

廢水中에서 용존磷(P)과 Ca^{2+} 이온의 反應機構에 대한 검토

李淳基 · 姜憲贊

東亞大學校 資源工學科

A Study on the Mechanism of Solved Phosphate and Ca^{2+} ion in Wastewater

Soon-Ki Lee and Heon-Chan Kang

Mineral and Mining Engineering, Dong-A University

요 약

폐수처리 효율을 높이기 위하여 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 인을 제거할 때 생물학적으로 인이 제거되는 원인과 시약을 사용하여 화학적으로 인을 제거되는 원인을 비교하기 위해 시약을 사용하여 화학적으로 인을 제거할 경우 발생하는 각각의 슬러지를 채취하여 그 특성을 조사하였다. 먼저 Calcite를 활용한 소결체를 사용한 경우 발생하는 슬러지를 관찰하여본 결과 $CaCO_3$ 결정이 0.1~0.2 μm 정도의 규칙적인 크기로 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 화학적으로 인을 제거하는 방법중 첫 번째로 CaO 시약을 인이 용해된 용액중에 반응시켰을 경우 발생하는 침전물을 관찰하여본 결과 $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $\beta-Ca_2P_2O_7$ 의 결정이 100~150 μm 의 크기로 나타났다. 화학적 방법중 두 번째로 인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca^{2+} 가 용해된 용액과 반응시 발생하는 침전물을 관찰한 결과 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ 와 $Ca_2H_2P_4O_{14}$ 의 결정과 유기물이 함께 응집된 형태로 되어 있었다.

주제어: 소결체, 슬러지, 침전물

ABSTRACT

For making a high degree of efficiency, this study attempts to gather each arisen-sludge from experiments and examine into its characteristics, in order to compare the biological reason of removing phosphorus with sintered body using calcite and the artificial reason of removing with a chemical reagent. First, it can be seen that sludge, which is identified $CaCO_3$, of 0.1~0.2 μm is regularly formed when using sintered body, calcite. And it is one of the results of the chemical methods in order to remove phosphorus that can be seen that sludges of 100~50 μm are formed and that the forms of $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $\beta-Ca_2P_2O_7$ are shown when using a reagent, CaO dissolved water. The other of the results of the chemical methods can be seen that a lump of sludge is formed when using wastewater and a reagent Ca^{2+} are used, and that the lump consists of $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, and $Ca_2H_2P_4O_{14}$.

Key words: Sintered body, sludge, sediment

1. 서 론

최근 산업의 성장과 경제 수준의 향상으로 하·폐수 중에 질소나 인등의 영양 물질이 많이 첨가되어 부영양화를 유발시켜 사회적으로 큰 문제¹⁻³⁾가 되고 있다. 특

히 인의 경우 수용성이 강하여 기존 하수 처리장의 생물학적 처리만으로는 극히 일부분만이 미생물에 의해 제거⁴⁾되고 있으며 인산이온의 농도가 1 mg/l이상이면 조류가 급성장⁵⁾한다. 따라서 폐수중의 인을 제거하는 것이 시급한 과제이다. 인의 제거에는 알루미늄, 철, 칼슘이온 등 다가의 양이온을 인과 결합시켜 불용성 화합물로 침전시키는 화학적 처리 방법⁶⁻¹⁰⁾이 인의 제거에

* 2001년 3월 26일 접수, 2001년 6월 21일 수리

* E-mail: a003900@daumnet.donga.ac.kr

뛰어난 효과를 나타내고 있다^{5,11)}고 알려져 있다. 그러나 이러한 화학적 처리 방법의 경우 슬러지 발생량이 증가하고 약품등 유지 관리에 관한 비용이 증가되는 것이 문제점으로 대두¹²⁾되고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 기초적인 연구방안으로 여러 가지 비금속 광물을 활용한 소결체를 제작하여 인이 함유된 인공 폐수에 미디어로 사용하고 여기에 미생물을 증식시켜 실험을 한 결과 그 중에서 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 생물학적으로 처리한 경우가 인의 제거에 큰 효과가 있는 것으로 나타났다. 이와 같이 Calcite를 활용한 소결체를 사용하여 생물학적으로 폐수중의 인을 제거한 실험에서 인이 제거되는 원인을 규명하기 위해 실험 중 발생하는 슬러지를 채취하여 특성을 조사하였다.

본 실험에서는 인공 폐수에 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 생물학적으로 인의 제거되는 기구와 시약을 사용하여 화학적으로 인을 제거하는 기구를 비교하기 위하여 실험에서 발생하는 슬러지를 채취하여 성분을 분석하였다.

2. 실험재료 및 방법

각종 비금속 광물들이 폐수중의 인의 제거와 미생물들의 성장과 증식에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Zeolite, Calcite, Apatite, Kaoline, Talc등을 각각 Diatomite와 부피비 1:1로 혼합하여 적절한 온도에서 소결시킨후 분쇄하여 8~15 mesh(1.168~2.362 mm)사이 크기로 조절하여 미디어로 사용하였다. 실험에 사용한 폐수는 인공 폐수로 글루코스(C₆H₁₂O₆), 글루탐산(C₅H₉NO₄) 그리고 인산칼륨(KH₂PO₄)를 Table 1 과 같은 농도로 제조하였다.

