

양돈폐수의 정화처리 과정별 유기물질 성분과 분자량 분포 변화 연구

최희철 · 이덕수 · 권두중 · 강희설 · 유용희 · 연규영 · 최영수 ·곽정훈 · 최동윤 · 양창범 · 천상석* · 김용국**

축산기술연구소

Changes in the Organic Compounds and Molecular Weight Distribution in Pig Wastewater by Each Treatment Steps.

Choi, H. C., Lee, D. S., Kwon, D. J., Kang, H. S., Yoo, Y. H., Yeon, Y. K., Choi, Y. S., Kwag, J. H., Choi, D. Y., Yang, C. B., Chun, S. S.* and Kim, Y. K.**

National Livestock Research Institute, RDA

Summary

These experiments were conducted to analyze the characteristics of organic compounds and molecular weight distribution according to the treatment steps of purifying system for pig wastewater. The results obtained are summarized as follow.

1. Raw pig wastewater contained 31 kinds of organic compounds such as acetic acid, 2-butanone, hexane, chloroform, propionic acid, butanoic acid etc.
2. After ozone treatment, 13 kinds of organic compounds such as ethene, pentane, 2-methylpropanal, hexane, furan and so on were detected in the wastewater.
3. After TiO₂ treatment, 12 kinds of organic compounds such as ethene, hexane, chloroform, 1-decene, silane and so on were detected from the effluent.
4. After both ozone and TiO₂ treatment, portion of molecular weight smaller than 500 Daltons and molecular weight between 500 to 1,000 Daltons in the wastewater increased.

(Key words : Pig, Wastewater, Ozone, TiO₂, Activated sludge process, Organic compound, Molecular weight)

서 론

국민 생활수준의 향상과 식생활의 개선에 따라 육류 소비는 매년 증가하고 있으며, 1

인당 육류 소비량은 2002년도에 33.4kg으로 1990년도의 19.9kg에 비하여 167.8%의 높은 증가율을 보이고 있다. 1인당 우유 소비량도 1990년도의 연간 42.8kg에 비하여 2002년 기

* (주)다인엔지니어링(Dyne Engineering)
** 충남대학교(Choongnam Nat. Univ.)
Corresponding author : Choi, H. C., National Livestock Research Institute, RDA, Suwon, Korea 441-350, E-mail : choihc@rda.go.kr

준 63.9kg을 소비하여 149.3%의 증가율을 보이고 있다(농림부, 2002). 이와 같이 축산물 소비량의 증가는 결국 가축의 사육두수의 증가를 수반하며 이에 따른 축산분뇨의 발생량도 증가하게 된다. 또한 축산 농가는 사육규모 확대와 한정된 지역에서의 가축 사육밀도의 증가로 인하여 가축분뇨를 적정하게 처리하는 것은 더욱 어려워지고 있다. 우리나라에서 정화 방류 시 주로 채택하고 있는 활성오니처리법은 난분해성 유기성폐수의 정화에 한계가 있으며 계절적인 온도 변화에도 민감한 단점이 있다. 양돈폐수를 활성오니법으로 처리하여도 처리수가 진한 갈색을 띠는데 이들 착색물질은 리그닌 분해시 생성된 tannin, humic acid, humate 등의 고분자 물질로서 생물학적 처리로서는 분해가 되지 않는 난분해성 유기물이기 때문이다(Stanley, 1991). 이러한 문제를 해결하기 위하여 고도산화기술인 오존과 TiO_2 를 이용한 정화처리방법이 최근 활발히 연구되어지고 있다.

오존과 TiO_2 는 강력한 산화력으로 축산폐수와 같은 여러 물질이 혼재된 난분해성 유기물을 비교적 완벽하게 분해할 수 있으며, 탁월한 살균 및 독소 제거 능력이 있고 태양광 등의 자외선을 이용하여 에너지 소비가 감소되며 내구성이 있어 오래 쓸 수 있기 때문이다(Ahmed와 Ollis, 1984; Ciardelli와 Ranieri, 2001). 또한 주입량 제어, 자동화, 생력화가 용이하며, 반응하고 남은 오존은 짧은 시간에 산소로 다시 환원되기 때문에 산업화하기에 용이하기 때문이다.

