

오존 접촉농도가 양돈슬러리 2차 처리수의 고도처리 효율에 미치는 영향

정광화 · 전승기 · 류승현* · 김재환 ·곽정훈 · 안희권 · 정만순 · 유용희
농촌진흥청 국립축산과학원

Effect of Ozone Concentration on AOP Efficiency of Secondary Effluent from Pig Slurry Purification System

Jeong, K. H., Jeon, S. K., Ryu, S. H*, Kim, J. H., Kwag, J. H., Ann, H. K., Jeong, M. S. and Yoo, Y. H.

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

Summary

With an increasing livestock population, animal manure production has been steadily increasing in Korea. This trend has forced farmers to spend more money for animal manure treatment in their farm. Therefore, research utilizing animal manure as a renewable resources has become increasingly important. The purpose of this study was to develop a stable advanced wastewater treatment system can be applied to conventional animal wastewater treatment processes and evaluate its contribution to reduce effluent discharge volume by recycling as flushing water. AOP (advanced oxidation process) process improved wastewater treatment efficiency in terms of color, suspended solids (SS) and chemical oxygen demand (COD). Due to the addition of Hydrogen peroxide (H₂O₂), pathogens, Salmonella and *E. coli*, reduction was accomplished. To enhance ozone treatment effect, three levels of ozone test on secondary effluent of pig slurry purification system were conducted. At the level of 5 g/hr, 6.7 g/hr and 8.4 g/hr color of secondary effluent of pig slurry purification system were decreased from 2,433 to 2,199, 2,433 to 1,980 and 2,433 to 243, respectively.

(Key words : AOP, Color, Ozone level)

서 론

오존을 활용한 수 처리 관련 국내연구는 주로 하수 또는 산업폐수 처리와 관련하여 다양하게 수행되어졌지만, 양돈슬러리 또는 양돈슬러리 2차 처리수, 그 중에서도 특히

개별 양돈농가 수준에서의 정화처리수에 대한 후속 고도처리 개념으로서의 오존 적용효과 시험결과는 소수만이 보고되어 있을 뿐이다(이와 김, 2005⁴⁾, 정 등⁵⁾, 2009). 지난세기 후반에 들어서면서부터 국내 양돈농가의 양축규모가 급격히 커지기 시작하였고 현재도

* S Water 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

2011년 11월 1일 투고, 2011년 12월 21일 심사완료, 2011년 12월 22일 게재확정

개별농가의 전업화, 대형화 추세가 지속적으로 이어지고 있다. 반면에 가축분뇨 처리 관련 여건은 2012년으로 예정된 가축분뇨 해양배출 금지를 포함한 각종 규제강화로 인해 매우 어려운 상황에 처해있다. 농장단위에서 발생하는 가축분뇨를 전량 육상에서 처리하여야 하는 현실에 직면한 농장주들은 안정적인 가축분뇨 처리방법에 대해 고심하고 있으며, 이 연장선상에서 양축규모가 2,000~3,000두를 넘어서는 농장주들의 정화처리에 대한 관심이 최근 들어서서 많이 높아지고 있다. 양돈분뇨 슬러리는 수분함량이 통상적으로 92~98% 정도에 이르며 총 질소 함량과 총 인 그리고 BOD 등이 일반 산업폐수에 비해 상대적으로 높고 색도를 함유하는 특성으로 인해 정화처리가 쉽지 않은 편이다. 이로 인해 거의 모든 양돈 슬러리는 지금까지 퇴비화와 액비화에 의해 처리되어 왔으며 정책적, 경제적, 기술적인 측면에서 보더라도 퇴·액비화에 의한 양돈슬러리 처리는 타당하다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고 최근 들어서 농장주들이 정화처리 방법에 대해 관심을 보이는 이유는 기존의 퇴·액비 이용과정에서 문제요인이 되는 계절적 비수기로 인한 가축분뇨 퇴·액비 수급 불균형 등과 같은 난제로부터 자유스럽고, 사계절 안정적인 가축분뇨처리가 가능할 수 있는 정화처리 기술에 대한 기대가 높기 때문이라 할 수 있다.

