

Phosphate Removal in Wastewater by Tobermolite

Tobermolite를 이용한 폐수내 인산염제거

Bongsu Lim* · Deahyun Kim · Teawoo Yi¹

임봉수* · 김대현 · 이태우¹

Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Korea · ¹Research Institute of Technology, Hanwha Engineering & Construction Corp, Korea

대전대학교 환경공학과 · ¹한화건설 기술연구소

Abstract : This study is carried out to get the basic design parameters for phosphate removal facilities from wastewater by Tobermolite. The phosphate removal by the apatite formation on the surface was affected by several important factors, temperature, ions present in wastewater stream, contact time, recirculation rate, and etc. In case of the temperature, with the increase of temperature, the apatite formation was accelerated. When temperature increased from 15 °C to 35 °C, removal efficiency of phosphate increased from 83 % to 93 %. An increase of calcium and fluoride ion content increase the apatite formation, however, bicarbonate and magnesium ion inhibited the crystallization of apatite. As expected, when the recirculation rate was increased from 1 Q to 3 Q, at EBCT (Empty Bed Contact Time) 60min enhanced removal efficiency was observed. The more the recirculation rate increased, the more the removal efficiency increased. According to the results of column experiment using an actual wastewater with low and high phosphate concentration (5 mg/L and 50 mg/L-P), the removal efficiency was 77 % at EBCT of 45 min, and 80 % at 60 min. It was suggested that optimum EBCT was 45 min.

Key words : EBCT, Phosphate Removal, Tobermolite, Recirculation Rate

주제어 : 공탐접촉시간, 인산염 제거, 토보모라이트, 재순환율

1. 서론

환경기술적 또는 사회경제적 문제로서 산업화, 도시화가 진행됨에 따라 상수원으로 이용되고 있는 호소 및 하천의 질소, 인으로 인한 부영양화 문제는 사회적으로 큰 문제화되고 있다. 이와 같이 부영양화 방지를 위하여 질소, 인 제거를 위한 다양한 기술이 개발되고 있으나 보다 효율적이고 안전한 처리를 위하여 많은 연구와 개발이 필요하다 (김응호, 2005; 김종석, 1997; 이승환, 2004; 김

문기, 2009). 또한 2012년부터 하수처리장의 방류수수질기준중 인의 기준이 0.3 mg/L이하(1일 하수처리용량 500 m³ 이상)로 적용됨에 따라 공하수처리시설 및 폐수종말처리시설에서는 고도처리를 이용하여 인을 제거하기 위한 공정이 가동 중에 있다.

기존의 하폐수처리공정에서 인을 처리하기 위한 기술은 물리-화학적, 생물학적 처리 기술이 있다. 물리-화학적 처리방법으로 응집-침전 처리법, 역삼투, 탄소흡착법 등이 개발되어 왔고(de-Bashan, 2004; 차월석, 2003), 생물학적 처리방법으로 재래식 처리방법 이외에도 생물학적 고도

* Received 17 October 2013, revised 04 December 2013, accepted 06 December 2013.

* Corresponding author: Tel : 042-284-0109 Fax : 042-284-0109 E-mail : bslim@dju.kr

처리방법인 혐기-호기 과정에 의한 미생물의 과잉섭취에 의한 처리 공법이 개발되고 있으나, 기존의 대표적 생물처리 공정인 활성슬러지 공정은 미생물의 낮은 인 섭취로 인하여 처리효율 향상에는 한계가 있다. 상수원의 부영양화 방지를 위한 노력의 일환으로 생물학적 고도처리 기술이 활발히 적용, 보급되고 있으나 수질 성상 변화에 따른 공정 운영의 어려움 등이 풀어야 할 과제가 남아있다.

기존 하수 및 폐수 중의 인을 제거하기 위해 대부분의 하/폐수 처리시설들이 Alum을 주입 응집/침전을 통해 제거하고 있다. 이에 따라 다량의 Alum 슬러지가 발생하고 있으며 이에 따른 약품비용도 증가하여 유지관리에 부담이 되고 있다. 또한 최근 인광석의 고갈문제가 대두되면서 하/폐수 중 인을 단순 제거에서 희소자원으로 생각하여 회수/재사용으로 처리방법이 변화하고 있는 추세에 있다. 최근 인 흡착제에 대한 연구가 전세계적으로 수행되면서 여러 종류의 인 흡착제가 개발되고 있다. 대표적인 흡착제로 지르코늄을 이용한 흡착제가 개발되었으나(이관용, 2005) 흡착제의 비용이 수처리용으로 사용할 수 없는 고가이기 때문에 실제 적용이 되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구를 통해 개발하고자 하는 Tobermolite를 이용한 인 제거방법은 기존 개발된 지르코늄 흡착제의 이온교환에 의한 제거인 반해 결정화로서 흡착제 표면에 인과 칼슘이온이 Apatite결정을 형성하여 제거된다. 이러한 과정에서 사용된 흡착제는 인산비료로 재이용할 수 있으며, 재활용 시 Apatite결정으로부터 인이 서서히 용출되기 때문에 기존 인산비료에 비해 인의 손실 없이 보다 경제적으로 사용이 가능하다. 이를 통해 낮은 비용의 흡착제를 이용하여 인을 결정화하여 제거할 수 있고, 또한 인을 회수할 수 있는 방법이다(Donnert et al., 2002 ; Song et al., 2007). 본 연구는 실험실 규모의 인 제거 연구로서 회분식 실험, 흡착컬럼 실험을 통해 Tobermolite를 흡착제로 이용하여 하폐수로

