

칼슘과 마그네슘염을 이용한 축산폐수의 응집처리

김 재 용
충북대학교 환경공학과

Treatment of stock wastewater by flocculation with Calcium and Magnesium salts

Jae-Yong Kim
Department of Environmental Eng., Chungbuk Nat'l Univ.

Abstract

The changes of conventional clarification processes and an increase in treatment cost are required to meet increasingly stringent regulations related to the treated water quality. Although many enhanced coagulations have introduced to improve organic matter removal, the results to remove color, nitrogen and phosphorus as well as organic material have not been very efficient yet.

In this context as new flocculation using calcium hydroxide and magnesium sulfate was carried out. The removal of waste matters such as SS, organic matter, COD, nitrogen and phosphorus contained in stock wastewater was carried out by using the combination of calcium hydroxide and magnesium sulfate. The flocculation was investigated as a function of coagulant dose, pH, mixing time, settling time and coagulant addition modes such as the sequential addition of the two coagulants and the simultaneous addition of them. The flocculation by the combination of calcium hydroxide and magnesium sulfate was compared with that by aluminum sulfate. The mechanism of flocculation was investigated as well.

About 60% of COD in stock wastewater was removed by flocculation with combination of calcium hydroxide and magnesium sulfate.

1. 서 론

오염된 물의 처리에 있어서 응집에 의한 화학적 처리는 화학약품을 첨가하여 용존 및 부유물질의 물리화학적 상태를 변화시켜 van der Waals force에 의해 콜로이드성 입자를 응결 시키거나 응집제의 가교작용으로 형성된 플러에 흡착시켜 침전 또는 부상으로 고액분리 하는 것을 말한다. 응집처리

방법이 자연수로부터 음용수를 얻기 위한 정수처리에서 시작되었듯이 근래까지의 응집은 단순히 자연수와 폐수 중에 존재하는 현탁입자제거가 주목적이었다. 다시 말해 과거의 응집처리는 단순히 응집제 투입량과 최적의 pH 조절에 의한 탁도제거를 주목적으로 하여 이에 따른 부유성 유기물질 제거, 공침에 의한 일부 오염물질의 제거가 부가적인 기대 결과였고 화학적 응집은 생물학적 처리의

전처리 정도로만 여겨졌다. 오 폐수의 발생량이 증가하고 산업폐수의 성상이 다변화되면서 환경규제가 강화됨에 따라 탁도와 용존유기물, 특히 정수처리의 경우 하천 유역에 있는 동식물의 분해에서 발생하는 NOM(Natural Organic Matter)의 제거를 위한 enhanced coagulation이 요구되고 있다.

화학약품을 이용한 응집처리에 의한 효과는 폐수의 성상, 응집제의 종류에 따라 다르나 일반적으로 오폐수 중에 전체 부유물질의 80~90%, BOD 30~60%, COD 20~60%, 박테리아의 70~90%의 제거가 가능한 것으로 알려져 있다. 기존의 응집처리제로서 많이 사용되고 있는 알루미늄염이나 철염계 응집제는 콜로이드 입자를 비롯한 현탁물질의 제거에는 효과적이거나 용존물질의 제거에는 낮은 효과를 보이고 있다. 또한 황산알루미늄은 플럭 생성속도 및 침강속도가 느리기 때문에 비교적 긴 수리학적 체류시간을 요구하여 처리 시설의 규모가 증가하고 영성한 플럭이 생성되기 쉬워 슬러지의 농축 및 탈수효율이 나쁜 문제점이 있다. 이러한 제반 문제점을 해결하기 위해 유기 고분자응집제를 보조 응집제로 함께 사용하는 방법이 제시되었으나 고분자응집제는 무기응집제에 비해 상당히 고가이고 많은 부분이 수입에 의존하고 있으며, 고분자 응집제 역시 염료물질, 용존유기물, phosphate 등을 비롯한 용존 오염물의 제거가 어려운 단점이 있다. 탁도, 용존유기물, 염료물질, phosphate, 중금속 등의 오염물 제거에 있어 응집을 이용하여 이들 각각의 제거는 어느 정도 가능하였지만 이들의 동시제거를 위한 연구는 아직까지 거의 수행되지 않았다.

이에 본 연구에서는 폐수의 탁도와 용존유기물의 제거를 향상시킬 수 있는 enhanced flocculation을 비롯하여 염료물질, phosphate, 중금속 등의 제거를 향상시킬 수 있는 응집처리 방법을 시도하고자 하였다.

