

論 文

호수내의 인 제거에 관한 연구

A Study on the Removal of Phosphorus in the Lake

김경태 · 강선홍

Kyoungtae Kim · Seon-Hong Kang

Abstract

The feasibility of usage of sludge from water treatment plant and chalk from schools and institutes was investigated to remove the phosphorus in the lakes which induce the eutrophication every year. In this study phosphorus removal efficiencies of sludge and chalk were investigated by changing various factors.

Higher phosphorus removal efficiency using larger particle size of chalk was observed which means that the surface area is not an important factor in removing phosphorus in aqueous phase. The proper shaking time and temperature were 2 hours and 25°C, respectively. The removal efficiency using sludge from water treatment plant was almost 100%, which is similar to those of CaO and Ca(OH)₂. It means that sludge can be reused in removing phosphorus. It was also found that chalk was better in removing phosphorus under alkaline condition and sludge was better under acidic condition.

About 75% phosphorus removal efficiency was observed using sludge from the water sample in Lake Sihwa.

1. 서 론

우리 나라를 비롯하여 전 세계적으로 비료의 과다한 사용, 오·폐수 및 축산 폐기물의 부적절한 처리 등으로 인하여 하천이나 호수에서 매년 부영양화에 의한 녹조현상이 되풀이되고 있어 그 원인물질로서의 질소와 인의 조절이 시급한 실정이다.^{1,2,3)} 질소의 경우 자생적으로

자연계에서 다양 존재하고 유입경로도 다양하여 인의 조절이 더욱 효과적이라고 알려져 있어⁴⁾ 본 논문에서는 인의 제어에 초점을 맞추고자 한다.

현재 패각류, 전로슬래그⁵⁾, 건설 폐기물⁶⁾ 등 여러 가지 재료들을 이용하여 폐수 등에 포함되어 있는 인을 제거하는 연구가 활발히 진행중이다. Williams⁷⁾ 등에 의하면 무기 인(inorganic phosphate)은 CaCO₃나 CaF₂ 등에 의해서도 흡착되며, CaCO₃에 의한 인의 제거는 인회석 종류의 침식형성에 의한 것으로 알

* 광운대학교 환경공학과

려져 있다. 용액상태에서 제거되는 인은 초기에는 흡착에 의해 제거되다가 전이상태를 거쳐 침전에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다.

본 논문에서는 학원과 학교 등에서 사용된 후 폐기되는 분필과 정수 처리장에서 탈수 후 매립·폐기되는 상수 슬러지를 이용하여 호수나 폐수 등에 존재하는 인의 제거 가능성을 조사하고자 한다. 상수 슬러지 또는 분필가루를 호수 표면에 뿌릴 경우 상수 슬러지 또는 분필가루가 가라앉으면서 호수내의 인이 흡착 또는 침강에 의하여 일부 제거되고 호수 바닥에 있는 저질토위에 침강된 상수 슬러지 또는 분필가루에 의하여 저질토 표면이 피복화 됨으로써 저질토내의 인의 용출 가능성을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

본 논문에서는 실험실에서 제조된 인공 폐수에 대한 상수 슬러지 및 분필가루의 인 제거효율을 다른 상업용 화학약품들과 비교하여 보고 또한 상수 슬러지의 경우 실제로 매년 여름마다 부영양화를 야기하는 시화호의 물을 이용하여 인의 제거효율을 살펴보고자 한다. 이를 통하여 매립·폐기되는 분필과 상수 슬러지의 재활용 방안에 대하여 연구하여 보고자 한다.

2. 실험방법 및 재료

주 실험재료로서 분필과 상수 슬러지를 이용하였다. 분필은 학교에서 사용하고 난 후 폐기

되는 것을 모아서 사용하였고, 상수 슬러지는 경기도의 한 정수 처리장에서 제공하였다. 상수 슬러지는 Alum과 폴리머를 이용하여 정수 처리한 후 탈수된 슬러지로서 정수 처리장에서 가져온 후 음지에서 자연 건조하였다. 균일한 시료를 이용하기 위하여 자연 건조된 상수 슬러지 중에서 체 분석기를 이용하여 3.35mm 체(# 6)를 통과한 시료를 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용된 다른 시약들의 물리·화학적 특성들은 다음의 표 1과 같다. 기타의 세부 사항은 아래와 같다.

2.1. 분필의 입자 크기에 따른 인 처리효율 비교

분필은 주로 CaCO_3 로 이루어져 있다. 문헌에 의하면⁷⁾ 수중에 용해되어 있는 인은 CaCO_3 에 일부 흡착된다고 알려져 있다. 따라서 분필을 파쇄하여 분필 입자의 크기를 두 종류로 구분하여 표면적을 달리 함으로써 분필의 흡착능력을 조사해 보고자 하였다. 인을 포함하는 폐수는 KH_2PO_4 를 사용하여 실험실에서 인위적으로 제조하였다. Orthophosphorus (PO_4^{3-})의 농도가 10ppm이 되도록 제조된 표준 용액 100mL를 250mL 삼각플라스크에 붓고 입자의 크기가 0.5~1mm인 분필(시료1)과 0.5mm이하인 분필(시료2) 각각 2g을 첨가한 후 진탕기(Shaking Incubator: Vision사, VS-8480SR Model)에서 170rpm으로 진탕하였고

표 1. 여러 가지 시약들의 물리·화학적 특성

Properties Reagent	Molecular Weight (g)	Solubility (20°C)	K_{sp}	적정 용해도의 pH 조건	시중가격 (500g 당)
CaO	56.08	-	-	Acids	₩ 3,000
CaCO_3	100.09	0.0015	4.5×10^{-9}	Acids	₩ 3,700
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.10	0.16	6.5×10^{-6}	Alkali	₩ 3,000
CaSO_4	136.14	0.205	2.4×10^{-5}	Neutrality	₩ 3,700
$\text{CaC}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147.02	74.5	-	Neutrality	₩ 3,700
분필	-	-	-	Alkali	-
Sludge	-	-	-	Acids	-

