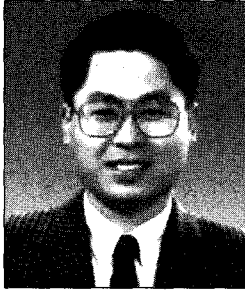


제강 슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인 제거



현재혁
충남대 환경공학과 교수

I. 서론

급속한 경제성장으로 생활수준이 높아지고 식생활의 서구화 추세에 따라 종래의 식생활이 곡물에서 육류 위주로 바뀜에 따라 육류의 수요가 점차 증가하여 축산업이 대형화·기업화하는 추세이다. 이에 따라 배출량도 점차 증가되고 있는 축산폐수는 고농도의 유기성 폐수로서 유기물과 질소, 인 등의 오염물질을 대량 함유, 배출수계의 용존산소를 고갈시켜 하천의 자정작용에 악영향을 미치고 호수나 저수지에 유입되면 이곳에서 부영양화를 발생시켜 상수원으로서의 기능을 잃게 한다. 현재 축산폐수 공동처리시설중 신고대상 시설에 대하여는 인의 경우 총인을 기준 16mg/l 이하로 방류수질을 제한하고 있으나 법 규제대상 미만의 소규모 축산농가에 대하여는 방류수질의 제한 및 가축분뇨처리시설에 대한 설치 의무를 규정하지 않고 있어 수질을 오염시키는 원인으로 등장하고 있다.

인산염은 매우 수용성이 강하여 재래식 1차 처리로는 거의 제거되지 않으며 생물학적 2차 처리로는

극히 일부분(3% 미만)이 미생물에 의하여 제거된다. 이같은 인산염의 주요 제거 수단으로는 화학적 침전이 이용되고 있으며 이는 3가 알루미늄이나 철의 양이온과 인산염을 결합시켜 침전시키는 재래식 공법과 Lime을 이용하여 불용성 착화합물인 Calcium Hydroxy Apatite를 형성시켜 침전시키는 3차 처리공법으로 나뉜다. 두 방법 모두 인 제거에 뛰어난 효과를 나타내고 있으나 알루미늄 이온의 경우 폐수 속에 Alkalinity가 부족하거나 없으면 이를 외부에서 조달하여야 하고, 인 제거후 pH를 높혀주어야 한다. 외국의 경우 이미 20여 년전에 인의 제거에 대한 연구가 활발하였는데 그중 Hsu는 철과 알루미늄의 침전에 대한 연구결과 철이 알루미늄보다 더욱 많은 인을 제거한 것으로 보고 하였으며 철의 인산염에 대한 친화력이 알루미늄보다 큰 것으로 결론짓고 있다. Alkalinity의 외부조달이나 pH를 높히거나 낮추는 작업은 인 제거시 필수적인 것이나 규

모의 대소를 막론한 모든 축산농가에 경제적 부담으로 자리잡아 실제적인 활용은 기대하기 어렵다.

그러나 P 제철을 포함한 모든 제철공장에서는 제강공정에서 제강슬래그와 제강슬러지를 폐기물로 발생시키고 있는데 그중 제강 슬러지 성분의 55~75%가 철성분으로 이루어져 있다. 이같은 철성분을 다량 포함하는 제강슬러지는 폐기물로서 P 제철에서만 년 81만톤씩을 발생하여 이중 약 30% 정도가 현재 재활용

“

본 연구에서는 이러한 제강 슬러지와 부산석회를 축산폐수내의 인산염을 제거하기 위한 수단으로 활용함으로써 방치되고 있는 산업폐기물의 재활용을 극대화시키고, 축산농가에서는 축산폐수처리를 위한 약품비 등의 경제적 부담을 없애줌으로서 시장경쟁력을 갖추어 줌을 그 목표로 한다.

”

되고 그 나머지는 방치되고 있는 실정이다. 또한 부산석회는 D화학공업(주)에서 소금(NaCl)과 석회석(CaCO₃)을 반응시켜 소다회를 생산하는 과정에서 발생되는데, 현재 보관량이 약 300만톤이며 연간 10 만톤 가량이 생성되는 반면 재활용량이 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 제강 슬러지와 부산석회를 축산폐수내의 인산염을 제거하기 위한 수단으로 활용함으로써 방치되고 있는 산업폐기물의 재활용을 극대화시키고, 축산농가에서는 축산폐수처리를 위한 약품비 등의 경제적 부담을 없애줌으로써 시장경쟁력을 갖추어 줄을 그 목표로 한다.

II. 실험재료 및 방법

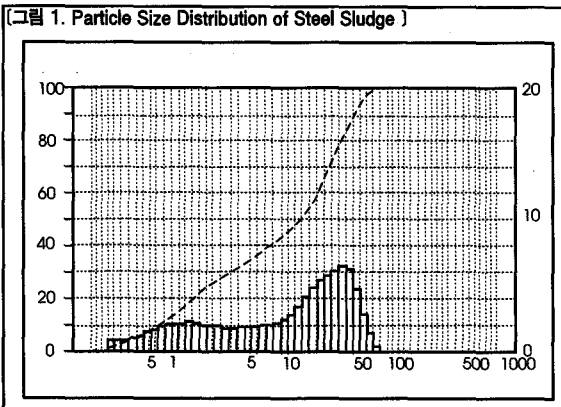
2-1. 사용 시료

본 연구에서는 용액내의 인산염 제거를 위해 사용된 시료로서 P 제철에서 폐기물로 대량 발생되고 있는 제강 슬러지와 (주)D 화학에서 소다회 생성시 부산물로서 부산석회가 이용되었다.

(1) 제강 슬러지

제강 슬러지는 흡착능이 뛰어난 광물로서 알려진 Hematite, Goethite가 많이 함유된 물질로서 약 75%가 철성분으로 이루어져 있으며, 이러한 철 성분은 Alkalinity의 조달이 필요없이 인을 제거할 수 있는 방

[그림 1. Particle Size Distribution of Steel Sludge]

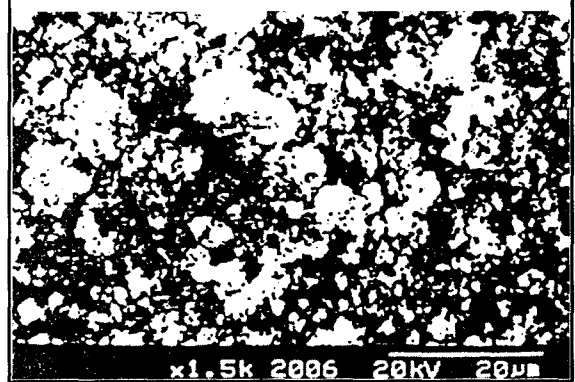


법이다. 본 실험에서는 # 200체를 통과시킨 시료를 사용하였고, 이것을 Particle Size Analyzer로 분석한 결과 그림1에서와 같이 평균입경이 17.35 μ m로 나타났다. 비중은 평균 4.45이며, 그림 2와 같이 SEM 분석을 통하여 미시적 공극 구조를 살펴본 결과 입자가 비교적 작은 편이며 형상은 타원형에 가까움을 알 수 있다.

(2) 부산 석회

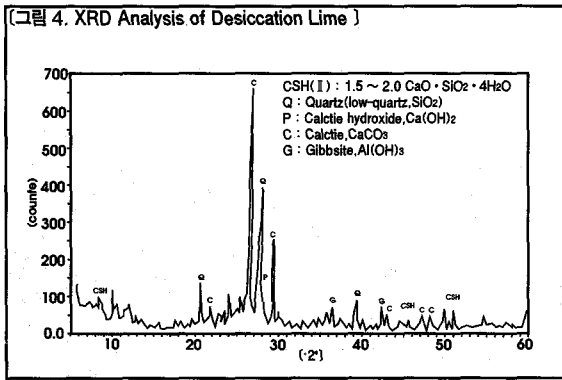
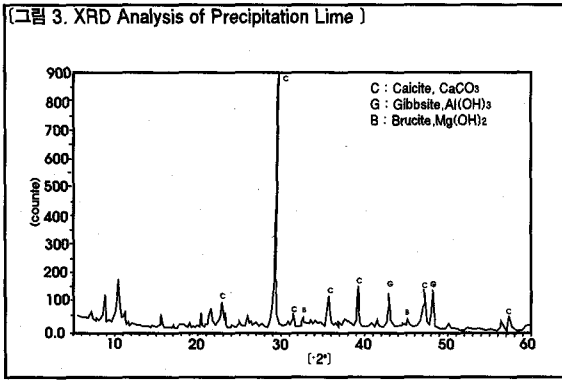
부산석회는 석회석, 소금, 물을 반응시켜 소다회를 생산하고 발생하는 무기성 슬러지로서 주요성분은 칼슘화합물(약 70%)과 마그네슘화합물(약 10%)이 대부분이다. 약 알칼리성을 띠고 있으며 지질개량효과가 높고,

[그림 2. SEM Analysis of Steel Sludge($\times 1500$)]



중금속 제거능력이 탁월할 뿐 아니라, 염해지의 염해를 차단하는 능력이 뛰어나다. 부산석회는 부산물로 발생하는 과정에서 침전물 형태(침전 슬러지)와 탈수 케이크(탈수 슬러지) 형태로 구분할 수 있는데 침강슬러지와 탈수슬러지의 대부분이 Calcite(CaCO₃)와 생석회(CaO)로 이루어져 있으며 중금속이 거의 검출되지 않고, 대기중에 노출되면 공기중의 이산화탄소와 접촉하여 자연 중화되는 성질이 있다. 침전슬러지의 비중이 2.035로 탈수슬러지의 비중 2.147보다 낮고, 활성도 역시 침전슬러지가 0.29로 탈수슬러지의 0.46보다 낮다.

침전슬러지와 탈수슬러지의 미네랄분포를 알아보기 위한 XRD 분석결과는 다음의 그림 3과 4에 나타내었



고, 주요 산화미네랄을 표1에 정리하였다. 그림 3에서 활성슬러지의 경우 회절각 29°와 30° 사이에서 CaCO₃의 회절강도가 900으로 강하게 나타나 있고 CaO의 경우 11°에서 회절강도 약 200 정도를 보이고 있다. 그림 4를 보면 탈수 슬러지의 경우 회절각 29°와 30° 사이에서 CaCO₃의 회절강도가 250으로 측정되었고, CaO의

[표 2. Physical Properties of Samples]

특 성	Sample	부 산 석 회		
		제 강 슬러지	침강슬러지	탈수슬러지
평균입경(μm)		17.53	2.035	2.147
비 중		4.45	2.641	2.641
pH		11.93	10.05	9.51

[표 1. Chemical Constituents of Precipitation Lime & Desiccation Lime⁹⁾(%)]

시료종류	화합성분									Sum
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	lg.loss	
침강슬러지	4.0	2.1	1.7	34.5	16.0	0.7	0.5	-	40.5	100.0
탈수슬러지	11.2	3.1	2.2	34.5	11.5	0.9	0.5	-	36.1	100.0

경우 10°와 1°에서 120 정도로 나타나 있다.

본 실험에 사용된 시료들에 대한 평균입경 및 pH 등을 아래의 표 2에 정리하였다.

2-2. 실험방법

실험방법은 위에서 설명한 3가지 흡착시료 제강슬러지, 침강슬러지, 탈수슬러지를 이용하여 일정시간 동안 반응시킨 후 용액에 남아있는 오염물질의 양을 측정하는 회분식 방법으로 흡착능을 시험하였다. 간략한 실험 과정을 그림 5에 나타내었다.

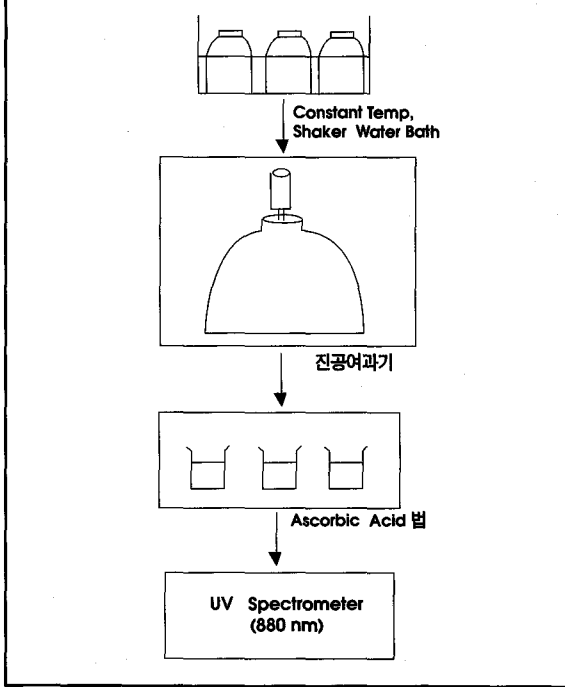
먼저 각각의 시료에 대한 PO₄-P의 흡착 평형 도달시간을 알아보기 위하여 예비 실험으로 평형실험을 실시하였다. 초순수를 사용하여 표준용액(Stock Solution)에서 100, 500, 1,000mg/l의 농도로 희석하였고, pH를 0.1N NaOH과 0.1 N HCl을 이용하여 pH7.0±0.2로 조정하였다. 온도는 25±1℃, 120회/분 왕복하는 항온 진탕기(Vision KMC-1205 SWI)에서 일정시간(108hr) 동안 반응시키면서, 일정 시간마다 시료를 진공여과기를 사용하여 여과시킨 다음 여과된 시료를 분취하였다. 분취된 시료를 목적 분석농도로 희석하여 Standard Methods의 아스코빅 산 법(424F)으로 UV Spectrometer(880nm)에서 분석하였다.

(2) 등온흡착 실험

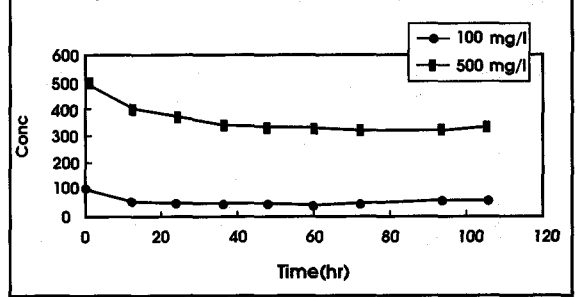
등온 흡착 실험은 평형실험 결과를 바탕으로 하여 일반적인 축산폐수의 인 농도를 근거로 하여 목적농도 100, 200, 500, 1,000 mg/l에서 「흡착제 : 용액 = 1g : 100ml」의 비율로 회분식 실험을 하였다. 흡착시간은 평형실험의 결과 얻은 평형도달시간을 토대로 그 시간보다 긴 시간으로 선정하였고, 평형실험과 같은 방법으로 25±1℃, pH 7.0±0.2에서 120회/분 왕복하게 하여 반응시켰다. 역시 진공여과기를 이용하여 여과시킨 후 아스코빅 산 법으로 UV Spectrometer(880nm)에서 분석하였다.

Ⅲ. 연구 결과 및 고찰

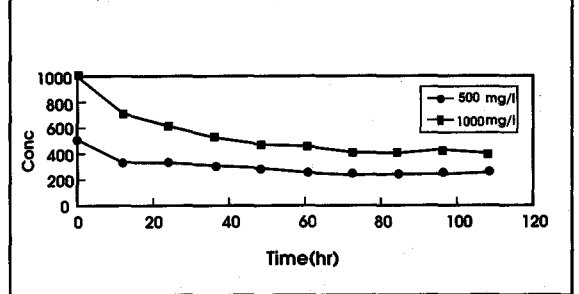
[그림 5. Schematic Diagram of Experiments]



[그림 6. Equilibrium Test of Steel Sludge]



[그림 7. Equilibrium Test of Precipitation Lime]



1. 평형 실험 결과

제강 슬러지와 부산석회에 대한 흡착능을 평가하기 위한 예비단계로서 평형도달시간을 추정하는 평형 실험 결과, 제강 슬러지 (그림 6)는 60 시간을 전후로 하여 평형에 도달하였고, 부산석회의 경우 침강슬러지(그림 7)와 탈수슬러지(그림 8)가 72 시간을 전후로 하여 흡착평형에 도달하는 것으로 나타나 인에 대한 흡착시 부산석회가 제강 슬러지보다 평형도달시간이 약간 더 긴 것을 알 수 있다. 문헌에서는 모래질 토양을 이용하여 정적상태에서의 인의 제거시 90%의 인을 제거하는데 300 시간 이상의 시간이 소요되는 것으로 나타나 있는데 본 실험의 경우 비교적 빠른 평형도달시간을 얻을 수 있었던 것은 흡착제와 피흡착제의 접촉반응을 도와주는 Shaking의 영향과 모래질과는 다른 흡착제의 구성성분에 기인하는 것으로 사료된다.

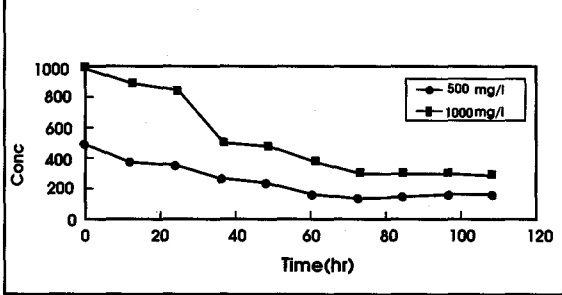
제강 슬러지의 경우 60 시간을 기준으로 하여 60 시간 이전의 인 제거율은 500 mg/l의 경우 39.37%,

100mg/l의 경우 65.82%로 나타난 반면, 그 이후의 변화율은 1.44%와 2.26%로 나타나, 60 시간이후에 제거되는 인의 양은 전체의 흡착경향에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 파악되었다.

부산석회 중 침강슬러지의 경우 흡착평형도달시간 72 시간을 기준으로 하여 그 전까지는 500 mg/l에 대하여 57.16%, 1000mg/l에 대하여 57.82%의 변화율을 보였으나, 그 이후의 변화율은 각각 0.017%, 0.22%로 나타났고, 탈수 슬러지의 경우에도 마찬가지로 72시간 이전의 변화율은 500mg/l, 1000mg/l에서 62.73%, 60.19%, 그 이후의 변화율은 0.21%, 1.15%로 나타나 역시 평형도달시간이후에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

따라서 제강 슬러지와 부산석회의 경우 평형도달시간을 각각 60 시간과 72 시간으로 간주하여 등은 흡착실험시 이시간 이상으로 반응시켰다. 또한 세가지 시료에 대한 흡착제거율을 500 mg/l을 기준으로 하여 살펴보면 제강 슬러지(약 40%)가 부산석회(57~60%)에 비해서 다소 떨어지는 경향을 보이고 있다.

[그림 8. Equilibrium Test of Desiccation Lime]



2. 등온 흡착 실험

먼저 실시한 흡착평형도달 시간을 근거로 하여 온도를 25℃로 고정하여 60 시간과 72 시간 동안 반응시킨 후, 각 흡착제에 따른 용액내 인제거율을 Freundlich Isotherm과 Langmuir Isotherm을 이용하여 비교·분석하였다. 각각의 흡착제에 대하여 농도별로 제거율을 살펴보면 아래의 표 3과 같고, 그림 9와 같이 나타낼 수 있다.

