

Struvite 형성에 의한 축산폐수의 인 회수기술 개발

오인환 이종현 최병현 명노승 R. T. Burns

Recovery of Phosphorus in Animal Wastewater by Struvite Forming

I. H. Oh J. H. Lee B. H. Choi N. S. Myung R. T. Burns

Abstract

This study was carried out to recover phosphorus in animal wastewater using a magnesium source. $MgCl_2$, as a magnesium source, was shown a SP (soluble phosphorus) recovery rate of 98% in both the aeration and the NaOH tests to adjust pH around 8.5. In case of MgO , the recovery rate of SP were 88% with the aeration and 58% with the NaOH. In case of ammonia nitrogen recovery, $MgCl_2$ was shown the recovery rate of 17% with aeration and 18% with NaOH. MgO was shown the ammonia recovery rate of 18% with aeration and 11% with NaOH. At low temperature of 6-8°C with the animal wastewater from piglet stall, the recovery rate of SP was shown 95% with NaOH and 92% with aeration using $MgCl_2$. The recovery rate of ammonia nitrogen was shown 9% with NaOH and 12% with aeration, respectively. It was observed that the pH can be raised by aeration. The reaction was completed within 5 minutes and the struvite crystal structure was formed and could be observed with an electronic microscope.

Keywords : Animal wastewater, Phosphorus recovery, Magnesium, Struvite, Ammonia

1. 서론

가축분뇨를 자원화 하여 이용하는 것이 친환경적이고 경제적이어서 퇴비, 액비로 이용하는 방법이 폭넓게 보급되고 있다. 가축분뇨를 유기질 비료로 농경지에 이용할 경우에 과도한 살포는 염류의 토양축적과 지표수 오염의 위협이 되고 있다. 우리나라의 농경지 토양에도 부분적으로는 인의 축적이 이루어지고 있는 것으로 알려지고 있다(서, 2005).

인을 제거하는 방법으로는 가축분뇨에 aluminum sulfate ($Al_2(SO_4)_3$), ferric chloride($FeCl_3$) 등을 사용하여 침전시키거나(Oh et al. 2005), 또는 최근 연구에 의하면 양돈분뇨 중 인은 마그네슘을 주입하여 Struvite(magnesium ammonium phosphate hexahydrate, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)를 함유하는 결정체 형태인 침전물로서 인의 상당부분을 회수함으로써 오염을 감소할 수 있다고 밝혀졌다(김 등 1997, 조 2003, Bowers and Westerman

2003, Buchanan et al. 1994, Burns et al. 2002). 가축분뇨를 농경지에 살포하기 전에 인을 침전 분리시키면 분뇨로부터 초과되는 인을 회수할 수 있다. Struvite형성으로 인한 인의 회수기술은 축산폐수의 정화처리에서 뿐만 아니라 액비이용에서도 적용될 수 있다.

따라서, 축산폐수로부터 인을 추출하는 공정을 개발하여 정화처리 시에는 인에 의한 수질오염 부하를 경감시키고, 액비로 농경지에 이용할 경우에는 조제된 액비로서 농경지의 인의 염류농도 부하를 감소하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 재료 및 방법

가. 실험방법

축산폐수는 충주시 신니면에 위치한 1,500두 규모의 비육돈을 사육하는 양돈장에서 일차 스크레이퍼로 고형물을 분리

The work was supported through international joint project by KOSEF in the year of 2004. This article was submitted for publication in December 2005, reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in January 2006. The authors are In Hwan Oh, Jong Hyun Lee, Dept. of Biosystems Engineering, Byung Hyun Choi, Noh Seung Myung, Dept. of Applied Chemistry, Konkuk University, and Robert T. Burns, Associate Professor, Dept. of Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University. The corresponding author is I. H. Oh, Professor, Dept. of Biosystems Engineering, Konkuk University, Chungju, 380-701, Korea; Tel : +82-43-840-3553; Fax : +82-43-851- 4169; E-mail : <ihoh@kku.ac.kr>

하고 2차로 진동체 고액분리기로 고형물이 분리된 폐수와 충주시 가끔면에 위치한 8,000두 규모(모든 1,400두)의 양돈장에서 슬러리시스템의 분뇨처리에서 고형물이 침전된 상등액을 이용하였다.

