

간수를 이용한 축산폐수의 struvite 결정화

류홍덕 · 김태수 · 박형순 · 이상일[†]

충북대학교 공과대학 환경공학과

Struvite Crystallization of Swine Wastewater using Bittern

Hong-Duck Ryu · Tae-Su Kim · Hyoung-Soon Park · Sang-Il Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received 7 August 2006, Accepted 26 December 2006)

Abstract

This study goes in for the observation of the characteristics of nitrogen removal from swine wastewater by struvite crystallization. In addition, the struvite formation potential in supernatants after struvite crystallization was investigated. In the study for nitrogen removal by struvite crystallization, the effects of pH and molar ratio of magnesium (Mg) injected using bittern as Mg source were investigated. Also, the potential of struvite formation in the supernatant with amount of Mg added was carefully observed. As the results, the optimum pH in the removal of nitrogen was 8.8 and sludge volume was increased as pH was raised from 7 to 12 under the condition that the molar ratio of Mg^{2+} to NH_4^+-N to $PO_4^{3-}-P$ was 1:1:1. An optimum removal efficiency of ammonia-N was observed at 1 molar ratio of Mg to NH_4^+-N , showing no further increase at over 1 molar ratio and dramatical deterioration at under 1 molar ratio. However, the sludge volume was increased by increasing the molar ratio of Mg. In the experiments for the potential of struvite formation in the supernatants, initial $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ value was much lower than pK_{sp} and gradually reached pK_{sp} at 2 days, as the molar ratio of Mg increased over 1.2. At 31 days, $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ value was returned to the initial value. In addition, the supernatants had a potential precipitation of hydroxylapatite due to calcium contained in bittern, $K_2Mg(SO_4)_3$ and $K_3Na(SO_4)_2$ resulting from the decrease of sodium and potassium in supernatants formed after struvite crystallization as times go by. Based on the results, it appears that some retention time and proper dosage of Mg may be needed for the prevention of scale in pipe line.

keywords : Bittern, Hydroxylapatite, Struvite crystallization, Struvite formation potential, Swine wastewater

1. 서론

축산폐수는 고농도 암모니아성 질소(NH_4^+-N)를 함유하고 있는 폐수로서 전처리 없이 생물학적 처리를 할 경우 질산화에 많은 어려움을 겪게 된다. 그 이유는 질화박테리아는 자가영양생균(autotroph)으로서 고농도 암모니아성 질소로 인해 생성되는 free ammonia(FA)에 매우 민감하게 반응하는 특성을 가지고 있기 때문이다. FA는 *Nitrobacter*에 큰 영향을 주어 질산화 반응시 NO_2^- 의 축적을 유발시켜 결과적으로 질산화를 저해하는 결과를 초래한다(Villaverde et al., 2000; Akihiko et al., 2003; Yang et al., 2004).

이러한 이유로 인해 축산폐수와 같이 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 경우 전처리 없이 생물학적 처리를 하는 것보다 struvite 결정화 방법으로 전처리를 한 후 생물학적 처리를 하는 것이 더 효과적인 방법인 것으로 알려져 있다(류 등, 2002a).

Struvite는 Mg^{2+} , NH_4^+ 그리고 PO_4^{3-} 가 몰비로 1 : 1 : 1

로 결합한 결정체이며 guanite 또는 magnesium ammonium phosphate(MAP)라고도 불리어진다. 존재 형태로는 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 의 두가지 형태가 있다.

또한 struvite 결정화에 의한 질소 및 인 제거는 반응시간이 빠르고 부산물을 비료로 이용할 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다(김 등, 2002; 류 등, 2002a,b; Luz E. de-Bashan et al., 2004).

Struvite 결정화 방법에 의한 고농도 질소 및 인 처리는 이러한 장점에도 불구하고 실제 현장에 본 기술을 적용시 나타날 수 있는 문제점 중 가장 심각하게 고려하여야 할 사항은 관로에 발생하는 스케일(scale) 문제일 것이라 사료된다. 실제로 struvite는 1963년 Los Angeles의 Hyperion 하수처리장에서 혐기성 소화조에서 발견되어 관로폐쇄 현상을 발생시켜 문제가 되었으며(Borgerding, 1972), 이러한 계기로 인해 struvite에 관한 연구는 주로 혐기성 소화조에서 파이프 관로의 막힘 현상을 해결하는 쪽으로 진행되어 왔다(Battistoni et al., 1997, 1998, 2000; Wild et al., 1997; Hwang et al., 1998; Ohlinger et al., 1998). 연구 결과 혐기성 소화조에서 struvite 생성의 주된 원인은 펌프의 흡입구(suction side)와 유출되는 관에서의 낮은 압력으로 인한

[†] To whom correspondence should be addressed.
gatorlee@chungbuk.ac.kr

CO₂ 탈기로 인해 pH가 높아지기 때문이라는(Dempsey, 1997) 사실을 알아냈으며 struvite의 물리, 화학적 성질 및 pH나 온도에 따른 용해도 등 여러 성질이 밝혀지게 되었다.

