

포괄고정화 PVA-gel의 물리적 특성 연구

이은우¹ · 장인성^{1*} · 정선용¹ · 남병욱²

A study on the Preparation Methods of the Immobilized Encapsulation PVA-media for Wastewater Treatment

Eun-Woo Lee¹, In-Soung Chang^{1*}, Son-Young Chung¹ and Byeong-Uk Nam²

요 약 폐수 처리를 위한 PVA 포괄 고정화 담체의 특성에 관한 연구를 실시하였다. 특히 PVA의 고정화 조건에 따른 용해도의 영향, 첨가제가 PVA 물성에 미치는 영향, 제작된 PVA gel의 질산화 처리 효율을 살펴보았다. PVA gel 제작 과정 중 진공을 걸어줄수록 그리고 동결온도가 낮을수록 PVA gel의 용해도는 감소하였다. PAC와 같은 첨가제를 넣었을 때 PVA gel의 용해도는 감소하였고 특히 organoclay를 넣었을 때 PAC에 비하여 25% 낮은 용해도를 보였다. 질산화 효율면에서는 PVA로 코팅한 담체가 기존의 부착 담체에 비하여 용질과 산소 확산의 제한 때문에 질산화율이 낮게 관찰되었다.

Abstract Immobilization technique by PVA encapsulation is an effective alternative for wastewater treatment. However little information is available about the effect of PVA characteristics on physical properties as an encapsulation media. This study aims at investigating the effect of the preparation methods of PVA and filler addition to media on the solubility of PVA. The solubility decreased as the freezing temperature decreased and the vacuum-drying was applied. Addition of the PAC (Powered Activated Carbon) and organoclay decreased the solubility of the PVA gels. Organoclay was more effective for lowering the solubility about 25% than the PAC. Nitrification with the PVA-coating media was less sufficient than with the polyurethane media due to the mass transfer restriction for oxygen and nutrients.

Key Words : PVA encapsulation media, freezing temperature, vacuum drying, filler, nitrification

1. 서 론

부영양화 현상으로 인한 하천과 호수의 오염이 사회적 문제를 일으킴에 따라 최근 국내에서도 질소제거에 관한 관심이 높아지고 있으며 방류수 중의 질소농도 규제에 관한 법규도 강화되고 있다. 질소 제거방법 중 생물학적 공정은 여타 방법에 비해 경제적인 것으로 알려져 있다[1]. 국내에서 설치·운영중인 표준 활성 슬러지 공법 중 포기조를 변경시키지 않으면서 유입수 중의 유기물 및 암모니아성 질소를 제거하는 방법이 근래에 활발히 연구개발되고 있고 특히 담체를 이용한 고정 생물막 공법은 주목받는 처리기술 중의 하나이다[2].

암모니아성 질소를 질산염으로 전환시키는 질산화균

은 유기물을 산화하는 종속영양균에 비하여 성장속도가 상당히 낮아 질산화 반응을 안정화하는데 많은 시간을 요하며 체류시간이 작은 경우 충분한 농도의 질산화균을 유지하는 것이 어렵다. 따라서 담체를 이용하는 고정 생물막법은 긴 SRT(Solids Retention Time)를 가지므로 질산화균을 높은 농도로 유지할 수 있으며, 동시에 다양한 종류의 미생물들이 담체에 부착 성장하므로 다양한 유기물을 제거할 수 있는 장점이 있다[3-4].

담체를 이용한 고정화 방법은 미생물을 담체의 표면에 고정시키는 생물막법과 담체내부에 고정화시키는 포괄고정화법이 있다. 이 중 포괄 고정화법은 처리수와 미생물의 분리가 용이하고, 반응기 내부의 미생물 농도를 고농도로 유지할 수 있기 때문에 유입되는 폐수를 짧은 시간 안에 처리할 수 있는 장점이 있다. 또한 온도나 pH같은 환경조건이 급격히 변화하거나 독성물질이 유입되어도 고정화 미생물 자체의 완충 작용에 의해 활성이 크게 변하지 않는 장점이 있다[5-6].

