

축산폐수에서 질소·인의 추출을 위한 MAP공정 개발

오인환 · 이종현 · 정대성 · 조진우

건국대학교 자연과학대학 생명자원환경과학부 생물산업기계공학과

Phosphorus and Nitrogen Reduction from Animal Wastewater with MAP Process

I. H. Oh, J. H. Lee, D. S. Jeung and J. W. Jo

Dept. of Biosystems Engineering, Konkuk University

#322 Danwoldong, Chungju, 380-701 Korea

Summary

To reduce phosphorus and nitrogen from the swine wastewater, magnesium chloride ($MgCl_2$) was used as a reaction material for both soluble phosphorus (SP) and ammonia-nitrogen (AN). The initial value of SP content were $471\text{ mg}/\ell$ for aeration test and $515\text{ mg}/\ell$ for NaOH addition test, but treatment of $MgCl_2$ reduced SP value to $5\text{ mg}/\ell$ and $4\text{ mg}/\ell$. The removal efficiency of $MgCl_2$ for SP showed 99% in both treatment, and the removal efficiency of $MgCl_2$ for AN showed 15% with treatment of aeration and 18% with NaOH. All the experiments were done in a low temperature of 6 to 8°C , suggesting that this methods are possibly able to apply to a cold weather conditions. Moreover, the struvite crystal structure was identified by electronic microscope, implying that $MgCl_2$ is an effective material for removal of SP from swine wastewater. In addition to the increased removal rate of the AN in wastewater, both $MgCl_2$ and KH_2PO_4 were added. The SP value was reduced by 99% with 2g addition of the phosphate. The SP removal rate by 4g addition of the phosphate was increased only as 15-19%, but the quantity of removed SP was higher than that of 2g addition test. The value of AN was not reduced as expected by adding KH_2PO_4 . The AN removal rate were low as 18% and 15% like as the level of the former test with $MgCl_2$ alone. Therefore, it is needed to examine closely the reaction mechanism for reducing both SP and AN simultaneously.

(Key words : Animal wastewater, MAP process, Soluble phosphorus, Ammonia-N, Reduction rate)

서 론

장기간의 화학비료 사용은 토양에 염류 축적을 야기하고 있다(변, 2004). 최근에는 화학비료의 사용을 줄이기 위하여 가축분뇨를

퇴·액비로 농경지에 이용하는 방안이 정책적으로 추진되고 있다(이, 2004). 가축분뇨를 유기질 비료로 농경지에 이용할 경우에도 과도한 살포는 염류 축적 및 지표수 오염의 위험이 되고 있다. 작물의 양분 요구도에 맞는

이 논문은 2004년도 충북지역환경기술개발센터의 지원에 의한 논문임.

Corresponding Author : Oh, I. H., Department of Biosystems Engineering, Konkuk University, Danwoldong 322, Chungju, Chungbuk, 380-701 Republic of Korea. E-mail: ihoh@kku.ac.kr

적절한 살포기술이 필요하며(오, 2000), 토양의 성분도 조사하여 알맞게 살포하여야 한다.

최근 실험실 연구에 의하면 축산폐수 중 인은 화학 첨가제를 사용하거나 Struvite를 함유하는 결정체 형태인 침전물(Magnesium-Ammonium-Phosphate hexahydrate)로서 인의 상당부분을 회수함으로써 오염을 감소할 수 있다고 밝혀졌다(Oh et al., 2005). 이 경우에 Magnesium은 일반적으로 한정된 영양소이며 용액의 반응을 위하여는 보충되어야 한다(Buchanan et al., 1994). Schuiling and Andrade (1999)는 TSS 농도가 1,000 mg/l 이상에서는 침전공정이 방해를 받는다고 보고하였다. 슬러리 형태의 가축분뇨는 일반적으로 높은 유기물과 고형물 함량을 갖기 때문에 magnesium 첨가가 화학량적인 용을 초과하여 필요하게 된다고 하였다. Burns et al.(2001)는 140 ton의 양돈슬러리 저류지에서 Struvite 침전을 통하여 90%의 용해인을 감소할 수 있었다고 한다. 김 등(1997)은 암모니아 질소의 제거에 관한 시험을 하였으며, 원 등(2000)은 비료회사 폐수로부터 질소와 인을 동시에 제거하고자 하였다. 하수처리산업에서는 이미 이러한 기술을 개발하여 폐수에서 인 제거방법으로 Struvite 생산과 회수공정을 행하고 있다. 유럽과 일본에서는 대규모 하수처리시설에서 이미 인 회수기술이 적용되고 있다(Battistoni et al., 2001). 축산업에서는 아직 농장규모의 기술이 개발되지 않았기 때문에 이러한 현장 경험으로부터 전문지식을 얻을 수 있겠다.

