

Struvite 결정화를 이용한 혐기성 발효액의 질소와 인 제거

Removal of Nitrogen and Phosphorus in Anaerobic Fermentation Supernatant by Struvite Crystallization

김종오[†] · 정종태* · 김학균**

Kim, Jongoh[†] · Jung, Jongtae* · Kim, Harkkyun**

Abstract

This study was conducted to investigate the effect of operational parameters such as dosage of magnesium and phosphate, pH, reaction time and existence crystal core for the removal of nitrogen and phosphorus in anaerobic fermentation supernatant by struvite crystallization. Optimal mole ratio of $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ was 1.2:1.0:1.2. Under the optimal molar ratio, removal ratio and reaction rate constant of NH_4^+-N and $PO_4^{3-}-P$ were 79.2, 96.8%, 0.157 and 0.344 min^{-1} , respectively. Optimal pH and reaction time were 11 and 10 minutes, respectively, in the optimal molar ratio. Residual concentration of NH_4^+-N and $PO_4^{3-}-P$ showed lowest value with 1 g/L of crystal core addition. SEM analysis of struvite crystallization with crystal core showed higher crystal core growth than that of without crystal core. Struvite precipitate proved to be orthorhombic crystal structure by XRD analysis.

Keywords : Struvite crystallization, Anaerobic fermentation supernatant, pH, Crystal core

요 지

본 연구는 struvite 결정화 적용시 Mg^{2+} 과 PO_4^{3-} 의 주입량, pH, 반응시간 그리고 결정핵 주입과 같은 실험인자가 혐기성 발효액의 질소 및 인 제거에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다. $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ 의 적정 주입 몰비는 1.2:1.0:1.2였다. 최적 주입 몰비에서 NH_4^+-N 와 $PO_4^{3-}-P$ 의 평균제거율 및 반응속도상수는 각각 79.2, 96.8%, 0.157 그리고 0.344 min^{-1} 였다. 최적 pH는 11이었으며 반응시간 10분 이내에 충분히 struvite 결정화가 이루어 졌다. 결정핵 주입 유무에서 결정핵 주입량 1g/L에서 가장 낮은 영양염류 잔류농도 값을 보여주었으며, SEM 사진 분석 결과 결정핵의 성장을 관찰할 수 있었다. 또한 struvite 침전물의 XRD 분석 결과 사방정계 결정구조를 가지는 것으로 확인되었다.

주요어 : Struvite 결정화, 혐기성 발효액, pH, 결정핵

1. 서 론

질소 및 인과 같은 영양염류 물질은 하천이나 호수로 유입시 부영양화를 일으키는 주원인 물질이며, 악취 유발, 병원성 세균의 번식 및 사후 저질 토에서의 생분해시 용존 산소를 고갈시켜 어류와 같은 수생생물에 악영향을 미쳐 수질관리 측면에 매우 중요하다. 특

히, 연안에 위치한 다수의 비료공장 폐수는 질소 및 인의 농도가 매우 높고 독성물질이 다량 함유되어 있어 처리에 어려움이 많으며 다량의 화학약품의 투여로 처리비용의 경제성 문제가 지적되고 있다.

질소와 인과 같은 영양염류 제거를 위한 처리방법은 생물학적, 화학적 및 물리학적 처리방법 등이 있다. Alum, $FeCl_3$ 등과 같은 금속염을 이용하여 인을 제거하는 화

[†] 정회원, 강릉대학교 토목공학과 조교수(E-mail : jokim@kangnung.ac.kr)

* 정회원, 강릉대학교 토목공학과 박사과정

** 비회원, 한국철도기술연구원

학적 처리방법과 파과점 염소주입, air stripping, 선택적 이온교환 등을 이용하여 질소를 제거하는 방법 등이 있지만 근래에는 경제적 이유와 2차 오염물질의 발생을 줄이기 위해 생물학적 질소, 인 제거 공정이 각광을 받고 있다. 그러나 고농도 암모니아 함유 폐수의 경우 폐수 내의 암모니아가 생물학적 공정의 미생물들에게 오히려 심각한 피해를 야기 시켜 처리 효율의 저하를 유발하고 심한 경우 시스템의 운전기능을 마비시키는 경우도 초래한다.

