

# Struvite 결정화에 미치는 영향; Seed 물질, Seed 입자크기, $G \cdot t_d$ Value의 영향

김진형 · 김금용 · 박형순 · 김대근 · 이상철\* · 이상일<sup>†</sup>

충북대학교 환경공학과 · \*한국수자원공사 수도개발처

(2007년 10월 8일 접수, 2008년 1월 25일 채택)

## Effect of Struvite Crystallization Kinetics; Seed Material, Seed Particle Size, $G \cdot t_d$ Value

Jin-hyoung Kim · Keum-yong Kim · Daekeun Kim · Hyoung-soon Park · Sang-cheol Lee\* · Sang-Il Lee<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

\*Department of Water Supply Development, Korea Water Resources Corporation

**ABSTRACT** : This study focused on shorten the period of the struvite crystal birth and development by adding seed materials. For this purpose, three different seed materials were selected: sand, anthracite and struvite. The experiments has been conducted to evaluate the effect of the particle size of the selected seed material on the struvite crystallization, and to study the mixing effect which can be expressed by the value of  $G \cdot t_d$ (the multiple of mean velocity gradient( $G$ ) and mixing time( $t_d$ )). It was observed in this study that the removal efficiency of ammonia nitrogen increased by 9%, 11%, and 20% for sand, anthracite, and struvite added as the seed material, respectively. This indicated that the struvite crystallization efficiency had a close correlation with the specific surface area of the seed particle. It was found that when struvite was selected as the seed material, the struvite crystallization proceeded at lower  $G \cdot t_d$  value as compared with other seed materials. This observation implied that the secondary crystal birth would be dominated in this reaction. It was concluded in this study that the particle size was not significant factor on the struvite crystallization, while the  $G \cdot t_d$  value was a considerably important factor in terms of the theory of the struvite crystal birth.

**Key Words** : Struvite Crystallization, Kinetics, Mixing Intensity, Seed Crystal, Ammonia & Phosphorus Removal

**요약** : 본 연구에서는 seed 물질을 첨가함으로써 struvite 결정핵의 생성 및 성장단계를 단축시키고자 하였다. 본 연구에서는 seed 물질의 성장(모래, 안트라사이트, struvite)별, 입자의 크기(44~63  $\mu\text{m}$ , 63~88  $\mu\text{m}$ , 88~114  $\mu\text{m}$ )별, 교반조건( $G \cdot t_d$ )에 따라 결정핵의 생성속도에 미치는 영향을 관찰하였다. 모래와 안트라사이트는 seeding 하지 않은 경우에 비하여 암모니아성 질소제거효율이 각각 9%, 11%로 향상되었으며, struvite로 seed한 경우는 암모니아성 질소제거효율은 20% 이상 향상되었다. Seeding에 따른 struvite 결정화 효율은 seed 입자의 비표면적과 밀접한 상관관계가 있다. Seed 물질입자의 비표면적이 클수록 struvite 핵생성 및 성장을 향상시켰다. 또한 struvite 결정화 반응시 동질의 seed 물질(struvite seeds)을 사용하여 2차 핵생성을 유도하면 struvite 결정의 핵생성 및 성장을 위한  $G \cdot t_d$ 값을 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다. 본 연구에서 고려한 입자크기에 대해서는 seed 입자크기에 대한 영향은 확인되지 않았다. Struvite 결정핵 생성속도론에서  $G \cdot t_d$ 값은 매우 중요한 인자로서 작용하였다.

**주제어** : Struvite, 결정화 동력학, 혼합강도, Seed 물질, 암모니아 질소 및 인 동시 제거

### 1. 서론

일반적으로 struvite 결정화 공법이라고 알려져 있는 MAP (magnesium ammonium phosphate,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )은 난분해성 폐수내의 영양염류 처리를 위한 방법 중 하나이다.<sup>1)</sup> Struvite 결정화 공정은 크게 2단계의 화학반응에 의해서 진행된다. 결정의 핵생성(crystal birth) 단계와 결정화 성장(development of crystals until equilibrium) 단계로 나눌 수 있다.<sup>2,3)</sup> 이러한 결정화 과정에서 결정핵이 먼저 생성되고 그 다음에 결정이 성장한다는 메커니즘을 이해

하는 것은 매우 중요하다. 결정핵 생성과 결정성장의 속도는 최종결정물질의 형성과 결정크기분포를 결정하는 동력학적 속도론의 변수이다. 그 중 결정핵의 생성단계는 결정화의 동력학적 반응속도의 주요 제한인자이다.<sup>1,4)</sup> 결정핵 생성은 1차 핵생성과 2차 핵생성으로 구분한다. 1차 핵생성은 용액에 녹아 있는 용질 입자들(즉, 분자, 원자, 이온)간의 응집으로 결정핵을 생성하는 것으로 균일 핵생성(homogeneous nucleation)과 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)으로 구분한다.<sup>2,3)</sup> 균일 핵생성은 과포화된 단일 용질에 의해서 자발적인 핵생성이 일어나는 현상이다. 불균일 핵생성은 불순물 또는 이질입자(foreign surfaces)에 의해서 결정화가 유도되는 현상이다. 주로 seed 물질이라고 일컬으며, seed 물질의 일반적인 촉매효과는 핵생성에

