Special Issue

02

하천수 및 하수처리장 방류수의 인 제거기술

김 원 재

한국건설기술연구원 환경 · 플랜트연구소 연구위원

wjkim1@kict.re.kr

1. 서론

기후변화 등에 따른 수온의 상승으로 인해 하천 및 호소에서 발생하는 조류의 농도는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 4대강 살리기사업 등의 하천사업으로 인한 수심, 체류시간의 증가 및 유속 감소 등 하천환경의 변화로 인해 일부 수질항목의 저하 및 정체수역에서 부유성 조류가 급격히 증가하는 등 녹조발생의 잠재적 가능성이 높아지고 있다. 또한 조류의 대량 발생으로 인하여 수돗물의 맛 · 냄새 유발, 정수과정에서 남조류 독소 생성으로 인한 건강상 피해 등이 우려되고 있으며, 금강 및 낙동강수계 등 보 주변에서 어류 집단폐사 사건이 빈발함에 따라 이에 대한 정책적 대응을 요구받고 있다. 하천과 호소의 수질개선 및 조류발생을 방지하기 위해서는 유입되는 오염원의 저감 및 차단 대책이 필수적이다.

환경부에서는 2012년 1월 1일부터 공공하수처리장의 방류수 수질기준을 개정하여 하천 및 호소로 유입되는 질소와 인 등 영양염류의 농도에 대한 법적 규제를 강화하는 한편 이를 제거하기 위한 고도처리공정을 도입하고 있다. 부영양화의 발생원인 중 하나인 인의 배출현황을 살펴보면 점오염원으로 약 41%가 배출되고 비점오염원으로 59%가 배출되고 있다. 특히 점오염원 중에서 생활계에서 배출되는 인의 배출 부하량이 점오염원 전체의 61%에 해당하는 것으로 보고되고 있다. 김범철 등(2007)을 포함한 여러 연구에서 부영양화 방지를 위한 수중의 총인(T-P)의 농도를 0.02~0.035 mg/L 범위로 제시한 바 있다.

또한, 2012년부터 강화된 하수처리장 방류수의 수질기준이 강화됨에 따라 겨울철에도 1일 하수처리용량 500 m^3 이상인 Ⅰ~Ⅲ지역의 방류수는 총인 0.2~0.5 mg/L 이하로 배출하여야 한다. 총인의 방류수 수질기준을 만족시키기 위하여 우리나라에서는 일반적으로 물리 · 화학적 처리공정을 통하여 인을 제거하고 있다. 물리 · 화학적 인 처리방법은 응집제로 알루미늄염, 철염 및 석회 등을 사용하여 수중의 인을 응집 · 침전(경우에 따라서는 부상 또는 여과)시켜 제거하는 방법이다. 응집제는 인의 제거효과가 확실한 장점은 있으나, 슬러지 발생량이 많아지고 인의 회수가 불가능하다는 단점이 있다.

환경부에서는 하천수 또는 하수처리시설 방류수 중에 포함되어 있는 인을 제거 및 회수, 재활용하기 위하여 정석(결정화) 공정을 개발할 필요가 있다고

지적한 바 있다[1]. 이를 위한 인 제거 · 회수를 위한 신소재와 공법의 개발이 필수적이다. 인 제거 · 회수 소재는 칼슘이온의 공급, pH 조정, 정석재 및 여과재로서의 기능을 동시에 담보하여야 하고, 이를 활용한 공정은 설계 · 시공이 간단하고, 운전 및 유지관리가 용이하고, 경제성이 높고, 인의 제거율과 회수율이 우수한 장점을 갖추어야 한다.

2. 국내 · 외 연구개발 현황

인을 제거하는데 활용되는 생물학적 기술로 A2O 공정 등이 많이 활용되고 있으나 활성슬러지 미생물의 인 섭취율이 낮아 하수처리장 방류수의 총인 농도를 1.0 mg/L 이하로 유지하기에도 처리효율이 충분치 않은 단점이 있다.

