

미세기포화 오존과 자외선, 초음파, 과산화수소를 이용한 돈분뇨 슬러리 고도처리

정광화 · 김재환 · 광정훈 · 정만순 · 이광희*

농촌진흥청 국립축산과학원

Advanced Treatment of Piggery Slurry Using Micro Ozone Bubble, UV, Ultra Sonic and Hydroxy Peroxide

Jeong, K. H., Kim, J. H., Kwag, J. H., Jeong, M. S. and Lee, K. H.*

National Institute of Animal Science, R.D.A.

Summary

The aim of this study was to investigate the removal effects of the color, nutritive salts and other pollutants on piggery slurry by advanced oxidation process (AOP) system. The experimental AOP system was designed to treat 300 L of piggery slurry per hour. To enhance oxidizing power of the experimental APO system, a ultraviolet irradiation system and the ultrasonic system were attached to the AOP system. With 5 min ultrasonic treatment, COD, SS and T-N concentrations were changed from 210, 820, and 309 to 200, 760, and 262 mg/L, respectively. With 10 min ultrasonic treatment, SS and T-N concentrations tended to decrease but T-P concentration was not changed. With the treatment of both ozone and ultrasonic waves for 30 min, COD, SS, T-N and T-P decreased from 238, 900, 400, and 5 to 165, 540, 263, and 4 mg/L, respectively. With the treatment of both ozone and ultraviolet irradiation for 30 min, COD, SS, T-N and T-P decreased from 321, 340, 204, and 15 to 151, 140, 111, and 7 mg/L, respectively, and color was changed from 4,344 to 624.

(Key words : AOP, Color, Ozone, Ultrasonic, UV)

서 론

축산은 지난세기 후반부터 그 산업규모가 급격히 커지기 시작하여 '09년 현재에는 전체 농업 생산액 중의 3분의 1 이상을 차지하는 주요 농산업이 되었다. 이에 따라 축산농가 규모도 지속적으로 확대되어지고 있다. Fig. 1은 국립농산물 품질관리원과 통계청자

료에 제시된 국내 돼지 사육두수와 농가 수에 대한 조사결과를 인용하여 연도별로 구분하여 도시한 것이다.

통계청에서 공시한 통계자료를 도식화한 Fig. 1에서 보면 돼지사육농가 수는 줄어드는 반면에 돼지 사육두수는 증가하는 경향이 뚜렷하다. 이러한 추세는 한우농가와 낙농가 그리고 양계농가 모두가 공히 직면하고 있는

* 주)해성엔지니어링 (Suwon, Korea, Hae-sung eng, Co., Ltd.)

Corresponding author : Kwanghwa Jeong, National Institute of Animal Science, R.D.A., Suwon 441-706,

Korea. Tel: +82-31-290-1732, E-mail: gwhaju@korea.kr

2009년 10월 21일 투고, 2009년 12월 16일 심사완료, 2009년 12월 20일 게재확정

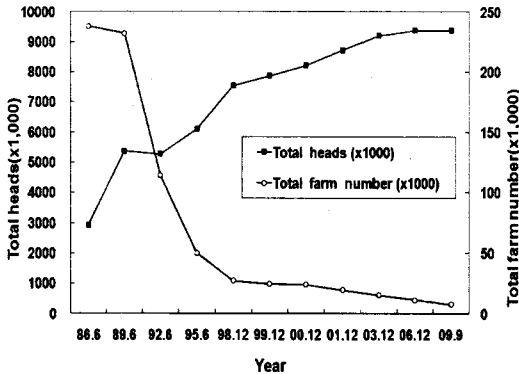


Fig. 1. Variations of pig farming industrial structure in Korea.

