단일반응기에서 마이크로버블-산소를 이용한 가축분뇨의 유기오염물질, 질소 및 인의 동시 제거

Simultaneous Removal of Organic Pollutants, Nitrogen, and Phosphorus from Livestock Wastewater by Microbubble-Oxygen in a Single Reactor

장재경[†] · 진유정 · 강석원 · 김태영 · 백 이 · 성제훈 · 김영화
Jae Kyung Jang[†] · Yu Jeong Jin · Sukwon Kang · Taeyoung Kim
Yee Paek · Je Hoon Sung · Young Hwa Kim

농촌진흥청 국립농업과학원

National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration

(Received October 12, 2017; Revised October 31, 2017; Accepted November 6, 2017)

Abstract : The effects of microbubble-oxygen physicochemical method for the removal of organic pollutants, nitrogen, and phosphorus contained in animal manure were investigated using a laboratory scale single reactor. The characteristics of used livestock manure were $36,894 \pm 5,024$ mg TCOD/L, $22,031 \pm 2,018$ mg SCOD/L, $4,150 \pm 35$ mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, and 659 ± 113 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$. It was confirmed that the amount of organic pollutants, nitrogen, and phosphorus removal was increased by the use of oxygen rather than air as the gas supplied with the microbubble, and by input of larger oxygen amount. When the oxygen was fed with 600 mL flow rate per minute, TCOD and phosphorus removal were 2.5 times and 5.6 times higher than those of air supplied. As the microbubble-oxygen reaction time was longer, the removal rate of nutrients increased gradually. The removal rates of ammonium and phosphorus reach to $41.03 \pm 0.20\%$ and $65.49 \pm 1.39\%$, respectively, after 24 hours. When the coagulation treatment method was applied to increase phosphorus removal rate from the effluent of microbubble-oxygen treatment, the phosphorus was removed up to 92.7%. However, the removal rate of organic pollutants (TCOD) was as small as $28.7 \pm 0.2\%$ within the first 6 hours, and then the negligible removal of TCOD was recorded. This study suggests that microbubble-oxygen can be applied not only livestock manure but also aeration tank of various wastewater treatment plant, which can reduce the load on the associated unit process and produce stable high-quality effluent.

Key Words : Microbubble, Livestock Wastewater Treatment, Ammonium-Nitrogen, Phosphate Phosphorus

요약 : 마이크로버블-산소를 이용한 물리·화학적 방법에 의해 가축분뇨에 포함된 유기오염물질과 질소, 인 제거에 효과를 실험실 규모의 단일 반응기를 이용하여 알아보았다. 사용한 가축분뇨의 성상은 TCOD $36,894 \pm 5,024$ mg/L, SCOD $22,031 \pm 2,018$ mg/L, 암모니아성질소 $4,150 \pm 35$ mg/L, 그리고 인산염인 659 ± 113 mg/L로 고농도의 유기오염물질과 영양염류를 포함하였다. 마이크로버블과 함께 사용한 기체로 공기를 사용하였을 때 보다 산소를 사용하였을 때, 그리고 산소의 공급량이 많았을 때 유기오염물질, 질소, 인 제거율이 증가하였다. 산소를 분당 600 mL 사용하였을 때 공기를 사용했을 때와 비교하면 TCOD 제거율은 2.5배, 인은 약 5.6배 높았다. 또한 반응 시간이 길수록 영양염류의 제거율은 점진적으로 증가하여, 암모니아성질소와 인 제거는 각각 $41.03 \pm 0.20\%$ 와 $65.49 \pm 1.39\%$ 까지 제거되었다. 인 제거율을 증가시키기 위해 마이크로버블 적용 한 후 유출수를 응집침전을 시켰을 때, 인은 유입된 인 농도 대비 최대 92.7%까지 제거되는 것이 확인되었다. 그러나 유기오염물질(TCOD) 제거는 초기 6시간 이내에 $28.7 \pm 0.2\%$ 까지 제거되었으나 더 이상 제거되지 않았다. 이 연구 결과 마이크로버블-산소를 가축분뇨 뿐만 아니라 다양한 하·폐수처리장의 포기조에 적용하면 연계된 단위 공정에 부하를 줄일 수 있으며 또한 고품위의 안정적인 유출수를 생산할 수 있는 방법으로 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 마이크로버블, 가축분뇨, 암모니아성질소, 인산염인

1. 서론

지구온난화에 의한 자연재해 현상이 세계각지에서 발생하고 있으며, 우리나라에도 국지성 강우과 가뭄, 기온 상승 등이 발생하고 있다. 이러한 현상으로 호수 및 하천 등 수량이 감소되고, 유기오염물질, 질소 및 인 등이 함유된 하·폐수 및 가축분뇨에 의한 환경부하가 커지면서 부영양화 등 수질이 악화되고 있어 수자원확보에 막대한 영향을 초래하는 사례가 증가하고 있다.¹⁾ 따라서 공공수역의 수질개선과 부영양화 방지를 위해 환경부는 하수처리시설의 방류수 수

