

# 축산폐수로부터 Struvite 형성으로 인의 회수기술개발 Phosphorus Recovery from Animal Wastewater with Forming Struvite

오인환 \* 이종현 \* 최병현 \*\* 명노승 \*\*

정희원

I. H. Oh J. H. Lee B. H. Choi N. S. Myung

## 1. 서론

축산폐수에는 뇨의 경우 질소는 최고 8,000mg/l, 인은 돈슬러리에서 1,400mg/l를 나타내어 고농도의 질소·인이 함유되어 있고, 접촉안정화조, 분리막법 또는 탈질·탈인 기술을 접목하기도 한다. 이러한 질소·인이 배출되면 하천의 부영양화의 원인이 되기 때문에 환경부에서는 법규제를 강화하고 있다. 가축분뇨를 유기질 비료로 농경지에 이용할 경우에 과도한 살포는 지표수 오염의 위협이 되고 있다. 가축사육이 집중되는 지역에서는 가축분뇨의 과도한 살포로 인하여 농경지에서 인의 축적이 이루어지고 있다.

최근 실험실 연구에 의하면 양돈분뇨중 인은 Struvite(magnesium ammonium phosphate hexahydrate,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ )를 함유하는 결정체 형태인 침전물로서 인의 상당부분을 회수함으로써 오염을 감소할 수 있다고 밝혀졌다. 따라서 축산폐수로부터 인을 추출하는 공정을 개발하여 정화처리시에는 수질오염 부하를 경감시키고, 액비로 농경지에 이용할 경우에는 조제된 액비로서 농경지의 부하를 감소하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 실험방법

양돈폐수를 대상으로 Struvite 형성에 관여하는 인자, pH, 폭기, 마그네슘 원, 반응시간, 물비 등의 미치는 영향을 규명하고자 한다. 마그네슘 원으로는  $MgCl_2$ 와  $MgO$ 를 택하였다. 문헌에 의하면 pH 8-9사이에서 가장 높은 제거효율을 나타내었으므로, pH 8.5로 5M의 NaOH를 이용하여 조정하였으며, 공기를 넣어 주는 폭기구도 택하였다. 물비는 1.6으로 하였다. 반응시간은 5, 10, 20, 40분으로 하였으며 모든 실험은 3반복으로 행하여졌다.

\* 건국대학교 자연과학대학 생명자원환경과학부 생물산업기계공학 전공

\*\* 건국대학교 자연과학대학 신소재과학부 응용화학전공

## 나. 시료 분석

마그네슘은 Atomic Absorption Analyser (Perkin Elmer, Model 3100)를 이용하여 분석하였으며 용해인(Soluble Phosphorus)은 Ascorbic Acid Method 4500-PE를 이용하여 분석하였다(APHA et al. 1998).  $PO_4^{3-}$ 를 분석하기 위하여 흡광도계(UV/visible Spectrophotometer, Ultrospec 2000)를 이용하였다. 암모니아성 질소는 Ion-Chromatography (Metrohm 761 Compact)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. $MgCl_2$ 의 효과

마그네슘 원으로는  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였으며, 인 대비 물비를 1.6으로 하여 1.82g/L을 첨가하였다. pH는 폭기를 시켜준 경우에 원폐수 7.53에서 8.14정도로 상승하였고, 마그네슘 원을 주입한 후 전체 반응시간이 끝날 무렵에는 8.27정도가 되었다. 축산폐수의 온도는 26°C이었으며, 폭기구에서는 거품이 많이 발생하였다. 5M NaOH로 pH를 8.49정도로 조정해 준 구에서는 반응시간이 끝날 즈음 8.52 정도가 되어 큰 변화는 없었다

용해인(Soluble Phosphorus,  $PO_4^{3-}$ )의 농도는 원폐수에서 534 mg/L이었다.  $MgCl_2$ 를 마그네슘원으로 사용하였을 경우에 폭기구와 pH 조정구 각각 437 mg/L와 470 mg/L에서 9 mg/L와 10 mg/L로 감소하여 제거효율은 각 시험구 공히 약 98%를 나타내었다 (그림 1, 2). 반응시간 5분 안에 거의 대부분의 반응이 이루어진 것을 알 수 있다.