부터 인 제거 시설을 위한 기초설계인자를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 실험장치

회분식 실험은 Tobermolite를 이용한 정석탈인 반응에서 중요한 영향 요소인 온도, 이온강도 등을 알아보기 위해 실험장치로는 평판 Shaker, 삼각플라스크, 비이커(1L)를 이용하였으며 교반 강도는 80 ~ 90 rpm으로 실험을 수행하였으며 일정 시간동안 상등액을 채취하여 인산염 농도를 측정하였고 유입수 인산염 농도는 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 조절하였다.

흡착컬럼 실험은 Tobermolite가 정석탈인제로 사용가능성을 파악하기 위해 사용하였고 공정도는 Fig. 1과 같다. 사용된 컬럼은 아크릴로 제작되었으며 지름은 외경 30 mm, 내경 22.45 mm, 충전된 Tobermolite의 높이는 470 mm, 무게는 65 ~ 70 g, 부피는 약 0.2 L이었다.

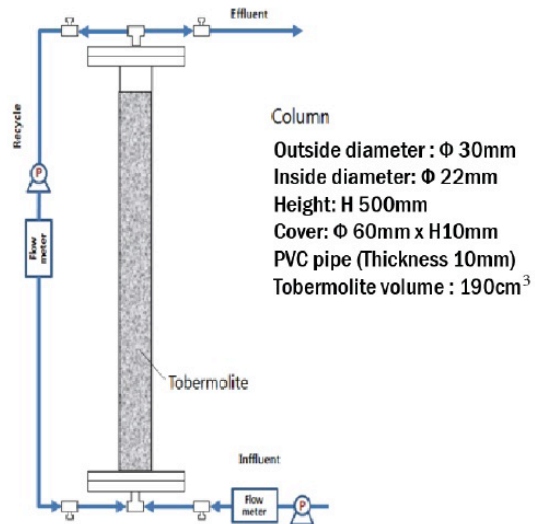


Fig. 1. Lab-scale column configuration and picture

2.2 실험 재료

실험에 사용한 Tobermolite는 J업체에서 제공한 것을 사용하였으며 체거름을 통해 2 ~ 5

Table 1. Characteristics of effluent by D industry wastewater treatment plant (unit : mg/L)

	COD	SS	T-N	T-P	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	F ⁻	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺
1st	33	7	22.3	0.54	0.43	13	0.5	122	0.7
2nd	51	12	28.3	0.44	0.33	12	0.6	95	0.3

mm로 입도를 균등하게 하였으며, 실험에 사용하기 전 증류수에 2 ~ 3회 세척 후 105 °C에서 건조 후 사용 전 증류수 1회 추가 세척을 하여 사용하였다.

실험에 사용한 실제 폐수는 D산업단지 폐수 종말처리시설의 활성슬러지 공정 후 2차침전지를 거친 방류수를 사용하였으며 원수의 성상분석결과는 다음 Table 1과 같다.

2.3 실험 및 분석방법

본 연구에서는 회분식 실험을 통해 각 이온이 Tobermolite의 인산염 제거효율에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았고 그에 따른 인산염 제거 특성을 비교했다. 칼슘용출실험은 Tobermolite는 증류수로 2회 정도 세척하여 미세분진을 제거한 뒤 건조기에서 2시간 가량 건조하여 실시하였다. 칼슘용출실험은 위의 건조시킨 Tobermolite를 증류수 1 L에 10 g, 20 g, 50 g을 넣어 Shaker로 80 ~ 100 rpm 으로 교반시켜 경과시간 30분마다 시료를 채취하여 Ca²⁺를 분석하였다.

