

## 水處理 殘留 Sludge의 酸處理에 의한 알루미늄系 凝集劑 回收 方案

金東秀 · 表羅英 · 權泳植\*

梨花女子大學校 環境工學科, \*水原專門大學 環境工業科

### Recovery Process of Aluminum Coagulant by Acidic Extraction of Residual Sludge Produced in Water Treatment

Dong-Su Kim, Na-Young Pyo and Young-Shik Kwon\*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

\*Department of Environmental Engineering, Suwon Technical College

#### 要　約

알루미늄계 응집제를 사용한 수처리시 발생하는 슬러지를 산으로 처리하여 응집제를 회수하는 방안과 그로 인한 잔류 슬러지의 부피 및 질량감소, 탈수성질의 변화, 그리고 산처리시의 영향요인 등에 관해 논의하였다. 회수된 응집제의 특성은 알루미늄의 함량, 응집 효율성, 잔류 불순물들에 의해 평가될 수 있다. 산처리후 발생하는 잔류 슬러지의 처리방법 및 실제 운영에의 적용사례 등에 관해서도 논의하였다.

#### ABSTRACT

This paper covers the recovery process of aluminum coagulant by acidic extraction which can develop the dewaterability of residual sludge solids and the reduction of sludge volume and mass. Simultaneously, variables affecting acidic extraction of aluminum are discussed. It is represented that the characteristics of recovered coagulant is assessed with respect to aluminum content, coagulation effectiveness, and trace contaminants. The treatment methods of residual sludge solid following acidic extraction are also discussed. Finally, we suggest some cases in which the results from laboratory can be applied to the full-scale operation and future domestic prospect of it.

#### 1. 서　론

국내에서 무기계 알루미늄 응집제로 이용되고 있는 것들은 황산알루미늄(황산반토), 폴리염화알루미늄(PAC), 변성염기성 황산알루미늄(PACS), 폴리알루미늄 실리케이트 설페이트(PASS), 알루민산소다 등이 있다. 그 중에서도 황산알루미늄과 폴리염화알루미늄은 염화제이철 및 유기계고분자 응집제와 함께 대표적으로 사용되는 응집제이다.

황산알루미늄의 경우, 1993년 액체 황산알루미늄의 생산가동률은 26%에 머물러 268,000 m<sup>3</sup>가 생산되었으며, 고체 황산알루미늄의 생산가동률은 54%에 이르러 69,000톤

을 생산한 것으로 집계되었다.<sup>1)</sup> 황산알루미늄의 용도는 제지용, 정수제(상수도, 공장용수, 공장배수), 기타 안료, 도자기 유약용, 친환경전체, 방수포, 소화기, 알루미늄화합물의 제조, 백색파혁의 무두질, 유지의 청정제 및 각종 측매 등으로 사용된다. 제지용 수요가 70%를 점유하는 황산알루미늄은 정수용 관납물량이 총수요의 20%를 상회하고 있다.

대부분 상수처리용으로 사용 중인 PAC의 용도는 상수도용, 공업용수 정수용, 공장 등의 일반 배수처리제 등이며 연간 수요는 100,000톤 가량으로 추정된다. 이 중 80%인 80,000톤이 상수도용이고, 나머지 20%인 20,000톤이 정수 및 폐수처리용인 것으로 나타났다.

**Table 1.** Raw alum sludge characteristics of samples collected from four water treatment plants in Metropolitan Atlanta, Ga.<sup>3)</sup>

Sample	Suspended Solids (g/L)	pH	CST*(10 mm) (sec)	Total Aluminum Concentration (mg/L)
Chattahoochee	50.7~179.4	5.8~7.3	139~678	4,904
Hempbill	8.67~120.3	6.4~7.7	22~59	895
Candler(Dekalb)	10.85	5.95	61	831
Quarles(Cobb)	97.4	5.96	830	5,167

\* capillary suction time

1992년부터 시판되어온 PASS는 아직 본격적으로 보급되지 않았으므로 그 수요량은 12,000톤 정도에 그치고 있다. PASS는 하절기에 충분리가 쉽게 일어나며, 빙점이 높아 동결기 보온 시스템이 필요한 점 등의 단점이 있으나, 최근 보사부에서 처리수함유 잔류알루미늄의 규제를 0.2 ppm으로 신설함에 따라 처리수 중 잔류알루미늄 농도를 줄일 수 있는 PASS의 사용처가 다소 늘어날 것으로 예상된다.<sup>1)</sup>

알루미늄계 응집제로 처리된 폐수는 주요 성분으로 알루미늄을 포함하고 있으며 토지 매립 이전에 슬러지의 탈수와 함께 중화 및 고분자 응집제를 이용한 조정, 응집, 그리고 침전 등의 방법에 의해 처리한다. 이러한 과정을 거친 후 정화된 유출수는 세정수로 재생 이용되거나 하수시설 또는 지표수에 방류하게 된다. 생성된 슬러지는 수산화알루미늄 침전의 형태로 알루미늄을 포함하고 있으며, 침전 또는 착물화된 금속을 포함한다.

탈수되지 않은 슬러지의 무게는 최종 처리된 생성물의 대부분을 차지하는 반면, 건조 무게의 경우에는 이의 10% 안팎에 지나지 않는다. 이는 수처리 공장이 일반적으로 직면하게 되는 슬러지처분 문제의 중요성을 나타내는 것이다. 또한, 산업 폐기물처리에 관한 규제가 강화되고 토지 매립에 대한 책임기간 또한 장기화되면서, 슬러지 처분은 기업들이 경제적, 환경적 관심을 기울이는 주요 영역이 되었다. 이러한 슬러지는 유독성 폐기물의 범주에는 포함되지는 않지만, 모든 산업 슬러지에 대한 규제들이 유독성 슬러지에 부과되는 규제의 영향을 받고 있다. 그러므로, 이러한 젤라틴성 알루미늄 슬러지를 대상으로 응집제의 재생 및 회수에 대한 연구가 앞으로 진행되어야만 한다.<sup>2)</sup>

