

Struvite 결정화 공정을 이용한 새우가공폐수처리

정병곤*

군산대학교 환경공학과

Treatment of shrimp processing wastewater using struvite crystallization process

Byung Gon JEONG*

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea

Recently, pollution problem in coastal water has become more serious and pollution including red tide serves as a main reason for reduction of fishes resources. Particularly, nutrients such as nitrogen and phosphorus are the most serious pollutants. Normally, biological wastewater treatment process is used in removing such nutrients. However, it is difficult to adopt the biological wastewater treatment process to a small-scale fish processing factory in case of using seawater as wash water. Thus, removing nutrients through struvite crystallization is investigated in this study for treating shrimp processing wastewater. Experiments were conducted by varying molar ratio of $Mg^{2+}:NH^4-N:PO^4-P$ from 1:1:1 to 2:1:1. It can be concluded that optimum molar ratio is 1:1:1. Struvite crystallization process is compared with chemical coagulation process using PAC and struvite crystallization process is proven as the more effective process in removing nutrients from wastewater. In view of results obtained from these experiments, struvite crystallization process is a promising method in removing nitrogen and phosphorus from wastewater; however, not so good in removing organics. Thus, struvite crystallization process is suitable as the pre-treatment process in treating shrimp processing wastewater and additional biological process is needed to remove organics.

Keywords : Struvite crystallization process, Pollution, Treatment, Shrimp processing wastewater, Coagulation

서론

최근 경제발전과 더불어 생활수준의 향상, 생활방식의 변화 등으로 식생활 습관이 간편화 됨에 따라 다양한 종류의 가공식품들이 생산되고 있으며 그 생산규모도 급격히 증가하고 있다. 그중에서도 수산물 가공업은 종류가 매우 다양하므로 수산물 제조공정에서 배출되는 오염물

질은 가공업의 종류에 따라 그 성상이 달라질 수 있다.

수산물 가공공장은 그 특성상 대개 연안에 위치하는데, 발생하는 폐수는 높은 유기물 농도와 질소와 인과 같은 영양염류를 다량 함유하고 있어 적절하게 처리되지 않은 상태에서 연안에 방류되는 경우 해역의 부영양화나 적조 발생의 원인이 되므로 효율적인 오염물질의 제거가 필요

*Corresponding author: bjeong@kunsan.ac.kr, Tel: +82-63-469-1873, Fax: +82-63-469-4964

한 실정이다. 그러나 수산물 가공공장 폐수는 사용되는 원료가 계절에 따라 달라 폐수조성의 계절적 변동이 크며, 특히 소규모 공장의 경우 일년 중 특정기간 동안만 운영되는 곳도 있는 등 배출양상이 복잡하여 일정한 조건이 유입수 수질 및 유입량이 전제되어야 원만한 처리를 기대할 수 있는 생물학적 폐수처리의 적용은 어려움이 있다.

실제 수산물 가공공장에서 배출되는 폐수는 대부분 활성슬러지법에 의하여 처리되고 있는 것으로 보고되고 있다(Baek and Shin, 1994). 그러나 활성슬러지법은 질소 및 인의 제거효율이 낮고 부하변동시 슬러지 침강성이 악화되어 오염물질의 제거효율이 낮아지고(Baek and Park, 2007; Kim et al., 1985) 고도의 운전기술과 숙련된 운전인력이 필요할 뿐만 아니라 넓은 부지가 소요되며, 동절기에는 반응조의 온도저하로 미생물의 활성이 크게 떨어져 전체적인 처리효율이 저하될 우려가 크다(Min et al., 2000; Balslev et al., 1990; Nair, 1990). 또한 수산물 가공공장은 대부분 영세한 규모로 폐수처리를 위한 전문 기술 인력의 부족 및 운전미숙 등으로 인하여 발생하는 여러 가지 문제점 등으로 정상적인 운영을 하지 못하고 있는 곳이 많은 것으로 보고되고 있다(Min et al., 2000; Balslev et al., 1990; Nair, 1990). 이러한 운전상의 문제점 외에도 수산물 가공공장의 입지 특성상 임해공단이나 바닷가에 위치하는 경우 해수를 세척수로 사용하는 경우가 많아 이 경우 생물학적 처리에 제한요인으로 작용할 수 있다. 또한 간헐적 운전에 따라 폐수의 발생 및 배출이 간헐적으로 일어나기 때문에 생물학적 처리가 구조적으로 힘들 수 있다. 따라서 수산물 가공공장 폐수 처리의 경우 이러한 발생폐수의 특성에 부합하면서도 질소와 인과 같은 영양염류의 제거가 가능한 새로운 형태의 처리공법이 필요하다.

