

Seeding 및 혼합조건이 Struvite 형성에 미치는 영향

김진형 · 김대근 · 강주형 · 이상일[†]

충북대학교 환경공학과

(2007년 2월 22일 접수, 2007년 3월 8일 채택)

Effect of Seeding and Mixing Conditions on Struvite Crystallization

Jin-hyoung Kim · Daekeun Kim · Joo-hyoung Kang · Sang-ill Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

ABSTRACT : This study was aimed to find out methods for preventing scale formation from the struvite treated water, and improving ammonium nitrogen removal efficiency in the application of struvite crystallization for ammonium fluoride wastewater treatment. During the struvite crystallization, seeding effects varied with $G \cdot t_d$ value applied as mixing conditions in the experiment. The removal efficiency of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) and phosphorus ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) increased over 90% in the condition of low $G \cdot t_d$ value. In the experiment with seeding, $G \cdot t_d$ value was shown to decrease four times lower than the one without seeding. When adding over 2% seeding materials in the total water volume, ammonium nitrogen removal efficiencies gradually increased, of which observation was also revealed in a paired-sample T-test with 95% reliability.

Key Words : NH_4F Wastewater, Struvite Crystallization, Seeding Effects, $G \cdot t_d$ Value, Generation of Scale

요약 : 본 연구는 불화암모늄(NH_4F) 폐수를 대상으로 struvite 결정화 공법 적용시 암모니아성 질소 제거효율 향상과 struvite 결정화 공법의 문제점 중 하나인 struvite 처리수로부터 관내 scale 형성을 방지하기 위한 방안을 강구하였다. Struvite의 결정화 반응시 seeding 영향은 혼합조건인 $G \cdot t_d$ 값에 따라 달랐으며 낮은 $G \cdot t_d$ 값에서 seeding에 의한 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 및 인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 제거효율은 90% 이상 향상되었다. Seeding을 한 경우가 하지 않은 경우보다 $G \cdot t_d$ 값을 약 4배 정도 단축시킬 수 있었다. Seeding 물질의 주입량은 전체부피 2%(v/v) 이상 첨가시 암모니아성 질소 제거효율 증가는 점진적이었다. Struvite 결정화 반응시 암모니아성 질소 및 인 제거효율이 낮은 처리수 일수록 일정한 시간경과 후 처리수로부터 잠재적인 struvite 생성 가능성이 높게 나타났다. 이는 짝진 표본 t-검정 결과 신뢰범위 95%에서 실험결과와 동일한 경향을 보였다.

주제어 : 불화암모늄 폐수, Struvite 결정화공법, Seeding 영향, $G \cdot t_d$ Value, Scale 생성

1. 서론

전자 소자회로 생산 공정에서 발생하는 불화암모늄(NH_4F) 폐수는 부식성 및 유해성이 강한 강산성을 띠고 폐유기용제 등 각종 독성물질을 함유하고 있어 확실한 처리방법이 없는 실정이다.^{1,2)} 불화암모늄 폐수는 고농도의 암모니아를 함유하고 있어 불소 및 암모니아 자체 독성영향으로 인해 생물학적 질소처리가 매우 어렵다. 이에 대한 처리대안으로써 물리·화학적 처리방법인 struvite 결정화공법이 대두되고 있다. Struvite 결정화공법은 처리시간이 짧고, 질소·인 동시 처리가 가능하며 생성된 침전물은 다시 재이용 할 수 있다.³⁾ 또한 struvite 결정화공법은 별도의 시설이 불필요하고 생물학적 처리공정과 연계처리 함으로써 처리효율을 증진시킨다는 커다란 장점을 가지고 있다.³⁾ 특히, 전자 소자회로 공정에서 발생하는 폐수는 인이 고농도로 함유하기 때문에 결정화시

소요되는 외부 인(PO_4^{3-}) 주입량을 절감할 수 있는 장점이 있다.⁴⁾ 그러나 struvite의 가장 큰 issues 중 하나는 견고한 scale 형성이다.⁵⁾ Struvite로 인한 scale은 관내, 파이프 엘보우, 밸브, 펌프 등에서 빈번하게 일어나고 있어 후속적인 공정에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 대량의 폐수처리 플랜트에서 폭넓은 문제점으로 증가하고 있다.⁶⁾

Struvite 결정화 효율 향상을 위한 영향인자(pH, 온도, 용질의 과포화도 즉 결정원의 주입량, 약품 주입순서, 결정핵의 유·무, 마그네슘원의 종류 등)에 대한 연구는 많이 진행이 되었다.⁷⁻¹¹⁾ 그러나 struvite 결정화 형성시 seeding 첨가에 따른 영향과 혼합시간(t_d), 혼합강도(mean velocity gradient, G) 및 이들의 곱인 $G \cdot t_d$ 값에 대한 물리적인 인자에 대한 연구사례는 미흡하다.¹²⁾ 또한 struvite 결정화 후 잔류 struvite가 생성될 수 있는 potential에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 보고되고^{7,8,13,14)} 있으나 사전 struvite 형성방지를 위한 실질적인 대책방안은 없는 실정이다.

