

# 극초단파 조사가 돈분뇨의 성장과 MAP 결정화 반응에 미치는 영향

조준희 · 라창식

강원대학교 동물생명과학대학, 춘천시 효자2동 강원대학길 192-1

## Effects of Microwave Irradiation on the Composition of Swine Manure and Crystallization of MAP

Joon-Hee Cho and ChangSix Ra

College of Animal Life Science, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

### ABSTRACT

Composition changes of swine manure and the effects on MAP (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) crystallization by microwave irradiation were examined. The concentration of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> was increased within a fixed period of time and then decreased, but NH<sub>4</sub>-N was reduced continuously during microwave irradiation. Concentration of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> was started to reduce just from the point of foam formation during microwave irradiation, and the temperature at that time was always 49°C irrespectively to microwave irradiation rate. Inorganic carbon was reduced with microwave irradiation, but soluble organic carbon (TOCs) was increased proportionally. Crystallization rate under conditions of non-microwave irradiation, irradiation up to 93°C and 48°C was 87.8%, 87.3% and 98.5%, respectively, showing 10% enhancement when irradiated up to 48°C. However, removal efficiency of ammonia nitrogen was proportional to the microwave irradiation rate or duration, obtaining 2.5%, 4.5% and 10.2%, respectively. Based on these results, it would be a useful strategy to irradiate microwave up to 49°C to enhance MAP crystallization rate by changing the ionic pattern of nutrients in the manure. Meanwhile, provision of enough microwave irradiation rate might be needed to achieve high NH<sub>4</sub>-N removal.

(Key words : Microwave, Swine manure, MAP (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), Struvite)

### I. 서 론

현재 국내의 경우 화학산업에 필요한 인의 원료물질 대부분을 외국으로부터 수입하고 있다(조원실 등, 2003). 지구상에서 인의 물질순환 방향을 살펴보면 대기를 통한 순환이 이루어지는 질소, 탄소, 황 등의 다른 물질들과는 달리 바다 속에 지속적으로 침적되는 one way flow의 특징을 지니고 있으며 바다용기 등과 같은 대규모 지구지질 변화가 없는 한 이러한 흐름은 지속될 수밖에 없다. 가까운 장래에 육지에서의 인 고갈이 우려됨에 따라 인광석의 가격이 지속적으로 상승하고 있으며 이는 전 세계적으로 인 자원을 확보하거나 혹은 폐자원으로부터 인을 회수하여 재이용하려는 많은 연구와 관심을 불러일으켜왔다. 현재 유럽, 북미는 물론 가까운 일본에서도 하수 등으로부터 인을 회수하기 위한 실규모 공정이 운전되고 있다(Suzuki 등, 2005). 그러나 부존자원이 부족하여 인자원의 대부분을 수입에 의존하는 국내의 경우 아쉽게도 인자원의 재활용등에 대한 관심이 낮을 뿐만 아니

라 연구개발을 위해서도 별다른 노력이 없는 실정이다. 따라서 시급히 국내에서도 폐자원으로부터의 인 자원 추출/회수/이용에 많은 연구가 이루어져야 할 것이다. 하수로부터 인 자원을 회수하기 위해 외국에서 주로 이용하고 있는 대표적인 방법은 Mg와 NH<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>가 화학적으로 반응하도록 유도하여 결정화시킨 후 침전/회수하는 struvite 결정화 방법으로서 비록 다양하고 많은 공정이 운전되고 있거나 혹은 연구되고 있기는 하지만 기본적인 메커니즘은 동일하다. MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 형태나 혹은 CaNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O로의 결정화는 알칼리 조건에서 Mg, NH<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>가 각각 1몰비로 반응하여 형성되며(Doyle와 Parson, 2002), 결정체는 사방정계 구조를 지닌다. pH 8.5 이상의 조건에서 3시간 이상 반응시키는 것이 크리스탈 성장 촉진을 위한 매우 중요한 운전인자이며 NH<sub>4</sub> 농도가 Mg나 PO<sub>4</sub>에 비해 많을수록 struvite 순도가 증가한다(Stratful 등, 2001). Driver 등(1999)에 따르면 하수처리장에서 회수된 struvite라 할지라도 화학비료 산업에 원료로 제공되는 인 광석에 비해 중금속 함량이 적어 귀중한 양

This study was funded by Korea Research Foundation (F00044)

Corresponding author : ChangSix Ra, Division of Animal Resource Science, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea.

