

폐수처리용 페타이어 담체의 제조 및 특성

임광희[†] · 정용준* · 박이순** · 민경석*

대구대학교 화학공학과

*경북대학교 환경공학과, **고분자공학과

(2001년 4월 13일 접수, 2001년 7월 27일 채택)

Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Waste Water Treatment

Kwang-Hee Lim[†], Yong-Jun Jung*, Lee Soon Park** and Kyung-Sok Min*

Dept. of Chemical Engineering, Taegu University, Taegu 705-714, Korea

*Dept. of Environmental Engineering, **Dept. of Polymer Engineering, Kyungpook National University, Kyungpook 702-701, Korea

(Received 13 April 2001; accepted 27 July 2001)

요 약

페타이어 재활용을 위하여 유동상 폐수처리용 페타이어 담체를 제조할 수 있는 최적공정 조건을 제조된 페타이어 담체의 물성 분석을 통하여 구축하였다. 페타이어 담체의 제조에 있어서 투입되는 페타이어와 EVA(ethyl vinyl acetate) 바인더의 적정 조성(w/w)은 약 4 대 1이었고 공극률은 0.74이었다. 이렇게 제조된 페타이어 담체에 여러 가지 흡착제를 도포하여 미생물을 이용한 폐수처리공정에 적용하였을 때에 온도 및 C/N비의 변화에 따른 5가지 mode의 운전조건 하에서 각각의 페타이어 담체에 대한 암모늄 이온의 제거율을 평가하고 상호간에 비교하였다. 20 °C에서 암모늄 이온의 제거율은 담체의 종류에 무관하였고 10 °C에서는 코코넛 또는 석탄재료의 활성탄을 도포한 담체가 합성 칼슘 실리케이트를 도포한 경우보다 약 1.5 배 이상의 높은 암모늄 이온의 제거율을 나타내었다.

Abstract – For recycling waste-tires the process conditions to prepare the media of waste-tire-powder for the fluidized treatment of waste-water were optimized by the analysis of their physical properties. The optimum ratio(w/w) of waste-tire-powder to EVA(ethyl vinyl acetate) binder to prepare waste-tire-powder media turned out to be 4 to 1 and their porosity was 0.74. Various adsorbents were applied to the surface of the prepared media, after which they were used in the treatment of waste-water so that their removal rates of ammonium ion were evaluated under 5 modes of different operating conditions such as temperature and C/N ratios and were compared each other. At 20 °C the ammonium ion removal rates of 5 modes were similar regardless of adsorbents applied to the surface of the prepared media. In the meantime, at 10 °C the ammonium ion removal rates of the media with coconut- or coal-based activated carbon were shown to be higher by more than 1.5 times than those of the media with synthetic calcium silicate.

Key words: Media, Waste-Tire-Powder, Waste-Water Treatment, Adsorbents, Ammonium Ion

1. 서 론

자동차 산업의 급격한 수요 증가에 따른 팽창에 따라 우리 나라 고무 산업에 투입되는 총 고무량의 약 70%가 타이어를 만드는데 소비되고 있을 만큼 타이어 생산은 고무산업에서 큰 비중을 차지하고 있고, 이에 따라 90년대에 연간 약 20-25만 톤에 육박한 페타이어 배출량은, 93년 1,200만개에서 해마다 증가하여 2000년 한해동안에도 약 2,000-2,500만 개에 도달할 것으로 추정되고 있다[1]. 현행 폐기물 관리법 상 지정폐기물에 해당되는 페타이어의 대표적인 활용방법 중에서 열분해 방법 및

분말가공 이용방법이 있는데 첫째, 열분해 방법은 페타이어를 열분해하여 카본 블랙, 석유 및 메탄 가스를 생산 및 추출하는 방법으로서 현재는 생산된 석유가 가격경쟁력이 없으며 추출된 카본 블랙의 물성에 대한 수요 한계 등이 이 처리방법의 걸림돌이 되고 있다. 두 번째로 분말이용방법이 있는데 이는 페타이어를 분말화하여 건축자재 또는 고무 아스팔트 제조 등에 이용하는 방법으로서, 타이어를 분쇄하는 방법으로는 분말입도가 12-30 mesh로 이루어진 상온 roller 분쇄 및 상온분쇄 또는 40-100 mesh인 저온분쇄가 이용되고 있다. 그러나 재활용되는 양은 극히 적으며 대부분이 단순 소각, 매립되고 있으며 매립할 경우 난분해성 물질인 특성으로 인한 토양의 균열, 침해 및 환경오염 등으로 인한 지역주민의 기피 등으로 매립지 확보에 한계가 있어서 매립지 부족을 초래하고 있다. 또한, 소각할 경우에는 소각로 시설비 및 운전비용의 부

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlim@taegu.ac.kr

담과 매연, 입자상 물질 및 악취 등으로 대기오염에 큰 영향을 미쳐 대량으로 발생하는 페타이어에 대한 관리 및 처리가 시급한 실정이다.

한편 중금속 및 기타 환경오염물질을 제거하기 위한 흡착제로서 페타이어를 이용하려는 연구들이 행해져 왔는데, 국내에서는 정[2]이 페타이어를 이용한 공장 폐수내의 중금속 제거에 관한 연구를 하였고 최근에는 이 등[3]이 페타이어와 폐농미생물(*Cryptococcus Terreus A*)을 이용하여 암모니아를 비롯한 악취 유발물질 제거연구를 하였는데, 이 연구에서 페타이어 kg당 흡착된 암모니아의 양은 0.0154 g/min으로 활성탄에 의한 흡착량인 0.0074 g/min보다 높았다. 또한 도시하수 또는 폐수의 영양염류 제거나 암모늄 이온의 질산화를 위한 생물학적 처리에 있어서 페타이어의 담체로서의 활용이 최근에 연구되어, 페타이어를 이용하여 만든 담체를 반응조에 주입하여 담체에 고정화된 고밀도의 미생물에 기인한 기존 하수 처리장의 질산화 효율 향상과 호기조의 용적감소를 위한 방안으로 활용하여 폐수의 생물학적 처리 시에 쓰이던 기존의 다공성 폴리우레탄 담체 및 섬유상 담체를 대신하고 있다.

