

PF16) Struvite 침전법을 이용한 폐수내 질소와 인의
제거 및 회수
- Struvite의 재이용성 및 효율성 -

송명기, 정진화, 박현주*, 나춘기
목포대학교 환경공학과

1. 서 론

Struvite 침전법은 폐수 중의 질소, 인 제거 및 회수방법으로 그 효율성이 매우 높은 것으로 알려져 있다. 특히 생성된 struvite는 식물 성장에 필요한 질소, 인 및 마그네슘을 포함하고 있을 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 낮아 친환경적 완효성 비료로서 직접 활용 가능하다는 장점을 가지고 있다. Struvite는 NH_4^+ , PO_4^{3-} 및 Mg^{2+} 가 등몰비로 결합된 결정체로 각 성분이 등몰비로 존재하고 pH가 9.5 이상일 때 빠르게 생성된다. 따라서 이를 적용하기 위해서는 각 성분이 등몰비가 되도록 부족한 성분을 보충하거나 적정 pH를 유지하기 위해 다량의 화합물을 첨가해야 하는 등 처리비용이 증가하는 문제점을 안고 있다. 최근 Turker와 Celen을 비롯한 몇몇 연구자들에 의해 제시된 struvite 결정화를 통한 암모니아 회수비용은 $\$7.7\sim 11.38/\text{kg NH}_4^+-\text{N}$ 으로^{1,2)} Janus와 van der Roest³⁾가 제시한 생물학적 및 물리화학적 기타 처리방법들의 처리비용 $\$3\sim 9/\text{kg NH}_4^+-\text{N}$ 에 비해 높은 수준이었다. 그러나 상기 비용은 struvite의 상업적 가치를 고려하지 않은 것으로 Ueno와 Fuji⁴⁾가 제시한 struvite의 잠정 판매가 $\$4.5/\text{kg NH}_3-\text{N}$ 을 고려할 경우 struvite 결정화에 따른 처리비용이 기타 처리방법에 비해 높지 않은 수준임을 알 수 있다. 다만 아직 struvite 시장이 활성화되지 않은 상태임을 고려할 때 struvite 결정화 처리방법이 보다 폭넓게 활용되기 위해서는 현재의 처리비용을 보다 감소시킬 수 있는 방안이 마련되어야 한다. 이를 위해 Lee 등⁵⁾은 천일염의 정제 부산물인 bittern을 Mg원으로 활용하는 방법을 제시하였고, Turker와 Celen¹⁾은 생성된 struvite를 Mg와 P원으로 재활용하는 방법을 제시한 바 있다. 특히 Turker와 Celen은 증기추출법을 이용하여 struvite로부터 NH_4^+ 를 제거한 후 Mg와 P원으로 재사용할 경우 처리비용을 $\$0.36/\text{kg NH}_3-\text{N}$ 수준으로 낮출 수 있다고 주장하였다.

본 연구에서는 struvite 결정화 반응시 생성된 struvite 결정의 첨가에 따른 seeding 효과 및 struvite 결정화 반응을 유도하기 위한 인과 마그네슘의 보조원으로 생성된 struvite 결정의 활용 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 실험 방법

Struvite 결정화 반응실험은 특정 농도의 암모니아성 질소와 인산성 인을 함유하는 인공폐수를 대상으로 Jar tester를 이용하여 실시하였다. 질소, 인 및 마그네슘원으로는 암모

니아수(NH₄OH), 인산(H₃PO₄) 및 MgCl₂·6H₂O를 각각 이용하였다. 이들 성분을 적정비율로 혼합하고 급속교반(150 rpm)하면서 5M의 NaOH 용액을 적가하여 pH를 적정값으로 조정, struvite 결정을 생성시켰다. 급속교반은 pH 조절을 포함 총 10분간 실시하였으며, 이후 30분간 완속교반(50 rpm)을 실시하고 정지시켜 생성된 struvite 결정을 침강 분리하였다. 상등액은 그 일부를 분취하여 0.45 um 여과지로 여과하였다. 여액은 HCl 1~2방울을 첨가하여 산성화시킨 다음 분석액으로 보관하였다. 생성된 struvite 결정은 증류수로 수회 세척한 다음 습량 및 건조량을 칭량하였으며 각각의 적정량을 분취하여 1N HCl 용액에 용해시켰다. NH₄-N과 PO₄-P는 공해공정시험법에 따라 UV를 이용하여, Mg는 AAS를 이용하여 각각 분석하고 각각의 질량수지 및 몰분율을 이용하여 제거율 및 함량비를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본조건

Fig. 1은 struvite 침전반응에 미치는 NH₄⁺, PO₄³⁻ 및 Mg²⁺의 몰비율 및 pH 영향을 나타낸 것으로, 등몰비 및 pH 10.5 부근에서 NH₄-N 및 PO₄-P의 제거율이 가장 높음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 struvite가 등몰비의 NH₄⁺, PO₄³⁻ 및 Mg²⁺으로 구성되었다는 점 및 struvite의 최소 용해도를 나타내는 이론적 pH가 10.7이라는 점으로 미루어 매우 타당하다.