문헌(김 등 1997, 김 등 2002)에 의하면 pH 8-9 사이에서 가장 높은 제거효율을 나타내었으므로, 5 M의 NaOH를 이용하여 pH 8.5로 조정하였으며, 공기를 넣어 주는 폭기구도 택하였다. 공기를 주입함으로써 CO₂의 탈기를 유도하여서 양호한 효과를 나타내었다는 보고도 있어 화학약품에 의한 pH 조정없이 공기를 넣어 주어서 pH를 올리고자 하였다. 물비는 문헌상(Burns et al. 2002)에 인 대비 1.2-1.6으로 사용한 것으로 나타났지만, 축산폐수에는 이물질의 함량이 많아 다양한 화학반응이 예상되므로 1.6의 물비로 마그네슘을 첨가하였다.

양돈폐수를 대상으로 Struvite 형성에 관여하는 인자, 즉 pH, 폭기, 마그네슘 원, 반응시간, 물비 등의 미치는 영향을 구명하고자 하였다. 마그네슘 원으로는 MgCl₂와 MgO를 택하여 처리하였다. 반응시간은 5, 10, 20, 40분으로 하였으며 모든 실험은 3반복으로 행하였다.

나. 시료 분석

시료는 분석에 앞서서 전처리 과정을 거치는데, 양돈농장에서 수집되어온 폐수에서 주사기를 사용하여 500 ml를 채취하였다. 우선 원심분리기를 이용하여 고속에서 15분간 부유고형물을 침전시킨다. 다음에는 진공펌프를 이용하여 필터(70 mmφ GF/A Whatman)를 통과시켜서 부유물질을 제거하고, 마지막 단계로 주사기 필터(Syringe, 0.45 μm)를 이용하여 여과된 시료를 분석용으로 사용하였다. pH는 원폐수와 마그네슘 원을 첨가한 후 정해진 시간마다 측정하였다(Suntex, SP-701). 마그네슘은 Atomic Absorption Analyser(Perkin Elmer, Model 3100)를 이용하여 분석하였으며, 용해인(Soluble Phos-

phorus)은 Ascorbic Acid Method 4500-PE로 분석하였다(APHA et al. 1998). PO₄³⁻를 분석하기 위하여 흡광도계(UV/visible Spectrophotometer, Ultrospec 2000)를 이용하였다. 암모니아태 질소는 Ion-Chromatography(Metrohm 761 Compact)를 이용하여 분석하였다.

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

3. 결과 및 고찰

가. MgCl₂의 효과

마그네슘원으로는 MgCl₂·6H₂O를 사용하였으며, 원폐수에서 용해인(Soluble Phosphorus, PO₄³⁻)의 농도는 534 mg/L이었다. 인 대비 물비를 1.6으로 하여 1.82 g/L을 첨가하였다. pH는 폭기를 시켜준 경우에 원폐수 7.53에서 8.14 정도로 상승하였고, 마그네슘 원을 주입한 후 전체 반응시간이 끝날 무렵에는 8.27 정도이었다. 축산폐수의 온도는 26°C이었으며, 폭기구에서는 거품이 많이 발생하였다. 5 M의 NaOH 용액으로 pH를 8.49로 조정해준 구에서는 반응시간이 끝날 즈음 8.52 정도가 되어 큰 변화는 없었다

반응시간 5분 안에 대부분의 반응이 이루어졌으며, 시험 시작 전에 대조구로 용해인을 분석한 결과는 MgCl₂를 마그네슘원으로 사용하였을 경우에 폭기구와 NaOH 주입구의 대조구에서 각각 437 mg/L와 470 mg/L이었다. 그러나, 반응 후에는 9 mg/L와 10 mg/L로 감소하여 회수율은 각 시험구 공히 약 98%를 나타내었다(그림 1, 2).

축산폐수의 암모니아태 질소농도는 높은 편으로 폭기구와 NaOH 주입구에서 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(그

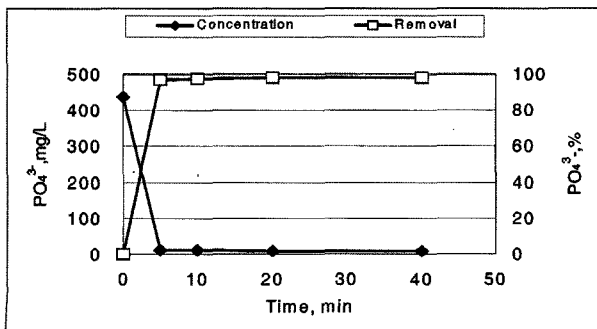


Fig. 1 Concentration and removal of SP by adding MgCl₂ with aeration.