수중의 인을 제거하는 가장 일반적인 방법은 인산염의 형태로 존재하는 인을 응집시켜 처리하는 것이다. 1950년대부터 사용되기 시작한 화학적 처리방법은 알루미늄, 철, 지르코늄, 칼슘 및 마그네슘과 같은 금속산화물을 사용하여 수중의 인산을 응집 · 침전시켜 제거하는 것이 중심을 이룬다. 알루미늄계 응집제는 인산염인에 대한 강한 응집능을 갖기 때문에 인산염인과 반응 즉시 침전물을 형성하지만 폐수 중에 포함되어 있는 유기물의 종류와 양에 따라 응집능이 영향을 받는다. 경제적인 응집 · 침전공정을 개발하기 위해 타 산업에서 발생하는 부산물인 제강슬래그 등을 활용하는 연구도 진행되고 있다. 칼슘 산화물에 의해서 인산염인은 칼슘하이드록시아파타이트(Calcium hydroxyapatite)의 형태로 응집 · 침전되며 비용이 적게 들고 다루기 쉬운 특징이 있다.

수중의 인을 회수하기 위한 정석(결정화, Crystallization) 기술은 슬러지의 발생량이 적고 상대적으로 인 회수량이 많아 재활용 측면에서의 경제성을 충족시킬 수 있는 기술로 평가되고 있다. 인의 회수에 필요한 정석재는 여러 가지 불순물이 존재하는 조건에서도 인을 결정화할 수 있어야 하며, 재사용 시에도 효율이 유지되어야 하는 등 여러 조건을 만족해야 한다. 이러한 조건에 적합한 정석재를 개발하기 위하여 다양한 소재를 활용한 연구개발이 진행되고 있다. 독일에서는 방해석(calcite)을 정석재로 사용하여 탄산이온의 방해 작용을 큰 폭으로 감소시킴으로써 탈탄산공정을 생략한 정석공정을 도입하여 성공적으로 운영한 결과가 보고되고 있다.[2)3)] 일본에서는 하수처리장 방류수에 마그네슘을 첨가하여 pH를 조정함으로 인산마그네슘암모니아의 결정체로 인을 회수하여 비료로 사용하는 기술과 칼슘염을 첨가하여 정석법에 의해 인을 결정화시켜 회수하는 기술 등이 시도되고 있다.

3. 인 제거기술 개요

3.1 응집침전법에 의한 인 제거공정[4)5)]

여러 수처리공정 또는 오염된 하천, 호소, 저수지 등 다양한 농도 범위의 인을 함유하고 있는 미처리수를 대상으로 인을 제거하는 기존의 공법으로는 화

1) 환경부 (2012), 인 처리시설 처리효율 개선방안 연구.
2) Donnert, D., Salecker M. (1999), "Elimination of phosphorus from waste water by crystallization", Environmental Technology, 20(7) pp. 735–742.
3) Song, Y., Weidler, P. G., Berg, U., N?esch, R., Donnert, D. (2006), "Calcite–seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery", Chemosphere, 63, pp. 236–243.
4) 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석 (2001), 최신 환경화학, 동화기술교역.
5) 최의소 (1999), 상하수도공학, 청문각.

학적 응집침전법이 일반적이다. 응집침전공정을 이용하면 경제적으로 90~95%의 인을 제거할 수 있는 장점이 있으나, 슬러지 발생량이 많고, 발생한 슬러지는 탈수처리를 거쳐 건조, 퇴비화, 소각, 자원화 및 매립 등 별도의 처분이 필요하여 이 과정에서 많은 비용이 발생하며, 슬러지에 함유된 인을 회수하지 못한 채 함께 처분해야 하는 단점이 있다. 인의 제거에 사용되는 약품으로는 Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al^{3+} 및 Ca^{2+} 등이 있다.

3.2 정석법(결정화법)의 특징 및 과제

정석법은 pH 8 ~ 10 및 칼슘이온이 존재하는 조건에서 아파타이트의 석출 속도를 높인 인 제거방법으로 정석탈인법 또는 접촉탈인법이라고도 한다. 용해성 인산염인은 칼슘이온과 수산화이온이 공존하는 조건에서 정석재와 접촉하여 아파타이트의 형태로 정석재 표면에 석출됨으로써 제거된다. 이때 정석재는 용해성 인산염인, 칼슘이온 및 수산화이온으로부터 아파타이트의 생성 및 석출 속도를 높이는 촉매로서 작용한다. 이 과정에서 생성되는 아파타이트는 결정의 표면에서 연속적으로 석출되기 때문에 슬러지의 발생이 거의 없다는 특징을 갖는다[6].

