

## 부산석회 Core로 충전된 연속식 칼럼을 이용한 인공폐수 내 인제거

이의상\*

### Phosphorous Removal from Synthetic Wastewater Using a Continuous Flow Column Packed with Waste Lime Core

Eui-Sang Lee<sup>1\*</sup>

**요약** 본 연구는 폐기물로 발생되는 부산석회 Core를 연속식 칼럼에 적용하여 수중의 인산염을 효과적으로 제거할 수 있는 방안을 찾고자 수행되었다. 부산석회와 인산염의 칼럼 반응에서 Hydroxyapatite을 형성하여 수중의 인산염을 제거할 수 있는 것으로 나타났으며 부산석회 Core size 1, 2에서 유입수의 인산염 농도에 관계없이 초기 11시간동안 90% 이상의 높은 제거율을 보였다. 또한 부산석회 Core size와 관계없이 유입수 유량이 증가할수록 파과시간이 줄어들어 드는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** The propose of this study was to investigate the feasibility of using waste lime core to remove phosphorus from wastewater in continuous flow reaction. The phosphorus was found to be removed from municipal wastewater by hydroxyapatite crystallization and precipitation. Waste lime core size 1, 2 showed phosphorus removal rate of about 90% during early 11 hrs of run time. In addition, breakpoint time was decreased by increased inflow rate regardless of waste lime core size.

**Key Words** : waste lime core, phosphorus removal, wastewater, continuous flow

#### 1. 서론

급속한 산업 발전과 인구 증가 및 도시화 현상으로 인해 발생하는 오염물질이 하천이나 호수에 유입되어 수질 오염을 유발시키고 있다. 그 중 질소와 인은 생물체의 성장 및 대사에 필수 요소로 작용하지만 상수원에 과량 유입되면 조류의 급속한 번식에 의한 정수장 여과지의 폐색, 이취미 발생 등과 같은 장애를 발생시킨다. 특히 인은 질소에 비해 조류성장의 제한인자로서의 효과가 크다. 따라서 정부는 방류수 수질기준에 총질소와 총인의 배출규제를 강화함으로써 하폐수 처리의 고도처리를 유도하고 있다.

수중의 인을 제거하는 기술은 크게 화학적 방법과 생물학적 방법으로 분류할 수 있다. 대표적인 화학적 방법인 응집침전법은 약 90%의 높은 인 제거율을 보이고 있

지만 약품주입량이 많고 발생하는 슬러지량이 많은 단점이 있으며 생물학적 방법인 혐기-호기 활성슬러지법 등과 같은 공정은 미생물 특성상 안정적인 인제거가 어렵고 운전과 유지관리가 까다로운 단점이 있다. 이에 반하여 물리화학적인 방법인 정석탈인법은 생물학적 방법에 비해 안정된 처리 효율을 기대할 수 있으며 인이 탈인재의 표면에 피복되어 슬러지 발생량이 적은 장점이 있다 [1~4]. 최근 수중의 인을 제거하는 연구를 살펴보면 Shiao와 Akashi(1997)는 activated red mud(알루미늄 공장에서 배출되는 폐기물)를 사용하여 평형상태에서 72%의 인산염 제거율을 보였고, Momborg(1992)는 Serpentine( $Mg_3Si_2O_5(OH)_2$ )를 이용하여 수중에서의 알칼리 및 마그네슘 이온 용출특성을 이용해 암모니아성 질소와 인산염인을 제거하였다. 정오진 등(2000)은 폐굴껍질을 탈인재로 사용하여 합성폐수 중의 인 제거를 위한 실험 결과, 폐굴껍질의 입경이 작고 첨가량이 많을수록 인제거효율이 높게 나타났으며 칼럼실험에서 원수 인농도가 10 mg/L일 때 통수량이 280mL까지는 유출수 농도

<sup>1</sup>상명대학교 토목환경공학부

\*교신저자: 이의상(euisang@smu.ac.kr)

를 1.6 mg/L 이하로 유지하였으나 이후의 통수량부터는 칼럼의 막힘현상이 일어났다[5~7].

