

제강슬래그 특성을 이용한 축산폐수 처리효과

김태희 · 박경봉

안동대학교 공과대학 재료공학부

Swine Wastewater Treatment by using Steel-making Slag

Tae Heui Kim and Kyung Bong Park

Department of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong, 760-749, Korea

요 약

제강슬래그의 재활용 범위를 확대하기 위한 방안으로 제강슬래그를 여재로 이용하여 축산폐수 처리효과를 조사하였다. 제강슬래그를 집축용 여재로 활용한 순환식 폐수처리 장치를 이용하여 기존의 시설에서 처리된 축산폐수를 재처리한 결과 pH는 제강슬래그의 특성으로 인하여 상승하였으며 질소와 인의 농도를 효과적으로 낮추었으며 COD와 BOD도 감소하였다. 축산단지의 현장실험 결과 여재로 사용한 제강슬래그는 부유물질을 효과적으로 제거하였으며 유입 농도의 갑작스런 변화를 완화하였다. COD와 BOD의 경우 재처리수에서 항상 유입 폐수보다 낮아졌으나 유입수의 농도에 영향을 받았다. 에이징된 제강슬래그를 열처리 한 경우 free-CaO 성분의 증가로 열처리를 하지 않은 경우에 비하여 처리수의 pH 상승 정도가 커졌으며 인 제거 특성도 향상되었다.

ABSTRACT : For increase of recycling rate of steel-making slag, the swine wastewater treatment using steel-making slag as filter media were investigated. As the discharged wastewater from the existing facilities retreated through the laboratory wastewater treatment equipment filled with steel-making slag as filter, pH of retreated wastewater was increased, and the concentration of N, P, COD and BOD were decreased. For the pilot experiment, steel-making slag eliminated suspended substances and absorbed a shock of sudden change of their concentration in influent. COD and BOD were decreased under the influence of them in influent. As calcination increased the amount of free-CaO in steel-making slag, the calcined eliminated phosphorus more effectively and increase pH than the uncalcined.

1. 서 론

인간에게 있어서 환경 문제는 매우 심각한 관심사가 되고 있다. 특히 모든 분야에서 발생하고 있는 폐기물은 그 자체가 원료 물질을 포함하고 에너지를

함유하고 있기 때문에 환경문제와 더불어 제품의 원가에 직접 영향을 미치게 된다.[1,2] 폐기물 문제에 대한 해결책으로는 원천적으로 폐기물의 발생을 극소화시키는 방법과 배출된 폐기물을 처리하는 방법이 있는데 내개는 후자에 의존하고 있다. 국토가 넓고

인구밀도가 낮은 나라의 경우는 폐기물을 주로 매립하여 처리하고 있으나 우리 나라와 같이 국토가 좁은 경우에는 폐기물의 발생을 근본적으로 줄이고 폐기물의 재활용 비율을 높이는 적극적인 기술을 개발하는 것이 더욱 필요하다.[3,4]

철강산업의 대표적인 폐기물은 고로슬래그와 제강슬래그로 대별할 수 있는 슬래그이며 고로슬래그는 시멘트 원료 등으로 재활용이 되고 있다. 제강슬래그는 기본적으로 Calcium silicates와 Aluminoferrite 등의 광물로 구성되며 free-CaO를 포함한다. 제강슬래그는 철성분의 원료와 용제로서 재활용되며 일부는 토양개량제나 비료로서도 이용된다.[5] 그러나 free-CaO가 물과 반응할 때 부피가 팽창하는 특성을 가지고 있으므로 골재 등으로 활용하기 위해서는 안정화를 위해 장기간에 걸친 에이징을 하여야 하는 등 제약이 따른다.[6, 7] 또한 제강슬래그와 같은 고품질의 폐기물 외에도 각종 오폐수가 하천을 오염시키고 있다. 특히 농촌의 소규모 마을이나 축산농가에서는 정화시설의 미비로 각종 오폐수가 하천으로 흘러들어 인구나 공업시설이 적어도 오염의 중요한 원인이 되고 있으며 전국 축산농가 중 규제미만의 시설이 93%에 이르고 있는 실정이다.[8] 오염된 물을 용수로 정화하기 위해 드는 제반 비용과 노력이 모든 산업의 원가에 직접 영향을 미치는 요인이 된다.

현재 철강 제조공정에서 부산물로 발생하는 철강슬래그를 폐수처리용 여재로서 활용할 수 있다면 폐기물 처리, 자원 재활용 그리고 수질 환경 개선의 세 가지 효과를 동시에 얻을 수 있어 매우 유용하고 의미가 있는 방법이 될 것이다. 이와 같은 목적으로 수로관 형태의 하천정화 시스템에 제강슬래그를 접촉 여재로 사용할 경우 하천의 수질을 회복할 수 있다.[9, 10] 그러나 제강슬래그의 재활용을 활성화하기 위해서는 일반 개인이나 민간 기업체가 이용할 수 있는 재활용 방안을 개발하는 것이 필요하다. 이를 위해 제강슬래그를 여재로 사용하여 축산폐수의 재처리 효과를 조사하였다. 수질오염을 방지하기 위해 축산폐수의 방류수질 기준이 지속적으로 강화되고 있다. 그러나 축산 농가에서는 기존의 처리시설의 용량에

한계가 있어 방류기준을 지키는데 어려움을 겪고 있다. 또한 신선 농산물 수출량 중 돈육의 비중이 증가하고 있어 사육 규모를 증대하려고 해도 폐수처리시설을 증설하여야 하는 부담이 있다.[11]

따라서 본 실험에서는 기존의 처리시설을 통해 배출되는 양돈 방류수를 재처리하여 오염도를 낮추기 위해 제강슬래그를 여재로 활용한 재처리 장치의 폐수처리 효과를 측정하였다. 또한 에이징 처리하지 않은 제강슬래그의 활용을 위해 제강슬래그를 열처리하였을 때 인제거 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 제강슬래그를 여재로 사용하여 실험실과 양돈 현장에 접촉여과장치를 설치하고 양돈 폐수의 처리 특성을 조사하였다. 실험실에서 사용한 폐수처리 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 투명한 아크릴 관과 연결 엘보우를 이용하여 조립한 U자형 관과 폐수저장용기로 구성되었다. 아크릴 관에 접촉용 여재로서 지름이 10~15mm인 제강슬래그를 충전한 후 축산시설로부터 배출되는 방류수를 용기에 저장하고 수중펌프를 이용하여 약 120 l/h로 이송, 순환시켜 제강슬래그 여재에 접촉하게 하면서 처리 시간에 따른 폐수처리특성을 측정하였다. 이 때 폐수가 제강슬래그 표면으로 떨어지면서 자연스럽게 폭기가 이루어지도록 하였다.

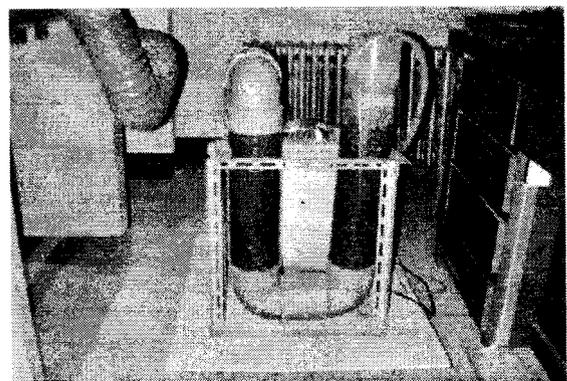


Fig. 1 Wastewater treatment equipment in the laboratory.

양돈단지에 설치한 현장규모의 폐수처리장치는 Fig. 2와 같이 합판과 차수막을 사용하여 제작한 대형 접촉조와 PE 수로관을 연결하여 설치하였다. 대형 접촉조는 폭이 100cm, 깊이가 120cm이며 길이는 8,840cm가 되게 하였다. 수로관은 아래폭 30cm, 윗폭 50cm, 깊이 35cm, 길이 100cm인 토목용 제품을 연결하여 5,000cm가 되게 하였다. 접촉여재로는 지름이 5~10cm의 제강슬래그를 약 150톤을 충전하였다. 현장실험장치에서는 양돈단지 내의 기존의 처리시설을 통하여 처리된 방류수가 약 1500ℓ/h로 유입되어 실험용 폐수처리 장치를 통과하면서 제강슬래그와 접촉하여 재처리되도록 한 후 기존의 방류수와 재처리수의 오염 농도를 비교하였다.

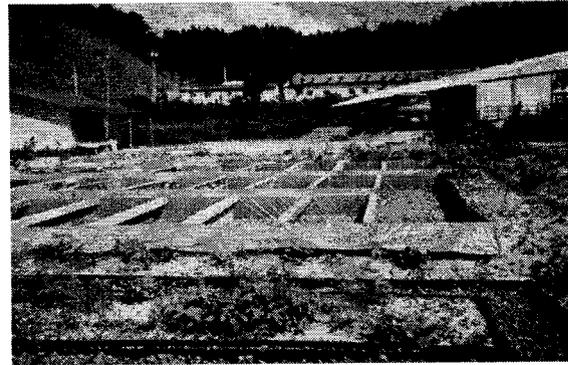


Fig. 2-a Wastewater Treatment Facilities in the collective swinary.

그리고 제강슬래그에 대한 열처리가 제강슬래그의 성분과 인 제거특성에 미치는 영향을 측정하였다. 열처리 온도는 720℃이었으며 열처리 전후의 제강슬래그의 변화를 XRD를 이용하여 분석하였다. 제강슬래그의 열처리 여부에 따른 인 제거 특성은 고농도의 인을 함유하는 인공폐수 500ml가 담긴 바이커에 5g의 제강슬래그 분말을 넣고 교반하면서 접촉시간에 따라 인의 농도를 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3 ~ Fig. 8은 축산단지에서 기존의 처리시설을 이용하여 처리한 방류수를 제강슬래그를 접촉여재로 활용한 순환식 접촉 장치에서 재처리한 결과이다. Fig. 3은 실험실용 폐수처리장치를 이용하여 제강슬래그와 접촉시킨 일수에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 폐수가 제강슬래그와 접촉하면서 pH가 상승한 것을 알 수 있다. 제강슬래그에 존재하는 free-CaO 성

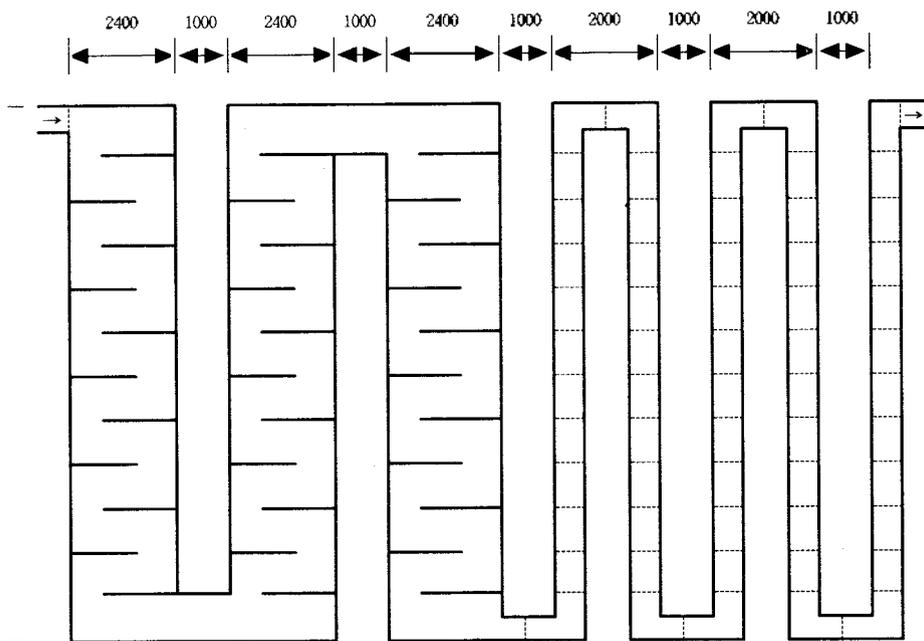


Fig. 2-b Schematic diagram of wastewater treatment facilities in the collective swinary

분이 다음과 같이 물과 반응하여 pH가 높아진 것으로 생각된다.

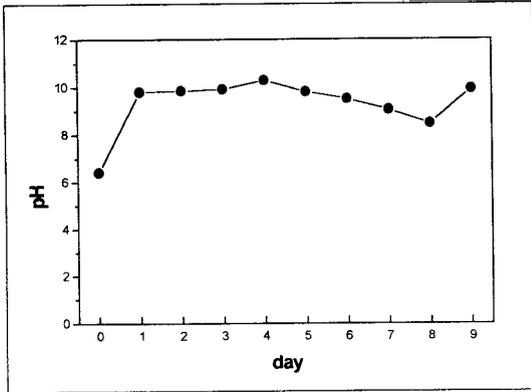


Fig. 3 pH of wastewater retreated with steel making slag in the laboratory.

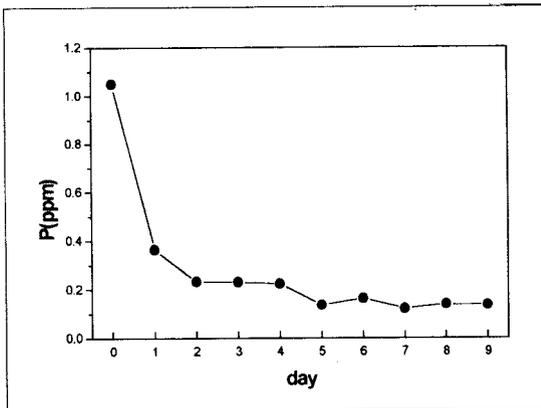


Fig. 4 Concentration of P in the wastewater retreated with steel-making slag in the laboratory.

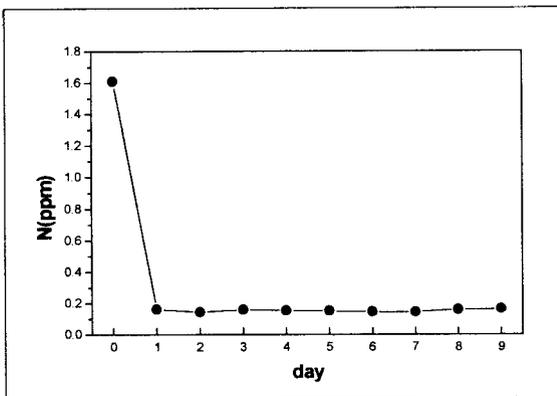
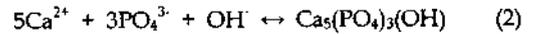


Fig. 5 Concentration of N in the wastewater retreated with steel-making slag in the laboratory.

Table 1 Composition of the steel-making slag used in the experiment

(atomic%)								
O	Ca	Si	Al	Fe	Mg	Mn	P	S
56.37	22.67	6.24	4.97	5.38	3.00	0.56	0.55	0.26

Fig. 4와 Fig. 5는 처리 일수에 따른 인과 질소의 변화를 나타낸 것이다. 폐수 중의 인과 질소 성분은 제강슬래그와 접촉하면서 효과적으로 제거됨을 알 수 있다. 실험 대상인 폐수는 이미 정화과정을 거쳤으므로 인과 질소의 농도가 매우 낮았음에도 불구하고 더욱 농도가 낮아진 것은 미생물에 의한 오염물질 제거보다는 제강슬래그의 흡착이나 화학반응에 의한 것으로 생각된다. 본 실험에서 접촉 여재로 사용한 제강슬래그의 구성성분은 Table 1과 같다. 이들 중 인성분과 반응하여 불용성 화합물을 만들면서 폐수 중의 인을 제거할 수 있는 성분은 칼슘, 철, 알루미늄 등이며 다음과 같은 반응을 생각할 수 있다.[12]



이들 반응에서 생성된 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, FePO_4 및 AlPO_4 등의 용해도는 pH의 영향을 크게 받는다. 이들이 불용성 침전을 형성하여 용액 중의 인을 제거하기 위해서는 침전물이 낮은 용해도를 유지하기 위한 조건을 갖추어야 한다. FePO_4 는 pH 5.5 부근에서 최소의 용해도를 가지며 AlPO_4 는 pH 6.5 부근에서 최소의 용해도를 가진다. 그리고 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 는 pH가 증가할수록 용해도가 감소하여 pH 9.5 이상에서 불용성 침전물을 형성한다. Fig. 3에서 보듯이 제강슬래그와 접촉한 폐수의 pH는 식 (1)에 의해 pH가 10 정도로 상승하였으므로 식 (3)이나 (4)의 반응에 의한 인 제거는 기대할 수 없고 식 (2)의 반응에 의해 인이 제거된 것으로 생각된다. Fig. 5에서 제강슬래그와 접촉하면서 즉시 질소의 농도가 급격히 감소하였다. 따라서 질소 제거는 미생물의 증식에 의한 오염제거라고 볼 수 없으며 제강슬래그의 흡착에 의한 것으로 생각된다.[13] Fig. 6은 실험실용 폐수처리장치를 이용하여 제강슬래그와 접촉시킨 일수에 따른 용존산소량의

변화를 나타낸 것으로 시간이 지남에 따라 오염물질들이 제거되고 용존산소량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 제강슬래그를 충전한 처리 장치에 폐수를 순환시킬 때 폐수가 제강슬래그 표면으로 떨어지면서 폭기가 이루어지도록 하였으므로 오염도가 감소하면서 용존산소가 증가하였다고 생각한다. Fig. 7과 Fig. 8은 COD와 BOD의 제거를 나타낸 것이며 처리시간에 따라 점차 감소하였다.

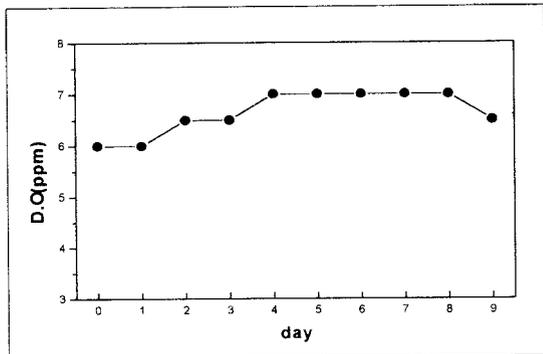


Fig. 6 Concentration of DO in the wastewater retreated with steel-making slag in the laboratory.

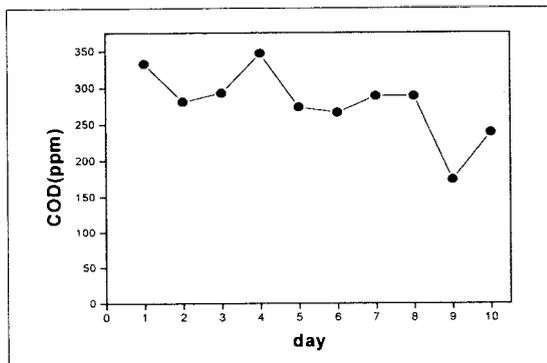


Fig. 7 Variation of COD in the wastewater retreated with steel-making slag in the laboratory.

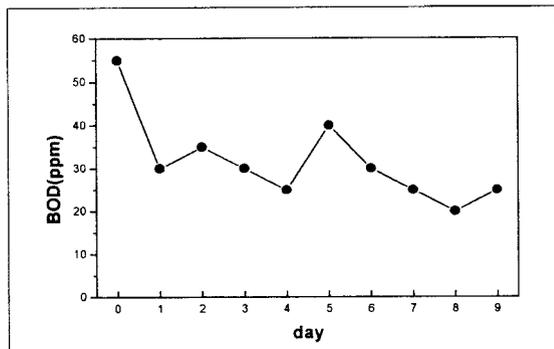


Fig. 8 Variation of BOD in the wastewater retreated with steel-making slag in the laboratory.

Fig. 9~Fig. 12는 양돈단지 현장에 설치한 축산폐수 재처리 장치를 통과한 재처리수의 pH, 부유물질, COD, BOD 등 오염농도의 변화를 나타낸 것이다. 폐수 재처리 장치에 유입되는 축산폐수는 기존의 처리시설을 통해 정화된 방류수이므로 오염도가 심하지는 않았다. 배수로관 형태의 재처리 장치를 통과한 경우, 부유물질의 농도는 유입수의 농도에 영향을 받으나 유입수의 부유물질 농도가 크게 변해도 재처리수에서는 그 충격이 효과적으로 완화되는 것을 알 수 있으며 pH도 일정하게 조절되었다. COD와 BOD의 경우는 재처리수에서 항상 유입수보다 낮아졌으나 유입수의 농도에 따라 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

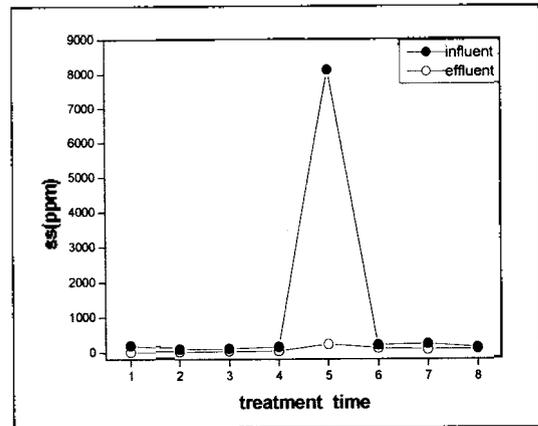


Fig. 9-a Concentration of SS in the wastewater retreated with steel-making slag in the collective swinery.

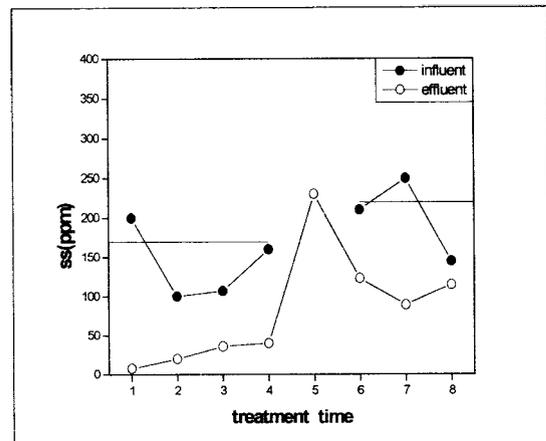


Fig. 9-b Concentration of SS in the wastewater retreated with steel-making slag in the collective swinery.

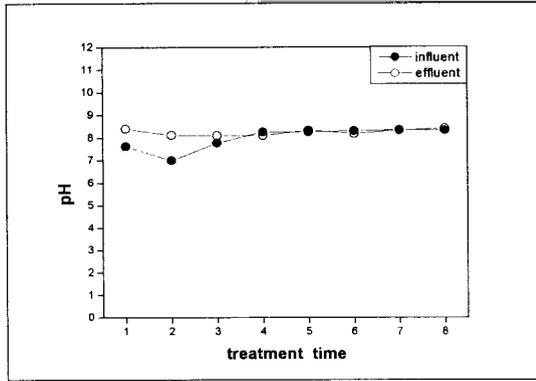


Fig. 10 pH of the wastewater retreated with steel-making slag in the collective swinery.

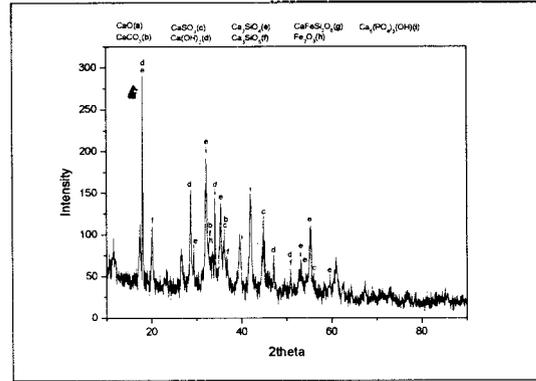


Fig. 13 XRD pattern of uncalcined steel making slag powder.

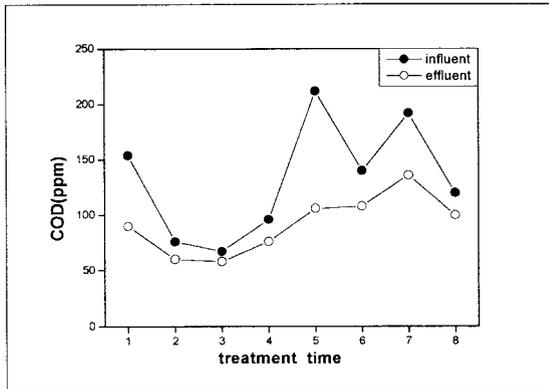


Fig. 11 COD of the wastewater retreated with steel-making slag in the collective swinery.

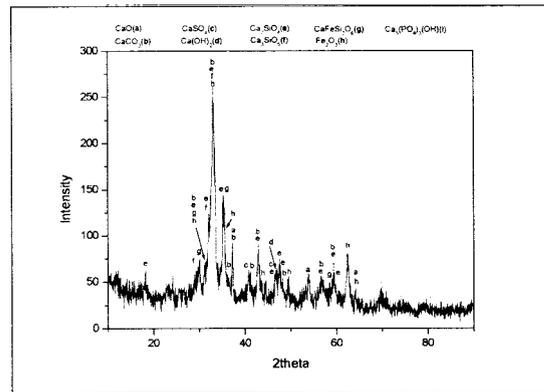


Fig. 14 XRD pattern of calcined steel making slag powder.

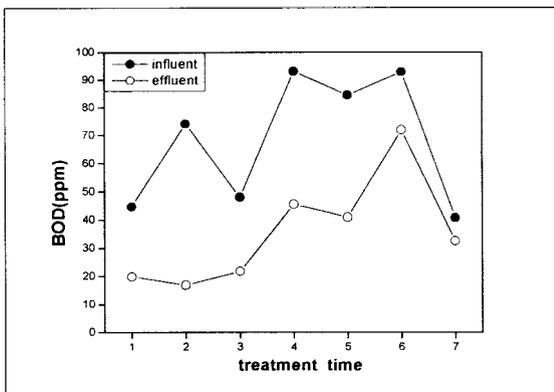


Fig. 12 BOD of the wastewater retreated with steel-making slag in the collective swinery.

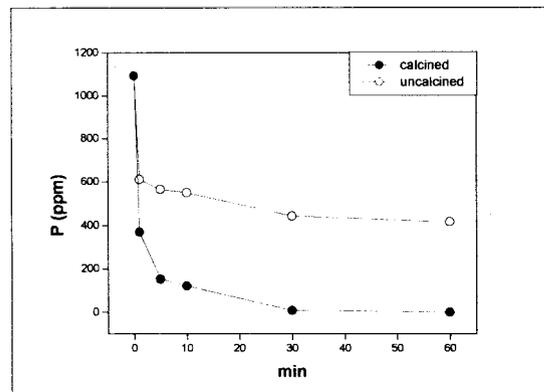


Fig. 15 Concentration of P in the artificial wastewater treated with calcined and uncalcined steel making slag powder.

Fig. 13과 Fig. 14는 에이징된 제강슬래그 분말을 열처리하기 전과 720°C에서 1시간동안 열처리한 후의 XRD 결과이다. 열처리를 한 결과 에이징에 의해 형성되었던 Ca(OH)₂의 피크가 없어지고 CaO의 피크가 나타난 것을 알 수 있다. Fig. 15와 Fig. 16은

고농도의 인을 함유하는 인공폐수를 제조하여 열처리를 한 제강슬래그 분말과 하지 않은 제강슬래그 분말의 처리 시간에 따른 인농도와 pH의 변화를 나타낸 것이다. pH는 열처리를 하지 않은 분말의 경우에도

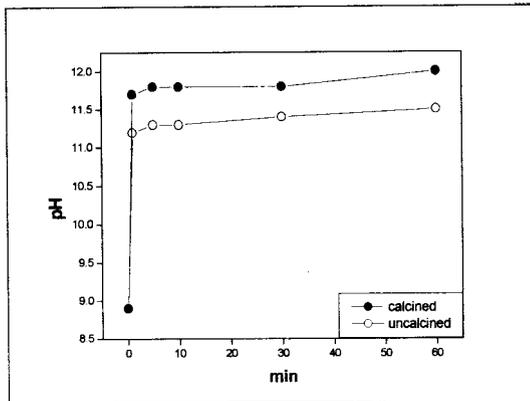


Fig. 16 pH of the artificial wastewater treated with calcined and uncalcined steel making slag powder.

11 이상으로서 과상 제강슬래그보다 높은 것을 볼 수 있다. 이는 분쇄에 의해 과상 제강슬래그 내부에 아직 에이징되지 않은 채 존재하는 성분들이 노출되었기 때문으로 생각된다. 그리고 열처리를 한 경우에 pH가 더욱 상승하였고 인 제거 특성도 향상된 것을 볼 수 있다. 이는 열처리에 의해 free-CaO 성분의 양이 증가하여 물과 반응할 때 생성되는 Ca^{2+} 이온의 농도가 증가하고 용액 중에서 더 많은 양의 인 성분과 반응하여 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (Hydroxyapatite)를 형성하였기 때문으로 생각된다. 또한 pH의 상승으로 인해 Hydroxyapatite의 용해도가 감소하고 Hydroxyapatite 침전물의 안정성이 증가하여 인 제거 특성은 향상되었다고 생각된다. 이와 같은 특성은 제강슬래그의 활용에 유리하게 응용할 수 있을 것으로 생각한다. 조류 세포의 주요 구성성분은 탄소, 수소, 산소, 질소, 인 등이다. 그런데 탄소원은 무기탄소로서 탄산염의 용해나 공기 중의 CO_2 의 용해, 혹은 박테리아와 같은 미생물의 대사 부산물이 이용되며 수소와 산소는 H_2O 에서도 얻을 수 있으므로 탄소, 수소, 산소는 항상 충분히 공급된다고 할 수 있다. 따라서 조류의 증식과 성장을 좌우하는 제한요소는 인과 질소로서 이들의 농도를 낮게 유지하는 것이 근본적인 부영양화 방지대책이라 할 수 있다. 또한 질소가 제한요소로 작용하는 경우는 드문 것으로 알려져 있으며 조류 중에는 대기 중의 질소를 고정할 수 있는 것이 있어서 주로 인의 농도에 의해 조류의 성장 정도가 좌우된다.[14] 따라서 제강슬래그의 탁월한 인 제거 특성을

활용하여 적조 등의 피해를 방지하거나 신속히 치료할 수 있을 것이다. 제강슬래그를 토목용으로 이용하기 위해서는 장기간의 에이징 시간과 넓은 부지가 필요하나 오히려 전로에서 배출되어 에이징되기 전의 제강슬래그를 적절한 형태로 가공할 경우 폐수의 인 제거에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 생각한다.

4. 결 론

제강슬래그를 접촉용 여재로 활용한 순환식 폐수처리 장치를 이용하여 기존의 시설에서 처리된 축산방류수를 재처리한 결과 pH는 제강슬래그의 특성으로 인하여 3정도 상승하였다. 또한 질소와 인의 농도를 효과적으로 낮추었으며 COD와 BOD도 감소하였다.

축산단지의 현장실험 결과 부유물질의 경우 효과적으로 제거되었으며 유입 농도 변화의 충격을 완화하였다. COD와 BOD의 경우 재처리수에서 항상 유입 폐수보다 낮아졌으나 유입수의 농도에 영향을 받았다.

제강슬래그 분말을 720°C 에서 1시간 동안 열처리 한 경우 free-CaO 성분의 증가로 열처리를 하지 않은 경우에 비하여 pH 상승 정도가 더욱 커졌으며 인 제거 특성도 향상되었다.

5. 감 사

본 연구는 포항종합제철(주)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Harry M. Freeman : Industrial Pollution Prevention Handbook, McGraw-Hill Inc.(1995)
2. 정용, 육치상 : 인간과 환경, 지구문화사(1996)
3. 박원훈 : "청정기술의 국내외 개발동향과 한국의 전략", 첨단환경기술, 2(12) pp.2-10(1994)
4. K. S. Doh, K. W. Lee, Y. T. Park, and S. H. Lee

- : "A Study on the Resources Potential of Industrial Waste in Korea", J. of Korea Solid Wastes Engin. Soc., 5(2) pp.145-156(1988)
5. C. I. Lee : "Basic Oxygen Furnace Slag as a Limiting Agent for Paddy and Upland Field Soils", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(1) pp.50-56(1998)
 6. (사)한국자원리사이클링학회 : 리사이클링백서, 문지사(1999)
 7. D. W. Lewis : "Slag Utilization", In Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Pergamon Press, Oxford(1986)
 8. 환경부 : 오수·분뇨 및 축산폐수 처리 통계(1999)
 9. 포항종합제철(주) : 제강슬래그를 활용한 환경개선 자원화 연구(II)(1998)
 10. 광호개발(주) : 제강슬래그 특성을 이용한 오폐수 처리장치 개발(2000)
 11. 김강식 : "돈육수출이 한국 양돈산업에 미친 영향과 금후 대책", 한국산 수출돈육 품질개선 세미나, 1999년 9월 10일, 서울 올림픽파크텔
 12. C. J. Yun, Y. O. Jin and S. C. Park : "The Removal of Phosphorus by Spent Foundry Sand", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 8(3) pp.26-30(1999)
 13. J.H. Hyun, J.H. Jung and I.Y. Nam, "Removal of Ammonia Nitrogen from Synthetic Groundwater by Steel Mill Wastes", J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., 14(7) pp.646-651 (1995)
 14. 류재근 : "오폐수 방류수의 질소·인 배출규제 현황", 첨단환경기술, 3(1) pp.5-9(1995)