정석법은 인 자원의 회수라는 관점으로부터도 우수한 기술이라고 할 수 있다. 기존 정석법에 의한 처리프로세스의 기본적인 흐름은 아래의 그림 1과 같다. 전처리인 탈탄산공정에서는 유입수에 황산을 첨가하여 pH 4.5 정도까지 저하시켜 폭기함으로써 함유되어 있는 탄산물질을 유리탄산의 형태로 스트리핑하여 제거한다. 이후, 소석회를 첨가하여 결정화에 필요한 pH와 칼슘이온 농도로 조정하고, 여과공정을 거친 다음 정석반응조에서 인을 제거한다. 유출수의 pH는 방류수 수질기준인 8.6 이상인 경우에 조정을 검토할 필요가 있다[7]. 탈탄산공정은 소석회의 첨가량을 감소시킴과 동시에 탄산칼슘이 정석재의 표면에 석출 · 피복됨으로써 인의 제거성능이 저

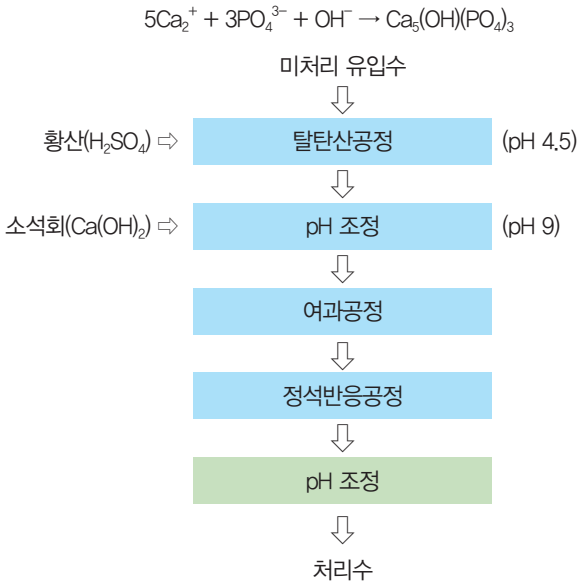


그림 1. 기존 정석법에 의한 인 제거공정의 기본 구성

6) 정호찬 (2003), 정석탈인반응조에서 분말전로슬래그를 이용한 고농도인의 회수, 홍익대학교 석사학위논문.
7) 小島 利広 (2004), 하수처리에 있어서 정석법을 이용한 인 회수 기술의 개발, 佐賀대학대학원 박사학위논문.

하되는 것을 방지하기 위한 공정이다. 여과공정 또한 탄산칼슘이 정석재 표면에 부착하여 석출가능면적을 피복하는 것을 방지하기 위한 목적으로 실시한다. 한편 탈탄산공정은 정석재의 인 제거성능의 저하를 방지하기 위하여 도입되었음에도 불구하고, 정석법이 갖는 약품첨가량이 적다는 장점을 상쇄하고 공정의 구성 및 운영을 복잡하게 하는 단점을 갖는다. 정석법의 인 제거 원리는 인산이온이 칼슘이온과 난용해성의 염인 아파타이트를 생성하는 아래의 반응에 기초한다[8].

정석법에서는 해당 조건에 부합하는 정석재의 개발이 필수적이다. 기존 연구들을 통하여 정석재로 알려져 있는 물질로는 인광석, 골탄, 전로슬래그, 활성알루미나, 방해석 및 조노트라이트(xonotlite) 등이 있으며, 가장 일반적으로는 인광석이 사용되고 있다[9)10)11)12)13)14)15)]. 독일에서는 방해석(calcite)을 정석재로 사용하여 탄산이온의 방해 작용을 큰 폭으로 감소시킴으로써 탈탄산공정을 생략한 정석공정을 도입하여 성공적으로 운영한 결과도 보고되고 있다 16)17). 특히, 정석법을 인 제거기술로서 뿐만 아니라 인 회수기술로서도 병용하기 위해서는 회수물질의 재이용을 고려해야 한다. 이를 위해 정석재는 회수물의 재이용을 저해하지 않아야 하고, 녹지 및 농지에서 사용할 수 있는 수준으로 유해중금속의 함유율 또한 낮아야 한다.

