

# 방사선 처리에 의한 산업폐수의 생분해성 증가 연구



정 진 호

고려대학교 환경생태공학부 교수

## I. 서론

산업이 고도화됨에 따라, 폐수에 포함되어 있는 유기오염물질들도 생분해성에서 난분해성으로 바뀌었다. 이러한 난분해성 산업폐수를 효과적으로 처리하기 위하여 다양한 고급산화공정(AOP)들이 개발되고 있다. 고급산화공정은 강력한 산화제인 수산화라디칼( $\cdot\text{OH}$ )을 생성하여 유기오염물질을 분해 제거하는 방법으로, 최근에는 감마선이나 전자빔을 이용한 방사선 처리법이 각광을 받고 있다. 국외의 경우, 전자빔과 생물학적 처리를 병용하여 합성고무공장에서 유출되는 계면활성제의 일종인 네칼을 분해 제거하는 공정이 러시아에서 개발되어 현장에 적용되었다. 또한, 전자빔과 오존을 사용하여 지하수 중의 난분해성 유기오염물질들을 제거하는 연구가 오스트리아에서 시범시설 규모로 수행되었다. 방사선을 이용한 폐수처리에 대한 연구는 국내에서 원자력연구소와 이비테크(주)를 중심으로 활발히 진행되고 있으며, 한국은 이 분야에서 선도적으로 나아가고 있다. 한국원자력연구소는 감마선을 이용한 염색폐수, 하수처리장 방류수 및 오염지하수 처리에 관한 연구를 하였으며 시범시설도 운영하고 있다. 이비테크(주)는 전자빔가속기를 자체 생산하였으며, 이를 이용하여 제지폐수나 염색폐수와 같은 난분해성 산업폐수 처리에 대한 연구를 진행하고 있다. 현재에는 전자빔 조사와 생물학적 처리를 병용하여 하루 1,000톤 규모의 염색폐수를 처리할 수 있는 시범시설을 대구염색공단에서 운영하고 있으며, 이를 기반으로 하루 10,000톤 처리 규모의 실증연구를 진행하고 있다.

방사선만을 단독으로 사용하여 산업폐수를 처리하면 처리효율은 우수하나 비경제적이기 때문에, 상기의 예에서 볼 수 있듯이 방사선 처리법은 주로 생물학적 공정의 전 처리로 많이 사용되고 있다. 즉, 방사선이 난분해성 물질을 생분해성 물질로 변형시켜서 생물학적 처리의 효율을 증가시키는 것이다. 그러나 방사선 처리에 의하여 생물학적 처리효율이 증가하고 이로 인하여 전체적인 폐수

처리 효율이 증가한다는 사실은 시범시설 운영을 통하여 알 수 있었지만, 그 원인의 정량적인 규명에 대한 연구는 미비한 실정이다. 이로 인하여, 산업폐수의 난분해성 유기오염물질 성분이 현저히 다르거나 폐수처리 운영조건이 달라졌을 때에도 방사선 전 처리로 인하여 생분해성이 증가하리라는 것을 기대하기 힘들다.

또한, 방사선과 난분해성 유기오염물질과의 반응 기작이 명확하게 밝혀져 있지 않기 때문에 산업폐수의 방사선 처리 효율을 증가시키는 데에도 한계가 있다. 한국은 폐수의 방사선 처리법에 있어서 선도적인 입장에 있으며, 이 기술은 향후 고급산화공정에서 주류를 차지할 것이다. 따라서 방사선에 의한 산업폐수의 생분해성 증가 규명은 한국이 이 분야에서 비교우위를 계속 유지하고, 더욱 효율적인 방사선 병용공정을 개발하는데 필수적이다.

