

Cu-Zn 금속합금의 산화 환원 반응을 이용한 수중 탈인처리에 관한 연구

김태경 · 김종화 · 송주영[†]

창원대학교 화학시스템공학과
(2015년 2월 6일 접수; 2015년 2월 17일 수정; 2015년 3월 12일 채택)

A Study on the Removal of Phosphorus from Wastewater by Redox Reaction of Cu-Zn metal alloy

Tae-Kyeong Kim · Jong-Hwa Kim · Ju-Yeong Song[†]

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received February 6, 2015; Revised February 17, 2015; Accepted March 12, 2015)*

요약 : 본 연구는 통상 muntz metal로 불리는 구리와 아연의 합금 금속의 산화 환원 반응을 이용한 폐수 중 탈인 처리에 관한 연구이다. 연구를 위하여 200 μm 두께의 극세사 형태로 제조된 구리 아연 금속합금이 수용액 중에서 산화 환원 반응 작용으로 인하여 발생하는 OH radical을 이용하여 금속과 phosphate의 공침 반응에 의해 탈인 처리되는 원리를 이용한 인 처리법에 관한 연구이다. 인 제거 효율은 장시간의 순환 처리보다는 1회 처리에서 가장 제거 효율이 높았으며, 1시간 이후의 순환처리에서는 더 이상의 제거효율을 보이지 않았다. 이는 금속합금 물질은 표면적이 넓어서 1회 처리만으로도 수용액의 pH를 평형에 도달하게 하여 반응 효율이 높은 것으로 나타났다. 제조한 합성폐수의 pH 조건은 pH 5에서 pH 9 사이이며, pH 8일 때 제거 효율이 가장 높았으며 pH 8 이상에서는 효율 증가를 보이지 않았다. 이때 인산염은 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 의 형태로 가장 많이 존재하는 것으로 조사되었으며, 온도에 따른 인 제거는 온도만의 영향이 아닌 타 영향인자와의 관계를 고려해야 하며 본 연구에서는 온도가 낮을수록 높은 인 제거 효율을 보였다.

주제어 : Redox, 탈인처리, 공침반응, 구리-아연, OH 라디칼

Abstract : The purpose of this study is to evaluate the removal efficiency of phosphorus from synthetic waste water by reduction and oxidation reaction of Cu-Zn metal alloy. Cu-Zn metal alloy applied in this study is composed of 40% of Zn and 60% of Cu, which is so called Muntz metal. And the fibrous type of metal alloy has approximately 200 μm of thickness. Metal is oxidized in an aqueous solution to generate electron and metal ion. The mechanism of phosphate treatment is co-precipitation of metal ion and phosphorous ion at various pH and temperature. The treatment

[†]Corresponding author
(E-mail: jusong@changwon.ac.kr)

efficiency showed the maximum at a one cycle treatment. This result means that the surface area of reaction material is sufficient enough to get reaction equilibrium. Experiment is conducted at various pH from 5 to 9, and showed the maximum efficiency at pH 8. Phosphorous is dominated as a type of H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} at this pH condition. We could not consider the temperature effect independently, because phosphorous removal efficiency showed such a complex mechanism. We could get high efficiency at lower temperature in this research.

Keywords: Redox, Phosphorous removal, Co-precipitation, Cu-Zn alloy, OH radical

1. 서론

산업의 발전에 따라 다양한 종류의 오염물을 포함한 폐수가 발생함으로써 이의 경제적이고도 효율적인 처리에 대한 연구가 시급히 요구되고 있다. 폐수에 포함된 오염물들은 크게 유기계통의 물질과 무기계통의 물질로 구분되는데, 다양한 종류의 오염물들 가운데 이 두 특성을 동시에 가지고 있는 대표적인 오염물질들이 바로 질소와 인계통의 물질이다. 이들 물질은 특히 산업화가 지속됨으로써 여러 영양물질들의 대량 소비 및 환경에의 축적 등에 기인하여 다양한 경로를 통해 수계에 유입되고 수중 생태계에 큰 영향을 미치고 있다. 대표적으로 부영양화의 직접적인 원인 물질로 이들 오염물이 작용할 뿐 아니라, 과다하게 수계에 유입된 인 및 질소는 자연계의 순환과정에 영향을 미침으로써 수계 뿐 아니라 대기 및 토양 생태계에도 영향을 미치는 결과를 초래한다. 따라서, 이들 질소와 인의 방출량을 제한하고 산업 및 일반 도시 폐수에서의 포함량을 면밀히 조절할 필요가 있다[1].

