Journal of the Korean Society of Water and Wastewater
Vol. 21, No. 3, pp. 273-278, 2007

상하수도학회지, 논문
21권 3호, pp. 273-278, 2007

# Ca과 응집제를 보완한 MAP법을 이용한 폐수로부터의 인 자원 회수에 관한 연구

# A Study on the Phosphorus Resources Recovery using the MAP + PACl

김 동 하*

Dong-Ha Kim*

국민대학교 공과대학 건설시스템공학부 교수

(2006년 11월 3일 논문 접수; 2007년 6월 13일 최종 수정논문 채택)

**Abstract**

Modern society has moved from a phosphorus recycling loop, where animal manure and human wastes were spread on farming land to recycle nutrients, to a once-through system, where phosphates are extracted from mined, non-renewable phosphate rock and end up either in landfill(sewage sludge, incinerator ash) or in surface waters. In this research, crystallization of nitrogen and phosphate with natural sources of $Mg^{2+}$ in synthetic water was tested. The operational parameters of pH, mixing time, and the magnesium molar ratio were investigated to find optimal conditions of the MAP precipitation using synthetic wastewater. The removal efficiency of phosphate increased with pH up to 11. By MAP precipitaiton of the synthetic waste water, 94% of the phosphate were eliminated at pH 11. It was found that at least 10 minutes mixing time was required and 20 minutes mixing time was recommended for efficient phosphate removal. High efficiency removal of phosphate was possible when the magnesium molar ratio was 1.0~2.0. The comparative study of different magnesium sources showed that coagulants (PAC) was the more efficient sources than only magnesium. The result showed that 97% of phosphate removal. In conclusion, coagulants (PAC) induced crystallization of struvite and hydroxyapatite was shown to be a technically viable process that could prove cost effective for removing phosphate in wastewater.

**Key words:** P recovery, MAP, MAP + PACl, coagulation
**주제어**: 인회수, MAP법, MAP + 응집제, 응집처리

*Corresponding author Tel: +82-2-910-4647, FAX: +82-82-2-910-4939, E-mail: kimdh@kookmin.ac.kr (Kim, D.H.)

## 1. 서 론

인은 지구상에 가장 보편적인 요소이고 모든 살아 있는 유기물에게 필수적인 것이다. 인은 자연적으로 다른 요소들과 함께 결합하여 인산염 형태로 발생한다. 인산염 자원은 인광석의 형태로 지구표면에 존재한다. 상업적으로 쓰이고 있는 주요 매장물은 모로코, 미국, 소련, 중국, 남아프리카등지에서 발견되었다. 서유럽에서는 이러한 상업적인 매장물이 오직 핀란드에서만 나타났다. 현재 알려져 있는 바에 의하면, 우리가 이용할 수 있는 인광석의 자원은 약 400억 톤 가량으로 추정한다. 인 자원의 최대 소비량을 일년에 15억 톤으로 한다면 25년 이상이면 고갈될 것이다. 그래서 우리는 제거 대상으로만 바라보기 쉬운 폐기되는 인을 회수하여 다시 사용가능한 자원으로 재생하는데 관심을 가져야한다.

농업에서 인산염의 사용량은 전체인 소비량의 80~85% 정도로 대부분 차지하고 있다. 무기 비료에서 생기는 것 중에서 인산염은 질소와 칼륨과 함께 세 가지 주요 영양분 중에 하나다. 현재는 농업을 목적으로 폐 슬러지에 포함된 인산염을 사용하고 있는 나라가 증가하고 있다. 전체 인의 약 12%가 세재로 사용되어지고 있으며, 동물의 먹이로 5%, 기타 3% 정도의 용도로 사용되고 있다.

