

Struvite 결정화를 이용한 하수슬러지내의 인 자원 회수에 관한 연구

Recovery of Presource from Sewage Sludge by a Struvite-forming Method

최원준 · 박규만* · 윤배근** · 김민철*** · 오광중 † · **
 Won-Joon Choi · Kyu-Man Park* · Bae-Geun Yoon** · Min-Chul Kim*** · Kwang-Joong Oh † · **

한국에너지기술연구원 온실가스연구단 · *한국산업기술시험원 환경기기팀
 부산대학교 환경공학과 · *한국농촌공사 환경지질처

Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research

*Environmental Instrument Team, Korea Testing Laboratory

**Department of Environmental Engineering, Pusan National University

***Office of Environmental Geology, Korea Rural Community & Agriculture Corporation

(2008년 11월 18일 접수, 2009년 7월 13일 채택)

ABSTRACT : The objective of this study is to efficiently recover phosphorus contained in sewage sludge by a struvite-forming method. The performances were evaluated under various operating conditions(elution with the kind of acid, Mg-compound and temperature) in order to reach the optimum conditions of struvite-forming. As a result, as an elution solution, the elution efficiency of H₂SO₄ was 2.65 times higher than that of HCl. Also, the precipitation efficiency of struvite was the highest (97.4%) in case of using MgCl₂ · 6H₂O as Mg-compounds at 25 ℃. However, the side reaction by Fe, Al and Zn appeared in process of phosphorus recovery. To solve some problems caused by side reacton, large quantities of co-precipitation materials produced by side reaction were removed by precipitating phosphorus compounds in pH 7. Consequently, the recovery efficiency of phosphorus by a struvite-forming method was 82.99%, and purity of the recovered struvite product was high.

Key words : Phosphate recovery, Struvite, Sewage sludge, Elution

요약 : 본 연구는 struvite 형성 방법을 이용하여 하수슬러지 내에 함유되어 있는 인을 효율적으로 회수하는 것을 목적으로 하였다. 산의 종류에 따른 인 용출 실험결과, HCl에 비하여 H₂SO₄가 2.65배 높은 효율을 나타내었으며, Mg 원과 온도에 따른 struvite 생성물의 침전율은 25℃에서 MgCl₂ · 6H₂O를 Mg 원으로 사용한 경우에 97.4%로 가장 높게 나타났다. 또한, 인 회수 과정에서 Fe, Al, Zn 등에 의한 부반응이 일어났으며, 이를 해결하기 위하여 pH 7에서 인 화합물의 침전을 유도하여 부반응 공침전 물질을 다량 제거시킬 수 있었다. Struvite 형성 방법을 통한 최종 인 회수율은 82.99%로 순도 높은 struvite 생성물을 회수할 수 있었다.

주제어 : 인회수, struvite, 하수슬러지, 용출

1. 서론

인구증가와 생활수준의 향상 등으로 인하여 물의 사용량은 갈수록 증가하고 있으며, 쾌적한 도시기반 조성을 위한 크고 작은 하수처리장 건설 및 하수도 보급율의 증가에 따라 하수처리장에서 폐기물로 배출되는 슬러지가 큰 사회문제로 대두되고 있다. 이러한 하수슬러지를 처리하기 위한 방안으로 매립, 소각, 해양투기 등의 기술이 적용되고 있으나 그 중 매립은 매립지 확보 난, 악취발생, 토양 및 지하수 오염 등의 2차 오염을 야기시키고 있으며, 2003년부터는 하수슬러지의 직접매립을 금지하고 있다.¹⁾ 또한 소각은 낮은 발열량으로 인해 보조연료가 필요하며

다이옥신과 퓨란 등의 유해물질이 발생하고, 해양투기는 런던협약과 그린라운드 등의 국제정세변화에 따라 육상처리방식으로 전환되는 위기를 맞고 있다.

현재 우리나라의 수처리 시설에서도 고도영양염류의 제거를 위한 고도정수처리 시설이 점차 증대되고 있는 추세이며, 이에 하수슬러지 내의 대표적인 영양염류 중의 하나인 인의 함량이 점차 증가할 것으로 예상되나 현재까지는 대부분이 하수처리장에서 슬러지 중에 포함되어 폐기물로 처리되거나 공공용 수역으로 이동 후 축적되어 부영양화의 원인이 되고 있는 실정이다.

한편, 인은 석유와 같은 고갈자원이므로 비료, 금속표면처리 등의 세정제를 비롯하여 용도가 다양할 뿐만 아니라

† Corresponding author : E-mail : kjoh@pusan.ac.kr Tel : 051-510-2417 Fax : 051-583-0559