본 연구에서는 간수를 이용하여 축산폐수를 struvite 결정화 방법에 의하여 제거하였을 때의 질소 제거 특성과 결정화 후 생성된 상등수내에서의 시간에 따른 Mg, NH₄⁺, PO₄³⁻ 농도를 측정하여 struvite solubility product 값을 계산함으로써 struvite 결정화 후 잔류 struvite가 생성될 수 있는 potential을 평가해 보고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료 및 장치

본 연구에 사용된 시료는 청주시 내수면의 축산 농가에서 배출되는 축산폐수를 이용하였으며 그 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of raw swine wastewater

Items	Values
TSS (mg/L)	1,267
TCOD _{cr} (mg/L)	3,815
SCOD _{cr} (mg/L)	2,593
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	34
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	520
TKN (mg/L)	728
pH	7.82
Total Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	2,750
Turbidity (NTU)	466

Struvite 결정화를 위한 Mg²⁺ 및 PO₄³⁻ source 로서 각각 간수(bitterm)와 K₂HPO₄를 사용하였다. 간수에 함유된 Mg²⁺, Ca²⁺의 농도는 각각 40,000 mg Mg²⁺/L, 20,000 mg Ca²⁺/L이었으며, PO₄³⁻ source의 농도는 50,000 mg PO₄³⁻/L로 조제하여 사용하였다. Struvite 결정화 시 pH 조절은 NaOH(7 N)를 사용하였다.

Struvite 결정화를 위해 Jar-test기를 이용하였으며 시료의 용량은 1 L로 하였다.

축산 폐수 원수 및 struvite 처리후 상등수의 성분 분석시 Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺은 inductively coupled plasma(ICP)를 이용하였으며, NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P는 UV-spectrophotometer HACH DR-4000)를 이용하였다. ICP 분석시 축산 폐수에 함유된 유기물 간섭을 피하기 위해 공극 1.2 μm GF/C에 여과한 후 질산으로 시료를 전처리하였다. NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P 역시 1.2 μm GF/C에 여과한 후 분석하였다.

2.2. 실험 방법

Struvite 결정화에 의한 축산 폐수에 함유되어 있는 질소 제거시 pH와 Mg molar ratio에 따른 질소 제거효율 및 결정화 후 상등액에 함유되어 있는 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻를 시간에 따라 모니터링하여 struvite formation potential에 관하

여 검토하였다. pH는 pH 7~12, NH₄⁺ : PO₄³⁻ : Mg²⁺의 몰비는 1 : 1 : 0.4 ~ 1 : 1 : 2 범위에서 살펴보았다. Struvite 결정화를 위해 Jar-test를 수행하였으며 시료의 용량은 1 L로 하였다. 시약 주입 순서는 질소 제거 효율을 최대로 하기 위해 PO₄³⁻ source와 Mg²⁺ source를 동시에 주입한 후 NaOH(7 N)로 pH 조절을 하였다. 이 방법은 김 등(2002)의 연구결과에 의한 것이다. 교반은 완속 교반 없이 급속 교반 200 rpm에서 2분간 수행하였다. 침전은 결정화 반응이 끝난 후 30분간 수행하였으며, 30분 경과 후 즉시 생산된 슬러지 양을 측정하였다. 침전이 끝난 후 상등수를 취하여 NH₄⁺-N 및 PO₄³⁻-P를 측정하였으며 1.2 μm GF/C 여과지에 여과한 후 분석을 수행하였다.

Mg molar ratio에 따른 상등수에 함유된 이온 성분들의 시간에 따른 거동에 관한 연구를 위해 30분간 침전시킨 상등수 각각을 Jar로부터 가라앉은 슬러지가 부상되지 않도록 조심스럽게 1 L 비이커에 분리한 후 증발을 막기 위해 Parafilm(American National Can TM)으로 밀봉한 후 정치시켰다. 31일동안 5회에 걸쳐 sampling을 하여 이를 1.2 μm GF/C 여과지에 여과한 후 질소, 인은 UV-spectrophotometer HACH DR-4000)를 이용하여 분석하였으며, 마그네슘 등 기타 양이온들은 질산으로 전처리한 후 ICP로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 및 Mg 몰비에 따른 질소제거 효율 및 슬러지 생산량

