HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 5, October, 1999, pp. 746-751
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

알루미나시멘트와 생석회를 이용한 오염수 중의 음이온 침전 제거

심상준† · 이경희 · 강창덕 · 조영상 · 우경자 · 최광진 · 김영대 · 최의소*

한국과학기술연구원 청정기술연구센터
*고려대학교 토목환경공학과
(1998년 8월 21일 접수, 1999년 4월 27일 채택)

Removal of Anions by Precipitation using Alumina Cement and Lime from Polluted Water

Sang Jun Sim†, Kyoung Hee Lee, Chang Duk Kang, Young Sang Cho, Kyoungja Woo, Guang Jin Choi, Young Dae Kim and Eui-So Choi*

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea
**Department of Civil and Environment Engineering, Korea University, Seoul, Korea*
(Received 21 August 1998; accepted 27 April 1999)

요 약

회분식 반응기에서의 알루미나 시멘트와 생석회를 이용한 고농도 오염수에서의 질산염과 다른 오염 음이온의 침전 제거에 관하여 살펴보았다. 알루미나 시멘트와 생석회를 질산염을 비롯한 여러 음이온 오염수에 첨가하면 수화된 알루미네이트 음이온 착화합물을 형성하여 침전시킴을 알 수 있다. 회분식 반응기에서 침전에 의한 음이온제거를 위한 최적조건을 살펴보았고 질산염 침전에 대한 다른 음이온의 효과를 알아보기 위해 질산염과 여러 음이온을 이용한 일련의 실험을 수행하였다. 이를 통해 질산염 제거속도와 제거율은 다른 음이온의 존재에 따라 영향을 받는다는 사실을 확인하였다. 침전반응 후 수화된 알루미나 시멘트의 특성은 주사전사현미경(scanning electron microscopy, SEM), 열질량분석법(thermogravimetric analysis, TGA), 및 X-선 회절분석법(X-ray diffractometry, XRD) 분석을 통해 살펴보았다. 후처리 공정으로 Na_2CO_3와 황산을 이용한 중화반응을 통하여 처리수 중 녹아있는 알루미나 및 칼슘 이온을 각각 제거할 수 있음을 확인하였다.

Abstract – The removals of nitrate and other undesirable anions by adding alumina cement and lime from highly polluted water with various anions were studied in a batch reactor. By adding alumina cement and lime to the anion polluted water, various anions including nitrate, sulphate, phosphate, and chloride were precipitated, formed to hydrates of anion aluminate complex. The precipitation conditions of anion removal in batch reactor was optimized. To determine the influence of specific anions in nitrate precipitation, a series of tests were performed with nitrate and various specific anions. As the result, the removal rate and yield of nitrate were found to be affected by the existence of other specific anion. After the precipitation reaction, the characteristics of hydrated alumina cement including specific anions were investigated by scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray diffractometry. Post-treatments including sodium carbonate addition and neutralization with sulfuric acid alleviated the levels of aluminium and calcium ion concentrations dissolved in treated water.

Key words: Anion, Alumina Cement, Lime, Precipitation

1. 서 론

지하수나 지표수 또는 폐수로부터 질산염 또는 기타 음이온 제거를 위해 이용되고 있는 기술로는 이온교환수지법, 생물학적 탈질, 화학적 환원, 역삼투압법, 전기투석법, 화학적 침전법 등이 있다[1]. 이온교환수지법[2]은 경제적인 측면에서 설비비용이 적으나 이온수지의 재생을 위해 염을 다량 첨가해야 하기 때문에 운전비용이 많이 들고 수질자체의 특성이 부식성이 높다는 문제점을 가지고 있다. 또한 농축된 부산물의 처리에 한계가 있어 해안지역이나 부영양화 가능성이 없는 지역에서만 가능한 방법이다. 이온교환수지법은 원수가 유기물이 적고 다른 염이 적게 오염되어 있는 지하수나 상수의 경우에 좋은 방법이다. 생물처리법은 탈질의 작용을 이용하여 NO_3-N을 질소 가스로 환원시키는 방법으로 경우에 따라 유기탄소원을 첨가할 필요가 있다. 유기탄소의 첨가량은 처리하는 물의 용존산소, 온도 및 목적으로 하는 NO_3-N의 제거량에 따라서 결정된다[3]. 생물학적인 탈질 공정의 경우는 유기물이 다량 함유된 지표수 처리에서 많이 사용되는 방법으로 부산물의 걱정이 없고 가장 경제적이라고 알려져 있으나 후처리나 탄소원에 의한 문제 유발과 환경변화에 따른 NO_3-N에 대한 제어가 어려운 문제점이 있다. 역삼투막법은 NO_3-N만이 아니고 인체에 필요로 하는 미네랄까지 제거되며 NO_3-N만을 제거하는 목적으로 사

†E-mail : simsj@kistmail.kist.re.kr

용되기에 처리비용 면에서 부적합하다. 전기투석법은 음이온 선택막과 양이온 선택막을 조합하여 전기적 에너지에 의해 주로 무기이온을 제거하는 방법으로 지금까지 해수의 탈염 등의 목적으로 사용되어 왔으나 이 역시 설치비용 등이 문제점으로 지적되고 있다[4].