질기준을 강화하였다.²⁻⁴⁾ 특히, 부영양화의 원인물질인 인의 경우, 공공하수처리시설의 방류수 수질 기준이 10배가 낮춰졌으며, 2012년 1월 1일부터 1일 하수처리 용량의 500 m^3 이상의 하수처리 시설에서 방류하는 수질의 총인 기준을 방류수역 4지역으로 구분하여 상수원보호구역에 해당하는 I지역의 경우에는 0.2 mg/L 이하, II지역 0.3 mg/L 이하, III지역 0.5 mg/L 이하, IV지역 2.0 mg/L 이하로 방류수 수질 기준을 적용하여 관리하고 있다.⁵⁾ 공공하수처리시설의 방류수 수질 기준 뿐만 아니라 가축분뇨의 인의 배출 기준도 현재 50 mg/L이나 8 mg/L까지 강화될 예정이다.

[†] Corresponding author E-mail: jkjang1052@korea.kr Tel: 063-238-4074 Fax: 063-238-4074

현재 가축분뇨는 질소비료 대체제로 농경지에 살포하는 퇴비·액비화 방법으로 89% 정도가 자원화되고 있다.⁶⁾ 그러나 액비가 제대로 처리되지 않은 상태에서 시비되거나, 시비량이 지켜지지 않았을 때 토양오염, 지하수 오염, 그리고 수질오염 등 환경오염 문제를 야기할 수밖에 없다.^{4,7)} 또한 시비를 연중 언제라도 할 수 있는 것이 아니기 때문에 공동자원화 시설이나 개별 처리 시에 액비를 보관하는 대규모 저장조가 요구되고 있고, 이 과정에서 악취 등의 문제가 있어 끊임없는 민원대상이 될 뿐만 아니라 경제상, 운영상 어려움이 있다. 이와 더불어 비점오염원 관리 강화가 예상되고 있는 상황에서 소규모의 공업단지, 농공단지의 폐수는 물론, 제대로 처리되지 않은 액비가 논, 밭에 살포되어 야기할 수 있는 환경오염원의 다양화에 대한 효율적인 운전관리와 대책을 간구해 나가야 한다.^{5,7)} 따라서 가축분뇨의 정화처리에 대한 관심이 조금씩 증가추세를 보이고 있지만 향후 가축분뇨 정화처리 방류수 질소농도 및 인 기준의 강화가 예정되어 있어 이에 대한 대책이 필요한 실정이다.⁶⁾

기존의 유기성 폐수는 대부분이 활성슬러지공법에 의해서 처리되고 있으나, 인과 질소등의 영양염류의 제거 효율은 저조한 편이다. 따라서 최근에는 활성슬러지 공정에 혐기성 및 무산소공정을 적절히 조합한 A²/O, Bardenpho 공법 등 다양한 방법이 적용되고 질소, 인의 제거에 사용되고 있다.⁸⁾ 2010년 말 가동 중인 전국의 500 m³/d 처리규모의 공공하수처리시설 중 67%는 질소와 인제거가 가능한 고도 처리로 운영되고 있으며, 대부분이 A/O, A²/O 등의 생물학적인 방법이다.^{2,9)} 이들 공법에서는 유기물과 질소는 호기성조와 무산소조에서 제거되고, 인은 혐기성조와 호기조를 이용하여 잉여슬러지를 통해 제거되는데, 이와 같이 여러 단위공정을 거쳐서 제거된다. 이러한 과정을 거쳐 유기오염물질, 질소, 인을 처리할 때도 제한인자로 주로 부각되는 것은 인으로 인의 제거가 중요하다.

하·폐수의 인을 제거하는 방법으로는 물리·화학적, 생물학적 처리방법으로 구분된다. 물리·화학적 처리 방법은 중화법, 중화침전법 등이 있으며, 생물학적 처리 방법은 활성오니법, A²/O, Bardenpho 공법 등 다양한 방법이 있다. 생물학적인 방법으로 인을 제거하기 위한 다양한 시도들이 되었다. 이 등³⁾은 인 제거에 영향을 미치는 인자로는 용존산소(DO), pH, 생물학적체류시간(SRT), 유기물의 농도 등이 있으며, 질소, 인 동시 제거 공정에서 용존산소의 경우 1.5~3.0 mg/L 정도를 유지해야만 인 제거율이 저하되지 않는다고 하였다. 또한 여 등¹⁰⁾은 생물학적인 인제거에서 탄소: 질소: 인(C:N:P)비 차이에 따른 인의 제거량에 영향이 있었는데, COD/P가 낮은 경우에는 용존성 인이 증가 양상을 보였고 COD/P 비가 높을수록 인의 방출량과 섭취량이 높아 인제거 효율이 높았다고 하였다. 물리·화학적 방법으로는 PAC (Poly aluminium chloride)와 같은 응집제를 이용하여 인을 제거한다.²⁾ 이 등¹⁾은 생물학적 처리공정(A²/O)과 microbubble-Ozone을 혼용하여 슬러지 가용화 공정을 거친

2차 처리수를 유입원수로 이용하여 여기에 Alum을 30 mg/L를 주입하였을 때 T-P의 제거량 변화와 처리율을 분석하였다. 이 결과 처리수의 T-P농도를 0.2 mg/L 이하로 유지할 수 있었다는 연구를 발표하였다.