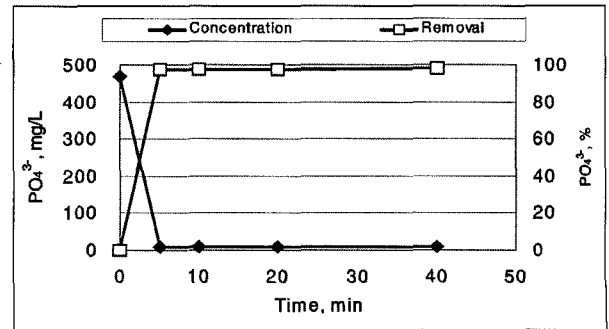


Fig. 2 Concentration and removal of SP by adding MgCl₂ with NaOH.

림 3, 4). 암모니아태 질소는 각각 845 mg/L와 887 mg/L가 감소되었으며, 일부는 휘산되었고 나머지의 대부분은 Struvite의 형성에 이용되었다고 사료된다.

형성된 결정체를 관찰하기 위하여 전자현미경(SEM)을 이용하여 사진을 촬영한 결과를 그림 5, 6에 나타내었다. 직사각형 형태의 결정체가 서로 결합한 모양을 볼 수 있었다. 용해인과 암모니아 질소 중의 일부가 마그네슘과 반응을 일으켜 Struvite 결정을 만들은 결과이다.

나. MgO의 효과

MgO는 0.36 g/L를 주입하였다. 원폐수의 pH는 7.82였고,

폭기를 시켜줌으로써 상승하여 8.66까지 되었다. 5M의 NaOH를 주입하여서 pH를 조정한 구에서는 pH가 8.51이 되도록 하였으며, 그 후 반응시간 40분이 경과하였을 때 8.60이 되었다.

용해인(SP)의 농도는 463 mg/L와 432 mg/L이었고 폭기를 시켜준 경우에는 55 mg/L, NaOH 주입구에서는 182 mg/L로 되어 제거율은 각각 88%와 58%로 나타났으며, 폭기를 시켜준 경우가 NaOH구보다 제거효과가 높게 나타났다(그림 7, 8). 그 이유는 폭기가 교반의 역할도 하여 MgO가 폐수 속으로 잘 녹아들었기 때문으로 사료된다.

암모니아 질소는 폭기구와 NaOH 주입구가 각기 5,086 mg/L와 4,752 mg/L이었고 반응 후에는 4,177 mg/L, 4,220 mg/L

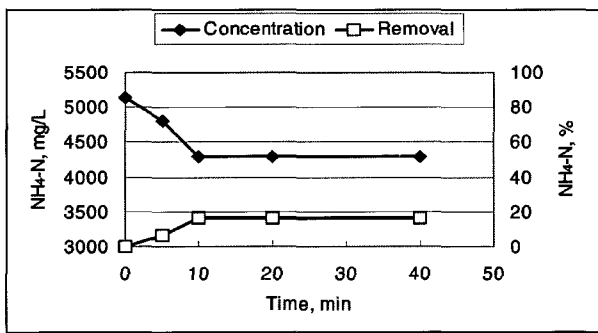


Fig. 3 Concentration and removal of ammonia by adding MgCl₂ with aeration.

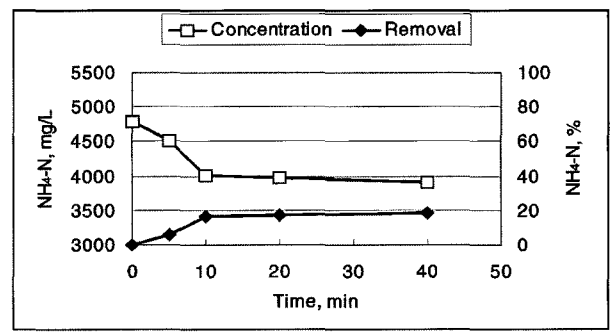


Fig. 4 Concentration and removal of ammonia by adding MgCl₂ with NaOH.

