장치인 감마선원은 캐나다로부터 수입되었지만, 몇 년 후에는 자체 생산될 예정이며, 전자선가속기는 최근 국내기업에서 생산되고 있다.

6. 산업계 현황

기술의 발전주기로 볼 때, 본 기술의 산업계 현황은 개발기에 있다. 우리나라에는 방사선을 이용한 수처리 기술에서 세계적으로 선두를 유지하고 있으

며, 외국은 우리 나라의 기술개발 성과에 따라 기술개발을 시도하고자 하기 때문에, 본 기술이 산업화된다면 국내는 물론 세계에서도 첫 번째가 될 것이다. 따라서, 원자력연구소는 산업계와 밀접한 관계를 유지하면서 본 기술의 산업화를 주도하여야 한다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 하수처리수 재활용 기반기술

1. 하수처리수 발생공정

본 연구에서 사용한 시료는 A시의 하수처리장에서 방류하고 있는 처리수이다. A시의 하수처리장은 생물학적 처리방법을 채택하고 있는 전형적인 하수종말처리장이다. 처리장은 현재 약 60만 톤/일의 하수를 처리하고 있으며, 2001년부터는 약 90만 톤/일로 처리용량이 늘어날 예정이다. 하수처리장의 구성은 그림 3-1과 같다. 유입된 하수가 침사조와 일차침전조를 거치면, 비중이 큰 고형물질들이 침전·제거된다. 고형물이 제거된 하수가 폭기조로 이송되면, 하수중의 오염물질들은 미생물에 의하여 생물학적으로 분해된다. 폭기조에서 반응이 완료된 하수는 2차 침전조로 이송되고, 여기에서 다시 고형물질들이 분리된다. 고형물이 제거된 처리수는 접촉조로 이송되어 염소살균을 거친다. 염소살균은 처리수의 특성 및 주변환경에 따라 실시 유/무가 결정된다. 위와 같은 처리과정을 거쳐 정화된 하수는 하천으로 방류되며, 폭기조에서 생성된 미생물과 각종 오니들은 소화조로 보내져 소화된 뒤 탈수되어 매립지에 매립된다. 본 연구에서 사용된 시료는 하천으로 방류되기 전에 처리수를 저장하는 접촉조에서 채취되었다.

2. 하수처리수 특성

하수종말처리장에서 처리된 뒤 하천으로 방류되는 방류수의 특성은 무엇보다도 하수종말처리장으로 유입되는 유입수의 특성에 의해 크게 좌우된다. 방류수의 특징을 크게 구분하면, 고형물, 유기물, 무기물, 중금속, 색도 및 미생물측면이 있다. 표 3-1에 나타난 바와 같이, 방류수의 BOD값은 18 ppm으로 처리후에도 여전히 높기 때문에, 유기물을 좀더 처리 해야할 필요성이 있다. 무기이온들인 SO_4^{2-} , Cl^- 의 농도들도 각각 64, 35 ppm으로 상당히 높

다는 것을 알 수 있다. 또한, 고형물 함량으로 표현되는 SS도 21 ppm으로 높다. 미생물은 총 군집수가 4,700 CFU/mL로 높아, 처리수를 재사용하기 위해서는 멸균이 필요하다. 색도는 26 ADMI로 수돗물의 색도 4 ADMI와 비교하여 매우 진하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 중금속의 농도는 유입폐수가 하수이므로 높지 않았다.

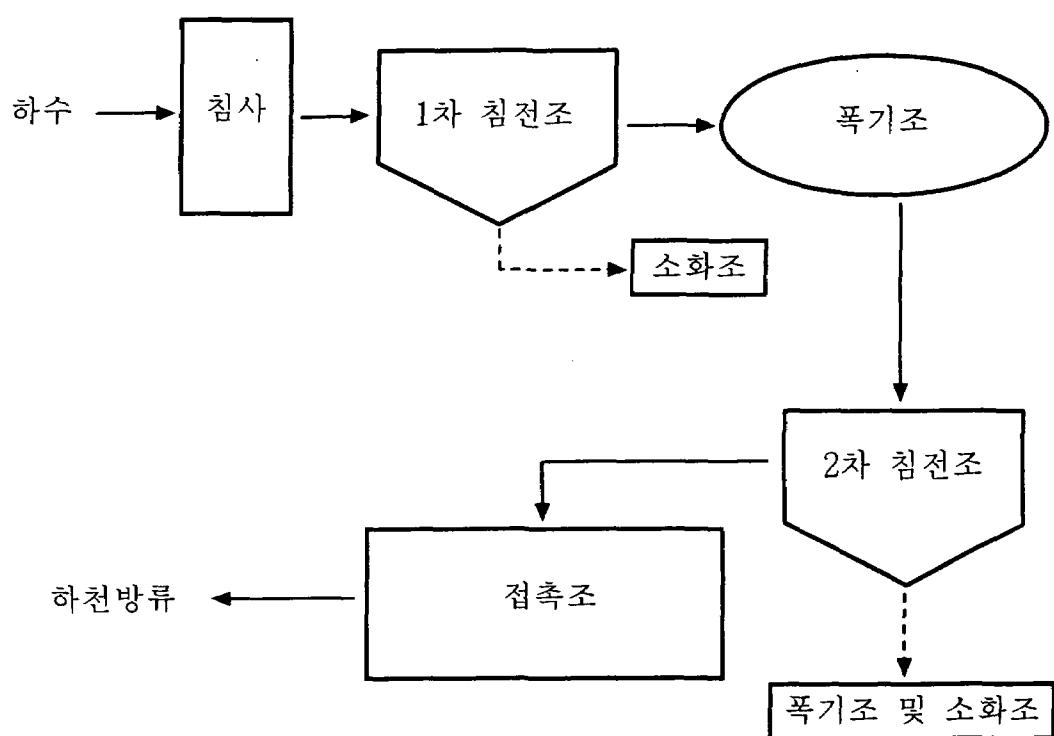


Figure 3-1. Flow diagram for a sewage treatment process

Table 3-1. Water quality criteria of secondary effluent
from a sewage treatment plant (mg/L)

측정 항목	농도	측정 항목	농도
Total colonies	4,700 CFU/mL	Pb	ND
Coliform group	Positive	Cr ^{b-}	ND
Hardness	100	Al	0.03
COD _{Cr}	24.7	BOD	18
Color	26 ADMI	SS	21.0
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

CFU : Colony Forming Units

ADMI : American Dye Manufacturers Institute

3. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

본 연구에서는 감마선을 방출하는 약 80,000 Ci Co-60을 방사선원으로 사용하였다. 실험에 사용된 반응용기는 파이렉스 유리로 제작되었다. 반응기 부피는 500 mL로 하였고, 반응기 내부에는 공기 또는 오존을 공급할 수 있도록 유리 재질의 산기관을 설치하였다. 반응기내로 폭기된 공기는 방사선원

옆에 설치한 가스포집기를 이용하여 공급하였다. 방사선에 의하여 대기의 산소가 오존으로 바뀌어 지므로, 주입된 공기는 소량의 오존을 포함하고 있다. 오존은 오존발생장치를 사용하여 생산 및 공급하였다. 시료로 사용한 하수처리수는 하수종말처리장에서 처리된 후 하천으로 유입되는 방류수를 그림 3-2와 같이 실험실에서 제작한 모래필터 (지름 8 cm, 높이 30 cm의 아크릴 통에 모래가 15 cm 채워진 여과기)를 통과시켜 부유물질을 제거한 것이다. 반응의 효율을 향상시키기 위하여 H_2O_2 와 TiO_2 를 첨가하여 실험하였다. 사용한 TiO_2 첨가제는 세 종류로 분말형, 스폰지형 및 담체형 (세라믹소재에 분말 TiO_2 를 코팅한 것)이다. 담체형 TiO_2 첨가제는 벌집형태의 세라믹 담체에 줄-겔 형태의 TiO_2 를 코팅한 뒤 열처리하여 합성하였다. 아이보리 색상의 담체형 첨가제의 비중은 1.85, 부피는 $50 \text{ cm}^3/\text{ea}$ 이었으며, 코팅된 TiO_2 박막의 두께는 $1 \mu\text{m}$ 이었다.

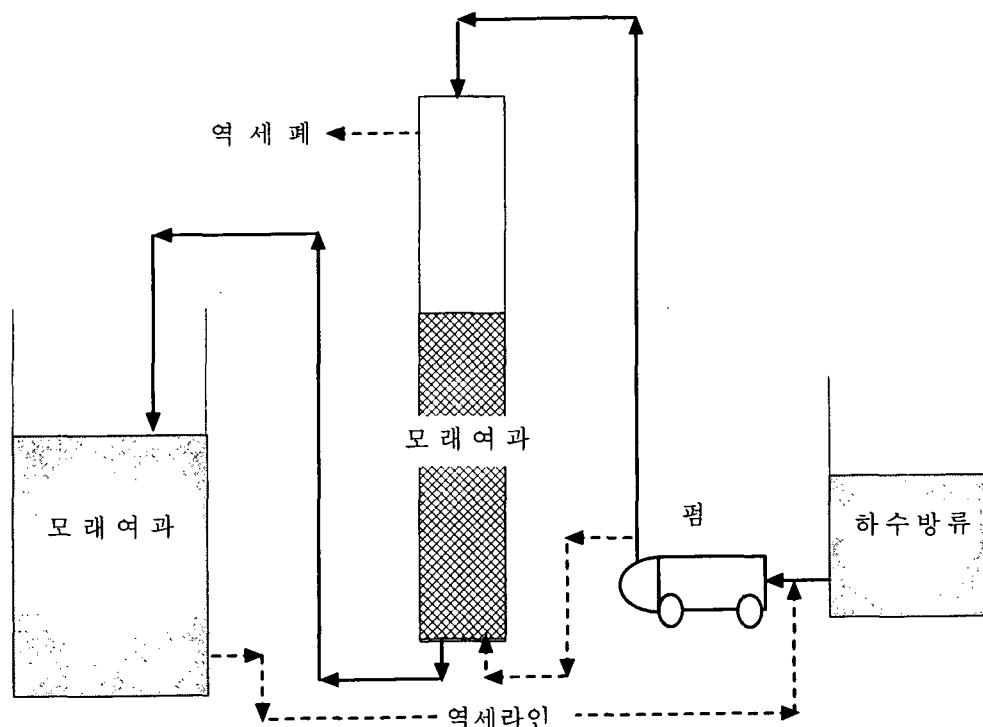


Figure 3-2. Flow diagram for a sand filtration operation

나. 실험방법

방사선 조사는 방사선원과 반응기 사이의 거리를 달리하여 수행하였다. 그림 3-3에 나타난 바와 같이, 반응기들을 방사선원으로부터 일정한 거리에 위치시켜서 방사선 조사량을 조절하였다. 조사된 방사선량은 0 ~ 15 kGy이며, 반응기내로 주입된 공기는 2 L/min 이다.

첨가제 영향에 대한 실험은 0.5 g의 분말형 TiO₂ 또는 20 g의 스폰지형 TiO₂를 반응기에 첨가하여 수행하였다. 담체형의 경우에는, 2개의 담체를 반응기 내부에 쌓은 후 공기 또는 오존을 산기관을 통해 주입시키면서 실험을 하였다. H₂O₂에 대한 영향 실험의 경우에는, H₂O₂ 1 mL를 시료가 들어 있는 반응기에 첨가한 후 공기 또는 오존을 공급하면서 방사선을 조사하였다.

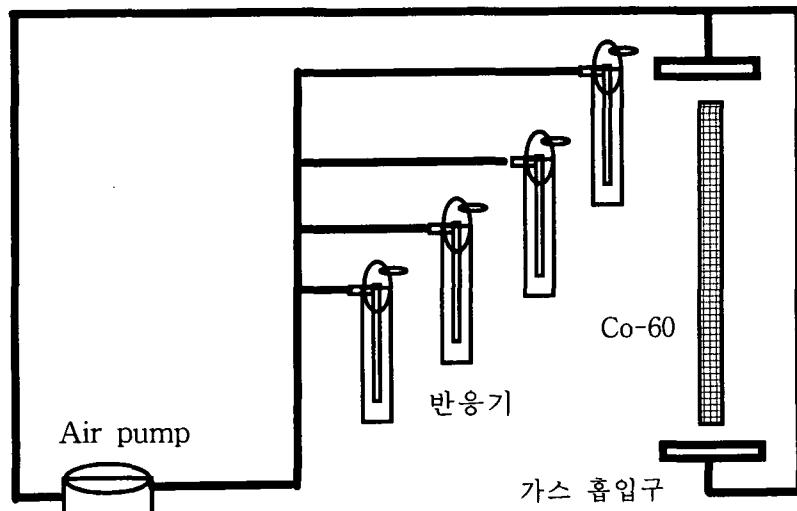


Figure 3-3. Schematic diagram of gamma-rays irradiation

방사선 조사에 의하여 자연 발생되는 오존은 KI법을 이용하여 정량하였다. KI법의 정확성을 검증하기 위하여 KI용액 및 I_2 와 감마선과의 반응성을 알아보았다. 먼저, KI용액과 감마선과의 반응성을 확인하였다. 동일한 2% KI 용액을 각각 600 mL씩 4개를 준비하고 그중 2개를 각각 0.5, 1.0 kGy로 조사하였다. 방사선조사시 조사실내에서 생성되는 오존과 KI용액과의 반응을 방지하기 위해 실리콘 재질의 마개를 사용하였다. 방사선조사가 끝난 후 조사시킨 KI용액과 조사시키지 않은 용액에 각각 5분씩 오존을 포집하여 오존 량을 측정한 결과 0 kGy에서 2.16 mg, 0.5 kGy에서 2.21 mg, 1.0 kGy에서 2.21 mg 등으로 큰 차이를 보이지 않았다. 위의 결과는 KI용액이 감마선 조사시 성분변화를 일으키지 않는다는 것을 보여준다.

다음 실험에서는 KI용액에 오존이 접촉할 경우 산화물로 생성되는 I_2 와 감마선과의 반응성을 확인하였다. 만일 I_2 와 감마선이 반응을 한다면 KI법으로 확인한 오존량은 실제의 양보다 적게 나올 것이다. 동일한 2% KI용액을 각각 600 mL씩 4개를 준비하고 각각 오존을 5분간 포집하였다. 포집한 용액중 2개를 실리콘 마개로 막은 후 각각 0.5, 1.0 kGy로 조사하였다. 조사가 끝난 후 4개의 용액을 모두 적정하여 오존량을 확인한 결과 차이가 없음을 알수 있었다. 따라서, I_2 역시 감마선과 반응하지 않음을 알 수 있었다.

4. 실험결과

가. 부유물질 저감특성

부유물질은 물리적 특성과 관계가 있는 것으로 단순한 모래여과방식만으로도 충분히 제거된다. 그림 3-2에 나타나 있는 모래여과장치에 의하여 하천으로 유입되는 방류수의 부유물질농도는 평균 21 mg/L정도에서 1.0 ~ 3.3 mg/L로 감소되었다. 모래여과에서 제거되지 않은 부유물질은 감마선에 의하여 더욱 제거되어, 조사후의 부유물질농도는 1 mg/L 이하로 측정되었다.

나. 색도 저감특성

(1) 휴믹물질의 색도저감

하수처리장에서 미생물에 의하여 생물학적으로 처리된 후 하천으로 유입되는 방류수는 생분해가 어려운 난분해성 유기물질들을 많이 포함하고 있다. 이 물질들의 주성분은 휴믹물질이며, 이 물질들로 인하여 방류수는 색도를 띠게 되므로, 시판용 Aldrich 휴믹산을 이용하여 감마선에 의한 휴믹물질의 분해정도를 살펴보았다.

휴믹산은 염기성 조건에서 용해되므로, 0.1 N NaOH 용액을 1L volumetric flask에 조금씩 가하여 휴믹용액을 제조하였다. 휴믹용액의 최종 pH는 7.8이었다. 그럼 3-4에 나타난 바와 같이, 감마선을 조사시킨 결과, 0.1 g/L와 0.01g/L 휴믹산의 색도는 각각 82%와 91.1% 제거되었다.

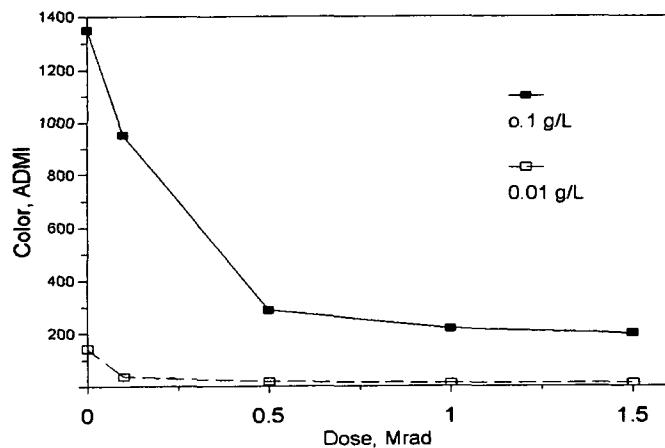


Figure 3-4. Decoloration of humic acids as a function of irradiation dose

그림 3-5는 휴믹산 0.01g/L 용액의 분광스펙트럼으로 조사량이 증가함에 따라 흡광도가 전체적으로 감소함을 보여주고 있다. 하수처리수 색도의 주요 인이 휴믹물질이기 때문에, 하수처리수를 감마선으로 조사하였을 경우 대부분의 색도를 제거할 있다는 것을 위 실험결과를 통하여 알 수 있었다.

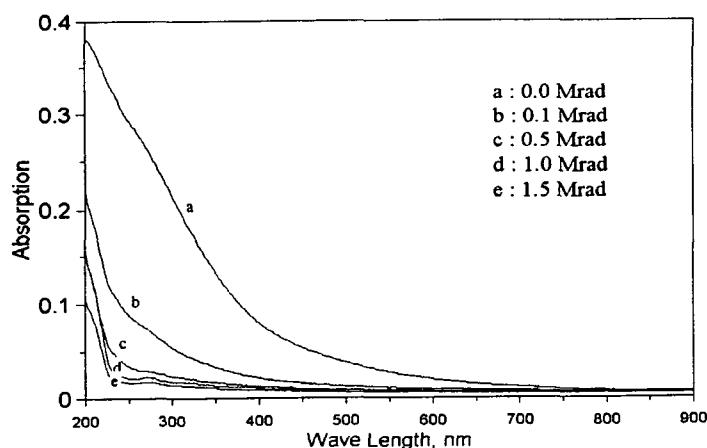


Figure 3-5. Change of absorption spectra of humic acids as a function of irradiation dose

(2) 하수처리수의 색도저감

일반적으로 하수의 색도는 하수중에 함유되어 있는 휴믹물질 또는 생물학적 반응에 의해 생성된 유기물에 기인된 것이다. 방사선에 의한 색도제거는 물의 방사화 분해에 의해 생성된 라디컬들에 의해 발색단이 분리되어 이루어진다. 하수처리수의 색도를 제거하기 위하여 감마선으로 처리한 결과는 그림 3-6에 나타나 있다. 5 kGy조사 후, 하수처리수의 색도는 초기 18 ADMI에서 4 ADMI로 감소하였지만 (제거율 77.7 %), 5 kGy이상에서는 더 이상 감소하지 않았다. 참고로 수도수의 색도는 4 ADMI이며 분석기기의 측정한계값은 3 ADMI이다. 조사된 시료의 흡광도는 그림 3-7에 제시되어 있다. 흡광도는 조사량이 증가함에 따라 전체적으로 감소하였다. 따라서, 색도 유발물질들은 방사선조사에 의해 쉽게 파괴되어짐을 알 수 있다.

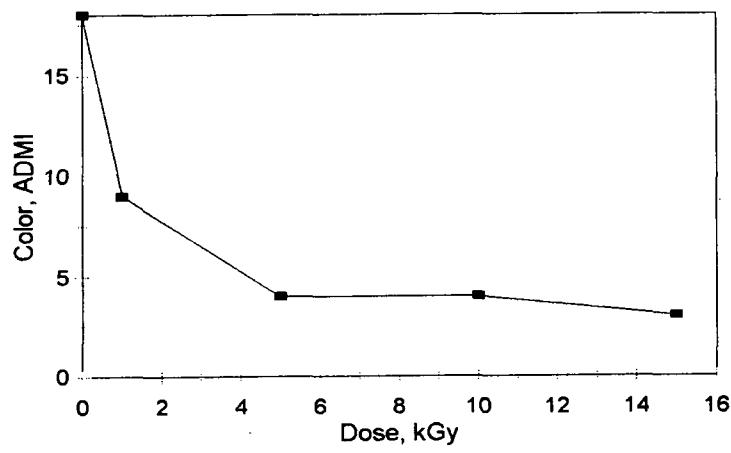


Figure 3-6. Decoloration of secondary effluent
as a function of irradiation dose

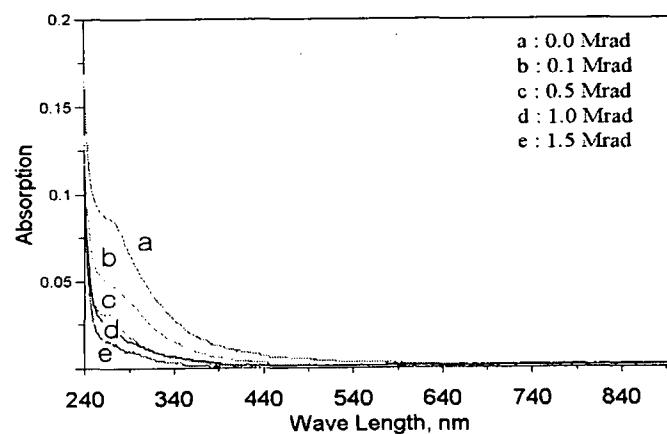


Figure 3-7. Change of absorption spectra of secodary effluent
as a function of irradiation dose

(3) 감마선이용 색도제거에 대한 pH 영향

감마선 조사시 색도변화에 대한 pH의 영향을 보기 위하여, 0.1N NaOH 및 0.1N H₂SO₄용액으로 하수처리수의 pH를 조절한 후 10 kGy로 조사하였다. 그럼 3-8에 나타난 바와 같이, pH가 낮아질수록 색도와 COD가 감소되었다. 이와 같이 pH가 낮을수록 색도와 COD가 감소되는 이유는 pH가 낮을수록 더 많이 생성되는 수소이온이 수화전자 (Hydrated electron)를 제거하여 전체적인 반응을 산화환경으로 유도하였기 때문이다. 그러나, 하수처리수의 pH가 7.2정도이며 pH의 영향이 두드러지지 않기 때문에, 앞으로의 실험에서는 감마선 조사시 하수처리수의 pH를 조절하지 않았다.

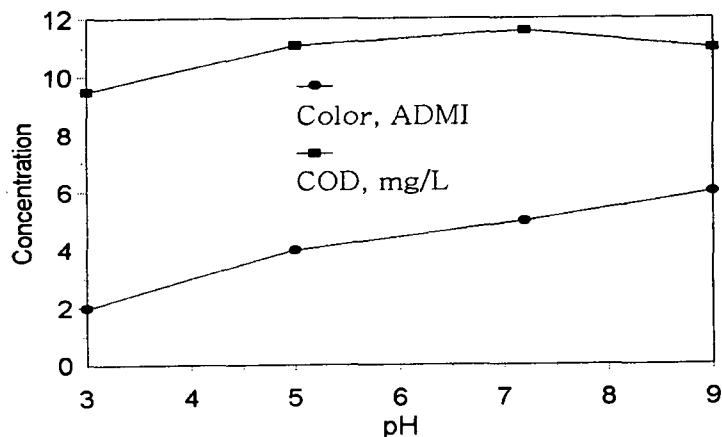


Figure 3-8. The effent of pH on color and COD reductions by gamma-rays irradiation

(4) 물리화학적 처리 시료의 감마선 이용 색도 저감

하수를 처리하는 방법은 앞에서 언급한 바와 같이 크게 물리적 방법과 생물학적 방법으로 나뉜다. 본 연구에서 사용한 시료는 생물학적 방법으로 처리한 후 방류되는 처리수이므로, 물리적 처리를 한 후 방류되는 처리수와

비교할 필요가 있어 다음과 같은 실험을 하였다.

물리적 처리의 가장 대표적인 방법인 응집침전을 이용하여 하수종말처리자의 일차침전조의 처리수를 처리하였다. 응집제로는 alum을 사용하였으며, 그림 3-9에서와 같은 Jar-Test 결과를 이용하여 최적의 응집제 투여량을 결정하였다. 0.08 mg/L의 Alum을 8 mL 투여하였을 때 가장 좋은 응집을 보여주었다.

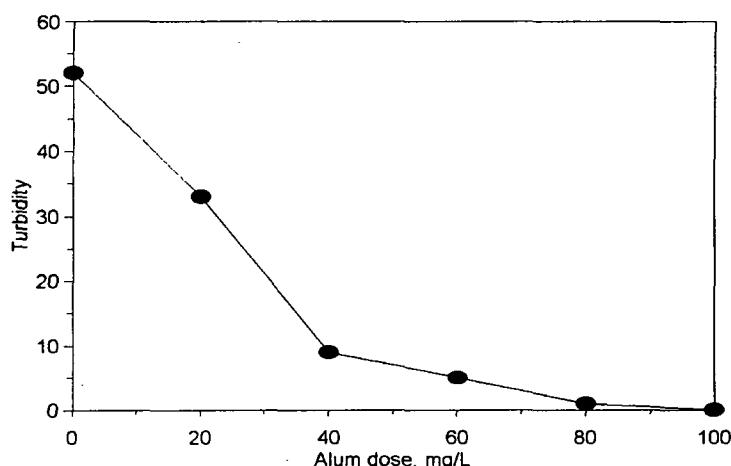


Figure 3-9. Change of turbidity of primary effluent as a function of alum concentration

응집침전후 상등수를 취하여 감마선으로 조사하였다. 하수종말처리장의 일차침전조 및 이차침전조의 처리수와 물리적 처리후의 처리수에 대한 분광분석자료를 비교한 결과는 그림 3-10에 나타나 있다. 일차침전조의 처리수는 물리적 처리후의 처리수와 유사한 흡광도를 보여주고 있다. 그러나, 일차 및 이차침전조 처리수의 흡광도는 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 이는 생물학적 처리에 의하여 미생물에 의해 생성되는 분해산물이 이차침전조의 처리수에 많이 포함되어 있기 때문이다.