그러나 가축분뇨와 같이 고농도의 유기오염물질과 질소 및 인을 포함하고 있고, 폐수 성상이 영양염류의 농도가 탄소원과 비교하여 높은 폐수의 경우 A²/O, Bardenpho 공법 등 생물학적인 방법만으로는 질소와 인의 제거가 쉽지 않다.^{8,10)} 또한 우리나라 가축분뇨 발생량은 조금씩 증가하는 추세에 있으며 발생량은 우리나라 전체 농경지에서 필요한 양보다 더 많은 양이 발생되고 있는 실정이기 때문에 환경적으로 안정적이며, 경제적인 가축분뇨 처리 방법이 요구되고 있다.⁴⁾

최근 마이크로버블을 이용한 폐수처리가 소개되었는데, 마이크로버블은 산소, 공기, 오존과 함께 50 µm 이하의 작은 물방울로 버블화하여 처리하는 방법으로 부력이 작아 물속에 체류하는 시간이 길어 수중 용존산소 농도를 높일 수 있고, 마이크로 버블이기 때문에 표면적이 커서 폐수처리 효과가 크며,¹¹⁻¹⁴⁾ 또한 마이크로버블이 파괴되면서 생성되는 하이드록실 라디칼의 강력한 산화력에 의해 처리되는 등 다양한 분야에 응용되고 있는 기술이다.^{11,13)} 즉 마이크로버블의 기체용해 효과, 자기가압 효과, 대전 효과 등의 물리화학적인 특성과 산화환원 작용을 이용하여 수처리, 어업, 농업분야 등 다양한 분야의 응용이 되고 있다.¹³⁾ 최근에는 장 등은 마이크로버블과 촉매를 함께 이용하여 슬러지 감량효과가 탁월하고,¹⁵⁾ 질소농도도 4시간 반응로 50% 이상 가능하다는 연구 결과를 발표하였다.²⁾ 그러나 주기적인 촉매의 교체가 요구되면서 처리비용이 증가하는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 촉매 사용 없이 마이크로버블화 장치에 의한 물리·화학적 방법에 의해 단일 반응기에서 가축분뇨에 포함된 유기오염물질, 질소 및 인을 동시에 제거 가능 정도를 알아보려고 한 것이다.

2. 연구방법

2.1. 폐수 성상

본 연구에 사용한 J시 자원순환 공동처리시설에서 샘플링한 가축분뇨의 경우 화학적산소요구량(Chemical oxygen demand, COD)은 약 30,000~40,000 mg/L 이상의 유기오염물질을 포함하고 있고 농도편차가 20% 이상으로 나타났다. 가축분뇨의 화학적산소요구량(COD)은 생물학적 이용이 가능한 용존성 화학적산소요구량(Soluble chemical oxygen demand, SCOD)과 생물학적 이용이 어려운 불용성 화학적산소요구량(Insoluble chemical oxygen demand, ICOD = TCOD - SCOD)로 구분하여 분석하였다.⁴⁾ 이때 가축분뇨의 TCOD는 36,894 ± 5,024 mg/L이었고, SCOD는 22,031 ± 2,018 mg/L, 암모니아성질소 농도는 4,150 ± 35 mg/L, 그리고 인 농도는 PO₄-P의 농도로 659 ± 113 mg/L으로 TCOD와 마찬가지로 농도편차가 있었다.

Table 1. Analysis conditions and analysis items

Reaction time (hour)	Flow rate (mL/min)	Gas		Analysis items
		Air	O ₂	
6	300	○	○	TCOD, SCOD, NH ₄ -N, PO ₄ -P
	400	×	○	TCOD, SCOD, NH ₄ -N, PO ₄ -P
	600	×	○	TCOD, SCOD, NH ₄ -N, PO ₄ -P
24	300	○	○	TCOD, SCOD, NH ₄ -N, PO ₄ -P
	400	×	○	TCOD, SCOD, NH ₄ -N, PO ₄ -P
	600	×	○	TCOD, SCOD, NH ₄ -N, PO ₄ -P