본 글에서는 방사선에 의한 펄프산업 폐수의 처리효율과 생분해성 증가를 살펴보고,

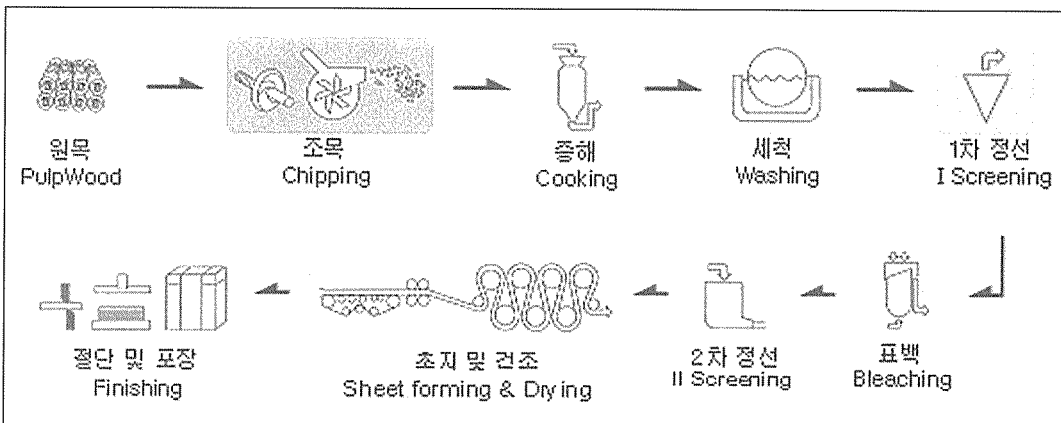
이것을 바탕으로 방사선과 생물학적 처리 병용공정에 의한 산업폐수 처리의 산업화 가능성을 알아보려고 한다.

## II. 본 문

### 1. 펄프산업 폐수

펄프를 생산하는 공정은 물을 많이 사용하는 산업공정으로서 목재를 파쇄한 후 증해하여 섬유질 (Fiber) 성분을 선별하는 것이다<그림 1>. 이 공정에서 섬유성분 이외의 물질들은 폐수로 배출되기 때문에, 증해나 표백에 사용된 약제의 종류에 따라 pH나 황화물 농도 등 폐수 특성이 상당히 달라진다. 특히, 펄프산업에서 발생하는 폐수는 높은 총 유기탄소 (TOC), 화학적 산소요구량 (COD) 및 부유고형물 (SS) 함량을 가지고 있다.

<표 1>은 펄프생산 공정의 각 단위공정들에서 발생하는 폐수의 수질특성을 보여준다. 증해폐수는 리그닌을 제거하기 위한 증해공정 후 세척에서 발생되며, C/D와 E1 폐수는



<그림 1> 펄프/제지 생산 공정도

〈표 1〉 펄프산업에서 발생하는 폐수의 수질 특성

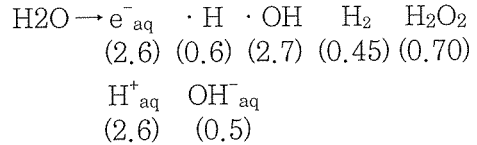
항 목	전자선	감마선	EOG
pH	7.17	2.2	10.1
COD (mg/L)	2,261	1,368	1,397
TOC (mg/L)	651	348	465
SS (mg/L)	144	236	100
색도 (ADMI) *	8,180	960	3,610

\* ADMI: American Dye Manufacturers Institute

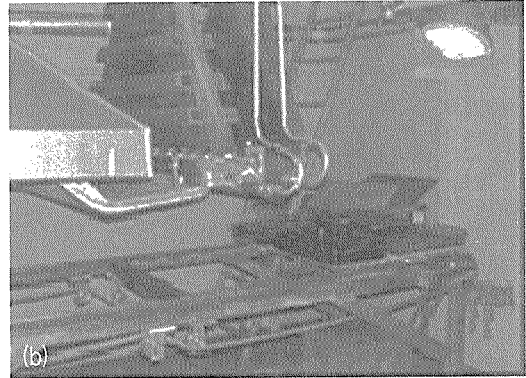
표백공정에서 나온다. C/D 공정은 산성 조건에서 염소와 이산화염소를 사용하여 착색물질 또는 리그닌의 분해와 용액화를 위한 것이며, E1 공정은 알칼리 조건에서 분해된 리그닌을 용해 제거하여 추출하는 것이다.

## 2. 방사선 처리

방사선 처리법은 방사선을 물에 조사하였을 때 발생하는 강력한 반응성 물질들을 이용하여 폐수를 처리하는 방법으로, 발생하는 활성물질들은 다음과 같다.



