

Continuous removal of phosphorus in water by physicochemical method using zero valent iron packed column

영가철 충전 컬럼을 이용한 연속적인 물리화학적 수중 인 제거

Jooyoung Jeong · Byungmin Ahn · Jeongjoo Kim · Jooyang Park*

정주영 · 안병민 · 김정주 · 박주양*

Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University
한양대학교 건설환경공학과

Abstract : Excessive phosphorus in aquatic systems causes algal bloom resulting in eutrophication, DO depletion, decline in recreational value of water and foul tastes. To treat wastewater containing phosphorus including effluent of wastewater treatment plant, the continuous experiments were performed by using electrochemical way. The spherical ZVI and silica sand which act as physical filter are packed at appropriate volume ratio of 1:2. Electric potential is applied externally which can be changed as per the operational requirement. The results indicate that optimum hydraulic retention time of 36 minutes (10 mL/min at 1 L reactor) was required to meet the effluent standards. Lower concentrations of phosphorus (<10 mg/L as phosphate) were removed by precipitation by contact with iron. Thus, additional electric potential was not required. In order to remove high concentration phosphorus around 150 mg/L as phosphate, external electric potential of 600 V was applied to the reactor.

Key words : electro-coagulation, electrolytic cell, phosphate, precipitation, wastewater treatment plant (WWTP), zero valent iron
주제어 : 전기응집, 전해조, 인산염, 침전, 하수처리장, 영가철

1. Introduction

수생태계에 있어 과도한 인은 부영양화 및 조류를 유발시켜 수중 용존산소를 감소시키고, 불쾌한 악취 발생 및 물의 활용성을 감소시킨다(Ivanov et al., 2005; 2009). 이에 따라 US EPA에서는 부영양화의 위험을 막기 위해 호수로 흘러드는 지표수상의 총인과 일반적인 지표수상의 총인 농도를 각각 0.05, 0.1 mg/L 이하가 되게끔 권장하고 있다(US EPA, 1986). 한편 하수처리장에 유입되는 총인의 농도는 약 5 ~ 20 mg/L 정도로서(Ivanov et al., 2005), 적절하게 처리되지 않

고 배출될 경우 지표수에 인 부하를 주게 된다. 따라서 한국을 포함한 세계 여러 나라에서는 하수처리장 배출수 허용기준 내 총인 농도를 0.5 ~ 2.0 mg/L로 설정하고 있다.

현재 하수처리장에서는 수중의 인을 제거하기 위해 일반적으로 라임, 알루미늄 혹은 철염과 같은 양이온성 약품 주입을 통한 화학적 침전·흡착 및 A2O 공정과 같은 미생물을 이용한 생물학적 방법을 주로 사용하고 있으며, 효율의 극대화를 위해 때로는 상기 공정을 복합적으로 사용하고 있다(Kang et al., 2003). 하지만 이러한 방법들은 약품 등의 운전비용이 과도하고, 운전이 복잡하여 유입수 성상 변화에 따라 안정된 유출수 수질을 유지하기가 어려운 문제가 있다(Moelants

* Received 6 May 2013, revised 9 August 2013, accepted 12 August 2013.

* Corresponding author: Tel : +82-2-2220-0411 Fax : +82-2-2220-1945 E-mail : jooyoungpark@hanyang.ac.kr

et al., 2011). 또한 첨가되는 약품으로 인한 생물반응조의 효율 저하와 수생태의 2차 오염도 우려되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 수중에 존재하는 다양한 농도의 인을 배출허용기준치 이하까지 간단하고, 효율적으로 제거하기 위하여 영가철 충전 컬럼을 이용하여 전기응집의 원리를 주된 제거메커니즘으로 상정하고 다양하게 운전조건을 변화시켜 실험을 수행하였다. 기존의 연구자들에 의해 수중의 인은 대부분 인산염(orthophosphate, PO_4^{3-})의 형태로 존재하며(Stabnikov et al., 2004), 이는 철과 잘 결합하는 것으로 알려져 있다(Irdemez et al., 2006). 다양한 이온성 물질의 산화·환원 처리를 위해 기 연구된 영가철 충전 컬럼이 인산염을 지속적으로 제거할 수 있는 것으로 확인된 바(정주영 등, 2012), 전기응집의 단점인 빈번한 전극교체 문제를 극복함과 동시에 최적의 유량 및 전압 등의 운전인자를 도출하고 최종적으로는 실패수 특히 하수처리장 배출수에 포함된 잔류 인 제거에 대한 적용 가능성을 평가해 보고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals and Materials