각각의 비금속 광물 소결체를 미디어로 사용하여 Table 1 과 같은 농도의 인공폐수의 인을 제거하는 실험에서 Calcite를 사용한 소결체를 미디어로 사용하고 생

Table 1. Concentrations of artificial wastewater

Components	COD (ppm)	T-P (ppm)	T-N (ppm)
Wastewater (P:0)	560	0	29
Wastewater (N/P:5/1)	560	5.77	29
Wastewater (N/P:1.5/1)	560	19.75	29

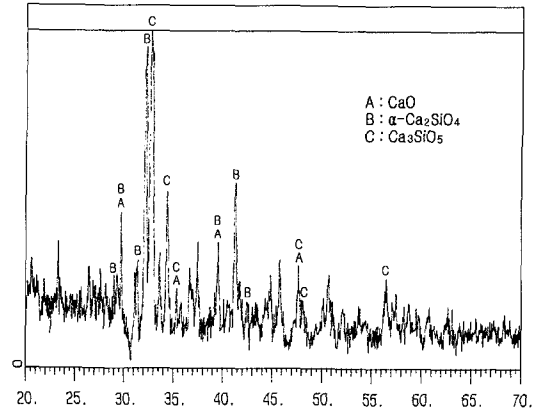


Fig. 1. XRD analysis of calcite ceramic.

물학적으로 처리한 경우 인의 제거가 가장 좋은 것¹³⁾을 알 수 있었다. 따라서 미디어를 사용한 여러 가지 비금속 광물 소결체 중 Calcite를 활용한 소결체가 인의 제거에 가장 좋은 효과가 있었다 따라서 그 원인을 확인하기 위해 실험에 사용한 Calcite를 활용한 소결체를 X-ray 회절 분석(XRD: Rigaku D/Max-2A)을 하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 것과 같이 Calcite의 주성분인 CaCO₃는 소결과정에서 제 (1)식에서 볼 수 있는 것과 같이 CaO와 CO₂ gas로 분해되어 CaO가 되고 그 일부가 Diatomite중의 SiO₂와 결합한 화합물이 주로 나타나는 것을 알 수 있었다.



Fig. 1 과 같은 성분의 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하고 본 연구과정에서 인공 폐수 중에서 인을 생물학적으로 제거하는 경우로 활성 오니 미생물을 채취하여 약 1달간 seeding 기간을 거친 후 슬러지를 채취하여 실험에 사용하였다. 여기에 화학적으로 인이 제거되는 원인을 비교하기 위해 시약을 사용하여 화학적으로 인을 응집 침전시켜서 제거할 경우 발생하는 슬러지를 채취하여 성분과 특성을 조사하였다.

화학적으로 용해되어있는 인산이온과 Ca²⁺의 반응기구를 알기 위한 첫 번째 실험에 사용한 시약은 인산이온을 공급하기 위해 증류수에 인산칼륨(KH₂PO₄)을 용해시켜 사용하였고 여기에 인산이온과 반응시키기 위해 Ca²⁺의 공급에는 CaO 시약을 사용하였다. CaO 시약은 증류수에 넣어 충분히 교반시킨 후 거름종이로 걸러 Ca²⁺가 충분히 포화상태로 용해되어 있는 용액을 사용

하였다. 인산이온을 충분히 증류수에 용해시킨 용액에 Ca^{2+} 가 용해되어 있는 용액을 섞었을 때의 화학반응으로 발생하는 침전물을 채취하여 거름종이에 거른 후 건조시켜 침전물의 성분과 특성을 조사하였다.

화학적 방법의 두 번째로는 인공폐수를 사용하였고 여기에 용존된 인의 제거를 위하여 첫 번째 화학적 방법에서의 경우와 마찬가지로 CaO 시약을 증류수에 충분히 용해시켜 사용하였다. 또한 여기서도 CaO 시약은 증류수에 넣어 충분히 교반시킨 후 거름종이로 걸러 Ca^{2+} 가 포화상태로 용해되어 있다고 여겨지는 용액을 사용하였다. 인을 함유한 인공 폐수와 Ca^{2+} 가 용해되어 있는 두 용액을 섞었을 때 서로 응집되어 발생하는 침전물을 채취하여 거름종이에 거른 후 건조시켜 조사하였다.

이렇게 얻어진 세 가지 슬러지를 상온에서 건조시킨 후 X-ray 회절 분석(XRD: Rigaku D/Max-2A)과 X-ray 형광 분석(XRF: Rigaku RIX 2000)으로 성분을 분석하였고 슬러지의 특성을 좀더 자세히 알아보기 위한 방법 중 하나인 시차 열분석기(TG-DTA)로 열변화 곡선을 조사하였다. 시차 열분석은 공기 중에서 분당 10°C 씩 상승시키는 조건으로 행하였다. 여기서 나온 결과를 분석하여 세 가지 슬러지를 각각 적당한 조건의 온도로 열처리 한 후 온도에 따른 X-ray 회절 분석과 주사 전자 현미경(SEM: Jeol JSM-35CF)으로 슬러지의 성분 및 결정의 변화를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 인을 함유한 폐수에서 Calcite를 활용한 소결체의 슬러지

Fig. 1 과 같은 성분을 가진 Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 생물학적으로 인공폐수 중의 인을 제거하는 실험 과정에서 발생하는 슬러지의 성상을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 2 에 나타내었다.

Fig. 2 에서 보면 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 크기의 입자들이 규칙적으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

이러한 규칙적인 입자들의 성분을 알아보기 위해 발생한 슬러지를 채취하여 X-ray 형광 분석을 하였다. X-

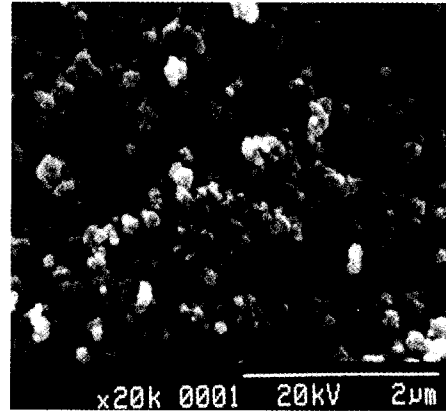


Fig. 2. SEM image of sludge using calcite ceramic.

ray 형광 분석 결과는 Table 2 에 나타내었다.

Table 2 에서 볼 수 있듯이 Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 생물학적으로 폐수처리 실험의 경우 발생하는 슬러지의 성분은 실험에 매디아로 사용한 Calcite를 활용한 소결체의 주성분인 SiO_2 와 CaO 가 주종을 이루고 있으며 인공폐수 중의 인도 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.