인천에 위치한 D화학(주)에서는 소금과 석회석을 반응시켜 소다회를 생산하는 과정에서 알칼리성 슬러지인 부산석회를 발생시키는데 입자크기에 따라서 Powder(80%)와 Core(20%) 형태로 분리할 수 있다. 주요 성분은 칼슘화합물과 마그네슘화합물이 대부분이며 재활용율이 높지 않은 실정인어서, 폐기물 발생량의 증가에 따른 매립지 부족 및 환경오염 문제를 해소하기 위한 차원에서 부산석회와 같은 폐자원의 적극적인 재활용이 요구되고 있다. 현재혁(1997) 등은 제강슬러지와 부산석회를 이용한 회분식 연구에서 용액내의 인농도가 100 mg/L에서 최고 70% 까지 제거효율을 나타내어 폐기물 재활용 측면에서 경제적 이용가치가 있다고 보고하였다[8]. 또한 최근 칼슘화합물 성분이 다량 포함된 전로슬래그, 폐굴껍질 등과 같은 산업폐기물을 이용하여 수중의 인을 제거하기위한 연구가 활발히 진행되고 있으며[9~11], 특히 슬러지 발생량이 Powder 형태보다 적고 연속식 칼럼에 적용 가능한 부산석회 Core는 표면이 다공성으로 되어 있어 인 제거처리제로서 적합한 것으로 생각되어 진다.

본 연구에서는 폐기물로 발생되는 부산석회 Core를 연속식 칼럼을 이용하여 수중의 인산염을 효과적으로 제거할 수 있는 방안을 찾고 산업폐기물을 인 제거처리제로서 재활용하는 방안에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

실험에 사용한 부산석회는 인천에 위치한 D화학(주)의 야적장에서 직접 채취하였다. 채취된 시료는 전처리를 위해 증류수 세척 후 자연건조 시켰다. 부산석회 Core의 size는 회분실험 결과를 바탕으로 크기에 따라 체가름을 실시하여 각각 size 1(2.0~4.75mm), size 2(4.75~20mm)로 구분하여 사용하였으며, 표 1은 부산석회의 화학적 조성을 보여주고 있다. 인공폐수 내 인은  $KH_2PO_4$ (SHOWA Chemical Industries Ltd, Japan)을 증류수 1L에 녹여 100 mg/L의 농도로 조제 후 사용 농도에 따라 증류수로 희석하여 사용하였다.

표 1. 부산석회 Core의 화학적 조성

Items	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Content(%)	7.09	1.18	50.01	0.41	3.05

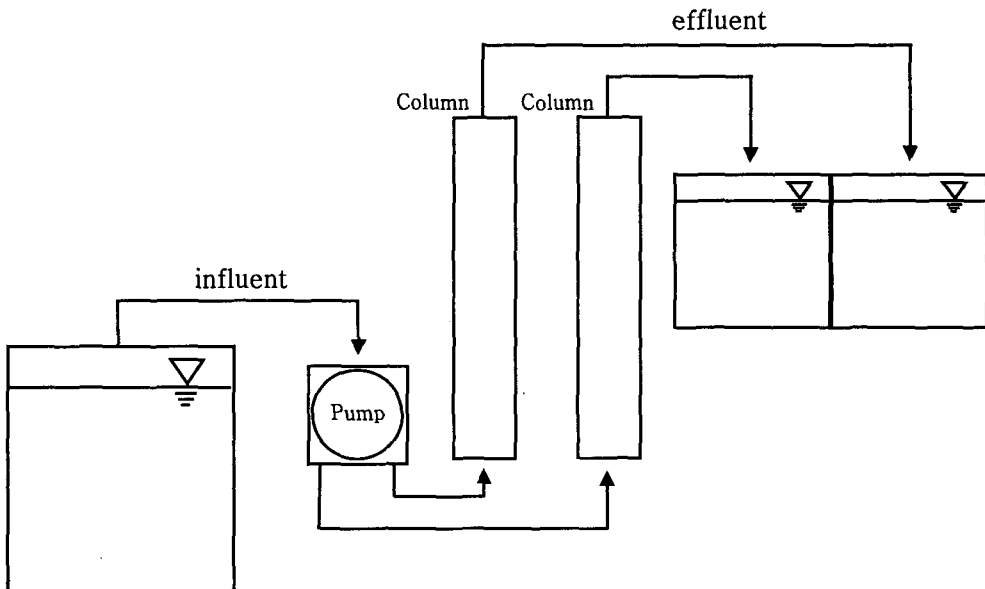


그림 1. 연속식 칼럼 공정도

## 2.2 실험장치

인산염 제거 실험을 위해 사용된 칼럼은 그림 1과 같으며 두께 0.2cm, 내경 2cm, 높이 30cm로 등근 투명 아크릴 재질관으로 제작하였고, 내부에는 부산석회 Core를 충전시켜 상향류 제거방식으로 인산염을 제거하였다.

