

난각을 이용한 폐수중의 인 제거에 관한 연구

A Study on the Phosphorus Removal from Wastewater by Eggshell

김민수* · 강선홍

Kim, Min-Su* · Kang, Seon-Hong

광운대학교 환경공학과

(2004년 1월 10일 접수: 2004년 3월 19일 최종수정논문채택)

Abstract

This study is a fundamental research to test the applicability of abandoned eggshell as seed material for crystallization reaction. Eggshell was calcinated at 850°C and ground to lesser than 0.42mm. The calcination characteristics of eggshell were examined by X-ray diffraction (XRD). The effect of initial calcium concentration, alkalinity, reaction temperature condition, seed dosage were studied by batch test.

For the low concentration sample(P concentration is under 50mg/L), more than 90% of P can be removed. The effect of initial calcium concentration(0~120mg/L) was performed. At the result of the test, more than 50mg/L calcium concentraion has high removal efficiency.

Alkalinity effect was studied for synthetic solution(100mg/L initial P, 50mg/L calcium, 0.025% seed dosage) with 0~300mg/L bicarbonate alkalinities. For synthetic solution(100mg/L initial P, 50mg/L calcium, 100mg/L bicarbonate alkalinity, 0.025% seed dosage), the phosphorus concentration was examined with 10~35°C.

In addition, calcinated eggshell was injected to swine wastewater to test the applicability to actual wastewater.

Key words: Calcinated eggshell, XRD, Phosphorus crystallization process, Hydroxyapatite

주제어: 소성 난각, XRD, 정석탈인법, 하이드록시아파타이트

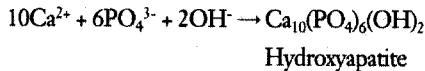
1. 서론

하수중의 인을 제거하기 위하여 사용되어오던 응집침전법과 생물학적탈인법의 경우 응집침전법은 과량의 슬러지를 발생시키고, 생물학적탈인법의 경우

미생물의 사용으로 인해 안정적인 수질의 확보 및 유지관리가 어렵다는 단점이 지적되어 왔다. 70년대 중반 이후 개발된 정석탈인법은 과포화용액에서 결정을 석출하는 방법으로 인산이온을 함유하는 물에 적당한 조건을 주어 동종, 동계종의 화합물(탈인재)과 접촉시켜 탈인재 위에 인산칼슘이 생성되는 정석현상

*Corresponding author Tel.: +82-2-940-5075, E-mail: knight011@kw.ac.kr (Kim, M.S.)

을 이용하고 있다. 정석탈인법을 사용한 인 제거의 기본 조작은 수중의 인을 칼슘 이온과 반응시켜 난용성인 Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]로 정석·제거하는 것이다(Zoltek, 1974). 정석탈인법의 경우, 슬러지 발생량이 극히 적고 장기간 안정적인 처리효율을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 정석반응의 양론식은 다음과 같다(Water Chemistry, 1980).



정석탈인법이 높은 효율을 나타내고는 있으나 종정으로 사용되는 인광석이 고가의 물질이기 때문에 구입비용이 많이 드는 단점이 있다.

최근에는 인위적으로 발생하는 오염물을 이용하여 오염물을 제거하는 공법들이 많이 개발되고 있다(김용호, 1995; 김종석, 1997; 장훈, 1999). 폐자원을 이용한 인의 제거에 있어서 골짜기이나 소뼈, 고로슬래그를 이용한 방법은 그동안 많은 연구가 되어왔으나 난각을 이용한 폐수처리 연구는 아직 기초 단계이다. 따라서 본 연구에서는 폐기되는 난각의 소성특성과 정석탈인법의 종정으로 이용하기 위하여 칼슘이온농도, pH, 알칼리도, 온도 등에 따른 인 제거 특성과 그 영향에 대한 기초적인 검토를 행하였고, 축산폐수에 대한 적용 가능성을 타진해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 난각은 수거된 계란껍질을 수돗물로 세척한 다음 상온에서 하루를 말리고 전기 건조기를 이용하여 105°C에서 하루 이상 건조하였다. 건조가 끝난 난각을 막자와 분쇄기를 이용하여 sieve No. 40 (0.42mm)을 통과하도록 분쇄하였으며 체를 통과한 난각을 도가니에 넣고 전기로를 이용하여 850°C에서 3시간동안 소성(Calcination)하였다.