페타이어 담체의 폐수처리에서의 활용은 이와 같은 폐자원의 활용 측면뿐만 아니라 재생 측면에서도 의의를 가지는데, sulfides, thiosulfate, sulfur 등의 환원된 황복합물을 산화시켜서 자신의 에너지를 얻는 *Thiobacillus*종 같은 미생물 처리[4]를 함으로써 페타이어 분말의 가교를 형성하는 황을 제거하는 탈가교공정을 이용하여 페타이어 분말을 처리하여 재생할 수가 있다. 처리한 페타이어의 파단 신장율, 인장 강도 등의 물성 증가 및 페타이어 분말의 기계적 물성의 완화가 가능하여져서 천연 고무화합물의 물성에 접근하였다[5]는 연구결과에 따라서, 폐수처리를 위하여 실 공정에 쓰여지는 페타이어 담체에 대한 미생물들에 의한 탈가교현상을 이용하여 폐수처리 공정에 투입 후에 폐기되는 페타이어 담체까지도 물성 증가 및 기계적 물성의 완화를 통하여 버려지지 않고 천연고무화합물의 용도를 대체할 수 있으리라 예상된다.

이 논문의 연구 목적은 토양, 수질 및 대기 등과 같은 광범위한 환경의 보전에 이바지할 수 있고 제조원가절감 등 여러 가지 면에서 이득을 볼 수 있는 페타이어 재활용을 위하여, 제조원가가 싸고 비중이 적당하고 미생물에 독성이 비교적 없으며 충격을 흡수할 수 있어 내구성 및 내마모성이 뛰어난 유동상 폐수처리용 페타이어 담체를 제조할 수 있는 공정의 최적조건을 제정된 페타이어 담체의 물성 분석을 통하여 구축하는 것이다. 또한 이렇게 제조된 페타이어 담체에 여러 가지 흡착제를 도포하였을 때의 각각의 페타이어 담체의 암모늄 이온의 제거율을 여러 가지 동일한 조건에서 평가하고 상호간에 비교하여 하폐수의 TKN에 대한 질산화속도 또는 암모늄 이온의 제거를 극대화할 수 있는 페타이어 담체의 조건을 선정하는 것이다.

2. 실험

2-1. 담체 제조방법

페타이어를 상온 분쇄하여 페타이어분말을 생산하는 전문업체인 부성에서 페타이어 분말을 구입하여 담체 제조에 사용하였는데 입도 분석 결과는 Table 1과 같다. 담체제조에 사용되는 압출기는 Fig. 1과 같은 motor, heating barrel, 이중혼련기(twin screw), 흡착제 도포기, cutter, control box 및 공정 시에 발생하는 폐가스의 포집장치로 구성되어 있다. 분쇄과정에서 발생된 wire 등의 잔여불순물을 제거한 후에 페타이어분말과 접착제로 사용되어지는 EVA(Ethyl Vinyl Acetate)를 적당량의 중량비로 충분히 섞어준 다음 압출기의 호퍼에 넣어주었다. Heating부의 스크루에서 페타이어와 EVA를 160 °C 정도의 온도에서 충분히 혼합시켜서 바렐을 통해 호퍼로 나온 시료를 이중 혼련기를 사용하여 압출을 하였다. 압출부 말단에는 gate가 담체의 크기를 결정하여 균일한 속도로 회전하는 cutter로 담체를 절단한 후에 절단된 담체에 흡착제를 적당한 양을 뿌려주었다. 도포된 흡착제는 페타이어 담체를 폐수처리에

Table 1. Size distribution of waste-tire-powder used in the preparation of the media

| Mesh | Weight(%) |
|-------|-----------|
| 5 | 0 |
| 6 | 0 |
| 8 | 0 |
| 10 | 0.02 |
| 14 | 0.20 |
| 18 | 3.63 |
| 20 | 22.60 |
| 25 | 27.45 |
| 40 | 25.65 |
| 50 | 6.47 |
| >50 | 13.98 |
| Total | 100.00 |

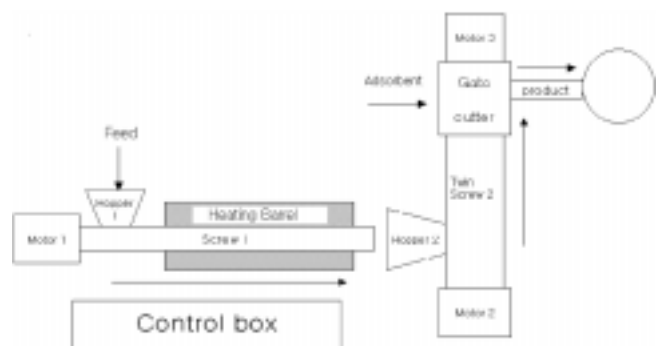


Fig. 1. Schematic diagram of media-preparation process.

투입 시에 유기물질과 암모니아의 제거 효율을 높여주는 역할을 하지만 제조공정에서는 뜨거운 담체가 서로 엉겨붙는 현상을 방지해 주는 역할을 하였다. 흡착제가 도포된 완성된 담체는 배출구를 통해 밖으로 나온 후에 균일하게 퍼서 냉각시켰다.

2-2. 담체의 물리·화학적 특성

2-2-1. 담체 성분의 물성검사 및 담체 표면의 접촉각 측정

페타이어를 입자로 잘게 분쇄한 페타이어 분말을 이용하여 성형함에 있어서 제조원가가 저렴하고, 중량이 가벼우며, 내구성이 뛰어난 페타이어 담체의 제조를 위한 최적 공정조건의 도출을 위하여 여러 가지의 물성 실험을 수행하였다. 폐수처리를 위한 유동상 담체의 경우 포기되어 수면위로 상승하는 공기 방울에 의하여 난류가 형성되어 페타이어 담체에 고정상의 경우보다 커다란 shear stress가 작용하게 된다. 이러한 shear stress에 대한 페타이어 담체의 안정성을 측정하기 위해서 여러 가지 조성의 페타이어 시편에 대한 인장강도로써 대신 나타내었고 또한 유동상에서의 효과적인 순환을 위해서 페타이어 담체 모양이 보존되어야 하는데 담체 모양의 일그러짐 방지의 척도로서 압축강도를 측정하였다. 또한 담체 표면의 친수성의 정도를 측정하기 위하여 시편 표면 위에 놓인 액적에 대한 평형 접촉각을 재어서 담체 표면에 활성탄 또는 합성 칼슘 실리케이트같은 흡착제가 도포되었을 때와 도포되어 있지 않을 경우의 친수성을 상호 비교하였다.

