

## 규산질다공체와 무기첨가물의 수중 인 제거 효과

박명환<sup>1</sup> · 한명수<sup>1</sup> · 이석준<sup>2</sup> · 안치용 · 윤병대 · 오희목\*

(한국생명공학연구원 환경생명공학연구소, <sup>1</sup>한양대학교 환경과학과, <sup>2</sup>(주)바이오알앤즈)

**Effects of CellCaSi and Inorganic Additives on Phosphorus Removal in Water. Park, Myung-Hwan<sup>1</sup>, Myung-Soo Han<sup>1</sup>, Seog June Lee<sup>2</sup>, Chi-Yong Ahn, Byung-Dae Yoon and Hee-Mock Oh\* (Environmental Biotechnology Laboratory, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Yusong, Daejeon 305-333, Korea, <sup>1</sup>Department of Environmental Science, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea, <sup>2</sup>Bio R&Ds, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Yusong, Daejeon 305-333, Korea)**

The CellCaSi, a porous silicate material, was tested for the removal of phosphorus (P as phosphate) in water. The effect of the CellCaSi was investigated on the basis of both particle size (under 1, 2, and 4 mm) and added amount (0, 1, 2.5, 5, and 10 g/l) of the CellCaSi. The removal efficiency of phosphorus was highest with a particle size of under 1 mm and also increased with an increasing amount of the CellCaSi. The pH change showed little effect on the phosphorus removal of the CellCaSi. The calcium ion was eluted from the CellCaSi into the water, while the aluminium and iron were not. The eluted calcium ion was combined with dissolved phosphorus and then precipitated. The highest removal efficiency of phosphorus was obtained by the combined addition of the CellCaSi, calcium chloride, and ferric chloride. That is, the phosphorus concentrations of 0.10 and 1.0 mg/l decreased to 0.03 and 0.47 mg/l by the addition of the CellCaSi (1 g/l), calcium ion (30 mg/l), and ferric ion (1 mg/l) at day 8 after treatment. The water qualities at the end of the experiment were as follows: pH was 8.1 and conductivity was 318  $\mu$ S/cm (a registered maximum conductivity of 500  $\mu$ S/cm for raw and potable waters).

**Key words : Ca, cation, CellCaSi, Fe, phosphorus removal**

### 서 론

최근 호소, 하천 등 수생태계에서 부영양화 현상이 심화되고 있다. 부영양 수계에서 나타나는 특정 미세조류의 대량증식, 즉 녹조를 제어하기 위하여 조류성장을 제한하는 것이 필요하다. 조류의 성장과 증식을 위해서는 다양한 원소가 필요하지만, 대부분의 담수호에서는 인이 조류성장의 제한요인으로 알려져 있다 (Schindler *et al.*, 1971; 조와 신, 1996; 오 등, 1998). 따라서 부영양화 수계

에서 수중 인의 농도 감소는 조류의 대량 증식을 억제하는 중요한 수단으로 고려되고 있다.

수중 인은 여러 금속화합물 등을 이용하여 침전 제거될 수 있다. 인의 응집침전에 이용되는 가장 일반적인 금속염들은 Al, Fe, Ca 화합물 등으로서 반응생성물은 주로 metal phosphate와 metal hydroxide이다 (하와 최, 1997). 석회에 의한 인의 응집 제거는 효과가 좋으나 슬러지 발생량이 많고 고가의 약품비 문제로 점차 사용이 줄고 있는 실정이다 (김 등, 1996; 박, 1996). 산업부산물 을 이용하여 저비용으로 인을 제거하는 방법으로서

\* Corresponding author: Tel: 042) 860-4321, Fax) 042) 860-4598, E-mail: heemock@kribb.re.kr

Yamada *et al.* (1986)은 Al, Fe, Ca 화합물 등이 포함된 슬래그를 이용한 인의 제거, Mann and Bavor (1993)는 Al, Fe, Ca 화합물 등이 포함된 산업폐기물을 이용한 습지의 인 제거에 대하여 보고한 바 있다.

국내에서는 Si, Ca, Al, Fe, Mg 화합물을 주요 성분으로 하고 내부에 다량의 기포가 형성된 다공질의 폐건축 자재인 경량발포콘크리트 (ALC)를 이용한 인 제거 (박, 1996), 제철폐기물을 이용한 인 제거 (현 등, 1997), ALC와 유사한 조성을 갖고 있는 산업부산물인 규산질다공체 (CellCaSi)에 의한 인 제거 (오 등, 2000; 박 등, 2001) 등이 보고되었다. 이 밖에도 다량의 Ca 화합물을 포함하는 슬래그를 이용하여 상수원수에서 인을 제거하는 방법 (장 등, 2001), 해수에서 제강슬래그를 이용한 인 제거를 통하여 와편모조류의 발아를 억제시키는 연구 (이 등, 2001) 등이 보고되었다. 이러한 산업적 부산물질은 다량으로 포함된 Ca 화합물과 다공성 형태의 넓은 비표면적이 인을 제거하는데 매우 효과적이며 저비용이라는 장점이 있다.

