

하수고도처리에서 층상이중수화물을 이용한 인산 이온교환 특성

송지현 · 신승규 · 이상협* · 박기영**†

세종대학교 토목환경공학과

*한국과학기술연구원 환경공정연구부

**건국대학교 사회환경시스템공학과

Characteristics of Ion Exchange of Phosphate using Layered Double Hydroxides in Advanced Wastewater Treatment

Ji-Hyun Song · Seung-Kyu Shin · Sang-Hyup Lee* · Ki-Young Park**†

Department of Civil and Environmental Engineering, Sejong University

*Environment and Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology

**Department of Civil and Environmental System Engineering, Konkuk University

(Received 23 February 2006, Accepted 23 August 2006)

Abstract

The layered double hydroxide with the insertion of chloride ions (LDH-Cl), which was synthesized by the co-precipitation method, was applied to investigate the fundamental aspects of the absorptive agent for phosphate removal from wastewater. The adsorption capacity was best described by the Langmuir-Freundlich isotherm, and the estimated isotherm parameters indicate that the LDH-Cl capacity for the phosphate removal is much higher than that observed using a natural adsorbent material such iron oxide tailing. The kinetic experiment also showed that the LDH-Cl adsorption reaction rapidly at the adsorptive rate of 0.55 mg-P/g-LDH/min, implying that this adsorbent can be of use in the full-scale applications. The pH had a minimal effect on the LDH adsorption capacity in the range of 5 to 11, although the capacity dropped at the low pHs because of the change in LDH surface properties. Furthermore, other anions such as Cl⁻ and NO₃⁻ commonly found in the wastewater streams insignificantly affected the phosphate removal efficiencies, while HCO₃⁻ ions had a negative effect on the LDH adsorption capacity due to its high selectivity. The phosphate removal experiment using the actual secondary effluent from a wastewater treatment plant showed the similar decrease in adsorption capacity, indicating that the bicarbonate ions in the wastewater were competing with phosphate for the adsorptive site in the surface of the LDH-Cl. Overall, the synthetic adsorbent material, LDH-Cl, can be a feasible alternative over other conventional chemical agents, since the LDH-Cl exhibits the high phosphate removal capacity with the low sensitivity to other environmental conditions.

keywords : Ion exchange, Layered double hydroxide, LDH, Phosphate recovery

1. 서론

부영양화의 주원인이자, 조류증식의 제한 물질인 인(또는 인산)은 지금까지 생물학적 처리 방법이나, 응집제를 이용한 화학적 처리 방법이 주를 이루었다. 그러나 생물학적 공정은 시설 운영이 어려우며, 지속적이고 안정적인 유출수질을 확보하기가 용이하지 않다. 화학적 방법은 운전은 상대적으로 용이하지만, 약품비용과 발생된 슬러지 처리 문제가 발생한다(신 등, 2001; 강 등, 2004). 또한 유럽선진국에서는 이미 인자원의 고갈문제가 거론되면서 하수, 폐기물에서 인을 회수하고 리사이클하는 방법에 대한 검토가 이루어지고 있는데, 그 중심을 이루는 것이 유럽 화학공업 협의회(CEFIC; European Chemical Industry Council)에서 하

나의 섹션을 차지하고 있는 유럽 다중인산 연구센터(CEEP; Centre Europeen d'Etudes des Polyphosphates)이다(CEEP, 2006). 이 CEEP에서는 하수, 폐기물에서의 인회수·리사이클에 초점을 맞춘 제1회 국제회의를 1998년 5월에 영국의 Warwick 대학에서 개최한데 이어, 2001년 3월에 네덜란드에서 제2회 국제회의를 개최하였다. 이러한 활동을 통해서도 인회수·리사이클에 대한 인식정도는 세계적으로, 특히 유럽선진국에서 높다는 사실을 엿볼 수 있다. 또한 일본에서도 순환형 사회기본법이 제정되는 등 폐기물·리사이클을 함께 실시하는 기반정비가 가속화되고 있다. 이러한 가운데 하수에서 인을 회수하는 방법에 대한 검토가 기타큐슈市에서 이루어졌고, 하수에서 회수한 인의 비료화에 대해 후쿠오카시에서 검토가 이루어졌다. 잉여슬러지 소각재로부터 인회수시스템에 관한 연구가 가와사키 시에서 이루어지는 등 오수, 폐기물에서 인자원을 회수하고