포괄고정화법 중에서도 PVA (Poly Vinyl Alcohol)을

이 논문은 2004년 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

¹호서대학교 환경공학과

²한국기술교육대학교 응용화학공학과

*교신저자: 장인성(cis@office.hoseo.ac.kr)

이용하여 고정화 담체를 제작하는 방법이 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 PVA의 제작 조건에 따른 담체의 성능에 관한 연구와 첨가제에 따른 담체의 특성 변화에 대한 보고는 없었다. 따라서 본 연구에서는 PVA의 동결건조 방법과 동결온도 등 담체 제작 조건에 따른 담체 성능의 영향에 대해서 연구하였다. 또한 분말 활성탄(PAC, Powered Activated Carbon)과 organoclay(유기화된점토)와 같은 첨가제에 따른 담체 성능의 특성 변화에 대해서 연구하였다. 마지막으로 질산화 처리를 위한 담체의 생물학적인 성능을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시약 및 재료

PVA는 완전 검화물이며 중합도가 1,700인 동양제철 화학사의 F-17 PVA 제품을 사용하였고 첨가물로는 PAC와 organoclay(Nanocor Co., USA)를 사용하였다. 질산화균을 고정화시키는 담체는 스폰지 형태의 폴리우레탄폼(코오롱엔지니어링)을 사용하였다. 질산화균의 배양을 위해서 하수처리장에서 운송해 온 활성슬러지를 암모니아성 질소를 주입하면서 4달간 순용시켜 질산화균으로 배양하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 PVA gel의 고정화 조건에 따른 실험

F-17 PVA 25%(w/w) (95°C, 12 시간 이상 녹임)를 동결건조기 (Cleanvac 8S, Korea)에서 -5°C와 -50°C로 각각 2시간 냉동한 후 실온에서 1시간 해동하여 정방형 (1 cm×1 cm×1 cm)으로 절단하였다. 제작된 PVA gel은 실온과 진공 상태에서 각각 1시간 건조하고, 해동상태의 PVA gel, 실온건조, 진공 건조의 PVA gel 각각을 포화상태의 봉산용액에서 24시간 동안 침지, 교반시킨 후에 물로 세척하여 봉산을 제거하였다.

한편 제작 완료된 PVA gel을 초순수에 넣어 일정한 속도(velocity gradient, $G=155 \text{ sec}^{-1}$)로 교반하였고 주기적으로 시료를 취하여 총유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)를 측정(Phoenix 8000, Tekmar Dohrmann, USA)하여 TOC 값을 PVA gel의 물에 대한 상대적인 용해도를 표현하였다.

2.2.2 첨가제를 투입한 PVA gel의 고정화 방법에 따른 실험

PVA 25%(w/w) 용액에 5%(w/w) PAC와 5%(w/w) organoclay를 각각 혼합하고 -5°C에서 2시간 냉동한 후 실온에서 1시간 해동하여 정방형 모양으로 제작하였다. 제작된 PVA gel 중 15 g은 봉산처리 없이 물에 대한 용

해도를 측정하였고, 또 다른 15 g은 앞에서 언급한 것과 같은 방법으로 봉산처리를 하여 용해도를 측정하였다.

