Struvite 결정화 반응을 이용한 고온 소화 여과액의 N, P 처리 특성

Treatment of N, P of Auto-Thermal Thermophilic Aerobic Digestion Filtrate with Struvite Crystallization

추연덕 · 김금용 · 류홍덕* · 이상일†

Yeon-Duk Choo · Keum-Yong Kim · Hong-Duck Ryu* · Sang-Ill Lee†

충북대학교 환경공학과 · *환경부 금강유역환경청

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

*Ministry of Environment, Geum River Basin Environmental Office

(2011년 8월 31일 접수, 2011년 11월 25일 채택)

Abstract : Recently, auto-thermal thermophilic aerobic digestion (ATAD) has a great attention for destruction of wasted sludge biomass in wastewater treatment plant. Reduction of sludge concentration has been successfully achieved with pilot scale ATAD and ceramic filtration process in field condition. However, high concentration of COD, total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) was observed in filtrate, which should be treated before recirculation of filtrate to biological wastewater treatment plant. This study was focused on removal of nitrogen and phosphorus contained in the filtrate of ATAD, using struvite crystallization method. The effect of operational and environmental parameters (such as, N, P and Mg ion concentration and molar ratio, pH, reaction time, agitation strength, seed dosage, and reaction temperature) on the treatment of TN and TP with struvite crystallization were evaluated. Magnesium (as $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) and phosphorus (as K_2HPO_4) ions were, if necessary, added to increase nitrogen removal efficiency by the crystal formation. Average concentration of NH_4^+-N and $PO_4^{3-}-P$ of the filtrate were 1716.5 mg/L and 325.5 mg/L, respectively. Relationship between removal efficiencies of nitrogen and phosphorus and molar ratios of Mg^{2+} and $PO_4^{3-}-P$ to NH_4^+-N was examined. Crystal formation and nitrogen removal efficiencies were significantly increased as increasing molar ratios of magnesium and phosphorus to nitrogen. As molar ratio of $Mg^{2+} : PO_4^{3-}-P : NH_4^+-N$ were maintained to 2 : 1 : 1 and 2 : 2 : 1, removal efficiencies of nitrogen and phosphorus were 71.6% and 99.9%, and 93.8% and 98.6%, respectively. However, the effect of reaction time, mixing intensity, seed dose and temperature on the struvite crystallization reaction was not significant, comparing to those of molar ratios. Settled sludge volume after struvite crystallization was observed to be reduced with increase of seed dose and to be increased at high temperature.

Key Words : Auto-thermal Thermophilic Aerobic Digestion, Mole Ratio, Struvite Crystallization, Nitrogen Removal, Phosphorus Removal

요약 : 하수처리장에서 발생하는 잉여슬러지가 고온 호기 소화 반응을 거치면 슬러지부피가 크게 감소하게 된다. 그러나 고온 호기 소화 상등액에는 고농도의 유기물, 질소 및 인이 함유되어 있기 때문에 이들을 별도로 제거해 주어야만 한다. 본 연구에서는 고농도의 질소와 인의 제거에 많이 사용되는 방법인 Struvite 결정화 공법을 이용하여 고온 호기 소화 여액에 함유되어 있는 질소와 인을 제거하였다. 대상폐수의 암모니아성 질소와 인산염인의 평균농도는 각각 1716.5 mg/L 및 325.5 mg/L였다. 최적의 결정화 반응 조건을 결정하기 위하여 Mg^{2+} 와 PO_4^{3-} 의 주입량, pH, 교반 시간(t_d), 교반 강도(G), 결정핵 주입 그리고 반응 온도를 결정하였다. Struvite 결정화 반응시 마그네슘원으로 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 인산염인염의 원으로 K_2HPO_4 를 이용하였다. 질소와 인의 제거를 위한 $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 의 적정 주입 몰비는 2 : 1 : 1과 2 : 2 : 1로 압축되었는데 각각의 주입 몰비에 따른 암모니아성 질소 및 인산염인의 제거효율은 전자의 경우에 각각 71.6% 및 99.9%였고, 후자의 경우에는 93.8%와 98.6%였다. Struvite 결정화 반응에서 반응 시간(t_d)과 교반 강도(G)는 암모니아성 질소와 인산염인의 제거율에 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 결정핵 주입과 온도의 영향에서도 같은 결과가 나타났다. 그러나 결정핵의 주입량이 증가함에 따라 슬러지 발생량이 감소하였으며, 온도의 증가에 따라 생성된 슬러지의 부피는 증가하는 것으로 나타났다.