폐수 중의 인 처리방법은 alum, $NaAlO_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ 등과 같은 금속염을 이용한 침전 제거 등의 방법이 있다. 마그네슘과 칼슘을 이용하여 hydroxyapatite와 struvite의 결정형태로 인 그리고 질소와 인을 동시 제거하는 방법이 몇몇 연구자들에 의하여 연구되어졌다(Mark, 1986; Arvin, 1983). 결정화를 이용한 화학적 처리방법은 처리에 소요되는 시간이 짧고 부지면적이 작게 소요된다는 점과 생물학적 처리방법과 연계하여 처리효율을 증진시킨다는 장점을 가지고 있다. 결정상태의 struvite 침전물은 1963년 7월 Los Angeles Hyperion treatment plant의 분리스크린 아래 부분에서 발견되었다. 이 침전물은 1962년 11월에 운전이 시작된 후 8개월 만에 발견된 것이다. 당시에는 이러한 원인에 대한 분석이 이루어지지 않았지만 이후 결정을 분석한 결과 이것이 struvite임이 밝혀졌다(Bogerding, 1972). Struvite는 일반적으로 guanite, magnesium ammonium phosphate(MAP)라고도 알려져 있다. 다시 말해서 struvite는 $Mg^{2+}$, $NH_4^+$ 및 $PO_4^{3-}$ 이온들이 결합하여 생기는 침전물로 다양한 양이온이 존재하는 혐기성 소화조 내에서 가장 쉽게 형성될 수 있는 광물질이다(Fujimoto, 1990).

Struvite의 물리학적 특성은 다음과 같다. 비중은 1.7, 열을 가하면 분해 되며, 물에 대한 용해도는 낮고, 또한 산성용액에는 높은 용해성을 가지고 알칼리성 용액에는 불용성이다. Seidel에 의하면 struvite의 용해도는 강산과 약염기 염에 의하여 증가한다고 보고 되었다. Struvite의 용해도는 일반적으로 소화조에서 나타나는 온도인 20~25°C 근처에서 최대이다. struvite공정으로 도시하수를 처리하기 위해서는 인과 마그네슘을 인위적으로 주입해 주어야 한다. 이때 마그네슘원으로는 MgO와 $MgCl_2$가 주로 이용되고 인은 $H_3PO_4$로 보충하여 준다.

Schulze-Rettmer의 계산에 의하면 $1m^3$의 도시하수를 질화, 탈질에 의하여 처리하는데 드는 비용과 struvite의 결정화에 소요되는 비용은 차이가 크지 않았다. MAP공정의 잇점은 경제적인 부산물을 얻는다는 것으로 struvite에 열을 가하여 $MgHPO_4$와 $NH_3$로 분해하여 $MgHPO_4$는 순환시켜 재이용하고 암모니아는 질소원으로써 공업적으로 이용하므로 많은 경제적 효과를 얻는다는 것이다(Fujimoto, 1990).

폐수내 총인(무기인과 유기인)의 평균농도는 10~20mg/L 범위인데 그 대부분은 합성세제의 인산염 빌더(builder)로부터 나온다. 폐수내 인의 일반적 형태는 인의 50~70%를 차지하는 정인산염($PO_4^{3-}$), 다중인산염, 유기화합물에 결합된 인들이다. 정인산염은 생물학적으로 처리된 인의 약 90%를 차지한다. 폐수의 1차 처리는 입자성 유기물과 관련된 5~15%의 인만을 제거하며 재래식 생물학적 처리는 상당량의 인을 제거하지 못하고 약 10~25%만을 제거한다. 최근에는 혐기-호기 공정에 의한 생물학적 인 제거 및 생물+화학적 인 제거에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다(Meganck, 1998; Toerien, 1990; Spatizierer, 1985). 제거되는 인의 대부분은 슬러지로 전환된다. 추가적 인 제거는 폐수에 철 또는 알루미늄염이나 석회를 첨가하여 일어난다. 상업적으로 이용되는 알루미늄과 철염은 명반(alum), 염화 제2철(ferric

chloride), 황산 제1철(ferrous sulfate) 그리고 제철산업에서 나오는 waste pickle liquor 등이다.

