

완전혼합형 정석탈인반응조에서 미분말 전로슬레그를 이용한 고농도 인의 회수

김응호 · 임수빈[†] · 정호찬^{*} · 이억재^{**} · 조진규^{***}

홍익대학교 건설도시공학부

^{*}(주) 코레드

^{**}(주) 태영

^{***}김포대학 환경시스템과

Recovery of High Concentrated Phosphates using Powdered Converter Slag in Completely Mixed Phosphorus Crystallization Reactor

Eung-Ho Kim · Soo-Bin Yim[†] · Ho-Chan Jung^{*} · Eok-Jae Lee^{**} · Jin-Kyu Cho^{***}

School of Urban and Civil Engineering, Hongik University

^{}Kored Corporation*

*^{**}TaeYoung Corporation*

*^{***}Department of Environmental System, Kimpo College*

(Received 5 October 2004, Accepted 8 November 2004)

Abstract : A phosphate recovery system from artificial wastewater was developed using a completely mixed phosphorus crystallization reactor, in which powdered converter slag was used as a seeding crystal. In preliminary test, the optimal pH range for meta-stable hydroxyapatite crystallization for high phosphorus concentration was observed to be 6.0 to 7.0, which was different from the conventionally known pH range (8.0~9.5) for effective crystallization in relatively low phosphorus concentration less than 5 mg/L. The average phosphorus removal efficiency in a lab-scaled completely mixed crystallization system for artificial wastewater with about 100 mg/L of average PO₄-P concentration was shown to be 60.9% for 40 days of lapsed time. XRD analysis exhibited that crystalline of hydroxyapatite formed on the surface of seed crystal, which was also observed in SEM analysis. In EDS mapping analysis, composition mole ratio (=Ca/P) of the crystalline was found to be 1.78, indicating the crystalline on the surface of seed crystal is likely to be hydroxyapatite. Particle size distribution analysis showed that average size of seed crystal increased from 28μm up to 50μm, suggesting that phosphorus recycling from wastewater with high phosphorus concentration can be successfully obtained by using the phosphorus crystallization recovery system.

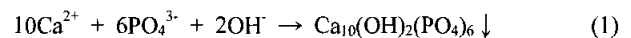
keywords : Powdered converter slag, Phosphate recovery, Phosphorus crystallization process, Seeding material, Hydroxyapatite crystallization

1. 서론

19세기 중엽부터 시작된 인산비료의 개발과 함께 인간사회에 필요한 인성분을 포함한 물질의 생산과 소비가 증대함으로 인하여 인의 수요가 급격히 늘어나게 되었다. 지구상의 인자원의 대표적인 형태인 인광석은 향후 약 100년간 사용할 수 있는 잔류량이 남아 있는 것으로 추정되는데, 이러한 매장량은 현재 산업의 중·단기적인 수요량으로 볼 때 부족을 초래할 염려는 없지만, 근래 채광되고 있는 인광석의 인 함유율이 약 20%에도 미치지 못할 정도로 인광석의 질이 저하되어 있는 점을 감안하면 인 자원의 고갈이 가까운 미래에 큰 문제로 대두될 수도 있는 실정에 있다(Steen, 1998; Driver, 1998). 이와 같은 인자원의 고갈문제에 대한 대책을 마련하기 위하여 많은 연구자들이 인의

회수 및 자원화 기술에 대하여 관심을 가지고 다양한 연구들을 진행시켜 왔지만 현재까지 뚜렷한 효과를 보이는 기술은 아직 개발되어 있지 않은 현실에 있다.

최근 하·폐수로부터의 인제거에 매우 큰 성과를 거둔 정석탈인법이 인의 회수에도 효과적으로 응용될 수 있는 기술이라는 점 때문에 크게 주목받고 있다. 특히 인산칼슘법의 정석탈인법은 액중의 인산이온과 Ca이온 및 수산이온의 반응에 의해 생성되는 Hydroxyapatite (이하 HAp) [Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆]의 정석현상을 이용한 것으로, 정석탈인반응의 화학양론식은 식 (1)과 같다.



식 (1)과 같은 정석탈인반응을 이용한 인회수의 원리는 다음과 같다. 우선 일정한 농도로 유입되는 인을 함유하고 있는 하·폐수를 원수로 하고 적정 pH와 Ca농도의 조건하

