



석회계 입상알칼리재의 용출특성과 이를 이용한 인 결정화공정의 적용성

Elution characteristics of lime-based granular alkaline material and applicability of phosphorus crystallization processes

장향연¹·박나리¹·장여주²·안광호³·임현만³·김원재^{3*}

Hyang-Youn Chang¹·Na-Ri Park¹·Yeo-Ju Jang²·Kwang-Ho Ahn³·Hyun-Man Lim³·Weon-Jae Kim^{3*}

¹과학기술연합대학원대학교, ²에덴녹화산업(주), ³한국건설기술연구원

¹University of Science & Technology, ²E.D.R Landscaping Industry Co., LTD.

³Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

ABSTRACT

One of the major sources causing eutrophication and algal blooms of lakes or streams is phosphorus which comes from point and nonpoint pollution sources. HAP (hydroxyapatite) crystallization using granular alkaline materials can achieve the decrease of phosphorus load from wastewater treatment plants and nonpoint pollution control facilities. In order to induce HAP crystal formation, continuous supply of calcium and hydroxyl ions is required. In this research, considering HAP crystallization, several types of lime-based granular alkaline materials were prepared, and the elution characteristics of calcium and hydroxyl ions of each were analyzed. Also, column tests were performed to verify phosphorus removal efficiencies of granular alkaline materials. Material_1 (gypsum+cement mixed material) achieved the highest pH values in the column tests consistently, also, Material_2 (gypsum+slag mixed material) and Material_3 (calcined limestone material) achieved over pH 9.0 for 240 hours (10 days) and proved the efficiencies of long-term ion supplier for HAP crystallization. In the column tests using Material_3, considerable pH increase and phosphorus removal were carried out according to each linear velocity and filtration depth. T-P removal efficiencies were 87.0, 84.0, 68.0% and those of PO₄-P 100.0, 97.0, 80.0% for linear velocity of 1.0, 2.5, 5.0 m/hr respectively. Based on the column test results, the applicability of phosphorus removal processes for small-scale wastewater treatment plants and nonpoint pollution control facilities was found out.

Key words: Hydroxyapatite, Phosphorus crystallization, Phosphorus removal, Lime-based granular alkaline material

주제어: 하이드록시아파타이트(HAP), 인 결정화, 인 제거, 석회계 입상알칼리재

1. 서 론

호소나 하천에서 조류발생의 원인은 하수처리장 방류수 또는 농경지 등으로부터 유출되는 인(Phosphorus) 및 질소(Nitrogen)에 의한 부영양화이다. 정수공정에 영향을 끼치는 독소 및 맛·냄새 물질의 원인으로 알려진 남조류

의 과다성장은 질소보다 인에 주로 기인하며, 유입량이 많고 유입경로 또한 다양한 질소보다 인을 제어하는 것이 부영양화를 관리하는 데 용이한 것으로 알려져 있다 (Clair et al., 2003; Haran, 1990). 공공수역에서 부영양화 및 녹조의 효과적인 방지를 위해서는 부하량이 큰 점오염원 및 비점오염원의 통합적인 관리가 필수적이다. 점오염원의 인 부하량 중 가장 큰 비율을 차지하는 하수처리장 방류수와 비점오염원 인 부하의 대부분을 담당하는

Received 14 November 2017, revised 30 November 2017, accepted 1 December 2017

*Corresponding author: Weon-Jae Kim (E-mail: wjkim1@kict.re.kr)

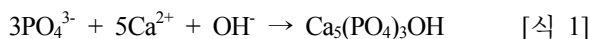
pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

초기 강우유출수의 관리를 통해 수계로 유입되는 인 부하량의 효율적인 저감이 가능할 것이다.

인 제거를 위한 물리화학적 수처리 방법으로 알루미늄염 및 철염 등을 사용한 응집기반공정(응집 + 침전 또는 부상분리 또는 여과)이 광범위하게 사용된다. 하지만 높은 인 제거효율을 달성하기 위하여 응집제를 고농도로 사용함으로써 슬러지 또한 과량으로 생성되는 문제점이 있다. 또한, 적정한 응집제 주입량을 제어하는데 어려움이 있고, 기계적 교반 및 슬러지 처리가 필요하기 때문에 소규모 하수처리시설 또는 비점오염 저감시설에는 적용이 곤란하다. 한편, 부영양화와 조류성장은 용존성인($\text{PO}_4\text{-P}$)의 부하에 크게 의존하는데(Reynolds and Davies, 1974), 종래의 비점오염 저감시설은 부유물질(SS)의 제거효율을 달성하는데 초점을 맞추고 있어 입자성인은 상대적으로 높은 수준으로 제거가능하나 용존성인의 제거효율은 높지 않은 것으로 보고되고 있다. 따라서, 강우유출수에서 기인하는 오염부하의 저감을 위해서는 기존 부유물질의 제거기능과 더불어 용존성인의 제거기능이 보완된 공법 및 소재 개발이 필수적이다.

입상알칼리재를 결정재로 활용하는 결정화공법(정석탈인법, 점축탈인법)은 안정적인 인 제거효율을 기대할 수 있으며, 응집기반공정보다 슬러지 발생량이 현저히 적고, 비점오염 저감시설에 적용할 때에도 별도의 기계장치 없이 소재의 충전 및 단순여과를 통해 높은 인 부하량 저감을 이끌어 낼 수 있는 장점이 있다(Joko, 1984; Zoltek, 1974). 결정화공법은 용해성 인산이온이 칼슘이온(Ca^{2+})과 수산화이온(OH^-)이 공존하는 계에서 결정재와 접촉하여 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HAP)의 형태로 결정재 표면에 석출되도록 하는 인 제거 공법이다.

