

양돈액비에서 Struvite 형성으로 연속적 인의 회수기술

오인환 · 이종현 · 최병현* · R. T. Burns**

건국대학교 자연과학대학 생명자원환경과학부 생물산업기계공학 전공,

건국대학교 자연과학대학 신소재과학부 응용화학전공*

Dept. of Agric. & Biosystems Engineering, Iowa State Uni.**

A Continuous Process for Phosphorus Recovery from Swine Slurry with Forming Struvite

I. H. Oh, J. H. Lee, B. H. Choi* and R. T. Burns**

Dept. of Biosystems Engineering, Dept. of Applied Chemistry, KonKuk University*,

Dept. of Agric. & Biosystems Engineering, Iowa State Uni.**

Summary

This study was carried out to develop a continuous process for recovering phosphorus in swine slurry. Magnesium chloride ($MgCl_2$) was used in the test as a magnesium source and the pH was regulated by adding NaOH and aerating. The results showed that the recovery rate of soluble phosphorus (SP) has increased with the molar ratios increased.

In case of pH regulated with NaOH, the recovery rates of SP with molar ratio of 1:1.5 were over 95% from both farms. The removal of ammonia-nitrogen was at levels of 4~9%. With aeration treatment, the SP recovery rate was 66% and the removal rate of ammonia-nitrogen was 15%. The treatment of NaOH to increase pH showed better SP recovery efficiency than the aeration treatment. However, in case of ammonia-nitrogen removal, the treatment of aeration showed better results than the NaOH treatment.

(Key words : Swine slurry, Struvite, Continuous process, Soluble phosphorus, Ammonia-N, Recovery rate)

서 론

화학비료의 장기간 사용은 토양에 염류집적을 야기하고 있다 (변, 2004). 특히, 시설원예의 토양은 그 정도가 심한 편이다. 유럽이나 미국에서도 토양의 염류집적이 보고되고

있다 (USEPA 2001). 친환경 농업이 강조되는 요즈음 가축분뇨를 퇴비 또는 액비로 이용하는 자연순환 농업을 정책적으로 추진하고 있다. 가축분뇨를 유기질 비료로 농경지에 이용할 경우에도 과도한 살포는 지표수 오염의 위협이 되고 있으며 농경지에서 인의 축적이

The work was supported through international joint project by KOSEF in the year of 2005.

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

이루어질 수 있다.

최근 실험실 연구에 의하면 양돈분뇨 중 질소와 인은 MAP(magnesium ammonium phosphate hexahydrate, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)공정으로 결정체 형태인 침전물로서 질소와 인의 상당부분을 회수함으로서 오염을 감소할 수 있다고 밝혀졌다(오 등 2005; Bauers et al 2001; Burns et al 2002). 따라서, 액비로 농경지에 이용할 경우에 액비의 인 함유량을 줄여 농경지의 부하를 감소하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다. 기존의 기초시험을 토대로 마그네슘 원의 주입량에 따른 인 회수에 대한 연속적 공정을 개발하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험방법

양돈액비를 대상으로 인 회수 공정 형성에 관여하는 인자, 즉 pH, 폭기, 몰비 등이 반응에 미치는 영향을 규명하고자 한다. 마그네슘 원으로는 $MgCl_2$ 를 택하였다. 문현에 의하면 pH 8~9 사이에서 가장 높은 제거효율을 나타내었으므로, pH 8.5 정도로 5M의 NaOH를 이용하여 조정하였으며, 공기를 넣어 주는 폭기공정도 택하였다. 몰비는 0.5, 1.0, 1.5로 하였다. 시료채취 시간은 가동 후 5, 15, 30분으로 하였으며, 모든 실험은 3번복으로 행하여졌다.

