상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술 개발에 관한 연구

Studies on the development of inorganic fertilizer manufacturing technique using sludges from water supply and drainage plants

연구기관 : 동 신 대 학 교

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1998. 10. 26.

주관연구기관명 : 동신대학교

총괄연구책임자 : 김 판 채

연 구 원 : 표 병 식

연 구 원 : 최 종 건

연 구 원 : 김 조 천

연 구 원 : 김 희 권

요 약 문

Ⅰ. 제 목

상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술 개발에 관한 연구

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

현재 상하수도 슬러지의 대부분은 해양투기, 매립, 고형화 매립, 소각 등의 방법으로 처리되고 있으나, 근린환경 문제와 연계된 민원으로 매립지 확보 곤란, 해양 또는 토양오염 발생 등과 같은 여러가지 심각한 문제점이 수반되고 있어 이에 대한 적절한 해결방안의 마련이 시급한 실정이다. 일반적으로 상하수도 슬러지의 처리에는 크게 감량화, 안정화 및 자원화로 구분할 수 있다. 여기서 감량화 및 안정화의 경우는 2차적인 오염과 매립지 확보의 어려움이 큰 문제로 대두되기 때문에 근년에 들어 자원화에 대한 관심이 집중되고 있다. 슬러지의 자원화에는 소각방법에 의한 벽돌, 보도블럭 및 타일제조 그리고 퇴비화방법 등에 의한 재활용기술이 제시되고 있다. 한편 일부 비료제조 회사에서는 상하수도의 슬러지를 비료 제조시에 배합시키는 방법으로 재활용하고 있으나 여기서 유해물질의 중금속이 포함된 슬러지를 그대로 사용하기 때문에 토양을 오염시키는 문제점이 있다. 우리나라의 비료기준치를 보면 As:50mg/kg, Pb:150mg/kg, Cd:5mg/kg, Hg:2mg/kg 이하로 정해놓고 있으므로 이 기준치 이상의 중금

속이 함유된 상하수도의 슬러지를 그대로 토양에 유입시켰을 때 여기서 재배되는 채소류, 곡물 등을 인간이 섭취하였을 경우 심각한 건강상의 문제가 야기될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이상과 같이 상하수도 슬러지의 처리과정에서 야기되고 있는 제반 문제점을 해결함과 동시에 부가가치화할 수 있는 자원화기술 개발의 일환으로써 상하수도 슬러지로부터 무기질비료를 제조할 수 있는 기술을 확립하는데 그 목적을 두고 있다.

본 연구개발은 극심한 환경 악화를 줄이기 위한 환경정화 대책 및 자원활용 측면에서 그 중요성은 매우 크다고 본다. 근년 전국적으로 대량 발생되고 있는 상하수도 슬러지의 처리에 대한 지역이기주의 현상은 더욱 더 슬러지 처분을 어렵게 만들고 있다. 이러한 면에서 슬러지의 재활용이라는 수단이 절실히 요구된다. 본 연구에서는 Mechanochemical 반응법, 수열법(Hydrothermal method)과 같은 새로운 방법을 상하수도 슬러지의 처리 및 자원화 기술에 응용하고 또 이에 따른 처리장치를 자체 개발하였다. 본 연구개발에 의해 상하수도 슬러지를 저렴하게 무기질비료로 자원화할 수 있는 기술이 구축됨에 따라, 상하수도 슬러지의 처리비용을 절감시킬 뿐만아니라 재활용한 무기질비료는 농업분야에서 다방면으로 적극 활용할 수 있게 되었다. 본 연구의 결과는 상하수도 슬러지로부터 새로운 부가가치를 창출시키는 계기를 마련하였으며, 나아가 농촌 경제발전에도 크게 기여할 것으로 본다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술 개발에 관한 것으로써, 연구기간은 1996. 10. 28 1998. 10. 27(2년간) 이며,

연차별 연구개발 내용 및 범위는 다음과 같다.

1차년도에서는,

(1) 정수장 슬러지의 정성, 정량 분석 : 하천수 또는 호소수를 상수원으로 사용하는 정수장에서 발생되고 있는 슬러지를 채취하여 XRD, ICP, EDS 등의 기기를 이용하여 정성, 정량분석을 행한다.

(2) 슬러지 처리장치의 설계 및 제작 : 정수장 슬러지의 처리공정은 화학반응법, 수열법과 같은 방법을 기본으로 하고 있으며, 여기서의 제반장치(슬러지 처리장치)는 자체에서 고안 설계하여 제작한다.

(3) 중금속 제거기술 개발 : 정수장 슬러지의 구성화합물을 제어하여 비료화 하기 위해서는 사전에 슬러지에 함유되어 있는 유해 성분을 제거하여야 한다. 현재 우리나라의 비료기준치에서 As:50mg/kg, Pb:150mg/kg, Cd:5mg/kg, Hg:2mg/kg 이하로 정해 놓고 있으므로 슬러지에 함유되어 있는 이들 중금속의 제거를 화학반응법, 수열법 등의 다양한 방법을 검토하여 농작물, 토양 등에 유해한 중금속을 제거할 수 있는 최적의 방법을 개발한다.

(4) 슬러지로부터 중금속 제거실험 : 상기 (3)의 연구에서 고안 개발되는 제거기술을 실제로 정수장 슬러지의 처리공정에 접목시켜 실험한 뒤 최종 생성물에 대한 중금속의 함량을 정량적으로 분석하면서 이에 따른 중금속 제거시스템을 고안하여 적정 배치하는 것 등을 통한 중금속의 제거실험을 행한다.

(5) 무기질 비료의 시제품제조 : 본 년도에서 개발된 기술을 토대로 하여 정수장 슬러지로부터 농업용에 최적인 무기질 비료를 제조한다.

(6) 시제품의 분석 및 시비(포장)실험 : 무기질비료의 시제품에 대한 엄밀한 분석실험을 행하며, 시비실험은 여러 가지 농작물에 직접 시비

하여 그 특성을 관찰한다.

(7) 2차오염 발생원 조사 및 방지기술 개발 : 정수장 슬러지를 무기질비료로의 재활용화하는 과정에서는 구성화합물의 제어과정, 중금속의 제거과정 등이 수반되며, 이러한 과정에서는 여액, 부산물 등이 생성될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 정수장 슬러지의 처리과정에서 2차오염 발생원이 유발되는가에 대한 것을 조사하여 이에 대한 최적의 방지기술을 개발한다.

그리고 2차년도에서는,

(1) 하수종말처리장 슬러지의 정성, 정량 분석 : 1차년도와 동일하게 각종의 분석기기를 이용하여 하수종말처리장에서 발생되고 있는 슬러지에 대하여 정성, 정량분석을 행한다.

(2) 유기물 성분의 분리방법 확립 : 하수종말처리장 슬러지에 대한 열적인 성질을 조사분석한 뒤 이 결과를 토대로 하여 슬러지 중에 포함되어 있는 유기물 성분을 효율적으로 분리할 수 있는 최적의 방법을 확립한다.

(3) 유기물 성분의 분리장치 설계 및 제작 : 본 연구에서는 슬러지에 함유되어 있는 유기물 성분을 선택적으로 분리할 수 있는 방법을 찾아낸 뒤 이에 따른 최적의 분리장치를 설계·제작한다.

(4) 무기질비료의 제조기술 개발 : 1차년도의 축적기술과 당해연도에 개발된 기반기술을 토대로 하여 하수종말처리장 슬러지로부터 농업용 무기질비료를 얻을 수 있는 제조기술을 개발한다.

(5) 시제품의 분석 및 시비(포장)실험 : 제조된 무기질비료가 식물재배에 적합한 성분들을 함유하고 있는지 분석하며 또 시제품을 농작물에 직접 시비하여 그 특성을 관찰한다.

(6) 유해물질 제거기술 개발 : 하수종말처리장 슬러지를 이용하여 무기질 비료로 제조하는데 있어서 수반되고 있는 유해물질을 조사분석한 뒤 이를 효율적으로 제거할 수 있는 기술을 확립한다.

Ⅳ. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서는 남면, 몽탄 및 용연정수장 그리고 광주, 전주 및 나주하수종말처리장 슬러지에 대한 정성, 정량분석을 행한 뒤, 이들 슬러지 중에 포함되어 있는 유기물성분 및 중금속 성분을 제거하여 농업용, 임업용 등으로 활용할 수 있는 무기질비료를 개발하였다.

정수장슬러지에 대한 정성, 정량분석을 행한 결과, 유기물은 7.2% 미만이었으며, 중금속의 함량은 거의 비료기준치 이내였다. 정수장 슬러지의 처리장치는 침적장치, 여과장치, pH조절시스템 등으로 구성된 화학반응법의 장치 그리고 가열로, 반응용기, 온도제어시스템 등으로 구성된 수열법의 장치를 기본으로 한 최적의 처리장치를 자체 고안 제작하였다. 본 연구에서는 화학반응법과 수열법을 이용하여 구성화합물의 제어와 중금속을 제거하였다. 그 결과, 중금속의 제거율은 화학반응법의 경우 As; 10.9%, Pb; 20.2%, Cd; 50.9%, Hg; 21.0% 이었으나, 수열법은 As; 54.1%, Pb; 56.1%, Cd; 60.4%, Hg; 56.7%로써 훨씬 효과적이었다. 이와 같이 중금속을 제거한 슬러지는 비료기준치 및 토양환경보전법에 적합하였으며, 그리고 시제품을 대량 제조하여 살구나무와 당귀에 시비한 결과, 생육이 활발하게 일어나고 있음을 관찰하였다. 한편, 상하수도 슬러지로부터 무기질비료로 재활용하는 과정에서 발생되는 최종여액은 활성탄 여과장치를 이

용하여 처리하였으며 그리고 부산물은 타일로 제조하는 재활용기술을 개발하여, 2차 오염 발생원에 대한 방지기술을 확립하였다.

하수종말처리장 슬러지에 대한 정성, 정량분석을 행한 결과, 중금속 함량이 비료기준치를 상회하는 곳은 광주와 전주(모두 Hg 초과) 이었으며, 기준에 모두 적합한 곳은 나주하수종말처리장 이었다. 그리고 이들 슬러지에 있어서 무기물 성분은 62 69% 이었고, 유기물 성분은 31 39% 이었다. 여기서 유기물 성분을 분리하면 정수장 슬러지와 거의 동일한 성상을 갖기 때문에 병합처리가 가능하다. 따라서, 본 연구에서는 유기물 성분의 분리방법을 생산성, 경제성 등의 측면에서 Mechanochemical법과 수열법을 적용하고, 이에 따른 최적의 장치를 자체 설계 제작하였다. 그리고 이들 장치를 이용하여 실험한 결과, 유기물 성분의 분리율은 Mechanochemical법의 경우 90 95%, 수열법은 거의 100% 이었다. 한편 중금속의 제거율은 Mechanochemical법의 경우 As; 10.7%, Pb; 21.9%, Cd; 52.6%, Hg; 22.1% 이었으며, 수열법은 As; 55.2%, Pb; 57.6%, Cd; 61.6%, Hg; 57.5% 이었다. 이와 같이 하여 얻어진 슬러지는 비료기준치 및 토양환경보전법에 적합하였다. 본 연도에서는 시제품을 대량 제조하여 농촌진흥청 표준재배법에 따라 콩과 배추에 대한 시비(포장)실험을 행하였다. 그 결과, 토양 화학성, 생육상태, 토양중 중금속 함량 등의 data로부터 본 시제품은 무기질비료로써 적합하다는 것이 확인되었다. 상하수도 슬러지 중에 함유되어 있는 알루미늄 화합물과 같은 유해물질은 화학반응법과 Mechanochemical법에 있어서 반응용액의 pH에 따라 제거율의 차이가 있었지만, 2단계 처리과정인 수열법에서 거의 제거되었다.

본 연구개발의 결과에 있어서, 상하수도 슬러지의 재활용기술은 전국의 정수장 및 하수종말처리장에 적용할 수 있으며, 여기서 얻어진 무기질비료는 농업용, 임업용, 정원용 등으로 폭넓게 활용될 수 있기 때문에 환경

정화 대책 뿐만아니라 농촌경제발전에 크게 기여할 수 있다. 그리고 상하수도 슬러지의 처리과정에서 발생되는 부산물을 이용한 타일제조 기술은 관련업체의 경쟁력 향상에 크게 기여할 것으로 본다.

SUMMARY

Inorganic fertilizers for agricultural areas and forests have been developed in this study. They were manufactured from the sludges of the waste treatment plants in Kwangju, Chunju, and Naju, and the water purification plants in Nammyun, Mongtan, and Youngyun. Organics and heavy metals in the sludges were removed and the quantitative and quantitative analyses of them were followed.

Organics and heavy metals in the water purification sludges were removed by chemical reaction and hydrothermal methods. The removal rates of heavy metals by the chemical method resulted in the followings: As; 10.9%, Pb; 20.2%, Cd; 50.9%, Hg; 21.0%; however, the removal rate by the hydrothermal method showed better results than the other method as follows: As; 54.1%, Pb; 56.1%, Cd; 60.4%, Hg; 56.7% . It was found that the sludges composing less heavy metals were appropriate for national fertilizer standard and soil environmental conservation regulation. It was also observed that *Prunus ansu* and *Angelica gigas treated* with the developed fertilizers grew actively as expected.

31 to 39 % of organics in the waste treatment sludges were separated by mechanochemical and hydrothermal methods. The separation rate by the former method came up to 90 95 %. Furthermore, the separation rate by the hydrothermal method reached up to almost 100%. On the other hand, the heavy metal removal rate by mechanochemical method revealed the results as follows: As;

10.7%, Pb; 21.9%, Cd; 52.6%, Hg; 22.1%. However, the removal rate by the other method showed the followings: As; 55.2%, Pb; 57.6%, Cd; 61.6%, Hg; 57.5%. It was found that the treated sludges were appropriate for the inorganic fertilizers by testing soybeans and Chinese cabbages through the standard culture method of the Office of the Rural Development. The inorganic fertilizers manufactured in this work composed a lot of SiO_2 ; therefore, the fertilizers can be applied extensively for a garden and a fruit farm as well as an agricultural areas.

Toxic compounds, such as aluminium compounds in the sludges of the water purification and waste treatment plants, were removed differently with pH of reaction solutions by the mechanochemical and hydrothermal methods. However, the toxic compounds were removed almost 100% in the hydrothermal method, which is the second treatment process. Supernatant generated from the fertilizing process was removed by activated carbon filter and the other by-products were reused for tile manufacturing. Therefore, it was proved that this fertilizing technique was environmently friendly.

It is considered that this sort of recycle technique could be applied to our domestic water purification and waste treatment plants, and the inorganic fertilizers can be widely used for a farm, a garden, and a forest.

CONTENTS

목 차

제 1 장 서론

산업의 발전과 생활수준의 향상에 따라 근년 환경오염에 대한 관심이 크게 고조되고 있을 뿐만 아니라 이에 대응한 대책마련의 강구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 환경오염 문제에 있어서 특히 식생활에 관계되는 수질오염 문제는 그동안 크게 대두되어 왔지만 이와 관련하여 상하수도에서 대량 발생되고 있는 슬러지의 문제는 소홀한 면이 있었다고 사료된다. 현재 상하수도 슬러지의 대부분은 해양투기, 매립, 고형화 매립, 소각 등의 방법으로 처리되고 있는 실정이다. 그러나 삶의 질이 향상되고부터 근린환경 문제와 연계된 민원으로 매립지 확보 곤란, 해양 또는 토양오염 발생 등과 같은 여러가지 심각한 문제점이 수반되고 있어 이에 대한 적절한 해결방안이 시급히 마련되어야 할 것으로 생각된다. 근래에 이상과 같은 문제점을 해결하기 위하여 정수장 슬러지를 고온용 소각로를 이용하여 용융물 또는 소각 후 남은 잔여물로부터 벽돌, 보도블럭, 타일로 자원화할 수 있는 방법이 일본 공개특허 평3-33050호와 평4-367544호에 개시되어 있다. 본 연구팀에서도 정수장 슬러지의 화학적인 처리방법에 의한 경량 타일의 제조 기술을 개발하여 이에 대한 국내특허를 출원하였다(출원번호: 제22008호). 또한 하수종말처리장 슬러지의 경우도 상기와 유사한 방법으로 자원화하는 기술이 일본 공개특허 소64-33035호, 평1-239042호, 평3-33049호, 평3-75266호, 평4-83735호, 평4-119976호, 평5-43295호, 평5-78161호 등에 개시되어 있다. 그러나 이들 일본특허의 내용은 모두 소각방법을 기본으로 한 방법들이기 때문에 소각에 따른 문제점 즉 고온용 소각로의 구비, 처리비용의 고가, 제2의 오염발생 등의 문제점을 갖고 있다. 한편 국내에 있어서 슬러지의 자원화 기술은 주로 소

각방법을 기본으로 한 상기의 방법에 따르고 있으나 일부 비료제조 회사에서 상하수도의 슬러지를 비료 제조시에 배합시키는 방법으로 재활용하고 있으나 여기서 유해물질의 중금속이 포함된 슬러지를 그대로 사용하기 때문에 토양을 오염시키는 문제점이 있다. 현재 우리나라의 비료기준치를 보면 As : 50mg/kg, Pb : 150mg/kg, Cd : 5mg/kg, Hg : 2mg/kg 이하로 정해놓고 있으므로 이 기준치 이상의 중금속이 함유된 상하수도의 슬러지를 그대로 토양에 유입시켰을 때 여기서 재배되는 채소류, 곡물 등을 인간이 섭취하였을 경우 심각한 건강상의 문제가 야기될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이상과 같이 상하수도 슬러지의 처리과정에서 야기되고 있는 제반 문제점을 해결함과 동시에 부가가치화할 수 있는 자원화 기술 개발의 일환으로써 상하수도 슬러지로부터 농업용 무기질 비료를 제조할 수 있는 기술을 확립하는데 그 목적을 두고 있다.