여기서 괄호 안의 숫자는 G 값으로 100 eV의 흡수선량에서 발생하는 분자수이다. 일반적으로, 고농도로 생성되는 수화전자( $e^-_{\text{aq}}$ )와 수산화라디칼( $\cdot\text{OH}$ )이 각각 주요한 환원제와 산화제로 작용하게 된다. 그리고 용존산소의 존재 하에서는 환원제인 수소원자와 수화전자가 산소와 반응하여 산화제인  $\text{HO}_2$ 와  $\cdot\text{O}_2^-$ 를 생성하므로, 방사선 조사에 의한 유

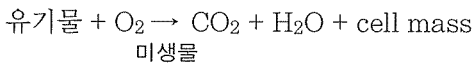


〈그림 2〉 방사선 처리를 위한 (a) 감마선 조사장치 (AECL IR79, Canada)와 (b) 전자빔 조사 장치 (Model ELV-4, 1 MeV, 40 kW)

기오염물질 처리는 산화반응에 의한 분해제거가 우세하게 된다. 폐수의 방사선 처리는 주로 감마선과 전자빔을 이용하여 실시하며, 일반적인 조사실험 장치는 <그림 2>에 나타나 있다.

### 3. 생분해성

유기물이 미생물에 의해 분해되는 정도를 나타내는 생분해성은 두 가지 측면에서 평가할 수 있다. 먼저, 유기물 자체가 분해되는 정도만을 나타내는 일차 생분해 (primary biodegradation)가 있는데, 이것은 주로 유기물이 분해 될 때 소모되는 산소량으로 평가할 수 있다. 다른 하나는 유기물이 완전분해되는 것을 나타내는 최종 생분해 (ultimate biodegradation)로, 미생물이 유기물을 분해할 때 발생하는 이산화탄소량으로 평가하는 방법이다.

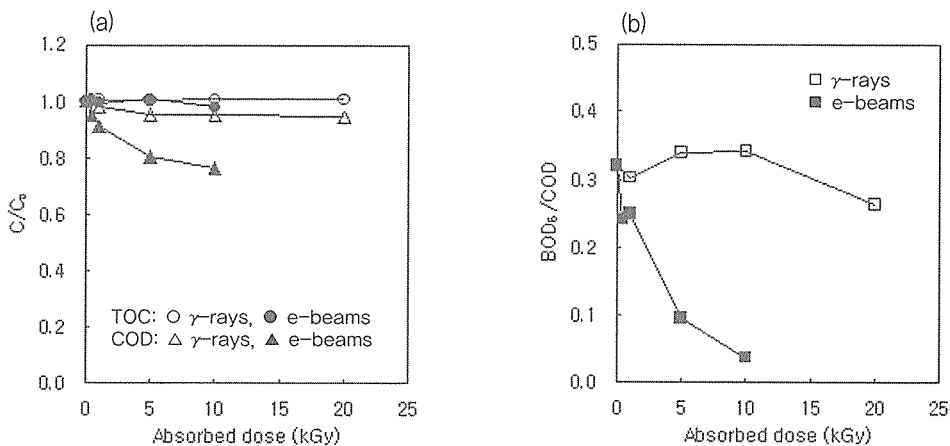


일반적으로 유기물이 28일 동안 미생물에 의해 분해 될 때 발생한 이산화탄소량이나 산소 소모량이 이론적인 값의 60%이상이면, 이 물질이 생분해 가능하다고 본다. 이러한 생분해성 평가는 순수한 화학물질에 대한 평가로, 폐수와 같은 혼합물에 대한 생분해성 평가는 기준이 되는 방법이 확립되어 있지 않다. 폐수에 대한 생분해성 평가는 주로 BOD<sub>5</sub>/COD값으로부터 구하는 방법을 이용하는데, 이 값이 0.4 이상이면 생물학적 처리가 가능하다고 본다.

### 4. 증해폐수

증해공정은 리그닌을 제거하기 위한 공정으로, 이 때 최대 90%까지 리그닌이 제거된다. 그러므로 증해 공정에서 발생하는 폐수에는 리그닌의 분해산물인 방향족 화합물이 다량 포함되어 있다.

