

공정 모사를 통한 하수처리장 내 은나노물질 제거 평가

오승윤, 김영훈*

광운대학교 화학공학과
139-701 서울특별시 노원구 광운로 20

(2014년 3월 20일 접수; 2014년 3월 31일 수정본 접수; 2014년 4월 18일 채택)

Assessment of Removal of Silver Nanoparticle in Sewage Treatment Plant Waste Using Process Simulation

Seung Yeon Oh, and Younghun Kim*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University
20 Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

(Received for review March 20, 2014; Revision received March 31, 2014; Accepted April 18, 2014)

요 약

지난 수년간 나노기술의 혁신성과 다양한 나노소비재의 적용으로 수많은 나노물질들이 제조되었다. 아울러 나노물질과 나노소비재의 연간 생산량이 증가하고 있어서, 의도하지 않은 환경 노출이 야기되고 있다. 그러나 나노물질을 함유한 폐수는 기존 하폐수처리 시설을 이용하고 있는 실정이다. 국내는 지금까지 실제 하폐수처리장내 나노물질 제거효율을 평가한 사례가 없다. 이에 현장 노출평가에 앞서 파일럿 규모의 하수처리장치를 설계하고자, 설계인자 도출을 위한 슬러지내 나노물질 제거 모델식과 상용 공정 시뮬레이션을 이용하였다.

주제어 : 나노물질, 나노소비재, 나노폐기물, 하수처리장

Abstract : Over the past decade, an increasing number of manufactured nanoparticles (NPs) have been incorporated into products and manufacturing processes due to the rapid innovation and commercialization in the field of nanotechnology. In addition, these nanomaterials and nano-consumer products have increased in quantity per year, and thus their uncontrolled release into the environment is anticipated to grow dramatically in future. However, A current sewage/wastewater treatment plant (SWTP) is being applied to removal of nanoparticles in wastewater. In Korea, the study on the removal of nanoparticles in SWTP was not reported yet. Therefore, in this work, to design pilot STP before field test, two model equations and commercial process simulation were used to derive the desing parameters.

Keywords : Nanomaterials, Nanoproducts, Nanowaste, Sewage treatment plant

1. 서 론

나노기술의 급격한 발전으로 인해 나노기술이 적용된 제품이 시장에 속속 등장하고 있다. 나노물질이 함유된 나노제품을 일반인이 사용할 경우, 세척 및 세안 과정을 통해 해당 나노물질이 수계로 노출될 가능성이 높다[1,2]. 즉 은나노물질(AgNP)을 함유한 향균 양말, 이산화티탄(TiO₂)을 포함한 자외선 차단 의복, 산화아연(ZnO)과 TiO₂가 주성분인 썬크림, 피부 질환 치료제로 사용되던 AgNP 콜로이드 등이 대표적인 나노소

비재이며, 제품 사용을 통해 수계로 노출시킬 수 있는 노출원이 된다. AgNP의 경우, 콜로이드 성분이나 은 입자가 포함된 물질을 잘 못 사용하게 되면 피부에 침착되어 푸르게 변하는 은피증(argyria)에 걸릴 수 있다[3].

나노물질이 수계에 배출되면 수계에 존재하는 다양한 염들과의 반응에 의해 대부분 응집되어 마이크로 미터 수준의 2차입자(secondary particle)로 성장한다[4]. 응집체는 침전되어 하천이나 해양내 오랫동안 잔류 가능하게 만들며, 이온 가능한 물질로 구성된 응집체는 생물학적 장기독성을 초래할 수 있다. 또한 유기물과 결합한 나노물질을 포함한 마이크로 수준의 응집체는 침전되고 유동성이 감소하여 장기간 수계 토양내 체류하게 되고, 먹이사슬을 통해 상위로 생물종으로 대상 나노물질의 농축이동이 이루어지게 된다.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: korea1@kw.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.2.160

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

이러한 의도적(직접 사용)과 비의도적(표층수, 지하수, 토양에 잔류)으로 노출되는 나노물질을 모니터링 할 수 있는 방법론 필수적이다. 그러나 수계환경에 존재하는 나노물질을 모니터링 하기 위한 분석법이 아직 효율이 낮고, 고가인 점이 문제가 되어 실측 모니터링 개발이 불완전한 상황이다. 이에 현 수준에서 전과정평가에 기반한 환경예측농도를 통해 잠재 노출량 예측에 만족하고 있는 상황이다.