질소와 인을 동시에 제거하는 방법으로는 Mg이나 Ca를 이용하여 struvite나 히드록시아파타이트 형태로 결정화 시켜 제거하는 방법이 몇몇 연구자들에 의해 연구되어졌다(Webb 등, 1992; 엄인기 등, 1996). Struvite는 Mg^{2+} , NH_4^+ 그리고 PO_4^{3-} 가 몰비 1:1:1로 결합한 결정체이며 guanite 혹은 MAP(Magnesium ammonium phosphate) 라고도 불리어 진다(Fujimoto 등, 1991; Rettmer 등, 1991). 존재형태로는 $MgNH_4PO_4$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 의 두 가지 형태가 있으며 백색을 띠고 있다. Struvite의 일반적인 특징으로는 비중이 1.7이고 열을 가했을 때 분해되며 용매가 물일 경우 용해도가 낮고 산일 경우 용해도가 높다. 또한 알칼리 용액에서는 용해되지 않는다고 알려져 있다(Borgerding, 1972). Shidel(1940)에 의하면 struvite의 용해도는 강산과 약염기에 의하여 증가한다고 보고되었다. Struvite 생성에 미치는 영향 인자로는 여러 가지가 있지만 대표적으로는 온도, pH 등이 있으며 온도가 증가하고 pH가 감소함에 따라 struvite의 용해도는 증가하는 것으로 나타났다(Burns 등, 1982; Ohlinger 등, 1998). 그리고 질소가 함유된 폐수에 Mg나 인의 몰비를 이론

상 주입 몰비보다 과량 주입할 경우 질소 제거효율이 향상되는 것으로 나타났으며(김만수 등, 2002) 결정원의 주입순서에 따라서도 질소 제거효율에 큰 차이가 있는 것으로 나타났다. 그 외에도 결정핵 주입유·무에 따라 결정핵을 주입한 경우 struvite 및 $Mg(OH)_2$ 등이 채용해 되어 결정화 후 상등수에 Mg 농도가 결정핵을 주입하지 않은 경우보다 더 높아 결정핵을 주입할 경우 폐수처리시 주입하여야 하는 Mg의 양을 줄일 수 있는 것으로 보고되었다(류홍덕 등, 2002).

따라서 본 연구에서는 고농도의 질소와 인이 함유된 혐기성 발효액의 struvite 결정화 처리시 적정 Mg^{2+} 과 PO_4^{3-} 의 주입량 및 pH를 결정하고 결정핵 주입에 따른 질소 및 인 제거특성을 SEM 및 XRD 분석을 통해 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 struvite 결정화를 위해 사용된 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 주입원으로는 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 KH_2PO_4 를 사용하였다. 합성폐수는 실제 혐기성 발효액의 상등액의 성분을 바탕으로 제조한 것이며, 합성폐수의 성상 및 수질을 표 1에 나타내었다. 또한 수질분석 항목으로는 Alkalinity, BOD(Biochemical oxygen demand), T-N(Total nitrogen), T-P(Total phosphorous), NH_4^+-N (Ammonium nitrogen), $PO_4^{3-}-P$ (Phosphate phosphorous) 등이며 분석방법은 표 2에 나타내었다.

표 1. 합성폐수의 성상 및 수질

Component	Concentration (mg/L)		Water quality
Glucose	1,000		400mgC/L
Poly Peptone	1,200		115mgN/L
NH_4Cl	1,600		419mgN/L
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	140		38.2mgCa/L
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	8		1.7mgFe/L
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	680		67.1mgMg/L
$NaHCO_3$	1,500		893mgCaCO ₃ /L
KH_2PO_4	360		80.2mgP/L
BOD	1,253mgO ₂ /L	$PO_4^{3-}-P$	80.2mgP/L
T-N	534mgN/L	NH_4^+-N	419mgN/L
T-P	80.2mgP/L	Alkalinity	893mgCaCO ₃ /L

표 2. 수질분석 항목 및 측정 방법

Item	Method
BOD (mgO ₂ /L)	Standard method (BOD ₅)
Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	Standard method (Hach DR 2010)
NH ₄ ⁺ -N (mgN/L)	Phenate method (UV-vis spectrometer, jena specord 50)
T-N (mgN/L)	UV/Persulfate digestion and oxidation method (UV-vis spectrometer, jena specord 50)
T-P (mgP/L)	Perchloric acid+vanadomolybdophosphoric acid method (UV-vis spectrometer, jena specord 50)
PO ₄ ³⁻ -P (mgP/L)	Stannous chloride reduction method (UV-vis spectrometer, jena specord 50)