최근까지 칼슘염과 마그네슘염을 활용한 응집처리에 관한 연구는 거의 없었고 이들에 의한 응집메커니즘은 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 이들을 응집제로 활용하는데 있어서 어느 특정 폐수의 최적 응집조건을 모색함을 우선적인 목적으로 하되 이보다는 이들을 여러 종류의 폐수에 적용함으로써

활용성을 검토하고 응집특성을 모색함과 함께 개략적인 응집메커니즘을 발견하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 화학적 응집

응집은 전하중화(charge neutralization) 작용과 가교응집(bridging flocculation) 작용의 두 메커니즘에 기초하고 있다.⁵⁾ 전하중화 작용은 수중 오염물의 표면전하를 중화하여 안정화함으로써 입자 상호간의 van der Waals force에 의한 coagulation(응결)을 유도하여 micro-floc이 생성되게 한다. 이는 주로 반대전하를 띤 무기염이나 polymer에 의하여 응집제의 charge density에 크게 의존하는데 비교적 저분자량의 high charge density를 갖는 응집제를 사용할 경우 우수한 효과를 얻을 수 있다. 가교응집 작용은 긴 사슬형태 또는 그물 망 형태로 이루어진 응집제의 작용기가 오염입자 또는 응결에 의한 micro-floc에 흡착되어 고체 입자들을 서로 연결시켜 줌으로써 flocculation을 유도하여 macro-floc을 형성하는데, 이는 주로 고분자응집제에 의하여 응집제의 분자량이 클수록 유리하다. 흔히 입자의 응결작용을 하는 약품을 coagulant, 큰 플럭을 형성시키기 위해 주입되는 약품을 flocculant라 하며, 통상적으로 coagulant와 flocculant를 총칭하여 응집제라 한다. Coagulant로서는 주로 알루미늄염이나 철염과 같은 양이온계 금속염이 사용되고, flocculant로서는 유기 고분자응집제가 많이 사용된다. 고분자응집제를 사용할 경우 응집반응은 single polymer flocculation과 dual polymer flocculation으로 구분할 수 있다. Single polymer flocculation은 단지 한가지 이온 종의 응집제를 사용하는 것으로서 분자량 백만 이상의 고분자응집제는 가교작용은 우수하지만 전하중화 작용이 상대적으로 약하기 때문에 영성한 floc이 생성되기 쉽고 탁도제거 효과가 그리 우수하지 않다. 반면 분자량이 작은 응집제는 charge density가 높을 경우 전하중화 작용은 강하지만 가교작용이 약하기 때문에 큰 플럭을 생성하기 어렵다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 서로 다른 두 이온종의 고분자응집제 즉, 양이온계 고분자응집제와 음이온계 고분자응집제

를 함께사용하는것이 dual polymer flocculation이다. Dual polymer flocculation은 일반적으로 폐수 중의 오염물이 음이온으로 하전된 경우, 양이온기를 갖는 비교적 저분자량의 polymer와 음이온기를 갖는 고분자량의 polymer가 사용되며, 폐수 중 오염물이 양이온으로 하전된 경우에는 이와 반대로 적용된다. 최근의 많은 연구에서 서로 반대 전하를 갖는 두 고분자응집제를 조합하여 사용할 경우 적절한 조건에서 응집성능이 크게 향상된다는 결과가 보고되었다. 그 예로 X. Yu, 등은 미세 알루미늄 입자의 dual polymer flocculation으로 부터 polymer adsorption, solution viscosity, particle zeta potential 등을 연구하였고, G. Petzold, 등은 반대 이온으로 하전된 두 polymer의 전하량의 비와 polymer의 분자량에 따른 영향을 검토하였다. 이들의 연구 결과를 종합하면 dual polymer flocculation은 high charge density를 갖는 비교적 저분자량의 polymer에 의한 오염물의 강한 흡착 및 안정화 효과와 고분자량의 polymer에 의한 가교작용에 의한 두 가지 효과의 결합으로 인해서 enhanced flocculation을 얻을 수 있다는 것이다. 최근 Alum이나 PAC등의 양이온성 무기응집제와 음이온성 고분자 유기응집제가 함께 사용되는 경우가 많은데 이 또한 dual polymer flocculation의 한 예라 할 수 있다.

