

오징어가공 슬러지를 이용한 인산염인 제거 공정에 미치는 영향인자

최봉종 · 이승목 · 김근한
관동대학교 환경공학과

Effect of Operating Variables for Phosphate Removal with Cuttlefish Processing Sludge

Bong Jong Choi, Seung Mok Lee and Keun Han Kim
Department of Environmental Engineering, Kwandong University

ABSTRACT

The removal effect of phosphate by sludge from wastewaters prior to discharge into natural waters is an essential measure to prevent eutrophication in receiving waters. There is need for developing low cost, easily and abundantly available, efficient adsorbents for the removal of phosphorus (P as orthophosphate) during the tertiary treatment of wastewaters. The adsorbent carbon which is prepared with fisheries wastes on a laboratory scale has been used to evaluate its performance for phosphate adsorption. Phosphate removal increase with increasing adsorbent dose and temperature, but shows no changes at an adsorbent dose over 8 g/l.

Keywords : Phosphate, Cuttlefish processing sludge, Adsorption, Operating variables

I. 緒 論

급속한 산업 발전과 더불어 이로 인해 발생하는 많은 오염물질들이 문제를 일으키고 있는 실정이다. 이중에서도 질소나 인은 호수나 저수지의 부영양화를 야기시키는 물론이고 또한 상수원으로서의 기능을 잃게 한다. 현재 이러한 부영양화의 방지를 위해 많은 연구가 활발하게 진행되어지고 있으며, 석회, 금속염과 같은 응집침전법에 대한 연구는 어느 정도 확립^{1,2)}되어져 있으나 약품비용이 많이 들고 슬러지의 생성량이 많으며 또한 슬러지의 농축성과 탈수성이 불량하여 슬러지 처리 처분에 심각한 문제점을 야기시키고 있다. 또한 생물탈인법의 경우에는 인의 제거효율은 10~30% 밖에 지나지 않고 미생물의 특성상 지속적이고 안정적인 처리가 곤란하며 운전조건이 까다로워 조작 및 유지관리를 위한 고도의 처리 기술이 문제점으로 지적되어 왔다. 그러나 현재 국내의 대부분의 하수처리장의 유입수의 총인농도가 8.0 mg/l 이하이며, '97년 현재 하수종말처리장 방류수의 수질기준의 경우 총인은 8.0 mg/l 이하로 규제하고 있어 현재로서는 대부분의 하수종말처리

장 방류수의 총인은 문제가 되지 않아 크게 우려할 바는 아니지만 향후 선진국과 같은 수준의 규제치로 강화하지 않을 수 없을 것으로 예상된다. 현재 폐기물을 이용한 인제거 방법들이 많이 연구되어지고 있는데 그 중에서는 용광로 슬래그, 비산재, 페콘크리트, 부산석회 등 다양하다.^{3,7)} 이러한 폐기물을 이용하여 인제거를 할 때 인제거 공정에 영향을 미치는 인자들이 많이 있는데 그중 pH와 Ca 이온에 대한 연구가 활발하게 진행되어지고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ pH가 중성에 가까운 경우에는 Ca 이온과 인이 물에 잘 녹는 화합물인 $Ca_4H(PO_4)_3$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 를 형성하게 되고, pH가 높은 경우에는 Ca 이온과 함께 물에 녹기 어려운 화합물 $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ 을 형성하게 된다.

강원 동해안 지방은 전국에서 최대 해안선을 보유하고 있으며 강원지역 동해안에서 주로 어획되는 수산물은 오징어와 명태로서 1,2차 가공공정 중에서 발생하는 수산부산물은 내장 및 어두를 포함하여 어획량의 약 25%를 차지하고 있다. 이렇게 발생하는 폐기물은 그대로 버려지거나 부가가치가 낮은 용도로 사용되어져 왔다.