2.2.3 담체 제작방법에 따른 질산화 처리실험

본 실험은 담체의 제작 방법을 달리하여 실험하였다. 첫 번째 담체는 일반적인 폴리우레탄 담체에 질산화균을 부착시킨 후 24시간 동안 105~110°C에서 건조한 후 건조무게를 측정하여 완전부착 가능성을 확인하였다. 두 번째 형태의 담체는 질산화균이 완전 부착된 폴리우레탄 담체의 표면을 20%(w/w) F-17 PVA 용액에 담가 두어 담체 표면을 PVA로 표면 코팅하였다. 코팅하는 방법은 PVA 담체 제작과 동일한 방법을 이용하였다. 세 번째 방법은 건조 중량비 5%(w/w) 질산화균을 20%(w/w) F-17 PVA 용액에 혼합하여 질산화균을 포함한 PVA 용액(A 용액)을 만든다. 질산화균으로 완전부착된 폴리우레탄 담체의 표면을 PVA 용액(A 용액)으로 표면만 코팅하여 질산화균이 폴리우레탄 담체 내부와 표면에 코팅된 PVA층에 동시에 존재하도록 담체를 제작하였다.

코팅한 두 종류의 담체는 -50°C에서 2시간 냉동하고 실온에서 1시간 해동한 후 봉산처리를 하였다. 질산화처리 실험을 위해 제작된 유동상반응기(유효부피: 0.96L)에 반응기 용량의 75%를 담체로 충전시키고, 유입수의 암모니아 농도를 약 2~10 mg/L로 증가시켜가면서 공급하였다. 암모니아 부하량은 50.67~506.77 g/m³/day로 조절하였고, HRT는 1시간으로 유지하였으며 운전기간동안의 온도는 20±2°C 였다.

질산화율을 평가하기 위하여 pH(720A, ORION), Conductivity(K612, CONSORT), NH₃-N(Nessler Method, DR/4000U, Hach), NO₂-N(Diazotization Method, DR/4000U, Hach), NO₃-N(Cadmium Reduction Method, DR/4000U, Hach)의 항목을 선정하여 측정하였다. 첨가제와 질산화균의 입도는 HELOS(SYMPA-TC, Germany)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVA gel의 고정화 조건에 따른 용해도 영향

그림 1은 PVA gel을 고정화할 때의 동결 온도와 건조 조건에 따른 PVA gel의 용해도를 나타낸 것이다. -5°C에서 동결시킨 담체들의 TOC 농도는 -50°C에서 동결시킨 TOC농도 보다 전체적으로 약 2배 정도 높은 값을 나타내었다. 또한 -5°C 동결 건조 조건에서는 상온건조와 진공 건조의 PVA gel이 해동 상태의 PVA gel보다 19%와 39% 정도 용해도가 작은 것으로 나타났

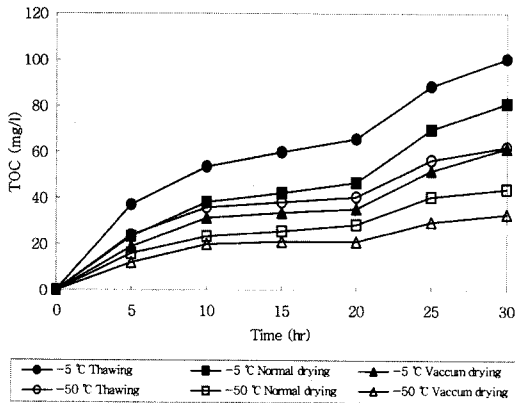


그림 1. PVA gel 제작 온도와 건조 방법에 따른 TOC 용해도 곡선

다. -50°C 동결 건조의 경우에도 상온건조와 진공건조의 PVA gel이 해동상태의 PVA gel보다 29%와 46% 정도 용해도가 작은 것으로 나타났다.