폐수 내에 존재하는 질소와 인을 동시에 제거하는 화학적인 방법으로는 마그네슘염이나 칼슘 등을 이용하여 *struvite*나 *hydroxyapatite* 형태로 결정화시켜 제거하는 방법이 몇몇 연구자들에 의하여 연구되어졌다(Zou and Wang, 2016; Huang et al., 2016; Escudero, 2015). 결정화를 이용한 화학적 처리방법은 처리에 소요되는 시간이 짧기 때문에 부지면적이 적게 소요된다는 점과 생물학적 처리방법과 연계하여 처리효율을 증진시키는 장점을 가지고 있으나 화학약품 주입에 따른 경제성 문제가 지적되어져 왔다. *struvite* 결정화 방법은 암모니아성 질소와

인산염 인을 고농도로 동시에 함유하고 있는 폐수의 경우 마그네슘을 함유하는 화학물질을 주입하여 알칼리성 상태(pH 9~10)로 만들어주면 이들이 $MgNH_4PO_4$ 의 형태로 침전물이 형성됨으로써 폐수로부터 오염물질이 제거되는 원리이다. 따라서 질소와 인이 과량으로 존재하는 폐수로부터 이를 *struvite* 형태로 제거하기 위해서는 마그네슘 공급이 필요하다. 마그네슘의 공급원으로 염화 마그네슘($MgCl_2$), 황산마그네슘($MgSO_4$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 등이 사용되고 이는 전체 공정 운영경비에 상당한 비율을 차지한다(Lahav et al., 2013). 현재까지 *struvite* 결정화 공정은 축산폐수(Ryu et al., 2007), 하수 슬러지 탈수 상등액(Lahav et al., 2013), 사람 소변(Liu et al., 2013), 혐기소화액(Kim & Ahn, 2015)에 적용된 사례들이 보고되고 있으나 수산물 가공폐수에의 적용은 전무한 실정이다. 본 연구에서는 응집침전 공정에서 일반적으로 많이 사용되는 PAC(Poly Aluminium Chloride)를 이용한 응집침전 공정과의 비교를 통하여 *struvite* 결정화 공정의 적용 가능성을 평가하고 *struvite* 생성시 최적 조건에 대하여 분석하였다.

재료 및 방법

대상폐수

실험에 사용된 새우세척폐수는 군산시내에 있는 수산물 가공공장에서 새우가공제품을 만들기 위한 세척과정 중에 배출된 폐수로서 주로 초여름에 작업이 이루어지고, 높은 유기물 농도로 인하여 쉽게 부패되는 특성을 지니고 있으며 통상 별다른 처리 없이 하수도로 방류되고 있었다. 실험에 사용된 폐수의 성상은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Shrimp Processing Wastewater

Parameter	Range	Average
pH	6.82~7.96	7.62
TCOD(mg/l)	18,420~24,690	21,120
SCOD(mg/l)	12,182~16,824	14,560
TS(mg/l)	11,384~16,172	13,967
TSS(mg/l)	1,216~1,594	1,480
NH ₃ -N(mg/l)	749~986	861
T-N(mg/l)	1,894~2,204	2,021
T-P(mg/l)	89~121	104
PO ₄ -P(mg/l)	42~69	58
Alkalinity(mg CaCO ₃ /l)	5,103~7,109	6,006
Turbidity(NTU)	862~1,048	944
Color(unit)	480~620	540

