

# 제강전로슬래그를 정석재로 이용한 Struvite 정석반응에 의한 질소와 인의 제거특성 Removal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus by Struvite Crystallization using Converter Slag as a Seed Crystal

임수빈  
Soo-Bin Yim

경성대학교 환경공학과  
Department of Environmental Engineering, Kyungung University

(2010년 5월 25일 접수, 2010년 9월 30일 채택)

**Abstract :** This study investigated the removal characteristics of highly concentrated  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  by struvite crystallization using converter slag as a seed crystal. The optimal pH range for removal and recovery of  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  by struvite crystallization was measured to be 8.0~8.75, in which total removal efficiencies for  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  by struvite precipitation and crystallization were 34.3~61.0% and 91.0~96.2%, respectively. The maximum removal efficiencies for  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  by struvite crystallization were 29.4% at pH 8.5 and 65.1% at pH 8.0, respectively. The removal efficiency of  $\text{NH}_4\text{-N}$  by struvite crystallization decreased with increasing calcium ion concentration. The analysis results of SEM, EDS and XRD exhibited that  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  in meta-stable region of struvite crystallization could be eliminated through formation of magnesium ammonia phosphate (MAP) and hydroxyapatite (HAp) on seed crystals by struvite precipitation and crystallization.

**Key Words :** Struvite, Crystallization, Converter Slag, Nitrogen, Phosphorus

**요약 :** 제철소에서 산업부산물로 다량 발생하는 제강전로슬래그를 struvite 정석반응의 정석재로 사용하여 고농도의 질소와 인의 제거특성을 파악하고자 하였다.  $\text{NH}_4\text{-N}$ 와  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거 및 회수를 위한 struvite 정석반응의 최적의 pH영역은 8.0~8.75 범위로 확인되었다. pH 8.0~8.75 영역에서 struvite 침전 및 정석반응에 의한 총제거효율은  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{PO}_4\text{-P}$ 에 대하여 각각 34.3~61.0%와 91.0~96.2%의 값을 나타냈다. Struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거는 pH 8.5에서 29.4%의 최대값을 보였고  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우 pH 8.0에서 65.1%로 최대값을 나타냈다. 수중의 Ca 이온농도가 증가할수록 struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거효율은 감소하는 경향을 나타냈으며  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우에는 Ca 이온농도의 변화에 총제거효율이 크게 변하지 않았다. SEM, EDS 및 XRD 분석결과 struvite 정석반응에서  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거는 MAP과 HAp 결정이 독립적으로 혹은 정석재의 표면상에 발생함으로써 진행되는 것으로 판단되었다.

**주제어 :** Struvite, 정석반응, 제강전로슬래그, 질소, 인

## 1. 서론

수계 환경에 심각한 피해를 주는 부영양화를 제어하기 위하여 다양한 질소 및 인 제거기술들이 개발되어 오고 있다.<sup>1)</sup> 최근 들어 질소와 인의 동시 제거가 가능하고 안정적으로 높은 제거효율을 얻을 수 있으며 하·폐수로부터 질소와 인의 회수기술로 활용이 가능한 struvite 결정화법에 대하여 많은 연구자들이 주목하고 이에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다.<sup>2)</sup> 기존의 struvite 결정화법은 대부분 struvite 결정핵이 자발적으로 발생하는 과포화상태의 구역에서 미세결정을 중심으로 결정성분이 성장하게끔 유도하여 침전시키는 struvite 침전법 형태로 개발 되어왔다.<sup>3-6)</sup> 하지만 최근에는 준안정구역에서 정석재의 종결정을 핵으로 작용시켜 정석반응의 효율을 극대화시키는 struvite 정석법이 크게 주목받고 있다.<sup>7,8)</sup> Struvite 정석법은  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  그리고  $\text{PO}_4^{3-}$ 가 몰 비로 1:1:1로 결합한 Magnesium Ammonium Phosphate (MAP)결정체로서 하·폐수 중에 포함된  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  이온들이 준안정구역에서  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  혹

은  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 질소와 인이 기존의 결정 표면위에 석출되는 공정이다. Struvite 정석법은 기존의 struvite 침전법에 비하여 비교적 낮은 pH영역의 준안정구역에서 정석재를 중심으로 struvite 결정이 성장하기 때문에, 처리가 까다로운 슬러지 발생량이 적고 질소와 인의 회수에 용이한 형태로 struvite 결정을 얻을 수 있는 특징을 가지고 있다.<sup>9,10)</sup> 또한 struvite 정석법은 struvite 침전법과 마찬가지로 MAP 형태로 석출된 결정체가 비교적 순도 높은 질소와 인을 함유하기 때문에 struvite 정석공정에서 회수된 MAP 결정은 비료로 재활용이 가능하며 실제 struvite 정석법을 사용하여 회수된 MAP 결정에 함유되어 있는 질소와 인 성분이 비료로서의 가치가 매우 높다고 보고되고 있다.<sup>11)</sup> 이러한 struvite 정석반응의 특성으로 인하여 현재 유럽과 일본을 중심으로 struvite 정석반응공정을 이용한 질소와 인의 자원화 회수를 위한 실용화 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>9,11)</sup>

Struvite 정석반응에서 정석재의 특성은 질소와 인 제거에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 struvite 정석반응의 제거효율을 향상시키기 위해서는 적절한 정석재의 선택이 필수

† Corresponding author E-mail: ysb9643@ks.ac.kr Tel: 051-663-4737 Fax: 051-626-3767

적인 사항이다.<sup>8)</sup> *Struvite* 정석법에 적용 가능한 정석재에 대한 연구들이 일부 연구자들에 의해 수행되어 왔다. *Battistoni* 등<sup>7)</sup>은 *quartz*와 모래를 *struvite*의 정석재로 사용하여 혐기성 소화조내 고농도의 질소와 인의 제거 가능성을 보여주었고 *Wang* 등<sup>9)</sup>은 종결정으로 작용할 수 있는 물질이 있을 경우 *MAP* 결정의 크기가 빠른 속도로 증가되기 때문에 공정의 전체 제거효율 측면에서 크게 도움이 될 수 있다는 결과를 발표하였으며 *Kim* 등<sup>13)</sup>은 도시 매립지 침출수를 대상으로 하는 *struvite* 정석공정에 기 생성된 *struvite*의 결정을 종결정으로 사용하여 질소의 제거율이 크게 향상되었다고 보고하고 있다. 이외에도 *Stratful* 등<sup>14)</sup>은 마그네시아 클링커(*magnesia clinker*)를 *struvite* 정석법의 정석재로 이용하였으며 *Perez Rodriguez* 등<sup>15)</sup>은 *clay*를 정석재로 이용하여 질소와 인의 제거 효율 향상시켰다. 상기 연구결과들은 *struvite* 정석법에서 적절한 정석재를 사용할 경우 *struvite* 정석반응의 제거효율을 크게 향상시킬 수 있음을 시사하고 있다.

