

論 文

수중의 인 제어기술 개발

Development of Control Technology of Phosphorus in Water

김경태\* · 강선홍\*

Kyoung Tae Kim\* · Seon Hong Kang\*

Abstract

In this study the feasibility of usage of raw sludge (sludge from water treatment plant) and chalk from schools and institutes was investigated to remove the phosphorus in water and wastewater. In this study phosphorus removal efficiencies of sludge and chalk were investigated by changing various factors. The time to reach the equilibrium using chalk and raw sludge under different pHs was obtained. Based on this result, Freundlich adsorption isotherm was applied. Results showed that a portion of phosphorus was removed by adsorption to chalk and raw sludge. The phosphorus removal efficiency using calcinated chalk was about three times higher than that of chalk. It means that some portion of CaCO<sub>3</sub> contained in chalk was converted to CaO by calcination and this was proved by X-ray diffraction experiment. About 90% phosphorus removal was observed using sludge and calcinated chalk respectively while about 20% phosphorus removal efficiency was achieved using chalk from the water sample in Lake Sihwa.

1. 서 론

경제발전에 따른 공업화 및 도시화는 산업폐수, 생활하수, 축산폐수 등의 급속한 증가를 가져왔으며 이들 오폐수에 의해 국내 주요 상수원인 팔당호를 비롯한 전국의 주요 7개 호소 및 3급 상수원으로 분류되는 호소들이 오염되고 있으며, 그로 인해 물 이용면에서 여러 가지 문제가 나타나고 있고 특히 해마다 반복되는 수돗물 파동으로 인하여 상수원의 수질보전

이 사회문제화 되고 있어 이와 연계된 부영양화의 제어대책이 시급한 실정이다.

부영양화의 주요원인인 영양염류의 주성분은 질소와 인으로 이중 제한인자로 작용하는 인의 제어는 유입량이 많고 유입경로가 다양한 질소에 비하여 상대적으로 용이한 것으로 알려져 있다.

최근에는 인 제거에 있어서 용광로 슬래그 및 비산재, 수산폐기물, 건설폐재, 폐재강 슬러지 등 산업폐기물을 이용하는 연구가 활발히 진행중이다.<sup>1-8)</sup>

본 논문은 징수 처리장에서 내림·폐기되는 상수 슬러지와 학교나 학원에서 폐기되는 분필

\* 광운대학교 환경공학과

을 이용한 인 제어에 관한 연구로서 각각의 주 성분이 알루미늄과 칼슘으로 되어 있어 수중의 인과 반응하여 흡착과 침전반응에 의하여 수중의 인이 제거될 것으로 기대된다.

본 실험에서는 인을 함유하는 인공폐수를 제조하여 상수 슬러지와 분필의 인 제거 효율을 조사하여 보았고 또한 인 제거 기작을 보다 자세히 규명하기 위하여 Freundlich 등온 흡착식을 적용하여 보았다. 인의 흡착등온식을 결정 한 후 인 제거에 필요한 분필과 상수 슬러지의 양을 알아보았고, 그리고 분필을 소성시켰을 때의 인 처리효율을 조사하였다. 또한 분필과 소성분필, 상수 슬러지를 이용하여 매년 여름마다 부영양화를 일으키는 시화호 시료내의 인 제어 실험을 행하였다.

결론적으로 본 연구에서는 상수 슬러지와 분필가루를 이용한 인 제어로서 고도처리의 가능성(즉 2차 침전지를 지나서 방류하기 전에 분필과 상수슬러지를 이용한 하나의 단위 공정을 만들어 2차 침전지의 상정수를 통과시켜 인을 제어하거나 호소수 내로 들어오는 유로를 막아 분필과 상수 슬러지를 이용한 수처리 장치를 통과시킨 처리수만 호소수내로 들어가게 함으로써 호소수내의 인의 유입을 막는 등의 인 저감대책의 가능성)을 연구해 보았다.