주) Merck Index⁸⁾에서 인용

진탕기의 온도는 25°C로 고정하였다. 이때 최적의 진탕 시간을 파악하기 위하여 진탕 시간을 여러 가지로 변화시켰다(30분, 45분, 1시간, 2시간, 4시간). 진탕 후 삼각 플라스크내의 내용물을 여과하고 여액의 인 농도를 UV Spectrometer(SHIMADZU사, UV-1201 Model)를 이용하여 측정함으로써 인의 처리효율을 조사하였다. 이때 인 농도의 측정은 Standard Methods⁹⁾를 따랐다.

2.2. 여러 가지 시약의 인 처리효율 비교

이번 실험에서는 진탕 시간을 달리 하였을 때의 여러 가지 시약들과 상수 슬러지의 인 처리효율을 비교하였다. 사용된 시약들은 CaCO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaO , Ca(OH)_2 , CaSO_4 이고 이것들의 물리·화학적 특성들은 앞에서 기술하였다. 10ppm의 인 표준용액 100mL를 250mL 삼각플라스크에 각각 붓고 위의 시약들을 1g씩 각각 첨가한 후 진탕하였다. 상수 슬러지는 다른 시약들에 비하여 밀도가 많이 나가서 2g을 투입하였다. 이번 실험에서도 최적의 진탕 시간을 파악하기 위하여 진탕 시간을 여러 가지로 변화시켰다(30분, 45분, 1시간, 2시간, 4시간). 진탕 후 삼각 플라스크내의 내용물을 여과하고 여액의 인 농도를 측정함으로써 인의 처리효율을 조사하였다.

2.3. 투입량 변화에 따른 인 처리효율 비교

이번 실험에서는 수중의 PO_4^{3-} 의 농도를 10ppm으로 고정해 놓은 상태에서 분필과 상수 슬러지의 투입량을 변화시킴으로써 최적의 투입량을 도출해 보고자 하였다. 사용된 분필과 상수 슬러지의 투입량은 0.5~4g이었고 2.1절 및 2.2절의 실험 결과에 따라 2시간 진탕하였다.

2.4. pH 변화에 따른 인 처리효율 비교

분필과 상수 슬러지를 이용하여 수중의 인을 처리할 경우의 최적의 pH 조건을 도출하기 위한 실험으로 0.1N의 H_2SO_4 와 0.1N의 NaOH 를 이용하여 pH를 변화시켰다. 사용된 pH의 범위는 2-12이었다. 2.3절의 실험에 대한 결

과를 토대로 분필은 4g을 투입하였고 상수 슬러지는 1g을 투입하였으며 각각 2시간 동안 진탕하였다.

2.5. 온도에 따른 인 처리효율 비교

분필과 상수 슬러지를 이용하여 인을 처리할 경우의 최적의 온도 조건을 도출하기 위한 실험으로 다음의 세 가지 온도를 이용하였다(15°C, 25°C, 35°C). 분필은 4g을 투입하였고 상수 슬러지는 1g을 투입하였으며 각각 2시간 동안 진탕하였다.

2.6. 분필과 상수 슬러지의 침강특성 조사

분필과 상수 슬러지의 활용방안의 하나로서 저질토의 퍼복제로의 사용을 고려하였다. 이 경우 두 물질의 침강특성이 고려 인자가 되므로 두 물질의 침강특성 및 수체로의 재회귀성을 실험하였다. 실험방법으로는 여러 개의 1L 실린더에 물을 붓고 분필을 각각 10 g씩 투입하고 완전히 교반한 후 정해진 시간 간격에 따라 상등수의 물을 채취하여 탁도를 측정하였다. 탁도 측정은 HF Scientific사의 Turbidimeter(Model 명: 20012)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분필의 입자 크기에 따른 인 처리효율 비교

분필의 입자 크기에 따른 인 처리효율을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 의하면 같은 질량의 분필을 투입하였을 경우 분필의 입자가 큰 경우(a)에 인 처리효율이 오히려 다소 높았고 이는 분필가루의 표면적이 인 처리효율에 크게 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. 이는 분필이 인을 제거하는데 관여하는 주요한 기작이 흡착이 아님을 나타내고 있다. 또한 그림 1에는 여러 가지 진탕 시간에서의 인의 처리효율이 나타나 있는데 2시간에서의 인 처리효율이 1시간동안의 진탕에 비하여 크게 증가하였고, 2시간과 4시간 진탕에 따른 인 처리효율이 비슷함을 알 수 있었다. 따라서 최적의 진탕

