

하수처리장 내 나노 TiO₂ 입자 제거효율 예측을 위한 물질흐름모델 개발

반민정·이동훈·신상욱·이병태*·황유식**·김극태***·강주현†

동국대학교 건설환경공학과
*광주과학기술원 중앙연구기기센터
**안전성평가연구소 환경독성영향연구센터
***수원대학교 환경에너지공학과

Development of A Material Flow Model for Predicting Nano-TiO₂ Particles Removal Efficiency in a WWTP

Min Jeong Ban·Dong Hoon Lee·Sangwook Shin·Byung-Tae Lee*·Yu Sik Hwang**·Keugtae Kim***·Joo-Hyon Kang†

Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea

*Central Research Facilities, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Republic of Korea

**Environmental Fate and Exposure Research Group, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Republic of Korea

***Department of Environmental and Energy Engineering, Suwon University, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

(Received : 4 November 2022, Revised : 25 November 2022, Accepted : 25 November 2022)

요약

산업과 생활환경에서 사용된 공학적 미세입자는 결국 하수처리장을 거쳐 수계로 배출되므로 미세입자의 수계 배출 제어에 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 그러나 다수 연구에서 하수처리장 유출수 내 미세입자의 농도가 무영향관찰농도(No Observed Effective Concentration, NOEC)를 빈번히 초과하고 있는 것으로 보고되고 있어 전통적인 하수처리 기능과 더불어 미세입자를 보다 효과적으로 제어할 수 있도록 하수처리장의 설계와 운영을 최적화시킬 필요가 있다. 이를 위해서는 하수처리장 내 단위공정별 특성 및 운전조건에 따른 미세입자의 거동특성과 제거효율에 대한 예측이 선행되어야 한다. 이에 본 연구에서는 하수처리장 내 각 공정 특성별 및 주요 운전조건의 영향에 따른 미세입자 제거효율 예측을 위한 모델을 개발함으로써 하수처리장에서 미세입자를 보다 효율적으로 제어하기 위한 도구를 제공하고자 하였다. 개발 모델에서는 수처리 계통에서의 4개 단위공정(1차침전지, 생물반응조, 2차침전지, 및 총인처리시설)을 고려하고, 슬러지처리 계통은 농축, 소화, 탈수 공정 등의 다중 공정을 통합한 단일 공정으로 모의한다. 모의 대상 미세입자는 TiO₂ (nano-TiO₂)로서, 수중에서의 용해와 변환은 미미하므로 부유성 고형물과의 부착 기작만을 고려하였다. 부유성고형물에서의 nano-TiO₂ 부착 기작은 고-액상 간 평형상정에 기반한 겔보기분배계수(Kd)를 매개변수로 반영하였으며 정상상태에서의 미세입자의 농도 및 부하를 공정별로 계산할 수 있도록 하였다. 아울러 개발 모델 구동의 편의를 위하여 MS 엑셀기반 사용자 인터페이스를 제작하였다. 개발 모델을 이용하여 주요 운전인자인 고형물체류시간(Solid Retention Time, SRT)이 nano-TiO₂ 제거효율에 미치는 영향을 파악하였다.

핵심용어 : 하수처리장, 단위공정, 겔보기분배계수, TiO₂, 미세입자, 물질흐름모델

Abstract

A wastewater treatment plant (WWTP) is a major gateway for the engineered nano-particles (ENPs) entering the water

†To whom correspondence should be addressed.

Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea
E-mail: joohyon@dgu.ac.kr

- Min Jeong Ban Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea(mjban99@dgu.ac.kr)
- Dong Hoon Lee Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea(leeedonghoon@dongguk.edu)
- Sangwook Shin Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea(ssw961016@dgu.ac.kr)
- Byung-Tae Lee Central Research Facilities, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 61005, Republic of Korea(btlee@gist.ac.kr)
- Yu Sik Hwang Environmental Fate and Exposure Research Group, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Republic of Korea(yshwang@kitox.re.kr)
- Keugtae Kim Department of Environmental & Energy Engineering, Suwon University, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 18323, Republic of Korea(kkt38@suwon.ac.kr)
- Joo-Hyon Kang Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea(joohyon@dgu.ac.kr)

bodies. However existing studies have reported that many WWTPs exceed the No Observed Effective Concentration (NOEC) for ENPs in the effluent and thus they need to be designed or operated to more effectively control ENPs. Understanding and predicting ENPs behaviors in the unit and the whole process of a WWTP should be the key first step to develop strategies for controlling ENPs using a WWTP. This study aims to provide a modeling tool for predicting behaviors and removal efficiencies of ENPs in a WWTP associated with process characteristics and major operating conditions. In the developed model, four unit processes for water treatment (primary clarifier, bioreactor, secondary clarifier, and tertiary treatment unit) were considered. Additionally the model simulates the sludge treatment system as a single process that integrates multiple unit processes including thickeners, digesters, and dewatering units. The simulated ENP was nano-sized TiO₂, (nano-TiO₂) assuming that its behavior in a WWTP is dominated by the attachment with suspended solids (SS), while dissolution and transformation are insignificant. The attachment mechanism of nano-TiO₂ to SS was incorporated into the model equations using the apparent solid-liquid partition coefficient (K_d) under the equilibrium assumption between solid and liquid phase, and a steady state condition of nano-TiO₂ was assumed. Furthermore, an MS Excel-based user interface was developed to provide user-friendly environment for the nano-TiO₂ removal efficiency calculations. Using the developed model, a preliminary simulation was conducted to examine how the solid retention time (SRT), a major operating variable affects the removal efficiency of nano-TiO₂ particles in a WWTP.

Key words : WWTP, Unit process, Apparent partition coefficient, TiO₂, Nano-particles, Material flow model

1. 서 론

산업발달로 공학적 미세입자의 사용이 증가함에 따라 이의 수계 유입은 점차 증가하고 있다. 미세입자는 기존의 하수처리기술로 효과적인 제거가 어려울 수 있으며 처리되지 않은 나노크기의 미세입자는 방수류와 함께 수계로 배출되거나 하수슬러지에 포함되어 토양으로 배출된다(Georgantzopoulou et al., 2018). 수계로 유입된 나노 크기의 미세입자를 성장 단계에 있는 조류와 갑각류 등이 먹이로 착각하여 섭취함으로써 체내축적 및 생물농축에 의해 먹이사슬 최상단에 있는 인간의 건강에도 악영향을 미친다(Westerhoff et al., 2018). 하수처리장에 유입되는 미세입자는 나노 또는 마이크로 크기로 미세입자 유해물질의 제거율은 90% 이상까지 보고된 바 있다(Cervantes-Aviles et al., 2018). 이러한 높은 제거율에도 불구하고 TiO₂, Ag, ZnO 등 대부분의 미세입자는 수계 내 무영향관찰농도(No Observed Effective Concentration, NOEC)를 빈번히 상회하는 것으로 보고되어 있다(Gottschalk et al., 2013).