본 연구는 인의 회수라는 측면을 고려하여 여러 가지 화학적 제거 방법 중 하나인 MAP 침전법을 선택하였다. Magnesuim Ammonium Phosphate(이하 MAP) 침전법은 상용 마그네슘원인 마그네슘을 이용하여 인을 struvite 형태의 결정으로 형성시켜 인을 침전 제거시키는 방법으로 잘 알려져 있다(엄인기, 1986; AWWA, 1990). 본 연구에서는 MAP 침전법의 보다 높은 효율성을 위한 주요 영향 인자들의 최적조건을 우선 검토하였다. 이를 바탕으로 MAP 침전법에서 주로 사용하는 마그네슘원인 염화마그네슘($MgCl_2$)과 대체 마그네슘원인 칼슘($CaC_{l2}$), 응집제(PAC)를 사용한 경우의 효율성을 비교하였다.

본 논문의 연구범위 내용은 다음과 같다.

1) MAP 침전법을 이용하여 결정화되는 struvite의 형성시 영향인자로서, pH, 반응시간 및 주입농도의 영향을 검토한다. 2) 대체 마그네슘원인 칼슘($CaCl_2$), 응집제(PAC)를 이용한 P 회수실험 결과를 마그네슘($MgCl_2$)을 사용하였을 경우와 비교하여 경제성 및 효율을 검토한다.

## 2. 실험조건

MAP법에 의한 인의 결정화시 미치는 물리화학적 영향인자들로는 인산염, 암모늄 및 마그네슘의 주입량, 마그네슘원의 종류, 온도, pH, 교반강도 및 교반시간, 응집제 투입 여부 등이다. 따라서 본 실험은 MAP법을 이용한 인의 제거효율을 측정하는 것으로 암모늄 및 마그네슘염의 주입량, pH 및 교반시간에 대한 영향등과 응집제 투입여부에 따른 MAP반응과의 변화에 대하여 측정하였다.

MAP법에 대한 응집실험은 마그네슘, 암모늄 그리고 인산염의 몰 농도비를 1 : 1 : 1을 기준으로 하였고, 이것에 대한 마그네슘과 암모늄의 주입량을 조절하였다. pH를 변수로 하여 실험을 수행하였다. MAP 침전법은 암모니아성 질소와 인을 동시에 제거할 수 있다는 장점에도 불구하고 응집제로 사용되는 마그네슘 비용이 사용에 제한 요인으로 작용한다. 그러므로 상용 마그네슘원이 $MgCl_2$을 대치할 수 있는 저렴한 대체 마그네슘원을 찾기 위해 대체 마그네슘원으로 칼슘 및 응집제(폴리염화알루미늄 PAC)를 사용하여 그 제거율을 비교 분석하여 보았다. $NH_4Cl$, $KH_2PO_4$를 이용하여, $PO_4^{3-}$-P의 농도가 200mg/L, $NH_4^+$-N의 농도가 100mg/L가 되도록 하여 1L 부피의 용액을 준비하였다. 이와 같이 준비한 6개의 시료에 pH의 영향을 관찰하기 위하여 1N의 NaOH를 이용하여 pH를 각각 7, 8, 9, 10, 11, 12로 조절하였다. pH별로 반응 후 아래에 언급한 수질분석법을 이용하여 동일하게 수행하여 결과를 분석하였다. 반응시간에 대한 영향을 검토하기 위하여 준비한 시료에 반응시간을 1min에서 60min까지 조절하였다.