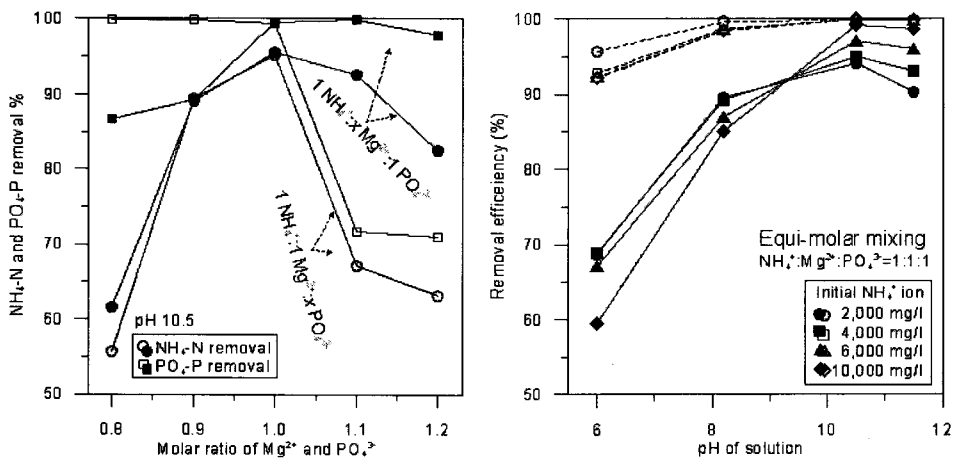


Fig. 1. Effects of mole ratios of NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ and pH on struvite precipitation.

3.2. Seeding 효과

Struvite 침전반응에 미치는 struvite 결정의 seeding 효과를 고찰하기 위해 NH₄⁺, PO₄³⁻ 및 Mg²⁺의 등몰비 및 pH 10.5 조건에서 미리 준비한 습윤상태의 struvite 결정(함수율 63%) 및 100°C에서 24시간 건조시킨 struvite 결정을 각각의 생성량 기준 0.5, 1.0 및 1.5배를 첨가하고 각 첨가율별 NH₄-N 및 PO₄-P의 제거율을 비교하였다(Fig. 2). 습윤상태의

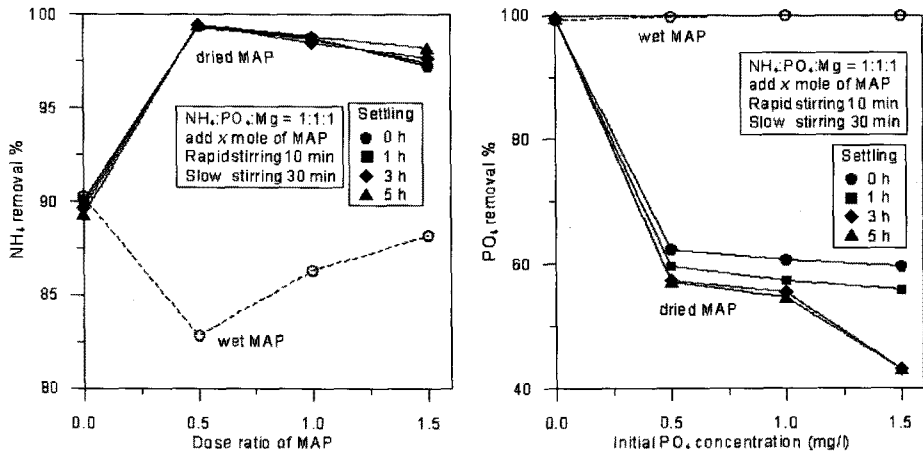


Fig. 2. Effects of struvite seeding on the NH₄-N and PO₄-P removal efficiencies.