실험장치

6개의 교반장치로 나누어진 표준 Jar-tester (Phipps and Bird Model 7790-500, U.S.A.)를 사용하여 실험을 수행하였다. Paddle과 shaft는 스테인레스강으로 만들어졌으며, paddle blade의 크기는 W 2.5 × L 7.6 cm이다. Jar는 아크릴로 제작되어 크기는 11.5×11.5×19.8 cm이었다. 교반장치에는 Tachometer가 부착되어 0~330 RPM까지의 회전수 조절이 가능하도록 되어있다.

사용약품

마그네슘원으로는 Mg(OH)₂ (Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)와 해수 및 간수를 사용하였으며, Phosphate원으로는 85%인산(Shinyo Pure Chemical. Co. Ltd.)을 사용하였다. 해수는 군산시 비응도 선착장앞 바다에서 채수하여 사용하였으며, 간수는 군산시 옥구면 옥구염전에서 구하였다. 간수와 해수의 칼슘과 마그네슘 농도는 Table 2에 나타내었다. Ca(OH)₂는 시약급을 사용하였으며, PAC는 Al₂O₃로서 11%, Alum은 Al₂O₃로서 7%인 것을 사용하였다. 완속 혼화과정에서 flocc 생성을 위한 polymer는 Anion powder 0.1% 용액(Unico PA 303)을 사용하였다.

Table 2. Comparison of removal efficiencies

PAC	T-N	NH ₄ -N	T-P	PO ₄ -P	TSS	TCOD	SCOD
3ppm	92.0	83.0	91.2	99.8	85.1	60.4	28.5
5ppm	93.3	84.6	91.3	98.9	83.9	51.6	28.5
10ppm	93.2	87.0	95.4	99.8	87.2	41.9	28.5
15ppm	93.6	84.4	59.2	96.9	68.9	43.6	32.3
20ppm	93.8	79.5	55.2	79.1	21.6	40.1	24.6

실험방법

약품주입은 폐수 1ℓ 에 Ca(OH)₂를 화학저울에 정확히 달아 Jar 내의 폐수 적당량(약 100ml)을 분취하여 폐수와 혼합한 다음 일시에 주입하였다. 실험은 250 rpm에서 10분 동안 급속교반을 실시하였으며, 5분 후에 pH를 측정하였다. 완속교반은 30 rpm에서 30분 동안 실시하였으며, 완속교반 즉시 0.1% 음이온 polymer 0.5ml를 주입하였다. 30분간의 완속교반이 끝난 후 20분 동안 침전시켰다. 그 다음 상징액에 대하여 TSS분석을 하여 SS제거효율을 평가하였고 GF/C filter 여액에 대해서는 COD, 색도, NH₄⁺-N 분석을 실시하였다. 시험방법은 수질오염공정시험기준과 Standard Methods(APHA, 1998)를 따랐다.

