

## 기존하수처리장에서 자성체 이온교환수지를 이용한 하수처리공정 적용가능성 평가

박찬규\*† · 김희수\* · 이정무\*\*

### Applicability Evaluation of the Wastewater Treatment System Using Magnetic Ion Exchange Resin in the Existing Wastewater Treatment Plant

Chan G. Park\*†, Hee S. Kim\*\*, Jung M. Lee\*\*\*

Key Words : Magnetic ion exchange resin(자성체 이온교환수지), Wastewater treatment system(하수처리시스템), COD(화학적산소요구량), T-N(총질소), T-P(총인), NO<sub>3</sub>-N(질산성 질소)

#### ABSTRACT

The optimal removal efficiency to develop wastewater treatment system using the magnetic ion exchange resin. The secondary sedimentation effluent of wastewater in W wastewater treatment plant located in Gyeong-gi Province was used as the influent. To compare the sedimentation effluent reacted with the magnetic ion exchange resin to the influent, the concentrations of COD<sub>mm</sub>, TN, NO<sub>3</sub>-N and TP were measured. The flux of the influent and HRT were set to 250 mL/min, 10 min, respectively, and BVTR has adjusted to 200, 150, 100. The removal efficiency of COD<sub>mm</sub>, TN, NO<sub>3</sub>-N and TP in the 200 BVTR from 71%, 40.37%, 46.34%, 42.03%, 150 BVTR from 55.22%, 37.83%, 50.38% 41.6% and 100 BVTR from 74%, 59.15%, 79.94%, 79.16%, respectively. The results on 200 BVTR, 150 BVTR, 100 BVTR tests show that 100 BVTR is the optimal factor capable of the highest rate of rejection of the organic material.

#### 1. 서 론

최근의 생활수준의 향상과 경제발전으로 인한 공업화 등으로 인해 생활하수, 산업폐수 등이 급속히 증가하고, 이들의 부적절한 처리로 인하여 부영양화가 발생하는 등 국내 주요 상수원인 호소 및 하천, 해양 등이 심각하게 오염되고 있다. 이로 인하여 물이용 면에서 여러 가지 장애 즉, 수돗물 수질 파동, 정수 생산단가 상승 및 정수장의 운전관리 어려움, 그리고 관광자원으로서의 가치 하락 등 물 사용면뿐만 아니라 이에 따른 경제적 손실 등도 문제화되고 있어 처리시설의 미처리 및 부적절한 처리로 인한 부영양화의 제어대책 등이 시급한 실정이다.<sup>(1)</sup>

2006년 국토해양부에서 수립한 수자원 장기 종합계획에

따르면 국내의 물 사용량은 1990년 249 m<sup>3</sup>/yr, 1998년 331 m<sup>3</sup>/yr, 2003년 337 m<sup>3</sup>/yr으로 해마다 증가하는 추세이다. 이러한 물 사용량의 증가를 맞추려면 물 생산량을 늘려야 하는데 최근 강수량은 증가하는 경향을 보이나 여름철 집중호우 형태로 내리고 겨울철에서 봄철까지의 강우량은 오히려 줄어들어 가뭄 발생빈도는 증가(08년 이후 전국 강수량은 615 mm로 평년 강수량 875 mm의 70% 수준)하고 있다. 이로 인한 문제로 인해 댐 저수율, 지하수위가 줄어드는 등 물의 공급량이 늘어나지 않는 문제가 발생하게 된다. 이는 곧 심각한 용수부족 문제를 가져와 향후 우리 생활 전반에 걸쳐 심각한 문제가 될 수 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 해수담수화(desalination), 하수재이용, 우수의 중수도 이용 등 다양한 방법이 연구되고 있는 실정이다.<sup>(2)</sup>

\* 한국산업기술시험원 (Korea Testing Laboratory)

\*\* (주)에코원테크놀로지 (Ecoone Technology Co., Ltd.)

† 교신저자(Corresponding Author), E-mail : pcg6189@hotmail.com

하수의 물리·화학적 처리방법과 생물학적 처리방법을 이용한 재이용 또는 고도처리공법의 경우 질소제거에 있어서 그 한계를 가지며, 그 외에도 여러 오염물질들이 수중에 존재한다. 특히 상수원의 부영양화를 유발하는 질소와 인은 최근 우리나라 주요 호소에서 큰 문제점을 나타나고 있으며, 일반적으로 조류성장 제한영양소로 인에 대한 중요성이 부각되었지만 질소의 중요성도 많은 연구를 통해서 확인되고 있다.

