

암모니아성 질소 제거효율 제고를 위한 하수슬러지 소각재 기반 고농도 인 용출액을 활용한 MAP 결정화공정 연구

박나리*, 장향연*, 미라툴 매크피로**, 김미선**, 임현만*, 정진홍*, 안광호*, 김원재*

*한국건설기술연구원 환경연구본부

**과학기술연합대학원대학교 건설환경공학

e-mail: wjkim1@kict.re.kr

A study on MAP crystallization process using high concentration phosphorus eluate from sewage sludge incineration ash

Na-ri Park*, Hyang-youn Chang*, Miratul Maghfiroh**, Mi-seon Kim**,
Hyun-man Lim*, Jin-hong Jung*, Kwang-ho Ahn*, Weon-jae Kim*

*Department of Environmental Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building
Technology

**Department of Civil and Environmental Engineering, University of Science and
Technology, KICT School

요 약

MAP($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, struvite) 결정화 공정은 약알칼리 조건에서 마그네슘이온(Mg^{2+})을 주입하여 암모늄이온(NH_4^+) 및 인산염인(PO_4^{3-})을 제거 및 회수하는 방법으로, 회수한 MAP 결정은 비료로 활용가능하다. 본 연구에서는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 대비 낮은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율을 제고하고자 MAP 결정화공정의 인 공급원으로 하수슬러지 소각재를 활용하였다. 소화슬러지 탈수여액을 대상으로 MgO 와 하수슬러지 소각재 인 용출액을 주입하여 pH 8.5 - 10.0 범위에서 MAP 결정화공정을 모의한 결과, pH 9.5 - 10 조건에서 2시간 이내 인, 질소 제거효율은 97.0 - 99.2%, 70.4 - 76.9%에 달하였다. pH를 제고함에 따라 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율이 개선되는 것을 확인하였다. pH 9.5 이상일 때 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 응집된 PO_4^{3-} 가 용출되어 MAP 결정화반응이 추가적으로 진행되는 것으로 판단되었다.

1. 서론

약알칼리 조건에서 마그네슘이온(Mg^{2+})과 암모늄이온(NH_4^+) 및 인산염인(PO_4^{3-})은 1:1:1로 반응하여 MAP($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, struvite) 결정을 형성하며, 이는 비료로 활용가능하다. 하수처리시설 반류수 중 특히 탈수여액은 고농도의 암모늄이온(NH_4^+) 및 인산염인(PO_4^{3-})을 함유하기 때문에 약알칼리 조건에서 Mg^{2+} 을 주입함으로써 MAP 결정을 형성하여 인을 제거, 회수할 수 있다.¹⁾

기존 MAP 결정화 공정에서는 대체로 pH 조정을 위하여 NaOH (CO_2 탈기 병행 가능)를, 마그네슘원으로 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 주입하는 방식을 이용하였다. 이처럼 두 가지 약품을 사용할 경우 경제성이 저하되어 대안으로 MgO (magnesium oxide)를 단독 활용하고자 하였다. MgO 는 $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 으로 용해되는 과정에서 pH 조정 및 마그네슘원 공급이 동시에 가능하다는 특징이 있다.²⁾

기존 연구에서 MAP 결정화 플랜트의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거효율은 90%에 이르고 있음에도 불구하고, $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거효율은 20% 초반에 그칠 수밖에 없었다³⁾. 이는 대상원수인 소화슬러지 탈수여액의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 물농도가 $\text{PO}_4\text{-P}$ 대비 약 5배 이상 높

기 때문에 벌어진다. MAP 결정화 반응은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 가 동일한 몰 비로 반응하기 때문에, $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율을 높이기 위해서는 대상원수에 추가로 인을 공급함으로써 $\text{NH}_4\text{-N}$ 에 비해 부족한 인 몰 비를 제고해야만 한다.

이를 위하여 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 비교하여 매우 낮은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거효율을 제고하기 위한 MAP 결정화공정의 인 공급원으로 하수슬러지 소각재를 활용하였다. 하수슬러지 소각재는 수분과 유기물이 거의 제거되어 부피가 작고 악취가 없으며, 인(P)의 함량이 약 10%로 높은 특징이 있다.⁴⁾

본 연구에서는 소화슬러지 탈수여액을 대상으로 하수슬러지 소각재 기반의 인 용출액을 주입하여 MAP 결정화반응을 유도하였다. pH 8.5 - 10 범위에서 Mg^{2+} , $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도를 측정하였고, $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율을 제고하기 위한 적정 pH를 도출하고자 하였다.

