

정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구

김은호 · 성낙창 · 장성호*

동아대학교 환경공학과, *밀양산업대학교 환경공학과

A Study on Recycling of Waste Oyster Shells as Seed Crystals in Phosphorous Crystallization Process

Eun-Ho Kim, Nak-Chang Sung and Seong-Ho Jang*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

*Department of Environmental Engineering, Milyang National University

ABSTRACT

The technology of removing phosphorous, considered as one of the most important control nutrients causing eutrophication in various water bodies, have been investigated by many researchers. Recently, phosphorous crystallization process is emerging as a new technology for phosphorous removal. In this study, waste oyster shells which can be easily obtained from the ocean, were used as a seed crystal, and their effects of several physical/chemical factors on the phosphorous removal efficiencies were examined by batch tests. Ca^{2+} and pH affected phosphorous crystallization process using waste oyster shells. As alkalinity of wastewater increased, phosphorous removal efficiencies gradually decreased. Phosphorous removal efficiencies were increased, as specific area and contact efficiency per unit area of waste oyster shells were increased. In case of high temperature, phosphorous crystallization process was rapidly advanced and phosphorous removal efficiencies were increased. Dependig on X-ray diffraction analysis, it was showed that generation materials extracted from the surface of waste oyster shells with short reaction time were dominated by $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, but progressed to $Ca_3(OH)(PO_4)_3$. The SEM observation reveals that the evident variations were hardly seen, but particle sizes of waste oyster shells were relatively bigger and showed forms of smaller plate than before.

Keywords : Oyster shell, crystallization process, phosphorous

I. 서 론

수중의 인은 매우 적은 양으로도 조류를 증식시킬 수 있어 유입량과 경로가 다양한 질소 보다는 인의 제거가 부영양화를 방지하는데 훨씬 용이한 것으로 알려져 있다.¹⁾

현재 국내 대부분의 하수처리장 유입수의 인농도는 8.0 mg/l 이하이며, 표준활성슬러지법에 의한 인의 제거효율은 약 10~25% 정도에 불과하다.²⁾

그러나 '97년 현재 하수종말처리장 방류수의 수질 기준의 경우 총인은 8 mg/l 이하로 규제하고 있어 현재로써는 대부분의 하수종말처리장 방류수의 총인은 문제가 되지 않아 크게 우려할 바는 아니지만 향후 선진국과 같은 수준의 규제치인 0.5~2 mg/l로

강화하지 않을 수 없는 상황이 예견되고 있다.

기존의 하수중의 인제거방법으로써는 석회 및 금속염 등에 의한 응집침전법과 생물탈인법 등이 널리 이용되고 있는 실정이다. 그러나 응집침전법의 경우에는 약품비용이 많이 들고 슬러지의 생성량이 많으며, 또한 슬러지의 농축성 및 탈수성이 불량하여 처리·처분에 심각한 문제점을 야기시키고, 생물탈인법의 경우에는 미생물의 특성상 지속적이고 안정적인 처리가 곤란하며 운전조건이 까다로워 조작 및 유지관리에 고도의 기술이 요구되는 등 많은 문제점이 지적되어 왔다.³⁾

최근에는 이들의 문제점을 보완할 수 있는 새로운 인제거 방법으로써 정석탈인법에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 정석탈인법은 화학공업의 분야

에서 폭 넓게 이용되고 있는 것으로서 수처리 분야에서는 '70년대의 후반부터 다소 연구개발이 진행되어 온 기술이다.^{4,5)} 이 방법은 가수중의 정인산 이온이 칼슘이온과 반응하여 난용성인 Hydroxyapatite <Ca₅(OH)(PO₄)₃>을 생성하는 원리으로써 석회용 집 침전법에 의한 반응과 동일하지만, 슬러지의 발생이 거의 없는 것이 특징적이다.⁶⁾

한편 최근에 해안 양식업중에 굴생산의 비중이 높아짐에 따라 1994년 현재 남해안 일대에서 발생하는 폐굴껍질은 28만톤에 달하고 있고 그 중에 약 10%만이 종패 부착용(2만 5천톤), 비료(2천톤)로 가공 처리되고 있을 뿐 대부분이 인근해안에 폐기되고 있어 폐굴껍질의 처리·처분에 상당한 어려움을 겪고 있으나 폐굴껍질의 이용에 대한 연구는 그다지 활발하게 이루어지지 않고 있다.⁵⁾ 이러한 폐굴껍질은 약 37.8%의 Ca로 구성되어 있고 중량비 CaCO₃로써 약 93% 정도에 해당하게 된다.⁷⁾

그외 MgCO₃, CaSO₄ 등도 소량으로 함유하고 있으며, 비표면적은 약 5.5×10³ m²/kg 정도로써 비교적 높은 것을 알 수 있다.⁷⁾

따라서 본 연구에서는 폐굴껍질내에 함유되어 있는 칼슘성분 등을 고려하여 폐굴껍질을 정석탈인법의 정석재료로서의 활용가능성 뿐만 아니라 폐자원의 재활용이라는 경제적인 측면에서 그 효용성이 높을 것으로 여겨져, 폐굴껍질의 정석재료로서의 가능성을 검토하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 표준시료 조제

남해안 일대에서 대량으로 폐기처분되고 있는 폐굴껍질을 수거하여 흙과 같은 불순물만 떨어질 정도로 증류수로 한번 세척한 후에 충분히 자연건조시켰다. 충분히 자연건조된 폐굴껍질은 ball mill로 분쇄하고 체를 이용하여 입자의 크기를 소입경(0.60 mm), 중입경(2.38 mm) 및 대입경(4.76 mm)으로 분류하였으며, 분리한 후에 Dry Oven에서 약 105°C를 유지하면서 약 24시간 가열증발건조시켜 폐굴껍질이 흡습하지 않도록 데시케이터속에서 냉각보관하면서 표준시료로 사용하였다.

인공시료는 KH₂PO₄를 사용하여 표준용액(PO₄³⁻-P, 1,000 mg/l)을 제조하여 50 mg/l로 희석하여 사용하였으며, 알칼리도는 NaHCO₃를 이용하여 조정하였다.

2. 실험방법

입경변화의 영향을 제외하고는 소입경, 중입경 및 대입경을 적절히 혼합한 혼합시료를 이용하였다.

우선적으로 Ca²⁺와 pH의 용출능을 파악하기 위하여 본 연구에 사용된 인공시료의 인농도 50 mg/l의 경우에 pH 5.4 정도인 점을 감안하여 증류수 300 ml을 pH 5.4로 조절한 후에 500 ml 비이커에 혼합시료 10 g과 함께 넣은 후 상온·상압하에서 Jar tester를 이용하여 130 rpm으로 교반하면서 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18시간 간격으로 용액을 분취하여 검액시료로 사용하였다.

알칼리도(0 mg/l, 100 mg/l 및 200 mg/l), 입경(0.60 mm, 2.38 mm 및 4.76 mm) 및 온도(5°C, 20°C 및 30°C)변화에 따른 인제거특성을 파악하기 위하여 혼합시료 10 g와 인공시료 300 ml을 각각 500 ml의 비이커에 넣고 온도의 영향을 제외한 알칼리도와 입경의 경우에는 상온·상압하에서 Jar tester를 이용하여 130 rpm으로 교반하면서 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18시간 간격으로 용액을 분취하여 PO₄³⁻-P, pH 및 Ca²⁺에 대하여 분석을 행하였다.

한편 폐굴껍질에 의한 정석반응의 진행과정을 확인하기 위하여 반응전의 시료와 입경변화 실험중에서 비교적 정석탈인반응이 잘 일어난 소입경을 대상으로 하여 일본 Rigaku사의 D/MAX-II-X-선 회절분석기(Target : Cu)로써 전압 30 kV, 전류 15 mA의 조건으로 조사하였으며, 또한 표면에 형성된 결정의 형태를 파악하기 위하여 일본 HITACHI사 S-2400의 주사식 전자현미경으로 생성물을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 폐굴껍질의 Ca²⁺ 및 pH 용출능

정석탈인법에서 안정적인 제거효율을 얻기 위하여 Hydroxyapatite 과용해도 곡선 부근으로 Ca²⁺와 OH(pH) 농도를 조정하는 것이 필수적이며 Ca²⁺와 OH(pH)는 정석탈인반응의 아주 중요한 인자이다.⁸⁾

Fig. 1에 Ca²⁺와 pH 용출능의 변화를 나타내고 있다.

그림에서 보면, 실험초기에 Ca²⁺와 pH가 급격하게 용출되어 반응시간 1시간 경과후에 Ca²⁺와 pH는 각각 약 100 mg/l와 8 정도를 나타내었으며, 그 이후에 거의 완만하게 증가하거나 더 이상 상승하는 현상이 일어나지 않았다.

그러나 반응시간 6시간 이후부터 반응종료까지

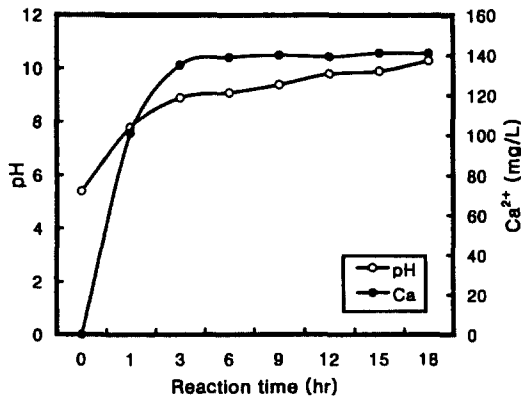


Fig. 1. Variation of Ca²⁺ concentration and pH with reaction time.

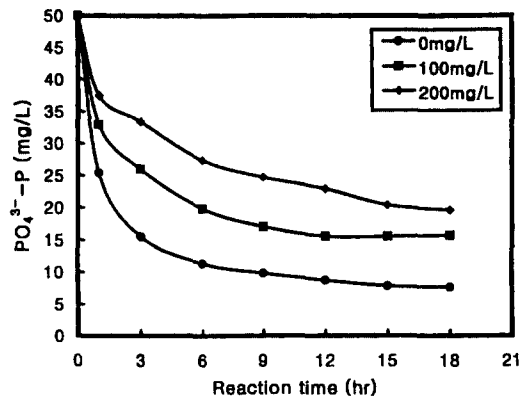


Fig. 2. Variation of PO₄³⁻-P concentration by initial alkalinity.

pH는 약 9~10로써 정석탈인반응의 최적 pH는 9 전 후이라고 알려져 있어⁸⁾ pH는 정석탈인반응에 아주 적합한 영역인 반면에, Ca²⁺의 경우에는 전 반응시간에 걸쳐 약 100~140 mg/l의 범위를 나타내고 있다.

2. 알칼리도에 의한 영향

정석탈인반응시 폐수중에 포함되어 있는 알칼리도에 의한 영향을 검토하기 위하여 실험을 행한 결과, Fig. 2에 나타난 바와 같다.

그림에 알 수 있듯이, 알칼리도가 커질수록 초기 알칼리도가 0 mg/l인 경우에 비하여 정석탈인 반응속도가 현저하게 낮아지는 것을 알 수 있으며, 최종 반응시간 18시간에 있어서 알칼리도 0 mg/l의 경우에는 약 85%의 높은 인제거효율을 나타내지만 알칼리도 200 mg/l의 경우에는 시간이 경과함에 따라 인 제거속도가 다소 완만해져 제거효율이 약 61%를 나타내고 있다.

이와 같이 알칼리도의 영향을 받는 이유는 Hy-

droxyapatite와 탄산칼슘의 생성반응이 경쟁적으로 발생하여 Hydroxyapatite의 생성에 필요한 Ca²⁺의 농도를 상대적으로 감소시키기 때문으로 여겨진다.²⁾

3. 입경변화에 따른 영향

폐굴껍질의 입경이 정석탈인반응속도에 얼마만큼 영향을 미치는지 알아보기 위하여 초기 pH 5.4의 상태에서 소입경(0.60 mm), 중입경(2.38 mm) 및 대입경(4.76 mm)으로 구분하여 실험을 행하였다.

Table 1은 폐굴껍질의 입경크기에 따른 정석탈인 반응속도에 미치는 PO₄³⁻-P, Ca²⁺ 및 pH의 변화를 나타내고 있다.

Table 1에서 알 수 있듯이, 입경이 작을수록 정석탈인반응이 빠르게 일어나 반응시간이 경과함에 따라 수중 잔류인농도가 서서히 낮아지는 현상을 보이고 있다.

최종반응시간 18시간에 소입경의 경우에는 제거효율이 약 71% 정도로 상당히 높은 반면에 대입경

Table 1. Variation of PO₄³⁻-P, Ca²⁺ concentration and pH with particle size

Time	PO ₄ ³⁻ -P (mg/l)			Ca ²⁺ (mg/l)			pH		
	0.60 mm	2.38 mm	4.76 mm	0.60 mm	2.38 mm	4.76 mm	0.60 mm	2.38 mm	4.76 mm
0 hr	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0	0.0	5.4	5.4	5.4
1 hr	29.3	35.1	39.4	48.0	34.0	24.0	8.8	8.2	8.0
3 hr	23.6	30.4	35.9	89.0	51.1	42.7	9.2	8.5	8.1
6 hr	20.2	27.3	32.4	112.7	78.2	64.7	9.5	8.8	8.5
9 hr	17.9	25.5	29.5	113.6	83.3	72.0	9.6	9.1	8.9
12 hr	15.4	21.4	25.6	114.9	85.5	74.2	9.6	9.3	9.1
15 hr	14.9	20.1	23.4	116.0	89.0	76.0	9.7	9.3	9.2
18 hr	14.5	19.8	22.5	117.8	92.2	76.0	9.9	9.4	9.2

의 경우에는 약 55% 정도를 나타내고 있어 인제거 효율은 입경이 작을수록 높은 것을 알 수 있는데, 이러한 이유는 정석재의 입경이 작을수록 비표면적이 증가하여 단위표면적당 접촉효율이 높아지기 때문으로 여겨진다. 즉, 폐굴껍질의 단위표면적당 Ca^{2+} 의 초기 용출능은 일정하지만 비표면적의 증가에 따른 용출량 및 탈인반응량의 증가에 기인한 것으로 여겨진다.

또한 입경에 따른 Ca^{2+} 의 변화를 보면, 최종반응시간 18시간에 소입경의 경우 Ca^{2+} 의 농도는 약 118 mg/l이며, 대입경은 약 76 mg/l을 나타내고 있어 입경이 작을수록 높은 Ca^{2+} 의 농도가 높은 것으로 나타났다.

입경에 따른 pH의 변화는 반응전 pH 5.4에서 반응시간 1시간까지 급격하게 증가하여 시간이 경과함에 따라 입경이 작을수록 강알칼리성을 나타내고 있으며, 우선적으로 폐굴껍질의 입경이 작을수록 표면으로부터 Ca^{2+} 의 용출이 빠르게 발생하는 것으로 추정되며, 그 이후에는 폐굴껍질의 내부로부터 공극을 통한 용출이 진행되어 수중의 인산이온과의 반응에 소비되면서 비교적 변화없는 안정한 상태를 유지하고 있는 것으로 판단된다.

이상의 결과로 미루어 볼때, 정석탈인반응은 Ca^{2+} 와 pH의 경향과 유사하게 입경이 작을수록 효과적임을 알 수 있다.

4. 온도의 영향

일반적으로 화학반응, 즉 정석탈인반응에 있어서 수온이 상승하면 반응속도가 증가하여 반응의 진행이 잘 되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

그러므로 폐굴껍질로부터 용출된 칼슘이온과 수중의 인산이온이 반응하여 제거되는 현상에 있어서 수온에 의한 영향을 배제해서 안될 것으로 여겨진다.

따라서 수온변화에 따른 인제거 정도를 알아보기 위하여 반응온도를 5°C, 20°C 및 30°C로 조정하여 하여 탈인반응을 검토해본 결과, Fig. 3에 나타내었다.

