맥반석과 천연제올라이트를 이용한 도시하수와 화장지폐수처리

Sewage and Tissue Wastewater Treatment Using Quartz Porphyry and Natural Zeolite

이창현 · 김재용^{*}

Chang Hyun Lee · Jae Yong Kim^{*}

충북대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(2012년 7월 25일 접수, 2012년 8월 29일 채택)

Abstract : In this study, not only making an effort to find a solution for sewage and wastewater treatment, but also demonstrating a feasibility of wastewater disposal process which is treated with the cohesion and adsorption mechanism of sewage and wastewater using quartz porphyry and zeolite, which is a domestic natural resource. By using a jar test, we evaluated removal efficiency of COD_{Cr} after reation. According to the result of experiment, when we injected 400~1,200 g/L of quartz porphyry and zeolite into a sewage as a coagulant, there was no difference of the rejection rates of COD_{Cr}, however, when quartz porphyry and zeolite, which were sintered at 600°C, were treated into urban sewage, removal efficiency of COD_{Cr} had increased by about 15%, 3% respectively. In addition, we applied into a cosmetic tissue wastewater by using mixture of quartz porphyry and natural zeolite in order to analyze the applicability of other wastewater as well as Municipal Sewage.

Key Words : Quartz Porphyry, Natural Zeolite, Waste Water Treatment, Municipal Sewage

요약 : 본 연구에서는 오 · 폐수의 처리에 있어서 천연제올라이트 및 맥반석을 활용하여 오 · 폐수의 응집 및 흡착 메커니즘에 적용하여 수처리제로서의 타당성을 검토하고자 하였다. Jar test를 이용한 응집 전 · 후의 COD_{Cr}의 제거율을 평가하였다. 맥반석과 천연제올라이트를 수처리제로써 주입량을 400~1,200 g/L로 변화시켜 처리한 결과 COD_{Cr} 최종제거율은 별 차이를 보이지 않았으나, 맥반석과 천연제올라이트를 600°C로 소결하여서 도시하수를 처리할 경우 COD_{Cr}제거율이 각각 15%, 3%정도 상승하였다. 또한 맥반석과 천연제올라이트를 혼합하여 미용화장지 폐수처리에 적용하였으며, 또 다른 폐수처리제로서의 가능성을 검토하였다.

주제어 : 맥반석, 천연 제올라이트, 폐수처리, 도시하수

1. 서론

우리나라의 경우 인구증가와 경제의 고도성장 및 대량생산체제에 따른 폐수의 양적 증가와 성상의 다양화 자원의 소비가 점점 증가하는 추세이다.¹⁾ 그 가운데 각종 산업폐수 및 하수의 처리하기 위하여 전국각지에서 폐수처리장을 운영 및 건설을 계획 하고 있다.

Fe계 무기응집제는 폐수처리장에서 운영된 예는 있지만 아직 널리 사용되지 않고 있다. 기존의 무기응집제 및 고분자응집제를 이용할 경우 폐수의 pH 변화에 따른 처리효율의 변화가 크고, 발생하는 슬러지의 침전 및 농축에 긴 수리학적 체류시간의 소요되는 단점이 있어 고분자응집제의 경제적 측면에서 검토해야할 부분이 있다.^{2,3)}

이러한 기존 응집제의 제반 문제점을 해결하고 입자성 물질과 용존유기물을 고효율로 동시에 제거하기 위해서는 수화반응과 가교결합에 의한 거대 플러를 형성하는 기존의 응집메커니즘과는 달리 응집제를 주입하여 생성되는 고체물질 내에 유기물을 가두는 작용과 응집 및 흡착의 공동작용에 의한 메커니즘의 도입이 필요하다.

국내 부존자원인 천연제올라이트(natural zeolite)와 맥반석(quartz porphyry) 중 천연제올라이트의 국내 분포 현황을 보면 포항과 경주 인근 지역에 양질의 천연제올라이트가 광범위하게 분포되어 있으며 매장량도 풍부한 것으로 알려져 있으나 현재 제지용 필러, 토질개량제 및 사료첨가제 등에 일부 사용하는데 그치고 있다. 최근에 천연제올라이트를 콘크리트 혼화제로 사용하기 위한 연구가 시도되고 있는데,⁴⁾ 이는 새로운 혼화제의 개발뿐만 아니라 자원 활용 측면에서도 대단히 중요하다.