가축분뇨를 농경지에 살포하기 전에 인을 침전 분리시키면 분뇨로부터 초과되는 인을 회수할 수 있다. 회수된 인은 인 비료를 필요로 하는 지역으로 운반하여 이용하게 된다. 따라서, 축산폐수로부터 질소·인을 추출하는 공정을 개발하여 정화처리시에는 수질 오염 부하를 경감시키고, 액비로 농경지에 이용할 경우에는 조제된 액비로서 농경지의

부하를 감소하는 기술이 필요하다. 마그네슘을 사용하여 각기 다른 pH 조절에 따른 용해 인과 암모니아 질소의 감소효과를 규명하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료 및 방법

본 시험에서는 축산폐수 중에서 가장 문제가 되고 있고, 일부 농장에서는 정화처리되고 있는 양돈액비를 대상으로 한다. Struvite 형성에 관여하는 인자, 즉 pH 조절 방법, 반응시간, 몰비 등이 반응에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

마그네슘 원으로는 MgCl₂를 택하였다. 문헌에 의하면 pH 8~9 사이에서 가장 높은 제거효율을 나타내었으므로, 5M의 NaOH를 이용하여 pH 8.5로 조정하였다. 공기를 주입함으로써 CO₂의 탈기를 유도하여서 양호한 효과를 나타내었다는 보고도 있어 공기를 주입하여 pH를 조정하는 폭기구도 택하였다.

몰비는 문헌상에 인 대비 1.2-1.6의 마그네슘을 첨가하였다. 축산폐수는 잡다한 혼합물로 이루어져 다양한 화학반응이 예상되기 때문에 몰비를 1.6으로 하였다.

총 반응시간은 40분이었으며 5, 10, 20, 40분에 시료를 채취하였다. 양돈액비를 2.2 리터의 Nalgene 용기에 1 리터를 넣은 후, 마그네트 교반기로 교반을 시켰다. 폭기구는 미리 약 10분 정도 폭기를 시켜준 후 마그네슘 원을 주입하였다. 화학약품으로 pH를 조정하여 줄 경우에는 마그네슘 원을 넣은 후 5M의 NaOH로 pH를 8.5로 조정하였다. 모든 실험은 3반복으로 행하여졌다.

자돈사 양돈액비는 충주시 가금면에 위치한 모돈 1,400두를 포함하여 총 사육마리수 8,000두 규모의 양돈장 슬러리시스템의 분뇨 저장조에서 고형물이 침전된 상등액을 이용

하였다.

축산액비에는 일반적으로 암모니아 질소의 함량이 높아 마그네슘과 인을 동시에 주입하여 질소와 인을 제거하고자 하는 시험도 수행하였다. 반응시간은 총 120분이었으며 각 0, 5, 60, 120분에서 시료를 채취하였다. 양돈 액비를 2.2 리터 용기에 1리터를 넣은 후, 마그네트 교반기로 교반을 시켰다. 물비는 인 대비 1.2로 하여 마그네슘을 첨가하였다. 마그네슘원(MgCl₂) 6g을 동일하게 주입한 후, 인의 많고 적음에 따라서 어떻게 반응이 나타나는가를 알기 위하여 인(KH₂PO₄) 2g과 4g을 각각 넣고 5M의 NaOH로 pH를 조정하였다. 모든 실험은 3반복하였다.