본 연구에서는 struvite 결정화시 암모니아성 질소 제거효율 향상과 struvite 결정화 공법의 문제점중 하나인 처리수로부터

[†] Corresponding author

E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr

Tel: 043-261-2469

Fax: 043-272-2469

터의 scale 형성을 방지하기 위한 방안을 강구하였다. 연구 범위는 struvite 결정화시 seeding에 따른 영향과 seeding 물질의 주입량에 따른 영향을 관찰하였다. 또한 struvite 결정화 처리수로부터 자발적인 struvite scale 가능성을 평가하였고 struvite 결정화공법의 처리효율과 잠재적인 struvite scale 형성 관계를 규명하고자 하였으며 이에 대한 결과를 통계학적으로 분석하여 신뢰성 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상폐수

본 연구에 사용된 시료는 전자 회로생산 공정에서 발생된 폐액 중 재이용 되지 않은 고농도 NH_4F 폐액을 대상으로 하였으며 폐액의 성상은 다음과 같다. NH_4F 폐수 경우 pH는 2.71로 부식성이 강한 강산성을 띠고 있었으며 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)의 평균값은 104 mg/L로 비교적 낮게 나타났으며, 불소(F⁻) 농도는 평균 228.1 mg/L, 인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 농도는 평균 245.6 mg/L로 관찰 되었다. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도가 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도보다 1~1.5배 높기 때문에 struvite 결정화 반응에 필요한 Mg^{2+} 이온만 첨가하면 되는 특성을 보이고 있다.

2.2. Struvite 결정핵 공급원 및 실험장치

결정핵의 Mg^{2+} , PO_4^{3-} 공급원은 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 K_2HPO_4 를 각각 30 g Mg^{2+}/L 및 30 g $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\text{L}$ 로 조제하여 첨가하였으며 pH 조절은 2.5 N NaOH로 사용하였다.

Struvite 결정화 반응을 위한 모든 실험은 6개의 paddle을 가진 standard Jar-tester를 이용하였다. Paddle은 7.6 cm(W) × 2.54 cm(H)인 stainless steel로 제작되었다. 부착된 paddle의 회전수를 0~390 rev/min으로 조절 할 수 있는 교반장치와 11.5 cm(W) × 11.5 cm(W) × 21 cm(H)인 투명 아크릴 jar를 사용하여 수행하였다. Jar test 수행시 평균속도구배(mean velocity gradient, G)는 Cornwell과 Bishop(1983)이 구한 paddle의 회전수와 $G(\text{sec}^{-1})$ 의 상호관계를 이용하여 얻었다.¹⁵⁾

2.3. Struvite 결정화 운전조건

Struvite 결정화 반응을 위해 사용한 시료의 양은 2 L로 일정하게 유지 하였으며 시약 주입순서는 암모니아성 질소 제거효율을 최대로 하기 위해 PO_4^{3-} source와 Mg^{2+} source를 동시에 주입한 후 즉시 2.5 N NaOH로 pH 9.0으로 조정하였다. 약품 주입량은 폐수내의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ mole 대비 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ mole비를 각각 1 : 1.2 : 1.5로 주입하였다.^{4,11)}

Struvite 결정화시 $G \cdot t_d$ 값에 따라 seeding의 영향을 관찰하였으며 seeding 물질은 사전에 교반조건 G 값 662(sec^{-1}), 10 min에서 결정화된 습윤상태의 struvite 50 mL를 사용하였다. 임펠러속도 50 rpm($G: 49 \text{ sec}^{-1}$)에서 혼합시간을 2, 10, 20, 40, 60 min으로 각각 변화시킨 후 각각 1시간 침전시켜 상등수를 분석하였다.

Seeding의 주입량에 따른 영향은 N : Mg : P = 1 : 1.2 : 1의 몰비율로 struvite 결정화 시킨 후 생성된 struvite 침전물을

1 hr 동안 침전시켰다. 상등수는 버리고 슬러지만 회수하여 struvite 결정화 반응 전에 회수한 슬러지(즉, struvite)를 실험에 사용된 용액 전체부피의 0%(v/v), 2%(v/v), 4%(v/v), 9%(v/v)로 각각 주입하여 struvite 결정화 반응(G 값: 370 sec^{-1} , 2 min)을 수행하였다.

Struvite 결정화 처리수로부터 자발적인 struvite 형성 가능성을 평가하기 위해서 G 값 940 sec^{-1} 에서 2 min 동안 결정화 반응 후 침전시켰다. 교반이 끝나는 시점(0 hr)과 침전 30 min 후부터 8 hr 동안 1 hr 간격으로 상등수를 채집하여 잔존하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도를 분석하였다.