현재 나노물질을 함유한 폐수에 관한 처리 규정이 전무한 실정이므로, 기존에 하폐수처리장에서 가장 널리 사용되는 활성슬러지법을 이용하여 처리하고 있다. 문헌 결과에 의하면 하수처리장의 활성슬러지법으로는 AgNP는 90~95% 제거하는 것으로 나타나고 있으나, 완벽한 제거는 안되는 것으로 보고되고 있다[5]. 미국 애리조나에 있는 폐수처리장에서 TiO₂를 대상으로 처리효율 평가를 했을 때, 초기 원수(185 µg/L)가 1차 배출수는 75 µg/L, 2차 30 µg/L, 3차 17 µg/L로 점점 감소하지만 완벽하게 제거는 되지 않는 것으로 분석되었다[6].

가장 효과적인 나노물질 제거효율 평가는 하수처리장내 나노물질을 직접 투입(spiking)시켜 실시간으로 시료를 채취하는 것이다. 그러나 수만톤에 이르는 처리조에서 나노물질의 농도와 입도분포를 평가하기가 쉽지 않기 때문에, 대부분 하수처리장내 나노물질 제거 연구는 파일럿 규모의 장치 연구에 머무르고 있다[5,6]. 파일럿 실험은 실제 규모의 하폐수처리장에서 특정농도의 나노물질을 첨가시키기 어렵기 때문에 대체 실측 실험으로 적합하다고 할 수 있다. 파일럿 규모의 나노물질을 함유한 나노폐수에 관한 실험은 주로 5~20 L 규모(슬러지조)로 실험이 이루어지고 있으며, 노출 시간에 따른 나노물질 제거율을 평가하고 최종 방류수내 존재하는 나노입자의 총량 및 성분 분석을 실시한다[7].

국내에서는 아직까지 하수처리장내 나노물질의 제거효율을 평가한 사례가 전무한 실정이다. 이에 본 연구에서는 실제 하수처리장내 나노물질 투입에 따른 제거효율 평가에 앞서, 파일럿 하수처리장 설계하고자 활성슬러지를 사용하는 하수처리 공정을 모델링하여 파일럿 장치의 변수값을 추출하고자 하였다. 활성슬러지법은 전국 하폐수처리장에서 가장 널리 사용하고 있는 처리법이기때 해당 공정을 나노물질 제거 대상으로 설정하였으며, 제거 대상 나노물질은 국내 나노소비재로 가장 범용적으로 이용되는 AgNP를 선정하였다.

2. 실험

2.1. 공정 모델식

파일럿 장치내 활성슬러지에 잔류하는 AgNP의 농도를 예측하기 위해서는 투입된 나노물질의 농도와 생물반응조의 유량 등 다양한 공정 변수가 도입된다. 파일럿 장치의 용량과 나노물질 유입 유량, 바이오매스 농도, AgNP의 슬러지와 액상간 분배계수 등을 알면 AgNP 투입 동안과 투입 완료후의 슬러지에 잔류하는 AgNP 농도를 예측할 수 있다.