<그림 3> (a)는 방사선 조사에 따른 증해폐수의 분해 제거를 나타낸 것이다. 감마선 조사의 경우, 흡수선량에 따른 TOC 변화가 거



<그림 3> 증해폐수의 (a) 방사선 처리와 (b) 생분해성 변화

의 나타나지 않았으며, COD도 5% 이하의 낮은 제거를 나타냈다. 전자빔 조사에서는 흡수선량이 10 kGy까지 증가함에 따라 TOC 제거율이 약 5%까지 증가하였으며, COD 제거율은 약 23%까지 증가하여 감마선보다 높은 제거효율을 나타냈다.

방사선 조사에 따른 증해폐수의 생분해성 변화는 <그림 3> (b)에 나타나 있다. 감마선 실험의 경우, 흡수선량의 증가에 따라 증해폐수의 생분해성 변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나, 증해폐수의 생분해성은 전자빔 조사에 의하여 급격히 감소하였다. 이는 증해폐수에 많이 포함되어 있는 방향족 화합물들이 분해되어 난분해성 유기산들을 많이 형성하였기 때문으로 생각된다.

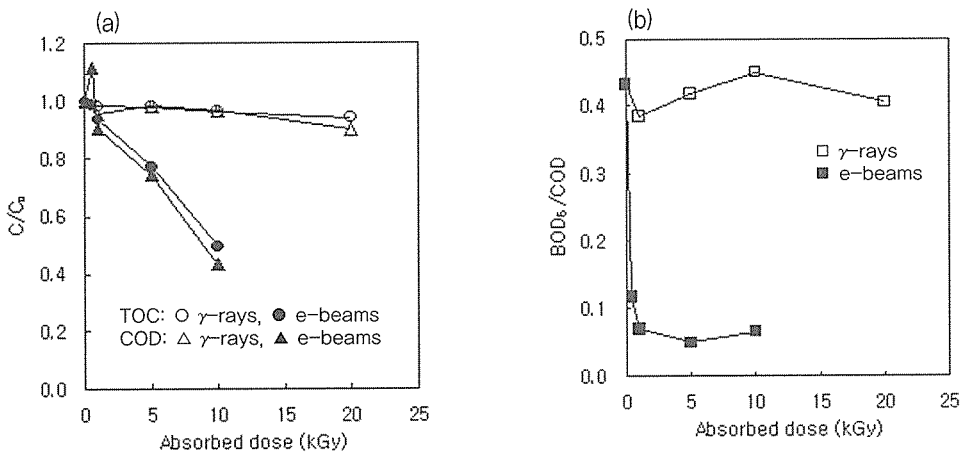
### 5. C/D 폐수

C/D 공정은 표백공정 중 산성조건에서 염소와 이산화염소를 첨가하여 리그닌과 반응시킴으로써 펄프를 표백하는 단계이다. 이

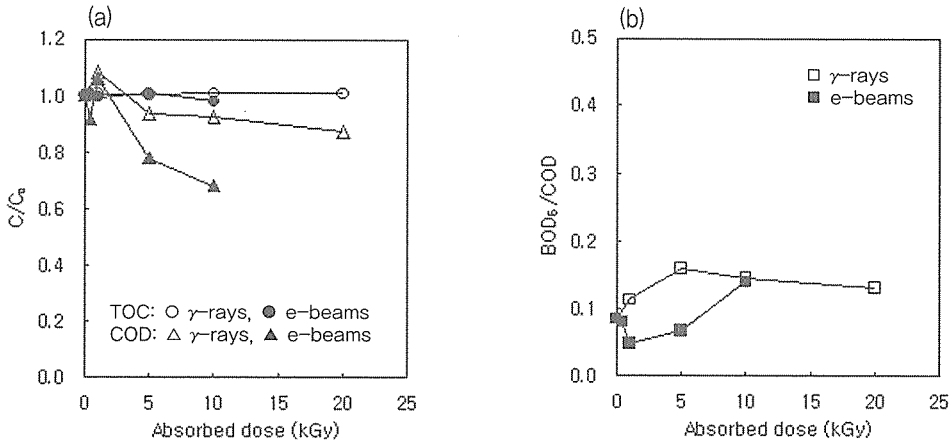
때, 염소와 이산화염소가 리그닌과 반응하여 생성된 염화페놀류는 산성조건에서 낮은 용해도를 가진다. 따라서 C/D 공정에서 발생하는 폐수에는 리그닌의 분해로 생성된 방향족 화합물과 소량의 염화페놀류가 포함되어 있다.