Tobermolite의 영향인자 중 수중 이온의 영향을 알아보기 위한 측정항목은 pH, PO₄⁻, F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻이며, 각 이온의 농도를 측정하기 위해 DR 2700 분광광도계(Hach)를 이용하였다. 흡착컬럼 실험 방법은 유입수는 아래 쪽에서 위쪽으로 유입되는 상향류식을 선택하였으며, 접촉시간을 다르게 하기 위해 유입유량을 조절하여 공탑접촉시간(EBCT; Empty Bed Contact Time)를 30분에서 60분까지 다르게 조정하였다. 별도의 펌프를 연결하여 유출수를 1 Q에서 3 Q까지 재순환할 수 있는 밸브를 설치하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Tobermolite의 물성분석

Auto clave 양생에 있어서 생성되는 대표적인 인공물질인 Tobermolite는 Auto clave 양생중에 생성되는 수화물 중에서 강도발현에 가장 기여하는 물질로 알려져 있다. 시멘트에 대한 규석분말의 치환율이 30 ~ 40 % 일 때와 CaO와 SiO₂의 몰비 0.77 ~ 1.06 일 때 Tobermolite의 생성이 가장 많은 것으로 알고 있다. Tobermolite는 구조적으로 매우 안정된 광물질이므로 건축자재 단열재, 친환경적 재료로 많이 사용되고 있다.

본 연구에서 사용된 Tobermolite의 구조는 5CaO · 6SiO₂ · 5H₂O이고, 물리적인 성분으로는 비중 0.2 ~ 0.4, 흡수성은 자중의 1 ~ 2배, pH 8 ~ 9이며 유해성분인 Cd, Pb, Cr, As 등이 불검출되었다. Table 2은 Tobermolite의 물리화학적 성분을 나타내고 있다. 이중 CaO성분이 약 27 %가량 차지하고 있다.

Table 2. Physical and chemical composition of Tobermolite

chemical composition ratio						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	K ₂ O	CaO	MgO	R ₂ O ₃
55.5 %	4.18 %	1.08 %	0.52 %	26.89 %	1.44 %	5.35 %
physcial properties						
specific gravity	absorbent property		pH	size		
0,2 ~ 0,4	once - twice of self-load		8 ~ 9	2 ~ 5 mm		

체거름을 통해 크기를 3가지(4 ~ 4.75 mm, 3.36 ~ 4 mm, 2 ~ 3.36 mm) 정도로 나누어 밀도실험하였으며, 메스실린더에 각각의 입도에 따라 적당량을 넣은 후 부피와 무게를 측정하였다. 그 결과 평균 28.6 g 의 Tobermolite는 26

cm³의 부피를 나타내 이를 밀도로 환산하면 평균 약 1.09 g/cm³으로 나타났다.

Fig. 2는 Tobermolite 주입량에 따라 반응시간에 따라 용출된 칼슘이온의 변화는 나타낸 것이다. 짧은 반응시간에서 반응시간이 증가할수록 칼슘이온의 농도는 증가되는 경향을 나타내고 있으며 반응시간 약 6시간 정도에서 칼슘이온 약 40 ~ 50 mg/L 정도로 용출되는 것으로 나타났다. 이때 pH는 8 ~ 10을 유지되었으며 더 이상의 반응시간이 진행되더라도 칼슘이온이 평형상태에 도달하여 더 이상 칼슘이온이 용해되지 않은 것으로 사료된다. 또한 pH가 10까지 도달하면 apatite 생성이 용이하고 Tobermolite 표면에 미생물 생장이 어려워 미생물에 의한 공극폐쇄가 가능성이 낮으며, 일년 동안 컬럼을 이용시 폐수내의 인농도가 낮으므로 침전물에 의한 폐쇄 가능성을 무시할 수는 없지만 충전무게의 약 10 % 이내로 보고 있다.

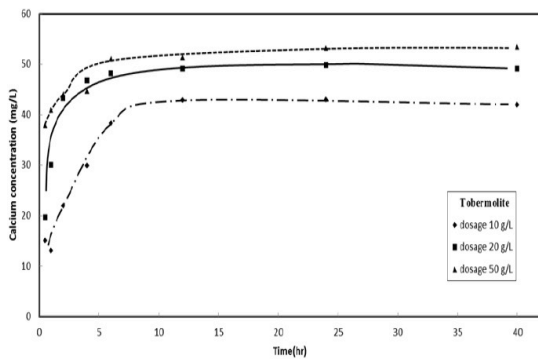


Fig. 2. Calcium leaching experiments according to the amount of Tobermolite

Fig. 3은 Tobermolite 50 g/L에서 반응시간에 따른 저농도 인산염의 제거효율을 그림으로 도시한 것이다. 반응시간이 6시간의 경우 초기 인산염 농도 3.8 mg/L에서 1.32 mg/L 감소되어 약 65% 정도의 비교적 낮은 제거효율을 나타내고 있으나, 반응시간이 12시간이 지난 후에는 0.48 mg/L 감소되어 약 87% 제거효율로 상승되었다. 한편 저농도 인산염에 따른 제거효율은 반응시간 초기에는 다소 차이가 있었지만 반

응시간 12시간 후에는 거의 대동소이하게 제거효율을 나타내고 있다.

