

인제거를 위한 흡착제로써 분변토 재활용

손희정 · 김은호 · 이용희*
동아대학교 환경공학과 · 양산대학 토목과*

Recycling of Casts as an Adsorbent for Phosphorous Removal

Hee-Jeong Son · Eun-Ho Kim · Yong-Heui Lee*
Department of Environmental Engineering, Dong-A University Pusan, Korea
*Department of Civil Engineering, Yangsan College Yangsan, Korea**

Abstract

The technology of removing phosphorous, considered as one of the most important control nutrients causing eutrophication in various water bodies, have been investigated by many reserchers. In this study, casts which can be obtained from the vermicomposting of mixing sewage sludge and cow manure, were used as an adsorbent, and their effects of several physical/chemical factors on the efficiencies of phosphorous adsorption were examined by batch tests.

Generally, it could be showed that the efficiencies of phosphorous adsorption were very influenced by cast dosage, temperature and agitation speed.

If we reflected the adsorption capacity(k) and adsorption intensity($1/n$) of Freundlich isotherm, we couldn't consider casts as a good adsorbent for removing phosphorous. But, because casts were relatively excellent in cation exchange, in point of waste recycling, we could know that they were capable of removing phosphorous.

The SEM observation revealed that the evident variations were hardly seen, but particle sizes of cast were relatively bigger and showed forms of smaller plate than before.

I. 서 론

최근 수처리 시설의 증가 및 처리수의 수질기준의 강화에도 불구하고 급속한 개발정책 및 산업화에 기인한 생활하수 및 공장폐수의 양적인 증가에 의해 수질오염은 계속 진행되어 도시 내의 중·소하천이나 호소, 내만 등의 폐쇄성 수역 및 하구의 수질은 악화 일로에 있는 바, 이러한 수역에 있어서는 처리의 고도화가 요구되고 있다. 특

히, 호소 등의 폐쇄성 수역에 있어서는 BOD와 같은 유기성 물질에 의한 오염뿐만 아니라 질소·인 등의 부영양화를 일으키는 영양염류 축적이 더욱 큰 문제로 대두되고 있다.

국내의 하수처리장은 전체의 약 40% 이상이 100,000 m³/d 이상의 대규모 처리시설로써 운전관리상 문제가 발생할 경우 중 소규모에 비하여 해결방안이 용이치 않은 단점이 있다¹⁾. 특히, 하수처리장의 설계가 유기물과 부유물질의 제거에 목적

을 두고 있으므로 하수내에 다량·포함되어 있는 질소·인은 제거율이 약 20% 내외로 적정수준의 방류수를 얻는데 매우 어려운 실정이다¹⁾. 그러나, '97년 현재 하수종말처리장 방류수의 수질기준의 경우 총인은 8mg/L 이하로 규제하고 있어 현재로서는 대부분의 하수종말처리장 방류수의 총인은 문제가 되지 않아 크게 우려할 바는 아니지만 향후 선진국과 같은 수준의 규제치인 0.5~2mg/L로 강화하지 않을 수 없는 상황이 예견되고 있다²⁾. 기존의 인제거를 위한 물리·화학적 방법으로서는 응집침전, 이온교환, 활성탄 흡착 등이 널리 이용되고 있으나 다량의 슬러지가 생성될 뿐만 아니라 약품비 등의 과다한 유지운영비가 소요되며, 또한 슬러지의 농축성 및 탈수성이 불량하여 처리·처분에 심각한 문제점을 야기시키고 있다²⁾. 특히, 활성탄 흡착은 각종 오염물질에 대한 적용성이 우수하기 때문에 효과적으로 이용되고 있으나 원료 및 그 제조방법에 따라 제거효율이 아주 상이할 뿐만 아니라 최근에 활성탄 원자재의 수입 단가가 높아짐에 따라 새로운 인제거 방법, 즉 폐기물의 재활용 측면에서 효율적이고 경제적인 흡착제의 개발이 절실하게 요구되고 있다³⁾.