2. 시료 분석

시료는 분석에 앞서서 전처리과정을 거치는데, 양돈농장에서 수집되어온 시료는 우선 원심분리기를 이용하여 고속에서 15분간 부유고형물을 침전시킨다. 다음에는 진공펌프를 이용하여 필터(70mmφ GF/A Whatman)를 통과시켜서 부유물질을 제거하고, 마지막 단계로 주사기 필터(Syringe, 0.45μm)를 이용하여 여과된 시료를 분석용으로 사용하였다. pH는 원폐수와 마그네슘원을 첨가한 후 정해진 시간마다 측정하였다(pH-meter, Suntex, SP-701). 시료는 주사기를 이용하여 500mℓ를 채취하였다. 마그네슘은 Atomic Absorption Analyser (Perkin Elmer, Model 3100)를 이용하여 분석하였으며 용해인(Soluble Phosphorus)은 Ascorbic Acid Method 4500-PE를 이용하여 분석하였다(APHA, 1998). PO₄³⁻를 분석하기 위하여 흡광도계(UV/visible Spectrophotometer, Ultrospec 2000)를 이용하였다.

암모니아성 질소는 Ion-Chromatography (Metrohm 761 Compact)를 이용하여 분석하였다. 분석은 건국대학교 자연과학대학 공동기기실에서 수행되었다.

반응 후 시료를 미세한 체의 구멍크기로 걸러서 상온에서 건조시킨 후 침전물을 전자현미경(SEM, Hitachi)을 이용하여 결정체의 입도와 형상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

1. 양돈폐수의 질소, 인 제거

물비는 1.6으로 해서 Mg을 2.16g 주입하였다. pH는 원폐수의 값이 7.4와 7.9이었다. 폭기구에서는 pH가 서서히 상승하여 8.4가 되었고, NaOH로 pH를 8.5로 조정하여 준 구에서는 8.55로 높았다. 폭기조의 경우에 pH가 시간을 두고 서서히 상승하는 것을 알 수 있다. 온도는 6-8℃ 범위에서 실험이 이루어졌다.

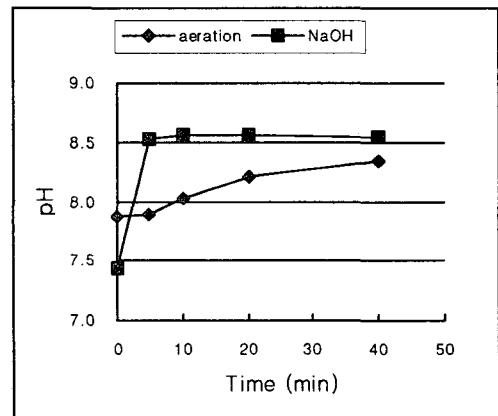


Fig. 1. pH variation in swine wastewater by adding MgCl₂

원폐수의 용해인 수치는 폭기구에서 471 mg/ℓ, NaOH로 pH를 조정하여준 구에서는 559 mg/ℓ이었으며 5분 안에 반응이 이루어져 5 mg/ℓ와 4 mg/ℓ로 떨어져 제거율은 각 구 공히 99% 정도를 나타내었다. 겨울철 낮은 온도에서 실험이 수행되었으나 용해인의 제거효율에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

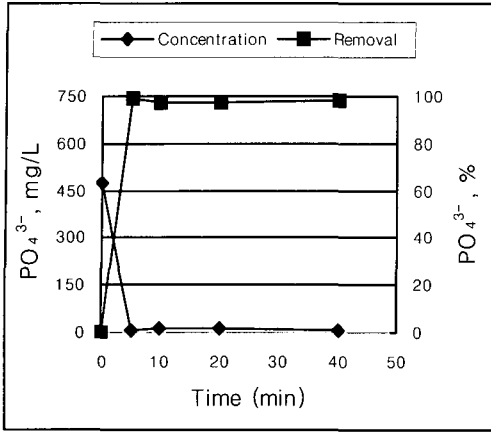


Fig. 2. Concentration and removal of SP by adding MgCl₂ with aeration.