수질에 대한 분석은 시료채취 후 실험실에서 즉시 실험함을 원칙으로 하였으며, 시료는 4°C 냉암소에 보관하였다. 각 항목별 수질분석은 미국의 Standard Method 및 환경오염공정시험법을 토대로 분석하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1. MAP 침전법 영향인자의 최적조건

기본조건인 몰 농도비는 Mg:Al:P=1:1:1로 고정하였다. 합성폐수의 제조기준은 $PO_4^{3-}$-P의 농도가 200mg/L, $NH_4^+$-N의 농도가 100mg/L가 되게 각각 $KH_2PO_4$와 $NH_4Cl$로 하였다. 주요 영향 인자인 pH, 교반 시간 및 강도의 변화에 따른 MAP 결정화율을 측정하였다. pH는 1N NaOH 용액을 사용하여 pH 7 ~pH 12까지 각각 분류하여 실험하였다. pH 변화에 따른 인의 농도변화는 **Fig. 1**과 같은데 pH 11의 조건에서 최적의 인 침전이 이루어졌다. 이는 본 실험이 용해도적 계산을 통한 이론적 최적 pH 10.7과 유사한 결과를 나타내었음을 알 수 있다.

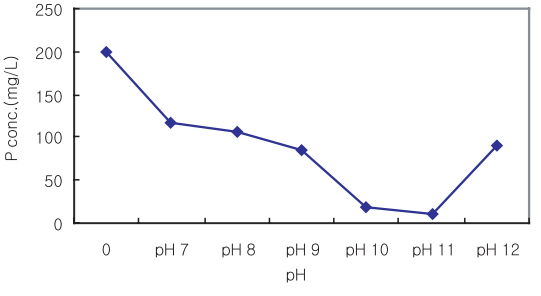


**Fig. 1.** Effect of pH on the MAP reaction.

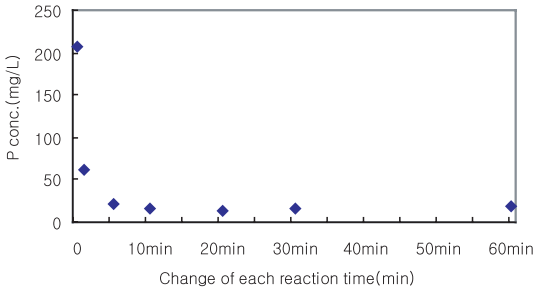


**Fig. 2.** Effect of mixing time on the MAP reaction with 200 rpm.

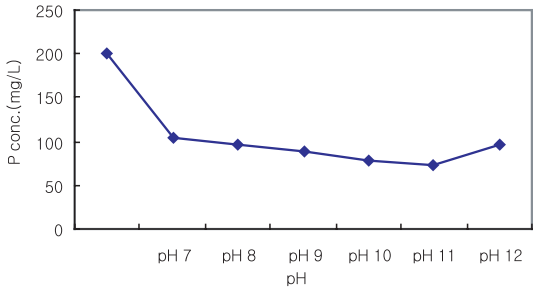


**Fig. 3.** Effect of pH with $CaCl_2$ addition.

교반시간이 MAP 침전에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험을 수행하였는데, 교반 시간은 최대 60분까지 10분 단위, 교반 강도는 50, 100, 200rpm으로 실시하였다. 이 때 pH 조건은 위 실험에서 나온 최적조건인 pH 11에서 이루어졌다. **Fig. 2**에서와 같이 실험결과 1분 안에 인의 약 70% 가량이 제거되었다. 이후 인 제거율은 20분까지 94%에 도달하고 그 이후는 무시할 수 있을 만큼의 미미한 변화를 보인다. 교반강도는 큰 영향을 미치진 않지만 200rpm으로 10분간 교반할 때 최적의 효율을 나타내었다.

### 3.2. 대체 마그네슘의 효율성

이 실험은 대체 마그네슘원인 칼슘을 이용하여 Hydroxyapatite 형태의 결정생성을 유도하여 인 제거율을 분석하였다. **Fig. 3**과 같이 pH 변화에 따른 제거율 증가는 Mg을 사용하였을 때와 비슷하였으나, **Fig. 1**과 같이 pH 10~pH 11에서 이루어지는 급격한 효율성 증가는 보이지 않고, 완만한 제거율 증가를 보였다. 또한 Ca:P 몰농도비는 Mg때보다 높은 2배 정도에서 최적효율을 나타냈다(**Fig. 4**).