따라서 본 시험에서는 돈사에서 배출된 양돈폐수 원수와 활성슬러지법에 의하여 정화처리를 한 활성오니처리수 그리고 오존처리수, 광촉매처리수에 대하여 각각의 정화처리 단계별로 양돈폐수에 포함되어 있는 유기물질의 성분 특성과 분자량의 분포의 변화를 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 공시재료

경기도 화성시 소재 2,500두 규모의 양돈농가에서 양돈폐수를 활성오니처리, 오존처리, 광촉매처리를 한 후 샘플을 채취하여 분석하였다.

2. 시험기간 및 방법

2002년 6월부터 2003년 3월까지 활성오니처리와 오존처리를 한 후 시료를 채취하여 축산기술연구소 실험실에서 공시 TiO_2 정화처리 pilot plant를 이용하여 처리하였다.

3. 공시 처리장치

활성오니처리시설은 1일 10톤 처리규모로서 간헐폭기식이며 오존처리장치는 지름이 400mm, 높이가 770mm인 3개의 오존반응기에서 20g/h의 오존을 이용하여 처리하였으며, 광촉매 시험장치는 반응조는 Stainless로 내경 80mm, 유효높이 680mm였으며, 내부에는 외경이 40mm, 높이 680mm인 pyrex 석영관을 사용하였으며, UV lamp(254nm lamp : Sankyo Co., GL20, 20W, L=580mm, D=32.5mm)를 이용하였으며 유효용량 10ℓ의 저장조에 시료를 저장 후 분당 8ℓ의 유속으로 순환해가면서 처리하였다.

4. 분석 방법

활성오니처리수의 광촉매 처리과정중의 유기물질의 성분 변화를 분석하기 위하여 GC/MSD를 이용하여 분석하였으며 유기물질 분석에는 Agilent 6890GC// Agilent 5973MSD를 이용하여 MSD detector를 부착하여 분석하였다. GC/MSD 분석을 위한 전처리 방법은, 양

돈폐수 원수의 경우 500ml를, 활성오니처리수의 경우 1,000ml를 각각 분액깔데기에 취한 후 H₂SO₄를 이용하여 pH를 2 정도로 조절한 후 CH₂Cl₂(Dichloromethane) 60ml를 넣고 진탕했다. 다시 용매층을 Na₂SO₄를 담은 여과지에 통과시킨 후 분리되어진 수층으로 위의 과정을 반복한 후 10N NaOH로 pH를 11로 조절했다. 그런 다음, CH₂Cl₂(Dichloromethane) 60ml를 넣고 진탕한 후 용매층을 다시 Na₂SO₄를 담은 여과지에 통과시킨다. 분리되어진 수층으로 위의 과정을 반복한 후 용매층을 농축감압장치를 이용해 5~10ml 정도로 농축시킨다. 고순도 N₂ 가스로 불어주면서 1~2ml로 농축한 후 GC/MSD로 분석한다. 분석에 사용된 GC/MSD의 운전조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

Table 1. Analysis conditions for organic compounds of livestock wastewater by GC/MSD

Instruments	Agilent 6890GC/5973MSD
Inlet temp.	150 °C
Column	spb-1(60m 0.25mm 1 μ m)
Column flowrate.	1.0ml/minute
Oven temp.	40 °C(5minute)-10 °C/ minute-250 °C(5minute)
MSD temp.	230 °C
Scan range	35-350
Detector	MSD(230 °C)

또한 양돈폐수의 광산화법에 의한 정화처리과정에서의 유기물질의 분자량별 생분해특성을 파악하기 위하여 유기물질의 분자량 분포를 조사하였다. 분자량 분리는 0.45 μ m Membrane filter를 사용하여 전처리를 한 다음 분획분자량 500Daltons(Da), 1,000Da, 3,000Da, 10,000Da을 갖는 YCO5, YM1, YM3, YM10 등의 Ultra Membrane Filter를 사용하였으며 막을 통과한 Filtrate와 통과하지 못한 Retentate를 분리하는 방법으로 분자량 500Da이하, 500 ~ 1,000Da, 1,000 ~ 3,000Da, 3,000 ~ 10,000Da,

10,000Da 이상 등의 5개 영역으로 구분하였다. 분석에 사용된 실험장치는 Amicon사에서 제작한 Stirred Cell을 사용하였으며 막 표면에 젤분극화 현상방지를 위하여 자력 회전막대로 시료를 혼합하였다. 각각의 분획 분자량을 가진 Filtrate와 Retentate의 Total Organic Carbon(TOC)을 분석하여 각 분자량의 분포 정도를 조사하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Experimental conditions of the molecular weight distribution of pig wastewater by ultrafiltration method.