한편 효율적인 *struvite* 정석반응의 정석재가 되기 위해서는 제거효율 측면의 기능성뿐만 아니라 저렴한 비용으로 구입이 용이한 경제성도 갖추고 있어야 한다. 현재 국내에서 다량으로 발생하고 있는 산업부산물의 경우 제거효율 측면의 기능성만 확보된다면 비용 및 재활용 측면에서 그 활용 가치가 높으며 풍부한 양을 확보할 수 있으므로 *struvite* 정석재로서의 적용성이 매우 높을 것으로 판단된다. 국내에서 발생하는 많은 산업부산물중 제철소에서 발생하는 제강전로슬래그가 *struvite* 정석반응의 정석재로 활용될 가능성이 클 것으로 예상되고 있다. 제강전로슬래그는 이미 인 제거를 위한 *hydroxyapatite (HAp)* 정석반응의 효율적인 정석재로 평가받고 있는데,<sup>16)</sup> *HAp* 정석반응에 의한 인의 제거는 제강전로슬래그의 주요 구성성분인 *CaO*에서 *Ca*성분이 용출되는 자리에 *HAp* 결정이 석출됨으로써 *PO<sub>4</sub>-P*가 제거되는 것으로 알려져 있다.<sup>17)</sup> *Mullin*<sup>12)</sup>의 연구에 의하면 정석반응에 사용되는 정석재가 결정구조나 구성성분 측면에서 정석반응 결정체와 유사할 경우 정석반응의 효율은 크게 상승하는 것으로 알려져 있다. 따라서 제강전로슬래그를 이용한 *HAp* 정석반응에서 인 제거기작으로 판단해볼 때, *struvite* 정석반응의 *MAP* 결정의 주요구성성분인 *Mg*이 제강전로슬래그의 *Ca*성분과 유사한 2가 이온이므로 제강전로슬래그의 경우 *struvite* 정석반응의 정석재로 이용될 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다. 이러한 제강전로슬래그의 *struvite* 정석재로서의 활용 가능성은 최근 임<sup>18)</sup>의 연구에서 확인되었다. 임<sup>18)</sup>은 제강전로슬래그를 비롯한 4종의 산업부산물을 대상으로 *struvite* 정석법의 정석재로서의 이용 가능성에 대한 연구를 수행하였다. 실험결과 정석재가 없는 *struvite* 침전반응에 비하여 정석재를 사용한 *struvite* 정석반응에서 질소와 인의 제거효율이 크게 향상되었으며, 특히 4종의 산업부산물 중 제강전로슬래그가 *struvite* 정석재로서의 활용 가능성이 가장 높은 것으로 보고하고 있다. 이와 같이 *struvite* 정석재로서 제강전로슬래그의 활용 가치

가 매우 높음에도 불구하고 현재 *struvite* 정석반응의 정석재로서 제강전로슬래그의 활용에 관한 연구는 국내는 물론 해외에서도 아직 수행된 바가 거의 없는 실정이며 그나마 이에 대한 기초실험을 수행한 임<sup>18)</sup>의 연구에서도 *struvite* 정석법의 정석재로서 제강전로슬래그의 가능성을 확인했을 뿐, 제강전로슬래그를 이용한 *struvite* 정석법에 대한 심층연구는 아직 이루어지지 않은 상황이다. 따라서 본 연구에서는 제철소에서 산업부산물로 다량 발생하는 제강전로슬래그를 *struvite* 정석반응의 정석재로 이용한 고농도 질소와 인의 제거특성을 분석하고 *struvite* 정석반응에 의한 질소와 인의 제거기작을 파악하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

*Struvite* 정석반응 실험은 인공폐수를 대상으로 수행되었으며 인공폐수에 함유된  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  공급원으로 각각  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (*Sigma-Aldrich*, USA),  $NH_4Cl$  (*Sigma-Aldrich*, USA),  $KH_2PO_4$  (*Sigma-Aldrich*, USA) 약품을 사용하였다. *Struvite* 정석반응 실험에 정석재로 사용된 제강전로슬래그는 P 제철소에서 발생하는 산업부산물을 분말형태로 이용하였다. 제강전로슬래그의 경우 초기에 다량의 *CaO* 성분으로 인해 발생하는 수산기로 인하여 pH의 급격한 증가가 예상되었기 때문에 본 실험에 앞서 제강전로슬래그를 2 M의  $H_2SO_4$ 를 사용하여 산세척을 실시하였다. 산세척 후 105 °C에서 24 hr 동안 건조하였으며 정석재는 ASTM 표준체(#200체 통과, #300체 잔류)를 사용하여 체분리후 사용하였다. 실험에 사용된 제강전로슬래그의 조성성분은 Table 1에 나타내었다. 제강전로슬래그 경우 *CaO*를 42.9%의 높은 비율로 함유하고 있었다.