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr

Tel: 043-261-2469

Fax: 043-272-2469

필요한 에너지를 감소시킴으로써 핵생성속도의 증가를 촉진시키는 것으로 알려져 있다.<sup>5,6)</sup> 2차 핵생성은 자기 촉매적(self-catalyzed)반응에 의해 일어나며, 동질의 종자결정 물질(seed)이 존재하여 결정핵이 생성되는 현상이다.<sup>6)</sup> 2차 핵생성이 유도하는 메커니즘은 크게 두 가지로 나뉘어 볼 수 있다. 첫째, 2차 핵생성은 유체전단력(fluid-shear), 즉 유체의 교반강도에 의해 유도된다. 둘째, 결정과 결정간의 접촉 및 충돌, 또는 결정화가 일어나는 벽이나 교반기 날에 의한 물리적 충돌에 의해 2차 핵생성이 이루어질 수 있다. Struvite 결정화 핵생성 과정은 매우 복잡하다고 알려져 있으며, 대부분의 연구들은 결정화 성장 과정(crystal growth process)에 초점을 두고 연구를 진행하고 있다.<sup>7)</sup> Struvite 결정화는 완전한 혼합조건 하에서 형성된다는 것을 고려해야 한다. Fig. 1은 결정화의 일괄반응 동안에서 유도시간(induction time) 및 결정화에 관련된 메커니즘에 있어서 시간에 대한 과포화도의 상관관계를 도시화한 것이다. Struvite 결정화반응의 총괄속도는  $t = t_N + t_G$ 이다. 여기서,  $t_N$ 는 핵생성을 위한 필요한 시간이며,  $t_G$ 는 충분한 핵의 성장에 필요한 시간이다.<sup>5)</sup>

Seeding에 따른 영향에 있어서 선행 연구자들은 seed 물질로써 sand, calcite, phosphate rock, bone charcoal, magnesia clinker 그리고 slag 등을 이용하여 연구를 진행하였다.<sup>8)</sup>

본 연구의 주목적은 일정한 과포화 용액에 seed 물질을 가하여 struvite 결정화의 핵생성 속도 및 결정성장 속도를 증가시키고자 하는데 있다. 본 연구는 크게 두 개의 가정 하에 진행되었다. 첫째, 1차 불균일 핵생성 과정에 단일 핵 층 성장모델(mononuclear layer growth model)을 적용하면 seed 물질의 표면에 핵(용질 입자) 성분이 코팅됨에 따라 핵생성 속도를 빠르게 유도할 수 있다. 단일핵 층 성장모델은 매끄러운 결정 표면 위에 한 개의 핵이 생성되면 이 핵의 측면성장 속도는 무한대이어서 순간적으로 결정표면의 한 층(Layer)을 덮어버린다는 가정이다. 둘째, seed 물질의 입자가 물에 전달하는 힘(와류)을 형성시킴으로써 속도경사(G)를 증가시킬 수 있다. 즉, 유체의 전단력을 가속화시킬 수 있다. 또한, 종자결정물질(seed)과 핵의 충돌 주기를 증가(즉, 접촉 2차 핵생성 속도 가속화)시켜  $G \cdot t_a$  값을 단축시킬 수 있다고 가정하였다.

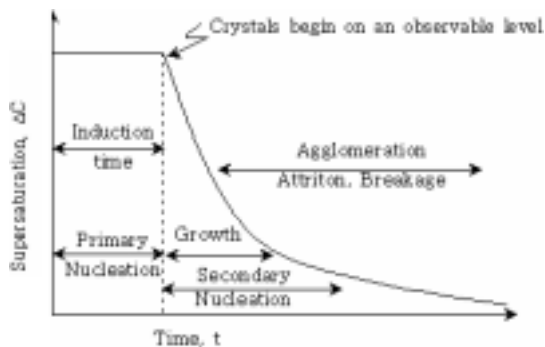


Fig. 1. Supersaturation versus time during a batch reaction crystallization with induction time and relevant mechanisms.<sup>5)</sup>

본 연구는 세부적으로 seed 물질별(모래, 안트라사이트, struvite), 입자의 크기별(44~63 μm, 63~88 μm, 88~114 μm), 교반강도( $G, sec^{-1}$ ) 및 교반시간( $t_a$ )의 곱인  $G \cdot t_a$  value (Camp value)에 따라 결정핵의 생성 속도론에 미치는 영향을 관찰하였다. 본 연구에서는 struvite 결정화 반응시 화학적 반응에 영향을 주지 않으면서 촉매제 역할 즉, G 값의 영향을 관찰할 수 있는 물질로써 모래와 안트라사이트를 선택하였다. Struvite 결정화에서 seed로써 struvite의 사용은 핵생성 단계에서 효율적인 핵확산 집적화 과정의 지지체로 제공되어 struvite 결정화 성장을 빠르게 유도하고자 하였다.<sup>1)</sup> Seed 물질의 선택시 다른 관점은 seed 표면의 거칠기에 따라 용질(핵)의 코팅여부를 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료: seed 물질의 사전준비

