

축산폐수에 함유된 PO_4^{3-} -P의 제거를 위한 폐콘크리트의 재활용에 관한 연구

김은호·박진식·성낙창·이영형·신남철·전기일*
동아대학교 환경공학과 · 진주산업대학교 환경공학과
(1998년 11월 2일 접수)

A study on recycling of waste concrete for PO_4^{3-} -P removal contained in livestock wastewater

Eun-Ho Kim, Jin-Sick Park, Nak-Chang Sung, Yong-Hyung Lee,
Nam-Chul Shin, and Gee-Il Jun*

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University

*Dept. of Environmental Engineering, Chinju National University

(Manuscript received 2 November, 1998)

This study was conducted to investigate the removal characteristics of PO_4^{3-} -P contained in livestock wastewater using waste concrete. With small particle size, increased dosage and temperature of water, PO_4^{3-} -P was well removed by waste concrete. PO_4^{3-} -P was removed by adsorption reaction in low pH of the primary phase, but the crystallization reaction predominated for increasing pH with passed time. As a result of adapting the adsorption isotherm equation, PO_4^{3-} -P removal was more affected by the crystallization reaction than the adsorption reaction. In the SEM micrograph, there was no evident change on the waste concrete surface. Particle size was plate-phase before reaction but appeared a dense form to progress in the crystallization reaction after reaction.

Key words : livestock wastewater, waste concrete, recycling, PO_4^{3-} -P adsorption

1. 서론

'98년 12월 31까지 축산폐수 공동처리시설 중 신고대상 시설에 대하여 인의 경우 총인을 기준으로 16mg/L 이하로 방류수질을 제한하고 있으나 법 규제 대상의 소규모 축산농가에 대해서는 방류수질의 제한 및 가축분뇨 시설에 대한 설치의무를 규정하지 않고 있어 수질오염을 더욱더 가중시키고 있다.¹⁾ 현재 널리 이용되고 있는 생물학적 처리공법인 표준활성슬러지법에 의한 인제거효율은 약 10~25% 정도에 불과하지 않아 방류수 수질을 보다 안정적이고 경제적으로 확보할 수 있는 공정의 도입되어 최적 제어기법의 연구개발에 대한 필요성이 제기되고 있다.²⁾ 현재 이와 같은 인산염의 제거수단으로 3가 알루미늄이나 철의 양이온과 인산염을 결합 침전시키는 제라식공법과 Lime에 의한 불용성 착화물인 Hydroxyapatite($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)를 형성시켜 침전시키는 3차 처리공법이 널리 이용되고 있다.

그러나, 이들 방법은 비교적 인제거 효율이 뛰어나지만 pH 조절의 어려움이나 규모의 대소를 막론하고, 모든 축산농가의 경제적인 부담으로 실제적인 활용이 어려운 실

정이다.³⁾

한편, 최근 재개발⁹⁾ 및 건축에 따른 건축물의 노후화와 기능저하에 의한 콘크리트 구조물의 해체공사에서 폐콘크리트가 다량으로 발생하여 매립지의 부족 및 무단투기로 인한 각종 건설공해 발생요인이 되고 있다. 이러한 폐콘크리트를 재활용함으로써 주거환경과외의 주범인 건설공해를 방지할 수 있으며, 특히 지방자치체 실시 이후의 건설사업은 전국의 매립지 선정에 많은 어려움이 예견되므로 자원화하거나 재활용할 수 있는 방안을 강구하면 쾌적한 환경조성에 매우 유익한 결과를 가져올 수 있을 것이다. 국내 폐콘크리트 발생량은 정확하게 산출하기에는 다소 무리가 따르지만 약 700만톤/년 정도로써 건설 폐기물(869만톤/년)중 약 60~70% 정도를 차지하고 있으며, 그 발생량이 점차적으로 증가할 것으로 예상된다고 한다. 폐콘크리트의 화학적 조성은 중량비로 CaO 약 27.8% 정도이며 그의 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등도 소량 함유되어 있다. 폐콘크리트는 다공질 형태의 비표면적을 가지고 있고, 알칼리성 물질, 즉 칼슘 성분을 함유하고 있어 폐수 중에서 중화과 침전반응이 동시에 일어난다는 점을 고려한다면