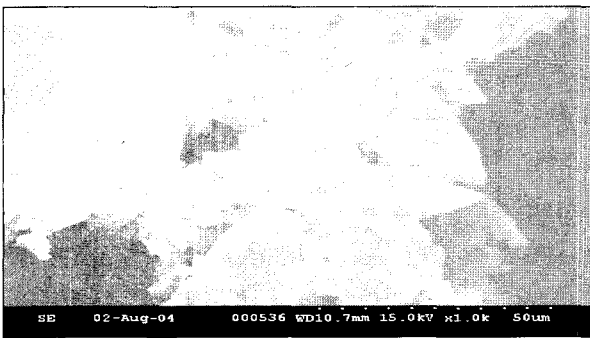


Fig. 5 Struvite formed by adding MgCl₂ with aeration (×1.0 K).

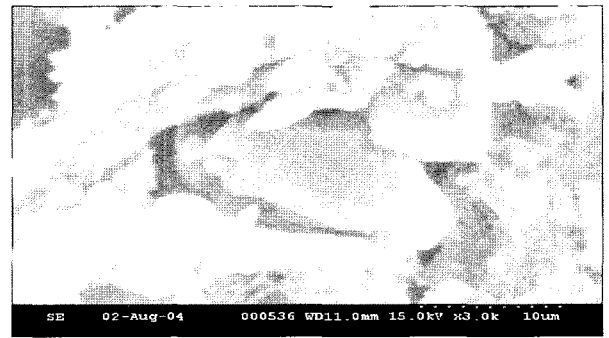


Fig. 6 Struvite formed by adding MgCl₂ with NaOH (×3.0 K).

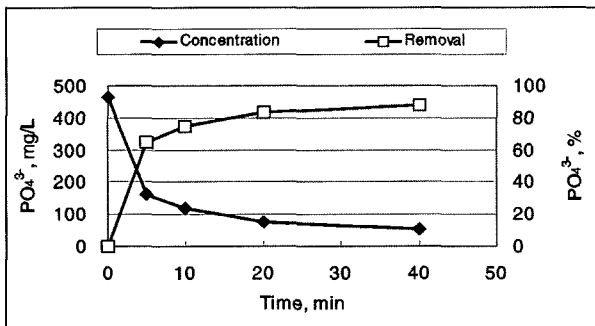


Fig. 7 Concentration and removal of SP by adding MgO with aeration.

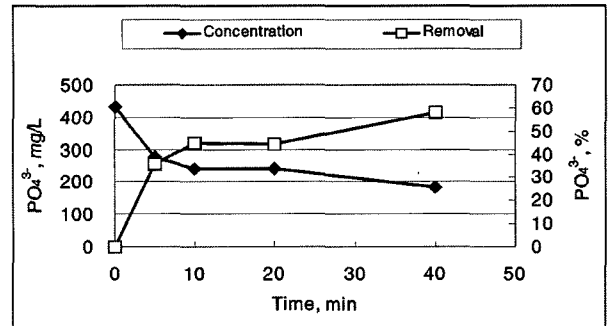


Fig. 8 Concentration and removal of SP by adding MgO with NaOH.

로 되어 제거효율은 각각 18%, 11%를 나타내었다. 암모니아 질소는 각각 909 mg/L와 532 mg/L가 감소되었으며 일부는 휘산되었고 나머지는 Struvite 결정화에 이용되었다고 판단된다. 폭기구가 NaOH구 보다 나은 효과를 보이고 있었는데(그림 9, 10), 그 이유는 폭기, 교반으로 인하여 MgO가 축산폐수 내에서 더 잘 용해될 수 있었던 것으로 해석된다. MgO는 폐수에 쉽게 녹지 않아 반응 후에도 약간 뭉쳐진 것이 발견되었으므로, 사용할 때 잘 풀어지도록 할 필요가 있다.

MgO를 마그네슘원으로 사용하였을 경우에도 그림 11, 12와 같이 화학 반응에 의한 Struvite 결정체를 전자현미경으로 확인할 수 있었다.

김 등(1997)은 MgO를 HCl에 녹여서 주입을 하였다. 마그네슘원으로는 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 경우가 시험결과 중 수율이 가장 높았으며, MgO는 경제성면에서 좋았다고 하였다.

Burns et al.(2001)은 $MgCl_2$ 의 경우 95%, MgO의 경우 60-70%의 효과를 얻었다고 하였으며 본 시험의 결과는 이와 유사하였다.