최근 인광석의 최대 산출국이며 소비국이기도 한 미국에서 자국의 매장량이 그 한계를 드러내고 있어 점차 늘어나는 자국 내 수요에 대한 공급량을 확보하려는 정책 등으로 인해 향후 5년 이내에 국외로의 인광석 수출을 완전 금지시킬 움직임을 보이고 있다.²⁾ 세계 인광석 사용량의 연간 증가율을 2.8%를 고려하면 2030년경에는 인자원 고갈이 심각해질 것으로 예측하는 지적도 있다.³⁾ 2001년 유럽화학공업협회(CEFIC)의 국제학술회의에서는 향후 지구차원에서 인자원의 고갈이 전망되고 있으며 그 대안으로 하·폐수 중의 인을 회수하여 재이용하는 기술을 새로운 각도에서 매우 긍정적으로 평가하기도 하여⁴⁾ 전 세계적으로 인을 폐수에서 고효율로 제거하는 것은 물론이고 자원순환이라는 관점에서 회수 및 재이용해야 할 필요성이 높아지고 있는 추세이다. 하수슬러지에서 인을 회수하는 방법으로는 생물 MPM(괴상 여재) 인회수 공정, 인산칼슘, 지르코늄 흡착법 및 struvite(MAP : Magnesium Ammonium Phosphate) 형성 방법 등이 있다. 그 중 struvite 형성 방법은 축산폐수, 혐기성발효액 및 침출수에서의 암모니아성 질소 및 인 제거를 위한 방법으로써 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{5~7)}

따라서, 본 연구에서는 여러 인 회수 방법 중 struvite 형성 방법을 이용하여 하수슬러지 내의 인을 인산염의 형태로 추출하는 재생기술을 연구하고자 하였으며, 이를 위해 우선 산 종류(H₂SO₄, HCl)에 따른 인 용출율을 파악하여 최적의 산을 제시하고, struvite 형성시 pH, Mg 첨가제 및 온도에 따른 struvite 회수율에 대해 살펴봄으로써 인회수 과정에서 발생할 수 있는 부반응을 억제하여 순도 높은 인산염을 회수할 수 있는 최적조건을 도출하고자 하였다. 아울러, struvite 형성 전·후의 생성물 변화를 통한 회수율을 살펴봄으로써 국내 인 자원화에 대한 기술 개발에 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. Struvite의 형성

1985년 Legeros 등⁸⁾은 Mg²⁺, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 및 NH₄⁺ 이온들을 포함하는 용액에서 struvite의 형성속도가 상대적으로 빠르다는 사실을 보여주었으며, Ca²⁺ 이온과 Mg²⁺ 이온의 공존 시 그 비에 따라 형성되는 물질이 다음과 같은 차이를 제시하였다.

$$\text{Mg/Ca} = 1.0/1.1 : \text{Struvite}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \text{ 형성 (1)}$$

$$\text{Mg/Ca} = 1.0/1.5 : \text{Brushite}(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \text{ 형성 (2)}$$

$$\text{Mg/Ca} = 1.0/4.0 : \text{Whitelockite}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \text{ 형성 (3)}$$

하수슬러지 내 인에 대한 struvite 형성에 의한 생성물 변화는 다음의 식 (4)~(9)에 나타내었다. 인과 결합하여 침전물로 형성 가능한 인화합물의 양은 식 (4)~(7)과 같이 구할 수 있으며, 식 (5)의 Fe와 결합된 인화합물은 vivianite(Fe₃(PO₄)₂ · 2H₂O)의 형태로 생성되어 양론식에 의해 2/3를 곱하여 계산할 수 있다.

$$P_{\text{MgP}} = \text{Mg}_{\text{avail}} \cdot 31/24.3 \quad (4)$$

$$P_{\text{FeP}} = 2/3 \cdot \text{Fe}_{\text{avail}} \cdot 31/56 \quad (5)$$

$$P_{\text{CaP}} = \text{Ca}_{\text{avail}} \cdot 31/40.1 \quad (6)$$

$$P_{\text{AlP}} = \text{Al}_{\text{avail}} \cdot 31/27 \quad (7)$$

여기서 Mg_{avail}, Fe_{avail}, Ca_{avail}, Al_{avail}, 는 각각 침전물 형성에 이용 가능한 Mg, Fe, Ca, Al의 농도(wt%)이다.

하수슬러지 내에 존재하는 인은 식 (8)과 같이 산을 이용하여 용출된 용출액 중의 인과 용출 후 잔류고형물 속에 잔류하는 인으로 크게 나눌 수 있으며, 여기서 용출액 중의 인은 차후 pH 조정 및 침전제 주입 공정을 통해 생성되는 인화합물, 즉 struvite와 FeP, CaP, AlP 등의 합과 동일하다.

Table 1. Hydration reactions involved in common precipitation

Ions	Chemical reaction expression	Precipitation condition
Fe	Fe ²⁺ (aq) + 2OH ⁻ (aq) → Fe(OH) ₂ (s)	Forming in pH 4~12, maximum removal in pH 9
	Fe ³⁺ (aq) + 3OH ⁻ (aq) → Fe(OH) ₃ (s)	
Ca	Ca ²⁺ (aq) + 2OH ⁻ (aq) → Ca(OH) ₂ (s)	Precipitation over pH 10.8
Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2OH ⁻ (aq) → Zn(OH) ₂ (s)	Dissolution after precipitation when adding NaOH (amphoteric hydroxide)
Al	2Al(s) + 2OH ⁻ (aq) + 6H ₂ O → 2Al(OH) ₄ ⁻ (aq) + 3H ₂ (g)	Forming in pH 6~9
	Al(OH) ₄ ⁻ (aq) + H ⁺ (aq) → Al(OH) ₃ (s) + H ₂ O(l)	