2.2. 응집반응의 영향인자

과거에는 알루미늄이나 철염계 응집제의 주된 메커니즘이 $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ 등의 생성 및 이들이 침전하면서 일으키는 응집작용(sweeping)에 의한 것으로 생각되었으나, 최근에는 sweeping은 오히려 응집효과를 감소시키며 최적의 응집을 위해서는 최대한 짧은 시간 내에 Al^{3+} , $Al_x(OH)_y^{(3x-y)}$ 이온이 수중의 현탁입자와 균일하게 혼합되어 sweeping이 일어나기 전에 입자와의 충분한 접촉이 이루어져야 한다는 사실이 밝혀졌다. 따라서 응집에 있어서 특히 알루미늄계 응집제에 있어서는 응집제 주입과 함께 mixing이 가장 중요한 영향인자라 할 수 있다. 응집은 물리화학적인 기작에 의해 진행되는 것이므로 많은 화학적, 물리적 인자에 의해 영향을 받으며 그 영향인자로는 응집제의 종

류 및 응집제 주입량, mixing, 응집제 투입위치 등의 응집조작에 관련된 인자를 비롯하여 폐수의 pH, 현탁고형물의 농도, 폐수 중에 이온의 종류 및 농도, 유기물의 종류, 온도 등이 있다.

3. 실험방법

3.1 시료준비

본 연구에서는 칼슘염과 마그네슘염을 응집제로 사용하였고, 칼슘염으로는 $Ca(OH)_2$ (98% pure, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.), 마그네슘염으로는 $MgSO_4$ (99.5% pure, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.) 및 $MgCl_2$ (98% pure, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.)를 사용하였다. 시료의 pH는 NaOH (Pellets type, 98% pure, Tedia Co., Ltd.), H_2SO_4 (Matsunoen Chemicals Ltd.), HNO_3 (Matsunoen Chemicals Ltd.) 등의 특급시약을 사용하여 조절하였다.

축산폐수는 충북 내수면에 위치한 양돈농가의 축산폐수 공동처리장에서 스크린을 통과한 폐수를 취하였고 폐수에 고형물이 과다하게 함유된 경우에는 이를 제거한 후 실험에 사용하였다. 채취한 폐수는 즉시 실험실로 이송한 후 10°C 미만의 저온에서 보관하였고 축산폐수의 경우에는 미생물 반응에 의한 성상의 변화로 장기간 보관이 어려웠으므로 축산폐수는 7일 이상 보관하지 않았다. 축산폐수 및 도시하수는 10°C 미만의 저온보관 폐수를 상온으로 높인 후 실험하였다.

3.2 실험방법

응집실험은 Jar test를 이용하였고 270rpm으로 혼합하면서 응집제를 주입하고 1분간 270rpm으로 급속혼합하고, 40rpm으로 6분간 완속혼합 후 30분간 침강시켰다. 그리고 Jar의 바닥에서 5cm 높이에 장치한 밸브에서 처리수를 취하여 pH, COD_{Cr} , turbidity, color, NH_3 , PO_4^{3-} 등을 측정하였다. Jar tester (C-JT, Chang shin Scientific Co., Ltd.)는 속도(10~300rpm)와 시간 및 바닥면의 온도조절이 가능하고 paddle은 6.5×1.8cm 크기의 SUS304로 구성되었다. Jar는 바닥면적 10×10cm의 표준 Jar로 하였고 폐수 액량은 1L로 하였다. 급속혼합에

서 mixing velocity gradient, G값은 500sec^{-1} , 완속 교반에서 G값은 30sec^{-1} 로 하였다. 또한 축산폐수의 경우에는 응집 후 처리수 600mL를 1L 메스실린더에 취하여 30분간 공기를 주입하여 암모니아를 탈기시켰다. 시료의 분석 및 시약조제를 위해 항상 비저항 $10\text{M}\Omega\text{cm}$ 이상의 탈이온수를 사용하였고 시료의 성분 분석은 standard method에 준하였다. 이용된 분석방법을 Table. 1에 나타냈다. 축산폐수의 물리화학적 특성을 Table.2에 나타냈다. 축산폐수의 경우 염화이온이 많이 함유되어 있어 COD_{Cr} 측정에 큰 오차를 유발하므로 시료에 함유된 염화이온의 농도를 분석하여 측정된 COD_{Cr} 값을 보정하였다. 축산폐수 시료의 T-P 분석은 탈이온수로 시료의 농도를 1/20로 희석한 시료 50mL를 standard method에 준하여 acid digestion하고 NaOH 수용액을 사용하여 pH를 중화한 후 탈이온수로 액량을 50mL로 한 것을 다시 5배 희석하여 ascorbic acid method로 흡광도를 측정하였다. 그리고 미리 작성된 T-P 검량선에 의하여 시료의 T-P 농도를 산출하였으며, T-P 검량선의 R2 값은 0.99 이상이었다.