Struvite 결정화 반응효율과 처리수내 자발적인 struvite 결정화 형성 관계의 실험을 위해 임펠러속도 150 rpm($G: 240 \text{ sec}^{-1}$)에서 2, 10, 20, 40, 60 min씩 각각 교반 후 1시간 침전시켰다. Struvite 처리수는 0.45 μm membrane 여과지로 여과한 후 밀봉하여 4°C에서 34일 동안 보관하였으며 34일 경과된 실험관 내에 결정체가 생성된 것이 관찰되었다.

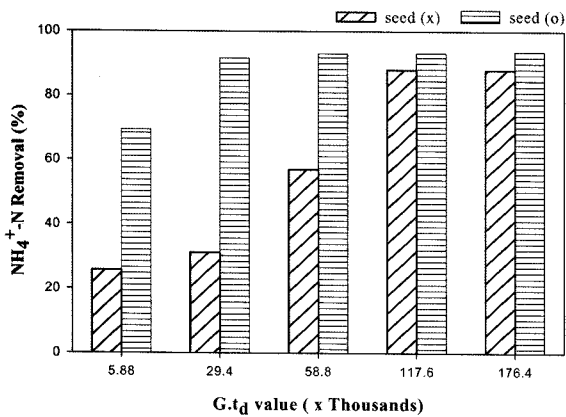
모든 시료분석은 0.45 μm membrane 여과지로 여과하였으며 질소 및 인은 UV-spectrophotometer HACH DR-4000를 이용하여 분석하였고, 불소 이온은 IC(Dionex사의 DX-80, Ionpac AS14A-5 μm Analytical column)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

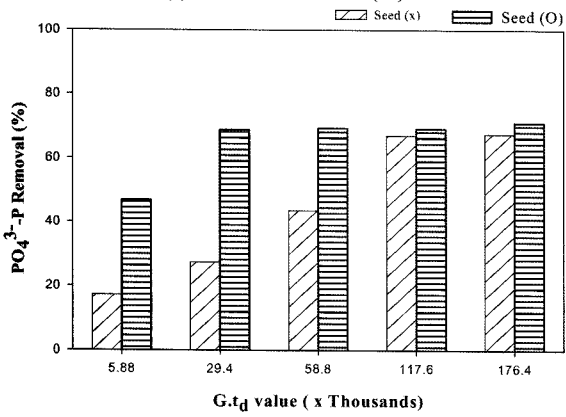
3.1. Struvite 결정화 반응시 struvite 침전물의 seeding에 대한 영향

본 실험에서는 struvite 결정화시에 seeding물질을 주입 후 혼합강도(G)와 혼합시간(t_d)을 달리하여 seeding 영향을 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율과 혼합강도(G) 및 혼합시간(t_d)의 곱인 $G \cdot t_d$ 값과의 관계를 분석하였다. Fig. 1은 $G \cdot t_d$ 값 변화에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율을 seeding한 경우와 하지 않은 경우로 나누어서 실행한 실험결과이다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 $G \cdot t_d$ 값이 5,800일 때 seeding을 하지 않은 경우 26%에서 seeding 한 경우 69%로 향상되었으며 $G \cdot t_d$ 값이 117,600일 때는 seeding하지 않은 경우 88%이고 seeding한 경우 94%로 증가 폭이 6%인 것으로 나타났다. Seeding을 한 경우, $G \cdot t_d$ 값이 29,000 이상 운전시 암모니아성 질소 제거효율이 93% 이상으로써 $G \cdot t_d$ 값 증가에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율의 증가 폭은 점진적인 것으로 나타났다(Fig. 1(a)). 이는 용질의 불포화도 영역으로써 struvite($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 용해도 곱($K_{sp} = 2.5 \times 10^{-13}$)이 평형상태에 도달된 것으로 보여진다.¹⁶⁾ Fig. 1(b)은 struvite 결정화 반응시 struvite 침전물의 seeding에 대한 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율을 나타내었다. $G \cdot t_d$ 값이 5,800일 때 seeding하지 않은 경우 17%에서 seeding을 한 경우 47%로 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율이 약 30%로 증가되었다. $G \cdot t_d$ 값이 117,600인 경우는 seeding하지 않은 경우 67%에서 seeding한 경우 71%로 seeding에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. Fig. 1(a)과 1(b)를 살펴보면 struvite 결정화시 $G \cdot t_d$ 값이 같은 조건임에도 불구하고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 보다 제거효율(유입농도 대비 제거된 농도기준의 배분율)은 높게 나타났다. 이는 $G \cdot t_d$

