

폐수처리를 위한 효율적인 스킨리아 담체의 개발

이 호 원* · 김 승 건 · 강 영 주

*제주대학교 청정화학공학과, 제주대학교 식품공학과

Development of Efficient Scoria Media for Wastewater Treatment

Ho-Won Lee*, Seung-Gun Kim and Yeung-Joo Kang

*Dept. of Chemical Eng. & Clean Technology, Cheju National University, Jeju-Do. 690-756. Korea

Dept. of Food Science & Engineering, Cheju National University, Jeju-Do. 690-756. Korea

This study was performed to enhance the biofilm formation ability of scoria, which has the advantage of porosity, surface roughness, and cost as media, by the treatment of the scoria surface using PEI(polyethyleneimine) solution. The optimum concentration of PEI for biofilm formation and COD removal efficiency was about 35 mg/L, but they were not affected by scoria size. After 5days operation in the aerated system, activated sludge attachment of scoria treated with PEI showed 29.4 mg/L, which was more than 1.7 times compared with the untreated scoria. The amount of attached activated sludge of treated scoria after 4days operation in the small scale river system was 33.4 mg/L. It is expected that the installation of the treated scoria in the bottom of river makes an effective natural purification if the sufficient oxygen is supplied.

Key words : scoria, media, PEI(polyethyleneimine), biofilm formation.

서론

하천, 호소 및 내만 등의 공공구역의 수질은 여전히 개선 경향을 보이지 않고 있으며, 생활 잡용수 대책에 효과적인 하수도 정비도 원활히 추진되고 있지 않는 상황이다. 특히 호소 및 내만 등 폐쇄성 수역에서는 부영양화 현상이 자주 발생하여 수자원과 생태계에 큰 영향을 미치고 있다. 또한 수환경 정비는 건전한 생활환경을 확보한다는 점에서도 매우 중요하므로 신속한 대책을 강구해야 할 것이다.

폐수처리 방법 중 생물학적 처리방법은 주로 유기화합물을 많이 함유하는 폐수의 처리에 적합한 것으로 미생물에 의해 도시 하수나 산업 폐수 중의 유기물을 분해하는 방법이다. 생물학적 처리방법은 산소

필요성의 유무에 따라 호기성 공정(aerobic processes)과 혐기성 공정(anaerobic processes)으로 구분되며, 이것은 다시 부유성장 공정(suspended growth processes)과 부착성장 공정(attached growth processes)으로 분류된다(Bitton, 1994). 가장 일반적으로 사용되는 생물학적 처리방법은 호기성 공정인면서 부유성장 공정인 활성오니법이다. 활성오니(activated sludge)법은 폭기조(aeration tank)내에서 미생물과 폐수를 현탁하여 미생물이 폐수 중의 유기물질을 분해하도록 하는 방법이다. 그러나 이 방법은 폭기조 내의 미생물 농도가 낮기 때문에 고농도의 폐수가 유입되면 유기물 부하가 증가되어 미생물 활성이 급격히 감소되는 단점이 있다. 따라서, 폐수처리 시간이 증가되고 폭기조 내의 산소공급에 따른 비용이 증가되어 경제적으로 불리하다(Yoshiyuki, 1999).

이와 같은 문제점을 해결하기 위해 미생물을 고농도로 유지하기 위한 부착성장 공정이 개발되었는데, 이는 유기물 분해능을 지닌 미생물 군을 돌, 슬래그(slag), 세라믹(ceramic) 또는 플라스틱(plastics) 등과 같은 고체 표면에 부착시켜 폐수를 처리하는 공정을 말한다. 이때, 미생물을 부착 또는 고정시키기 위해 사용하는 상기 세라믹 등의 접촉재를 담체(media)라고 한다. 현재에는 세라믹과 플라스틱 재질의 담체가 많이 사용되고 있다. 플라스틱 등의 고분자계 담체는 경제적이기는 하지만 비표면적이 작고, 사용 후에 폐기 처리하여야 하는 단점이 있다. 또한 일부 고분자 재료는 수 팽윤성을 갖고 있어 사용 중에 쉽게 깨지는 문제점이 있다. 이에 비해 세라믹계 담체는 비표면적이 비교적 크고 물리화학적으로 안정하지만, 제작이 용이하지 않아 경제성이 떨어진다(Kawase et al., 1989; 박재구, 2001).