## 2.3 실험 방법

연속칼럼 실험에 앞서 부산석회 Core를 이용한 회분식 인산염인 제거 실험에서, 인의 농도가 증가할수록 제거량은 증가하나 제거율은 낮아지고 비표면적이 증가할수록 인제거 효율은 상승하는 결과를 얻었다. 회분식 결과를 바탕으로 연속 칼럼 실험에서는 부산석회 Core의 입자크기(size 1, size 2), 인산염인의 농도(10 mg/L, 50 mg/L), 유량(10mL/min, 20mL/min, 30mL/min)에 따른 인산염인 제거효율을 조사하였다. 인산염인 농도는 국내 하수의 농도를 기준으로 농도범위를 정하였으며 유량은 연속식칼럼에서 일반적으로 사용되는 값을 기준으로 결정하였다. 기존의 연속식칼럼(내경 10cm, 높이 60cm)으로는 파과시간이 수개월 이상인 것으로 나타나 연속식칼럼의 변수를 고려하는 실험에 적합하지 않아서 칼럼의 용량을 최소한으로 설정(내경 2cm, 높이 30cm)하고 실험을 수행하였다. 부산석회 Core를 이용한 수중의 인산염인 제거반응은 화학반응이어서 실제 현장에 적용시 반응기의 용량을 충분히 증가시키면 필요한 파과시간을 확보할 수 있을 것으로 사료된다. 연속식 칼럼의 물리적인 인자는 표 2에 나타내었다. 효율적으로 인산염인을 제거하기 위해서는 Hydroxyapatite의 용해도 곡선부근에 Ca<sup>2+</sup>와 pH를 조절하는 것이 바람직하기 때문에 온도를 상온으로 유지하고 pH는 7.0으로 조절하여 시간별 인산염인 농도 변화를 측정하였다[12]. 부산석회 Core 칼럼의 인제거 효율을 평가하기 위하여 초기 인 농도의 90%이하 제거율을 나타낼 때 파과시간에 도달하는 것으로 가정하였다.

pH 측정은 pH meter(sens ion3, HACH)를 사용하였고 PO4-P는 PhosVer 3 with Acid Persulfate Digestion Method를 이용하여 측정하였다.

표 2. 연속식 칼럼의 물리적인 인자

Core size	Size 1	Size 2	Size 1	Size 2	Size 1	Size 2
공극률(%)	48	45	48	45	48	45
유량(Q, mL/min)	10		20		30	
체류시간(θ, min)	4.52	4.24	2.26	2.12	1.51	1.41

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 부산석회 Core의 표면미세구조를 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM 5410LV, Japan)으로 관찰한 결과 그림 2에서와 같이 다공성이 큰 표면적을 가진 물질로 인을 제거하기에 유리한 조건을 가지고 있는 것으로 나타났다.

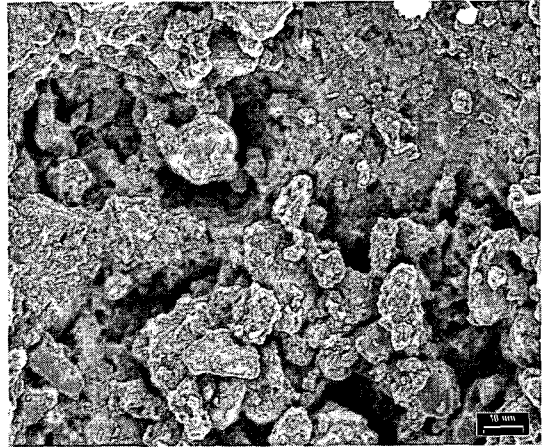
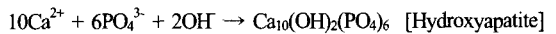
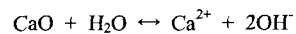


그림 2. 부산석회의 표면미세구조

수중의 인은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>가 반응하여 생성되는 Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>를 주성분으로 하는 인산칼슘으로 제거되며 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



부산석회 Core는 성분 중 CaO가 50.01%로 대부분을 차지하고 있으며 물에 녹아 다음과 같은 반응을 거쳐 Ca<sup>2+</sup>과 OH<sup>-</sup>가 생성된다.