값에 따라 다소 차이는 있지만 제거된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 몰(mole) 대비 제거된 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 몰비를 분석한 결과 1:1 몰비 관계로 제거가 이루어졌다. 따라서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 제거된 만큼 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 100%로 제거가 이루어졌으며 다만, 유입수의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도가 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도보다 상대적으로 높기 때문에 제거효율(%)은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 보다 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이 낮게 평가되었다. 낮은 $G \cdot t_d$ 값 범위에서는 Struvite 형성시 seeding에 대한 영향이 큰 것으로 나타났다. 상대적으로 낮은 $G \cdot t_d$ 값 범위에서 seeding 물질을 넣는 경우 struvite 결정화 효율이 향상되는 원인은 두 가지 이유로 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 seeding 물질이 pH가 2.7로 낮은 원수에 용해되어 용질인 NH_4^+ 이온, PO_4^{3-} 이온, Mg^{2+} 이온 등이 과포화도를 형성시킴으로 인해서 결정의 성장속도를 증가시킬 것으로 사료된다. 두 번째는 seeding 물질이 struvite 결정핵과 결정입자의 충돌횟수 즉 Mixing을 증가시켜 결정핵 생성속도를 증가시켰을 것으로 사료된다. 따라서 Fig. 1(a), 1(b)에서 볼 수 있듯이 struvite 결정화시 seeding을 함으로써 $G \cdot t_d$ 값을 약 4배 정도 단축시킬 수 있는 것으로 판단된다. Jun Wang 등(2006)의 연구에서도 struvite 결정화시 seed와 혼합강도가 mixing효과를 증가시킴으로 인해서 인 제거효율이 향상된 것으로 보고하였다.¹²⁾ 이 실험결과로 유추해 볼 때 struvite 공법에 현장 적용시 에너지 및 약품 투입량을 절감할 수 있을 거라 판단된다.



(a) NH₄⁺-N Removal(%)



(b) PO₄³⁻-P Removal(%)

Fig. 1. Effect of seeding materials as a function of $G \cdot t_d$ value in struvite crystallization.

소표본에서 모평균을 검정하는 통계학적 방법인 짝진 표본 t-검정(양측검정)¹⁷⁾을 통하여 상기 실험결과를 검정한 결과 seeding한 경우가 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율이 더 좋았다. 각각 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 p값은 0.05, 0.06이었다.

3.2. Seeding 물질의 투입량에 따른 영향

NH_4F 폐수를 대상으로 Struvite 결정화 반응시 seeding 물질의 투입량에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. Seeding 물질 투입량은 실험에 사용된 용액 전체부피의 0%(v/v)에서 9%(v/v)까지 첨가하였으며 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 각각 67%에서 79%로 증가되었다. 이는 3.1절에서 기술한 것과 같은 결과로써 사전에 결정화된 침전물(struvite)를 struvite결정화 반응에 첨가함으로써 struvite 결정핵의 과포화도를 유도하여 1차 핵생성 및 2차의 핵성장을 촉진시켰을 것으로 사료된다.¹⁶⁾ Seeding 물질 투입량은 전체부피 2%(v/v) 이상 첨가할 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율의 증가폭은 점진적인 것으로 이는 적정투입량 이상에서는 struvite 결정화 효율이 향상되지 않음을 보여주고 있다.

Seeding시 불소에 미치는 영향이 Fig. 3과 같이 관찰되었다. Seeding을 하지 않은 경우 struvite 형성시 불소(F) 제거효율은 약 25%로 나타났으나 seeding 한 경우에는 오히려 불소 제거효율이 19%로 낮아졌다. Struvite 결정화시 seeding-물질

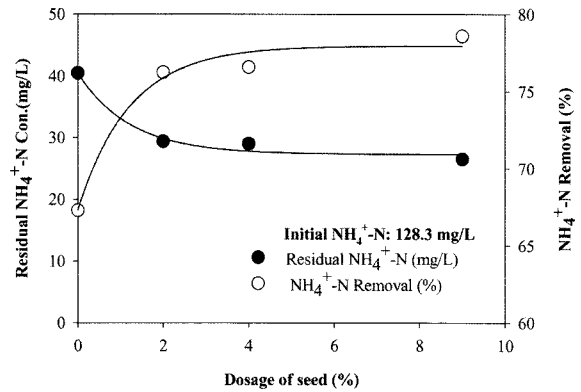


Fig. 2. Ammonia-N removal as a function of dosage of seed in struvite crystallization.

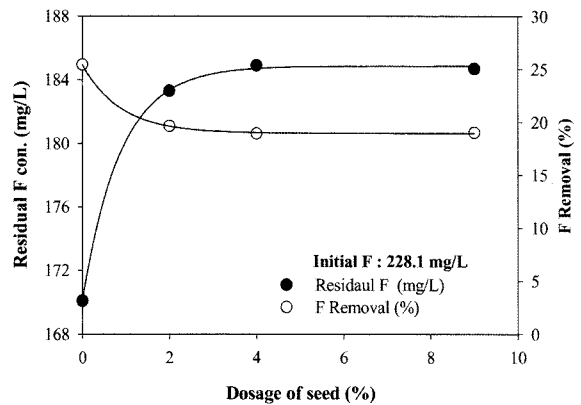


Fig. 3. F removal as a function of dosage of seed in struvite crystallization.

에 의해서 불순물인 F⁻이온이 struvite 결정핵의 핵의 일부로써 작용하는지 아니면 단지 sweep 응집에 의한 불소제거인지 여부에 대한 규명은 차후 연구가 더 필요하다.

3.3. Struvite 결정화 처리수로부터 자발적인 struvite 침전

본 실험에서는 Struvite 결정화 처리수로부터 처리수내에 잔존하는 Mg²⁺와 NH₄⁺, PO₄³⁻ 이온이 반응기 내에 체류시 처리시설에 미치는 영향을 관찰하였다. 침전시간 동안 처리수 pH는 struvite 결정화 생성조건인 pH 9로 변화가 없었다. Struvite 결정화 후 침전시간에 따른 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 잔류된 농도변화는 각각 Fig. 4, 5로 나타내었다. Struvite 결정화 후 침전시작 전(0 hr) 혼합액의 NH₄⁺-N 농도 30 mg/L이었으나 침전 8 hr 후 상정수내 NH₄⁺-N 농도는 14 mg/L로 약 53%가 감소하였다. PO₄³⁻-P의 경우는 침전 시작 전 혼합액의 PO₄³⁻-P의 농도가 135 mg/L에서 침전 1 hr 후 103 mg/L로 약 24%로 감소하였으나 이후 침전시간 동안에는 농도 변화가 없는 것으로 나타났다.

상기의 결과에 의하면 잔류된 이온들은 교반과 결정핵 첨가 등 외부적 변수 없이도 브라운 운동과 같은 자발적인 결합으로 인하여 지속적인 struvite가 형성된 것으로 판단된다. 이는 현장 적용시 관내 struvite 형성으로 인한 scale 문제로 직결될 것으로 사료된다.

3.4. Struvite 결정화 반응 효율과 자발적인 struvite 생성 관계

G · t값에 따른 struvite 결정화 반응의 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P 제거효율과 처리수로부터 자발적인 struvite 생성 가능성을 평

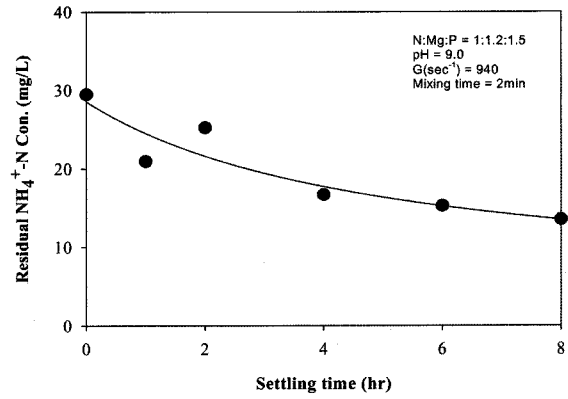


Fig. 4. Residual nitrogen concentration depending with settling time.

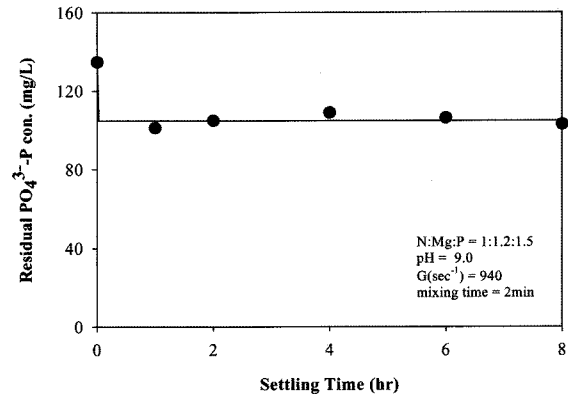
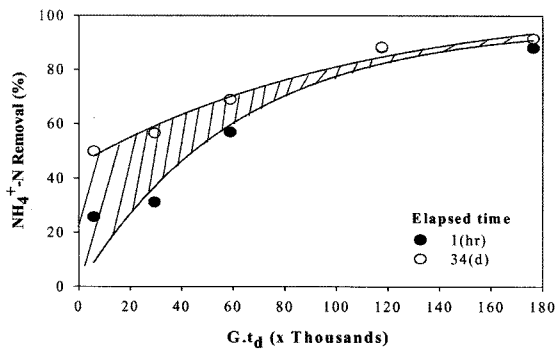
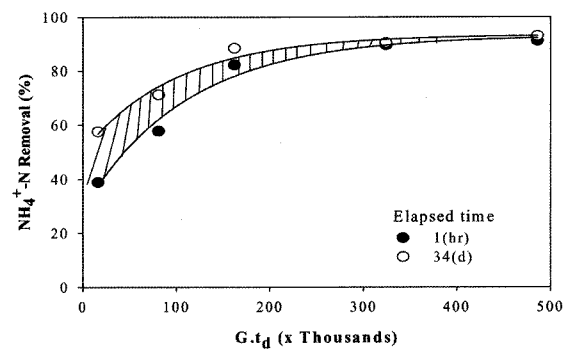


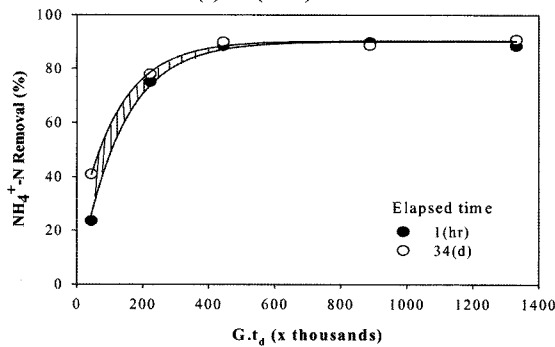
Fig. 5. Residual phosphate concentration with settling time.