질소에 비해 인은 부영양화를 일으키는 과정에서 상대적으로 그 효과가 훨씬 클 뿐 아니라 폐수처리시 활성 미생물의 activity에 미치는 영향 또한 질소에 비해 높기 때문에 인의 적절한 처리 및 회수가 현재 중요한 관심의 대상이 되고 있다. 특히 인의 경우 질소와는 다르게 대기로부터는 생물체가 이용할 수 있는 인의 공급원이 없기 때문에 조류발생에 있어서 가장 큰 영향인자가 된다[1,2].

이처럼 부영양화는 인에 의하여 조절되므로, 인을 부영양화 원인의 제한적 오염물질이라 하며, 폐수 중 질소가 존재하더라도 인을 제거하면 부영양화가 일어나지 않기 때문에 인을 제거하고자 한다[3].

인산은 여러 종류이지만 보통 오쏘인산염을 뜻하며 산성에서 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 로 해리한다[4].

수질오염공정시험기준에 제시된 총인을 분석하는 방법은 수동분석법과 자동분석법으로 나눌 수 있다. 수동분석법으로 총인은 흡광광도법(아스코르빈산 환원법)이 있고, 자동분석법은 수동분석법과 같은 원리로 분석이 자동화 된 것으로써 한번에 많은 건의 시료를 분석하여 분석자의 반복작업을 줄이고 또한 적은 시료량이 소요된다는 장점이 있으나, 경제적인 측면에서 본 연구에서는 흡광광도법(아스코르빈산 환원법)에 의해 분석하고자 한다[5].

2. 이론

연구에 적용된 산화 환원 반응은 Cu-Zn 금속 합금의 산화 반응을 이용한 물 혹은 다른 물질의 환원 반응을 활용하고자 하였다. 산화 환원 반응식은 다음과 같다[6].



반응의 마지막 단계에서 생성되는 OH radical을 산화제로 사용하기 때문에 유기물을 산화시키는데 매우 효율적이지만, 유기물의 제거율이 완벽하지 못하기 때문에 생물학적 처리법의 전처리로 활용될 수 밖에 없고 고농도 유기물 함유 폐수 처리에는 한계가 있다는 단점이 있다.

용액에서 어떤 물질을 침전시킬 때, 단독이면 침전하지 않을 다른 물질이 주침전과 함께 침전하는 현상인 공침법을 적용하여 실험을 진행하였

다. 인산염은 수중의 pH에 따라 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 형태로 존재하는데, Fig. 1에 pH에 따른 인산염 이온종의 분율 그래프를 나타내었다[4].

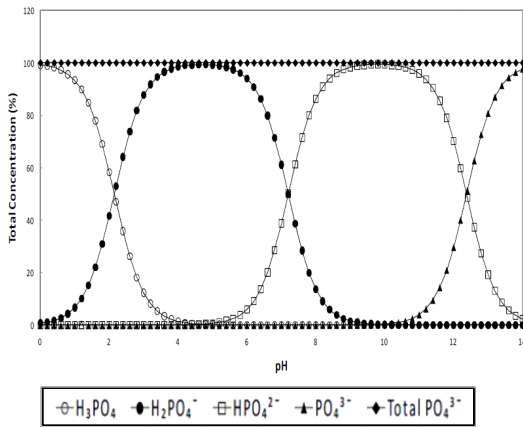
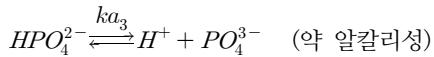
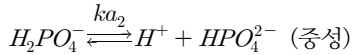
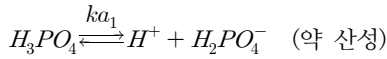


Fig. 1. Fractional composition diagram of the orthophosphate.

실험을 하는데 있어서 매번 공장에서 나오는 폐수로 실험을 할 수가 없기에 합성폐수를 제조하여 실험을 하였다. 이때 사용한 시약 KH_2PO_4 와 Zn^{2+} 이온이 침전 반응한 후, pH 4-6 일 때 $Zn(H_2PO_4)_2$, pH 8-11일 때 $ZnHPO_4$, pH 12-14 일 때 $Zn_3(PO_4)_2$ 의 형태로 침전할 가능성이 있으며, pH가 6-8 일때는 $Zn(H_2PO_4)_2$ 와 $ZnHPO_4$ 의 형태로 처리가 이루어 질 것으로 사료되며 이로 인해 PO_4 이온종의 제거가 가능할 것으로 예상된다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 2와 같다. 반응기 부피는 아크릴 소재로 160 cm^3 로 제작하여 사용하였다. 펌프

는 동서과학(DP-200)에서 제작한 Peristaltic pump를 사용하였으며, 펌프를 가동시킬 때에는 규격 12 mm(24) 실리콘 튜브를 사용하였다. 유량계는 Dwyer사 제품으로 유량범위가 0.35 ~ 2.4 L/min인 것을 사용하였다. Redox reactor안의 극제사 형태의 Cu-Zn 합금 소재는 50 g으로 하여 실험하였으며, 수조의 부피는 2 L이다.

