

메쉬 침지여과분리형 회분식 생물반응조를 이용한 PEG제거의 기초 연구

정용준[†]

부산가톨릭대학교 환경공학과

Fundamental Study on the Removal Properties of Polyethylene Glycols by Mesh Filtration Batch Bio-reactor

Yong-Jun Jung[†]

Environmental Engineering, Catholic University of Pusan

(Received 23 February 2009, Revised 27 April 2009, Accepted 19 May 2009)

Abstract

The removal properties of Polyethylene glycols (PEGs) known as the important group of synthetic polymers of ethylene oxide were examined by the bio-reactor equipped with a mesh filter module. PEG-1000 and PEG-2000 were fairly removed on the basis of TOC, which were 75.1% and 51.6%, respectively. In the case of PEG-20000, the removal efficiency of TOC was less than 15.2% and the favorable acclimation of microbes was not obtained. It was suggested that this system could effectively maintain microbes for the biodegradation of low molecular weight of PEG and TOC removal was significantly influenced by PEG molecular weight.

keywords : Acclimation, Filtration, Microbes, Nondegradable, Polyethylene glycol (PEG)

1. 서론

산업구조가 고도화되고 다양화됨에 따라 수많은 산업체에서 유기화합물들을 합성하여 사용하고 있지만, 여기서 배출되는 산업폐수는 자연환경에서 잘 분해되지 않고, 미생물에 의한 폐수처리과정에서도 분해되기 어려운 난분해성 유기화합물이 대다수를 차지한다.

폴리에틸렌글리콜(Poly Ethylene Glycol, PEG)은 보통 용해보조제나 고분자합성에 사용되는 원료물질로서, 용해시키고자 하는 물질의 종류에 따라 또는 합성하고자 하는 고분자의 종류에 따라 적당한 PEG를 선택하여 사용할만큼 광범위하게 사용되고 있지만, 발생되는 폐수는 난분해성이다.

난분해성 산업폐수에 의한 환경문제의 심각성은 도시하수와 달리 배출되는 폐수의 질과 양이 다를 뿐만 아니라, 도시 하수관거로 배출되어 하수처리장으로 유입되었을 경우 하수처리장의 운영에도 큰 문제를 일으킬 수 있다(임재명 등, 2003).

난분해성 폐수는 자연환경이나 생물학적 처리과정에서 미생물에 의한 분해가 곤란한 유기성폐수로서, 폐수를 분해할 수 있는 미생물의 활동을 저해하는 독성물질이 함유되어 있는 것과 폐수 자체를 분해할 수 없는 두 가지로 구분할 수 있다. 난분해성 폐수의 처리방법으로는 일반 폐수처리과정인 물리적, 화학적 및 생물학적 처리공정을 예로 들

수 있다. 물리·화학적 처리공정은 생물학적으로 처리되지 않는 물질까지 어느 정도 분해할 수 있지만(김종식과 최준호, 1997; 모세영 등, 1999; 서일순과 윤왕래, 1996), 건설비, 운전비 및 유지관리비가 상대적으로 높은 문제점을 내포하고 있다. 조순행 등(1991)은 경제적이며, 효율적인 독성 유기물질의 처리방법으로 난분해성 물질을 화학적으로 전처리하여 미생물이 분해하기 용이한 물질로 변화시켜 생물학적인 처리방법에 적용시키는 공정을 보고하였다.

생물학적 처리는 물리·화학적 처리방법에 비해 오염물질을 완전히 파괴하여 무해화시켜 2차적인 처리가 필요하지 않게 되고, 최근에는 토양 미생물에 의한 유기용제들이 생분해되는 현상과 기구들이 밝혀져 생물학적 처리에 대한 연구가 많이 진행되고 있다(박대원, 1992; 서승교 등, 1997; Wang et al., 2005). 난분해성 산업폐수를 생물학적 방법으로 처리하기 위해서는 생물반응조에 분해능력이 좋은 미생물을 고농도로 확보하는 것이 최우선 과제이다.

나일론 메쉬 여재를 사용한 여과분리형 생물반응조로 고농도의 미생물양을 확보하면서 다양한 형태의 반응조 운전이 가능하였고(정용준 등, 2000; Kiso et al., 2005), 슬러지를 30,000 mg/L 정도까지 농축하였으며(Wang et al., 2006), 난분해성물질의 처리 가능성도 시사한 바 있다(Wang et al., 2005).

따라서 본 연구에서는 메쉬 침지여과분리형 회분식 생물반응조를 이용하여 난분해성물질인 PEG의 공급농도와 분자량에 따른 생분해 가능성 정도를 평가하면서, 반응조의 장기 운전에 따른 여과 특성과 수처리 특성에 관한 기초 연구를 수행하였다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
yjjung@cup.ac.kr

2. 연구 방법

2.1. 실험 장치

매쉬 침지여과모듈을 사용한 회분식 반응장치를 Fig. 1에 표시하였다. 반응조는 유효용량 15 L의 아크릴로 제작된 원통형으로서, 8 L의 유효용량까지 활성슬러지를 주입할 수 있도록 하였다. 여과수는 나일론 재질의 매쉬(공극: 100 μm)로 제작되어 반응조 하부에 침지된 평막형태의 여과모듈(유효 체면적: 0.0135 m², 개구율: 36%)을 통하여 반응조 하부로부터 확보할 수 있다.

실험에 사용된 회분식 반응장치는 막결합형 생물반응조(Membrane Bio-reactor, MBR)에서의 수처리 투과기구와는 달리 여과가 시작되어 매쉬 여재표면에 형성되는 케이크층, 즉 활성슬러지 다이나믹막을 통하여 여과수를 확보하는 시스템이다.

여과모듈에는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 막 폐색으로 인한 운전장해를 막기 위하여 폭기세정 장치로서 산기관을 부착하였다. 활성슬러지 다이나믹막 세정은 여과 시작 전후 1분간 실시하였다. 폭기세정 직후부터 조정밸브를 열어 여과를 시작하면 반응조는 다이나믹막이 충분히 형성되지 않기 때문에 여과 시작 초기에 다량의 SS가 배출될 수 있으므로 별도의 반응조에 차집하면서 다이나믹막이 형성된 후 조정밸브를 닫고 초기 여과수를 전량 반응조 내로 전량 반송시켰다. 여과시간은 다이나믹막이 형성된 이후 조정밸브를 열어 0.8 L의 여과수가 배출될 때까지 소요되는 시간을 초 시계로 수동 측정하여 기록하였다.

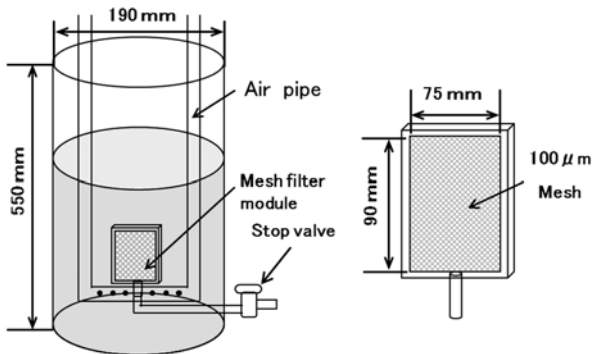


Fig. 1. Schematic of mesh filtration batch bio-reactor and mesh filter module.

2.2. 운전 방법

유입수는 Table 1에 표시한 바와 같은 PEG 합성폐수를 제조하여 운전 형태별로 사용하였다. 유입수는 0.8 L를 1

일 1회(HRT=10일)공급한 뒤, 연속포기 조건으로 운전하였다.

유입수를 공급하기 전에 여과모듈을 통하여 여과시간을 측정하였다. 합성폐수는 PEG-1000, PEG-2000, PEG-20000 뿐만 아니라, 미량원소로서 운전 모드에 따라 NH₄Cl(100~1000 mg/L), Na₂HPO₄(12.5~125 mg/L), KCl(2~20 mg/L), CaCl₂ · 2H₂O(1~10 mg/L) 및 MgSO₄ · 7H₂O(3~30 mg/L)와 같은 무기영양염류를 첨가하여 제조하였다.

PEG 유입수의 종류에 따라 Run-1과 Run-2로 구분한 후 Table 1과 같이 각각의 세부 Mode별로 운전하였다. Run-1과 Run-2에 사용된 PEG-1000은 같은 유입수이지만, 동일 반응조를 동시에 2개 운전하였기 때문에 Run-1에서는 PEG-1000의 제거 특성을 2개월 정도 지속적으로 모니터링 하였고, Run-2에서는 PEG 분자량이 분해 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 운전 도중에 PEG-1000에서 PEG-2000으로 유입수를 교체하였다. Run-1의 Mode I~III까지는 동일한 유입수 성상을 이용하였지만, Mode II부터는 초기 여과수 반송시간을 0.5분에서 1분으로 증가하였고, Mode III의 후반부(100일 이후)부터는 유입수 공급을 중단하고 수돗물만 공급하면서 여과시간을 측정하였다.

Run-1의 Mode I에서는 고분자량인 PEG-20000을 유입수로 사용하기 전에 미생물 적응을 위한 예비실험으로 PEG-200을 주입하여 약 2주정도 운전하면서 PEG에 적응된 미생물을 사용하여 PEG의 분해 특성을 평가하였다. 모든 여과수는 수질오염공정시험법과 Standard method 방법에 준하여 분석하였다.

2.3. PEG의 분해 경로

PEG는 HO-(R-O)_n-H의 반복단위를 기본구조로 가지는 폴리에테르의 일종이다. PEG-1000, PEG-2000과 같이 PEG의 숫자는 폴리에틸렌글리콜의 평균분자량을 의미하는 것으로 숫자에 따라 용도가 조금씩 상이한데, 예를 들어 PEG-600 이하는 가스제조 공정의 용매, PEG-1000~PEG-2000은 화장품, PEG-3500~PEG-20000은 가정제 및 경화제로 주로 사용되나, 특별히 정해져 있는 것은 아니다. PEG 평균 분자량의 숫자가 높을수록 반복단위도 증가한다. Fig. 2와 같이 말단 수산화기가 산화하고, GOA(CHOCO₂H)생성과정을 거쳐, 탄산원자 2개씩을 탈리하는 과정을 거쳐 분해된다.

현재까지의 문헌에 따르면 PEG 화합물을 대상으로 물리·화학적 처리(Mantzavinos et al., 1996, 2000)와 UASB에 의한 처리(松尾幸彦 등, 2001)는 발표된 예가 있으나, 호기성 처리 공법에 의한 연구 사례는 적다.

Table 1. Composition of synthetic PEG wastewater and operation condition

		Mode					
		I	II	III	IV	V	VI
Molecular weight	Run-1	20000	20000	20000	1000	1000	1000
	Run-2				1000	2000	2000
Concentration (mg/L)		5000	5000	5000	5000	2500	2500
Loading (kg/m ³ · d)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25

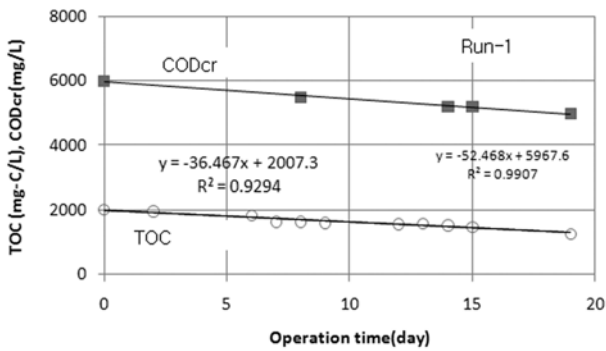


Fig. 5. Plotting of TOC concentration without PEG-20000 feeding.

3.2. PEG-1000 제거 특성

PEG-1000을 유입수로 한 Run-1의 Mode IV~VI은 PEG-20000(5000 mg/L)으로 운전했던 Mode I~III 이후 수돗물을 공급하면서 PEG-2000의 영향을 충분히 제거하고 난 뒤 PEG-1000을 공급하면서 운전하였다. 여과시간과 MLSS의 관계를 Fig. 6에 표시하였다.

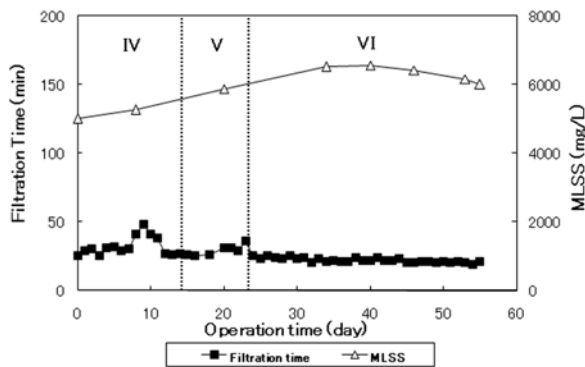


Fig. 6. Profiles of filtration time and MLSS (Run-2: PEG-1000).

60일 정도 운전한 Mode IV~VI 기간 동안 MLSS는 꾸준히 증가하여 PEG-1000이 분해되고 있는 것으로 판단하였는데, 이 기간 동안의 MLVSS/MLSS는 약 86%를 유지하였다.