### 2.2. 실험방법

인공폐수에 함유된  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ 의 농도는  $NH_4^+-N$ 의 농도 100 mg/L을 기준으로  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ 의 구성 물 농도비가 1 : 1 : 1의 등몰(equimolar)이 되도록 조정하였다. *Struvite* 정석반응 실험은 Jar-tester에서 수행되었으며 500 mL 비이커 반응조내에 인공폐수 시료 300 mL를 분취하고 *struvite* 결정반응을 위한 적절한 교반속도 범위<sup>19)</sup>로 알려진 임펠러속도 150 rpm ( $G \cdot t_d$  value =  $4.3 \times 10^6$ )의 조건하에서 평형시간 동안 반응시켰다. 반응후 시료의 상등액을 채취하여 0.45 μm membrane filter로 여과한 뒤  $NH_4-N$ 과  $PO_4-P$ 에 대한 수질분석을 실시하였다. pH의 조정은 1.0 N와 2.5 N *NaOH*를 사용하여 수행하였다.

**Table 1.** Chemical composition of converter slag used as seed crystal material

Components	CaO	FeSO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Others
Content (%)	42.9	20.7	10.9	1.5	7.2	0.1	16.7

Struvite 결정반응은 pH조건에 따라 불안정구역에서의 struvite 침전반응과 준안정구역에서의 struvite 정석반응이 각기 다르게 혹은 동시에 발생할 것으로 예상된다. 따라서 struvite 침전 및 정석반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거거동을 정확히 살펴보기 위하여 정석재가 주입되지 않은 struvite 침전반응실험과 정석재가 주입된 struvite 정석반응실험을 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. Ca 이온 영향인자에 대한 실험은 struvite 준안정구역에 해당하는 pH 영역에서 변화되는 Ca 이온농도에 따른 질소와 인의 제거 특성을 파악하였다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N과 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 농도는 Ion Chromatography (ICS-1100, Dionex, USA)을 이용하여 측정하였고 Mg이온은 ICP-AES (Optima2100DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다. XRD (X-ray Diffraction, Rigaku D/Max diffractometer, Japan), SEM (Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4300, Japan), EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Hitachi S-4700, Japan) 분석을 통하여 struvite 정석반응 전·후의 정석재의 물리·화학적 특성의 변화를 파악하였다.

### 2.3. Struvite 침전 및 정석반응 제거효율 산정

Struvite 결정반응에 의한 질소 및 인의 제거효율을 알아보기 위하여 struvite 침전반응과 정석반응에 의한 질소 및 인 제거효율을 분리하여 산정하였다. Struvite 침전 및 정석반응에 의한 제거효율은 식 (1)과 (2)에서와 같이 산정하였다.

Struvite 침전반응 제거효율 =

$$\frac{\text{초기 N, P 농도} - \text{침전반응 잔존 N, P 농도}}{\text{초기 N, P 농도}} \times 100 \quad (1)$$

Struvite 정석반응 제거효율 =

$$\frac{\text{침전반응 잔존 N, P 농도} - \text{정석반응 잔존 N, P 농도}}{\text{초기 N, P 농도}} \times 100 \quad (2)$$

Struvite 결정반응 제거효율 =

Struvite 침전반응 제거효율 + Struvite 정석반응 제거효율 (3)

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 식 (3)에 나타

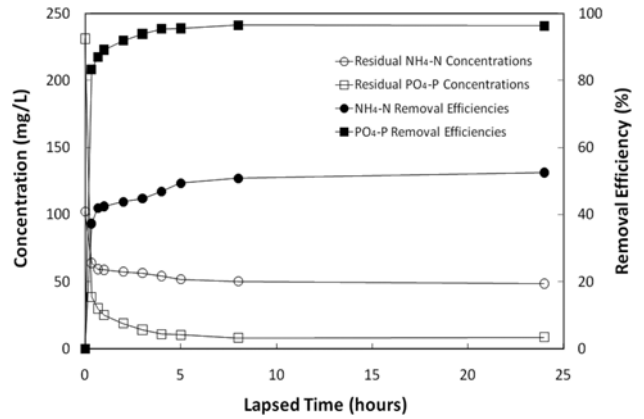


Fig. 1. Concentration profile of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and PO<sub>4</sub>-P with lapsed time by struvite crystallization.

나 있듯이 struvite 결정반응에 의한 질소와 인의 총 제거율로 산정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Struvite 정석반응의 kinetic 실험

Struvite 정석반응의 평형상태에 도달하는 시간을 파악하기 위하여 kinetic 실험을 수행하였다. Fig. 1은 경과시간에 따른 struvite 정석반응의 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거거동과 제거효율을 나타낸 것이다. 정석반응 1시간 이내에 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P 전체 제거량의 각각 약 80%와 90%에 해당하는 양이 제거되었으며 정석반응 5시간 내에 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 정석반응이 거의 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 제강전로슬래그를 정석재로 이용한 struvite 정석반응은 5시간 이내에 평형상태에 도달하였으므로 향후 모든 struvite 정석반응 실험은 반응시간 5시간을 기준으로 수행되었다.

### 3.2. pH의 영향

제강전로슬래그를 정석재로 이용한 struvite 결정반응은 pH 조건에 따라 불안정구역에서의 침전반응과 준안정구역에서의 정석반응이 각기 다르게 혹은 동시에 발생하게 된다. 따라서 pH 변화에 따른 침전 및 정석반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거거동을 정확히 살펴보기 위하여, 다양한 pH 조건에서 제강전로슬래그를 첨가하지 않은 상태의 struvite 침전반응 실험과 제강전로슬래그를 정석재로 첨가한 struvite 정석반응 실험을 동시에 수행하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 각각 pH 5.0~12.0에 따른 struvite 침전 및 정석반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거거동을 나타낸 것이다.