3.3 All-in-one 결정여과공법을 위한 신소재 및 신공정 개발의 필요성

기존의 정석법은 별도의 전처리공정을 통하여 알칼리도를 저감하고, 칼슘이온을 첨가하고, pH를 조정해야 하고, 전처리된 유입수를 대상으로 후속의 본 공정에서 정석재와의 접촉을 실시해야 하는 등 공정 구성의 복잡함에 따른 설계 · 시공, 운전 및 유지관리 상의 어려움이 있다.

따라서, 칼슘이온의 공급, pH 조정, 정석재 및 여과재의 기능을 한꺼번에 제공하는 인 제거 · 회수 all-in-one 신소재를 개발하고자 하였다. 또한 이 소재를 활용한 결정여과공정을 실용화함으로써, 하천수 및 하수처리장 방류수 중의 인을 총인(T-P) 기준 0.2 mg/L 이하로 안정적으로 유지함과 동시에 제거된 인을 자원으로 회수 · 재활용할 수 있는 신공

8) 한국상하수도협회 (2011), 하수도 시설기준.

9) Bellier, N., Chazarenc, F., Comeau, Y. (2006), "Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite", Water Research, 40, pp. 2965–2971.

10) Jang, H., Kang, S. (2002), "Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization", Water Research, 36, pp. 1324–1330.

11) Kim, E., Lee, D., Hwang, H., Yim, S. (2006), "Recovery of phosphates from wastewater using converter slag: kinetics analysis of a completely mixed phosphorus crystallization process", Chemosphere, 63, pp 192–201.

12) Kang, S., Lee, B. (2012), "Removal of phosphorus in wastewater by Ca-impregnated activated alumina", Environ. Eng. Res., 17(4), pp. 197–203.

13) Song, Y., Donnert, D., Berg, U., Weidler, P. G., N?esch, R. (2007), "Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery", J. of Environmental Sciences, 19, pp. 591–595.

14) Chen, X., Kong, H., Wu, D., Wang X., Lin, Y. (2009), "Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal", J. of Environmental Sciences, 21, pp. 575–580.

15) Moriyama, K., Kojima, T., Minawa, Y., Matsumoto, S., Nakamachi, K. (2001), "Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate", Environmental Technology, 22, pp. 1245–1252.

16) Donnert, D., Salecker M. (1999), "Elimination of phosphorus from waste water by crystallization", Environmental Technology, 20(7) pp. 735–742.

17) Song, Y., Weidler, P. G., Berg, U., N?esch, R., Donnert, D. (2006), "Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery", Chemosphere, 63, pp. 236–243.

정을 개발하고자 하였다. 특히, 이 신소재는 응집/결정화/여과 기능을 동시에 수행하고, 인 제거 시 필요한 칼슘이온과 수산화이온이 소재의 내부로부터 지속적으로 용출되어 공급되기 때문에 이들 이온을 별도로 공급하지 않고도 장기간에 걸쳐 안정적인 인 제거가 가능한 장점이 있다. 또한, 이 신소재는 천연의 석회석 성분을 주원료로 하고 있기 때문에 사용 후 회수하여 표면에 석출된 아파타이트를 녹지 및 농지에서 재이용하고자 할 때에도 중금속의 용출과 같은 문제를 일으키지 않는 장점이 있다.

인 제거 · 회수를 위한 all-in-one 결정여과공정의 구성은 아래의 그림 2과 같다. 주요 공정은 결정여과공정 단독으로 구성되고, 필요에 따라 유입수의 칼슘이온농도 및 pH를 보조적으로 조정하기 위한 전처리공정과 유출수의 pH를 방류수 수질기준 수준으로 조정하기 위한 pH 조정공정을 둘 수 있다. pH 조정조에서는 염산(HCl) 또는 이산화탄소(CO_2)를 사용하여 pH 8.6 이하를 만족하도록 제어된다.