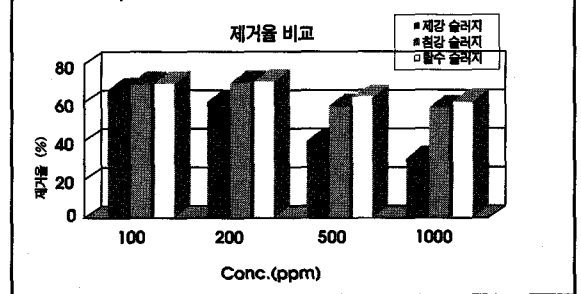
200mg/l을 기준으로 하여 각각의 제거율을 살펴보면 제강슬러지가 59.53%로 가장 낮게 나타났고, 침강슬러지가 69.76%, 탈수슬러지가 71.02%로서 제강 슬러지가 다소 제거능이 떨어지는 경향을 보이고 있으며, 침강슬러지와 탈수 슬러지의 제거능이 우수하고, 그중 탈수슬러지가 침강 슬러지보다 약간 높은 제거경향을 보이고 있다. 또한 낮은 농도인 100mg/l에서의 제거효율을 살펴보면 침강슬러지와 탈수슬러지의 제거율은 70% 이상, 제강 슬러지는 65% 정도로서 상당히 높은 인 제거능을 보여준다. 반면에 높은 농도인 1,000mg/l에서의 제거율은 200mg/l와 비교할 때 제강슬러지에서 25% 이상의 변화율을 보이고 있으며, 침전슬러지와 탈

수 슬러지는 약 11%의 변화율을 보여줌으로서 제강슬러지가 같은 양의 흡착제를 사용했을 경우 높은 농도에서는 불리한 것으로 평가되었다.

이러한 표 3의 제거율을 바탕으로 하여 Freundlich와 Langmuir Isotherm을 도시하면 그림 10과 11로 나타낼 수 있으며, 이 그림을 해석하면 표 4와 같은 값을 얻을 수 있다.

위의 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에 이용된 흡착제들에 대한 등온흡착식을 고려해 볼 때, Freundlich와 Langmuir Isotherm에서 모두 상관계수 r값이 0.9 이상의 값을 나타냄으로서 두식 모두 적용하기에 적절한 것으로 판명되었다. Freundlich Isotherm의 Log K 값은 제강 슬러지가 0.791로 가장 높은 값을 갖고, 탈수

[그림 9. Phosphate Removal Rate of Various Adsorbents]

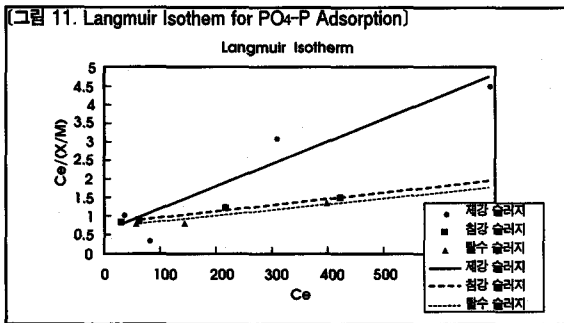
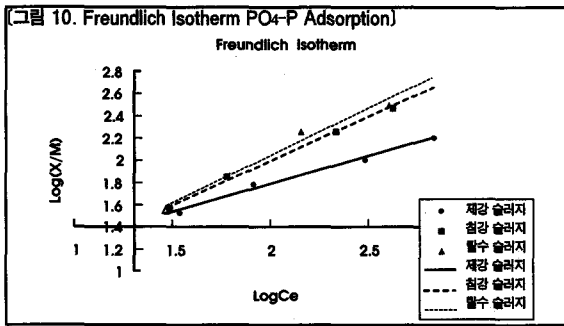


슬러지가 0.346으로 낮은 값을 보였는데, 이것은 제거율과 비교시 역순임을 알 수 있다.

본 실험에서는 비교적 높은 인 제거율을 흡착 메커니즘으로만 해석하였는데, 제강 슬러지의 철이온과 인산염 이온의 결합, 부산석회의 칼슘이온과 인산염 이온과의 결합으로 인한 침전 메커니즘을 고려할 수도 있다. 이는 pH에 따라 큰 차이를 보이게 되는데 pH가 낮은

[표 3. Adsorption Capacity of Samples]

농도 구분	100 mg / l			200 mg / l			500 mg / l			1000 mg / l		
	Initial	Final	제거율	Initial	Final	제거율	Initial	Final	제거율	Initial	Final	제거율
제강슬러지	100	34.19	65.82	200	80.95	59.53	500	303.45	39.37	1000	691.19	30.28
침강슬러지	100	29.87	70.13	200	60.48	69.76	500	214.32	57.16	1000	421.76	57.82
탈수슬러지	100	29.18	70.19	200	57.97	71.02	500	141.34	62.73	1000	398.11	60.19



경우에는 Fe^{3+} 나 Al^{3+} 이온과 녹기 어려운 화합물 (Variscite : $Al(OH)_2 \cdot H_2PO_4$, Strengite : $Fe(OH)_2 \cdot H_2PO_4$)을 형성하고, pH가 중성에 가까운 경우에는 Ca^{2+} 이나 Fe^{3+} 이온과 물에 비교적 잘 녹는 화합물 (Octacalcium Phosphate : $Ca_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$, Dicalcium Phosphate Dihydrate : $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)을 형성하게 된다. 또한 pH가 높은 경우에는 Ca^{2+} 이온과 함께 물에 녹기 어려운 화합물 (Hydroxyapatit : $Ca_5(OH)(PO_4)_3$)을 형성하게 된다. 한편 문헌에 의하면 pH가 7인 경우 Octacalcium Phosphate와 Dicalcium Phosphate의 용해도는 각각 10^{-3} 과 10^{-4} M로 높아져 이 두 물질로의 침전은 기대하기 어렵다. 따라서 본 실험과 같이 중성에 가까운 pH의 경우 인의 제

거는 침전보다는 흡착으로 보는 것이 더욱 타당할 것으로 사료된다. 한편, 제강슬러지에 많이 포함되어 있는 철 산화물의 경우 양쪽성(Amphoteric)으로서 양이온과 음이온 교환능력을 갖고 있다. 이는 pH에 좌우되는데 간단히 철 산화물의 정전기력으로도 설명할 수 있으나 여러가지 음이온과 선택적으로 상호반응 할 수 있는 능력도 가지고 있다. 이 때문에 전기중성도로 예측한 것보다도 훨씬 많은 음이온을 흡착할 수 있다. 철 산화물의 산소 이온은 Phosphate이나 Perchlorate 같은 Oxyacid로 치환될 수 있어 Fe^{3+} 나 Al^{3+} 이온과 6 자리의 배열로 강력한 착염을 형성하게 되는데 이같은 현상은 Fe나 Al 산화물의 결정체 내에서만 발생하여 특별히 Ligand Exchange 혹은 음이온 침투(Anion Penetration)라 불리며 이는 화학적 흡착의 중요한 기작이다.

IV. 결론

본 실험을 통하여 대량의 폐기물로 발생되는 반면 재활용량이 많지 않은 제강 슬러지와 부산석회가 용액내의 인을 제거하는데 효과적으로 이용될 수 있다는 결론을 얻게 되었다. 용액내의 인의 농도가 높아질수록 100ppm에서 최고 70%까지의 높은 제거율을 갖는 것으로 보아서 폐기물의 재활용 측면에서 뿐만 아니라 인의 가장 큰 발생원인 축산농가에서 축산폐수처리를 위한 약품비등의 부담을 없애주고 기술적 어려움이 없는 측면에서 경제적 이용가치가 클 것으로 기대된다. ◀

[표 4. Parameters for Freundlich & Langmuir Isotherm]

변수	Freundlich Isotherm			Langmuir Isotherm		
	Correlation Coeff. (r)	1/n	Log K	Correlation Coeff. (r)	1/a	1/a · b
제강슬러지	0.99	0.492	0.791	0.98	0.005	1.033
침강슬러지	0.99	0.782	0.422	0.99	0.002	0.788
탈수슬러지	0.98	0.831	0.346	0.94	0.001	0.712