Fig. 2(a)에서 보듯이 정석재를 첨가하지 않은 struvite 침전반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N의 제거는 pH 7.0에서 발생되기 시작하여 pH 9.0에서 급격히 진행되었으며 pH 9.5에서 최저 잔존 NH<sub>4</sub>-N 농도를 보였다. pH 9.5 이상에서는 NH<sub>4</sub>-N의 잔존농도는 오히려 점차 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 해당 pH 조건에서 struvite의 용해도가 증가하기 때문인 것

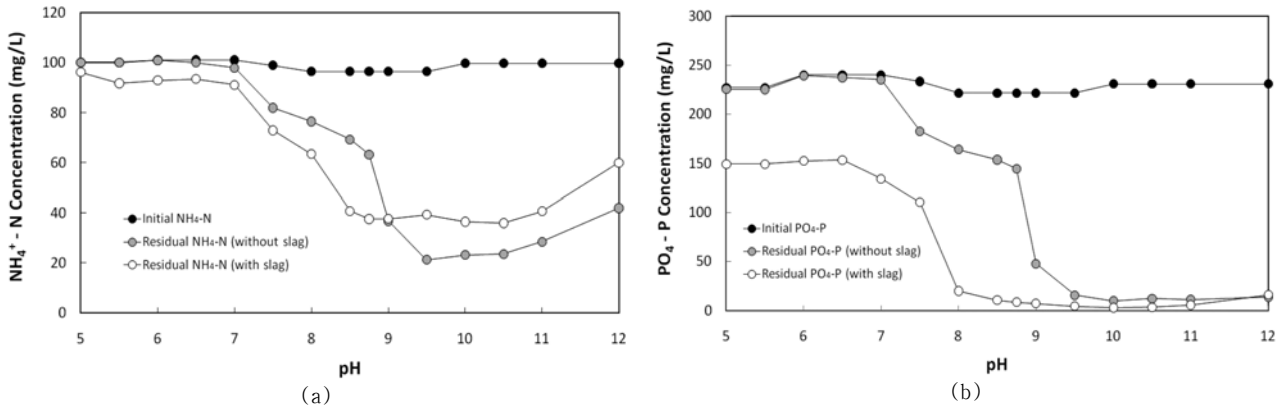


Fig. 2. Concentration of (a)  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and (b)  $\text{PO}_4\text{-P}$  with variation of pH by struvite precipitation and crystallization.

으로 생각된다. 정석재를 첨가한 struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$  제거는 pH 7.0에서 시작되어 pH 8.75~10.5 영역에서 가장 활발히 진행되는 것으로 나타났다. pH 9.0 이상에서는 struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$  제거량보다 침전반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$  제거량이 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과는 CaO성분을 다량 함유하고 있는 제강전로슬래그 정석재 표면위에 HAp 정석반응이 발생할 가능성이 크다는 Kim 등<sup>20,21)</sup>의 연구결과에서 알 수 있듯이, struvite 정석반응시 제강전로슬래그 정석재 표면위에 MAP 형성과 함께 HAp 결정도 같이 형성됨으로써 MAP 결정 형성을 위한  $\text{PO}_4$ 가 부족하게 되고 이 때문에  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거효율이 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 2(b)에 나타나 있듯이 struvite 침전반응에 의한  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거는 pH 9.0 이상의 조건에서 본격적으로 발생하는 것으로 나타났고 struvite 정석반응에 의한  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거는 pH 5.0~8.75의 넓은 범위에서 활발히 일어났다. pH 5.0~9.0범위에서는 struvite 정석반응이 침전반응보다 훨씬 우세하게 발생하는 것으로 관찰되었다.

Fig. 3(a)와 (b)는 pH별 struvite 침전반응 및 정석반응 제거효율을 각각 분리·산정하여  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{PO}_4\text{-P}$ 에 대하여 나타난 것이다. Fig. 3(a)에 나타나 있듯이 struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$  제거효율은 pH 8.5에서 29.4%의 최대값을 보였으며 struvite 침전반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$  제거효율은 pH

9.5에서 77.9%의 최대값을 나타냈다. Struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거는 pH 8~8.75 영역에서 활발히 일어났으며 해당 pH 영역에서  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거효율은 13.5~29.4%이고 struvite 정석반응과 침전반응에 의한 총제거효율은 34.3~61.0%로 확인되었다. pH 9.0~12.0영역에서는 struvite 침전반응이 우세하였으며  $\text{NH}_4\text{-N}$  총제거효율은 57.8~77.9%로 나타났다. Struvite 침전 및 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$  총제거효율은 pH 9.5에서 최대 77.9%를 나타냈다. Fig. 3(b)에 나타난  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우, pH 8.0에서 65.1%로 최대  $\text{PO}_4\text{-P}$  정석반응 제거효율을 보이고 있으며 struvite 침전 및 정석반응에 의한 총제거효율은 pH 10.0에서 98.8%로 최대  $\text{PO}_4\text{-P}$  제거효율을 나타내고 있다. Struvite 정석반응에 의한  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거가 우세하게 발생하는 pH 구간은 8.0~8.75 영역으로, 해당 pH 영역에서 정석반응  $\text{PO}_4\text{-P}$  제거효율은 61.4~65.1%로 나타났고 struvite 총제거효율은 91.0~96.2%이었다. pH 9.0~11영역에서는 struvite 침전반응이 활발하게 작용하였으며  $\text{PO}_4\text{-P}$  총제거효율은 96.8~97.6%로 나타났다.

기존의 struvite 침전반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{PO}_4\text{-P}$  제거를 위한 최적의 pH는 9.0~10.5 범위라고 알려져 있는데,<sup>22,23)</sup> 본 연구결과에서 확인된 struvite 정석반응에 의한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{PO}_4\text{-P}$  제거를 위한 최적의 pH는 8.0~8.75 범위로 나타났다.

