



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2009年 2月
碩士學位論文

$Mg(II)$ 이온을 이용한 磷除去에
관한 研究

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

이 상 우

Mg(Ⅱ)이온을 이용한 磷除去에
관한 研究

*A Study on the Removal of Phosphorous Using
Mg(Ⅱ) Ion*

2009年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

이 상 우

$Mg(II)$ 이온을 이용한 磷除去에 관한 研究

指導教授 申 大 允

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2008年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

이 상 우

이상우의 工學碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 洞 一 (印)

委 員 朝鮮大學校 教授 鄭 京 勳 (印)

委 員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 (印)

2008年 11月 日

朝鮮大學校 大學院

目 次

List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	v
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	4
A. 인(P)의 회수	4
1. 인의 형태	4
2. 인 순환	4
3. 인의 회수 기술	6
B. Struvite의 물리·화학적 성질	7
1. Struvite생성의 영향 인자	8
2. MAP공정을 이용한 암모니아와 인의 화학적 침전	15
III. 실험 및 분석방법	18
A. 실험방법	18
1. 응집제의 주입농도	18
2. 온도에 따른 인제거	19
3. pH에 따른 인제거	19
4. 침전물 분석	19
B. 실험재료	20

IV. 결과 및 고찰	21
A. 응집에 의한 인제거	21
1. Mg^{2+} 주입에 따른 인제거	21
2. NH_4^+ 주입에 따른 인제거	24
B. 온도에 따른 인제거	29
C. pH에 따른 인제거	32
V. 결론	35
참 고 문 헌	36

List of Tables

Table 1. Theoretical composition of metal ammonium phosphate	8
Table 2. Present conditions of overseas technology	8
Table 3. Calculated solubility products at different temperature	11
Table 4. Composition of MAP from wastewater	17
Table 5. Effect of Mg^{2+} concentration on the removal of PO_4^{3-} -P from solution accompanied with struvite precipitation	22
Table 6. Effect of NH_4^+ ion concentration on the removal of PO_4^{3-} -P from solution accompanied with struvite precipitation	25
Table 7. Effect of temperature on the removal of PO_4^{3-} -P from solution accompanied with struvite precipitation	29
Table 8. Effect of pH on the removal of PO_4^{3-} -P from solution accompanied with struvite precipitation	33

List of Figures

Fig. 1. Solubility curve for magnesium ammonium phosphate	11
Fig. 2. Effect of pH on solubility of magnesium ammonium phosphate	13
Fig. 3. Model-predicted precipitate composition following bittren addition as a function of equilibrium pH	14
Fig. 4. Dependence of ammonium and phosphate solubility on the pH.	16
Fig. 5. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite from solution accompanied with struvite precipitation	22
Fig. 6. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of E-3	23
Fig. 7. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of E-4	24
Fig. 8. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite crystallization with ammonia-N addition	25
Fig. 9. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of H-3	26
Fig. 10. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of H-4	27
Fig. 11. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of I-1	28
Fig. 12. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite crystallization with temperature	30
Fig. 13. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of G-2	31
Fig. 14. Efficiency of phosphate in filtrate after struvitecrystallization with pH variation	33
Fig. 15. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of I-1	34
Fig. 16. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of I-2	34

ABSTRACT

A Study on the Removal of Phosphorous Using Mg(II) Ion

Sang-Woo, Lee

Advisor : Prof. Dae-Yewn, Shin Ph. D.

Department of Environmental Engineering

Graduate school of Chosun University

Main purpose of this study has been to obtain the optimum conditions for removing phosphorus from a waste water in a chemical way, by using Mg^{2+} ion. Study reached the following conclusion by applying different conditions, which influence on the formation of struvite, i.e. pH, molecule ratio of Mg^{2+} to NH_4^+ and the temperature. The optimum condition for precipitating struvite was found by examining the precipitate and pH and mole ratio of precipitator in recovery of struvite from filtrate.

Optimum pH is "9" at the temperature of 40 ~70°C and Optimum molecule ratio of Mg : N : P is 2.0 : 1.0 : 1.0.

Settlement was proved to be a struvite by XRD analysis

I 서 론

인은 비료, 비누와 세제의 충전제, 가축사료, 성냥, 난염제, 휘발유첨가제, 농약, 살충제 등 다양한 용도로 사용되어왔다. 미국의 경우 1968년에 생산한 인의 76%는 비료에 사용되고, 7%정도가 비누와 세제의 충전제로 소모되고, 3%정도가 기타 용도로 사용되었으며, 한국이나 일본에서도 약 80%정도가 비료로서 사용되고 있다^{1,2)}.

인의 용도에서 알 수 있는 바와 같이 인류는 농업생산성을 향상시키기 위해 인광석[apatite, $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]을 산처리하여 용해성이 좋은 인산질 비료(주성분은 NaH_2PO_4)를 생산하여 농경지에 살포하였으며, 물분자나 경도성분과 친화성이 양호한 인화합물을 비누와 합성세제의 첨가제로 사용하여 세탁효율을 향상시켰다.

이와 같은 관련 산업의 발달은 농업생산성을 향상시켜 식량문제를 해결하고 생활의 편리성을 향상시켰다는 긍정적인 측면도 있지만, 수질오염이라는 환경문제를 발생시킨 원인이 되기도 하였다.

오랫동안 수계의 인농도는 제한농도를 넘지 않았고 생물상의 조성도 평형상태를 유지하고 있었다. 그러나 최근 수십 년 동안 가정하수와 농경지 유출수로부터 강과 호수에 다량의 인화합물이 유입됨으로써 수계의 유기물 생산성(조류의 증식)이 소비속도를 상회하게 됨에 따라 수중 유기물 농도 및 그 분해산물의 농도가 급속히 증가하는 현상이 발생되었으며, 그 영향은 수생태계의 교란과 수질저하라는 두 가지 중대한 문제점을 야기 시켰다.

이러한 문제들을 해결하기 위하여 환경공학자들의 많은 노력이 있어 왔으나, 농경지 유출수 관리 방안 및 하수의 완벽한 인제거 공정개발은 아직도 해결해야 할 과제로 남아 있다³⁾.

우리나라의 경우 부족한 수자원을 확보하기 위하여 하천마다 대규모 댐을 조성하여 사용하고 있으나, 댐사용 기간이 늘어남에 따라 호소수의 영양상태가 중영양상태에서 부영양상태로 진행되고 있으며, 유역에서 비점오염물질과 정화되지 않은 하·폐수 성분의 유입량이 계속 증가하고 있어서 호수의 수질을 여러 가지 목

적으로 이용하기에 적합한 수준으로 유지하는 것이 중요한 문제로 대두되고 있다.

대부분 하수에서 불용성 인의 대략 10% 정도는 1차 침전에 의하여 정상적으로 제거되고, 나머지는 거의 용해상태이기 때문에 세포질내로 흡수되는 양을 제외하고는 재래식 생물학적 공정에서 추가적으로 제거되는 양은 매우 적다.

따라서 하수처리장의 방류수가 하천유량의 대부분을 차지하는 수역에서 수질 환경기준을 달성하고, 폐쇄성 수역의 부영양화를 방지하며, 친수환경을 조성하고 방류수를 재이용하기 위한 목적으로 3차 처리 공정이 도입되고 있다.

인제거 방법은 물리적, 생물학적 및 화학적 처리방법으로 구분된다. 물리적 방법에는 한외여과, 역삼투법 및 활성탄 흡착 등이 있으며, 주로 용해성 무기 고형물 제거에 사용된다. 생물학적 방법은 미생물에 자극을 주어 정상적인 세포성장에 필요한 양보다 많은 양의 인을 섭취하게 하는 현상을 이용한 것으로 다양한 기술이 개발되어 있다

화학적 방법은 철염, 알루미늄염 석회 등을 사용하여 화학적으로 불용성 침전물을 형성하여 제거하는 방법이며, 인산염 제거율은 높지만 폴리인산염과 유기인의 제거율이 낮기 때문에 이들까지 제거하기 위해서는 2차 처리과정에서 인산염으로 전환된 후 처리하여야 한다.

이와 같은 응집침전법은 운전조작이 쉽고 제거 효율이 높은 반면, 슬러지 생산량이 많다는 문제점이 있고, 생물탈인법은 반응 부산물이 없으나, 슬러지를 보낼 때나 슬러지 처리과정에서 섭취한 인의 일부가 용출되어 수계로 유입된다는 문제점이 있다.

방류수의 영양염류 기준이 엄격해지고, 특히 산업폐수는 성상이 복잡하고 농도가 높으며, 중금속 등 유해화합물이 많이 함유되어 있기 때문에 배출량이나 오염부하량에 비해 인간이나 자연에 미치는 영향이 매우 크며, 배출량도 해마다 증가하는 추세이다.

규제의 강화에 반하여 현재 운영되고 있는 대다수 처리시설은 고농도 질소 및 인함유 폐수의 처리에 어려움을 겪으며, 또한 독성 물질을 함유한 산업폐수의 경우 질소제거의 대안을 찾지 못하고 있는 실정이다. 이와 같은 폐수를 효과적으로 처리

하기 위한 화학적 처리방법으로서 struvite 결정화방법이 대안으로 대두되고 있다.

Struvite 결정화는 질소 및 인의 동시 제거 방법이며, Mg^{2+} ion에 의한 처리방법이다. Mg원으로는 $MgCl_2$ 와 MgO 등이 사용되며, 약품비가 많이 소요되나, struvite의 순도를 증가시켜 비료로서 재이용함으로써 비용을 절감하는 기술이 연구되고 있다.

본 연구에서는 Mg^{2+} 이온을 이용하여 인함유 폐수를 화학적으로 처리하는 적정 조건을 제시하고자 한다. 이를 위하여 struvite 생성에 영향을 미치는 pH, NH_4^+ 및 Mg^{2+} 의 몰 비율 및 온도 등을 조사하였다.

