

# 자철광을 이용한 폐수처리시 응집효율에 미치는 영향

이 영 신

서울시립대학교 환경공학과 박사과정

## Influence of Magnetite Particles on Coagulation in Wastewater Treatment

Young Shin Lee

### ABSTRACT

In this study are investigated to the optimal coagulation conditions and magnetite which was used as coagulation-aids.

To accomplish this study, analysis of water quality, removing turbidity and SS from wastewater were measured with jar-tester.

The results were obtained that waste water requires 10g magnetite, 100mg aluminum sulfate, and pH valuse was 6~9.

### I. 서 론

일반적으로 폐수처리공정에서 침강분리는 중력 침강에 의하여 물보다 무거운 현탁입자를 물에서 분리하는 것으로 폐수처리에서 가장 많이 이용되는 조작의 하나이다.<sup>1)</sup> 침강분리는 크게 3가지로 나누는데 사석이나 모래, 그리고 침니(slit)등의 중력침강과 용존 및 현탁고형물 등을 약품을 첨가하여 물리적 상태를 변경시키는 화학응집에 의한 침강 그리고 활성슬러지 공법의 최종 침전지에서 생물학적 floc 제거 등이 있다.<sup>2)</sup> 이중 화학응집에 의한 폐수처리는 1762년에 발견된 것이데<sup>1)</sup> 그후 폐수처리에 많이 이용되었지만, 용해성 유기물질의 제거율이 낮고, 슬러지 생산량이 많아 생물처

리 방법의 개발과 함께 화학 응집처리방법이 줄어들고 생물처리를 사용했다. 1970년경<sup>3)</sup> 이후에는 화학적 침전을 이용하여 폐수중의 유기 화합물과 영양물(N, P)을 완전하게 제거하는 공정이 개발되어, 생물처리와 함께 사용되도록 고안되었다. 근래에는 화학적 처리와 생물학적 처리를 조합한 공정외에도 화학적 처리시나 생물학적 처리시 발생하는 단점을 개선하기 위한 공정이 개발되고 있다. 이중 Anderson(1978년)<sup>4-10)</sup> 등은 자철광을 이용한 물리-화학적 응집 침전법을 개발하여 화학적 응집 침전시 비경제적인 응집제 사용과 과다한 슬러지 발생 등의 문제점을 극복하였다. Anderson & N. A. Booker<sup>4)</sup> 등은 폐수속의 Colloid물질과 색도물질을 자철광과 소량의 응집제를 이용하여 제거하였고, 또한 이들을 위한 Full Seale의 하수처

리 공정도 고안했다.

Anderson<sup>4)</sup> 등에 의해 고안된 “자철광 응집 침전법(일명 Siro floc이라고도 함)”에서 이용되는 자철광( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )은 자성을 띤 철광석으로 응집제와 함께 폐수에 주입했을 때 응집효과를 높일 수 있을 뿐 아니라 반응시간도 줄일 수 있다. 또한, 폐수내에서 자철광 입자가 응집보조제 역할을 함으로써 기존에 사용된 응집제의 소요량 보다 적은 양을 필요하게 하며, 생산된 슬러지 내에 포함된 자철광 입자는 세척후 전량 회수하므로 배출 슬러지를 최소화 할 수 있다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 자철광에 의한 응집 침전 이론

응집처리에 이용하고자하는 자철광은 비중 5.5의 자성을 띤 철광석이며 철의 제련시에 이용되고 화학식은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 이다.<sup>11,12)</sup> 또한, 불용성이며 단독으로 colloid물질의 흡착능력이 거의 없다. 일반 유기 폐수 중에서 자철광의 반응 메카니즘을 보면 자철광의 마그네틱 에너지를 중심으로 colloid입자와 응집제의 결합체가 플록을 형성하고 이것이 다시 여러 개의 플록들과 결합되어 커다란 입자를 형성하여 침전하게 된다.

