

소성온도에 따른 굴 폐각의 영양염 제거 성능 평가

정일원* · 우희은** · 이인철*** · 김진수**** · 김경희****†

*, ** 부경대학교 해양공학과 대학원생, *** 부경대학교 해양공학과 교수, **** 국회입법조사처 국토해양팀 입법조사관

Evaluation of Nutrients Removal using Pyrolyzed Oyster Shells

Ilwon Jeong* · Hee-eun Woo** · In-Cheol Lee*** · Jinsoo Kim**** · Kyunghoi Kim****†

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

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

**** Legislative Researcher, National Assembly Research Service, Seoul 07233, Korea

요 약 : 소성 굴 폐각의 $PO_4\text{-P}$ 및 $NH_3\text{-N}$ 의 제거성능을 평가하기 위해 100°C (POS100), 600°C (POS600), 800°C (POS800)로 소성시킨 굴 폐각을 시료충진층에 채워 인공오수를 통과시키는 실내실험을 통해 $PO_4\text{-P}$ 및 $NH_3\text{-N}$ 의 제거 성능을 확인하였다. 시료충진층을 통과한 유출수는 굴 폐각에서 용출된 CaO의 영향으로 pH가 상승한 것으로 조사되었다. $PO_4\text{-P}$ 제거량은 최대 약 23.1 mg/kg(POS100), 16.1 mg/kg(POS600), 15.9 mg/kg(POS800)으로, POS100의 $PO_4\text{-P}$ 제거량이 높게 나타난 것으로 확인되었다. $PO_4\text{-P}$ 제거 요인으로는 굴 폐각의 Ca 및 Dolomite가 $PO_4\text{-P}$ 를 흡착·침전시킨 것으로 판단된다. $NH_3\text{-N}$ 제거량은 최대 약 3.56 mg/kg(POS100), 5.72 mg/kg(POS600), 3.97 mg/kg(POS800)으로 나타났다. $NH_3\text{-N}$ 의 제거율이 낮은 요인으로는 불안정한 질산화 과정, pH의 상승으로 인해 $NH_3\text{-N}$ 가 NH_4^+ 로 변환된 영향 등의 복합적인 원인으로 판단된다. 이상의 결과를 통해 소성 굴 폐각은 화학 반응을 통해 $PO_4\text{-P}$ 및 $NH_3\text{-N}$ 농도를 감소시킨 것으로 판단되며, 본 연구의 결과는 향후 소성 굴 폐각을 활용한 하수처리 기술개발을 위한 기초자료로 활용 될 수 있을 것으로 판단된다.

핵심용어 : 소성 온도, 굴 폐각, 충전재, 인산인, 하수처리

Abstract : To evaluate the removal performance of $PO_4\text{-P}$ and $NH_3\text{-N}$, laboratory experiments were conducted by filling a container with oyster shells, pyrolyzed at 100°C (POS100), 600°C (POS600) and 800°C (POS800), and passing artificial wastewaters through the container. The pH in the effluent was found to increase due to CaO eluted from oyster shell. Removal amounts of $PO_4\text{-P}$ of ~23.1 mg/kg, 16.1 mg/kg, and 15.9 mg/kg were obtained when POS100, POS600, and POS800, respectively, were used; therefore, the highest $PO_4\text{-P}$ removal amount was obtained when POS100 was used. It is considered that Ca and dolomite in the oyster shells adsorbed and precipitated $PO_4\text{-P}$. Removal amounts of $NH_3\text{-N}$ were of ~3.56 mg/kg, 5.72 mg/kg, and 3.97 mg/kg were obtained when POS100, POS600, and POS800, respectively, were used. The low removal rate for $NH_3\text{-N}$ is probably due to unstable nitrification, use of sealed containers, and the effect of $NH_3\text{-N}$ being converted to NH_4^+ upon increasing pH. Based on these results, pyrolyzed oyster shell is expected to promote changes in $PO_4\text{-P}$ and $NH_3\text{-N}$ concentrations through chemical reactions. These results can also be used for basic research in the development of wastewater treatment.

Key Words : Pyrolysis temperature, Oyster shell, Filling material, Phosphate, Wastewater treatment

1. 서론

연안 수질 오염문제를 해결하기 위해 육역기원의 오염부하를 감소하기 위한 정부차원의 노력이 지속되면서(Park et al., 2019) 하수 처리장의 영양염 제거 효율을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다. 표준 활성슬러지 공법은 다른 공법에 비해 약품을 사용하지 않기에 유지관리비가 저렴하며, 이러

한 이점 때문에 변형공정에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 폭기조에 사용되는 충전재의 종류에 따라 처리비용 및 처리효율에 큰 차이를 보인다(MOE, 2013). 종래에 제안된 충전재는 천연재료인 맥반석, 제올라이트, 가공재료인 세라믹, 다공성 폴리우레탄, 산업 부산물인 자철광 분말, 페타이어 등이 있다(Park et al., 1997; Kim, 2001; Park and An, 2001; Jung and Min, 2003; Jung et al., 2007; Jo et al., 2015). 제안된 충전재들은 기존 재료에 비해 상대적으로 저비용 고효율의 효과를 나타내지만, 충전재의 재료 특성에 따라 중금속 오

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

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

소성온도에 따른 굴 폐각의 영양염 제거 성능 평가

염 등과 같은 2차 환경오염의 원인이 될 수 있다(So et al., 2015). 따라서 친환경적이며 저비용인 충전제의 개발이 필요하다.