본 연구는 수중의 인 제거를 저비용으로서 보다 효과적으로 달성하기 위하여 제철슬래그 등 산업부산물로 제조된 CellCaSi의 입도 및 첨가량에 따른 인 제거효과, 인 제거효율을 증진시키기 위한 금속 양이온 첨가 및 첨가방법 등에 대한 실험을 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 규산질다공체 (CellCaSi)의 조성 및 입도

CellCaSi는 석고, 생석회, 제철슬래그 등의 원료를 합성하여 제조된 다공성 규산칼슘계 화합물로, 주요 화학 성분은 SiO<sub>2</sub>와 CaO이며, Al, Fe, Mg 그리고 K의 산화물이 일부 포함되어 있다 (Table 1). CellCaSi의 입도는 직경 1, 2 및 4 mm 이하의 3가지를 사용하여 여러 가지 조건별로 인 제거효과를 조사하였다.

### 2. 정치 시료의 인 제거

정치 (static) 시료는 증류수에 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 용해시켜 조제하였다. CellCaSi의 입도, 처리량 그리고 용액의 pH 변화에 따른 인 농도의 변화를 경시적으로 조사하였다.

CellCaSi의 입도에 따른 인 제거효과는 입도 1, 2 및 4 mm 이하의 CellCaSi를 삼각플라스크에 각각 10 g/l 첨가하였다. 대조구를 포함한 모든 시료의 인 농도는 0.26 mg/l, pH는 7로 조절하여 상온에서 7일 동안 인 농도의

**Table 1.** Chemical composition and physical characteristics of a porous silicate material, CellCaSi.

Parameters	Characteristics
Chemical composition (%)	
SiO <sub>2</sub>	45~55
CaO	25~35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3~4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~2
MgO	1~2
K <sub>2</sub> O	0.5~1.0
Physical characteristics	
pH	8~9
Specific gravity	0.35~0.45
Specific surface area	50 m <sup>2</sup> /g
Water absorption	1.5 times of self-weight

경시적 변화를 조사하였다. CellCaSi의 처리량에 따른 인 제거효과는 입도 1 mm 이하를 삼각플라스크에 각각 1, 2.5, 5 및 10 g/l로 첨가하였다. 인 농도는 0.22 mg/l, pH는 7로 각각 조절하여 상온에서 7일 동안 인 농도의 경시적 변화를 조사하였다. CellCaSi의 pH에 따른 인 제거효과는 pH 5, 7 및 9로 조절한 각각의 삼각플라스크에 입도 1 mm 이하를 10 g/l로 첨가하였다. 인 농도는 0.2 mg/l로 조절하여 상온에서 7일 동안 인 농도의 경시적 변화를 조사하였다.

### 3. 진탕 시료의 인 제거

진탕 (shaking) 시료에서 CellCaSi에 의한 인 제거효과를 조사하기 위하여 삼각플라스크내의 인 농도를 각각 10, 100 및 200 mg/l로 조절한 후, 입도 1 mm 이하의 CellCaSi 10 g/l를 모든 삼각플라스크에 첨가하였다. 시료의 pH는 8로 조절하였고 진탕배양기를 이용하여 130 rpm에서 15일 동안 진탕하면서 인 농도의 경시적 변화를 조사하였다. 이때 진탕배양기의 온도는 하절기 조류 발생이 심할 때의 수원지 수온을 고려하여 28±2°C로 조정하였다.

### 4. CellCaSi로부터 양이온 용출

CellCaSi에서 용출되는 양이온이 인 불활성화에 미치는 효과를 조사하기 위하여 입도 1 mm 이하의 CellCaSi 10 g/l를 각각 첨가한 삼각플라스크 2개 중 1개의 삼각플라스크에는 인 농도를 200 mg/l로 조절하였다. pH는 7로 조절한 후 진탕배양기를 이용하여 온도 30°C, 130 rpm에서 28일 동안 진탕하며 2개의 삼각플라스크에서 용출 양이온 농도의 경시적 변화를 조사하였다. 양이온

농도는 Atomic absorption spectrophotometer (Thermo Jarrell Ash Co., Smith-Hieftje 4000)를 사용하여 측정하였다.

### 5. Ca과 Fe 화합물 첨가

CellCaSi와 함께 Ca와 Fe 화합물 첨가에 따른 인 제거효과를 경시적으로 조사하였다. 1개의 대조구와 4개의 처리구(CellCaSi; CellCaSi+Ca; CellCaSi+Fe; CellCaSi+Ca+Fe)는 각기 250 ml 삼각플라스크내에 150 ml의 증류수와 입도 1 mm 이하의 CellCaSi를 1 g/l 포함하였다. 대조구와 처리구의 인산염 농도는  $K_2HPO_4$ 를 사용하여 각각 0.10과 1.0 mg/l가 되도록 조절하였으며, 처리구의 Ca과 Fe의 농도는  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 와  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 각각 30 mg/l와 1 mg/l가 되도록 조절하였다. 초기에는 2, 4, 8, 12시간 간격으로, 이후에는 2일 간격으로 총 8일 동안 인산염 인 농도를 측정하였으며, 총 인과 용존성 총인은 실험 종료시에 측정하였다.