Item	Experimental conditions
Sample Pretreatment	0.45 μ m membrane filtration
Membrane type	YM10, YM3, YM1, YCO5
N ₂ pressure	50~55psi
Linear flow rate	0.3~1.7ml/min

결과 및 고찰

1. 양돈폐수의 오존과 광촉매 처리중의 유기물질의 성분변화

정화처리단계별로 양돈폐수에 포함되어 있는 유기물질의 성분특성을 알아보기 위하여 양돈폐수 원수와 활성오니처리수, 오존처리수, 광촉매처리수에 대하여 GC/MSD를 이용하여 분석한 결과, Table 3 및 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 돈사에서 발생된 양돈폐수 원수 중에는 acetic acid, 2-butanone, hexane, chloroform, propionic acid, butanoic acid 등 33종의 유기물질이 포함되어 있었으며 phenol 28.7%, benzoic acid 9.9%, benzeneacetic acid 13.3% 등으로 고른 분포를 보였다. 활성오니처리 후에는 Table 3 및 Fig. 1의 (b)에서 보는 바와 같이 ethene 11.8%, hexane 17.2%, 1-nonadecene 13.0%, 1-tetradecene 10.8% 등 13종의 유기화합물이 분포하고 있었으나, 오존처리를 한 후에는 Table 3 및 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 ethene, pentane, 2-methylpropanal, hexane, furan 등 14

종의 유기물질이 존재했으며, hexane이 67.8%로 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. TiO₂ 처리를 한 후에는 Table 3 및 Fig. 1(d)와 같이 ethene, hexane, chloroform, 1-decene, silane 등 12종의 유기물질이 존재했으며 ethene 8.8%, hexane 16.2%, 1-dodecene 8.0%, 1-tetradecene 10.8%, cyclotrisiloxane 12.6%로 나타났다. 처리 단계별로 보면 양돈폐수 원수의 유기화합물 종류가 33종으로 가장 많았으나 처리과정을 거치면서 전 단계에서 검출되지 않은 유기물질이 발생하고 다시 사라지고 하는 현상이 나타났으며, 이와 같은 원인은 고분자유기화합물이 처리과정을 거치면서 저분자 유기화합물로 바뀌는 과정에서 나타난 현상으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Spacek 등(1995)이 phenol을 광촉매처리시 중간 대사산물로서 oxalic acid, hydroquinone, benzochinone 등이 만들어진다고 한 보고와,

이와 정(2000)이 보고한 분자량이 큰 유기물을 오존처리 할 경우 formaldehyde, acetaldehyde, acetone, glyoxal 및 methylglyoxal 등과 같이 원수에서 검출되지 않았던 물질이 검출되는데 이는 고분자물질이 오존에 의해 산화되면서 저분자로 전환되기 때문이라고 하였으며 본 연구에서도 이러한 경향을 보였다.

2. 양돈폐수의 오존과 광촉매 처리중의 분자량 분포의 변화

양돈폐수의 처리과정별 분자량 분포 변화는 Fig. 2에서 보는 바와 같으며, 양돈농가에서 발생하는 정화처리전의 원수의 분자량 분포는 Fig. 2의 (a)에서 보는 바와 같이 500Da 이하의 분자량이 15%, 500~1,000Da 분자량