4. 결과 및 고찰

칼슘염과 마그네슘염을 응집제로 활용하고 적정

Table.1 Characteristics of stock wastewater

PH	7.5 ~7.9	T-N	590~850 (mg/L)
TSS	1500~2000 (mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$	550~800 (mg/L)
Turbidity	300~500 (NTU)	T-P	100~160 (mg/L)
S-turbidity	30~80 (NTU)	Ortho-P	25~40 (mg/L)
COD_{Cr}	4000~6000 (mg/L)	Ca^{2+}	160~240 (mg/L)
SCOD_{Cr}	1700~3000 (mg/L)	Mg^{2+}	80~130 (mg/L)
Alkalinity	2000~3000 (mg/L)	Cl	1500~2000 (mg/L)
		SO_4^{2-}	150~200 (mg/L)

Table.2 Analysis methods used in experiment

pH	pH meter (ionLab pH Level 1, WTW CO., Ltd., Germany)
Alkalinity	Titration method
Turbidity	Turbidimeter (LP2000, Hanna instruments Co., Ltd.)
COD_{Cr}	Closed reflux titrimetric method
Color	ADMI tristimulus filter method
$\text{NH}_3\text{-N}$	Nessler Ammonia method
Total-P	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ digestion and ascorbic acid method
Ortho-P	Ascorbic acid method
Cl, SO_4^{2-}	IC (DX 500, Dionex Co., Ltd.) with HNO_3 digestion
Mg^{2+} , Ca^{2+}	ICP (JY 38 Plus, Jobin-Yvon Co., Ltd.) with acid digestion

반응조건 및 응집메커니즘을 고찰하기 위해 축산폐수 각각의 응집처리를 연구하였으며 그 결과를 다음에 기술하였다.

4.1. 축산폐수 처리 결과

축산폐수의 처리를 위해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 100g/L slurry와 MgSO_4 50g/L 수용액을 사용하였고 응집처리 대상은 탁도, COD_{Cr} , P, $\text{NH}_3\text{-N}$ 등으로 하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 MgSO_4 주입 후 270rpm 60sec간 급속혼합 하고 40rpm-6min간 완속혼합 한 후 30min간 정치시켰다. 응집처리수 600mL를 1L 비커에 취하여 30min간 공기를 주입하여 암모니아를 탈기시켰다. 응집처리수와 암모니아를 탈기시킨 후의 처리수에서 탁도, COD_{Cr} , P의 농도는 거의 동일하였고 암모니아성 질소의 농도만 50% 정도로 감소함이 관찰되었다. 폐수에 암모니아성 질소가 400mg-N/이상 존재할 경우에는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입에 의해서는 요구되는 pH를 유지하기 어렵다. 따라서 축산폐수의 처리를 위해서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 MgSO_4 와는 별도로 pH 조절을 위해 NaOH의 추가 주입이 필요하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / MgSO_4 / NaOH 등 약품의 주입방법, pH, 응집제 주입량 등에 따른 영향을 검토하였다.

4.2. NaOH 단독 주입에 의한 영향

Table 2에서 보듯이 실험에 사용된 축산폐수 원수에는 160~240mg Ca/L, 80~130mg Mg/L가 함유되어 있다. 따라서 NaOH를 단독으로 주입하여 pH만 조절해 주어도 어느 정도의 응집효율을 얻을 수 있다. NaOH 1500~4000mg/L를 주입하여 pH 10.2~12.1로 조절하였을 때의 영향을 Fig. 1에 나타냈다. pH를 높게 함에 따라 탁도 및 COD_{Cr} 제거 효율이 증가하였고 Ortho-P의 잔류농도는 S자 형태를 나타내며 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였다. 탁도, COD_{Cr}, Ortho-P 제거효율은 각각 10~68%, 25.7~42.2%, 53~57%를 나타내 그리 양호한 응집효율을 얻는지 못하였다. 축산폐수 원수에 함유된 Ca, Mg의 농도가 충분치 못하여 NaOH만 주입해서는 양호한 효율을 얻을 수 없었다.

4.3 약품주입 방법의 영향

응집제로서 Ca(OH)₂와 MgSO₄를 주입하고 pH 조절제로서 5N NaOH를 주입하였으며 각각의 주입 순서에 따른 영향을 Fig.2에 나타냈다. 주입순서는 다음의 6가지로 구분하였다.

- (1) Ca(OH)₂ + MgSO₄ + NaOH 동시주입
 - (2) NaOH 주입 후 Ca(OH)₂ + MgSO₄ 동시주입
 - (3) Ca(OH)₂ 주입 후 MgSO₄ + NaOH 동시주입
 - (4) MgSO₄ 주입 후 Ca(OH)₂ + NaOH 동시주입
 - (5) Ca(OH)₂ + NaOH 동시주입 후 MgSO₄ 주입
 - (6) Ca(OH)₂ + MgSO₄ 동시주입 후 NaOH 주입
- Ca(OH)₂, MgSO₄, NaOH의 주입량은 각각 1000, 200, 3000mg/L로 하였고 첫번째 약품을 주입하고

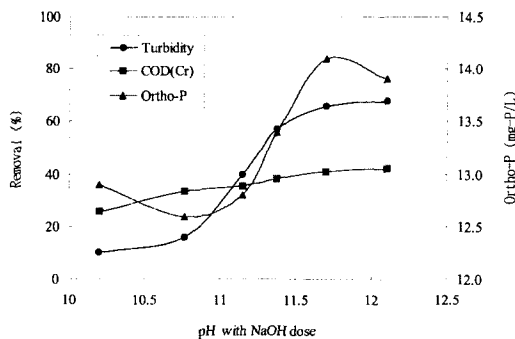


Fig. 1 Effects of pH with only NaOH dose

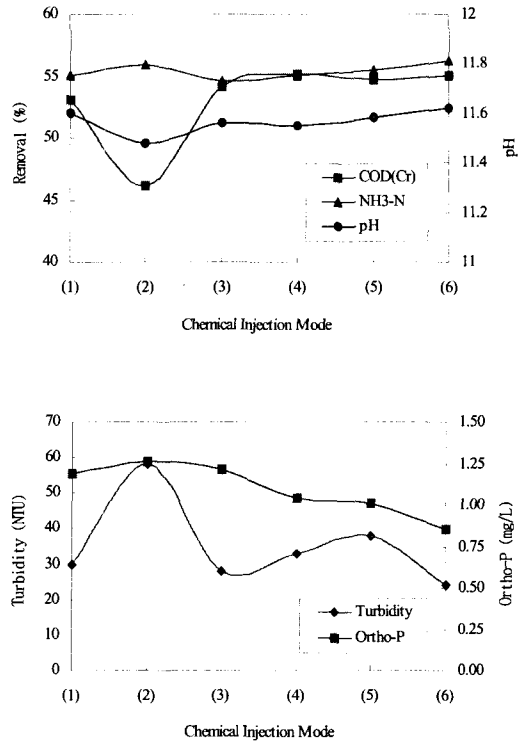


Fig. 2 Effects of chemical injection mode

30sec간 급속혼합 한 후에 두번째 약품을 주입하여 60sec동안 급속혼합하고 40rpm-6min간 완속혼합 후에 30min 동안 정치시켰다. Fig. 2에서 Ca(OH)₂와 MgSO₄를 동시에 주입한 후에 NaOH를 주입한 (6)의 주입방법에서 가장 우수한 응집효율을 나타냈고, NaOH를 먼저 주입한 후 Ca(OH)₂와 MgSO₄를 나중에 주입한 (2)의 경우에서 가장 낮은 처리성능을 나타냈다. 도시하수의 처리결과에서 Ca(OH)₂ 주입 후 MgSO₄를 주입했을 때 가장 우수한 성능이 얻어졌던 것이 비교해 볼 때 축산폐수의 경우에는 Ca(OH)₂와 NaOH를 동시에 주입하고 MgSO₄를 나중에 주입한 경우 플러키 파괴되는 현상이 발생했고, Ca(OH)₂와 MgSO₄를 동시에 주입하고 NaOH를 주입했을 때 가장 우수한 효율이 얻어졌다. 이는 도시하수와는 달리 축산폐수에는 다량의 Mg²⁺ 이온이 함유되어 있기 때문에 Ca(OH)₂와 NaOH를 먼저 주입하면 축산폐수에 자체적으로 함유되어 있는 Mg²⁺ 이온에 의한 응집반응이 일어나기 때문에 후에 MgSO₄가 주입될 때

이미 생성된 응집플록이 응집제의 추가 주입으로 인하여 안정화된 플록이 다시 불안정화 되기 때문에 효율이 낮아지는 것으로 생각된다. 따라서 축산 폐수에서 최적의 응집을 위해서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 MgSO_4 를 동시에 주입하고 NaOH를 나중에 주입하는 것이 바람직하다. 이러한 방법으로 약품을 주입하면 Ca^{2+} 이온의 체류 시간이 길기 때문에 CaHPO_4 의 생성을 위한 충분한 반응시간이 공급되어 Ortho-P 제거에 용이하고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입으로 pH 9~9.5로 유지됨으로써 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 생성되지 않는 대신 콜로이드 및 유기물에서 H^+ 이온이 해리되어 표면이 음전하를 띄게 되며 Ca^{2+} 이온에 의한 전하중화 기작이 일어난 후에 NaOH가 주입되어 pH를 10.5이상으로 높임으로써 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 생성과 함께 큰 플록이 형성된다