Seed 물질로 사용된 모래는 주문진 표준사를 사용하였고 안트라사이트는 정수처리용 여과재를 이용하였다. 모래와 안트라사이트는 표면에 부착되어 있는 유기물질을 제거하기 위해 사전에 묽은 염산으로 세척한 후 증류수로 수회 세척하여 105℃에서 1시간 건조하였다. 건조된 모래와 안트라사이트는 막자사발을 이용하여 미세하게 분쇄하였으며 분쇄한 입자는 표준체(sieve)를 이용하여 입자크기를 44~63 μm, 63~88 μm, 88~114 μm로 분류하였다. 안트라사이트는 비중을 일정하게 유지하기 위하여 분쇄한 후 다시 증류수로 세척하여 표류하는 입자를 제거하였다. Struvite는 사전에  $NH_4^+ - N : Mg^{2+} : PO_4^{3-} - P$ 의 몰(mole)비 1 : 1 : 1, pH 8.8(2.5N NaOH), 임펠러의 회전속도 250 rpm, 교반시간 10 min 그리고 침전시간 30 min의 조건하에서 결정화를 형성시킨 후 48시간 자연 건조하여 사용하였다. 본 연구에서 사용된 seed 물질에 대한 각각의 물리적 특성은 Table 1과 같다. Struvite는 모래와 안트라사이트에 비하여 비표면적이 약 100 정도 큰 것으로 조사되었다.

Table 1. Characteristics of seed substrate used in this study

Seeding material	Size ranges(μm)	Density	Surface area	Supplier
Sand	44 ~ 63 μm	2.65 g/cm <sup>3</sup>	1.5 m <sup>2</sup> /g	Baek-Seok Industrial Chemicals (www.bscarbon.com)
	63 ~ 88 μm			
	88 ~ 114 μm			
Anthracite	44 ~ 63 μm	1.4 g/cm <sup>3</sup>	3.2 m <sup>2</sup> /g	Baek-Seok Industrial Chemicals (www.bscarbon.com)
	63 ~ 88 μm			
	88 ~ 114 μm			
Struvite	44 ~ 63 μm	1.71 g/cm <sup>3</sup> <sup>9)</sup>	150m <sup>2</sup> /g <sup>10)</sup>	Obtained in Lab
	63 ~ 88 μm			
	88 ~ 114 μm			
	114 ~ 250 μm			

## 2.2. Struvite 결정화 실험장치 및 실험방법

Struvite 결정화 반응을 위한 모든 실험은 일정한 속도경사( $G$ )값을 적용하기 위하여 6개의 paddle을 가진 표준 Jar-tester을 이용하였다. Paddle의 크기는  $2.54 \times 7.6$  cm이고, paddle과 shaft는 스테인레스강으로 만들어졌다. 교반장치에는 tachometer와 조정장치가 부착되어 0-390 rev/min으로 회전수를 조절할 수 있다. 실험시 사용한 Jar는 아크릴로 제작되었으며 크기는  $11.5 \times 11.5 \times 21$  cm이다.<sup>11)</sup>

Seed 물질의 첨가량은 각 실험별로 각각 0.2500 g씩 전자저울로 칭량하여 struvite 결정화 반응 시작 전에 표준 Jar (결정화 계)에 가하였다.

본 연구의 대상폐수는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (G.R.급)을 이용하여  $\text{NH}_4^+$ -N 농도 100 ppm인 합성폐수를 제조하여 사용하였다. 이때의 용매는 증류수로 사용하였다. 모든 실험 중에 사용한 합성폐수의 양은 2 L로 일정하게 유지하였고 일정한 과포화도 용액의 조건에서 seed 물질에 대한 영향을 관찰하였다. Struvite 결정화를 위해 주입된  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 공급원은  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 의 G.R.급 시약으로 각각 30 g  $\text{Mg}^{2+}/\text{L}$  및 30 g  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$  용액으로 제조하여 사용하였다. 결정핵 주입량은  $\text{NH}_4^+$ -N 몰(mole)비 대비  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$  몰비를 각각 1 : 1 : 1로 주입하였다. 사전연구에서 임펠러의 회전속도 60 rpm( $G$ 값:  $64 \text{ s}^{-1}$ )에서  $\text{PO}_4^{3-}$ 용액과  $\text{Mg}^{2+}$ 용액을 동시에 주입할 경우 국부적인 혼합으로 인하여 struvite 결정화 보다 먼저 인산마그네슘 형태(예:  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  등)의 응집현상이 일어났다. 이를 방지하기 위해서 먼저  $\text{PO}_4^{3-}$ 용액을 첨가하고 3초 후에  $\text{Mg}^{2+}$ 용액을 첨가하였다. 그리고 즉시  $\text{NaOH}$ (2.5 N)로 pH 8.8로 조절하였다. 사전연구 결과 적정 pH범위는 pH 8.8~9.2이며 현장 적용시  $\text{NaOH}$  약품주입량을 줄이기 위한 최저조건이다.<sup>12)</sup> pH meter(WTW ionLab pH720)는 사전에 calibration을 수행한 후 사용하였다.

