

## 廢鑄物砂를 利用한 磷 除去

尹鐵鍾 · 陳亮吾 · \*朴勝祚

東亞大學校 環境工學科

## The Removal of Phosphorus by Spent Foundry Sand

Churl-Jong Yun, Yang-Oh Jin, \*Seung-Cho Park

Department of Environmental Engineering Engineering college,  
Dong-A University 604-714 Pusan, Korea

### 요 약

폐주물사 재이용 방안으로 하수처리사 폐주물사를 여재로서 이용하여 인제거에 적용하고자 하였다. 용액의 pH를 2, 6, 11로 조정하여 인제거 실험한 결과 pH 2에서 가장 우수한 제거율을 나타내었으며 폐주물사 100 g으로 반응시켰을 경우 2시간의 반응에서 99.9% 이상의 인제거율을 나타내었다. 또한 Langmuir 등온흡착 모델에 적용한 결과  $\Gamma=0.00050/(1+2.4987\theta)$ 의 등온흡착식을 얻었으며 연속식 실험에서 파괴농도를 8 mg/l로 하였을 경우 폐주물사의 파괴시간은 25 hrs으로 나타났다.

주제어: 폐주물사, 인, 흡착

### ABSTRACT

The removal of phosphorus was investigated from sewage waste water (SWW) using the used foundry sand (UFS). The optimal pH occurred at pH 2 for adsorption of phosphorus species in batch test. Phosphorus could be recovered with 99.9% from SWW in two hours at pH 2 using 100 g of UFS per liter of SWW. The adsorption of phosphorus species on UFS obeyed Langmuir isotherm, whose equation could be expressed by  $\Gamma=0.00050/(1+2.4987\theta)$ . Continuous column test for adsorption showed that breakthrough point appeared in 25 hours on the condition of breakthrough concentration of 8 mg/l

Key words: Spent foundry sand, phosphorus, adsorption

### 1. 서 론

국내 폐주물사는 1997년에 735,531 ton 발생하였고 2000년에는 816,599 ton의 폐주물사가 발생할 것으로 예상되고 있다.<sup>1)</sup> 현재 폐주물사는 사업장 일반폐기물로 지정되어 있어 일반 매립으로 처분하고 있지만 앞으로 일반 매립을 제한시키려는 동향을 보이고 있어 주물업체는 난관에 봉착해 있는 상태이다. 매립장 침출수 방지막, 시멘트 원료, 도로기층제 등으로 폐주물사는 재활용되고 있으며 M주물공단의 경우 shell형 주물사를 700°C 내외로 가열재생하고 있지만 그 이용이

미미한 실정이다. 본 연구에서는 폐주물사를 하수처리사 인 제거에 이용함으로써 폐주물사 재이용 가능성을 검토하였다. 하수나 폐수 중의 인은 질소와 더불어 하천이나 해양 등에서 부영양화나 적조 등을 일으키는 물질로서 문제되고 있다. 하수처리장에서 인 제거방법으로는 생물학적 처리방법<sup>2,3)</sup>으로 A/O 프로세스, Phostrip 프로세스, SBR법 등이 있으며 미생물에 의해 제거된다. 물리화학적 처리방법<sup>3,4)</sup>으로는 석회나 황산반토 및 3가 철염을 사용하여 불용성 인산염으로 제거하는 방법이 있으며 철이나 알루미늄을 양극재료로 사용하여 용출된 철이온과 알루미늄이온으로 불용성 인산염을 만들어 침전제거시키는 전기화학적 방법<sup>5)</sup> 등이 있다. 본 연구에서는 하수처리사