연속공정의 실험장치는 원추용기, 마그네슘 용액펌프(Kenpion, AX1-12-PRC-k)와 액비흡입펌프(Kenpion, AX1-13-PRC-k)로 구성되었다. pH 조절은 미량펌프(Monastat, simon)를 이용하여 NaOH 용액을 조금씩 주입하여서 pH를 8.5 정도로 맞추었다. 원추용기에 체류시간, 반응시간은 약 1분 30초 이었으며, 폭기를 시켜주었을 경우에는 용기를 크게 하여 체류시간이 5분이 되도록 하였다. 원추용기 아래에는 원통형의 공간이 있어 형성된 struvite 가 침전되도록 하였다.

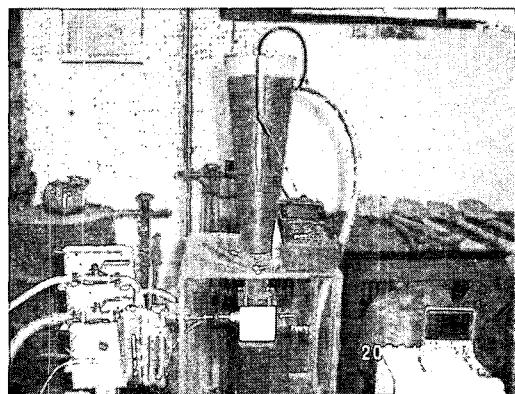


Fig. 1. Reactor of continuous process for phosphorus recovery.

2. 시료 분석

비육돈사의 슬러리를 진동체 고액분리기를 이용하여 고형물을 분리한 후 액체는 저장탱크에 저장되며, 상등액을 시료로 사용하였다. 이 농장에서는 저장된 액체를 인근 밭에 액비로 이용한다. 자돈사의 슬러리탱크에서도 역시 상등액을 수집하여 시료로 하였다. 이 농장에서는 해양배출을 하고 있다.

전처리과정으로 원심분리, 전공필터, 주사기 필터링을 하였다. 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.

결과 및 고찰

1. 비육돈사 액비에서 인 회수

원액비의 용해인 농도는 $253(\pm 40)$ mg/L이었다. 인 대비 몰비를 0.5, 1.0, 1.5로 하여 마

그네슘을 0.3 g/L, 0.64 g/L, 0.9 g/L을 첨가하였다. pH는 원액비의 7.62에서 8.30 정도로 상승하였고, 마그네슘 원을 주입한 후 전체 공정시간이 끝날 무렵에는 8.44 정도가 되었다. 실험을 여름철에 수행하여 액비의 온도는 26°C이였다.

시험 직전의 용해인(Soluble Phosphorus, PO_4^{3-}) 농도는 평균 $353(\pm 9)$ mg/L로 증가하였다. 따라서 몰비에 대한 주입량이 약간 적게 되었다. 가동시간이 점차적으로 증가하면서 30분 후에는 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서 각각 $87(\pm 1.9)$ mg/L, $60(\pm 20.8)$ mg/L, $19(\pm 1.6)$ mg/L로 감소하여 제거효율은 각 시험구 공히 75%, 83%, 95% 나타났다(그림 2, 3). 마그네슘을 많이 주입하여 몰비가 높을수록 회수율이 증가함을 알 수 있다.

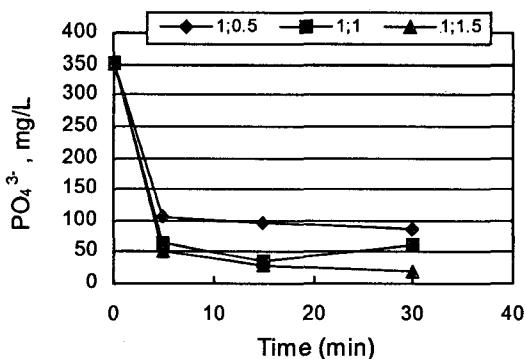


Fig. 2. Concentration of SP in the swine slurry from a fattening farm.