상황이다. 이와 같은 축산농가의 규모 확대에 따른 가축사육 전업화는 생산비 절감 및 사육기술 발전 등과 같은 긍정적 효과를 달성케 하였으나, 한정된 지역 내에서의 분뇨 발생량 증가라는 부차적인 문제를 수반하게 되었다. 이러한 상황이 일반 국민들의 쾌적한 생활환경에 대한 요구와 맞물려져서 분뇨 처리 기준 및 가축분뇨 관련 환경규제 강화로 나타나는 현 상황을 고려해 볼 때, 축산 시설에서 적용할 수 있는 가축분뇨 적정처리 기술을 적용함으로써 축산을 바라보는 일반인들의 부정적인 시각을 해소하는 것이 중요한 현안사항으로 대두되었다. 축산시설 중에서도 슬러리 형태의 분뇨배출이 많은 양돈분뇨처리가 시급한 해결과제인데, 2012년부터는 가축분뇨 해양배출까지 금지될 예정으로 있어 이를 대비한 육상처리 기술개발이 절실히 요청되어지고 있다. 가축분뇨는 퇴비나 액비 등의 형태로 자원화 되고 있는 것이 일반적 상황이지만, 양돈분야의 경우 계절적 수요불균형 및 지역적 시비문제에 구애받지 않는 안정적 수처리 기술개발에 대한 수요가 늘어나고 있는 실정이다. 돼지 분뇨슬러리는 오염 유발성 물질의 농도가 높은 관계로 수처리 단계의 2차 처리과정을 거친 후에도 색도 및 난분해성 물질이 잔류하는 경우가 흔하고 특히, 축산분뇨 단독처리의 경우에 이

런 현상이 더 빈번하게 발생하게 된다. 따라서 유기물질의 산화 능력이 큰 오존적용에 대한 연구가 진행되어 왔으며 최근에는 오존의 기포의 크기를 줄여서 피 산화 물질과의 접촉능력을 향상시키는 연구가 수행되어지고 있다. 근래에 들어서는 오존 등의 고도처리 방법의 산화력을 제고하기 위해 여러 종류의 산화촉진제 및 관련 장치를 이용한 고도산화 능력 증진 기술에 대한 연구가 수행되고 있다 (Suh 등, 2004). 본 연구과제에서는 돼지분뇨 슬러리 중에 함유되어 있는 질소나 인 등의 영양염류 그리고 색도를 비롯한 2차 처리과정에서 제거되지 않은 잔존 오염성분의 추가제거를 위해 미세 용존오존 적용과 자외선 조사 그리고 초음파 처리방법 등의 기술을 활용하여 수처리 효과를 증진시키는 방안에 대한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

오존 접촉조는 오존 산화반응을 위해 스테인레스 재질로 실 반응용량 150리터 용량으로 제작하였다. 본 시험에 사용된 오존장치의 규격은 Fig. 2에 도시된 바와 같다. 초음파는 28 kHz와 40 kHz의 규격을 적용하였고 자외선 조사부는 반응조 상단부에서 반응조 내부 방향으로 수직형태로 설치하였다. 이 실험장치에 2차 처리과정을 거치고 난 각기 다른 농도의 돼지분뇨·오수를 유입시킨 다음, 미세화 된 오존을 처리시간을 달리하며 적용하는 실험을 수행하고 그 처리효과를 분석하였다. 분석용 시료는 오존접촉 반응기에 설치된 시료 채취구를 이용하여 채취하였으며, 채취주기는 개시 시점으로부터 5분 단위로 정해진 시간대를 기준하여 1리터 단위로 채취하여 처리과정별 물리화학적 특성을 분석하였다.