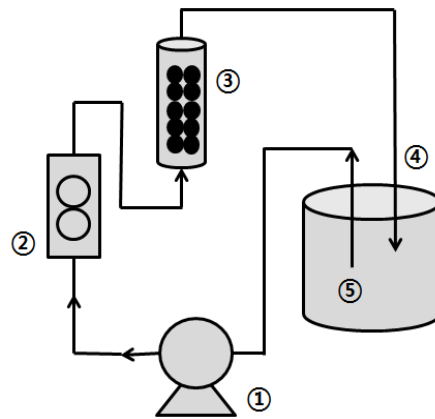


Fig. 2. Schematic diagram of Redox reaction system.

- ① pump ② flow meter
- ③ Redox reactor ④ reservoir

실제 폐수에서의 인의 농도가 2 ppm 부근인 점을 바탕으로 KH_2PO_4 의 농도가 1 ppm인 2 L의 용액을 반응기에서 1차 처리되어 나오는 폐수 100 mL 채취하고, 이후 순환실험에서는 각각 5분, 10분, 30분, 1시간 동안 순환시켜 얻은 시료들의 pH, 전위차(ORP)를 측정하고, 흡광도(UV) 분석을 하여 합성폐수의 인의 처리 경향을 보고자 하였다. 유량은 1 L/min, 합성폐수의 온도는 14 $^{\circ}C$ 로 실험을 진행하였다.

3.2. 시간에 따른 인 제거 실험

시간이 지남에 따라 인 제거 효율이 높아질 것으로 예상하고, KH_2PO_4 의 농도가 1 ppm인 2 L의 용액을 반응기에 15시간 동안 순환시켰다. 데이터 비교를 위하여 원액, 1회 처리, 5분, 10분, 30분, 1시간 순환한 시료를 채취하여 pH, 전위차(ORP), 흡광도(UV)를 측정하였다. 그 다음부터는 1시간 마다 시료를 채취하여 분석하는데 15시간 동안 반응기를 순환시켜 얻은 시료를 측정하

여 순환 시간에 따른 처리 효율을 보고자 하였다.

3.3. 2회 처리

1회 처리시의 제거 효율이 순환 처리 보다 월등히 높은 점을 착안하여, 반응기를 1회 통과하여 나온 처리액을 전부 모으고, 동일한 조건으로 처리된 액을 다시 반응기를 통하여 처리되게 하였다. KH_2PO_4 의 농도가 1 ppm인 2 L의 용액을 반응기에 2회 처리하였다. 실험의 조건은 유량은 1 L/min, 극세사 Cu-Zn 금속합금 소재의 양은 50 g으로 하였다. 데이터 비교를 위해서 원액, 1회 처리, 2회 처리를 한 시료의 처리 효율을 비교하였다.

3.4. 분석방법

KH_2PO_4 의 농도가 1 ppm인 합성폐수 2 L, 유량 1 L/min, 극세사 형태의 Cu-Zn 합금 소재 50 g, 온도 14 °C 라는 조건하에서 실험을 진행하였다.

인 농도의 분석은 수질오염공정시험기준에 따라 uv/vis spectrophotometer의 흡광광도법(아스코르빈산 환원법)으로 분석하였다. 아울러 IC (Ion Chromatography) 분석을 병행하여 데이터의 신뢰성을 얻고자 하였다.

3.5. pH에 따른 인 제거 실험

KH_2PO_4 의 농도가 1 ppm인 2 L의 용액의 초기 pH를 조정하고 반응기에 1회 처리하였다. 초기 pH는 pH 5.0, pH 5.5, pH 6.0, pH 6.5, pH 7.0, pH 7.5, pH 8.0로 조정하였고, 이때 인 제거 효율을 비교하기 위하여 원액과 1회 처리를 한 시료를 채취하였다. 실험을 통해 얻은 시료를 측정하여 처리 효율을 보고자 하였다.