특히 미세입자 중 TiO₂(nano-TiO₂)는 화장품, 도료, 치약 및 전자제품의 광촉매 등에 광범위하게 활용된 후 하수를 거쳐 배출됨에 따라 수환경에서 검출되는 nano-TiO₂의 양이 증가하고 있다. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)산하 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)와 프랑스 식품환경위생노동청(Agence Nationale Sécurité Sanitaire Alimentaire Nationale, ANSES)의 프랑스 국립 보건의학 연구소(Institut national de la recherche agronomique, INRA)에서 수행한 연구에서 인간이 nano-TiO₂ 흡입 시 내장세포 손상과 유전독성(발암성) 가능성을 경고하였다. 또한 유럽식품안전청(European Food Safety Authority, EFSA)이 2021년 5월 nano-TiO₂를 식물 첨가물로 사용하기에는 안전하지 않다는 발표를 했으며(Younes et al., 2021) EU에서는 nano-TiO₂를 흡입 발암성

물질로 분류하여 식품 첨가물 사용을 금지하였다(European Union, 2008).

하수처리장에서 배출되는 슬러지와 방류수는 환경으로 nano-TiO₂를 배출하는 주요 방출원으로(Kiser et al., 2010; Zhou et al., 2019; Li et al., 2020) 유역 내 하수처리장을 포함한 nano-TiO₂의 순환관계와 배출량 파악을 위해 하수처리장의 유입되는 nano-TiO₂의 단위공정별 제거율과 거동특성에 대한 이해가 필요하며, 이에 하수처리공정 내 미세입자의 거동 및 제거 예측모델의 개발을 통해 nano-TiO₂와 같은 공학적 미세입자의 효율적인 관리방안을 도출할 필요가 있다. 수중 미세입자 거동 및 제거효율 예측에 관한 모델링 연구는 국내의 경우 초기단계로서 하수관망에서 nano-TiO₂의 동종 응집, 이종응집, 침전 및 재부상 기작을 모의할 수 있는 SWNano 모델 개발이 최근에 국내에서 수행된 대표적인 연구로 파악된다(Kim et al., 2019). 국외의 경우 2000년대 후반부터 미세입자에 대한 환경매체별 노출수준 예측과 평가를 목표로 한 미세입자 거동 예측 연구가 활발히 수행되고 있다. 미세입자 거동 예측 모델은 수환경내 미세입자의 거시적인 물질흐름을 파악하기 위한 Material Flow Analysis Model(MFAMs)과 환경매체내 및 매체 간 이동, 분배 및 노출수준 평가를 목적으로 하는 Environmental Fate Model(EFMs)의 범주로 나뉘며 EFMs는 다시 Multimedia Compartmental Models(MCMs)와 Spatial River/Watershed Models(SRWMs)로 구분할 수 있다(Suhendra et al., 2020). 이렇듯 기존의 대부분의 미세입자 모델은 자연환경 내에서의 미세입자 거동에 중점을 두고 있으며, 하수처리장에서의 미세입자 거동에 관련된 연구사례는 상대적으로 적다. Gottschalk 등(2009)과 Henderson 등(2009)이 MFAM 모델을 이용한 하수처리시설로의 유입부하량과 유출부하량을 거시적으로 산정하는 연구를 수행한 바 있지만 하수처리장 내 공정별 특성에 따른 미세입자 거동 및 제거효율 예측에 대한 연구는 국내외적으로 미흡한 실정이다.

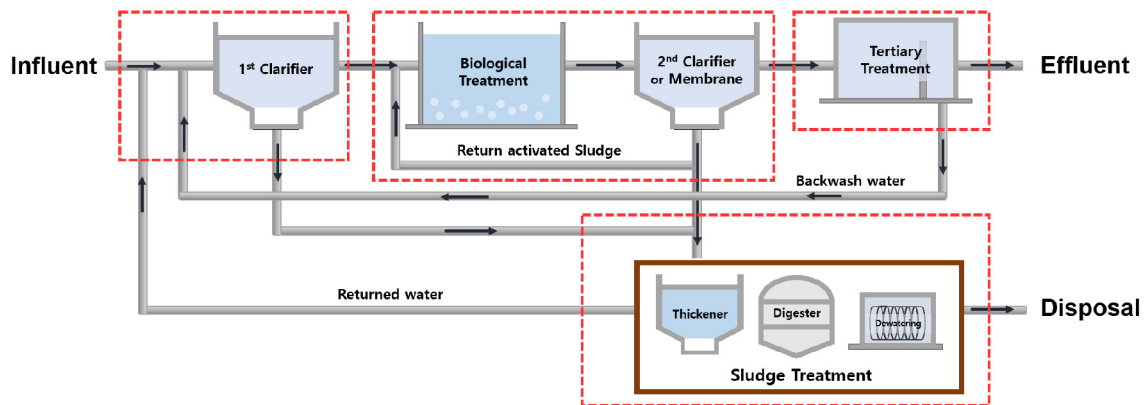


Fig 1. Schematic diagram of a typical WWTTP. Dashed line rectangles indicate the control volumes setup to develop water and mass balance equations for individual unit processes

본 연구는 하수처리장의 공정 특성 및 운전조건에 따른 nano-TiO₂ 제거효율 예측을 위한 모델 개발을 목표로 하였다. 하수처리 단위공정 내 nano-TiO₂ 거동은 부유성고형물(Suspended Solids, SS)과의 부착(이종응집)만을 고려하며 정상상태에서의 nano-TiO₂ 유입 및 유입부하를 산정함으로써 처리장내 미세입자의 물질흐름 분석 및 제거효율을 간편하게 산정할 수 있도록 하였다. 또한 모델 구동의 편의성과 공정간 물질흐름에 대한 시각적 분석이 용이하도록 엑셀 환경의 사용자 인터페이스를 제작하였다. 개발 모델을 사용하여 고형물체류시간(solid retention time, SRT)에 따른 nano-TiO₂ 제거효율 초기 모의를 수행함으로써 하수처리장 운전조건이 미세입자 제거효율에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 연구방법

