



석회석 분체를 이용한 녹조 제거

글 _ 허재훈, 최영훈, 안지환
한일시멘트, 대성엠디아이, 한국지질자원연구원

1. 서론

지구 온난화의 영향으로 인해 다가올 미래를 대비하기 위한 수자원 미래 대응 능력을 갖추는 것은 현세대가 해결해야 하는 중요한 이슈 중 하나이다. 수질 오염, 수자원 부족, 식수 부족, 생태계 파괴, 물 원인의 질병, 심각한 가뭄으로 인해 전 세계 인구의 11%가 심각한 물 부족 현상을 겪고 있으며 한 해 4백만 명 가량이 물 원인의 질병으로 목숨을 잃고 있다.¹⁾

수자원 미래 대응력 확보 국가 중의 하나인 이스라엘은 지난 수십 년에 걸쳐 집중적으로 오폐수 재활용 기술을 육성시켜 37%(1971년)에 불과했던 오폐수 재활용량을 무려 92%(2008년)까지 증가시켰다. 미생물 연료전지를 사용하여 기존의 에너지 소비공정으로서의 하·폐수 공정을 에너지 생산공정으로 바꾸는 획기적인 방법으로 주목받고 있으며 최근에는 집안에서 직접 물을 재활용하

여 사용할 수 있는 장치를 개발하여 이용을 적극 권장하고 있다.²⁾

이스라엘은 700 mm 내외의 낮은 연 강수량을 기록하고 일부 사막 지역에서는 극심한 물 부족을 겪는 물 기근 국가에 해당되는 나라였다. 하지만 이러한 문제를 해결하기 위한 노력의 결과 전국적인 수도망과 대규모 담수화 공장을 건설하여 수자원의 부족분을 해소하였다. 역삼투압 담수화로 연간 4.5억 톤의 음용수를 생산하여 수돗물의 약 60%를 공급하고 있으며 2015년 생산량은 연간 5억 톤에 이를 것으로 예상된다.³⁾

우리나라는 물 부족국가이자 물 대응력 부족국가에 해당한다. 연 강수량은 1,274 mm로 세계 평균인 983 mm보다 많지만, 국토가 좁고 인구밀도가 높아 국토면적당 인구로 계산했을 때는 물 부족국가에 해당된다. 세계 1인당 강수량인 16,427 mm(m³/년)에 비해 한국의 1인당 강수량은 그 양의 약 17%인 2,660 mm(m³/년)에 불과하기 때문이다. 궁극적으로는 비가 적게 와서가 아닌 물을 저장할 댐이나 숲이 부족하여 활용 가능한 수자원이 부족한 국가에 해당하는 것이다. 연 강수량의 약 60%가 풍수기인 7월과 8월 사이에 집중되고, 지면 경사가 높은 지형적 영향으로 이들의 절반 이상이 단시간 내에 바다로 유입되고 있다. 또한 극심한 가뭄으로 인한 강수량부족, 폭염으로 인한 수온상승, 일조량 증가 등의 영향에 따른 수자원 공급에 대응하기 위해, 댐과 같은 저장보에 장기간 물을 확보해 놓을 수 밖에 없는 환경에 놓여져 오염물질이 유입되거나 미생물이 성장할 수 있는 조건에 노출

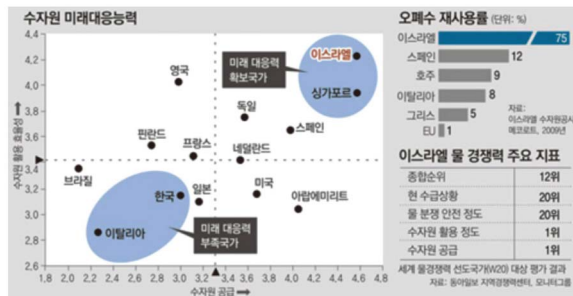


Fig. 1. 오·폐수 재활용과 물 경쟁력 주요지표 평가에 따른 수자원 미래대응능력.



되게 된다.

매년 여름철 식수 공급의 가장 심각한 문제인 녹조는 부영양화된 느린 유속의 강(또는 댐, 호소)에서 물 색깔이 녹색으로 보이는 현상으로써 부유성 조류(식물 플랑크톤)가 여러 가지 환경조건에 의해 증식하면서 발생한다. 상류의 물을 방류하여 녹조를 해결할 경우 다가오는 겨울에 식수가 부족할 수도 있으며 다음 해의 농사를 못할 수도 있기 때문에 녹조류에 대해 올바르게 대처하는 것이 중요하다. 유속이 느린 강(또는 댐, 호소)에서도 녹조류가 크게 늘어나지만 가장 중요한 것은 기온이다. 기온이 올라가 수온이 25도 이상으로 유지되고 일조량이 증가하면 수중으로 영양분이 공급되면서 녹조류가 활발하게 증식한다. 녹조현상이 심해지면 수중생태계에 문제가 생긴다. 물의 표면을 녹조가 뒤덮어 수중으로 들어가는 햇빛이 차단되고, 또 산소가 추가로 유입되지 않으면서 물의 용존 산소량이 줄어들기 때문이다.⁵⁾

