

문용희¹ · 김재곤² · 문희수¹

¹연세대학교 지구시스템과학과(moony9@yonsim.yonsei.ac.kr)

²한국지질자원연구원

1. 서론

인(phosphorus, P)은 식물의 3대 필수영양소 중의 하나이다. 식물이 성장하는데 필요한 토양 공극수내 인의 농도는 0.2~0.3mg/L이고, 지표수 부영양화의 지표인 수중식물의 번식 제한 농도는 용해된 인이 0.01mg/L이며 총인은 0.02mg/L이다(Daniel *et al.*, 1998). 인의 농도가 지표수 부영양화의 결정인자로 인식되어 왔으며 또한 인을 많이 함유한 폐수, 농경지 등의 영향에 의한 지표수 부영양화에 대한 많은 연구가 많이 수행되어왔다(Sharpley *et al.*, 1996; van der Molen *et al.*, 1998).

현재 국내에서는 가장 많이 사용되고 있는 폐수처리 방법은 폐수중의 유기 오염물질을 미생물의 활성화를 통하여 처리하는 방법인 활성슬러지공법이다. 활성슬러지공법을 이용한 폐수처리는 폐수의 부하 변동에 따른 대처가 어렵고, 폐수 중의 부영양화의 원인이 되는 물질인 질소나 인등을 처리하기 어렵다는 문제점이 있다. 폐수처리 방법은 미생물을 이용하는 것 외에, 철, 알루미늄 그리고 칼슘화합물의 반응을 통한 침전 방법과 유기물질을 이용하여 제거하는 방법이 있다(Avnimelech, 1980a, b; Lindsay *et al.*, 1989). 청정한 습지토양에서 인의 흡착과 유지는 산화-환원 전위(Eh), pH, Fe, Al 그리고 Ca-광물에 의해 제어되며, 유기물 형태로 토양에 흡착되어 고착화가 촉진되기도 한다(Lindsay *et al.*, 1989; Richardson, 1985). 인산염과 광물의 반응에서 초기에는 흡착이 일어나지만 시간이 지남에 따라 결정으로 성장되고 반응용액의 조건에 따라서 천천히 칼슘-인산염 광물로 전이된다(Abbona and Baronnet, 1996). 따라서, 본 연구는 벤토나이트 처리과정의 부산물로 생성된 석고를 다량 함유한 슬러지를 이용하여 부영양화를 촉진하는 인산염을 제거하기 위한 잠재적인 가능성과 침전 및 흡착반응의 메카니즘에 대해 규명하고자 한다.

2. 시료채취 및 실험방법

실험에 사용된 시료는 경북 청하군에 소재하고 있는 동해화학공장의 벤토나이트 처리과정의 부산물이다. 시료는 상온건조 후 분쇄한 다음 체를 이용하여 2mm이하 시료로 분리하였다. 시료 내 구성광물에 대한 정보를 얻기 위해, X-선 형광분석(X-Ray Fluorescence, Shimadzu XRF-1700 Sequential), X-선 회절분석(X-ray diffraction, MXP-3 system, Max-Science Co., Ltd, Japan) 그리고 전자현미경(SEM-EDX, Scanning Electronic micrographics, JEOL, JSM-5410-Energy Dispersive X-ray, OXFORD ISIS 300)을 이용하여 분석하였다. EGME(Ethylene glycolmo-noethyl ether)방법(Carter *et al.*, 1996)을 이용하여 시료의 비표면적(Specific Surface area, m²/g)을 측정하였다. 모든 반응실험은 25°C 상온에서 실시하였으며, 수용성 인의 공급원은 표준시약 KH₂PO₄를 10000mg/L로 제조한 용액을 희석하여 사용하였고 배경 전해질로 0.01M KCl을 사용하였다.

합성고 슬러지에 대한 인산염의 제거능력은 두 가지 조건의 배치실험(batch experiment)을 통해 이루어졌다. 첫 번째, 시료 1g과 50~8000mg/L의 인산염(PO₄³⁻)을 함유한 용액 50ml의 반응, 두 번째, pH 3~10에서 시료 1g과 2000mg/L의 인화염을 함유한 용액 50ml의 반응을 시험하였다. 반응시킨 용액은 멤브레인 필터(0.45μm)로 여과 후 화학분석에 이용하

였다.

모든 실험에서 반응용액은 분리즉시 6107BN, Thermo Orion을 이용하여 pH를 측정하였다. 인산염의 함량은 자외선분광기(UV-Vis Spectrophotometer SHIMADZU, UV-160 PC)를 이용하여 측정하였고, 양이온 함량은 유도결합 플라즈마 방출분광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 138 Ultrace, Jobin Yvon)를 이용하여 측정하였다. 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, Alltech, Alltech univeral Anion 300 column)를 이용하여 SO_4 의 함량을 측정하였다.

Fig. 1. Scanning electron micrograph of sludge; (a) bulk sample, (B) sample reacted with phosphate(8000mg/L).