실험실 규모의 실험을 위해 제2인산나트륨(Na_2HPO_4 , > 99 %, Sigma-Aldrich)을 이용하여 150 mg/L as PO_4^{3-} 의 인공폐수를 제작하였다. 충전물로서 구 형태의 영가철불(Fe > 98.4 %, 비중 7.8, 지름 0.6 mm, (주)상아기공)과 규사(비중 2.6, 지름 0.3 mm, (주)주문진규사)가 사용되었으며, 부피비로서 1:2 비율로 혼합하여 충전되었다. 폐수의 상향류 흐름을 위해 연동펌프(Easy-load II, Cole-Parmer)와 튜빙(96410-25, Masterflex), 반응기에 전기에너지 공급을 위해 직류전원공급기(XG600-2.8, Sorencen)가 사용되었다. 반응기 하단에 설치된 주전극 양극에서는 산화방지를 위해 백금 도금된 니오븀 전극망을, 반면 반응기 상단에 설치

된 주전극 음극에서는 전극손상의 위험이 없으므로 SUS304망을 사용하였다. 반응기의 연결부에는 두께 2 mm의 코르크 패드를 전극 앞·뒤로 삽입하였고, 각 부위는 플랜지 타입으로 연결하여 누수를 방지하였다. 모든 실험은 상온에서 수행되었으며, 사용된 물은 특별한 언급이 없는 한 탈이온수기(HUMAN RO 180, HUMAN)로 처리하여 사용하였다. 한편 서울소재 A 하수처리장의 협조를 얻어 약 2주간 하수처리장 방류수를 이용한 현장실험이 수행되었다.

2.2 Lab-scale and large-scale field experiments

본 연구를 위해 먼저 실험실 규모(반응기의 유효부피 1 L)의 실험이 수행되었으며, 도출된 운전인자를 바탕으로 대형화된 규모(반응기의 유효부피 10.2 L)의 현장실험이 수행되었다. 기존 연구에 사용되었던 형태의 반응기(Jeong et al., 2012)를 바탕으로 아크릴 재질의 원통형(지름 8 cm, 높이 20 cm, 두께 1 cm), 직육면체형(가로·세로 각 16 cm, 높이 40 cm, 두께 1 cm) 반응기가 각각 사용되었다. 반응기 구성에 있어서 상단과 하단에는 전극과 영가철이 직접적으로 닿지 않게 약 1 cm 정도 규사층을 두고, 볼밀에서 30 rpm 속도로 1시간동안 교반시켜 균질하게 혼합된 영가철과 규사의 혼합물을 충전하였다. 반응기 하단은 글라스비드(지름 10 mm)가 충전된 역삼각형 형태로서 유입수가 균질하게 상향류 흐름을 유지할 수 있게 하였으며, 반응기 상단은 개방된 형태로서 압력 및 열이 원활하게 소산될 수 있도록 하였다.

2.3 Analytical methods

분광광도계인 HACH (DR-2800)을 이용하여 질산성질소(Chromotropic Acid Method), 아질산성질소(Diazotization Method), 암모니아(Salicylate Method), 총질소(Persulfate Digestion Method), 인산염(PhosVer®3

Method) 그리고 COD_{cr} (Reactor Digestion Method)를 분석하였다. pH와 전기전도도의 측정을 위해 Orion 8156BNUWP와 Orion 013010MD (이상 Thermo Scientific, USA) 전극을 사용하였다.

