

Ca²⁺ 및 F⁻ 이온이 Struvite 결정화 반응에 미치는 영향 Inhibition Effects of Ca²⁺ and F⁻ Ion on Struvite Crystallization

김승하 · 김금용 · 류홍덕 · 이상일[†]
Seung-Ha Kim · Keum-Yong Kim · Hong-Duck Ryu · Sang-Ill Lee[†]

충북대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(2010년 2월 26일 접수, 2010년 7월 30일 채택)

Abstract : It is very important to remove fluoride ion before treating semiconductor wastewater containing high concentration of ammonia, phosphates, and fluoride ions by struvite formation. Calcium ion was generally added for the removal of fluoride ion. However, calcium ions remained after removal of fluoride ion can deteriorate the performance of struvite crystallization. It should be removed completely before struvite formation. In this study, the effect of fluoride and calcium ion concentration on the struvite crystallization was investigated. Removal efficiencies of ortho-phosphate with struvite formation were more abruptly decreased than those of ammonium nitrogen, as increase of fluoride ion concentration in synthetic wastewater. The structures of struvite formed in synthetic wastewater containing calcium ion of up to 500 mg/L were identical. Purity of struvite was deteriorated as increase of calcium ion over 500 mg/L. Removal efficiencies of ammonium nitrogen were more decreased than those of phosphate ions as increase of calcium ion in synthetic wastewater.

Key Words : Struvite Crystallization Reaction, Fluorine, Calcium, Orthophosphate, Nitrogen

요약 : 일반적으로 고농도의 암모니아성 질소, 인 및 불소가 동시에 고농도로 함유되어 있는 반도체 폐수를 처리하기 위하여 사전에 불소를 적절한 방법으로 제거하는 것이 매우 중요하다. 이를 위하여 칼슘을 이용한 제거법이 널리 채택되고 있다. 그러나 불소제거를 위하여 주입하는 칼슘은 암모니아성 질소와 인의 제거를 위한 struvite 반응에 저해를 주기 때문에 최대한 제거할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 불소와 칼슘이 함유된 폐수를 대상으로 struvite 결정화반응을 수행할 때 미치는 영향 인자에 대하여 알아보았다. 불소 농도가 증가할수록 암모니아성 질소와 인의 제거율이 급격하게 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 인이 암모니아성 질소보다 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 또한 폐수중의 칼슘 농도 증가에 따른 영향은 칼슘 농도가 500 mg/L까지 struvite의 결정구조와 일치하였으나 침전물의 순도는 떨어지는 것으로 확인되었고, struvite 반응시 칼슘에 대한 영향은 인보다 암모니아성 질소가 더 크게 받는 것으로 나타났다.

주제어 : Struvite 결정화 반응, 불소, 칼슘, 정인산염, 질소

1. 서론

우리나라의 반도체 산업은 우리나라를 수출주도형 국가로 만드는데 큰 기여를 한 중목이다. 이처럼 반도체 산업은 우리나라의 경제적인 측면으로는 큰 이익을 주고 있지만, 보건환경적인 측면으로는 반도체 산업폐수를 처리하는데 큰 어려움을 겪고 있다. 반도체 산업은 우리나라의 주요 수출 중목으로, 앞으로도 꾸준히 생산될 것이며 이로 인한 반도체 산업폐수의 발생이 지속됨과 동시에 폐수의 효율적인 처리공법에 대해서는 계속 관심사가 될 것이다. 반도체 폐수는 실리콘 웨이퍼 세정공정에서 다량 사용되는 HF, H₂SO₄, HNO₃, H₂O₂ 등의 산 물질과, NH₄F인 알칼리 물질을 함유하고 있다.¹⁾ 이로 인해 고농도의 불소와 인 및 암모니아성 질소 성분이 독성을 띠고 있어 생물학적 처리를 적용하는데 어려움이 따른다. 이러한 폐수를 처리하기 위한 방법으로 물리·화학적 처리방법이 적용될 수 있다. 물리·화학적 처리방법으로 고농도의 암모니아성 질소와 인을 동시에 처리할 수 있는 struvite 결정화 반응을 적용할 수 있는

데, 폐수의 특성상 암모니아성 질소와 인이 비교적 높은 농도로 함유되어 있기 때문에 마그네슘원만 주입하면 처리가 가능하여 경제적으로 유리하다. 또한, 별도의 시설이 불필요하여 부지 면적을 최소화 시킬 수 있으며, 체류 시간이 짧다는 장점이 있다.²⁾

Struvite란, MgNH₄PO₄ · H₂O 또는 MgNH₄PO₄ · 6H₂O의 두 가지 형태가 있으며, 형상은 백색의 사방정체의 구조를 가진 결정이다. 비중은 1.7이고 열을 가했을 때 분해되며 용매가 산일 경우 용해도가 매우 높다. 따라서 반응 시 pH가 중요한 요인으로 작용한다. Struvite는 guanite 또는 magnesium ammonium phosphate(MAP)라고도 불리며, Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻의 몰 비가 1:1:1로 결합된 결정체이다.