주제어 : 고온호기성소화, 몰비, 스트루바이트 결정화, 질소 제거, 인 제거

1. 서론

경제 발전 및 생활수준이 향상되면서 생활하수의 발생량은 꾸준히 증가하고 있다. 더욱이 2003년 도입된 마을단위 하수 처리장이 설치되면서 그 발생량은 더욱 증가되고 있다. 또한 지속적인 하수도 보급률의 증가 및 BOD, COD, SS 등의 처리기술에서 질소, 인을 제거하는 기술로 전환되면서 하수 슬러지의 발생량은 더욱 증가되고 있는 실정이다. 더

욱이 1997년 직매립 금지 명문화에 따라 2003년 7월부터 유기성슬러지의 함수율과 관계없이 육상 직매립이 금지되고 있으며, 그 결과 육상매립에서 해양투기로 전환되었다. 그러나 이 역시 해양오염 유발, 해양 생태계 파괴 등의 문제점이 부각되었고, 2006년 런던협약(96의정서)이 발효되어 2011년부터는 해양투기가 불가능해졌다. 이에 따라 우리나라에서도 해양오염 방지를 위한 런던협약의 발효에 따라 하수슬러지의 독성 유무 판정방법 및 해양투기 판정 세부 기준을 마

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

련하였다.

활성슬러지 공정에서 폐수 원수의 BOD₅:TP의 비율은 22.6:1이며, 이 비율은 일차침전 후에 12.5:1로 바뀌게 된다. 또한 COD:TP의 경우에는 이 비율이 각각 41:1과 22.4:1로 되고 최종 침전 후 농축슬러지가 원수의 17%로 비율로 합쳐지면서 BOD₅:TP의 비율은 5.8:1까지 바뀌게 된다. 반송되는 17%의 슬러지에는 75%의 인과 49%의 질소가 포함되어 있기 때문에 이대로 슬러지를 반송시킴으로써 고농도의 질소와 인이 생물 반응조내에서 빠져나가지 못하고 연속적으로 순환되는 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 생물 반응 과정에서 침전, 생성된 농축슬러지를 고온 호기 소화 처리한 후 처리된 상등수를 화학반응에 의하여 질소, 인을 제거한 후 본 공정으로 재순환시킴으로써 전체 공정에서 외부로 배출되지 않고 내부 순환되는 질소, 인의 농도를 감소시킴으로써 생물학적 고도처리 만으로 질소, 인의 농도를 저감시킬 수 있는 방안이 될 수 있으며 강화되는 동절기 규제를 만족시킬 수 있는 대안이 될 수 있을 것으로 사료된다.

슬러지 감량화를 위하여 고온 호기 소화는 슬러지를 약 55~65도 정도의 고온으로 가열했을 때 상등수의 미생물은 사멸하지만, 고온 호기성 미생물은 활성이 높아지고 이때 사멸한 미생물을 분해할 수 있는 효소를 분비하여 소화하는 특성을 이용한 기술로써 슬러지 감량화에 효과적인 기술인 것으로 판단된다.

그러나 고온 호기 소화 후 상등액에는 고농도의 질소와 인이 함유되어 있기 때문에 강화되는 방류수 수질기준을 맞추기 위해서는 이들 물질을 제거하지 않으면 안된다. 이러한 문제점으로 인하여 대다수의 처리시설은 고농도 질소 및 인의 처리에 어려움을 겪고 있는 실정이며 또한 독성물질을 함유한 폐수의 경우 질소제거의 대안을 찾지 못하고 있는 실정이다. 이에 대한 현실적인 처리대안으로써 물리·화학적 처리 방법인 Struvite 결정화공법이 대두되고 있다. Struvite는 일반적으로 guanite 혹은 MAP (magnesium ammonium phosphate)이라 불리며, 이론적으로 마그네슘, 암모늄, 인의 몰비가 1:1:1로 결합된다. 이와 같은 Struvite 결정화 공법은 고농도의 질소와 인을 동시에 처리할 수 있고, 체류시간이 짧고 별도의 시설이 불필요하며 부지면적을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.^{1,2,3)} 특히, 고온 소화 반응 후 생성되는 폐수는 인이 고농도로 함유하기 때문에 결정화시 소요되는 외부 인(PO_4^{3-}) 주입량을 절감할 수 있는 장점이 있다. 또한 Struvite 결정화 공법은 별도의 시설이 불필요하고 생물학적 처리공정과 연계처리 함으로써 처리효율을 증진시킨다는 커다란 장점을 가지고 있으며 강화되는 동절기 규제를 만족시킬 수 있는 대안이라 판단된다.⁴⁻⁶⁾

따라서 본 연구에서는 고온 호기 소화 슬러지 여과액을 Struvite 결정화 반응으로 고농도의 암모니아성 질소와 인의 처리 시 미치는 영향인자 즉, pH, 교반 시간(t_d) 및 교반 강도(G), 마그네슘과 인의 주입량, Seed 물질의 주입 유·무, 온도에 따른 영향을 살펴보고자 하였다.

