

# 조류생성 방지기능이 있는 담체 개발

Development of Media as function of inhibition to algae growing up

이원구<sup>\*</sup>·이소영<sup>\*\*</sup>·박수영<sup>\*\*\*</sup>·김진한<sup>\*\*\*\*</sup>

Lee, Won Ku<sup>\*</sup>·Lee, So Young<sup>\*\*</sup>·Park, Soo Young<sup>\*\*\*</sup>·Kim, Jin Han<sup>\*\*\*\*</sup>

## :: Abstract ::

In order to enhance pore ratio and durability, media-type algal bloom inhibition chemical was manufactured from powder form. The results showed that the media increased effective contact time between the water to be treated and the effective components in the chemical, and thus, chemical dose and sludge production were significantly reduced.

**Keywords:** Media, Algae, T-P, Algal Bloom Inhibition Chemical

## :: 요 지 ::

분말 형태의 조류생성 방지제를 담체형으로 제형화(劑形化)하는 연구를 수행하여 높은 기공율 및 내구성을 가진 담체를 개발하였다. 조류생성 방지 기능이 있는 담체는 처리대상 물질과 담체내의 유효 성분과의 유효 접촉시간을 향상시킴으로써 조류생성 방지를 위한 약품 투입량을 줄이고 슬러지 발생량을 저감시키는 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

**핵심용어:** 담체, 조류, 총인, 조류생성방지제

## 1. 서 론

최근 친환경적인 도시건설과 잃어버린 자연을 되돌리기 위한 방법의 하나로 친수공원 조성에 대한 관심이 높아지고 있다. 아름다운 친수공원의 조성을 위해서는 기본적으로 유지용수의 확보가 필수적인데, 그 방안으로 상수원수나 하수종말처리장 방류수를 이용하는 방안이 채택되고 있다. 특히, 하수종말처리장의 방류수를 재이용하기 위해서는 영양염을 일정농도 이하로 제어

해야 하며, 그렇지 못할 경우 조성되는 연못이나 하천은 부영양화를 초래함으로써 부유성 녹조 및 부착말류 등이 다량으로 발생할 우려가 있다.

주요 영양염류중 조류성장의 제한인자가 되는 것은 인 성분으로 알려져 있는데, 조류의 과다 발생을 억제시키기 위해서는 인 성분의 철저한 제어가 요구된다. 현재 주로 사용되고 있는 생물학적 고도처리 방법은 일반적으로 인 제거효율이 높지 않으며, 인 제거효율을 향상시키기

+ To whom correspondes should be addressed. drakepark@senvitech.co.kr

\* (주)에스엔비텍 과장·이학석사

\*\* (주)에스엔비텍 이사·공학석사

\*\*\* (주)에스엔비텍 대표이사·공학박사

\*\*\*\* 시립인천전문대학 환경화학과 교수

위하여 화학적 처리를 병행하고 있다. 이 경우 투입된 약품에 의하여 슬러지 발생량이 증가하고, 처리공정이 복잡해지는 단점이 있다.<sup>1,2,3)</sup>

따라서 본 연구에서는 분말 상태의 조류생성 방지제를 담체에 적용하여 하·폐수 처리에 적용 가능한 담체를 개발하고자 수행하였다.

## 2. 본 론

일반적으로 사용되고 있는 수처리 기술은 미생물을 이용한 생물학적 처리기술과 여과, 응집, 침전, 흡착 등의 방법을 사용하는 물리화학적 처리기술로 나눌 수 있다. 그러나 기존의 방법은 슬러지의 다량발생, 고가의 설비투자비, 다량의 약품사용 등의 문제가 있으며, 활성탄과 같은 흡착제를 이용할 경우는 완전한 오염물질의 분해가 불가능하기 때문에 2차 처리를 해야 한다는 문제점이 있다. 또한 생물학적 처리의 경우에는 처리속도가 느리고, 전체 반응계를 생물학적 활성을 맞추어야 하므로 처리조건이 까다로우며, 각종 산업폐수들이 생물학적 처리에 부적합한 난분해성 성분이며, 독성물질 및 금속이온 등을 포함하고 있어 제거하기가 어렵다는 단점이 있다. 이에 따라 이러한 문제들을 해결할 수 있는 새로운 수처리 공정의 필요성이 증대되어 왔다.<sup>4,5)</sup>