II. 이론적 배경

A. 인(P)의 회수

1. 인의 형태

인화합물은 인산염, 폴리인산염 및 유기인산염으로 구분되며, 성분별로는 인산염은 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- 및 H_3PO_4 이 있고, 폴리인산염은 $\text{Na}_3\text{PO}_4)_3$, $(\text{NaPO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 등이 있으며, 유기인산염에는 $\text{RO}(\text{PO}_4)_3$, $(\text{NaPO}_3)_3$, ROPO_3PO_3 및 RNPO_3 등이 있다.

인산염은 생물의 신진대사에 이용되고, 폴리인산염은 가수분해 되어 인산염으로 전환되며, 유기인산염은 살충제 제조 원료로 사용된다. 인 함유 폐수는 인 광석을 사용하는 제조업, 석유제품제조업, 합성화학공업 및 농약제조업 등에서 주로 발생되고 있다.

하수에서 인(P : Phosphorus)은 유기물에 결합된 형태나 ortho 혹은 poly 무기물 등 여러 가지 형태로 존재한다.

인산염 및 폴리인산염은 용해성인 반면, 유기인산염은 대부분 불용해성이다. 생물학적 처리 공정에서는 미생물이 유기인산염을 인산염 형태로 전환하며, 식물들은 인산염 형태의 인만을 바로 흡수할 수 있다.

2. 인 순환

모든 생물체는 화합물로 이루어져 있지만, 지금까지 알려진 103개의 원소 중 생물체가 필요로 하는 원소는 24개에 불과하며, 이 중 모든 생물체에 다량으로 요구되는 성분을 다량영양소(macronutrients), 소량으로 요구되거나 특정 생명체에게만 적당량 요구되는 성분을 미량영양소(micronutrients)라고 한다.

다량영양소는 탄소, 수소, 질소, 산소, 인, 황 등 모든 생명체의 근본 구성요소

인 주요 6원소를 포함하는데, 이들은 생물체 내에서 특수한 역할을 하며, 인의 경우 에너지 요소로서 ATP, ADP라 불리는 화합물에 존재하여 세포내의 에너지 전달과 이용에 중요한 역할을 한다.

인은 지구상에서 기체상태로 존재하지 않고 대기 중에 단지 작은 먼지입자의 일부분으로만 존재하며, 일반적으로 인산염으로 산화되는데 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 철과 결합하여 무기물을 형성하고 토양이나 물속에 존재한다.

인은 식물, 조류 및 일부 세균에 흡수되어 생물권으로 들어간다. 식물은 인을 산화형태인 인산이온으로서 섭취하지만 인산염은 물에 잘 녹지 않으므로 토양에 있는 바위나 바위조각들의 풍화작용을 통해 천천히 사용하게 된다.

안정된 생태계에서는 식물군에 취해졌던 많은 인이 토양으로 돌아오지만 일부 인은 불가피하게 바람과 물의 침식작용에 의해 상실된다. 인은 물에 용해되어 토양에서 빠져나오거나 부유물질로서 강이나 냇물에 의해 바다에 전달된다.

바다의 인은 Chilean pelican과 같은 바다에서 먹이를 취하는 새가 섬이나 육지에 와서 분변을 배설함으로써 천천히 육지로 돌아온다. 이 새는 멸치와 같은 작은 물고기나 해양 플랑크톤을 섭취하는데, 해양 플랑크톤은 주로 필수 화학성분이 있는 곳에서 생존한다.

새의 먹이잡이는 하층해수의 용승(oceanic upwelling)지역에서 이루어지는데, 이곳은 하층해수가 상승할 때 바다 속의 인과 영양분을 표면으로 운반하기 때문에 바다에서 가장 비옥하고 생물학적으로 생산성이 높은 지역이며, 세계의 주요 어장이 용승지역에 형성된다.

물고기를 먹고 사는 새들은 침입자로부터 보호될 수 있는 해안가에서 떨어진 섬에 둥지를 틀게 되는데 오랜 기간동안 그 섬은 조분석(guano)이라 불리는 인이 풍부한 새똥(phosphorous-laden excrement)으로 뒤덮이게 된다⁴⁾.

3. 인의 회수 기술

Struvite는 Mg^{2+} , NH_4^+-N 그리고 $PO_4^{3-}-P$ 의 몰비가 1:1:1인 결정체이며, magnesium ammonium phosphate(MAP) 또는 guanite라고 불리어진다. 존재 형태는 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 와 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 의 두 가지가 있으며, 백색을 띠고 있다. 비중은 1.7이며 열을 가할 때 분해되고, 물에 대한 용해도는 낮으며, 산성 용액에서의 용해도는 매우 높고, 알칼리 용액에서는 용해되지 않는다⁵⁾.

Struvite의 알칼리 용액에서 용해도가 낮은 성질을 이용하여 폐수 중의 인이나 질소를 제거하거나, 인을 회수하여 비료로서 재이용하려는 연구들이 유럽 및 일본 등의 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다.

하수 중의 인염은 주로 합성세제와 생활하수에 기인하는데, 하수 중의 인염의 30%가 합성세제로부터 오기 때문에 이에 대한 대책마련에 부심하고 있다. 인은 인구 100만 명이 하루 2~3톤 정도 방출하는 것으로 알려져 있다.

유럽의 경우 인광석이 없으므로 하수나 폐수에서 배출되는 인의 활용은 상당한 가치가 있다. 유럽 EC규제에 의하면 1998년 12월 31일부터 인과 질소에 대한 규제를 강화하고 있으며, 인은 $100\mu g/L$ 정도 존재하여도 부영양화를 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

하수의 인 회수 방법으로는 슬러지 소각법, 흡착제 첨가법, crystalactor 공정 및 struvite 제조 등이 있다. 슬러지 소각법은 태운 슬러지(ash)를 물에 분산시켜 인을 용해시키는 것으로(인은 ortho 혹은 poly 형태로 용해됨). 제한적이며 설비비가 많이 든다는 단점이 있고, 흡착제 첨가법은 하수에 활성알루미늄, Ca/Mg carbonate, red mud(보크사이트로부터 AI을 추출하는 과정에서 생기는 잔류물) 등을 첨가하여 인을 회수하는 것으로, 연구에 의하면 알루미늄인화합물은 비료로서 가치가 없는 것으로 알려져 있다.

또한, 1970년대 말에 독일의 DHV에 의해 하수 중의 인으로부터 인산칼슘을 만드는 crystalactor 공정이 개발되어 상업화되었는데, 이 공정은 유동층반응이며, 인산칼슘의 크기는 약 2mm 정도이다.

Struvite(magnesium ammonium phosphate ; MAP)형태로 인을 침전시켜 비료

로서 재사용하는 방법은 하수에 Mg를 첨가하여 제조하며, 부가적인 슬러지 생성이 없고 pH 조절과 반응물질의 비가 중요하다.

Struvite 결정화 공정의 장점으로는 경제적인 부산물을 얻는다는 것으로 1962년 Bridger등은 struvite에 열을 가하여 분해된 $MgHPO_4$ 는 순환시켜 결정화 시 재이용하고 암모니아는 질소원으로서 공업적으로 이용하며, 농작물에 비료로 이용하여 많은 경제적 효과를 얻는다고 보고하였다⁶⁾.

1993년 Bassett 등은 염의 구조는 $MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ 이며, 이러한 구조와 가장 유사한 화합물로는 magnesium ammonium phosphate(MAP)가 있으며, Mg외에도 Fe, Zn, Mn과 Cu 등이 유사한 화합물을 만든다고 보고하였다.

1959년 MacIntire는 이러한 화합물들은 일수화물로 형성되어 있으며, 물에 대한 용해도가 낮다고 보고하였다. 또한 struvite는 낮은 용해도로 인해 질소, 인 및 다른 금속 원소들이 산화되지 않고 오랜 기간 지속되는 비료로서의 이용이 제안되었으며, 대표적으로 MAP가 있다.

B. Struvite의 물리·화학적 성질

MAP의 종류 및 물성을 Table 1에 나타내었다. MAP에 함유된 2가 금속은 Mg, Fe, Zn, Mn, Cu 및 Co로서 이중 Mg는 다량원소에 속하며 Fe, Zn, Mn 및 Cu는 미량원소에 속한다. 산업폐수에는 여러 2가 금속들이 함유되어 있고 이들의 독성이 생물학적 처리에 영향을 미치기 때문에 처리에 어려움이 있다.

그러나 struvite 결정화 방법으로 질소와 인을 회수할 경우 슬러지에 struvite 뿐만 아니라 과량의 다른 MAP가 포함되어 있을 수 있다는 점에서 MAP는 더욱 강조되어질 수 있다.

일본에서는 4개사가 struvite 결정화 방법을 상업운전하고 있으며, 이를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Theoretical composition of metal ammonium phosphate

Compound	Color	Mol. Wt.	% N	% P ₂ O ₅	% Metal	% Ignition loss
MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O	White	245.4	5.71	28.92	9.91 ^a	54.65
MgNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	White	155.4	9.02	45.69	15.65 ^b	28.36
FeNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	Green	186.9	7.50	37.98	29.89	19.29
ZnNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	White	178.4	7.85	39.79	36.65	14.60
MnNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	Pink	186.0	7.53	38.16	29.53	23.68
CuNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	Blue	194.6	7.20	36.48	32.66	22.64
CoNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	Purple	190.0	7.37	37.36	31.03	23.25
(NH ₄) ₃ [P(Mo ₃ O ₁₀) ₄]	Yellow	1876.5	2.24	3.78	61.36	4.16

* a : 16.43% MgO, b : 29.95% MgO

Table 2. Present conditions of Japanese technology

Company	Country	Wastewater	Remark
Kurita	Japan	Sewage	Digester effluent
Nishihara	Japan	Sewage	Digester effluent
鳥根懸	Japan	Sewage	Digester effluent
Unitika	Japan	Sewage	Digester effluent

1. Struvite생성의 영향 인자

과거부터 혐기성 소화조나 소화과정 이후 후속공정의 장치 표면이나 관로에 생성되는 struvite(MgNH₄PO₄ · 6H₂O) scale은 폐수처리 시설에서 커다란 장애가 되었고, 장치 설계자나 엔지니어에게 있어서 매우 심각한 문제였으며 struvite에 대한 연구도 이를 배경으로 전개되었다.