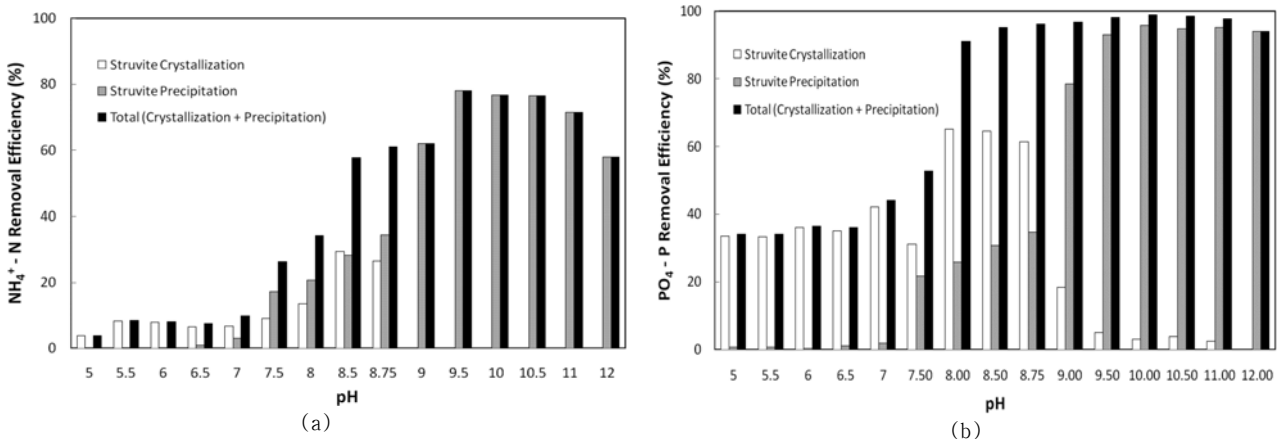


Fig. 3. Removal efficiency of (a)  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and (b)  $\text{PO}_4\text{-P}$  with variation of pH by struvite precipitation and crystallization.

3.3. 정석재의 의한 NH<sub>4</sub>-N 및 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율 변화

제강전로슬래그 정석재의 사용으로 인한 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율의 상승효과를 알아보기 위하여 struvite 정석반응을 위한 최적의 pH 범위로 밝혀진 pH 8.0~8.75 조건에서 struvite 침전반응에 비하여 정석재에 의한 struvite 정석반응에 의해 향상되는 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율을 분석하였다. Table 2는 pH 8.0~8.75에서 제강전로슬래그를 이용한 struvite 정석반응에 의한 제거효율과 제강전로슬래그 정석재 사용으로 인해 향상된 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율을 나타낸 것이다.

pH 8.0~8.75 범위에서 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 총제거효율은 각각 34.3~61.0%와 91.0~96.2%이었고 pH 9.0~10.5영역에서 struvite 침전반응에 의한 제거효율은 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P에 대하여 각각 61.9~76.7%와 78.5~95.7%로 나타났다. 제강전로슬래그를 struvite 정석반응의 정석재로 이용할 경우 정석재가 없는 struvite 침전반응에 비하여 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율이 크게 향상되는 것으로 나타났다. Struvite 정석반응으로 인한 NH<sub>4</sub>-N 제거효율은 pH 8.0, 8.5, 8.75에 대하여 struvite 침전반응에 비해 각각 65.0%, 104.1%, 76.9% 향상되었다. pH 8.5 이상에서 NH<sub>4</sub>-N 제거 향상율이 감소하는 것은 본격적인 struvite 침전반응이 일어나는 영역인 pH 9.0에 근접한 pH 8.75 조건에서는 struvite 정석반응보다 struvite

침전반응의 비율이 더 크게 나타났기 때문인 것으로 생각된다. 또한 struvite 정석반응으로 인한 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율은 pH 8.0, 8.5, 8.75에 대하여 struvite 침전반응에 비해 각각 250.9%, 209.7%, 176.7% 향상되는 것으로 파악되었다. 정석재를 투입한 struvite 정석반응의 경우 정석재를 투입하지 않은 struvite 침전반응에 비해 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율이 크게 증가한 것으로 나타났는데, 이는 제강전로슬래그에 다량 함유되어 있는 CaO성분으로 인하여 정석재 표면에서 struvite 정석반응 외에도 HAp 형성에 의한 인제거가 동시에 발생하였기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구의 struvite 정석법은 기존의 struvite 침전법과 비교할 때, 상대적으로 낮은 pH영역 조건에서 기존 struvite 침전법과 거의 동일하거나 향상된 질소 및 인의 제거효율을 얻을 수 있으므로 제강전로슬래그 정석재는 산업부산물로서 경제적 측면에서 효율적일 뿐만 아니라 질소와 인의 제거능력도 우수하므로 struvite 정석법의 정석재로 매우 적합한 것으로 판단된다.

3.4. Ca이온의 영향

Ca이온은 pH에 따라 수종의 PO<sub>4</sub>이온과 결합하여 HAp으로 생성될 수 있기 때문에 struvite 형성에 필요한 Mg 이온과는 경쟁관계에 있을 수 있다.<sup>24)</sup> 따라서 struvite 결정화반응에 영향을 미치는 Ca이온의 영향을 파악하기 위하여 Ca이온 농도별 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율을 측정하였으며 결과는 Fig. 4(a)와 (b)에 나타내었다.

Fig. 4(a)의 NH<sub>4</sub>-N 제거효율은 Ca이온이 증가할수록 struvite 침전반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N 제거효율은 거의 일정하나 struvite 정석반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 수종의 Ca이온은 증가할수록 HAp형태의 PO<sub>4</sub>-P 함유 결합물이 생성될 가능성이 높아지기 때문에 MAP형태로 결합될 PO<sub>4</sub>-P의 양이 상대적으로 감소하기 때문에 NH<sub>4</sub>-N의 제거효율이 저감되는 것으로 파악된다. PO<sub>4</sub>-P 제거효율은 Fig. 4(b)에서 보듯이 Ca이온 농도가 증가할수록 침전반응에 의한 PO<sub>4</sub>-P 제거효율은 약간 증가하고 상대적으로 정석반응에 의한 PO<sub>4</sub>-P 제거효율은 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 하지만 전반적으로 struvite 침

Table 2. Removal efficiency and enhancement for NH<sub>4</sub>-N and PO<sub>4</sub>-P by struvite crystallization using converter slag as a seed crystal at pH 8.0~8.75

pH		8.0	8.5	8.75	
Removal Efficiency (%)	NH <sub>4</sub> -N	Precipitation	20.8	28.3	34.5
		Crystallization	13.5	29.4	26.5
		Total	34.3	57.7	61.0
	PO <sub>4</sub> -P	Precipitation	25.9	30.7	34.8
		Crystallization	65.1	64.5	61.4
		Total	91.1	95.2	96.2
Removal Enhancement (%)	NH <sub>4</sub> -N	65.0	104.1	76.9	
	PO <sub>4</sub> -P	250.9	209.7	176.7	

