

황토볼의 물리적 방법에 의한 인제거에 관한 연구

차월석*, 권규혁, 정경훈¹, 이준범, 이동병, 정길록
 조선대학교 화학공학과, 조선대학교 환경공학과¹
 (wscha@mail.chosun.ac.kr*)

A Study on Phosphorous Removal of Physical Method with Loess Ball

Wol-Suk Cha*, Kyu-Hyuk Kwun, Kyung-Hoon Jung¹, Chun-Bum Lee,
 Dong-Byung Lee, Ji-Lu Ding

Department of Chemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
 Division of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea¹
 (wscha@mail.chosun.ac.kr*)

서론

하·폐수처리는 환경오염의 심화로 오염물질의 양적증가, 다양화, 수질변화가 야기되어 오염물질 제거를 위한 3차처리 및 고도처리를 필요로 하고 있다. 특히 인 등의 영양염류 등이 미처리된 상태에서 호수 및 하천 등의 상류원에 배출됨으로써 문제를 일으키고 있다. 상수원의 부영양화의 경우에 인의 영양염류에 의한 조류성장이 주요한 요인이 되고 있다[1-2]. 이들 인의 제거방법에는 물리적, 화학적, 생물학적 방법이 있는데, 일반적으로 생물학적 처리방법이 더 경제적이며, 운전이 용이하고 처리장으로부터 제2의 오염물질 발생할 위험성이 적다는 등의 장점 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 생물학적 처리는 부하변동에 대처하기 어렵고, 사후 슬러지를 처리하는 단계를 거쳐야 하는 등의 문제점이 뿐만 아니라 발생하는 슬러지의 처리에도 그 문제점을 보이고 있다[3-4]. 따라서 생물학적 처리방법이 아닌 흡착에 의한 방법을 사용하면 생물공정에 의해 발생하는 문제점들을 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 본 실험에서는 인흡착능이 좋은 것으로 알려져 있는 황토를 사용하여 폐수내의 인제거의 가능성을 타진 하고자 한다.

본론

2.1 시약 및 재료

인제거용 여재인 황토볼은 직경이 2-4 및 5-10 mm, 소성온도가 860 및 960 °C이고 holding time을 30 min의 조건으로 제조하여 시중에서 판매되는 제품(제일요업)을 구입하여 사용하였다. 수처리용 황토분말은 경남 진주산 및 전남 무안산을 사용하였다. 시약으로는 Ammonium-Molybdate-Tetrahydrate는 Showa 특급제품을, Glucose, NH₄Cl, KH₂PO₄, NaHCO₃, FeCl₃, KCl, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂·2H₂O, 및 Ascorbic Acid 등은 Junsei 특급제품을 사용하였다.

2.2. 황토볼 특성

2.2.1. 물리적 특성

황토볼은 소성온도 및 직경이 각각 (860 °C, Dia. 5-10 mm), (860 °C, Dia. 2-4 mm), (960 °C, Dia. 5-10 mm), (960 °C Dia. 2-4 mm)(이하 각각의 황토볼을 A, B, C, D로 칭한다.)의 4종류를 제조하여 인제거용 여재로 사용하였다. 압축강도는 UTM(Shimadzu, HS-1000D)으로 5 및 10 kgf의 하중, 3 mm/min의 속도로 측정하였다. 기공율, 비중, 흡수율 등은 KSL 3114의 측정방법에 의거하여 측정하였다. 황토볼을 2시간 동안 끓인 후에 포수 시료의 수중중량 및 중량을 측정하였으며, 건조중량은 110±5°C를 유지하여 항온기에서

건조 후에 항량이 되었을 때의 무게를 측정하였고 다음 계산식에 의거하여 부피 비중, 겉보기 기공율, 흡수율 등의 물리적 특성을 계산하였다.

2.2.2. 인의 제거능 실험

회분식 반응에 의한 인 제거능 실험은 황토분말의 경우에 KH_2PO_4 용액($\text{PO}_4\text{-P}$ 1000 ppm) 100 mL에서 전남 무안산 및 경남 진주산의 황토분말 10 g을 20°C , rpm 150의 조건으로, 황토볼의 경우에는 KH_2PO_4 용액($\text{PO}_4\text{-P}$ 5 ppm) 200 mL에서 황토분말과 동일한 조건으로 인 제거능을 살펴보았다. 연속흐름에 의한 인흡착능 실험의 경우에는 다음과 같은 방법에 의해 진행하였다. 아크릴 원통(직경 8 cm, 높이 60 cm)에 황토볼 여재를 50 cm의 높이로 채워진 반응기에 인의 농도가 5 ppm인 인공 인폐수를 35 mL/min의 속도로 실온에서 통과시켰으며, 황토볼의 크기 및 소성온도, 인공폐수의 온도 및 pH의 변화를 주어 인제거능에 주는 영향을 살펴본 후에 실패수에서 가능성을 알아보고자 하였다.