\* 1998년 12월 3일 접수, 1999년 5월 14일 수리

\* E-mail: sjpark@seunghak.donga.ac.kr

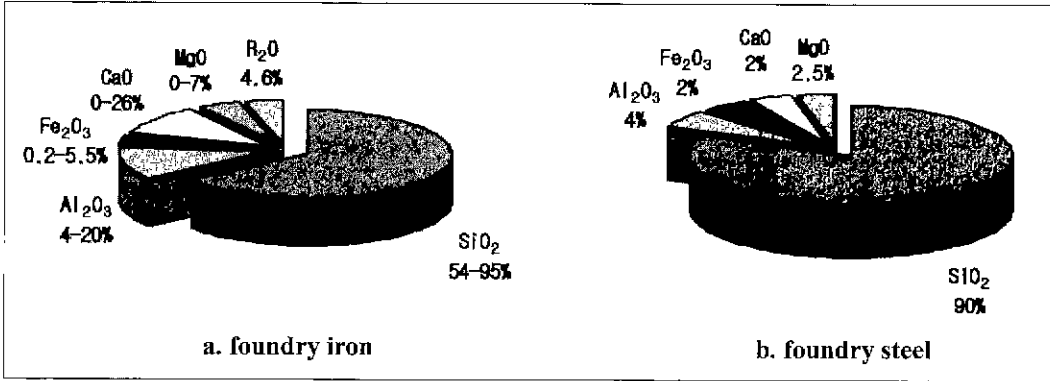


Fig. 1. Chemical composition of spent foundry sand.

여재로서 폐주물사를 이용하고 그 표면에 용착된 산화알루미늄과 산화철, 산화칼슘 등과 같은 금속염을 이용하여 인화합물을 제거하고자 하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

폐주물사는 진해시 소재 M 공단 내 B 금속(주)에서 발생하는 주철주물 공정의 후관형 폐주물사를 사용하였다. Fig. 1은 주강공정 및 주철공정에서 배출되는 폐주물사의 일반적인 조성<sup>6)</sup>을 나타낸 것이며 Fig. 2는 실험에 사용한 폐주물사의 EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectro-meter, KEVEX SIGMA MS3) 분석 결과를 나타낸 것이다.

모래성분인 규소와 철, 알루미늄, 칼슘 외에도 나트륨, 인, 탄소 등 많은 원소로 폐주물사가 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 실험에 사용하기에 앞서 폐주물사의 입도를 균일하게 하기 위해 30×60 mesh로 체 분리하여 미분 등을 제거하였으며 종류수로 3회 세척하여 기타

오염물질을 제거한 후, 충분히 건조시켜 실험에 사용하였다.

한편 회분식 및 연속식 장치에 주입한 용액은 일반 생활하수의 영양염류농도를 근거<sup>7)</sup>로 제조한 합성용액을 사용하였으며, 이 용액은 인산이수소칼륨을 사용하여 인농도가 15 mg/l가 되도록 하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 회분식실험

회분식 실험은 Jar-tester를 이용하였으며 500 ml 비이커에 인을 함유한 용액과 폐주물사를 넣고 용액을 교반하면서 반응시간 변화에 따른 흡착질 농도변화를 측정하여 폐주물사의 흡착평형과 pH의 영향 등을 조사하였다. 염산과 가성소다를 이용하여 시료의 pH를 2, 6, 11로 조절하였으며 용액 200 ml에 각각 25, 50, 75, 100 g의 폐주물사를 첨가하여 반응시간에 따른 인제거 효율 및 pH 영향 등을 고찰하였다.

또한 최적의 pH에서 용액 200 ml에 5, 10, 15, 20 g으로 폐주물사 첨가량을 달리하여 평형흡착량을 구하였으며 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 흡착 특성을 조사하였다.

인농도의 분석<sup>8)</sup>은 광전광도계(UV-160a, SHIMAZU, Japan)을 이용한 흡광광도법(아스코르빈산 환원법)을 이용하였다.

#### 2.2.2. 연속식 실험

Fig. 3에서는 폐주물사의 파괴특성을 검토할 목적으로 고안한 연속식 실험장치의 개략도를 나타내었다. 칼럼은 내경이 35 mm, 길이 150 mm인 아크릴 관을 사용하였으며 폐주물사 150 g을 충전한 후 정량펌프를 이용하여 3 ml/min의 유속으로 용액을 주입하고 체류시간

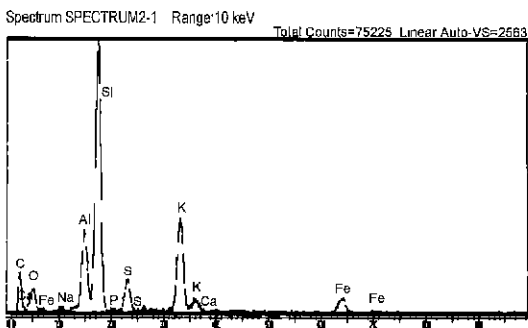


Fig. 2. The result of EDX analysis of spent foundry sand.