Table 1. Characteristics of auto-thermal thermophilic aerobic digestion filtrate

Parameter	Concentration range	Average
TCOD, mg/L	2437.2-2951.5	2694.4
SCOD, mg/L	2424.4-2411.5	2418.0
TKN, mg/L	1750-2550	2023.7
T-P, mg/L	154-561	419.7
TSS, mg/L	17.6-42.5	30.1
VSS, mg/L	15.4-24.5	20.0
NH_4^+ -N, mg/L	1631-1802	1716.5
PO_4^{3-} -P, mg/L	138-513	325.5
pH	8.6-8.9	8.78

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 폐수 성상

본 연구에 사용된 폐수는 고농도의 질소와 인이 함유된 고온 호기성 슬러지 소화 여과액이며, 이 여과액을 P사로부터 공급받아 사용하였다. 폐수의 성상은 Table 1과 같으며, 암모니아성 질소의 평균농도는 1716.5 mg/L이고, 인산염인의 농도는 평균 325.5 mg/L로 관찰되었다. 특히 대상 폐수의 총질소 대비 암모니아성 질소의 비율은 84.8% 이상이었고, 총인 대비 인산염인의 비율은 77.6% 이상인 것으로 나타나 Struvite 결정화 반응에 적합한 것으로 조사되었다.

2.1.2. 실험 재료

고온 호기성 슬러지 소화 여과액의 Struvite 결정화 반응을 위한 모든 실험은 6개의 paddle을 가진 표준 Jar-tester를 이용하였다. paddle과 shaft는 스테인레스 스틸로 제작되었고, paddle의 크기는 25.4 × 76 mm이다. 교반장치는 0~390 rev/min으로 회전수를 조절할 수 있도록 tachometer와 조정 장치로 구성되었다. 실험 시 사용한 Jar는 115 × 115 × 210 mm의 크기의 아크릴 재질로 제작되었다. 폐수의 양은 2.0 L로 일정하게 하였으며, pH 조절을 위해 8 N NaOH 및 2.5 N HCl을 이용하였다. Struvite 결정화 시약으로 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 인산염 보충시약으로 K_2HPO_4 를 각각 2.5 M과 3.0 M의 모액을 조제하여 실험 시 액상으로 주입하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. pH의 영향

Struvite 결정화 반응시 pH의 영향을 관찰하기 위해 준비된 Jar에 대상 폐수 2.0 L를 균일하게 취하고 150 sec⁻¹으로 교반시켰다. 초기 pH 및 온도 측정 후 $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 의 몰비가 1:1:1이 되도록 마그네슘과 인산염인을 주입하였다. 마그네슘과 인산염인의 주입즉시 8 N NaOH 및 2.5 N HCl을 이용하여 반응 pH를 6, 7, 8, 9, 10 및 11로 조절한 후 각

각의 pH에서 20 min 동안 반응시켰다. Struvite 반응 후 암모니아성 질소 및 인의 처리 효율을 평가하기 위하여 30 min 침전 후 침전물의 부피를 측정하고, 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 암모니아성 질소와 인을 분석하였다. 이때 사용한 pH meter (InoLab pH-720: SenTix 전극, WTW, Germany)는 매 실험마다 calibration한 후 사용하였다.

2.2.2. 교반 시간 및 교반 강도의 영향

Struvite 결정화 반응시 교반 시간(t_d)은 1.5, 3, 5, 10, 20 및 30 min으로 반응 시간의 변화를 주었으며, 교반 강도(G)는 85, 135, 230, 350 및 500 sec^{-1} 에서 결정화 반응을 수행하였다. 이를 위하여 반응 pH는 2.2.1절에서 결정된 암모니아성 질소의 농도 및 인의 제거효율이 높고 슬러지 부피가 낮은 조건으로 반응을 하였으며, 이러한 조건은 반응이 종료될 때까지 일정하게 유지하여 주었다. $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 의 몰비는 예비실험을 통하여 결정된 1.2:1:1로 조절하여 실험하였다. 이때 pH는 9.0으로 조절하였고 교반 강도(G) 230 sec^{-1} 에서 반응이 이루어졌다. 반응 종료 후 암모니아성 질소와 인의 처리 특성을 평가하기 위하여 30 min 동안 침전시킨 후 침전물의 부피를 측정하고, 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 암모니아성 질소와 인을 분석하였다.