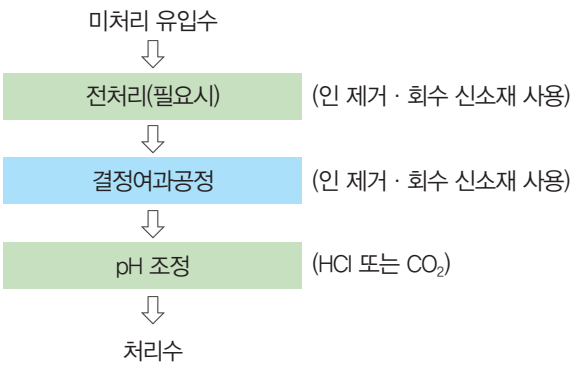


그림 2. 인 제거 · 회수 all-in-one 결정여과공정의 구성

3.4 인 제거 · 회수 all-in-one 신소재의 물리화학적 특성

BET를 이용하여 신소재의 비표면적 및 공극의 입경을 분석한 결과, 단위 g당 2.7 m^2의 큰 표면적과 3.5 nm의 공극 평균입경을 갖는 것으로 나타났다. 진밀도와 겉보기밀도를 비교한 결과, 각각 2.85, 0.88 g/cm^3로 나타났다. 특히 1 이하의 낮은 겉보기밀도로부터 제조된 신소재가 다공성 경량질 여재임이 확인되었다.

주사전자현미경(SEM) 촬영 결과, 신소재의 표면은 거칠고, 크고 작은 공극이 심층부까지 무수히 형성되어 있는 다공체인 것이 확인되었다. X-선 회절분석기(XRD) 분석결과, 인산염인(PO_4-P)을 제거하는 산화칼슘(CaO) 성분이 다량 검출되었으며, 산화칼슘 외에도 미립자 소결반응을 위한 SiO_2, $Ca_2Al_2SiO_7$ 성분도 다량 검출되었다. X선 형광분석기(XRF)의 분석결과, 산화칼슘(CaO) 및 산화규소(SiO_2)의 질량분율이 30% 이상으로 측정되었고, 산화알루미늄(Al_2O_3)도 존재하는 것으로 나타났다.

표 1. 신소재의 물리적 특성

구분	비표면적 (m^2/g)	평균공극입경 (nm)	진밀도 (g/cm^3)	겉보기밀도 (g/cm^3)
분석치	2.66	3.47	2.85	0.88

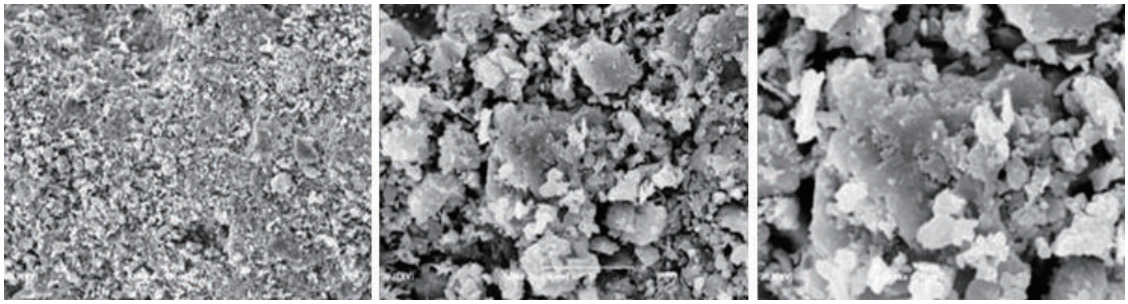


그림 3. 신소재 SEM (×1000, ×5000, ×10000) 결과

4. All-in-one 결정여과공정의 설계 · 운전인자 도출

4.1 인 제거 · 회수 칼럼테스트 결과

인 제거 · 회수능을 확인하기 위하여, T-P 1.5 mg/L, PO_4-P 1.1 mg/L 조건의 원수를 신소재를 2.8 m 충전한 칼럼을 대상으로 선속도 2.5 m/hr의 조건으로 상향류 여과하였다. pH는 충전고 0.8 m 이하의 범위에서 증가속도가 빨랐으며, 최대 10 전후로 상승하였다. 원수의 T-P는 충전고 2.0 m에서 0.42 mg/L, 최종유출수에서 0.09 mg/L가 검출되었다. 원수의 PO4-P는 충전고 2.0 m부터 0.5 mg/L 이하에 도달하였으며, 최종유출수에서는 0.05 mg/L가 검출되었다.

