

굴 폐각의 전처리 조건에 따른 인산염 제거효율에 관한 연구

우희은* · 김경민** · 이인철** · 김경희***

*, ** 부경대학교 해양공학과

A Study on Phosphate Removal Efficiency by Pre-Treatment Conditioning of Oyster Shells

Hee-Eun Woo* · Kyeongmin Kim** · In-Cheol Lee** · Kyunghoi Kim***

*, ** Department of Ocean Engineering Pukyong National University, Busan 48513, Korea

요 약 : 굴 폐각과 같은 반응성 재료는 사용 목적에 적합한 전처리 조건을 선택할 필요가 있다. 본 연구에서는 인 농도 제어를 목적으로 효율적인 굴 폐각 사용을 위한 전처리 조건을 제안하는데 목적을 둔다. 굴 폐각의 전처리(소성 온도, 소성 시간, 입자 크기)에 따른 인산염 제거 효율을 조사하였다. 또한 XAFS 분석 및 등온 흡착 실험을 통해 굴 폐각의 인산염 제거특성에 대해 조사하였다. 실험 결과 소성 온도는 600°C, 소성 시간은 6 h, 입자 크기는 0.355~0.075 mm에서 우수한 제거 효율을 확인하였다. 등온 흡착 실험 결과 Langmuir 모델이 굴 폐각의 흡착에 적합한 것으로 나타났다. XAFS 분석 결과 600°C에서 소성시킨 굴 폐각에는 인산칼슘이 생성된 것이 확인되었다. 즉 굴 폐각의 칼슘 이온 용출에 의한 인산칼슘 형성이 인산염의 농도 감소에 기여하고 있음을 확인하였다.

핵심용어 : 굴 폐각, 인산염, 칼슘, 전처리, 소성

Abstract : In this study, we investigated phosphate removal efficiency according to pretreatment (pyrolysis temperature, pyrolysis time, particle size) of oyster shells as a basic study for their recycling. And XAFS analysis and isothermal adsorption experiments were performed to investigate the phosphate removal characteristics of oyster shells. As a result, the removal efficiency was good at 600°C pyrolysis temperature with 6 hour pyrolysis time and 0.355 ~ 0.075 mm particle size. Isothermal adsorption experiments showed that the Langmuir model is suitable for adsorption of oyster shells. XAFS analysis showed that calcium phosphate formed on the oyster shell pyrolyzed at 600°C. In other words, it was confirmed that the formation of calcium phosphate by the calcium ion elution of the oyster shell contributes to the decrease of phosphate concentration.

Key Words : Oyster shells, Phosphate, Calcium, Pretreatment, Pyrolysis

1. 서 론

우리나라는 매년 적조가 꾸준히 발생하고 있으며, 적조로 인한 양식장 및 연안 생태계의 피해는 2013년부터 4년 동안 471억원에 달하고 있다(Ministry of Oceans and Fisheries, 2017). 해수 중의 고농도의 영양염은 플랑크톤을 빠른 속도로 증식 시키는데, 특히 인(P)은 우리나라 대부분의 해역에서 제한인자로 작용하고 있기 때문에 인 농도의 제어를 통해 적조를 예방할 수 있는 것으로 알려져 있다(Kang et al., 2013).

우리나라 연안에서는 대규모의 굴 양식 사업이 이루어지고 있고, 굴 양식 사업의 확대에 따라 굴 폐각 발생량은 함께 증가하여 2016년 기준 연간 약 30만톤이 발생하고 있는 것으로 집계되고 있다(Korea Maritime Institute, 2017). 하지만 굴 폐각은 폐기물관리법에 의해 산업폐기물로 지정되어 있어서 단 10%만이 폐화석 비료나 공업원료로 재활용되고 있으며, 나머지는 대부분 매립(39%)되거나 해안에 불법으로 야적(51%)되고 있는 실정이다(Lee, 2004). 그러나 굴 폐각의 매립을 위한 매립지 확보에는 어려움이 있으며, 매립 혹은 야적 시 발생하는 누출수는 악취문제 및 연안 수질오염을 야기하므로 굴 폐각의 친환경적인 재활용 방안 마련에 대한 필요성이 제기되고 있다.