**Table 2.** Total metal compositions of raw sludges collected from four water treatment plants in Metropolitan Atlanta, Ga.<sup>3)</sup>

Metal	mg/L	mg/kg ss*
Al	831~5,267	47,068~102,076
Fe	490~4,900	39,908~56,517
Mn	39~249	1,283~4,614
Ba	20~25	205~240
Pb	0.56~6.85	51.6~167.2
Cr	0.5~6	46.1~108.9

\*ss = suspended solids

## 2. 본 론

### 2.1. 알루미늄계 응집제에 의해 형성된 슬러지의 일반적 특성

산처리에 의해 잔류슬러지로부터 알루미늄계 응집제를 회수하는 방안과 영향인자를 살펴보기 전에 우선 국내외 잔류슬러지의 일반적 특성을 검토해 보았다. Table 1과 2는 미국의 경우 여러지역에서 조사된 잔류슬러지의 특성들과 금속함유량을 조사 검토한 결과이다. 총고형물농도는 4.5~121 g/L이고, 알루미늄농도는 300~21,000 mg/L, 슬러지 부유물의 pH는 6.5~7.7이다. 슬러지 초기 침강속도는 0.1 cm/sec이고 비저항은 1.65~75.5 Tm/kg으로 조사되었다. 이들 자료에서 알루미늄은 철과 함께 슬러지 내에서 가장 풍부한 성분이고, 망간이 그 다음으로 두드러진 금속이다. 이외에도 바륨, 납, 크롬등이 미량 존재한다.

한편, 국내의 경우 대부분의 정수장에서 SiO<sub>2</sub> 성분이 35~50%의 범위로서 가장 많은 구성요소가 되고 있다. 그러나 대청댐 계통인 청주 정수장의 SiO<sub>2</sub> 성분은 15%수준으로 아주 적다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분은 20~30%정도이고, 철분은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분

**Table 3.** The chemical composition of residual sludges obtained at several domestic water treatment plants<sup>4)</sup>

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Ig.loss	T-C	T-N	C/N비	pH
청주	14.78	36.37	1.92	0.06	0.55	0.44	0.05	0.30	2.7	0.10	0.14	41.85	7.28	0.56	10.0	7.4
석성	44.74	24.63	5.81	2.31	1.78	1.11	1.78	0.91	0.38	0.37	0.09	17.43	4.19	0.28	9.6	7.2
성남	32.58	29.71	4.5	1.72	1.24	0.92	1.24	0.59	1.04	0.18	0.10	27.37	5.18	0.42	12.3	7.1
구미	40.96	28.14	4.58	1.73	1.17	1.08	1.17	0.65	0.56	0.86	0.09	19.15	4.13	0.42	12.1	7.3

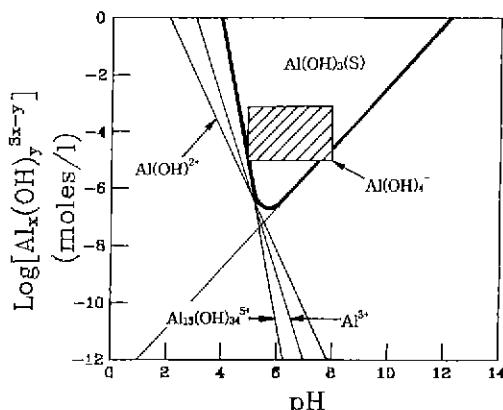


Fig. 1. A pC-pH diagram for aluminum species in equilibrium with solid aluminum hydroxide.<sup>9</sup>

으로서 4.5%이다. 그 밖에 미량금속인 K, Mg, Na, Ca, Ti, S, P 등의 산화물이 검출되었다. 이것은 지구의 지표구성성분과 아주 유사한 구성성분으로 되어있다. Table 3은 국내 각 정수장별 조사된 슬러지의 화학성분 분석의 결과이다. 또한, 국내 정수장 슬러지의 입경분포는 대부분이 0.5~50 μm 범위에 있으며, 비표면적은 청주 0.9986, 석성 1.8746, 반월 1.5724, 반송 2.0310 m<sup>2</sup>/ml 등인 것으로 나타났다. 이러한 물리화학적 조성의 변화는 잔류슬러지의 후처리에 있어서 중요한 영향인자로 작용할 것으로 사료되며 이에 대한 검토는 각 정수장별 슬러지 처리시 선행조사 되어야 한다.

## 2.2. 산추출에 의한 알루미늄계 응집제의 회수 과정

용존성 알루미늄 농도는 pH의 변화에 따라 많은 차이를 보인다(Fig. 1). 따라서,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 형태인 수산화알루미늄 슬러지를 산으로 조정하면 알루미늄이 용해되어 고분자생성물과 수화된 알루미늄 가수분해 생성물을 형성한다. 이렇게 회수된 응집제는 원래의 응집제와 유사한 효과를 보이며, 산성 상태에서 용해된 알루미늄은 젤라틴성의 수산화알루미늄 함량을 감소시켜 슬러지 탈수성을 향상시키고 슬러지의 무게와 부피를 감소시킨다.

알루미늄 회수에 대한 공정을 살펴보면, 유입된 슬러지에 산을 첨가하여 급속 혼합시켜 산화화 시킨 후 침강조로 보낸다. 침강조에서는 중력에 의한 고액분리를 통해 상동액과 슬러지를 분리해낸다. 응집제로서의 역할을 하는 회수 알루미늄을 포함한 상동액은 저장조로 이동시키고, 침전된 슬러지는 조정을 거쳐 탈수 시킨 후 위생매립 시킨다<sup>10</sup>(Fig. 2).