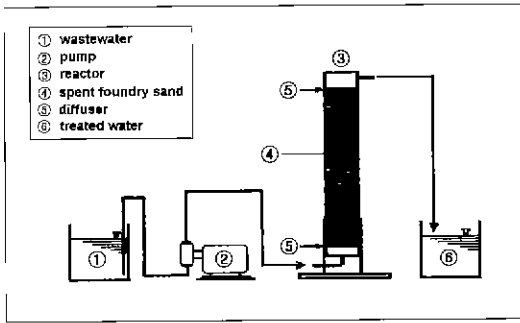


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for continuous column test

은 40 min이 되도록 하였다. 1시간 간격으로 유출수의 인농도를 측정하였으며 파과곡선을 이용하여 파과시간을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. pH의 영향

15 mg/l의 인을 함유한 200 ml의 수용액에 100 g의 폐주물사를 첨가하고 11 N 염산과 0.1 N 수산화나트륨을 사용하여 pH를 2, 6, 11로 조정한 후 6시간 교반실험을 하였다. 반응시간에 따른 인제거율과 pH변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

Fig. 4를 검토하여 보면 pH 2의 경우가 가장 우수한 인제거율을 나타내고 있으며 pH 6보다는 알칼리성인 pH 11에서 보다 우수한 인제거율을 보이고 있다.

Fig. 4를 검토하여 보면 pH 2의 경우가 가장 우수한 인제거율을 나타내고 있으며 pH 6보다는 알칼

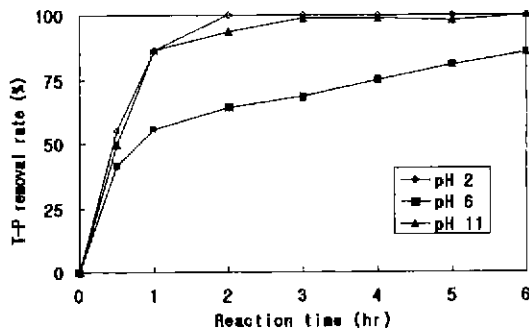


Fig. 4. Effect of pH on phosphorus removal rate in case of using 100 g of spent foundry sand.

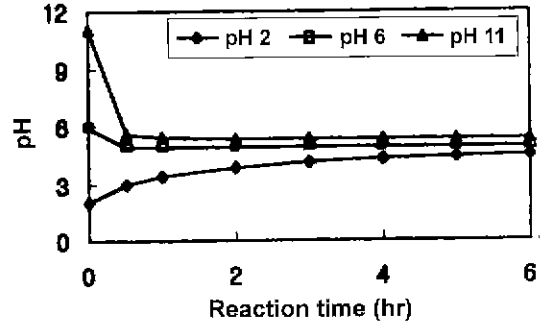
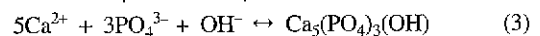


Fig. 5. The variation of pH with reaction time at different initial pH value in case of using 100 g of spent foundry sand.

리성인 pH 11에서 보다 우수한 인제거율을 보이고 있다.

그리고 Fig. 5를 검토하여 보면 초기용액의 pH에 관계없이 반응시간이 경과함에 따라 모두 pH 4에서 6 정도의 범위에 드는 것을 알 수 있다. 주물공정에서 후란수지의 경화제로 사용되는 황산, 파라톨루엔술폰산 등에 의한 폐주물사의 완충작용에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 용액의 pH를 조절하는 것은 반응초기에만 영향을 미치고 반응이 지속되는데는 큰 영향이 없는 것으로 사료된다. 또한 산성, 알칼리성 상태에서는 폐주물사 표면에 부착된 산화철, 산화알루미늄, 산화칼슘 및 기타 금속염의 용해가 용이하여 이들 금속이온과 수용액 중의 인화합물과의 결합에 의해 인제거효율이 좋은 것으로 사료된다.