맥반석의 경우 1994년 조사 결과에 따르면 대구 인근의 경북 경산과 경남 청도에 많이 산재해 있어 분포면적으로는 약 5,600 km²에 달한다고 알려져 있다. 특히 맥반석은 정수처리제로서 뛰어난 중금속 흡착제거 능력을 갖고 있고,⁵⁾ 산성을 중화시키고 있는 효과가 있다고 보고된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 앞서 기술한 오 · 폐수의 처리에 있어서 문제점들의 해결 방안을 모색하고 국내 부존자원인 천연제올라이트 및 맥반석을 활용하여 오 · 폐수의 응집 및 흡착 메커니즘에 적용하여 수처리제로서의 타당성을 검토하고자 하였다.

^{*} Corresponding author E-mail: jykim@korea.com Tel: 043-271-8635 Fax: 043-271-8635

Table 1. Chemical composition of each material

		(weight : %)						
Components		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Domestic Resources	Quartz Porphyry	50.00%	34.22%	2.20%	1.13%	3.57%	2.43%	4.45%
	Natural Zeolite	62.00%	14.70%	6.10%	0.79%	2.75%	2.13%	3.70%
								Others
								2.00%
								7.83%

2. 실험

2.1. 시료준비 및 화학 분석

본 연구에 사용한 대상 시료는 국내부존자원으로써 천연 제올라이트와 맥반석을 대상으로 하였다. 국내 부존자원인 맥반석과 천연제올라이트 중 맥반석은 초도산을 이용하였으며, 천연제올라이트는 Na⁺, Ca²⁺ 등의 양이온을 함유하는 일반적인 화학식 M_xD_y[Al_(x+2y)Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] × mH₂O (M : 1가 양이온, D : 2가 양이온)인 aluminosilicate 감포산을 이용하였다. 대상 시료 물질의 화학적 [Inductively Coupled Plasma (ICP Lab 8440, Labtam Co)분석과 X-ray Diffractometer (Model RTP 300RC, Rigaku)]에 따른 조성 결과는 Table 1과 같다. 천연제올라이트 함량 중 SiO₂는 62%로 맥반석보다 12%가 높았으며, Al₂O₃의 함량은 맥반석이 천연제올라이트보다 약 2배 가량 많았다.

Fig. 1, 2에 SEM (Hitachi S-2500C) 사진을 나타내었다. 맥반석과 천연제올라이트는 분쇄 후 스크린(-100 mesh)에 통

Fig. 1. SEM Photograph of Quartz Porphyry.

Fig. 2. SEM Photograph of Natural Zeolite.

Fig. 3. TG/DTA Curve of quartz porphyry.

Fig. 4. TG/DTA Curve of natural zeolite.

과시켜 입자를 균일하게 하였다. Fig. 1을 살펴보면 맥반석은 mottled 형태로 이루어져 있으며, 천연제올라이트는 불규칙한 형태로 이루어져 있으며 맥반석보다 공극이 큰 형태로 이루어져 있었다. 또한 각 시료 물질을 온도에 따른 수처리 효과를 검토하고자 900°C까지로 TG/DTA (SETRAM) 분석을 하여 Fig. 3, 4에 나타내었다. 맥반석은 열중량이 일정하게 감소하다 약 650°C 부근에서 안정화를 이루었고, 수분은 150°C까지 제거되는 경향을 보였다. 천연제올라이트의 경우 열중량이 미미하게 감소하다 700°C에서 급격하게 감소하였으며, 100°C 이상에서 수분이 완전히 제거되었다. 열중량이 감소한 부근에서 열분해로 인한 조성변화가 이루어졌다. 두 경우의 TG/DTA를 해석해보면, 천연제올라이트의 경우 Al₂O₃ · 3CaO의 열분해가 700°C에서 급격히 이루어짐을 확인할 수 있었다.