굴 폐각은 탄산칼슘(CaCO₃)이 주성분인 칼슘계 폐기물이

* First Author : reim4231@gmail.com, 051-629-6590

† Corresponding Author : hoikim@pknu.ac.kr, 051-629-6590

며, 칼슘은 인과 반응하여 인산칼슘을 형성할 수 있다(Yu et al., 2010; Lee et al., 2009a). 굴 패각과 같은 반응성 재료는 전처리 방식에 따라 재료의 경제성과 효율이 결정되므로, 사용 목적에 적합한 전처리 조건을 선택할 필요가 있다. 본 연구에서는 인산염 제거를 목적으로 효율적인 굴 패각 사용을 위한 전처리 조건을 제안하는데 목적을 둔다.

2. 재료 및 방법

2.1 굴 패각

본 실험에는 우리나라 최대 굴 생산지인 경남 거제시에서 생산된 굴을 사용하였다. 굴 패각의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 굴 패각은 약 96%가 칼슘으로 구성되어 있으며, 주로 탄산칼슘 형태로 존재한다(Fig. 1). 실험에 사용된 모든 굴 패각은 증류수로 세척하여 잔존 유기물과 염분을 제거하고 전기로에서 100°C로 6시간 동안 건조시켰다.

Table 1. Component of oyster shells.

Component	Percentage (%)	Component	Percentage (%)
Ca	96.25	Sr	0.21
Na	1.08	Fe	0.13
Mg	0.61	Al	0.12
Cl	0.58	P	0.12
S	0.47	K	0.06
Si	0.37		

2.2 인산염 제거 실험

2.2.1 소성 온도에 따른 인산염 제거 실험

소성 온도에 따른 굴 패각의 인산염 제거 효율 확인을 위해 예비실험을 통해 인산염 제거 효율이 가장 좋았던 6h, 0.075~0.355 mm로 전처리한 굴 패각 2g을 사용하였다. 소성 온도는 100°C, 300°C, 400°C, 500°C 및 600°C로 분류하여 실험하였다. 소성에 의한 굴 패각의 화학적 조성을 파악하기 위하여 X-ray diffraction(XRD) 분석을 함께 수행하였다.

KH₂PO₄ 시약을 이용하여 20 mg/L의 인산염 수용액을 제조하였으며 100 mL의 듀란병(PYREX)에 80 mL의 수용액을 채워 넣었다. 이후 소성 처리된 굴 패각 2g을 각각의 인산염 수용액에 투입하여 인산염 농도 및 pH 변화를 측정하였다. pH는 LAQUA F-73으로 측정하였으며, 인산염 농도 측정은 분광광도계(DR/890)를 사용하여 측정하였다. 실험은 Shaking Water Bath(Maxturdy-30)에서 20°C, 100 rpm의 조건 하에서 수행되었다. pH 및 인산염 농도 측정은 평형상태에 이를 때까지 진행되었으며, 모든 측정은 3회 반복 수행되었다.

2.2.2 소성 시간에 따른 인산염 제거 실험

소성 시간에 따른 인산염 제거 효율을 확인하기 위해 굴 패각의 소성 온도는 600°C로 고정 시킨 후 소성 시간을 0h, 1h, 3h, 6h, 12h으로 분류하여 인산염 제거 실험을 수행하였다. 굴 패각의 입자 크기는 0.075~0.355 mm로 고정하였다. 시약 제조 및 측정방법은 2.2.1과 동일하게 수행하였다.

2.2.3 입자 크기에 따른 인산염 제거 실험

굴 패각의 입자 크기에 따른 인산염 제거 효율을 평가하기 위해 600°C로 6시간 동안 소성시킨 굴 패각을 입자 크기에 따라 분류하였다. 굴 패각의 입자 크기는 7~12 mm, 0.6~1 mm, 0.075~0.355 mm 로 분류하여 실험을 수행하였다. 시약 제조 및 실험방법은 2.2.1과 동일하게 수행하였다.

2.3 등온 흡착 실험

등온 흡착은 흡착하는 물질에 대한 흡착법의 적용 여부를 판단하기 위해 동일한 온도에서 흡착량과 평형농도와의 관계를 나타내는 실험으로 일반적으로 최대 흡착 용량을 예측하고 흡착제의 표면 성질 및 친화력을 예측하는데 사용된다(Kang, 2013). 본 연구에서는 등온 흡착 모델 중 가장 대표적인 모델인 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 이용하였다.

