

탄산칼슘 담체를 이용한 폐수내의 인 제거

김문기 · 박재홍^{*†} · 이광현 · 주현종

경기대학교 대학원 환경공학과

^{*}영산강유역환경청 측정분석과

Phosphorus Removal from Wastewater by CaCO₃ Media

Moon Ki Kim · Jae Hong Park^{*†} · Kwang Hyun Lee · Hyun Jong Joo

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University

^{*}Monitoring and Analysis Division, Yeongsan River Basin Environmental Office

(Received 15 January 2009, Revised 18 April 2009, Accepted 27 May 2009)

Abstract

In this study, the applicability of CaCO₃ as a seed material for crystallization reaction was tested. CaCO₃ was ground to lesser than 425 mesh and was made to media mixed with binder. Batch experiment was to investigate the PO₄³⁻-P removal efficiency of different parameters such as CaCO₃ dosage and binder ratio, size, type and mass of media. In addition, the effect of phosphorus removal from wastewater was tested using a lab-scaled crystallization reactor. At the results of the batch test, phosphorus removals were improved with increasing CaCO₃ dosage and media mass but were decreased with increasing media size. Moreover, phosphorus removals were influenced by specific surface area but media type. The average T-P and PO₄³⁻-P removal efficiency in a lab-scaled crystallization reactor with CaCO₃ media for wastewater were shown to be 60.2% and 60.3% for 18 days of operation time.

keywords : Calcium carbonate (CaCO₃), Hydroxyapatite, Media, Phosphorus, Phosphorus crystallization process

1. 서론

부영양화 등 수질오염의 주요원인물질 중 하나인 인을 제거하기 위한 다양한 방법들이 적용되고 있는데 가장 일반적인 인 제거방법으로는 석회, 금속염 등의 화학적 응집침전법과 활성슬러지공법의 낮은 인 제거율을 보완하기 위한 BNR(Biological Nutrient Removal) 처리공법 등의 생물학적 처리법을 들 수 있다. 화학적 응집 침전법은 인 제거효율이 높고 처리효율을 안정적으로 확보할 수 있는 반면 약품비용이 많이 소요되며 화학슬러지의 발생량이 많아 슬러지처리와 처분에 많은 어려움이 있는데 적용하는 응집제의 종류에 따라 생물학적 처리공정의 2차처리 슬러지에 비해 슬러지의 농축성과 탈수성이 불량(村田, 1992)하여 처리에 더욱 어려움이 있다(김은호 등, 1997; 김종석과 유명진, 1997). 또한, 응집 침전법은 약품 주입장치 및 교반장치 등의 추가적인 장치와 부지가 필요하며 약품에 의한 pH 및 알카리도 저하 등의 문제점과 유입 수질 및 수량 변화에 따른 적정 약품주입에 어려움이 있다. 생물학적 처리법의 경우는 미생물의 특성상 안정적인 인제거가 어렵고 제거효율도 공법에 따라 다양하다(하준수 등, 2003). 또한 환경조건의 변동에 민감하여 고도의 운전기술이 필요하며 유지관리에 어려움이 있다

(박종인, 1989; 이승환과 장정화, 2004; Lee et al., 1997).

기존의 인 제거방법 이외에 근래에는 과포화용액에서 결정을 석출하는 정석현상을 이용하여 수중의 PO₄³⁻-P 형태의 인이 Ca²⁺, OH와 반응하여 히드록시어패타이트(Hydroxyapatite, Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆)를 생성하고 이것이 탈인재의 표면에 결정형태로 부착되어 제거되는 정석탈인법이 개발되었다.

정석탈인법은 슬러지발생량이 거의 없으며(김민수와 강선홍, 2004; 이승환과 장정화, 2004; Roques, 1991), 장기간 안정적인 처리효율을 얻을 수 있고(김민수와 강선홍, 2004; 이승환과 장정화, 2004), 소요되는 면적이 적어 기존의 2차 처리시설에 연결이 용이할 뿐 아니라 정석재에 따라서는 정석반응후의 정석재를 인 비료로 재활용할 수 있는 장점(村田, 1992)이 있다.

정석탈인법의 개발초기에는 유럽, 남아프리카공화국등에서 고농도폐수나 생물학적 처리시스템 등과 연계한 수처리 및 인 회수 기술로 적용하기 위한 연구들이 수행되었으며(장훈과 강선홍, 2001; Eggers et al., 1991; Momberg and Oellermann, 1992; Seckler et al., 1996a, 1996b; van Dijk and Braakensiek, 1984), 최근에는 정석소재의 개발에 많은 연구가 수행되고 있는 실정이다.

현재까지 연구되어 온 정석재료는 인광석, 골탄, 마그네시아 클링커(Kaneko and Nakajima, 1988), 제철소 슬래그(김응호 등, 2005; 이승환과 장정화, 2004; 황환국, 1994; Lee, 1998), 굴껍질(김남욱 등, 1998; 김은호 등, 1997; 김

[†] To whom correspondence should be addressed.

jhong@korea.ac.kr

종석, 1998; 김종석 등, 1997), 난각(김민수와 강선홍, 2004), 모래(Seckler et al., 1996a, 1996b), calcite(Donnert and Seckler, 1999)등이 보고되고 있다.