여기서 Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 폐수처리를 한 경우 발생하는 슬러지의 특성을 알아보기 위해 시차 열분석을 하였다. Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 폐수처리를 한 경우 발생하는 슬러지의 시차 열분석 곡선을 Fig. 3 에 나타내었다.

Fig. 3 에서 보는 바와 같이 329°C 에서 발열 반응, 그리고 669°C 에서도 중량감소가 나타났다. 이들의 온도에서 어떠한 변화가 왔는가를 알기 위해 시차 열분석 결과에 의해 각각 300°C , 350°C , 600°C , 700°C , 1000°C 로 열처리하여 각각의 시료를 제조하여 X-ray 회절 분석과 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 먼저 위의 온도로 각각 열처리를 하여 제조된 시료의 X-ray 회절 분석의 변화를 Fig. 4 에 나타내었다.

Fig. 4 에서 볼수 있듯이 Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 실험한 경우 발생하는 슬러지는 상온에서는 주로 CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5\text{SiO}_4 \cdot 0.35(\text{OH})$ 로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 여기에서 특이하게 CaCO_3 가 나타난 것을 볼 수 있었다.

Table 2. XRF analysis of sludge using calcite ceramic

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
Value(%)	32.07	0.96	0.053	0.02	1.42	48.8	0.26	0.27	0	18.94

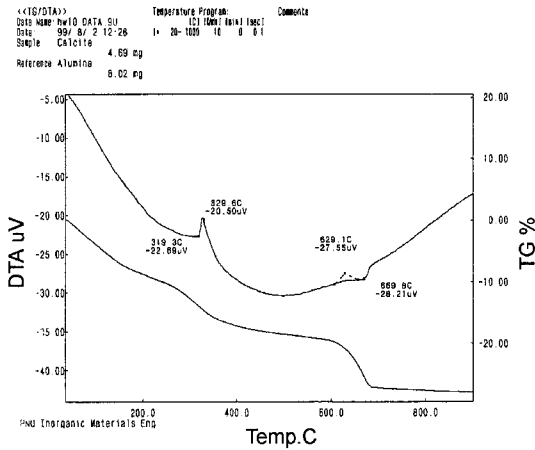


Fig. 3. TG-DTA analysis of using calcite ceramic.

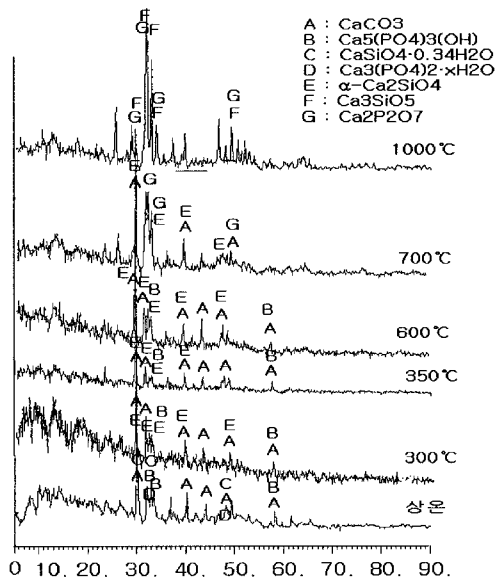
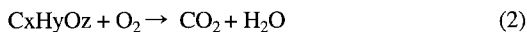


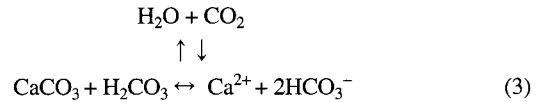
Fig. 4. XRD analysis of using calcite ceramic.

여기에서 CaCO₃가 나타난 원인을 알아보기 위해 참고적으로 폐수처리 과정에서 미생물에 의한 유기물의 분해 반응식^{14,15)}을 살펴보면 일반적으로 유기 오염 물질의 일부는 분해과정 중에서 분자의 크기가 작은 유기물로 생성되었다가 최종적으로 식(2)¹⁴⁾와 같이 CO₂와 H₂O로 분해된다.

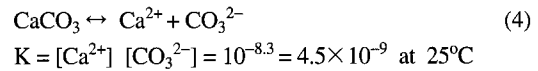


식(2)의 미생물에 의한 유기물 분해 반응식에서 알 수 있듯이 유기물의 분해에 의해 CO₂ gas가 발생하고 이

CO₂ gas는 물 속에서 가수분해가 되어 식 (3)¹⁵⁾과 같은 상호반응이 일어날 수 있을 것으로 추정할 수 있다.



한편으로 이 과정에서 Calcite를 활용한 소결체내의 CaO가 Ca²⁺로 용출되면서 pH가 상승하게 된다. 따라서 물 속에서 pH의 변화에 따라 식(3)¹⁵⁾과 같이 상호 반응들이 일어날 수 있다. 또 다른 한편으로 탄산칼슘의 침전에 관한 문헌에 의하면 방해석(Calcite)의 용해도 곱은 식(4)¹⁵⁾와 같다.



그러므로 본 실험과정에서는 폐수처리 효율을 높이기 위하여 Calcite를 활용한 소결체를 메디아로 사용하고 생물학적으로 처리할 경우 식(3)¹⁵⁾과 식(4)¹⁵⁾의 반응들이 공존을 알수 있었으며 실제 실험과정에서 pH 9~10 사이를 유지하고 있었기 때문에 식(2)에서 발생한 CO₂ gas는 식(4)¹⁵⁾에서와 같이 Calcite를 활용한 소결체에서 CaO가 분해되어 용해된 Ca²⁺와 결합하여 CaCO₃가 생성된 것을 알수 있었다.