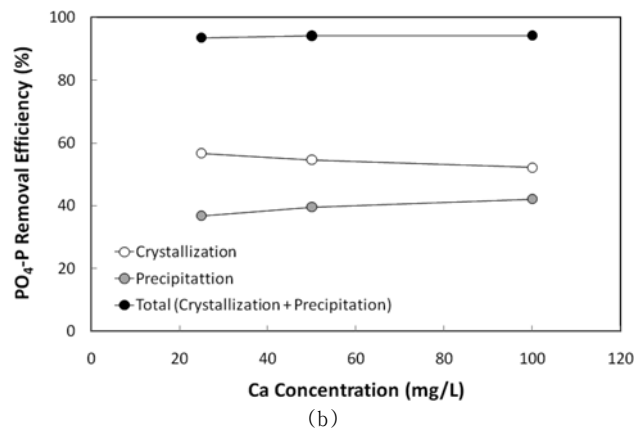
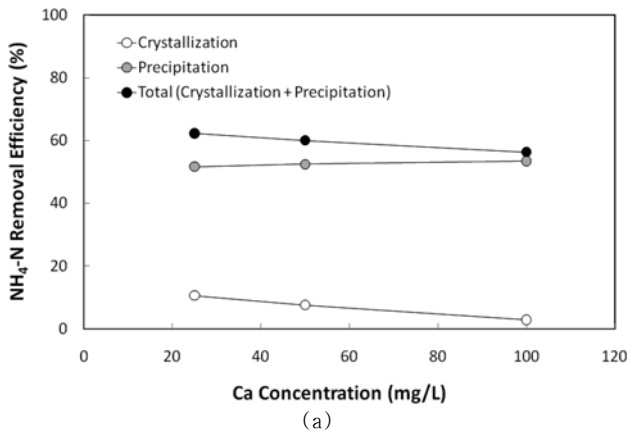


Fig. 4. Removal efficiency of (a) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and (b) PO<sub>4</sub>-P with variation of Ca ion concentration by struvite precipitation and crystallization.

전반응과 정석반응에 의한 PO<sub>4</sub>-P 총제거효율의 변화는 거의 없는 것으로 나타났으며 이는 PO<sub>4</sub>-P가 HAp 혹은 MAP 형태에 공통으로 포함되어 있기 때문에 HAp이나 MAP 형태에 상관없이 제거되는 PO<sub>4</sub>-P의 양은 일정하기 때문에 전체적으로는 PO<sub>4</sub>-P 총 제거효율에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

### 3.5. 정석재의 XRD, SEM 및 EDS 분석

#### 3.5.1. SEM 분석

제강전로슬래그를 정석재로 이용한 struvite 정석반응에 의하여 발생하는 전로슬래그 정석재의 형상적 변화를 관찰하기 위하여 SEM분석을 실시하였다. Fig. 5(a)와 (b)는 각각 struvite 정석반응 전과 후의 정석재 SEM 표면관찰 사진을 나타낸 것이다. SEM 분석결과, Fig. 5(a)에서 보듯이 정석반응 전의 표면분석에서는 결정이라고 추정되는 물질이 관찰되지 않았지만 Fig. 5(b)에서 정석반응 후의 표면분석에서는 독립적인 사방정계형 결정물질과 정석재 표면상의 결정물질이 표면관찰 사진에서 다수 관찰되었다. 독립적인 사방정계형 결정(과선 화살표)은 struvite 침전반응에 의한 MAP 결정으로 추정되고, 정석재 표면상의 결정물질(실선 화살표)은 정석반응에 의한 MAP이나 HAp 결정이라고 판단된다. MAP과 HAp이라고 추정되는 결정물질들을 확인하기 위

하여 EDS 및 XRD분석을 수행하였다.

#### 3.5.2. EDS 분석

Struvite 결정반응 후 SEM 분석사진에서 관찰된 독립적인 사방정계형 결정과 정석재 표면상의 결정물질에 대하여 EDS 성분분석을 실시하였으며 분석결과는 각각 Fig. 6(a)와 (b)에 나타내었다. 예상대로 Fig. 6(a)는 전형적인 struvite 침전물의 주요구성성분인 Mg 및 P가 크게 관찰되었고 Fig. 6(b)에서는 정석재 표면상에서 발생할 수 있는 MAP와 HAp 결정의 주요구성 성분인 Mg, Ca, P 등이 함께 검출되었다. 따라서 본 실험에서 생성된 결정에 대한 EDS 분석결과는 제강전로슬래그를 이용한 struvite 결정반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거는 struvite 침전반응, struvite 정석반응 및 HAp 정석반응을 통하여 발생된다는 사실을 시사하고 있었다.

#### 3.5.3. XRD 분석

Struvite 결정반응 후 생성되는 결정물질의 성분분석을 위하여 XRD분석을 실시하였다. Fig. 7(a)와 (b)는 각각 struvite 결정반응 전과 후의 XRD분석결과를 나타낸 것이다. XRD 분석한 결과, Fig. 7(a)와 (b)에서 보듯이 결정반응 전에는 관측되지 않았던 MAP 결정과 HAp 결정이 struvite 결정반응 후에 주요 결정물질로 뚜렷이 관측되었다. 제강전로슬래그