2.2 실험방법

Struvite 결정화에 있어 NH₄⁺, Mg²⁺ 및 PO₄³⁻의 최적 몰 비를 결정하기 위해 폐수에 충분히 녹아 있는 NH₄⁺의 이론적인 양을 1로 하여 Mg²⁺ 및 PO₄³⁻의 주입 몰 비에 변화를 주어 최적의 주입량을 결정하고자 하였다. PO₄³⁻의 주입량 결정 실험은 Mg²⁺을 몰 비로서 NH₄⁺의 1.2배 주입한 후 PO₄³⁻의 주입량을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4(mole PO₄³⁻/mole NH₄⁺)로 변화시켜 실험하였다. Mg²⁺의 주입량 결정은 PO₄³⁻의 최적 주입량으로부터 Mg²⁺의 최적 주입량을 결정하기 위해 주입량(몰비)을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4(mole Mg²⁺/mole NH₄⁺)로 변화시켰다. 최적 주입량 결정 실험에서 Mg²⁺ 및 PO₄³⁻의 주입량은 NH₄⁺의 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4배에 해당하도록 MgSO₄·7H₂O 및 KH₂PO₄ 용액을 이용하여 미리 제조된 합성폐수에 첨가해 1 L가 되도록 한 후 실험을 실행하였으며 시료의 pH는 5N NaOH 용액을 제조하여 pH 10으로 조절하였다.

Struvite 결정화에 대한 최적 pH를 결정하기 위해 Mg²⁺, NH₄⁺ 그리고 PO₄³⁻의 최적 주입 몰 비 결정 후 5N NaOH 용액을 이용하여 pH를 7, 8, 9, 9.5, 10, 10.5, 11, 11.5, 12로 변화시켜 실험하였다. 최적 주입 몰비 및 pH 결정 후 반응시간에 따른 결정화 효율을 평가하기 위해 반응 시간을 5, 10, 20, 30, 50, 100, 300분으로 변화시켜 평가하였다.

1L의 비이커에 시료 1L씩 취하고 Jar-tester를 이용하여 교반강도를 200rpm(G=131.4 sec⁻¹), 교반시간은 10분, 침전시간을 30분으로 하였다. 30분 침전 후 수표면 밑 6cm 지점에서 상등액을 채취하여 1.2μm GF/C 여과지를 이용하여 여과시킨 후 수질오염공정시

험법에 의거하여 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 농도를 측정함으로써 struvite 결정화 효율을 평가하였다.

결정핵 유·무에 따른 결정화 반응시 결정핵으로는 이미 형성된 struvite 슬러지를 사용했으며, 상온에서 수일 건조한 후 105°C 건조로를 이용하여 수분 변화량이 없을 때까지 건조하였으며, 약자사발을 사용하여 분말 형태로 만들어 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0g/L을 각각의 실험에 주입하였다. 200rpm(G=131.4 sec⁻¹)에서 10분간 교반 후 30분 침전시켜 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 잔류 농도를 측정하여 최적 결정핵 주입량을 결정하였다. 침전물의 분석은 결정핵이 주입되지 않은 경우의 침전 슬러지와 최적 결정핵 투입량에서의 침전 슬러지를 상온에서 건조시켜 BRUKER사의 D8 X-Ray Diffractometer로 XRD(X-ray diffraction) 분석 및 LEO사의 LEO 420을 이용하여 SEM(Scanning electron microscopy) 측정을 통해 결정의 종류 및 형태를 규명하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 PO₄³⁻ 및 Mg²⁺의 최적 주입량 결정

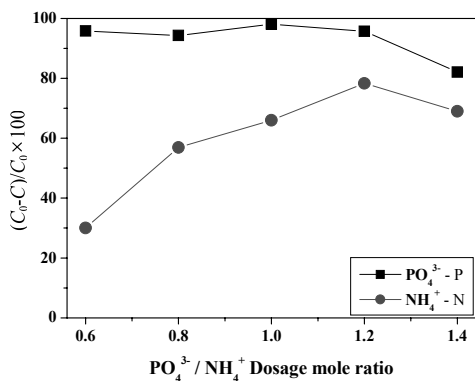
Struvite 결정화에 있어 NH₄⁺, Mg²⁺ 및 PO₄³⁻의 최적 몰 비를 결정하기 위해 폐수에 충분히 녹아 있는 NH₄⁺의 이론적인 양을 1로 하여 Mg²⁺ 및 PO₄³⁻의 주입 몰 비에 변화를 주어 최적의 주입량을 결정하기 위해 실험을 수행하였다. PO₄³⁻의 최적 주입량 결정을 위해 Mg²⁺을 몰비로서 NH₄⁺의 1.2배 주입한 후 PO₄³⁻의 주입량을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4(mole PO₄³⁻/mole NH₄⁺)로 변화시켜 실험한 후 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값을 그림 1에 나타내었다. 그 결과, PO₄³⁻의 주입 몰비가 1.0과 1.2(mole