결국 자철광은  $\text{Al}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ 의 금속이온의 응집보조제로써 수중 colloid입자와 금속이온간의 결합력을 증대시키는 역할을 한다.

한편,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 colloid입자의 결합은 강하여 재용해가 어려우므로 응집침전물의 재용출할 위험이 적다.

### 2. 응집 이론

폐수중에는 침전으로 처리가 불가능한 고형물들이 존재하는데 이들 고형물들은 부유고형물, 콜로이드성고형물, 용존고형물로 이루어져 있다. 이중 콜로이드성 고형물은 정전기를 띠고 있어 폐수내에서 분산상태를 유지한다. 이때 폐수내 응집제를 주입하면 콜로이드 입자의 zeta potential이 중화되거나 감소되어 입자의 불안정화가 일어나고 Van der Waals' Force가 상대적으로 크게 작용하게 된다. 이렇게 불안정화된 입자들은 서로 결합하여 미소 플록(Micro floc)을 형성한다. 이들

미소 플록은 서로 약하게 결합되어 침전이 불가능하고, 이를 기계적으로 교반을 했을 때 미소 Floc보다 크고 무거운 플록 입자를 형성하여 침전을 쉽게 되도록 한다.<sup>1,14)</sup>

## III. 실험 및 측정방법

### 1. 실험 개요

자철광을 이용한 폐수처리시 최적조건을 구하기 위하여 자철광과 응집제의 주입량에 따른 응집제거 효율을 측정하고 탁도와 SS제거량 비교 및 BOD, COD를 측정하여, 최적 자철광 주입량과 응집제량을 결정한다.

### 2. 시료 및 그 특성

#### 1) 원 수

본 실험에서 사용된 시료는 중량하수처리장의 유입수로 제1공장과 제3공장에서 채취하였으며 시료의 특성은 다음과 같다.

- (1) 위생하수
- (2) 위생하수 + 일반하수
- (3) 급속유입 일반하수
- (4) 완속유입 일반하수

#### 2) 자철광

강원도 양양의 삼미광업에서 채광한 피정광으로 화학식은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 이고 화학성분은 Fe 61.42%, FeO 26.75%,  $\text{SiO}_2$  7.24%, MgO 2.58%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.13%등으로 구성되어 있다. 자철광을 grinding시킨 상태에서 100mesh 이하는 전체 35%였는데 이중  $6\mu\text{m}$ 이하의 크기만을 선택하였다. 선택된 자철광은 0.01N NaOH 용액으로 충분히 세척하여 이 물질을 제거한 후 다시 증류수로 세척하고 50℃ incubator에서 건조시켜 사용하였다.

#### 3) 응집제

폐수처리과정에서 주로 사용된 응집제는 명반( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )이고 명반의 처리효율과 비교하기 위해 철염( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 선택하였다.

### 3. 실험단계 및 측정방법

본 실험에서 실시한 단계와 각각의 측정방법은 Table 1과 같다.

Table 1. 실험단계 및 측정방법

1 단계 : 자철광과 응집제의 최적 투여량	자철광과 응집제의 투여량에 따른 탁도, SS 분석
2 단계 : pH변화에 따른 응집제거율	pH(3, 5, 6, 7, 9)에 따라 폐수특성별 탁도, SS 제거율 비교
3 단계 : 응집제 종류별 제거율 비교	명반 [Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O]와 철염 [FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O]의 탁도, SS, BOD, COD 제거율 비교
4 단계 : 침전시간에 따른 제거율 비교	침전시간(5, 10, 20, 30)에 따른 탁도, SS 제거율 비교

#### IV. 실험결과 및 고찰

##### 1. 자철광과 응집제의 최적 투여량

자철광과 응집제의 최적투여량을 측정하기 위하여 시료를 1/ Beaker에 넣고 자철광 주입전 탁도, SS를 측정하고 주입후 Jar test를 실시했는데 급속교반 5분, 완속교반 10분후 10분동안 정치시켜 분석한 결과 Fig. 1-a, 1-b, 2-a, 2-b와 같다. 자철광 주입량이 10g이고 응집제(명반)의 주입량이 100 mg일때 제거 효율이 가장 좋았고 그 이상 주입할 때는 탁도와 SS가 10g, 100mg 주입시 보다 더 높게 나타났다. 자철광의 경우는 10g이하 일때는