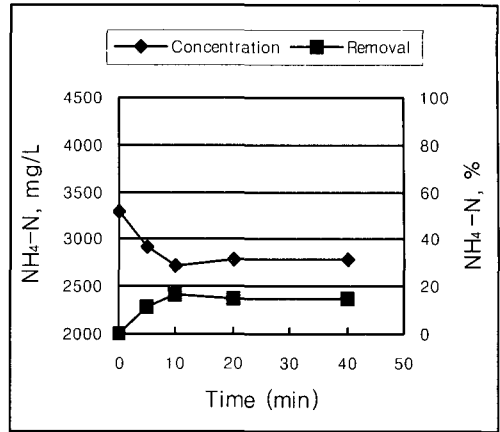


Fig. 4. Concentration and removal of ammonia -N by adding MgCl₂ with aeration.

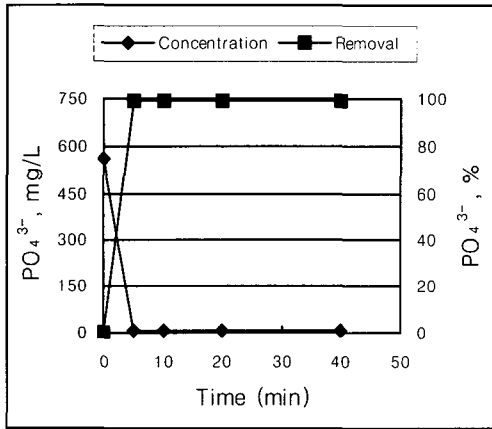


Fig. 3. Concentration and removal of SP by adding MgCl₂ with NaOH.

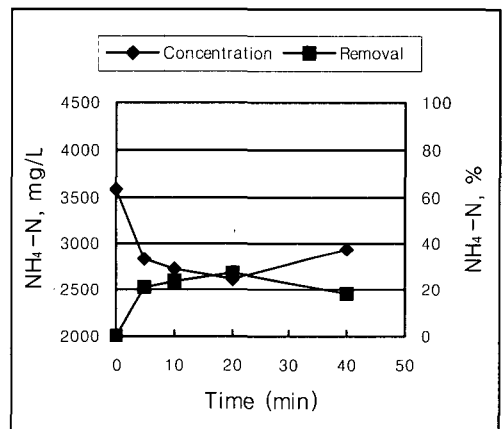


Fig. 5. Concentration and removal of ammonia -N by adding MgCl₂ with NaOH.

암모니아 질소의 농도는 폭기구에서 초기치 3,286 mg/l 에서 40분 후에는 2,794 mg/l 로 NaOH 주입구에서는 3,581 mg/l 에서 2,951 mg/l 로 감소하였으며, 제거율은 폭기구에서 15%, NaOH에서 18%를 나타내었다. 암모니아 질소의 감소량은 각각 492 mg/l, 630 mg/l 로 나타났으며 마그네슘과 함께 Struvite를 형성한 것으로 판단된다.

마그네슘 함량은 초기에 폭기구에서 16 mg/l, NaOH로 pH를 조정하여준 구에서 10 mg/l 수준이었으며, 마그네슘을 주입한 5분 후에는 105 mg/l, 93 mg/l 가 되었다. 일부가 반응에 사용되었고 그렇지 못한 부분은 남아서 농도가 오히려 증가된 것을 알 수 있다.

따라서, 1.6 몰비는 과도한 것으로 판단된다.

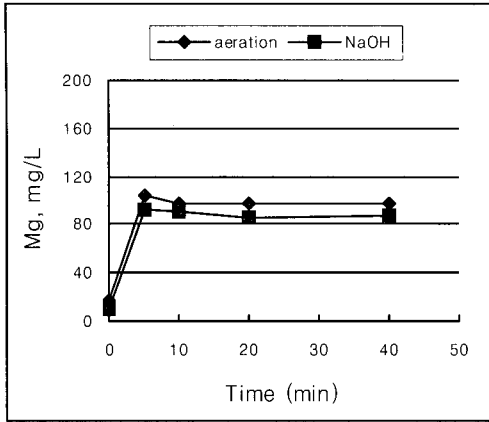


Fig. 6. Mg variation in swine wastewater by adding $MgCl_2$.