Ca의 경우 Mg와 비교하여 2배의 몰 비율로 동일한 P제거를 위하여 투입량이 증가하게 되나, $MgCl_2$와 비교하여 $CaCl_2$가 훨씬 저렴하기 때문에 충분히 경제적인 타장성을 지닌다고 할 수 있겠다. 마그네슘, 암모늄 그리고 인산염의 몰 농도비를 0.5:1:1을 기준으로 하였으며, PAC의 몰 농도비는 마그네슘 몰 농도비와 비교하여 변화를 주었다. 모델폐수중의 인 농도와 인의 몰 비율에 비례하여 응집제 1mL는 0.13M에 해당하는 양으로 계산된다. Mg 사용량을 줄이기 위하여 응집제인 폴리염화 알루미늄(PAC)와 MAP법을 동시에 반응시켜 보았다. pH가 낮은 상태

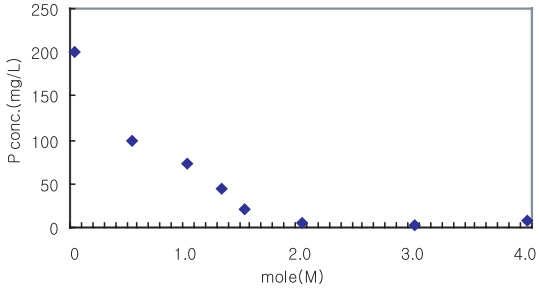


**Fig. 4.** Effect of the mole ratio of Ca : P.

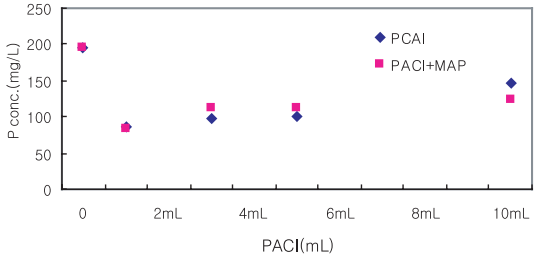


**Fig. 5.** P changes with PACl+MAP at pH 7.

에서 응집반응에 의한 용존 유기물질의 제거가 유리하다. 그와는 달리 MAP의 침전반응은 적어도 pH 9.0 이상에서 수행하는 것이 이상적인 반응이다.

**Fig. 5~7**과 같이 PAC를 이용한 응집반응의 결과, pH에 관계없이 약 50%의 P를 제거할 수 있었는데 이는 몰 농도비의 0.5인 Mg을 사용한 MAP 침전과 거의 동일한 결과를 보여 주었다. 위 실험들에서 PAC는 1mL 정도의 미량으로도 50% 이상의 인의 제거율을 보여주었다. 응집제 투입 후 약 50%로 제거되었던 인의 농도는 pH 11로 조정되면서 다시 높아졌다. 이것은 응집제로 인하여 결정으로 석출되었던 인이 pH가 높아짐으로 인해서 다시 용해되면서 인의