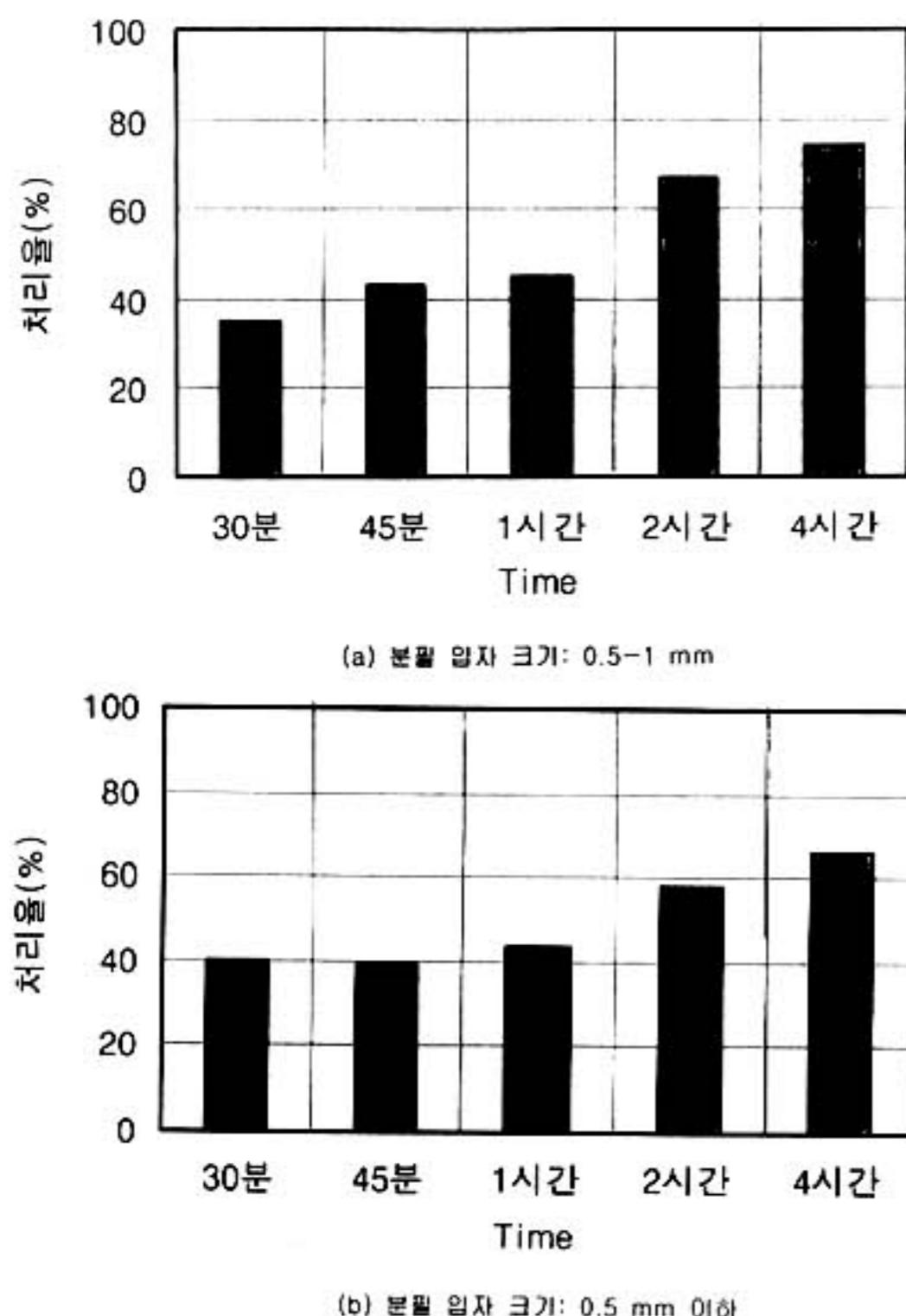


그림 1. 분필의 입자 크기에 따른 인 처리효율

시간은 약 2시간이라고 판단된다.

3.2. 여러 가지 시약의 인 처리효율 비교

그림 2에 의하면 화학적 침전을 위하여 응집제로 많이 사용되는 CaO 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 인 처리효율은 100%이고 CaCO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 의 인 처리효율은 이들에 비하여 많이 떨어짐을 알 수 있었다. 그림 1과 그림 2를 비교하여 보면 분필과 CaCO_3 의 인 처리효율이 거의 일치함을 알 수 있고 따라서 분필의 주성분이 CaCO_3 임을 확인할 수 있었다. 상수 슬러지를 이용하였을 경우(a) 인의 처리효율이 CaO 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 처리효율과 비슷하게 거의 100%에 달하였다. 이는 상수 슬러지가 인 제거에 재활용될 수 있음을 의미한다. 진탕 시간을 변화시켜본 결과 그림 1에서와 마찬가지로 인의 처리를 위해서는 약 2시간 정도 진탕시키면 됨을 그림 2를 통하여 알 수 있었다.

3.3. 투입량 변화에 따른 인 처리효율 비교

그림 3에 투입량 변화에 따른 인 처리효율 결과를 표시하였다. 분필과 상수 슬러지를 각각 0.5~4g 투입하였는데 분필의 경우(a) 분필의 투입량과 인의 처리효율이 거의 비례함을 알 수 있었다. 따라서 분필을 더 많이 투입한다면 인의 처리효율이 더욱 증가하리라 판단된다. 상수 슬러지의 경우 (b) 1g을 투입하였을 때 인의 처리효율이 100%에 도달하였다. 따라서 상수 슬러지를 사용하면 기존의 응집침전제로 사용되는 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 거의 비슷한 인 처리 효율을 기대할 수 있고 또한 폐기물을 재활용한다는 경제적인 측면에서 커다란 장점을 갖는다. 특히 이번에 상수 슬러지를 이용하여 실험하는 시기가 겨울이어서 상수 슬러지에 소석회가 포함되어 있지 않았다. 만일 pH 상승을 위하여 소석회를 첨가하는 하절기의 상수 슬러지를 사용한다면 인의 처리효율은 더욱 증가하리라 판단된다.

3.4. pH 변화에 따른 인 처리효율 비교

pH 변화에 따른 인 처리효율을 그림 4에 나타내었다. 그림 a에 의하면 분필은 산성에서보다 알칼리로 갈수록 처리율이 높음을 알 수 있었다. 그림 b에 의하면 상수 슬러지의 경우 알칼리 상태에서보다 산성에서 인의 처리효율이 더 높음을 알 수 있다. 실험실에서 제조된 인 표준용액의 pH는 4.5이었다. 따라서 상수 슬러지의 인 처리효율이 분필에 비하여 월등히 높았다고 생각된다. 위의 실험결과에 따라서 알칼리성의 인 수용액에는 분필을 이용하고 산성상태의 인 수용액에는 상수 슬러지를 사용하여 인을 처리한다면 좋은 제거효율을 얻으리라 판단된다.