최근에 사용되는 정석재들은 굴폐각, 소뼈, 고로슬래그 등 폐자원을 활용한 것으로서 인제거와 동시에 자원재활용의 효과도 동시에 달성하고 있는데 이에 따라 본 연구에서는 기존에 많은 연구가 수행되지 않았으며, 상품성이 떨어져 방치되고 있는 저품위 탄산칼슘을 담체화하여 이를 오수처리에 사용함으로써 탈인제로서의 적용가능성을 살펴보고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 하 · 폐수 성상

회분식실험은 탄산칼슘담체의 인 제거율에 미치는 변수(담체직경, 담체형태, 담체질량)의 영향을 파악하기 위한 사전실험으로 수행되었는데 합성 인 폐수는 KH_2PO_4 를 사용하였으며 인 농도는 50 mg PO_4 -P/L로 임의 조정하였으며, pH는 8.5로 설정하여 실험을 수행하였다.

정석탈인반응조를 이용한 연속식 실험에 적용된 하수는 Y시 A 오수처리장의 방류수(Table 1)를 사용하였는데 A 오수

Table 1. Wastewater characteristic used in the lab-scaled crystallization reactor

| Items | Concentration | |
|---------------------------|---------------|-------|
| | Min. - Max. | Avg. |
| pH | 7.2 - 8.3 | 7.8 |
| Alkalinity (as $CaCO_3$) | 208 - 382 | 299.5 |
| T-P (mg/L) | 7.040 - 9.820 | 7.933 |
| PO_4^{3-} -P (mg/L) | 6.360 - 9.500 | 7.399 |
| $TCOD_{cr}$ (mg/L) | 357 - 522 | 439 |
| $SCOD_{cr}$ (mg/L) | 249 - 427 | 345 |
| T-N (mg/L) | 78.6 - 116.4 | 86.1 |
| NH_3 -N (mg/L) | 64 - 88.5 | 60.3 |
| NO_3 -N (mg/L) | 0.8 - 1.6 | 1.2 |
| TSS (mg/L) | 82.2 - 22.2 | 169.2 |
| VSS (mg/L) | 68.2 - 168.5 | 123.5 |

처리장은 식당과 화장실에서 사용한 오수가 직접 유입 되어 비교적 고농도의 질소와 인을 함유한 유입수가 연중 유입되고 있다. 유입 오수내의 인 성분 중 용해성 인(orthophosphate, PO_4^{3-})은 화장실의 분뇨에 의해, poly-phosphate는 식당에서 사용하는 세제에 의해 주로 유입되는 것으로 판단된다.

2.2. 탈인재의 선정 및 특성

탈인재의 구비조건은 Ca^{2+} 이온을 다량 함유하여야 하며 장기간동안 탈인 성능을 유지하여야 한다.

본 연구에서는 상품성이 떨어져 방치되고 있는 저품위 탄산칼슘을 담체화하여 탈인제로 사용하였다. 일반적으로 탄산칼슘의 종류는 아라고나이트, 칼사이트, 바테라이트 등이 있는데 국내 탄산칼슘 광산체에서 채광되는 대부분의 탄산칼슘은 킬사이트이다(김환, 2007). 실험에 사용된 탄산칼슘의 X-선 회절분석(X-Ray diffraction analysis(XRD), PAN analytical(X'pert Pro), USA)결과 (Fig. 1) 2 θ 값에서 특성피크가 29.32°로 칼사이트가 주류를 이루며 킬사이트의 EDS(Energy dispersive X-ray Spectroscopy, JEOL KOREA OXFORD INSTRUMENT(JSM6500F 7557), Japan)에 의한 화학성분 검사 결과 Ca 36.9%, C 10.04%, O 52.27%, Si 0.27%로 Ca 성분을 다량 포함하고 있는 것으로 나타나 탈인제로서 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단되었다. Fig. 2는 탄산칼슘의 SEM(JEOL KOREA OXFORD INSTRUMENT(JSM6500F 7557)), Japan) 사진을 나타내었다.

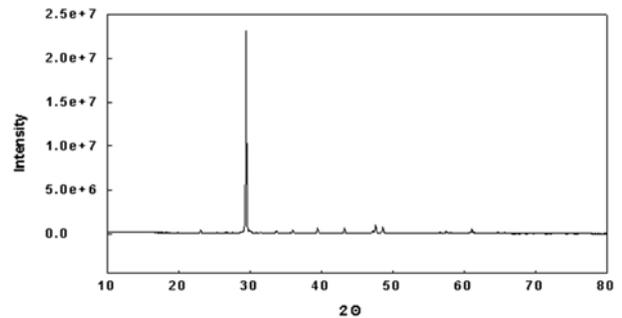


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $CaCO_3$.

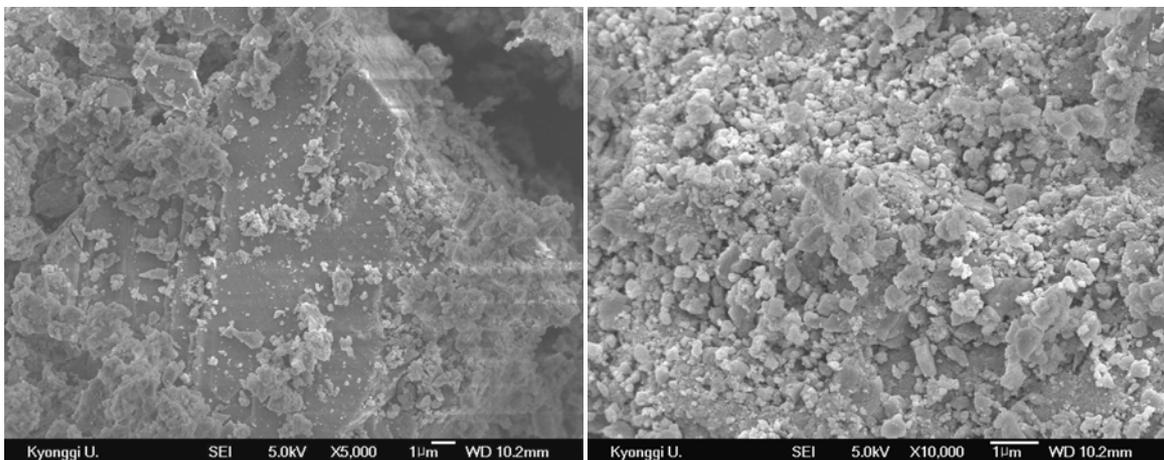


Fig. 2. SEM image of $CaCO_3$.

2.3. 담체제작

광산에서 채취한 탄산칼슘 중 색도 등에 의해 상품성이 떨어지는 저품질 탄산칼슘을 분쇄 후 씨브를 이용하여 425 메쉬 이하의 탄산칼슘과 무기 바인더를 일정 비율로 혼합 후 물로 반죽하여 구형(지름 1 cm, 2 cm, 4 cm)과, 라쉬링(지름 3 cm, 높이 3 cm, 내경 1 cm) 형태의 담체를 제작 (Fig. 3)하여 48시간이상 건조하였다.

분말형태의 탄산칼슘을 하수와 반응시키면 침전하지 않고 부유하게 되는 입자들에 의해 탁도와 SS가 높아지기 때문에 탄산칼슘을 바인더와 혼합하여 담체화하여 사용하였으며, 탄산칼슘담체는 분말 탄산칼슘과 바인더를 8.5:1.5, 8:2, 7:3의 비로 혼합 후 제작하였다. 바인더는 생석회와 백 시멘트(일반 포틀랜드 시멘트의 주요구성성분인 실리카(SiO₂), 산화알루미늄(Ai₂O₃), 산화철(Fe₂O₃), 석회(CaO)와 구성성분은 비슷하지만 페라이트(산화철 화합물)라고 불리는 성분이 아주 적게 줄여서 만든 시멘트)의 비를 조절하여 완전 혼합 후 사용하였는데 생석회와 백 시멘트를 혼합한 바인더를 사용하면 황토볼 담체와 같이 소성이 필요 없어 에너지가 절약되며 담체제조가 용이한 장점이 있다.

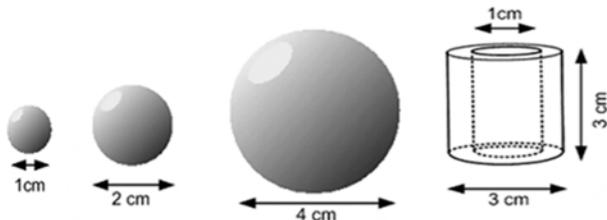


Fig. 3. Diagram of CaCO₃ media types.

2.4. 실험 및 분석방법

탄산칼슘의 인 제거 특성을 파악하기 위해서 회분식실험과 정석탈인반응조를 이용한 연속식 실험을 수행하였다. 회분식 실험은 KH₂PO₄를 이용하여 50 mg/L인 표준 용액을 제조하여 표준용액 1 L에 담체를 담지시킨 후 Shaking Incubator 에서 항온(20°C), pH 8.5 조건으로 24시간 동안 반응 후 인 농도를 측정하였다. 주요 영향인자로써 탄산칼슘과 무기 바인더의 혼합비, 담체의 직경 및 담체형태, 담체의 질량에 따른 영향에 대하여 실험을 수행하였다.

연속식 실험에 사용된 실험 장치는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 폐수저장조, pump, 담체반응조로 구성되어 있으며 담체 반응조는 상향류 흐름방식으로 운전되었으며 체적은 약 45 L로 설계되었다. 담체는 라쉬링 형태를 사용하였으며 담체 투입량은 0.4%(W/V)로 담체 충전시 담체와 담체 사이에 0.8 cm P·E재질의 다공성 판을 삽입하여 담체의 부상에 따른 율류를 예방하고 접촉면적이 최대가 되도록 하였다. 담체반응조로의 일일 유입 유량은 200 L/day, 반응기 체류시간은 24시간 동안의 회분식 실험에서 약 4시간 까지는 반응이 빠르게 일어나고 이후시간 부터는 반응이 완만하게 진행되는 점을 고려하여 적정 체류시간을 3.8 시간으로 설정하였다. 실험기간 중 평균수온은 19.5°C로 유지되었으며 반응기 바닥에 산기관을 설치하여 주기적으로 폭기

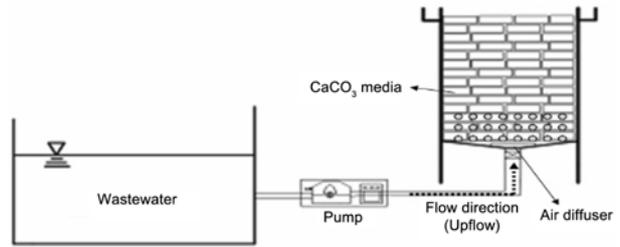


Fig. 4. Schematic diagram of the lab-scaled crystallization reactor.

시켜 고형물의 침전을 방지하였다.

정석재로서 탄산칼슘의 물리화학적 성상을 파악하기 위하여 XRD, EDS, SEM(Scanning Electron Microscope) 분석을 수행하였으며 시료의 수질분석은 Standard Methods (APHA, 1998)와 수질오염공정시험법(환경부, 1999)을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄산칼슘과 무기 바인더의 혼합비에 따른 영향

탄산칼슘과 무기 바인더의 혼합비에 따른 영향을 파악하기 위해 인의 초기농도 50 mg/L, 수온 20°C, pH 8.5의 조건에서 분말 탄산칼슘과 바인더를 8.5:1.5, 8:2, 7:3의 비율로 혼합하여 직경 1 cm, 질량 100 g인 담체를 제작하여 24시간동안 인 제거율을 살펴본 결과(Fig. 5) 탄산칼슘의 비율이 높을수록 인 제거율도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 식 (1)에서 보는 바와 같이 인을 함유한 수중에 PO₄³⁻-P 형태의 인이 담체의 Ca²⁺와 반응하여 하이드록시어패타이트(Hydroxyapatite, Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆)를 생성하고 이것이 탈인재의 표면에 결정형태로 부착되어 제거되는 정석탈인 과정을 통해 제거되기 때문에 담체내의 Ca²⁺의 비율이 인 제거율에 주요인자로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.



하지만 인 제거 속도실험 결과 바인더의 비가 너무 낮게 되면 탄산칼슘을 고형화하지 못하기 때문에 담체를 제작할 경우 바인더의 비율을 고형화를 위해 최소로 하고 탄산칼

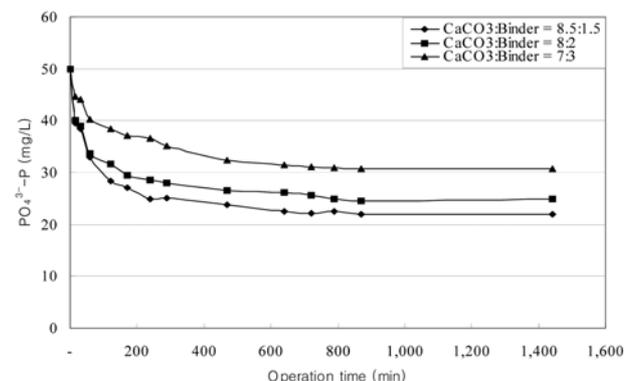


Fig. 5. Effect of CaCO₃ dosage and binder ratio on phosphate removal.

습을 최대로 할 수 있는 탄산칼슘과 바인더 비의 설정이 필요하다.

인 제거율은 모든 경우에 반응 약 4시간까지 지속적으로 증가하였으며 평행에 도달한 시간은 탄산칼슘의 양이 클수록 다소 빨리지는 것으로 나타났다. 평행에 도달하였을 때의 인 제거율을 살펴보면 탄산칼슘과 바인더의 비가 8.5:1.5, 8:2, 7:3일 때 각각 55%, 50%, 38%로 조사되었다.

3.2. 담체의 직경 및 담체형태에 따른 영향

구형담체의 직경과 담체형태에 따른 인 제거율을 파악하기 위하여 인의 초기농도 50 mg/L, 수온 20°C, pH 8.5, 탄산칼슘과 바인더 비 8.5:1.5, 담체질량을 100 g으로 동일하게 유지하고 구형 담체의 직경을 1, 2, 4 cm로 변화시켜 실험을 수행하였으며, 담체형태에 따른 영향을 살펴보기 위하여 질량 100 g의 라쉬링 형태의 담체를 제작하여 구형담체와 인 제거 성상을 비교하였다.

구형 탄산칼슘 담체의 직경에 따른 실험결과 담체의 지름이 작을수록 인 제거율은 증가하는 것으로 나타났는데 지름이 작을수록 담체의 비표면적이 증가하여 폐수내의 인과 담체내의 Ca²⁺과의 반응이 지름이 큰 경우에 비해 보다 유리하기 때문으로 판단된다. 평행에 도달하였다고 판단되는 약 400 min에서의 인 제거율은 담체직경이 1, 2, 4 cm 일 때 각각 50%, 33%, 10%로 나타나 직경증가에 따라 인 제거율이 34~80% 감소되었다.

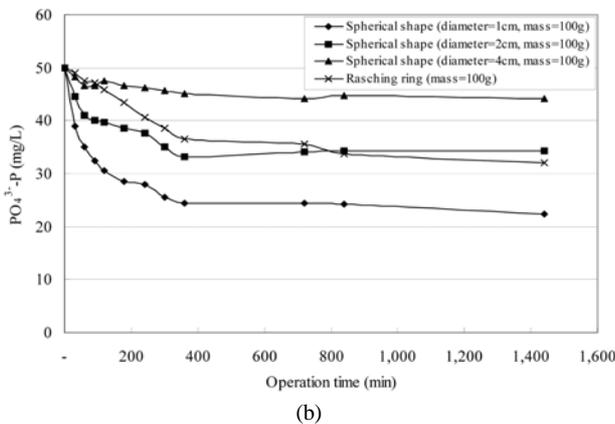
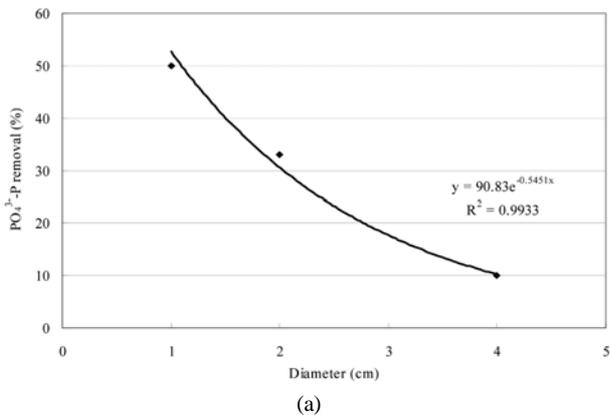


Fig. 6. Effect of media diameter (a) and types (b) on phosphate removal.

담체형태에 따른 영향은 직경이 1 cm 구형담체가 라쉬링 형태의 담체보다 인 제거율이 높게 나타났으며 4 cm 구형담체는 라쉬링 형태의 담체보다 낮은 제거율을 나타내었다. 라쉬링 형태의 담체는 시간에 따른 제거율에 차이는 있지만 직경이 2 cm인 구형담체의 경우와 유사한 인 제거경향을 나타냈다. 모든 경우에 있어서 인 제거 속도는 0~4시간에서 최대인 것으로 나타났다. Fig. 6의 결과로 볼 때 인 제거율은 담체의 형태보다는 담체 size에 따른 비표면적의 영향을 더 받는 것으로 판단된다. 즉 직경이 작은 담체일수록 비표면적이 커지게 되어 수중의 인과 반응하는데 보다 유리하기 때문에 제거율이 증가하는 것으로 판단된다. 주입된 담체 전체의 직경별 비표면적의 상대비는 직경 4 cm 구형 담체를 1로 볼 때 직경 2 cm는 16배, 직경 1 cm는 255배, 라쉬링 형태의 담체는 약 17배가 큰 것으로 나타났다.

3.3. 담체의 질량에 따른 영향

담체의 질량에 따른 영향을 파악하기 위하여 구형담체의 직경과 라쉬링 담체의 크기 및 기타조건은 동일하게 유지하고 질량을 기존의 2배인 200 g으로 조정된 후 질량이 100 g인 경우와 인 제거율을 비교한 결과(Fig. 8) 질량이 증가할수록 모든 경우에서 인 제거율이 높게 나타났다. 제거율이 거의 평행에 도달한 400 min에서 인 제거율은 담체직경이 1, 2, 4 cm일 때 각각 95%, 50%, 40%로 나타나 질량 100 g의 경우와 비교할 때 구형 1 cm 담체의 경우 인 제거율이 약 50%에서 95%로 약 1.9배, 구형 2 cm 담체의 경우 인 제거율이 약 30%에서 50%로 약 1.7배, 구형 4 cm 담체의 경우 인 제거율이 약 8%에서 40%로 약 5배 증가하였다. 라쉬링 담체의 경우 400 min 이후에도 평행상태에 도달하지 않고 지속적으로 인제거가 일어났으며 24시간의 실험에서 제거율이 약 60%로 나타나 질량 100 g에 비하여 인 제거율이 약 2.1배 증가하였다.

담체질량의 증가에 따른 인 제거율의 증가는 동일한 질량에서 입경이 작을수록 비표면적이 증가하여 단위표면적당 접촉효율이 높아짐에 따라 인 제거율이 증가하는 것과 마찬가지로 동일한 부피에서 질량이 증가함에 따라 밀도가 증가하여 반응 면적이 증가되고 이에 따라 인 제거율이 증가하는 것으로 판단된다.

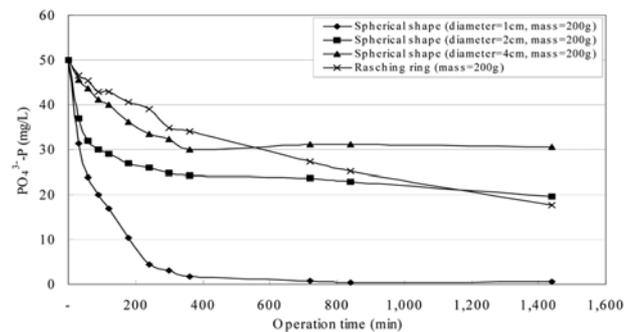


Fig. 7. Effect of media types on phosphate removal at 200 g of media mass.

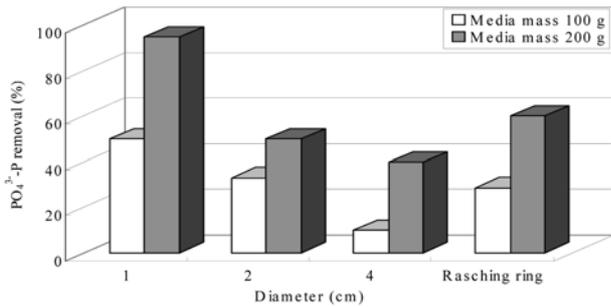


Fig. 8. Effect of media mass on phosphate removal.

3.4. 담체반응기를 이용한 연속식 실험결과

담체반응기를 이용한 인 제거율을 파악하기 위해서 분말 탄산칼슘과 바인더를 8.5:1.5의 비율로 혼합한 라쉬링 형태의 담체를 반응기에 충전하여 Y 오수처리장의 방류수를 연속흐름방식으로 주입하여 처리수의 인 농도를 측정하였다.

Batch 실험결과에서는 직경 4 cm를 제외한 구형의 담체가 인 제거율에서 라쉬링형태의 담체보다 다소 효과적인 것으로 나타났으나 담체제작의 용이성을 고려하여 금형을 이용하여 손쉽게 담체를 제작할 수 있는 라쉬링 형태의 담체를 본 연구에서는 사용하였다.

기존의 연구에서는 정석탈인 반응의 주요 영향인자로서 pH, 알칼리도, 온도 등에 관하여 많은 연구들이 수행되었다. 인농도에 따라 적정 pH를 6.0~7.0(김응호 등, 2005) 또는 일반적으로 8.0~9.0의 범위(김응호 등, 1995; Yim and Kim, 2004)를 제시하고 있는데 pH가 증가할수록 인 제거효율은 증가되는 것으로 보고하고 있으며 알칼리도와 반응온도의 경우도 알칼리도와 온도가 증가할수록 인 제거율은 증가하는 것으로 보고되고 있다(장훈과 강선홍, 2001). 하지만 본 연구에서는 탄산칼슘 담체를 실험실 수준이 아닌 실제 처리시설에 적용하였을 때의 적용 용이성을 고려하여 기존에 실험되어 왔던 주요영향인자들을 인위적으로 조정하여 인 제거효율을 증가시키지 않고 가능한 기존의 폐수 성상을 그대로 유지하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 Table 1에서 보는바와 같이 pH는 7.8, 알칼리도는 약 300 mg/L, 수온은 19.5°C로 폐수의 성상을 그대로 적용하여 실험을 수행하였다.

담체반응조에 유입된 T-P 농도는 평균 7.933 mg/L (7.040 mg/L ~ 9.820 mg/L)이었으며 Fig. 9에서 보는 바와 같이 18 일간의 운전기간동안 유출수의 평균농도는 3.162 mg/L로 평균 60.2%의 제거효율을 나타내었다. 한편 담체반응조에 유입된 PO₄-P 농도는 평균 7.399 mg/L (6.360 mg/L ~ 9.500 mg/L)이었으며 Fig. 10에서 보는 바와 같이 운전기간동안의 유출수 평균농도는 2.949 mg/L로 평균 60.3%의 제거효율을 나타내었다.

3.5. 기존 연구결과와의 비교를 통한 탄산칼슘의 적용성 검토

본 연구에서 정석탈인제로 사용한 탄산칼슘의 적용가능성을 판단하기 위해서 기존에 폐자원을 활용하여 수행된 다양한 정석재의 연구결과를 Table 2에 나타내었다.

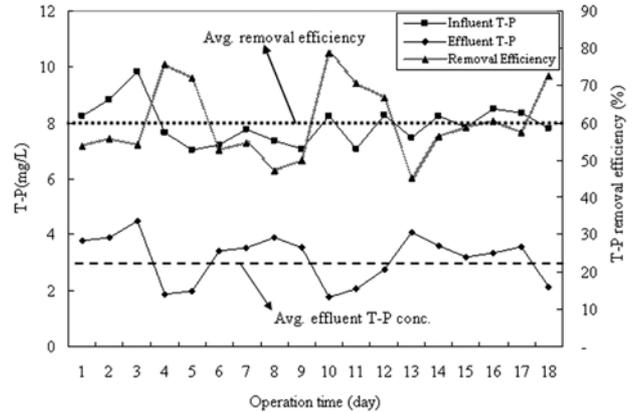


Fig. 9. Variation of T-P removal with operation time.

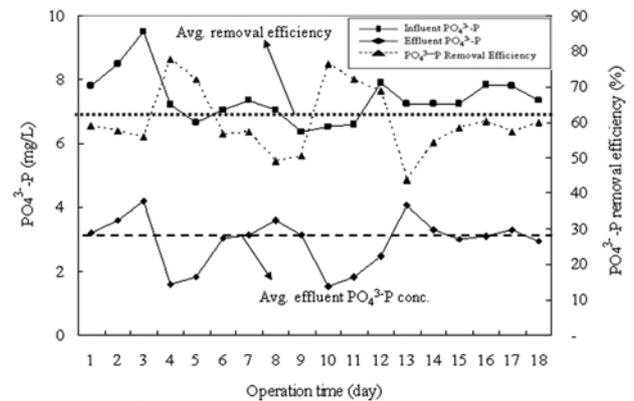


Fig. 10. Variation of PO₄-P removal with operation time.

초기 인 농도, 정석재 적용특성(주입량, 입경)이 다양하고, pH, 알칼리도, 수온 등 정석탈인 반응의 주요 영향인자가 각 연구자들의 실험조건에 따라 상이하여 직접적인 비교는 다소 무리가 있을 수 있으나 인 제거율로 볼 때 실험 조건에 따라서 인 제거율이 낮게 나타난 경우는 약 30%대, 높은 제거율을 나타낸 경우는 95%이상의 효율도 보고되고 있으며 일반적으로는 약 50~80%대의 제거율을 나타낸 경우가 대부분인 것으로 판단된다.

본 연구에서는 탄산칼슘 담체를 실제처리시설에 적용할 때 가능한 기존 시설의 조건들을 그대로 유지하기 위해 정석재의 제조 조건(탄산칼슘과 바인더의 혼합비, 담체 직경, 형태 및 질량조건)만을 조정하여 실험한 결과 회분식 실험에서는 담체의 제작 형태에 따라 인 제거율이 약 30~95%, 담체반응기를 이용한 연속식 실험결과에서는 인 제거율이 약 60%로 조사되었다.

본 연구에서 조사된 탄산칼슘 담체의 인 제거율은 기존 문헌상에서 연구된 정석탈인 반응에서의 인 제거율과 비교할 때 유사하거나 그 이상의 제거율을 나타내어 본 연구에서 사용한 탄산칼슘이 정석재로서 충분한 적용성이 있는 것으로 판단되며, pH, 알칼리도 등 정석반응에 영향을 미치는 요소들을 반영하여 최적화한다면 본 연구결과보다 더욱 높은 인 제거율도 도출해 낼 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Phosphorus removal effect of various materials as seed material for crystallization process

| Material | Researcher | Wastewater type | Reaction type | Experimental condition | C _i (mg/L) | P removal (%) |
|----------------|----------------------|--------------------|---|---|--|-----------------|
| Converter slag | Kim et al. (2005) | Synthetic solution | Continuous | pH: 6.0~7.0 Calcium: 200 mg/L Slag dosage: 1% (W/V) Slag size: ≤0.074 mm Operation time: 40 d Solution quantity: 9 L | 105.9 (as PO ₄ -P) | 60.9 |
| | Lee and Jang (2004) | Synthetic solution | Batch | pH: 7.5 Slag dosage: 0.2~0.3 g Slag size: ≤0.074 mm Operation time: 48 hr Solution quantity: 200 mL Temp.: 20°C | 15~40 (as PO ₄ -P) | 50~60 |
| Furnace slag | Lee and Jang (2004) | Synthetic solution | Batch | pH: 7.5 Slag dosage: 2.0~3.0g Slag size: ≤0.074 mm Operation time: 48 hr Solution quantity: 200 mL Temp.: 20°C | 15~40 (as PO ₄ -P) | 50~60 |
| Cow bone | Jang and Kang (2001) | Synthetic solution | Batch | pH: 8.0~9.5 Cow bone dosage: 0.1% Cow bone size: ≤0.5 mm Operation time: 6 hr Temp.: 10~35°C Calcium: 20~200 mg/L Alkalinity: 0~300 mg/L | 3.5 | 60~100 |
| Oyster shell | Kim et al. (1998) | Seefood wastewater | Batch | Oyster shell size: 53~400 μm Temp.: 20°C Volume: 2 L | 25.4 (as T-P) | 88 |
| | | | Continuous | Oyster shell size: 53~400 μm Oyster shell dosage: 10 g Temp.: 20°C HRT: 24 hr Volume: 10 L | 25.4 (as T-P) | 30 |
| | Kim et al. (1997) | Synthetic solution | Batch | pH: 5.4 Oyster shell dosage: 10 g Oyster shell size: 0.60~4.76 mm Operation time: 18 hr Temp.: 5~30°C Solution quantity: 300 mL Alkalinity: 0~200 mg/L | 50 (as PO ₄ -P) | 55~86 |
| | Kim and Yoo (1997) | Synthetic solution | Batch | pH: 8~10 Oyster shell dosage: 1 g/L, 5 g/L Oyster shell size: 0.535~0.864 mm Operation time: 8 hr Temp.: 25~30°C Solution quantity: 1 L Calcium: 50 mg/L | 5 | 30~95 |
| Continuous | | | pH: 8~9 Oyster shell dosage: 500 mg/L Oyster shell size: 0.599~0.853 mm Operation time: 110 d Temp.: 20~25°C Q: 24 L/d, 48 L/d Calcium: 60 mg/L | 4 | 76~80 | |
| Zeolite | Kim et al. (1998) | Seefood wastewater | Batch | Zeolite size: ≤45 μm Temp.: 20°C Volume: 2 L | 25.4 (as T-P) | 86 |
| Eggshell | Kim and Kang (2004) | Synthetic solution | Batch | pH: 8 Eggshell dosage: 0.005~0.2% Eggshell size: ≤0.42 mm Operation time: 3 hr Temp.: 25°C Calcium: 50 mg/L Solution quantity: 200 mL Alkalinity: 100 mg/L | 3.5 mg/L 10 mg/L (as PO ₄ -P) | 94~99 |
| | | Swine wastewater | Batch | Eggshell dosage: 0.025~0.5% Eggshell size: ≤0.42 mm | 20 mg/L 100 mg/L (as PO ₄ -P) | 64~more than 90 |

4. 결론

상품성이 떨어져 방치되고 있는 탄산칼슘을 담체화하여 인 제거를 위한 수처리에 적용할 때 정석재로의 활용가능성을 살펴본 결과 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) 탄산칼슘과 무기 바인더의 혼합비에 따른 영향을 조사한 결과 동일한 직경과 동일한 질량일 때 인 제거율은 탄산칼슘의 혼합비가 증가할수록 커져 탄산칼슘과 바인더의 비가 8.5:1.5, 8:2, 7:3일 때 각각 55%, 50%, 38%로 조사되었다.
- 2) 담체의 직경 및 담체형태에 따른 영향을 조사한 결과 동일한 조건에서 담체의 직경이 작은 담체일수록 비표면적이 커지게 되어 수중의 인과 반응하는데 보다 유리하기 때문에 인 제거율이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 담체의 형태에 따른 인 제거율도 상이하게 나타났으나 담체 크기에 따른 비표면적의 영향이 더 큰 것으로 판단된다. 즉 직경 4 cm 구형 담체에 대한 주입된 담체 전체의 직경별 비표면적의 상대비는 직경 2 cm, 1 cm, 라쉬링 형태가 각각 16배, 255배, 17배 더 큰 것으로 나타났으며 이에 따른 인 제거율도 각각 1.7배, 3.8배, 2.1배 높게 나타났다.
- 3) 담체의 질량에 따른 영향은 동일한 조건에서 질량이 증가할수록 인 제거율은 높게 나타났는데 동일한 조건에서 질량이 100 g에서 200 g으로 2배 증가함에 따라 인 제거율은 담체 직경에 따라 1.7~5배 증가하는 것으로 나타났다.
- 4) Y 오수처리장의 방류수를 대상으로 담체반응기를 이용한 연속식 실험결과 pH 7.8, 알칼리도 약 300 mg/L, 수온 19°C로 하수의 성상을 그대로 유지한 상태에서 PO₄-P 제거율은 운전기간동안 평균 60.3%의 제거율을 나타내었으며, 인의 방류수 기준항목인 T-P 제거율 또한 평균 60.2%로 나타나 탄산칼슘 담체를 오수처리장에 적용함으로써 방류수의 인 처리효율을 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.
- 5) 회분식 실험결과 담체의 제작 형태등에 따라 인 제거율은 약 30~95%, 담체반응기를 이용한 연속식 실험결과 인 제거율은 약 60%로 나타나 기존에 수행되었던 다른 형태의 정석재 연구결과에서 제시된 인 제거율과 비교해 볼 때 탄산칼슘을 정석재로 활용하는 것은 가능성이 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

김남욱, 문병현, 이택순, 서규태(1998). 폐굴껍질 및 제올라이트 분말을 이용한 수산물가공 폐수처리에 관한 연구. 98년도 추계 학술연구발표회 논문초록집, 대한환경공학회, pp. 363-366.

김민수, 강선홍(2004). 난각을 이용한 폐수중의 인 제거에 관한 연구. 상하수도학회지, 18(2), pp. 174-180.

김은호, 상낙창, 장성호(1997). 정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 23(4), pp. 133-138.

김응호, 임수빈, 정호찬, 이억재, 조진규(2005). 완전혼합형 정석탈인반응조에서 미분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인의 회수. 수질보전 한국물환경학회지, 21(1), pp. 59-65.

김응호, 현인환, 황환국(1995). 전로슬래그를 이용한 정석탈인법의 영향인자. 추계학술연구발표회 논문집, 대한환경공학회, B14(110-113).

김종석(1998). 굴 껍질의 정석반응을 이용한 하수중의 인 제거에 관한 연구. 석사학위논문, 서울시립대학교.

김종석, 유명진(1997). 굴껍질의 정석반응을 이용하여 하수중의 인 제거. 97년도 추계 학술연구발표회 논문초록집, 대한환경공학회, pp. 67-70.

김환(2007). 침강성 탄산칼슘 공정, 평가 및 표준화 기술개발. 서울대학교.

박종인(1989). 고도처리와 재이용, 산해당.

이승환, 장정화(2004). 제강 전로 및 고로 슬래그를 이용한 인 제거 기법에 관한 기초연구. 상하수도학회지, 18(2), pp.137-144.

장훈, 강선홍(2001). 정석탈인법의 정석재로서 소뼈의 활용성에 관한 연구. 수질보전 한국물환경학회지, 17(4), pp. 517-524.

하준수, 최의소, 박재홍, 김성원(2003). 계절변화에 따른 영양소제거 공정의 기질 정량관계. 공동추계학술발표회 논문집, 한국물환경학회·대한상하수도학회, pp. 131-134.

환경부(1999). 수질오염공정시험법, 동화기술.

황환국(1994). 전로슬래그를 이용한 정석탈인법의 영향인자에 관한 연구. 석사학위논문, 홍익대학교.

村田 恒雄 (1992). 下水의 高度處理技術, 理工圖書.

APHA, AWWA, and WEF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., Washington, DC.

Donnert, D. and Seckler, M. (1999). Elimination of phosphorus from municipal and industrial wastewater. *Wat. Sci. & Technol.*, 40, pp. 195-202.

Eggers, E., Dirkzwager, A. H., and van der Honing, H. (1991). Full-scale experiences with phosphate crystallization in a crystallator. *Wat. Sci. Tech.*, 24(10), pp. 333-334.

Kaneko, S. and Nakajima, K. (1988). Phosphorus removal by crystallization using a granular activated magnesia clinker. *J. of WPCF*, 60(7), pp. 1239-1244.

Lee, S. H. (1998). Preliminary study on the application of steel industry slag for phosphorus removal in constructed wetland. *J. of Civil Engineering*, 12(2), pp. 203-210.

Lee, S. H., Vigneswaran, S., and Ahn, K. H. (1997). Phosphorus removal using steel industry by-products: effects of agitation and foreign material. *J. of Korean Society of Water Quality*, 13(4), pp. 353-361.

Momberg, G. A. and Oellermann, R. A. (1992). The removal of phosphate by Hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa. *Wat. Sci. Tech.*, 26(5-6), pp. 987-996.

Roques, H. (1991). Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Wat. Res.*, 25(8), pp. 959-965.

Seckler, M. M., Bruinsma, O. S. L., and van Rosmalen, G. M. (1996a). Phosphate removal in a fluidized bed-I. Identification of physical process. *Wat. Res.*, 30, pp. 1585-1588.

Seckler, M. M., van Leeuwen, M. L. J., Bruinsma, O. S. L., and van Rosmalen, G. M. (1996b). Phosphate removal in a fluidized bed-II. Process Optimization. *Wat. Res.*, 30, pp. 1589-1596.

van Dijk, J. C. and Braakensiek, H. (1984). Phosphorus removal by crystallization in a fluidized bed. *Wat. Sci. Tech.*, 17, pp. 133-142.

Yim, S. and Kim, E. H. (2004). A comparative study of seed crystals for the phosphorus crystallization process. *Environ. Technol.*, 25, pp. 741-750.