굴은 2016년 기준으로 전 세계에서 약 438 억 톤이 생산되고 있다(Hellen et al., 2019). 굴은 중량의 약 70%가 폐각으로 구성되며, 굴 폐각의 약 96%가 탄산칼슘의 형태로 존재하고 있어 시멘트의 응집제 및 칼슘 보충제로 이용되기도 한다(Yang et al., 2005; Alvarenga et al., 2012). 하지만 국내 발생 폐각의 약 30%가 재활용되고 있으며, 재활용 되지 못한 굴 폐각은 연안에 매립 및 야적되며 악취 및 해충 발생, 침출수로 인한 수질오염 등과 같은 2차 환경오염을 유발하고 있기에 재활용 방안의 모색이 시급한 실정이다(Hellen et al., 2019).

굴 폐각의 특성을 파악하고 재활용하기 위한 여러 가지 연구가 진행되어 왔다(Woo, 2018; Kim, 2019). 굴 폐각은 여러 층의 얇은 막으로 둘러싸인 다공질체이며, 비표면적이 높아 오염물질의 제거 효율이 높은 것으로 보고되었다(Yoon and Yang, 2004). 특히 소성 굴 폐각은 오염된 퇴적물 내의 황화수소를 제거하고 인산염을 칼슘과의 화학반응을 통해 인산칼슘으로 안정화시키는 것으로 보고되었다(Lee et al., 2009; Chen et al., 2012; Yamamoto et al., 2012). 또한, 소성 온도에 따라 인산염 흡착능이 달라지며, 굴 폐각의 인 흡착능이 제올라이트보다 효과적인 것으로 보고되었다(Wang et al., 2013; Woo et al., 2018). Park and Polprasert(2008)는 굴 폐각을 충전한 필터를 습지에 설치하여 수질변화를 비교하였을 때, BOD₅(92.3%), TN(85.7%), TP(98.3%) 그리고 TSS(94.4%)가 제거되는 것으로 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 굴 폐각의 재활용 방안을 마련하기 위한 기초연구로, 하수처리 시스템을 모사한 실내실험을 통해 굴 폐각의 하수처리시설 충전재로서의 활용가능성을 평가하였다. 특히 저온 소성 및 고온 소성된 굴 폐각의 성능을 비교하기 위해 굴 폐각을 100°C, 600°C, 800°C로 소성하여 실험에 활용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 소성온도에 따른 굴 폐각의 특성

실험에 사용한 굴 폐각은 경상남도 남해안 거제시의 굴 양식장 인근 박신장에서 채취하였다. 채취한 굴 폐각은 코팅사와 굴 폐각 표면의 이물질을 솔을 이용하여 제거하고 수돗물로 세척하였으며, 이후 100°C(POS100), 600°C(POS600), 800°C(POS800)의 서로 다른 온도에서 각 6시간 동안 소성하였다. 소성 굴 폐각은 분쇄하여 5~10 mm의 입경으로 체거름하였다(Fig. 1). 그리고 소성 굴 폐각의 화학적 구성성분을 분석하기 위해, POS100, POS600, POS800을 분마 후, X-Ray Fluorescence Spectrometer(SHIMADZU, XRF-1800, Japan) 장비를 활용하여 화학적 구성을 분석하였다(Table 1).

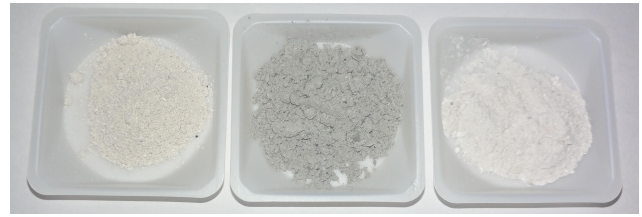


Fig. 1. The pictures show pyrolyzed oyster shells at 100°C (left), 600°C (middle), and 800°C (right) conditions.

Table 1. Component of pyrolyzed oyster shells

	Component (%)			Component (%)		
	POS 100	POS 600	POS 800	POS 100	POS 600	POS 800
Ca	96.25	99.64	99.63	Sr	0.21	-
Na	1.08	-	-	Fe	0.13	-
Mg	0.61	-	-	Al	0.12	-
Cl	0.58	-	-	P	0.12	0.10
S	0.47	0.26	0.28	K	0.056	-
Si	0.37	-	-	-	-	-

POS100은 Ca의 함량이 약 96.25%, POS600 및 POS800은 약 99.64%, 99.63% 비율로 나타났다. POS100의 원소 종류가 11종류(Ca, Na, Mg, Cl, S, Si, Sr, Fe, Al, P, K)로 검출된 반면에 POS600 및 POS800은 세 종류(Ca, S, P)만 검출되었다. 이는 소성 온도가 증가할수록 탄산칼슘(CaCO₃)와 같은 무기화합물성분이 탄산염으로 분해되면서 Ca의 함량 비율이 높아졌으며, 미량인 원소들은 검출한계에 미달한 것으로 보인다(Konen et al., 2002; Lee et al., 2009).

또한, X-Ray Diffractometer(XRD, Philips, X'Pert-MPD System, Netherlands)를 활용하여 소성 굴 폐각의 결정성 분석을 실시하였다.

2.2 상향식 투수방식 유출장치

본 연구에서는 굴 폐각의 재활용 환경성 평가를 위하여 환경부에서 제시하는 「폐기물 공정시험 기준」에서 상향류 투수방식의 유출시험을 수행하였다(MOE, 2016).

Fig. 2와 같이 상향류 투수방식 유출장치를 구성하였으며, 정량식 튜브 펌프(BT600-2J, LONGER PUMP), 그리고 시료 충전층은 1.3 L 용기를 이용하였다. 「9. 환기관」 및 「10. 수집용기 마개」는 제거하였으며, 「12. 수집용기」에 유출수가 유입되면 즉시 채취하여 분석하였다.

상향류 투수방식 유출장치의 「1. 저장용기(20 L)」에는 인공오수를 제작하여 채웠다. 인공오수는 PO₄-P 및 NH₃-N 농도가 각각 25 mg/L가 되도록 3차 증류수에 NH₄Cl(Sigma-Aldrich, Spain)과 KH₂PO₄(Sigma-Aldrich, Japan)를 용해하여 제작하였다.