실험에 사용된 인공하수는 KH_2PO_4 , CaCl_2 , NaHCO_3 를 첨가하여 인농도, 칼슘농도, 알칼리도를 조절하였으며, 축산폐수의 경우 경기도 동두천 봉암리 소재 연 800두의 소규모 축사에서 채취한 시료를 사용하였다. 인농도 측정을 위하여 막여과지로 여과

한 시료에 대해 Stannous Chloride Method를 사용하였으며, 흡광도 측정은 Shimadzu사의 UV-1201 Spectrophotometer를 사용하여 690nm에서 측정하였다.

2.2. 기초 실험

시료 일정량을 전기로를 이용하여 600~900°C 까지 온도를 변화시키면서 각각의 온도에서의 무게 감량을 측정하여 열분해에 따른 시료의 소성특성을 파악하였으며, 일차적인 시료의 성분 분석은 XRD(X-ray diffractometer, Rikaku PMG-S2, 20KV × 20mA)를 이용하여 Ni 필터, CuK radiation($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), scan range 20~80 θ , scan speed 2.0 θ /min의 조건으로 실험하였고, 수집된 data(d value)를 이용하여 JCPDS file에서 peak를 찾아 각 시료의 정성분석을 실시하였다.

2.3. 실험 방법

일차적으로 저농도 하수에 대한 적용성을 알아보기 위하여 $\text{PO}_4\text{-P}$ 3.5, 10mg/L의 인공시료에 소성시키지 않은 시료와 소성시킨 시료를 첨가하여 인 제거율을 측정하였고, 고농도의 인 처리효율을 알아보기 위하여 인 농도를 변화시킨 후 인 제거 반응에 영향을 주는 인자로 알려진 초기칼슘이온 농도, Alkalinity, 온도 등의 인자를 변화시키면서 제거율을 검토하였으며, 마지막으로 현장 적용성을 검토하기 위하여 축산폐수에 소성중정을 첨가하여 인 제거율을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 난각의 무게감량

Fig. 1의 경우 전기로를 사용하여 시료를 소성시킨 후 소성 전·후의 무게차를 측정된 것으로서, 700°C까지는 일부 유기물의 분해가 이루어지면서 소폭의 무게 감량이 일어난 것을 알 수 있고, 700°C와 800°C 사이에서 급격한 무게감량을 보이고 있다. 난각의 회화 과정 중에는 $\text{CaCO}_3 + \text{Heat} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 와 같은 화학변화가 일어나는데 이때 발생하는 이산화탄소가 난각 무게감소의 주요 요인이며, 그 외에 유기물, 색소 등의 연소도 무게 감소의 요인이 된다. 난각의 주 성분인 CaCO_3 의 온도에 따른 열분해시 CO_2 의 방출

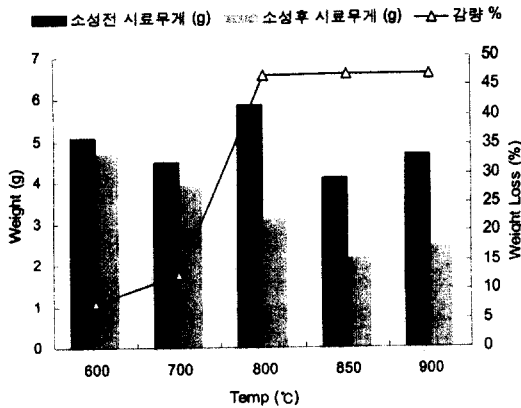


Fig. 1. Weight loss in raw eggshell.