화학적 침전 중 가장 흔히 얻어지는 침전물로는 탄산칼슘과 여러 수산화 금속 화합물이다[5, 6]. 중요한 화학적 침전으로 석회에 의한 연수화, 금속화합물에 의한 실리카 침전 제거, 수산화화합물에 의한 금속이온 제거, 칼슘화합물에 의한 황산, 인산 및 불소이온의 제거 등이 있다. 그러나 질산의 경우는 상기한 방법들 외에 침전에 의해 제거된 보고가 거의 없다. 그것은 기본적으로 칼슘화합물 형태의 대부분의 질산염들의 수용액상에서의 용해도가 매우 높고 낮은 전위를 갖는 특성이 있어 흡착이나 침전에 의한 제거가 어렵기 때문이다. 그러나 Letournenux[7]는 질산이온이 함유된 폐수를 칼슘과 알루미늄의 한 성분과 염기적 조건에서 교반하여 제거하는 방법을 제시한 바 있다. 본 연구팀은 이미 앞의 연구논문에서 알루미나 시멘트와 생석회를 이용한 최적화 실험을 수행한 바 있다[8]. 본 연구는 이를 근거로 하여 국내에서 생산되는 알루미나 시멘트와 생석회를 이용하여 질산이온을 수분에서 수십분 안에 제거할 수 있는 화학적 침전법의 개발을 목적으로 수행되었다. 이를 위해 알루미나 시멘트와 생석회의 반응 최적화를 시도하였고 상등액과 분리된 슬러지를 건조하여 입자상태의 침전물로 만들어 분석하고 이를 통해 질산이온의 존재 형태를 고찰하였다.

2. 실 험

회분식 실험에서 사용한 인공 질산이온 오염수는 500 mL 삼각 폴라스크에 질산칼륨(Junsei Chemical Co., 일본)과 증류수(non-ionic water)로 250 mL를 제조하여 사용하였으며 화학적 침전제로는 생석회(Junsei Chemical Co., 일본)와 알루미나 시멘트(유니온 시멘트사, 한국)를 사용하였다. 실험방법은 생석회와 서로 다른 알루미나 함량을 포함하는 알루미나 시멘트(UAC 50, UAC 70, UAC 80, 유니온 시멘트사, 한국)를 반응기에 넣고 일정 시간 교반하면서 침전반응을 수행하였다. 일정시간에 따라 시료를 채취하여 종이여과지(Advantec Toyo no. 2, 일본)로 여과한 후 질산이온 농도를 분석하였다.

또한 다른 음이온의 침전 특성을 비교하기 위해 황산이온으로 황산칼륨(Kanto Chemical Co., 일본)을 사용하였고 인산이온으로 인산이수소칼륨(Junsei Chemical Co., 일본)을 사용하였으며 염소이온은 염화나트륨(Kanto Chemical Co., 일본)을 사용하였다. 기타 조건은 질산염과 동일한 방법으로 침전반응을 수행하였다.

분석은 질산이온의 경우 HITACHI U-2000 Spectrophotometer(일본)를 이용하여 220 nm에서 흡광도를 측정하였다[9]. 황산, 염소, 인산 등의 음이온은 미국 Waters사의 510 Pump와 432 Conductivity Detector 및 335 SPCS Suppressor Module(Alltech Associates, Inc. 미국)을 사용하여 분석하였다. 또한 최종 처리수의 알루미늄 이온농도와 칼슘이온의 농도는 알루미늄 이온의 경우는 ICP(Inductively Coupled Plasma) Emission Spectrophotometer로 측정하였으며, 칼슘이온은 AA(Atomic Absorption Spectrophotometer, Z-8200, HITACHI, 일본)를 이용하여 분석하였다. 침전물의 성분분석은 XRD(Rigaku S/MAX-E)를 사용하였고 이때 scan speed는 10 deg/min, scan range는 3-90 deg로 하였다. 침전물의 열분해 특성은 TGA(TA Instrument, SDT 2960)를 이용하였고 침전물의 형태는 SEM(Hitachi, S-4200)을 이용하여 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 질산염 제거를 위한 회분식 침전반응 최적화

Table 1. Effect of calcium oxide concentrations on nitrate remova

CaO content	Al/NO_3	Ca/NO_3	Ca/Al	Yield
0.032 M	12.84	10.65	0.829	35.30%
0.075 M	12.84	13.34	1.039	61.15%
0.15 M	12.84	18.03	1.404	88.42%
0.3 M	12.84	19.62	1.528	82.5%

Al as Al Cement: 21 g/L +Ca as CaO

앞의 Latourneux 등[7]의 결과에 의하면 화학적 침전법으로 음이온을 제거할 경우 칼슘 알루미네이트의 알루미나 함량이 대단히 중요하며 또한 소성 후에 얻어지는 CA($C:CaO$, $A:Al_2O_3$) 구성 물질의 형태에 따라 음이온의 제거율이 달라지는 것을 알 수 있다. 그들의 실험에서 여러 형태의 구성물질 중 C_3A의 형태가 반응성이 뛰어난 것으로 나타났으며 본 실험에서 주로 사용된 UAC 50의 경우 Latourneux 등이 주장한 C_3A의 형태를 다른 종류의 알루미나 시멘트보다 더 많이 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.