### 6. 이화학적 수질분석

pH 및 전기전도도는 Conductivity meter (YSI, 63)를 사용하여 측정하였다. 총인과 용존성 총인은 persulfate 법에 의해 인산염으로 산화시킨 후 (Menzel and Corwin, 1965), 인산염과 마찬가지로 phosphomolybdate법으로 측정하였다 (Murphy and Riley, 1962).

## 결과 및 고찰

### 1. 정치시 CellCaSi의 인 제거 효과

입도 1, 2 및 4 mm 이하의 CellCaSi를 10 g/l로 첨가한 처리구에서 시간이 경과함에 따라 인 농도가 계속적으로 감소하였다 (Fig. 1). 7일 경과 후 입도 1 mm 이하에서 가장 낮은 농도인 0.05 mg/l로 조사되었고, 입도 2 mm 이하와 4 mm 이하에서 인 농도는 모두 0.06 mg/l로 조사되었다. 이원분산분석 (ANOVA)에 의하면 전체적으로 CellCaSi의 인 제거효과가 입도 2 mm와 4 mm 이하에서는 큰 차이를 보이지 않았으나 ( $F_{(1,8)} = 0.05$ ,  $P = 0.829$ ), 입도 1 mm 이하는 2 mm 이하 ( $F_{(1,8)} = 12.4$ ,  $P = 0.008$ ), 4 mm 이하 ( $F_{(1,8)} = 11.24$ ,  $P = 0.010$ )와 유의한 차이를 나타내었다. 이는 입도 1 mm 이하의 CellCaSi가 같은 중량에서 비표면적이 넓기 때문이며, 비표면적이 넓을수록 수중의 인과 반응하는 접촉면이 커지기 때문에 인 제거효과가 우수한 것으로 사료된다. 김 등 (1996)은

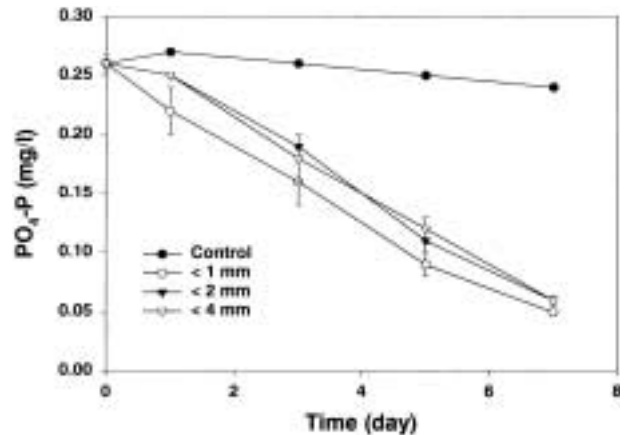


Fig. 1. Effect of particle size of CellCaSi on the phosphorus removal in the phosphate solution for 7 days. The added amount of CellCaSi was 10 g/l.

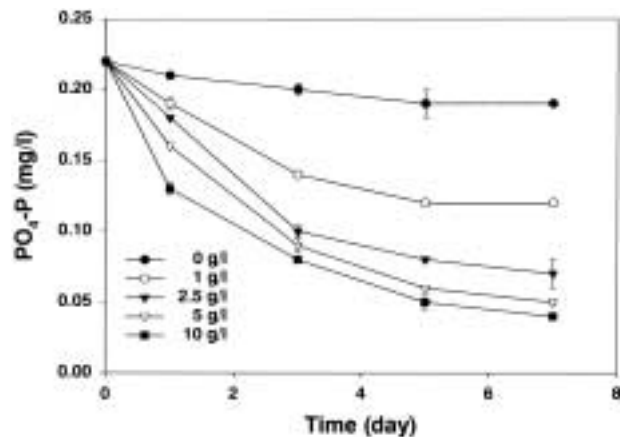


Fig. 2. Effect of added amount of CellCaSi on the phosphorus removal in the phosphate solution for 7 days. The particle size of CellCaSi was under 1 mm.

분말 전로슬래그의 비표면적이 클수록 인 제거율도 증가함을 보고하였는데, 이는 단위표면당 Ca 양이온의 초기 용출능은 일정하나 비표면적의 증가에 따른 용출량 및 탈인 반응량의 증가에 기인하는 것으로 설명하였다.