## 2. 실험방법 및 재료

주 실험재료로는 분필과 상수 Sludge를 이용하였는데 분필은 학교에서 사용하고 난 후 폐기되는 것을 수집하여 사용하였고, 상수 Sludge는 경기도에 소재한 한 정수 처리장의 슬러지를 이용하였다. 분필은 분쇄하여 No. 35 번 체를 통과한 분필을 이용하였다. 상수 슬러지는 정수장에서 탈수된 슬러지로서 실험실에서 햇빛에 노출 없이 장시간 건조시킨 후 No. 10번 체를 통과한 것을 사용하였다.

실험에 사용된 인공폐수는  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 를 사용하여 제조하였고 실제 시료로는 시화호의 물을 사용하였다. 측정당시의 시화호의 인 농도는 0.173ppm 이었고 pH는 대략 7 정도로서 중성

이었다. 분필 및 상수 슬러지의 흡착능을 알아보기 위하여 등온흡착실험을 행하였다. 등온흡착식으로는 Freundlich adsorption isotherm을 이용하였다. 등온 흡착실험은 아래의 pH별 평형실험의 결과를 바탕으로 하여 행하였다.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 를 사용하여 만든 인공폐수의 인 농도를 10 ppm로 만든 다음 이 용액을 250mL 삼각플라스크에 각각 100 mL 씩 넣고 분필 및 상수 슬러지를 2g, 4g, 6g, 8g, 10g, 씩 각각 넣은 다음 pH 변화에 따른 평형도달시간실험 결과로부터 얻어진 시간으로 25°C에서 160rpm (Shaking Incubator: VS-8480SR, Vision Scientific Co.)으로 진탕한 후 원심분리기를 이용하여 여과하였다. UV Spectrophotometer (SHIMADZU사, UV-1201 Model)를 사용하여 인의 농도를 측정하였는데, 이때 인 측정은 Standard Method<sup>9)</sup>에 기술된 Stannous Chloride Method에 따라 행하였다.

pH별 평형실험은 분필 및 상수 슬러지가 인공폐수에 최대한 반응하여 평형에 도달한 시간을 알아본 실험으로 Freundlich와 Langmuir Isotherm의 등온 흡착실험을 하기 위한 기초 실험이었다. 우선 인 농도를 10ppm으로 만든 후 0.1N의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 0.1N의  $\text{NaOH}$ 로 pH를 5, 7, 9로 각각 만든 후 250mL 삼각플라스크에 pH별로 인공폐수를 100mL 넣은 다음 상수 슬러지 또는 분필을 각각 1g씩 넣고 진탕시간 (Initial, 3hr, 6hr, 9hr, 12hr, 15hr)에 따라 시료를 채취하여 여과 후 UV Spectrophotometer를 이용하여 인 농도를 측정하였다.

기존의  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{CaO}$ 의 인 제거 실험 결과<sup>10)</sup>  $\text{CaO}$ 가  $\text{CaCO}_3$ 보다 높은 효율을 보였기 때문에 만약 소성을 시켰을 때  $\text{CaCO}_3$ 가  $\text{CaO}$  또는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변환될 경우에는 인 처리율이 증가할 것이라는 판단하에 소성실험을 행하였다. 분필 적당량을 550°C의 Electric Muffle Furnace에 넣고 30분간 가열시킨 후 데시게이터에서 방냉후 사용하였다. 일정 조건(온도 25°C, 160rpm)에서 시화호 시료 100mL에 소성시킨 분필, 소성 시키지 않은 분필, 상수

슬러지를 각각 1g 씩 넣고 12 시간 Batch 실험을 하여 인 제거율을 알아봄으로써 소성시킨 분필과 상수 슬러지의 실제 자연시료에의 적용 가능성을 조사해 보았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 pH별 평형실험

pH 변화에 따른 평형 농도 실험결과는 Fig. 1 2에 나타내었다. Fig. 1-2에 의하면 분필을 사용하여 인을 제거한 경우에는 약 9 시간 후에 수중에 남아 있는 인의 농도가 평형에 도달하였고, 상수 슬러지를 사용한 경우에는 약 13 시간 후에 평형에 도달함을 알 수 있었다. Fig. 1의 경우 즉 분필을 사용했을 경우에는 pH가 높을수록 수중의 인 제거효율이 높았고, Fig. 2의 경우(상수 슬러지를 사용한 경우) pH가 낮을수록 인 제거효율이 높았음을 알 수 있는데