반도체 폐수의 경우에는 일반적으로 암모니아성 질소, 인 및 불소가 동시에 고농도로 함유되어 있다. 몇몇 연구에 의하면 반도체 폐수에 함유된 암모니아성 질소를 struvite 결정화에 의해 제거하는 과정에서 불소가 고농도로 존재할 경우 암모니아성 질소 및 인 제거효율이 저하됨이 관찰된 바 있다.³⁾ 따라서 struvite 결정화에 의해 암모니아성 질소 및

[†] Corresponding author E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr Tel: 043-261-2469 Fax: 043-272-2469

인을 제거하기 위해서는 사전에 불소를 적절한 방법으로 제거 하는 것이 매우 중요하며, 일반적으로 칼슘염에 의한 방법이 널리 채택되고 있다.^{4,7)} 본 연구자의 사전 연구에 의하면 칼슘염으로 불소 제거시 최적조건에서 약 85%까지 제거 되는 것으로 관찰되었다. 하지만 칼슘염으로 불소를 제거 시 제거되지 않은 잔류 불소 및 불소제거를 위해 주입해 준 칼슘염이 존재할 수 있기 때문에 잔류 불소 및 칼슘염이 후속되는 struvite 결정화에 어떠한 영향을 주는지에 대한 연구가 추가로 필요한 실정이다. 불소와 칼슘이 struvite 결정화에 미치는 영향에 대한 연구는 있으나,^{3,8)} 구체적으로 어느 농도의 범위에서 저해를 주는지에 대해서는 조사된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 불소와 칼슘이 존재할 경우 각각의 성분 및 농도 변화가 struvite 결정화에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 폐수 성상 및 실험 재료

본 연구에서는 반도체 폐수를 배출하는 C 전자회사의 폐수 성상과 유사하게 합성폐수를 제조하여 사용하였다. Struvite 반응시 원수의 인산염(PO₄³⁻)과 암모늄(NH₄⁺)의 농도는 각각 248.19 mg/L(±11.57)와 218.83 mg/L(±7.30)로 제조하였고, 실험에 사용 된 인(PO₄³⁻-P)원과 마그네슘(Mg²⁺)원으로 H₃PO₄ (Phosphoric acid), KH₂PO₄(Potassium phosphate monobasic) 및 MgCl₂ · 6H₂O(Magnesium chloride hexahydrate)를 전 실험에서 동일하게 사용하였다. 칼슘염에 의한 불소 제거 후 struvite 반응에 사용된 불소(F-)와 암모니아성 질소(NH₄⁺-N) 원은 NH₄F(Ammonium fluoride)을 사용하였고, struvite 반응시 불소 및 칼슘염의 영향을 보다 구체적으로 알아보기 위한 연구에서는 불소원과 암모니아성 질소원 및 칼슘(Ca²⁺) 원으로 NaF(Sodium fluoride), NH₄Cl(ammonium chloride) 및 CaCl₂(Calcium chloride anhydrous)를 사용하였으며, pH 조절을 위해 8 N-NaOH와 2.5 N-HCl을 이용하였다. 모든 실험은 6개의 paddle를 가진 표준 Jar-tester를 이용하였고, paddle의 크기는 25.4 × 76 mm이며, paddle와 shaft는 스테인레스 스틸로 제작되었다. 교반 장치는 tachometer와 조정장치 부속되어 0~390 rev/min으로 회전수를 조절 할 수 있도록 구성되었고, 실험 시 사용한 Jar는 아크릴 재질로 제작되었으며, 크기는 115 × 115 × 210 mm이다. 폐수의 양은 2 L로 일정하게 하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 칼슘염에 의한 불소 제거 후 struvite 반응 시 최적 조건에 대한 실험

선행연구에서 칼슘염에 의한 불소제거는 약 85%(±4)의 제거 효율을 보여 잔류 농도가 약 59 mg/L(±16.21)이었다. 칼슘염에 의한 불소제거 후 struvite 반응 시 최적조건을 도출하기 위해 pH, 약품 주입 물 비, 반응시간 및 교반강도를 변

수로 하여 실험하였다. 교반 강도와 반응 시간 및 약품 주입 물 비는 임의적으로 150 rpm, 20 min, NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1:1로 하였고, 이 때의 pH 인자에 따른 실험 결과, 인 및 암모니아성 질소 제거효율이 각각 100%, 81%인 pH 9가 가장 효율이 좋았다. 이 조건들을 유지하며 약품 주입 물 비에 대해서 세분화하여 실험을 하였고, 약품을 주입할 때는 Mg²⁺과 PO₄³⁻을 동시에 주입한 후 종말 pH를 조절하였다. 각각의 조건에서 20분 동안 반응시킨 후, 30분 동안 침전 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane으로 여과하여 불소, 인 및 암모니아성 질소를 분석하였다. 반응 종료 후 함수율을 측정하여 각각의 조건에 따른 효율을 비교·분석하였다. 이때 사용한 pH meter(InoLab pH-720: SenTix 전극, WTW, Germany)는 매 실험마다 교정한 후 사용하였다. 약품 주입 물 비에 대한 실험의 결과는 Table 1과 같으며, 칼슘염에 의한 불소제거 후 struvite 반응시 최적조건은 NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1.2:1.2로, 불소는 추가적으로 약 21%(±19)의 제거 효율을 보여 약 44 mg/L(±2.7)까지 제거가 되었다.

2.3. Struvite 반응에 영향을 미치는 불소와 칼슘의 영향

Struvite 반응에 미치는 불소와 칼슘의 영향을 규명하기 위하여 준비된 Jar에 불소와 칼슘의 농도를 각각 다르게 하여 제조된 폐수를 2 L씩 균일하게 취한 후 교반강도를 150 rpm으로 조절하였다. 그 후 초기 pH와 온도를 측정한 후 NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺의 주입 물비를 1:1.2:1.2로 하여 첨가하였다. pH는 각각의 약품을 주입하자마자 8 N NaOH 및 2.5 N HCl을 이용하여 pH 9.0으로 조절하여 반응 종료시까지 pH를 9.0으로 유지하였다. pH와 물 비는 struvite 반응의 최적 조건 도출을 위한 사전 실험을 통하여 얻은 값으로 고정하여 실험하였다. 전 실험에서 반응시간은 각각 20분으로 하였으며, 보다 자세한 실험 조건은 Table 1에 나타난 바와 같다. struvite 반응 후 30분 침전시킨 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과하여 불소, 인 및 암모니아성 질소를 분석하였다. 또한 반응 종료 후 함수율을 측정하여 각각의 조건에 따른 효율을 비교·분석 하였다. 이 때 적용한 불소농도는 0, 10, 50, 100, 200, 300, 500, 700 및 1,000 mg/L이고, 칼슘농도는 0, 50, 100, 150, 300 및 500 mg/L이다.