따라서 본 연구에서는 우리주변에서 구하기 쉽고

또한 부가가치가 낮은 용도로 사용되고 있는 수산폐기물을 보다 고품위 제품으로 재 사용하여 앞으로 채택하게 될 폐수의 인 처리공정에 대한 가능성과 pH, 온도, 초기농도를 parameter로 하여 인 제거에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

본 실험에 사용한 시료는 강릉시 주문진읍에 위치한 수산물 가공업체(오징어 가공공장)의 폐수처리공정(Fig. 1)에서 발생된 슬러지로서 belt press에서 탈수시킨 것을 채취하였으며 오븐에서 건조(105°C)시킨 후 색도와 탁도를 제거하기 위하여 증류수로 세척하여 mesh별로 나누어 실험에 사용하였다. 시료는 교반기와 응집조를 거쳐 1차 침전조에서 나온 것과 2차 침전조에서 발생한 슬러지를 농축조에서 농축시켜 진공필터를 거쳐서 나온 슬러지를 사용하였다.

인산염인 용액은 일본 Hanawa사의 1급시약인 KH_2PO_4 0.439 g을 증류수 1 l에 녹여 100 mg/l로 조제하여 사용 농도에 따라 증류수로 희석하여 사용하였다.

2. 實驗方法

인산염인 제거 실험에 있어서의 영향인자들을 알아보기 위하여 액상과 고상으로 나누어 여러 가지

실험을 수행하였다. 액상실험은 슬러지의 용출물질이 인산염인 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 슬러지 일정량을 증류수에 48시간 동안 충분히 용출시킨 후 이로부터 채취한 상등액을 250 ml 삼각플라스크에 50 ml씩 주입한 다음 여기에 2, 20 mg/l 인산염인 용액을 각각 50 ml씩 첨가하여 25°C로 맞춘 항온 진탕기에서 일정시간 진탕후 시간에 따른 pH, 알칼리도, 인산염인 제거량을 분석하였다.

시료 주입량의 변화에 따른 인산염인 제거 특성을 알아보기 위하여 250 ml 삼각플라스크에 10 mg/l 인산염인 용액을 100 ml 첨가한후 시료를 2~10 g/l로 변화시키면서 주입하였고, pH 변화에 따른 인산염인 제거를 알아보기 위하여 완충용액으로 pH를 맞춘 인산염인 용액을 250 ml 삼각플라스크에 주입한 다음 여기에 시료 0.5 g을 넣어 일정시간 진탕후 GF/C 여과지로 여과하여 이 여액을 분석하였다.

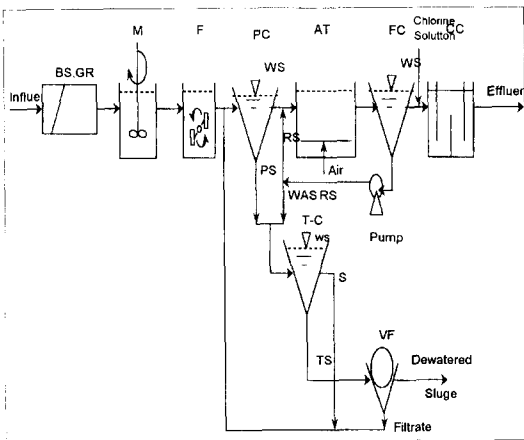
또한 온도의 변화에 따른 인산염인 제거 특성을 알아보기 위하여 온도를 20, 25, 35°C로 변화시켜 시간에 따른 인산염인 제거량과 pH, 알칼리도를 분석하였다.

인산염인의 정량은 일정시간 교반시킨 용액을 여과기로 거른후 그 여액을 25 ml를 취하여 마개있는 시험관에 넣고 몰리브덴산 암모늄·아스코르브산 혼액 2 ml를 넣어 흔들여 섞은 다음 20~40°C에서 15분간 방치한 후 이 용액의 일부를 총장 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 하고 순수한 물을 사용하여 바탕시험액으로 하였다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 880 nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 인산염인의 양을 구하여 농도를 산출하였다.

III. 結果 및 考察

1. 슬러지 용출액이 인산염인 제거에 미치는 영향

슬러지 용출액과 인산염인 용액과의 반응 결과 Fig. 2와 같이 시간과 농도에 따른 변화의 폭은 거의 없었다. 또한 pH의 변화는 Fig. 3과 같이 인산염인 농도 1 mg/l가 10 mg/l보다 더 높게 나타났다. 이러한 이유는 인산염인 농도가 높을수록 고농도의 인산이온이 pH의 상승을 억제하는 완충작용을 하기 때문이다. 알칼리도 변화는 Fig. 4와 같이 pH 변화와 매우 밀접하여 pH의 변화의 폭이 큰 인산염인 농도 1 mg/l 경우가 높게 나타났다. 또한 인산염인의 농도가 용출액만으로는 제거가 거의 되지 않는 것으로



BS Bar Screen	GR Grit Removal	M Mixing
F Flocculation	PC Primary Clarifier	AT Aeration Tank
FC Final Clarifier	CC Chlorine Contact	PS Primary Sludge
RS Traveling Screen	WAS Waste Activated Sludge	T-C Thickener-Clarifier
TS Thickened Sludge	S Supernatant	VF Vacuum Filter

Fig. 1. Process flow diagram.

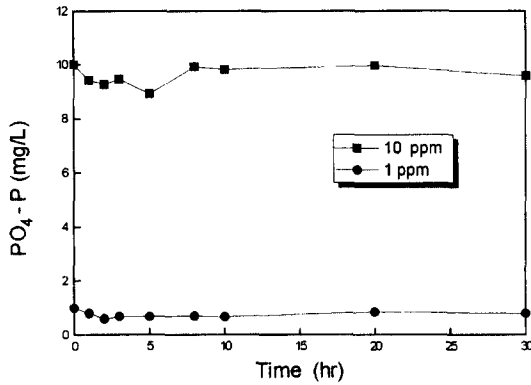


Fig. 2. Plots of phosphate removed from contact with sludge leachate.

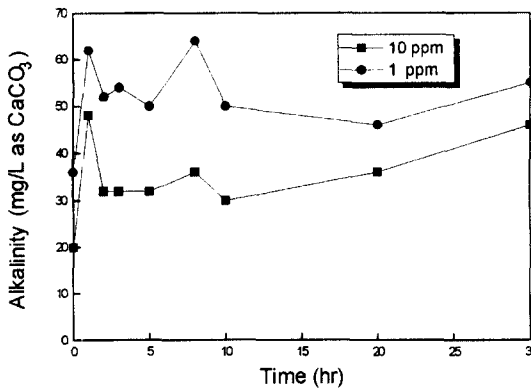


Fig. 3. Variation of Alkalinity from contact with sludge leachate.

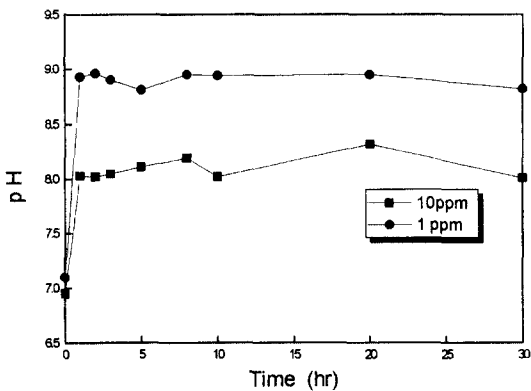


Fig. 4. Variation of pH from contact with sludge leachate.

나타났는데 이러한 것은 용출된 칼슘이온이 인산염
인과 침전반응만으로는 인산염인 제거에 영향을 끼

치지 못하기 때문이다.

2. 시료 주입량이 인산염인 제거에 미치는 영향

시료 주입량의 변화에 따른 인산염인 제거량을 알
아본 결과 Fig. 5와 같이 주입량의 증가와 함께 인산

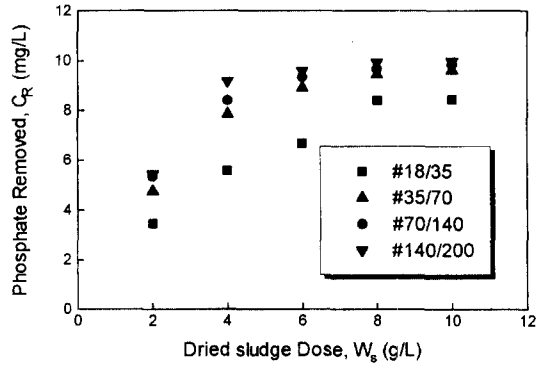


Fig. 5. Variation of phosphates removed with dried sludge (W_s) for various sizes.

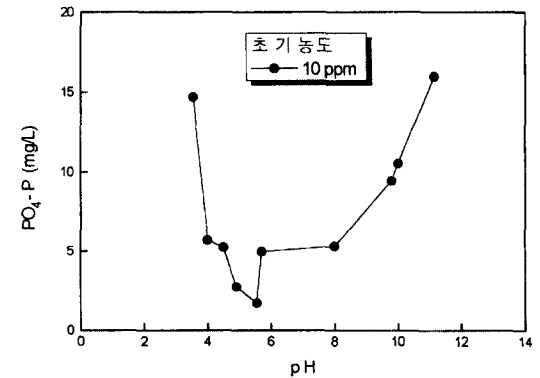
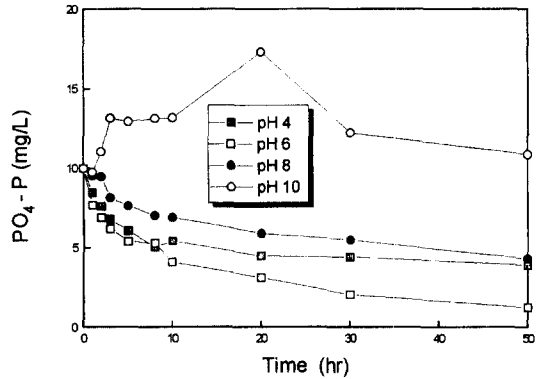


Fig. 6. Variation of phosphates concentration with various pH and time.

염인 제거량도 증가하는 경향을 보였으며, 일정량 이상 주입을 하여도 더 이상 인산염인 제거량은 증가하지 않았다. 이때 최적 주입량은 8g/l로 나타났으며, 인산염인 제거율은 95% 이상을 보였다. 또한 흡착제의 크기별로 살펴볼 때 흡착제의 크기가 작으면 작을수록 인산염인 제거량은 증가하였는데 이는 흡착제의 크기가 작을수록 흡착제와 용액간에 반응할 수 있는 흡착제의 비표면적이 증가하기 때문이다.

3. pH가 인산염인 제거에 미치는 영향

pH 변화에 따른 인산염인 제거량을 알아본 결과 pH가 6부근에서 인산염인 제거량이 가장 높은 것으로 나타났으며, pH가 강산이나 강염기 쪽으로 갈수록 인산염인 제거량은 감소하는 것으로 나타났다. pH가 6에서는 80% 인산염인 제거량을 보였으며 pH 10을 제외한 다른 pH 영역에서는 50%의 인산염인 제거량을 보였다. 이러한 이유는 흡착제가 강산과 강염기에서 인산염인 제거량 보다 흡착제로부터 인산염인 용출량이 많기 때문이다. 본 실험 조건은 pH 범위가 중성부근이므로 Ca 이온에 의한 인산염인 침전의 좋은 조건인 pH 9.5~11.5에 해당되지 않아 침전에 의한 제거보다는 흡착에 의한 제거로 보는 것이 타당할 것이다.

4. 온도에 의한 인산염인 제거

온도에 따른 인산염인 제거를 알아본 결과 Fig. 7과 같이 나타났으며, 20, 25°C에서 인산염인 제거량 보다 35°C에서 인산염인 제거량이 약 10% 높게 나타났다. 온도가 35°C에서의 인산염인 제거량은 약 80%로 나타났는데, 이는 온도가 증가할수록 인산염

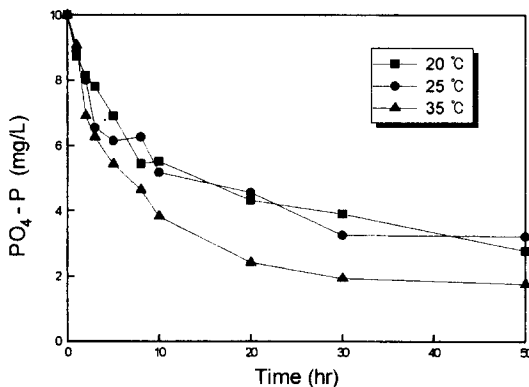


Fig. 7. Variations of phosphate concentration with various temperature.

인 용액과 흡착제간의 반응이 활발히 진행되어 인산염인 제거에 효과적임을 알 수 있다.

VI. 結 論

본 연구는 동해안에서 버려지거나 부가가치가 낮은 용도로 사용되어지고 있는 오징어 가공공장의 폐슬러지로부터 인산염인 제거 특성을 알아보기 위해 여러 가지로 운전조건을 변화시켜 주어 실험한 결과 아래의 결론을 얻을 수 있었다.

폐슬러지를 증류수에 용출시켜 상등액으로 인산염인 제거효율을 살펴본 결과 시간과 농도에 따른 변화의 폭은 거의 없었다. 이러한 이유는 인산염인 농도가 높을수록 고농도의 인산이온이 pH의 상승을 억제하는 완충작용을 하기 때문이다.

건조시킨 슬러지를 이용하여 인산염인 제거 특성을 알아본 결과 흡착제의 주입량이 증가할수록 인산염인 제거량이 증가하였으며 일정량 이상 주입하여도 더 이상 인산염인 제거량은 증가하지 않았으며 이때 최적 주입량은 8g/l로 나타났다. pH 변화에 따른 인산염인 제거는 pH 6 부근에서 80%로 가장 높게 나타났고 pH 10에서는 거의 제거되지 않았으며 나머지 pH 영역에서는 50%의 제거율을 보였다. 이는 산성영역과 알칼리성 영역에서 인산염인 제거보다는 용출이 많기 때문이다. 본 실험 조건은 pH 범위가 중성부근이므로 인산염인 침전의 좋은 조건인 pH 9.5~11.5에 해당되지 않아 침전에 의한 제거로 보기에는 어려우며 또한 Ca 이온 및 PO₄-P 이온의 용출이 작아 용출물질에 의한 인산염인 침전 효과는 매우 작은 것으로 나타났다. 인산염인 농도가 증가할수록 pH 및 알칼리도 변화가 적은 것은 OH 이온에 의한 pH 증가와 Ca 이온에 의한 알칼리도의 증가가 고농도 인산염인 이온에 의해 방해받기 때문이다. 온도가 증가할수록 반응이 활발히 진행되기 때문에 인산염인 제거량은 증가하였다.

感謝의 글

본 연구는 1998학년도 관동대학교 교내 연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Shiao, S.J. and Akashi, K. : Phosphate Removal

- from Aqueous Solution from Activated Red Mud. *J. WPCF.*, **49**(2), 280-285, 1977.
- 2) Huang, C.P. : Removal of Phosphate by Powdered Aluminium Oxide Adsorption. *J. WPCF.*, **49**(8), 181-1817, 1977.
 - 3) Deborah, L.V. and Marica, H.B. : High-Calcium Flyash for Tertiary Phosphorus Removal, *Wat. Suge Wks*, **6**, 62-104, 1979.
 - 4) Hisashi, Y., Mitsu, K., Kazuo, S. and Masakazu, H. : A Fundamental Research on Phosphate Removal by Using Slag, *Wat. Res.*, **20**, 547-557, 1984.
 - 5) Gangoil, N. and Thodos, G. : Phosphate Adsorption Studies. *J. Wat. Pollut Control Fed.*, **45**, 842-849, 1973.
 - 6) 이승목, 최봉중, 김근한, 이의상 : 수산폐기물을 이용한 흡착제 제조 및 인 흡착 연구, *한국폐기물학회지*, **14**(5), 421-428, 1997.
 - 7) 박상숙 : 건설발재 중 경증발포콘크리트의 정석반응을 이용한 인제거 특성. *대한환경공학회지*, **18**(10), 1271-1284, 1996.
 - 8) 현재혁, 정현영 : 제강 슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인 제거. *한국폐기물학회지*, **14**(2), 313-319, 1997.
 - 9) 김응호, 임수빈 : 정석탈인법에서의 정석재특성에 관한 비교 연구, *한국수질보전학회지*, **11**(2), 109-114, 1995.
 - 10) 김응호, 유기상, 조진규 : 분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인페수의 처리특성. *한국수질보전학회지*, **12**(4), 471-476, 1996.