본 시험은 축산현장의 이런 기대에 부응하는 측면에서, 정화처리시설을 갖춘 개별 양돈농가에 적용할 수 있는 오존 이용 고도처리 조건과 정화처리 방류수 고도처리 효율증대 방안을 구명하기 위해 실시되었다.

재료 및 방법

본 연구는 양돈슬러리 정화처리장에서 채취한 양돈 슬러리 2차 처리수를 대상으로 하여 오존 농도별 적용시험을 실시하였다.

1. 농도별 오존 적용효과 시험

오존적용 효과를 높이기 위해 오존을 물속에 미세버블 형태로 용존 시키는 방법을 사용하였다. 연구 과정에서 시험용 반응조 내에 형성된 오존 버블 직경은 5~25 μm 크기로 측정되었다. 기존 보고에 의하면 10~15 μm 크기의 기포를 미세기포로 분류하였는데(신 등³⁾, 2005), 본 장치에서 형성된 기포의 입경은 기존 보고에서 언급된 미세버블과 유사한 입경 수준에 해당하였다. 양돈 분뇨 2차 처리수를 처리하기 위하여 반응조 내의 오존 적용농도를 5 g/hr, 6.7 g/hr 그리고 8.4 g/hr 수준으로 주입하여 처리대상 용액에 용존시킨 후 오존과 대상시료의 접촉농도 수준에 따른 색도 및 부유물질 등의 변화 정도를 측정하였다. 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 (흡광광도분석) 등의 기기를 이용하였다. 오존 농도별 시험을 위한 실험장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같다. 시험에 사용할 오존발생 장치는 최대 50 g/hr 규격의 장치를 적용하였으며 발생농도를 수준별로 조정할 수 있도록 제작하여 시험에 적용하였다. 발생된 오존은 2L 용량의 반응조로 들어가기 전 단계에서 기-액 혼합펌프에 의해 미세 기포화 하여 반응조로 유입하였다.

상기 실험장치를 이용하여 반응조에 유입한 오존 실험농도는 Table 1에 나타난 바와 같다.

시험용 오존발생기의 출력을 변경하는 방법으로 시험용 오존의 농도 수준을 조절하였다. 오존 농도의 높고 낮음을 절대치로 규정할 수 없기에 본 시험에서 설정, 적용된 오존 처리농도의 중간수준의 오존량인 6.7



Fig. 1. Experimental setup.

Table 1. Effect of treatments in ozone application level

Classification	Ozone content (wt%)	Ozone amount (g/hr)	Injection rate (mg/min)
Low level	6	5	55.6
Medium level	8	6.7	74.4
High level	10	8.4	93.3

g/hr을 기준하여 상대적으로 저수준 오존 및 고수준 오존으로 분류하여 구분하였다.

2. 과산화수소수 적용효과 시험

오존에 의한 고도처리를 거친 3차 처리수를 농장 청소수 등으로 재활용할 수 있는 가능성을 구명하기 위하여 순도 28%의 과산화수소수를 처리대상수 부피 대비 1.0~1.0% 수준으로 첨가하여 대장균과 살모넬라 수의 변화 상황을 분석하였다. 오존처리를 거친 2차 처리수에 양돈 분뇨를 혼합한 시료를 대상으로 하여 과산화수소를 일정량 첨가한 후 대장균과 살모넬라의 변화정도를 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 오존적용에 따른 돈분뇨슬러리 2차 처리수의 화학적 성분 변화

돈분뇨 슬러리 2차 처리수에 잔존하는 오염성 물질과 색도를 오존을 이용하여 제거하기 위한 시험을 실시하였다. 오존 농도 및 처리시간을 변수로 하여 오존 적용에 따른 수처리 효율을 분석하였다. 5 g/hr (저농도) 수준의 오존을 적용한 경우의 처리효율은 Table 2에 나타난 바와 같다.