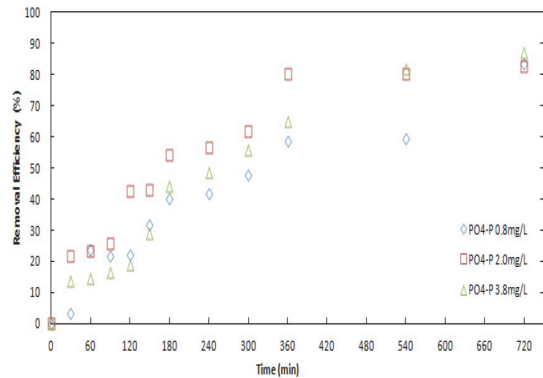


Fig. 3. Removal efficiency of phosphate by reaction time

3.2 다른 영양요소에 의한 인산염 제거효율 평가

(1) 온도의 영향

Fig. 4는 온도에 따른 Tobermolite의 인산염 처리정도를 나타내주고 있다. Tobermolite 200 g/L와 초기 인산염 농도 약 50 mg PO₄-P/L를 회분식 실험을 통하여 반응시켰을 때의 수온을 15 °C, 25 °C, 35 °C에 따른 처리정도를 보여주고 있다. 온도가 높을수록 제거효율은 높아지는 경향을 나타내고 있으나, 반응시간 60분 경과 후 25 °C와 35 °C의 제거효율이 각각 94%, 92%로 나타났으며 반응시간이 길어지면 온도차이에 의한 제거효율의 차이가 크지 않은 경향을 보이고 있다. 소뼈를 정석재로 주입한 경우(장훈과 강선

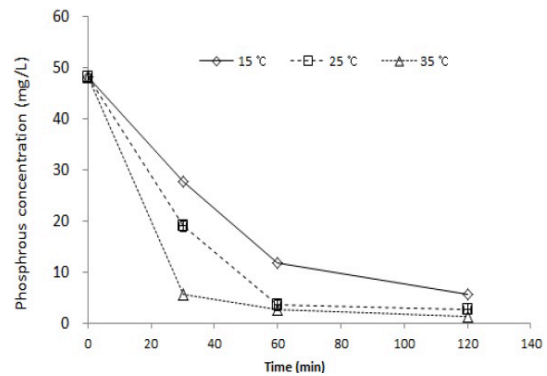


Fig. 4. Change of phosphate by temperature

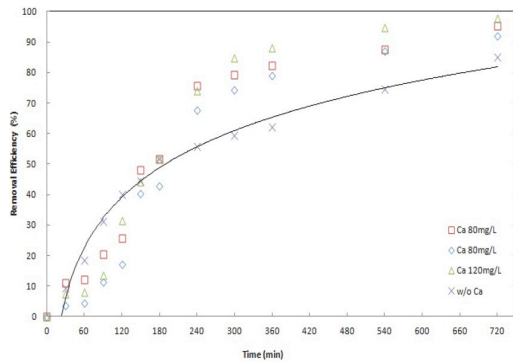
흥, 2001)에도 온도에 따른 인 제거효율이 증가하는 경향을 띠고 있으며, 본 연구도 35 ℃에서 30분 경과 후 약 90 % 제거효율을 보였고, 15 ℃에서 2시간 경과후 보다 빠르게 제거되었다. 본 연구의 온도변화에 따른 인 제거효율은 소 뼈의 경우와 유사한 결과를 보였으나, 평형시간은 동일한 온도에서 더 빠른 것으로 나타났다.

(2) 다른 이온에 의한 인산염 제거효율

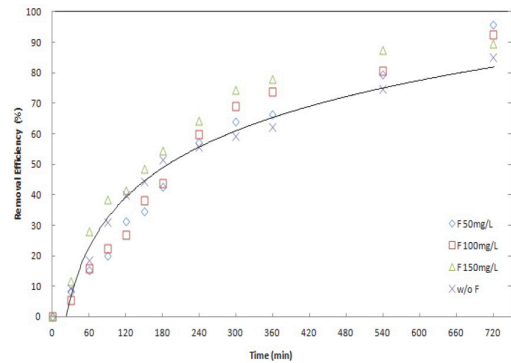
Fig. 5는 인산염 농도를 50 mg PO₄-P/L로 고정시킨 후 칼슘이온, 불소이온, 마그네슘이온, 중탄산염의 농도를 변화시켜 가며 인산염의 제거효율을 나타내고 있다. Fig. 5(a)는 칼슘이온을 주입하지 않았을 경우와 칼슘이온을 주입한 경우의 제거효율이 차이가 있음을 보여 주고 있었다. 반응시간이 약 200분 이상이 경과한 후 일정 농도이상의 칼슘이온이 수중에 있을 경우 인산염 제거효율이 향상되는 결과를 나타내

었다. 칼슘이온 120 mg/L 주입시 인산염 제거효율이 반응시간 5시간 부근에서 약 85 %, 12시간이 경과한 후에는 약 98 %로 거의 대부분 제거되었다. 이는 Tobermolite에 의한 Hydroxyapatite 생성과 더불어 수중 칼슘이온을 통해 Hydroxyapatite이 생성되는 것으로 판단된다.