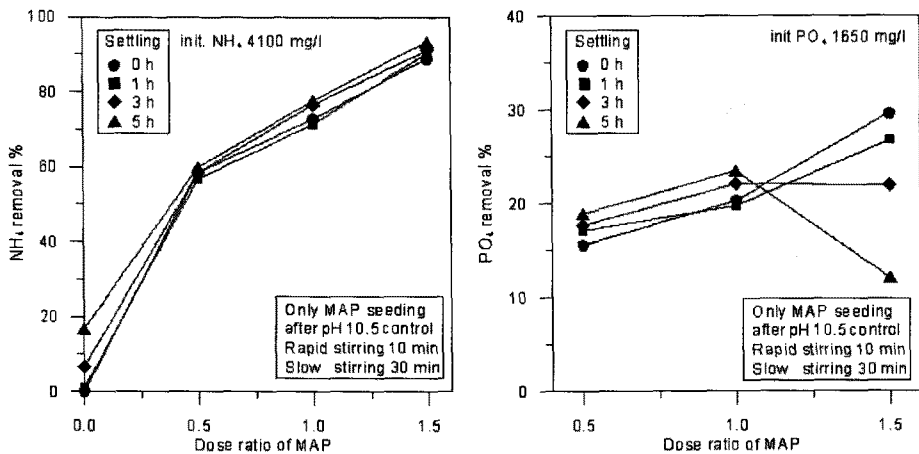


Fig. 3. Effects of dried struvite seeding on NH₄-N and PO₄-P removal efficiencies without supplement of Mg and PO₄-P.

struvite 결정을 첨가하는 경우 NH₄-N 및 PO₄-P의 제거율 모두 첨가량에 비례하여 증가하는 경향을 보였으나 NH₄-N의 제거율은 무첨가시에 비해 낮게 나타나는 특성을 보였다. 이에 반해 건조한 struvite를 첨가한 경우에는 첨가율 0.5배에서 NH₄-N의 제거율이 가장 높게 나타난 후 그 이상 첨가율에서는 오히려 감소하는 경향을 보였으나 무첨가시에 비해 전반적으로 제거율이 뚜렷하게 향상되었다. 한편 PO₄-P의 제거율은 건조 struvite를 첨가함에 따라 급격히 감소하는 거동을 보여 첨가된 struvite로부터 PO₄-P가 재용출되었음을 시사하였다. Fig. 3은 인공폐수에 PO₄-P나 Mg의 첨가없이 pH만 10.5로 조절한 후 건조 struvite를 생성량 기준 0.5~1.5배 첨가하는 조건에서의 NH₄-N 및 PO₄-P의 제거율을 나타내고 있다. 이 경우 역시 NH₄-N의 제거율은 struvite 첨가율에 비례하여 증가되는 반면 PO₄-P의 제거율은 30% 미만으로 낮았으며 struvite 첨가율 1배까지는 정치시간에 관계없

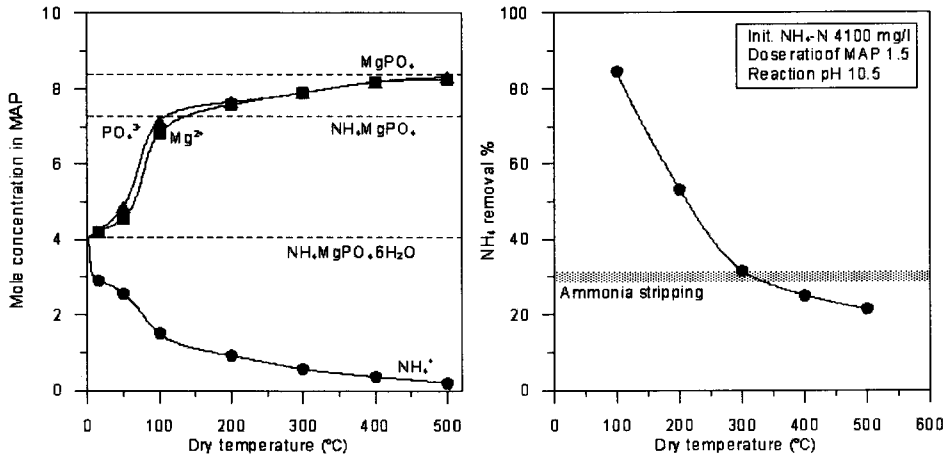


Fig. 4. Chemical composition of MAP and NH₄ removal efficiency by seeding of MAP depending on dry temperature for MAP precipitate.

