

고농도의 질소와 인 제거를 위한 Struvite 정석반응의 정석재로서 산업부산물의 이용 가능성

임수빈[†]

경성대학교 환경공학과

Feasibility of Industrial by-products as a Seed Crystal of Struvite Crystallization for the Removal of Highly Concentrated Nitrogen and Phosphorus

Soo-Bin Yim[†]

Department of Environmental Engineering, Kyungsung University

(Received 13 April 2010, Revised 11 May 2010, Accepted 12 May 2010)

Abstract

This study was performed to evaluate the feasibility of industrial by-products such as converter slag, olivine, red mud and fly ash as a seed crystal of struvite crystallization for the removal of highly concentrated $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$. In the kinetic experiments, more than 90% of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ was eliminated by struvite crystallization within 30 minutes of reaction time. The pH range in meta-stable region of struvite crystallization was found to be pH 7.0~9.0 under the $\text{Mg:N:P}=1:1:1$ equi-molar condition with 100 mg/L of $\text{NH}_4\text{-N}$. Total removal efficiencies of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ by both struvite precipitation and crystallization were increased with the increase of pH. Removal efficiencies of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ were significantly enhanced by struvite crystallization using industrial by-products as a seed crystal compared with those by struvite precipitation without seed crystal. Red mud, converter slag, olivine and fly ash enhanced the removal efficiencies of $\text{NH}_4\text{-N}$ by 40.9%, 37.7%, 28.4% and 16.4%, respectively. Removal efficiencies of $\text{PO}_4\text{-P}$ for converter slag, red mud, fly ash, olivine were increased by 3.7 times, 2.6 times, 72.4% and 68.0%, respectively. Converter slag and red mud showed higher feasibility as a seed crystal than others for the removal of highly concentrated $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$. In particular, converter slag might have a high capacity of phosphorus removal.

keywords : Converter slag, Fly ash, Industrial by-products, Olivine, Red mud, Struvite crystallization

1. 서론

하·폐수 중의 질소와 인이 미처리된 상태로 하천이나 호수 등으로 배출될 경우, 조류의 이상증식으로 인하여 부영양화 문제가 발생되므로 공공수역의 원활한 수질관리를 위해서는 영양물질인 질소와 인을 효율적으로 제어하여야 한다(이흥수 등, 2008). Struvite 침전법은 질소와 인을 동시에 고효율로 제거할 수 있는 기술로 많은 연구자들에 의해 관심을 받아왔다(원성연 등, 2000; Battistoni et al., 2000; Doyle and Parsons, 2002; Ohlinger et al., 1998). Struvite 침전법은 하·폐수중에 포함된 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 이온들이 불안정 구역에서 1:1:1의 몰비로 결합된 Magnesium Ammonium Phosphate (MAP) 결정체인 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 혹은 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 침전되면서 질소와 인이 제거되는 방식이다(Booker et al., 1999; Bouropoulos and Koutsoukos, 2000). 하지만 struvite 침전법의 경우 침전반응이 높은 pH 영역의 불안정 구역에서 발생하기 때문에 미세한

struvite 결정체가 다량 생성되어 질소와 인의 회수에 용이한 결정형태를 얻기가 어렵고 처리가 까다로운 침전슬러지가 다량 발생하는 것이 단점으로 지적되어 왔다. 최근 들어서 기존의 struvite 침전법과는 달리 비교적 pH가 낮은 영역인 준안정구역에서 기존의 결정표면 위에 질소와 인이 struvite 결정형태로 석출되는 struvite 정석법이 크게 주목받고 있다(Ali and Schneider, 2005; Battistoni et al., 2000; Wang et al., 2006). Struvite 정석법은 struvite 결정의 안정구역과 불안정구역 사이에 존재하는 준안정구역(meta-stable region)에서 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 이온들이 결정핵으로 작용하는 정석재 표면을 중심으로 struvite 결정이 석출되는 반응이다. 따라서 준안정구역에서의 struvite 정석반응은 불안정구역의 struvite 침전반응과 다르게 슬러지 발생량이 적고 정석재를 중심으로 결정이 성장하기 때문에 struvite 결정을 통하여 수중의 질소와 인을 용이하게 회수할 수 있는 특징을 가지고 있으며 이러한 이유로 struvite 정석반응은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 회수기술에 많이 이용되고 있다(Ali, 2007; Battistoni et al., 2000).

Struvite 정석반응은 정석재의 특성에 따라 질소와 인의

[†] To whom correspondence should be addressed.
ysb9643@ks.ac.kr

제거효율이 크게 영향을 받을 수 있다. Struvite 정석반응의 정석재는 정석반응 물질과 유사한 결정구조나 정석재의 구성성분이 정석반응 물질과 공통된 성분(CaO 혹은 MgO)을 가질 경우 struvite 정석반응에서 효율적으로 사용될 가능성이 큰 것으로 알려져 있다(Mullin, 1993). 정석재를 이용한 struvite 정석반응에 의한 질소와 인의 제거 가능성에 관한 연구는 몇몇의 연구자들에 의하여 이루어져 왔다. 류홍덕 등(2002)은 기 생성된 struvite 결정을 사용할 때 struvite 결정화 반응으로 인한 질소와 인의 제거효율이 향상되었다고 보고하고 있으며 Ali and Schneider(2006)의 연구에서는 struvite 결정을 정석재로 이용한 결과 준안정구역에서 struvite 정석반응으로 인한 영양물질의 제거효율이 상승되었다는 결과를 발표하였다. Battistoni 등(2000)은 struvite의 정석재로 quartz와 모래를 종결정으로 사용하여 혐기성 소화조에서 질소와 인을 제거하는 기술의 가능성을 보였다. 이외에도 Stratful 등(1999)은 magnesia clinker를 struvite 정석법의 정석재로 이용하였으며 Perez Rodriguez 등(1992)은 clay를 정석재로 이용하여 질소와 인의 제거 효율 향상시켰다.