이는 PVA gelation[7]으로 설명할 수 있다. 즉 PVA 수용액은 온도가 감소함에 따라 gel을 형성하는 특성을 갖는 결정성 고분자이다. PVA 수용액을 실온 이하에서 방치하면 점도가 서서히 증가하여 겔화하는 것이다. 이렇게 얻어진 gel은 점착성을 나타내며 강도가 약해서 응용은 극히 제한된다. 그러나 PVA 수용액이 동결-용해과정(freezing-thawing procedure)을 반복하면 높은 함수율과 강도를 갖는 탄성의 수화 gel이 얻어진다. 상온에서 PVA 용액은 전체적으로 균일한 상태이나 용매의 어는점 이하로 온도를 하강시키는 과정에서 용매와 고분자간의 용해도가 감소하면서 부분적으로 PVA의 농도가 증가하는 부분이 생기고 결과적으로 상분리가 일어난다. 그 결과 고분자가 풍부한 상(rich phase)에서 PVA 분자간의 수소결합 빈도수가 높아지고 결정의 핵이 된다. 이 때 동결체의 온도를 상승시키면 핵 주위로 결정화가 일어나 강고한 3차원 망목 구조를 형성하며 그 간격을 용매가 채우고 있는 PVA gel이 얻어진다. 그러므로 동결-해동-건조 과정을 반복적으로 거치게 되면 높은 강도를 갖는 gel 형성이 가능한 것이다.

3.2 첨가제를 투입한 PVA gel의 용해도 영향

PVA gel의 기계적 특성을 개량하기 위하여 첨가제를 넣어서 용해도를 측정하였다 (그림 2). 첨가제의 종류에 관계없이 봉산처리를 했던 PVA gel의 용해도는 봉산처리를 하지 않은 PVA gel보다 전반적으로 1/2배 정도 낮은 TOC 농도를 보였다. 이는 봉산에 의해 ionic cross-linking이 일어나 결과적으로 PVA gel이 안정화되었기 때문이다[8].

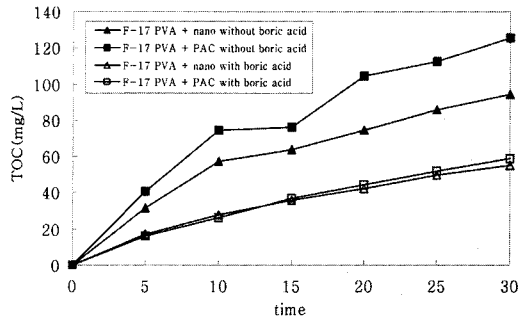


그림 2. 첨가물에 의한 F17 PVA의 용해도 곡선

봉산처리를 한 PVA gel들은 첨가제의 종류에 관계없이 용해도의 미소한 차이를 보였지만 봉산처리를 하지 않았던 PVA gel은 첨가제에 따라 용해도의 확연한 차이를 보였다. organoclay를 첨가한 PVA gel의 TOC 농도가 PAC를 첨가한 PVA gel 농도보다 약 25% 작은 농도를 나타냈다. PVA에 organoclay를 넣어 혼합하면 organoclay 판상 구조물은 PVA 사이에 끼어 들어가게 된다. PVA gel이 물에 녹는 이유는 PVA의 OH-기와 물과의 수소결합(hydrogen bonding) 때문인데 organoclay를 첨가하게 되면 판상 구조물은 PVA와 물의 수소 결합을 방해하게 되고 결국 물에 대한 용해도는 감소하게 된다. 또한 organoclay와 PAC의 입자크기 차이로 인한 결과로도 판단되어 첨가제의 입도분석을 실시하였다. 입도 분석 결과 PAC와 organoclay, 질산화규의 평균 입자 크기는 22.5 μm, 3.4 μm, 57.8 μm으로 측정되었다. organoclay는 PAC보다 입자 크기가 작으므로 PVA 사이에 끼어 들어갈 확률이 상대적으로 커지게 되어 PAC보다는 organoclay를 첨가제로 사용한 PVA가 물에 대한 용해도가 더 작은 것이라 판단된다.