한편, 정부에서는 유기성 슬러지의 처리·처분의 일환으로써 지렁이를 이용한 퇴비화를 처리기술의 하나로 고시하고 이의 활용을 적극적으로 권장하고 있는 실정이다⁴⁾. 이 기술은 지렁이가 유기성 슬러지를 섭취하고 배설물의 형태로 안정화된 작은 단립상의 분변토를 생산케하는 것으로써⁵⁾ 이때 생산된 분변토는 지렁이의 생육조건에 따라 다소 차이가 있지만 비표면적이 크고 이온교환능이 뛰어난 다공질체로 보고되고 있다⁶⁾. 본 연구에서는 지렁이를 이용한 유기성 슬러지의 퇴비화처리 시 부산물로 발생하는 분변토를 수중의 PO_4^{3-} -P 제거를 위한 흡착제로써의 재활용 가능성을 검토하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

하수슬러지와 우분을 8:2로 혼합 후 지렁이를

이용하여 안정화시 최종 부산물로 발생하는 분변토를 분리·수집하여 충분히 풍건한 후에 KS 표준체로 체분석하여 10번체(2.0mm)를 통과하고 20번체(0.85mm)에 남는 입경 0.85~2.0mm를 취하여 Dry Oven에서 약 105℃를 유지하면서 약 24hr 가열증발 건조시켜 지렁이 분변토가 흡습되지 않도록 데시케이터속에서 냉각보관하면서 표준시료로 사용하였다.

흡착실험에 사용된 피흡착제는 KH_2PO_4 로 표준용액(PO_4^{3-} -P; 1,000mg/L)을 제조한 후에 50mg/L로 희석하여 인공시료로 사용하였다.

2. 실험방법

지렁이 분변토의 화학적 성상은 표준시료를 약 3~5분 동안에 200mesh 미만으로 분쇄한 후에 약 10초 동안에 20~30ton의 무게로 가압성형하여 형광 X선분석을 행하였다⁷⁾. CEC는 토양의 화학분석 방법에 준하여 시험하였으며⁸⁾, 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(PMI BET sorptometer 201A, Porous Materials Inc.) 방법으로 측정하였다. 또한, 지렁이 분변토의 유해성 및 재활용 가능성을 평가하기 위하여 폐기물공정시험법⁹⁾에 준하여 용출시험을 행하였다. 주입량(3g, 5g, 7g, 9g) 변화에 따른 PO_4^{3-} -P의 흡착특성을 파악하기 위하여 인공시료 300ml를 각각 500ml의 비이커에 넣고 Hot Plate Jar tester를 이용하여 130rpm으로 교반하면서 30, 60, 90, 180, 240, 480분 간격으로 용액을 분취하여 잔류 PO_4^{3-} -P 농도를 측정하였다. 수온(5℃, 20℃, 30℃)과 교반속도(100rpm, 200rpm, 300rpm, 400rpm) 경우에는 표준시료 5g으로 하여 주입량의 변화와 동일한 절차로 PO_4^{3-} -P의 흡착특성을 파악하였다.

한편, 지렁이 분변토에 의한 흡착반응의 진행과정을 확인하기 위하여 반응전·후의 시료를 일본 HITACHI사 S-2400의 주사식 전자현미경으로 생성물을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 지렁이 분변토의 물리·화학적 성상분석

본 연구에서는 지렁이 분변토의 재활용 가능성

Table 1. Physico-chemical properties of cast used in this study (Unit: %)

Items	This study	Edwards ¹²⁾
pH	7.00	-
SiO ₂ (%)	5.60	4.78
Fe ₂ O ₃ (%)	0.48	0.31
CaO(%)	3.60	1.16
K ₂ O(%)	1.10	0.52
MgO(%)	2.20	0.79
MnO(%)	0.03	0.01
P ₂ O ₅ (%)	0.80	0.75
CEC(meq/100g)	83.0	79.6
Specific Surface(m ² /g)	560	-

을 파악하기 위하여 물리·화학적 성상을 분석한 결과, Table 1.에 나타난 바와 같다. 지렁이 분변토의 화학적 조성은 중량비로 SiO₂ 4.78%, CaO 3.6%, K₂O 1.1%, MgO 2.2% 등의 비율로 구성되어 있으며, 또한 지렁이 분변토의 비표면적은 560m²/g으로써 활성탄¹⁰⁾의 비표면적(9.43 × 10⁵m²/kg)에 비하여 상당히 낮지만, 지렁이 분변토의 양이온 교환능은 83.0meq/100g으로써 연탄재¹¹⁾ 2.53~2.87meq/100g과 비교해보면 월등하여 흡착제로서 재활용 가능성이 충분히 있는 것으로 사료된다.