2.2. 실험 방법

본 연구에서 응집 실험에 사용한 오 · 폐수는 4°C에서 보관하면서 매 실험에 사용하였으며 폐수의 성상 변화를 방지

Table 2. Analysis method used in experiment

Items	Method
pH	pH meter (ionLab pH Level 1, WTW Co. Ltd., Germany)
COD _{Cr} (mg/L)	Closed reflux titrimetric method (ASTM)
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	Titration method (ASTM)
Turbidity (NTU)	Turbid meter (LP 2000, Hanna instruments Co. Ltd.)

Table 3. Characteristics of sewage & tissue wastewater

Characteristics	Sewage	Tissue Wastewater
pH	7.12~7.97	7.56~7.89
COD _{Cr} (mg/L)	539~908	1200~1700
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	167~286	320~420
Turbidity (NTU)	115~196	590~670

하기 위해 보관기간이 3일 이내인 폐수만을 실험에 사용하였다. 폐수의 pH, COD, turbidity, alkalinity 등을 측정하였으며 분석방법은 미국표준시험법(ASTM)을 따랐다. 응집 효율을 평가하기 위하여 Jar tester를 사용하였고 응집 처리 전·후의 COD_{Cr}을 측정하여 COD_{Cr}제거효율을 계산하였다. COD_{Cr}측정은 ASTM에 규정된 Closed Reflux Titrimetric Method를 이용하였다.

Jar Test는 1.5 L Jar (10 × 10 × 15 cm)를 이용하여 폐수를 1 L를 채우고 250 rpm ($G = 480 \text{ sec}^{-1}$)으로 0.5~5분간 급속 교반하고, 15~40 rpm ($G = 40 \text{ sec}^{-1}$)으로 0.5~60분 가량 완속 교반 후 30분 정지시킨 후 상등수를 폐수 표면 5 cm 아래의 밸브에서 취하였다.

응집제로 사용한 각 시료들은 응집 조건을 결정해주기 위하여 저농도에서는 0.2 g, 0.3 g 그리고 0.4~1.2 g으로 0.2 g 단위로 주입하였으며, 각 시료의 소결에 따른 응집효율을 관찰하기 위하여 300~700℃로 muffle furnace에서 소결한 후는 제거효과가 낮은 저농도를 제외한 0.4~1.2 g으로 0.2 g 단위로 주입하였다. 도시하수와 화장지폐수 채취시간, 기간, 기온, 날씨, 하수의 성분과 제품의 공정 변화에 따른 각종 폐수의 성상은 매번 약간의 차이가 있었으며 측정된 pH, COD_{Cr}, alkalinity, turbidity 등의 experimental method와 도시하수 실험값들을 다음의 Table 2, 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 시료의 단독 주입에 따른 수처리 결과

예비 실험 결과 시료입자들에 대한 영향은 입자크기가 작을수록 좋으나 경제적인 측면을 고려해볼 때 -100 mesh면 충분하다고 판단되어 이후 모든 실험에서의 입자크기는 -100 mesh로 고정하여 사용하였다.⁶⁾

맥반석, 천연제올라이트를 단독으로 도시하수에 주입하고 상기 조건에 따라 Jar test를 실시하였을 때 주입량에 따른 처리수의 COD_{Cr}와 탁도의 제거효율과 alkalinity의 변화량을 Fig. 5~7에 나타내었다.

Fig. 5. COD_{Cr} removal efficiency of natural resources.

Fig. 6. Alkalinity change of natural resources.

Fig. 7. Turbidity removal efficiency of natural resources.