CellCaSi를 1, 2.5, 5 및 10 g/l로 각각 첨가한 처리구에서 시간이 경과할수록 인 농도가 점차 감소하였다 (Fig. 2). CellCaSi 10 g/l를 첨가한 처리구에서 인 농도는 초기 0.22 mg/l에서 7일 경과 후 0.04 mg/l로 크게 감소하였다. CellCaSi의 인 제거효과는 첨가량의 증가에 비례하였다. Ca 화합물을 포함하는 산업부산물을 인 용액에 투여한 경우의 탈인반응은 높은 pH의 경우 응집침전으로 보아야 하지만, 본 실험과 같이 중성의 pH인 경우 인

제거는 침전보다는 흡착으로 보는 것이 타당하다(김 등, 1996; 현과 정, 1997). 따라서 Ca 양이온이 용출되면서 일부는 입자 표면에 정석핵으로 부착할 수 있다. 이러한 정석반응에는 결정의 핵이 필요하며 산업부산물 입자는 이러한 정석핵의 역할을 하여 입자 표면에 인이 석출, 고정되어 제거된다(Shiro and Kazuo, 1988; 김 등, 1996; 박, 1996). 그러므로 CellCaSi 처리량과 인 제거효과의 비례는 수중의 인과 반응할 수 있는 입자가 증가하기 때문으로 판단된다.

이와 같은 탈인반응은 총괄탈인반응으로 취급되며 다음의 반응속도식으로 나타낼 수 있다(김 등, 1996).

$$-dC/dt = k_m C^m$$

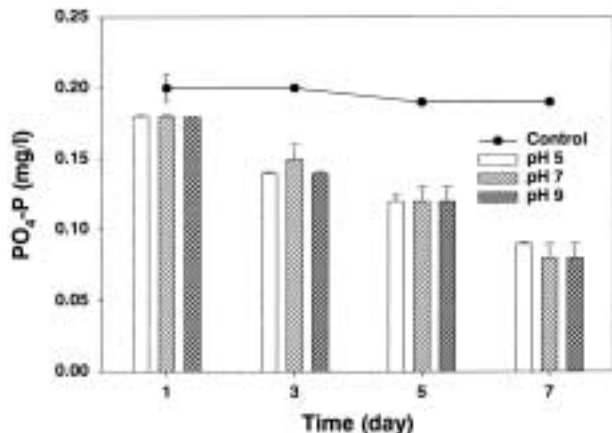
m : 반응차수

k<sub>m</sub>: 반응속도상수

C : 반응물질농도

이 식에 의해서 k<sub>m</sub>을 구하면 대조구 (0 g/l)는 0.0218 d<sup>-1</sup>이며, 처리구는 CellCaSi 처리량 1, 2.5, 5 및 10 g/l에 따라 각각 0.1020, 0.1992, 0.2556 및 0.3058 d<sup>-1</sup>로 계산되어 CellCaSi의 처리량 증가에 따라 점차 증가하였다. 그러므로 탈인반응속도는 CellCaSi의 처리량 증가에 비례하는 것으로 판단된다.

pH에 따른 인 농도변화는 7일 경과 후 대조구의 인 농도가 pH 5, 7, 9 모두 0.19 mg/l이었고, 처리구의 인 농도는 각각 0.09, 0.08 및 0.08 mg/l로 조사되었다(Fig. 3). 대조구와 처리구 사이의 인 농도는 시간이 경과할수록 서로 뚜렷한 차이를 보였지만, 대조구간 pH별 인 농도는 모두 초기의 농도가 일정하게 유지되었으며, 처리구 각각의 pH별 인 제거효과도 차이가 없는 것으로 나타



**Fig. 3.** Effect of pH on the phosphorus removal in the phosphate solution for 7 days. The added amount and particle size of CellCaSi were 10 g/l and under 1 mm, respectively.

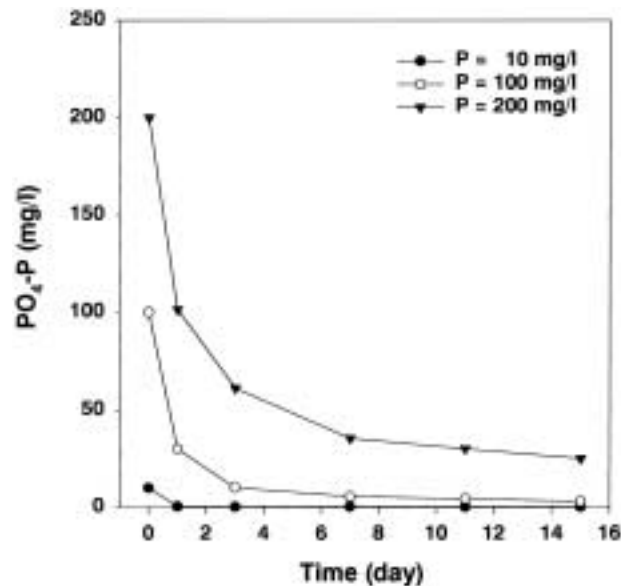
났다. Bastin *et al.* (1999)에 의하면 철 산화물과 석고의 혼합물을 이용하여 인을 제거할 때 pH 4~8의 낮은 pH에서는 인 제거량의 차이가 없지만, pH 9~10에서는 pH 증가에 따라서 인 제거량이 비례한다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 초기부터 처리구간 인 농도 감소경향이 서로 비슷하였고, 실험 종료시 처리구 사이의 인 농도의 차이가 관찰되지 않았다. 이러한 사실로 미루어 보아 CellCaSi를 이용한 인 제거는 침전에 의한 것보다는 정석핵의 역할을 하는 CellCaSi 표면에 흡착, 결정화되어 제거되는 것으로 사료된다. 본 연구와 매우 유사한 재료인 경량발포콘크리트(ALC)를 사용한 실험에서 박(1996)은 침전반응에 의한 인 제거는 미미하지만 대부분의 인이 ALC표면에 직접 결정체를 형성하는 것으로 보고한 바 있다.