한편, 본 연구개발은 극심한 환경 악화를 줄이기 위한 환경정화 대책 및 자원활용 측면에서 그 중요성은 매우 크다고 본다. 전국적으로 대량발생되고 있는 상하수도 슬러지의 처리에 대한 지역이기주의(NIMBY) 현상은 더욱 더 슬러지 처분을 어렵게 만들고 있다. 이러한 면에서 슬러지의 재활용이라는 수단이 절실히 요구된다. 일반적으로 상하수도 슬러지의 처리는 크게 감량화 기술, 안정화 기술 및 자원화 기술로 구분할 수 있다. 감량화 기술은 슬러지의 농축, 탈수, 소화 및 건조기술을 포함하고 있으며, 안정화 기술은 소각 후 배가스의 처리기술이나 유해물질의 유출을 방지하는 봉입기술 등이 포함된다. 또한 자원화 기술에는 벽돌, 타일, 보도블럭, 비료 등을 제조하는 기술을 포함하고 있다. 여기서 감량화 및 안정화 기술은 2차적 오염과 매립지 확보의 어려움이 큰 문제로 대두되기 때문에 본 연구에서와 같이 자원화 기술개발이 상하수도 슬러지의 처리에 대한 최적의 방법이라고 사료된다. 자원화 기술에 있어서 최근의 움직임은 소

각방법, 퇴비화방법 등에 의한 재활용기술에 집중되고 있으나 보다 저렴하게 대량처리가 가능하면서도 부가가치를 창출시킬 수 있는 처리방법, 제조공정, 처리장치 등에 대한 연구개발이 폭넓게 이루어져야 한다고 본다. 이러한 측면에서 본 연구에서는 Mechanochemical 반응법, 수열법(Hydrothermal method)과 같은 새로운 방법을 상하수도 슬러지의 처리 및 자원화 기술에 응용하고 또 이에 따른 처리장치를 자체 개발하였다. 본 연구개발은 상하수도 슬러지를 저렴하게 무기질비료로 자원화할 수 있는 기술을 확립시킨 측면에서도 그 중요성에 의의가 있다. 또한 상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술 개발은 슬러지의 처리비용을 절감시킬 뿐만아니라 재활용한 무기질비료는 농업분야에서 다방면으로 적극 활용할 수 있기 때문에 새로운 부가가치를 창출시키는 계기가 마련되었으며, 나아가 농촌의 경제발전에도 기여하는 측면에서도 본 연구개발의 중요성은 크다고 본다.

제 2 장 정수장 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술

제1절 정수장 슬러지의 정성, 정량분석

하천수 또는 호소수를 상수원으로 사용하는 정수장에서 발생되고 있는 슬러지는 원수내에 함유되어 있는 탁도구성물과 주입하는 첨가제 등으로 구성되어 있으며 대부분 무기질의 물질로 이루어져 있다. 본 연구에서는 남면정수장, 몽탄정수장, 용연정수장에서 연간 210톤, 2,900톤, 790톤씩 각각 대량 발생되고 있는 슬러지에 대한 시료를 채취한 뒤 중금속(표 1) 및 성분(표 2)의 함량을 정성, 정량분석 하였다. 그 결과 이들 정수장의 슬러지는 비료기준치에 적합함므로 비료로의 재활용에 큰 문제가 없음을 시사하고 있다. 그림 1에서와 같이 TG-DTA를 이용하여 슬러지의 열적인 성질을 조사한 결과 유기물은 500℃ 부근에서 분해하였으며 그 함량은 7.2% 미만 이었다. 한편, 모든 정수장의 슬러지에는 알루미늄과 규소 화합물이 가장 많은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 탁도구성물, 고분자응집제 등이 그 원인이다. 이상의 결과로부터 정수장 슬러지를 무기질비료로 재활용하는데는 중금속의 제거와 함께 구성화합물을 제어하는 기반기술이 확립되면 농업용 무기질비료의 개발이 가능함을 알았다.

표 1. 정수장 슬러지의 중금속 함량분석 결과

중 금 속 (㎎/kg)	비료기준치 (㎎/kg)	정 수 장 명		
		남 면	몽 탄	용 연
As	50	2.43	2.71	2.26
Pb	150	9.52	15.32	11.86
Cd	5	0.86	0.92	0.87
Hg	2	0.58	0.82	0.84

표 2. 정수장 슬러지의 유·무기물 성분분석 결과

유·무기물 (%)	정 수 장		
	남 면	몽 탄	용 연
T-C	4.58	4.19	4.21
T-N	0.83	0.57	0.68
T-H	1.78	1.54	1.56
SiO_2	19.31	20.25	19.57
Al_2O_3	10.82	9.72	11.63
Fe_2O_3	5.10	4.56	4.42
K_2O	1.52	1.32	1.29
MgO	1.34	1.26	1.24
Na_2O	0.31	0.50	0.48
CaO	0.40	0.37	0.35
TiO_2	0.12	0.05	0.03
P_2O_5	0.21	0.15	0.18
MnO	0.13	0.17	0.16

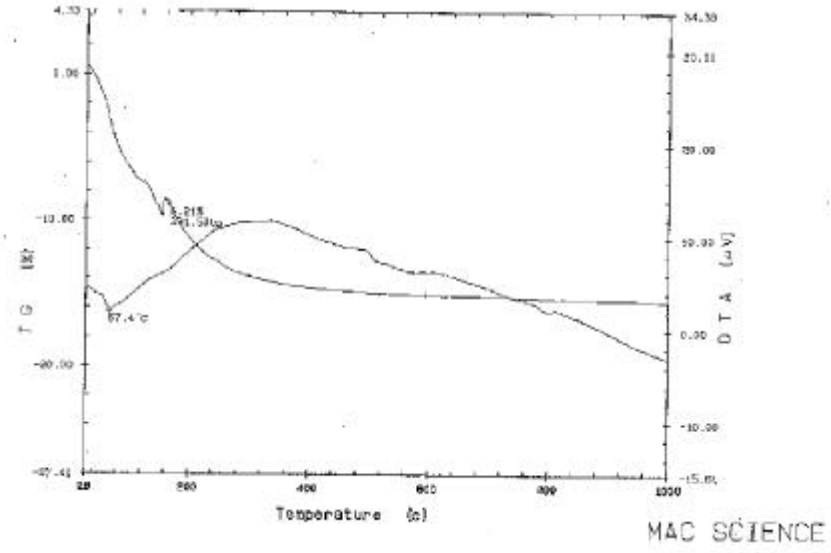

그림 1. 정수장 슬러지의 TG-DTA 분석 결과

제2절 슬러지 처리장치의 설계 및 제작

그림 2는 정수장 슬러지의 처리과정에 대한 Flow chart이며, 이에 따른 무기질비료의 제조공정도는 그림3과 같다. 슬러지 처리장치는 그림 4에서와 같이 화학반응법을 이용하는 화학반응 장치와 침적장치, 여과장치, 온도조절시스템, 건조기 등으로 구성되어 있으며, 그리고 그림 5에서와 같은 수열법(Hydrothermal method)을 이용하는 수열반응 장치를 접목시켰고 이때 사용한 반응용기(Autoclave)의 개략도를 그림 6에 나타내었다. 수열반응 장치는 가열로, 반응용기, 압력제어시스템, 온도제어시스템 등으로 구성되어 있다. 여기서 화학반응법에서는 정수장 슬러지의 구성화합물 제어 및 중금속 제거를 위해서 그리고 수열법은 무기질 비료화

에 필요한 화합물의 고형화(고용체화) 및 잔여 중금속의 2차적인 제거효과를 달성하는데 그 목적이 있다. 본 연구에서는 이상과 같은 각각의 슬러지 처리장치를 자체 고안하여 설계한 뒤 설비업체에 의뢰 제작하였다.

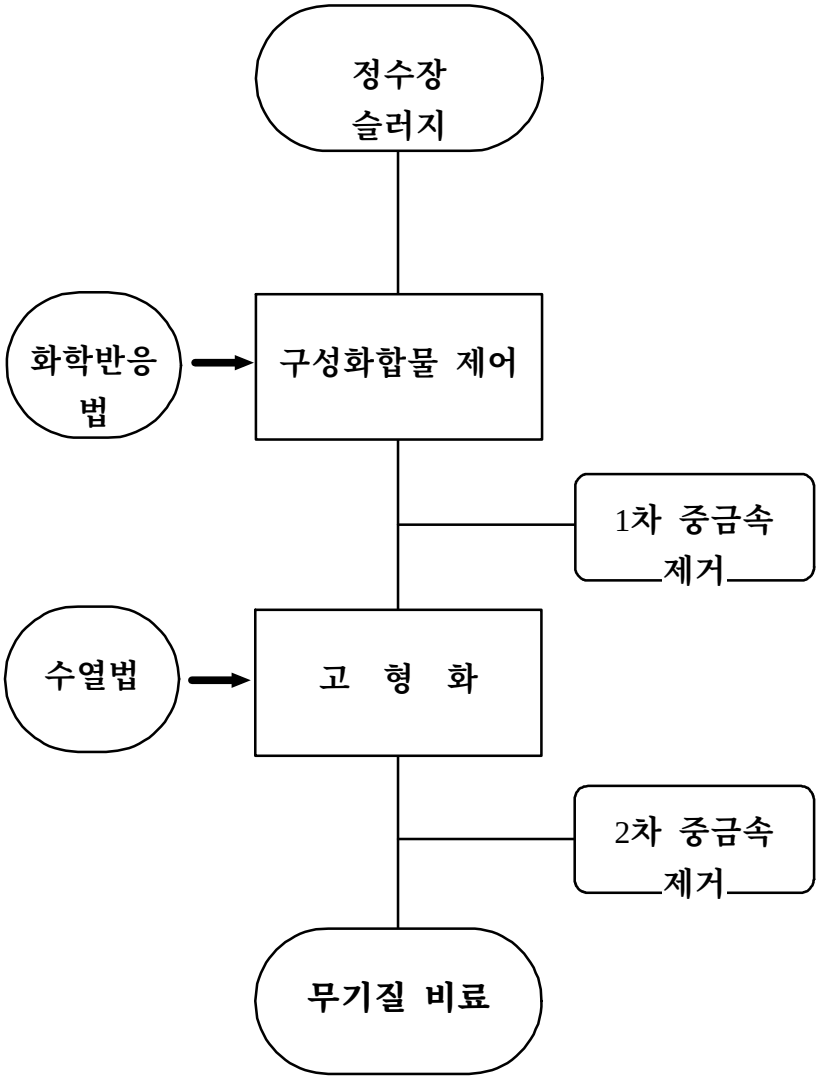

그림 2. 정수장 슬러지 처리과정의 Flow chart

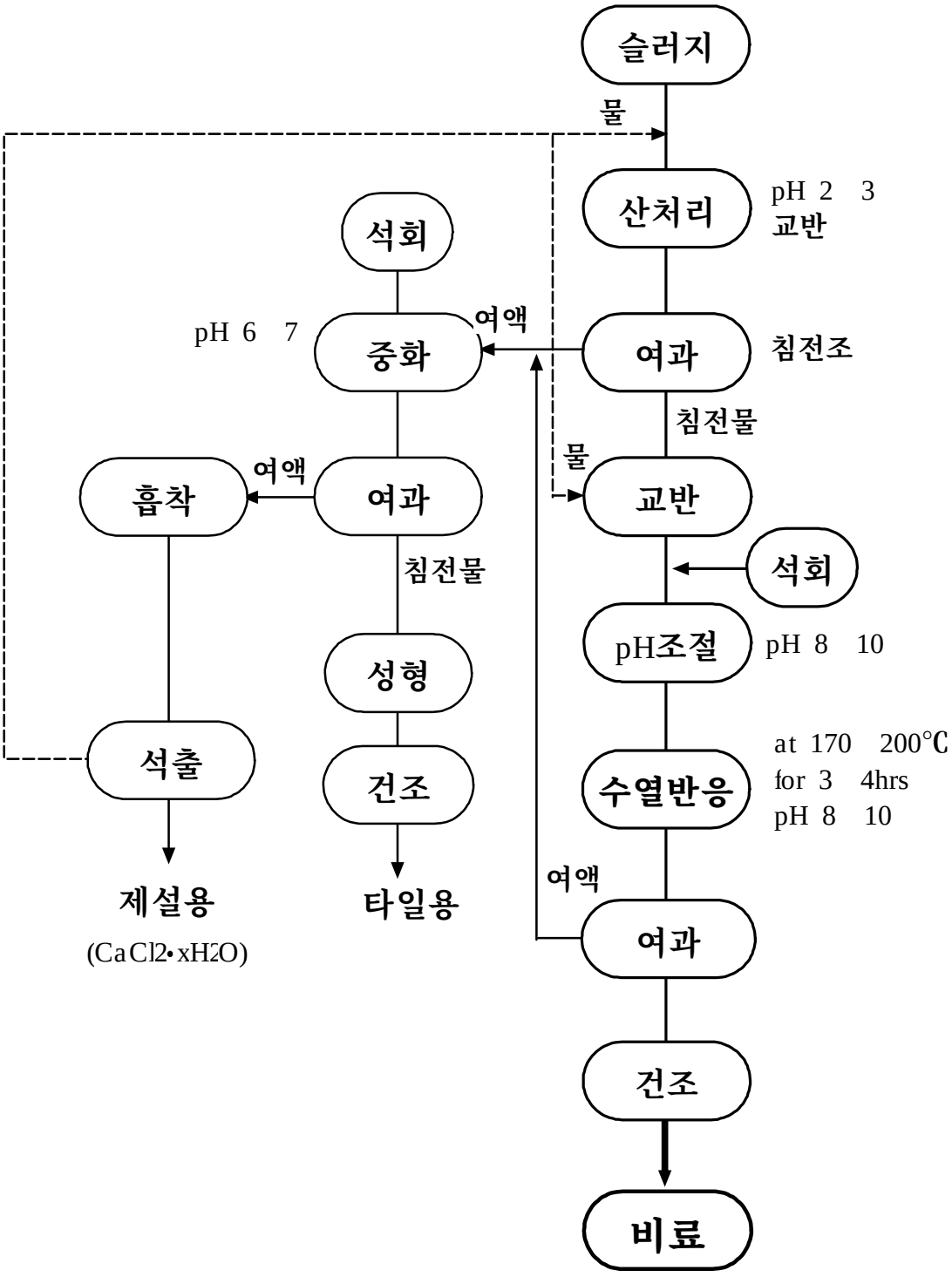

그림 3. 정수장 슬러지로부터 무기질비료의 제조공정도

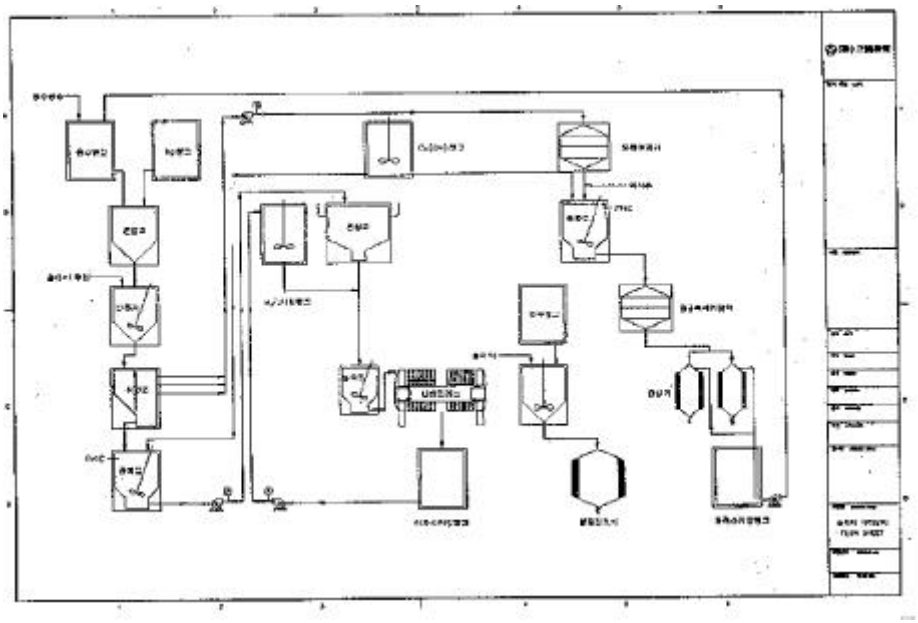

그림 4. 정수장 슬러지 처리장치의 모식도

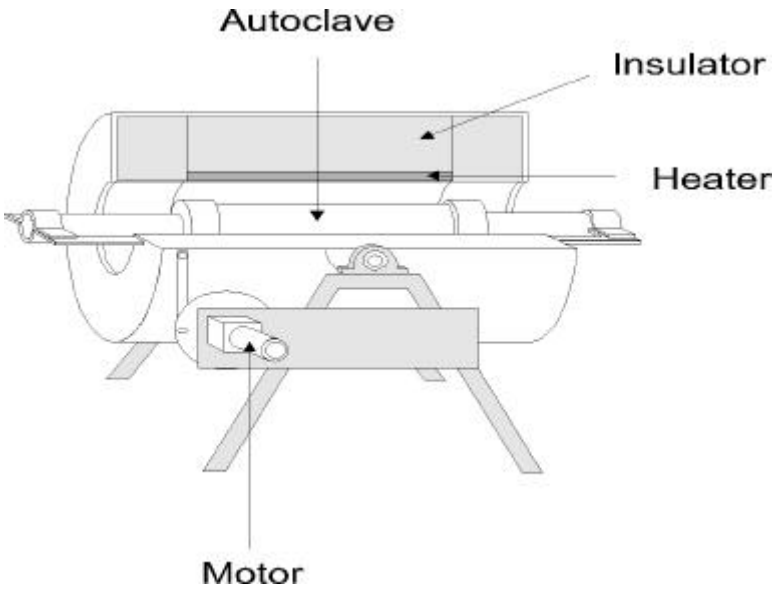

그림 5. 수열반응 장치의 개략도

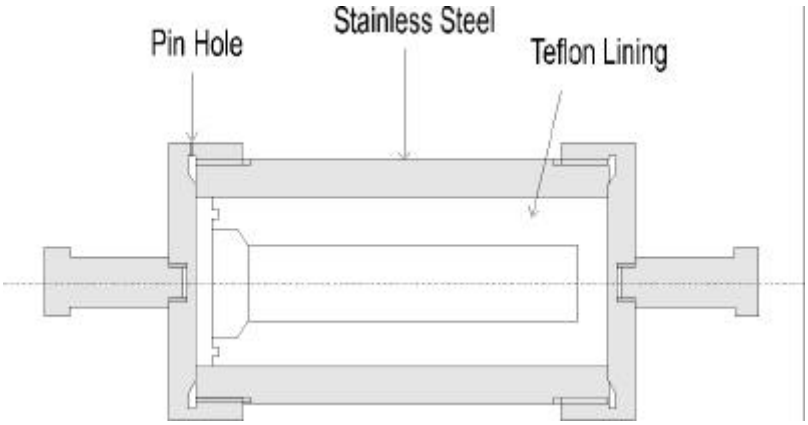

그림 6. 반응용기의 개략도

제3절 중금속 제거기술 개발

중금속 제거기술에는 화학적 침전법, 이온 교환법 등이 널리 알려져 있으나 본 연구에서는 화학반응법에 의한 화학적 침전(1차 제거)의 과정을 거친 뒤 수열법에 의한 수열반응(2차 제거)을 적용하여 중금속을 선택적으로 제거시킬 수 있는 방법을 개발하였다. 중금속 제거기술에 있어서 화학적 침전법은 중금속 제거에 한계성이 있음을 실험적으로 알았다. 따라서 수열용매에 의한 중금속이온의 치환 또는 교환을 host-guest적으로 유도할 수 있는 수열법을 2차적인 제거방법으로 적용시켰다. 그동안 중금속 제거의 관련기술에 있어서 수열법을 응용한 사례는 본 연구에서가 처음이다.

엄밀히 밀폐된 반응용기내에서 용매(물 또는 수용액)가 존재한 상태

로 100℃이상의 고온·고압하에 일어나는 반응을 수열반응 또는 열수반응이라 하고 이를 이용하는 방법을 수열법이라 말하며, 수열처리법, 수열변성법 등의 종류가 있다. 수열처리법은 소정의 조건하에서 수열적인 처리를 행하여 화합물중의 불순물(중금속 포함) 제거, 결정성 향상 등과 같이 정제효과, 고순도화, 고용체화를 시키는 방법이며, 수열변성법은 수열조건하에서 화합물내의 이온을 치환시켜 수열반응전의 화합물과는 다른 새로운 화합물을 얻는 방법으로써 특히 수열용매의 선택이 매우 중요하다. 본 연구에서는 이들 방법을 검토한 결과 수열처리법이 효과적이면서도 경제적임을 알았다.

중금속 제거기술 내용에 있어서는 그림 3에서와 같이 정수장 슬러지를 염산과 같은 산성용액을 이용하여 중금속을 1차적으로 제거하였다. 그리고 석회유와 같은 알칼리성 물질을 이용하여 pH 영역을 알칼리쪽으로 이동시킨 뒤 이를 170 200℃의 온도범위에서 수열적인 반응을 시켜 잔여 중금속을 2차적으로 제거하였다. 이상과 같은 실험과정에서 생성되는 여액은 중화반응조로 주입하고 그리고 다공성 아파타이트 소결체와 활성탄을 충전시킨 중금속 제거시스템 등을 통과시킨 뒤 남은 침전물(부산물)은 타일제조용으로 재활용하였다.

제4절 슬러지로부터 중금속 제거실험

상기 (3)의 연구에서 고안 개발 한 제거기술을 실제로 정수장 슬러지의 처리공정에 적용시켜 중금속 제거실험을 행하였다. 그 결과 표 3에서와 같이 화학반응법과 수열법의 적용과정을 통하여 함유 중금속의 제거

효과가 점차적으로 향상되는 것을 알 수 있었으며, 표 4에는 중금속의 평균 제거율을 나타내었다. 본 실험에서 사용한 시료는 남면정수장, 몽탄정수장, 용연정수장에서 연간 210톤, 2,900톤, 790톤씩 각각 대량 발생되고 있는 슬러지를 채취한 것이며, 이들로부터 중금속 제거 실험 결과 토양환경보전법 시행규칙(표 5)에 명시한 농경지용(논, 밭, 과수원, 목장용지, 체육용지)의 기준에도 적합하였다.

표 3. 중금속 제거실험 결과

구 분	시 료	As (㎎/kg)	Pb (㎎/kg)	Cd (㎎/kg)	Hg (㎎/kg)
슬 러 지	A	2.43	9.52	0.86	0.58
	B	2.71	15.32	0.92	0.82
	C	2.26	11.86	0.87	0.84
화학반응법	A	2.16	7.61	0.42	0.46
	B	2.38	11.95	0.43	0.63
	C	2.05	9.73	0.45	0.68
수 열 법	A	1.14	4.19	0.34	0.24
	B	1.19	6.45	0.34	0.34
	C	1.07	5.46	0.37	0.39
비료기준치		50	150	5	2

※ A: 남면정수장, B: 몽탄정수장, C: 용연정수장

표 4. 중금속의 제거방법에 따른 평균 제거율

구 분	중금속의 평균 제거율(%)			
	As	Pb	Cd	Hg
화 학 반 응 법	10.9	20.2	50.9	21.0
수 열 법	54.1	56.1	60.4	56.7

표 5. 토양환경보전법 시행규칙

물 질	토양오염우려기준 (㎎/kg)	토양오염대책기준 (㎎/kg)
카 드 뮴	1.5	4
구 리	50	125
비 소	6	15
수 은	4	10
납	100	300
6 가 크 롬	4	10
유기인화합물	10	-
폴리클로리네이티드비페닐	-	-
시 안	2	5
페 놀	4	10
유류(동,식물성제외)	-	-

제5절 무기질비료의 시제품제조

그림 7에는 대표적인 정수장 슬러지(A) 및 정수장 슬러지로부터 제조한 무기질비료(B)에 대한 사진을 나타내었다. 여기서 무기질비료의 시제품제조는 그림 3에 나타낸 제조공정도에 의한 것이며, 이 과정에서 화학반응법에 의해 알루미늄, 망간, 나트륨 등의 구성화합물이 제거되었고, 그리고 pH조절 공정에서 규소성분과 칼슘성분의 함량을 임의로 조절할 수 있었다(그림 8). 한편, 화학반응법을 기본으로 한 본 제조공정에서는 알루미늄 성분이 반응용액의 pH에 따라 많은 차이가 있었으며 제거율은 12 14% 범위였다. 알루미늄 성분은 산성토양에서 식물의 뿌리를 손상시키는 것 등의 독성을 나타내므로 농업용 비료제조시에 이를 제어할 필요가 있으며, 본 연구에 의해 제조되는 무기질비료는 칼슘성분이 함유되어 있어 여분의 알루미늄의 독성을 막을 수 있다고 사료된다. 따라서 시판되고 있는 규산질비료, 석회비료를 대체할 수 있는 무기질비료로 사용이 가능하며 또한 pH조절도 용이하므로 토양 개량 등의 목적을 위한 비료로써도 적합하다는 것을 알았다.

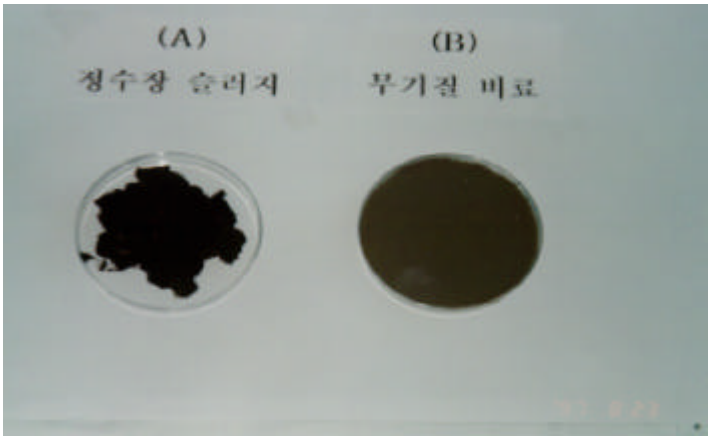

그림 7. 정수장 슬러지(A) 및 무기질 비료(B)의 사진

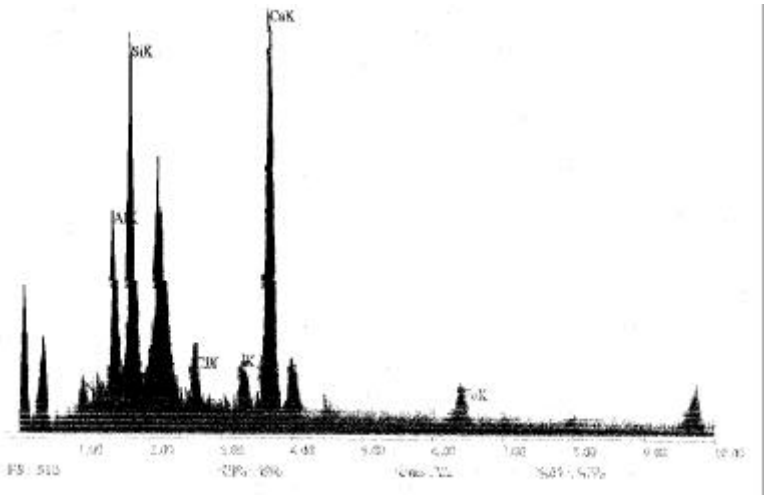

그림 8. 무기질비료 시제품의 EDS 분석 결과

제6절 시제품의 분석 및 시비(포장)실험

무기질비료 시제품을 EDS, SEM, ICP 등의 분석기기를 이용하여 분석한 결과 그림 8에서와 같이 규소(Si)와 칼슘(Ca)계 화합물이 주 성분이며, 그 형상은 파쇄형이었다(그림 9). 그리고 표 3의 결과로부터 As, Pb, Cd, Hg과 같은 치명적인 중금속은 거의 없는 것을 알 수 있으며, 이들 결과로부터 농업용에 필수적인 무기질비료로 제품화가 가능할 것으로 판단된다.

본 연구에서 제조된 무기질비료 시제품에 대한 시비실험은 본 동신대학교(식품생물공학과, 한의학과, 환경조경학과)에서 소유하고 있는 시험

포장에 전면살포를 하여 유실수인 살구나무(그림 10)와 한약재인 당귀(그림 11)를 재배해본 결과 무기질비료를 시비한 살구나무와 당귀가 무기질비료를 시비하지 않은 살구나무와 당귀에 비하여 생육이 활발하게 일어나고 있음을 관찰하였다. 이와 같이 무기질비료의 시제품은 농작물에 적합한 것으로 판단되므로 금후 정수장 슬러지로 인한 환경문제가 해결될 것이며, 아울러 자원 재활용화의 측면에서 부가가치의 창출이 크게 기대된다

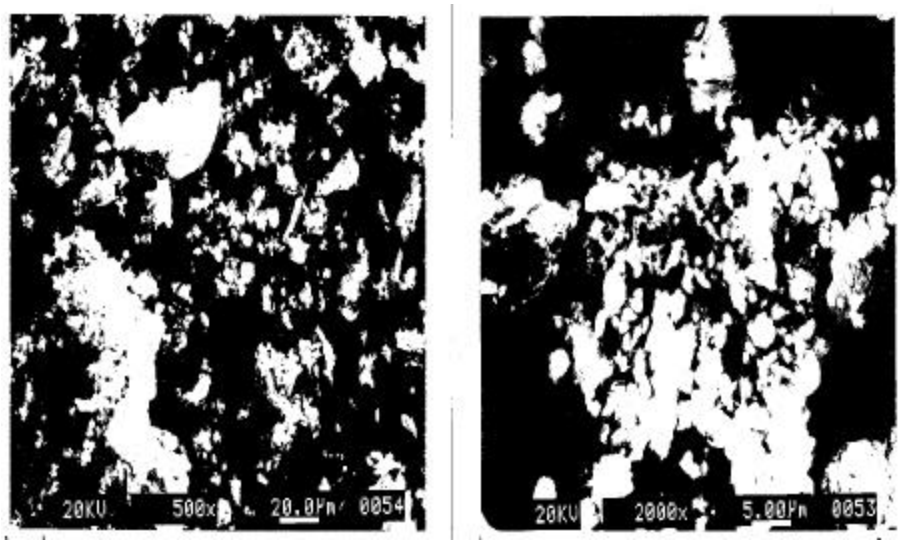

그림 9. 무기질비료 시제품에 대한 SEM 사진

그림 10. 살구나무에 대한 시비실험 결과 사진

그림 11. 당귀에 대한 시비실험 결과 사진

제7절 2차오염 발생원 조사 및 방지기술 개발

그림 3에서와 같은 제조공정상에 있어서 구성화합물의 제어과정과 중금속의 제거과정에서 발생되는 여액 및 부산물이 2차 오염 발생원이 될 가능성이 있음을 알았다. 본 연구에서는 여액중에 존재하는 중금속은 다공성 아파타이트 소결체 등으로 이루어진 필터를 이용하여 이온교환 반응에 의한 흡착과정을 유도하여 제거하고, 여기서의 2차 여액은 염화칼슘으로 석출시켜 회수하여 제설제용으로 재활용할 수 있음을 알았다. 이 과정에서 최종적으로 남는 여액은 활성탄 여과장치를 통과시킨 뒤 방류하였다. 표 6에는 방류수에 대한 수질검사를 행한 것이며, 이 결과로부터 2차 오염 발생은 없을 것으로 사료된다. 그리고 부산물은 표 7에서와 같이 각종의 무기원료와 혼합하여 그림12와 같은 성형체를 제조한 뒤 이를 1,250℃에서 1시간 동안 소성하여 그림13에서와 같은 타일을 제조하였다. 여기서 부산물 : 고령토 : 도석 : 장석 = 50 : 10 : 10 : 30의 혼합비(%)로 제조한 타일은 기공율이 작고, 유백도 및 광택도가 가장 우수하였다. 한편 염화칼륨, 암모니아수 등을 주성분으로 한 경화제용 기능성용액을 개발하여 부산물에 포함되어 있는 무기이온을 안정화시켜 벽돌, 보도블럭으로 재활용할 수 있는 방법을 검토하였다. 그 결과 부산물의 재활용 방법은 제품의 경도, 유약의 흡습성 등에서 벽돌, 보도블럭 보다 타일로의 제조가 가장 최적임을 알았다. 이상과 같이 여액과 부산물에 대해 2차적으로 재활용할 수 있는 기술을 개발함으로써 2차 오염 발생원에 대한 방지기술을 확립하였다.

표 6. 방류수에 대한 수질검사 결과

검사항목	단 위	검사결과	검사항목	단 위	검사결과
pH	-	6.34	철	mg/ℓ	0.000
탁 도	도(NTU)	0.5	망 간	mg/ℓ	0.002
전기전도도	μs/cm	440	칼 륨	mg/ℓ	49.6
TDS	mg/ℓ	220	칼 슘	mg/ℓ	50.81
암모니아성질소	mg/ℓ	0.86	염소이온	mg/ℓ	21.59
질산성질소	mg/ℓ	0.50	황산이온	mg/ℓ	8.44
증발잔류물	mg/ℓ	492	시 안	mg/ℓ	0.000
COD	mg/ℓ	5.9	비 소	mg/ℓ	0.000
KMnO4소비량	mg/ℓ	8.1	수 은	mg/ℓ	0.000
알루미늄	mg/ℓ	0.426	납	mg/ℓ	0.000
구 리	mg/ℓ	0.003	카드뮴	mg/ℓ	0.000
아 연	mg/ℓ	0.006	6가 크롬	mg/ℓ	0.000
			이하여백		

표 7. 부산물과 무기원료와의 혼합비

시료 No.	혼 합 비 (%)							기공율 (%)
	부산물	CaHPO4	고령토	도 석	장 석	점 토	규 석	
25	100	-	-	-	-	-	-	1.90
28	50	30	-	-	20	-	-	18.33
31	50	-	10	10	30	-	-	1.08
35	50	-	10	10	20	10	-	4.09
39	50	-	10	-	20	10	10	6.45

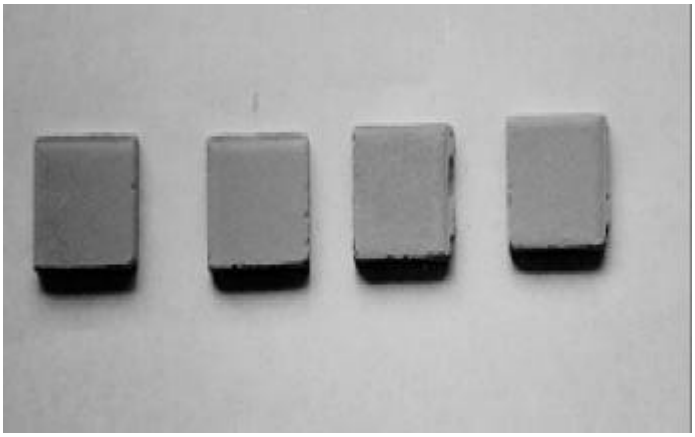

그림 12. 부산물을 이용하여 제조한 성형체의 사진

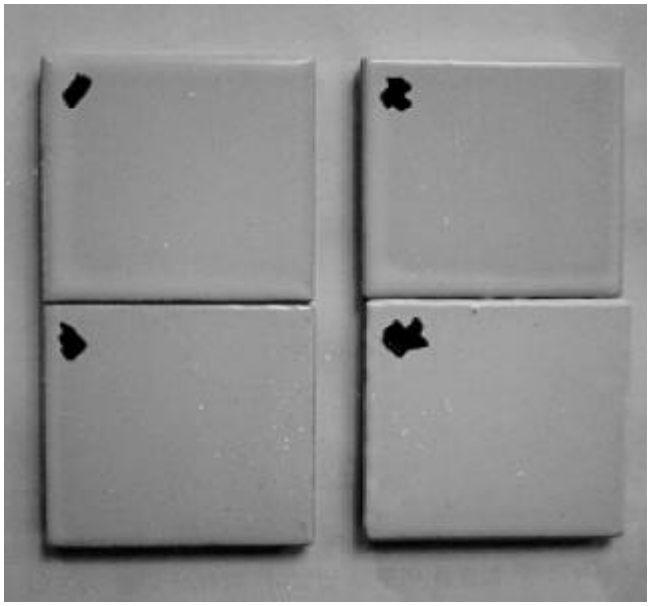

그림 13. 부산물을 이용하여 제조한 타일의 사진

제 3 장 하수종말처리장 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조기술 개발

제1절 하수종말처리장 슬러지의 정성, 정량분석

우리나라 전국의 하수종말처리장에서 발생되는 슬러지의 발생량은 연간 약 백여만톤이며, 이중 대부분을 단순매립 처분하고 있어 매립지 부족난을 더욱 가중시키고 있다. 본 연구에 있어서 하수종말처리장의 선정은 지역분포, 처리장 규모, 하수유입 방법, 처리단계, 슬러지의 특성 등을 고려하여 결정하였다. 대도시 지역으로는 광주, 중·소도시로는 전주를 표본지역으로 하였으며, 그리고 용이한 최종처리 처분을 고려하여 나주를 대상지역으로 포함시켰다. 이들 슬러지에 대한 시료(탈수케익)는 동일한 시기에 4분법으로 임의 채취하였으며, 분석방법은 ICP, TG-DTA, EDS 등의 분석기기를 이용하여 수질오염공정시험법, 폐기물공정시험법 등을 기본으로 하여 분석하였다. 정수장 및 하수종말처리장 슬러지의 유효이용에서 가장 장애로 되는 것이 슬러지중의 중금속 농도이다. 표 8에는 하수종말처리장 슬러지에 대한 중금속 함량을 분석한 것이다. 이 결과로부터 비료기준치를 상회하는 곳은 광주와 전주(모두 Hg 초과) 이었으며, 기준에 모두 적합한 곳은 나주하수종말처리장 이었다. 표 9에는 하수종말처리장 슬러지의 구성화합물에 대한 성분을 분석한 것이다. 이상과 같이 하수종말처리장 슬러지에 대한 이화학적 성분 분석과 EDS 분석의 결과로부터 규소 화합물이 가장 많은 것으로 조사되었다.

한편, 유기물의 함량은 생활하수를 처리하는 하수종말처리장의 슬러지가 하천수 또는 호소수를 처리하는 정수장 슬러지 보다 월등히 많다는 것을 알았다. 따라서 하수종말처리장의 슬러지는 퇴비화의 가능성이 있음을 시사한다. 그러나 본 연구에서는 무기질비료로 재활용하는 것이 중요 목적이므로 하수종말처리장 슬러지에 함유된 유기물은 완전히 분리 제거하고 남은 무기물을 이용하여야 한다. 따라서, 하수종말처리장의 슬러지에 대한 유기물의 함량을 보다 상세히 분석하기 위하여 TG-DTA 측정을 행하였다. 여기서는 생활하수의 처리량이 많은 광주하수종말처리장과 상대적으로 적은 나주하수종말처리장의 슬러지에 대해 대표적인 결과를 각각 그림 15와 그림 16에 나타내었다. 이들 결과로부터 이화학적 분석과 열적분석의 방법에 따라 측정값이 약간 차이가 있었으나 가정하수의 유입이 많은 지역의 유기물 함량이 높았다. 이상의 결과로부터 하수종말처리장의 슬러지중에 함유되어 있는 유기물을 2차 환경오염을 유발시키지 않고 효율적으로 분리할 수 있는 기술이 확립된다면 남은 무기물의 성상은 정수장 슬러지와 거의 동일하기 때문에 1차년도의 제조공정을 활용할 수 있다. 이와 같은 검토는 같은 지역에서도 정수장 슬러지와 하수종말처리장 슬러지를 처리비용 부담, 행정구역의 차이 등의 이유로 각각 처리하는 비효율적인 면이 있지만 종래부터 이들 슬러지들은 대부분 병합처리하고 있기 때문에 이에 대응한 최적의 제조공정을 갖추기 위함이었다. 이상의 결과로부터 하수종말처리장 슬러지를 이용하여 무기질비료의 개발이 가능하다는 것을 알았다.

표 8. 하수종말처리장 슬러지의 중금속 함량분석 결과

중 금 속 (㎎/㎏)	비료기준치 (㎎/㎏)	하수종말처리장(㎎/㎏)		
		광주	전주	나주
As	50	16.87	25.68	7.45
Pb	150	53.06	35.42	32.15
Cd	5	3.28	1.89	1.45
Hg	2	2.70	3.26	1.32

표 9. 하수종말처리장 슬러지의 유·무기물 성분분석 결과

유·무기물 (%)	하수종말처리장(㎎/㎏)		
	광 주	전 주	나 주
T-C,N,H	38.72	35.83	30.93
SiO2	11.06	10.65	11.92
Al2O3	7.82	8.13	7.26
Fe2O3	2.35	2.08	1.57
K2O	0.17	0.26	0.28
MgO	0.53	0.42	0.31
Na2O	0.27	0.30	0.26
CaO	0.18	0.25	0.21
TiO2	0.02	-	-
P2O5	3.07	2.98	3.84
MnO	0.14	0.15	0.11

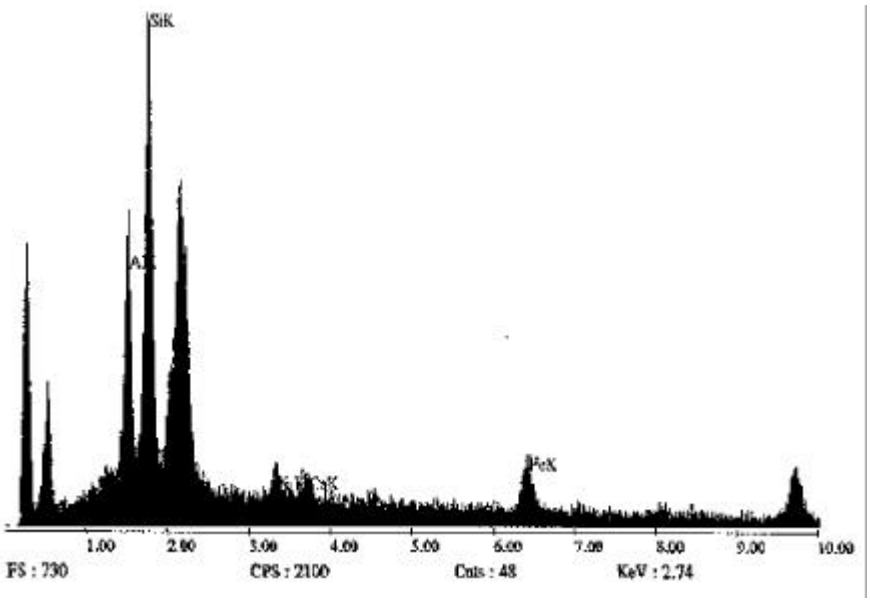

그림 14. 하수종말처리장 슬러지의 EDS 분석 결과

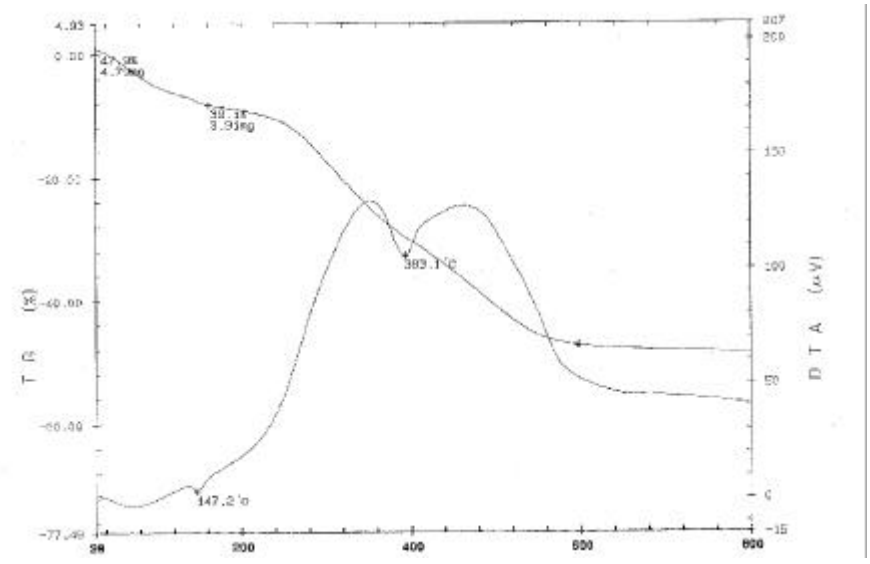

그림 15. 광주하수종말처리장 슬러지의 TG-DTA 분석 결과

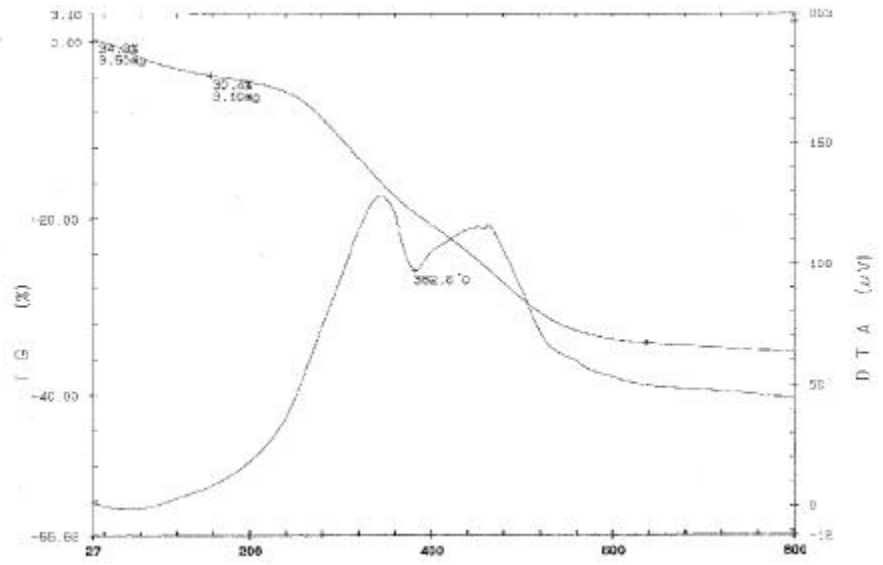

그림 16. 나주하수종말처리장 슬러지의 TG-DTA 분석 결과

제2절 유기물 성분의 분리방법 확립

하수종말처리장 슬러지중의 유기물은 하수배제방식이 분류식이냐 합류식이냐에 따라, 또는 계절에 따라 다르지만 주로 유입하수중에 포함되어 있는 부유물과 활성슬러지중의 미생물과 그 잔해 등에 의해 생성되며, 일반적으로 가정하수의 유입이 많은 지역이 다른 지역에 비해 상대적으로 함량이 높은 경향이 있었다(표 9). 이 결과로부터 하수종말처리장 슬러지의 구성은 유기물이 31 39% 그리고 무기물(Ig. loss 포함)이 62 69% 이었다. 따라서 하수종말처리장에서 발생되는 슬러지는 최소한 총량 대비 40% 이상을 무기질비료로 제조할 수 있을 것으로 추정된다.

본 연구에서는 유기물 성분의 분리방법을 생산성, 경제성 등의 측면에서 연소법에 의한 분리, 그리고 Mechanochemical 및 수열법에 의한 분리를 적용하였다. 연소법에 의한 유기물 분리를 위해서 우선 슬러지의 열적인 성질을 분석한 결과(그림 15와 16) 200 500℃의 온도범위에서 유기물이 분해하였다. 따라서, 그림 17에서와 같이 분해로를 사용하여 500℃에서 1시간 동안 연소시켜 유기물을 가스상태로 분해시킨 뒤 이를 Chiller를 이용하여 저온(5 10℃)상태에서 흡입응축시켜 추출, 건조한다. 이와 같이 하여 얻어진 유기물은 유기질비료 제조, 퇴비용으로 재활용할 수 있다. 본 방법은 유기물 성분을 용이하게 분리할 수 있어 생산성이 좋다는 장점은 있으나 인체에 치명적인 다이옥신(합성온도; 300 500℃)과 같은 2차 오염원의 부분적인 배출이 우려되는 문제점이 있었다. 한편, 그림 18에서와 같이 Mechanochemical 및 수열법에 의한 분리방법을 검토한 결과 슬러지의 감량화, 유기물의 기계적인 분리, 구성화합물의 제어가 용이하다는 장점은 있으나 다단계 공정인 점이 단점이다. 표 10에는 유기물 성분의 분리방법에 따른 유기물 제거율 및 그에 따른 장·단점을 나타내었다. 이 결과로부터 하수종말처리장 슬러지중에 있는 유기물을 저렴하고 효율적으로 분리하는데는 Mechanochemical 및 수열법에 의한 분리방법이 최적인 것으로 판단되었다.

Mechanochemical 이란 기계적 에너지를 이용하여 고체물질의 물리화학적 성질을 변화시키는 것을 말하며, 최근 고체화학의 새로운 분야로 자리잡혀 가고 있다. 본 연구개발에 있어서 Mechanochemical 반응법을 적용시켜 본 결과, 정수장 또는 하수종말처리장의 슬러지는 그 속에 포함되어 있는 금속 염의 촉매작용에 의해 액화되는 현상이 뚜렸하면서 또한 감량화되는 경향이 있었다. 이 과정에서 유기물은 무기물로부터 기계적으로 강제 분리가 일어나서 최종적으로 여액중에 유리되어 있으며, 이를 고·액

분리(여과)하면 유기물은 선택적으로 제거된다.

그리고 수열법에서는 소정의 수열조건(반응온도; 170℃ 이상, 반응시간; 3시간 이상) 하에서 엄밀히 밀폐된 반응용기(autoclave)중의 유기물은 물과 이산화탄소로 변화하며(그 직전에는 저급의 지방산, 알데히드 등이 생성될 것으로 사료됨), 이 상태에서 반응용기를 급냉시키고 여과하면 무기물만 얻을 수 있다. 즉, Mechanochemical 반응법에서는 슬러지의 감량화를 이상적으로 시킬 수 있지만 무기물내에 유기물의 혼입현상이 다소 있는 반면에 수열법의 경우는 유기물을 완전히 분리할 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 유기물 성분의 분리방법으로써 Mechanochemical 및 수열법을 채택하고 이에 따른 장치를 설계 제작하였다.

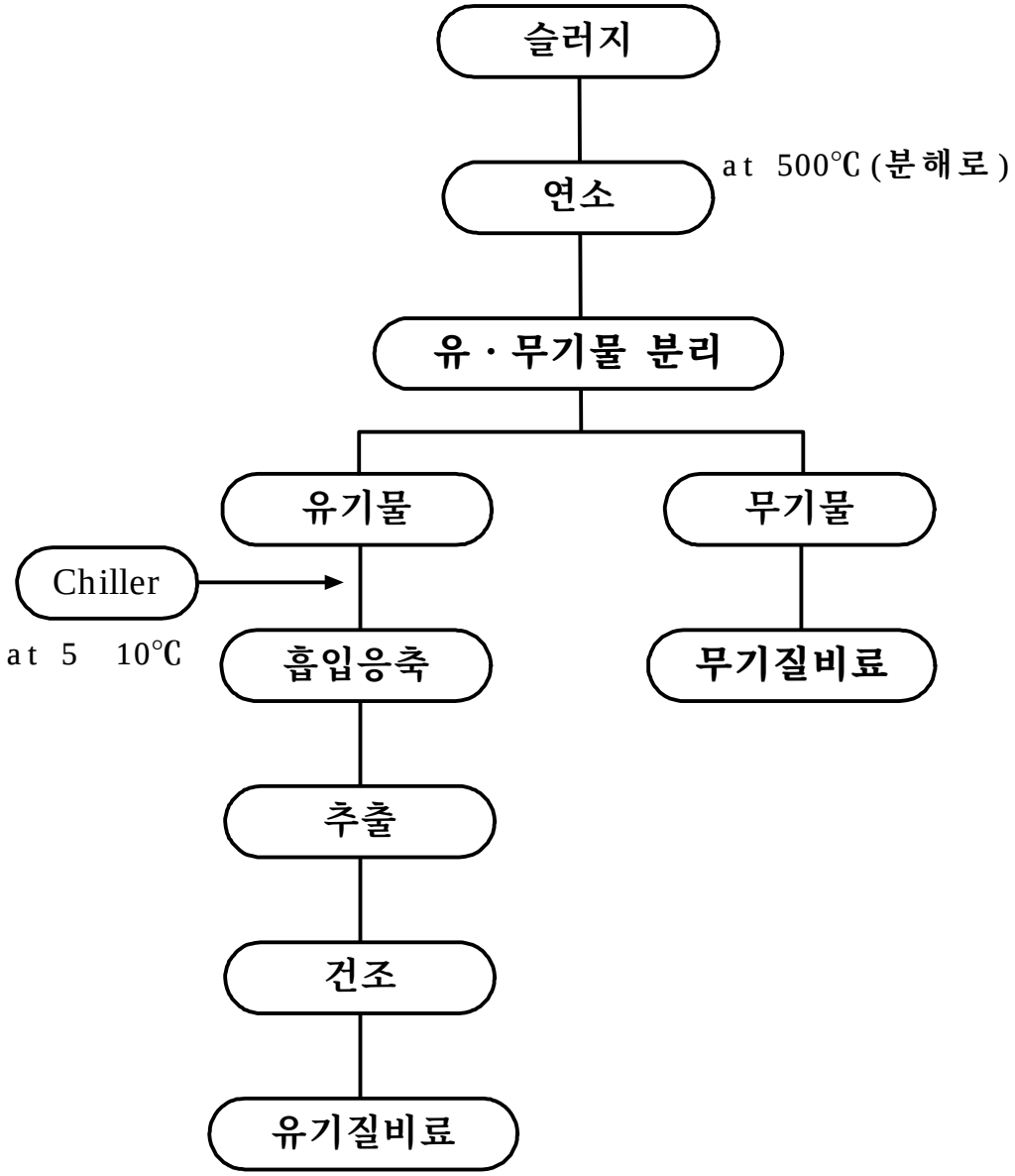

그림 17. 연소법에 의한 유기물 성분의 분리공정

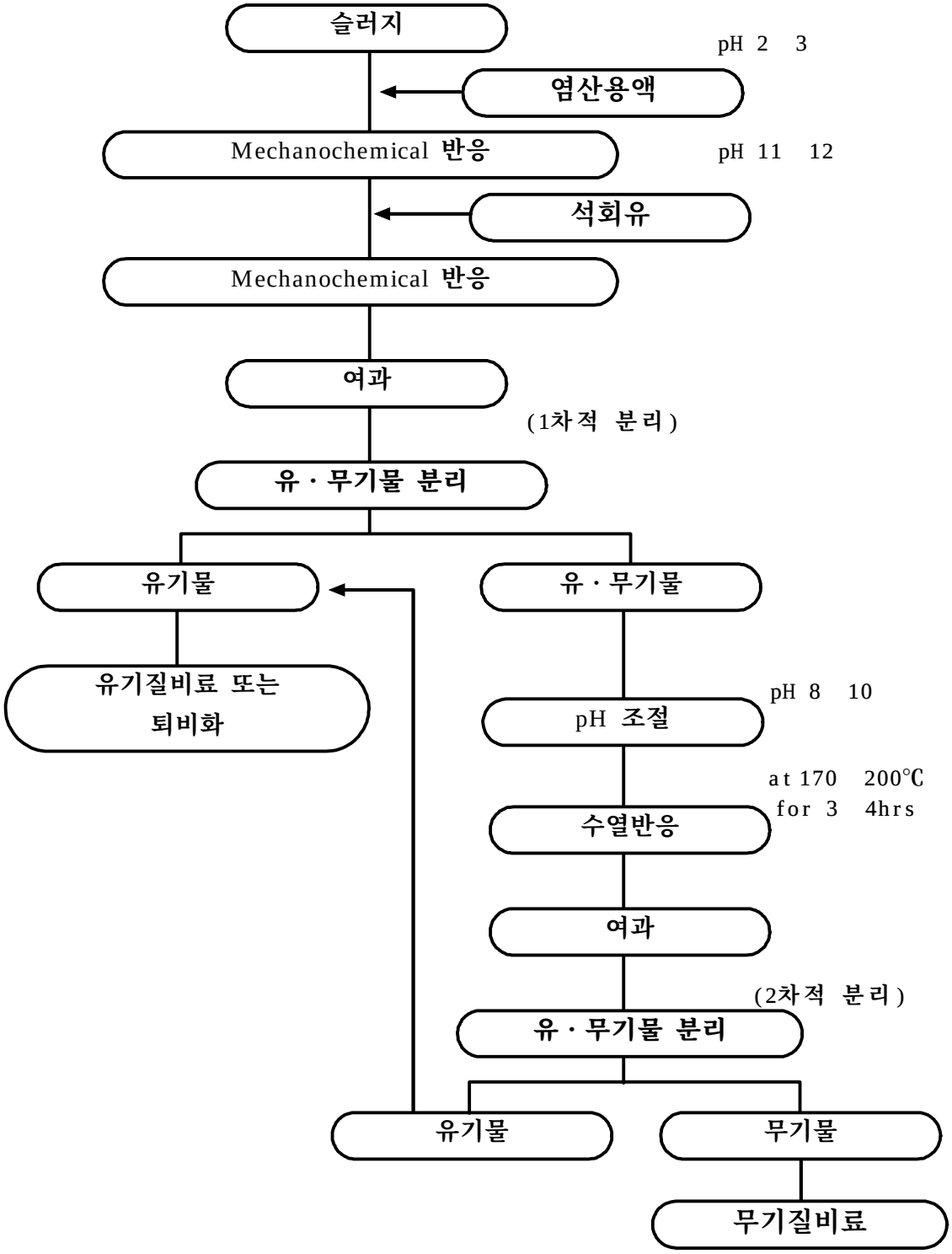

그림 18. Mechanochemical 및 수열법에 의한 유기물 성분의 분리공정

표 10. 유기물 성분의 분리방법 비교

구 분	분 리 방 법		
	연 소 법	Mechanochemical법	수 열 법
분리조건	▫ 연소온도; 500℃ ▫ 연소시간; 1시간 ▫ 응축온도; 10℃	▫ 반응 pH범위; 2 3 ▫ 반응 pH범위; 11 12 ▫ 반응온도; 실온 ▫ 반응시간; 1시간	▫ 수열용매; 물 ▫ 반응온도; 170 200℃ ▫ 반응시간; 3 4시간
분 리 율	100 %	90 95 %	100 %
장 점	생산성 높음	생산성, 경제성 높음	효율성 뛰어남
단 점	운전비용 고가, 2차오염원 배출	효율저하	수열반응장치 고가

제3절 유기물 성분의 분리장치 설계 및 제작

슬러지중의 유기물 성분의 분리방법에 Mechanochemical 및 수열법을 적용한 연구사례는 아직 없는 것으로 조사되었다. 따라서, 이에 대한 장치설계 및 제작에는 많은 수정, 보완과정이 있었으며 특히 수열법에 있어서 엄밀히 밀폐된 반응용기의 제작과 밀폐방식의 개발이 어려웠다. 본 연구에 있어서 Mechanochemical 반응법에는 그림 19에서와 같이 회전식 원통형식에 메디아는 지르코니아 볼을 사용할 수 있도록 한 장치를 설계 제

작하였다. 일반적으로 Mechanochemical 반응에서는 미립자화, 탈수작용, 새로운 결정배열 형성 등이 기대되지만 슬러지의 경우에는 감량화, 유기물 분리와 같은 효과를 나타내었다. 여기서 회전수와 메디아의 량은 Mechanochemical 반응의 효과에 직접적인 영향을 주므로 매우 중요한 인자이다. 이론적으로는 슬러지가 원심력 때문에 원통내벽에 압착하여 회전하던가 또는 중력 때문에 낙하하던가에 따른 임계 회전수(N)는 다음식으로부터 결정할 수 있다. 즉,

$$N = 42.3 / \sqrt{Dm - d} \quad [rpm]$$

여기서, Dm = 원통의 직경(m), d = 메디아의 직경(m) 이다.
그리고 메디아의 이론적인 량은 원통용적의 20 40%이라 하지만 분리장치를 제작한 후 실험적으로 직접 검토해본 결과 하수종말처리장과 정수장 슬러지의 경우 감량화 및 유기물의 분리에는 45 50%가 가장 효과적이었다.

한편, 수열반응 장치 제작에서는 반응용기의 개발이 핵심적인 기술이다. 본 연구에서는 슬러지의 대량처리, 유기물 성분의 대량적인 분리 그리고 무기질비료의 대량제조에 대응할 수 있는 밀폐방식을 개발하였다. 즉, 그림 20에서와 같이 반응용기의 결합부분이 59도와 60도의 각도를 갖을 경우 비로서 선(線) 접촉에 의한 밀폐가 이루어짐을 실험적으로 알았다. 이 결과를 토대로 하여 반응용기를 제작하였으며 그 형식에 있어서는 수직형(그림 21)과 수평형을 검토하였다. 이와 같이 반응용기의 형식에 대한 검토는 유기물 분리공정에 있어서 생산성, 효율성 및 경제성에 직접적인 영향을 주기 때문이다. 수열적인 반응은 반응용기 내부의 슬러지와 용액(수열용매)에 의해 대류현상이 일어나면서 유도되는데 여기서 수직형은 온도구배 그리고 수평형은 pH구배에 의존하는 것을 알았다. 이 결과로부터 수직형은 고온영역이 필요하고 또 수평형은 높은 산성도가 요구되는

단점이 있었다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 일환으로써 대류현상을 인위적으로 유도할 수 있는 방법을 고안하였다. 그 결과 반응용기를 회전식 수평형(그림 22)으로 하였을 때, 보다 저온영역에서 대류현상을 유도할 수 있었고 또 인위적인 이온확산이 가능하여 수열법의 장점인 반응성과 침투성의 효과를 최대한 발휘할 수 있었다. 결과적으로 유기물의 분리가 용이하게 일어날 뿐만 아니라 무기물의 고용체(solid solution)화도 최적이었다. 그림 23과 24에는 반응용기의 형식에 따라 자체 설계 제작한 수열반응 장치를 나타내었다.

그림 19. Mechanochemical 반응에 의한 유기물 성분의 분리장치 사진

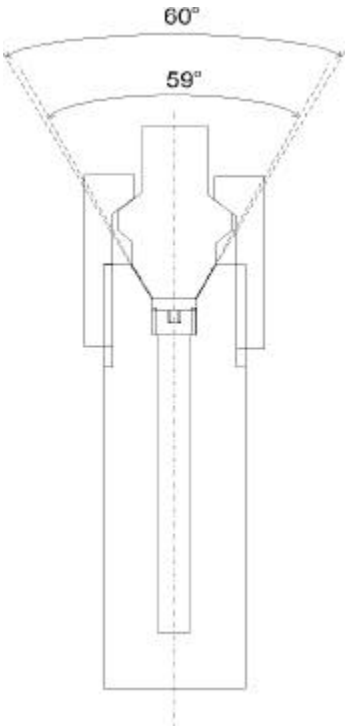

그림 20. 수열법에 사용한 반응용기의 밀폐 방식 개략도

그림 21. 자체 제작한 수직형 반응용기의 사진

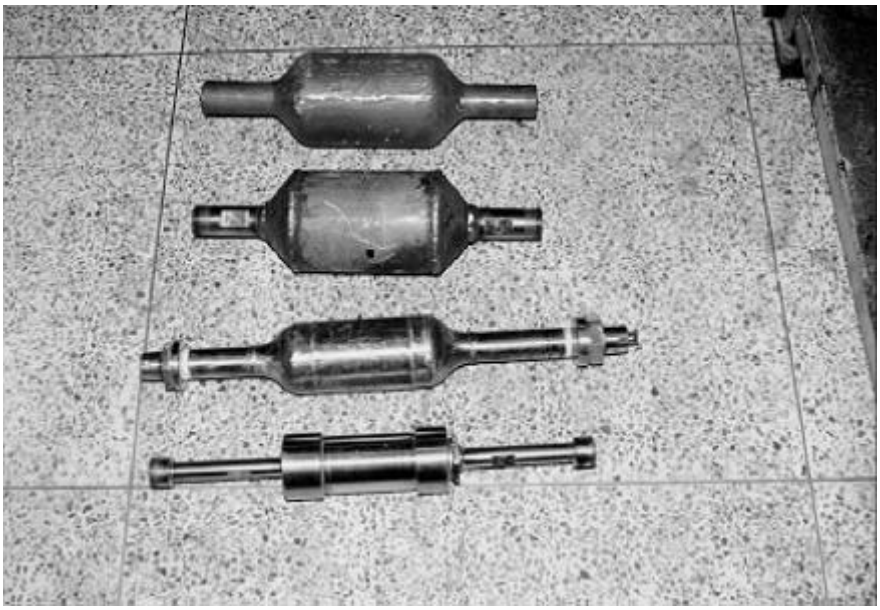

그림 22. 자체 제작한 회전식 수평형 반응용기의 사진

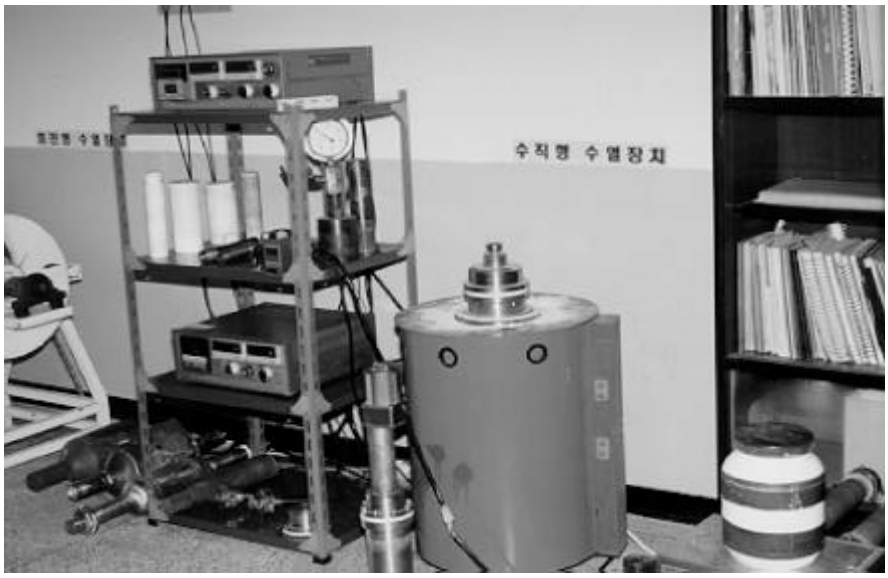

그림 23. 수열법에 의한 유기물 성분의 분리장치 사진
(수직형 반응용기용 수열반응 장치)

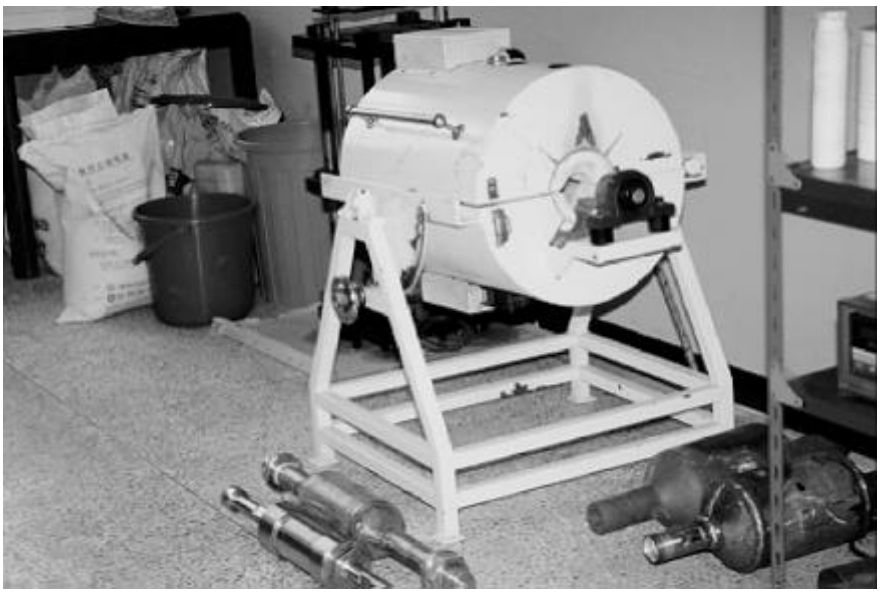

그림 24. 수열법에 의한 유기물 성분의 분리장치 사진
(회전식 수평형 반응용기용 수열반응 장치)

제4절 무기질비료의 제조기술 개발

당해연도의 목표는 하수종말처리장 슬러지로부터 무기질비료의 제조이다.

무기질비료의 제조에 있어서 화학반응법(kg단위 처리)과 수열법(g단위 처리의 수평형 반응용기 사용)이 1차년의 제조공정에 적용하였으나 그동안 반복적인 실험과정을 통하여 연구개발 한 결과 Mechanochemical 반응법(kg단위 처리)과 수열법(kg단위 처리의 회전식 수평형 반응용기 사용)이

최적의 제조공정임을 찾아내었다. 그림 25에 그 제조공정도를 나타내었다. 본 연구에서는 이와 같은 제조공정을 적용해서 당초의 목표를 확장하여 정수장 및 하수종말처리장의 슬러지 그리고 정수장과 하수종말처리장 슬러지를 병합시킨 슬러지로부터 농업용 무기질비료를 제조할 수 있는 기술을 개발하였다.

그림 26에는 상기의 제조공정을 토대로 하여 제작한 무기질비료의 제조장치에 대한 사진이다. 본 장치를 사용하여 무기질비료를 제조한 결과 그림 27과 같이 입자의 크기가 유사하면서 미세화의 경향이 뚜렸하였다. 이와 같이 좋은 분산성, 고용체의 단일화, 입도분포의 안정성 등과 같은 분말(무기질비료)의 특성이 1차년도에 비교하여 탁월하게 개선된 결과는 Mechanochemical 반응에 따른 효과이다. 본 실험의 결과로부터 미세화된 분말형 무기질비료는 부가가치가 높은 과립형(그림 28)으로의 제조가 가능하였으며, 이들 비료는 농업용 뿐만 아니라 과립형 제조가 가능하기 때문에 정원용, 과수원용 등으로도 폭넓게 사용할 수 있을 것으로 본다.

정수장 슬러지로부터 제조한 무기질비료(그림 29)와 하수종말처리장 슬러지로부터 제조한 무기질비료(그림 30)에 대한 XRD 분석을 행하였다. 이들 결과로부터 본 연구에서 개발한 제조공정은 정수장 슬러지 및 하수종말처리장 슬러지에 각각 적용할 수 있음을 알 수 있다. 그리고 정수장 슬러지와 하수종말처리장 슬러지를 정량적인 혼합비에 관계없이 병합시킨 슬러지의 경우도 동일한 결과를 나타내었다. 따라서, 정수장 슬러지 및 하수종말처리장 슬러지의 일괄처리가 가능하게 되었으며 이와 같은 결과는 슬러지의 처리비용 절감, 매립장 부족난 해소 등 환경정화 대책에 크게 기여할 것이며 나아가 농촌경제 발전에도 크게 이바지할 것으로 사료된다.

한편, 본 연구에서는 상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료 제조시에

뒤따르는 경제성을 분석하였다. 표 11에는 연구대상으로 한 정수장 및 하수종말처리장에 있어서 무기질비료의 제조에 활용될 수 있는 유효 슬러지의 추정량을 나타내었다. 이 결과로부터 남면, 몽탄 및 용연정수장에는 각각 연간 78톤, 1,090톤, 297톤이었으며, 그리고 광주, 전주 및 나주하수종말처리장에서는 각각 연간 8,928톤, 3,072톤, 745톤인 것으로 조사되었다. 이를 토대로 하여 경제성을 분석한 결과를 표 12에 나타내었다. 슬러지의 처리규모가 클수록 수익성 창출이 큰 것으로 나타났으며, 특히 광주하수종말처리장의 경우에는 연간 약 25억원의 경제성 제고가 예상되었다(운전비용, 인건비 등은 계상하지 않았음). 여기서 기준으로 하고 있는 슬러지의 처리비용(톤당 45,000원은 매립지 또는 해양투기의 거리에 따라 비용의 차이가 다소 있음), 규산질비료의 가격(톤당 100,000원)은 직접 현장조사를 행한 뒤 산정한 것이다. 현재 농협 또는 시중에 유통되고 있는 규산질비료 및 석회비료(가격; 톤당 85,000원)에 대한 형상 조사를 행한 결과 본 연구에서 개발한 과립형은 없었고 일부 골프장, 축구장 등에서 과립형 석회비료를 사용하고 있었으나 이것은 전량 일본에서 수입된 것이며, 가격 또한 비싸기 때문에 폭넓은 보급이 이루어지지 않고 있었다.

따라서, 본 연구에서 개발한 분말형 무기질비료는 농업용으로 그리고 과립형 무기질비료는 정원용, 과수원용 등으로 사용하는데 적합할 것으로 본다.

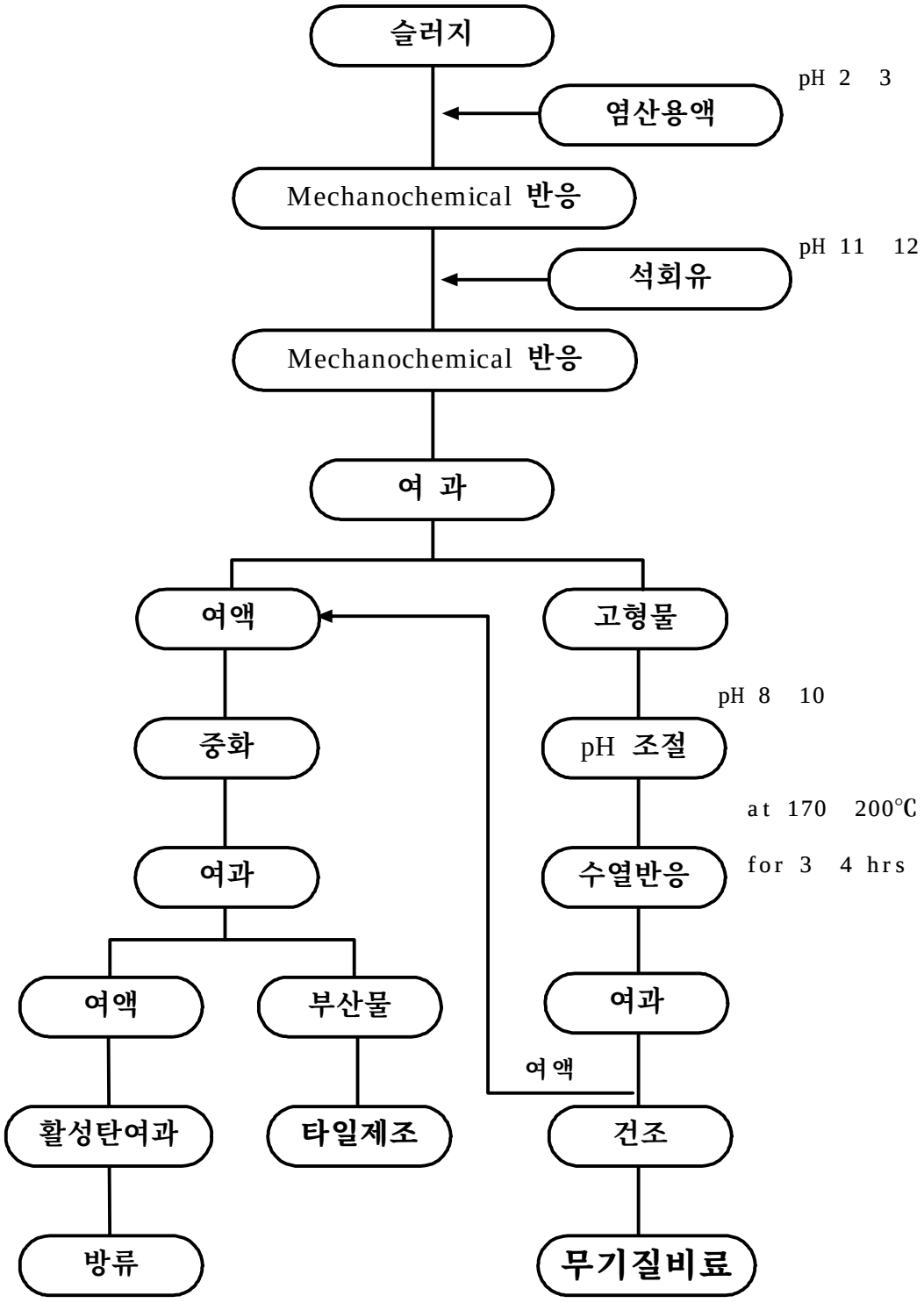

그림 25. 상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조공정도

화학반응법 및 Mechanochemical 반응법의 관련장치

수열법의 관련장치

그림 26. 상하수도 슬러지를 이용한 무기질비료의 제조장치 사진

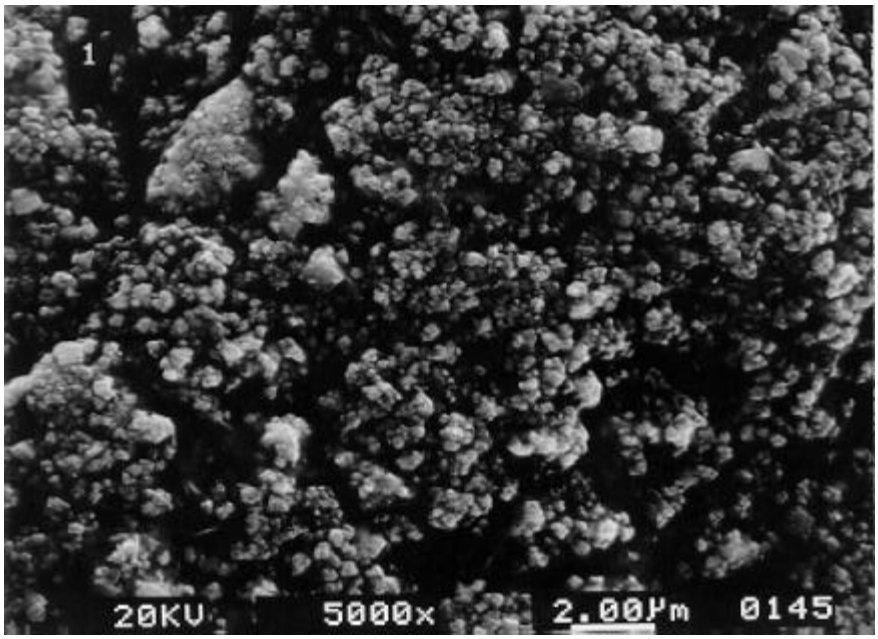

그림 27. 무기질비료(분말형) 시제품에 대한 SEM 사진

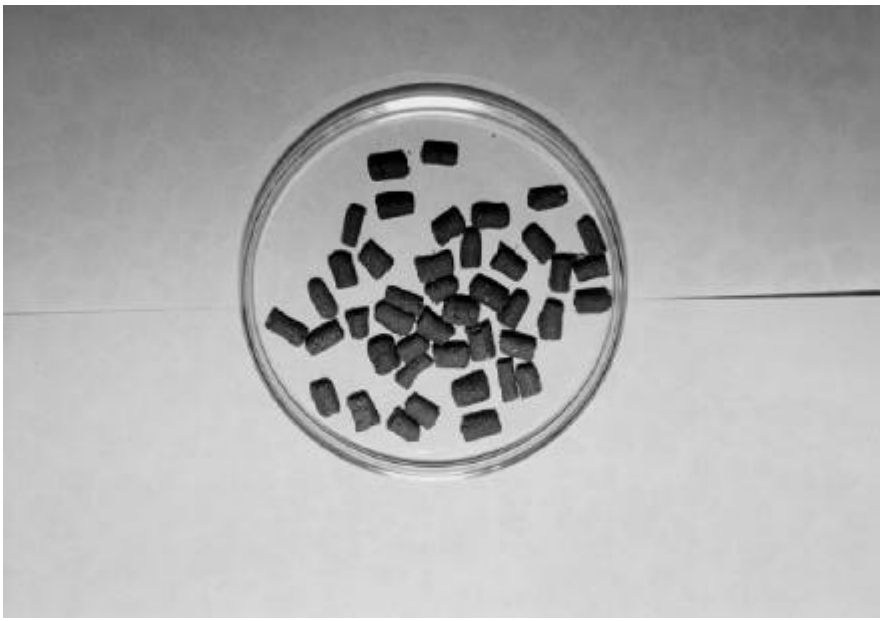

그림 28. 과립형으로 제조한 무기질비료의 사진

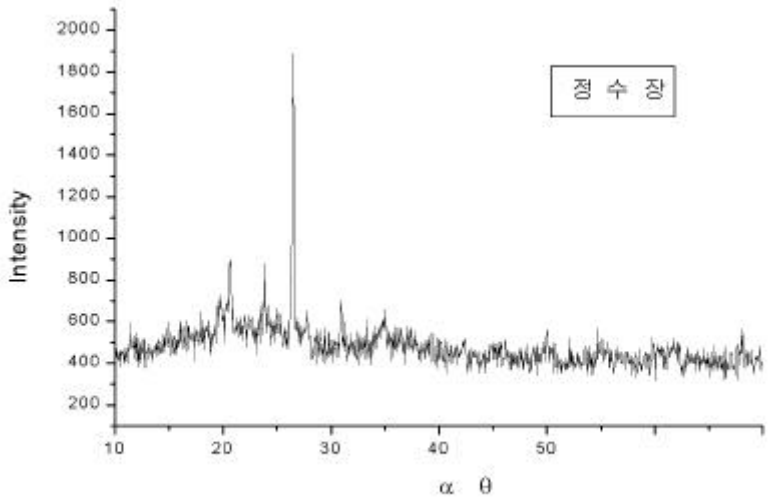

그림 29. 정수장 슬러지로부터 제조한 무기질비료의 XRD 분석 결과

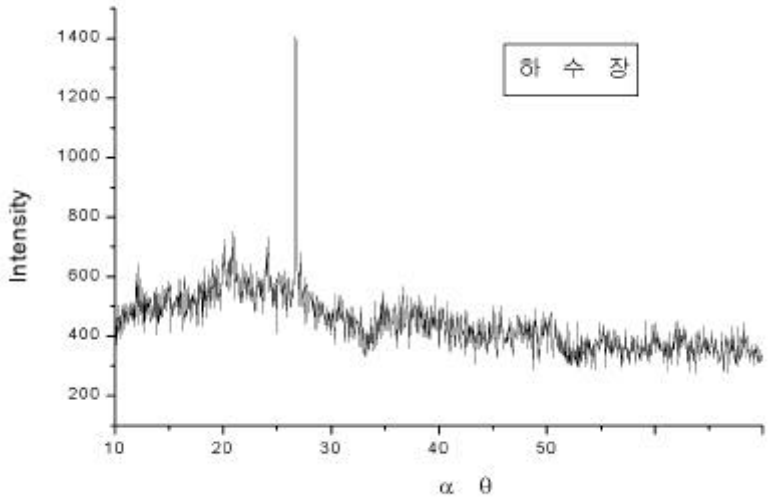

그림 30. 하수종말처리장 슬러지로부터 제조한 무기질비료의 XRD 분석 결과

표 11. 상하수도 슬러지에 있어서 비료제조가 가능한 유효 슬러지의 추정량

구 분	정 수 장			하수종말처리장		
	남면	몽탄	용연	광주	전주	나주
슬러지 발생량 (톤/년)	210	2,900	790	36,000	12,000	2,700
유기물 함량(%)	7	6	6	38	36	31
유기물 발생량 (톤/년)	14.7	147	47.4	13,680	4,320	837
무기물 함량(%)	93	94	94	62	64	69
무기물 + Ig.loss 발생량 (톤/년)	195.3	2,726	742.6	22,320	7,680	1,863
Ig.loss + 손실량 (추정 %)	60	60	60	60	60	60
유효 슬러지의 추정량 (톤/년)	78	1,090	297	8,928	3,072	745

