

폐수내 인제거를 위한 결정화 최적 조건

김지연, 김연권

한국수자원공사 수자원연구원

e-mail:jy.kim@kwater.or.kr

Estimation of the optimum factor of the crystalization for the phosphorus in WWTP

Ji-Yeon Kim, Youn-Kwon Kim

Kwater, Water Research center

요 약

Struvite(MAP) 및 hydroxyapatite(HAP) 결정화로 질소 및 인을 제거하기 위한 최적조건을 평가하기 위한 실험을 실시하였으며, Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 및 Ca²⁺ 용액을 이용하여 인공폐수를 조제하였으며 각 이온의 몰비 조건을 1:1:1에서 실험을 수행하였다. Ca²⁺ 및 PO₄³⁻를 이용한 HAP 결정화는 알칼리조건의 pH 범위에서는 pH에 큰영향을 받지 않고 HAP가 형성되었으며, MAP 및 HAP 동시 결정화를 위한 실험에서는 pH가 증가하면서 NH₄⁺, PO₄³⁻ 제거효율은 감소하며 Ca²⁺ 및 Mg²⁺는 모든 pH에서 99% 이상 제거되었다. 폐수중에 Ca²⁺이 포함되어 있다면 pH 9.5에서 Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻:Ca²⁺는 1.2:1.0:1.2:2.0의 몰비로 존재했을 때 MAP 및 HAP 생성 최적조건인 것으로 나타났다. 그러나 pH가 10이상이면 부반응으로 인해 각종 무정형 결정체가 생성되므로 MAP 생성을 위해서는 pH 9.5로 운영을 하는 것이 가장 바람직하다.

1. 서론

폐수의 질소 및 인을 제거하기 위한 방법은 물리·화학적, 생물학적 방법이 있으나 고농도 질소 및 인을 함유한 폐수는 생물학적으로만 처리하기에는 어려움이 있어 마그네슘 및 칼슘을 첨가하여 결정화물 형태로 제거하는 방법도 다양하게 시도되고 있다(Battistoni 등 2001, 김 등 2007)

Apatite의 가장 일반적인 형태로 존재하는 물질은 hydroxyapatite(HAP)로서 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂이다. 폐수중의 인을 제거하기 위해 화학약품을 이용하여 침전 및 공침에 의한 방법을 많이 사용하고 있는데 그중 Lime에 의한 인 제거는 pH 9.5~11 범위에서 인을 침전시켜 제거하는 것이다. 반응식은 아래와 같다.

$5Ca^{2+} + 4OH^{-} + 3HPO_4^{2-} = Ca_5(OH)(PO_4)_3 \downarrow + 3H_2O$
따라서 폐수중에 NH₄⁺보다 PO₄³⁻가 과량으로 들어

있을 경우 NH₄⁺는 Mg²⁺를 이용하여 struvite 형태로 제거하고, 과량의 PO₄³⁻는 HAP로 침전시켜 제거한다. 본 연구에서는 인공폐수를 조제하여 HAP 결정화와 struvite 및 HAP 생성을 위한 최적조건을 위한 실험을 실시하였다.

2. 연구방법

본 실험은 Ca²⁺과 PO₄³⁻ 주입만을 주입하여 HAP 생성에 미치는 pH 영향을 평가 및 질소, 인 제거를 위한 struvite(MAP, MgNH₄PO₄) 및 HAP 결정화를 위한 최적조건을 결정하고자 하였다. pH에 따른 HAP 결정화실험에서는 1M의 PO₄³⁻ 및 Ca²⁺ 용액을 이용하여 몰비 1:1 조건에서 pH 8.9~11.5 범위에서 HAP 결정화 실험을 실시하였으며, MAP 및 HAP 결정화 실험은 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 및 Ca²⁺ 용액 몰비 1:1:1:2에서 pH는 9.0~11.5 조건에서 실험을

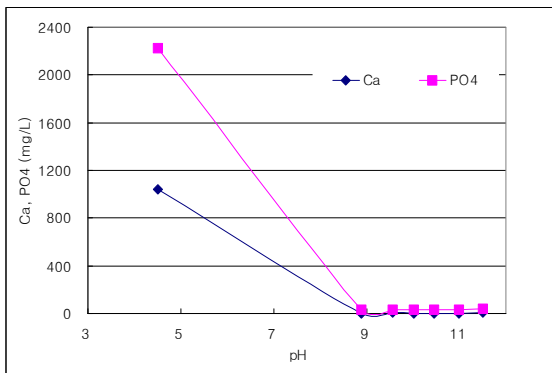
실시하였다. 이때 몰비 1은 0.025M로 하여 각 몰비에 맞추어 희석 후 실험을 수행하였다. 각각의 이온 조제에 사용한 시약은 KH_2PO_4 , NH_4Cl , MgSO_4 , CaCl_2 를 사용하였으며 pH 조정은 1N NaOH를 이용하였다.