Langmuir 모델은 단일층 흡착이론을 가정한 식으로, 흡착될 수 있는 사이트가 한정적이며 각 사이트에 한 분자만 흡착하는 균질흡착을 가정하고 있다(식(1))(Hermassi et al., 2017).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_f q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1)$$

여기서, C_e는 평형상태일 때의 인산염 농도(mg/L)

q_e는 단위 흡착제 당 흡착된 인산염 농도(mg/g)

K_f은 Langmuir 흡착 평형 상수(L/mg)

q_{max}는 최대 흡착 용량(mg-P/g)

Freundlich 모델은 실험적 결과를 근거로 한 경험식으로, 비이상적인 흡착을 가정하고 있다. Freundlich 모델의 등온흡착식은 다음과 같다(식(2)~(3))(Foo and Hameed, 2010).

$$\frac{C_e}{q_e} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

여기서, K_f는 Freundlich 흡착 평형 상수((mg/g)/(mg/L)^{1/n})

n은 등온 곡률 상수

인산염 수용액의 농도는 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L로 제조하였으며 실험에 사용한 굴 패각은 입경 0.075~0.355 mm, 소성 온도 600°C, 소성 시간 6h으로 전처리를 하였다.

2.4 X-ray Adsorption Fine Structure (XAFS) 분석

XAFS 분석은 물체에 X-선을 방사하면 X-선 중 일부는 물체에 흡수 또는 산란되며, 나머지는 물체를 통과하는 원리를 이용한 화학조성 분석방법이다. 시료의 결정성 정도나 모양 또는 크기의 영향을 받지 않으며, 여러 원소가 섞인 혼합물의 각 원소주위의 구조와 원소의 화학적인 특성을 결정할 수 있다(Han, 2013).

본 연구에서는 600°C로 소성시킨 굴 패각을 인산염 수용액과 반응시켜, 반응 전·후의 화학조성 변화를 XAFS 분석을 통해 비교하였다. 분석은 일본 히로시마대학 방사광 연구센터(HiSOR)의 BL-11에서 수행되었다. 분석은 Hayakawa et al. (2008)에 기술된 조건과 동일 조건에서 실시하였다. 분석된 데이터는 REX2000 소프트웨어를 이용하여 정규화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소성 온도에 따른 인산염 제거 효율 실험

편의를 위해 입경이 0.075~0.355 mm, 소성 시간이 6h인 조건에서 100°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C로 소성시킨 굴 패각을 각각 POS100, POS200, POS300, POS400, POS600으로 명명하였다.

소성 온도에 따른 굴 패각의 화학적 조성 차이를 확인하기 위해 부경대학교 공동실험실습관의 X'Pert-MPD System을 이용하여 XRD 분석을 시행하였다. XRD 분석 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 분석 결과 모든 케이스에서 CaCO₃ 복합물이 주성분인 것으로 나타났으며, 소성 온도에 따라 intensity의 차이가 소폭 존재하였으나 화학적 조성의 큰 변화는 나타나지 않았다.

굴 패각의 소성 온도에 따른 인산염 제거실험의 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 인산염 수용액의 초기 pH는 6.5로 측정되었고. POS100, POS300, POS400, POS500에서 pH가 각각 8.2, 8.6, 8.4, 8.6까지 증가하였으며 10분 이내에 평형상태에 도달하였다. 반면 POS600의 경우 pH가 11.9까지 상승하였으며 평형상태에 도달하기 위해서는 30분 정도가 소요되는 것으로 나타났다. POS600의 높은 pH 증가는 소성에 의해 산화칼슘이 생성되면서, 산화칼슘의 가수분해에 의한 OH⁻의 증가에 기인한 것으로 판단된다(Lee, 2000). 인산염 제거량은 pH의 결과와 유사하게 소성 온도가 높을수록 제거량이 함께 증가하는 것으로 나타났다. POS100-POS600의 인산염 제거량은

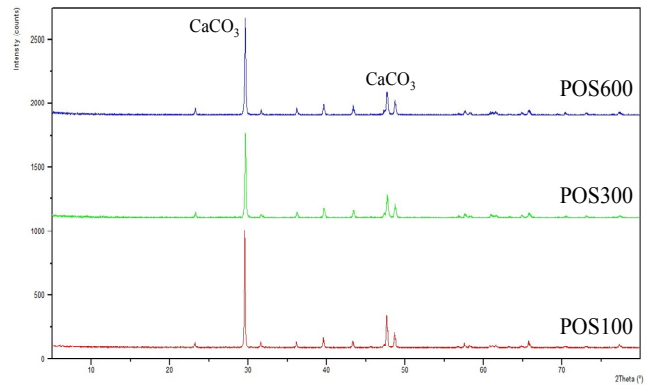


Fig. 1. Results of X-Ray diffraction analysis for pyrolyzed oyster shells.

