

Cl⁻ 형태의 음이온 교환 수지를 이용한 오쏘인산 이온의 제거에 관한 연구

Removal of Orthophosphate Ions from Aqueous Solutions Using the Anion Exchange Resin in the Form of Cl⁻ Ion

김기철 · 박수진 · 차 란 · 정태영 · 정형근[†]
Ki-Chul Kim · Su-Jin Park · Ran Cha · Tae-Young Jeong · Hyung-Keun Chung[†]

연세대학교 환경공학부
Department of Environmental Engineering, Yonsei University

(2012년 1월 18일 접수, 2012년 3월 28일 채택)

Abstract : The removal of orthophosphate ions from aqueous solutions by the anion exchange resin in the form of Cl⁻ ion was investigated to elucidate the ion exchange mechanism which depends on the forms of orthophosphate ions. In addition, the effects of alkalinity and other common anions were studied. The results showed that the orthophosphate ions with the oxidation state of 2 and 3 (HPO₄²⁻ and PO₄³⁻) were effectively removed by the anion exchange resin, whereas the part of the H₂PO₄⁻ ion passed through the ion exchange column. This suggested that the affinity of H₂PO₄⁻ to the ion exchange resin was comparable with that of Cl⁻ ion. In all cases, the effluent pHs have shown to be much lower than the calculated values, indicating that more Cl⁻ ions than the orthophosphate equivalents in the influent were eluted. As the alkalinity increases, the decrease in pH was minimized. When the alkalinity was 100 mg/L (CaCO₃) or greater, 100 mg/L orthophosphate ions including H₂PO₄⁻ were completely removed. The common anions such as SO₄²⁻ and NO₃⁻ were also removed by the anion exchange resin, and thus decreased the ion exchange capacity for the removal of orthophosphate.

Key Words : Orthophosphate, Anion Exchange Resin, Ion Exchange, pH, Alkalinity

요약 : Cl⁻ 형태의 음이온 교환 수지를 이용하여 오쏘인산 이온의 제거에 관한 연구를 수행하여, 오쏘인산의 형태에 따른 이온 교환 메커니즘을 살펴보고자 하였다. 또한, 알칼리도의 영향 및 타 이온의 영향을 조사하였다. 유입수에 포함된 오쏘인산 이온의 산화수가 2와 3인 화학종(HPO₄²⁻ and PO₄³⁻)의 경우, 이온 교환 반응을 통해 완전히 제거되었으나, 1가 화학종(H₂PO₄⁻)인 경우는 음이온 교환 수지에 대한 친화도가 Cl⁻ 이온과 경쟁적으로 작용하여 부분적인 제거만 이루어졌다. 이온 교환 반응을 거친 유출수의 pH는 유입수에 포함된 오쏘인산 이온의 당량에 해당하는 Cl⁻ 이온이 유출수에 포함된 것을 근거로 계산한 수치에 비해 상당히 낮은 pH 값을 나타내었다. 이는 1가 이온은 2가 이온으로, 2가 이온은 3가 이온으로 변환되어 이온 교환되었기 때문으로 해석할 수 있었다. 알칼리도가 증가할 경우, pH 강하는 최소화되었다, 알칼리도가 100 mg/L (CaCO₃) 이상일 경우, 100 mg/L의 오쏘인산 이온(H₂PO₄⁻ 이온 포함)을 용액에서 모든 오쏘인산 이온이 제거되었다. 수용액에 포함된 SO₄²⁻와 NO₃⁻ 이온은 오쏘인산 이온과 함께 제거가 되었으며, 이에 해당하는 만큼 이온 교환 용량이 감소되었다.

주제어 : 오쏘인산 이온, 음이온 교환 수지, 이온 교환, 수소 이온 농도, 알칼리도

1. 서론

산업이 고도로 발전되고 생활수준이 향상됨에 따라 생활 하수 및 산업 폐수가 크게 증가하고 있으며, 이에 따라 유기 물질뿐만 아니라 많은 양의 영양 염류(질소, 인)를 포함한 오염 물질이 발생되고 있다. 따라서, 이러한 오염 물질을 효율적으로 처리하는 하수 처리 시스템이 요구되고 있다. 우리나라에서는 2010년 말 기준으로, 전국에 가동 중인 하수 처리 시설은 총 470 개소로, 이 중 85% 이상의 시설이 영양 염류를 제거하기 위한 고도 처리 공정(A²/O, SBR 등)을 도입하고 있는데, 이는 대부분 무산소 반응조와 호기 반응조의 조합을 적절히 조합하여 질소와 인을 처리하기 위한 생물학적 공정이다.¹⁾ 이러한 시스템은 기존의 전통적인 활성 슬러지 공법에 비해 크게 향상된 질소와 인의 처리 효율(총질소 60% 이상, 총인 70% 이상)을 보고하고 있다. 그러나 2012년부터 시행되는 총인의 방류수 기준(1일 하수 처리

용량 500 m³ 기준으로 I 지역은 0.2 mg/L 이하, II 지역은 0.3 mg/L, III 지역은 0.5 mg/L)을 고려할 때,²⁾ 생물학적 처리에 바탕을 둔 고도 처리 공정만으로는 총인의 처리에 한계가 있다. 따라서, 실질적인 총인의 방류수 농도를 준수하기 위해서는 주처리 시스템의 유출수를 대상으로 부가적인 인 처리 시스템이 필요한 실정이다.