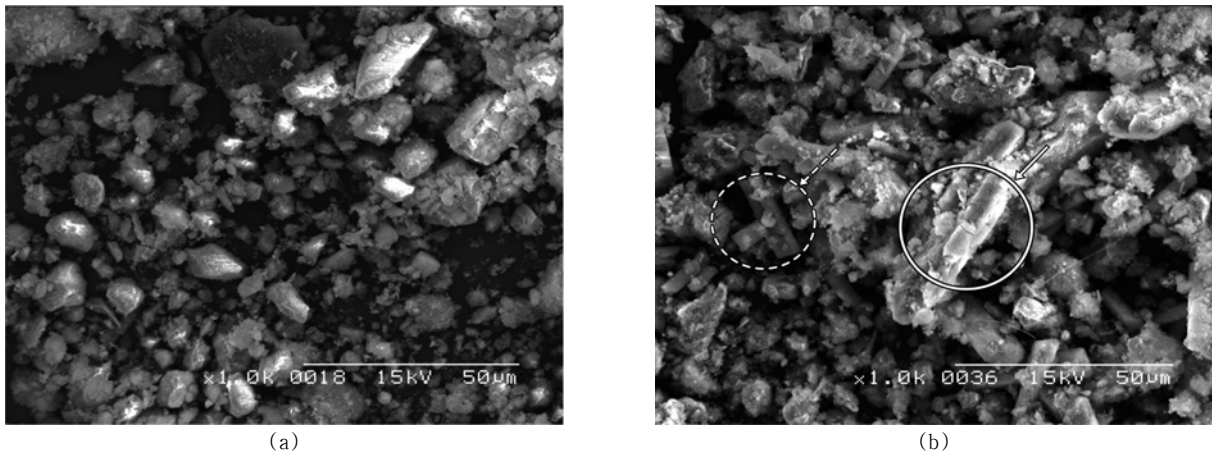


Fig. 5. SEM analysis of crystals (a) before and (b) after struvite crystallization (circle marks with broken and unbroken line indicate the precipitated crystal and the crystal crystallized on converter slag, respectively).

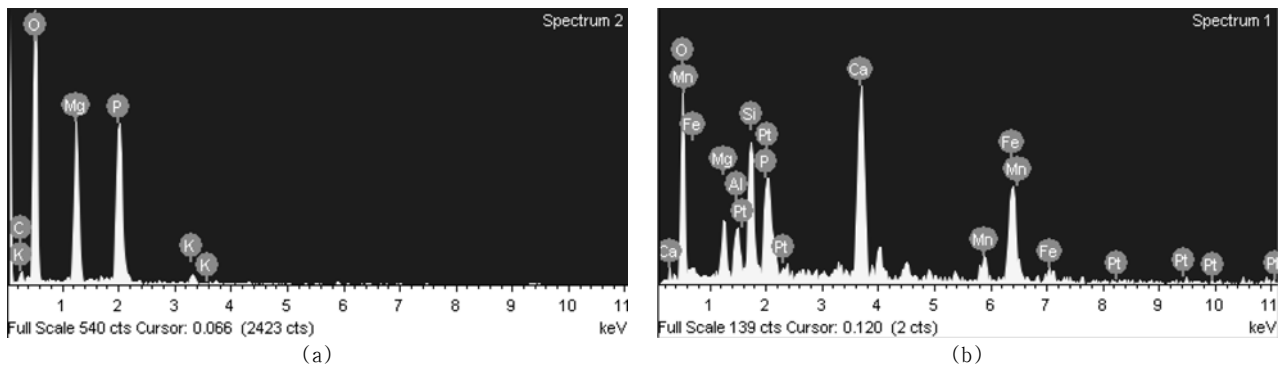


Fig. 6. EDS diagrams of (a) orthorhombic crystals and (b) crystals on seed crystal surfaces after crystallization.

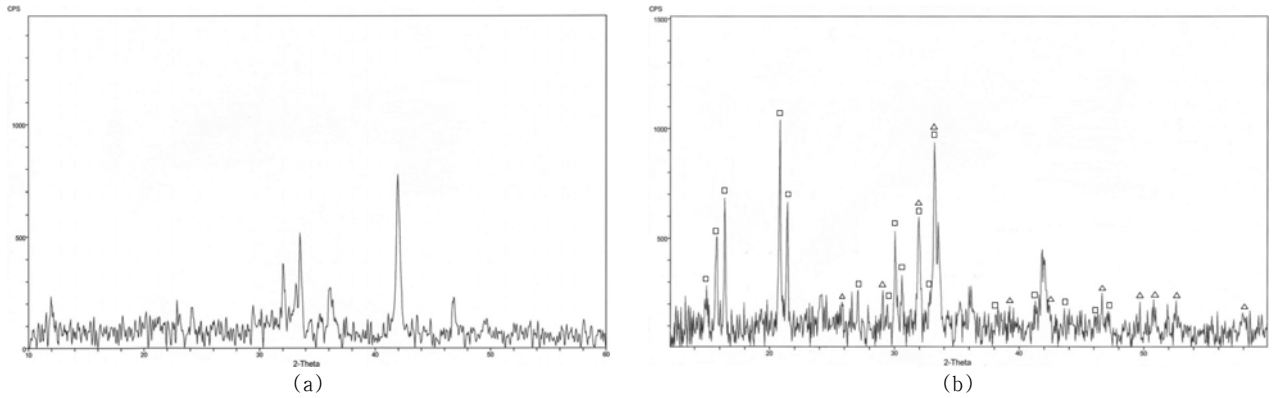


Fig. 7. X-ray diffractogram of the seed crystals (a) before and (b) after crystallization reaction (□ : MAP and △ : HAp).

정석재 표면에 struvite 정석반응으로 인한 MAP 결정이 석출된다는 사실을 확인할 수 있었다. 정석재 표면에 HAp 물질이 생성된 것은 전로슬래그의 CaO성분에 의하여 전로슬래그 표면위에서 수중의 PO<sub>4</sub>와 OH기가 결합하여 HAp가 생성된 것으로 판단된다. 따라서 struvite 정석법에서 제강전로슬래그를 정석제로 사용할 경우, 제강전로슬래그 표면에 struvite 정석반응에 의해 MAP과 HAp 결정이 생성됨으로써 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P가 제거되는 것으로 판단할 수 있었다.

#### 4. 결론

제강전로슬래그를 정석제로 이용한 struvite 정석반응에 의한 질소와 인의 제거특성에 관한 연구결과를 토대로 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) NH<sub>4</sub>-N 100 mg/L 기준으로 Mg : N : P = 1 : 1 : 1 조건하에서의 제강전로슬래그를 정석제로 이용한 struvite 정석반응은 반응 1시간 이내에 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P 전체 제거량의 약 80%와 90%에 해당하는 양이 제거되었고 반응 5시간 안에 평형상태에 도달하였다.
- 2) Struvite 정석반응을 위한 최적의 pH는 8.0~8.75 범위로 확인되었으며 pH 8.0~8.75 영역에서 struvite 침전 및 정석반응에 의한 총제거효율은 NH<sub>4</sub>-N와 PO<sub>4</sub>-P에 대하여 각각 34.3~61.0%와 91.0~96.2%의 값을 나타냈다. Struvite 정석반응에 의한 NH<sub>4</sub>-N의 제거는 pH 8.5에서 29.4%의 최대값을 보였고 PO<sub>4</sub>-P의 경우 pH 8.0에서 65.1%로 최대값을 나타냈다.
- 3) 제강전로슬래그 정석재를 이용함으로써 struvite 침전반응에 비해 향상된 struvite 정석반응으로 인한 NH<sub>4</sub>-N의 제거효율은 pH 8.0, 8.5, 8.75 조건에서 각각 65.0%, 104.1%, 76.9%이었으며, PO<sub>4</sub>-P의 제거효율은 pH 8.0, 8.5, 8.75 조건에서 각각 250.9%, 209.7%, 176.7% 향상된 것으로 파악되었다.
- 4) 수중의 Ca 이온농도가 증가할수록 struvite 정석반응에

의한 NH<sub>4</sub>-N의 제거효율이 감소하여 총제거효율은 감소하는 경향을 나타냈으며 PO<sub>4</sub>-P의 경우는 Ca 이온농도의 증가에 따라 총제거효율이 크게 변화되지 않는 것으로 나타났다.

5) SEM, EDS 및 XRD 분석결과 제강전로슬래그를 정석제로 이용한 struvite 정석반응에서 NH<sub>4</sub>-N과 PO<sub>4</sub>-P의 제거는 MAP과 HAp 결정이 독립적으로 혹은 정석재의 표면에 석출함으로써 진행되는 것으로 판단되었다.

#### 사사

본 연구는 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-331-D00284).

KSEE

#### 참고문헌

1. Morse, G.K., Brett, J.A., Lester, J.N., "Review : Phosphorus removal and recovery technologies," *Sci. Total Environ.*, **212**, 69~81(1998).
2. Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S. A., "Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review," *Environ. Sci. Technol.* **39**, 433~477 (2009).
3. 원성연, 박승국, 이상일, "Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거," *대한환경공학회지*, **22**(4), 599~607(2000).
4. Bouropoulos, N. C. Koutsoukos, P. G., "Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions," *J. Crystal Growth*, **213**, 381~388(2000).
5. Doyle, J. D., Parsons S. A., "Struvite formation, control and recovery," *Water Res.*, **36**, 3925~3940(2002).
6. Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., Yasuda, T., Waki, M., "Removal and recovery of phosphate from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device," *Biores. Technol.*, **98**, 1573~1578(2007).

7. Battistoni P., Pavan P., Cecchi F. and Mata Alvarez J., "Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants," *Water Res.*, **34**, 3033~3041(2000).
8. Ali, M. I., Schneider, P. A., "Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal," *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **30**, 95~113(2005).
9. Wang, J., Burken, J. G. and Zhang, X. Q., "Effect of seeding materials and mixing strength on struvite precipitation," *Water Environ. Res.*, **78**, 125~132(2006).
10. Ali, M. I., Schnedier, P. A., "A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation," *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3951~3961(2006).
11. Ali, M. I., "Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite," *WTrans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Design.*, **85**, 344~356 (2007).
12. Mullin, J. W. Crystallization, 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Ipswich, UK(1993).
13. Kim, D., Ryu, H. D., Kim, M. S., Kim, J., Lee, S. I., "Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate," *J. Hazard. Mater.*, **146**, 81~85(2007).
14. Stratful I., Brett S., Scrimshaw M. B. and Lester J. N., "Biological phosphorus removal. its role in phosphorus recycling," *Environ. Technol.*, **20**, 681~696(1990).
15. Perez Rodriguez J. L., Maqueda C., Lebrato J., Carretero M. I., "Influence of clay minerals, used as supports in anaerobic digesters, in the precipitation of struvite," *Water Res.*, **26**, 497~506(1992).
16. Kim, E. H., Hwang, H. K. and Yim, S. B., "Phosphorus removal characteristics in hydroxyapatite crystallization using converter slag," *J. Environ. Sci. & Health Part A*, **41**, 2531~2545(2006).
17. Yamada, H., Kayama M, Saito, K., Hara, M., "A fundamental reaserch on phosphorus removal by using slag," *Water Res.*, **20**, 547~557(1980).
18. 임수빈, "고농도 질소와 인 제거를 위한 Struvite 정석반응의 정석재료로서 산업부산물의 이용 가능성," *한국물환경학회지*, **26**(4), 664~672(2010).
19. Kim, D., Kim, J., Ryu, H. D., Lee, S. I., "Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater," *Bioresour. Technol.*, **100**, 74~78(2009).
20. Kim, E. H., Hwang, H. W., Yim S. B., "Phosphorus removal characteristics in hydroxyapatite crystallization using converter slag," *J. Environ. Sci. & Health*, **41**, 2531~2545 (2006a).
21. Kim, E. H., Yim, S. B., Jung, H. C. and Lee, E. J., "Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material," *J. Hazard. Mater.*, **136**, 690~697(2006b).
22. Ohlinger, K. N., Young, T. M. and Schroeder, E. D., "Predicting struvite formation in digestion," *Water Res.*, **14**, 1695~1703(1998).
23. Booker, N. A., Priestley A. J. and Fraser I. H., "Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery," *Environ. Technol.*, **20**, 777~782(1999).
24. Seckler, M. M., Bruinsma, O. S. L. and Van Rosmalen, G. M., "Phosphate removal in a fluidized bed - I. Identification of physical process," *Water Res.*, **30**, 1585~1588(1996).