## 2.3. 알루미늄계 응집제 회수에 미치는 영향인자

### 2.3.1. 산첨가

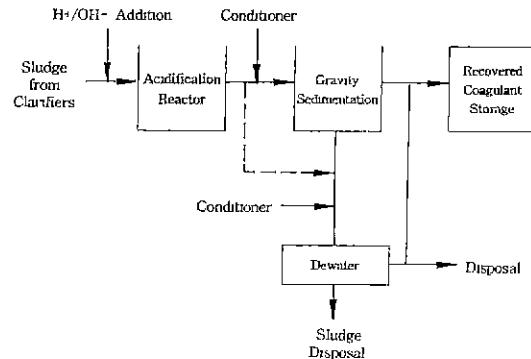
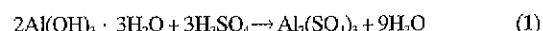


Fig. 2. Typical coagulant recovery process diagram for acidic and alkaline extraction of aluminum and iron from water treatment plant sludges.<sup>7</sup>

수산화알루미늄 슬러지를 대상으로 추출법에 의한 응집제 회수에 사용될 수 있는 추출제의 종류에는 황산, 염산, 수산화나트륨, 그리고 수산화칼슘 등이 있는데 이를 중 일반적으로 황산이 가장 많이 쓰인다. 그 이유는 적은 투여량으로 비교적 높은 효율을 얻을 수 있고, 낮은 온도와 짧은 접촉 시간에서도 효과적이기 때문이다. 회수의 효율면에서 비슷한 황산과 염산이 수산화알루미늄과 반응하는 식을 각각 살펴보면 다음과 같다.<sup>8)</sup>



윗식으로부터 화학량론적으로 산첨가량을 계산해보면, 황산의 경우 1.1 kg/kg  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이 소요되고 염산의 경우 0.8 kg/kg  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이 소요되어 별 차이가 없지만, 염산 사용시의 단가비용이 더 높으므로 경제적인 측면에서 볼 때 황산을 사용하는 것이 유리하다고 할 수 있다.

그렇지만, 화학량론적으로 결정하는 방법의 경우는 알루미늄의 응집형태가  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 임을 전제로 한 것이므로, 만약  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  등 다른 형태로 응집되어 있다면 이 방법을 적용시키기는 어렵다. 또한, 수중에는  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이외에도 산을 소모하는 다른 물질들이 존재할 수 있으므로 화학량론적 예측치는 다소 부적절하다고 할 수 있다. 산 첨가량을 예측하는 또 다른 방법에는 응집알루미늄 총량이나 회수된 알루미늄량에 따라서 결정하는 방법이 있다.<sup>9)</sup> 이 방법 또한 처리 대상 슬러지 중의 알루미늄 총량을 정확히 파악하기 힘들다는 한계를 갖고 있다. 즉, 산첨가량은 응집알루미늄 총량, 고형물함량, 원슬러지의 특성 등에 따라 변화가 크므로 실제 공정적용시 조절인자로서 사용하기에는 부적합하다.<sup>10)</sup>

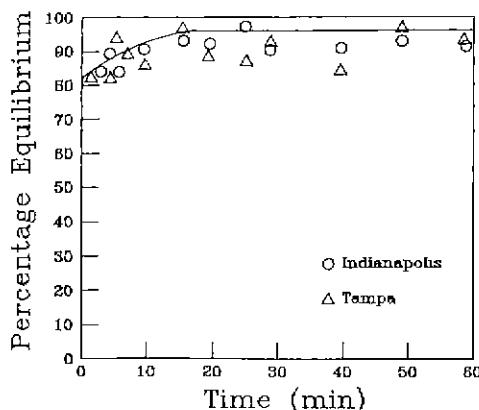


Fig. 3. Aluminum dissolution as a function of time for acidified alum sludges at an unspecified pH value; equilibrium aluminum concentration at an unknown time was used to establish percentage equilibrium.<sup>16</sup>

### 2.3.2. 산성화된 혼탁액의 pH와 체류시간

응집제 회수효율을 극대화하는 최적 pH를 결정하기 위해 수행된 연구결과들을 살펴보면 pH 1일 때 회수율은 70~99%,<sup>11</sup> pH 2일 때 90%,<sup>12</sup> pH 2.1일 때 79%,<sup>13</sup> pH 3일 때가 60~65%<sup>14</sup> 등으로 나타나 있다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, 최적 pH는 경우에 따라 조금씩 다르지만 대체로 pH 2이하의 값임을 알 수 있다. pH는 측정방법이 용이할 뿐만 아니라, 미국과 일본 등지에서 실제로 적용한 결과 효과적인 조절인자로서 밝혀져, 혼탁액의 pH가 알루미늄 회수의 전체공정에서 가장 중요한 동시에 실용성 있는 인자라고 할 수 있다.<sup>15</sup>

산접촉을 위한 체류시간 또한 응집제 회수 효율에 큰 영향을 주는 인자이다. Fig. 3을 예로 들면, 응집제 회수 공정 중 알루미늄 추출은 20분 이내에 알루미늄이 더 이상 용해되지 않는 평형상태에 도달하고, 5분 이내에 80%의 평형에 도달한다. 즉 추출가능한 응집성 금속의 양이 20분 이내에 최대에 도달하는 것이다.

### 2.3.3. 그 외의 주요한 영향인자

슬러지 중의 알루미늄 회수정도는 위에서 언급한 바와 같이 원슬러지 성질, 산첨가량, pH, 산접촉 체류시간 등의 함수로 나타낼 수 있다. 이 외의 중요한 영향인자로는 수처리 슬러지에 포함된 알루미늄의 균원, 즉 알루미늄이 응집제로부터 온 것인가 또는 순수하게 물로부터 온 것인가의 문제가 또 다른 주요 인자로 작용한다. 그리고, 고액분리의 정도 역시 회수가능한 슬러지의 분율을 결정한다. 먼저 전자인 알루미늄의 균원을 살펴보면, 응집제로부터 나온 알루미늄은 수산화알루미늄을 생산하여 산 첨가시 더 빨리 용

해되는 반면, 처리대상수로부터 기인한 알루미늄은 산화알루미늄을 형성하여 수산화알루미늄에 비해 더 많은 체류시간과 더 높은 반응온도를 필요로 한다. 따라서, 응집제로부터 나온 알루미늄에 비해 처리대상수에서 나온 알루미늄의 비율이 더 클 때에는 산화알루미늄이 전체 알루미늄의 성질을 대표하게 되므로 응집제 회수 공정에 일반적으로 적용되는 pH와 온도, 그리고 체류시간 등에서는 알루미늄이 효과적으로 용해되지 않는다.