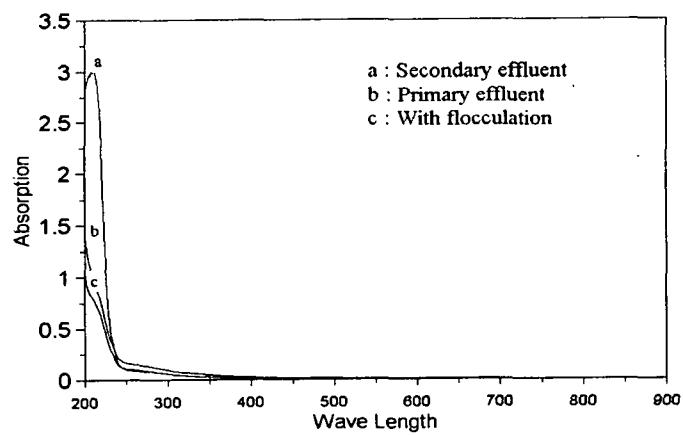


Figure 3-10. Camparison of absorption spectra between primary effluents physically and biologically treated secondary effluents

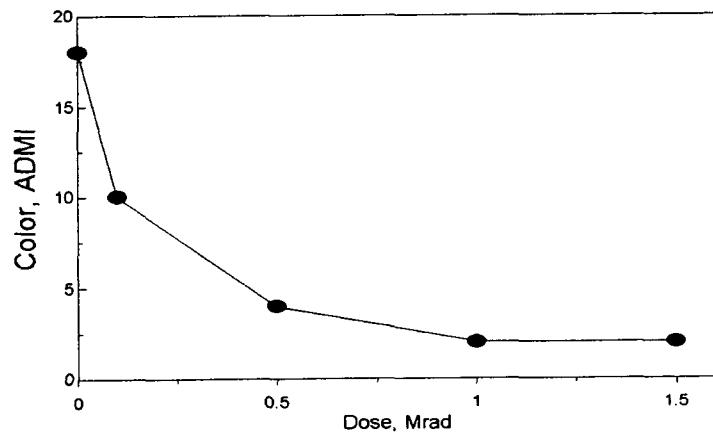


Figure 3-11. Decoloration of physically treated secondary effluent as a function of irradiation dose

물리적 처리로 응집침전시킨 처리수를 감마선으로 조사한 결과는 그림 3-11과 같다. 방사선조사량의 증가와 함께 감소되던 색도는 5 kGy 정도에서 5 ADMI이하로 크게 감소되었다. 이와 같은 결과는 생물학적 처리와 유사하다. 그러나, 물리적 처리는 처리시간이 짧으며, 대량의 하수를 처리 할 수 있다는 장점을 가지고 있으므로, 많은 용수의 처리가 필요한 경우에는 물리적 처리를 한 후 방사선을 조사시키는 것이 훨씬 유리하다.

(5) 이온교환수지에 의한 색도 제거

하수처리수속에 포함된 색도 유발 유기물의 특성을 알아보기 위하여, 하수처리수를 양이온 및 음이온교환수지에 통과시킨 후 색도를 측정하였다. 본 연구에 사용된 음이온 및 양이온교환수지는 각각 AG 1-X8 (3.2 meq/g)와 Dowex 50W-X8 (7.6 meq/g)이다. 그림 3-12에 나타난 바와 같이, 양이온교환수지는 하수처리수의 색도를 제거하지 못했으나, 음이온교환수지는 거의 제거하였다. 따라서, 하수처리수내에서 색도를 유발하는 물질이 음이온성이 라는 것을 알 수 있었다.

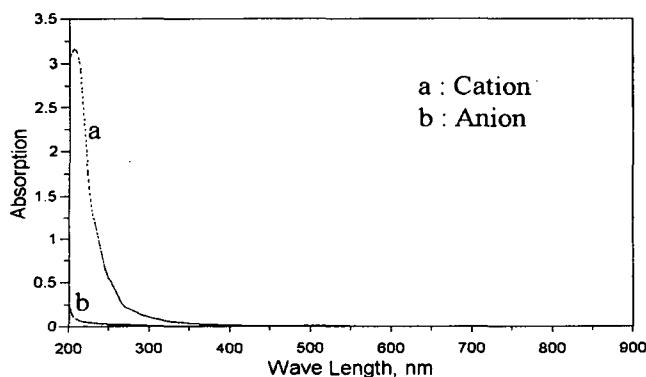


Figure 3-12. Change of absorption spectra of secondary effluent after ion-exchange

(6) Scavenger제거 후 감마선 조사에 의한 색도 제거

생물학적 처리를 거친 처리수는 미생물이 유기물을 산화분해 시키면서 탄산가스를 발생시키기 때문에 탄산이온을 많이 함유하고 있다. 하수처리수에 용존되어 있는 탄산염은 OH 라디칼의 scavenger로 작용하여 OH 라디칼의 유기물 분해작용을 저해한다. 따라서, 탄산이온의 존재는 색도제거에 부정적인 영향을 끼칠 것이다. 이 반응식은 다음과 같다.

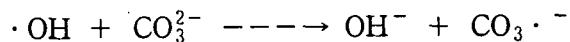


그림 3-13에 나타난 바와 같이, 질소가스를 폭기하여 용존탄산이온을 제거하였을 경우와 제거하지 않았을 경우의 흡광도는 뚜렷한 차이를 보여 주었다. 따라서, 보다 효과적인 색도제거를 위해서는 방사선 조사전에 용존탄산이온을 제거할 필요가 있다.

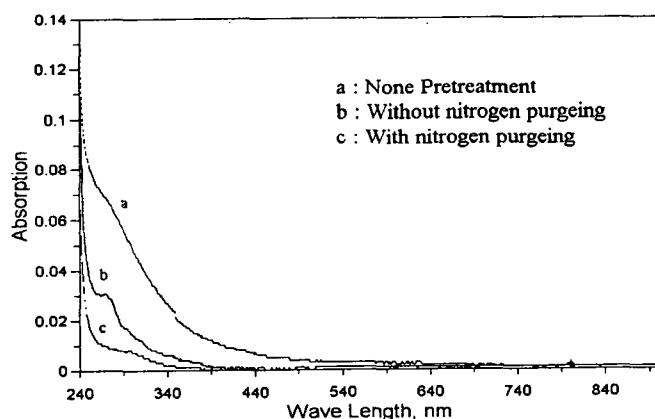


Figure 3-13. The effect of nitrogen purging on radiation treatment
of secondary effluent

다. BOD 및 COD 저감특성

하수처리장에서 방류되는 방류수의 BOD (생물화학적 산소요구량)는 9.1 ~ 20 mg/L이며, 계절 및 운전조건에 따라 변한다. 시료로 사용한 하수처리수는 모래여과를 거친것으로 BOD는 5.8~10 mg/L이다. 조사선량을 0 ~ 15 kGy까지 변화시켰을 때, BOD는 조사량 1 kGy이상에서 약 1.2 mg/L 이하로 일정하게 측정되었다 (그림 3-14). 그러나, 그림 3-15에 나타난 바와 같이, COD (화학적 산소요구량)는 15 kGy의 조사량에서도 61%밖에 제거되지 않았다. 즉, 일부 유기물질은 15 kGy를 조사하여도 제거되지 않고 용액내에 잔류하는 것으로 추정할 수 있다.

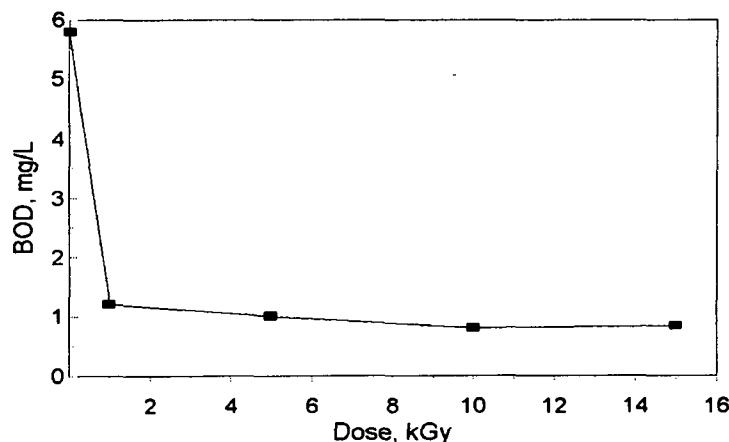


Figure 3-14. BOD reduction of secondary effluent
as a function of irradiation dose

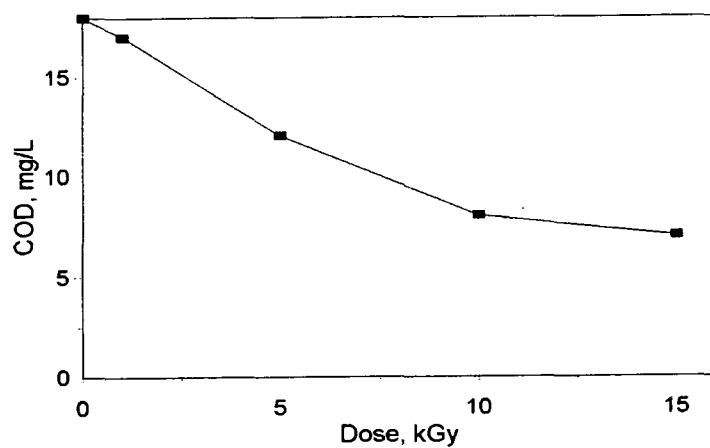


Figure 3-15. COD reduction of secondary effluent
as a function of irradiation dose

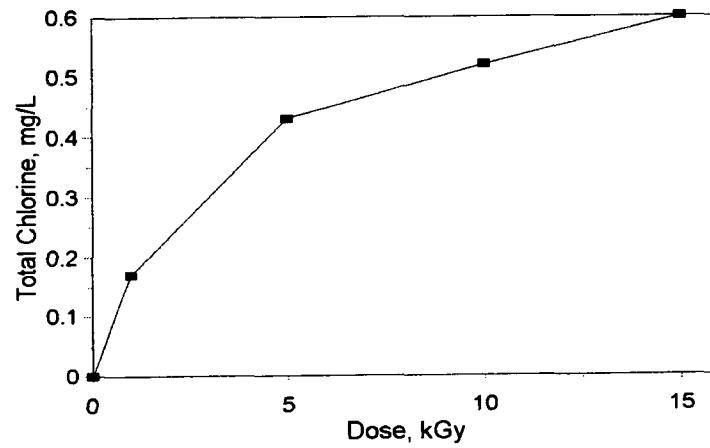
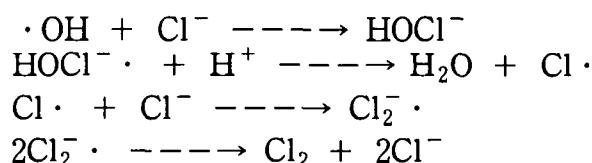


Figure 3-16. Change of total chlorine concentration as a function of irradiation dose

용존유기물이 남아 있는데도 BOD값이 낮은 이유는 두 가지로 생각할 수 있다. 첫째로, 시료에 존재하는 Cl^- 이온이 방사선 조사에 의해 Chlorine으로 변화되어 BOD 측정시 잔류살균효과를 가져왔기 때문으로 판단할 수 있다. 그럼 3-16에서 볼 수 있듯이 방사선조사량 15 kGy까지 Chlorine의 농도는 계속적으로 증가하고 있다. 이것은 Chlorine이 다음과 같은 반응에 의하여 염소이온과 물의 방사화 분해에 의해 생성된 OH 라디컬로부터 생성되기 때문이다.



두 번째 이유는 방사선조사 후 남아 있는 유기물이 미생물에 의해 더 이상 분해되기 어렵기 때문이다. 즉, 본 연구에서 적용한 조사량 범위 내에서는 먼저 손쉽게 분해되는 유기물의 분해가 이루어지고 분해가 어려운 물질은 분해가 거의 이루어지지 않고 남아 있다. 이것은 TOC (총 유기탄소량)를 이론적 COD_{Th} 로 환산하여 조사전과 조사후를 비교하면 이해할 수 있다. 조사후의 $\text{COD}/\text{COD}_{\text{Th}}$ 는 0.547로서 조사전의 0.70 보다 작다. $\text{COD}/\text{COD}_{\text{Th}}$ 값이 조사후가 조사전보다 작다는 것으로부터, 조사후 용액에 존재하는 유기물은 분해되기가 더 어렵다는 것을 알 수 있다.

라. TOC 저감특성

하수처리수의 TOC는 7.0 mg/L이며, 이들 대부분은 용존유기물에 의한 것이다. 방사선 조사량을 15 kGy까지 증가시킨 경우, TOC는 4.8 mg/L로 감소되었다 (그림 3-17). 이 결과는 방사선 조사에 의해 일부분의 유기물만이 최종 산화생성물인 CO_2 와 H_2O 로 산화되었다는 것을 보여준다. 또한, 위 TOC 값을 COD로 환산하면 12.8 mg/L이지만 실제 측정된 COD값은 7 mg/L이었

다. 이는 대부분 시료에 존재하는 유기물질이 산화분해가 어려운 물질이기 때문이다.

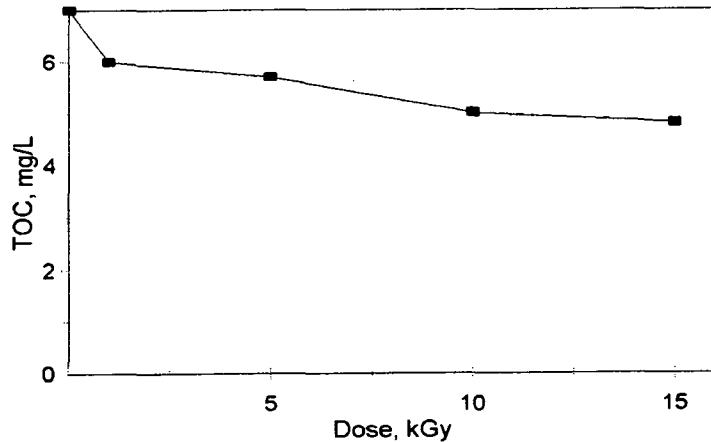


Figure 3-17. TOC reduction of secondary effluent
as a function of irradiation dose

마. 미생물 동정 및 감마선에 의한 멸균특성

(1) 미생물 동정

하수처리수에 존재하는 미생물을 다음과 같은 방법으로 동정하였다. 하수처리수를 10 mL정도 채집하여, 4 °C에서 3000 rpm으로 30분간 원심 분리하였다. 얻어진 pellet을 취하여 혈액한천 배지 (blood agar) 2장과 그람음성 간균의 선택배지인 MacConkey 한천배지 2장에 접종하여 37°C에서 18~24시간 배양하였다. 배양된 평판배지에서 생긴 단일집락세균 모두를 따내어 배양된 평판배지와 동일한 종류의 배지에 계대배양 하였고, 단일집락세균 모두를 그람염색을 하여 세균 염색상 및 형태를 기반으로 같은 세균으로 의심되는 세균들을 다시 채취하여 그람음성 간균의 선택배지인 TSIA(Triple Sugar Iron

Agar)사면배지에 각각 접종하여 37℃에서 배양한 후 산화, 발효실험등을 거쳐 생화학적인 성상 등을 파악하였다.

Table 3-2. Isolated microorganisms in secondary effluent

Bacteria	No.(%) of Isolates
<i>Pseudomonas spp.</i>	17 (21.8)
<i>Enterobacter spp.</i>	11 (14.1)
<i>Acinetobacter spp.</i>	10 (12.8)
<i>Klebsiella spp.</i>	4 (5.1)
<i>Aeromonas spp.</i>	3 (3.9)
<i>Escherichia coli</i>	3 (3.9)
<i>Flavobacterium spp.</i>	2 (2.6)
<i>Proteus spp.</i>	2 (2.6)
<i>Micrococcus spp.</i>	2 (2.6)
<i>Staphylococcus spp.</i>	1 (1.3)
<i>Bacillus spp.</i>	1 (1.3)
<i>Kluyvera spp.</i>	1 (1.3)
<i>Serratia spp.</i>	1 (1.3)
<i>Citrobacter spp.</i>	1 (1.3)
<i>Rahnella spp.</i>	1 (1.3)
<i>Chromobacterium spp.</i>	1 (1.3)
<i>Erwinia spp.</i>	1 (1.3)
<i>Sphingomonas spp.</i>	1 (1.3)
<i>Unidentified sp.</i>	15 (19.2)
Total	78 (100%)

위의 과정을 거쳐 MacConkey 한천배지에서 증식하고 Oxidase음성이며 TSIA사면이 알칼리나 산성, 산성인 고층인 경우에 장내세균과로 의심하여 API 20E kit를, TSIA사면이나 고층에 산성반응이 없고, 평판배지에 생긴 접락이 Oxidase 양성이고 혈액한천배지에서는 증식되나 MacConkey 한천배지

에서는 증식되지 않는 경우 포도당 비발효 그람음성 세균들 (비 장내세균)로 의심하여 API 20NE kit를 이용하여 각각 세균 동정을 시도하였다. 이때 검사방법은 제조회사의 설명을 따랐으며 균액은 0.85% 식염수에 미생물 부유액을 MacFarland 탁도가 0.5가 되도록 만들어 접종했다. 또한 습도 조절을 위해 배양판에 증류수를 5ml정도 뿌려주었으며 37°C에서 18~24시간 배양된 kit는 제조회사에서 제공된 동정표 편람을 이용하여 세균의 동정을 확인하였다.

분리된 미생물의 대부분은 *Pseudomonas spp.* 등으로 하수에서 일반적으로 검출되는 미생물로 확인되었다. 각 분리 동정된 미생물은 다음의 표 3-2와 같다. 총 78종의 박테리아중에서 *Pseudomonas spp.* *Enterobacter spp.* *Acinetobacter spp.* *Klebsiella spp.* 등이 주종을 이루고 있다.

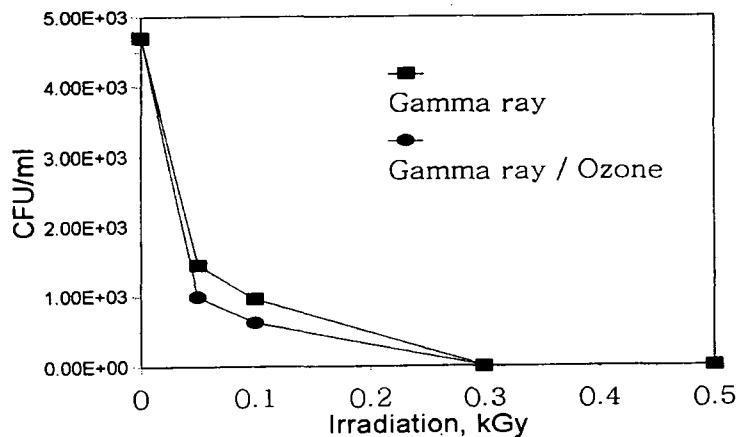


Figure 3-18. Disinfection of microorganisms
as a function of irradiation dose

(2) 미생물 멸균

감마선 조사량에 따른 미생물의 멸균효과는 그림 3-18과 같다. 방사선에

의한 미생물멸균의 정확한 기작은 알려져 있지 않지만, 방사선 조사에 의하여 미생물의 DNA가 손상된다고 일반적으로 알려져 있다. 조사량 0.3 kGy 이하에서는 감마선과 오존을 동시에 적용하였을 때 미생물의 살균효과가 높았으나, 0.3 kGy 이상에서는 대부분의 미생물들이 모두 멸균되었다.

그림 3-19는 0.3 kGy 조사후 48시간이 지난 다음 미생물의 재증식에 관한 결과로써, 감마선만을 단독으로 조사시킨 경우 처리전보가 약 10배정도의 미생물이 더 성장하였음을 알 수 있다. 이것은 낮은 조사량에서는 미생물이 사멸하지 않고 성장을 멈춘상태로 있다가 재증식도었기 때문이다. 그러나, 1 kGy 이상에서는 재증식이 일어나지 않는 것으로 보아 높은 조사량에서는 미생물들이 완전히 사멸된다는 것을 알 수 있었다.

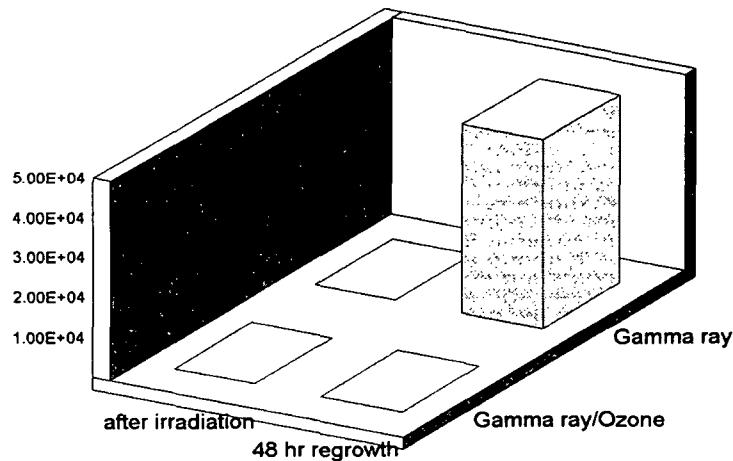


Figure 3-19. Regrowth of microorganisms after irradiation

그림 3-20은 하수유출수내에서 가장 높은 비율을 차지하고 있는 *E. Coli* 와 *Ps. vesicularis* 만을 별도로 배양하여 이들에 대한 멸균효과를 알아본 결과이다. 0.05 kGy의 아주 작은 조사량에서 미생물들은 모두 사멸된다는 것을 알 수 있다.

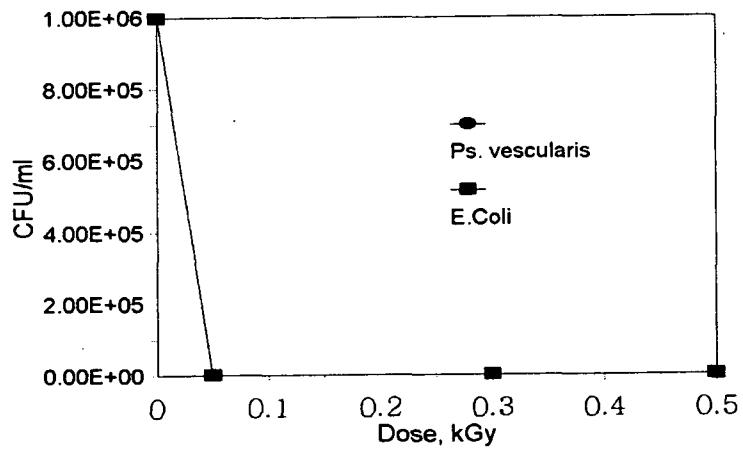


Figure 3-20. Disinfection of *E. coli* and *Ps. vescularis*
as a function of irradiation dose

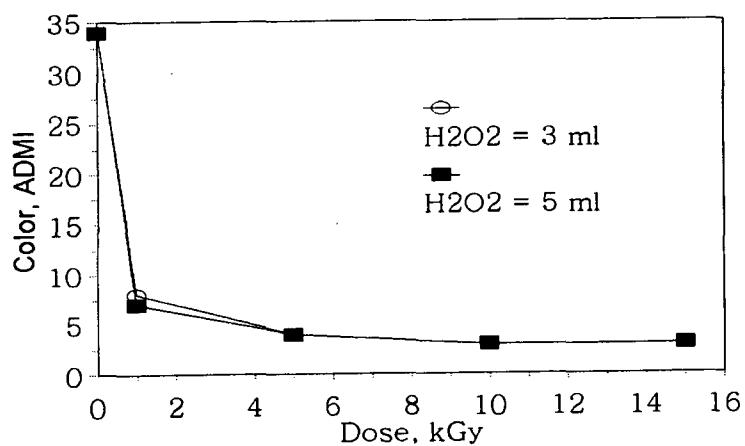
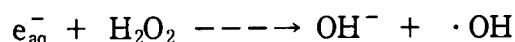


Figure 3-21. Decoloration of secondary effluent in the presence of H₂O₂
as a function of irradiation dose

바. 유기물 분해 촉진제 적용

(1) H_2O_2 적용

하수처리수 500 mL에 각각 3mL와 5mL의 H_2O_2 를 첨가 한 후 앞에서와 같은 방법으로 감마선을 조사하였다 (그림 3-21). 색도제거에 대한 H_2O_2 의 첨가효과는 1 kGy에서 H_2O_2 를 첨가한 경우 색도 제거율이 80%로 첨가하지 않은 경우보다 24.5% 증가하였다. 이는 아래 반응과 같이 H_2O_2 가 수화전자 (e_{aq}^-)와 반응하여 OH 라디칼의 농도가 증가되었기 때문이다.



위 결과에서와 같이 과산화수소는 색도저감의 효과가 있기 때문에, 물이 방사화 분해될 때 생성되는 과산화수소의 양을 측정하였다. 중류수를 vial에 담아 각각 1, 3, 5, 10 kGy로 조사한 후 UV-Spectrophotometer를 이용하여 H_2O_2 의 생성량을 측정하였다. 과산화수소의 생성량은 조사량 5 kGy까지는 증가하였지만, 그 이상의 조사량에서 약 300 μM 로 유지되었다 (그림 3-22).

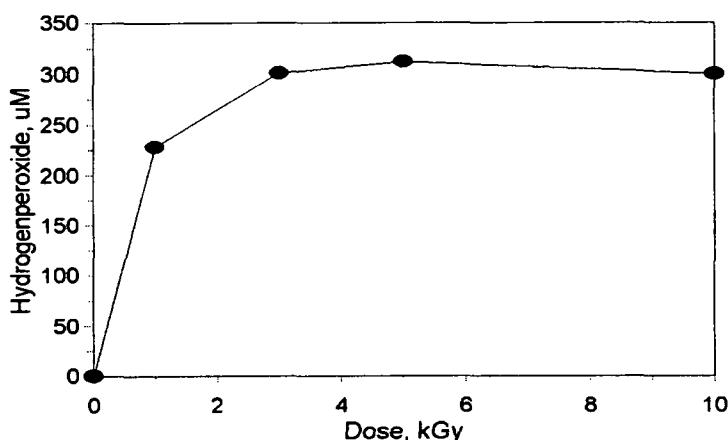


Figure 3-22. H_2O_2 production as a function of irradiation dose

(2) TiO₂ 적용

(가) TiO₂ 첨가에 의한 색도 및 COD, TOC 변화

방사선 조사에 의한 유기물의 분해율 향상을 위해 분말형 TiO₂를 촉매로 사용하였다. 실험결과 촉매를 사용할 경우 COD 제거율은 사용하지 않은 경우보다 41.3% 증가한 것으로 나타났으며 (그림 3-23), TOC의 제거율 또한 촉매를 적용할 경우 8.8% 증가하였다 (그림 3-24). 이것은 방사선 조사에 의해 TiO₂ 표면에서 아래와 같은 반응에 의해 라디칼이 형성되어 산화분해가 증가되기 때문이다. 색도의 경우도 촉매를 사용한 결과 색도 제거율이 18% 증가되었다 (그림 3-25).

