Journal of the Korean Society of Water and Wastewater
Vol. 18, No. 6, pp. 742-747, 2004

상하수도학회지, 논문
18권 6호, pp. 742-747, 2004

벤토나이트를 이용한 양돈 폐수의 고액분리

Solid-liquid Separation of Swine Wastewater using Bentonite

임제현 · 강선홍*

Yim, Je-Hyun · Kang, Seon-Hong*

광운대학교 환경공학과

(2004년 8월 12일 논문 접수; 2004년 11월 22일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Solid-liquid separation of swine wastewater was conducted using bentonite as coagulant. During the separation experiment, coagulation efficiency was also investigated. To determine optimal bentonite dose, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, and 1.6% (w/v basis) of bentonite was dosed. Suspended solid removal efficiency was 87-98% at whole bentonite dosage. But sediment volume was increased, and settling velocity was decreased at excessive bentonite dosage. Therefore optimal bentonite dosage was evaluated around 0.2-0.4%.

In the test to determine optimal pH, coagulation using bentonite was performed at pH 3, 4, 5, 6, and 7. At lower pH suspended solid removal efficiency was increased. However, sediment volume was also increased and phosphorus release was observed. Thereby optimal pH for bentonite coagulation might be appeared in the range of 6-7.

Key words: Swine wastewater, Coagulation, Sedimentation, Bentonite
주제어: 양돈폐수, 응집, 침전, 벤토나이트

1. 서론

지금까지 벤토나이트는 응집보조제로서 인식되어 왔으나, 최근에는 벤토나이트를 주 응집제로 사용하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 벤토나이트를 응집제로 사용한 경우는 거의 찾아볼 수가 없었다. 따라서 본 연구에서는 벤토나이트를 응집제로서 적용 가능한 지를 판단하고자 하였으며, 특히 양돈 폐수에 적용하여 응집 효율을 알아보고자 하였다.

벤토나이트는 미국의 Wyoming주 Wheat Benton 지역에서 처음 발견되었으며, 이 지방의 명칭을 붙여 벤토나이트라 불리고 있다. 벤토나이트는 스멕타이트군(smectite group)의 점토광물로 구성되고, 자연계에서 가장 풍부하게 산출하는 스멕타이트군 광물이 몬모릴로나이트(montmorillonite)이다(고상모, 2002).

*Corresponding author Tel: +82-2-940-5075, FAX : +82-2-911-2033, E-mail: seonhong@kw.ac.kr (Kang, S.H)

상하수도학회지. 논문
18권 6호, pp. 742-747, 2004

따라서 대부분의 벤토나이트는 몬모릴로나이트로 구성된 광석과 상품을 말한다.

벤토나이트는 타 광물에 비해 높은 팽창성 또는 팽윤성, 큰 비표면적, 높은 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity) 및 높은 점성과 가소성을 보이는 독특한 물리-화학적 성질을 가짐으로서 산업적인 활용도가 매우 높다. 벤토나이트는 주물용, 토목용으로 주로 사용되었으나 최근에는 제지용, 동물사료용, 농약용, 화장품, 천공작업시 윤활유, 제약, 피복제, 촉매제, 흡착제, 그리고 응집제 등에 광범위하게 사용되고 있다(이상현, 2000; 김인영, 2003).

Na-bentonite가 Ca-bentonite에 비해 물리-화학적 특성이 뛰어나기 때문에 대부분 Na-bentonite를 사용하고 있다. 국내의 벤토나이트 매장량은 2000년도 기준으로 6,705ton이지만 질이 낮은 Ca-bentonite이기 때문에 고품위의 Na-bentonite는 거의 수입에 의존하고 있다. Ca-bentonite는 탄산소다를 첨가하여 Na-bentonite와 비슷한 성질을 갖도록 개선할 수 있으며, 이런 벤토나이트를 활성벤토나이트라 한다(조승래, 1992; 고상모, 2002). 국내에서도 탄산소다를 첨가하여 Ca-bentonite를 Na-bentonite로 치환하는 방법이 연구되었으나, 일부 업체를 제외하고는 산업화에 성공을 하지 못하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 벤토나이트

본 연구에 사용한 벤토나이트는 상품화된 활성벤토나이트인 Geko-bentonite를 사용하였다. Geko-bentonite의 몬모릴로나이트 함량은 80% 이상이며, 벤토나이트에 함유된 불순물을 제거하기 위하여 250mesh의 체로 체거름을 한 벤토나이트를 실험에 사용하였다.