Burns et al. (2002)은 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 마그네슘원으로 하였고 몰비는 $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ 를 1.6 : 1로 하여 pH 8.6에서 PO_4^{3-} 의 제거율 98%를 얻었다고 하였으며 본 시험결과와 유사하였다. 조 등(2003)은 돈사 축산폐수를 대상으로 $MgCl_2$ 를 마그네슘원으로 하였을 때 PO_4^{3-} 제거 49.1%, $NH_4 - N$ 제거 2.5%를 나타내었다고 하였으며, 폭기를 시켜주었을 경우에는 각각 74.7%, 9.7%의 제거효율을 얻은 것으로 보고하였다. 본 시험에서는 그것보다 나은 결과를 얻을 수 있었다.

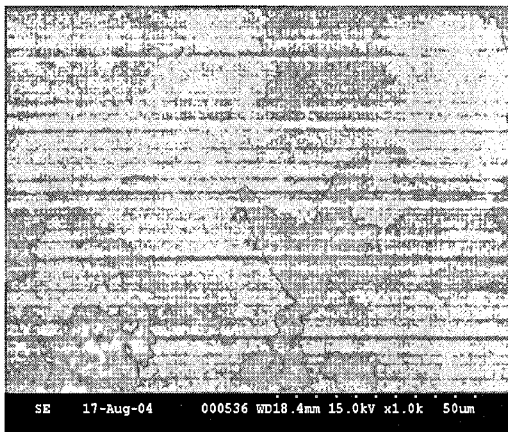


Fig. 7. Struvite formed by adding $MgCl_2$ with aeration(x1.0K)

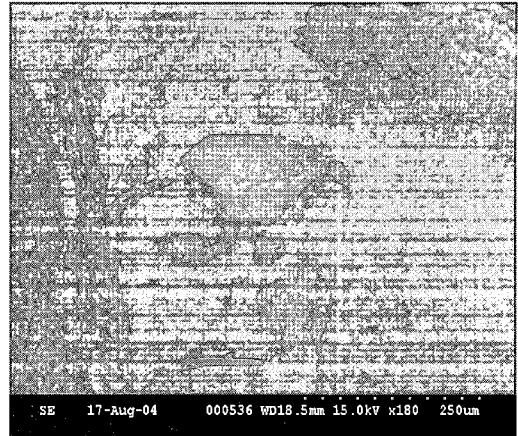


Fig. 8. Struvite formed by adding $MgCl_2$ with NaOH(x180).

형성된 결정체를 관찰하기 위하여 전자현미경(SEM)을 이용하여 사진을 촬영하였다. 그 결과는 그림 7, 8에 나타내었다. 육면체 형태의 결정체를 볼 수 있다. 용해인과 암모니아 질소 중의 일부가 마그네슘과 반응을 일으켜 MAP(Struvite) 결정을 만든 결과이다.

2. 마그네슘과 인의 동시 주입으로 질소, 인 제거

시험결과에 의하면 반응시간 5분 안에 거의 대부분의 반응이 이루어진 것을 알 수 있다. 몰비를 1.2로 하였을 때 인만 제거한다면 마그네슘의 원래 양은 0.22g을 넣어야 하지만 용해인(Soluble Phosphorus, PO_4^{3-})의 농도는 원폐수에서 85 mg/l 이고 암모니아의 양이 2,660 mg/l 로 많았기 때문에 인과 질소를 동시에 제거하기 위하여 약 27배로 6g을 넣었다.

인 2g을 첨가한 구와 4g을 첨가한 구에서 pH는 원폐수에서 7.96과 7.90이었으며 NaOH로 pH를 8.5로 조절하여 준 다음 5분 경과 후 8.55, 8.54, 그리고 1시간 후에는 각기 8.54와 8.38이 되었다. 2시간 후에는 8.52와 8.30으로 인을 많이 넣어준 구에서는 인산의 영향으로 pH가 약간 감소하였다.

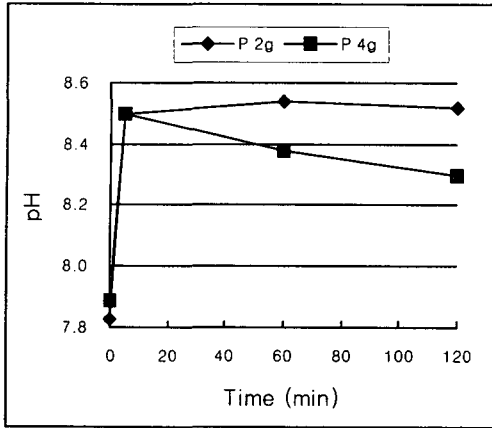


Fig. 9. pH variation by adding MgCl₂ and KH₂PO₄.