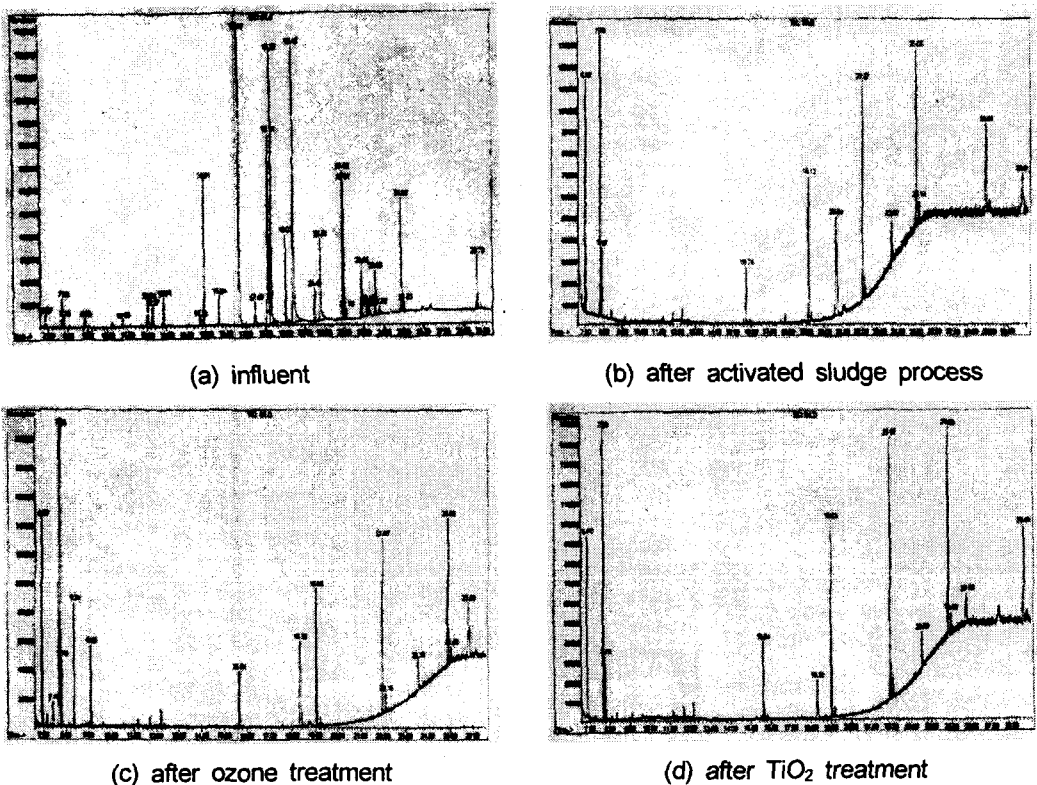


Fig. 1. GC /MSD chromatogram of organic compounds of pig wastewater treated with ozone and TiO₂.

Table 3. Changes in the organic compounds found in pig wastewater after treatment with activated sludge process, ozone and TiO₂.

No.	Retention time(min.)	Organic compounds	Area			
			Influent	After ASP*	After ozonization	After TiO ₂ treatment
1	6.87	Acetic acid	1,721,278			
2	6.99	1,2-dichloro-Ethene		2,213,082	2,830,685	1,866,134
3	7.40	3-methyl-Pentane			355,804	
4	7.69	Hexane	2,518,675		70,000,298	3,435,099
5	7.78	Chloroform	861,790	656,567		650,214
6	7.79	Hexane		3,231,937		
7	8.34	methyl-Cylopentane			1,764,019	
8	8.85	Propanoic acid	1,470,143			
9	9.08	Cyclohexane			1,253,288	
10	10.22	2-methyl-propanoic acid	806,128			
11	10.76	Butanoic acid	941,262			
12	12.04	Pentanoic acid	4,231,588			
13	12.27	2-methyl-butyric acid	2,674,977			
14	12.84	Valeric acid	4,399,827			
15	14.71	Hexanoic acid	1,076,212			
16	14.91	Phenol	13,321,588			
17	15.64	1-Decene	2,549,202	500,574	726,068	744,655
18	16.69	4-methyl-Phenol	88,519,777			
19	17.49	Cyclohexanecarboxylic acid	3,255,124			
20	18.15	Benzoic acid	30,930,077			
21	18.29	2-ethyl-Phenol	25,348,884			
22	18.32	1-Nonadecene			2,335,697	
23	18.32	trichloroecicosyl-Silane				793,726
24	19.03	1-Dodecene	6,931,798	1,180,378	1,676,949	1,708,305
25	19.19	Dodecene	418,768			
26	19.42	Benzeneacetic acid	41,094,801			
27	20.48	1H-Indole	3,021,957			
28	20.64	1-Nonadecene		2,468,401		
29	20.78	Benzenepropanoic acid	12,589,918			
30	21.92	3-methyl-1H-indole	13,267,509			
31	21.97	1-Tetradecene	10,867,453	1,892,021	2,091,485	2,246,863
32	22.10	N-Tetradecane	874,536			
33	22.20	hexamethyl-Cyclotrisiloxane		257,331	247,417	
34	22.85	2,3-dihydro-4-methyl-1H-Indole	5,833,528			