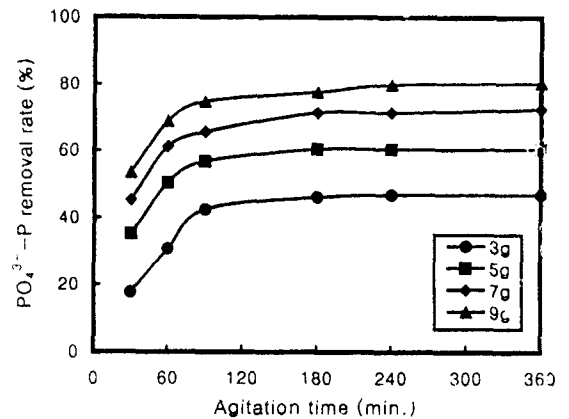
2. 지렁이 분변토의 유해성 평가

최근 국내 강우의 pH가 빈번하게 산성이고 이러한 조건에서 용출 가능성이 그 어떠한 조건보다 상대적으로 높기 때문에 지렁이 분변토를 장기적으로 무단방치할 경우 또는 토양개량제로써 토지살포시에 극미량일지라도 유해성 물질의 용출량이 증가하여 동·식물이나 자연생태계에 치명적인 영향을 끼칠 수 있는 등 심각한 환경문제를 야기할 수도 있을 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 점을 감안하여 용출시험을 행한 후에 국내의 용출시험기준치와 비교하여 Table 2.에 나타내었다. Table 2.에서 알 수 있듯이, 중금속이 극미량으로 용출되었으며 용출시험기준을 초과하지 않는 것을 알 수 있지만 Cr⁺⁶ 0.82mg/L, Pb

Table 2. Dissolution mass of heavy metals (Unit: mg/L)

Heavy metals	This study	Extraction standard ⁹⁾
As	ND	1.5
Cd	0.02	0.3
Cr ⁺⁶	0.82	1.5
Cu	0.06	3.0
Hg	ND	0.005
Pb	0.12	3.0

* ND : under the 0.0001mg/L

Fig. 1. PO₄³⁻-P removal rate with dosage

0.12 mg/L로 다른 중금속에 비하여 다소 높게 용출되었다.

3. 주입량의 영향

Fig. 1.은 표준시료를 3g, 5g, 7g, 9g으로 하여 주입량 변화에 따른 PO₄³⁻-P의 흡착효율을 나타내고 있다.

그 결과, 교반시간 90분까지는 주입량에 관계없이 높은 흡착효율을 나타내다가 그 이후에는 평형상태에 도달하여 거의 완만한 양상을 나타내고 있다.

최종교반시간 360분에 있어서 주입량에 따른 PO₄³⁻-P의 흡착효율은 3g 47%, 5g 60%, 7g 72%, 9g 80%로써 주입량이 증가할수록 흡착효율이 증가하는 경향을 나타내고 있지만 주입량을 증가시켜도 흡착효율은 직선적으로 증가하지는 않았다.

즉, 지령이 분변토의 주입량의 증가에 따라 흡착효율은 비례적이지는 않지만 일정농도의 용액에 적절한 주입량의 사용이 효과적임을 알 수 있다.

4. 수온의 영향

일반적으로 화학반응은 수온이 상승하면 반응속도가 증가하여 반응의 진행이 잘 되는 것으로 알려져 있는 바, 수온의 영향을 배제해서는 안될 것으로 여겨진다¹³⁾.

따라서, 수온변화에 따른 PO_4^{3-} -P 흡착특성을 알아보기 위하여 수온을 50C, 200C, 300C로 조정하여 검토해본 결과, Fig. 2.에 나타내었다.

Fig. 2.에 의하면 교반시간 90분까지는 수온의 변화에 관계없이 흡착효율이 증가하지만 그 이후에는 거의 평형상태에 도달하여 완만한 흡착효율을 나타내고 있다.

최종교반시간 360분에 있어서 수온 30℃의 경우에 약 87% 정도의 높은 PO_4^{3-} -P의 흡착효율을 보이지만 수온 5℃의 경우에는 PO_4^{3-} -P 흡착속도가 다소 완만해져 약 61% 정도를 나타내고 있어, 수온이 높을수록 반응속도가 빠르게 진행되어 교반시간이 경과함에 따라 수중의 잔류 PO_4^{3-} -P 농도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이, 수온이 낮은 겨울철에는 반응조의 온도를 조절하거나 지령이 분변토의 주입량 조절과 반응조내의 체류시간을 길게하는 등의 조치가 필요할 것으로 사료된다.