HAP의 생성반응은



$$dC/dt = -ksC^2 \quad [\text{식 } 2]$$

(C: phosphate concentration, t: reaction time, k: rate constant of HAP crystal growth, s: some function of the number of growth sites available for deposition of HAP on a seed)

을 따른다. 식 1과 식 2에서 나타낸 바와 같이 결정화

공법에서 HAP 결정의 성장은 인산이온(PO_4^{3-}) 농도, 칼슘이온(Ca^{2+}) 농도, 수산화이온(OH^-) 농도, 반응시간 및 결정재의 성상과 관련이 있다. 결정재는 HAP의 생성 및 석출 속도를 높이는 촉매로서 거동하며, 선행연구에서는 인광석, 골탄, 전로슬래그, 조노트라이트 등이 제안되어 왔다(Berg et al., 2006; Chen et al., 2009; Jang and Kang, 2002; Kim et al., 2006). 유럽에서는 석회석(Calcite, CaCO_3)을 결정재로 하여 수년간 교체 없이 안정적인 인 제거가 달성가능하다는 사실이 실증된 바 있다(Donnert and Salecker, 1999). 국내에서는 미분말 및 입상의 전로슬래그(Granular converter slag)를 여재 및 결정재로 사용하여 하수처리수의 고농도의 인 제거 가능성이 시사된 바 있다(Jung, 2004; Kim et al., 2005; Park, 2006). 저농도의 인을 처리하는 데에 있어서도 결정재를 여재로 활용하여 상당한 처리효율(0.3 mg/L 이하)을 나타냈지만 I 지역 방류수 수질기준인 T-P 0.2 mg/L 이하를 안정적으로 달성하지는 못하고 있는 실정이다(Kim and Yim, 2008). 한편, 소규모 하수처리시설이나 비점오염 저감시설에서는 장기간에 걸쳐 칼슘이온(Ca^{2+})과 수산화이온(OH^-)을 공급할 수 있으면서, 동시에 결정재로서의 역할도 담당할 수 있는 새로운 유형의 소재를 개발하여 적용하는 것이 바람직하다. 이를 통해 설비 및 유지관리의 최소화를 도모할 수 있기 때문이다. 또한, 칼슘이온과 수산화이온의 용출능과 용출 한계시기를 산출하는 정량적 해석을 거쳐 수처리시설에 적용하여야 한다(Kim et al., 1997).

본 연구에서 다루는 석회계 입상알칼리재(탈황석고기반 입상알칼리재($\text{CaSO}_4 + \text{CaO}$ 혼합물이 주성분인 성형재) 또는 석회석기반 입상알칼리재($\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$ 혼합물이 주성분인 성형·소성재))는 HAP 생성에 필요한 칼슘이온(Ca^{2+})과 수산화이온(OH^-)의 용출이 장기적으로 이루어지며, 비표면적이 넓은 다공성의 소재로서 타 결정재에 비해 공정의 구성 및 운영, 유지관리를 대폭 간소화할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 석회계 소재들의 이온 용출능을 실험적으로 산출하는 방안을 제안하고 이를 활용하여 본 연구에서 제조된 입상알칼리재의 용출능을 산정하였다. 또, 여러 제법으로 제조된 석회계 입상알칼리재를 사용하여 HAP 결정형성에 필요한 칼슘이온(Ca^{2+}) 및 수산화이온(OH^-)의 용출량을 산정하기 위한 칼럼테스트를 진행하였다. 또한, 석회석기반 입상알칼리재를 활용하여



소규모 하수처리시설 및 비점오염 저감시설로서 HAP 결정화공법의 적용성을 검증하기 위한 칼럼테스트를 수행하였다.

2. 연구방법 및 내용

2.1 석회계 입상알칼리재의 제조

본 연구에 사용된 석회계 입상알칼리재는 산업부산물 중 생석회(CaO) 및 탄산칼슘(CaCO₃) 함량이 비교적 높은 폐탈황석고 분말 및 석회석 분말을 주원료로 하여 제조되었다. 소재 제조에 사용된 탈황석고와 석회석 분말의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. 폐탈황석고 분말에는 26.4%의 CaO 성분(lime) 및 7.6%의 Ca(OH)₂ 성분(portlandite)이 남아있고, 석회석 분말에는 48.3%의 CaCO₃ 성분(calcite)과 0.7%의 Ca(OH)₂ 성분(portlandite) 및 0.1%의 CaO 성분(lime)이 함유되어 있다는 사실에 유의할 필요가 있다. 소재의 질량분을 분석에는 X-선 회절분석법(X-ray diffraction, Bruker-AXS, GmbH, Germany)이 사용되었다.

Material_1은 탈황석고 분말(gypsum powder), 시멘트(cement), 석회석 분말(limestone powder) 및 물(water)을 일정비율로 혼합하여 직경 50.0 ± 5.0 mm로 제한한 후 항온습기에서 24시간 동안 숙성시켜 제조하였다. Material_2는 탈황석고 분말(gypsum powder), 슬래그 분말(slag powder), 석회석 분말(limestone powder) 및 물(water)을 일정비율로 혼합한 다음, 직경 50.0 ± 5.0 mm로 제한한 후 항온습기에서 24시간 동안 숙성시켜 제조하였다. Material_3은 석회석 분말(limestone



Fig. 1. Photographs of lime-based granular alkaline materials (left: Material_1, center: Material_2, and right: Material_3).