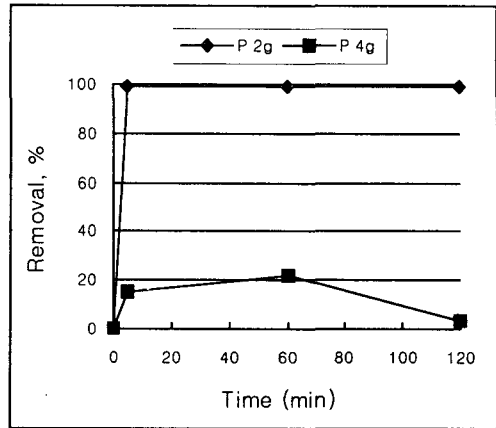


Fig. 11. SP removal by adding MgCl₂ and KH₂PO₄.

인을 2g 넣은 구는 반응 후에 인이 Struvite 결정에 다 소모가 되었는데, 4g을 넣은 구에서는 약간 변화의 폭은 있었으나 일부 결정화에 이용되지 못하고 인이 좀 남게 되었다. 용해인의 제거율은 적게 넣은 구에서는 거의 100%에 가깝게 되었는데, 오히려 많이 넣은 구에서는 5분 후 15%, 1시간 후에는 19%까지 되었다가 다시 감소하는 결과를 보이고 있다. 그러나 감소된 절대량으로 보서는 인 4g 첨가구가 역시 많았다. 일부는 Struvite를 형성하였으나, 일부는 결합되지 못하고 남게 된 결과를 초래하였다.

암모니아 질소의 농도는 인 2g 첨가구에서는 초기치 2,648 mg/l에서 2시간 후에 2,257 mg/l로 되었으며, 인 4g 첨가구에서는 2,524 mg/l에서 2,081 mg/l로 감소하였다. 따라서, 제거율은 인을 4g 넣었을 때 해당 반응시간에서 16%, 17%, 18%로 증가하였으며, 인을 2g 넣었을 경우에는 제거율이 11%, 14%, 15%로 인 4g을 넣었을 때보다 약간 적었다. 인을 많이 넣었을 경우에 절대량으로 보아서는 443 mg/l로서 적게 넣었을 때의 391 mg/l 보다 52 mg/l 많았지만 주입한 양만큼 제거량이 2배가 되지는 않았다.

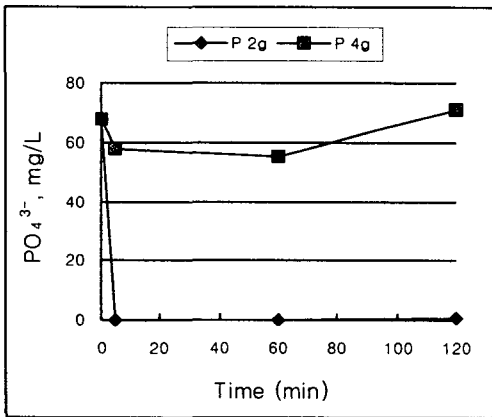


Fig. 10. SP concentration by adding MgCl₂ and KH₂PO₄.

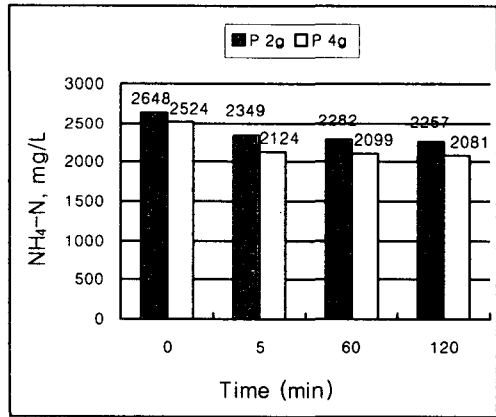


Fig. 12. Ammonia-N concentration by adding MgCl₂ and KH₂PO₄.