일반적으로 활성슬러지내에 잔류하는 화학물질의 농도를 계산하는 식은 다음과 같으며, 이를 나노물질에 적용하였다

[8]. 식 (1)은 나노물질 투입하는 동안, 슬러지에 잔류하는 나노물질의 농도를 계산할 수 있다. 여기서, C는 슬러지에 잔류하는 나노물질 총 농도(mg/L), C_m은 투입한 나노물질 농도(mg/L), Q_I는 생물반응조 유입수 유량(L/day), Q_m 나노물질 유입 유량(L/day), X_R은 생물반응조 바이오매스 농도(mg/L), K_p는 나노물질의 슬러지와 액상간 분배계수(L/g), t는 나노물질이 투입된 후 경과된 시간(day), V는 생물반응조 혼합시료 부피(L)를 나타낸다. 분배계수는 배치 실험을 통해 계산되며, 접촉 시간과 대상 AgNP에 따라서 해당 값이 상이하여 배치 실험이 선행되어야 한다.

$$C = \left(\frac{Q_m C_m}{Q_I + Q_m} \right) \left(\frac{K_p X_R}{1 + K_p X_R} \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{(Q_I + Q_m)t}{V} \right) \right] \quad (1)$$

나노물질 투입을 완료한 후, 슬러지에 잔류하는 나노물질 농도 계산은 다음 식을 이용한다[8]. 여기서 C₀는 나노물질 투입이 완료된 후 슬러지에 잔류하는 나노물질 농도(mg/L)를 나타내며, Q_w는 호기조에서 배출되는 잉여슬러지의 유량(L/day)이 된다.

$$C = C_0 \exp \left[- \left(\frac{Q_I + Q_w K_p X_R}{1 + K_p X_R} \right) \left(\frac{t - 0.5}{V} \right) \right] \quad (2)$$

이상의 두식을 결합시키면, 나노물질 투입에 따른 슬러지내 나노물질 흡착과 탈착 과정을 모사할 수 있게 된다. 이는 파일럿 장치의 운전 시간 결정에 기본 자료로 활용된다.

2.2. 공정 모델링

파일럿 장치 운용전에 공정 시뮬레이션을 통해 사전에 파일럿 하폐수처리 공정의 AgNP 제거 효율을 평가할 수 있다. 이를 위하여 공정 시뮬레이션 프로그램인 SuperPro Designer (Intelligen Inc.)를 사용하였다. 해당 프로그램은 제작과 환경 관련 조작 모델링을 결합시킴으로써 사용자로 하여금 제조 및 최종 마무리 공정의 설계와 평가를 동시에 실행할 수 있도록 해주며 공해통제와 더불어 공해방지를 통한 폐기물 최소화를 실천할 수 있게 해주는 토탈 공정 솔루션이다[9].

공정은 원수공급(P-1), AgNP 제조를 위한 교반(P-2), 파일럿 장치에 사용할 합성하수와 AgNP의 혼합(P-3), 1차침전조(P-4), 1차침전조 유출액과 슬러지 반송액의 혼합(P-5), 미생물 반응조(P-6), 2차침전조(P-7), 배출수 탱크(P-8) 등 8개로 구성하였다. 각각의 공정을 연결하는 공정라인은 7개로, 원수 투입(S-101), AgNP 투입(S-102), 1차침전조로 유입(S-103), 1차침전조에서 유출(S-104), 미생물 반응조로 유입(S-105), 미생물 반응조에서 유출(S-106), 2차침전조에서 유출(S-107) 등을 설정하였다. 설정한 공정과 공정라인을 바탕으로 시뮬레이션 프로그램에 적용할 파일럿 하수처리장치의 공정 도면을 Figure 1처럼 완성하였다.