위의 반응으로 생성된 Ca<sup>2+</sup>와 OH<sup>-</sup>는 부산석회 Core에 의해 공급되며 수중의 인산염이 Hydroxyapatite의 형태로 제거된다[12].

부산석회 Core size와 유입수내 인산염인의 농도변화에 따른 인 제거특성을 알아보기 위하여 부산석회 Core가 충전된 칼럼에 10 mg/L과 50 mg/L 농도의 인산염을 연속적으로 통과시켜 부산석회 Core의 인 제거 정도를 조사하였다. 그림 3, 4와 같이 부산석회 Core size 1로 충전한 칼럼에 10 mg/L의 인산염인 유입수를 통과시키자 유출수가 0.03 mg/L으로 99.7%의 높은 제거율을 보여주었으며 파과점은 56시간에 나타나 파과시간 전까지 90% 이상의 제거율을 보여주었다. 이는 액 중 인산염이 부산석회의  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ 와 반응하여 Hydroxyapatite를 형성하였기 때문에 수중의 인산염에 제거된 것으로 사료된다. 유입수 농도가 50 mg/L의 경우에는 초기 0.06 mg/L로 99.6%의 제거율을 나타냈으며 파과시간은 9시간으로 측정되었다. 부산석회 size 2로 충전한 칼럼에 인 농도가 10 mg/L인 유입수를 통과시킨 결과 잔류 인산염인 농도가 0.03 mg/L로 떨어져 99.7%의 높은 제거율을 보여주었으며 반응시간 11시간까지 인산염인 제거율이 90% 이상으로 유지되었다. 50 mg/L의 농도로 인산염인을 주입시킨 경우에도 반응초기에는 인산염인 농도 10 mg/L와 유사하게 99% 이상의 높은 인산염인 제거율을 보여주었으나 파과점은 1.5시간으로 빠르게 나타났다.

인 농도와 Core size에 따른 인산염인 제거 실험결과로부터 size 1과 size 2의 인 제거율은 모두 90% 이상으로 큰 차이가 없었으나 파과시간은 유입수의 인 농도에 관계없이 size 1이 size 2에 비해 약 5배 가량 길어짐을 알 수 있었다. 이는 size 1이 size 2에 비해 입자크기가 작기 때문에 더 많은 표면적을 통하여 인과 석회의 흡착, 침전 반응이 활발하게 일어난 것으로 추측된다.