결과 및 토론

황토볼 크기 및 소성온도의 변화에 의한 물리적 특성(압축강도, 겉보기 기공율, 겉보기 비중, 부피비중, 물의 흡수율)의 변화는 table 1에 나타낸 바와 같이 소성온도의 증가가 압축강도, 비중을 증가시킴을 보여주고 있다.

Table 1. Physical characteristics of media applied in this study

	Compressing strength(k_{gf})	Apparent porosity rate(%)	Apparent specific weight	Bulk specific weight	Water absorption rate(%)
Dia. 5-10 mm, calcining temp. 860°C	6.97	37.2	2.697	1.693	22.0
Dia. 2- 4 mm, calcining temp. 860°C	2.66	32.3	2.605	1.764	18.3
Dia. 5-10 mm, calcining temp. 960°C	15.25	32.4	2.646	1.789	18.1
Dia. 2- 4 mm, calcining temp. 960°C	5.85	31.6	3.040	2.080	15.2

황토볼의 크기 및 소성온도의 변화에 따른 인제거능을 살펴본 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 황토볼 B가 1일 동안 5ppm의 농도가 1ppm 대가 되므로 제거능이 단연 월등함을 알수 있으며, 각 황토볼의 제거능은 황토볼 B > 황토볼 D > 황토볼 A > 황토볼 C의 순서를 보여주고 있다. 소성온도가 860°C 일지라도 Dia. 2-4 mm와 비교하여 Dia. 5-10 mm의 경우는 예상되는 바와 같이 표면적 감소로 인하여 제거능이 떨어지고 있다. 또한 황토볼의 크기가 같고 소성온도가 다른 경우에는 소성온도가 낮을 수록 인성분을 제거하는데 효율적임을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 황토볼을 보다 높은 온도에서 소성할 경우에 황토볼의 구조가 조밀해 짐에 따라 세공크기가 작아지고 황토와 물간의 접촉표면적이 작아지고 Al, Fe 등의 이온 용출량이 작아지므로 이러한 결과를 보이는 것으로 생각된다. 소성온도가 낮을 수록 이온방출에는 유리한 반면 황토볼의 강도는 약하게 되므로 여재로써 사용하기 위해서는 사용목적 및 방법에 따라 황토볼의 소성온도를 결정해야한다.

수온변화($20, 25, 30^\circ\text{C}$)에 따른 인성분 제거능의 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 황토볼 B에 의한 실험결과는 $30 > 25 > 20^\circ\text{C}$ 의 순서로 온도 증가는 황토볼에 의한 인제거능을 증가시키는 결과를 보여주었다. 이러한 결과는 흡착에 의해 제거능을 갖는 활성탄이나 이온교환 수지에서는 온도가 증가되면 효율이 감소되는 경향과는 다른 결과를 보여주고 있다. 이와 같이 상이한 결과를 보이는 이유는 수온의 증가가 황토의 분자 운동을 활발하게 하고 이에 따라 분자간의 결합력이 저하됨으로 보다 많은 알루미늄이나 철 등의 이온 용출량 증가되기 때문이며, 이 이온들은 보다 많은 양의 인성분과 결합하게되고

침전하게 됨으로써 인성분을 제거하게 된다.

황토볼 B에서 인공폐수의 pH변화(pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)에 따른 인의 제거능을 삼각플라스크에서 회분식 실험하였는데 Fig. 3에서 결과를 보여주고 있다. pH 4에서는 10시간 동안에 4 ppm의 농도가 감소되었으나 pH 10의 경우에는 2.5 ppm의 농도가 감소되어 알칼리성에서 보다 산성에서 더 효율적임을 보여주고 있다. pH의 감소 즉, 산성화 증가됨에 따라, 인의 흡착능은 증가되는 경향을 보이고 있으며, pH 7과 8의 경우에는 비슷한 흡착능을 보였으며, pH 9의 경우에는 다소 감소되는 경향을 그리고 pH 10에서는 제거량이 확실히 감소되고 있음을 보여주고 있다.