Table 2. The components of dry sewage sludge

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅ (P)
Content (wt.%) (dry basis)	15.73	7.45	13.26	0.08	2.28	1.07	0.59	0.42	0.23	7.08 (3.11)

$$P_T = P_{dis} + P_{res} = (P_{MgP} + P_{FeP} + P_{CaP} + P_{AlP} + P_{rem}) + P_{res} \quad (8)$$

$$P_{dis} = P_{MgP} + P_{FeP} + P_{CaP} + P_{AlP} + P_{rem} \quad (9)$$

여기서, P_T 는 건조하수슬러지 내에 존재하는 인의 총량 (wt%), P_{dis} 는 산에 의해 용출된 하수슬러지 내의 인의 양 (wt%), P_{res} 는 산에 의한 용출 후 잔류물 내에 남은 인의 양 (wt%), P_{MgP} , P_{FeP} , P_{CaP} , P_{AlP} , 는 각각 Mg, Fe, Ca, Al 과 결합하여 침전되는 인의 농도 (wt%)이며, P_{rem} , 은 인화합물의 침전 후 잔류액에 남아있는 인의 양 (wt%)이다.

산에 의한 인의 용출율은 식 (10)을 통해 구할 수 있으며, 용출된 인의 침전율은 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다. 또한 식 (11)의 침전율은 인의 회수율과 동일하며, 인화합물 생성 전·후의 생성물 변화식은 식 (12)를 통해 구할 수 있다.

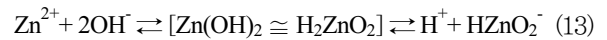
$$\text{Dissolution ratio}(\%) = \frac{P_T + P_{res}}{P_T} \times 100 \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{Precipitation ratio}(\%) = & \\ & \frac{\text{After Precipitation ratio } (P_{MgP} + P_{FeP} + P_{CaP} + P_{AlP})}{\text{Before Precipitation ratio } (P_{MgP} + P_{FeP} + P_{CaP} + P_{AlP} + P_{rem})} \\ & \times 100 \quad (11) \end{aligned}$$

$$\text{Dissolution ratio} \times \text{Precipitation ratio} \times \text{initial mass of phosphate(g)} = \text{content ratio of phosphate after struvite process} \times \text{Mass of sample after struvite process(g)} \quad (12)$$

2.2. 부반응 형성

Struvite 형성시 발생하는 부반응 공침전 물질은 Fe에 의한 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ca에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Zn에 의한 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Al에 의한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 등이 있으며, 이러한 부반응 수산화물의 화학반응식은 Table 1에 나타내었다. Fe의 경우, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 pH 4에서 pH 12사이에서 생성되며 pH 9에서 가장 많이 침전되어 제거된다.⁹⁾ 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 은 pH 10.8에서 침전되며¹⁰⁾, Zn은 Zn의 수용액에 NaOH 시액을 조금씩 가하면 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 백색 침전이 형성된다. 그러나 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 침전물에 계속해서 NaOH를 가하면 백색 침전이 다시 녹는다. 이것은 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 이 양쪽성 수산화물이기 때문으로, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 은 산으로는 H_2ZnO_2 즉, H^+ 와 HZnO_2^- 의 결합물로 판단할 수 있다.¹¹⁾



Al의 pH에 따른 성질은 pH 1~3에서는 Al^{3+} 의 형태로 존재하며, pH 4~5에서는 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ 로 존재하게 된다. 그리고 pH 6~9에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 존재하며, 염기성의 pH 9~14에서는 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 형태로 수용액 속에 존재하게 된다.¹²⁾