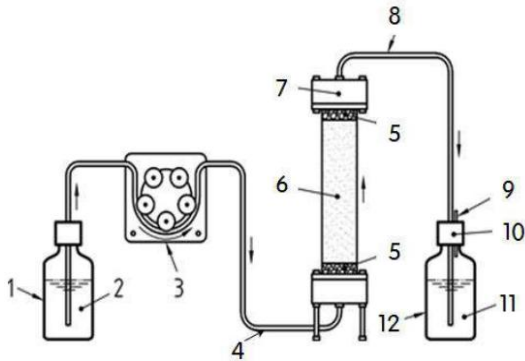


Fig. 2. Up-flow percolation test in official test method on waste material (MOE, 2016). 1: Storing container (20 L), 2: Artificial wastewater, 3: Pump, 4: Tube, 5: Bottom cap, 6: Container (1.3 L, filled with pyrolyzed oyster shell), 7: Upper cap, 8: Tube, 9: Ventilating pipe, 10: Cap, 11: Effluent, 12: Container for effluent.

2.3 실험 방법 및 분석항목

Table 2에는 실험에 사용한 POS100, POS600 그리고 POS800의 양과 인공오수의 유입량을 나타내었다. 소성 굴 패각은 약 866~982 g을 사용하였으며, 유입 인공오수는 650~900 mL를 사용하였다. 인공 오수 유입량은 시료충전층(Container)에 소성 굴 패각을 채우고 남은 공간만큼 유입되도록 설정하였다. 소성 굴 패각 및 유입된 인공오수의 용량 차이는 소성 굴 패각의 평균입경 차이와 굴 패각이 시료충전층에 채워지는 과정에서 발생한 압밀로 인한 공극 차이에 기인한다. 인공 오수는 환경부에서 고시한 하수도 설계기준을 참고하여 시료충전층에 6시간 체류된 후에 유출되도록 설정하였다(MOE, 2017). 또한, 시료충전층에서 인공오수가 유출되는 동안 새로운 인공오수가 유입되도록 설정하였다. 각 실험 케이스는 분석항목들이 평형상태에 도달할 때까지 인공오수를 여과시켜 실험을 수행하였다.

분석 항목으로는 유입 및 유출된 인공오수의 pH, ORP (Oxidation-Reduction Potential)와 PO₄-P 및 NH₃-N 농도를 선택하였다. pH와 ORP는 pH/ORP/Ion meter(LAQUA F-53, Horiba)를 이용하여 측정하였다. 영양염인 PO₄-P과 NH₃-N는 자동 분석장치(DR 3900, Hach)를 이용하여 분석하였다. 각 분석 항목들은 3회 반복 분석하였다.

Table 2. Amounts of oyster shells and artificial wastewaters used in the experiment

Pyrolyzed temperature (°C)	POS100	POS600	POS800
Weight of oyster shell (g)	900	866	982
Wastewater (mL)	800	900	650

3. 결과 및 고찰

3.1 소성 굴 패각의 XRD 분석 결과

Fig. 3은 소성 굴 패각의 XRD 분석 결과를 나타내었다. CaCO₃가 주성분인 것으로 확인되었으며, 소성온도에 따라 Intensity의 차이가 보였다(Hellen et al., 2019). CaCO₃ Intensity는 POS600, POS800, POS100의 순으로 나타났으며 CaMg(CO₃)₂ Intensity는 POS800, POS600, POS100의 순서로 나타났다.

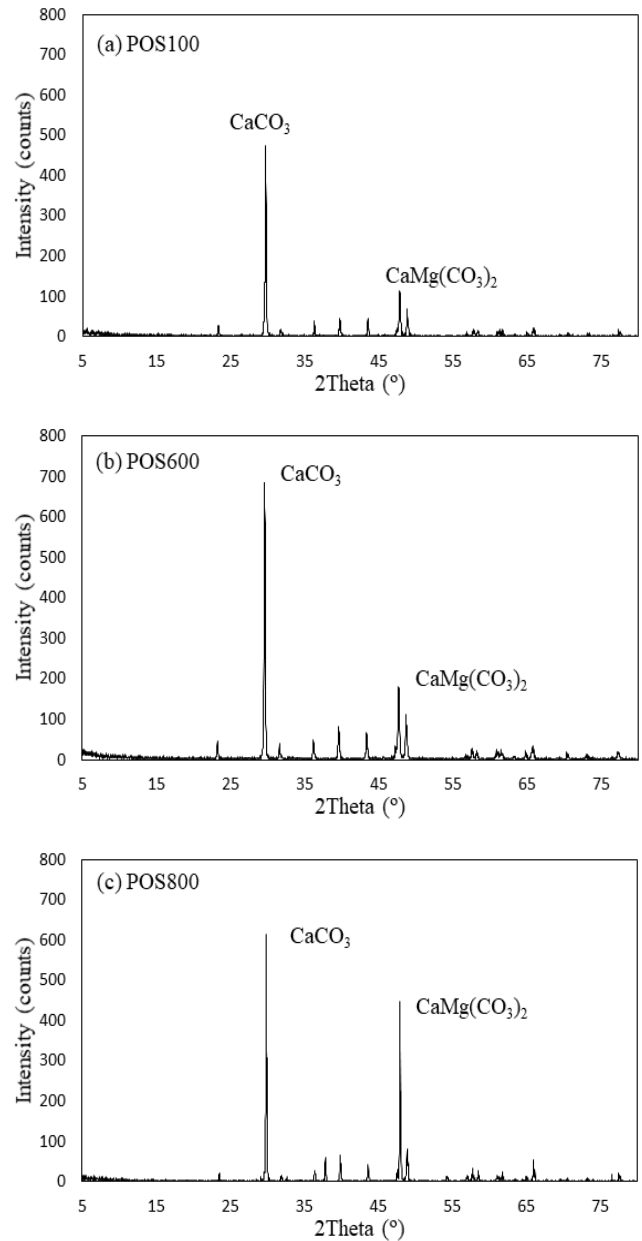
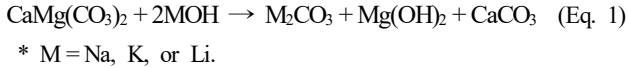


Fig. 3. The XRD results analysis for pyrolyzed oyster shells. (a): POS100, (b): POS600, (c): POS800.