[†] To whom correspondence should be addressed.
ysb9643@hotmail.com

에서 정석재를 반응조에 투입시키고 연속식 혹은 회분식으로 일정기간 운전시키면, 그 과정에서 수중의 인이 정석재의 표면에 HAp 형태로 석출되면서 정석입자는 점차 성장하게 되며, 일정크기 이상으로 성장한 정석입자는 장외로 반출하여 회수하고 다시 새로운 정석재를 교체 투입하여 운전하는 것을 반복함으로써 하·폐수중의 인을 회수할 수 있게 된다. 이러한 원리에 입각하여, 최근에 몇몇 연구자들은 정석탈인법이 인의 회수 및 자원화 기술에도 성공적으로 응용될 수 있음을 시사하는 연구를 발표하였다(Seckler et al., 1996a, 1996b; Donnert et al., 1999). Seckler 등(1996a, 1996b)은 유동상에서 모래를 정석재로 한 정석탈인 반응을 통하여 인의 제거 및 회수에 관한 기초연구를 수행하였고 Donnert 등(1999)은 20 mg/L 이상의 비교적 고농도의 인을 대상으로 calcite를 정석재로 하여 실험한 결과 만족할 만한 인 제거 및 인 회수율을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 이외에도 일본과 네덜란드를 중심으로 한 몇몇 회사들이 실증규모이상의 정석탈인반응조를 이용하여 고농도 인의 회수에 적용시켜 본 결과 만족할 만한 성과를 거두었다는 사실도 보고되고 있다(Driver, 1998).

하지만, 이러한 정석탈인법의 잠재성에도 불구하고 국내에서는 아직 이에 대한 연구가 미비한 실정에 있다. 물론, 임 등(Yim et al., 2004; 김 등, 1995, 1997)이 전로슬래그를 정석재로 이용할 경우 매우 만족할 만한 인 제거 성과를 얻을 수 있다는 연구결과를 발표하는 등, 전로슬래그를 이용한 정석탈인법에 대한 연구가 국내에서도 활발히 진행되어 왔지만 정석탈인법을 인의 회수기술로 적용한 사례가 전무한 실정에 있다. 더욱이 이와 관련된 기술은 아직 외국에서도 개발되어 있지 않은 상황에 있다. 따라서 본 연구에서는 제철소의 많은 종류의 부산물 중에 정석탈인법에 가장 큰 효율성을 보이고 있는 제강전로슬래그를 seeding material로 사용하여 고농도 인이 함유되어 있는 인공적인 하·폐수로부터 완전혼합형 정석탈인반응조를 사용하여 인을 회수할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

한편 정석탈인반응에 큰 영향을 주는 인자중의 하나인 pH는 기존의 자료에 의하면 효율적인 정석탈인반응은 pH 8.0~9.0에서 이루어진다고 보고되고(Yim et al., 2004; 김 등, 1995) 있으나 이 값은 인농도가 10 mg/L 이하일 경우이기 때문에 본 연구에서 처리대상으로 하는 약 100 mg/L의 고농도 인공하수를 대상으로 할 경우에는 준안정구역을 이루는 적정 pH구간이 변할 것으로 예상된다. 따라서 고농도의 인농도에 대한 최적의 pH 전처리 조건을 알아내기 위하여 고농도 인에 대한 HAp의 과용해도곡선과 용해도곡선에 대한 예비실험도 본 연구에서 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

완전혼합형 정석탈인반응조를 이용한 인 회수 시스템의 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 정석탈인반응조의 재질은 아크릴을 사용하였으며 전체용적 9 L, 침전용량은 2 L로 제

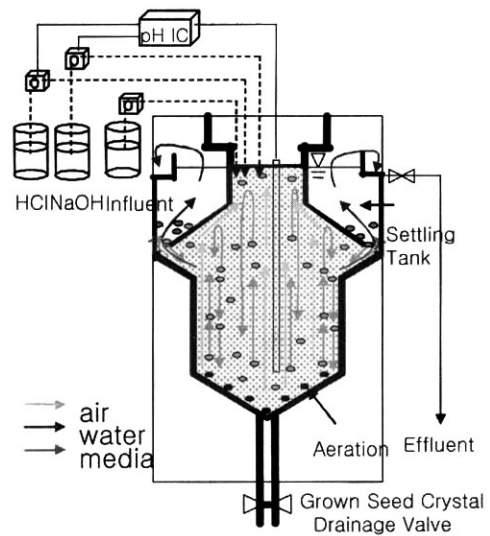


Fig. 1. Schematic diagram of a lab-scaled phosphorus crystallization recovery system.

작하였다. 완전혼합형 정석탈인반응조는 크게 반응부, 저장부, 상향류식 침전부로 나뉘어져 있으며 반응부에서는 미분말 제강전로슬래그가 조내에서 완전 혼합되도록 하고 하부에 있는 저장구간에서는 성장한 정석입자가 용이하게 고액 분리될 수 있도록 하며 상향류식 침전부에서는 반응조 상단으로 유통되는 미세한 정석입자를 침전시켜 재차 혼합부로 투입될 수 있도록 설계하였다. 반응부와 저장부의 경계 지역에 설치된 포기장치에 의하여 산기되는 공기는 반응부에서 정석입자가 유입 인공하수와 완전혼합하여 반응하도록 하였다. 일정한 크기로 성장한 정석입자는 하부에 설치된 밸브를 통하여 인발하고 새로운 정석재를 주입하여 연속적인 정석탈인반응이 가능하도록 설계하였다. 반응조내의 pH는 pH 자동제어 감지기(pHIC)를 이용하여 최적의 pH 범위로 자동 조정함으로써 효율적인 정석반응을 유도하였으며 적절한 Ca농도를 유지할 수 있도록 외부에서 Ca를 정량주입펌프로 연속적으로 주입시켜 주었다.