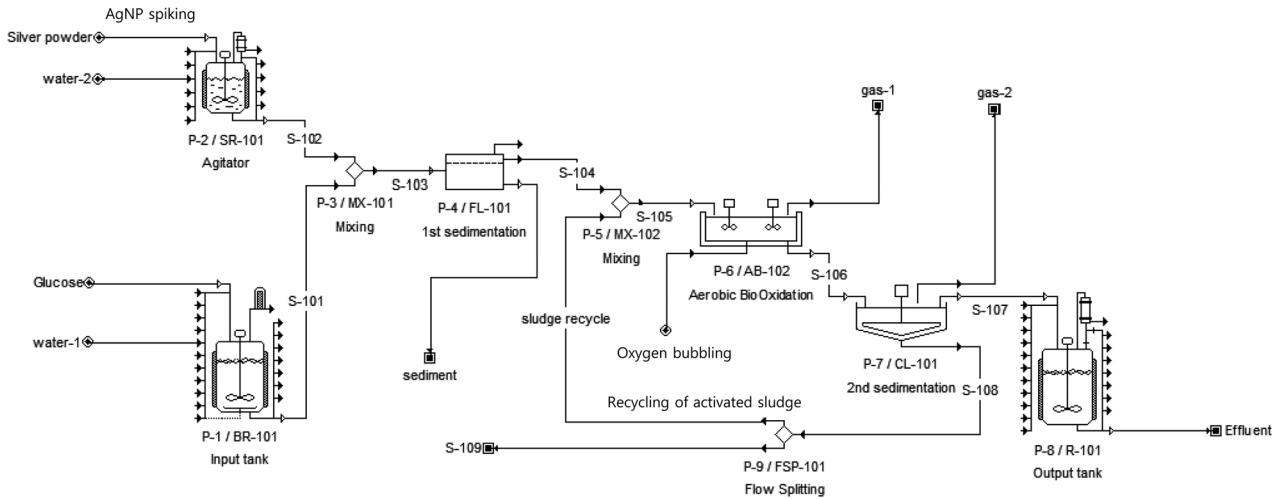


Figure 1. Processes diagram of pilot sewage treatment plant for SuperPro Designer.

3. 결과

3.1. 공정 모델식을 통한 활성슬러지의 흡탈착 평가

나노물질이 투입되는 동안 슬러지에 잔류하는 나노물질 농도를 계산하기 위하여 식 (1)에 필요한 변수값을 설정하였다. C_m 은 10 mg/L, Q_i 와 Q_m 은 1.02 L/day로 설정하였다. X_R 는 2,000 mg/L, K_p 는 50 L/g, V 는 8 L로 잡았다. 해당 값들은 파일럿 장치를 설계하기 위한 인자들로, 실험실내에서 제작할 수 있을 정도의 장치 규모를 고려하였다. 분배계수는 배치 실험 결과에서 획득한 것으로, 10 ppm의 AgNP를 슬러지에 흡착시켰을 때의 흡착량과 역상에 존재하는 입자의 농도로 계산하였다[10].

각 변수별 슬러지내 잔류 AgNP의 의존성을 투입한 AgNP 농도(C_m), 생물반응조 유입수와 나노물질 유입 유량(Q_i , Q_m), 슬러지 농도(X_R), 분배계수(K_p), 생물반응조 부피(V) 등에 따라서 공정을 제어할 수 있다. 투입한 AgNP 농도가 클수록 슬러지에 흡착된 양은 비례하여 증가하고, 투입후 3시간이면 10 mg/L일 경우 포화상태에 도달하고, 5 mg/L의 AgNP는 2시간만에 포화에 도달하게 된다(Figure 2). 슬러지양에 따른 의존성은 슬러지양이 많을수록 흡착된 AgNP 농도는 증가하지만 어느 정도 이상의 슬러지양이 되면 흡착농도는 일정해짐을 알 수 있다(Figure 3). 생물반응조 혼합시료 부피, 즉 생물반응조의 크기에 따른 의존성에서는 반응조가 클수록 슬러지에 포화되는데 도달하는 속도가 느린 것으로 계산되었다. 생물반응조와 나노물질 유입 유량을 등가 속도로 하되, 그 속도를 증가시켰을 때, 등가 속도가 증가하면 보다 빠르게 최대 흡착량에 도달하였다. 따라서 슬러지내 잔류할 수 있는 AgNP의 농도를 높이기 위해서는, 즉 슬러지 흡착능을 향상시키기 위해서는 투입농도 증가, 슬러지의 초기량은 2,000 mg/L 이상 유지, 생물반응조의 부피는 가능한 작게, 유량 속도는 빠르게 하는 것이 파일럿 장치의 제작을 위한 공정 조건임을 파악하였다.