Table 1. Experimental conditions for struvite precipitation

Parameter	Contents
F (mg/L)	0, 10, 50, 100, 200, 300, 500, 700, 1000
Ca (mg/L)	0, 50, 100, 150, 300, 500
pH	pH 9
Molar ratio	NH ₄ ⁺ -N : PO ₄ ³⁻ -P : Mg ²⁺ : 1 : 1.2 : 1.2
Mixing intensity (rpm)	150
Reaction time (min)	20
Precipitation time (min)	30
Reactor volume (L)	2
pH control reagents	2.5 N-HCl, 8 N-NaOH

Table 2. Experimental parameter vs removal performances

NH ₄ ⁺ -N : PO ₄ ³⁻ -P : Mg ²⁺	Effluent concentration (mg/L)			Removal efficiency (%)			Water content (%)
	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P	F ⁻	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P	F ⁻	
1:0.6:1	107	0	43.4	49.6	106.12	2.95	78.5
1:0.8:1	75.8	0	42.5	64.3	105.04	5.08	75.4
1:1:1	49.1	0	35.1	76.9	101.62	21.42	75.1
1:1.2:1	29.3	35.6	47.2	86.2	85.07	0	75.4
1:1.4:1	30.5	122.6	40.5	85.6	48.56	9.35	75.1
1:1.6:1	30.2	223.4	35.1	85.7	6.29	21.47	75.4
1:1:0.6	99.1	104.2	47.1	53.3	56.2	0	75.3
1:1:0.8	68.4	21	48.1	67.8	91.1	0	74.8
1:1:1	58.1	0	43.7	72.6	100	6.71	74.3
1:1:1.2	54	0	50.4	74.6	100	0	73.9
1:1:1.4	53	0	52.1	75	100	0	73
1:1:1.6	50.9	0	47.3	76	100	0	72.5
1:0.6:0.6	137	0	42.1	35.8	100	0	77.8
1:0.8:0.8	96.3	0	40.5	54.9	100	0	75.7
1:1:1	45.3	0	37.2	78.8	100	5.31	73.1
1:1.2:1.2	10	0	41.4	95.3	100	0	73.7
1:1.4:1.4	2.1	10.3	36.6	99	95.5	6.84	72.9
1:1.6:1.6	4.2	17.6	34.3	98	92.4	12.7	73.5

2.4. 분석방법

모든 시료의 분석은 0.45 μm membrane으로 여과하여 분석하였다. 불소를 포함한 이온 분석은 Ion chromatograph (DX-80, Dionex, USA)을 이용하여 분석하였으며, 음이온 분리는 IonPac AG4A-SC(50 mm × 4 mm) guard column과 Ion PacAG4A-SC(250 mm × 4 mm) Analytical column을 사용하였다. Eluent 성상은 1.8 mM Na₂CO₃/1.7 mM NaHCO₃으로 하였으며 2 mL/min로 공급하였다. 실험에서 생성된 침전물의 결정구조는 X-ray diffraction(XRD, Model D8 Discover with GADDS, Bruker AXS)으로 분석하였다. 암모니아성 질소(Nessler method) 및 인(Ascorbic acid method)은 Standard method⁹⁾에 준하여 UV SPECTROPHOTO METER (UV-1800, SHIMADJU, JAPAN)을 이용하여 분석하였다. 함수율은 폐기물 공정시험법의 수분 및 고형물 시험법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 칼슘염에 의한 불소 제거 후 struvite 반응 시 최적 조건 도출 및 불소와 칼슘이 struvite 결정화에 미치는 영향

불소 제거 후 struvite 결정화 반응을 통한 암모니아성 질소와 인의 제거에서 pH, 약품 주입 물 비, 반응 시간 및 교반 속도에 대해서 각각 실험한 결과 최적 조건은 pH 9, NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1.2:1.2, 20 min 반응 및 150 rpm으로 나타났다(Table 2). 약품 주입 물 비를 선정할 때는 3가지 방법으로 실험하였다.

첫째, 암모니아성 질소와 마그네슘의 물 비를 1로 고정시키고 인의 주입 물 비를 0.6~1.6까지 0.2 단위로 증가시키면서 주입해 준 결과, 인의 주입량이 증가할수록 잔류하게 되는 인의 양이 많아지면서 제거 효율이 감소한 반면, 암모니아성 질소의 경우 제거 효율이 증가하였다. 특히, NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1.2:1일 때의 제거 효율이 가장 좋았으며 이 때 암모니아성 질소와 인의 제거 효율은 각각 86.2%, 85.1%였다. 둘째, 암모니아성 질소와 인의 물 비를 1로 고정시키고 마그네슘의 주입 물 비를 0.6~1.6까지 0.2 단위로 증가시키면서 주입해 준 결과, 마그네슘의 주입량이 많아질수록 암모니아성 질소와 인의 제거 효율은 모두 증가하였고, NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1:1.6일 때의 제거 효율이 가장 좋았으며 이 때 암모니아성 질소와 인의 제거 효율은 각각 76%, 100%였다. 셋째, 암모니아성 질소의 물 비를 1로 고정시키고 인과 마그네슘의 주입 물 비를 0.6~1.6까지 0.2 단위로 동시에 증가시키면서 주입해 준 결과, 주입량이 많아질수록 암모니아성 질소의 제거 효율은 증가하였으나, 인의 제거 효율은 감소하였고, NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1.2:1.2일 때 제거 효율이 가장 좋았으며 이 때 암모니아성 질소와 인의 제거 효율은 각각 95.3%, 100%였다. 따라서 약품 주입 물 비는 암모니아성 질소와 인의 제거가 가장 좋은 NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1.2:1.2로 적용하였다.