녹조의 발생은 시각적인 불쾌감과 수돗물의 불쾌한 냄새, 남조류 독소, 정수장 여과지 막힘 문제 등 수자원 이용에 대한 불안감을 조성하고 있다. 또한, 수생식물의 광합성 작용과 어류의 운동 및 먹이 섭취를 방해함으로써 수생생물의 생존을 위협하는 하천 생태계 파괴 인자의 하나로 작용하고 있다. 녹조 현상에 의해 유발되는 문제점 중에서 가장 큰 문제가 되고 있는 것이 유독 남조류가 생산하는 독소문제이다. 독소가 있는 남조류가 포함된 물을 마실 경우 구토, 복통을 일으킬 수 있다. 이러한 인체에 대한 독성피해뿐만 아니라, 가장 큰 피해는 그 지역의 수중 생태계가 파괴된다는 것이다. 부영양화가 진행되면 다음과 같은 일반적인 현상이 나타난다. 강(또는 댐, 호소)의 pH는 중성에서 알카리성을 띠며 투명도도 감소한다. 과다 증식한 플랑크톤이 물의 표면을 뒤덮어 햇빛을 차단하면 해조류와 같은 수중 생물들이 죽게 되며, 조류의 산소 소비량이 급격히 증가하여 강(또는 댐, 호소)에 서식하는 동식물이 다량으로 폐사한다. Table 1은 이때 발생하는 다양한 조류의 종류 및 특성을 간략하게 요약하였다.⁶⁾

발생 시기의 차이에 따른 다양한 광합성 조건에서 발생하는 조류들은 $C_{55}H_{68}O_5N_4Mg$ 의 화학식을 갖는 거대분

Table 1. 조류의 종류 및 특성

종류	발생시기	문제점
남조류	초여름, 가을	독성, 불쾌한 냄새
녹조류	봄~가을	불쾌한 냄새
규조류	늦가을~봄	불쾌한 냄새, 여과 장애
편모조류, 유글레나	봄, 늦가을	독성, 불쾌한 냄새

자인 엽록소-a 외에도 색소의 차이에 따라 엽록소 a, b, c로 분류된다. 이중 광합성에 참여하는 것은 엽록소-a이며, 다른 색소들은 엽록소-a를 도와주는 색소이기 때문에 모든 식물에 공통적으로 들어 있는 엽록소-a를 측정함으로써 식물 현존량을 측정할 수 있다. 그 외 조류 및 그의 사체를 따로 분류하여 현탁 물질로 나타내었다. Table 2는 흡광도 파장에 따른 광합성에 의해 살아가는 식물들의 분류 및 현탁물질을 나타낸 것이며 각각의 파장을 통하여 성장한 식물의 종류를 알아낼 수 있다.

산업화와 인구의 증가로 배출되는 하수와 폐수의 오염물질의 양이 증가하고 있으며 강(또는 댐, 호소)을 비롯한 식수로 사용되는 수원(Water Source)에 유입되는 문제점이 있다. 이러한 오염물질을 통해 발생하는 호수 등의 부영양화는 국가(미국과 유럽), 연구자 및 계절에 따른 식물플랑크톤의 발생량에 따라 판정하는 기준이 다르다. 생태학에서는 물의 수질을 빈영양(oligotrophic), 중영양(mesotrophic), 부영양(eutrophic) 단계로 나누며 식수로 사용되는 강(또는 댐, 호소)의 수질을 결정짓는 가장 큰 요인은 부영양화이다.⁷⁾

부영양화도 (Trophic State)는 질소, 인, 규소 등의 무기 영양류의 유입증가에 따른 조류에 의한 유기물에너지의 함량을 나타낸다. 질소·인을 포함한 무기염류는 주로 농업용 비료, 사람이나 가축의 분뇨, 도시하수의 유출로부터 발생되며 많은 양의 유기 영양염류도 함께 배출된다. 이와 같은 인과 질소 등의 무기 영양염류의 유출량 증가는 광합성 생물의 증가를 유발하여 간접적으로 유기물 생산량을 증가시킨다. Table 3에서는 강(또는 댐, 호

Table 2. 흡광도에 따른 광합성 식물들의 분류

종류	흡광도 파장(nm)	존재
엽록소 a	663	모든 광합성 생물
엽록소 b	645	고등식물, 녹조류
엽록소 c	630	규조류, 외편조류
현탁 물질	750	조류 및 그의 사체

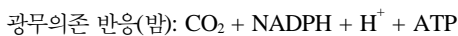


Table 3. 강(또는 댐, 호소)의 부영양화도를 판단하기 위한 기준

특성	빈영양호	부영양호
물의 투명도	맑다	모든 광합성 생물
물의 색	검푸른색	고등식물, 녹조류
수심	깊다	규조류, 와편조류
식물플랑크톤의 양	적다, Chl-a농도 7mg/m ³ 이하	많다, Chl-a농도 7mg/m ³ 이상
총질소(T-N)	20mg/L이하	20mg/L이상
총인(T-P)	0.2mg/L이하	0.2mg/L이상
동물플랑크톤의 양	적다	많다
어류의 양	적다	많다
어류의 종류	냉수어종(송어, 연어과)	온수어종(잉어, 붕어)

소)의 부영양화도를 판단할 수 있는 기준을 나타내었다.

특히, 질소·인과 같은 영양염류는 부영양화를 유발하는 주원인 물질로서 관리의 중요성이 증가하고 있다. 수중의 질소는 요소와 아미노산과 같은 유기질, 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소의 상태로 존재하며, 인은 단백질, ATP 등과 같은 유기인, 인산염의 형태로 존재한다. 아래의 식은 낮과 밤의 인의 부영양화 반응의 차이를 반응식으로 나타내었다. 낮에 광합성으로 인해 내놓은 Adenosine Triphosphate (ATP), NADPH와 CO₂가 밤에 반응하여 포도당을 내놓는 메카니즘이 된다. (P: 무기인산, ATP: 다당류와 단백질의 원료)



수중의 질소와 인과 같은 영양물질은 수중의 유기물에서 박테리아에 의해 분해되어 무기질 형태로 변화하고 이것은 수중의 광합성 조류에 의해 흡수되어 광합성 과정과 동화작용을 통하여 새로운 조류의 성장으로 나타난다.(Fig. 2) 이렇게 형성된 박테리아와 조류라는 유기물은 다음 먹이 사슬을 통하여 상위의 생물에게 물질로 전달되고 이것은 일시적으로 인간이 간섭하여 수중에서 제거하는 물질의 양에 비교할 수 없을 만큼 크다고 할 수 있다.