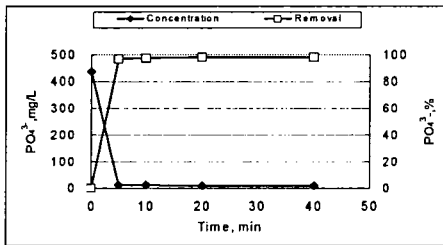


그림 1.  $MgCl_2$  주입시 폭기구의 용해인 농도와 제거율

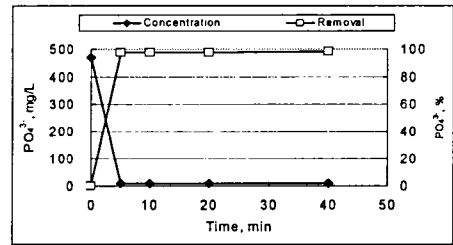


그림 2.  $MgCl_2$  주입시 pH 조정구의 용해인 농도와 제거율

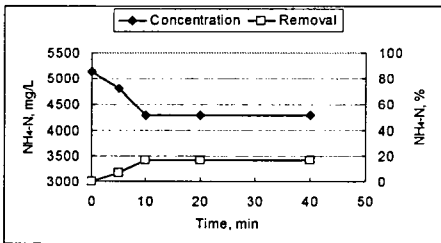


그림 3.  $MgCl_2$  주입시 폭기구의 암모니아 질소농도와 제거율

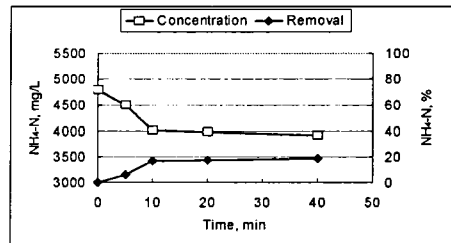


그림 4.  $MgCl_2$  주입시 pH 조정구의 암모니아 질소농도와 제거율

축산폐수의 암모니아 질소농도는 높은 편으로 폭기구와 pH 조정구에서 평균 5,133 mg/L와 4,795 mg/L를 나타내었다. 40분 후에 각각 4,288 mg/L 와 3,908 mg/L를 나타내었으며 제거율은 17%와 18%로 두 시험구 간에 비슷하였다 (그림 3, 4). 형성된 결정체를 관찰하기 위하여 전자현미경(SEM)을 이용하여 사진을 촬영하였다. 그 결과는 그림 5, 6에 나타내었다. 직사각형 형태의 결정체와 결정체가 서로 결합한 모양을 볼 수 있었다. 용해인과 암모니아 질소 중의 일부가 마그네슘과 반응을 일으켜 Struvite 결정을 만들은 결과이다.

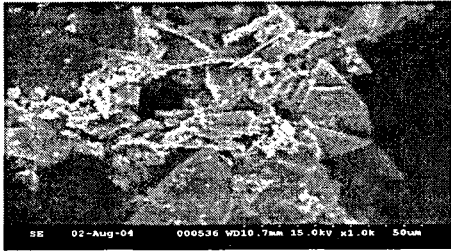


그림 5. MgCl<sub>2</sub> 주입시 폭기구에서 형성되는 결정체(×1.0k)

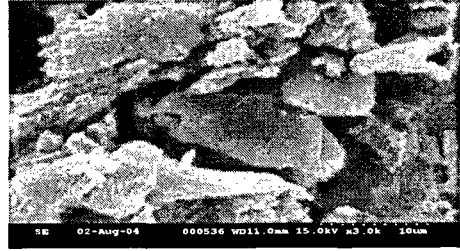


그림 6. MgCl<sub>2</sub> 주입시 pH 조정구에서 형성된 결정체(×3.0k)

### 나. MgO의 효과

MgO는 0.36 g/L를 주입하였다. 원폐수의 pH는 7.82였고, 폭기를 시켜줌으로써 약간 상승하여 8.66까지 되었다. pH 조정구에서는 5M NaOH를 주입하여서 pH가 8.51이 되도록 하였으며 그 후 반응시간 40분이 경과하였을 때 8.60이 되었다

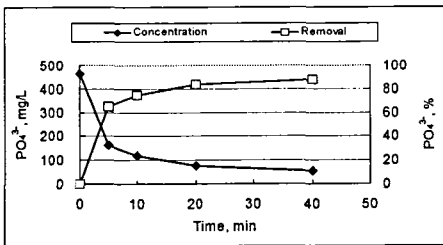


그림 7. MgO 주입시 폭기구의 용해인 농도와 제거율

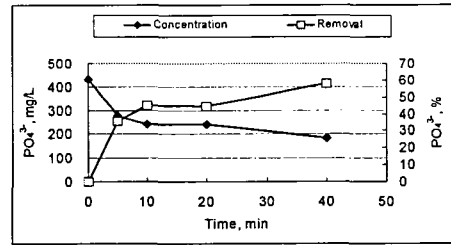


그림 8. MgO 주입시 pH 조정구의 용해인 농도와 제거율

용해인(SP)의 농도는 463 mg/L 와 432 mg/L 이었고 폭기를 시켜준 경우에는 55 mg/L, pH 조정구에서는 182 mg/L로 되어, 제거율은 각각 88%와 58%로 나타났으며, 폭기를 시켜준 경우가 pH 조정구 보다 제거효과가 높게 나타났다 (그림 7, 8).