2.2.3. Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} -P의 최적 주입량

Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 최적 주입량을 결정하기 위해 대상폐수 2.0 L를 준비 한 후 폐수내에 녹아 있는 NH_4^+ 의 몰비를 1로 기준으로 하여 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 주입 몰비를 변화하여 Struvite 결정화시 최적의 주입량을 도출하고자 하였다. Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 변화한 몰비 조성은 Table 2와 같다. 이때 pH는 마그네슘원과 인산염의 주입 즉시 2.2.1절에서 결정된 암모니아성 질소의 농도 및 인의 제거효율이 높고 슬러지 부피가 낮은 값으로 고정된 후 20 min 동안 230 sec^{-1} 으로 반응시켰다. 암모니아성 질소와 인의 처리 특성을 평가하기 위하여 30 min 침전 후 침전물의 부피를 측정하고 상등수를 취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 질소와 인을 분석하였다.

Table 2. Molar ratio for the struvite crystallization

$\text{Mg}:\text{PO}_4:\text{NH}_4$	Mg, mol/L				
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
PO_4^{3-}P , mol/L	0	0.4:0:1	0.6:0:1	0.8:0:1	1.0:0:1
$\text{Mg}:\text{PO}_4:\text{NH}_4$	Mg, mol/L				
	0.5	1.0	2.0	3.0	
	0	0.5:0:1	1.0:0:1	2.0:0:1	3.0:0:1
PO_4^{3-}P , mol/L	0.5	0.5:0.5:1	1.0:0.5:1	2.0:0.5:1	3.0:0.5:1
	1.0	0.5:1.0:1	1.0:1.0:1	2.0:1.0:1	3.0:1.0:1
	2.0	0.5:2.0:1	1.0:2.0:1	2.0:2.0:1	3.0:2.0:1
	3.0	0.5:3.0:1	1.0:3.0:1	2.0:3.0:1	3.0:3.0:1

2.2.4. Seed 물질의 주입 유·무에 따른 결정화 효율

Seed 물질의 주입에 따라 Struvite 결정화 효율을 평가하기 위해 $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 의 주입 몰비 3:1:1로부터 얻어진 Struvite 침전물을 상온에서 수일(2~4일) 건조하여 막자사발로 갈아 고온 분말 형태로 만들어 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 g을 대상폐수 2.0 L에 첨가한 후 $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 의 몰비를 1:1:1로 조절하여 Struvite 결정화 실험을 수행하였다. pH는 2.2.1절에서 결정된 암모니아성 질소의 농도 및 인의 제거효율이 높고 슬러지 부피가 낮은 값으로 고정하였으며, 교반 시간(t_d)은 20 min, 교반 강도(G)는 230 sec^{-1} 에서 반응시켰다. 이 경우에도 암모니아성 질소와 인의 처리특성을 평가하기 위하여 30 min 동안 침전시킨 후 침전물의 부피를 측정하고, 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 질소와 인을 분석하였다.

2.2.5. 온도의 영향

본 연구에 사용된 폐수는 생물반응 과정에서 침전, 생성된 농축 슬러지를 고온 호기 소화 처리한 후 처리된 상등수를 이용하였고, 고온 호기 소화된 슬러지의 온도가 Struvite 결정화 반응 시 미치는 영향을 알아보았다. 대상폐수를 Beaker에 2.0 L를 취해 수욕조상에서 15, 25, 30 및 35 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 조절하여 암모니아성 질소와 인의 처리특성을 상대비교 하였다. $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 의 주입 몰비는 암모니아성 질소와 인의 제거효율이 가장 좋게 관찰된 3:2:1로 조절하여 실험하였다. pH는 20 min의 반응 시간 동안 2.2.1절에서 결정된 암모니아성 질소의 농도 및 인의 제거효율이 높고 슬러지 부피가 낮은 값으로 유지하였으며, 교반 강도(G)는 230 sec^{-1} 으로 조절하였다. 반응이 끝난 후 30 min 침전시켰고, 침전물의 부피를 측정한 후 상등액을 취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 질소와 인을 분석하였다.

2.3. 분석 방법

본 연구에서 모든 시료의 분석은 0.45 μm membrane 여지로 여과하여 분석하였으며, 암모니아성 질소(Nessler method) 및 인(Ascorbic Acid Method)은 Standard method에 준하여 분석하였다. 암모니아성 질소는 HACH DR-4000에 준하여 측정하였으며, HACH DR-4000 manual의 Nessler 법을 이용하여 분석하였다. 또한 인은 OPTIZEN 3200 UV (Mecasys. KOR)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

암모니아성 질소의 농도가 평균 1,716.5 mg/L인 고온 호기성 슬러지 소화 여과액의 Struvite 결정화 반응에서 pH의 변화에 따른 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 암모니아성 질소의 제거효율은 pH 6.0에서 35% 정도로 제거가 되지 않았고,