Tel: (033) 250-8618, Fax: (033) 251-7719, E-mail: changsix@kangwon.ac.kr

질의 비료원으로 이용될 수 있다. 그러나 struvite에 관한 지금까지의 전반적인 연구동향과 수준을 보면 대부분의 연구개발이 처리 후 상등액이나 슬러지, 혐기 소화조 상등액 및 침출수로부터의 인 제거·회수에 초점을 맞추어 이루어졌으며 축산분뇨를 대상으로한 연구는 극히 일부 수행되었다 (조원실 등, 2003).

축산분뇨는 고농도의 질소와 인을 함유하고 있어 struvite 결정화 방법을 이용한 질소·인 재생 및 회수 기술 개발에 효율적인 대상물이 될 수 있음에도 불구하고 공정개발에 어려움을 겪는 것은 축산폐수의 특성에 기인한다 할 수 있다. 축산분뇨내 질소와 인의 농도와 성상을 살펴보면 인에 비해 질소의 농도가 과도하게 높고 (평균  $NH_4 : PO_4$ 는 15:1~25:1 정도임), 또한 인의 성상을 보면 TP중 약 20~40%만이 struvite 형성에 관여하는  $PO_4$  형태로 존재하는데 이러한 특성이 struvite 결정화 방법을 이용한 축산분뇨로부터의 질소와 인의 동시 재생·회수 기술을 진보시키는데 걸림돌이 되고 있다. 축산분뇨내 colloidal solid의 성상을 살펴보면 약 50~60%가 inert solid로서 유기태 및 무기태 polyphosphate을 상당량 지니고 있는데 만약 전처리를 통하여 유기태인이나 polyphosphate을 struvite 결정화 반응에 관여하는  $PO_4$  형태로 바꿔줄 수 있는 방법이 개발된다면 이는 축산분뇨로부터 많은 양의 인과 질소자원의 회수를 가능하게 할 것임에 틀림없다.

극초단파는 전자산란을 유도하여 대상물을 순식간에 분해 및 가열하기 때문에 축산분뇨내에 다량 존재하는 inert phosphorus 형태 전환 및 파괴를 통한 성상 전환, 즉 polyphosphate의 chain을 빠른 시간에 절단하여 soluble phosphate ( $PO_4$  형태)로 전환시키는데 매우 효과적일 것으로 판단된다. 극초단파는 단시간 내에 대상물을 분해하는데 매우 뛰어나며 낮은 에너지 손실 등의 장점을 지니고 있어 오래전부터 식료품제조, 광석 및 펄프의 건조 등 산업분야에 주로 이용되어왔으며 최근에는 청정기술로 인식되어 하수슬러지 처리 등 폐기물 처리 분야에 적용되고 있다 (박성현, 2006).

따라서 본 연구에서는 극초단파 조사에 따른 축산분뇨의 성상변화와 극초단파 처리가 결정화 반응에 미치는 영향을 구명하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료 및 장치

#### (1) 대상돈분뇨

경기도 소재 A양돈장에서 진동스크린으로 고형물을 분리한 양돈슬러지를 수거하여 본 시험에 이용하였다. 시료의 pH, TOCs, TS, SS 농도는 각각 7.85, 7,520 mg/l, 36,103 mg/l, 26,333 mg/l 이었으며 struvite 형성을 위한 crystallization 반응에 관여하는  $PO_4^{3-}$ 와  $NH_4$ 의 평균 농도는 각각 127 mg/l, 3,160 mg/l 이었다 (Table

1).  $PO_4$ 의 농도는  $NH_4$  대비 0.007615몰 비로서  $NH_4$ 와  $PO_4$ 가 동일 몰비로 반응하는 결정화 유도를 위해  $PO_4$ 의 농도가 상대적으로 매우 낮음을 알 수 있었다.