또한 폐수중의 인산이온은 주종으로 HPO₄²⁻의 형태로 존재하는 것으로 사료¹⁶⁾되어지며 이것은 Ca²⁺와 결합으로 인산염(Ca₅(PO₄)₃(OH), Ca₅SiO₄ · 0.35(OH))과 아파타이트(Ca₃(PO₄)₂ · xH₂O)가 생성된 것을 Fig. 4의 X-ray 회절 분석 결과로 확인할 수 있었다.

생물학적 처리 과정으로 Calcite를 활용한 소결체를 메디아로 폐수처리에 사용한 경우 발생하는 슬러지를 Fig. 3의 시차 열분석을 하였다. 그 결과에 따라 설정한 온도인 350°C, 600°C, 700°C, 1000°C로 열처리시킨 후 X-ray 회절 분석을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 상온에서는 CaCO₃, Ca₅(PO₄)₃(OH), CaSiO₄ · 0.34H₂O, Ca₃(PO₄)₂ · xH₂O이 주로 나타났다. 열처리한 온도가 350°C에서 700°C까지는 피크치가 비슷하게 나타났으며 주로 CaCO₃와 α-Ca₂SiO₄로 구성되어 있는 것을 알 수 있었으며 여기서도 상온에서와 마찬가지로 CaCO₃가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 그러나 시료를 열처리함에 따라서 Fig. 3 과 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서 있었던 Ca₅(PO₄)₃(OH), Ca₃(PO₄)₂ · xH₂O의 H₂O와 OH가 빠져나감으로 탈수에 의한 흡열반응과 중량감소가 있었고 330°C 부근의 발

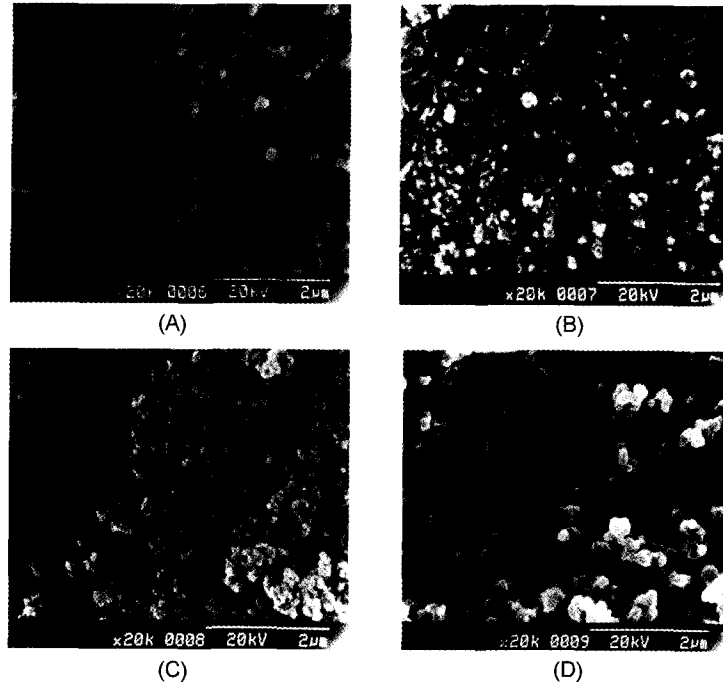


Fig. 5. SEM image of using calcite creamic. (A) heating temperature : 350°C, (B) heating temperature : 600°C, (C) heating temperature : 700°C, (D) heating temperature : 1000°C

열 반응은 α - Ca_2SiO_4 의 결정의 형성됨으로 나타나는 것으로 사료되어 진다. 한편 700°C 이상에서는 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 이 나타나기 시작하였다. 또한 1000°C로 열처리한 슬러지의 X-ray 회절 분석 결과에도 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 가 생성된 것을 확인 할 수 있었다.

Calcite를 활용한 소결체를 사용한 경우 발생하는 슬러지를 시차 열분석 결과에 따라 설정한 온도인 350°C, 600°C, 700°C, 1000°C로 열처리시킨 후 슬러지의 결정의 변화를 확인하기 위해 주사 전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 상온에서 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 발생한 슬러지의 주사 전자 현미경 사진인 Fig. 2에서와 마찬가지로 0.1~0.2 μm 의 미세한 분말로 형성되어 있는 것을 볼 수 있었으며 온도가 높아질수록 H_2O 와 OH 가 빠져나감으로 결정이 작아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 5(D)에서 볼 수 있듯이 1000°C로 열처리한 슬러지에서의 새로운 결정이 생성되어 성장하는 모습을 보이는 것으로 Fig. 4의 X-ray 회절 결과인 1000°C 피크에서 나타난 새로운 결정인 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 성장을 확인할 수 있었다.

3.2. 인산이온이 용해된 용액에서 Ca^{2+} 의 반응의 침전물

다음으로 생물학적 인체거 기구와 비교하기 위한 화학적 인체거 기구를 규명하기 위해 먼저 CaO 시약으로 인이 용해된 용액중의 인을 제거할 경우 발생하는 침전물을 채취하여 침전물의 성상을 주사 전자 현미경으로

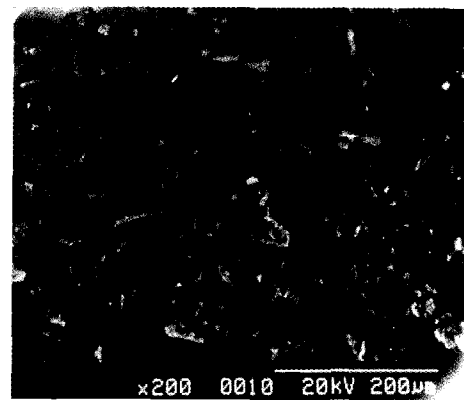


Fig. 6. SEM image of sediment (reaction between Ca^{2+} and phosphate).

Table 3. XRF analysis of sediment (reaction between Ca²⁺ and phosphate)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Value(%)	0	0	0	0	0	43.0	0	0.78	0	46.44

관찰하여 Fig. 6 에 나타나었다.