2.1 하수처리장 내 nano-TiO₂ 입자의 주요 거동 특성

본 연구에서의 미세입자 모의는 활성슬러지공법 기반의 하수처리공정을 대상으로 하였다. 일반적으로 사용하는 활성슬러지공법 기반 하수처리의 단위공정으로는 침사조, 1차침전조, 생물반응조, 2차침전조의 수처리계통의 공정과, 농축조, 소화조, 탈수조 등으로 구성된 슬러지처리계통의 공정이 있으며(Radenović, J. et al., 2009), 수질기준 달성을 위해 총인처리공정, 소독/산화 공정 등 고도처리 공정을 선택적으로 설치한다. 각 단위공정에서의 미세입자 거동기작은 일반적인 수환경에서 일어나는 거동기작으로 설명된다. 수환경에서 미세입자의 대표적인 거동기작은 이종응집(부착 포함), 동종응집, 용해, 변환 등이 있으며, 수환경 시스템의 특성에 따라 지배적인 거동기작은 달라질 수 있다(de Klein et al., 2016; Quik et al., 2014). 이종응집은 수계 미세입자 제거를 위해 고려하여야 할 중요한 거동기작이다(Quik et al., 2014). SS의 농도가 높은 하폐수에서 미세입자의 이종응집(SS에의 부착)은 신속하게 일어나며 특히 nano-TiO₂는 다른 미세입자에 비해 이종응집이 빠르게 진행되기 때문에(Zhou et al., 2015) 본 연구에서는 nano-TiO₂가 하수처리 단위공정 내에서 즉시 이종응집이 완료된 평형상태임을 가정한다. 동종응집은 수중 미

세입자의 농도가 수십 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 낮을 때 응집 속도가 수일이 걸릴 정도로 매우 느리게 일어나는 것으로 알려져 있다(Quik et al., 2014). 일반적으로 하수내 미세입자의 농도는 수십 $\mu\text{g/L}$ 수준이며, 활성슬러지 공정에서의 수리학적체류시간은 대부분 12시간 이내로 하수처리장으로 유입된 미세입자의 동종응집이 일어나기까지 필요한 시간에 비해 공정별 체류시간이 짧으므로(Kim et al., 2005) 동종응집은 미세입자의 제거 기작으로 고려하지 않았다. 하수처리장에서 미세입자는 생물반응조의 호기성 생물공정과 소독/산화공정에서 표면산화 및 용해 등에 의해 입자의 변환이 가능하며 혐기성소화, 슬러지 처리공정에서 황화반응에 의해 표면특성이 변할 수 있다(Wang et al., 2017). 그러나 nano-TiO₂는 용해도가 매우 낮아 자연 상태에서 이온형태가 아닌 고체상으로 존재하며 하수처리 과정에서 용해되거나 변환되지 않으므로(Kiser et al., 2009) 본 연구에서는 SS와의 부착만을 nano-TiO₂ 미세입자의 거동기작으로 고려하고 침사조와 소독/산화 공정은 nano-TiO₂의 제거에 영향이 적은 공정으로 판단하여 모델 하수처리공정 구성에서 제외하였다.

2.2 하수처리 공정 구성 및 공정별 모델식 수립

2.2.1 단위공정별 거동기작을 고려한 모델 기본가정

모델은 4개의 수처리공정(1차침전지, 생물반응조, 2차침전지/막분리, 총인처리시설)과 하나의 슬러지처리공정으로 구성하였으며 2차침전지와 막분리공정의 경우 시뮬레이션 시 선택적으로 반영하도록 구성하였다. 각 단위공정에서 nano-TiO₂는 SS에 부착된 형태 또는 수중에 독립적으로 부유하는 형태로 존재하며, 대부분 공정에서 nano-TiO₂는 SS에 부착된 형태로 SS의 제거와 함께 제거되도록 하였다. 슬러지처리공정에 포함된 개별적인 단위공정을 고려할 경우 추후 모니터링을 통한 모델의 검증에 어려움이 있으며 슬러지처리공정은 유출수에서의 수계 미세입자 농도 관리에 직접적인 영향 요인이 아니므로 세 개의 슬러지 처리공정을 하나의 슬러지 처리공정으로 통합하여 모델에 반영한다. 모델에서의 각 공정구성 및 미세입자의 물질흐름을 그림 1에 도시하였다.

본 모델에서는 SS(또는 mixed liquor suspended solids,

Table 1. Unit processes notations, parameters, and variables used in the model

Abbreviation		Description	unit
Notation of Unit Process	S1	Primary Clarifier / Settling tank	–
	B	Biological Treatment	–
	S2	Secondary Clarifier / Settling tank or membrane	–
	S3	Tertiary treatment	–
	ST	Sludge Treatment	–
Design Parameters	SRT	Sludge retention time	d
	HRT _d	Design hydraulic retention time	h
	Q _{RAS}	Returned sludge flow	m ³ /d
	Q _{WAS}	Wasted sludge flow	m ³ /d
	Q _{ST}	Returned flow	m ³ /d
	V _B	Bioreactor volume	m ³
	R	Recycled sludge ratio	–
State Variables	X	MLSS concentration in bioreactor	mg/L
	X _e	Effluent SS concentration	mg/L
	SS	Concentration of suspended solids	mg/L
	n _t	Total nano-TiO ₂ concentration	μg/L
	n _w	nano-TiO ₂ particle concentration in water phase	μg/L
	n _{ss}	nano-TiO ₂ concentration in solid phase	μg/L
	q _{ss}	nano-TiO ₂ concentration attached to solids	μg/mg
	S ₀	BOD ₅ concentration in the bioreactor inflow	mg/L
Microbial kinetic coefficients	S	BOD ₅ concentration in the bioreactor outflow	mg/L
	Y	Microbial yield	g cell/g BOD ₅
Sludge characteristics	k _D	Decay coefficient	1/d
	w	Water content of sludge	–
	γ	Specific gravity of sludge	–
	f _{Xv}	Ratio of MLVSS and MLSS	–
Performance parameters	K _d	Apparent solid-water partition coefficient of nano-TiO ₂	L/mg
	E	Removal efficiency of suspended solids in a unit process	%
	e	Removal efficiency of nano-TiO ₂ in a unit process	%

MLSS)와의 부착만을 고려하여 유입수와 유출수에 의한 물질 수지방정식으로 모델식을 구성하였다. 즉 물질수지방정식 수립시 액상에서의 미세입자 농도를 상태변수로 하고 부착 기작의 반응을 위한 고-액상 간 겔보기분배계수(K_d)를 매개변수로 포함한다(Gschwend and Imboden, 2016; Ternes et al., 2004). 모델에 고려한 공정과 모델식 수립 시 이용한 변수를 표 1에 정리하였다.

