

칼슘 沈澱처리에 의한 磷酸廢水 再使用에 관한 研究

金英任 · *金東秀

梨花女子大學校 環境學科

Fundamental Studies on the Calcium Precipitation for the Reuse of Wastewater Containing Phosphate

Young-Im Kim and *Dong-Su Kim

Dept. of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

인산염은 유기물의 성장에 필요한 중요한 영양물질이나 아주 미량이 필요하여 폐수 중의 인산염은 오염물질로 작용하며 수생 생태계에 영향을 미친다. 따라서 고농도의 인산염에 대하여 칼슘을 이용한 침전법을 사용하여 인산염의 제거에 관한 연구를 수행하였으며 폐수의 재이용 방안에 대해 고찰하였다. 인산염의 침전 제거 시 pH 조건은 pH 6에서 pH 12로 고려하였는데, pH 12에서 가장 좋은 효율을 나타내었다. 또한 인산염은 침전반응에 의하여 칼슘을 침전반응 당량비의 0.5배 투입한 경우까지 제거율이 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며 인산염의 잔존량을 0.0027 mM 까지 낮추는 효과를 가져왔다. 불소가 오염물로 존재하는 상황에서 인산염을 제거하기 위한 실험은 pH 및 농도비에 따라 진행되었으며 pH가 증가할수록 인산염의 제거율은 증가하였다. 또한 인산염 : 불소의 농도비가 증가하여도 인산염의 제거율은 크게 영향을 받지 않는 것이 관찰되었다.

주제어 : 인산폐수, 재사용, 칼슘, 침전법, 불소 영향, pH

Abstract

Phosphate is an essential material for the growth of organisms. However, since relatively small amount is required, a large amount of phosphate is abandoned in wastes and wastewater, which contaminate the ecological environment including aquatic system. Purpose of this study is to treat especially high concentrated phosphate wastewater by use of calcium precipitation method. The pH range considered was from 6 to 12 and the maximum removal of phosphate was attained at pH 12. The concentration of phosphate was observed to decrease rapidly until a half amount of calcium ion to its equivalent for the formation of calcium phosphate precipitate was added, which resulted in the decrease of the remaining concentration of phosphate down to 0.0027 mM. The effect of fluoride ion was examined and the concentration ratio between the phosphate and fluoride ion did not have any significant influence on the removal efficiency of phosphate. The effect of pH was also investigated. With the increasing of the pH in solution, the removal rate of phosphate was increased. Also it was investigated that the effect of fluoride on the phosphate removal was not significant.

Key words: Phosphate Wastewater, Reuse, Calcium, Precipitation, Effect of Fluoride, pH

1. 서 론

인 화합물은 수생 유기물의 성장을 돕는 영양물질로 질소와 더불어 수생 생태계에 필수적인 요소이지만 질

소와 인이 필요 이상으로 존재할 때 적조 등의 현상이 발생하여 수생 생태계에 나쁜 영향을 미친다. 그러나 이 원소들이 매우 소량으로 존재할 때 적조는 발생하지 않으며 그 기준은 무기 인의 경우 0.005 mg L^{-1} 혹은 $5 \mu\text{g L}^{-1}$ 이다.¹⁾ 자연수 중에서 인 화합물의 함유량은 계속해서 과량으로 존재해왔으며 지속적인 오염물질로 인

* 2003년 5월 16일 접수, 2003년 6월 30일 수리

* E-mail: dongsu@mm.ewha.ac.kr

식되어 왔다. 인 화합물은 일반적으로 식수 공급 체계에 부식을 방지하는 목적으로 많이 쓰이며 탄산칼슘의 안정화를 위한 연화에 사용되기도 한다. 또한 보일러의 고품을 조절하기 위하여 steam power 공정에서도 넓게 사용되고 세라믹 물질, 촉매, 금속 표면 연마제, 식품의 첨가제 등으로 사용된다.²⁾ 동물의 배설물 또한 다량의 인과 단백질의 물질 대사물이 해리한 물질 등을 함유하고 있다.¹⁾ 현재 우리나라에서는 폐수내의 인 화합물에 대한 기준을 총 인에 대하여 청정지역의 경우 4 mg L^{-1} 이하, 그 외의 지역의 경우 8 mg L^{-1} 이하로 지정하고 있다. 한편, 가까운 미래에 좋은 품질의 인산염 및 그 화합물들이 고갈될 것이라고 보고³⁾되고 있어서 인 화합물의 회수에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