### 2.1 담체의 종류

담체의 원료는 화학적으로 불활성인 각종 무

기 및 유기 화합물이 사용될 수 있다. 무기담체는 실리카(silica), 알루미나(alumina), 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>), 제올라이트(zeolite) 등이 있는데, 여기에 각종 알킬알루미늄(alkylaluminum) 또는 silane coupling agent를 사용하여 표면을 개질한 변성 담체가 사용되기도 한다. 유기담체는 주로 폴리스타이렌(polystyrene, PS)과 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리우레탄(polyurethane, PU), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA) 등이 원료로 사용되며, 공중합이나 고분자 개질의 방법으로 담지를 위한 작용기를 도입한다. 한편, 특별한 담체를 사용하지 않고 올레핀(olefin)을 기능기로 갖는 메탈로센(metallocene, M(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, M=Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru 등) 화합물을 자체 중합하여 일종의 고분자 담지 촉매로 사용하는 경우도 있다.

Table 1은 개발 단계별 담체의 형태 및 재료를 나타낸 것으로, 담체에 대한 연구는 초기 1세대를 시작으로 현재 합성물질을 이용한 다양한 구조의 담체가 개발되고 있다. 특히 2세대 담체인 세라믹 담체는 기공형성의 다양한 방법이 존재하기 때문에 폐수처리에 널리 사용되고 있으며, 3세대 담체인 PVA 담체는 탁월한 친수성과 다공성의 open cell 구조 및 내마모성과 내약품성, 그리고 가수분해가 되지 않는 등의 특징으로 담체의 재질로 가장 적합한 것으로 평가되고 있다.<sup>2,3,4)</sup>

Table 1. Summary of Media development history

Division	Character	Material
1st generation	Form of the processing which uses the natural material with the materials and nothing processing	Sand, Gravel etc.
2nd generation	Form of the processing which uses the artificial material with the materials and nothing processing	Plastic, Ceramic
3rd generation	Synthetic resin which physics, chemically suitable in quality of the microbe	High porous polymers, PVA(polyvinyl alcohol)

## 2.2 스펀지형 담체의 제조

담체 자체를 제작하는 방법은 담체의 제작과정에서의 기공형성 및 활성물질의 물성유지, 그리고 미디어의 강도 등이 중요한 설계인자가 된다. 분말 상태의 조류생성방지제를 적용한 담체의 제작을 위하여 바인더로 PVA를 사용하였다. PVA 바인더의 경우 조류생성방지제의 담체적용에 의한 일부 closed cell 상태로 전환된 기공문제를 해결하기 위해 수중에서 부분적으로 용해될 수 있는 특성으로 일정부분 해결할 수 있을 것으로 판단되었으므로 PVA를 기본 골격으로 담체를 형성시키고 수중 투입 시 조류생성방지제 골격만 남고 PVA는 용해될 수 있는 담체 개발을 진행하였다.

물에 PVA 바인더, 계면활성제를 첨가하고 초기 점도가 낮은 상태에서 300rpm으로 10분 동안 교반한다. PVA가 서서히 용해되면서 점도가 증가하면 600rpm으로 10분간 교반하고, 조류생성방지제를 첨가 후 1000rpm으로 교반함으로써 거품질 같은 점도가 높은 형태로 만든 다음 110℃에서 24시간 건조하여 담체를 제조하였다. 적용 바인더 중 PVA F-17의 경우 물에 용해성이 적어 95℃로 가열, 교반하여 5wt% 수용액으로 만들고 실온에서 방냉한 다음 사용하였다. 스펀지형 담체 제작을 위해 선정된 5가지의 Case에 대한 조성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 의해 제작된 담체 모두 기공률은 60~80% 정도로 우수하였으나 강도의 경우 조