후자로 언급한 고액분리도 회수가능한 응집제의 양에 주요한 제한요소로 작용한다. 즉, 산추출에 의해 회수된 전체 응집제의 분율과 고액분리에 의해 회수된 액체의 분율이 회수 가능한 응집제량을 조절한다. 그 예로, 만일 90%의 금속이 용해되고 70%의 액체가 회수되었다면, 슬러지내의 총 응집제 중 63%가 회수되었다는 것을 의미한다. 따라서 응집제의 용해율과 고액분리의 정도도 응집제의 회수가능정도를 결정하는 인자 중의 하나라고 할 수 있다.<sup>17</sup>

### 2.4. 회수된 응집제의 성질

알루미늄계 응집제에 의해 형성된 슬러지로부터 산추출에 의해 얻은 회수 응집제의 성질은 알루미늄의 함량, 유기물질의 종류 및 함량, 삭도, 망간과 철의 함량, 그리고 미량의 유기/무기 불순물들에 의해 평가될 수 있다. 회수된 알루미늄계 응집제가 차후 수처리 공정에서 색과 콜로이드물질을 제거하는데 효과적인 응집제가 되기 위해서는 알루미늄 함량이 대단히 중요하다. 불순물들은 처리공정 중 고형슬러지로 제거되지 않고 처리된 물에 재순환되므로 이에 대한 점도 또한 중요하다.

상용되는 일반적인 황산알루미늄 응집제는 전형적으로 약 50~60 g/L의 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 약 8 25%)을 포함하고 있다. 여러 연구에 의해 발표된 회수 상등액내의 알루미늄 농도는 그 범위가 360~3,700 mg/L인 것으로 보고되고 있는데, 이는 원래의 응집제에 비해 상당히 낮은 수치이다. 산주입량에 의한 pH 값과 알루미늄 회수 농도의 관계를 살펴보면 pH가 낮을수록, 즉 산주입량이 많을수록 회수 농도가 높게 나타나고 있다.<sup>18</sup>

회수된 응집제의 효율을 결정하기 위하여 파일럿 규모나 실제 규모의 공정에서는 처리된 물이 물리·화학적, 그리고 미생물학적 특성에 따라 분석되는 반면, 실험실 규모에서는 색과 타도를 처리수의 주된 분석인자로 설정하고 있다. Alum의 응집 효율을 측정하기 위해 임계응집농도(Critical Coagulation Concentration; C.C.C.)를 alum투입량의 함수로 나타낼 수 있다.<sup>19</sup> Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 임계응집농도는 응집제 투입량에 대한 전류탁도 그래프의 기울기가 가

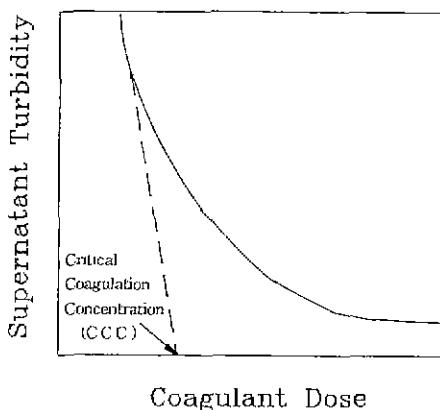


Fig. 4. Supernatant turbidity as a function of coagulant dose and procedure used to identify critical coagulation concentration.<sup>21)</sup>

장 큰 부분을 탁도가 0이 되는 부분으로 외삽시킴으로써 결정된다. 높은 탁도에서는 회수된 alum의 임계응집농도가 원래의 alum에 대한 임계응집농도보다 약간 높은 반면, 낮은 탁도에서는 회수된 응집제와 초기 응집제가 효율면에 있어 거의 차이가 없는 것으로 파악되고 있다.<sup>20)</sup> 따라서, alum을 비롯한 기타 알루미늄계 응집제의 회수 및 재사용 면에 있어 충분한 이론적 뒷받침을 제공하고 있음과 동시에 경제적 및 친환경적 효과도 모색할 수 있을 것이다.

회수된 응집제의 성질은 주로 응집제내의 알루미늄이나 철 등과 같은 일차적인 작용금속의 농도와 망간 등을 포함한 미량금속과 유기물과 같은 불순물의 농도로 평가된다. 그 중, 특히 응집제 작용금속의 농도는 회수된 응집제가 상수처리에 적용될 때의 효과에 큰 영향을 준다. 또한, 불순물들은 응집제를 첨가함에 따라 함께 순환되어 화학첨가제의 요구량과 처리수질의 결과에 영향을 줄 수 있다.

처리수내에서 보전이나 심미적인 문제를 일으킬 수 있는 용존 및 부유물질들을 제거하기 위해 처리대상수에 일차 응집제를 투여하면 이러한 불순물들이 물에서 제거되어 슬러지에 농축된다. 따라서, 이 슬러지를 산으로 추출하여 응집제를 회수하면 슬러지내의 불순물까지 용해되어 나오게 된다. 이러한 이유로 회수된 응집제를 실제 수처리 공정에 적용시키는 데에 있어서 유기·무기 불순물들의 존재가 앞으로 해결되어야 할 주요한 문제로 대두되고 있다.