2.2. 마이크로버블 시스템 및 운전

마이크로버블 시스템은 아크릴수지를 이용하여 원통형으로 제작하였으며, 부피는 약 24 L이었다. 반응기는 폐수 주입부, 가스 주입부, 마이크로버블 노즐로 구성하였으며, 폐수는 반응기 상단에서 펌프를 이용하여 폐수를 펌핑하여 반응기 하단의 마이크로버블 장치를 통해 마이크로버블 형태로 반응기로 유입된 후 상향류 되도록 하였다(Fig. 1). 폐수가 반응기로 유입되기 전에 유량계를 통해서 일정한 양의 공기 또는 산소를 공급하였다. 폐수는 실험조건에 따른 반응시간 동안 이와 같은 과정을 순환하도록 하였다. 이때 공기 300 mL/min을 주입한 것을 대조군으로 이용하였으며, 산소는 300 mL/min, 400 mL/min, 그리고 600 mL/min으로 공급하면서 인, 질소, 유기오염물질의 저감효과를 알아보았다. 펌프는 양수량 25 L/min, 압상높이 24 m인 양수펌프(PH-260W, Hanil)를 이용하였으며, 가축분뇨는 체눈 크기 250 μ m인 거름망(sieve)을 이용하여 헹잡물을 제거한 후 사용하였다. 가축분뇨는 마이크로버블과 함께 공기 또는 산소와 6시간 접촉반응시키면서 인, 질소이온 그리고 유기오염물질의 저감 효과를 비교하였다. 또한 접촉 반응 시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 24시간 반응시키고 매 2시간 간격으로 샘플링하여 농도변화를 분석하였다.

J-tester를 이용하여 응집침전 실험은 가축분뇨 500 mL에 응집제($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$)를 가축분뇨 원수에 포함된 최

Fig. 1. Schematic diagram of microbubble device-embedded reactor.

대 인 농도를 감안하여 Al:P의 비가 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1가 되도록 첨가하여, 200 rpm에서 3분, 60 rpm에서, 5분, 40 rpm에서 5분, 그리고 30 rpm에서 5분 응집반응 시킨 후 30분간 정체시켜 침강 상태를 확인하였다. 이때 고액 분리가 잘 되고, 인산염인의 농도가 가장 많이 제거된 조건을 선정하였다. Al:P비를 결정 후, 500 mL 가축분뇨에 응집제를 넣고 pH를 5, 6, 7, 8, 9로 변화시켜 어느 pH 영역에서 응집 침전시 인의 처리효율이 좋은지를 확인하였다.

2.3. 분석방법

COD는 HACH kit (3~1,500 mg/L)를 사용하여 TCOD와 SCOD로 구분하여 분석하였다. SCOD는 용해성 화학적 산소요구량으로 TCOD 중에서 여과지를 통과한 여액을 이용하여 실험한 것이며, TCOD는 여과 없이 폐수 그대로 이용하였다. 샘플의 필터는 PVDF 멤브레인이 장착된 Whatman GD/X 실린지 필터(0.45 μ m)를 이용하였다. 암모니아성 질소는 HACH kit (Nessler method, 0.02~2.5 mg/L NH₃-N)으로 분석하였으며, 인산염인은 HACH kit (PhosVer 3 Phosphate reagent (0~3.5 mg/L PO₄³⁻))를 이용하여 분석하였다. 이들 분석은 흡광광도계(DR 5000, UV/VIS spectrophotometer, Loveland, CO, USA)를 이용하여 흡광도를 측정한 후 mg/L 농도로 환산하였다. 모든 실험은 3배수로 분석하여 평균값으로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블-공기를 이용한 유기오염물질, 질소, 그리고 인의 저감

마이크로버블-공기를 이용하여 가축분뇨의 유기오염물질, 질소, 그리고 인의 저감효과를 알아보았다. 가축분뇨에는 질소 농도의 대부분이 암모니아성질소 형태로 존재하기 때문에 암모니아성질소 농도 변화로 관찰하였으며, 인은 인산염인의 농도변화를 확인하여 영양염류의 농도변화를 확인하였다.

Fig. 2에 나타난 것과 같이 마이크로버블-공기 장치를 이용하여 분당 300 mL의 공기를 유입시키면서 6시간 순환 처리하여 각 요소를 측정하였다. SCOD는 거의 분해가 되지 않았으며, TCOD도 11.6% 정도가 제거되는 것에 그쳤다. 사용한 가축분뇨의 TCOD는 $36,894 \pm 5,024$ mg/L이었으며, SCOD는 $22,031 \pm 2,018$ mg/L으로 난분해성 물질(Insoluble Chemical Oxygen Demand, ICOD)이 약 40% 포함되어 있었는데, SCOD의 제거가 거의 없었던 것으로 보아 제거된 TCOD 중 생물학적으로 분해가 어려운 난분해성 물질이 주로 분해되는 것으로 판단되었다. 이 등¹⁾은 하수에 마이크로버블-오존을 이용하여 처리하였을 때 BOD₅의 경우 약 50% 정도의 제거능을 보였으며, COD_{Mn}도 BOD₅와 유사한 제거능을 보였으며,¹⁾ 조 등¹²⁾은 마이크로버블 발생 장치는 압축수와 압축공기(또는 산소)가 혼합되어 선회류관으로 이동

Fig. 2. Removal of TCOD, SCOD, NH₄-N, and PO₄-P using microbubble-air device during 6 hours.