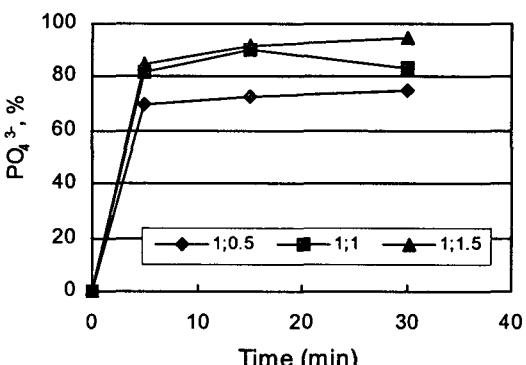


Fig. 3. Removal rate of SP in the swine slurry from a fattening farm.

양돈액비의 암모니아성 질소농도는 높은 편으로 원폐수에서 평균 $5,527(\pm 174)$ mg/L를 나타내었다. 가동시간이 점차적으로 증가하면서 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서는 각각 $5,053(\pm 55)$ mg/L, $5,261(\pm 48)$ mg/L, $5,009(\pm 161)$ mg/L로 감소하여 제거효율은 각 시험구 공히 9%, 5%, 9% 나타났다(그림 4, 5). 제거량은 각각 490 mg/L, 244 mg/L, 526 mg/L 이었다. 주로 반응에 소모되었으며 일부는 다른 반응 또는 대기 중으로 휘산되었을 것으로 사료된다.

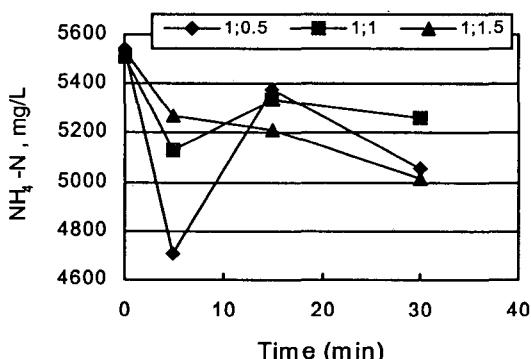


Fig. 4. Concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ in the swine slurry from a fattening farm.

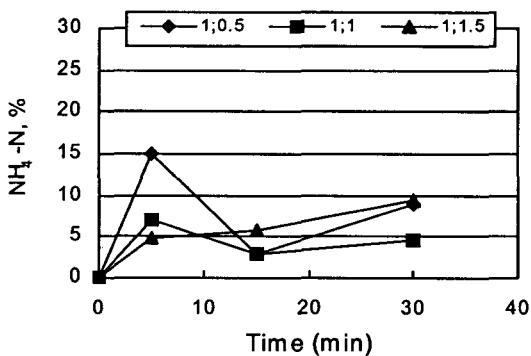


Fig. 5. Removal rate of $\text{NH}_4\text{-N}$ in the swine slurry from a fattening farm.

2. 자돈사 액비에서 인 회수

원액비의 용해인 농도는 $125(\pm 1.1)$ mg/L이었다. 인 대비 몰비는 0.5, 1.0, 1.5로 하여 0.21 g/L, 0.42 g/L, 0.63 g/L을 첨가하였다. 5M

의 NaOH로 pH를 조정하여 원액비의 7.74 정도에서 8.35 정도로 상승하였다.

실험직전의 용해인의 수치는 111(± 2.8) mg/L로 수치가 오히려 약간 낮아졌다. MgCl₂를 마그네슘원으로 사용하였는데 주입량이 약간 많아진 셈이다. 가동시간이 점차적으로 증가하면서 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서는 15(± 0.8) mg/L, 4(± 0.9) mg/L, 1(± 1.1) mg/L로 감소하여 제거효율은 각 시험구 공히 86%, 96%, 98% 나타내었다(그림 6, 7). 몰비 증가에 따른 제거효과가 뚜렷함을 알 수 있다.

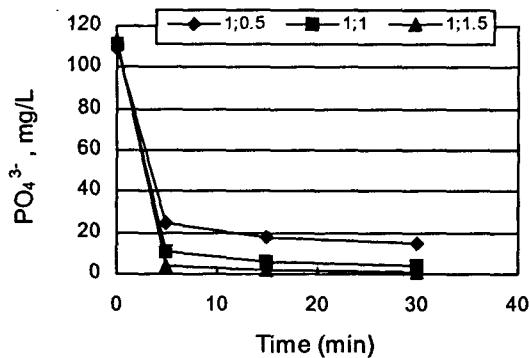


Fig. 6. Concentration of SP in the swine slurry from a piglet farm.