Fig. 6 에서 보는 바와 같이 Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 폐수중의 인을 제거시킨 경우에 발생하는 슬러지의 주사 전자 현미경 사진인 Fig. 2 와는 많은 차이가 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6 에서 볼 수 있듯이 50~100 μm 정도의 큰 결정과 1~2 μm 정도의 작은 결정들이 같이 섞여 있는 것을 볼 수가 있었고 Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용한 경우 발생하는 슬러지의 주사 전자 현미경 사진인 Fig. 2 에서 나타난 0.1~0.2 μm의 작은 결정들은 나타나지 않았다. Ca²⁺가 용해된 용액과 인산이온이 용해된 용액의 화학적 반응에 의해 발생하는 침전물의 성분을 분석하기 위해 X-ray 형광 분석을 하여 성분을 분석한 결과를 Table 3 에 나타내었다.

Table 3 에서 알 수 있듯이 Ca²⁺가 용해된 용액과 인산이온이 용해된 용액의 화학적 반응에 의해 발생하는 침전물은 실험에 사용된 시약의 주성분인 CaO와 인이 주종을 이루고 있는 것을 알 수 있었다.

여기서도 Ca²⁺가 용해된 용액과 인산이온이 용해된 용액의 화학적 반응에 의해 발생하는 침전물의 특성을 알아보기 위해 시차 열분석을 하였다. Ca²⁺가 용해된 용액과 인산이온이 용해된 용액의 화학적 반응에 의해

발생되는 침전물의 시차 열분석 결과를 Fig. 7 에 나타내었다.

Fig. 7 에서 보면 424°C에서 중량감소가 있었고 957°C에서도 발열반응이 조금 나타났다.

시차 열분석 곡선에서 발열반응과 중량감소가 있었던 온도에서 침전물에 어떠한 변화가 있었는지를 관찰하기 위하여 각각 300°C, 600°C, 800°C, 1100°C로 침전물을 열처리하여 결정의 변화와 성분의 변화를 X-ray 회절 분석과 주사 전자 현미경으로 관찰하여 보았다. 먼저 각각의 온도에 따라 열처리한 침전물의 X-ray 회절 분석 결과는 Fig. 8 에 나타내었다.

Fig. 8 의 상온에서 보면 슬러지의 성분은 주로 Ca₂P₂O₇, CaHPO₄, Ca₃(PO₄)₂ · nH₂O로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이 실험에서는 pH가 9~10정도로 인산이온이 HPO₄²⁻의 형태로 주종을 이루고 있는 것으로 사료¹⁶⁾되었다. 상온과 300°C로 열처리한 침전물의 피크치가 비슷하며 한편으로 600°C이상으로 열처리한 침전물들의 피크치 또한 비슷하게 나타났다.

상온과 300°C까지는 Ca₂P₂O₇, Ca₃(PO₄)₂ · nH₂O가 주종을 이루고 있으며 600°C이상으로 열처리한 경우는 β-Ca₂P₂O₇으로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다.

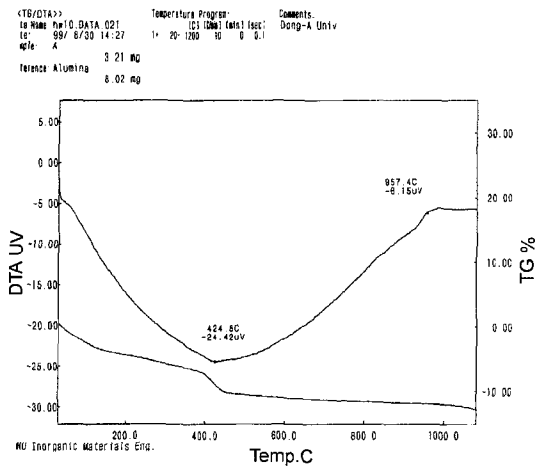


Fig. 7. TG-DTA analysis of sediment (reaction between Ca²⁺ and phosphate)

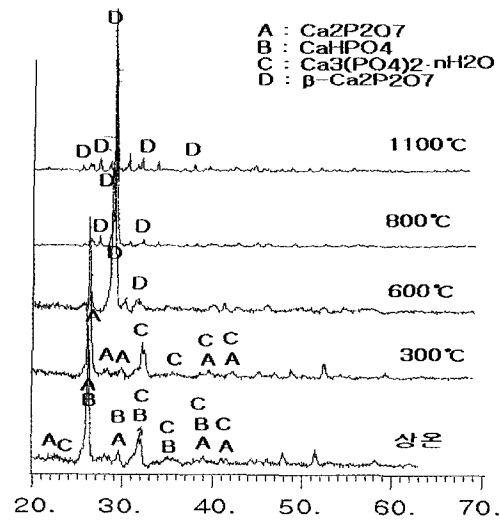


Fig. 8. XRD analysis of sediment (reaction between Ca²⁺ and phosphate)

Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용한 경우 발생하는 슬러지의 경우와는 달리 CaCO_3 가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 여기에서도 상온과 300°C 로 열처리한 침전물의 경우에서 나타났던 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 중의 H_2O 가 600°C 일 때 분석 결과에서 이미 빠져나가 없어진 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 Fig. 7의 시차 열분석 결과에서 424°C 에서 중량감소가 온 것은 탈수에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

인산이온이 용해된 용액에서 Ca^{2+} 가 화학적 반응에 의해 발생하는 침전물을 시차 열분석 결과에 따른 온도로 열처리시킨 후 침전물의 결정의 변화를 확인하기 위해 주사 전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보는 것과 같이 상온에서의 주사 전자 현미경과 같은 $100\text{--}50\mu\text{m}$ 의 결정체를 300°C 까지는 볼 수 있으며 600°C 부터 결정의 모양이 달라진 것으로 보아 X-ray 회절 분석 결과에서 나타난 것과 같이 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 결정이 생성된 것을 확인할 수 있었으며 800°C , 1100°C 에서는 결정이 점점 성장하는 것을 알 수 있었다. 주사 전자 현미경으로 관찰하여본 결과 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용한 경우 발생하는 슬러지와는 완전히 다른 모양을 하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 인을 함유한 인공폐수에서 Ca^{2+} 의 반응의 침전물

Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 생물학적으로 인을 제거하는 것과 비교하기 위해 시약을 이용한 화학적 인제거 방법 중 두 번째로 미생물이 없이 인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca^{2+} 가 용해된 용액과 반응시 발생하는 침전물을 채취하여 침전물의 성상을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca^{2+} 가 반응으로 발생하는 침전물의 형상은 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 미생물이 있는 경우에 발생하는 슬러지와 Ca^{2+} 가 용해된 용액과 인산이온의 순수 이온만이 용해된 용액의 반응으로 발생하는 침전물의 두 가지 형상과 또 다른 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. 여기서는 앞의 두 가지 경우와 같이 일정한 결정이 나타나는 것이 아니라 Ca^{2+} 와 인산이온의 화합물과 유기물이 전체적으로 응집되어 있는 모습을 볼 수가 있었다.

인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca^{2+} 가 용해된 용액에서 화학적으로 반응하여 발생하는 침전물의 성분을 알아보기 위해 X-ray 형광 분석으로 성분을 분석하여 Table 4에 나타내었다.

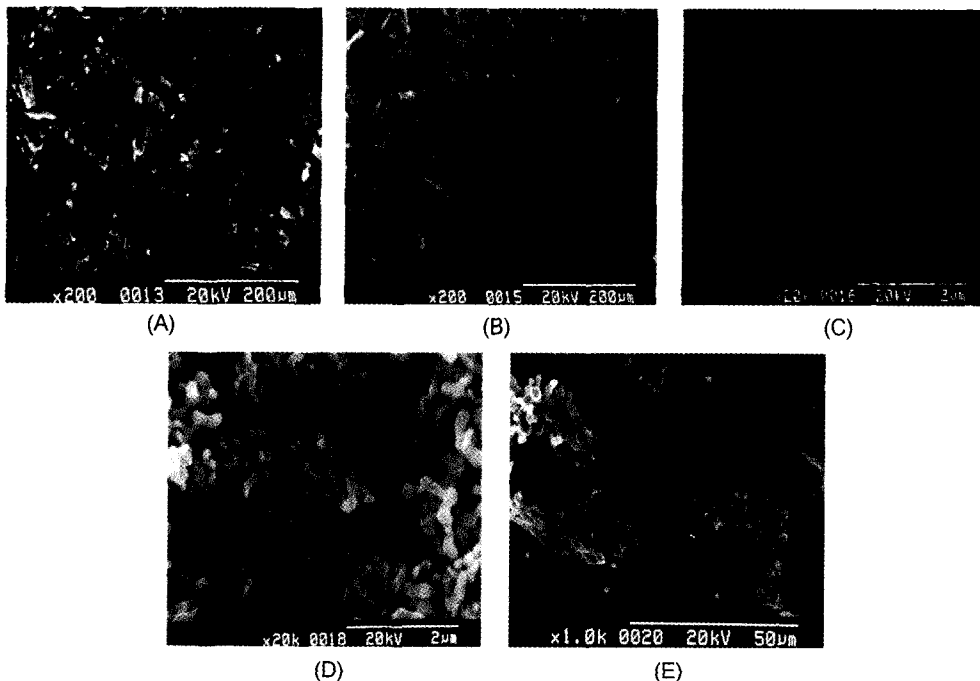


Fig. 9. SEM image of sediment (reaction between Ca^{2+} and phosphate). (A) heating temperature : 300°C , (B) heating temperature : 600°C (C) heating temperature : 800°C , (D) heating temperature : 800°C , (E) heating temperature : 1100°C

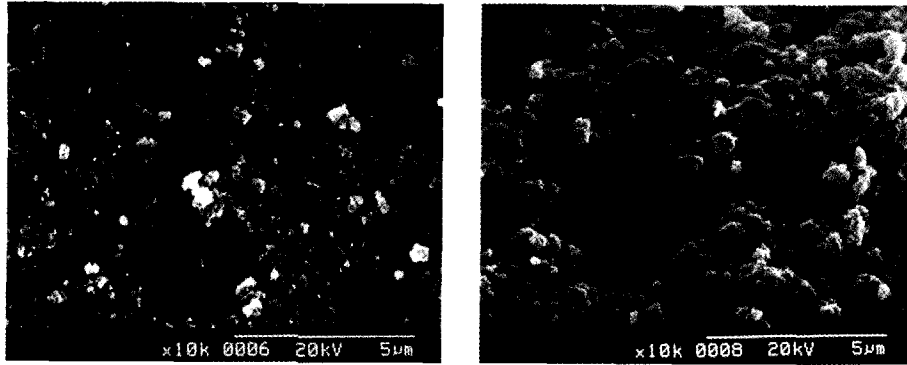


Fig. 10. SEM image of sediment (reaction between Ca²⁺ and artificial wastewater).

Table 4. XRF analysis of sediment (reaction between Ca²⁺ and artificial wastewater)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Value(%)	0	0	0	0	0	25.24	0	0.59	0	19.29

Table 4 에서 보는 것과 같이 주로 실험에 사용되었던 CaO의 성분과 유기물 및 인공폐수 중의 인으로 구성되어 있는 유기물 응집체인 것을 알 수 있었다.

여기서 인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca²⁺가 용액내에서 화학적으로 인을 제거할 경우 발생하는 침전물의 특성을 알아보기 위한 방법 중의 하나로 시차 열분석을 하였다. CaO 시약으로 인공폐수중의 인을 제거할 경우 발생하는 슬러지의 시차 열분석 결과를 Fig. 11 에 나타내었다.