Fig. 2는 본 시험에 사용된 실험장비의 구조를 도시한 것이다. 우측사진은 실험장비의

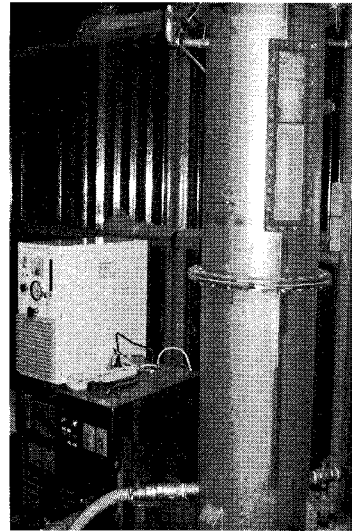
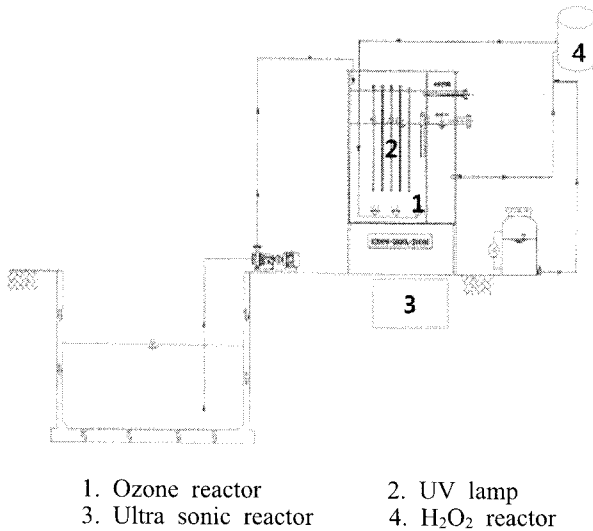


Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup.

실제 사진으로서 수직형의 원통이 접촉반응조이다. 이 오존 접촉 반응조 내에 UV 조사 장치를 설치하고 접촉조 유입부에 과산화수소를 정량 주입하여 반응토록 하는 설비를 설치하였다. 초음파는 오존 접촉조에 유입하기 전 단계에 미리 설치하여 유기물의 산화를 돕도록 하였다. 본 시험에 사용된 오존 장치의 시험조건은 아래의 Table 1에 나타난 바와 같다

Table 1. Specification of ozone reactor

Classification	Specification
Ozone generation	8.0 g / hour
Ozone concentration	52 g / N m ²
Ozone water generation	50 ~100 L/min
Ozone water concentration	0.7~2.0 ppm
Dimension	570W × 570D × 850H

수중에서 입자의 상승 또는 침강속도에 영향을 미치는 것은 물의 점도와 입자의 직경이다. 이와 관련된 대표적 관계자료인 아래의 Stock's law에 표기된 바에 의하면

$$V_s = \frac{g \cdot (p_s - p) \cdot d^2}{18 \cdot \mu}$$

입자의 직경(d)이 침전 또는 상승속도에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 오존에 의한 산화효과를 높이기 위해 주안점을 둔 분야는 수중에서의 입자의 체류시간 연장효과인데, 이를 위해서는 오존입자의 미세화가 이루어져야 한다(신 등, 2005). 본 장치는 오존 유입부에 강한 와류를 형성토록 하여 오존 입자를 미세하게 할 수 있도록 구성되었다. 본 장치를 이용해서 구성한 오존입자의 크기는 Fig. 3에 나타난 바와 같다.

채취한 샘플은 냉장박스에 담아 실험실로 운반한 뒤 수질오염표준시험법 및 표준분석법에 준하여 즉시 분석을 실시하였다(AOAC, 2007. APHA, 2005). 샘플분석을 위하여 Orion 920A+ (pH), YSI 5000(DO), AA280FS(무기물), YSI 3100(전기전도도), CARY 300(흡광광도 분석) 등의 기기를 이용하였다. 본 시험의 수행효율을 측정하기 위하여 BOD, COD, 고형물, 질소, 인 등의 항목을 조사하였다.