담체 표면에 미생물이 부착되어 생물막(biofilm)을 형성하는 과정은 많은 인자들이 함께 작용하는 복잡한 과정이다. 생물막 형성 과정은 아직까지 명확하게 이해되고 있지 못하나, 일반적으로 담체의 특성(다공성 및 표면적, 표면 거칠기, 화학적 성질, 입자크기, 농도 등), 미생물의 특성(종류, 세포일령, 농도, 배양액, 현탁배지, 표면의 화학적 특성 등) 및 환경 특성(pH, 온도, 이온강도, 수리학적 특성, 접촉시간 등)에 많이 좌우되는 것으로 보고되고 있다(송승구, 1999; 정재춘, 1994).

본 연구에서는 담체의 재료로서 제주 지역에 풍부한 스크리아(scoria)를 사용하였다. 스크리아는 화산 분출물(volcanic products)의 한 종류이다. 마그마가 지표에 분출될 때 가스를 잃고 용암으로 되는데, 이 용암은 유출 후에도 약간의 가스를 포함하고 있으며 이들은 용암류의 표면에 모여 기공(vesicle)이라는 구멍을 형성한다. 특히 기공이 많고 담색 내지 백색인 것을 부석(pumice)라고 하고, 이 기공의 부피와 고체의 부피가 비슷한 암편들을 스크리아라고 한다. 스크리아의 구성성분은 전체의 약 75%가 산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화철(Fe_2O_3)이며 이외에 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 산화칼륨(K_2O), 산화나트륨(Na_2O) 및 산화티타늄(TiO_2) 등으로 이루어져 있다. 이와 같이 구성된 스크리아는 다공질이며, 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 내외로 비교적 크기 때문에 미

생물이 성장하는데 좋은 환경을 제공한다. 또한, 스크리아는 물리화학적 및 생물학적으로 안정하고 기계적 강도와 내구성이 크며, 천연의 재료를 채취하여 사용할 수 있는 경제적인 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 스크리아를 미생물 담체로 활용하기 위한 연구의 일환으로서 미생물 부착량을 높일 수 있는 방법과 조건을 모색하고, 개발된 담체를 자연정화 시스템에 활용할 수 있는 방법을 제시하였다.

실험장치 및 방법

실험장치

본 연구를 위하여 제작한 폭기 시스템을 Fig. 1에 나타내었다. 또한 스크리아는 다른 담체와는 달리 다량으로 쉽게 얻을 수 있는 풍부한 천연 자원이므로 스크리아를 한정된 공간의 폐수 시설 내에서 사용하는 것뿐만 아니라 자연 공간에서의 활용가능성도 검토하기 위하여 Fig. 2와 같은 하천모형 시스템을 제작

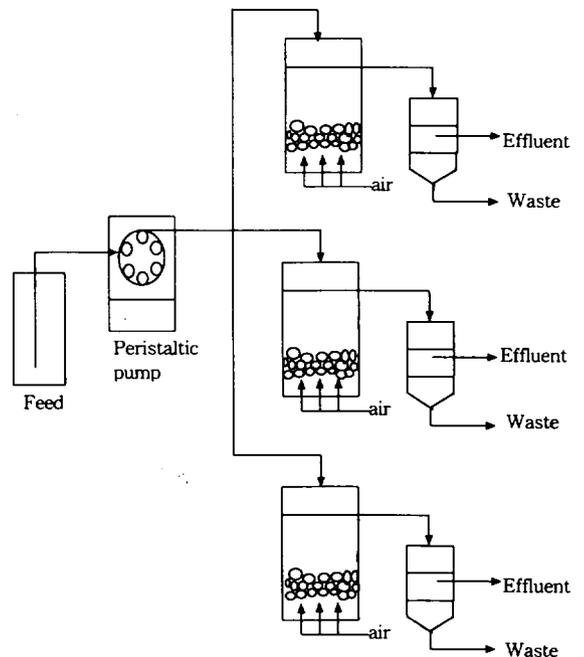


Fig. 1. Schematic diagram of aerated reactor system.

폐수처리를 위한 효율적인 스킨리아 담체의 개발

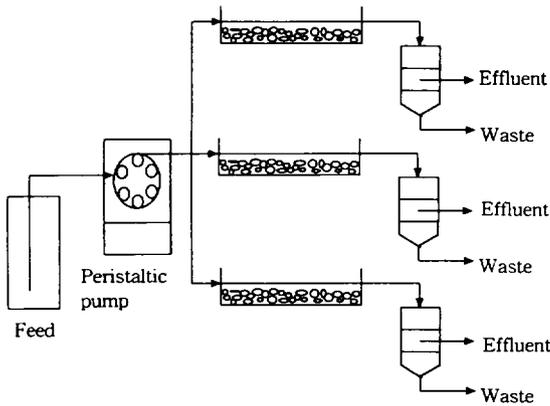


Fig. 2. Schematic diagram of small scale river system.