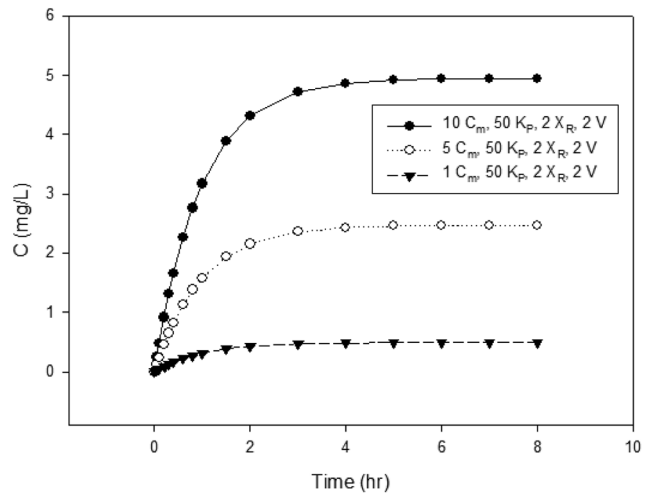


Figure 2. Residual concentration of AgNP in activated sludge with initial concentration of AgNP.

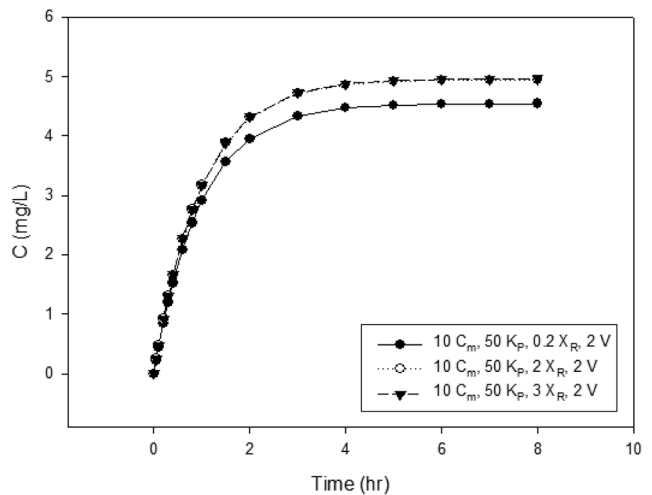


Figure 3. Residual concentration of AgNP in activated sludge with initial quantity of activated sludge.

나노물질 투입이 완료된 후의 슬러지에 잔류하는 AgNP의 농도 계산을 위해서는 식 (2)의 변수값 설정이 필요하다. AgNP는 1차 침전조에 해당 농도가 되도록 투입하여 지속적으로 생물학적 반응조에 주입되며, 일정시간이 지나면 AgNP의 투입이 중단된다. 이때는 슬러지내 잔류 AgNP 농도는 초기값에 의존하게 된다. 초기 원수에 투입한 AgNP의 농도를 10 mg/L로 설정하였을 때, 식 (2)에 필요한 변수는 대부분 식 (1)에서 사용한 변수값을 활용하였으며, C_0 는 슬러지내 잔류 농도에서 5 mg/L로 계산되었다.

각 변수별 슬러지가 흡착한 AgNP를 탈착하는 과정을 슬러지내 AgNP 농도(C_0), 생물반응조 유입수와 나노물질 유입 유량(Q_i, Q_m), 생물반응조 부피(V) 등에 따라서 해석하였다. 슬러지내 흡착된 AgNP가 많을수록 탈착하는 데 걸리는 시간이 많이 소요되며, 흡착보다는 탈착이 상당히 오래 걸리는 것으로 파악되었다. 5 mg/L의 AgNP가 슬러지내 흡착되어 있다면, 탈착은 24시간 이상 합성하수를 유입시켜야 했다. 생물반응조의 부피가 작을수록 빠르게 탈착하는데 도움이 되며, 또한 잉여슬러지의 배출속도가 기본 유량속도보다 10배 빠를 경우, 전체 탈착은 3시간 미만에 완료되었다. 따라서 부피 용량은 작게 하고 잉여슬러지 배출속도를 향상시키면 흡착된 AgNP의 탈착 속도를 개선할 수 있다.