<그림 4> (a)는 방사선 조사에 따른 C/D 폐수의 분해 제거를 나타낸 것이다. 감마선 조사시, 흡수선량이 20 kGy까지 증가함에 따라 약 5%의 TOC가 제거되었으며, COD는 10%까지 제거 되었다. 전자빔 조사에서는 제거 효율이 상대적으로 높게 나타나 흡수선량이 10 kGy까지 증가함에 따라 약 50%의 TOC가 제거되었으며, COD 제거 또한 크게 증가하여 약 57% 제거를 나타냈다.

<그림 4> (b)는 방사선 조사에 따른 C/D 폐수의 생분해성을 나타낸 것이다. 감마선 조사에 의한 C/D 폐수의 생분해성은 큰 변화가 없었으나, 전자빔 조사 경우에는 낮은 흡수선량에서도 생분해성이 급격하게 떨어졌다.



<그림 4> C/D 폐수의 (a) 방사선 처리와 (b) 생분해성 변화



〈그림 5〉 E1 폐수의 (a) 방사선 처리와 (b) 생분해성 변화

그러나 전자빔에서도 1 kGy 이상의 흡수선량에서는 생분해성의 변화가 거의 나타나지 않았다. C/D 폐수는 증해 공정에서 발생하는 폐수와 유사한 방향족 화합물들을 포함하고 있으므로 방사선 처리에 의한 생분해성 변화도 유사한 결과를 보여주었다.

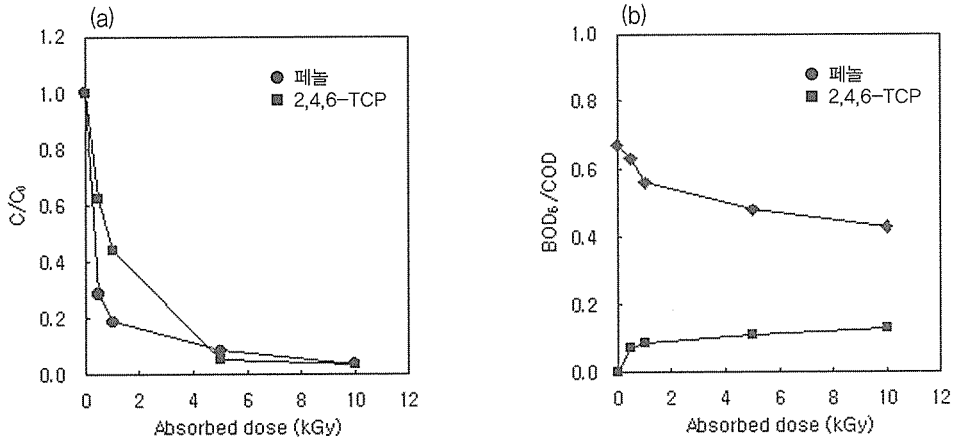
### 6. E1 폐수

C/D 공정에서 리그닌과 염소, 이산화염소의 반응으로 생성된 염화페놀류는 E1 공정에서 pH가 높아짐에 따라 용해되어 폐수로 배출된다. 따라서 E1 공정에서 발생하는 폐수에는 염화페놀류가 포함되어 있으며, 특히 독성이 강한 2,4,6-TCP (trichlorophenol)와 PCP (pentachlorophenol) 등이 많이 포함되어 있다. 이러한 독성물질들로 인하여 E1 폐수는 매우 낮은 생분해성을 갖는다.

〈그림 5〉 (a)는 방사선 조사에 따른 E1 폐수의 분해 제거를 나타낸 것이다. 감마선 조

사의 경우, 흡수선량에 따른 TOC 변화는 거의 없으나, COD는 약 13%까지 제거되었다. 전자빔 조사 시, 흡수선량이 10 kGy까지 증가함에 따라 TOC가 약 3%까지 제거되었으며, COD 제거는 크게 증가하여 약 32%가 되었다.