2-2-1-1. 시편제조

KSM 6518 가형 고무 물리시험방법에 따른 아령형 3호의 시편성형을 위해 제작한 금형을 12톤 프레스(#3851 Model C, Carver사)의 두 개의 heating & cooling plate위에 장착하였다. 폴리이미드 필름 및 도포용 실리콘을 이형체로서 금형의 천장과 바닥에 도포하고, 페타이어 분말에

여러 가지 중량비의 EVA를 넣고 기계적으로 충분히 혼합한 혼합물을 금형의 cavity안에 주입한 후에 필요한 경우에는 혼합물 위에 활성탄 또는 합성 실리카겔 같은 흡착제를 도포하여 8톤의 압력하에 10분동안 주어진 온도에서 시편을 압축성형하였다. 압축성형 시의 프레스기의 TIC 설정 온도는 두 개의 heating & cooling plate위에 장착된 시편성형을 위한 금형 표면의 실제 온도와의 차이를 보정하여 설정하였다.

2-2-1-2. 물성검사 시험방법

모든 물성검사는 실험에 사용된 페타이어 분말(Table 1)에 대하여 수행되었고 또한 바인더의 경우도 삼광수지에서 사용하고 있는 Sumitomo사의 Ethyl Vinyl Acetate(VA양: 28%)를 사용하여 각각의 중량비에 대하여 3회 이상 수행되어 평균값을 구하였다. Texture Analyzer(TA-HD 500, Stable Micro System)를 사용하여 인장속도를 300 mm/min으로 설정하여 인장강도를 시험하였고 또한 동 계측기기를 이용하여 시편에 수직으로 probe의 지름이 5 mm인 바늘이 2-3 mm까지 들어갈 때의 압축강도를 측정하여 경도시험을 대신하였다. 열노화시험은 페타이어 담체가 투입되는 폐수처리공정의 작업조건이 상온이므로 수행 안하였다. 이와 같이 인장강도 및 압축강도를 시험하여 최적 바인더 투입량 즉 최적 공정조건을 도출하였다. 시편 표면에 대한 액적의 접촉각 측정을 위하여 접촉각 측정장치를 제작하였는데 측정장치는 대신과학사의 광원(모델 GLS-V100C)이 2방향 반침대 위에 놓여진 시편 표면 위의 액적을 표면과 평행으로 주사하고 줌 렌즈(CFM+)를 통과하여 Panasonic Color CCTV 카메라(Model WV-CL320)에 투사된 시편 표면 위에 놓여진 액적의 측면 영상을 Data Translation사의 소프트웨어(Global LAB Image)를 이용하여 나타내고 그 위에 node를 찍어서 각각의 경우에 접촉각 측정을 10회 수행하였다.

2-3. 생물학적 Batch실험

본 연구에 사용된 장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 2 L 용적의 8개 원형 반응조 하부에 폭기장치를 설치한 뒤, 담체와 슬러지를 주입하여 선회류가 되도록 하였다. 반응조내의 미생물은 하수처리장의 반응슬러지를 이용하였고, 유입수의 성상을 일정하게 유지하기 위하여 Table 2와 같은 인공폐수를 주입하면서 운전하였다. 반응조내 미생물과 담체와의 적응기간은 1주일로 하였으며, HRT는 동일한 조건하에 24시간으로 하면서 batch type으로 유입수를 주입하였다. 암모니움 이온 제거율을 구하기 위한 실험은 각각의 mode 별로 7일간 적응한 담체(충진율 10%)와 1,000 mg/L 슬러지에 합성 유입수를 첨가하여 하수시험방법[6]에 제시된 것과 유사하게 일정 시간별(1 hr)로 감소되는 NH_4^+ 의 양을 측정하였다.

질산화 미생물의 질산화 효율은 온도에 민감하여 28-36 °C에서 활발하며 이보다 낮은 온도에서는 질산화율이 급격히 떨어진다[7]. 따라서 본 연구에서는 20 °C 뿐만 아니라 질산화가 이루어지기 어려운 온도인 10 °C로 설정한 뒤, 담체별 차이를 확연하게 나타내도록 C/N비를 0.25

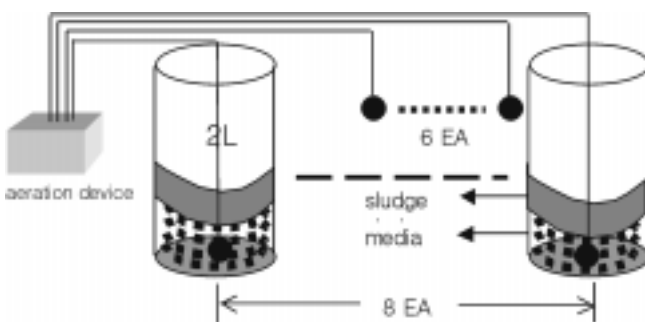


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus used in the batch experiment.

Table 2. The composition of synthetic waste water

| Major component | Mode 1/Mode 3 | Mode 2/Mode 4 | Mode 5 |
|--------------------------|---------------|---------------|---------|
| Saccharide | 20 mg/L | 20 mg/L | 80 mg/L |
| NH_4Cl | 40 mg/L | 80 mg/L | 40 mg/L |
| KH_2PO_4 | 5 mg/L | 5 mg/L | 5 mg/L |

*Other minor components: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -3.75 g/75 L, CaCl_2 -1.1325 g/75 L, NaCl -3.75 g/75 L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -0.0281 g/75 L, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -0.00285 g/75 L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0.00263 g/75 L

Table 3. Operating conditions of each mode used in the experiments

| Mode | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------|------|------|-----|-----|----|
| Temperature(°C) | 20 | 10 | 20 | 10 | 10 |
| C/N ratio | 0.25 | 0.25 | 0.5 | 0.5 | 2 |

에서 0.5, 2까지 조정해 가며 암모니움 이온 제거율을 측정하였다. 각각의 Mode는 Table 3에 나타낸 것처럼 C/N비(유기물/질소부하)와 온도를 달리하여 5가지로 설정하였다. Mode 1과 Mode 2는 유기물과 질소부하를 동일하게 조정된 뒤, 온도차에 의한 담체간의 특성을 비교하였고, Mode 1에 대한 질소부하변화의 영향을 파악하기 위하여 Mode 3을 운전하였다. Mode 4와 Mode 5는 Mode 2에 대한 부하변동의 영향을 고려하여 설정하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 물성 실험결과