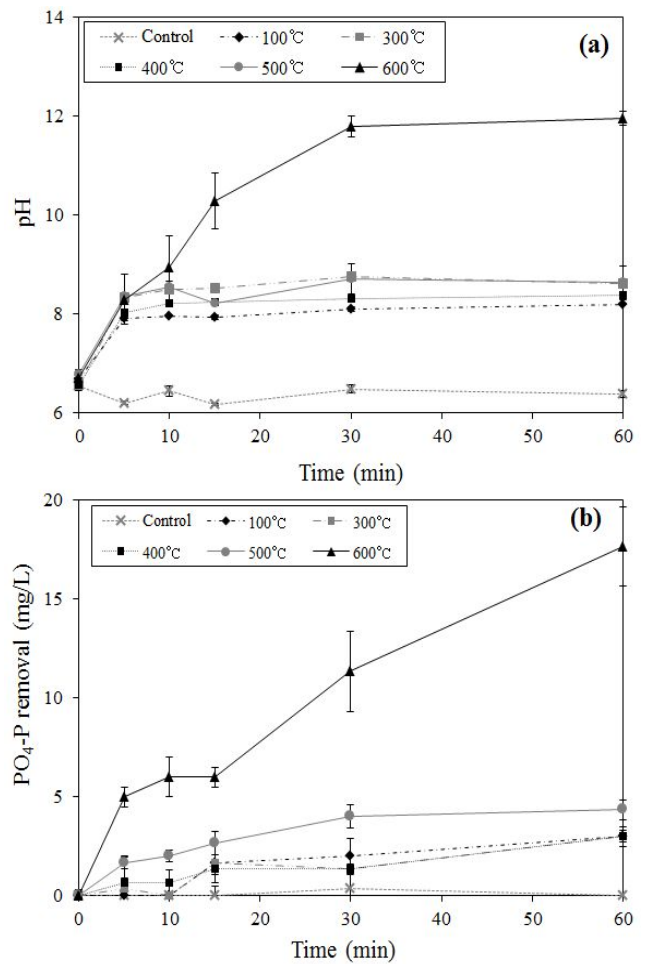


Fig. 2. Changes of (a) pH and (b) amount of phosphate removal by different pyrolysis at several temperature oyster shells.

각각 3 mg/L, 3 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 17 mg/L로, POS600에 의한 인산염 제거량은 다른 케이스와 비교하여 유의하게 높은 것으로 나타났다(P<0.05).

일반적으로 폐각의 소성 처리는 인산염 제거를 위한 매우 효과적인 전처리 방법 중 하나로 알려져 왔으며(Oladoja et al., 2015), 그 이유는 폐각의 탄산칼슘을 산화칼슘 형태로 변형시켜 인산염과의 반응성을 높이는데 기인한다. 그러나 본 실험에서는 600°C에서 소성시켰을 때 화학적 조성의 변화가 거의 나타나지 않았지만(Fig. 1), POS600의 인산염 제거량 및 pH 증가량은 타 실험케이스에 비해 월등히 높았다. 폐각은 종류와 생산지에 따라 특성이 조금씩 차이가 있으나 일반적으로 500~900°C 사이에서 탄산칼슘이 산화칼슘으로 전환된다(Balmain et al., 1999; Park, 2015; Lee, 2000; Lee et al., 2009b). 즉 600°C 소성에 의해 미량의 탄산칼슘이 산화칼슘으로 전환되고, 산화칼슘의 가수분해에 의한 칼슘이온의 용출이 인산염 제거에 기여한 것으로 판단된다. 또한 Ngatia et al.(2017)에 따르면 biochar를 200~750°C의 온도로 전처리하였을 때 biochar 내의 탄소비율이 온도가 높을수록 인 제거량이 증가하였으며, 탄소의 비율과 인 흡착량은 높은 상관성을 나타내었다. 즉, 폐각 내에 존재하는 탄소가 열처리에 의해 일부 인산염 흡착에 기여하였을 것으로 추측된다.