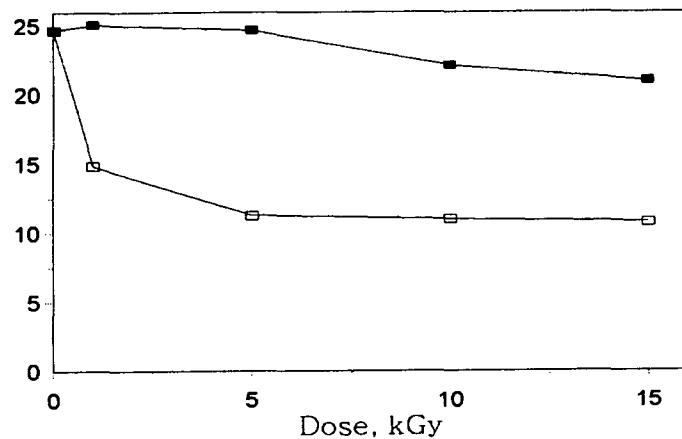
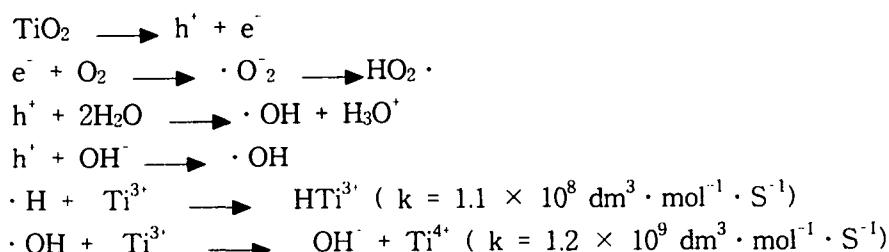


Figure 3-23. COD reduction of secondary effluent in the presence of TiO₂ powder as a function of irradiation dose

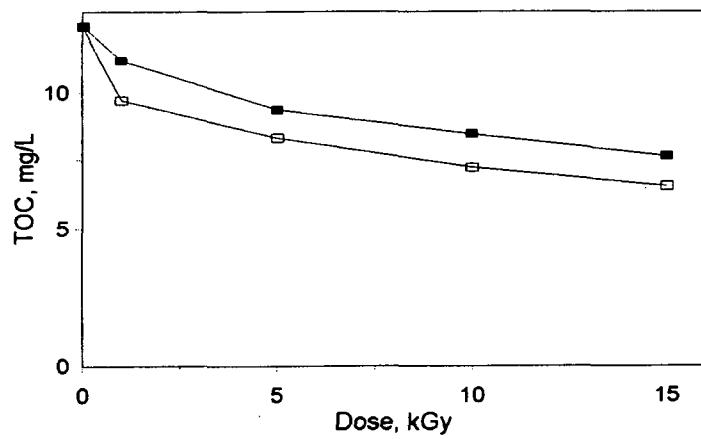


Figure 3-24. TOC reduction of secondary effluent in the presence of TiO_2 powder as a function of irradiation dose

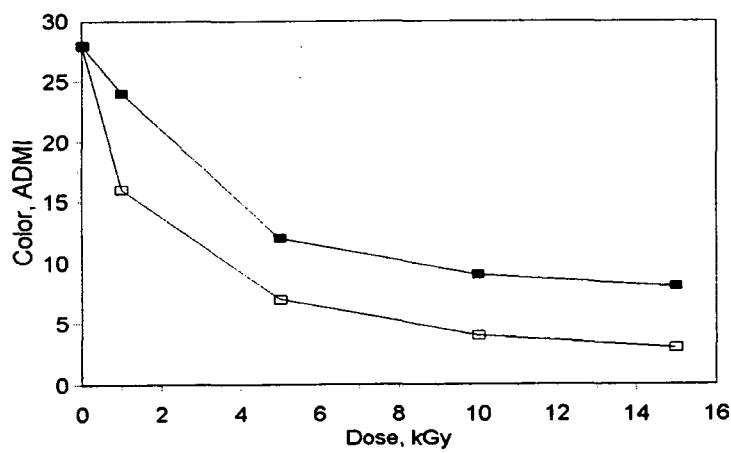


Figure 3-25. Decoloration of secondary effluent in the presence of TiO_2 powder as a function of irradiation dose

(나) TiO_2 첨가에 의한 분해산물의 변화

TiO_2 를 첨가에 의한 방사선조사전과 조사후의 시료에 존재하는 유기물의 분자량 분포의 변화를 한외여과법으로 조사하였다. 조사량은 5 kGy와 15 kGy였으며, 분자량 범위는 10,000이상, $3,000 < \text{M.W.} < 10,000$, $1,000 < \text{M.W.} < 3,000$, $500 < \text{M.W.} < 1,000$, $500 < \text{M.W.}$ 의 5가지 경우로 하였다.

그림 3-26은 분자량분포를 TOC값으로 나타내 주고 있다. TiO_2 를 첨가하지 않은 경우, 5 kGy에서는 모든 분자량 범위가 초기 TOC값보다 작아졌으나, 15 kGy에서는 $\text{M.W.} < 500$ 의 TOC값은 증가하였다. 이것은 분해가 용이한 물질이 낮은 조사량에서 분해가 되며, 계속적인 조사로 인하여 분자량이 큰 물질이 분자량 500이하의 물질로 분해되었기 때문이다. TiO_2 를 첨가한 경우, 5 kGy에서는 분자량이 $300 < \text{M.W.} < 1,000$, $\text{M.W.} < 500$ 인 물질이 증가하였다. 이것은 TiO_2 의 촉매작용에 의해 분해가 용이한 물질이 5 kGy보다 낮은 조사량에서 분해가 되었으며, 5 kGy에서는 분자량이 큰 물질이 일부는 작은 분자량으로, 일부는 CO_2 와 H_2O 로 분해가 되었다는 추정을 TOC결과와 비교하여 할 수 있다 (그림 3-27). 또한 15 kGy 조사하였을 경우 분자량 $\text{M.W.} < 500$ 인 물질만이 증가하였다. 이는 낮은 조사량에서 분해된 물질들이 계속적인 조사로 인해 상당량이 CO_2 와 H_2O 로 산화가 되고 일부분이 $\text{M.W.} < 500$ 인 물질로 남은것으로 사료된다.

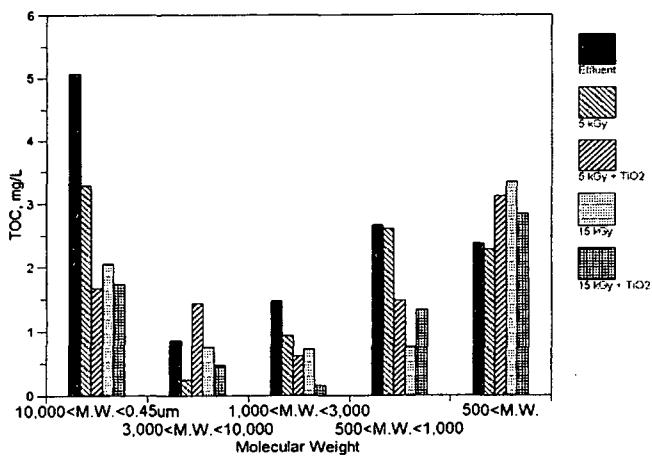


Figure 3-26. Change of size distribution of organic contaminants after gamma-rays irradiation in the presence of TiO₂ as indicated in TOC value

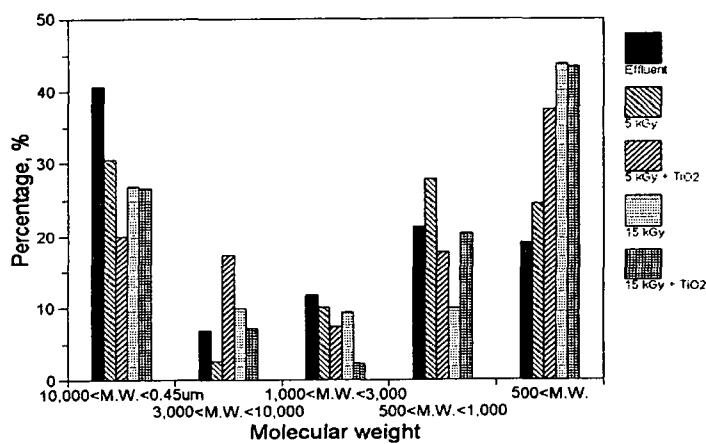


Figure 3-27. Change of size distribution of organic contaminants after gamma-rays irradiation in the presence of TiO₂ as indicated in %

(3) TiO_2 와 오존 적용

(가) 오존 첨가에 의한 색도 저감

오존에 의한 하수처리수의 분해특성을 살펴보기 위하여, 오존발생기를 이용하여 7.2와 1.0 mg/L의 오존을 50분간 접촉시킨 결과는 그림 3-28에 나타나 있다. 7.2mg/L의 오존으로 50분간 처리한 하수처리수의 색도값은 5 kGy의 감마선으로 처리한 색도값과 같았다.

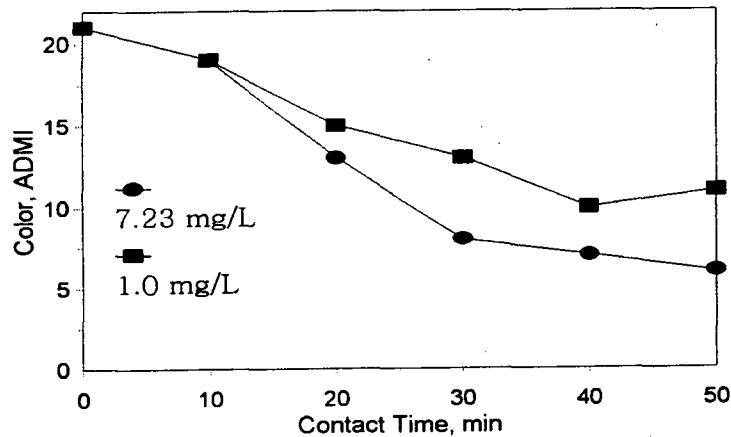


Figure 3-28. Decoloration of secondary effluent in the presence of ozone as a function of ozone contact time

(나) TiO_2 와 오존 병용에 의한 색도 저감

오존과 티타늄을 병용하여 하수처리수의 색도를 제거해 보았다. 그림 3-29에 나타난 바와 같이, TiO_2 만이 투여된 경우에는 색도제거가 거의 발생되지 않았으나, 오존을 함께 공급한 경우에는 색도의 제거가 상당량 일어남을 볼 수 있다.

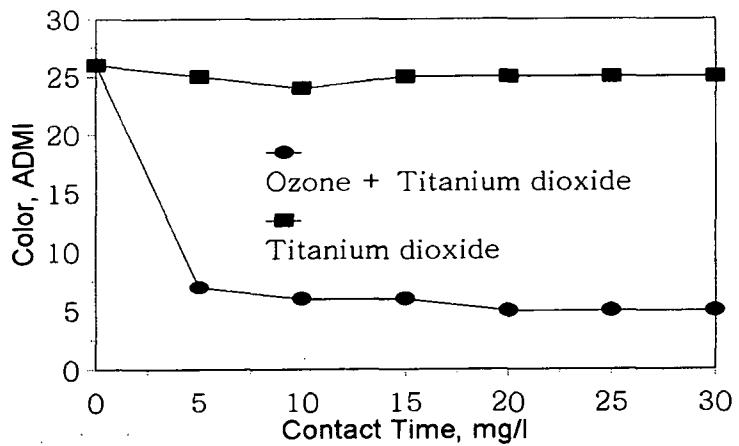
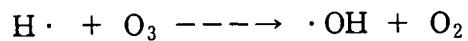
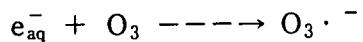


Figure 3-29. Decoloration of secondary effluent in the presence of ozone and TiO_2 as a function of ozone contact time

(다) TiO_2 와 오존 병용에 의한 COD 및 TOC 변화

하수처리수에 TiO_2 powder를 넣고, 산기관을 통하여 공기와 오존을 각각 공급하면서 감마선을 조사하였다. 공기는 조사실내에서 자연적으로 발생된 오존을 소량 함유하고 있으며, 오존은 오존발생기에 의해 발생된 오존 (4.17 mg/min)을 사용하였다. 그림 3-30과 3-31에 나타난 바와 같이, 오존을 투입한 경우가 공기를 투입한 경우 보다 COD 및 TOC를 더 감소시켰다. 그 이유는 오존이 수화전자와 반응한 다음 수소라디칼과 반응하여 OH 라디컬의 농도를 증가시키기 때문이다. 이것을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



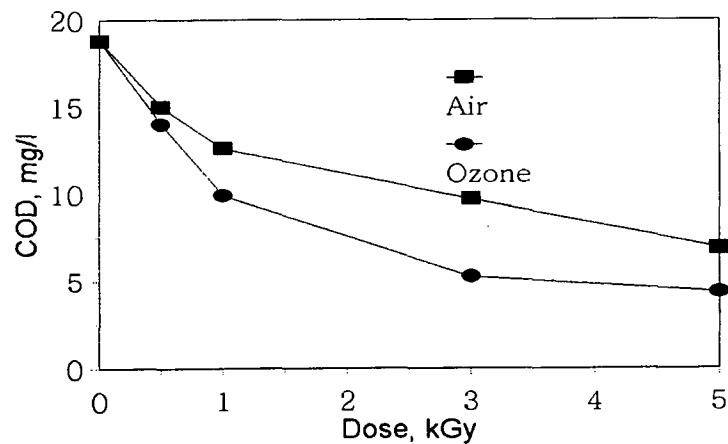


Figure 3-30. Comparison of COD reduction between air and ozone purging as a function of irradiation dose

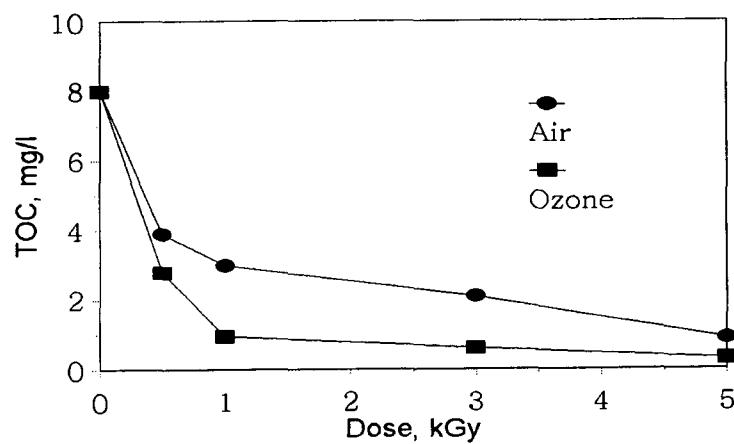


Figure 3-31. Comparison of TOC reduction between air and ozone purging as a function of irradiation dose

사. 무기이온 저감특성

그림 3-32는 방사선조사에 의한 하수처리수내 암모늄이온 농도의 변화를 나타낸 결과이다. 조사실내의 공기와 오존발생기를 이용하여 발생시킨 오존을 사용한 두가지 경우 모두 0.5 kGy에서 약간의 변화를 보여주었으나 1 kGy 이상에서는 거의 변화가 없었다. 오존을 공급한 경우 암모늄이온의 농도가 약간씩 감소하는 경향을 나타낸 반면, 조사실내 공기를 공급한 경우 증가하는 경향을 보이고 있다.

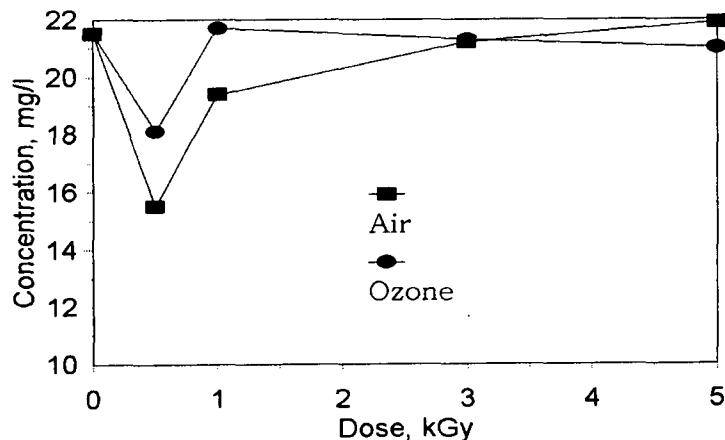


Figure 3-32. Comparison of ammonium concentration change between air and ozone purging as a function of irradiation dose

그림 3-33은 감마선 조사에 의한 아질산 이온의 변화를 나타낸 것이다. 조사실내 공기를 공급한 경우 아질산 이온이 조사량의 증가에 따라 크게 증가하고 있으나 오존의 경우 오히려 감소하고 있다. 또한 질산이온의 경우도 조사실내 공기를 공급한 경우 증가하지만, 오존을 주입한 경우 감소하는 것을 볼 수 있다 (그림 3-34). 이처럼 조사실내 공기를 공급한 경우 아질산이온과 질산이온의 농도가 증가하는 것은 공기에 포함된 수분과 질소성분이 감마선에 의하여 아질산과 질산이온으로 바뀌기 때문이다.

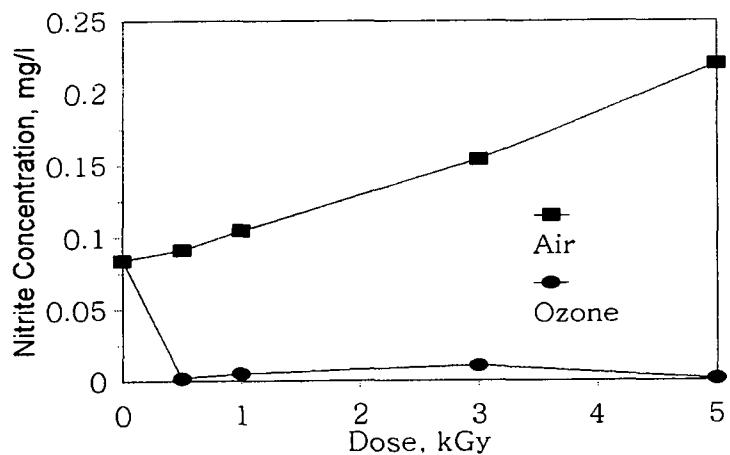


Figure 3-33. Comparison of nitrite concentration change between air and ozone purging as a function of irradiation dose

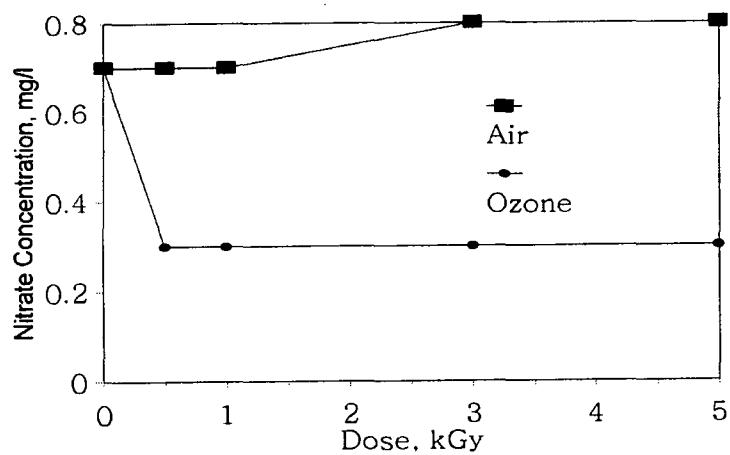


Figure 3-34. Comparison of nitrate concentration change between air and ozone purging as a function of irradiation dose

이를 확인하기 위하여 질소 성분이 없는 증류수를 가지고 조사실내 공기 를 공급하면서 감마선을 조사하였다. 그럼 3-35에서 보는 바와 같이, 증류수 의 아질산성 이온농도가 증가하는 것을 볼 수 가 있다. 따라서, 아질산성 또는 질산성 이온농도의 증가는 조사실내 공기의 감마선조사에 의한 것으로 사료된다. 이와같이 감마선으로 암모늄이온의 농도가 작은 하수에서 암모늄 이온을 제거하기 위해서는 조사실내의 공기보다는 외부의 공기 또는 외부에 서 생성한 오존을 사용하는 것이 유리할 것으로 사료된다.

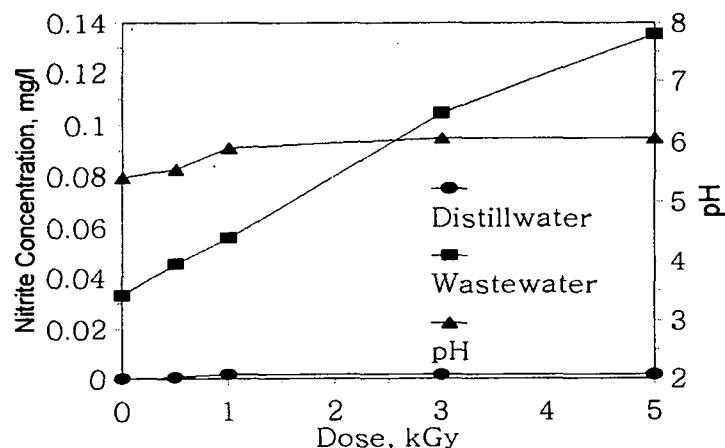


Figure 3-35. Comparison of nitrite concentration change between distilled water and wastewater as a function of irradiation dose.

제 2 절 하수처리수 재활용 시범시설 개발

1. 시범시설 설계

방사선을 이용하여 하수처리수를 공업용수로 재활용하기 위하여, 제1절의 기반연구에서 얻은 연구결과를 토대로 시범시설을 설계하였다. 처리용량이 최대 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ 인 시범시설을 크게 원폐수저장조, 모래여과조, 방사선조사용 반응조, 이온교환조, 처리수저장조로 구성하였다.

원폐수저장조는 하수종말처리장에서 하수처리수를 운반해 와서 최소 2시간의 연속적 운전이 가능하도록 용량을 2 m^3 으로 설계되었다.

모래여과조는 모래여과조를 통과하는 여과수 유속을 Carmen-Kozeny 방정식을 사용하여 $12 \text{ L}/\text{min}$ 의 유량에 대한 손실수두를 계산했을 때 7.35 cm 가 되도록 설계되었다. 모래여과조 크기는 $\phi 560 \times H2,200 \text{ mm}$ 이고, 실제로 모래가 충진되는 충진고의 높이는 $H1,000 \text{ mm}$ 이다. 여과조의 하부는 직경 약 5 cm 정도의 화강암석이 채워져 있고, 다시 위에는 $1\sim2 \text{ cm}$ 크기의 화강암석으로 채워져 있다. 나머지 주요 여과조 부분은 평균입자 크기 1.2 mm 의 모래로 채워져 있다. 상부와 하부에는 각각 시료를 채취할 수 있는 시료채취구를 설치하고 여기에 자동으로 부유물질의 농도를 모니터링 할 수 있는 분석장비를 설치하였다. 또한 여과조 중간의 여러지점에는 여과조의 막힘에 의한 압력손실을 파악하기 위한 압력수두 체크라인을 설치하여 모래의 역세시점을 파악할 수 있도록 설계하였다.

방사선조사용기의 설계는 두가지 측면을 고려하였다. 하나는 방사선의 효과적인 조사이고, 다른 하나는 방사선조사중에 생성되는 오존을 반응기에서 다시 활용하는 것이다. 반응기내 시료의 방사선조사량을 기준으로 규모 $W900 \times L210 \times H800 \text{ mm}$ 로 반응기를 설계하였다. 반응기를 통과하는 하수처리수의 체재시간을 조절함으로써 방사선조사량을 조절하였다. 반응기의 내부에는 시료의 진행방향으로 baffle을 설치하여 각 5개의 cell로 구분하였으며, 각각의 cell 내에는 Titanium sponge의 충진고가 $H250 \text{ mm}$ 이 되도록 판을

설치하였다. 반응기의 재질을 스테인레스스틸로 하였고, 차폐영향을 최소화하기 위하여 1mm 두께로 제작하였다. 또한 각 5개 cell 하부에는 금속 산기관을 설치하여, 조사실내부에서 생성되는 오존과 일부 공기가 산기관을 통하여 반응기내부로 공급될 수 있도록 하였다.

이온교환수지조를 양이온교환수지와 음이온교환수지 두개로 구성하였고 재생을 위한 HCl, NaOH 약품 저장용기를 설치하였다.

처리수저장조는 용량 약 1 m³을 저장할 수 있도록 함과 동시에 overflow line을 설치하여 일부의 처리수는 시범시설 운영과 함께 외부로 배출될 수 있도록 설계되었다. 전체적인 시범시설의 구성도는 그림 3-36과 같다.

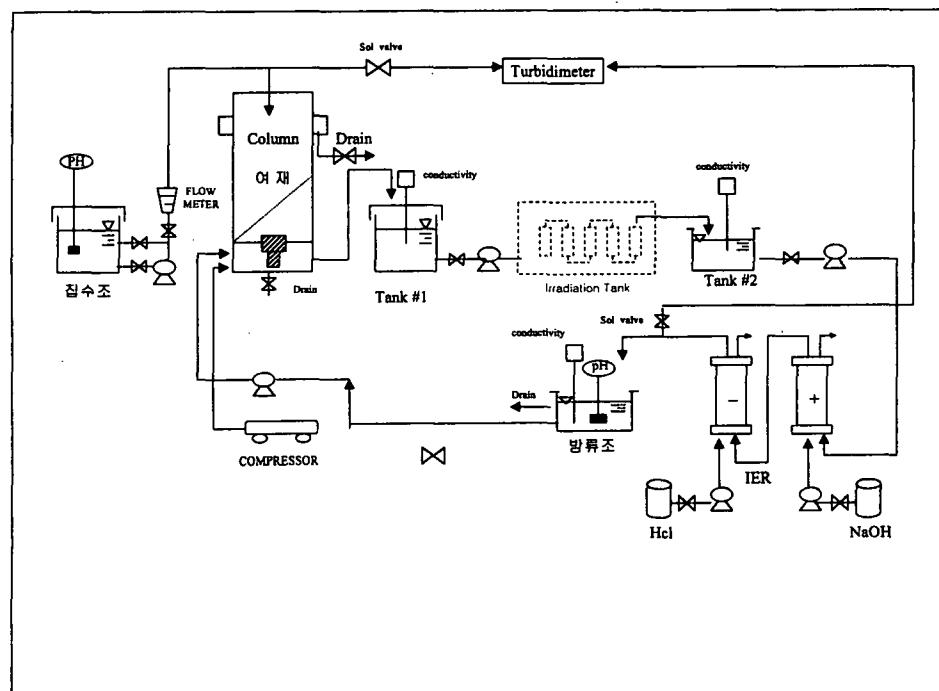


Figure 3-36. The schematic diagram of a pilot plant

2. 시범시설 제작

원폐수저장조의 재질은 폴리에틸렌이며, 저장용량은 2 m³이다. 모래여과조($\phi 560 \times H2,200\text{mm}$: 충진고 H1,000mm)는 원통형 아크릴을 이용하여 제작되었다. 방사선조사용기의 크기는 W900×L210×H800 mm이며 재질은 스테인레스스틸이다. 이온교환수지탑의 재질은 고분자수지여서, 산 또는 알칼이에 노출되어도 문제가 없도록 하였다. 제작된 시설들에 대한 사진은 그림 3-37부터 3-42에 나타나 있다.