Table 1. Chemical composition of gypsum and limestone powder (XRD)

Compound name	Weight %	
	Gypsum	Limestone
Anhydrite	49.09	-
Lime	26.35	0.10
Calcite	10.09	48.26
Portlandite	7.63	0.74
Periclase	1.88	3.21
Illite	1.73	4.74
Quartz	1.19	21.39
Dolomite	1.12	2.04
Microcline	0.35	8.32
Magnesite	-	11.21
Etc.	0.57	-

powder), 섬유보강재(fiber reinforcement) 및 물(water)을 일정비율로 혼합하여 10.0 ± 1.0 mm의 원기둥 형태로 사출성형(injection molding)한 다음, 소성로(800 - 900°C)에서 150 - 200분간 소성하여 제조하였다. (Fig. 1)

2.2. 실험방법

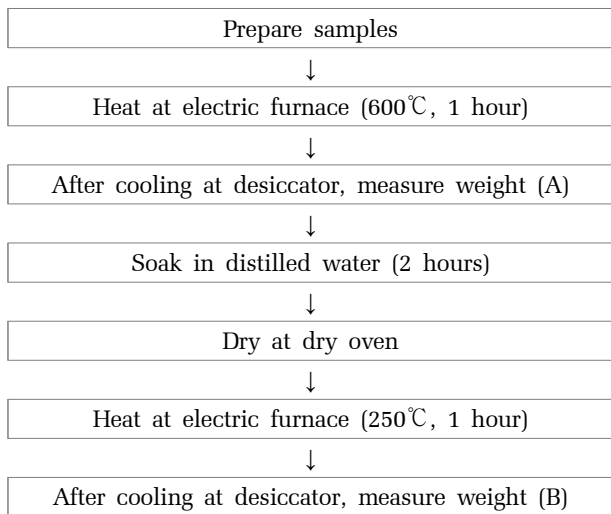
2.2.1. 입상알칼리재 이온 용출능의 실험적 산정

입상알칼리재의 성능을 평가하기 위해서는 용출가능한 칼슘이온(Ca²⁺) 및 수산화이온(OH⁻)의 총량을 파악하는 것이 필수적이다. 입상알칼리재에서 용출가능한 Ca²⁺ 및 OH⁻ 성분은 CaO 및 Ca(OH)₂의 형태로 존재한다. 제조된 입상알칼리재가 ① CaO 성분만을 함유하고 있다면 제조 후 보관 과정에서 일부분이 공기 중에서 Ca(OH)₂로 수화되어 두 성분이 공존하고, ② CaO 및 CaSO₄가 동시에 함유된 경우에는 CaO는 Ca(OH)₂로, 무수석고(CaSO₄)는 반수석고(CaSO₄·1/2H₂O)를 거쳐 이수석고(CaSO₄·2H₂O)로 수화된다. 이와 같은 수화과정을 통하여 입상알칼리재의 중량이 증가하기 때문에 중량의 증분을 측정함으로써 CaO의 총량을 산출할 수 있다. 한편, 무수석고와 반수석고 및 이수석고는 Ca²⁺ 및 OH⁻ 성분의 용출에 기여하지 않는다. 제조방법에 따라 다르지만 일반적으로 입상알칼리재 내에는 CaO, Ca(OH)₂ 및 CaSO₄가 혼재되어 있기 때문에 단순히 수화반응을 통한 무게 증분만을 고려하여 CaO 또는 Ca(OH)₂의 함량을 직접 산출하는 데에는 어려움이 따른다.

따라서 본 연구에서는 입상알칼리재 내에 존재하는

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

Table 2. Experimental procedure to measure CaO or Ca(OH)₂ content in granular alkaline material



수화 전 CaO의 총량(또는 수화 후 Ca(OH)₂의 총량)을 실험적으로 산출하기 위하여 수화반응을 이용함과 동시에 여러 석고성분을 모두 무수석고화하여 고정시키는 방법을 제안하였다. 실험의 절차는 아래의 Table 2와 같다. 먼저, 입상알칼리재의 입경이 약 1 - 3 cm 정도가 되도록 파쇄한 후 전기로에서 600°C로 1시간 이상 가열하여 입상알칼리재 내의 Ca(OH)₂를 CaO 형태로, 이수석고 및 반수석고를 무수석고의 형태로 변환시킨다. 데시케이터에서 방냉 후 무게를 측정한다(A). 증류수에 2시간 이상 침적시켜 CaO의 수화반응과 CaSO₄의 이수석고화를 유도한 다음 드라이오븐에서 건조시킨다. 건조된 시료를 250°C의 전기로에서 1시간 이상 반응시켜 이수석고의 무수석고화(1차 및 2차 탈수, 1st and 2nd dehydration)를 유도한 다음, 데시케이터에서 방냉 후 다시 무게를 측정한다(B). 두 무게의 차(B - A)가 CaO가 Ca(OH)₂로 수화되는 과정에서 증가된 무게에 해당한다.

2.2.2 이온 용출특성 칼럼테스트

제작된 석회계 입상알칼리재의 이온 용출량을 산정하기 위하여 수행된 칼럼테스트의 조건은 Table 3, 원수수질은 Table 4와 같다. 사용된 칼럼은 가로, 세로 각각 100 mm와 높이 200 mm로 총 부피는 2.0 L이고, EBCT(empty bed contact time) 10분(12.0 L/hr)의 유량 조건으로 수행되었다. 칼럼테스트의 유입 원수로는 수도수를 사용하였다. Material_1과 Material_3에 대해

서는 총 432시간(18일) 동안 지속적으로 측정하였고, Material_2에 대해서는 240시간(10일) 동안 측정하였다.

Table 3. Specifications of column test for elution characteristics

Experimental parameter	Value
Media	Granular alkaline material (Ø 50.0 / 10.0 mm)
Volume	2.0 L
Filtration depth	0.2 m
EBCT (empty bed contact time)	10 min
Sampling interval	10 min

Table 4. Raw water quality of column test for elution characteristics

Water quality parameter	Value
Temperature	17.7 - 23.2°C
pH	6.5 - 7.4
Ca ²⁺	25.4 - 27.6 mg/L



Fig. 2. Experimental equipment of column test for elution characteristics.