2.2.2 단위공정별 모델식 수립

모델식을 유도하기 위하여 각 공정별 검사체적을 설정하고 (그림 1) 유량, SS 및 nano-TiO₂에 대한 물질수지방정식을 수립하였다. 그림 2에 각 단위공정에서 물수지 및 nano-TiO₂와 SS 물질수지 방정식을 단순화하여 나타냈다. 각 공정에서는 SS에 부착된 nano-TiO₂ 농도(n_{ss})와 수중에 독립적으로 존재하는 nano-TiO₂ 농도(n_w)를 상태변수로 하여 해당 공정에서의 총 유입 및 유출 nano-TiO₂ 부하량이 평형을 이루도록 모델식을 구성하였다. 모델식은 유입수와 슬러지, 역세수 등

을 포함한 유입 및 유출 부하의 평형을 가정하여 K_d 를 매개변수로 적용하여 수립하였다. 총인처리시설의 화학적 응집과 흡착에 따른 미세입자 제거는 총 nano-TiO₂의 제거효율로만 산정하도록 하였다.

1차침전지의 수리학적체류시간(Hydraulic retention time, HRT)은 일반적으로 2~4시간으로 체류시간 내 nano-TiO₂의 동종응집 침전이 가시적으로 일어나지 않는다. 따라서 nano-TiO₂는 유입수내 SS에 흡착된 형태로만 침전 제거됨을 가정하며 하수관로를 통해 1차침전지에 도달하기 전 SS와 이종응집(부착)이 완료된 평형상태임을 가정하므로 침전지내에서 고-액상 간 nano-TiO₂ 재분배는 일어나지 않는 것으로 가정한다.

생물반응조 내 활성슬러지(MLSS)와의 흡착 평형은 순간적으로 발생하며 활성슬러지와 흡착평형 이외 다른 거동기작은 상대적으로 미미하다고 가정하여 K_d 를 적용해 물질수지방정식을 수립하였다. 본 모델에서는 정상상태 모델을 구축하는 것을 목적으로 반송슬러지에 의한 슬러지 흡착 미세입자 농도나 거동에 변화가 없음을 가정한다.

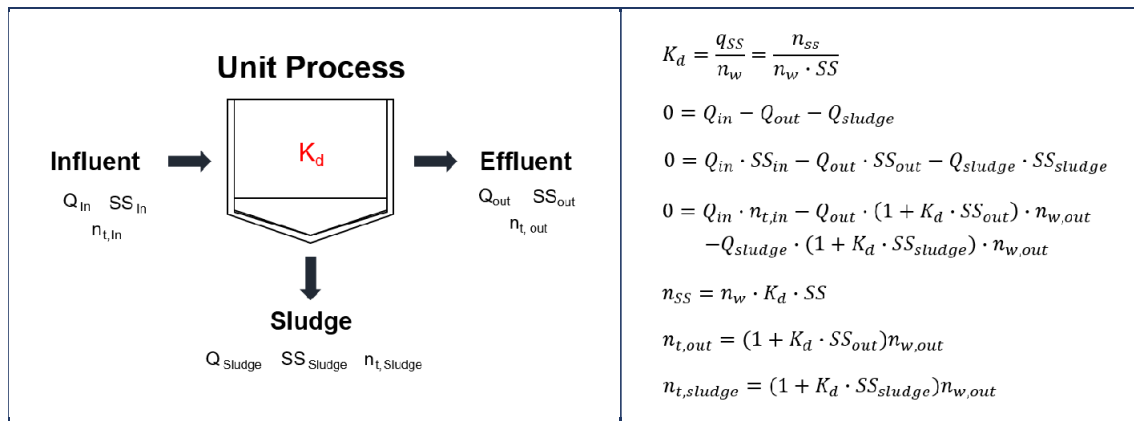


Fig. 2. Simplified material flow diagram for a unit process removing nano-TiO₂ attached on SS

2차침전지 또는 막분리공정의 경우 1차침전지와 마찬가지로 고-액상 간 nano-TiO₂의 재분배는 일어나지 않음을 가정한다. 막분리공정은 침전지와 달리 수중에 독립적으로 존재하는 nano-TiO₂의 제거가 가능하므로 수중에서의 nano-TiO₂ 처리효율($e_{w,ss}$)을 조정하여 침전조와 막분리 두 공정의 선택적인 적용이 가능하도록 구성하였다.

최종 유도된 nano-TiO₂의 정상상태 모델식은 식 1~3과 같다.

$$[Q_{S1} \cdot (1 + SS_{S1} \cdot K_{d,S1}) + (Q_{w,slid1} + 10^3 \cdot L_{slid1} \cdot K_{d,S1})] \cdot n_{w,S1} - (Q_{S2} - Q_{out} \cdot (1 + e_{w,S2}/100) \cdot (1 + X_e \cdot K_{d,S2}) \cdot n_{w,S2} - Q_{ST} \cdot (1 + SS_{ST} \cdot K_{d,ST}) \cdot n_{w,ST} = Q_m \cdot n_{t,in} \quad (1)$$

$$Q_{S1} \cdot (1 + SS_{S1} \cdot K_{d,S1}) \cdot n_{w,S1} + \frac{Q_B - Q_{S2} \cdot (1 + e_{w,S2}/100) + (Q_B - Q_{S2} \cdot (1 - E_{S2}/100) \cdot X \cdot K_{d,B})}{Q_R + Q_{WAS}} - Q_B \cdot (1 + X \cdot K_{d,S2}) \cdot n_{w,B} = 0 \quad (2)$$

$$(Q_{w,slid1} + 10^3 \cdot L_{slid1} \cdot K_{d,S1}) \cdot n_{w,S1} + \frac{Q_B - Q_{S2} \cdot (1 + e_{w,S2}/100) + (Q_B - Q_{S2} \cdot (1 - E_{S2}/100) \cdot X \cdot K_{d,B})}{Q_R + Q_{WAS}} \cdot n_{w,B} - [(Q_{w,dis} + 10^3 \cdot L_{dis} \cdot K_{d,ST}) + Q_{ST} \cdot (1 + SS_{ST} \cdot K_{d,ST})] \cdot n_{w,ST} = 0 \quad (3)$$