하였다. 모든 실험은 동일한 조건에서 대조구와 비교하기 위하여 3개의 반응기를 제작하여 실시하였다. 고정화에 사용된 미생물은 활성오니(activated sludge)를 이용하였고, 이 활성오니는 제주도 하수종말처리장에서 채취하였다. 활성오니는 실온에서 배지와 공기를 계속 공급시켜 주면서 적응시켰으며, 최소한 2주 이상 적응시킨 후 실험에 사용하였다. 오니의 배지는 합성폐수를 사용하였고, 조성은 Table 1과 같다.

미생물 부착량의 측정

생물막 공정의 처리 효율을 증가시키기 위해서는 담체 단위 표면적당 미생물의 양과 생물막의 표면적이 증가되어야 하며, 생물막은 담체 표면에 미생물이 부착되어 형성, 성장되므로 공학적인 측면에서 생물막을 빠르게 형성시키고 고농도의 미생물을 유지할 수 있는 담체의 조건을 구하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 담체의 조건에 따른 미생물의 부착량을 구

하기 위하여 다음과 같이 측정하였다. 실험 종료 후 송이를 0.85%(w/v) NaCl용액으로 세척하고 100~105°C에서 1시간 건조시킨 후, 0.5N NaOH용액으로 송이에 부착된 cell을 탈착시킨다. cell을 탈착시킨 NaOH용액을 100~105°C의 oven에서 건조시킨 후 건조무게를 측정하고, 이로부터 부착에 사용한 NaOH의 무게를 감하여, 이를 담체의 단위 질량 당 무게(mg/g)으로 나타내었다.

스킨리아 담체의 PEI 코팅

본 연구에서는 스킨리아의 미생물 부착을 촉진하기 위하여 양이온성 고분자 물질인 PEI(polyethylenimine)를 사용하였다. 스킨리아를 3, 4, 10, 14 메쉬(mesh)의 체를 사용하여 크기별로 체분리한 후, 분리한 스킨리아를 35 mg/L의 PEI 용액에 1시간 이상 상온에서 침지하였다. PEI로 코팅한 스킨리아를 105°C에서 24시간 건조하여 PEI가 코팅된 스킨리아 담체를 제조하였다. 본 연구에서 사용한 PEI는 Sigma(USA)사의 특급시약으로서 분자량은 약 750,000이다.

결과 및 고찰

폭기조에서의 스킨리아 담체의 미생물 부착량과 COD 제거율

스킨리아 담체에 PEI를 코팅했을 때의 미생물 부착 효과를 규명하기 위하여 스킨리아에 PEI를 코팅한 담체와 PEI를 코팅하지 않은 스킨리아 담체의 미생물 부착량과 그에 따른 COD 제거율을 각각 측정하여 Table 2에 나타내었다. 3-4 메쉬 크기의 스킨리아 담

Table 1. Compositions of synthetic wastewater

Constituent	Chemical Formula	Concentration(mg/L)
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,000
Ammonium Sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	250
Magnesium Sulfate	MgSO ₄ · 7H ₂ O	102.3
Ferrous Chloride	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.42
Calcium Chloride	CaCl ₂	3.75
Manganese Sulfate	MnSO ₄ · H ₂ O	5.6
Potassium Hydrogen Phosphate	K ₂ HPO ₄	70.5
1M Sodium Hydrogen Carbonate	NaHCO ₃	5 mL/L

Table 2. Effect of scoria treatment with PEI on the attachment of activated sludge

Media	COD Removal Efficiency (%)		Attached Microorganism after 5 days (mg/g)
	after 1 day	after 5 days	
Scoria Treated with PEI	81	97	29.4
Scoria	72	93	17.0

체를 충전율이 40%가 되도록 폭기조에 넣고 폐수를 유입시켰으며, 이때 폐수의 체류시간은 4시간으로 하였다. 여기서 COD(Chemical Oxygen Demand)는 수중의 피산화물, 특히 유기물이 산화체에 의해 처리될 때 소비되는 산소량을 의미하는 대표적인 수질오염 지표로서 수질오염공정시험법에 준하여 측정하였다.

PEI로 코팅한 스킨리아를 담체로 사용한 경우 5일 조업 후의 담체 단위 질량당 활성슬러지 부착량은 29.4 mg/g으로서 PEI로 처리하지 않은 스킨리아를 사용했을 때의 미생물 부착량 17.0 mg/g과 비교할 때 70% 이상의 부착 향상 효과가 있었다. 또한 PEI를 코팅한 스킨리아를 담체로 사용한 경우의 1일 및 5일 조업 후의 COD 제거율은 각각 81%와 97%로서 PEI로 처리하지 않은 스킨리아를 사용했을 때의 COD 제거율보다 높음을 알 수 있는데, 이는 미생물 부착량이 증가되어 폭기조 내의 활성슬러지 농도가 높게 유지되었기 때문으로 판단된다.

