

정석탈인법에서 폐각을 이용한 인의 제거

이종일* · 김우항**

*목포해양대학교 해양시스템공학부 해양환경전공

A Study on Removal of Phosphorus by Crystallization

Jong il Lee* · Woo hang Kim**

1. 서론

우리나라의 호수나 하천에 대표적인 문제는 영양염의 유입으로 인한 수중의 부영양화 현상이다. 이러한 영양염 유입으로 인하여 수중에는 조류가 과도하게 증식하게 되는 이러한 현상을 부영양화 현상이라 한다. 부영양화 현상은 본래의 호소의 영양염류가 증가하여 생물의 생산이 많게 되는 자연현상을 말하는데 현재 여러 가지 문제가 되고 있는 부영양화에는 자연현상에는 없고, 가속적인 인간활동에 의한 부영양화이다. 인간활동에 의한 부영양화 현상은 주위의 인구증가와 함께 많은 양의 생활폐수나 산업폐수가 호수나 하천으로 유입함으로써 발생하는 것이 대부분이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 국내에서는 부영양화를 일으키는 대표적인 영양염인 질소, 인을 제거하기 위하여 크게 노력하고 있다. 하지만 국내의 질소, 인 제거율을 살펴보면 질소는 90%이상 제거되는 것에 비하여 인의 제거는 고도처리를 하지 않는 한 평균 30%정도 제거되는 것으로 보고되고 있다. 질소와 인을 제거하는 방법에는 대표적으로 물리학적 방법, 화학적 방법, 생물학적 방법이 있다.

물리학적 질소 제거방법에는 암모니아 탈기법(Ammonia Stripping), 파과점 염소 주입법(Breakpoint chlorination), 이온 교환법(Selective ion exchange)이 있다. 생물학적 질소 제거 방법에는 순환식 질산화 탈질법(MLE)이 있다. 인 제거공정은 화학적인 제거공정과 생물학적인 제거공정이 있다. 화학적인 제거공정의 대표적인 공법은 응집제 첨가 활성 슬러지법이 있고, 정석탈인법이 있다. 생물학적인 제거공정에는 대표적으로A/O 공법, Sidestream 공법이 있다. 질소와 인을 동시에 제거하는 공법에는 A²/O 공법, VIP공법, UCT공법, DNR공법, Bardenpho 공법 등이 있다.

여러 가지 질소, 인 제거 공정에서 정석탈인법은 인을 제거하는 대표적인 공법으로써 인 제거공정의 특성상 슬러지를 생산하지 않고 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점이 있어서 본 연구의 실험 방법으로 사용 하였다.

우리나라 해안 양식업에서 비중이 높은 굴 양식업으로 인

해 연간 28만톤 이라는 폐각이 발생하고 있다. 그러나 발생된 폐각 28만톤 중에 10%정도만이 가공 처리되어 재활용되고 있을 뿐 나머지 90%정도는 쓰레기로 버려지고 있는 실정이다. 수산양식으로 인하여 다량으로 발생하는 굴 껍질로 인하여 발생하는 쓰레기로 인한 환경오염을 방지하고자 굴 껍질의 재활용이 시급한 실정이다. 이에 하·폐수중의 인을 제거하기 위하여 정석탈인법의 원리를 사용하여 인을 제거하는데 기존의 정석탈인법에서 사용한 탈인재(인광석, 골탄) 대신 폐각을 사용하여 인 제거실험을 하였다. 접촉탈인법은 생물학적인 공정과는 달리 조작이 쉽고 간편하고, 물리학적인 인 제거 방법의 하나인 응집제 침전법과 비교해 보았을 때 슬러지를 거의 생성하지 않아서 2차적으로 슬러지를 처리해야 하는 문제가 발생하지 않게 된다.