No.	Retention time(min.)	Organic compounds	Area			
			Influent	After ASP*	After ozonization	After TiO ₂ treatment
35	23.14	3,4-Dimethyl-2,1-benzisoxazole	1,518,323			
36	23.23	2H-1,2,3-Triazole-4-carboxylic acid	1,020,289			
37	23.31	hexamethyl-Cyclotrisiloxane	756,396			279,046
38	23.56	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol	4,272,858		467,544	
39	23.67	8-Methylisothiazolo[4,5-c]-2,1,3-b		251,711		
40	23.76	1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxane	1,457,107			
41	24.33	N-ethyl-1,3-dithioisindoline	691,446			
42	24.88	1-Hexadecene	11,582,003			
43	25.00	hexamethyl-Cyclotrisiloxane		2,803,249	2,953,969	2,962,307
44	25.14	hexamethyl-Cyclotrisiloxane		323,639	259,464	251,791
45	25.96	hexamethyl-Cyclotrisiloxane	801,133		1,571,560	1,006,811
46	28.81	N-ethyl-1,3-dithioisindoline		1,216,359		1,491,327
47	30.81	hexamethyl-Cyclotrisiloxane		1,248,407		
Total			33	13	14	12

* ASP : after activated sludge process.

인 14%, 1,000~3,000Da 분자량인 물질은 21%를 차지하여 저분자물질의 분포가 낮았으며, 생물학적 처리시 처리가 되지 않는 고분자물질 분포가 높았다. Fig. 2의 (b)는 활성오니처리를 하였을 경우의 분자량 분포를 나타낸 것이며, 분자량 500Da이하는 7%, 500~1,000Da 12%, 1,000~3,000Da 10%로 비교적 저분자물질은 생물학적 처리방법인 활성오니처리과정을 통하여 분해되어 비율이 감소한 반면, 난분해성 물질인 고분자 물질은 분해가 되지 않은 것으로 나타났으며 3,000~10,000Da 24%, 10,000Da 이상 26%의 분포를 보였다. 이와 같은 결과는 Forge(1988)의 보고와 같이 분자량이 500Da 이하인 저분자 유기물질은 생물학적 처리를 통하여 대부분 제거가 된다고 한 보고와 부합되었다. 그러나 Fig. 2의 (c)에서 보는 바와 같이 활성오니처리수를 다시 TiO₂로 처리를 하였을 경우 분자량 3,000~10,000Da 5%, 분자량 10,000Da 이상 5%로 급격히 감소한 반면 분자량 500Da 이하

31%, 분자량 500~1,000Da 54%를 차지하여 광촉매 처리로 고분자물질을 효과적으로 저분자화 하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 양돈폐수를 활성오니법으로 처리하여도 처리수는 진한 갈색을 띠는데 이들 착색물질은 리그닌 분해시 생성된 tannin, humic acid, humate 등의 고분자 물질로서 생물학적 처리로서는 분해가 되지 않는 난분해성 유기물이기 때문이다(Stanley, 1991)고 하였다. 이와 같은 유기성폐수를 오존과 광촉매를 이용하여 정화처리하면 산화력이 높은 OH라디칼은 유기물질을 산화시켜 고분자량 물질을 저분자화하며 난생분해성 물질(難生分解性物質)을 분해할 수 있는 것으로 보고되었다(宗宮, 1993). 이 등(2000)이 보고한 바와 같이 분자량이 큰 부식산을 오존처리해 GC/MS로 분석한 결과 고분자인 부식산이 저분자로 전환되었다고 하여 본 시험에서도 상기자의 연구결과와 부합되는 결과를 얻었다.