폐주물사에 의해 인이 제거되는 것은 폐주물사 표면에 부착된 산화철 및 산화알루미늄, 산화칼슘 및 기타 금속염에 의한 것으로 생각할 수 있으며 그 반응은 다음과 같은 반응들을 예상할 수 있다.



위의 반응에서 생성된  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  및  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  등의 용해도는 pH의 영향을 크게 받는다.  $\text{AlPO}_4$ 는 pH 6.5 정도에서 최소 용해도를 가지며  $\text{FePO}_4$ 의 경우 pH 5.5 부근에서 최소 용해도를 나타낸다. Fig. 3에 나타난 결과를 보면 반응시간 경과에 따라 용액의 pH가 4에서 6의 범위에 들게 되는데 이러한 사실로부터 알루미늄 이온과 철이온에 의한 인 제거반응이 가장 클 것으로 생각할 수 있다.

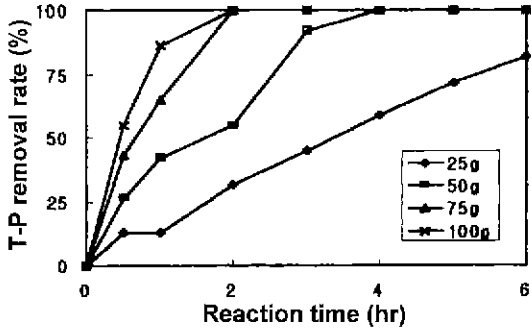


Fig. 6. The removal rate of phosphorus with reaction time at pH 2 for different dosage of spent foundry sand.

Table 1. Phosphorus isotherm data

Spent foundry sand dosage, g	$\theta_0$ , mg/l	$\theta_0$ , mg/l	$\theta_0$ , mg/l	$\theta_0$ , mg/l
5	12.96	8.16	0.000192	42500
10	12.96	4.11	0.000177	23220
15	12.96	1.30	0.000155	8387
20	12.96	0.57	0.000124	4597

Fig. 6은 인제거율이 가장 좋은 pH 2에서 용액 200 ml에 폐주물사 첨가량을 25, 50, 75, 100 g으로 달리하였을 때 반응시간에 따른 인 제거율을 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 폐주물사의 첨가량이 많아질수록 인의 제거속도 및 제거율이 증가하고 있으며, 폐주물사 첨가량을 100 g으로 하였을 경우 반응시간 2 hr에서 인 제거율은 99.9% 이상을 보이고 있다.

### 3.2. 등온흡착식

인제거율이 가장 좋은 pH 2에서 용액 200 ml에 5, 10, 15, 20 g으로 폐주물사 첨가량을 달리하여 평형흡착량을 구하였으며 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 흡착 특성을 조사하였다.

Langmuir 등온흡착식은 합리적인 이론에 따라 유도된 것이며 단층흡착에 적용될 수 있다.

$$\Gamma = \frac{2\theta}{1 + b\theta} \quad (4)$$

$\Gamma$  = 단위 증량의 폐주물사에 흡착된 물질의 양

a, b = 실험에 의해 구해지는 상수

$\theta$  = 흡착이 일어난 후 용액 중의 흡착질의 평형농도 식(4)를 변형시켜  $\theta/\Gamma$  대  $\theta$ 의 그래프를 그려 상수들을 구할 수 있다.

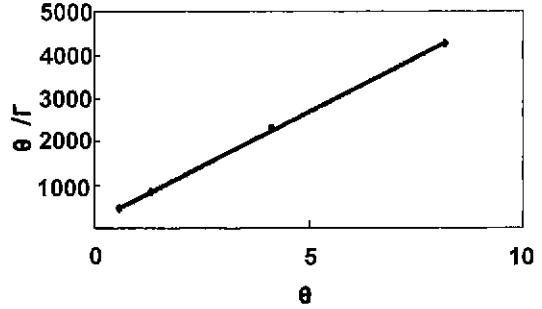


Fig. 7. Langmuir adsorption isotherm for phosphorus.

$$\frac{\theta}{\Gamma} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}\theta \quad (5)$$

Table 1에 등온흡착식에 필요한 데이터를 나타냈으며 Fig. 7에서는 이 데이터를 이용하여 작성한 Langmuir 등온흡착선을 나타내었다. 여기서 보면  $\theta/\Gamma$ 과  $\theta$ 는 선형적인 관계를 보이고 있으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 상수 a, b의 값은 각각 a=0.0005와 b=2.4987로 나타났다.