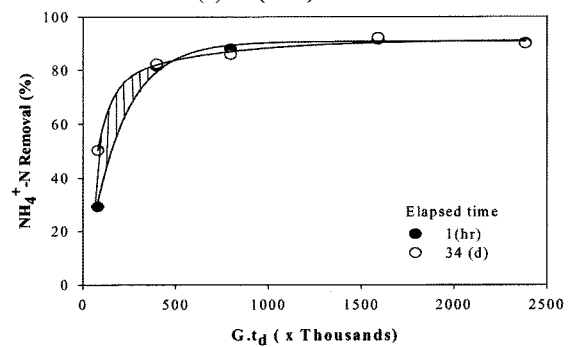
(a) G (sec⁻¹) : 49



(b) G (sec⁻¹) : 135



(c) G (sec⁻¹) : 370



(d) G (sec⁻¹) : 662

Fig. 6. Relationship between G.t_d value and ammonia nitrogen (NH₄⁺-N) removal; Cross sectional area at each figure indicates potential of struvite formation after treatment.

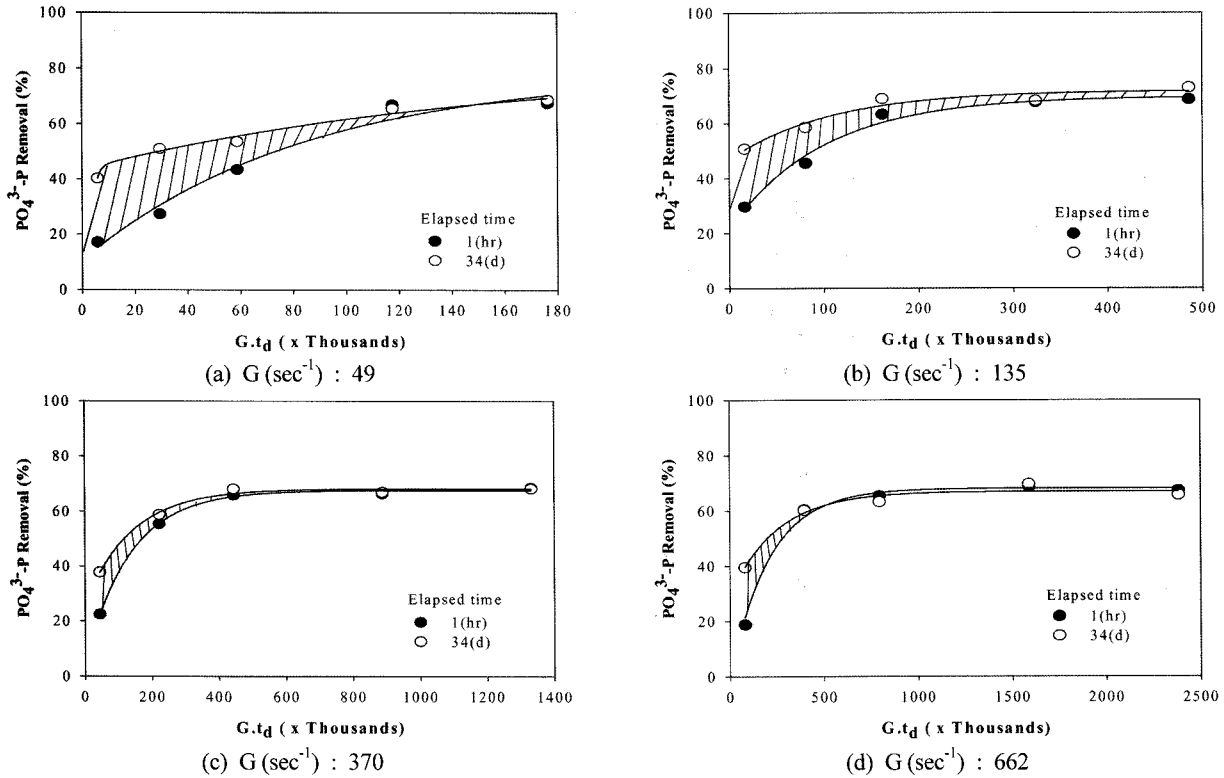


Fig. 7. Relationship between $G \cdot t_d$ value and Phosphorous($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) removal; Cross sectional area at each figure indicates potential of struvite formation after treatment.