Geko-bentonite의 물적 특성은 **Table 1**과 같다.

2.2. 벤토나이트 응집 실험

양돈 폐수에 적용할 수 있는 벤토나이트의 최적 주입량을 결정하기 위해 1g, 2g, 4g, 8g, 그리고 16g의 벤토나이트를 1L의 양돈 시료에 주입하고, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.8%, 그리고 1.6%(w/v)라 명명하였다.

벤토나이트는 시료에 투입시 빠르게 수분을 흡수하여 고유의 특성인 팽창을 하게 될 뿐만 아니라, 서로 뭉쳐져서 시료에 골고루 혼합이 되지 않고 덩어리지게 된다. 따라서 혼합 시간 보다는 골고루 시료에 혼합하는 공정이 더 중요하다. 실제로 초기 실험에서 혼합을 위해서 Jar-tester를 이용하였으나, 투입된 벤토나이트가 골고루 혼합되기 보다는 서로 뭉쳐져서 덩어리지는 현상이 나타났다. 본 연구에서는 Jar-tester를 통해 혼합하지 않고 유리막대를 이용하여 벤토나이트를 시료와 혼합하였으며, 이 방법만으로도 만족할 만한 결과를 얻었다.

Table 1. Properties of Geko-bentonite

Moisture content	8-12%(w/w)
Montmorillonite content	Min. 80%(w/w)
Residue on 0.063mm (230mesh)	Max. 25%(w/w)
Loose bulk density	0.75-0.85g/cm^2

1L 비커에 양돈 시료를 준비한 후 벤토나이트를 투입하였다. 투입된 벤토나이트를 골고루 섞기 위해서 유리막대로 혼합한 후, 바로 1L 메스플라스크에 옮겨 담아 침전 특성을 관찰하였다. 24시간이 지난 뒤 상징액의 분석을 통해 응집 효율을 결정하였다.

벤토나이트가 투입된 시료는 **Fig. 1**과 같이 초기에는 독립입자 침전, 응집성 침전, 계면 침전, 그리고 압밀 침전의 특성이 모두 나타난다. 그러나 1시간 정도 지난 후에는 계면 침전과 압밀 침전만이 나타난다.

본 연구에서는 침전 특성을 보기 위해 플록의 침전 속도와 침전물의 부피를 관찰하였다. 플록의 침전 속

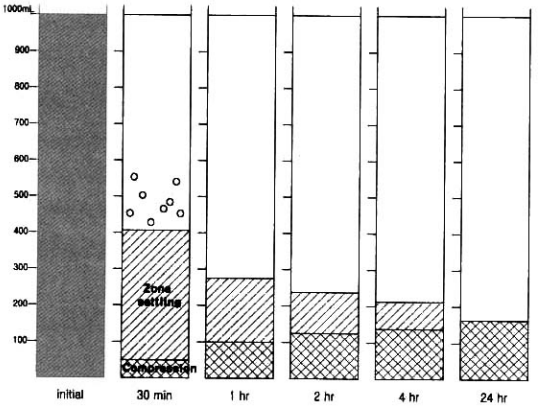

Fig. 1. Settling properties(0.4% bentonite dosage).