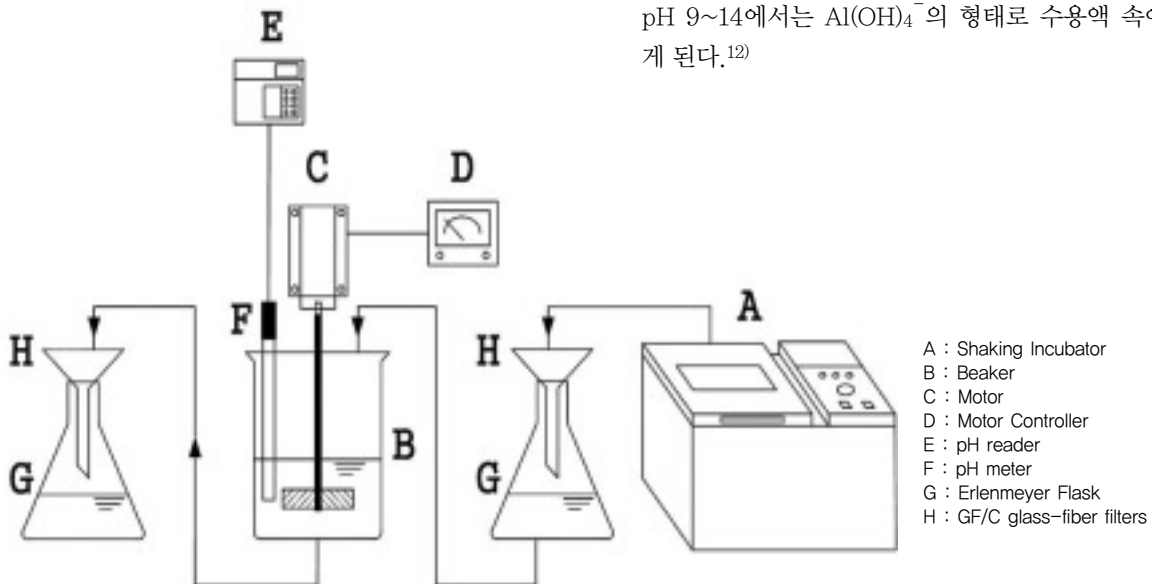


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

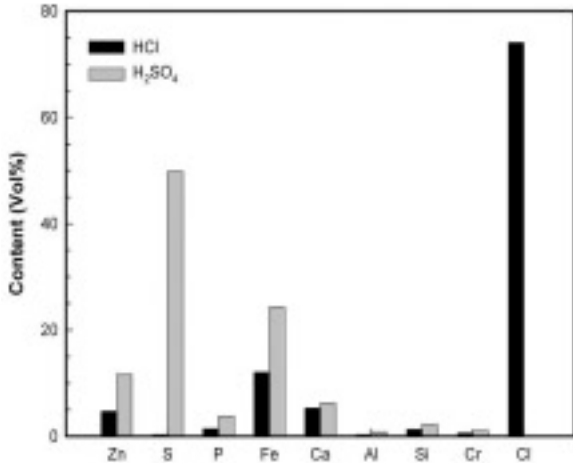


Fig. 2. Effect of elution of dry sewage sludge by H₂SO₄ and HCl.

3. 재료 및 실험방법

3.1. 실험재료

하수슬러지에 존재하는 인을 이용한 struvite 침전을 위해 MgCl₂ · 6H₂O (98%, Shinyo Pure Chemicals, JPN)와 NH₄Cl (99%, OJunsei Chemical, JPN)을 사용하였다. 또한, 마그네슘 화합물의 종류에 따른 struvite 침전 정도를 알아보기 위하여 MgCl₂ · 6H₂O 외에 MgO, MgSO₄, Mg(OH)₂을 사용하였다. 아울러, 초기 하수슬러지 내의 인을 용출시키기 위하여 H₂SO₄ (97%, Matsunoen Chemicals LTD., JPN)와 HCl (36.5%, Matsunoen Chemicals LTD., JPN)을 사용하였다. 또한, 각각의 침전제 첨가 후 침전을 위한 pH 조절제로서 NaOH (95%, Shinyo Pure Chemicals, JPN)를 pH 조절의 편의성과 전체 용액량의 과다한 증가를 피하기 위해 7 N로 제조하여 사용하였다.

본 실험에서 사용된 시료는 부산 J 하수처리장의 고도처리를 거친 하수슬러지 탈수 cake로서 건조기에서 105℃, 24시간 동안 건조시킨 시료를 이용하였다. 건조 후 시료는 시료의 적정 비표면적으로 만들기 위해 Sieve(16 mesh)를 사용하여 분리하고 16 mesh 이하의 건조하수슬러지 일정량을 시료로 사용하였으며, 3성분 분석 결과, 수분 79.28 wt%, 가연분 14.55 wt%, 회분 6.17 wt%의 분포를 가지는 것으로 조사되었다. 아울러, 하수슬러지의 초기 함량을 알아보기 위하여 X-선 형광분석(XRF ; X-Ray Fluorescence Spectrometer, Philips PW 2400 model)을 실시하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 인회수 실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 용출부분은 진탕기와 교반조 및 pH meter, 침전부분은 300 mL 삼각플라스크와 깔때기 및 GF/C로 구성된다. 진탕기는 온도 및 rpm 조절이 가능한 shaking incubator(Seyoung Scientific사, KOR)를 사용하였고 교반조는 500 mL의 비이커를 사용하였으며 파이렉스로 제작된 임펠라(60 mm×15 mm)는 용출액을 넣은 후 액수면과 바닥사이의 1/2 위치에 설치하였다. 교반봉 상부에 있는 모터는 회전수를 조절할 수 있는 디지털 rpm 게이지가 있는 직류모터를 사용하였으며, pH meter(pH/ISE meter ; ORION model 710A)를 사용하여 pH 조절제 첨가에 따른 교반조 내의 pH를 확인하였다.

실험은 하수슬러지 내 인의 회수를 위하여 HCl과 H₂SO₄를 첨가하여 인의 이온화가 뛰어난 산성분위기에서 인을 용출하였고, struvite 침전 조건이 Mg²⁺ : NH₄⁺-N : PO₄³⁻-P가 1:1:1의 몰비이므로 수용액 내의 P 함량에 준하여 Mg²⁺과 NH₄⁺-N 주입 몰비를 1로 하여 주입하였다. 또한 인화합물의 회수 공정에서 온도 및 pH 조건의 변화를 살펴보기 위하여 15~30℃(조건변화 5℃), pH 4~11(조건변화 1)의 범위에서 침전된 인화합물의 회수율 변화를 살펴보았다.

각 조건별 실험방법은 20/40 mesh로 분쇄한 건조 하수슬러지 100 g에 대하여 용출액 200 mL를 첨가하여, 원하는 온도 조건에서 30 min 동안 200 rpm으로 교반하였다. 용출부분에서 시료를 용출시키고 침전제 및 pH 조절제를 첨가시킨 후 발생한 침전물은 1.2 μm GF/C를 통해 두 차례 여과시켜 용출물을 침전물과 잔류여액으로 분리시켰다. 분리된 침전물과 잔류여액은 분석부분으로 옮겨져 침전물과 여액의 구성성분 및 정량분석을 위한 X-선 형광분석기(XRF ; X-Ray Fluorescence Spectrometer, Philips PW 2400 model)와 X-선 회절기(XRD ; X-Ray Diffractometer, Rigaku Model D/Max-2400model)를 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 산에 의한 인의 용출

하수슬러지에서 인 이온을 용출하기 위한 방법으로 산

Table 3. The components of fixed solids after elution of dry sewage sludge by H₂SO₄

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅ (P)
Content (wt.%)	19.62	6.28	3.23	0.03	1.74	0.64	0.75	0.62	0.37	1.05 (0.46)

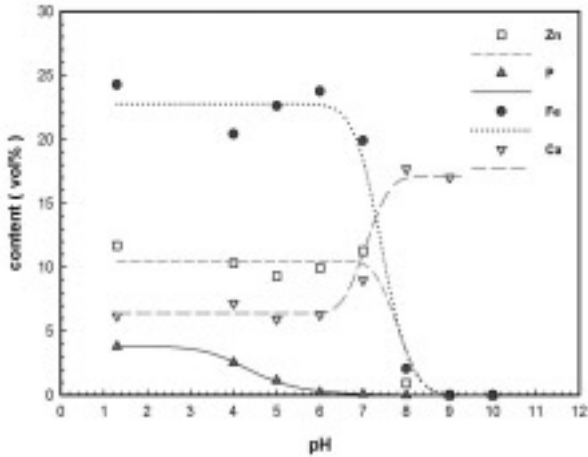


Fig. 3. Variation of each remaining ion content in leach as a function of pH.

종류에 따른 인 용출의 영향을 살펴보기 위하여 H₂SO₄와 HCl에 대한 이온의 용출량을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 H₂SO₄와 HCl의 용출액 중 인의 농도는 각각 3.82 vol%와 1.40 vol%로 H₂SO₄를 사용 시 2.65배 더 많은 인이 용출되었다. 그러나 H₂SO₄와 HCl을 사용한 용출액 모두에서 인의 용출뿐 아니라 부반응 공침전 물질인 Zn, Fe, Al 이온의 용출 또한 다량 발생하였으며, 순도 높은 struvite를 회수하기 위해서는 부반응을 억제할 수 있는 방안이 전제되어야 하는 것으로 판단되었다. 특히, HCl의 용출 시에는 용출액 속에 존재하는 Cl의 함량이 74.02%로 높게 나타나 Cl 결합 발암물질인 THM (Trihalomethane) 등의 발생을 방지하기 위한 후처리 공정이 요구되는 점을 고려할 때¹³⁾, H₂SO₄를 이용한 용출방법이 유리할 것으로 판단된다.

Table 3은 H₂SO₄를 이용한 하수슬러지의 용출 후 잔류 고형물의 구성성분을 XRF 분석을 통해 얻은 결과를 나타낸 것이다. 용출 전 하수슬러지 중에 3.11 wt% 존재하던 인의 비율(Table 2)은 용출 후의 잔류 고형물 속에는 0.46 wt%의 인이 존재하는 것으로 나타나 H₂SO₄를 이용한 하수슬러지 내 인은 2.65 wt%가 용출되어 이를 식 (10)을 근거로 용출율을 계산한 결과 85.2%임을 확인하였다. 따라서, 하수슬러지 내 인의 용출은 H₂SO₄를 이용시 높은 용출율을 얻을 수 있으며, HCl과 비교하여 용출액 중 인의 농도가 2.65배 더 많으므로 이를 적극 이용하고 pH와 온도 등의 적정 조건을 통한 인화합물의 침전을 유도함으로써 고효율의 인회수가 가능할 것으로 판단된다.

4.2. Struvite 형성 : pH, Mg 화합물 및 온도의 영향

4.2.1. pH 변화에 따른 부반응 제거

H₂SO₄를 이용한 용출액을 분석한 결과 인 이외에도 Zn, Fe, Ca 등의 양이온이 부가적으로 용출되어 목적 침전물인

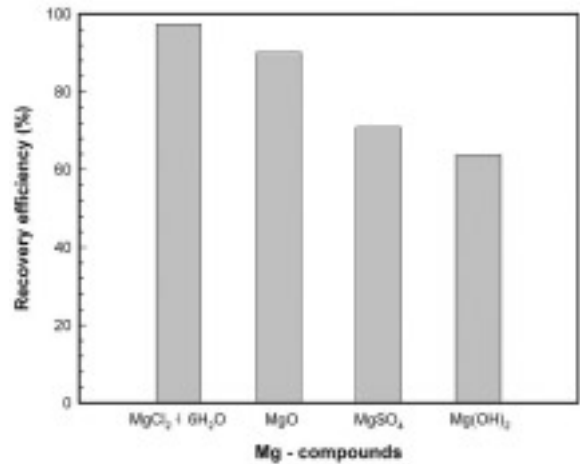


Fig. 4. Recovery efficiency of phosphate with different Mg-compounds.

struvite 이외의 Zn(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Ca(OH)₂ 등의 부반응 침전이 발생하여 struvite의 순도를 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 따라서, 이러한 부반응을 억제하기 위한 최적 조건을 얻기 위하여 pH 4~11까지 변화시켜 침전을 유도하고 침전 후 잔류 여액에 존재하는 인과 부반응 생성 가능 물질(Zn, Fe, Ca 등)의 함량을 분석하였다.

Fig. 3은 pH 조절에 따른 침전 후 잔류 여액에 남아있는 각 이온의 농도변화를 나타낸 것이다. 인은 H₂SO₄를 이용한 pH 1.3의 최초 용출액에서 3.82 vol%이었으나 pH가 4, 5, 6, 7로 증가함에 따라 각각 2.55, 1.14, 0.23, 0.10 vol%로 점차 감소하였으며, pH 7 이상에서는 침전 여액 중 인이 거의 존재하지 않으므로 pH를 7 이상으로 조절하는 것이 인의 회수에 효과적인 것으로 나타났다. 아울러, pH별 침전 여액 중 침전 목적 대상인 struvite 침전과 함께 부반응 공침전 현상을 야기시키는 Zn, Fe, Ca 이온의 경우, 최초 용출액에서 각각 11.69, 24.27, 6.20 vol%의 함량비로써 pH가 증가함에 따라 pH 7까지는 비슷한 함량비를 나타내었으나, pH 8에서는 Zn과 Fe 이온은 각각 0.93, 2.07 vol%로 크게 감소하였다. 이는 Table 1에서 제시한 바와 같이 Fe 이온은 pH 4~12 사이에서 수산화이온과 결합하여 Fe(OH)₂와 Fe(OH)₃를 생성되며 pH 9에서 가장 많이 침전되어 제거된다. 그리고, Zn은 수용액에 NaOH 시액을 가할 경우에 Zn(OH)₂의 백색 침전이 형성되며, 이로 인한 반응으로 Zn과 Fe의 이온함량이 감소하는 것으로 판단된다. 한편, Ca 이온의 경우 Zn, Fe과 반대로 pH 7에서 pH 8로 증가함에 따라 여액 중의 함량비도 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 Zn과 Fe의 감소에 따른 상대적인 비율이 증가하기 때문이다. 따라서, pH 7 부근에서 침전을 유도하면 부반응 물질인 Zn, Fe, Ca 등 수산화물의 공침전 없이 보다 고순도의 많은 양의 인을 회수할 수 있을 것으로 판단된다.

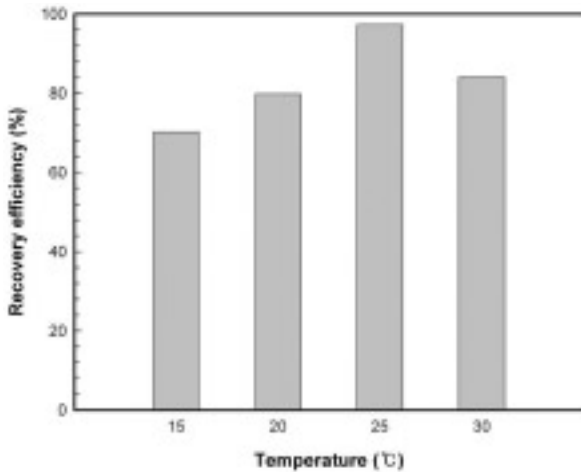


Fig. 5. Recovery efficiency of phosphate with different temperature.

4.2.2. Mg 화합물 첨가에 따른 struvite 회수율 변화

H₂SO₄를 이용한 하수슬러지의 용출액에서 인을 회수하기 위한 방안의 하나인 struvite 형성방법은 Mg 원과 NH₄ 및 PO₄의 첨가에 따라 인의 회수율이 달라진다. 따라서, 본 연구에서는 NH₄ 및 PO₄를 고정시킨 후 Mg 원에 따른 struvite 생성물의 침전 변화를 살펴봄으로써 가장 효율적인 Mg 원을 제시하고자 하였다. 실험 조건은 pH 7에서 부반응 물질을 제거한 후 회수된 침전물을 struvite의 생성이 가장 활발한 조건인 pH 10.7로 조정된 후¹⁴⁾, 각각의 Mg 원(MgCl₂ · 6H₂O, MgO, MgSO₄, Mg(OH)₂)을 첨가하였다. Fig. 4는 Mg 화합물 첨가 종류에 따른 인 회수율을 나타낸 것으로 MgCl₂ · 6H₂O는 97.4%, MgO는 90.1%, MgSO₄는 70.9%, Mg(OH)₂는 63.7%의 회수율을 보였다. MgSO₄와 Mg(OH)₂ 첨가시 인 회수율이 비교적 낮았는데, 이는 Table 1에 나타낸 바와 같이 MgSO₄를 첨가할 경우 황산염의 첨가에 따라 pH의 감소로 남아있는

Al 이온이 pH 6~9 사이에서 생성되는 Al(OH)₃ 등의 침전물로 인하여 인화합물의 순도를 떨어뜨리는 것으로 판단되며, Mg(OH)₂ 첨가는 OH⁻에 의한 pH의 증가로 Ca²⁺이 Ca(OH)₂로 형성되어 불순물의 함량을 증가시키기 때문으로 판단된다. 그러므로 용해도가 높고 부반응 침전 가능성이 낮은 MgCl₂ · 6H₂O를 사용하는 것이 가장 효과적인 것으로 판단된다.

4.2.3. 온도에 따른 struvite 회수율 변화

온도에 따른 struvite 회수율 변화를 알아보기 위하여 용출시 온도범위를 15, 20, 25, 30°C로 변화하여 교반시킨 후 struvite 생성의 적정 pH인 10.7에서 침전을 유도시켜 struvite 생성 정도를 살펴보았다. Fig. 5는 온도에 따른 struvite 생성물의 회수율을 나타낸 것으로 15, 20, 25, 30°C 각각의 온도에 70.2, 79.8, 97.3, 84.0%의 회수율을 보여 25°C에서 가장 높은 회수율을 나타내었으며, 25°C보다 높은 30°C에서는 오히려 회수량이 다소 감소하였다. 이는 struvite 생성시 NH₄ 이온은 온도에 따른 확산에 의해 25°C까지 증가하면 액체 내의 NH₄의 활성도가 점점 높아져 struvite 생성 정도가 증가하지만 25°C 이상의 온도에서는 대기 중으로 증발하게 되므로 오히려 struvite 생성이 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 인의 용해도를 극대화하여 최대의 struvite 침전물을 회수하기 위한 최적의 온도로 25°C에서 수행하는 것이 가장 효율적인 것으로 판단된다.

4.3. Struvite에 의한 최종 인 회수율

Struvite 형성 전·후의 생성물 변화를 통한 회수율을 알아보기 위하여 우선 형성 전의 하수슬러지 원시료와 형성 후의 최종 생성물을 살펴보고자 하였다. Struvite 형성 전, Table 2에서 최초 본 실험에서 사용된 하수슬러지 내 인의 비율 3.11 wt%이며, Table 3에서 H₂SO₄를 이용하여 용출

Table 4. Amount of P-compound before or after struvite-forming method

	P _{O1} = 2.58 wt%				
	Available matter	Content (wt%)	P-compound	Content (wt%)	P _{com} /P _{total} × P _{O1} (wt%)
Before process	Mg _{avail}	0.00	P _{MgP}	0.00	0.00
	Fe _{avail}	24.27	P _{FeP}	8.96	1.57
	Ca _{avail}	6.20	P _{CaP}	4.79	0.84
	Al _{avail}	0.84	P _{AlP}	0.96	0.17
	M _{total}	31.91	P _{total}	14.71	2.58
	P _{O2} = 5.81 wt%				
	Available matter	Content (wt%)	P-compound	Content (wt%)	P _{com} /P _{total} × P _{O2} (wt%)
After process	Mg _{avail}	1.58	P _{MgP}	2.02	1.98
	Fe _{avail}	4.88	P _{FeP}	1.80	1.77
	Ca _{avail}	0.57	P _{CaP}	0.44	0.43
	Al _{avail}	1.45	P _{AlP}	1.67	1.64
	M _{total}	8.49	P _{total}	5.93	5.81

Table 5. Precipitation amount of P-compound calculated from Eq. (12)

No.	Precipitation amount (g)	No.	Precipitation amount (g)
1	4.29	5	4.21
2	3.99	6	4.30
3	4.31	7	4.27
4	4.19	8	4.34
Average	4.24 g		

후 잔류한 인의 비율은 0.46 wt%로 이를 식 (10)을 이용하여 용출율을 계산한 결과 85.21%이며, 2.65 wt%의 인이 용출되었다. 한편, 2.65 wt%의 인의 비율을 가진 용출액의 부반응 제거 공정 후 여액 중에 남은 인의 비율은 0.07 wt%로 최초 하수슬러지에서 회수되어지는 인의 비율은 2.58 wt%이었다. 그러나 부반응 제거 과정 후 struvite 형성을 통해 얻어진 인의 비율은 부반응 물질인 Fe, Zn 등의 비율 감소에 따른 상대적인 증가에 의해 전체 침전물 중 5.81 wt%로 나타났다.

아울러, struvite 형성 전의 생성물 변화를 살펴보기 위하여 XRF 분석을 통한 시액 중의 인과 결합 가능한 물질인 Mg_{avail} , Fe_{avail} , Ca_{avail} , Al_{avail} 을 구하고, 이를 생성된 모든 침전물은 인과 반응하여 형성된 인화합물로만 이루어진 것으로 가정하여 식 (4)~(7)을 이용하여 침전 후의 개별 인화합물의 농도 P_{MgP} , P_{FeP} , P_{CaP} , P_{AlP} 를 구하여 Table 4에 나타내었다. 표에 나타낸 바와 같이 struvite 형성 전의 개별 인화합물의 인의 비율은 P_{MgP} 0 wt%, P_{FeP} 1.57 wt%, P_{CaP} 0.84 wt%, P_{AlP} 0.17 wt%로 인화합물로 생성된 인의 총비율($P_{total}=PO_4$)은 2.58 wt%였다. 그리고, struvite 형성 후 개별 인화합물의 인비율은 struvite 형성 전 인의 비율 계산과 동일한 방법으로 구한 결과, P_{MgP} 1.98 wt%, P_{FeP} 1.77 wt%, P_{CaP} 0.43 wt%, P_{AlP} 1.64 wt%였으며 침전으로 생성된 인화합물 중 인의 총비율($P_{total}=PO_4$)은 5.81 wt%이었다. 그리고, struvite 형성 전·후의 침전율은 앞서 산정된 생성물 비율을 식 (11)에 적용한 결과 97.4%로 나타났다.

한편, 식 (12)를 근거로 한 최종 생성물의 중량은 최초 하수슬러지의 시료량 10 g 중에서 인화합물로 회수 가능한 인의 비율이 2.58 wt%이었으므로 struvite 형성 후 생성된 인화합물의 인비율인 5.81 wt%가 되기 위한 침전물의 시료량은 4.44 g이 되어야 한다. 이를 본 연구에서 수행되어진 인회수 실험을 통한 비교 결과, Table 5에서 나타낸 바와 같이 식 (12)의 생성물 변화 비교식을 통해 얻어진 4.44 g의 침전량에 비하여 struvite 형성방법을 이용한 실험적인 인의 회수량은 약간 낮은 평균 4.24 g의 침전물을 얻어 실험을 통한 인회수율은 95.5%의 높은 상관도를 가졌다.

5. 결론

Struvite 형성방법을 이용하여 하수슬러지로부터 인을 재생시키기 위한 최적의 인회수 방법 조건을 도출하고 인회수율을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) H_2SO_4 와 HCl을 이용하여 하수슬러지 내 인을 용출할 경우, 두 용출액 모두 침전 시 부반응 공침전 물질인 Fe, Al, Zn 등의 이온이 함께 용출되었으나 HCl에 비하여 H_2SO_4 가 2.65배 높은 인의 비율을 보였으며, HCl을 통한 용출은 생성 인화합물 및 침전 여액에 다량의 Cl이 함유되어 여액의 후처리라는 문제를 가지고 있으므로 하수슬러지 내의 인의 용출에 있어 HH_2SO_4 를 이용하는 것이 보다 효율적이다.
- 2) 하수슬러지를 이용한 struvite 형성을 통한 인화합물의 회수 시 온도 및 Mg 원에 따른 struvite 생성을 높이기 위한 최적조건은 각각 25℃, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 로써 이 때 97.4%의 높은 회수율을 얻었다. 또한, struvite 형성시 Fe, Al, Zn 등에 의한 부반응이 일어나므로 이를 해결하기 위하여 pH 7 부근에서 침전을 유도하면 부반응 물질인 Zn, Fe, Ca의 수산화물의 공침전은 일어나지 않고 이온상태로 여액에 존재하므로 보다 고순도의 많은 양의 인을 회수할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 기존 하수슬러지에서 인의 비율은 3.11 wt%로써 struvite 형성 전 H_2SO_4 를 이용하여 용출된 인의 비율은 2.65 wt%이며, struvite 형성방법을 통해 얻어진 인의 비율은 부반응 물질인 Fe, Zn 등의 비율 감소에 따른 상대적인 증가에 의해 5.81 wt%로 나타났다.
- 4) 건조 하수슬러지 중 인의 용출율은 85.21%, 침전율은 97.40%로 나타나 이를 통한 최종 인화합물의 재생율은 82.99%임을 확인하였으며, 실험적인 인의 회수량은 평균 4.24 g의 침전물을 얻어 비교식을 통해 얻어진 4.44 g의 침전량을 통한 인회수율은 95.5%의 높은 상관도를 가졌다.

KSEE

사 사

본 논문은 2008년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

1. 폐기물 관리법, 환경부(2008).

2. Steen, I., "Phosphorus availability in the 21st century: Management of a nonrenewable resource," *Phosphorus and Potassium*, **217**, 25~32(1998).
3. Norbert, J., and Pöpel, H. J., "Phosphate release of sludge from enhanced biological P-removal during digestion," *Proceedings of IAWQ 17th Biennial International Conference*, **1**, 167~174(1994).
4. Nicolas J., "Recycling of removed phosphorus", *Office International de l'Eau*, CEEP, January-April(2001).
5. 원성연, 박승국, 이상일, "Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거," *대한환경공학회지*, **22**(4), 599~607(2000).
6. 조원실, 윤성준, 라창식, "Struvite 결정화에 의한 축산폐수로부 터 질소 · 인 자원의 재생," *동물자원지*, **45**(5), 875~884(2003).
7. 김종오, 정종태, 김학균, "Struvite 결정화를 이용한 혐기성 발효 액의 질소와 인 제거," *한국지반환경공학회지*, **7**(6), 5~12(2006).
8. Legeros, R. Z., and Legeros, J. P., "Phosphate minerals in human tissues", *Phosphate Minerals*, Springer-verlag, Berlin, 351~ 385(1985).
9. 강동현, "침전법에 의한 폐수중의 철이온 제거에 관한 기초 연구", *한국자원리싸이클링학회지*, **2**(2), 16~21(1993).
10. Carlidll, C., and Wheatley, A., "Metal phosphate speciation during anaerobic digestion of phosphorus rich sludge," *Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion*, **1**, 131~140(1997).
11. Snoeyink, V. L., and Henkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.(1980).
12. Buchanan, J. R., Mote, C. R., and Robinson, R. B., "Struvite control by chemical treatment," *Amer. Soc. Agri. Eng.*, **37**(4), 1301~1308(1994).
13. 임정아, 윤정효, 박선호, "THM 형성 영향인자에 의한 THM 농도예측 및 고도정수처리 공정에서의 적용," *대한상수도학회지*, **11**(4), 126~132(1997).
14. Borgerding, J., "Phosphate deposits on digestion systems," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **44**, 813~819(1972).