

鐵接觸材를 利用한 磷 除去技術(1)

— 一回轉圓板方式 —

이현동 / 역임 한국건설기술연구원
환경연구실, 선임연구원, 공학박사

1. 머릿말

호수에서 부영양화가 진행되면 담수적조와 녹조류의 이상발생에 의해 수질악화가 문제시 되어 왔다. 그리고 호수나, 內海 등의 폐쇄성 수역에서는 방류수 수질기준이 엄격히 규제되어 왔기 때문에 오수중의 BOD, SS 등의 제거와 함께 질소 및 인의 영양염류 제거를 병행한 새로운 고도처리기술이 모색되게 되었다.

종래부터 행해지고 있는 인제거를 위한 3차처리기술에는 물리화학적 처리법으로 응집침전법, 응집제첨가법, 정석(晶析)탈인법 등이 있고 생물학적 처리법으로 생물탈인법이 있다.

또, 최근에는 새로운 물리·화학적 처리법으로 접촉여과 탈인법의 개발도 진행되고 있다. 이들중 응집침전법은 현재 가장 많이 사용되고 있는 방법으로 2차 처리수에 황산반토나, 폴리염화알루미늄, 석회 등의 응집제를 첨가하여 처리수중에 있는 수용성 인을 난용성 인화합물로 응집·분리하는 방법이다.

정석탈인법은 2차처리수에 석회를 첨가하여攪拌하면 수용성 인은 칼슘하이드록시아파타이트 $[Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6]$ 가 되어 정석하는 현상을 이용해 이것을 骨炭 등의 種晶에 접촉시켜 인을 석출·제거하는 비교적 새로운 방법이다.

생물탈인법은 활성슬러지가 호기성 상태에서 인을 과잉섭취하고, 혐기성 상태에서는 인을 용출하는 성질을 이용하여 혐기성 및 호기성 상태를

몇번 반복하여 활성슬러지에 인을 과잉 섭취시킨 후, 이것을 뽑아내어 처분함으로써 인을 제거하는 방법이다.

표 1. 인제거기술의 특징

처리방식	응집침전법	정석탈인법	생물탈인법
처리성능면	양 호	양 호	·부하변동에 대한 안정성이 의문 ·겨울철의 기능저하의 우려가 있음. ·N, P의 동시 제거 가능
유지관리 기술면	·응집제, 중화제의 보급만으로 용이	·석회보충만으로 용이 ·정석제의 막힘에 주의	·슬러지반송 등의 유지관리에 고도의 전문지식이 필요 ·인발한 슬러지의 탈인이 필요
유지관리 비면	·응집제, 중화제 구입 ·교반펌프의 운전경비	·석회구입	·슬러지반송을 위해 펌프운전이 필요 ·별도로 탈인조에서의 경비가 필요
슬러지처리 이용법	·탈수성이 나 빠진다 ·슬러지량이 늘어난다	·슬러지발생이 없다 ·인 회수가 가능	
기 타	·혼화조·침전조가 필요	·석회반응조, 탈인반응조가 필요	·혐기성조, 탈인조가 필요

이러한 탈인법이 갖는 장·단점은 표 1에 나타난 바와 같고 위에서 말한 물리·화학적 탈인법은 안정된 높은 비율의 인제거가 가능하지만 화학약품비나 운전관리비 등의 처리비용이 높아진다는 문제점이 있다.

여기에 대해 생물학적 탈인법은 미생물이 인을 과잉섭취하여 인을 제거하여 때문에 처리비용은 싸지만 인 제거율이 낮고 처리가 불안정한 문제점이 있다.

이러한 종래의 탈인법이 갖는 갖가지 문제점을 해결하기 위해 “철을 증성영역의 유수중에 담그면 철이온을 용출한다”는 부식현상에 착안해서 이것을 인제거에 응용하는 방법을 고안하여 간단한 설비로 처리비용이 싸며 높은 비율의 안정된 처리가 가능한 인제거기술을 개발했다.