재활용 측면에서 우수한 수처리제로써 충분한 이용가능성이 있을 것으로 판단된다.⁴⁾ 따라서, 본 연구에서는 점차적으로 강화되고 있는 환경규제와 농축산물의 수입개방에 효과적으로 대응하기 위하여 폐기처분되고 있는 페콘크리트를 축산폐수에 함유되어 있는 PO_4^{3-} -P의 제거수단으로 활용함으로써 폐기물의 재활용을 극대화시키고 축산농가에서 축산폐수처리를 위한 약품비 등에 의한 경제적인 부담을 경감시킴으로써 시장경쟁력을 갖추어 주는 데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

우선적으로 페콘크리트에 묻어 있는 불순물을 제거하기 위하여 약 40시간 동안에 증류수로 깨끗이 세척한 후에 자연건조시키고 Ball mill로 소입경(600 μ m), 중입경(2.38mm), 대입경(4.76mm)으로 분쇄하여 분리한 후에 Dry Oven에서 약 105 $^{\circ}$ C를 유지하면서 약 24시간 건조시켜 페콘크리트에 수분이 흡수되지 않도록 데시케이터 속에서 냉각보관하면서 표준시료로 사용하였다. 또한, 인공시료는 KH_2PO_4 를 이용하여 용액(PO_4^{3-} -P:1.000mg/L)을 제조하여 100mg/L로 희석하여 사용하였다.

2.2. PO_4^{3-} -P의 제거실험

본 연구에서는 축산폐수 내에 존재하는 PO_4^{3-} -P를 대상으로 페콘크리트에 의한 제거특성을 명확하게 규명하기 위하여 아래와 같은 방법으로 회분식 실험을 행하였다. 우선, 입경의 영향을 이외에는 소입경, 중입경 및 대입경 적절히 혼합한 혼합시료를 실험에 이용하였으며, 또한, 온도의 영향을 제외한 입경 및 주입량에 대해서는 모든 실험은 상온·상압하에서 실시하였다. 각 입경별 페콘크리트 10g(건조중량기준)과 인공시료 300mL을 7개의 500mL 비이커에 각각 넣고 Jar tester를 이용하여 130rpm으로 교반하면서 1시간, 3시간, 6시간, 9시간, 12시간, 15시간 및 18시간 간격으로 용액을 분취한 후에 여과(No. 5A 여지)하여 검액시료로 이용하였다. 주입량의 경우에는 혼합시료 5g, 10g, 15g 및 20g으로 그리고 온도의 경우에는 5 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C 및 30 $^{\circ}$ C으로 조절한 후에 상기 입경의 영향과 동일한 방법으로 실험을 행하였으며, 아울러 주입량 10g 일 때 반응시간에 따라 pH도 측정하였다. 페콘크리트에 의한 PO_4^{3-} -P의 제거는 흡착의 영향인지 정석반응의 영향인지를 규명하기 위하여 주입량을 대상으로 등온흡착식에 적용시켰다. 또한, 정석반응에 의한 표면에 형성된 결정의 형태를 파악하기 위하여 입경변화 실험 중에 소입경 10g을 첨가하여 18시간 반응시킨 후에 반응 전·후의 페콘크리트의 표면을 일본 HITACHI사 S-2400의 주사식 전자현미경으로 생성물을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대상폐수의 특성

통상적으로 축산폐수의 성상은 축산형태, 청소회수, 규모 및 축사구조 등에 따라 상이하게 나타나며, 특히 소규모 및 대규모에 따른 축사구조로 인한 축산폐수의 수집형

태가 그 농도의 구성에 가장 큰 영향을 미친다고 한다.⁵⁾ Table 1은 본 연구에 사용된 대상폐수의 특성으로써 경상남도 진양군 소재 J. 축산의 양돈시설에서 고·액분리한 후에 배출되어지는 고농도의 축산폐수를 이용하였다.