† To whom correspondence should be addressed.
kypark@konkuk.ac.kr

비료화, 공업 약품화하는 연구개발이 더욱 늘어나고 있다 (Jang et al., 2002). 이러한 인 회수 방안으로 금속 리간드에 바탕을 둔 여러 가지 새로운 흡착제에 관한 연구가 진행되었다(Chubar et al., 2005; 이 등, 2005a, 2005b). 그 일환으로 층상 이중수산화물(layered double hydroxide, 이하 LDH)의 이온교환 능력을 이용하여 하폐수에 포함된 인을 흡착하기 위한 연구가 진행되고 있다(이 등, 2005a, 2005b; Seida et al., 2002). LDH는 자연계에 미량 존재하는 점토 광물의 일종으로서 인공적인 합성이 가능하다. LDH의 일반적인 구조는 Mg 또는 Al 등의 수산화물이 층을 이루고 있으며, 이들 층간에 교환가능한 음이온을 지니고 있어 이온교환을 통한 오염물질 제거가 가능하다. 따라서 LDH는 음이온성 점토라고도 불리우며, 통상 화학식은 $M(2)_{1-x}M(3)_x(OH)_2X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ 로 표기한다. M(2)에는 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 등이, M(3)에는 Al^{3+} , Fe^{3+} 이온이 합성되며, 층간 음이온으로는 탄산이온(CO_3^{2-})이 치환된 형태로 존재하게 된다. 일반적인 음이온성 점토는 Mg-Al- CO_3 체계를 가지고 있다. 이러한 형태는 탄산염의 매우 높은 음이온 선택성에 기인하여 타 음이온과 이온교환이 이뤄지지 않는다.

LDH의 인공합성 시에는 이온교환 능력을 향상시키기 위해 탄산염에 비하여 이온선택성이 떨어지는 NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 등의 음이온을 삽입시켜 이온교환능력을 향상시키는 방법이 모색되었다. 그러나 NO_3^- 이온을 삽입시켜 제조한 LDH의 경우 이온교환능력은 우수하나, pH 영향에 민감하고 이온교환에 의해 탈착된 질산염이 수계로 방출되어 또 다른 오염원으로 작용하는 요인이 된다. 따라서 환경적인 측면에서 유리한 Cl^- 이온을 삽입시킨 LDH-Cl을 합성하여 본 연구에 적용하였다(Vaccari, 1999; Malherbe et al., 2000). LDH-Cl은 자체 pH가 약염기이므로 하폐수 처리시 진행되는 pH 조절효과도 기대할 수 있으며, 더불어 pH 상승에 따른 수용액내 중금속이 불용성 물질로 침전되는 효과를 기대할 수 있다(Chitrakar et al., 2005).

본 연구는 LDH의 인산이온 교환 제거 능력을 실험적으로 확인하고 인산이온 교환을 방해하는 여타 음이온의 영향을 확인하기 위해 수행되었다. 궁극적으로는 LDH를 이용한 인 제거 공정의 실용화 가능성에 대해 검토해 보고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 층상 이중 수산화물(LDH-Cl)의 합성

LDH-Cl의 합성은 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 시약을 반응시켜 염기성 상태에서 침전시키는 공침전법을 이용하였다. Mg^{2+} 와 Al^{3+} 의 몰분율이 3:1인 혼합 수용액을 항온상태로 유지하며 2M NaOH를 첨가하여 pH가 8~9가 되도록 유지하였다. 반응 후 얻어진 흰색침전은 숙성 과정을 거쳐 원심분리하였다. 이를 다시 0.001M의 HCl로 수차례 세척하여 층간에 Cl^- 이온이 삽입될 수 있도록 하였고, 100시간 동안 건조하였다. 이렇게 생성된 LDH-Cl 화합물은 Table 1과

Table 1. Chemical composition of LDH-Cl used in this study

Chemical	Weight composition (%)
MgO	33.2
Al_2O_3	21.2
Cl	12.4
CO_2	1.6
Dried weight	2.1

같은 화학적 조성을 가지고 있다(이 등, 1995, 2005a).