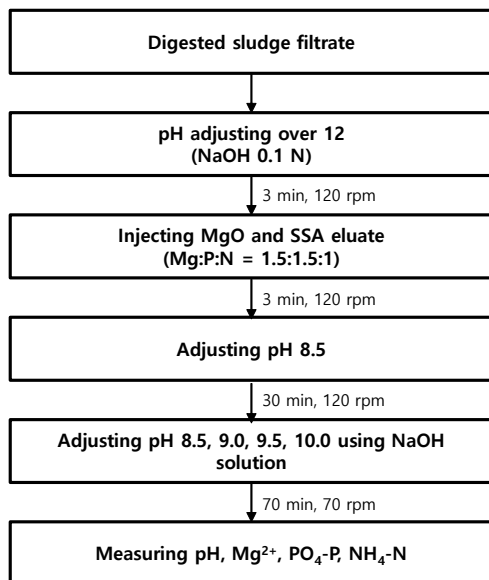
2. 연구방법

경기도 소재의 T 수질복원센터의 소화슬러지 탈수여액을 대상으로 하수슬러지 소각재 기반의 인 용출액을 주입하여 MAP 결정화공정 모의 Jar-test를 수행하였다. 하수슬러지 소각재 기반 인 용출액의 제조방법은 다음과 같다. 105℃로 2 시간 이상 건조한 하수슬러지 소각재와 H₂SO₄ 1 N 용액을 L/S(Liquid/Solid) 비 10 (mL/g)로 30분 동안 교반한 이후 여과하여 고농도 인 용출액을 준비하였다. 소화슬러지 탈수여액 및 하수슬러지 소각재 용출액의 성상을 표 1에 제시하였다.

[표 1] 소화슬러지 탈수여액 및 소각재 용출액 성상

Item	Digested sludge filtrate	H ₂ SO ₄ 1 N eluate
PO ₄ -P (mg/L)	139.5	9775
NH ₄ -N (mg/L)	340.9	-
Mg ²⁺ (mg/L)	12.2	766.8
pH	7.51	1.0

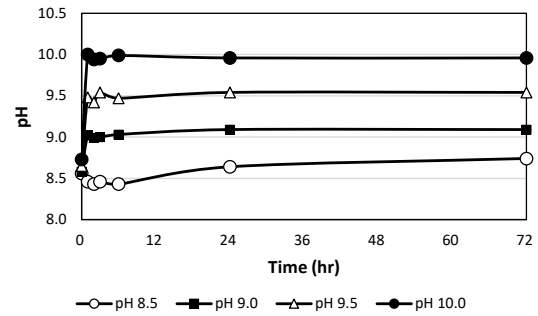
MAP 결정화공정 모의 Jar-test의 실험순서도를 그림 1에 나타내었다. 소화슬러지 탈수여액 500 mL에 NaOH(삼전화학, 98%)를 주입하여 120 rpm으로 3분간 교반하여 pH 12 이상으로 제고하였다. Mg:P:N = 1.5:1.5:1 몰 비에 맞추어 MgO(STARMAG®, 98%) 및 소각재 기반 인 용출액을 주입하고 120 rpm으로 3분간 교반하였다. H₂SO₄ 용액(삼전화학, 95%)을 이용하여 pH 8.5로 조정 후 30분간 교반하였다. 그 이후 3 N NaOH 용액을 이용하여 pH 8.5, 9.0, 9.5, 10.0으로 조정하였고, 70 rpm으로 72시간동안 교반을 수행하였다. 각 jar를 대상으로 0, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 72시간 교반 후 20 mL씩 채수하여 각 샘플의 pH, Mg²⁺, PO₄-P, NH₄-N 농도를 분석하였다.



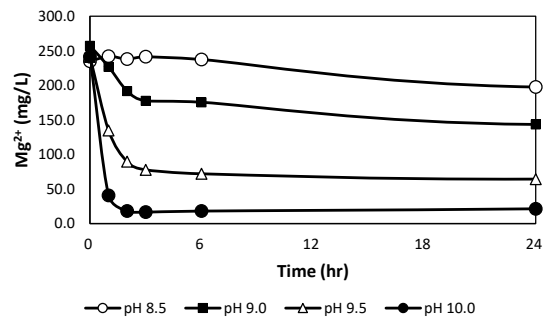
[그림 1] MAP 결정화공정 모의 Jar-test 실험순서도

3. 결과 및 고찰

MAP 결정화공정 모의 jar test 실험 결과, 각각의 jar의 pH는 pH 8.5 - 10.0으로 조정된 후 안정적으로 유지되었다. Mg²⁺ 농도는 pH 9.5 이상일 때 2시간 이내에 급격히 감소한 후 일정하게 유지되었다. 이 때 pH가 높을수록 Mg²⁺ 농도는 낮은 특성을 보였다(그림 2, 3).