$\text{PO}_4^{3-}/\text{mole NH}_4^+$ 일 때 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 와 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율은 각각 98.1, 95.7% 및 66, 78.3%로 제거효율을 보여 주었으며 반응속도상수 (k) 값 역시 PO_4^{3-} 의 주입 몰비가 1.0과 1.2($\text{mole PO}_4^{3-}/\text{mole NH}_4^+$)일 때 높은 값을 보여주었다. 특히 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 PO_4^{3-} 의 주입 몰비가 1.2일 때 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값이 가장 큰 것으로 나타났다. 그러나 PO_4^{3-} 의 주입 몰비가 1.2보다 높아질 경우 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값이 감소하는 경향을 보여 주었다. 이는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이 적정 주입량에서는 주입된 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이 전량 struvite 결정화에 참여하지만 그 이상의 주입량에서는 결정화에 참여하지 못하고 유출되거나 폐수 중에 용존 되어 있는 칼슘 등과 반응하여 히드록시아파타이트를 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

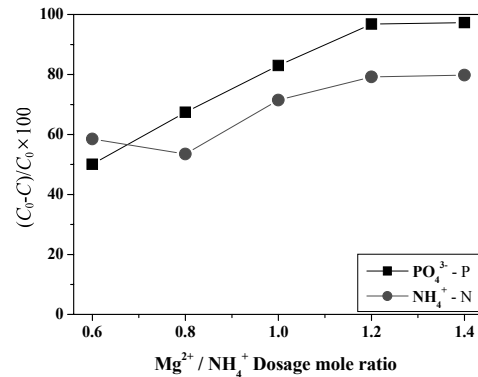
Mg^{2+} 의 최적 주입량을 결정하기 위해 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 을 1.2배($\text{mole PO}_4^{3-}/\text{mole NH}_4^+$) 주입한 후 Mg^{2+} 의 주입량을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4($\text{mole Mg}^{2+}/\text{mole NH}_4^+$)로 변화시켜 실험한 결과를 그림 2에 나타내었다. Mg^{2+}

의 주입 몰비가 1.2($\text{mole Mg}^{2+}/\text{mole NH}_4^+$)일 때 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율은 각각 96.8, 79.2%이고 반응속도상수 (k) 값은 각각 0.344, 0.157 min^{-1} 로 가장 높게 나타났다. 그러나 Mg^{2+} 의 주입 몰비를 1.2($\text{mole Mg}^{2+}/\text{mole NH}_4^+$)보다 증가시켜도 제거효율 및 반응속도상수 (k)의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 Mg^{2+} 의 주입 몰비를 증가시키에 따라 반응 초기에 형성된 struvite가 재용해되고, struvite의 반응속도보다 빠르게 형성되는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등이 생성되어 무정형 형태의 침전이 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

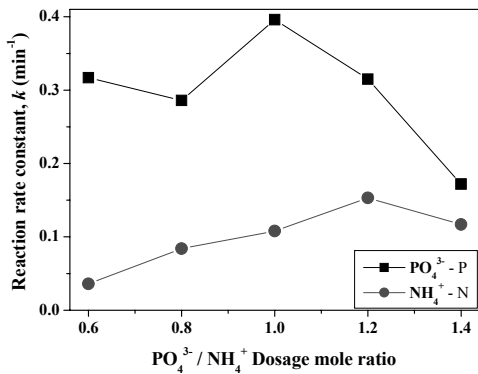
Struvite 결정화 반응에 있어 이론적 $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ 의 몰 비 1:1:1보다 실제 실험에 있어서는 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 주입 몰비가 더 높게 나타났다. 이는 폐수에 용존 되어 있는 칼슘 등의 물질과 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이 반응하여 히드록시아파타이트 형태로 결정화 되거나 수산화마그네슘, 인산일수소마그네슘 등 무정형의 침전물 형성 또는 착화합물 형성으로 인해 Mg^{2+} 과 PO_4^{3-} 의 소비가 증가한 것으로 판단되며 이와 비슷한 연구



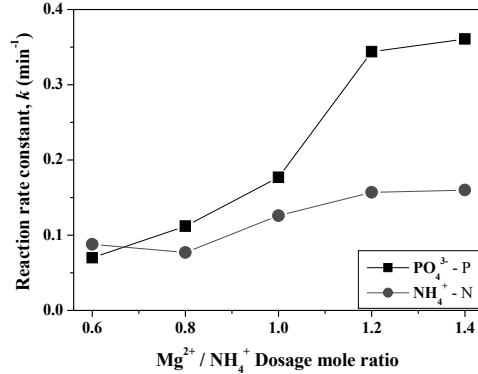
(a)



(a)



(b)



(b)

그림 1. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 과 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율 (a) 및 반응속도상수, k (b) (조건 : 반응시간 10분, pH 10, 온도 20°C , $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 주입 몰비 1.2)

그림 2. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 과 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율 (a) 및 반응속도상수, k (b) (조건 : 반응시간 10분, pH 10, 온도 20°C , $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ 주입 몰비 1.2)

결과가 Schulze-Rettmer(1991)에 의해서도 보고되었다. 따라서 본 실험에서 struvite 결정화를 위한 $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ 의 최적주입 몰비는 1.0:1.2:1.2인 것으로 나타났다.

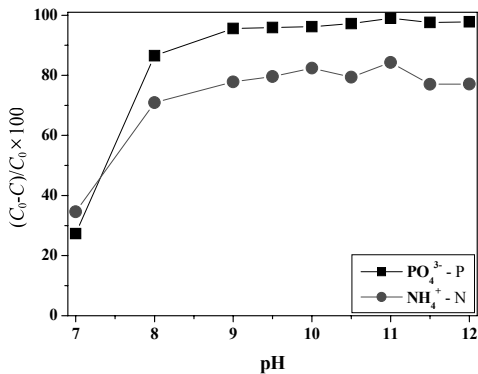
3.2 pH의 영향

Struvite의 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 질소 및 인의 제거를 위한 결정 생성에서 pH는 8 이상으로 유지시키는 것이 좋다. 본 실험에서는 struvite 결정화 위한 최적 pH를 결정하기 위하여 pH의 범위를 7, 8, 9, 9.5, 10, 10.5, 11, 11.5, 12로 변화시켜 실험을 행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 반응 초기 pH 7에서 NH_4^+-N 와 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 제거효율은 각각 34.6, 27.3%이고 반응속도상수 (k) 값은 0.043, 0.032 min^{-1} 로 매우 낮았다. 그러나 pH 11에서 NH_4^+-N 와 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 제거효율은 각각 84.3, 99%이고 반응속도상수 (k) 값은 0.185, 0.461 min^{-1} 로

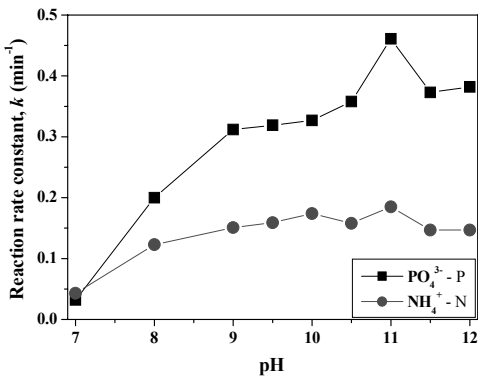
가장 높은 값을 보여주었다. 또한 pH 11에서 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 제거효율은 높은 반면 NH_4^+-N 의 제거효율은 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 보다 상대적으로 낮은 제거효율이 관찰되었다. 이는 pH 증가시 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 공침효율은 증가하지만 struvite의 용해도가 증가하여 Mg이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등과 같은 착화합물을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 pH는 struvite 결정화 및 hydroxyapatite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등과 같은 기타 착화합물 형성에 영향을 미치는 매우 중요한 영향인자임을 알 수 있다.

3.3 반응시간의 영향

Struvite 결정화 반응시간에 대한 영향을 알아보기 위해 반응시간을 5, 10, 20, 30, 50, 100, 300분으로 변화시켜 NH_4^+-N 과 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값에 대한 실험결과를 그림 4에 나타내었다. 실험 결과 반응시간 5분 만에 NH_4^+-N 및 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 제거효율은 각각 75, 89%, 반응속도상수 (k) 값은 각각

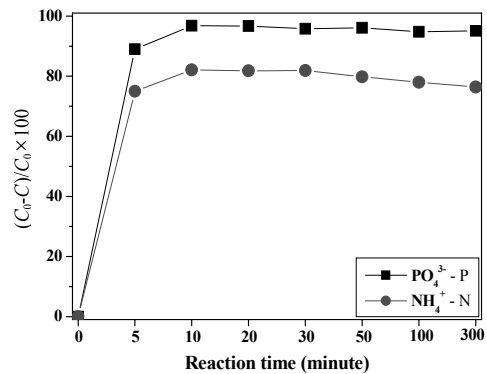


(a)

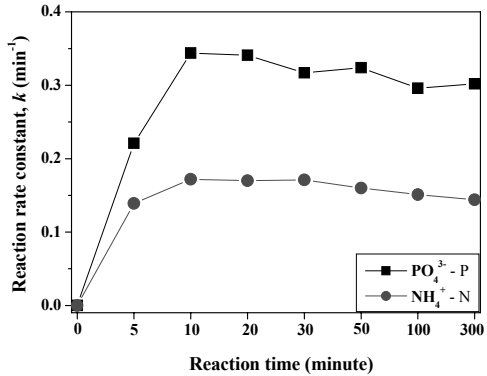


(b)

그림 3. $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 과 NH_4^+-N 의 제거효율 (a) 및 반응속도상수, k (b) (조건 : 반응시간 10분, 온도 20°C, $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ 의 주입 몰비 1.0:1.2:1.2)



(a)



(b)

그림 4. $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 과 NH_4^+-N 의 제거효율 (a) 및 반응속도상수, k (b) (조건 : 반응시간 10분, 온도 20°C, pH 11, $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ 의 주입 몰비 1.0:1.2:1.2)

0.139, 0.221 min⁻¹의 값을 보여주었다. 그리고 반응시간 10분에서는 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 제거효율은 각각 82.1, 96.8%, 반응속도상수 (k) 값은 각각 0.172, 0.344 min⁻¹의 값을 보여 주었다. 또한 반응시간을 10분 이상으로 증가 시킨 경우 더 이상의 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값의 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 struvite 결정화를 이용한 혐기성 발효액의 질소 및 인 제거를 위한 반응시간은 pH 11, NH₄⁺:Mg²⁺:PO₄³⁻의 주입 몰비 1:1.2:1.2인 조건에서 10분 이내에 struvite 결정화가 매우 빠르게 형성되는 것을 알 수 있었다.

3.4 결정핵 주입 유·무에 따른 결정화 효율

본 실험은 Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻의 주입 몰비 1.2:1.0:1.2로부터 얻어진 struvite 슬러지를 상온에서 수일 건조한 후 105°C 건조로에서 수분 변화량이 없을 때까지 건조하여 분말 형태로 만들어 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0g/L을 각각 주입하여 struvite 결정화 실험을 수행하였으며 그 실험결과를 그림 5에 나타내었다.

결정핵을 주입하지 않은 경우 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 잔류농도는 43.7mg/L와 5.5mg/L로 측정되었다. 결정핵 주입량을 1g/L까지 증가시킬 경우 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 잔류농도는 계속적으로 감소했으며 결정핵 주입량 1g/L에서 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 잔류농도는 15.5mg/L와 3.6mg/L로 가장 낮게 측정되었다. 그러나 결정핵 주입량을 1g/L보다 그 이상으로 주입할 경우 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 잔류농도는 점차적으로 증가했으며 결정핵 주입량을 4.0, 6.0g/L 주입하였을 경우에