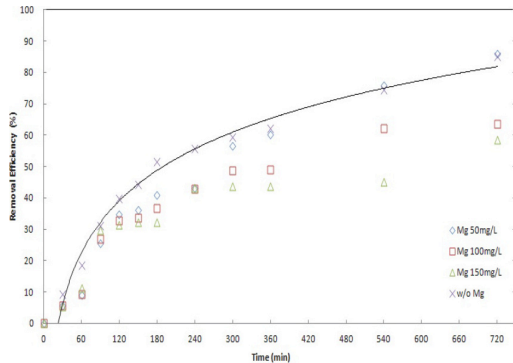
Fig. 5(b)에서 150 mg/L 불소이온을 주입한 경우를 제외한 나머지 농도에서 제거효율은 주입하지 않은 경우보다 작거나 대동소이 하였다. 그러나 전체 제거효율에서 나타나듯이 불소이온이 주입된 경우 반응시간이 약 200분 이상 경과한 후 제거효율이 전체적으로 상승하는 효과를 가져왔다. 따라서 일정 농도이상의 불소이온이 수중에 있을 경우 인제거효율이 향상되는 결과를 나타내었다. 불소이온 50 mg/L 주입시 반응시간 6시간에서 인산염 제거효율이 약 66 %, 반응시간 12시간 후에는 약 96 %까지 제거되었다. 이



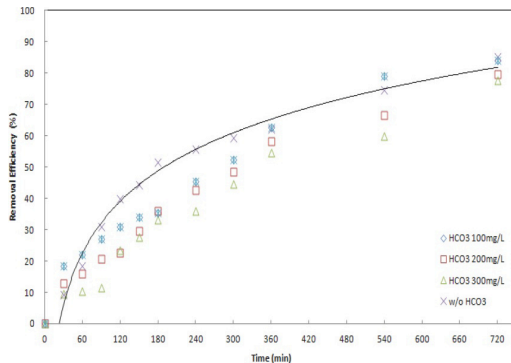
(a) The addition of calcium



(b) The addition of fluoride



(c) The addition of magnesium



(d) The addition of bicarbonate

Fig. 5. Removal efficiency of phosphate at different ion conditions

와같이 칼슘과 불소이온이 인산염제거에 양호한 영향을 주는 것은 불소가 없을 경우 Hydroxyapatite 형성에 의해 제거되며 불소 존재할 경우 더 안정성이 강한 물질인 Fluorapatite를 형성하며, Fluorapatite의 경우 Hydroxyapatite 보다 반응속도와 안정성이 높기 때문이다.

Fig. 5(c)에서 마그네슘이온이 없는 경우가 있는 경우에 비해 높은 제거효율을 나타낸 것으로 보아 마그네슘이온이 인산염 제거에 방해물질로 작용하는 것으로 나타났다. 마그네슘이온 150 mg/L를 주입시 인산염 제거효율은 반응시간 5시간 부근에서 약 40 % 정도로 나타났으며 반응시간이 12시간이 되어도 거의 제거효율이 변화가 없는 경향을 보이고 있다. 따라서 마그네슘이온이 150 mg/L 이상 대상폐수에서는 인산염 제거효율에 저해됨을 고려해야 할 것이다.

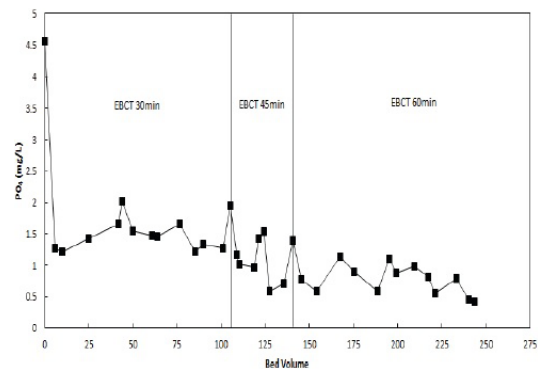
Fig. 5(d)에서 중탄산염의 경우 칼슘이온과 불소이온의 결과와 다른 결과를 나타내었다. 중탄산염의 농도가 높을수록 제거효율이 낮아지는 결과를 나타내었다. 중탄산염 100 mg/L 주입시 반응시간이 6시간 경과 후 약 52 %, 반응시간 12시간 경과 후 84 %의 제거효율을 나타냈다. 반응시간이 길수록 인산염 제거효율을 증가하는 경향이고 중탄산염이 증가할수록 인산염 제거효율은 감소되고 있다. 마그네슘과 중탄산염이 칼슘에 의한 Hydroxyapatite 형성하는데 방해하는 이온으로 다른 문헌에서도 언급하고 있다 (Brown, 1981)

