

가축분뇨로부터 질소 회수 연구 현황 및 시사점 분석

임성원^a, 김상미^b, 김지민^b, 김동훈^{c†}

Analysis of the current status and implications of nitrogen recovery from livestock manure

Seongwon Im^a, Sangmi Kim^b, Jimin Kim^b, Dong-Hoon Kim^{c†}

(Received: Feb. 26, 2021 / Revised: Mar. 5, 2021 / Accepted: Mar. 8, 2021)

ABSTRACT: Nitrogen and phosphorus in livestock manure are environmental pollutants, but also could be valuable industrial resources. In the present study, we (1) introduced various nitrogen removal technologies such as stripping, thermal method, membrane, and electrodialysis, (2) reviewed relevant studies reported in 2011-2020, in particular, full-scale experiences, and (3) assessed each technologies based on the above survey results. In addition, we provided the information on the appropriate range of the pH, temperature, gas and liquid ratio, and so on in ammonia stripping process, and expected mass balance when it is connected to biogasification process. We hope the content herein can be helpful for making policy and operating full-scale plant in Korea.

Keywords: Livestock manure, Nitrogen, Stripping, Mass balance, Full-scale plant

초 록: 가축분뇨에 함유된 질소와 인은 환경오염 유발 물질이지만 다양한 산업에서 사용되는 필수 자원이기도 하다. 본 연구에서는 가축분뇨에서 질소 회수에 활용되고 있는 스트리핑, 건조 및 탄화, 이온 교환, 전기투석에 대해 소개하였고, 2011년부터 2020년도까지 국내·외에서 수행한 실규모 연구 현황과 해외 실증플랜트 운영 사례를 분석하였으며 상기 조사결과를 바탕으로 공정별 평가를 실시하였다. 또한, 대표적인 기술인 스트리핑의 주요 운전인자인 pH, 온도, 기액비 등의 적정 범위를 제시하였고, 바이오가스화 공정 연계 시 예상되는 물질수지를 제공하였다. 본 연구에서 제시한 정보는 향후 관련 국내 정책 수립 및 실규모 플랜트 운전 시 유용한 자료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

주제어: 가축분뇨, 질소, 스트리핑, 물질수지, 실플랜트

^a 인하대학교 사회인프라공학과 박사후연구원(Postdoctoral Researcher, Department of Civil Engineering, Inha University)

^b 인하대학교 사회인프라공학과 석사과정(Master Student, Department of Civil Engineering, Inha University)

^c 인하대학교 사회인프라공학과 부교수(Associate Professor, Department of Civil Engineering, Inha University)

† Corresponding author(e-mail: dhkim77@inha.ac.kr)

1. 서론

2018년 기준 국내 가축분뇨 배출량은 185,069 m³/일에 달하며 가축의 종류에 따른 배출량은 돼지 99천 m³/일, 소 65천 m³/일, 닭·오리 19천 m³/일, 말 291 m³/일, 기타 1,705 m³/일로 돼지의 분뇨(돈분뇨, 54.0%)와 소의 분뇨(우분, 35.1%)가 가장 많은 양을 차지하고 있다¹⁾. 배출된 가축분뇨는 대부분 퇴·액비생산 공정(70.7%)에 의해 처리되고 있으며, 그 외 재활용(12.7%), 공공처리(10.3%), 정화처리(5.6%)가 뒤를 잇고 있다. 가축분뇨로부터 생산한 퇴·액비는 농작물의 생산량 증진에 도움이 되지만 퇴·액비의 생산과 수요의 불균형으로 인해 다양한 환경문제가 발생하고 있다. 퇴·액비는 계절의 변화와 상관없이 지속적으로 생산되지만 실질적인 수요는 11월-2월에만 집중되기 때문에 장기간의 저장이 불가피한데, 이 기간 동안 상당량의 악취 및 유해물질이 배출되고 있다²⁾. 또한, 2012년 이후부터 이들의 주요 수용처인 경작지(논, 밭) 면적이 감소되면서, 생산된 퇴·액비의 농경지 살포 시 작물이 필요로 하는 이상으로 과다하게 투입되거나 부적절하게 처리되는 경우가 증가하고 있어 토양 및 지하수 오염이 발생할 수 있다. 또한, 강우 시에는 퇴·액비 내 유기물들이 하천으로 유입되어 녹조를 유발할 수 있다^{3,4)}

위와 같은 다양한 환경문제를 줄이기 위해 정부에서는 정화처리나 바이오가스화와 같은 공공처리를 통하여 가축분뇨를 처리 및 관리하려고 하고 있다. 한 가지 예로 “가축분뇨 관리 및 이용에 관한 법률 시행규칙”에 바이오가스화 시설의 설치기준을 두어 가축분뇨의 자원화와 적정 관리를 유도하고 있다. 하지만 가축분뇨의 높은 질소(N)와 인(P)의 농도로 인해 정화처리 시에는 처리비용을 상당히 증가(제거비용: COD 0.7천 원/kg, 질소 2-20천 원/kg, 인 60-100천 원/kg)시킬 수 있고 바이오가스화 시에는 최종 처리 후 생성되는 소화액의 후처리가 필수적으로 요구되므로 가축분뇨 내 질소와 인을 제거하는 공정을 가축분뇨공공처리시설에 포함시키는 것이 필요하다.

한편, 가축분뇨에 함유된 질소와 인이 자연계에 배출되면 환경오염 유발 물질이지만 다양한 산업에서 사용되는 필수 자원이기도 하다. 질소와 인은 화학,

화공, 식품 등의 산업 활동에 사용되고 있으며 국내의 경우 산업에 필요한 질소와 인을 전량 수입에 의존하고 있다는 문제점을 가지고 있다. 가축분뇨로부터 질소·인 회수 공정은 위의 수입량을 대체할 수 있는 자원을 생산할 수 있을 뿐만 아니라 가축분뇨의 처리 비용을 혁신적으로 낮출 수 있지만 이에 관한 실증 규모 사례 및 적정성 분석 연구는 부족한 상황이다.

본 연구에서는 가축분뇨로부터 질소를 회수하는 연구개발에 대한 국내·외 연구 현황에 대해 정리하고, 해외실증플랜트 운전 사례에 대해 분석하고, 나아가 본 공정이 바이오가스화에 연계 시 예상되는 물질 수지도를 제시하여 향후 관련 국내 정책 수립 및 실 규모 플랜트 운전 시 유용한 자료를 제공하고자 한다.

2. 연구 현황

2.1. 공정별 개요

질소 농도가 높은 폐수 및 폐기물로부터 질소를 회수하는 공정은 크게 스트리핑, 건조 및 탄화, 이온 교환, 전기투석법으로 나눌 수 있으며 그 특징은 Table 1에 정리하였다. 스트리핑은 현재까지 가장 활발히 연구 및 활용되고 있는 기술이며 폐수에 포함된 암모늄 이온을 가스 형태로 추출한 후 황산용액을 이용해 배출된 암모니아를 회수하는 과정으로 이루어져 있다. 건조 및 탄화는 높은 온도에서 가축분뇨 내 수분 및 기타 휘발물질의 제거를 통해 질소 함량이 높은 biochar를 만들거나 고온조건에서 암모니아를 휘발시키고 흡수액을 이용하여 회수하는 기술이며 이온 교환과 전기투석 방법은 폐수에 용해되어 있는 암모늄 이온을 선택적 분리하여 질소를 회수한다는 특징을 가지고 있다.

2.2. 국내 연구 현황

가축분뇨 또는 바이오가스화를 거친 소화액으로부터 질소를 회수하기 위한 연구는 상당히 오래전부터 수행되어왔지만 파일럿 또는 실증 규모 연구는 비교적 최근에 진행되고 있다. 2012년-2017년까지 검색된 질소 제거 및 회수 관련 국책 과제는 6건이 조사되었으며 활용된 질소 제거 방법으로는 스

트리핑 2건, 흡착 3건, 전기적 산화 1건이 활용되었 건, 결정화 1건으로 조사되었다. 각 연구 사례별 세
고 제거한 질소의 회수 방법으로는 암모니아 가스 3 부 내용은 Table 2에 요약하였다.

Table 1. Summary on Nitrogen Recovery Process

분류	개요	참고문헌
스트리핑	<ul style="list-style-type: none"> - 질소함량이 높은 폐수에 가스(공기, 질소)를 주입해 암모니아를 제거한 후 암모니아를 포함한 가스를 황산 용액에 통과시켜 암모니아를 회수해 최종적으로 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)의 형태로 회수함. - 질소는 암모늄 이온 등으로 액체에 녹아있는 형태가 많기 때문에 pH를 높여 가스 형태로 변환시키는 과정이 필요함. - 짧은 시간에 효율적인 회수가 가능하다는 장점이 있지만 큰 용량에서의 효율이 낮다는 단점이 있음. - 질소 제거율: 70-90%, 질소 회수율: 30-50%(제거된 암모니아 가스 기준). 	5), 6), 7), 8)
건조 및 탄화	<ul style="list-style-type: none"> - 350°C 이상에서 건조 및 탄화를 하여 폐수 및 폐기물 내 질소와 인의 함량을 높일 수 있음. - 열처리 후에 탄소농도가 높은 고체(biochar)가 되기 때문에 탄화라고도 함. - 수분 함량이 낮은 폐기물에 적용하기 용이함. - 병원균 및 악취제거에는 효과적이지만 에너지 및 비용이 많이 든다는 단점이 있음. - 질소 회수율: 25-90% 	9), 10), 11)
이온교환	<ul style="list-style-type: none"> - 2개의 챔버 사이에 암모늄 이온만 통과할 수 있는 소수성인 막 챔버를 위치시켜 암모니아를 정제 및 회수함. - 암모니아 흡수 후 막 챔버에 산 용액을 통과시켜 황산 암모늄((NH₄)₂SO₄) 형태 또는 암모니아 가스로 회수함. - 순도가 높은 부산물을 생산이 가능하다는 장점이 있지만 스트리핑, 건조 및 탄화 공정에 비해 공정 속도가 상당히 느리다는 단점이 있음. - 막의 손상 또는 폐색으로 인해 유지관리 비용이 다른 공정에 비해 높음. - 질소 제거 및 회수율: 65-90% 	12), 13), 14)
전기투석	<ul style="list-style-type: none"> - 멀티막 챔버에 외부 전압을 걸어 암모늄이온과 중탄산염을 분리하여 질소를 회수함. - 막의 종류를 변경하여 회수 물질 변경이 가능함. - 다른 공정들과 비교하여 암모니아를 높은 농도까지 회수 할 수 있음(최대 암모니아 농도: 21 g/L). - 파일럿 규모의 연구 사례가 전무함. - 질소 제거 및 회수율: 80-90% 	15), 16), 17)

Table 2. Nitrogen Recovery Research Examples in Korea

연구기관	연구내용
강원대학교 ¹⁸⁾	<ul style="list-style-type: none"> - 전기 화학적 기술을 이용하여 가축분뇨 내 질소를 제거하는 기술 연구(실증 규모 연구) - 외부 전압 공급은 질소만을 선택적으로 해리시켜 제거하고 Mg 및 인산염(용해성 인) 회수량을 증진하는 역할을 할 수 있음. - 가축분뇨에 첨가한 NaCl은 5-9 V의 전압 공급을 통해 강력한 산화제인 HOCl, OCl⁻로 전환되게 되고 이 생성물질들은 NH₄⁺를 N₂로 산화시켜 가축분뇨 내 질소를 제거할 수 있음. - NH₄⁺ 제거 반응은 다음과 같음. $2NH_4^+ + 3HOCl \rightarrow N_2 + 3H_2O + 5H^+ + 3Cl^-$ - NaCl의 첨가량 0.06%, 공급 전압 7 V(1.5 시간) 조건에서 90% 이상의 질소제거율을 달성하였음.
이피에스솔루션 ¹⁹⁾	<ul style="list-style-type: none"> - 가축분뇨 혐기성 소화탈리액으로부터 질소를 제거하는 공정 연구(파일럿 규모 연구) - 미세기포와 초미세기포를 병용한 packed tower형 암모니아 탈기탑을 이용하여 적은 폭기 비용으로 높은 암모니아 제거 효율을 달성함. - 암모니아 탈기 조건 pH 11, 온도 60°C, 기액비 2,400:1에서 최대 질소제거율 약 95%를 얻을 수 있었음.
고려대학교 ²⁰⁾	<ul style="list-style-type: none"> - 인산 첨가를 통한 MAP 생성 촉진 및 제올라이트를 이용한 암모니아 흡착 제거 공정의 연계 적용을 통한 고농도 암모니아를 포함하는 소화탈리액으로부터 질소 회수하는 기술 연구(파일럿 규모 연구) - 3 톤/일 처리규모의 혐기성 탈리액으로부터 제올라이트의 암모니아 제거능력은 pH 6~8에서 좋은 것으로 나타남(제거율 70~75%). - 인산을 이용한 암모니아 가스 흡수조의 최적 pH 범위는 1.3~1.7으로 나타남(흡수효율 78~100%).
에코데이 ²¹⁾	<ul style="list-style-type: none"> - 다단수직형 암모니아 스트리핑조 및 제올라이트 기반 흡착제 개발을 통해 질소 함량이 높은 폐수(예 소 화액, 가축분뇨)에 포함된 질소를 제거 및 회수하는 기술 연구(파일럿 규모 연구) - 유입수 처리조건 pH 10, 온도 35°C, HRT 0.5일, 기액비 3:1 조건에서 질소제거율 90% 이상을 얻을 수 있었음. - 실제 운전 결과를 바탕으로 B/C분석을 수행한 결과, 300 톤/일 규모의 시설에 개발 기술을 적용할 경우 자본회수기간은 17년으로 나타났으며 규모가 커질수록 경제성은 증가하였음(500 톤/일: 13년).

2.3. 국외 현황

국외의 질소 제거 및 회수 공정에 대한 기관별 주요 연구 현황은 Table 3에 제시하였다. 스페인에서는 스트리핑을 통한 질소 제거 공정과 산성액을 이용해 암모니아 회수 공정을 활용하여 암모니아 회수율 70-80%를 달성하였다. 중국에서는 약품 첨가량을 줄이기 위해 CO₂ 스트리핑을 적용하였고 이후 암모니아 스트리핑과 SBR 공정을 활용하여 각각 암모니아 97%와 질소 30%의 회수율을 얻었으며 다른 중국의 연구 기관에서는 진공 막을 이용해 최대 암모니아 회수 농도 7 g/L, 인 99%를 회수할 수 있는 기술을 개발하였다. 룩셈부르크에서는 나노여과막과 역삼투기술을 이용해 암모니아 회수율을 90% 이상으로 높인 연구결과를 발표하기도 하였다.

3. 해외 실증플랜트 운영 사례 분석

유럽지역 대부분의 국가에서는 에너지(메탄) 회수와 유기성 폐기물의 처리를 동시에 할 수 있는 바이오가스화 공정을 이용하여 농축산폐기물을 처리

하고 있다. 이 공정에서 배출되는 부산물(소화액)은 액비로 활용되고 있으나 부산물을 공급한 토양의 부영양화로 인해 다양한 환경 문제를 겪고 있다. 이들을 해결하기 위해서 유럽에서는 다양한 기술들을 활용하여 부산물 내 유용한 성분들을 추출하기 위한 연구를 활발히 수행하고 있으며 여러 연구 사례 중 이탈리아, 네덜란드, 덴마크의 연구 사례를 분석하고자 한다.

3.1. 이탈리아²⁷⁾

본 연구에서는 실증 규모 연구를 통해 1) 스트리핑, 2) 한외여과막+역삼투(ultrafiltration + reverse osmosis), 3) 산-건조 기술의 질소 제거 및 회수 효율을 비교해 보고자 하였고 상기 결과들을 바탕으로 각 공정의 경제성 평가 및 비용 분석을 수행하였다²⁷⁾. 질소 회수 기술들은 각기 다른 농장에 설치되어 운영되었으며 바이오가스화를 거친 가축분뇨 소화액의 상등액으로부터 질소를 회수하고자 하였다. 전체적인 질소 회수 공정의 모식도와 각 공정의 운전 방법 및 결과는 Fig. 1에 정리하였다.

스트리핑 공정은 2 개의 반응조(스트리핑조, 암모

Table 3. Nitrogen Recovery Research Examples in Other Countries

국가	연구 내용
스페인 ²²⁾ (IRTA, 2013)	<ul style="list-style-type: none"> 공기 스트리핑을 통한 돈분뇨 내의 암모니아 제거 및 회수 - 스트리핑을 통해 돈분의 암모니아 배출을 촉진시키고 배출된 가스는 산성액에 통과시켜 암모니아를 회수하는 기술 - 암모니아 회수율 70-80%
중국 ²³⁾ (College of Agriculture and Biotechnology, 2015)	<ul style="list-style-type: none"> 암모니아 스트리핑을 이용한 암모니아 제거 및 회수 - CO₂ 스트리핑을 통해 돈분뇨의 pH를 9.0까지 높이고 이후 석회(3.7 g/L, pH 12.4)를 첨가하여 돈분으로부터 암모니아를 회수하는 기술 - 암모니아 회수율 97%
중국 ²⁴⁾ (College of water science, 2011)	<ul style="list-style-type: none"> SBR을 사용한 질소 회수 - SBR 공정에 CO₂스트리핑을 적용하여 돈분뇨 내 질소를 회수하는 기술 - 질소 회수율 30%
중국 ²⁵⁾ (School of Chemical engineering, Sichuan University, 2020)	<ul style="list-style-type: none"> 질소와 인 동시 회수를 위한 진공 멤브레인 기술 - 액상 소화액을 40°C 조건에서 120 L/h 속도로 진공 멤브레인 시스템(농축)에 통과시켜 암모니아 및 인을 회수하는 기술 - 최대 암모니아 회수 농도 7 g/L - 인 회수율 99%
룩셈부르크 ²⁶⁾ (Environmental research and Innovation Department, 2018)	<ul style="list-style-type: none"> 이단 역삼투와 결합한 동적 나노여과 기술 - 40°C로 예비 가열한 액상 소화액을 100-250 kPa의 압력으로 나노여과막을 통과시킨 후, 발생한 여과액 내 암모니아를 20°C 조건에서 역삼투(100-250 kPa)를 이용하여 회수하는 기술 - 암모니아 회수율 >90%

니아 회수조)로 구성되었다. 스트리핑조에 공급되는 상등액은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)을 이용하여 pH를 8.5-9.0로 조절 후 공급되었고 고온(60-70°C)의 공기를 이용한 스트리핑을 통해 상등액 내 질소를 제거하였다. 제거된 가스는 암모니아 회수조로 공급되어 황산암모늄으로 전환 및 회수되었다. 다른 문헌에 비해 pH 조건이 낮고 유입수의 온도를 직접적으로 높이지 않았기 때문에 기존의 문헌에 비해 암모니아 제거율(30-35%)이 상당히 낮았으나 암모니아 회수율은 80-90%로 높은 것으로 나타났다.

이온 교환 공정에는 초미세여과막을 활용하였으며 막의 압력은 3.5 atm 이하로 유지되도록 운전하였다. 높은 농도의 질소를 얻기 위해 역삼투(30 atm)를 이용하여 흡수액 내 물을 제거하였으며 하루 동안 약 100 m³의 상등액을 처리하였다. 스트리핑 공정에 비해 암모니아 제거효율은 큰 차이가 없었지만 높은 회수율로 인해 회수율(25-40%)은 더 높은 것으로 나타났다.

처리 물질의 높은 수분함량은 산-건조 공정의 에너지 요구량을 높이기 때문에 소화액 상등액에 건조 시료 부분을 첨가하여 고형물 함량을 10-12%로 만든 후 사용하였다. 처리 물질은 18 m의 벨트를 통해 이송되었으며 벨트 하단에서 80-90°C의 공기를 주입하여 물질 내 암모니아의 휘발을 유도하였다. 배출된 암모니아 가스는 황산에 의해 흡수되어 황산암모늄으로 전환되었다. 최대 암모니아 제거 및 회수율은 약 50%로 다른 두 공정에 비해 상당히 높은 것으로 나타났다.

위의 세 가지 질소 회수 공정의 운전 결과들을 바탕으로 각 공정의 소요비용은 Table 4에 정리하였다. 노무비를 제외한 운전항목 중 스트리핑 공정은 약품비, 이온 교환 공정은 에너지 비용이 높았으며 산-건조 공정에서는 에너지와 화학약품 비용이 비슷하게 소요되는 것으로 나타났다. 전체 소요비용은 스트리핑이 가장 낮았으며 그 다음으로 산-건조, 이온 교환 순서로 높은 것으로 나타났다.

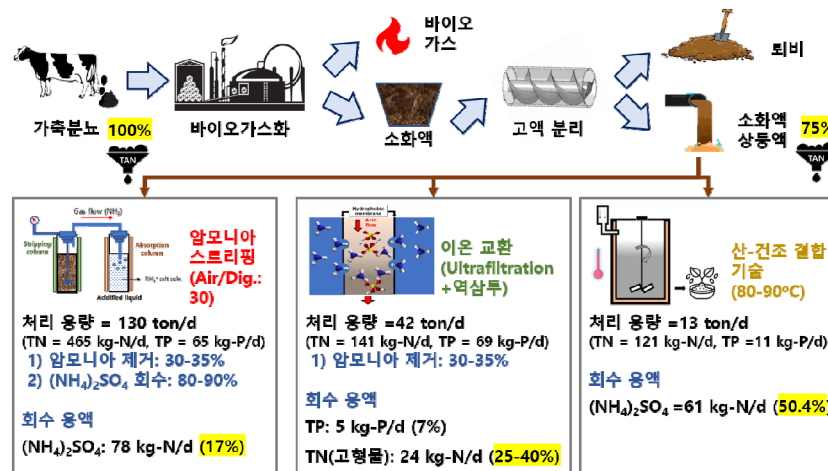


Fig. 1. Full-scale ammonia removal and recovery studies in Italy.

Table 4. The Cost for Nitrogen Recovery from Livestock Manure

소요 비용 (원/m ³)	스트리핑	이온 교환	산-건조
건설비용	2,100	3,700	3,400
에너지	1,400	2,500	1,300
약품비	2,000	400	1,300
노무비	1,700	2,700	1,700
총 소요 비용	7,200	9,300	7,700

3.2. 네덜란드⁷⁾

본 연구는 스트리핑 공정의 경제성을 확보를 위한 최적 조건을 얻기 위해 실증 규모에서 수행되었으며 전체 공정의 모식도는 Fig. 2와 같다⁷⁾. 해당 공정은 바이오가스화 공정에서 배출된 소화액으로부터 질소를 회수하고자 하였고 소화액의 pH를 높이는 데 필요한 약품비를 줄이기 위해 신선한 공기를 이용한 이산화탄소 탈기를 적용하였다. 탈기를 거친 소화액은 pH 조절(8.5-9.0, 수산화칼슘 활용) 후, 고온(65-70°C)에서 스트리핑을 적용하였다. 배출된 가스는 황산으로 충전된 암모니아 흡수탑으로 이송되었고 최종적으로 황산암모늄의 형태로 회수되었다. 암모니아 제거율은 약 75%로 기존의 문헌들과 비슷하였으나 암모니아 회수율은 40%로 상당히 낮은 것으로 나타났으며 이로 인해 유입수 내 총 질소 대비 30-40% 만이 황산암모늄으로 회수되었다. 암모니아 제거 및 회수 비용은 1 kg N 당 각각 1,300원, 3,000원으로 산정되었다.

3.3. 덴마크²⁸⁾

덴마크의 Southern Denmark 대학에서는 실험실 및 실증 규모 연구를 통해 얻은 연구 결과와 모델링 프로그램(Aspen Plus)을 이용하여 경제성 평가를 수행하였다²⁸⁾. 전체 질소 회수 공정은 1) 열 교환, 2) 가온, 3) 이산화탄소 탈기, 4) 스트리핑, 5) 암모니아 흡수탑으로 구성되었으며 전체 모식도는 Fig. 3과 같다. 소화액의 유입 유량은 30 톤/h으로 가정하였으며 암모니아 회수량은 황산암모늄만 고려되었다. 이산화탄소 탈기는 소화액 내 이산화탄소의 완충 효과를 감소시켜 약품 첨가량을 약 50% 줄일 수 있다. 소화액의 pH를 9.7로 조절하기 위해서는 소화액의 톤당 14 kg의 수산화나트륨(NaOH)이 소요되므로 약품 첨가량은 톤당 7 kg NaOH으로 계산하였다. 또한, 운영비용 절감을 위해 고온 조건에서 스트리핑을 거친 소화액의 열에너지를 새로 공급되는 소화액을 가열하는데 사용하여 가열 비용을 줄이고자 하였으며 흡수탑에서 배출된 가스를 스트리핑 칼럼

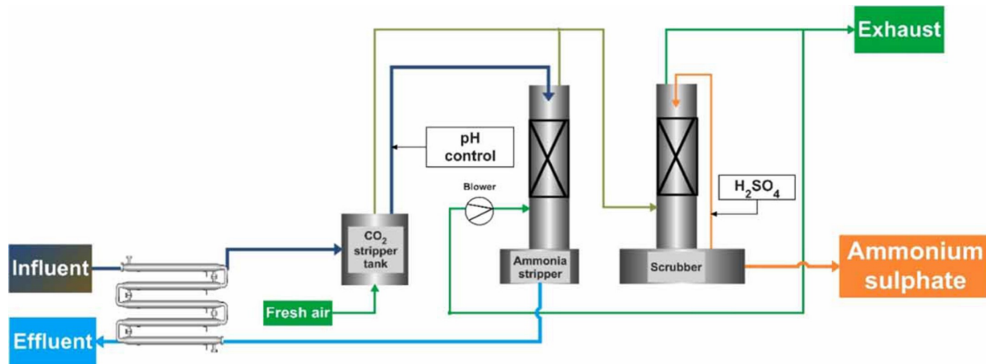


Fig. 2. Process schematic for nitrogen recovery process invented in netherlands.

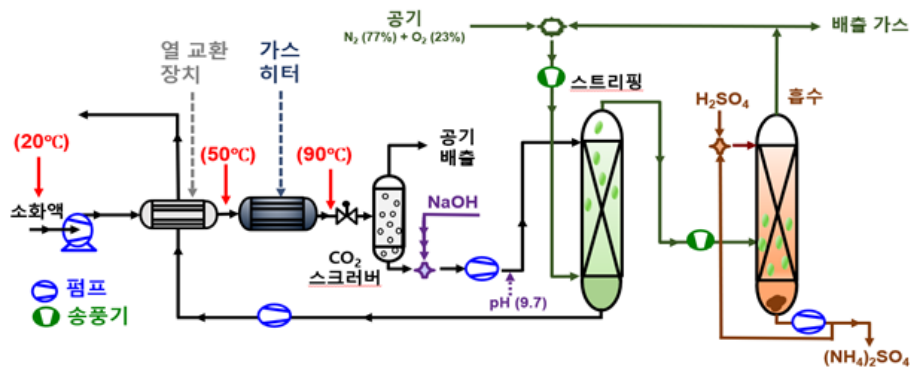


Fig. 3. Process schematic for nitrogen recovery process invented in denmark.

으로 재순환하여 소화액의 열손실을 줄일 수 있도록 구성하였다. 모델링 분석 결과 예상되는 처리비용은 톤당 약 6,600원으로 산정되었으며 황산암모늄 판매로 인해 톤당 8,500원의 수익이 발생하여 약 1,900원의 편익이 발생할 것이라 예측하였다. 일반적으로 질소 회수 공정은 직접 편익만으로는 경제성을 갖추기가 힘든 것으로 알려져 있다. 하지만 본 연구에서는 수익이 발생할 것이라 예상하였는데, 그 원인은 일반적인 실증 플랜트의 성능과 비교하여 암모니아 회수율(95.4%)을 현저히 높게 산정하였기 때문이라 판단된다.

4. 공정별 평가

파일럿 및 실증 규모의 연구에서 활용한 질소 회수 공정 기술은 (암모니아)스트리핑, 건조 및 탄화, 막 활용 공정(이온 교환)이 있으며 이중에 다른 기술들에 비해 비교적 적용이 쉽고 공정이 간단한 스트리핑 기술에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 건조 및 탄화 방법은 수분함량이 낮은 폐기물을 처리할 때 높은 경제성 및 효율을 보이므로 가축분뇨 및 소화액을 처리 목적으로 활용되기보다는 하수슬러지 탈수 케익 처리에 많이 활용되고 있다. 막 활용 공정의 경우, 가축분뇨에 다량의 고형물과 불순물로 인해 발생하는 막 파울링 현상과 막 손상 때문에 전체 시스템은 안정적으로 유지하는데 어려움이 있고 그로 인해 유지 관리비용 또한 높다는 문제가 있어 큰 규모의 연구가 적은 것으로 판단된다.

다른 공정과 비교하여 스트리핑 기술은 파일럿 규모 이상의 플랜트에서도 80-95%의 질소(암모니아) 제거 효율을 기대할 수 있고 다양한 폐수 및 폐기물을 처리하기 위한 시스템 최적화 연구(에너지 및 비용 절감, 악취 제어, 최종 부산물의 질 등)가 많이 수행된 것으로 보아 기술의 성숙도가 상대적으로 높은 것으로 판단된다. 하지만 제거한 암모니아를 회수하는 기술에 관한 연구는 부족한 것으로 보인다. 예를 들어, 대다수의 파일럿 규모 연구 사례에서는 배출된 암모니아 가스를 황산으로 흡수하여 황산암모늄(고체)의 형태로 회수하지만 회수 효율은 30-40%로 암모니아 제거 효율에 비해 상당히 낮을 뿐만 아니라 그 원인에 대한 분석이 충분히 이루어진 사례가 적다.

건조 및 탄화는 다른 공정에 비해 질소 회수율은 상당히 높다는 장점을 가지고 있지만 효율적으로 처리 가능한 가축분뇨가 제한적이고 에너지 효율이 낮다는 단점을 가지고 있다. 국내에서 배출되는 가축분뇨의 과반수를 차지하고 있는 돈분뇨(슬러리)는 수분 함량이 높아 처리하기 위해 많은 양의 에너지가 필요하므로 폭 넓게 활용되기 어려울 수 있다. 막 활용 공정은 파일럿 규모 연구 사례가 존재하기는 하지만 안정적인 효율을 유지하기 위해서는 전단에 고액분리 과정이 필수적으로 필요하고 막 교체 위한 유지관리 및 흡수액 내 암모니아를 회수하는데 필요한 비용이 상당히 높다는 문제점이 있다. 스트리핑, 건조 및 탄화, 막 활용 공정의 기술개발 현황은 아래 Table 5에 요약 정리하였다.

대표적인 질소 제거 공정인 암모니아 스트리핑

Table 5. Comparison of Various Nitrogen Removal Processes from Livestock Manure

	스트리핑			건조 및 탄화			막 활용 공정		
	하	중	상	하	중	상	하	중	상
연구 규모			○		○		○		
연구 사례			○	○			○		
질소	제거		○		-				○
	회수	○				○	○		
기술의 활용성			○		○		○		
에너지 효율			○	○				○	
경제성			○		○		○		

▪ 주요 운전인자 및 일반적인 조건

- (1) 알칼리 첨가제: Lime(CaO), NaOH, KOH
 - (2) 가축분뇨 및 소화액: pH 8.5-11
 - (3) 반응조 온도: 40-80°C
 - (4) 가스 공급: 공기 (20-2,000 L/L), 바이오가스 (1,000-2,000 L/L)
 - (5) 산 첨가제 (pH 2-4): H_2SO_4 , HNO_3
 - (6) 회수 물질: $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3
- ⇒ 제거율: 70-80%, 회수율: 30-40%

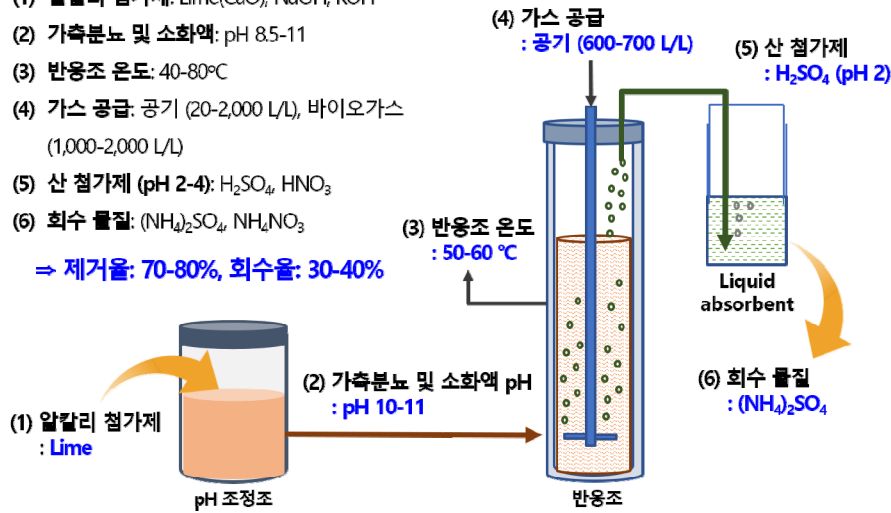


Fig. 4. Main parameters and their ranges in ammonia stripping process.

시 주요 운전인자 및 범위는 Fig. 4에 제시하였다. 현재까지 스트리핑 기술을 기반으로 한 질소 회수 공정이 국내·외에서 활용되고 있지만 1) 높은 약품 비용, 2) 낮은 질소 회수율 및 높은 질소 회수 비용, 3) 낮은 질의 최종 부산물 등의 이유로 기술의 상용화에 어려움이 있는 상황이다.

5. 바이오가스화 공정 연계 시 물질수지 제시

본 장에서는 질소 회수 공정이 바이오가스화에 연계 시 물질수지를 제시하고자 한다. 이를 위해 가축분뇨 처리 용량은 100 톤/일, 가축분뇨의 성상은 COD 90 g/L, T-N 5 g/L, NH_4^+-N 2 g/L, T-P 1 g/L, $PO_4^{3-}-P$ 0.2 g/L로 가정하였으며 바이오가스화 단계를 거친 가축분뇨 소화액으로부터 질소를 암모니아암모니아 스트리핑을 통해 제거하였다. 이 때, 각 공정의 효율은 파일럿 규모 이상의 연구 결과들을 바탕으로 산정하였다. 혐기성 소화의 유기물 제거 효율은 45%, 암모니아 생산 효율은 80%(총 T-N 기준)으로 일반적인 가축분뇨 중온 혐기성 소화 공정의 효율을 활용하였다²⁹⁾. 질소 회수의 경우, 소화액 내 질소(NH_4^+-N)의 80%가 가스 형태로 제거되며 회수된 암모니아의

50%는 황산암모늄으로 전환되고 남은 가스(50%)는 가스 형태로 회수하는 것으로 가정하였다.

유입되는 가축분뇨는 바이오가스화를 거치게 되면 COD의 45%가 바이오가스로 전환되어 COD 함량이 50 kg/톤으로 감소하게 되고 미생물의 유기물 분해로 인해 암모니아의 농도가 2 kg/톤에서 4 kg/톤까지 상승될 것으로 예상된다. 이에 반해 인은 대부분 무기인 형태로 존재하므로 인산염 형태로의 전환율은 상당히 제한적일 것으로 예상되어 비슷한 농도가 유지될 것으로 가정하였다. 바이오가스화를 거친 소화액(유출수)은 암모니아 스트리핑조에 공급하게 되면 총 암모늄 이온의 80%가 제거되면서 황산암모늄 1.6 kg N/톤, 암모니아 가스 1.6 kg-N/톤이 회수 가능할 것으로 예상되며 유출수의 성상은 COD 50 g/L, T-N 1.8 g/L, NH_4^+-N 0.8 g/L, T-P 1.0 g/L, $PO_4^{3-}-P$ 0.2 g/L로 예상된다(Fig. 5).

사 사

본 연구는 환경부 글로벌 탑 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업단(2017002410003)에서 지원받았습니다.

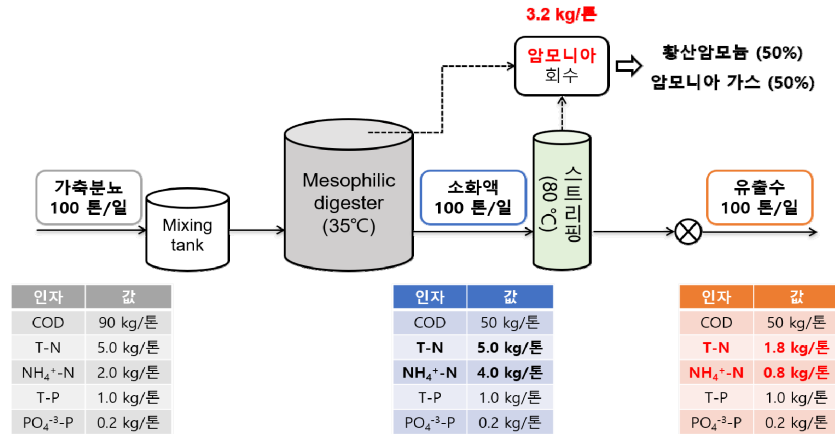


Fig. 5. Process flow for ammonia stripping and recovery from livestock manure based on biogasification.

References

- [환경부, 가축분뇨 처리 통계] Ministry of Environment, “Livestock manure treatment statistics” (2019).
- [대전세종연구원, 세종시 가축분뇨 특성분석 및 활용방안 연구] Daejeon Sejong Research Institute, “The study of the livestock manure characteristics analysis and utilization in Sejong City” (2017).
- [한국농촌경제연구원, 양분총량제 도입기반 마련] Korea Rural Economic Institute, “Directions for introducing total maximum nutrient loading system of cultivated land”, (2015).
- [국립환경과학원, 가축분뇨 자원화 시설 처리 및 배출실태 조사 연구] National Institute of Environmental, “The study on the status of resource recovery system of livestock manure”, (2014).
- Değemenci, N., Ata, O. N. and Yildiz, E., “Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor. J”, *Ind. Eng. Chem*, 18(1), pp. 399-404. (2012).
- Kinidi, L., Tan, I. A. W., Abdul Wahab, N. B., Tamrin, K. F. B., Hipolito, C. N. and Salleh, S. F., “Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment”, *International Journal of Chemical Engineering*, 2018, pp. 1-14. (2018).
- Montalvo, S., Huiliñir, C., Castillo, A., Pagés Díaz, J. and Guerrero, L., “Carbon, nitrogen and phosphorus recovery from liquid swine wastes: a review”, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 95, pp. 2335-2347. (2020).
- Menkveld, H. W. H. and Broeders, E., “Recovery of ammonia from digestate as fertilizer”, *Water Pract. Technol*, 13(2), pp. 382-387. (2018).
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M. and Ro, K. S., “Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar”, *Bioresour. Technol*, 107, pp. 419-428. (2012).
- Lucian, M. and Fiori, L., “Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis”, *Energies*, 10(2), p. 211. (2017).
- Marchetti, R., and Castelli, F., “Biochar from swine solids and digestate influence nutrient dynamics and carbon dioxide release in soil”, *Journal of environmental quality*, 42(3), pp. 893-901. (2013).
- Darestani, M., Haigh, V., Couperthwaite, S. J., Millar, G. J. and Nghiem, L. D., “Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments”. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(2), pp. 1349-1359. (2017).
- Mandowara, A. and Bhattacharya, P. K., “Simulation studies of ammonia removal from water in a membrane contactor under liquid-liquid extraction mode”, *J. Environ. Manage.*, 92(1), pp. 121-130. (2011).
- Tan, X., Tan, S. P., Teo, W. K. and Li, K., “Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre

- membranes for ammonia removal from water”, *J. Membr. Sci.*, 271(1-2), pp. 59~68. (2006).
15. Ippersiel, D., Mondor, M., Lamarche, F., Tremblay, F., Dubreuil, J. and Masse, L., “Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electro dialysis coupled with air stripping”, *J. Environ. Manage.*, 95, pp. 165~169. (2012).
 16. Liu, R., Wang, Y., Wu, G., Luo, J. and Wang, S., “Development of a selective electro dialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment”, *Chemical Engineering Journal*, 322, pp. 224~233. (2017).
 17. Mondor, M., Masse, L., Ippersiel, D., Lamarche, F. and Masse, D. I., “Use of electro dialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure”, *Bioresource technology*, 99(15), pp. 7363~7368. (2008).
 18. [강원대학교, 가축분뇨내 질소·인자원 회수 및 제어기술 실증연구] Kangwon National University, “Farm scale verification of developed technology for control and recovery of nitrogen and phosphorus from animal manure”, (2012).
 19. [이피에스솔루션, 막증류와 선택적 질소, 인 회수 기술을 이용한 초고도폐수처리 시스템 개발] EPS SOLUTION INC., “Advanced wastewater treatment system using membrane distillation and selective N,P Recovery Technology”, (2017).
 20. [고려대학교, 제올라이트-MAP 통합공정을 이용한 고품질 고상비료회수 기술] Korea University, “High-end solid fertilizer recovery using integrated zeolite-MAP process”, (2017).
 21. [에코데이, 암모니아 탈기 및 MIO방식을 이용한 고농도 질소 인 제거 및 회수기술개발] Ecodays, “Development of the removal and recovery system for high concentration ammonium nitrogen and phosphorus using ammonia stripping and magnetic Iron Oxide”, (2017).
 22. Laurenzi, M., Palatsi, J., Llovera, M. and Bonmatí, A., “Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium sulfate solution”, *J. Chem. Technol. Biot.*, 88, pp. 1654~1662. (2012).
 23. Liu, L., Pang, C., Wu, S. and Dong, R., “Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure”, *Process Saf. Environ. Prot.*, 94, pp. 350~357. (2015).
 24. Song, Y. H., Qiu, G. L., Yuan, P., Cui, X. Y., Peng, J. F., Zeng, P., Duan, L., Xiang, L. C. and Qian, F., “Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions”, *J. Hazard. Mater.*, 190, pp. 140~149. (2011).
 25. Qiu, B., Fan, S., Tang, X., Qi, B., Deng, L., Wang, W., Liu, J., Wang, Y. and Xiao, Z., “Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from liquid digestate by vacuum membrane distillation with permeate fractional condensation”, *Chinese J. Chem. Eng.*, 28, pp. 1558~1565. (2020).
 26. Adam, G., Mottet, A., Lemaigre, S., Tsachidou, B., Trouvé, E. and Delfosse, P., “Fractionation of anaerobic digestates by dynamic nanofiltration and reverse osmosis: An industrial pilot case evaluation for nutrient recovery”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, pp. 6723~6732. (2018).
 27. Bolzonella, D., Fatone, F., Gottardo, M. and Frison, N., “Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: techno-economic assessment of full scale applications”, *J. Environ. Manage.*, 216, pp. 111~119. (2018).
 28. Errico, M., Sotoft, L. F., Nielsen, A. K. and Norddahl, B., “Treatment costs of ammonia recovery from biogas digestate by air stripping analyzed by process simulation”, *Clean Technol. Environ. Policy*, 20(7), pp. 1479~1489. (2018).
 29. Nasir, I. M., Mohd Ghazi, T. I. and Omar, R., “Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: A review”, *Eng. Life Sci.*, 12(3), pp. 258~269. (2012).