로 인한 이론적인 무게감량을 계산해 보면, 소성이 완전히 끝난 후의 무게감량은 약 43.97% (MW of CO_2 /MW of $\text{CaCO}_3 = 44.01/100.09 = 0.4397$) 정도 일 것으로 예측되며 실제 실험으로 얻어진 무게감량은 약 46~47%를 나타내었다.

3.2 난각의 소성특성

난각 및 소성난각의 XRD분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소성전의 난각과 600°C, 700°C에서 소성

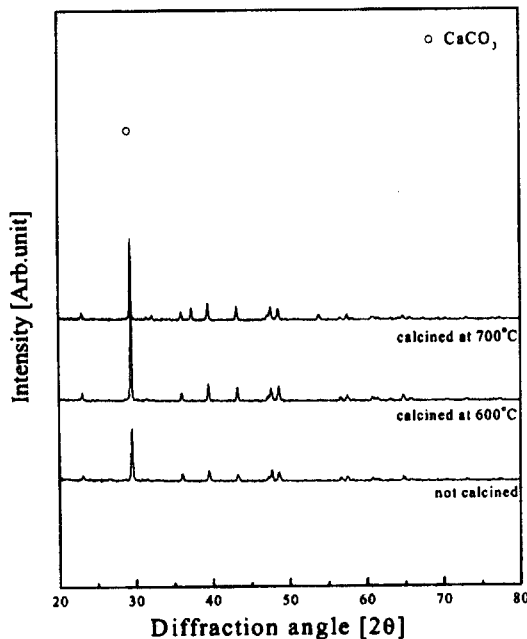


Fig. 2. XRD spectrum of raw eggshell Sample.

시킨 난각의 경우 원 시료의 주성분은 X-ray 회절 스펙트럼에서 주 피이크가 29.5로 나타났고 그 외 23.0, 39.4, 43.1, 47.5, 48.5 등에서 피이크 값이 나타났으며 JCPDS file에서 찾은 결과 calcite(CaCO_3) 형태인 것을 확인하였다. Fig. 3에 보이는 X-ray 회절 스펙트럼은 800°C, 900°C에서 소성시킨 난각 시료의 peak를 측정 한 것으로 37.3에서 주 피이크가 나타나고 그 외 32.2, 53.8, 64.1, 67.4 등에서 피이크가 나타난다. JCPDS file에서 찾은 결과 calcite(CaCO_3)에서 나타나는 주 피이크 29.4의 값이 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 lime(CaO)으로의 완전한 소성이 일어난 것을 알 수 있다.

3.3 저농도 하수 적용

저농도 하수에서의 제거율을 알아보기 위하여 초기 인농도 3.5, 10mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$, 초기 칼슘농도 50mg/L, 알카리도 100mg $\text{HCO}_3\text{/L}$, 초기 pH 8로 한 인공하수 200ml에 종정 주입량을 다르게 하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 종정 주입량 0.005%의 경우에 잔류 인 농도가 각각 0.2, 0.24mg/L의 값을 나타내었고 그 이상의 주입량에서는 모든 시료의 인 농도가 0.05mg/L이하의 값을 나타내었다.