4.4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량 변화의 영향

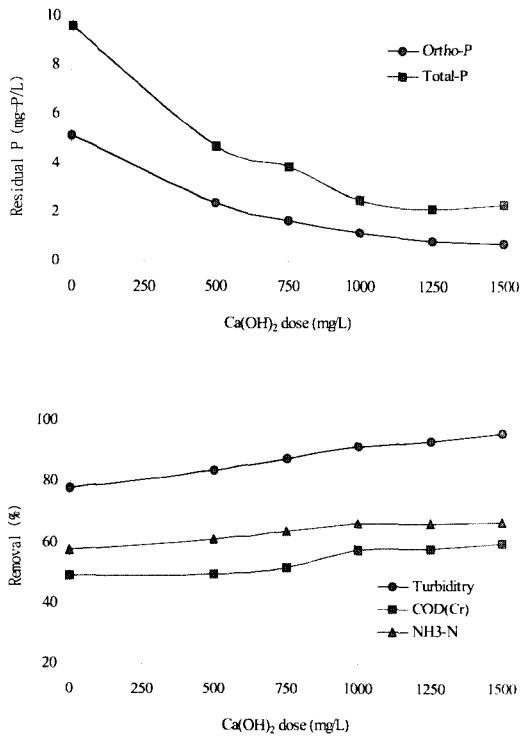


Fig. 3 Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dose with MgSO_4 200mg/L

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 MgSO_4 를 동시에 주입하여 30sec 후에 NaOH를 주입하였으며 MgSO_4 와 NaOH의 주입량을 일정하게 했을 때 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량 변화에 따른 영향을 Fig.3에 나타냈다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량 0~1500mg/L에서 처리수의 pH는 10.7~11.8로 증가하였고 탁도, COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 제거는 점차로 증가하였고 T-P, Ortho-P의 잔류농도도 감소하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량 1000mg/L 이상에서는 제거효율의 증가폭이 매우 작기 때문에 슬러지 발생량 및 경제성을 고려하여 1000mg/L로 함이 적절할 것으로 보인다.

4.5. MgSO_4 주입량 변화의 영향

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량을 1000mg/L로 하고 NaOH 주입량을 일정하게 했을 때 MgSO_4 주입량 변화에 따른 영향을 Fig.4에 나타냈다. MgSO_4 주입량을 증가시키면 따라 pH는 11.7에서 11.3으로 감소하고

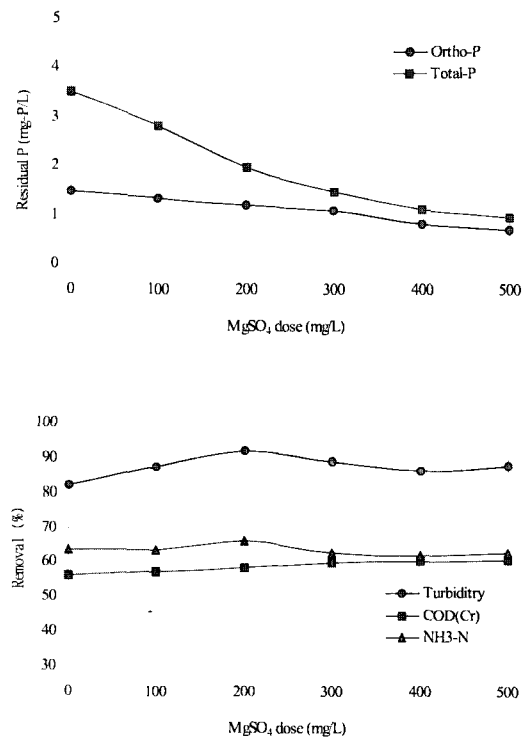


Fig. 4 Effects of MgSO_4 dose with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1000mg/L

COD_{Cr}, Ortho-P, T-P의 제거는 다소 증가하였으며 탁도 및 NH₃-N의 제거는 주입량 200mg/L를 기준으로 증가하다가 다시 감소하였다. 따라서 Ca(OH)₂ 주입량 1000mg/L에서 MgSO₄ 주입량은 200mg/L면 충분할 것으로 보인다. MgSO₄ 주입량 200mg/L 이상에서 탁도 및 NH₃-N의 제거가 다소 감소한 이유는 과량주입에 따른 응집효율이 감소와 pH가 낮아짐으로써 NH₃-N의 탈기효율이 낮아졌기 때문으로 보여진다.