2.2. 실험재료

본 연구에서 사용한 미분말 제강전로슬래그(이하 전로슬래그)는 P제철소에서 발생한 것을 사용하였으며, 실험에서는 모든 경우에서 #200체를 통과한 전로슬래그를 사용하였다. 전로슬래그의 성분조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of converter slag used as seed crystal material

Components	CaO	FeSO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃
Content (%)	42.9	20.7	10.9	1.5	7.2	0.1

본 연구에서 반응조로 유입되는 고농도 인을 함유하고 있는 유입원수는 증류수에 KH₂PO₄시약을 용해시켜 제조한 고농도 합성인하수를 이용하였다. pH 조절은 1N HCl과 1N NaOH 용액을 사용하였다.

2.3. 실험 및 분석방법

고농도의 인에 대한 최적의 pH 전처리 조건을 알아내기 위한 예비실험은 고농도 인에 대한 HAp의 과용해도곡선과 용해도곡선에 대한 회분식 실험을 통하여 수행하였다. 우선 과용해도 곡선을 구하는 실험은 초기 인농도를 15, 50, 120, 250, 500 mg/L로 하고, Ca 농도는 인농도의 2배에 해당하는 양을 일정하게 회분식 반응조인 삼각플라스크(500 ml)에 투입하였다. pH의 변화에 따른 인농도의 변화를 측정할 때, 인농도의 급격한 변화가 있는 구간은 좀 더 세밀하게 pH 구간을 나누어서 보다 정확한 HAp의 과용해도곡선을 구하였다. 또한 HAp의 용해도곡선 결정 실험은 인농도 10, 50, 100, 240, 500 mg/L 의 용액을 포함하고 있는 각각의 회분식 반응조에 pH구역을 2에서 10까지 세밀하게 나누어 조정후, 초기 수산화이온과 Ca이온이 완전히 용출된 전로슬래그를 따로 준비하여 1%(W/V) 농도로 반응조에 투입하여 인농도의 변화를 측정하였다.

인의 제거 및 회수실험은 완전혼합형 정석탈인반응조 내로 고농도 인을 함유하고 있는 인공하수를 연속적으로 주입하면서 실시하였다. 본 연구에서 초기의 회분식 운전에서는 전로슬래그에서 급속도로 용출되어 나오는 고농도의 칼슘과 OH를 소비시켰으며 이후 외부에서 인과 Ca를 주입하여 인위적으로 HAp를 형성시켜 정석입자를 성장케 함으로써 연속운전시 정석입자가 overflow되는 현상을 방지하였다. 초기의 회분식 운전을 마친 후 연속식 완전혼합형 정석탈인반응조에서 인공인하수를 대상으로 Ca농도와 pH를 조정하면서 본격적인 연속운전을 수행하였다. 준안정구역 pH영역은 pHIC를 이용하여 자동으로 조정하였으며 일정한 Ca농도를 유지할 수 있도록 외부에서 Ca를 연속적으로 주입시켜 주었다. 연속식 완전혼합형 정석탈인반응조에 투입된 전로슬래그의 투입량은 1%(W/V)을 주입하였다.

실험은 인공하수를 대상으로 40일간의 운전기간동안 실시되었다. 인공하수의 평균 인 유입농도는 약 100 mg/L이었으며 주입된 Ca이온의 농도는 화학양론식에 의거하여 주입된 인농도의 약 2배를 주입하였다. 반응조의 수리학적 체류시간은 2시간이었으며 수질분석은 pH, Ca²⁺, PO₄-P, MLSS 항목에 대하여 분석하였고, 정석입자의 물리화학적 성상의 변화를 알아보기 위하여 XRD(X-ray Diffraction), SEM(Scanning Electron Microscope), EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 실시하였으며 정석입자의 입경크기의 변화를 위하여 PSD(Particle Size Distribution) 분석도 함께 실시하였다. 채취된 시료는 Standard Methods(1998)와 수질오염공정시험법(1999)에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고농도 인에 대한 최적의 pH 영역

고농도의 인에 대한 최적의 pH 전처리 조건을 알아내기 위하여 본 연구에서는 회분식실험으로 고농도 인에 대한 HAp의 용해도 및 과용해도곡선의 경계 pH를 구하였다. 회

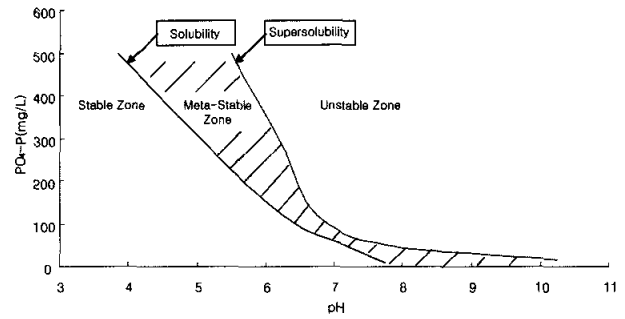


Fig. 2. Solubility and supersolubility curves of hydroxyapatite according to phosphorus concentration.