3. Results and discussion

3.1 Effect of the hydraulic retention time

무엇보다도 수중의 인이 철 이온과 만나 침전되기 위해서는 유량 즉 반응기 내에서의 수리학적 체류시간(HRT)이 중요한 운전인자일 것으로 판단하였다. Fig. 1에서는 인산염 농도가 약 150 mg/L인 인공폐수를 대상으로 유입유량에 따른 유출수의 인산염 농도를 나타내었다. 이 때 반응기의 유효부피는 1 L 였으며, 공극률은 36 %, 외부 전압은 600 V (30 V/cm)였다.

실험결과, 유량 변화에 따라 유출수 내 인 농도가 크게 달라지는 것을 확인하였다. 유량이 클수록 폐수의 반응기 내 수리학적 체류시간이 짧아지면서 인 제거가 감소하였으며, 반대로 유량이 작을수록 인 제거는 증가하였다. 이는 수중의 인과 철(철이온)이 만나 침전 및 흡착되는 기작이 상호간 접촉시간 및 정도에 큰 영향을 받는

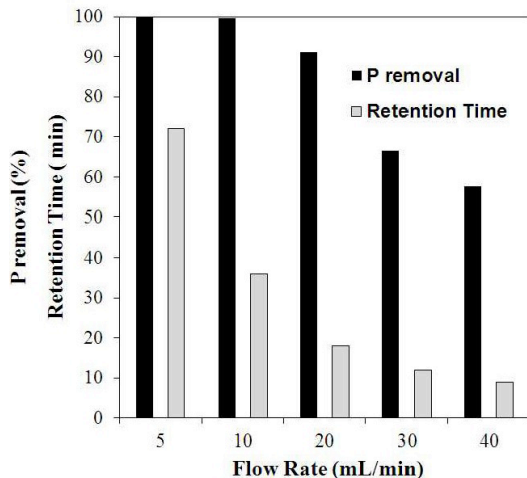


Fig. 1. Phosphate removal with different flow rates (initial phosphorus concentration, 150 mg/L as PO_4^{3-} ; electric potential, 30 V/cm)

다는 것을 나타낸다. 따라서 물리적인 혼합 혹은 더 작은 크기의 영가철을 사용했을 때 더 좋은 수중 인 제거효율을 나타낼 것으로 판단된다. 방류수 수질기준 및 처리량 등을 고려해 보았을 때 본 실험에서는 10 mL/min (HRT: 36 min)이 가장 적합한 유량으로 보여진다.

3.2 Effect of electric potentials

외부 전압에 의한 수중 인 제거 영향을 알아보기 위하여, 3.1과 동일한 반응기 및 농도 조건에서 유량을 10 mL/min으로 유지한 상태에서 외부 전압만을 변화시켜가며 유출수의 인 농도를 측정하였다. Fig. 2에서는 외부 전압을 0 V (대조군)부터 600 V까지 변화시킨 결과를 나타내었다. 외부 전압이 없는 조건에서 수중의 인은 자연적인 철 부식에 의해 일부 제거되었으나 그 수준은 10 % 정도로 나타났다. 전압을 증가시킬수록 인 제거율이 크게 상승하였는데, 이는 반응기 하단의 양극에서 물이 전기분해 되면서 생성되는 수소이온으로 인해 pH가 4까지 감소하였고 이로 인해 영가철의 부식이 촉진(정주영 등, 2011)되어 생성되는 철 이온이 수중의 인산염 이온과 결합하여 침전을 통해 제거한 것으로 판단된다. 인산염과 철이온은 pH 중성에서 잘 결합한다고 알려져 있기 때문에, 수중의 인은 산성의 수용액과 철볼의 계면에서 중화되는 과정을 거치며 침전된 것으로 판단된다. 하지만 지나치게 높은 외부 전압은 안전상의 문제와 높은 운용비용, 그리고 빠른 철볼의 산화를 야기하므로 유입수중의 인 농도에 따라 외부 전압을 가변적으로 조절할 필요가 있다고 판단된다. 유입수의 인산염 농도가 150 mg/L 인 경우에, 외부 전압이 600 V (30 V/cm)인 조건에서 99.8 % 제거되었으며, 유출수 중에 인산염의 농도를 0.5 mg/L 이하로 유지할 수 있었다.