Figure 4와 같이 전체 공정에 대한 슬러지내 흡탈착을 살펴보면, 흡착은 8시간만에 빠르게 최대 농도에 도달하고 탈착은 오랜시간에 걸쳐서 이루어짐을 알 수 있다. 실제 공정에서는 일부러 탈착 시키지는 않으며, 새로운 합성하수의 유입으

로 자연스럽게 AgNP가 탈착되고 이는 배출수내 잔류 AgNP의 농도를 높이는 영향을 준다.

3.2. 공정 모델링을 통한 파일럿 하수처리장내 AgNP 제거 성능 평가

시뮬레이션을 사용하기 위하여 파일럿 공정 도면을 입력하고, 다양한 초기값들을 설정하였다. 이는 모델식을 통해 구하거나 배치 실험 등의 자료에서 초기 정보를 수집하였다[10]. 슬러지는 2차침전조에서 전부 가라앉는다고 가정하였다. 미생물 반응조의 용존산소량은 1 mg/L로 설정하였고, 원수탱크에서 유출액의 속도는 27 mL/min로 설정하였다. 1차침전조 부피는 2 L, 미생물 반응조 부피는 8 L, 2차침전조 부피는 3 L로 설정하였다. 합성하수로 투입하는 글루코스 200 mg/L을 12 L, AgNP 300 mg/L을 400 mL로 잡았으며, 이는 1차침전조의 유입농도가 10 ppm로 만들기 위한 혼합전의 값에 해당된다. 1차침전조 효율 60, 70, 80, 90%, 미생물 반응조 효율은 70, 80, 90, 100%로 하고, 2차침전조 효율은 60%로 하여 계산하였다. 공정 운전을 위하여 파일럿 장치의 운전조건과 동일하게 하기 위하여 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 8시간으로 맞추는 등 실제 설계 조건과 유사하게 설정하였다. 또한 1차침전조와 2차침전조의 HRT는 반응조의 크기를 고려하여 약 2.7시간으로 설정하였다.

침전조들은 물리적인 방법으로 AgNP를 제거하므로 일반적인 침전조의 부유고형물(suspended solid, SS) 제거효율인 50~60%를 사용하였고, 생물학적처리조는 SS 제거효율 88%