다. 자돈사 폐수에서 인 분리회수

앞선 실험의 결과로 마그네슘원은 $MgCl_2$ 의 용해성이 좋아 택하였으며, 겨울철 낮은 온도 6-8°C 범위에서 회수율을 알기 위하여 몰비는 1.6으로 하여 마그네슘 0.36 g/L을 주입하였

다. pH는 원폐수의 값이 7.4와 7.9 정도이었으며, 폭기구는 서서히 상승하여 8.40으로 높아졌고, NaOH로 pH를 8.5로 조정하여 준 구에서는 8.55 정도로 약간 더 높았다. 폭기조의 경우에 pH가 시간을 두고 서서히 상승하는 것을 알 수 있었다.

용해인의 수치는 폭기구에서 91 mg/L, NaOH 주입구에서는 110 mg/L이었으며, 5분 안에 반응이 이루어져 11 mg/L, 7 mg/L로 낮아져서 분리회수율은 각각 88%, 93%로 나타났다. 40분 후에는 각각 92%, 95%가 되어 NaOH구가 폭기구보다 약간 분리제거율이 양호하였다(그림 13, 14). 겨울철 낮은 온도에서 시험이 수행되었으나 용해인의 제거율에는 별 문제가 없는 것으로 판단된다.

암모니아태 질소의 농도는 폭기구에서 초기치 1,216 mg/L에서 40분 후에는 1,072 mg/L로 NaOH 주입구에서는 1,147 mg/L에서 1,043 mg/L로 감소하였으며, 제거율은 폭기구에서 12%, NaOH구에서 9%를 나타내었다.

암모니아태 질소는 폭기구에서 144 mg/L, NaOH주입구에서 104 mg/L가 제거되었으며, 일부는 휘산되고 나머지는 Struvite의 반응에 이용된 것으로 사료된다.

조 등(2003)은 돈사의 축산폐수를 시료로 사용하여 PO_4^{3-} 1.3 mol 기준으로 하여 수행한 시험에서 유효인의 제거율은 폭기시켜준 경우에 최대 77%, 암모니아 질소는 10% 정도로 나타나서 NaOH 주입구 경우에 인 제거율 49%, 암모니아태

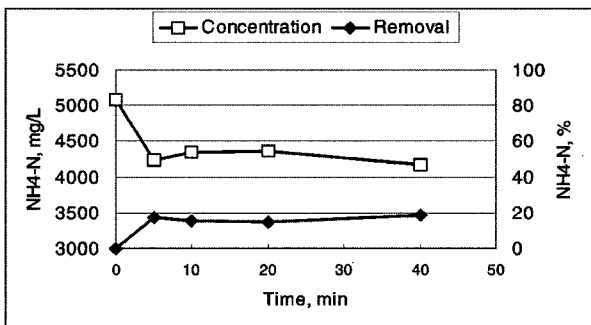


Fig. 9 Concentration and removal of ammonia by adding MgO with aeration.

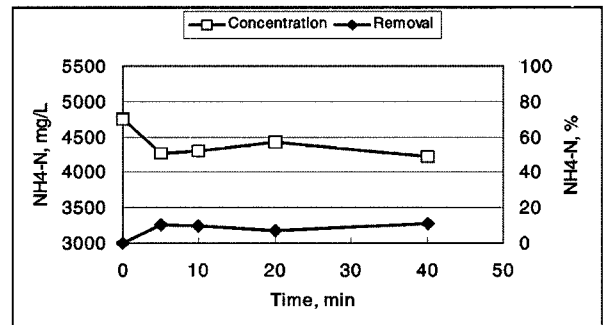


Fig. 10 Concentration and removal of ammonia by adding MgO with NaOH.

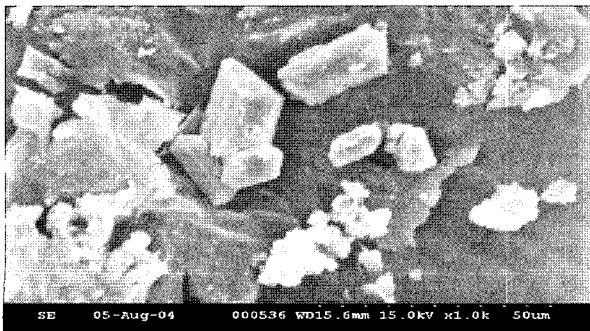


Fig. 11 Struvite formed by adding MgO with aeration (×1.0 K).