다른 연구자들의 연구를 살펴보면 Zelteck (1974)은 마그네슘이온 1mM 증가할 때 인제거효율이 10² 배로 감소한다고 발표하였다. Brown (1978)과 Neuman and Mulryan(1976)도 Hydroapatite 와 Fluoroapatite 에 의한 침전이 마그네슘이온과 중탄산염이온에 의해 방해를 받는다고 하였다. Bachra 등(1968)과 Ferguson 등(1973)은 인이 존재하에 탄산칼슘의 자연적인 침전 방해를 일으키고, 반면에 중탄산칼슘과 apatite 결정화하는데 방해를 일으키게 된다고 하였다.

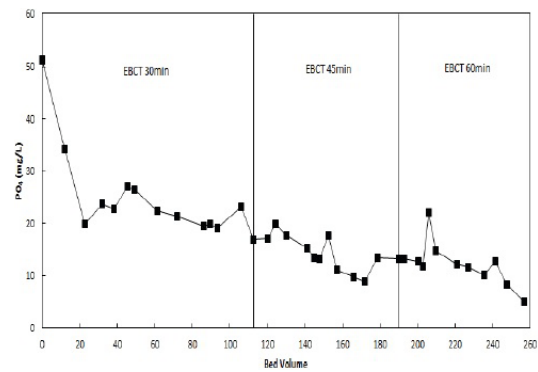
3.3 실패수를 이용한 컬럼실험

Fig. 6(a)는 저농도 인산염(PO₄-P 4.5 mg/L)의 컬럼실험에서 EBCT별 유출수의 인산염농도의 변화를 나타내고 있다. 재순환율을 고려하지 않고 순차적으로 앞부분에서 1 Q로부터 3Q 까지 자료를 혼합한 결과이다. 유입수는 폐수종말처리시설의 활성슬러지 공정을 거친 1차처리수를 이용하였다. EBCT 30분인 경우 최저 유출수의 인산염농도는 1.21 mg/L로 제거효율 73 %를 나타냈으며, EBCT 45분인 경우 최저 유출수의 인산염농도는 0.58 mg/L로 제거효율 87 %, EBCT 60분인 경우 최저 유출수의 인산염농도는 0.42 mg/L로 제거효율 91 %로 측정되었다.

본 실험결과에서 EBCT 60분의 경우에도 폐수종말처리시설(II 지역)의 방류수 수질기준인 0.3 mg/L에 도달하지 못하는 것으로 나타났는데 이는 유입수가 산업폐수로 생물학적 분해불



(a) 5 mg/L phosphate



(b) 50 mg/L phosphate

Fig. 6. Removal of phosphate at different EBCT and initial phosphate conditions

가능한 물질(NBDCOD, Non-biodegradable COD)이 어느 정도 포함되어 처리효율이 낮은 것으로 예상된다. Williams and Sallis(1979)에 의하면 유기물질이 존재하는 경우 apatite 형성에 방해받는 연구결과와 유사한 경향을 띠었다.

Fig. 6(b)은 고농도 인산염(PO_4-P 51.3 mg/L)의 컬럼실험에서 EBCT별 유출수의 인산염 농도의 변화를 나타내고 있다. 유입수는 동일한 폐수에 제일인산칼륨(KH_2PO_4)을 주입하여 약 50 mg/L까지 조정하였다. EBCT 30분인 경우 최저 유출수의 인산염농도는 19.2 mg/L로 제거효율 63%를 나타냈으며, EBCT 45분인 경우 최저 유출수의 인산염농도는 8.8 mg/L로 제거효율 83%, EBCT 60분인 경우 최저 유출수의 인산염농도는 5.0 mg/L로 제거효율 90%로 측정되었다.

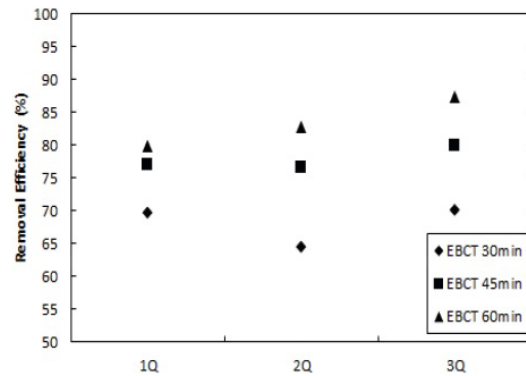
3.4 재순환율 증가에 따른 인산염 제거효율 비교

Fig. 7은 재순환율에 따른 인산염의 제거효율을 EBCT에 따라 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 7(a)은 저농도 인산염의 경우로 재순환율이 증가할수록 제거효율이 약간 증가하였으나 큰 차이는 보이지 않은 것으로 나타났다. EBCT 증가에 의한 제거효율은 상승되는 경향이긴, 재순환율의 증가에 따른 제거효율의 증가는 미미하게 나타났다. 결과적으로 유량을 증가시켜 여재의 접촉시간을 증가시켜도 여재에서 용출되는 칼슘이온이 수중의 인산염과 결합하는 양을 증가시키지 못하는 것으로 판단되며, 이를 통해 Tobermorlite의 칼슘용출에 한계가 있는 것으로 사료된다.