혐기성 소화조와 폐수 중에 존재하는 Mg²⁺, NH₄⁺ 및 PO₄³⁻이온들이 자발적이든 인위적이든 MgNH₄PO₄ · H₂O나 MgNH₄PO₄ · 6H₂O의 형태로 침전하기 위해서는 반드시 결정화 과정을 거쳐야 하는데, 이는 metastable zone에서 생성된다. 결정화는 두 가지 메커니즘에 의해 진행되며, 먼저 핵을 형성(nucleation)한 후, 성장

(growth)하게 된다.

Nucleation과정은 용액으로부터 결정을 생성하는 과정이고, growth는 이온들이 결정 표면(crystal surface)으로 이송된 후 결정격자(crystal lattice)내로 침투하여 결정이 커지는 것을 말한다.

용액의 seed crystal 농도가 낮을 경우에는 nucleation과 growth가 동시에 일어나는데, 이를 spontaneous 혹은 homogeneous crystallization이라고 한다. Crystal 농도가 높을 경우에는 growth가 crystallization 과정을 지배하며 이를 homogeneous crystallization이라고 한다⁷⁾. 이러한 결정화는 주위의 조건에 따라 kinetics이 달라지게 된다. Struvite 생성반응은 매우 복잡하며 느리게 진행된다. 결정화가 빠르게 하기 위해서는 Mg^{2+} , NH_4^+ 및, PO_4^{3-} 이온이 과포화상태이어야 하며, 적당한 pH 및 온도가 요구된다. 또한 혐기성 소화조에서 seed material로서 magnesia crinker의 주입에 의해 magnesia에 의해 함유된 Mg^{2+} 이 용해됨에 따라 struvite 생성이 촉진된다는 연구도 보고되어 있다⁷⁾.

2. 온도의 영향

Struvite용해도의 온도에 따른 영향이 많은 사람들에 의하여 연구되어졌다. Borgerding⁵⁾는 Fig. 1과 같이 struvite 용해도의 온도영향을 보고하며, 25℃에서 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 의 용해도는 약 500mg/L라고 하였다. 그 후 Chirmuley(1995)은 25℃에서 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 의 용해도가 160mg/L라고 보고하였다⁸⁾.

Burns and Finlayson은 struvite의 온도에 따른 용해도를 Table 1과 같이 보고하였는데⁹⁾, 온도가 증가함에 따라 struvite의 용해도가 증가하여 25℃에서 최대이고 온도가 높아짐에 따라 용해도가 감소하는 경향을 알 수 있다. 이외에 온도에 따른 solubility product constant(Ksp)가 많은 연구자들에 의하여 보고되었으며, 이 값은 연구자들에 따라 다소 차이가 있다.

25℃에서 struvite의 pKsp는 12.6~13.15이며 가장 널리 인용되는 값은 12.6(25℃, at negligible ionic strength)이다¹⁰⁾. Taylor는 ionic-activity와 magnesium phosphate complex의 여러 종류중 하나의 magnesium phosphate complex만을 고

려하여 같은 온도에서 13.15(25°C, negligible ionic strength)의 pK_{sp} 값을 얻었다¹¹⁾.

이 값은 1982년 Abbona와 그의 동료들이 연구한 값과 일치하였으며, 1994년까지 가장 정확한 값으로 인식되었다¹²⁾. 하지만 위의 pK_{sp} 값들은 실제 폐수에서 반드시 고려해야 할 이온강도(ionic strength) 및 여러 이온들과의 관계를 무시한 계산 값들이며, Ohlinger 등은 3종의 magnesium phosphate complexes와 이온강도를 고려하여 pK_{sp} 값이 13.26 이라고 보고하였다¹⁰⁾. 이는 Talyor가 발표¹¹⁾한 pK_{sp} 값과 거의 비슷하다.

Ohlinger는 struvite solubility의 정확한 pK_{sp} 값은 유효이온농도사이에 작용하는 이온강도와 여러 종류의 magnesium phosphate complexes의 고려하여야 하며, 이러한 요소들을 고려하지 않을 경우 기존에 발표된 것과 같은 낮은 struvite solubility 값을 얻게 된다고 강조하였다.

이온들의 정전기적 상호작용(electrostatic interactions)은 이온들 간의 activity나 유효농도를 감소시키기 때문에 이온강도를 고려할 경우 struvite precipitation potential이 감소하게 된다.

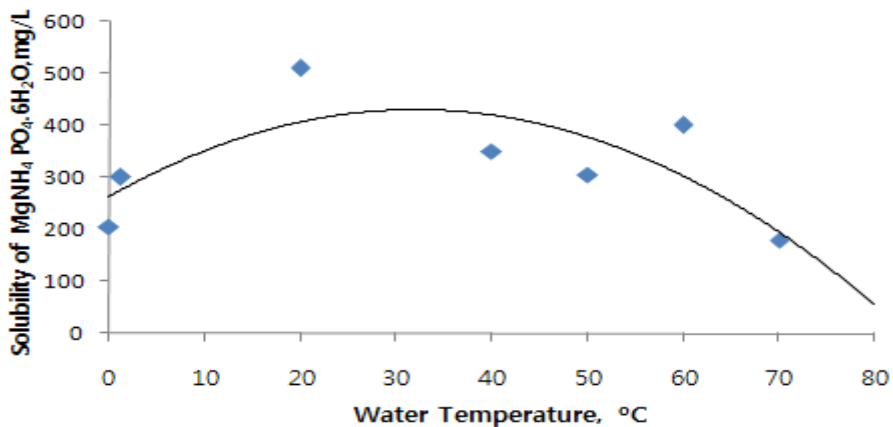


Fig. 1. Solubility curve for magnesium ammonium phosphate
(Borgerding, 1972)⁶

Table 3. Calculated solubility products at different temperature

Temperature(℃)	pK _{sp} *	K _{sp} **
25	13.12±0.05	7.58×10 ⁻¹⁴
35	12.97±0.03	1.07×10 ⁻¹³
38	12.94±0.06	1.15×10 ⁻¹³
45	12.84±0.03	1.44×10 ⁻¹³

* pK_{sp}* = -log[(Mg²⁺)(NH₄⁺)(PO₄³⁻)]

** K_{sp}** = [(Mg²⁺)(NH₄⁺)(PO₄³⁻)]

Magnesium ammonium phosphate(struvite)는 물에 대한 용해도가 매우 낮으며, 잠재적인 식물의 영양분으로 구성되어 있다. Bridger에 의하면 용출되는 시간이 길며, 비료로서의 이용은 1857년 이전에 제안되어졌다⁶⁾. 또한 struvite로부터 영양분의 방출속도는 struvite의 용해도 특성보다 토양 안에서 ammonia의 질산화 반응에 의해 결정된다고 보고하였다⁶⁾.

비료로서 이용될 경우 struvite에 대한 농작물의 반응속도는 입자크기에 따라 달라지며, 과량 주입에도 농작물이 시들지 않고, 씨앗의 발아가 감소되지 않는다. 다른 metal ammonium phosphate도 유사한 반응을 보였다.

Bridger는 struvite를 비료로서 발작물, 잔디, 과일, 산림 등에 적용하였으며, 재래식 비료 이상으로 효과적이라고 보고하였다. 그러나 struvite의 제조비용이 고이기 때문에 struvite의 이용도 고가의 작물에 한정되어졌다.

Rothbaum은 struvite가 trisodium phosphate와 용존성 마그네슘염들로부터 쉽게 만들어 질 수 있다고 보고하였다¹³⁾. Shannon and Anderton은 pilot scale로 공업용 MgSO₄를 사용하여 연속 생산하였으며, potassium sulfate를 무게비로 10% 결합하고 있는 magnesium ammonium phosphate monohydrate의 작은 입상체를 생산하였다¹⁴⁾.

Rothbaum and Rohde는 Shannon and Anderton에 의해 만들어진 struvite의 작은 입상체를 이용하여 영양소의 용출에 미치는 온도의 영향을 실험한 결과 질소, 인, 마그네슘은 struvite의 작은 입상체로부터 느리게 용출되며, 순수한 magnesium

ammonium phosphate와 다른 이온을 함유한 magnesium ammonium phosphate의 용출 특성에는 큰 차이점이 없다고 보고하였다¹⁴⁾.

또한 강하게 공기를 불어줌으로서 용출 속도가 증가함을 보였고, struvite의 최대 용출속도는 23~37°C에서 관찰되었으며, 53°C에서는 상당히 느리게 관찰되어졌다.

이와 같은 결론들은 토양속의 struvite가 호기성 미생물의 질산화로 용출되는 mechanism과 일치함을 보였다.

3. pH의 영향

Struvite는 어떤 계에서 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 이온들의 농도가 struvite solubility를 초과할 때 생성되는데 이때 그 계(system)의 pH와 세 이온들의 농도에 의존하게 된다. 이 세 성분들은 모두 pH에 의존하기 때문에 pH와 함께 struvite solubility도 변하게 된다¹⁰⁾.

Burns and Finlayson은 struvite의 thermodynamic solubility product는 pH에 따라 거의 변하지 않지만 struvite의 용해도는 pH에 매우 크게 의존한다고 보고하였다⁹⁾. Struvite의 pH에 따른 용해도에 관한 여러 연구에서 struvite의 최소 용해도는 pH 10.7에서 나타난다는 보고가 있긴 하지만, (Buchanan et al., 1994)⁸은 minteqA2와 aquatic equilibrium model을 이용한 결과 struvite의 최소 용해도는 pH 9.0에서 나타난다고 보고하였다¹²⁾.