다만 이에 대해서는 선진국의 경우도 겨울철에

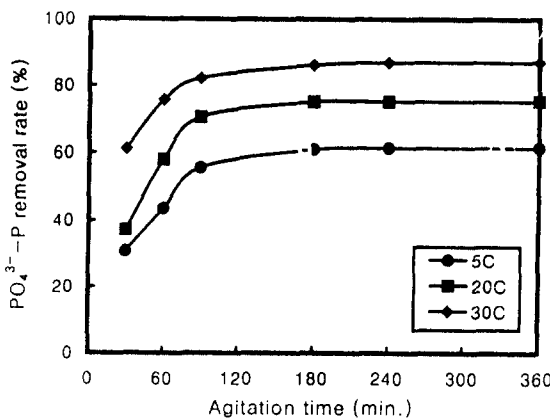


Fig. 2. PO_4^{3-} -P removal rate with temperature

는 인농도의 규제치 자체를 두지 않는 점을 감안한다면, 겨울철에 비록 처리효율이 다소 떨어지더라도 인제거가 실질적으로 이루어진다는 점은 오히려 평가해야할 사항이라 판단된다.

5. 교반속도의 영향

입자내 확산계수를 구하기 위하여 입자의외부표면에서의 물질이동저항이 영향을 주지 않아야 한다¹⁴⁾.

이러한 조건을 찾기 위한 방법으로 교반속도를 각각 100rpm, 200rpm, 300rpm, 400rpm으로 달리하여 흡착실험을 행한 결과를 Fig. 3.에 나타내었다.

Fig. 3.에 의하면 교반속도가 증가할수록 제거효율은 증가하지만 교반속도 300rpm과 400rpm일 때의 흡착속도곡선은 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

이러한 현상은 교반속도가 300rpm 이상이 되면 입자의외부표면의 물질이동저항에는 거의 영향을 받지 않기 때문으로 여겨진다.

보다 더 정확하게 파악하기 위하여 교반속도 400rpm에서의 PO_4^{3-} -P의 흡착효율을 보면 교반시간 30분경에 약 51% 정도를 나타내면서 교반시간 90분까지 비교적 흡착속도가 빠르며 높은 제거효율을 보이고 있지만 그 이후에는 거의 완만한 흡착특성을 보이고 있다.

6. 흡착등온식

흡착계에 영향을 미치는 주요인자인 흡착질에 대해서는 농도, 분자의 크기, 분자량, 분자구조, 분

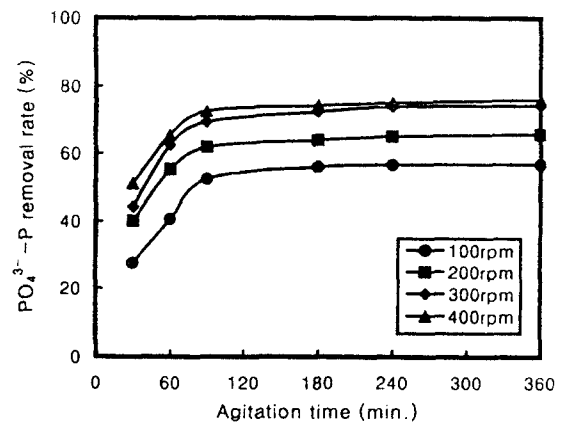


Fig. 3. PO_4^{3-} -P removal rate with agitation speed

자공극, 입체구조 등이 있고, 흡착제에 대해서는 표면적, 표면의 물리·화학적 성질, 흡착제의 물리적 입경이나 형태 등이 있다¹⁵⁾. 또한, 흡착제의 흡착능에는 온도, pH, 반응시간 등의 영향도 고려되어야 한다¹⁵⁾.

따라서, 본 연구에서는 지렁이 분변토에 의한 흡착능 평가를 위하여 주입량에 따른 PO₄³⁻-P 흡착실험의 결과를 아래의 Freundlich 흡착등온식¹⁶⁾을 적용하여 해석하였다.