소성온도에 따른 굴 패각의 영양염 제거 성능 평가

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 는 탄산염 광물의 일종으로, 낮은 온도에서는 무기적으로 합성되기 어려운 것으로 알려져 있으며, 약 700°C 에서 결정성이 안정화 되는 것으로 알려져 있다(Bertram et al., 1991; Tong et al., 2019).

또한, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 는 pH가 높을수록, 그리고 75°C 이상의 온도에서 화학 반응(Eq. 1)을 통해 CaCO_3 로 분해되는 것으로 보고된 바 있다(Hadley, 1964; García et al., 2003).



3.2 유입·유출수의 pH 및 ORP 변화

Fig. 4에는 각 실험 케이스별로 유입·유출 인공 오수의 pH 및 ORP의 변화를 나타내었다.

인공오수의 초기 pH는 약 6.5~7.0로 나타났으나, POS100, POS600, POS800 시료충전층을 통과한 첫 유출수의 pH는 각

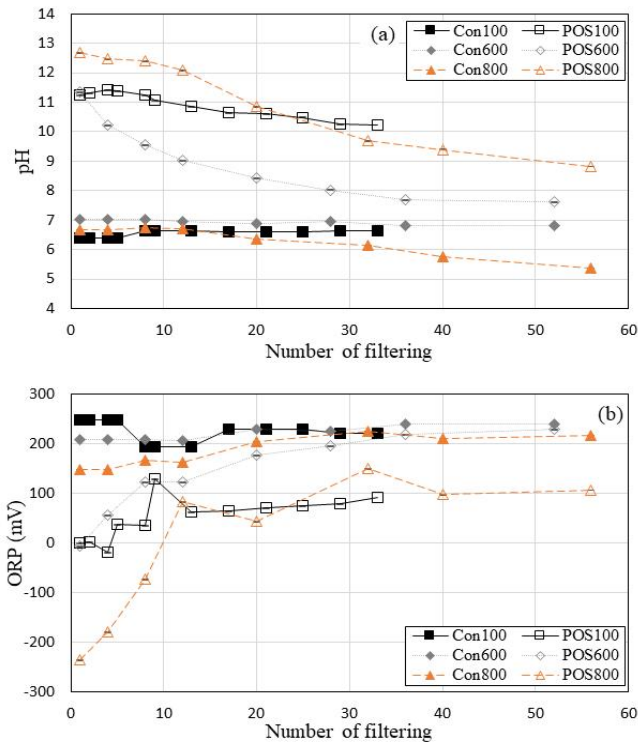


Fig. 4. Changes of (a) pH and (b) ORP in influent and effluent. Con100, Con600, Con800: Influent of artificial wastewaters using for experimental cases which were filled with pyrolyzed oyster shell at 100°C , 600°C , and 800°C , respectively. POS100, POS600, POS800: Effluent of artificial wastewaters from experimental cases, which were filled with pyrolyzed oyster shell at 100°C , 600°C , and 800°C , respectively.

각 약 11.25, 약 11.35, 약 12.70으로 증가하였다. 이는 굴 패각이 고온에서 소성될수록 CaCO_3 가 CaO 로 열분해 되는 양이 증가하여, CaO 의 가수분해(Eq. 2)를 통한 수산화이온이 형성되었기 때문인 것으로 판단된다(Fuchs et al., 2019).



모든 실험에서 시료충전층을 통과하는 횟수가 증가할수록 유출수의 pH가 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 소성 굴 패각에서 가수분해 되는 CaO 가 지속적으로 감소한 영향으로 판단된다.

ORP는 pH가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 pH 변화의 영향으로 판단된다(Sharif, 2017).

3.3 유입·유출수의 인산인($\text{PO}_4\text{-P}$) 농도 변화

Fig 5에 유입·유출수의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 변화(Fig. 5(a))와 POS100, POS600, POS800의 충전 중량에 따른 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거량(Fig. 5(b))을 나타내었다. 초기 유출수의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 유입수 대비 POS100, POS600, POS800에서 각각 약 53%, 62%, 100% 감소

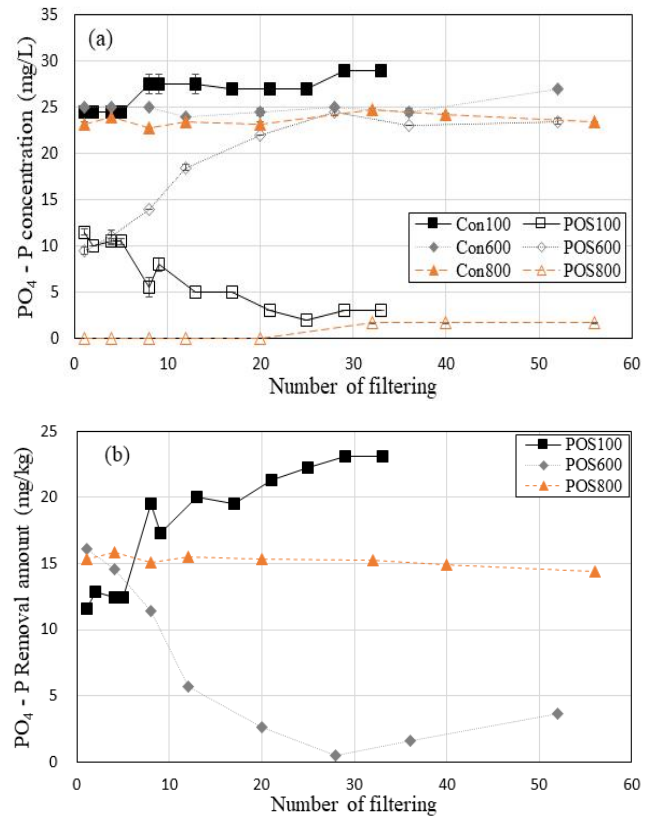
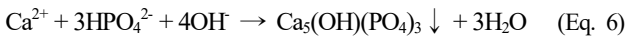
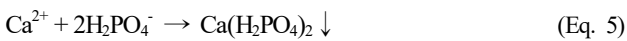