미생물 표면(cell surface)의 전기 하전은 아미노기(-NH₂)와 카르복실기(-COOH)의 전기적 해리에 의해 생기며, 전기하전 상태는 용액의 pH에 의해 영향을 받는다. 용액의 pH가 등전점(미생물 표면이 전기적으로 하전되지 않았을 때의 pH값) 보다 낮으면, 카르복실기는 이온화되지 않고 남아있지만 아미노기가 NH₃⁺로 이온화되므로 미생물은 양전하를 띄게 된다. 반대로 용액의 pH가 등전점 보다 높으면, 아미노기는 이온화되지 않고 카르복실기가 COO⁻로 이온화되므로 미생물은 음전하를 띄게 된다. 미생물 표면의 등전점은 pH 4-5의 산성범위에 있기 때문에 자연 상태에 있는 대부분의 미생물들은 음으로 하전되어 있다(Valentis and Lesavre, 1990). 따라서 PEI에 의해 표면이 양으로 하전된 스킨리아와 미생물 사이에 정전기적 인력(electrical interaction)이 작용하여 미생물이 양으로 하전된 스킨리아에 비교적 쉽게 부착할 수 있었던 것으로 판단된다.

유로 저변에 설치한 스킨리아 담체의 미생물 부착량과 COD 제거율

스킨리아가 갖고 있는 장점 중의 하나는 다른 담체와는 달리 그 자원이 풍부하다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 PEI 코팅 스킨리아 담체를 하천 모형 시스템의 바닥에 설치하고, 미생물 부착효과와 그에 따른 폐수처리 효과를 살펴보았다.

PEI농도에 따른 미생물 부착량과 폐수처리 능력을 비교하기 위하여 크기가 3-4 메쉬인 스킨리아를 농도가 각각 20, 35, 50 및 100 mg/L의 PEI 용액으로 앞에서와 동일한 방법으로 코팅하고, 상기 방법에 의해 제조한 3-4 메쉬 크기의 스킨리아 담체 100 g을 폭 3 cm, 길이 50 cm의 아크릴 재질로 된 유로 바닥에 설치하였다. 활성오니 500 mL를 2일 동안 계속 순환시켜 담체에 미생물을 부착시킨 후, 체류시간이 1.5시간이 되도록 합성폐수를 공급하였다. 조업 4일 후에 미생물 부착량과 COD 제거율을 각각 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

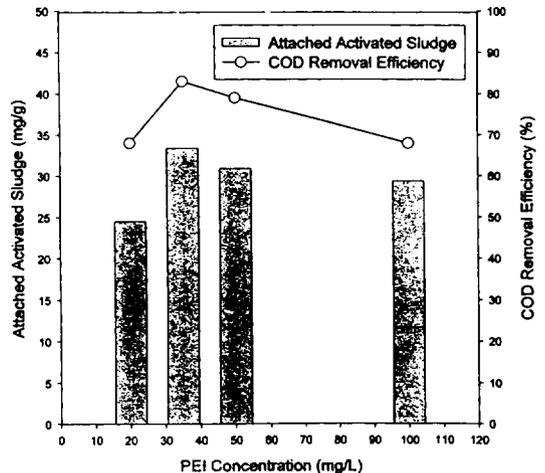


Fig. 3. Effect of PEI concentration on the attachment of activated sludge and COD removal efficiency.

미생물 부착량과 COD 제거율은 PEI 농도가 증가함에 따라 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었으며, 미생물 부착량에 대한 최적 PEI 농도는 35 mg/L 부근이었다. PEI 분자 내에 존재하는 아민기는 적정 pH에서 NH_3^+ 로 존재하기 때문에 이들 간의 정전기적 반발에 의해 아민 형태로 존재할 때 보다 상당히 부풀어 있는 구조이다. 따라서 저농도에서는 담체의 active site로의 흡착이 증가하지만 고분자의 농도가 높을 때에는 벌크한 polycation 분자간에 반발력이 작용하여 오히려 흡착량이 떨어지는 것으로 판단된다(양대창, 1995).

또한 35 mg/L의 PEI로 코팅한 스크리아 담체의 미생물 부착량은 33.4 mg/g로서 폭기시스템에서 조업 5일 후에 측정된 29.4 mg/g 보다 높게 나타났다. 따라서 충분한 공기의 공급만 이루어진다면, 송이를 PEI로 전처리한 송이를 하천의 바닥에 설치할 경우에도 미생물이 담체에 쉽게 부착되어 큰 자연정화 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다.