3.6. 온도에 따른 인 제거 실험

KH_2PO_4 의 농도가 1 ppm인 2 L의 용액을 반응기에 1회 처리하였다. 계절적인 영향을 보고자 초기 합성폐수의 온도가 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C일 때의 인 제거율을 비교하기 위하여 원액과 1회 처리를 한 시료를 채취하였다. 실험을 통해 얻은 시료를 측정하여 처리 효율을 보고자 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 기초실험 결과

동일한 조건 하에서 총 3회의 실험을 실행하였다. 그 결과 세 번의 순환실험 모두 1회 처리에서 인 제거율이 가장 뛰어났다는 것을 확인할 수가 있었으며, Fig. 1에서 보듯이 시간이 지날수록 천천히 인 함량이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1에서 보듯이 1회 처리에서 인 제거가 54 % 정도 감소하였고, 연속처리 실험에서는 1시간 후에는 43 % 정도 감소한 것을 확인할 수 있었다.

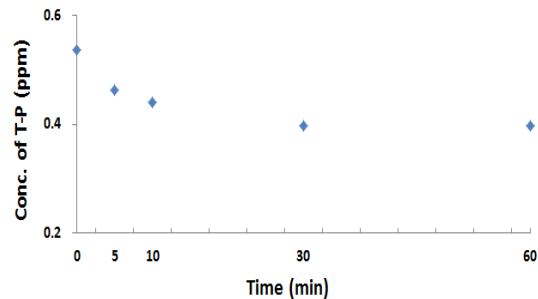


Fig. 3. Total phosphorus concentration change of synthetic wastewater according to the various circulation time.

Table 1. Phosphorus removal efficiency with respect to the original solution, one cycl circulation and 1 hour continuous circulation

	Original solution	1st cycle treatment	1 hour circulation
Concentration (ppm)	0.54	0.25	0.31
Removal Efficiency	-	53.8 %	43.0 %

4.2. 시간에 따른 인 제거 실험 결과

Fig. 4에서 보듯이 15시간동안 초기 농도가 서로 다른 합성폐수를 순환한 결과, 시간에 따른 인의 처리 정도가 일관성이 없었으며, 두 실험을 통해 1회 처리하였을 때 가장 인 제거 효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

이는 1회 처리 시 바로 평형에 도달할 정도로 반응성이 크다는 의미이며 순환 실험에서는 폐수의 반응상태가 반응 평형에 도달하고 나면 이후의 반응은 미미한 것으로 나타났다.

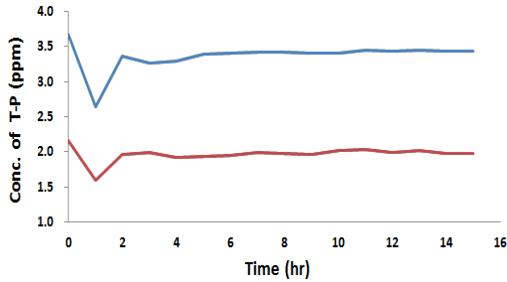


Fig. 4. Total phosphorus concentration change of synthetic wastewater with respect to the operation time.

4.4. 2회 처리 실험 결과

1회 처리에서 가장 효율이 좋다는 결과를 바탕으로 동일 조건에서 1회 처리를 한 용액을 따로 받아내어 다시 한번 처리를 거친, 2회 처리 실험을 한 결과를 Fig. 5와 Table 2로 나타내었다. 1회 처리에서의 인 함유량보다 1회와 동일한 조건으로 2회 처리에서의 인 함유량이 보다 적게 나타나 2회 처리하였을 때 인 제거 효율이 53 %로 더 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 3회 이후의 처리에서는 고려할 만한 처리 효율이 나타나지 않아 1회 처리로 처리할 수 있는 인은 거의 처리가 되는 것으로 사료된다.

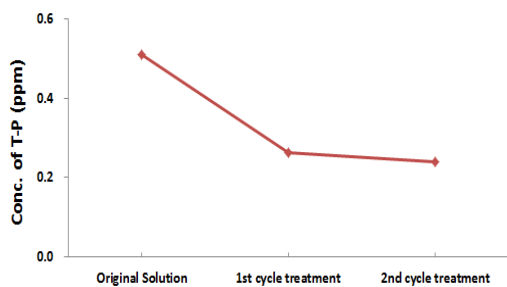


Fig. 5. Total phosphorus concentration change of synthetic wastewater according to the original solution, one cycle circulation and secondary circulation.