되어 50 μm 이하의 마이크로(Micro) 또는 나노(Nano) 크기로 부서지게 되는데, 기포가 작으면 부유한 상태에서 천천히 상승하게 되어 물속에 체류하는 시간이 길어지면서 용존 산소가 증가하게 되고 이것은 산화 처리를 가능하게 하며, 또한 수중에 부유하는 유기성 입자는 기포에 부착하여 부상 처리도 가능하다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 가축분뇨의 TCOD와 SCOD 제거능은 매우 낮은 것으로 나타났다.

암모니아성질소 농도는 6시간 반응 후 $4,150 \pm 35.36 \text{ mg/L}$ 에서 $3,775 \pm 0.0 \text{ mg/L}$ 으로 약 9% 제거되었다(Fig. 2). 이 값

은 장 등²⁾이 촉매와 함께 마이크로버블을 이용하여 4시간 반응시켰을 때 암모니아성질소 농도가 39.3%가 제거되었다는 결과와 비교하여 처리 효율이 낮았다. Takahashi 등¹⁴⁾과 차 등¹³⁾은 마이크로버블은 음전하를 띤 마이크로버블의 정전기력으로 양전하의 물질과 물리적 충격이나 자체 파괴에 의해 하이드록실 라디칼이 순간적으로 발생하게 되는데 이것은 폐수처리를 포함하여 다양하게 응용이 가능하다고 하였다. 따라서 가축분뇨의 암모니아성질소가 하이드록실 라디칼에 의해 $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 으로 되고, $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$ 으로 산화처리가 되는 것이 기대되었으나 이 조건에서는 암모니아성 질소의 농도 저감에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 인 제거에 있어서도 약 5.4% 정도 감소하는 것에 그쳤다. 마이크로버블-공기를 이용하여 6시간 연속 순환반응에 의한 유기오염물질, 질소, 인 제거를 분석한 결과 모든 경우에 제거능이 낮은 것으로 나타났다.

3.2. 산화제 O₂ 공급량에 따른 유기오염물질과 질소, 인의 처리능 비교

마이크로버블-공기를 이용한 방법에서 산화제로 사용한 공기 대신 산소(O₂)를 적용하여 같은 유속(300 mL/min)으로 운전하여 제거능을 비교하고, 산소 공급량을 300 mL/min, 400 mL/min, 그리고 600 mL/min으로 증가시켜 6시간 연속 반응시켜 유기오염물질과 질소, 인과 같은 영양염류의 제거능을 알아보았다.

Fig. 3. Comparison of SCOD, TCOD, N, P removal rates using air-microbubbles and oxygen-microbubbles.

Fig. 3과 같이 TCOD 제거율은 산소의 공급 속도를 300 mL/min, 400 mL/min, 그리고 600 mL/min으로 증가시켰을 때 각각의 조건에서 $15.9 \pm 0.5\%$, $24.0 \pm 0.5\%$, 그리고 $28.7 \pm 0.2\%$ 으로 산소 공급 속도 증가에 따라 TCOD의 제거율도 증가하였다. TCOD의 제거율은 300 mL/min 공기를 사용하였을 때보다 300 mL/min 산소를 사용하였을 때 약 $4.3 \pm 0.7\%$ 높았으며, 산소 공급 속도를 600 mL/min으로 증가시켰을 때는 약 2.5배까지 증가하였다. 그러나 SCOD는 각 산소 공급 조건에서 $0.0 \pm 0.0\%$, $4.2 \pm 0.3\%$, 그리고 $4.9 \pm 1.0\%$ 로 제거율이 낮았다.

암모니아성질소는 각 산소 공급 조건에서 $4.92 \pm 0.02\%$, $7.02 \pm 0.06\%$, 그리고 $12.04 \pm 0.31\%$ 으로 제거율이 낮았다. 암모니아성질소의 제거율은 600 mL/min 산소를 사용하였을 때만 공기를 사용하였을 때보다 제거율이 높은 것으로 나타났다. 그러나 인의 경우, 공기 300 mL/min으로 공급할 때 $5.36 \pm 1.26\%$ 이었으며, 산소를 600 mL/min으로 공급하였을 때는 $30.19 \pm 1.27\%$ 으로 증가하여 공기를 사용하였을 때보다 제거율이 약 5.6배 증가하는 것이 확인되었다. 모든 산소 공급 유속 조건에서 마이크로버블-공기를 이용했을 때보다 인 제거율이 높은 것으로 나타나 사용하는 기체 종류에 따른 영향이 있으며, 공급하는 유속에도 영향이 있음이 확인되었다. 이것은 마이크로버블이 붕괴되면서 발생하는 수산화 라디칼이 갖는 산화력으로 폐수 처리 효율을 높이기 때문에 이때 공기를 대체하여 오존이나 과산화수소 등을 이용하기도 한다. 이와 같이 산소가 공기보다 수산화 라디칼을 발생하는데 더 유리하여 효과가 더 좋아진 것으로 판

단된다. 인은 가축분뇨에 포함된 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 등 다양한 양이온과 PO_4^{3-} 이온이 결합하여 하이드록시아파타이트($Ca_5(PO_4)_3(OH)_2$)나 스트루바이트(NH_4MgPO_4) 등 다양한 형태로 응집 침전되고 이것은 수중에 부유하는 유기성 입자와 수소이온이나 수산기이온 및 전해질 이온류가 음전하를 띠는 마이크로버블에 집합하고 서로 부착하여 함께 부상처리가 되는 것으로 판단된다.