최적 반응 조건을 얻기 위해 UAC 50 알루미나 시멘트를 이용하여 알루미나 시멘트와 생석회의 양을 각각 변화시켜 질산염이 제거되는데 필요한 반응물의 양을 살펴보았다. 질산염 1,000 mg/L가 존재하는 인공 오염수에서 앞의 실험[8]과 같은 양의 알루미나 시멘트 21 g/L를 이용하여 질산염의 최대 제거율을 얻기 위해 생석회 양의 조건을 0.03 M에서 0.3 M까지 변화시켜 보았다(Table 1). 0.15 M의 생석회를 투여한 경우 80% 이상의 제거율을 보인데 반해 이보다 낮은 농도에서는 최종 제거율과 제거속도가 모두 감소됨을 알 수 있었다. CaO 0.15 M 이하에서는 질산염에 대한 칼슘의 함량이 많을수록 또는 알루미늄에 대한 칼슘의 함량이 많을수록 높은 제거율을 보이다가 그 이상의 CaO를 첨가할 경우 더 이상의 수율 증가는 확인할 수 없었다.

생석회 0.15 M에서 알루미나 시멘트의 양을 변화시켰을 경우 질산이온의 침전 효과를 살펴보았다(Table 2). 21 g/L의 알루미나 시멘트를 기준으로 5 g/L에서 63 g/L까지 변화시켜가며 질산이온의 제거반응을 살펴본 결과 초기반응속도측정을 통하여 얻어진 질산이온의 제거속도는 21 g/L에서 가장 높게 나타났으며 제거율은 80% 이상을 나타났으며 그 이상의 알루미나 시멘트가 투입되었을 경우 오히려 낮아짐을 알 수 있었다. 21 g/L 이상의 알루미나 시멘트가 투입되었을 경우 제거율이 떨어지는 이유는 두 가지로 추정되는데, 첫째 효과적인 질산이온의 제거를 위해서는 알루미늄에 대한 칼슘 성분의 비가 일정 수준 이상으로 유지되어야 한다는 것과, 둘째 과다한 알루미나 시멘트의 주입은 교반효과를 저해하여 오히려 침전 반응을 저해할 수 있다는 것이다. 그러나 몰비를 1.404로 유지하면서 CaO와 알루미나 시멘트를 적은 양으로 투입하면 Al/NO_3, Ca/NO_3가 따라서 낮아져 제거율이 떨어진다. 다음은 Ca/Al을 일정하게 유지하고 Al/NO_3, Ca/NO_3를 변화시켜보기 위해 Table 2에서 얻은 최적 반응 조건인 생석회 0.15 M과 알루미나 시멘트 21 g/L을 기준으로 이를 일정 성분 비율로 희석하여 각각의 질산 제거율을 살펴보았다. 알루미나 시멘트와 생석회의 희석 배율을 1부터 0.125까지 낮추어 보았다. 이 경우 칼슘과 알

Table 2. Effect of alumina cement concentrations on nitrate removal

Alumina cement content	Al/NO_3	Ca/NO_3	Ca/Al	Yield
5.24 g/L	3.21	6.94	2.162	59.25%
10.48 g/L	6.42	10.64	1.657	63.36%
20.96 g/L	12.84	18.03	1.404	88.42%
41.92 g/L	25.69	26.69	1.039	70.25%
62.88 g/L	38.53	35.34	0.917	55.45%

Al as Al Cement +Ca as CaO: 0.15 M

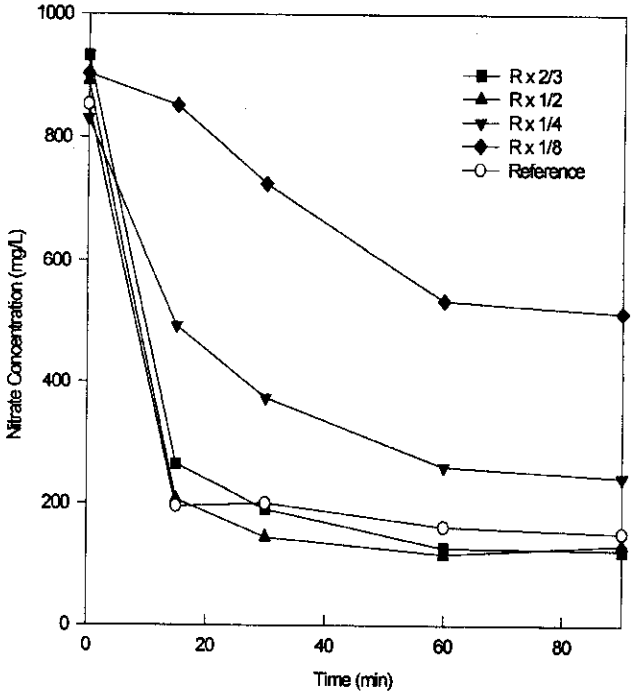

Fig. 1. The Effect of dilution ratio of reference composition on nitrate removal(reference composition, R: CaO 0.15 M, alumina cement 20.96 g/L).

Table 3. Physical properties of calcium aluminate hydrates[7]

Compound	Crystal form	Characteristic X-ray powder spacings(Å)
α-C_4AH_{19}	Hex. plates	10.7, 5.35, 4.24, 3.93
C_4AH_{11}	Hex. plates	7.4, 3.9, 3.7, 2.87
α-C_2AH_8	Hex. plates	10.7, 5.36, 4.10, 3.96
C_2AH_5	Hex. plates	8.7, 4.34, 3.18, 2.87
C_3AH_6	Cubic forms	5.13, 4.45, 3.36, 3.14
$CAH_{7\text{-}10}$	Ill-defined	7.16, 3.72, 3.56
$C_4A_3H_3$	Orthohombic plates	3.61, 3.27, 2.8

루미늄의 몰비를 일정하게 유지할 수 있어 상대적으로 질산염 농도에 대한 최적 칼슘과 알루미늄 농도를 얻을 수 있다. 실험결과 0.5 희석배율에서도 초기 조건과 비슷한 80% 이상의 제거율을 얻었으며 이때 Al/NO_3의 몰비는 6.41, Ca/NO_3의 몰비는 9.01이었다(Fig. 1).

