

수산물 가공 폐슬러지를 이용한 인산염인 제거

최봉종 · 이승목 · 김근한
관동대학교 건설환경시스템공학부

Removal of Phosphate by Using Wasted Sludge of Seafood Processing Factory

Bong Jong Choi, Seung Mok Lee and Keun Han Kim

Department of Environmental Engineering, Kwandong University

ABSTRACT

Phosphate removal through adsorbent, such as activated alumina, powdered aluminum oxide, flyash, blasted furnace slag and other materials, is commonly and widely practiced. The purpose of this study was to improve the removal efficiency of phosphorus in waste sludge earned at seafood processing factories. To investigate the utility and the feasibility of this sludge disposal process, experiment was carried out with a batch process. As a result, phosphate removal appears to increase with increasing adsorbent does, but shows no changes at an adsorbent does over 5 g/l. With increasing ratios of initial phosphate concentration to adsorbent does, the amount of removed phosphate is increased while phosphate removal(%) is decreased. Wasted sludge, treated with zinc chloride chemically, represented a better efficiency than the untreated activated sludge and zinc chloride itself, when they reacted with phosphate solution.

Keywords: Phosphate, Adsorption, Wasted sludge, Activated sludge, Seafood processing

요 약

인산염인의 제거는 활성알루미나, 분말산화알루미늄, 비산재, 혹은 용광로 슬래그등이 널리 사용되어지고 있다. 본 연구는 수산물가공 공장에서 얻은 폐슬러지를 이용한 인 제거 효율을 알아보는데 목적이 있으며, 슬러지 처리공정의 유용성과 가능성을 검토하기 위해서 회분식 방법으로 실험하였다. 그 결과 시료의 주입량이 증가할수록 인산염인 제거량도 증가하는 경향을 보였으나 시료의 주입량이 5 g/l 이상에서는 변화가 없는 것으로 나타났다. 그리고 초기 인산염인의 농도가 증가할수록 제거율은 감소하는 경향을 보였다. 인산염인 용액과 각각 반응할 때 염화아연으로 활성화된 슬러지는 비활성화된 슬러지 및 염화아연 용액 자체보다 처리 효율이 좋은 것으로 나타났다.

I. 서 론

현재 우리나라 하수종말처리장의 방류수 총인 농도는 8.0 mg/l 이하로 규제되어지고 있으며, 처리장에 유입되는 유입수 또한 8.0 mg/l 이하이기 때문에 크게 문제시되지 않는다. 그러나 인은 하천이나 호수에 유입되어 부영양화 등 많은 문제를 야기시키고 있다. 따라서 향후 선진국과 같은 수준의 규제치인 0.5~2.0 mg/l로 강화하지 않을 수 없는 상황이 예견되고 있으며, 인 제거를 위한 다방면의 연구가 필요한 실정이다.

인 제거 방법으로는 크게 물리·화학적 방법, 생물학적 방법으로 나누어지고 있다. 생물학적 방법은 공정이 안전하고 경제적이라는 장점은 있으나, 운전이 어려우며 제거효율이 떨어지는 단점을 지니고 있다. 그리고

한외여과나 역삼투와 같은 물리적 공정들은 인제거에 효과적이지만 고가의 처리비용이 문제시되고 있다. 또한 철염이나 알루미늄염, 석회를 이용한 화학적 방법은 다량의 폐슬러지를 발생시키며 고가의약품비로 경제성이 떨어진다.