〈그림 5〉 (b)는 방사선 조사에 따른 E1 폐수의 생분해성 변화를 나타낸 것이다. 증해나 C/D 폐수들과는 달리, 감마선 조사의 경우, 흡수선량이 5 kGy까지 증가함에 따라 E1 폐수의 생분해성은 0.16까지 증가하였다. 전자빔 조사 시, 낮은 흡수선량에서는 생분해성이 감소하였으나 1 kGy 이상에서는 점차 증가하여, 흡수선량이 10 kGy까지 증가함에 따라 생분해성이 0.14까지 증가하였다. 이러한 생분해성의 증가는 독성을 지니고 있는 난분해성 염화페놀류가 방사선 처리에 의하여 분해 제거되었기 때문으로 생각된다.



〈그림 6〉 페놀(1.0×10<sup>-3</sup> M)과 2,4,6-TCP(1.0×10<sup>-3</sup> M)의  
(a) 감마선 처리와 (b) 생분해성 변화

### 7. 페놀과 2,4,6-TCP (trichlorophenol)의 비교 연구

중해와 C/D 페수는 방향족화합물들을 많이 포함하고 있으며, 특히 E1 페수는 독성물질인 염화페놀을 함유하고 있다. 이런 점에서 방향족화합물과 염화페놀의 대표적인 화합물인 페놀과 2,4,6-TCP에 대한 감마선 처리와 생분해성 변화를 비교하였다.

〈그림 6〉(a)는 감마선 조사에 따른 페놀과 2,4,6-TCP의 분해 제거를 나타낸 것이다. 감마선 조사 시 페놀은 0.5 kGy의 낮은 흡수선량에서도 약 72%의 분해 제거를 나타냈으며, 흡수선량이 10 kGy까지 증가함에 따라 약 97% 까지 제거되었다. 2,4,6-TCP는 흡수선량이 0.5 kGy일 때 약 38%가 제거되었으나, 흡수선량이 증가함에 따라 페놀과 유사한 제거율을 나타냈다. 감마선 조사에 의한 제거를 정량적으로 비교하기 위하여 페놀과 2,4,6-TCP의 초기 G-값(G<sub>i</sub>)을 구한 결

과, 페놀과 2,4,6-TCP의 G<sub>i</sub>는 각각 1.4와 0.7 이었다. 이것은 동일한 흡수선량에서 2,4,6-TCP보다 페놀이 두 배 정도 더 잘 분해 제거된다는 것을 의미한다. 페놀과 2,4,6-TCP의 분해반응의 첫 단계는 ·OH의 첨가반응(hydroxylation)인데, ·OH은 방향족 고리 구조에서 염소원자가 없는 곳을 주로 공격하여 첨가 반응을 일으키게 된다. 따라서 ·OH이 공격할 수 있는 자리가 많은 페놀이 2,4,6-TCP 보다 더 높은 분해 제거율을 보여 주었다.

감마선 조사에 따른 페놀과 2,4,6-TCP의 생분해성 변화는 〈그림 6〉(b)에 나타나 있다. 감마선 조사 전 페놀의 생분해성은 0.67로 비교적 우수하였으나, 감마선 조사 후의 생분해성은 흡수선량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 이것은 감마선 조사로 인하여 페놀이 미생물에 의해 분해 되기 어려운 acetic acid, formic acid, muconic acid 등

〈표 2〉 페놀과 2,4,6-TCP의 감마선 처리에 따른 물벼룩 급성독성 변화

	흡수선량	C/C0	TOC/TOC0	BOD5/COD	LC50	독성단위(TU)*
페놀	0	1.00	1.00	0.67	>100%	<1
	10 kGy	0.04	0.98	0.43	3.28%	30.5
2,4,6-TCP	0	1.00	1.00	0	5.03%	19.9
	10 kGy	0.03	0.90	0.13	7.19%	13.9

\* TU(Toxic Unit) = 100%/LC50

의 유기산으로 전환되었기 때문으로 생각된다. 그러나 감마선 조사 전 생분해성을 측정할 수 없었던 2,4,6-TCP는 흡수선량의 증가에 따라 생분해성이 점차적으로 증가하였다. 감마선에 의한 2,4,6-TCP의 분해는 ·OH 첨가반응 (hydroxylation), Cl 제거반응 (dechlorination), 링 파괴 (ring cleavage)의 과정으로 일어난다고 알려져 있다. 이러한 분해과정에서 생성된 물질들이 독성 물질인 2,4,6-TCP보다 낮은 독성을 가지고 있기 때문에 생분해성이 증가한 것으로 생각할 수 있다.