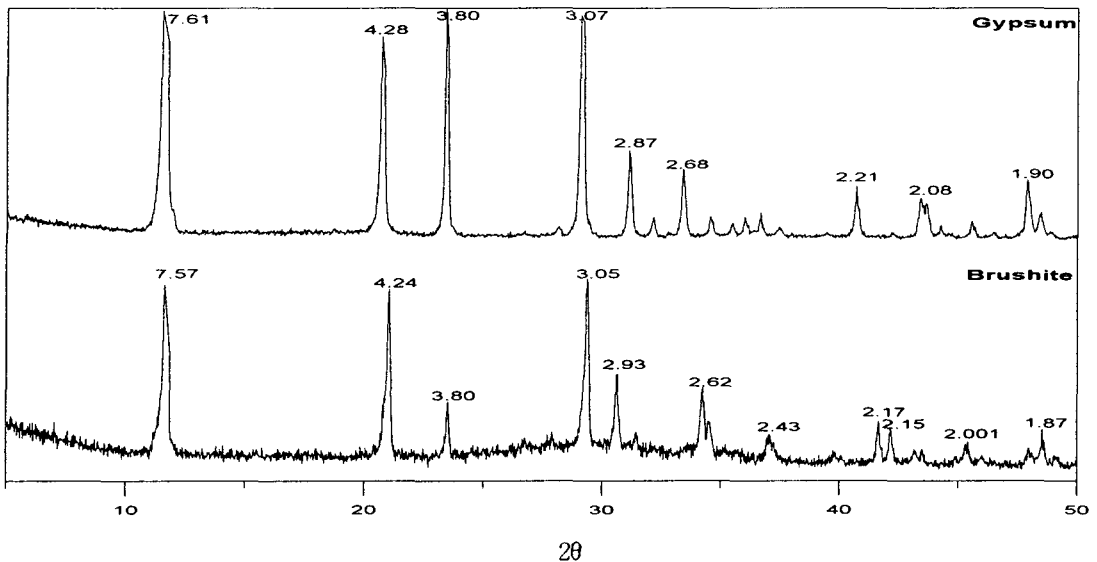
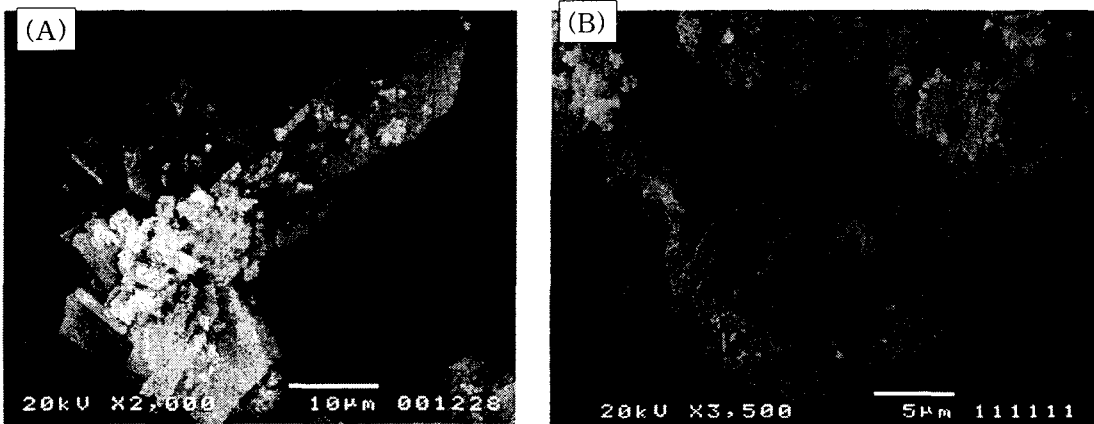


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the samples; The upper part is bulk sample and the lower part is sample reacted with phosphate(8000mg/L).

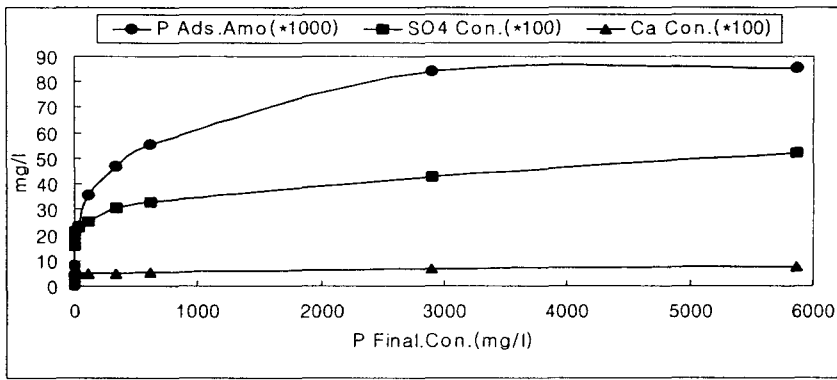


Fig. 3. Result reacted phosphate concentration from 0mg/L to 8000mg/L.