본 논문에는 나타내지 않았지만 주전극의 극성을 반대로 했을 때(반응기 하단: 음극, 반응기 상단: 양극) 수중의 인산염은 거의 제거되지 않

는데, 이는 음극에서 물이 전기분해 되며 생성되는 수산화 이온이 수용액을 알칼리화 시켜 철분의 산화가 지연되었고(Jeong et al., 2012), 따라서 수중의 인산염이 적절히 제거되지 않은 것으로 판단된다. 한편 유출수의 pH는 주전극 음극의 영향을 받아 10 안팎으로 상승하였으며, 이를 이용하여 수중에 잔류하고 있는 철 이온은 폭기의 방법을 통하여 침전시켜 제거하였다.

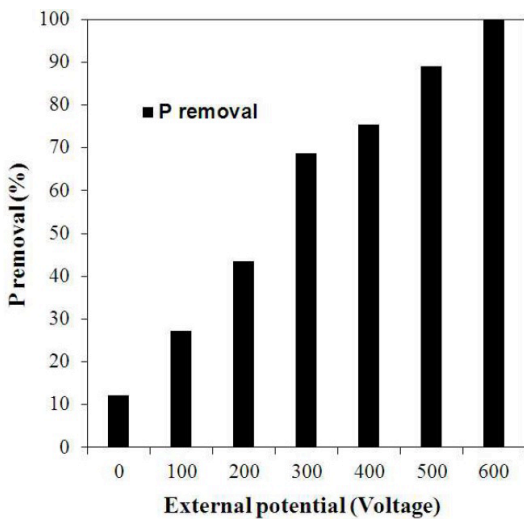


Fig. 2. Phosphate removal with different external potentials (initial phosphorus concentration, 150 mg/L as PO_4^{3-} ; flow rate, 10 mL/min)

3.3 Lab-scale column test for using WWTP effluent

3.1 ~ 3.2에서의 실험 결과를 바탕으로, 모의 폐수가 아닌 하수처리장의 실제 방류수를 이용하여 수중의 인을 처리하고자 하였다. 실험에 사용한 서울소재 A 하수처리장 최종침전조의 방류수 수질을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3(left)에는 하수처리장 최종침전조 방류수를 대상으로 600 V의 외부전압을 가해준 실험의 결과를 나타내었다. 이 때의 유량은 10 mL/min 으로서, HRT는 36분 조건이었다. 모의폐수가 아닌 실제 방류수의 경우에도 수중의 인은 빠르게 제거되어 실험시작 2시간 이후부터 0.5

Table 1. Characteristics of wastewater treatment plant effluent (Aug., 2012)

Parameter	Value	Parameter	Value
pH	5.9 ~ 6.5	Nitrate	6.1 ~ 7.8 mg/L as N
Conductivity	322 ~ 404 μ S/cm	Nitrite	N. D.
Phosphorus	3.4 ~ 7.8 mg/L as PO_4^{3-}	Ammonia	0.2 ~ 0.4 mg/L as N
COD _{cr}	23 ~ 37 mg/L	Total nitrogen	6.8 ~ 9.8 mg/L as N

N. D.: Not Detected

~ 0.8 mg/L의 인산염이 측정되었다. 전기분해의 부수적인 효과로서 약 30 % 정도의 탈질현상을 관찰하였는데, 이는 수중의 질산성질소가 영가철로 인해 암모니아로 환원되었고, 이는 또다시 전기분해로 인해 발생하는 기포(산소)와 염기성 환경으로 인해 탈기(stripping)되어 제거된 것으로 판단된다.