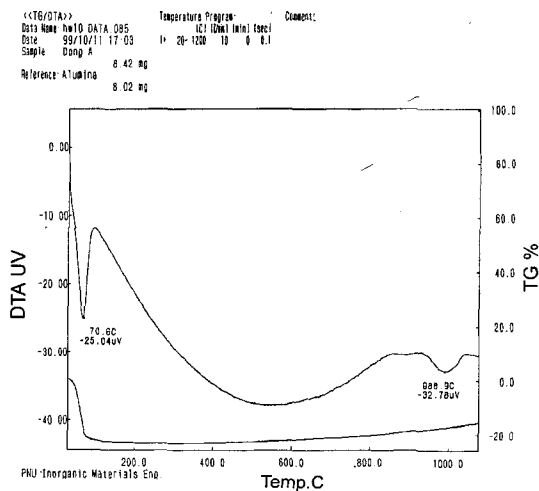


Fig. 11. TG-DTA analysis of sediment (reaction between Ca²⁺ and artificial wastewater).

Fig. 11 에서 보는 바와 같이 89°C에서 중량 감소와 흡열 반응이 있었는데 이것은 침전물 중의 글루코스의 용해잡열에 의해 나타난 흡열반응과 중량감소인 것을 확인할 수 있었다.

957°C에서도 발열반응이 조금 나타났다. 시차 열분석 곡선에서 발열반응과 중량감소가 있었던 온도에서 어떠한 변화가 있었는지를 관찰하기 위하여 각각 500°C, 900°C, 1100°C로 침전물을 열처리하여 결정의 변화와 성분의 변화를 X-ray 회절 분석과 주사 전자 현미경으로 관찰하여 보았다.

인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca²⁺ 용액 내에서 화학적으로 발생하는 침전물을 시차 열분석 결과에 따른 온도로 각각 열처리한 침전물의 X-ray 회절 분석(XRD)의 변화를 Fig. 12 에 나타내었다.

Fig. 12 에서 보는 것과 같이 상온과 500°C까지 열처리한 슬러지는 주로 Ca₃(PO₄)₂·nH₂O와 Ca₂H₂P₂O₁₄로 구성되어 있었으며 900°C와 1100°C로 열처리한 슬러지는 β-Ca₃(PO₄)₂로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이 실험에서는 pH가 6~7이었으므로 인산이온이 HPO₄²⁻의 상태로 형태를 이루고 있는 것으로 사료¹⁶⁾되었다. 한편으로 Fig. 11 의 시차 열분석 곡선에서 나타났던 500°C까지의 중량의 감소가 오는 것은 열처리 온도가 올라갈수록 Ca₃(PO₄)₂·nH₂O에서 nH₂O가 빠져나가는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 인과 유기물이 함유된 인공폐수와 Ca²⁺가 용해된 용액으로 화학적으로 인을 제거할 경우 발생되

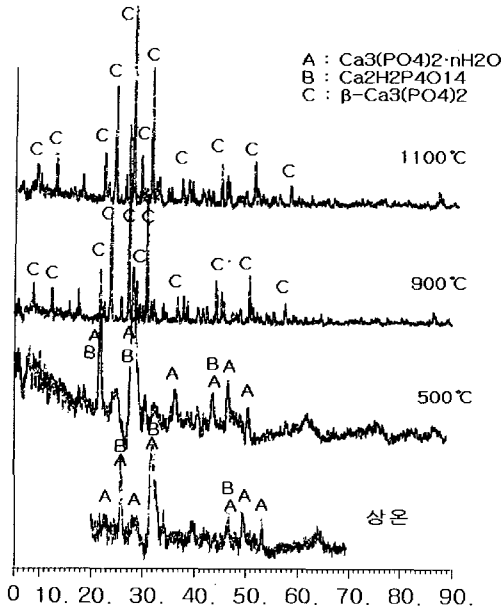


Fig. 12. XRD analysis of analysis of sediment (reaction between Ca^{2+} and artificial wastewater).

는 침전물을 시차 열분석 곡선의 결과에 따른 각각의 온도로 열처리시킨 침전물의 결정의 변화를 주사 전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 13 에 나타내었다.

Fig. 13 에서 살펴보면 500°C로 열처리한 침전물은 상온에서의 침전물과 마찬가지로 일정한 결정이 아닌 덩어리 모양을 하고 있는 것을 볼 수 있었다. 그러나 900°C와 1100°C로 열처리한 침전물은 Fig. 12 의 X-ray 회절분석에서 보는 것과 같은 새로운 결정인 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 의 생성이 확인되었으며 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정이 성장하는 것을 볼 수 있었다. 여기에서 주사 전자 현미경으로 관찰하여본 결과 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용한 경우 발생하는 슬러지와 Ca^{2+} 가 용해된 용액과 인산이온만이 용해된 용액의 화학적 반응에 의해 인을 제거시킬 경우 발생하는 침전물과도 또 다른 형상을 하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