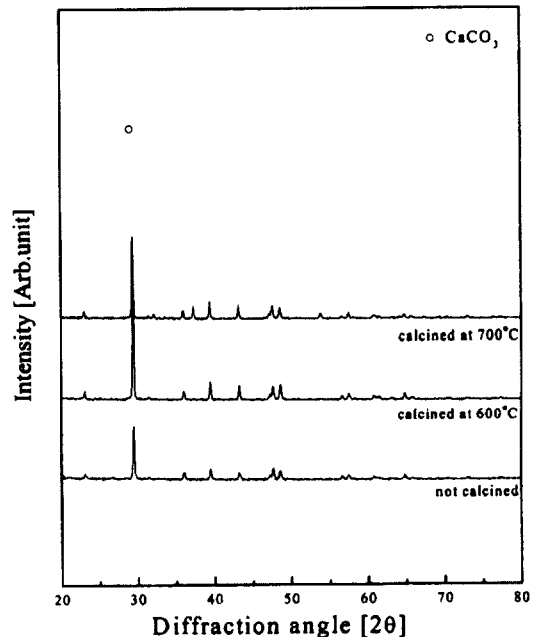
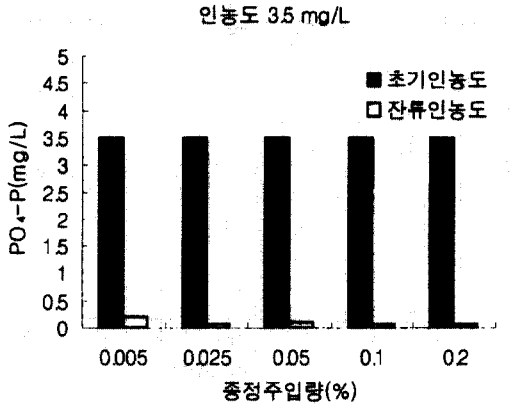
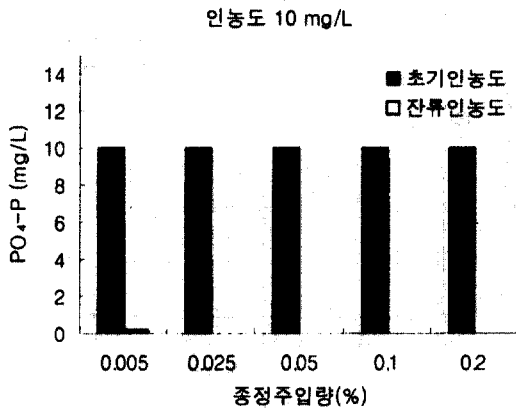


Fig. 3. XRD diagram of calcined eggshell sample.



(A)



(B)

Fig. 4. Effect of seed dosage on P-removal efficiency.

3.4. 인농도 변화에 따른 제거율

저농도 시료의 경우 너무 높은 제거율로 인하여 정석탈인법의 방해인자에 대한 영향을 알아볼 수가 없기 때문에 초기 인농도를 5~200mg/L로 변화시키면서 실험에 적절한 농도를 알아보았다. pH 8로 고정시킨 인공시료 200ml에 종정(種晶) 0.05g(0.025% 종정무게/용액부피)을 300ml 용량의 삼각플라스크에 넣고 항온진탕기를 이용하여 25°C, 150rpm에서 3시간 동안 반응시킨 다음 인 농도를 측정하였다. Fig. 5에 나타난 것처럼 초기인농도 100mg/L의 경우 76%의 제거율을 나타내었고 이를 토대로 실험을 수행하였다.

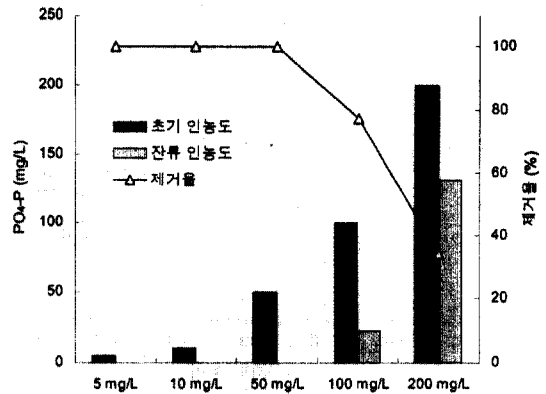


Fig. 5. Effect of Initial P-Concentration on P-removal Efficiency.