류생성방지제의 함량이 줄어들수록 강도가 약해지는 결과를 보였다(담체 강도 1>2>3>4). 한편 포졸란 반응을 유발하기 위하여 calcium silicate를 조류생성방지제 대비 30wt%를 첨가하여 담체를 제작한 Case 5는 건조 후 포졸란 반응으로 강도 증가를 기대하였으나 건조 후 기존 담체와 비슷한 강도를 보였다. 그러나 담체의 기공 크기가 1.0~1.5mm 정도로 매우 크고 연속기공 형성도 매우 우수하였다. 또한 강도 증가와 PVA 바인더를 제거할 목적으로 1,200℃에서 4시간 소성을 실시한 결과 소성후 바인더가 모두 제거됨에 따라 기공크기와 기공율이 높아졌으나 담체의 강도는 감소하였다.

결론적으로 PVA 바인더를 사용한 스펀지형 담체는 기공 형성은 매우 우수하였으나, 현장적용에 있어 중요한 항목인 내구성이 부족한 단점을 보였다.

## 2.3 PU, PVA 담체의 제조

에멀전에 PVA 또는 PU 담체를 투입한 다음 기계적 교반을 통하여 코팅한 후 건조하는 코팅법으로 제조하였는데, 이 방법은 그 제법이 간단하고, 에멀전의 구성 물질을 일정 비율로 조정하고 에멀전과 담체와의 교반조건을 동일하게 적용할 경우 활성물질의 양은 전체적으로 균일하게 담체에 코팅되는 특징이 있다. 따라서 코팅법에 의해 제조된 담체는 재현성 있는 담체를 용이하게 제조할 수 있어 상용화에 유리한 공정이라 할 수 있다.

Table 2. Case study on formulation for the sponge type media production

Case	PVA (wt% in H <sub>2</sub> O)	ABIC*	Additive	Surfactant
1	P-17(20%)	200g	-	1g
2	P-17(20%)	100g	-	2g
3	P-17(20%)	50g	-	2g
4	P-17(20%)	25g	-	2g
5	F-17(5%)	70g	CaSiO <sub>2</sub> , 30g	2g

\* ABIC(Algal Bloom Inhibition Chemical)

바인더는 물에 대한 용해성을 가지면서 접착 능력이 있는 PVA 분말을 사용하였는데, PVA 분말을 물에 용해시킨 후 조류생성방지제 분말을 첨가하여 기계식 교반기를 사용하여 300rpm으로 30분간 교반하였다. 그 다음 폴리우레탄 담체를 담지하고 교반기로 교반하여 도포 후 실온에서 건조시켰는데, 그 결과 담체에 조류생성방지제는 0.5~1.0g 정도가 도포되었다.

### 2.3.1 PU 담체

폴리우레탄(25PPI, pore per linear inch) 담체의 기공은 PVA 혼합용액이 거품과 같은 형태로 도포되면서 대략 50% 정도 기공이 막히는 현상을 보였다. PVA 바인더 중 P-05는 접착력이 우수하며, 물에 대한 용해도가 가장 우수한 타입으로 효과적인 바인딩 역할 후 물에 용해되어 기공형성을 기대할 수 있는 바인더로 5~10wt% 정도 첨가하였다. 한편 물에 용해되지 않는 성질의 바인더인 시아노아크릴레이트(cyanoacrylate)를 적용한 경우는 담체의 골격에 얇고 균일하게 바인더가 도포되고, 조류생성방지제 적용 후 빠른 시간 안에 응고되는 특징이 있었다. 특히, 시아노아크릴레이트는 폴리우레탄 담체의 연속기공을 100% 유지하였으며, 조류생성방지제의 바인딩 효과 또한 가장 우수하였다. PU 담체 제작을 위해 선정된 5가지의 Case에 대한 조성을 Table 3에 나타내었다.

