

TiCl₄ 농도와 교반강도가 수중 인 제거에 미치는 영향 Effect of TiCl₄ Concentration and Mixing Intensity on Phosphorus Removal in Synthetic Wastewater

서완우 · 이봉희 · 박화수 · 김종호* · 안중화†

Wan-Woo Seo · Bong-Hee Lee · Hwa-Soo Park · Jong-Ho Kim* · Johng-Hwa Ahn†

강원대학교 환경공학과 · *전남대학교 응용화학공학부

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

*Department of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received January 11, 2016; Revised February 11, 2016; Accepted March 2, 2016)

Abstract : This study evaluates the efficacy of titanium tetrachloride (TiCl₄) on phosphorus (P) removal in synthetic wastewater. Jar test experiments were performed at various TiCl₄ concentration (0.25-0.59 mM), and intensities of slow (30-60 rpm) and rapid (100-250 rpm) mixings to determine the conditions at which P removal was most efficient. The P-removal efficiency was highest (about 99%) at TiCl₄ concentration ([TiCl₄]=0.39 mM with rapid-mixing intensity=100 rpm and slow-mixing intensity=30 rpm. The slow-mixing intensity was more sensitive than the rapid-mixing intensity to the P removal efficiency when [TiCl₄] was low (0.25 ≤ [TiCl₄] ≤ 0.27 mM).

Key Words : Coagulation, Mixing Intensity, pH, Phosphorus, Titanium Tetrachloride

요약 : 본 연구는 TiCl₄의 농도(0.25-0.59 mM)와 급속교반속도(100-250 rpm), 완속교반속도(30-60 rpm)의 변화가 인 제거효율에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 응집제 농도가 0.25 ≤ [TiCl₄] ≤ 0.39 mM 범위에서 인 제거 효율은 TiCl₄의 농도가 증가할수록 증가하였으며 처리후 인의 농도는 0.2 mg/L 이하였다. 응집제 농도 0.39 mM, 급속교반속도 100 rpm, 완속교반속도 30 rpm에서 인 제거효율이 약 99%로 가장 높았다. TiCl₄의 농도가 낮을 경우(0.25-0.27 mM) 인 제거효율의 편차는 급속교반속도 변화(2-3%)보다 완속교반속도 변화(7-10%)에서 더 민감하였다.

주제어 : 교반속도, 사염화티타늄, 응집, 인, pH

1. 서론

조류 건조 세포 생체량의 약 1%를 차지하는 인(phosphorus)은 호소의 부영양화 원인 물질 중 하나이다.¹⁾ 하·폐수의 인 처리는 부영양화를 방지하고 조류 성장을 억제하기 위한 목적으로 이루어진다. 하·폐수 중 인의 발생원은 분뇨, 세제, 비료 생산 공정, 동물 사육장, 육류 및 음식 가공공정, 축산폐수, 펄프 및 제지 공정 등 다양하다. 하수에 포함된 인의 형태는 총 인 함량 농도 6-20 mg/L 중 유기성 인이 2-5 mg/L로 전체의 약 30%를, 무기성 인이 4-15 mg/L로 전체의 약 70%를 차지한다.¹⁾ 인은 생명체의 성장에 필수적인 요소이지만, 농도가 높아지면 조류 등의 증식으로 수질오염의 원인이 된다.²⁾ 환경부는 공공수역의 생태계 보전을 목적으로 공공하수 처리시설의 방류수 수질기준 중 총인(total phosphorus, T-P)을 2012년부터 I지역(처리용량 500 m³ 이상)기준 0.2 mg/L로 강화하였다.³⁾

인 처리에서는 다양한 방법이 있는데 화학적 처리, 생물학적 처리, 토지처리 및 식생을 이용한 처리 방법이 일반적으로 사용된다.¹⁾ 인은 비교적 용해도가 낮아 침전물 생성이 용이하다. 화학적 처리공정에서 응집제와 화학적 또는 물리적으로 혼합하여 생성된 침전물의 형태로 제거된다. 저