## 2. 진탕시 CellCaSi의 인 제거 효과

초기 인 농도 10 mg/l에서는 1일 경과 후 용존 인이 모두 제거되었으며, 100, 200 mg/l에서는 각각 3일과 7일 경과 후 인 제거가 더 이상 진행되지 않았다(Fig. 4). 이러한 결과는 다음의 Freundlich 등온흡착 공식으로서 나타낼 수 있다(Metcalf and Eddy, Inc., 1991).

$$X/M = KC^{1/n}$$

X : 흡착된 용질량 (mg/l)



**Fig. 4.** Decrease of phosphorus concentration as a function of time in each phosphate solution. The added amount and particle size of CellCaSi were 10 g/l and under 1 mm, respectively.

M : 흡착제의 중량 (mg/l)

C : 평형상태시 용액내의 피흡착제의 농도 (mg/l)

K, n : 경험상수

Forsberg and Ryding (1980)은 총인 농도가 0.025~0.1 mg/l이면 부영양상태라고 하였다. 따라서 Freundlich 등온흡착 공식에 의하여 수중의 총인 농도 (X) 0.025~0.1 mg/l가 0.01 mg/l 이하의 빈영양상태로 정화되기 위해서는 흡착제로 사용된 CellCaSi 소요량 (M)이 0.2~1.2 g/l로 계산되었다.

정치시 여러 가지 조건별 인 제거효과 (Figs. 1-3)와 비교하면 진탕시 인 제거효과 (Fig. 4)가 더 우수한 것으로 조사되었다. 인 제거효과는 CellCaSi와 무기인의 접촉 정도에 의하여 달라진다. 그리고 진탕시에는 입자표면으로부터의 양이온 용출이 빠르게 일어나기도 하지만, 이외에도 입자내부로부터의 공극을 통한 양이온 용출도 더욱 활발히 진행된다. 그러므로 인 제거효과는 정치시보다 진탕시에 더 좋은 것으로 판단된다. 또한 화학반응은 온도의 영향을 크게 받는다. 진탕시의 실험온도  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 는 정치시의 상온보다 약  $5^\circ\text{C}$ 가 높고, 이에 따라서 진탕시의 인 제거율이 커진 것으로 사료된다. 박 (1996)은 수온에 따른 탈인반응을 검토하여 동일한 시간에 5, 10, 20 및  $30^\circ\text{C}$ 에서 인 제거 반응속도가 온도에 따른 영향을 받고 있음을 보고하였으며, 김 등 (1996)도 계절에 따른 인 제거 정도를 알기 위한 5, 20 및  $35^\circ\text{C}$ 의 세 가지 온도실험에서  $5^\circ\text{C}$ 인 경우 인 제거 속도가 상당히 완만함을 증명하였다. 그러나 박 (1996)과 김 등 (1996)의 결과와 본 연구 결과를 통해 저온인 경우에 효율은 조금 저하되지만 인 제거가 실질적으로 이루어지므로 CellCaSi는 계절에 관계없이 인 제거가 가능하다고 판단된다.

### 3. Ca의 용출과 인 불활성화

CellCaSi에서 주로 용출되는 양이온은 Ca으로 조사되었다. 대조구에서 진탕시 CellCaSi에서 용출되는 Ca은 실험초기인 1일 후 급격히 증가하여 실험 7일까지는 31.4~32.5 mg/l사이에서 비슷하게 유지되었다 (Fig. 5). 이후에는 실험 28일까지 25.9~28.4 mg/l로 약간 감소되기는 하였으나 초기와 거의 비슷한 농도를 나타내었다. 김 등 (1996)에 의하면 분말 전로슬래그의 Ca 용출은 초기부터 급격히 일어나는데 3시간 경과 후에는 더 이상의 상승이 나타나지 않았다. 이때 용출되는 Ca은 인과 다음과 같이 반응하며 Hydroxyapatite를 생성함으로써 인이 제거된다.