자성체 이온교환수지(Magnetic Ion Exchange Resin)는 전통적인 양이온 교환 수지의 특징인 염소 구조내에 폴리머 크릴 구조, 미세 기공 구조, 강한 작용기, 중간 공극과 기공을 가지고 있으며 두가지 특징을 가진다. 첫째, 자성을 띄는 산화 철이 폴리머 구조안에 포함되어 있다. 자성물질은 응집을 돕고 비교적 작은입자(150-180 $\mu$ m, 이온교환수지보다 2~5배 작은 크기)에서 침강속도가 빠르다. 넓은 표면적은 빠른 흡착 활동을 가능하게 하고 99.9% 이상의 재생율을 가진다. 둘째, 현탁액 상태의 폐수에 기계적 교반을 통해 섞이고 흡착된다. 따라서 액상일 때 물질이동에 따른 저항이 감소한다. 처음에 자성체 이온교환수지는 폐수의 용존유기탄소(DOC)를 제거하기 위해 고안되었다. 최근에는 자성체 이온교환수진 resin을 이용하여 브롬화물, 황산염, 질산염, 비산염 등 무기 양이온의 제거가 연구되고 있다.<sup>(3)</sup>

이 연구의 목적은 기존의 활성슬러지를 이용한 생물학적 처리나 물리화학적 처리 공법을 적용한 하·폐수처리시설은 강화된 방류수 수질 기준에 부합하는 데 한계가 나타나기 때문에 이를 대체할 수 있도록 자성체 이온교환수지(Magnetic Ion Exchange resin)를 이용하여 고도하수처리 시스템을 개발하기 위해 유기물질의 제거효율 최적인자를 도출하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 이온교환수지

이온교환은 어느 물질을 염류의 수용액과 접촉시켜 두었을 때 그 물질 속의 이온은 용액 속으로 나오고 용액속의 이온이 그 물질 속으로 들어가는 현상을 말한다. 위 현상을 이용한 이온교환수지는 폐수의 정화 혹은 음용수 생산 시 불순물 제거를 위해 쓰이고 경수 연화, 수크로오스·물엿·알코올 등의 정제 등 그 용도가 매우 광범위하다. 보통 색깔은 백색·황색·오렌지색·갈색·흑색 등이며, 일반적으로 반투명 또는 투명한 물을 흡수한 작은 알갱이 또는 부정형(분쇄한 것)이다. 크기는 입자의 지름이 0.4~0.6mm이고, 비중은 겉보기로 0.6~0.9, 물을 흡수하면 1.2~1.4이다. 일반적으로 고분자인 다가(多價)의 산 또는 염기로 간주할 수 있는데, 이들이 치환하는 기(基)의 성질에 따라 강한 산·강한 염기

등의 성질을 보인다.

### 2.2. 자성체 이온교환수지 원리

자성체 이온교환수지는 수중에서 음전하를 띄는 DOC가 자성체 이온교환수지 표면에 존재하는 활성점에서 염소이온과의 이온교환에 의해 제거된다. 이온교환능력이 저하된 수지는 NaCl 용액으로 재생시켜 다시 반응조에 투입된다. 자성체 이온교환수지와 결합된 용존 유기물질이 염소이온과의 이온교환에 의해서 수지와 분리되어 수중으로 용출되고 수지의 교환능력은 재생되므로 계속 재사용한다. DOC 뿐만 아니라 용출 질소, 비소, 용존 화합물질, 색도와 탁도를 제거할 수 있으며 다른 처리공정과 연계 처리하여 응집제 사용량 감소, Membrane 보호 등의 효과를 가진다.<sup>(4)</sup> Fig. 1은 자성체 이온교환수지의 원리를 나타낸 것이다.