하지만 Ohlinger는 이온강도와 계내에 있는 여러 종의 magnesium phosphate complexes를 고려하여 pH 10.3에서 struvite solubility가 가장 낮다는 연구 결과를 발표하였다¹⁰⁾.

Borgerding는 struvite의 용해도는 pH가 증가하면 감소하므로, struvite의 생성 효율을 높이기 위해서는 pH가 8.0 이상 되어야 한다고 보고하였다⁵⁾.

pH에 따른 struvite의 용해도를 Fig. 2에 나타내었다. pH가 낮아질수록 struvite의 용해도가 급격히 높아짐을 알 수 있다. pH를 높이는 방법에는 화학약품을 첨가하는 방법과 폭기(aeration)하여 CO_2 를 탈기시키는 방법이 있다. CO_2 탈기는 외부에서 주입하는 알칼리제 비용을 절감하는 효과가 있다¹⁵⁾.

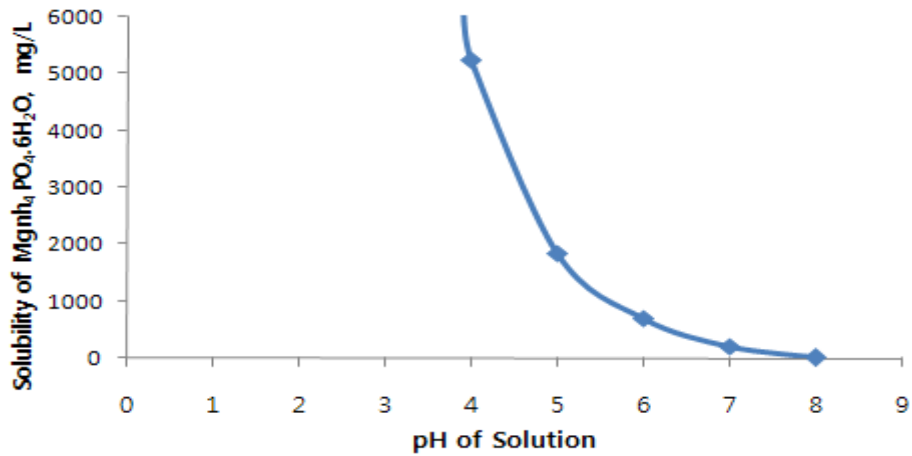


Fig. 2. Effect of pH on solubility of magnesium ammonium phosphate.

인이 존재하는 용액에 마그네슘을 첨가하여 struvite를 생성할 경우 pH 변화에 따른 생성물질은 Fig. 3.과 같다. pH 7.5 ~10의 범위에서는 struvite가 생성되어 침전하며, pH 8.5 ~11의 범위에서는 magnesium phosphate가 침전물로 형성된다¹⁶⁾.

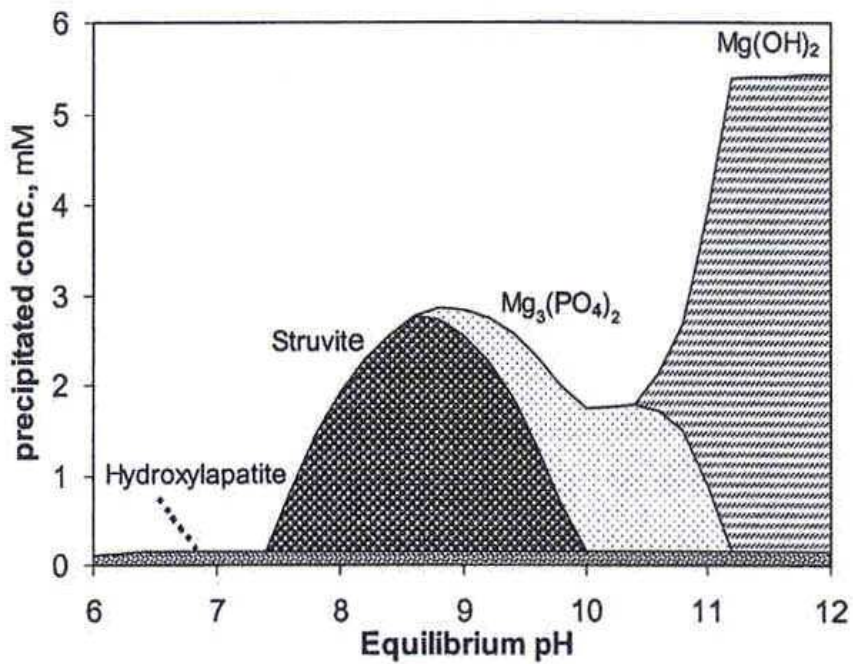


Fig. 3. Model-predicted precipitate composition following bittren addition as a function of equilibrium pH.

C. MAP공정을 이용한 암모니아와 인의 화학적 침전

폐수중의 인은 화학적으로 침전 제거될 수 있으며, 비 용해도가 낮은 화합물들을 형성한다. 그 중 인산이온은 다중인산염을 형성할 수 있다. 이러한 염들의 대표적인 화합물중의 하나가 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (Struvite)이며, 이것의 용해도는 매질에 존재하는 이온에 의해 크게 영향을 받는다.

Struvite 침전에 대한 kinetic 과 mechanism은 magnesium sulfate와 ammonium hydroxide의 용액에 ammonium hydrogen phosphate 용액을 첨가하여 연구되었다¹⁷⁾. $MgNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$ 와 같은 염들은 분석화학에서 잘 알려져 있으며, 폐수 중 질소 및 인의 제거 공정에 이용할 수 있다.

Struvite($PO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$)는 축산폐수와 도시하수 처리를 위한 혐기성 소화조에서 발견되었다^{5,18)}. Borgerding에 의하면 struvite결정은 무게 비로 마그네슘, 암모니아, 인 및 물과 유기물이 9.8%, 7.3%, 38.8% 및 44.1%로 구성되어 있다⁵⁾.

또한 $K_{sp} = 3.9 \times 10^{-10}$ 에서 struvite의 침전에 요구되는 마그네슘, 암모늄 및 인의 농도는 각각 17.5 : 13.1 : 69.5mg/L이다.

이 화합물의 장점은 식물에 독성이 없고 이용가치가 있는 마그네슘, 암모늄, 인으로 포함되어 있다는 점이다. 폐수로부터 struvite의 침전은 하수처리 분야에서 화학적 처리 공정으로 개발되어졌다¹⁹⁾.

폐수 중 질소 및 인이 많이 함유된 경우는 Mg^{2+} 을 주입함에 따라 hydroxyapatite 및 struvite 형태로 결정화됨을 알 수 있으며, struvite의 형성은 5분 이내의 빠른 시간에 형성되며, 비중이 1.7이므로 침전도 용이하였다.

순수한 struvite에는 Mg, N, P의 3가지 성분이 1:1:1의 몰 비로 존재한다. 반면 산업폐수에서는 일반적으로 다른 두 가지 이온과 비교하여 과량의 암모니아를 함유하며, struvite침전을 위해 인과 마그네슘의 첨가가 필요하다.

주로 공업용 알칼리 인과 마그네슘염들(Na_2HPO_4 , $MgCl_2$)이 침전공정에 사용되었지만, 반응의 부산물로 수중의 염도를 증가시키는 NaCl과 같은 염들이 상당히 많이 생성된다. 이러한 부작용을 피하기 위해 현재는 공업용의 Phosphoric

acid(H_3PO_4)와 Magnesia(MgO)로 대체되었다.

Fig. 4는 pH에 따른 struvite의 용해도를 나타내었다. 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하였으며, 그러한 결과는 side reaction으로 설명되어질 수 있다. Struvite의 용해도는 pH 8~10의 범위에서 매우 낮다.

폐수처리 공정에서 struvite 결정화의 단점은 외부 영향인자가 반응에 큰 영향을 미치며, 폐수중의 잔류 ammonia를 제거하기 위해서는 마그네슘 및 인의 농도가 몰 비로 1:1 이상 존재하여야 가능하다는 점이다. 반면, 장점으로서 온도가 감소함에 따라 struvite의 용해도가 감소한다는 것이다. 질화반응은 온도가 감소함으로써 줄어들지만, struvite의 침전효율은 증가한다.

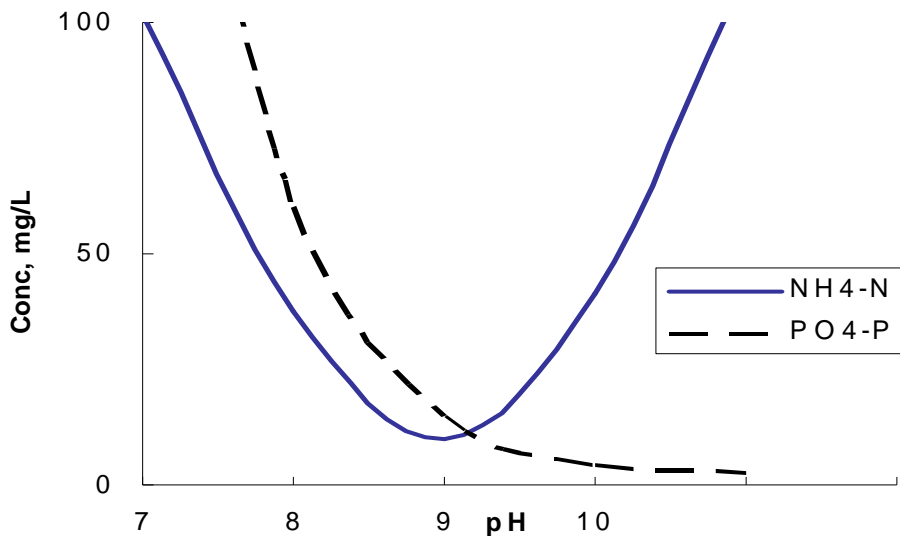


Fig. 4. Dependence of ammonium and phosphate solubility on the pH.