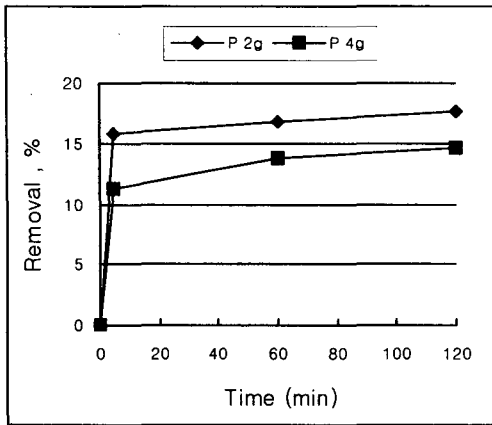


Fig. 13. Ammonia-N removal by adding $MgCl_2$ and KH_2PO_4 .

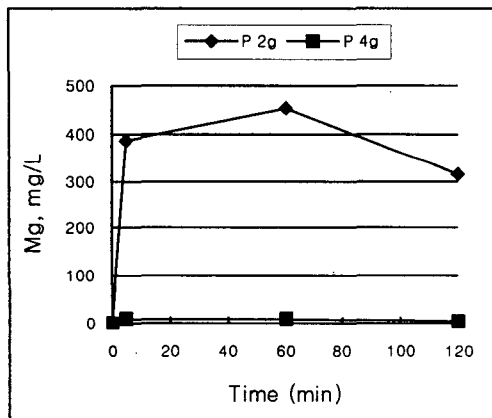


Fig. 14. Mg concentration by adding $MgCl_2$ and KH_2PO_4 .

마그네슘은 원폐수에 4 mg/l로 적게 존재하였다. 마그네슘원은 일률적으로 물비로 27 배가 되게 6g을 주입하였으며, 인을 적게 넣은 곳에서는 인이 Struvite 결정화에 부족해서 마그네슘이 많이 남았고 용해인의 제거율도 높았다. 인을 두 배로 많이 넣은 곳에서는 마그네슘이 적게 되었고 인이 충분하게 존재하여 Struvite 결정화가 많이 이루어졌으나 제거효율은 높지 않았다.

암모니아 질소는 주입량에 비례하여 많이 감소하지는 않았다. 질소와 같이 연관시켜서 제거하기에는 소요되는 약품량, 다른 화학반

응 등 고려해야 할 점들이 있는 것 같다. 인의 첨가량이 마그네슘에 비하여 적었기 때문에 암모니아의 제거율을 높게 기대할 수는 없었다. 마그네슘과 인을 같이 넣어주는 경우에 암모니아 질소와 용해인을 동시에 제거하기 위하여는 반응기작에 관한 연구가 더 필요하다고 사료된다. 마그네슘은 용해인의 제거에 지대한 영향을 미치나, 동시 주입실험의 결과에 의하면 용해인을 많이 넣어주는 것에 비례하여 제거율이 증가하지는 않았음을 알 수 있었다.

김 등(1999)은 매립장의 침출수를 원수로 기형성된 Struvite 침전슬러지를 응집핵으로 이용하여 $MgCl_2$ 와 KH_2PO_4 를 주입하여 Ammonia-N와 Ortho-P의 제거효율에 관한 시험을 수행하였는데, 두 가지 이온을 주입한 후에 pH를 조정하여준 경우가 암모니아 질소 86%, Ortho-P 제거 99.5%로 본 시험의 결과보다 효과가 높았다. 핵의 주입량이 증가함에 따라 제거효율도 향상됨을 알 수 있었다. 김 등(2002)의 또 다른 시험에서는 Mg^{2+} 이 PO_4^{3-} -P보다 과량 주입되었을 경우에 오히려 NH_4^+ -N의 제거율이 감소하였다고 보고하였는데, 본 시험에서도 유사한 경향을 나타내었으며 이러한 반응기작에 관한 검토가 요구된다.

적 요

축산폐수에서 용해인과 암모니아 질소를 제거하기 위하여 마그네슘을 첨가하여 시험을 수행하였다.