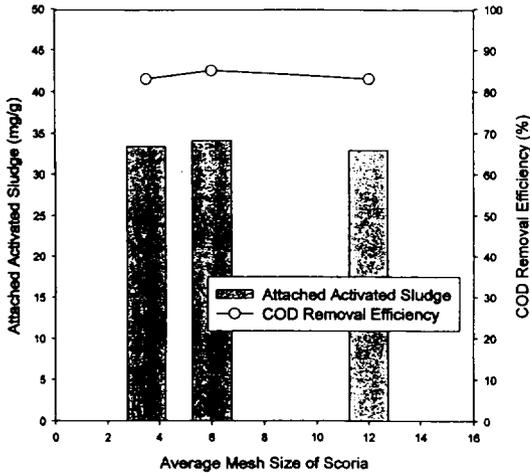


Fig. 4. Effect of scoria size on the attachment of activated sludge and COD removal efficiency.

또한 스크리아 입자 크기에 따른 미생물 부착량과 COD 제거율을 각각 규명하기 위하여 담체 크기가 3-4 메쉬, 4-8 메쉬, 10-14 메쉬인 스크리아에 농도가 35 mg/L인 PEI로 각각 코팅하여 담체를 제조하고, 이를 유로 바닥에 설치하였다. 앞에서와 같은 방법으로 활성오니를 2일 동안 계속 순환시켜 담체에 미생물을 부착시킨 후, 체류시간이 1.5시간이 되도록 합성

폐수를 공급하여 조업 4일 후에 미생물 부착량과 COD 제거율을 각각 측정하고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 스크리아 입자 크기에 따른 미생물 부착량과 COD 제거율의 변하는 거의 나타나지 않아, 본 실험 조건하에서 미생물 부착량과 COD 제거율은 스크리아 입자 크기에 의해 영향받지 않음을 알 수 있었다.

결론

스크리아가 갖고 있는 다공성 등의 물리적인 특성에 PEI가 갖고있는 화학적 특성을 부가하기 위하여 PEI로 코팅한 스크리아 담체를 제조하였다. 35 mg/L의 PEI 용액으로 코팅한 스크리아를 담체로 사용하였을 때 미생물 부착량과 COD 제거율이 가장 높게 나타났다. 폭기조에서 5일 조업 후의 담체 단위 질량당 활성슬러지 부착량은 29.4 mg/g으로서 PEI로 처리하지 않은 스크리아에 비해 70% 이상의 부착 향상 효과가 있었고, 하천 모형 실험에서 조업 4일 후에 측정된 미생물 부착량은 33.4 mg/g로서 폭기시스템에서 보다 높게 나타났다. 따라서 PEI로 전처리한 송이를 하천의 바닥에 설치할 경우에 충분한 공기의 공급만 이루어진다면, 미생물이 담체에 쉽게 부착되어 큰 자연정화 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 본 실험 조건하에서 스크리아 입자 크기는 미생물 부착량과 COD 제거율에 큰 영향을 주지는 않았다.

사사

본 연구는 2000년도 중소기업청에서 시행한 산학연 공동기술개발 지역컨소시엄 기술개발사업 결과의 일부로서 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

박재구 · 이태경 · 정영. 2001. 폐수처리용 세라믹 담체. 세라미스트, 3(6): 11-19.
 송승구. 1999. 담체의 물리화학적 특성이 생물막 형성

- 에 미치는 영향. *첨단환경기술*, 11: 2-8.
- 양대창. 1995. 미생물 고정화를 위한 효율적인 담체의 개발에 관한 연구. 석사학위논문. 서울대학교 대학원. 서울. 270 pp.
- 정재춘. 1994. 생물막의 미생물학적 측면. *대한환경공학회*, 16(5): 1-12.
- Bitton. G. 1994. *Wastewater Microbiology*. John Wiley & Sons, INC., New York, pp. 89-198.
- Kawase. M., T. Nomura and T. Majima. 1989. An Anaerobic Fixed Bed Reactor with a Porous Ceramic Carrier. *Wat Sci. Tech.*, 21: 77-86.
- Valentis. G. and J. Lesavre. 1990. Wastewater Treatment by Attached-Growth Microorganism on a Geotextile Support. *Wat Sci. Tech.*, 22: 43-51.
- Yoshiyuki. Y. 1999. 세라믹 담체에 의한 수질정화. *첨단환경기술*, 5: 15-19.