3-2. 질산염 침전물 분석

질산염 1,000 mg/L의 오염수와 증류수에 각각 생석회 0.075 M과 알루미나 시멘트 10.48 g/L을 넣고 침전 반응 후 상등액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조한 후 각각 XRD와 SEM, TGA로 침전물의 성상을 살펴보았다. XRD의 데이터를 분석한 결과에 의하면 공시험 침전물의 경우는 질산염이 포함되어 있는 형태보다 훨씬 더 결정화된 것을 알 수 있었으며 또한 수화물의 형태가 하나이상의 다른 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. Table 3을 참조하여 Fig. 2를 살펴보면 공시험 침전물에 존재하는 결정 형태는 CAH_{10}, C_2AH_8, C_4AH_{19}, C_4AH_{11}, C_2AH_5, C_3AH_6와 $Ca(OH)_2$ 등이 있으며 질산염이 존재하는 오염수에는 높은 pH 조건하에서 알루미나 시멘트를 주입할 경우 질산염과 시멘트의 응결된 입자 사이에 흡착이 이루어지며 빠른 수화반응에 의해 Calcium-nitro-aluminate($C_3A \cdot 3Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$)를 형성한다. XRD의 결과를 보면 그 외에 CAH_{10}, C_2AH_8, C_4AH_{19}, C_4AH_{11}, C_2AH_5, C_3AH_6이 존재하며 공시험 침전물보다 적게 존재하지만 미수화반응물질인 CA, C_3A와 $C_{12}A_7$가 존재한다[10].

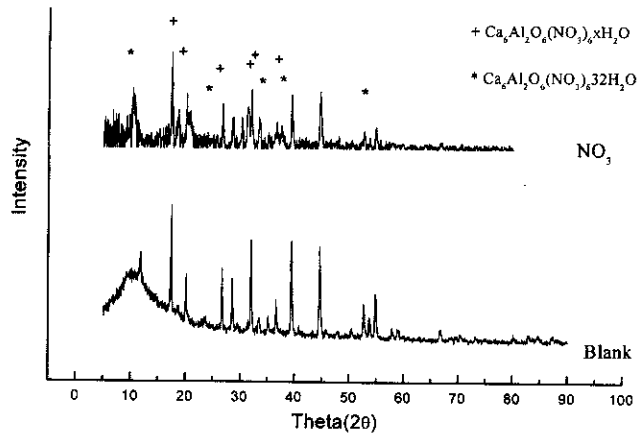

Fig. 2. XRD patterns of the precipitation after nitrate removal reaction (CaO 0.075 M, alumina cement 10.48 g/L).

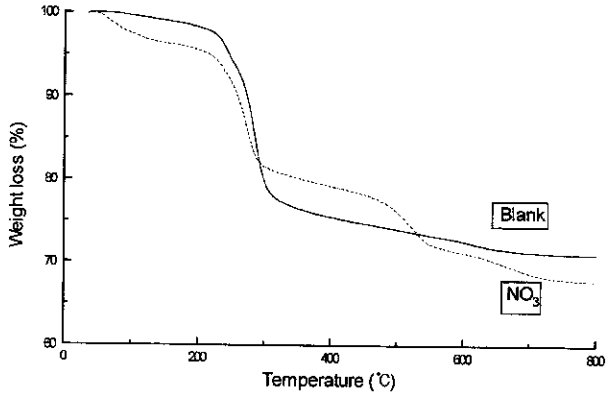

Fig. 3. TGA patterns of the precipitation after nitrate removal reaction (CaO 0.075 M, alumina cement 10.48 g/L; Blank: no addition of nitrate).

또한 Fig. 3에서 TGA의 분석 결과를 보면 300 ℃ 이하에서 H_2O의 형태는 거의 대부분이 기체로 기화된다고 볼 수 있으며 공시험 침전물과 질산염 침전물의 경우 수분의 H_2O의 손실 무게 백분율에 약간의 차이가 있으므로 물분자가 많이 포함한 형태의 침전물이 공시험의 경우에 많음을 나타내는 것으로 추정하기는 어려우나 질산염이 결합하므로 보다 더 적은 물분자와 수화반응이 이루어졌을 것으로 사료된다. 300 ℃이상의 경우 일정한 무게가 남기 전의 상태를 무기물 함량으로 고려할 경우는 공시험의 경우 미량이 존재하는 반면에 질산염 침전물의 경우 질산염이 침전물에 존재하여 온도가 올라감에 따라서 질량감소가 있는 것으로 보인다[11].

SEM분석 결과를 Fig. 4에서 살펴보면 공시험 침전물의 경우는 육각형의 전형적인 수화반응된 시멘트의 구조를 나타내고 있으나 질산염과 반응한 경우는 수화물의 생성과 성상이 다르며 육각형의 판형을 이루기보다는 거대 분자의 형태로 서로 엉켜 있는 구조를 나타내고 있고 공시험과 다른 판결정체를 이루고 있다. 또한 공시험과는 달리 작은 입자들이 다량 존재하며 이 작은 입자들은 질산염과 반응한 침전물과 수산화칼슘 입자이거나 미량의 질산염이 반응하여 생성되는 에트링가이트(Ettringite)로 보여진다. 참고로 에트링가이트는 염이 존재시 시멘트의 수화반응을 통해 얻어지는 침상결정체를 말한다.

3-3. 침전반응에서 용출된 Ca와 Al 이온 제거를 위한 후처리 공정

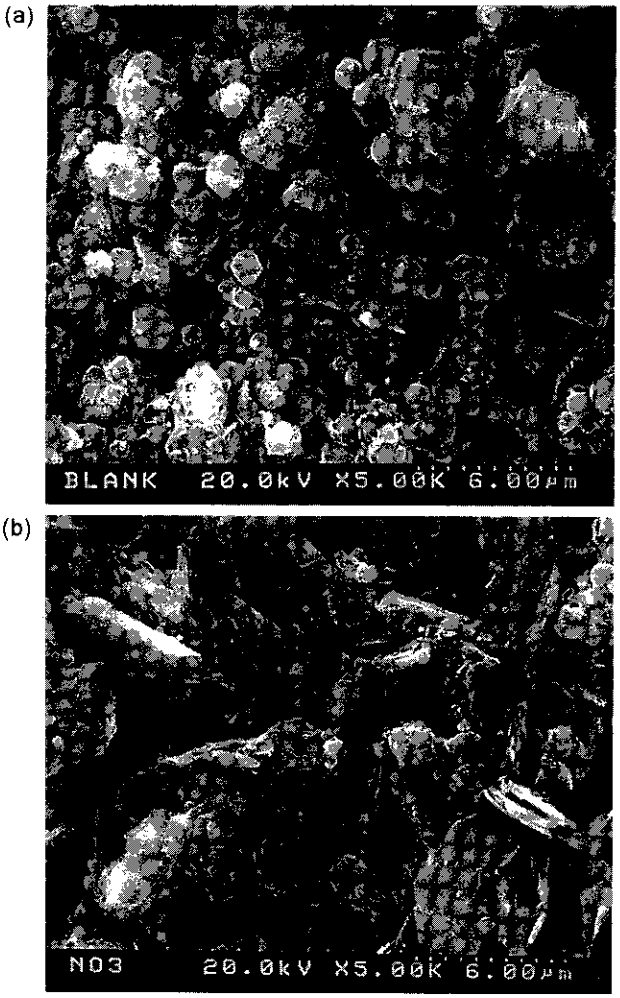

Fig. 4. SEM of fracture surface of the precipitation(CaO 0.075 M, alumina cement 10.48 g/L), A: hydrated alumina cement without nitrate, B: hydrated alumina cement with nitrate.

침전반응 후에 처리수 내의 알루미늄 이온이나 칼슘이온을 검사해 본 결과 용출되는 알루미늄 및 칼슘이온은 각각 86.52 mg/L와 133 mg/L에 달하였다(결과생략). 이의 제거를 위해 칼슘이온의 경우는 소다회를 이용하여 탄산칼슘으로 침전시켜 제거하였으며 알루미늄의 경우 염기상태의 처리수를 중화하는 과정에서 수산화 알루미늄으로 침전 제거하였다. 그 결과 처리수에 소다회를 주입시킨 후 93-99%의 칼슘은 탄산칼슘으로 침전되어 물 속에 남아 있는 칼슘이온은 10 mg/L 이하였으며, 염산을 이용하여 pH 조건을 6.2에서 7.5로 할 경우 잔존 알루미늄이온은 0.04 mg/L에서 2.35 mg/L로 낮아졌다. pH를 7에서 조절하면 알루미늄이온도 음용수 기준인 0.2 mg/L이하로 제거가 가능함을 알 수 있었다(Fig. 5). 알루미나 시멘트와 생석회를 함께 사용한 경우에만 질산염이 1,070 mg/L에서 272 mg/L로 15분만에 제거되었으며 여기서 얻어지는 침전물을 상등액과 분리하여 침전물을 증류수에 넣고 pH 조건을 8로 유지시켜 증류수 내의 질산염 농도를 측정한 결과 제거되었던 대부분의 질산염이 증류수 내로 재용출됨을 알 수 있었다. 다시말해 대부분의 질산염은 pH 11 이상의 조건에서 알루미나 시멘트의 수화과정에 참여하여 슬러지 내로 화학적 흡착이 이루어지고 다시 슬러지의 환경 조건을 중성에 가까이 유지시켜 준 결과 재용출이 이루어짐을 확인한 것이다(자료 생략). 따라서 반응을 통해 얻어진 질산염을 포함한 슬러지를 산성토양의 토양개질용 비료로 재사용할 경우 질산염의 재용출이 가능함을 확인하였다.