암모니아 질소는 폭기구와 pH 조정구가 각기 5,086 mg/L 와 4,752 mg/L이었고 반응 후에는 4,177 mg/L, 4,220 mg/L로 되어 제거효율은 각각 18%, 11%를 나타내었다. 역시 폭기구가 pH 조정구보다 보다 나은 효과를 보이고 있다 (그림 9, 10). 그 이유는 폭기·교반으로 인하여 MgO가 축산폐수내에서 더 잘 용해될 수 있었던 것으로 해석된다.

MgO는 폐수에 쉽게 녹지 않아 반응 후에도 약간 멍쳐진 것이 발견되었으며, 사용할 때 잘 풀어지도록 유의할 필요가 있다.

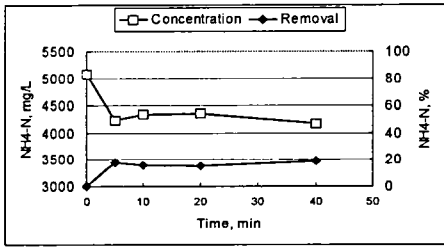


그림 9. MgO 주입시 폭기구의 암모니아 질소농도와 제거율

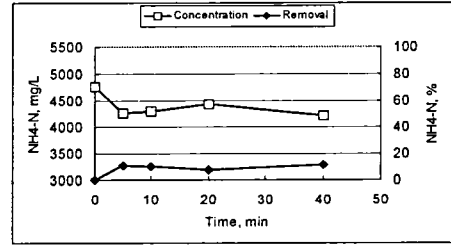


그림 10. MgO 주입시 pH 조정구 암모니아 질소농도와 제거율

MgO를 마그네슘 원으로 사용하였을 경우에도 그림 11, 12에서와 같이 화학 반응에 의한 Struvite 결정체를 전자현미경으로 확인할 수 있었다.

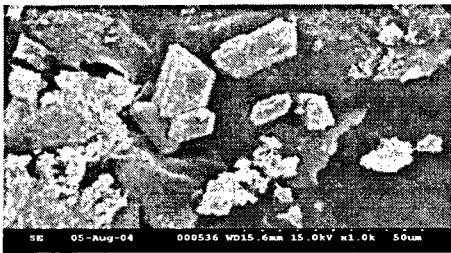


그림 11. MgO 주입시 폭기구에서 형성된 결정체(×1.0k)

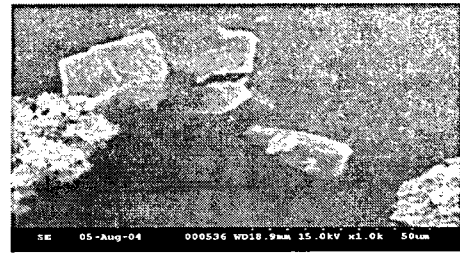


그림 12. MgO 주입시 pH 조정구에서 형성된 결정체(×1.0k)

#### 4. 요약 및 결론

pH를 NaOH로 조정해준 구와 폭기를 시켜준 구의 비교에서 폭기만 시켜주어도 pH가 8.3 정도로 되어 pH 조정구와 유사한 제거 효과를 얻을 수 있었다. MgCl<sub>2</sub>를 마그네슘 원으로 사용하였을 때 용해인의 제거효율은 공히 약 98%가 되어, MgO를 사용하였을 경우의 88%와 58%보다 효율이 높았다. 암모니아 질소의 경우에는 MgCl<sub>2</sub>를 사용하였을 경우에 17%와 18%, 그리고 MgO를 사용하였을 경우에 18%와 11%의 제거효율을 나타내었다. MAP 반응은 신속하게 이루어져 반응시간 5분 안에 거의 대부분의 반응이 이루어졌다.

#### 5. 참고문헌

- 김만수. 2002. 침출수의 Struvite 결정화시 결정원의 주입순서가 미치는 영향. 대한환경공학회지. Vol.24, No.2, 259-275.
- 조원실. 2003. Struvite 결정화에 의한 축산폐수로부터 질소 · 인 자원의 재생. 동물자원지. Vol.45, No.5, 875-884.
- Burns, R. T., L. B. Moody, F. R. Walker, D. R. Raman. 2001. Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in liquid swine waste slurries. Environmental Technology. 22(11): 1273-1278