폐각을 이용하여 하·폐수중의 인을 제거할 때 인의 제거에 미치는 영향인자를 파악하는 것을 본 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험은 회분식 실험과 연속식 실험 두가지 형태로 실험을 실시하였다. 회분식 실험에 사용된 삼각플라스크는 500mL를 사용하였고, 여기에 인 제거 실험을 위해 폐각의 크기변화, pH변화, 칼슘의 영향을 평가하는 실험을 실시하였다. Fig. 1은 연속식 실험의 모식도이다. 연속식 실험에서 사용된 칼럼은 지름 7.5cm이고 높이 80cm인 칼럼을 제작하여 사용하였다. 제작된 칼럼에 2-4mm 크기의 폐각 입자를 사용하여 폐각을 50cm 충전시킨 후 유량을 1일 40L를 주입하여 실험을 실시하였고 최초 인의 시수의 농도는 인위적으로 5ppm으로 제조하여 사용하였다. 사용된 폐각은 일반 양식장에서 흔히 구할 수 있는 굴 폐각을 사용하였고, 칼럼에 주입하기 전 폐각에 달라붙어 있는 유기물을 제거하기 위하여 600℃ 회화로에서 회화 시킨 후 분쇄하여 일정한 크기로 만들어 폐각을 칼럼에 주입하고 실험을 실시하였다.

* 비회원, ljil79@hanmail.net

** 정회원, whkim@mmu.ac.kr, 061)240-7293

100ppm, 300ppm, 500ppm, 1000ppm으로 조정하여 인의 제거율에 미치는 영향을 평가하였다.

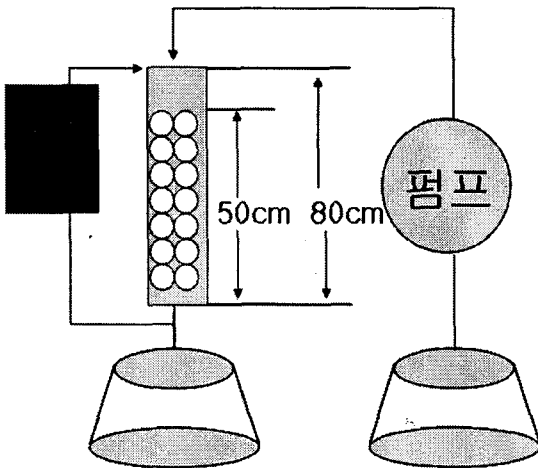


Fig. 1. 공정의 모식도.

2.2 실험방법

2.2.1 회분식

패각의 크기와 pH의 변화에 따른 인의 제거율을 알아보기 위해 회분식 실험을 실시하였다. 패각의 크기는 4mm이상, 2-4 mm, 2mm이하를 사용하여 각각 500mL의 삼각플라스틱에 300mL를 충전한 후에 24시간 방치 후 인의 농도를 측정하였다.

pH의 변화에 따른 인의 제거율을 알아보기 위하여 패각입자의 크기는 2-4mm를 사용하였고 pH를 각각 7, 8, 9, 10, 11로 조정하여 인의 농도를 측정하였다. pH의 조정은 NaOH를 증류수에 녹여 원수에 주입하여 pH를 조정하였다. 또한 칼슘의 영향을 평가하기 위하여 칼슘의 농도를 변화시켜 인의 제거율을 측정하였다. 칼슘원으로는 CaCl₂가 사용되었으며 이때 수중에 주입한 CaCl₂의 농도는 각 0ppm, 5ppm, 10 ppm, 20ppm을 주입하였다.

2.2.2 연속식

연속식 실험은 재순환에 의한 실험과 pH를 7, 8, 9, 10, 11로 인위적으로 조정한 후 재순환을 통하여 인 제거실험을 실시하였다. 재순환율은 각각 0%, 100%, 200%, 300%로 재순환율을 조정하였다. pH를 조정할 인의 제거실험에서는 재순환율을 300%로 고정시킨 후 pH를 7, 8, 9, 10, 11로 변화시켜 인의 농도를 측정하였다. 연속식 실험에서 사용한 패각은 600℃로 회화한 패각을 2-4mm의 크기의 체에 거른 패각을 사용하였다.