생물학적 처리를 거친 유출수에는 인의 대부분이 오쏘인산 이온으로 존재하는데, 이러한 오쏘인산 이온을 가장 효율적으로 처리하는 방법에는 화학적 공정을 들 수 있다.³⁾ 주로 철염과 알루미늄(alum, Al₂(SO₄)₃·18H₂O)이 침전제 또는 응집제로 사용되고 있으며, 적절한 조건에서 99% 이상의 인 제거 효율을 나타낼 수 있다고 보고되고 있다.^{4,5)} 2가 철인 FeSO₄ 또는 FeCl₂가 첨가될 경우는 불용성의 vivianite [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O]가 정량적으로 침전되며,⁶⁾ 3가 철 이온(FeCl₃) 또는 알루미늄이 첨가될 경우에 인의 제거 경로는 흡착 메커니즘으로 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 이러한 화학적 공정은 인의 제거 효율이

[†] Corresponding author E-mail: hkchung@yonsei.ac.kr Tel: 033-760-2421 Fax: 033-763-5224

매우 높으나, 운전 조건(예, 매질의 pH, 혼합 조건 등)이 까다롭고, 처리수에 금속 이온이 남아 있을 수 있으며, 침전 물을 처리해야 하는 단점을 지적할 수 있다.

음이온 교환 수지는 음이온을 완전히(99% 이상) 제거를 할 수 있다는 점에서 오쏘인산 이온의 제거에 적용될 수 있다.¹⁰⁾ 현재까지 음이온 교환 수지는 지하수 및 자연수에 포함된 F⁻, Br⁻, NO₃⁻, AsO₄³⁻ 등의 제거에 효과적으로 적용되어 왔으며,¹¹⁻¹³⁾ 하수 처리 시스템의 유출수에 포함된 오쏘인산 이온의 제거에는 제한적인 연구가 진행되었다. Gregory 등은 폐수 중 오쏘인산의 제거에 있어 SO₄²⁻ 이온의 영향을 보고하였으며,¹⁴⁾ Zhao 등은 폐수에 포함된 오쏘인산의 궁극적인 제거를 위한 고분자 이온 교환 수지를 소개하였다.¹⁵⁾ Blaney 등은 혼성 음이온 교환 수지(hybrid anion exchanger)로 인을 제거함에 있어서 SO₄²⁻와 같은 2가 음이온의 경쟁이 존재하고, 이온 교환 용량에 있어서 온도의 영향은 미미하지만, pH의 영향은 크며, 약 7.5에서 인의 제거 효율이 가장 좋은 것으로 보고하였다.¹⁶⁾

오쏘인산은 삼양성자성 산으로서, 폐수의 pH에 따라 H₃PO₄ (aq), H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 화학종의 비율이 다르게 존재하는데, 이 사실은 폐수에 실제로 존재하는 오쏘인산 이온의 형태에 따라 이온 교환 경향 및 용량이 다르게 나타날 수 있음을 의미한다. 또한, 실제 폐수에 나타나는 알칼리도에 대한 영향 연구는 체계적으로 이루어진 바 없다. 따라서, 본 연구에서는 오쏘인산 이온 형태에 따른 이온 교환 경향, 알칼리도의 영향 및 타 음이온의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 아울러, 실제 하수 종말 처리장의 방류수를 대상으로 음이온 교환 수지를 이용한 오쏘인산 이온의 제거에 대한 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 용액 제조

본 연구에서 사용한 이온 교환 수지는 (주)삼양사에서 구입한 강염기성 음이온교환수지 TRILITE 10 MB를 사용하였다. 구입 당시의 음이온 교환 수지는 Cl⁻ 형태였으며, 실험에 앞서 500 g을 취해 1 L의 0.1 M HCl 용액에 1 시간 담가둔 후, 충분한 양의 순수물로 세척하여 보관하였다. 오쏘인산 이온을 포함하는 합성 폐수 용액은 NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄

시약을 이용해 100 mg P/L 용액을 조제하였다. Table 1에 실험에 사용된 합성 폐수의 조성 및 오쏘인산 화학종의 분율을 나타내었다. 오쏘인산 화학종의 분율은 화학 평형 소프트웨어인 MINEQL + (Version 4.5)를 사용하여 계산하였다. 알칼리도의 영향 연구를 위해 첨가된 시약은 NaHCO₃였다. 본 연구에서 사용한 모든 시약은 1급 시약이었다.