NH₄⁺-N의 농도가 520.63 mg/L인 축산 폐수의 pH에 따른 struvite 결정화 후 상등수에 남은 잔류 NH₄⁺-N의 농도는 Fig. 1과 같다. Struvite 결정화시 Mg²⁺ : NH₄⁺ : PO₄³⁻의 몰비는 1 : 1 : 1이 되도록 하였다. pH 8 ~ 9에서 실험한 결과 pH 8.6에서 상등수에 함유된 NH₄⁺-N가 가장 낮은 수준으로 관찰되었다. 하지만 pH 8.6과 8.8 사이에서 PO₄³⁻-P의 농도는 계속해서 감소하고 있는 반면 NH₄⁺-N의 농도는 비슷한 값을 보이고 있음을 관찰할 수 있다. pH 9에서 암모니아성 질소 농도가 급격히 증가한 원인은 struvite 결정화시 필요한 PO₄³⁻이 Ca과 부반응하여 hydroxylapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)를 형성하였기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 hydroxylapatite(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)의 최소 용해도 적은 struvite에 비해 높은 pH에서 관찰되어진다. 질소와 인 제거 모두를 고려할 때 Mg²⁺ : NH₄⁺ : PO₄³⁻의 몰비가 1 : 1 : 1의 조건에서 최적 pH 조건은 pH 8.8이 적절할 것으로 사료된다. pH 8.8에서 NH₄⁺-N 제거 효율은 57.02%였으며 이 값은 암모니아성 질소 농도가 1,380 mg/L인 침출수를 pH 9에서 struvite 결정화를 시켰을 경우 86%의 제거효율을 보인 것과 비교해 볼 때(김 등, 2002) 비교적 낮은 수치이다. 제거효율이 더 낮은 원인은 김 등(2002)은 Mg source로 MgCl₂ · 6H₂O를 이용한 반면 본 연구에서는 간수를 이용했기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 간수에 함유된 Ca²⁺의 농도는 20,000 mg/L로서 매우 높기 때문에

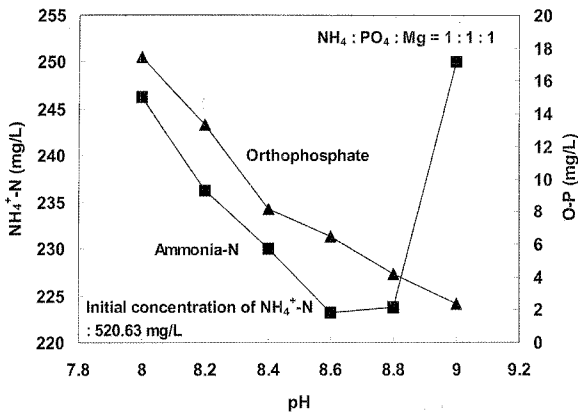


Fig. 1. Residual concentrations of ammonia-N and orthophosphate in supernatants after struvite crystallization with pH variation.

NH₄⁺와 반응해야 할 PO₄³⁻가 Ca²⁺과 반응하여 hydroxylapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂를 형성시켜 NH₄⁺가 struvite 형태로 결정화될 기회가 줄어들 수 있다.

Mg²⁺ : NH₄⁺ : PO₄³⁻의 몰 비가 1 : 1 : 1 인 조건에서, pH와 Mg 몰비의 증가에 따른 struvite 결정화 후 30분이 지난 후 측정된 슬러지 부피는 Fig. 2와 같다. 생성된 슬러지 부피는 pH가 증가함에 따라 급격하게 증가하는 양상을 보이고 있는데 이는 간수에 함유되어 있는 Ca²⁺이 pH가 증가함에 따라 hydroxylapatite 형태로 침전하기 때문인 것으로 사료된다. Hydroxylapatite는 pH 10 이상에서 반응이 잘 일어나며(Techobanoglous et al., 1991) 이는 문헌에 보고된 struvite의 최소 용해도인 pH 9.0(Buchanan et al., 1994), pH 10.3(Ohlinger et al., 1998)보다 더 높은 값이며 적어도 pH 10.3 이상에서는 struvite보다 hydroxylapatite 형태로 P가 소비될 가능성이 매우 높다. 또한 Mg 몰비를 증가함에 따라 생성되는 슬러지 부피가 증가하는 현상이 관찰되었는데 이는 간수에 포함된 Mg 및 Ca의 주입량이 증가되어 이들이 응집체로서 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.