Fig. 1은 최적 조건에서 불소 제거 후 잔류 불소 및 칼슘이 함유되어 있는 경우(case 1)와 잔여물이 전혀 함유되지 않은 조건(case 2)에서 struvite 결정화 결과를 비교하였다. case 1의 경우 반응 전과 반응 후의 불소 농도는 각각 396 mg/L, 59 mg/L였다. Fig. 1의 비교 결과 case 1의 경우 전단에서 불소 제거를 위해 칼슘을 주입하여 불소와 칼슘이온

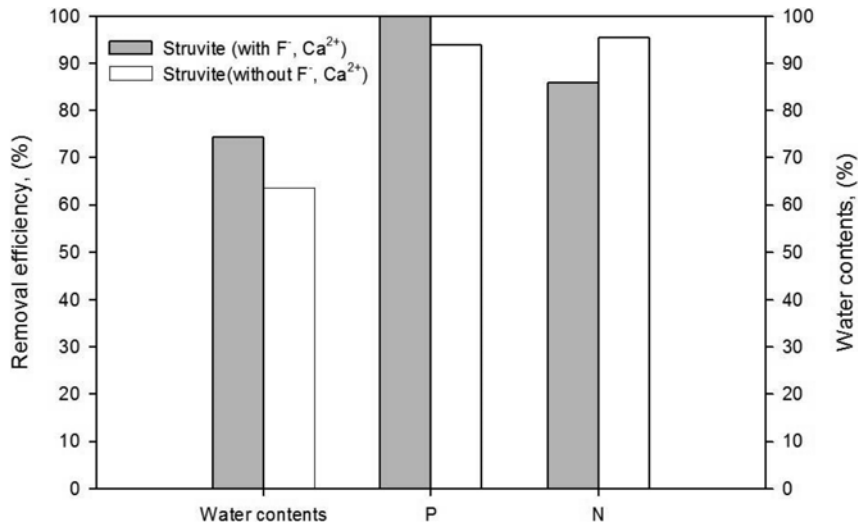


Fig. 1. Comparison of struvite formation with and without fluoride and calcium ions.

이 반응하는 과정에서 두 이온의 완전한 제거가 이루어지지 않아 struvite의 형성에 방해 작용을 한 것으로 사료된다. 수분함량이 case 1의 경우가 더 높았는데 이는 잔류해 있는 칼슘이 인과 반응하여 Hydroxyapatite[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂: HAP]가 형성되어 수분함량이 높아진 것으로 판단된다. 인 제거의 경우도 case 1의 반응이 칼슘의 영향으로 인해 소량의 HAP가 형성되어 2의 반응에 비해 더 효율이 좋은 것으로 사료된다. 그러나, 암모니아성 질소의 경우 2의 반응이 1의 반응에 비해 효율이 더 좋았으며 이는 곧, 잔류 불소 및 칼슘이온이 struvite 결정화 반응 시 암모니아성 질소의 제거를 방해하였음을 의미한다.

3.2. 불소 농도가 struvite 결정화 반응에 미치는 영향

불소가 struvite 반응에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 불소농도에 변화를 주어 실험한 결과(Fig. 2), 불소농도

가 증가할수록 인과 암모니아성 질소의 제거 효율이 감소하는 경향을 보여 잔류농도가 증가하였다. 특히, 불소농도 500 mg/L에서부터 변화가 크게 일어나는 것을 확인할 수 있었는데, 불소가 고농도일 때 struvite를 형성하고 있는 인과 암모니아성 질소의 제거를 억제시키고, 불소가 600 mg/L 이상이 되면 인과 암모니아성 질소의 제거 효율이 점차적으로 감소한다는 Ryu 등³⁾의 논문 결과와 일치한다. 불소농도가 300 mg/L인 부분까지는 인과 암모니아성 질소의 제거 효율이 점진적으로 감소하였다. 인의 경우, 불소가 존재하지 않는 부분에서는 제거 효율이 95.5%였고, 불소농도가 300 mg/L인 부분에서는 87.3%의 제거 효율을 보였다. 그러나 불소 농도가 500 mg/L, 700 mg/L 및 1,000 mg/L인 부분에서는 제거 효율이 각각 6.2%, 1.3% 및 0%로 불소 농도가 500 mg/L인 부분부터 큰 저해 영향을 받는 것이 확인되었다. 암모니아성 질소의 경우, 불소가 존재하지 않

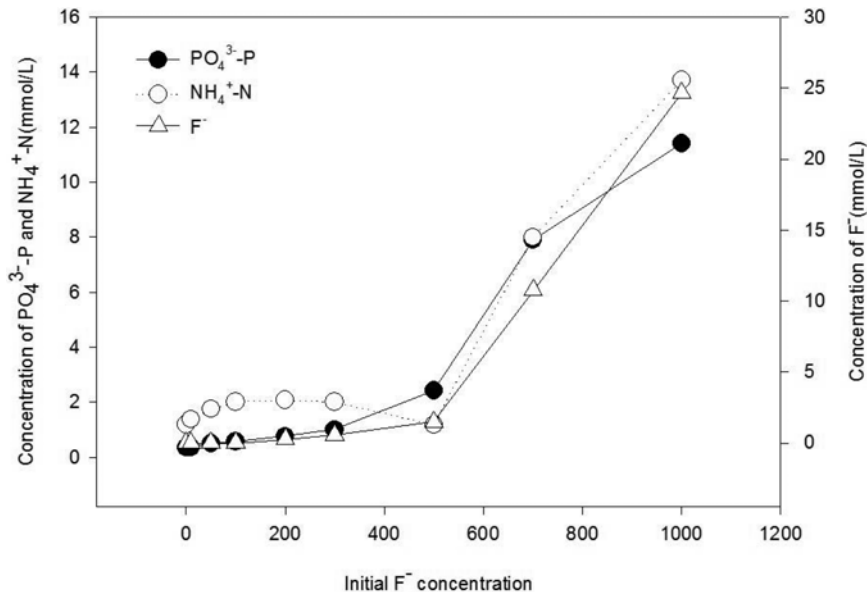


Fig. 2. Effect of initial fluoride ion concentration on the removal of PO₄³⁻-P, NH₄⁺-N and F⁻ in struvite precipitation.