3.3 담체 제작 방법에 따른 질산화 효율 비교 분석

부착형 담체의 단점을 보완하여 질산화 처리효율을 높이기 위해 상용화되고 있는 담체의 표면을 PVA로 코팅하여 질산화 효율을 검토하였다. 즉 상용화된 폴리우레탄 담체와 폴리우레탄 담체 표면을 PVA로 코팅한 담체 그리고 PVA로만 고정화된 담체 3 종류의 질산화율을 비교하였다. 유입수의 암모니아성 질소 농도를 2 mg/L에서 10 mg/L로 변화시켰을 때 담체를 충진한 고정층 반응기를 빠져나오는 유출수의 pH는 6.9~8.4로 측정되었다. 기존의 부착 담체를 제외한 두 종류의 PVA 코팅 담체에서 약간의 pH 상승이 나타났지만 질산화균에 영향을 미치는 pH 범위가 아니므로 질산화율 저하와는 관계없을 것으로 사료된다. 또한 전기전도도 값은 300~500 μS/cm로 측정되었으며 유입수의 농도가

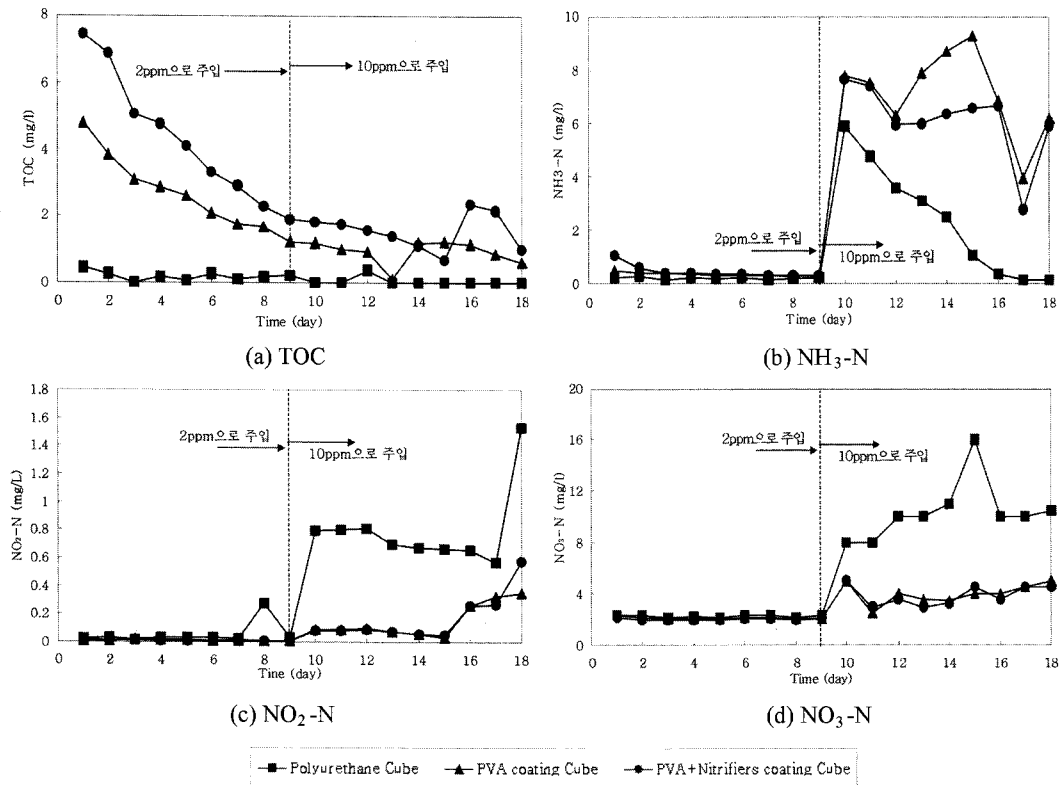


그림 3. PVA gel 담체를 이용한 질산화 공정 유출수의 농도 변화

변화하면서 전기전도도 값도 전반적으로 상승하였다.