### 2.3. 자성체 이온교환수지 하수처리 시스템 원리

자성체 이온교환수지 하수처리 시스템 공정은 반응조에 원수와 자성체 이온교환수지를 투입해 현탁액 상태로 반응시키고 침전조에서 침전된 자성체 이온교환수지와 처리수를 분리하여 처리수는 하천으로 방류하며 Fig. 2에 나타냈다. 침전된 자성체 이온교환수지는 재생조로 보내져 10% NaCl로 재생 처리하여 다시 반응조로 보내지는 구조로 되어 있어 처리공정이 매우 간단하다.

일반적인 하·폐수 처리 공정에 크게 영향을 미치지 않으며 기존 시설에 대해서 추가적인 간단한 적용만으로 큰 효과를 볼 수 있는 장점이 있어 소요 재원을 최소화할 수 있다. 또한 자성체 이온교환수지를 생물 반응조 처리수에 적용하여 탈질작용에서 제거되지 못한 질산성 질소와 아질산성 질소를 음이온교환 반응을 통해 제거하고 재생 시스템을 통해 사용된 자성체 이온교환수지를 연속적으로 재생하고 재투입하여 사용함으로써 반영구적인 사용이 가능하다.<sup>(6)</sup>

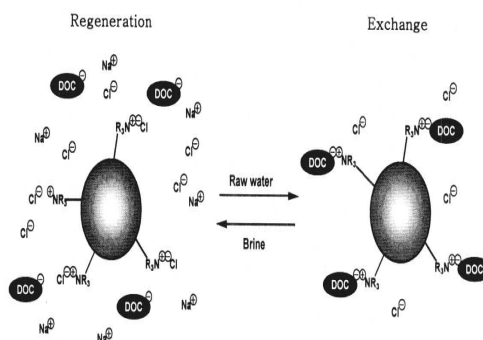


Fig. 1 Magnetic ion exchange resin of the principles of ion exchange (Chow et al., 2002)<sup>(5)</sup>

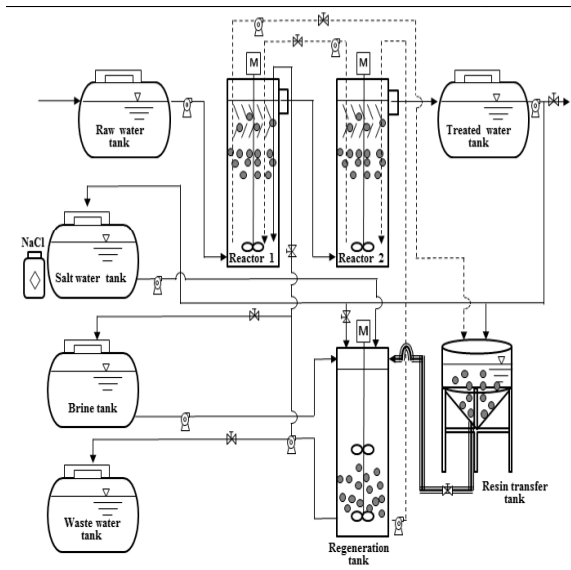


Fig. 2 Magnetic ion exchange resin treatment process

#### 2.4. 자성체 이온교환수지 하수처리 시스템 원리

본 연구에 사용된 자성체 이온교환수지를 이용한 공정시스템 실험장치는 유입수 및 자성체 이온교환수지가 주입되는 반응조, 이온교환 반응이 일어난 후 레진의 유실을 일차적으로 방지하기 위한 침전조 및 이차적으로 레진의 유실을 방지하기 위해서 자석을 설치한 침전조로 구성되며 Fig. 3에 나타났다.

유입수는 정량펌프에 의해 정해진 유량으로 일정하게 유입된다. 유입수 및 resin이 주입되는 반응조의 상부에서 월류 웨어를 넘어 레진의 유실을 일차적으로 방지하는 침전조로 유입된다. 반응조에서 유실되는 레진은 물보다 비중이 높으므로 침전이 되고 상등수는 이차적으로 레진의 유실을 방지하는 자석을 설치한 침전조로 유입된다. 침전조의 상등수는 실험장치의 유출수가 된다. 반응조는 12cmW × 12cmL × 17cmH 용량의 반응부를 가진다. 설치된 교반기로 인해 레진과 유입수가 섞이면서 반응이 일어나게 된다.