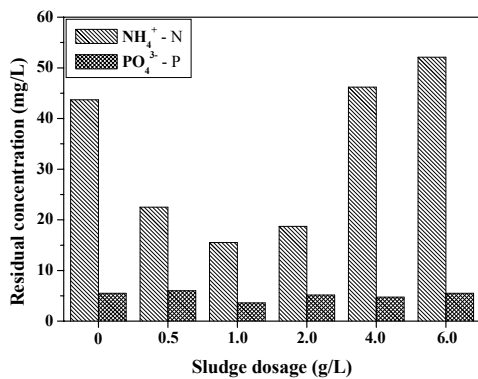
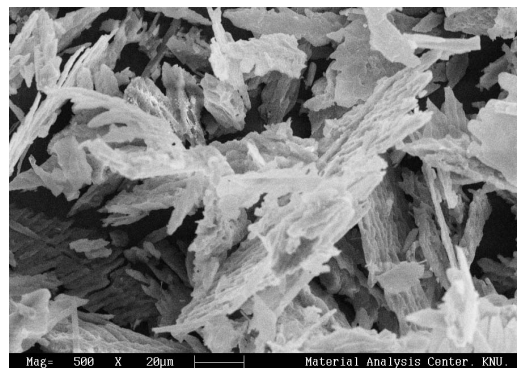


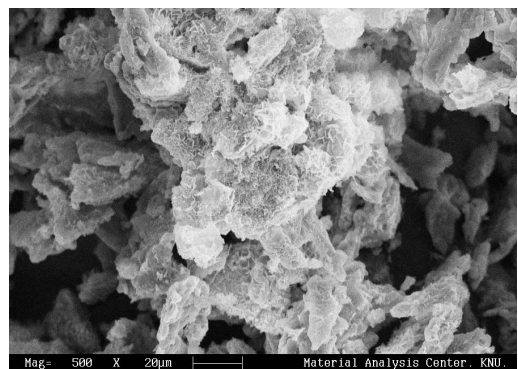
그림 5. PO₄³⁻-P와 NH₄⁺-N의 잔류농도(조건 : 반응시간 10분, 온도 20°C, pH 11, NH₄⁺:Mg²⁺:PO₄³⁻의 주입 몰비 1.0:1.2:1.2)

는 NH₄⁺-N와 PO₄³⁻-P의 잔류농도는 각각 46.2mg/L와 4.8mg/L, 52.1mg/L와 5.5mg/L로 결정핵을 주입하지 않은 경우보다 증가하는 것으로 나타났다. 이는 주입된 struvite 슬러지가 반응시 결정핵 역할도 하지만 struvite 슬러지와 슬러지 안에 포함되어 있는 기타 착화합물들이 재용해 되었기 때문에 잔류농도가 증가한 것으로 판단된다.

결정핵을 주입한 후 생성된 struvite와 결정핵을 주입하지 않았을 때 생성된 struvite의 결정 형태를 분석하기 위해 LEO사의 LEO 420을 이용하여 결정핵 주입 유·무에 따른 struvite의 SEM 사진을 그림 6에 나타내었다. SEM 사진 분석 결과 결정핵을 주입하지 않은 경우 (a)에 비해 결정핵을 주입한 경우 (b)의 SEM 사진에서 struvite 결정의 성장을 관찰할 수 있었다. 또한 결정핵을 주입하지 않은 struvite 슬러지를 완전히 수분을 제거한 후 분말형태로 만들어 D8 X-Ray Diffractometer를 이용하여 XRD분석한 실험결과를 그림 7에 나타내었다. Struvite JCPDS(Joint committee on powder diffraction standards) card file을 이용



(a)



(b)