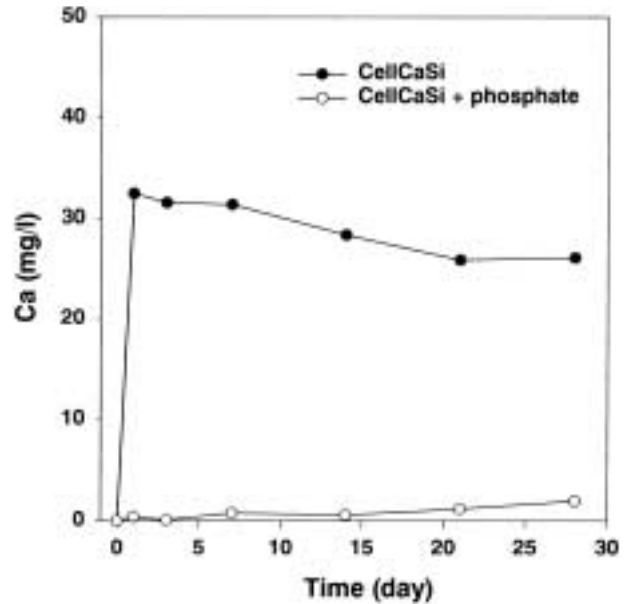


Fig. 5. Release of calcium ion from CellCaSi and CellCaSi plus phosphate. The added amount and particle size of CellCaSi were 10 g/l and under 1 mm respectively.

본 실험에서도 CellCaSi에서 초기의 급격한 Ca 용출이 확인되었고, 이러한 용출 현상은 CellCaSi를 처리한 후 초기 인 농도가 급격하게 감소하는 것과 밀접한 관계가 있다고 판단된다. 또한 인이 함께 첨가된 곳에서는 CellCaSi에서 용출된 Ca이 수중의 인과 반응하기 때문에 0.1~2 mg/l사이의 매우 낮은 Ca농도를 나타내었다 (Fig. 5).

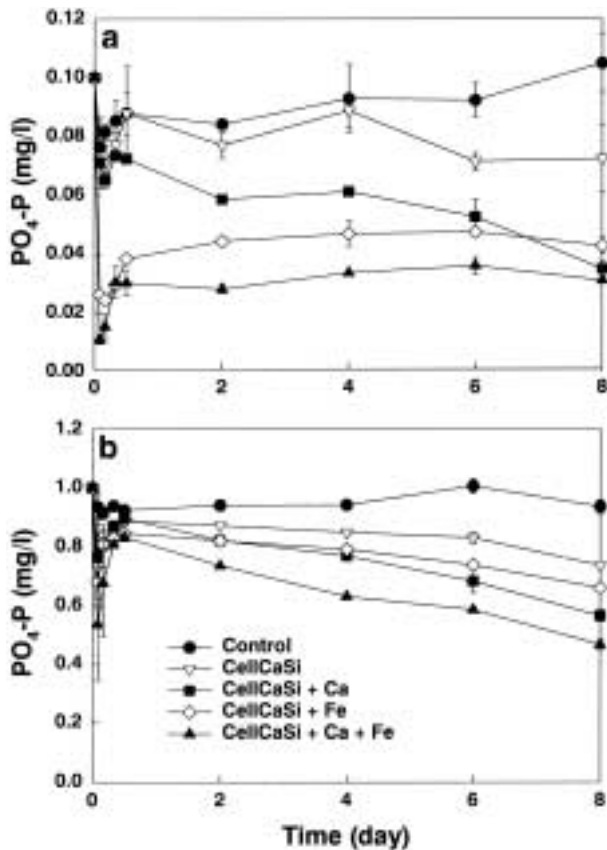
### 4. Ca, Fe 화합물 첨가에 의한 인 제거 효과와 수질에의 영향

CellCaSi, Ca과 Fe 화합물을 단일 또는 조합하여 첨가한 후 인 농도의 변화를 조사한 결과, 0.10, 1.0 mg/l의 인을 첨가한 후 2시간 이내에 처리구 E (CellCaSi+Ca+Fe)의 인 농도가 각각 0.01, 0.54 mg/l까지 급격히 감소하였다 (Fig. 6). 또한 서로 다른 3가지 처리구 (B, CellCaSi; C, CellCaSi+Ca; D, CellCaSi+Fe) 역시 대조구에 비하여 인 농도 감소양상이 나타났다. 이후 처리구에서의 인 농도는 12시간까지는 다시 증가하는 경향이 나타났으나, 처리 후 2일부터 8일 사이에는 인 농도가 초기의 12시간 후의 농도와 비슷하거나 점차 감소하였다. 실험 종료시 처리구 E의 인 농도는 2가지 시험군 각각 0.03, 0.47 mg/l로 조사되어 초기와 동일하게 최저의

**Table 2.** Variations of phosphorus and water quality in artificial phosphorus solution after 8 days with various treatments (Mean  $\pm$  SD).