결과 및 고찰

마그네슘 주입비에 따른 처리효율 변화

struvite 결정화 공정은 암모늄 형태의 질소와 인산염 형태의 인이 함유되어 있는 폐수에 마그네슘을 주입하여 이를 struvite 형태로 결정화 시켜 처리 혹은 회수하는 공정이다. 따라서 struvite 결정화 공정에서 가장 중요한 인자는 Mg²⁺:NH₄-N:PO₄-P의 비이다. Table 1에서 보다시피 본 실험에 사용할 새우세척수의 경우 암모늄 질소의 농도가 인산염 인에 비하여 매우 높은 폐수로 주입할 마그네슘의 양을 결정하기가 매우 힘들다. 따라서 본 연구에서는 최적 마그네슘 주입비를 결정하기 위하여 인산염 인을 기준으로 몰비로 마그네슘을 동일 몰비에서 점차 증가시켜 2배까지 증가시켜 가며 오염물질 제거 효율 변화를 살펴보았다. 이를 위하여 총질소(T-N), 암모늄염(NH₄-N), 총인(T-P), 인산염 인(PO₄-P), 총부유고형물(TSS), TCOD, 용해성COD(SCOD)에 대하여 마그네슘 염 주입 몰비 변화에 따른 효율변화를 조사하였다. 먼저 총질소의 경우 Fig. 1과 같이 마그네슘염 주입량 변화와 무관하게 유사한 처리효율을 나타내었다.

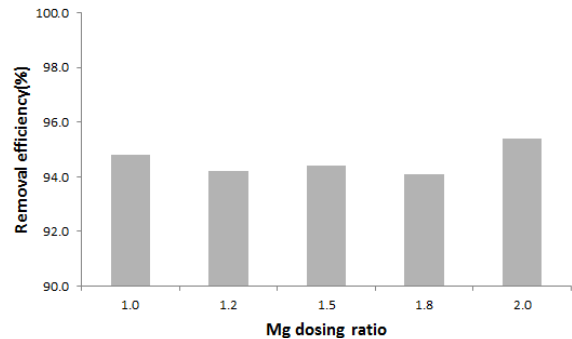


Fig. 1. Variation of T-N removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

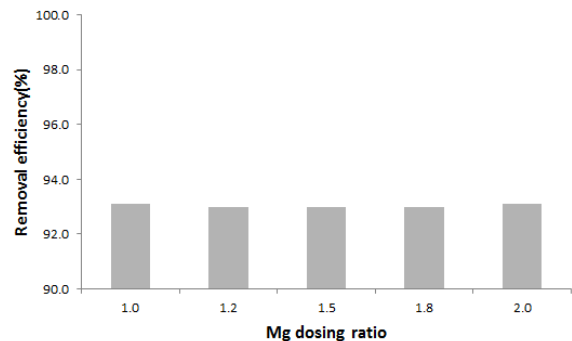


Fig. 2. Variation of NH₄-N removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

이러한 경향은 암모늄염과 유사하였으며, Fig. 2와 같이 마그네슘염 주입량 변화와 관계없이 제거효율은 거의 유사하게 나타났다. 한편, 총인과 인산염 인의 경우에도 마그네슘 주입비 변화와 관계없이 유사한 효율을 나타내었다.

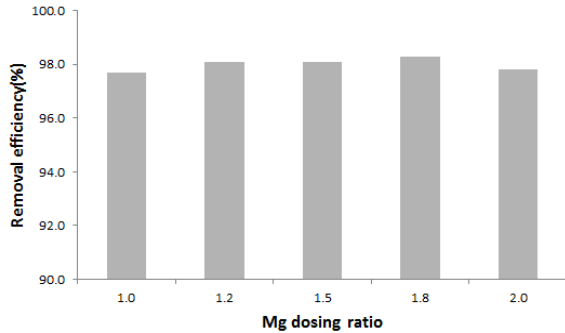


Fig. 3. Variation of T-P removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

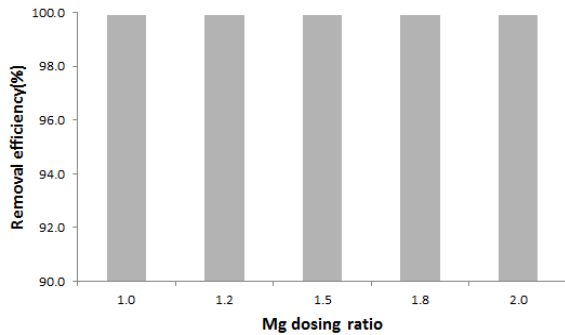


Fig. 4. Variation of PO4-P removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

고형물 제거효율은 조금 다른 경향을 나타내었고, 부유고형물의 경우에는 Fig. 5와 같이 1.8 정도의 比 이상이 유리한 것으로 나타났다. 한편, 유기물의 경우는 조금 더 다른 경향이 나타났고, SCOD를 기준할 때 1.5 정도의 比가 가장 효율적인 것으로 나타났다.

