

감람석을 이용한 총인 하수처리공정 개발

조기안[†] · 이장환

초당대학교 환경보건학과

Development of Efficient Phosphorus Removal Process from Sewage and Wastewater using Olivine Media

Ki-An Cho[†] · Jang-Hwan Lee

Department of Environment and Health, Chodang University

Abstract

Even though a physical chemistry method was used when removing total phosphorus during the waste water treatment process, it contained many problems due to unstable removal efficacy, increase of maintenance costs according to the amount of pharmaceutical use, and the weight of additional expenses resulted from the generation of great amounts of sludge. To supplement such disadvantages, olivine which has abundant Mg, Ca, Fe ingredients, Zeolite, and slag are mixed while having them react to the phosphate melted within the water; thereby creating insoluble phosphor compounds which is able to remove total phosphorus. Accordingly, by mixing olivine which is a kind of Mg-Fe silicate mineral, Zeolite which is a crystalline silicate mineral, slag which is a by-product generated in the middle of refining the impurities of minerals, and Tib₂ at a certain rate; Bio-Cube is produced while pH, Cond., turbidity, and T-P were estimated through 10 different ingredients and ingredient rates with a simulation of a complete mix method.

The combination and rate of Olivine(40%), Zeolite(20%), and slag(40%) was judged as most suitable for the removal of phosphor. By securing stable treatment efficacy of total phosphorus with the use of olivine, a natural silicate mineral, technological and economical effect through alternatives of flocculant for chemistric treatment were pursued while treatment as well as economical and environmental effects are intended to be searched by minimizing the generation amount of sludge.

Keywords : Olivine media, Pharmaceutical use, Zeolite, Olivine, Total phosphorus

1. 서론

물 부족과 수질오염이 현실적인 위협으로 다가오는 환경 변화는 이제 물을 누구나 취할 수 있는 흔한 물질이 아닌, 희소가치가 있는 경제재로 탈바꿈시키고 있다.

지구온난화 및 인구증가로 인한 물부족,

수질오염 등으로 가용수자원의 최적활용을 위한 고도 물처리산업과 대체 수자원 개발의 중요성이 부각되고 있다. 물의 절대량 부족과 수요의 급격한 증가는 물 부족 현상을 심화시킬 것이다. 실제로 UN은 2025년에 약 27억 명이 담수 부족에 직면할 것이고, 전 세계 국

[†]Corresponding author E-mail: kacho@chodang.ac.kr

가의 1/5이 심각한 물 부족 사태를 겪을 것으로 전망했다.

또한, 물 부족과 더불어 더욱 문제가 되는 것은 물이 더 이상 깨끗하지 않다는 점이다. 급격한 도시화와 산업화, 기존 처리시설의 노후화, 신흥개발국의 하수처리 미비 등으로 인한 수질오염 문제가 심각하다. 세계 물 포럼(World Water Forum)에 따르면, 현재 11억 명이 안전한 물을 마시지 못하고 있으며, 전쟁으로 인한 사망자의 10배에 해당하는 매년 500만명 이상이 수인성 질병으로 사망하고 있다.

정부는 강수량이 많은 우리나라도 이미 물 부족 국가가 되었다며 물산업 육성을 적극 강조하고 있다. 그래서 유유히 강 따라 흘러 바다로 나가는 물을 효율 있게 쓸 수 있는 방안을 마련하는 한편, 물산업을 수출산업으로 육성하기 위해 ‘신성장동력’으로 선정하여 물산업을 수출효자산업으로 육성하기로 했다.

또, 지방수도 통합운영 시범사업을 추진하고, 하수처리수 재이용 활성화를 꾀하는 한편, 물산업의 해외진출에 대해 민·관 협력체제 구축도 추진키로 했다. 특히, 공기업과 민간기업의 물산업 동반진출체제를 구축, 수출산업으로 육성한다는 전략이다.

이러한 움직임 속에 하수로 버려지는 물을 자원으로 활용하고자하는 연구가 활발하며, 하천이나 바다로 흘러들어가는 방류수의 수질기준은 점점 강화되고 있다. 수질오염총량관리제 제2단계(2011-2015)대상항목 총인(T-P)의 방류수 수질기준이 강화됨에 따라 하수처리장에서 발생하는 총인의 억제 방법이 강구되고 있어 이를 겨냥한 처리기술의 확보는 경제적 효과가 기대하는 것 보다 클 것으로 추정된다¹⁾.

기존의 처리공법의 문제점은 생물학적 처리방법은 계절에 따른 수온변화와 공법에 따라 다소의 차이가 있으나, 40%-70%의 제거효율을 보이며, 물리화학적 처리방법은 금속염에 의한 응집 침전법은 하수의 알칼리도를

소모하여 침전을 형성하므로 알칼리도가 낮은 경우에는 처리상의 문제점이 있으며, Lime을 이용한 제거법은 최초침전지 또는 최종침전지의 유출수에 Lime을 첨가하여 인을 제거하는 방법으로써 고가의 처리비용과 다량의 슬러지 발생의 문제가 있다²⁾.