MAP 및 HAP 결정화 실험은 Jar tester(PB-700, Phipps & Bird Ltd.)를 이용하여 수행하였으며, 2ℓ의 시료를 이용하여 150 rpm에서 3분 혼합, 30분 침전 후 상등액을 채취하여 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 수질분석을 수행하였다. NH_4^+ , PO_4^{3-} 분석은 DR 2500(HACH), Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 는 IC(ICS-500, DIONEX)을 이용하여 이온분석을 수행하였다. SEM(Scanning Electron Microscopy)과 XRD(X-Ray Diffractogram) 분석을 실시하여 결정화물질의 형태와 종류를 파악하였으며, SEM 분석은 Hitachi S-2350(HITACHI), XRD는 D/MAX-2200 Ultima/PC(Rigaku International Corporation, Japan), EDS는 JSM-7000F 를 이용하였다.

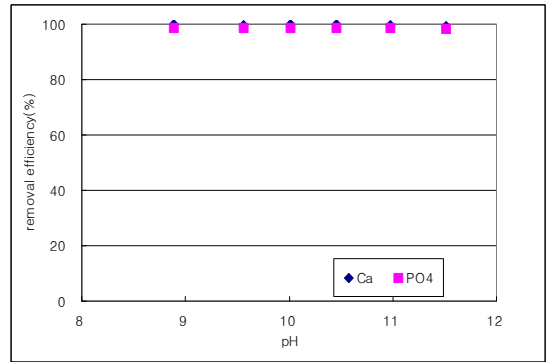
3. 결과 및 고찰

3.1 Hydroxyapatite(HAP) 결정화

HAP 결정화를 위해 인공폐수를 조제하여 Ca^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온을 각각 0.025M 씩 주입하였다. pH 8.9~11.5 범위에서 실험을 실시하였다. 초기 Ca^{2+} 농도는 1,001~1,082 mg/L 범위에서 주입되었으며 PO_4^{3-} 는 2,208~2,240 mg/L로 주입되었다. 모든 조건에서 처리후 Ca^{2+} 농도는 10 mg/L 미만이었으며, PO_4^{3-} 는 37.4 mg/L 미만이었다. 이때 제거효율은 Ca^{2+} 99.3%, PO_4^{3-} 는 98.3% 이상이었다. 따라서 apatite 생성에 있어서 pH는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