3.1.1. 맥반석(Quartz Porphyry)

도시하수를 대상으로 맥반석을 400~1,200 mg/L로 주입하였을 때, COD_{Cr}의 제거효율은 78.8~80.1%로 맥반석 loading에 따른 COD_{Cr} 제거 효율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. COD_{Cr} 제거 효율과 달리 Alkalinity와 탁도 제거효율은 조금 다른 경향을 보였다. Alkalinity의 경우에는 주입량 증가에 따라 약 20~30 mg CaCO₃/L로 미미한 증가를 보이지만, 탁도의 경우 600 mg/L 이상 주입되었을 경우 57~59%로 제거율이 감소하다가 다시 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 맥반석의 성분 중 다량으로 차지하고 있는 SiO₂, Al₂O₃ 등의 결합구조형태가 가지고 있는 다공성에 의해 폐수 중 유기물을 지속적으로 흡착하는 한편 탁도를 나타내는 SS (Suspended Solid) 등은 일부 흡착하고, 그 잉여량의 맥반석 자체에 의해 탁도 제거율이 더 이상 증가하지 못하다가 잉여 맥반석의 침전에 의해 탁도 제거율은 다시 증가하

는 것으로 나타났다. 이는 수처리제로 사용된 맥반석의 주입 양이 증가함에 따라 점진적인 COD_{Cr} 제거와 아울러 일차적으로 탁도 제거효율이 감소하다가 더 이상 감소하지 않고 오히려 약간 증가하는 경향을 고찰해 볼 때, 전반적으로 모든 반응이 전적으로 흡착에 의한 반응이라기보다는 맥반석 성분에 포함되어 있는 $Na_2O \cdot K_2O$ 에 의해 응집 반응 역시 동시에 진행된다는 것이다. 따라서 본 연구의 전반적인 반응 메커니즘은 응집반응과 흡착반응이 동시에 이루어짐을 알 수 있다.

3.1.2. 천연제올라이트(Natural Zeolite)

도시하수를 대상으로 천연제올라이트를 400~1,200 mg/L로 주입하였을 때, COD_{Cr} 의 제거효율은 85.0~86.5%로 주입량이 800 mg/L일 때 최적이었으며, 그 이상 증가할수록 COD_{Cr} 의 제거효율은 거의 비슷하였다. Alkalinity의 경우에는 주입량에 관계없이 거의 변화가 없었다. 탁도의 경우 주입량이 증가할수록 88.6~83.7%로 약간 감소하였다.

천연제올라이트 역시 맥반석과 동일한 경우로 SiO_2 및 Al_2O_3 의 성분이 약 77%로서 주입량이 증가할수록 수중의 용존유기물과 SS (Suspended Solid)에 대한 입자성 유기물에 의한 흡착반응이 진행되고 과잉으로 투입될 경우 비록 작지만 탁도가 조금 높아지게 된다. 이는 천연제올라이트 상호간의 흡착 및 결합이 발생하여 수처리 대상 물질인 용존유기물과 SS의 흡착을 간섭하는 것으로 판단된다.

3.2. 각 시료의 소결 후 주입에 따른 수처리 결과

상기 실험에 사용된 -100 mesh의 맥반석, 천연제올라이트의 소결 후 주입에 따른 수처리 효율을 검토하기 위하여 각 시료를 300~700℃로 2 hr 소결한 후 desiccator에서 상온으로 냉각한 후 400~1,200 mg/L로 도시하수에 주입하고 상기 실험방법에 따라 Jar tester를 실시하였을 때 주입량에 따른 처리수의 COD_{Cr} 와 turbidity의 제거효율과 alkalinity의 변화량으로써 수처리 효율을 검토하였다. 소결온도를 300~700℃로 선택한 이유는 각 시료물질의 TG/DTA 분석결과 맥반석과 천연제올라이트가 450~700℃ 영역에서 흡·발열 peak를 나타냈기 때문이다

3.2.1. 소결 맥반석(Sintered Quartz Porphyry)

맥반석은 소결온도가 증가할수록 COD_{Cr} 및 탁도 제거효율은 증가하였으며 COD_{Cr} 의 제거효율로 300℃와 600℃(94.8%, 800 mg/L)의 경우 약 16%의 차이를 보이는데 이에 대한 결과는 Fig. 8, 9에 나타내었다.