분식실험을 통하여 얻어진 정석탈인 준안정구역은 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 고농도 인용액일 경우 불안정구역과 준안정구역을 나누는 과용해도곡선은 인농도가 높아짐에 따라 경계 pH는 낮아지는 경향을 보이고 있으며 또한 인농도가 낮아짐에 따라서 준안정구역의 경계는 좁아지는 것으로 나타났다. 본 연구에서 대상으로 하고 있는 인공하수의 평균 인농도 100 mg/L의 구간에서의 적정 pH는 약 6.0~7.0 사이에 존재하고 있었으며 이는 기존의 적정구간인 pH 8.0~9.0과는 현격한 차이가 있음을 알 수 있었다. 효율적인 정석탈인반응을 유도하기 위해서는 적절한 정석탈인 준안정구역의 pH구간에 대한 자료는 매우 중요하므로 Fig. 2에 나타난 HAp의 용해도 및 과용해도 곡선은 고농도 인을 대상으로 하는 정석탈인반응의 유용한 기초자료가 될 수 있을 것이다.

3.2. 정석탈인반응을 이용한 인회수 실험

3.2.1. pH의 변화

정석탈인반응조에서의 조정 pH는 예비실험을 통하여 인농도가 100 mg/L일 때를 기준으로 하여야 하나, 실제실험에서는 불안정구역으로 넘어가는 것을 방지하기 위하여 초기에는 적정 pH보다 조금 낮은 pH로 조정하여 운전하였으며, 경과일수가 20일이 지난 후에는 pH를 HAp 과용해도곡선에 근접한 영역으로 조정하여 실험하였다. Fig. 3은 경과일수에 따른 정석탈인반응조에서의 유입, 유출 pH 변화를 나타낸 그래프이다. 유출수의 pH는 큰 변동없이 비교적 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있었다.

3.2.2. Ca이온농도

Ca이온의 주입농도는 HAp의 화학양론식에 의거하여 유입되는 PO₄-P농도의 약 2배에 해당하는 농도로 주입하였다. 경과일수에 따른 Ca이온농도의 변화를 나타낸 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Ca이온농도의 경우, 초기에 전로슬래그에서 Ca이온을 용출시켰기 때문에 유출 Ca이온의 농도는 크게 변화하지 않고 일정한 양상을 보이고 있었다.

3.2.3. 인제거 효율과 인제거 특성

정석탈인반응조로 유입되는 PO₄-P 농도는 100 mg/L를 목표로 조정하여 유입시켰으며, 실제 정석탈인반응조로 유입

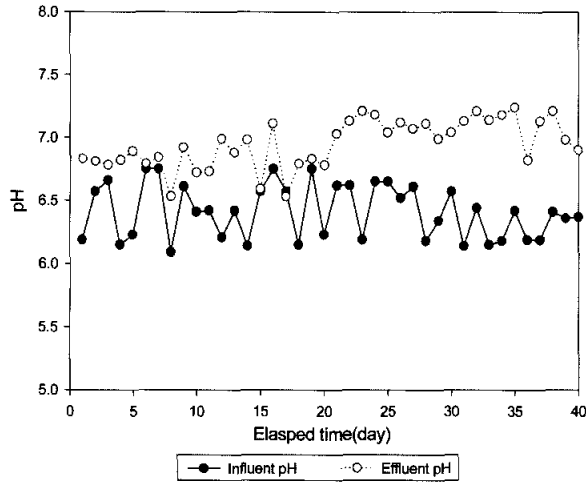


Fig. 3. Variation of pH according to the lapsed time.

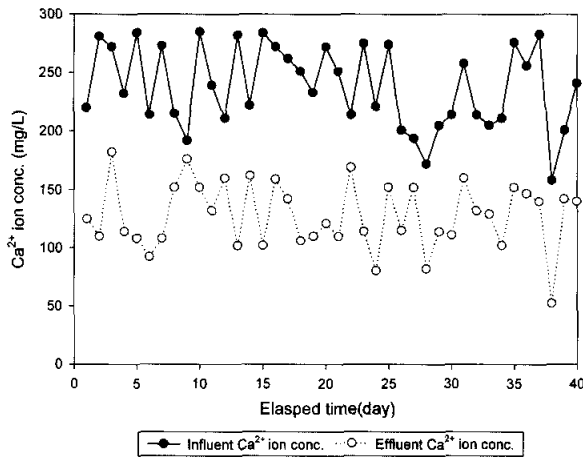


Fig. 4. Variation of Ca²⁺ according to the lapsed time.