Struvite 정석반응에 대한 연구결과에서 보듯이 정석재를 이용할 경우 struvite 정석반응에 의해 질소와 인을 효율적으로 제거할 수 있지만, 정석재의 추가적인 구입비용으로 인하여 struvite 정석공정의 전체비용이 상승하게 된다. 따라서 정석재를 이용한 struvite 정석공정은 높은 질소와 인의 제거효율을 얻을 수 있음에도 불구하고 정석재 구입의 추가비용으로 인해 공정의 제한요소로 작용되어 왔다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방안으로서 산업부산물을 struvite 정석공정의 정석재로 활용하는 방법이 제시되어 왔다. Struvite 정석반응에서 생성되는 struvite 결정과 유사한 구성성분을 가진 산업부산물을 이용할 경우, 폐자원의 재활용으로 인하여 정석재 구입에 따른 비용 상승이 거의 없으며 구성성분의 유사성으로 인하여 struvite 정석반응으로 인한 질소와 인의 제거 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다. 국내에서 산업부산물로 다량 발생하는 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash의 경우 CaO 혹은 MgO 성분을 다량 함유하고 있기 때문에 struvite 정석재로 활용될 가능성이 매우 높은 물질로 예상되고 있다. 제강전로슬래그는 제철소의 선철과정에서 발생하는 산업부산물로서 용제로 투입되는 석회석의 영향으로 CaO의 성분비가 매우 높은 특징을 가지고 있으며, hydroxyapatite의 정석반응에 의한 인 제거에 널리 이용되어온 정석재로서(Kim et al., 2006; Yim and Kim, 2004) struvite 결정과 매우 유사한 결정을 가지고 있을 것으로 예상되기 때문에 struvite 정석재로 활용될 가능성이 높을 것으로 기대된다. 또한 감람석은 제철용 슬래그를 형성시키거나 비료의 원료로 사용되는 과정에서 발생하는 산업부산물로서 다량의 MgO를 함유하고 있기 때문에 Mg를 내포하고 있는 struvite 결정을 석출시키는 struvite 정석반응의 정석재로 주목받고 있다. 이외에도 red mud는 보크사이트 광물에서 알루미늄을 제련하는 과정에서 발생하는 산업부산물로서 Fe₂O₃와 같은 iron oxide의 구성비가

매우 높고 CaO 함유량도 많은 특징을 가지고 있으며 fly ash의 경우 화력발전소에서 석탄 재료의 소각에 의해 발생하는 산업부산물로서 석회성분의 높은 구성비로 인하여 강한 알칼리 유발 물질을 함유하고 있다. 따라서 red mud와 fly ash의 경우도 제강전로슬래그와 감람석과 같이 struvite 정석반응의 정석재로 그 활용성이 매우 클 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 산업부산물로 다량 발생하는 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash를 struvite 정석반응의 정석재로 이용하여 고농도의 질소와 인의 제거 특성을 비교·분석하고 struvite 정석반응의 정석재로서 산업부산물의 활용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

Struvite 정석반응 실험은 인공폐수를 대상으로 수행되었으며 실험에 이용된 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 공급원으로 각각 MgCl₂·6H₂O, NH₄Cl, KH₂PO₄, 약품을 사용하였다. 인공폐수에 함유된 Mg²⁺, NH₄-N, PO₄-P의 농도는 NH₄⁺-N의 농도 100mg/L을 기준으로 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻의 구성물 농도비가 1:1:1의 등몰(equimolar)이 되도록 조성하였다. 정석재로 사용된 제강전로슬래그, 감람석, fly ash는 각각 P 제철소, I 산업, B 화력발전소에서 발생하는 산업부산물을 이용하였고 red mud는 KC(주)에서 구입한 재료를 실험에 이용하였다. 정석재로 이용되는 산업부산물은 실험에 앞서 2M의 H₂SO₄를 사용하여 산세척을 한 후 105°C에서 24hr 동안 건조하였으며 정석재는 ASTM 표준체(#200체 통과, #300체 잔류)를 사용하여 체분리후 사용하였다. 실험에 사용된 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash의 조성성분은 Table 1에 나타내었다. 산업부산물의 특성에 따라 물질을 구성하고 있는 주요 성분이 다르게 나타났다. 제강전로슬래그 경우 CaO를 42.9%의 높은 비율로 함유하고 있으며 감람석은 MgO성분을 35%로 주요성분으로 구성되어 있었다. Red mud는 FeSO₃를 34.3% 함유하고 있으며 fly ash는 Al₂O₃가 22.0%로 높은 비율을 차지하고 있었다. 또한 각 정석재에 대한 물리적 특성인 비중과 비표면적을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

Struvite 정석반응 실험은 Jar-tester를 이용하여 수행하였으며 500 mL 비이커 반응조내에 인공폐수 시료 300 mL를 분취하고 적정한 교반속도 범위(Kim et al., 2009)로 알려진 임펠러속도 150 rpm(G·t_a value = 4.3×10⁶)의 조건하에서 평형시간 동안 반응시켰다. 반응후 시료의 상등액을 채취하여 0.45 μm membrane filter로 여과한 뒤 NH₄-N과 PO₄-P에 대한 수질분석을 실시하였고 반응조내 시료의 pH 조정은 1.0 N의 HCl과 NaOH를 사용하여 수행하였다.

Struvite 정석반응의 평형상태에 이르는데 소요되는 시간을 파악하기 위하여 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash 각각에 대하여 kinetic 실험을 수행하였다. NH₄⁺-N 100

Table 1. Chemical composition and physical property of converter slag, olivine, red mud and fly ash used as a seed crystal material

Components		CaO	FeSO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Specific gravity (g/cm ³)	Specific surface area (m ² /g)
Content (%)	Converter Slag	42.9	20.7	10.9	1.5	7.2	0.3	0.6	3.56	0.31
	Olivine	3.6	11.8	38.4	1.7	35.0	0.4	0.1	2.80	7.36
	Red mud	5.1	34.3	10.0	25.8	0.4	7.1	6.1	3.12	21.20
	Fly ash	3.2	5.8	57.9	22.0	1.3	0.7	1.3	1.67	15.60

mg/L 기준 Mg:N:P = 1:1:1의 몰농도 조건에 대한 struvite 결정체의 준안정구역의 확인을 위하여 pH 5 ~ 12영역에서 질소와 인의 잔류농도를 분석하여 급격한 질소와 인의 제거가 발생하는 영역을 struvite 준안정구역으로 설정하였다. pH 영향인자에 대한 실험은 struvite 준안정구역에 해당하는 pH 영역에서 변화되는 질소와 인의 제거 특성을 파악하였다.

Struvite 결정반응은 pH조건에 따라 불안정구역에서의 struvite 침전반응과 준안정구역에서의 struvite 정석반응이 각기 다르게 혹은 동시에 발생할 것으로 예상된다. 따라서 struvite 침전 및 정석반응에 의한 NH₄-N과 PO₄-P의 제거 거동을 정확히 살펴보기 위하여 정석재가 주입되지 않은 struvite 침전반응실험과 정석재가 주입된 struvite 정석반응 실험을 수행하였다. Struvite 침전반응실험은 인공폐수를 함유하고 있는 회분식 반응조에 별도의 정석재 주입 없이 pH를 조정하면서 Jar-tester의 교반을 통해 struvite 침전반응이 발생하도록 하였으며, struvite 정석반응실험은 회분식 반응조에 정석재를 주입한 후 Jar-tester의 교반과 함께 pH를 조정하면서 struvite 정석반응이 유도되도록 하였다. 이때 struvite 침전반응에 의한 질소 및 인 제거효율과 struvite 정석반응에 의한 질소 및 인 제거효율을 분리하여 산정하였다. Struvite 침전 및 정석반응에 의한 제거효율은 식 (1)과 (2)에서와 같이 산정하였다.