Table 1. Characteristics of swine wastewater

Parameters (mg/L)	Concentration	
	Range	Average
pH	7.76 ~ 7.97	7.85
$PO_4^{3-}$ -P	102 ~ 145	127.02
$NH_4$ -N	2,632 ~ 3,497	3,160
TOCs	7,015 ~ 8,138	7,520
TS	22,390 ~ 49,750	36,103
SS	14,600 ~ 34,400	26,333

#### (2) 실험계획 및 방법

극초단파 (microwave)는 쌍극자 회전운동 (dipole rotation)과 이온성 전도현상 (ionic conduction)의 원리에 의해 물질의 온도를 상승시킨다. 이 원리를 이용한 전자레인지는 회전판이 부착되어 있어 극초단파를 여러 방향으로 효율적으로 반사시키는 것으로 알려지고 있다. 이에 본 시험에서는 축산분뇨 및 결정체를 대상으로 한 극초단파 처리를 위해 2,450 MHz 전자레인지를 (10A, 1,200W SANYO)를 사용하였다.

Struvite 결정화를 위한 반응조는 플라스틱 원통형으로 제작되었으며 유효용적은 6 l 이었다. pH 조절제 사용 없이 pH 상승을 유도하기 위해 폭기 (2 l/min) 하였으며 Stirrer를 이용한 교반을 병행하였다.

극초단파 처리가 축산분뇨의 화학적 성상에 미치는 영향을 파악하기 위하여 처리시간과 극초단파 용량에 따른 물리/화학적 성상변화를 관찰하였다. 또한 축산분뇨내 질소인 자원의 결정체 형성에 있어서의 극초단파 처리 영향을 파악하기 위하여 극초단파를 처리하지 않고 struvite 형성을 유도한 경우와 극초단파를 거품발생 전까지 처리한 후 struvite 형성을 유도한 경우 및 극초단파를 거품발생과 상관없이 충분히 처리한 후 struvite를 유도한 경우에 있어서의 결정화율을 파악하였다. Struvite 형성 유도를 위해 가축분뇨내  $PO_4^{3-}$  기준 1몰 수준으로  $MgCl_2$ 를 첨가하였으며 결정화 반응조에서 각각 1시간 동안 폭기, 침전시킨 후 그 상등액을 분석하여 결정화율을 분석하였다. 아울러 가축분뇨의 극초단파 처리시 발생하는 거품의 성상을 분석하였다.

#### (3) 시료분석 항목 및 방법

채취된 sample은 4℃ 이하의 냉장고에 보관하였으며 가능한 각각의 분석 항목에 대하여 바로 측정하도록 하였다. 채취된 sample은 1차 원심분리를 하고 Filter paper (Watman, NO. 1541.110)를 이용하여 필터링 후

분석하였다. Orthophosphates (OP), Ammonium nitrogen (NH<sub>4</sub>-N), Total phosphate (TP)의 분석은 자동수질 분석기 (Zellweger : LACHT, QuikChem 8000)를 사용하였으며, TC (Total carbon), IC (Inorganic carbon), TOC (Total organic carbon)의 분석은 탄소물질 자동분석기인 TOC-5000A (Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 고형물을 포함한 모든 분석 방법은 Standard Method (APHA: American Public Health Association, 1998)에 준하여 시행하였다. 결정화 반응에 의해 돈 분뇨로부터 침전/회수된 struvite 혼합물의 관찰을 위해 광학현미경 (Olympus AX70) 및 전자현미경 (SEM)이 이용되었다.

### III. 결과 및 고찰

처리시간과 극초단파 용량에 따른 가축분뇨의 물리/화학적 성상 변화를 분석하기 위하여 극초단파량을 돈 분뇨 ml당 8.17, 4.90, 3.50, 2.72MHz로 처리하면서 시간에 따른 온도변화와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub>-N의 농도 변화를 관찰하였다 (Fig. 1).

그 결과 용해성 인의 농도변화 패턴은 비록 시점은 다르지만 극초단파용량에 관계없이 모두 증가하다가 감소하는 동일한 경향을 가짐을 알 수 있었다 (Fig. 1a). 8.17, 4.9 MHz의 경우 초기 1분에서 농도가 증가하고 3분부터는 농도가 지속적으로 크게 감소하는 증가-하락의 패턴을 보였으며 극초단파 3.5와 2.72 MHz/ml 용량으로 처리 시에도 3분까지 농도가 증가하다가 5분에 농도가 크게 감소하는 증가-하락의 동일한 변화 패턴을 보였다. 극초단파 처리에 따른 초기 용액내 용해성인 농도의 증가율은 3.5 MHz/ml 조건에서 가장 높은 것으로 나타났다.