3.3. 반응시간에 따른 유기오염물질과 질소, 인 저감 효과

본 연구에서는 마이크로버블-산소의 반응 시간에 따른 유기오염물질과 질소, 인의 제거량 변화를 알아보았다. 마이크로버블-산소 장치를 이용, 6시간 연속 반응시켰을 때, TCOD, SCOD, 암모니아성질소와 인의 최대 제거율은 각각 $28.7 \pm 0.2\%$, $4.9 \pm 1.0\%$, $12.04 \pm 0.31\%$, 그리고 $30.19 \pm 1.27\%$ 으로 낮았다. 따라서 마이크로버블과 접촉시간을 24시간으로 늘려 반응시키면서 제거 효율이 향상되는지 알아보았다.

Fig. 4(a)와 4(b)에 나타난 것과 같이 24시간 접촉 반응시켰을 때, SCOD는 산소 600 mL/min으로 공급하였을 때에도 최대 6%를 조금 넘는 정도로 제거율이 높지 않았다. TCOD의 제거율은 초기 6시간 동안은 점진적으로 증가하여 $28.7 \pm 0.2\%$ 까지 올랐으나 6시간 이후에는 더 이상의 감소율이 증가하지 않았다. 이것은 공기를 사용하였을 때와 마찬가지로 SCOD 유발물질 보다는 이외의 물질을 더 잘 산화하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 장 등¹⁵⁾의 촉매와 마이크로버블을 이용한 유기오염물질 가량 효과에서도 SCOD의

Fig. 4. Removal of (a) TCOD, (b) SCOD, (c) NH_4-N , and (d) PO_4-P using oxygen (O_2)-microbubbles device during 24 hours.

제거율은 약 13% 정도로 낮은 반면, TCOD는 최대 58%까지 제거되는 경향이 나타났는데, 마이크로버블만 이용하였을 때도 유사한 경향을 보였다.⁴⁾ 24시간 반응하는 동안 54.7 g/day의 COD 유발 물질이 제거된 것으로 확인되었다.

암모니아성질소는 공기와 산소를 이용하여 24시간 반응시켰을 때 모두 점진적으로 증가하는 곡선 양상을 보였다 (Fig. 4(c)). 마이크로버블-공기는 최대 23.5%까지 증가하였으나 산소를 300 mL/min, 400 mL/min, 그리고 600 mL/min으로 공급하였을 때 각각 $29.5 \pm 0.74\%$, $31.0 \pm 1.08\%$, 그리고 $41.0 \pm 0.20\%$ 까지 증가하였다. 각 조건에서 암모니아성 질소 제거량으로 환산하면 각각 9.7 g/day, 12.0 g/day, 13.3 g/day, 그리고 20.9 g/day로 차이가 큰 것으로 나타났다. 인 제거도 암모니아성질소와 같이 시간에 따라 점진적으로 증가하는 그래프 양상을 보였으며, 산소를 600 mL/min으로 공급했을 때 최대 인 제거는 817 mg/L에서 282 mg/L로 $65.5 \pm 1.4\%$ 가 저감되는 것으로 나타났다(Fig. 4(d)). 질소와 인의 경우, 산소 공급량이 많을수록, 접촉 반응시간이 길수록 제거량이 증가하였다. 인 제거율이 증가한 것에는 물리·화학적인 반응과 함께 생물학적인 반응의 관여도 고려해 볼 수 있을 것이다. 김 등⁹⁾은 A^2/O 및 M-Phostrip과 같은 생물학적 공정들(Biological Nutrient Removal Process, BNR)의 질소 및 인 제거 특성 비교 연구에서 혐기조에서의 인 방출 및 포기조에서의 인 흡수가 원활하게 하기 위해서는 유입수의 COD/TP의 비가 56 이상 유지되어야 한다고 하였다.⁹⁾ 가축분뇨의 경우 유입원수의 농도차가 약 20% 정도 되는 것을 감안하였을 때 평균 COD/TP의 비가 66 정도로 적정 수준이었고 마이크로버블에 의해 호기적인 환경이었기 때문에 생물학적인 인 흡수에 의한 제거가 함께 이루어진 것으로 판단된다. 위 의결과로 질산성질소와 인산염인등의 최대 제거율을 감안할 때 최적의 반응시간은 20시간 이상 인 것으로 판단된다.