초봄이나 초가을에 날씨가 쌀쌀하여 강(또는 댐, 호소) 표면이 4℃가 되면 물의 무게가 가장 무거워져서 유속이 느린 수저의 물보다 무거워진다. 그러면 표면의 물은 아래로 내려가고 바닥의 물은 위로 올라오는 전도현상(상

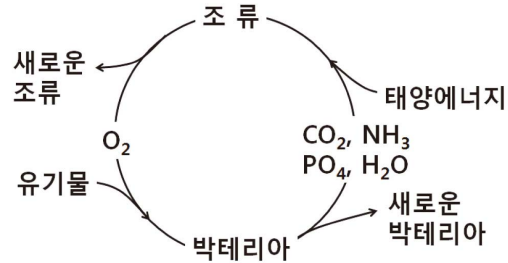


Fig. 2. 수중의 영양물질과 조류의 광합성 작용 연결관계.

하운동)이 일어나면서 강(또는 댐, 호소)의 바닥에 있던 인이 물 전체로 확산되게 된다. (일반적으로, 가벼운 질소(N)는 물 전체로 분포하고 무거운 인(P)는 하천바닥에 가라앉아있다.) 물의 전도현상이 일어나면 질소와 인의 비율이 식물이 성장하기 좋게 높아지고 초봄이나 초가을의 쌀쌀한 날씨에서도 조류는 급증하여 녹조 현상이 나타난다. 결국, 미처리된 하수나 공장 폐수의 유입은 강(또는 댐, 호소)의 부영양화, 연안의 적조현상, 암모니아의 어류독소, 수중의 용존산소 결핍 등의 다양한 수질 오염의 근본적인 원인이 된다.⁸⁻¹⁰⁾

녹조(또는 적조) 처리 방법 중 황토를 이용한 방법은 경제적으로도 저렴할 뿐만 아니라, 인 성분을 황토 입자 사이로 흡착해 강(또는 댐, 호소)의 수저로 녹조를 가라앉히는 데 효과가 있는 것으로 알려져서 오랫동안 우리나라에서 가장 광범위하게 사용해 왔다. 그러나 수저에 가라앉은 녹조는 산소가 없는 조건에서 생육하며 부패됨에 따라 BOD, COD의 증가에 따른 생태계 파괴의 원인이 될 수 있다. 장기적으로는 강(또는 댐, 호소)의 수저에 황토 미립자로 구성된 점액질을 형성해 저질토가 산성화된다. 저질토가 산성화되면 녹조(또는 적조)증식 촉진물질인 철(Fe)과 망간(Mn) 등 무기물과 아미노산, 아민 등의 유기물이 발생해 이들 물질이 녹조(또는 적조)생물의 발생을 도와주는 악순환이 계속된다. 또 납과 비소와 같은 황토에 포함된 중금속이 강(또는 댐, 호소) 내부의 중금속 함유량을 증가시켜 생태계를 통한 최상의 포식자인 인간에게 피해를 줄 가능성이 크다. 그런 이유로 현재 여러 나라들은 녹조를 제거하기 위해 황토를 사용하는 것을 금지하고 있다. 수질생태계를 장기적으로 보호하기



Table 4. 종래의 대표적인 녹조 처리 방법

방법	실시방법	기대효과
어류 이용	백련어, 참붕어 등 살포	수질 개선
플라즈마 이용	전자빔, 펄스 방전 (코로나 방전, 스파크 방전)	충격파에 의한 엽록소 조직 손상 과산화수소, 오존, 및 자외선으로 제거
황토 살포	1㎡ 당 100~400g 정도 가두리의 3배 면적 살포	오염물질의 흡착과 분해효과, 콜로이드 입자가 현탁물질 응집, 인(P)이 흡착되어 가라앉음
차아염소산나트륨 (NaOCl) 이용	바닷물의 전기 분해 (포항산업과학연구원, 군산대학교)	살균작용에 의한 격조 제거, 햇빛에 의한 분해
해면회수 및 침강법	가압부상 분리장치 활용 (일본 수상청)	기포를 이용한 조류 흡착, 해수 표면에 부유시켜 회수, 실용성에 한계
화학약품 살포	황산동 (CuSO ₄) 활용 (텍사스 Galvesron 어업극생물실험소)	구리는 식물의 광합성을 방해함, 경제적, 환경적으로 좋지 않음
초음파 처리	초음파 발생(주파수 19, 160, 400kHz)	초음파에 의한 조류 세포과괴 초음파 발생범위 제약
오존 처리	공기파이프를 통한 오존 공급 (미국)	유해 독소 중화작용, 비용 과다 주변 다른 생물들도 살균
원심분리법	원심력에 의한 조류 분리 (대원하이테크)	연속사용 가능, 효과 좋음 처리용량(200L/h)이 작고 경제성 문제
화학적 응집제 이용	알루미늄염화합물로 구성된 응집제 활용	조류 응집, 수심이 깊은 곳 적용, 주로 인(P) 제거용

위해서는 담수의 강(또는 댐, 호소)에 발생된 녹조를 반드시 수면 위로 제거해야 한다. Table 4에는 현재까지 주로 사용되어온 녹조 처리 방법 및 기대효과를 정리하였다.¹¹⁾