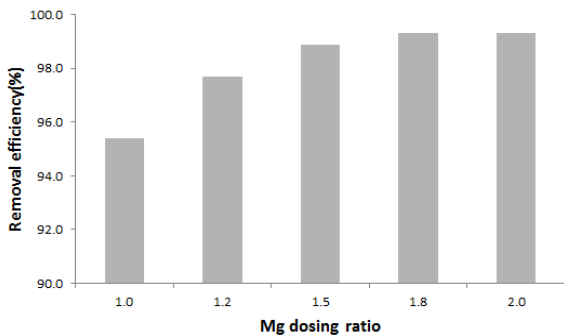


Fig. 5. Variation of TSS removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

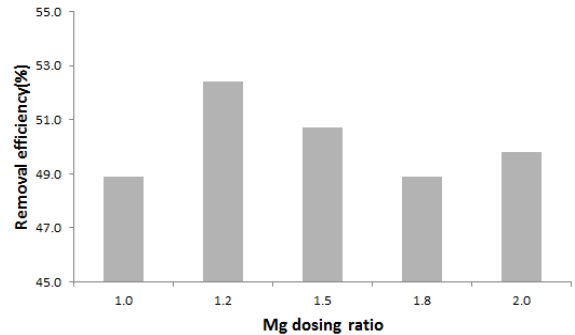


Fig. 6. Variation of TCOD removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

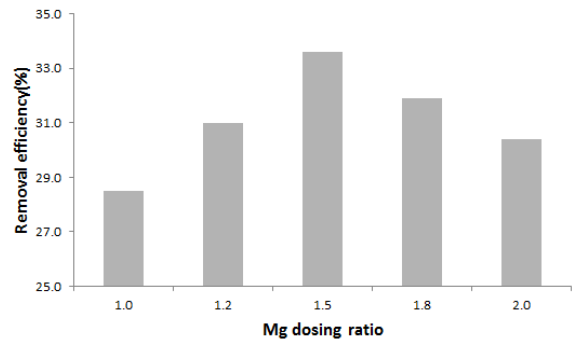


Fig. 7. Variation of SCOD removal efficiencies depending on Magnesium dosing ratio.

PAC를 이용한 화학적 응집공정과의 비교

struvite를 이용한 결정화 공정을 타 공정과 비교하기 위하여 일반적으로 많이 적용되는 PAC를 이용한 화학적 응집공정과 처리효율을 비교하였다. Table 2에 나타나 있다시피 응집제 주입량을 3 ppm에서 20 ppm까지 변화시켜 가며 주입량에 따른 총질소(T-N), 암모늄염(NH₄-N), 총인(T-P), 인산염 인(PO₄-P), 총부유고형물(TSS), TCOD, 용해성COD(SCOD) 처리효율을 비교하였다. 주입농도 약 10 ppm 정도에서 가장 좋은 효율을 보였으며, 그 이상의 주입농도에서는 오히려 효율이 저하되는 현상을 초래하였다.

결론

최근 들어 연안의 오염현상이 가속화되고 있고 이로 인한 적조 등 해양오염은 어족자원 감소의 주원인이 되고 있다. 이러한 해양오염의 원인물질중 가장 문제가 되는 물질은 질소와 인과 같은 영양염류이다. 통상 이러

한 영양염류는 생물학적 처리를 통해 발생원에서 제거 되는데, 소규모 수산물 가공공장 중 해수를 세척수로 사용하는 경우 염분 농도 등으로 생물학적 처리 등이 어렵다. 이에 대한 대안으로 본 연구에서는 해수를 세척수로 사용하는 새우가공공장 폐수에 대하여 struvite 결정화를 통한 질소, 인 회수방안을 적용하였다.