3.4. 응집침전에 미치는 영향

마이크로버블-산소를 적용하였을 때 24시간 반응 후 인의 유입농도 659 ± 113 mg/L에서 65%의 제거율을 보였으

나 가축분뇨원액의 농도가 높기 때문에 유출수에 포함된 인의 농도가 약 280 mg/L 이상으로 배출허용 기준을 맞추기는 어려운 상황이었다. 따라서 마이크로버블-산소를 적용한 후에 응집침전 방법을 적용하여 인을 제거능이 어느 정도 되는지를 확인하였다.

응집제의 양을 결정하기 위하여 가축분뇨 원액을 이용하여 응집제로 $Al_2(SO_4)_3$ 를 이용하여 Al:P의 비를 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:0으로 구분하여 J-test를 실시하여 침강되는 flocc의 상태로 응집제의 양을 결정하였다. 이 결과 탁도가 Al:P=0:1일 때 17,800 NTU였던 것이 Al:P비를 4:1로 응집제의 양을 증가시켰을 때 2,100 NTU가 탁도가 감소하는 것이 나타났다. 또한 PO_4-P 의 농도를 측정하였을 때, 625.0 ± 37.75 mg/L에서 73.3 ± 20.21 mg/L으로 인농도가 감소하는 것으로 나타나 Al:P비를 4:1으로 결정하여 적용하였다.

이론상으로 Al:P비가 1:1로 응집제의 양을 결정할 수 있으나 실험 결과 탁도 감소, 인 농도 감소, 침강상태 등을 고려하였을 때 Al:P비가 4:1일 때가 가장 좋은 것으로 나타났다. 황 등¹⁰⁾의 연구 결과에도 화학적 인 응집에 필요한 금속염의 첨가량이 이론적으로 필요한 양보다 높은 2.81 mol Al/mol P으로 나타났다고 하였다. 이 결과는 본 연구의 Al:P의 비보다는 낮았으나 이것으로 폐수의 조건에 따라 응집제와 P의 비율이 차이 있는 것으로 판단된다.

Al:P의 비를 4:1로 결정한 후, 마이크로버블-산소를 거친 유출수를 대상으로 적용한 결과, Fig. 5에 나타낸 것과 같이 Al:P비를 4:1로 응집제를 첨가한 후, pH 5, 6, 7, 8, 9로 변화시켜 제거량을 측정한 결과, pH 8~9일 때 인산염인은 92.3%까지 인이 제거되는 것이 확인되었다.

가축분뇨의 pH는 8~9의 값이기 때문에 응집 침전을 할 때 pH 조절은 하지 않아도 될 것으로 판단된다. 이때 COD와 암모니아성질소의 감소는 미미한 것으로 나타났다. 유기오염물질, N, P 농도가 높은 가축분뇨를 응집침전으로 처리하는 것은 생물학적 처리 방법과 비교하여 약품비와 거품발생 등 유지 관리에 있어 유리한 방법은 아니다. 따라서 마이크로버블을 이용한 방법은 기존의 공정에서 호기조의

Fig. 5. Concentration change in phosphate by coagulant addition ratio (Al:P) and pH control.

일정한 DO농도를 유지하기 위하여 폭기를 시켜주고 있는데 이 단계에서 적용함으로써 다음 공정에 농도 부하를 줄여 줌으로써 다음 공정에 오염물질의 농도 부하를 줄여 주어 운전 및 유지관리를 용이하게 할 수 있는 방법으로 대체 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로버블을 이용하여 가축분뇨와 같이 고농도의 유기오염물질과 질소, 인을 포함한 폐수 처리에 효과가 있는지 실험실 규모의 반응기를 이용하여 알아보았다. 마이크로버블과 함께 사용하는 기체로 공기와 산소를 사용하여 제거율의 차이를 확인한 결과 산소를 이용하였을 때 제거율이 더 높았으며, 산소의 공급 유속 증가에 따라 제거 효율이 증가하였다.

1) 산화제의 종류와 공급량에 따라 유기오염물질, 질소, 인 제거에 영향이 있음을 확인하였으며, 공기를 사용할 때보다 산소를 이용할 때, TCOD 제거율은 2.5배 높았으며, 인은 약 5.6배 이상 제거율이 증가하는 것이 확인되었다.

2) 마이크로버블-산소와의 반응 시간이 길수록 영양염류의 제거율은 점진적으로 증가하여 암모니아성질소와 인은 각각 $41.03 \pm 0.20\%$ 와 $65.49 \pm 1.39\%$ 가 제거되었다. TCOD의 경우는 초기 6시간 이내에 제거되고, 그 이후에는 TCOD 감소는 거의 없는 것으로 나타났다.