4.5. 분석방법

합성폐수를 반응기에 순환시켜 얻은 시료를 uv/vis spectrophotometer 측정과 IC 분석을 통해 인의 분석 방법의 객관성을 본 결과를 Fig. 6으로 나타내었다.

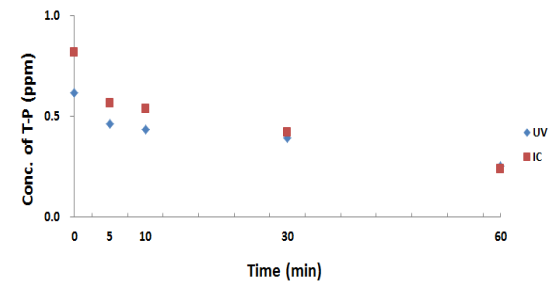


Fig. 6. UV, IC analysis result of phosphorous concentration according to the operation time.

Table 1. UV analysis result with respect of the original solution, one cycle circulation and 1 hour circulation

	Original solution	1st cycle treatment	1 hour circulation
Concentration (ppm)	0.62	0.28	0.25
Removal Efficiency	-	54.7 %	59.0 %

Table 2. IC analysis result in respect of the original solution, primary circulation and 1 hour

	Original solution	1st cycle treatment	1 hour circulation
Concentration (ppm)	0.82	0.28	0.24
Removal Efficiency	-	66.0 %	70.8 %

Table 2와 Table 3에서 보듯이 IC 분석의 결과가 흡광도 분석 결과보다 제거 효율이 약 12 % 가량 높게 나타났다. IC 분석을 통해 얻은 결과가 더 정확도가 높으나, Fig. 6에서 보듯이

uv/vis spectro photometer 측정을 통해 얻은 인의 농도와 IC 분석을 통해 얻은 인의 농도는 다소 차이가 있었으나 인이 처리되는 경향은 같은 것으로 확인되었다.

4.6. pH에 따른 인 제거 실험 결과

1회 처리의 redox 반응으로 인의 함량을 50% 이상 처리할 수 있다는 결론을 가지고 초기 pH의 변화에 따른 용액의 인 처리 효율을 실험한 결과 Fig. 7에 나타내었다.

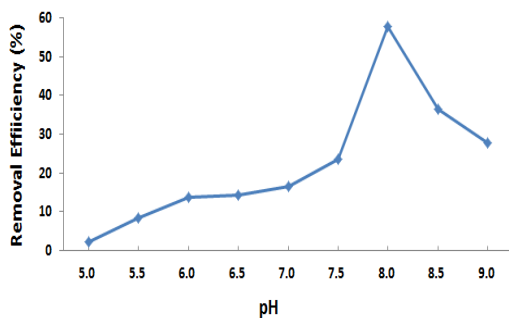


Fig. 7. Total phosphorus removal efficiency according to the various initial pH at one cycle treatment.

Fig. 7에서 보듯이 pH 8일 때 인의 제거율이 58%로 가장 높은 것으로 나왔으며, pH 8 이상에서는 제거율이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. pH 8 이상에서는 이미 금속의 산화가 일어날 수 있는 조건이 아니며 산화 환원 반응으로 인하여 도달할 수 있는 평형 pH에 이미 도달한 것으로 사료된다. 따라서 이 pH 영역에서는 인 처리 효율이 떨어지는 것으로 보이며, 이로써 pH 8에서 인 제거 효율이 최적인 것을 확인할 수 있었다. 이때 인산염은 $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 의 순으로 많이 존재하며, HPO_4^{2-} 의 형태일 때 인 처리가 가장 잘 되는 것으로 사료된다.

4.7. 온도에 따른 인 제거 실험 결과

수온과 인 제거율 사이의 상관관계를 확인하기 위해 합성폐수의 온도를 변화시켜 실험을 한 결과, Fig. 8에서 보듯이 수온이 10 °C일 때 인의 제거율이 63%로 가장 높은 것으로 나왔다. 온도가 낮을수록 제거율이 높다는 결과를 얻을 수 있었다. 타 영향인자와의 관계에 따라 온도가 높을 때 처리가 더 잘 되는 경우도 있지만, 본 연

구에서는 온도가 낮을수록 높은 인 제거 효율을 보였다.