2.2.3 인 제거 칼럼테스트

제작된 석회석기반 입상알칼리재(Material_3)를 충전하여 칼럼테스트를 수행하였다. 칼럼테스트의 조건은 Table 5, 원수수질은 Table 6에 정리하였으며, 실험 장치의 개요는 Fig. 3과 같다. 원수로는 경기도 고양시 1하수처리장의 2차침전지 방류수를 사용하였다. 원수의 pH 범위는 7.1 - 7.3, 총인(T-P)의 범위는 0.6 - 2.4 mg/L, 인산염인(PO₄-P)의 범위는 0.4 - 1.8 mg/L이었다.



Table 5. Specifications of column test for phosphorus removal

Experimental parameter	Value
Media	Calcined limestone (Ø 10.0 mm)
Column volume	4.0 L
Filtration depth	2.8 m
Linear velocity	1.0, 2.5, 5.0 m/hr
Sampling interval	0.2 / 0.4 m

Table 6. Raw water quality of column test for phosphorus removal

Water quality parameter	Value
Temperature	17.5 - 20.3 °C
pH	7.1 - 7.3
T-alkalinity	98.0 - 164.0 mg/L as CaCO ₃
T-P	0.6 - 2.4 mg/L
PO ₄ -P	0.4 - 1.8 mg/L
Conductivity	436 - 521 µS/cm

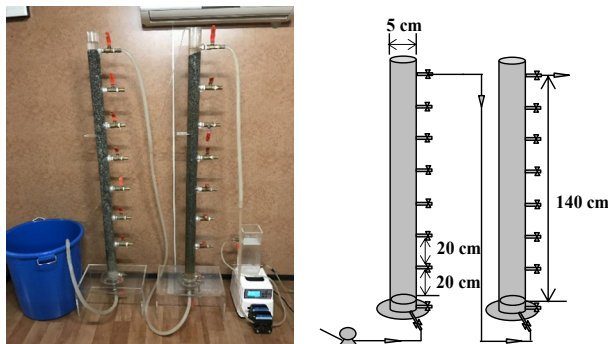


Fig. 3. Photograph and schematic diagram of column test.

Table 7. Weight of (A) Material before hydration (CaO+CaSO₄), (B) Material after hydration (Ca(OH)₂+CaSO₄), (C) Calculated Ca(OH)₂, (D) Calculated CaO, and Ratios of Ca(OH)₂ and CaO

Media	A (g)	B (g)	C (g)	D (g)	Ratio of Ca(OH) ₂ (%)	Ratio of CaO (%)
Material_1	22.04	24.03	8.20	6.20	34.1	28.2
	20.07	21.89	7.50	5.67	34.3	28.3
	20.05	21.89	7.57	5.73	34.6	28.6
Material_2	24.82	27.13	9.52	7.20	35.1	29.0
	20.06	21.92	7.61	5.76	34.7	28.7
	20.63	22.54	7.87	5.96	34.9	28.9
Material_3	15.39	16.10	2.92	2.21	18.1	14.3
	16.15	16.87	2.97	2.25	17.6	13.9
	16.95	17.72	3.18	2.41	18.0	14.2

3. 연구결과 및 고찰

3.1 입상알칼리재의 Ca(OH)₂ 및 CaO 함량 산정

석회계 입상알칼리재인 Material_1, Material_2 및 Material_3에 대하여 수화 후 Ca(OH)₂ 함량을 Table 2의 산출방법에 따라 측정하였다. 두 무게의 차(B - A)가 CaO가 Ca(OH)₂로 변환되는 과정에서 소요된 물의 중량이며, 이를 H₂O의 분자량(18 g/mol)으로 나누고, Ca(OH)₂의 분자량(74 g/mol)을 곱하여 Ca(OH)₂의 함량(C)을 산정하였다(같은 방식으로 CaO의 분자량(56 g/mol)을 곱하여 수화 전 CaO의 함량(D)을 산정할 수 있다). 입상알칼리재의 수화 후 Ca(OH)₂ 비율은 Ca(OH)₂의 무게(C)를 수화 후 건조중량(B)로 나누어 산출하였다(마찬가지로 수화 전 CaO의 비율은 CaO 무게(D)를 수화 전 건조중량(A)로 나누어 산출할 수 있다).

산출된 결과는 아래의 Table 7과 같다. 입상알칼리재 내 수화 후 Ca(OH)₂ 중량비율(%)의 평균은 Material_1, Material_2 및 Material_3에서 각각 34.3%, 34.9% 및 17.9%로 나타났다. 한편, 입상알칼리재 내 수화 전 CaO 중량비율(%)의 평균은 Material_1, Material_2 및 Material_3에서 각각 28.3%, 28.9% 및 14.2%로 나타났다. 탈황석고 분말을 주원료로 제조된 Material_1과 Material_2의 경우 수화 후 Ca(OH)₂의 함량이 34%대로 비슷한 수준으로 나타났다. 석회석 분말을 주원료로 제조된 Material_3은 수화 후 Ca(OH)₂ 함량이 약 18%로 Material_1 및 Material_2에 비해 낮게 나타났다.

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

3.2 입상알칼리재를 활용한 이온 용출특성 칼럼테스트

3.2.1 수산화이온의 용출특성 시계열 분석

석회계 입상알칼리재 Material_1, Material_2 및 Material_3에 대하여 HAP 생성반응에 필요한 수산화이온(OH⁻)의 용출특성을 검토하기 위하여 EBCT 10분 (12.0 L/hr)의 유량 조건에서 통수시간에 따른 pH를 실시간으로 연속측정하였다. 통수 후 0, 24시간(1일), 120시간(5일), 240시간(10일), 360시간(15일) 및 432시간(18일) 후의 각각의 pH를 Table 8에, 여과시간에 따른 pH 및 Δ[OH⁻]의 시계열 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 참고로, 이 칼럼테스트에서 432시간(18일)의 통수 조건은 Bed volume 2,592에 해당한다.