### 2.2.1. 실험 1: Seed 물질 성상에 따른 영향 - 혼합조건

Struvite 결정화 반응시 seed 물질 자체가 물에 전달하는 힘(와류)을 형성, 즉 속도경사  $G$ 값에 미치는 영향을 관찰하고자 임펠러의 회전속도 60 rpm( $G$ 값:  $64 \text{ s}^{-1}$ ), 교반시간 1 min으로 짧게 유지하였다.  $G \cdot t_d$ 값이 충분한 조건에서는 seed 물질이 속도경사  $G$ 값에 미치는 영향을 관찰할 수 없기 때문이다. 모든 struvite 결정화 반응의 침전시간은 각각 30 min으로 하였다. 임펠러의 회전속도 60 rpm( $G$ 값:  $64 \text{ s}^{-1}$ )은 seed 물질 중 비중이 가장 큰 모래(비중: 2.65)의 첨가량이 부유할 수 있도록 최소의 회전속도를 유지하였다.

### 2.2.2. 실험 2: $G \cdot t_d$ 값에 따른 영향

Struvite 결정화 반응시 일정한 과포화도 용액과 pH조건 하에서 교반시간에 따른 영향을 관찰하기 위한 실험방법은 2.2.1과 동일하게 하였다. 다만, 교반시간은 각각 1 min, 5 min, 10 min으로 하여 seed 물질의 종류 및 입자크기에 따른 영향을 관찰하였다.

## 2.3. 분석방법

Struvite 결정화 효율은 처리수의  $\text{NH}_4^+$ -N 및  $\text{PO}_4^{3-}$ -P를 분석하여 결정하였다. 모든 시료는 공극크기  $0.45 \mu\text{m}$ 인 멤브레인으로 여과하였으며  $\text{NH}_4^+$ -N(Nessler method) 및  $\text{PO}_4^{3-}$ -P(Ascorbic acid method)는 standard methods(APHA, 2005)에 준하여 HACH DR-4000을 이용하여 측정하였다.<sup>13)</sup>

Seed 물질의 표면 거칠기 및 struvite 형성 후 결정표면 관찰을 위하여 struvite 결정화 반응 후 상등액을 버리고 침전물(생성된 struvite 및 seed 물질 포함)만 여과하여 48 시간 실온( $25^\circ\text{C}$ )에서 자연 건조하였다. 이 seed물질에 대해서 주사형 전자현미경(SEM-Scanning Electron Microscope, Hitachi S-2500C)으로 표면구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Seed 물질 성상에 따른 영향

Fig. 2는 Seed 물질의 종류 및 입자의 크기별 struvite 결정화 반응에 따른 대상 폐수내 질소·인 제거효율을 보여주고 있다. 전반적으로 seed에 의한 struvite 결정화시 seed하지 않은 경우보다 암모니아성 질소( $\text{NH}_4^+$ -N) 및 인( $\text{PO}_4^{3-}$ -P) 제거효율이 향상되었다. Seed 물질별 암모니아성 질소 제거효율은 seed하지 않은 경우와 비교하여 모래인 경우 8.9%, 안트라사이트 10.8%, struvite 20.9%로 향상되었다(Fig. 2(a)). 인 제거효율도 모래인 경우 9.7%, 안트라사이트 14.3%, struvite 32.3%로 향상되었다(Fig. 2(b)). Table 1의 물리적 상수를 이용하여 struvite 결정화 효율을 평가하여 보면, struvite 결정화 효율은 물질의 비표면적과 상관관계를 보였다. 비표면적이 증가할수록 struvite 결정화 효율은 증가하였다. 이 결과는 Fig. 3의 seed 물질별 표면구조를 보여준 SEM 결과와 일치함을 보여준다. 모래와 안트라사이트는 표면이 매끄러운 반면에 struvite는 많은 공극이 관찰되었다. 즉, seed입자의 비표면적(or 거칠기)이 클수록 seed 물질의 표면에 결정핵이 형성 또는 성장할 가능성이 높아진다고 판단할 수 있다. 이는 부드러운 표면보다는 톱으로 자른 것과 같이 거친 표면일수록 struvite 결정성장이 더 잘 되었다는 Ohlinger K.N 등의 연구결과와 유사하다.<sup>14)</sup> 불균일 핵생성 및 2차 핵생성일 경우에 적용되는 결정 핵생성 모델식인 power law model에 의하면 결정 핵생성 속도는 핵생성 상수(고체물질 성상에 따라 고유한 값)와 고체 비표면적에 비례한다.<sup>2)</sup> Struvite의 경우 핵생성을 위한 임계크기 입자의 계면장력 값이  $15 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 인 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>