감마선 처리로 인한 생분해성의 감소와 독성과의 관계를 알아보기 위하여 물벼룩을 이용한 24시간 급성독성시험을 실시하였다. 표 2에 나타난 바와 같이, 독성이 검출되지 않았던 페놀이 10 kGy의 흡수선량에서 독성단위(TU)가 30.5로 매우 높아졌음을 볼 수 있다. 이 결과는 감마선 조사에 의한 페놀의 생분해성 감소가 앞에서 언급한 난분해성 유기산의 생성과 독성이 강한 중간산물의 생성에 기인한다는 것을 보여준다. 2,4,6-TCP의 경우, 감마선 조사로 인하여 TU 값이 19.9에서 13.9로 감소되었다. 이것은 독성이 강한 2,4,6-TCP가 감마선 조사에 의해 비교적 독

성이 약한 중간산물로 변형되었음을 의미하며, 이로 인하여 감마선 조사 후 2,4,6-TCP의 생분해성이 증가된 것으로 생각한다.

### III. 결론

난분해성 산업폐수를 효과적으로 처리하기 위하여 생물학적 처리와 연계한 방사선 처리법이 활발하게 연구되고 있으며, 본 글에서는 이런 병용공정의 적용 가능성을 알아보기 위하여 방사선 처리에 의한 펄프산업 폐수의 생분해성 변화를 살펴보았다. 먼저, 방사선에 의한 폐수의 처리효율과 생분해성 증가의 관계는 폐수의 성상과 방사선 흡수선량에 따라 크게 차이가 난다는 것을 알 수 있었다. 난분해성 펄프산업 폐수의 경우, 방사선 처리에 의하여 증해와 C/D 공정에서 발생하는 폐수의 생분해성은 오히려 감소하였지만, 독성물질인 염화페놀을 함유하고 있는 E1 공정 폐수의 생분해성은 증가하였다. 페놀과 2,4,6-TCP의 비교 연구를 통하여 알 수 있듯이, 방사선 처리에 의하여 독성물질이 생성되거나 제거될 수 있으며, 이로 인하여 폐수의 생분해성이 변화된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 방사선 처리에 의한 폐수 유기물질



의 분해제거와 그로 인한 부산물의 생성은 흡수선량과 밀접한 관련성이 있으므로, 생분해성을 증가시키기 위해서는 폐수의 특성에 따라 방사선 흡수선량을 최적화하여야 한다.

본 연구에서 나타난 바와 같이, 단위공정에서 발생하는 폐수의 특성에 따라 생분해성의 변화가 상당히 다르기 때문에, 이를 바탕으로 방사선 처리법을 적용하여야 한다. 펄프 산업 폐수의 경우, 증해나 C/D 단위공정에서 발생하는 폐수들이 섞여서 최종적으로 배출되는 펄프폐수를 방사선으로 처리하기보다는, E1 공정 폐수만을 방사선으로 처리하여 생분해성을 개선시키고 생물학적 공정으로

후 처리하는 것이 타당하다고 생각한다. 생물학적 처리와 연계한 방사선 처리법은 산업화에 근접해 있으며, 한국은 방사선 이용 산업폐수 처리 분야에서 가장 앞서가고 있다. 본 글에서 논한 방사선 처리에 의한 산업폐수의 생분해성 변화 연구는 방사선 병용공정의 이론적 타당성을 제공한다라는 점에서 그 중요성이 매우 크다고 생각한다. 마지막으로, 방사선으로 처리한 산업폐수의 생물학적 안정성이나 생태계에 미치는 영향을 평가하는 것은 방사선 처리법의 국민적 수용을 얻어내는 데 매우 중요하므로, 이에 대한 연구가 시급히 이루어져야 한다고 생각한다. 