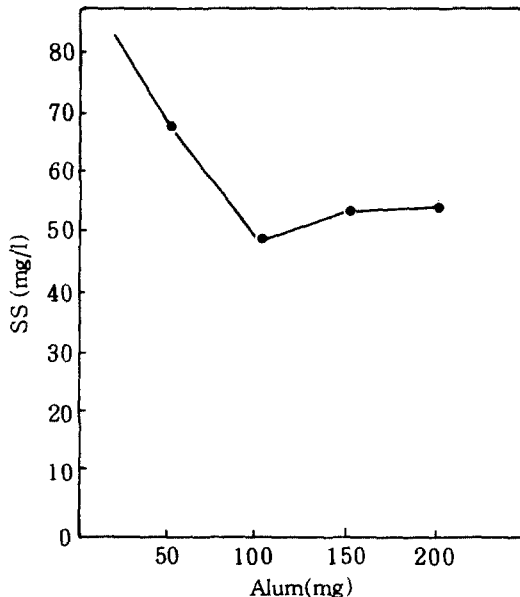


Fig. 1-a. 명반 주입량에 따른 SS제거.

colloid입자와 접촉할 면이 부족하고, 10g 이상 일 때는 접촉면이 너무 많아 응집침전에 관여하지 않고 그대로 침전하는 자철광이 있는 것으로 보인다. 또한 10g에서의 경우는 150rpm의 급속교반으로 전량이 물에서 유동상태에 있다가 응집침전되는 것으로 보인다.

Anderson<sup>5)</sup>의 논문에 의하면 자철광 1%(v/v)과 명반 30mg/l일때 효율이 가장 좋게 나타났다. 또한 pilot<sup>11)</sup> 실험에서는 자철광 1.2%(w/w)와 명반 40mg/l, 고분자전해질 1mg/l를 넣었을 때 효율이 가장 좋았다.

##### 2. pH별 응집제거율

pH별 응집제거율을 보기 위해서 3개의 폐수에

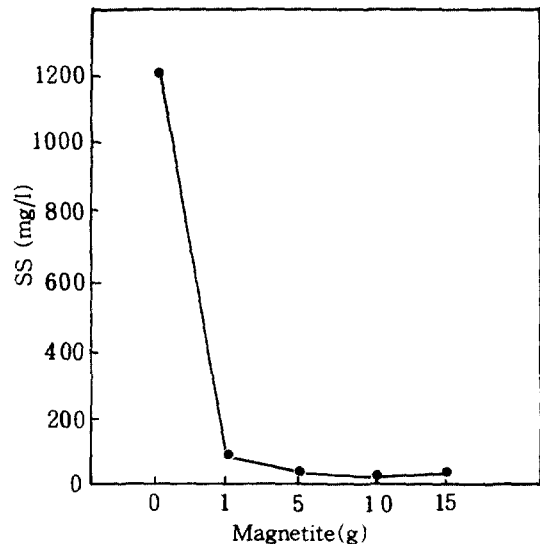


Fig. 1-b. 자철광 주입량에 따른 SS제거.

각각 자철광 10g과 명반 100mg를 넣고 pH 3, 5, 6, 7, 9에서의 Jar test를 응집제거율을 측정 한 결과 Fig. 3-a, 3-b와 같다. 여기서 SS는 pH가 6~9사이에서 3개의 폐수가 모두 잘 제거되었다. 탁도의 경우도 마찬가지로 pH 6~9사이에서 3개의 폐수가 모두 잘 제거되었다.

Kolarik<sup>6)</sup>에 의하면 자철광에 의한 응집침전법은 pH의 영향을 많이 받으며 pH에 의해 용액의 ion강도를 높일뿐 아니라 자철광 표면을 양전하로 증가시킨다고 한다.

### 3. 응집제 종류별 제거율 비교

자철광 10g씩을 2개의 beaker에 넣고 각각 명반 100mg과 철염 100mg을 넣고 jar test를 하여 다음의 Table 2와 같은 결과를 얻었다. 두 응집제의 제거효율은 거의 비슷하나 전반적으로 명반에 의한 처리효율이 좋았다.

Anderson<sup>4)</sup>에 의하면 응집제의 종류에 대한 자철광 응집제거효율을 보면 명반만 사용한 것과 명반과 고분자 전해질을 혼합한 것을 비교하였을 때

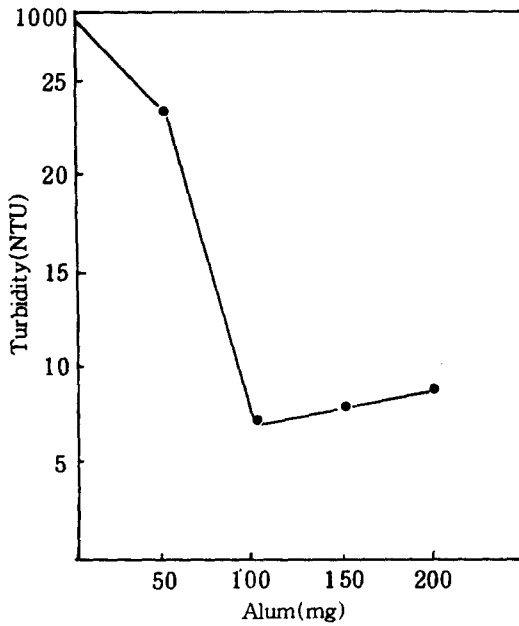


Fig. 2-a. 명반 주입량에 따른 탁도 제거.

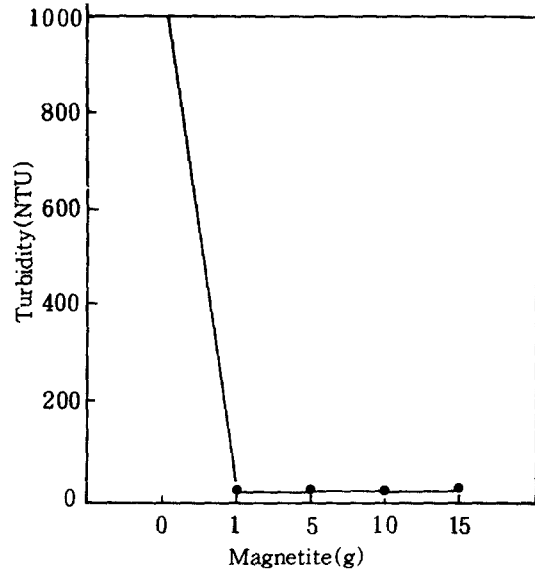


Fig. 2-b. 자철광 주입량에 따른 탁도 제거.

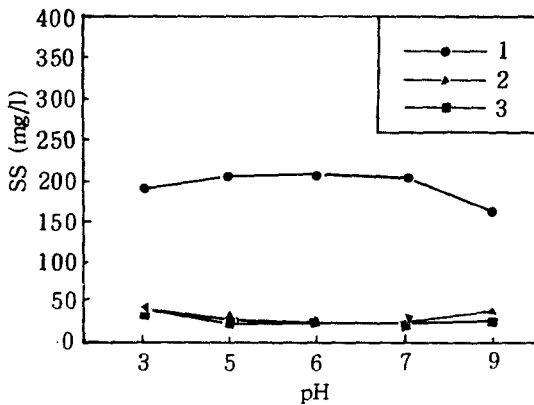


Fig. 3-a. pH 변화에 따른 ss제거.

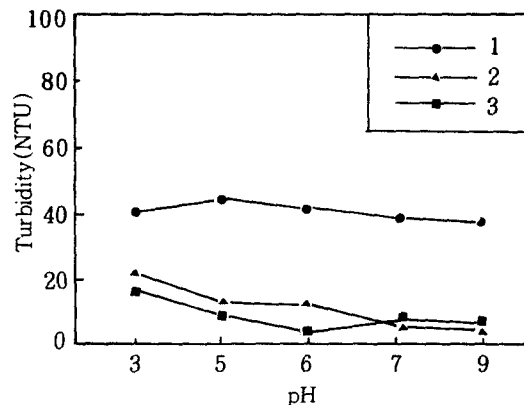


Fig. 3-b. pH 변화에 따른 탁도제거.

혼합한 것의 효율이 약간 높았다고 한다. 고분자 전해질은 자철광 주변에 응집제들이 더욱 잘 붙을 수 있도록 가교역할을 한다고 한다.

#### 4. 침전 시간별 제거효율

침전시간별 제거효율의 경우 자철광 10g을 넣고 응집제 100mg을 넣어 5분간 급속교반, 10분 완속교반 후에 5분, 10분, 20분, 30분 간 정치시켜 탁도와 SS를 측정 한 결과 Fig. 4-a와 4-b를 구하

였다.

탁도와 SS는 모두 5분 정치후 거의 95%이상이 제거되었고, 10분 정치했을 때 제거 효율이 가장 높았다. 그에 비해 20분 후와 30분 후에는 거의 변화가 없었다. 이것은 자철광을 이용한 응집침전 처리는 반응시간이 10분으로 상당히 짧게 나타나며 Anderson<sup>6)</sup>이 다른 화학적 반응시간보다 절반 가량 짧은 반응시간과 침전시간을 요한다고 말한 것과 일치한다.

Table 2. 응집제 종류별 제거율 비교

		1				2			
		a	b	c	d	a	b	c	d
탁도	원수	1000	1000	35	33	60	22	22	22
	명반처리	45	6	7	8	39	2	6	6
	철염처리	45	20	10	10	44	5	7.5	4.5
SS	원수	1207.33	838.33	78.67	76.33	875.33	61.67	23.67	31
	명반처리	100	21	5	3.33	142.75	19.75	20.05	18.75
	철염처리	93	30.67	3.3	6.0	142.75	30.25	21.00	27.00
BOD	원수	258	257.1	75	85	302.4	31.2	49.2	54.9
	명반처리	19.65	48	43	40.5	260.4	15.6	14	10
	철염처리	21.3	58.5	45	30	310.2	14.1	17.4	
COD	원수	1300	710	265	255	939.6	173	138	121
	명반처리	91	60	110		700	59	81	80
	철염처리	600	166	126	170	734	76.6	140	86

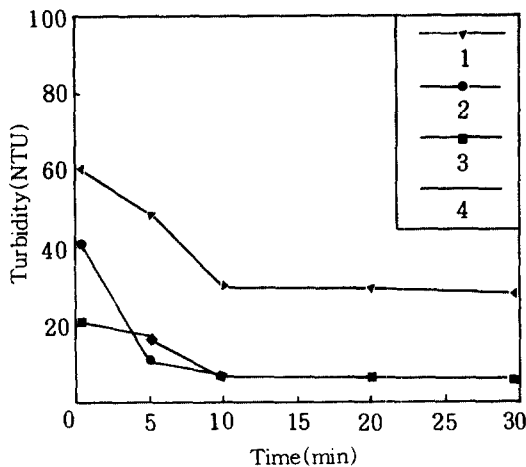


Fig. 4-a. 침전시간에 따른 탁도제거.

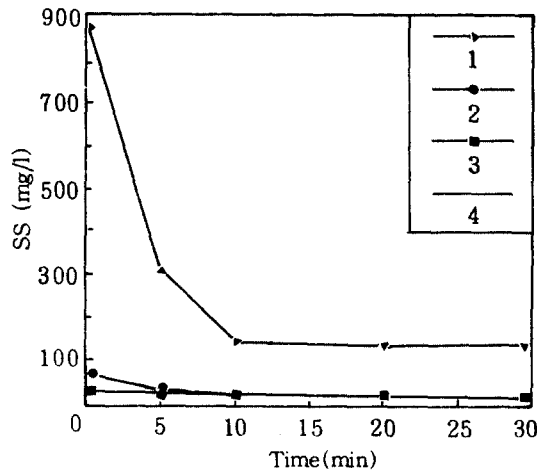


Fig. 4-b. 침전시간에 따른 ss제거율.

Table 3. 각 폐수 특성별 수질분석 결과

항목	pH		Tubidity(NTU)		SS(mg/l)		BOD(mg/l)		COD(mg/l)	
	원 수	처리수	원 수	처리수	원 수	처리수	원 수	처리수	원 수	처리수
a	6.5	7.0	120	40	810	80				
b	6.9	7.1	80	26	650	10	222.2	43.3	603.3	18.3
c	6.9	7.0	55	30	100	5	59.2	42.7	310.8	92.0
d	6.9	7.0	50	20	92	5	83.2	41.2	164.5	91.4
a	7.4	7.1	100	26	722	65	187.5	69	562.9	62.8
b	7.3	7.0	150	6	700	3	205.5	10.8	422.1	56.3
c	6.9	7.0	35	17	97	4	67.5	11	292.3	70.4
d	7.0	7.1	35	10	74	22	67.2	21.5	227.3	75.8
a	7.6	7.2	120	17	959	44	387	258	758.1	494.4
b	7.0	7.1	63	6	292.5	1	150	43.3	758.1	39.5
c	7.2	7.2	58	13	190.5	1	131.6	33	387.3	189.5
d	7.2	7.1	62	8	196	1	-	-	189.5	-
a	7.4	7.0	1000↑	45	1207.3	120	258	196.5	300	91
b	7.4	7.0	1000↑	6	838.3	21	257.1	48	710	60
c	7.2	7.1	35	17	78.7	5	75	50.1	256	110
d	7.2	7.1	33	22	76.3	13.3	75	40.5	255	185
a	7.6	7.2	60	49	875.3	142.8	302.4	260.4	939.6	700
b	7.2	6.9	22	12	61.7	19.8	31.2	15.6	173	59
c	7.2	7.0	22	16	23.7	30.1	49.2	31.2	138	81
d	7.1	7.1	22	7	31	18.8	54.9	34.2	121	97
a	7.8	7.2	1000↑	41	3873	200	900	600	499.6	911.6
b	7.4	7.0	1000↑	17	1216.5	84.3	720	420	204.4	42.6
c	7.2	7.0	35	7	127	58	165	87	157.6	44.8
d	7.2	6.9	50	8	128.7	42	259.5	150	93.7	25.6

5. 자철광을 이용한 폐수 처리시 응집침전 제거율

중량천 유입 하수에 대하여 자철광 10g과 응집제 100mg을 넣고 급속교반 5분, 완속교반 10분 후 10분 정치하여 응집침전으로 인한 제거율을 살펴본 결과 Table 3과 같은 결과를 얻었다.

표에서 보는 것과 같이 짧은 침전시간(10분)과 전체반응시간이 25분인데 불과하고 탁도와 SS가 전반적으로 90%이상 제거됐으며, BOD의 경우 수질상태에 따라 23.84~94.74%의 큰 차이의 제거효율 폭을 보였다. 이것은 자철광에 의한 응집효율이 수질상태에 따라 변화하는 것으로 생각되며, 각수질 특성별 자철광과 응집제의 투입량을 달리하여 측정하는 것이 바람직하다고 생각된다. 또한 COD는 50~96%로 좋은 제거효율을 보였다.

V. 고 찰

본 연구는 자철광을 이용하여 폐수를 처리할때 탁도와 현탁물질의 제거효율과 영향인자, 그리고 처리수의 BOD, COD제거 등을 분석한 결과이다.

1) 수온의 영향에 대한 분석은 특별한 조치를 취하지 않았으며 겨울철(수온 4~12℃)에 시료를 채취하여 측정된 결과를 그대로 분석하였다.

2) 자철광과 응집제의 최적투여량은 자철광 10g과 응집제 100mg일때 탁도, SS 등의 제거율이 가장 좋게 나타났다.

3) pH변화에 따르는 응집침전 제거효율을 중성(pH 6~9)부근에서 비교적 높은 제거효율을 얻을 수 있다.

4) 응집제 종류별 제거효율은 명반( $Al_2 \cdot (SO_4)_3$ )

$318\text{H}_2\text{O}$ )이 철염( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )보다 좋게 나타났다.

5) 침전시간에 대한 제거효율을 정지시간 5분 내에 거의 제거 되었으며, 10분일때 제거효율이 가장 좋았고, 20분과 30분일때는 10분일때와 거의 같았다.

6) 폐수특성에 따른 자철광의 제거효율은 분석 항목(탁도, SS, BOD, COD) 모두 기존화학적 처리시 보다 좋았다.

위의 결과를 종합해보면 자철광을 폐수처리공정에 이용했을때 응집과 침전시간이 단축되고 처리효율도 증가된다. 또한 사용된 자철광은 전량 회수되어 슬러지 발생량을 줄이고, 세척후 재이용으로 처리 비용을 절감할 수 있다.

### 참 고 문 헌

- 1) Metcalf & Eddy Inc. WASTE WATER ENGINEERING : TREATMENT DISPOSAL REUSE, 1979.
- 2) T. D. Reynolds, Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, 1982.
- 3) 김동민, "활성슬러지와 응집침전에 의한 폐수 처리의 비교연구", 고려대학교 대학원, 1974.
- 4) Anderson N. J., Eldridge R. J. Kolarik L. O., Swinton E. A. & Weiss D. E., Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-I. Use of magnetic cation exchange resins to introduce aluminum ions. *Water Res.* 14, 959~966, 1980.
- 5) Anderson N. J., Bolto B. A., Eldridge R. J., Kolarik L. O., & Swinton E. A. Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-II. Coagulation with magnetic polymer composites. *Water Res* 14, 967~973, 1980.
- 6) Anderson N. J., Kolarik L. O., Swinton E. A., & Weiss D. E., Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-III Immobilized metal hydroxide gels. *Water Res.* 16, 1327~1334, 1982.
- 7) Kolarik L. O., Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-IV. Alkali activated magnetite. *Water Res.* 17, 141, 1983.
- 8) Anderson N. J. and Priestley A. J., Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-V. Process development. *Water Res.* 17, 1227~1233, 1983.
- 9) Anderson N. J., Bolto B. A., Blesing N. V., Kolarik L. O., Priestley A. J. and Raper W. C. G., Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-VI. Pilot plant operation. *Water Res.* 17, 1235~1243, 1983.
- 10) N. A. Booker, SEWAGE CLARIFICATION WITH MAGNETITE PARTICLES, CSIRO, Australia, 3168, 1989.
- 11) D. R. Dixon, Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-VII. A Colloid chemistry study of the effect of inorganic ions on the efficiency of clarification. *Water Res.* 18, 5, 529~534, 1984.
- 12) 김영철, "산화철 자성재료의 기술동향과 전망", 산업 연구원, 1985.
- 13) 지장열, "전기 자기학", 교문사, 1977.
- 14) AWWA, Water Treatment : Principles of Water Supply Operations, AWWA, Vol. 2, 1986.
- 15) Adrian T. Hanson, "The effect of water temperature and reactor geometry on turbulent flocculation", Iowa State University, 1989.
- 16) Stumm W. and J. J. Morgan : Aquatic Chemistry, Wiley-interscience, New York, 1970.