Struvite 침전반응 제거효율 = (1)

$$\frac{\text{초기 N, P 농도} - \text{침전반응 잔존 N, P 농도}}{\text{초기 N, P 농도}} \times 100$$

Struvite 정석반응 제거효율 (2)

$$= \frac{\text{침전반응 잔존 N, P 농도} - \text{정석반응 잔존 N, P 농도}}{\text{초기 N, P 농도}} \times 100$$

식 (1)과 (2)에 나타나 있듯이 정석재 무첨가 struvite 침전실험에서 초기 질소와 인의 농도에서 침전 반응후 잔존 농도를 차감한 값을 struvite 침전반응에 의한 질소와 인의 제거량으로 정의하였으며 struvite 침전반응 후의 잔존 질소와 인 농도에서 정석재 첨가 struvite 정석실험의 질소와 인의 잔존 농도를 차감한 값을 struvite 정석반응에 의한 질소와 인의 제거량으로 해석하였다. Struvite 침전반응과 정석반응에 의한 각각의 제거효율을 합한 값은 struvite 결정반응에 의한 NH₄-N과 PO₄-P의 총 제거효율로 산정하였다.

NH₄⁺-N과 PO₄³⁻-P의 농도는 Ion Chromatography (ICS-1100, Dionex)을 이용하여 측정하였고 Mg이온은 ICP-AES (Optima2100DV, Perkin Elmer)를 이용하여 분석하였다.

2.3. Struvite의 준안정구역

Struvite 결정의 구성물질인 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 이온들이 용해되어 있는 폐수에서는 구성이온의 농도에 따라 struvite 결정의 용해도 상태가 결정이 되며 안정구역, 준안정구역, 불안정구역으로 구분된다. 안정구역에서는 struvite결정의 용해도가 불포화상태이기 때문에 용액중의 침전이나 정석반응은 발생되지 않지만, 고농도의 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 이온들로 인하여 과포화상태가 큰 불안정구역에서는 struvite 미세결정이 자발적으로 생성되어 질소와 인의 제거에 침전반응이 주요 기작이 된다(Ali and Schneider, 2005). Struvite 결정의 안정구역과 불안정구역 사이에 존재하는 준안정구역에서는 Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 이온들이 과포화상태로 존재함에도 불구하고 struvite 미세결정이 자발적으로 발생되지 않고, 결정핵으로 작용하는 정석재가 존재해야만 정석재 표면에 struvite 결정이 석출하게 된다. 준안정구역에서의 정석반응은 불안정구역의 침전반응과 다르게 슬러지 발생량이 적고 정석재를 중심으로 결정이 성장하기 때문에 재활용을 위한 struvite 결정의 회수과정이 용이하다. 따라서 효율적인 struvite 정석반응을 위해서는 적절한 준안정구역의 설정은 필수적인 요소이다. struvite의 준안정구역은 pH, Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ 이온농도에 의하여 크게 영향을 받기 때문에 본 실험에서는 NH₄⁺-N의 농도가 100 mg/L에서의 Mg:N:P = 1:1:1의 몰농도 조건하에서 struvite 정석반응이 준안정구역에서 발생될 수 있도록 pH를 조정하면서 struvite 준안정구역을 설정하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Struvite 정석반응의 Kinetic 실험

제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash 정석재에 따른 struvite 정석반응의 평형시간을 파악하기 위하여 pH 8.5 조건에서 kinetic 실험을 수행하였다. Fig. 1은 struvite 정석반응에 의한 NH₄-N과 PO₄-P의 제거거동 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보듯이, 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash 모두 NH₄-N과 PO₄-P에 대하여 struvite 정석반응의 90% 이상이 반응시간 30분 이내에 발생하는 것으로 파악되었다. 이후 제거속도는 점차 감소하기 시작하여 반응시간

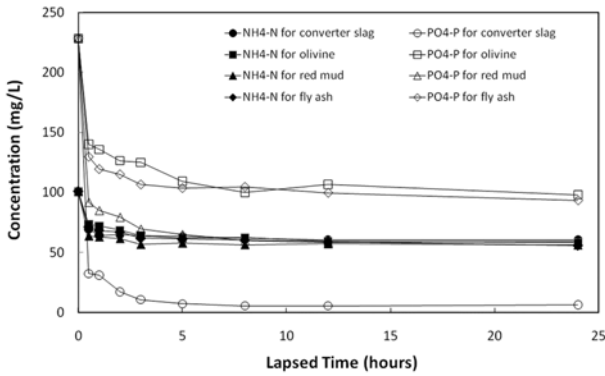


Fig. 1. Concentration profile of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ for converter slag, olivine, red mud, fly ash with lapsed time

3~5시간 이후에는 struvite 정석반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거거동이 거의 일정한 것으로 파악되었다. 따라서 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash에 의한 struvite 정석반응의 평형시간은 3~5시간 내에 도달됨을 알 수 있었다. 향후 struvite 정석반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거실험은 평형시간 5시간을 기준으로 수행되었다.

3.2. Struvite 준안정구역의 설정

Struvite의 준안정구역에 해당하는 pH 조건을 파악하기 위하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도 100 mg/L을 기준으로 Mg:N:P가 1:1:1 몰비로 용해되어 있는 인공폐수에 대하여 pH를 5.0~12.0까지 변화시키면서 정석재가 투입되지 않은 상태에서 struvite 침전반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거거동을 파악하였다. Struvite의 포화와 과포화 용해도 사이에 존재하는 준안정구역에서는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 완전한 제거가 발생되고 과포화 용해도 이상의 불안정구역에서는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 급격한 제거가 발생될 것으로 예상된다.