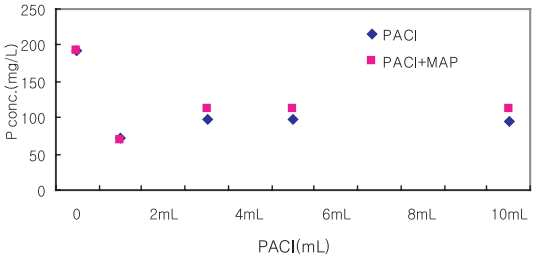


**Fig. 6.** P changes with PACl+MAP at pH 9.

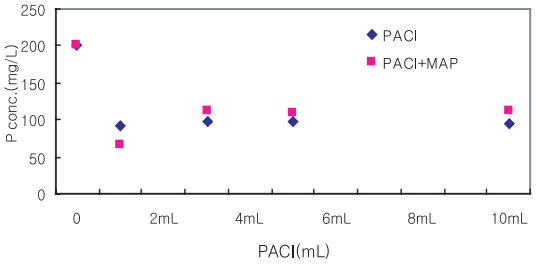


**Fig. 7.** P changes with PACl+MAP at pH 11.

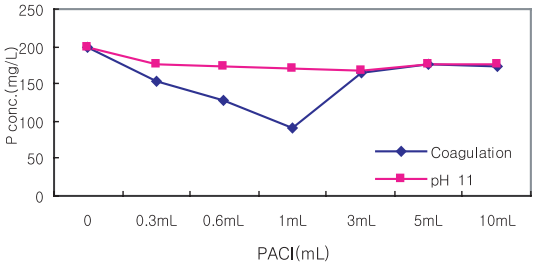


**Fig. 8.** P decrease with coagulation at pH 7 and release at pH 11.

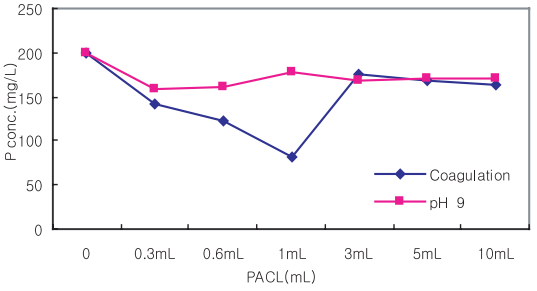


**Fig. 9.** P decrease with coagulation at pH 7 and release at pH 9.

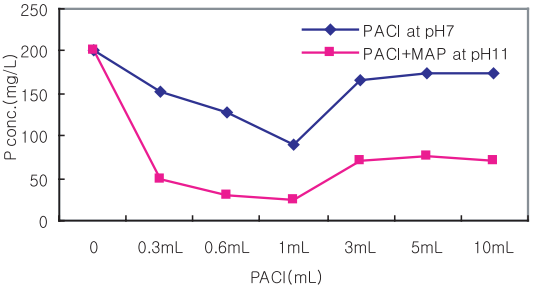


**Fig. 10.** P removal with coagulation at pH 7 and MAP at pH 11.

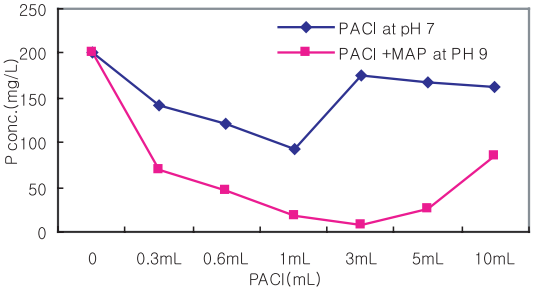


**Fig. 11.** P removal with coagulation at pH 7 and MAP at pH 9.

농도가 원상태로 높아진 것으로 사료된다(**Fig. 8**). 초기 pH 7에서 응집제를 투여하여 응집 반응시킨 다음, pH를 각각 9와 11로 조정한 결과는 **Fig. 9, 10**과 같다. **Fig. 9**는 pH 7에서의 응집제 투입 후 pH를 9로 조정한 다음에 인의 농도변화를 나타낸 것이다. 이 또한 인의 농도가 pH 변화에 따라서 높아지는 것을 볼 수 있다.