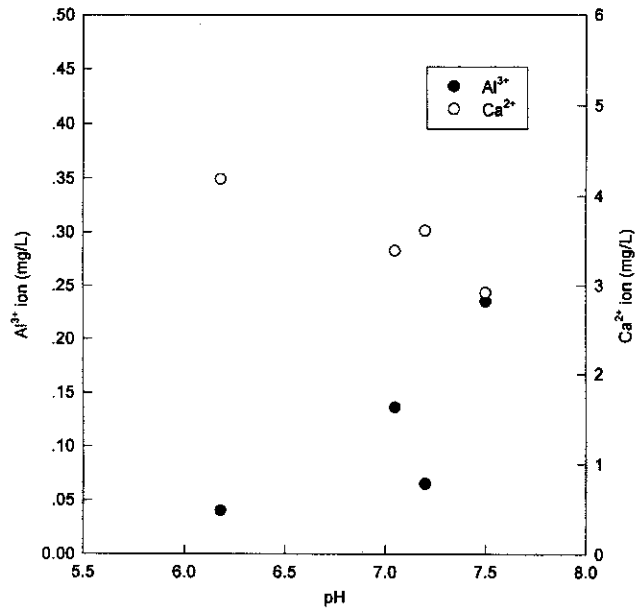

Fig. 5. The effects of pH on the concentrations of aluminium and calcium ions in the treated water during post-treatments.

3-4. 알루미나 시멘트와 생석회를 이용한 침전법에 의한 다른 음이온의 제거 효과

지하수나 혹은 오폐수 중에 실제로 존재하는 음이온은 질산이온 이외에도 기타 다른 음이온들이 존재하고 있다. 질산이온 제거에서 사용되어지고 있는 알루미나 시멘트와 생석회를 이용한 수화 반응을 다른 음이온에 적용해 보았다. 흔히 지하수에 많이 존재하는 황산이온(SO_4^{2-}), 염소이온(Cl^-) 및 비료나 유기물에 의해 오염물로 작용하는 인산이온(PO_4^{3-}) 등을 제거하기 위해 질산염(NO_3^-)과 같은 양(1,000 mg/L)의 조건에서 알루미나 시멘트 10.48 g/L와 생석회 0.075 M을 이용한 침전반응을 수행하였다.

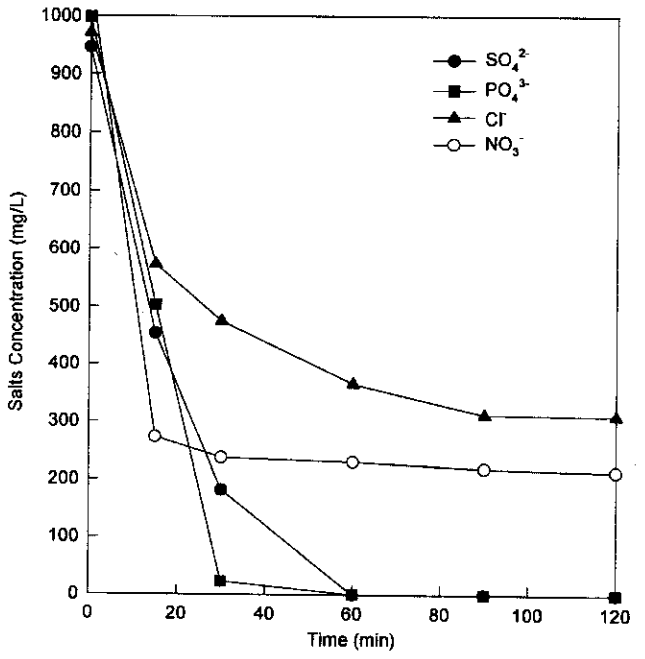

Fig. 6. The courses of various anion concentrations(alumina cement 10.48 g/L, CaO 0.075 M, initial anion concentration: 1,000 mg/L).

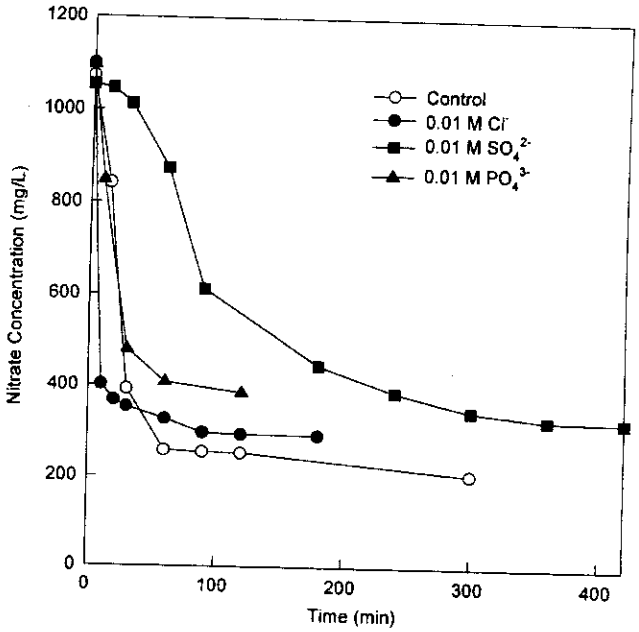

Fig. 7. The courses of various anion concentration when nitrate, sulphate, phosphate, and chloride were added together in batch reactor(alumina cement 10.48 g/L, CaO 0.075 M, initial anion concentration: 1,000 mg/L).