Factors	Initial P conc. (mg/l)	Treatment				
		A	B	C	D	E
TP (mg/l)	0.10	0.11 $\pm$ 0.00	0.08 $\pm$ 0.00	0.05 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.00	0.04 $\pm$ 0.00
	1.0	0.95 $\pm$ 0.01	0.71 $\pm$ 0.01	0.57 $\pm$ 0.02	0.64 $\pm$ 0.00	0.50 $\pm$ 0.03
pH	0.10	7.12 $\pm$ 0.30	7.85 $\pm$ 0.13	7.92 $\pm$ 0.08	8.07 $\pm$ 0.05	7.92 $\pm$ 0.01
	1.0	7.38 $\pm$ 0.04	7.91 $\pm$ 0.04	7.90 $\pm$ 0.06	8.09 $\pm$ 0.04	7.94 $\pm$ 0.02
Conductivity ( $\mu$ S/cm)	0.10	21.5 $\pm$ 8.9	177.8 $\pm$ 3.6	317.3 $\pm$ 9.7	188.1 $\pm$ 3.3	316.0 $\pm$ 47.5
	1.0	26.4 $\pm$ 2.6	182.2 $\pm$ 12.8	318.1 $\pm$ 8.7	177.5 $\pm$ 5.5	315.2 $\pm$ 3.6

A, Control; B, CellCaSi; C, CellCaSi+Ca; D, CellCaSi+Fe; E, CellCaSi+Ca+Fe



**Fig. 6.** Effects of CellCaSi, Ca and Fe on phosphorus removal in the phosphate solutions (a, 0.1 mg P/l; b, 1.0 mg P/l). The error bars indicate standard deviations ( $n = 2$ ).

인 농도를 기록하였다. 따라서 인 제거효과는 CellCaSi만 처리했을 때보다는 Ca과 Fe 화합물을 함께 첨가함으로써 증진되는 것으로 조사되었다.

8일 후, 대조구와 처리구의 총인 농도, pH 그리고 전기전도도를 조사하였다 (Table 2). 처리구의 총인 제거효

과는 B, D, C, E의 순서로 증가되었으며, 인산염 인 제거효과 (Fig. 6)와 동일한 양상을 나타내었다. 최고의 인 제거효과를 나타낸 처리구 E는 인 첨가량이 0.10 mg/l는 0.04 mg/l로, 인 첨가량이 1.0 mg/l는 0.50 mg/l로 총인 농도가 감소되었다.

8일 후, pH는 대조구가 7.12~7.38, 처리구는 7.85~8.09로 조사되어 처리구에서 약간의 pH 증가가 나타났다 (Table 2). 일반적으로 Ca에 의한 인의 제거는 pH 8이상의 조건에서 빠르게 일어난다는 보고 (Moutin *et al.*, 1992)를 고려할 때, CellCaSi와 첨가물을 이용한 본 연구의 경우 인을 제거하는데 적절한 pH가 유지된다고 생각된다.

전기전도도는 대조구가 21.5~26.4  $\mu$ S/cm로 조사되었지만, 처리구에서는 177.5~318.1  $\mu$ S/cm로 조사되어 처리구에서 급격한 전기전도도의 증가가 나타났다 (Table 2). 특히 Ca 화합물을 함께 처리한 실험구의 전기전도도는 공통적으로 300  $\mu$ S/cm 이상으로 조사되었다. 그러나 Fe 화합물의 첨가에 의한 전기전도도의 증가는 나타나지 않았다. 이러한 결과를 토대로 CellCaSi의 주요성분인 Ca 화합물이 전기전도도의 증가를 초래하는 것으로 판단된다. 전기전도도가 CellCaSi와 Ca 화합물의 첨가에 따라 증가하는 경향을 보였지만, 전기전도도가 가장 높은 처리구의 경우에도 원수 및 음용수 허용치인 500  $\mu$ S/cm (De Zuane, 1996)의 범위 내에 포함됨으로서 이들의 첨가에 따른 수질에의 별다른 악영향은 없는 것으로 사료된다. 이밖에도 박 등 (2001)의 보고에 따라 CellCaSi, Ca과 Fe 화합물 첨가에 따른 수중생물에 대한 독성은 없는 것으로 조사되었다.