연속식에 의한 5 ppm의 인제거 실험결과는 Fig. 4와 같으며, 황토볼의 크기가 작을수록, 소성온도가 낮을수록 인의 흡착능이 커짐을 알 수 있었다. 황토볼 A와 B, C와 D와의 비교를 통해 소성온도가 낮을수록 흡착능이 우수함을 알수가 있다. 황토볼 각각의 제거능은 황토볼 A > 황토볼 B > 황토볼 C > 황토볼 D의 순서를 보여주고 있어 회분식에서와 다른 결과를 보여 주고 있다. 이와같은 결과는 batch 흡착에서는 이온이 용출되는데 요구되는 인공폐수와 충분한 접촉시간이 있으며, 교반에 의한 물리적인 힘에 의해 보다 조밀한 구조를 갖고 있으나 크기가 작은 황토볼 D가 보다 용이하게 이온들이 방출될 수 있기 때문에 황토볼 D가 황토볼 B보다 제거능 좋은 것으로 나타났다. 단지 유속(35 mL/min)에 의존하여 인 성분을 제거하는 연속식은 인공폐수의 불충분한 접촉시간 및 물리적인 힘은 황토볼 A보다 조밀한 구조를 갖는 황토볼 D로부터 이온을 용출시키는 능력이 부족하기 때문으로 사료된다. 농업용수로 가능한 80%이상 제거율에 있어서는 A의 경우에 12일 이상 지속되는 반면에 황토볼 B의 경우는 60일 가까이 지속되는 좋은 결과를 보여주고 있어 여재의 소성온도 및 크기가 제거능에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

황토볼은 황토 분말과 비교하여 인제거능이 저하된다. 이것은 황토분말상의 구조가 2:1의 양극공극 구조로 층간거리는 15Å으로 상당히 넓고 용액이 산성으로 됨에 따라서 음이온교환능력(cation-exchange capacity, CEC)이 증가되어 우수한 제거능을 나타내는 반면에 황토볼은 소성함으로써 이러한 구조가 깨지고 표면적이 감소하게 되어 성능이 저하되기 때문이다. 이러한 실험결과를 바탕으로 농촌의 소규모 폐수처리 시설(헐기→호기→무산소→인흡착)에서 실험한 결과 70%정도의 제거율을 보였다. 따라서 분말상의 황토는 용도에 있어서 사용 후 뒷처리나, 폐수처리 시스템에 대한 적용에 제한적이나, 성능이 저하되더라도 편리성, 효율성 및 경제성이 있다면, 충분히 인제거용 여재로써 황토볼의 가능성을 가질 수 있는데 황토볼의 인제거능에 대한 실험 결과를 비교분석한 결과는 폐수 내에 존재하는 인을 제거하는 대체 여재로써의 가능성을 보여주고 있다.

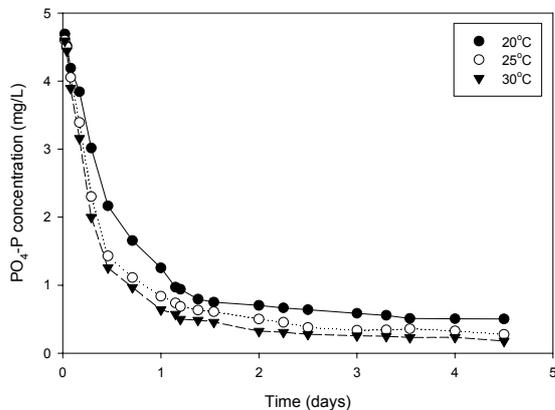


Fig. 1. Effect of temperatures(20, 25, 30 °C) on PO_4 -P removal with loess ball in batch reactor system.

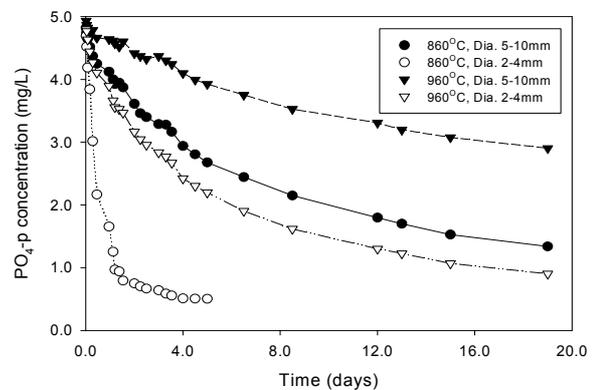


Fig. 2. Effect of loess balls on PO_4 -P removal in batch reactor at 20°C.