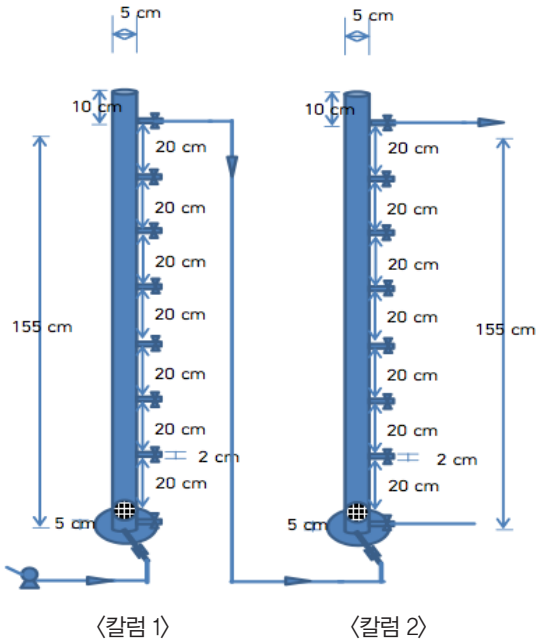
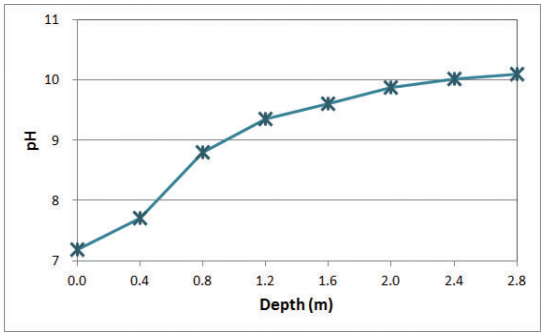
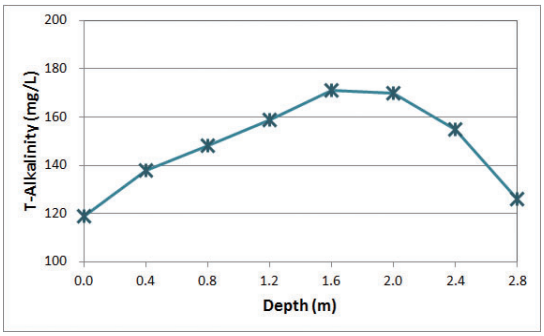


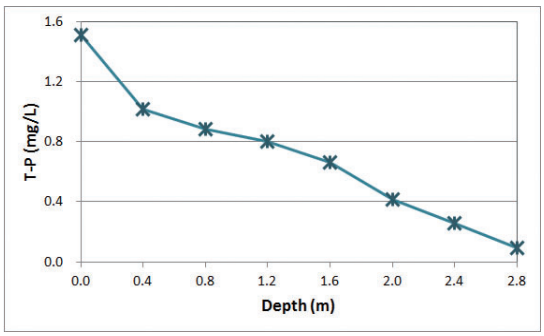
그림 4. 인 제거 · 회수 칼럼실험장치: 상향류식 직렬 2단여과(충전고 2.8 m)



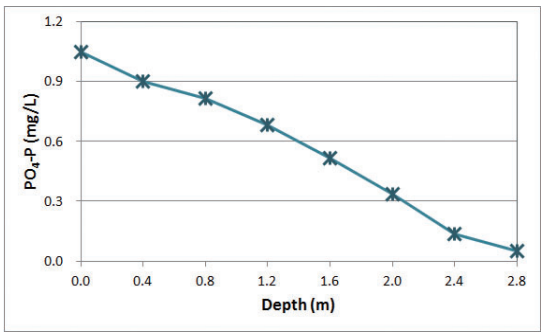
〈pH〉



〈pH〉〈알칼리도〉



〈T-P〉



〈PO4-P〉

그림 5. 충전고에 따른 수질항목의 변화

4.2 All-in-one 결정여과공정의 설계 · 운전인자 및 Prototype

기초 연구를 통하여 도출한 인 제거 · 회수 all-in-one 결정여과공정의 설계 및 운전인자는 다음의 표 2와 같고, 그 prototype은 그림 6과 같다.