Freundlich isotherm : $X/M = kC^{1/n}$ <1>

X/M : 피흡착제/흡착제(g/g)

C : 용액내의 용질의 질량(mg/L)

k, n : 경험적 상수

<1>에 대수를 취하면

$\text{Log } X/M = \text{Log } k + 1/n \text{ Log } C$ <2>

<2>에 의하여 Log C와 Log X/M의 관계를 직선적으로 표현할 수 있다. 직선으로 부터 기울기와 절편을 구하여 1/n과 k 값을 결정할 수 있으며, 직선의 기울기가 작을 경우 저농도에서 고농도에 걸쳐 흡착이 잘되며 기울기가 크면 고농도에서의 흡착량이 큰 반면에 저농도에서 흡착량이 작아지게 된다¹⁶⁾.

따라서, 본 연구에서는 지렁이 분변토에 의한

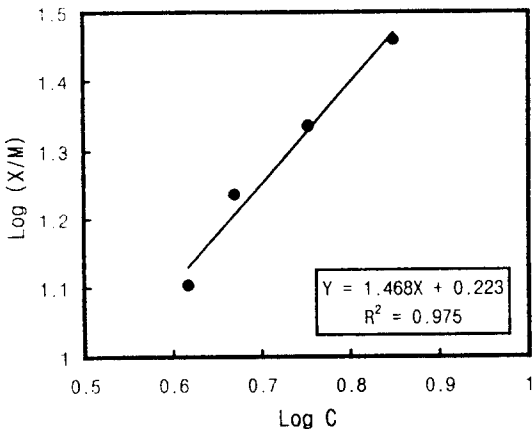


Fig. 4. Freundlich isotherms of PO₄³⁻-P on cast

PO₄³⁻-P의 흡착특성을 파악하기 위하여 주입량의 영향에서 교반시간 90분을 기준으로 Freundlich 흡착등온식으로 해석한 결과, Fig. 4에 나타난 바와 같다.

선(1991)¹⁷⁾에 의하면 상관계수 R이 -1.0 ≤ R ≤ 1.0의 사이에서 변하게 되며, R=1.0 또는 -1.0인 경우에 완전한 상관, R=0인 경우 Y와 X는 서로 상관이 없다고 한다.

그러나, Freundlich 흡착등온식으로 해석해 보면 1/n 값은 0.1~0.5이고 k 값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에 1/n 값이 2 이상이면 난흡착성 물질이라고 한다¹⁶⁾.

지렁이 분변토의 경우에 1/n 값은 1.468이며 k 값은 1.67로써 PO₄³⁻-P의 흡착에는 그다지 양호한 흡착제로 평가될 수는 없지만 비교적 양이온 교환능이 우

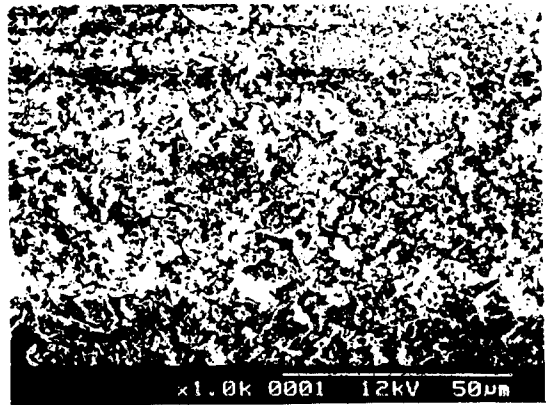


Photo. 1. SEM micrograph of cast before test

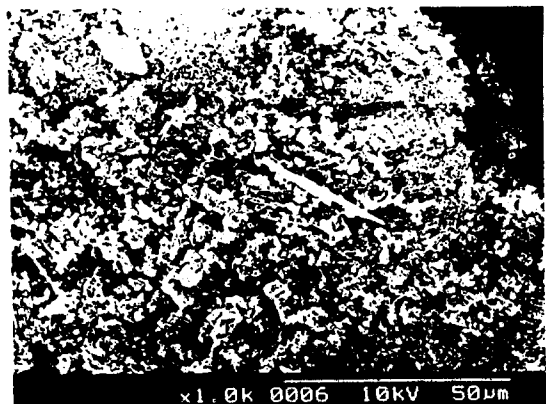


Photo. 2. SEM micrograph of cast after test

수하기 때문에 폐기물의 재활용 측면에서 PO_4^{3-} -P의 흡착을 위하여 적용가능할 것으로 여겨진다.