그러므로 인제거에 산업폐기물을 이용한 재활용방안이 활발히 연구되어지고 있다. Gangoi와 Thodos²⁾는 활성알루미나와 비산재를 이용하여 회분식 실험에 의한 인산염인 흡착 연구결과, 동일한 실험조건에서 AHB 알루미나보다는 FI 알루미나와 비산재가 더 높은 흡착능력을 가진다는 결론을 얻었다. Deborah와 Marcia³⁾는 인산염을 제거하는데 고칼슘 비산재를 사용했다. 그들은 매우 순도가 높은 흡착제 25 g/l를 사용하여 5.6 mg/l의 초기 인산염 농도로부터 98%의 인산염이 제

거된다고 보고했다. Shiao와 Akashi¹⁾는 인산염을 제거하는데 activated red mud(알루미늄 공장에서 배출되는 폐기물)를 사용했다. 200~1000°C 온도범위에서 2시간 동안 5~30%의 염산을 사용하여 이물질들을 활성화시켰다. 염산농도 20%까지 인산염 제거율이 증가하고, 또한 활성화 온도 200°C까지 인산염 제거율이 증가한다는 것을 알았다. 평형 상태에서는 인산염의 72%가 제거된다고 보고했다. Korczak과 Kurbiel⁵⁾는 황산을 혼합한 후 623°K에서 가열한 백토(윤활유의 정제공정으로부터 얻어지는)를 사용하여 새로운 흡착제를 생산했다. 이 흡착제는 직물염색 공장에서 나오는 폐수에 효과적인 것으로 나타났으며, 흡착질의 분자량은 흡착에 영향을 미치지 않지만 반면에 흡착질의 용해도와 극성은 아무런 영향도 미치지 않는다는 것으로 나타났다. Hisashi⁶⁾는 흡착을 통해 인을 제거하는데 슬래그를 사용했다. 그들은 초기 인 농도가 증가함에 따라 흡착되어 인의 양은 증가하지만 인의 제거율은 감소한다는 것을 관찰했다. 또한 그들은 pH 8.0에서 최대 인 제거가 일어난다는 것을 관찰했다. Huang⁷⁾은 인을 제거하는데 분말 산화알루미늄을 사용했다. 그는 낮은 초기 인산염인 농도, 낮은 pH 그리고 고농도의 흡착제가 인을 제거하는데 커다란 영향을 미친다는 결론에 도달했다. 200 mg/l의 초기 인 농도로부터 85%의 제거율이 나타난다고 보고했다. 현등⁸⁾은 용액중의 인을 제거하는데 75%가 철성분으로 구성되어 있는 제강슬러지 및 칼슘화합물과 마그네슘 화합물이 각각 70, 10% 함유되어 있는 부산석회를 이용하였다. 그들은 용액내의 인의 농도가 높아질수록 제거율이 약간 떨어지는 경향과 초기 농도가 100 mg/l에서 70%까지 제거된다는 것을 알아내었다. 김등⁹⁾은 분말 전로슬래그를 이용하여 고농도 인 폐수의 처리 특성을 알아본 결과 분말 전로슬래그를 이용한 탈인 공정에서 알칼리도는 저해 요소임을 확인하였고, 비표면적이 증가할수록 Ca²⁺ 농도와 pH가 상승하여 #200체 통과 전로 슬래그는 #100체 통과분에 비해 평균처리 효율이 약 20% 증가했으며, #400체 통과분은 #200체 통과분에 비해 약 45%, #100체 통과분에 비해서는 약 70%의 평균처리효율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하여 처리효율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 박¹⁰⁾은 전설폐기물에서 흔히 얻을 수 있는 경량화콘크리트를 이용하여 인의 결정화 제거 방안을 연구하였는데, ALC의 용출액을 이용한 실험결과 액상내의 침전 반응에 의한 인의 제거효과는 거의 없었으며, ALC의 표면에서 정석결정으로 석출되는 직접적인 제거반응의 형태를 보이는 것을 알 수 있었다. 또한 여과속도에 따

른 실험결과 정석반응이 충분히 진행되기 위해서는 적절한 체류시간이 필요하다는 것으로부터 여과속도는 ALC를 이용한 정석탈인반응의 효율을 향상시키기 위한 주요한 인자임을 알 수 있었으며, 실험에서 여과속도 2 m/d에 의해 수중의 인을 95% 이상 제거할 수 있었다.