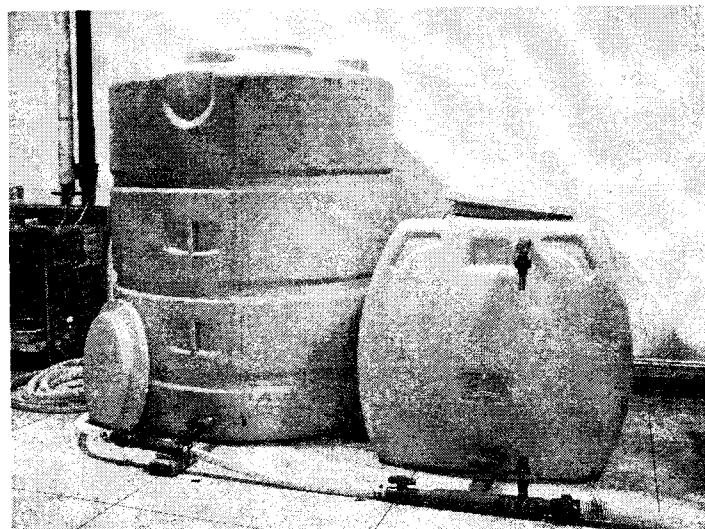


Figure 3-37. Storage tanks for raw and treated water

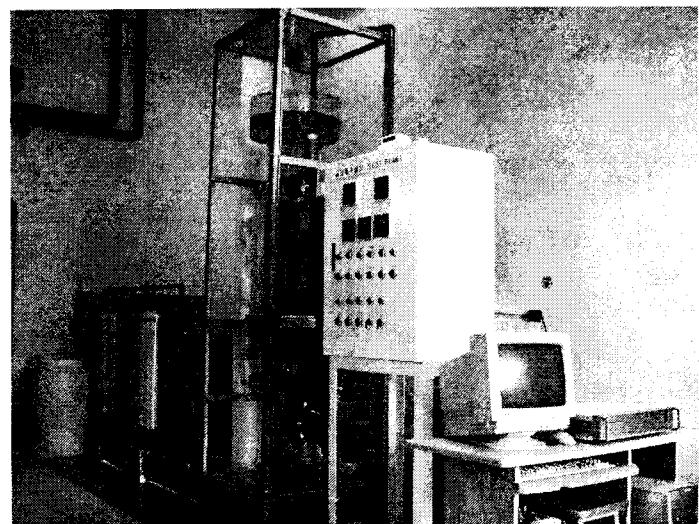


Figure 3-38. A pilot plant outside irradiation hot cell

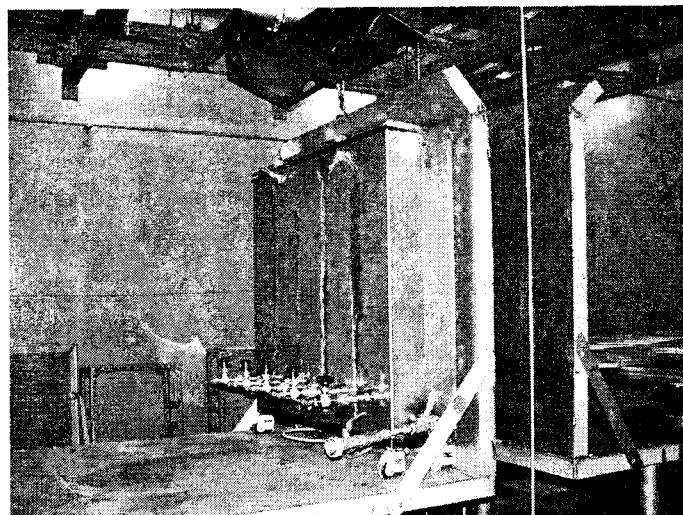


Figure 3-39. Reactor and irradiation facilities inside hot cell

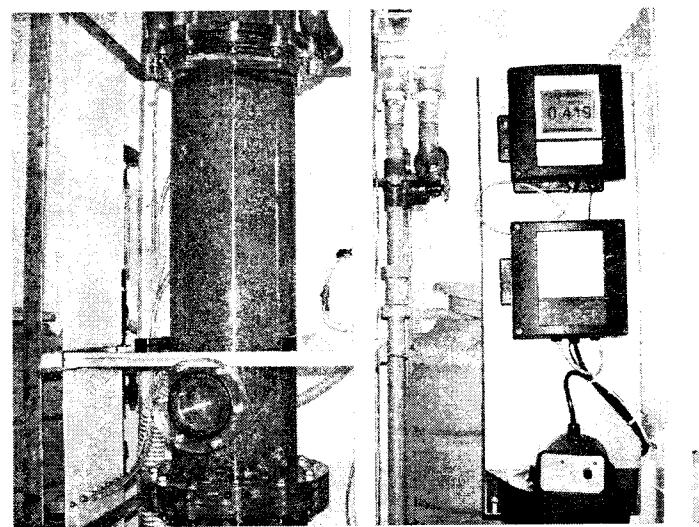


Figure 3-40. A sand filter for suspended solids removal
before irradiation

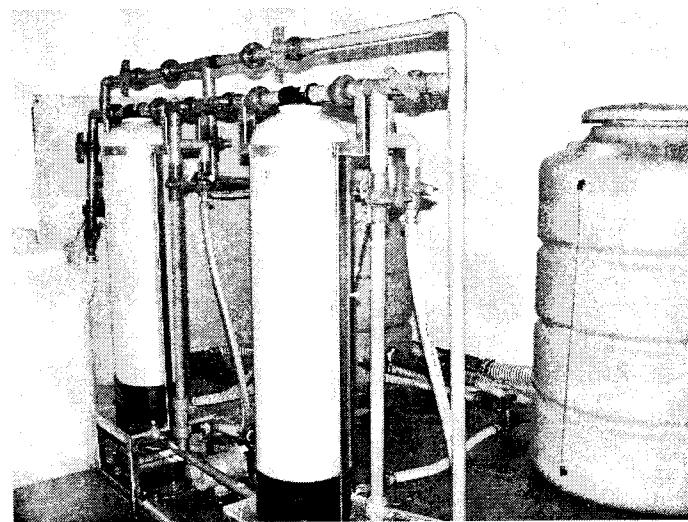


Figure 3-41. Cation and anion exchangers for inorganic ions removal
after irradiation

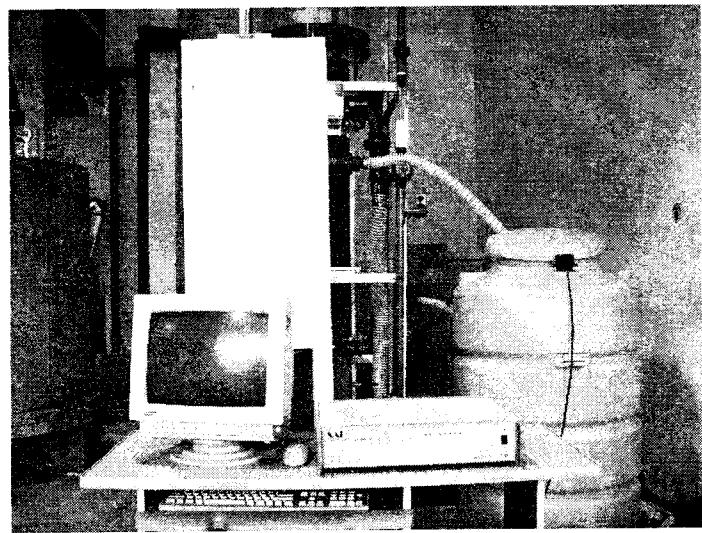


Figure 3-42. A process control equipment

3. 시범시설 운영

시료가 조사용기내에 체류하는 시간을 달리하여 조사량을 조절하였다. 체류시간을 조절하기 위하여 시료의 유입율을 4, 6, 8, 10, 12, 13 l/min으로 달리하였다. 특정 단위공정을 거친후에 원수, 모래여과수, 조사수 및 이온교환수는를 채취하여 수질 항목을 측정하였다.

4. 운영결과

가. 하수종말처리장 방류수의 수질

하수 · 폐수 및 분뇨처리시설과 같은 종말처리시설의 방류수는 수질기준으로 BOD (생물화학적 산소요구량), COD (화학적 산소요구량), SS (부유물질량)의 3개 항목이 적용되며, 기타로 TN (총 질소량), TP (총 인량)의 2개 항목이 추가된다. 하수종말처리장의 경우, 방류수의 규제농도는 각각 20, 40, 20, 그리고 60, 8 mg/L이하이다. 공업용수의 수질기준을 하천수, 호수와 지하수와 비교하면, BOD는 2배, COD는 4배를 초과하며, 부유물질은 최저값이하이다.

Table 3-3. Water quality of secondary effluent used in this work (mg/L)

항목	측정 농도						
	1월4일	1월6일	1월11일	1월19일	1월25일	1월27일	평균
SS	21.0	23.0	18.0	11.0	15.0	13.5	17.0
TCOD	18.3	16.3	11.1	23.2	21.5	25.2	19.3
SCOD	14.5	13.5	10.2	15.6	18.3	16.4	14.7
BOD	18.7	17.4	12.2	18.3	17.6	20.4	17.4
TN	18.0	16.0	14.0	19.0	21.0	13.0	16.8
TP	2.6	3.4	2.8	1.7	2.5	3.3	2.7
Color(ADMI)	21.0	18.4	22.5	16.0	24.1	26.0	21.3
pH	7.4	7.2	7.5	7.3	7.6	7.2	7.4
일반세균 (CFU/ml)	-	3.6×10^4	-	4.7×10^4	-	-	4.2×10^4
Fluoride	1.51	1.3	1.2	0.4	0.46	0.48	0.9
Chloride	56.21			50.80			52.80
Nitrite	0.67			0.45			0.54
Nitrate	5.53	6.52		3.06			5.04
Phosphate	1.45	2.03			1.96		1.81
Sulfate	79.91			94.20			87.02
Sodium	53.40			69.01			61.20
Ammonium	23.79			27.05			25.40
Potassium	13.41			11.04			12.2
Magnesium	4.22			6.24			5.15
Calcium	23.12			24.55			23.57

표 3-3은 하수종말처리장 방류수의 수질을 나타내고 있다. 방류수의 BOD는 9.96, COD는 17.15, 부유물질은 20.00, TN은 17.50, TP는 2.13이다. 사람의 건강보호를 위한 오염물질인 비소, 시안, 수은, 납, 6가크롬은 검출되지 않았다. 공업용수의 수질기준으로 하천수와 호수수질환경기준을 사용할 때, 하수종말처리장 방류수의 BOD는 그 범위에 포함되나 최하위 수질에 근

접하고 있으며, 범위를 넘는 경우도 있다. 지하수 수질기준을 공업용수에 적용할 경우, 방류수의 COD는 17.15 mg/L로 약 두 배가 된다. 중수도의 수질 목표에 부합되는 색도는 불쾌감을 느끼지 않을 정도로 되어있다. 그러나, 방류수는 이를 만족시키지 못하고 있다. 따라서, 하수종말처리장의 방류수를 공업용수로 사용하기 위해서는 BOD, COD 및 색도를 저감시킬 수 있는 처리가 필요하다.

나. 공정별 제거효율

(1) 모래 여과

모래여과층을 통과한 후의 하수처리수의 수질특성 결과는 그림 3-43과 같다. 하수종말처리장에서 방류되는 하수처리수의 부유물질농도는 평균 20.00 mg/L였는데 모래여과 후에는 1.40 mg/L로 되었다. 모래여과의 부유물질 제거율은 C/Co가 0.2이하로 좋았다.

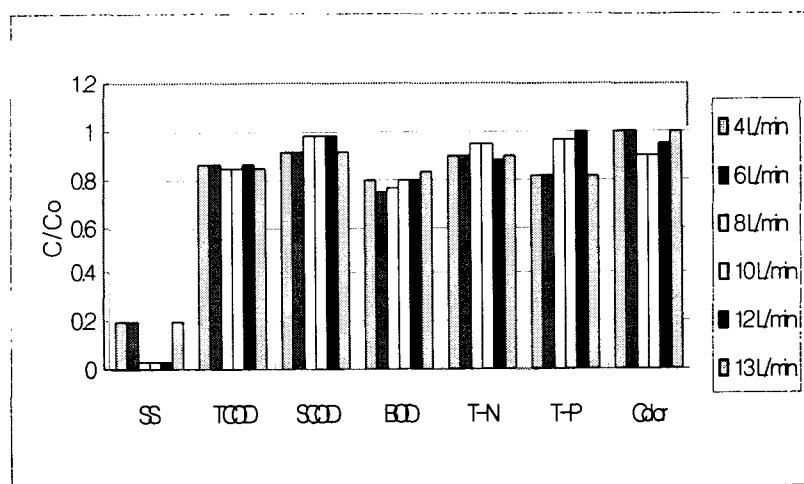


Figure 3-43. The change of C/Co ratio of water quality criteria after sand filtration as a function of flow rate

방류수의 BOD는 평균 17.4 mg/L로 모래여과 후 C/Co가 0.8이하로 되었다. 그러나, 모래여과 후 TCOD, SCOD, TN, TP, 색도의 C/Co는 0.9이상으로 처리효율이 낮았다. COD는 모래 여과전후에 거의 변화가 없었으며, 하수수질기준을 적용한 공업용수의 수질에 미치지 못하였다. 하수종말처리장의 방류수를 공업용수로 사용하는데 문제가 되는 것 중의 하나인 색도는 중수도의 기준으로 보면 불쾌감을 느끼지 않을 정도로 되어 있다. 색도는 크게 겉보기 색도와 진색도로 구별된다. 중수도에서의 색도는 겉보기 색도이며, 겉보기 색도에 크게 기여하는 것은 부유물질이다. 하수처리수를 모래여과시키면, 부유물질이 제거되기 때문에 겉보기 색도는 많이 저감된다. 그러나, 진색도는 용존되어 유기물에 의해서 나타나는 색도이므로 모래여과후에도 거의 제거되지 않는다.

(2) 감마선 조사

감마선 조사 후, 하수처리수의 수질 변화는 그림 3-44와 같다. 색도의 C/Co는 조사량 3.8 kGy에서 0.27이며, 조사량이 감소함에 따라 증가하다가 일정한 수준에 도달하였다.

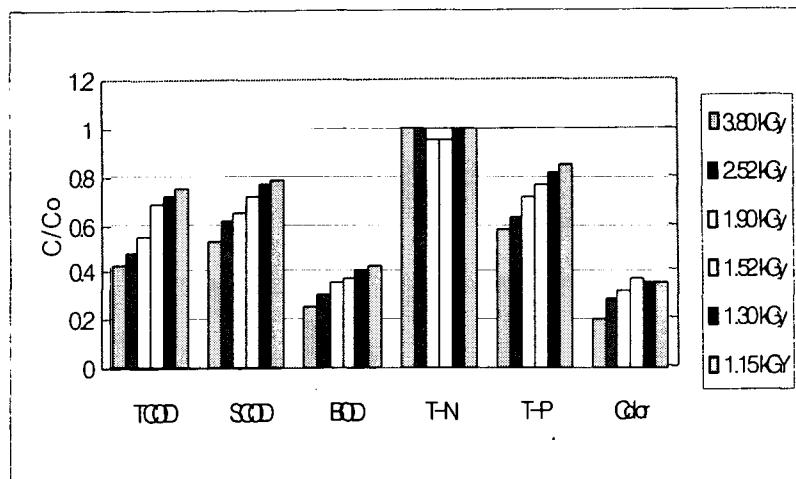


Figure 3-44. The change of C/Co ratio of water quality criteria after irradiation as a function of dose

조사량의 증가가 색도제거의 증가를 초래하는 것은 유색물질을 분해제거 할 수 있는 라디컬이 감마선에 의하여 더 많이 생성되기 때문이다. 방사선조사후의 색도는 불쾌감을 느끼지 않을 정도이므로, 중수도 기준에 의한 공업 용수 수질기준에 부합된다.

BOD와 COD의 C/Co는 모두 방사선조사선량의 감소와 함께 증가하고 있다. 감마선 조사후 BOD의 급격한 감소는 오염유기물질의 분해산물에 의한 독성으로 BOD 측정시 사용되는 미생물이 영향을 받았기 때문이다. COD의 증가는 감마선 조사에 의하여 난분해성 유기물질이 분해되어 COD 측정시 사용하는 강산화제인 중크롬산칼륨이 산화하기 쉬운 물질로 전환되었기 때문이다. 그 외에 TN와 TP의 C/Co는 평균 0.9이상으로 처리효율은 낮았다.

(3) 이온교환

이온교환수지에 의한 무기이온들의 제거 결과는 그림 3-45와 같다. TN 성분들은 유량에 관계없이 거의 제거되었지만, TP 성분들의 제거는 유량의 영향을 받았다.

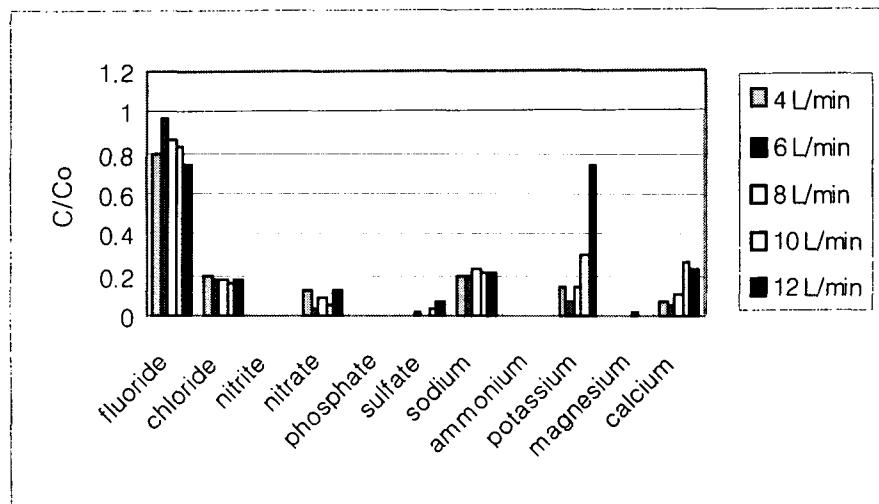


Figure 3-45. The change of C/Co ratio of inorganic ions after ion-exchange as a function of flow rate

각 무기이온들의 제거를 보면, 이온교환수지를 통과한 후 nitrite, nitrate, phosphate, sulfate, potassium, magnesium, calcium은 대부분 제거되었다. Chloride, sodium 농도의 증가는 이온교환수지에 부착되어 있던 이온들이 탈착되어 처리수에 용존되었기 때문이다.

(4) 전체공정

모래여과, 방사선조사 및 이온교환으로 구성된 소규모 시범시설에 의하여 처리된 최종수의 수질특성은 그림 3-46과 3-47에 나타나 있다. 유기물의 경우, SS성분은 95% 이상 제거되었으며, BOD도 낮은 방사선조사량에서도 80% 이상 제거되었다. 또한, 색도는 90% 이상 감소되었고, TN과 TP는 대부분 제거되었다. 그림 3-47에서 볼 수 있는 바와같이, 무기이온물질들도 대부분 제거되었다.

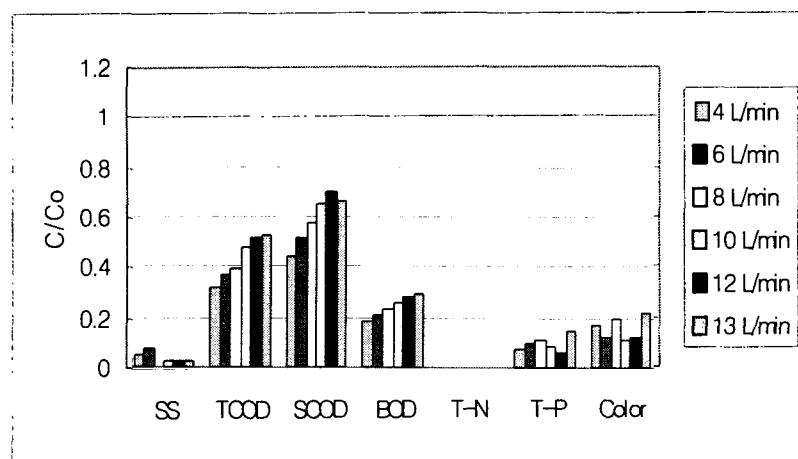


Figure 3-46. The change of C/Co ratio of water quality criteria after pilot plant operation as a function of flow rate

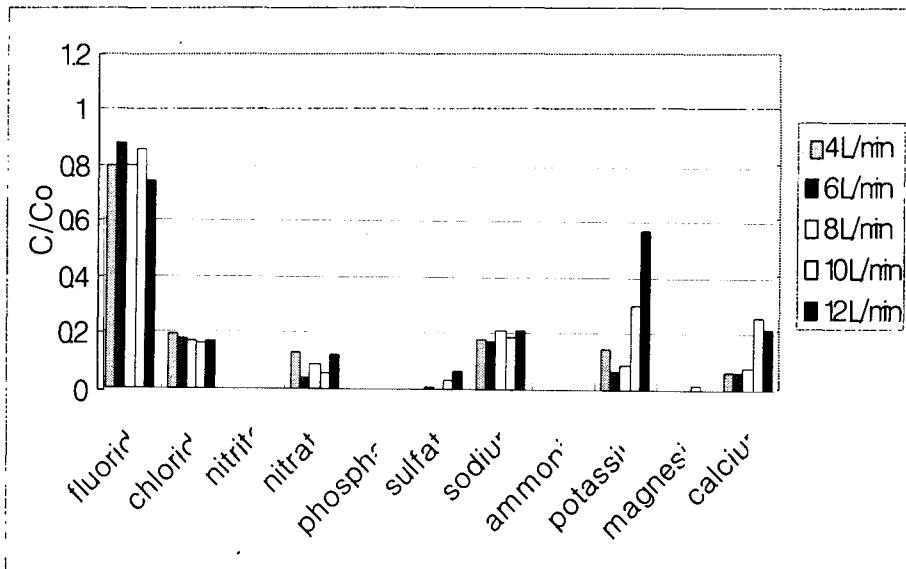


Figure 3-47. The change of C/Co ratio of inorganic ions after pilot plant operation as a function of flow rate

(5) 미생물 멸균

그림 3-48은 조사량 2.52 kGy (유량 6 L/min)와 1.52 kGy (유량 10 L/min)에서의 미생물 멸균에 관한 연구결과이다. 미생물들은 모래여과의 유량이 6 L/min일 경우 17%, 10 L/min일 경우 58% 제거되었다. 분당 유량이 많을 때 제거율이 높았던 이유는 다음과 같다. 6 L/min으로 실험한 경우에 원수를 가져온 즉시 사용하여 부유물질의 농도가 높았으나, 10 L/min으로 실험한 경우에는 원수의 부유물질이 어느정도 침전된 다음 사용하여 원수의 미생물 개체수가 줄었기 때문이다. 모래여과에서 17 - 58% 제거된 미생물들은 감마선 조사후 거의 100% 멸균되었다.

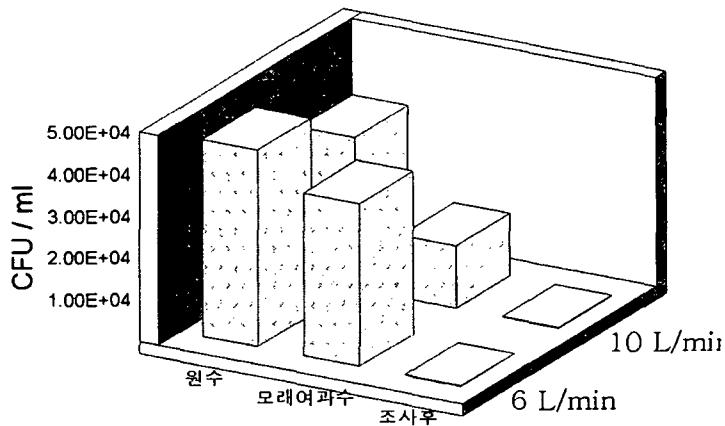


Figure 3-48. Disinfection after sand filtration and irradiation as a function of flow rate

제 3 절 결 론

- 방사선에 의한 하수처리수의 유기물분해특성 연구결과, 생물학적 산소요구량은 1.0 kGy에서 95% 이상 제거되었으며 그이상의 조사량에서 변화지 않았다. 하수처리수에는 다량의 phytic acid가 함유되어 있었으며 이들은 방사선조사에 의해 저분자의 다른 유기산으로 전환되었다. 화학적 산소요구량은 오존만을 사용하여 처리했을 경우 처리전 보다 오히려 증가하였다. 방사선조사량의 증가는 총 유기탄소량의 감소를 가져왔지만 제거효율은 30-40 % 정도이었다.
- 부유물질은 모래여과만으로도 충분히 제거되었다.
- 하수처리수중에 존재하는 미생물은 대부분 *Pseudomonas spp.* 등으로 확인되었고, 0.3 kGy의 방사선조사에 의하여 모두 살균되었다. 그러나, 48시간 후 미생물은 재 증식되었고, 오존을 첨가함으로써 재 증식을 방지할 수 있었다.

