

鐵接觸材를 利用한 磷除去技術(Ⅱ)

— 接觸曝氣方式 — (연재2)

이현동 / 한국건설기술연구원
환경연구실 선임연구원, 공학박사

2.3 실험의 결과

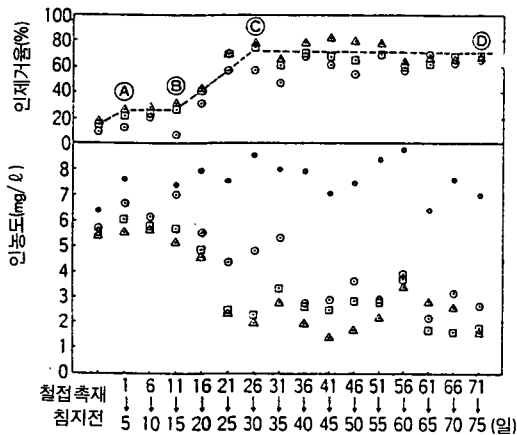
(1) [실험 1]의 결과

각계열의 각槽에서 原水와 처리수 인농도의 일수에 따른 변화를 (그림-2~4)에 나타냈다.

이 그림들은 약 3개월의 장기간에 걸친 인제거

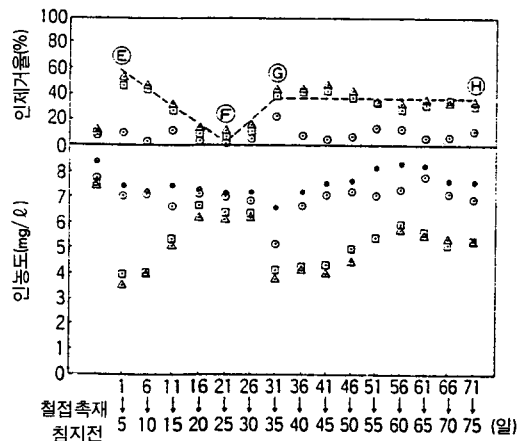
성능의 안정성을 검토하기 위해 인농도, 인제거율은 5일마다 평균치를 내어 그림으로 나타냈고 또한 인제거율의 변화 경향을 점선으로 나타내고 있다.

1) 우선 A계열의 제 1단 포기조에 철판접촉재를 담근 경우의 처리결과는 (그림-2)에 나타낸



●:인공오수 ⊙:제1단포기조유출수
□:제2단포기조유출수 △:제3단포기조유출수(처리수)

(그림-2) A계열의 인제거율과 인농도의 변화
(제1단 포기조에 철접촉재를 담근 경우)



●:인공오수 ⊙:제1단포기조유출수
□:제2단포기조유출수 △:제3단포기조유출수(처리수)

(그림-3) B계열의 인제거율과 인농도의 변화
(제2단 포기조에 철접촉재를 담근 경우)

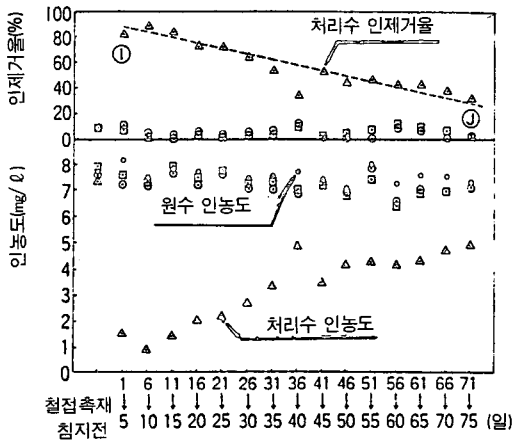
바와 같이, 철접촉재를 담그기 전의 인제거율이 약 15%인데 반해, 그림중의 A~B기간에는 25~30%정도로 낮은 비율이지만 비교적 안정된 인제거가 이루어졌다. 그 후의 B~C기간에는 인제거율은 30~70%로 일수의 변화에 따라 상승하는

경향을 보이고, 더구나 C~D기간이 되면 인제거율은 약 65~80%의 범위에서 비교적 안정된 처리상황이 계속되었다.

또 이 실험기간중에는 인제거율이 시간의 변화에 따라 저하하는 경향은 보이지 않았다.

2) 다음으로, B계열의 제 2단 포기조에 철판접촉재를 담근 경우의 처리결과는 (그림-3)과 같이 철판접촉재를 담그기 전의 인제거율이 약 10%였는데 비해, 철판을 담근 후의 E~F기간에는 처음에는 철판을 담근 효과가 현저히 나타나고 인제거율은 약 50%로 급상승했지만, 그 후는 서서히 낮아져 25일 후의 인제거율은 약 10%까지 내려갔다. 더구나 그 후의 F~G기간이 되면 인제거율은 10%에서 40%로 상승하게 되고, 최종적으로는 G~H기간에서 35~40%정도의 비교적 안정된 인제거가 계속되었다.

3) 마지막으로, C계열의 제 3단 포기조에 철판접촉재를 담근 결과는 (그림-4)에 나타난 바와 같이 철판을 담그기 전의 인제거율은 10%정도였는데 비해 철판을 담근 직후는 약 80~90%의 고율의 인제거가 행해졌다. 그러나 그 후는 I~J 전



○:인공오수 ◎:제1단포기조유출수

□:제2단포기조유출수 △:제3단포기조유출수(처리수)

(그림-4) C계열의 인제거율과 인농도의 변화
(제3단 포기조에 철접촉재를 담근 경우)

(표-4) 유입오수와 각단 포기조유출수의 농도비교

구분	유 입 · 유 출 수	A계열		B계열		C계열	
		BOD	COD	BOD	COD	BOD	COD
철 접촉재 浸漬前	인 공 오 수	153.2	84.3	157.5	84.7	156.5	85.3
	제1 포기 조 출 구	82.4	44.3	85.7	44.5	88.6	47.2
	제2 포기 조 출 구	20.3	22.5	19.3	20.6	23.4	22.6
	제3 포기 조 출 구	8.8	7.7	9.2	10.3	7.4	9.4
철 접촉재 浸漬中	인 공 오 수	157.5	84.7	155.0	83.2	157.5	83.2
	제1 포기 조 출 구	73.3	46.5	74.0	45.6	73.5	43.5
	제2 포기 조 출 구	13.0	14.2	13.5	17.7	14.6	18.4
	제3 포기 조 출 구	7.5	7.3	6.5	9.4	7.4	9.3
上記 실험 완료시	인 공 오 수	155.0	83.4	154.4	83.7	151.3	83.6
	제1 포기 조 출 구	72.5	43.1	57.5	47.2	68.3	44.8
	제2 포기 조 출 구	23.5	18.4	21.0	19.2	18.7	17.3
	제3 포기 조 출 구	7.3	9.3	8.5	9.0	7.6	8.6

구간에 걸쳐 서서히 인제거율이 낮아져서 실험종료시에는 약 30%까지 저하였다.

4) 또한, 철판접촉재의 침지에 의한 인제거실험의 개시전과 개시후 30일째 및 실험종료일의 3일간에 대해서 각계열·각단 포기조 등의 유입수, 처리수의 BOD, COD의 분석결과를 <표-4>에 나타냈다.

<표-4>에 의하면, 포기조에 철판접촉재를 浸漬해도 BOD나 COD의 처리성능의 저하는 거의 보이지 않았는데, 다시 말해 철재의 浸漬는 생물막처리에 거의 영향이 없음이 확인되었다.

(2) [실험 2]의 결과

철판접촉재의 浸漬에 의한 인제거실험의 종료후 철판표면에 부착된 피막을 X선회절법에 의해 무기화합물의 同定을 행하였다.

그 결과를 (그림-5)에 나타냈다. 이 그림에 의하면 철판접촉재 표면의 부착물질은 FePO₄, FePO₇ 등 난용성인 인산철의 화합물이라고 同定할 수 있음이 확인되었다.

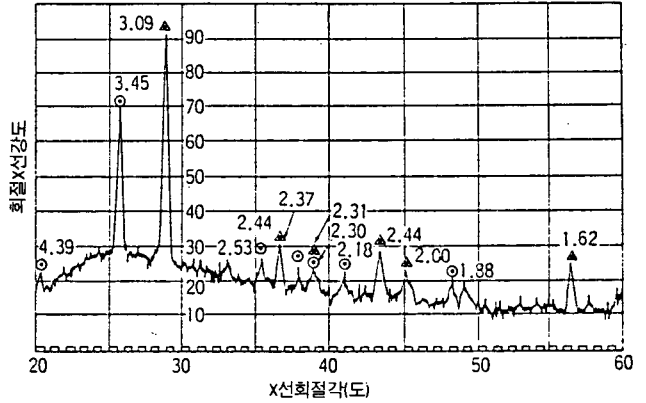
따라서 철판접촉재 표면에서 용출된 철이온이 인공오수중의 인과 결합하여 인산철염 등의 非結晶質(Amorphous)이 되어 일부는 철판표면에 부착하여 피막을 형성하고, 나머지의 대부분은 슬러지와 함께 침전·제거된다는 인제거기구(Mechanism)를 설명할 수 있는 중요한 자료를 얻을 수 있었다고 생각된다.

(3) [실험 3]의 결과

철판접촉재 浸漬에 의한 인제거실험 종료후 각 포기조중의 플라스틱이나 철재접촉재에 착생한 생물막을 채취하여 황산염 환원세균의 수를 세어 보았다.

計數의 결과를 MLSS 4,000mg/l의 생물막 슬러지 1ml당 群數로 환산하여 <표-5>에 나타냈다.

<표-5>에 의하면, 각 계열 모두 제1단 포기조에서는 10⁶개, 제2단 포기조에서는 10⁵개, 제3단 포기조에서는 10²개의 황산염환원세균이 검출되었다.



○FePO₄ △Fe₃PO₇
X선:Cu, 40kV, 30mA 10mA
580℃ 2시간건조

*ASTM file에서 작성 필터(filter):Ni

화 학 식	결정격자간격(강도순·단위Å)
FePO ₄	3.45 4.39 2.53 2.37 2.30 2.18 1.88 1.70
FePO ₇	3.09 2.08 1.62 2.00 2.44 4.87 1.44 2.31

(그림-5) 접촉재표면에 부착한 화학물질 X線回折圖

이것은 철판접촉재 浸漬에 의한 인제거의 실험기간 후반에 인제거율이 A계열 > B계열 > C계열의 순으로 작아짐을 설명하기 위한 유력한 자료가 되었다.

<표-5> 황산염 환원세균군수 計數結果

구 분	포기조구분	황산염환원세균군수 (群#/ml-4,000mg/l MLSS)
A계열	제1포기조	8.3×10 ⁶
	제2포기조	8.0×10 ⁵
	제3포기조	5.5×10 ²
B계열	제1포기조	2.6×10 ⁶
	제2포기조	3.2×10 ⁵
	제3포기조	6.0×10 ²
C계열	제1포기조	1.4×10 ⁶
	제2포기조	2.3×10 ⁵
	제3포기조	1.3×10 ²

(4) [실험 4]의 결과

[실험 1] 즉 철판접촉재 浸漬에 의한 인제거실

험의 종료시에 철판접촉재를 각 계열의 포기조에서 꺼내서 접촉재표면의 色調를 관찰했더니 A계열, B계열에서는 흑색, C계열에서는 赤鐵色の 부식생성물이 보였다.

그리고 각계열의 철판접촉재 표면의 부착피막(부착생성물)과 그 하층에 형성된 표면피막에 대해 그것들을 구성하는 원소의 相對原子數(%)·相對重量(%)의 측정결과를 <표-6>에 나타냈다.

또한 상기의 부착피막이나 표면피막에는 <표-6>에 나타낸 원소외에 C, O 등도 검출되었지만, 이번 분석에서는 加速電壓을 15kV로 하여 비교적 높은 전압에서 수행하였기 때문에 輕元素測定에는 오차가 생기기 쉽다고 판단되기 때문에 그 원소들의 相對原子數(%)·相對重量(%)을 포함하지 않기로 했다.

<표-6>과 같이 A계열, B계열의 철판접촉재표면의 부착피막과 그 하층에 형성된 표면피막중에는 S가 검출되었고, 後術할 바와 같이 A계열, B계열에서는 황산염 환원세균에 의한 박테리아부식이 일어났음을 증명하기 위한 유력한 자료가 얻어

졌다.

3. 고찰

3.1 철접촉재 浸漬後 5일간의 인제거율의 변화

포기조에 철접촉재를 담가서 오수처리를 하면 인제거가 가능한 이유는, 철접촉재표면에서 용출된 철이온이 오수중의 인산이온과 결합하여 난용성 인산철인 非結晶質(Amorphous, FePO₄ · nH₂O) 등이 되어 슬러지와 함께 침전·제거되기 때문이다.

또한 중성영역의 수중에서 철접촉재표면에서 철이온이 용출되는 것은 철의 부식현상에 의한 것이지만, 수중에서 철의 부식이 일어나는 원인으로 이미 서술한 바와 같이 철접촉재를 둘러싼 용존산소의 농도차가 산소농도전지를 형성하여 철접촉재 표면에 양극반응(Anode Reaction)이 일어나기 때문이다.

그리고 이 반응의 부식속도 조건은 철접촉재표면에 대한 용존산소의 확산속도이므로, 산소확산

<표-6> 철접촉재의 표면생성물과 표면피막의 구성원소

구 분	원소명	철접촉재 표면생성물		철접촉재 표면피막	
		중량(%)	원자수(%)	중량(%)	원자수(%)
A계열 제1단 포기조	Si	25.21	36.58	19.20	30.32
	Ca	-	-	-	-
	Fe	58.16	42.17	69.49	54.04
	P	5.64	7.38	4.38	5.93
	S	10.98	13.87	6.92	9.70
B계열 제2단 포기조	Si	15.84	26.70	24.49	37.25
	Ca	0.06	0.07	0.92	0.95
	Fe	78.10	64.37	64.40	48.09
	P	5.07	7.53	9.78	13.17
	S	0.92	1.33	0.41	0.54
C계열 제3단 포기조	Si	4.42	8.41	2.06	4.01
	Ca	1.54	1.59	-	-
	Fe	94.04	90.00	97.94	95.99
	P	-	-	-	-
	S	-	-	-	-

형 부식이라 부르고 있다.⁶¹⁹⁾

[실험 1]은 <표-2>에 나타낸 인공오수를 사용하여 모두 pH 6.5~7.5의 중성영역의 용액속에서 하였다. 따라서 각계열의 실험에서는 철판접촉재를 담근 후 5일간은 산소화산형 부식이 진행되었다고 생각된다.

그러나 (그림-2~4)에 나타낸 바와 같이 각계열의 인제거율은 각각 다르며, 철판접촉재의 浸漬에 의한 실험개시후 5일간의 인제거율의 평균치는 <표-7>에 나타낸 바와 같이 A계열에서는 약 20%, B계열에서는 약 50%, C계열에서는 약 80%였다.

이와 같이 인제거율에 차이가 생긴 원인으로는 다음과 같이 생각할 수 있다.

우선, 산소화산형의 부식속도는 수중의 용존산소농도에 비례한다고 말해지며⁶¹⁹⁾, 또한 실험개시부터 5일간의 단기간에는 철접촉재표면에 부식을 제어하는 방식성 피막의 형성은 매우 작다고 생각된다.

따라서 상기의 철판접촉재를 담근 각계열·각단포기조의 용존산소의 농도차를 철접촉재표면에서의 산소화산속도의 차이에 비교한 결과, 철부식량(철이온용출량)은 A계열(2.5mg/ℓ) < B계열(4.5mg/ℓ) < C계열(6.5mg/ℓ)의 순서가 되고, 더구나 그것이 <표-7>에 나타낸 인제거율의 차이가 되어 나타난 것이라고 생각된다.

<표-7> 철접촉재 접촉포기방식에 의한 실험초기의 DO농도와 인제거율의 관계

구 분	A계열	B계열	C계열
철접촉재 침지조	제1포기조	제2포기조	제3포기조
DO농도 (mg/ℓ)	2.5	4.5	6.5
인제거율(%)	약20	약50	약80

3.2 철접촉재표면의 방식성 피막의 형성과 인제거율의 시간에 따른 저하

(그림-3) 및 (그림-4)에 나타난 바와 같이 B계열에서는 E~F기간에, C에서는 I~J 전제기간에서 인제거율의 漸減, 다시 말해 시간에 따른 저하경향이 보였다.

이와 같은 인제거율의 漸減傾向이 일어나는 것은 수중에 담근 철접촉재 표면이 부식의 진행에 따라 철이온을 용출하여 인산철(FePO₄·nH₂O)이나 수산화 제 1철(Fe(OH)₂), 특히 수중의 용존산소에 의해 산화되어 철의 붉은 錄인 산화제 2철(Fe₂O₃·nH₂O)등 철화합물이 되고, 이들 중의 일부가 철접촉재표면에 서서히 沈積되어 생물막과 함께 層狀의 부착피막을 형성하게 된다.

이와 같은 부착피막의 형성이 산소화산형 부식의 장벽, 다시 말해 부식성 피막이 되어 부식의 진행을 억제하고 인제거율의 저하를 초래했다고 생각된다.

또한 인제거율의 시간변화에 따른 저하경향이 C계열보다도 B계열 쪽이 현저한 이유에 대해서는

① BOD와의 관계에서 생물막의 肥厚化의 속도는 C계열(제3단 포기조)보다도 B계열(제2단 포기조)쪽이 빠른 것.

② 인산철, 산화제 1철등의 철화합물은 철접촉재 표면에 착생한 생물막의 간격에 沈積하기 쉽고, 이때문에 부착피막을 형성하기 쉬운 것.

등이 원인이 되어 B계열의 E~F기간의 저하경향이 현저해졌다고 생각된다.

3.3 황산염 환원세균에 의한 박테리아부식

앞서 기술한 3.1항에서는, 중성영역의 수중에 서는 산소를 용해한 물이 철판표면을 흐르는 경우에 산소화산형의 부식이 진행되어 철이온이 용출되어 인제거가 이루어진다고 설명했다.

그러나 산소화산형의 부식현상에서는 (그림-4)의 C계열의 실험결과에 대해 충분한 설명이 가능하지만, (그림-2)의 A계열의 B~C기간의 인제거율의 상승경향이나 (그림-3)의 B계열의 F~G기간의 인제거율의 상승경향 등에 대해서는 설명이 곤란하다.

또한 실험종료후에 관찰된 철판접촉재 표면의 色調도, C계열의 경우는 赤録色이었던 것에 반해 A계열·B계열의 경우는 黑色이었다.

따라서 철판접촉재의 浸漬에 따른 인제거실험 중에 A·B계열의 후반기의 부식현상은 산소확산형의 부식이 아니고, 전혀 다른 형태의 부식이 진행된 것이라고 생각된다.

하지만 <표-5>에 의하면, 철판접촉재를 담근 A계열(제 1단 포기조)나 B계열(제2단 포기조)에서는 각각 10⁶, 10⁵개의 황산염 환원세균의 生息이 밝혀졌다.

여기에 덧붙여 <표-6>에서는 A, B계열의 철판접촉재표면에 S을 포함한 화합물의 존재가 밝혀져 있으며, A계열의 철판접촉재의 것이 특히 현저했음이 표시되어 있다.

따라서 A, B계열에서는 실험초기에는 산소확산형의 부식이 진행되고, 그후의 생물막의 肥厚化에 따라 생물막 안쪽의 혐기성 상태의 영역이 확대되어 황산염 환원세균(혐기성 세균)이 증식하여 박테리아부식이 진행되게 되었다고 생각된다.

예를 들면, (그림-2)에 나타난 바와 같이 A계열에서는 철판접촉재 浸漬後인 A~B기간에 산소확산형 부식이 진행되는 동시에 생물막이 서서히 肥厚化하기 때문에 철판접촉재 표면(생물막의 안쪽)에서는 혐기성 지역이 확산하고, 혐기성 세균인 황산염 환원세균은 생물막 안쪽의 혐기성 지역에서 증식하게 된다고 생각된다.

따라서 A~B기간은 산소확산형의 부식이 진행되지만 생물막의 비후화가 진행되어 혐기성 지역의 확대기이고, 황산염 환원세균의 증식준비기간이라고 말할 수 있을 것이다.

그리고 B~C기간은 황산염 환원세균의 증식기인 동시에 박테리아부식의 개시기간이며, 이어지는 C~D기간은 박테리아부식의 안정기라고 추측할 수 있다. 이와 같은 박테리아부식의 사고방식은 (그림-3)에 적용할 수 있는 것이다.

끝으로 (그림-2)의 C~D기간의 인제거가 안정상태를 계속할 때의 제거율은 약 65~80%이고,

또한 (그림-3)의 G~H기간의 인제거율은 약 30~40%로 A계열쪽이 B계열보다도 높은 인제거율을 보이고 있다.

이런 인제거율의 차이는 <표-5>에 나타난 바와 같이 황산염 환원세균이 A계열(제1단 포기조)에서는 10⁶개, B계열(제2 단포기조)에서는 10⁵개로 박테리아부식을 일으키는 황산염 환원세균의 증식량 차이에 기인하고 있다고 생각된다.

4. 결론

이번에는 생물막을 이용한 접촉포기방식에 철판접촉재를 담근 경우의 인제거의 특징, 특히 DO농도별, 포기조 순위별의 인제거 특성을 밝히는 동시에, 철접촉재 표면에서 철이온이 용출되는 부식현상과 그 특성을 밝히기 위한 실험과 그 결과의 고찰을 소개했다. 고찰의 결과는 아래와 같이 요약된다.

1) C계열의 제3단 포기조에 철접촉재를 담가서 DO농도를 6.5mg/l로 유지한 경우에는 모든 실험기간을 통해 산소확산형의 부식이 진행되어 처음에는 90%정도의 인제거율이 얻어졌지만, 그후 시간이 변화함에 따라 인제거율이 저하하여 75일후에는 30%가 되었다.

2) B계열의 제2단 포기조에 철접촉재를 담가서 DO농도를 4.5mg/l로 유지한 경우에는 실험초기의 20일간 정도는 산소확산형의 부식이 진행되고, 처음에는 50%정도의 인제거율이 얻어졌다.

그러나 그후는 시간이 변화함에 따라 인제거율이 저하하여 20일째에 즈음해서 제거율이 15%정도가 되었다.

더구나 그후에 생물막의 肥厚化가 진행되고, 황산염 환원세균이 증식하여 25일경부터는 박테리아부식이 시작되어 35일경에는 인제거율도 15%에서 40%정도까지 상승되었다.

B계열의 박테리아부식은 황산염 환원세균이 10⁵ 개였기 때문에 인제거율은 35~40%로 낮은 제거율이었지만, 35일째 이후는 안정된 인제거가

계속되었다.

3) A계열의 제1단 포기조에 철접촉재를 담가서 DO농도를 2.5mg/l로 유지한 경우에는 실험초기의 15일간 정도는 산소확산형의 부식이 진행되어 처음에는 25%정도의 낮은 인제거율을 나타냈지만 인제거율의 시간에 따른 저하는 일어나지 않았고 15일간 정도는 안정된 인제거가 계속되었다.

15일째 이후가 되면 생물막의 肥厚化가 진행되거나 황산염 환원세균에 의한 박테리아부식이 시작되어 25일경이 되면 인제거율도 25%에서 65~80%까지 상승하여 25일째 이후의 인제거율도 안정상태를 계속되게 되었다.

앞서 언급한 바와같이 철접촉재를 담근 접촉포기방식의 인제거법으로는

A) 안정된 인제거를 하기 위해서는 제1단 포기조에 철접촉재를 담가서 박테리아부식에 의한 철이온의 용출을 이용할 것.

B) A계열의 제1단 포기조에 철접촉재를 담근 실험의 경우 안정된 인제거율이 65~80%였기 때문에 단위면적당 인제거량은 $0.38 \sim 0.47 \text{mg/m}^2 \cdot \text{日}$ 정도가 예상되는 것 등의 새로운 知見을 밝히는 동시에 철접촉재에 의한 인제거기술의 최대의 결점이라고 생각되는 “인제거율의 시간의 변화에 따른 저하”를 억제하는 실마리를 발견할 수 있다고 생각한다.

또한 황산염 환원세균에 의한 박테리아부식을 이용하는 인제거법으로는 前述한 접촉포기조에 철접촉재를 담그는 방법외에 접촉포기조의 前段에 설치된 혐기성조(최초침전조, 또는 침전분리조)에 철접촉재를 담가서 槽內를 10~20cm/sec의 속도로 간결하게 교반함으로써 포기조와 마찬가지로 저렴하게 인을 제거할 수 있음을 덧붙여 둔다. <끝>

참 고 문 헌

- 1) 李 鉉東: 鐵接觸材를 利用한 磷除去技術(I)-回轉圓板法-, 環境保全, 제16권 263호, pp.66~72 (1994. 2).
- 2) 西口 猛: 農村地域における下水の高度リン除去の新方式, 環境技術, 14(6), pp.8~10(1985).
- 3) 西口 猛 外: 生物膜法による高率の脱リン技術(I), 農土誌, 54(4), pp.47~52(1986).
- 4) 西口 猛 外: 生物膜法による高率の脱リン技術(II), 農土誌, 54(8), pp.31~36(1986).
- 5) 西口 猛 外: 鐵製濾材接觸曝氣法による脱リンの實驗的研究, 農業土木學會 論文集, 135號(1988).
- 6) 伊藤伍郎: 腐食科學と防食技術, pp.32~34, pp.94~106, pp.242~244, pp.314~317, コロナ社(1979).
- 7) 須藤隆一: 廢水管理の生物學, pp.152~170, 産業用水調査會(1982).
- 8) 加藤一郎: バクテリアリ-チング, pp.26~37, 講談社(1976).
- 9) H.H. ユリック著, 岡本・松田・松島共譯: 腐食反應とその制御, pp.89~95, 産業圖書出版(1974).
- 10) 日本下水道協會編: 下水道試驗法, pp.356, 日本下水道協會(1983).