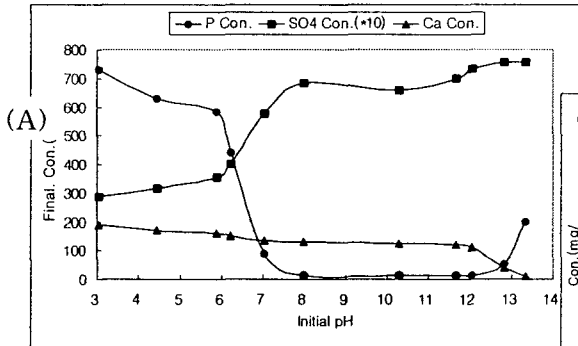
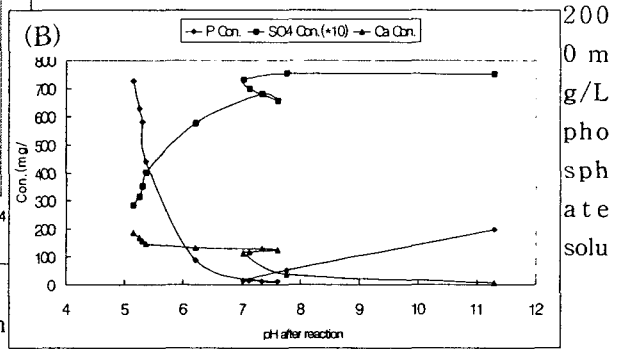


Fig. 4. Result reacted with different pH at



tion; (A) equilibrium solution versus initial pH, (B) equilibrium solution versus reacted pH.

3. 실험 결과 및 토의

원시료(Bulk sample)를 XRD로 분석한 결과 석고(Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 주 구성광물로 정성되었고(Fig. 2), SEM 분석 결과에서도 Fig. 2A 에서 보는 바와 같이, 결정도가 높은 석고가 존재하는 것을 알 수 있다. EGME 방법을 이용하여 시료의 비표면적을 측정된 결과 $138.06 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고 반정량 결과 시료 내 석고가 약 91%로 측정되었다. 매질의 양, pH, 반응시간 그리고 인산염의 농도는 함석고 슬러지와 인산염과의 반응에서 가장 중요한 인자이다. 이들 영향인자들을 이용하여 배치실험을 수행한 결과 1g의 슬러지를 이용하여 수용액으로부터 최고 400mg/L의 인산염이 제거되었고, 최적의 pH의 구간은 7~12이었다(Fig. 3, 4). 인산염의 제거 능력은 산성조건 보다 중성 또는 염기성 구간에서 높았다. 이를 통해, 인산염의 제거는 표면전하 또는 수산화물의 흡착에 의한 영향보다 Ca^{2+} 이온에 의한 침전작용의 가능성을 제시해 준다.

슬러지와 인산염의 반응 후 SEM을 이용하여 분석한 결과, 높은 결정도를 보였던 석고의 표면이 소실되었고 석고 결정면에 반구상 또는 산호와 같은 형태의 침전물이 관찰되었다(Fig. 1B). 이를 XRD를 이용하여 분석한 결과, 인산염 광물인 브루사이트(brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 동정되었다(Fig. 2B). 인산염과 다양한 매질과의 반응에서 초기에는 흡착이 일어나지만 시간이 지남에 따라 결정으로 성장되고 반응용액의 조건에 따라서 천천히 칼슘-인산염 광물로 전이된다는 것을 다수의 논문을 통해서 보고되었다. 따라서, 함석고 슬러지와 인

산염의 반응으로 생성된 광물인 브르사이트와 중성 또는 염기성 조건에서 높은 인산염의 제거 효율성을 통해 인회석(hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)으로의 상전이의 가능성을 제시해 준다.

4. 참고문헌

- Abbona F. and Baronnet A. (1996) A XRD and TEM study on the transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of magnesium. *Journal of Crystal Growth*, v.165, p.98-105.
- Avnimelech Y. (1980a) Silicate and phosphate adsorption on gibbsite studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*. p.44,
- Avnimelech Y. (1980b) Calcium-carbonate-phosphate surface complex in calcareous systems. *Nature*. v.288, p.255-257.
- Daniel T. C., Sharpley A. N. and Lemunyon J. L. (1998) Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview. *Journal of Environment Quality*. v.27, p.251-257.
- Lindsay W. L. (1989) Phosphate mineral. p.1089~1130. In J. B. Dixon and S. B. Weed(ed) *Minerals in Soil Environments*, No.1 in SSSA Book Series, Soil Science Society of America.
- Richardson C. J. (1985) Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. *Science*. 288, 1424-1427.
- Sharpley A. N., Daniel T. C., Sims J. T. Pote D. H. (1996) Determining environmentally sound soil phosphorus levels. *Journal of Soil and Water Conservation*. 51, 160-166.
- Van der Molen D. T., Breeuwsma A. and Boers P. C. M. (1998) Agricultural nutrient losses to surface water in the Netherlands. Impact, strategies and perspective. *Journal of Environmental Quality*. 27, 4-11.