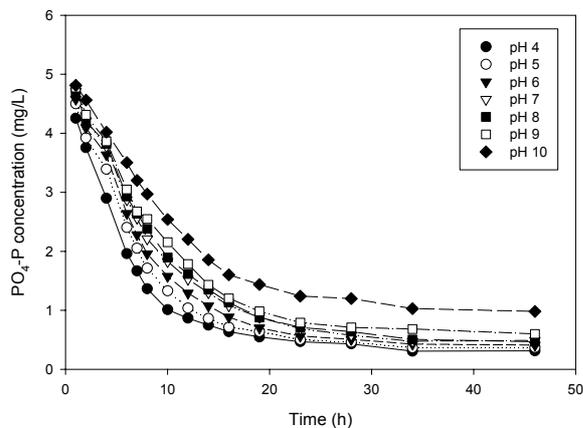


Fig. 3. Effect of pH on $\text{PO}_4\text{-P}$ removal with loess ball (calcining temp. 860°C , Dia. 2-4 mm) in batch reactor system.

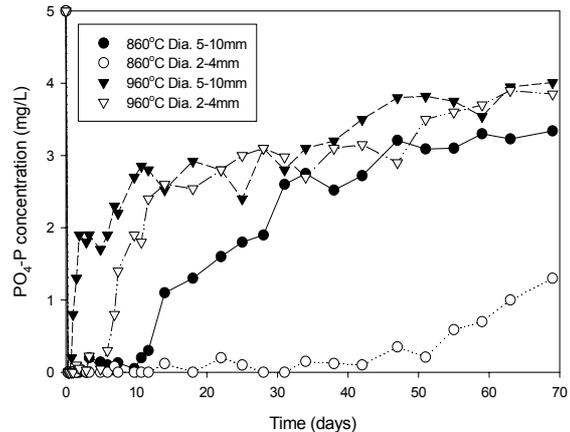


Fig. 4. Effect of media on $\text{PO}_4\text{-P}$ removal of loess ball in continuous flow reactor system.

감사

본 연구는 농림기술개발센터 첨단기술개발사업 연구비(과제명: 생물막 여과공법에 응용 황토(인공토양)를 이용한 총질소, 총인 처리공정기술, 개발연구기간: 2001. 8. 16 - 2002. 8. 15)를 지원 받아 수행한 일부이며, 이에 감사드립니다.

결론

폐수 내의 인을 처리하는 대체 여재를 개발하기 위해 황토분말을 소성하여 제조한 황토볼로 회분식과 연속식 실험을 통하여 인의 제거능을 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

황토볼의 크기 및 소성온도의 변화에 따른 인 제거능은 황토볼 B > 황토볼 D > 황토볼 A > 황토볼 C의 순서를 보여주고 있다. 소성온도가 낮을수록 이온방출에는 유리한 반면 황토볼의 강도는 약하게 되므로 여재로써 사용하기 위해서는 사용목적 및 방법에 따라 황토볼의 소성온도를 결정해야 한다. 수온변화에 따른 인성분 제거능의 실험 결과는 $30 > 25 > 20^\circ\text{C}$ 의 순서로 온도 증가는 황토볼에 의한 인제거능을 증가시키는 결과를 보여주었다. 황토볼 B에서 인공폐수의 pH변화(pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)에 따른 인의 제거능의 회분식 결과는 pH 4에서는 10시간 동안에 4 ppm의 농도가 감소되었으나 pH 10의 경우에는 2.5 ppm의 농도가 감소되어 알칼리성에서 보다 산성에서 더 효율적임을 보여주고 있다. 농촌의 실패수를 이용한 총인의 제거에 있어서 소규모 폐수처리 시설(혐기 → 호기 → 무산소 → 인흡착)을 사용하여 실험한 결과 70% 정도의 제거율을 보였다.

참고문헌

1. Jones, P. H., *Water Research*, 7, 211-226(1973).
2. Hall, K. L., *Water Research*, 20, 1511-1521(1986).
3. Kim, W.K., *J. of Kor. Envir. Sci. Soc.*, 2, 227-233(1993).
4. Gumaste, J.L., Swain, B.C., and Mohanty, B.C., *J. of Materials Science Letters*, 15, 1667-1668(1997)