3.2 소성 시간에 따른 인산염 제거 효율 실험

굴 폐각의 소성 시간에 따른 pH 및 인산염 농도 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 실험에 사용된 굴 폐각은 앞선 소성 온도에 따른 실험 결과에 의해 가장 우수한 효율인 600°C로 소성시킨 굴 폐각을 사용하였다. 실험 결과 pH는 소성 온도 조건과 마찬가지로 인산염 제거량과 양의 상관관계가 있다는 것을 확인하였다. 소성 시간에 따른 인산염 제거량은 짧은 시간 순으로 1.0 mg/L, 1.8 mg/L, 8.0 mg/L, 17.3 mg/L, 19.8 mg/L로 나타나, 소성 시간이 길어질수록 인산염 제거량이 증가하는 것을 확인하였다. 소성 시간이 3 h의 경우 1 h에 비해 4 배 이상 증가하였으며, 6 h은 3 h에 비해 약 2배 증가하였다. 소성 시간 1 h, 3 h에 비해 6 h의 인산염 제거량은 유의하게 높게 나타났으나($P < 0.05$), 소성시간 6 h과 12 h 사이의 인산염 제거량 차이는 약 3 mg/L로 유의한 차이는 나타나지 않았다 ($P > 0.05$). 따라서 경제적인 측면을 고려하였을 때 전처리를 위한 소성 시간은 6 h으로 사용하는 것이 더 적합한 것으로 판단된다.

3.3 입자 크기에 따른 인산염 제거 효율 실험

Fig. 4는 굴 폐각의 입자 크기에 따른 pH 및 인산염 농도 변화를 나타내었다. 실험 결과 입자 크기에 따른 최대 인산염 제거량은 각각 17 mg/L, 13 mg/L, 4 mg/L로 나타났으며 입자 크기가 가장 작은 0.075~0.355 mm에서 가장 높은 제거량을 확인하였다($P < 0.05$). 이는 입자 크기가 작아질수록 인산염 흡착을 위한 굴 폐각의 표면적이 넓어졌기 때문인 것으로 판단된다.

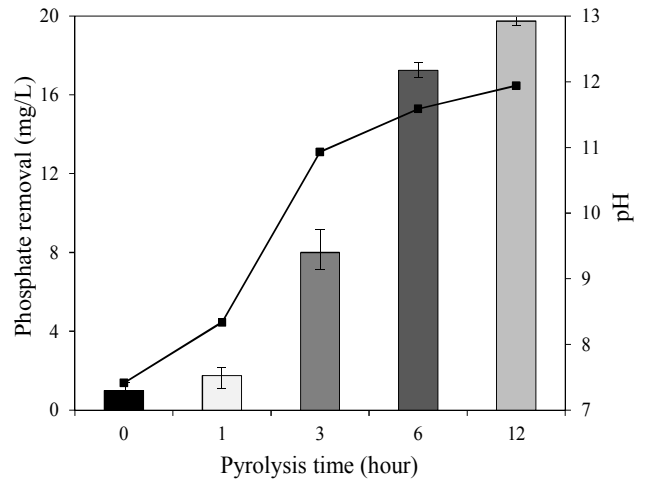


Fig 3. Changes of pH and amount of phosphate removal of oyster shells by different pyrolysis time.

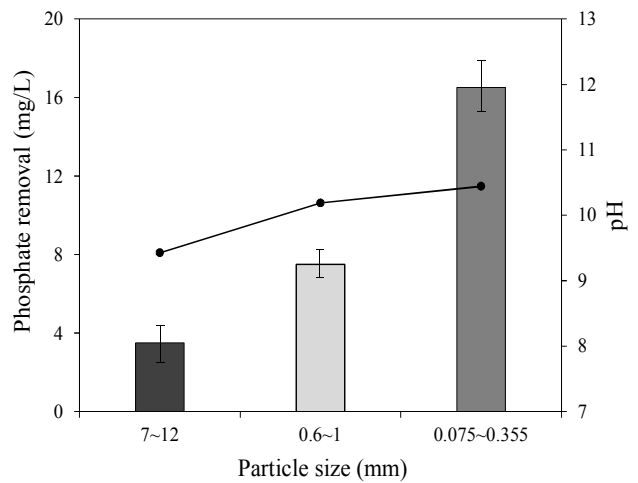


Fig 4. Changes of pH and phosphate removal of oyster shells by different particle size.