한편 Fig.3, Fig.4을 검토해 볼 때 MgSO₄ 주입량 변화에 대한 영향은 Ca(OH)₂에 비해 상대적으로 적었다. 또한 MgSO₄를 주입하지 않은 경우에도 탁도제거는 다소 낮았지만 양호한 처리수가 얻어졌다. 이는 축산폐수 원수에 일정량의 Mg²⁺이 100mg/L 정도 존재하기 때문으로 생각된다. 따라서 축산폐수 원수에 Mg²⁺ 이온의 농도가 100mg/L 이상인 경우에는 Ca(OH)₂와 NaOH만 주입해도 양호한 처리효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4.6. PH 변화의 영향

Ca(OH)₂ 1000mg/L, MgSO₄ 200mg/L를 주입하고 NaOH 주입량을 변화시키면서 pH를 변화시켰을 때의 영향을 Fig.5에 나타냈다.

NaOH 주입량이 증가하면서 pH가 높아짐에 따라 탁도, COD_{Cr}, NH₃-N의 제거는 점차 증가하는 반면 T-P, Ortho-P의 잔류 농도는 감소하다가 pH 11.1 이상에서 다시 증가하는 현상을 나타냈다. Phosphate의 제거는 CaHPO₄ 및 Ca₃(PO₄)₂의 생성에 의하는데 Ca₃(PO₄)₂는 생성 속도가 매우 느리기 때문에 짧은 시간 내에 반응이 종료되는 응집반응에 의해서는 생성되기 어렵고 따라서 CaHPO₄의 제거에 크게 의존한다. pH가 11이상으로 증가하면 CaOH⁺의 농도가 증가하고 HPO₄²⁻의 농도가 감소하며 PO₄³⁻의 농도가 증가하기 때문에 phosphate의 제거효율이 감소한다.

Phosphate의 제거는 CaHPO₄의 생성에 크게 의존하지만 응집 과정에서 플럭에 흡착되어 제거되기도 하고 일부 Ca₃(PO₄)₂도 생성되기 때문에 pH 9.7~11.1의 양호한 응집상태에서는 CaHPO₄의 생성에 따른 이론적인 경우보다 실제 응집 처리수의 잔류농도가 낮게 나타난다. 또한 pH 9에서는 CaHPO₄

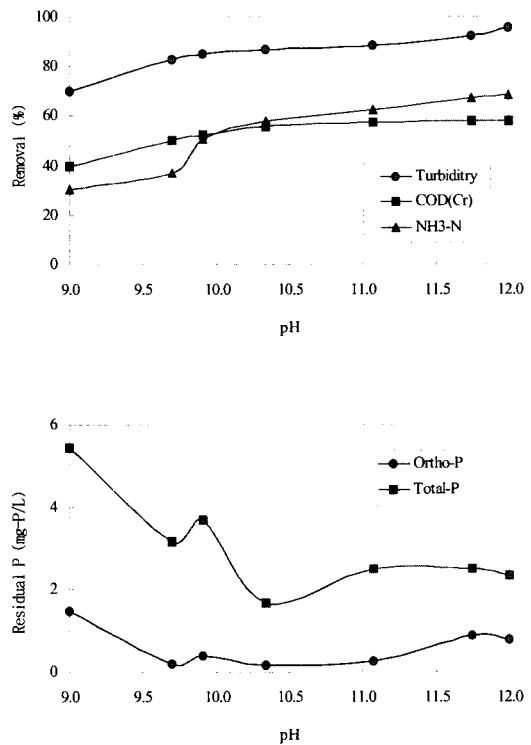


Fig. 5 Effects of pH with Ca(OH)₂ 1000mg/L and MgSO₄ 200mg/L

생성에 의한 이론적인 용존된 phosphate의 잔류농도는 낮지만 pH 9에서는 pH가 낮아 응집효율이 나쁘기 때문에 생성된 CaHPO₄의 미세 입자가 응집 과정에서 침강 제거되지 못하고 부유상태로 있게 되어 Ortho-P 측정을 위한 0.45μm membrane filter를 통과함으로써 phosphate로서 검출되기 때문에 생각된다. 그리고 pH 11.5에서는 응집반응이 극히 짧은 시간 내에 종료되기 때문에 뒤늦게 생성된 CaHPO₄의 일부가 응집 플럭에 흡착되지 못하여 침강 제거되지 않았기 때문으로 풀이할 수 있다.