Struvite 결정화시 Mg mole ratio에 따른 NH₄⁺-N 제거 효율은 Fig. 3과 같다. Struvite 결정화시 주입되는 PO₄³⁻는 NH₄⁺ : PO₄³⁻ 몰 비가 1 : 1이 되도록 하였으며 결정화시 pH는 8.8로 하였다. 실험 결과 Mg source 주입시 Mg molar ratio를 1 이상 주입한다 하더라도 암모니아 제거 효율이 증가하지 않음이 관찰되었으며 오히려 Mg molar ratio 1.6 이상에서는 잔류 NH₄⁺-N 농도가 증가하는 현상을 볼 수 있다. 또한 Mg molar ratio 1 이하에서는 NH₄⁺-N 제거 효율이 급격히 나빠질 뿐만 아니라 PO₄농도 역시 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있어 최적 Mg 주입량은 Mg molar ratio 1에서 가장 좋을 것으로 판단된다. Mg molar ratio를 1 이상으로 Mg source(간수)를 주입하여도 제거 효율이 향상되지 않는 것은 Mg의 증가가 struvite 결정을 형성하는데 있어 주요 원인으로 작용하지 않는다는 것을 의미하며 오히려 1.6 이상에서 NH₄⁺-N 농도가 증가한 것은 간수에 함유된 높은 Ca²⁺ 농도(20,000 mg/L)로 인하여 hydroxylapatite가 형성이 되고 이때 소모된 인으로 인하여 그만큼 struvite 결정화에 참여하는 NH₄⁺ 농도 역시 줄어들

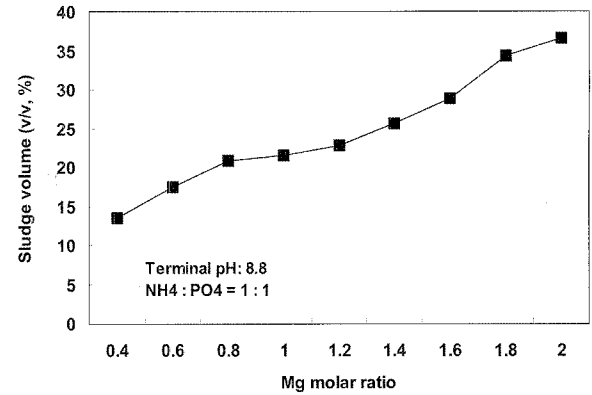
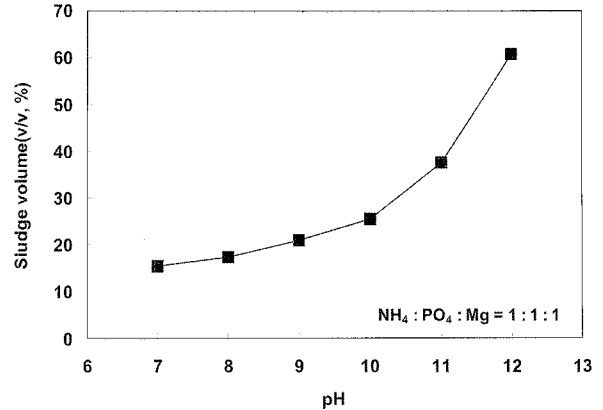


Fig. 2. Effects of pH and Mg molar ratio on settled sludge volume after struvite crystallization.

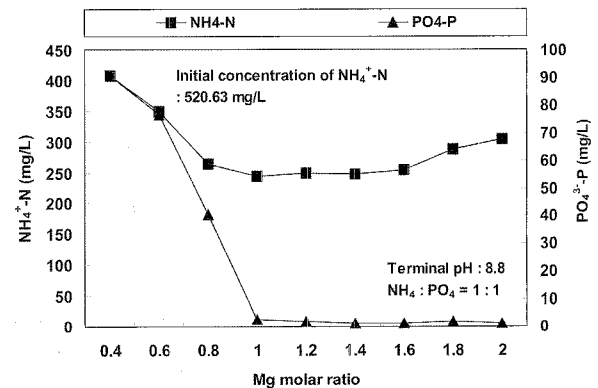


Fig. 3. Residual concentrations of NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P in supernatants after struvite crystallization with the variation of Mg molar ratio.