그림 3(a)는 유출수의 TOC의 농도를 나타낸 것이다. 본 실험은 질산화율을 관찰하기 위한 실험이었으므로 유입수 중 탄소 성분이 포함되어 있지 않다. 따라서 유출수의 TOC는 코팅한 PVA 담체가 용해되어 나온 것으로 판단된다. 따라서 PVA로 코팅한 담체의 초기 TOC 농도가 높게 측정된 것은 PVA의 용해에 의한 결과라 판단된다. 유입수의 농도 변화와 관계없이 PVA의 용해도는 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이는 이전의 PVA gel의 용해도 실험에서 살펴 보았듯이 일정 시간이 경과하면 PVA gel의 용해도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 설명될 수 있다.

NH₃-N의 경우(그림 3b), 암모니아 부하량이 506.77 g/m³/day으로 상승하는 10일 이후부터 기존 부착식 담체인 폴리우레탄 담체(■)는 98% 이상의 질산화율을 보였지만 나머지 PVA 코팅 담체(▲와 ●)들은 상대적으로 높은 암모니아 농도를 나타내어 질산화율이 적은 것으로 나타났다.

그림 3(c)의 NO₂-N 농도는 세 종류의 담체 모두 낮은 농도를 나타내었지만 그림 3(d)의 NO₃-N 농도 그래프에서 초기 2 mg/L로 주입하였을 경우, 세 종류 담

체가 거의 비슷한 값을 나타내었는데 이는 초기 유입 농도가 낮아서 처리 효율이 비슷한 경향을 보이는 것이라 판단된다. 10일 이후부터 암모니아 유입농도가 크게 상승하면서 기존의 부착담체(■)는 암모니아의 처리효율의 상승으로 인하여 NO₃-N 농도가 증가하였지만 나머지 두 PVA 코팅담체(▲와 ●)는 2.5~5 mg/L로 기존 부착 담체에 비해 암모니아에서 아질산염(NO₂-N)이나 질산염(NO₃-N)으로 전환하는 질산화율이 매우 낮은 것으로 나타났다.

이렇게 질산화율이 낮은 이유는 PVA로 코팅한 담체가 기존의 부착 담체에 비하여 용질과 산소 전달이 제한받기 때문인 것으로 생각되어진다. 즉 담체의 겔화가 이루어지는 했지만 기질과 산소가 물질 전달되는 담체의 공극률이 작기 때문에 질산화율이 낮게 관찰된 것으로 보인다. 따라서 이후의 연구에서는 담체의 생물학적인 효율을 증가시키기 위해서 담체의 공극률을 조절할 수 있는 기술이 개발되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

- 1) PVA gel을 제작하는 과정에서 고정화를 위하여

실시한 동결건조 방법은 -5°C에 비하여 -50°C일 때 PVA의 용해도가 더 낮은 것으로 관찰되었다. 또한 해동 > 상온건조 > 진공건조 순으로 TOC 농도가 감소하였으며, 이 현상은 PVA gel화로 설명할 수 있었다.

2) PVA gel의 제조 방법인 봉산처리 방법은 이온의 가교결합을 유도하여 gel의 용해도를 감소시켰지만 봉산으로 인한 담체에 고정되는 미생물의 영향을 고려한다면 봉산 처리후의 질산화균 적응기간이 필요하다고 판단된다.

3) 첨가제는 PVA의 물리적 특성에 영향을 주어 용해도를 감소시켰다. 입자크기가 상대적으로 작은 organoclay는 PVA 사이에 끼어들어 PVA와 물의 수소결합을 방해하고 그로 인해 용해도 감소에 영향을 미친 것으로 사료된다. 그러나 첨가제는 gel 안에서 일종의 벽 (barrier)으로 작용하여 확산에 영향을 줄 수 있으므로 첨가제의 최적 농도에 관한 연구가 동시에 이루어져야 한다.

4) 기존의 부착식 담체에 비하여 담체의 표면을 코팅한 PVA 담체들은 질산화효율이 적은 경향을 보였다. 폴리우레탄 담체의 경우 95% 이상의 질산화효율을 보인 반면 코팅된 담체들은 50% 미만의 질산화 제거효율을 나타냈다. 이는 PVA와 질산화균이 영양 물질과 공기 확산을 방해하는 장애물로 작용하여 질산화 처리효율을 저하시키는 것이라 판단된다.