농도의 인을 효과적으로 제거하기 위해서는 일반적으로 생물학적 처리보다는 화학적 처리에서 응집-침전 또는 응집-여과 설비로 효과적인 인의 처리가 가능하며, 유입수질의 변동에 능동적으로 대처할 수 있는 특징을 가지고 있다.⁴⁾ 인 제거를 위하여 가장 많이 사용되는 alum, poly-aluminium chloride (PAC) 등의 알루미늄 계열의 응집제들이 사용되고 있는데²⁾ 알루미늄은 체내에 축적 시 알츠하이머와 같은 신경장애를 일으킬 수 있으며, 체중감소 등의 악영향을 줄 수도 있다.⁵⁾

티타늄 응집제를 사용하는 경우 물 속에 포함된 인을 효과적으로 제거할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 발생하는 슬러지에 포함된 Ti 성분을 재활용하여 산화티탄(TiO₂)을 생산할 수 있다.²⁾ 현재 TiO₂는 광촉매 기능이나 자외선 차단기능을 활용하여 첨가제로서 특히 섬유나 화장품의 중요한 성분으로 많이 사용되고 있다.⁶⁾ 티타늄은 인체에 해로운 생물학적 문제가 발생하지 않고, 부식 저항성 등의 장점으로 티타늄계 재료는 체내 이식재료로도 많은 관심을 받고 있다.⁷⁾ 따라서 현재 많이 사용되고 있는 알루미늄계열의 응집제에 비해 유해하지 않으며 안정적이라 판단된다. 알루미늄계열 응집제를 이용하여 교반속도에 따른 인 제거에 미치는 영향에 관한 연구는 있었지만,^{8,9)} TiCl₄에 관한 연구는

† Corresponding author E-mail: johngghwa@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6357 Fax: 033-259-5550

찾아 볼 수 없어 TiCl₄ 농도([TiCl₄])와 교반속도에 따른 인 제거효율을 살펴보고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험방법

동일한 시료량(500 mL)을 사용하여 [TiCl₄]와 교반속도에 따른 인 제거실험을 진행하였다. 실험에 사용한 인공폐수는 K₂HPO₄ (98%, 대정화금), NaHCO₃ (99.5-100.3%, Wako) 등을 이용하여 2 mg P/L, 알칼리도 100 mg CaCO₃/L로 제조하여 사용하였다. 제조된 인공폐수의 pH는 7.8-8.3이었다. 티타늄계열의 응집제는 TiCl₄ (20 wt%, (주)빛과 환경)(0.25-0.59 mM)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 Jar-tester는 6개의 패들로 이루어져 있으며 교반속도 조절이 가능한 Jar-tester (M-Tops사(社), SF6, 대한민국)를 사용하였다. Jar-test 처리 조건은 1분 동안 급속교반후, 20분 동안 완속교반을 거쳐 30분 동안 침전하였다.²⁾ 급속교반속도에 따른 인 제거효율에 미치는 영향 실험에서는 교반속도 범위를 100 rpm부터 250 rpm까지 50 rpm 간격으로 실험하였으며 완속교반속도는 30 rpm으로 고정하였다. 또한 완속교반속도 실험에서는 30 rpm부터 60 rpm까지 10 rpm 간격으로 실험하였으며 급속교반속도는 100 rpm로 고정하였다.

2.2. 분석방법

응집실험 전, 후 pH (UB-10, DENVER instrument)를 측정하였다. 인 농도는 상등액을 GF/C (0.45 μm)로 여과하여 Standard method 4500-P⁽¹⁰⁾에 따라 분석한 후 제거효율을 구하였다. 흡광도는 UV-Vis Spectrophotometer (Libra S60, Biochrom)를 사용하여 880 nm에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiCl₄ 주입량에 따른 인 제거율 및 최종 pH

인 제거효율은 [TiCl₄]가 증가할수록 증가하였으며, 2012년 환경부에서 방류수 수질기준 수질기준인 0.2 mg P/L (90% 제거효율)를 만족하는 [TiCl₄]는 0.34 mM이었다(Fig. 1). 제거효율이 99.1%로 가장 높았던 지점의 [TiCl₄]는 0.39 mM이었다. 그러나 0.43 mM 이상부터는 제거효율이 점차 감소하였다. TiCl₄ 주입량이 0.43 mM일 때 최종 pH가 4.3이었고, 그 이후로 pH와 인 제거효율이 모두 감소하였다(Fig. 2). 특히 pH 4.3을 전후로 pH의 감소폭이 컸다. 수산화물-탄산염 혼합물에 대한 적정곡선에 의하면 종말점으로 약 4.5의 pH를 사용하는 것은 탄산수소 이온이 탄산으로 전환되는 당량점에 거의 일치하기 때문이다.¹¹⁾ 이는 본 연구에서 pH 4.3 전후로 pH 감소폭이 큰 이유라 할 수 있다. 즉, TiCl₄의 주입량이 0.43에서 pH는 4.3으로 이 때 탄산수소 이온이 탄산으로 모두 전환되어 주입되는 산에 완충작용을

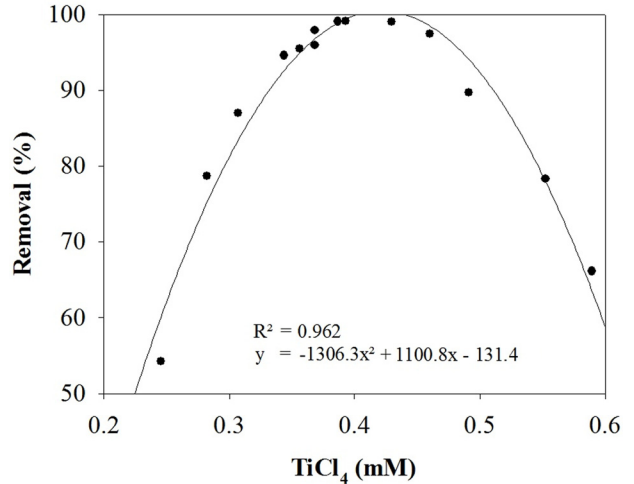


Fig. 1. Phosphorus removal with TiCl₄ concentration at slow-mixing intensity of 30 rpm and rapid-mixing intensity of 100 rpm.

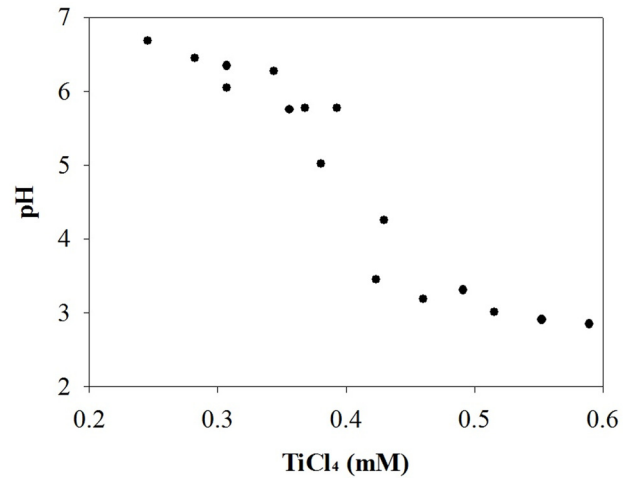


Fig. 2. pH with TiCl₄ concentration at slow-mixing intensity of 30 rpm and rapid-mixing intensity of 100 rpm.

못할 뿐만 아니라 추가적으로 응집제가 주입되어 pH가 급격하게 감소하였다고 판단된다. TiCl₄를 0.59 mM까지 주입하였을 때 pH가 2.9까지 감소하였다. 응집제 염기도와 pH에 따른 응집 효율에 관한 연구¹²⁾를 보면 보통의 응집-침전 과정에서 금속수산화물의 flocc을 형성하는데 충분한 알칼리도가 필요하다고 보고하고 있다. 기존 논문¹³⁾에 따르면 TiCl₄는 폐수 속에서 TiOCl₂로 바뀌며 다시 Ti(OH)₄로 가수분해 되는데, 이 때 음전하를 띤 유기물은 Ti(OH)₄에 의하여 불안정한 상태가 되어 서로 응결되어 침전된다. 따라서 인공폐수의 알칼리도를 소모하여 응집제의 효율이 저해되는 것으로 보인다. 이에 본 연구에서는 TiCl₄가 과량으로 투입한 지점에서 알칼리도를 증가시키기 위해 NaHCO₃를 추가적으로 투입하였을 때 인 제거효율은 다시 증가하였다(자료는 제시하지 않았음). 따라서 TiCl₄가 과량으로 들어갔을 경우, 인 응집에 필요한 알칼리도가 부족하여 인 제거효율이 감소한 것으로 판단된다.