된 PO₄-P의 평균농도는 105.9 mg/L 이었다. Fig. 5에서 보듯이 유출수의 평균농도는 41.7 mg/L이었으며 운전기간 40일 동안 평균 60.9%의 인제거효율을 나타내었다. 적정 pH보다 낮게 운전한 경과일수 20일 전까지는 인제거효율이 50.7%으로 나타났으나, 적정 pH로 운전한 경과일수 20일 이후부터는 인제거효율은 70.1%까지 증가되었다.

이는 pH의 변화에 따라서 정석탈인 제거효율이 많은 영향을 받는다는 것을 간접적으로 알 수 있었다.

3.2.4. MLSS의 변화

정석입자의 표면에 HAp의 형태로 석출되는 인의 양을 정량적으로 알아보기 위하여 정석입자의 반응조내 MLSS를 경과일수별로 측정하였다. Fig. 6은 경과일수에 따른 MLSS의 변화를 나타낸 결과이다. 초기에 정석탈인반응조에 전로슬래그를 1%(W/V)의 농도로 주입하였으므로, 정석탈인반응조내 MLSS는 10,000 mg/L로 시작하여 40일 경과 후 정석입자의 MLSS는 108,500 mg/L로 증가하였으며, 하루 평균 MLSS의 증가치는 2,417 mg/L로 나타났다. MLSS의 자료를 기초로 40일 운전기간동안 정석입자에 회수된 인의 양을 환산하여 계산한 결과, 유입된 인의 총량은 0.46 kg 유입이 되었으며, 0.28 kg의 인이 정석입자표면에 제거 및 회

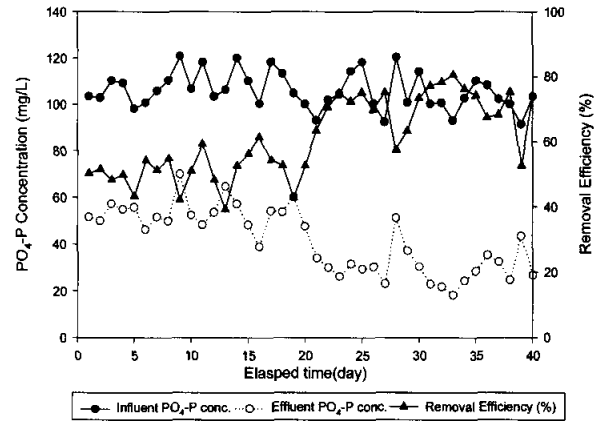


Fig. 5. Variation of PO₄-P according to the lapsed time.

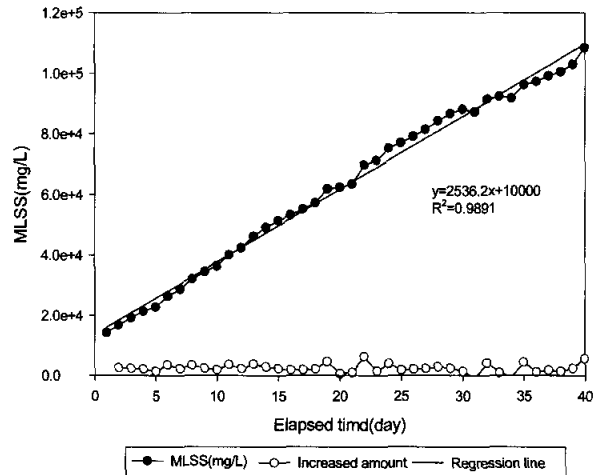


Fig. 6. Variation of MLSS according to the lapsed time.

수 되었다. 이 결과는 정석탈인반응이 진행되어 갈수록 정석탈인반응에 의하여 정석입자의 중량이 증가함을 나타내는 것으로서, 완전혼합형 정석탈인반응조내에서 인의 회수가 성공적으로 이루어지고 있음을 시사하고 있다.

3.3. 정석입자에 대한 SEM, XRD, EDS 및 PSD 분석
고농도 인공하수에 대한 정석탈인 인회수 실험을 실시한 후 정석탈인반응조에서 채취한 정석입자에 대하여 SEM, XRD, EDS를 통한 정석입자의 표면미세관찰 및 정성분석을 수행하였고 또한 PSD 분석기를 통하여 정석탈인반응 경과일수에 따른 정석입자의 입경변화를 측정하였다.