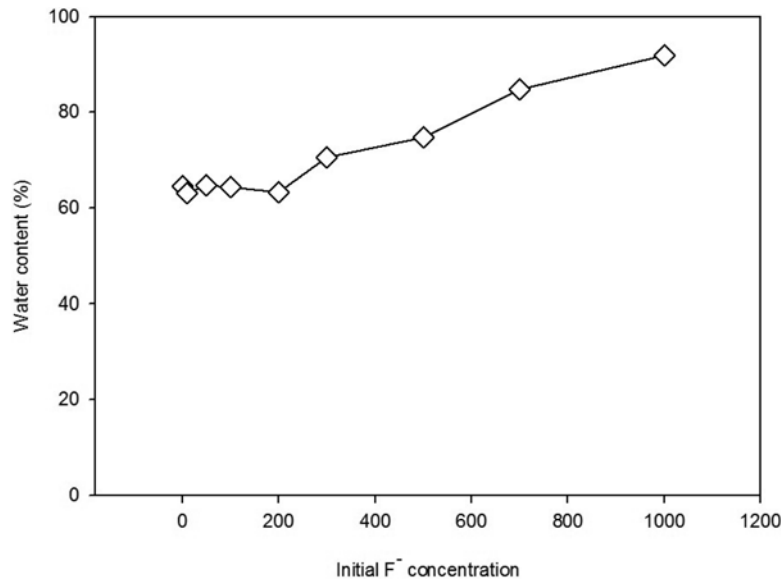


Fig. 3. Water content variation as a function of initial fluoride concentration.

는 부분에서는 제거 효율이 92.6%였고, 불소 농도가 300 mg/L인 부분에서는 87.4%의 제거 효율을 보여 인과 같이 불소 농도가 300 mg/L인 부분 까지는 제거 효율이 점진적으로 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 불소 농도가 500 mg/L, 700 mg/L 및 1,000 mg/L인 부분에서는 제거 효율이 80%, 51.6% 및 16.9%로 불소 농도가 500 mg/L인 부분부

터 큰 저해 영향을 받는 것으로 확인되었다. 불소의 경우 300 mg/L인 부분 까지는 제거 효율의 점진적인 감소 경향을 보였지만, 500 mg/L인 지점에서부터는 급격한 감소 경향을 보여 잔류 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3은 불소 농도 증가에 따른 struvite 결정화 반응 시 생성된 침전물의 수분 함량을 나타낸 그래프이다. 불소가 고농도

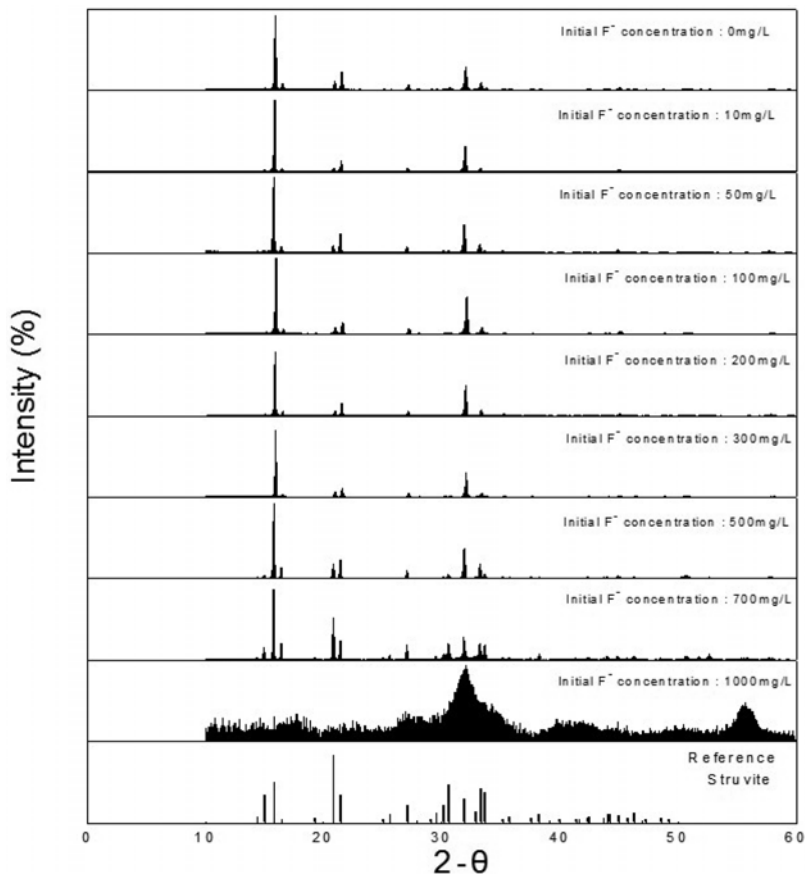


Fig. 4. XRD patterns of struvite deposit with increase of fluoride ion concentration.