4. 유기물 고도분해를 위해 세라믹소재에 졸-겔 형태의 TiO₂를 코팅한 첨가제를 개발하였고, 이를 이용하여 색도를 초기 18~24 ADMI에서 3~4 ADMI로 감소시켰다. 또한, BOD는 초기 16~20 mg/L에서 1.5 mg/L이 하로, TOC는 초기 8~16 mg/L에서 0.5~4 mg/L로, COD는 초기 17~28 mg/L에서 4~8 mg/L로 감소되었다.
5. 인과 질소는 방사선을 조사에 의하여 각각 2~4 mg/L 및 8~12 mg/L로 감소되었다.
6. 모래여과/방사선/금속산화물첨가/이온교환을 이용한 방법이 하수처리수를 공업용수로 재 이용하기 위한 처리방식으로 타당한 기술임을 입증하였다. 방사선처리의 최적인자 도출을 통한 Pilot plant 개념설계를 하였고, 시스템구성으로써 원수저장, 모래여과, 방사선조사, 이온교환, 처리수저장조 등을 채택하였다.
7. 방사선 이용기술은 유기오염물 저감, 색도 제거, 미생물 멸균을 동시에 할 수 있을 뿐 아니라 폐수의 대량 처리가 가능하므로, 하수처리수를 공업용수로 활용하자 할 경우 좋은 방법이 될 수 있다.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

제 1 절 연구개발 목표의 달성도

1. 방사선에 의한 하수처리수의 색도 저감 특성 : 색도 요인물질 규명 및 방사선분해 특성을 규명하였으며, 방사선조사량 1 kGy에서 수돗물 색도 이하로 감소시킴으로써 목표를 달성하였음.
2. 생물학적 산소요구량 저감 특성 규명: 방사선조사시 미생물멸균에 따른 직접적인 BOD 측정은 불합리하였으며, 미생물 식종방법에 따른 측정이 합리적임을 밝혔음. 방사선 조사량 5 kGy에서 초기 18 ppm의 BOD를 방사선조사 후 5 ppm 이하로 감소시킴으로써 목표를 달성하였음.
3. 부유물질 저감특성 규명 : 모래여과만으로도 SS 15 ppm를 SS 8 ppm 이하로 제거시킴으로써 목표를 달성하였음.
4. 총유기탄소량 저감기술 : 방사성조사량 증가와 함께 TOC 물질이 CO₂ 및 H₂O로 전환되어 TOC를 감소시켰으며, 고분자 유기물의 방사선조사에 의한 저분자 유기물로의 전환을 확인함으로써 목표를 달성하였음.
5. 대장균 및 일반세균 멸균 특성 : 방사선조사량 1 kGy 이하에서 대장균 및 일반세균 일시적 멸균을 확인함으로써 목표를 달성하였음.
6. 유기물 분해촉진제 개발 : 벌집모형의 TiO₂ 담체형 촉매를 개발하여 색도 및 유기물 분해율을 30% 향상시킴으로써 목표를 달성하였음.

7. 유기물 분해향상 기술개발 : 방사선/촉매/오존의 시스템을 이용하여 방사선조사량을 40% 감소시켰으며, 유기물분해효율을 30% 이상 향상시킴으로써 목표를 달성하였음.
8. 대장균 및 일반세균 재증식 특성 규명 : 방사선조사량 1 kGy 이하에서 오존 주입시 대장균 및 일반세균의 멸균 후 재증식의 불가를 규명함으로써 목표를 달성하였음.
9. 질소 및 인 제거특성 규명 : 인의 경우 불용성 물질화 되어 감소되지만 질소는 방사선에 의해 직접적으로는 제거 안됨을 규명함으로써 목표를 달성하였음.
10. 시범시설 설계인자 도출 : 방사선조사량은 1kGy이하, 촉매는 크기 5 mm 정도의 담체형 TiO₂를 반응기내에 충진시켰고, 오존은 조사시설내에서 자연적으로 발생하는 오존을 사용, 그리고 Dosimetry 결정과 모래여과조를 활용한 부유물질 제거, 양이온교환수지를 이용한 무기이온 등과 같은 시범시설의 설계인자 도출함으로써 목표를 달성하였음.
11. 시범시설 설계 및 제작/설치 : 모래여과/방사선조사/이온교환 시스템 적용용하는 시범시설을 설계/제작 및 설치를 함으로써 목표를 달성하였음.
12. 시범시설 운영/평가/보완 : 시범시설의 운영과 보완을 통해 방사선처리 후의 수질이 공업용수 사용기준에 적합함을 확인함으로써 목표를 달성하였음.

제 2 절 대외기여도

1. 지방자치단체로 하여금 하천유지용수 확보 방안의 한 방법으로써 방사선 이용기술을 제공함으로 추후 계획의 입안 및 시행을 뒷받침 해 줌.
2. 하수처리수의 재활용에 있어서 기존의 기술이 가지고 있던 기술적 취약점인 수질 및 수량의 동시확보측면을 해결할 수 있는 기술을 제공함으로써 산업체로 하여금 하수처리수의 재활용도를 높일 수 있는 계기를 제공.
3. 정부로 하여금 수자원빈국으로 전락된 우리나라의 수자원보호 및 재활용 향상을 위한 인프라구축사업계획 작성에 도움을 줄 수 있음.
4. 대 국민에 대한 원자력의 환경친화성 입증.

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

1. 새로이 조성되는 공업단지에 공업용수 확보를 목적으로 수계 인프라구축시 우선적으로 활용
2. 갈수기 농업용수 부족으로 고통받는 지역에 대한 농업용수 확보차원에서 본 기술의 활용
3. 공장폐수 무방류공정 적용
4. 오수처리장, 과당폐수 등 활성오니를 이용하는 폐수처리장에 적용
5. 신기술인증 획득을 통한 정부기관의 본 기술 우선적 활용 촉구
6. IAEA를 통한 물 부족 국가에 대해 본 기술의 홍보

제 6 장 참고문헌

1. I.S.Suh "Development of water reuse system and application", Inst. of korea water resource, Interim report (1996)
2. 要原秀人, 日本下水道協會誌, 27, 314, 38-41 (1990)
3. 井上源之助, 用水and廢水, 13, 1, 84 (1990)
4. 兵光太郎, 片山茂, 金山彦喜, 坂崎章, 用水and廢水, 29, 10, 36-47 (1987)
5. A.Biilky and R.Szpadt, Wat. Sci. Tech., 24, 7, 165-173 (1991)
6. L.Bruno, A.R.David, R.B.Deborash, "Ozone in water treatment application and engineering" Lewis Publishers (1981)
7. M.Sekiguchi, T.Sawai, T.Shimokawa , Radiat. Phys. Chem., 42, 4-6, 723-726 (1993)
8. H.Arai, "Wastewater treatment by electron beam and gamma rays", JAERI annual report (1988)
9. M.Yamazaki, T.Sawai, S.Kawakuchi, Water Res., 17, 12, 1811-1814 (1983)

- 10.G.Richard, Bond and Conrad P. Straub, "Handbook of environmental control: Volum IV ; Wastewater treatment and disposal", CRC Press, 240(1974)
- 11.M.S.Jung, Y.K.Kim and etal, Environmental chemistry, Shin-Kwang Press, 221 (1993)
- 12.M.J.Lee, H.Arai, T.Miyata, "Cupric ion effect on decomposition of tert-buthanol in water by gamma-ray irradiation combined with ozone", Environmental Applications of Ionizing Radiation, 341-351 (1998)
- 12.A.Sakumoto, T.Miyata, Radiat.Phys.Chem., 24, 1, 99-115 (1984)
- 13.J.W.Spinks, R.J.Woods, "An introduction to radiation chemistry", John Wiley & Sons, 309-312 (1976)
- 14.R.U.Bensason, E.L.land and T.G. Truscott, "Flash photolysis and pulse radiolysis, contributions to the chemistry of biology and medicine" Pergamond Press,N.Y., 299 (1983)

부 록

제 1 절 시범시설 구성요건

1. 개 요

하수처리수의 공업용수로서의 재이용을 위한 연구 제작물로서 모래 여과를 통한 SS의 제거와 방사선을 이용한 유기물의 산화, 그리고 이온 교환 수지를 통한 무기물을 제거하는 방식으로 공업용수를 생산하는 연구 목적으로 설계되었다.

2. System의 구성

- 가. 여과지 Column 및 부속장치 1조 (D=300mm, L=2,200mm)
- 나. 하수처리수 공급장치 1식
- 다. 역세척 장치 1식
- 라. 탁도계 1식
- 마. 방사선 내 유입장치 1식
- 바. 이온교환탑 1식
- 사 Control Pannel 1식

3. System의 기기별 사양

가. 여과장치

- (1) 여과 Column

- 형식 : 투명아크릴 및 여재의 용이한 교체를 위하여 플랜지 Type으로 함
- 구경 및 접속방법 : $\Phi 300 \times 2,200(H)$ 10T의 Column을 플랜지(25T)를 이용 Bolt, Nut 접속 및 누수 방지를 위한 O-Ring Seal 접착
- 수량 : 1조
- 재질 : 투명아크릴 10T

(2) 정수위수조

- 구조 : 투명아크릴 및 PVC 소켓
- 구경 및 배관 방법 : 30A PVC, 쳉탈 용이 (유니온 부착)
- 수량 : 1조

나. 하수처리수 공급장치

(1) 하수처리수 분배탱크

- 구경 및 접속 방법 : $\Phi 25$, 유니온 접속
- 구조 : P.E Tank ($2m^3$)
- 수량 : 1조

(2) 하수처리수 공급 펌프

- 유량 : $35 l/min$ (MAX), 온양정 32m, 1/3HP, $\Phi 25$
- 수량 : 1EA

(3) 하수처리수 공급 유량계

- 유량 : $4 \sim 40 l/min$, 오리피스 차압식 유량계
- 수량 : 1대

다. 역세척 장치

(1) 역세수 저장조 (최종 처리수조)

- 재질 : P.E
- 용량 : 1m³
- 유출 Port 및 Drain 이 설치되어야 한다.

(2) 역세척 펌프

- 형식 : 직결 자흡식 Pump
- 유량 : 180 ℥ /min (MAX), 양정 14m
- 수량 : 1대

라. 탁도계

(1) 여과지 Column 부착용

- 용도 : 컴퓨터로 데이터를 전송하고 여과지로 유입되기 전의 원수를 측정하고 최종 처리수를 측정하여 실험 데이터 값을 산출함.
- 1720D/HACH : Calibration Setup, Cylinder 및 인터페이스카드 등 악세사리 포함.

마. 방사선조사실내의 반응장치 1식

(1) 유입 저장조 (1차 처리수조 사용)

- 재질 : P.E
- 용량 : 400 ℥
- 유입, 유출 Port 및 Drain Port 가 설치되어야 한다.

(2) 유입 펌프

- 유량 : 35 ℓ/min (MAX), 온양정 32m, 1/3HP, Ø25
- 수량 : 1대

바. 이온 교환탑

(1) 유입 저장조 (2차 처리수조 사용)

- 재질 : P.E
- 용량 : 400 ℓ
- 유입, 유출 Port 및 Drain Port 가 설치되어야 한다.

(2) 이온 교환탑

- 재질 : Fiber Glass
- 용량 : 27 ℓ
- 형식 : 원통형 탑 내부에 이중 Strainer 구조에 따른 원수 유입, 역 세, 재생, 린스등의 반응 경로가 외부 배관의 밸브 조작에 의해 획일적으로 이루어짐.
- 수량 : 양이온, 음이온 각 1조

(3) Resin

- 양이온교환수지 : Gel Type Styrene 계
이온형 : Na 형
겉보기 밀도 : 825g/ℓ
교환 용량 : 2.0meq/ml 이상
유효경 및 균일 계수 : 0.4~0.6, 1.6 이하
내열 온도 : 120°C 이하

- 음이온교환수지 : Gel Type
 이온형 : Cl 형
 겉보기 밀도 : 700g/l
 교환 용량 : 1.3meq/ml 이상
 유효경 및 균일 계수 : 0.35~0.55, 1.6 이하
 내열 온도 : 60°C 이하

(4) 유입 펌프

- 유량 : 35 l/min (MAX), 온양정 32m, 1/3HP, Ø25
- 수량 : 1대

사. Control Panel

- (1) NFB 20A
- (2) 내산, 방습, 방수 기능
- (3) 과부하 보호장치
- (4) 지락 및 누전 보호 설비

(5) Programable Controller

- Input : 4~20mA
- Output : 4~20mA
- Range : 0~100%
- Power : 90~250VAC

4. 설계 도면

각 장치에 대한 설계도면은 그림 1-1부터 1-6에 나타나 있다.

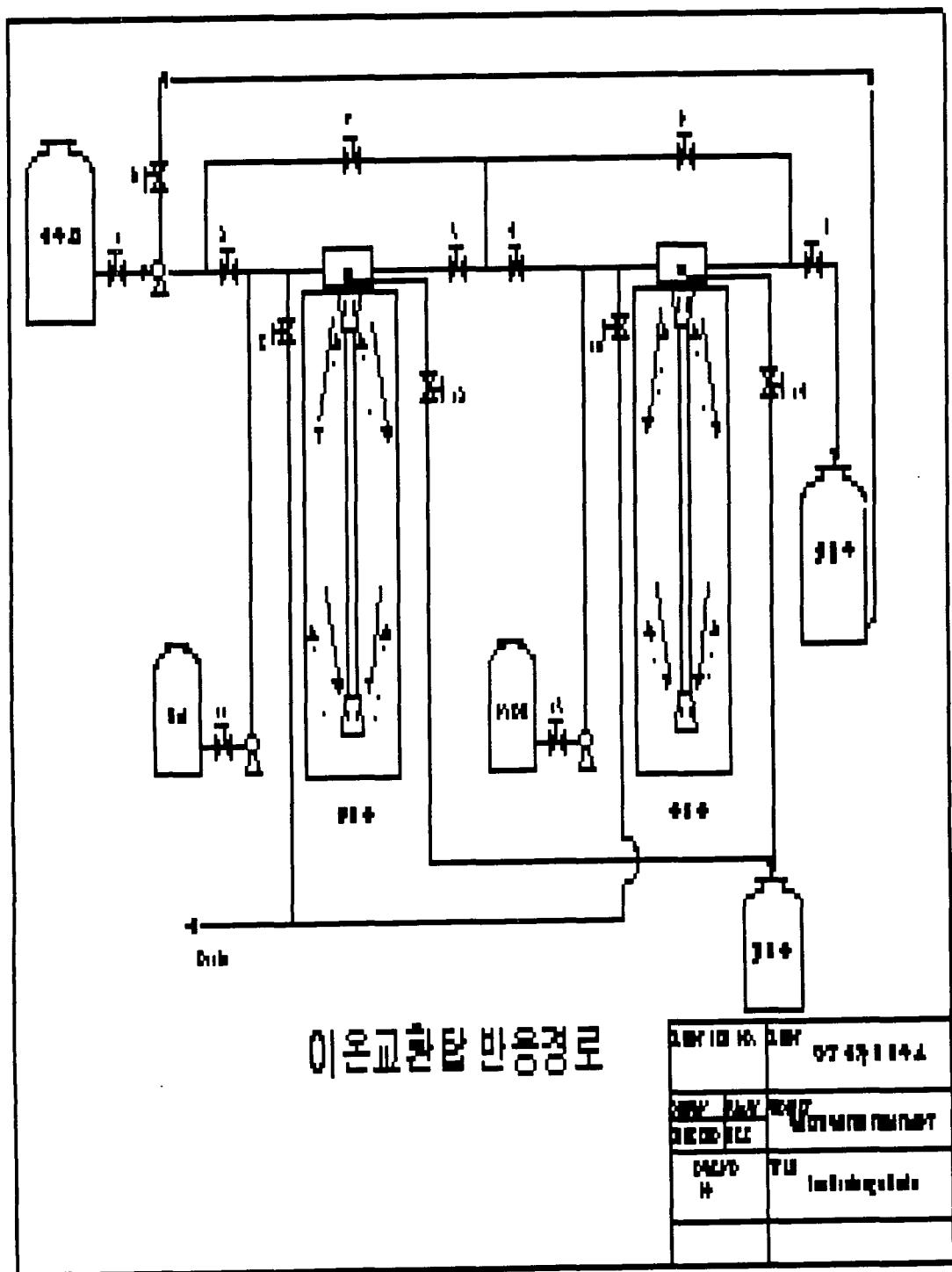


Figure 1-1. Flow sheet for ion exchanger

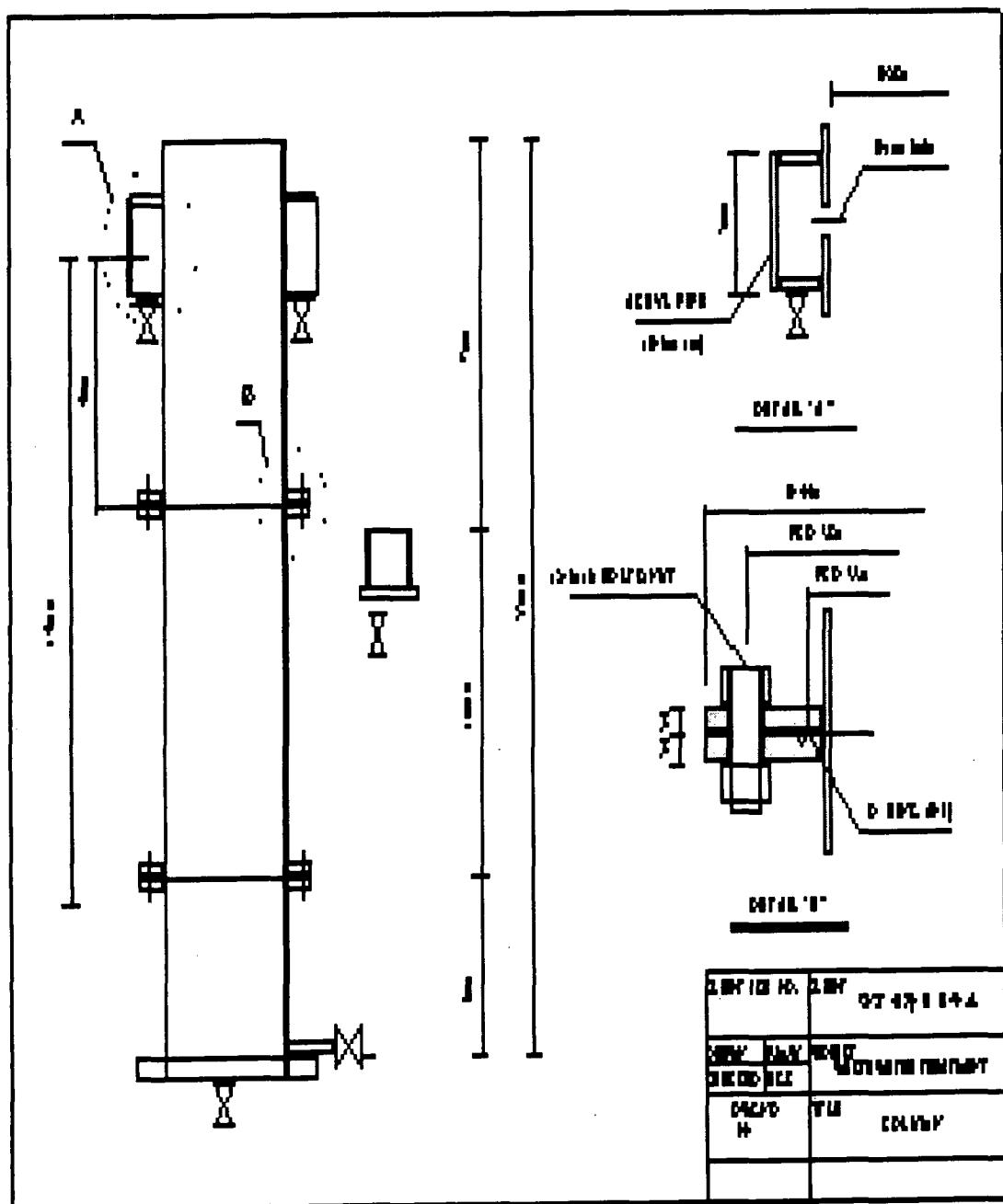


Figure 1-2. Structural chart for sand filter

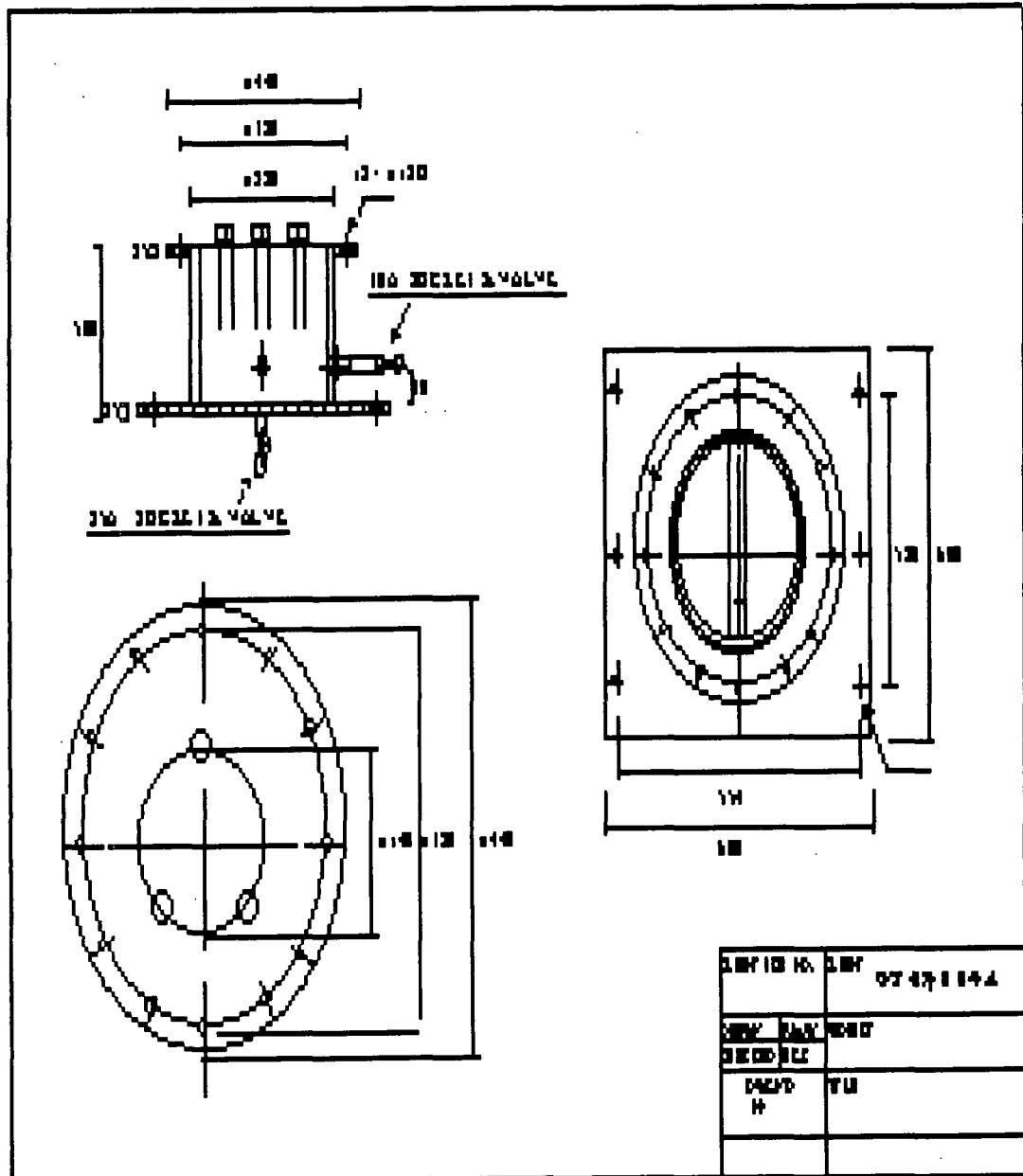


Figure 1-3. Structural chart for sand filter(dimension of inside diameter)