처리시간경과에 따른 물리적 변화를 관찰한 결과 (Fig. 1b) 처리시간 3분 경과후 시료의 온도는 8.17 MHz의 경우 66°C, 4.9 MHz의 경우 51°C, 3.5 MHz의 경우 44°C, 2.72 MHz의 경우 40°C로 상승하면서 8.17 MHz와 4.9MHz에서는 마치 끓는 것과 같은 과도한 거품생성이 있었으나 3.5 MHz와 2.72 MHz에서는 그러한 현상이 관찰되지 않았다. 5분 후에는 각각 82°C, 68°C, 58°C, 52°C의 온도를 나타내며 3.5 MHz와 2.72 MHz에서도 많은 거품 발생이 관찰되었다. 이같이 용해성인의 농도가 감소하는 시점과 많은 양의 거품 형성이 관찰된 시점이 일치함에 따라 극초단파 처리시 발생한 거품이 용액내 용해성인의 농도변화에 영향을 미치는 것으로 추측되었다.

용해성인과는 반대로 암모니아성 질소의 농도는 극

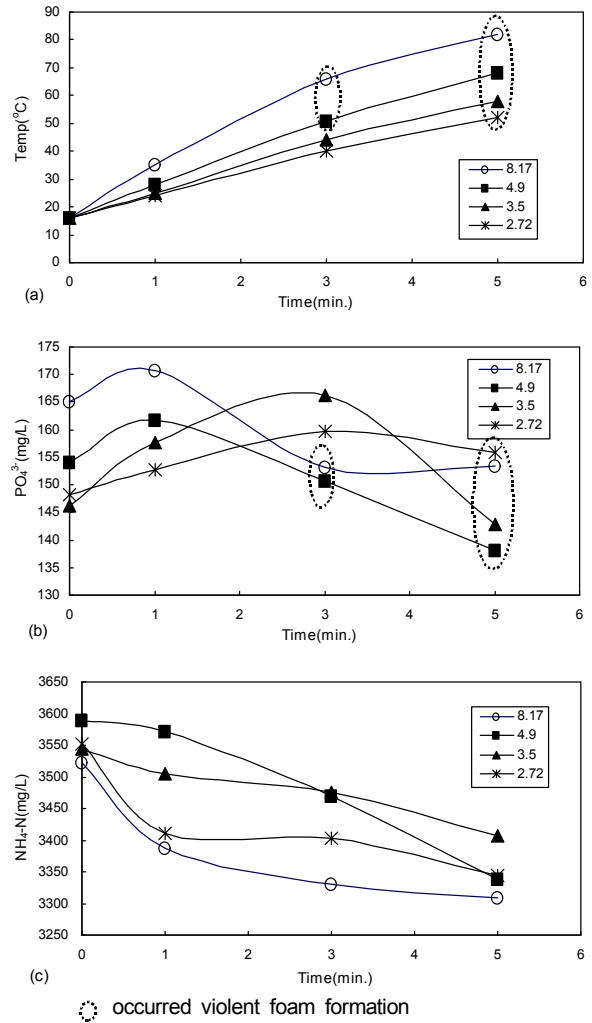


Fig. 1. Track of N and P with microwave irradiation.

초단파 처리로 인해 지속적으로 감소하였다 (Fig. 1c). 극초단파 처리에 의한 NH<sub>4</sub>의 감소는 극초단파 처리로 인해 온도가 점차증가하면서 NH<sub>4</sub>가 휘발성 가스의 형태의 NH<sub>3</sub>로 변환된 후 액상에서 가스형태로 제거된 것으로 여겨진다.

추정된 거품발생에 의한 용액내 용해성인 농도 감소 이전의 사실 여부를 파악하기 위해 가축분뇨를 극초단파 3.5 MHz/ml 조건하에서 67°C까지 처리하면서 발생한 거품을 수거하여 질소, 인, 탄소원의 농도를 분석한 후 용액내 농도와 비교하였다 (Table 2). 그 결과 무기탄소를 제외하곤 pH, 총질소, 암모니아성질소, 총인, 용해성인, 유기탄소원 모두 용액보다 수거된 거품에서 높은 것으로 나타났다. 따라서 돈분뇨내 유기화합물, 질소, 인 등의 오염물질이 극초단파 처리 중

Table 2. Comparison of compositions of foam formed by microwave irradiation with liquor

(Unit : mg/L)

Characteristics	pH	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> -N	TN	TC	IC	TOCs	TP
Liquor	7.94	215	3,317	5,812	16,177	2,130	14,047	628
Foam	8.15	237	3,355	7,762	18,395	1,529	16,866	645

