한국환경농학회지 제27권 제3호 (2008)
Korean Journal of Environmental Agriculture Vol. 27, No. 3, pp. 231-238

연구보문

폐산화철의 흡착특성을 이용한 도시하수내 인 처리

김진형 · 임채성 · 김금용 · 김대근 · 이상일* · 김종수[1)]
충북대학교 환경공학과, [1)]선문대학교 토목공학과
(2008년 8월 28일 접수, 2008년 9월 23일 수리)

Application of Adsorption Characteristic of Ferrous Iron Waste to Phosphate Removal from Municipal Wastewater

Jin-hyung Kim, Chae-sung Lim, Keum-yong Kim, Daekeun Kim, Sang-ill Lee*, and Jong-soo Kim[1)] (Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, [1)]Department of Civil Engineering, Sunmoon University)

ABSTRACT: This study proposed the method of phosphate recovery from municipal wastewater by using ferrous iron waste, generated from the mechanical process in the steel industry. In the analysis of XRD, ferrous iron waste was composed of Fe_3O_4 (magnetite), practically with Fe^{2+} and Fe^{3+}. It had inverse spinel structure. In order to identify the adsorption characteristic of phosphate on ferrous iron waste, isotherm adsorption test was designed. Experimental results were well analyzed by Freundlich and Langmuir isotherm theories. Empirical constants of all isotherms applied increased with alkalinity in the samples, ranging from 1.2 to 235 $CaCO_3$/L. In the regeneration test, empirical constants of Langmuir isotherm, i.e., q_{max} (maximum adsorption capacity) and b (energy of adsorption) decreased as the frequency of regeneration was increased. Experiment was further performed to evaluate the performance of the treatment scheme of chemical precipitation by ferrous iron waste followed by biological aerated filter (BAF). The overall removal efficiency in the system increased up to 80% and 90% for total phosphate (TP) and soluble phosphate (SP), respectively, and the corresponding effluent concentrations were detected below 2 mg/L and 1 mg/L for TP and SP, respectively. However, short-circuit problem was still unsolved operational consideration in this system. The practical concept applied in this study will give potential benefits in achieving environmentally sound wastewater treatment as well as environmentally compatible waste disposal in terms of closed substance cycle waste management.

Key Words: Phosphate removal, Biological aerated filter, Municipal wastewater, Ferrous iron waste, Isothermal absorption

서 론

전국 중·소규모 하수처리시설을 대상으로 수질분석결과 총질소(TN)와 총인(TP)의 경우 상당수 시설들이 방류수 허용기준농도 TN 20 mg/L, TP 2 mg/L를 상회하는 것으로 조사되었다.[1)] 이는 질소(N)나 인(P)과 같은 영양염류의 제거를 위한 고도처리 시설이 부족하거나 고도처리 시설이 설치되었더라도 국내 하수특성(예를 들면 낮은 C/N비) 등의 본질적인 문제점에 기인한다.[1)] 수계에서 이들 영양염류는 조류의 급격한 증식과 부영양화의 주요인자로 작용하고 있다. 특히 하수 중에 인의 농도가 1 mg/L 이상일 경우 조류의 급증식이 나타난다. 이 중 수계에 공급되는 경로가 다양한 질소에 비하여 유입 절대량이 상대적으로 적고 배출처가 제한적인 인을 제어하는 것이 수처리에 있어서 효과적인 것으로 알려져 있다.[2)]

종래 하수중 인 제거방법은 화학적 침전법과 생물학적 탈인법이 널리 사용되어 왔다. 화학적 침전법은 높은 인 제거효율과 안정성을 보이는 반면 화학약품 사용으로 유지관리비가 고가이며 슬러지의 생산량이 많고 슬러지의 농축성 및 탈수성이 나빠서 슬러지 처리에 큰 문제점을 가지고 있다. 생물학적 탈인법은 경제적이라는 관점에서 많은 관심이 고조되어 왔으나 미생물의 특성상 지속적이고 안정적인 인 제거가 곤

*연락저자:
Tel: +82-43-261-2469 Fax: +82-43-272-2469
E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr

란하며 공정의 복잡성 및 이에 따른 고도의 처리기술이 요구되고 있다.[3,4] 이에 대한 해결방안으로 생물학적 방법인 단일 공정보다는 화학적-생물학적 방법을 연계하여 처리하는 방법을 모색할 수 있겠다. Bastin et al.(1999)와 Cooper et al.(1993)는 Ca, Al 및 Fe염을 이용하여 인 제거가 가능하다고 보고하고 있다. 하지만, 소석회($Ca(OH)_2$)를 이용하여 인 제거를 실시할 경우 높은 슬러지 발생으로 일반적으로 취급이 어렵다. 또한 화학반응의 최적조건을 위한 pH 조정에 의하여 약품사용비가 발생될 수 있고, Alum($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\sim18H_2O$)을 이용할 경우에는 비용 소요가 상대적으로 증가한다. 이와 달리, 철염을 이용할 경우 슬러지 발생 및 가격이 비싸지 않아 적합한 방법으로 보고 되고 있다.[5,6]