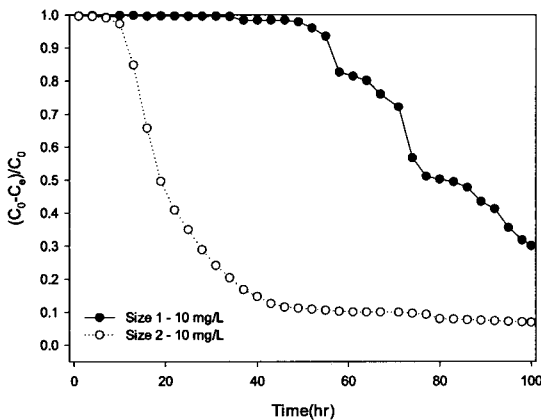


그림 3. 인 농도(10ppm)와 Core size에 따른 수중의 인산염인 제거율변화

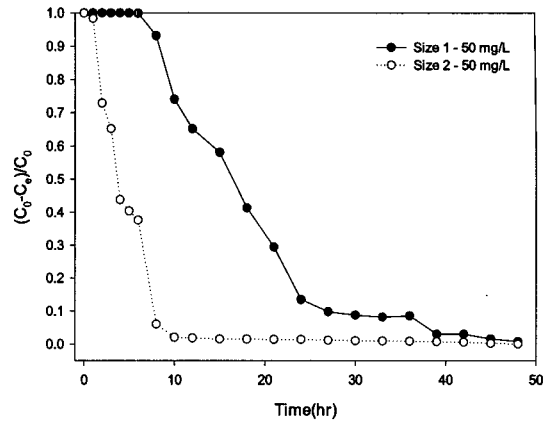


그림 4. 인 농도(50ppm)와 Core size에 따른 수중의 인산염인 제거율변화

부산석회 Core size와 유입수의 유량변화에 따른 잔류 인산염인 농도변화를 조사하기 위하여 10 mg/L의 인산염인 오염수를 연속적으로 칼럼에 통과시켜 실험을 실시하였다. 부산석회 Core size 1, 2에 대한 잔류 인산염인의 시간에 따른 농도변화를 그림 5와 6에 나타내었다. 부산석회 Core size 1로 충전한 칼럼에 10 mg/L의 인산염인 오염수를 유량을 10, 20, 30mL/min으로 변화시키며 통과시키자 실험에 사용된 모든 유량범위에서 25시간까지 90% 이상의 인산염인 제거율을 보였으며 10, 20, 30mL/min의 유량 변화에 따라 파과시간은 196, 59, 25시간으로 측정되었다. Core size 2에서도 유입수 유량 변화에 관계없이 90% 이상의 인산염인 제거율을 보여주었으며 파과시간은 유입수 유량이 증가함에 따라 70, 10, 4시간으로 감소하는 경향을 보여주었다. 따라서 부산석회 칼럼통과유량을 10mL/min 이하로 운전하는 경우 파과시간 70시간까지 90% 이상의 안정적인 처리효율을 확보할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 유량이 증가할수록 부산석회 Core 칼럼의 파과시간이 감소하며 감소하는 정도는 인제거 반응이 일어나는 다공성 미세구조로 이루어진 부산석회 Core 표면적의 차이와 밀접하게 관련이 있음을 알 수 있었다.

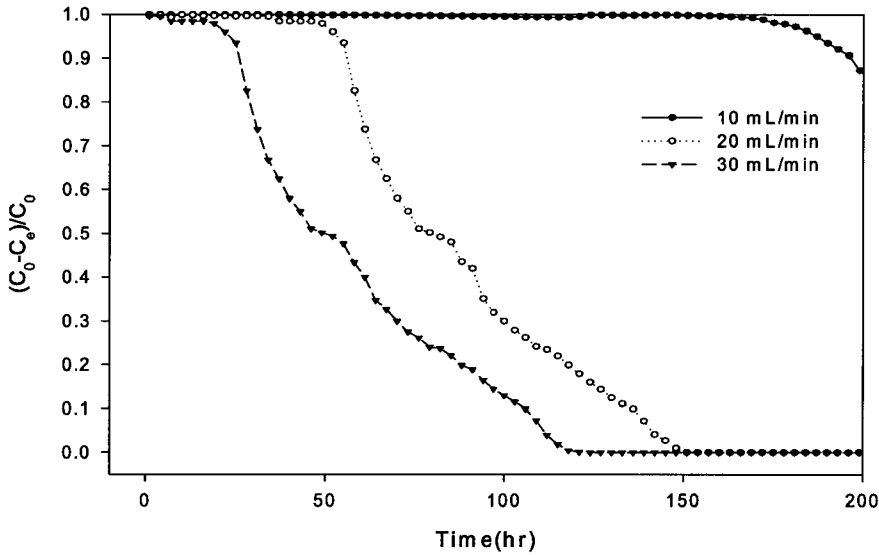


그림 5. Core size 1에서 유량변화에 따른 수중의 인산염인 제거율변화

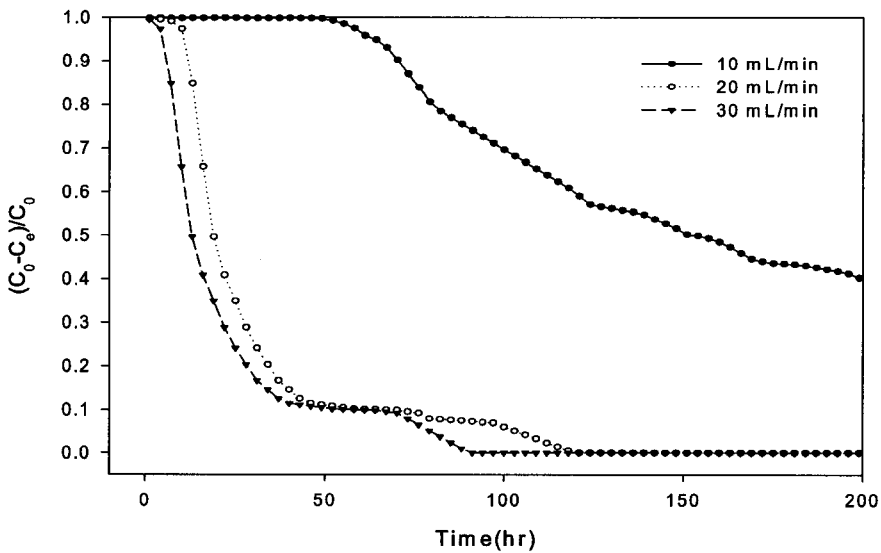


그림 6. Core size 2에서 유량변화에 따른 수중의 인산염인 제거율변화

#### 4. 결론

본 연구에서는 소다회 생성시 발생되는 무기성 슬러지인 부산석회 Core로 충전된 연속식 칼럼을 이용하여 부산석회 Core size와 유입수의 인산염인 농도, 유량의 변화에 따른 용액 내 인산염인 제거특성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