3.3.1. SEM관찰

고농도 인공하수에 대한 정석탈인반응을 수행한 정석입자를 대상으로 SEM을 통하여 정석입자의 표면을 관찰하였다. Fig. 7(a) 및 7(b)는 각각 전로슬래그를 수용액상에 용출하기 전과 후의 표면을 관찰한 사진을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)와 7(b)를 비교하여 보면 용출전의 전로슬래그는 표면이 매끈한 반면 용출후의 전로슬래그의 표면은 요철부분이 많이 생긴 것을 관찰할 수 있는데, 이는 전로슬래그에서 수산화이온과 Ca이온이 용출되어 나오는 과정에서 발생된 것으로 판단된다. 이와 비슷한 SEM 분석결과는

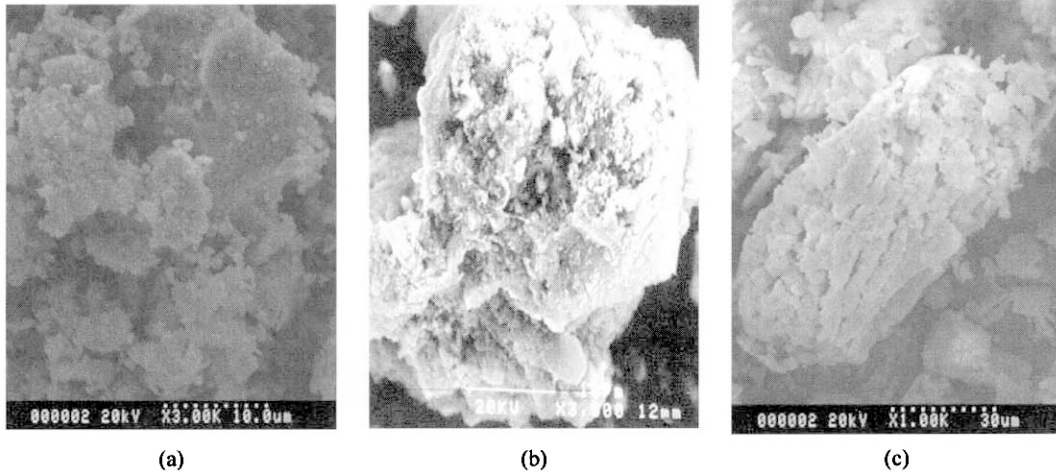


Fig. 7. SEM photographs of powdered converter slag (a) before and (b) after leaching, and (c) during phosphorus crystallization.

Yamada 등(1980)이 수행한 고로슬래그를 정석제로 사용한 정석탈인반응실험에서도 관찰되었는데, 특히 그들은 고로슬래그에서 수산화이온과 Ca이온이 용출되어 나오는 자리에서 정석탈인반응이 집중적으로 발생됨을 발견하였다. 이는 슬래그를 정석제로 이용할 경우 효율적인 정석탈인반응이 일어나는 중요한 이유로 생각되고 있다.

한편, Fig. 7(c)는 완전혼합형 정석탈인반응조에서 40일 동안 정석탈인반응이 일어난 후의 정석입자의 SEM 관찰사진이다. Fig. 7(c)에서 볼 수 있듯이 정석입자의 표면위에는 HAp로 추정되는 많은 결정입자들이 생성되어 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 이는 정석탈인반응의 경과일수에 따라 정석입자의 표면에 점차 다각형 형태의 HAp가 생성 및 성장해 나가고 있음을 보여주고 있는 것이다. SEM 분석에서 관찰된 결정입자가 과연 HAp인지를 알아보기 위하여 XRD 및 EDS 실험을 통하여 결정입자에 대한 정성분석을 실시하였다.

3.3.2. XRD 분석

XRD실험의 측정각 2θ의 범위는 0~80°로 하였고 성분 분석은 HAp에 대하여 실시하였다. Fig. 8(a)와 8(b)는 각각 정석탈인반응 전과 후의 정석입자에 대하여 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8(a)와 8(b)의 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 2θ가 30~35° 사이에서 정석탈인 반응전의 용출슬래그에서는 약간 완만한 산의 형상을 이루던 peak가 정석탈인 반응 후에는 첨두형의 높은 peak를 나타내고 있는데, 이는 전로슬래그의 표면에 정석탈인반응을 통하여 HAp 결정이 형성되어 가고 있음을 간접적으로 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 인제거 실험에서 전로슬래그 정석입자에 의해 제거되는 인의 제거량을 고려할 때 정석탈인 반응 후의 정석입자에서 HAp 성분을 나타내는 peak가 뚜렷이 관찰될 것이라는 예상과는 달리 HAp의 결정을 나타내는 peak는 명확하게 나타나지 않았다. 이와 같은 관찰은 Kanazawa(1973)의 연구에서도 나타났듯이, 저온(4~100°C), 상압하에서 습식 합성된 HAp는 불명료한 XRD를 나타내는 것과 같은 원인의 결과라고 판단된다.