본 시험에 적용한 양돈분뇨 슬러리 2차 처리수에 5 g/hr 수준의 오존을 적용하였을 경우, 색도를 비롯한 COD와 SS변화 정도가 15분의 처리시간이 경과한 후에도 각각 11%, 2%, 그리고 21% 정도의 감소율을 나타내었다. 동일한 시료를 대상으로 하여 8.4 g/hr 수준의 오존을 적용한 결과는 Table 3에 나타난 바와 같다.

8.4 g/hr 수준의 오존을 처리하였을 경우 처리시간에 따라 그 효율이 증가하였는데 색도를 포함한 COD 감소정도가 15분의 처리시간이 경과한 후에 각각 95%, 53% 정도를 나타

Table 2. Effect of low concentrated ozone application in secondary effluent from swine wastewater treatment plant

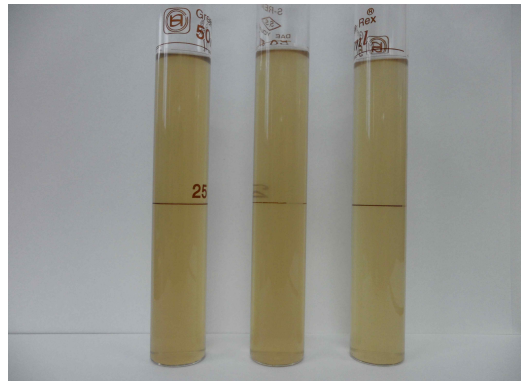
Contact time (min)	Color	pH	COD (mg/l)	SS (mg/l)
Influent	920	8.4	211	340
5	890	8.6	205	320
15	824	8.5	207	270

Table 3. Effect of high concentrated ozone application in secondary effluent from swine wastewater treatment plant

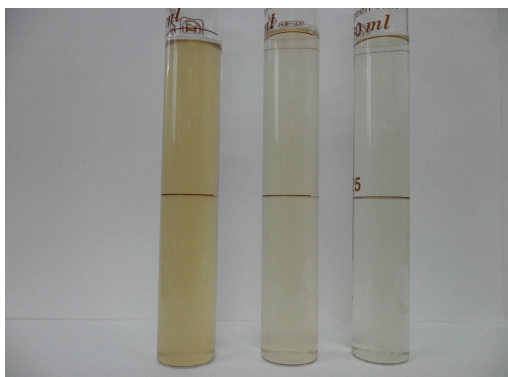
Contact time (min)	Color	pH	COD (mg/l)	SS (mg/l)
Influent	1,693	6.5	446	40
5	582	7.9	367	95
10	111	6.9	269	57
15	75	7.3	211	42



Influent



5 g/hr ozone treatment



6.7 g/hr ozone treatment



8.4 g/hr ozone treatment

Fig. 2. Change of color by ozone application.

냄으로써 오존 적용농도 차이에 따른 색도와 COD의 처리효과 변화가 매우 큰 것으로 나타났다. 반면에 SS 농도는 적용 오존농도가 증가하더라도 감소하지 않고 오히려 증가하는 경향을 보였다. 본시험에서 사용한 돈분뇨 슬러리 2차 처리수와 오존농도 및 처리시간대 별 색도 변화를 시각적으로 보여주는 시험사진을 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2에 도시된 바와 같이 동일한 시료에 동일한 처리시간 동안 처리하였을 경우, 주입한 오존 농도에 따라 처리수의 색도변화가 육안적으로 쉽게 확인할 정도의 차이를 나타냈다. 본 시험결과에 따르면 슬러리 정화처리 현장에 오존을 적용할 경우 오존농도를 높임으로써 색도 처리효과를 높일 수 있음을 알 수 있다. 오존 주입농도 및 처리시간대에 따른 돈분뇨 슬러리 2차 처리수의 특성 변화를 분석결과를 Fig. 3과 4에 도시하였다.