본 연구에서는 생물학적 방법이나 기존의 물리화학적 방법이 갖는 단점을 보완하기 위하여, 천연 규산염 광물인 감람석을 이용하여 생물학적처리보다 높은 90%이상의 안정적인 T-P 처리효율을 보장하여 기술적 효과 및 화학적 처리의 응집제 대체를 통한 경제적 효과와 슬러지발생량을 최소화하여 처리 및 비용의 경제적·환경적 효과를 모색하고자 한다³⁻⁵⁾.

2. 재료 및 방법

2.1. 감람석 담체 제작

재료 혼합비에 따라 소성온도 700 °C, 유지시간 1시간의 조건으로 소성하였고 10여종의 샘플을 제작하였다(Table 1).

2.2. 인공하수 조제

3차 증류수에 KH_2PO_4 시약을 용해하여 20 ppm의 인공하수를 조제하였다.

2.3. 인제거 실험 조건

제조된 인공하수에 제작된 감람석 담체를 넣어 아래의 조건하에서 실험하였다.

- 인공하수 : 샘플= 10 W/V %
- 수온 : 25 °C
- 반응조 회전속도 : 140 rpm
- 반응시간 : 24 시간
- 자외선 램프 전력량 : 4 W/l ea

2.4. Ca, Mg, Fe 용출변화 실험 조건

Table 1. Sample composition

Sample Number	Composition		Remarks
	Elements	Weight Composition(%)	
Case 1	Olivine:Zeolite:TiB ₂	69:30:1	UV Irradiation
Case 2	Olivine:Zeolite:TiB ₂	79:20:1	
Case 3	Olivine:Zeolite:TiB ₂	89:10:1	
Case 1-1	Olivine:Zeolite:TiB ₂	69:30:1	No UV Irradiation
Case 2-1	Olivine:Zeolite:TiB ₂	79:20:1	
Case 3-1	Olivine:Zeolite:TiB ₂	89:10:1	
Case 4	Olivine:Zeolite:Slag	40:20:40	
Case 5	Olivine:Zeolite:Slag	45:10:45	
Case 6	Olivine:Zeolite	70:30	
Case 7	Olivine:Zeolite	80:20	
Case 8	Olivine:Zeolite	90:10	
Case 9	Olivine	100	
Case 10	Slag	100	

100 mL의 매스실린더에 140 g의 감람석을 충전하고, 30 mL/min의 3차 증류수를 매스실린더 상단에 지속적으로 유입하였으며, 매스실린더 하단에 설치된 지름 5 mm 유출구를 통해 유출되는 유출수의 pH를 측정하였으며, 동시에 유입수의 pH도 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석 결과

감람석 산업부산물내 MgO, FeO₃, CaO 성분이 PO₄를 함유한 인공폐수의 접촉 후 반응하여 Mg₃(PO₄)₂ · 22(H₂O), Fe(PO₄)₂(OH)₂, CaHPO₄, Fe(PO₄), MgHPO₄ · 3(H₂O)등이 생성됨을 관찰하였다(Fig. 1).

3.2. 인제거 실험결과

24시간 완전혼합 반응실험에서 Case 4-Case 10이 99%이상의 제거효율을 보였다.

Case 1-Case 3와 Case 1-1-Case 3-1에서 자외선을 조사하지 않는 편이 효율이 더 높게 나타났다. 감람석과 슬래그 원재료만을 사

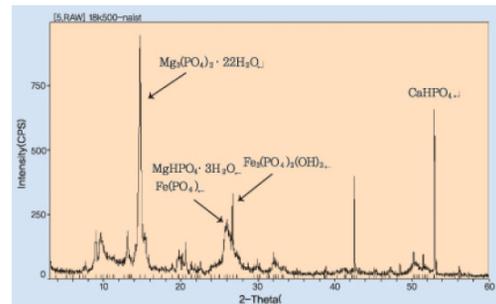


Fig. 1. The result of XRD.

용한 Case 9와 Case 10에서 T-P 제거효율이 가장 높게 나타났으나 수처리 공정에 적용하기는 어려움 있다고 판단하였다.

Case 4와 Case 5를 비교하면 T-P 제거효율은 Case 5가 다소 높지만 제올라이트의 양이 적어 물속에서 분리가 일어나 담체 사용에 대한 제약이 있었다.

Case 6-Case 8에서 감람석의 사용량의 증가에 따라 제거효율이 높아지지만 제올라이트는 가격이 고가이므로 처리효율에 비해 실용성이 부족하다.

따라서 Case 4가 인 제거 용도로 가장 적합한 것으로 판단되었다(Table 2).