표 12. 상하수도 슬러지로부터 무기질비료 제조시의 경제성 분석

구 분		슬러지 발생량 (톤/년)	처리비용 (천원)	유효 슬러지량 (톤/년)	무기질비료 판매가 (천원)	수 익 성 (처리비용+ 비료판매가) (천원)
정수장	남면	210	9,450	78	7,800	17,250
	몽탄	2,900	130,500	1,090	109,000	239,500
	용연	790	35,550	297	29,700	65,250
하수종말처리장	광주	36,000	1,620,000	8,928	892,800	2,512,800
	전주	12,000	540,000	3,072	307,200	847,200
	나주	2,700	121,500	745	74,500	196,000

제5절 시제품의 분석 및 시비(포장)실험

그림 26의 제조장치를 이용하여 제조한 시제품(무기질비료)이 비료기준치에 적합한가를 정량적으로 분석하였다. 표 13에는 하수종말처리장 슬러지에 대한 Mechanochemical 반응법과 수열법에 의한 중금속의 제거결과를 각각 나타내었다. 일반적으로 모든 중금속의 제거율은 표 14에서와 같이 수열법이 월등하였다. 이와 같은 결과는 그림 31과 같은 반응 메카니즘에 의해 중금속이 용이하게 제거된다고 생각된다. 이상의 결과로부터 시제품은 비료로 사용하는데 적합한 것으로 조사되었다.

당해년도에 있어서 시제품에 대한 시비(포장)실험은 전남 농촌진흥원에 의뢰하여 행하였다. 여기서는 농촌진흥청 표준재배법에 따라 콩과 배추에 적용시켰다. 콩에 대한 시비실험에 있어서, 무기질비료 시용구는 파종 12일전에 무기질비료 400㎏과 800㎏/10a를 토양(연곡식양토)과 잘 혼합한 후 가로 30㎝×세로 40㎝×높이 30㎝의 사각 Pot에 충진하고 3요소 시용구는 파종 직전에 N. P. K를 각각 4, 7, 6㎏/10a를 시용하여 은하콩을 파종하였다. 토양 화학성은 농촌진흥청 토양분석법에 준하였다. 한편, 배추에 대한 시비실험에 있어서는 정식 15일전에 무기질비료 200, 400, 600, 800, 1200㎏/10a를 토양(연곡식양토)과 잘 혼합하여 가로 30㎝×세로40㎝×높이30㎝의 사각 Pot에 충진하고 정식 직전에 N.P.K를 각각 32, 20, 27㎏/10a를 사용한후 배추를 정식하였다. 시험구는 난괴법 3반복으로 배치하였으며 배추중 양분 분석은 농촌진흥청 토양분석법에 준하였다.

표 13. 슬러지의 처리방법에 따른 중금속 제거 결과

구 분	하수종말 처리장 명	중 금 속 (㎎/kg)			
		As	Pb	Cd	Hg
슬 러 지	광 주	16.87	53.06	3.28	2.70
	전 주	25.68	35.42	1.89	3.26
	나 주	7.45	32.15	1.45	1.32
Mechano-chemical 반응법	광 주	15.06	41.82	1.57	2.10
	전 주	23.09	27.62	0.88	2.56
	나 주	6.61	24.92	0.69	1.02
수 열 법	광 주	7.59	22.38	1.25	1.16
	전 주	11.61	15.27	0.74	1.32
	나 주	3.29	13.49	0.55	0.58
비 료 기 준 치		50	150	5	2

표 14. 중금속의 제거방법에 따른 평균 제거율

구 분	중금속의 평균 제거율 (%)			
	As	Pb	Cd	Hg
Mechanochemical법	10.7	21.9	52.6	22.1
수 열 법	55.2	57.6	61.6	57.5

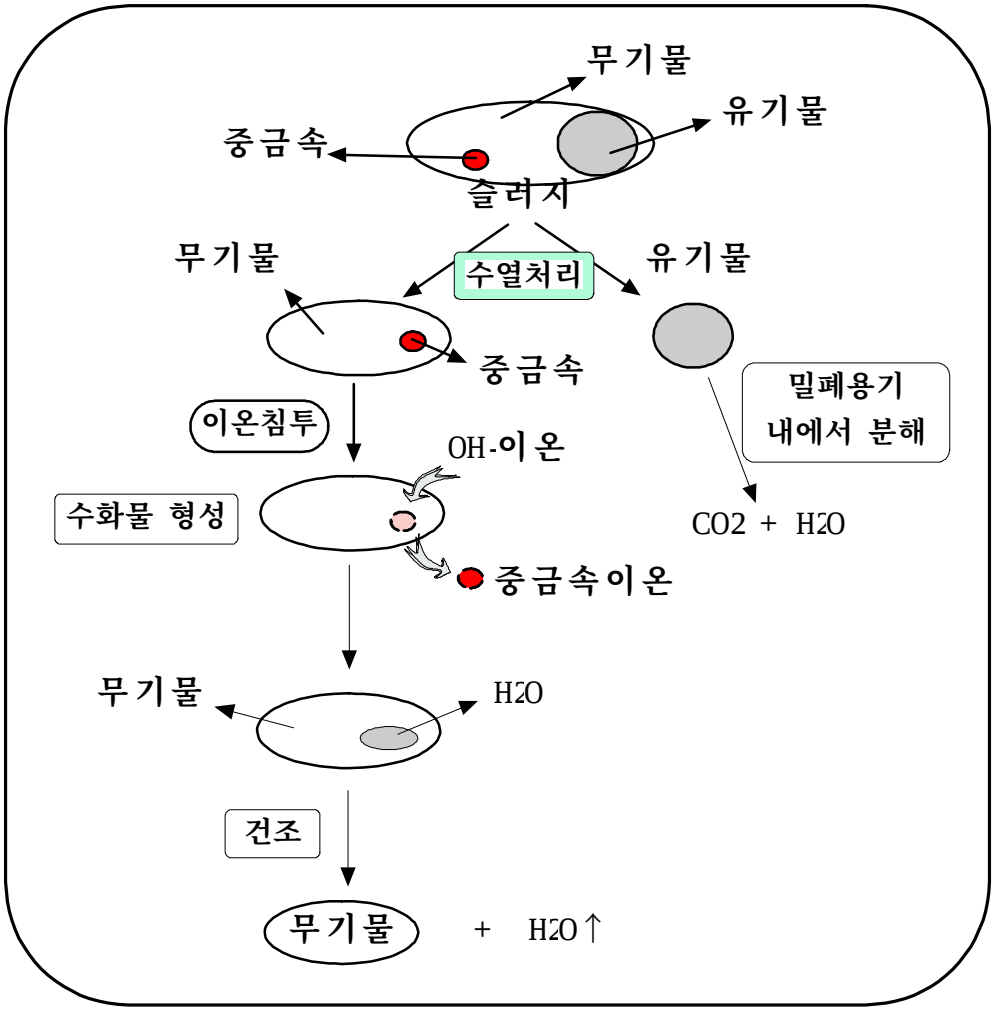

그림 31. 슬러지에 대한 수열반응 메카니즘

콩에 대한 시비(포장)적용실험의 결과는 다음과 같다. 즉, 공시토양의 화학적 특성은 표 15와 같이 시험전 토양 보다 파종후 30일의 토양의 P2O5, SiO2, K, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn 함량이 증가하였으나 그 이후는 낮아졌다. 토양 성분별로는 pH가 무기질비료를 시용한 시험구에서는 약간 높아졌으나 3요소(관행) 시용구와 3요소의 무기질비료 시용구에서는 약간 낮아졌다. 인산과 규산의 함량은 표 15와 그림 32에서 보는바와 같이 시험전에 비하여 무기질비료 시용구에서 무기질비료 량이 많을수록 높아졌는데 이것은 무기질비료중의 인산과 규산에 의한 것으로 사료되며 개량목표치인 인산 200 ㎎/㎏, 규산 130 ㎎/㎏에는 미치지 못하였을지라도 무기질비료 400㎏/10a 시용구의 토양중 인산과 규산함량이 각각 98㎎/㎏, 94 ㎎/㎏으로 논에 시용하여 벼를 재배할 때 규산질 비료를 사용하지 않아도 무방할 것으로 생각된다. 반면에 3요소구에서 토양 인산함량이 급격히 증가한 것은 인산비료 시용에 의한 것으로 추정된다. 치환성양이온중 K와 Mg는 처리간에 차이가 없었으나 Ca는 무기질비료 처리구에서 높아졌으나 무기질비료 처리량과는 무관하였다. Fe, Mn, Zn, Al 함량은 무기질비료 시용량이 많을수록 높아지는 경향이며 슬러지만을 시용할 경우 Mn, Zn, Al의 함량의 증가 현상이 뚜렷하였다. Sillanpaa 와 Mahler는 토양중의 Fe, Mn, Zn의 자연함량 최소, 최대값은 각각 20 25㎎/㎏, 20 110㎎/㎏, 0.4 11㎎/㎏이라 하였고 농촌진흥청에서는 우리나라 토양 아연 평균함량은 3.9㎎/㎏이며 최소값과 최대값 범위는 0.32 43.03㎎/㎏이라 하였는데 공시토양의 Fe, Mn, Zn의 함량도 이 범위내에 있었다. 반면에 공시토양의 Al의 최소값과 최대값의 범위는 427 536.5㎎/㎏으로 높게 나타났으나 무기질비료를 처리하지 않은 관행구에서도 444.5 463.5㎎/㎏가 함유되어 있어 무기질비료에서만 기인된 것이 아니고 기존의 토양에 존재하고 있음을 알 수 있다. 알루미늄은 산성토양에서는 점토광물을 구성하고

있는 알루미늄의 일부분 또는 유리화합물의 일부가 용해되어 나타난다. 같은 pH 값에서도 토양에 따라서 그 용출량도 다르다. Pierre는 pH 4.0에서 Al 이온은 1.5 23ppm, pH 4.5에서 0 12ppm, pH 4.9에서 0 2ppm이 용출된다고 하였다. 따라서 공시토양중의 Al 함량이 높다 할지라도 pH가 5.4 이상이었기 때문에 작물의 생육에는 영향을 주지 않았을 것으로 사료된다. 표 16에서와 같이 유해성분인 중금속 Pb, As, Cd의 최소량과 최대값 범위는 각각 2.62 3.76㎎/㎏, 2.39 2.94㎎/㎏, 0.36 0.43㎎/㎏으로 Pb는 무기질비료의 처리가 많을수록 높아졌으나 As와 Cd는 무기질비료 시용량과 무관하였으며, Hg는 검출되지 않았다. Pb, As, Cd의 경우 농경지에서 토양오염 우려기준인 100, 6, 1.5㎎/㎏에 크게 미달되었다.

콩의 초기생육은 3요소+무기질비료 400㎏/10a 시용구의 생육이 가장 양호하였고 무기질비료 처리구는 3요소 시용구보다 상대적으로 양호하지 못했다. 그러나 그 후 점차적으로 생육이 좋아졌고 그림 33에서 나타난 바와 같이 파종(6월 10일)한 후 약 70일이 지난 생육 후기에 이르러서는 무기질비료 처리구의 생육이 아주 양호하며 무기질비료 시용구 모두에서 대조구에서와 마찬가지로 콩이 정상적으로 맺어 있음을 육안으로 확인할 수 있었다. 또한 무기질비료의 시용에 의한 토양중의 유해현상은 콩 생육과정에서 전혀 나타나지 않았다.

표 17에는 콩의 수량 및 수량구성요소에 대한 결과를 나타내었다. 무기질비료 400, 800㎏/10a를 처리한 시험구의 분지수, 협실율, 100립종은 관행보다 많거나 높았으며, 관행+무기질비료 400㎏/10a를 처리한 시험구보다는 낮았다. 무기질비료 800㎏/10a 처리구의 협수가 무기질비료 400㎏/10a 처리한 시험구의 협수보다 작았지만 수량이 높았던 것은 협실율이 높고 100립종이 컸기 때문인 것으로 사료되며, 무기질비료 시용량이 많을수록 협실율과 100립종이 증가한 것은 무기질비료중의 Ca, Mg 등의 영향인 것으로 사료된다.

표 15. 토양 화학적 특성

구 분		pH (1:5)	O.M (g/kg)	Av. P2O5 (mg/kg)	Av. SiO2 (mg/kg)	Ex.Cat.(Cmol/kg)			C.E.C (Cmol/kg)	Heavy Metals(mg/kg)			
						K	Ca	Mg		Fe	Al	Mn	Zn
A	월일	5.70	12.80	43	63	0.21	3.10	2.60	13.70	107.5	453.4	45.4	12.30
B	7.11	5.36	13.45	505	65	0.30	3.39	2.27	13.58	104.1	463.5	66.2	11.50
	7.31	5.56	11.79	390	54	0.28	3.15	2.27	13.64	102.6	444.5	56.7	10.79
C	7.11	5.53	12.41	643	97	0.32	6.58	2.10	13.06	151.9	494.7	68.8	16.09
	7.31	5.42	10.74	394	74	0.30	4.80	2.20	13.31	143.1	474.5	66.7	9.41
D	7.11	5.93	13.86	98	94	0.25	6.30	2.12	13.29	150.3	489.5	66.5	16.22
	7.31	5.80	11.59	84	69	0.25	4.89	2.20	13.21	142.2	427.0	56.0	11.06
E	7.11	5.91	14.90	140	114	0.30	6.95	2.23	13.80	160.1	536.5	94.1	19.08
	7.31	5.80	12.21	108	83	0.28	5.77	2.05	13.51	158.4	399.5	86.1	14.43
F	7.11	5.75	14.30	92	83	0.30	6.41	2.37	13.58	149.5	495.6	66.7	18.31
	7.31	5.47	11.17	74	73	0.29	5.90	2.13	13.12	145.5	427.0	56.0	1.06

A ; 시험전 토양

B ; 관행(3요소)

C ; 관행+무기질비료 400kg/10a

D ; 무기질비료 400kg/10a

E ; 무기질비료 800kg/a

F ; 슬러지 400kg/a

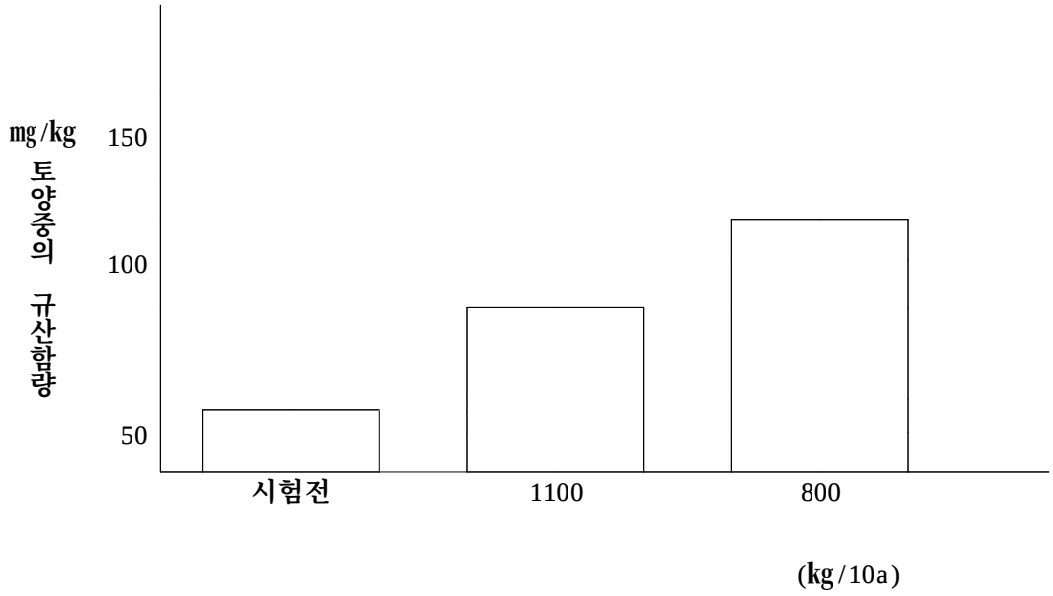

그림 32. 무기질비료 시용량과 토양중 규산함량과의 관계

표 16. 토양중 중금속 함량

구 분	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)
관행 (3요소)	3.37	2.94	0.43	ND
관행 + 무기질비료400kg/10a	3.35	2.46	0.39	ND
무기질비료400kg/10a	2.62	2.49	0.39	ND
무기질비료 800kg/10a	3.76	2.39	0.36	ND
슬러지400kg/10a	3.58	2.87	0.45	ND
비 료 기 준 치	50	150	5	2

A B

C D

그림 33. 무기질비료를 처리해서 생육하고 있는 콩의 사진

A : 관행구(3요소) B : 관행+무기질비료 400㎏/10a

C : 무기질비료 400㎏/10a D : 무기질비료 800㎏/10a

표 17. 콩의 수량 및 수량구성요소

구 분	경 장 (㎜)	분지수 (개/개체)	협 수 (개/개체)	협실율 (%)	100립종 (g)	수 량 (g/개체)
관 행	75.0	4.3	30.5	84.4	12.3	6.7
관행+무기질비료 400(kg/10a)	78.5	5.5	50.5	93.1	13.5	14.9
무기질비료 400(kg/10a)	76.4	4.5	34.0	89.7	12.5	7.8
무기질비료 800(kg/10a)	75.5	4.8	27.3	95.2	13.1	8.4
제조전 무기질비료 400	75.7	4.5	26.0	93.0	11.1	7.4

배추에 대한 시비(포장)적용실험의 결과는 다음과 같다. 즉, 표 18에서 보는 바와 같이 정식 3주후 배추의 엽장, 엽폭, 건물중, 생체중은 무기질비료의 시용량의 증가에 따라 증가하는 경향이며, 생중의 최소유의차 검정의 1% 수준에서 고도의 유의성이 있은 것으로 나타났으며 변이계수(CV)는 7.5%였다. 그리고 무기질비료 시용량과 배추 생중과의 상관은 그림 34에서와 같이 상관계수(r) 0.921**로 정의 상관이 인정되었다.