에 발생하는 거품 형성에 관여함을 알 수 있었으며 극초단파처리 중 용액내 용해성인의 농도가 지속적으로 증가하다가 거품형성이 점차 많아지는 시점부터 급격히 감소하는 변화패턴은 바로 거품형성에 의한 것임을 알 수 있었다. 극초단파 처리시 일정 시간까지의 용해성인 농도의 증가는 돈분뇨내 존재하는 다양한 형태의 유기태 혹은 무기태인들이 극초단파 조사로 인해 분해되면서 용해성인의 형태로 전환되기 때문으로 추측된다. Lo 등 (2007)은 공업폐수의 슬러지를 이용하여  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 를 첨가하고 극초단파 처리를 한 결과 슬러지내의 구리이온들이 감소하는 결과를 얻었으며 이것은 극초단파로 인해  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 이 분해되면서 많은 양의 용해성인이 용출되어 구리이온과 결합되었기 때문으로 보고한 바 있다. 또한 Qureshi 등 (2008)은 액상젖소분뇨에 극초단파를 처리한 결과 총인중 용해성인의 구성비가 21%에서 80%로 증가하였다고 보고한 바 있다.

돈분뇨를 극초단파로 처리하는 과정에서의 끓는 것과 같은 많은 양의 거품형성 시점을 파악하기 위하여 극초단파를 2.72 MHz/ml와 8.17 MHz/ml 조건에서 처리하면서 관찰한 결과 각각 3분 42초, 1분 30초 만에 활발하게 거품이 발생하였으며 그 시점의 온도는 동일하게 49℃를 나타내었다. 따라서 돈분뇨내  $\text{NH}_4$ 와  $\text{PO}_4$  및 Mg원이 동물비료 반응하는  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  결정체 형성율을 높이기 위해서는 극초단파 3.5 MHz/ml 수준에서 거품발생 직전인 49℃ 이하까지 처리하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

극초단파량에 따라 돈분뇨내 용해성인과 암모니아성 질소의 변화패턴이 다르고 또한 단위시간당 증감율이 암모니아성 질소가 용해성 인에 비해 상대적으로 매우크기 때문에 돈분뇨내 암모니아성 질소와 용해성인 농도의 불균형 문제를 극초단파처리로 해소할 수 있을 것으로 판단된다. 구체적으로 돈분뇨내에 매우 높은 몰농도로 존재하는  $\text{NH}_4$ 의 농도가 적정한 조건에서의 극초단파 처리시 크게 줄어드는 반면  $\text{PO}_4$ 의 농도는 증가하기 때문에 돈분뇨를 이용한 struvite 형성 유도시  $\text{PO}_4$ 와  $\text{NH}_4$  농도의 불균형 문제가 개선되어 1:1 몰비로 반응하여  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하는 struvite 결정화 반응의 효율성이 극초단파 조사로 인해 높아질 수 있을 것으로 판단된다.

극초단파 조사에 따른 돈분뇨내 탄소물질의 성상변화를 분석하기위하여 돈분뇨를 8.17, 6.13 MHz/ml 조건에서 처리하면서 용해성 유기탄소(TOCs)와 무기탄소(IC)성분비의 변화를 관찰하였다(Fig. 2). 총탄소원 중 유기탄소와 무기탄소 구성비가 각각 70%, 30% 정도인 분뇨를 극초단파 처리한 결과 무기탄소는 점차 감소한 반면 미생물이 이용할 수 있는 유기탄소성분은 증가하였으며 그 증가량은 무기탄소 감소량에 비례하는 것으로 나타났다. 8.17 MHz/ml의 극초단파량을 조사하였을 경우 무기탄소비가 점차 감소하여 극초단