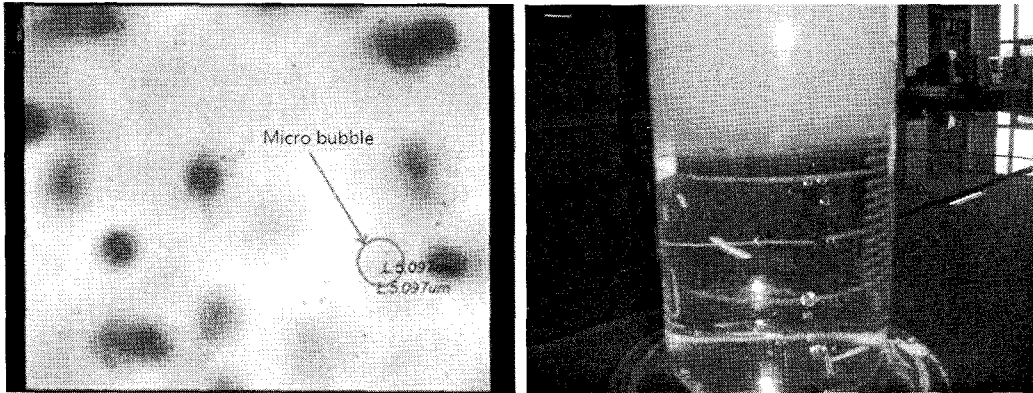


Fig. 3. Formation of micro ozone bubble.

결과 및 고찰

1. 오존기포 미세화

본 실험장치에 의해 형성된 오존거품의 크기는 약 $5\mu\text{m}$ 정도로 측정되었다. 신 등 (2005)의 보고에 따르면 $10\sim 15\mu\text{m}$ 크기의 기포를 미세기포로 분류하였는데, 본 장치에서 형성된 기포경은 그 절반보다 작은 수준에 해당하였다. 기포입자가 작으면 기포수가 증가하는데, 기포탑 내에서 기체 체류량은 기포의 수가 많으면 증가한다(윤 등, 1994)는 보고를 고려하면 기포입자의 크기는 처리대상 물질과 오존과의 반응을 위한 접촉면적을 늘림과 동시에 체류시간 연장에 따른 접촉시간 증대에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

2. 돈분뇨 2차 처리수에 대한 오존적용 효과

2차 처리 및 침전 후에 잔존하는 오염성 물질과 색도를 추가로 제거하기 위한 시험을 실시하였다. 색도수준이 53 정도로서 비교적 저수준에 속하는 시료를 선정하여 반응조에 유입시킨 후 미세한 오존을 발생시키는 장치와 UV 설비를 이용하여 오존농도 52 g/Nm^3 의 조건에서 시간대 별로 산화하는 시험을 실시한 결과는 Fig. 4와 같다.

오존을 처리대상 시료에 30분간 반응시켰

을 경우 색도가 50% 정도 감소하는 효과를 보였다. COD도 접촉시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내서 반응개시 후 30분 경과시에는 유입수중에 81 mg/L 수준이었던 COD가 50 mg/L 로 감소하였으며 그 감소정도는 약 38% 정도였다. 동일한 조건에서 질소농도도 처리시간이 경과함에 따라 약 65% 정도가 감소하는 결과를 보였다. 동일한 조건하에서 색도가 1,352 정도인 시료를 대상으로 하여 처리한 결과는 Table 2에 나타나 바와 같다.

오존농도 52 g/Nm^3 의 조건에서 색도가 약 1,350인 시료를 30분간 반응시켰을 경우 각 성분은 처리시간에 따라 감소하는 결과를 보였다. 색도는 30분 반응 후에 약 70% 정도의 감소효율을 나타냈다. COD도 접촉시간이 경과함에 따라 감소하였으며 30분 반응 후에는 개시시에 255 mg/L 수준이었던 COD가 159 mg/L 수준으로 되어 약 38% 정도 감소하는 효과를 보였다. 동일한 조건에서 질소와 인의 농도도 처리시간이 경과함에 따라 감소하였다. 색도가 4,344 정도인 시료를 동일한 조건하에서 반응시킨 결과는 Table 3에 나타나 바와 같다.