2.2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1에 본 연구에서 구성한 이온 교환 장치를 나타내었다. 저류조와 이온 교환 컬럼은 5 mL 용량의 일회용 주사기를 2 개를 맞붙여 제작(내경 1.2 cm, 높이 13 cm)하였으며, 이온 교환 컬럼에 음이온 교환 수지 10 g을 채운 후 연동식 펌프를 이용하여 200 mL/h의 유속으로 합성 폐수를 흘려주어 실험을 수행하였다. 실험이 진행되는 동안 단위 시간 별로 유출수를 회수하여 오쏘인산 이온의 농도와 pH를 측정하였다. 오쏘인산 이온 분석은 수질 오염 공정 시험 방법의 아스코르빈산 환원법(Ascorbic Acid Method)에 의거하였으며, 방법 검출 한계(MDL: Method Detection Limit)는 0.0065 mg P/L로, 그 이하는 불검출로 산출하였다. 이온 교환 수지의 재생은 0.1 M HCl 100 mL를 200 mL/h의 유속으로 흘려준 후, 충분한 양의 순수물을 흘려주어, pH가 중성이 되는 것을 확인하였다.

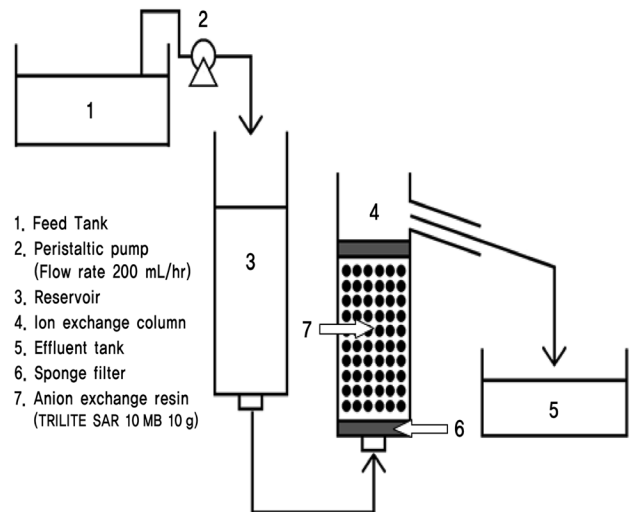


Fig. 1. Schematic diagram for the orthophosphate removal system by the anion exchange resin.

Table 1. Synthetic wastes used in this research

| Synthetic waste label | Reagent used | Measured pH | Calc. pH | Fraction (%) ^{a)} | | | |
|-----------------------|---|-------------|----------|--------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|
| | | | | H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| A | Na ₃ PO ₄ | 11.52 | 11.46 | 0.0 | 0.0 | 65.2 | 34.8 |
| B | Na ₂ HPO ₄ | 8.86 | 9.22 | 0.0 | 0.4 | 99.4 | 0.2 |
| C | NaH ₂ PO ₄ | 5.14 | 4.92 | 0.3 | 99.4 | 0.3 | 0.0 |
| D | Na ₂ HPO ₄ + NaH ₂ PO ₄ | 7.24 | 7.17 | 0.0 | 51.0 | 49.0 | 0.0 |

^{a)} Calculated considering the measured pH

3. 결과 및 고찰

3.1. 오쏘인산이온 형태에 따른 이온교환 경향 및 유출수의 pH

수용액에 존재하는 오쏘인산 이온은 pH에 따라 $H_3PO_4(aq)$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 이온의 형태로 존재하며, 이에 따라 이온 교환 경향 및 제거 용량이 다를 수 있다. pH에 따른 오쏘인산의 화학종 분포 도표는 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서는 100 mg/L의 오쏘인산 이온을 포함하는 4 종류의 합성 폐수를 조제한 후, Cl^- 형태의 음이온 교환에 의한 인 제거 실험을 수행하였다. Fig. 3에 음이온 교환 수지를 통과한 후 유출수에 남아있는 총 오쏘인산 이온의 농도와 유출수의 pH를 나타내었다. 합성 폐수 A와 B의 경우, 전형적인 이온 교환 제거 경향이 나타났는데, 이는 본 연구에서 사용한 음이온 교환 수지에 대한 HPO_4^{2-} 와 PO_4^{3-} 이온의 친화도가 Cl^- 이온의 친화도보다 월등히 크다는 것을 의미한다. 또한, 2가 이온인 HPO_4^{2-} 이온이 주 화학종인 합성 폐수 B에 대한 총 오쏘인산 이온의 제거 용량이 3가 이온을 포함하는 합성 폐수 A보다 크게 나타났다. 이에 비해 합성 폐수 C의 경우, 충분한 이온 교환 용량이 남아있음에도 불구하고 오

쏘인산 이온이 지속적으로 유출되는 것으로 나타났다. 이는 이온 교환 수지의 $H_2PO_4^-$ 이온에 대한 친화도가 Cl^- 이온과 경쟁적으로 작용하기 때문으로 해석할 수 있다. 이상과 같은 결과를 토대로 할 때, 본 연구에서 사용된 Cl^- 형태의 이온 교환 수지를 이용하여 오쏘인산 이온을 효과적으로 제거하기 위해서는 유입수에 포함된 오쏘인산 이온이 2가 이상의 전하수를 지녀야 한다는 것을 의미한다.