표 2. 인 제거 · 회수 all-in-one 결정여과공정의 설계 · 운전인자(안)

단위공정	설계 · 운전인자	도출값(안)
전처리조 (필요에 따라 도입)	유입수질	T-P 0.5 ~ 2.0 mg/L
	체류시간	20분
	전처리 소재	인 제거 · 회수 신소재
결정여과조	여재의 종류	인 제거 · 회수 신소재
	여재의 크기	5 ~ 10 mm
	여과방식	상향류
	여과선속도	2 ~ 5 m/hr
	여재 충전고	2.0 ~ 3.5 m
	역세척	air lifting 방식
pH 조정조 (필요에 따라 도입)	pH 조절약품	HCl 또는 CO2
	목표 pH	8.6 이하
	체류시간	5분

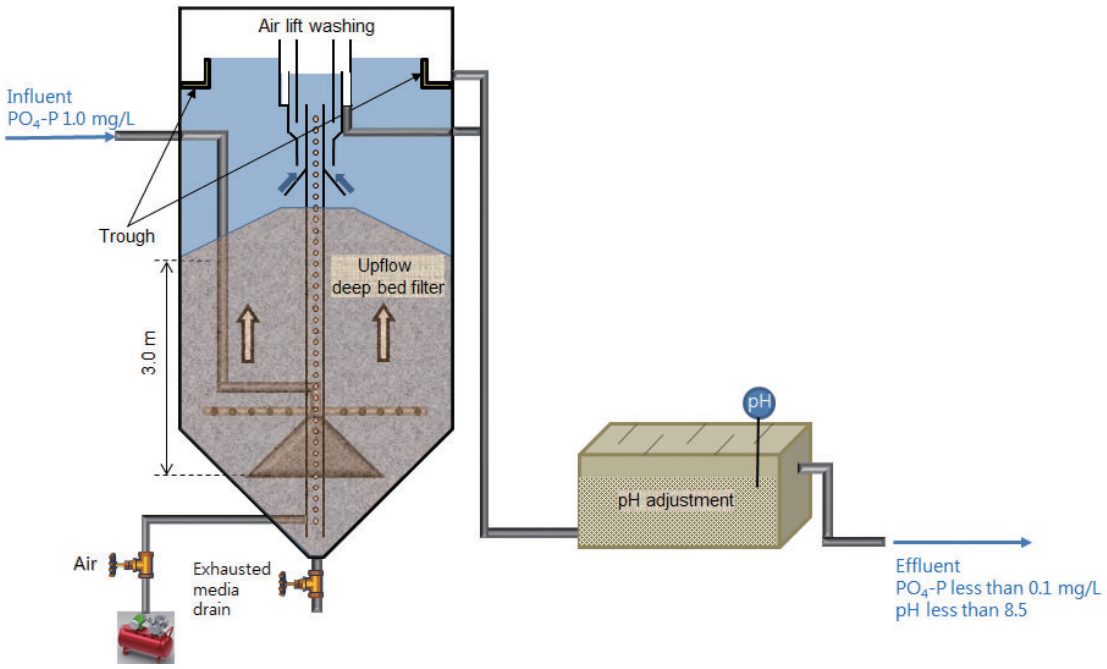


그림 6. 인 제거 · 회수 all-in-one 결정여과공정의 prototype(안)

5. 맺음말

본고에서는 하천 및 호소의 수질개선과 조류발생 방지, 자원으로서의 인 회수를 위하여 우리나라 실정에 부합하는 보다 효율적이고 경제적인 all-in-one 결정여과공법을 소개하였다. 하수처리장 방류수를 대상으로 한 prototype(안)를 제시하였으나, 동일한 설계 · 운전인자를 확대하여 적용함으로써 오염이 심한 도시하천의 인 제거 등에도 활용이 가능할 것으로 기대된다. 향후 Pilot Plant 및 실증플랜트의 운전결과를 바탕으로 본 기술의 실용화를 도모하고자 한다.