어 NH₄⁺-N 제거효율이 저하된 것으로 유추할 수 있다. 이는 hydroxylapatite 형성에 적합한 pH 10 이상이 아닌 그보다 낮은 pH에서도 Ca 주입량이 증가할 경우 struvite 형성을 방해함을 간접적으로 보여주는 결과라 할 수 있다. Mg molar ratio가 1 미만으로 주입될 경우 잔류 NH₄⁺-N 농도가 증가하는 것은 NH₄⁺와 PO₄³⁻를 struvite로 결정화할 만큼 충분한 양의 Mg이 주입되지 않았다는 것을 의미하며 결과적으로 NH₄⁺-N 제거 효율의 저하 및 PO₄³⁻-P 농도의 증가를 초래한 것으로 보인다. 따라서 struvite 결정화시 Mg source로서 Ca의 농도가 다량 함유되어 있는 간수의 이용은 MgCl₂ 시약을 사용하는 것보다 NH₄⁺-N 제거 능력에 있어서 떨어지는 것으로 사료된다.

Mg mole ratio에 따른 슬러지 생산량은 Fig. 2와 같다. Mg molar ratio가 증가함에 따라 슬러지 양이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이 역시 간수내에 함유되어 있는 Ca^{2+} 와 P의 작용으로 인한 hydroxylapatite 생성과 관련이 있을 것으로 사료된다.

3.2. Struvite 결정화 후 생성된 상등수의 시간에 따른 struvite formation potential

Struvite 결정화 후 상등수에서 시간과 Mg molar ratio에 따른 Mg^{2+} , NH_4^+-N , $PO_4^{3-}-P$ 의 거동은 Fig. 4, 5에 나타나 있다. Mg, NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 주입시 $NH_4^+ : PO_4^{3-}$ 몰 비는 1 : 1로 고정시키고 간수의 양을 달리하여 주입되는 Mg의 농도를 다르게 하였다. Mg molar ratio에 관계없이 시간에 따라 Mg^{2+} 농도가 증가하는 경향을 관찰할 수 있으나 그 이유에 대해서는 추가 연구가 없어 명확한 해석이 어렵다. 하지만 31일이 되는 시점에서 pH를 측정된 결과 초기 pH 8.8에서 pH 6~7 사이로 pH가 감소한 것으로 보아 계 내에서 $Mg(OH)_2$ 나 Mg^{2+} 과 결합한 착물형태가 용해되어 Mg^{2+} 이 증가된 것이 아닌가 판단된다. 또한 31일동안 NH_4^+-N 농도 변화가 거의 없고 pH가 낮아진 것으로 보아 struvite 결정화 후 생성된 상등수에서의 struvite 결정화 반응은 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다.

한편 Fig. 5에서 Mg molar ratio 1 이상에서 시료 채취 후 초기부터 8 일동안 Ca^{2+} 과 $PO_4^{3-}-P$ 농도가 동시에 감소하는 현상은 Ca^{2+} 이 PO_4^{3-} 와 반응하여 hydroxylapatite 형태로 침전된 것으로 판단된다. 8일 이후에 $PO_4^{3-}-P$ 농도가 증가하는 이유는 pH가 낮아짐에 따라 이미 가라앉은 hydroxy-

apatite에서 P가 용출이 된 것으로 사료된다.

K^+ 나 Na^+ 이 시간에 따라 감소하는 현상이 Fig. 6에서 관찰이 되었는데 주로 $K_3Na(SO_4)_2$ 형태로 침전되었을 것으로 판단된다.

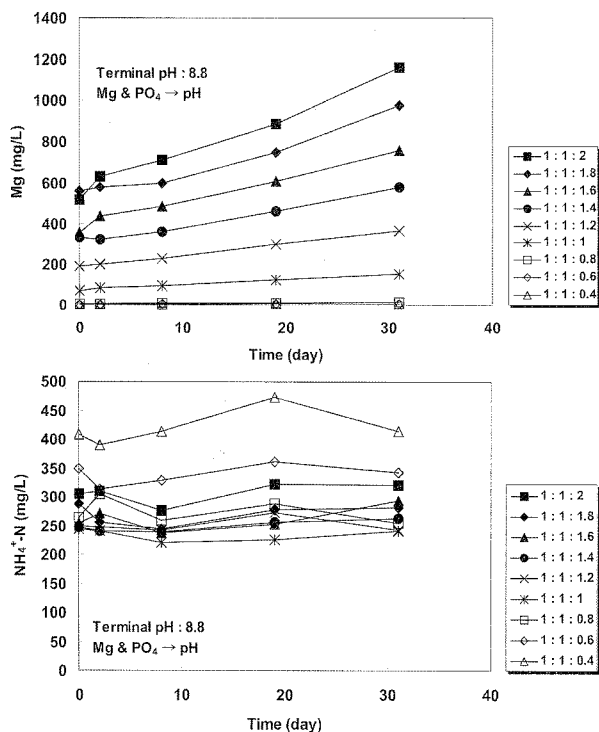


Fig. 4. The concentration variations of Mg^{2+} and NH_4^+-N in supernatants after struvite crystallization based on time and Mg molar ratio.