3-1-1. 담체 성분의 기초물성

Fig. 3은 실험에 쓰인 바인더의 유리전이점 등을 differential scanning calorimetry(DSC) 실험을 수행하여 나타내고 있다. 바인더의 양이 아주 적을 때에는 페타이어 입자끼리의 직접적인 접촉면이 커서 인장강도가 약하나 바인더의 양이 증가하여 페타이어간의 직접적인 접촉면이 없고 거의 모든 페타이어 입자가 혼합된 바인더에 둘러싸여 있을 때에 인장강도가 증가함을 예측할 수가 있고 바인더의 투입량이 필요이상 커져서 페타이어 입자사이에 충전된 바인더의 폭이 증가하면 페타이어 입자 표면과 바인더간의 접착력보다 바인더에 대한 인장응력이 약해져서 인장강도가 감소함을 예측할 수 있는데, 바인더의 양이 페타이어 분말과의 혼합물에 미치는 물성 변화의 실험결과는 페타이어분말과 EVA의 중량비가 4 대 1이 될 때가 인장강도가 가장 커서 약 13 kg중/cm²을 나

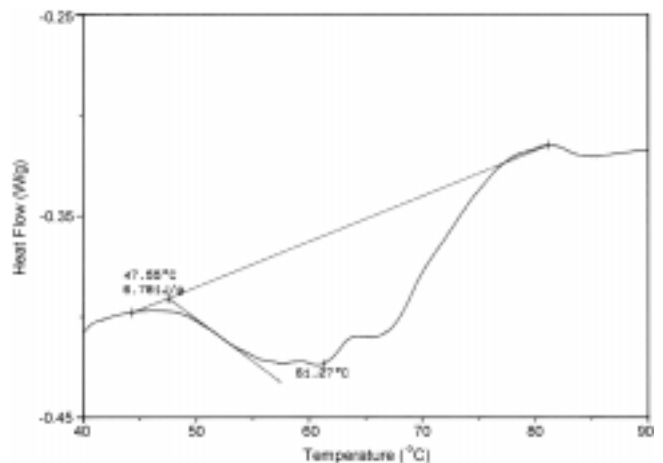


Fig. 3. DSC scan of EVA(vinyl acetate: 28%).

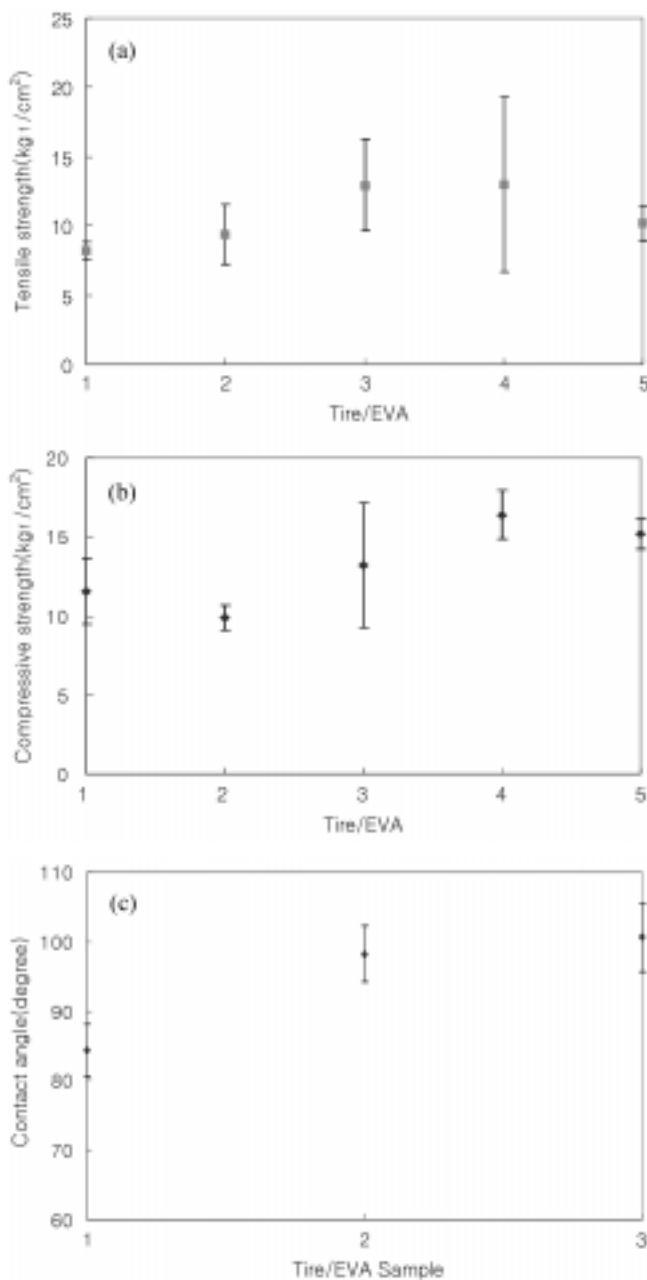


Fig. 4. Physical properties over various Tire/EVA samples. (A) Tensile strength over various ratios(w/w)(1; 5 : 5, 2; 6 : 4, 3; 7 : 3, 4; 8 : 2, 5; 9 : 1) of Tire/EVA. (B) Compressive strength over various ratios (w/w)(1; 5 : 5, 2; 6 : 4, 3; 7 : 3, 4; 8 : 2, 5; 9 : 1) of Tire/EVA. (C) Contact angles on various surfaces of Tire/EVA samples(1; with coconut-based activated carbon, 2; with synthetic calcium silicate, 3; without activated carbon).

타내었다[Fig. 4(A)]. 또한 그 조성비에서의 압축강도는 약 16 kg중/cm²을 나타내었다[Fig. 4(B)]. 따라서 페타이어 담체의 제조에 있어서 투입되는 페타이어 및 EVA의 적정조성(w/w)은 약 4 대 1이었다. 한편 접촉각 측정 결과는 Fig. 4(C)와 같이 시편 위에 활성탄이 도포된 경우가 합성 칼슘 실리케이트가 도포된 경우 또는 어느 흡착제도 도포되지 않은 경우보다 약 15° 정도 낮아서 활성탄이 도포된 경우가 그렇지 않은 경우보다 더욱 친수성을 보여주었다.