700℃로 소결하였을 경우 COD_{Cr} 제거율은 약 1% 가량 감소함을 알 수 있다. 탁도 제거효율 역시 주입량이 증가할수록 감소하였다. Alkalinity의 경우 300, 400℃에서는 변화량을 관찰할 수 없으나 500~700℃로 소결하였을 경우 주입량이 증가할수록 알칼리도는 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 8. COD_{Cr} Removal efficiency with sintered quartz porphyry.

Fig. 9. Turbidity removal efficiency with sintered quartz porphyry.

Fig. 10. Alkalinity change with sintered quartz porphyry.

맥반석의 열분석 자료인 TG/DTA Curve를 고찰해 볼 때 약 600℃ 이상 부근에서 열감량 및 흡열반응 peak를 관찰할 수 있었다. 이는 맥반석의 구성 성분 중 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O 등을 함유하고 있으며, 이 중 물에 녹을 수 있는 물질의 화학적 결합에 의해서 alkalinity가 증가하여 반응에 참여한다고 판단된다. 따라서 맥반석에 대한 열처리로 인한 물질의 구조적 변화가 COD_{Cr} 및 탁도 제거효율에 영향을 미쳤으며 그 결과는 Alum의 경우보다도 약 4~5% 정도 더 좋은 COD_{Cr} 제거효율을 나타내었다.

3.2.2. 소결 천연 제올라이트(Sintered Natural Zeolite)

천연제올라이트는 소결온도가 증가할수록 전체적인 COD_{Cr} 의 제거율은 증가하나 주입량의 증가는 전체 소결온도에서 약 0.5~1.2%로 미미하였고, 600℃로 소결하여 800 mg/L을

Fig. 11. COD_{Cr} Removal efficiency with sintered natural zeolite.

주입하였을 때 최적의 제거효율을 보였으며 Fig. 11에 나타내었다.

탁도 제거효율은 천연제올라이트의 소결 온도가 증가할수록 증가하나, 600℃ 이상인 700℃에서는 오히려 크게 감소하였으며 이에 따른 데이터는 Fig. 12에 나타내었으며 Alkalinity의 경우 원수와 비교하여 변화량이 거의 없음을 알 수 있는 것에 대한 데이터는 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13을 살펴보면 400, 500, 600℃에서는 알칼리도가 소결전보다 감소하였으나, 300℃로 소결하였을 때 알칼리도가 소결전과 비교해 보았을 때 증가하였는데 천연제올라이트의 TG/DTA를 살펴보면 흡열반응이 일어나지 않았기 때문이라고 사료된다. 700℃로 소결하였을 때 알칼리도는 소결전과 비교하여 비슷하였는데 이는 천연제올라이트가 700℃에서 Al₂O₃ ·

Fig. 12. Turbidity removal efficiency with sintered natural zeolite.

Fig. 13. Alkalinity change with sintered natural zeolite.

3CaO의 분해가 일어났기 때문이라고 사료된다.

천연제올라이트는 700℃ 이상 소결됨에 따라 천연제올라이트 내부의 다공성이 없어져 흡착능이 감소되어 COD_{Cr} 제거효율이 감소하고, 천연제올라이트 건조시 기준으로 10~20% 수분을 흡수하고, 수용액 중에 양이온 교환 능력이 있으며 가스류의 흡착 능력이 우수하다. 천연제올라이트가 가지고 있는 Na⁺, Ca²⁺ 등의 양이온성 물질이 더 이상 수용액에 작용하지 않음을 알 수 있다. 또한 천연제올라이트 역시 맥반석의 용존유기물 및 현탁물질제거 메커니즘과 비슷하나, 다만 맥반석의 경우보다 제거효율이 약간 작은 이유는 천연제올라이트 특성상 맥반석보다 Al₂O₃ 함량이 적어 물질 반응에 대한 활성이 다소 떨어지기 때문이라 판단된다.

또한, 천연제올라이트 역시 소결전 보다 약 3% 정도의 COD_{Cr} 제거효율로 처리효과 및 상승효과가 미미한 결과를 보였다.

3.3. 미용화장지 폐수 적용

도시하수 외의 처리대상인 산업폐수는 C시 근교에 위치한 D제지공장에서 제품을 생산한 후 발생하는 미용화장지폐수를 사용하였다.

