

# MgO를 단독활용한 MAP 결정화 플랜트 운전결과 및 결정성장특성 연구

박나리\*, 장향연\*, 장여주\*, 미라툴 매크피로\*, 임현만\*\*, 정진홍\*\*, 안광호\*\*, 김원재\*\*

\*과학기술연합대학원대학교 건설환경공학

\*\*한국건설기술연구원 국토보전연구본부

e-mail:wjkim1@kict.re.kr

## Operation results and characteristics of crystal growth in MAP crystallization plant using MgO

Na-ri Park\*, Hyang-youn Chang\*\*, Yeo-ju Jang\*, Miratul Maghfiroh\*, Hyun-man Lim\*\*, Jin-hong Jung\*\*, Kwang-ho Ahn\*\*, Weon-jae Kim\*\*

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

\*\*Department of Land, Water, and Environment Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

### 요약

MAP( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , 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 MgO를 단독으로 주입하여 MAP 결정화 플랜트( $10 m^3/d$ )의 운전 특성을 검토하였고, 결정 성장특성을 조사하여 최적의 회수 기준을 결정하고자 하였다. 42시간의 플랜트 연속운전결과, pH 8.25 조건에서  $PO_4$ -P,  $NH_4$ -N의 평균 제거효율은 각각 87.5%, 17.0%로 안정적으로 저감되었다. 하이드로사이클론을 이용하여 회수한 결정의 크기에 따른 건조 무게 분율을 측정된 결과, 300 - 600  $\mu m$  크기의 결정은 18시간 이후 약 70% 대로 유지되었다. 결정의 SEM 및 XRD 결과, 150  $\mu m$  이상인 결정은 MAP 사방정계 결정형을 나타내었다. 따라서 높은 순도의 MAP을 회수하기 위해서는 연속운전 18시간 이후, 300  $\mu m$  이상의 결정을 회수하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

### 1. 서론

약알칼리 조건에서 마그네슘이온( $Mg^{2+}$ )과 암모늄이온( $NH_4^+$ ) 및 인산염인( $PO_4^{3-}$ )은 1:1:1로 반응하여 MAP( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , 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.<sup>1)</sup> MAP 결정 형성시 seed 물질이 있는 경우 핵생성속도를 빠르게 유도할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

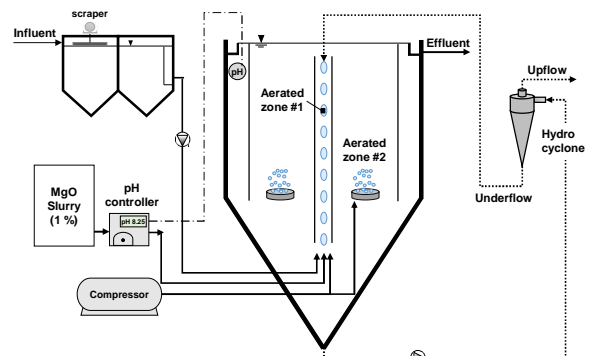
기존 MAP 결정화 공정에서는 대체로 pH 조절을 위하여 NaOH( $CO_2$  탈기 병행 가능)를, 마그네슘원으로  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 을 주입하는 방식을 이용하였다<sup>3)</sup>. 이처럼 두 가지 약품을 사용할 경우 경제성이 저하되어 대안으로 MgO(magnesium oxide)를 단독 활용하고자 하였다. MgO는  $MgO + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$ 으로 용해되는 과정에서 pH 조절 및 마그네슘원 공급이 동시에 가능하다는 특징점이 있다.

본 연구에서는 MgO를 단독으로 주입하여 MAP 결정화 플랜트의 운전 특성을 검토하였다. 또한 MAP 결정화 플랜트의

seed 물질로서 하이드로사이클론을 통해 반송된 MAP 결정을 이용하여 결정 성장특성을 조사하고, 최적의 회수 기준을 결정하고자 하였다.

### 2. 연구방법

MAP 결정화 플랜트(처리용량:  $10 m^3/d$ )는 전처리조(용량: 150 L), MAP 결정화조(용량: 360 L), 하이드로사이클론으로 구성되었다(그림 1). MAP 결정화조 내 폭기를 통해 결정 성장을 유도하고, 하이드로사이클론을 이용하여 일정 크기 이상으로 성장한 결정을 회수하는 시스템이다.



[그림 1] MAP 결정화 플랜트 개념도

MAP 결정화 플랜트의 대상원수는 경기도 'I' 하수처리시설 소화슬러지 탈수여액이며, 원수의 수질조건은 표 1에 나타내었다. 사용 약품으로 산화마그네슘(MgO)을 이용하였으며, 약품 주입 방법은 결정화조 pH와 연동된 pH 컨트롤러를 이용하여 pH 8.25 조건으로 운전하였다. 플랜트는 일 6시간 운전하여 7일간 운전하였으며, 6시간 단위로 유입수, 유출수의 수질 분석을 실시하였다. 수질 항목은 pH, 총알칼리도, T-P, PO<sub>4</sub>-P, T-N, NH<sub>4</sub>-N 이었다. 또한 6시간 단위로 하이드로사이클론을 이용하여 결정을 회수하였다. 회수한 결정을 75, 150, 300, 600, 1200 μm 크기의 체를 쳐서 분급한 뒤 건조 무게를 측정하여 결정의 성장특성을 관찰하였다. 7일차 결정을 대상으로 결정의 크기별로 SEM, XRD 분석을 통해 결정 성상을 검토하였다.