3-1-2. 제조된 담체의 물리적 특성

질산화 속도 상수 측정치의 비교를 위하여 삼천리 활성탄소(주)에서

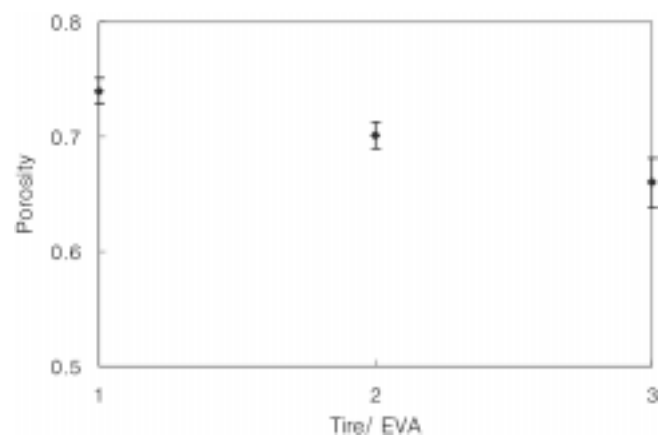


Fig. 5. Porosity of the media over various ratios(w/w)(1; 4 : 1, 2; 3 : 1, 3; 2 : 1) of Tire/EVA.

제작되어진 코코넛 및 석탄 활성탄 분말 2종과 celite corporation에서 제작되어진 합성 칼슘 실리케이트 4종을 페타이어 담체 표면에 도포되어진 흡착제로 사용하였다. 페타이어 및 EVA의 적정 조성(w/w)인 약 4 대 1로 제조된 페타이어 담체는 폭 및 높이가 약 5-7 mm정도인 계란형의 입자로서 비표면적이 약 1,500 m²/m³이고 담체 내부의 빈 공간에 물을 채웠을 때의 겉보기 비중은 1.01 kg/L 정도로서 일반적인 슬러지 비중인 1.03 kg/L 보다는 약간 가벼웠고 물의 비중과 비슷하여 유동상 담체로서 적합하였다. 또한 담체의 공간이 비었을 때의 겉보기 비중은 약 0.27 kg/L로서 이에 따른 페타이어 담체 공간의 부피는 페타이어 담체 1 L당 약 0.74 L이며 타 담체에 비하여 비교적 큰, 질산화균의 부착 및 성장을 위한 내부 공간을 제공한다. 페타이어 및 EVA 조성에 따른 담체 공간률의 추이를 Fig. 5와 같이 나타내고 있는데 EVA가 적게 투입될수록 페타이어 분말 간의 공간이 커져서 페타이어 내 EVA의 조성이 4 대 1일 때에 담체 공간률은 0.74까지 증가하였다. 입방형(1.5 cm×1.5 cm×1.5 cm)의 폴리우레탄 스펀지 매디아[미원(주)]의 경우 공간률, 비중 및 비표면적은 각각 0.98, 0.2, 3.5×10⁴ m²/m³이어서 페타이어 담체보다 큰 공간률, 적은 비중, 큰 비표면적을 가지고 있으며 유동층에서의 적용시에는 적은 비중에 기인한 유동특성 및 강도에서 페타이어 담체보다 성능이 떨어지며 또한 biomodule과 super-module 같은 섬유상 담체도 쓰이고 있다. 한편 고정상 담체(saran-lock)의 경우 과도한 미생물막 형성으로 인한 수리학적 체류시간이 크게 작아짐으로 인한 TKN 효율의 저하를 보였고 내부 공간이 없는 구형의 고무 표면에 활성탄이 부착된 유동상 담체의 경우 질산화균이 고정화되지 않아서 낮은 TKN 제거 효율을 보였다고 보고되고 있다[8].

페타이어 표면과 흡착제의 접착성에 있어서 페타이어 담체 표면에 도포할 때에 합성 칼슘 실리케이트류는 육안으로 감지될 만큼 도포성이 활성탄에 비하여 떨어졌다. 이는 분말 활성탄 및 합성 칼슘 실리케이트 표면을 광학 현미경(BX60, Olympus)으로 40배 확대한 Fig. 6(A)-(F)에서와 같이 일반적으로 합성 칼슘 실리케이트의 표면이 활성탄에 비하여 매끄러운 것 또는 흡착제를 도포 시 EVA와 유기물인 활성탄과의 접착력이 EVA와, 무기물 구조가 주성분인 합성 칼슘 실리케이트와의 접착력보다 우월함에 기인한 것으로 보인다. 또한 높은 농도의 질산화균을 유지하기 위하여, 미생물에 대한 담체 선정에 있어서 질산화균이 효과적으로 고정화되는 담체를 선정하는 것이 중요한데[9] 미생물이 부착되는 담체 표면에 도포된 흡착제 표면의 거칠기 정도가 미생물 부착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있어서 표면이 거친 흡착제의 선정이 유리하다고 볼 수 있다[10]. 이는 거친 표면에 미생물의 부착점이 더 많이 존재하고 또한 거친 표면에서 부착 미생물이 물의 전단력에 의한 탈리