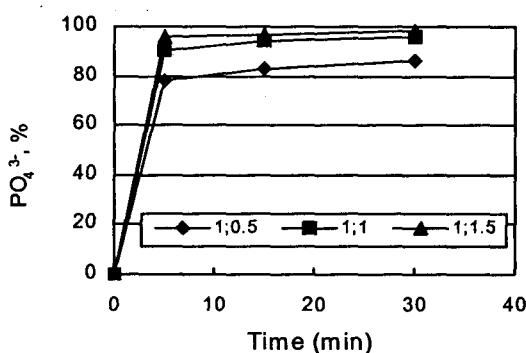


Fig. 7. Removal rate of SP in the swine slurry from a piglet farm.

암모니아성 질소의 농도는 폭기구에서 초기 2,317(± 37) mg/L에서 가동시간이 점차적으로 증가하면서 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서는 각기 2,198(± 76) mg/L, 2,225(± 66) mg/L, 2,226(± 39) mg/L으로 감소하여 제거효율은 각 시

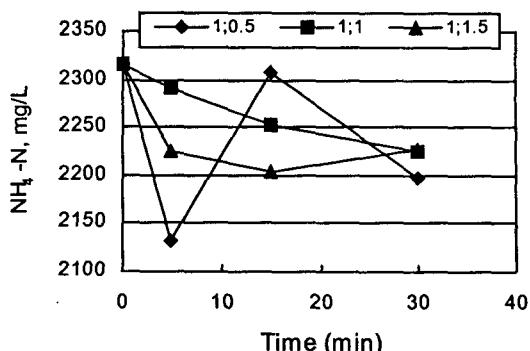


Fig. 8. Concentration of NH₄-N in the swine slurry from a piglet farm.

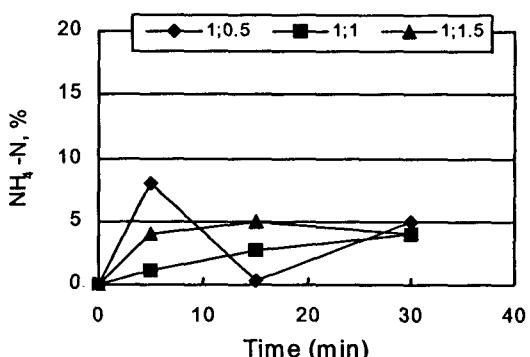


Fig. 9. Removal rate of NH₄-N in the swine slurry from a piglet farm.

험구 공히 5%, 4%, 4%로 나타났다(그림 8, 9). 제거된 양은 118 mg/L, 92 mg/L, 90 mg/L 이었다.

마그네슘 함량은 초기에 18(± 8) mg/L 수준이었으며, 마그네슘을 주입한 30분 후에는 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서 각각 18(± 0.8) mg/L, 40(± 0.5) mg/L, 48 (± 1.3) mg/L로 되어 몰비가 높을수록 증가하는 것으로 나타났다. 일부가 반응에 사용되었고 그렇지 못한 부분은 남아서 오히려 원래보다 증가된 것을 알 수 있다.

3. 자돈사 액비에서 폭기에 의한 인 회수

5M의 NaOH로 pH를 조정해주는 방법 대신에 공기를 넣어주는 폭기장치를 이용하여

pH를 높이는 실험도 수행하였다. 원액비의 용해인 농도는 $300(\pm 4.6)$ mg/L였다. 원액비에서의 pH 농도는 7.53 이었고 공정시간이 끝날 무렵에는 7.72 정도가 되었다. 몰비는 0.5, 1.0, 1.5로 하여 마그네슘을 0.32 g/L, 0.64 g/L, 0.96 g/L을 첨가하였다. 온도는 6~8°C 범위였으며 겨울철에 실험이 이루어졌다.