참고문헌

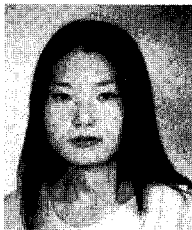
[1] G. Tchobanoglous and F. L. Burton, "Wastewater

Engineering", 3rd ed., Metcalf & Eddy Inc., pp. 680-695, 1983.

- [2] R. D. Tyagi and K. Vembu (Ed.) "Wastewater treatment by immobilized cells", CRC Press, 1990.
- [3] 김용환, 조재현, 김무훈, 이용우, "생물막 담체를 이용한 질산화 반응 특성 연구", 대한환경공학회지, 19, pp. 415-424, 1997.
- [4] 김용환, 조재현, 이용우, 정용대, "고정상 담체를 이용한 저부하 유기물 폐수 처리 및 부착미생물 특성 고찰", 한국수질보전학회지, 13, pp. 255-262, 1997.
- [5] S. K. Kim, J. K. Seo, J. S. Lee, I. S. Kong, and K. H. Suh, "Immobilization of nitrifier consortium for the removal ammonium ion in the recirculating aquaculture system", J. Korean Fish. Soc., Vol. 30, No. 5, pp. 816-822, 1997.
- [6] B. J. Kim, "Nitrifier consortium immobilized packed bioreactor for ammonia removal", Ph. M. Thesis dissertation, Pukyong National University, 1999.
- [7] W. H. Park and J. K. Lee, "A study on the Gelation of Poly(vinyl alcohol)/Dimethylsulfoxide System Using Differential Scanning Calorimetry-Effects of Molecular Weight and Degree of Saponification of Poly(vinyl alcohol) on Gelation", Polymer 21, 1 pp. 46-54, 1997.
- [8] J. K. Seo, I. H. Jung, M. R. Kim, B. J. Kim, S. W. Nam and S. K. Kim, "Nitrification performance of nitrifiers immobilized in PVA(polyvinyl alcohol) for a marine recirculation aquarium system", Aquacultural Engineering 24, pp. 181-194, 2001.

이 은 우(Eun-Woo Lee)

[정회원]



- 2000년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2004년 8월 : 호서대학교 환경공학과 (공학석사)
- 2004년 9월~현재 : 한국화학연구원 근무

<관심분야>
막 분리 기술, 폐수처리

장 인 성(In-Soung Chang)

[정회원]

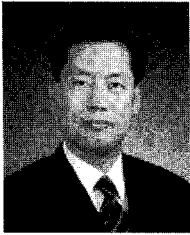


- 1990년 2월 : 서울대학교 공과대학 공업화학과 (공학사)
- 1992년 2월 : 서울대학교 공과대학 공업화학과 (공학석사)
- 1996년 2월 : 서울대학교 공과대학 공업화학과 (공학박사)
- 1997년 3월~현재 : 호서대학교 환경공학과 부교수

<관심분야>
막 분리 기술, 폐수처리, 정수처리, 청정기술,.....

정 선 용(Son-Young Chun)

[정회원]

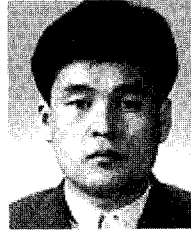


- 1999년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2001년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학석사)
- 2003년 2월~현재 : 호서대학교 환경공학과(공학박사 수료)

<관심분야>
폐수처리, 환경오염 저감

남 병 옥(Byeong-Uk Nam)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공과대학 공업화학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공과대학 공업화학과 (공학석사)
- 1993년 2월 : 서울대학교 공과대학 공업화학과 (공학박사)
- 2002년 3월~현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수

<관심분야>
Polymer Blending, Nano-Composite