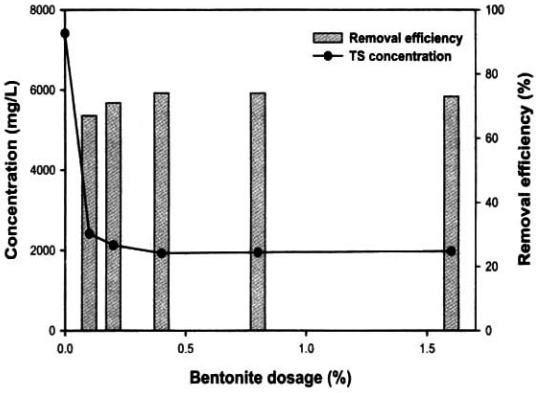

Fig. 2. Variation of total solids concentration and its removal efficiency with different bentonite dosage.

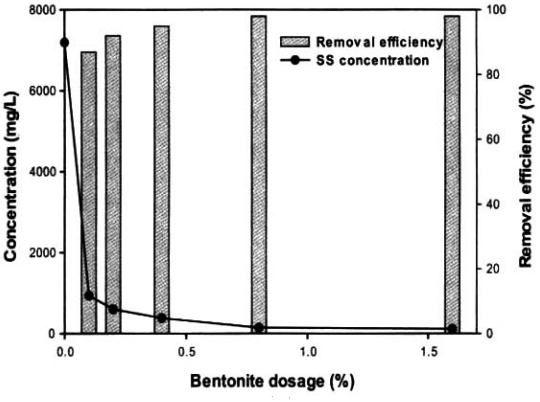

Fig. 3. Variation of suspended solids concentration and its removal efficiency with different bentonite dosage.

도는 벤토나이트 투입 후 30분이 지난 시점의 계면 침전의 높이를 측정하여 결정하였다. 침전물의 부피는 벤토나이트 투입 후 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 그리고 24시간 후의 계면 침전의 높이를 측정하여 침전물의 부피를 측정하였다.

2.3. 최적 조건 결정 실험

일반적으로 응집 공정의 가장 큰 변수인 pH가 벤토나이트의 응집 효율에 미치는 영향을 알아보고자, 시료의 pH를 달리하여 실험하였다. 초기 실험으로 pH 5, 7, 9에서의 응집효율을 평가한 결과 산성일 때 응집효율이 좋았다. 따라서 pH 3, 4, 6 에서의 응집 효율을 추가로 평가하여 최적 pH를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 벤토나이트 응집 실험

벤토나이트 투입 결과, 투입량에 상관없이 높은 응집 효율을 보이는 것을 알 수 있었다(**Fig. 2**). 상징액의 TS 분석 결과 67-74%의 제거 효율을 보였다. 0.4%, 0.8%, 그리고 1.6% 투입량에서의 TS 제거율은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 상징액의 SS 측정 결과 **Fig. 3**과 같이 87-98%의 높은 제거 효율을 보였다. 또한 TS의 경우와는 다르게 벤토나이트 투입량이 증가함에 따라 제거율이 증가하는 현상을 보였다. 이 결과를 통해 벤토나이트를 이용한 응집은 SS 제거에 탁월한 효율이 있는 것을 알 수 있다. 그리고 벤토나이트를 이용한 응집은 벤토나이트가 가교

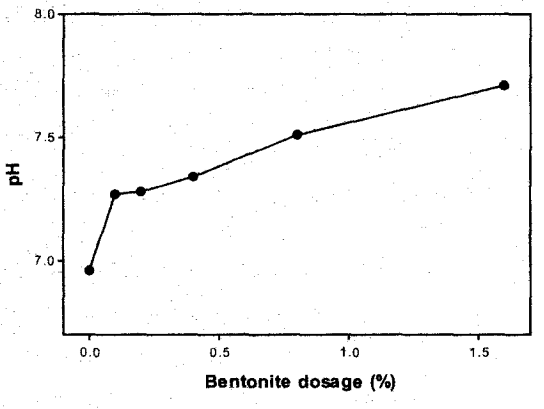

Fig. 4. pH variation with bentonite dosage.

역할보다는 sweep coagulation의 핵으로서의 비중이 더 큰 것으로 판단된다. 시료와 결합한 벤토나이트는 수분을 흡수하여 팽창하고, 점결성을 가진 벤토나이트가 부유입자와 결합하여 점성이 높은 핵을 형성한 뒤에 주위의 다른 부유입자 및 용존 입자들을 체거름하면서 침전되는 것으로 생각된다.