Ammonia와 phosphate의 잔류농도는 인과 마그네슘의 투여량을 조절함으로써 적절한 농도로 처리할 수 있다. Side reaction이 쉽게 일어날 수 있는 조건에서 높은 처리효율을 달성하기 위해서는 적절한 pH조절이 가장 중요하다.

가성용액(MgO , $NaOH$)을 일시에 과량 주입하면 느리게 결정화하며, struvite보다 빠르게 형성되는 magnesium hydroxide, magnesium hydroxy phosphates 또는

magnesium hydrogen phosphate와 같은 무정형의 부산물 침전을 유발한다.

이러한 side reaction에 의해 폐수중의 잔류인 농도는 pH가 증가함에 따라 감소한다. 이것은 폐수처리 공정 중 고도석회 처리공정(the high lime process)에서 알려진 것과 같은 현상이다²⁰⁾.

또한 칼슘이온을 함유한 폐수는 side reaction에 의해 hydroxyapatite, dicalcium phosphate와 octacalcium phosphate가 침전된다²¹⁾. 이러한 화합물들은 struvite와 함께 침전물을 형성한다. 따라서 폐수 중에서 결정화된 생성물의 성분은 Table 4와 같이 순수한 용액 중에서 생성된 성분과 다르다.

결정화는 MgO를 첨가함으로써도 생성될 수 있다. 생성된 결정은 침전시간이 10~40분 정도 매우 빠르게 침전된다. 침전된 struvite는 습기를 흡수하지 않고 공기 중에서 건조되며 고율 반송공정에서는 고온의 건조장치를 이용하여 건조한다.

Table 4. Composition of MAP from wastewater

Parameter(%)	P ₂ O ₅	MgO	N	Ca	K
MAP practical	30.6	18.1	4.9	1.6	0.3
MAP theoretical	28.5	16.4	5.7	-	-

III. 실험 및 분석방법

A. 실험방법

1. 응집제 주입 농도

Struvite는 Mg^{2+} , NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 가 몰비로 1 : 1 : 1로 결합한 결정체이므로 struvite 합성 시 용액 중의 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 의 몰비율은 중요한 요소로 작용한다. 또한 경제적 측면에서 struvite 합성 시 부족한 PO_4^{3-} 와 Mg^{2+} 을 적당한 비율로 주입하는 것이 중요하다.

a. Mg^{2+} 주입에 따른 인제거

$NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+}$ 의 몰비율이 struvite 합성에 미치는 Mg^{2+} 이온의 영향을 알아보기 위하여 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 의 몰비율을 1:1로 고정시킨 후 Mg^{2+} 의 몰비율을 1~4의 범위가 되도록 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 첨가하여 조절하였다.

반응용액의 pH가 10.5인 점을 제외하고는 상기의 실험조건과 동일한 조건에서 struvite 생성반응을 유도하고 반응용액 중에 이온으로 잔류하는 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 의 농도를 분석하였다.

b. NH_4^+ 주입에 따른 인제거

$NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+}$ 의 몰비율이 struvite 합성에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 NH_4^+ 의 몰농도를 1~4의 범위로 변화시키면서 struvite를 합성하였다. Mg^{2+} 의 몰농도는 앞선 실험결과를 사용하였으며, PO_4^{3-} 의 몰 비율은 1로 고정하였다.

2. 온도에 따른 인제거

인공폐수의 struvite 합성에 따른 온도의 영향을 조사하기 위해 응집제를 적정 조건으로 주입한 후 온도를 30~80℃로 변화시키면서 실험하였다.

3. pH에 따른 인제거

인공폐수의 struvite 합성에 따른 pH의 영향을 알아보기 위해 20% NaOH를 첨가하여 pH를 8, 8.5, 9, 9.5, 10 및 11로 조절하고, jar tester를 이용하여 10분 동안 280 rpm으로 급속교반하고 이후 30분 동안 50 rpm으로 완속교반하였다. 상등액의 NH_4^+ , PO_4^{3-} 및 Mg^{2+} 이온의 농도를 분석하였다.

4. 침전물 분석

응집제 주입량, 온도, pH 등 적정 조건에서 형성된 struvite 침전물의 성상을 알아보기 위하여 X-선 회절분석(XRD ; X-Ray Diffractometer, x'pert pro)을 통하여 침전물을 정성 분석하였다.

침전물은 NH_4 의 증발을 막기 위해 응달에서 수일간 풍건한 후 drying oven에서 수분을 완전히 제거시킨 뒤 막자사발을 이용하여 분말형태로 만들어 XRD분석을 실시하였으며, 그 결과를 struvite JCPDS card file을 이용하여 침전물의 성분을 알아보았다.

B. 실험재료

Struvite 결정화 실험에 마그네슘염은 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (동양화학, 98%), 암모늄염은 NH_4OH (동양화학, 26~28%), 인산염은 KH_2PO_4 (동양화학, 100%)를 각각 사용하였으며, 인공폐수의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도는 약 500mg/l 로 조제하였다.

응집실험에는 6개의 paddle을 가진 jar tester를 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

A. 응집제 주입에 따른 인 제거

1. Mg^{2+} 주입에 따른 인 제거

Table 5는 PO_4^{3-} -P과 NH_4^+ -N의 주입 물 비를 1 : 1로 고정하고, Mg^{2+} 주입에 따른 PO_4^{3-} -P 농도 변화와 제거율을 나타낸 것이다. Mg^{2+} 의 물 비가 1 이상일 때 PO_4^{3-} -P의 침전효율은 97% 이상이었다. 실험 결과 Mg^{2+} 의 주입 물 비가 2일 경우 PO_4^{3-} -P의 침전효율이 100%로 가장 양호하였다.

이러한 결과는 Mg^{2+} 의 주입 물 비가 증가함에 따라 기 형성된 struvite가 재용해되고, struvite 보다 빨리 magnesium hydroxide 등이 생성되어 무정형 형태의 침전이 진행되기 때문이라는 결과와 달리 Mg^{2+} 보다 PO_4^{3-} -P가 과량 존재 할 경우 PO_4^{3-} -P의 침전효율이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 과량일 경우 다시 제거율이 떨어져 잔류된 PO_4^{3-} -P가 여과액 중에 용해되어 존재하는 칼슘 등과 반응하여 struvite의 생성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

이와 같이 struvite 결정화시 이론적인 반응 물 비와 실제 실험에서 반응 물 비에는 차이가 있으며 이것은 Schulze-Rettmer²⁰⁾가 보고한 결과와 유사하다. 본 연구결과 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} -P는 같은 물 비의 차이가 큰 것으로 보인다.

따라서 가장 효과적인 Mg^{2+} 주입 물 비는 1.0 이상이며 이때 제거율은 97% 이상이라고 판단된다.

Table 5. Effect of Mg^{2+} concentration on the removal of $PO_4^{3-} - P$ from solution accompanied with struvite precipitation

(unit : mg/l, %)

	Mg^{2+}			$PO_4^{3-}-P$			NH_4^+-N		
	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.
E-1	348.56	276.83	79.42	450.45	439.14	97.49	527.93	492.75	93.34
E-2	522.84	385.97	73.82	450.45	441.67	98.05	527.93	494.84	93.73
E-3	697.12	426.67	61.21	450.45	448.16	99.49	527.93	491.88	93.17
E-4	871.40	481.58	55.26	450.45	450.45	100.00	527.93	495.88	93.93
E-5	1,045.68	510.21	48.79	450.45	441.31	97.97	527.93	496.33	94.01
E-6	1,394.23	492.31	35.31	450.45	444.01	98.57	527.93	485.44	91.95

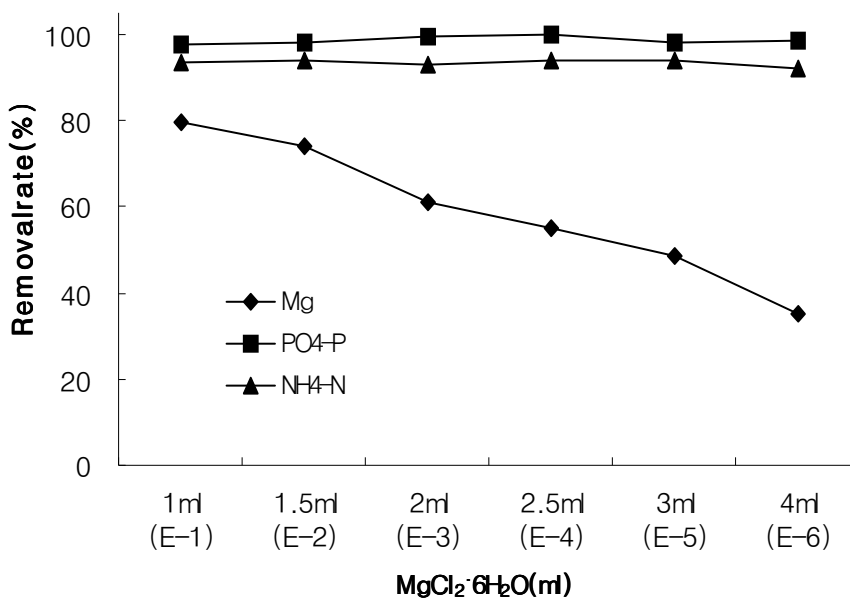


Fig. 5. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite crystallization with magnesium addition.

Fig. 6과 7은 각각 가장 높은 제거율을 보인 물 비 2와 2.5일 때 합성된 struvite의 XRD분석 결과로서 struvite가 98%이상 생성되고, XRD diffractrogram실험결과 struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)화합물의 고유회절상이 관찰되어, 실험에서 합성한 침전물이 struvite 생성물임을 알 수 있었다.