용해인의 수치는 평균 $321(\pm 10.2)$ mg/L 이었으며 $MgCl_2$ 를 마그네슘원으로 사용하여 가동시간이 점차적으로 증가하면서 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서는 $237(\pm 0.8)$ mg/L, $179(\pm 1.5)$ mg/L, $113(\pm 3.6)$ mg/L으로 감소하여 제거효율은 각 시험구 공히 23%, 43%, 66%로 나타났고, 제거효율은 pH 조정구에 비하여 떨어지는 결과를 나타내었다(그림 10, 11). 그 이유는 폭기에 대한 체류시간이 짧아 pH가 8.5 수준으

로 상승하지 못하였기 때문으로 분석된다.

암모니아성 질소의 농도는 폭기구에서 초기 $2,364(\pm 5)$ mg/L에서 가동시간이 점차적으로 증가하면서 몰비 0.5, 1.0, 1.5에서는 $2,113(\pm 14)$ mg/L, $2,074(\pm 2)$ mg/L, $2,017(\pm 2)$ mg/L로 감소하여 제거효율은 각 시험구 공히 11%, 12%, 15%를 나타내어 암모니아성 질소의 제거효율에 있어서는 pH 조정구에 비교하여 좋은 결과를 나타내었다(그림 12, 13). 제거량은 258 mg/L, 291 mg/L, 341 mg/L 이었으며 폭기를 시켜 암모니아 가스로 변환되어 공기 중으로 일부 휘산 되었기 때문에 사료된다. NaOH를 사용하지 않기 때문에 약품값이 절약되며 액비이용에 유리하나 효율을 높이기 위해서는 폭기시간을 길게 하여 시험할 필요가 있다.

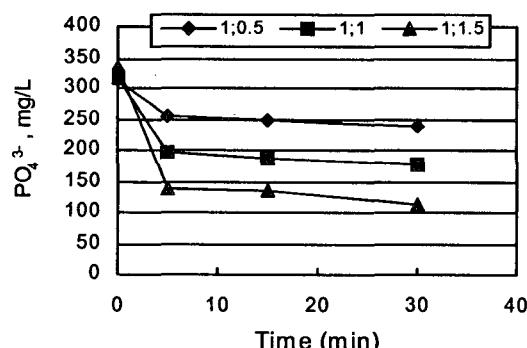


Fig. 10. Concentration of SP in the swine slurry from a piglet farm by aeration.

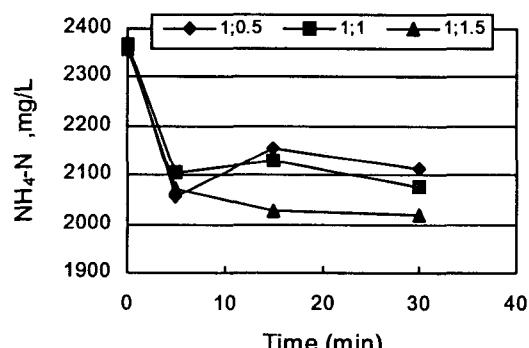


Fig. 12. Concentration of NH_4 -N in the swine slurry from a piglet farm by aeration.

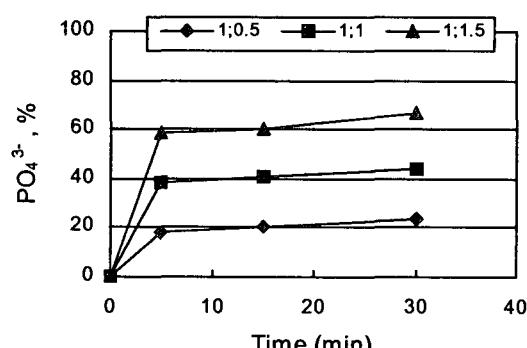


Fig. 11. Removal rate of SP in the swine slurry from a piglet farm by aeration.