3.4 등온 흡착 연구

인산염 농도에 따른 굴 폐각의 인산염 제거 실험 결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용하였다. 등온 흡착 모델의 분석 결과 및 상관계수는 Fig. 5 및 Table 2에 나타내었다. 600°C로 소성시킨 굴 폐각은 두 흡착 모델에서 상관계수 (R^2)가 각각 0.9758, 0.9554로 나타나 두 모델 모두와 잘 일치하였으며, 상대적으로 Langmuir 모델이 더 적합한 것으로 나타났다. Langmuir 모델의 K_L 과 Freundlich 모델의 K_F 는 친화도를 나타내는 것으로, 값이 높을수록 흡착제와 흡착질간의 친화력이 높다고 평가된다(Belgin, 2002). Freundlich 모델의 n 은 1~10 사이로 나타날 경우 흡착제의 흡착이 우수하다고 평가할 수 있으며(Treybal, 1980), 본 연구 결과 n 은 1.67로

Table 2. The regression coefficients of equations.

Condition	Langmuir Model			Freundlich Model			Reference
	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2	n	K_f	R^2	
oyster shells, 600°C, 6 h	1.6207	0.0582	0.9758	1.6745	0.0988	0.9554	This study
oyster shells, 900°C, 3 h	0.1302 ±0.0044	0.8883 ±0.083	0.997	0.0528 ±0.0060	0.436 ±0.076	0.945	Martins et al, 2016
oyster shells, 800°C, 1 h	0.722	7.791	0.993	2.177	0.714	0.989	Chen, 2013

굴 패각의 흡착능이 양호한 수준인 것으로 판단된다. Martins et al.(2016)은 900°C에서 3 h 소성시킨 굴 패각을 이용하여 등온흡착 실험을 수행하였다. 그 결과 q_{max} , K_L 값이 각각 0.1258~0.1346, 0.8000~0.9660의 범위로 나타났으며 n , K_f 값이 각각 0.0468~0.0588, 0.3600~0.5120의 범위로 나타났다고 보고하였다. Chen et al.(2013)은 800°C에서 1h의 조건에서 소성시킨 굴 패각으로 실험한 결과 q_{max} , K_L , n , K_f 값이 각각 0.722, 7.791, 2.177, 0.714로 나타났다고 보고하였다. 본 연구에서 수

행된 600°C, 6 h로 전처리한 굴 패각은 상대적으로 흡착친화력은 낮으나 Langmuir 모델의 최대흡착량은 높은 것으로 확인되었다.

3.5 XAFS 분석 결과

굴 패각과 인산염의 반응에 의한 생성물질을 확인하기 위해 XAFS 분석을 수행하였다. 시료는 인산염 용액과의 반응

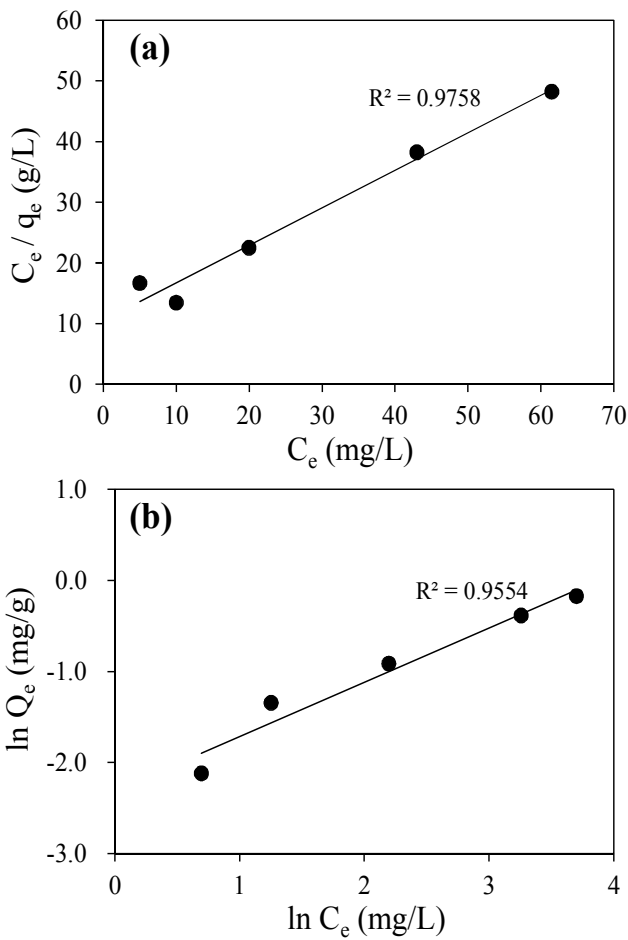


Fig. 5. Adsorption isotherms of (a) Langmuir model and (b) Freundlich model.