Fig. 1. Effect of pH on removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and settled sludge volume in the process of struvite crystallization.

pH 7.0 이상에서는 pH를 증가시켜도 급격한 증가를 없이 서서히 증가하는 것으로 관찰되었다. 반면 인 제거효율은 pH 6.0에서 pH 8.0까지 급격하게 증가하다가 pH 9.0 이후 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 의 몰비가 1:1:1인 조건에서 Struvite 결정화 후 30 min이 지난 후, pH 범위 6.0~8.0은 슬러지 부피가 10% 이하로 생성되었지만, pH 11.0에서는 33.3%로 생산된 Struvite 슬러지 부피는 pH가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였다. 이는 pH가 증가함에 따라 인의 공침효율이 증가되어 제거효율은 상승하였지만, Struvite의 용해도가 감소하여 마그네슘이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 응집물로 형성됨이라 판단된다.¹⁾ 즉 pH가 증가함에 따라 Struvite의 용해도가 감소하는 특성의 영향이라 판단된다. 이러한 결과로 미루어볼 때 Struvite 결정화 반응에서 pH는 매우 중요한 영향인자이며 Struvite 형성의 필수조건 중 약알칼리성 상태와 일치하는 결과이다.^{7,8)} 결론적으로 pH 10.0에서 암모니아성 질소와 인의 처리특성이 가장 좋았지만 pH 조절을 위해 주입되는 약품의 경제성과 발생하는 슬러지의 처리 문제를 고려하여 pH의 최적조건은 9.0으로 결정하였다.

3.2. 교반 시간 및 교반 강도의 영향

Fig. 2는 Struvite 결정화 반응 시 교반 시간(t_d) 및 교반 강도(G)에 따른 영향을 나타낸 것이다. 교반 시간(t_d)에 따른 암모니아성 질소와 인의 평균 제거율은 각각 68.5% 및 99.9%로 거의 변하지 않은 것으로 확인되었다(Fig. 2(a)). 결과

Fig. 2. Effect of mean velocity gradient (G) and mixing duration (t_d) on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency in the process of struvite crystallization; a) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal, b) $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal.

적으로 교반 시간(t_d)이 Struvite 결정화 반응에 큰 영향을 주지 않는 것으로 조사되었다. 고온 호기성 슬러지 소화 여과액에서의 Struvite 결정화 반응은 순간적으로 이루어 지는 것으로 확인 되었으나, 실제 반응에서는 반응의 안정성을 고려하여 20분까지 충분한 교반 시간(t_d)을 주었다. 또한 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 교반 강도(G)에 따른 결정화 반응 특성은 85 sec^{-1} 에서 암모니아성 질소의 제거율이 59%로 다른 교반 강도(G)에 비해 낮은 것을 제외하면 135~500 sec^{-1} 에서 평균 65%로 비슷하였고, 인의 제거율도 99.9%로 일정하였다. 교반 강도(G) 값이 85 sec^{-1} 이하에서는 주입되는 주입원과 pH 조절을 위한 약품의 혼합이 확실하게 이뤄지지 않아 암모니아성 질소의 제거율이 낮아진 것으로 판단된다.

이에 따른 결과를 토대로 본 연구에서 사용된 대상폐수의 Struvite 결정화 반응 시 교반 시간(t_d)은 암모니아성 질소와 인의 제거에는 큰 영향이 없는 것으로 판단되며, 교반 강도(G)가 85 sec^{-1} 이상으로 Struvite 결정화 반응이 진행된다면 반응 시 문제가 되지 않을 것으로 확인되었다. 이는 Struvite 결정화 반응을 위한 pH, 몰비 등에 대한 조건을 충족시킨다면 본 대상폐수의 Struvite 현장 적용 시 현장의 실정에 맞게 교반 시간(t_d) 및 교반 강도(G)의 운전조건을 용이하게 조절하여 운전하여도 처리효율에는 크게 영향을 미치지 않음을 의미한다. 운영 관리적 측면에서 이러한 탄력성 있는 운영의 가능성은 동력비 절감 및 처리시간의 단축, 또한 교반 강도(G) 및 시간을 적절하게 유지하면 잠재적인 Struvite의 스케일링 생성을 방지할 수 있는 것이 장점으로 작용하여 현장에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.⁹⁾ 본 연구에서의 Struvite 결정화 반응 실험 시 교반 시간(t_d)과 교반 강도(G)는 충분한 반응이 일어날 수 있도록 각각 20 min과 230 sec^{-1} 으로 결정하였다.