Fig. 3(right)는 Fig. 3(left)와 같은 실험조건에서 외부 전압을 인가하지 않은 조건에서 실험한 결과를 나타내었다. 실험결과, 초기 인의 농도가 10 mg/L이하의 수준과 같이 충분히 낮을 경우, 외부 전압 없이도 자연적인 철의 산화 및 표면으로의 흡착, 침전 등을 통해 수중의 인을 최대 88 % 제거하여 유출수내 인산염의 농도를 0.6 mg/L까지 낮출 수 있었다. 이것은 저농도 인 함유 폐수의 처리 시 본 반응기를 필터와 같이 사용하여 반응기 내 충전된 철입자와의 접촉을 통해 수중의 인을 제거할 수 있을 것으로 보여진다.

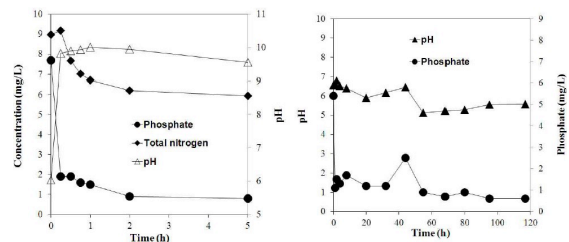


Fig. 3. Phosphate and total nitrogen removal of WWTP effluent at lab-scale experiments with external electricity of 600 V (left) and without electricity (right) at flow rate 10 mL/min (HRT: 36 min).

또한 그래프에는 나타내지 않았지만 유입수 대비 유출수에서 0.3 ~ 0.5 정도의 pH 감소가 관찰되었는데, 이는 철이 인산염과 결합하여 침전되는 과정에서 생성되는 수소이온이 pH를 감소시킨 것으로 판단된다(Stabnikov et al., 2004).

3.4 Large-scale field column test in WWTP

실험실 규모에서의 실험결과를 바탕으로, 하수처리장 방류수와 같이 저농도 인 함유폐수를 대상으로 한 인 제거장치로서의 가능성을 평가하기 위해 field test가 수행되었다. 약 10배로 scale-up된 반응기를 사용하였으며, HRT는 실험실에서의 조건과 같게 유지시켜 주었고 외부전압은 사용하지 않았다. 실험 결과, Fig. 4(right)에서와 같이 인이 90 % 이상 제거되어 유출수 내에 인산염 농도를 0.5 mg/L 이하로 유지할 수 있었다. 반응기가 대형화됨에 따라 반응기 내에 채널링 현상이 관찰되었으며, 이에 따라 불균질한 철분의 부식이 발생하였다. 또한 Fig. 4(left)에 나타난 것과 같이 시간이 흐름에 따라 유입수 대비 유출수의 pH가 상승하는 이유는 철이 산화되면서 발생하는 수산화 이온의 영향인 것으로 보인다. 채널링을 방지함과 동시에 철분과의 접촉을 극대화시키기 위해서는 단면이 작고 길이가 긴 형태의 반응기가 유리할 것으로 판단된다.

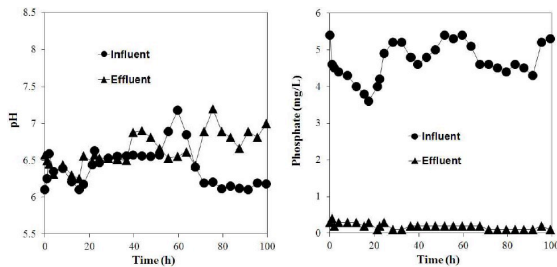


Fig. 4. Variation of pH (left) and phosphate (right) before/after the treatment without external electricity in large-scale field experiments (HRT: 35 ~ 36 min).