또는 Fig. 2에서 보면, struvite 결정화시 각 seed 물질의 입자크기에 따른 암모니아성 질소 및 인 제거효율에 미치는 영향이 미미한 것으로 보였다. 일반적으로 seed 입자의 크기가 클수록 입자의 중력에 의해 물에 미치는 힘은 크게 작용하여(즉,  $G$ 값 상승), 유체전단(shear nucleation) 및 접촉(contact nucleation) 2차 핵생성 속도를 증가시킬 것으로 가정할 수 있다.<sup>6)</sup> 그러나 본 실험의 입자크기 범위 내

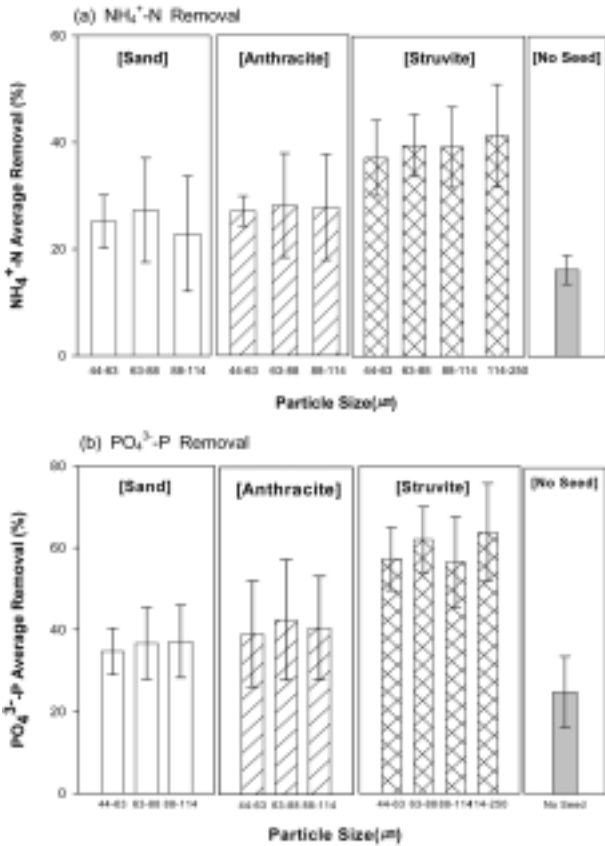


Fig. 2. Effect of seed materials on struvite crystallization with respect to nitrogen and phosphate removal: N : Mg : P = 1 : 1 : 1 (N = 100 mg/L); pH = 8.8, mixing condition (G: 64 s<sup>-1</sup>, t<sub>d</sub> = 1 min).

에서는 이 G값이 다른 메커니즘에 비하여 무시될 정도로 작기 때문에 이 영향을 측정할 수 없었던 것으로 사료된다.

3.3. G · t<sub>d</sub>값에 따른 영향

Fig. 4는 G값 64 s<sup>-1</sup>에서 교반시간에 따른 영향을 seed 입자의 성장(모래, 안트라사이트, struvite)별, 입자의 크기 (44~63 µm, 63~88 µm, 88~114 µm, 114~250 µm)에 따라 관찰한 결과이다. Seed 물질과 seed 물질의 입자크기에 상관없이 교반시간이 증가할수록 암모니아성 질소 제거효율이 증가하였다. Fig. 5는 G · t<sub>d</sub>값이 struvite의 결

정화 총괄속도(핵생성 및 성장속도)론에 미치는 영향에 대해서 seed 입자의 성장별에 따른 struvite 형성인자(struvite formation factor)로 표현하였다. Struvite formation factor는 핵생성 이후 핵성장의 특성을 나타낼 수 있는 인자로서, 초기의 성장과 후기 성장의 기여도를 판별할 수 있는 기준이 된다. 교반시간 1 min에서 5 min으로, 5 min에서 10 min으로 증가시 이에 따른 암모니아성 질소 제거효율의 차이에 대한 비(rate)를 seed의 종류 및 입자크기별로 log 함수로 취하여 도식화하였다. 따라서 struvite 형성인자는 다음과 같이 정의한다.

Struvite formation factor

$$= \log \frac{\text{Percent difference of } NH_4^+-N \text{ removal between 5 min and 10 min mixing time}}{\text{Percent difference of } NH_4^+-N \text{ removal between 1 min and 5 min mixing time}}$$

$$= \log \frac{\frac{\Delta NH_4^+-N_{(5-10)}}{\Delta t_{(5-10)}}}{\frac{\Delta NH_4^+-N_{(1-5)}}{\Delta t_{(1-5)}}} = \log \frac{\Delta NH_4^+-N_{(5-10)}}{\Delta NH_4^+-N_{(1-5)}}$$

이를 적용하기 위해서는 다음과 같은 가정이 따른다.

- 가정: 1) Struvite 핵생성 및 성장에서 혼합조건 중 G · t<sub>d</sub> 값(Camp value)이 주요한 인자이고, struvite 형성에 따른 용액내 질소제거는 G · t<sub>d</sub>값의 함수에 나타낼 수 있다.<sup>5,15)</sup>
- 2) Struvite 형성단계에서 핵생성은 초기 1 min의 mixing time 동안 모두 일어나며, 이후 mixing time 은 형성된 핵에서 struvite 성장단계이다.<sup>5)</sup>
- 3) Struvite 성장단계는 mixing time 10 min안에 거의 모두 종결되며 이후의 성장은 무시할 수 있다.<sup>16)</sup> 따라서 mixing time 1 min부터 5 min까지의 기간을 초기 성장단계로, 이후 5 min부터 10 min사이를 후기 성장단계로 정의할 수 있다.

Struvite 형성인자(SFF), 이 값이 0보다 크면 struvite 핵성장은 후기에 주로 일어나며, 반대로 0보다 작으면 핵성장은 mixing초기에 주로 형성된다. 즉, 이 값이 클수록 핵성장이 느리며 결정화 효율의 향상을 위해서는 G · t<sub>d</sub>값을 크

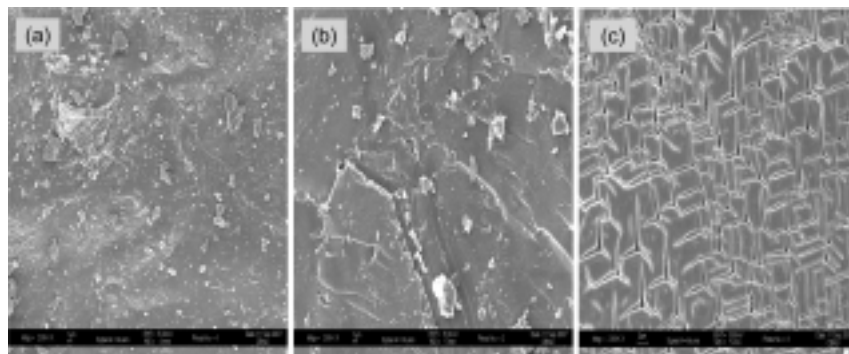


Fig. 3. Scanning electron micrograph view of seed materials - (a) Sand, (b) Anthracite, (c) Struvite.

게 유지하여야 한다. 반면 이 값이 작을수록 핵생성이 빠르게 유도됨에 따라  $G \cdot t_a$  값을 작게 유지할 수 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Seed 첨가시 이질입자(모래, 안트라사이트)보다는 동질입자(struvite)일수록 핵생성 및 성장 속도를 빠르게 유도할 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5를 통해 종합하여 볼 때 struvite 결정화시  $G \cdot t_a$  값이 struvite 결정핵 형성에 미치는 영향은 seed 물질별로 상이하며, struvite 결정 성장론에 매우 중요한 인자로서 작용한다고 할 수 있겠다.

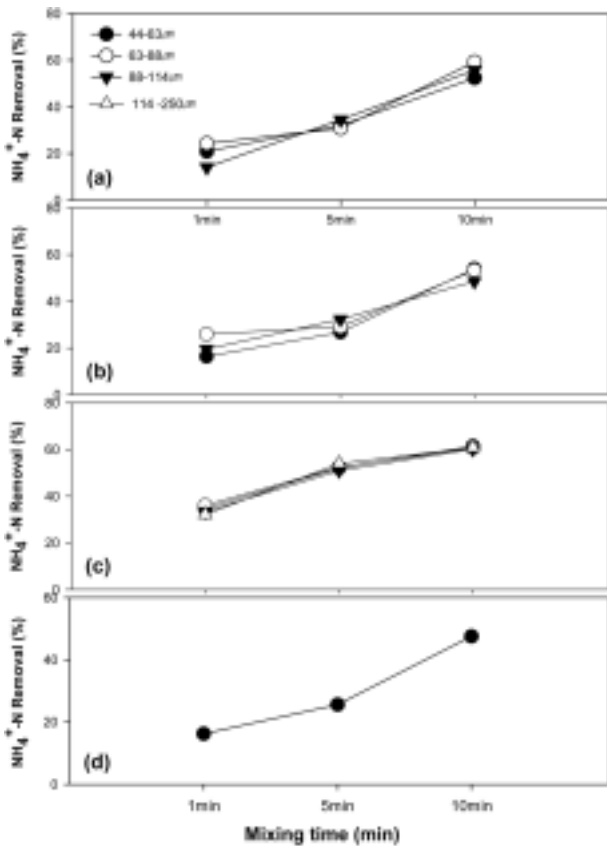


Fig. 4. Effect of mixing time on struvite crystallization with respect to nitrogen removal: N : Mg : P = 1 : 1 : 1; pH 8.8, G value;  $64 \text{ s}^{-1}$  - (a) sand seeds, (b) anthracite seeds, (c) struvite seeds, (d) No seeds.

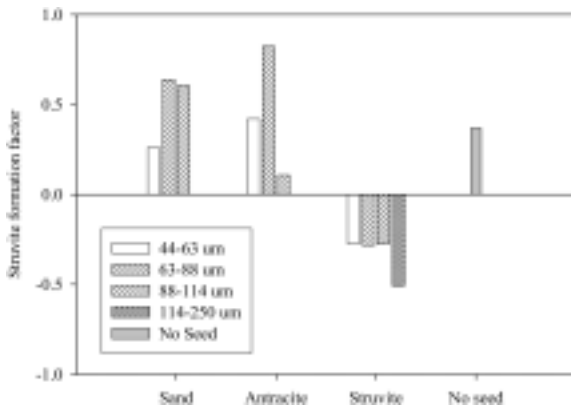


Fig. 5. Comparison of the effect of seed materials on struvite formation.

### 3.4. Seeding 물질의 표면 관찰 - SEM 촬영결과

Fig. 6은 seed 물질로써 모래, 안트라사이트, struvite(각각의 particle size:  $63 \mu\text{m}$ )를 사용하여 struvite 결정화를 형성시킨 후 이 seed 물질의 표면을 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. Struvite는 사방정계의 형태(orthorhombic shape)인 결정체임을 확인하였다. 모래 및 안트라사이트로 seeding한 경우 seed 물질 표면에 새로운 결정핵의 생성 층을 관찰할 수 없었다. 즉, coating이 전혀 이루어 지지 않았다(Fig. 6(a), (b)). 다만, struvite를 seeding한 경우는 struvite 결정표면에 여러 개의 핵이 생성되어 이것들이 성장된 형태가 관찰되었다(Fig. 6(c)). 즉, 자기 촉매적 2차 핵생성 현상을 확인하였다. 이는 동질입자모태 결정체(mother crystals, seed)로 존재시 동질입자의 표면의 정전기기에 의해서 seeding 물질 표면 위에 새로운 핵(struvite)의 결정체가 고정된 것으로 판단된다.<sup>5)</sup> 따라서

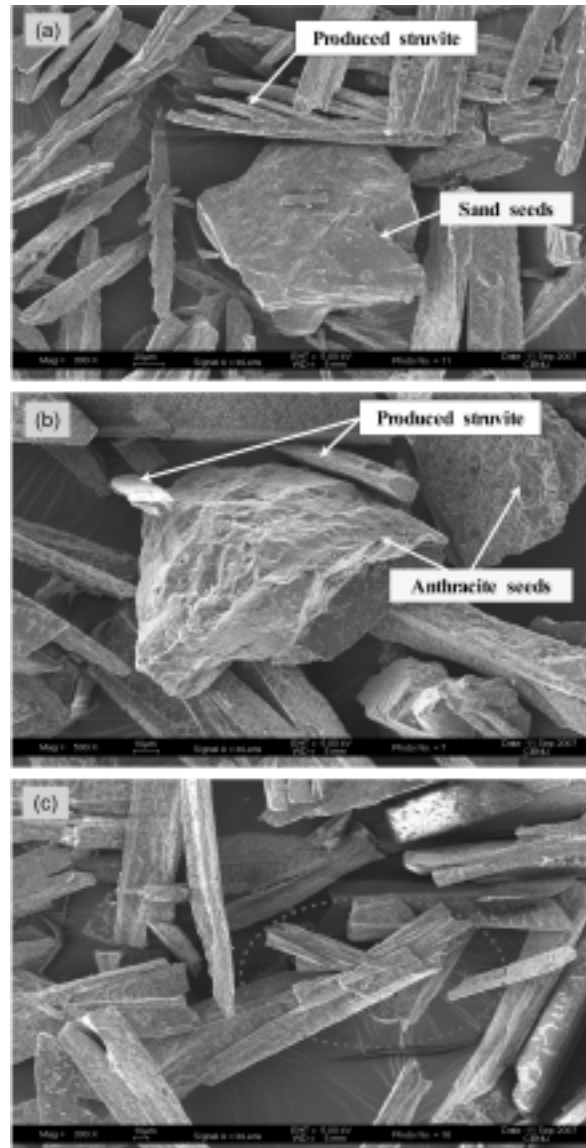


Fig. 6. Scanning electron microscopic view of growing struvite when: (a) sand, (b) anthracite, (c) struvite is used as seeds.

struvite 결정화 반응시 seed 물질에 따른 영향은 seed 물질의 표면 거칠기(비표면적)뿐 만아니라 표면특성(예를 들면 친화성, 정전기 등)에 따라 결정핵의 생성 속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Assender H. 등도 물질의 흡착강도는 입자의 표면구조 형태와 구성물의 성상에 의한 영향이 있다고 보고하였다.<sup>17)</sup>

Struvite 결정화 반응시 고전적으로 구분된 1차 불균일 핵생성 과정은 균일한 용질 이외의 외부입자 존재시 즉 모래와 안트라사이트의 표면에 새로운 결정핵을 형성함으로써 결정핵 생성 및 결정의 성장속도를 증가시키는 것으로 보고되고 있지만 본 연구의 SEM 분석결과 이들 표면 위에 새로운 결정핵의 형성은 관찰되지 않았다. 그러나 앞에서 살펴본 바와 같이 struvite 결정화 반응시 모래와 안트라사이트로 seeding시 seeding 하지 않은 경우에 비하여 암모니아성 질소 제거효율을 향상시켰다. 이는 seed 물질 입자 자체가 물에 전달시키는 힘(G값 상승)을 증가시키거나 또는 seed 입자와 결정핵의 충돌주기를 증가시킴으로써 결정화 속도를 단축시킨 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구는 seeding 물질이 struvite 결정화 속도에 미치는 영향을 seed 물질별, 입자크기별, 교반강도( $G \cdot t_d$ )에 따라 관찰하였으며 이에 대한 결론은 다음과 같다.

1) Struvite 결정화 반응에서 seeding에 따른 struvite 결정화 효율은 seed 입자의 비표면적과 밀접한 상관관계가 있다. 또한 seed 물질입자의 비표면적이 클수록 struvite 형성 및 성장을 향상시켜 암모니아성 질소 및 인 제거효율을 증가시켰다.

2) Struvite 핵생성 단계 중 seed 입자가 이질일 경우 1차 핵생성을 유도하며, 동질일 경우 2차 핵생성을 유도한다. 또한 struvite 결정화 반응시 seed 물질을 동질입자로 사용하여 2차 핵생성을 유도하면 struvite 결정의 핵생성 및 성장을 위한  $G \cdot t_d$ 값을 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다.

3) 본 연구의 실험에 고려된 seed 입자크기에 한하여 seed 입자에 대한 영향은 확인되지 않았다.

4) Camp value인  $G \cdot t_d$ 값은 struvite 결정핵 성장속도론의 매우 중요한 인자으로써 작용한다.

#### 사 사

본 연구는 2007년 차세대 핵심환경기술개발사업 “반도체 산업폐수의 고농도 N·P·F 동시 제거” 연구과제의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Ali, M. I. and Schneider, P. A., “A fed-batch design

- approach of struvite system in controlled supersaturation,” *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3951~3961(2006).
2. Jones, A. G., *Crystallization Process System*, Butterworth Heinemann, London(2002).
3. Mullin, J. W., *Crystallization*. Butterworth Heinemann, London(1992).
4. Le Corre, K. S., “Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater Effluents by struvite crystallization: a review,” *Understanding Struvite Crystallization and Recovery*, Cranfield University, UK(2006).
5. UK. Scope Newsletter: Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor Home page, <http://www.nhm.ac.uk>, July(2002).
6. McCabe, W. L., Smith J. C., and Harriott, P.(ed.), *Unit Operation of Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., New York: McGraw-Hill, 1056(2005).
7. Wu, Q. and Bishop, P. L. “Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant,” *J. Environ. Eng. Sci.*, **3**(1), 21~29(2004).
8. Jang, H. and Kang, S. H., “Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization,” *Water Res.*, **36**, 1324~1330(2002).
9. Borgerding, J., “Phosphate deposits in digestion systems,” *J. Water Pollut. Control Fed.*, **44**, 813~819(1972).
10. Kofina, A. N. and Koutsoukos, P. G., “Spontaneous Precipitation of Struvite from Synthetic Wastewater Solutions,” *Crystal Growth and Design*, **5**(2), 489~496(2005).
11. Cornwell, D. A. and Bishop, M. M., “Determining Velocity Gradients in Laboratory and Full Scale Systems,” *J. AWWA*, **53**(1983).
12. 김철환, “Nitrogen Removal of Semiconductor Wastewater by Struvite Crystallization,” 충북대학교 공학석사학위 논문(2006).
13. APHA, AWWA, WEF, “Standard methods for the examination of water and wastewater,” 19th Edition, Edited by Andrew, D. E., Lenore, S.C., Arnold, E.G.(2005).
14. Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D., “Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater,” *J. Environ. Eng.*, 730~737(1999).
15. Kim, D. K., Kim, J. H., Kim, K. Y., Park, H. S., and Lee, S. I., “Effect of Mixing Intensity and Duration on Struvite Crystallization for the Removal of N and P,” 4th IWA-Leading Edge Conference and Exhibition on Water and Wastewater Technologies, International Water Association, Singapore, 41(2007).
16. 원성연, 박승국, 이상일, “Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거,” *대한환경공학회지*, **22**(4), 599~607(2000).
17. Assender, H., Bliznyuk, V., and Porfyrakis, K., “How surface topography relates to materials properties,” *Science*, **297**, 973~976(2002).