자돈사의 축산폐수를 대상으로 실험을 하였을 때 원수의 용해인의 수치가 폭기구에서 471 mg/l, NaOH로 pH를 조정하여 준 구에서 559 mg/l이었으며, 각기 5 mg/l와 4 mg/l로 감소하여 공히 99%의 제거효율을 나타내었다. 특히, 실험온도가 6-8℃를 유지하였는데도 양호한 효과를 나타내어서 겨울철 낮은 온도에서도 작동이 가능할 것으로 판단되

었다. 암모니아 질소의 제거효율은 폭기구에서 15%, NaOH로 pH를 조절해준 구에서 18%를 나타내었다. pH를 NaOH로 조정해준 구와 폭기를 시켜준 구의 비교에서 폭기만 시켜주어도 pH가 8.4 정도로 되어 pH 조정구와 유사한 제거 효과를 얻을 수 있었다. Struvite 결정체의 관찰에서 직사각형 형태의 결정체와 결정체가 서로 결합한 모양을 볼 수 있었다.

마그네슘과 인을 동시에 주입하여 암모니아 질소의 제거효율을 높이고자 한 실험에서 용해인은 인을 2g 넣은 구에서는 99%로 거의 제거되었으나 4g 넣은 구에서는 절대량으로 보아서는 제거량이 많으나 효율면에서는 15~19%로 그리 높지 않았다. 암모니아 질소의 제거율도 각각 18%, 15%로 앞선 실험의 결과와 유사하였고 향상되지 않아 반응기작에 관한 분석이 더 필요한 것으로 사료된다.

인 용 문 헌

1. 김만수, 원성연, 연동석, 이관영, 류홍덕, 이상일. 1999. Struvite 결정화를 이용한 침출수의 질소 제거. 대한환경공학회 '99 추계학술연구발표회 논문집, 5-6.
2. 김만수, 류홍덕, 이상일. 2002. 침출수의 Struvite 결정화시 결정원의 주입순서가 미치는 영향. 대한환경공학회지, 24(2):259-275.
3. 김진아, 김연옥, 김종수, 이희찬. 1997. 축산폐수중 암모니아성 질소의 MAP결정을 통한 제거-결정 생성 반응과 침전제거 조작의 최적조건 모색. Applied Chemistry, 1(2):437-440.
4. 변주대. 2004. 가축분뇨 배출시설 및 처리시설 운영·관리 개선 방향. 제9회 한국축산시설환경학회 추계심포지움, 17-34.
5. 오인환, 정우철, 박찬근, 갈원홍. 2000. 호스지표살포기의 살포균일도 분석. 축산시

- 설환경학회지, 6(1):37-44.
6. 원성연, 박승국, 이상일. 2000. Struvite 결정화에 의한 질소 및 인의 제거. 대한환경공학회지, 22(4):599-607.
7. 이재용. 2004. 친환경축산 제도개선 방향. 제9회 한국축산시설환경학회 추계 심포지움, 35-53.
8. 조원실, 윤성준, 라창식. 2003. Struvite 결정화에 의한 축산폐수로부터 질소·인 자원의 재생. 동물자원지, 45(5):875-884.
9. Battistoni, P., Boccadoro, R., Pavan, P. and Cecchi, C. 2001. Struvite crystallization in sludge dewatering supernatant using air stripping: the new-full scale plant at Treviso (Italy) sewage works. Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal wastes. Noordwijkerhout, Holland. March 12-14.
10. Buchanan, J. R., Mote, C. R. and Robinson, R. B. 1994. Thermodynamics of struvite formation. Transactions of ASAE, 37(2):617-621.
11. Burns, R. T., Moody, L. B., Celen, I. and Buchanan, J. R. 2002. Optimization of Phosphorus Precipitation from Swine Manure Slurries to Enhance Recovery. Water science and Technology, Presented in Holland.
12. Oh, I. H., Burns, R., Moody, L. and Lee, J. 2005. Optimization of Phosphorus Partitioning in Dairy Manure Using Chemical Additives with a Mechanical Solids Separator. Transactions of the ASAE, 48(3):1235-1240.
13. Schuiling, R. D. and Andrade, A. 1999. Recovery of struvite from calf manure. Journal of Environmental Technology, 20 765-768.
14. APHA, AWWA and WEF. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition.