

폐수내 질소 및 인 제거를 위한 struvite 결정화 최적조건 도출

Estimation of the Optimum Factor of the Struvite Crystallization for the Nitrogen and Phosphorus Removal in WWTP

김지연* · 문용택 · 서인석 · 김병군

Kim, Ji Yeon* · Moon, Yong Taik · Seo, In Seok · Kim, Byung Goon

한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소

(2007년 10년 27일 논문 접수; 2007년 11월 26일 최종 수정논문 채택)

Abstract

By struvite and hydroxyapatite crystallization, was high concentration of nitrogen and phosphorus in wastewater simultaneously. Particularly, removal of nitrogen and phosphate for crystallization have been applied to landfill leachates and animal wastewater.

The purpose of this study is to decide the optimum struvite crystallization factors, sequence of Mg^{2+} addition, pH control and the molar ratio of Mg^{2+} over PO_4^{3-} .

In conclusion, dosage of the magnesium followed by pH control formed magnesium hydroxide, so pH was decreased. Therefore, pH adjustment should followed by after magnesium dosage and then pH should be adjusted to 11. Over pH 10, it was not good for struvite crystallization efficiency by side reaction. Following of the Mg^{2+} and the PO_4^{3-} are dosed excessively, the removal efficiency of the NH_4^+ increased. A molar ratio of $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$, 1.3:1:1.3 was the most on effective for NH_4^+ removal at pH 9.5. But for the perfect removal NH_4^+ , it is thought to be that molar ratio should be 2:1:2.

Key words: Struvite (MAP), Crystalization, pH, Molar ratio, N and P removal

주제어: Struvite(MAP), 결정화, pH, 몰비율, 질소 및 인제거

1. 서 론

폐수 내 질소 및 인을 동시에 제거하기 위해 마그네슘 또는 칼슘을 주입하여 struvite 또는 apatite 형태로 결정화시켜 제거하는 방법이 있다. 특히 struvite

는 마그네슘, 암모니아, 인산염 이온이 일정한 몰비 및 알칼리조건에서 반응하여 결정을 형성하게 되며, apatite는 칼슘이온과 인산염인이 반응하여 침전물 형태로 생성되어 질소 및 인을 제거시키는 방법이다. Struvite는 Mg^{2+} , NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 가 1:1:1의 몰비로 결합된 결정체이며 guanite 또는 magnesium ammonium

*Corresponding author Tel: +82-42-870-7555, FAX: +82-42-870-7549, E-mail: jy.kim@kwater.or.kr (Kim, J.Y.)

phosphate(MAP)라고 불린다(Fujimoto 등, 1990 Schulzer-Rettmer, 1991). Struvite의 화학 조성식은 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 또는 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 이며, apatite는 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (hydroxyapatite) 및 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (fluoroapatite) 형태의 침전물로 존재한다. Struvite의 물리적 특성으로는 비중 1.7, 물에 대한 용해도 낮지만 산성용액에는 높은 용해성을 가지며, 알칼리성 용액에는 불용성인 화합물이다(Seidel, 1940).

Struvite를 형성시켜 질소 및 인을 제거하는 기술은 저농도의 폐수에 적용하는 것 보다는 주로 생물학적으로만 처리하기 어려운 고농도의 침출수나 혐기성 소화조 상등액, 축산폐수 등에 적용하여 질소인을 동시에 제거하고자 하는 연구가 주로 행해졌다(Li 등, 1999, Battistoni 등, 2001, 이 등 2001, 김 등, 2002, 조 등, 2003). Struvite 결정화에 영향을 미치는 인자로 결정 핵의 유·무(류 등, 2002), 온도, pH(Ohlinger 등, 1998), 마그네슘 및 인 이온의 주입 몰비 및 결정원 주입순서(김 등, 2002), 마그네슘원(김 등, 1997) 등이 있으며, struvite 결정화를 위해 최적조건을 찾는 연구를 수행하였다. Struvite는 pH가 높고 농도가 과포화될 때 빠르게 결정이 이루어지므로 pH를 알칼리상태로 유지해야하며(Momberg 등, 1992), 이때 pH 조절은 NaOH가 가장 효율적이다. 그 이유는 pH 조절이 용이하고 부반응에 의해 $Mg(OH)_2$, $MgHPO_4$ 등의 무정형 부산물이 형성되는 것을 막을 수 있기 때문이다(원 등, 2000). Struvite 및 apatite는 pH 9.5~11 범위가 최적 생성조건이며 조건에 따라 $Mg(OH)_2$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$ 등의 비정형 화합물이 공침되어 침전된다. Struvite를 생성시키기 위해 주입하는 마그네슘원은 MgO , $MgCl_2$, $MgSO_4$ 등이며, 칼슘원으로는 $CaCl_2$ 등을 이용한다.

질소 및 인을 제거한 부산물로 생성된 struvite는 식물 성장에 필요한 질소, 인 및 마그네슘을 포함하고 있어 비료로서 이용가치를 찾았는데 그 결과 struvite는 용출속도가 느리고 뿌리나 잎에 화상에 의한 피해를 주지 않아 많은 양을 식물에 적용가능하다. Struvite는 식물 성장에 필요한 질소, 인 및 마그네슘을 포함하고 있어 비료로서 매우 유용한 광물이며, 용출속도가 느리고 뿌리나 잎에 화상에 의한 피해를 주지 않아

많은 양을 식물에 적용가능하다. 미국이나 유럽 여러 나라에서 struvite를 농업에 광범위하게 이용하고 있다(Chirmuley, 1995). Bridger 등(1962)은 struvite를 각종 식물에 적용하여 비료로서의 효용성에 대해 검증을 하였으며, 결과 비료로서 탁월한 효과가 있음을 검증하였다.

본 연구에서는 struvite 결정화로 질소 및 인 제거뿐만 아니라 유용자원으로서 활용을 위한 struvite 최적 조건 도출을 위해 결정원 주입순서, pH 조건 및 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온의 주입몰비를 변화시켜 실험을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 실험은 Mg^{2+} 주입순서, pH 조건 및 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 주입 몰비에 따른 최적 결정화 조건을 도출하기 위해 인공폐수를 조제하여 실험을 실시하였으며, 1M의 Mg^{2+} , NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 용액을 조제하여 각각의 실험에 맞게 희석하여 실험을 수행하였다. 각각의 이온 조제에 사용한 시약은 KH_2PO_4 , NH_4Cl , $MgSO_4$ 를 사용하였으며 pH 조절은 1N NaOH를 이용하였다.

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

2.2. 실험방법

2.2.1. Mg^{2+} 이온 주입순서와 pH에 따른 결정화

Struvite 결정화 반응시 Mg^{2+} , PO_4^{3-} 의 주입량, 응집 핵 유무 및 약품 주입순서 등이 결정화 효율에 영향

을 미친다. 이 중에서 응집원(Mg^{2+} , PO_4^{3-}) 주입시기에 따라 struvite 생성 효율에 영향을 미치게 되는데, 본 실험에서는 pH 조정 후 결정화를 위한 응집원 주입과 응집원 주입 후 pH 조정에 따른 결정화 효율을 평가하였다. 응집원 주입 후 pH 조정 실험은 NH_4^+ , PO_4^{3-} 를 동시 주입 후 pH 8.8-13.0까지 조정 한 후 Mg^{2+} 를 주입하여 pH 변화와 결정화 효율을 평가하였으며, 응집원 주입 후 pH를 조정 한 실험에서는 각각의 시약을 0.025M로 조제하여 $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ (M:A:P)이온 농도의 몰 비를 1:1:1로 맞추어 동시에 주입하고 pH 조건을 달리 한 후 결정화 실험을 수행하였다. pH 조정순서는 김 등(2006), 김 등(2002)의 연구결과를 토대로 NH_4^+ 를 먼저 주입하고 Mg^{2+} , PO_4^{3-} 를 동시에 주입 한 후 pH를 조정하였다. 이때 1N NaOH 주입 전 pH는 4.2였으며, pH 8.7~13 범위에서 실험을 실시하였다.

2.2.2. 몰비에 따른 결정화

Struvite 결정화를 위한 최적 몰비를 결정하기 위해 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 몰비를 변화시켜 실험을 실시하였다. PO_4^{3-} 주입몰비를 변화시킨 실험은 Mg^{2+} 및 NH_4^+ 를 0.025M 주입하고 제한인자로 PO_4^{3-} 이온의 몰비를 0.4에서 1.4까지 증가시키면서 실험을 수행하였다. Mg^{2+} 주입몰비에 따른 결정화 실험은 PO_4^{3-} 주입몰비를 1 및 2로 하여 실험하였으며 이때 Mg^{2+} 는 0.8~2.0까지 변화시켜 주입하였으며, Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온의 과주입에 따른 struvite 생성 및 부반응에 대해 알아보고자 하였다. 이때 pH는 각 이온의 1몰비 조건

에서 최적조건으로 평가된 pH 9.5와 Vernon 등 (1980)이 제시한 pH 10.7에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mg^{2+} 이온 주입순서와 pH에 따른 결정화

NH_4^+ , PO_4^{3-} 을 먼저 주입하고 pH를 8.8~13 범위로 조정 한 뒤 Mg^{2+} 를 주입한 결과 Mg^{2+} 이온이 NH_4^+ , PO_4^{3-} 이온과 반응하기 전에 $Mg(OH)_2$ 가 생성되어 알칼리소모로 pH가 떨어졌으며(김 등, 2002, Ferguson 등, 1973) pH가 8 이하로 떨어진 구간에서는 struvite 생성을 위한 알칼리 조건을 충분히 만족하지 못하였기 때문에 NH_4^+ 제거효율은 낮았다.

초기 각 이온의 주입농도는 NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} 419 mg/L, 2,213mg/L, 608mg/L로 하였으며, 반응 후 농도는 초기 pH를 기준으로 pH 11에서 각 이온들이 최대 제거되었으며 반응 후 NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} 이온 농도는 95.2mg/L, 14.0mg/L, 7.8mg/L였으며, 제거효율은 77.3%, 99.4%, 98.7% 였다. 그리고 반응 후 struvite 생성으로 인한 알칼리 소모로 pH는 9.9로 감소하였다. 초기 pH 11 이상에서는 $Mg(OH)_2$ 생성반응이 우선하였기 때문에 struvite 생성반응에 참여하지 못한 NH_4^+ 가 많아 제거효율은 77% 이하였으며, PO_4^{3-} 는 Mg^{2+} 와의 부반응으로 인해 초기 pH 11일 때 99% 제거되었으나, 초기 pH가 12 이상이 되면 $Mg(OH)_2$ 등의 비정형 물질이 생성되어 제거효율이 감소하였다(Fig. 1).

pH를 먼저 주입하고 Mg^{2+} 를 주입할 경우에 알칼

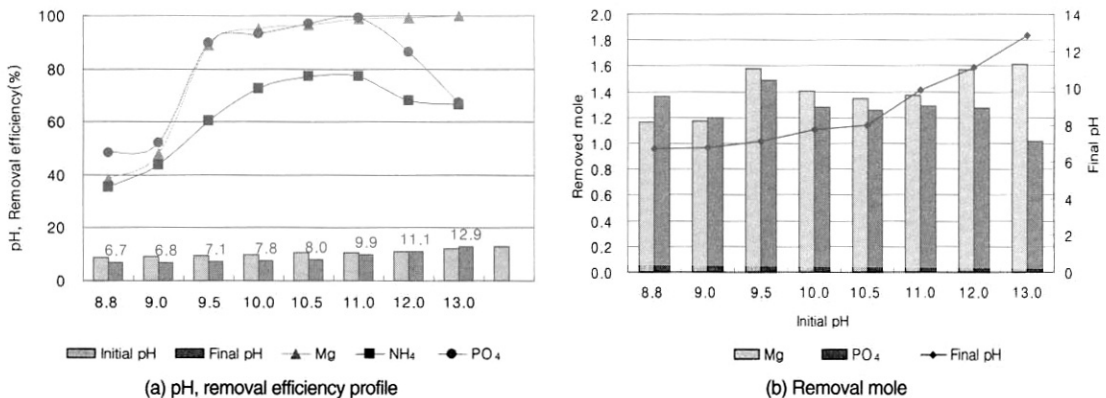


Fig. 1. Variation of the NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} pH, removal efficiency and molar removal.

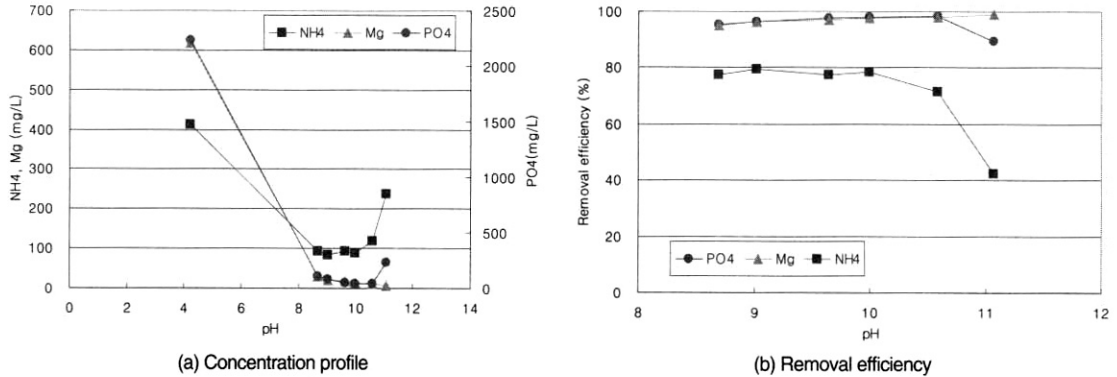


Fig. 2. The results of struvite precipitation under different pH range.

Table 1. Analysis of precipitation components.

pH range	pH 8.5	pH 9.0	pH 9.5	pH 10.0	pH 10.5	pH 11.0
Precipitation	struvite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$	struvite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$	struvite, $Mg_2P_4O_{12} \cdot 8H_2O$, MgP_4O_{11} , $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, MgP_4O_{11}	struvite, $Mg(OH)_2$, MgP_4O_{11} , $MgPO_4(OH)$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	struvite, $Mg(OH)_2$, $Mg_2P_4O_{11}$, $MgPO_4(OH)$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	struvite, $Mg(OH)_2$, $Mg_2P_4O_{12} \cdot 8H_2O$, $Mg_4P_4O_{11}$

리 소모로 인한 pH 저하로 알칼리와 Mg^{2+} 를 추가로 주입해야하는 단점이 있어, 결정화물질 동시주입과 pH 변화에 따른 최적 결정화 조건을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 이때 주입물비는 1:1:1이었으며, 농도는 각각 618.1mg/L, 414.0mg/L, 2237.5mg/L이었다.

실험결과 pH 10 조건일 때 NH_4^+ 는 78.5% 제거되어 효율이 가장 좋았으며, PO_4^{3-} 및 Mg^{2+} 이온의 제거 효율은 pH 10.6일 때 각각 98.3%, 98.2%로 가장 높았다.

pH 10.0까지는 NH_4^+ 제거효율이 상승하나 그 이후에는 감소하였으며 Mg^{2+} 제거효율은 계속적으로 증가하였다. 이는 pH 10.0까지는 struvite 생성반응이 우선하여 struvite 생성으로 NH_4^+ 제거효율이 계속 증가하고 있으며, pH 10 이상부터 NH_4^+ 제거효율은 감소하였다. PO_4^{3-} 는 pH 10.6까지 제거효율이 계속 증가하여 98.3%까지 제거되었으나 pH 11 이상의 조건에서는 89.5%로 감소하였으나, Mg^{2+} 는 전 pH 범위에서 95% 이상 제거되었으며 pH 11에서 제거효율은 99%였다.

pH를 먼저 조정 한 후 Mg^{2+} 이온을 주입한 실험과, Mg^{2+} 이온을 주입 한 후 pH를 조정 한 실험결과를 비

교해보면, pH를 선조정 한 실험에서 pH 9.5일 때 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 제거효율은 각각 88.8, 60.5, 89.9%였으며, Mg^{2+} 이온을 후주입한 실험결과는 96.9, 77.6, 97.6%로 struvite 결정화를 위해 Mg^{2+} 이온을 먼저 주입하고 pH를 조정하는 것이 훨씬 효율이 좋았으며 김 등(2002)의 연구결과와 일치하는 것으로 나타났다. 그리고 알칼리 처리후 Mg^{2+} 를 주입할 때에는 높은 pH에서는 struvite 생성보다 $Mg(OH)_2$ 등의 생성반응속도가 빠르므로 알칼리 소모를 고려하여 pH를 11로 조정하는 것이 가장 효율적인 것으로 판단된다.

SEM 분석결과 pH 9~10 범위에서 생성된 결정체는 대부분 struvite이며, Doyle 등(2002)은 struvite가 사방정계형 형태라고 보고하였으나, 본 연구결과에서는 사방정계형태의 struvite보다는 X자 형태의 struvite가 주로 관찰되었다(Fig. 3). XRD 분석결과 pH 10 이상에서는 struvite와 비슷한 형상을 한 결정물질은 거의 관찰되지 않았으며, struvite보다 $Mg(OH)_2$, $Mg_2P_4O_{11}$, $MgPO_4(OH)$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 등의 비정형 물질이 많이 형성된 것을 알 수 있다(Table 1, Fig. 4). NH_4^+ 제거효율은 pH 9~10 범위에서 평균 78.5% 제거되었으며, 반응할 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 는 대

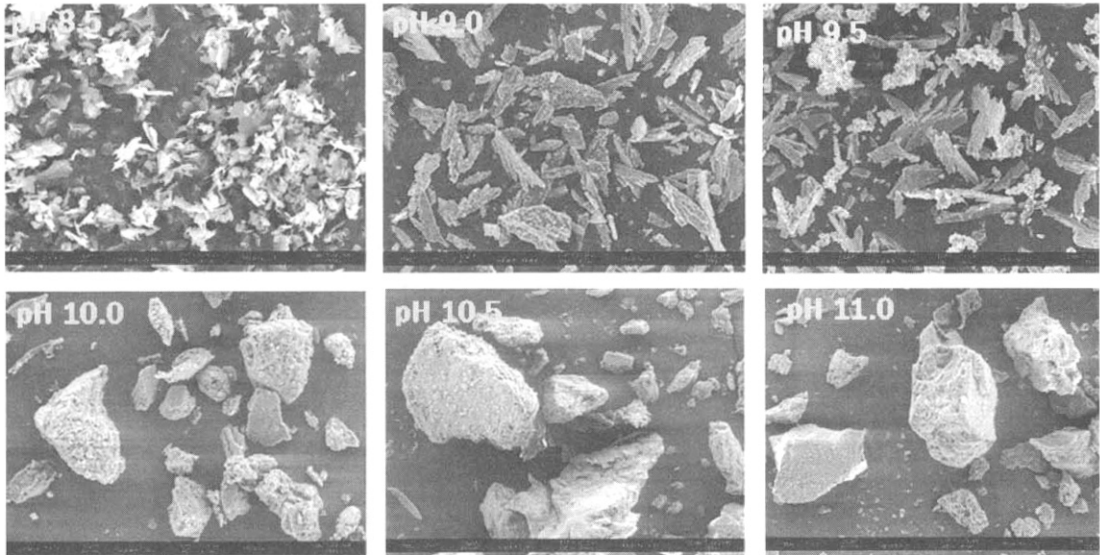


Fig. 3. SEM analysis of precipitation under different pH.

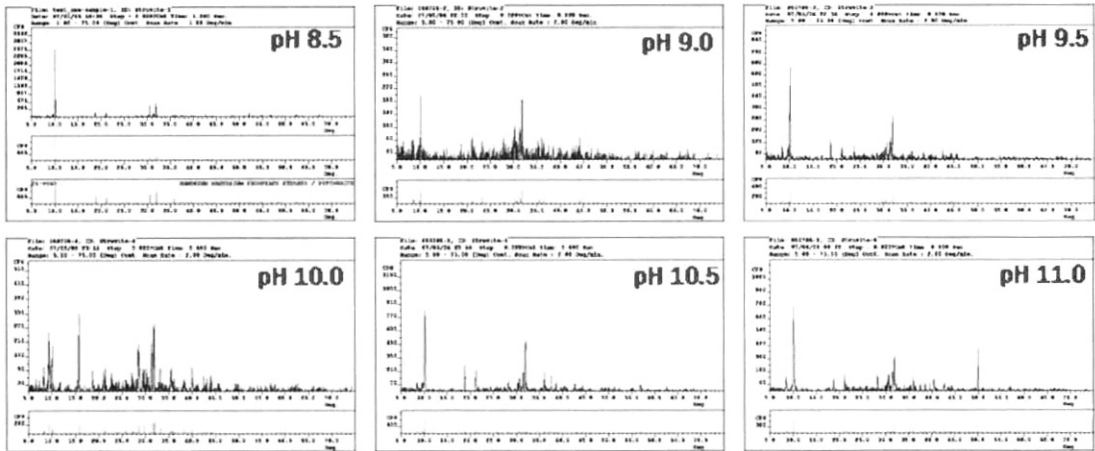


Fig. 4. XRD analysis of precipitation under different pH.

부분 제거되었기 때문에 더 이상 결합되지 않은 것으로 판단되며, 이때 반응몰비는 1.3:1:1.3이었다. 이렇게 반응물질 제거효율과 SEM, XRD 분석결과를 비교해볼때 NH_4^+ 제거효율이 높아지면 struvite가 많이 관찰, 분석되며, pH가 높아짐에 따라 NH_4^+ 제거효율이 감소되면 struvite는 잘 관찰되지 않았다. 따라서 struvite 최적 생성조건은 pH 9.5~10.0에서 제거하고자 하는 NH_4^+ 의 농도에 비해 1.3배의 PO_4^{3-} 및 Mg^{2+} 를 주입하는 것이 struvite 생성 최적조건이며 이는 Schulze-Rettmer(1991)의 연구결과와 유사한 결과

이다. EDS 분석결과 결정화물질 구성성분의 대부분은 산소원자였으며 pH가 9.5에서 10.7로 높아지면서 산소원자의 함량은 감소하였으며 반면에 탄소원자는 증가하였다. 본 연구의 실험에 사용된 폐수는 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 만을 이용하여 조제한 인공폐수였으므로 Mg와 P, K 원소를 대부분 함유하였다. 그러나 마그네슘 및 인 원소의 함량에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다(Table 2).

Table 2. The results of EDS analysis for crystallized precipitation (molar ratio 1:1:1)

Element	Weight %		Atomic %	
	pH 9.5	pH 10.7	pH 9.5	pH 10.7
CK	9.30	25.21	13.64	35.65
OK	62.11	42.25	68.39	44.85
Mg K	12.65	12.82	9.16	8.96
PK	13.69	16.98	7.79	9.31
Cl K	-	0.91	-	0.43
KK	2.25	1.83	1.01	0.80
Totals	100.00	100.00		

3.2. 물비변화에 따른 결정화

Mg²⁺ 및 PO₄³⁻ 주입몰비에 따른 struvite 결정화 효율을 평가하기 위해 NH₄⁺를 0.025M 주입 후 Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ 몰비를 1:1:0.6~1.4, 0.8~2.0:1:1, 0.8~2.0:1:2 범위에서 주입 몰비에 따른 결정화 효율을 평가하였다.

PO₄³⁻ 이온의 몰비를 변화시켜 실험한 결과, pH 9.5에서는 PO₄³⁻ 몰비를 증가시키에 따라 Mg²⁺ 제거효율이 45.7%에서 99.7%로 증가하였으며, PO₄³⁻ 주입몰비 1.4 일 때 NH₄⁺는 82.7% 제거되어 struvite가 최대 로 생성되었다. PO₄³⁻ 주입몰비 1까지 PO₄³⁻는 97% 이상 제거되었고, PO₄³⁻가 과량 주입되었을 때에는 PO₄³⁻가 모두 반응에 참여하지 않아 PO₄³⁻ 제거효율은 감소하였으나, Mg²⁺는 97.7% 이상 제거되는 것으로 나타났다. 주입몰비 1:1:1, pH 9.5일 때 NH₄⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻ 각각 97.7%, 82.3%, 97.2% 제거되었으며, 이때 NH₄⁺가 최대로 제거되었다(Fig. 5). 제거된 NH₄⁺를 1로 하여 제거된 Mg²⁺ 및 PO₄³⁻는 약 1.3 비율이었으며, PO₄³⁻가 1.4 비율로 투입될 때에도 PO₄³⁻는 1.27 배 제거되어 M:A:P는 1.3:1:1.3로 반응한다는 것을 알 수 있으며 NH₄⁺ 농도의 약 1.18배 주입하는 것이 가장 바람직하며 Mg²⁺와 PO₄³⁻는 같은 몰비로 주입하는 경우가 가장 효과적이라는 김 등(2002)의 연구와 유사한 결과이다.