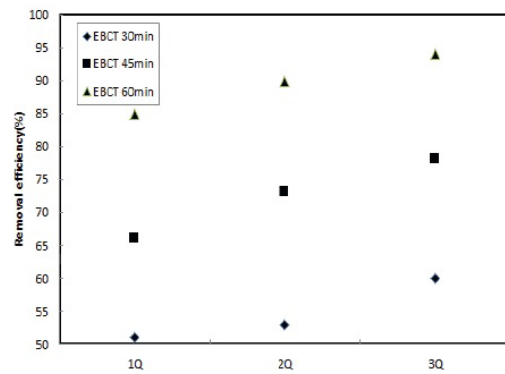
실패수에 대한 인 제거효율을 비교해 볼 때 EBCT 30분의 경우는 제거효율이 70%이하이고, EBCT 45분과 60분의 결과를 비교해 볼 때 제거효율의 차이는 60분이 45분보다 약간 높은 편이다. EBCT 45분과 EBCT 60분의 비교시 유출수의 농도 차이가 매우 적으므로 최적 EBCT는 45분으로 추천하며 재순환을 특별히 고려할

필요가 없을 것으로 판단된다. EBCT 45분에서 재순환율 3 Q의 경우 인산염 유출수의 농도는 0.59 ~ 1.54 mg/L정도까지 제거되었다(임봉수, 2012).

Fig. 7(b)는 고농도 인산염의 경우로 재순환율에 따른 인산염의 제거효율을 비교하여 나타낸 것이다. EBCT 45분의 경우 재순환율 1 Q에서 66%, 2 Q에서 73%, 3 Q에서 78%로 재순환율을 3배 추가시 약 12% 증가하였으며, EBCT 60분의 경우는 재순환율 1 Q에서 70%, 2 Q에서 77%, 3 Q에서 88%의 제거효율을 보여, 재순환율 3배 증가시 약 18%까지 증가하였다. EBCT 60분에서 재순환율이 3 Q인 경우에 인산염 유출수의 농도는 5 ~ 8.4 mg/L 정도까지 제거되는 경향을 띠고 있다(임봉수, 2012). 재순환율이 증가할수록 제거효율이 비교적 증가하였고 저농도와 비교시 비교적 높은 제거경향



(a) 5 mg/L phosphate



(b) 50 mg/L phosphate

Fig. 7. Removal efficiency of phosphate at different EBCT and recirculation rate

을 나타내었다. 이를 통해 고농도의 인산염을 포함한 하폐수를 Tobermolite 처리시 재순환율을 증가시킬 경우 제거효율을 늘릴 수 있다고 판단된다. 재순환율과 EBCT 접촉시간을 설계측면에서 비교시 EBCT 접촉시간이 증가하면 컬럼 반응조의 크기가 증가하게 되므로 오히려 재순환율을 증가시켜 인산염 제거효율을 증가시키면 대상 폐수가 Tobermolite 와 접촉할 수 있는 기회를 더 많이 갖으므로 유리하다고 본다.

4. 결론

- (1) Tobermolite의 물리화학적인 특성을 조사한 결과 주성분은 SiO_2 와 CaO 로 구성되어 있으며 그 중 Apatite형성을 위한 CaO 성분은 약 27 %를 차지하고 있었다. 밀도는 1.09 g/cm^3 , 비중은 0.2 ~ 0.4, pH는 수중에서 8 ~ 9정도이다. Tobermolite의 칼슘용출실험 결과 반응시간이 약 6시간 경과 후 약 40 ~ 50 mg/L의 칼슘이온이 용출되었으며 pH는 9 ~ 10정도로 유지되었다.
- (2) 온도에 의한 Tobermolite의 인산염 제거효율을 보면 온도가 높을수록 Apatite 형성이 촉진되며, 인산염이온의 제거에 영향을 미치는 타 이온의 관계는 칼슘이온과 불소이온은 인제거 증가에 양호한 영향을 주었으며, 중탄산염이온과 마그네슘이온은 인제거를 저하시키는 경향을 보였다.
- (3) 저농도(5 mg/L) 인산염을 포함한 실패수 컬럼실험 결과 EBCT 45분에서 인 제거효율이 77 %, EBCT 60분에서 제거효율이 80 %로 나타났으며 유출수의 농도차이가 각각 매우 적으므로 최적 EBCT는 45분으로 제안하며 재순환율을 특별히 고려할 필요가 없을 것으로 판단된다.
- (4) 고농도(50 mg/L)의 컬럼실험 결과 EBCT 45분에서 인 제거효율이 재순환율 1 Q에서 66 %, 2 Q에서 73 %, 3 Q에서 78 %