Fig. 3은 오존농도 (5, 6.7 그리고 8.4 g/hr)와 처리단계 (유입수, 5분, 10분 그리고 15분)에 따른 양돈분뇨 2차 처리수의 색도변화를

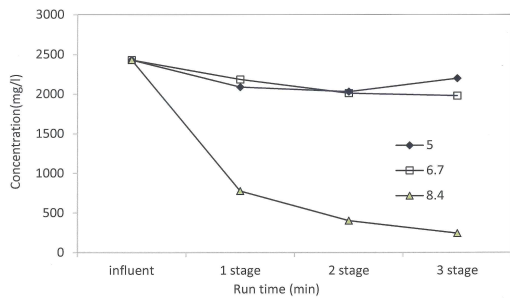


Fig. 3. Change of color by ozone application with time.

나타낸 것이다. 처리 시간이 경과함에 따라 8.4 g/hr 오존 주입 수준에서의 색도 제거효과가 다른 처리구에 비해 훨씬 크게 나타났다. Fig. 4는 COD를 비롯한 오염 지표성분의 처리시간대 및 오존 주입농도별 변화정도를 나타낸 것이다.

BOD와 COD는 색도와 마찬가지로 처리 시간이 경과함에 따라 8.4 g/hr 오존 주입 수준에서의 제거효과가 다른 처리구에 비해 크게 나타났다. 반면에 SS는 오존 적용농도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났고, 질소와 인도 오존처리 효율이 높지 않은 것으로 나타났다.

2. 오존적용에 따른 돈분뇨 슬러리 2차 처리수의 대장균 수 변화

돈분뇨 슬러리에 오존을 적용하였을 경우 총 세균과 대장균 그리고 살모넬라 수의 변화정도를 분석한 결과는 Table 4에 나타난 바와 같다.

총 세균과 대장균 그리고 살모넬라는 5 g/hr 수준의 오존을 적용하였을 경우에 처리 후 5분이 경과한 후 공히 검출되지 않았다. 이는 오존이 세균 및 바이러스의 살균효과를 갖는다는 기존의 보고내용과 유사한 결과이다(김 등¹⁾, 2007). 따라서 돈분뇨 슬러리 2차 처리수에 오존을 적용할 경우 색도 등 오염성 물질 제거효과와 더불어 생물학적 안정성 확보도 가능한 것으로 판단된다.

Table 4. Effect of high concentrated ozone application on number of germs in secondary effluent from swine wastewater treatment plant

(Unit : CFU/ml)

Classification	Contact time(min)		
	Influent	5	10
Total bacteria	12×10^3	ND	ND
Escherichia coli	5.8×10^2	ND	ND
Salmonella	4.5×10^2	ND	ND