Table 1. Characteristics of livestock wastewater.

Items	Concentrations
pH	7.6~8.5
BOD(mg/L)	4,730~5,020
CODcr(mg/L)	5,440~5,730
TS(mg/L)	224~281
NH_4^+ -N(mg/L)	311~1,210
PO_4^{3-} -P(mg/L)	74~127

Table 1에서 알 수 있듯이, BOD, CODcr와 TS의 경우에는 그다지 변화의 폭이 크지 않지만 NH_4^+ -N의 경우에는 약 4배 정도의 차이를 나타내고 있다. 또한, PO_4^{3-} -P의 경우에 농도범위를 보면 74~127mg/L이며 평균 100mg/L 정도를 나타내고 있는 바, 본 연구에서는 인공시료를 100mg/L로 조제하여 사용하였다.

3.2 입경의 영향

페콘크리트의 입경별 흡착시간에 따른 PO_4^{3-} -P의 제거효율을 파악해본 결과, Fig. 1에 나타내었다.

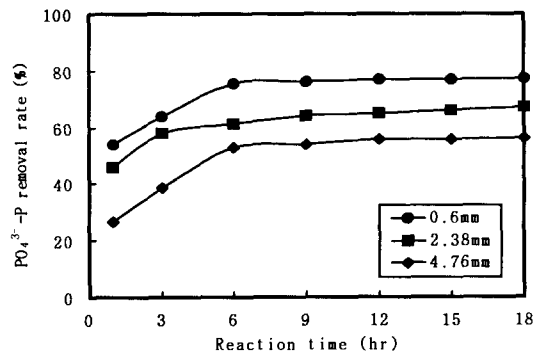


Fig. 1. PO_4^{3-} -P removal rate with particle size.

Fig. 1에서 알 수 있듯이, 전 입경에 걸쳐 반응시간 약 6hr까지는 비교적 빠른 속도로 흡착반응이 진행되지만 거의 흡착평형에 도달하면서 다소 완만해지는 것을 알 수 있다. 실험조건은 다소 상이할지라도 모래질 토양⁶⁾에 의한 인 제거 실험과 비교해보면 이들의 경우 평형상태에 도달하는데 300시간이 소요되었으나, 본 실험의 경우에는 평형상태에 도달한 시간이 비교적 빠른 것을 알 수 있으며, 특히 페콘크리트와 용액의 접촉반응을 촉진시키는 Shaking의 영향을 들 수 있겠지만, 무엇보다도 페콘크리트와 모래질 토양이 함유하고 있는 구성성분이 다르기 때문으로 여겨진다. 또한, 실험 종료 후에 입경별 최대

PO₄³⁻-P의 제거효율을 보면 소입경 약 78%, 중입경 약 67%와 대입경 약 56% 정도를 나타내고 있으며, 입경이 작을수록 효율이 높았으며, 또한 수산물 가공 폐슬러지를 이용한 인산염 흡착특성 연구를 한 이승목⁷⁾의 연구결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이상과 결과를 미루어 볼 때, 입경이 작을수록 비표면적이 증가하여 단위면적당 접촉효율이 높아 화학적으로 결합할 기회가 증가되므로 흡착효율이 높은 것으로 여겨진다.

3.3. 주입량의 영향

김은호⁴⁾에 의하면 통상적으로 주입량이 증가함에 따라 제거효율 또한 비례적이지는 않지만 증가하기 때문에 일정한 농도의 용액에 적절한 주입량의 사용이 효과적이라고 한다. 따라서, 주입량이 PO₄³⁻-P의 제거에 미치는 영향을 파악하기 위하여 반응시간에 따라 PO₄³⁻-P의 제거특성을 Fig. 2에 도시하였다.

