

Phosphate removal by the continuous flow pilot plant with converter slag

연속흐름 모형실험장치를 이용한 전로슬래그에 의한 인산염 제거

Sang Ho Lee* · Jeong Jae Hwang

이상호* · 황정재

Department of Environmental Engineering, Sangmyung University

상명대학교 환경공학과

Abstract : The excessive concentration of phosphorus in the river and reservoir is a deteriorating factor for the eutrophication. The converter slag was used to remove the phosphate from the synthetic wastewater. Influencing factors were studied to remove soluble orthophosphate with the different particle sizes through the batch and the column experiments by continuous flow. Freundlich and Langmuir adsorption isotherm constants were obtained from batch experiments with PS_A and PS_B . Freundlich isotherm was fitted better than Langmuir isotherm. Regression coefficient of Freundlich isotherm was 0.95 for PS_A and 0.92 for PS_B , respectively. The adsorption kinetics from the batch experiment were revealed that bigger size of convert slag, PS_A can be applied for the higher than 3.5 mg/L of phosphate concentration. The pilot plant of continuous flow was applied in order to evaluate the pH variation, breakthrough points and breakthrough adsorption capacity of phosphate. The variation of pH was decreased through the experimental hours. The breakthrough time was 1,432 and 312 hours to 10 mg/L and 50 mg/L for the influent concentration, respectively. The breakthrough adsorption capacity was 3.54 g/kg for 10 mg/L, and 1.72 g/kg for 50 mg/L as influent phosphate concentration.

Key words : Phosphate removal, Converter slag, adsorption isotherm, continuous flow, breakthrough time, breakthrough adsorption capacity

주제어 : 인산염제거, 전로슬래그, 등온흡착, 연속흐름, 파과시간, 파과흡착능력

1. 서론

생활하수와 산업폐수 중에 포함되어 있는 오염 성분을 불완전하게 처리된 상태로 배출하게 되면 오염물질은 수계 오염을 가중시킬 수도 있고 물 환경을 악화시킬 수 있다. 특히 질소와 인을 함유하고 있는 일부 생활하수, 산업폐수 및 축산폐수의 처리수가 유입허용 값을 초과하여 하천과 정제수역에 유입되면 부영양화에 의한 녹조발생을 유발시켜 수생태계가 영향을 받을 수 있다. 또한 연

안에 유입됨에 따라 적조현상으로 연안오염의 가중 및 연안양식업에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서 오염인자로 인하여 수자원의 오염을 가속화시켜 수생태계가 파괴될 뿐만 아니라 수자원의 이용가치를 크게 떨어뜨린다. 환경부는 이러한 문제의 해결방안의 일환으로 하수처리장 및 산업단지 등의 폐수종말처리시설의 처리수의 질소 및 인의 배출 허용농도를 강화하고 있는 실정이다. 질소뿐만 아니라 인을 처리단계에서 효율적으로 배출기준 농도 이하로 처리한다면 녹조 및 적조 발생을 억제할 수 있으므로 효과적으로 수자원의 오염을 예방할 수 있을 것이다. 생활하수나

* Received 16 July 2014, revised 02 August 2014, accepted 07 August 2014.

* Corresponding author: Tel : 041-550-5308 E-mail : leesh@smu.ac.kr

산업폐수에 함유된 인을 제거하기 위하여 생물학적 및 물리화학적 처리공정을 이용한 여러 가지 처리공정이 개발되어 왔다. 그러나 물리화학적 처리 방법에 비해 처리비용이 상대적으로 저렴하기 때문에 미생물을 이용한 생물학적 처리 방법이 우선적으로 채택되고 있다. 인 제거공정의 특성상 내부 반송된 슬러지의 혐기성처리공정에 의하여 인 방출이 일어나기 때문에 안정적인 인 제거율을 확보하기 어려운 실정이다. 또한 물리화학적 처리공정에 비하여 까다로운 공정관리가 요구된다. 철강산업은 다양한 종류의 부산물과 폐기물을 발생시키고 있는데 많은 양의 전로슬래그와 같은 폐기물들은 토목공사 부재료로 활용하기도 하지만 재활용하는 것이 중요하다. 철강슬래그(Xiong, et al., 2008)와 이탄(Xiong and Mahmood, 2010)을 이용한 인 제거연구에서 온도를 높은 상태에서 초기 농도가 낮고 흡착제 투입량이 적을수록 인 제거효율이 향상되었다. 특히 batch 실험에서는 pH, 온도, 혼화 정도가 인 제거에 중요한 영향을 주었다고 보고하고 있다. 정인산염 제거는 pH와 온도가 중요한 제거의 요소가 되고 있다 (Delaney et al., 2010). 이들 연구자들에 의하면 전로슬래그 표면의 Ca 성분과 수중의 OH와 인의 결합에 의한 hydroxyapatite 형성에 의한 화학적 흡착 (Chemisorption)으로 설명하였다.

부산물 중 하나인 슬래그는 토양을 혼합하여 폐수 중의 인의 제거에 관한 연구가 있었으며 (Pengthamkeerati et al., 2008) 실험실 규모의 인공습지에 적용(Cha, et al., 2006)하여 폐수중의 인 제거를 위하여 전로슬래그를 재활용하는 연구와 소규모 폐수 처리에 있어서 칼럼 실험(Yang, et al., 2009)을 통하여 인의 제거가 가능하다는 연구가 보고되었다(Shiue, et al., 2011). 용존 인을 제거하기 위하여 fly ash(Pengthamkeerati, et al., 2008)와 금속산화물의 흡착을 활용(Zhang, et al., 2009)하는 등 다양한 인의 처리에 관한 기술들이 연구되어 실제로 활용되고 있다. 따라서 본 연구에서는

전로슬래그를 활용하여 인을 포함하고 있는 폐수의 처리 효율을 향상시키기 위하여 입도크기에 따른 batch 실험을 통하여 등온흡착 속도상수를 비교하였다. 등온흡착 실험결과에 따라 용존 인 농도에 적합한 입자 크기를 선정하여 연속 흐름 방식의 Column을 이용한 연속실험을 실시하였다. 초기 인산염 유입수 농도에 대한 유출수의 농도분석에 따른 파과시간을 연구하였으며, 유입수 농도, 파과점에 이르는 시간과 파과흡착용량에 대한 상관관계를 분석하였다. Column을 이용한 연속실험을 통하여 실험적 장치의 인산염제거요소에 대하여 분석하고 최적의 인산염 처리 조건을 도출하여 폐수처리에 적용 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 재료는 국내 P 제철소에서 발생하는 전로슬래그(converter slag)를 사용하였다. 전로슬래그의 aging 기간은 약 3개월이었으며 전로슬래그의 화학적 조성은 XRD(X-ray Diffractometer)로 분석하였으며 주요 성분의 함량은 다음과 같다. CaO가 38.7%로 가장 높은 비율을 차지하였으며, 그 다음으로 Fe 23.9%, SiO₂ 12.7%, MgO 11.15%, Mn 2.2%, Al 2.3%, P 0.7% 순이었으며 나머지는 1% 정도이었다. 본 연구의 사용된 인공폐수는 KH₂PO₄을 탈염수에 용해시켜 인산염 표준용액을 제조하여 실험목적 농도에 맞게 탈염수로 희석하여 사용하였다. 전로슬래그는 실험에 사용하기 전에 분쇄한 후, 입자크기를 균일하게 하기 위하여 표준체(standard sieve)를 이용하여 입자를 분리하였다. 2 mm와 4.75 mm사이 입자는 PS_A로 하며, 0.425 mm와 2 mm사이 범위의 입자는 PS_B로 하기로 한다. 채 분리한 입자는 탈염수로 세 번 세척한 후 Drying Oven을 이용하여 105 °C에서 충분히 건조시킨 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 Batch 흡착실험

Batch 흡착실험은 연속실험의 초기농도에 적절한 입자크기를 결정하기 위하여 PS_A 와 PS_B 를 사용하였다. 전로슬래그 PS_A 의 흡착실험을 위해서 1, 3, 5, 7, 10, 25 그리고 50 g을 다른 삼각플라스크에 넣고 실험하였다. PS_B 의 흡착실험을 위해서 10, 25, 50, 75, 100 그리고 150 g을 각각 다른 삼각플라스크에 넣고 실험하였다. 다만, 실험에 사용한 인산염 농도는 각각 1, 3, 5, 10 mg/L로 하였다. 전로슬래그와 인산염 인공폐수의 충분한 접촉 및 반응을 위하여 삼각플라스크에 넣어 Shaking Incubator(SI-900R, JEIO Tech, Korea)에서 40분 동안 120 rpm의 속도로 교반하였으며 온도는 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다. 연속 실험 방법은 다음과 같다. 전로슬래그를 충전하고 있는 column을 연속으로 통과한 시료의 초기 유입 농도에 따른 인산염 제거 특성을 분석하였다. 연속식 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2 연속실험

연속실험에 사용된 polyethylene column의 직경은 7.5 cm, 높이는 45 cm이며, 전로슬래그의 충전 높이는 36 cm이다. 전로슬래그는 입자 PS_A 를 2,780 g을 충전하였다. 인공폐수의 인산

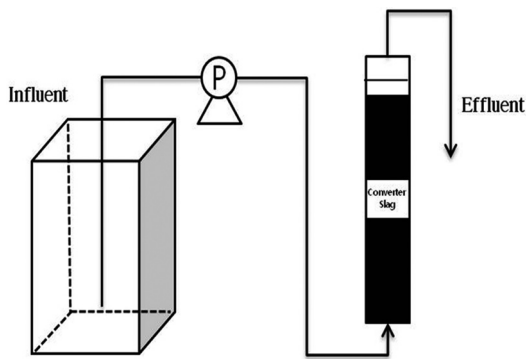


Fig. 1. Schematic diagram of continuous fixed bed apparatus.

염의 농도를 0.1 mg/L, 1.0 mg/L로 시작했을 때 파과점에 도달하는 시간이 100일 이상이 소요되었기 때문에(Lee, 2002) 본 연속실험에서는 초기 유입수 농도를 10, 30, 50 mg/L으로 각각 유입하였다. 입자는 PS_A 만을 사용하였으며 공극률은 53%였다(Lee & Hwang, 2012). 물리적인 인자로서 정량 pump를 이용한 유입유량은 40 mL/min, 체류시간은 21 min, 선속도(Line Velocity)는 1.026 m/hr로 실험을 진행하였다. pH측정은 pH meter(ORION 4STAR)를 이용하였으며, PO_4^{3-} 에 대한 분석방법은 DR4000 Spectrophotometer(HACH)로 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1 등온흡착 batch 실험결과

본 연구의 전로슬래그를 이용한 흡착실험에서는 Freundlich 등온흡착식을 이용하였을 때 약 3.75 mg/L이하의 농도영역에서는 PS_B 에 의하여 더 효율적으로 용액에서 인산염이 제거될 것으로 판단된다. 인공폐수의 인산염을 포함한 농도가 약 3.75 mg/L이상의 농도영역에서는 PS_A 를 적용하는 것이 인산염 제거에 적합한 것으로 판단되어 PS_A 를 본 연속실험에 적용하였다. Freundlich 등온흡착 실험결과는 Fig. 2에 나타내었다.

실험결과는 Table 1에 나타내었다. 고농도의 폐수에는 전로슬래그의 입자사이즈가 클수

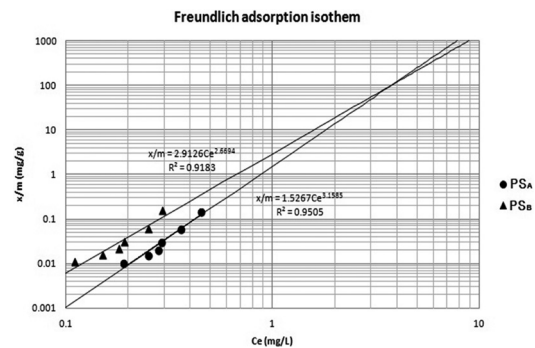


Fig. 2. Freundlich isotherm of PO_4^{3-} adsorption for the converter slag PS_A and PS_B .

Table 1. Adsorption isotherm constants by Freundlich isotherm and Langmuir isotherm

Slag Size	Freundlich			Langmuir		
	K_F	1/n	R^2	K_L	1/n	R^2
PS _A	1.53	3.16	0.95	9.53	-6.32	0.62
PS _B	2.91	2.67	0.92	5.92	-4.84	0.65

록 인산염의 흡착이 잘 이루어지고 낮은 농도는 작은 입자사이즈가 더 효율적인 것으로 판단된다. Freundlich 등온흡착선 PS_A의 상관계수(R^2)는 0.95, K_F 값은 1.53, 1/n은 3.16으로 나타났으며, PS_B에서는 상관계수(R^2)는 0.92, K_F 값은 2.92, 1/n은 2.67로 나타났다. Table 1에서 볼 수 있듯이 Langmuir 등온흡착식은 전로슬래그의 PO_4^{3-} 의 흡착에 적합하지 않은 것으로 나타났다.

3.2 연속실험 결과

본 연구의 전로슬래그를 이용하여 연속 실험한 결과 연속 주입농도에 따라 pH 변화와 유출수 농도의 변화에 의한 파과곡선 및 파과흡착용량에 대한 결과는 다음과 같다.

3.2.1 유입농도에 따른 pH 변화

유입수 용액의 인산염농도를 10, 30 그리고 50 mg/L로 연속적으로 실험하여 파과점에 도달하는 파과곡선을 반응시간에 따른 농도변화에 따라 유출수의 pH는 변화를 보였다. 유입 초기에는 모두 pH가 11이상을 보이다가 파과점에 도달하는 시간에는 각각 서로 다른 pH를 보였다. 서로 다른 유입수 농도에 따른 pH 변화를 Table 2에 나타내었다. 유입수 PO_4^{3-} 용액의 농도가 10 mg/L일 때 pH는 column을 통과하기 시작하여 반응 초기에는 pH 11이상을 보이다가 이후 서서히 감소하여 파과시간인 약 1,400시간 이후 pH 10이하로 낮아졌다. 유입수 PO_4^{3-} 용액의 농도가 30 mg/L일 때 pH는 column을 통과하기 시작하여 약 30시간까지 pH 11이상을 보이다가 서서히 감소하여 파과시간인 약 200시간 이후부

Table 2. Effluent pH change for different initial phosphate concentration

Influent Concentration of P (mg/L)		10		30		50	
Initial pH	Final pH	11.3	9.7	11.3	9.2	11.4	8.6

터는 pH 9.5 이하를 유지하는 경향을 보였다. 유입수 PO_4^{3-} 용액의 농도가 50 mg/L일 때 pH는 column을 통과하기 시작하여 감소하기 시작하여 약 20시간이후 pH 11까지 감소하였고, 약 130시간 이후 pH 9까지 감소하였다. 파과점 부근인 약 150시간이후 부터는 pH 8.6을 유지하는 것으로 나타났다. 따라서 유입농도가 낮을수록 파과시간이 길어지고 최종 pH도 높게 나타났다. 유입농도가 높을수록 파과시간이 짧아지고 최종 pH도 낮아지는 결과를 보였다.

3.2.2 파과곡선 및 파과흡착 용량

연속식 column에 의한 유입수의 PO_4^{3-} 농도에 따른 전로슬래그의 파과곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 유입수의 PO_4^{3-} 농도는 10, 30, 50 mg/L로 유입시켰으며 이에 따른 배출수의 PO_4^{3-} 농도를 분석하여 시간경과에 따른 유출수 농도 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서는 PO_4^{3-} 표준농도가 90%에 도달할 때 전로슬래그의 파과가 일어나는 것을 파악할 수 있었으며 이 시간을 전로슬래그의 흡착기능을 상실했다고 판단하였다. 연속 흡착실험을 위하여 준비된 용액은 pH 7.0이었으나 유출수 pH는 유입 pH는 11.3을 유지하다가 최종적으로 50 mg/L는 8.6, 30 mg/L는 9.2 그리고 10 mg/L는 9.7을 유지하였다. 초기 유입수 50 mg/L는 급격한 pH 강하가 일어났지만 10 mg/L는 점진적 강하가 나타났다. 인 제거 경향과 pH 강하는 정확하게 역으로 일치하지는 않았다. 유입수 농도가 50 mg/L는 급격하게 전로슬래그 표면에 작용하여 pH가 상승하였지만 10 mg/L에서는 점진적으로 전로슬래그 표면에 작용하여 점진적인 pH 강하가 나타난 것으로 판단된다.

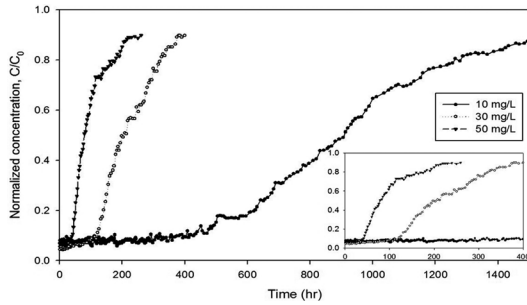


Fig. 3. Breakthrough curves of the different initial PO_4^{3-} concentration for continuous flow column.

연속흐름 column실험의 결과를 이용하여 파과흡착용량(BAC; Breakthrough Adsorption Capacity) 값을 계산하였다. 파과흡착시간을 이용하여 파과흡착용량을 다음 식(1)에 의해 구할 수 있다(Crinttenden, et al., 1987a). 식 (1)을 유도할 때 C_0 가 일정하고 유출농도는 시간에 따른 0부터 C_b 까지 직선적으로 증가한다고 가정한다. $(C_0 - C_b)/2$ 는 파과점까지 흡착되는 PO_4^{3-} 의 평균농도를 나타낸다.

$$\left(\frac{x}{m}\right)_b = \frac{x_b}{m_{CS}} = Q(C_0 - \frac{C_b}{2}) \frac{t_b}{m_{CS}} \quad (1)$$

여기서, $(x/m)_b$ = field breakthrough adsorption capacity, g/g

x_b = mass of organic material adsorbed in the GAC column at breakthrough, g

m_{CS} = mass of carbon in the column, g

Q = flowrate, m^3/d

C_0 = influent organic concentration, g/m^3

C_b = breakthrough organic concentration, g/m^3

t_b = time to breakthrough, d

파과흡착용량은 유입농도가 10 mg/L에서 가장 높은 결과를 보였다. 10 mg/L일 때 전로슬래그의 의한 PO_4^{3-} 의 흡착이 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 파과흡착능력에 대해서는 유입 PO_4^{3-} 10 mg/L에서는 3.54 g/kg, 30 mg/L에서는 2.44 g/kg으로 나타났으며 유입농도 50 mg/L

Table 3. Breakthrough time (BT) and breakthrough adsorption capacity (BAC) for the influent concentration

Influent Concentration of P (mg/L)	10	30	50	R^2
Breakthrough Time (hr)	1,432	499	312	
Log BT	3.156	2.698	2.494	0.9772
BAC (g P/kg CS)	3.54	2.44	1.72	
Log BAC	0.549	0.387	0.235	0.9995

에서는 1.72 g/kg으로 나타났다. 이는 유입수의 농도가 낮을수록 파과시간은 길어지고 파과흡착능력도 커지는 것을 Table 3에서 알 수 있다.

초기 유입수 농도들과 파과시간과의 상관관계는 대수관계가 아니지만 초기 유입수 농도와 파과흡착능력과의 관계는 대수관계가 형성하고 있음을 Table 3에서 알 수 있다. 파과점 시간은 유입수 농도 10 mg/L에 대해서는 1,432시간, 30 mg/L에 대해서는 499시간, 50 mg/L에 대해서는 312시간으로 나타났다. 초기 유입농도에 대한 파과점에 도달하는 시간(BT)과 파과흡착능력(BAC)에 대한 대수회귀계수는 Table 3에 나타내었다. 즉 파과흡착능력은 초기 유입수 농도와 대수회귀관계를 잘 형성하고 있는 반면에 파과점 시간은 초기 유입수 농도와 대수회귀관계가 상대적으로 직선관계를 유지하지 못하는 것으로 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구는 전로슬래그를 이용하여 폐수 중에 존재하는 인산염을 제거하기 위하여 폐수의 인산염의 농도변화, 입도변화에 따른 인산염의 제거특성과 흡착에 의한 반응속도상수와의 관계를 Batch실험을 통하여 분석하였다. 또한 전로슬래그를 충전한 column으로 연속으로 통과한 시료의 초기 유입 농도에 따른 pH의 용출 특성과 파과곡선 및 파과흡착용량을 분석하였다.

Freundlich 등온흡착식을 이용하였을 때 상관관계수(R^2)는 PS_A 가 0.95, PS_B 가 0.92로 나타났다. 인산염을 포함한 폐수의 농도가 3.5 mg/L

L보다 높은 농도에는 전로슬래그의 입자크기가 큰 PS_A 를 적용하는 것이 인산염 제거에 적합한 것으로 판단된다. 3.5 mg/L 이하보다 낮은 농도는 작은 입자사이즈 PS_B 가 더 효율적인 것으로 판단된다. Langmuir 등온흡착식은 전로슬래그의 흡착에 적합하지 않은 것으로 나타났다.

연속흐름식 column에 의한 유입수의 PO_4^{3-} 농도에 무관하게 pH 7.0으로 유입시켰지만 초기 배출수 pH는 거의 모두 11.3 정도를 나타내었다. 그러나 인공폐수의 초기 인산염의 농도가 50 mg/L와 같이 높으면 유출수 pH는 8.6까지 빠르게 낮아지지만 인산염 농도가 10 mg/L와 같이 낮아지면 파과점에 이르렀을 때 pH는 9.7 정도에 머무르는 것으로 나타났다.

연속식 column에 의한 유입수의 PO_4^{3-} 농도에 따른 전로슬래그의 파과곡선은 PO_4^{3-} 유입농도가 90%에 도달할 때 전로슬래그의 파과가 일어나는 것으로 나타났다. 또한 흡착층은 PO_4^{3-} 표준농도 90%가 될 때 전로슬래그의 흡착기능을 상실했다고 판단하였다. 파과점까지 도달하는 시간은 유입수 농도가 50 mg/L일 때는 312시간으로 매우 짧은 반면에 유입수 농도가 10 mg/L일 때는 1,432시간으로 길게 사용할 수 있다. 따라서 유입수 농도가 높을 경우 유입수 농도가 낮을 때보다 파과용량시간은 반비례하는 것으로 나타났다.

파과흡착용량은 유입농도 10 mg/L에서는 3.54 g/kg으로 나타났다. 30 mg/L에서는 2.44 g/kg으로 나타났으며, 50 mg/L에서는 1.72 g/kg으로 나타났다. 유입수의 농도가 10 mg/L일 때 전로슬래그에 의한 PO_4^{3-} 의 흡착이 잘 일어나는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2012년 상명대학교 교내선발과제 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- Cha, W., Kim, J. and Choi, H. (2006) Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment, *Water Research*, **40**, pp. 1034-1042.
- Crinttenden, J.C., Hand, D.W., Arora, H. and Lynkins, Jr., B.W. (1987a) Design considerations for GAC treatment of Organic chemicals, *J. of American Water Works Association*, **vol. 79**, No. 1, pp. 74-82.
- Delaney, P., McManamon, Hanrahan, J.P. & Copley, M.P. (2011) Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal, *J. of Hazardous Material*, **185**, 382-391.
- Lee, In-Gu, Phospahte removal by granular converter slag, Master Thesis, (2002) Sangmyung University.
- Lee, S. H. and Hwang J.J. (2012) Phosphate removal efficiency and the removal rate constant by particle sizes of converter slag and conditions of the wastewater, *J. of Korean Society of Water and Wastewater*, **Vol. 26**, No. 6, pp. 841-849.
- Lee, M.S., Drizo, A., Rizzo, D.M., Druschel, G., Hayden, N. and Twohig, E. (2010) Evaluating the efficiency and temporal variation of pilot-scale constructed wetlands and steel slag phosphorus removing filters for treating dairy wastewater, *Water Research*, **44**, pp. 40771-4086.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., and Chularuengsoarn, P. (2008) Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel*, **87**, pp.2469-2476.
- Shiue, A., Den, W., Kang, Y.H., Hu, S.C., Jou, G. and Lin, C.H. (2011) Validation and application of adsorption breakthrough models for the chemical filters used in the make-up air unit (MAU) of a cleanroom, *Building and Environment*, **46**, pp. 468-477.

- Zhang, G., Liu, H., Liu, R. and Qu, J. (2009) Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent, *J. of Colloid and Interface Science*, **355**, pp. 168-174.
- Xiong, J.B. & Mahmood, Q. (2010) Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat, *Desalination*, **259**, 59-64.
- Xiong, J., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D., Yang, X. & Islam, E. (2008) Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation, *J. of Hazardous Materials*, **152**, 211-215.
- Yang J., Wang S., Zhibo L., Yang J. and Shanjie L. (2009) converter slag-coal cinder columns for the removal of phosphorus and other pollutants, *J. of Hazardous Materials*, **168**, pp. 331-337.