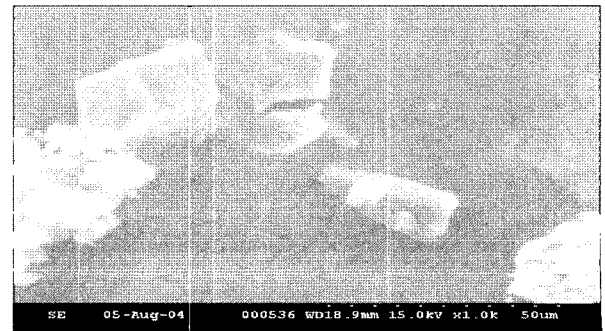


Fig. 12 Struvite formed by adding MgO with NaOH (×1.0 K).

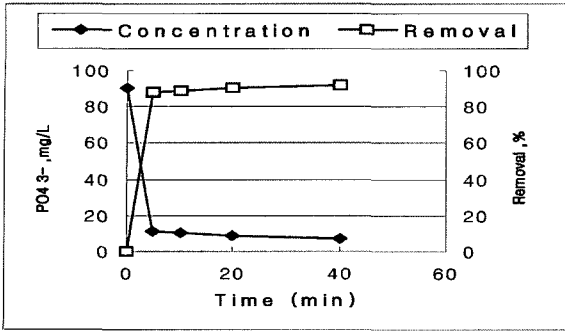


Fig. 13 Concentration and removal of SP by adding MgCl₂ with aeration in piglet stall wastewater.

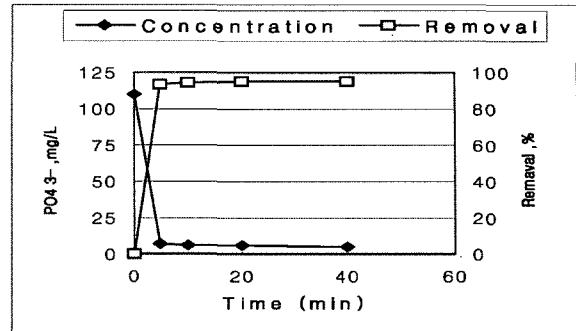


Fig. 14 Concentration and removal of SP by adding MgCl₂ with NaOH in piglet stall wastewater.

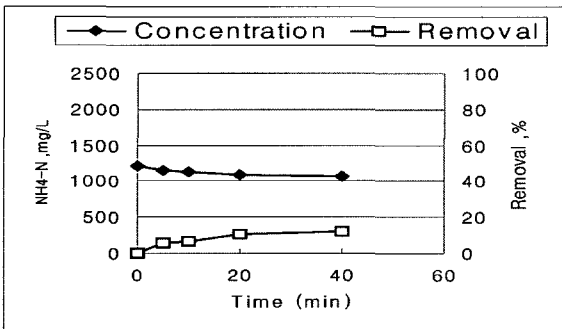


Fig. 15 Concentration and removal of ammonia by adding MgCl₂ with aeration in piglet wastewater

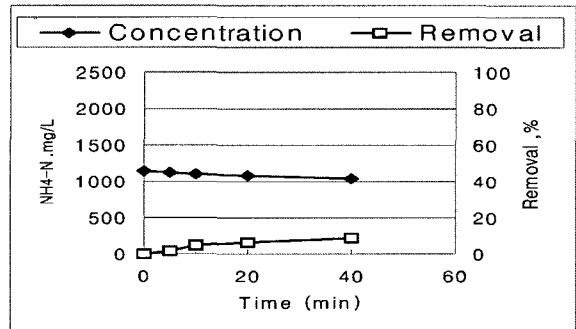


Fig. 16 Concentration and removal of ammonia by adding MgCl₂ with aeration in piglet wastewater.

질소제거율 4%보다 높았다. 본 실험의 결과는 조 등(2003)의 시험 결과보다 제거율이 높게 나타났다.