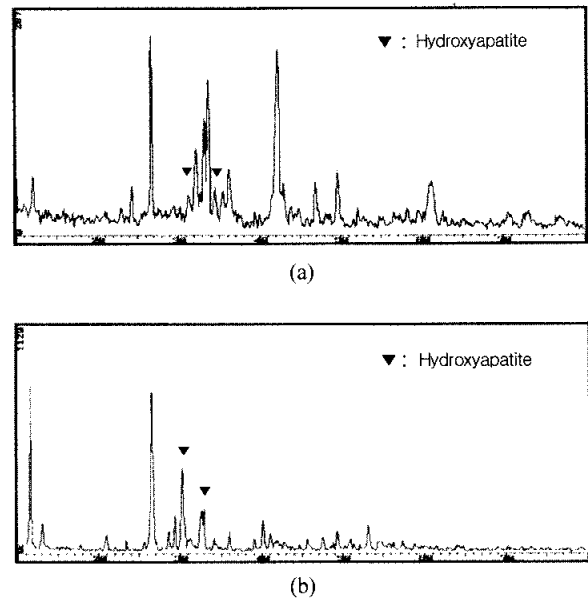


Fig. 8. X-Ray diffraction diagrams for the seed crystals (a) before and (b) after the phosphorus crystallization.

3.3.3. EDS 분석

EDS 분석은 정석입자의 SEM 표면관찰 사진을 토대로 정석입자에 형성되어 있는 HAp라고 추정되는 결정물질의 구성성분을 알아보기 위하여 실시되었다. Fig. 9는 정석탈인반응 후의 정석입자의 표면에 대한 EDS 분석결과이다. EDS 분석결과, 정석입자의 표면위에 다량 형성된 결정체의 화학성분은 대부분 Ca와 P로 이루어진 것으로 판명되었고 정석입자표면에 형성된 결정체의 구성원소 중량비(%)는 Ca : P = 45.2 : 19.5로 나타났고, 특히 이 중량비를 mole비로 환산하였을 때의 Ca/P mole비는 1.78로 나타났다. Kanazawa(1973)는 저온(4~100°C), 상압하에서는 습식합성된 HAp의 Ca/P mole 비는 1.33~1.95의 범위를 나타내고 있다고 보고 하였는데, 이는 본 연구의 전로슬래그의 정석반응후의 실험결과에서 나온 Ca/P mole 비와 일치하고 있었다. 따라서 본 실험에서 전로슬래그의 표면에 생성 및 성

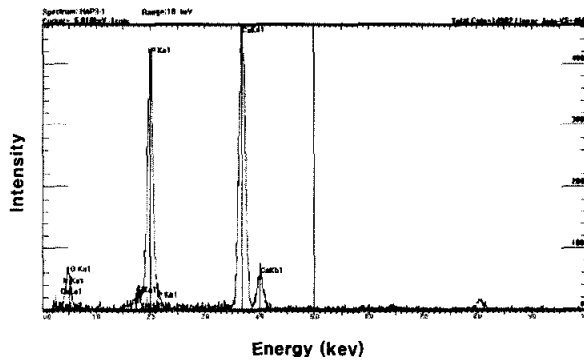


Fig. 9. EDS mapping analysis graph of seed crystals after the phosphorus crystallization.

장된 결정입자들은 정석탈인반응을 통하여 생성된 HAp인 것으로 확인할 수 있었다.

3.3.4. PSD 분석결과

SEM, XRD, EDS 분석결과, 정석탈인반응을 통하여 전로슬래그 표면에 생성된 물질은 정석탈인반응의 인제거 형태인 HAp임을 분명히 확인할 수 있었는데, 정석입자표면에 생성된 HAp의 입자크기가 정석반응 경과일수에 따라 어떻게 변화되는지를 알아보기 위하여 PSD 분석기를 통하여 정석입자의 입자크기분포를 조사하였다. Fig. 10은 경과일수에 따른 정석입자의 입자크기 변화를 나타낸 것이다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 200번체 통과 미분말 전로슬래그의 평균입자크기는 28 μm 이었으나 정석탈인반응조에서 10일 경과 후에는 50 μm 까지 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 200번체 통과 미분말 전로슬래그에서 50 μm 이하의 입자들이 전체의 약 80.8%를 차지하는 반면 10일 경과 후에는 50 μm 이하의 입자들은 전체의 51.7%로 정석반응 경과일수가 증가할수록 정석입자의 입경이 커가고 있음을 알 수 있었다.

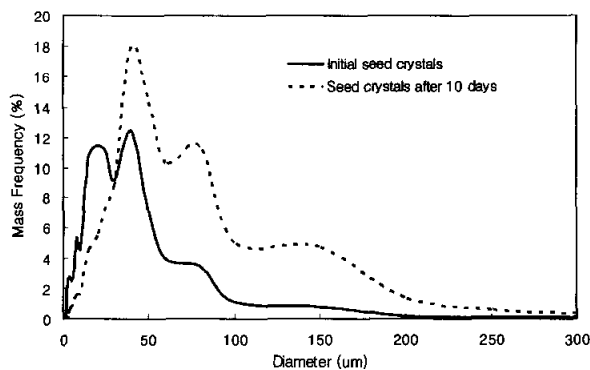


Fig. 10. Variation of particle size distribution of seed crystals according to the lapsed time.

4. 결론

미분말 제강전로슬래그를 seeding material로 사용한 완전혼합형 정석탈인반응조를 이용하여 인의 제거 및 회수에 대한 가능성을 파악하기 위하여 고농도 인이 함유되어 있는 인공하수를 대상으로 lab-scale 규모의 실험장치를 이용

한 실험결과를 다음과 같다.

1. 고농도 인에 대한 정석탈인반응의 적정 준안정구역을 파악하기 위하여 HAp의 용해도 및 과용해도곡선에 대한 회분식 실험을 수행한 결과, 본 연구에서 대상으로 하고 있는 인공하수의 평균 인농도 100 mg/L에 대한 적정 준안정구역의 pH구간은 약 6.0~7.0 사이에 존재하고 있음을 알 수 있었다.
2. 운전기간 40일 동안 평균 105.9 mg/L의 고농도 인공하수를 대상으로 완전혼합형 정석탈인반응조에서 실험한 결과, 평균 60.9%의 인제거 효율을 보였으며 유출수의 평균농도는 41.7 mg/L으로 나타났다. 또한 인제거 효율은 pH의 변화에 매우 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.
3. 정석입자의 표면에 HAp의 형태로 제거 및 회수되는 인의 양은 MLSS 농도로 환산하여 하루 평균 2,417 mg/L의 MLSS가 증가하는 것으로 나타났다. 이를 정석입자로 회수된 인의 양으로 환산하면, 유입된 인의 총량 0.46 kg에 대하여 0.28 kg의 인이 정석입자표면에 HAp의 형태로 제거 및 회수가 된 것으로 나타났다.
4. SEM을 이용한 정석입자의 관찰을 통해 40일간의 정석탈인반응을 거친 후, 전로슬래그표면에는 HAp로 추정되는 결정입자가 다량 생성되었음이 확인되었으며 EDS분석 결과 정석입자의 표면에 생성된 결정물질의 Ca/P mole 구성비가 1.78인 HAp 결정으로 확인되었다.
5. XRD분석을 통하여 전로슬래그의 표면에 HAp의 결정이 생성되어가고 있음은 확인할 수는 있었으나 명확한 peak는 나타나지 않았다. PSD 분석결과 초기 200번체 통과 미분말 전로슬래그의 평균 입자 크기는 28 μm 이었으나 정석탈인반응조에서 10일 경과 후에 50 μm 까지 정석입자의 크기가 커졌음을 확인하였다.
6. 본 실험결과들을 통하여 정석탈인 반응시간이 경과될수록 정석입자표면위에 HAp 결정의 생성 및 성장이 진행되어 가고 있었으며 이 결과는 완전혼합형 정석탈인반응조내에서 인의 제거 및 회수가 성공적으로 이루어지고 있음을 시사하고 있다. 따라서 완전혼합형 정석탈인반응조를 이용한 인회수 공정은 고농도의 인을 효율적으로 제거 및 회수할 수 있는 가능성 매우 높은 기술로 판단된다.

사 사

본 연구는 (주)태영이 지원한 연구의 일부이며, 이에 감사사를 표합니다.

참고문헌

- 김응호, 현인환, 황환국, 전로슬래그를 이용한 정석탈인법의 영향인자, *대한환경공학회 추계학술연구발표회* (1995).
 김응호, 허순철, 조진규, 정석탈인재인 입상 전로슬래그의 Ca^{2+} 이온 용출특성, *한국수질보전학회지*, 13(4), pp. 401-

- 406 (1997).
- 환경부, 수질오염 공정시험법 (1999).
- APHA, AWWA and WEF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington D.C., USA (1998).
- Donnert D. and Seckler M., Elimination of phosphorus from municipal and industrial wastewater, *Wat. Sci. & Technol.*, **40**, pp. 195-202 (1999).
- Driver, J., Phosphates recovery for recycling from sewage and animal wastes, *Phosphorus and Potassium*, **216**, pp. 17-22 (1998).
- Kanazawa T., *Chemistry of potassium phosphate*, *Jap. Chem. Field*, **27**, pp. 222-229 (1973).
- Seckler, M. M., Bruinsma, O. S. L., and Van Rosmalen G. M., Phosphate removal in a fluidized bed - I. Identification of physical process, *Wat. Res.*, **30**, pp. 1585-1588 (1996a).
- Seckler, M. M. van Leeuwen, M. L. J., Bruinsma, O. S. L. and van Rosmalen, G. M., Phosphate removal in a fluidized bed - II. Process Optimization, *Wat. Res.*, **30**, pp. 1589-1596 (1996b).
- Steen, I., Phosphorus Availability in the 21st century: Management of a nonrenewable resource, *Phosphorus and Potassium*, **217**, pp. 25-32 (1998).
- Yamada H., Kayama M., Saito K. and Hara M., A fundamental research on phosphate removal by using slag, *Wat. Res.*, **20**, pp. 547-557 (1980).
- Yim S. and Kim E-H, A comparative study of seed crystals for the phosphorus crystallization process, *Environ. Technol.*, **25**, pp. 741-750 (2004).