그림에 의하면 최종반응시간 18시간에 있어서 수온 30°C의 경우에 약 86% 정도의 높은 인제거효율을 나타내지만 수온 5°C의 경우에는 인제거속도가 다소 완만해져 제거효율이 약 63% 정도를 나타내고 있어, 수온이 높을수록 정석탈인 반응속도가 빠르게 진행되어 반응시간이 경과함에 따라 수중의 잔류인 농도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이, 수온이 낮은 겨울

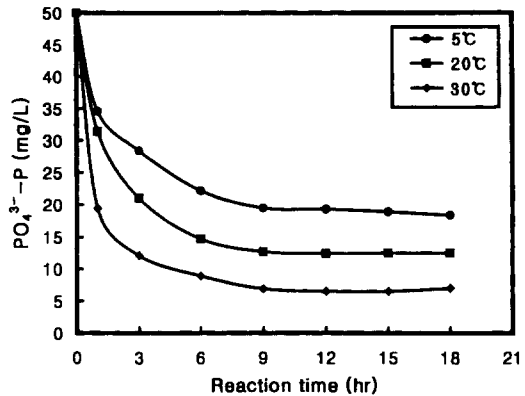


Fig. 3. Variation of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration with temperature.

철에는 반응조의 온도를 조절하거나 폐굴껍질의 투입량 조절과 반응조내의 체류시간을 길게하는 등의 조치가 필요할 것으로 사료된다.

다만 이에 대해서는 선진국의 경우도 겨울철에는 인농도의 규제치 자체를 두지 않고 응집제 투입을 하지않는 점을 감안한다면, 겨울철에 비록 처리효율이 다소 떨어지더라도 인제거가 실질적으로 이루어진다는 점은 오히려 평가해야할 사항이라 판단된다.

5. X-선 회절분석(XRD)

정석탈인법은 이온의 형태로 수중에 용해되어 있는 인산이온을 정석반응을 통하여 난용성인 Hydroxyapatite(HAP ; $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$)의 결정으로 폐굴껍질의 표면에 석출시켜 제거하는 방법으로써 이온의 상태로 액상에 존재하는 인산은 용출된 이온상태의 칼슘과 결합하여 용해성의 Dicalcium phosphate dihydrate(DPD; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 형성하게 된다.¹⁰⁾ 이 용해성 DPD는 적절한 pH의 조건하에서 수중의 칼슘이온과 다시 결합하여 점차적으로 난용성의 고체형태인 HAP로 변화하면서 핵을 중심으로 결정을 형성하게 된다.

일반적으로 용해성 DPD가 난용성 HAP의 결정으로 변하기 위해서는 어느 정도 시간을 요하는 것으로 알려져 있다. 따라서 폐굴껍질의 표면에 석출된 결정의 성분을 분석하기 위하여 X-선 회절분석이 실시하였다.

Fig. 4는 정석탈인반응전의 폐굴껍질의 X-선 회절분석 결과로써 XRD의 2θ 값은 29.40, 39.30, 43.10, 47.60의 CaCO_3 특성을 나타내고 있다. 즉, 폐굴껍질

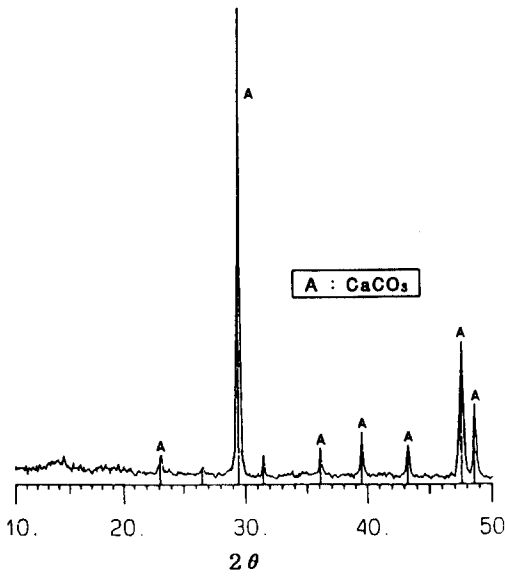


Fig. 4. XRD pattern of waste oyster shells before phosphorous crystallization.

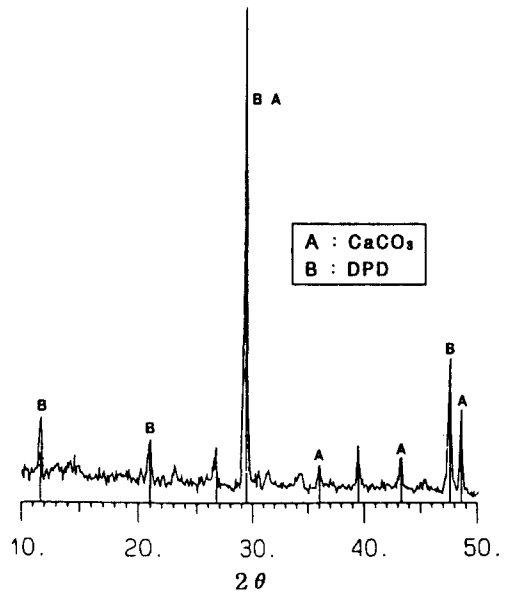


Fig. 6. XRD pattern of waste oyster shells after phosphorous crystallization (18 hr).

은 CaCO_3 로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 입경변화에 따른 영향에서 소입경을 대상으로 반응시간 9시간과 18시간 반응을 시킨후에 생성물의 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서

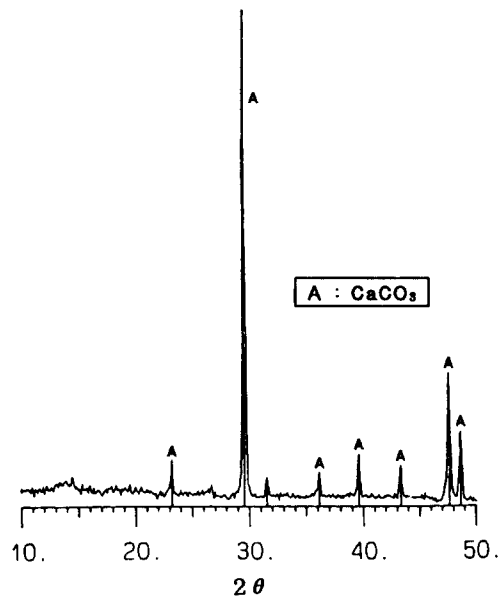


Fig. 5. XRD pattern of waste oyster shells after phosphorous crystallization (9 hr).

알 수 있듯이, 반응시간 9시간까지는 어떠한 조성의 변화도 일어나지 않았으며 반응전의 폐굴껍질 시료와 거의 동일하지만 반응시간 18시간에서는 HAP의 중간생성물인 DPD의 회절피크(2θ : 11.70, 20.90, 29.40)가 관측되어 HAP의 결정으로 형성을 위하여 정석반응이 서서히 진행되고 있는 것으로 여겨진다.

따라서 향후 HAP의 형성을 위하여 반응시간을 보다 더 길게하여야 하겠지만, 현장적용시 폐수처리장의 조건을 감안한다면 반응시간을 증가하는 것 보

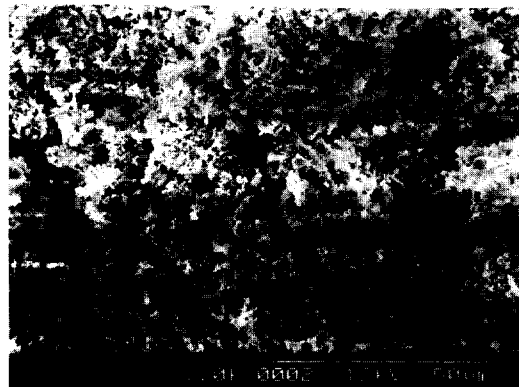


Photo. 1. SEM micrograph of waste oyster shells before phosphorous crystallization.

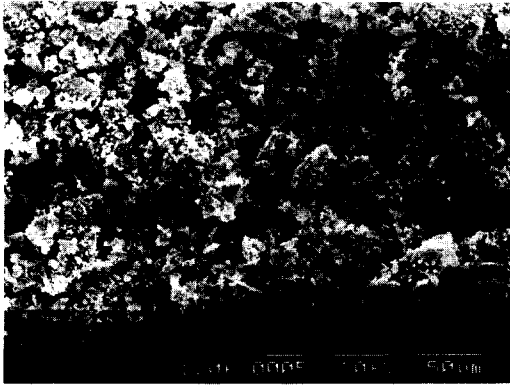


Photo. 2. SEM micrograph of waste oyster shells after phosphorous crystallization (18 hr).

다는 반응을 더욱 더 빠르게 촉진시키는 방안이 고려되어져야할 것으로 여겨진다.

6. 주사식 전자현미경 관찰(SEM)

정석반응에 의한 폐굴껍질의 표면에 형성된 생성물의 형태를 조사하기 위하여 폐굴껍질의 정석반응 전·후의 시료를 주사식 전자현미경으로 관찰한 결과를 Photo. 1~Photo. 2에 나타내었다.

전자현미경 사진의 결과로 부터 폐굴껍질의 표면에서는 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나, 정석반응 전에 비하여 폐굴껍질의 입경이 비교적 크고 조그만 판상의 형태를 간헐적으로 보이고 있다.

IV. 결 론

본 연구는 폐기물의 재활용 관점에서 부영양화의 원인물질로써 널리 알려져 있는 수중의 인을 제거하기 위하여 최근에 그 발생량이 급격하게 증가하고 있는 수산폐기물 중 폐굴껍질을 정석재로 이용하여 인 제거 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐굴껍질의 정석탈인반응에 미치는 중요한 Ca^{2+} 와 pH는 인제거에 충분한 양이 용출되었다.
2. 알칼리도가 증가할수록 탈인속도가 떨어지는데, 폐굴껍질을 이용한 탈인공정에서 알칼리도는 저해요소임을 알 수 있다.
3. 정석재의 입경이 작을수록 비표면적이 증가하

여 단위표면적당 집축효율이 높아 인제거효율이 높게 나타났다.

4. 수온이 높을수록 정석탈인 반응속도가 빠르게 진행되어 반응시간이 경과함에 따라 수중 잔류인농도가 낮은 것을 알 수 있다.

5. 정석탈인반응 전·후, X 회절분석 결과에 의하면 폐굴껍질의 표면에 석출된 결정성분은 반응시간이 짧아 중간생성물인 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 가 지배적이지만 최종생성물인 $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ 로 진행되고 있음을 시사하고 있다.

6. 정석탈인반응 전·후, SEM 관찰 결과에 의하면 폐굴껍질의 표면에서는 뚜렷한 변화는 거의 볼 수 없으나, 정석반응 전에 비하여 폐굴껍질의 입경이 비교적 크고 조그만 판상의 형태를 간헐적으로 보이고 있다.

참고문헌

- 1) Horan, N. J.: Biological Wastewater Treatment System-Theory and Operation, John Wily & Sons Ltd, 1995.
- 2) 김응호의 2인: 분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인 폐수의 처리 특성, J. KSWQ, 12(4), 471-476, 1996.
- 3) Van Dijk, J. C., H.: Phosphate Removal Crystallization in a Fluidized Bed, Water Sci., Tech, 17, 179-182, 1976.
- 4) John Zoltek, Jr.: Identification of orthophosphate solids formed by lime precipitation, J. WPCF, 48(1), 179-182, 1976.
- 5) Hisahi Yamada: A fundamental research on phosphate removal by using sludge, Wat. Res., 20(5), 547-557, 1986.
- 6) H. Roques: Phosphorus removal from wastewater, by half-burned dolomite, Wat. Res., 25(8), 959-965, 1991.
- 7) 성낙창: 굴껍질을 이용한 도금폐수의 중화 및 중금속 이온 제거, 한국환경위생학회지, 22(3), 81-87, 1996.
- 8) 中川四郎: 骨炭を用いた2次處理水の晶析脱リン法に關する研究(I), 下水協會誌, 20(231), 19-27, 1983.
- 9) 金子四郎: 晶析脱リン法における自動制御 システム, 下水協會誌, 30(353), 56-62, 1983.
- 10) Zolitek, J. Jr.: Phosphorus removal by orthophosphate nucleation, J. Water Pollut. Control Fed., 46, 2498-2507, 1974.