2. 석회석 녹조 처리제 제조방법

2.1. 생석회(CaO)의 순도 및 열분해 거동

국내 석회석 (백운석, 대리석 포함)의 매장량은 약 58억 톤으로 풍부한 편이고 이 중 90%가 강원도에 부존되어 있다. 본 실험에서 사용된 대표 시료로서의 생석회 원석은 충북 제천시의 갑산층에서 채취하였다. 원석(크기, 19~31mm)의 성분을 파악하기 위하여 XRF 분석을 실시하였으며 Table 5에 나타난 것과 같이 불순물의 함이 0.5% 미만인 고품위 CaO 원석임을 확인할 수 있었다. 보통 CaO(또는 CaCO₃)의 함량이 52%(또는 CaCO₃ 95%) 이상인 석회암을 고품위 석회석으로 분류하고 있으며 비교적 부가가치가 높은 산업에 이용된다.¹²⁾

채취한 생석회 원석샘플(Fig. 3, 좌측 아래 첨부사진 참조) 중 치밀질의 구조를 대표적으로 선택하여 온도에 따른 중량 감소에 대한 변화(우, TG)와 발열-흡열 특성에 따른 열분해 거동(좌, DTA)을 측정하였다.

온도에 따른 중량감소에 대한 변화를 살펴보면 600°C

Table 5. 갑산층 치밀질 석회석 원석의 화학적 정량(XRF) 분석 결과 (단위, %)

성분	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Igloss
	55.36	0.34	0.12	0.10	0.03	0.03	<0.02	<0.01	0.01	0.01	43.64

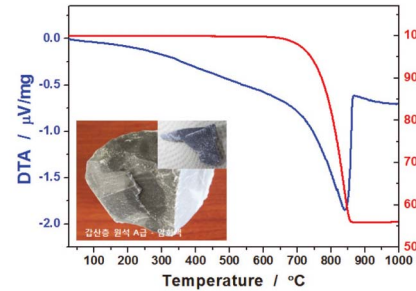


Fig. 3. 갑산층 치밀질 석회석 원석의 TG-DTA 분석 결과.

까지는 전혀 질량변화가 일어나지 않고 800°C까지 18% 감소, 850°C까지 42.15%의 질량 감소를 보이면서 700°C~850°C 구간에서 가장 급격한 변화 거동을 나타냈다. 860°C 주변에서 44.20%까지 질량이 감소하며 완전히 분해가 일어난 후 일정한 질량을 유지하였다. 온도가 증가함에 따라 지속적으로 흡열반응이 진행되었고 700°C에서 급격한 변화를 보이다가 850°C 근처에서 가장 강한 흡수 피크가 관찰되었다. 이는 CO₂의 제거로 인한 탈탄산화 반응 때문인 것으로 보고되어 있으며 광학 및 전자현미경을 통해 온도에 따른 표면변화를 구체적으로 관찰하였다.

상기 열분석 결과를 바탕으로 생석회의 질량 변화가 급속히 일어나는 온도 주변(Fig. 4, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 또는 1,000°C)에서 12시간 동안 소성한 이후의 표면구조를 관찰하였다. 치밀질 석회석(Fig 4(a))의 800°C에서는 겉 표면 부분만의 탈탄산화가 예상되었다. 850°C에서는 표면의 검은 부분이 줄어들면서 900°C에서는 백색에 가까운 색으로 내부 Core 부분까지 탈탄산화가 일어난 것으로 생각된다. 900°C 이상에서는 일부 표면에서 다시 검게 변하는 것으로 보아 겉표면에서는 재탄산화 반응이 일부 진행되는 것으로 생각된다. 탈탄산화반응에 의한 순도의 변화가 온도의 변화에 민감하다는 것을 알 수 있다. 고순도의 생석회를 얻기 위해서는 석회석의 산소와 탄소의 결합을 끊을 수 있을 만큼의 열에너지



Fig. 4. 열처리 온도 별 석회석 원석의 단면 변화: (a)치밀질 석회석, (b)결정질 석회석.

를 필요로 하며, 일반적으로 850°C에서 탄산칼슘이 분해되어 CO₂가 빠져나오는 흡열 반응으로 나타낸다.¹³⁾

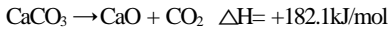


Fig. 4(b)에는 결정형태에 따른 소성변화차이가 있는지를 비교를 하기 위하여 결정질 석회석 원석의 열처리 결과를 추가하였다. 결정질에서는 치밀질 석회석과는 달리 900°C 이상의 온도에서도 백색을 유지하였다. 결정질의 특성에 의해 재탄산화 반응이 억제되는 것으로 생각되며, SEM을 통해 온도의 변화에 따른 표면변화를 자세히 관찰하였다.

다공성 입자 안에 국부적으로 높은 농도의 CO₂ 가스가 갇혀있기 때문에 탄산칼슘의 분해는 고온에서의 흡열반응으로 진행된다. 대기에서 고체 표면으로 열전달, 고체 표면으로부터 재료 내부(core)로의 열전도, 재료 외부로부터(반응부분) 열분해에 의한 CO₂ 제거, 기공 형성 그리고 다공성 CaO 층을 통한 고체 표면으로의 CO₂ 확산, 고체 표면으로부터 주변 대기로 물질 전달(mass transfer) 까지 일련의 연속반응에 의하여 석회석의 열분해가 일어

나며 결정상의 특징(예, 원석의 밀도) 등에 따라 거동 차이가 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾

Fig. 5는 생석회의 열분해 과정 중 질량 변화가 급속히 일어나는 각각의 온도(800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 또는 1000°C)에서 12시간 동안 소성한 이후의 SEM 면 사진을 나타낸 것이다. 치밀질 석회석은 800°C에서는 작은 결정립(grain)들이 많이 분포하다가 온도가 증가할수록 조립화되어 grain의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 치밀질 석회석의 800°C 표면은 작은 결정립들 사이로 많은 공극이 존재하며, 850°C에서 치밀화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 결정 사이의 공간이 크면 소성 과정 동안에 CO₂ 가스가 쉽게 빠져나갈 수 있는 통로를 제공할 수 있고 치밀화가 일어나면서 전체 부피의 감소가 일어날 것이다. 이는 탄소와 산소간의 결합이 끊어지면

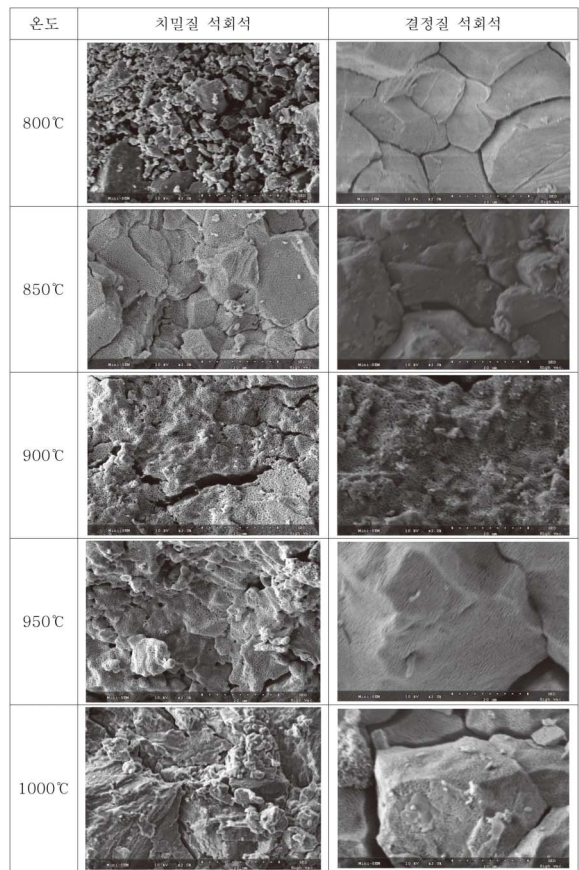


Fig. 5. SEM Image: 열처리 온도 별 (좌)치밀질 석회석과 (우)결정질 석회석 표면의 미세구조 변화(Scale bar: 20 um).

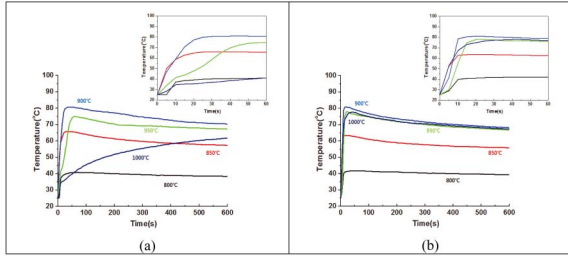


Fig. 6. 열처리 온도 별 (a)치밀질 석회석과 (b)결정질 석회석의 수화 반응 거동.

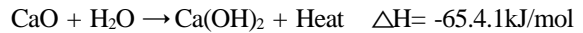
서 CO₂가 발생하는 열역학적 엔트로피에 따른 탈탄산화의 정도의 차이로 나타날 수 있다. 치밀질 석회석은 900 °C에서 CO₂의 소성으로 조립화된 결정립 내부에 무수한 미세 기공(micro-pore)들이 관찰된다. 이때 발생된 CO₂의 양은 석회석 분체의 비표면적 증가와 연결된다. 그 이상의 온도에서는 미세 기공이 사라지면서 치밀화(밀도 증가)가 진행됨을 알 수 있다. 특히 950°C보다 높은 온도에서는 기공이 사라지면서 과소성(over-calcination)이 진행된 것을 확인할 수 있다. 표면의 거대한 결정립계(grain boundary)들이 관찰되는 결정질 석회석에서는 900°C에서 가장 많은 기공이 형성되었다가 그보다 높은 온도에서 미세한 치밀화가 진행되었다.

Fig. 6은 각각의 온도에서 소성된 고품위 생석회들(치밀질과 결정질 석회석)을 막자사발에서 고르게 Grinding한 후 소석회를 제조하는 동안의 수화 반응(녹조 오염수의 온도변화 거동과 동일) 실험에 대한 발열 온도의 변화를 나타내었다.

2.2. 넓은 비표면적을 가진 소석회[Ca(OH)₂]의 제조

미세구조의 변화가 심했던 치밀질 석회석 분말에서는 수화반응에서의 기공이 가장 많이 발달된 시편(900°C)의 수화 반응 속도(최고 온도까지의 기울기)가 가장 빠른 것을 확인할 수 있었다. 치밀화(밀도 증가)가 진행(950°C 이상)된 후에는 수화 반응 속도가 느려졌다. 치밀질 및 결정질 석회석의 수화 반응 거동 역시 기공이 가장 발달되어 있는 900°C에서 열처리한 시편들의 수화 반응 거동들을 살펴보면 초기 가장 급속한 온도 상승 이후 10분간 가장 높은 수화반응온도(70~80°C 사이)를 유지했다. 표

면형상 및 결정형태가 다른 두 시편의 수화반응거동의 가장 큰 차이는 900°C 이후에서 나타났다. 치밀질 석회석은 초기반응속도 기울기 및 수화반응온도가 950°C와, 1,000°C에서 급속히 낮아지는 특성을 나타낸 반면, 결정질 석회석에서는 미세한 초기반응 속도를 제외하고는 유사한 수화반응온도를 유지하였다 이러한 차이는 결정질 석회석에서의 치밀화가 느리게 일어나면서 비표면적(특히, 기공도 차이)에 큰 차이가 나지 않기 때문이라 생각되며, 비표면적의 차이가 수화반응속도 및 온도변화에 가장 큰 영향을 준다는 사실을 알 수 있다. 일반적으로 CaO는 수분과 CO₂가 존재하는 환경에 불안정한 부분을 Ca(OH)₂로 보다 안정한 형태로 만들어 줄 수 있다. 아래의 식에 나타난 것처럼 화학식에 따른 원자량을 고려할 때 Ca(OH)₂는 75.7% CaO 와 24.3% H₂O로 구성되어 있으며 많은 열을 발생하는 발열반응이다.¹⁷⁾



생석회가 모두 수화하여 소석회로 변하면서 280kcal의 열을 방출하게 되는데 갯(또는 댐, 호소) 내부 부영영화된 유기물을 응집하는 화학반응을 촉진하는 매개체가 된다. 소석회의 제조 공정에서 소화(slaking) 온도, 물의 양 조절, 에탄올, 에틸렌글리콜 등 유기용매로 치환하여 비표면적을 조절할 수 있다. 분산성 향상 또는 표면 특성 변화를 위하여 유기 고분자 등을 활용하기도 한다. 소석회 제조를 위한 반응 온도를 100°C 근처에서 실시할 경우 입자가 작고 큰 비표면적을 구현할 수 있으며, 큰 결정(Hexagonal crystal) 형성 및 입자 뭉침 현상 등이 발생하지 않는 가장 적절한 온도는 76~85°C로 알려져 있다.¹⁸⁾

3. 석회석을 활용한 녹조 제거

충남 세종시 금강 세종보에서 채취한 녹조 오염수를 통해 녹조에 대한 기본적인 정보들을 얻기 위해 실험을 실시하였다. Fig. 7은 영양물질 투여 후 5일, 3일, 무영양화된 샘플들을 나열하였다. 영양 물질을 투여 후 5일 경과한 샘플에서는 부영영화가 미생물과 함께 진행되면서

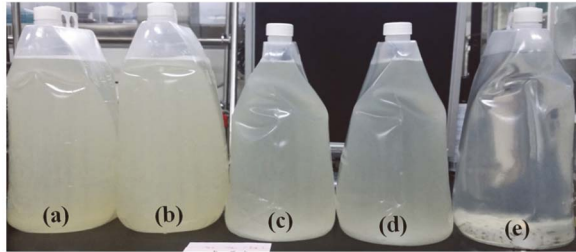


Fig. 7. 금강 세종보(2015. 7월4일)에서 채취한 녹조의 부영양화 실험 (a, b) 부영양화 배지투여 5일 경과, (c, d) 부영양화 배지투여 3일 경과, (e) 3일 후 녹조 생물 사멸 (무영양화).

생기는 악취로 달걀 썩는 냄새(H₂S 가스로 추정)가 나면서 플라스틱 통이 부풀어 올랐고, 3일 경과한 샘플은 혼탁도 상승이 관찰되고 생물의 사멸은 관찰되지 않았으나, 무영양화 샘플에서는 바닥에 검은색 녹조 생물의 사체들이 가라앉아 있음이 확인되었다. 여름철 녹조류에서 생식하는 녹조 생물들이 온도나 생육조건에 차이로 굉장히 민감하다는 것을 알 수 있다.

또한, 여름철 단양군 일대의 식수로 사용되고 있는 한강 하류 장회 나루 충주호에서 샘플을 채취(2015년 8월 21일)하였다. 기본적인 pH 및 화학적 산소요구량(COD) 변화 등의 정보를 얻었으며 Fig. 8에 결과를 나타내었다. 먼저 시료를 100 ml씩 채취하여 각각의 시료에 1g의 칼슘화합물 (탄산칼슘, 산화칼슘, 수산화칼슘, 황산칼슘, 황성탄 및 탄산마그네슘)을 넣은 후 시간에 따른 pH 변화를 측정하고 pH가 안정화된 이후의 COD량을 비교하여 나타내었다.

Fig. 8(a)는 각 시료의 첨가에 따른 채취한 물의 pH의 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 충주호에서 채취한 원 시료의 pH는 8.2의 약알칼리성을 나타내었으며 각각

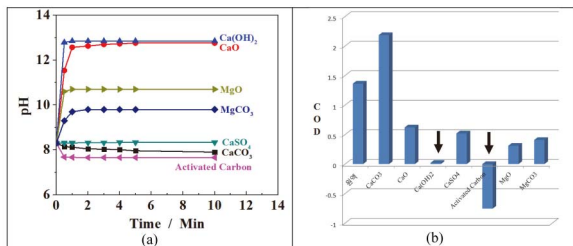
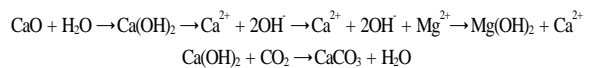


Fig. 8. 한강하류 충주호에서 채취한 영양류를 함유한 식수에 대한 석회석의 영향 (a) 산도 (pH), (b) 화학적 산소요구량 (COD).

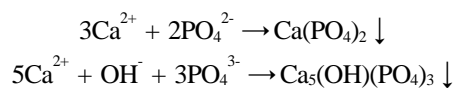
의 시료를 1g씩 넣어서 pH의 변화량을 측정하였을 때 각각의 시료에 따라 다양한 pH값에서 안정화되는 경향을 보였다. 특히 CaO/ Ca(OH)₂는 30초 내에 가장 급격하게 상승하다가 pH 13 근처에서 안정화되었다. 비교를 위해 황성탄 및 Mg화합물도 함께 측정했는데 MgO 수화의 경우에는 pH 10.7 정도에서 안정화됨을 알 수 있었다.

Chemical Oxygen Demand (COD)는 화학적 산소요구량으로 ppm단위로 표시한다. COD는 폐수(또는 식수)의 유기물 함유도를 간접적으로 나타내는 중요한 지표로서 화학적으로 산화 가능한 유기물을 산화시키기 위한 산소 요구량을 말한다. Fig. 8(b)와 같이 과망간산칼륨법(COD_{Mn}) 분석을 통해 충주호 채수 내 COD 농도를 측정 한 결과 Activated Carbon, Ca(OH)₂가 유기물을 산화하기 위한 산소요구량이 가장 낮은 것으로 나타났다. 일반적으로 Ca(OH)₂는 높은 pH와 더불어 발열반응으로 인해 박테리아 등의 미생물의 생육이 억제되며 유기물의 부패에 의한 냄새(H₂S 가스 비휘발성화) 등을 제거하는 효과가 있는 것으로 보고되어 있다.¹⁹⁾



따라서 이들을 살포 후 시간이 경과하면 수산화 마그네슘과 탄산칼슘이 생성된다. 한편으로는 산화칼슘함량이 높은 소각 잔재 및 생석회 등을 장기간 녹조 오염수역에 대량 살포할 경우 pH가 상승하여 수산생물의 서식에 악영향을 끼칠 것이 우려될 수도 있으나 담수(또는 해수) 중에 용출된 OH⁻이온(수산화이온)이 Mg 이온과 불용성의 Mg(OH)₂를 생성하기 때문에 pH 상승은 극히 적게 나타난다.

또한 공장 및 생활 폐수의 오염으로 인해 강(또는 댐, 호수)에 유입된 부영양화의 주된 인자인 인(P) 이온과 칼슘(Ca)이온이 반응하여 Ca₂(PO₄)₂ 혹은 Ca₅(OH)(PO₄)₃의 백색 침전물이 된다.





그러므로, 녹조 등의 유해조류 제거능력을 향상시키기 위해서는 CaO 함량이 50% 이상의 생석회를 사용해야 한다. 850°C 이상의 고온에서 탈탄산화를 거친 후 입자크기의 분말로 가공하면 일반적으로 CaO 함량이 80% 이상의 고품질 석회석이 되는데 수화작용이 일어날 때 나오는 열과 pH의 급격한 상승이 녹조의 사멸 효과를 극대화시킬 수 있게 된다. 최근에는 CaO에 침강효과를 가속화시켜줄 수 있는 점토나 분진 등을 첨가하여 응집 및 침강효과를 가속화시켜 줌으로써 녹조 생물 소멸률을 100%까지 향상시킬 수 있음이 보고 되어있다.²⁰⁾ 그 외 수산화마그네슘을 이용한 녹조(또는 적조) 적용 사례들도 알려져 있다.²¹⁻²³⁾

4. 결론

최근에는 강우 지역의 편차가 심하고 이상고온이 지속되며 4대강 사업 등으로 인한 수환경 변화가 심하다. 또한, 여름철 극심한 가뭄이 장기간 지속됨으로 인해 댐 저수율(안동댐의 경우, 2013년 65%, 2014년 47%)이 매년 조금씩 낮아지고 있는 상황이다. 주요 식수원으로 사용되는 강(또는 댐, 호소)의 수질을 개선하기 위해서는 오염의 원인이 되는 오·폐수, 가축분뇨 등의 감시 및 항공감시 등을 통한 관리를 강화할 필요가 있다. 특히 심각한 녹조 문제를 해결하기 위해서는 성장 원인 물질인 질소와 인을 제거할 수 있는 고도처리시설(현재 한강 15%, 낙동강 97%)을 확충할 필요가 있으며, 국민에게 신속 정확한 정보를 제공하여 식수부족에 대비하는 시스템을 갖추어 나가야 한다.

하지만 이상고온과 가뭄이 지속되는 상황에서는 댐 저수율을 확보하기 위해 오랫동안 물의 유동이 없게 되어 녹조의 생성을 피할 수 없는 것이 현실이다. 이를 해결하기 위해 다양한 기술들이 개발되고 있으나 무엇보다 중요한 것은 예방에 치중해야 하며, 녹조 발생의 특성과 대상 수역의 여건, 생태적 건강성 등을 철저히 고려하여 안전하고 효과적인 기술이 적용되어야 한다.

본 연구에서는 녹조 제거제로 사용될 수 있는 생석회의 고온에서의 온도변화에 따른 탈탄산화 반응 및 치밀

화에 따른 결정립의 변화, 고품위 생석회 미분특성, 비표면적이 높은 소석회의 제조 방법 등을 소개하였다. 세종보에서 채취한 녹조 오염수에서의 부영양화 실험결과들을 소개하였고 충주호에서 채취한 녹조 오염수에서의 활성탄을 포함한 석회석 첨가에 따른 pH 변화 및 COD 변화에 따른 실험들을 진행하여 석회석의 녹조에 대한 우수한 성능들을 평가하고 녹조의 사멸 및 불쾌한 가스 제거 메커니즘을 화학반응식을 통해 증명하였다.

우리나라의 유일한 부존자원인 석회석을 활용한 고부가가치활용을 위한 실용적인 기술들이 많이 개발되고 국가 발전에 기여하는 응용산업들이 더욱 많이 활성화되기를 기대해본다.

Acknowledgement

본 연구는 산업자원부 에너지기술평가원의 에너지기술개발 사업(2013T100100021)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Piao, P. Ciaias, Y. Huang, Z. Shen, S. Peng, J. Li, L. Zhou, H. Liu, Y. Ma, Y. Ding, P. Friedlingstein, C. Liu, K. Tan, Y. Yu, T. Zhang, and J. Fang, "The Impacts of Climate Change on Water Resources and Agriculture in China," *Nature* **467** 43-51 (2010).
2. K. Kirzhner, V. Sherbaum, G. Borodyanski, R. Armon, and B. Chudnovsky, "Combustion of Sewage Sludge and Coal Powder," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, **5** [6] 561-65 (2014).
3. E. Feitelson and G. Rosenthal, "Desalination, Space and Power: the Ramifications of Israel's Changing Water Geography," *Geoforum*, **43** 272-84 (2012).
4. C.-H. Lee, B.-Y. Lee, W.K. Chang, S. Hong, S.J. Song, J. Park, B.-O. Kwon, and J.S. Khim, "Environmental and Ecological Effects of Lake Shihwa Reclamation Project in South Korea: A Review," *Ocean & Coastal Management*, **102** 545-58 (2014).
5. J. Barica, "Oscillations of Algal Biomass, Nutrients and Dissolved Oxygen as a Measure of Ecosystem Stability," *Journal of Aquatic Ecosystem Health*, **2** 243-50 (1993).
6. A. Zingone and H.O. Enevoldsen, "The Diversity of Harmful Algal Blooms: A Challenge for Science and



Management," *Ocean & Coastal Management*, **43** 725-48 (2000).

7. D.L. Correll, "The Role of Phosphorous in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review," *J. Environ. Qual.*, **27** 261-66 (1998).

8. KR Patent, "Advanced Detection, Disposal Equipment of Algal Bloom, and Its Method," Registration No. 10-1384971 (2014).

9. J.-H. Kim and S.-J. Jun, "Treatment of Phosphorous in Sewage and Wastewater," *Prospect of Industrial Chemistry*, **14** [5] 12-21 (2011).

10. D. Nourmohammadi, M.-B. Esmaeeli, H. Akbarian, and M. Ghasemian, "Nitrogen Removal in a Full-Scale Domestic Wastewater Treatment Plant with Activated Sludge and Trickling Filter," *J. Environ. Public Health*, 504705 1-6 (2013).

11. KR Patent, "Water Treatment Agent for Removal of Algal Bloom, Red Tide and Stink," Registration No. 10-1355177 (2014).

12. K.H. Yoon and K.S. Woo, "Textural and Geochemical Characteristics of Crystalline Limestone (High Purity Limestone) in the Daegi Formation," *Journal of the Geological Society of Korea*, **42** [4] 561-76 (2006).

13. B.R. Stanmore and P. Gilot, "Review-Calcination and Carbonation of Limestone during Thermal Cycling for CO₂ Sequestration," *Fuel Process. Technol.*, **86** 1707-43 (2005).

14. A. Senegac̃nik, J. Oman, and B. irok, "Analysis of Calcination Parameters and the Temperature Profile in an Annular Shaft Kiln, Part 2 : Results of Tests," *Appl. Therm. Eng.*, **27** 1473-82 (2007).

15. C. Cheng and E. Specht, "Reaction Rate Coefficients in Decomposition of Lumpy Limestone of Different Origin," *Thermochim. Acta*, **449** 8-15 (2006).

16. A. Moropoulou, A. Bakolas, and E. Aggelakopoulou, "The Effects of Limestone Characteristics and Calcination Temperature to the Reactivity of the Quicklime," *Cem. Concr. Res.*, **31** 633-39 (2001).

17. J. Kemperl and J. Mac̃ek, "Precipitation of Calcium Carbonate from Hydrated Lime of Variable Reactivity, Granulation and Optical Properties," *Int. J. Miner. Process.*, **93** 84-88 (2009).

18. M. Hassibi, "An Overview of Lime Slaking and Factors That Affect The Process," *Chemco Systems, L.P. Revision 1* 1-19 (2009).

19. Y.H. Choi, "Sludge Solidification and Stabilization using Dregs of Waste from Milky Lime," *Master*

Dissertation 1-41 (2013).

20. KR Patent, "Highly CaO Contained Composition for Removal of Algal Bloom, Red Tide and Stink," Registration No. 10-2015-0065272 (2015).

21. C.-H. Park, M.-H. Park, D.-H. Choi, J.-H. Lee, M.-H. Lee, and S.-J. Hwang "The Removal of Algae and Phosphorous in Eutrophic Waters Using Various Filter Medea," *Korean J. Limnol.*, **45** [1] 102-9 (2012).

22. P.V. Brady, P.I. Pohl, and J.C. Hewson, "ACoordination Chemistry Model of Algal Autoflocculation," *Algal Research*, **5** 226-30 (2014).

23. M.C. Nash, B.D. Russell, K.R. Dixon, M. Liu, and H. Xu, "Discovery of the Mineral Brucite in the Tropical Calcifying Alga *Polysphara Dura*," *J. Phycol.*, **51** 403-7 (2015).

●● 허재훈



- 2015-현재 한일시멘트 연구개발팀 연구원
- 2012-2015년 울산과학기술대 신소재공학과 연구교수
- 2007-2011년 롯데이도대학 나노테크놀로지센터 박사연구원
- 2006-2007년 토요타공대 첨단신소재공학부 박사연구원
- 2005-2006년 노스다코다주립대 화학과 박사연구원
- 2005년 명지대학교 화학과 박사

●● 최영훈



- 2013-현재 대성엔지니어(주) 신소재기술연구소 대리
- 2009년 충남대학교 재료공학과 석사
- 2007년 충남대학교 재료공학과 학사
- 2006-2009년 한국에너지기술연구원 연료전지센터 연구원

●● 안지환



- 1988-현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 2009-현재 한국석회석신소재연구소 소장
- 1992년 인하대학교 자원공학과 박사
- 1991년 연세대학교 경제학과 석사
- 1988년 인하대학교 자원공학과 석사
- 1986년 인하대학교 자원공학과 학사