3.5. 온도에 따른 인 처리효율 비교

온도에 따른 인 처리효율을 그림 5에 표시하였다. 분필을 사용한 경우(a)와 상수 슬러지를 사용한 경우(b) 모두 25°C에서 최고의 인 처리효율을 나타내었다. 분필의 경우 15°C나 35°C

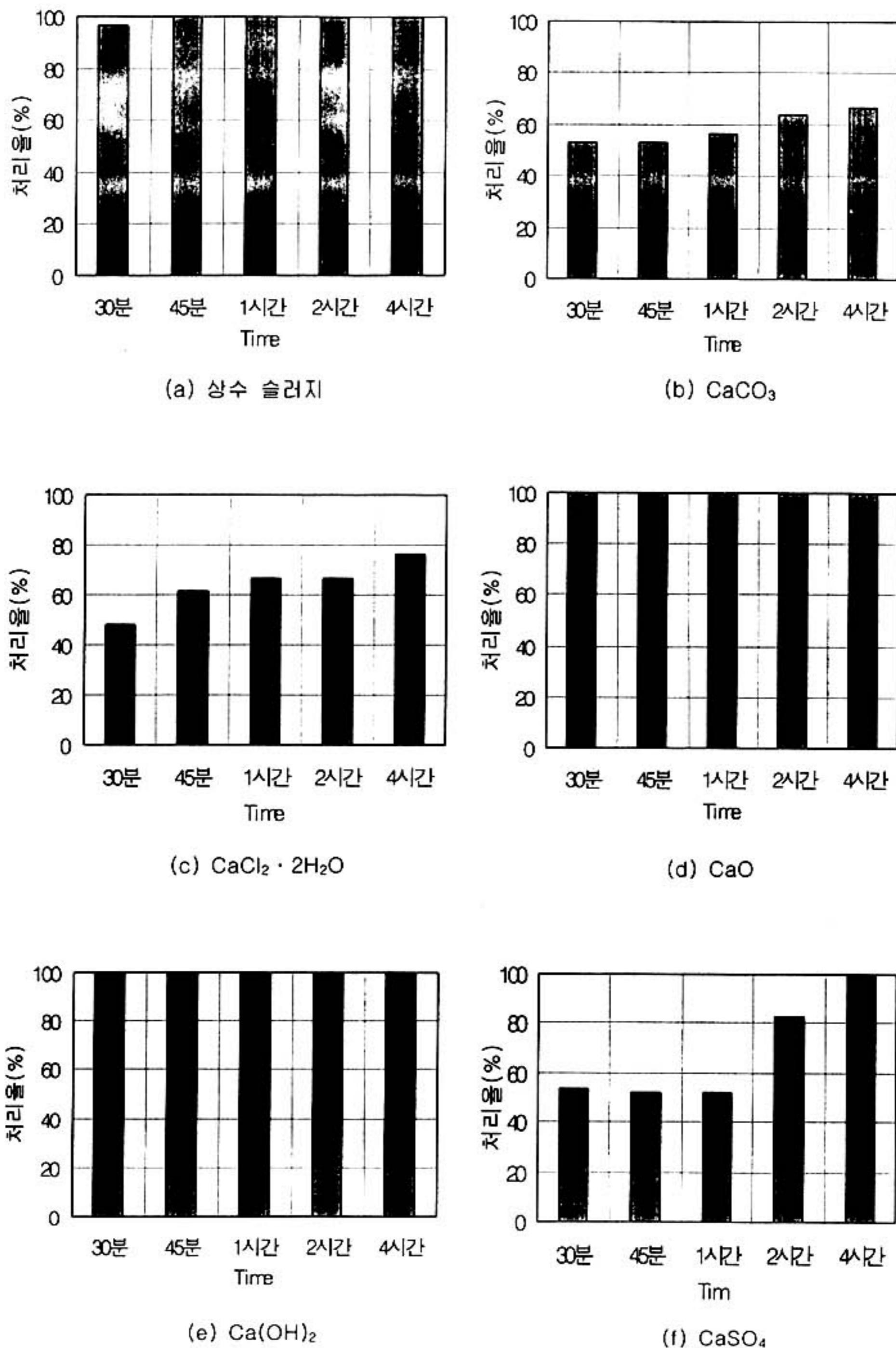


그림 2. 여러 가지 시약의 인 처리효율

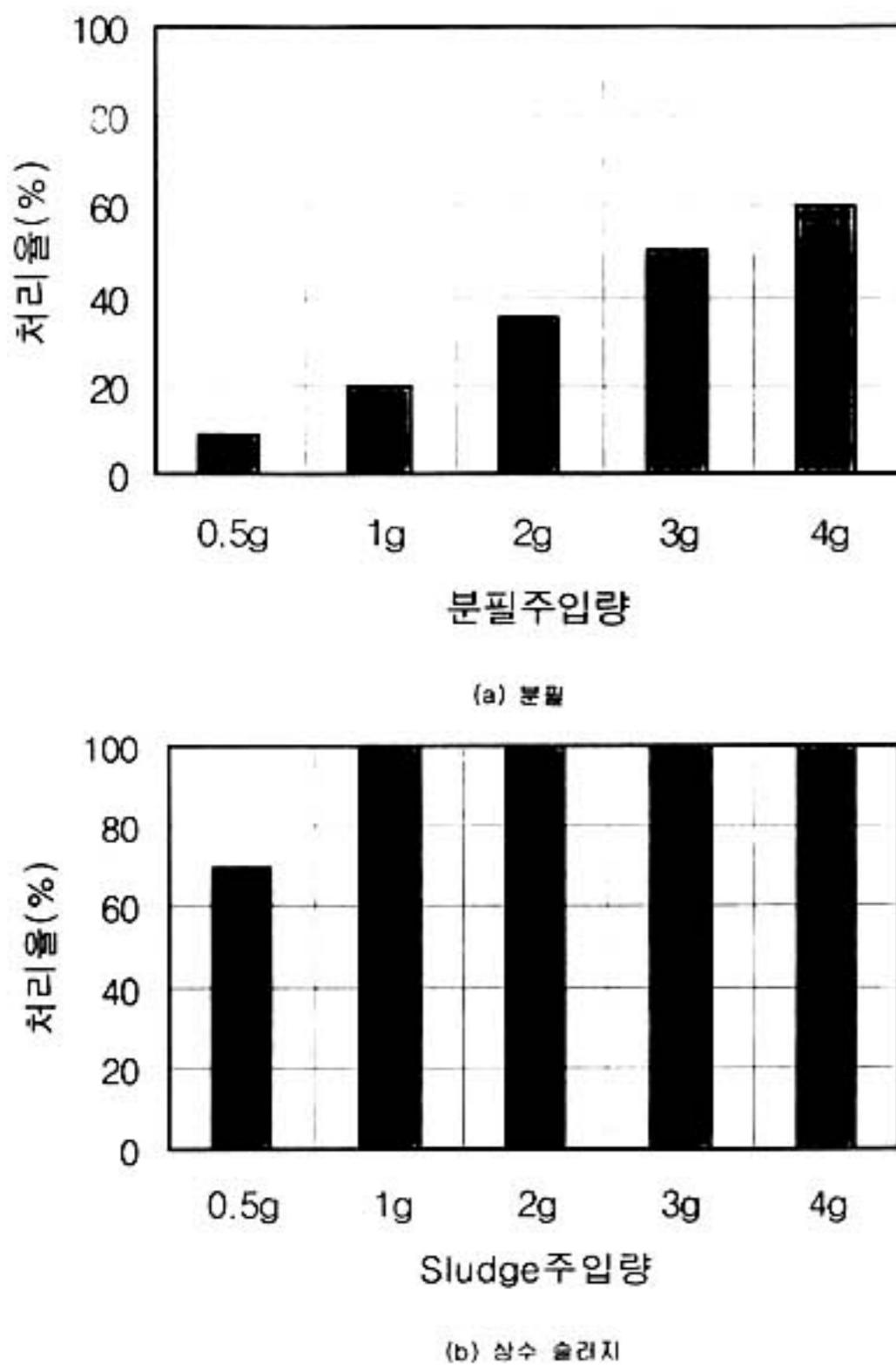


그림 3. 투입량 변화에 따른 인 처리효율

에서 같은 처리효율을 보인 반면 상수 슬러지의 경우 35°C에서 가장 낮은 처리효율을 보였다.

3.6. 분필과 상수 슬러지의 침강특성 조사

탁도계를 이용하여 측정한 초기의 탁도는 18.4NTU이었다. 분필의 침강특성이 그림 6에 나타나 있다. 그림 6에 의하면 분필을 투입하고 완전히 교반한 후 약 하루가 경과하면 상등수는 약 90%의 탁도가 제거됨을 알 수 있었다. 또한 육안으로 관찰한 결과 분필이 바닥에 가라앉아 그 위의 수층과도 뚜렷하게 경계를 이루고 있음을 알 수 있었다. 분필과 수층과의 경계면 바로 윗 부분의 탁도도 상당히 낮음을 또한 알 수 있었다. 상수 슬러지의 경우 예비 실험을 행한 결과 분필보다도 더욱 침강속도가 빠르고 거의 탁도를 유발하지 않음을 알 수 있

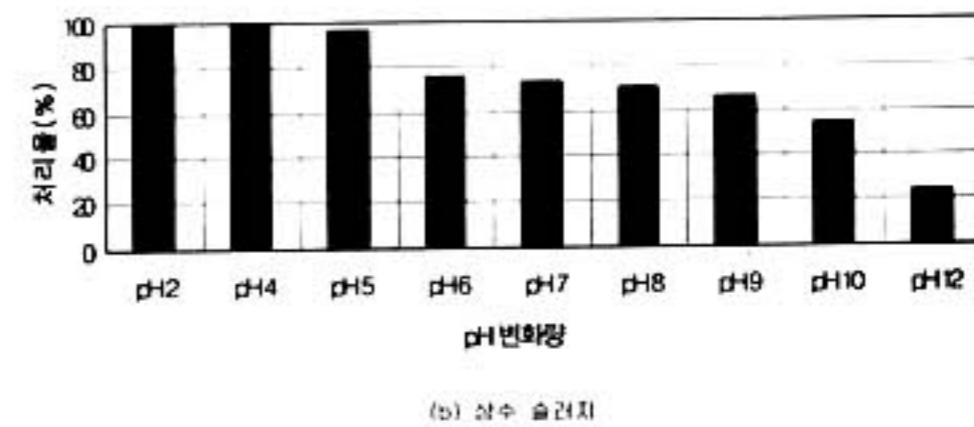
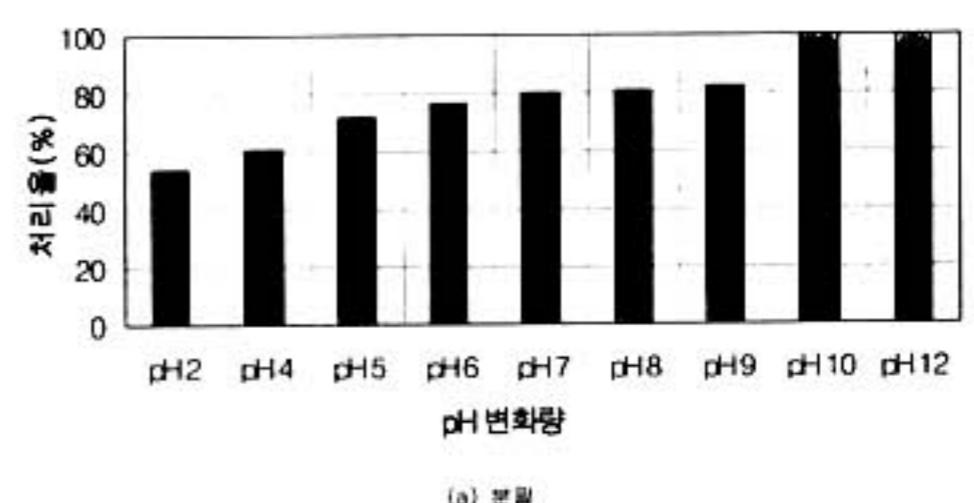


그림 4. pH 변화에 따른 인 처리효율

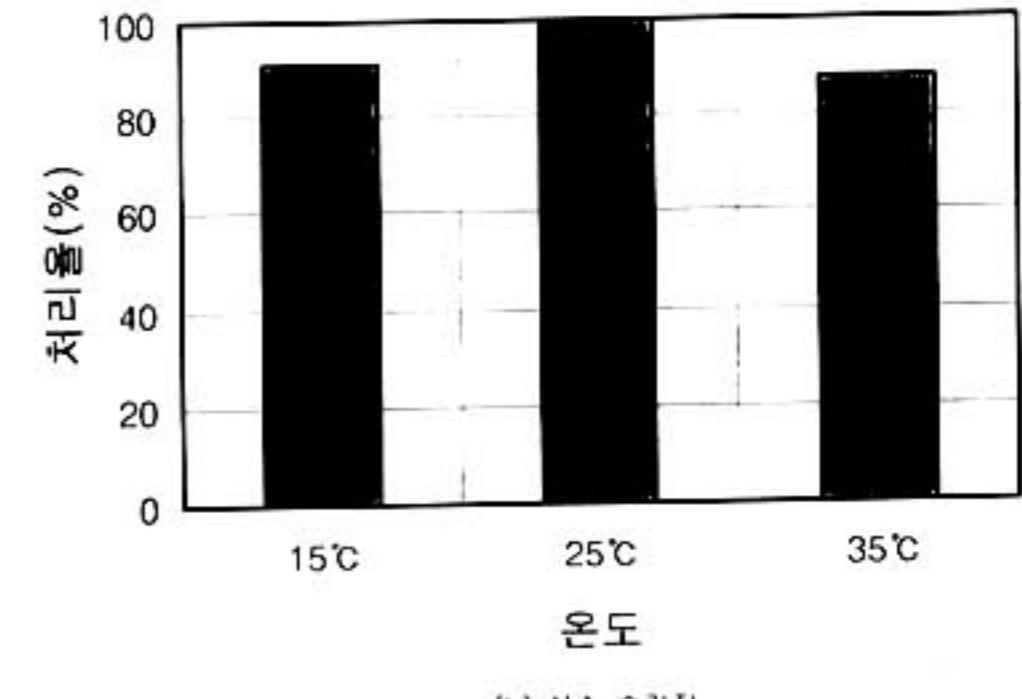
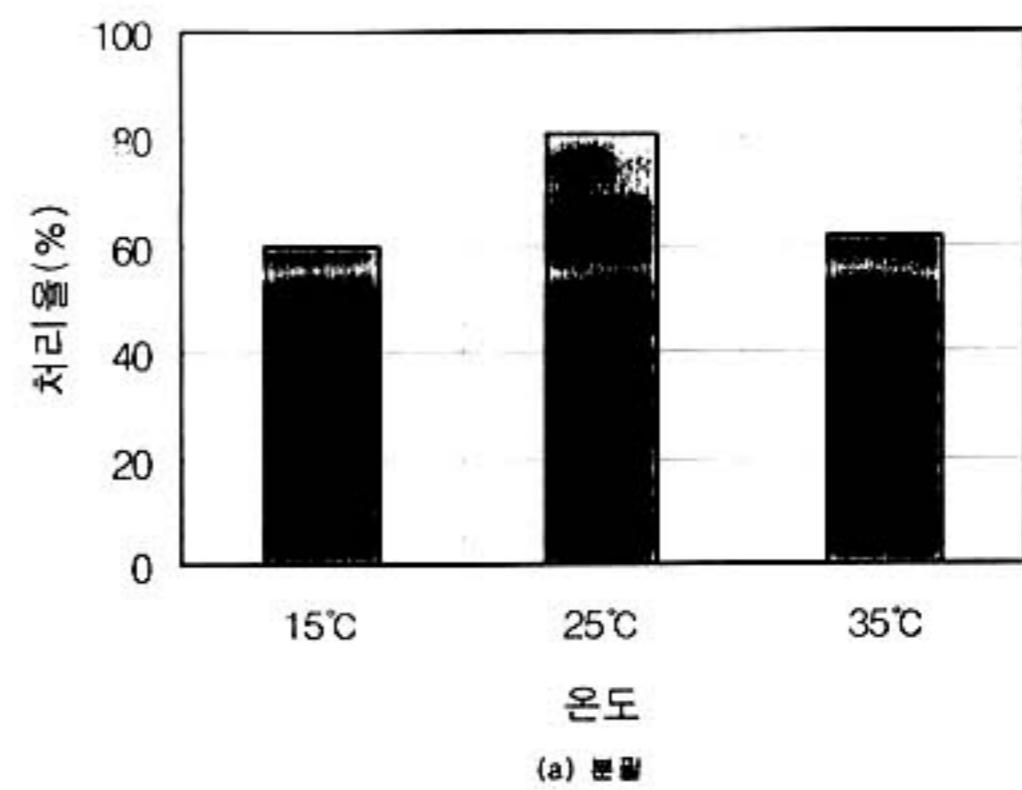