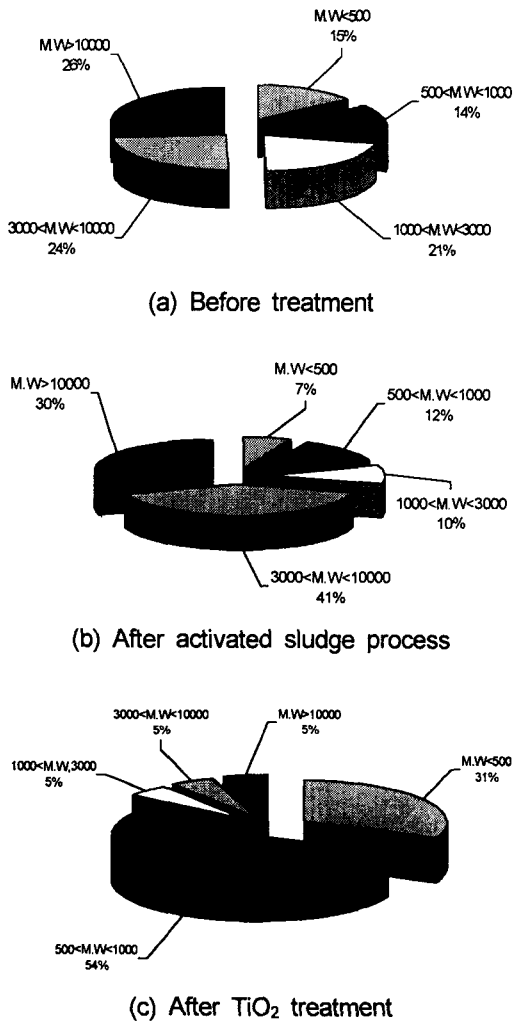


Fig. 2. Molecular weight distribution of pig wastewater before and after treatment.

적 요

양돈폐수의 원수, 활성오니정화처리, 오존처리 및 TiO_2 처리 등 각 정화처리단계별 유기물질의 성분특성 및 분자량의 분포의 변화를 알아보기 위하여 시험을 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 양돈폐수 원수 중에는 acetic acid, 2-butanone, hexane, chloroform, propionic acid, butanoic acid 등 33종의 유기물질이 포함되어

있었으며 phenol 28.7%, benzoic acid 9.9%, benzeneacetic acid 13.3% 등으로 고른 분포를 보였다.

2. 오존처리 후 ethene, pentane, 2-methylpropanal, hexane, furan 등 13종의 유기물질이 존재하였으며, hexane이 67.8%로 대부분을 차지하는 것으로 나타났다.

3. TiO_2 처리를 한 후에는 ethene, hexane, chloroform, 1-decene, silane 등 12종의 유기물질이 존재하였으며, ethene 8.8%, hexane 16.2%, 1-dodecene 8.0%, 1-tetradecene 10.8%, cyclo-trisiloxane 12.6% 등의 분포를 보였다.

4. 양돈폐수 원수는 500Da 이하의 분자량이 15%, 500~1,000Da 분자량이 14%, 1,000~3,000Da 분자량인 물질은 21%를 차지하였다.

5. 활성오니처리 후 분자량 500Da 이하는 7%, 500~1,000Da 12%, 1,000~3,000Da 10%이었으며 난분해성 물질인 분자량 3,000~10,000Da 24%, 10,000Da 이상 26%로 고분자물질의 분포가 높아졌다.

6. TiO_2 처리 후 분자량 3,000~10,000Da 5%, 분자량 10,000Da 이상 5%로 급격히 감소한 반면 분자량 500Da 이하 31%, 분자량 500~1,000Da 54%를 차지였다.

인 용 문 헌

- Ahmed, S. and Ollis, D. F. 1984. Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane. Solar Energy 32:597.
- Ciardelli, G. and Ranieri, N. 2001. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. Wat. Res. 35(2):567-572.
- Forgie, D. J. L. 1988. Selection of the most appropriate leachate treatment methods part 3: A decision model for the treatment train selection. Water Poll. Res. J. Canada 23(2):

- 341-355.
4. Spacek, W., Bauer, R. and Heisler, G. 1995. Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment comparison between photodegradation with TiO_2 and the photofenton reaction. *Chemosphere* 30(3):477-484.
 5. Stanley, E. M. 1991. *Environmental Chemistry*. 7th ed. Lewis Publisher.
 6. 宗宮 功. 1993. 新版 Ozone 利用の新技術. 三秀書房.
 7. 농림부 축산국. 2002. 축산통계자료. 농림부.
 8. 이동석, 정영림. 2000. 화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구. *분석과학회지* 13(2):241-249.