2.2.3 중탄산

본 실험은 탄산이 폐수에 존재하였을 때 인이 제거되는 영향을 미치는지 실험을 하였다. 중탄산의 시약으로는 NaHCO₃을 사용하였다. 주입량은 각각의 농도를 0ppm,

3. 결과 및 고찰

3.1 회분식 실험결과

회분식 실험결과 패각의 크기별로 인의 제거율을 측정된 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 그림과 같이 패각입자의 크기가 작을수록 인의 제거율이 높게 나타났다.

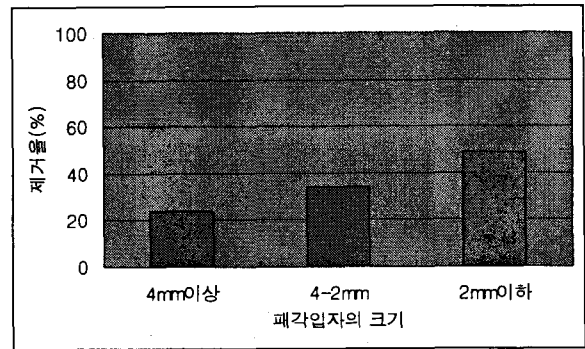


Fig. 2. 패각입자의 크기에 따른 인 제거율.

Fig. 3은 pH에 따른 인의 제거율을 측정된 실험값이다. pH를 7, 8, 9, 10, 11로 조절된 후 인의 제거율을 측정된 결과 pH를 높일수록 인의 제거율이 높아졌다. 이는 pH가 높아질수록 히드록시어패타이트 형성에 필요한 OH⁻ 이온의 농도가 높아져 인의 제거율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

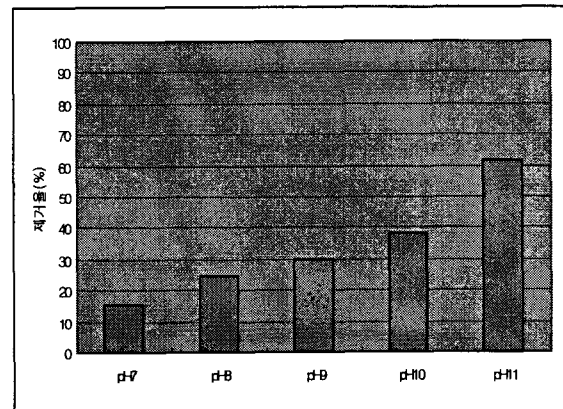


Fig. 3. pH변화에 따른 인 제거율.

Fig. 4는 칼슘농도에 따른 인의 제거율을 나타내었다. 칼슘농도가 높아질수록 인의 제거율이 높게 나타났으며 칼슘농도 20ppm에서는 인의 제거율이 90%이상으로 높게 나타났다. 이는 수중에 칼슘이온이 많아짐에 따라서 히드록시어패타이트 형성에 사용되어 인의 제거율이 높아진 것으로 판단되어 진다.

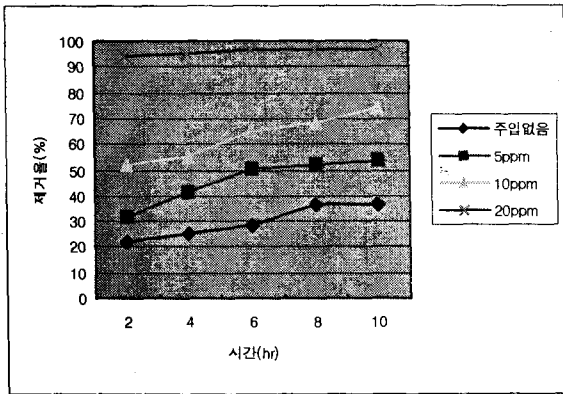


Fig. 4. 칼슘농도에 따른 인의 제거율 비교.

3.2 연속식 실험결과

Fig. 5는 재순환을 통한 인 제거실험의 결과를 나타내었다. 결과에서 보는 것과 같이 재순환을 증가시키므로써 인의 제거율이 높게 나타났다. 이는 재순환에 의해서 인이 패각입자에 인이 흡착되는 기회가 더 많아져 인 제거율이 증가한 것으로 판단되어진다.