점토 광물들의 교환성 양이온들은 물에 분산되었을 경우에 pH의 변화를 유발시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 벤토나이트에서는 주요 교환성 양이온인 Na과 Ca의 해리에 의해서 일반적으로 pH의 증가가 초래된다(노진환, 2002). 본 연구에서 나타난 pH 변화를 보면 **Fig. 4**와 같이 벤토나이트의 투입량이 증가됨에 따라 pH도 증가하는 것을 볼 수 있다. 금속염계통의 기존 응집제는 수화 반응에 따라 pH 저하가 일어나지만, 본 실험에서는 pH가 증가하는 것으로

상하수도학회지, 논문
18권 6호, pp. 742-747, 2004

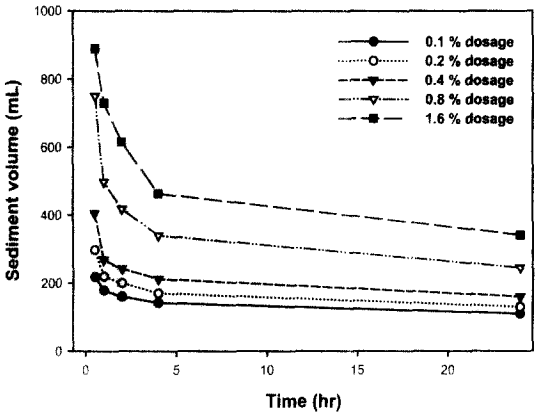

Fig. 5. Variation of sediment solids volume with different bentonite dosage.

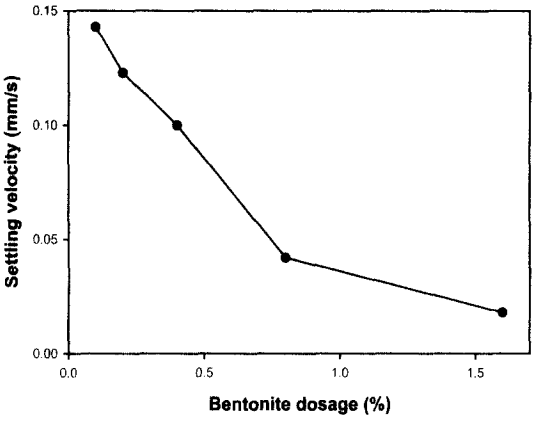

Fig. 6. Superficial settling velocity of the interface with different bentonite dosage.

나타났다. 그러나 pH의 증가 정도는 크지 않기 때문에 후속 처리 공정에서 pH 중화조가 필요치 않을 것이다. 이는 기존 응집제에 비해 벤토나이트의 적용이 더 용이함을 나타낸다.

벤토나이트를 투입한 초기에는 독립 침전, 응집 침전, 계면 침전, 그리고 압밀 침전의 양상이 모두 나타난다. 그러나 1시간이 지난 시점부터는 계면 침전과 압밀 침전만이 나타나는 것을 볼 수 있었다.

벤토나이트 투입 30분 이후부터 24시간 이후까지의 계면 높이를 통해 침전물 부피를 관찰한 결과, 벤토나이트 투입량이 증가할수록 침전물의 부피도 증가하는 것으로 나타났다(**Fig. 5**). 그러나 과량의 벤토나이트를 투입할 경우에는 계면이 빨리 형성되어 계면 침전이 활발하게 일어나는 것을 관찰하였다. 앞서 제시하였던 부유물질 제거효율의 증가가 과량의 벤토나이트 투입에 의한 계면 침전 때문인 것으로 생각된다. 그러나 계면 침전의 경우 응집 침전보다 침전 속도가 낮다. 따라서 벤토나이트 투입량이 증가할수록 플록의 침전 속도는 감소하는 것을 알 수 있었다. 벤토나이트 투입 시점부터 30분이 지난 후의 계면의 높이 변화를 관찰해서 침전 속도를 측정한 결과, 0.1% 투입시는 0.143mm/s, 0.2% 투입시는 0.123mm/s, 0.4% 투입시는 0.1mm/s, 0.8% 투입시는 0.042mm/s, 그리고 1.6%의 벤토나이트를 투입했을 때에는 0.018mm/s으로 나타났다(**Fig. 6**).