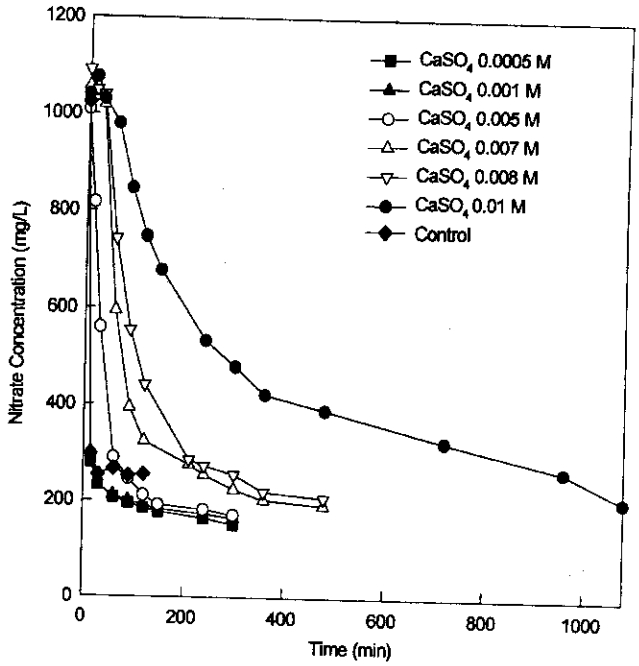

Fig. 8. Effect of calcium sulfate concentration on nitrate removal(Al Cement 10.48 g/L+CaO 0.075 M; Control: no addition of $CaSO_4$).

Fig. 6과 같이 황산염(SO_4^{2-})의 경우 한 시간 후에 945 mg/L에서 거의 대부분 제거되었고, 인산염(PO_4^{3-})의 경우는 한 시간 후 998 mg/L에서 모두 제거되었으며, 염소는 970 mg/L에서 311 mg/L 정도로 제거됨을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해서 침전 반응으로 황산, 염소 및 인산이온을 제거할 수 있으나 각 이온의 제거율에 차이가 있음은 해당 음이온의 Ksp에 따라 결정되는 것으로 사료된다. 즉 수용액 상에서 Ksp가 큰 황산, 인산 및 질산이 상대적으로 Ksp가 낮은 염소에 비해 생석회와 알루미나 시멘트 존재시 높은 침전 제거율을 나타내었다.

질산이온 제거시 다른 염이 존재할 경우 질산이온의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 각각의 염과 질산이온의 제거 농도를 알아보았다. 0.01 M의 인산이온과 황산이온 그리고 염소이온이 질산이온 오염수에 존재하게 한 후 침전 반응하였다. 그 결과 이온화 경향이 큰 황산이온이 질산이온의 제거속도를 가장 많이 감소시켰으며 염소이온의 경우는 황산이온보다 영향이 더 적게 나타났다. Fig. 7에서 황산이온이 존재하는 경우는 염이 존재하지 않은 반응(기본반응, control)에서 보다 질산이온 제거 반응이 평형상태를 이루는데 6배 많은 360분 동안의 제거가 이루어졌으며 질산이온의 제거율도 평형상태에서 기본반응의 80%에 미치지 못한 69%정도였다. 염소이온의 경우는 반응시간 90분으로 큰 차이가 나타나지 않았다. 질산이온 제거율도 74%로 크게 감소되지 않았다. 그러나 이온화 경향이 가장 큰 인산이온은 질산이온 제거 속도에서 황산이온보다 더 적은 영향을 주는 것으로 나타났다. 이는 인산이온이 시멘트의 수화반응에서 제거되기도 하나 물속에 용해되어 있는 칼슘이온과 화학반응하여 불용성 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$로 침전되어 제거되므로 황산이온이 공존할 경우 보다 더 빠르게 제거되며 질산이온이 알루미나 시멘트와 빠르게 흡착되어 반응할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 칼슘이온 상태나 이용 가능한 알루미나 시멘트 양 등에 의해서 제거율이 67%로 다소 감소되는 것을 알 수 있었다. 따라서 이온화 경향이 큰 물질이 질산이온 제거반응을 저해하여 반응속도를 감소시키는 것으로 사료된다. 또한 질산이온 제거 속도에 가장 많은 영향을 주며 제거 속도를 조절할 경우 황산이온을 이용하는 것이 효과적일 것으로 판단되었다.

일반적인 알루미나 시멘트의 수화반응에 영향을 주는 물질로 많이 알려진 석고가 있다. 석고는 알루미나 시멘트가 응고되는 현상을 방지하고 반응을 지연시킬 목적으로 사용된다[10]. 석고의 황산염의 작용은 유리의 수산화칼슘과 알루미나 시멘트의 수화물과 반응한다. 이 반응은 고체의 체적 증가를 수반한다[12].

$$C_3A+3(CaSO_4 \cdot 2H_2O)+26H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