이 증가하였으나 첨가율 1.5배에서는 정치시간에 증가할수록 다시 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나 첨가된 struvite로부터 PO₄-P가 서서히 용출되고 있음을 시사하였다. Fig. 4는 건조온도별 struvite의 화학조성변화와 struvite seeding에 따른 NH₄-N의 제거율을 나타낸 것으로, struvite는 자연건조는 물론 건조온도가 증가함에 따라 탈수와 함께 NH₄-N가 제거되어 NH₄MgPO₄·6H₂O에서 MgPO₄로 그 조성이 변화되어짐을 보여주고 있다. 또한 건조온도가 증가함에 따라 struvite seeding에 따른 NH₄-N의 제거율이 감소되는 경향을 보여 struvite가 난반응성 광물로 상전이 되어가고 있음을 시사하였다. 이상의 결과는 침전반응에 의해 생성된 struvite 결정이 상온에서조차 매우 불안정함을 나타내는 것으로 온도에 관계없이 건조가 진행됨에 따라 struvite 결정으로부터 NH₄-N가 휘산되어 제거되어 전하 불균형 상태의 불안정 광물로 전이됨을 알 수 있게 한다. 이처럼 NH₄-N이 결핍된 struvite는 재안정화를 이루는 과정으로 접촉하는 폐수로부터 NH₄-N 또는 PO₄-P를 받아들이거나 잉여의 PO₄-P를 폐수 중으로 용출시킴으로서 폐수 중의 질소와 인을 제거하는 기능을 한다고 볼 수 있다.

3.3. Struvite의 반복 재사용 효율

Fig. 5는 struvite의 반복 재사용에 따른 NH₄-N의 제거율 및 PO₄-P와 Mg의 용출량을

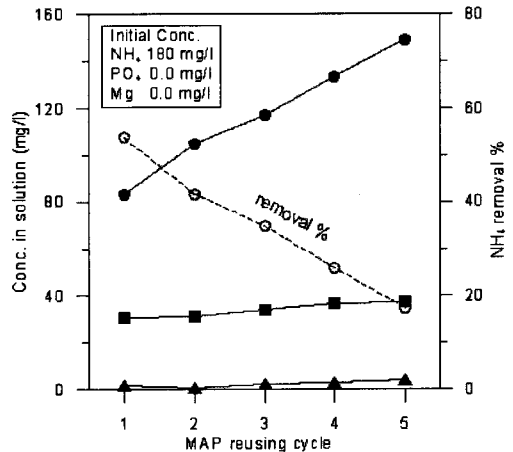


Fig. 5. Multi-reusing efficiency of MAP for removal of NH₄-N.

나타낸 것으로 struvite의 재사용 횟수가 증가할수록 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거율이 거의 선형적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 한편 $\text{PO}_4\text{-P}$ 과 Mg 의 용출량은 소량지만 재사용 횟수가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 struvite를 반복 재사용할수록 struvite의 광물 조성이 난반응성으로 변화하기 때문이라는 Turker와 Celen¹⁾의 결과와 일치한다.

4. 요약

Struvite의 최적 생성조건은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 초기농도에 관계없이 모두 NH_4^+ , PO_4^{3-} 및 Mg^{2+} 가 등몰비이고 pH 10.5이었다. Struvite 침전반응에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거율에 미치는 struvite seeding 효과는 습윤상태의 struvite를 seeding할 경우 그 효과가 거의 없었으나 건조된 struvite를 seeding할 경우 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거율은 증가되지만 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거율은 감소되는 경향을 나타냈다. 이는 건조과정에서 struvite의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 휘산되어 소실되었기 때문이다. Mg 와 P 원으로서 struvite의 재이용을 위한 적정 건조온도는 100°C 이하였으며 그 이상 온도에서는 struvite가 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 형에서 MgPO_4 형으로 상전이됨에 따라 struvite seeding에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거율이 현저히 감소되었다. 건조된 struvite는 초기 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 몰농도 대비 50%를 seeding할 경우 60% 이상의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 제거하였으며, seeding량을 150%로 증가시킬 경우 90% 이상의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거율을 얻을 수 있었다. 그러나 struvite를 반복 재사용할 경우 재사용 횟수에 비례하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거율은 감소하는 경향을 보여 재사용 횟수가 제한적임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(기초과학분야 : KRF-2007-359-D00009(I00036)).

참 고 문 헌

- M. Türker, I. Çelen, *Bioresource Technology* 98 (2007) 1529-1534.
- H. Siegrist, *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 399-406.
- H.M. Janus, H.F. van der Roest, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 27-34.
- Y. Ueno, M. Fuji, 2001. *Environ. Technol.* 22 (2001) 1373-1381.
- S.I. Lee et al., *Chemosphere* 51 (2003) 265-271.