3.3. Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} -P의 최적 주입량 결정

상기의 실험에서 결정된 pH, 교반 시간(t_d) 및 교반 강도(G) 조건을 각각 9.0, 20 min 및 230 sec^{-1} 으로 고정 한 상태에서 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 주입량에 따른 최적조건을 도출하였다. 암모니아성 질소의 제거특성은 Fig. 3에 나타냈으며, 인의 제거특성은 Fig. 4에 표시하였다. 이때 이용된 폐수의 성상은 NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 의 농도는 $1,662.5 \text{ mg/L}$ 및 286 mg/L 이었으며 초기 pH가 8.89이었다. Struvite 결정화 반응은 이론적으로 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+$ 의 몰비가 1 : 1 : 1로 결합된 결정체이나 대상폐수로 사용한 고온 호기성 슬러지 소화 여과액에 충분히 녹아있는 암모니아성 질소와 인의 효과적인 제거를 위해서

Fig. 3. Effect of molar ratio of Mg^{2+} and PO_4^{3-} on NH_4^+ -N removal efficiency in the process of struvite crystallization.

Fig. 4. Effect of molar ratio of Mg^{2+} and PO_4^{3-} on PO_4^{3-} -P removal efficiency in the process of struvite crystallization.

는 Struvite 결정화 시약인 Mg^{2+} 와 인산염 보충시약의 충분한 주입이 필요함을 알 수 있었다.

모든 실험은 동일한 폐수를 이용하였으며 Struvite 결정화 반응을 위한 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+$ 의 최적 주입량 결정 실험은 PO_4^{3-} 를 주입하지 않고 Mg^{2+} 를 NH_4^+ 의 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2배로 변화시켜 주입하여 Mg^{2+} 의 주입이 소량일 때의 반응을 평가하였고, 이와 더불어 Mg^{2+} 및 PO_4^{3-} 의 몰비를 각각 NH_4^+ 의 0.5, 1.0, 2.0, 3.0배 및 0.5, 1.0, 2.0, 3.0배로 증가시켜 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+$ 의 몰비가 0.5~3.0 : 0.5~3.0 : 1이 되도록 단계적으로 교차시켜 주입하였다(Table.2). 이 결과 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ 의 몰비가 증가할수록 NH_4^+ 의 제거율이 높게 나타났으며 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+$ 의 몰비가 2 : 2 : 1 이상에서 90% 이상의 제거율이 관찰되었다(Fig. 3). Mg^{2+} 의 몰비를 각각 NH_4^+ 의 2.0배 주입한 후 PO_4^{3-} 의 주입량을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0으로 증가시켰을 때 암모니아성 질소의 제거율은 각각 26.6, 51.5, 71.6, 93.8, 91.5%를 보였으며, 인의 제거율은 각각 99.8, 99.9, 99.9, 98.6, 64.4%로 나타났다. 또한 Mg^{2+} 의 몰비를 각각 NH_4^+ 의 3.0배 주입한 후 PO_4^{3-} 의 주입량을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0으로 증가시켰을 때의 암모니아성 질소 제거율과 인의 제거율은 각각 34.9, 55.8, 75.4, 94.2, 97.9% 및 99.7, 99.9, 99.9, 99.9, 98.5%로 관찰되었다. PO_4^{3-} 의 주입량이 Mg^{2+} 보다 과량인 경우 암모니아성 질소의 제거율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었는데, 이는 반응에 참여하지 못한 잔류된 PO_4^{3-} 가 폐수중의 칼슘 등과 반응하여 Struvite의 결정화 생성 반응에 영향을 미친 것으로 사료된다.^{3,6)} 이에 따라 대상폐수내의 고농도로 존재하는 암모니아성 질소의 효과적인 제거를 위해서는 적절한 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ 몰비의 조성이 필요할 것으로 판단된다. 인의 제거를 위한 $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ 의 최적 주입량은 세가지 범위에서 나타났는데 등고선 그래프로 분석

한 세 가지의 $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 의 몰비는 각각 0.6 : 0.2 : 1 및 1.5 : 0.7 : 1 그리고 2.5 : 1.7 : 1로 확인되었다(Fig. 4). 즉 암모니아성 질소가 제거되는 경향과 달리 $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ 의 몰비가 증가함에 따라 인산염 인의 경우에는 최적의 제거율을 위한 적정 몰비가 요소요소 존재하는 것으로 확인되었다. 이는 Mg^{2+} 와 NH_4^+ 의 몰에 비해 PO_4^{3-} 의 양이 적기 때문에 충분한 반응이 이루어져 인의 제거 효율이 좋은 것으로 판단된다. 인을 NH_4^+ 몰의 1.5배 이상 주입되었을 경우에는 Mg^{2+} 의 주입량이 증가되어야 인의 제거율을 높일 수 있었다. 이와 같이 Struvite 결정화 반응에 있어서 이론적인 반응 몰비보다 높은 값을 요구하는 것으로 나타났다며 이는 김⁶⁾의 연구결과와 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 실제 폐수내에 포함되어 있는 유기물 및 무기물 등 불순물들이 Struvite 결정화 반응 시 불리하게 작용하는 점을 이유로 들 수 있다.