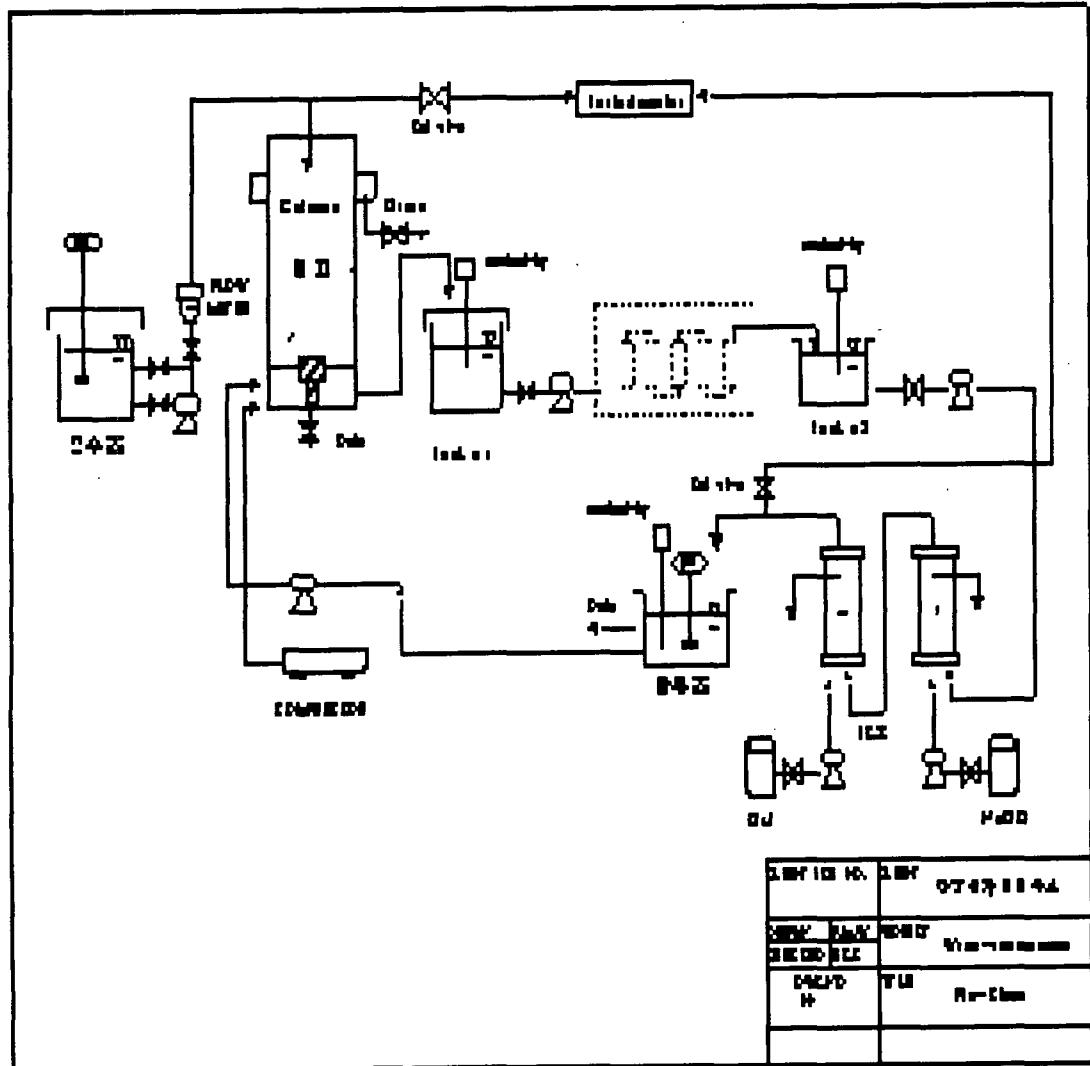


Figure 1-4. Schematic diagram of pilot plant

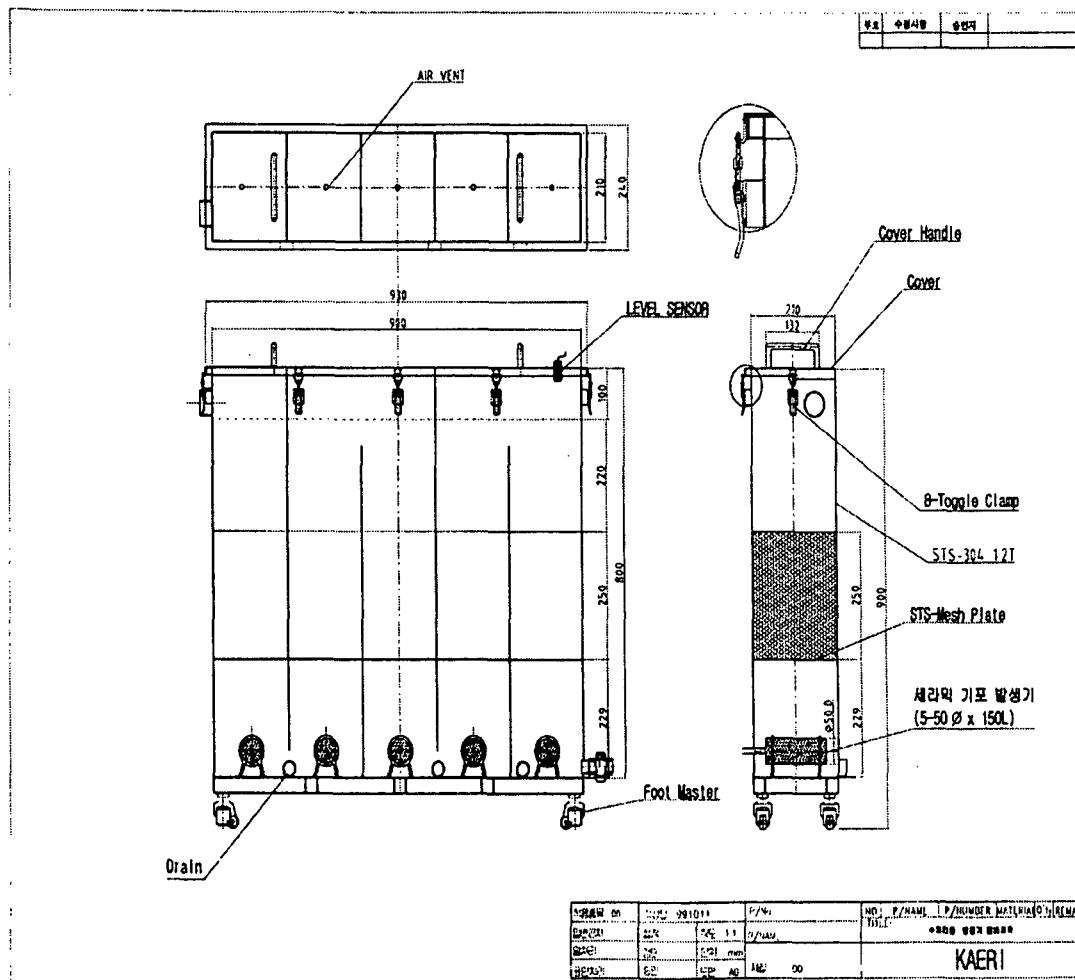


Figure 1-5. Schematic diagram of irradiation vessel

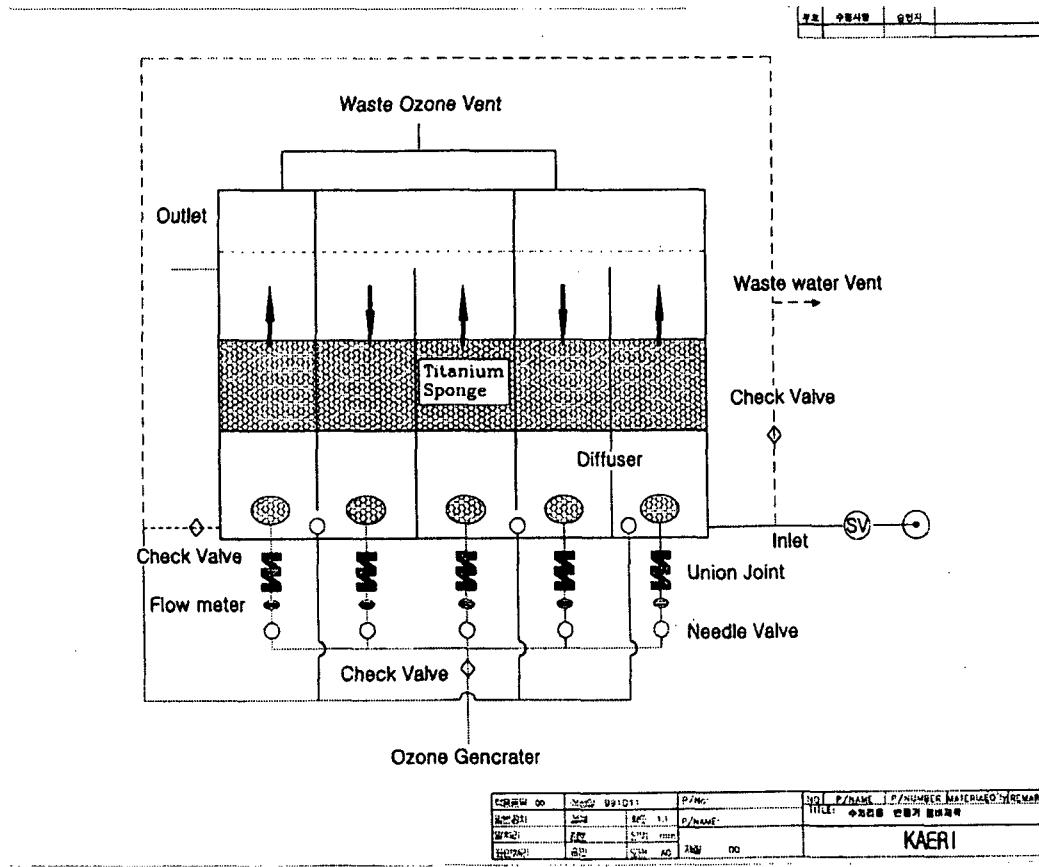


Figure 1-6. Schematic diagram of irradiation vessel
(the shape of catalyst placement)

제 2 절 시범시설 자동화 구축

1. System 구성

시스템 구성은 그림 2-1과 같다.

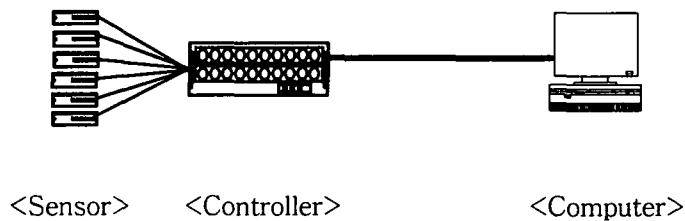


Figure 2.1 Schematic of a pilot plant control system

가. 센서 신호 처리용 Controller

Sensor(Turbidimeter 1개, PH 2개, Conductivity 3개)의 신호를 A/D 컨트롤러를 통해 입력 받는다. Turbidimeter 는 1개로 2개의 신호를 받을 수 있도록 Timer를 통해 Sol Valve를 제어하고 각각의 A/D신호를 받는다.

처리된 센서 신호는 컴퓨터에 Com Port를 통해 전송되고 Program 스케줄에 의해 양방향 통신으로 제어된다.

- 통신방식 : RS-232C
- A/D Convert 8 channel
- D/O 8 Port Relay Control

나. 센서 신호 처리용 Program

Controller에서 처리된 신호를 RS-232C 통신 Port를 이용하여 Data를 수신하고 수신된 데이터는 Time 스케줄에 의해 Data를 저장한다.

Turbidimeter channel 1은 Sol Valve 제어에 의해 2가지의 신호를 Timer에 의해 제어되고 자료를 저장 관리한다.

- Computer Monitering Data Process
- 통신 Module, Time 스케줄, Data 저장 관리
- 처리된 데이터는 Excel 프로그램에 의해 처리될 수 있도록 저장
- 운영환경 : Windows 95 이상

2. Software Description

가. Main 화면 구성

주화면의 구성은 그림 2-2에 나타나 있다.

나. 각종 Button 및 Window Description

START Button

- Controller와 통신을 시작하여 data를 받아들이기 시작한다

END Button

- Controller와 통신을 종단한다.

설정 Button

- 자동 data 저장 시간, 이름, 간격, sol valve On/Off 시간 설정 등 여러 가지 환경설정을 한다.

Turbidimeter display window

- 현재의 탁도를 표시하는 창

pH display window

pH1 display window

- 현재의 pH를 표시하는 창

Conductivity 1 display window

Conductivity 2 display window

Conductivity 3 display window

- 현재의 Conductivity 를 표시하는 창

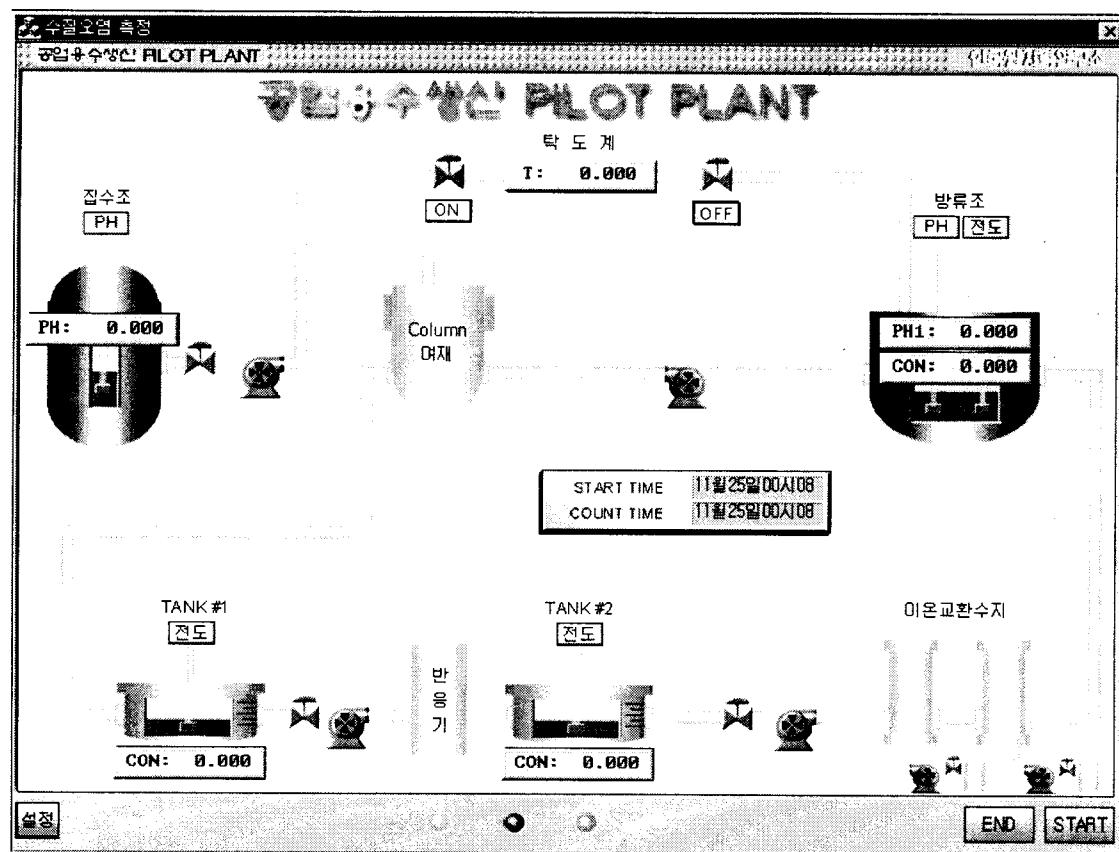


Figure 2-2. Main Screen

다. Set up 화면 구성

Set up 화면 구성은 그림 2-3에 나타나 있다.

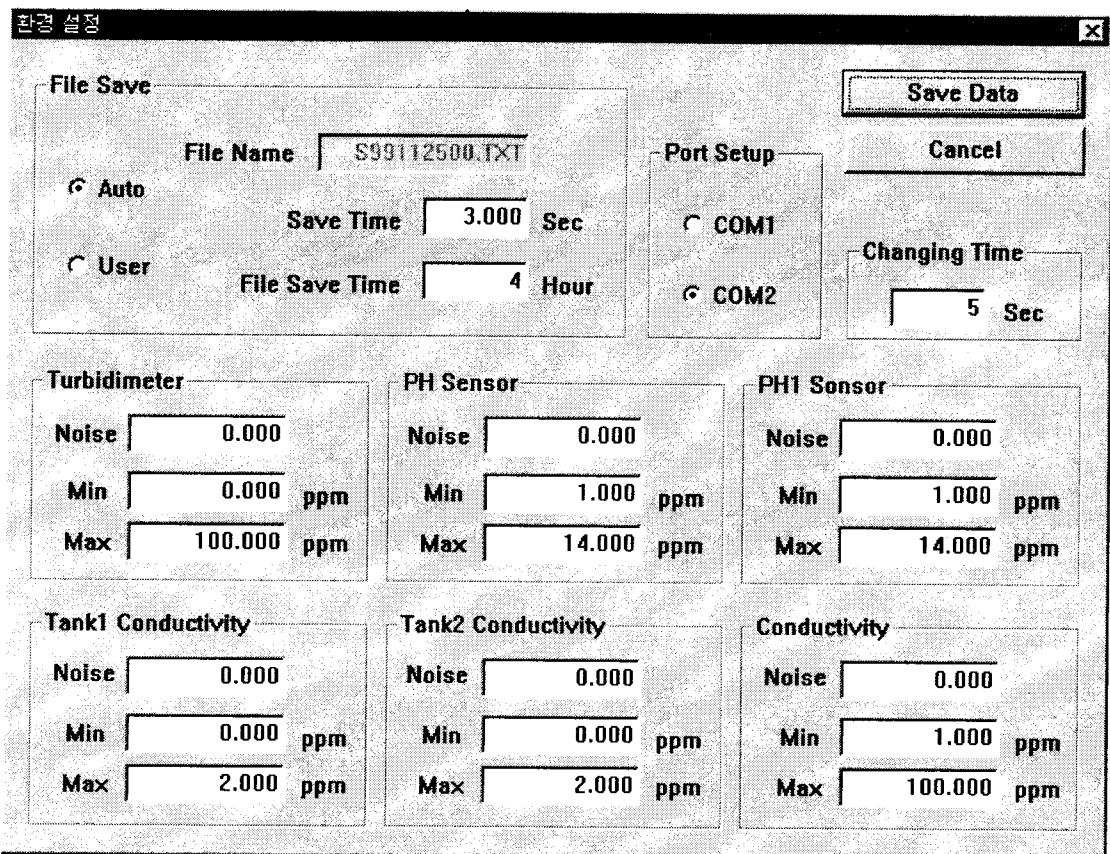


Figure 2-3. Setup Screen

(1) File Save group

(가) Radio button (Auto/User)

- Auto일 때는 File Name 이 자동으로 설정된다.
Ex) S99112500.TXT 는 99년 11월 25일 00시에 파일생성을 나타냄.
- User 일 때는 사용자가 file Name을 설정할 수 있다.
Ex) Myfile1.TXT

(나) Save Time window (단위 sec)

- Data 저장 시간 간격을 설정해 주는 창이다.

Ex) 3이라고 쓰면 센서에서 나오는 data 가 3초에 한번씩 file에 저장

(다) File Save Time window (단위 hour)

- File 갱신 시간 간격을 설정해 주는 창이다.

Ex) 4라고 쓰면 4시간에 한번씩 새로운 파일을 생성한다.

(2) Port Setup group

Radio button(Com1/Com2)

- Com1 Port와 Com2 Port 두개를 사용할 수 있다.

(3) Changing Time group (단위 sec)

sol valve의 On/Off 시간을 설정하는 함수이다.

Ex) 5라고 쓰면 5초에 한번씩 sol valve 가 change 되어 On/Off 동작

(4) Turidimeter, PH,1, Conductivity1,2,3 group

(가) Noise window

- Controller 가 센서 값을 받아서 computer에 전송하는데 주변환경에 따라서 noise에 의한 영향으로 값이 정확하지 않을 경우 사용자가 이를 고려하여 값을 보상할 수 있다.

Ex) 0.5라고 noise 값을 주면 계산된 값에서 0.5를 빼준다.

(값을 주면 계산된 값에 noise 값만큼 더해 주게 된다.)

(나) Min/Max window

- 사용자가 Range를 결정할 수 있다.
- Ex) 만약 PH 의 min/max를 1/14 로 정한다면 컴퓨터는 1/14까지의 range로 연산을 수행하여 display 하고 save 한다.

(5) Save Data button

- 위와 같이 모든 환경을 설정하고 Save Data 버튼을 click 하면 설정 data 가 저장되고 설정환경에 의해서 data 저장 및 연산, display를 한다.

**방사선이용 미생물멸균 최적화 기술개발
(연세대학교 위탁연구)**

Development of a technique
for the optimization of disinfection
by radiation

요약문

I. 제목

방사선이용 미생물멸균 최적화 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자력을 이용한 연구는 유기물 또는 무기중금속제거에 초점을 맞춘 연구에 머무르고 있는 실정이다. 또한 방사선을 이용한 수처리 분야는 전세계적으로 아직 시작단계에 있고, 더구나 수처리 분야중 본 연구의 과제인 미생물 처리분야는 매우 미약하다고 할 수 있다. 또한 수처리를 통한 처리수 재 이용의 경우 날로 심각해지는 수자원문제를 해결할수 있는 방법으로 처리효율의 증대와 부산물 억제등이 요구된다. 국내의 경우 방사선을 이용한 미생물 처리분야에 대한 연구는 크게 알려진바가 없으며 따라서 본 연구의 수행 결과에 따라 방사선에 대한 국민의 불신을 완화시키고, 나아가서 원자력산업이 발달되지 않은 동남아등의 저개발국가등에 기술 수출까지 기대할수 있는 분야라 하겠다.

III. 연구개발의 내용, 범위 및 결과

1. 오수 및 폐수처리수의 미생물성상분석

연구에 사용되어지는 오수 및 폐수내 존재하는 미생물의 성상을 분석하여 미생균 멸균을 위한 최적조사량의 기초 데이터로 사용하기위해 수행되었다. 대상수내 미생물을 총 28종 60여개(비분리 세균 제외)로 분리·동정하여 그 성상을 파악할 수 있었다.

2. 각 미생물별 최적조사선량 결정

멸균처리에 대한 각각의 미생물 종류에 따른 내성이 다르므로 대상수(하수종말처리장)내 존재하는 미생물의 성상을 파악하고 이를 각각 분리 동정하여 단일 집락세균별 멸균실험을 수행하였다. 실험에 이용되어진 세균은 분리빈도가 가장 높았던 *Pseudomonas vesicularis*균주와 그람음성 세균의 대표적인 대장균을 이용하였고 이 두가지 세균 모두 단일집락 조사시 0.05 kGy/dl 조사량으로 완전사멸됨을 확인하였다.

3. 방사선 처리후 미생물 재증식력 측정

수중 미생물의 경우 멸균처리를 한다해도 수중 존재하는 유기물등과 관련하여 재증식을 하게된다. 이러한 재증식이 있을 경우 처리수의 이용이 불가능하며 2차 오염에 의한 피해가 심각하게 대두될수 있으므로 미생물 재증식이 불가능한 완전 사멸조건의 도출을 위해 48시간후 재증식력을 측정하였다. 0.5kGy이상의 조사량이 요구됨을 확인하였다.

4. 방사선 및 첨가제병용에 의한 미생물 멸균특성 규명

실제 처리시설의 경우 방사선 조사량을 체류시간으로 조절하도록 되어있다. 이에 운영의 현실성을 위해 체류시간의 단축이 요구되며 이를 위해 첨가제 병용연구를 수행하였다. 오존을 사용하였으며 오존 병용처리시 10배 이상의 멸균 및 재증식 억제능력을 보였다.

5. 방사선/오존 병용처리의 물리,화학적 인자 도출

처리시설 설계시 필요한 물리 화학적 인자의 도출을 위해 방사선에 의한 오존제거량 측정과 라디칼의 변화를 측정하여 설계인자로 제시한다.

IV. 연구개발과의 활용계획

1. 기술적 측면

- 국내 오수처리수 및 폐수중 미생물 성상 자료 제시
- 방사선처리에의한 미생물 멸균특성 및 최적조건 제시
- 방사선과 염소,오존 병용처리에의한 미생물 멸균특성 및 최적조건 제시
- 방사선 조사장치 및 염소,오존 주입장치 개발
- 시범시설 설치에 필요한 설계인자 확보

2. 경제·산업적 측면

- 현재 오수 및 폐수처리시 미생물 멸균 능력 향상
- 원자력이용 기술의 활성화
- 기술 후진국에 시장개척 확보
- 현재 미생물 처리공정에 필요한 운전인력 및 경비를 50-70% 절감
- 용수 재사용시설에 적용가능하므로 기존의 재사용시설을 대체가능.
- 물 재사용율을 향상시켜 물부족 현상에 도움을 줄 수 있다.

3. 활용방안

- 기존 소독방법의 문제점들을 해결.
- 오수처리장, 과당폐수의 미생물처리에 적용.
- 유원지 위락시설, 수영장, 집단거주 시설의 재용수 공정에 적용.
- 미생물의 고도처리가 필요한 초순수제조 공정에 적용.
- 공장 폐수의 무방류공정에 적용.
- 시범시설 설치시 기업에 기술이전.
- 공정 상품화 및 기술 수출.

S U M M A R Y

I. Title

Development of a technique for the optimization of disinfection
by radiation

II. Objective and Necessity

The interests on the process development for wastewater reclamation and reuse is growing to solve water shortages with which Korea currently faces. Radiation treatment of wastewater has been considered as an efficient technique for wastewater reclamation. However, the research on the use of gamma-rays irradiation process for wastewater treatment is in the beginning stage in Korea. Especially, research activities on the application of gamma-rays to microorganism inactivation are very limited. Thus, we focus on the evaluation of gamma-rays irradiation process in the respect of microorganism inactivation and toxic organic compounds destruction as well. On the basis of this study, the radiation process can be made in a large scale, and can be exported to developing countries.

III. Contents and Results

1. Identification of bacteria in sewage effluent

Bacteria in sewage effluent were isolated and identified to find indicator species and to determine optimum irradiation dose. Excluding

unknown species, identified and isolated species are 28 and 60, respectively.

2. Determination of optimum irradiation dose

Because irradiation resistance is dependent on bacterial species, irradiation was performed with indicator species that are determined in the isolation and identification study. The indicator species used in this study were *Pseudomonas vesicularis* and *E. coli*. Both species were completely sterilized at irradiation dose of 0.05 kGy.

3. Bacteria regrowth after irradiation

Microorganisms can regrow after irradiation due to the increase of Assimiable Organic Carbon(AOC) which can be used as food sources for microorganism. The regrowth limits water reuse since this causes an additive impact on water quality. The degree of bacteria regrowth was determined by 48 hour incubation of the irradiated water. The result showed that regrowth was not observed in the sample that was irradiated at doses greater than 0.5 kGy.

4. Characterization of microorganism sterilization by gamma-rays irradiation combined with ozone.

Because the radioactivity of radiation source is fixed, irradiation dose is controlled only by contact time. In order to apply this method to wastewater reclamation, the contact time needs to be shortened. Therefore, the combined process including gamma-rays irradiation and ozonation was examined. Compared with gamma-rays irradiation alone, microorganism inactivation and regrowth inhibition increased ten times.

5. Determination of physical and chemical parameters for gamma-rays/ozone process.

In order to determine scale-up design factors, ozone destruction and OH radical production by gamma-rays were investigated.

IV. Future Applications

1. Technical respect

- Establishment of basic data on microorganism exist in sewage effluent
- Characterization of microorganism inactivation by gamma-rays irradiation and optimization of the process
- Characterization of microorganism inactivation by gamma-rays irradiation combined with chlorination and ozonation and optimization of the process
- Invention of chlorine and ozone injection systems
- Evaluation of factors on pilot plant application

2. Economic and industrial respects

- Increasement of disinfection efficiency
- Promotion of atomic energy utilization
- Exploitation of market at developing countries.
- Reduction of operating and labor costs down to 50-70%.
- Replacement of existing techniques on the reclamation and reuse of wastewater
- Good solution for water shortages

3. Applications

- Improvement of existing disinfection processes
- Reclamation and reuse of wastewater at a sewage treatment plant recreation complexes, swimming pool, etc.
- Production of organic free ultra-pure water
- Application to industrial wastewater treatment for zero-discharge
- Technology transfer to industry
- Commercialization and technology export

제 1 장 서 론

제 1 절 연구배경

1. 고도산화처리 방법

현재 미생물처리에 이용되는 대표적 방법들에는 막(Membrane)분리, 염소 소독 등이 있다. 막에 의한 처리의 경우 시설비가 고가이며 미생물을 단지 분리해 내는 방법이므로 분리된 미생물을 다시 처리해야하는 2차적인 문제를 안고 있다.

미생물의 소독효과를 위한 전형적인 공정에서는 염소 소독(Chlorination)을 실시하고 있지만 최근 염소 소독시 발생되는 냄새문제 및 소독부산물인 THM(Trihalomethane)등이 큰 단점으로 지적되고 있다. 또한 염소의 잔류성으로 인하여 관의 노쇠 및 부식되는 문제점이 있다.