3.2. pH의 영향

기초 실험 결과 벤토나이트는 산성 조건에서 더 효율이 좋음을 알 수 있었다. 따라서 pH 3, 4, 5, 6, 7의 조건에서 벤토나이트를 투입하여 최적 pH를 찾고자 하였다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 TS의 경우 pH가 낮을수록 제거율이 낮았다. 그와 반대로 SS는 pH가 낮을수록 제거율이 높아졌다(**Fig. 8**). 실험시 산성 조건을 만들어 줄 때 관찰된 바로는, pH가 낮아질수록 응집제의 투입이 없이도 플록이 형성되어 침전이 되었다. 이는 해리된 H^+ 이온이 음으로 하전된 부유입자들을 중화시켜 침전 가능하도록 만들었기 때문으로 생각된다. 그러므로 강한 산성 조건의 시료에 벤토나이트를 투입하게 되면, 이미 H^+ 이온에 의해 중화된 부유입자와 콜로이드 입자들은 벤토나이트와 반응하지 않게 된다. 따라서 시료에 투입된 벤토나이트는 부유입자들에 의해 휩쓸려 침전되는 양을 제외하면 콜로이드 상태로 남아있게 된다. 물에 용해된 콜로이드 상태의 벤토나이트 입자들은 오랜 시간이 지나도 침전이 되지 않는 특성이 있다. 결과적으로 실험 결과는 강한 산성 조건에 의해 반응하지 못한 벤토나이트 콜로이드가 상징액에 많이 존재함을 알려준다. 그에 따라 산성 조건일수록 TS 제거율은 낮지만 SS 제거율은 높게 나타나는 것으로 사료된다.

일반적으로 인 성분은 산성 조건에서 용출되어 용존 상태로 있게 된다. 그러므로 낮은 pH의 시료에는 대부분의 인 성분이 용존 상태로 있음을 알 수 있다.

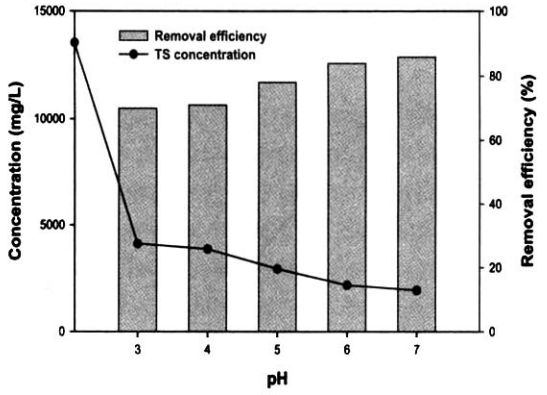

Fig. 7. Variation of total solids concentration and its removal efficiency at different pH.

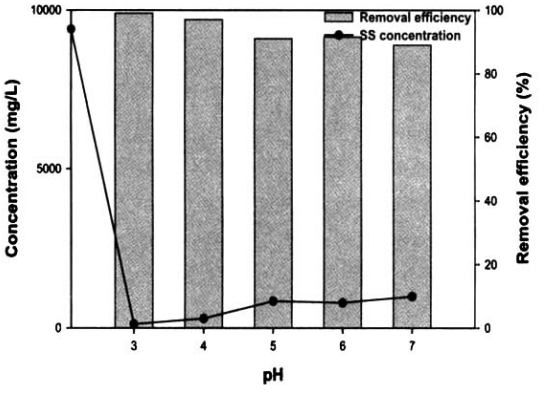

Fig. 8. Variation of suspended solids concentration and its removal efficiency at different pH.