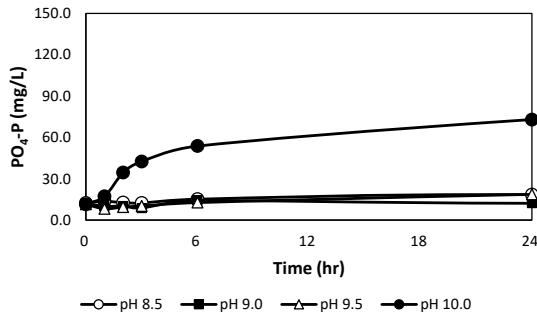
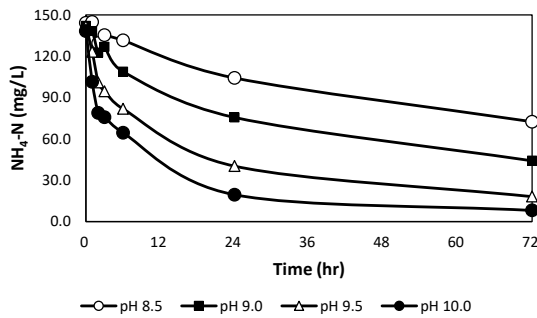
[그림 2] 반응시간에 따른 pH 변화



[그림 3] 반응시간에 따른 Mg²⁺ 농도 변화

PO₄-P 농도는 pH 8.5로 30분간 반응한 이후 99.0% 제거되었다. 이후 pH 8.5 - 10.0으로 조정 시, 반응 시간이 길수록, pH가 높을수록 PO₄-P 농도가 증가하는 경향을 보였다. 72시간 후 최종 PO₄-P 제거효율은 90.0 - 99.0% 범위로 나타났다. 특히 pH 10에서 72시간 교반 시 PO₄-P 농도는 11.5 mg/L에서 113.3 mg/L로 증가하였다(그림 4). 이는 소각재 용출액 내 고농도로 포함된 Al³⁺ 이온에 기인한 Al(OH)₃(amorphous)와 함께 응집되었던 PO₄³⁻ 이온이 pH가 증가함에 따라 응집 결합이 깨지고 용출되었기 때문으로 판단된다.

NH₄-N 농도는 pH 8.5에서 30분간 반응한 이후 57.7 - 59.4% 제거되었다. pH 제고 시 2시간 이내에 NH₄-N 농도가 급격히 제거되었고 이 때 제거효율은 62.0 - 76.9%로 나타났다. 2시간 이후에는 지속적으로 감소하였고, 72시간 후 최종 NH₄-N 제거효율은 78.7 - 97.6%까지 증가하였다(그림 5).

[그림 4] 반응시간에 따른 PO₄-P 농도 변화[그림 5] 반응시간에 따른 NH₄-N 농도 변화

참고문헌

- [1] Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., and Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. Crit Rev Environ Sci Technol., 39(6), 433-477
- [2] Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., and Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review, Crit Rev Environ Sci Technol., 45(4), 336-384.
- [3] Park, N., Chang, H., Jang, Y., Lim, H., Jung, J., & Kim, W. (2020). Critical conditions of struvite growth and recovery using MgO in pilot scale crystallization plant. Water Science and Technology, 81(12), 2511-2521.
- [4] 이민수, 김동진, “산과 알칼리에 의한 슬러지 소각재의 인 침출 특성”, 상하수도학회지, 30(5), pp. 571-577, 2016년

Mg²⁺ 이온과 NH₄-N는 모두 초기 반응시간 2시간 이내에 급격하게 제거된 것을 확인하였다. 따라서 NH₄-N 제거기작은 1) 초기 2시간 이내에 추가로 용출된 PO₄³⁻ 이온과 반응하여 MAP 결정 형성, 2) 높은 pH 범위에서 암모니아 탈기로 판단된다.

4. 결론

- 1) 소화슬러지 탈수여액을 대상으로 MgO와 하수슬러지 소각재 인 용출액을 주입하여 MAP 결정화공정을 모의한 결과, pH 10에서 2시간 이내 인, 질소 제거효율은 97.0%, 76.9%를 달성함.
- 2) 하수슬러지 소각재 인 용출액을 활용한 MAP 결정화 공정에서 pH 9.5 이상일 때 Al(OH)₃와 응집된 PO₄³⁻가 추가적으로 용출되어 MAP 결정화반응이 진행됨에 따라 2시간 이내 Mg²⁺, NH₄⁺ 농도가 급격히 감소함.

사사

본 연구는 과학기술정보통신부 한국건설기술연구원
연구운영비지원(주요사업)사업으로
수행되었습니다(과제번호 20220081-001,
유기성 폐기물 바이오가스를 활용한 자원·에너지
재생시스템 실용화기술 개발).