#### 2.5. 실험방법 및 분석방법

자성체 이온교환수지 고도하수처리 시스템을 개발하기 위해 유기물질의 농도변화를 확인하였다. 본 연구에서 흡착제로 이용된 자성체 이온교환수지는 Orica Watercare 한국지사 제품 사용하였다. 원수는 경기도권에 위치한 W 하수처리장의 2차 침전지 유출수를 사용하였고, 자성체 이온교환수지 공정시스템을 통과한 유출수를 가지고 CODmn, TN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 그리고 TP의 제거율을 산출하였다. 2차 침전지 유출수의 농도는 CODmn의 경우 5~15 mg/L, TN 10~20 mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 8~15 mg/L 그리고 TP는 0.5~2 mg/L 정도의 성상을 가지고 있으며 table. 1에 나타났다. 유입수의

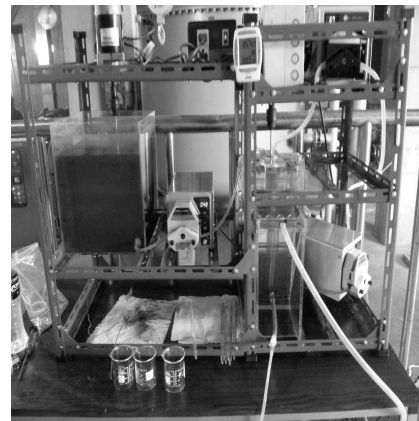
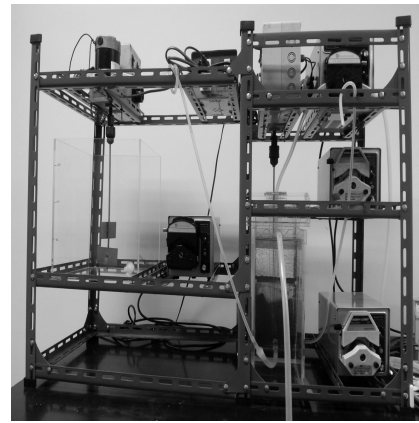


Fig. 3 The wastewater treatment system using magnetic ion exchange resin used in this study

Table 1 Secondary sedimentation effluent appearance in gyeonggi W wastewater treatment plant(unit: mg/L)

Constituents	Range
CODmn	5~15
TN	10~20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	8~15
TP	0.5~2

유량은 250 mL/min, HRT는 10min으로 세팅하였고 resin의 투입량은 순차적으로 바꾸며 BVTR을 200, 150, 100 순으로 조정하여 최적의 제거효율을 확인하였다. CODmn, TN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 및 TP은 분광 광도계를 이용하여 측정하였고, 실험 후 NaCl 용액을 이용하여 resin의 재생과 세척을 반복하여 재사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

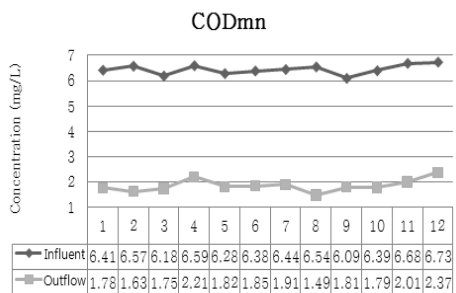
#### 3.1. 200 BVTR 적용

유입유량 250 mL/min, resin 유량 1.25 mL/min으로

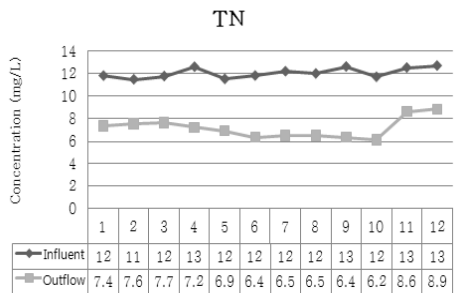
Bed Volume Treatment Rate(BVTR)을 200으로 세팅하였다. Fig. 4는 200 BVTR의 유기물질 농도를 나타낸 것이다. CODmn의 경우 원수는 6~7 mg/L의 농도를 나타내었고 유출수는 1.5~2.2 mg/L의 농도를 나타내었고 약 70% 정도의 제거효율을 확인하였다. TN과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N은 자성체 이온교환수지와 반응을 하고 각각 6~8.8 mg/L, 2.9~5.5 mg/L의

농도를 나타내었고 원수와 비교하여 50% 이하의 낮은 제거효율을 보였다.

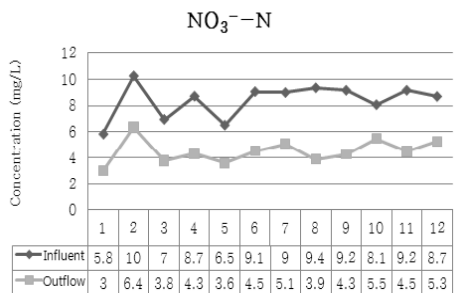
TP는 원수 1.1~1.5 mg/L, 유출수 0.5~0.9 mg/L의 농도를 나타내었고 약 40%의 제거효율을 알 수 있었다.



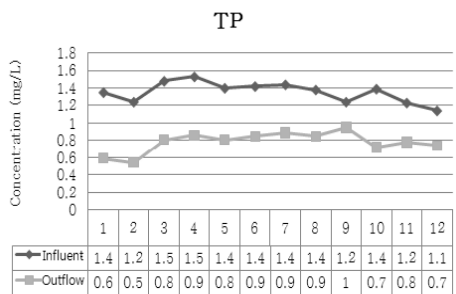
(a)



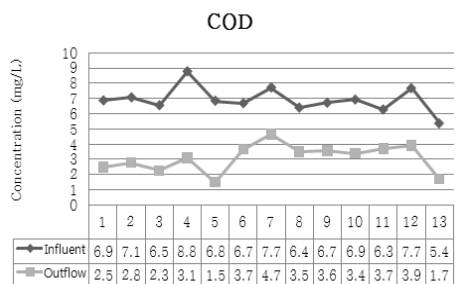
(b)



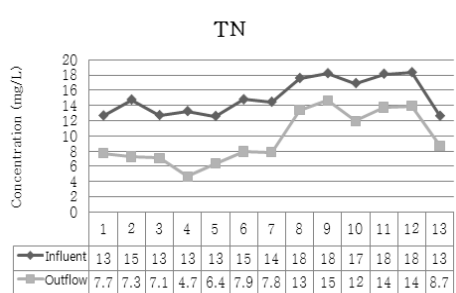
(c)



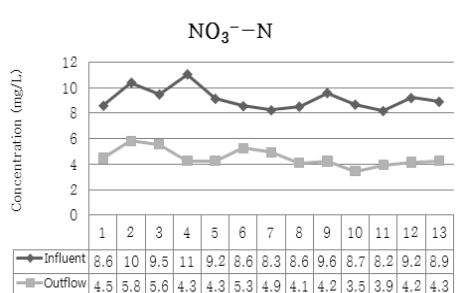
(d)



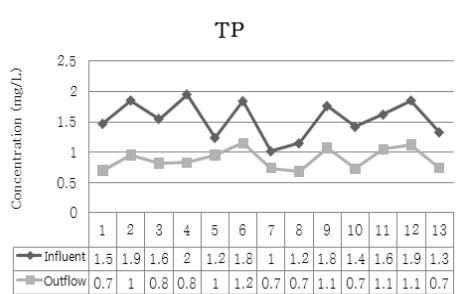
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 Influent and outflow (a)CODmn, (b)TN, (c)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, (d)TP comparisons of concentrations from 200 BVTR

Fig. 5 Influent and outflow (a)CODmn, (b)TN, (c)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, (d)TP comparisons of concentrations from 150 BVTR

### 3.2. 150 BVTR 적용

유입유량 250 mL/min, resin 유량 1.67 mL/min으로 BVTR을 150으로 세팅하였다. Fig. 5는 150 BVTR의 유기물질 농도를 나타낸 것이다. CODmn은 원수 5~8 mg/L, 유출수 1.5~4.7 mg/L의 농도를 확인하였고 약 55% 정도의 제거효율로 200 BVTR로 세팅하였을 때보다 낮은 제거효율을 형성하고 있다. TN은 원수 13~18 mg/L의 농도를 나타내었고 유출수 4.7~15 mg/L의 농도를 나타내었고 약 37% 정도의 제거효율을 확인하였다. TN의 경우 시간이 지날수록 유입수 자체의 농도가 높아짐에 따라 제거효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었고, 유입수 농도가 높아지는 이유는 날씨 변화에 의해 높아진 것으로 판단되며 제거효율은 매우 낮은 수치이다. NO<sub>3</sub>-N은 원수 8~11 mg/L, 유출수 3~6 mg/L의 농도를 나타내었고 약 50%로 200 BVTR보다 약간 높은 제거효율을 나타내었다. TP는 자성체 이온교환수지와 반응 후에 0.7~1.9 mg/L의 농도를 나타내었고 200 BVTR과 비교하였을 때 비슷한 제거효율을 보였다.

### 3.3. 100 BVTR 적용

유입유량 250 mL/min, resin 유량 2.5 mL/min으로 BVTR을 100으로 세팅하였다. Fig. 6는 100 BVTR의 유기물질 농도를 나타낸 것이다. CODmn의 경우 원수는 7~11 mg/L의 농도를 나타내었고 유출수는 1.2~3.5 mg/L의 농도를 나타내었고 74%의 제거효율을 확인하였다. TN은 원수 9~11 mg/L의 농도를 나타내었고 유출수 3.7~4.9 mg/L의 농도를 나타내었고 약 60% 정도의 제거효율로 200 BVTR과 150 BVTR보다 높은 수준을 확인하였다. NO<sub>3</sub>-N은 자성체 이온교환수지와 반응 후에 0.9~2 mg/L의 농도를 나타내었고 약 80%의 높은 제거효율을 나타내었다.

TP는 원수 0.7~1.8 mg/L, 유출수 0.1~0.4 mg/L의 농도를 나타내었고 약 75% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다.

### 3.4. BVTR별 최적인자 도출

자성체 이온교환수지의 투입량을 조절하여 200 BVTR, 150 BVTR, 100 BVTR로 세팅하였을 때 가장 높은 제거효율을 보인 100 BVTR이 최적인자라고 볼 수 있다. CODmn, TN, NO<sub>3</sub>-N 그리고 TP의 제거율은 Fig. 7에 나타냈으며, 200 BVTR은 각각 71%, 40.37%, 46.34%, 42.03% 이고, 150 BVTR은 각각 55.22%, 37.83%, 50.38%, 41.6% 이며, 100 BVTR은 각각 74%, 59.15%, 79.94%, 79.16% 이다. 200 BVTR과 150 BVTR을 비교하였을 때 CODmn, TN, NO<sub>3</sub>-N, TP의 제거효율은 다소 차이가 나거나 비슷한 수준

을 확인할 수 있었다. 보다 많은 양의 resin을 투입한 100 BVTR은 4가지 유기물질이 높은 수준의 제거효율을 나타내었고 200 BVTR과 150 BVTR과 비교하여도 많은 차이를 느낄 수 있었다.

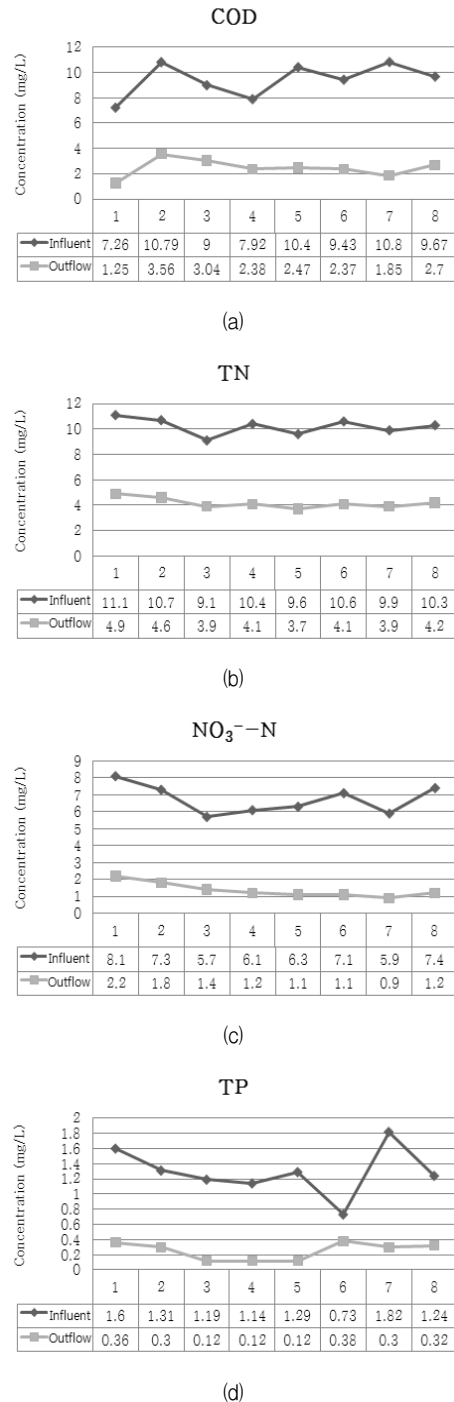


Fig. 6 Influent and outflow (a)CODmn, (b)TN, (c)NO<sub>3</sub>-N, (d)TP comparisons of concentrations from 100 BVTR

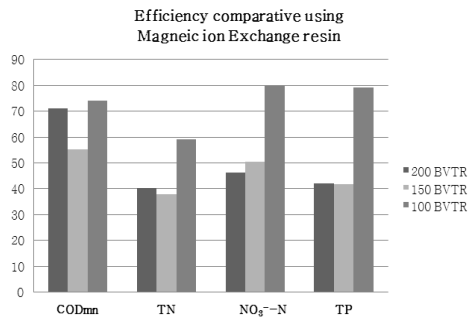


Fig. 7 Efficiency comparative using Magneic ion exchange resin

#### 4. 결 론

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 하수처리 시스템에 자성체 이온교환수지의 투입량에 따라 유기물질의 제거효율이 다르게 나타났다.
- 2) 200 BVTR 일 때 CODmn의 제거율은 71%, TN과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 제거율은 각각 40.37%, 46.34%였고 TP의 경우 42.03%의 제거율을 확인하였다.
- 3) 150 BVTR 일 때 CODmn은 55.22%, TN은 37.83%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N는 50.38% 그리고 TP는 41.6%의 제거율을 나타내었다.
- 4) 100 BVTR 일 때 CODmn의 제거율은 74%, TN은 59.15%의 제거율을 보였고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 제거율은 79.94% 그리고 TP의 제거율은 79.16%를 확인하였다.
- 5) 200 BVTR과 150 BVTR을 비교하였을 때 CODmn, TN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 그리고 TP의 제거효율은 다소 차이가 나거나 비슷한 수준을 확인 할 수 있었다.
- 6) 보다 많은 양의 resin을 투입한 100 BVTR는 4가지 유기물질이 높은 수준의 제거효율을 나타내었고 200

BVTR과 150 BVTR과 비교하여도 많은 차이를 느낄 수 있었다.

- 7) 자성체 이온교환수지의 투입량이 높을수록 제거효율이 증가하는 경향이 나타났으며 자성체 이온교환수지의 투입량을 조절하여 200 BVTR, 150 BVTR, 100 BVTR로 세팅하였을 때 가장 높은 제거효율을 보인 100 BVTR이 최적인자라고 판단된다.

#### REFERENCES

- (1) M. G. Park, Y. S. Jang, C. H. Park and C. R. Park, 1995, DNR system study on advanced treatment of sewage, KOREA Water and Wastewater works Association, pp. 140.
- (2) Ministry of land, 2006, Reported long-term water resources plan, pp. 10~14.
- (3) Lewis, W.M., J.R.M W.A. Wurtsbaugh, and H.W. Paerl., 2011, Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters. Environmental Science and Technology 45 pp. 300~305.
- (4) G. J. Kim, 2010, Removal of Anions and Dissolved Organic Matter in RO Retentate by Magnetic Ion Exchange Resin(MIEX), The Graduate School Yonsei University, pp. 8~12.
- (5) Chow, C., Cook, D, and Drikas, M., 2002, Evaluation of magnetic ion exchange resin and alum treatment for formation of disinfection by products and bacterial regrowth, Water Science and Technology: Water supply, Vol. 2, pp. 267~274.
- (6) J. H. Lee, 2011, Evaluation of magnetic ion exchange resin for nitrate removal in wastewater effluent, The Graduate School Yonsei University, pp. 12~21