1가 이온과 2가 이온의 비율이 약 1:1인 합성 폐수 D에 대한 초기의 이온 교환 경향이 합성 폐수 C와 유사한 이온 교환 경향을 보인 것은 다소 예상 밖의 결과로서, 유입수에 포함된 오쏘인산 이온의 전하 영향 이외에 다른 인자가 있음을 시사한다. 이러한 결과는 유입수에 포함된 오쏘인산 이온이 이온 교환 수지에 결합된 Cl^- 이온과 이온 교환 결과로 나타나는 유출수의 pH를 고려함으로써 설명될 수 있다. 합성 폐수 C와 D의 경우, 유출수의 pH는 각각 3.8과 4.1로 떨어졌는데, 이 pH영역에서 $H_2PO_4^-$ 이온의 비율은 99%이다. 이러한 결과는 초기 단계에서 합성 폐수 D의 이온 교환 경향이 합성 폐수 C와 유사한 경향을 나타낸 것을 설명할 수 있다. 즉, 합성 폐수 D는 이온 교환 컬럼을 통과하면서 이온 교환의 결과로 나타나는 pH에 직접적으로 영향을 받고, 이에 따라 $H_2PO_4^-$ 이온이 주 화학종인 합성 폐수 D와 유사한 거동을 한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 이온 교환이 진행됨에 따라 합성 폐수 D는 C와 달리 약 1.5 L 이후부터 3.5 L까지는 유출된 오쏘인산 이온의 농도가 일정하였고, 3.5 L 이후 이온 교환 수지의 이온 교환 용량이 고갈되는 것으로 나타났다. 이는 초기 단계 이후, 유입수에 포함된 2가 이온이 이온 교환되었음을 의미한다.

합성 폐수 A와 B의 경우, 유출수의 pH가 약 6.0까지 하강한 것을 관찰할 수 있었으나, 이 두 경우는 이온 교환 반응에서 유입수의 pH가 우세하였기 때문에 1가 이온의 생성이 억제되었다고 판단할 수 있다.

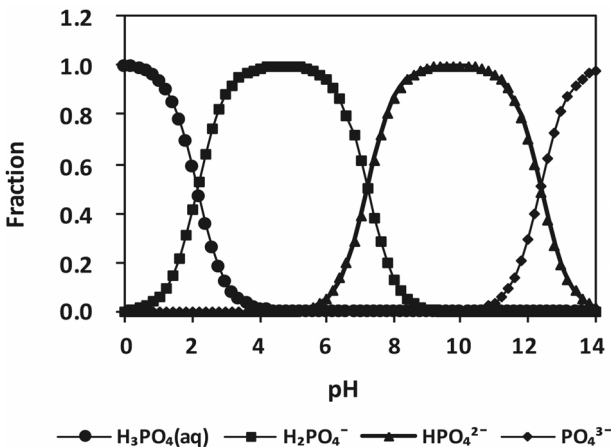


Fig. 2. Fractional diagram for the orthophosphate.

3.2. 유출수의 pH 강하에 대한 해석

유입수에 포함된 오쏘인산 이온이 Cl^- 이온과 교환될 경우,

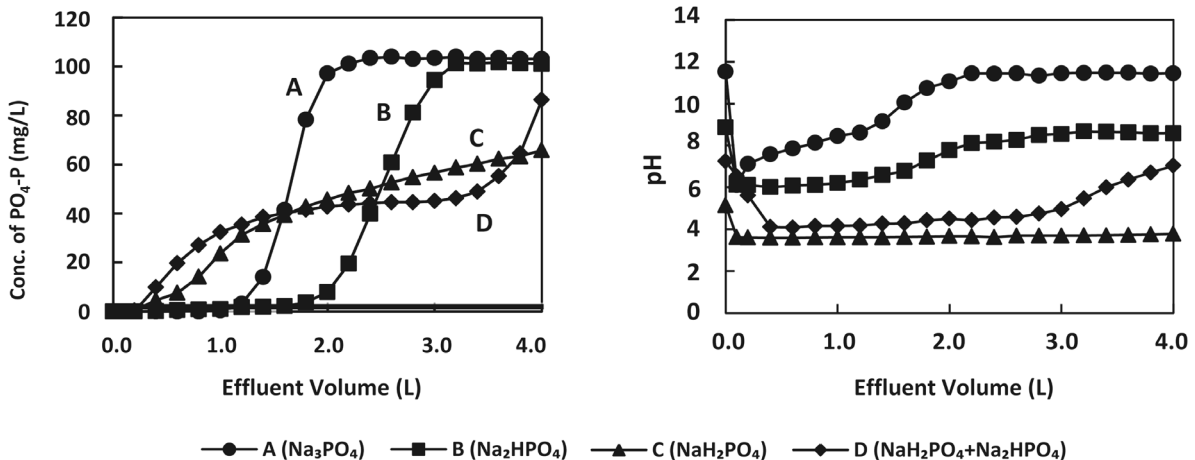
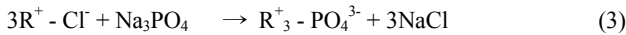
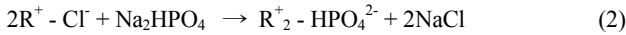
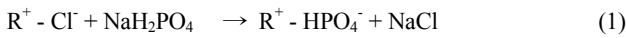


Fig. 3. Concentration of total orthophosphate and the effluent pH versus accumulated effluent volume.