이후 염소소독을 대체할 수 있는 물질로 이산화염소가 개발되었지만 이 산화염소는 물질자체가 빛에 약하고 불안정한 물질이므로 현장에서 직접 제조하여 바로 사용해야 한다는 단점이 있다. 또한 반응 후 잔류하는 ClO_2^- (Chlorite), ClO_3^- (Chlorate)는 독성이 매우 강해 인체 또는 생태계에 큰 영향을 끼칠 수 있는 단점이 있다.

이러한 이유에서 최근 고도산화처리방법으로 산화력이 강한 OH라디칼을 중간물질로 생성시켜 수처리에 응용하는 고급 산화법에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 방사선을 이용한 미생물처리에 초점을 두고 수행되었다. 방사성물질로부터 발생되는 γ -ray를 폐수에 조사하여 수중에서 O^\cdot , e_{aq}^- , H^\cdot 등을 생성시켜 미생물을 소독하게되는데 이들의 산화환원 전위차(Redox Potential)가 각각 2.7 eV, -2.9 eV, -2.3 eV로 염소 및 ClO_2 의 산화환원 전위차인 1.5 eV보다 월등히 높다. 따라서 기존의 소독방법에 비해

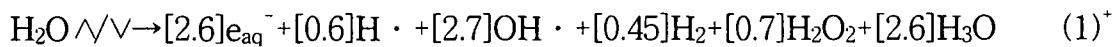
높은 소독효과를 기대할 수 있다. 또한 본 연구에서 이용된 처리기술은 방사선원과 폐수의 직접적인 접촉 없이 처리되므로 폐수의 방사성물질 오염에 대한 문제가 없기 때문에 처리수 재이용 공정 등에 적용이 용이할 것으로 생각된다.

여기서 처리수 재이용이란 중수도의 개념으로 중수도는 종래 수도에 의해 급수되고 있는 많은 용수 중에서 반드시 음용수와 똑같은 정도의 청정을 필요로 하지 않는 용도, 즉 세차용수, 조경용수, 소화수 등에 대하여 각 용도에 적합한 수질의 물을 급수하는 것을 의미한다. 중수도시설이 보급 될 경우 수자원의 효율적 이용 및 자원의 효과적 분배를 할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 이러한 중수도시설을 위한 처리방법으로는 현재 활성슬러지법, Ozone, 염소처리법, 막처리법 등이 있으나 이러한 처리방법의 경우 여러 가지 경제성문제와 처리후의 부산물 등에 의한 보건상의 문제가 대두되고 있는 실정이다. 또한 기존의 수처리 공정중 가장 대표적이라 할 수 있는 염소소독의 경우 용존 유기물의 증가에 따라 염소요구량이 증가되어 소독효율의 감소를 가져오며, 높은 탁도 또한 염소소독의 효과를 저하시키는 요인으로 작용한다. 특히 보건상의 문제를 발생시키는 대장균의 경우 탁도에 의해 염소소독으로부터 보호를 받는다는 연구가 이미 보고된 바 있으며, 염소처리에 대한 계속적인 노출로 인한 소독에 대한 저항성이 강한세균이나 바이러스가 발생하는 결과를 가져오기도 한다. 이러한 이유로부터 처리수 재이용공정에 있어서 고도산화처리의 도입이 검토되고 있으며 본 연구에서 사용된 방사선조사방법의 경우 그 효율이 아주 높은 공정이라 생각되어진다.

2. 방사선 조사

본 연구에서 사용된 방사선 조사방법은 고에너지의 전이방사선이 수용액에 조사될 때 발생되는 화학작용을 수처리에 응용하는 방법이다. 방사선을 갓수 수용액상에 존재하는 미생물뿐만 아니라 유기오염물질을 분해하여 무기화 할 수 있는데 이는 물이 방사선에 의해 방사화 분해 될 때 생성되는

여러 가지 라디칼에 의해 미생물 및 유기오염물질이 제거되기 때문이다. 이렇듯 물은 방사선에 의해 방사화 분해되어 반응성이 큰 라디칼을 생성하는데 이는 다음과 같이 진행된다.



여기서 괄호 안에 표시된 숫자는 G값을 나타내는 것으로 어떠한 계에 흡수된 에너지가 100eV라고 할 때 이로 인해 생성되거나 소멸된 원자의 갯수를 나타낸다. 또한 이는 조사대상의 방사선에 의한 반응성을 나타내기도 한다. 다음으로 기호(\wedge/\vee)는 γ -ray에 의한 방사화를 뜻한다. 이렇듯 방사화반응으로 생성되어 용질과 화학반응을 일으키는 활성종으로는 환원성 물질인 수용성 전자(e_{aq}^-)와 수소원자 라디칼($\text{H} \cdot$), 그리고 산화성 물질인 OH라디칼과 과산화수소 등이 생성된다. 이렇게 생성된 e_{aq}^- , $\text{H} \cdot$, $\text{OH} \cdot$ 의 산화·환원 전위차는 각각 -2.3 eV, 2.7 eV, -2.9 eV로 알려져 있고 이는 기존에 사용되어지고 있는 살균·소독제인 염소나 ClO_2 의 산화환원 전위차인 1.5 eV 보다 월등히 높으며 따라서 강력한 살균제로 작용할 수 있을 것으로 예측된다.

조사된 방사선량(Irradiation Dose)의 표기 단위는 조사선량(Exposure Dose), 흡수선량(Absorbed dose), 등가선량(Equivalent Dose), 실효선량(Effective Dose)로 나뉘어 지는데 본 연구에서 사용된 단위는 모든 방사선과 모든 물질의 관계로 정의되는 흡수선량의 단위인 Gy와 rad로 표기하였다.

여기서 1rad는 1erg/g을 나타내며, 1Gy는 1J/kg을 말한다. 따라서 1rad는 0.01Gy와 동일한 흡수선량을 갖는 것이다.

또한 γ -ray 조사시 조사실 내에 오존이 생성되는데 이는 다음과 같이 진행된다.



이렇게 생성된 Ozone은 다시 γ -ray에 의해 다음과 같이 분해된다.



이러한 반응은 γ -ray를 입자가 아닌 파동에 가깝다는 가정 하에 공기중의 O_2 와 UV 의 반응으로부터 알 수 있다.

제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

원자력을 이용한 연구는 유기물 또는 무기중금속제거에 초점을 맞춘 연구에 머무르고 있는 실정이다. 또한 방사선을 이용한 수처리 분야는 전세계적으로 아직 시작단계에 있고, 더구나 수처리 분야중 본 연구의 과제인 미생물 처리분야는 매우 미약하다고 할 수 있다. 또한 수처리를 통한 처리수 재이용의 경우 날로 심각해지는 수자원문제를 해결할수 있는 방법으로 처리효율의 증대와 부산물 억제등이 요구된다. 국내의 경우 방사선을 이용한 미생물 처리분야에 대한 연구는 크게 알려진바가 없으며 따라서 본 연구의 수행 결과에 따라 방사선에 대한 국민의 불신을 완화시키고, 나아가서 원자력산업이 발달되지 않은 동남아등의 저개발국가등에 기술 수출까지 기대할수 있는 분야라 하겠다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 실험장치

1. Ozone 접촉 반응기

사용된 반응기는 그림 3-1과 같이 직경 7cm × 높이 20cm(유효용량 500ml)의 Glass재질로 제작되었다. 반응기 내부에는 Ozone gas를 주입할 수 있도록 diffuser를 설치하였다. 주입방법은 조사실 내의 오존을 반응기 내의 diffuser와 연결된 pump를 통해 직접 주입하였다.

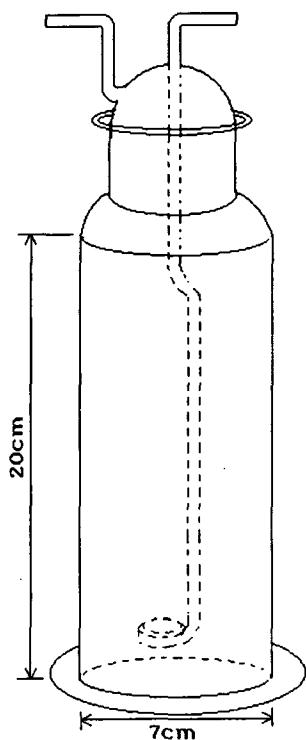


Figure 3-1. Reactor diagram

이러한 반응기를 이용하여 방사선 조사시 조사량의 측정방법은 원자력연구소에서 제작된 Co-60방사성동위원소의 반감기에 따른 조사량 대비 조사시간, 거리 표를 이용하여 조사시간과 거리를 맞출 수 있었다. 흡수선량은 조사시간에 비례하고 조사 거리에 반비례하는 특성을 가지고 있다. 또한 방사선원으로 사용되는 Co-60방사성동위원소의 반감기에 따라 그 조사량이 감소하기 때문에 이는 반감기를 이용해 미리 계산해 놓은 표를 이용해 거리와 시간을 결정하였다.

2. 연속식 Ozone decay 측정장치

방사선 조사시 생성되어지는 라디칼의 수는 오염물질 제거시 그 경향과 정도를 가늠할수 있는 중요한 척도가 되어진다. 본 연구에서 병용처리 첨가제로 사용되어진 Ozone 의 방사선 분해정도의 파악은 이러한 의미에서 중요한 성격을 가진다. 하지만 조사시 조사실내 출입이 불가능하고 조사선량별로 실험을 할 경우 오존의 불안정성으로 정확한 결과를 얻기가 어려우며 이러한 점을 보완하기위해 아래 그림 3-2와 같은 연속식 Ozone decay측정장치를 개발 사용하였다.

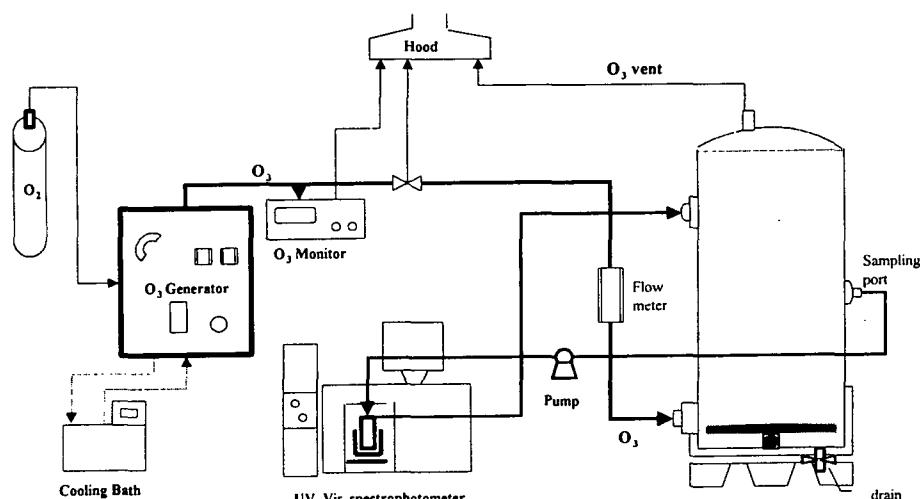


Figure 3-2. Continuous ozone decay determination apparatus

제 2 절 실험방법

1. 대상하수는 하수종말처리장의 여과처리수를 이용하였고 기타 유기물의 경우 해당 농도로 조제, 사용하였다.
2. 대상수내 미생물의 분리동정을 통해 미생물의 분포와 성상을 파악하였다.
3. 본 연구에 사용된 γ 선 선원은 한국원자력연구소에서 보유하고 있는 Co-60방사성동위원소를 사용하였으며 선원으로부터의 거리와 조사시간을 조절하여 0.05~1.5kGy의 누적 조사량으로 조사하였다.
4. 재증식 억제능 평가를 위해서는 처리후 48시간동안 배양, 측정하였다.
5. 유기물처리시 제거경로 파악을 위해 Diazomethane extraction을 이용하여 GC/MS로 분석하였다.
6. 방사선에 의한 Ozone decay 분석을 위해 연속측정 가능한 Flow cell을 장착한 UV측정장치를 사용하였다.

제 3 절 분석항목별 방법 및 결과

1. 미생물 제거

가. 분리 동정

대상수내 미생물을 분리·동정하기 위해 10ml정도의 시료를 채집하여 4°C, 3000rpm에서 30분간 원심 분리하여 얻어진 pellet을 취하여 혈액한천 배지(blood agar) 2장과 그람음성 간균의 선택배지인 MacConkey 한천배지 2장에 접종하여 37°C에서 18~24시간 배양시켰다. 배양된 평판배지에서 생긴 단일집락세균 모두를 따내어 배양된 평판배지와 동일한 종류의 배지에 계대 배양 하였고, 단일집락세균 모두를 그람염색을 하여 세균 염색상 및 형태를 기반으로 같은 세균으로 의심되는 세균들을 다시 따서 그람음성 간균의 선택배지인 TSIA(Triple Sugar Iron Agar)사면배지에 각각 접종하여 37°C에서

배양한 후 산화, 발효실험등을 거쳐 생화학적인 성상 등을 파악하였다. 위의 과정을 거쳐 MacConkey 한천배지에서 증식하고 Oxidase음성이며 TSIA 사면이 알칼리나 산성, 산성인 고층인 경우에 장내세균과로 의심하여 API 20E kit를, TSIA사면이나 고층에 산성반응이 없고, 평판배지에 생긴 집락이 Oxidase 양성이고 혈액한천배지에서는 증식되나 MacConkey 한천배지에서 는 증식되지 않는 경우 포도당 비발효 그람음성 세균들(비 장내세균)로 의심하여 API 20NE kit를 갯수 각각 세균 동정을 시도하였다.

Table 3-1. Isolated bacteria from water collected
at sewage treatment plant

Bacteria	No.(%) of Isolates
<i>Pseudomonas</i> spp.	17 (21.8)
<i>Enterobacter</i> spp.	11 (14.1)
<i>Acinetobacter</i> spp.	10 (12.8)
<i>Klebsiella</i> spp.	4 (5.1)
<i>Aeromonas</i> spp.	3 (3.9)
<i>Escherichia coli</i>	3 (3.9)
<i>Flavobacterium</i> spp.	2 (2.6)
<i>Proteus</i> spp.	2 (2.6)
<i>Micrococcus</i> spp.	2 (2.6)
<i>Staphylococcus</i> spp.	1 (1.3)
<i>Bacillus</i> spp.	1 (1.3)
<i>Kluyvera</i> spp.	1 (1.3)
<i>Serratia</i> spp.	1 (1.3)
<i>Citrobacter</i> spp.	1 (1.3)
<i>Rahnella</i> spp.	1 (1.3)
<i>Chromobacterium</i> spp.	1 (1.3)
<i>Erwinia</i> spp.	1 (1.3)
<i>Sphingomonas</i> spp.	1 (1.3)
<i>Unidentified</i> sp.	15 (19.2)
Total	78 (100%)

이때 검사방법은 제조회사의 설명을 따랐으며 균액은 0.85% 식염수에 미생물 부유액을 MacFarland 탁도가 0.5가 되도록 만들어 접종했다. 또한 습도 조절을 위해 배양판에 증류수를 5ml정도 뿌려주었으며 37°C에서 18~24시간 배양된 kit는 제조회사에서 제공된 동정표 편람을 이용하여 표 3-1과 같이 세균의 동정을 확인하였다.

나. 미생물 제거경향

대상수를 γ -ray 조사한 경우와 Ozone/ γ -ray 병행처리 한 경우로 구분하여 γ -ray 조사량에 따른 대상수내의 총 균수의 변화를 조사한 결과 처리 전 대상수의 세균수는 $5.8 \times 10^3/ml$ 였으나 γ -ray를 0.05kGy 조사한 시료에서는 $1.5 \times 10^3/ml$, Ozone/ γ -ray 병행 처리한 시료에서는 $6.9 \times 10^2/ml$ 로 나타나 방사선 조사에 따른 세균수의 급격한 감소를 확인하였으며(그림 3-3), 방사선 조사량이 많아짐에 따라 세균수의 감소는 계속되어 γ -ray를 0.3kGy 조사한 경우에는 대상수내에 오염된 세균을 확인할 수 없었다.

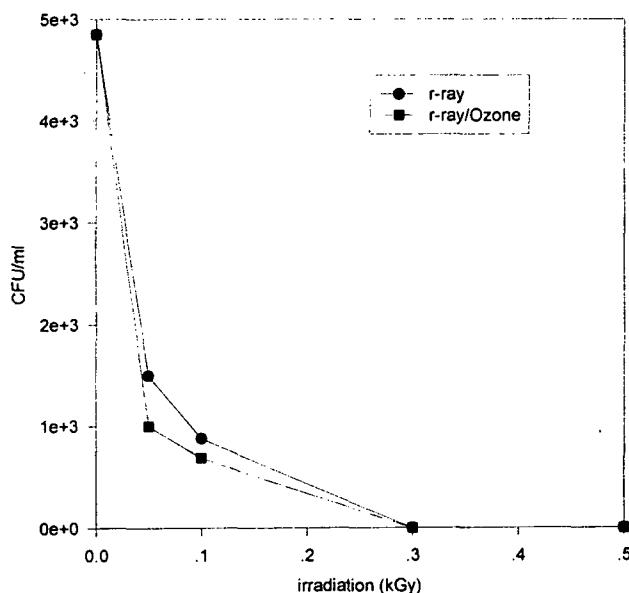


Figure 3-3. Reduction of colony forming unit of bacteria by γ -ray irradiation and ozone/ γ -ray

또한 멸균처리에 대한 각각의 미생물 종류에 따른 내성이 다르므로 대상수(하수종말처리장)내 존재하는 미생물의 성상을 파악하고 이를 각각 분리동정하여 단일 집락세균별 멸균실험을 수행하였다. 실험에 이용되어진 세균은 분리빈도가 가장 높았던 *Pseudomonas vesicularis*균주와 그람음성 세균의 대표적인 대장균을 이용하였고 이 두가지 세균 모두 단일집락 조사시 0.05kGy/ml 조사량으로 완전사멸됨을 확인하였다 (그림 3-4).

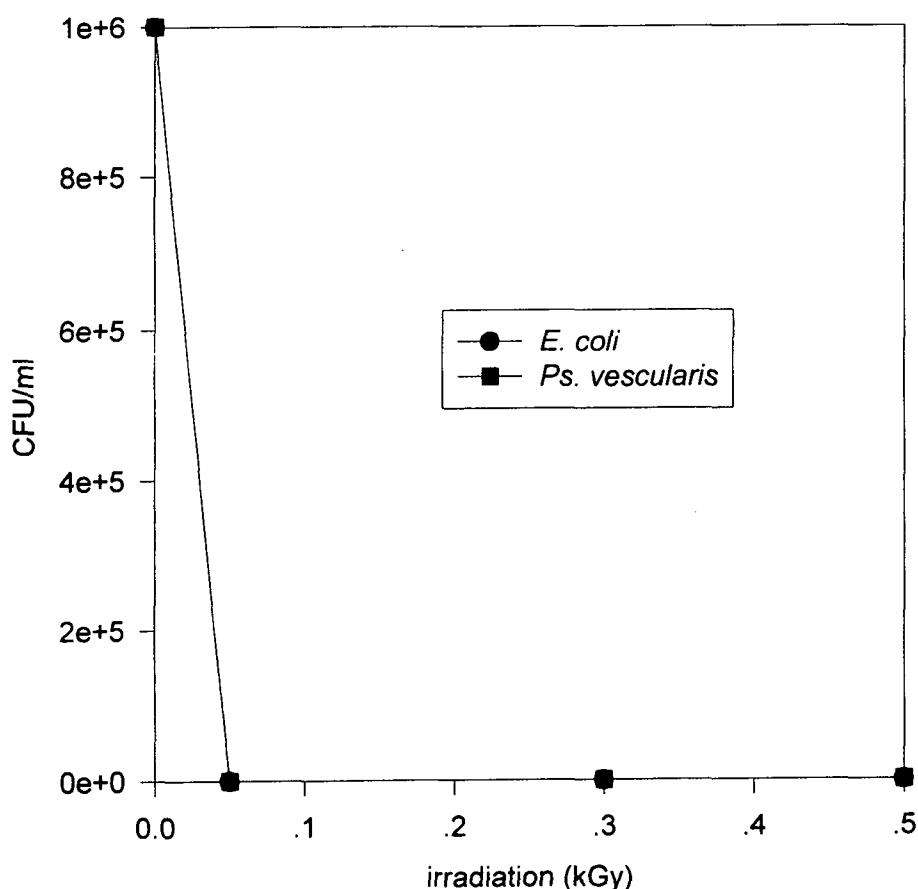


Figure 3-4. Sterilization kinetics of isolated *E. coli* and *Ps. vesicularis* when reinoculated into the water samples collected from sewage treatment plant according to the treatment of γ -ray irradiation

다. 미생물 재증식

방사선 조사 후 대상수내에서 재증식 하는 세균수의 변화를 조사하기 위하여 γ -ray 단독 또는 Ozone/ γ -ray 병행처리를 조사량 0.3kGy로 조사한 시료를 추가로 48시간 동안 재배양하여 조사한 세균수는 γ -ray를 단독으로 조사한 경우 $3.8 \times 10^4/\text{ml}$, Ozone/ γ -ray 병행 처리한 시료에서는 $5.6 \times 10^3/\text{ml}$ 로 나타났다 (그림 3-5). 이처럼 세균의 재증식이 확인된 것은 0.3kGy의 조사량으로는 대상수내 오염되어 있는 세균이 모두 사멸하지 못하였음을 나타내는 것이며 γ -ray 단독 조사한 시료에서 Ozone/ γ -ray 병행처리 시료 보다 재증식 세균수가 높은 것은 병행처리의 경우 원수내 존재하는 유기물이 산화되어 미생물의 재증식 억제에 더욱 효과적인 것으로 추정된다. 이러한 추정은 다음의 그림 3-6에 나와 있듯 방사선 조사시 대상수내 COD_{Cr}, TOC등의 기초 성상의 감소 확인으로 뒷받침 할 수 있다. 이렇듯 세균이 완전사멸하지 못하고 재증식 할 경우 처리수 재이용 공정으로 도입시 처리 후 저장단계에서 재증식이 일어나므로 재증식 세균에 의한 오염문제가 심각히 대두될 수 있다. 따라서 세균의 재증식 억제를 위한 최적조건의 도출이 요구된다.

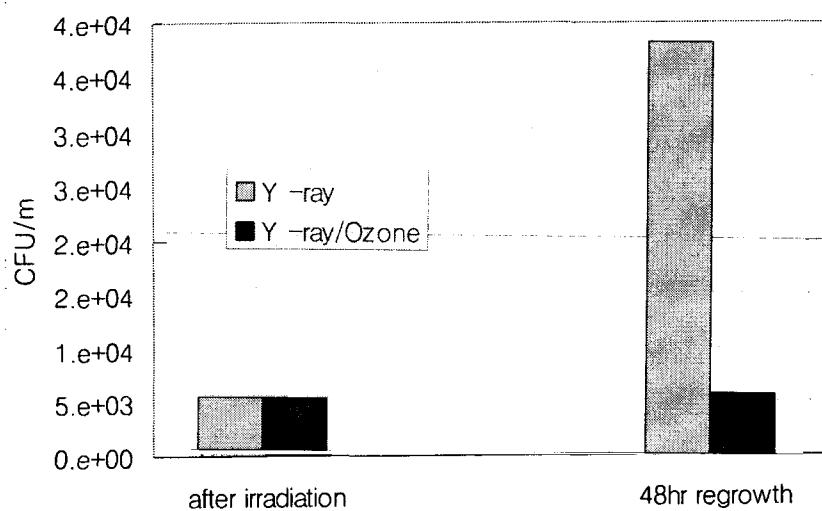


Figure 3-5. After 48hr regrowthed bacteria by γ -ray irradiation and ozone/ γ -ray (0.3kGy)

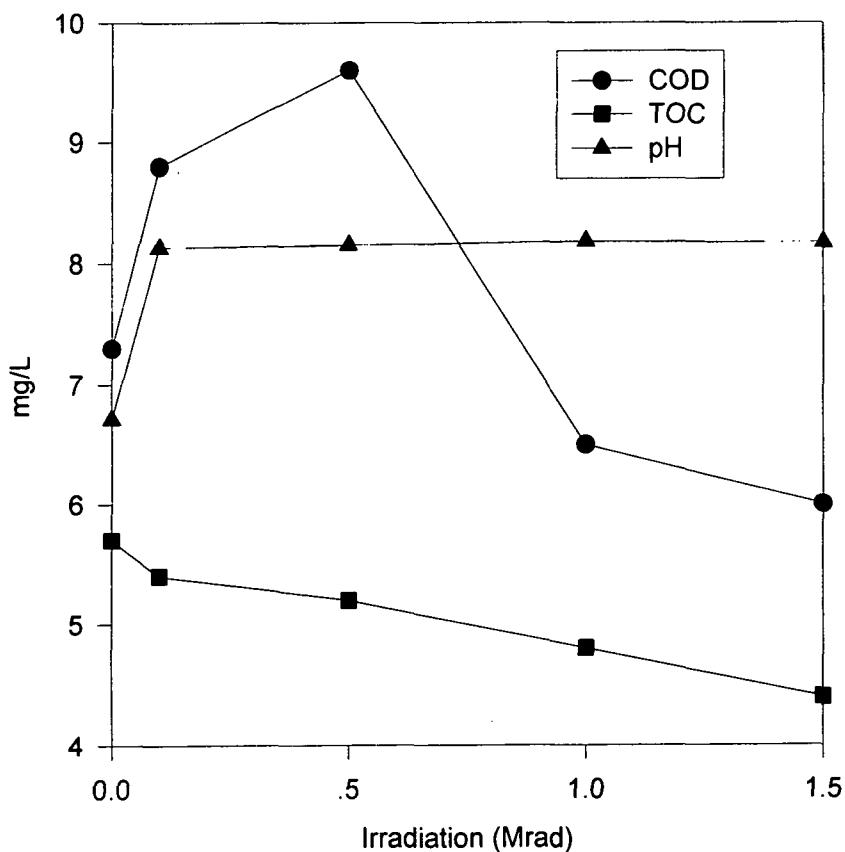


Figure 3-6. Transformation by γ -ray irradiation

2. 유기물 분석

가. 2,4-DCP 제거경향

세가지 농도의 2,4-DCP를 각각 조사하여 그 농도별 제거 경향을 파악하고 G값을 산출해 보았다(그림 3-7). 여기서 G값이란 조사물질의 방사선에 대한 반응성을 나타내는 방법으로 사용되었다. 결과에서 보는바와 같이 해당 유기물은 좋은 제거율을 보이고 있으나 전체적인 TOC값은 크게 떨어지지 않아 다른 부산물로의 전환을 알수 있게 해준다(그림 3-8).