pH 10.7에서는 NH₄⁺ 제거효율에 있어서는 약 2배 정도의 차이를 보이며 struvite 생성보다는 비정형물질의 생성반응이 우선하는 것으로 나타났으며, struvite 생성에 있어서 PO₄³⁻ 주입 몰비 보다는 pH에 영향을 받는 것으로 판단된다.

pH 10.7에서는 제거된 NH₄⁺를 기준으로 Mg²⁺ 및

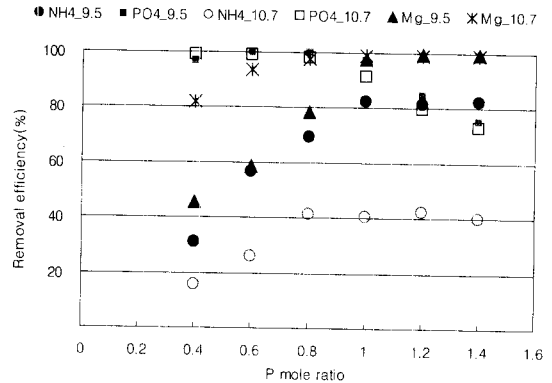


Fig. 5. Removal efficiency under different PO₄³⁻ molar ratio.

PO₄³⁻는 2몰 이상 제거되어 Mg(OH)₂, Mg₃(PO₄)₂ · 22H₂O, Mg₃(PO₄)₂ · 5H₂O, Mg₂PO₄(OH)₂, Mg₂PO₄(OH) 등의 무정형 결정체로 우선 반응하여 형성되었기 때문에 NH₄⁺ 제거 몰농도에 비해 2배 이상 PO₄³⁻ 및 Mg²⁺가 제거되었다.

Mg²⁺ 몰비 변화에 따른 결정화 실험결과 Mg²⁺ 주입몰비를 증가시키에 따라 Mg(OH)₂ 등이 생성되어 무정형 형태의 침전이 진행되기 때문에(김 등, 2002) pH 10.7에서는 NH₄⁺ 제거효율은 Mg²⁺ 주입몰비가 증가할수록 감소하며, PO₄³⁻ 및 Mg²⁺는 평균 98.9%, 93.5% 제거되었다.

pH 9.5 일때, NH₄⁺는 Mg²⁺ 주입몰비 1.4일 때 제거효율은 65.2%로 가장 높았으나, 제거된 몰 비 기준으로 주입몰비 1:1:1일 때 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 제거효율은 97.3, 61.3, 97.2%이었으며 이때 제거된 몰비율은 1.8:1:1.6이었다. Mg²⁺ 주입몰비가 증가할수록 NH₄⁺ 제거효율도 증가하고 있으나, Mg²⁺ 제거효율은 주입몰비가 증가할수록 감소하였다. 이는 pH 9.5에서는 Mg(OH)₂ 등의 부반응보다 struvite 생성반응이 우선한다는 것을 간접적으로 나타내고 있다.

NH₄⁺는 pH 9.5와 10.7에서 Mg²⁺ 주입 1몰일 때 제거효율은 60% 내외로 유사하지만 Mg²⁺ 주입몰비가 커질수록 pH 10.7에서는 부반응으로 인해 pH 10.7에서는 XRD 분석결과 Mg(OH)₂ 및 Mg₃(PO₄)₂ · 5H₂O 등의 무정형 물질이 형성되어 NH₄⁺ 제거효율은 점점 감소한 것으로 나타났다.

PO₄³⁻가 2몰비 주입되었을 때 pH 9.5 조건에서 제거된 NH₄⁺는 pH 10.7보다 1.1~2.3배 더 많이 제거되었으며, Mg²⁺ 주입비 0.8 및 1.0에서는 NH₄⁺가 pH

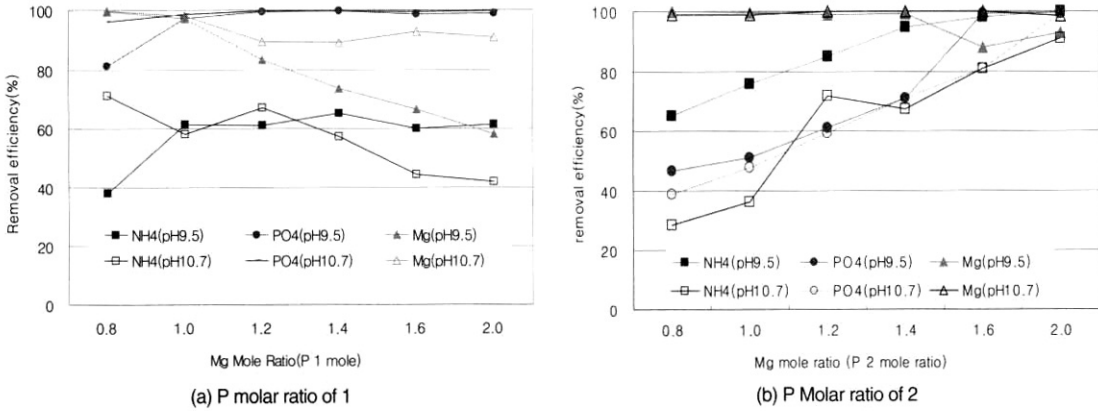


Fig. 6. The removal efficiency of variation of Mg²⁺ molar ratio.