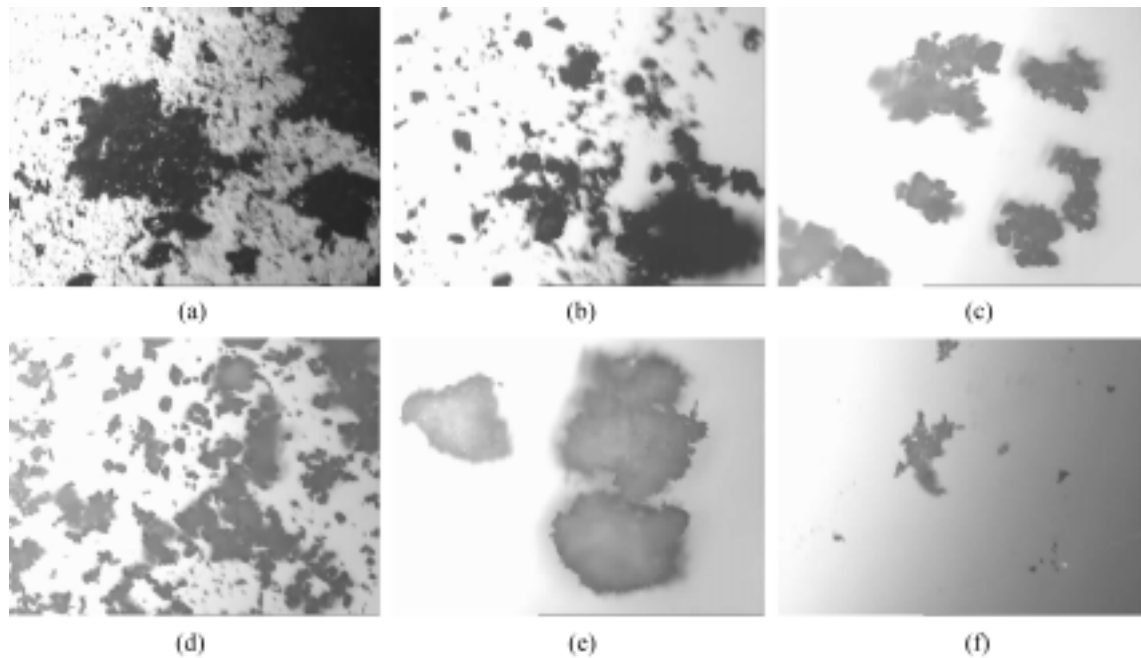


Fig. 6. Activated carbon powder(A and B) and synthetic calcium silicate(C-F) by light microscopy($\times 30$). (A) Coconut-based activated carbon. (B) Coal-based activated carbon. (C) Synthetic calcium silicate(CEL-E). (D) Synthetic calcium silicate(CEL-C). (E) Synthetic calcium silicate(C-209). (F) Synthetic calcium silicate(C-281).

Table 4. Characteristics of the adsorbents used in the preparation of waste-tire-media

| | CEL-E | CEL-C | C-209 | C-281 | Coal | Coconut |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|
| MESH(%) | +325(6) | +325(4) | +325(0.5) | +325(1.5) | +150(1.0) | +150(1.0) |
| BET(m^2/g) | 120 | 175 | 10-20 | 2 | 962 | 1107 |
| Moisture(%) | 5.5 | 8.0 | 6.0 | 1.48 | 4.0 | 3.0 |
| Component(%) | CaO(32), SiO ₂ (17) | CaO(27), SiO ₂ (50) | CaO(0.5), SiO ₂ (86.7) | CaO(0.5), SiO ₂ (89.6) | CaO(8.9) | CaO(2.1) |

로부터 보다 잘 보호될 수 있기 때문이다[11]. 또한 친수성인 표면이 소수성의 표면보다 미생물 부착에 유리하다고 보고되고 있다[10, 12]. 따라서 합성 칼슘 실리케이트보다 활성탄이, 활성탄 중에서도 코코넛 활성탄의 표면이 가장 요철이 심하여 담체 표면에 도포 시에 미생물의 부착이 용이할 것이라고 판단되며 미생물은 활성탄의 micro(0.001-0.01 μm), transition(0.01-0.1 μm) 및 macro기공(0.1-10 μm) 중에서 macro 기공에 부착된다고 보고되고 있다[13]. 활성탄의 기공 표면은 유기물의 탄소에는 활성탄의 기공 표면의 수 많은 탄소와의 중첩된 dispersion force에 의하여 강한 흡착력을 보이고 물 분자에는 산화된 활성탄의 탄소와의 수소결합에 의하여 흡착되는데[14] 실험에 쓰인 흡착제 별 크기, 비표면적, 건조감량 및 주요성분은 Table 4와 같다.

제조된 페타이어담체의 절단면의 표면상태를 광학 현미경(BX60, Olympus)으로 60배로 관찰하여 페타이어 입자를 둘러싼 바인더의 배열 상태, 즉 바인더와 페타이어의 계면 및 질산화균의 성장장소가 되는 공극의 상태를 조사하였다(Fig. 7). 광학현미경의 mode 중에서 Fig. 7의 왼쪽에 있는 일반적인 반사 mode의 화상(reflected light observation)은 광원의 빛을 시편 위에서 조사하여 반사된 화상으로서 담체 내부의 공극 주위 표면의 울퉁불퉁한 요철 상태를 보여주며, 오른쪽에 있는 투과 mode의 화상(transmitted light observation)은 빛이 담체 시편의 아래에서부터 위로 투과하여 담체 내부의 공극의 배열 및 크기를 대조적인 명암으로 보여주고 있다. 광원은 반사 및 투과 mode의 두 경우 모두 12 V, 100WHAL-L halogen전구(PHILIPS 7724)가 사용되었다.

3-2. 암모늄 이온 제거율 평가

유동상 담체는 폭기되는 bubble을 미세하게 해주기 때문에 bubble의 비표면적을 증가시켜서 산소전달능력을 향상시키나, 질산화균은 산소의존도가 종속영양균(heterotroph)에 비하여 크며 그에 의해 산소전달이 방해받아서 질산화반응이 억제되는 것으로 알려져 있는 바와 같이[15] 질산화균에 의한 질산화 효율은 호기성인 종속영양균(heterotroph)의 증가에 따라서 산소전달이 방해받아서 일반적으로 떨어지므로 산소전달률은 암모늄 이온 제거율 실험에서 제한적 요소라고 가정하였다. 또한 pH의 영향은 유입 폐수내에 NaHCO₃를 주입하여 알칼리도를 보충하였기 때문에 제한인자에서 제외하였다.

암모늄 이온 제거율측정치의 상대평가를 위하여 코코넛 및 석탄 활성탄 2종류와 합성 칼슘 실리케이트 4종류를 담체 표면에 도포되어진 흡착제로 사용하였으며, 온도와 C/N비 조건변화에 따른 결과를 분류하면 다음과 같다.