2.2. 실험방법

이온교환 능력은 등온흡착선을 산정하여 판단하였다. 증류수에 KH_2PO_4 를 첨가하여 50, 100, 150, 200 mg-P/L 용액을 제조하였으며, 각 농도 용액에 첨가한 LDH 양을 달리하여 25°C 항온조에서 24시간 교반을 실시하며 평형에 도달하도록 하였다. 이때 초기 pH는 인위적으로 조절하지 않았다. 또한 24시간 이후에는 더 이상의 이온교환이 일어나지 않는 것을 확인하였다. 인 제거 반응의 동역학 실험은, KH_2PO_4 로 초기 인 농도 50, 100 mg-P/L를 제조하고 LDH 1, 3, 5 g을 첨가한 후, 5분~1시간 간격으로 액상 인 농도를 측정하였다. pH 변화에 따른 LDH 이온교환 능력을 알아보기 위해 50, 100 mg/L-P를 각각 제조하고 HCl과 NaOH를 이용하여 초기 pH를 2~11로 조절한 후 24시간 이후의 인 제거량을 측정하였다. 하폐수 중 인산 이외의 음이온이 공존하는 경우 LDH의 인 교환능력의 변화를 확인하기 위하여, 인산과 Cl^- , NO_3^- 또는 HCO_3^- 를 함께 첨가하고 24시간 이후의 인 제거량을 측정하였다. 최종적으로 실제 하수처리장 유출수에 대하여 LDH의 인산이온 제거능력을 측정하였다. 본 실험에서 액상 인산이온 농도의 측정에는 Standard Method의 Ascorbic acid법을 사용하여 수행하였다(APHA et al., 1998).

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온 이온 제거실험(Isotherm)

본 연구에서는 초기 인산이온 농도와 LDH 첨가량을 변화시키면서 단위 LDH 첨가량에 의한 인산 제거량 (mg-P/g-LDH)을 측정하였으며, 일반적인 등온흡착식으로 해석하였다. 인산 제거량 실험 결과를, 흡착량을 추정하는데 많이 쓰이고 있는 5개의 등온흡착식(Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich)에 대입하고 각각의 상수값을 nonlinear regression 방법으로 결정하였다. Table 2에는 최종 액상농도에 따른 인 제거량을 추정하는데 사용한 등온흡착식과 결정된 상수값 그리고 실험값과의 오차(normalized sum of square errors)를 제시하였으며, Fig. 1에는 실험값과 각 등온흡착식으로 추정된 인 제거량 곡선을 나타내었다.

Table 2에 나타낸바와 같이 LDH에 의한 인산이온의 흡착특성은 실험값과의 오차(SSE)가 가장 작은 Langmuir-

Freundlich equation이 가장 유사하다는 것을 알 수 있다. 또한 문헌에 나타난 다른 인흡착제 중에서, iron oxide tailings의 경우 Langmuir-Freundlich equation의 변수 q_m , b , $1/n$ 는 각각 12.65, 0.37, 0.37으로 제시되었다(Zeng et al., 2004). 따라서 iron oxide tailings과 같은 천연 흡착제에 비해 LDH의 인산이온 제거능이 월등하다는 것을 확인할 수 있다.

Table 2. Estimated isotherm parameters for phosphate ion exchange by LDH-Cl

Freundlich equation ($q=KC^{1/n}$)			
K	1/n	SSE	
18.09	0.22	0.45	
Langmuir equation ($q=q_m bC/(1+bC)$)			
q_m (mg/L-P)	b (L/mg-P)	SSE	
47.51	0.36	0.30	
Temkin equation ($q=A+B \ln C$)			
A	B	1/n	SSE
15.23	7.45		0.35
Redlich-Peterson equation ($q=aC/(1+bC^m)$)			
a	b	1/n	SSE
19.53	0.49	0.96	0.30
Langmuir-Freundlich equation ($q=q_m bC^{1/n}/(1+bC^{1/n})$)			
q_m (mg/L-P)	b (L/mg-P) ^{1/n}	1/n	SSE
49.84	0.38	0.83	0.29

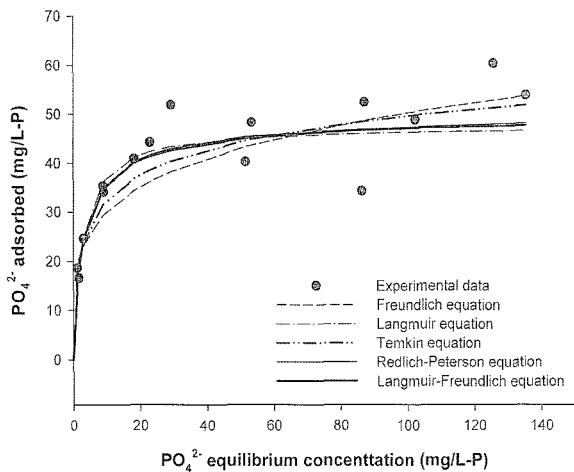


Fig. 1. Isotherm of the LDH-Cl ion exchange for phosphate ion.

3.2. 이온교환 속도

초기 인산 이온농도 50, 100 mg-P/L에 첨가되는 LDH양을 달리하여 흡착속도를 검토하였다(Fig. 2). 주어진 초기 조건에서 모든 반응이 60분 이내에서 이온교환 반응이 완료되었다. Fig. 2에서 초기 농도 50 mg-P/L에 3 g의 LDH를 투입했을 때를 보면 10분 후에 반응이 거의 종결되고 50분 후에는 반응이 완료되어 이후 인이 검출되지 않았다. 주어진 조건에서 LDH의 인산이온 평균 교환 속도는 0.55 mg-P/g-LDH/min이었으며, 이는 대부분의 LDH가 반응 1시간전후 하여 인산이온과 이온교환반응을 거의 완료했다는 것을 의미한다.

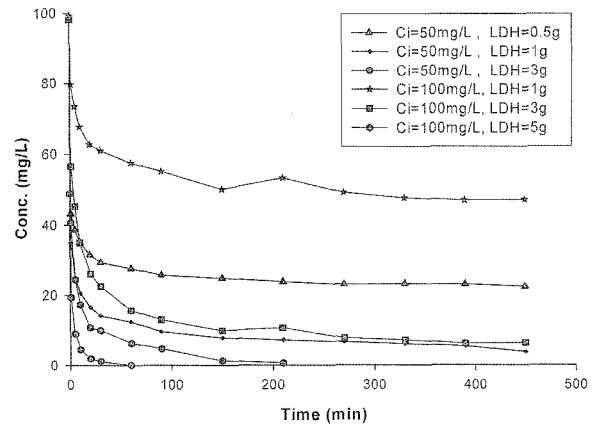


Fig. 2. Changes in phosphate ions with time in the LDH-Cl ion exchange.

3.3. pH 영향

이온교환 반응 능력을 결정하는데 중요한 인자인 pH의 영향을 알아보기 위해, 초기 pH를 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하고 LDH의 인산이온 제거율을 측정하였다. Fig. 3에는 각 pH 별로 이온교환 평형에 도달하였을 때의 인 제거율을 도식하였다. pH 2 이하에서는 제거율이 현저히 떨어지는데, 이는 염기상태에서 공침반응에 의해 생성된 LDH가 낮은 pH 조건에서는 그 층상이중 구조가 변형되기 때문이라고 판단된다. 실제로 낮은 pH 조건에서 LDH가 인산용액에 일부분 용해되는 현상을 육안으로 확인할 수 있었다.

초기 인산이온 농도 50 mg-P/L에서는 pH가 3이상으로 올라가면서 제거율이 증가하여 pH 5 이후에는 100% 제거율을 나타내었으며, pH 10 이상의 강염기 상태에서도 인산이 모두 제거되었다. 하지만 초기 농도 100 mg-P/L에서는 pH가 증가함에 따라 제거율이 소폭 감소하여 pH 11에서 약 70%의 제거율을 보이고 있다. 이는 대기중의 CO2가 pH가 증가함에 따라 수중에 용해되어 탄산이온(CO3²⁻) 형태로 존재하게 되는데, 탄산이온의 높은 이온 선택성에 기인하여 LDH에 흡착되어 있는 인산이온과 탄산이온이 교환반응을 통해 수중으로 인산이온이 방출되기 때문이다(Chubar et al., 2005; Shin et al., 1996). 결과적으로 하폐

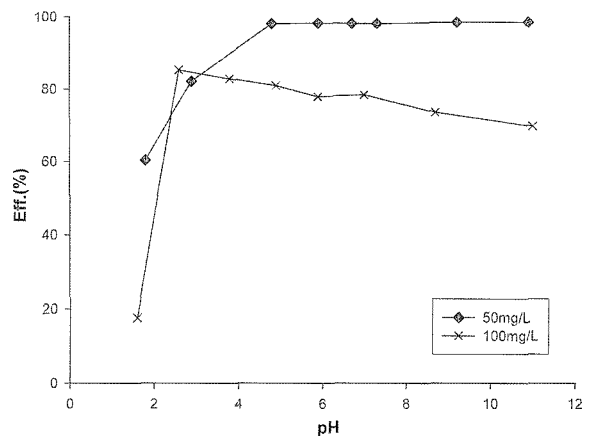


Fig. 3. Effect of pH on the phosphate removal by LDH-Cl.

수 처리시 대기 중의 CO_3^{2-} 가 pH 조건에 따라 지속적으로 공급되면 인산이온의 탈착 반응도 계속적으로 진행되게 된다. 따라서 pH가 높은 조건에서 LDH-Cl을 이용하여 인산이온을 제거하는 경우에는 시간이 경과함에 따라 제거효율이 감소할 수 있으므로 주의가 요구된다.

3.4. 실제 하폐수처리에서 공존 이온 영향

본 연구에서는 표준 활성슬러지 공정의 유출수를 이용으로 LDH의 인산이온 제거 효율을 평가하였다. 실제 하수처리장 유출수(인산이온 농도 0.2-3.0 mg-P/L)를 채취하여 실험하였으며, 높은 농도의 인함유는 유출수에 인위적으로 인산 이온을 첨가하여 조정된 원수를 이용하였다. Fig. 4에서 보듯이 실제 하수 이차처리수를 사용하여 측정된 LDH의 인산이온 제거율은 증류수를 이용한 실험실 조건에서 측정된 인산이온 제거율보다 10~20% 낮아졌다. 이는 하수 이차처리수내의 여러 가지 무기물과 음이온이 LDH의 인산이온 교환 반응에 영향을 미친 결과로 생각된다.

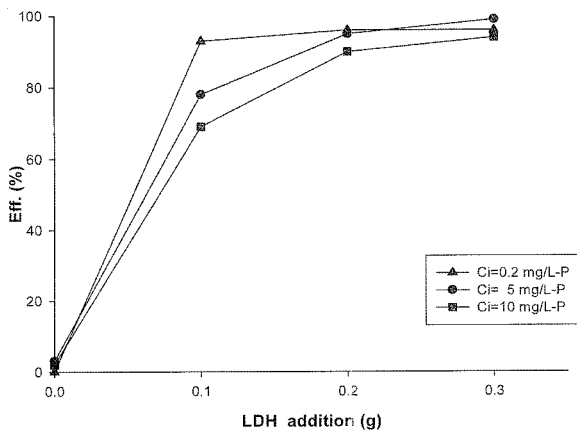


Fig. 4. Phosphate removal efficiencies by LDH-Cl in the real wastewater at various initial phosphate and LDH concentrations.

LDH의 인산이온 제거가 음이온 교환반응에 의해 이루어지므로, 하폐수에 다른 음이온의 존재 여부에 따라 인산이온 교환 능력이 변화하게 된다. 특히 pH 영향에서 확인한 바와 같이 LDH는 탄산이온(CO_3^{2-})에 높은 이온 선택성을 나타낸다. 일반적으로 하수 중에는 Table 3과 같은 음이온들이 존재하게 된다(Metcalf and Eddy, 2003). 따라서 본 실험에서는 하수 처리수 내에 존재 가능성이 높은 질산이온(NO_3^-)과 염소이온(Cl^-), 그리고 탄산이온(HCO_3^-)이 인산이온과 공존하는 상태에서 LDH의 인산이온 제거율을 조사하였다.

Table 3. Typical anions in secondary effluent

Anion	Concentration (mg/L)
Cl^-	20-50
SO_4^-	15-30
HCO_3^-	50-100
NO_3^-	15-30
NH_4^+	0-30

실험결과, NO_3^- 와 Cl^- 이온 모두 0~2000 mg/L 농도 범위에서 LDH의 인산이온 교환 능력에 전혀 영향을 주지 않았다(Fig. 5). 문헌에 따르면 $\text{PO}_4^{3-} > \text{S}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 순으로 높은 이온선택성을 나타내며(Chubar et al., 2005; Chitrakar et al., 2005). 실험에서 평가한 NO_3^- 역시 Cl^- 과 비슷한 이온선택성을 가지는 것으로 사료된다. 하지만 HCO_3^- 은 농도가 높아짐에 따라 LDH에 흡착되어 제거되는 인산이온의 양이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 활성슬러지공정 방류수에 높은 농도로 함유되어 있는 HCO_3^- 이온에 의한 영향으로 판단된다. LDH는 HCO_3^- 에 대해 높은 이온선택성을 가지는데, 실제 이온영향 실험에서도 중탄산이온의 영향이 흡착을 방해하는 요소로서 2000 mg/L에서 최고 30%까지 제거효율을 저하시킴을 알 수 있다. 본 실험에 이용한 하수 시료를 0.02N H_2SO_4 용액 적정 방법으로 측정된 결과 HCO_3^- 이온이 약 120 mg/L 농도수준으로 포함되어 있었다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이, 120 mg/L 수준의 HCO_3^- 음이온이 존재하는 경우 약 20% 정도 인 제거율이 감소하였으며, 하수 처리수를 이용한 실험결과와 잘 일치한다.

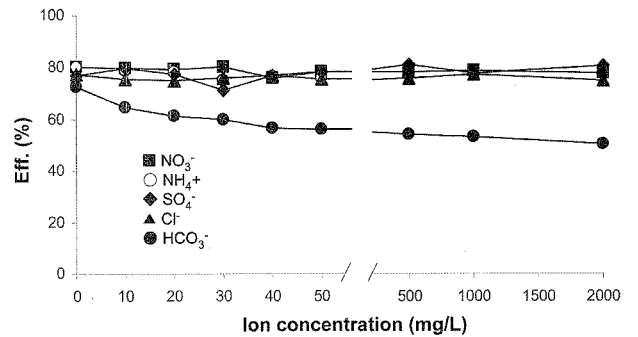


Fig. 5. Effect of co-existing ions on the phosphate removal by LDH-Cl.

4. 결론

본 연구에서는 공침방법으로 합성한 LDH-Cl을 이용하여 하폐수에 들어있는 인산을 이온교환 반응으로 제거하기 위하여 수행되었으며, 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- LDH-Cl은 상대적으로 합성이 간편하면서도 높은 인산이온 제거능을 나타내어, 실제 처리공정에 적용 가능한 잠재력을 보여주었다. 평형 상태에서 인산이온 교환 능력은 Langmuir-Freundlich 등온흡착식으로 나타낼 수 있다.
- pH 3 이하의 강산성 조건에서는 LDH의 합성구조가 변형되어 인산 제거율이 저하되었으며, pH가 높은 염기상태에서는 대기 중에서 녹아들어오는 탄산이온과 선택 이온교환 반응을 일으켜 인산의 제거율이 감소하였다. 그러나 중성 pH 조건이나 LDH가 충분히 첨가된 경우에는 인산이온 제거율에 별다른 영향을 나타내지 않았다.
- 인산이온과 NO_3^- 과 Cl^- 이온이 공존하는 경우에도 낮은 이온 선택성에 기인하여, LDH의 인산이온 교환 반응을 방해하지 못하였다. 그러나 HCO_3^- 이온은 LDH의 인산