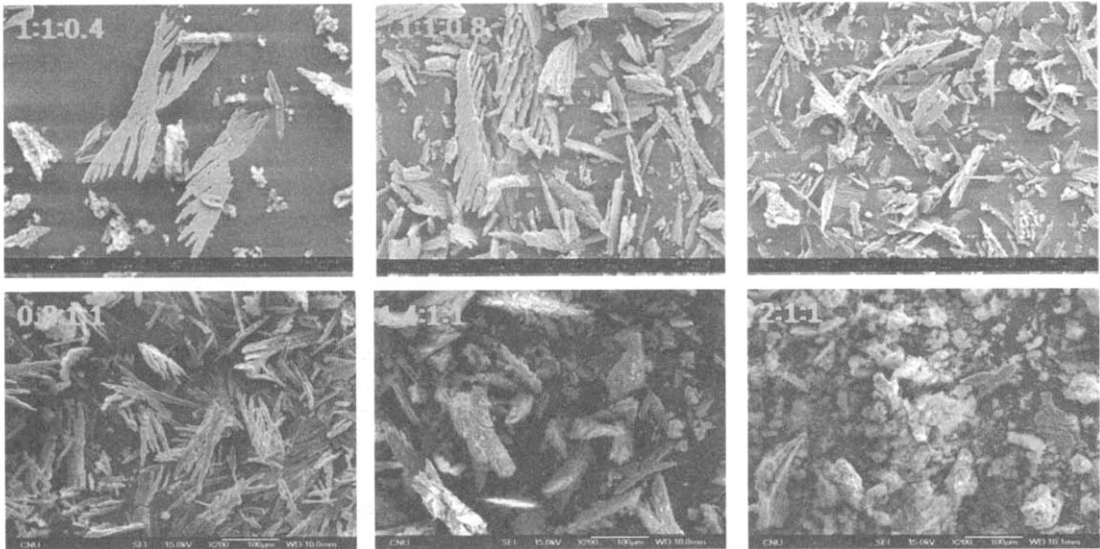


Fig.7. SEM analysis of precipitation under different Mg²⁺ and PO₄³⁻ molar ratio at pH 9.5 (Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻).

9.5일 때 pH 10.7보다 2배 이상 제거되었다. 특히 Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ 몰비가 2:1:2 주입되었을 때 NH₄⁺는 100% 제거되었으며, 이때 Mg²⁺ 및 PO₄³⁻도 92.9, 99.8% 제거되었다. pH 9.5에서 PO₄³⁻ 몰비가 NH₄⁺의 2배 주입되었을 때 Mg²⁺가 과량 주입되면 PO₄³⁻ 제거 효율도 증가하고 있으며, struvite로 결정화되면서 이들 물질들이 공침되어 제거되는 것으로 판단된다. PO₄³⁻가 2몰비로 주입될 때에는 pH에 큰 영향을 받지 않고 주입된 마그네슘 이온이 대부분 제거되는 것으로 나타났으며, pH 9.5에서 PO₄³⁻ 1몰 주입과 비교했을 때 1.2~1.7배 NH₄⁺가 더 제거되었으며, pH 10.7

에서 NH₄⁺ 제거는 반대의 경향으로 나타나 pH 10 이상에서 struvite 결정화를 효율적으로 하기 위해서는 Mg²⁺와 PO₄³⁻를 NH₄⁺의 2배 이상 주입하는 것이 효과적이다(Fig. 6).

Mg²⁺ 및 PO₄³⁻ 과량주입 조건에서 생성된 결정물질의 SEM 분석결과 PO₄³⁻ 주입몰비가 증가할수록 struvite도 많이 관찰되며 PO₄³⁻가 과량주입될 때에는 비정형결정체는 관찰되나, struvite 표면에 부착된 것은 관찰되지 않았다. 그러나 Mg²⁺가 과량 주입되면 struvite 및 비정형물질 표면에 판형물질이 많이 부착되는 것이 관찰되었다. 또한 pH 9.5 조건에서도 Mg²⁺

Table 3. Summation of optimum factor for crystallization

Items	pH	NH ₄ ⁺ Maximum removal efficiency (%) (dosage molar ratio)	Optimum factor for crystallization - Base on removal efficiency			
			Initial concentration of Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ and PO ₄ ³⁻ (molar ratio) (M:A:P)	Removal of Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ and PO ₄ ³⁻ (% mass) (M:A:P, %)	Removal of Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ and PO ₄ ³⁻ (molar ratio) (M:A:P)	
PO ₄ ³⁻ mole ratio	pH 9.5	82.7% (1:1:1.4)	1:1:1	97.7:82.3:97.2	1.2:1:1.2	
	pH 10.7	42.2% (1:1:1.2)	1:1:1	99.0:40.7:91.5	2.4:1:2.3	
Mg ²⁺ mole ratio	PO ₄ ³⁻ 1M	pH 9.5	65.2 (1.4:1:1)	1:1:1	97.3:61.2:97.2	1.8:1:1.6
		pH 10.7	71.1 (0.8:1:1)	0.8:1:1	99.8:71.1:96.0	1.2:1:1.3
	PO ₄ ³⁻ 2M	pH 9.5	100 (2:1:2)	2:1:2	92.9:100:99.8	1.9:1:1.9
		pH 10.7	91.1 (2:1:2)	2:1:2	92.9:91.1:99.4	2.3:1:2.2

가 과량 주입되면 Mg₃(PO₄)₂ · 22H₂O, MgP₄O₁₁ 등의 결정물질이 생성되어 PO₄³⁻나 Mg²⁺가 제거되며 이들 결정화물질은 일정한 형태가 없는 비정형물질인 것으로 판단된다(Fig. 7).