그림 6. 결정핵을 주입 하지 않은 경우 (a)와 주입한 경우 (b)의 SEM 사진

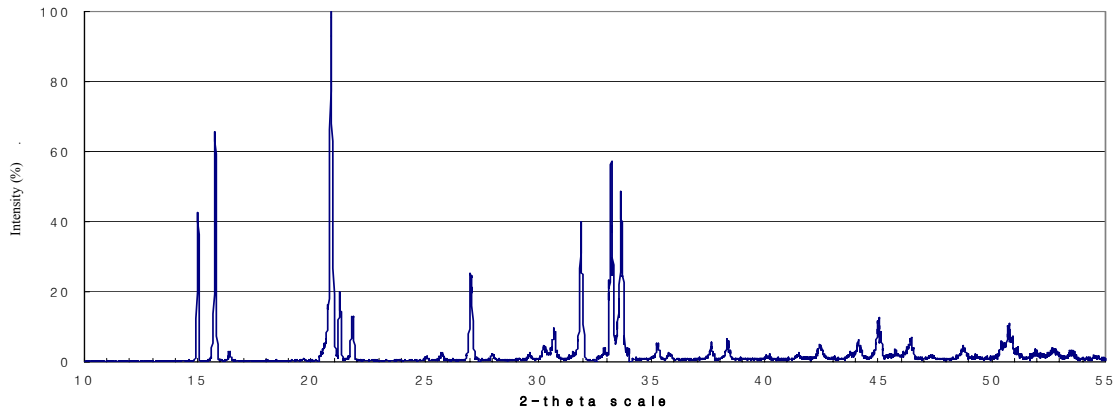


그림 7. 침전물의 XRD 분석

하여 성분 물질을 확인한 결과, struvite($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 화합물의 고유회절상인 struvite(110), struvite(020), struvite(111), struvite(130), struvite(040), struvite(022), struvite(221), struvite(041), struvite(141), struvite(231), struvite(151), struvite(331) 등을 확인 할 수 있었으며 본 실험에서 얻어진 struvite 침전물은 사방정계 결정구조를 가지는 struvite로 확인되었다.

4. 결론

혐기성 발효액의 질소와 인의 효과적인 제거를 위해 struvite 결정화를 위한 Mg^{2+} 과 PO_4^{3-} 의 최적 주입량 결정, pH의 영향, 반응시간, 결정핵 주입 유·무 등이 struvite 결정화에 미치는 영향에 대해 실험적으로 검토하였다. 실험결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) Struvite 결정화 반응시 $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ 의 주입몰비를 1.0:1.2:1.2에서 가장 높은 PO_4^{3-} -P 및 NH_4^+ -N의 제거효율과 반응속도상수 (k) 값을 나타내었으며 PO_4^{3-} -P 및 NH_4^+ -N의 제거효율은 각각 96.8, 79.2%, 반응속도상수 (k) 값은 각각 0.344, 0.157 min^{-1} 로 나타났다.
- (2) Struvite 결정화시 pH의 영향은 매우 크며 pH

11에서 PO_4^{3-} -P 및 NH_4^+ -N의 제거효율과 반응속도상수 (k) 값이 가장 높게 관찰되었다.

- (3) 본 연구에서 struvite 결정화는 매우 빠르게 진행되었다. 결정화 반응시간은 10분 이내에 진행되었으며 반응시간이 10분보다 그 이상으로 반응시켜도 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값의 변화가 없는 것으로 나타났다.
- (4) 결정핵 주입 유·무 실험결과에서 결정핵 주입량 1g/L에서 PO_4^{3-} -P 및 NH_4^+ -N의 잔류농도 값이 가장 낮게 나타났으며 1g/L보다 그 이상으로 주입될 경우 점차적으로 잔류농도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 결정핵 주입 후 생성된 struvite의 결정을 SEM으로 분석한 결과 struvite 결정의 성장을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부 건설핵심기술 연구개발사업과 일부 지방대학혁신역량강화사업(NURI)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

(접수일 : 2006. 1. 26 심사일 : 2006. 1. 26 심사완료일 : 2006. 4. 18)

참고 문헌

1. 김만수, 류흥덕, 이상일(2002), 고농도 질소 및 인의 결정화에 미치는 영향인자 규명, *대한환경공학회지*, Vol. 24.
2. 류흥덕, 민경국, 이상일(2002), Struvite 결정화 반응시 결정핵의 유·무에 따른 결정화 효율 규명, *대한환경공학회지*,

Vol. 24, pp. 2203~2211.

3. 엄인기(1995), *바닷물을 이용한 질소와 인의 결정화*, 충북대학교 석사학위논문.
4. Borgerding, j.(1972), Phosphate deposits in digestion systems, WPCF, Vol. 44, pp. 813~818.
5. Burns, J. R. and Finlayson, B.(1982), Solubility product of magnesium-ammonium-phosphates hexahydrate at various temperature, *J. Urology*, Vol. 128.
6. Fujimoto, N., Mizuochi, T. and Togami, Y.(1990), Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process, *Water Science and Technology*, Vol. 23, pp. 635~640.
7. Ohlinger, K. N., Young, T. M. and Schroeder, E. D.(1998), predicting struvite formation in digestion, *Water Res.*, Vol. 32, pp. 3607~3614.
8. Schulze-Rettmer. R.(1991), The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium- ammonium- phosphate, *Water Science and Technology*, Vol. 23, pp. 659~667.
9. Shidel, A.(1940), Solubilities of inorganic and metal organic compounds, D. Van Nostrand Company, New york.
10. Webb, K. M. and Ho, G. E.(1992), Struvite($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) Solubility and its application to a piggery effluent problem, *Water. Sci. Technol.*, pp. 9~12.