## 적 요

녹조 제어를 위하여 수중의 인 제거에 관여하는

CellCaSi의 여러 가지 조건별 인 제거효과를 조사하였다. CellCaSi의 입도에 따른 인 제거효과는 직경 1, 2 그리고 4 mm 이하의 3가지 중 1 mm 이하의 작은 입자를 사용했을 때 가장 우수하였다. CellCaSi의 인 제거효과는 처리량의 증가에 비례하였다. 수중의 pH 5, 7, 9에서 초기 인 농도 0.20 mg/l는 각각 0.09, 0.08 및 0.08 mg/l로 감소되어 상이한 pH조건에 따른 CellCaSi의 인 제거효과는 큰 차이를 보이지 않았다. CellCaSi에서 용출되는 양이온은 Ca이며, Al과 Fe 양이온은 검출되지 않았다. 초기에 급격히 용출된 Ca 양이온은 수중의 인과 반응하는 것으로 확인되었다. 초기 인 농도 0.10, 1.0 mg/l는 CellCaSi와 Ca, Fe 화합물을 첨가한 처리구에서 8일 후 각각 0.03, 0.47 mg/l를 기록하며 가장 많이 감소하였다. 이에 따라 인 제거효과는 CellCaSi와 Ca, Fe 화합물을 동시에 처리하였을 때 가장 좋은 것으로 조사되었다. CellCaSi의 처리에 따라 pH가 약간 증가하였고, 전기전도도도 증가되지만 상수원수 기준 허용치 (500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) 이내였다.

## 인 용 문 헌

- 김응호, 유기상, 조진규. 1996. 분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인 폐수의 처리 특성. 한국수질보전학회지 **12**: 471-476.
- 박명환, 이석준, 윤병대, 오희목. 2001. 규산질다공체와 미생물 응집제의 녹조제어 효과. 환경생물학회지 **19**: 129-135.
- 박상숙. 1996. 건설폐재중 경량발포콘크리트의 정석반응을 이용한 인 제거 특성. 대한환경공학회지 **18**: 1271-1284.
- 오희목, 이석준, 김성빈, 박미경, 윤병대, 김도한. 1998. Algal bioassay에 의한 조류생장제한영양염류 결정. 한국육수학회지 **31**: 150-157.
- 오희목, 이석준, 윤병대, 이육재, 이승규, 최 룡. 2000. 규산질 다공체 (CellCaSi)에 의한 미세조류 제어. 한국육수학회지 **33**: 145-151.
- 이충일, 광영세, 김대윤. 2001. 해수의 무기영양염 농도와 제강슬래그가 와편모조류 휴면포자 발아에 미치는 영향. 대한금속재료학회 **14**: 50-53.
- 장원석, 박대원, 김동건. 2001. 석탄회와 슬래그를 여재로 이용한 상수원수 처리시 질소, 인, 조류 제거효과. 대한환경공학회지 **23**: 1889-1897.
- 조경제, 신재기. 1996. 낙동강 담수조류 N, P 요구도 분석을 위한 bioassay. 한국육수학회지 **29**: 263-273.
- 하준수, 최의소. 1997. 하수처리장에서 화학적응집을 이용한 인처리 개선에 따른 약품슬러지의 특성에 관한 연구. 한국폐기물학회지 **14**: 597-603.
- 현재혁, 정현영. 1997. 제강 슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인 제거. 한국폐기물학회지 **14**: 313-319.
- 현재혁, 정현영, 김민길. 1997. 용액중의 인산염 제거를 위한 제철 폐기물의 역할. 한국폐기물학회지 **14**: 640-645.
- Bastin, O., F. Janssens, J. Dufey and A. Peeters. 1999. Phosphorus removal by a synthetic iron oxide-gypsum compound. *Ecol. Eng.* **12**: 339-351.
- De Zuane, J. 1996. Handbook of Drinking Water Quality, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Forsberg, C. and S.O. Ryding. 1980. Eutrophication parameters and trophic state indices in 30 Swedish waste-receiving lakes. *Arch. Hydrobiol.* **89**: 189-207.
- Mann, R.A. and H.J. Bavor. 1993. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Water. Sci. Technol.* **27**: 107-113.
- Menzel, D.W. and N. Corwin. 1965. The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fraction of persulfate oxidation. *Limnol. Oceanogr.* **10**: 280-282.
- Metcalf and Eddy, Inc. 1991. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 3rd ed. McGraw-Hill, New York.
- Moutin, T., J.Y. Gal, H.E. Halouani, B. Picot and J. Bontous. 1992. Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: theoretical and experimental results. *Water Res.* **11**: 1445-1450.
- Murphy, J. and J.P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **27**: 31-36.
- Schindler, D.W., F.A.J. Armstrong, S.K. Holmgren and G.J. Brunskill. 1971. Eutrophication of Lake 227, experimental lake area, Northwestern Ontario, by addition of phosphate and nitrate. *J. Fish. Res. Bd. Canada* **28**: 1763-1782.
- Shiro, K. and N. Kazuo. 1988. Phosphate removal by crystallization using a granular activated magnesia clincker. *J. WPCF* **60**: 1239-1243.
- Yamada, H., M. Kayama, K. Saito and M. Hara. 1986. A fundamental research on phosphate removal by using slag. *Water Resour. Res.* **20**: 547-557.

(Received 29 Jun. 2002, Manuscript accepted 25 Aug. 2002)