서등¹¹⁾은 사양토를 이용하여 토양의 상태 및 pH 변화에 따른 PO₄-P의 흡착실험 결과 흡착속도는 초기에는 빠르고 점차 감소하여 약 6일이 경과한 후 흡착평형에 도달하였으며, 자연상태에서 통풍 건조시킨 토양이 100°C의 건조기에서 6시간 건조시킨 토양보다 PO₄-P 제거량이 다소 높은 것을 알아내었다. 또한 흡착량은 pH가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다.

Bhargava와 Sheldarkar¹²⁻¹⁴⁾은 타밀란드 열매껍질에 염화아연을 주입하여 TNSAC(Tamarind Nut Activated Carbon)의 생산하여 여러 가지 실험을 수행하였다. 그들은 TNSAC의 두가지 형태 즉 unrinsed와 rinsed의 형태로 실험을 하여 unrinsed TNSAC를 사용하는 경우 30분 이내에 95%에 인산염이 제거된다는 것을 알아내었으며, 인산염인 흡착능력은 rinsed TNSAC에 비해 unrinsed TNSAC가 2배 이상 높은 것을 알아내었다.

따라서 본 연구에서는 우리 주변에서 구하기 쉽고 풍부하나 폐기되어 왔던 수산가공 폐슬러지를 흡착제로서의 활용방안을 연구하고, 폐슬러지로 제조된 흡착제를 이용한 인의 제거율을 조사하여 장래에 채택하게 될 폐수의 인 처리공정에 대한 가능성과 기초자료를 마련하고자 한다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 사용된 시료는 강릉시 주문진읍에 위치한 Y수산물 가공업체의 폐수처리 공정에서 발생된 침전슬러지를 belt press에서 탈수시킨 것을 채취하였다. 시료의 성상을 살펴보면 아래의 Table 1과 Table 2와

Table 1. Chemical Composition of Waste Sludge

Component	Liquid phase		
	Acid	Neutral	Alkali
Ca	-	CaHPO ₄ Ca ₄ (PO ₄) ₃ H	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃ ↓
Al	Al(OH) ₂ H ₂ PO ₄ ↓	-	-
Zn	-	-	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ↓
Phosphorus gushing	○	×	○

Table 2. Phosphate states at various pH

Component	Assay(wt%)
°C	35.47
°H	5.86
°N	4.23
°Al	7.14
°Ca	4.44
°Fe	0.47
°P	3.46

^oDetermined by Elemental Analysis.

^oDetermined by ICP.

같이 나타났다.

Elemental(C, H, N) analysis 결과 C 35.47%, H 5.86%, N 4.23%로 나타났으며, ICP로 분석결과 Al 7.14%, Ca 4.44%, P 3.46%, Fe 0.47%로 나타났다.

시료의 성분중 Al과 Ca이 많은 이유는 응집제 및 pH조정제로써 황산반토와 소석회를 사용하기 때문이다.

시료의 전처리는 증류수로 세척하고 오븐에서 105°C로 건조시킨 후 ZnCl₂와 슬러지를 각각 (ZnCl₂/슬러지의 비 : 0.1, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0) 비커에 넣고 증류수에 녹여 혼합한 후 오븐에서 건조시켜 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

인산염인 제거에 미치는 영향인자를 알아보기 위하여 25°C로 맞춘 항온진탕기에서 슬러지에 대한 ZnCl₂주입비 변화, 초기농도 변화, pH 변화에 따른 인산염인 제거특성과 시료 주입량에 따른 인산염인 제거특성, 그리고 세척 및 비세척 시료, 미처리 시료 및 약품처리 시료를 비교하여 인산염인 제거량을 알아보았다.

ZnCl₂ 주입비 변화에 따른 인산염인 제거특성은 250 ml 삼각플라스크에 주입비를 변화시킨 시료 0.5 g 과 농도가 10 mg/l인 인산염인 용액 100 ml를 주입한 후 25°C 항온진탕기로 교반시켜 시간변화에 따른 인산염인 제거량을 알아보았다. 그리고 초기농도 변화에 따른 인산염인 제거특성은 초기농도를 5, 10, 20, 50, 100 mg/l로 변화시켜 실험을 수행하였으며, pH가 인산염인 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 완충용액으로 pH를 4, 6, 8, 10, 12로 맞춰 일정시간 진탕시킨 후 이것을 GF/C지로 여과하여 여과한 여액으로 인산염인 제거량을 알아보았다. 또한 시료 주입량 변화에 따른 인산염인 제거경향은 시료 주입량을 2~10 g/l로 변화시켜 인산염인 제거에 있어서 최적 주입량을 결정하였다. 염산(1N)으로 세척한 시료와 세척하지 않은 시료

간의 인산염인 제거특성은 세척한 시료와 세척하지 않은 시료를 각각 10 mg/l의 인산염인 용액 100 ml에 0.5 g을 첨가하여 시간변화에 따라 측정하였고, ZnCl₂로 약품처리한 시료와 미처리 시료의 인산염인 제거특성은 미처리 시료, 약품처리시료, ZnCl₂ 각각 0.25, 0.5, 0.25 g을 초기농도가 10 mg/l인 인산염인 용액 100 ml에 첨가하여 시간변화에 따른 인산염인 제거량을 알아보았다.

인산염인의 정량은 일정시간 교반시킨 용액을 여과기로 거른 후 그 여액을 25 ml 취하여 마개 있는 시험관에 넣고 폴리브덴산암모늄·아스코르브산 혼액 2 ml를 넣어 흔들어 섞은 다음 20~40°C에서 15분간 방치한 후 이 용액의 일부를 증장 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 하고 순수한 물을 사용하여 바탕시험액으로 하였다. 그리고 바탕시험액을 대조액으로 하여 880 nm에서 검액의 흡광도를 측정하였으며 미리 작성한 검량선으로부터 인산염인의 양을 구하여 농도를 산출하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. ZnCl₂ 주입비(시료:ZnCl₂)에 따른 인산염인 제거 특성

주입비(시료:ZnCl₂)의 변화에 따른 인산염인 제거율을 알아본 결과(Fig. 1) 주입비가 증가할수록 인산염인 제거율도 증가하는 형태를 나타내었다. 주입비가 1:2인 경우의 제거율은 3시간 경과 후 99%의 높은 제거율을 보였으며, 1:1의 경우에는 평형에 도달했을 때 99.5%의 제거율을 보였다. 또한 1:0.5, 1:0.1의 경우는 24시간 경과 후 각각 82%, 61.2%의 낮은 제거율을 보였다. Fig. 1에서 보듯이 주입비(슬러지:ZnCl₂)가 1:2인 경우

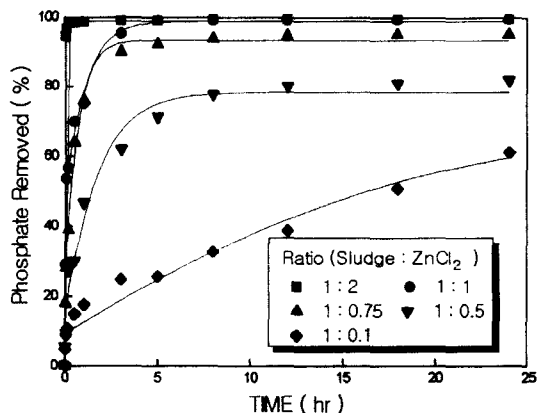


Fig. 1. Removed percents of phosphate with contact time for different ratio between sludge and zinc chloride.

와 1:1인 경우가 평형에 도달했을 때 제거량의 차이가 없어 $ZnCl_2$ 주입비가 1:1인 경우가 최적으로 나타났다.

2. 세척 및 비세척 시료의 비교

일반적으로 산으로 세척하는 이유는 흡착제 표면중의 다량의 염화아연을 씻어내 고순도의 흡착제를 만들기 위하여 행해지고 있으나, 본 실험 결과(Fig. 2)를 살펴보면 염산(1 N)으로 세척한 시료의 24시간 경과후 91%의 제거율을 보여 세척하지 않은 시료의 99.5%의 인산염인 제거율보다 낮은 것으로 나타나 염산 세척을 하지 않은 시료가 세척한 시료에 비하여 제거율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 이유는 염산 세척과정에서 슬러지에 부착되어 있는 염화아연이 씻겨져 나가 염화아연과 인산염인에 의한 침전반응이 줄어들기 때문으로 사료된다.

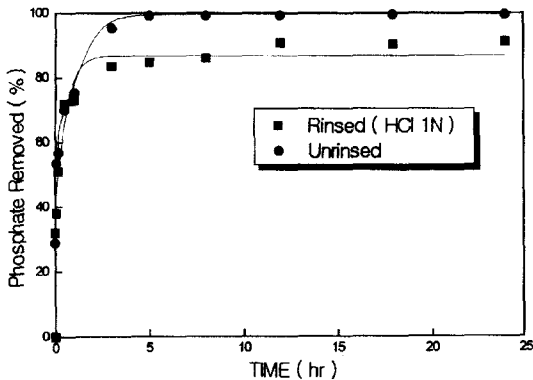


Fig. 2. Removed percents of phosphate with contact time for rinsed and unrinsed adsorbents.

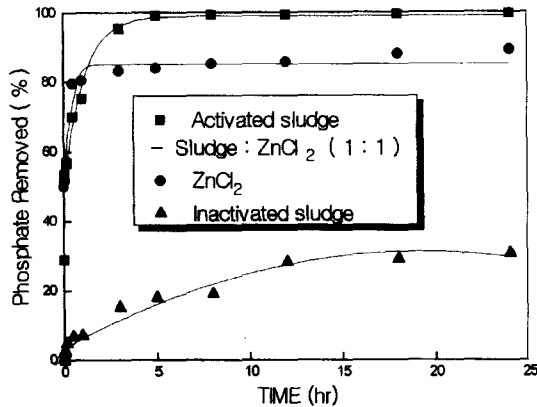


Fig. 3. Removed percents of phosphate with contact time for activated sludge, inactivated sludge, and zinc chloride solution.

3. 미처리 시료와 약품처리 시료의 비교

미처리 시료, $ZnCl_2$ 로 약품처리 시료, $ZnCl_2$ 자체의 시료를 비교한 결과(Fig. 3) 약품처리 시료가 $ZnCl_2$ 및 미처리 시료보다 평형상태에서의 처리효율이 월등히 좋은 것으로 나타났다. 이때의 인산염인 제거율을 살펴보면 미처리 시료 및 $ZnCl_2$ 가 각각 30.6%, 89%인데 비해 약품처리 시료는 99.8%로서 상당히 높은 제거율을 보였다. 이러한 이유는 약품처리 시료가 염화아연에 의한 침전반응과 슬러지 자체의 흡착반응이 동시에 일어나기 때문으로 사료된다.

4. 시료 주입량에 따른 인산염인 제거특성

주입량 변화에 따른 인산염인 제거특성을 알아보기 위하여 시료의 주입량을 1~10 g/l로 변화시켜 실험을 수행한 결과(Fig. 4) 시료의 주입량이 3 g/l까지는 인산

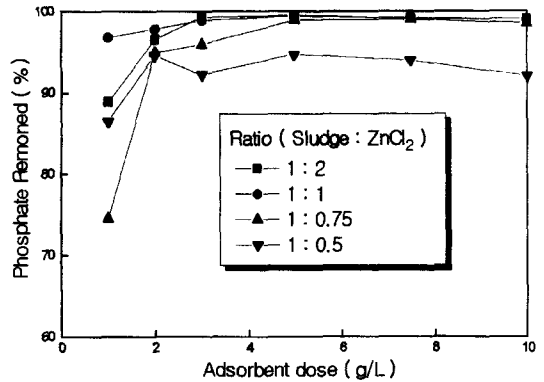


Fig. 4. Removed percents of phosphate with various adsorbent doses for different ratio between sludge and zinc chloride.

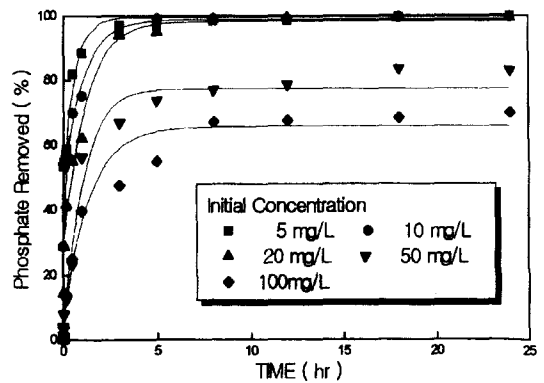


Fig. 5. Phosphate concentration and removed percents of phosphate with contact time for various initial concentrations.

염인 제거량이 계속 증가하는 경향을 보였으며, 시료 주입량이 그 이상 증가를 하면 더 이상 인산염인 제거량은 증가하지 않았다. 따라서 시료의 최적 주입량은 3 g/l로 나타났고 이때의 제거율은 주입비 1:2, 1:1, 1:0.75, 1:0.5일 때 각각 99.5, 99.4, 98.9, 94.7%로 나타났다.

5. 초기농도 변화에 따른 인산염인 제거경향

초기농도의 변화에 따른 인산염인 제거특성을 알아본 결과 Fig. 5와 같이 초기농도가 증가할수록 인산염인 제거율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 5시간 경과 후 초기농도가 10 mg/l인 경우 인산염인 제거율은 99.2%인데 비하여 100 mg/l인 경우는 67.3%에 불과 하였다. 또한 24시간 경과 후 초기농도가 5, 10, 20, 50, 100 mg/l의 인산염인 제거율이 각각 99.8, 99.5, 99.3, 83.0, 70.0%를 보여, 저농도의 경우에는 인산염인의 제거율은 높았으나 고농도의 경우에는 인산염인 제거율이 낮은 것을 알 수 있었다.

6. pH변화에 따른 인산염인 제거특성

pH의 변화에 따른 인산염인 제거 특성을 알아본 결과(Fig. 6) 낮은 pH 영역에서는 제거량이 적은 것으로 나타났으며 높은 pH 영역에서는 많은 것으로 나타났다. 이는 시료가 낮은 pH영역에서는 인산염인의 제거보다 용출이 많기 때문이고, 높은 pH영역에서는 시료에 부착되어 있는 염화아연이 $Zn_3(PO_4)_2$ 의 침전물을 생성하기 때문이다. 주입비가 1:1인 경우를 살펴보면 pH가 4인 경우 인산염인 제거량은 8.21 mg/l 인데 비하여 pH가 12인 경우는 9.99 mg/l로 높게 나타났다. 또한 주입비에 관계없이 pH의 변화에 따른 인산염인 제거경향

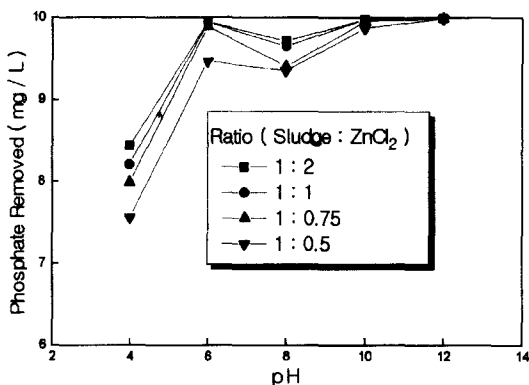


Fig. 6. Removed percents of phosphate with various pH for different ratio between sludge and zinc chloride.

은 거의 같게 나타났다. 이 결과는 약품으로 처리하지 않은 시료의 경우와 다르게 나타났는데 이는 약품으로 처리하지 않은 시료의 경우 강산과 강알칼리성에서 제거량보다 용출량이 많으며 알칼리영역에서는 칼슘이온에 의한 침전물이 극히 미비하고 염화아연에 의한 $Zn_3(PO_4)_2$ 침전물도 형성하지 못하기 때문이다.