로 나타났으며, 재순환율을 3배 증가시 약 12 % 증가하였으며, EBCT 60분의 경우는 재순환율을 3배 증가시 약 18 % 증가하였다. 재순환율이 증가할수록 제거효율이 비교적 증가하였고 저농도와 비교시 비교적 높은 제거경향을 나타내었다.

사 사

본 연구는 대전녹색환경지원센터의 2012년도 연구개발사업 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Bachra, B.N., Trautz, O.R., and Simon, S.L. (1968) Precipitation of Calcium Carbonate and Phosphates, I. Spontaneous precipitation of calcium carbonates and phosphates under physiological conditions, *Arch. Biochem. Biophys.*, **103**, 124-138.
- Brown, J.L. (1978) Precipitation of Calcium Orthophosphate at Slightly Alkaline pH, Ph.D. Thesis. Univ. of Minnesota, University Microfilms, Ann Arbor, Mich.
- Brown, J.L. (1981) Calcium Phosphate Precipitation : Effects of Common and Foreign ions on Hydroxyapatite Crystal Growth, *Soil Science Society of America Journal*, **45**(3), 482- 486.
- Cha, W.S., Kwun, K.H., Choi, H.I., Lee, D.B., Kang, S.H., Kim, H.S. (2003) A Study on Phosphorus Removal of Loess Ball, *Journal Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(6), pp. 764-768.
- de-Bashan, L.E. and Bashan, Y. (2004) Recent Advances in Removing Phosphorous from Wastewater and its Future Use as Fertilizer(1997-2003), *Water Research*, **38**(9), 4222- 4246.
- Donnert, D., Berg, U. Weidler, P.G., Song, Y.H., Salecker, M., Kusche, I., Bumiller, W., Friedrich, F. (2002) Phosphorus Removal and Recovery from Waste Water by Crystallisation, *Geo-und Wassertechnologie*.

- Ferguson, J.F., Jenkins, and J. Eastman. (1973) Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH values, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **45**(4), 620-631.
- Jang, H. Kang, S.H. (2001) A Study on Using Cow Bone as a Seed Material in Calcium Phosphate Crystallization, *Journal of Korea Society on Water Quality*, **17**(4), pp. 517-524.
- Kim, E.N., Yim, S.B., Jung, H.C., Lee, E.J., Choi, J.K. (2005) Recovery of High Concentrated Phosphates using Powered Converter Slag in Completely Mixed Phosphorus Crystallization Reactor, *Journal of Korea Society on Water Quality*, **21**(1), pp. 59-65.
- Kim, J.S. (1998) Phosphorus Removal by Crystallization Method Using Oyster Shell as a Seed Material, Master Thesis, University of Seoul.
- Kim, M.K., Park, J.H., Lee, K.H., Joo, H.J. (2009) Phosphorus Removal from Wastewater by CaCO_3 Media, *Journal of Korea Society on Water Quality*, **25**(4), pp. 515-521.
- Lee, K.Y. Lee, B.C., Lee, S.Y., Choi, Y.S., Park, K.Y. (2005) Phosphate Removal by Zirconium Sulfate of Mesoporus Structure, Proceeding of Korean Society of Civil Engineers Conference, **10**, pp. 368-371.
- Lee, S.H., Jang, J.H. (2004) Preliminary Study on the Development of Phosphorus Removal Process by Converter and Furnace Slags, *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, **18**(2), 137-144.
- Lim, B.S. (2012) Development of Phosphorus Removal Technology using a Tobermorite Crystallization, Dajeon Green Environment Center, pp. 64-72.
- Neuman, W.F., and Mulryan, B.J. (1976) Synthetic Hydroxyapatite Crystals. III. The carbonate system, *Calcif. Tissue Res.*, **1**, 94-104.
- Song, Y.H., Donnert, D., Berg, U., Weidler, P.G., Nürsch, R. (2007) Seed Selections for Crystallization of Calcium Phosphate for Phosphorus Recovery, *Journal of Environmental Sciences China*, **19**(5), 591-595.
- Williams, G. and Sallis, J.D. (1979) Structure-Activity Relationship of Inhibitors of Hydroxyapatite Formation, *Biochem J.*, **184**(1), 181-184.
- Zoltech, J., Jr. (1974) Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **46**(11), 2498-2520.