본 연구에서는 맥반석과 천연제올라이트를 1:1 혼합하여 미용화장지 폐수에 적용하여 도시하수 이외에 다른 폐수에 적용 가능성을 검토하고자 수행하였으며 COD_{Cr} 및 탁도 제거 효율을 비교하여 Fig. 14, 15에 나타내었다. 그 결과 도시하수는 COD_{Cr}의 경우 평균 755 mg/L의 유기물 농도가 약

Fig. 14. Comparison of COD_{Cr} removal for Tissue wastewater.

Fig. 15. Comparison of turbidity removal efficiency for Tissue wastewater.

32 mg/L 정도로 95.8%의 제거율을 보였고, 화장지 폐수는 1,415 mg/L에서 212.5 mg/L로 약 85%의 제거율을 나타내었다.

또한 탁도 제거효율은 도시하수 98.9%, 화장지 폐수 97.7%였다. 탁도의 경우 주입량이 700~1,100 mg/L에서 적정 처리효율을 나타내었다.

4. 결론

본 연구는 현재 사용하는 고가의 유·무기 및 고분자응집제를 대체하기 위하여 국내 부존자원인 맥반석과 천연제올라이트를 도시하수 및 화장지 폐수에 적용하여 최적의 주입비율과 소결온도를 고려하여 응집제로서의 활용가능성을 검토하고자 하였고 결론은 다음과 같다.

1) 맥반석과 천연제올라이트를 도시하수의 COD_{Cr}제거효율은 각각 80%, 85%였다. 또한 맥반석을 단독으로 도시하수에 주입하였을 경우 최적의 COD_{Cr}제거효율은 600℃로 소결하여 800 mg/L를 주입하였을 때 94.8%로 소결 전에는 80% 정도였으나 소결 후 약 15%가량 향상되었다.

2) 천연제올라이트를 단독으로 도시하수에 주입하였을 경우 최적의 COD_{Cr}제거효율은 600℃로 소결하여 800 mg/L를 주입하였을 때 89.9%로 소결하지 않았을 때보다 약 3% 정도로 처리효과 및 상승효과가 미미한 결과를 보였다.

3) 도시하수 및 화장지 폐수에 맥반석과 천연제올라이트를 1:1로 혼합 하였을 때 최적의 제거효율은 주입량이 1,000 mg/L일 때, COD_{Cr}의 경우 도시하수는 95.8%, 화장지 폐수는

85.4%였으며 탁도 제거효율은 도시하수는 98.9%, 화장지 폐수는 97.7%였다.

결과적으로 국내부존자원인 맥반석과 천연제올라이트를 이용하여 오폐수처리에 대한 최적조건을 도출하였으며 수처리제로의 가능성을 보였고, 적절한 응집보조제를 혼합하여 침강속도를 증가시켜 줌으로써 기존 사용되는 응집제를 대체할 수 있음을 확인하였다.

KSEE

참고문헌

1. 김명희, 이순영, 원찬희, “자연접촉형생물막공법을 이용한 고농도 유기성 폐수 처리에 관한 연구,” 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집, pp. 62~69(2005).
2. 박선순, 최충호, 유병로, 김철규, “Al계 및 Fe계 응집제에 의한 오·폐수의 처리효율 평가,” 한국수처리학회지, **12**(2) 27~39(2004).
3. 이상화, 이만호, 이진희, 김영범, “한강원수의 Al계 무기고분자응집제의 응집효과,” 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, pp. 1113~1120(2005).
4. 조병완, 최지선, 박정훈, 강석원, 임재훈, “제올라이트 콘크리트의 역학적 특성에 관한 실험적 연구,” 대한토목학회지, **2008**(10), 2701~2794(2008).
5. 김동한, “맥반석을 이용한 하수처리 특성,” 응용과학연구, **10**(1), 157~164(2001).
6. 송창수, 김희준, 정태학, “천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구,” 대한상하수도학회지, **12**(3), 75~80(1998).