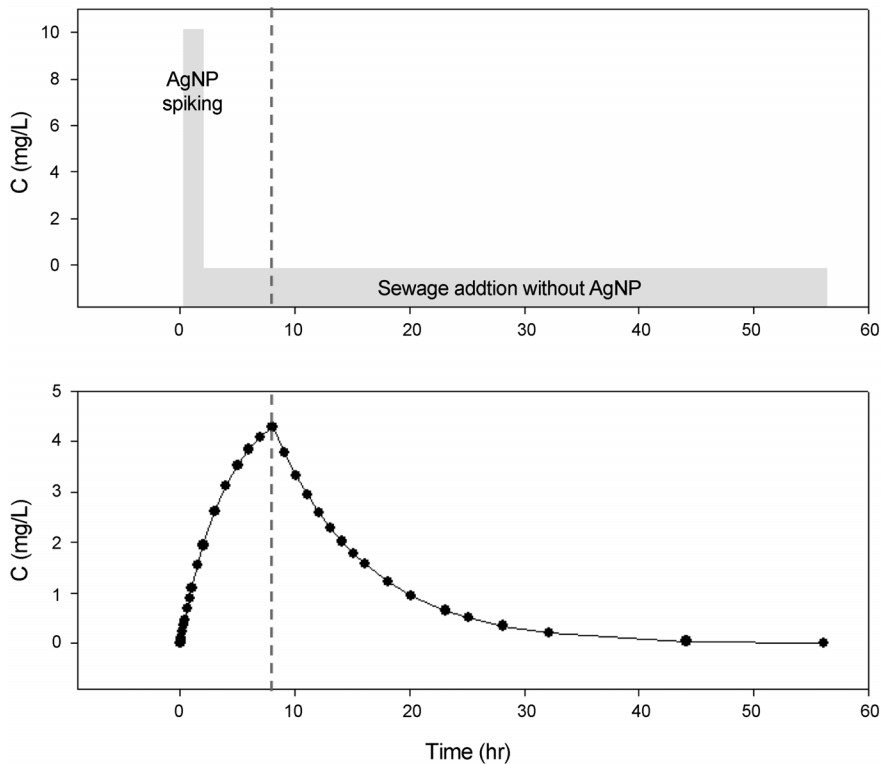


Figure 4. Adsorption and desorption of AgNP in pilot sewage treatment plant.

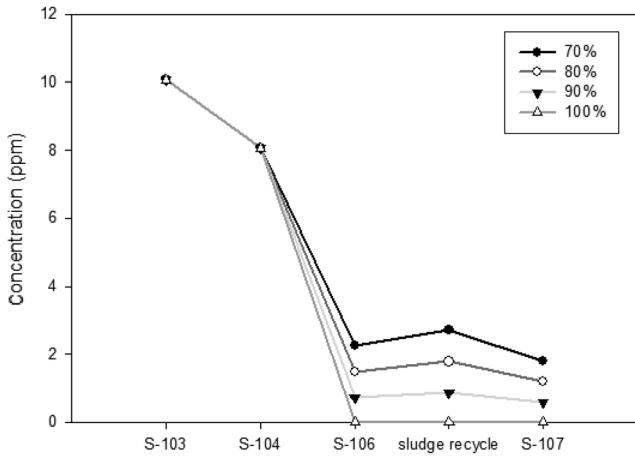


Figure 5. AgNP concentration in several processes line with removal efficiency in bioreactor.

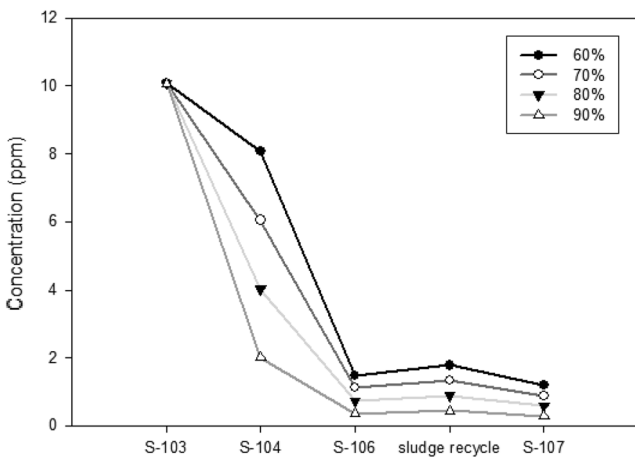


Figure 6. AgNP concentration in several processes line with removal efficiency in 1st sediment tank.

를 보이고 있기에 70~100%로 구분하여 설정하였다. 5가지 배출구에서 예측되는 AgNP 농도를 정상상태 조건에서 모사하였다. 모사 결과, 슬러지에 의한 제거효율이 증가할수록 최종 방류수 및 2차침전조내 농도가 급감하였다(Figure 5). 또한 질량으로 살펴보면 1차침전조에서는 60% 정도 제거되어 생물반응조로 50 mg AgNP가 이동하였고 그때의 농도는 8 mg/L 정도로 나타났다. 생물반응조의 효율이 증가하면 생물반응조의 배출농도가 점차 감소하고, 해당 배출농도는 최종 방류수의 농도와 거의 동일해졌다. AgNP는 하폐수내 다양한 염과 유기물들과 쉽게 결합하여 응집체를 형성하고, 빠른 침전이 가능하다. 따라서 물리적 침전이 발생하는 1차침전조의 효율을 60~90%까지 변수 조절을 실시하였더니(Figure 6), 침전조의 효율에 따른 1차침전조 배출수의 농도 급감하였다. 그러나 최종방류수의 농도는 앞선 모델과 동일하게 나타났다.