Trihalomethanes(THMs)로 대표되는 유기불순물은 석수 내에 잔류함으로써 인체에 암을 유발할 정도의 심각한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, THM형성가능성(Trihalomethane Formation Potential; THMFP)을 나타내는 SOC(Soluble Organic Carbon)는 수처리 과정에서 반드시 제거되어

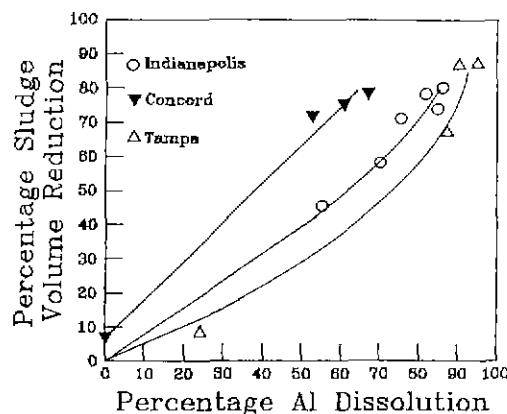


Fig. 5. Relationship between sludge volume reduction and aluminum dissolution for three sludges.<sup>19)</sup>

야만 한다. 무기오염물 중에는 철과 망간이 주요한 인자로 작용하는데, 철은 응집과정중에 침전되기 때문에 회수된 알루미늄 응집제의 처리효율을 증가시키는 것으로 알려져 왔다. 따라서, 회수된 알루미늄 응집제내의 불순물로서의 철은 처리수의 수질관점에서 볼 때 중요시 되지는 않는다. 반면, 망간은 회수된 응집제내에서 심각한 오염물로 취급되어 이에 대한 많은 검토가 수행되어져 왔다. 실제규모의 공정에서 실험한 연구결과들을 살펴보면, 망간과 같은 미량금속은 처리수로 이동하지 않고 응집 및 여과과정 중에서 제거되는 것으로 밝혀졌다.<sup>22)</sup>

## 2.5. 산추출에 의한 잔류 슬러지 고형물의 처리

알루미늄계 응집제를 적용했을 경우 발생하는 슬러지는 산화알루미늄과 수산화알루미늄을 포함한 부피가 큰 젤라틴성 고형물로서 처리 곤란한 문제들을 유발할 수 있다. 응집제 회수의 두 가지 주된 목적 중의 하나가 바로 슬러지의 부피와 중량을 감소시켜서 탈수/처분하는 것이다. 따라서, 산을 이용한 슬러지의 처리법은 이러한 두 가지면을 고려한 적절한 처리법이라 할 수 있다.

슬러지의 산추출 공정은 젤라틴성의 수산화알루미늄을 용해성 단분자와 고분자의 형태로 변화시키고 슬러지 내에 함유된 물을 방출시키므로, 잔류 슬러지와 매립 슬러지의 양을 원래의 36~92.5%정도로 크게 감소시킬 수 있다. 산추출시 알루미늄의 용해도가 높을수록 슬러지의 부피감소 정도가 큰 것은 수산화알루미늄이 잔류 슬러지 고형물의 많은 부분을 차지하고 있기 때문이다(Fig. 5). 산성화된 슬러지에 고분자응집제를 첨가한 후 중력침강시킬 때, 그리고 고분자응집제로 조정한 슬러지에 석회를 첨가할 때 슬러지 조정에 따른 농축 효율은 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>23)</sup>

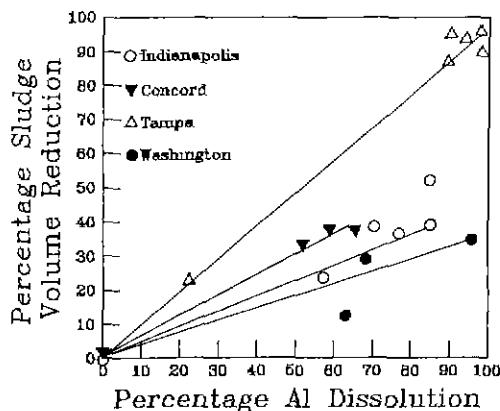


Fig. 6. Relationship between suspended solids reduction and aluminum dissolution for acidified alum sludges.<sup>16)</sup>

슬러지중의 고형물이 감소되는 것은 슬러지내의 알루미늄과 기타 용해성 구성 성분들이 산추출시 용해된 결과로 나타나는 현상이다. 수처리 과정에서 발생하는 슬러지 함유 고형물은 수산화알루미늄이 차지하는 비율이 높으므로, 폐수에 응집제의 대량 주입으로 생성된, 색도가 높고 탁도가 낮은 수산화알루미늄 슬러지의 경우 그 감소율이 상당히 크다. Fig. 6은 산성화된 슬러지에서의 알루미늄의 용해량과 잔류 슬러지 부피감소와의 관계를 잘 나타내고 있다.<sup>24)</sup>

잔류 슬러지 고형물의 탈수성은 비저항(Specific Resistance)측정, 모래건조대(Sand Drying Beds)여과법, 압축부상법(Pressure Flotation), 그리고 결빙/해동공정(Freeze-thaw Process)등의 방법을 통해 연구되었다.

알루미늄의 회수율에 따른 비저항 값의 측정으로 여과성을 알아본 결과, 회수율이 60~80%인 범위에서 비저항 값은 급격히 감소하나 80% 이상에서는 오히려 증가하는 경향을

보이는 것으로 파악되었다.<sup>25)</sup>이는 회수율 80% 이상에서는 슬러지의 여과성이 저하된다는 것을 의미한다. 또한, 슬러지의 조정에 쓰이는 화학물질의 첨가량에 따른 여과성을 살펴보면, 슬러지가 충분히 산성화되어있을 때 소량의 고분자물질을 투입할수록 여과성 증대로 인하여 슬러지 캐익의 양은 증가하는 것으로 보고되었다.<sup>26)</sup>이 때 음이온 고분자 물질보다는 양이온 고분자 물질의 경우에 있어 더욱 높은 효율을 보인다고 알려져 있다.<sup>27)</sup>

모래건조대를 이용한 슬러지의 여과성 측정에서는, 전처리제로서 양이온 고분자 물질을 사용하여 응집제를 회수했을 때 여과성이 좋은 것으로 나타났고 건조대의 필요면적도 줄일 수 있는 것으로 파악되었다.