통수 직후 각 칼럼 유출수의 pH는 Material_1, Material_2 및 Material_3에서 각각 11.7, 9.4 및 12.1로 큰 차이를 보였다. 탈황석고 분말을 주원료로 제조된 Material_1 과 Material_2의 경우, 유출수의 pH는 6시간 동안 급속하게 증가한 다음 서서히 감소하였다. 석회석 분말이 주원료인 Material_3에서 초기 유출수의 pH가 가장 높았으나 시간에 따른 감소율도 더 급격한 양상을 나타내었다. 24시간(1일) 후 pH는 Material_1, Material_2 및 Material_3에서 각각 11.1, 10.7, 11.1로 비슷한 경향을

보였다. 1일부터 5일까지는 Material_1, Material_3 및 Material_2 순으로 유출수의 pH가 서서히 감소하였으며, 5일 이후 유출수의 pH 감소 패턴은 유사한 것으로 나타났다. 소재의 주원료에 따라 최대 pH까지 도달하는 데에 차이를 보였으며, 1일부터 5일까지의 기간 동안 각 유출수의 pH 감소속도가 뚜렷한 차이를 나타내었다.

세 종류의 입상알칼리재 중 지속적으로 가장 높은 pH를 보인 소재는 Material_1이며 칼럼테스트 기간(18일) 동안 HAP 생성반응 및 결정화 반응에 필요한 pH 9.0 이상을 지속적으로 유지하였다.

석회계 입상알칼리재 Material_1, Material_2 및 Material_3의 칼럼테스트의 결과를 바탕으로, 수도수에서 해당 입상알칼리재로부터의 pH의 저감패턴을 모형화한 결과는 Fig. 5와 같다. 최소제공법을 적용하여 모형의 적합도를 검토한 결과, 의사 1차반응의 형태(지수함수)로 감소하는 것으로 나타났다. Material_1의 경우 모형식은 $y = 9.37 + 1.82 \times \exp(-0.0067x)$, 결정계수 r^2 는 0.878로 나타났다. 이는 본 칼럼테스트와 같은 조건에서 통수가 지속될 때의 pH는 초기 약 11.2에서 시작되어 최종적으로는 약 9.4로 수렴하는 것으로 해석할 수 있다. Material_2와 Material_3의 모형식은

Table 8. pH variations according to filtration time

Granular alkaline material	Time		Bed volume	pH
	(hr)	(day)		
Material_1	0	0	0	11.7
	24	1	144	11.1
	120	5	720	10.0
	240	10	1,440	10.0
	360	15	2,160	9.4
	432	18	2,592	9.4
Material_2	0	0	0	9.4
	24	1	144	10.7
	120	5	720	9.0
	240	10	1,440	9.5
Material_3	0	0	0	12.1
	24	1	144	11.1
	120	5	720	9.4
	240	10	1,440	9.5
	360	15	2,160	9.1
	432	18	2,592	8.7

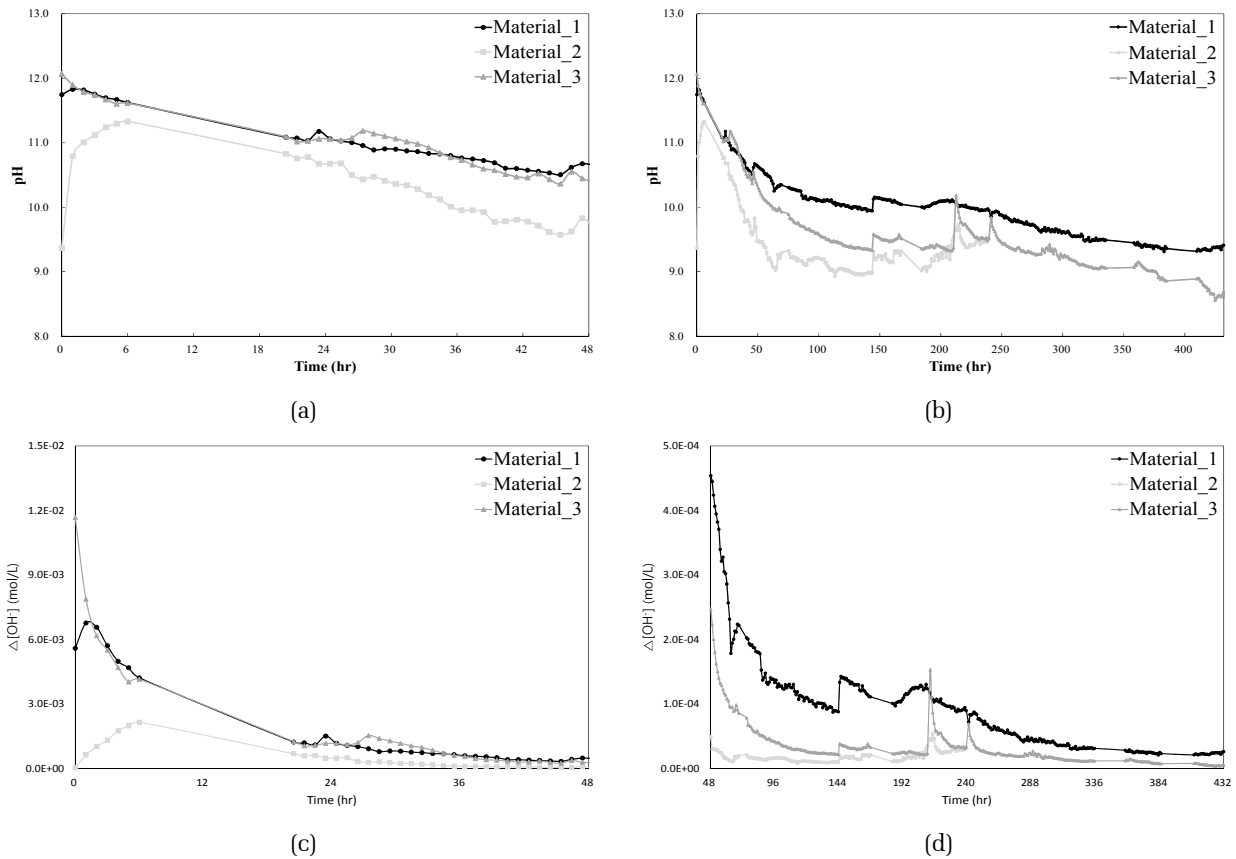


Fig. 4. (a) pH variations from 0 to 48 hrs, (b) pH variations from 0 to 432 hrs, (c) $\Delta[\text{OH}^-]$ variations from 0 to 48 hrs, (d) $\Delta[\text{OH}^-]$ variations from 48 to 432 hrs according to filtration time.