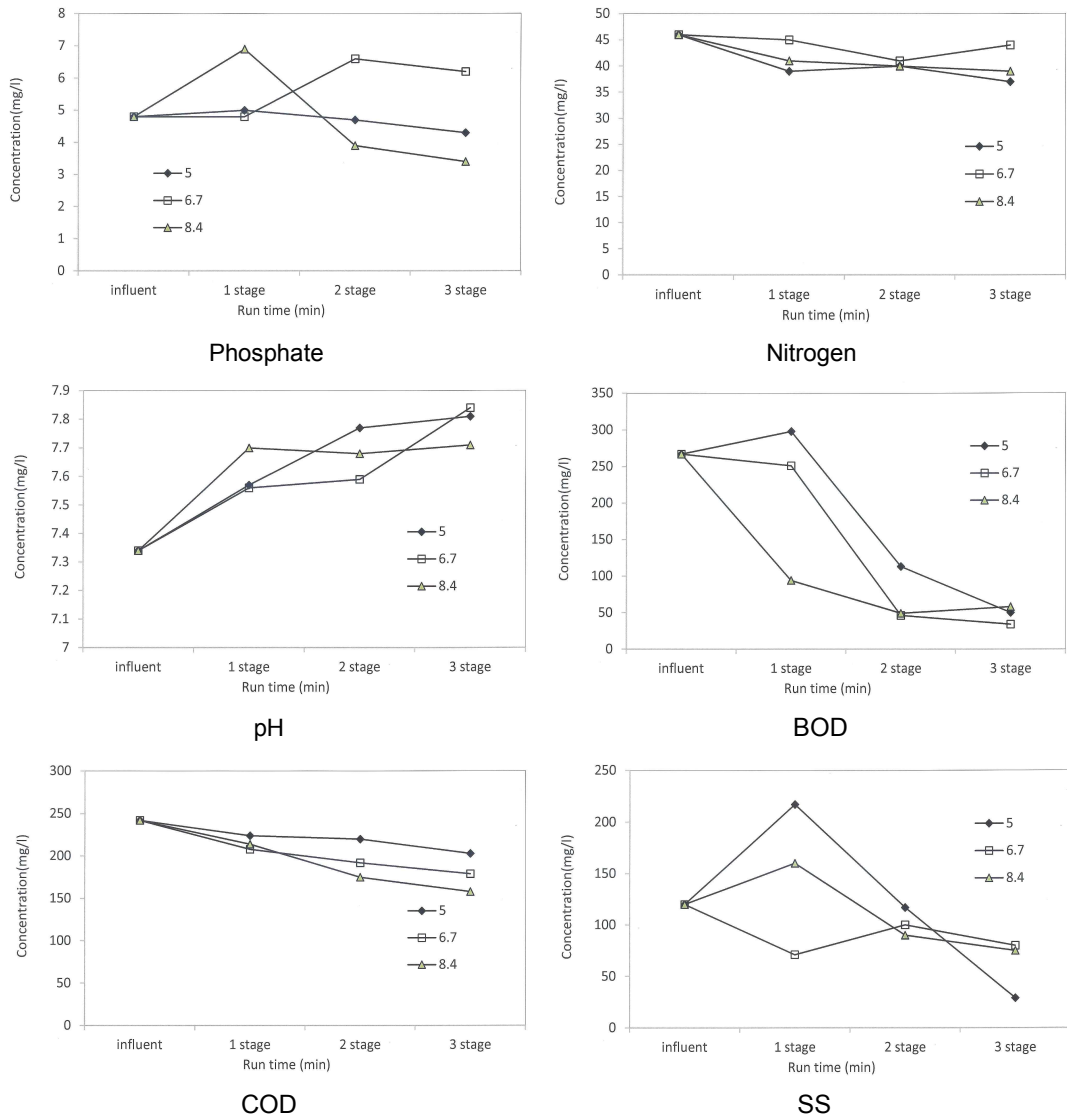


Fig. 4. Change of physico-chemical characteristics by ozone application with time.

3. 돈분뇨 슬러리 2차 처리수에 대한 과산화수소수 적용효과

고도처리한 돈분뇨 슬러리 3차 처리수를 중수도 개념으로 재활용할 수 있는 가능성 여부를 판단하기 위하여 오존처리수를 대상으로 하여 과산화수소수를 적용한 시험을 실시하였다. 농가현장에서의 분뇨로 인한 2차 오염에 따른 세균 유입을 설정하기 위하여

고도처리수를 돈사분뇨에 적신 후 회수하여 과산화수소수 적용시험을 하였다. 과산화수소수 농도에 따라 대장균과 살모넬라가 제거되었다. 과산화수소수 적용에 따른 대장균과 살모넬라 감소효과는 Table 5에 나타난 바와 같다.

원수(유입수)에 2.0×10^6 CFU/ml 수준으로 존재하던 대장균의 경우 H_2O_2 첨가 수준을 0.1%로 조절 하였을 경우 그 수가 약 절반정

Table 5. Effect of H₂O₂ application on germs in effluent of AOP
(Unit : CFU/ml)

Classification	Escherichia coli	Salmonella
Influent	2.0×10	1.5×10
0.1%	1.1×10	1.0×10
0.2%	1.0×10	ND
0.8%	ND	ND
1.0%	ND	ND

도로 감소하였다. 이후 H₂O₂ 첨가수준을 0.2%까지 늘리더라도 대장균 감소정도는 0.1% 수준과 비슷한 경향을 보였다. 이 후 H₂O₂ 농도를 늘릴수록 대장균 수가 감소하였다. 살모넬라의 경우는 H₂O₂ 첨가수준을 0.2% 이상으로 하였을 경우에는 검출되지 않았다. 과산화수소수 첨가에 의해 돈분뇨 슬러리중에서 발산하는 암모니아 농도변화정도는 Table 6에 나타난 바와 같다.