3-2-1. 부하의 영향

항온실의 온도를 각각 20 °C와 10 °C로 설정하여 실험한 Mode 1-5중에서 Mode 1과 2의 C/N비는 0.25, Mode 3과 4는 0.5이었고 Mode 5는 2이었다. C/N비가 0.25일 경우(Mode 1 및 2), Fig. 8에서와 같이 20 °C에서는 담체의 종류에 무관하게 유사한 암모늄 이온 제거율을 나타냈으나 흡착제로 합성 칼슘 실리케이트를 사용한 담체의 암모늄 이온 제거율은 온도가 20 °C에서 10 °C로 감소함에 따라 약 반으로 감소하였고 코코넛 및 석탄 활성탄을 사용한 담체는 동일 또는 20% 정도의 감

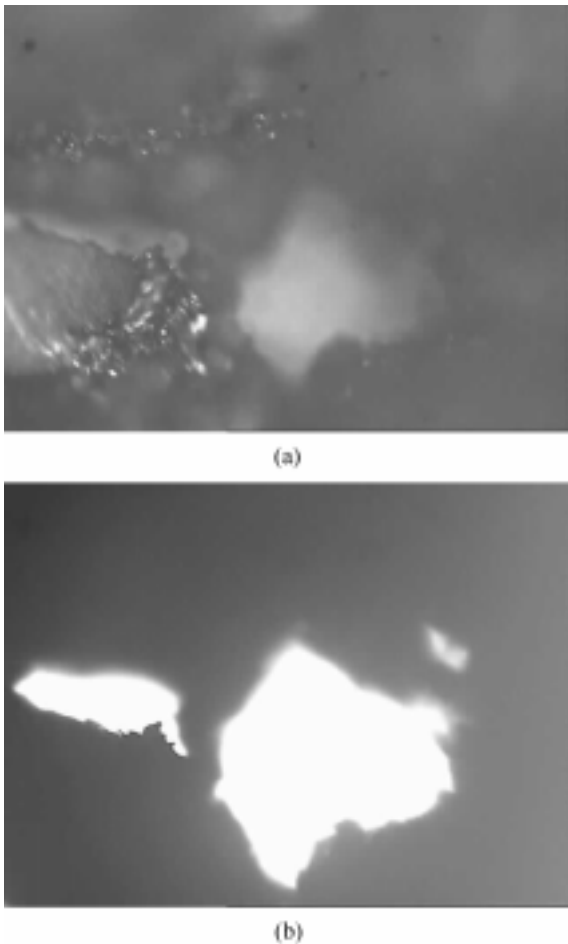


Fig. 7. Inner pore of the media[reflected light observation(the left) and transmitted light observation(the right)] by light microscopy($\times 60$).

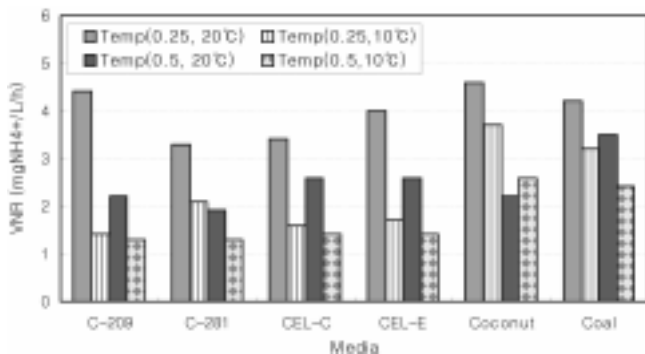


Fig. 8. Volumetric ammonium removal rate of various waste-tire-media with the change of C/N ratio(0.25 and 0.5) and ambient temperature(20°C and 10°C).

소만을 보였다.

0.5의 C/N비로 조절한 Mode 3 및 4의 경우, 암모늄 이온 제거율은 20°C에서 C/N비가 0.25인 경우와 마찬가지로 담체의 종류에 무관하였으나, 10°C로 감소함에 따라 전체적으로 낮아졌고 코코넛 및 석탄 활성탄의 담체는 합성 칼슘 실리케이트보다 약 1.5배 높은 암모늄 이온 제거율을 유지하였다.

3-2-2. 온도의 영향

20°C에서는 저온에 비하여 상대적으로 높은 질산화율을 나타낼 만큼

질산화 미생물이 활성화되고 종속영양균(heterotroph)에 의하여 흡착제 표면이 충분히 덮히므로 암모늄이온의 페타이어담체 표면의 흡착제와의 접촉이 방해되어서 질산화율이 흡착제에 의한 암모늄이온의 흡착에 의한 제거율보다 훨씬 우월하여 흡착제의 종류에 무관하게 유사한 암모늄이온 제거율을 나타내었다. 본 실험에 사용된 C/N비가 0.25인 경우가 0.5인 경우보다 암모늄 이온 제거율이 일반적으로 컸는데 이는 C/N비의 상승에 따른 호기성 종속영양균(heterotroph)의 증가에 의해 산소전달이 방해를 받아서 생긴 질산화균의 활성 감소로 볼 수 있다. 코코넛 활성탄의 표면이 비교적 거칠고 친수성이 높아서 페타이어 담체 표면에 도포성이 좋고 상대적으로 질산화균의 부착능력에서 우위에 있을 것이라고 사료됨에도 불구하고 흡착제의 종류에 무관하게 유사한 암모늄 이온 제거율을 보이는 것은 질산화균이 페타이어 담체의 내부의 공극에 주로 위치한다는 것을 암시하고 질산화율을 크게 하기 위하여 페타이어 담체 내부의 공극을 크게 하여야 한다는 것을 제시할 수 있다. 이는 전술한 내부 공극이 없는 구형의 고무 표면에 활성탄이 부착된 유동상 담체의 경우 질산화균이 고정화되지 않아서 낮은 TKN 제거 효율을 보였다[8]는 실험결과에 의하여 입증 또는 지지되어진다.

한편 10°C에서는 Fig. 9에 나타난 바와 같이 C/N비를 0.25에서 2까지 상승시켰을 때 코코넛 재료의 담체가 가장 높은 암모늄 이온 제거율을 나타냈다. 10°C에서는 질산화반응이 진행되기 어려울 정도로 질산화율이 미미하고 20°C 경우보다는 종속영양균에 의한 생물막이 흡착제 표면에 덜 발달하므로 암모늄 이온과 흡착제와의 접촉면이 커져서 흡착이 상대적으로 우월하며, Table 4에 나타난 바와 같이 비표면적이 보다 크고 표면이 더 거칠어서 페타이어 담체 표면에 도포성이 더 좋은 활성탄 흡착제의 경우가 칼슘 실리케이트 흡착제의 경우보다 약 2배 정도의 효율을 나타낼 수 있었다. 또한 코코넛 활성탄 흡착제가 석탄 활성탄 흡착제 보다 암모늄 이온 제거율이 약간 컸는데 이는 Table 4에 나타난 바와 같이 전자가 후자보다 비표면적이 약간 우월하며 또한 수증기가 일반적으로 소수성인 활성탄에 흡착 시에 활성탄의 세공표면에 존재하는 산화물과 수소결합을 한다[14]는 것을 고려할 때에 마찬가지로 친수성인 암모늄이온의 흡착을 위한 활성탄의 세공표면에 존재하는 산화물의 농도가 석탄 활성탄의 경우에 코코넛 활성탄의 경우보다 미미한 것에 기인한다고 사료된다. 각 담체 별로는 C/N비가 0.25에서 0.5로 증가하였을 때에 암모늄 이온 제거율은 약간 감소하였고 C/N비가 다시 2로 증가하였을 때에 암모늄 이온 제거율이 일반적으로 증가하였다. 이는 C/N비가 0.25에서 0.5로 증가하였을 때에 20°C와 마찬가지로 호기성균인 종속영양균(heterotroph)의 증가로 인한 질산화균의 질산화를 억제에 따른 VNR(Volumetric Nitrification Rate) 감소로 해석되어 질 수 있으나, 미미한 질산화율을 고려할 때에 그보다는 C/N비의 증가로 인한 흡착제 표면에 덮이는 생물막의 면적이 커져서 일어나는 흡착율의 감소에 기인한다고 할 수 있으며, C/N비가 0.5에서 2로 증가

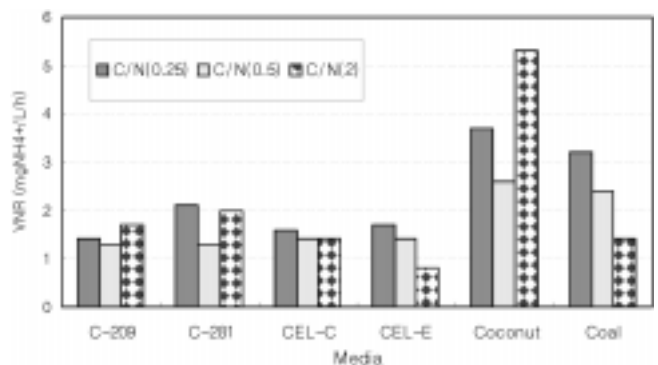


Fig. 9. Volumetric ammonium removal rate of various waste-tire-media with the change of C/N ratio(0.25, 0.5 and 2) at 10°C.

하였을 때의 암모니움 이온 제거율 증가는 종속영양균(heterotroph)의 지속적인 증가에 따른 질소원으로서의 암모니움 이온의 소비에 기인한다고 해석될 수 있다.

4. 결 론

대기 및 토양 환경보전에 기여하고 제조원가절감 등 여러 가지 면에서 이득을 볼 수 있는 페타이어 재활용을 위하여, 제조원가가 싸고 비중이 적합하고 미생물에 독성이 비교적 없으며 충격을 흡수할 수 있어 내구성 및 내마모성이 뛰어난 유동상 폐수처리용 페타이어 담체를 압출기를 이용한 제조공정에 적용하여 약 160 °C에서 제조하였는데, 페타이어분말과 EVA의 중량비가 4 대 1이었을 때에 가장 큰 페타이어 담체의 강도를 나타내었으며 공극률은 0.74까지 접근하였다.

이렇게 제조된 페타이어 담체에 코코넛 및 석탄 활성탄 분말 2종과 합성 칼슘 실리케이트 4종을 페타이어 담체 표면에 도포하여 미생물을 이용한 폐수처리공정에 적용하였을 때에 각각의 페타이어 담체의 암모니움 이온의 제거율을 평가하고 비교하였다. C/N비가 0.25인 경우에, 20 °C에서는 담체의 종류에 무관하게 유사한 암모니움 이온 제거율을 나타냈으나 흡착제로 합성 칼슘 실리케이트를 사용한 담체의 암모니움 이온 제거율은 온도가 20 °C에서 10 °C로 감소함에 따라 약 반으로 감소하였고 코코넛 및 석탄 활성탄을 도포한 담체는 동일 또는 20% 정도의 감소만을 보였다. 0.5의 C/N비로 조절한 경우에, 암모니움 이온 제거율은 20 °C에서 C/N비가 0.25인 경우와 마찬가지로 담체의 종류에 무관하였으나, 10 °C로 감소함에 따라 전체적으로 낮아졌고 코코넛 및 석탄 활성탄을 도포한 담체는 합성 칼슘 실리케이트보다 약 1.5배 높은 암모니움 이온 제거율을 유지하였다. 이와 같은 실험결과는 질산화균의 온도에 따른 활성의 변화, C/N비의 변화에 따른 종속영양균(heterotroph)의 질산화율에 대한 영향, 흡착제 표면 위의 생물막 크기 변화에 따른

암모니움 이온에 대한 흡착 영향 등에 따라서 해석되어 질 수 있었다.

참고문헌

1. Korea Resources Recovery and Reutilization Cooperation, "Waste Recycling Statistics(II): the Current Status on the Generation of Waste Tire and Its Recycling,"(1999).
2. Choung, Y.-K.: KOSEF Report, 853-1304-004-1(1985).
3. Lee, T. J., Kweon, O.-Y. and An, S. J.: *J. of KSEE*, **22**, 16101(2000).
4. Stanley, J. T.: "Bergey's Manual of Systematic Bacteriology," **3**, 1842 (1989).
5. Park, J. W., Roh, H. S., Kim, J. K. and Joe, Y. I.: *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **32**, 325(1997).
6. Japan Water Works Association, "Sewage Analysis Method I,"(1997).
7. Sharma, B. and Ahlert, R. C.: *Wat. Res.*, **11**, 897(1977).
8. Kim, Y.-H., Cho, J.-H., Kim, M.-H. and Lee, Y.-W.: *J. of KSEE*, **19**, 415(1997).
9. Cho, J.-H., Kim, Y.-H., Lee, Y.-W. and Lee, W.-K.: *J. of KSEE*, **20**, 443(1998).
10. Park, Y.-S., Suh, J.-H. and Song, S.-K.: *J. of the Korean Environmental Science Society*, **6**, 689(1997).
11. Pedersen, K.: *Water Res.*, **24**, 239(1990).
12. Chung, J.-C.: *J. of KSEE*, **16**, 589(1994).
13. Hashiki, K. and Furukawa, S.: Proc. of the 22nd Symposium on Sewerage and Sewage Treatment, Jun., Fukuoka, 259(1985).
14. Dubinin, M. M.: *CARBON*, **18**, 355(1980).
15. Park, D. W., Jung, J. Y. and Jung, Y. C.: *ENVIRON. ENG. RES.*, **1**, 37 (1996).