또한 calcium sulfoaluminate 수화물 중 에트링가이트 외에 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$가 생성된다. 이것은 $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$에서 SO_4^{2-} 그룹이 OH^- 그룹과 대체된 것으로 에트링가이트(Ettringite)에 비해 준 안정한 물질이다. 이런 물질들이 생성되면 수화반응을 지연시키지만 최후의 수화반응은 동일한 것으로 알려져 있다. 질산염 제거에서 수화반응속도를 줄여서 이온과 반응하지 않고 단순 수화되는 알루미나 시멘트를 줄이기 위해 석고를 사용한 침전실험을 수행하였다. 석고의 양을 0.0005 M에서 0.01 M 농도까지 변화시켜 질산이온 제거 실험과 동일한 조건으로 실험을 수행한 결과, Fig. 8과 같이 석고의 양이 증가할수록 질산이온의 제거속도가 감소함을 알 수 있다. 특히 석고의 양이 증가함에 따라 질산염의 제거 속도는 현저히 느려지며 0.01 M의 석고를 사용하는 경우는 석고를 첨가하지 않은 질산염 제거 반응과 같은 약 80%이상의 제거율을 얻는데 걸리는 시간이 석고를 첨가하지 않은 경우와 비교해서 18배 느려진 1,080분이었다. 이 결과로 알루미나 시멘트를 이용한 질산이온 제거에서 질산이온 제거 속도를 손쉽게 제어할 수 있으며 또한 응결되어 있는 미수화 반응물질이 석고가 주입되므로 팽창성이 커져 응결된 상태가 파괴되어 미수화 반응 물질을 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서도 미수화된 알루미나 시멘트의 추가 반응을 위해 이 단계로 질산오염수를 집촉시킨 결과 40%의 질산제거가 추가적으로 일어남을 확인한 바 있다(결과 생략).

4. 결 론

본 연구를 통해 알루미나 시멘트와 생석회를 첨가하여 오염수내에

존재하는 침전에 의한 고농도 음이온의 분리제거가 가능함을 알 수 있었다.

(1) 알루미나 시멘트를 이용한 화학적 침전법은 황산염, 인산염, 염소이온은 모두 질산염과 같은 제거 효과가 있었다. 질산염과 다른 염이 존재할 경우 이온화 경향이 큰 염이 먼저 제거되었다. 다른 염의 이온화 경향이 클수록 질산염의 제거 속도를 느리게 하였다.

(2) 인산염은 알루미나 시멘트와 수화반응에 의해서 제거되기도 하나 칼슘이온과 화학반응을 하여 불용성 물질로 침전되기도 하였다. 그러므로 인산염이 황산염보다 이온화 경향이 더 높으나 질산염 수화 반응에 큰 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있으며 이를 통해서 인산염과 질산염을 동시제거가 가능함을 알 수 있었다.

(3) 음이온제거에서 수화반응을 지연시키는 지연제로 석고와 염화칼슘을 이용하였다. 석고를 주입하였을 경우 제거율은 다소 높아졌고 반응시간은 지연됨을 알 수 있었다.

(4) 물 속에 존재하는 질산염이나 황산염을 알루미나 시멘트와 생석회를 이용하여 침전제거할 때 생성된 침전물을 분석하여 질산염은 calcium-nitro-aluminate의 형태로 침전되어 있음을 알 수 있었다. TGA의 분석에서 300 ℃이전에 물분자의 무게 손실이 나타났고 음이온 침전물이 존재하는 경우 300 ℃이상에서 음이온에 의한 무게 손실이 현저히 나타남을 통해 추정할 수 있었다. SEM을 통해 염이 존재하지 않을 경우는 완전한 육각 판형이 존재하나 염과 반응한 침전물의 경우는 거대분자의 형태로 서로 엉켜져 있는 구조를 나타내었으며 또한 아주 작은 구 혹은 단주상 형태의 물질들이 생성됨을 알 수 있었다.

(5) 알루미나 시멘트와 생석회를 이용시 알루미늄이온과 칼슘이 용출되므로 후속 공정이 필요하며 칼슘이온의 경우는 소다회를 이용하여 탄산칼슘으로 침전하였으며 알루미늄이온의 경우는 황산으로 중화하는 과정에서 수산화 알루미늄으로 침전 제거되었다.

(6) 본 실험을 통해 얻어진 최대 분리수율은 질산의 경우 85%였고 황산 및 인산의 경우는 100%였으며 염소이온의 경우 70%에 달하였다.

반응 후 얻어지는 시멘트 슬러지는 산성 토양의 개질용 비료로 이용이 가능할 것으로 기대되며 현재 본 반응을 토대로 반응탱크와 침전여과탱크로 구성된 새로운 폐수처리 공정 개발 연구가 추진되고 있다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 특정연구개발과제(스타 프로젝트)인 "환경복원 및 재생기술" 과제(SP-KT-01-05)의 연구비 지원에 의해 이루어진 연구결과이며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. van der Hoek, J. P. and Klapwijk, A.: *Wat. Res.*, **21**, 989(1987).
2. Lee, M. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **1**, 123(1963).
3. Berreby, E.: U. S. Patent 5, 062, 957(1991).
4. Hantzsche, H. M. and Finnemore, E. J.: *Ground Water*, **30**, 490(1992).
5. Brault, J. L.:"Water Treatment Handbook," Degremont, France(1991).
6. Choi, S. J. and Ihm, S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 158(1988).
7. Jean-Pierre Letourneux, Motelimar: U. S. Patent 5, 266, 201(1993).
8. Lee, K. H., Sim, S. J., Choi, G., Kim, Y. D., Woo, K., Cho, Y. S. and Choi, E. S.: *Clean Technol.*, **3**, 87(1997).
9. APHA:"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 17th ed. Am. Publ. Hlth. Assoc., Washington D.C.(1989).
10. Lea, F. M.:"The Chemistry of Cement and Concrete," Chemical Publishing Co., New York, NY(1971).
11. Young, J. F.: *Cement and Concrete Res.*, **2**, 415(1972).
12. Hvlica, J., Roztocka, D. and Sahu, S.: *Cement and Concrete Research*, **2**, 294(1992).