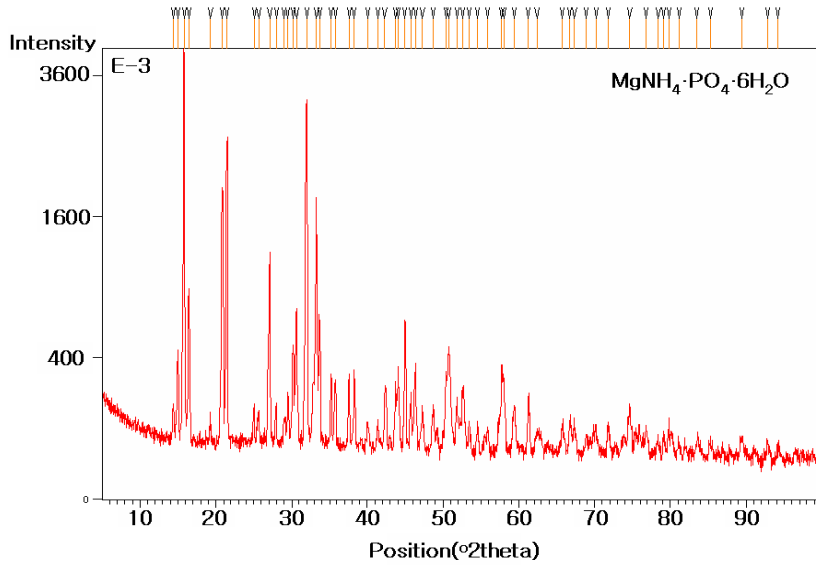


Fig. 6. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of E-3.

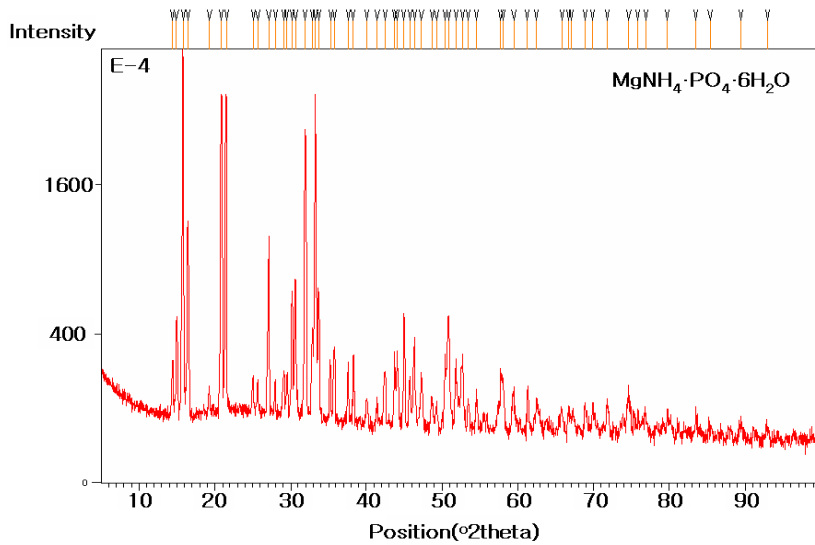


Fig. 7. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of E-4.

2. NH_4^+ 주입에 따른 인 제거

Table 6은 NH_4^+ -N 주입농도에 따른 PO_4^{3-} -P의 반응농도와 제거율을 나타낸 것이고, Fig. 6은 NH_4^+ -N의 주입농도에 따른 PO_4^{3-} -P, Mg^{2+} 및 NH_4^+ -N의 침전효율을 나타낸 그래프이다.

NH_4^+ -N의 농도가 증가할수록 인 제거 효율이 높은 것으로 조사되었으며, Mg^{2+} 의 제거율도 주입농도가 높아질수록 높게 나타나, 침전 효율도 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 6. Effect of NH_4^+ ion concentration on the removal of $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ from solution accompanied with struvite precipitation

(unit : mg/l, %)

	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$			Mg^{2+}			$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$		
	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.
H-1	392.40	363.02	92.51	697.30	373.12	53.51	450.45	439.58	97.59
H-2	523.21	489.38	93.53	697.30	414.46	59.44	450.45	440.71	97.84
H-3	784.81	757.83	96.56	697.30	514.56	73.79	450.45	449.27	99.74
H-4	1046.42	1024.99	97.95	697.30	507.29	72.75	450.45	449.69	99.83
H-5	1308.03	1277.67	97.68	697.30	510.92	73.27	450.45	449.69	99.83

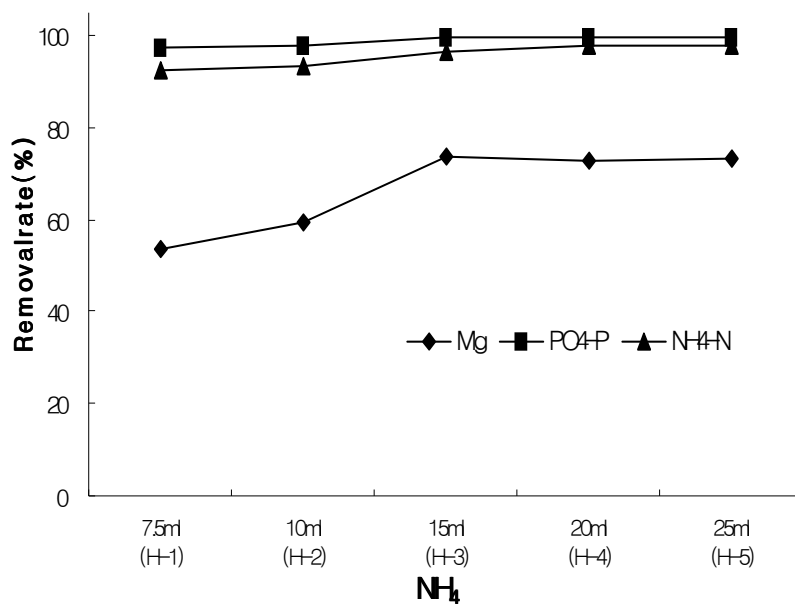


Fig. 8. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite crystallization with ammonia-N addition.

실험 조건 모두에서 제거율이 97%이상 높게 나타나 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 주입 물 비가 1.0이상의 범위에서 침전 효율이 큰 차이가 없어 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 주입 물 비가 1.5이상이면 걱정할 것으로 판단된다.

Fig. 9, 10은 최종 형성된 침전물의 XRD diffractrogram으로 struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)화합물의 고유회절상이 관찰되어, 이를 통해 본 실험을 통한 침전물들은 struvit 생성물임을 보여주고 있다.

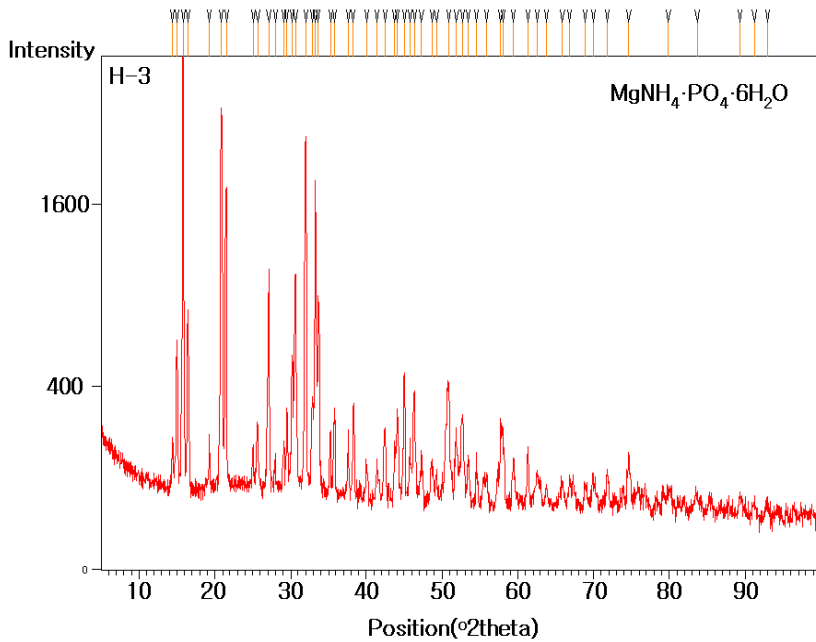


Fig. 9. The XRD diffractrogram of crystallized precipitate of H-3.

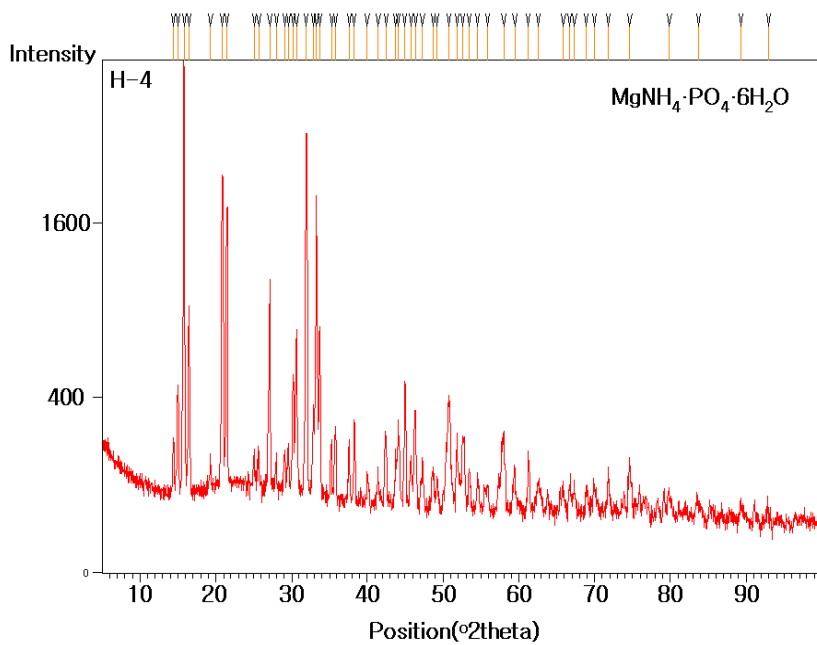


Fig. 10. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of H-4.