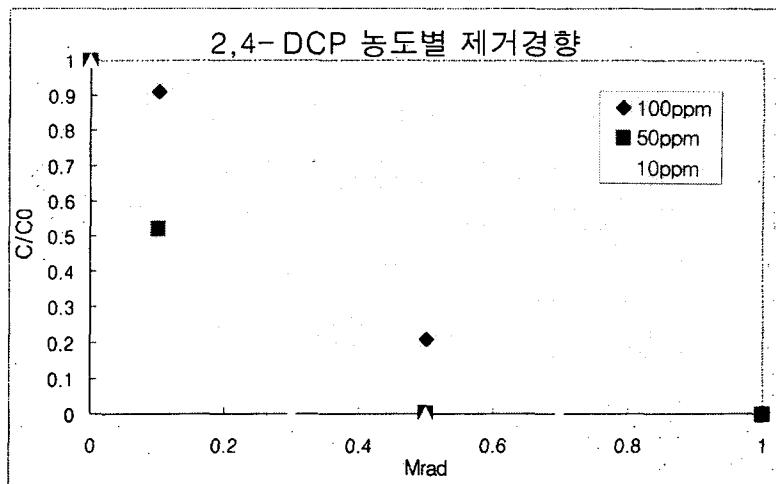


Figure 3-7. C/Co reduction of 2,4-DCP as a function of irradiation dose

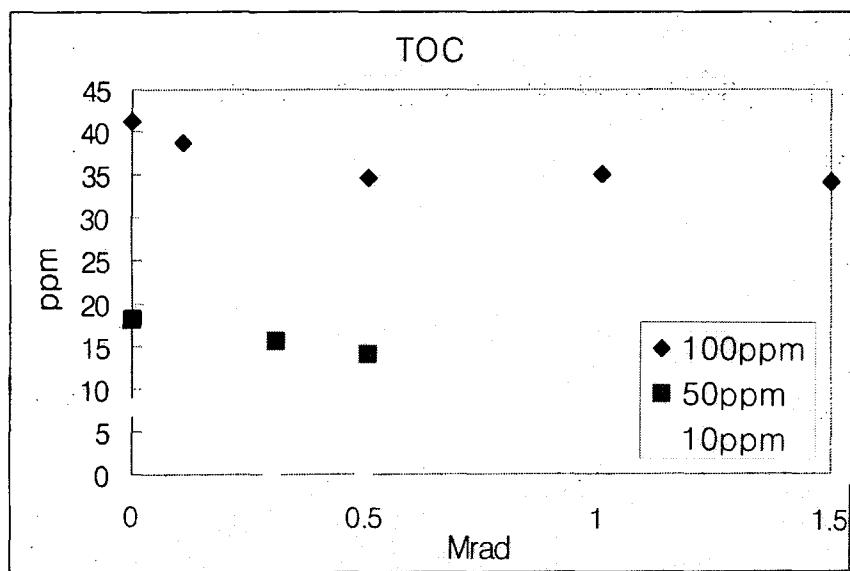


Figure 3-8. TOC reduction of 2,4-DCP as a function of irradiation dose

이에 농도별 2,4-DCP의 제거에 따른 Chloride ion의 생성량을 IC를 이용하여 분석하였다 (그림 3-9). 2,4-DCP의 조성분포를 보면 43.5%의 Cl을 갖고 있는데 이로부터 Chloride ion 의 이론적 수율을 구할수 있었으며 실제의 수율과 비교하여 그 차이만큼이 다른형태의 부산물로 전환되었음을 예측할 수 있다 (그림 3-10).

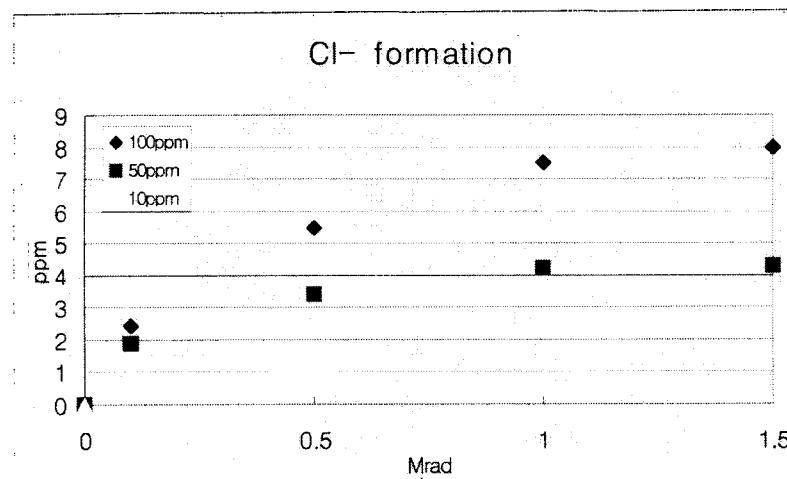


Figure 3-9. Chloride formation as a function of irradiation dose

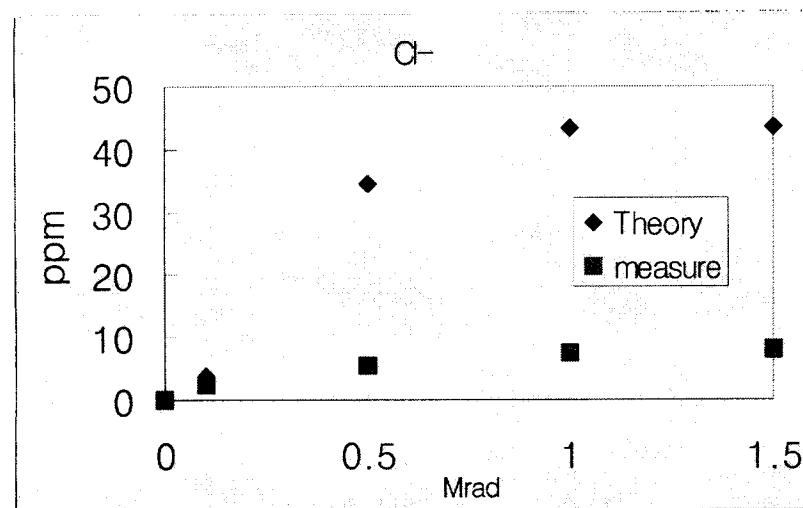


Figure 3-10. Theoretical and measured chloride formation as a function of irradiation dose

이러한 결과를 바탕으로 각각의 농도별 2,4-DCP를 조사한후 HPLC를 이용하여 분석한 결과 다음과 같이 부산물이 생성되어짐을 알수 있었다 (그림 3-11, 3-12).

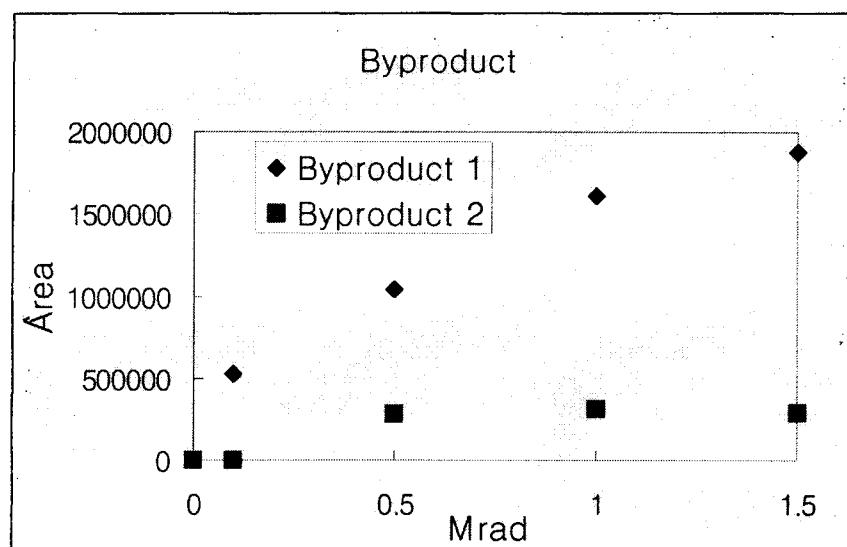


Figure 3-11. Byproducts concentration of 2,4-DCP
as a function of irradiation dose

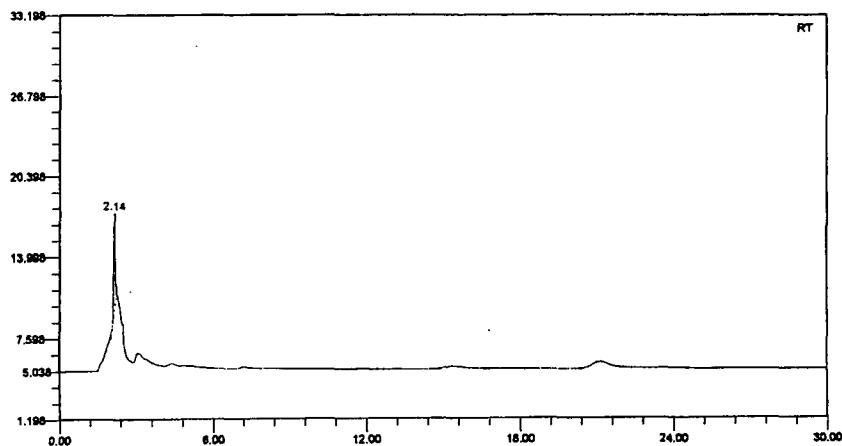


Figure 3-12. Byproducts of 2,4-DCP determined by HPLC

나. Diazomethane extraction-GC/MS

Phenol류 제거후 처리 분산물의 경로를 파악하기위해 Diazomethane을 이용한 extraction방법을 이용하여 GC/MS분석을 하였다.

3. 첨가제 병용처리

가. 방사선에 의한 오존 소모량

연속식 측정에 앞서 KI 용액을 이용한 오존량 측정방법을 이용하여 본 실험을 수행하였다. 실험방법은 오존발생기로부터 발생되는 오존을 diffuser를 이용하여 연속식으로 주입하고 Co-source로 부터의 거리를 다르게 하여 30분 동일시간에 각각 0.3, 0.5kGy의 Dose로 조사하였다. r-ray/Ozone 병용 처리시 주입되는 오존의 효용을 계산할수 있는 바탕실험이다. 사용된 KI법에서 산화물로 생성되어지는 I_2 와 오존과의 반응여부는 blank test를 통해 확인하였으며 I_2 와 오존은 반응하지 않으므로 이방법을 이용하여 오존량의 측정이 가능한 것으로 사료된다. 실험결과 0.3kGy에서 70%, 0.5kGy에서 74%의 제거량을 보였으나 이는 연속식 측정이 아니므로 조사와 분석 사이의 시간동안 분해되어지는 오존의 량을 감안하지 않은 값이다. 이러한 이유로 연속식 측정장치를 이용한 실험을 수행하였으나 조사실과 측정장치와의 거리 등의 문제로 유효한 데이터는 수집하지 못하였으며 현재 장치설치 및 문제점 보완이 완료되어 유효 결과 수집중에 있다. 예상결과는 다음 그림 3-13과 같다.

나. 과산화수소수 생성량

r-ray가 조사될 때 일어나는 물의 방사화 분해시에는 OH^- , e_{aq}^- , H^- 외에도 H_2O_2 가 생성되어지며 이때 생성되는 H_2O_2 는 처리공정의 효율에 영향을 미칠수 있으므로 H_2O_2 의 생성량은 중요한 요소이다. 이러한 과산화수소수 생성량의 측정을 위해 증류수를 vial에 담아 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1.0Mrad로 조

사한후 UV-Spectrophotometer를 이용하여 H_2O_2 의 생성량을 측정하였다 (그림 3-14).

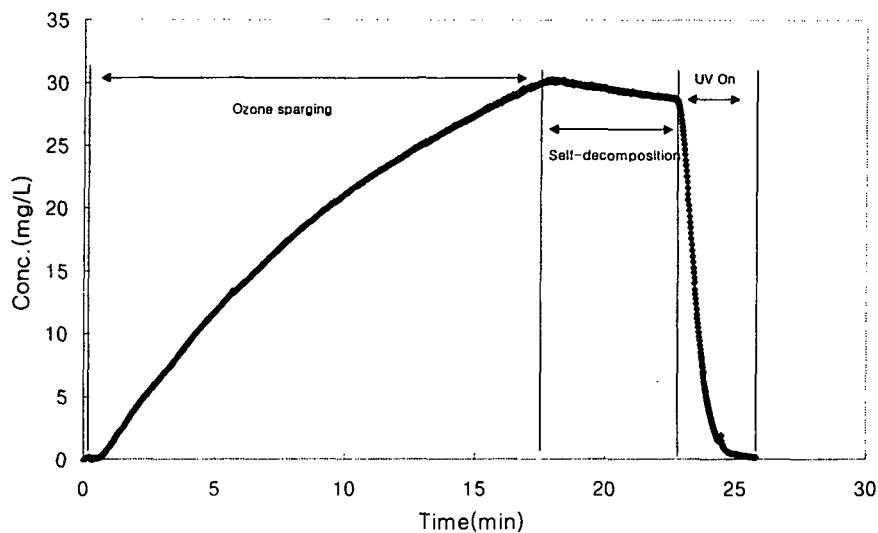


Fig 3-13. Signal data for measurement of direct photolysis rate

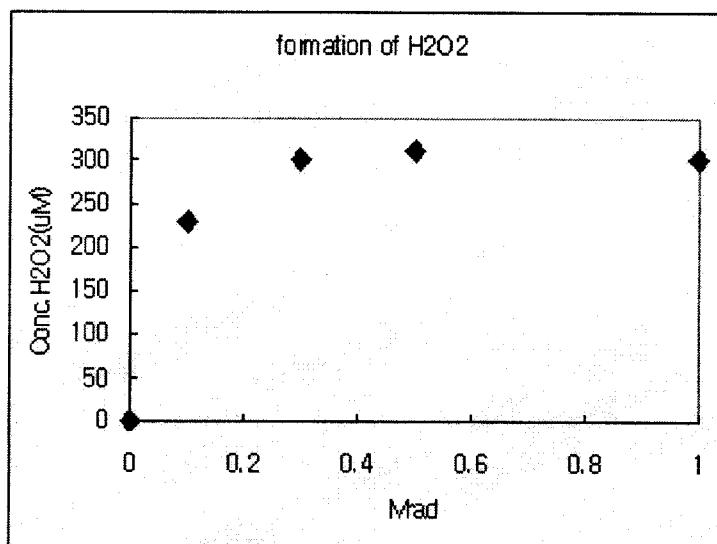


Figure 3-14. H_2O_2 formation as a function of irradiation dose

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

제 1 절 방사선에 의한 미생물 멸균 및 재증식특성 규명

1. 오수 및 폐수처리수의 미생물 성상분석

연구에 사용되어지는 오수 및 폐수내 존재하는 미생물의 성상을 분석하여 미생균 멸균을 위한 최적조사량의 기초 데이터로 사용하기위해 수행되었다. 대상수내 미생물을 총 28종 60여개(비분리 세균 제외)로 분리·동정하여 그 성상을 파악할 수 있었다. 이러한 결과는 현재 사용되어지고 있는 하수처리방법시 멸균되지않고 방출되어지고 있는 미생물의 종류와 그 구성을 제시하여 처리방법의 개선점을 구할수 있으며 처리시설 설계시 요구되어지는 사항등을 제시할수 있다.

2. 각 미생물별 최적조사선량 결정

멸균처리에 대한 각각의 미생물 종류에 따른 내성이 다르므로 대상수(하수종말처리장)내 존재하는 미생물의 성상을 파악하고 이를 각각 분리 동정하여 단일 집락세균별 멸균실험을 수행하였다. 실험에 이용되어진 세균은 분리빈도가 가장 높았던 *Pseudomonas vesicularis*균주와 그람음성 세균의 대표적인 대장균을 이용하였고 이 두가지 세균 모두 단일집락 조사시 0.05kGy/dl 조사량으로 완전사멸됨을 확인하였다. 미생물처리시 전체 세균수만을 확인하는 기존 처리공정의 문제점을 제시하여 본 연구에 사용되어진 방사선 조사방법의 적용가능성을 제시할수 있다. 또한 처리수 재이용 공정 적용시 미생물의 종류별 제거율은 매우 중요한 요인의 하나로 작용하므로 미생물별 조사량의 선정은 매우 중요한 부분이라 하겠다.

3. 방사선 처리후 미생물 재증식력 측정

수중 미생물의 경우 멸균처리를 한다해도 수중 존재하는 유기물등과 관

련하여 재증식을 하게된다. 이러한 재증식이 있을 경우 처리수의 이용이 불가능하며 2차 오염에 의한 피해가 심각하게 대두될수 있으므로 미생물 재증식이 불가능한 완전 사멸조건의 도출을 위해 48시간후 재증식력을 측정하였다. 0.5kGy이상의 조사량이 요구됨을 확인하였다. 일반적으로 미생물 멸균을 할 경우 처리 직후의 처리량만을 측정하여 사용하고 있는 것이 현재 우리의 실정이다. 그러나 미생물 처리공정에서 처리 직후의 멸균량은 의미가 없는것이며 재증식이 되지않는 지점. 즉, 미생물 완전사멸점을 찾아 처리하는 것이 타당하다. 이에 미생물별 재증식력을 확인하여 그 완전사멸시점을 도출하고 미생물 완전사멸점에 관한 정보를 제시함으로서 실제 처리시설 설계시 설계조건으로 제시한다.

제 2 절 방사선 및 첨가제 병용에 의한 미생물 멸균특성 규명

1. 방사선 및 오존병용에 의한 미생물 멸균특성 규명

실제 처리시설의 경우 방사선 조사량을 체류시간으로 조절하도록 되어있다. 이에 운영의 현실성을 위해 체류시간의 단축이 요구되며 이를 위해 첨가제 병용연구를 수행하였다. 오존을 사용하였으며 오존 병용처리시 10배 이상의 멸균 및 재증식 억제능력을 보였다. 오존의 경우 감마선이 조사되는 동안 공기가 분해, 결합하여 생성되어지며 이러한 생성 오존을 주입함으로서 추가비용의 부담이 없이 처리효율을 높일수 있으며 이러한 기술은 미생물 제거 뿐 아니라 여타의 처리공정에 도입이 가능할 것으로 사료된다.

2. 방사선/오존 병용처리의 물리,화학적 인자 도출

처리시설 설계시 유체의 흐름 및 오존주입방법등이 처리효율에 미치는 영향은 매우 중요하다. 이러한 영향은 본 연구 공정뿐 아니라 여타의 모든 공정에 동일하게 적용되어지는 것이며 이에 필요한 물리 화학적 인자의 도출을 위해 방사선에 의한 오존제거량 측정과 라디칼의 변화를 측정하여 설

계인자로 제시한다. 오존을 첨가제로 주입할시 주입되는 오존량이 과다하다고 해서 그 처리 효율이 높아지는 것이아니라 오존에 의한 처리 부산물과 저해 요인들을 파악하여 최적 주입조건을 도출하는 것이 중요하다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

본 연구에서 사용되어진 방사선 이용 미생물 멸균부분은 위에서 언급한 바와 같이 국내는 물론 국외에서도 그 연구의 진행이 매우 미비한 상황이다. 이러한 상황에서 현재 제시한 결과들은 본 처리공정의 현실화를 위한 기초 데이터로 사용되어질수 있다고 보여진다. 하지만 자동화 시설 설치의 어려움과 방사선원 사용의 제약등으로 아직 해결되어야 할 문제들이 많은 것이다. 사실이다. 자동화 설비의 설계 및 적용을 위해서는 물리,화학적 인자의 도출이 보강되어져야 할 것이며 또한 방사선 이용 처리시 일어나는 수화학적 분해산물의 역할과 적용범위 또한 규명되어져야 할 것이다. 이러한 것을 위해 생성되어지는 라디칼수의 측정이 매우 중요하며 이를 위해서는 probe compound를 이용한 실험이 뒷받침되어야 할 것이다.

실제 처리시설 운영시 유입되어지는 원수의 특성에 따라 체류시간(조사시간) 및 오존주입량 또한 달라져야 하므로 이를 위해 자동 측정장치와 제어장치의 연구 또한 시급한 것으로 보여진다.

제 2 절 타연구와의 응용

방사선 이용 처리방법은 고에너지를 이용하여 라디칼을 생성, 이용하는 방법중의 하나이다. 이러한 라디칼을 이용하는 처리방법을 고급산화처리방법(AOP)이라 하는데 AOP의 경우 단일 공정보다는 두가지 이상의 공정을 병용하였을 때 그 효율이 증되됨은 지금까지 진행되어진 연구결과를 보면 할수 있다. 이러한 병용처리를 위해서는 각 공정의 특성을 파악하고 장점만을 이용하여 상호 보완되는 공정을 도출해야한다. 이를 위해 UV공정과 전자빔 가속기를 이용한 공정과의 상호 비교를 통해 해당 공정의 장단점을 파악하고 처리 목적에 맞는 공정을 제시하여야 할 것이다.

제 6 장 참고문헌

1. Glaze, W. H., Kang, J. W. & Chapin, D. H., "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation", *Ozone Sc. & Eng.*, 9(4), 335~352 (1987).
2. 강준원, "오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구(I)", 대한환경공학회지, 15(2), pp.501~510(1994).
3. 이건재, 신영준, 핵화학공학, 한국원자력학회, 서울, pp.539 (1989).
4. 박중현, "중수도 개발방안 연구", 첨단환경기술, 5, pp.10-29 (1995).
5. Gabriel Bitton, Waste Water Microbiology, 동화기술, 서울, pp.175-208 (1996)
6. 한국원자력연구소, 원자력이론, pp.408~414(1991).
7. Jacob Shaporo, Radiation Protection, 3rd Ed., Harvard University Press, pp.21~54(1990).
8. Bensasson, R. U., E. J. Land and T. G. Truscott, Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine. Pergamon Press, N. Y., pp.229(1983).
9. David J. Malcolme-Lawes, Introduction to Radiochemistry, A Halsted Press, pp.122-132 (1979).

10. Richard P. Wayne, Chemistry of Atmospheres, Oxford University Press, pp.114-117(1985)
11. Krieg N. R., Holt J. G., "Bergy's Manual of Systematic Bacteriology", Williams and Wilkins.
12. 정재춘, 이남훈, 배영진, 김남천, 아주삼, 송준상, 상수처리와 미생물, 1판, 자유아카데미, 서울, pp.227-241(1996).

서 지 정 보 양 식								
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드					
KAERI/RR-2010/99								
제목 / 부제	방사선이용 환경처리 기술개발							
연구책임자 및 부서명	이 면 주, 동위원소·방사선응용 연구팀							
연구자 및 부서명	진준하, 정진호, 정영도, 윤정효, 오영순, 김진규, 정연수 조영현, 박순철, 김재호, 안선수, 이병현 (한국원자력연구소) 강준원, 유대현, 박훈수, 남성남, 이상준, 김종배 (연세대학교)							
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2000.4			
폐이지	124 p.	도표	있음(●), 없음()	크기	A4			
참고사항								
비밀여부	공개(●), 대외비(), — 금비밀			보고서종류	연구보고서			
연구위탁기관				계약 번호				
초록 (15-20줄내외)	본 연구는 감마선을 이용하여 하수종말처리장에서 배출되는 처리수를 재처리하여 공업 용수로 이용 가능한 물을 생산할 수 있는 시범시설의 개발을 목적으로 수행되었다. 기반연구로, 방사선에 의한 유기물분해특성, 미생물멸균특성, 색도저감특성 등이 규명되었다. 방사선조사량 절감 및 유기물분해효율 향상을 위해 TiO ₂ 를 이용한 첨가제도 개발되었다. 시범 시설의 최적시스템으로 감마선/오존/첨가제/이온교환을 채택하였다. 시범 시설의 운전은 BOD: 20ppm, COD: 약25ppm, 색도: 약25ADMI, 미생물: 약5000CFU/ml의 특성을 갖는 하수처리장 배출수에 대해 방사선조사량 5 kGy 및 방사선조사시설 내부에서 자연적으로 발생되는 오존을 이용한 결과, BOD 및 COD농도는 5 ppm이하로 처리되었고 색도는 5ADMI이하로 저감되었다. 미생물 역시 완전히 멸균되었다. 약간의 중금속 및 무기이온과 질소이온들은 이온교환반응기를 거친으로써 대부분 제거되었다. 따라서 본 연구에서 개발된 하수처리수 재활용시스템은 하수처리장에서 배출되는 방류수를 공업용수로 재활용하고자 할 경우 좋은 방법이 될 수 있을 것이다.							
주제명키워드 (10단어내외)	방사선, 하수종말처리수, 재처리, 공업용수, 첨가제, 오존 색도저감, 미생물멸균, 유기물분해, 이온교환							

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Stamard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/RR-2010/99					
Title / Subtitle	Development of a Technique for Environmental Treatment by Radiation				
Project Manager and Department	Lee, Myun-Joo. Radioisotope & Radiation Application Team				
Researcher and Department	J.H. Jin, J. Jung, Y.D. Jeong, J.H. Yoon, Y.S. Oh, J.K. Kim Y.S. Jeong, Y.H. Cho, S.C. Park, J.H. Kim, S.S. Ahn, B.H. Lee (KAERI)				
J.W. Kang, D.H. Yoo, S.J. Lee, H.S. Park, S.N. Nam (Younsei University)					
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI	Publication Date	2000.4.
Page	124 p.	Ill. & Tab.	Yes(<input checked="" type="checkbox"/>), No (<input type="checkbox"/>)	Size	A4
Note					
Classified	Open(<input checked="" type="checkbox"/>), Restricted(<input type="checkbox"/>), Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)	<p>This study was carried out for the development of pilot plant which can produce industrial water from effluent of sewage treatment plant by irradiation. As a basic study, the characteristics on decomposition of organic compounds, decoloration and sterilization of bacteria were evaluated. An additive mainly composed by sponge type of TiO₂ was developed for reduction of irradiation dose and enhancement of removal efficiency of organic compounds. The optimum pilot plant was composed of system with gamma irradiation/ozone/additive/ion exchange. The effluent with BOD 20 ppm, COD 25 ppm and color 25 ADMI could be treated to less than 5 ppm and 5 ADMI under the irradiation of 5 kGy. The disinfection of microorganism also could be done perfectly under the same irradiation. A small amount of heavy metal ions and inorganic ions, nitrogen, contained in effluent were removed by ion exchanger. From the operation of pilot plant it could be concluded that irradiation technique can be a good method for the produce of industrial water from effluent.</p>				
Subject Keywords (About 10 words)	ozone, TiO ₂ , industrial water, decoloration, disinfection, decomposition of organic compounds, ion exchange				