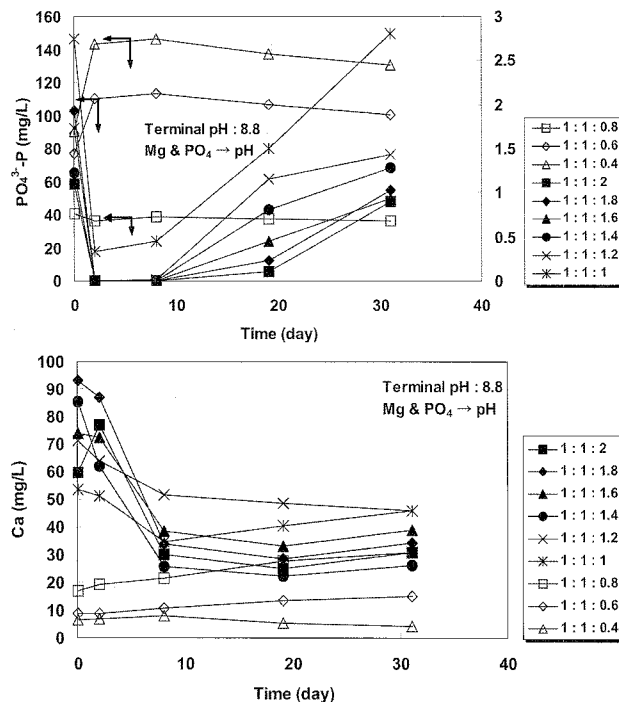


Fig. 5. The concentration variations of $PO_4^{3-}-P$ and Ca in supernatants after struvite crystallization based on time and injected Mg molar ratio.

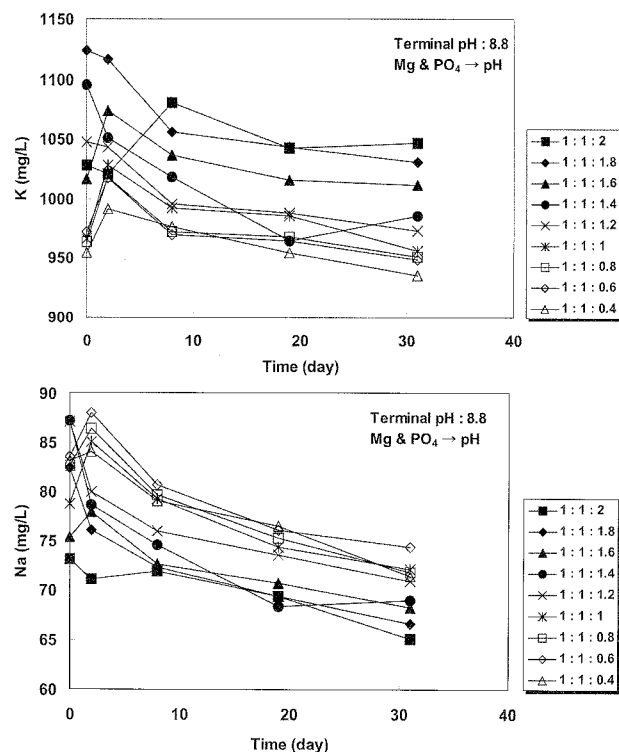


Fig. 6. The concentration variations of K and Na in supernatants after struvite crystallization based on time and injected Mg molar ratio.