또한 생성되는 슬러지의 부피는 Fig. 5에서 보는바와 같이 약품 주입량이 증가함에 따라 생성되는 침전물의 양이 매우 많은 것을 알 수 있다. 이는 제거되는 Struvite 결정화 반응 이외에 약품에 의한 응집 침전물이 추가된 결과라 사료된다. 결과적으로 주입 몰비에 따른 영향은 암모니아성 질소와 인의 제거율을 고려해 볼 때, $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 의 적정 몰비는 2 : 1 : 1과 2 : 2 : 1 범위로 압축되었다(Fig. 3, Fig. 4). 기타 다른 몰비에서는 질소와 인의 제거효율의 차이가 상당히 컸기 때문에 적절한 범위인 2 : 1 : 1과 2 : 2 : 1로 압축한 것이다. $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 의 몰비가 2 : 1 : 1인 경우에는 암모니아성 질소 및 인산염인의 제거 효율이 각각 71.6%와 99.9%였으며, 이때의 농도는 암모니아성 질소의 농도가 472.3 mg/L였고, 인산염인의 농도는 2.7 mg/L였다. 그러나 2 : 2 : 1인 경

우에는 암모니아성 질소와 인산염인의 농도가 각각 93.8%와 98.6%였고, 이때의 농도는 각각 103.1 mg/L와 74.3 mg/L였다. 그러나 암모니아성 질소와 인산염 인의 농도가 감소 될수록 발생하는 슬러지 부피가 증가되는 문제가 있다. 그러므로 Struvite 결정화 반응을 현장에 적용할 때에는 제거하고자 하는 대상물질과 슬러지의 발생량등을 고려하여 현장 조건에 맞추어 주입 몰비를 유연하게 조절하여 운전하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

3.4. Seed 물질의 주입 유 · 무에 따른 결정화 효율

Seed 물질의 주입에 따른 Struvite 결정화 효율을 평가하여 Fig. 6에 나타냈다. Seed 물질 주입량의 증가에 따라 암모니아성 질소의 제거효율과 인의 평균 제거효율은 각각 68.2% 및 99.7%로 거의 변화가 없었다. 반면 Struvite 결정화 반응이 끝난 후 침전된 슬러지 부피는 감소하는 경향을 보였다(Fig. 6). 이는 결정화된 Struvite 침전물을 첨가함으로써 Struvite 반응 시 진행되는 1차 핵생성 및 2차 핵성장을 촉진시켜 침전성이 향상된 것으로 사료된다.¹⁰⁾ 이 실험에서 Seed 물질의 증가에 따라 슬러지의 침전성이 향상되게 나타나는 결과에 따르면 대상폐수의 Struvite 현장 적용 시 연속적 반응으로 이루어지기 때문에 생성되는 슬러지가 Seed 물질의 역할을 하게 되고 이로써 반응이 이루어지며 슬러지의 침전성이 향상될 것으로 사료된다. 이러한 영향은 현장에 적용되는 반응조와 침전조의 부지를 줄일 수 있으므로 경제적 비용을 절감할 수 있을 거라 판단된다.

Fig. 5. Effect of molar ratio of Mg^{2+} and PO_4^{3-} on settled sludge volume in the process of struvite crystallization.

Fig. 6. Effect of seed dose on removal efficiency of NH_4^+-N and $PO_4^{3-}-P$ and sludge volume in the process of struvite crystallization

3.5. 온도에 따른 Struvite 결정화 영향

온도의 변화에 따른 Struvite 결정화 반응 실험결과에서 15, 25, 30 및 35℃로 온도의 증가에 따라 암모니아성 질소와 인의 평균 제거효율은 각각 94.2% 및 99.9%로 거의 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 반면 15℃에서 35℃까지 온도가 증가함에 따라 슬러지 부피 또한 증가하였는데 35.1%에서 86.4%로 점차적으로 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 Struvite의 용해도가 증가하여 형성된 Struvite가 재용해되고, 이로 인해 Struvite의 결정화 반응보다 형성이 빠른 $Mg(OH)_2$ 등이 생성되어 무정형 형태의 침전이 진행되어 나타난 결과라 판단된다. 이러한 결과는 pH가 감소하고 온도가 증가함에 따라 Struvite의 용해도가 증가한다는 결과와 일치한다.¹¹⁾

결론적으로 고온 호기 소화 슬러지 여과액의 암모니아성 질소와 인의 제거를 위해 Struvite 결정화 반응 시 온도에 대한 영향은 없는 것으로 확인 되었다.