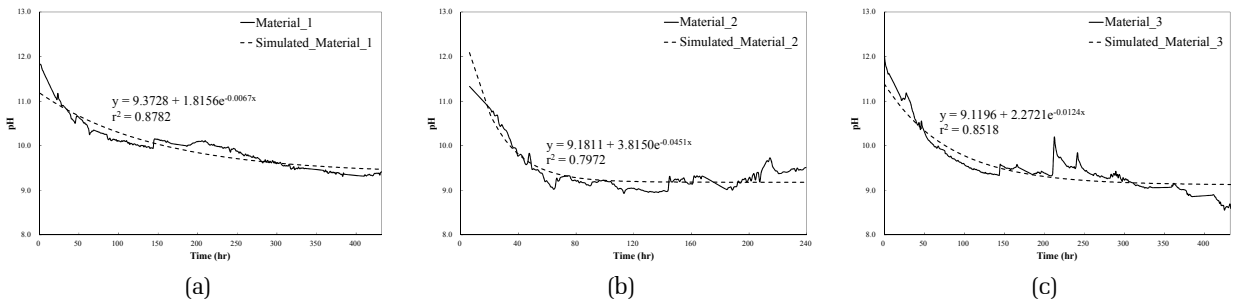


Fig. 5. pH decrease regression models of (a) Material_1, (b) Material_2, and (c) Material_3.

각각 $y = 9.18 + 3.82 \times \exp(-0.0451x)$, $y = 9.12 + 2.27 \times \exp(-0.0124x)$ 로 도출되었으며, 결정계수 r^2 는 각각 0.797 및 0.852로 나타났다.

3.2.2. 입상알칼리재의 용출능 평가

입상알칼리재의 용출능을 평가하기 위해서, 이온 용출 칼럼테스트에서 용출된 $[\text{OH}^-]$ 량으로부터 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

의 양을 역산함으로써 수화 후 입상알칼리재 내 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함량 중 실제 수중에 용출된 비율을 산출할 수 있다. 수화 후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 함량은 칼럼테스트에 사용된 입상알칼리재를 건조시킨 무게에 위에서 도출한 수화 후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함량을 곱하여 산정하였다.

산출된 결과는 아래의 Table 9와 같다. 입상알칼리재 Material_1, Material_2 및 Material_3에 대하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

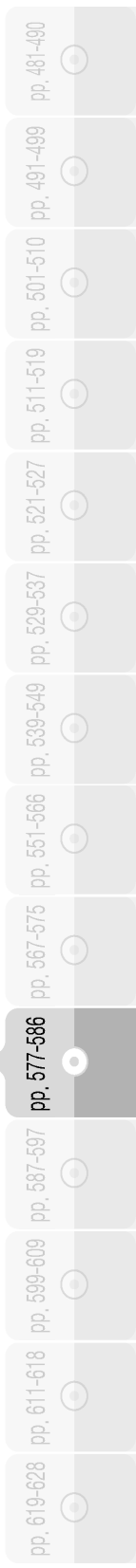


Table 9. Estimation of total eluted Ca(OH)₂ in granular alkaline material

Media	Amount of elution (g as OH ⁻)	Amount of elution (g as Ca(OH) ₂)	Estimated amount of Ca(OH) ₂ (g)	Elution percent (%)	
				10 day	18 day
Material_1	21.12	45.97	430.04	10.0	10.7
Material_2	5.59	12.17	372.96	3.3	-
Material_3	16.83	36.64	300.17	11.8	12.2

총합량 중 실제 용출된 Ca(OH)₂ 분율은 각각 10.7%, 3.3% 및 12.2%로 나타났다. Material_3는 소재 내 Ca(OH)₂ 함량은 적었으나 용출률은 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 Material_3가 10.0 mm 안팎의 원기둥 형태로 소성돼 있어 평균 입경이 작고 비표면적이 큰 데 기인하는 것으로 판단된다. Material_1과 Material_2는 Ca(OH)₂ 함량은 비슷했으나 Material_1이 Material_2에 비하여 3배 이상의 용출률을 갖는 것으로 분석되었다.

3.3 입상알칼리재를 활용한 인 제거 칼럼테스트

위에서 상술한 이온 용출특성 칼럼테스트에서 검토된 세 종류의 입상알칼리재 중에서 실제 용출된 Ca(OH)₂의 분율(12.2 %/18day)이 가장 높으며 평균 입경 10.0 mm 안팎으로 여재로써의 기능성이 클 것으로 판단되는 석회석기반 입상알칼리재(Material_3)를 여재로 하여 여과선속도 1.0, 2.5 및 5.0 m/hr 조건에 대한 칼럼테스트를 수행하였다.