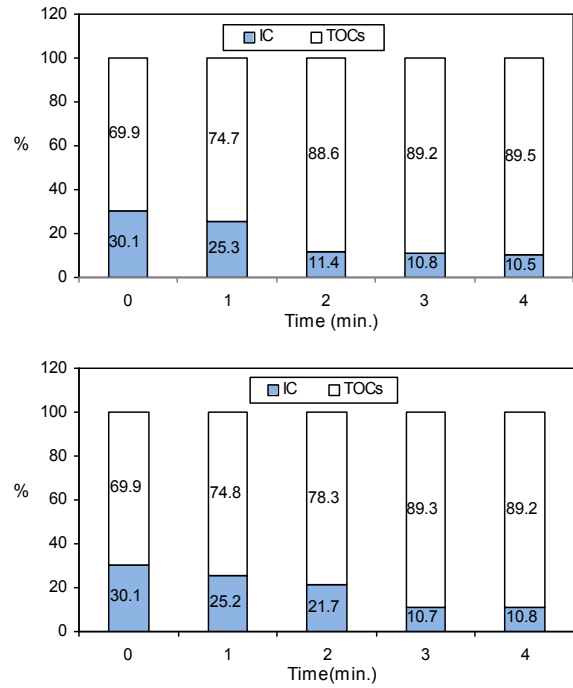


Fig. 2. Composition changes of carbonaceous matter with microwave irradiation.

파 처리전 30%에서 2분간 처리후 11% 수준으로 감소하였으며, 반대로 유기탄소비는 처리전 70%에서 2분 처리후 약 89% 수준으로 비례적으로 증가하였다. 6.13 MHz/ml의 극초단파량으로 처리하였을 경우에는 처리전 30% 수준이었던 무기탄소가 2분 처리후 약 25%로 감소하고 3분처리 후에는 약 11% 수준으로 감소한 것으로 나타났으며 감소한 무기탄소량에 비례하여 유기탄소비가 증가하는 동일한 결과를 보였다. 8.17 MHz/ml의 극초단파량에서는 2분 처리 후부터 유기탄소의 증가가 둔화되는 안정화단계가 나타난 반면 6.13 MHz/ml의 경우에는 3분 처리후 안정화 단계가 나타나 극초단파량이 많을수록 용해성 유기탄소가 증가하는 시간이 단축됨을 알 수 있었다. 축산분뇨의 극초단파 처리에 의한 IC의 감소와 비례적인 용해성 유기탄소(TOCs) 증가는 격렬한 전자 산란에 의한 유리무기탄소(free inorganic carbon)의 공기로의 방출과 고형유기물의 분해에 따른 용해성으로의 전환에 기인할 것으로 판단되나 자세한 기전에 관해서는 구체적인 실험과 고찰이 필요할 것으로 여겨진다. 극초단파 처리시 용해성 TOC가 증가하는 것으로 나타남에 따라 C/N비가 낮은 축분뇨의 생물학적 처리시 전처리 방법으로의 극초단파 처리 기술의 활용은 전체 처리공정의 효율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 외부 탄소원의 양을 감소시켜 운전비용의 절감효과 또한 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

돈분뇨내 질소/인자원의 결정체 형성에 있어서의 극초단파 처리 영향과 질소제거 효율을 파악하기 위하여 극초단파를 처리하지 않고 struvite 결정체 형성을

유도한 경우(C)와 8.17MHz/ml 용량의 극초단파를 거품발생전인 48℃까지 처리한 후 결정체 형성을 유도한 경우(MW-48) 및 93℃까지 극초단파를 처리하고 결정체 형성을 유도한 경우(MW-93)에서의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>와 NH<sub>4</sub>-N의 제거효율을 비교분석하였다(Fig. 3). 분뇨내 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도는 MW(48)에서 약 9% 증가하였으며 MW(93)에서는 오히려 약 8% 감소하였는데 MW(93)에서의 이러한 감소는 이전에 설명한 것과 같이 극초단파를 93℃까지 처리함에 따라 발생한 거품형성에 용해성인이 관여하였기 때문으로 판단된다. 결정화율은 C에서 87.8%, MW(48)에서 98.5%, MW(93)에서 87.3%를 나타내 거품발생전인 48℃까지 극초단파를 처리할 경우 극초단파를 처리하지 않은 경우나 혹은 93℃까지 처리한 경우에 비해 결정화율이 약 10% 정도 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과에 의해 돈분뇨의 적절한 극초단파 처리는 결정화를 통한 질소/인자원의 재생/회수율을 높이는 좋은 방법이 될 수 있을 것으로 판단되었다.