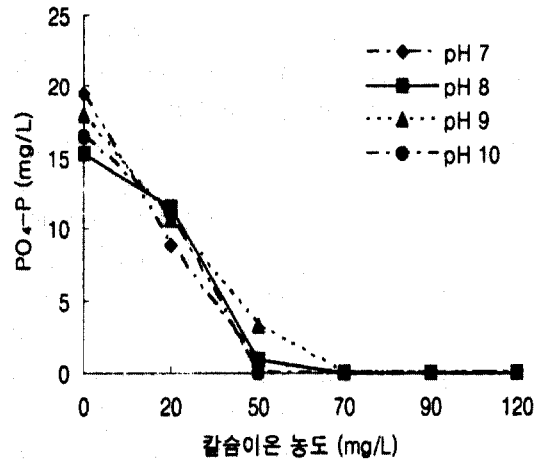


Fig. 6. Effect of Initial Ca²⁺ Concentration on P-removal efficiency.

3.5. pH 와 칼슘이온 농도의 영향

초기 인농도 20mg/L, 알카리도 100mg/L의 인공하수에 소성종정 0.025%를 주입하고 초기 pH와 칼슘이온 농도를 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. Fig. 6의 결과에서 나타난 바와 같이, 모든 pH에 대해서 칼슘이온 농도가 증가할수록 제거율이 증가하였으며, 칼슘이온 농도가 50mg/L 이상이 되면서 제거율은 95%이상의 값을 나타내었다. 정석반응의 적절한 칼슘이온 농도의 범위는 40~70mg/L로 알려져 있는데 본 실험의 결과를 토대로 적정 칼슘이온 농도는 50mg/L 정도로 생각된다.

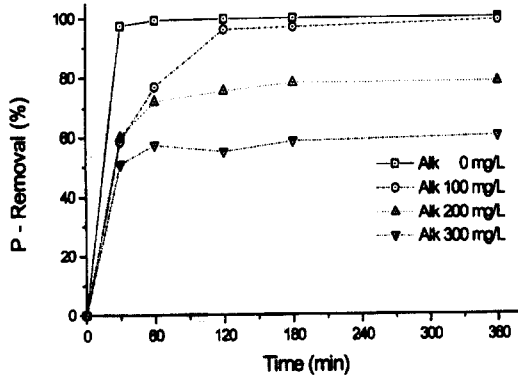


Fig. 7. Effect of Bicarbonate Concentration on P-removal efficiency.

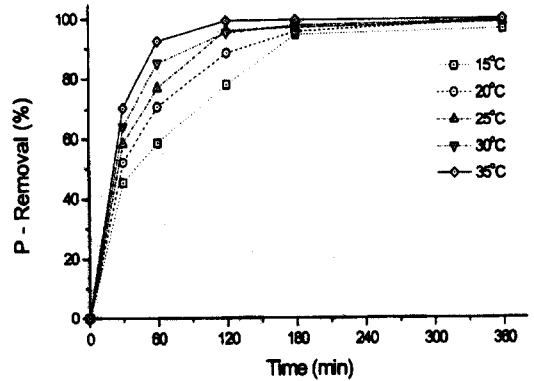


Fig. 8. Effect of temperature condition on P-removal efficiency.

3.6 알카리도의 영향

초기 인농도 100mg/L, 초기 칼슘이온 농도 50mg/L, 초기 pH 8, 중정 첨가량 0.025%의 조건에서 알카리도에 의한 영향을 검토하였다.

Fig. 7을 보면 알카리도가 증가할수록 인처리 효율이 현저하게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 알카리도가 전혀 없는 경우에는 반응시작 30분 만에 95% 이상의 인이 제거되어 알카리도가 인 제거 반응을 상당히 저해하는 것을 단적으로 보여주고 있다. 한편 반응시간 3시간이 지난 후에는 모든 조건에서 인 제거율에 거의 변화가 없는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 알카리도가 칼슘을 이용한 인 제거 반응의 속도를 느리게 함으로써 인 제거를 방해한다는 Ferguson(1973)의 연구결과와 일치한다고 볼 수 있다.