유출수에는 이온 교환 수지에 의해 결합되는 오쏘인산 이온의 당량에 해당하는 Cl⁻이온이 유출되는 것을 예상할 수 있으며, 이에 따라 유출수의 pH를 유추할 수 있다. 만일 유입수에 포함된 오쏘인산 이온이 원래의 형태가 변하지 않고 정량적으로 모두 이온 교환된다면, 아래의 이온 교환 반응에 따라 유출수의 pH는 NaCl 용액의 pH, 즉 중성의 pH를 나타낸다고 예상할 수 있다.



그러나 모든 합성 폐수의 경우, 오쏘인산이 제거된 후 유출수의 pH는 7 이하를 나타내었다. 이러한 결과는 위에서 기술한 사실에 위배되는 것으로서, 유입수에 포함된 오쏘인산 화학종의 총당량수보다 많은 양의 Cl⁻ 이온이 유출된다는 것을 시사한다. 따라서, 아래의 반응에 보인 바와 같이, 2가 이온의 일부가 3가 이온으로, 1가 이온의 일부가 2가 이온으로 변환되어 이온 교환 수지에 결합된 결과로 해석할 수 있다.



만일 위의 두 반응이 100% 진행된다면, 합성 폐수 A, B, C 및 D에 대한 유출수의 pH는 각각 7.00, 2.49, 2.19 및 2.32로 계산되며, 궁극적으로는 모든 오쏘인산 이온이 3가인 PO₄³⁻ 이온의 상태로 이온 교환 수지에 결합됨을 예측할 수 있다. 그러나 실제 측정된 pH는 이보다는 높은 값들을 나타냈으며, 이온 교환 곡선 또한 현저히 다른 형태로 나타났다. 따라서, 위 반응의 정도는 그다지 크지 않은 것으로 판단된다. 특히, 1가 이온인 H₂PO₄⁻ 이온의 대부분은 위의 반응 경로를 거치지 않고 Cl⁻ 이온과 경쟁적으로 이온 교환 수지에 대한 친화도를 나타내는 것으로 확인할 수 있었다.

3.3. 음이온 교환 수지의 재생 및 오쏘인산 이온 제거

위에서 기술한 4종류의 합성 폐수를 대상으로, 이온 교환 수지의 반복적인 재생에 따른 이온 교환 반응의 경향 및 유출수의 pH 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이온 교환 수지의 재생은 0.1 M HCl 용액을 사용하였으며, 합성 폐수는 200 mL/h의 유속으로 흘려주었다. 오쏘인산 이온의 제거 실험에 앞서 유출수의 pH가 중성을 나타낼 때까지 충분한 양의 순수를 통과시켜 주었다. 실험 결과, 이온 교환 수지의 재생에 따른 오쏘인산 이온의 제거 효율이 감소하지 않았으며, 또한 재생을 통한 반복적인 이온 교환 수지의 사용에 따른 이온 교환 경향 및 pH 변화가 일관성 있게 나타났음을 확인할 수 있었다.