암모니아성 질소의 경우에는 극초단파를 처리하지 않은 C에서 2.5%, MW(48)에서 4.5%, MW(93)에서 10.2%로 극초단파를 처리한 경우에 있어서 제거율이 높으며 MW(93)에서와 같이 거품발생이 충분히 일어나게 극초단파를 조사할 경우 그 효율이 크게 높아지는 것을 알 수 있었다. 제거된 암모니아성 질소효율을 분석해 보면 마그네슘 및 용해성인과의 결정화 반응과 결정화 반응중의 NH<sub>3</sub> air-stripping을 통해 약 2.5~2.7% 정도 제거되는 것으로 나타났다. 이같이 결정화

에 의한 질소제거 효율은 비교적 일정한 반면 총제거 효율의 큰 차이는 극초단파 처리로 인한 암모니아성 질소 농도의 감소 효과를 보여주는 것으로서 충분한 극초단파 조사시 온도가 상승함에 따라 액체상태의 암모니움이 가스형태의 암모니아로 전환되어 제거된 것으로 판단된다. Li 등(2008)이 극초단파와 전기오븐을 가지고 동일한 시료를 각각 100℃까지 온도를 상승시킨 후 암모니아성 질소의 제거효율을 비교분석한 결과에 의하면 극초단파는 45%, 산업용 전기오븐은 25%로 극초단파에서 빠르고 높은 제거효율을 나타내는데 이것은 극초단파 처리시 일어나는 격렬하고 빠른 분자운동이 급격한 온도상승을 일으키기 때문인 것으로 보고한 바 있다. 본 연구에서 얻어진 결과를 종합하여 판단할 때 돈분뇨의 극초단파 처리에 있어서 처리시간은 제어 대상물질 혹은 제어목적에 따라 조절되는 것이 바람직한 것으로 여겨진다. 구체적으로 돈분뇨내에 고농도로 존재하는 질소/인자원의 재생/회수를 목적으로 할 때에는 거품발생전인 약 49℃ 정도까지 처리하여 결정화 반응을 유도하는 것이 바람직하며 단순 질소제어만을 목적으로 할 때에는 제어량과 운전비용을 고려하여 처리시간을 조절하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 돈분뇨로부터 재생/회수된 MAP(MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 광학 현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 사진이다. 돈분뇨에서 결정화된 MAP는 그림에서와 같이 뚜렷한 사방정계 구조이며 일반적으로 경도가 1.5~2.0, 비중이 1.7인 것으로 보고되고 있다(Munch and Barr, 2001). Struvite는 토양에서 서서히 녹아나는 완효성 비료원으로서 매우 가치가 높으며 중성이나 알칼리 조건에서 잘 용해되지 않는 것으로 알려지고 있다(조원실 등, 2003). 결정화 반응에 의해 생성된 struvite의 크기, 모양, 순도는 용액내 Ca 이온의 농도에 따라 달라지는데 Ca 농도가 증가할수록 struvite 크기가 작아지고 모양도 사방정계의 크리스탈 형태가 아니라 부정형이며 순도도 낮아지는 것으로 보고되고 있다(Le Corre 등, 2005).

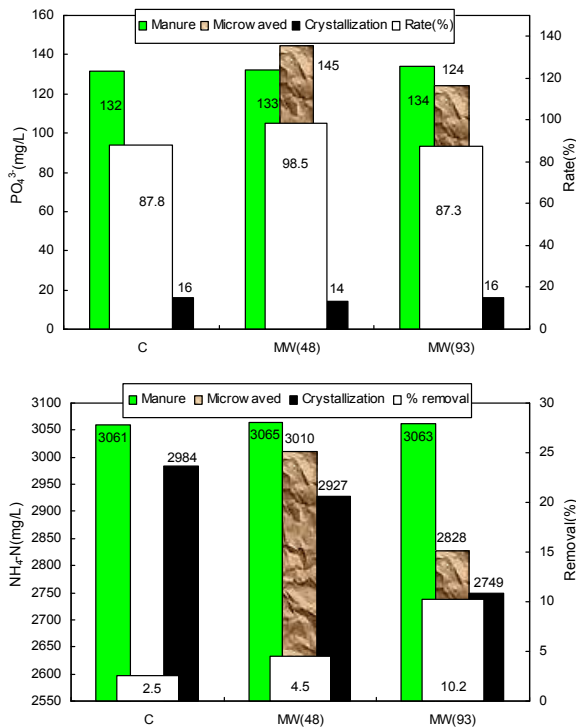
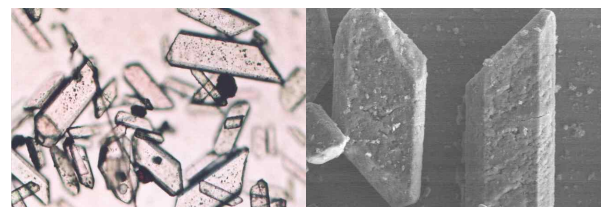


Fig. 3. Effects of microwave irradiation on MAP crystallization and N removal.