4. 결론

본 연구에서는 고농도의 질소와 인이 함유된 고온 호기성 슬러지 소화 여과액을 대상으로 하여 Struvite 결정화 반응의 최적 인자를 도출하였다. 최적 주입량을 결정하기 위한 반응시 pH, 교반 시간(t_d), 교반 강도(G) 및 온도를 변화시켜 NH_4^+-N 및 $PO_4^{3-}-P$ 의 제거에 있어 최적 조건을 찾았으며 이에 따른 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) pH에 따른 Struvite 결정화 반응시 pH 10.0에서 제거효율이 가장 좋았으며, 이때의 질소와 인의 제거효율은 각각 68.8%와 96.6%였다. 그러나 슬러지 발생량 및 pH 조절을 위한 알칼리량으로 인한 슬러지 처리비용 및 약품비용 등의 경제성을 고려하여 실험 시 최적 pH를 9.0으로 결정하였다.

2) Struvite 결정화시 반응 시간(t_d)을 1.5 min에서 30 min까지 변화시켜 실험한 결과 질소와 인의 제거효율 차이는 없는 것으로 나타났으며, 교반 강도(G)의 영향에서 역시 135 sec^{-1} 이상에서 질소 및 인의 제거효율 차이가 없었다.

3) Struvite 결정화 반응을 위한 최적 주입 몰비 결정시 질소와 인 제거효율을 고려하여 $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 의 적정 몰비를 2 : 1 : 1과 2 : 2 : 1 범위로 결정하였다. 이때, 질소와 인의 제거효율은 $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 의 몰비 2 : 1 : 1에서 각각 71.6%와 99.9%였으며, 2 : 2 : 1인 경우에는 93.8% 및 98.6%로 확인되었다.

4) Struvite 결정화 반응 시 Seed 물질의 주입량이 증가할수록 반응 후 침전성이 향상되어 슬러지의 부피가 최고 15% 이상 감소하는 것으로 나타났으며, 반면에 온도의 증가에 따라 반응 후 생성되는 슬러지 부피의 변화는 35.1%에서 86.4%로 증가하였다. 이는 Struvite 용해도가 온도의 증가로 인해 변화하여 $Mg(OH)_2$ 등이 생성되고 이로 인한 무정형 형태의 침전이 진행되어 나타난 결과라 판단된다. 한편 Seed

물질과 온도의 변화는 질소와 인의 제거에는 영향을 미치지 않았다.

5) 본 연구에서는 고온 호기 소화 여과액에 존재하는 고농도의 질소와 인을 Struvite 결정화 방법에 의하여 제거하였다. 기존 하수처리장의 생물반응조와 연계처리 시 제거되지 않은 채 전체 시스템에서 끊임없이 순환되는 질소와 인을 상당부분 제거해 낼 수 있을 것으로 판단되며, 강화되는 수질기준을 만족 시킬 수 있는 대안이 될 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

KSEE

참고문헌

1. 원성연, 방승국, 이상일, “Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거,” 대한환경공학회지, **22**(4), 599~607(2009).
2. 조원실, 윤성준, 라창식, “Struvite 결정화에 의한 축산폐수로부터 질소, 인 자원의 재생,” 동물자원지, **45**(5), 875~884(2003).
3. 김학균, 김중오, 정종태, “Struvite 결정화를 이용한 혐기성 발효액의 질소와 인 제거,” 한국지반환경공학회지, **7**(6), 5~12(2006).
4. 류홍덕, 정근욱, 이상일, “축산폐수의 Struvite 전처리가 질산화 과정에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **24**(10), 1682~1691(2002a).
5. 류홍덕, 민정국, 이상일, “Struvite 결정화 반응시 결정핵의 유, 무에 따른 결정화 효율,” 대한환경공학회지, **24**(12), 2203~2211(2002b).
6. 김만수, 류홍덕, 이상일, “침출수의 Struvite 결정화시 결정원의 주입순서가 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **24**(2), 269~275(2002).
7. Fujimoto, N., Mizuochi, T. and Togami, Y., “Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process,” *Water Sci. Technol.*, **23**, 635~640(1991).
8. 엄인기, 양창환, 연동석, 이상일, “바닷물을 이용한 질소와 인의 결정화에 의한 처리,” 대한환경공학회지, **18**(6), 733~741(1996).
9. 김진형, 김대근, 강주형, 이상일, “Seeding 및 혼합조건이 Struvite 형성에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **29**(3), 325~331(2007).
10. Ohlinger, K. N., Young, T. M. and Schroeder, E. D., “Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater,” *J. Environ. Eng. ASCE*, **125**(8), 730(1999).
11. 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).