그림 5. 온도에 따른 인 처리효율

었다. 3.1절에서 3.5절까지의 실험결과에 의하

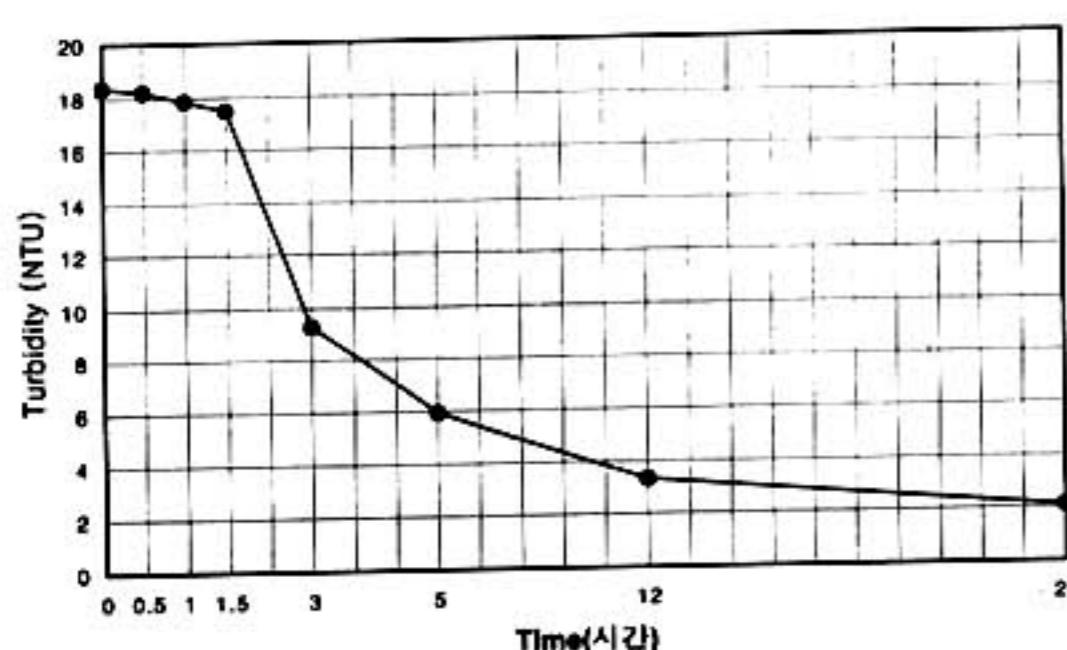


그림 6. 분필의 침강특성

면 분필과 상수 슬러지는 수중의 인을 처리할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 분필과 상수 슬러지를 호수 표면 등에 뿌릴 경우 상수 슬러지 또는 분필가루가 가라앉으면서 호수내의 인이 흡착 또는 침강에 의하여 일부 제거되고 호수 바닥에 있는 저질토위에 침강된 상수 슬러지 또는 분필가루에 의하여 저질토 표면이 피복화 됨으로써 저질토내의 인의 용출 가능성을 감소시키는 효과가 있으리라 기대된다.

3.7. 상수 슬러지를 이용한 호수내의 인 제거

실험실에서 행한 실험결과를 바탕으로 하여 보다 인의 처리 효율이 우수하다고 판단되어지는 상수 슬러지를 이용하여 시화호의 인 제거실험을 행하였다. 시화호는 일반 담수호와는 달리 상층부는 담수 하층부는 해수로 이루어진 기수호로서 측정당시의 인 농도는 0.173ppm 이었고 pH는 대략 7정도로서 중성을 띠었다. 상수 슬러지를 이용한 시화호내의 인 처리효율이 그림 7에 나타나 있다. 이 때 사용된 시화호의 물은 100mL이었고 사용된 상수 슬러지는 0.1~0.5g이었다. 그림 7에 의하면 상수 슬러지를 0.5g 투입하였을 경우 약 75%의 인 처리효율을 보였다.