4. 결론

나노물질을 함유한 제품의 사용으로 나노물질의 수계내 노

출은 이미 발생되고 있다. 현재 국내외적으로도 나노물질을 함유한 하폐수를 어떠한 방식으로 처리하라는 규제나 법규는 없는 실정이다. 이에 국내에서도 기존 하폐수처리장에서 활성슬러지법, 화학처리법, 침전법 등으로 나노물질이 제거되고 있다. 활성슬러지내 미생물 또한 나노입자의 영향으로 사멸되거나 과도한 팽윤(bulking)이 발생할 수 있다. 본 연구에서는 기존 하폐수처리장의 나노물질 제거효율 평가를 위해 파일럿 규모의 장치를 설계하고자 설계인자 도출을 위한 모델링과 모델식을 사용하였다. 모델식 해석 결과, 슬러지내 잔류할 수 있는 AgNP의 농도를 높이기 위해서는 슬러지의 초기량을 2,000 mg/L 이상 유지해야 하였고, 생물반응조의 부피는 가능한 작게, 유량 속도는 빠르게 하는 것이 파일럿 장치의 제작을 위한 공정 조건임을 파악하였다. 슬러지내 AgNP의 탈착은 흡착보다는 느리게 진행되어, 파일럿 및 실제 하폐수처리장에서 지속적인 노출원이 될 수 있음을 확인하였다. SuperPro Designer를 이용한 모사결과에서는 1차침전조의 제거효율이 생물반응조에 직접적인 영향을 주었으며, 생물반응조의 처리효율에 따라서 최종 방류수내 나노물질의 농도가 결정되었다. 향후 이상의 결과를 바탕으로 파일럿 규모의 하폐수처리 모사장치를 설계하고, 실제 나노물질 투입에 따른 제거 효율을 평가한 다음 현장 적용성 평가를 실시할 예정이다. 또한 국립환경과학원 보고서(NIER-SP2013-138)에 의하면, 전국 11개 하폐수처리장의 최종방류수에서 Ti, Zn의 농도가 높게 나타나고 있기 때문에[10], 이들을 구성성분으로 하는 나노물질에 대한 노출평가도 이루어져야 한다.

감사

본 연구는 2013년 국립환경과학원의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

References

- Kim, M.-S., Choi, K., Kim, Y., and Yi, J., "Risk Assessment for Health and Environmental Hazards of Nanomaterials," *Clean Technol.*, **13**, 159-170 (2007).
- Batley, G. E., Kirby, J. K., and McLaughlin, M. J., "Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments," *Account Chem. Res.*, **46**, 854-862 (2013).
- Panyala, N. R., Pena-Mendez, E. M., and Havel, J., "Silver or Silver Nanoparticles: a Hazardous Threat to the Environment and Human Health?," *J. Appl. Biomed.*, **6**, 117-129 (2008).
- Roh, J., Umh, H. N., Sim, J., Park, S., Yi, J., and Kim, Y., "Dispersion Stability of Citrate- and PVP-AgNPs in Biological Media for Cytotoxicity Test," *Kor. J. Chem. Eng.*, **30**, 671-674 (2013).
- Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnert, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M., and Siegrist, H., "Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant"

- Environ. Sci. Technol.*, **45**, 3902-3908 (2011).
6. Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Perez-Rivera, J., and Hristovski, K., "Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6757-6763 (2009).
 7. Benn, T. M., and Westerhoff, P., "Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4133-4139 (2008).
 8. Park, H., Park, S., Roh, J., Kim, S., Choi, K., Yi, J., Kim, Y., and Yoon, J., "Biofilm-inactivating Activity of Silver Nanoparticle: a Comparison with Silver Ions," *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 614-619 (2013).
 9. Flora, J. R. V., McAnally, A. S., and Petrides, D., "Treatment Plant Instructional Modules Based on SuperPro Designer," *Environ. Model. Soft.*, **14**, 69-80 (1998).
 10. National Institute of Environmental Research, "Assesemtn of Environmental Exposure of Nanomaterials in Aqueous Phase," NIER-SP2013-138 (2013).