이온 제거율을 떨어뜨려, LDH에 대한 이온 선택성이 높음을 알 수 있었다. 실제 하수를 사용하여 측정된 LDH의 인산이온 제거율은 증류수를 이용한 실험실 조건에서 측정된 인산이온 제거율보다 10~20%정도 낮아졌다. 이는 실제 하수에 들어있는 다양한 형태의 음이온성 물질들이 LDH의 인산이온 교환 반응에 영향을 미친 결과로 해석되며, 특히 폐수내의 탄산이온 농도가 제거율 저하의 가장 큰 원인으로 확인되었다.

사 사

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project 수행기관인 수처리 선진화사업단(과제번호: I2WATERTECH 04-5)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강선홍, 김민수, 난각을 이용한 폐수중의 인 제거에 관한 연구, *상하수도학회지*, **18**(2), pp. 174-180 (2004).
- 신항식, 남세용, 김미주, 층상이중수산화물(Mg-Al-Cl체계)과 소성산물을 이용한 인산염 수용액에서의 인 제거, *대한환경공학회지*, **23**(2), pp. 217-222 (2001).
- 이병천, 이관용, 이상협, 최용수, 박기영, 지르코늄 메조구조체를 이용한 수중의 인 제거, *상하수도학회지*, **19**(4), pp. 455-461 (2005a).
- 이상협, 이병천, 이관용, 최용수, 박기영, 지르코늄 메조기공 구조체의 합성조건 변화에 따른 인 제거 특성, *한국물환경학회지*, **21**(6), pp. 637-642 (2005b).
- 이석우, 강문자, 문희정, 층상이중수산화물(Mg-Al-CO₃체계)의 물리·화학적 특성규명 및 소성된 시료의 크롬산이온 수용액에서의 재수화 반응, *대한화학회지*, **39**(8), pp. 627-634 (1995).
- APHA, AWWA and WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. Washington, D.C. (1998).
- CEEP, <http://www.ceep-phosphates.org> (accessed Feb 2006).
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K. and Hirotsu, T., Adsorption of Phosphate from Seawater on Calcined MgMn-layered Double Hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **290**(1), pp. 45-51 (2005).
- Chubar, N. I., Kanibolotskyy, V. A., Strelko, V. V., Gallios, G. G., Samanidou, V. F., Shaposhnikova, T. O., Milgrandt, V. G. and Zhuravlev, I. Z., Adsorption of Phosphate Ions on Novel Inorganic Ion Exchangers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **255**(1-3), pp. 55-63. (2005).
- Jang, H. and Kang, S.-H., Phosphorus Removal Using Cow Bone in Hydroxyapatite Crystallization, *Water Research*, **36**(5), pp. 1324-1330 (2002).
- Malherbe, F. and Besse, J.-P., Investigating the Effects of Guest-Host Interactions on the Properties of Anion-Exchanged MgAl Hydrotalcites, *Journal of Solid State Chemistry*, **155**(2), pp. 332-341 (2000).
- Metcalf and Eddy, Inc., *Wastewater engineering, Treatment and Reuse*, 4th Ed. McGraw-Hill, New York, NY (2003).
- Seida, Y. and Nakano, Y., Removal of phosphate by Layered double Hydroxides containing iron, *Water Research*, **36**(5), pp. 1306-1312 (2002).
- Shin, H.-S., Kim, M.-J., Nam, S.-Y. and Moon, H.-C., Phosphorus Removal by Hydrotalcite-like Compounds (htlcs), *Water Science and Technology*, **34**(1-2), pp. 161-168 (1996).
- Vaccari, A., Clays and Catalysis: A Promising Future, *Applied Clay Science*, **14**(4), pp. 161-198 (1999).
- Zeng, L., Li, X. and Liu, J., Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solutions Using Iron Oxide Tailings, *Water Research*, **38**(5), pp. 1318-1326 (2004).