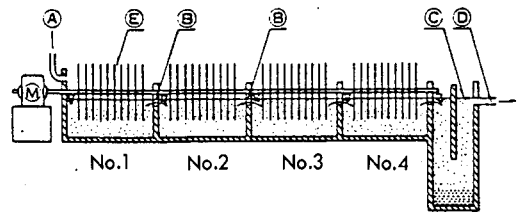
게다가 이 기술을 발전시켜 단일 수조내에서 BOD나 SS와 함께 질소나 인을 고효율로 제거하는 간단하고 경제적인 고도처리기술의 실증시험(Demonstration Plant Test)을 진행하고 있다.

이와같은 鐵接觸材를 이용한 인제거 기술의 내용은 네번에 분할하여 소개하기로 하고 이번에는 회전원판방식으로 철접촉재를 이용한 경우의 탈인실험의 결과를 보고한다.

2. 회전철원판방식에 의한 탈인실험

2.1 실험장치의 개요

실험에 사용한 회전 철원판 처리장치는 기존의 회전원판방식의 설비를 소형화하여 플라스틱원판을 철원판으로 바꾸었을 뿐이며 개요는 그림 1에 나타났다.



A: 流入口 B: 缺拘 C: 沈殿槽
D: 排水口 E: 回轉圓板 M: 모터
No.1-4: 圓板接觸槽

그림 1. 회전원판식 모형실험장치

그림 1의 원판접촉조는 칸막이에 의해 제1조에서 제4조까지로 구분되어 있으며 제4접촉조의 뒤에는 침전조인 C가 설치되어 있다.

원판접촉조의 상부에는 소형모터와 직결된 회전축이 있고 회전축에는 직경 18cm, 두께 0.8mm의 원판이 각 조마다 12mm간격으로 10장씩 붙여져 모두 40장의 원판이 회전하여 오수를 처리하도록 되어 있다. 또 각 접촉조의 용량은 모두 2.25ℓ이며 네 개의 총용량은 9ℓ, 침전조의 용량은 2.5ℓ이다.

오수처리실험은 우선 소형펌프로 공급된 오수가 그림 1의 유입구 A를 거쳐 제1접촉조에 들어가서 회전원판위에 부착된 생물막과 접촉하여 생물처리가 진행된다. 그후 오수는 각 접촉조의 칸막이 상부에 설치된 구멍으로 월류하여 제1접촉조에서 제2, 제3접촉조에 차례로 흘러가면서 처리를 계속하고 최후에 침전조에서 슬러지가 침강·분리 되고 상등처리수는 배수구 D로 방류되도록 되어 있다.

2.2 실험방법

실험은 4가지 형태로 구분하여 행하였고 여기에 사용한 시료는 인공오수를 사용하였다. 또 처리실험중의 採水는 그림 1의 유입구에서 오수를, 배수구에서 처리수를 각각 채수하고, T-P외에 BOD, COD, SS에 대해서도 분석했다. 또한 분석 방법은 JIS K 0102에 준해서 행하였다.

운전조건은 원판의 회전수 20rpm, 처리수량은 10~60 l/일로 했다. 또한 물에 대한 철판의 접촉 표면적=240cm²*2*40=19,200cm²였다.

- (1) [실험1]: 철원판 40장을 사용한 경우의 탈인실험
- (2) [실험2]: 철원판 20장을 사용한 경우의 탈인실험
- (3) [실험3]: 혐기성 상태의 슬러지로부터 인 및 철의 재용출실험

이번실험에서는 현지의 오수처리장으로 가정하고 철원판에 따른 탈인처리를 한 슬러지가 혐기성 상태의 슬러지 저장조에 장기간 저장되는 경우에 슬러지로부터 재용출이 일어나는지를 검토하기 위해 본 실험을 수행하였다.

실험방법은 철원판에 의한 탈인처리가 계속되는 중에 슬러지를 침전조에서 광구병(입구가 큰 병)에 뽑아서, 여기에 질소가스를 불어넣어 슬러지중의 용존산소를 제거한 후 뚜껑을 막고, 이것을 탈인혐기슬러지시료로 해서 섭씨 20도의 항온 압실에 보존했다.

이 탈인혐기슬러지시료를 가지고 보존후 0일, 1일, 3일, 5일, ..., 60일의 각 정해진 날에 시료슬러지 100ml를 채취하여 원심분리기에서 분리한 후, 분리된 물을 Glass filter로 여과하여, 그 여과액과 분리된 잔류슬러지중의 인 및 철의 농도를 측정했다. 이 경우 철의 분석은 원자흡광법에 의해 분석했다.

- (4) [실험4]: 슬러지속의 인화합물과 철화합물의 고정실험

철원판을 사용하여 탈인처리를 한 경우 제거된 인은 철과 인의 화합물로서 그림 1의 침전조에서 침강분리된 슬러지중에 잔존하게 된다.

따라서 슬러지중에 잔존하는 화합물을 동정(同定)하고 인과 철의 화합물이 화학적으로 안정된 것인지 어떤지를 검토해 둘 필요가 있다.

그를 위한 실험으로, 철원판에 의한 탈인실험중의 침전조에 침강·분리된 슬러지를 뽑아서, 건조시킨 후 X 선회절법에 의해 건조슬러지중의 화합물 동정을 행했다.

2.3 실험결과

(1) [실험 1]의 결과

철원판 40장을 사용한 탈인처리 실험결과는 그림 2에 나타났다.

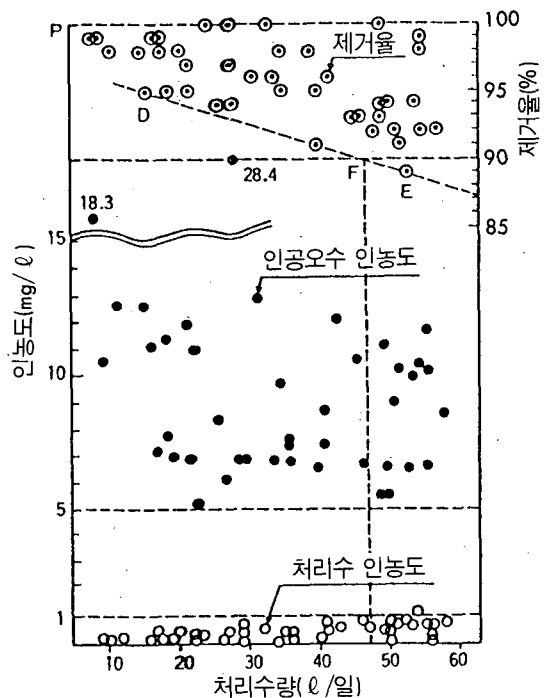


그림 2. [실험 1]에 따른 처리수량과 인제거의 관계

이들 그림에 따르면, 처리수량 9~53 l/일의 경우에 인제거율은 90~100%이며, 처리수의 인농도는 0.8mg/l 이하로 극히 양호한 처리결과가 얻어졌다.

또 그림 2의 DE선과 제거율 90%선의 교차점 F에서 48 l/일이 구해진다. 즉, 철원판 40장을 사용해서 인제거율이 90%이상을 기대하기 위한 운전조건으로는 45 l/일정도가 안전하다고 생각된다.

(2) [실험 2]의 결과

[실험 1]과 같은 시기에 동일조건에서 철원판 20장, 염화비닐원판 20장을 사용해서 탈인처리실험을 한 결과를 그림 3에 나타냈다.

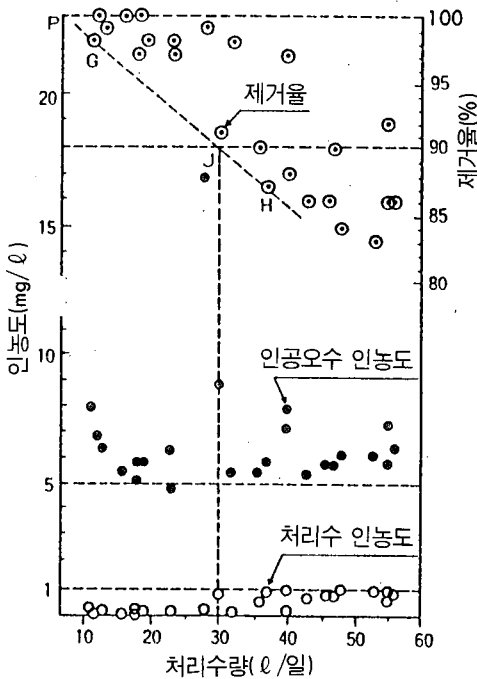


그림 3. [실험 2]에 따른 처리수량과 인제거의 관계

이들 그림에 따르면, 처리수량 11~53 l/일의 경우에 인제거율은 83~100%로 처리수의 인농도는 1.0mg/l 이하가 되어 [실험 1]의 경우보다 조금 못하지만 양호한 처리결과였다.

(3) [실험 3]의 결과

[실험 1]의 슬러지를 혐기성상태에서 보존한 탈인혐기슬러지시료에서 1일, 2일, 3일, ..., 60일의 각 정해진 기일이 지난 후 채취한 시료의 여과액에 포함된 용출인 및 용출철의 농도를 그림 4에 그리고 잔류슬러지(원심분리슬러지와 여과잔류) 중에 포함된 인 및 철의 농도를 표 2에 나타냈다.

표 2. 슬러지 시료여과액의 인과 철함유량

[인 농도]							
경과일수(일)	0	1	3	5	10	30	60
여과액(mg/l)	7.2	8.7	2.7	2.4	0.4	0.3	0.9
잔류슬러지(mg/l)	174.3	-	-	-	191.7	187.8	180.0
합계(mg/l)	181.5	-	-	-	192.1	188.1	180.9

[철 농도]							
경과일수(일)	0	1	3	5	10	30	60
여과액(mg/l)	0.4	0.4	1.9	0.3	0.2	0.2	0.3
잔류슬러지(mg/l)	771.0	-	-	-	804.0	786.0	774.0
합계(mg/l)	771.4	-	-	-	804.2	786.2	774.3

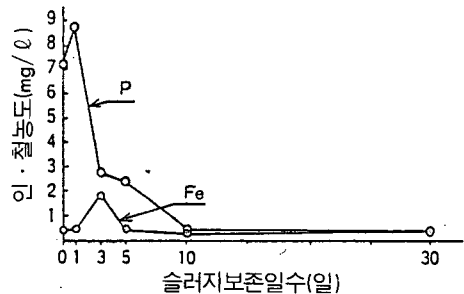


그림 4. 슬러지의 보존일수와 여과액의 철, 인의 용출관계

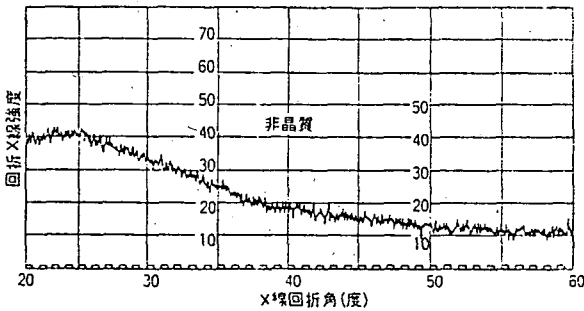
그림 4에 따르면, 탈인헴기슬러지시료에서의 인용출은 0~1일기간에 7.2~8.7mg/l로 Peak를 이루지만, 그 후는 3일, 5일, 점차 감소되어 10일에는 0.4mg/l로 감소하고 30일을 경과해 0.3mg/l인 농도에서 화학적으로 안정된(난용성)상태가 된 것임을 추정할 수 있다.

(4) [실험 4]의 결과

앞 항의 [실험 3]의 결과에서, 탈인헴기슬러지시료는 화학적으로 안정되어 있는 것이 확인되었기 때문에 그 슬러지 시료를 상온에서 건조한 후, 그것도 강열건조를 하여 이것을 X선회절법에 의해 슬러지 시료 중의 무기화합물의 동정을 행하였다.

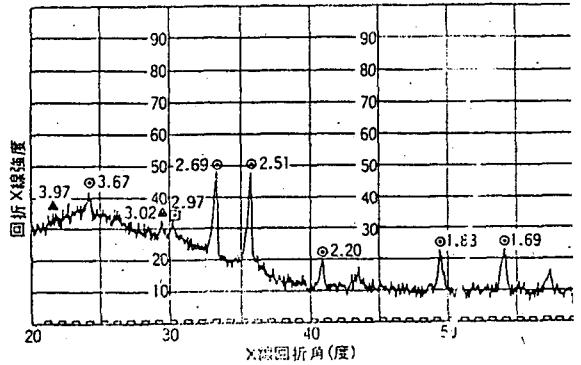
그 결과를 그림 5(a), (b), (c)에 나타냈다.

이 그림들로부터 철원판방식에 의한 탈인슬러지속에는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$, K_2HPO_4 가 석출되는 물질이 콜로이드상태 또는 "아모르퍼스"로서 섞여 있음이 밝혀졌다.



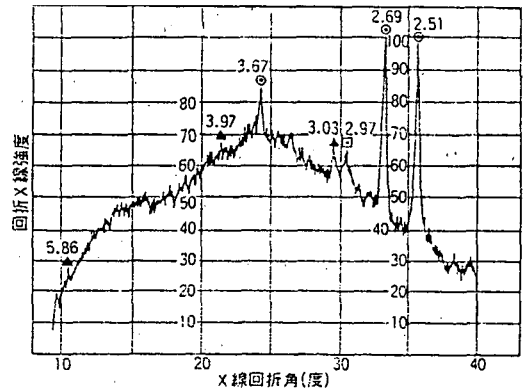
X선 : Cu, 40kV, 20mA
 필터 : Ni
 120°C 2시간건조

그림 5(a). 슬러지시료의 X선회절도(120°C 건조)



○ : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ △ : $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ □ : K_2HPO_4
 X선 : Cu, 40kV, 30mA
 필터 : Ni
 580°C 2시간건조

그림 5(b). 슬러지시료의 X선회절도(580°C 건조)



○ : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ △ : $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ □ : K_2HPO_4
 X선 : Cu, 40kV, 30mA
 필터 : Ni
 580°C 2시간건조

화학식	결정격자간격(강도순:단위Å)							
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.51	2.69	1.69	1.84	1.48	1.45	2.20	3.66
$\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	5.86	3.97	2.98	3.03	3.00	5.34	2.43	5.01
K_2HPO_4	2.97	3.04	2.95	4.25	2.44	2.24	2.74	2.13

* ASTM File에서 작성

그림 5(c). 슬러지시료의 X선회절도(580°C 건조: 확대)

3. 고찰

1) 회전철원판 처리장치를 사용하여 탈인처리 실험을 한 경우, 최초의 인제거율은 98~100%로 극히 높고 양호한 처리결과가 얻어졌다.

그러나 그 후 처리일수가 경과함에 따라 철원판 표면의 생물막이 비후(肥厚)화하는 것, 철원판 표면에 산화철과 인산염 등이 부착되어 피막을 만드는 것 등에 의해 철의 용출이 감소하고, 인제거율이 점점 저하하는 경향이 보였다.

이와 같은 인제거율의 저하를 방지하는데는 철원판 표면의 생물막과 부착피막을 1~3개월에 1회 정도 청소하여 제거할 필요가 있다고 생각된다.

2) 본 실험에서 철분은 수도물에 포함된 정도(수도물의 철농도 규제치 0.3mg/ℓ이하)로 극히 미량이며, 인제거효과를 가져온 철분은 모두 철원판에서 용출된 것이라고 추정할 수 있다.

즉, 상온의 중성영역인 수중에서 철원판으로부터 철이온이 용출하는 것은, 호기성 상태의 경우는 철판표면의 용존산소의 농도차에 의한 局部電位差가 구동력이 되어 부식현상을 일으키는 것에 의한 것이며 또 혐기성 상태에서는 황산염환원박테리아의 작용에 의한 부식현상을 일으키는 것에 기인하고 있는 것 등이다.

4. 결론

철원판 40장을 사용한 경우의 비교실험으로, 염화비닐원판 40장을 사용하여 회전수 20rpm, 처리수량 40ℓ/일의 동일 조건에서 처리한 경우 표3이 보여주는 것과 같은 결과가 얻어졌다.

표 3. 플라스틱원판제와 철원판제의 처리실험결과와 비교사례

구분	BOD(mg/ℓ)	COD(mg/ℓ)	SS(mg/ℓ)	T-P(mg/ℓ)
原水	206.2	182.8	106.6	6.3
처리수	21.6(89.5%)	46.4(74.6%)	18.8(82.4%)	6.0(3.6%)
수	15.3(92.5%)	34.4(81.8%)	2.0(98.1%)	0.4(93.1%)

표3에 의하면 BOD, COD의 제거에 대해서는 대략 같은 정도이지만, SS와 T-P의 제거성능은 염화비닐원판보다 철원판 쪽이 뛰어나다.

철원판을 사용한 경우에 SS제거율이 높아지는 이유로는 수중에 철이온이 용출되기 때문에 SS의 응집성이 양호해지고 여기에다 인산철염인 “아모르화스”를 포함한 슬러지의 비중이 크기 때문에 침강성이 좋은 것 등을 들 수 있다.

철원판을 사용한 회전원판방식을 플라스틱원판의 경우와 비교하면 다음과 같은 특징을 들 수 있다.

[장점]

1) 철판을 사용하기 때문에 수중에 철이온이 용출되어 이것이 오수중의 인산이온과 결합하여 인산철(FePO_4 , nH_2O) 등의 난용성 “아모르화스”를

형성하여 슬러지와 함께 침전하기 때문에 높은 비율의 탈인이 가능한 점.

2) 철이온의 용출량은 철판면적, 회전수(물의 유속), 용존산소농도가 3mg/l 정도 이상이 되면 부식현상이 정지하기 때문에 철이온의 용출은 Zero가 된다.

3) 철원판은 미생물의 증식에 대한 독성이 극히 적고 그 때문에 플라스틱원판의 일부 또는 전부를 철원판으로 대체하는 것뿐 극히 간편하고 동시에 경제적인 처리방법임.

4) 슬러지와 함께 침전·제거된 인산철염인 "아모르하스"는 유효한 인산의 함유량이 많기 때문에 농지의 인산비료로 유효한 자원이며, 또한 노후화 수전의 철분보급에도 유용한 재생자원으로 활용이 기대되는 것.

5) 철원판에 의한 탈인처리된 슬러지는 응집침전법에 의한 슬러지와 비교하여 발생량이 적고, 탈수성이 좋은 것.

[단점]

1) 오수중의 燐負荷에 대해, 철이온 용출량이 과대한 경우는, 처리수가 산화철 때문에 연한 담갈색을 띠는 것.

2) 철원판은 처리일수의 경과에 따라 철판표면에 방식성의 표면피막이 형성되어 철이온의 용출이 감소하기 때문에 인제거율이 저하한다. 이것을 방지하기 위해서는 철원판 표면의 피막을 정기적으로 청소하지 않으면 안되는 것.

3) 철원판은 서서히 철이온을 용출하면서 마모되기 때문에 2~3년에 한번 정도는 새로운 철원판으로 교환·보충하지 않으면 안되는 점.

회전원판식 오수처리시설은 인제거의 실증시험을 하기 위해 철원판계열과 플라스틱원판계열의 두계열이 설치되어 있다.

철원판계열에는 제1과 제4점축조에 직경 2.4m의 철원판을 제2, 제3점축조에는 동일 직경의 플라스틱원판이 각각 30장씩 설치되어 있다.

이전에는 유입오수의 BOD 농도가 낮고, 회전원판상의 생물막의 부착상황도 극히 나빠서 인제거율도 불안정했다.

그러나 사용이 60%를 넘게 되면서부터 생물막의 부착상태도 점점 양호해지고, 거기에 따라 인제거율도 향상하여 철원판계열의 인제거율은 평균 59%로 향상되고 안정되어 왔다.

이에 반해, 플라스틱원판계열에서는 극히 불안정한 상황을 계속하고 있다.

또한, 철원판계열에서는 제1, 제4점축조만이 철원판을 설치하고 있기 때문에 평균 인제거율은 59%로 다소 낮지만, 제2점축조의 플라스틱원판을 철원판으로 교체하면 90% 정도의 높은 인제거율이 가능하다고 생각된다.