돼지분뇨·오수 시료를 대상으로 하여 오존과 UV를 적용하였을 경우 전반적으로 색도와 오염성물질의 농도가 줄어드는 경향이 있었다. 그 감소 정도는 시료의 특성과 반응시간에 따라 각기 다른 경향을 보이고 있어

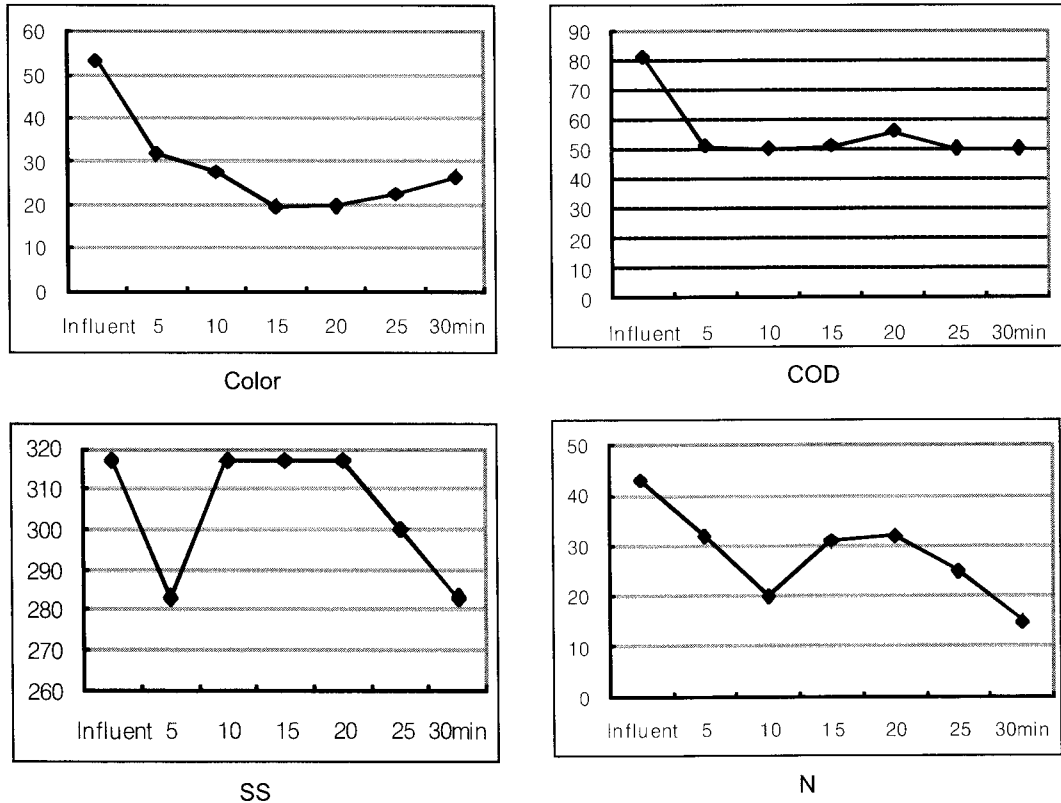


Fig. 4. Effect of Ozone + UV treatment on livestock waste water.

Table 2. Changes of physico-chemical characteristics in piggery slurry treated with ozone + UV (Unit : mg/L)

Classification	Color	EC	pH	COD	SS	T-N	T-P
Inlet	1,352	2.13	7.84	255	220	136	8
5 min	902	1.94	7.64	185	160	122	9
10 min	1,029	1.86	7.85	162	140	88	8
15 min	899	1.95	7.87	183	160	142	9
20 min	693	2.02	7.8	166	150	121	7
25 min	527	2.04	7.69	152	130	100	7
30 min	402	2.06	7.66	159	90	114	7

돼지분뇨·오수처리를 위한 오존과 UV의 최적 사용조건 설정 연구가 추가적으로 필요한 것으로 보인다. 오존과 초음파를 사용하여 처리한 경우의 색도 및 오염물 제거효율을 분석하였다. 오존·초음파를 이용한 경우의 처리효과는 Table 4에 나타난 바와 같다.

오존 초음파를 병행하여 30분간 적용하였을 경우에 238 mg/L였던 COD 농도는 적용시간이 경과함에 따라 점차 낮아지는 경향을

보였다. 그 외에 SS와 질소 농도도 처리시간이 경과함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 오존과 UV를 병합하여 처리한 색도의 변화결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같다.

그림 4는 오존과 UV를 병합한 고도산화처리를 함에 따라 유입수에 존재하던 진한 갈색조의 색깔이 처리시간의 경과에 따라 감소하는 모습을 시각적으로 보여주는 결과이다. 이 결과는 UV가 수중에서 오존을 생성하여

Table 3. Changes of physico-chemical characteristics in piggery slurry treated with ozone + UV
(Unit : mg/L)

Classification	Color	EC	pH	COD	SS	T-N	T-P
Inlet	4,344	3.52	8.13	321	340	204	15
5 min	1,151	1.79	7.56	179	150	144	9
10 min	1,158	1.86	7.85	162	130	73	17
20 min	905	1.87	7.83	154	150	87	7
25 min	731	1.88	7.8	147	150	58	8
30 min	624	1.93	7.76	151	140	111	7

Table 4. Changes of physico-chemical characteristics in piggery slurry treated with ozone + ultrasound
(Unit : mg/L)

Classification	EC	COD	SS	T-N	T-P
Inlet	4.5	238	900	400	5
5 min	4.6	236	800	443	5
10 min	4.6	227	780	356	5
15 min	4.6	222	680	305	4
20 min	4.5	192	660	235	5
25 min	4.5	179	560	220	4
30 min	4.6	165	540	263	4

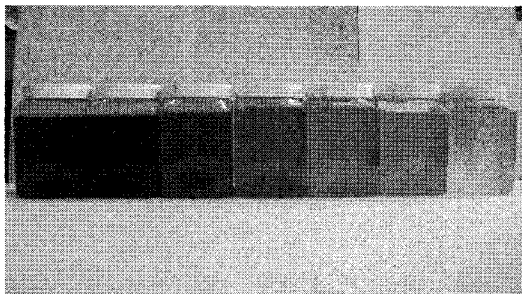
산화처리효과를 상승시키는 역할을 하며 pH7의 조건에서 그 효과가 높다(오 등, 2004)고 한 보고와 유사한 결과이다. 오존 초음파 처리에 따른 색도 및 성분변화 결과는 Table 5에 나타난 바와 같다.

오존 초음파 처리를 하였을 경우 유입수중의 색도와 COD는 처리시간의 경과에 따라 감소하는 효과를 보였다. 반면에 SS와 질소의 감소효과는 없었는데 이는 초음파 적용에 의한 입자의 쪼개짐 현상 및 초음파에 의해 형성된 거품 등의 생성물에 의한 산화 방해

작용에 의한 것으로 판단된다. 초음파를 5분과 10분 간 조사하였을 때의 색도 및 성분변화 결과는 Table 6에 나타난 바와 같다.

돈분뇨·오수 2차 처리수에 초음파를 5분간 적용하였을 경우 COD 농도는 큰 변화를 보이지 않았고 SS는 820 mg/L에서 760 mg/L로 총질소는 309 mg/L에서 262 mg/L로 약간 감소하였고 5 mg/L였던 총인은 변화가 없었다. 초음파를 10분간 적용하였을 경우에는 SS와 총 질소농도는 5분 적용시보다 오히려 높아지는 경향이 있었고 인은 변화가 없었다. 결론적으로 초음파 단독처리로는 질소나 인의 높은 감소효과를 기대하기는 어렵고 생물학적 처리에서의 산화효과 증대에 적용하는 방법을 고려하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다. 오존과 과산화수소수를 병합처리했을 때의 색도 및 성분 변화결과는 Table 7에 나타난 바와 같다.

오존과 과산화수소수의 병합처리에 의해 색도는 4,818에서 2,192로 낮아졌고 질소농도도 낮아졌으나 BOD의 감소효과는 상대적으로



Inlet, 5min, 10, 15, 20, 25, 30min

Fig. 5. Change of color by AOP with time.

Table 5. Changes of characteristics of piggery slurry treated with O₃ + Ultra sound
(Unit : mg/L)

Classification	Color	EC	COD	SS	T-N	T-P
Inlet	525	3.0	123	220	12	1
5 min	428	3.0	88	120	8	1
10 min	363	3.0	91	200	10	1
20 min	261	3.0	83	280	5	1
25 min	245	3.1	73	360	11	1
30 min	220	3.1	72	240	12	1

Table 6. Changes of characteristics of piggery slurry treated with Ultra sound
(Unit : mg/L)

Classification	Color	EC	pH	BOD	CODmn	SS	T-N	T-P
Inlet	1,520	4.5	8.71	152	210	820	309	5
5 min	1,287	4.7	8.65	149	200	760	262	5
10 min	1,282	4.8	8.63	133	186	800	271	5

Table 7. Changes of characteristics of piggery slurry treated with O₃ + H₂O₂
(Unit : mg/L)

Classification	Color	EC	pH	BOD	CODmn	SS	T-N	T-P
Inlet	4,818	2.79	8.98	63	232	200	291	33
5 min	4,297	2.8	9.01	60	256	100	161	34
10 min	3,188	2.81	9.02	48	252	400	208	34
20 min	2,467	2.82	9.05	53	252	300	65	33
30 min	2,192	2.8	9.05	58	225	200	128	32

로 높게 나타나지 않았다. 이와 관련된 기존의 보고에 따르면 과산화수소 최적 투입농도가 맞지 않으면 과산화수소 투입효과가 미미하며(이 등, 2006), 과량의 과산화수소 투입은 OH 라디칼을 소모시키는 작용을 함으로써 오히려 처리효과를 낮춘다고 하였다(Beltran 등, 1994, Ledakowicz 등 1999). 시험 대상수 중에 충분한 세균수 확보를 위해 돈분뇨 2차

처리수에 생 돈분을 혼합 희석한 후, 오존과 과산화수소수 처리에 의한 세균수 변화정도를 시험 한 결과는 Table 8에 나타난 바와 같다.

오존처리에 의한 대장균수 변화를 분석한 결과 30분 처리 후에는 그 수가 감소하였으며 오존과 과산화수소 처리구 역시 30분후에 큰 폭의 감소효과를 보였는데 대장균 감소효

Table 8. The Effect on reduction of *Escherichia coli* and *Salmonella* by application of advanced oxidation process
(Unit : CFU/mL)

Classification	O ₃	O ₃ +H ₂ O ₂	Classification	O ₃	O ₃ +H ₂ O ₂
Influent	10 ⁴	2.1×10 ⁴	Influent	4.6×10 ²	7.5×10 ²
5 min	7.1×10 ³	2.7×10 ³	5 min	<10	2.5×10
10 min	2.8×10 ³	2.4×10 ³	10 min	<10	<10
20 min	7.0×10	4.3×10	20 min	<10	ND
30 min	<10	<10	30 min	ND	ND
40 min	<10	<10	40 min	ND	ND

Escherichiacoli

Salmonella

과는 과산화수소수의 병합 처리구에서 약간 더 높은 경향을 보였다. 오존단독 처리시 4.6×10^2 CFU/mL 이었던 살모넬라가 처리 후 5분 만에 10 CFU/mL 이하로 낮아졌으며 30분 처리 후에는 검출되지 않았다. 오존과 과산화수소수를 병합처리 하였을 경우에는 7.5×10^2 CFU/mL 이었던 살모넬라가 처리후 10분 만에 10 CFU/mL 이하로 낮아졌으며 20분 처리 후에는 오존과 과산화수소수를 병합 처리구에서는 검출되지 않았다. 이는 오존이 세균 및 바이러스의 살균효과를 갖는다고 김 등이 보고한 내용과 유사한 결과이다(김 등, 2007).

요 약

침전 및 고액분리 후 활성오니 공정 즉 분뇨·오수의 2차 처리공정까지를 거친 돈분뇨 슬러리를 대상으로 하여 미세용존 오존 및 초음파와 자외선 그리고 과산화수소 등을 조합하여 적용한 고도처리 시험결과를 요약한 주요결과는 다음과 같다.

1. 폐지분뇨·오수 시료를 대상으로 하여 오존과 UV를 적용하였을 경우 전반적으로 색도와 오염성물질의 농도가 줄어드는 경향이 있었다.

2. 미세용존 오존을 이용하여 오존농도 52 g/Nm^3 조건에서 색도농도가 각기 다른 시료를 대상으로 하여 30분간 반응시켰을 경우 색도는 각각의 처리구 공히 처리시간의 경과에 따라 감소하는 결과를 보였다. COD를 포함한 오염성 물질의 농도도 처리시간의 경과에 따라 감소하였으며 자외선과 과산화수소 등 유기물질의 분해 및 산화력을 가진 물질의 첨가는 오존처리의 효율을 높이는 역할을 하였다.

3. 오존처리에 의해 처리수 중의 대장균과 살모넬라 수가 감소하였으며 과산화수소를 첨가할 경우 그 감소효과는 더 증가하였다는 경향이 있었다. 오존과 과산화수소수를 병합처리 하였을 경우에는 7.5×10^2 CFU/mL 이었던 살모넬라가 처리 후 10분 만에 10 CFU/L 이하로 낮아졌으며 20분 처리 후에는 오존

과 과산화수소수를 병합한 처리구에서는 검출되지 않았다. 이 결과는 과산화수소의 짝염기인 HO_2^- 가 OH 라디칼의 생성을 촉진함으로써 살모넬라 등의 세균감소 효과를 높인 것에 기인한 것으로 판단된다.

인 용 문 헌

1. 김윤희, 이철희, 이순화. 2007. Ozone과 UV를 이용한 *Cryptosporidium*의 불활성화 효과. 대한환경공학회지. 29(1):31-39.
2. 신원대, 정유진, 성낙창. 2005. 전기장에 의해 생성된 미세기포를 이용한 폐놀의 오존산화. 대한환경공학회지. 27(12):1292-1297.
3. 오병수, 강민구, 오현제, 강준원. 2004. 오존의 광분해에 의한 과산화수소 생성특성 및 오존/UV 공정의 최적화에 관한 연구. 대한환경공학회지. 26(5):573-578
4. 윤영웅, 김상렬, 김동윤. 1994. 기포탑내에서 다공분산판과 기포경이 기체 체류량에 미치는 영향. 대한환경공학회지. 16(3):365-370.
5. 이화자, 손희종, 노재순, 이상원, 지기원, 유편종, 강임석. 2006. 오존과 과산화수소수를 이용한 이취미 물질 산화제거. 대한환경공학회지. 28(12):1323-1330.
6. AOAC. 2007. Official Methods of Analysis. "AOAC INTERNATIONAL.
7. APHA. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition.
8. Beltran, F. J., Gonzalez, M., Rivas, F. J. and Martin. M. 1994. Oxidation of mecoprop in water with ozone and ozone combined with hydrogen peroxide, Ind Eng. Chem. Res., 33, 125.
9. Ledakowicz, S. and Gonera. M. 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical biological treatment of textile wastewater, Water Res., 33, 2511.
10. Suh, J. H., Mohseni., 2004. A study on the relation ship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxine using ozone and hydrogen peroxide, Water research., 38, 2596-2604.