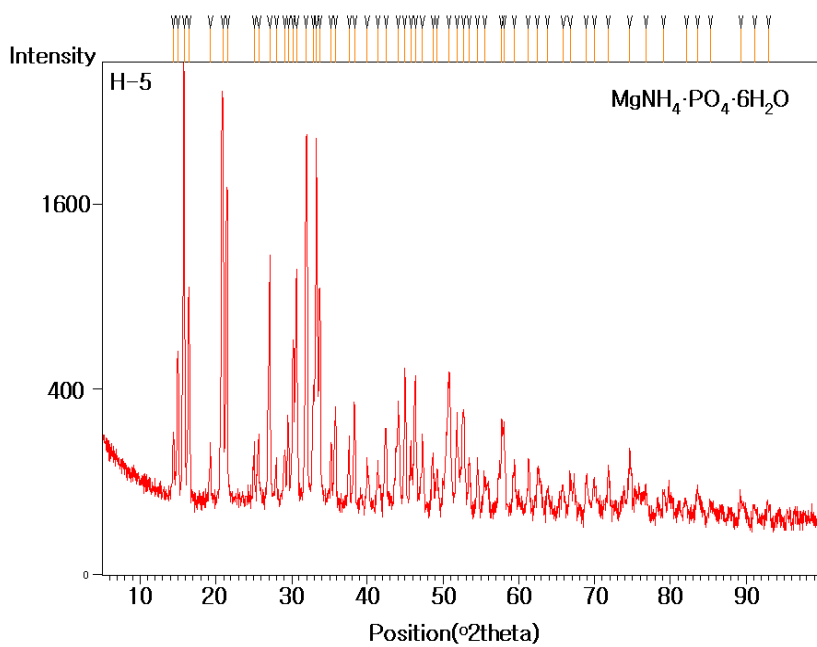


Fig. 11. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of I-1.

B. 온도에 따른 인 제거

PO₄-P, NH₄-N 및 Mg²⁺의 제거율을 고려하고, 침전물 생성을 유도하기 위한 적정 반응온도는 40~70℃로 판단된다. 특히 Mg²⁺의 침전효율은 Fig. 1에서 25℃와 60℃의 용해도가 가장 높게 나타난 것과 일치하는 결과를 보였다.

Table 7. Effect of temperature on the removal of PO₄³⁻-P from solution accompanied with struvite precipitation

	Mg ²⁺			PO ₄ -P			NH ₄ -N		
	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.
30℃	691.96	453.30	65.51	450.45	442.04	98.13	523.21	482.27	92.18
40℃	691.96	439.98	63.58	450.45	444.67	98.72	523.21	499.34	95.44
50℃	691.96	453.43	65.53	450.45	442.51	98.24	523.21	493.05	94.23
60℃	691.96	91.11	13.17	450.45	445.24	98.84	523.21	490.61	93.77
70℃	691.96	520.31	75.19	450.45	441.06	97.92	523.21	488.05	93.28
80℃	691.96	528.79	76.42	450.45	442.69	98.28	523.21	475.12	90.81

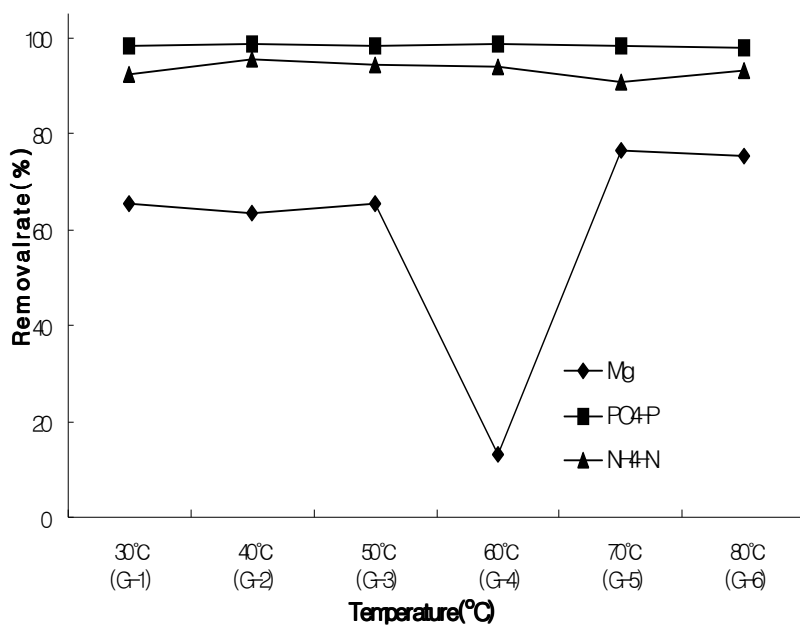


Fig. 12. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite crystallization with temperature.

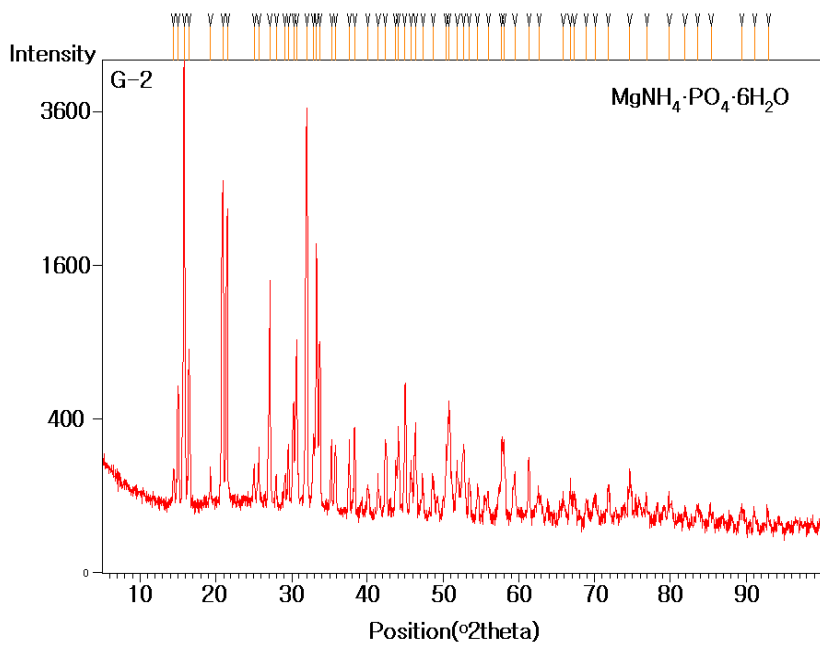


Fig. 13. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of G-2.

C. pH에 따른 인 제거

pH에 따른 struvite 결정화 실험결과 pH 8이상에서 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 침전효율이 98.93% 이상으로 높게 나타났다.

이러한 결과는 Buchanan²²⁾가 보고한 struvite의 최소용해도 pH 9.0~9.5의 범위와는 약간 차이가 있다. 그러나 Fusimoto²³⁾에 의하면 struvite 형성에 필요한 질소, 인, 마그네슘 외에 약 알칼리성 상태가 유지되어야 하며, 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 pH를 8이상으로 유지시키는 것이 결정생성에 효율적이며 이론적으로 pH 10.7에서 최소값을 갖는다고 보고한 결과와 일치한다.

또한 Borgerding²⁴⁾이 pH가 증가하면 struvite의 용해도가 감소하며 struvite의 생성 효율을 높이기 위해서는 pH가 8.0 이상이 되어야 한다고 보고한 내용과 일치한다.

pH가 9이상으로 증가할 경우 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 침전효율이 감소하고 magnesium hydroxide, magnesium hydroxy phosphate와 같은 무정형이 형성되며, 다른 부반응의 영향을 최소화하여 제거 효율이 증대되는 것으로 판단된다.

Table 8. Effect of pH on the removal of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ from solution accompanied with struvite precipitation

	Mg			$\text{PO}_4\text{-P}$			$\text{NH}_4\text{-N}$		
	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.	Initial conc.	Crystal conc.	Removal eff.
pH 8.0	697.30	520.78	74.69	450.45	449.07	99.69	532.66	490.86	92.15
pH 8.5	697.30	585.67	83.99	450.45	448.64	99.60	532.66	489.46	91.89
pH 9.0	697.30	609.85	87.46	450.45	448.38	99.54	532.66	512.92	96.29
pH 9.5	697.30	581.02	83.32	450.45	447.56	99.36	532.66	509.30	95.61
pH 10.0	697.30	657.44	94.28	450.45	447.17	99.27	532.66	513.03	96.31
pH 10.5	697.30	674.88	96.78	450.45	445.63	98.93	532.66	508.59	95.48
pH 11.0	697.30	684.62	98.18	450.45	441.85	98.09	532.66	512.99	96.31

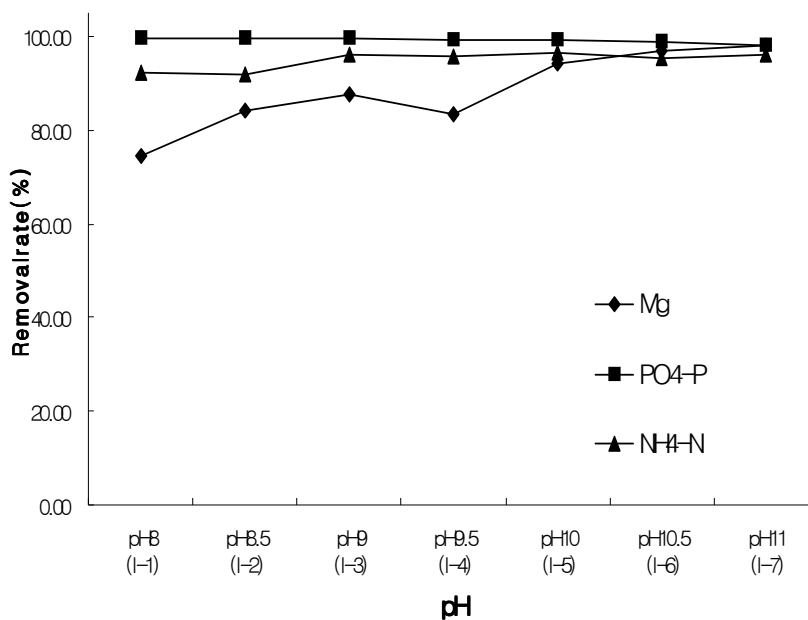


Fig. 14. Efficiency of phosphate in filtrate after struvite crystallization with pH variation.