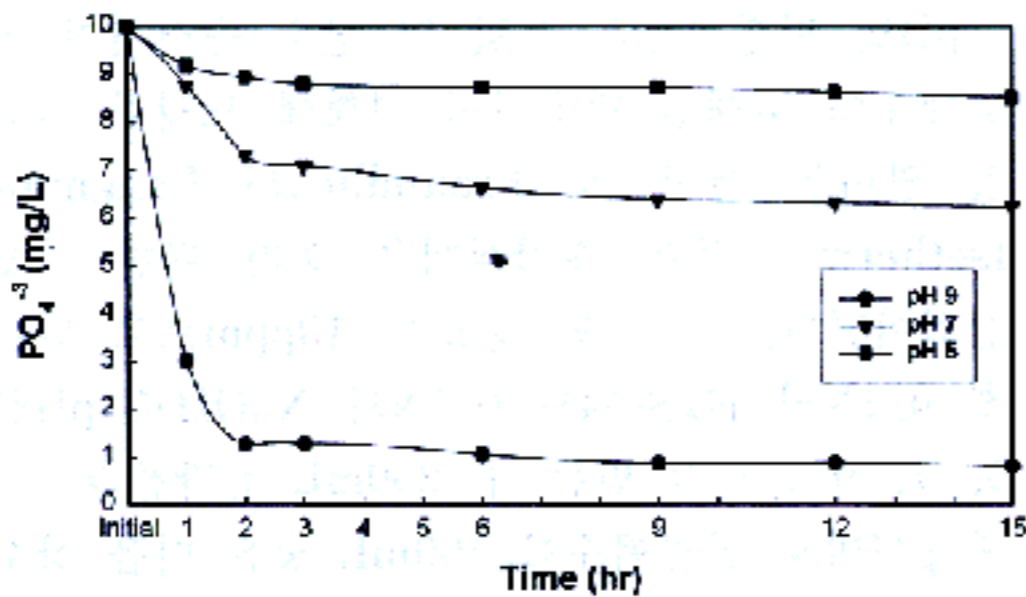


그림 1. 여러 pH 조건하에서의 평형농도(분필)

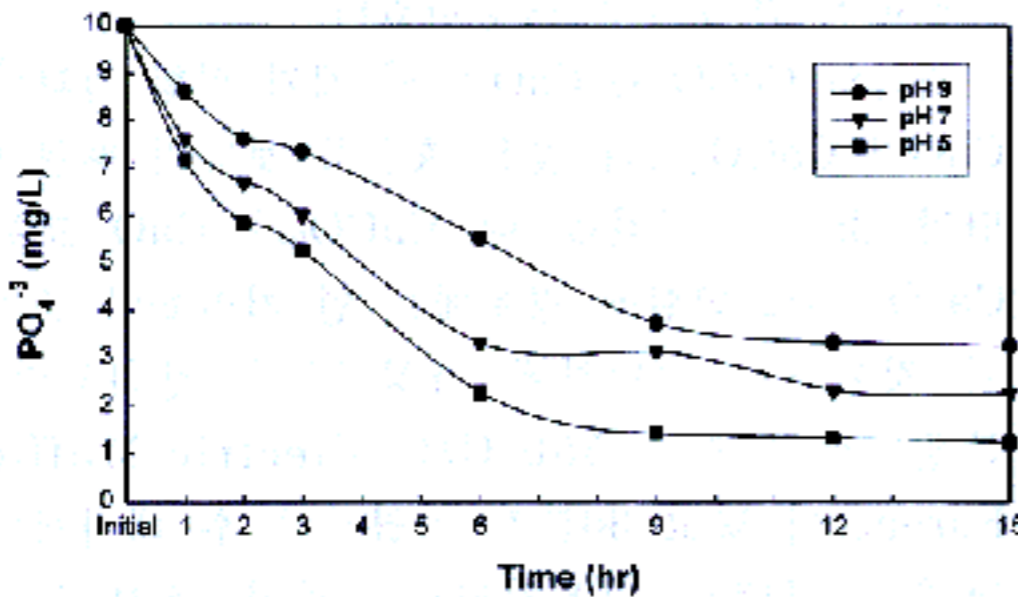


그림 2. 여러 pH 조건하에서의 평형농도(상수 슬러지)

이는 분필의 주 성분은  $\text{CaCO}_3$ 이고 상수 슬러지의 주 성분은 alum이기 때문으로 판단된다. 또한 이 실험 결과는 분필은 염기성 상태에서, 그리고 상수 슬러지는 산성 상태에서 수중의 인과 잘 반응하여 제거되었던 기존의 논문 결과<sup>10)</sup>와 잘 일치하고 있었다.

#### 3.2 Freundlich 등온흡착 실험

3.1절의 pH 변화에 따른 평형농도 실험 결

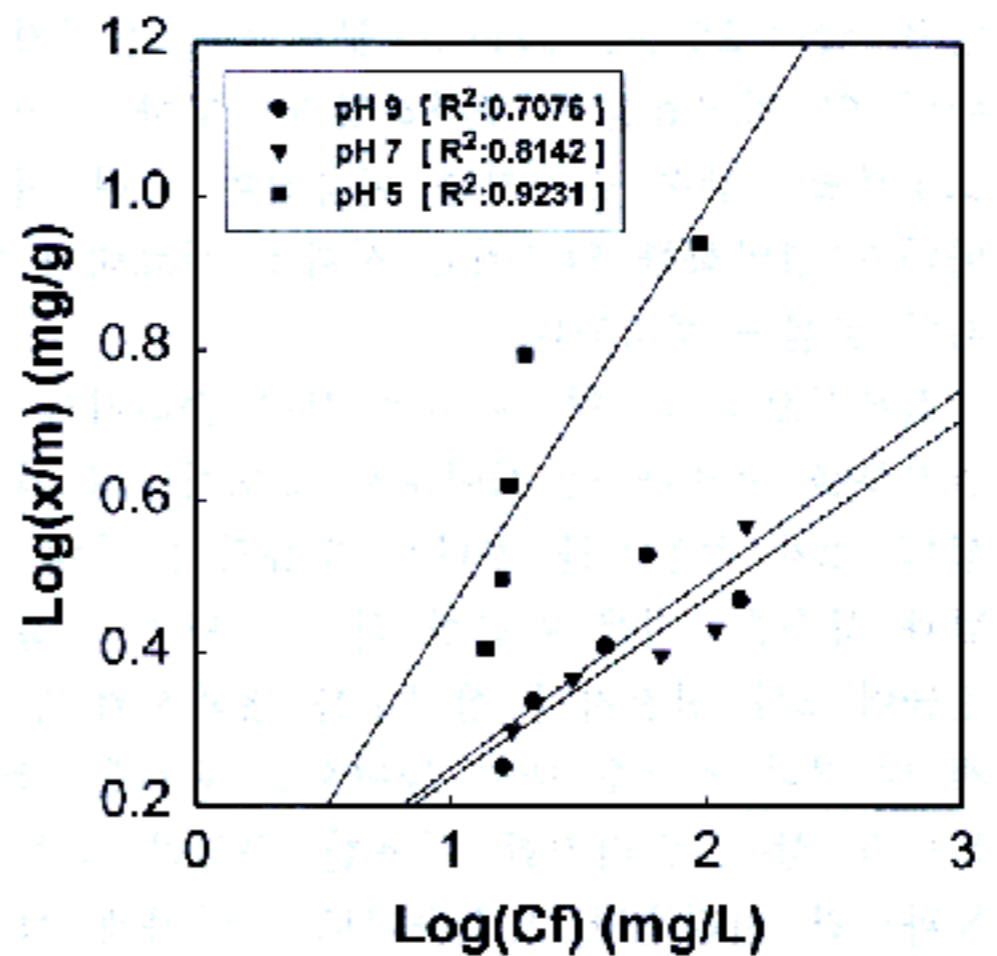


그림 3. Freundlich 등온 흡착식의 적용 (분필)

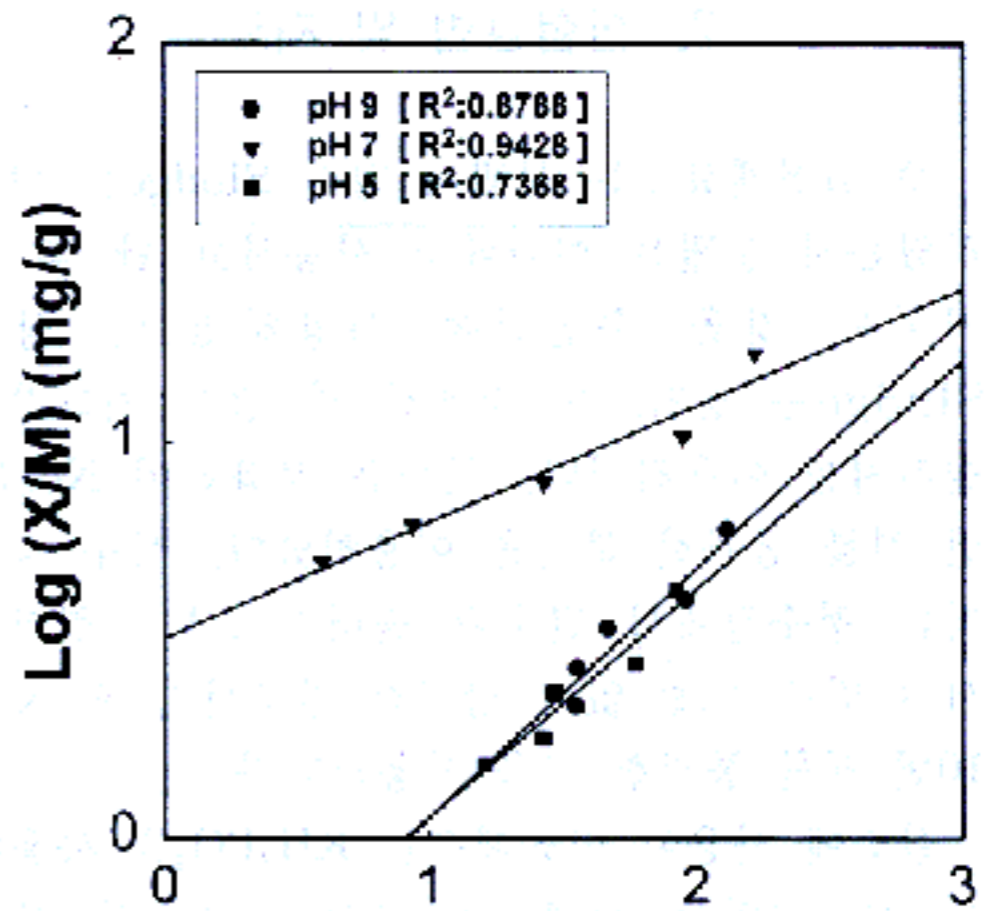


그림 4. Freundlich 등온 흡착식의 적용(상수 슬러지)

Table 1. Freundlich 등온 흡착 상수들의 비교

pH	Chalk		Raw Sludge	
	$K_f$	$n$	$K_f$	$n$
5	0.29	1.73	1.20	3.96
7	1.00	4.23	3.20	3.20
9	0.94	3.99	0.20	1.42

과에 따라 분필은 9시간, 상수 슬러지는 13시간으로 진탕 시간을 정하여 Freundlich 등온흡착 실험을 행하였고 그 결과를 Fig. 3~4 및 Table 1에 나타내었다.

실험 결과, 분필과 상수 슬러지를 이용한 Freundlich 등온 흡착식들의  $R^2$  값이 비교적 높은 값을 가짐으로 미루어 보아 분필과 상수 슬러지를 이용할 경우 수중에 존재하는 인이 이들 물질들로 흡착되어 제거되는 메커니즘도 작용하리라 판단된다.

### 3.3. 분필, 소성분필 및 상수 슬러지를 이용한 시화호내의 인 제거실험

분필 및 소성분필, 상수 슬러지를 시화호 수질 시료에 직접 투입하였을 때의 인 제거율을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 분필, 소성시킨 분필 및 상수 슬러지 각 1g을 사용하여 시화호 시료내의 인 제거실험을 행한 결과 분필, 상수 슬러지, 소성분필의 순서로 처리율이 증가함을 알 수 있었다. 분필의 인 처리율은 약 20%, 소성분필과 상수 슬러지의

인 처리율은 약 90%를 나타내었다. 같은 양을 투입했을 경우 소성분필의 인 처리효율이 상수 슬러지보다도 우수한 것으로 나타났다.

분필을 550°C에서 소성시킨 후 소성전후의 분필의 조성을 XRD (X-Ray Diffractometer: Rint 2000 Series, Rigaku사)를 이용하여 분석한 결과 소성에 의해 분필의 주성분인  $CaCO_3$ 의 일부가  $CaO$ 로 전환되었음을 알 수 있었고 그 결과 소성분필의 인 제거율이 크게 증가했다고 판단된다.

## 4. 결 론

1. pH 변화에 따른 평형 농도 실험결과 분필을 사용하여 인을 제거하는 경우에는 약 9시간 후에 수중에 남아 있는 인의 농도가 평형에 도달하였고, 상수 슬러지를 사용하는 경우에는 약 13시간 후에 평형에 도달함을 알 수 있었다.

2. 분필을 사용한 경우에는 pH가 높을수록 수중의 인 제거효율이 높았고, 상수 슬러지를 사용한 경우에는 pH가 낮을수록 인 제거효율이 높았음을 알 수 있었다. 이는 분필의 주 성분은  $CaCO_3$ 이고 상수 슬러지의 주 성분은 alum이기 때문인 것으로 판단된다.

3. Freundlich 등온흡착식을 적용한 결과 분필과 상수 슬러지를 이용할 경우 수중에 존재하는 인의 일부가 이들 물질들로 흡착되어 제거됨을 알 수 있었다.

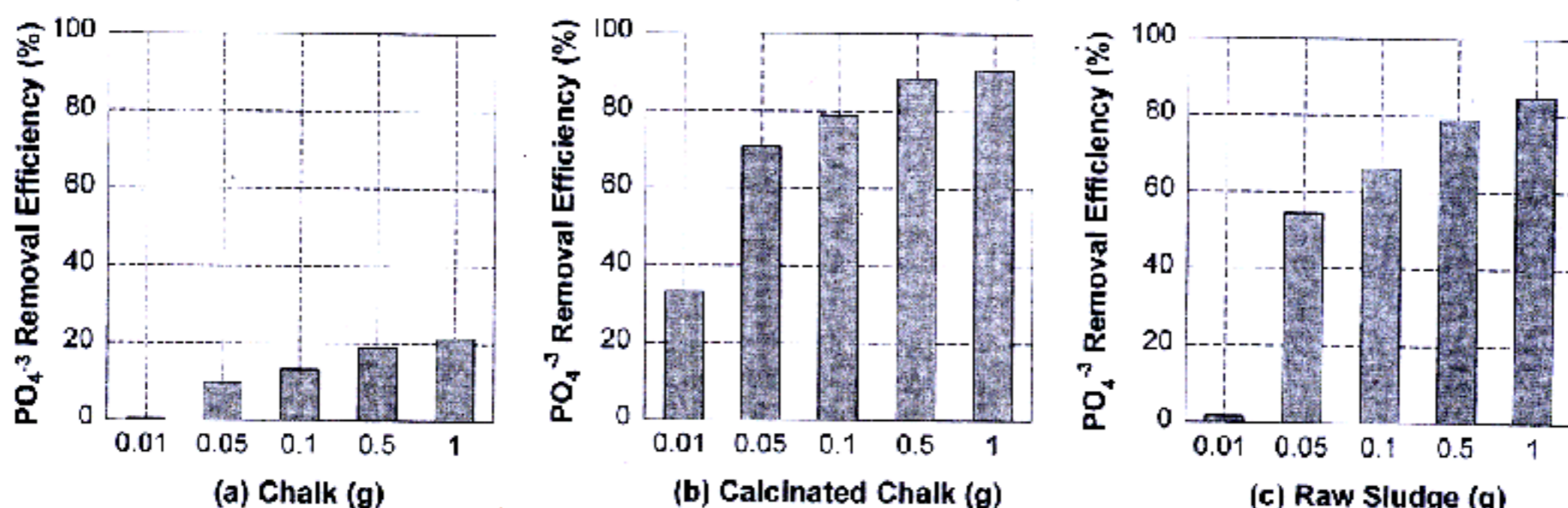


Table 1. Freundlich 등온 흡착 상수들의 비교

4. 분필, 소성시킨 분필 및 상수 슬러지 각 1g을 사용하여 시화호 시료내의 인 제거실험을 행한 결과 분필의 인 처리율은 약 20 %, 소성 분필과 상수 슬러지의 인 처리율은 약 90 %를 나타내었다. 같은 양을 투입했을 경우 소성분필의 인 처리효율이 상수 슬러지보다도 우수한 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 1999년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1) 이승목, 최봉송, 김근한: "Phosphate Adsorption Characteristics with Wasted Sludge from Cuttle-Fish Processing Factories," 대한환경공학회초록집 E-8, pp. 354-358, 1997.  
 2) 이호수, 김은호, 김정권, 성낙창, 김형석: "Characteristics of phosphorus removal in sewage using a crystallization reaction of waste shells," 대한환경공학회초록집 A-18, pp. 71-

72, 1997.  
 3) Metcalf & Eddy, Inc.: Wastewater Engineering (3rd. Ed.), 1991.  
 4) 박성식: "굴 폐각으로부터 침강성 탄산칼슘의 제조와 형태 및 입도제어에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 제14권, 제8호 pp. 871-882, 1997.  
 5) 박상숙: "建設廢材 중 輕量發泡콘크리트의 品石反應을 利用한 磷除去 特性", 한국환경공학회지, 제18권, 제10호, pp. 1271-1284, 1996.  
 6) 김응호, 유기상, 조진규: "분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인폐수의 처리 특성", 한국수질보전학회지, 제12권 제4호, pp. 471-476, 1996.  
 7) 이승목, 최봉송, 김근한, 이의상: "수산폐기물을 이용한 흡착제 제조 및 인 흡착 연구" 한국폐기물학회지, 제14권, 제5호, pp. 421-428, 1997.  
 8) 강시훈, 김진혁, 이희철: "굴 폐각으로부터 고급 침강성 탄산칼슘의 제조 공정 개발에 관한 연구" 한국폐기물학회지, 제13권, 제2호, pp. 320-327, 1996.  
 9) A. D. Eaton, L. S. Clesceri, and A.E. Greenberg (Eds): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater(19th Ed.), APHA, AWWA, WEF, 1995.  
 10) 김경대, 상선홍: "호수내의 인 제거에 관한 연구", 대한상하수도학회지, 제 12권 제 2호, pp. 59-66, 1998.