Fig. 5. Changes of (a) $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations at influent (Con) and effluent (POS) of artificial wastewaters, and (b) $\text{PO}_4\text{-P}$ removal amounts in outlet (POS) artificial wastewaters.

하였다. 감소 원인으로는 소성 굴 폐각에서 용출되는 Ca의 화학적 반응(Eq. 3~6)을 통해 PO₄-P를 고정된 것으로 판단된다(Kim et al., 2014).

Boeykens et al.(2017)은 실험을 통해 CaMg(CO₃)₂가 낮은 공극과 균질한 표면을 갖는 성질을 가지며, PO₄-P를 흡착하는 성질이 있다고 보고하였다. 따라서 CaMg(CO₃)₂에 의한 PO₄-P의 흡착도 PO₄-P 농도 감소에 기여하고 있는 것으로 판단된다.



POS100 유출수 PO₄-P 농도는 11.5~2.0 mg/L의 범위로, 여과횟수가 증가할수록 지속적으로 감소하였다. CaCO₃는 물에 쉽게 용해되지 않아서 Ca의 용출이 어려운 반면, CaO에서는 Ca이 쉽게 용해된다. 이로 인해 POS600 및 POS800에 비해 생성되는 CaO의 양이 상대적으로 적은 POS100의 초기 PO₄-P의 제거율이 낮게 나타난 것으로 보인다.

POS800 유출수의 PO₄-P 농도는 약 14.4~15.9 mg/kg의 제거량을 유지하고 있는 것으로 확인되었다. Hellen et al.(2019)는 굴 폐각을 100℃로 소성 시, 굴 폐각에 남아있는 습기의 증발과 유기물의 분해로 중량이 완만하게 감소하지만, 761.5℃에서는 약 47.5% 중량 감소가 발생하며 고순도의 CaO가 생성된다고 보고하였다. 따라서 POS800은 POS100 및 POS600에 비해 CaO 함량이 높아 인산인의 제거 효율이 가장 높은 것으로 판단된다.

반면 POS600 유출수 PO₄-P 농도는 초기에 약 9.5 mg/L로 POS100보다 낮았지만 28회차에는 농도가 증가하면서 25 mg/L에 도달하여 유입되는 인공오수와 차이가 없는 것으로 나타났다.

POS600은 POS100 및 POS800 대비 1.12~1.38배의 유입수와 0.88~0.96배의 소성 굴 폐각이 사용되어 상대적으로 PO₄-P 제거량이 낮은 것으로 판단된다. Fig. 5(b)에서 POS100이 POS600 및 POS800 보다 높은 제거량을 나타내고 있다. 종래의 연구 결과에서 굴 폐각을 소성할 경우에 굴 폐각에 포획된 Na⁺가 입자들을 응집시켜 비표면적을 감소시키는 역할을 하는 것으로 보고되었다(Lee et al., 2018). PO₄-P 제거량이 POS100, POS800, POS600의 순서로 나타나는 것은 비표면적, 생성된 CaO 함량 유입수와 굴 폐각 양의 차이에 따른 복합적인 영향에 의한 것으로 판단된다.

POS100, POS600, POS800은 Gale et al.(1994)가 보고한 굴 폐각의 인 흡착량과 비교할 수 있다. 이 실험에서 5~10 mm의 비소성 굴 폐각의 PO₄-P 제거량은 호기성 조건에서 약 7.7 mg/kg으로 보고되었다. 따라서 본 실험의 POS100(제거량: 11.6~23.1 mg/kg) 및 POS800(제거량: 14.4~15.9 mg/kg)의 혐기성 조건에서의 PO₄-P 제거량은 상대적으로 높은 것으로 확인할 수 있다.

3.4 유입·유출수의 암모니아(NH₃-N) 농도 변화

Fig. 6은 유입·유출 인공 오수의 여과 횟수에 따른 NH₃-N 농도 변화와 POS100, POS600, POS800의 사용 중량에 따른 NH₃-N 제거량을 나타내었다. Con100의 NH₃-N 농도 변화는 24.5~25.5 mg/L로 유지되었으며, POS100은 20.5~25.0 mg/L 농도를 나타내었다. 첫 유출수에서 POS100의 NH₃-N 제거량은 3.56 mg/kg(16%의 제거율)을 나타냈지만, 이후 0.44 mg/kg(2%의 제거율)까지 감소하였다.