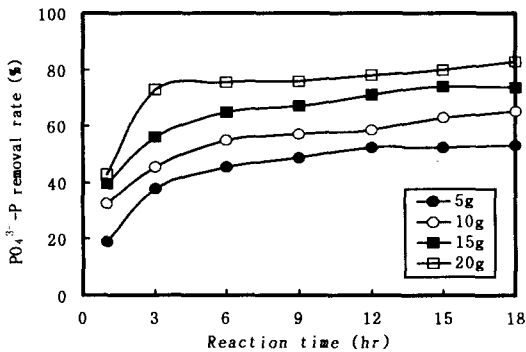


Fig. 2. PO₄³⁻-P removal rate with dosage.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 주입량을 5g, 10g, 15g 및 20g으로 변화시켰을 때, 주입량 변화에 따른 최종 PO₄³⁻-P의 제거효율을 보면 5g 59.7%, 10g 65.2%, 15g 77.5%, 20g 82.7%를 나타내었다.

대체적으로 반응시간 6시간까지는 빠른 반응속도로 주입량이 증가할수록 인 제거효율이 다소 급격하게 증가하는 것을 알 수 있으나, 그 이후에는 비교적 완만하게 양상을 보이거나 거의 평형상태를 유지하고 있다. 또한, 주입량이 증가할수록 폐콘크리트와 용액과 반응면이 증가하기 때문으로 여겨진다.

3.4. 온도의 영향

일반적으로 화학반응은 온도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 이러한 이유는 높은 온도에서 흡착반응의 활성화 에너지가 크기 때문으로 여겨진다.

특히, 국내의 기상여건을 고려한다면 사계절 온도차가 현저하기 때문에 계절의 변화에 따른 영향을 간과해서는 안될 것이다. 따라서, 본 연구에서는 온도의 영향을 파악하기 위하여 수온을 5°C, 20°C 및 30°C로 변화시켜 검토한 결과, Fig. 3에 도시하였다.

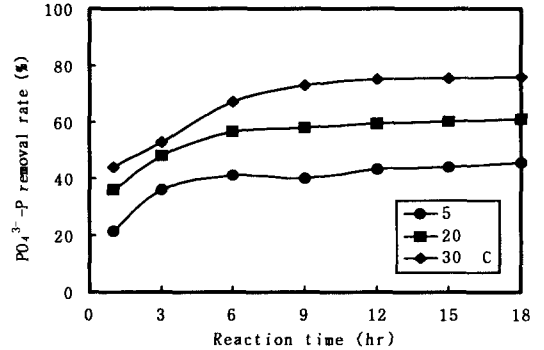
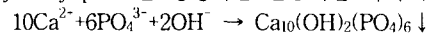


Fig. 3. PO₄³⁻-P removal rate with temperature.

Fig. 3에서 알 수 있듯이, 수온이 증가할수록 제거효율은 높은 것을 알 수 있으며, 대부분이 반응초기 6시간 이후부터 거의 평형에 도달한 것을 알 수 있다. 최종 제거효율을 비교해보면 수온 30°C의 경우 약 76% 정도의 높은 제거효율을 보이는 반면에, 5°C의 경우에 인 제거 속도가 상당히 완만해져 약 53.2% 정도에 불과하다. 따라서, 수온이 낮은 겨울철에 온도를 조절하거나, 폐콘크리트의 주입량 조절과 반응시간의 연장 등 조치가 필요한 것으로 사료된다. 그러나, 선진국에서는 겨울철에는 인농도의 규제치 자체를 두지 않고 응집제를 주입하지 않는 점을 감안한다면,⁹⁾ 저온에서 제거효율이 떨어지더라도 인 제거가 실질적으로 이루어지는 점은 오히려 평가해야할 사항이라고 판단된다.