압축부상법은 산성화된 슬러지에서 발생하여 중력침강을 방해하는 기체 거품을 이용하는 방법으로서, 이 경우에도 양이온 고분자 물질을 사용할 때 여과효율이 높아지는 것으로 보인다.

결빙/해동공정은 슬러지의 탈수성과 고화의 향상을 위해 사용되는 방법으로, 산성화시킨 슬러지에 이 방법을 적용했을 때 초기 슬러지 부피의 98%까지 감소시킬 수 있다. 이는 곧 슬러지부피의 98%에 해당하는 응집제를 회수할 수 있다는 것을 의미한다.<sup>28)</sup>

## 2.6. 응집제 회수 공정의 적용

실험실이나 파일럿 규모의 응집제 회수를 바탕으로 한 연구결과를 실제규모(full-scale)에 적용시키는 작업이 미국이나 일본 등지에서 활발히 진행 중이다.

먼저 미국의 경우를 살펴보면 여러 지역에서 연구가 진행되어 왔는데, 응집제를 회수하기 위한 공정의 초기 설계 구조나 작업조건은 최적의 회수율을 얻기 위하여 계속 변

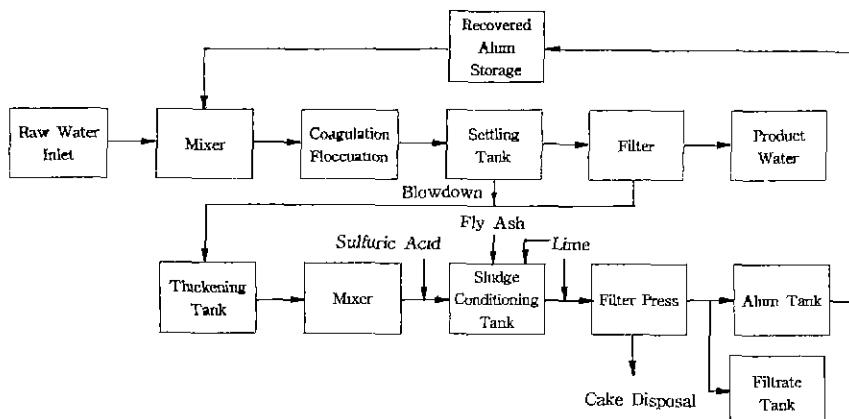


Fig. 7. Schematic diagram of coagulant recovery system.<sup>29)</sup>

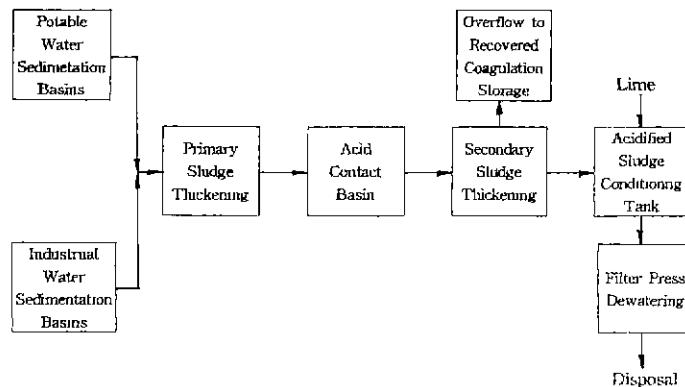


Fig. 8. Sludge conditioning and coagulant recovery diagram<sup>32)</sup>

화되어 왔다. 그 중 산성 알루미늄계 응집제 회수를 가장 효과적으로 이룬 공정의 개략도를 Fig. 7에 나타내었다.

이 구조체계를 살펴보면 세 단계의 여과/압축/탈수 시스템으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 수처리 중 생성된 고형 alum슬러지는 alum의 회수단계에서 농축되고 전한 황산으로 조정된다. 이렇게 해서 산성화된 슬러지는 슬러지 고형물을 탈수시키기 위하여 여과압축기로 직접 보내어지고, 여기서 얻은 여과액은 차후 수처리공정에 재사용되기 위해 응집제로서 회수된다. 여과압축 순환의 마지막 단계에서는, 산성으로 조정된 고형슬러지의 공급을 줄이고 이 산성슬러지를 중화하기 위해 석회슬러리를 여과압축기에 통과시킨다. 회수된 응집제 내에는 정기적으로 오염물질들이 축적하게 되는데, 회수 응집제를 사용함으로써 형성된 고형슬러지를 소모하기 위하여 슬러지의 산성조정없이 탈수시키는 단계가 필요하다. 회수된 응집제가 사용되고 난 뒤, 원래의 alum이 충분한 시간 동안 도입되고, 그 후 alum회수작동형태로 공정이 전환된다. 이 때 응집제 회수 시스템을 적절한 조건에서 작동시키기 위하여 약 2%의 최소고형슬러지농도를 유지시켜야 하며, 고형슬러지는 pH 2근처의 수치로 조정시켜야 하는 점에 주의해야 한다.

위에서 언급된 슬러지처리공정은 황산과 접촉하는 슬러지 조정조가 있고, 석회와 규조토에 의한 슬러지 조정 능력이 있다는 점에서 표준 여과압축탈수기와 동일한 특성을 보인다. 이 과정에 쓰이는 여과기와 슬러지 조정조는 산에 의한 부식을 최소화하기 위하여 스테인레스 스틸로 만드는 것이 권장된다.<sup>33)</sup>

1960년대 후반과 1970년대 초반에 걸쳐 일본에서는 수처리 공장의 슬러지 처분에 대한 관리규제가 강화됨에 따라 응집제 회수시스템이 계획·건설되었다. 응집제 회수공정은 탈수와 최종 처분 전에 슬러지 조정을 위해 도입한 공정으

로, 그 결과 처리된 슬러지의 부피와 중량이 감소됨과 동시에 회수된 응집제를 수처리 시설에 재사용 가능하게 되었다. 응집제 회수 공정을 적용하고 있는 공장 중에서 회수된 응집제가 공업용수의 생산에 국한하여 적용되고 있는 공정의 한 예를 Fig. 8에 간략히 나타내었다. 침전조에서 형성된 슬러지는 여과압축탈수 전에 전처리 단계로서 산성 조정되어 1차 농축조로 이동한다. 이 곳에서 약 7%의 고형물로 농축된 슬러지는 산접촉조에서 약 10분간 전한 황산과 접촉한 후 2차 농축조로 투입된다. 2차 농축조에서는 알루미늄을 포함한 상등액로부터 잔류고형물을 분리하고 상등액은 응집제로 재사용하기 위해 저장조에 수집한다. 분리된 잔류고형물은 석회조정을 거쳐서 탈수시키며 슬러지 캐익은 슬러지호폐에 모았다가 매립에 의해 최종처분한다.<sup>34)</sup>

## 2.7. 응집제 회수의 경제적인 측면에서의 검토 및 유의점

응집제 회수 과정에 있어 경제적인 측면에서의 효율성이 영향을 미치는 주요 인자는 잔류 슬러지의 처분에 드는 비용이다. 매립에 의한 슬러지 처분 비용이 그다지 높지 않은 경우에서의 응집제 회수 공정은 경제적으로 주목할만한 대안은 아니다. 그러나 한국이나 일본과 같이 인구밀도가 높아서 슬러지 처분 비용이 높고 땅이 제한된 곳에서의 응집제 회수는 수처리 공장의 슬러지 조정 및 처분에 있어서 대안으로 생각해볼 만한 방법이다.

응집제를 회수하여 재사용할 경우의 경제적 효용성을 외국에서의 한 공정으로부터 살펴보았을 때, 시판용 응집제를 사용했을 경우보다 회수공정에 의해 재생산된 응집제를 사용했을 경우 비용절감의 효과가 기대됨을 알 수 있다(Table 4).

현재, 국내에서 관리되고 있는 정수장 중 슬러지 처리시설이 가동중인 곳은 반월정수장과 청주정수장 두 곳에 불과하

**Table 4.** The example of the economic analysis of coagulant recovery in Athens, Tenn., and Spartanburg, S.C.<sup>33)</sup>

Total Chemical Costs*	Operating & Maintenance Costs	Capital Costs
\$ 10.58/10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (for recovered coagulants)	\$ 14.40/10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> & \$ 3.30/10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (for coagulant recovery systems)	\$ 23,800/10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (for daily raw water flow)
\$ 10.65/10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (for commercial coagulants)	\$ 0.45/kg & \$ 0.40/kg (for drying solids production)	\$ 1,555/kg (for daily mass production of solids)

\* The costs of sulfuric acid and polymer used in the production of recovered coagulants.

다. 그러나, 이들 정수장에서도 모래건조상법 및 기계식으로 슬러지를 회수하여 처리하는 단계에 머무르고 있을 뿐, 아직까지 국내에서는 산처리에 의한 알루미늄 회수법을 적용하는 곳은 없다. 나머지 정수장은 대부분 전량 매립에 의존하고 있는 실정이다.<sup>34)</sup> 그러나 부지의 여유가 없거나 적토가 포화된 정수장에서는 환경적, 사회적인 문제가 발생될 소지가 많이 있다. 이에 알루미늄계 응집제를 사용한 슬러지의 산처리 회수방안은 발생슬러지의 질량 및 부피 감소와 더불어 재활용이라는 이점을 가지며 유용한 방법으로 부수효과가 크다고 할 수 있다. 그러나, 산처리 응집제회수법을 실제 공장에 적용하기 위해서는 몇 가지 검토사항이 필요하다.

먼저 공정의 설계와 경제성 유무 판별을 위해 생슬러지의 특성, 산성화의 필요성, 회수 응집제의 질, 그리고 회수 응집제의 재이용에 관한 정보가 선행조사되어야 한다. 또한 회수된 응집제의 사용이 상업용 응집제와 비교하여 경제적 효율성 유무도 비교 검토하여야 한다. 생슬러지의 특성은 회수응집제의 질과 재이용능력에 많은 영향을 갖는다. 회수 응집제의 금속농도는 직접적으로 생슬러지의 총 부유고형물 성분에 영향을 주며 생슬러지의 높은 총 부유고형물 성분은 회수제품내의 응집금속성분을 최대가 되게 한다. 산성화후 잔류슬러지의 상대적인 탈수성을 결정하기 위해 생슬러지의 탈수성 또한 선행조사되어야 한다.

적당한 산첨가량과 pH조정도 필요하다. 보통 응집제회수량, 슬러지 질량 감소, 잔류 슬러지의 탈수성 등을 위해 pH는 2에서 4정도로 한다. 회수된 응집제내의 유기오염물질과 THMs와 다른 소독부산물의 형성 유무는 매우 중요하다. 따라서 이에 대한 조사검토도 중요하다고 할 수 있다.

### 3. 요 약

수처리시 알루미늄계 응집제를 사용하였을 경우 발생하는 잔류 슬러지를 산처리하여 알루미늄계 응집제를 회수 및 재사용하는 방안에 대한 전반적인 검토 결과, 다음 항목들이 주요한 사항들임을 파악할 수 있었다.

- 국내의 수처리 과정에서 주로 사용되는 알루미늄계 응

집제는 pH에 따라 알루미늄 화학종의 형태가 변하는 원리를 이용하면 회수가 가능하다. 이 때, 회수효율을 결정짓는 요인들에는 첨가하는 산의 종류, pH, 체류시간 등이 있다. 일반적으로 반응성과 경제성의 면에서 비교적 우수한 황산을 이용하는 것이 적절하며, 최적 pH 2 정도에서 약 10분동안 슬러지와 산을 접촉시 키는 것이 좋다. 그 외에도 알루미늄의 균원과 고액분리의 정도 또한 주요한 요인으로 작용한다.