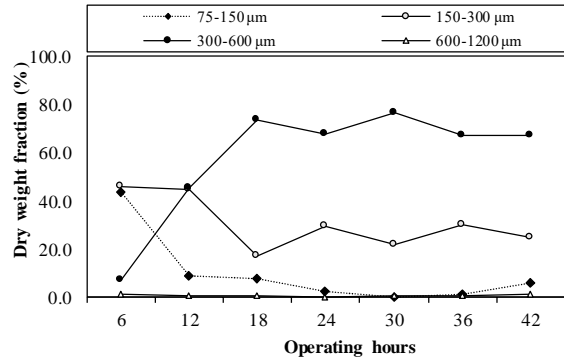
[표 1] 탈수여액 성상

Parameter	Concentration range
pH	7.4 - 7.8
T-Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	945 - 1,115
SS (mg/L)	153 - 190
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	17.8 - 38.9
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	120.3 - 133.8
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	251.4 - 315.1

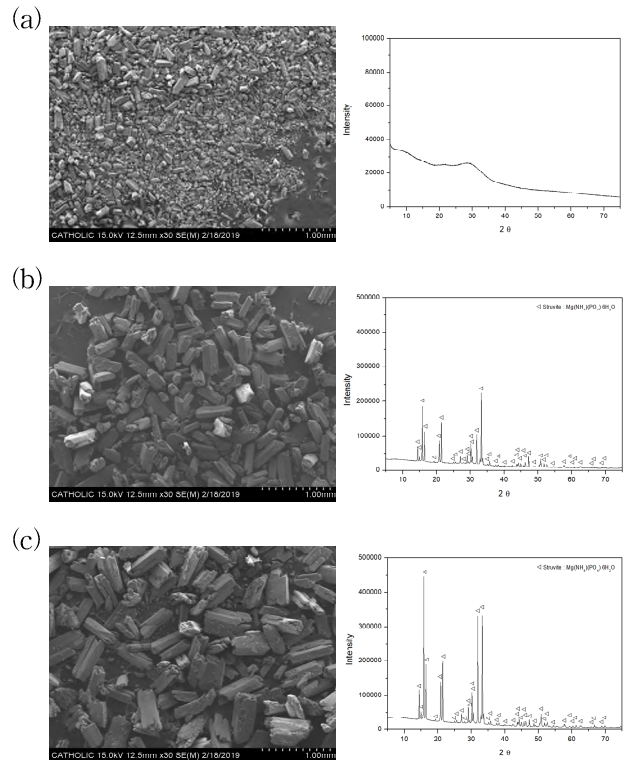
### 3. 결과 및 고찰

MAP 결정화 플랜트 운전결과, 유출수의 pH는 8.1-8.4 로 안정적으로 조정되었다. 총알칼리도는 925-1,050 mg/L as CaCO<sub>3</sub>로 유입수와 비슷하게 나타났다. T-P, PO<sub>4</sub>-P의 경우 각각 18.0-49.3 mg/L, 11.1-17.3 mg/L으로 저감되었고, 이 때 평균 제거효율은 각각 72.2%, 87.5% 이었다. T-N, NH<sub>4</sub>-N의 경우 각각 252-279 mg/L, 218-258 mg/L으로 저감되었고, 이 때 평균 제거효율은 각각 17.9%, 17.0% 이었다.

MAP 결정을 회수하고, 슬러지를 배제하기 위한 목적으로 하이드로사이클론은 6시간마다 2분씩 운전되었다. 6시간마다 회수된 결정의 크기에 따른 건조 무게 분율의 변화를 그림 2에 나타내었다. 300 - 600 μm 크기의 결정은 18시간 이내 7.3%에서 73.7% 까지 증가하여 약 70% 대로 유지되었다. 75 - 150 μm, 150 - 300 μm의 결정은 12시간 이후 각 10%, 20% 대로 감소하였다. 75 - 150 μm, 150 - 300 μm, 300 - 600 μm 각 결정에 대하여 SEM, XRD 분석한 결과 (그림 3), 150 - 600 μm의 결정은 MAP의 사방정계 결정형을 나타내었으며, struvite 결정으로 확인되었다. 그러나 75-150 μm의 결정은 무정형으로 분석되었고, 이는 아직 성장하지 않은 결정으로 판단되었다. 18 시간 운전 이후 300 - 600 μm 결정이 약 70% 이상의 높은 분율로 존재하기 때문에, 결과적으로 높은 순도의 MAP 결정을 회수하기 위하여 18시간 이후 300 μm 이상의 결정을 회수하는 것이 바람직하다고 판단된다.



[그림 2] 결정 크기에 따른 건조 무게 분율



[그림 3] 회수 결정의 SEM, XRD 결과:  
(a) 75-150 μm, (b) 150-300 μm, (c) 300-600 μm

### 4. 결론

- 1) MgO를 단독 주입한 MAP 결정화 플랜트 운전결과, pH 8.25 조건에서 PO<sub>4</sub>-P, NH<sub>4</sub>-N 평균 제거효율 각각 87.5%, 17.0%으로 안정적으로 저감되었음.
- 2) MAP 결정화 플랜트에서 하이드로사이클론을 이용하여 회수한 결정의 SEM 및 XRD를 분석한 결과, 150 μm 이상인 결정은 MAP 사방정계 결정형을 나타냄.
- 3) 높은 순도의 MAP을 회수하기 위해서는 연속운전 18시간 이후, 300 μm 이상의 결정을 회수하는 것이 바람직함.

사사

본 연구는 한국건설기술연구원 주요사업(20200041-001)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] 박나리, 장향연, 임현만, 안광호, 김원재, “하수처리시설에서 인 회수공정의 도입 가능성에 대한 실증적 검토”, 대한환경공학회지, 39(1), pp. 40-49, 2017년.
- [2] 김진형, 김금용, 박형순, 김대근, 이상철, 이상일, “Seeding 물질이 struvite 결정화 속도론에 미치는 영향”, 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집, pp. 37-43, 2007년.
- [3] 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.