로 존재할수록 struvite 결정화 반응이 제대로 이루어지지 않고 다른 부반응이 일어난 것으로 사료됨에 따라 결정화 반응에 저해 영향을 받으면서 수분 함량이 증가한 것을 확인 할 수 있다. 수분 함량은 점진적으로 계속 증가하여 불소가 존재하지 않는 상태에서는 64.6%였으나, 불소 농도가 1,000 mg/L인 부분에서는 91.8%까지 증가하였다. 이러한 결과를 미루어 볼 때, 불소의 농도가 높아질수록 불소 이온의 영향으로 struvite 결정화의 형성에 크게 저해 영향을 받는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 불소농도를 0~1,000 mg/L까지 struvite 반응 후 생성된 침전물을 XRD로 분석한 결과이다. 결정구조는 struvite 피크들의 위치가 전체적으로 일치하는 것으로 보아 struvite 물질임을 확인하였으며, 불소농도가 700 mg/L일 때까지 결정구조의 변화는 없는 것으로 나타났으나 1,000 mg/L에서는 잔피크가 굉장히 많이 생성되었고, 그 이상의 농도가 되면 결정구조에 변화가 있다는 것으로 확인되었다. 이는 곧 불소가 고농도로 잔류할수록 결정의 순도가 떨어지는 것으로 판단되며, 그 근거는 Fig. 2에서 인과 암모니아성 질소의 제거 효율이 감소하는 것으로 설명된다. 또한 struvite 피크와 비교해볼 때, 강도변화가 관찰되었다. 이런 현상은 'Preferred orientation'에 의한 영향으로 우리말로 '우선배향'이라는 뜻이 된다. 'Preferred orientation'이란 시료가 여러 각도에 의해 분석이 이루어져야 하는데, 어느 특정한 각도에서만 집중적으로 분석이 이루어져 그 피크의 강도가 증가하게 되는 것을 뜻한다. 이러한 축의 각도, 변이의 길이 등 격자상수의 원인으로 피크의 강도가 증가하는 원인이 되지만, 앞에서 말한 바와 같이 struvite와 일치하는 것이 확인되었고, 불소의 영향은 암모니아성 질소 보다 인이 더 크게 받는 것으로 나타났다.

3.3. 칼슘 농도가 struvite 결정화 반응에 미치는 영향

Fig. 5는 칼슘 농도가 증가함에 따라 struvite 결정화 반응을 수행한 실험한 결과로, 칼슘이 고농도 일수록 인의 제거는 잘 이루어졌지만 암모니아성 질소의 제거는 감소하여 잔류 농도가 높아졌다. 또한, 칼슘의 농도가 높아질수록 수분 함량도 높아진 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 이는, 칼슘이 인과 OH기와 함께 반응하여 Hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ : HAP]를 형성한 것으로 판단된다.

HAP란 굴 껍질이나 폐각 등으로부터 쉽게 얻을 수 있으며 생체친화력이 매우 우수하다.¹⁰⁾ 최근에는 치의학 분야에서 implant 재료로서 사용되고, 분석용 분리 컬럼의 충전제 등으로 널리 쓰이고 있다.¹¹⁾ HAP는 칼슘 이온에 의해서만 들어지는 tunnel구조와 OH⁻ 이온이 존재하는 층상 구조를 가진다.¹⁰⁾

Fig. 5는 칼슘 농도 증가에 따른 struvite 결정화 반응 후 인, 암모니아성 질소 및 칼슘의 잔류 농도를 몰 농도로 표현한 그래프이다. 칼슘 농도가 증가할수록 인의 제거 효율은 증가하여 잔류 농도가 감소하는 것을 확인하였다. 인의 경우, 칼슘이 존재하지 않는 부분에서는 제거 효율이 95.2%였고, 칼슘 농도가 100 mg/L인 부분에서는 98.7%였으며, 그 이후 부터는 100%의 제거 효율을 확인하였다. 반면 암모니아성 질소의 경우, 칼슘이 존재하지 않는 부분에서는 제거 효율이 94.9%, 칼슘 농도가 50 mg/L인 부분과 100 mg/L인 부분에서는 각각 90.4%, 86.9%로 점진적으로 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 칼슘 농도가 150 mg/L인 부분에서는 70.9%로 제거 효율이 급격히 감소하였고, 칼슘농도가 500 mg/L인 부분에서는 42.2%까지 감소하는 것을 확인하였다.

Fig. 6은 칼슘 농도 증가에 따라 struvite 결정화 반응 시 생성된 침전물의 수분 함량을 나타낸 그래프이다. struvite 결정화 반응이 저해 영향을 받을수록 결정화 반응이 제대로 이루어지지 않아 수분 함량이 증가한 것을 확인 할 수

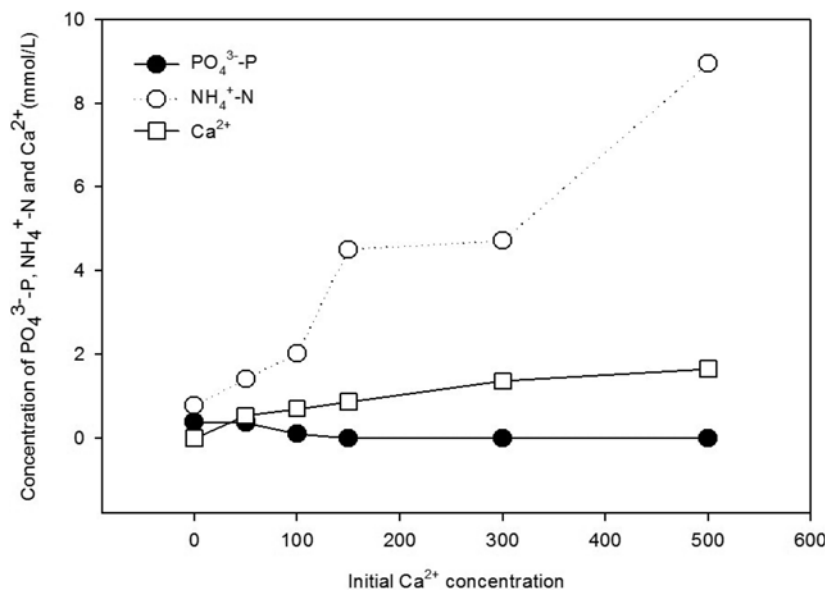


Fig. 5. Effect of initial calcium ion concentration on the removal of PO₄³⁻⁻-P, NH₄⁺-N and Ca²⁺ in struvite precipitation.