3.3.1. pH 변화

칼럼테스트의 pH 변화는 Fig. 6과 같다. 여과가 진행됨에 따라 소재의 Ca(OH)₂ 성분으로부터 칼슘(Ca²⁺) 및 수산화이온(OH⁻)이 용출·이온화된다. 각 여과선속도 조건(1.0, 2.5 및 5.0 m/hr)에서 각각 10.0, 11.0, 12.0

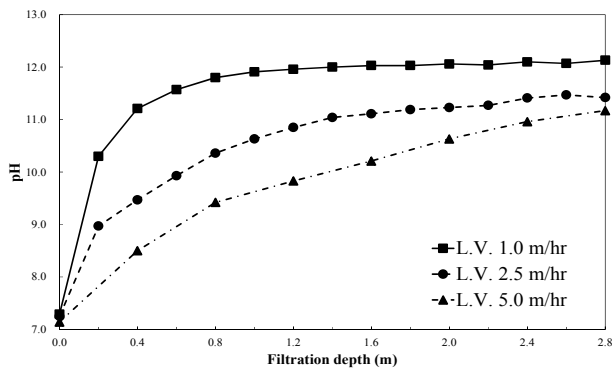


Fig. 6. pH variation according to filtration depth.

까지 증가하였다. pH는 여과선속도가 느릴수록 빠르게 증가하여, 1.0 m/hr의 조건에서는 약 1.0 m에서, 2.5 m/hr의 조건에서는 1.6 m에서 pH 평형상태에 도달하였다. 여과선속도 5.0 m/hr 조건에서는 전 여층(2.8 m)에서 pH가 증가하였다.

3.3.2 인 제거효율 검토

수행된 칼럼테스트의 T-P 농도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 여과선속도 1.0, 2.5 m/hr 조건에서는 0.2 - 0.8 m 구간(pH 9.0 이상의 조건)에서 급격하게 제거되는 것으로 관찰되었다. 높은 여과선속도 조건(5.0 m/hr)에서의 T-P 제거속도는 낮은 여과선속도 조건(1.0, 2.5 m/hr)보다 느렸으며, 칼럼 후단(2.0 m 이후 구간)의 T-P 제거율이 높게 나타났다. 여과선속도 1.0 m/hr 조건에서는 여재층전고 1.6 m 이후의 T-P 농도가 0.5 mg/L 이하로 낮게 유지되었으며, 최종 유출수의 T-P 제거율은 87.0%에 이르렀다. 여과선속도 2.5 m/hr 및 5.0 m/hr에서의 T-P 제거율은 각각 84.0%와 68.0%이었다.

수행된 칼럼테스트의 PO₄-P 농도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 여과선속도 1.0 m/hr 조건에서는 초기 여재층전고 1.0 m 구간까지 PO₄-P 농도가 1.4 mg/L에서 0.1 mg/L로 급격하게 감소하였다. 여과선속도 2.5 m/hr 조건에서는 0.2 - 0.8 m의 구간에서 1.6 mg/L에서 0.2 mg/L로 급격하게 감소하였다. 반면, 여과선속도 5.0 m/hr 조건에서는 여과가 진행됨에 따라 PO₄-P 농도가 일정하게 감소하는 것으로 나타났으며 가장 빠르게 PO₄-P 농도가 감소한 구간은 1.6 - 2.4 m(pH 10.0 이상의 조건)이었다. 통수유량이 적은 조건(낮은 여과선속도의 조건)에서 PO₄-P 농도가 급격하게 감소하는(PO₄-P 농도의 감소비율도 높은) 구간이 더 선행하는 것으로 나타났다.

여과선속도 1.0 m/hr 조건의 0.8 m 이후 구간에서는 PO₄-P 농도가 0.1 mg/L 이하로 낮게 유지되며 최종 유출수의 PO₄-P 제거율은 100.0%로 나타났다. 여과선속도

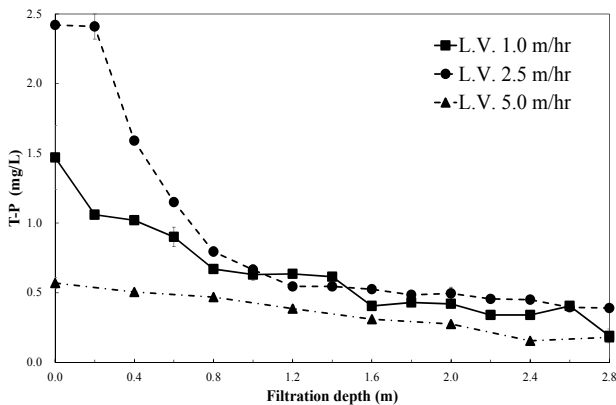


Fig. 7. T-P variations according to filtration depth.

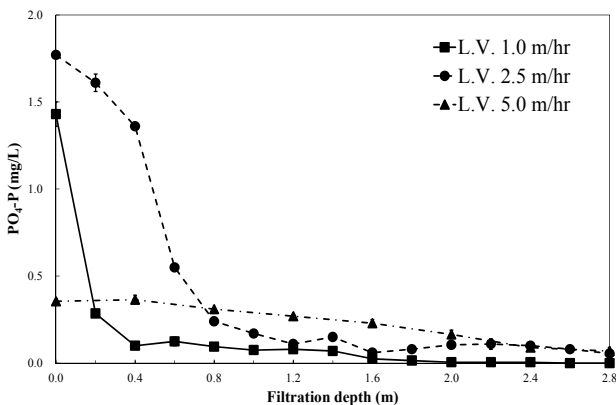


Fig. 8. PO₄-P variations according to filtration depth.

2.5 m/hr 조건에서 최종 유출수의 PO₄-P농도는 0.06 mg/L으로 제거율은 97.0%이었다. 5.0 m/hr에서 최종 유출수의 PO₄-P농도는 0.07 mg/L이었으며, PO₄-P 제거율은 80.0%를 나타내었다.

최종 유출수의 T-P 제거율은 1.0, 2.5, 5.0 m/hr에서 각각 87.0, 84.0, 68.0%를 달성하였으며, 최종 유출수의 PO₄-P 제거율은 각각 100.0, 97.0, 80.0%를 달성하였다. 여과선속도와 무관하게 전 구간에서 T-P의 제거율보다 PO₄-P의 제거율이 높은 것으로 나타나 본 공정이 용존성 인산이온(PO₄³⁻)의 제거에 특히 유효한 것으로 나타났다.