3.5. pH의 영향

pH는 물리·화학적 반응에 있어서 무엇보다 중요한 인자로서 비교적 높은 인 제거 효율을 통상적으로 흡착 메카니즘으로만 해석하였는데, 폐콘크리트의 성분과 인의 결합에 의한 침전 메카니즘이 일어날 가능성을 배제하여서는 안될 것으로 여겨진다. 新正重光¹⁰⁾에 의하면 인은 pH 3~9의 범위에서 H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻으로 존재하며, 이때 인의 거동에 관계하는 주된 금속은 Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺ 등이다. 이러한 금속은 인과 착염 또는 불용성 화합물을 형성함으로써 입자들 사이에 침전하게 된다고 한다. 특히, 인은 높은 pH 영역에서 폐콘크리트의 주성분인 Ca²⁺와 반응하여 Hydroxyapatite<Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆> 형태의 불용성 화합물로 형성하게 된다.⁹⁾ 다음의 식 <5>는 Hydroxyapatite을 생성하는 반응식을 나타내고 있다.⁸⁾



본 연구에서는 수중의 인을 제거함에 있어서 이러한 영향을 조사하기 위하여 미리 조제한 폐콘크리트의 혼합시료를 대상으로 반응시간에 따른 PO₄³⁻-P의 농도변화와 pH의 특성을 조사하여 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이, 반응전 pH 5.4에서 반응개시 직후 1시간까지 급격하게 증가하여 약 8.8 정도일때 PO₄³⁻-P의 제거효율은 약 40% 정도이며, 실험종료 18시간에 pH 9.7일때 약 71% 정도를 나타내었다. 小泉秀一¹¹⁾

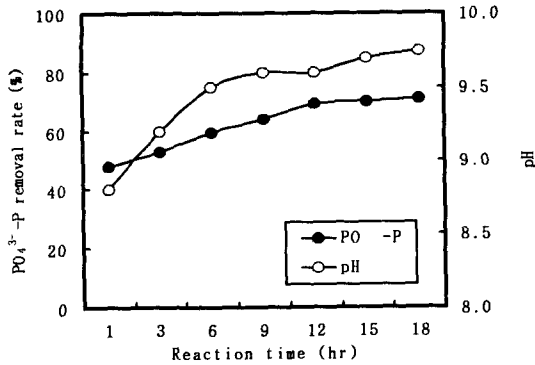


Fig. 4. PO₄³⁻-P removal rate with pH.

에 의하면 정석반응의 반응속도를 크게 하고 잔류 인농도를 낮추기 위하여 가능한 pH 9.0 전후의 아주 좁은 범위에서 변화가 유지되어야 효율적이라고 하는 바, 반응초기의 흡착과 정석반응이 동시에 일어나는 것으로 추정되지만, pH를 고려해볼 때 정석반응 보다는 흡착현상에 지배적으로 영향을 받는 것으로 여겨진다. 이러한 이유는 Hinrich¹²⁾에 의하면 통상적으로 pH가 중성의 영역에서는 인이 Ca²⁺와 반응하여 용해성 화합물인 Octacalcium phosphate <Ca₈(PO₄)₃H> 또는 Dicalcium phosphate dihydrate <CaHPO₄ · 2H₂O>를 형성하게 된다. 또한, 이들의 용해도는 각각 10^{-3.3}과 10^{-4.2}M로 높아서 침전은 기대하기 어려운 반면에 pH가 약 9.5 이상에서 불용성 화합물인 Hydroxyapatite <Ca₁₀(OH)₂(PO₄)_{613) 그리고, 1시간 후부터 시간경과와 더불어 pH 9.2 이상을 유지하면서 반응종료 18시간에는 pH 약 9.7 정도이며 약 71% 정도의 PO₄³⁻-P 제거효율을 나타내고 있는데, pH를 고려하면 순수한 정석반응이 일어날 수 있는 최적의 pH를 유지하고 있는 것을 알 수 있어 반응 1시간 후부터 거의 정석반응에 의하여 PO₄³⁻-P가 제거되는 것으로 추정된다. Table 1에 의하면 pH는 7.6~8.5의 범위로서 본 연구에 사용된 인함유 폐수의 pH에 비하여 높은 점을 감안한다면 보다 더 적은 폐콘크리트 주입량으로도 인을 제거함에 있어서 아주 효율적일 것으로 추정된다.}