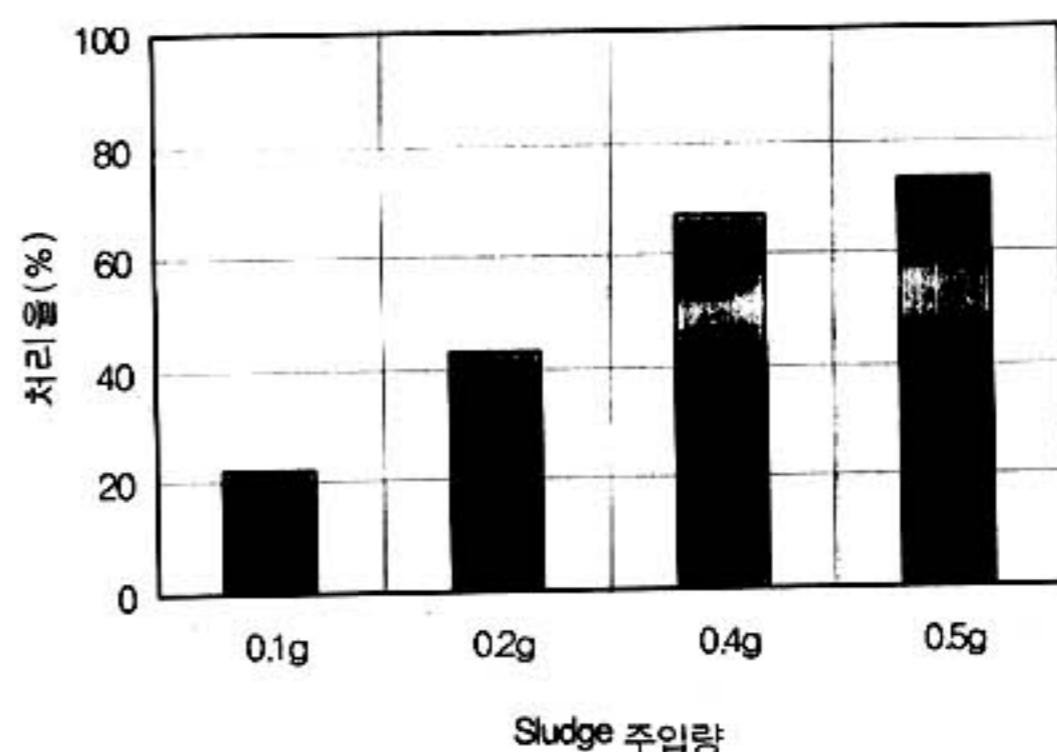


그림 7. 상수 슬러지를 이용한 시화호내의 인 처리효율

4. 결 론

본 연구에서는 폐기물을 재활용하여 호수내의 인을 처리하기 위한 방안의 하나로서 학원과 학교에서 다량으로 발생되어 매립·폐기되는 분필과 정수 처리장에서 발생되는 상수 슬러지의 사용을 고려하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 분필과 상수 슬러지가 호수내의 인을 처리하는데 적합한지를 파악하기 위하여 예비 실험으로서 여러 가지 인자들을 변화시켜면서 분필과 상수 슬러지의 인 처리효율을 조사하였다. 실험을 통하여 현재까지 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 분필의 입자 크기에 따른 인 처리효율을 비교해본 결과 분필의 입자가 큰 경우에 인 처리효율이 오히려 다소 높았고 이는 분필가루의 표면적이 인 처리효율에 크게 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. 이는 분필이 인을 제거하는데 관여하는 주요한 기작이 흡착이 아님을 나타내고 있다. 또한 최적의 진탕 시간은 약 2시간이라고 판단된다.

2. 상수 슬러지를 이용하였을 경우 인의 처리효율이 CaO 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 처리효율과 비슷하게 거의 100%에 달하였다. 이는 상수 슬러지가 인 제거에 재활용될 수 있음을 의미한다.

3. pH 변화에 따른 인 처리효율을 비교해본 결과, 분필은 알칼리성 용액에서 인의 처리율이

높고 상수 슬러지는 산성에서 인의 처리효율이 더 높음을 알 수 있다. 따라서 알칼리성의 인 수용액에는 분필을 이용하고 산성상태의 인 수용액에는 상수 슬러지를 사용하여 인을 처리한다면 좋은 제거효율을 얻으리라 판단된다.

4. 온도에 따른 인 처리효율을 비교해본 결과 분필을 사용한 경우와 상수 슬러지를 사용한 경우 모두 25°C에서 최고의 인 처리효율을 나타내었다.

5. 분필과 상수 슬러지의 침강특성을 조사해본 결과 분필의 경우 분필 투입후 약 하루가 경과하면 대부분이 침강하고 상수 슬러지는 그보다 훨씬 빠르게 침강함을 알 수 있었다. 따라서 분필과 상수 슬러지를 호수 표면 등에 뿌릴 경우 상수 슬러지 또는 분필가루가 가라앉으면서 호수내의 인이 흡착 또는 침강에 의하여 일부 제거되고 호수 바닥에 있는 저질토위에 침강된 상수 슬러지 또는 분필가루에 의하여 저질토 표면이 괴복화 됨으로써 저질토내의 인의 용출 가능성을 감소시키는 효과가 있으리라 기대된다.

6. 상수 슬러지를 이용하여 시화호의 물 속에 존재하는 인 제거실험을 행한 결과 상수 슬러지를 0.5g 투입하였을 경우 약 75%의 인 처리효율을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 광운대학교 교내 연구비

지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. V. Novotny and H. Olem: *Water Quality-Prevention, Identification, and Management of Diffuse Pollution*, Van Nostrand Reinhold, 1994.
2. P. A. Krenkel and V. Novotny: *Water Quality Management*, Academic Press, 1980.
3. 최 영길 외 3인 공역: *담수의 부영양화*, 신광문화사, 1995.
4. 김 응호, 허 순철, 조 진규: “정석탈인재인 입상 전로슬래그의 Ca²⁺ 이온 용출특성”, *한국수질보전학회지*, 제13권, 제 4 호, pp. 401-406, 1997.
5. 김 응호, 유 기상, 조 진규: “분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인폐수의 처리 특성”, *한국수질보전학회지*, 제 12권, 제 4호, pp. 471-476, 1996.
6. 박상숙: “건설폐재 중 경량발포콘크리트의 정석 반응을 이용한 인제거 특성”, *대한환경공학회지*, 제18권, 제10호, pp. 1271-1284, 1996.
7. J. D. H. Williams, J. K. Syers, R. F. Harris, and D. E. Armstrong: “Fraction of Inorganic Phosphate in Calcareous Lake Sediments”, *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 35, pp. 250-255, 1971.
8. S. Budavari (Ed): *The Merck Index* (11th Ed.), Merck & Co., Inc., 1989.
9. A. D. Eaton, L. S. Clesceri, and A. E. Creenber (Eds): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (19th Ed.), APHA, AWWA, WEF, 1995.