4. 결 론

본 연구는 struvite를 생성시켜 질소 및 인을 동시에 제거하기 위한 실험을 실시하였으며, 결정물질 주입 순서, pH 조건 및 결정물질 주입몰비를 변화시켜 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. pH 조정 후 Mg²⁺를 주입하면 부반응으로 Mg(OH)² 등의 생성으로 struvite 결정화를 위한 알칼리 조건이 충분하지 않으며 마그네슘원을 추가로 주입해야 하는 단점이 있으므로 응집원을 주입한 후 pH 조정을 하는 것이 struvite 결정화에 있어서 경제적이다.

2. 합성폐수를 이용하여 struvite 결정화를 위한 실험결과 최적 반응조건은 pH 9.5, 몰비 1.3:1:1.3이다. 합성폐수가 아닌 고농도 폐수에 직접 적용할 때에는 NH₄⁺를 기준으로 과량 주입하는 것이 효율적이며, Mg²⁺와 PO₄³⁻를 NH₄⁺ 1몰 기준으로 2배 주입할 때 NH₄⁺는 100% 제거 가능한 것으로 나타났다.

참고문헌

- 김만수, 류홍덕, 이상일 (2002) 침출수의 Struvite 결정화 시 결정원의 주입순서가 미치는 영향, *대한환경공학회*, **24**(2), pp. 269-275.
- 김지연, 문용택, 서인석, 김병균, 김연권, 김홍석 (2006) Struvite 결정화를 위한 최적조건 도출, '06 추계상하수도 학술발표회, pp. P198-P202.
- 김진아, 김대훈, 이회찬 (1997) Struvite 결정화를 이용한 축산폐수중의 암모니아성 질소의 제거, *한국공업화학회지*, **1**(1), pp. 118-121.
- 류홍덕, 민경국, 이상일 (2002) Struvite 결정화 반응시 결정핵의 유·무에 따른 결정화 효율 규명, *대한환경공학회*, **24**(12), pp. 2203-2211.
- 이상민, 신항식, 남세용 (2001) MAP 침전법을 이용한 고농도 암모니아 함유폐수의 질소·인 동시 제거, *한국물환경학회지*, **17**(2), pp. 251-260.
- 원성연, 박승국, 이상일 (2000) Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거, *대한환경공학회*, **22**(4), pp. 599-607.
- 조원실, 윤성준, 라창식 (2003) Struvite 결정화에 의한 축산폐수로 부터 질소·인 자원의 재생, *동물자원지*, **45**(5), pp. 875-884.
- Battistoni, P, De Angelis, A., Prisciandaro, M., Boccadoro, R., Bolzonella, D., (2002) P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term calibration and process modelling, *Water Research*, **26**, pp. 1927-1938

9. Bridger, G.L., Salutsky, M.L. and Staroska, R.W. (1962) Metal Ammonium Phosphate as fertilizer, *Agricultural and Food Chemistry*, **10**(3), pp. 181-188
10. Chirmuley, D.G.K., (1995) Determination of Struvite Formation Potential at Wastewater Treatment Plants, *IE(I) Journal-EN*, **76**, pp. 8-9
11. Doyle, J.D., Parsons, S.A., (2002), Struvite formation, aontrol and recovery, *Water Research*, **36**, pp. 3925-3940.
12. Ferguson, J.F., David, J. and John, E. (1973), Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values, *J. WPCP*, **45**(4), pp. 620-631.
13. Fujimoto, N., Mizuochi, T. and Togami, Y. (1991), Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process, *Wat. Sci. Tech.*, **23**, pp. 635-640.
14. Momberg, G.A. and oellermann, R.A. (1992), The Removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in south africa, *Wat. Sci. Tech.*, **26**, pp. 5-6.
15. Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, E.D. (1998), Predicting struvite formation in digestion, *Water Res.*, **32**(12), pp. 3607-3614.
16. Li, X.Z., Zhao, Q.L., Hao, X.D. (1999) Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, *Waste Management*, **19**, pp. 409-415.
17. Schulzer-Rettmer, R. (1991), The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of Magnesium-Ammonium-Phosphate, *Wat. Sci. Tech.*, **23**, pp. 659-669.
18. Seidel. A. (1940), Solubility of Inorganic and Metal Organic Compound, D. Van Nostrand Company, New York.
19. Vernon L., Snoeyink and David Jenkins (1980), Water Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. pp. 306-310.