3.6. 등온흡착식

흡착제에 영향을 미치는 주요인자인 흡착질에 대해서는 농도, 분자의 크기, 분자량, 분자구조, 분자공극, 입체구조 등이 있고, 흡착제에 대해서는 표면적, 표면의 물리·화학적 성질, 흡착제의 물리적 입경이나 형태 등이 있다. 또한, 흡착제의 흡착능에는 온도, pH, 반응시간 등의 영향도 고려되어진다고 한다.¹⁴⁾ pH의 영향 및 메카니즘 규명에서 언급하였듯이, 폐콘크리트에 의한 PO₄³⁻-P의 제거는 흡착의 영향인지 정석반응의 영향인지를 명확하게 규정하기란 다소 어려움이 따른다. Freundlich와 Langmuir 흡착등온식을 적용하여 PO₄³⁻-P의 제거 메카니즘을 규명하고자 폐콘크리트 주입량의 영향에서 얻은 최종농도, 즉 반응시간 18시간을 기준으로 얻은 결과를 Table 2에 나타

내었다. 선우중호¹⁵⁾에 의하면 상관계수(R)이 -1.0 ≤ R ≤ 1.0의 사이에서 변하게 되며, R=1.0 또는 -1.0인 경우에 완전한 상관, R=0인 경우 y와 x는 서로 상관이 없다고 하는 바, Table 2에서의 높은 상관계수(R)을 보면 폐콘크리트에 의한 PO₄³⁻-P의 제거는 Freundlich 흡착등온식으로 흡착현상을 해석할 수 있을 것으로 여겨진다. 그러나, 일반적으로 Freundlich 흡착등온식의 적용시 1/n 값은 0.1~0.5이고 k 값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에 1/n이 2이상이면 난흡착성 물질이라고 하는 바,¹⁶⁾ 본 연구에서 적용된 Freundlich 흡착등온식의 경우에는 흡착용량(k) 0.0163, 흡착강도(1/n) 1.634로 나타났다.

Table 2. Results of adsorption equilibrium experiments.

Item	Freundlich		
	k	1/n	R
PO ₄ ³⁻ -P	0.0163	1.634	0.97

이러한 점을 감안한다면 본 연구에서 폐콘크리트는 PO₄³⁻-P의 제거를 위한 양호한 흡착제로 평가하기에는 다소 무리가 있으며, 폐콘크리트의 칼슘이온과 인산염이온과의 결합으로 인한 침전메카니즘을 고려할 수 있다. 왜냐하면, 반응시간이 경과함에 따라 폐콘크리트 내 알칼리성 성분의 용해로 인하여 수중의 pH 상승과 더불어 폐콘크리트의 Ca²⁺와 PO₄³⁻-P가 반응하여 불용성 화합물인 Hydroxyapatite <Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆

3.7. 주사식 전자현미경 관찰(SEM)

X-선 회절분석결과에 의하면 반응후 18시간에 Hydroxyapatite의 중간 생성물인 Dicalcium Phosphate Dihydrate의 회절파크가 관측되어 정석반응이 서서히 진행되고 있는 것을 알 수 있었다(그림생략). 따라서, 정석반응에 의한 표면에 형성된 생성물을 파악하기 위하여 반응 전·후에 폐콘크리트 표면을 주사식 전자현미경으로 관찰하였다. 그 결과, Photo. 1과 Photo. 2에 나타난 바와 같다.



Photo. 1. SEM micrograph before phosphorous crystallization.