### 2.3.2 PVA 담체

S-510(3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan

e), Z-6070(methyltrimethoxysilane), PVAc (polyvinylacetate)를 바인더로 사용하여 PVA 담체를 제작하였다. S-510은 물을 용매로 사용하며, 산성조건에서 바인더를 투입하고 충분히 교반하여 가수분해 시킨다. 반응액에 조류생성방지제 및 pH 완충물질을 첨가하여 균일하게 혼합 에멀전을 형성시키고, 여기에 PVA 담체를 투입하고 교반한 다음 조류생성방지제 및 pH 완충물질이 균일하게 도포된 PVA 담체를 접시 위에 놓고 건조기에서 건조하여 용매를 제거시켰다. 또한 PVAc는 물을 용매로 사용하여 중성 조건에서 바인더를 투입한 후 S-510과 동일한 방법으로 제조하였다. 한편, Z-6070은 알콜 용매에 바인더를 투입하여 가수분해 시킨 후 S-510과 동일한 방법으로 제조하였다.

PVAc 바인더의 경우 PVAc입자 표면에 수용성 PVA입자가 코팅되어있는 형태로 바인더가 PVA 담체 표면에 지용성 코팅막을 형성시키는 점에서 차별을 가진다. 이러한 지용성 코팅막은 PVA입자로 인한 친수성도 동시에 가지기 때문에 지용성 막 형성으로 인해 담체의 친수성이 저하되지는 않는다. PVA 담체 제작을 위해 선정된 3가지의 Case에 대한 조성을 Table 4에 나타내었다.

## 2.4 PU, PVA 담체의 성능평가

내구성에 문제가 있는 것으로 판단된 스펀지형 담체를 제외하고 PU 및 PVA 담체에 대한 성능평가를 수행하였다.

**Table 3. Case study on formulation for the PU type media production**

Case	Binding agent (wt% in H <sub>2</sub> O)	PU weight(g)	ABIC(g)	Drying Temp.
6	PVA P-05(5%)	0.338	0.441	25°C
7	PVA P-05(10%)	0.338	0.623	
8	PVA F-17(5%)	0.338	0.858	
9	P-05 20% +F-17(5%)	0.338	1.111	
10	Cyanoacrylate	0.338	0.715	

**Table 4. Case study on formulation for the PVA type media production**

Case	Binding agent	PVA weight (g)	ABIC(g)	Drying Temp.
11	S-510	0.254	0.155	105 °C
12	Z-6070	0.254	0.195	
13	PVAc	0.254	0.235	

2.4.1 PU 담체

Table 3의 조성에 의하여 제조된 PU 담체를 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 합성수가 담긴 비이커에 투입한 다음 24시간 경과 후 여과하였다. 여액에 대하여 PO<sub>4</sub>-P, 경도, 알칼리도, pH, 슬러지 발생량을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 초기 PO<sub>4</sub>-P 농도가 100ppm인 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 합성수 100ml의 pH는 4.83, 알칼리도는 0.4 ppm이었으며, 경도는 검출되지 않았다.

Table 5를 살펴보면 PU 담체에 PVA 바인더를 사용한 경우 인 제거효율이 50% 정도로 낮았는데, 이는 담체 제작 시 기공의 막힘현상이 발생된데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 즉, PVA 분말은 수용성이므로 수중에 담체를 투입한 후에 기공을 막고 있던 PVA가 녹아서 다시 기공이 형성 될 것으로 예측하였으나 PVA의 물에 대한 용해가 빠른 시간 안에 이루어지지 않아 기공이 폐쇄됨으로써 인 제거 능력이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

한편, 우수한 연속기공율과 조류방지제 바인딩 효과를 보였던 시아노아크릴레이트 바인더를 적용한 Case 10은 인 제거효율이 93%로 우수하였지만 pH가 9.24로 다른 Case에 비하여 pH

상승률이 매우 높았다. 이는 첨가한 바인더에 의하여 조류생성방지제에 포함된 pH 완충물질이 역할을 수행하지 못한데 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

2.4.2 PVA 담체

Table 4의 조성에 의하여 제조된 PVA 담체를 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 합성수가 담긴 비이커에 투입한 다음 48시간 경과 후 여과하고 여액에 대하여 PO<sub>4</sub>-P, 경도, 알칼리도, pH, 슬러지 발생량을 측정하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 초기 PO<sub>4</sub>-P 농도가 50ppm인 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 합성수 200ml의 pH는 4.95, 알칼리도는 2.0 ppm이었으며, 경도는 검출되지 않았다.

Table 6을 살펴보면 PVA 담체의 경우 인 제거효율이 모두 97%이상으로 매우 우수하였으며, 처리수질의 변화 또한 거의 없었다. 이러한 결과는 PVA 담체에 적용된 바인더 및 조류생성방지제가 담체 내부의 연속기공을 막지 않으며, PVA 담체의 친수성에 영향을 주지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

한편 처리수량에 따른 성능 변화를 검토하기 위하여 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 합성수 농도 및 양을 각각 10ppm 및 1,000ml로 조정하고 Table 6과 같

**Table 5. Experimental results of phosphorus removal and water quality change on PU media**

Case	PO <sub>4</sub> -P (ppm)	pH	Alkalinity (ppm)	Hardness (ppm)	Sludge production (ppm)
6	51.5	7.47	130	134	18.9
7	49.7	6.86	140	294.7	22.2
8	51.2	7.34	100	65.2	19.2
9	51.9	6.82	142	224	44.2
10	7.3	9.24	60	25.3	28.4

**Table 6. Experimental results of phosphorus removal and water quality change on PVA media (Initial PO<sub>4</sub>-P conc. 50ppm, 200ml)**

Case	PO <sub>4</sub> -P (ppm)	pH	Alkalinity (ppm)	Hardness (ppm)	Sludge production (ppm)
11	0.1	7.98	51	40	12.2
12	2.3	7.30	34	20	8.2
13	0.1	8.44	56	48	12.9

**Table 7. Experimental results of phosphorus removal and water quality change on PVA media (Initial PO<sub>4</sub>-P conc. 10ppm, 1,000ml)**

Case	PO <sub>4</sub> -P (ppm)	pH	Alkalinity (ppm)	Hardness (ppm)	Sludge production (ppm)
11	0.71	7.98	24	14	8.1
12	2.69	7.3	19	10	8.3
13	0.38	8.24	32	10	10.8

은 방법으로 실험한 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7을 살펴보면, Table 6의 실험결과와 마찬가지로 처리수량이 증가하더라도 바인더로 S-510 및 PVAc를 사용한 PVA 담체가 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

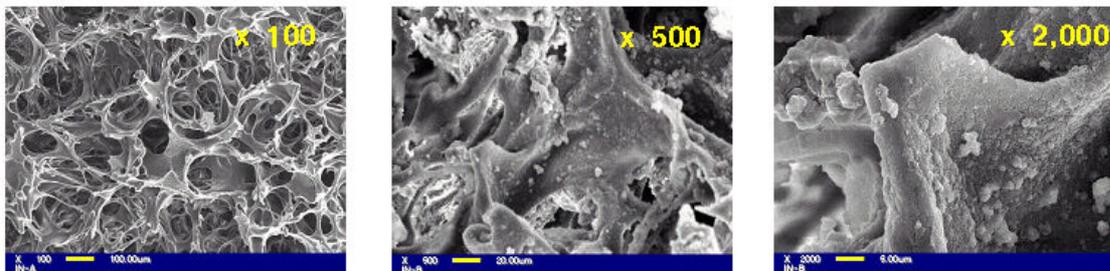
지금까지의 실험결과 우수한 성능을 보인 PVA 담체의 연속 기공을 확인하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석을 실시하였다.