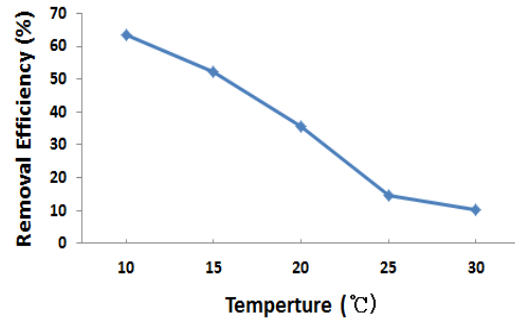


Fig. 8. Total phosphorus removal efficiency according to the various initial temperature at a single cycle treatment.

5. 결론

1. 시간의 흐름에 따라 인 제거율을 확인하기 위하여 15 시간 동안 실험을 한 결과 1회 처리했을 때 인 제거 효율이 가장 높은 것으로 나타나 1회 처리로 처리 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다.

2. Cu-Zn 금속합금의 금속물질이 흡광도 측정 결과에 영향을 주는지 확인하기 위해 IC 분석을 한 결과 인이 처리되는 경향이 같은 것으로 확인되었다.

3. 인산염이 $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 의 형태로 존재하는 pH 8 일때 인 제거 효율이 가장 높은 것으로 확인되었으며, $ZnHPO_4$ 로 공침될 것으로 사료된다.

4. 수온이 10 °C 일 때 인 제거 효율이 높으며, 수온이 높아질수록 제거 효율이 감소함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2013년 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. J. S. Lee and D. S. Kim, Synthesis of Hydroxyapatite as the Artificial Bone Materials from Phosphate Wastewater Simulating Human Body Fluid, *J. of Koreans Inst. of Resources Recycling*, **13**(3), 3 (2004).
2. M. K. Kang, G. W. Shin, H. S. Park, T. S. Kim, and S. I. Lee, The Performance of the Lanthanum-Zeolite Composite for the Eutrophication Prevent, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**(3), 206 (2014).
3. S. J. Park, Orthophosphate Removal by Anion Exchange Resin, *ph. D. Dissertation, Yonsei University, Seoul, Korea*, 16 (2010).
4. Y. H. Min, D. Y. Hyun, C. H. Eum, N. H. Chung, S. W. Kang, and S. H. Lee, A Study on relationship of concentration of phosphorus, turbidity and pH with temperature in water and soil, *Analytical Science & Technology*, **24**(5), 378 (2011).
5. M. H. Jang, H. J. Kim, Y. D. Kim, C. H. Park, M. H. Lee, S. W. Eom and M. Y. Kim, Comparison and Evaluation of Manual and Automated Methods for Measurement of Total Nitrogen and Total Phosphorus in Aquatic Environmental Samples, *Report of S.I.H.E*, **45**, 161 (2009).
6. J. I. Lee and W. H. Kim, A Study on Removal of Phosphorus by Crystallization, *J. of the Korean Society of Marine Environment & Safety*, **159**, (2006).
7. J. Y. Song, J. W. Park, and J. H. Kim, A Study on the Treatment of Refractory Organics by Redox Reaction of Cu-Zn Metal Alloy, *J. of The Korean Oil Chemists' Soc*, **30**(1), 166 (2013).
8. J. Y. Song, J. H. Kim, and S. H. Lee, A Study on the Scale Prevention in a Pipe by Cu-Zn metal fiber, *J. of Oil Chemistry Society*, **27**(1), 70 (2010).
9. Y. I. Kim and D. S. Kim, Fundamental Studies on the Calcium Precipitation for the Reuse of Wastewater Containing Phosphate, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **12**(4), 38 (2003).
10. K. H. Choeong, H. I. Choi, O. J. Jung, and Y. H. Kim, Phosphorus removal from synthetic wastewater with the pitting corrosion of Aluminium plate, *J. of Korean Society on Water Quality*, **19**(1), 43 (2003).
11. H. H. Yoon and , Evaluation of the applicability of micro-floating system as a total phosphorus process, *Kumoh National University Master of Science Dissertation*, (2013).
12. H. S. Park, Phosphorus Removal Effective from Al(III) Coagulant, *J. Korea Society of Environmental Administration*, **17**(1), 43 (2011).
13. Y. J. Jeon, Microfluidic chip for total phosphorus analysis using photocatalytic oxidation, *Kyungpook National University Master of Science Dissertation*, (2012).
14. Y. C. Seo, M. K. Heo, S. H. Choe, K. B. Song, and K. D. Kim, Evaluation of Manual and Automated Methods in Total Nitrogen (TN) and Total Phosphorus (TP) Analysis(II) - TP Analysis, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 29 (2007).