형태를 보이고 있다.

7. 주사식 전자현미경 관찰(SEM)

흡착반응에 의한 지렁이 분변토의 표면에 형성된 생성물의 형태를 조사하기 위하여 반응 전·후의 시료를 주사식 전자현미경으로 관찰한 결과를 Photo. 1~Photo. 2에 나타내었다.

전자현미경 사진의 결과로 부터 지렁이 분변토의 표면에서는 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나, 반응전에 비하여 입경이 비교적 크고 조그만 판상의 형태를 간헐적으로 보이고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 지렁이를 이용한 유기성 슬러지의 퇴비화처리시 부산물로 발생되는 분변토를 수중의 PO_4^{3-} -P 제거를 위한 흡착제로써의 재활용 가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주입량이 증가함에 따라 비례적이지는 않지만 비교적 높은 흡착효율을 보이고 있으며 일정농도의 폐수중에 적절한 주입량의 사용이 효과적임을 알 수 있다.
2. 수온이 높을수록 흡착반응속도가 빠르게 진행되어 교반시간이 경과함에 따라 흡착효율이 높은 것을 알 수 있다.
3. 교반속도가 증가할수록 흡착효율은 증가하지만 교반속도 300rpm 이상에서 입자의부표면의 물질이동저항에는 거의 영향을 받지 않기 때문에 흡착속도곡선은 거의 일치하였다.
4. 지렁이 분변토에 의한 PO_4^{3-} -P의 흡착현상을 Freundlich 흡착등온식으로 해석한 결과, 양호한 흡착제로 평가하기에는 어려움이 따르지만 비교적 양이온 교환능이 우수하기 때문에 폐기물의 재활용 측면에서 PO_4^{3-} -P의 흡착을 위하여 적용가능할 것으로 여겨진다.
5. 흡착반응 전·후, SEM 관찰 결과에 의하면 지렁이 분변토의 표면에서는 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나, 반응 전에 비하여 입경이 비교적 크며 간헐적으로 조그만 판상의

참 고 문 헌

1. 송석룡 : 유동상식반응기를 이용한 생물학적 폐수처리, 부산대학교 지역협력연구센터 제1회 산학연 협동 기술개발 연구 워크샵, 147-194, 1996.
2. 성낙착외 2인 : 정석탈인공정의 정석재로써 폐굴겉질의 재활용에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 제 23권 제 4호, 133-138, 1997.
3. 木村 優, 公害と對策, Vol 9, 314, 1983.
4. 환경처, 환경백서, 1996.
5. 고재경 : 지렁이를 이용한 환경문제의 농업적 해설, 서원출판사, 1992.
6. 이길철외 7인 : 지렁이 분변토의 탈취효과, 국립환경연구원보, 제 15권, 395-401, 1993.
7. 이형순 : 형광 X선 분석, 삼양문화사, 147, 1993.
8. 농업진흥청 : 토양화학분석방법, 1988.
9. 김삼권 : 폐기물처리공정시험법해설, 동화기술, 32, 1995.
10. 정경아 : 수용액에서 활성탄에 의한 구리(II)의 제거에 관한 속도론적 연구, 성균대학교, 1991.
11. 박수영 : 연탄재를 이용한 중금속폐수의 처리, 한국폐기물학회지, 제 9권 제 2호, 127~133, 1992.
12. Edward, C. A. and Lofty, J. R. : Effects of earthworm inoculation upon the root growth of direct drills cereals, J. Appl. Ecol, Vol 17, 533-543, 1980.
13. 金子四郎, 晶析脱りん法における自動制御システム, 下水協會誌, 30(353), 56-62, 1983.
14. 이종집 : 고정층 흡착에 의한 염료공장폐수의 처리, 대한환경공학회지, 제16권 제2호, 167-177, 1994.
15. 김용무외 1인 : 석탄흡착제의 제조와 중금속이온의 흡착특성, 관동대학교 환경연구소, 14-31, 1995.
16. 北川曉夫, 活性炭 水處理技術と管理, 日刊新聞工業社, 54, 1983.
17. 선우중호 : 수문학, 동명사, 266-267, 1991.