Fig. 2(a)의 결과에서 보듯이, $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 경우 pH 7.0~8.75 범위에서는 제거효율 30% 미만의 완전한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거거동을 나타내다가 pH 9.0 이상의 조건에서는 60%를 상회하는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율을 나타내고 있다. Fig. 2(b)의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우 제거효율이 10% 이하로 발생하는 pH 7.0 부근에서 완전한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거거동을 나타내다 pH 9.0 부근에서 제거효율이 78%를 상회하는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거효율을 보였다. 따라서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 100 mg/L 기준으로 Mg:N:P = 1:1:1 조건하에서

struvite 준안정구역은 pH 7.0~9.0 범위인 것으로 판단되며 이러한 실험결과는 Ali and Schneider(2006)가 수행한 struvite 준안정구역의 측정실험 값(pH 7.0~9.0)과 매우 유사한 것으로 나타났다.

3.3. pH의 영향

Struvite 정석반응의 준안정구역에 해당하는 pH 7.0~9.0의 pH영역에서 struvite 정석반응에 의한 질소와 인의 제거 특성을 알아보았다. Fig. 3은 pH에 따른 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash 정석재의 struvite 정석반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거특성 실험결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)~(d)의 결과에서 보듯이 pH가 증가함에 따라 struvite 침전반응과 struvite 정석반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 총 제거효율이 증가하는 경향이 모든 산업부산물 정석재에 공통적으로 나타났다. 특히 pH 8.5에서 pH 9.0로 증가되는 구간에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 총 제거효율의 증가율이 높게 나타났으며 이는 pH 9.0조건에 가까워질수록 struvite 침전반응이 본격적으로 발생하는 구간에 진입하게 되므로 struvite 침전반응에 의해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율도 크게 증가된 것으로 판단된다. pH 9.0에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 총제거효율의 크기는 감람석, red mud, 제강전로슬래그, fly ash의 순으로 크게 나타났으며 각각 71.5%, 65.0%, 63.2%, 58.5%이었다. 정석재를 투입한 경우 정석재를 투입하지 않은 struvite 침전반응에 비해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율이 증가된 것으로 파악되었으며 이는 정석재의 struvite 정석반응으로 인하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 총제거효율이 증가되었음을 시사하고 있다.

Fig. 4(a)~(d)는 pH에 따른 struvite 정석반응에 의한 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash에 대한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 총 제거효율을 나타낸 결과이다. pH가 증가함에 따라 struvite 침전과 정석반응에 의한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 총제거효율이 증가하는 경향을 보이고 있었다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 경우와 마찬가지로 pH 9.0에서 모든 산업부산물 정석재에 대한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 총제거효율이 가장 높게 나타났다. pH 9.0에서 $\text{PO}_4\text{-P}$ 총제거효율의 크기는 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash의 순이었으며 각각 97.8%, 92.2%, 89.8%, 79.8%으로 나타났다. 정석재를 투입한 경우 정석재를 투입하지 않은 struvite 침전반응에 비해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거효율이 크게 증가된 것으로 파악되었다. 특히 제강전로슬래그의 경우 struvite 정석반응에 의한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제

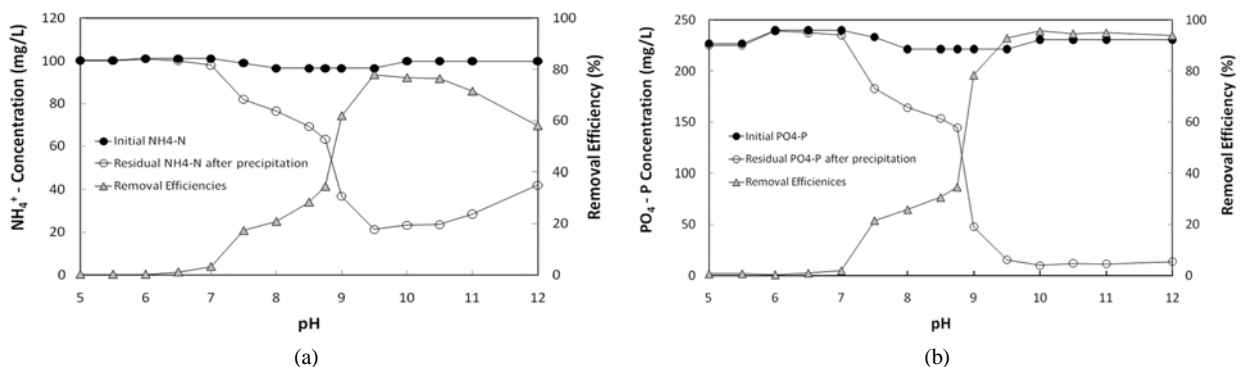


Fig. 2. Concentration and removal efficiency of (a) $\text{NH}_4\text{-N}$ and (b) $\text{PO}_4\text{-P}$ with variation of pH by struvite precipitation.

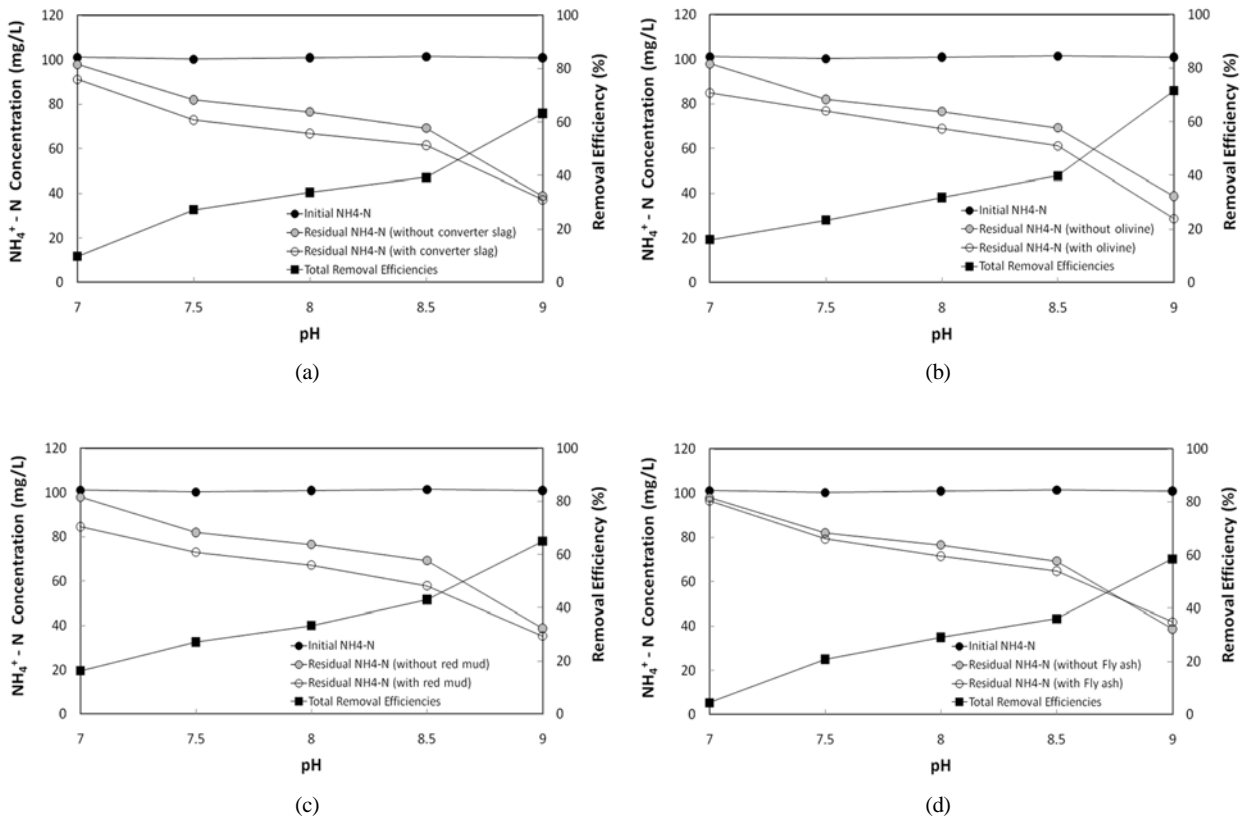


Fig. 3. Concentration and removal efficiency of $\text{NH}_4 - \text{N}$ with variation of pH by struvite crystallization using (a) converter slag, (b) olivine, (c) red mud and (d) fly ash as a seed crystal.

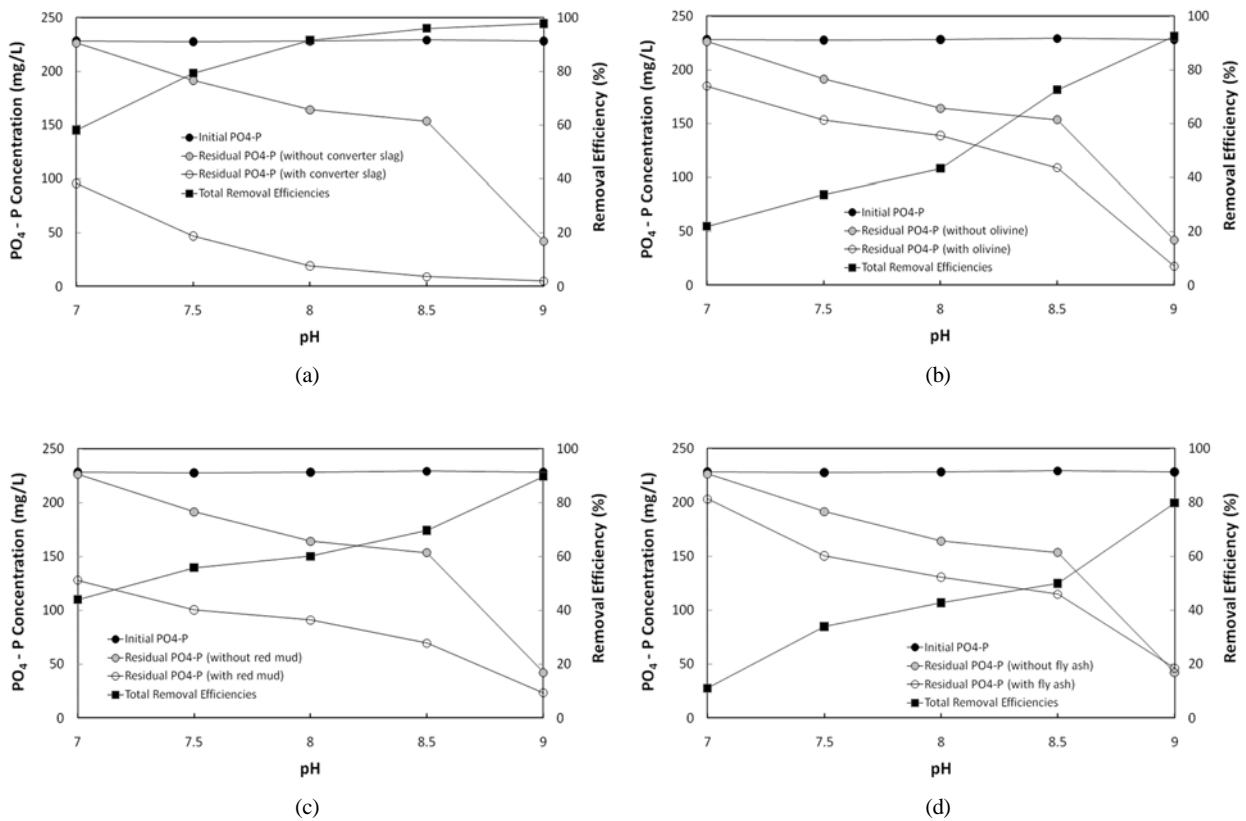


Fig. 4. Concentration and removal efficiency of $\text{PO}_4 - \text{P}$ with variation of pH by struvite crystallization using (a) converter slag, (b) olivine, (c) red mud and (d) fly ash as seed crystal.

거효율의 증가효과가 매우 크게 나타났다. 이는 제강전로슬래그에 다량 함유되어 있는 CaO 성분으로 인하여 정석재 표면에서 struvite 정석반응 이외에도 hydroxyapaite 형성에 의한 인제거가 동시에 발생하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 4(a)~(d)에서 보듯이 pH 7.0~8.5의 영역에서 정석재를 투입할 경우 PO₄-P의 제거효율의 상승효과가 꾸준히 유지되고 있으나 pH 9.0에 가까워지면서 정석재에 의한 PO₄-P제거효율 상승효과는 다소 감소하는 경향을 보이고 있었다. 이러한 경향은 pH 9.0 이상에서는 struvite 결정의 불안정구역으로 진입하는 경계지점이기 때문에 struvite 정석반응보다 struvite 침전반응에 의한 PO₄-P의 제거가 우세하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3과 Fig. 4의 결과에서 보듯이 NH₄-N과 PO₄-P의 제거가 발생하는 pH 7.0~9.0영역의 struvite의 준안정구역에서는 struvite 정석반응과 침전반응이 공존하고 있음을 알 수 있었다.

3.4. Struvite 침전 및 정석반응의 제거효율

정석재를 이용한 struvite 정석반응에서 정석재 표면으로 석출되는 struvite 결정을 통해 NH₄-N과 PO₄-P의 회수가 가능하기 때문에, struvite 정석반응에 의한 질소와 인의 제거효율이 클수록 질소와 인의 회수효율도 같이 증가하게 된다. 또한 정석재를 사용할 경우 기존 struvite 침전반응에 더해 추가적인 struvite 정석반응으로 인하여 NH₄-N과 PO₄-P

의 총제거효율이 증가하게 된다. 따라서 본 실험에서는 struvite 정석반응을 이용한 NH₄-N 및 PO₄-P의 회수 가능 성과 struvite 정석반응에 의한 NH₄-N과 PO₄-P의 제거효율 향상 가능성을 평가하기 위하여, struvite 정석반응에 의한 제거효율과 struvite 침전반응에 의한 제거효율을 각각 분리하여 산정하였으며 struvite 정석반응으로 인해 기존 struvite 침전반응에 비해 향상되는 NH₄-N과 PO₄-P 제거효율을 파악하였다. 산업부산물 정석재를 이용한 struvite 정석반응과 struvite 침전반응에 의한 NH₄-N과 PO₄-P의 제거효율을 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다.

Fig. 5(a)~(d)는 pH에 따른 struvite 정석반응과 침전반응에 의한 NH₄-N의 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 보듯이 제강전로슬래그의 경우 NH₄-N 정석제거효율은 pH 8.0에서 9.6%로 가장 높게 나타났다. 실제적인 준안정구역이라 판단되는 pH 7.5~8.5 구역에서 NH₄-N의 평균 침전 제거효율은 24.7%이고 struvite 정석반응에 의해 증가된 NH₄-N 총제거효율은 33.5%로 나타났다. 따라서 제강전로슬래그 정석재를 사용한 경우 정석재를 사용하지 않은 struvite 침전제거에 비해 평균 37.7%의 제거효율이 향상된 것으로 나타났다. Fig. 5(b) 감람석의 경우 정석제거효율은 pH 7.0과 9.0에서 각각 12.9%, 9.9%로 나타났으며 pH 7.5~8.5 구역에서 struvite 정석반응으로 인해 기존 struvite 침전반응에 비하여 NH₄-N 제거효율이 평균 28.4% 향상된 것

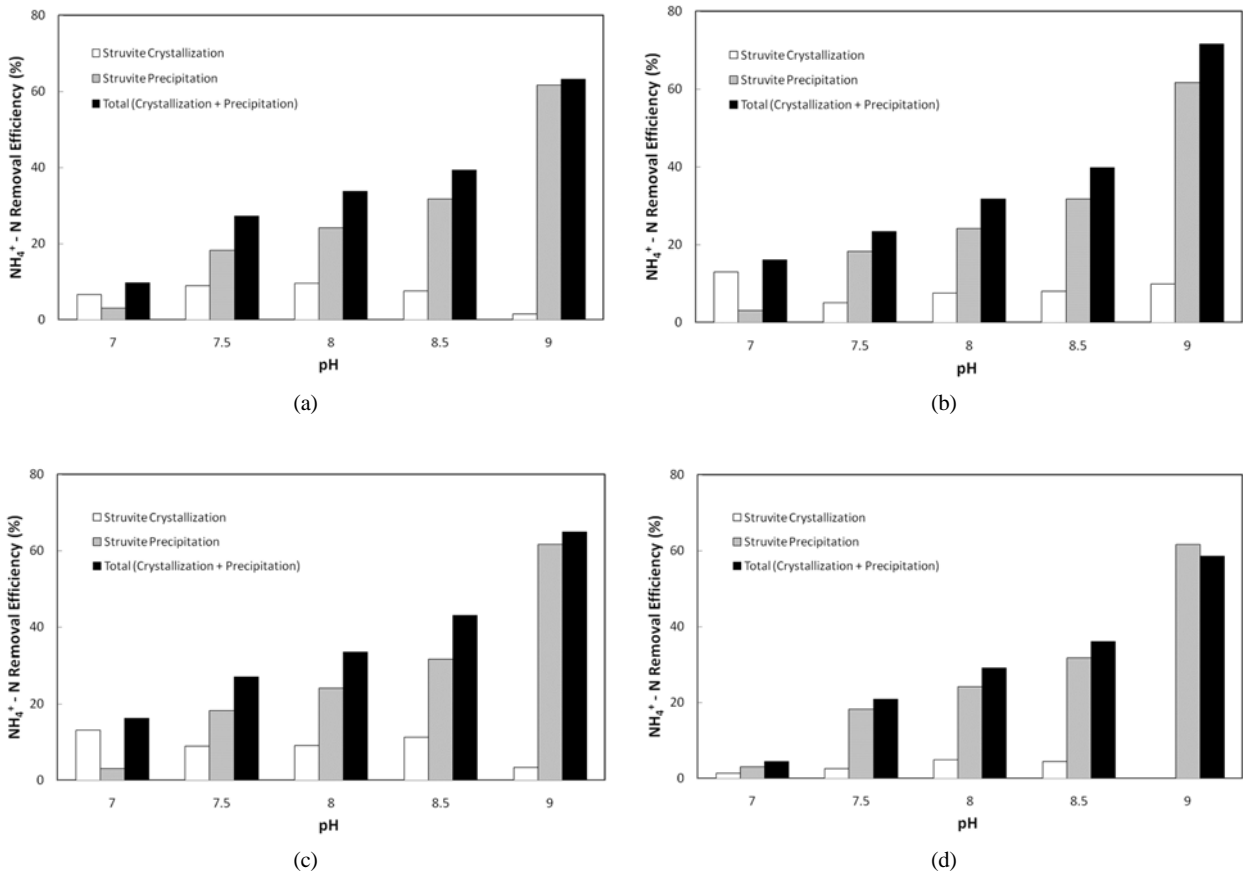


Fig. 5. Removal efficiency of NH₄-N for (a) converter slag, (b) olivine, (c) red mud and (d) fly ash with variation of pH by struvite crystallization and precipitation.

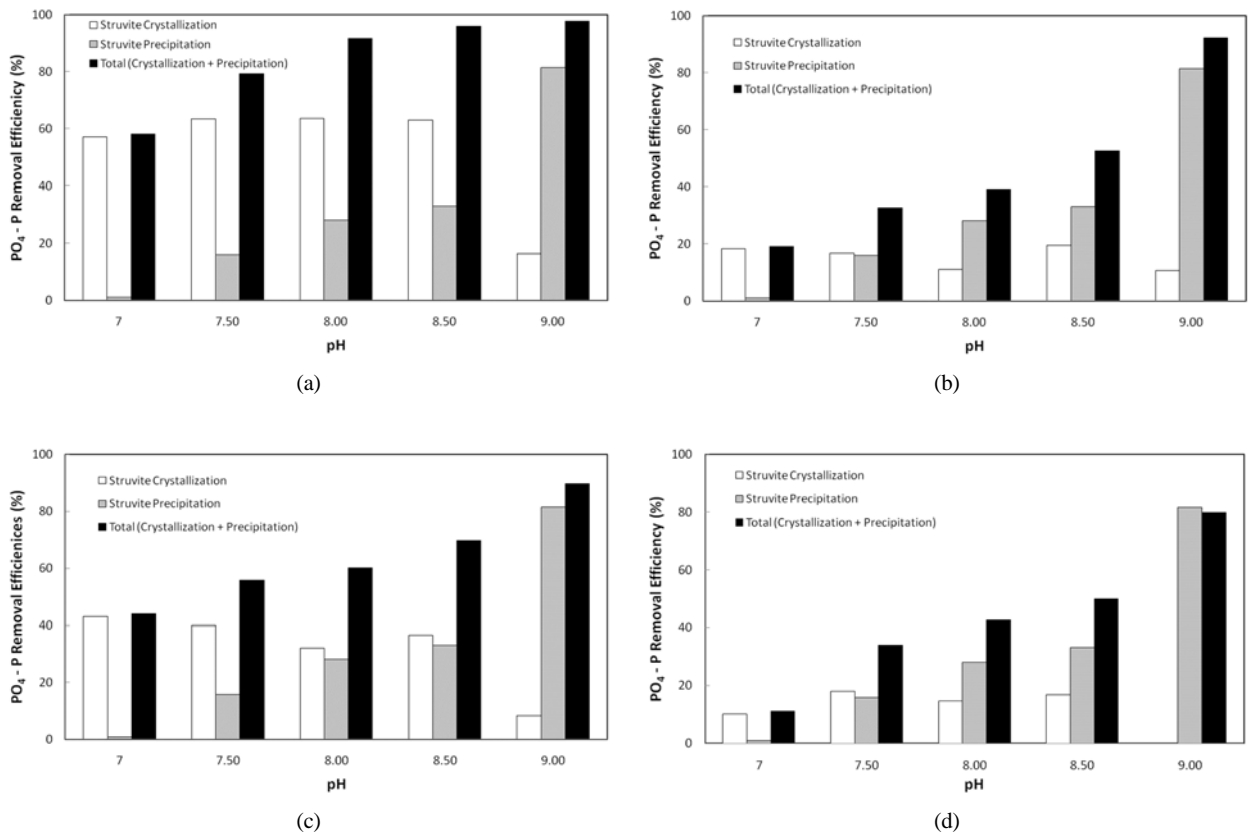


Fig. 6. Removal efficiency of $PO_4\text{-P}$ for (a) converter slag, (b) olivine, (c) red mud and (d) fly ash as seed crystal with variation of pH by struvite crystallization and precipitation.

으로 나타났다. Fig. 5(c)의 red mud는 pH 7.0과 8.5에서 정석제거효율은 13.2%, 11.3%로 나타났고 pH 7.5~8.5 구역에서 struvite 정석반응에 의해 $NH_4\text{-N}$ 제거효율이 40.9% 향상된 것으로 파악되었다. Fig. 5(d) fly ash는 pH 8.0에서 정석제거효율이 5.0%로 나타났고 pH 7.5~8.5 구역에서 struvite 정석반응에 의해 $NH_4\text{-N}$ 제거효율이 16.4% 향상된 것으로 나타났다.

Fig. 6(a)~(d)는 pH에 따른 struvite 정석반응과 침전반응에 의한 $PO_4\text{-P}$ 의 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서 보듯이 제강전로슬래그의 경우 pH 7.5~8.5영역에서 struvite 정석반응에 의한 $PO_4\text{-P}$ 의 평균 제거효율은 63.3%이었다. Struvite 침전반응에 의한 $PO_4\text{-P}$ 평균 제거효율은 25.7%이고 struvite 정석반응에 의해 증가된 $PO_4\text{-P}$ 총제거효율이 89.0%이므로 제강전로슬래그를 정석재료 이용할 경우 정석재를 사용하지 않은 struvite 침전제거보다 약 3.7배의 제거효율 향상효과가 발생하였다. 또한 pH 8.5에서 $PO_4\text{-P}$ 의 농도를 10 mg/L 이하까지 제거할 수 있기 때문에 제강전로슬래그 정석재를 이용할 경우 struvite 침전반응에 비해 비교적 낮은 pH 영역에서 높은 $PO_4\text{-P}$ 제거효율을 얻을 수 있다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 6(b)의 감람석의 경우 pH 7.0과 8.5에서 struvite 정석반응에 의한 $PO_4\text{-P}$ 제거효율이 각각 18.2, 19.5%로 파악되었으며 struvite 정석반응으로 인해 기존 struvite 침전반응에 비해 pH 7.5~8.5 구역에서 $PO_4\text{-P}$ 평균 제거효율이 68.0% 향상된 것으로 나타났다. Fig. 5(c)

의 red mud는 pH 7.5~8.5영역에서 struvite 정석반응에 의한 $PO_4\text{-P}$ 평균 제거효율이 36.2%이었으며 struvite 침전반응에 비하여 $PO_4\text{-P}$ 제거효율이 약 2.6배 향상되는 것으로 파악되었다. Fig. 5(d)에 나타나 있듯이 fly ash 정석재의 경우 pH 7.5에서 $PO_4\text{-P}$ 제거효율이 18.1%로 가장 높았으며 pH 7.5~8.5 영역에서 struvite 정석반응에 의하여 $PO_4\text{-P}$ 평균 제거효율이 72.4% 향상되는 것으로 나타났다.

3.5. Struvite 정석재료로서 산업부산물 정석재의 평가

Struvite 정석반응의 정석재료로서 산업부산물의 활용 가능성을 평가하기 위하여 산업부산물 정석재에 의한 $NH_4\text{-N}$ 과 $PO_4\text{-P}$ 의 struvite 정석반응 제거효율과 정석재 이용으로 인하여 증가되는 $NH_4\text{-N}$ 과 $PO_4\text{-P}$ 의 제거효율 향상률을 분석하였다. Table 2는 산업부산물을 struvite 정석반응의 정석재료 이용한 struvite 정석반응 실험결과, pH 7.5~8.5에서 struvite 정석반응에 의한 $NH_4\text{-N}$ 과 $PO_4\text{-P}$ 의 평균 제거효율과 struvite 침전반응에 비해 향상된 $NH_4\text{-N}$ 과 $PO_4\text{-P}$ 의 평균 제거효율을 정리한 것이다. $NH_4\text{-N}$ 과 $PO_4\text{-P}$ 에 대한 산업부산물의 정석재료로서의 능력을 struvite 정석반응 제거효율과 struvite 정석반응 제거 향상율을 기준으로 평가한 결과, $NH_4\text{-N}$ 의 제거 및 회수를 위해서는 제강전로슬래그, 감람석, red mud가 정석재료 활용 가능성이 높은 것으로 나타났고 $PO_4\text{-P}$ 에 대해서는 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash 모두 정석재료 높은 활용 가능성을 가지고

Table 2. Removal efficiency and removal enhancement for $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ by struvite crystallization using industrial by-products as a seed crystal at pH 7.5 ~ 8.5

Seed crystal		Converter slag (%)	Olivine (%)	Red mud (%)	Fly ash (%)
Removal efficiency	$\text{NH}_4\text{-N}$	8.7	6.9	9.8	4.0
	$\text{PO}_4\text{-P}$	63.3	15.8	36.2	16.5
Removal enhancement	$\text{NH}_4\text{-N}$	37.7	28.4	40.9	16.4
	$\text{PO}_4\text{-P}$	272.3	68.0	159.0	72.4

있는 것으로 파악되었다. Struvite 정석반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거효율과 향상효율을 종합적으로 판단해 볼 때, 제강전로슬래그와 red mud가 효율적인 struvite 정석제로 이용 될 수 있을 것으로 판단된다. 특히 제강전로슬래그는 struvite 정석반응에 의한 인 제거효율이 뛰어나기 때문에 인의 제거뿐만 아니라 인의 자원화 회수 기술의 정석제로서 활용 가치가 매우 높을 것으로 판단된다.

4. 결론

산업부산물인 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash를 struvite 정석반응의 정석제로 이용하여 고농도 질소와 인에 대한 제거특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) 제강전로슬래그, 감람석, red mud, fly ash 정석제에 의한 struvite 정석반응은 반응시간 초기 30분 내에 90%이상의 반응이 완료되며 반응시간 3~5시간 내에 struvite 정석반응의 평형상태에 도달하는 것으로 파악되었다.
- 2) Struvite 정석반응이 발생하는 struvite 준안정구역의 pH의 영역은 7.0~9.0 사이에 존재하는 것으로 판단되며 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거가 발생하는 준안정구역에서는 struvite 정석반응과 침전반응이 공존하는 것으로 나타났다.
- 3) 실제적 struvite 준안정구역인 pH 7.5~8.5영역에서 struvite 정석반응에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 평균 제거효율은 red mud, 제강전로슬래그, 감람석, fly ash의 순으로 각각 9.8%, 8.7%, 6.34%, 4.2%로 나타났으며 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 평균 제거효율은 제강전로슬래그, red mud, fly ash, 감람석의 순으로 각각 63.3%, 36.2%, 16.5%, 15.8%로 나타났다.
- 4) 산업부산물 정석제를 이용할 경우 정석제가 없는 struvite 침전반응에 비하여 질소와 인의 제거효율이 크게 향상되는 것으로 나타났다. Struvite 정석반응으로 인하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율은 red mud, 제강전로슬래그, 감람석, fly ash에 대하여 struvite 침전반응에 비해 각각 40.9%, 37.7%, 28.4%, 16.4% 향상되었으며, struvite 정석반응으로 인한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거효율은 제강전로슬래그, red mud, fly ash, 감람석에 대하여 struvite 침전반응에 비해 각각 3.7배, 2.6배, 72.4%, 68.0% 향상되는 것으로 파악되었다.
- 5) Struvite 정석반응에 의한 고농도 질소와 인의 제거효율과 제거 향상률로 판단하건대, 제강전로슬래그와 red mud가 효율적인 struvite 정석반응의 정석제로 이용될 수 있을 것으로 판단된다. 특히 제강전로슬래그의 경우 struvite 정석반응에 의한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거능력이 뛰어나기 때문에 인의 제거 및 회수를 위한 정석제로서 활용가치가 매우 높을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2010학년도 경성대학교 학술연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 류홍덕, 민경국, 이상일(2002). Struvite 결정화 반응시 결정핵의 유무에 따른 결정화 효율 규명. *대한환경공학회지*, **24**, pp. 2203-2211.
- 원성연, 박승국, 이상일(2000). Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거. *대한환경공학회지*, **22**(4), pp. 599-607.
- 이홍수, 정세웅, 최정규, 신상일(2008). 소규모 생태연못(원흥이 방죽)의 부영양화 평가. *수질보전 한국물환경학회지*, **24**(6), pp. 741-749.
- Ali, M. I. (2007). Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite. *WTrans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, **85**, pp. 344-356.
- Ali, M. I. and Schneider, P. A. (2005). Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **30**, pp. 95-113.
- Ali, M. I. and Schnedier, P. A. (2006). A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, pp. 3951-3961.
- Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F., and Mata Alvarez, J. (2000). Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Res.*, **34**, pp. 3033-3041.
- Booker, N. A., Priestley, A. J., and Fraser, I. H. (1999). Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environ. Tech.*, **20**, pp. 777-782.
- Bouropoulos, N. C. and Koutsoukos, P. G. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *J. Crystal Growth*, **213**, pp. 381-388.
- Doyle, J. D. and Parsons, S. A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Res.*, **36**, pp. 3925-3940.
- Kim, D., Kim, J., Ryu, H. D., and Lee, S. I. (2009). Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semi-conductor wastewater. *Biores. Tech.*, **100**, pp. 74-78.
- Kim, E. H., Hwang, H. K., and Yim, S. B. (2006). Phosphorus removal characteristics in hydroxyapatite crystallization using converter slag. *J. Environ. Sci. & Health Part A*, **41**, pp. 2531-2545.
- Mullin, J. W. (1993). *Crystallization*, 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Ipswich, UK.
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Res.*, **14**,

- pp. 1695-1703.
- Perez Rodriguez, J. L., Maqueda, C., Lebrato, J., and Carretero, M. I. (1992). Influence of clay minerals, used as supports in anaerobic digesters, in the precipitation of struvite. *Water Res.*, **26**, pp. 497-506.
- Stratful, S., Brett, S., Scrimshaw, M. B., and Lester, J. N. (1999). Biological phosphorus removal. its role in phosphorus recycling. *Environ. Tech.*, **20**, pp. 681-696.
- Wang, J., Burken, J. G., and Zhang, X. Q. (2006). Effect of seeding materials and mixing strength on struvite precipitation. *Water Environ. Res.*, **78**, pp. 125-132.
- Yim, S. and Kim, E. H. (2004). A comparative study of seed crystals for the phosphorus crystallization process. *Environ. Tech.*, **25**, pp. 741-750.