Con600의 NH₃-N 농도 변화는 19.0~21.5 mg/L의 범위로 유지되었으며, POS600은 16.0~21.0 mg/L로 나타났다. 첫 유출수에서 POS600은 POS100 보다 높은 약 5.73 mg/kg의 제거량

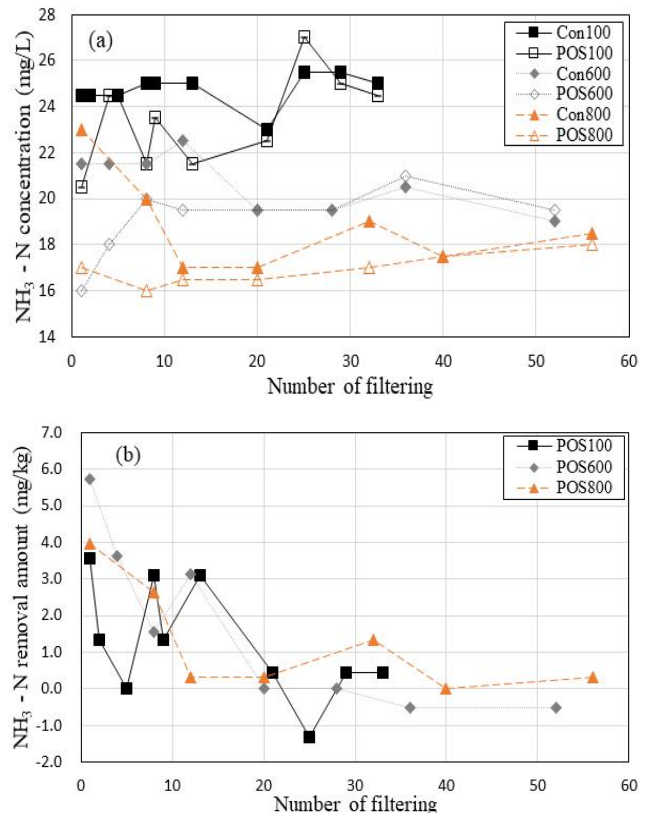


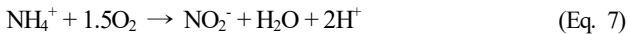
Fig. 6. Changes of (a) NH₃-N concentrations at influent (Con) and effluent (POS) of artificial wastewaters, (b) NH₃-N removal amounts in outlet (POS) artificial wastewaters.

소성온도에 따른 굴 폐각의 영양염 제거 성능 평가

(26%의 제거율)을 보였지만, 지속적으로 감소하여 36회 이후에는 -0.1 mg/kg의 NH₃-N 제거량을 나타냈다.

Con800의 NH₃-N 농도 변화는 17.0~23.0 mg/L로 유지되었으며, POS800은 14.5~17.5 mg/L 농도를 나타냈다. 첫 유출수의 POS800은 3.97 mg/kg(26%의 제거율)의 NH₃-N 제거량을 나타냈지만 지속적으로 감소하여 0.3 mg/kg 제거량(2.7%의 제거율)을 나타내었다.

유입·유출 인공오수 내 NH₃-N의 농도 변화는 불안정하였으며, 이는 질산화 과정의 영향으로 판단된다. Fig. 2의 상향류 투수방식 유출장치의 저장용기에 인공오수를 채울 때 마다 저장용기의 밀봉덮개를 개봉하기 때문에 대기와 접촉하게 된다. 이로 인해 Eq. 7과 Eq. 8의 질산화 과정이 진행되어 NH₃-N의 불안정한 농도변화가 나타난 것으로 판단된다 (Purwono et al., 2017).



NH₃-N 제거율이 낮게 나타나는 것은 DO(용존산소) 및 pH의 영향으로 판단할 수 있다. DO는 질산화 과정에 영향을 준다. Luo et al.(2013)은 굴 폐각을 활용한 하수처리 실험에서 높은 농도의 DO 및 3.6 HRT에서 NH₃-N 제거율이 평균 86.59%에 도달하는 결과를 나타내었다. 여기서 DO의 농도가 낮으면, 질산화 반응이 억제되어 NH₃-N 제거율이 낮아진다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 첫 유출수에서 NH₃-N 제거율이 상대적으로 높은 이유로는 시료충전층의 공극으로 인해 DO의 농도가 높아서 질산화 과정이 진행되었으나, 실험이 진행되면서 밀폐된 시료충전층의 혐기성 환경으로 인해 NH₃-N 제거율이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 4에서 POS100, POS600, POS800을 통과한 초기 유출수의 pH는 Con100, Con600m, Con800에 비해 약 4.3~6.0 높은 약 11.25~12.70의 범위로 나타났으며, 여과가 지속될수록 감소하는 것을 알 수 있었다.

NH₃-N는 물과 반응하면 약산성에서 NH₄⁺로도 동시에 존재할 수 있다. 이는 Fig. 7과 Eq. 9로 나타낼 수 있다(Leyva-Ramos et al., 2004; Purwono et al., 2017). 특히 Fig. 7을 보면 pH가 9.25 일 때를 기준으로, NH₃-N와 NH₄⁺가 반비례 하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

따라서, Fig. 6에서 NH₃-N의 제거량이 감소하는 이유는 굴 폐각의 직접적인 제거 효과보다, 공기와의 접촉으로 인한 질산화 과정과 pH 변화의 영향으로 인한 불안정한 NH₃-N 농도 변화에 기인한 것으로 판단된다.

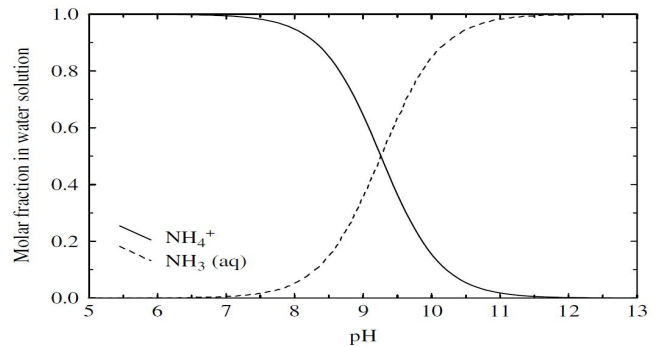


Fig. 7. Diagram of ammonia change in water solution with pH (Leyva-Ramos et al., 2004).

4. 결론

본 연구에서는 100℃, 600℃, 800℃로 소성한 굴 폐각의 오수 내 PO₄-P 및 NH₃-N의 제거성능을 평가하기 위하여 실내 실험을 수행하였다.

소성 굴 폐각을 통과한 인공 오수의 pH는 CaO의 가수분해 영향으로 11.25~12.69까지 증가한 후 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

PO₄-P 제거량은 POS100에서 11.6 mg/kg에서 약 23.1 mg/kg까지 증가하였으나, POS600은 약 16.1 mg/kg에서 약 0.5 mg/kg까지 감소하였고, POS800은 약 14.4~15.9 mg/kg에서 유지되었다. PO₄-P 제거율은 Ca 및 Dolomite를 통해 PO₄-P이 흡착 및 침전된 영향으로 조사되었다. PO₄-P 제거율이 각각 다르게 나타난 원인으로는 사용된 굴 폐각과 인공 오수의 차이의 영향으로 확인되었다.

NH₃-N의 제거량은 -0.52~3.56 mg/kg의 범위로 높지 않으며, 이는 질산화 과정 및 굴 폐각으로 인한 pH의 변화 등 복합적인 요인의 결과로 판단된다.

이상의 결과로부터 소성 굴 폐각을 활용한 하수처리 실험을 통해 PO₄-P의 제거를 확인할 수 있었으나, NH₃-N는 효과가 높지 않은 것으로 확인되었다. 하지만 이와 같은 결과는 차후 소성 굴 폐각을 활용한 하수처리 필터재 개발, 현존하는 하수처리 과정의 발전 등 다양한 분야에 기초자료로 활용될 것이라고 판단된다. 특히 기존의 굴 폐각 충전제는 대부분 고온 소성 과정을 거쳤으나, 본 실험을 통해 100℃ 소성 굴 폐각의 인산염 제거 효율이 매우 높게 나타난 것을 확인하였다. 따라서 본 실험을 바탕으로 굴 폐각의 소성 온도 및 소성 시간을 세분화 한 등온흡착 실험을 수행하여 효율성과 경제성을 만족하는 굴 폐각의 최적화 된 전처리 방법을 찾아야 할 것이다. 또한, 인공오수의 교환율을 조절하면서 굴 폐각의 최대 영양염 흡착량 및 교체 주기를 고려한 실

협이 추가로 수행되어야 할 것으로 판단된다. 마지막으로 굴 폐각을 활용한 충전재는 굴 폐각의 재활용률을 증가시킬 수 있는 방안으로 기대할 수 있지만, 동시에 충전재로서의 효능을 다하면 다시 폐기물로 전환되기 때문에 이를 감소시켜야 하는 추가 방안도 고려해야 할 것이다.

사 사

위 논문은 2019년도 정부(해양수산부) 재원으로 영남씨그랜트센터의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- [1] Alvarenga, R. A. F. de., B. M. Galindro, C. de. F. Helpa, and S. R. Soares(2012), The recycling of oyster shells: An environmental analysis using Life Cycle Assessment, *Journal of Environmental Management*, Vol. 106, No. 15, pp. 102-109.
- [2] Bertram, M. A., F. T. Mackenzie, F. C. Bishop, and W. D. Bischoff(1991), Influence of temperature on the stability of magnesian calcite, *American Mineralogist*, Vol. 76, No. 11-12, pp. 1889-1896.
- [3] Boeykens, S. P., M. N. Piol, L. S. Legal, A. B. Saralegui, and C. Vázquez(2017), Eutrophication decrease: phosphate adsorption processes in presence of nitrates, *Journal of Environmental Management*, Vol. 203, pp. 888-895.
- [4] Chen, W. T., C. W. Lin, P. K. Shih, and W. L. Chang(2012), Adsorption of phosphate into waste oyster shell: thermodynamic parameters and reaction kinetics, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 47, No. 1-3, pp. 86-95.
- [5] Fuchs, J., S. Müller, J. C. Schmid, and H. Hofbaue(2019), A kinetic model of carbonation and calcination of limestone for sorption enhanced reforming of biomass, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 90, pp. 102787. In progress (Nov. 2019).
- [6] Gale, P. M., K. R. Reddy, and D. A., Graetz(1994), Phosphorus retention by wetland soils used for treated wastewater disposal, *Journal of environmental quality*, Vol. 23, No. 2, pp. 370-377.
- [7] García, E., P. Alfonso, E. Tauler, and S. Galí(2003), Surface alteration of dolomite in dedolomitization reaction in alkaline media, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 9, pp. 1449-1456.
- [8] Hadley, D. W.(1964), Alkali reactivity of dolomitic carbonate rocks, *Highway Research Record*, Vol. 40, pp. 462-474.
- [9] Hellen, T., J. Mesquita-Guimarães, B. Henriques, F. Silva, and M. Fredel(2019), The Potential Use of Oyster Shell Waste in New Value-Added By-Product, *Resources*, Vol. 8, No. 1, pp. 1-15.
- [10] Jo, E. Y., S. M. Park, I. S. Yeo, J. S. Moon, J. Y. Park, J. C. Kim, Y. S. Kim, and C. G. Park(2015), Study on the removal efficiency of nitrogen and phosphorus in wastewater treatment system using magnetite powder, *The KSFM journal of fluid machinery*, Vol. 18, No. 2, pp. 43-47.
- [11] Jung, Y. J. and K. S. Min(2003), Wastewater treatment performance of A2/O process with fluidized waste-tire media coated with activated carbon, *The journal of korean society of environmental engineers*, Vol. 25, No. 10, pp. 1299-1304.
- [12] Jung, Y. W., S. D. Hur, and J. W. Park(2007), Evaluation of removing activities of nitrogen and phosphate using bacteria-immobilization supporter, wood-chp and zeolite, *The Korean society of water quality*, Vol. 2007, pp. 1106-1109.
- [13] Kim, D. H.(2001). Treatment of Municipal wastewater using quartz porphyry, *The journal of applied science and technology*, Vol. 10, No. 1, pp. 157-164.
- [14] Kim, H. C., H. E. Woo, I. W. Jeong, S. J. Oh, S. H. Lee, and K. H. Kim(2019), Changes in sediment properties caused by a covering of oyster shells pyrolyzed at a low temperature, *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety*, Vol. 25, No. 1 pp. 74-80.
- [15] Kim, K. H., I. C. Lee, S. H. Ryu, T. Saito, and T. Hibino (2014), Application of Granulated Coal Ash for Remediation of Coastal Sediment, *Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy*, Vol. 17, No. 1, pp. 1-7.
- [16] Konen, M. E., P. M. Jacobs, C. L. Burras, B. J. Talaga, and J. A. Mason(2002), Equations for Predicting Soil Organic Carbon Using Loss-on-Ignition for North Central U.S. Soils, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 66, No. 6, pp. 1879-1881.
- [17] Lee, C. W., H. B. Kwon, H. P. Jeon, and B. Koopman(2009), A new recycling material for removing phosphorus from water, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 17, No. 7, pp. 683-687.
- [18] Lee, H. S., D. W. Park, and D. S. Woo(2009), A study on physicochemical and calcination processed characteristic of oyster shell, *Korea academy industrial cooperation society*, Vol. 10, No. 12. pp. 3971-3976.
- [19] Lee, J. W., S. H. Choi, S. H. Kim, W. S. Cha, K. Kim, and

- B. K. Moon(2018), Mineralogical changes of oyster shells by calcination: A comparative study with limestone, The Korean society of economic and environmental geology, Vol. 51, No. 6, pp. 485-492.
- [20] Leyva-Ramos, R., G. Aguilar-Armenta, L. V. Gonzalez-Gutierrez, R. M. Guerrero-Coronado, and J. Mendoza-Barron(2004), Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 79, No. 6, pp. 651-657.
- [21] Luo, H., G. Huang, X. Fu, X. Liu, D. Zheng, J. Peng, K. Zhang, B. Huang, L. Fan, F. Chen, and X. Sun(2013), Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined wastewater at an estuary, Journal of Environmental Sciences, Vol. 25, No. 10, pp. 2047-2055.
- [22] MOE(2013), Ministry of environment, A study on the planning of improvement for effluent standards of sewage treatment plants, National Institute of Environmental Research, NIER-SP2013-109.
- [23] MOE(2016), Ministry of environment, Environmental testing and inspection act.
- [24] MOE(2017), Ministry of environment, Drainage system of Korean design standard.
- [25] Park, H. D., K. H. Choi, C. H. Park, G. D. Whang, W. H. Cho, and Y. S. Choi(1997), Removal of nitrogen and phosphorus using porous polyurethane media in municipal wastewater, Journal of Korean Society of Environmental Engineers: 62-66
- [26] Park, W. H. and C. Polprasert(2008), Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal, Ecological engineering, Vol. 34, No. 1, pp. 50-56.
- [27] Park, Y., J. Yu, E. Widyaningsih, and T. Lee(2019), Effect of reactor width and HRT on simultaneous removal of organic compounds and nitrogen in flat-type air-cathode microbial fuel cell, Journal of Korean society of environmental engineers, Vol. 41, No. 2, pp. 69-75.
- [28] Park, Y. S. and K. H. Ahn(2001), Preparation of ceramic support carrier and investigation of performance, Journal of Korean society of environmental engineers, Vol. 23, No. 3, pp. 507-516.
- [29] Purwono, A. R., M. Hibbaan, and M. A. Budihardjo(2017), Ammonia-Nitrogen (NH₃-N) and Ammonium-Nitrogen (NH₄-N) Equilibrium on The Process of Removing Nitrogen By Using Tubular Plastic Media, The journal of materials and environmental sciences, Vol. 8, No. S, pp. 4915-4922.
- [30] Sharif, O.(2017), Towards identifying disinfectants and quantifying disinfectant levels in water, Master Thesis.
- [31] So, H. S., S. Y. So, J. Khulgadai, J. H. Kang, and M. H. Lee(2015), Pozzolanicity of calcined sewage sludge with calcination and fineness conditions, Journal of the korea concrete institute, Vol. 27, No. 1, pp. 65-73.
- [32] Tong, H., D. Feng, J. Peckmann, H. H. Roberts, L. Chen, Y. Bian, and D. Chen(2019), Environments favoring dolomite formation at cold seeps: A case study from the Gulf of Mexico, Chemical Geology, Vol. 518, No. 20, pp. 9-18.
- [33] Wang, Z., J. Dong, L. Liu, G. Zhu, and C. Liu(2013), Screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetlands treating swine wastewater, Ecological Engineering, Vol. 54, No. pp. 57-65.
- [34] Woo, H. E., K. K. Kim, I. C. Lee, and K. H. Kim(2018), A study on phosphate removal efficiency by pre-treatment conditioning of oyster shells. Journal of the Korean society of marine environment and safety, Vol. 24, No. 2, pp. 196-202.
- [35] Yamamoto, T., S. Kondo, K. H. Kim, S. Asaoka, H. Yamamoto, M. Tokuoka, and T. Hibino(2012), Remediation of muddy tidal flat sediments using hot air-dried crushed oyster shells, Marine Pollution Bulletin, Vol. 64, No. 11, pp. 2428-2434.
- [36] Yang, E. I., S. T. Yi, and Y. M. Leem(2005), Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties, Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 11, pp. 2175-2182.
- [37] Yoon, H. S. and T. S. Yang(2004), Mechanical characteristics of crushed oyster shell. The journal of korean society of urban environment, Vol. 4, No. 2, pp. 39-45.

Received : 2019. 09. 25.

Revised : 2019. 11. 18. (1st)

: 2019. 12. 16. (2nd)

Accepted : 2019. 12. 27.