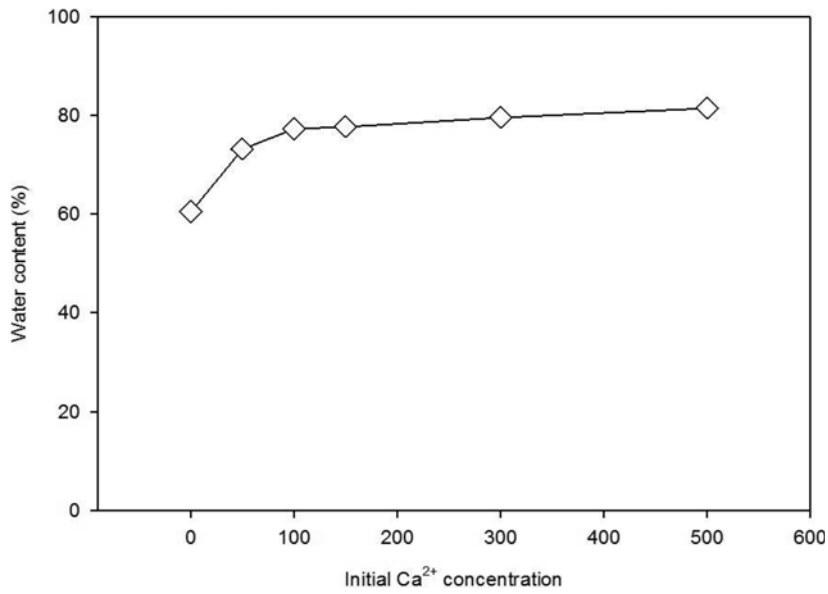


Fig. 6. Water content variation as a function of initial calcium concentration.

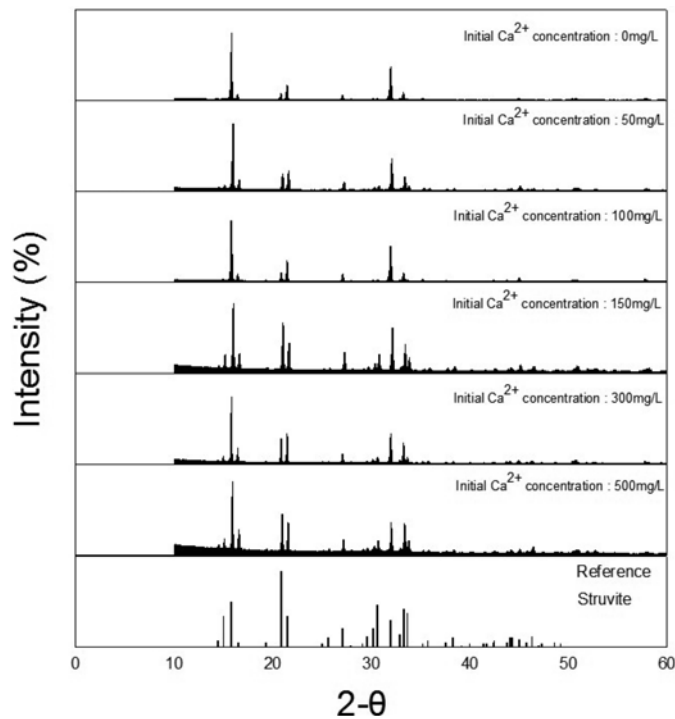


Fig. 7. XRD patterns of struvite deposit with increase of calcium ion concentration.

있다. 수분 함량은 점진적으로 계속 증가하여 칼슘이 존재하지 않는 상태에서는 60.6%였으나, 칼슘 농도가 500 mg/L 인 부분에서는 81.6%까지 증가하였다. 칼슘 농도가 증가할수록 인과 칼슘의 잔류량이 감소하고, pH가 높은 것으로 보아 struvite 결정화 반응 중에서도 HAP가 형성된 것으로 사료된다. 따라서 칼슘이 고농도로 존재할수록 수분함량이 증가된 것이 확인되었다.

강전택 등¹²⁾에 의하면 HAP는 수중에서 유리된 칼슘과 OH가 인산이온과 반응하여 HAP를 형성한다고 하였고, 이는 칼슘의 농도가 높을수록, 인의 제거가 잘 일어나는 본

연구자의 실험 결과에 대한 뒷받침이 될 수 있다. 실제로 Schulze-Rettmer¹³⁾의 논문을 보면, 칼슘은 인과 몇 가지의 불용성 고형물을 형성하여 폐수로부터 인을 제거한다고 나오며, HAP의 결정은 보편적으로 인산염, 칼슘이온의 농도, pH값에 영향을 받는다고 한다.¹⁾ 또한 암모니아성 질소 농도가 급격히 증가한 원인은 암모니아성 질소와 반응해야 할 인이 칼슘과 부반응하여 HAP를 형성하여 암모니아성 질소가 struvite가 될 기회가 줄어들었다는 결과¹⁴⁾와도 일치한다. 또한 칼슘 이온은 불소 이온이 struvite 결정화 반응에 저해 영향을 미치는 범위보다 훨씬 낮은 범위에서부터 암모니아