3.7 온도의 영향

일반적인 화학반응과 마찬가지로 반응온도가 증가하면서 제거 속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 90% 이상의 제거율을 얻기 위해 15°C와 20°C의 경우 3시간의 반응시간이 필요하고, 25°C와 30°C의 경우 2시간, 35°C의 경우에는 반응 시작후 1시간 안에 90% 이상의 제거효과를 기대할 수 있다(Fig. 8).

3.8 축산폐수 적용실험

인공시료가 아닌 실제 현장에서의 실용성을 알아보기 위하여 축산폐수에 주입량을 변화시키면서 인 제거율을 측정하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 회석배수에 따라서 제거율의 변화를 알 수 있는데 회

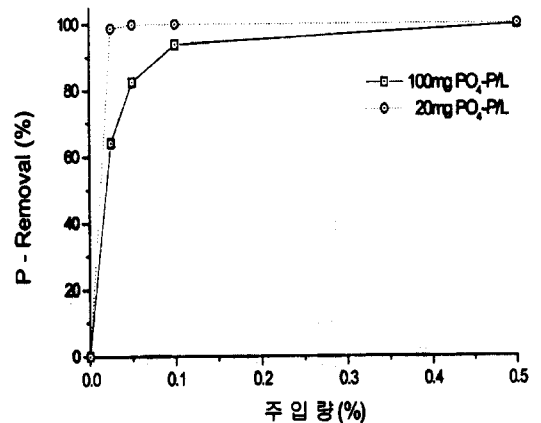


Fig. 9. Dilution effect on swine wastewater on P-removal efficiency.

석배수를 크게 하여 조제한 저농도 시료에서는 소성 중정을 미량으로 주입한 경우에도 95% 이상의 제거율을 나타내었다. 그러나 회석배수를 10배(100mg PO₄-P/L)로 한 경우에는 중정주입량 0.1%이상에서 90%이상의 제거율을 나타내었다. 이것은 축산폐수 자체내에 존재하는 알카리도가 인 제거를 방해하고 주입된 중정이 축산폐수의 SS와 응집작용을 일으키기 때문에 인 제거율이 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

축산폐수에 존재하는 인을 제거하기 위하여 소성 중정을 주입한 결과, 소성 중정의 경우 SS의 제거율도 상당히 높은 것을 발견하였다. 각각의 회석배수에 따라 서로 다른 양의 중정을 주입한 결과 고농도 시료의 경우 중정주입량이 증가하면서 SS제거율도 증

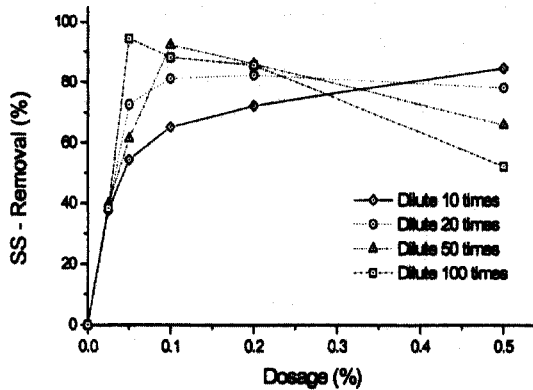


Fig. 10. Effect of seeding on SS-removal.

가하는 것을 알 수 있으나, 농도가 낮아질수록 중정 주입량이 증가하면서 SS의 제거율이 저하되는 것을 알 수 있다. 이는 저농도 시료의 경우 소성중정에 의해 제거될 수 있는 SS의 양이 중정주입량보다 적기 때문에 과잉의 중정이 SS의 농도를 높이는 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결론

1. 초기 인농도 3.5, 10mg PO₄-P/L, 알카리도 100mg HCO₃⁻/L의 인공하수에 대해서 칼슘이온 농도와 초기 pH를 변화시켜 가면서 850°C에서 소성한 시료를 사용하여 인처리를 행한 결과 저농도 시료에 대해 모두 95% 이상의 높은 제거율을 얻을 수 있었다.

2. 초기 인농도 100mg PO₄-P/L, 칼슘이온 농도 50mg/L, pH 8의 인공하수를 이용하여 알카리도 0~300mg HCO₃⁻/L의 농도 범위에서 알카리도에 의한 영향을 알아보았는데 수중에 존재하는 알카리도가 100mg HCO₃⁻/L 이하의 상태에서는 90% 이상의 제거율을 얻을 수 있었다.

3. 초기 인농도 100mg PO₄-P/L, 칼슘이온 농도 50mg/L, 알카리도 100mg HCO₃⁻/L, pH 8의 인공하수에 대해 15~35°C에서 반응온도의 영향을 검토하였는데 25°C 이상의 온도에서는 반응시킨 후 2시간 이내에 90% 이상의 제거율을 나타냈었다.

4. 저농도의 하수가 아닌 고농도의 축산폐수에의 적용성 실험을 수행한 결과 동일한 농도의 인공하수보다 낮은 인 제거율을 보였는데, 이는 축산폐수내

존재하는 알카리도가 칼슘과 결합하여 인 제거를 방해하는 인자로 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 고액분리가 어려운 축산폐수에서 상징액과의 분리가 잘 이루어지는 점을 감안하였을 때 적정농도로 희석한 시료에 대해서는 수중의 부유물을 제거하는 응집제로서의 활용 가능성이 높다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

APHA, AWWA, and WEF (1992), *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., Washinton, D.C.

G.A. Momberg, R.A. Oellermann (1994) The Removal of Phosphate by Hydroxyapatite and Struvite Crystallization in South Africa, *Wat. Sci. Tech.*, **26**, pp. 987-996.

John F. Ferguson, David Jenkins, John Eastman(1973) Calcium Phosphate precipitation at Slightly Alkaline pH Values, *Journal of WPCF*, **45**(4), pp. 620-631.

Shiro Kaneko, Kazuo Nakajima(1988) Phosphorus Removal by Crystallizaion using a Gramular Activated Magnesia Clinker, *Journal of WPCF*, **60**(7), pp. 1239-1244.

Vernon L. Snoeyink, David Jenkins(1980) *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 40-44, 244-247, 301-305.

Zoltak J.Jr(1974) Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation, *Journal of WPCF*, **46**(11), pp. 2498-2520.

김은호, 박진식, 성낙창(1999) 축산폐수에 함유된 PO₄³⁻-P의 제거를 위한 패콘크리트의 재활용에 관한 연구, *한국환경과학회*, **8**(2), pp. 227-231.

김은호, 김석택, 장성호(1999) 폐굴껍질을 이용한 축산폐수 중 무기인의 1차 처리, *한국환경농학회*, **18**(1), pp. 48-53.

김은호, 임수빈(1994) 정석탈인법에서의 정석재특성에 관한 실험적 연구, *한국물환경학회 학술연구발표회 요지집*, pp. 15-20.

김은호, 현인환, 황환국(1995) 전로슬래그를 이용한 정석탈인법의 영향인자, *대한환경공학회 추계학술발표회 논문초록집*, pp. 110-113.

김종석, 유명진(1997) 굴 껍질의 정석반응을 이용한 하수중의 인제거에 관한 연구, *대한환경공학회 추계학술발표회 논문초록집*, pp. 66-70.

박홍재, 이병호, 이봉현(2001) 폐 소뼈와 달걀 껍질의 소성

- 특성, *한국폐기물학회*, **18**(8), pp. 731-736.
- 신형순, 김공환(1997) 난각칼슘의 제조 조건 및 유기산이 칼슘의 이온화에 미치는 영향, *한국농화학회*, **40**(6), pp. 531-535.
- 이영우, 한근희(1994) 노내탈황제의 소성반응 고찰, *대한환경공학회*, **16**(2), pp. 157-166.
- 장 훈, 강선홍(2001) 정석탈인법의 정석재로서 소백의 활용성에 관한 연구, *한국물환경학회*, **17**(4), pp. 517-524.