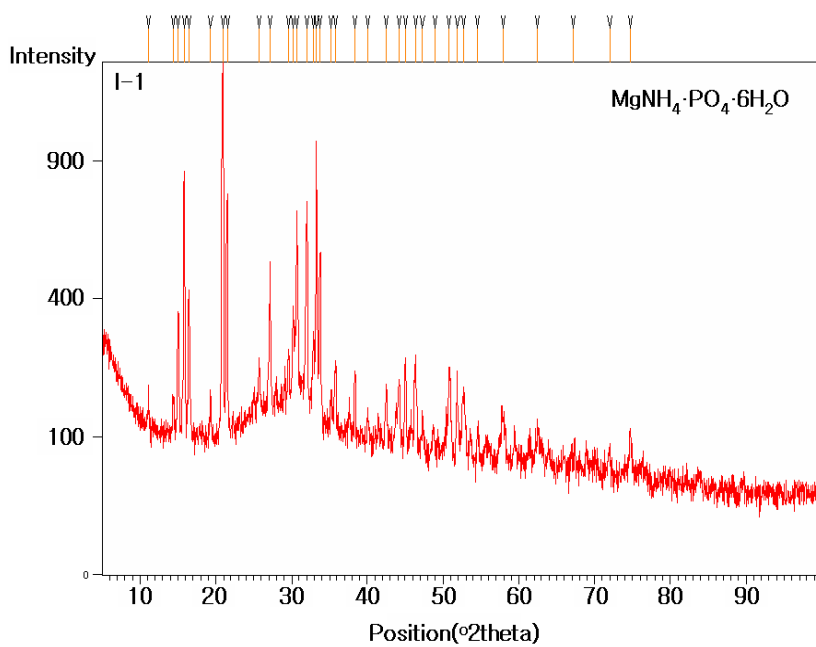


Fig. 15. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of I-1.

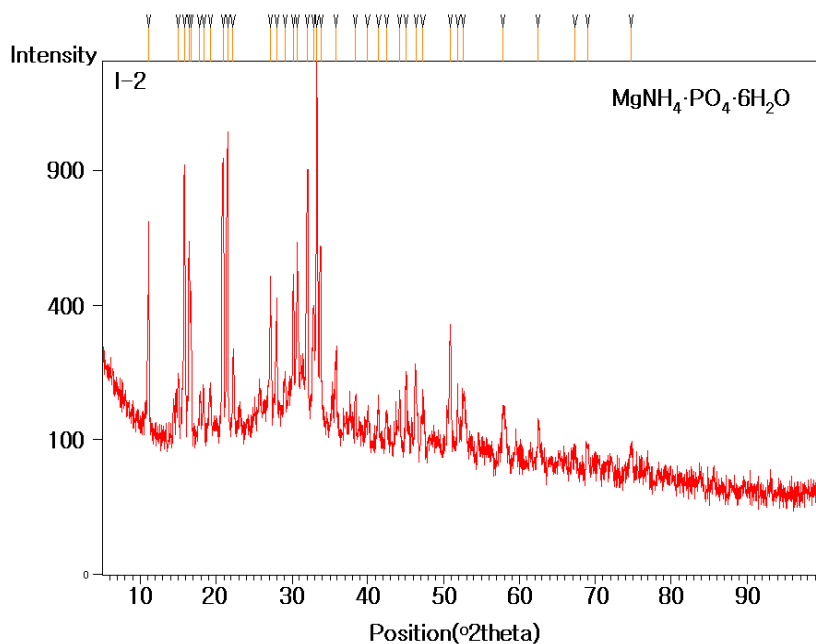


Fig. 16. The XRD diffractogram of crystallized precipitate of I-2.

V. 결 론

Mg^{2+} 이온을 이용하여 인함유 폐수를 화학적으로 처리하는 적정조건을 제시하기 위하여 struvite 생성에 영향을 미치는 pH, NH_4^+ 및 Mg^{2+} 의 몰 비율 및 온도 등을 조사한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Struvite 결정화의 적정 pH는 9이며, 반응온도는 40~70°C이다.
2. Mg : N : P의 적당한 주입 몰 비는 2.0 : 1 : 1이다.
3. 생성된 침전물의 XRD분석결과 struvite임이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. 김명철, 윤중호 편저, 환경화학, 문운당, 119 ~120(1993)
2. 김영도, 손세구, 신현상, 이동석, 조백일 공역, 환경오염정화의 세계, 대영사, 125~134(2002)
3. 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석
최신 환경화학, 동화기술, 56 ~ 57(2001)
4. 김강주, 박태윤, 염규진, 고영진, 안삼영, 김대회, 허재선 역, 환경과학 제3판,
52~72, 2001, 신호서적
5. Borgerding, J.(1972) Phosphate deposits in digestion systems. J. Wat. Pollut.
Control Fed.44,pp.813-819.
6. Bridger, G. L., Salutsky, M. L. and Starostka, R. W.(1962) Metal ammonium
phosphates as fertilizers. Journal of Agricultural and Food Chemistry 10,
pp.181-188.
7. Momberg G.A. and Oellermann, R.A.(1992) The removal of phosphate by
hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa. Wat. Sci. Tech. 26, 5-6.
8. Chirmuley, D. G. K.(1995) Determination of struvite formation potential at
wastewater treatment plants. IE(I)Journal-EN
9. Burns,J.R.and Finlayson,B.(1982) Solubility product o f magnesium ammonium
phosphatehexahydrateatvarious temperatures. J. of Urology, 128,pp.426.
10. Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, E.D.(1998) Predicting struvite
formation in digestion. Wat. Res.,14,pp,1695-1703
11. Taylor, A.W., Frazier A.W. and Gurney. E.L.(1963a) Solubility products of magnesium
ammonium and magnesium potassium phosphates. Transactions of the Faraday
Society, 59, pp. 1580.
12. Buchanan, J.R., Mote, C.R. and Robinson, R.B. (1994) Thermo dynamics of struvite
formation. Ameri. Soc. Agri. Eng, 37(2), pp. 617-621

13. Rothbaum H.P. and Rohde A.G.(1976) Long-term leaching of nutrients from magnesium-ammonium-phosphate at various temperatures. N.Z. Journal of Experimental Agriculture, 4, pp. 405-413.
14. Shannon,W.T.; Anderton, B.H.(1974) Pilotscale production of hydrated alumina, sodium sulfate and magnesium-ammonium-phosphate from christmas island phosphate. Chemistry division Report2192,New zealand Department of Scientific and Industrial Research, pp. 22.
15. Battistoni, P.,Pavan, P.,Cecchi, F.and Mata - Alvarez, J.(1998) Phosphate removal in real anaerobic supernatants : Modeling and Performance of a fluidized bed reactor. Wat. Sci. Tech.,38(1), pp. 275~283
16. Dempsey, B. A. (1997) Removal and reuse of ammonia and phosphate by precipitation of struvite. 52ndpurdueIndustrialWasteConferenceProceedings.
17. Gunn D.J.and Murthy,M.S.(1972) Kinetics and mechanisms of precipitation. Chem Engng Sci. 27,pp.1293-1313.
18. Booram, C. V., Smith, R. J. and Hazen, T. E.(1975) Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal wastetreatment lagoons liquors. Transactions of the ASAE 18(2),pp.340-343.
19. Schulze-Rettmer,R. and Yawari,T.(1988). Versuchemitdem ver fahren derfallung von magnesium-ammonium-phosphate ausverschiedenen abwassern (experiments with the process of precipitation of magnesium-ammonium-phosphateout of various wastewaters)Vom Wasser71, pp. 41-53.
20. Schulze-RettmerR.(1991)The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. Wat. Sci. Tech. 23, pp. 659-667.
21. Scheffer, F.and Schachtschabel, P.(1982) Lehrbuch der Agriculture Chemie and Bodenkunde, I. Teil, Stuttgart.
22. Buchanan, J.R., Mote,C.R. and Robinson,R.B., "Struvite control by chemical

- treatment", Amer. Soc. Agri. Eng., 37(4), pp. 1301-1307, 1994.
23. Fusimoto, N., Mizuochi, T. and Togami, Y., "Phosphorus Fixation in the Sludge Treatment System of a Biological Phosphorus Removal Process", Wat. Sci. and Tech, 23, pp. 635-640, 1990.
24. Borgerding, J., "Phosphate deposits in digestion systems", J. WpCG, 44(5), 1972.

저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20077114	과 정	석사과정
성 명	한글 : 이상우 한문 : 李相禹 영문: LEE SANG WOO				
주 소	경기도 안양시 동안구 관양동 공작마을 부영2차@ 307-1208				
연락처	010-8665-1107				
논문제목	한글 : Mg(II)이온을 利用한 磷除去에 관한 研究 영문 : A Study on the Removal of Phosporous Using Mg(II) ion				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함.
다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 조건부 동의() 반대()

2008년 12월 일

저작자 : 이 상 우 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하