Struvite solubility product에 관한 값들은 여러 문헌에 많이 보고되어져 왔으며(Burns et al., 1982; Buchanan et al., 1994; Ohlinger et al., 1998) 그 중 Fig. 7에 인용된 pK_{sp} 값들은 Burns 등(1982)이 보고한 값들이다. $K_{sp} = ([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 는 struvite의 solubility product로서 struvite를 구성하는 각 이온들의 몰 농도를 곱한 값이며, Fig. 7에서는 각 이온들의 몰 농도 곱에 $-\log$ 를 붙인 값을 시간에 따라 표현하였다. 어떤 계 내에서 struvite를 구성하는 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값이 pK_{sp} 보다 작을 때 그 계 내에서는 struvite가 생성되게 된다. 이 이론을 근거로 하여 Fig. 7에서 31일동안 축산폐수의 struvite 결정화 후 생성된 상등수내의 $-\log([Mg][NH_4][PO_4])$ 값을 살펴 본 결과 pK_{sp} 보다 매우 적은 수치를 보이고 있다. 결정화 후 30분 침강시킨 시료의 초기 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값은 Mg molar ratio에 따라 약 7.5~8.5 사이의 값을 나타내는데 이는 struvite가 생성되는 이론적인 pK_{sp} 값보다 매우 적은 수치이며 이는 struvite 결정화 후 초기 상등수에서 struvite가 침전될 가능성이 매우 높다는 것을 시사한다. 결정화 후 이틀동안 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값의 변화가 Mg molar ratio에 따라 다른 양상을 보인다. Mg molar ratio 1.4 이상에서 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값은 약 10.7~11.3, Mg molar ratio 1에서는 약 9.2, Mg molar ratio 0.8 이하에서는 약 8~8.5의 값을 보이고 있다. Mg molar ratio 1 이상에서는 Mg molar ratio가 증가할수록 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값이 이론적인 pK_{sp} 값에 더 근접하며 Mg molar ratio 1 미만에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 시간에 경과함에 따라 Mg molar ratio 1.4 이상에서는 8일까지 일정한 수준을 유지하다가 8일이 지나면서 급격히 감소하여 31일째 결정화 초기 상태의 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값을 보이고 있다. 8일 이후에 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값이 급격히 감소한 원인은 Mg 농도 증가에 기인하며(Fig. 4), Mg 농도 증가 원인은 $Mg(OH)_2$ 및 기타 착물 형태로 Mg를 결합하고 있던 물질들이 시간이 지남에 따라 pH가 감소하면서 Mg 이온 형태로 바뀌었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Mg molar ratio 1.2 이하에서는 2일째부터 그 값이 감소하다가 결국은 31일째 초기 값과 비슷한 값을 보이고 있다.

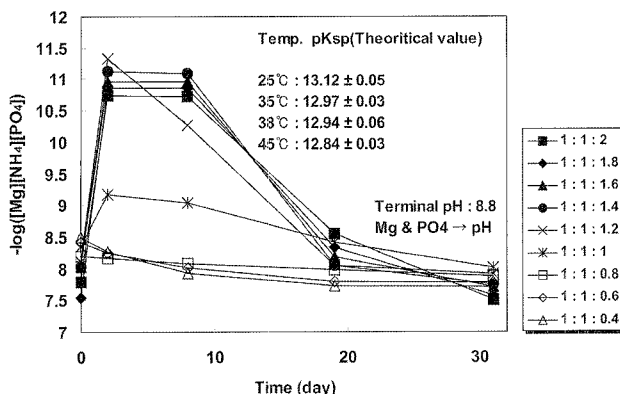


Fig. 7. The variation of $-\log([Mg][NH_4][PO_4])$ at the temperature range of 25-30°C.

전체적으로 볼 때 Fig. 4에서 시간이 경과함에 따라 암모니아성 질소 농도가 감소하지 않았음에도 불구하고 Fig. 7을 통해 관찰한 결과 struvite 결정화 후 생성된 상등수에서 struvite formation potential은 매우 높은 것으로 보아 30일 이후에 struvite 침전물이 다시 발생할 가능성이 높으며 이로 인해 $-\log([Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}])$ 값이 증가할 것으로 사료된다. Struvite 이외에도 struvite 결정화시 hydroxylapatite, $K_2Mg(SO_4)_3$ 및 $K_3Na(SO_4)_2$ 형태의 침전물 발생가능성이 예측된다(Fig. 5, 6). 따라서 관로내에서 예측되는 scale 문제를 줄이기 위해서는 struvite 결정화 반응 후 생성된 상등수를 별도의 반응조에서 정지시키거나 여과탑 등을 통과시켜 침전물을 제거한 후 후처리를 하거나 관로에 이송시키는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

4. 결론

간수를 이용하여 struvite 결정화 방법에 의해 축산폐수에 함유된 암모니아성 질소 제거 특성과 struvite 후 생성된 상등수 내에서의 struvite formation potential을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 축산폐수의 질소 제거시 간수를 Mg source로 이용할 때 NH_4^+ 대비 PO_4^{3-} , Mg의 몰비를 1 : 1 : 1로 주입 할 경우 최적 ammonia-N 제거 효율은 pH 8.8에서 이루어졌으며 8.8보다 pH가 높을 경우 잔류 ammonia-N의 농도가 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이는 pH가 증가할수록 간수에 함유된 높은 Ca(20000mg/L) 농도가 PO_4^{3-} 와 반응하여 hydroxylapatite 생성 속도가 빨라지면서 struvite 생성을 방해하기 때문인 것으로 사료된다.
- 2) $NH_4^+ : PO_4^{3-}$ 의 주입 몰비 1 : 1에서 Mg 주입량에 따른 질소 제거에서 NH_4^+ , PO_4^{3-} 대비 Mg molar ratio가 1보다 작을 때 잔류 ammonia-N의 농도가 증가하는 것은 Mg 부족으로 struvite 생성이 억제되기 때문이며 Mg molar ratio를 1 이상으로 주입하여도 질소 제거 측면에서 효율이 개선되지 않았다.
- 3) Mg molar ratio에 따른 struvite 결정화 후 생성된 상등수의 시간에 따른 $-\log([Mg][NH_4][PO_4])$ 를 계산한 결과 struvite의 이론적인 pK_{sp} 값보다 그 값이 매우 적었으며 이는 30일 이후에 struvite 생성이 지속적으로 시간에 따라 발생할 수 있음을 의미한다. 또한 struvite 결정화 이후에도 hydroxylapatite, $K_2Mg(SO_4)_3$ 및 $K_3Na(SO_4)_2$ 형태의 침전물 발생이 예측된다.