Fig. 1은 초기 PO<sub>4</sub>-P 농도가 50ppm이었던 Case 11의 S-510 바인더 처리 담체의 SEM 사진으로 인 제거 후에도 연속기공이 유지됨을 확인할 수 있었다. 2,000배 확대사진을 살펴보면, 인은 담체표면에 미세하게 코팅된 조류생성 방지 활성물질을 중심으로 미세한 결정으로 성

장하며 제거됨을 알 수 있으며, 이러한 결정의 성장이 담체 내부의 연속기공 폐쇄를 유발하지 않는 것으로 나타났다.

한편, 개발 담체를 적용함에 따른 슬러지 발생량의 감소효과를 분석하기 위해 Table 5~7의 결과를 기존 인 제거공법의 슬러지 발생량, 그리고 국내하천 및 저수지의 슬러지 발생량과 비교 검토하였다.

국내 정수장의 화학적처리 후 발생하는 평균 슬러지 발생량은 25.34 g/m<sup>3</sup> 정도이며, 각종 응집침전법에 의한 평균 슬러지 발생량은 25~35 g/m<sup>3</sup> 정도(6,7)인데 반하여 PVA 적용 개발 담체의 평균 슬러지 발생량은 10 g/m<sup>3</sup> 미만으로써 기존의 화학적 인 제거 방법에 비해 슬러지 발생량이 60% 이상 감량됨을 알 수 있었다.



**Fig. 1 SEM photograph of media surface on Case 11**

Table 8. Analytical results of heavy metal concentration on PVA media (unit: ppm)

Heavy metal	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Criteria	0.5	0.1	2	3	1	5
Case						
11	0.002	trace	0.013	0.018	trace	0.0225
12	0.002	trace	0.001	0.002	trace	0.0123
13	trace	trace	trace	0.003	trace	trace

### 2.5 중금속 함량 분석

개발 담체가 처리수의 수질에 미치는 영향을 평가하기 위해 중금속 함량을 분석하고 그 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8을 살펴보면 Case 11~13의 개발 담체로부터 용출되는 중금속 농도는 관련기준에 비하여 매우 낮거나 trace 수준으로서 개발담체가 수질에 미치는 영향은 거의 없을 것으로 판단된다.

### 3. 결론

분말 형태의 조류생성방지제를 담체 형태로 제조하기 위하여 연구를 수행한 결과, PU 담체에 시아노아크릴레이트 바인더를 사용하여 조류생성방지제를 적용한 담체와 PVA에 S-510, Z-6070, PVAc 바인더를 사용하여 조류생성방지제를 적용한 담체 제조를 위한 제법을 확립할 수 있었다. 조류생성방지제가 적용된 담체는 기존의 응집침전 공정의 단점인 과도한 슬러지 발생의 문제점을 보완하고, 수질에 큰 영향을 미치지 않으면서 수중의 인을 효과적으로 제거할 수 있으므로 연못, 하천, 그리고 하·폐수 처리에 적용 가능할 것으로 판단된다.

### 사사

본 연구는 2004년도 중소기업기술혁신개발사업 연구비의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 곽중운, 오은석(2002. 5), 인의 화학적 고도수처리, 첨단환경기술, 환경관리연구소
2. 박재구, 김현중, "수정된 기체투과법을 이용한 다공성 지지체의 기공크기평가", 한국세라믹학회지 2001, 38 (6).
3. 박재구, 이정식, "슬러지 발포에 의한 연속성 무기질 다공체의 제조", 한국세라믹학회지, Vol. 35, No. 12, pp. 1280~1285.
4. 신항식, 곽중운, 환경실무자를 위한 질소, 인 처리기술, 환경관리연구소
5. 수처리를 위한 다공성 담체에 고정화된 광촉매제조 기술, (주)나노솔루션
6. 환경공학연구정보센터, 2002/01/17, 설계자료
7. 村田恒雄, "下水 高度處理技術", 理工圖書, 1992