### 3.3. 파괴곡선

폐주물사의 파괴시간을 구하기 위해 연속식 실험장치에 폐주물사 150 g을 충전하고 3 ml/min의 유속으로 용액을 주입하여 30 hrs 동안 실험하였으며, Fig. 8에 파괴곡선을 나타내었다.

이 그림에 의하면 연속실험시 15 hrs까지는 인이 완전히 제거되고 있으나 이후 인제거효과가 감소하기 시작하여 유출수중 인의 농도가 증가하고 있으며, 국내의 방류수 수질기준에 맞추어 파괴농도를 8 mg/l로 하였을 때 파괴시간은 25 hrs으로 나타났다.

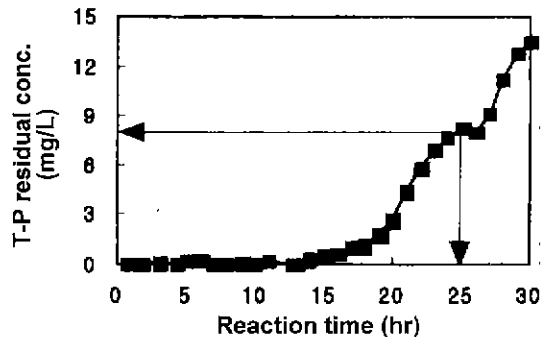


Fig. 8. Breakthrough curve for spent foundry sand.

### 4. 결 론

폐수물사 재이용 방안으로 수처리시 폐수물사를 여재로써 이용하여 인제거에 적용하고자 하였다. 용액의 pH를 2, 6, 11로 조정하여 인제거 실험한 결과 pH 2에서 가장 우수한 제거율을 나타내었으며 폐수물사 100g을 첨가하였을 경우 2시간의 반응에서 99.9% 이상의 인제거율을 나타내었다. 또한 Langmuir 등온흡착 모델에 적용한 결과  $\Gamma = 0.00056/(1+2.49870)$ 의 등온흡착식을 얻었으며 연속식 실험에서 파괴농도를 8mg/l로 하였을 경우 폐수물사의 파괴시간은 25 hrs으로 나타났다.

### 참고문헌

1. 한국자원재생공사 : “주형종류별 폐수물사의 환경유해성 검토 및 적정 관리 방안 연구”, 31-32, 한국자원재생공사(1997).
2. 김수생, 인종수, 문추연 : “AB-process에 의한 인 제거에 관한 연구”, 동아대학교 환경문제연구소 연구보고서, 16(1), 15-26 (1993).
3. Metcalf & eddy, inc. : “wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse”, third ed., b.j. clark & John M. Morriss, 726-735, McGraw-Hill, New York, U.S. (1991).
4. O.A. Diaz, K.R. Reddy and P.A. Moore Jr: “Solubility of inorganic phosphorous in streamwater as influenced by pH and calcium concentration”, Wat. Res., 28(8), 1755-1763 (1994).
5. 강민수, 김형석, 박승조 : “철 양극 용출반응에 의한 인 성분 제거”, 동아대학교 환경문제연구소연구보고서, 18(1), 95-107 (1995).
6. 부산대학교 환경문제연구소 : “진해마천지구 주물공단 조성사업 환경영향평가서”, 59-60. 진해마천 주물공단사업협동조합(1986).

7. Gorden Masew fair : “Element of watersupply and wastewater disposal”, 467, John wiley and sons, Inc., U.S (1971).
8. 金鍾澤 : “環境汚染公定試驗法解説”, 2nd ed., 280-282, 新光出版社, 서울 (1992)



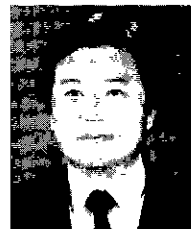
윤철중

동아대학교 환경공학과 박사과정  
 동아대학교 환경문제연구소 특별연구원



진양호

동아대학교 환경공학과 석사과정  
 동아대학교 환경문제연구소 연구원



박승조

동아대학교 환경공학과 정교수