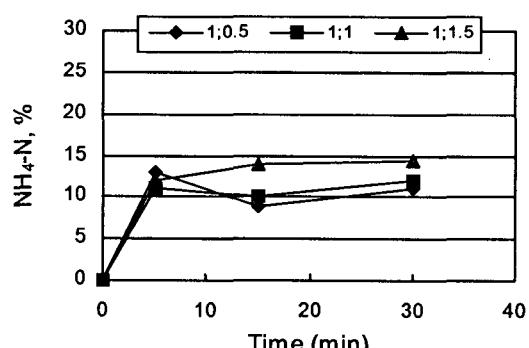


Fig. 13. Removal rate of NH_4 -N in the swine slurry from a piglet farm by aeration.

요 약

양돈액비에서 인을 회수하기 위한 연속식 공정을 개발하고자 시험을 수행하였다. $MgCl_2$ 를 마그네슘 원으로 사용하였고 pH를 $NaOH$ 로 조정해준 구와 폭기를 시켜준 구를 서로 비교하였다. 몰비가 증가할수록 용해인의 회수율도 증가함을 알 수 있었다.

1. pH를 $NaOH$ 로 조정하였을 때 비육돈사 액비의 경우에 용해인은 몰비 1:1.5에서 초기 값 $353(\pm 9)$ mg/L에서 $19(\pm 1.6)$ mg/L로 감소하여 95%의 회수효과를 보았으며, 암모니아성 질소의 경우에는 $5,527(\pm 174)$ mg/L에서 $5,009(\pm 161)$ mg/L로 감소하여 9%의 제거율을 나타내었다.
2. 자돈사 액비의 경우에 몰비 1:1.5에서 용해인은 초기치 $111(\pm 2.8)$ mg/L에서 $1(\pm 1.1)$ mg/L로 감소하여 회수율은 98%를 나타내었으며, 암모니아성 질소의 경우에는 $2,317(\pm 37)$ mg/L에서 $2,226(\pm 39)$ mg/L으로 감소하여 제거율 4%를 나타내었다.
3. 자돈사 액비의 경우에 폭기공정의 몰비 1:1.5에서 용해인은 초기값 $321(\pm 10.2)$ mg/L에서 $113(\pm 3.6)$ mg/L로 감소하여 회수율은 66%로 되었으며, 암모니아성 질소의 경우에는 $2,364(\pm 5)$ mg/L에서 $2,017(\pm 2)$ mg/L로 낮아져서 제거율은 15%로 높게 나타났다.
4. pH를 $NaOH$ 로 조정해준 구가 폭기를 시켜 준 구보다 용해인 회수에서 효과가 좋았다. 암모니아성 질소의 제거에서는 반대로 폭기구에서 높게 나타났다.

인 용 문 헌

1. 변주대. 2004. 가축분뇨 배출시설 및 처리시설 운영·관리개선방향. 제9회 한국축산시설환경학회 추계심포지움, 17-34.
2. 오인환, 이종현, 정대성, 조진우. 2005. 축산폐수에서 질소·인의 추출을 위한 MAP 공정 개발. 축산시설환경학회지. Vol. 11(3): 207-214.
3. 오인환, 이종현, 최병현, 명노승, Burns, R. T. 2006. Struvite 형성에 의한 축산폐수의 인 회수기술 개발. 바이오시스템공학 31(1):46-51.
4. APHA, AWWA, WEF 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition.
5. Bowers, Keith E. and Westerman, Philip W., 2003. Phosphorus Removal in a Novel Fluidized Bed Crystallizer. An ASAE Meeting Presentation. Paper Number: 034123. Las Vegas, Nevada, USA 27-30 July 2003.
6. Burns, R. T., Moody, L. B., Walker, F. R. and Raman, D. R. 2001. Laboratory and *in-situ* reductions of soluble phosphorus in liquid swine waste slurries. Environmental Technology. 22(11):1273-1278.
7. USEPA. 2001. Proposed regulations to address water pollution from concentrated animal feeding operations. EPA 833-F-00-016. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.