IV. 결 론

수산물 가공업체의 폐수처리 공정에서 발생한 침전슬러지를 이용하여 인산염인 제거특성을 알아보기 위한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주입비(시료:ZnCl₂)의 변화에 따른 인산염인 제거율을 알아본 결과 주입비가 증가할수록 인산염인 제거율도 증가하는 경향을 보였으며, 주입비가 1:1인 경우가 최적임을 알 수 있었다.
2. 염산으로 세척한 시료가 세척하지 않은 시료보다 제거량이 낮은 것으로 나타났는데 이러한 이유는 세척 과정을 통하여 불순물이 제거되는 일반적인 경우와 달리 침전물 형성에 필요한 염화아연이 씻겨져 나갔기 때문이다.
3. 염화아연으로 약품처리된 시료가 미처리 시료보다 평형상태에서의 처리효율이 월등히 좋은 것으로 나타났다.
4. 초기농도가 증가할수록 인산염인 제거율은 감소하는 경향을 나타내었다.
5. pH의 변화에 따른 인산염인 제거 특성을 알아본 결과 낮은 pH영역에서는 인산염인의 제거보다는 용출이 많아 제거율이 낮게 나타났으며 높은 pH영역에서는 흡착제에 부착되어 있는 염화아연이 $Zn_3(PO_4)_2$ 침전물을 생성하여 인산염인 제거량이 높게 나타났다.

참고문헌

- 1) 국제환경문제연구소, 환경관계법규, 동화기술, 3-92, 1997.
- 2) Gangoil, N. and Thodos, G., Phosphate Adsorption Studies. *J. WPCF*, **45**(4), 842-849, 1973.
- 3) Deborah, L. V. and Marcia, H. B., High-Calcium Flyash for Tertiary Phosphorus Removal, *Wat. Swge Wks.*, **6**, 62-104, 1979.
- 4) Shiao, S. J. and Akashi, K., Phosphate Removal from Aqueous Solution from Activated Red Mud. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **2**, 280-285, 1977.
- 5) Korczak, M. and Kurbiel, J., New Mineral Carbon Sorption. *Wat. Res.*, **23**(7), 937-946, 1989.
- 6) Hisashi, Y., Mitsu, K., Kazuo, S. and Masakazu, H., A Fundamental Research on Phosphate Removal by

- Using Slag. *Wat. Res.*, **20**(5), 547-557, 1986.
- 7) Huang, C. P., Removal of Phosphate by Powdered Aluminium Oxide Adsorption. *J. WPCF* **49**(8), 1811-1817, 1977.
 - 8) 현재혁, 정현영, “제강 슬러지와 부산석회를 이용한 용액중의 인제거”, *대한폐기물학회지*, **14**(2), 313-319, 1997.
 - 9) 김응호, 유기상, 조진규, “분말 전로슬래그를 이용한 고농도 인폐수의 처리 특성”, *한국수질보전학회지*, **12**(4), 471-476, 1996.
 - 10) 박상숙, “건설폐재 중 경량발포콘크리트의 정석반응을 이용한 인제거 특성”, *대한환경공학회지*, **18**(10), 1271-1284, 1996.
 - 11) 서정범, 윤조희, 임연택, 조광명, “토양의 인 흡착 특성에 관한 동력학적 연구”, *한국수질보전학회지*, **10**(4), 421-426, 1994.
 - 12) Bhargava, D. S. and Sheldarkar, S. B., Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationships. Literature, Experimental Methodology, Justification and effects of Process Variables, *Wat. Res.*, **27**(2), 303-312, 1993.
 - 13) Bhargava, D. S. and Sheldarkar, S. B., Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationships. effects of Adsorption Operating Variables and Related Relationships, *Wat. Res.*, **27**(2), 313-324, 1993.
 - 14) Bhargava, D. S. and Sheldarkar, S. B., Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationships. Isotherm Relationships and Utility in the Field, *Wat. Res.*, **27**(2), 325-335, 1993.