따라서 높은 고형물 제거율을 보임에도 불구하고 TP 제거율은 낮았다(**Fig. 9**). 벤토나이트에 의한 인 성분의 제거는 대부분 고형물 제거에 의해서 일어나므로, 낮은 pH에서 용존 상태인 인 성분은 벤토나이트에 의해 제거가 어려움을 알 수 있었다.

4. 결론

1. 벤토나이트를 양돈 폐수에 적용하여 응집 실험을 한 결과 높은 응집 효율을 얻을 수 있었다. 벤토나이트 투입량에 상관없이 응집 효과를 확인할 수 있었다. 따라서 벤토나이트를 주 응집제로 사용하는 방법이 충분히 고려될 수 있음을 알 수 있었고, 특히 양돈 폐수에도 적용할 수 있음이 증명되었다.

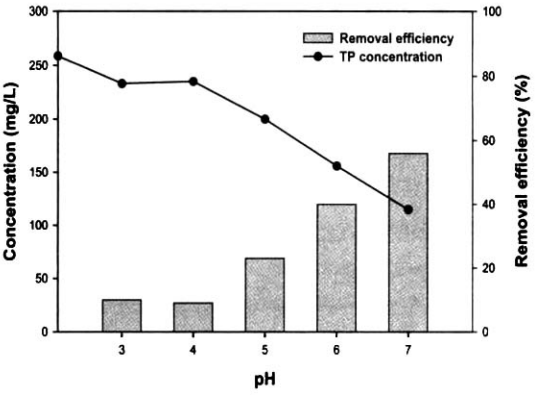

Fig. 9. Variation of TP concentration and its removal efficiency at different pH.

2. 벤토나이트 응집 실험을 통해 응집을 위한 벤토나이트 투입량은 0.2-0.4%가 적당할 것으로 생각되었다. 대체적으로 벤토나이트 투입량이 증가할수록 응집 효율이 증가하였으나, 침전물의 부피와 침전 속도 등을 고려할 때 적정한 투입량은 0.2-0.4% 임을 알 수 있었다.

3. 벤토나이트에 의한 응집 반응은 해리된 나트륨 이온의 콜로이드 중화와 sweep coagulation이 주요 응집 메커니즘으로 판단된다. 그러나 콜로이드 중화보다는 sweep coagulation의 역할이 더 큰 것으로 보여진다.

4. 벤토나이트를 이용한 응집시 산성 조건에서 응집 효율이 높아졌다. 그러나 매우 낮은 pH에서는 반응되지 못한 콜로이드 상태의 벤토나이트에 의해 용존 고형물의 농도가 증가되는 것을 관찰하였다. 인의 용출 등을 고려할 때 벤토나이트를 이용한 응집 공정의 적정 pH는 6-7인 것으로 판단된다.

5. 벤토나이트 투입시 생성되는 과량의 침전 슬러지는 토양 성분인 벤토나이트와 유기 성분인 슬러지가 결합한 것이기 때문에, 토양 개량제나 비료로서의 활용 가능성도 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

고상모, 김자영(2002) Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기 양이온 흡착비교, *한국광물학회지*, **15**(4), pp. 242-257.

고상모, 손병국, 송민섭, 박성완, 이성훈(2002) 벤토나이트의 물리-화학적 성질을 지배하는 요인 분석, *한국광물학회지*, **15**(4), pp. 259-272.

김인영, 조춘구, 이주동(2003) 겔 작용에 의한 쿼터늄-18 헥토라이트를 사용한 water-in-oil 에멀젼의 안정화 기술, *대한화장품학회지*, **29**(1), pp. 135-150.

노진환(2002) 국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가(I): 광물 조성 및 특징과 양이온 교환특성과의 연계성, *한국광물학회지*, **15**(4), pp. 329-344.

이상현, 박성완, 서전형(2000) 국내 벤토나이트의 각 산업에서의 활용 및 그 현황, 제1회 산업광물 심포지움 논문요약집, pp. 40-50.

조승래, 심미자, 김상욱(1992) 활성 벤토나이트의 제조와 물성, *한국자원공학회지*, **29**, pp. 158-164.