3.2. 주입량과 교반 속도에 따른 인 제거 효율

급속 및 완속교반속도에 관계없이 [TiCl₄]가 증가함에 따라 인 제거효율도 증가하는 경향을 보였다(Fig. 3, 4). 완속교반속도(30 rpm)를 일정하게 하고 급속교반속도를 달리한 경우, [TiCl₄] 0.25 mM에서 인 제거효율이 49.8±3.2%, 0.27 mM에서는 62.3±1.7%, 0.31 mM에서는 84.3±3.1%, 0.34 mM에서는 94.0±0.6%, 0.37 mM에서는 95.7±0.9%, 0.39 mM에서는 97.5±1.6%였다(Fig. 3). 이는 표준편차가 3.2%이하로 응집제 양이 동일한 경우 급속교반속도는 인 제거에 미치는 영향이 적음을 알 수 있다. 하지만 급속교반속도(100 rpm)를 일정하게 하고 완속교반속도를 달리한 경우 0.25 mM에서 인 제거효율이 57.2±10.0%, 0.27 mM에서는 71.6±7.1%, 0.31 mM에서는 84.7±2.4%, 0.34 mM에서는 92.7±2.8%, 0.37 mM에서는 95.4±1.7%, 0.39 mM에서는 96.8±1.7%로 나타났다(Fig. 4). [TiCl₄]가 저농도(0.25-0.27 mM)일 때 완속교반속도에 따른 인 제거율의 편차(7-10%)가 급속교반(2-

3%)의 경우보다 컸다. 또한 [TiCl₄]가 저농도일 때 완속교반속도가 40-50 rpm에서 인 제거효율이 상대적으로 높았다. 즉, 응집제의 주입량이 많아질수록 교반속도에 따른 인 제거 효율의 차이가 줄어들었고, 90%의 인 제거율을 보이는 0.34 mM 이상에서는 제거 효율의 차이가 미미하였다. 완속교반속도가 적정속도보다 낮을 때는 플록 생성속도(floc growth rate)가 느리고, 높을 때는 플록이 깨지면서 정상상태의 플록 크기(steady floc size)가 작아질 수 있다.¹⁴⁾ 이러한 현상은 응집제 농도가 낮을수록 심해지는 것으로 추정된다. 이러한 결과를 통해 TiCl₄를 인 제거 응집제로 사용하였을 때 교반속도보다는 주입량에 영향을 더 많이 받는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

티타늄 계열의 응집제 TiCl₄를 사용하여 인(2 mg P/L)을 제거할 경우 [TiCl₄]가 0.34 mM에서 90% 이상의 인 제거 효율을 보였다. [TiCl₄]가 0.25-0.39 mM 범위 내에서 투입량이 증가할수록 인의 제거효율은 증가하다가 0.43 mM 이상일 경우 pH와 인 제거효율 모두 감소하였다. [TiCl₄]가 저농도(0.25-0.27 mM)일 때 급속교반속도 변화에 비해 완속교반속도 변화에 따른 인 제거효율의 편차가 컸다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부의 환경정책기반공공기술개발사업에서 지원받았습니다.

KSEE

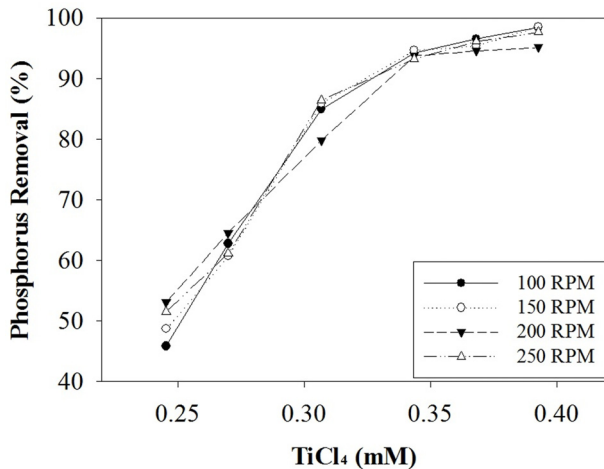


Fig. 3. Effect of rapid-mixing intensity on the phosphorus removal with TiCl₄ concentration at slow-mixing intensity of 30 rpm.

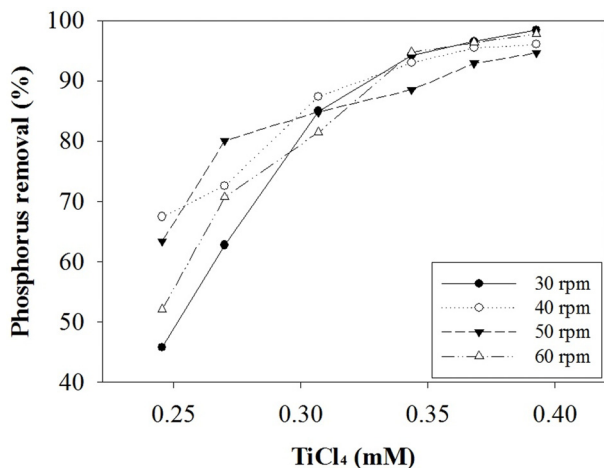


Fig. 4. Effect of slow-mixing intensity on the phosphorus removal with TiCl₄ concentration at rapid-mixing intensity of 100 rpm.

References

- Kim, J. H. and Jun, S. J., "Treatment of phosphorous in sewage and wastewater," *KIC News*, **14**(5), 12~21(2011).
- Kim, J. B., Park, H. J., Lee, K. W., Jo, A R., Kim, M. W., Lee, Y. J., Park, S. M., Lee, K. Y. and Shon, H. K., Kim, J. H., "Application of Ti-salt coagulant and sludge recycling for phosphorus removal in biologically treated sewage effluent," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(2), 257~262(2013).
- Korea Ministry of Environment, "Sewerage Act"(2014).
- Han, S. W. and Kang, L. S., "Removal mechanism of phosphorus in wastewater effluent using coagulation process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(8), 774~779(2010).
- Han, S. H. and Choi, D. H., "Effects of aluminum feedings on aluminum, phospholipid and catecholamine concentrations in old rat brain tissue," *Korean J. Food Cult.*, **24**(2), 236~243(2009).
- Jang, K. H., Yoon, Y. I., Nam, Y. S. and Park, W. H., "Fabrication and application of TiO₂-based nanofibers," *Polym.*

- Sci. Technol.*, **19**(1), 17~28(2008).
7. Mohammed, M. T., Khan, Z. A. and Siddiquee, A. N., "Surface modifications of titanium materials for developing corrosion behavior in human body environment: A review," *Procedia Mater. Sci.*, **6**, 1610~1618(2014).
 8. Ebeling, J. M., Sibrell, P. L., Ogden, S. R. and Summerfelt, S. T., "Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge," *Aquacult. Eng.*, **29**(1~2), 23~42(2003).
 9. Han, H. J. and Moon, B. H., "Effect of rapid mixing intensity and coagulant dosages on phosphorus removal by coagulation," *Clean Technol.*, **18**(4), 404~409(2012).
 10. American Public Health Association (APHA), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed., Washington D. C., USA.(2012).
 11. Sawyer, C., McCarty, P. and Parkin, G., Chemistry for Environmental Engineering and Science, 5th ed., McGraw-Hill Korea, Inc., Korea, pp. 600~601(2005)
 12. Park, N. B., Lee, B., Jun, D. G., Lee, Y. J. and Jun, H. B., "The effects of pH and dosages according to qualities of raw waters and basicity of coagulants," *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **24**(5), 581~593(2010).
 13. Kim, J. B., Park, H. J., Shon, H. K., Vigneswaran, S., Lee, K. S., Kim, K. J. and Kim, J. H., "Development of a novel coagulant for sludge recycling in the water treatment," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**(2), 2234~2237(2006).
 14. Xiao, F., Yi, P., Pan, X.-R., Zhang, B.-J. and Lee, C., "Comparative study of the effects of experimental variables on growth rates of aluminum and iron hydroxide flocs during coagulation and their structural characteristics," *Desalination*, **250**, 902~907(2010).