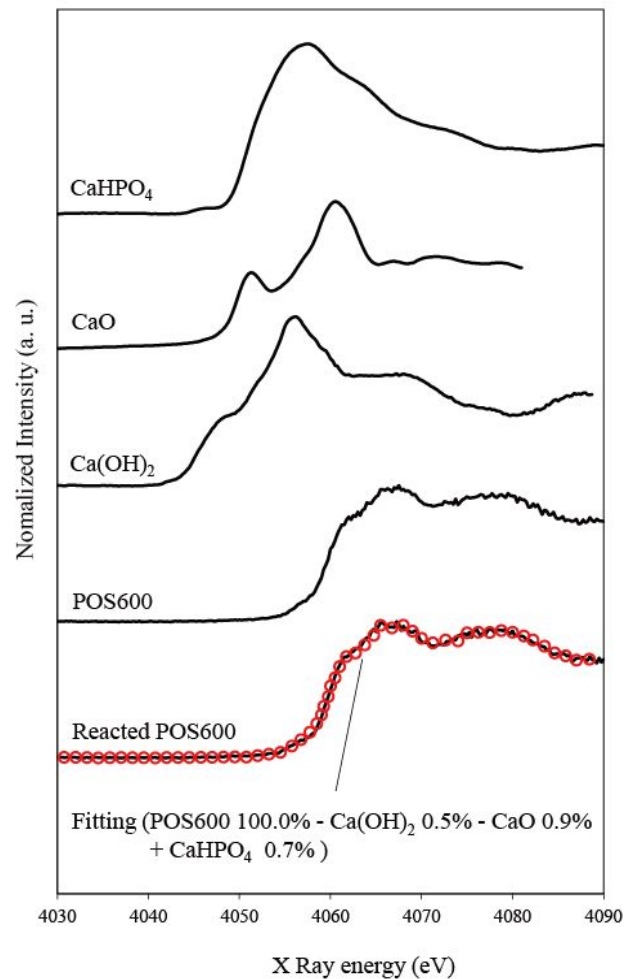


Fig. 6. K edge XAFS spectra of oyster shells with calcium standard.

전/후의 POS600을 사용하였다. 굴 패각 및 표준 시료의 XAFS 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 인산염 수용액과 반응 후 4057 eV에 작은 피크가 나타났으며 표준 시료로부터 CaHPO₄의 피크임을 확인하였다. 이는 굴 패각에 의한 인산염의 농도 감소가 인산칼슘 형성에 기인한 것임을 시사한다. 또한 반응 후의 POS600의 칼슘 화합물의 구성은 반응전의 POS600에서 Ca(OH)₂와 CaO가 각각 0.5%, 0.9% 감소하고, CaHPO₄가 0.7% 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과 또한 POS600으로부터 산화칼슘의 가수분해에 의한 칼슘이온의 용출이 인산염 제거에 기여하고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

굴 패각을 연안저서환경 개선을 위한 재료로 재활용하기 위한 기초 조사로 굴 패각의 전처리 조건에 대한 효율을 평가하였다. 굴 패각의 전처리는 입자 크기, 소성 시간, 소성 온도를 고려하여 인산염 제거 효율을 비교하였다. 실험 결과 입자 크기는 0.035-0.375 mm, 소성 시간은 6h, 소성 온도는 600°C에서 가장 우수한 효율을 확인하였다. 굴 패각의 인산염 흡착은 Langmuir 모델을 통해 해석하기 적합하였으며, 굴 패각의 인산염 제거 기구는 인산칼슘 생성에 의한 것임을 XAFS 분석을 통해 확인하였다. 따라서 본 연구결과로부터 제안된 전처리 방법을 통해 굴 패각을 효율적인 인산염 제거제로 활용 가능한 것으로 결론지을 수 있다.