부산석회 Core size 1의 인산염인 제거율은 유입수 내

의 인산염인 농도에 관계없이 90% 이상으로 높게 나타났으며 유입 인산염인 농도 10 mg/L의 경우 파과시간은 50 mg/L에 비해서 6배 긴 것을 알 수 있었다. 부산석회 size 2의 경우, size 1과 비슷한 경향을 나타내어 인산염인의 농도에 관계없이 초기 11시간동안 90% 이상의 높은 제거율을 보였고 저농도(10 mg/L)에서의 파과시간이 고농도(50 mg/L)에 비해 7.3배 긴 것을 알 수 있었다. 또한 부산석회 Core 칼럼 내 유입수의 유량 변화에 따른 실험에서는 부산석회 Core size와 관계없이 유입수 유량이

증가할수록 파과시간이 줄어드는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 폐기물로 다량 발생하는 부산석회 Core가 연속식 칼럼장치에 충전되어 용액내의 인산염인 제거에 효과적으로 사용될 수 있는 것으로 나타났으며, 추후 하수나 오수시설에서의 인 제거제로서 적용가능성을 보여주고 있는 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- [1] 송준상, 이재안, 송민영, 권명희, 이인선, “인처리 미생물의 분리동정 및 활성에 관한 연구”, 한국수질보전학회지, Vol. 8, No. 2, pp. 76-83, 1992.
- [2] 황대규, 김복현, “활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 탈인에 관한 연구”, 한국수질보전학회지, Vol. 10, No. 4, pp. 412-420, 1994.
- [3] Zoltek, J. JR., “Phosphorus removal by orthophosphate nucleation”, JWPCF, Vol. 46, No. 11, pp. 2497-2520, 1974.
- [4] Zoltek, J. JR., “Identification of orthophosphate solids formed by lime precipitation”, JWPCF, Vol. 48, No. 1, 1976.
- [5] Shiao, S. J., Akashi, K., “Phosphate Removal from Aqueous Solution from Activated Red Mud”, J. Wat. Pollut. Control Fed., Vol 2, pp. 280-285, 1997.
- [6] Momberg, G. A., “The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa”, Wat. Sci. Tech., Vol. 26, No. 5-6, pp. 987-996, 1992.
- [7] 정오진, 최형일, 정경훈, “폐껍질에 의한 합성폐수 중의 인제거”, 한국환경위생학회지, Vol. 26, No. 3, pp. 43-49, 2000.
- [8] 현재혁, 정현영, “제강 슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인 제거”, 한국폐기물학회지, Vol. 14, No. 2, pp. 313-319, 1997.
- [9] 김응호, 유기상, 조진규, “분말 전로 슬래그를 이용한 고농도 인폐수의 처리 특성”, 한국수질보전학회지, Vol. 12, No. 4, pp. 471-476, 1996.
- [10] 박상숙, “건설폐재 중 경량발포콘크리트의 정석반응을 이용한 인제거 특성”, 대한환경공학학회지, Vol. 18, No. 10, pp. 1271-1283, 1996.
- [11] 정오진, 최형일, 정경훈, “폐굴껍질에 의한 합성폐수 중의 인 제거”, 한국환경위생학회지, Vol. 26, No. 3, pp. 43-49, 2000.
- [12] 岡田和男, 星野滂生, 鳥田和天, “接觸脱リン法による下水中のリン除去に関する研究(Ⅱ)”, 下水道協会誌, Vol. 18, No. 204, pp. 12-21, 1981.

### 이 의 상(Eui-Sang Lee)

[중신회원]



- 1982년 2월 : 한양대학교 화학공학과 (공학사)
- 1989년 5월 : Oregon State University (공학석사)
- 1996년 3월 : Kansas State University (공학박사)
- 1996년 ~ 1999년 : 도로교통기술연구원 책임연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 상명대학교 토목환경공학부 부교수

<관심분야>

폐기물관리, 토양·지하수오염처리, 폐기물자원화