가하였다. Fig. 6은 $G \cdot t_d$ 값 변화에 의한 struvite 결정화 반응 후 침전 1 hr 경과 및 34 day 경과 후 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율에 대한 변화를 관찰하였다. Fig. 6의 (a), (b), (c), (d)에서 볼 수 있듯이 $G \cdot t_d$ 값이 증가할수록 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 증가되었다. $G \cdot t_d$ 값 100,000 이하 낮은 범위에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 57% 이하로 낮았던 처리수가 34 day 경과 후에는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 69% 이상 증가되었다. 반면 상대적으로 높은 $G \cdot t_d$ 값 300,000 이상에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 91% 이상이었으며 34 day 경과 후에는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 93%로 변화가 미미하였다.

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 경우도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 경우와 같이 $G \cdot t_d$ 값이 증가할수록 처리효율이 증가되었다(Fig. 7(a)~(d)). $G \cdot t_d$ 값이 5,400 인 낮은 조건에서, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율이 17%로 낮은 처리수 내 잔류 PO_4^{3-} 의 이온 농도는 298.5 mg/L이었으나 이 처리수는 34 day 후 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율이 40%로 크게 향상되었다. $G \cdot t_d$ 값 288,000에서 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율이 67.7% 인 처리수는 34 day 후 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율은 68.3%로 증가폭이 작았다. 이온들 사이의 자발적인 브라운 운동은 저농도보다 고농도에서 활발히 진행되므로 잔류이온 농도가 높은 경우에 결정화 반응이 더 빠르게 진행된다. 따라서 잔류된 농도가 높을수록 자발적인 struvite 생성량은 많아지는 것으로 사료된다. 잠재적인 struvite 생성가능성은 struvite solubility product($K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$)와 밀접한 관계가 있다는 연구가 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다.^{7,8,13,14} 또한 struvite (MgNH_4PO_4) 자발성 반응은 결정화 반응의 평형상수(k)에 도

달할 때까지 지속적으로 진행될 것으로 보고된다.¹⁶⁾

상기의 실험결과를 통계학적 방법인 짝진 표본 t-검정(양측 검정)으로 신뢰성을 평가하였다.¹⁷⁾ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우, $G \cdot t_d$ 값 5,880~176,400 범위에서 p값 0.06(유의수준(α): 0.07)이며, $G \cdot t_d$ 값 16,200~486,000 범위에서 p값 0.07(α : 0.08)로 struvite 결정화 효율이 낮을수록 잠재적인 struvite 생성 가능성이 높은 것으로 확인되었다(Table 1(a), (b), Fig. 6(a), (b)). 반면 $G \cdot t_d$ 값 44,400~1332,000 범위와 $G \cdot t_d$ 값 79,440~2,383,000 범위에서 struvite 생성 가능성은 p값이 각각 0.23,

Table 1. Paired-samples t-test for verifying Fig 6: Which indicates the potential of struvite formation after treatment

Items	T-test(Two side test): comparison of elapsed 1(hr) & 34(day)				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)~(d)
Parameters	G · t _d value(x Thousands)				
	5.9 ~ 176.4	16.2 ~ 486.0	44.4 ~ 1332	79.4 ~ 2383	5.9 ~ 2383
Significance Level(α)	0.07	0.08	0.25	0.40	0.05
p-Value	0.06	0.07	0.23	0.39	0.002
Critical Region($\alpha > p$)	H ₀ , reject	H ₀ , reject	H ₀ , reject	H ₀ , reject	H ₀ , reject

※ Null Hypothesis(H_0): $\mu_1 = \mu_2$, There was no possible generation in potential struvite(scale).

※ Alternative Hypothesis(H_1): $\mu_1 \neq \mu_2$, There was possible generation in potential struvite.

※ Data analyzed was obtained from Fig 6(a),(b),(c),(d).

Table 2. Paired-samples t-test for verifying Fig 7: Which indicates the potential of struvite formation after treatment

Parameters	Items	T-test(Two side test): comparison of elapsed 1(hr) & 34(day)				
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)~(d)
		G · t _d value(x Thousands)				
		(a)5.9~176.4	(b)16.2~486.0	(c)44.4~1332	(d)79.4~2383	5.9~2383
Significance Level(α)		0.10	0.10	0.22	0.47	0.05
p-Value		0.098	0.07	0.21	0.46	0.003
Critical Region($\alpha > p$)		H ₀ , reject	H ₀ , reject	H ₀ , reject	H ₀ , reject	H ₀ , reject

※ Null Hypothesis(H₀): $\mu_1 = \mu_2$, There was no possible generation in potential struvite(scale).

※ Alternative Hypothesis(H₁): $\mu_1 \neq \mu_2$, There was possible generation in potential struvite.

※ Data analyzed was obtained from Fig 7(a),(b),(c),(d).

0.39로 낮았다(Table 1(c), (d), Fig. 6(c), (d)). 즉, G · t_d값이 높을수록 struvite 결정화 효율이 높았으며 이 처리수는 34 day경과 후에도 잠재적인 struvite 생성 가능성은 낮은 것으로 확인되었다. 이 G · t_d값 전체 범위(Fig. 6(a)~6(d))를 통합하여 짝진 표본 t-검정결과 p값은 0.002(α : 0.05)인 것으로 나타났다. Table 2와 Fig. 7(a)~(d)에서 볼 수 있듯이 PO₄³⁻-P의 경우도 NH₄⁺-N의 경우와 유사한 결과가 나타났으며 이에 대한 짝진 표본 t-검정결과 p값은 0.003(α : 0.05)으로 신뢰성이 높았다.