**Fig. 10**과 **11**은 pH 7에서 응집 반응을 시킨 다음, pH를 각각 11과 9로 조정한 후에 MAP반응을 시킨 결과이다. pH 11에서 MAP법을 반응시킨 **Fig. 10**의 결과를 보면, pH 조절과정에서 인의 결정이 다시 용해되어 결과적으로 인의 제거효율이 떨어지는 것을 보여준다. 반면 pH 9에서 MAP법을 반응시킨 결과, 응집반응과 MAP이 적당히 조정되어져 제거효율을 더 상승시켜주는 결과가 되었다. 응집 + MAP반응에 의하여(3ml/L PACl 투입, 0.5몰 비의 Mg투입) P의 제거율을 최대 97%까지 향상시킬 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Mg 및 Mg 대체약품으로 Ca 및 PAC를 사용하여 MAP 실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인의 제거시 MAP 침전반응에서 가장 중요한 변수는 pH이며, 최적반응은 pH 11에서 관찰되었다. pH 11에서 Struvite(MAP) 결정화 반응은 매우 빠르게 진행되어 교반시간이 10분 내에 반응이 완료되었다. 그러나 현장규모로 확장을 고려하여 안전계수를 포함한다면 20분 정도의 교반시간이 요구된다. 마그네슘과 인의 몰 비가 1.3일 때 최적의 인 제거효율을 나타내었다.

2. 현재 상용 마그네슘원으로 이용되고 있는 $MgCl_2$은 경제성 면에서 문제점을 가지고 있다. 이에 우리는 그 해결 방법으로 $CaCl_2$와 응집제(PAC)를 대체 마그네슘원으로 사용하여 인 제거 및 회수실험을 수행하였다. 칼슘의 사용은 마그네슘과 비교하였을 때 인의 제거 효율과 경제성 면에서 두 배 정도의 차이를 보이고 있다. 즉, P:Ca의 몰 비가 2일 때 최적의 P 제거율을 얻을 수 있었다. 이는 상용 마그네슘원인 $MgCl_2$의 문제점의 하나인 고 비용 문제를 해결하기에 충분한 것으로 사료된다.

3. 응집제(PAC)를 대체 마그네슘원으로 사용하였을 경우는 응집제로 투입으로 인한 pH 감소와 그로 인해 이미 결정화된 struvite의 재용해등을 고려하여 응집제 투여 시 초기 pH 7로 조정하고, MAP 침전법은 pH 9로 조정 후 실험한 결과 인의 제거율은 97%를 나타내었다. 이것은 또한 경제성과 효율성 면에서 효과적이라 할 수 있다.

## 참고문헌

1. Mark. J. Hammer (1986) *Water and Wastewater Technology*. Wiley, New York.
2. Arvin, E., and G.H. Kristensen (1983) Phosphate precipitation in biofilms and flocs. *Water Sci. Technol.*, **15**, pp. 65-85.
3. Borgerding Joseph (1972) Phosphate deposits in digestion systems. *Jour. WPCF*, **44**(5), pp. 813-819.
4. N. Fujimoto, T. Mizuochi and Y. Togami (1990) Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process. *Wat. Sci. Tech.*, **23**, pp. 635-640.
5. Meganck, M.T.J., and G.M. Faup (1988) Enhanced biological phosphorus removal from waste waters, pp. 111-203, in: Biotreatment Systems, Vol. 3, D.L. Wise, Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
6. Toerien, D.F., A. Gerber, L.H. Lotter, and T.E. Cloete (1990) Enhanced biological phosphorus removal in activated sludge systems. *Adv. Microb. Ecol.*, **11**, pp. 173-230.
7. G. Spatizierer, C. Ludwig and N. Matsche (1985) Biological phosphorus removal in combination with simultaneous precipitation. *Wat. Sci. Tech.*, 17, pp. 163-176.
8. 엄인기, 양창환, 연동석, 이상일 (1996) 바닷물을 이용한 질소와 인의 결정화에 의한 처리, *대한환경공학회지*. 18(6). pp. 773-741.
9. AWWA, Water Quality Division Commitee on Nutrient in Water (1990) *Chemistry of Nitrogen and Phosphorus in water*. pp. 127-140.
10. APHA/AWWA/WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., USA.