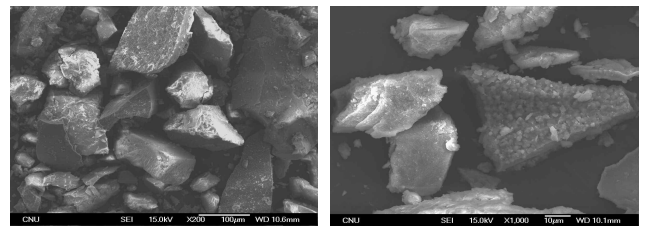


(a) 처리 전·후 농도



(b) 제거효율

Fig 1. HAP 결정화 실험 결과



(a) pH 9.5

(b) pH 11

Fig 2. pH에 따른 HAP 결정화 물질 SEM 분석결과

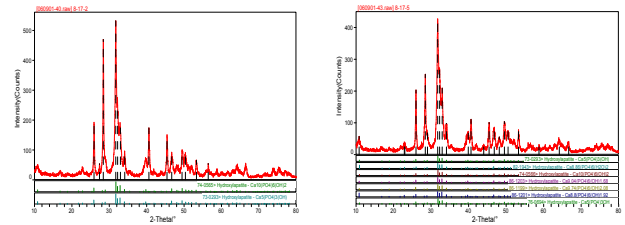


Fig 3. Ca^{2+} 및 PO_4^{3-} 몰비 1:1일때 pH 9.5(좌), pH 11(우) 조건에서 XRD 분석결과

3.2 Struvite 및 apatite 결정화

MAP 및 HAP 결정화를 위해 Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 를 1:1:1:2 몰비로 주입하였으며 이때 pH는 9.0~11.5 조건에서 실험을 수행하였다. pH가 증가하면서 NH_4^+ , PO_4^{3-} 제거효율은 감소하며 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 는 모든 pH에서 99% 이상 제거되었다. NH_4^+ 을 기준으로 제거된 몰 농도를 계산하면 PO_4^{3-} 는 2몰, Mg 1.3~1.6몰 이었으며, Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 는 비슷한 경향을 나타내고 있다. pH 9.6 몰비 1:1:1:2 조건에서의 제거효율은 각각 Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 99.6%, 99.7%, 85.3%, 82.0%였으며, 이 때 NH_4^+ 제거가 최대였다. 따라서 폐수중에 Ca^{2+} 이 포함되어 있다면 pH 9.5에서 $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}:\text{Ca}^{2+}$ 는 1.2:1.0:1.2:2.0의 몰비로 존재했을 때 struvite 및 apatite 생성 최적조건인 것으로 나타났다. XRD 분석결과 pH 9.5에서는 struvite, hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$,

Mg₂PO₄(OH), Mg(P₄O₁₁) 등의 결정물질이 생성되었으며, pH 10.5에서는 struvite, Mg₂PO₄(OH), hydroxyapatite 등의 물질이 생성되었지만 pH가 10 이상이 되면 부반응으로 인해 각종 무정형 결정체가 생성되므로 struvite 생성을 위해서는 pH 9.5로 운영을 하는 것이 가장 바람직하다.

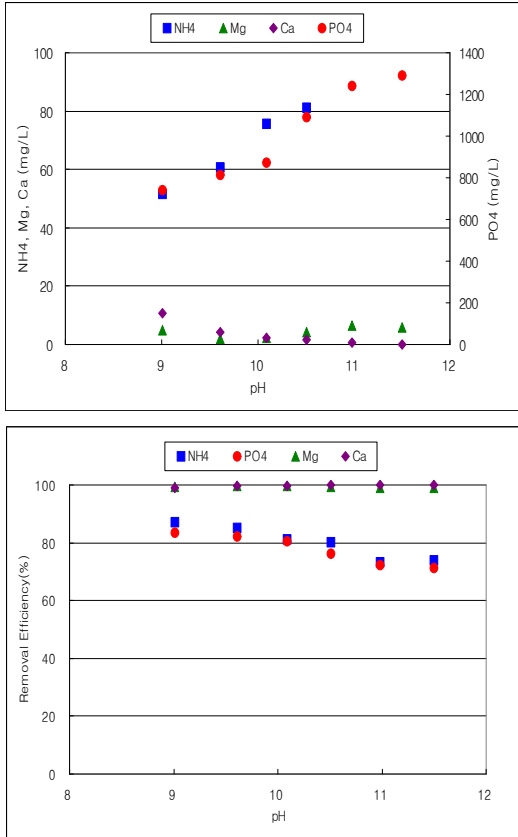
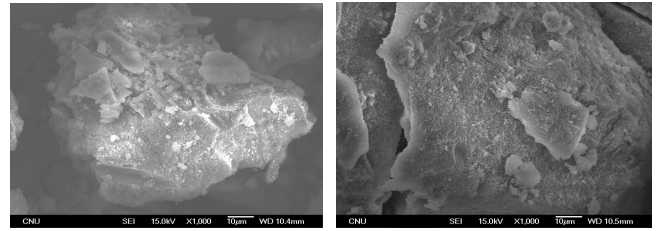


Fig 4. MAP 및 HAP 결정화 후 각 이온농도 profile(상) 및 제거효율(하)



(a) pH 9.5 (b) pH 10.5

Fig 5. Ca²⁺: Mg²⁺: NH₄⁺: PO₄³⁻=1:1:1:2 조건에서 SEM(struvite, apatite)

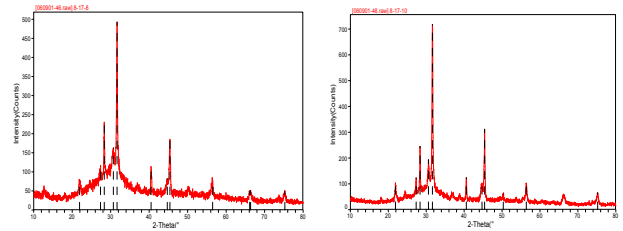


Fig 6. Ca²⁺:Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻=1:1:1:2, pH 9.5(좌), pH 10.5(우)에서 XRD 분석결과

참고문헌

[1] Battistoni, P., Angelis, A.D., Pavan, P., Prisciandaro, M., Cecchi, F. "Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization", *Wat. Res.*, 35(9), 2167-2178, 2001.

[2] 김동하, Ca과 응집제를 보완한 MAP법을 이용한 폐수로부터의 인 자원 회수에 관한 연구, *상하수도학회지*, 21(3), 273-278, 2007.