4. Conclusions

본 연구에서는 영가철 충전 컬럼을 이용한 수중 인 제거실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 실험실 규모의 실험을 통해(유효부피 1L) 모의폐수로서 초기농도 150 mg/L as PO_4^{3-} 일 때 최적유량이 10 mL/min (HRT: 36 min)임을 도출하였음. 체류시간이 증가할수록 철과의 접촉시간이 늘어남에 따라 흡착, 침전되어지는 인이 많아지는 까닭으로 보임. 또한 작은 사이즈의 철분과 물리적 교반이 제거효율을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 기대됨.
2. 전압을 증가시킴에 따라 인의 제거율이 상승하였는데, 이는 물이 전기분해 되면서 양극에서 생성된 수소이온이 영가철을 산화시켜 수중 인의 흡착 및 침전 제거를 보다 용이하게 해주기 때문으로 판단됨. 따라서 수중 인 농도에 따라 가변적으로 외부 전압을 제어하여 처리효율을 극대화시킬 수 있음. 또한 인산염과 철 이온이 pH 중성에서 잘 결합하기 때문에, 산성의 수용액과 철분의 계면에서 침전이 발생한 것으로 판단됨.
3. 본 장치는 산업폐수 및 하수처리장 반송수 등 고농도의 인을 함유한 폐수의 처리에 있어 후단에 보조적으로 적용할 수 있을 것으로 판단됨. 특히 수중 인 농도가 10 mg/L 이하의 수준일 경우 외부전압 없이 처리가 가능할 것으로 보이며, 외부전압 인가 시에는 부수적인 효과로서 수중의 질소를 약 30 %정도 제거할 수 있음.

Acknowledgements

본 연구는 서울시 산학협력사업인 '특허 기술상용화 기술개발 지원사업' (과제번호: PA100095) 및 복합오염녹색 연구단의 'The GAIA Project' (과제번호: 2012000550002)

의 지원을 받아 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

References

- Irdemez, S., Demircioğlu, N. and Yildiz, Y. S. (2006) The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **137**(5), pp. 1231-1235.
- Ivanov, V., Kuang, S., Stabnikov, V. and Guo, C. (2009) The removal of phosphorus from reject water in a municipal wastewater treatment plant using iron ore, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84**(1), pp. 78-82.
- Ivanov, V., Stabnikov, V., Zhuang, W. Q., Tay, J. H. and Tay, S. T. L. (2005) Phosphate removal from returned liquor of municipal wastewater treatment plant using iron-reducing bacteria, *Journal of Applied Microbiology*, **98**(5), pp. 1152-1161.
- Jeong, J. Y., Ahn, B. M., Kim, J. H. and Park, J. Y. (2012) Practical application of effluent treatment from sewage disposal plant using ZVI packed bed bipolar electrolytic cell : focused on nitrate and phosphate removal, *Civil EXPO 2012*, pp. 480-483.
- Jeong, J. Y., Kim, H. K., Kim, J. H. and Park, J. Y. (2012) Electrochemical removal of nitrate using ZVI packed bed bipolar electrolytic cell, *Chemosphere*, **89**, pp. 172-178.
- Jeong, J. Y., Park, J. H., Choi, W. H. and Park, J. Y. (2011) Removal of nitrate nitrogen for batch reactor by ZVI bipolar packed bed electrolytic cell, *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, **31**(2B), pp. 187-192.
- Kang, S. K., Choo, K. H. and Lim, K. H. (2003) Use of iron oxide particles as adsorbents to enhance phosphorus removal from secondary wastewater effluent, *Separation Science and Technology*, **38**(15), pp. 3853-3874.
- Moelants, N., Smets, I. Y. and Van Impe, J. F. (2011) The potential of an iron rich substrate for phosphorus removal in decentralized wastewater treatment systems, *Separation and Purification Technology*, **77**, pp. 40-45.
- Stabnikov, V. P., Tay, S. T. L., Tay, D. Kh. and Ivanov, V. N. (2004) Effect of iron hydroxide on phosphate removal during anaerobic digestion of activated sludge, *Applied Biochemistry and Microbiology*, **40**(4), pp. 376-380.
- US Environmental Protection Agency (1986) Quality Criteria for Water 1986. Washington, DC: US Environmental Protection Agency. Report 440/5-86-001, pp. 453.