3) 인의 제거 효과를 높이기 위하여 마이크로버블-산소와의 반응 후 유출수를 응집 침전을 시켰을 때, Al:P 비가 4:1이고, pH 8-9일 때 최대 92.3%까지 제거되었다. 가축분뇨 원수의 pH는 약 8 정도이기 때문에 별도의 pH 조절 없이 적용 가능할 것으로 판단된다.

가축분뇨는 일반적으로 고액 분리한 후 고체는 퇴비로, 액체는 포기시킨 다음 호기소화조에서 안정화시킨 후 액비로 이용하게 된다. 여기서 호기적인 처리를 위해 공기를 지속적으로 공급하게 되는데 이 단계에서 마이크로버블 장치를 이용한다면 고농도의 유기오염물질과 질소, 인을 포함하는 가축분뇨의 농도를 1차 처리하게 되어, 호기 소화조에서 생물학적인 처리를 통해 최종적으로 안정적인 처리가 가능할 것으로 판단된다. 또한 가축분뇨 뿐만 아니라 유기오염물질과 질소와 인을 포함한 경우 물리·화학적 또는 생물학적 처리 방법을 적용함에 있어 산화반응 단계(폭기단계)에서 마이크로버블을 적용한다면 다른 시스템과 연계된 공정에 부하를 줄일 수 있고 또한 고품위의 안정적인 유출수를 생산할 수 있는 방법으로 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 논문은 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연

구개발사업(세부과제명: 마이크로버블/축매 방식이용 가축분뇨 처리 시스템의 미활용에너지 활용 기술, 세부과제번호: PJ010951022017)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

KSEE

References

1. Lee, S.-H., Kang, H.-W., Lee, S.-H., Kwon, J.-H. and Jung, K.-J., "Study on phosphorus removal in the secondary effluent by flotation using microbubble liquid film system," *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **34**(1), 42~48(2012).
2. Jang, J. K., Sung, J. H., Kang, Y. K. and Kim, Y. H., "The Effect of the Reaction Time Increases of Microbubbles with Catalyst on the Nitrogen Reduction of Livestock Wastewater," *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **37**(10), 578~582(2015).
3. Shin, H. S. and Jun, H.-B., "Removal characteristics for nitrogen and phosphorus," *Proc. Korean Soc. Civil Eng.*, pp. 561~564(1990).
4. Park, W.-C., Lee, M.-A. and Sung, I.-W., "Phosphorus removal from advanced wastewater treatment process using PAC," *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **36**(2), 96~102(2014).
5. Lee, E. S. and Choi, C. S., "Technical trend and developmental direction of biological phosphate removal," *Korean Ind. Chem. News*, **14**(5), 30~37(2011).
6. Jeong, K.-H., Kim, J.-K., Khan, M. A., Han, D.-W. and Kwag, J.-H., "A study on the characteristics of livestock manure treatment facility in Korea," *J. KORRA*, **22**(4), 28~44(2014).
7. Kim, M.-S. and Kwak, D.-H., "Effect of livestock liquid manure released at a rice field on quality of soil and water in the saemangeum watershed," *J. Korea Soc. Water Wastewater*, **30**(1), 19~31(2016).
8. Shin, E. B., Choi, Y. S., Lee, and Y. D., "Removal of nitrogen and phosphorus from domestic wastewater by a single reactor," *J. Korea Soc. Civil Eng.*, **15**(5), 1461~1471(1995).
9. Kim, K. S. and Cho, K. M., "Comparison of nitrogen and phosphorus removal characteristics of biological nutrient removal processes," *Proc. J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **12**, 79~81(1997).
10. Yeo, S.-M. and Lee, Y.-O., "Changes of the bacterial community structure depending on C:N:P ratio for biological phosphate removal," *Proc. J. Korea Soc. Environ. Eng.*, pp. 929~934(2005).
11. Agarwal, A., Ng, W. J. and Liu, Y., "Principle and applications of microbubbles and nanobubble technology for water treatment," *Chemosphere*, **84**, 1175~1180(2011).
12. Cho, D.-H., Kim, D.-E., Park, J.-W., Sung, G.-C. and Kwon, Y.-S., "A study on the behavior micro-nano bubble for concentration oxygen stabilization techniques," *Proc. The Korea Inst. Electrical Eng.*, pp. 1329~1330(2010).
13. Cha, H.-S., "Present state and future prospect for micro-bubble technology," *Bullet. Food Technol.*, **22**(3), 544~552(2009).

14. Takahashi, M., Chiba, K. and Li, P., "Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus," *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 1343~1347(2007).
15. Jang, J. K., Kim, M. Y., Sung, J. H., Chang, I. S., Kim, T. Y., Kim, H. W., Kang, Y. K. and Kim, Y. H., "Effect of the application of microbubbles and/or catalyst on the sludge reduction and organic matter of livestock wastewater," *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **37**(10), 558~562(2015).
16. Hwang, E.-J. and Cheon, H.-C., "High-rate phosphorous removal by PAC (Poly Aluminum Chloride) coaguration of A₂O Effluent," *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **31**(9), 673~678 (2009).