성 질소의 제거 효율에는 큰 저해 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

Fig. 7은 칼슘농도를 0~500 mg/L까지 struvite 반응 후 생성된 침전물을 XRD로 분석한 결과이다. 칼슘이 고농도가 될수록 잔피크가 굉장히 많이 생겼지만, 결정구조는 struvite의 주요피크와 잔피크들의 위치가 일치하는 것으로 보아 struvite로 확인되었다. 그러나 칼슘이 많이 잔류할수록 다른 복합화합물들의 생성으로 인해 나타난 잔피크들은 struvite의 순도가 떨어지게 하는 원인이 되며, 이에 대한 근거는 Fig. 4에서 인과 암모니아성 질소의 제거 효율이 감소하는 것으로 설명된다. 앞의 불소 영향이 미치는 struvite 실험에서는 불소가 인의 제거에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었으나, 칼슘이 struvite 반응에 미치는 영향에 대한 이번 실험에서는 암모니아성 질소가 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

4. 결론

이번 연구의 목적은, F·N·P이 동시에 함유된 고농도의 난분해성 폐수에서 선행연구에 의해 칼슘염으로 불소처리된 폐수로 struvite 결정화 반응에 적용하여 처리할 때, 효율과 경제성에 따르는 최적의 조건과 struvite 결정화 반응에 저해 영향을 미치는 영향인자에 대해서 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 선행 연구에 의해 불소의 선택 적인 제거 후, 2차 처리로 struvite 결정화 반응을 적용할 때 최적 조건은 pH 9, NH₄⁺:PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1.2:1.2, 반응 시간 20 min, 150 rpm이었다.

2) 불소가 500 mg/L 이상 존재하면 인과 암모니아성 질소 처리 효율이 급격히 감소하였고, 500 mg/L 이하의 범위에서도 불소 농도가 높아질수록 인과 암모니아성 질소의 제거효율이 소량씩 꾸준히 감소하였다. 또한 불소농도 700 mg/L까지는 결정구조가 struvite와 일치하는 것으로 확인되었으나, 1,000 mg/L에서는 결정의 구조가 변형되어 struvite가 아닌 것이 확인되었다. 불소에 대한 영향은 암모니아성 질소보다 인이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

3) 칼슘이 0~500 mg/L 존재하는 조건에서 칼슘이 고농도로 존재할수록 HAP의 형성으로 인해 인의 제거 효율과 수분함량이 상승하는 것으로 나타났다. 반면 암모니아성 질소의 농도는 급격히 감소하였다. 이는 암모니아성 질소와 반응해야 할 인이 칼슘과 부반응하여, 암모니아성 질소가 struvite가 될 기회가 줄어들어 암모니아성 질소의 농도가 급격히 증가하는 것으로 사료된다. 칼슘농도가 500 mg/L일 때 까지 struvite의 결정구조와 일치하나, 잔피크가 증가하는 것으로 보아 순도가 떨어지는 것으로 확인되었다. 또한 칼슘에 대한 영향은 인보다 암모니아성 질소에 더 큰 영향을 나타내었다.

사 사

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2009).

KSEE

참고문헌

1. 김진형, "Struvite 결정화 공법을 이용한 반도체 산업폐수 처리와 영향인자 해석," 충북대학교, 박사학위논문(2009).
2. 김진형, 김대근, 강주형, 이상일, "Seeding 및 혼합조건이 struvite 형성에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **29**(3), 325~331(2007).
3. Ryu, H. D., Kim, D. K., and Lee, S. I., "Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater," *J. Hazard. Mater.*, **156**, 163~169(2008).
4. E. J. Reardon & Y. Wang, "A limestone reactor for fluoride removal from wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3247~3253(2000).
5. 이명진, 박세진, 김창균, 윤태일, "Calcium chloride와 alum을 이용한 불소 제거," 대한환경공학회지, **24**(12), 2151~2161(2002).
6. 김영임, 김동수, "칼슘 침전법에 의한 불소 처리에 관한 연구," 한국물환경학회지, **23**(3), 371~376(2007).
7. Y. Tang., X. Guan., J. Wang., N. Gao., M. R. McPhail., C. C. Chusuei., "Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions," *J. Hazard. Mater.*, **171**, 774~779(2009).
8. W. Moerman., M. Carballa., A. Vandekerckhove., D. derycke., W. Verstrate., "Phosphate removal in agro-industry: Pilot-and full-scale operational considerations of struvite crystallization," *Water Res.*, **43**, 1887~1892(2009).
9. Andrew, D. E., Lenore, S.C., Eugene W. R., Arnold, E.G., "Standard method for the examination of water and wastewater," 21th Edition, APHA, AWWA, WEF(2005).
10. Roy, D. M., Drafall, L. E., and Roy, R., "Crystal Chemistry, Crystal Growth, and Phase Equilibria of Apatites," Phase Diagrams, Edited by Alper. L. M., Vol. V, pp. 185~239, Academic Press, New York(1978).
11. Hayashi, K., Mashima, T., Uenoyama, K., "The effect of hydroxyapatite coating on bony ingrowth into grooved titanium implants," *Biomaterials*, **20**, 111~119(1999).
12. 강전택, 정기호, 신학기, "반도체 제조공정의 폐수슬러지로 합성된 Hydroxyapatite를 이용한 인산이온의 흡착," 한국환경과학회지, **11**(3), 257~262(2002).
13. Schulze-Rettmer R., "The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of Magnesium-Ammonium-Phosphate," *Water Sci. Technol.*, **23**, 659~667(1991).
14. 류홍덕, 김태수, 박형순, 이상일, "간수를 이용한 축산폐수의 struvite 결정화," 한국물환경학회지, **23**(1), 138~143(2007).