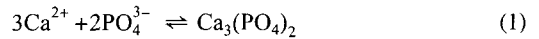
폐수에서 인 화합물을 제거하기 위한 연구 중 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법은 화학적 응집 및 침전과 생물학적 방법이다.^{4,5)} 화학적 침전법에서 주로 사용되는 화학약품은 금속염과 석회(lime)가 있으며 일반적인 금속염으로 ferric chloride와 aluminum sulfate(alum)가 사용된다.^{6,7)} 최근에는 일반적인 화학적 침전법과 생물학적인 방법 이외에 다양한 흡착제의 개발과 이온 교환을 이용한 인 제거 등에 관한 연구도 진행되고 있다.^{3,8-10)}

그리고 인산염을 주 구성 물질로 가지는 광물을 채광하여 인을 추출하는 과정에서 불소가 함께 추출되어 도량이 지속적으로 오염되는 경우가 있다. 인산염 비료에서 불소의 함유량이 비료 총량의 4% (2~4 kg) 정도에 달하며 도양으로 불소 및 인산염이 유입되는 중요한 공급원이 된다.¹¹⁾ 그리고 시멘트나 시멘트의 원료로 사용되는 인산염 석고 등이 폐기될 때 인산염과 함께 불소가 방출되는 경우가 발생한다.¹²⁾ 그러나 두 물질이 혼합된 상황에서의 연구는 아직 미미한 상황이며 현재까지 진행된 불소와 인산염 단독 제거에 관한 연구들도 주로 저농도의 범위에서 수행되었으므로 본 연구에서는 폐수 처리의 관점에서 고농도의 인산염에 대한 제거효율을 검토하고자 하였다. 또한 인산염과 불소가 함께 존재할 경우에 대한 연구를 진행하였으며, pH 및 농도 등을 변수로 적용하여 인산염을 제거하기 위한 기본적인 조건과 혼합물에서의 제거효율을 검토하여 폐수의 재사용이 용이한 환경을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 일원계 및 이원계에서 인산의 침전 반응

인산염을 함유한 용액은 sodium phosphate ($\text{Na}_3(\text{PO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 순도 98% 이상, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)를 사용하여 20 mM을 조제하였다. pH에 따른 제거효율을 파악하기 위하여 pH 6~ pH 12의 영역에서 실험하였고, 인산염 몰 비에 따른 제거 효율을 검토하기 위하여 1~20 mM에 따른 실험을 진행하였다. 인산염과 칼슘의 반응은 식 (1)을 따른다고 가정하여 칼슘의 첨가량을 계산하였다.



혼합용액에서 인산염의 제거율을 검토하기 위하여 불소 및 인산염이 함께 존재하는 상황에서 각각의 분리 효율에 대하여 조사하였다. 불소 및 인산염은 sodium fluoride와 sodium phosphate를 사용하였으며, 10 mM, 20 mM을 각각의 기준농도로 설정하였다. 혼합용액 내에서 pH에 따른 불소 및 인산염의 제거 효율 및 각 원소들이 미치는 영향에 대해 판단하기 위하여 두 원소 모두 효율적으로 제거되는 약산성 이상의 pH에 대해서 실험하였다. 불소 및 인산염 모두 칼슘과 반응하는 음이온으로서 경쟁관계에 있으므로 이들의 경쟁관계가 서로에게 어떤 영향을 미치는지를 파악하기 위하여 $\text{F}^-:\text{PO}_4^{3-}$ 의 몰 농도비가 10:5, 10:10, 10:20, 10:40의 경우에 대하여 실험하였다.

2.2. 분석

인산염의 침전 반응이 끝난 후 침전물을 여과한 후 XRD를 이용하여 결정학적 성상을 조사하였다. 용액 속의 인산염의 농도는 ascorbic acid method를 이용하였으며 880 nm에서 UV/VIS spectrophotometer(JASCO V-550, Japan)로 측정하였다.¹³⁾

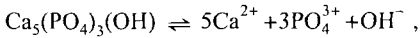
3. 결과 및 고찰

일반적인 산업 폐수에도 인은 기준농도 이상으로 존재하며 고농도로 존재할 때의 제거에 대한 연구가 필요하다고 판단된다. 본 실험에서는 인산의 농도를 20 mM로 하여 pH 및 농도에 대한 영향을 살펴보고, 침전물의 성상 분석을 수행하였다. 또한 혼합물이 존재할 경우의 상황을 조사하기 위하여 불소를 첨가한 상황에서 제거율을 조사하였다.

3.1. 인산 단독으로 존재할 때 제거 효율

칼슘을 이용하여 인 화합물을 처리할 때 일반적으로 식

(1)과 식 (2)의 두 가지 반응이 일어나는 것으로서,^{14,15} 식 (1)을 고려하여 칼슘의 필요 물을 계산하면 용액 속에 존재하는 인산염의 몰 농도의 1.5배가 필요하다. 그리고 식 (2)의 경우 또한 약 1.7 배의 칼슘이 필요하게 된다. 따라서 두 반응 모두 인산염의 제거에 필요한 칼슘의 양은 비슷하므로 식 (1)을 고려하여 칼슘의 필요 물을 계산하여 실험을 수행하였다.



$$K_{sp} = 10^{-55.9} \quad (2)$$

Fig. 1은 pH에 따른 인산염의 제거에 관한 그래프이다. pH가 증가할수록 인산염의 제거율이 증가하였다. pH 6에서는 거의 제거되지 않다가 pH가 증가할수록 제거되는 양이 많아지는 것이 관찰되었다. 그리고 pH 12에서 인산염의 제거율은 약 96%로 조사되었다. 인산염의 pH에 따른 존재형태를 살펴보면 강염기의 영역에서 인산염의 존재형태는 PO_4^{3-} 이고, 약산 및 약염기의 pH에서는 H_2PO_4^- 및 HPO_4^{2-} 이다. 따라서 중성 및 약염기의 영역에서 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 혹은 CaHPO_4 의 불용성 화합물로 제거된다면 적은 양의 칼슘을 첨가하여 높은 효율을 기대할 수 있을 것으로 예상되나 본 실험에서의 반응은 pH가 증가할수록 인산염의 제거 효율 또한 계속적으로 증가하여 최종적으로 PO_4^{3-} 의 형태로 제거되

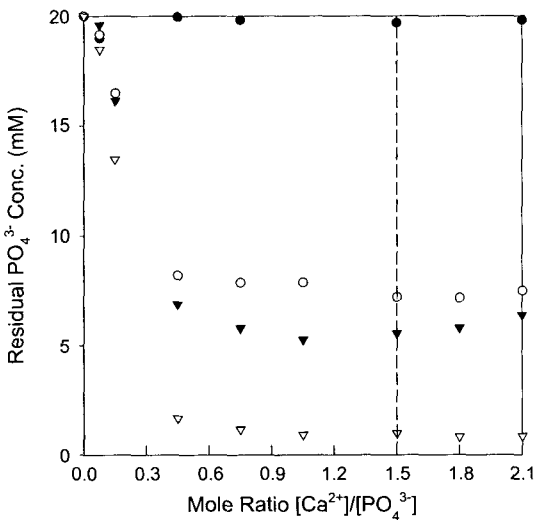


Fig. 1. Variation in the remaining concentration of phosphate depending on the initial pH: ● pH 6, ○ pH 8, ▼ pH 10, ▽ pH 12 (initial concentration of phosphate, 20 mM; temperature, 25°C).

었다고 판단하였다.

인산염의 제거 그래프는 칼슘의 첨가량에 따라 비례적으로 감소하지 않고 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ 의 비가 0.5인 시점까지 급격히 감소하여 일정한 수준을 유지하는 것이 관찰되었다. 이것은 공침(Coprecipitation) 혹은 흡착에 의한 결과로 판단된다. 일반적으로 공침은 침전의 메카니즘을 파악하는데 중요한 요소로서 하나의 물질에 다른 물질이 흡착하면서 일어날 수도 있고, 원래의 격자 구조 내에 있는 미세한 구성물질(Microcomponent)이 고체 물질로 형성되면서 일어날 수 있다.¹⁶ 칼슘을 다량 함유한 슬래그를 이용하여 인산염을 흡착 제거한 연

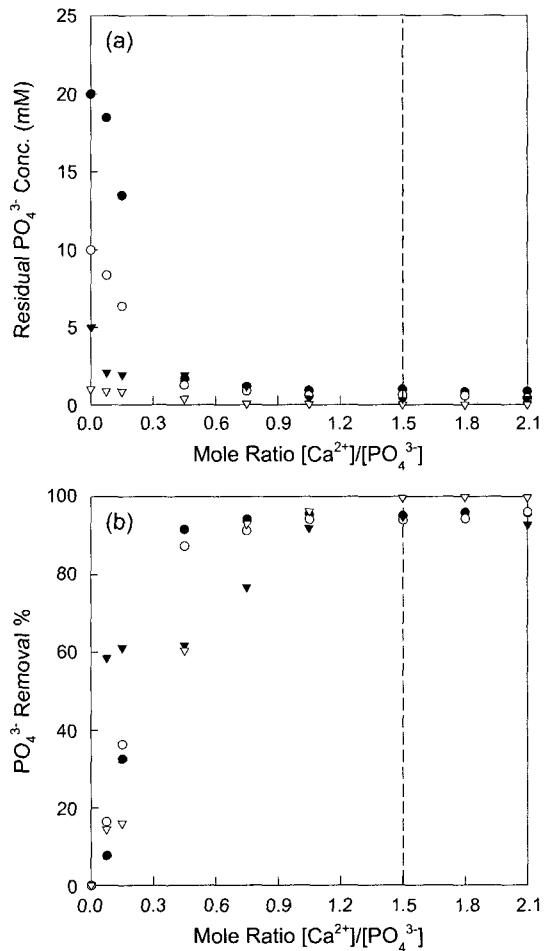


Fig. 2. Change in the remaining concentration of phosphate (a) and its % presentation (b) depending on its initial concentration: ● 20 mM, ○ 10 mM, ▼ 5 mM, ▽ 1 mM (initial pH of phosphate, 12; temperature, 25°C).

구에 의하면 칼슘과 인산염의 제거는 물리적인 흡착보다 화학적흡착(Chemisorption)이 더 중요한 요소로 작용하며 결과적으로 슬래그 표면에서 Ca-P 침전이 형성되며 흡착이 일어난다고 보고되어있다.⁸⁾ 따라서 본 실험에서 칼슘과 인이 침전물을 형성함과 동시에 표면 흡착과 관련된 침전으로 인하여 제거율이 급격히 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 2(a)는 인산염의 농도 변화에 따른 그래프이다. 칼슘의 첨가량은 물 비에 따라 계산하였다. 20 mM, 10 mM의 경우 농도비에 따른 그래프 역시 $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}]$ 물 비 0.5 지점에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 앞서 말한 표면 흡착에 의한 효과로 판단된다. 1 mM, 5 mM의 경우 고농도에 비하여 상대적으로 물 비에 따라 비례적으로 감소하는 양상을 보이며 이것은 인산염이 낮은 농도로 존재하므로 침전되는 양 또한 적어서 공침의 효과가 크게 나타나지 않은 것으로 사료된다. 1 mM의 낮은 농도에 대해서도 잔존량이 0.0027 mM까지 감소하였는데 (Fig. 2(b)) 이것은 인산염 인의 용해도적(식 2)을 이용하여 25°C에서 인산염의 물 용해도를 구하였을 때 5.28×10^{-7} mM의 매우 낮은 값을 나타내는 것과 일치하는 결과이다.

실제 폐수처리 공정에서 인산염을 제거하기 위하여 사용되는 침전제는 주로 석회($Ca(OH)_2$)이다. 본 실험에서 사용한 것은 순수한 칼슘의 영향만을 파악하기 위하여 첨가하는 시약의 경우 음이온을 NO_3^- 로 통일하여

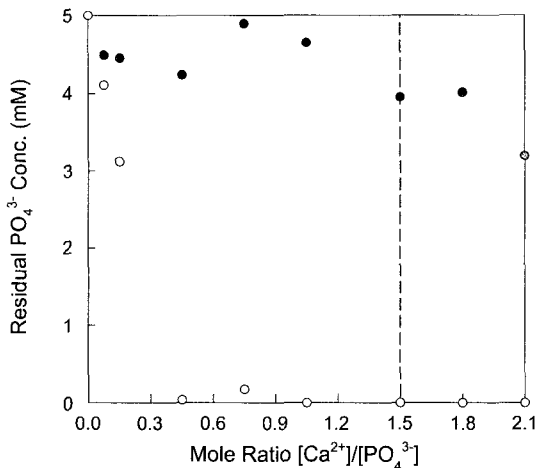


Fig. 3. Change in the remaining concentration of phosphate depending on kind of calcium-containing electrolyte: ● $Ca(OH)_2$, ○ $Ca(NO_3)_2$ (initial concentration of phosphate, 5 mM; initial pH of phosphate, 12; temperature, 25°C).

사용하였으며 칼슘 침전제 역시 $Ca(NO_3)_2$ 를 사용하였다. 따라서 침전제로 사용한 물질의 음이온에 의하여 침전반응이 달라질 수 있으므로 두 침전제를 이용하여 침전반응을 수행하여 반응 몰비에 따른 침전반응의 진행과 침전물의 성상을 확인하였다. Fig. 3은 칼슘 침전제로 사용한 시약의 종류에 따른 결과이다. 실험에서 사용한 인산염 용액은 5 mM이며 첨가한 칼슘은 반응 부피 100 mL에 대하여 1 mL 이하로 조절하였다.

인산염의 제거를 위하여 칼슘과 반응시킬 때 형성될 수 있는 불용성의 물질로 알려진 화합물은 $Ca_3(PO_4)_2$ 와 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 두 종류이며 침전물의 확인 및 초기에 가정한 반응식을 확인하기 위하여 침전물의 성상을 파악하였다. Fig. 4에 나타난 것은 일반적으로 사용되는

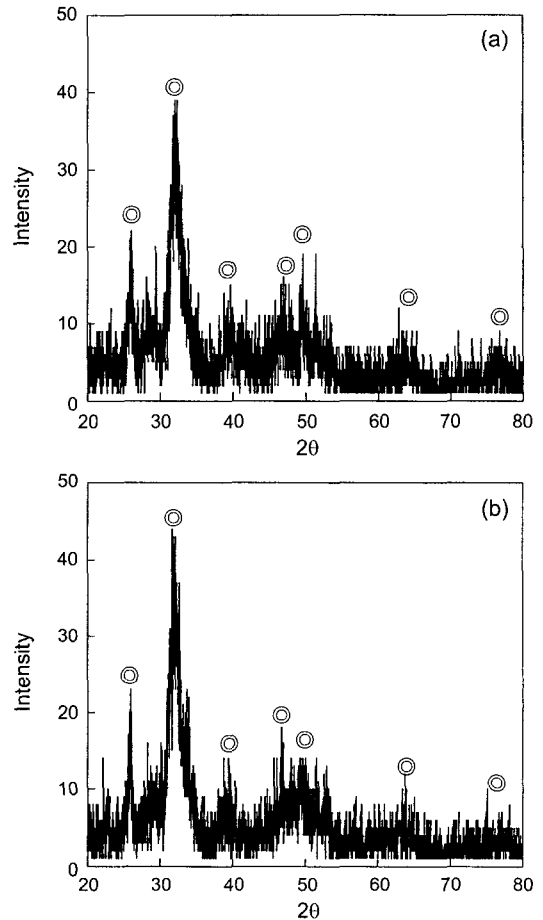


Fig. 4. XRD patterns of precipitates for different precipitating agent: (a) $Ca(NO_3)_2$, (b) $Ca(OH)_2$; ◎ $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (power, 5 kW; scanning speed, 10 degree/min; X-ray source, 1.54056 Å Cu).

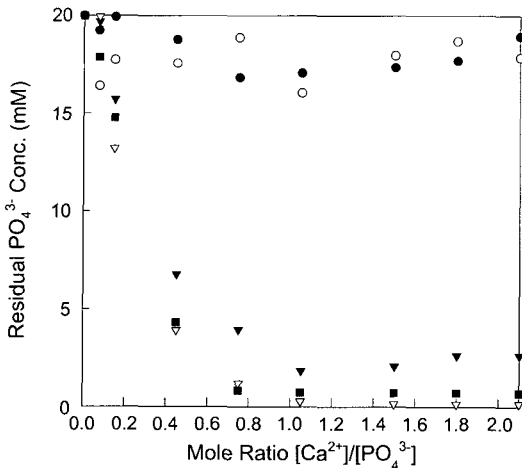


Fig. 5. Change in the remaining concentration of phosphate depending on the initial pH: ● pH 4, ○ pH 6, ▼ pH 8, ▽ pH 10, ■ pH 12 (initial concentration of fluoride and phosphate, 10 and 20 mM; temperature 25°C).

석회와 이번 실험에서 사용한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 에 의한 침전에 대한 분석 결과이다. 두 그래프 모두 같은 물질인 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 에 대한 특성 피크인 것으로 나타났다. 일반적으로 수산화파타이트는 적절하게 주어진 물리·화학적 환경 속에서 생성될 수 있는 다양한 화합물 중 열적으로 가장 안정한 형태라고 알려져 있다.^{17,18)} 결과적으로 인산염과 칼슘의 반응으로 생기는 침전물이 수산화파타이트인 것을 확인하였으며, 관련 반응식은 식 (2)임을 확인하였다.

3.2. 이원계 혼합물에서 인산의 제거율

환경으로 배출되는 실제 폐수는 그 구성 성분이 다양하여 각 물질들을 제거하기 위하여 단독 규모로 연구된 방법들이 적용될 때 제거 효율이 감소되기도 한다. 따라서, 불소 및 인산염이 함께 존재할 경우에 대한 효율 실험을 수행하였다. 인산염의 단독 존재시 제거율에 큰 영향을 미치는 요소로 pH가 알려져 있으며^{8,19)} 본 실험에서 역시 단독으로 존재할 때 pH에 따른 제거율의 차이가 큰 것으로 나타났다. Fig. 5는 불소와 인산염이 함께 존재하는 상황에서 pH가 미치는 영향에 대한 그래프이다. 인산염은 단독으로 제거할 때 pH 6에서 제거율이 0.09%였던 것과 비교하면 소량이 제거되는 것을 관찰되었다. 그리고 적용한 pH 범위에서는 pH 6의 경우 뿐만 아니라 모든 경우에서 단독 존재시의 제거율보다 다소 높은 제거율을 나타내었다. 이것은 칼슘과 인

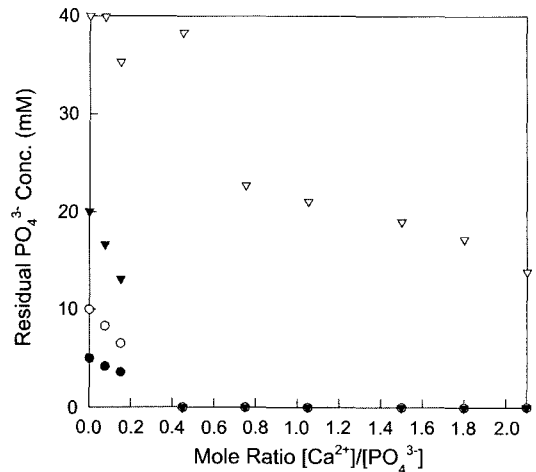


Fig. 6. Variation in the remaining concentration of phosphate depending on the concentration ratio of $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{F}^-]$; ● 5:10, ○ 10:10, ▼ 20:10, ▽ 40:10 (initial pH of fluoride and phosphate, 10 mM; temperature, 25°C).

산염의 침전반응에 의한 제거와 더불어 두 물질과 칼슘이 반응하여 생성된 플루오르아파타이트 침전물의 표면에 흡착되는 결과라고 사료된다.⁸⁾

두 물질이 혼합되어 있는 폐수에서 두 물질의 농도비가 제거율에 미치는 변화에 대하여 고찰하였다. Fig. 6은 인산염의 농도를 5, 10, 20, 40 mM로 변화시키면서 두 오염물질의 제거율에 관하여 살펴본 그래프이다. 인산염의 농도가 5, 10, 20 mM로 존재할 때는 단독일 때와 유사한 비율로 제거되는 것으로 조사되었다. 그러나 인산염의 농도가 40 mM이 되면 칼슘의 첨가량이 과량임에도 불구하고 인산염의 제거율이 약 70%에 그치는 것으로 조사되었다. 이에 대한 원인은 현재로서는 명확치 않으며 추후 이에 대한 심도있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 실험에서 침전 반응을 이용하여 환경으로 방출되는 인산염의 처리에 관한 연구를 다양한 변수를 적용하여 진행하였다. 결과적으로 폐수에서 인산염의 제거가 용이한 것으로 판단되며 폐수의 재사용이 가능할 것으로 사료된다. 실험을 통하여 조사한 주요 연구결과는 다음과 같다:

1. 인산염이 단독으로 존재할 경우 pH에 대해 영향을 받아 pH 6일 때 제거율이 0.09%였으나 pH 12일

때 100%에 가까운 제거율을 나타내었다. 또한 침전물질의 표면흡착에 의하여 칼슘을 반응 몰비의 0.5배를 투입한 시점까지 급격히 제거되는 것으로 조사되었다.

2. 인산염의 농도가 증가할수록 칼슘과 인산염의 침전 반응의 변화를 살펴보기 위한 실험에서 농도가 증가하여도 칼슘의 첨가량에 따라 정량적으로 반응함을 확인하였다.

3. 불소가 함께 존재할 때 침전물질의 표면 흡착으로 인하여 인산염의 제거율은 단독 실험과 비교시 다소 증가하였다.

4. 불소의 농도를 고정시키고 인산염의 농도를 증가시킨 실험에서 인산염이 5, 10, 20 mM일 때는 최종 제거율이 100%에 가까웠으나 40 mM이 존재할 때 70%에 그치는 것으로 조사되었다.

참고문헌

- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G. G., 1994: *Chemistry for environmental engineering*, 4th ed., pp. 596-601, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Onoda, H., Nariyai, H., Maki, H., and Motooka, I., 2002: *Syntheses of various rare earth phosphates from some rare earth compounds*, Materials Chemistry and Physics, **73**, pp. 19-23.
- Khadhraoui, M., Watanabe, T., and Kuroda, M., 2002: *The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity*, Water Res., **36**, pp. 3711-3718.
- Carrera, J., Sarra, M., Lafuente, F. J., and Vincent, T., 2001: *Effect of different operational parameters in the enhanced biological phosphorus removal process: experimental design and results*, Environmental Technology., **22**, pp. 1439-1446.
- Meijer, S. C. F., Loosdrecht, M. C. M. V., and Heijnen, J. J., 2001: *Metabolic modelling of full-scale biological nitrogen and phosphorus removing WWTPs*, Wat. Res., **35**, pp. 2711-2723.
- Fytianos, K., Voudrias, E., and Raikos, N., 1998: *Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron*, Environmental Pollution, **101**, pp. 123-130.
- Huang, S. H., and Chiswell, B., 2000: *Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge*, Water Sci. Tech., **44**, pp. 295-300.
- Agyei, A. M., Strydom, C. A., and Potgieter, J. H., 2002: *The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary portland cement and related blends*, Cement and Concrete Res., **32**, pp. 1889-1897.
- Seida, Y., and Nakano, Y., 2002: *Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron*, Water Res., **36**, pp. 1306-1312.
- Zhao D., and Sengupta A. K., 1998: *Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers*, Water Res., **32**(5), pp. 1613-1625.
- Loganathan, P., Hedley, M. J., Wallace, G. C., and Roberts, A. H. C., 2001: *Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilisers*, Environmental Pollution, **115**, pp. 275-282.
- Singh, M., 2002: *Treating waste phosphogypsum for cement an plaster manufacture*, Cement and Concrete Res., **32**, pp. 1033-1038.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., and Trussell, R. R., 1976: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., pp. 84-93, pp. 166-181, American Public Health Association.
- Tchobanoglous, G., and Burton, F. L., 1991: *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal, Reuse*, 3th ed., pp. 220-221, pp. 301-314, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Ramalho, R. S., 1983: *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 2nd ed., pp. 534-537 Academic press, Inc., London.
- Walton, A. G., 1967: *The Formation and Properties of Precipitates*, pp. 1-19, pp. 26-31, pp. 79-112, Interscience publishers, New York.
- Koutsoukos, P., Amjad, Z., Tomson, M. B., and Nancollas, G. H., 1980: *Crystallization of calcium phosphates. A constant composition study*, Journal of ACS, **102**, pp. 1553-1557.
- Kemenade, V. M. J. J. M., and Bruyn, D. P. L., 1987: *A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions*, Journal of Colloid and Interface Science., **118**, pp. 564-585.
- Raichur, A. M., and Basu, M. J., 2001: *Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides*, Separation and Purification Tech., **24**, pp. 121-127.

金 英 任

- 현재 이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과 석사 재학중
- 본 학회지 제11권2호 참조

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수
- 본 학회지 제10권3호 참조