- 응집제 회수 공정으로부터 얻어진 응집제가 실제 사용되기 위해서는 적절한 성질을 가져야 한다. 이러한 성질을 평가하기 위해서는 알루미늄 함량, 회수 응집제의 응집효율, 그리고 응집제 내의 불순물 등의 측면에서 살펴 보는 것이 필요하다. 회수된 응집제를 높은 탁도의 물에 사용하는 경우 그 효율이 원래의 응집제에는 미치지 못하지만, 이러한 문제는 슬러지의 성상을 파악해서 불순물들을 미리 제거할 수 있는 방안을 도입하여 여과 등의 전처리 과정을 적용시 키고 pH를 낮춘다면 개선할 수 있다고 사료된다.
- 수처리 과정에서 생성된 슬러지는 산추출에 의하여 탈수성을 개선할 수 있으므로, 슬러지의 산 처리 공정은 응집제를 재생사용한다는 점 뿐만 아니라 슬러지 처분면에 있어서도 바람직한 방법이다.
- 현재 미국·일본 등지에서는 알루미늄의 회수 공정을 실제로 적용해 오고 있는 반면, 국내의 경우 이에 대한 관심이 부족한 상황이다. 알루미늄 응집제의 회수 과정을 실제 적용하기 위해서는 이론과 함께 실험적인 면에서의 고찰이 필요하다. 따라서, 상술한 인자들을 고려하여 원슬러지의 성상, 산성화 조건, 회수 응집제의 특질, 그리고 회수 응집제의 재사용에 관한 사항들이 연구되어야 하며, 이 과정에서 경제적인 요인 또한 고려되어야 한다.

### 참고문헌

- Chemical Economy, pp.41-45 (1994.10)

2. F. Michael Saunders, and Randall C. Shaw : Aluminum Reclamation by Acidic Extraction of Aluminium-anodizing Sludges, Journal WPCF, Vol. 60, No. 3, p.369 (1988).
3. F. Michael Saunders : Coagulant Recovery from Alum Sludges at North Area Plant, final report for bureau of water, city of atlanta, Ga (1989).
4. Korea water resources corporation : 정수장 슬러지 감량화 기초연구, pp38-46 (1991).
5. Weber, W.J., Jr. : Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley and Sons, New York (1972).
6. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder : Coagulant Recovery-A Critical Assessment, AWWA Research Foundation, p.27 (1991).
7. Ibid., p.28 (1991).
8. F. Michael Saunders, and Randall C. Shaw : Aluminium Reclamation by Acidic Extraction of Aluminium-anodizing Sludges, Journal WPCF, Vol. 60, No. 3, p.369 (1988).
9. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder : Coagulant Recovery-A Critical Assessment, AWWA Research Foundation, pp.30-31 (1991).
10. Ibid., p.239 (1991).
11. Cornwell, D.A., and Susan, J.A. Characteristics of Acid Treated Alum Sludges, Journal AWWA, Vol. 70, No. 10, pp604-608 (1979).
12. King, P.H., Chen, B.H.H., and Weeks, R.K., Jr. : Recovery and Reuse of Coagulants from Treatment of Water and Wastewater, Bull. Virginia Water Res. Research Center, Vol. 77, p 58 (1975).
13. Bishop, M.M., Rolan, A.T., Bailey, T.L., and Cornwell, D.A. : Testing of Alum Recovery for Solids Reduction and Reuse, Journal AWWA, Vol. 79, pp.76-83 (1987).
14. Issac, P.C.G., and Vahidi, I. : The Recovery of Alum Sludge, Proc. Soc. Water Treatment and Examination, Vol. 10, p.91 (1961).
15. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder : Coagulant Recovery-A Critical Assessment. AWWA Research Foundation, p.240 (1991).
16. Cornwell, D.A.., and Susan, J.A. : Characteristics of Acid Treated Alum Sludges, Jour. AWWA, Vol. 71, No. 10, pp.604-608 (1979).
17. Ibid., pp.240-241 (1991).
18. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder Coagulant Recovery-A Critical Assessment, AWWA Research Foundation, p.50 (1991).
19. Chen, B.H.H., King, P.H., and Randall, C.W. : Alum Recovery from Representative Water Treatment Plant Sludges, Jour. AWWA, Vol 68, No. 4, p.204 (1976).
20. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder : Coagulant Recovery-A Critical Assessment, AWWA Research Foundation, pp.52-53 (1991)
21. Pigeon, P.E. : Recovery and Reuse of Iron in Water Treatment Plant Sludges, Master's Thesis. Department of Civil Environmental and Architectural Engineering, University of Colotado, Boulder, Colo (1991).
22. Ibid., pp.63-83 (1991).
23. Ibid., p.83, p.87 (1991)
24. Ibid., p.87, p.248 (1991).
25. King, P.H., Chen, B.H.H., and Weeks, R.K., Jr. : Recovery and Reuse of Coagulants from Treatment of Water and Wastewater, Bull. Virginia Water Res. Research Center, Vol. 77, p.58 (1975).
26. Albrecht, A.E. : Disposal of Alum Sludges, Jour. AWWA, Vol 64, p.46 (1972).
27. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder : Coagulant Recovery-A Critical Assessment, AWWA Research Foundation, pp.89-92 (1991).
28. Ibid., pp.92-93 (1991).
29. Fulton, G.P. : Recover Alum to Reduce Waste Disposal Costs, Jour. AWWA, Vol. 66, pp.312-318 (1974).
30. Ibid., pp.135-140 (1991).
31. Ibid., pp.140-146 (1991)
32. Magara, Y : Fukuyama-City Nakatsuhara Water Plant Sludge Treatment Operations Report, Department of Sanitary Engineering, The Institute of Public Health. Tokyo, Japan (1988).
33. F. Michael Saunders, and Michael L Roeder : Coagulant Recovery-A Critical Assessment, AWWA Research Foundation, pp.249-250 (1991).
34. Korea water resources corporation : 정수장 배출수의 처리 방안에 관한 연구, 2차년도, pp.25-26 (1991).