4. 결론

본 연구에서는 struvite 결정화 효율향상과 잠재적인 struvite scale 형성관계를 규명하여 현장적용 시 struvite 처리수로부터 struvite 형성을 사전에 방지하고자 하였으며 이 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) Struvite의 결정화 반응시 seeding 영향은 교반조건 상수인 G · t_d값에 따라 다르며 상대적으로 낮은 G · t_d값에서 seeding에 의한 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 제거효율은 크게 향상되었다. Seeding을 한 경우가 하지 않은 경우보다 NH₄⁺-N 제거효율 90% 이상 효력을 발휘할 수 있는 G · t_d값을 약 4 배 정도 단축시킬 수 있다. 이는 struvite 결정화 공법의 현장적용시 에너지 및 약품 투입량을 절감할 수 있다.

2) 결정화 반응에 seeding을 할 경우, seeding의 첨가량이 증가할수록 NH₄⁺-N 제거효율은 증가되나 전체부피 2% 이상으로 첨가할 경우 NH₄⁺-N 제거효율의 증가폭은 점진적인 것으로 관찰되었다.

3) NH₄F 폐수를 대상으로 struvite 결정화시 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 동시 제거가 가능하였으며 부수적으로 약 25%의 불소(F) 제거효율을 얻을 수 있다.

4) Struvite 결정화 반응시 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P 제거효율이 낮은 처리수일수록 일정한 시간 경과 후 처리수로부터 자발적인 struvite의 생성 가능성이 높게 나타났다. 이는 현장적용시 관내 scale 형성 및 펌프의 고장 원인 등의 잠재적인 문제 가능성을 내포한다.

5) Struvite 결정화 반응시 G · t_d값은 중요한 물리적 운전

변수로 나타났으며 G · t_d값이 높을수록 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P의 제거효율은 향상되었다. 이는 현장적용시 G · t_d값을 적절하게 유지함으로써 잠재적인 struvite의 스케일링 생성을 방지할 수 있다.

참고문헌

- Zaban, X. and Jewett, H. W., "The treatment of fluoride wastes," *23rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, pp. 706~715(1967).
- Benefield, L. D., Judkins, J. H., and Weand, B. L., "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment," *Prentice-Hall International, London*, pp. 405~406(1982).
- Dempsey, B. A., "Removal and reuse of ammonia and phosphate by precipitation of struvite," *52nd Purdue Industrial waste conference Proceedings*(1997)
- 김철환, "Nitrogen Removal of Semiconductor Wastewater by Struvite Crystallization," 충북대학교 공학석사학위 논문(2006).
- Borgerding, J., "Phosphate Deposits in Digestion Systems," *WPCF*, **44**, pp. 813~818(1972).
- Benisch, M., Clark, D., Sprick, R. G., and Baur, R., "Struvite Deposits," *Water Environ. Technol.*, **14**(8), 51(2002).
- Burns, J. R. and Finlayson, B., "Solubility product of magnesium ammonium phosphates hexahydrate at various temperature," *J. Urology*, pp. **128**, 426(1982).
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D., "Predicting struvite formation in digestion," *Water Res.*, **32**(12), 3607~3614(1998).
- 류홍덕, 민경국, 이상일, "Struvite 결정화 반응시 결정핵의 유·무에 따른 결정화 효율 규명," *대한환경공학회지*, **24**(12), 2203~2211(2002).
- 원성연, 박승국, 이상일, "Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거," *대한환경공학회지*, **22**(4), 599~607(2000).
- 김만수, "Effect of Experimental parameters on Crystallization of Nitrogen and Phosphate," 충북대학교 공학석

- 사학위논문(2000).
12. Jun, W., Joel, G. B., Xiaoqi, Z., "Effect of Seeding Materials and Mixing Strength on struvite precipitation," *Water Environ. Res.*, **78**(2), 125~132(2006).
 13. Buchanan, J. R., Mote, C. R., and Robinson, R. B., "Struvite Control by Chemical Treatment," *Amer. Soc. Agri. Eng.*, **37**(4), 1301~1308(1994).
 14. 류홍덕, 김태수, 박형순, 이상일, "간수를 이용한 축산폐수의 struvite 결정화," *한국물환경학회지*, **23**(1), 138~143(2007).
 15. Cornwell, D. A. and Bishop, M. M., "Determining Velocity Gradients in Laboratory and Full Scale Systems," *J. AWWA*, 53(1983).
 16. Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D., "Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater," *J. Environ. Eng. ASCE*, **125**(8), 730(1999).
 17. 이재창, *최신통계학*, 법경, 서울, pp. 147~166(1986).