후 기

위 논문은 2018년도 정부(해양수산부) 재원으로 영남씨그랜트센터의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- [1] Balmain, J., B. Hannyoy and E. Lopez(1999), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and X-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother of pearl (Nacre) from the shell of the mollusc pinctada maxima, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 45, pp. 749-754.
- [2] Belgin, B.(2002), Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium(VI) and cadmium (II), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 95, pp. 275-290.
- [3] Chen, J., Y. Cai, M. Clack and Y. Yu(2013), Equilibrium and kinetic Studies of phosphate removal from solution onto a hydrothermally modified oyster shell material, *Material Science Forum*, Vol. 787, pp. 128-134.
- [4] Foo, K. Y. and B. H. Hameed(2010), Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, pp. 2-10.
- [5] Han, S. W.(2013), XAFS and local structural and chemical properties, *New Physics : Sae Mulli*, Vol. 63, No. 10, pp. 1006-1076.
- [6] Hayakawa, S., Y. Hanjima, S. Qiao, H. Namatame and T. Hirokawa(2008), Characterization of Calcium Carbonate Polymorphs with Ca K Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *Analytical Science*, Vol. 24, pp. 835-837.
- [7] Hermassi, M., C. Valderrama, N. Moreno, O. Font and X. Querol(2017), Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, pp. 160-169.
- [8] Kang, K. Y. K. Kim and S. J. Park(2013), Phosphate Removal of Aqueous Solutions using Industrial Wastes, *Journal of the Korea Society of Agricultural Engineers*, Vol. 55, No. 1, pp. 49-57.
- [9] Kang, S. C.(2013), Removal of phosphate by adsorption using Ca-impregnated activated alumina, Ph. D. Dissertation, University of Ulsan, pp. 16-18.
- [10] Korea Maritime Institute Fisheries Outlook Center(2017), <http://www.foc.re.kr/web/obstats/stats.do?rbsIdx=87>.
- [11] Lee, C. W., H. B. Kwon, H. P. Jeon and B. Koopman(2009a), A new recycling material for removing phosphorus from water, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 17, pp. 683-687.
- [12] Lee, H. S.(2004), A study on characteristics of Corbicula japonica and Ostrea virginica, *Journal of environmental health sciences*, Vol. 30, No. 5, pp. 427-431.
- [13] Lee, H. S., D. W. Park and D. S. Woo(2009b), A Study on physicochemical and calcination processed characteristic of oyster shell, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 10, No. 12, pp. 3971-3976.
- [14] Lee, S. E.(2000), A study on calcination and calcium extraction characteristics of powdered oyster shell, Master Dissertation, Gyeongsang National University, pp. 42-43.
- [15] Martins, M. C., E. B. H. Santos and C. R. Marques(2016), First study on oyster-shell-based phosphorous removal in saltwater— A proxy to effluent bioremediation of marine

- aquaculture, *Science of the Total Environment*, Vol. 574, pp. 605-615.
- [16] Ministry of Oceans and Fisheries(2017), Republic of Korea, <http://www.coast.kr/coastNews/board/noticeBoardView.do?seq=4668>.
- [17] Ngatia, L. W., Y. P. Hsieh, D. Nemours, R. Fu and R. W. Taylor(2017), Potential phosphorus eutrophication mitigation strategy: Biochar carbon composition, thermal stability and pH influence phosphorus sorption, *Journal of Chemosphere*, Vol. 180, pp. 201-211.
- [18] Oladoja, N. A., R. O. A. Adelagun, A. L. Ahmad and I. A. Ololade(2015), Phosphorus recovery from aquaculture wastewater using thermally treated gastropod shell, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 98, pp. 296-308.
- [19] Park, S. C.(2015), A Study on the Manufacture of Precipitated Calcium Carbonate and Estimation of Greenhouse Gas Emissions Using Oyster Shell Recycling, Ph. D. Dissertation, Hoseo University, pp. 82-85.
- [20] Treybal, R. E.(1980), *Mass-Transfer Operations*. 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, pp. 589-590.
- [21] Yu, Y., R. Wu and M. Clark(2010), Phosphate removal by hydrothermally modified silica and pulverized oyster shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 350, pp. 538-543.

Received : 2018. 03. 13.

Revised : 2018. 04. 24.

Accepted : 2018. 04. 27.