Table 2. The result of phosphorus remove as case

Items	pH	Conductivity.	Turbidity	T-P(mg/L)	Remarks
Blank	6.78	78.30	1.40	19.352	-
Case1	9.73	184.70	8.13	1.173	UV Irradiation
Case2	9.95	204.30	12.72	0.507	
Case3	10.27	197.90	19.74	0.287	
Case1-1	10.23	192.80	3.19	0.841	No UV Irradiation
Case2-1	10.29	201.20	4.30	0.655	
Case3-1	10.39	208.00	7.94	0.289	
Case4	11.59	273.50	2.02	0.100	
Case5	11.90	294.20	2.50	0.056	
Case6	9.43	200.30	0.72	0.157	
Case7	10.49	233.50	5.77	0.110	
Case8	10.11	231.10	1.54	0.062	
Case9	10.56	232.40	1.52	0.069	
Case10	11.41	565.00	0.32	0.030	

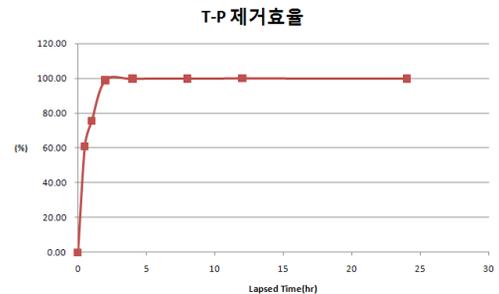
Table 3. The efficiency of phosphorus by remove reaction hour case.

Time(hr)	T-P Conc. (mg/L)	T-P Removal Efficiency(%)
0	19.33	0.00
0.5	7.559	60.89
1	4.764	75.35
2	0.231	98.80
4	0.062	99.68
8	0.043	99.78
12	0.027	99.86
24	0.043	99.78

3.3. 반응시간별 인 농도 제거효율(Case 4)

0 hr에서 2 hr까지의 인 제거 효율이 가장 높았으며, 2 hr 이후부터의 제거효율은 매우 미비함을 볼 수 있다(Table 3, Fig. 2).

3.4. Ca, Mg, Fe 용출변화 및 용출량

**Fig. 2.** The efficiency of phosphorus by remove reaction hour case 4.

3.4.1. 용출변화

Ca은 경과시간 200 hr 이후, Mg는 경과시간 128 hr 이후 용출되지 않았다. Fe는 경과시간 128 hr 이후에도 소량 지속적으로 용출 진행되었다(Table 4).

3.4.2. 용출량

360 hr 동안 감람석으로부터 용출된 양은 Table 5와 같다.

Table 4. The variation of leaching concentration in Ca, Mg, Fe element(32-360 hr)

Time(hr)	Ca(mg/l)	Mg(mg/l)	Fe(mg/l)
32	0.117	0.014	0.025
48	0.112	0.013	0.026
56	0.101	0.014	0.026
72	0.080	0.012	0.025
80	0.079	0.011	0.025
96	0.075	0.011	0.026
104	0.074	0.011	0.026
120	0.051	0.011	0.026
128	0.057	0.010	0.025
144	0.047	0.000	0.010
152	0.031	0.000	0.007
168	0.034	0.000	0.007
176	0.015	0.000	0.007
192	0.007	0.000	0.006
200	0.004	0.000	0.006
216	0.000	0.000	0.006
224	0.000	0.000	0.005
288	0.000	0.008	0.006
360	0.004	0.000	0.008

Table 5. The Ca, Mg, Fe mass of leaching concentration from Olivine media

Elements	Leaching mass(g)
Ca	27.44
Mg	4.39
Fe	8.84

Table 6. The element ratio of raw sample and leaching sample

Items	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Raw sample(%)	37.5	3.55	35.4	11.2	1.38
Leaching sample(%)	37.0	3.35	35.0	11.3	1.42
Rate of change(%)	1.33	5.63	1.14	-0.89	-2.82

3.5. 용출후 감람석의 성분 변화

감람석 원석과 용출실험을 거친 감람석에 대한 시료 분석 결과, 성분비의 변화율이 크

게 나타나지는 않았으나, 그 중 CaO가 가장 큰 변화율을 보였다. Fe₂O₃, Al₂O₃ 는 성분비가 증가된 것으로 분석되었다(Table 6).

4. 결론

본 연구는 하수처리공정에서 총인 제거시 사용하는 물리화학적 방법의 한계를 넘고자 수행하였으며 여러 성분 및 성분비를 다르게 하여 비교 분석 한 결과, 감람석(40%), 제올라이트(20%), 슬래그(40%)의 구성비로 하였을 때의 총인 제거효율이 99%이상을 나타내었다. 위와 같은 담체를 기존의 설비에 최소한의 변경을 통한 적용이 가능하며 상대적으로 열악한 마을단위의 소규모 하수처리장 등에 활용 가능할 것이다. 또한 광범위한 배출경로를 가진 비점오염원의 인 처리 목적으로 확대 적용이 가능하다.

References

1. 양형재(2007), 질소·인 처리기술, 동화기술.
2. 황응주, 천효창(2009), 생물공정 처리수의 PAC(Poly aluminum Chloride) 응집에 의한 고효율 인 제거 특성, 대한환경공학회, 31(8). pp. 673-678.
3. 김광수, 유지선, 안광호, 류미(2009). 무산소 조건에서 탈질 및 인제거 박테리아의 인제거 기작 및 운전인자, 한국수처리학회지, 17(1). pp. 31-44.
4. 민경국(2009), 고도처리시설 원리 및 설계, 국립환경인력개발원.
5. 한강유역환경관리청 한강수계관리위원회 (2001), 하수처리장 개선방안 조사연구.