4.7. Alum에 의한 축산폐수 응집효율 비교

Alum 주입량을 200~1200mg/L로 하고 동일한 방법으로 Jar test를 실시했을 때의 축산폐수 응집 처리 결과를 Fig.6에 나타냈다. 0.1N HCl, NaOH를 사용하여 pH를 6.8~7.2로 조절하였다. Alum에 의한 응집은 Ca(OH)₂ / MgSO₄에 비교해서 생성된

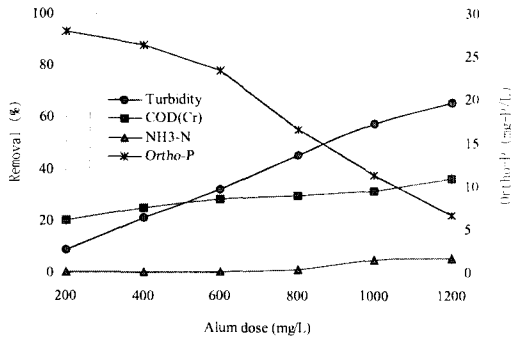


Fig. 6 Treatment of stock wastewater by Alum

플럭의 침강속도가 대단히 느리고, Alum 주입량 1000mg/L에서 침강된 슬러지 부피는 250mL로서 파다한 슬러지 부피로 인하여 주입량 1200mg/L 이상은 어려울 것으로 보였다. 따라서 Alum을 사용한 경우에는 탁도제거 66%, COD_{Cr} 37%로서 상당히 낮았고 처리수의 잔류 Ortho-P의 농도는 6.7mg P/L로 상당히 높았으며 질소는 거의 제거되지 않았다. 따라서 Ca(OH)₂/MgSO₄를 이용할 경우 Alum에 비해 월등한 응집처리 효과를 얻을 수 있었다.

5. 결 론

Ca(OH)₂와 MgSO₄를 이용한 축산폐수의 응집처리에 관한 연구결과를 요약하여 간단히 정리하면 다음과 같다.

1. 축산폐수의 응집처리 및 공기주입에 의한 stripping으로 탁도 90%, COD_{Cr} 60%, T N 97%, NH₃-N 66%가 제거되었다.
2. 축산폐수의 응집처리에 있어 혼합 과정에서 공기를 주입하고 중력식 침강 대신 공기주입에 의한 가압부상에 의한 고액분리를 이용할 경우 별도의 공정 없이 50% 이상의 암모니아성 질소를 제거할 수 있을 것으로 생각된다.
3. 황산알루미늄에 비해 우수한 제거효과와 월등한 침강속도를 나타냈다.
4. 축산폐수와 같이 pH 완충력이 큰 폐수는 NaOH를 추가로 주입하여야 하며 다량의 Mg를 함유한 폐수는 Ca(OH)₂와 MgSO₄를 동시에 주입한 후 NaOH를 순차적으로 주입하는 것이 바람직하였다.
5. 응집메커니즘을 검토한 결과 Ca(OH)₂는 전하중화에 의해 전기적으로 안정화시키는 coagulant로서 작용하고 Mg(OH)₂는 1차 플럭을 2차 거대 플럭으로 성장시키는 flocculant로서 작용하는 것으로 생각되었다.
6. Ca(OH)₂와 MgSO₄의 조합에 의한 응집은 pH 9.7~12에서 유효하고 최적의 응집을 위해서는 pH 10.3~11.5가 바람직하였다.
7. 폐수에 존재하는 SO₄²⁻ 이온은 응집에 큰 영향을 미치지 않으나 CO₃²⁻ 이온은 응집을 방해하는 요소임이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. 박종운, 무기응집제의 특성과 수처리응용(4)첨단 환경기술, 7월호, 1998.
2. 박홍석, 이상윤, 정수장 응집공정 향상을 위한 수처리제의 최적사용, 대한환경공학회지, Vol. 20, No. 10, pp. 1435~1447, 1998.
3. Nava Narkis and Menahem Rebbun, Flocculation in presence of organic macromolecules of natural water and secondary effluents, Water Science and Technology, Vol. 36, No. 4, pp. 85~91, 1997.
4. George Tchobanoglous and Franklin L. Burton, Wastewater Engineering, 3rd edition, McGraw Hill Inc., pp. 301~314, 1991.
5. Aixing Fan, Nicholas J. Turro, P. Somasundaran, A study of dual polymer flocculation, Colloids and Surfaces A, Vol. 162, pp. 141~148, 2000.
6. X. Yu, P. Somasundaran, Colloids and Surfaces A, Vol. 81, pp. 17~23, 1993.

7. X.Yu, P. Somasundaran, Colloids Interface Science, Vol. 177, pp. 283~287, 1996.
8. G. Petzold, K. Lunkwitz, Colloids and Surfaces A, Vol. 98, pp. 225~233, 1995.
9. G. Petzold, H. M. Buchhammer, K. Lunkwitz, The use of oppositely charged polyelectrolytes as flocculants and retention aids, Colloids and Surfaces A, Vol. 119, pp. 87~92, 1996.
10. Standard method for the examination of water and wastewater, 19th edition, APHA, AWWA, and WEF, 1995.