여과수의 TOC와 CODcr의 농도 변화를 Fig. 7에 표시하

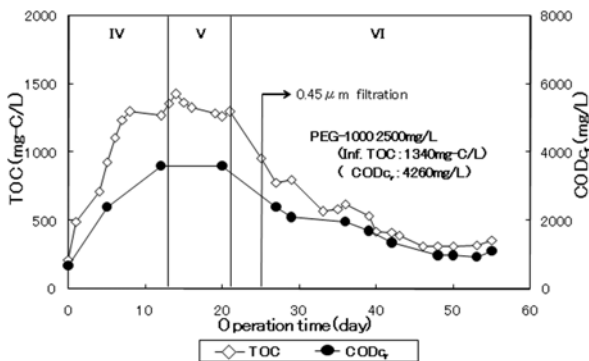


Fig. 7. Profiles of TOC and CODcr concentration (Run-1: PEG-1000).

였다. Mode IV에서는 PEG-1000의 유입 농도가 5000 mg/L로 높았기 때문에 여과수의 농도도 증가하였지만, Mode V와 Mode VI에서는 PEG-1000의 유입농도를 2500 mg/L로 낮춘 결과, 점차 감소하여 45일이 경과한 시점에서는 안정되었다. 안정된 기간 동안의 TOC제거율은 75.1%, CODcr은 76.5%로 나타났다.

3.3. PEG-2000 제거 특성

Fig. 8은 PEG-2000의 제거 특성을 평가하기 위하여 약 2개월간 여과시간과 MLSS의 일변화를 관찰한 것이다.

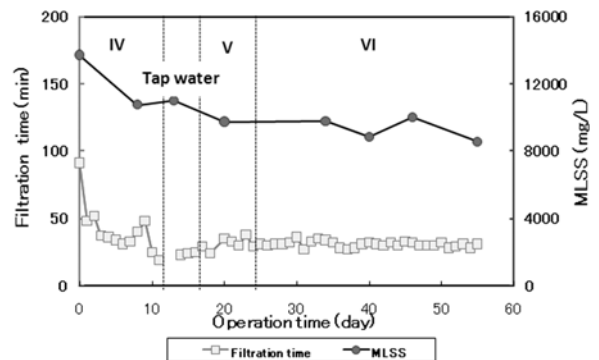


Fig. 8. Profiles of filtration time and MLSS (Run-2: PEG-2000).

여과시작 직후 초기 MLSS가 13000 mg/L에서 9000 mg/L로 점차 감소하였지만, 2주 정도 경과한 시점부터는 비교적 안정된 농도를 유지하였고, 이 기간동안의 MLVSS/MLSS는 약 82%였다. 여과시간도 MLSS 농도 변화와 유사한 경향을 보여 Mode IV에서는 40분 이후로 변화가 컸지만, 이후부터 20~30분 정도로 안정되었다.

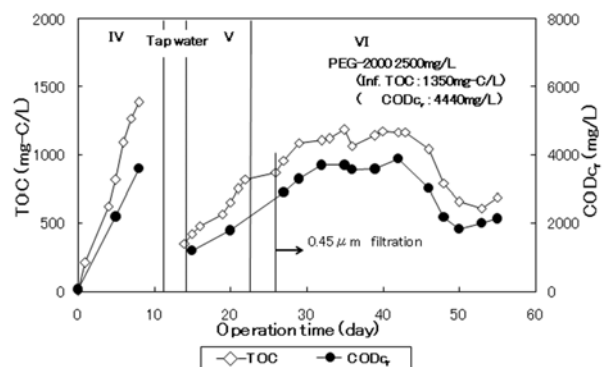


Fig. 9. Profiles of TOC and CODcr concentration (Run-2: PEG-2000).

Fig. 9에 PEG-2000의 TOC와 CODcr의 농도 변화를 제시하였다. Mode IV은 PEG-1000의 유입농도를 5000 mg/L로 설정했기 때문에 TOC와 CODcr의 농도가 높게 나타나 유입수 공급을 일시적으로 중지시킨 후 수돗물만 공급하였다. Mode V부터 PEG-2000을 2500 mg/L로 공급하였는데, Mode V부터 Mode VI의 전반부까지 여과수의 TOC와

CODcr은 증가하다가 Mode VI의 후반부터 TOC와 CODcr의 농도가 현저히 감소하였다. 이때의 TOC와 CODcr의 제거율은 51.6%와 55%로 나타났다. 같은 PEG 유입농도에서 PEG-1000 분자량으로 운전한 Run-1의 Mode VI과 비교하면 TOC와 CODcr 모두 제거율이 20% 이상 높게 나타난 것으로 보면, PEG의 제거율은 분자량에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

4. 결론

메쉬여재 침지여과분리형 회분식 생물반응조를 이용한 PEG-1000, PEG-2000 및 PEG-20000 제거의 기초 연구에서 도출한 결과는 다음과 같다.

1) PEG-1000

운전 기간중의 여과는 20~30분 정도로 가능하였고, 운전 일수가 경과함에 따라 MLSS농도가 증가하여 PEG-1000 분해 미생물이 소량 적응하고 있는 것으로 판단되었으며, PEG-1000(2500 mg/L)의 TOC 제거율은 75.1% 및 CODcr의 제거율은 76.5%로 나타났다.

2) PEG-2000

운전 기간중의 여과는 20~30분 정도로 가능하였고, 운전 시작후 초기에는 MLSS 농도가 감소하다가 이후에는 비교적 안정되었다. PEG-2000(2500 mg/L)의 TOC 제거율은 51.6% 및 CODcr은 55.0%로 관찰되었다.

3) PEG-20000

운전 기간중의 여과는 20분 정도로 가능하였고, 여과시간이 증가함에 따라 여과모듈의 폐색이 관찰되었다. 운전 경과일이 진행됨에 따라 MLSS농도가 감소하여 미생물 적응이 어려웠던 것으로 판단되며, TOC는 평균적으로 15.2%정도 제거되었다.

4) PEG-1000과 PEG-2000으로 유입수 농도를 2500 mg/L이 되게 조제하여 동일한 조건으로 운전할 경우 PEG-1000의 TOC와 CODcr 제거율이 20% 이상 높게 나타나, PEG 제거율은 농도보다 분자량에 더 큰 영향을 받았다.

이상과 같이 메쉬여재 여과분리형 회분식 생물반응조를 이용하면 난분해성 PEG 물질도 미생물의 적응이 가능한 반응조 및 운전 형태에 따라 일정 부분 제거 가능할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 2008년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- 김종식, 최준호(1997). 난분해성물질을 함유한 매립장 침출수의 화학적 처리에 관한 연구. *Applied Chemistry*, **1**(2), pp. 542-545.
- 모세영, 손종렬, 김만수, 장흥기, 이경재(1999). 수용액 속의 난분해성 유기화합물의 초음파분해 특성. *대한환경공학회지*, **21**(4), pp. 739-752.
- 박대원(1992). 환경분야: 난분해성 물질의 생물학적처리. *한국미생물생명공학회지*, pp. 113-122.
- 서승교, 이창호, 우철주(1997). 난분해성 염소계화합물의 생물학적 처리. *한국위생과학회지*, **3**(1-2), pp. 1-7.
- 서일순, 윤왕래(1996). 고도 습식산화법에 의한 산업폐수 중의 난분해성 유해/유독 화학물질 처리. *화학공업과 기술*, **14**(6), pp. 566-576.
- 임재명, 이상호, 정재춘, 유태중, 이장훈, 원찬희, 배해룡, 김동일(2003). *산업폐수처리공학*, 동화기술.
- 정용준, 민경석, 남광현(2000). Mesh를 이용한 침지여과분리형 생물반응조의 하수처리. *수질보전 한국물환경학회지*, **16**(1), pp. 121-131.
- 조순행, W.W.Eckenfelder, 김영권(1991). 난분해성 및 독성 유기물질의 H₂O₂에 의한 전처리 효율 조사. *대한환경공학회지*, **13**(1), pp. 45-54.
- 松尾幸彦, 李玉友, 關廣二, 上垣内郁夫(2001). UASB法を用いたPEG排水の高速處理. *用水と廢水*, **43**(12), pp. 32-38.
- Kiso, Y., Jung, Y. J., Park, M. S., Wang, W. H., Shimase, M., Yamada, T., and Min, K. S. (2005). Coupling of sequencing batch reactor and mesh filtration: Operational parameters and wastewater treatment performance. *Water Research*, **39**(20), pp. 4887-4898.
- Mantzavinos, D., Lauer, E., Sahibzada, M., Livingston, A. G., and Metcalfe, I. S. (2000). Assessment of partial treatment of polyethylene glycol wastewaters by wet air oxidation. *Water Research*, **34**(5), pp. 1620-1628.
- Mantzavinos, D., Livingston, A. G., Hellenbrand, R., and Metcalfe, I. S. (1996). Wet air oxidation of polyethylene glycols: Mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical-biological wastewater treatment. *Water Research*, **51**(18), pp. 4219-4235.
- Wang, W. H., Jung, Y. J., Kiso, Y., Yamada, T., and Min, K. S. (2006). Excess sludge reduction performance of an aerobic SBR process equipped with a submerged mesh filter unit. *Process Biochemistry*, **41**(4), pp. 745-751.
- Wang, W. H., Jung, Y. J., Kiso, Y., Yamada, Y., Yamada, T., and Min, K. S. (2005). Performance of mesh filtration bio-reactor for the removal of phenol. *1st IWA-ASPIRE Conference & Exhibition*, 9A3.