돈분뇨 슬러리에 대한 과산화수소 수 첨가에 의해 돈분뇨 슬러리 표층으로부터 발산하는 암모니아 농도가 감소하는 결과를 나타냈다. 황화수소는 전 시료에서 공히 검출되지 않았다. Table 6의 결과를 보면 과산화수소수 농도가 일정수준 이상 높아지면 처리효율 변화가 적어지는 결과를 보이고 있는데, 이는 과량의 과산화수소 투입이 OH 라디칼을 소모시키는 작용을 함으로써 처리효율이 낮아진다는 기존의 보고와 유사한 결과이다 (Beltran 등⁸⁾, 1994., Ledakowicz 과 Gonera 등⁹⁾ 1999). 본 시험결과에 따르면 돈분뇨 슬

러리 3차 처리수에 과산화수소수를 첨가할 경우 2차 오염에 의한 잔존세균의 감소효과 및 암모니아 발산감소로 인해 돈분뇨 2차 및 3차 처리수의 중수도 개념으로서의 재활용 가능성에 대한 긍정적 요인으로 작용할 수 있는 것으로 판단된다.

적 요

돈분뇨 슬러리 2차 처리수를 대상으로 하여 오존과 과산화수소 등을 적용한 시험결과를 요약한 주요결과는 다음과 같다.

1. 동일한 시료에 동일한 처리시간 동안 처리하였을 경우, 주입한 오존 농도에 따라 처리수의 색도변화가 육안적으로 쉽게 확인할 정도의 차이를 나타냈다.

2. BOD와 COD 그리고 색도는 처리시간이 경과함에 따라 8.4 g/hr 오존 주입 수준에서의 제거효과가 다른 처리구에 비해 크게 나타났다. 반면에 SS는 오존 적용농도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났고, 질소와 인도 오존처리 효율이 높지 않은 것으로 나타났다.

3. 돈분뇨 슬러리 2차 처리수에 오존을 적용할 경우 색도 등 오염성 물질 제거효과와 더불어 생물학적 안정성 확보도 가능한 것으로 판단된다.

4. 돈분뇨 슬러리 3차 처리수에 과산화수소수를 첨가할 경우 2차 오염에 의한 잔존세균의 감소효과 및 암모니아 발산감소로 인해 돈분뇨 2차 및 3차 처리수의 중수도 개념으로서의 재활용 가능성에 대한 긍정적 요인으로 작용할 수 있는 것으로 판단된다.

Table 6. Variations of NH₃ emission by H₂O₂ application

Classification	(Unit : mg/l)				
	Influent	0.1%	0.2%	0.8%	1.0%
NH ₃	8	5	4	1	1
H ₂ S	ND	ND	ND	ND	ND

인 용 문 헌

1. 김윤희, 이철희, 이순화. 2007. Ozone과 UV를 이용한 *Cryptosporidium*의 불활성화 효과. 대한환경공학회지. 29(1):31-39.
2. 박노석, 김정현, 김성은, 김부길. 2004. 혼화가 오존 물질 전달에 미치는 영향 연구. 대한환경공학회지. 26(10):1172-1176.
3. 신원대, 정유진, 성낙창. 2005. 전기장에 의해 생성된 미세기포를 이용한 페놀의 오존산화. 대한환경공학회지. 27(12):1292-1297.
4. 이병호, 김성혁. 2005. 고농도 오존을 적용한 DOF와 PO₂ 시스템의 축산폐수처리. 대한환경공학회지. 27(11):1162-1167.
5. 정광화, 김재환, 광정훈, 정만순, 이광희. 2009. 미세기포화 오존과 자외선, 초음파, 과산화수소수를 이용한 돈분뇨슬러리 고도처리. 축산시설환경학회지. 15(3):209-216.
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.