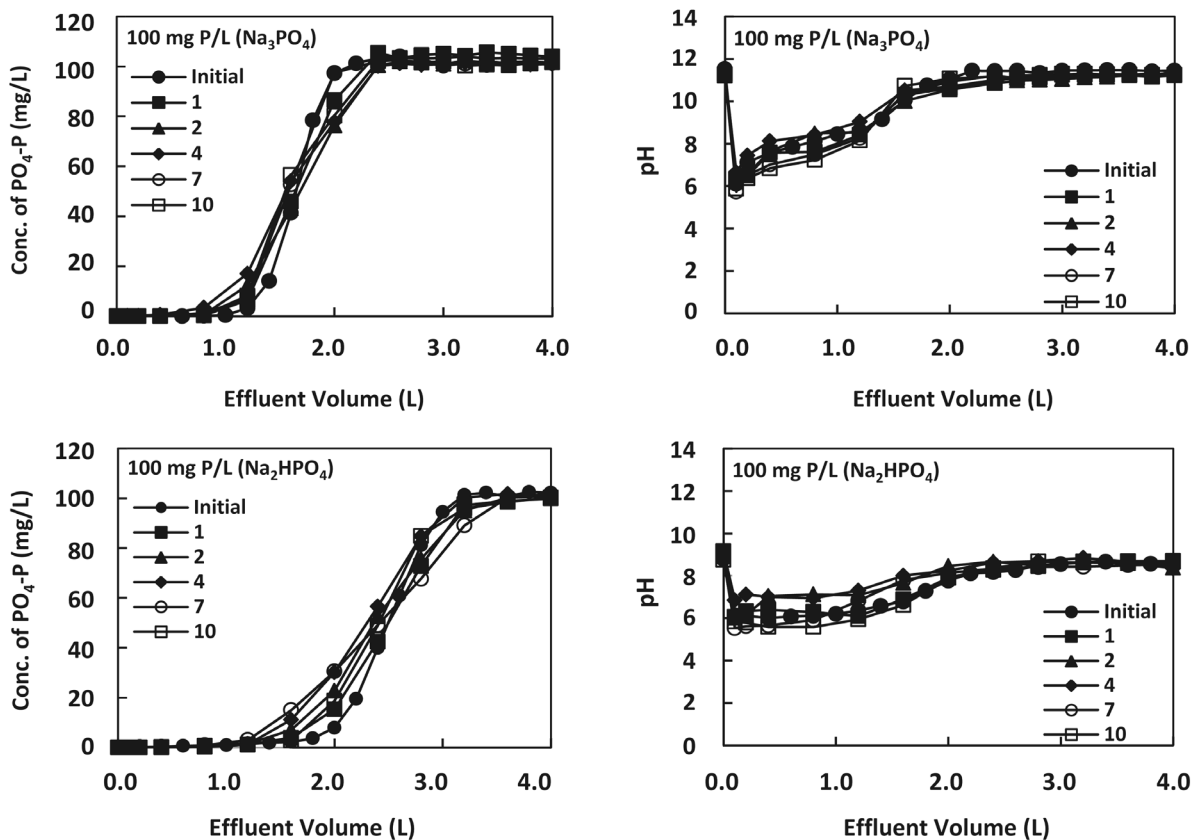


Fig. 4. Trends of the orthophosphate removal and the effluent pH after a series of regeneration.

3.4. HCO₃⁻이온의 효과

일반적인 폐수의 pH는 6.5~7.5를 나타내며, 이 영역의 pH에서 오쏘인산 이온은 H₂PO₄⁻와 HPO₄²⁻이온의 형태로 존재한다. 따라서, 폐수의 pH만을 고려할 때, Cl⁻ 형태의 음이온 교환 수지를 이용하여 폐수에 포함된 오쏘인산 이온을 제거하고자 한다면, 유출수의 pH가 큰 쪽으로 하강하고, 이에 따라 오쏘인산 이온의 불충분한 제거가 이루어진다고 예측할 수 있다. 한편, 폐수는 어느 정도의 알칼리도를 지니고 있어, pH 변화에 완충 역할을 할 수도 있다. 본 연구에서는 알칼리도의 영향을 살펴보고자, 100 mg/L-P 용액(NaH₂PO₄와 Na₂HPO₄를 1:1로 사용하여 조제)에 HCO₃⁻이온을 첨가하여 0~200 mg/L의 알칼리도를 나타내게 한 후, 이온 교환을 통한 오쏘인산 이온의 제거를 시도하였다. HCO₃⁻이온을 첨가하기 전 유입수의 pH는 7.10이었으며, HCO₃⁻의 농도를 증가시킨 후 유입수의 pH는 7.21~7.39로 다소 상승하였다.

Fig. 5에 유출수의 누적 부피에 따른 총 오쏘인산 이온의 농도를 나타내었는데, 유입수에 첨가된 HCO₃⁻의 농도가 100 mg/L 이상에서는 오쏘인산 이온의 효과적인 제거가 이루어짐을 보였다. 이 결과는 유입수에 포함된 오쏘인산 이온의 약 50%를 차지하는 1가 이온인 H₂PO₄⁻이온이 효과적으로 제거되었다는 점에서 앞에서 기술한 바와 다르다. 즉, 이온 교환 수지의 H₂PO₄⁻에 대한 선택성이 Cl⁻이온의 선택성보다 현저히 크게 나타났는데, 이는 이온 교환 반응 매질의 pH가 이온의 선택성에 기여한다는 것을 의미한다. Fig. 5에 보인 바와 같이, 알칼리도의 농도가 100 mg/L 이상인 경우, 유출수의 pH가 초기에 약 5.0로 하강하였으나 점차적으로 pH가 증가하였다. 이는 유출수에 포함된 HCO₃⁻ 이온이 이온 교환 수지에서 유출되는 H⁺ 이온과 중화 반응을 하기 때문이다.



HCO₃⁻이온의 농도가 50 mg/L 이하에서는 유출수의 pH가 5.0 이하로 떨어졌으며, 이 조건에서는 H₂PO₄⁻ 이온이 유출되는 것으로 나타났다. 따라서, 유출수의 pH만을 고려할 때, H₂PO₄⁻이온을 안정적이고 효과적으로 제거하기 위한 이온 교환 반응 매질의 임계 pH는 약 5.0이라고 할 수 있다.

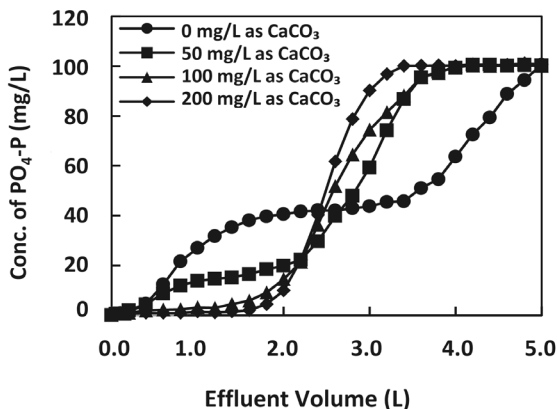


Fig. 5. Effect of the alkalinity on the orthophosphate removal and the effluent pHs.

3.5. 실제 하수 중 오쏘인산 이온의 제거

일반적인 하수는 중성 부근의 pH를 나타내며, 오쏘인산 이외에 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 Cl⁻ 이온 등이 포함되어 있다. 따라서, pH와 오쏘인산 이온과 경쟁적 관계에 있는 음이온들을 고려할 때, 오쏘인산 이온의 불완전한 제거를 예상할 수 있다. 한편, 하수의 전형적인 특징인 알칼리도는 오쏘인산 이온의 제거에 긍정적 효과를 나타낼 수 있음을 보였다. 본 연구에서는 오쏘인산 이온의 농도가 약 1.0 mg/L를 나타내는 실제 하수처리장의 유출수를 대상으로, 오쏘인산의 제거에 영향을 미치는 여러 인자들의 기여도를 살펴보았다. 본 연구에 사용된 하수에는 알칼리도, SO₄²⁻, NO₃⁻이온의 농도가 각각 70.3, 39.5, 11.7 mg/L였으며, 실험 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

이온 교환 수지를 통과한 유출수의 부피에 따른 오쏘인산 이온의 농도를 근거로 하여 각각의 인자들에 대한 기여도를 논의하면 다음과 같다. 첫째, 오쏘인산 이온에 비해 충분히 큰 알칼리도가 작용하여 초기 pH 강하가 적었으며, 오쏘인산의 완전한 제거가 이루어졌다. 유출수의 pH는 유입수가 이온 교환 수지를 통과한 직후에 약 5.0까지 강하하였으나, 그 이후 빠르게 상승하여 약 7.9를 유지하였다. 이는

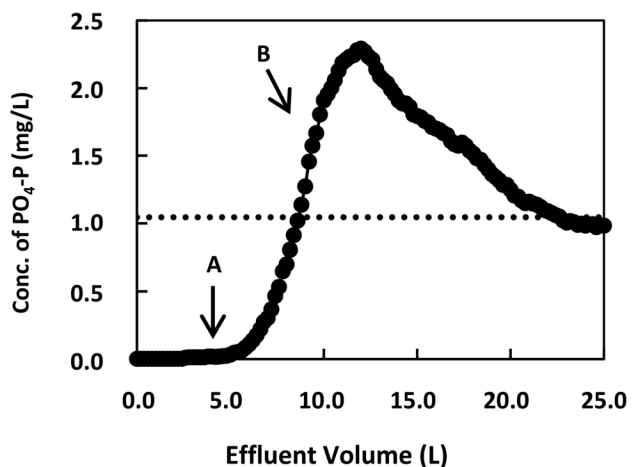
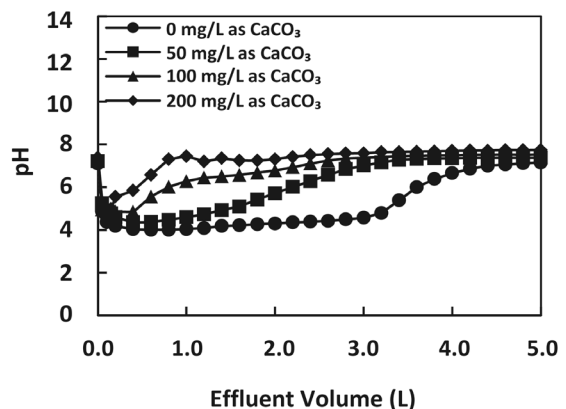


Fig. 6. Removal of orthophosphate from the real sewage effluent, A and B denote the points where the NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions detected.



알칼리도를 나타내는 HCO₃⁻ 이온이 pH를 유지하는 것에 기여하였기 때문이다. 둘째, 이온 교환 반응에 경쟁적 관계에 있는 NO₃⁻와 SO₄²⁻ 이온은 이온 교환 수지의 용량이 충분한 경우 오쏘인산 이온의 제거에 영향을 미치지 않았다. 그러나 이온 교환 수지의 용량이 고갈되면서, NO₃⁻, 오쏘인산 이온, SO₄²⁻ 이온의 순으로 유출되었는데, 이는 이온 교환 수지의 음이온에 대한 선택성의 순서와 일치하는 것으로 판단할 수 있다. 하수가 약 9.0 L을 통과된 시점부터 오쏘인산 이온의 농도가 유입수에 포함된 농도보다 크게 검출이 되었는데, 이는 SO₄²⁻ 이온이 이온 교환 수지에 결합되었던 오쏘인산 이온을 유출시키기 때문이다.

4. 결론

오쏘인산 이온의 제거를 위해, pH를 달리한 4 종류의 합성 폐수를 Cl⁻ 형태의 음이온 교환 수지를 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 오쏘인산 이온은 pH에 따라 H₃PO₄(aq), H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 형태로 존재하며, 이에 따라 이온 교환 경향이 다르게 나타났다. 오쏘인산 이온의 형태가 2가 이상인 경우, 효율적인 제거가 가능함을 보였으며, 이온 교환 수지의 제거 용량은 2가 오쏘인산 이온(HPO₄²⁻)이 3가 오쏘인산 이온(PO₄³⁻)보다 크게 나타났다. 1가 이온(H₂PO₄⁻)인 경우, 불안정한 제거가 이루어졌는데, 이는 이온 교환 수지에 대한 친화도가 음이온 교환 수지에 결합된 Cl⁻ 이온과 경쟁하기 때문으로 판단된다.

2) 연구에 사용된 모든 합성 폐수의 경우, 음이온 교환 수지를 통과한 유출수의 pH가 7.0보다 낮은 수치를 나타냈다. 이는 유입수에 포함된 오쏘인산 이온 중 1가 이온은 2가 이온으로, 2가 이온은 3가 이온으로 변환되면서 이온 교환되기 때문으로 해석할 수 있다.

3) 음이온 교환 수지는 0.1 N HCl를 사용하여 재생될 수 있음을 보였다. 7회 이상 오쏘인산 제거/재생을 반복한 결과, 이온 교환 용량의 차이 및 이온 교환 경향이 유사하게 나타났다.

4) 알칼리도의 증가는 이온 교환 매질의 pH 하강을 억제하는 효과가 있었으며, 이에 오쏘인산 이온의 제거에 유리하게 작용하였다. 실제 하수를 적용한 결과, 하수에 포함된 알칼리도로 인해 1가 오쏘인산 이온이 효율적으로 제거됨을 보였다. 또한, 타 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻)은 오쏘인산 이온과 동시에 제거되었으며, 이에 따라 이온 교환 용량이 줄어드는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 환경부, “공공 하수 처리 시설 운영 실태 결과보고서”(2010).
2. 환경부, “환경 기준”(제2조 관련)(2009).
3. Ferguson, J. F., Jenkins, D. and Menar, A. B., “Chemical processes for phosphate removal,” *Water Res.*, **5**, 369~381(1971).
4. Donnert, D. and Salecker, M., “Elimination of phosphorus from waste water by crystallization,” *Environ. Technol.*, **20**, 195~202, 735~742(1999).
5. Penetra, R. G., Reali, M. A. P., Foresti, E. and Campos, J. R., “Post-treatment of effluents from anaerobic reactor treating domestic sewage by dissolved-air flotation,” *Water Sci. Technol.*, **40**, 137~143(1999).
6. Frossard, E., Bauer, J. P. and Lothe, F., “Evidence of vivianite in FeSO₄ flocculated sludges,” *Water Res.*, **31**, 2449~2454(1997).
7. Nowack, B. and Stone, A. T., “The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto goethite,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3627~3633(1999).
8. Galarneau, E. and Gehr, R., “Phosphorus removal from waste waters: experimental and theoretical supports for alternative mechanisms,” *Water Res.*, **31**, 328~338(1997).
9. Ozacar, M. and Sengil, I. A., “Enhancing phosphorus removal in a full-scale UCT process,” *Water Res.*, **31**, 2719~2726(1997).
10. Zhao, D. and Sengupta, A. K., “Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers,” *Water Res.*, **32**, 1613~1625(1998).
11. 권순국, 유명진, 정태명, 김민석, “이온 교환 수지를 이용한 농·어촌 지하수 중의 질산 이온 제거,” *한국환경농학회지*, **16**(2), 193~198(1997).
12. Awual, M. R., Urata, S., Jyo, A., Tamada, M. and Katakai, A., “Arsenate removal from water by a weak-base anion exchange fibrous adsorbent,” *Water Res.*, **42**, 689~696(2008).
13. Hsu, S. and Singer, P. C., “Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange,” *Water Res.*, **44**, 2133~2130(2010).
14. Gregory, J. and Dhond, R. V., “Anion exchange equilibria involving phosphate, sulphate and chloride,” *Water Res.*, **6**, 695~702(1972).
15. Zhao, D. and Sengupta, A. K., “Selective removal and recovery of phosphate in a novel fixed-bed process,” *Water Sci. Technol.*, **33**(10-11), 139~147(1996).
16. Blaney, L. M., Cinar, S. and Sengupta, A. K., “Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and waste water,” *Water Res.*, **41**, 1313~1602(2007).