자원의 절약과 재활용 촉진 차원에서 폐자원을 재활용하여 인제거 방법을 도모 하였다. 철성분은 수중에서 산화하여 Fe^{2+}와 Fe^{3+}로 용출될 수 있으며, 수중의 인산염(PO_4^{3-})과 수산화기(OH^-)가 결합하여 흡착 및 침전된다. 이때 생성되는 물질로는 $FePO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Fe_x(OH)_y(PO_4)_3$, $Fe(OH)_2$ 및 $Fe(OH)_3$ 등이다.[7,8] 이와 같은 원리로 철강소에서 철제류를 절삭한 후 다량 발생되는 폐철코일의 폐산화철을 이용할 경우 하수 내 인을 흡착시킬 수 있고, 침전된 무기물질은 용융 및 유리화하여 석회질 인산비료로 재활용하고 있다. 이에 따른 이점으로는 인 제거를 위한 별도의 화학약품 및 슬러지 발생량이 없다는 것이고, 발생되는 폐인산은 석회질 인산비료로 재활용이 가능하다.

본 연구 목적은 중·소규모 하수처리시설의 처리특성을 개선하기 위한 공정 개발의 일환으로서, 폐자원인 철강 부산화물을 이용하여 하·폐수 내 인을 처리하는데 있다. 본 연구의 내용은 폐산화철의 인 흡착특성을 파악하기 위한 흡착실험과 폐산화철로 충전된 접촉조와 생물여과공정(Biological aerated filter, BAF)을 결합한 공정실험으로 구성된다. 공정실험에서는 낮은 유입 C/N비의 도시하수를 대상으로 인 처리효율을 평가하였다.

실험재료 및 방법

폐산화철의 전처리 방법

본 연구에서는 사용된 폐산화철(Iron oxide)은 철 가공산업에서 부산물로 발생한 폐산화철로서, 공정 작업 현장에서 수거하여 다음과 같은 전처리 과정을 걸쳐 실험에 사용되었다.[9] 수거된 폐산화철의 입자크기 1.2~2.2 mm이였다. 수거된 폐철 표면에 묻은 절삭유(cutting oil)를 제거하기 위하여 우선적으로 물로 세척하고 나서, 550℃ 전기로에서 30분간 가열 후 물로 제차 세척하여 자연 건조시켰다. 이 후 준비된 폐철 100 g을 삼각플라스크 500 mL에 넣고, HCl(35%)을 이용하여 유효염소량 2.5%인 용액 150 mL을 첨가하였고, H_2O_2(30%) 150 mL을 수회 나누어 주입하였다. 그리고 나서 충분히 산화된 폐철을 여과시킨 후 1차 자연 건조하였다. 이 후 103℃로 공기건조기에서 2차 건조시키고 데시케이터에 넣어 보관하여 사용하였다. 실험에 적용된 전처리 과정은 절삭유 제거뿐만 아니라 실험과정 중 발생할 폐산화철의 점진적인 산화를 억제하고자 수행되었다.[10] 폐산화철의 결정구조 및 표면특성을 알아보기 위해 XRD(X-ray Diffractometer, Model: XDS2000, SCINTAG, USA)와 SEM(Scanning Electron Microscope, Model; S-2500C, Hitachi, Japan) 분석을 실시하였다.

폐산화철의 인 흡착 특성: 등온흡착실험

본 연구에서는 합성폐수를 대상으로 폐산화철의 인 흡착특성을 조사하고자 등온흡착실험을 실시하였다. 또한 알칼리도 변화에 따른 흡착특성의 영향을 알아보았다. 합성폐수는 KH_2PO_4(98%, Shinyo pure chemicals Co., Ltd.)를 이용하여 제조하였으며, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L as PO_4^{3-}-P 농도를 준비하였다. 알칼리도는 standard method 법(8010E)에 준하여 제조하였으며, 대상폐수의 알칼리도 변화 범위는 1.2~345 mg $CaCO_3$/L이였다. 실험용액의 초기 pH는 6.8~7.0이었다. 등온흡착실험은 다양한 인 농도로 준비된 대상용액을 각각 100 mL씩 250 mL의 삼각플라스크에 넣은 후 폐산화철을 0.1 g~5 g(건조 무게량) 범위에서 7단계로 정밀하게 칭량하여 각각 주입하였다. 이후 삼각플라스크를 밀봉하여 20℃ 진탕항온수조(Shaking water bath, Jeio tech, RBC-30)에서 200 rpm 속도로 교반 하였다. 흡착평형시간은 48 hr으로 하였으며, 이 수치는 사전에 흡착시간에 따른 용존 인 최대 흡착량(평형흡착량)의 관계 실험에서 평형농도가 일정하게 유지되는 충분한 시간으로 결정하였다. 흡착평형도달 후 반응생성물을 채취하였고, 실험용액은 membrane filter(공극 0.45 ㎛)로 여과하여 분석하였다. pH 및 PO_4^{3-}-P의 농도는 Standard method(4500-P-b&E)에 준하여 HACH (DR-4000)기기로 분석하였다.[11] 폐산화철 등온흡착실험의 자세한 실험조건은 Table 1과 같다.

재생 폐산화철의 인 흡착 특성: 등온흡착실험

폐산화철은 인 흡착이 과포화상태에 도달할 경우 산세척(acid pickling)을 통하여 재활용이 가능하다.[12] 산세척은 0.1 N HCl 용액에 재생 대상인 폐산화철을 넣고 1 hr 동안 교반 하였다. 산세척제 농도는 폐산화철의 철 손실을 최소화하면서 산화철은 반응이 용이한 조건을 만들고자 사전 실험

Table 1. Experimental setup in adsorption isotherm test

Run	Alkalinity (mg $CaCO_3$/L)	PO_4^{3-}-P(mg/L)	Injected adsorbent (g)
1	1.2	25, 50, 100	0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5
2	28.2		
3	118.0		
4	235.0		
5	345.0		

을 통하여 결정하였다. 산세척을 통해 재생된 폐산화철은 인 재흡착 실험에 이용되었으며, 산세척 및 재흡착 과정을 4회에 걸쳐 반복 실시하여 재생횟수에 따른 인 흡착특성을 평가하였다. 재흡착 실험은 상기에 언급한 방법과 동일하게 수행되었다. 재흡착 실험에 적용된 용액의 알칼리도는 일반 도시하수 성상과 유사한 범위인 222.8 mg $CaCO_3$/L가 적용되었다. 재생된 폐산화철은 산세척후 인 탈착 여부를 확인하기 위하여 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Model: Sigma MS2, Hitachi, Japan)분석을 실시하였다.

도시하수 인처리 공정실험:

본 연구에서는 생물여과공정에 폐산화철의 조합 유무에 따른 인 처리효율을 비교 평가하였다. 실험장치는 폐산화철 접촉조와 3단 유로변경식 생물여과공정(이하 BAF)을 직렬 연결하여 Fig. 1과 같이 구성하였다. 반응조 운전기간은 40일 이였다. 폐산화철 접촉조는 Fig. 1과 같이 하단에 구멍을 뚫은 아크릴용기에 철재코일 1.5 kg(유효용량: 약 2.3 L)을 담아 유입수 탱크에 침지시켰다. 도시하수를 폐산화철 접촉조로 우선 통과시킨 후, 3단 BAF 반응조에 유입되도록 하였다. BAF 반응조는 높이 210 cm, 내경 90 cm인 아크릴 재질의 원통으로 제작되었으며, 혐기조, 무산소조 및 호기조로 구성되었다. 혐기조와 무산소조에는 입경 5～6 mm크기의 EPP(Expended Polypropylene) 발포 여재를 충진하여 유입되는 SS 및 미생물 성장에 따른 폐쇄를 최소화하였다. 호기조는 입경 2~3 mm의 EPS(Expended Polystyrene) 발포 여재를 사용하였다. 각 반응조 내 여재는 전체 부피 당 50%씩 충진 하였다. 유로변경은 A mode(반응조 R1; 혐기조-유입수 유입, 반응조 R2; 무산소조-내부 순환수 유입, 반응조 R3; 질산화조)와 B mode(반응조 R1; 무산소조 전환-내부 순환수 유입, 반응조 R2; 혐기조 전환-유입수 유입, 반응조 R3; 질산화조)로 45분 간격으로 전환되도록 하였다. HRT는 6 hr으로 운전하였다.

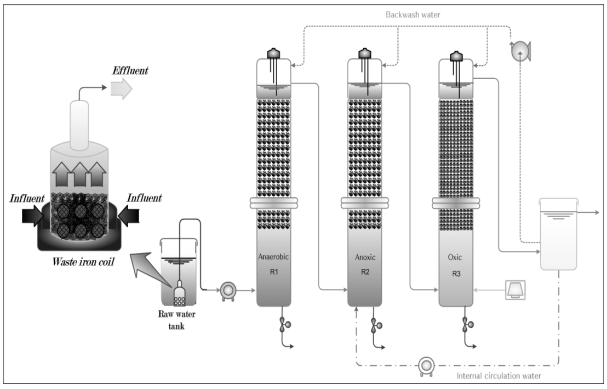

Fig. 1. Schematic diagram of the integrated treatment scheme consisting of the chemical precipitation followed by BAF.

유입수는 청주시 C 하수처리장에 유입되는 도시하수를 이용하였다. 하수성상은 Table 2와 같다. 총인(Total Phosphate) 농도는 평균 6.5±2.2 mg/L이었으며 용존 인(Soluble Phosphate)은 평균 5.0±1.6 mg/L이었다. TCOD/TN 비는 2.6이하로 낮았다. TCODcr 및 SCODcr 분석방법은 Standard Methods의 Closed Reflux, Colorimetric Method에 의거한 HACH사의 DR4000 spectrophotometer로 측정하였다. TN은 Standard Method의 TKN(semi-Micro-Kjeldahl distillation Method), NO_3^--N(4500-NO_3^--B&C) 및 NO_2^--N(4500-NO_2^--B)의 합으로 측정하였다. NH_4^+-N는 Nessler Method(EPA 500-NH_3-B&C-HACH)로 분석하였다. TP는 HACH phospho Ver3 Method에 준하였으며 SP(PO_4^{3-}-P)는 Standard Method의 Ascorbic Acid Method(4500-P-b&E)에 준하여 분석하였다.[11)]

결과 및 고찰

폐산화철의 표면특성

SEM 촬영사진은 Fig. 2와 같으며 30,000배의 배율로 측정한 결과 폐산화철은 표면이 거칠고 물리적인 흡착에 필요한 미세공극이 충분히 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 XRD 분석결과를 통해 폐산화철에 함유되어 있는 Fe의 주된 형태는 Fe_3O_4인 것으로 확인되었다.[13)] Fe_3O_4

Table 2. Characteristics of wastewater

Iterm	Concentration(mg/L)
$TCOD_{cr}$	136.8±78.3
$SCOD_{cr}$	66.7±28.3
TN	52.0±10.3
NH_4^+-N	31.9±4.6
TP	6.5±2.2
SP	5.0±1.6
pH	7~7.5

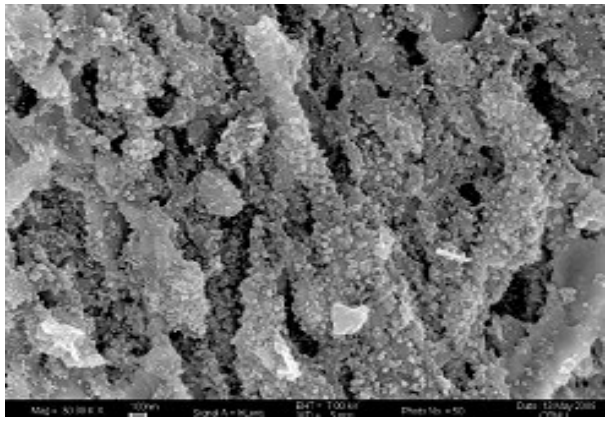

Fig. 2. SEM pictures of fine ferrous waste

(Magnetite)는 inverse spinel 결정구조로서 아래와 같이 2가와 3가의 Fe로 구성되어있다. 이러한 폐산화철의 표면특성은 인 흡착을 가능하게 할 것으로 판단된다.

$$Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3 = (Fe^{2+})(O^{2-})(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$$

폐산화철의 인흡착 특성: 등온흡착실험

Table 3은 알칼리도에 따른 폐산화철의 인 흡착 실험결과를 Freundlich 와 Langmuir 등온흡착 모델식에 적용한 결과이다. Table 3에서 볼 수 있듯이 알칼리도에 따른 폐산화철의 흡착특성은 확연히 다르게 관찰되었다. 알칼리도가 28 mg $CaCO_3$/L이하에서 Langmuir의 등온흡착식은 성립되지 않았으나 Freundlich 등온흡착식은 잘 성립되었다. 반면 알칼리도 118 mg $CaCO_3$/L 이상에서는 Freundlich 등온흡착식 뿐만 아니라 Langmuir 등온흡착식도 성립되는 것으로 나타났다. 두 등온흡착식 모두 상관계수(R^2)은 높았으나 Langmuir 등온흡착식의 R^2값의 유의성(p-value)는 0.5848로 높았으며 Freundlich 등온흡착식 R^2값의 유의성(p-value)은 0.0001로 낮게 나타났다. 따라서 본 실험에서 폐산화철의 인 흡착평형 예측은 Langmuir 등온흡착식 보다 Freundlich 모델식이 더 잘 모사되는 것으로 판단되며, 다른 연구자의 유사실험과 비교하여 볼 때 다소 상이한 측면이지만 대체적으로 유사하였다. Unnithan.(2002)은 화학비료 산업폐수 내의 인을 제거하기 위해 톱밥에 Fe(III)을 코팅한 응집제(S-Fe(OH_2)$_2$)을 이용하여 인 흡착특성 실험을 실시하였으며, Langmuir 등온흡착식이 실험결과를 잘 예측하는 것으로 보고하였다.[7] James(1992)은 인 흡착을 위하여 steel wool(Fe_3O_4)에 모래 또는 이탄(peat)을 피복시킨 개량 흡착제를 개발하였으며, 개량된 흡착제 각각의 최대 흡착량과 흡착 수명기간을 Langmuir 등온흡착식에 의거하여 예측하였다.[10] Streat (2008)는 수처리 내의 비소(As), 인(P), 불소(F) 및 카드륨(Cd) 이온을 흡착제거하기 위해서 제 2철 수산화물(FeOOH)을 주성분으로 한 흡착제를 이용하였으며, 이 이온들의 흡착특성은 Freundlich 등온흡착식과 Langmuir 등온흡착식 모두 잘 적용된 것으로 보고하였다.[14] 일반적으로 Langmuir 등온식은 흡착제의 물리-화학적 특성, 흡착능(adsorption capacity) 및 적용성 등

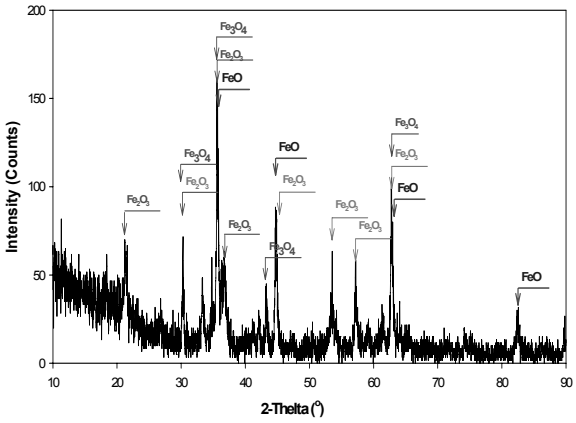

Fig. 3. XRD analyses (wavelength=copper K-alpha 1.54Å) for waste iron before use.

Table 3. Adsorption characteristics of ferrous iron waste by alkalinity

Alkalinity (mg/L as $CaCO_3$)	Freundlich adsorption isotherm ($q = K \cdot C_e^{1/n}$)			Langmuir adsorption isotherm ($q = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$)		
	1/n (dimensionless)	K (mg/g)(L/mg)$^{-n}$	R^2 (p-value)	q_{max} (mg/g)	b	R^2 (p-value)
1.2	1.23	0.12	0.9883 (<0.0001)	-	-	-
28.2	0.60	1.37	0.9908 (<0.0947)	-	-	-
118.0	0.30	12.08	0.9814 (<0.0001)	22.2	7.50	0.9981 (<0.3814)
235.0	0.27	37.62	0.9902 (<0.0001)	93.5	0.34	0.9995 (<0.2592)
345.0	0.35	11.75	0.9936 (<0.0001)	21.7	4.34	0.9940 (<0.5848)

※ - : Unable to apply
q : adsorbate concentration adsorbed on the adsorben(mg/g)
C_e : equilibrium adsorbate concentration(mg/L)
1/n: adsorption intensity(dimensionless), K : freundlich Adsorption capacity (mg/g)(L/mg)$^{-n}$
q_{max}: maximum adsorption capacity (mg/g), b : energy of adsorption
R : square vale in the linear regression

의 인자를 포함하고 있다. 또한 Freundlich 등온식의 값은 흡착능과 적용성에 대해 높은 상관관계가 있다. Freundlich 등온식의 K값이 크고 1/n이 작을수록 흡착 친화도는 크며, 1/n이 0.1~0.5면 흡착이 용이하고 1/n이 2이상의 물질은 난흡착성이다.[15] 폐산화철의 인흡착 특성은 알칼리도에 따라 다소 다르나 흡착용량 K는 최대 37.62 mg-P/g-폐산화철(건조무게)이며 화학적 친화도(1/n)가 0.1~0.5 범위로서 물리적 흡착보다는 화학흡착 즉 비가역적 반응일 것으로 판단된다.

Fig. 4는 알칼리도와 Freundlich 등온흡착 상수 K와 1/n의 상관관계를 나타낸 것이다. 알칼리도가 0~230 mg $CaCO_3$/L의 범위에서, 알칼리도가 증가할 경우 인의 흡착친화도(화학적 결합)의 계수인 1/n은 다소 감소하였고 흡착용량 계수인 K값은 다소 증가하였다. 일반적으로 수용액 내 pH 변화에 따른 인의 분포형태는 pH 5와 9.5의 범위에서 음이온 화학종인 $H_2PO_4^-$와 HPO_4^{2-}가 지배적으로 존재하며, pH 11 이상에서는 PO_4^{3-}의 형태이다.[16] 폐산화철의 인 흡착 실험에서 적용된 알칼리도(1.2～345 mg $CaCO_3$/L) 범위에서 대상용액의 pH는 실험 후 다소 증가하였다. 특히, 알칼리도가 1.2 mg $CaCO_3$/L 이였을 때 실험 후 pH 9로 상승하였다. 이러한 결과는 폐산화철의 Fe_3O_4(혹 $FeO \cdot Fe_2O_3$) 표면에 다음과 같은 반응(Eq. 1~3)에 의한 인 흡착 경향에 기인했다고 판단된다.[14]

$$\equiv FeOH + H_2PO_4^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons \equiv FeH_2PO_4^- + OH^- \text{(aq)} \quad (1)$$

$$\equiv FeH_2PO_4\text{- (aq)} \rightleftharpoons \equiv FeHPO_4^{2-} + H^+ \quad \text{(aq)} \quad (2)$$

$$\equiv FeOH + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \equiv FeHPO_4^- + OH^- \quad \text{(aq)} \quad (3)$$

인 흡착 반응은 흡착제 표면의 배위수(coordinated water)와 $H_2PO_4^-$ 혹은 HPO_4^{2-} 이온 사이의 리간드 교환(ligand-exchange) 반응에 기인하며, 철 성분의 인 흡착 용량은 pH가 높을수록 감소하는 것으로 보고 되고 있다.[7,8,14] 이는 pH가 증가하게 되면 표면의 양전하가 감소하여 음이온에 대한 인력이 작아지고, 정전기적 인력보다는 반발력(repulsion)이 발생하여 인 흡착능은 감소하게 된다.[7,14,17]

알칼리도에 따라 폐산화철의 인 흡착능이 증가하는 실험결과를 이해하기 위해서는 높은 알칼리도에서 OH^-(혹은 H^+) 생성에 대한 완충능력은 커지는 현상을 기억해 둘 필요가 있다. 높은 알칼리도 상에서 일어나는 반응은 르샤트리에의 평형이동의 법칙에 의해 이를 상쇄시키는 방향 즉 생성물 반응으로 진행되며, 이에 따라 폐산화철의 인 흡착능은 커지게 된다. 반면 345 mg $CaCO_3$/L 이상의 알칼리도 실험조건에서 Freudlich 등온흡착의 화학적 결합 친화 상수값(1/n)은 증가하였으며 인 흡착용량 계수 (K)값은 감소하였다. 이는 인산이온과 탄산이온이 공존하는 즉, 알칼리도가 상대적으로 높은 용액에서는 수산화인회석($Ca_5(PO_4)_3OH$)과 함께 탄산칼슘($CaCO_3$)이 석출되었기 때문으로 판단된다. 또한 이 때 탄산철($FeCO_3$)의 생성 가능성도 높아질 수 있다. 따라서 345 mg $CaCO_3$/L 이상의 알칼리도 실험 조건에서는 생성된 탄산칼슘(혹은 탄산철 등)이 폐산화철 표면을 피복하게 됨에 따라 인 흡착 능력은 저하되는 것으로 판단된다.[16,18,19] Ferguson(1973)과 Zoltec(1974)는 0.5~7.0 mM/L(30~420 mg/L as $CaCO_3$)의 중탄산이온(HCO_3^-)을 가한 실험에서 탄산물질 농도가 높으면 탈인 반응속도가 저하된다고 보고하였다.[20,21]

재생 폐산화철의 인 흡착특성: 등온흡착실험

Table 4는 산세척을 통한 재생 횟수에 따른 폐산화철의 인 흡착 특성을 등온흡착식에 적용하여 평가한 결과이다. 산세척이 반복될수록 최대 흡착용량 q_{max}, 및 평형흡착용량 K값이 감소할 뿐만 아니라 흡착에너지에 관한 상수 b와 화학친화도 1/n이 감소하였다. Langmuir 및 Freundlich 등온

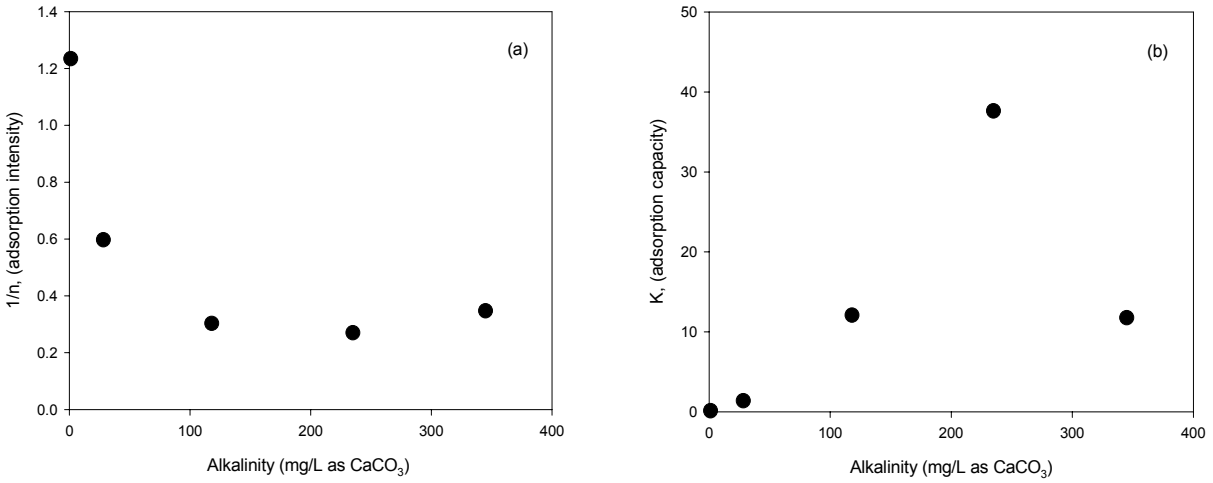

Fig. 4. Empirical constants of Freundlich adsorption isotherm by alkalinity; (a) 1/ n, (b) K.

Table 4. Adsorption characteristics of ferrous iron waste by regeneration

Frequency of Regeneration	Langmuir adsorption isotherm			Freundlich adsorption isotherm		
	q_{max} (mg/g)	b	R^2 (p-value)	K (mg/g)(L/mg)$^{-n}$	1/n	R^2 (p-value)
0	15.48	0.52	0.9880 (<0.1404)	20.05	0.19	0.9955 (<0.0001)
1	3.58	0.44	0.9949 (<0.1715)	3.49	0.25	0.9951 (<0.0034)
2	3.37	0.29	0.9856 (<0.2925)	0.72	0.35	0.9932 (<0.0934)
3	1.82	-1.65	0.9971 (<0.5217)	0.02	1.18	0.9595 (<0.0099)

※Alkalinity: 226mg/L as $CaCO_3$, pH: 6.9~7.0

흡착식에 대한 상관계수(R^2) 및 이에 대한 유의성은 각각 0.9856이상(p-vale: 0.5217이하), 0.9595이상(p-value: 0.0934 이하)로 높았다. Langmuir 등온흡착은 흡착제 표면과 흡착되는 용질분자와의 사이에 작용하는 결합력이 약한 화학흡착에 의한 것이며, 흡착의 결합력은 단분자층의 두께에 한정된다는 가설을 바탕으로 한다.[22] 따라서 산세척이 반복될수록 화학적 흡착보다는 물리적 흡착(정전기적 힘에 의한 흡착 반응)으로 전환된 것을 의미하며, 산세척에 의한 인의 완전 탈착이 이루어지지 않았음을 의미한다. Table 5는 폐산화철의 산세척 전·후 EDS분석 결과이다. 산세척 과정에 의해서 폐산화철의 인 탈착은 약 0.2% 감소하였고, 산화철의 활성은 36% 증가되었다. 따라서 불완전한 탈착 상태에서 반복적인 인 흡착은 인산염이 폐산화철 표면에 착물평형을 이루게 하며, 폐산화철의 표면전하는 점진적으로 zero(0)가 될 수 있다. 이는 Langmuir 등온흡착 이론의 흡착에너지가 감소함을 의미한다. 따라서 이온에 의한 화학결합 반응보다는 정전기적인 힘에 의한 단순 흡착으로 전환되는 것으로 사료된다. 한편 이는 흡착제인 산화철 표면의 반응점과 흡착질 PO_4^{3-}-P 이온 사이에 강한 표면 착화합물(inner-sphere형)이 생성됨을 추정할 수 있다.

도시하수처리 공정실험

Fig. 5는 BAF 반응조 전단에 폐산화철 접촉조를 장착했을 경우와 그렇지 않은 경우(대조군)의 인 처리효율을 보여주고 있다. 대조군인 단일 BAF 반응기의 총인(TP) 제거효율은 최대 47.1%이하 이였으며, 평균 23.5±12.0%로 인 처리효율이 낮았다. 용존 인(SP)은 평균 12%로서 인 처리가 제대로 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 폐산화철 접촉조가 결합된 BAF 반응조는 총인(TP) 및 용존 인(SP)의 제거효율이 각각 평균 60.6±16.9%, 61.3±20.6% 이상으로 나타났다. 하지만 40일간 운전기간 중에 폐산화철 접촉조에서 단회로 현상이 관찰되었다. 단회로 현상 없이 정상적으로 운전될 경우에는 인 처리효율은 80~90%이상으로 높았으며, 이때 유출수는 총인(TP) 2 mg/L, 용존 인(SP) 1 mg/L 이하로 관리가 가능하였다. 단일 BAF 운전시 보다 사전에 폐산화철 접촉제를 적용한 경우가 인 처리효율은 약 40% 향상시킬 수 있었다.

특히 본 실험에서는 폐산화철 접촉조를 유입수 저장탱크

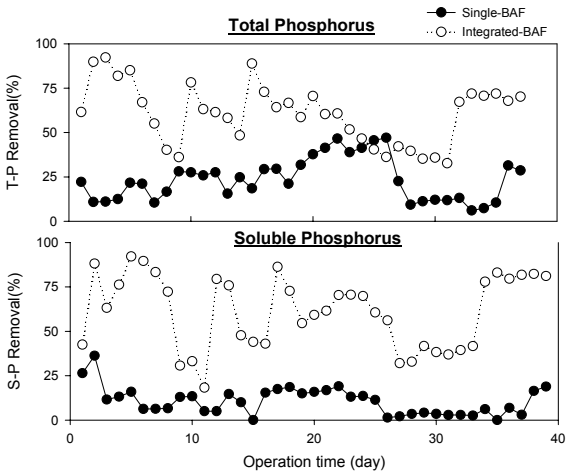

Fig. 5. Comparison of phosphorus removal performances between single-BAF and integrated BAF

Table 5. EDS analysis of ferrous iron waste

	Element	O	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Before acid washing	Weight(%)	21.6	15.2	15.3	1.2	0.9	3.1	0.3	0.7	41.7
After acid washing	Element	O	P	Fe	-	-	-	-	-	-
	Weight(%)	20.8	1.0	78.2	-	-	-	-	-	-

에 직접 주입함으로써 공정 개조 등이 불필요했으나, 유입수 내 유기물 및 SS 물질에 의해 폐산화철의 공극이 폐쇄되는 경향이 3개월 운전 이후 두드러지게 나타났다. 따라서 폐산화철 접촉조의 주기적 세척을 통한 폐산화철의 재생이 필요하였다.

본 연구에서 얻어진 결과는 하·폐수내의 질소·인 동시처리가 어려운 처리공정 시스템에 적용 가능할 것으로 판단된다. 또한 폐산화철을 재활용한다면 별도의 유지관리 시설 없이 질소·인 동시처리가 가능할 것으로 판단된다. 특히, 마을하수도 같은 소규모 처리시설은 대부분 무인화 시스템의 현상황에서 폐산화철을 재활용한 접촉조를 고려해 볼 수 있으며, 환경적 측면에서는 방류수의 인 농도를 법적기준 이내로 관리할 수 있고, 경제성 측면에서는 수처리 비용 절감 및 환경친화적 폐기물처리가 가능하며, 수처리 작업의 용이성이 향상될 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 철가공 산업에서 배출되는 폐산화철을 활용하여 인 흡착특성을 평가하였다. 또한 도시하수 대상으로 폐산화철 접촉조를 적용한 생물반응조 공정의 운전 가능성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐산화철의 표면특성은 inverse spinel 결정구조인 $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$가 주된 형태인 것으로 확인되었다.

2. 폐산화철의 인 흡착특성은 용액의 알칼리도에 따라 다소 차이를 보이나 Freundlich 과 Langmuir 등온흡착 이론식이 잘 적용되었다. 폐산화철의 인 흡착은 알칼리도에 영향을 받는다.

3. 폐산화철의 재생 횟수가 증가할수록 폐산화철의 흡착특성은 상이하였으며, Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식 보다 더 높은 상관성 및 유의성을 보였다. 또한 재생이 반복될수록 흡착능은 감소하였다.

4. 단일 BAF 시스템 운전시보다 폐산화철 접촉조를 적용한 BAF 시스템이 인 처리효율을 약 40%정도 향상시켰으며, 유출수는 총인(TP) 2 mg/L, 용존 인(SP) 1 mg/L 이내로 방류수 법적 기준치를 만족시킬 수 있었다.

5. 상기의 연구결과 폐산화철을 적용할 경우 인 제거가 안정적이며 제거효율이 높은 것으로 판단되며, 대체 흡착제로 활용 가능성이 높을 뿐만 아니라 폐자원의 활용이라는 환경·경제적인 측면에서도 그 가능성이 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2006년 농림기술개발사업(연구 과제명: 유기성 농산폐자원처리 및 에너지 생산) 지원의 일부로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Sewage management plan (2005), Environmental Management Corporation.
2. Lee, S. H. and Jang, J. H. (2004) Preliminary study on the development of phosphorous removal process by converter and furnace slags, *J. KSWW*, 18(2), 137-144.
3. Lee, S. H., Vigneswaran, S., Ahn, K. H. (1997) Phosphorus removal using steel industry by-products: effects of agitation and foreign material, *J. KSWQ*, 13(4), 335-361.
4. Clark, T., Stephenson, T. and Pearce, P. A. (1997) Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter, *Wat. Res.*, 31(10), 2557-2563.
5. Bastin, O., Janssens, F., Dufey, J. and Peeters, A. (1999) Phosphorus removal by a synthetic iron oxide-gypsum compound, *Ecol. Eng.*, 12, 339-351.
6. Cooper, P., Dee, T. and Yang, G. (1993) Nutrient removal methods of meeting the EC urban wastewater directive, Paper prested at the 4th Annual Conference on Industrial Wastewater Treatment, Esher, Surrey. 10.
7. Unnithan M. R., Vinod, V. P. and Anirudhan, T. S. (2002) Ability of iron(III)- loaded carboxylated ployacrylamide - grafted sawdust to Remove Phosphate Ions from Aqueous Solution and Fertilizer Industry Wastewater: Adsorption Kinetics and Isotherm Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2541-2553.
8. Irdemez, S., Demircioglu, N. and Yildiz, Y. S. (2006) The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electro-coagulation with iron plate electrodes, *J. Hazard. Mater.*, B137, 1231-1235.
9. Weon, S. Y. and Lee, S. I. (2004) Removal nitrogen and phosphorus from wastewater using natural zeolite and iron Oxide," *J. KSWQ*, 20(2), 104-109.
10. James, B. R., Rabenhorst, M. C. and Frigon, G. A.(1992) Phosphorus sorption by peat and sand amended with iron oxides or steel wool, *Wat. Environ. Res.*, 64(5), 699-705.
11. APHA(American Public Health Association), AWWA(American Water Works Association) and WEF(Water Environment Federation) (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed., Washing DC, USA. 8-10-8-11.
12. Lee, Y. S. and Kim, D. M. (1993) Removal

phosphorus using iron contactor by intermittent aeration activated sludge process, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, 19(4), 33-37.
13. ICDD, Powder Diffraction File, PCPDFWIN v.2.00 (1998) The International Centre for Diffraction Data, NewtoWn Square, PA 19073-3273, USA.
14. Streat M., Hellgardt K., Newton, N.L.R. (2008) Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions, *Process Saf. Environ. Prot.*, 86, 21-30.
15. Holford, I. C. R. (1982) The comparative significance and utility of the Freundlich and Langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils, *Aust. J. Soil Res.*, 20, 233-242.
16. Benjamin, M. M. (2002) Chemistry of metals in aqueous systems, Water Chemistry, 1st Ed.., McGraw-Hill, Singapore, pp.363-461.
17. Jain, A., Raven, K. P, and Loeppert, R. H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface change reduction and net OH- release stoichiometry, *Environ. Sci. Tech.*, 33, 1179-1184.
18. 上甲 勳, 小泉 求 (1980) 晶析法による下水中のりの燐除法に關する(第1報), 下水道協會誌, 17(197)
19. 上甲 勳, 岡田(1981) 晶析法による下水中のりの燐除法に關する(第1報), 下水道協會誌, 18(200)
20. Ferguson, J. F. (1973) Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline ph value, *J. WPCF*, 45(4), 620-631.
21. Zoltek, J. J. (1974)"Phosphorous removal by ortho phosphate nucleation, *J. WPCF*, 46(11), 2498-2520.
22. Yang, S. H., Jeong, I. G. and Choe, G. U. (2006) Water supply and sewerage engineering, 1st Ed., DongHaw Technology puplishing Co., Seoul, Korea, pp. 371-373.