폐수처리 효율을 높이기 위하여 생물학적 처리 과정에서 Calcite를 활용한 소결체를 미디어로 사용하여 인

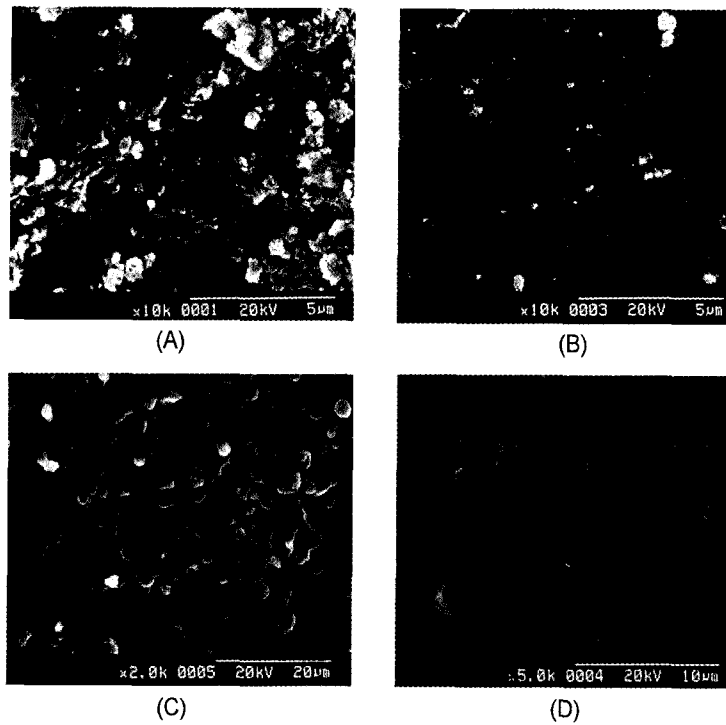


Fig. 13. SEM image of analysis of sediment (reaction between Ca^{2+} and artificial wastewater). (A) heating temperature : 500°C, (B) heating temperature : 500°C, (C) heating temperature : 900°C, (D) heating temperature : 1100°C

이 제거되는 기구와 시약을 사용하여 화학적으로 인을 제거하는 기구를 비교하기 위하여 실험에서 발생하는 슬러지를 채취하여 성분을 분석하여 비교하였다. 본 실험에서는 생물학적 처리 과정에 인공폐수에 Calcite를 활용한 소결체를 사용하여 인을 제거할 경우 발생하는 슬러지와 화학적으로 인을 제거시키는 방법의 첫 번째로 CaO 시약으로 용존인을 제거할 경우 발생하는 침전물과 화학적인 두 번째 방법으로 인을 함유한 인공폐수 중에 CaO시약을 사용하여 용존인과 반응하여 발생하는 침전물을 채취하여 각각의 특성을 알기 위해 X-ray 회절 분석, X-ray 형광 분석, 주사 전자 현미경, 시차 열 분석으로 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Calcite를 활용한 소결체를 매디아로 사용하여 생물학적으로 인공폐수중의 인을 제거하는 과정에서 발생하는 슬러지 중에는 0.1~0.2 μm 크기의 규칙적인 CaCO₃ 결정을 볼 수 있었다.
2. Calcite를 활용한 소결체를 사용하여 생물학적으로 처리한 경우 발생한 슬러지에서만 CaCO₃가 나타난 것은 Calcite를 활용한 소결체의 경우 미생물이 유기 오염 물질을 분해하는 과정에서 발생한 CO₂ gas와 Calcite를 활용한 소결체 중의 CaO에서 분해된 Ca²⁺의 결합으로 생성된 것을 볼 수 있었다.
3. 화학적으로 인을 제거시키는 방법으로 CaO 시약으로 인을 제거 할 경우 발생하는 침전물은 100~50-μm크기의 Ca₂P₂O₇, CaHPO₄, Ca₃(PO₄)₂ · nH₂O 결정을 볼 수 있었다.
4. 인을 함유한 인공폐수에 CaO 시약을 사용하여 인을 제거할 경우 침전물은 Ca₃(PO₄)₂ · nH₂O와 Ca₂H₂P₂O₁₄ 결정과 유기물이 함께 응집된 모습을 볼 수 있었다.

phosphorus removal”, Water Research, 20(12), 1511-1521, (1986).

2. 中村 和憲 : “有用微生物によるリンの除去”, 用水と廢水, 36(8), 18-22, (1994).
3. 稻森悠平 : “水界生態系に及ぼす影響からみた排水處理をける窒素,リン同時除去の 必要性”, 用水と廢水, 35(1), 19-26 (1993).
4. 文 秋湍 : “AB-PROCESS에 의한 인제거에 관한 연구”, 석사학위논문, 동아대학교, 한국 (1992).
5. EPA : “Design Manual : Phosphorus removal”, september (1987).
6. Jenkins. D. and Hermanowics, S. W : “Principles of chemical phosphate removal. in phosphorus and nitrogen removal for municipal wastewater”, edited by Sedlak, R., Lewis Publisher (1991).
7. 稻森悠平 : “窒素,リン對策の最新動向と除去技術”, 資源環境村策, 29(8), 12-23, (1993).
8. 岡田和男 : “接觸脫リン法による下水中のリン除去に關する研究(I)”, 下水道協會誌, 18(203), 38-45 (1981).
9. 岡田和男 : “接觸脫リン法による下水中のリン除去に關する研究(II)”, 下水道協會誌, 18(204), 12-21 (1981).
10. 鈴木 壤 : “高度處理技術の紹介”, 下水道協會誌, 35(430), 8-9 (1998)
11. Michael W., et al : “Combined overflows run cleaner with coagulants”, Water quality internation, 4, 28-29 (1992).
12. 허준수의 : “하수처리장에서 화학적응집을 이용한 인처리 개선에 따른 약품 슬러지의 특성에 관한 연구”, 韓國廢棄物學會, 14(6), 597-603 (1997).
13. 이순기 : “비금속광물을 활용한 폐수처리에서 인의 조절”, 자원공학회지, 37(1), 1-7 (2000).
14. 김창원의 : “환경미생물학”, 181-184, 동화기술, 서울, 한국 (1992).
15. Konrad B. Krauskopf : “지화학입문”, 64-67,春光, 서울, 한국 (1984).
16. 양운진 : “수질화학” 130-140, 신평문화사, 서울, 한국 (1991).

참고문헌

1. Hall, K. L : “Biochemical model for enhanced biological



李 淳 基

- 1998년 동아대학교 자원공학과 공학사
- 2000년 동아대학교 자원공학과 석사



姜 憲 贊

- 1980년 동아대학교 금속공학과 공학 석사
- 1986년 동아대학교 금속공학과 공학 박사
- 1994년 일본 동북대학교 대학원 금속 공학과 연구원
- 현재 동아대학교 지구환경공학부 교수