A) Light microscope (x100) B) SEM(x450)

Fig. 4. Photographs of MAP.

#### IV. 결 론

극초단파 처리에 따른 돈분뇨의 성상 변화와 극초단파 처리가 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>(MAP) 결정화 반응이 미치는

영향을 분석하였다. 돈분뇨내  $PO_4^{3-}$ 의 농도는 극초단파가 조사됨에 따라 일정시간동안 증가하다가 감소하였으나  $NH_4-N$ 의 농도는 지속적으로 감소하였다. 또한 극초단파 조사로 인해 돈분뇨내 무기탄소는 감소하고 비례적으로 유기탄소는 증가하였다. 극초단파 조사중 돈분뇨 용액내  $PO_4^{3-}$ 이 감소하는 시점은 많은 양의 거품이 형성되는 시점과 일치하였으며 거품이 형성되는 시점에서의 온도는 극초단파 조사량과 관계없이 동일하게 약  $49^{\circ}C$ 이었다. 결정체 형성율은 극초단파를 조사하지 않은 경우, 거품형성과 관계없이  $93^{\circ}C$ 까지 조사한 경우, 극초단파를  $48^{\circ}C$ 까지 조사한 경우 각각 87.8%, 87.3%, 98.5%로 극초단파를 거품발생전인  $48^{\circ}C$ 까지 조사한 경우에 약 10% 정도 증가하였다.  $NH_4-N$  제거 효율은 극초단파를 조사하지 않은 경우 2.5%,  $48^{\circ}C$ 까지 조사한 경우 4.5%,  $93^{\circ}C$ 까지 조사한 경우 10.2%로 극초단파 조사량이 많을수록 증가하였다. 따라서 Mg와  $PO_4$  및  $NH_4$ 가 동몰비로 반응하는  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  결정체 형성율을 증진시키기 위해서는 극초단파를 거품발생전인  $49^{\circ}C$ 까지 조사하는 것이 바람직한 반면 단순히 질소만을 제어하고자 할 경우에는 목적 제어량에 따라 극초단파 조사량을 조절하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

## V. 사 사

본 연구는 2006년도 한국학술진흥재단 연구비지원 (F00044)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## VI. 인 용 문 헌

1. 박성현, 장성호, 정병길. 2006. 마이크로파 조사 강도에 따른 하수슬러지 전처리 특성. 한국폐기물학회. 23(1):65-72.

2. 조원실, 윤성준, 라창식. 2003. Struvite 결정화에 의한 축산폐수로부터 질소·인 자원의 재생. 동물자원과학회지, 45(5): 875-884.
3. Driver, J., Lijmbach, D. and Steen, I. 1999. Why recover phosphorus for recycling and how?. Environ. Technol. 20:697-708.
4. Doyle, J. D. and Parsons, S. A. 2002, Struvite formation, control and recovery, Water research, 36(16):3925-3940.
5. Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S. A. 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. J. Crystal Growth. 283:514-522.
6. Li, L., Yuan, S., Chen, J., Xu, Zuqun. and Lu, X. 2008. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation. J. Hazardous materials. doi:10.1016/2008.04.053.
7. Lo, S. L., Chen, C. L., Chiueh, P. T., Kuan, W. H. and Hsieh, C. H. 2007. The assistance of microwave process in sludge stabilization with sodium sulfide and sodium phosphate. J. Hazardous materials. 147:930-937.
8. Munch, E. V. and Barr, K. 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. Water. Research, 35(1):151-159.
9. Qureshi, A., Lo, K.V. and Liao, P. H. 2008. Microwave treatment and struvite recovery potential of dairy manure. J. Environmental Science and health, 43(4):350-357.
10. Stratful, I., Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Water. Research, 35(17):4191-4199.
11. Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, D. H. and Fukumoto, Y. 2005. Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. Bioresource Technology, 96:1544-1550.

(접수일자 : 2008. 12. 10. / 수정일자 : 2009. 2. 3. / 채택일자 : 2009. 2. 12.)