여기서, Q_{S1} = 1차침전지 유출 유량[m³/d], Q_{S2} = 2차침전지 유출 유량[m³/d], $Q_{w,slid1}$ = 생슬러지내 물유량[m³/d], Q_R = 반송슬러지 유량[m³/d], Q_m = 1차침전지 총 유입 유량[m³/d], Q_{WAS} = 잉여슬러지 유량[m³/d], Q_{ST} = 반류수 유량[m³/d], Q_B = 생물반응조 유출 유량[m³/d], Q_{out} = 하수처리장 최종 유출수 유량[m³/d], $Q_{w,dis}$ = 최종 처분 슬러지내 물 유량[m³/d], SS_{S1} = 1차침전지 SS 농도[mg/L], X = 생물반응조 MLSS농도[mg/L], X_e = 2차침전지 SS농도[mg/L], SS_{ST} = 반류수 SS 농도[mg/L], $K_{d,S1}$ = 1차침전지 걸보기분배계수[L/mg], $K_{d,S2}$ = 2차침전지 걸보기분배계수[L/mg], $K_{d,B}$ = 생물반응조 걸보기분배계수[L/mg], $K_{d,ST}$ = 슬러지처리공정 걸보기분배계수[L/mg], L_{slid1} = 생슬러지 부하량[kg/d], L_{dis} = 최종처분 슬러지 부하량[kg/d], $n_{w,S1}$ = 1차침전지 수중 nano-TiO₂ 농도[μg/L], $n_{w,B}$ = 생물반응조 수중 nano-TiO₂ 농도[μg/L], $n_{w,S2}$ = 2차침전지 수중 nano-TiO₂ 농도[μg/L],

$n_{w,ST}$ = 슬러지처리공정 수중 nano-TiO₂ 농도[μg/L], $n_{t,in}$ = 유입수 총 nano-TiO₂ 농도[μg/L], $e_{w,S2}$ = 총인처리시설에서의 수중 nano-TiO₂ 제거효율[%], $e_{w,S2}$ = 2차침전지에서의 수중 nano-TiO₂ 제거효율[%], E_{S2} = 2차침전지에서의 SS농도 제거효율[%]이다. 그림 2에 보인 바와 같은 유량수지식과 SS 물질수지식을 통해 각 공정의 유출입 유량과 SS농도 및 부하량 결정 후 상기 모델식 1~3을 이용하여 각 공정별 nano-TiO₂의 유출입 유량과 부하를 계산할 수 있다. 상기 식 1~3은 Gauss-Elimination을 이용하여 1차침전지와 생물반응조, 슬러지처리시설에서의 수중 nano-TiO₂ 농도를 구한 후 $K_{d,ss}$ 을 이용하여 SS에 부착된 nano-TiO₂와 총 nano-TiO₂농도를 계산한다.

2.3 엑셀환경 미세입자 물질흐름모델 개발

하수처리장내 nano-TiO₂ 부하의 공정간 이동을 간편하게 분석할 수 있도록 MS Excel 내 개발자 도구에서 제공하는 Visual Basic for Applications(VBA)를 이용하여 모델 구동을 위한 사용자 환경('미세입자 물질흐름 모델')을 개발하였다. 엑셀환경의 미세입자 물질흐름모델에서는 입력변수에 대한 설명을 포함하여, 변수 입력창과, 입력변수를 이용하여 계산한 공정별 nano-TiO₂의 농도와 부하량 및 제거효율을 계산하여 공정별 유출입 부하, 농도 및 제거효율을 시각적으로 표출할 수 있도록 하였다. 하수처리장에서 nano-TiO₂ 미세입자의 제거효율은 SS에 부착되어 제거되는 nano-TiO₂와 총 nano-TiO₂의 제거효율 두 가지를 출력하도록 한다.

2.4 미세입자 물질흐름모델 구동 및 기초 시뮬레이션

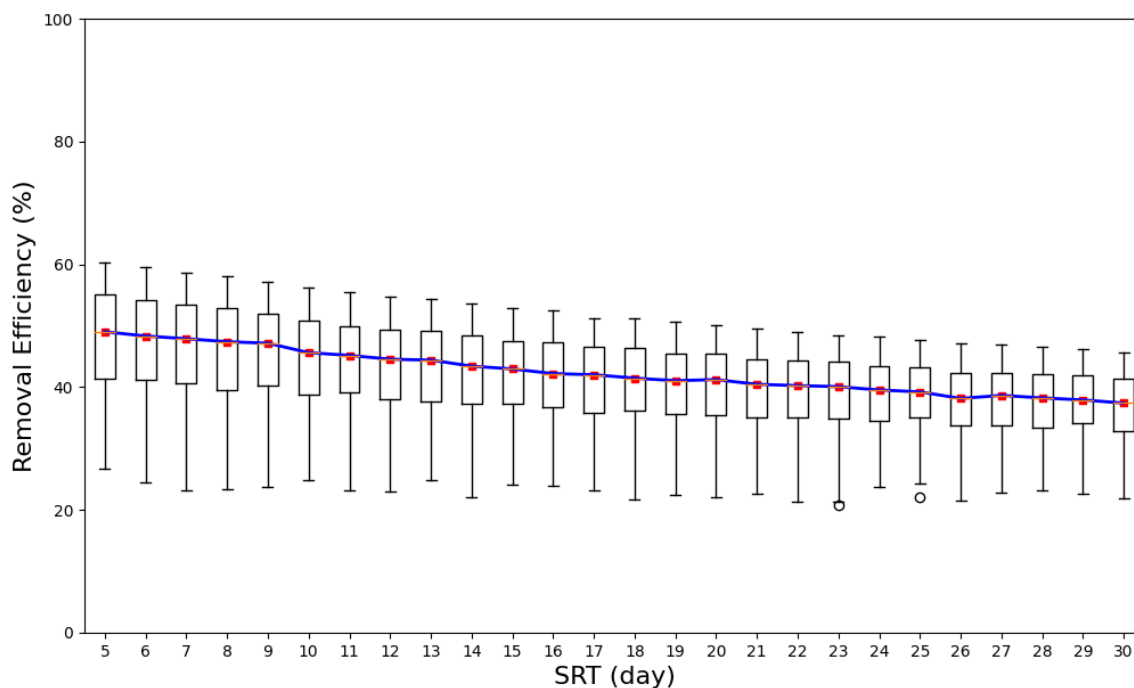
하수처리장의 운전조건 변화에 따른 nano-TiO₂의 제거효율을 비교 분석함으로써 nano-TiO₂를 보다 효과적으로 제어하기 위한 처리장 운전조건 도출이 가능하다. 개발 모델에서 nano-TiO₂는 주로 MLSS에 부착되어 최종 처분되는 방식으로 제거되므로 SRT가 nano-TiO₂의 제거에 중요한 영향을 주는 운전인자로 판단된다(Clara et al., 2005). 따라서 본 연구에서는 실제 하수처리장에서의 모니터링을 통한 충분한 실측값이 축적되기 이전 단계에서의 사전 연구로서 하수처리장

Table 2. Ranges of K_d and SRT in the preliminary simulation

Symbol	Unit	Range
$K_{d,S1}$	L/mg	0.010 ~ 0.131
$K_{d,B}$	L/mg	0.001 ~ 0.013
$K_{d,ST}$	L/mg	0.001 ~ 0.013
SRT	d	5 ~ 30

Table 3. Input variables in the preliminary simulation

Symbol	Unit	Value	Symbol	Unit	Value
Q_{in}	m ³ /d	40000	f_{XV}	—	0.8
Q_{sld3}	m ³ /d	2500	E_{S1}	%	30
Q_{ST}	m ³ /d	1000	E_{S3}	%	40
SS_{in}	mg/L	150	E_{ST}	%	40
SS_{sld3}	mg/L	40	γ_{sld1}	—	1.025
SS_{ST}	mg/L	200	γ_{sld2}	—	1.02
S_0	mg/L	150	γ_{dis}	—	1.05
S	mg/L	5	w_{sld1}	—	0.96
$n_{t,in}$	μ g/L	20	w_{sld2}	—	0.99
X_e	mg/L	10	w_{dis}	—	0.75
HRT _d	h	8	Y	g cell/g BOD ₅	0.6
R	—	0.3	k_D	1/d	0.06

Fig. 3. Relationship between SRT and nano-TiO₂ Removal Efficiency

생물공정의 SRT에 따른 nano-TiO₂의 제거효율 변화를 Monte Carlo Simulation을 통해 모의해 보았다. 각 공정별 K_d 값은 적정 범위 내 등분포로 가정하고 무작위 샘플링을 통해 얻은 공정별 K_d 값 세트를 적용하여 1000번의 반복 모의를 수행함으로써 SRT에 따른 제거효율 분포를 얻었다. 1차침전지와 생물반응조에서의 적정 K_d 값의 범위는 OECD(2021)에서 권고하고 있는 나노물질 흡착 실험방법에 의거하여 1차슬

러지와 생슬러지를 이용한 실험실 예비 흡착 실험결과에 기반하여 설정하였고(표 2), 슬러지처리계통에서의 K_d 값은 생물반응조와 동일한 범위를 가진다고 가정하였다. 총인처리공정의 경우 nano-TiO₂ 제거효율에 대한 실측값이 존재하지 않아 금번 모의에서는 제외하였다. 실험결과에 기반한 공정별 K_d 값의 시뮬레이션 범위와 SRT 범위는 표 2에 나타냈으며 nano-TiO₂ 제거효율 모의 시 사용한 입력변수 값을 표 3에 명시하였다.

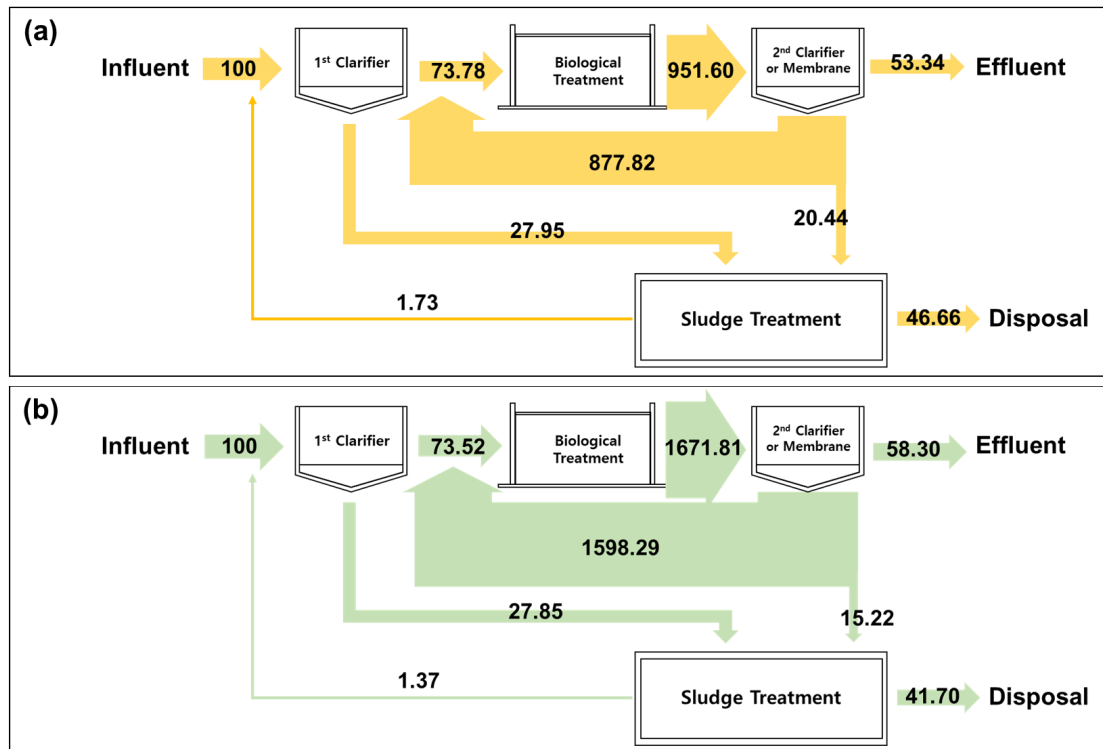


Fig. 4. Nano-TiO₂ mass flow diagram in a WWTP at (a) SRT = 10 d, and (b) SRT = 20 d

3. 연구결과

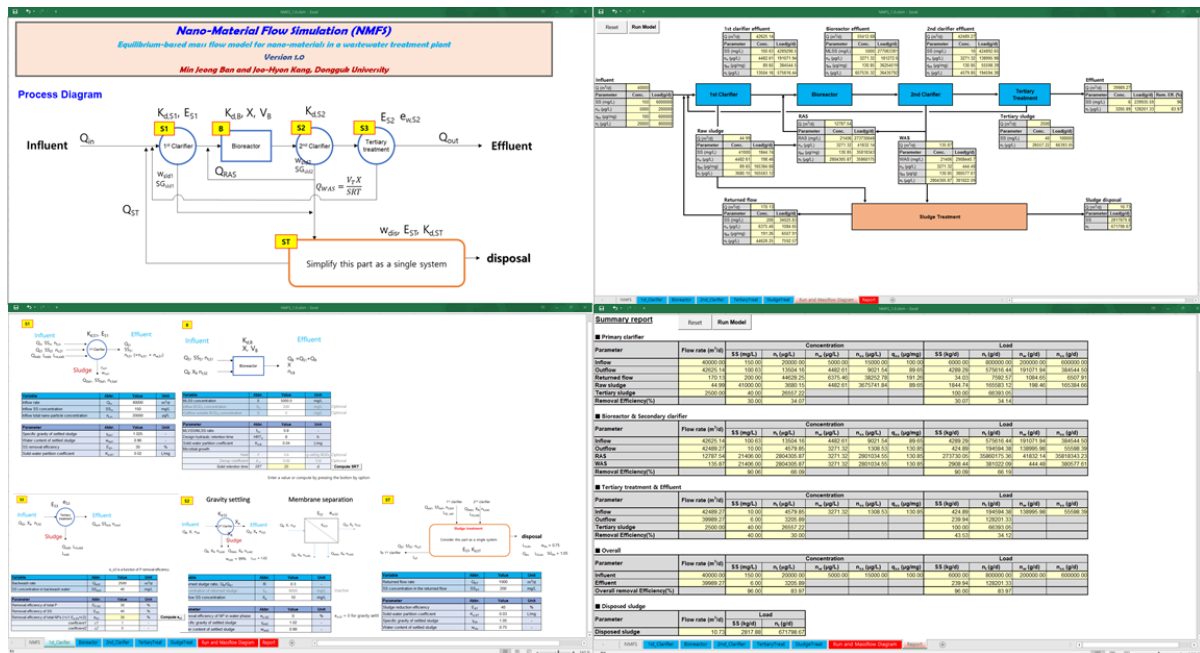
3.1 생물반응조 SRT에 따른 nano-TiO₂ 제거효율

그림 3은 1차침전조와, 생물반응조, 슬러지공정의 K_d 값을 표 2의 범위에서 무작위로 추출하여 반복 시뮬레이션 하였을 때 SRT 변화에 따른 nano-TiO₂ 제거효율의 변화를 나타낸 그림이다. MLSS에의 부착은 nano-TiO₂ 미세입자 제거에서 중요한 기작이며(Park et al., 2013) 이는 SRT의 증가에 따라 nano-TiO₂ 제거효율이 감소하는 것에서 확인할 수 있다. SRT가 증가하여 처리장으로부터 최종 처분 배출되는 슬러지의 양이 감소함에 따라 슬러지에 부착되어 제거되는 nano-TiO₂의 양도 함께 감소하기 때문이다. 제거효율은 전 범위의 SRT에서 20% 이상의 제거효율을 유지하고 있으며 SRT가 작을수록 제거효율은 상승하였으나 불확실성 또한 증가하였다. 이는 SRT가 작을수록 nano-TiO₂의 제거효율이 K_d 값에 큰 영향을 받음을 시사한다. SRT 10일 이상에서 nano-TiO₂ 평균 제거효율이 45%이하로 내려가고 그 이후로는 SRT 변화에 의한 제거효율 변동이 비교적 작음을 확인할 수 있다. 따라서 충분한 질산화가 필요하여 비교적 긴 SRT가 요구되는 처리장의 경우 nano-TiO₂ 미세입자의 충분한 제거가 어렵기 때문에 총인처리 시설과 같은 후속처리공정에서 추가적인 nano-TiO₂ 제거가 중요함을 알 수 있다. 또한 1차침전지를 포함한 생물학적 처리공정을 통해 평균적으로 37% 이상의 nano-TiO₂ 제거가 가능한 것으로 나타났다. 그러나 보다 정확한 시뮬레이션을 위해서는 실제 하수처리장에서의 모니터

링 자료 확보를 통한 모델의 추가적인 검증이 필요할 것으로 판단된다.

3.2 하수처리장내 nano-TiO₂ 물질흐름 분석

표 3에 기술한 모델의 기본값과 표 2에서 공정별 K_d 의 범위의 평균값을 이용하여 SRT 10일과 20일 각각의 조건에서 하수처리장 내 nano-TiO₂ 물질 흐름을 시뮬레이션하여 비교해 보았다. 평균 K_d 값에서 하수처리장 최종 유출수의 nano-TiO₂ 농도는 SRT 10일 조건에서 유입농도의 53.3%, 20일 조건에서 유입농도의 58.3%로 다량의 nano-TiO₂입자가 제거되지 않고 유출수를 통해 수계로 배출된다. 반송슬러지와 함께 유입되는 nano-TiO₂에 의해 생물반응조에서 nano-TiO₂ 부하는 급격하게 증가하며 2차침전지에서 슬러지와 함께 침전되어 슬러지의 최종 처분에 따라 처리장으로부터 최종 배출된다. 생물반응조에서 긴 SRT를 운전조건으로 이용하는 경우 생물반응조 내 MLSS 농도는 높은 값에서 유지되어야 한다. 따라서 SRT 10일에 비하여 SRT 20일 조건에서 잉여슬러지 형태로 방류되는 슬러지 부하는 감소하여 하수처리장에서 슬러지에 부착되어 제거되는 nano-TiO₂ 입자의 제거효율 또한 감소한다. 따라서 nano-TiO₂의 제거효율을 높이기 위해 짧은 SRT 조건으로 운전하거나, 긴 SRT가 요구되는 하수처리장의 경우 슬러지에 부착되어 축적되는 nano-TiO₂ 처리 방안을 모색, 또는 총인처리공정 등 후속공정에서의 nano-TiO₂ 제거가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다. 모의 결과 반류수를 통해 처리장 앞단으로 전달되는 nano-TiO₂의 부하는 상대적으로 미미하여 반류수내 미세입자 관리의 중요성은

Fig. 5. MS Excel-based user interface of the nano-TiO₂ material flow model

상대적으로 낮은 것으로 나타났다.

3.3 엑셀환경 통합공정 SW

그림 5에 본 연구에서 개발한 미세입자 물질흐름모델 (Nano-Material Flow Simulation, NMFS)의 사용자 인터페이스 화면을 나타내었다. NMFS는 8개의 작업시트로 구성하였다. 모델 식 계산은 MS Excel에 내장된 언어인 VBA를 이용하여 수행하였다. 'NMFS'시트는 공정도와 변수 설명을 포함하고 있으며, '1st_Clarifier', 'Bioreactor', '2nd_Clarifier', 'TertiaryTreat', 'SludgeTreat'시트는 1차침전지, 생물반응조, 2차침전지, 총인처리시설, 슬러지처리시설에서 개별 공정의 평형상태에서 물질흐름도와 표 2 및 표 3의 변수에 대한 값 입력이 가능하도록 화면을 구성하였다. 'Run and Massflow Diagram' 시트에서는 이전 시트에서의 입력값을 이용하여 하수처리 공정별 nano-TiO₂ 농도 및 부하량과 제거효율을 계산하는 실행버튼을 포함하여 하수처리공정도의 형태로 계산한 결과를 출력한다. 'Report'시트에서는 단위공정별 제거효율을 보고서 형태로 출력하도록 구성하였다. 'Report'시트에서는 앞의 시트와 마찬가지로 입력값을 이용한 계산이 가능하도록 하는 실행버튼을 포함하며, 단위공정별로 nano-TiO₂의 수계 내 존재 상태인 수중 농도와 슬러지에서의 부착상태에서의 농도, 각 상태에서의 부하량 및 제거효율값을 보고서 형태로 출력하도록 구성하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 하수처리장내 nano-TiO₂ 제거효율 예측과 처리장내에서의 물질흐름 분석을 위한 모델링 방법론을 새롭게 제안하고 제안된 모델의 구동을 위한 엑셀기반 플랫폼

(NMFS)을 개발하였다. 하수처리장을 1차침전지, 생물반응조, 2차침전지(또는 막분리), 총인처리시설 및 슬러지처리공정 등 5개 공정으로 구분하여 정상상태에서의 물질수지식을 기반으로 모델식을 구성하였으며 각 공정내 nano-TiO₂의 거동 기작으로 이종응집(SS와의 부착)만을 고려하여 걸보기분배계수를 매개변수로 적용하였다. 개발 모델을 이용한 사전 연구로서 하수처리장 주요 운전인자인 SRT에 따른 nano-TiO₂ 제거효율을 모의함으로써 그 영향을 분석하여 보았다. 모의 결과 SRT의 증가에 따라 처리장으로부터 최종 배출되는 슬러지의 양이 감소하여 수중에서의 nano-TiO₂의 제거효율 또한 감소하는 것으로 나타났다. 이는 완전 질산화를 목적으로 하는 경우와 같이 충분한 SRT가 요구되는 처리장에서 nano-TiO₂와 같은 미세입자의 제거효율이 상대적으로 낮으므로 처리장내에서의 총 제거효율을 향상시키기 위해서는 후속공정에서 추가적인 미세입자 관리가 필요할 수도 있음을 시사한다. 본 연구에서는 개발 모델을 이용한 기초시뮬레이션 결과를 제시하였으며, 추후 하수처리장의 공정별 실측자료에 기반한 매개변수 보정과 모델의 불확도 분석 등을 통한 추가적인 검증이 필요하다. 본 연구에서 개발한 모델은 하수처리장 내 공정간 미세입자 부하의 흐름 및 공정별 저감효율 분석이 가능하여 향후 하수처리장에서 nano-TiO₂와 같은 미세입자를 효과적으로 제어하기 위한 처리장 설계 및 운전조건 도출에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 한국환경기술원(하수처리공정 내 미세입자 오염물질 거동 평가 및 제거 예측기술개발-RE202101055)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Cervantes-Avilés, P, Ida, J, Toda, T, Cuevas-Rodríguez, G (2018) Effects and fate of TiO₂ nanoparticles in the anaerobic treatment of wastewater and waste sludge. *Journal of Environmental Management* 222, pp. 227–233.
- Clara, M, Kreuzinger, N, Strenn, B, Gans, O, Kroiss, H (2005) The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* 39(1), pp. 97–106.
- de Klein, JJ, Quik, JT, Bäuerlein, PS, Koelmans, AA (2016) Towards validation of the NanoDUFLOW nanoparticle fate model for the river Dommel, The Netherlands. *Environmental Science: Nano* 3(2), pp. 434–441.
- Georgantzopoulou, A, Almeida Carvalho, P, Vogelsang, C, Tilahun, M, Ndungu, K, Booth, AM, Thomas, KV, Macken, A (2018) Ecotoxicological effects of transformed silver and titanium dioxide nanoparticles in the effluent from a lab-scale wastewater treatment system. *Environmental Sci. Technol.* 52(16), pp. 9431–9441.
- Gottschalk, F, Sun, T, Nowack, B (2013) Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution* 181, pp. 287–300.
- Gschwend, PM, Imboden, DM (2016) *Environmental organic chemistry*, 3rd Edition. John Wiley & Sons.
- Kim, S, Eichhorn, P, Jensen, JN, Weber, AS, Aga, DS (2005) Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environmental Sci. Technol.* 39(15), pp. 5816–5823.
- Kiser, MA, Ryu, H, Jang, H, Hristovski, K, Westerhoff, P (2010) Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass. *Water Res.* 44(14), pp. 4105–4114.
- Kiser, MA, Westerhoff, P, Benn, T, Wang, Y, Perez-Rivera, J, Hristovski, K (2009) Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Sci. Technol.* 43(17), pp. 6757–6763.
- Li, K, Qian, J, Wang, P, Wang, C, Lu, B, Jin, W, He, X, Tang, S, Zhang, C, Gao, P (2020) Effects of aging and transformation of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles on biological phosphorus removal in sequencing batch reactors and related toxic mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* 398, pp. 123030.
- Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) (2021) Study report on a test for removal in wastewater treatment plants of gold manufactured nanomaterials(MN): Activated sludge sorption isotherm. Environment Directorate Chemicals and Biotechnology Committee.
- Park, HJ, Kim, HY, Cha, S, Ahn, CH, Roh, J, Park, S, Kim, S, Choi, K, Yi, J, Kim, Y, Yoon, J (2013) Removal characteristics of engineered nanoparticles by activated sludge. *Chemosphere* 92(5), pp. 524–528.
- Quik, JT, van De Meent, D, Koelmans, AA (2014) Simplifying modeling of nanoparticle aggregation–sedimentation behavior in environmental systems: A theoretical analysis. *Water Res.* 62, pp. 193–201.
- Radjenović, J, Petrović, M, Barceló, D (2009) Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43(3), pp. 831–841.
- Ternes, TA, Herrmann, N, Bonerz, M, Knacker, T, Siegrist, H, Joss, A (2004) A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.* 38(19), pp. 4075–4084.
- Wang, Q, Wei, W, Gong, Y, Yu, Q, Li, Q, Sun, J, Yuan, Z (2017) Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: State of the art. *Science of the Total Environment* 587, pp. 510–521.
- Westerhoff, P, Lee, S, Yang, Y, Gordon, GW, Hristovski, K, Halden, RU, Herckes, P (2015) Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from US wastewater treatment plants nationwide. *Environmental Sci. Technol.* 49(16), pp. 9479–9488.
- Westerhoff, P, Atkinson, A, Fortner, J, Wong, MS, Zimmerman, J, Gardea-Torresdey, J, Ranville, J, Herckes, P (2018) Low risk posed by engineered and incidental nanoparticles in drinking water. *Nature Nanotechnology* 13(8), pp. 661–669.
- Zhou, L, Zhuang, WQ, De Costa, Y, Xia, S (2019) Potential effects of suspended TiO₂ nanoparticles on activated sludge floc properties in membrane bioreactors. *Chemosphere* 223, pp. 148–156.
- Zhou, XH, Huang, BC, Zhou, T, Liu, YC, Shi, HC (2015) Aggregation behavior of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment. *Chemosphere* 119, pp. 568–576.