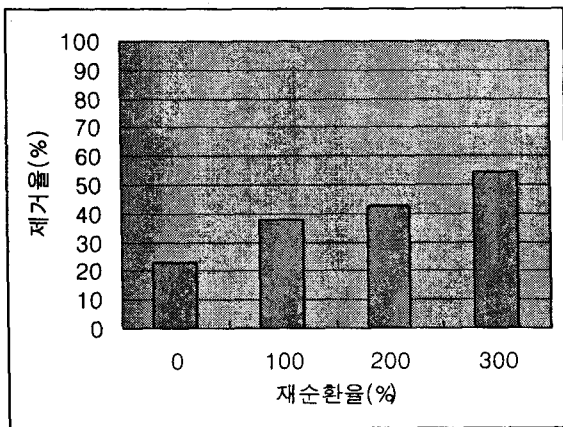


Fig. 5. 재순환에 의한 인 제거율.

Fig. 6은 재순환율을 300%로 고정하고 pH를 7, 8, 9, 10, 11로 조정하여 인의 제거율을 측정된 결과이다. 연속식 실험에 재순환율을 300%로 하였을 때 인의 제거율은 약 50%였으나 pH를 높일수록 인의 제거율은 더욱 향상되었는데,

pH를 11까지 변화시켰을 때는 인 제거율이 20% 상승한 70% 까지 상승하였다.

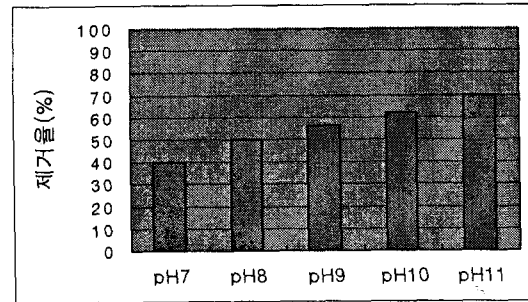


Fig. 6. 재순환율 300%에서 pH변화에 따른 제거율 비교.

Fig. 7은 수중에 존재하는 탄산이 인의 제거에 미치는 영향을 평가하였다. 그림에서 보이는 것과 같이 수중에 탄산농도가 증가할수록 인의 제거율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

이 제거반응은 1차 반응속도로 잘 나타났으며, 시간(t)와 인 농도 $[\ln(C/C_0)]$ 의 상관관계식에서 반응속도 상수 k를 구하였다.

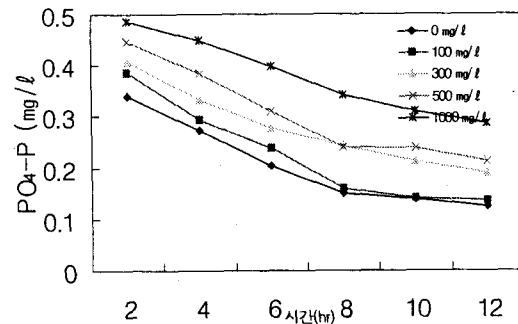


Fig. 7. 중탄산 존재하에 인의 제거율.

Table 1은 패각을 이용한 중탄산 농도에 따른 반응속도 상수를 비교한 것이다. 수중에 탄산이 존재하면 인 제거율이 떨어지는데 중탄산염 100ppm과 1000ppm을 주입하였을 때 2시간 후의 인 제거율을 비교해 보면 100ppm주입 했을 때 31.8%의 인 제거율을 보이는 반면 1000ppm주입 했을 때 2.6%의 제거율을 보여 중탄산의 농도가 높아질수록 인 제거율이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있는데 이는 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 중탄산의 농도가 증가하면 반응속도가 감소하여 인의 제거율이 떨어지는 것으로 판단되어 진다. 중탄산의 농도와 반응속도 상수의 상관관계에서는 지수곡선식으로 잘 나타내었다. 그러므로 인 제거속도는 중탄산의 대수 값에 반비례하는 것으로 나타났다.