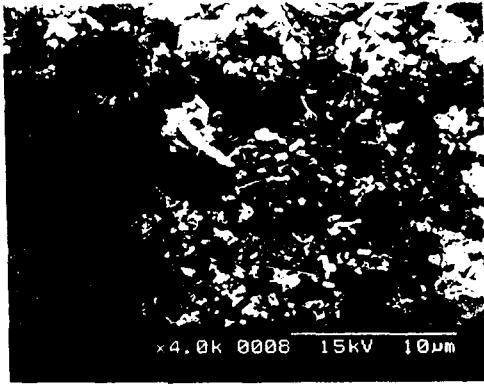


Photo. 2. SEM micrograph after phosphorous crystallization(18hr)

SEM 관찰결과에 의하면 페콘크리트 표면에서 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나, 반응전에 페콘크리트의 입경이 판상형태인 것과는 달리 정석반응이 진행되어 조밀한 형상을 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐기물의 재활용 측면에서 페콘크리트를 이용하여 축산폐수에 함유되어 있는 PO_4^{3-} -P의 제거특성을 검토해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입경이 작고, 주입량과 수온이 증가할수록 페콘크리트에 의한 PO_4^{3-} -P의 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.
2. 반응초기에 낮은 pH에서는 흡착현상에 지배적으로 영향을 받는 것으로 추정되지만, 시간이 경과함에 따라 pH 상승과 더불어 정석반응이 우세하게 진행되고 있는 것을 알 수 있다.
3. 등온흡착식을 적용해본 결과에 의하면 페콘크리트에 의한 PO_4^{3-} -P의 제거는 흡착현상 보다는 오히려 정석반응에 더 많은 영향을 받는 것으로 여겨진다.
4. SEM 관찰결과에 의하면 페콘크리트 표면에서 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나, 반응전에 페콘크리트의 입경이 판상형태인 것과는 달리 정석반응이 진행되어 조밀한 형상을 나타내고 있다.

참 고 문 헌

- 1) 한국농촌경제 연구원, 1990, 축산분뇨 및 축산폐수 처리대책에 관한 연구, 23.
- 2) Qasim, S. R., 1985, Wastewater Treatment Plants Planning, Design and Operation, Holt, Rinehart, and Winston, New York.
- 3) 현재혁, 1997, 제강 슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인제거, 한국폐기물학회지, 14(2), 313~319.
- 4) 김은호, 1997, 페콘크리트의 중화 및 중금속제거를 위한 재활용에 관한 연구(I), 한국환경과학회지, 6(5), 497~503.
- 5) 엄태규, 1997, 혐기성 유동상-SBR 공정에 의한 축산폐수의 처리, 제 2회 산학연 협동기술개발 워크샵 환경기술·개발연구센터, 110~149.
- 6) 이승환, 1996, 정적상태에서의 토양을 이용한 인제거, 대한환경공학회지, 18(12).
- 7) 이승복, 1997, 수산폐기물을 이용한 흡착제 제조 및 인 흡착 연구, 한국폐기물학회지, 4(5), 421~428.
- 8) Anderson, M. A. and A. J. Rubin, 1990, Adsorption of Inorganic at Solid-Liquid Interfaces.
- 9) 김은호, 1996, 분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인폐수의 처리 특성, 12(4), 471~476.
- 10) 新正重光, 1987, 土壤中における窒素・磷の舉動, 水質汚濁研究.
- 11) 小泉秀一, 1983, 晶析脱リン法によるリン除去, 20(230), 50~60.
- 12) Hinrich L., Bohn, 1979, Soil Chemistry, 178.
- 13) Hingston L. T., 1968, Specific Adsorption of Anions on Goethite, Soil Sci. 9th Int., 1, 669~677.
- 14) 김용무, 1995, 석탄흡착제의 제조와 중금속이온의 흡착특성, 관동대학교 환경연구소보, 2, 14~32.
- 15) 선우중호, 1991, 수문학, 동명사, 266~267.
- 16) 김용남, 1995, 활성탄 수처리기술과 관리, 신광문화사, 79~80.