사 사

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by Chungbuk National University Grant in 2006).

참고문헌

- 김만수, 류홍덕, 이상일, 침출수의 Struvite 결정화시 결정원의 주입순서가 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **24**(2), pp. 269-275 (2002).
- 류홍덕, 정근욱, 이상일, 축산폐수의 Struvite 전처리가 질산화 과정에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **24**(10), pp. 1682-1691 (2002a).
- 류홍덕, 민경국, 이상일, Struvite 결정화 반응시 결정핵의 유, 무에 따른 결정화 효율, *대한환경공학회지*, **24**(12), pp. 2203-2211 (2002b).
- Akihiko, T., Kazuaki, H., Jun, N., Satoshi, T. and Akira, H., Nitrogen Removal Characteristics and Biofilm Analysis of a Membrane-Aerated Biofilm Reactor Applicable to High-Strength Nitrogenous Wastewater Treatment, *J. Biosci. Bioeng.*, **95**, pp. 170-178 (2003).
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A. and Cecchi, F., Phosphate Removal in Anaerobic Liquors by Struvite Crystallization without Addition of Chemicals: Preview Results, *Wat. Res.*, **31**(11), pp. 2925-2929 (1997).
- Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F. and Mata-Alvarez, J., Phosphate Removal in Real Anaerobic Supernatants: Modelling and Performance of a Fluidized Bed Reactor, *Wat. Sci. Tech.*, **38**(1), pp. 275-283 (1998).
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M. and Cecchi, F., Struvite Crystallization: A Feasible and Reliable Way to Fix Phosphorus in Anaerobic Supernatants, *Wat. Res.*, **34**(11), pp. 3033-3041 (2000).
- Borgerding, J., Phosphate Deposits in Digestion Systems, *WPCF*, **44**, pp. 813-818 (1972).
- Buchanan, J. R., Mote, C. R. and Robinson, R. B., Struvite Control by Chemical Treatment, *Amer. Soc. Agri. Eng.*, **37**(4), pp. 1301-1308 (1994).
- Burns, J. R. and Finlayson, B., Solubility Product of Mangesium Ammonium Phosphate Hexahydrate at Various Temperatures, *J. Urology*, **128**, p. 426 (1982).
- Dempsey, B. A., Removal and Reuse of Ammonia and Phosphate by Precipitation of Struvite, *52nd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings* (1997).
- Hwang, H. J. and Choi, E. S., Nutrient Control with Other Sludges in Anaerobic Digestion of BPR Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, **38**(1), pp. 295-302 (1998).
- Luz E. de-Bashan and Yoav Bashan, Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and Its Future Use as Fertilizer, *Wat. Res.*, **38**(19), pp. 4222-4246 (2004).
- Ohlinger, K. N., Young, T. M. and Schroeder, E. D., Predicting Struvite Formation in Digestion, *Wat. Res.*, **32**(12), pp. 3607-3614 (1998).
- Techobanoglous, G. and Burton, F., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, New York (1991).
- Villaverde, S., Fdz-Polanco, F. and Garcia, P. A., Nitrifying Biofilm Acclimation to Free Ammonia in Submerged Biofilters. Start-Up Influence, *Wat. Res.*, **34**, pp. 602-610 (2000).
- Wild, D., Kisliakova, A. and Siegrist, H., Prediction of Recycle Phosphorus Loads from Anaerobic Digestion, *Wat. Res.*, **31**(9), pp. 2300-2308 (1997).
- Yang, S. F., Tay, J. H. and Liu, Y., Inhibition of Free Ammonium to the Formation of Aerobic Granules, *Biochem. Eng. J.*, **17**, pp. 41-48 (2004).