Table 1. 폐각을 이용한 중탄산 농도에 따른 반응속도 상수 비교

중탄산(mg/L)	k	R ²
100	0.130	0.988
300	0.086	0.989
500	0.082	0.968
1000	0.051	0.961

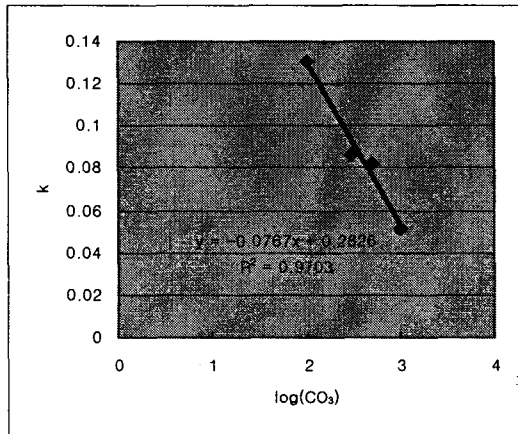


Fig. 8. 중탄산 농도변화에 의한 반응속도 상수.

4. 결론

본 연구는 하수처리에 있어서 기존의 인 제거공정에 대한 단점을 보완하고 쓰레기로 버려지는 폐각의 재활용을 하는 목적으로 연구를 하였다. 굴 폐각을 이용한 인 제거 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 회분식 실험에서 폐각의 크기와 pH를 변화시켜 인의 제거율을 비교 측정해 본 결과 폐각의 입자의 크기가 작을수록 pH가 높을수록 인 제거율은 증가하였다.
- 2) 연속식 실험에서는 재순환을 높일수록 인의 제거율이 높게 나타났다. 재순환을 하지 않았을 때는 23% 인 제거율을 보인 반면 100%일 때는 38%, 200%일 때는 42.8%,

300%일 때는 54.1%로 재순환율을 높일수록 인 제거율은 높아졌다. 연속식에서도 pH를 높일수록 인의 제거율이 높게 나타났는데, pH7 일 때의 제거율은 40%, pH8 일 때는 50%, pH9 일 때는 56%, pH10 일 때는 62%, pH11 일 때는 70%로써 pH가 증가할수록 인의 제거율이 높게 나타났다.

3) 시간에 따른 인의 제거속도는 1차 반응식으로 나타내었다. 중탄산의 농도에 미치는 인 제거속도는 중탄산 농도의 대수값에 반비례하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] 한국환경과학회 학술발표회지 제13권 제2호.
- [2] 환경부 고시 제96-32호. 수질오염공정 시험법.
- [3] 김종석 · 유명진, 굴 껍질의 정석반응을 이용하여 하수 중의 인 제거. 서울시립대 환경공학과 석사논문.
- [4] 이호수 · 김은호 · 김정권 · 성낙창 · 김형석, 폐굴껍질의 정석반응을 이용한 하수중의 인 제거 특성. 동아 대학교 환경공학과, 부산여자대학교 환경학과.
- [5] 이영일 · 김근한 · 최봉종 · 이승득, 수산페슬러지 및 불가사리를 이용한 인 제거 연구. 관동대학교 건설환경시스템 공학부. 환경공학학회지 Vol. 24. 1, pp.79~87. 2002.
- [6] 강희정 · 정경훈 · 최형일 · 정오진, 간헐폭기법과 굴폐각을 이용한 하수중의 질소 및 인 제거. 조선대학교 환경공학.
- [7] 변전섭 · 범봉수 · 조광명, 황-이용 독립 영양 탈질에서의 폐각을 이용한 알칼리도 공급. 인하대학교 환경공학과. 환경 공학회지 Vol 22 pp. 1777~1787. 2000.
- [8] 이성우 · 이현동 · 한명호 · 광동희 · 김충환, 고도상수처리, 동화기술.
- [9] 백경원 · 심우배, 상 · 하수도 공학, 일진사.
- [10] 김갑수 · 김동화 · 김주영, 하수의 고도 처리기술, 동화기술.
- [11] 김남천 · 이태수, 생물학적 폐수처리, 동화기술.
- [12] 성낙창 · 김부길 윤태경 김철 안중수 김성우 정유진 손영일, 폐수의 활성슬러지 처리.