4. 결 론

석회계 입상알칼리재를 활용한 HAP 결정화공법은 안정적인 인 제거효율을 기대할 수 있어, 소규모 하수처리시설 및 비점오염 저감시설에 적용시 단순여과를

통해 효율적으로 인 부하량의 저감을 이끌어 낼 수 있다. 석회계 입상알칼리재는 HAP 생성에 필요한 칼슘이온(Ca²⁺)과 수산화이온(OH⁻)의 용출이 장기간에 걸쳐 이루어지는 비표면적이 넓은 다공성의 소재로서 타 결정제보다 HAP 결정화공정에 유리하다. 본 연구에서는 석회계 입상알칼리재를 사용하여 HAP 결정형성에 필요한 칼슘(Ca²⁺) 및 수산화이온(OH⁻)의 용출량을 산정하고, 결정화를 통한 인 제거 성능을 검토하기 위해 칼럼테스트를 진행하였다. 본 연구의 주요한 결과는 다음과 같다.

1) 석회계 입상알칼리재의 수화 후 Ca(OH)₂ 중량비율(%)은 Material_1, Material_2 및 Material_3에서 각각 34.3%, 34.9% 및 17.9%로 나타났으며, 수화 전 CaO 중량비율(%)은 각각 28.3%, 28.9% 및 14.2%로 나타나 세 소재 모두 양질의 알칼리재임이 확인되었다.

2) 석회계 입상알칼리재인 Material_1, Material_2 및 Material_3에 대하여 장기 통수실험을 실시한 결과, Ca(OH)₂ 총합량 중 실제 용출된 Ca(OH)₂ 비율은 각각 10.7%(통수시간: 18일), 3.3%(통수시간: 10일) 및 12.2%(통수시간: 18일)로 나타나 추가적으로 각 소재의 용출률을 제고할 수 있음이 시사되었다.

3) 석회계 입상알칼리재인 Material_1(탈황석고+시멘트 혼합 소재), Material_2(탈황석고+슬래그 혼합 소재) 및 Material_3(석회석 소성 소재)는 240시간(10일) 이상의 연속 통수 조건에서 HAP 형성 조건에 해당하는 pH 9.0 이상을 지속적으로 만족하였다.

4) 석회석기반 입상알칼리재인 Material_3을 활용한 인 제거 성능 실험에서, 칼슘(Ca²⁺) 및 수산화이온(OH⁻)을 공급하는 별도의 공정 없이 1.0, 2.5 및 5.0 m/hr의 여과선속도 조건에 해당하는 T-P의 제거율은 각각 87.0, 84.0 및 68.0%를 달성하였고, PO₄-P의 제거율은 각각 100.0, 97.0 및 80.0%를 나타내었다.

5) 석회석기반 입상알칼리재인 Material_3를 활용한 인 제거 성능 실험에서, 여과선속도와 무관하게 전 구간에서 T-P의 제거율보다 PO₄-P의 제거율이 높아 이 공정이 용존성 인산이온(PO₄³⁻)의 제거에 특히 유효한 것으로 나타났다.

6) 석회계 입상알칼리재를 결정제로 활용하여 칼슘(Ca²⁺) 및 수산화이온(OH⁻)을 공급하는 별도의 공정 없이 단순여과공정만으로 높은 인 제거효율을 달성함으로써, 소규모 하수처리시설 및 비점오염 저감시설의 용존성인(PO₄-P) 저감을 위한 본 공정의 적용성이 시사되었다.

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

사 사

본 연구는 국토교통부 물관리연구개발사업의 연구비지원(과제번호 17AWMP-B098632)에 의해 수행되었습니다.

References

- Berg, U., Donnert, D., Weidler, P. G., Kaschka, E., Knoll, G., Nüesch, R. (2006). Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate, *Water Sci. Technol.*, 53(3), 131-138.
- 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. Environ. Sci.*, 21(5), 575-580.
- Clair, N. S., Perry, L. M., Gene, F. P. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science*, McGraw-Hill Education, USA.
- Donnert, D., Salecker, M. (1999). Elimination of phosphorus from waste water by crystallization, *Environ. Technol.*, 20(7), 735-742.
- Horan, N. J. (1990). *Biological wastewater treatment system-theory and operation*, Wiley, USA.
- Jang, H., Kang, S. H. (2002). Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization, *Water Res.*, 36(5), 1324-1330.
- Joko, I. (1984). Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method, *Water Sci. Technol.*, 17, 121-132.
- Jung, H. C. (2004). Recovery of high concentrated phosphates using powdered converter slag in phosphorus crystallization, Master's thesis, Hong-Ik University, pp. 28-69.
- Kim, E. H., Yim, S. B. (2008). Simultaneous handling of phosphorus removal and filtration using granular converter slag as seed crystal and filter media, *Journal of water treatment*, 16(4), 45-54.
- Kim, E. H., Hur, S. C., Cho, J. K. (1997). Leaching characteristics of calcium ion from granular converter slag as phosphorus crystallizer, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 13(4), 401-406.
- Kim, E. H., Yim, S. B., Jung, H. C., Lee, E. J. (2006). Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material, *J. Hazard. Mater.*, 136(3), 690-697.
- Kim, E. H., Yim, S. B., Jung, H. C., Lee, E. J., Cho, J. K. (2005). Recovery of high concentrated phosphates using powdered converter slag in completely mixed phosphorus crystallization reactor, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 21(1), 59-65.
- Park, H. B. (2006). A study of wastewater treatment with low grade calcium carbonate, Master's thesis, Seoul National University of Technology, pp. 55-60.
- Reynolds, C. S., Davies, P. S. (1974). Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective, *Biol. Rev.*, 76, 17-64.
- Zoltek, J. (1974). Phosphorus removal by orthophosphate nucleation, *J. Water Pollut. Con. F.*, 46(11), 2498-2520.