Mg²⁺:NH₄-N:PO₄-P의 몰 비를 1:1:1에서 2:1:1까지 변화시켜 가며 실험해 본 결과, 경제성 등을 고려할 때 1:1:1이 최적인 것으로 나타났다. Struvite 결정화 공정을 PAC를 이용한 화학응집 침전공정과 비교할 때 훨씬 더 효율적인 것으로 나타났다. Mg²⁺:NH₄-N:PO₄-P 비 1:1:1에서 새우세척수 처리결과, NH₄-N제거율 93.1%, PO₄-P 제거율 99.9%로 나타났다. 그러나 TCOD 제거효율은 48.9%, SCOD 제거효율은 28.5%로 나타나 struvite 결정화 공정은 질소와 인 제거에는 효율적이거나 유기물 제거는 미흡한 것으로 나타났다.

이러한 결과에 기초할 때 struvite 결정화 공정은 새우 세척폐수의 전처리 공정으로 적합하며, 다른 화학적 응집침전공정에 비하여 효율적이거나 낮은 유기물 제거효율 때문에 유출수에 대해서는 추가적인 생물학적 처리공정이 필요하다고 판단된다.

References

- APHA, AWWA, WPCF. 1998. Standard methods for the examination of water & wastewater. 20th Ed., American Public Health Association, Washington, DC. 4:90-5:19.
- Baek BC and Shin HS. 1994. Treatment of fish processing wastewater using SBR. J of KSWW 8(1), 18-26.
- Baek YK and Park BY. 2007. A study on the efficiency of wastewater treatment by the intermittently aerated activated sludge process. J Korean Society of Hygienic Sciences 13(2), 87-93.
- Balslev OP, Lynggaard JA and Nickelsen C. 1990. Pilot scale experiments on anaerobic treatment of wastewater from a fish processing industry. Wat Sci Tech 22, 463-474.
- Escudero A, Blanco F, Lacalle A and Pinto M. 2015. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. J of Environmental Chemical Engineering 3(1), 413-419.
- Huang H, Zhang P, Zhang Z, Liu J, Xiao J and Gao F. 2016. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. J of Cleaner Production 127(20), 302-310.
- Kim YS, Park CH and Park TJ. 1985. Biological treatment of fish processing wastewater. J of Korean Soc Env Eng 7(2), 59-66.
- Lahav O, Telzhensky M, Zewuhn A, Gendel Y, Gerth J, Calmano W and Virnhack L. 2013. Struvite recovery from municipal wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source, Separation and Purification Technology, 108, 103-110.
- Liu B, Giannia A, Zhang T, Chang VWC and Wang JY. 2013. Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium source. Chemosphere. 93, 2738-2747.
- Min KK, Weon SY, Park SK and Lee SI. 2000. The effect of temperature with substrate and sludge adaption on biological phosphorus release. J of KAEE 22(7), 1205-1212.
- Ministry of Environment 2015. Official Test Criteria for Water pollution Examination, Notification No. 2015-76 of the Ministry of Environment.
- Nair C. 1990. Pollution control through water conservation and wastewater reuse in the fish processing plant. Wat Sci Tech 22, 113-121.
- Zou H and Wang Y. 2016. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization. Bioresource Technology 211, 87-92.
- Park WC, Lee MA and Sung IW. 2014. Phosphorus removal from advanced wastewater treatment process using PAC. J Korean Society of Environ Eng 6(2), 96-102.
- Ryu HD, Kim TS, Park HS and Lee SI. 2007. Struvite crystallization of wastewater using bittern. J of Korean Society on Water Environment 23(1), 138-143.

2016. 06. 12 Received

2016. 08. 12 Revised

2016. 08. 23 Accepted