한편, 배추중의 무기성분과 중금속 함량은 표19에서 보는바와 같이 T-N는 무기질비료 시비량이 많을수록 T-N도 증가하는 경향이지만 P_2O_5, K_2O, MgO, CaO는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 한편 중금속 함량은 처리간에 거의 차이가 없으며, 관행과 유사한 수준으로 검출되었으며, 수은은 전혀 검출되지 않았다.

표 18. 정식 3주후 생육상황

구 분	엽 장 (㎝)	엽 폭 (㎝)	건물중 (g/개체)	생 중 (g/개체)
관 행 (㎏/10a)	13.5	8.1	2.1	17.7
관행+200 (㎏/10a)	14.9	8.5	2.5	20.9
관행+400 (㎏/10a)	15.1	8.7	3.0	21.9
관행+600 (㎏/10a)	16.5	9.6	3.7	24.5
관행+800 (㎏/10a)	18.9	10.5	6.2	40.9
관행+1,200 (㎏/10a)	18.5	11.8	5.7	42.0

LSD(1%) ---------- 2.98**g/개체

CV(%) ---------- 7.5

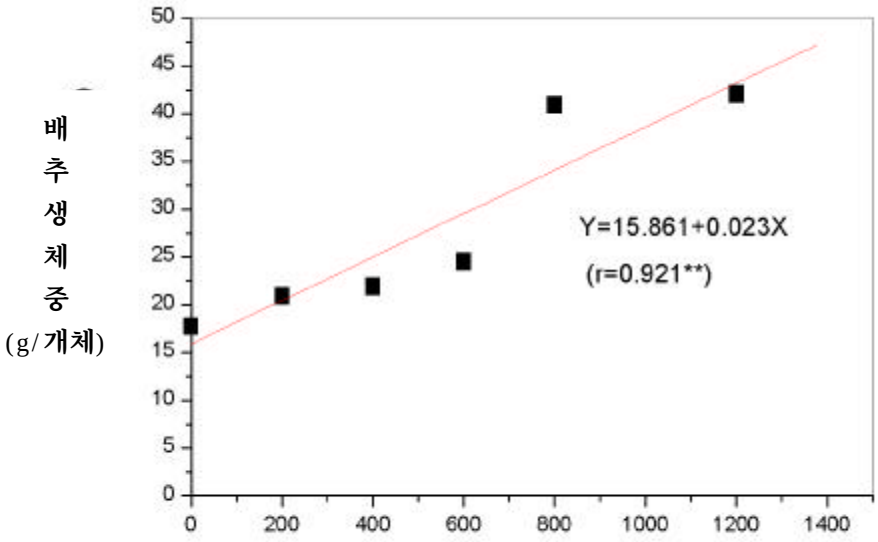

그림 34.무기질비료 시용량과 배추생체중과의 관계

표 19. 배추중 무기성분 및 중금속 함량

구분	T-N (%)	P2O5 (%)	K2O (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Al (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
관행	1.00	0.30	3.25	1.36	0.40	8.18	1.36	12.45	3.60	8.68	1.26	5.15	0.53	0.34	불검출
무기질비료 200 (kg/10a)	1.21	0.39	3.15	1.59	0.42	7.73	1.46	12.27	4.45	8.66	1.22	4.96	0.48	0.43	불검출
무기질비료 400 (kg/10a)	1.30	0.37	3.91	1.57	0.40	7.87	1.49	12.41	3.87	8.62	1.24	5.84	0.49	0.39	불검출
무기질비료 600 (kg/10a)	1.32	0.37	3.55	1.44	0.41	7.57	1.50	12.23	3.76	8.62	1.21	5.32	0.48	0.40	불검출
무기질비료 800 (kg/10a)	1.95	0.34	3.29	1.67	0.46	7.98	1.42	12.59	4.47	8.63	1.24	4.93	0.55	0.41	불검출
무기질비료 1,200 (kg/10a)	2.56	0.37	4.38	2.16	0.48	7.65	1.47	12.20	4.23	8.67	1.23	4.92	0.53	0.43	불검출

제6절 유해물질 제거기술 개발

정수장 또는 하수종말처리장 슬러지중에는 고분자 응집제 사용으로 인한 알루미늄 화합물이 각각 10 12%, 7 8% 정도 존재하는 것으로 조사되었다. 알루미늄 성분은 산성토양에서 작물의 뿌리를 손상시키는 것 등의 독성을 나타내기 때문에 비료 제조시에는 이를 제어할 필요가 있다. 알루미늄 성분의 제거율은 화학반응(1차년도에 적용) 및 Mechanochemical 반응(2차년도에 적용)에 있어서의 pH(본 연구에서는 pH를 2 3, 11 12로 각각 하였음)에 따라 많은 차이가 있었다(그림 35). 이들 과정에서 제거되지 않은 알루미늄 성분은 2단계에서의 수열반응 과정에서 그림 31의 메카니즘에 의해 거의 제거되었다.

한편, 무기질비료 제조공정 상에서 발생되는 최종적인 여액과 부산물은 수질오염과 토양오염을 유발시킬 수 있는 유해물질이다. 본 연구에서는 여액을 다공성 아파타이트 소결체 등을 충전시킨 필터를 통과시켜 여액중의 중금속을 흡착·제거하고 활성탄 여과장치를 통과시킨 뒤 방류하였다. 표 20은 방류수에 대한 수질검사의 결과로써 2급수 이상이었다. 부산물은 1차년도와 동일한 방법으로 타일을 제조하는 것으로써 최종처리하여 부수적인 경제성 제고를 시켰다.

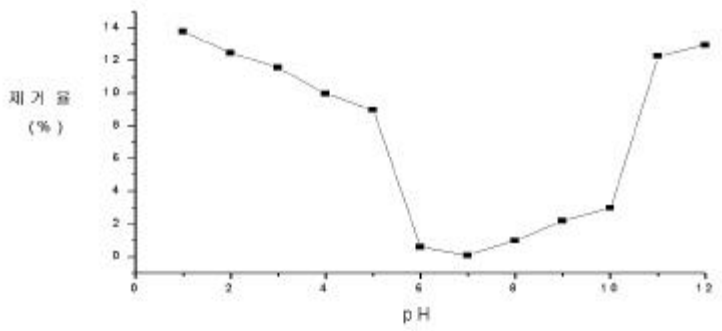

그림 35. pH변화에 따른 알루미늄 성분의 제거율

표 20. 방류수에 대한 수질검사 결과

검사항목	단 위	검사결과	검사항목	단 위	검사결과
pH	-	6.27	철	㎎/ℓ	0.005
탁 도	도(NTU)	0.8	망 간	㎎/ℓ	0.004
전기전도도	㎲/㎝	256	칼 륨	㎎/ℓ	1.70
TDS	㎎/ℓ	168	칼 슘	㎎/ℓ	11.30
암모니아성질소	㎎/ℓ	0.56	염소이온	㎎/ℓ	15.13
질산성질소	㎎/ℓ	0.47	황산이온	㎎/ℓ	5.94
증발잔류물	㎎/ℓ	187	시 안	㎎/ℓ	0.00
COD	㎎/ℓ	4.5	비 소	㎎/ℓ	0.00
KMnO4소비량	㎎/ℓ	6.6	수 은	㎎/ℓ	0.00
납	㎎/ℓ	0.00	이하여백		
카드뮴	㎎/ℓ	0.00			
6가 크롬	㎎/ℓ	0.00			
알루미늄	㎎/ℓ	0.06			
구 리	㎎/ℓ	0.004			
아 연	㎎/ℓ	0.007			

제 4 장 결론

○ 본 연구에서는 남면, 몽탄 및 용연정수장 그리고 광주, 전주 및 나주하수종말처리장 슬러지에 대한 정성, 정량분석을 행한 뒤, 이들 슬러지중에 포함되어 있는 유기물성분 및 중금속 성분을 제거하여 농업용, 임업용 등으로 활용할 수 있는 무기질비료를 개발하였다.

○ 정수장 슬러지는 화학반응법과 수열법을 이용하여 구성화합물의 제어와 중금속을 제거하였다. 중금속의 제거율은 화학반응법의 경우 As; 10.9%, Pb; 20.2%, Cd; 50.9%, Hg; 21.0% 이었으나, 수열법은 As; 54.1%, Pb; 56.1%, Cd; 60.4%, Hg; 56.7%로써 훨씬 효과적이었다. 이와 같이 중금속을 제거한 슬러지는 비료기준치 및 토양환경보전법에 적합하였으며, 그리고 시제품을 대량 제조하여 살구나무와 당귀에 시비한 결과, 생육이 활발하게 일어나고 있음을 관찰하였다.

○ 하수종말처리장 슬러지에 함유되어 있는 31 39%의 유기물 성분을 Mechanochemical법과 수열법을 이용하여 분리하였다. 유기물 성분의 분리율은 Mechanochemical법의 경우 90 95%, 수열법은 거의 100% 이었다. 하수종말처리장 슬러지중의 유기물 성분을 분리하면 정수장 슬러지와 거의 동일한 성상을 갖기 때문에 병합처리가 가능하다. 그리고 중금속의 제거율은 Mechanochemical법의 경우 As; 10.7%, Pb; 21.9%, Cd; 52.6%, Hg; 22.1% 이었으며, 수열법은 As; 55.2%, Pb; 57.6%, Cd; 61.6%, Hg; 57.5% 이었다. 이와 같이 유기물 성분과 중금속을 제거한 슬러지를 농촌진흥청 표준재배법에 따라 콩과 배추에 대하여 포장(시비)실험을 행한 결과, 무기질비료로써 적합하다는 것이 확인되었다. 본 연구에서 제조한 무기질비료는 규산질 성분이 많기 때문에 농업용 뿐만아니라 정원용, 과수용

등으로도 폭넓게 사용할 수 있다.

○ 정수장 및 하수종말처리장 슬러지 중에 함유되어 있는 알루미늄 화합물과 같은 유해물질은 화학반응법과 Mechanochemical법에 있어서 반응용액의 pH에 따라 제거율의 차이가 있었지만, 2단계 처리과정인 수열법에서 거의 제거되었다. 한편, 정수장 및 하수종말처리장 슬러지로부터 무기질비료로 재활용하는 과정에서 발생되는 최종여액은 활성탄 여과장치를 이용하여 처리하였으며 그리고 부산물은 타일로 제조하는 재활용기술을 개발하여 2차 오염 발생원에 대한 방지기술을 확립하였다.

○ 본 연구개발의 결과에 있어서, 슬러지의 재활용기술은 전국의 정수장 및 하수종말처리장에 적용할 수 있으며, 그리고 여기서 얻어진 무기질비료는 농업용, 정원용, 임업용 등으로 폭넓게 활용될 수 있기 때문에 환경정화 대책 뿐만아니라 농촌경제발전에도 크게 기여할 수 있다고 본다.

제 5 장 참고문헌

1) Mahler R.L., J.E. Hamenel and R.W.Harder, 1985. The influence of crop rotation and Tillage method on DPTA-extractable Copper. Iron, Manganess and Zinc in Northern Idaho Soil, soil science 139(3) : 279-286.

2) 농촌진흥청, 토양분석법

3) 조성진, 박천서, 엄대익. 1978. 신고토양학, 향문사 : 203.

4) 임선옥, 사종민, 김유학. 1986. 토양중금속류에 대한 과학적 간이검정법 개발과 이용연구. 농촌진흥청.

5) Shillanpaa,M. 1982. Micronutrients and the nutrient status of soil : A global study. FAO Soil Bull. 48. Rome.

6) Chang, S.Y., J.C. Huang and Y.C. Lue, 1986, Effects of cadmium(II) and copper on a biofilm system, J. of Environ. Eng. 112(1), 94-104.

7) Elliot, H.A., M.R., Liberti and C.P. Huang, 1986, Competitive adsorption of heavy metals by soils, J. Environ. Qual., 15, 214-219.

8) Fu, G. and H.E. Allen, 1992, Cadmium adsorption by oxic sediment, Wat. Res., 26, 223-225.

9) Fu, G., H.E. Allen and C.E. Cowan, 1991, The adsorption of cadmium and copper by manganese oxide, Soil Sci., 152, 72-81.

10) Hart, B.T., 1982, Uptake of trace metal by sediments and suspended particulates, A review in sediment/freshwater

interaction, Sly, P.G. Ed. Dr. W. Junk Publishers, 299-313.

11) Hogler, H., E. Ralf and R.D. Wilken, 1993, Accumulation of mercury(II) and methyl mercury by microbial biofilms, Wat. Res., 27(2), 237-242.

12) Kimura, M., Yamashita and J. Komata, 1986, Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water, Bunseki Kagaku, 35, 400-405.

13) Larsen, V.J. and H.H. Schierup, 1981, The use of straw for removal of heavy metals from waste water, J. Environ. Qual., 10, 188-193.

14) Lee, J.J., B.Y. Park and J. Choi, 1988, Effects of ionic strength and anion species on heavy metal adsorption by zeolite, Korean J. Environ. Agric., 7, 96-101.

15) Miyamato, T., M. Sugitani, H. Ito, T. Condo and H. Inakaki, 1978, Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ions, 1. Preparation and properties of crosslinked keratine gels, J. of Soc. Fiber Sci. Tech., Japan, 34,T16-T23.

16) Park, B-Y and H-M Shin, 1996, Cadmium adsorption and exchangeable cations desorption in soils: Effects of pH and organic matter content, J. of the Korean Environ. Sciences Society, 5, 243-252.

17) Randall, J.M., R.L. Bermann, V. Garrett and A.C. Waiss Jr., 1974, Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, Forest Proc. J., 24, 80-84.

18) Mahler R.L., J.E. Hamenel and R.W.Harder, 1985. The influence

of crop rotation and Tillage method on DPTA-extractable Copper. Iron, Manganess and Zinc in Northern Idaho Soil, soil science 139(3): 279-286.

19) Shillanpaa,M. 1982. Micronutrients and the nutrient status of soil : A global study. FAO Soil Bull. 48. Rome.

20) Shuman, L.M., 1986, Effect of ionic strength and adsorption by two soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 1438-1442.

21) Thomas, E.H. and P.D. Drew, 1989, Metal finishing and processing, WPCF, 61,897-901.

22) 日本水道協會, 水道維持管理指針(1982)

23) 일본 공개특허 昭64-33035

24) 일본 공개특허 平1-239042

25) 일본 공개특허 平3-33049

26) 일본 공개특허 平3-33050

27) 일본 공개특허 平3-75266

28) 일본 공개특허 平4-119976

29) 일본 공개특허 平4-367544

30) 일본 공개특허 平4-83735

31) 일본 공개특허 平5-43295

32) 일본 공개특허 平5-78161

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림특정연구사업의 연구보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림특정 연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.