Burns 등(2001)은 MgCl₂를 마그네슘원으로 사용하여 총인에 대한 몰비를 1.6으로 하였을 때 용해인(SP) 제거율 76%를 얻었으며, 다른 시험에서는 pH 8.5에서 수행하여 PO₄³⁻에 대한 몰비를 1.6으로 하였을 때, 98%의 인 제거율을 나타내어 본 실험의 결과와 유사하였다.

마그네슘 함량은 초기에 폭기구에서 17 mg/L, NaOH 주입구에서 27 mg/L 수준이었으며, 마그네슘을 주입한 5분 후에는 75 mg/L, 68 mg/L 정도로 변화하였다. 일부는 반응에 사용되었고 그렇지 못한 부분은 남아 오히려 원래보다 증가된 것을 알 수 있다. 잔류 마그네슘 함량을 낮추기 위하여는 몰비 1.2 정도로 낮추어 주는 방안을 고려해야 할 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

축산폐수에서 인을 회수하고자 마그네슘원 MgCl₂와 MgO를 첨가하여 폭기와 NaOH로 처리하였을 때, 용해인의 제거율을 분석한 결과는 아래와 같다.

- (1) MgCl₂ 처리구에서 pH 조절을 위한 폭기 처리구와 NaOH 처리구 비교시험에서 pH는 각각 8.27, 8.52로 두 처리구 간에 인 제거효과는 비슷한 것으로 나타났다.
- (2) MgCl₂를 마그네슘 원으로 사용하였을 때 용해인의 제거효율은 공히 약 98%가 되어, MgO를 사용하였을 경우 폭기와 NaOH 처리 제거율인 88% 및 58%보다 높았다.
- (3) 암모니아태 질소의 경우에는 MgCl₂를 사용하여 폭기와 NaOH 처리시의 제거율은 각각 17% 및 18%이었고, MgO를 사용하여 폭기와 NaOH 처리시의 제거율은 각각 18% 및 11%로 나타났다.
- (4) 6-8°C의 저온조건 자동사 액상분뇨시험에서 폭기와 NaOH 처리시의 용해인의 제거율은 92%, 95%로, NaOH 주입구가 폭기구 보다 약간 높았으며 암모니아태 질소 제거율은 폭기구와 NaOH 주입구에서 각각 12%, 9%를 나타내어 폭기구가 약간 좋았다.
- (5) MAP 반응은 5분 이내에 빠르게 이루어졌으며, Struvite 결정체를 전자현미경으로 비교 관찰할 수 있었다. 이 기술은 액비유통센터 등에 이용가능하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 김만수, 류홍덕, 이상일. 2002. 침출수의 Struvite 결정화시 결정원의 주입순서가 미치는 영향. 대한환경공학회지. (24)2: 259-275.
2. 김진아, 김연옥, 김종수, 이희찬. 1997. 축산폐수중 암모니아성 질소의 MAP결정을 통한 제거-결정생성 반응과 침전제거조작의 최적조건 모색. Applied Chemistry. 1(2):437-440.
3. 서재호. 2005. 가축분뇨 관리·이용대책. 축산환경 시책 및 기술 교육. 농림부 농협중앙회. 65-90.
4. 조원실, 윤성준, 라창식. 2003. Struvite 결정화에 의한 축산폐수로부터 질소·인 자원의 재생. 동물자원지. 45(5):875-884.
5. Bowers, K. E, P. W. Westerman. 2003. Phosphorus Removal in a Novel Fluidized Bed Crystallizer. An ASAE Meeting Presentation. Paper Number : 034123.
6. Buchanan, J. R., C. R. Mote, R. B. Robinson. 1994. Thermodynamics of struvite formation. Transactions of ASAE. 37(2):617-621.
7. 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.
8. Burns, R. T., L. B. Moody, I. Celen, J. R. Buchanan. 2002. Optimization of Phosphorus Precipitation from Swine Manure Slurries to Enhance Recovery. Water science and Technology. Presented in Holland.
9. Oh, I., R. T. Burns, L. B. Moody, J. Lee. 2005. Optimization of Phosphorus Partitioning in Dairy Manure Using Chemical Additives with a Mechanical Solids Separator. Transactions of the ASAE. 48(3):1235-1240.
10. Oh, I. H., J. Lee, R. T. Burns. 2004. Development and Evaluation of Multi-Hose Slurry Applicator for Rice Paddy Field. Applied Engineering in Agriculture. ASAE 20(1):101-106.
11. APHA, AWWA, WEF 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition.