

최 중  
연구보고서

**양돈농가규모별 돈슬러리의 선택적 자원화  
공정정립 및 처리기술 개발에 관한 연구**

Development of selective piggery slurry treatment  
systems and their operation strategies  
with the scales of pig farms

서울대학교 농업생명과학대학

농 립 부



[별지 제7호 서식]

## 최 종 보 고 서

2001년도 농림기술개발사업에 의하여 완료한 양돈농가규모별 돈슬러리의 선택적 자원화 공정정립 및 처리기술 개발에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

첨부 : 1. 최종보고서 10부

2. 최종보고서 디스켓 1매

2001년 12월 1일

주관연구기관 : 서울대학교

총괄연구책임자 : 최 홍 립 (인)

주관연구기관장 :

직 인

농 립 부 장 관 귀 하

## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “양돈농가규모별 돈슬러리의 선택적 자원화 공정정립 및 처리기술 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 12월 1일

주관연구기관명 : 서울대학교

총괄연구책임자 : 최 홍 립

연 구 원 : 송 준 익

연 구 원 : 안 희 권

연 구 원 : 고 석 영

연 구 원 : 정 우 철

연 구 원 : 김 진 길

연 구 원 : 박 규 현

# 요 약 문

## I. 제 목

양돈농가규모별 돈슬러리의 선택적 자원화 공정정립 및 처리기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구의 기본목표는 양돈환경, 특히 사육 및 농경지보유, 경영규모에 따른 專業 양돈농가의 돈슬러리 오염부하량(유기물 및 영양염류) 저감 및 악취제어가 가능한 농장유형별 on-site 工程구성 및 경제성(초기시설비, 관리운영비 등)이 있는 처리시스템을 개발하는 데 목적이 있다. 이는 농장환경에 따라 최종 액상물을 특히, 돈사의 피트/바닥 세척수 등으로 재활용하거나 液肥, 양액, 관개수 등 다양한 목적으로 자원화하는 복합 자원화시스템을 의미한다. 즉, 기본적으로 자원화 공정중 액상물을 일부 처리공정만을 거쳐 안정적 액비로 가공하여 농지환원할 수도 있으며, 방류가 불가피한 농장의 경우, 방류수 수질기준을 만족시키기 위하여 수처리공정의 운전전략을 도출하여 고도처리공정과 접목시키는 등 농장환경에 따라 처리공정을 구성할 수 있도록 一部 工程의 option化가 가능한 다변형 시스템을 정립하고자 한다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

- 돈슬러리 복합저류조 개발 및 오염물질(유기물 및 영양염류) 제거효율 평가
  - 돈사에서 발생한 돈슬러리를 돈사 인근에 설치된 저류조를 이용하여 후처리 공정을 위한 전처리 및 열에너지 회수를 위한 목적으로 시스템을 설계/개발하고 운영변수에 따른 처리효율을 평가함.
  
- 증발건조시스템 개발 및 처리효율 평가
  - 증발건조 극대화를 위한 시스템을 설계, 제작하고 기후 및 운영방법에 따른 증발효율을 평가함.
  
- 액비제조시스템 개발 및 처리효율 평가
  - 액비제조시스템을 설계, 제작하고 운영인자에 따른 처리효율을 평가하여 액비 및

후처리 공정의 전처리 시설로 활용 가능 여부를 제시함.

- 수처리 시스템의 오염물질제거 극대화를 위한 공정 再構成/최적 운전전략 도출
  - 수처리 시스템의 공정을 再構成 및 再施工하여 처리효율을 평가하고 이에따른 운전전략을 제시함.
  - 방류수 수질기준을 만족시키기 위해 수처리 시스템의 후처리공정을 제시하고 오염물질 제거효율을 평가함.

○ 선택사양형 처리공정정립

- 본 연구에서 개발한 처리시스템을 이용하여 농장환경에 따른 표준 처리공정을 제시함.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서 개발한 복합 저류조, 액비제조기, 수처리시스템, 증발건조시스템 등을 일정기간 현장적용 실험을 수행하여 현장적용성을 높이며, 개발된 기술은 축협이나 국가공인 신기술 인증을 획득하여 안정적 기술임을 홍보하도록 한다. 양돈농가의 규모 및 최종 생산물 선호에 따른 돈분뇨처리 표준공정을 정립하여 참여업체에 기술이전하여 농가에 보급하도록 한다. 처리 액상물의 성분을 균일하게 유지할 수 있는 안정화된 시스템(액비 제조기)을 개발하여, 상대적으로 넓은 농경지를 보유한 국내 양축농가는 물론 악취나 부영양화가 문제시되는 미국, 대만, 유럽 등지에 수출을 도모한다. 연구결과를 국내학회, 심포지움, 최고경영자 과정, 농민교육과정에 발표하여 분야 학문발전에 기여하고 돈분뇨 폐자원을 이용한 환경보존형 농업의 모델로 활용한다.

## **SUMMARY**

### **I. Title of the study**

Development of selective piggery slurry treatment systems and their operation strategies with the scales of pig farms

### **II. Background and objectives of the study**

The purpose of this study is to develop selective piggery slurry treatment systems and their operation strategies on the scale of pig farms for controlling the pollutant and odorous compounds of piggery slurry.

In this design, liquids are treated by the multipurpose storage or bio-filter then recycled for use in flushing. Recycling the treated liquid as flushing water is very effective in reducing the consumption of water in the pig production industry. It is possible to apply the processed piggery slurry to land as liquid fertilizer or irrigation water. The application of treated liquids to land is an efficient utilization alternative because of the usual lower costs compared to other treatments and the nutrient benefits derived by crops from the manure. If permit requirements for the discharge of treated effluent are strict, Advance wastewater treatment facilities can be added to conventional wastewater treatment systems. Therefore, Two kinds of advance wastewater treatment facilities are suggested in this study.

### **III. Contents and scope of the research**

The contents and the scope of the study outlines the following:

◇ Development of multipurpose storage and the assessment of its treatment efficiency.

◇ Development of natural evaporation system and the assessment of its

treatment efficiency.

- ◇ Development of biofilter and the assessment of its treatment efficiency.
- ◇ Suggestion of the optimum operating strategies of wastewater treatment system and the process of wastewater treatment plant.
- ◇ Suggestion of selective piggery slurry treatment systems and their operation strategies on the scale of pig farms

#### **IV. Results and suggestions for easy-access to the outcomes of the study for fields applications**

##### **1. Results of the study**

- ◇ Development of multipurpose storage and the assessment of its treatment efficiency.

The multipurpose storage was used as a biological pre-treatment system for treating piggery slurry. In this study, The multipurpose storage was operated at different nutrient concentrations. The highest removal efficiencies of BOD<sub>5</sub> and TSS were obtained by the operating condition of Test 3(TS 16,160ppm) and COD<sub>Cr</sub> was obtained by the operating condition of Test 2(TS 24,000ppm).The multipurpose storage for the aerobic pre-treatment of piggery slurry without an external heat source in which high reaction temperatures(63°C-Test 3, 57°C-Test 2, 47°C-Test 1) were attained.

- ◇ Development of natural evaporation system and the assessment of its treatment efficiency.

Experiment was carried out from June to August(generally regarded as summer in Korea), with spray type of batch in 2000 and of flow in 2001. As a result of experiment as batch and flow type, the averaged evaporation rate was measured into 2.71 and 3.59  $\ell$ /ton  $\cdot$  m<sup>2</sup>  $\cdot$  day on clear days and 0.62 and 0.66  $\ell$ /ton  $\cdot$  m<sup>2</sup>  $\cdot$  day on rainy days, respectively. Based on the calculated evaporation rate as climate condition and spray type, it was proved that the averaged



reduction rate of total input(1t/day) were 15.99% and 3.19% on clear and rainy days and the evaporation rate of flow type was superior to it of batch by 5%, approximately. Therefore, it was concluded that the supplementary equipment such as fan should be operated in rainy days and the flow type be recommended as spray type to increase the evaporation rate in the natural evaporation system(NES).

◇ Development of the biofilter and the assessment of its treatment efficiency.

The biofilter capacity to treat up to 7m<sup>3</sup>/day of piggery slurry was monitored. The main system is composed of one downflow aerated biofilter and two aerobic treatment storages connected in series.

The aerated biofilter connected to two aerobic treatment storages was able to remove about 75-80% of Biochemical Oxygen Demand(BOD<sub>5</sub>), 59-69% of Chemical Oxygen Demand(COD<sub>cr</sub>), 80% of Suspended Solids(SS), 39% of Total Nitrogen, and 75-79% of Total Phosphorus.

◇ Suggestion of the optimum operating strategies of wastewater treatment system and the process of wastewater treatment plant.

▶ Pre-treatment(ATAD)

The pre-treatment system was operated at different temperatures for the mesophilic condition(33 - 38°C) and the thermophilic condition(43 - 52°C). Over a period of 2 months, The efficiency of the treatment is compared. The experiment was performed in a CSTR and all samples were obtained from effluents in the settling basin. In this study, the overall removal efficiency of the contaminants was higher in the mesophilic operation in comparison with the thermophilic operation.

These removal percentages at each conditions are as follows. At the mesophilic conditions, the removal efficiencies were BOD 93%, COD<sub>cr</sub> 78%, TP89%, TKN 65% and TS 71%, but at the thermophilic conditions were BOD 73%, COD<sub>cr</sub> 58%, TP 53%, TKN 50% and TS 67%. These results indicate that the mesophilic condition has better bacteria settling characteristics than the thermophilic condition.

► Advanced wastewater treatment(Photocatalytic Reaction System)

High COD concentration and the color of the clarified effluent of piggery wastewater cause the problems for recycle or discharge of treated wastewater. Heterogeneous photocatalytic treatment was applied for complete oxidation and decolorization of the effluent which contains a large amount of non-biodegradable organics (NBOs). COD<sub>Cr</sub>, BOD, TOC and color removal were analyzed with processes to evaluate its performance and investigate its optimum condition for higher efficiency. The UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> slurry reactor was operated in batch manner. The highest removal efficiency was obtained at the condition of pH 2, TiO<sub>2</sub> 1.0wt% and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300mg/L. However the least-cost operation was observed at the condition of pH 4, TiO<sub>2</sub> 0.6wt% and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300mg/L. The photocatalytic oxidation rate of NBOs in the biologically-treated piggery slurry followed the pseudo-first order kinetic curve. It showed the removal efficiency of color was much higher than that of COD<sub>Cr</sub> and TOC of NBOs. Color removal efficiency reached 99% after three hours since the reaction began. The COD<sub>Cr</sub> and TOC concentration decreased with the exponential increase of the irradiation time and the BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> ratio. The photocatalytic system can be referred to as one of potential systems to treated piggery wastewater for reuse. However further study for practical application to field should be pursued in near future.

► Advanced wastewater treatment(Electroflotation process)

After pretreatment, The electroflotation process was used. This system was known to very useful because of its low operating cost, production of micro H<sub>2(g)</sub> bubbles during electrolysis and flocculation by Al(OH)<sub>3(s)</sub>. Therefore, its system was applied to remove their non-biodegradable substances and nutrients (N, P) in a biologically treated piggery slurry.

The overall goal of this phase III research was to test the feasibility of electroflotation process to purify biologically treated piggery slurry and its reaction characteristics.

The experiment of electroflotation treatment was performed in a Lab. scale reactor(10L) and its HRT was 120min. The electroflotation reactor was a specially designed CSTR type reactor and its process didn't need a settling basin for separating flocs.

Current density varied from 52 - 74A/m<sup>2</sup> and as the current density was

high, the pollutants removal efficiencies were good. At  $74\text{A/m}^2$ , the removal efficiencies were CODcr 84.1%(252.3mg/L), TN 81.3%(21.0mg/L) and TP 92.1%(8.6mg/L). As the current density was high and the HRT was long, the removal efficiency was high, but temperature and pH rose from  $18^\circ\text{C}$  to  $45^\circ\text{C}$  and from 6.8 to 9.5, respectively.

Consequently, operating strategies of electroflotation system are considered to improve the removal efficiency of the pollutants on livestock farms. These operating strategies are considered to be a short HRT so as not to rise the Temp. and pH of electroflotation reactor. Optimum operating factors should be studied to improve satisfactory removal efficiency.

To summarize, this study shows a very economical and stable method for acting on high-strength organic wastewaters like piggery slurry pre-treated with mesophilic aerobic digestion process and electroflotation system applied to remove non-biodegradable organism and nutrients like N, P from biologically treated piggery slurry. These combined treatment systems are very useful as high-strength wastewater treatment processes.

◇ Suggestion of selective piggery slurry treatment systems and their operation strategies on the scale of pig farms

The purpose of this study is to develop the selective piggery slurry treatment systems and their operation strategies on the scale of pig farms for controlling the pollutant and odorous compounds of piggery slurry.

In this study, the selective piggery slurry treatment systems are divided into two groups according to the farm size. This study suggested the piggery slurry treatment systems for small sized, medium and large sized pig farms. Following these suggestions, liquids are treated by the multipurpose storage or bio-filter then recycled for use in flushing. Recycling the treated liquid as flushing water is very effective to reduce the consumption of water in the pig production industry. It is possible to apply the processed piggery slurry to land as liquid fertilizer or irrigation water. The application of treated liquids to land is an efficient utilization alternative because of usual lower

costs compared to other treatments and the nutrient benefits derived by crops from the manure. If permit requirements for the discharge of the treated effluent are strict, advance wastewater treatment facilities can be added to conventional wastewater treatment systems. Therefore, Two kinds of advance wastewater treatment facilities are suggested in this study.

## **2. Suggestions for easy-access to the outcomes of the study for fields applications**

- ◇ Assess the applicability of field-scale and request to make an effort to adopt the developed systems as a standard treatment systems in agreement with the Livestock Cooperative.
- ◇ Try to export the biofilter and multipurpose storage systems to many countries(USA, Taiwan, European countries, etc)
- ◇ Try to publish and present the results of the study in the academic society and symposium for educational purposes.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction -----	13
Chapter 2. Development of multipurpose storage and the assessment of its treatment efficiency. -----	14
Section 1. Introduction -----	14
Section 2. Research background -----	15
Section 3. Experimental apparatus and methods -----	18
Section 4. Results and discussion -----	20
Section 5. Reference -----	29
Chapter 3. Development of biofilter and the assessment of its treatment efficiency. -----	32
Section 1. Design and manufacturing of Biofilter -----	32
Section 2. The assessment of treatment efficiency of Biofilter -----	33
Chapter 4. Development of Natural evaporation system and the assessment of its treatment efficiency. -----	42
Section 1. Introduction -----	42
Section 2. Research background -----	42
Section 3. Experimental apparatus and methods -----	45
Section 4. Results and discussion -----	49
Section 5. Reference -----	62

Chapter 5. Suggestion of the optimum operating strategies of wastewater treatment system and the process of wastewater treatment plant.-----65

Section 1. Design and modification of wastewater treatment plant -----65

Section 2. The assessment of pretreatment efficiency of ATAD reactor -----71

Section 3. The application of photocatalytic system to wastewater treatment plant --105

Section 4. The application of electroflotation process to wastewater treatment plant. -122

Chapter 6. Suggestion of selective piggery slurry treatment systems and their operation strategies with the scales of pig farms.-----143

Section 1. Introduction -----143

Section 2. Suggestion of selective piggery slurry treatment processes.-----144

# 목 차

제 1 장 서 론 -----	13
제 2 장 복합저류조 개발 및 오염물질 제거효율 평가 -----	14
제 1 절 서 론 -----	14
제 2 절 이론적 고찰 -----	15
제 3 절 시스템 구성 및 연구방법 -----	18
제 4 절 결과 및 고찰 -----	20
제 5 절 참고문헌 -----	29
제 3 장 액비제조시스템 개발 및 처리효율 평가 -----	32
제 1 절 액비제조 시스템 설계 및 제작 -----	32
제 2 절 액비제조 시스템 처리효율 평가 -----	33
제 4 장 증발건조시스템 개발 및 처리효율 평가 -----	42
제 1 절 서 론 -----	42
제 2 절 이론적 고찰 -----	42
제 3 절 시스템 구성 및 연구방법 -----	45
제 4 절 결과 및 고찰 -----	49
제 5 절 참고문헌 -----	62
제 5 장 수처리 시스템 공정 再構成 및 운전전략 도출 -----	65
제 1 절 수처리 시스템의 재설계, 재시공 -----	65
제 2 절 ATAD 공정을 이용한 축산폐수의 전처리 효율평가 -----	71
제 3 절 광촉매 시스템의 적용 -----	105
제 4 절 전기부상 시스템의 적용 -----	122
제 6 장 선택사양형 처리공정정립 -----	143
제 1 절 서 론 -----	143
제 2 절 선택 사양형 처리공정 제시 -----	144

# 제 1 장 서 론

IMF사태 이후 양돈농가가 구조조정기에 들어 가면서, 전업화가 가속되고 있으며, 경쟁력 유지를 위해서는 최소 약 3,000두 규모의 양돈을 권장하고 있는 실정이므로 돈분뇨 관리시스템도 중대규모 양돈농가를 위한 공정구성이 필요할 것으로 생각된다. 그러나 대외적으로 기후협약 및 그린라운드의 환경감시를, 대내적으로는 상수원 수질보전이 사회적 현안으로 대두되어 점차 법규제가 강화되고 있는 상황에서 양돈분뇨 적정관리에 대한 양돈농가의 부담은 점차 가중될 것으로 예상된다. 이러한 상황에서 본 과제를 통하여 얻어진 결과를 현장에 적용하게 된다면, 환경오염 문제로 다소 위축되었던 양돈업을 활성화시킬 수 있을 것으로 생각된다.

기존에 양돈농가들이 선호하였던 교반식 퇴비화 시스템의 경우, 수분조절제로 사용하는 톱밥이 제한자원화 됨에 따라 수급에 곤란을 겪고 있으며, 既設된 여러 형태의 분뇨처리시스템의 효율도 기대에 미치지 못함에 따라 분뇨처리시스템에 대한 양돈농가의 불신은 더해가고 있다. 이러한 시점에서 농경지를 확보한 농가는 양돈분뇨를 안정적 액비로 가공하여 농경지에 환원할 수 있는 실용적 기술을 代案으로 제시하거나, 농경지를 확보하지 못해 방류처리해야 하는 농가는 효율적 처리공정을 거쳐 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있는 생력적 기술을 제시한다면, 중대규모 이상 양돈농가의 효율적인 양돈생산기반 구축이 가능하다고 판단된다.

본 연구는 경영규모에 따른 專業 양돈농가의 돈슬러리 오염부하량 저감 및 악취 제어가 가능한 농장유형별 on-site 工程구성 및 경제성 있는 처리시스템을 개발하고자 수행되었다. 본 연구에서 제시한 공정은 농장환경에 따라 최종 액상물을 돈사의 피트나 바닥의 세척수로 재활용하거나 液肥, 양액, 관개수 등 다양한 목적으로 자원화하는 복합 자원화시스템을 포함한다. 본 연구에서 제시한 공정은 기본적으로 자원화 공정중 액상물을 일부 처리공정만을 거쳐 안정적 액비로 가공하여 농지환원할 수도 있으며, 방류가 불가피한 농장의 경우, 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있도록 수처리공정과 고도처리공정을 접목시키는 등 농장환경에 따라 처리공정을 신축성 있게 구성할 수 있도록 하였다.

본 연구에서 개발된 시스템을 이용하여 각 농장별 특성을 고려한 돈슬러리 처리공정을 구성할 경우 자원화 및 정화처리 시설의 적절한 운용으로 인하여 친환경적 양돈생산기반을 구축하는데 많은 도움이 될 것으로 기대된다.



## 제 2 장 복합저류조 개발 및 오염물질 제거효율 평가

### 제 1 절 서 론

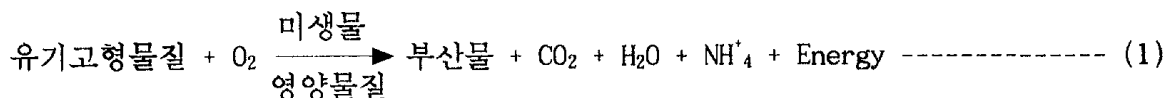
최근 육류의 수요 및 공급이 증가됨에 따라 양돈산업 역시 영세적인 규모에서 대규모화된 전업농가 형태로 탈바꿈하였으며, 가축분뇨 발생량 역시 1일 193천톤으로 전국의 1일 총 오·폐수발생량의 1%를 차지하게 되었고, BOD<sub>5</sub> 기준 전체 오염부하량 중 15%이상 차지하게 되었다. 또한, 현재 축산농가들이 집중화 및 전업화 형태로 이루어지면서 한 지역 내에서 다량의 오염물질들이 배출되고 있어 가축분뇨처리문제와 함께 한 지역 내 생태계에 많은 문제점을 야기시키고 있다.

현재 우리 나라의 가축 분뇨는 발생량의 대부분을 환경 친화적인 방법으로 최대한 자원화하여 퇴비·액비로 재활용하고, 정화처리방법으로 적정하게 처리하여 수질 오염 등을 방지하고 있으나, 일부는 해양 배출이나 수계로 유출시켜 해양오염은 물론 토양·수질·지하수오염 등의 자연 생태계의 모든 환경에 악영향을 끼치고 있는 실정이다. 이런 시점에서 지금까지의 가축 분뇨를 효율적으로 처리하기 위한 생물학적 처리, 혐기성·호기성 처리 시스템 등 그 변법의 일종인 액상부식법을 비롯한 다양한 방법 및 막대한 투자·개발에도 불구하고, 아직까지 가축분뇨의 고농도 및 가변성에 효과적으로 대응하지 못해 그 처리수질은 방류수 기준에 훨씬 못 미치고 있다. 또한, 가축분뇨처리에 있어서 전력소모가 많고, 많은 처리시간이 소요되는 단점을 안고 있다. 최근 생활 오·폐수를 효율적으로 처리하는 생물학적 처리시스템인 ASP(Activated Sludge Process) 및 SBR(Sequencing Batch Reactor)과 같은 시스템을 고농도의 가축 분뇨처리에 적용해 보았으나, 아직까지 고농도의 유기물과 영양염류를 복합적으로 처리하기에는 역부족이며, 그보다 더 중요한 것은 많은 시설비의 부담과 숙련된 기술이 필요하므로 현지 농가에 접목하기에는 부적합하다고 판단된다.

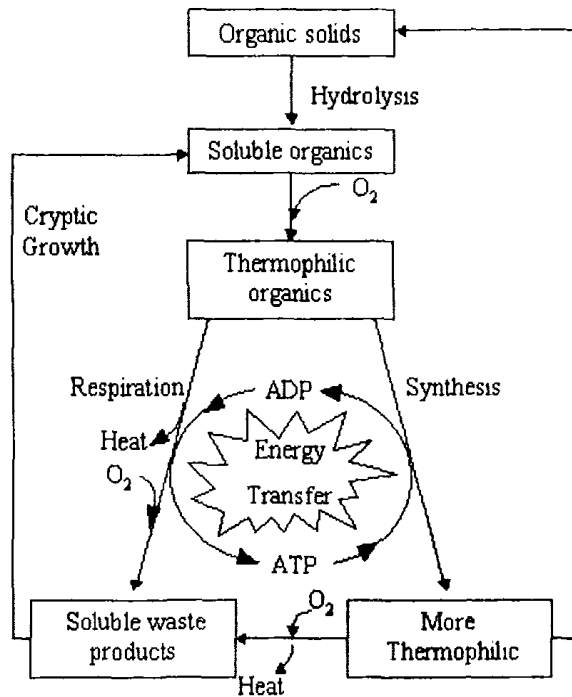
이러한 점을 감안하여 본 연구에서는 1960년대부터 지금까지 연구되어 온 자체 발열 고온호기성 소화(ATAD: Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion)공정을 접목하여 가축분뇨처리에 있어 고농도 및 가변성 측면의 문제점을 개선하고자 하였으며, 외부로부터 발열 유도장치가 없이 자체 미생물 생분해반응열을 이용하여 가축분뇨를 처리할 경우, 유기물질 및 고형물질에 대한 제거효율과 반응조의 온도, ORP변화, 온도에 의한 병원성 미생물 사멸 효과 등을 분석하여 Full Scale에서 가축분뇨처리를 위한 ATAD공정을 기존 양돈농가의 저류조에 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 제 2 절 이론적 고찰

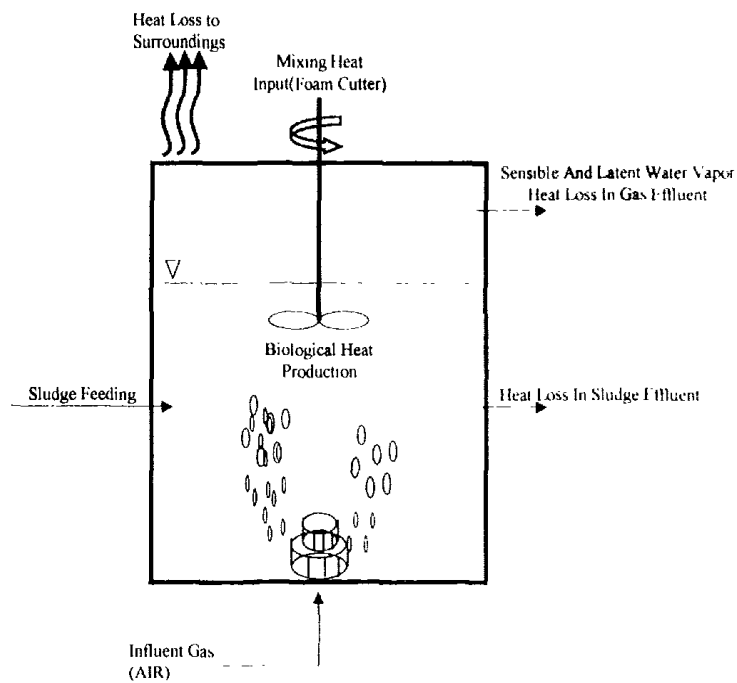
Kambhu와 Andrews(1969)에 의해 처음으로 개발된 후 1970년대 중반부터 현장 접목가능성에 대한 검토가 이루어졌다. 캐나다, 영국, 프랑스, 이탈리아 등지의 유럽지역에서는 병원성 미생물 사멸효과(Pathogen Control)와 토양 환원(Land Application)이라는 관점으로 Full Scale로 현장에서 많이 연구·운영되고 있다. 이 공정은 재래식 호기성소화(Conventional Aerobic Digestion)에 순산소 호기성소화(High-Purity Oxygen Aerobic Digestion)의 장점을 접목시킨 공법으로서 주입 슬러지는 재래식 호기성 소화의 것과 같은 농도의 2~4%정도이며, 생물학적 미생물 활성을 증대와 공정의 발열 특성을 살린 순산소 호기성소화처리방법을 혼합한 것이라 할 수 있다. 즉, 어떤 외부적인 열원 없이도 단지 미생물의 생분해에 의한 산화열에 의해 고온을 유지하여 유기물질을 소화시키는 것이라고 말할 수 있으며, 이 고온호기성소화공정은 일반적으로 유기성 폐기물의 처리에 응용이 되어 이론적으로 확립된 퇴비화 원리와 유사한 분해원리로 고온에서 서식하는 미생물을 이용하여 폐수를 처리하는 방법이다. 슬러지는 호기성 분해시에 대부분의 긴 분자구조를 가지고 있는 고형유기물 형태로 존재하며, 이것은 미생물에 의해 분해 또는 합성되기 위해서는 먼저 효소의 가수분해에 의해 Glucose나 Fructose 등과 같은 단분자 구조로 전환되어야 한다. 작은 형태로 전환된 유기물질들은 산소와 함께 세포막을 투과하여 미생물의 에너지 대사과정 중 호흡이라 부르는 이화대사를 거쳐 산화되어 식(1)과 같이 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 최종 부산물을 형성하며, 그 잔여물은 미생물 세포물질로 합성된다.



이러한 호흡과정에 의해 발열반응이 일어나며, 미생물에 의한 유기물질의 산화과정을 통하여 에너지가 생성되며, 일부는 고에너지 화합물인 ATP형태로 합성반응에 참여하여 미생물을 증식시키며, 그 일련의 과정은 <그림 2-1>과 같다. 또한, 대부분의 에너지는 <그림 2-2>에 나타낸 바와 같이 여러 경로를 통해 열로 방출된다.



<그림 2-1> Thermophilic aerobic digestion processes of organic solids



<그림 2-2> Heat schematic diagram of ATAD

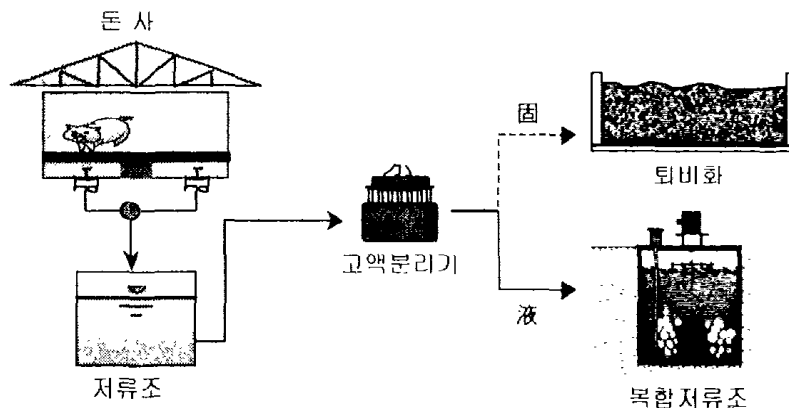
이러한 과정이 활발히 이루어지기 위해서는 분해가능한 유기물질, 영양물질의 공급과 더불어 처리용량에 맞게 적절한 산소의 공급이 특히 중요시 요구된다. 그에 따라 미생물의 적정 환경이 이루어졌을 때, 유기물질 산화에 의한 반응열로 인해 고온을 유지하게 되어 바라고자 하는 운영 온도까지 도달하게 되는 것이다. 일반적으로 고온호기성소화에서는 휘발성 부유물질(Volatile suspended solids: VSS) 1kg을 산화시키기 위해 1.42kg의 산소가 요구된다고 보고된 바 있으며, Sürücü 등(1976)에 의하면 전형적인 호기성 소화보다 14%이상 더 많은 산소공급이 이루어져야 한다고 언급하고 있다.

현재 우리나라 가축분뇨처리는 처리시스템의 운영에 대한 기술적 미숙뿐만 아니라 시스템이 안정화되기까지 많은 시간이 소요되며, 대부분 저류 형태의 슬러리 돈사로 운영하고 있어 분해에 의한 고농도 및 가변성으로 인해 제대로 운영되고 있지 않은 실정이다. 그러나, 고온호기성소화공정은 이런 문제점을 보완할 수 있는 많은 이점을 지니고 있다. 경제적으로 적은 공간과 용량을 요구하고 있어 건축비 및 토지확보에 있어 어려움을 해결할 수 있으며, 타 공정에 비해 높은 슬러지 처리율과 생분해율은 시설설비의 비용 및 처리를 위한 소요시간을 단축시킴으로써 비용절감 효과를 기대할 수 있다. 또한, 광목할만한 점은 병원성 미생물을 제어하기 위한 어떤 제한적 관리 없이 토양환원이 가능하다는 것이다. 처리 측면에서 볼 때, 병원성 미생물에 대하여 높은 살균능력을 지니고 있고, 혐기성 소화공정과 같이 슬러지 생산율이 낮으며, 상대적으로 운영하기에 단순한 기술이므로 자동적인 모니터링 및 체류시간 동안 운영자 및 장비를 제어하기 위한 노력이 불필요하다. 또한, 고온조건에서 진행되므로 유기물질의 산화속도가 빠르며, 따라서 소화하기 위한 체류시간이 단축되고, 상온 호기성소화시에 나타나는 질산화 반응이 일어나지 않아 공급된 산소의 이용효율이 높은 것으로 알려져 있으며, 기질 이용율 역시 중온성 처리공정에 비해 3~10배정도 높은 것으로 보고되고 있다. 그러나, 반응조 내 산소공급에 대한 비용과 거품 제어 문제 및 상대적으로 다른 중온성공정보다 미생물 응결(Flocculation)현상이 잘 일어나지 않는 단점을 안고 있다.

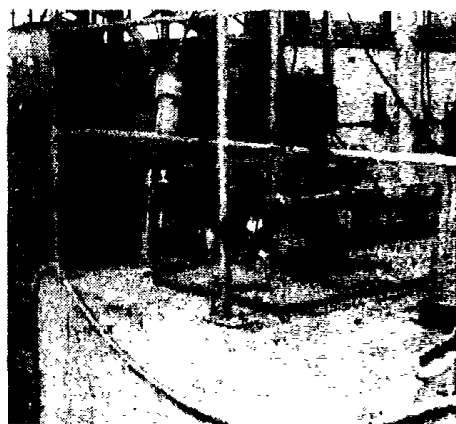
### 제 3 절 시스템 구성 및 연구방법

#### 1. 시스템 구성

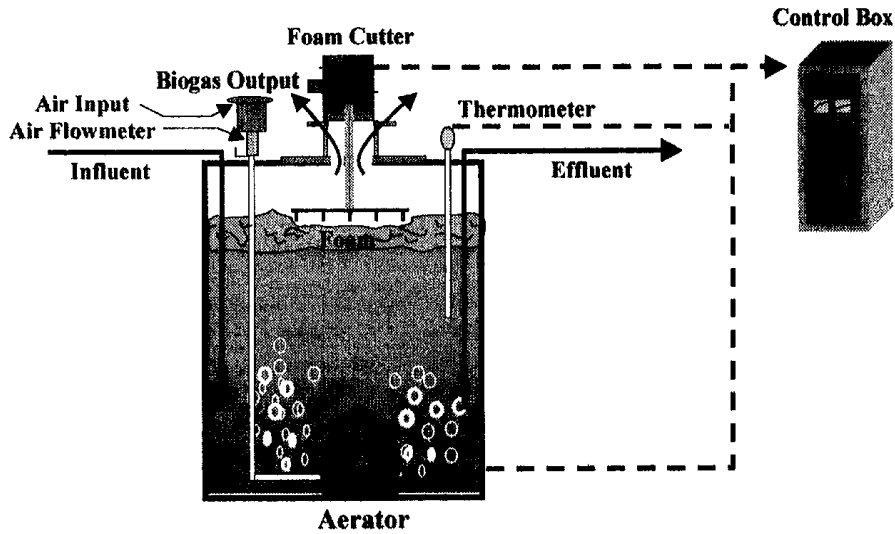
가축분뇨 중 가장 오염부하율이 높은 돈슬러리를 처리함에 있어 서울대학교 부속목장 내에서 <그림 2-3>과 같이 실제 현장에서 가축분뇨를 처리하는 처리시설과 동일하게 Full Scale로 설계·제작하였다. 서울대학교 부속목장 내 원형침단돈사에서 발생된 돈슬러리를 처리함에 있어 진동식 고액분리기 및 실용적 15m<sup>3</sup>인 반응조와 Aerator, 거품제거장치로 구성되어 있다. 거품제거장치는 반응조 내의 수면에서 1m 위에 설치하여 작동되게 함으로써 거품층이 반응조 내의 수면과 1m로 지속적으로 유지되어 반응조 내의 고온을 유지함과 동시에 열 방출을 최소화하는 단열재 역할을 하도록 설계하였다. 또한, 제어기를 이용하여 실시간 자동 운전되도록 하였다 (<그림 2-4>, <그림 2-5>).



<그림 2-3> Flow diagram for pig slurry treatment system



<그림 2-4> 복합저류조의 실상도



<그림2-5> 복합저류조의 개념도

## 2. 연구방법

본 연구는 유입농도가 서로 다른 돈슬러리를 이용하여 각각 반응조 내에서 10일 동안 운전하여 그 처리기간 동안 유기물질과 고형물질의 제거효율과 반응조의 온도, ORP변화, 병원성 미생물의 사멸효과를 파악하여 돈슬러리의 처리에 있어 복합저류조의 현장적용 가능성을 검토하였다. 반응조 내 돈슬러리의 유입량은 Aerator의 폭기시 거품발생으로 인한 면적 및 그것을 제거하기 위한 거품제거장치의 운전면적을 고려하여 10ton을 유입시켜 회분식으로 운전하였다. 또한, Aerator 및 거품제거장치는 실험 장치의 과부하를 방지하기 위해 제어기의 Timer에 의해 두 장치 모두 5시간 Aeration-On / 1시간 Aeration-Off로 간헐 폭기식으로 운영하여 10m<sup>3</sup>/hr로 공급하였다. 온도는 온도 센서를 반응조 내 설치하여 제어기에서 자동 인식하도록 하였다.

본 연구의 일반 분석항목은 현장 분석과 실험실 분석으로 나누어 이루어졌으며, 현장에서는 pH, ORP, 온도를 측정하였으며, 실험실 내에서는 TSS, VSS, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TS, VS 및 병원성 미생물 중 *E.coli*와 *Salmonella spp.*를 분석하였다. 분석방법으로는 기본적으로 Standard Methods (APHA, 1998)에 의거하여 수행하였으며, 병원성 미생물인 *E.coli*와 *Salmonella spp.*는 각 선택배지를 이용하여 plate에 도말한 후 배양하여 각각의 plate에서의 colony수를 측정하여 그 평균값을 균수로 계산하였다.

## 제 4 절 결과 및 고찰

### 1. 돈슬러리의 특성

본 연구에 사용된 처리대상 시료는 Table 2-1에 나타낸 바와 같이 Test 1은 BOD<sub>5</sub> 55,913ppm, COD<sub>Cr</sub> 118,518ppm, TS 46,400ppm으로 유입농도가 가장 높게 나타났으며, 그와 반대로 Test 3은 BOD<sub>5</sub> 8,350ppm, COD<sub>Cr</sub> 76,160ppm, TS 16,160ppm으로 가장 낮게 나타났다. 각 시료의 초기 pH는 7.24~7.68로 중성을 보였으며, 온도는 24~27°C로 외기 온도보다 3~5°C정도 낮게 측정되었으며, ORP는 유입부하율 및 온도, 저류상태 등의 여러 조건에 따라 서로 상이하게 나타남을 알 수 있다.

<Table 2-1> 시료의 화학적 조성

(Unit : mg/L)

Item <sup>1)</sup> Test	TSS	VSS	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Cr</sub>	TS	VS (%)	pH	ORP (mV)	Temp. (°C)
1	39,200	13,450	55,913	118,518	46,400	65.86	7.68	-401	24
2	23,200	5,800	15,750	65,844	24,000	66.22	7.24	-208	27
3	12,500	8,700	8,350	76,160	16,160	58.77	7.35	-365	27

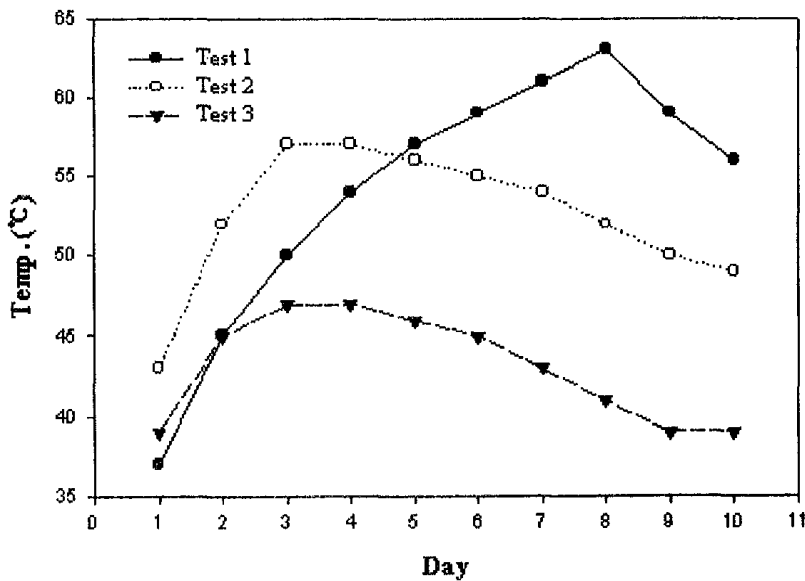
<sup>1)</sup> All measured data are based on average values.

### 2. 복합저류조의 경시별 온도 및 pH 변화

돈슬러리의 처리에 있어서 고온호기성 소화공정의 운영상태 및 미생물의 활성을 간접적으로 판단할 수 있는 지표항목 중 가장 두드러지게 나타나는 것은 바로 온도라고 할 수 있으며, 이것은 고온호기성 소화공정만이 아닌 모든 시스템이나 공정에서도 정상적인 상태의 유무를 가릴 수 있는 중요한 지표라 할 수 있다. <그림 2-6>은 유입농도에 따른 미생물의 산화열에 의해 반응조 내 온도 상승효과( $\Delta T$ )를 나타낸 것이다. 이 연구는 외부에서의 별도 열원 공급장치 없이 운전되었으나, 자체 미생물의 생분해에 의한 산화열에 의해 실온에서 반응하여 1일째에는 초기온도보다 각 Test별로 12~16°C정도 상승하여 Test 1은 37°C, Test 2는 43°C, Test 3은 39°C를 나타냈다. 또한, 최고온도에 도달하기까지 Test 1은 8일(63°C)이 소요된 것에 반해, Test 2와 3

은 3일(57°C, 47°C)이 소요되었다. 이와 같이 Test 1은 BOD<sub>5</sub> 55,913mg/L, TS 46,400mg/L로 미생물에 의해 산화될 수 있는 유기물량이 가장 높음에도 불구하고, 초기 온도상승효과(ΔT)가 상대적으로 낮게 나타났으며, 최고온도 도달시간 역시 길게 나타난 것은 Test 2와 3에 비해 난분해성 물질인 고형물질을 다량 함유하고 있어 초기에 분해가능한 유기물의 분해속도가 떨어지기 때문이다. 그에 반해 BOD<sub>5</sub> 8,350mg/L, TS 16,160mg/L로 유입농도가 가장 낮은 Test 3은 Test 1보다 초기에 빠른 온도상승효과(ΔT)가 나타났으나, 분해가능한 유기물량이 현저히 낮으므로 지속적인 온도 상승효과(ΔT)는 기대할 수 없는 것으로 나타났다. 그러나, <그림-6>를 보듯이 BOD<sub>5</sub> 15,750mg/L, TS 24,000mg/L의 Test 2는 Test 1, Test 3보다 초기 온도 상승효과(ΔT)가 6°C, 4°C정도 높게 나타났으며, 최고온도 도달시간 역시 3일로 초기에 빠른 온도상승과 더불어 유기물 분해에 있어서 처리시간을 단축시킬 수 있다. 이것은 복합 저류조의 설계에 있어서 거품을 제거하지 않고 효과적으로 제어함으로써 단열재 역할 및 열의 방출을 최소화시켰기 때문이라 할 수 있다. 고온을 유지하기 위해서는 폭기 형태, 폭기량, 반응조의 단열과 더불어 반응조에서 거품제어 측면이 중요시 인식되고 있다. 다시 말해, 고온호기성소화처리에 있어서 미생물의 산화열에 의한 온도상승효과(ΔT)는 분해 가능한 유기물질량 및 고형물질량에 따른 분해속도의 차이와 더불어 공정의 설계 방법에 따라 온도상승효과(ΔT)에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

이 실험에서는 Aerator의 자체가동에 의한 온도상승이 있을 것으로 판단되어 실험 이전에 실온상태에서 물을 넣고 Aeration만을 했을 경우, 최대 35°C까지의 온도상승이 관찰되었으며 이러한 점으로 볼 때, 55°C이상의 온도상승효과(ΔT)는 미생물의 생분해에 의한 산화열에 의한 것으로 판단된다.

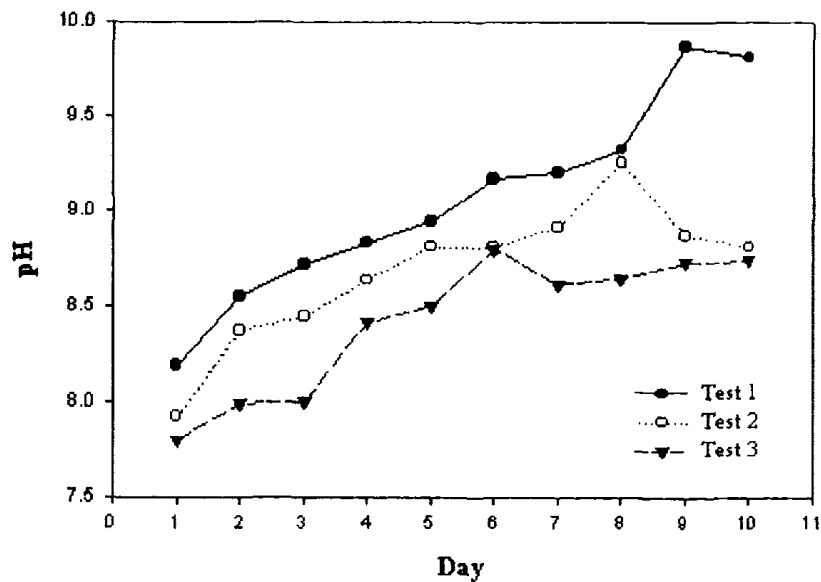


<그림 2-6> 복합 저류조의 경시별 온도변화



복합저류조 공정은 고온성미생물에 의한 유기물의 분해라는 관점에서 볼 때, 중성 영역의 pH에서 운전되어야 한다. 그러나, 복합저류조 공정에서는 질산화반응이 거의 일어나지 않아 일반적으로 질산화 환경에서 야기되는 pH저하현상은 나타나지 않으므로 pH를 별도로 제어할 필요가 없다. 복합저류조에서는 전형적으로 pH수준은 8.0이상의 약알칼리성을 나타내며, 효율적인 폭기형태에 따라서 pH수준이 8.5~9.5로 측정되고 있다. 유입농도에 따른 분뇨의 초기 pH는 7.24~7.68이므로 별도의 pH조정 없이 운전하였으며, 반응이 진행됨에 따라 pH는 <그림 2-7>과 같이 계속 상승하였으며, 최종적으로 약알칼리성인 pH 8.7~9.81를 나타냈다. 이러한 pH의 상승은 유기물 내 질소원이 미생물의 산화작용에 의해 분해됨으로써  $\text{NH}_4^+$ 이 생성되어 상승되는 것으로 여겨진다.

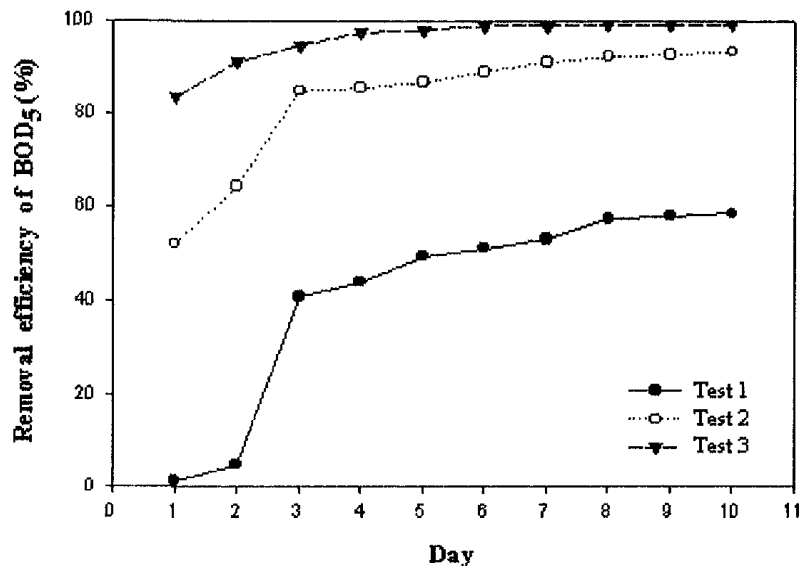
<그림 2-6>과 <그림 2-7>에서 나타난 바와 같이 처리기간 동안 미생물의 생분해에 의해 온도상승효과와 pH의 상승이 두드러지게 나타났으며, 이러한 온도상승효과는 분해가능한 유기물질의 부하율과 비례하는 것으로, 미생물에 의해 분해가능한 유기물이 상대적으로 많을수록 미생물의 생분해에 의한 산화열이 축적되어 온도가 지속적으로 상승함을 알 수 있다. 이것은 퇴비화 과정에서도 유기물의 분해가 활발할수록 약알칼리성으로 전환되는 것과 같이 처리기간 동안의 변화에 따라 pH가 상승하는 것은 높은 온도에 의하여 상대적으로 미생물에 의한 생분해가 높다는 것으로 이해할 수 있다.



<그림 2-7> pH 변화

### 3. 복합 저류조의 온도상승효과에 따른 BOD<sub>5</sub>와 COD<sub>Cr</sub> 제거효율

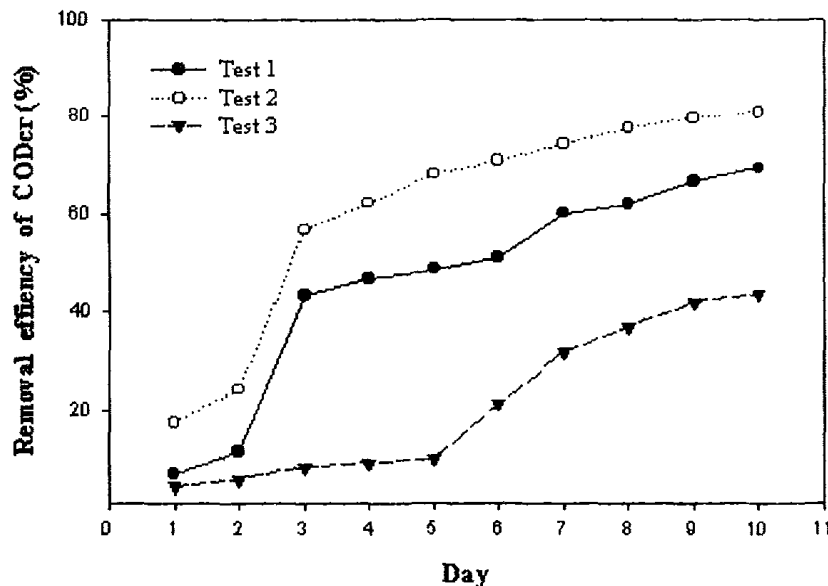
<그림 2-8>과 <그림 2-9>는 고온호기성소화과정 중 온도상승효과에 의한 BOD<sub>5</sub>와 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율을 나타낸 것이다. 유입농도에 따라 대부분 처리기간 3일 동안 미생물의 산화열로 인해 급격한 온도 상승과 더불어 초기에 분해가능한 유기물질이 분해되고 있음을 보여주고 있으며 또한, 처리기간이 7일보다 더 길다하더라도 제거효율의 큰 향상은 없을 것으로 판단된다. 이것은 초기에 큰 분자형태의 유기물질들이 미생물의 산화과정에 의해 작은 분자로 분해됨과 동시에 산소공급에 의한 기질이용율이 높기 때문이라 사료되며, Couillard 등(1989)과 Gariépy 등(1989), 그리고 Couillard와 Zhu(1993)은 도살장에서 나오는 폐기물을 45~58℃에서 처리하였는데, 중온성과 같은 공정보다 기질이용율이 10배 이상 높다고 보고한 바 있다. BOD<sub>5</sub>와 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율은 유입농도에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 여기서 알 수 있는 것은 고온호기성소화과정 중 BOD<sub>5</sub>의 제거효율에 있어서 온도 상승효과보다는 유입되는 돈슬러리 내의 고형물질량에 따라 더 큰 차이를 보인다는 것이다. Test 1의 제거효율은 60%정도로 분해가능한 유기물질이 다량 함유하고 있으며, 45~63℃의 고온으로 9일 동안 유지됨에도 불구하고, 다른 Test에 비해 낮은 제거효율을 보였다. 그러나, Test 1보다 온도상승효과가 낮은 Test 2와 Test 3은 각각 94%, 100%정도의 제거효율을 보였다. 따라서, BOD<sub>5</sub> 제거효율을 극대화시키기 위해서는 먼저 고액분리를 하여 난분해성 고형물질량을 최소화하는 것이 선행되어야 할 것으로 사료된다. Duke 등(1981)은 35~52℃에서 산업·도시 폐기물을 처리하였으며, 고온성보다 중온성의 35℃에서 BOD<sub>5</sub> 제거가 가장 높다고 보고하였다.



<그림-8> BOD<sub>5</sub> 제거효율

그와 반대로 <그림 2-9>에 나타난 바와 같이 CODcr 제거효율은 다른 변수보다 온도상승효과가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. BOD<sub>5</sub> 제거효율이 100%에 가까운 Test 3의 CODcr 제거효율은 44%에 지나지 않았으나, Test 1과 Test 2는 각각 70%, 81%의 제거효율을 나타냈다. 또한, Test 1과 2는 초기의 온도상승효과로 인하여 2~3일 사이에 급격한 CODcr의 분해가 일어났으나, Test 3은 초기에 분해가 서서히 일어났으며, 5일이 지나서야 온도상승효과로 CODcr의 빠른 분해가 일어남을 알 수 있다.

이와 같이 유입 농도에 따라 BOD<sub>5</sub>와 CODcr의 제거효율은 여러 변수에 의해 차이를 보이고 있으나, 고온호기성소화는 유기물질 제거 속도가 크기 때문에 미생물에 의해 제거 가능한 유기물이 단시간 내에 분해되고 있음을 알 수 있을 것이다. 따라서, 가축분뇨의 처리에 있어서 고온호기성소화공정을 이용할 경우, 안정적인 운전을 고려한다면 처리시간을 5일로 하는 것이 가장 적합하다고 판단된다.

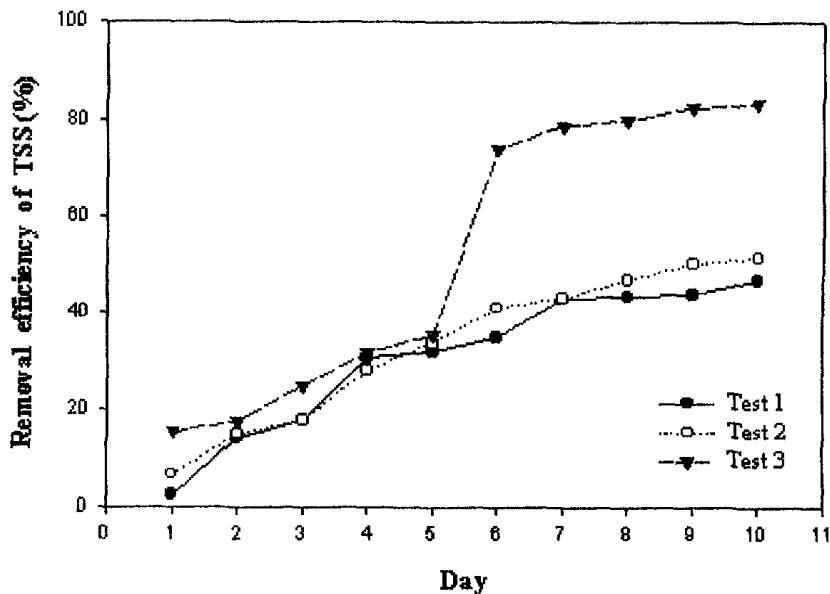


<그림 2-9> CODcr 제거효율

#### 4. 복합 저류조의 온도상승효과에 따른 TSS와 VSS 제거효율

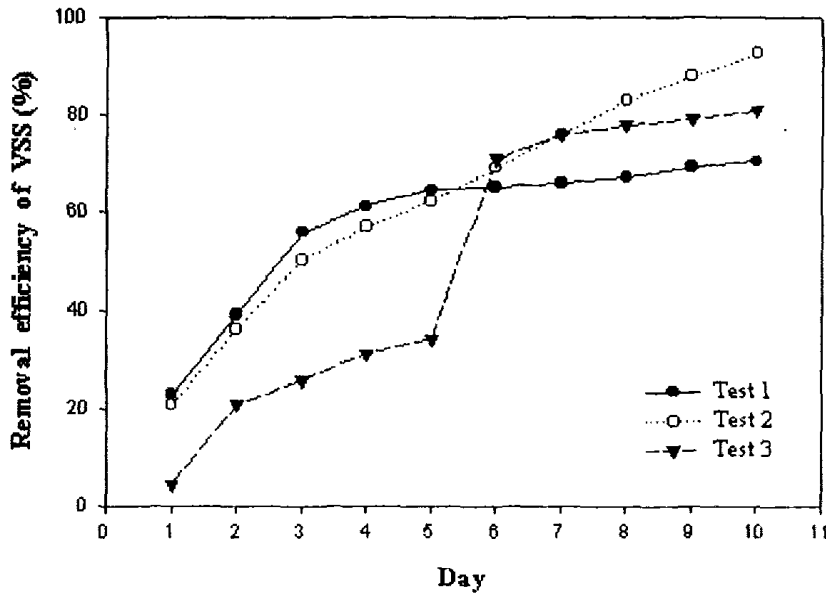
<그림 2-10>과 <그림 2-11>은 고온호기성소화과정 중 온도상승효과에 의한 TSS와 VSS의 제거효율을 나타낸 것이다. 이것은 BOD<sub>5</sub>와 CODcr의 제거효율과 마찬가지로 초기에는 온도상승효과와 고온성미생물(Thermophile)의 활성화로 인하여 높은 제거효율을 보이고 있으나, 5일 이후 서서히 제거되었다. <그림 2-10>에 나타난 것과 같이 TSS의 제거효율은 온도상승효과가 높은 초기 TSS 39,200mg/L의 Test 1과 23,200mg/L

의 Test 2에 비해 상대적으로 유입농도와 온도상승효과가 낮은 초기 TSS 12,500mg/L 인 Test 3의 제거효율이 월등히 높게 나타남을 알 수 있다. 따라서, TSS의 제거효율은 BOD<sub>5</sub>의 제거효율과 마찬가지로 온도상승효과보다는 유입농도에 따라 큰 차이를 보였으며, 이것을 미생물학적 관점에서 생각해 본다면, Test 1, 2와 같이 고온에서 유기물질의 분해로 인한 고온성미생물의 활성은 좋으나, 미생물의 응결현상이 이루어지지 않아 침전율이 낮기 때문에 다른 항목의 제거효율보다 낮게 나타난 것으로 사료된다. Dougherty와 McNary(1958)에 의하면, 미생물의 응결현상은 43℃보다 더 높은 온도조건하에서는 낮게 이루어지며, 이것은 유출수의 수질에 영향을 미친다고 보고한 바 있다.



<그림 2-10> TSS 제거효율

<그림 2-11>에 나타난 바와 같이 VSS 제거효율은 다른 변수보다 온도상승효과가 제거효율에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다. Test 2는 처리 기간동안 꾸준한 분해가 일어났으나, Test 1은 초기에 높은 제거효율을 보이나, 앞에서 언급한 바와 같이 난분해성 물질을 다량 함유하고 있으므로 5일 이후 제거효율이 현저하게 낮아짐을 보여 주고 있다. 그에 반해 Test 3은 초기에는 낮은 제거효율을 보였으나, 최고온도 도달 시점에서 온도가 45℃이하인 중온성으로 하강하는 5일~6일 사이 TSS 및 VSS의 제거효율이 각각 35~74%, 34~70%로 급격하게 높아진 것은 일부 미생물의 응결현상으로 사료된다. 최종적으로 TSS 및 VSS의 제거효율은 각각 Test 1은 47%, 70%, Test 2는 52%, 93%, Test 3은 83%, 81%을 보였다.



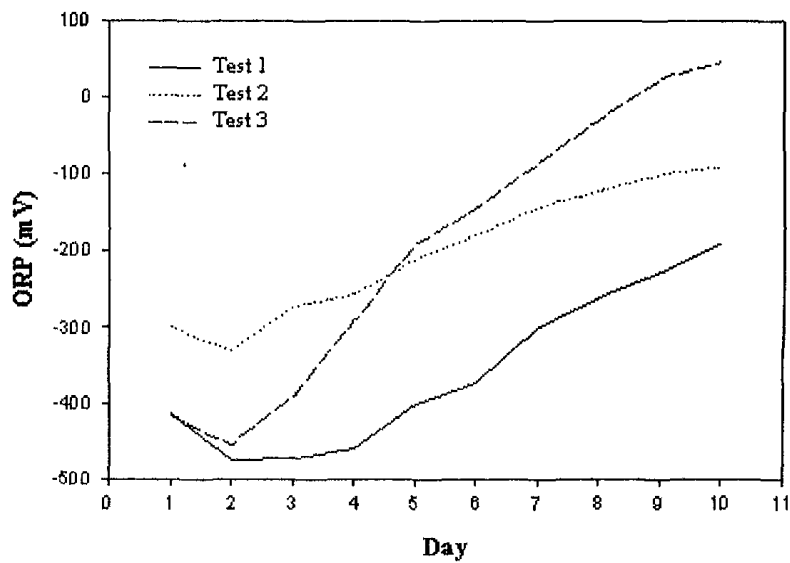
<그림 2-11> VSS 제거효율

### 5. ORP 경향 분석

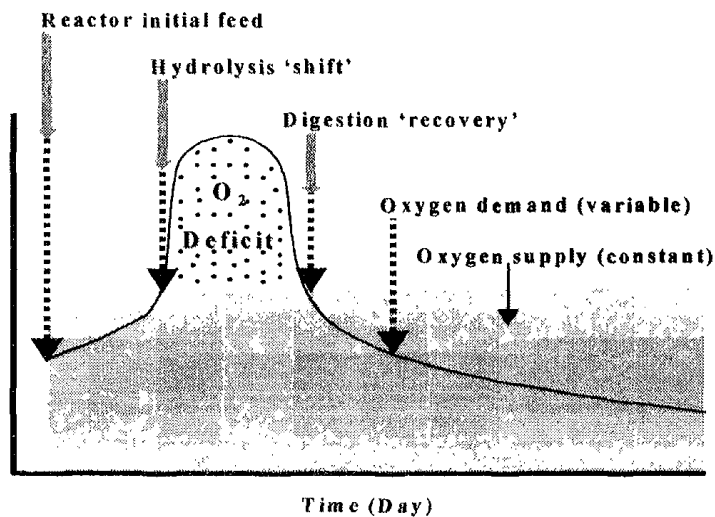
<그림 2-12>는 유입농도에 따른 ORP(Oxidation-Reduction Potential)의 경향을 나타낸 것이다. Test 별 초기 ORP는 -401, -208, -365mV로 측정되었으며 특히, ORP는 유입수에 대한 오염부하량과 폭기량, 온도, 압력 등의 여러 인자들에 의해 영향을 받는다.

<그림 2-6>에서 보듯이 Test 1은 8일간, Test 2와 3은 3일간 높은 온도상승효과를 나타냈으며, 처리 기간동안 온도는 20~39℃가량 상승폭을 보였다. 그 처리기간 중 <그림 2-8>과 <그림 2-9>에 나타낸 바와 같이 Test마다 온도상승효과 및 유입농도, 난분해성 물질 함유정도, 분해가능한 유기물질량 등의 여러 인자들에 따라 BOD<sub>5</sub>는 57~95%, COD<sub>Cr</sub>는 8~62%정도 제거효율을 나타냈으며, 이런 빠른 초기 분해되는 과정에서 ORP는 상대적으로 초기 측정값보다 일시적으로 저하되는 경향을 보였다. 이러한 현상은 그 처리 기간동안 Aeration에 의한 미생물의 유기물질에 대한 제거율, 그리고 미생물의 영양소인 유기물질을 이용하기 위한 미생물 작용인 이화작용(Catabolism)이 일어나며, 거기서 생성된 ATP를 이용하여 세포물질을 형성하기 위한 동화작용(Anabolism)과 상관관계를 맺을 수 있다. 즉, ORP측정값이 초기 처리 기간동안 저하되었다는 것은 그 기간동안 미생물이 공급된 산소를 외부 전자수용체로 이용하여 기질을 완전히 산화시켜 고분자 물질을 저분자 물질로 분해하는 이화작용이 활발히 일어났다는 것을 의미하며 또한, 그 과정에서 Aeration에 의한 공급

된 많은 양의 전자 수용체인 산소가 환원되었다는 것을 의미한다. 그리고, 이런 이화작용에 의해 생성된 ATP를 이용하여 미생물은 분해된  $\text{CO}_2$ 나  $\text{NO}_3^-$ 와 같은 영양소물질들을 환원시킴으로써 자신의 세포물질을 형성하고 증식하는 동화작용이 동시 다발적으로 일어났다는 것을 의미한다. 이런 일련의 과정들로 인하여 ORP 측정값은 초기에 일시적으로 저하되는 현상이 나타나게 되는 것으로 사료된다. 그 후 Aeration에 의해 공급된 산소에 대한 이용율이 점점 낮아짐으로써 <그림 2-8>과 <그림 2-9>같이 유기물질의 분해는 서서히 감소하였으며, ORP 측정값은 증가되는 경향을 나타내어 최종 Test 별로 -189.8, -90.4, 45mV로 측정되었다.



<그림 2-12> ORP 변화



<그림 2-13> 복합저류조에서 산소공급을 위한 폭기 형태

앞에서 살펴본 것처럼 고온호기성소화과정에서는 초기에 미생물에 의해 많은 산소가 소비되므로 산소부족현상이 일어나게 된다. 그러므로, 고온호기성소화과정에서의 처리용량에 맞게 산소를 적절하게 공급해주는 것이 중요하다<그림 2-13>.

## 6. 온도 상승 효과에 따른 병원성 미생물 사멸효과

현재 우리 나라의 가축 분뇨는 발생량의 대부분을 환경 친화적인 방법으로 최대한 자원화하여 퇴비·액비로 재활용하고, 정화처리방법으로 적정하게 처리하여 수질 오염 등을 방지하고 있으나, 일부는 해양 배출이나 수계로 유출시켜 해양오염은 물론 토양·수질·지하수오염 등의 자연 생태계의 모든 환경에 악영향을 끼치고 있는 실정이다. 따라서, 토양 환원적인 퇴비화 및 액비화를 고려한다면, 유해한 병원성 미생물의 사멸은 필수적이며, 미국 등 선진국인 영국과 유럽 등지에서도 많은 연구가 이루어지고 있다. 그런 측면에서 복합저류조에서는 고온호기성소화과정이 일어나며, 이 과정은 초기의 급격한 미생물의 유기물 분해로 인하여 온도상승효과가 매우 높으며, 그에 따라 고온의 분위기(55℃, 3일 이상) 하에서 각종 유해 병원성 미생물 및 각종 씨앗을 불활성화 시키는 것이 가장 큰 장점이라 하겠다. 이 실험에서는 가장 온도상승효과가 높은 Test 1을 이용하여 병원성 미생물 중 *E. coli* 및 *Salmonella*의 사멸효과를 살펴보았다.

<Table 2-2> 온도상승효과에 따른 병원성 미생물 사멸효과

Item Time(day)	Temp. (℃)	pH	Pathogens	
			<i>E. coli</i> (CFU/mL)	<i>Salmonella</i> (CFU/mL)
Raw slurry	24	7.87	$3.84 \times 10^7$	$1.71 \times 10^7$
1	37	8.19	$4.40 \times 10^7$	$2.60 \times 10^9$
5	57	8.94	$1.00 \times 10^4$	ND*
8	63	9.26	ND*	ND*

\* ND : Not Detected

초기 돈슬러리의 온도는 24℃, pH 7.87이었으며, 병원성 미생물 중 *E. coli*는  $3.84 \times 10^7$ (CFU/mL), *Salmonella*는  $1.71 \times 10^7$ (CFU/mL)로 측정되었으며, <Table 2-2>에 나타난 것과 같이 온도가 13℃정도 상승한 처리기간 1일째에는 *E. coli*와 *Salmonella*가 각각 상승하는 것을 보였다. 이것은 일반적으로 미생물의 경우, 45℃정도가 생육 적

합온도이므로, 그에 준하여 상승한 것으로 생각되며, 처리기간 5일째에는 온도가 57℃까지 상승하였으며, pH 역시 8.94로 높아졌다. 그 기간 동안 온도 및 pH의 상승효과로 인하여 병원성 미생물 중 *E.coil*는  $1 \times 10^4$ 으로 사멸효과를 나타내었으며, *Salmonella*의 경우는 전혀 발견되지 않았다. *Salmonella*는 55℃ 온도에서 2시간 살균하면 완전 사멸되므로, 복합저류조의 고온호기성 소화과정으로 처리기간 5일째 완전 사멸되는 것으로 실험결과 나타났다. 또한, 8일째 최고온도 도달 시점에서는 *E.coil*가 완전사멸되는 결과를 보였다. 이로써, 복합저류조의 고온호기성 처리에 의하여 가축분뇨를 처리할 경우, 별도의 혐소살균처리 및 기타 처리가 필요 없을 것으로 판단된다.

## 제 5절 참고문헌

1. 농림부, 가축통계 (1998)
2. Ra, C. S., Lo, K. V. and Mavinic, D. S. 1998. Real-time control of two-stage sequencing batch reactor system for the treatment of animal wastewater. *Environmental Technology*. 19:343-356
3. Phae, C. G. and Sim, H. S. 1999. Treatment of human manure by thermophilic Aerobic degestion system using thermophilic bacteria. *J. Korean Solid Wastes Engineering Society* Vol.16, No.5, 526-527
4. Kambhu, K., and J. F. Andrews, Aerobic Thermophilic Process for the Biological Treatment of Wastes-Simulation Studies, 1969, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 41:R127
5. U.S. EPA. Environmental Regulations and Technology. 1990. Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludge. EPA/62510-90/007. Cincinnati, OH;U.S. EPA Center for Environmental Research Information. September.
6. Metcalf and Eddy. Wastewater Engineering : Treatment · Disposal and Reuse, 3/e. 1991. McGRAW-HILL International Editions. 841-842
7. Ricard D. K., Larry D. B. Mortality patterns of indicator organisms during



aerobic digestion, 1983, *J.WPCF*, V.55, 76-80

8. Peter B., Simon F. M., Brian N. D. and John C. F., Microbial population and sludge characteristics in thermophilic aerobic sewage sludge digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V.33, 725-730

9. L, Yun. Suk., S, Hyun. Jun., Study on Autoheated Aerobic Digestion of Waste Sludge. 1988, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society* Vol.10, No.3, 71-80

10. Sürücü G. A., Chian E. S. K. and Engelbrecht R. S., Aerobic Thermophilic Treatment of high strength wastewaters. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 48, 669-679

11. Timothy M. Lapara and James E. Alleman, Thermophilic Aerobic Biological Wastewater Treatment, 1999, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 4, 895-908

12. American Public Health Association (A. P. H. A), 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. Washington, DC.

13. Messenger J. R., de Villiers H. A. and Ekama G. A. 1990. Oxygen utilization as a control parameter for the aerobic stage in dual digestion. *Wat. Sci. Technol.* 22(12), 217-227.

14. Ginnivan M. J., Woods J. L. and O'Callaghan J. R. 1981. Thermophilic aerobic treatment of pig slurry. *J. Agric. Eng. Res.* 26, 455-466.

15. Couillard D., Gariépy S. and Tran F. T. 1989. Slaughterhouse effluent treatment by thermophilic aerobic process. *Wat. Res.* 23, 573-579.

16. Gariépy S., Tragi R. D., Couillard D. and Tran F. 1989. Thermophilic process for protein recovery as an alternative to slaughterhouse wastewater treatment. *Biological Wastes* 29, 93-105.

17. Couillard D. and Zhu S. 1993. Thermophilic aerobic process for the treatment of slaughterhouse effluents with protein recovery. *Environ. Pollut.* 79. 121-126

18. Duke M. L., Templeton M. E., Eckenfelder W. W. and Stowe J. C. 1981.

High-temperature effects on the activated sludge. In *Proceeding of the 35th Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, Indiana*, ed. J. M. Bell, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, U.S.A

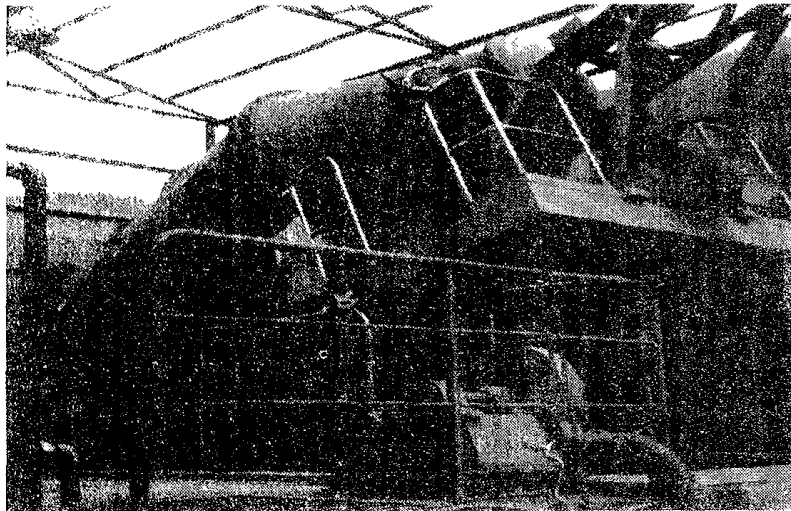
19. Dougherty M. H. and McNary R. R. 1958. Elevated temperature effect on citrus waste activated sludge. *Sewage Indust. Wastes* 30, 1263-1265

20. Beaudet R., Gagnon C., Bisailon J. G. and Ishaque M. 1990. Microbiological aspects of aerobic thermophilic treatment of swine waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 971-976

## 제 3 장. 액비제조 시스템 개발 및 처리효율 평가

### 제 1 절. 액비제조 시스템(Biofilter)설계 및 제작

본 연구에서는 일일 10~15톤의 돈분뇨를 처리할 목적으로 15m<sup>3</sup> 용량의 Biofilter(그림 3-1)를 설계·제작하였다. 본 연구에서 개발한 시스템은 여재층에 집적되는 고상물에 의한 막힘현상을 최소화하고 여재의 수명을 연장하기 위한 목적으로 여과조내 여재를 교반할 수 있도록 설계하였다. 본 시스템은 여재층에 집적된 유기물의 호기적 생분해를 유도할 수 있도록 Compressor를 이용한 Aeration 장치를 구비하고 있다. 여과조내에 살포되는 돈분뇨와 여재의 접촉시간을 극대화하여 여과효율을 개선하기 위한 목적으로 Biofilter의 경사를 5~55°내에서 자유롭게 조절할 수 있도록 하였다. Biofilter를 이용하여 여과한 처리수에 잔존하는 오염물질을 호기적 조건에서 생분해시킬 수 있도록 Biofilter 하부에 폭기장치가 구비된 45m<sup>3</sup> 용량의 저류조를 설치하였다.



〈그림 3-1〉 액비제조시스템(Biofilter)의 실상도

## 제 2 절. 액비제조 시스템 처리효율 평가

### 1. Biofilter 처리수 후처리용 저류조 접목시 액비제조시스템 처리효율 평가

#### 가. 실험목적 및 내용

- Biofilter를 이용한 돈슬러리내 유기물 및 오염물질 제거효율 평가
- 여재(Rice hull) 수명 평가
- Biofilter의 발열상태 평가

#### 나. 실험방법

- Biofilter Operating Strategy

구분	내용	비고
여재 투입량	1ton(10 <sup>m</sup> )	
원수 투입량	7ton/day	
교반(스크린 전환)	5min/2days	
Aeration	500 <sup>m</sup> /day	
순환펌프	15hr on/9hr off	
원수투입 펌프	90min on/day	
여과수저류조	24hr on	
실험기간	13일	

#### 다. 실험결과

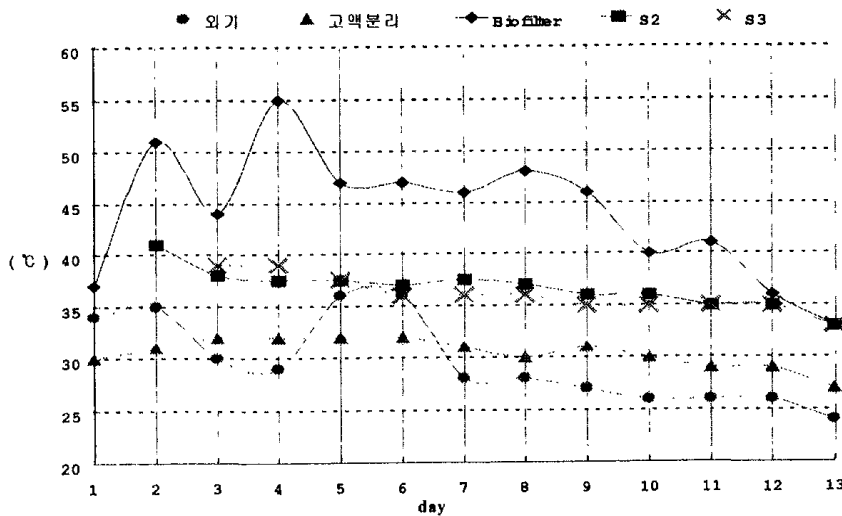
##### 1) Biofilter 및 처리수의 온도변화

인위적인 Heating을 하지않았음에도 불구하고 Biofilter 내부의 온도는 실험 기간을 걸쳐 외기온 보다 10~25℃ 높게 나타났다. 이러한 현상은 여재층에 부착된 유기물 분해시 발생하는 분해열에 의한 것으로 판단된다. 이와같이 외부에서 가해지는 열원 없이도 Biofilter 내부의 온도를 40℃이상으로 유지할 수 있다는 사실은 본 시스템의 운용방법을 적절히 활용할 경우 새로운 에너지원 개발 가능성을 보여준다고 사료된다. 향후 가축분뇨에 함유된 유기물 분해시 발생하는 생분해열을 이용한 에너지 저장기술을 본 연구에 접목시킬 필요성이 있다고 본다.

Biofilter에 충전된 여재층의 온도는 실험 착수후 12일이 경과하는 시점에서 급격하게 떨어지는 현상이 나타나는데, 이러한 현상은 여재층에 부착된 유기물의 분해가 원활하게 이루어지지 못함으로 인하여 적체된 유기물이 여재입자간의 공극율을 저

감시하기 때문인 것으로 판단된다. Biofilter에 집적된 유기물은 점성을 지니고 있으므로 여재입자의 상호부착을 촉진하여 여재입자의 공극형성에 부정적인 영향을 미치게 된다. 이러한 현상으로 인하여 투입된 원수는 원활하게 여과되지 못하고 여재층에 체류하게되며 아울러 여재층의 함수율도 증가된다. 이러한 기작은 Biofilter의 호기적 환경 형성에 부정적인 영향을 미쳐 Biofilter내 호기성 미생물 성장을 저해하게 되므로 여재층의 생분해율은 현저하게 저하되는 현상이 나타나게 된다. 이러한 현상을 근거로 판단하건데, 본 연구에서 개발한 시스템을 이용하여 돈분뇨를 여과할 경우 여재의 수명은 12일 정도가 적합할 것으로 사료된다.

Biofilter를 거쳐 처리된 처리수(S2, S3)의 수온은 원수(고액분리수)에 비하여 실험기간 동안 약 10℃ 정도 높게 나타났다. 향후 Biofilter의 운영전략을 적절하게 수립할 경우 처리수의 온도를 40~50℃ 이상으로 끌어 올리는 것이 가능할 것으로 판단되며, 이러한 현상을 유도할 경우 돈분뇨내 함유된 병원성 미생물 사멸효과도 기대할 수 있을 것으로 예상된다.



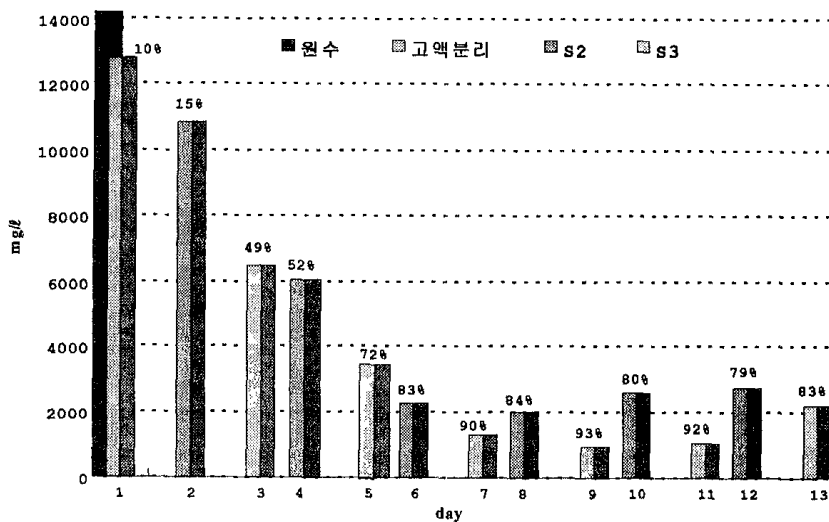
<그림 3-2> 경시별 온도의 변화

## 2) Biofilter 및 처리수의 SS변화

본 연구에 이용된 돈슬러리의 SS는 14,200ppm 정도로 일반적인 돈슬러리에 비하여 다소 낮은 수준을 유지했다. SS 14,200ppm인 원수를 진동식 고액분리기를 이용하여 고액분리한 결과 그림 <3-3>에 나타난 바와 같이 약 10%의 SS 제거율을 보였다. 본 처리시스템에 고액분리 과정을 접목시켜 돈슬러리를 전처리하므로써 액비제조 시스템을 구성하고 있는 노즐이나 Pump의 작동을 원활하게 유지할 수 있어 시스템 가동중

빈번하게 발생하던 기기고장을 방지할수 있었다. 고액분리기와 같은 간단한 처리시스템을 주처리시스템과 연계시킬 경우, 처리시스템 유지·관리시 편의를 도모할 수 있으며, 아울러 처리시스템의 안정적인 가동 및 내구성 향상효과를 기대할 수 있다고 사료된다.

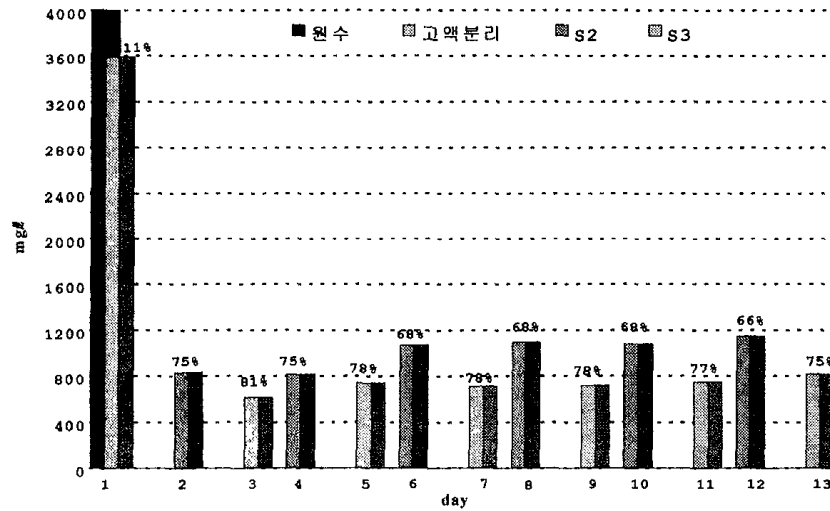
진동식 고액분리기를 이용하여 고액분리한 돈슬러리를 액비제조시스템(Biofilter)에 투입한 결과 쏘실험기간에 걸쳐 평균 80%의 SS 제거율을 보였다. 원수중에 포함되어 있던 固形物이 여재층을 따라 이동하면서 여재에 부착하게 되는 원리에 의하여 SS는 물론 기타 오염물질들이 제거되는 것으로 판단된다. 그러므로 본시스템에서 SS 제거율을 극대화하기 위해서는 투입된 원수와 여재의 접촉시간(Contact time)과 접촉면적(Contact area)을 최대화할 수 있는 운용방법을 적용하거나 시스템을 구성하는 것이 필요하다고 사료된다.



<그림 3-4> 경시별 SS의 변화

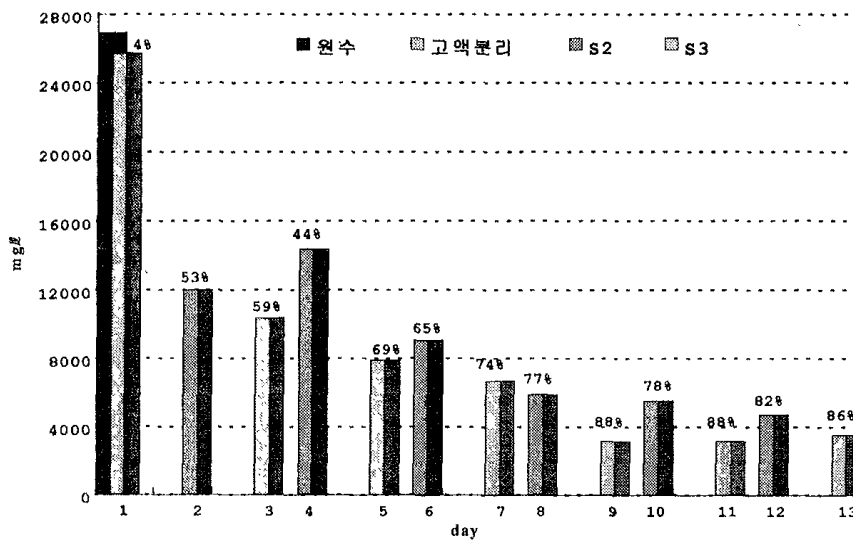
### 3) Biofilter 및 처리수의 BOD<sub>5</sub> 변화

본 연구에 이용된 원수의 BOD<sub>5</sub>는 약 4,000ppm으로 일반적인 돈슬러리에 비하여 낮은 수준을 보였다. 향후, 보다 객과적인 기능실험을 수행하기 위해선 유입되는 원수의 수준을 일반적인 돈슬러리의 BOD<sub>5</sub>수준(15,000~40,000ppm)으로 조절할 필요가 있다고 본다. 진동식 고액분리기를 거치면서 BOD<sub>5</sub>의 제거율은 SS와 비슷한 수준인 11%를 유지하였다. 쏘실험기간에 걸쳐 BOD<sub>5</sub>의 제거율은 75~81% 수준을 유지하였다.



〈그림 3-5〉 경시별 BOD<sub>5</sub>의 변화

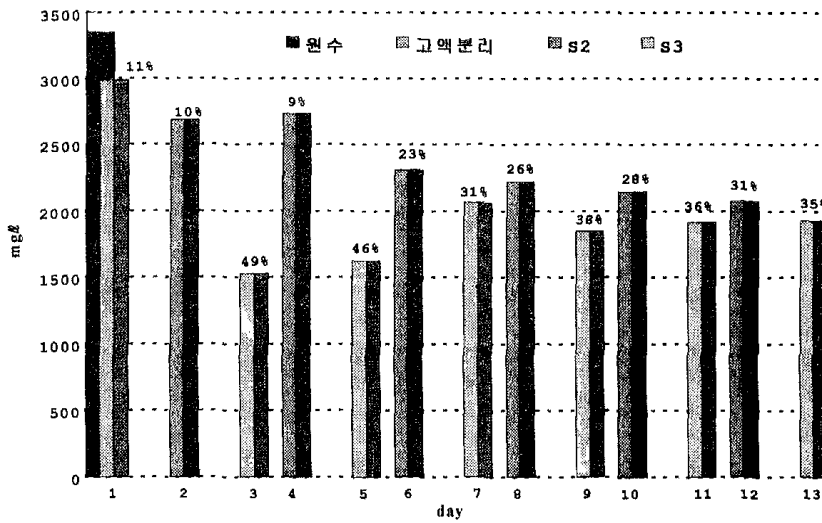
#### 4) Biofilter 및 처리수의 CODcr 변화



〈그림 3-6〉 경시별 COD<sub>cr</sub>의 변화

COD<sub>cr</sub>은 26,800ppm인 돈슬러리를 진동식 고액분리기를 이용하여 固와 液을 분리한 결과 SS나 BOD<sub>5</sub>에 비하여 낮은 수준인 약 4%의 COD<sub>cr</sub> 제거율을 보였다. 시스템 가동 후 4일째와 5일째의 BOD<sub>5</sub> 제거율이 78~81%로 상당히 높게 나타났음에도 불구하고 COD<sub>cr</sub> 제거율은 59~69%로 낮게 나타나는 것은 여재중에 포함되어 있는 생물학적 난분해성 물질이 여과수와 함께 배출되기 때문인 것으로 판단된다.

### 5) Biofilter 및 처리수의 T-N 변화



<그림 3-7> 경시별 T-N의 변화

본 연구에 이용된 돈슬러리의 T-N은 3,300ppm수준을 유지하고 있었으며, 고액분리단계를 거치며선 T-N은 평균 11% 제거율을 보였다.

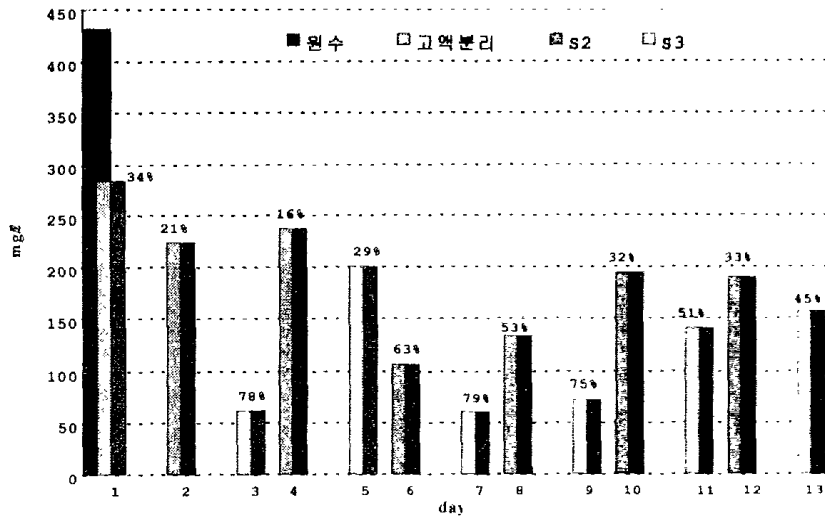
액비제조 시스템 쏘가동기간 중 T-N 제거율은 평균 39% 수준을 유지하였다. 여재층에 포함되어 있는 용존성 물질이 여과수에 용해되어 여과수와 함께 배출되기 때문에 S2(Biofilter 처리수)의 T-N제거율은 실험초기에 다소 낮게 나타났다. 시간이 경과하면서 T-N제거율이 증가하는 경향을 보이는 것은 S2와 S3 저류조 내에서 폭기를 지속적으로 시킴으로 인하여 질소 화합물이 계속되는 호기성 산화과정에 의해 질산화(Nitrification)되기 때문인 것으로 판단된다.

### 6) Biofilter 및 처리수의 T-P 변화

본 연구에 이용된 돈슬러리의 T-P는 431ppm수준을 유지하고 있었으며, 고액분리 단계를 거치면서 T-P는 다른 오염물질의 농도에 비하여 제거율(34%)이 높게 나타났다. 이러한 현상은 고상물중에 T-P 성분이 많이 함유되어 있으므로 고액분리기를 이용한 고액분리시 고상성분과 함께 분리·제거되는 양이 다른 항목에 비하여 많은데서 기인하는 것으로 사료된다.

T-P 제거율은 S3에서 75~79% 수준을 유지하다가 시간이 경과하면서 점차 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 여재층에 집적된 유기물에 의하여 여재층의 공극을 저하로 투입된 원수와 여재간의 Contact time과 Contact area가 줄어들기 때문에 나타나는 것으로 사료된다.

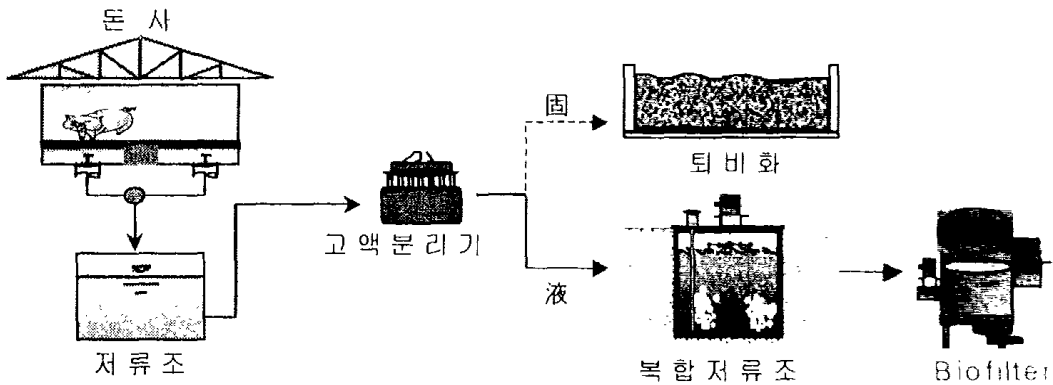




<그림 3-8> 경시별 T-P의 변화

## 2. 복합저류조와 Biofilter를 연계한 액비제조 시스템의 처리효율 평가

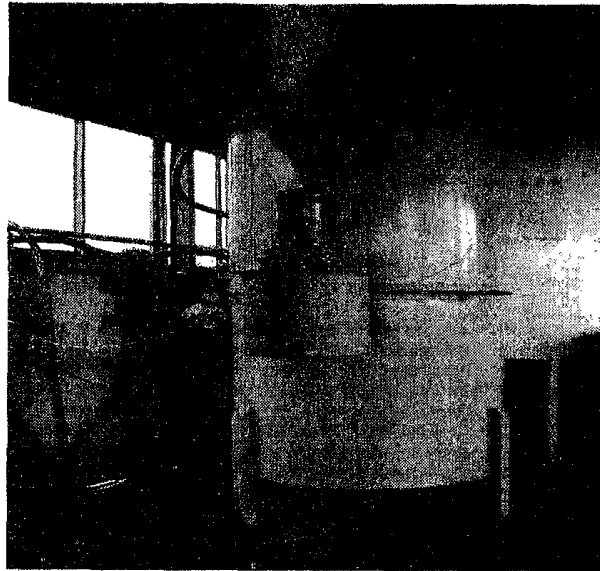
### 가. 실험설계 및 실험 장치제작



<그림 3-9> Flow diagram for pig slurry treatment system

돈슬러리를 처리함에 있어 既설치된 복합저류조의 단점을 해결하는 동시에 제거 효율을 높이기 위하여 서울대학교 부속목장 내에 既설치된 복합저류조의 후속단계로써 SBF(Simplified Bio-Filter)를 제작 설치하였다. <그림 3-9>와 같이 서울대학교 부속목장 내 원형첨단돈사에서 발생된 돈슬러리를 처리하기 위하여 진동식 고액분리기 및 실용적 15m<sup>3</sup>인 복합저류조와 실용적 2m<sup>3</sup>인 Pilot-Scale의 SBF로 구성되어 있

다. SBF는 1차년도에 개발한 액비제조 시스템의 문제점을 보완하여 2차년도에 새롭게 설계·제작한 Pilot-Scale로 처리수를 재순환시키는 순환펌프와 거품을 제거시키는 소포기, Aerator로 구성되어 있다.



<그림 3-10> SBF의 실상도

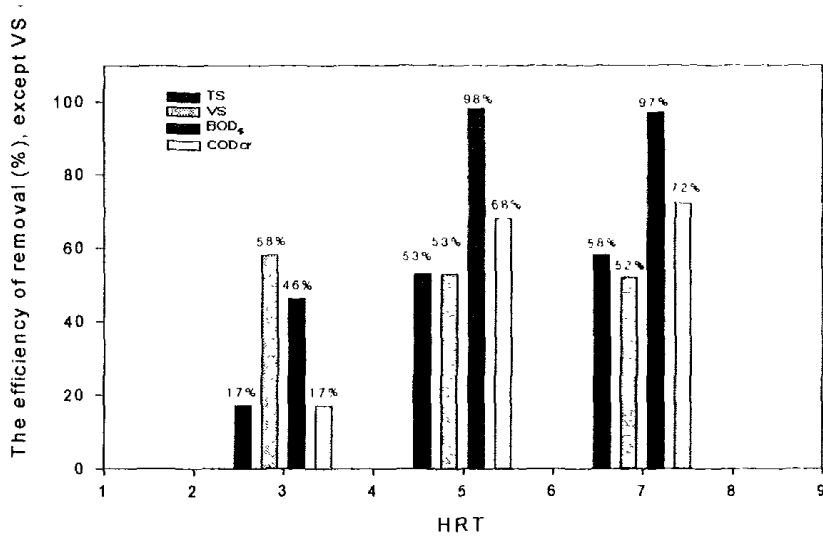
#### 나. 실험방법 및 분석방법

본 연구는 HRT(Hydraulic Retention Time)를 고려하여 복합저류조와 SBF(Simplified Bio-Filter)의 연계처리를 통해 유기물질의 제거효율을 극대화하기 위함이다. 실험을 위한 공정은 이미 위에서 언급한 바와 같이 복합저류조 및 SBF의 2 단계로 이루어졌다. 복합저류조에서 돈슬러리를 10ton 유입시켜 처음 6일 동안 고온성 미생물을 배양시켜 안정화시킨 후 HRT를 3일, 5일, 7일로 설정하여 실험을 수행하였다. 또한, HRT를 고려한 복합저류조의 처리수를 SBF에 투입시켜 연계처리를 하였다. 복합저류조에서는 5시간 Aeration-On / 1시간 Aeration-Off로 간헐 폭기식으로 운영하여 10m<sup>3</sup>/hr로 공급하였으며, SBF에서는 30분 Aeration-On / 30분 Aeration-Off로 운영하였다.

현장에서 pH, ORP, 온도를 측정하였으며, 실험실 내에서는 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>cr</sub>, TS, VS를 분석하였다. 분석방법으로는 기본적으로 Standard Methods (APHA, 1998)에 의거하여 수행하였다.

다. 실험결과

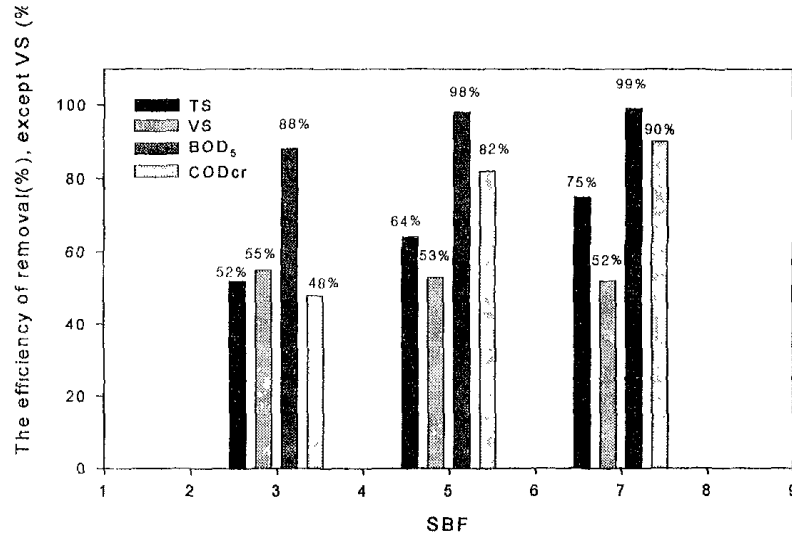
1) 복합저류조의 처리효율 평가



<그림 3-11> 복합저류조의 HRT에 따른 처리효율

<그림 3-11>은 HRT(Hydraulic Retention Time)를 3일, 5일, 7일로 설정하여 그에 따른 TS, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>cr</sub>의 평균제거효율 및 VS 감소변화를 나타낸 그림이다. HRT 3일 경우, TS 17%, BOD<sub>5</sub> 46%, COD<sub>cr</sub> 17% 제거효율을 나타냈으며, VS는 58%로 분석되었다. COD<sub>cr</sub> 제거효율이 17%로 총 고형물질량의 낮은 제거효율과 더불어 낮게 평가되었으며, 이것은 분해가 쉬운 유기물질 역시 분해되지 않은 상태이며, COD<sub>cr</sub>의 제거효율을 좌우하는 난분해성 물질이 분해되지 않은 것으로 생각된다. HRT 5일과 7일의 경우, TS 각각 53%, 58%, BOD<sub>5</sub> 98%, 97%, COD<sub>cr</sub> 68%, 72%로 나타났으며, VS는 53%, 52%로 분석되었다. <그림 3-11>에 나타난 것과 같이 HRT 5일과 7일은 95%를 상회하는 높은 제거효율을 나타냈으며, 이것으로 보아 분석항목 중 BOD<sub>5</sub> 제거효율은 고온호기성 소화과정 중 고온미생물(Thermophile)의 작용에 의해서 안정화되어 저감되었으므로 보다 정확한 고온호기성소화공정의 상태를 알 수 있는 지표항목이라고 사료된다. 또한, BOD<sub>5</sub> 제거효율이 높아질수록 COD<sub>cr</sub>의 제거효율 역시 상승하는 것을 알 수 있다. HRT 7일의 경우, HRT 5일의 항목별 제거효율과 비슷한 경향을 보였으며, 여기서 알 수 있듯이 HRT 5일로 하는 것이 적합할 것으로 생각된다.

## 2) Biofilter 연계시의 처리효율 평가



〈그림 3-12〉 SBF에 의한 제거효율 및 VS 감소변화

〈그림 3-12〉는 SBF(Simplified Bio-Filter)에 의한 TS, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>cr</sub>의 평균제거 효율 및 VS 감소변화를 나타낸 그림이다. 이 실험은 고온호기성소화과정의 안정화 단계에서 HRT를 3일, 5일, 7일로 설정하여 실험을 수행한 처리수를 이용하였다. SBF를 이용하여 복합저류조의 처리수를 연계처리한 결과, TS를 비롯한 대부분의 항목들에 있어서 매우 높은 제거율을 보이고 있다. HRT 3일의 TS 제거효율의 경우, SBF에 의해서 처리한 결과 무려 35%이상 향상된 것으로 분석되었으며, BOD<sub>5</sub>와 COD<sub>cr</sub> 역시 30% 정도 제거효율이 향상됨을 알 수 있다. HRT 5일과 7일 각각 TS 64%, 75%, BOD<sub>5</sub> 98%, 99%, COD<sub>cr</sub> 82%, 90%로 나타났으며, BOD<sub>5</sub>의 제거효율은 표면적으로 거의 변동이 없으나, 200~300ppm 정도 감소되는 경향을 보이고 있다. 그러나, TS와 더불어 COD<sub>cr</sub>의 제거효율이 큰 향상을 보이고 있는데, 이것은 아마 난분해성물질인 고형물질이 제거된 것으로 COD<sub>cr</sub>의 높은 향상을 보이는 것으로 여겨진다. VS의 감소는 각각 55%, 53%, 52%로 분석되었다. 결과적으로, SBF를 이용하여 다량의 난분해성물질을 제거함으로써 다른 항목의 제거효율을 향상시키는 것으로 나타났다.

## 제 4 장 증발건조 시스템 개발 및 처리효율 평가

### 제 1 절 서론

축산농가의 가축분뇨 관리는 사회적 현안이나, 우리 나라 축산의 영세성을 고려해 보면 중소규모 전업농가를 위한 시설개발이 시급하며 餘他 시스템의 처리효율 제고가 필요하다. 이를 극복하기 위하여 무엇보다도 가축분뇨 처리에 맞는 적절한 시스템은 기술적으로 안정적이어야 하며, 경제적으로 중소규모 농가에서 구입이 가능해야 하며, 에너지 비용, 투입물의 비용 등의 운영비를 최소화할 수 있도록 생력적이어야 하며, 가축분뇨 처리과정 중 발생하는 악취를 희석시켜야 하며, 공정의 물리적 공간을 최소화하여야 한다. 그러므로 이 모든 기준을 만족시키는 가축분뇨처리 시스템으로는 현실적으로 자연증발시스템(Natural Evaporation System, NES)으로 인식되고 있다. 더군다나 고농도 오염부하량을 지닌 가축분뇨를 경제적으로 열악한 우리 나라의 축산환경하에서 방류수 수질기준을 만족시킨다는 것은 현실적으로 불가능한 일이며, 증발을 통한 가축분뇨의 감량화가 실질적인 처리방식으로 서서히 대두되고 있는 실정이다.

### 제 2 절 이론적 고찰

우리 나라 가축분뇨, 특히 양돈분뇨의 감량화를 위해 제작된 자연증발시스템은 자연에너지를 이용한 처리시스템으로 가축분뇨를 대상으로 증발을 유도한 연구는 주로 일본에서만 이루어졌는데, 증발포를 이용한 兵庫현 시스템과 諛號현 農總試畜研 시스템(Kozi, 1989), 다단계 증발판을 이용한 千葉현 축산센타시스템(Seishu, 1994) 등이 대표적인 경우이다. 다만 증발현상으로 인한 감량화에 초점을 두어 연구한 경우는 살포기(sprinkler)를 이용해 농경지 灌溉(irrigation)時 토양으로의 유입수 손실량을 증발에 기인하여 추정한 사례가 있다. 살포기를 통해 토양으로 살포한 유입수의 양에서 떨어지는 지점에 catch can을 설치하여 그것을 통해 수득한 유출수의 양을 뺀 수치를 증발로 유도된 손실량으로 계산한 연구가 있는데, 수분 손실량의 범위를 전체 살포량의 2%~40%(Yazar, 1984; Kincaid 1996; Kincaid et al., 1996), 0.5%~20% (Kohl et al., 1987) 정도로 제시하고 있으며 Kincaid와 Longley(1989)는 高濕과 低濕 기상조건이라 하더라도 증발로 인해 손실되는 수분량의 범위는 2~3%에 미치지 못한다고 하였다. 이러한 증발 현상의 원인으로는 살포기의 nozzle size와 그에 따른 살포되는 수분 입경 범위(Edling, 1985), 살포수분(용매, solvent)에 용해되어 있는 물질(용질, solute)의 성분, 농도 및 확산이동 (Ranz and Marshall, 1952;

Charlesworth and Marshall, 1960; El Golli et al., 1974; Leong, 1981; Messing et al., 1993; Jayanthi, 1993; Yu, 1995), 그리고 외부 기후 조건의 변화(Tarjuelo et al., 2000; Yazar, 1984) 등이 있다. Yazar(1984)는 통계적 접근을 통해 sprinkler를 통한 증발현상을 다음과 같이 수식화하였다.

$$E = 0.389e^{(0.18W)}(e_s - e_a)^{0.7} \quad (1)$$

여기서, E : 증발로 인한 손실 수분포텐셜(%),  
 W : 풍속(m/s)  
 e : neperian logarithm base  
 (e<sub>s</sub>-e<sub>a</sub>) : 증기압의 차이(kPa)

Murray(1967)는 식(1)의 증기압차 (e<sub>s</sub>-e<sub>a</sub>)를 식(2)와 같이 정식화하였다.

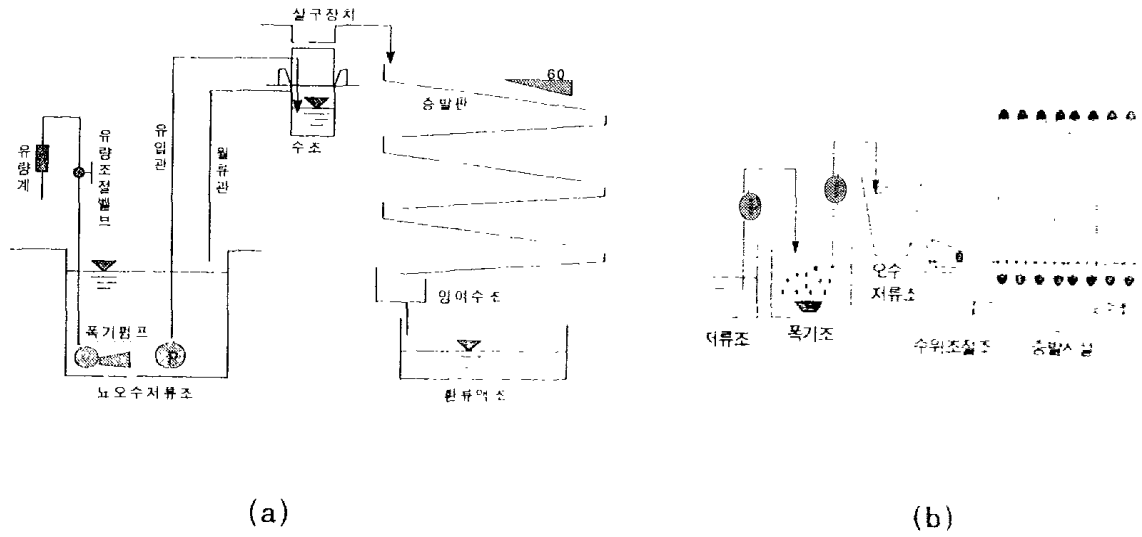
$$(e_s - e_a) = e_s(1-H/100) = 0.611 \exp(17.27T_a/237.3+T_a)(1-H/100) \quad (2)$$

여기서, e<sub>s</sub>, e<sub>a</sub> : 포화증기압, 대기의 실제 증기압(kPa)  
 T<sub>a</sub> : 대기의 온도(℃)  
 H : 상대습도(%)

또한 Campbell (1995)은 (e<sub>s</sub>-e<sub>a</sub>)를 濕球差(wet-bulb depression, T<sub>a</sub>-T<sub>w</sub>)의 함수로 식(3)과 같이 定式化하였다. 단, P는 대기압(kPa)을 나타낸다.

$$(e_s - e_a) = 0.00066 (1+0.00115T_w)(T_a - T_w) P \quad (3)$$

살포기를 통한 농업 灌溉水의 증발 손실량 연구에 초점을 둔 미국의 사례가 있는가 하면, 가축분뇨를 대상으로 증발을 통한 감량화를 유도한 연구는 일본에서만 한정적으로 수행되어 왔다. 그 중 대표적인 경우가 다단계 증발판 이용방식의 千葉현 증발 시스템과 증발포 이용방식의 兵庫현 증발시스템을 들 수 있으며, 이에 대한 구체적인 연구내용은 다음과 같다.



(a) (b)  
 <그림 4-1> The evaporation system operated in Japan

<그림 4-1-(a)>는 현재 일본 千葉현에서 운영 중인 다단계 증발판 이용방식의 증발시스템으로 축사의 상부에 증발장치를 설치하고, 태양에너지와 풍력에너지를 이용하여 노오수의 증발을 유도하는 방식이다. 처리시설은 用地와 운영비 등의 문제를 최소화하기 위해서 철골로 3층 구조물로 축조하여 1층은 가축의 사육시설, 2,3층은 노오수 증발공간으로 건축하였다. 노오수 증발처리 공간인 2,3층은 다단계로 판(경사를 줌)을 설치하였으며, 노오수를 최고 윗판에서부터 차례로 흘러내리게 한다. 그 과정에서 태양에너지와 증발판 사이를 통한 자연풍에 의해 노오수의 증발을 유도하는 방식이다. 이러한 방식도 증발천에 의한 증발방식과 마찬가지로 증발능력이 기후에 따라 영향을 받으며, 겨울철과 장마철에는 증발능력이 저하한다는 것이 입증되었다. 축사의 부지면적은 144m<sup>2</sup>, 설치된 증발판의 총 면적은 791m<sup>2</sup>(남북방향으로 각 3열 배치, 10층으로 한 경우)로 물로 실험한 경우의 증발능력은 축사 부지면적으로 환산시, 여름 평균 3.2kg/m<sup>2</sup>·일 정도, 겨울철에는 2.6kg/m<sup>2</sup>·일 정도의 증발율을 나타내었다 (Seishu, 1994).

<그림 4-1-(b)>는 현재 일본 兵庫현에서 운영 중인 증발포 이용방식의 증발시스템으로 하우스 내에서 자연송풍을 이용하여 증발효율을 제고시키고, 시설비의 최소화를 위하여 증발천을 이용한 방식이다. 이 시스템은 상하 로울러에 비닐제품의 천(폭 1m)을 걸쳐 상부 로울러로 회전구동하여 천의 하부 15cm 정도는 언제나 노오수에 잠겨있으며, 천에 흡착된 수분은 대류에 의해 대기 중으로 증발되는 형태이다. 이러한 시스템은 자연환기의 열에너지를 이용하여 천에 흡수된 수분의 증발을 유도하기 때문에 운영비는 회전원판시스템에 비해서 매우 적다. 그러나 겨울철 저온에서 수분을 흡수한 천이 결빙되어 증발을 충분히 유발하지 못하기 때문에 비교적 온난한 지방

에 적용할 수 있는 시스템이라 할 수 있다. 처리능력은 겨울철에는  $10\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{일}$  정도로 여름철(6,7,8월)의 1/5 수준이며, 이러한 겨울철 증발량 저하의 비효율성을 제고하기 위해 전체 처리시스템을 하우스 시설로 밀폐하여 태양열을 이용하였으며, 강제 송풍 장치도 설치하여 증발능력이 2배정도 증가된 연구보고가 있다(Nakasaki, 1986).

이러한 국외의 연구결과들을 고찰해 볼 때 가축분뇨 처리를 목적으로 한 자연증발시스템의 운용은 경제적으로 열악한 국내의 축산환경에 있어 시도해 볼 만한 가치가 있는 가축분뇨처리 시스템으로 자연 기상조건에 따른 증발량 변화에 대한 실증적인 연구가 계속해서 뒷받침된다면 중소규모 축산농가의 최대 걸림돌인 가축분뇨를 쉽게 해결할 수 있는 획기적인 자연증발시스템의 운용방식이 정립될 것이다.

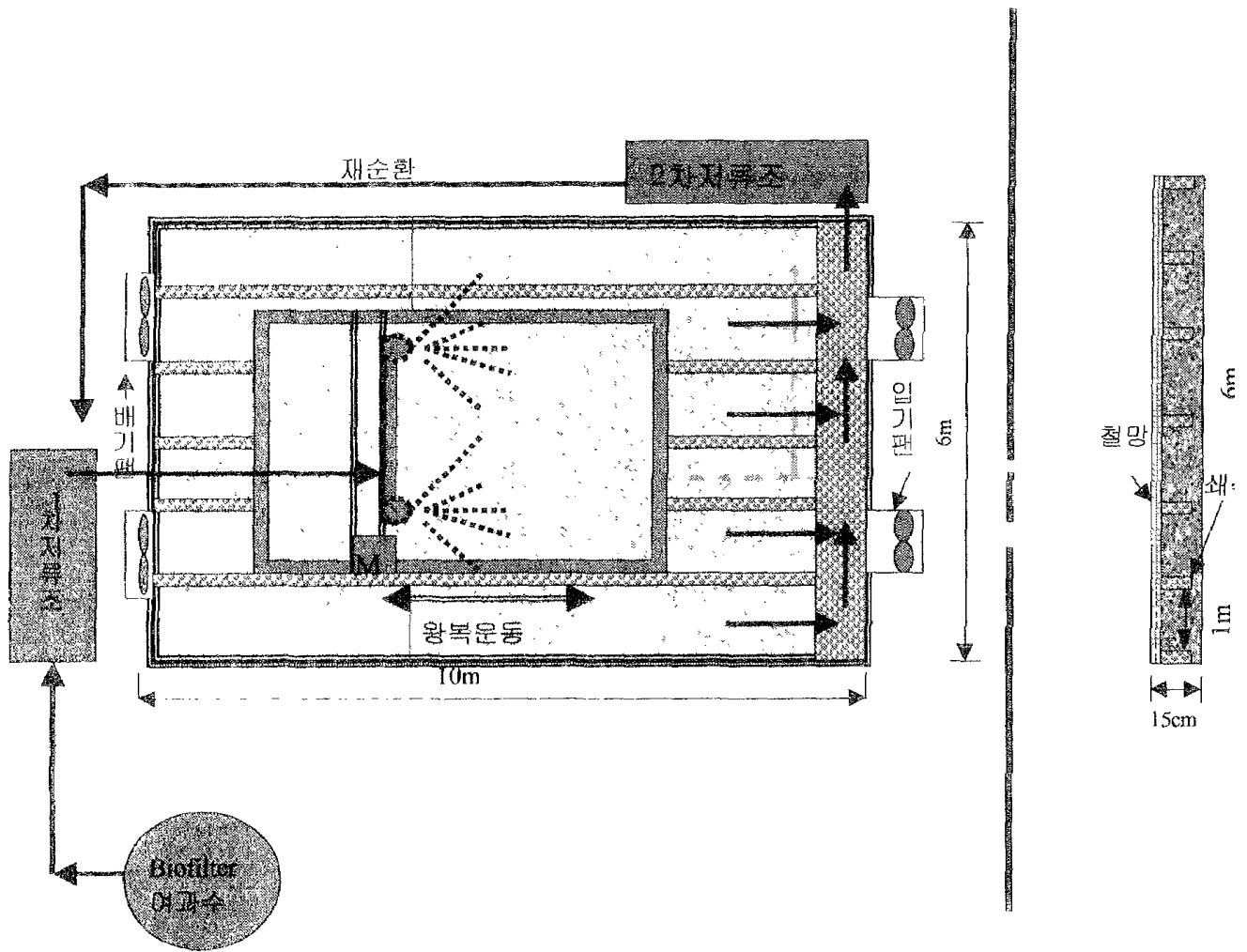
따라서 본 연구에서는 豚슬러리의 처리량 減量を 위하여 자연에너지만을 이용한 자연증발시스템을 설계 제작하여, 여름철 기상조건에 따른 豚슬러리의 증발 및 건조효율에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

### 제 3 절 시스템 구성 및 연구방법

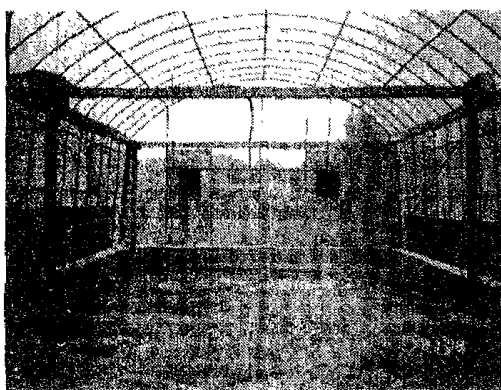
#### 1. 시스템 구성

서울대 농생대 부속목장에  $6\text{m} \times 10\text{m}$ 의 면적을 가진 비닐하우스를 설치한 후 Fig. 2와 같이 자연증발시스템을 시설하였다. 기본적으로 豚슬러리를 대략 한번 투입시 1.5톤 정도를 왕겨 깔개에 살포시켜 자연증발을 유도할 수 있도록 살포장치를 장착하였으며, 입구 前面 양쪽에는 두 개의 입기팬( $85\text{m}^3/\text{min}$ )를, 後面 양쪽에는 배기팬( $75\text{m}^3/\text{min}$ )을 설치하여 증발효율이 저조한 雨期時나 습도가 높은 날에만 작동시키도록 설계되어 있으나, 이번 실험에는 외부 자연에너지만을 이용한 증발효율 평가에 초점을 두었기 때문에 작동되지 않았다. 살포기는 시스템내 양측에 설치되어 있는 roller에 의해 자동 왕복운동을 하며 豚슬러리가 깔개에 골고루 살포되도록 설계되었으며, 잔여 배출수는 바닥에 일정간격으로 폭  $100\text{mm} \times$  깊이  $80\text{mm}$  ditch를 만들고 그 안에 쇠석을 채운 후 상부에는 이물질이 유입되지 못하도록 hole  $5\text{mm}$ 의 망처리를 했다. 그 위에 처리여재로 왕겨깔개를 바닥으로부터 약  $5\text{cm}$  정도의 높이가 되도록 피복하였으며, 외부 양쪽에는 유입저류조와 유출저류조를 설치하였는데, 이들의 용량은 각각  $1.7\text{톤}$  ( $122.3\text{m} \times 224.3\text{m} \times 62\text{m}$ ),  $1.5\text{톤}$  ( $122.6\text{m} \times 214.5\text{m} \times 62\text{m}$ )을 저류할 수 있도록 제작되었다.





<그림 4-2> Sketch of the natural evaporation system for pig slurry



<Interior>



<Exterior>

<그림 4-3> Photograph of the sun-dry system

## 2. 연구방법

자연증발시스템 운용시 여름철 기상조건에 따른 豚슬러리 증발량을 구명하기 위해 2000년도와 2001년도의 하절기(6~8월) 기간동안 실험을 수행하였다. 시스템 내 바닥에는 왕겨를 15cm정도 약 450kg(질량 기준)을 피복하여 여재내 미생물 균집상의 잠열효과에 의해 증발효율을 높이고자 하였다. 실험 변수로는 살포횟수에 초점을 맞추었는데, 2000년도에는 일사량이 가장 높은 시간대인 오후 12시~1시에 豚슬러리 유입량 1.5톤 전량을 살포하는 batch 형태로 실험을 진행했으며, 2001년도에는 유입 펌프에 timer를 설치하여 오전 9시부터 오후 5시까지 시간마다 2분 동안 살포하고 58분 휴지간격을 갖는 flow 형태로 실험을 수행하여 두 살포 유형간의 증발효율을 비교하는데 연구 초점을 맞추었다. 이론적으로는 2분 동안 살포되는 양이 대략 0.16톤으로 9번 진행되는 동안 총 1.44톤이 살포되어 총 유입량 1.5톤에 근사하도록 설정하였으나, 실험에 이용된 豚슬러리가 고액분리 과정을 거친 1차 처리수임에도 불구하고 협잡물을 포함하고 있어 살포시 nozzle이 부분적으로 막히는 현상으로 인해 실제 하루 동안 측정된 살포량은 0.8~1.3톤 범위로 유동적이었다. 증발효율을 높이기 위해 시스템 양측에 설치된 두 개의 배풍기와 배기팬을 작동하지 않는 대신 여름철 기상조건에 따른 순수한 외부 자연에너지만을 통해 증발되는 豚슬러리 양을 관찰하기 위한 목적으로 양쪽 side curtain을 지상에서 30cm 개방한 조건하에서 두 유형의 실험을 수행하였다.

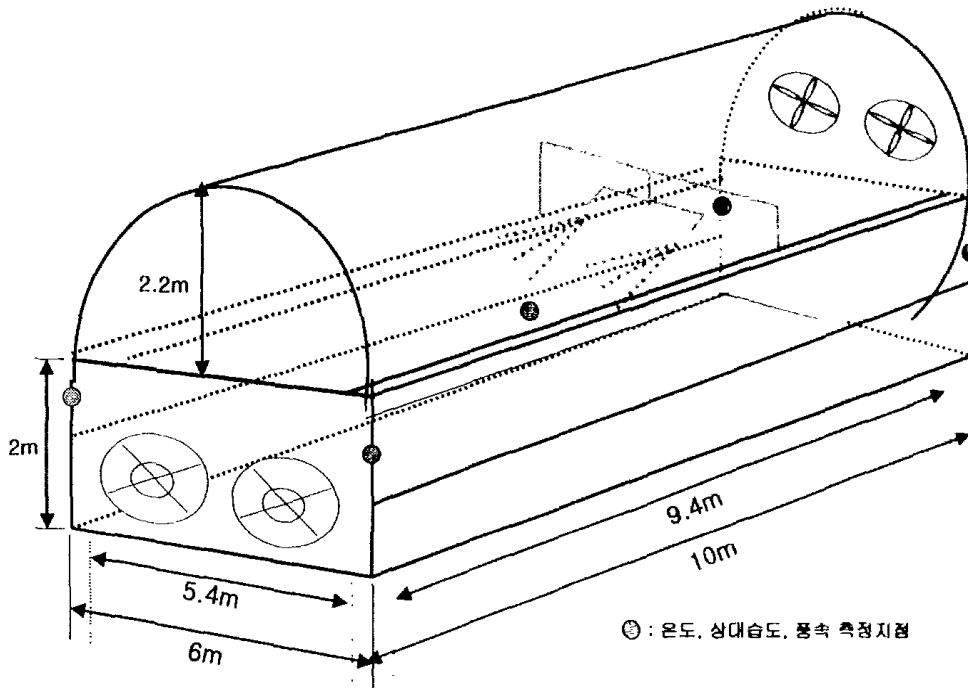
<Table 4-1> Experimental design

Conditions Treatment	Period (year/month)	Spray time	Total amount of spray	Forced ventilation
Batch type	2000/6~8	one time	1.5 ton	not adjusted
Flow type	2001/6~8	nine times	1.44 ton (not consistent)	not adjusted

### 가. 기상요인 측정방법

<그림 4-4>에 나타난 바와 같이 온도와 상대습도의 경우 증발건조시스템 내 다섯지점에 sensor를 달고 각각을 data acquisition system인 hybrid recorder(Esterline, ANGUS)에 연결하여 측정하였고, 풍속은 풍속계(GANOMAX, Model No. 1006)를 통해 온도와 상대습도의 측정지점과 동일한 다섯 지점에서 측정하였으며, 일사량은 일사계(Turbus, Model No. : PCM-03F)를 이용하여 시스템 내부 정중앙

지점에서 측정하였다. Batch type의 경우 온도와 상대습도는 한번 살포되는 한 시간 동안 기록된 평균값을, 풍속과 일사량은 10분 간격으로 측정한 총 6번의 평균값을 대표치로 설정하였다. Flow type의 경우 측정 시기를 오전 9시, 오후 1시, 오후 5시로 설정하여 하루 세 번 측정한 값의 평균치를 그 날의 대표치로 정하였는데, 요인별 측정방법은 batch type와 동일하다.

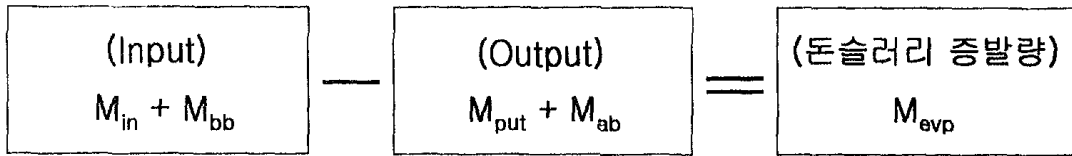


<그림 4-4> Measurement site of the exterior climate factor(temperature, relative humidity, air velocity) in the natural evaporation system

#### 나. 증발량 분석방법

증발량의 측정은 먼저 豚슬러리 살포 전후의 왕겨여재의 함수율 차이를 이용하였다. 이는 질량보전의 법칙(the law of mass conservation)에 근거한 것으로 액상살포량과 살포전의 왕겨의 수분량을 합한 값에서 일정시간 후의 왕겨의 수분량과 그 동안의 액상 유출량을 뺀 값으로 얻을 수 있었다. 살포 전후의 왕겨여재의 함수율 측정은 임의지점 다섯 곳을 선정하여 왕겨를 약 5g 정도 채취하여 공정시험분석법에 의거, 105℃ dry oven에 2시간 동안 건조시켜 건조 전후의 왕겨중량의 차이를 계산하여 왕겨의 총부피(540cm×440cm×12cm)로 환산한 값을 증발건조시스템내 피복된 전체 왕겨의 수분량으로 추정하였다.

$$M_{evp} = [M_{in} + M_{bb}] - [M_{out} + M_{ab}]$$



여기서,  $M_{evp}$  : 자연증발시스템(NES)의 一日 증발량, L/day  
 $M_{in}$  : 깔개상 돈슬러리 살포량, L/day  
 $M_{bb}$  : 살포 전 깔개床의 含水量, L/day  
 $M_{out}$  : 다음 날 돈슬러리 살포 전까지의 침출수량, L/day  
 $M_{ab}$  : 살포 후 깔개床의 含水量, L/day

다. 통계처리

SAS('96 version) package를 이용하여 豚슬러리 증발량과 외부기상요인(온도, 습도, 풍속, 일사량)과의 상관관계를 다중회귀분석(multiple linear regression) 방법을 통해 규명하였다.

## 제 4 절 결과 및 고찰

### 1. 증발이론에 대한 고찰

수분의 증발이란 수면과 공기가 접하는 과정에서 수면에서 공기중으로 흡수되는 물분자가 공기중에서 물속으로 들어오는 물분자보다 많아서 물이 줄어드는 현상을 말하며, 수분의 증발에 영향을 미치는 요인으로는 물의 온도, 경계층에서의 바람의 속도, 복사에너지, 공기중의 상대습도 및 증발면적 등에 영향을 받는다. 먼저 물의 온도가 높으면 물분자간의 상대적인 거리가 멀어지고, 증발에 필요한 열에너지의 양이 줄어들기 때문이다. 따라서 온도가 높을수록 증발량은 많아진다. 경계층의 공기유속은 수분의 강제흡수 영향 뿐 만 아니라, 상대습도가 낮은 외부의 공기를 유입하므로 내부의 수증기분압을 낮추는 역할을 한다. 따라서 유속이 빠르면 증발량이 증가한다. 다른 외부의 에너지원이 없이 태양에너지에 의한 열공급이 이루어질 경우, 수면의 온도를 상승시키는 원인이 되며, 태양에너지에 의한 내부의 온도 상승은 포화증기압을 높혀 주기 때문에 수면으로부터 수증기 증발이 유도하는 역할을 한다. 따라서 태양복사에너지가 클수록 증발량은 증가하게 된다. 또한 공기의 상대습도는 외부의 물분자의 흡수에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 공기가 포화증기압에 가까울수록 수분의 흡수량이 줄어들기 때문이다. 따라서 수면위 공기의 상대습도가 낮을수록 증발을 빨리 일어난다. 마지막으로 증발량에 영향을 미치는 요인으로 증발면적이다. 이는 보다

많은 면적의 수면이 공기와 접하고 있으면, 수분의 흡수가 많기 때문이다. 그러므로 증발면적이 넓으면 증발량이 많아진다.

궁극적으로 증발량을 추정하기 위해서는 대부분의 변수들이 압력에 의한 차이에 따라 증발량이 결정된다는 것을 알 수 있다. 그러나 현장에서 다양하게 변하는 자연 조건의 물리적인 변수를 실시간으로 처리하여 증발량을 추정하는 일은 쉬운 일이 아니다. 또한 각 변수들의 상관관계를 고려하면 위의 내용을 독립적으로 산술적 해석은 불가능하다.

따라서 물질전달에 의한 방법을 이용하는 것이 적절할 것으로 판단된다. 증발 현상에 관한 물질전달 이론은 Prandtl과 Schmidt의 혼합길이와 Taylor의 연속혼합개념에 의해 설명된다. 수증기의  $q$ 의 확산과정을 다음과 같이 일반식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{q}{t} = u \sqrt{K_c} \sqrt{q} \quad (4)$$

여기서,  $q$  : 습도, %  
 $t$  : 시간, 분  
 $u$  : 평균 풍속, m/초  
 $K_c$  : 상수

또한 수면 표면에서의 유속이 증발량에 영향을 미칠 뿐만 아니라 증발에 영향을 미치는 공기층별 유속의 변화를 고려한 증발량은 다음과 같다.

$$E_h = - \frac{K^2 \rho (q_2 - q_1)(u_2 - u_1)}{(\ln z_2/z_1)^2} \quad (5)$$

여기서,  $\rho$  : 공기밀도, kg/m<sup>3</sup>  
 $z$  : 공기층 높이, cm

위의 식을 이용하여 증발량을 추정하기에는 일반적으로 Mass Transfer Theory에 의한 이론식이 단열대기에 한하여 성립하므로 많은 가정 조건이 필요하며, 현장에서 실제 적용하기에는 한계가 있다. 그러므로 물질전달에 의한 이론식을 실제로 응용하기 위해서는 감도와 정밀도가 높은 측정계기의 사용과 특수한 기술을 필요로 한다. 따라서 증발량 추정을 위해서는 경험식을 많이 이용한다. 따라서 식(2)를 다음과 같은 Dalton 형으로 변환시킬 수 있다.

$$E_h = F(v) (H_w - H_a) \quad (6)$$

여기서  $H_w$ 는 증발면의 온도에 의한 포화증기압,  $H_a$ 는 어떤 고도에서의 실제 증기압,  $f(v)$ 는 바람의 함수인 wind factor로서 일반적으로  $f(v)=a+bv$ ( $a$ 와  $b$ 는 상수)로 표시하고 때로는  $n$ 이 0.5와 1사이의 지수를 가진  $f(v) \sim v^n$ 의 함수로도 표시한다.

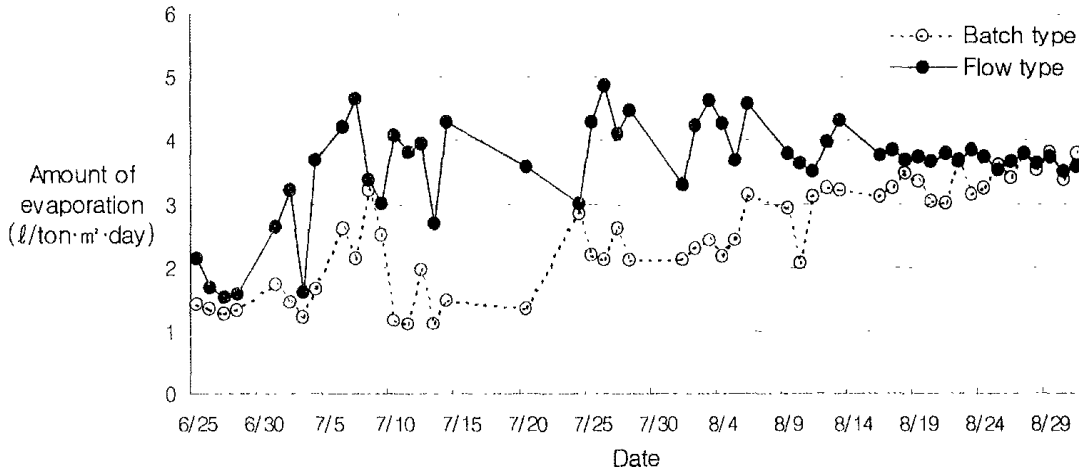
## 2. 여름철 기상조건에 따른 豚슬러리 증발량 비교

외부 기상요인(온도, 상대습도, 풍속, 일사량)의 변화와 살포형태(Batch type & flow type)에 따른 여름철(6-8월) 乾期와 雨期시의 豚슬러리 증발량 및 각 기상요인별 증발량간의 상관관계는 다음과 같다.

### 가. 乾期(Clear days)

#### 1) 살포형태에 따른 豚슬러리 증발량 비교

6월 25일부터 8월 31일까지 두 해(2000, 2001년)에 걸쳐 진행된 실험 결과, 살포형태에 따른 豚슬러리 증발량의 경시적 변화 양상(그림 4-5 참조)을 살펴보면 batch 형태보다는 flow 형태로 자연증발시스템을 운용했을 때가 증발효율이 대체로 높은 것으로 나타났다.



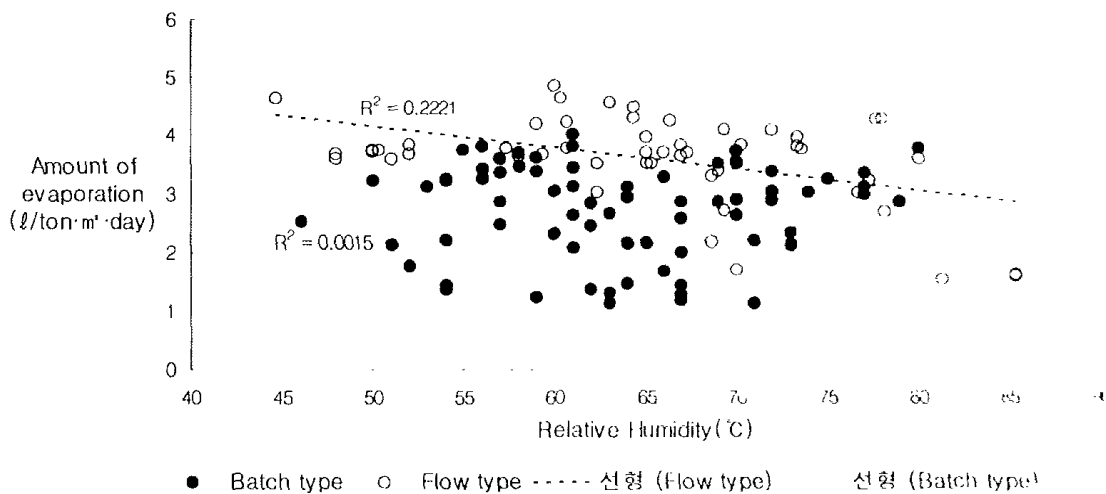
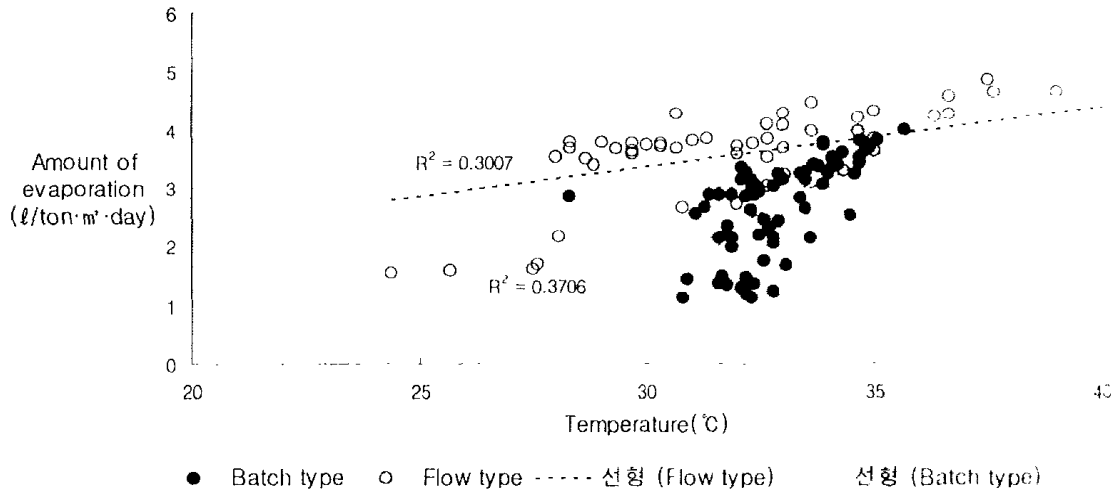
<그림 4-5> Change of evaporation rate on swine slurry as spray type(Batch & Flow) on clear days in summer(June to August)

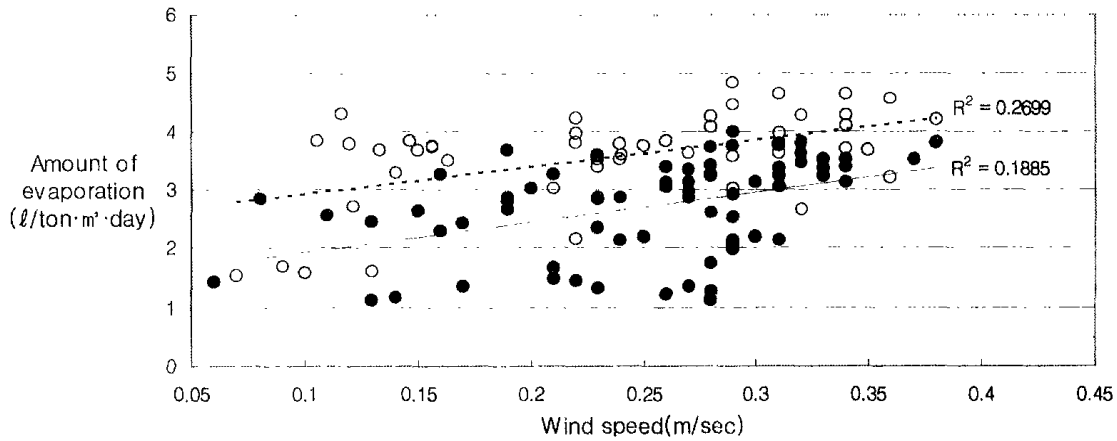
이는 豚슬러리 1ton 살포를 기준으로 증발량을 산정한 것으로 batch 유형 처리구의 경우 평균 137.49(살포 바닥 면적당(m²) 환산시 2.71 l/m²·day), flow 유형 처리구의 경우 평균 182.32 l(살포 바닥 면적당(m²) 환산시 3.59/m²·day)의 증발율을 나타낸 것으로 분석되어 乾期시 살포방식을 flow 형태로 자연증발시스템(NES)을 운용

했을 경우 batch 형태보다 약 0.9ℓ 정도 증발율을 향상시켰음을 알 수 있다.

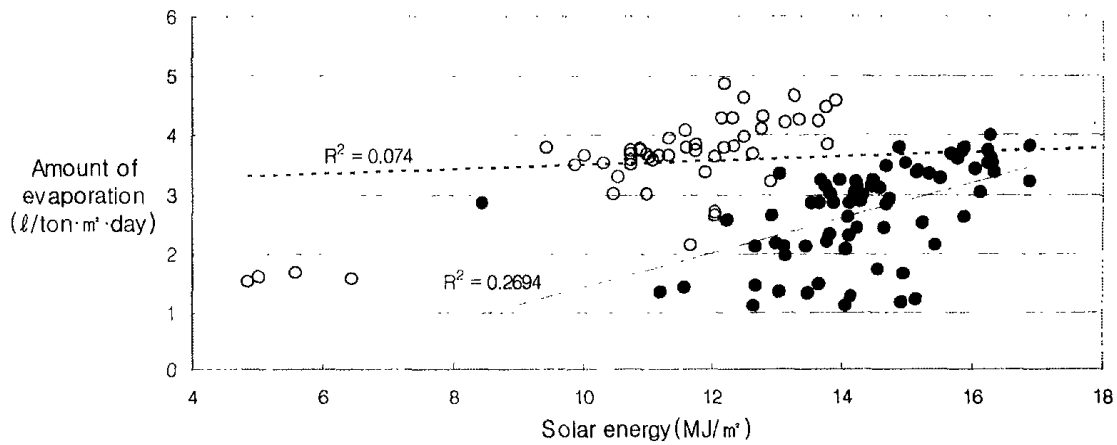
## 2) 살포형태에 따른 외부 기상요인과 豚슬러리 증발량간의 상관관계

<그림 4-6>에 나타난 바와 같이 여름철 乾期시 살포형태에 따른 외부 기상요인 (온도, 상대습도, 풍속, 일사량)과 豚슬러리 증발량과의 상관관계를 살펴보면 batch 형태의 경우 온도 0.3706, 상대습도 0.0015, 풍속 0.1885, 일사량 0.2694로 나타난 반면, flow 형태의 경우 온도 0.3007, 상대습도 0.2221, 풍속 0.2699, 일사량 0.0074로 분석되었다. 이는 적정 유의수준( $p < 0.05$ )에 미달되는 수치로 통계적 측면의 신뢰 범위에는 해당되지 않으나 약간의 상관성을 형성하는 것으로 이러한 결과가 도출되게 된 이유는 증발상에 영향을 미치는 네 가지 외부 기상요인들이 각각 독립적인 절대적 변수로서의 역할을 한 것이 아니라, 상호 복합적으로 동시에 작용했기 때문이라 생각된다.





● Batch type ○ Flow type - - - 선형 (Flow type) — 선형 (Batch type)



● Batch type ○ Flow type - - - 선형 (Flow type) — 선형 (Batch type)

<그림 4-6> Correlation of climate condition(Temperature, relative humidity, wind speed, and solar energy) and evaporation rate on swine slurry as spray type(Batch & Flow) on clear days in summer(June to August)

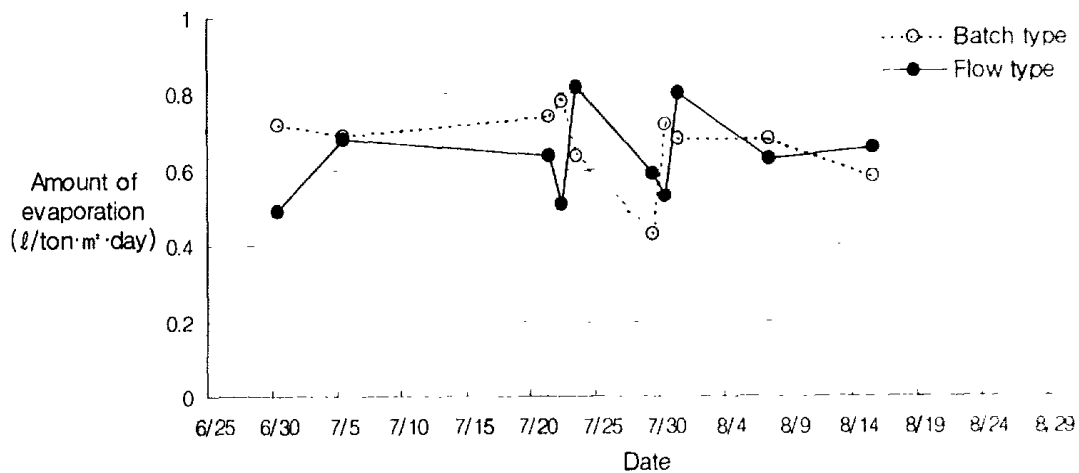
살포 유형별 네 가지 기상요인의 증발을 상승 기여도를 살펴보면 batch 형태의 경우 온도>일사량>풍속>상대습도, flow 형태의 경우 온도>풍속>상대습도>일사량 順으로 조사되어 두 처리구 모두 대체로 온도가 증발상 변화에 가장 큰 영향을 준 요인으로 입증되었고, 다음으로 풍속, 일사량, 상대습도로 분석되었다. 이는 자연증발 시스템 내부의 온도 상승이 살포된 수분입자의 기체로의 상전환(phase conversion)을 유도하는 가장 직접적인 기상요인으로 작용했기 때문이라 사료되며, 증발상을 유지하기 위한 적정 수준의 온도 보존은 시스템을 둘러싸고 있는 비닐에 의해 외부로의 열손실을 최대한 억제했기 때문이라 생각된다. 풍속의 경우 이론적으로 온도와 더불어 증발



을 상승을 부가시키는 주요 기상요인으로 인지되나, 시스템이 위치한 지리학적 특성으로 인해 실제 시스템 내부로 유입되는 풍속이 0.5m/sec 이하로 측정되어 예상했던 상관성에 미달된 것으로 판단된다. 일반적으로 높은 상대습도는 증발현상을 억제하는 기상요인으로 인식되고 있으나, 본 시스템이 비닐로 외부와 차단되어 있어 日射 및 왕겨여재내 토착 미생물에 의한 분해열로 인해 시스템 내부에 형성되는 에너지가 거의 외부로 유출되지 않고 수분 입자의 기체상으로의 전환을 적절히 유지시켜 주기 때문에 상대습도와 증발량간의 부(-)의 상관성이 비교적 낮게 나타난 것으로 추정된다.

## 나. 雨期(Rainy days)

### 1) 살포형태에 따른 豚슬러리 증발량 비교

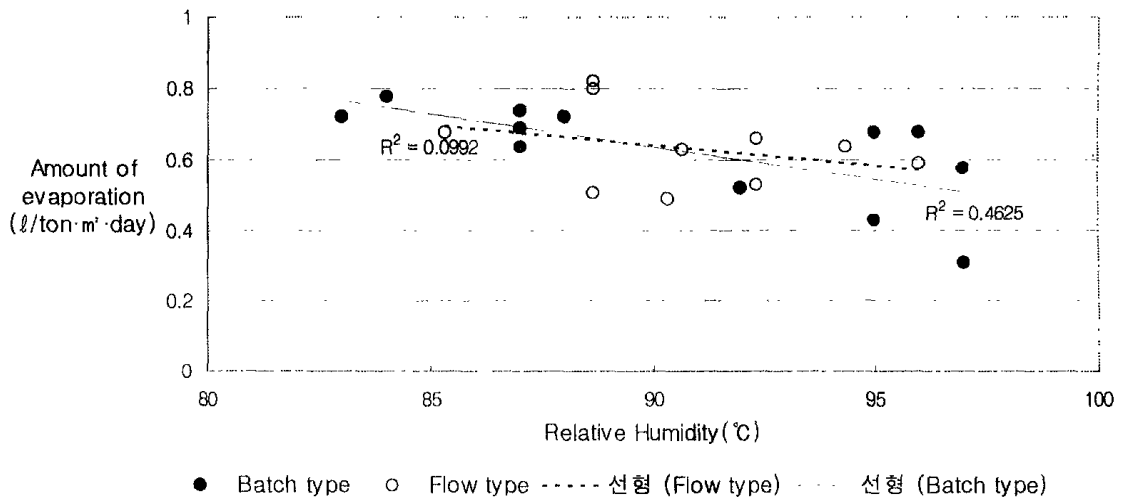
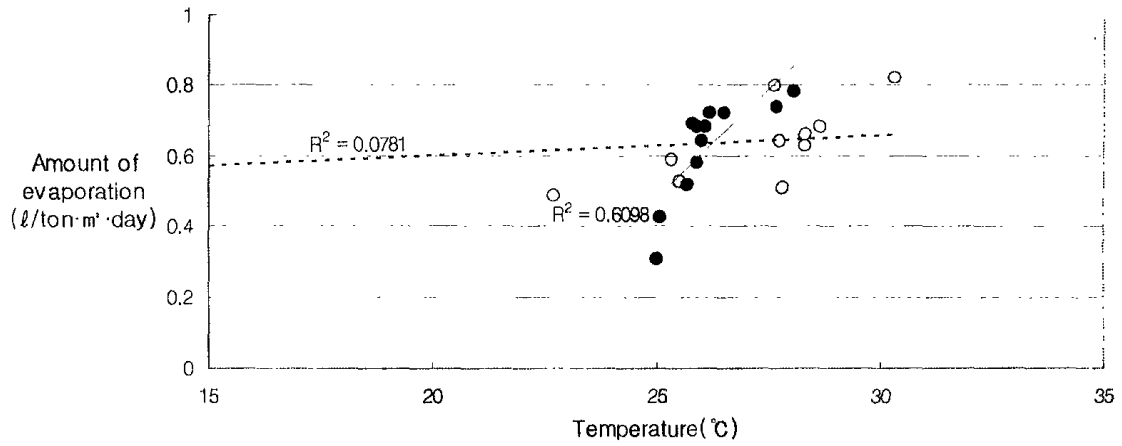


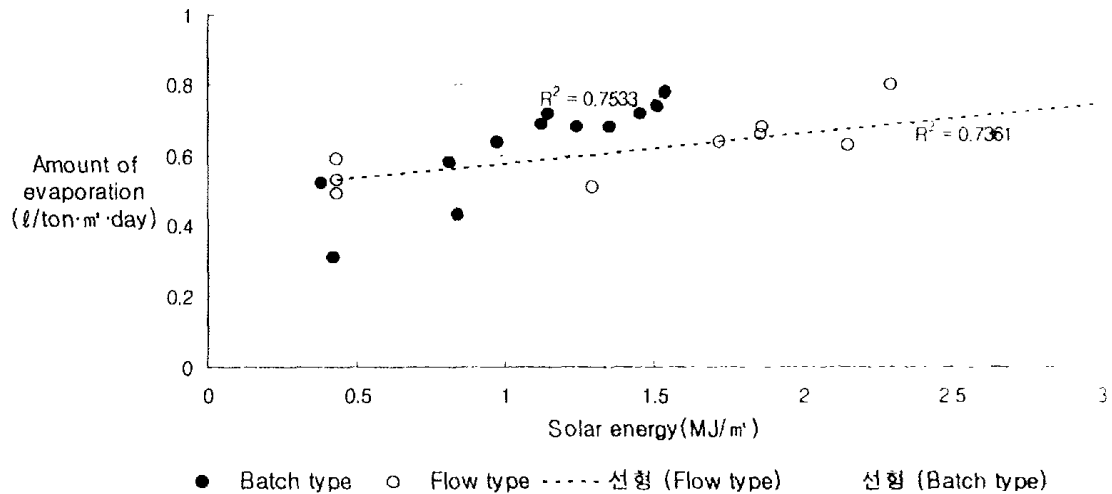
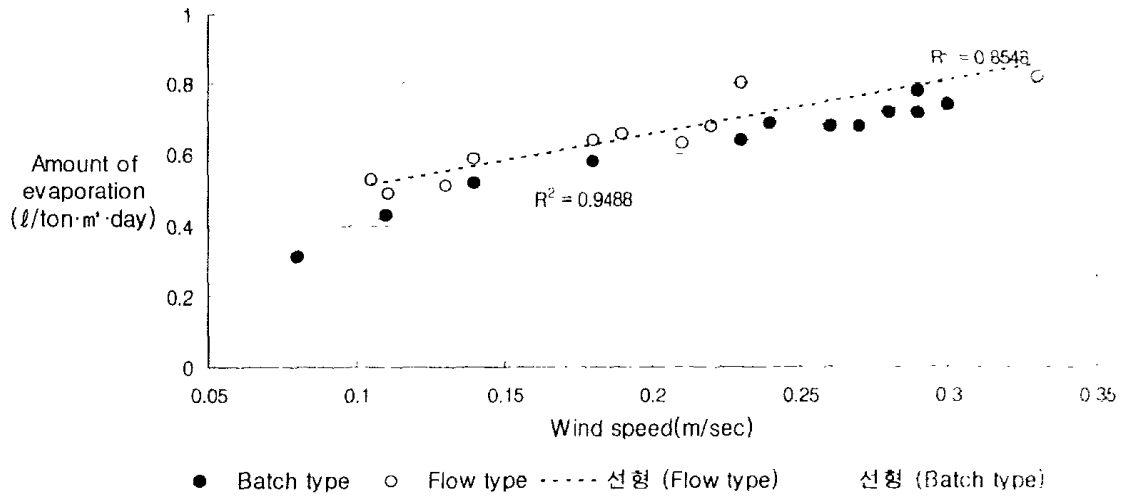
<그림 4-7> Change of evaporation rate on swine slurry as spray type(Batch & Flow) on rainy days in summer(June to August)

<그림 4-7>에 나타난 바와 같이 살포방식을 batch 형태로 실험한 2000년에는 6월 25일부터 8월 31일까지 강수량 5mm 이상 기록한 날이 총 12일, flow 형태로 실험이 진행된 2001년에는 총 10일로 관측되었다. 특히 강수량 100mm 이상을 기록한 날들은 7월 20일부터 8월 10일 사이에 집중되어 있어 장마철이 이 기간에 형성되었음을 알 수 있다. 살포형태에 따른 豚슬러리 증발량의 경시적 변화 양상을 살펴보면 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 1ton 살포 기준시 batch 유형 처리구의 경우 평균 31.68 l(살포 바닥 면적당(m<sup>2</sup>) 환산시 0.62 l/m<sup>2</sup>·day), flow 유형 처리구의 경우 평균 32.23 l(살포 바닥 면적당(m<sup>2</sup>) 환산시 0.64 l/m<sup>2</sup>·day)의 증발율을 기록한 것으로 분석되어 雨期시 flow 형태로 자연증발시스템을 운영하는 것이 batch 형태보다 약 0.2 l 정도 증발 상승 효과를 나타낸 것으로 조사되었지만, 원형 규모의 자연증발시스템

(NES)을 고려하면 그 차이는 경미한 것으로 판단된다.

2) 살포형태에 따른 외부 기상요인과 豚슬러리 증발량간의 상관관계





<그림 4-8> Correlation of climate condition(Temperature, relative humidity, wind speed, and solar energy) and evaporation rate on swine slurry as spray type(Batch & Flow) on rainy days in summer(June to August)

<그림 4-8>에 나타난 바와 같이 여름철 雨期시 살포형태에 따른 외부 기상요인(온도, 상대습도, 풍속, 일사량)과 豚슬러리 증발량과의 상관관계를 살펴보면 batch 형태의 경우 온도 0.6098, 상대습도 0.4625, 풍속 0.9488, 일사량 0.7533으로 나타난 반면, flow 형태의 경우 온도 0.0781, 상대습도 0.0992, 풍속 0.8548, 일사량 0.7361로 분석되었다. 이는 적정 유의수준( $p < 0.05$ )에 미달되는 수치로 통계적 측면의 신뢰 범위에는 해당되지 않으나 어느 정도의 상관관계는 형성한 것으로 판단된다. 이러한 결과가 성립된 이유는 乾期 실험시와 마찬가지로 증발상에 영향을 미치는 네 가지 외부 기상요인들이 각각 독립적인 절대적 변수로서 역할을 한 것이 아니라, 상호 복합

적으로 동시에 작용했기 때문이라 생각된다. 살포 유형별 네 가지 기상요인의 증발을 상승 기여도를 살펴보면 batch 형태의 경우 풍속>일사량>온도>상대습도, flow 형태의 경우 풍속>일사량>상대습도>온도 順으로 조사되어 두 처리구 모두 대체로 풍속 요인이 증발상 변화에 가장 큰 영향을 준 요인으로 입증되었다. 이러한 분석결과는 증발상에 가장 큰 영향을 주는 요인으로 온도로 분석된 乾期 실험 결과와는 대조되는 것으로 이는 비 오는 날의 경우 시스템 내부로 유입되는 바람의 유속이 급변하는 외부 기상 상황에 편승하여 맑은 날보다는 상대적으로 높았다는 점과 실험 일수가 10일(batch), 12일(flow) 밖에 되지 않아 통계적 분석을 통한 결과 해석이 현실성이 결여된 것으로 사료된다.

### 3. 여름철 豚슬러리 증발량 분석결과에 대한 고찰

#### 가. 기상조건(乾期, 雨期) 및 살포유형(batch, flow)에 따른 豚슬러리 증발량 비교

이번 실험에서 雨期는 夏節期(6월~8월)중에 5mm 이상의 강우량을 기록한 날로 설정하였으며 이 기간 중에는 살포방식이 batch 형태로 실험이 진행된 2000년도에는 총 12일, flow 형태로 진행된 2001년도에는 총 10일이 관측되었다. 기상조건 및 살포유형에 따른 豚슬러리 증발량을 비교했을 때 乾期時 평균 증발량은 batch 형태의 경우  $2.71 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ , flow 형태의 경우  $3.59 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 조사되었으며 雨期時 평균 증발량은 batch 형태  $0.62 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ , flow 형태  $0.64 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 나타나, 豚슬러리 살포량 1ton 기준 대비 乾期の 경우 약 15.99%, 雨期 3.19% 정도 감량화되는 것으로 분석되었다. 따라서 여름철 雨期에 자연증발시스템 운용시에는 乾期에 비해 저조한 증발율로 나타난 문제점을 보완하기 위해 배풍기 및 배기팬의 작동과 같은 증발 효율제고를 위한 보조시스템이 운전되어야 할 것이라 판단된다. 살포유형에 따른 豚슬러리 증발량 비교 측면에서는 flow 형태의 살포방식이 batch 형태보다 乾期時에는 4.48%, 雨期時에는 0.05% 정도의 증발을 상승 효과가 나타난 것으로 분석되었는데, 이는 다음과 같이 해석될 수 있다. 자연증발시스템 내부에서 발생하는 증발현상은 살포시 豚슬러리 수분입자가 대기 중에 수증기 형태로 전환되는 경우와 살포된 후 豚슬러리 수분입자가 바닥 여재인 왕겨 표면에서 대기 중으로 휘산되는 경우로 구분할 수 있다. 전자는 시스템 내부의 공기가 포함하고 있는 열량이 살포되는 수분 입자에 전달되어 상 전환(phase conversion)에 의해 수증기로 기화되는 현상이고, 후자는 왕겨여재내 부착된 미생물에 의해 豚슬러리가 함유하고 있는 유기물을 분해하면서 발생하는 잠열 및 시스템 내부의 보온 열의 영향과 왕겨여재 표면과 대기 경계면상에서 일어나는 대류현상에 의한 건조 효과로 설명된다. Batch 형태의 경우 하루 중 일사량이 가장 높은 오후 12시에서 1시 사이에 1.5ton의 豚슬러리를 한번에 살포했지만 왕겨여재 자체의 수분보유능력(water capacity)을 초과한 나머지 여재 위에 豚슬러리가 고이는 현

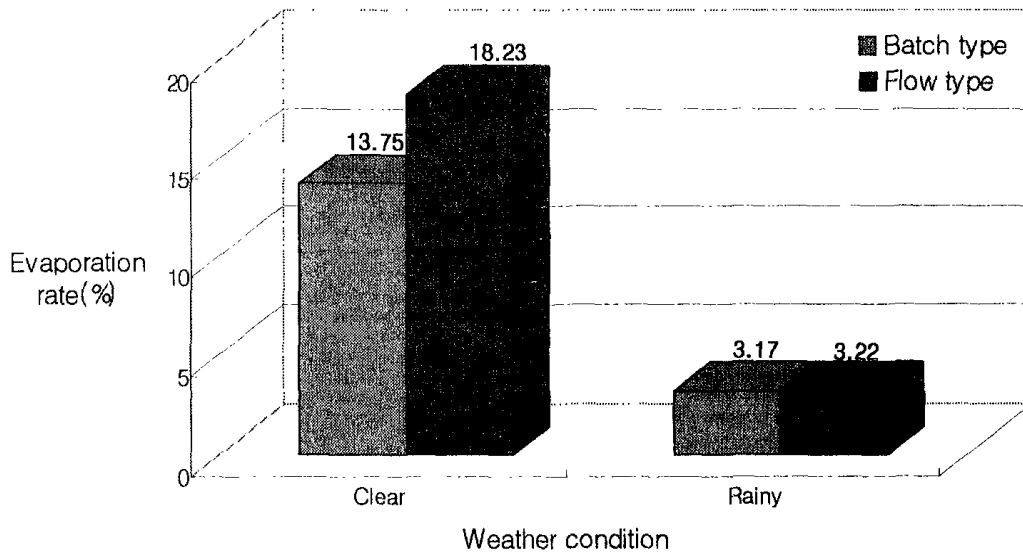
상이 관찰되었으며, 이로 인해 후자에 의한 증발현상이 둔화되고 쉽게 저류조로 유출된 것으로 추정된다. 반면 flow 형태의 경우 1시간 간격으로 2분 살포하고 58분 동안 후자에 의한 증발현상이 일어날 수 있는 적정수준의 투입량과 시간이 주어지는 조건 때문에 batch 형태보다 높은 증발율을 나타낸 것으로 사료되며, 전자에 의한 증발효과보다는 후자에 의한 증발효과가 이번 실험에 적용된 자연증발시스템에 있어서는 더 큰 비율을 차지하고 있음이 규명되었다. 그러므로 2000년도와 2001년도 우리나라 여름철 기후조건이 유사하다는 점을 고려하면 자연증발시스템 운용시 효율적인 豚슬러리 살포는 간헐적이고 연속적인 형태의 flow 방식이 적합하리라 생각된다. 또한 자연증발시스템에서 일어나는 증발현상의 메커니즘을 명확히 밝혀내기 위해서는 왕겨여재 표면 온도와 대기 온도 차이에 따른 열전달 현상 및 왕겨여재에 부착된 종속영양 미생물의 유기물 분해 과정 및 이에 따른 분해열 발생기작 규명을 위한 보완연구가 추후 진행되어야 할 것이라 생각된다.

<Table 4-2> Change of evaporation amount and rate as climate factors and spray type

Spray type	weather condition	Climate factors (averaged)				A.E. <sup>5)</sup> (ℓ/ton·m <sup>2</sup> ·day)	E.R. <sup>6)</sup> (%)
		Temp. <sup>1)</sup> (℃)	R.H. <sup>2)</sup> (%)	W.S. <sup>3)</sup> (m/sec)	S.E. <sup>4)</sup> (MJ/m <sup>2</sup> )		
Batch ('2000)	Clear	32.9	63.6	0.25	14.37	2.71	13.75
	Rainy	26.2	90.7	0.22	1.06	0.62	3.17
Flow ('2001)	Clear	31.8	65.6	0.24	11.27	3.59	18.23
	Rainy	27.3	91.2	0.18	1.66	0.64	3.22

ref) 1) Temperature, 2) Relative humidity, 3) Wind speed, 4) Solar energy.

5) Amount of evaporation, 6) Evaporation rate



<그림 4-9> Evaporation rate on swine slurry as weather condition and spray type

#### 나. 자연증발시스템을 통한 한국과 일본의 豚슬러리 증발량 비교

2000년과 2001년 두 해에 걸쳐 夏節期(6월~8월)에 수행된 자연증발시스템을 이용한 豚슬러리 평균 증발량은 乾期 기준시 batch 형태의 살포방식이  $2.71 \text{ l/ton} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ , flow 형태의 살포방식의 경우  $3.59 \text{ l/ton} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 를 나타낸 것으로 분석되었다. 일본 지바현 축산센터의 다단계 증발시스템(Seishu, 1994)에 관한 연구에서 보고된 夏節期 평균  $3.2 \text{ l/ton} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 증발량과 비교시 batch 형태의 살포방식으로 관찰된 증발량은 이에 미치지 못하지만, flow 형태의 살포방식으로 자연증발시스템 운용시에는  $0.4 \text{ l/ton} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  정도 향상된 증발효과를 나타냈음이 입증되었다. 이는 증발시스템의 형태보다는 우리와 일본 지바현과의 기상조건의 차이에 기인하는 것으로 추정되며, 기상조건상 日本보다 우리나라의 자연증발시스템의 정착가능성이 높음을 이해할 필요가 있다. 또한 자연증발시스템의 설계 및 시공의 수월성과 운용 기작의 수월함을 고려한다면, 豚슬러리 증발효과로 인한 잠재적 기대가치는 더 크다고 할 수 있다.

#### 다. 자연증발시스템 운용에 따른 경제적 가치

실험에 사용된 자연증발시스템을 fan 사용 전제시 하루 6시간 동안 운용한다는 가정하에 소요되는 전력소비량을 현재 우리나라 농업용 한달 전력요금 기준으로 대략 20,318원으로 산출된다. 이는 夏節期 乾期시 豚슬러리 증발효율 향상을 위해 설치된 배풍기와 배기팬 작동이 중단되더라도, 높은 기온 및 일사량 효과에 의해 발생하는 자연에너지를 충분히 활용할 수 있기 때문에 상응하는 豚슬러리 감량효과를 기대

할 수 있게 된다. 따라서 약 10,000원 가량의 운용 비용이 절약되어 총 처리비용의 절반 가량을 줄일 수 있는 상당한 경제적 이익을 도모할 수 있으리라 추정된다.

#### 4. 수학적 모형 및 통계적 분석을 통한 여름철 乾期와 雨期시 자연증발량 추정

##### 가. 수학적 모형을 통한 자연증발량 추정

증발량에 영향을 미치는 인자로서 유입공기의 온도, 상대습도 그리고 풍속 및 태양복사열(일사량)의 여러 요인들을 조합하여 최적의 조건범위를 결정하고자 하였다. 온도와 습도, 유입공기의 속도는 실험 당일날의 기후조건에 의하였으며 공급 유입량인 脈슬러리는 1톤을 기준으로 설정하였다. 증발량 산출을 위해 물질전달법에 근거한 Dalton의 이론적 증발식은 다음과 같다.

$$E_h = (0.0178 + 0.0152V) \times (H_w - H_a) \quad (5)$$

Dalton의 증발식에 의해 구한 영역과 실험에서 실제로 구한 영역을 비교했을 때 상대적으로 많은 차이가 나타나 실질적인 실험식을 도출하고자 하였다.  $H_w$ (포화증기압)는 본 실험에서 측정된 온도를 가지고 식(6)을 이용하여 산출하였으며,  $H_a$ (실제증기압)는 식(6)으로부터 산출된  $H_w$ 와 실험에서 측정된 상대습도를 가지고 식(7)에 의해 구하였다.

$$\ln(H_w) = A_1/T + A_2 + A_3T + A_4T^2 + A_5T^3 + A_6T^4 + A_7 \ln(T) \quad (6)$$

여기서,  $H_w$  : 포화증기압, mm Hg

T : 온도, Kelvin

A : 상수, Constant

$$\phi = H_a / H_w \quad (7)$$

여기서,  $\phi$  : 상대습도

$H_a$  : 실제증기압, mmHg

$H_w$  : 포화증기압, mmHg

본 실험에서 측정된 증발량( $E$ ,  $\ell / \text{ton} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ )과 풍속( $V$ , m/sec), 그리고 산출된  $H_w$  및  $H_a$ 로부터 수치해석법을 통해 식(4)의 상수  $a$ 와  $b$ 를 구하여 살포방식(batch & flow)과 기후조건(乾期 & 雨期)을 고려한 변형 실험식을 수식화 하였다.

<Table 4-3> Estimation of evaporation rate on swine slurry as the mathematical model

Spray type	weather condition	Estimated equation as the mathematical model
Batch	Clear	$E^{1)} = (0.0025+0.0068V) \times (H_w^{2)} - H_a^{3)}$
	Rainy	$E = (0.0006+0.0019V) \times (H_w - H_a)$
Flow	Clear	$E = (0.0037+0.0075V) \times (H_w - H_a)$
	Rainy	$E = (0.0005+0.002V) \times (H_w - H_a)$

ref) 1) E : evaporation rate(ℓ/ton·m<sup>2</sup>·day), 2) H<sub>w</sub> : saturated vapor pressure(mmHg)

3) H<sub>a</sub> : practical vapor pressure(mmHg)

Dalton에 의한 이론식과 실질적인 실험식에서 증발량에 차이가 생기는 이유로는 본 자연증발시스템이 원형규모(full scale)로 설계 및 운용되었기 때문에 예기치 못한 다른 변이요인의 영향이 작용했으리라 사료된다.

#### 나. 통계적 분석을 통한 자연증발량 추정

외부 기상요인(온도, 상대습도, 풍속, 일사량)의 변화에 따른豚슬러리 증발량과의 상관관계를 추정하기 위해 실험방식(batch & flow)과 기후조건(乾期 & 雨期)에 따른 실험 결과를 근거로 다중회귀분석(multi-linear regression)을 통해 산출하였다.

<Table 4-4> Estimation of evaporation rate on swine slurry as the statistical analysis

Spray type	weather condition	Estimated equation as the statistical analysis
Batch	Clear	$Y^{1)} = 0.089X_1^{2)} - 0.0002X_2^{3)} + 0.327X_3^{4)} + 0.117X_4^{5)}$
	Rainy	$Y = 0.016X_1 - 0.001X_2 + 0.181X_3 + 0.054X_4$
Flow	Clear	$Y = 0.092X_1 - 0.001X_2 + 0.413X_3 + 0.204X_4$
	Rainy	$Y = 0.014X_1 - 0.001X_2 + 0.221X_3 + 0.069X_4$

ref) 1) Y: evaporation rate(ℓ/ton·m<sup>2</sup>·day), 2) X<sub>1</sub>: temperature(℃), 3) X<sub>2</sub>: relative humidity(%)

4) X<sub>3</sub>: wind speed(m/sec), 5) X<sub>4</sub>: solar energy(MJ/m<sup>2</sup>)

<Table 4-4>에서 제시하는 바와 같이 실험방식(batch & flow)에 따른 기상조건(乾期 & 雨期)별豚슬러리 증발량에 관한 회귀모형 추정은 상당한 유의성이 있는 것



으로 분석되었으나, 각 기상요인에 따른 豚슬러리 증발량과의 상관관계는 개별적으로 상이했다. Batch 형태의 경우, 乾期時에는 상대습도를 제외하고는 다른 기상요인(온도, 풍속, 일사량)과 증발량과의 상관성은 매우 유의한 결과를 나타냈으나( $p < 0.01$ ), 雨期時에는 풍속, 일사량이 증발량과의 상관성 측면에서 유의함을 나타냈을 뿐 ( $p < 0.05$ ) 온도와 상대습도는 유의하지 못한 것으로 분석되었다. 반면 flow 형태의 경우, 乾期時의 통계적 분석결과는 batch 형태의 결과와 동일했으며, 雨期時에는 雨期時에는 풍속, 온도가 증발량과의 상관성 측면에서 유의함을 나타냈을 뿐( $p < 0.05$ ) 일사량과 상대습도는 통계적으로 유의하지 못함이 입증되었다. 이는 실험 데이터만을 근거로 한 경험식으로 이러한 결과가 도출되게 된 원인은 여러 가지 측면에서 유추할 수 있는데, 우선 수학적 모형을 통해 자연증발량을 추정한 경우와 마찬가지로 실험에 이용된 자연증발시스템이 그대로 실제 농가에 현장 적용될 수 있는 원형 규모로 제작되었기 때문에 네 가지 외부기상요인을 제외한 다른 변수, 즉 실험 중 야기될 수 있는 자연증발시스템 하드웨어상의 내부적 변화 요인이라든지 시스템이 설치된 주위 환경의 급작스런 변화가 豚슬러리 증발량 변화에 어느 정도 작용했기 때문이라 사료된다. 특히 雨期의 경우 batch 형태로 실험이 수행된 2000년도에는 12일, flow 형태의 2001년도에는 10일이 강우일로 관측되어 乾期時 보다 상대적으로 실험 결과가 통계적으로 충분치 않아 절대적이지 못한 회귀 추정 결과가 나타났으며, 이에 대한 통계적 보정을 위해서는 많은 날의 강우일(雨期) 실험분석이 보완되어야 할 것이다.

## 제 5 절 참고문헌

1. 최홍림. 1994, 농어촌지역 소규모 축산폐수처리방안보고. 농어촌진흥공사.
2. Campbell Scientific. 1995. CR10X measurement and control module, Instruction manual. Campbell Scientific, Leicester, UK.
3. Charlesworth, D. H., Marshall, W. R., Jr. 1960. Evaporation from drops containing dissolved solids. AlchE. J. 6:9-23.
4. Edling, R. 1985. Kinetic energy, evaporation and wind drift of droplets from low pressure irrigation nozzles. trans. ASAE. 28:1543-1550.
5. El Golli, S., Bricard, J., turpin, P. Y., trener, C. 1974. The evaporation of saline droplets. J. Aerosol Sci. 12:417-435.

6. Jayanthi, G. V., Zhang, S. C., Messing, G. L. 1993. Modeling of solid particle formation during solution aerosol thermolysis. *Aerosol. Sci. technol.* 19:478-490.
7. Kincaid, D. C., Longley, C. 1989. A water droplet evaporation and temperature model. *trans. ASAE.* 32:457-463.
8. Kincaid, D. C., Solomon, K. H., Oliphant, J. C. 1996. Drop size distribution for irrigation sprinklers. *trans. ASAE.* 39:839-845.
9. Kincaid, D. C. 1996. Spraydrop kinetic energy from irrigation sprinklers. *trans. ASAE.* 39:847-853.
10. Kohl, K. D., Kolh, R. A., de Boer, D. W. 1987. Measurement of low pressure sprinkler evaporation loss. *trans. ASAE.* 30:1071-1074.
11. Kozi. 1989. Environmental Control in Greenhouse by an Air to Air Type Heat Pump. *농업시설*20(1).
12. Leong, K. H. 1981. Morphology of aerosol particles generated from the evaporation of solution drops. *J. Aerosol Sci.* 12:417-435.
13. Littell, R. C., Schlotzhauer, S. D. 1996. SAS system for Elementary Statistical Analysis. SAS Institute Inc.
14. Messing, G. L., Zhang, S. C., Jayanthi, G. V. 1993. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* 76:2707-2726.
15. Murray, J. 1967. On the computation of saturated vapour pressure. *J. Appl. Meteo.* 6:203-204.
16. Ranz, W. E., Marshall, W. R., Jr. 1952. Evaporation from drops : Part I and Part II. *Chem. Engr. Progress.* 48:141-146, 173-180.
17. Seishu. 1994. Solar drying system for agricultural waste sludge. *농업시설* 25(1)
18. Tarjuelo, J. M., Ortega. J. F., Montero, J., de Juan. J. A. 2000. Modeling evaporation and drift losses in irrigation with medium size impact sprinklers

under semi-arid conditions. *Agr. Water Mngt.* 43:263-284.

19. Yazar, A. 1984. Evaporation and drift losses from sprinkler irrigation under various operating conditions. *Agr. Water Mngt.* 8:439-449.

20. Yu. H. 1995. Modeling the changes in aerosol droplets of pure liquids and solutions due to evaporation. *tamkang J.* 34:157-183.

## 제 5 장 수처리시스템 공정 再構成 및 운전전략 도출

### 제 1 절 수처리 시스템의 재설계, 재시공

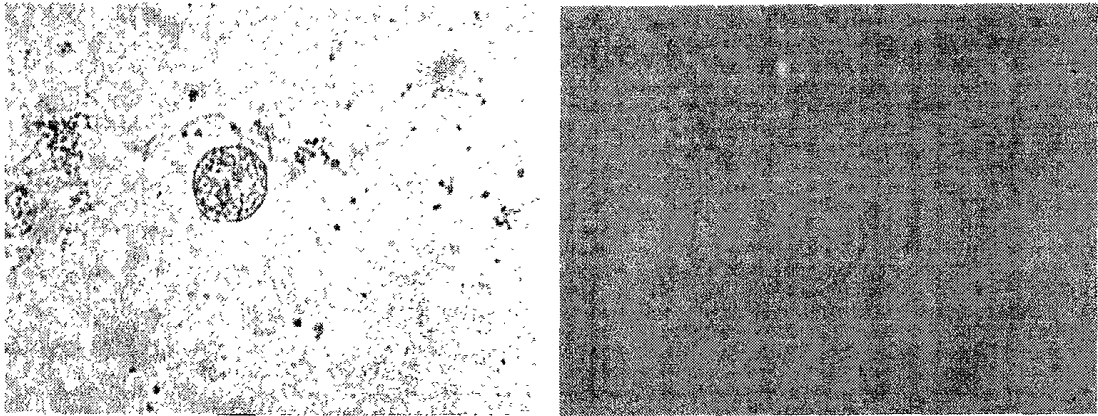
#### 1. 서론

1차년도 수처리 시스템의 운전은 기존 Biofilter 시스템을 이용하여 유기물 부하를 경감시킨 다음 활성슬러지 공법을 이용하여 영양염류 및 기타 오염물 제어와 이때의 각 공정별 최적 운전인자를 도출하고자 하였다. 하지만, 축산폐수의 활성슬러지 공정을 이용한 처리시 그 처리효율 개선을 위한 폭기조, 무산소조의 최적조건 도출에 있어서는 본 연구 결과 재검토의 필요성이 있는 것으로 나타났다. 즉, 돈사에서 발생되는 가축분뇨의 생물학적 처리에 있어 BOD의 제거는 가능하지만, COD 유발물질 및 N, P의 영양염류 저감기술에 있어서는 그 한계성을 보였다. 또한 고농도의 가축분뇨를 생물학적으로 처리가능한 수준으로 유도하기 위한 전처리 기술에 대해 보다 많은 연구가 진행되어야 할 필요성을 인식하게 되었다.

따라서 2차년도 연구에서는 가축분뇨의 생물학적 처리시 폭기조와 무산소조의 중금속 피해에 대해 연구해 보았다. 또한, 최근 많은 연구가 진행중인 ATAD (Autothermal thermophilic aerobic digestion)공정의 처리효율 개선을 통한 축산폐수의 전처리공정으로의 활용방안 및 후처리 공정으로 AOPs(Advanced oxidation process)기술인 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정과 전기부상(Electroflotation)을 축산폐수에 접목시켜 그 효율 평가 및 반응특성에 대하여 연구해 보았다. 이러한 고도산화처리 기술은 현재 실용화 단계에 있지는 않지만, 상용화 단계에서 축산폐수 처리에 대한 반응 특성 연구는 기초자료로 활용될 수 있으리라 사료된다.

#### 가. 생물학적 처리의 문제점

1차년도 폭기조 최적 MLSS 운영조건에 대한 실험에서 폭기조 A의 경우평균 5500mg/L, 폭기조 B에서는 평균 4800mg/L로 운전하여 폭기조에서 발생하는 Foaming 억제효과와 방류수 BOD의 높은 처리수질을 얻을 수 있었지만, 본 2차년도 실험에서 현미경 관찰결과 *Zooglea ramigera*, *Vorticella campanula* 등과 같은 floc형성에 도움을 주는 원생동물의 출현은 찾아볼 수 없었다.



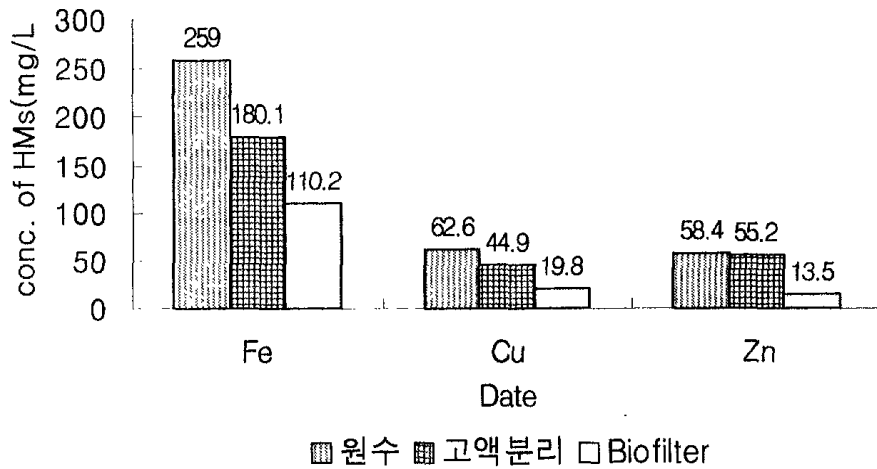
<그림 5-1> SNU - ASP 시스템 폭기조 출현미생물(×400)

본 연구 결과 이러한 원인은 다음의 Cairns(1974)에 의한 연구로 설명될 수 있다. Cairns(1974)에 의하면  $Zn^{2+}$ 의 농도가 10mg/L,  $Cu^{2+}$ 농도 7.5mg/L의 농도에서 3시간 접촉할 경우 *Vorticella campanula*의 생존율은 0%로 폭기조에서의 이 중금속에 의한 독성은 매우 큰 것으로 보고하고 있다.

<Table 5-1>  $Zn^{2+}$  및  $Cu^{2+}$ 에 대한 *Vorticella campanula* (3시간 접촉)

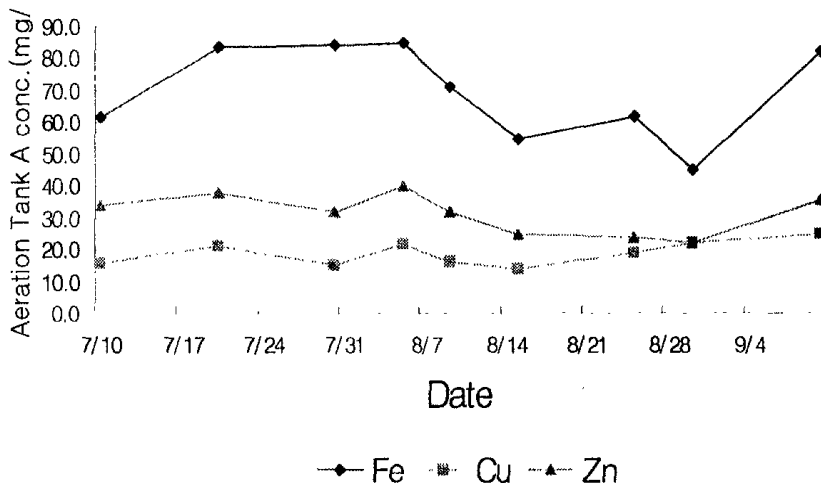
	총 개 체 수		생존율 (%)
	0hr	3hr	
$Zn^{2+}$ (mg/L)			
control	414	560	100
1.0	450	479	100
1.35	293	257	87.7
1.8	969	562	58
2.4	357	91	25.5
3.2	577	96	16.6
5.6	288	19	6.6
10	180	0	0
$Cu^{2+}$ (mg/L)			
control	316	393	100
1.0	237	118	79.3
1.8	791	401	50.7
2.4	715	295	41.3
3.2	475	151	31.8
5.6	693	108	15.6
7.5	428	0	0
10	118	0	0

(Cairns, 1974)



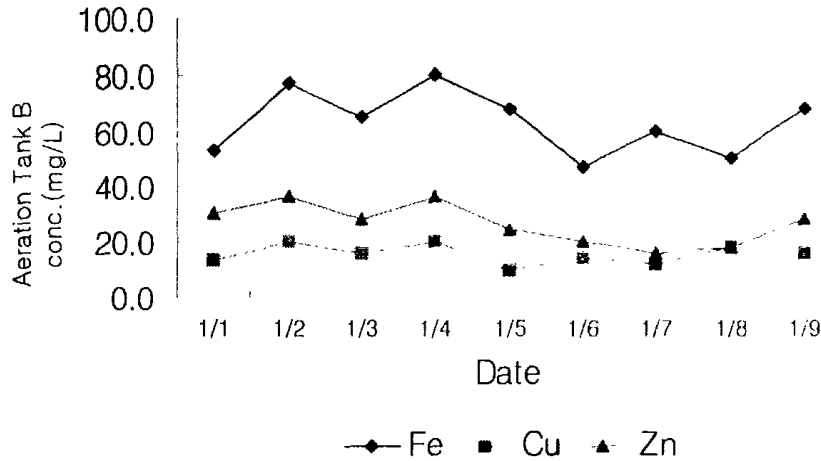
<그림 5-2> 각 처리단계별 축산폐수의 중금속 변화

2차년도 연구는 2001년 7월부터 2001년 9월에 걸쳐 약 2개월간의 실험을 수행하였다. 금번 실험에 유입되는 축산폐수 원수의 중금속 함량은 <그림 5-2>에서 나타는 것처럼 Biofilter의 전처리 시스템을 거쳐도 Fe 110.2mg/L, Cu 19.8mg/L, Zn 13.5mg/L로 상당히 높은 농도의 중금속 함량을 나타내는 것으로 나타났다. 이러한 중금속의 유입은 사료첨가제에서 기인되는 것으로, 특히, Fe의 농도의 경우 Biofilter 시스템을 거치면서도 농도 감소율이 39%의 낮은 제거효율을 보였는데 이는 Biofilter 시스템 재질의 부식에서 발생하는 것으로 판단된다. 이렇게 전처리된 가축분뇨는 무산소조를 거쳐 폭기조로 유입되는데 본 연구기간 중 폭기조의 중금속 함량을 측정해 본 결과 각 폭기조 A, B에서 Fe, Cu, Zn가 매우 높은 수준으로 검출되었다.



<그림 5-3> 폭기조 A의 실험기간별 중금속 농도 변화

폭기조 A와 B의 경우 <그림 5-3>, <그림 5-4>와 같은 수준으로 나타났으며, 그 농도는 폭기조 A의 경우 Fe 69.9mg/L, Cu 18.8mg/L, Zn 31.4mg/L, 폭기조 B는 Fe 63.1mg/L, Cu 15.6mg/L, Zn 26.5mg/L로 이 중금속 농도는 미생물의 생육에 매우 치명적으로 작용할 것으로 판단된다.



<그림 5-4> 폭기조 B의 실험기간별 중금속 농도 변화

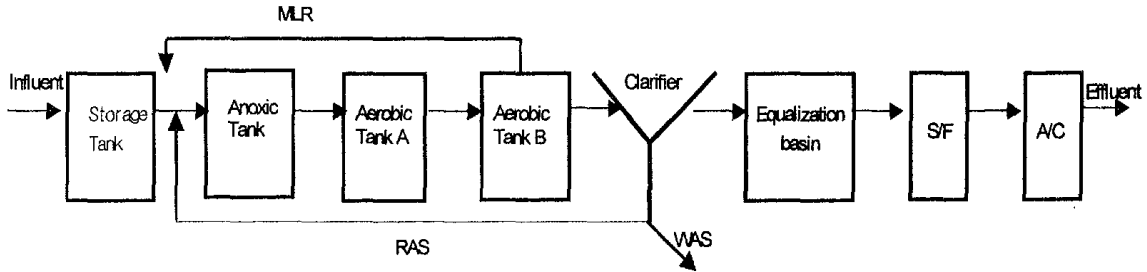
특히, 질소제거를 위해서는 폭기조에서 질산화(nitrification)가 충분히 진행되어야 한다. 하지만, 이러한 중금속 농도에서 질산화 미생물에 의한 질산화 반응은 매우 큰 저해효과를 나타내는 것으로 나타났다. 이러한 중금속이 질산화균의 질산화반응시 미치는 저해효과는 여러 연구자들에 의해 보고되었다. (Skinner and Walker (1961). 니켈(Ni) 및 크롬(Cr)은 0.25 mg/L, 구리(Cu)는 0.1 - 0.5mg/L로 보고되었다. Beckman(1972)은 니켈과 아연농도가 각각 3.0mg/L이상에서는 질산화균에 100% 피해를 주는 것으로 보고한바 있다. 또한, Loveless 및 Painter(1968)는 구리가 0.1 mg/L이상에서 질산화반응이 완전히 정지됨을 보고 있다.

따라서 2차년도 연구에서는 각 반응조의 운전 최적변수를 도출하기 보다는 축산폐수의 특성을 고려한 새로운 공정 설계에 중점을 두었다. 즉, 중금속을 다량 함유한 축산폐수를 효율적으로 처리할 수 있는 새로운 공정의 제시와 방류수의 COD 유발물질이자 색도(color) 유발 물질인 난분해성 물질의 처리, 생물학적 처리효율을 초과하는 N, P 영양염류의 수계 유입을 최소화 하기 위해 고급산화기술(AOPs: Advanced Oxidation Processes) 기술을 적용해 보았다.

#### 나. 새로운 공정의 제시

1차년도 연구에서는 <그림 5-5>와 같이 축산폐수를 Boifilter 시스템을 이용해

1차 처리한 다음, 무산소조와 폭기조를 거쳐 침전분리 시킨 후 부유물질의 여과 및 미처리된 오염물질을 흡착(adsorption)처리하여 방류하는 공정을 채택하였으나, 그 처리효율에 비해 초기 투자비용이 고가이어서 새로운 공정의 개발을 필요로 했다.

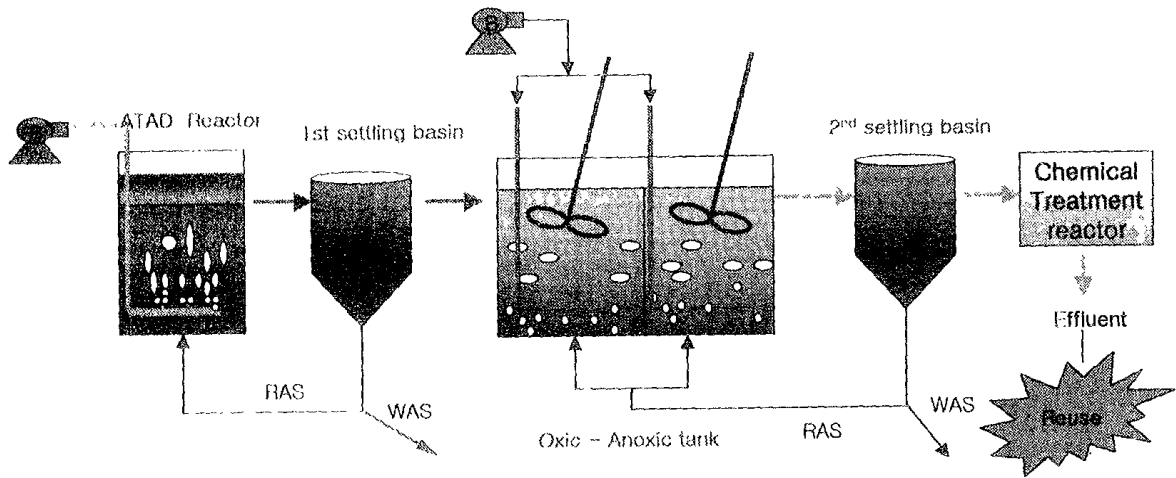


<그림 5-5> 1차년도 수처리 시스템의 개념도

따라서 2차 연도 연구에서는 새로운 시스템의 운영을 제시하고, 각 주요 공정의 처리효율을 full scale 장치와 Lab. scale 장치를 이용해 실험하였으며, 이때의 반응 최적조건을 도출하였다.

다음 <그림 5-6>는 2차년도 연구에서 새로이 제시하는 공정이다. 이 공정은 기존 Biofilter 시스템을 이용해 축산폐수를 생물학적으로 처리할 수 있도록 하는 전처리 공정을 제외하였다. 그 시스템의 역할은 본 공정의 맨 앞에 위치한 ATAD 공정이 대신하도록 설계하였으며, 무산소조와 폭기조는 격벽이 있는 한 반응조에서 이뤄질 수 있도록 하였다. 특히, 무산소조와 폭기조의 운영은 고정적 반응조(Fixed reactor)의 운영이 아닌 교대로 운전할 수 있는 반응조(Alternate reactor)로, 각 반응조에서 일정시간 무산소와 폭기가 번갈아서 진행되는 형식으로 운전될 수 있는 반응조의 운전을 통해 탈질(Denitrification)과 질산화(Nitrification)가 효율적으로 진행될 수 있는 공정을 제안한다.





<그림 5-6> 축산폐수 처리를 위한 생물학적 복합 처리시스템

이렇게 처리된 축산폐수는 2차 침전조에서 고액분리 공정을 거치면서 화학적 처리공정에 속하는 AOPs 기술을 이용해 처리수의 재이용을 목표로 하고 있다.

다. 축산폐수 처리의 복합 처리시스템 적용을 위한 공정별 최적 운전인자 도출

본 절에서는 <그림 5-6>에서 제시된 복합 처리시스템의 주요 공정에 대한 운전 효율평가 및 최적운전인자 도출을 위해 ATAD공정과 화학적 처리공정에 대하여 세부 연구를 phase I · II · III로 나누어 수행하였다.

- phase I : ATAD 공정을 이용한 축산폐수의 전처리 효율평가
- phase II : 광촉매 시스템(photocatalytic system)의 적용
- phase III : 전기부상 시스템(electroflotation system)의 적용

궁극적으로 2차년도의 연구목표는 축산폐수의 안정적인 폐수처리를 위한 새로운 개념의 수처리공정 제시 및 처리수의 재활용에 그 목적이 있다.

## 제 2 절 ATAD 공정을 이용한 축산폐수의 전처리 효율평가

### 1. 서론

최근 고농도의 유기물을 함유한 폐수 및 슬러지 처리를 위하여 주위로부터 열을 공급하지 않고 미생물 반응에 의하여 스스로 가열되는 고온 호기성 처리 공법(ATAD: Autothermol Thermophilic Aerobic Digestion)이 개발되어 많은 연구가 진행 중에 있다. 이 ATAD 시스템은 퇴비화(compost)공정과 같은 원리로서 他수처리 시스템에 비하여 상대적으로 매우 독특한 시스템이라고 할 수 있을 것이다. (Lapara and Alleman, 1998) 이 고온성 수처리 시스템에 대한 연구는 1950年代에부터 진행되어 왔으며, 높은 농도의 폐수를 생물학적으로 처리하는 과정에서 반응기의 온도가 급격하게 상승되면서 우연히 발견되었다. (Lapara and Alleman, 1998) Rozich and Colvin(1997)는 ATAD이야 말로 유입량이 적고 높은 유기물부하의 염분농도 또는 유해물질을 함유한 폐수처리에 매우 적합한 공정이라고 평가하고 있으며, 이는 現국내 축산폐수 처리시설에 매우 경제적인 전처리 시설(pre-treatment facility)로 평가되어 진다.

최근 이러한 고온호기성 생물학적 처리시스템은 하수 슬러지 및 축산폐수와 같은 고농도 유기성 폐수의 안정화(stabilization)와 제지 폐수와 같은 고온의 폐수가 발생하는 사업장에 많이 응용되고 있다. 특히, 고온성 미생물의 이용으로 빠른 유기물 분해를 유도할 수 있으며, 유기물의 생분해시 발생하는 50℃ - 60℃의 높은 분해열은 병원성미생물(pathogenic microbes)과 잡초씨앗의 사멸효과를 얻을 수 있으며, 단시간에 가축분뇨에서 발생하는 악취제어(odor control)가 가능하여 가축분뇨를 液肥로 사용하는 농가에게 매우 유용하며, 현실적인 시스템이라 할 수 있다. 하지만, ATAD공정을 이용한 축산폐수의 처리에 있어 생물학적 처리공정을 위한 전처리 공정으로의 역할을 수행하고자 할 경우 이 공정은 다음 <Table 5-2>와 같은 해결해야 할 몇 가지 문제점을 내포하고 있다. 즉, 고온성 미생물의 높은 활성에 의한 유기물의 높은 분해능력과 고온에서의 병원성 미생물 사멸효과 등의 장점이 있는 반면, 미생물 침전 불량에 의한 처리수질 저하의 문제점을 갖고 있다. 이러한 미생물 침전분량(poor settling characteristics)는 Eikelboom and van Buijsen(1983) 등의 발표에서 나타나는 것처럼 산소 제한 조건(oxygen limiting conditon)과 혐기성조건이 장시간 지속될 경우 활성슬러지의 floc이 해체되는 Deflocculation이 발생한다고 보고하였다.

<Table 5-2> Characteristics of ATAD systems

	Advantages	Disadvantages
Autothermol aerobic theromphilic digestion	<input type="checkbox"/> high biodegradation rate <input type="checkbox"/> suit for high-strength wastewater <input type="checkbox"/> the abiliy to inactivate pathogenic microorganisms <input type="checkbox"/> low sludge yields characteristics	<input type="checkbox"/> poor bacterial flocculation characteristics <input type="checkbox"/> foaming problems <input type="checkbox"/> low dissolved oxygen concentration <input type="checkbox"/> the cost of aerating thermophilic reactor

따라서 ATAD 공정을 축산폐수의 생물학적 처리를 위한 전처리공정으로 선택할 경우 ATAD공정을 거친 처리수의 1차 침전조에서의 수질개선을 위해서는 침강성 미생물의 floc형성의 유도가 매우 필요하며 이에 대한 연구가 절대적으로 필요하다.

본 연구는 미생물 분해열을 이용한 반응조 온도유지 및 빠른 시간내에 고농도의 유기성 폐수를 안정화시킬 수 있는 ATAD 공정의 장점을 최대한 활용하고, ATAD 공정의 최대 단점인 미생물 침전효율 불량을 개선하여 새로운 축산폐수처리시스템의 전처리 시설로의 운전인자를 도출하는데 그 목표가 있다.

## 2. 연구의 중요성

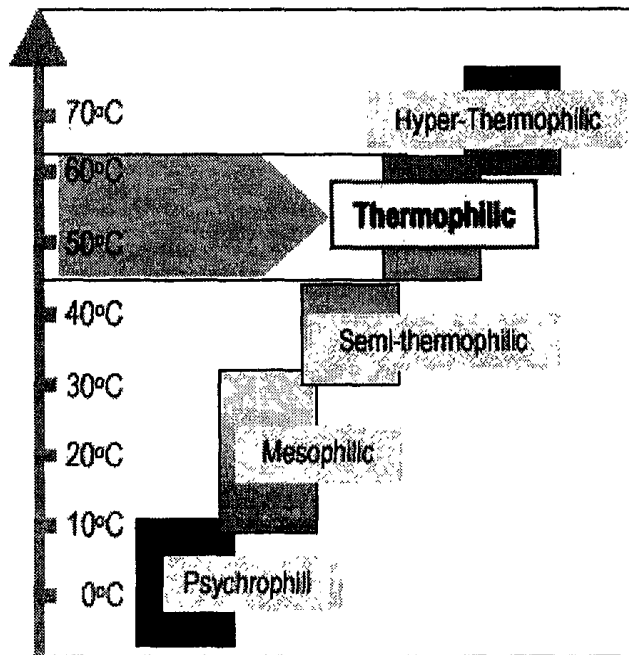
본 연구는 현재 국내 허가/신고 규모의 양돈농가 중 양돈폐수를 정화/방류 처리하는 농가에 운전이 용이하고, 경제적이며, 처리효율이 안정적인 시스템 보급을 목표로 하고 있다. 일반적으로 외국의 경우 고온 호기성 소화공정의 활용은 주로 하수 슬러지의 안정화 후 농경지 환원시 문제되는 병원성 미생물 사멸이나 악취문제의 해결을 위한 경제적이며, 효율적인 시스템개발을 목적으로 진행되었다(EPA, 1995). 국내의 경우 고온 호기성 공정의 1980年代부터 연구가 진행되어 왔으며, 혐기성 처리시설의 대안으로 환경공학 분야에서 많은 연구가 진행 중에 있다. 공정 특성상 축산폐수는 이 고온 호기성 소화공정을 이용한 처리에 매우 적합한 폐수임에도 불구하고 ATAD 공정을 응용한 축산폐수 처리시설에 대한 연구는 매우 드문 실정이다. 특히, ATAD공정의 가장 큰 단점으로 지적되고 있는 슬러지 침전불량에 대한 효율개선 연구는 국내의 경우 아직 전무한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 고온 호기성 처리시 발생하는 슬러지 침전효율 저조에 대한 개선책을 제시하고자 하며, 그 때의 반응조 운전조건을 도출하고자 한다. 이러한 연구는 국내 양돈폐수를 정화처리하는 허가/신고규모

의 양돈농가의 분뇨처리 비용을 절감시킬 수 있으며, 보다 안정적인 양돈폐수의 전처리 시스템으로써의 기능을 수행 할수 있을 것이다. 따라서 본 반응조 온도별 1차 침전조의 슬러지 침전효율 개선을 위한 반응조 온도, pH 그리고 ORP의 영향에 대한 연구는 ATAD공정에서 1차 처리된 처리수를 다시 원수로 사용하여 처리하는 연계 처리공정의 효율 향상에 매우 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 기대한다.

### 3. 이론적 고찰

#### 가. 유기물의 분해와 반응생성열

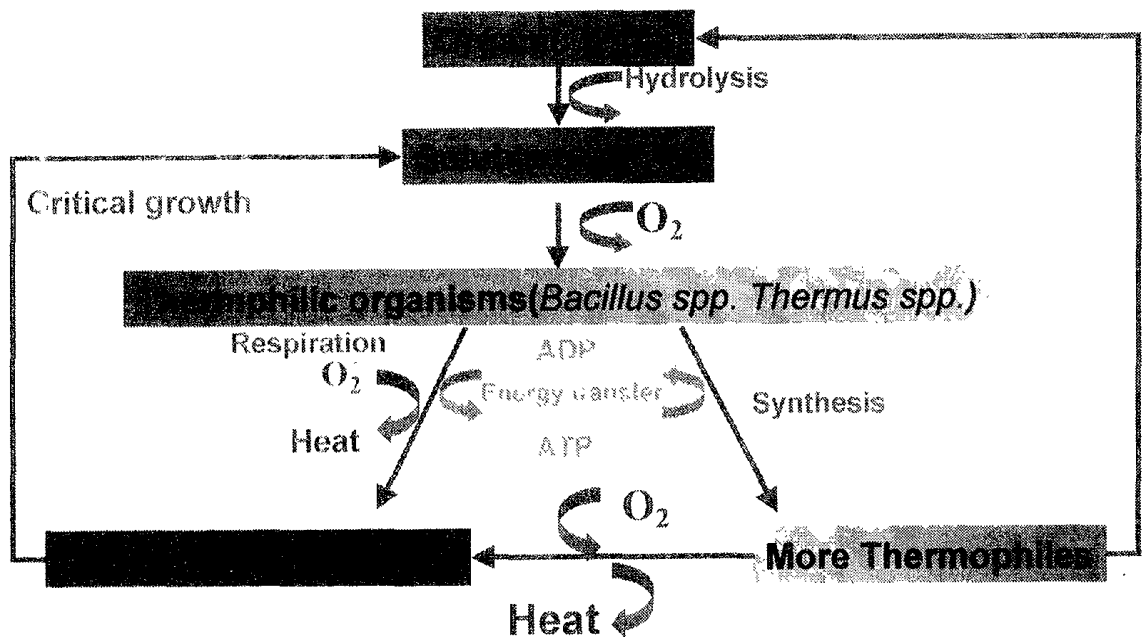
고온성 미생물(thermophilic microorganism)의 정의는 일반적으로 <그림 5-7>과 같이 약 45°C - 63°C의 범위에서 번식하는 미생물을 말하지만, Brck(1986)는 고온성 미생물을 보통 55-60°C이상의 높은 온도에서 급격하게 번식하는 미생물이라 보고하고 있다.



출처 : Richard L. Pressley and James Eloff, 2000, 2nd Generation Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion: Conceptual Issues and Process Advancements., [www.thermalprocess.com](http://www.thermalprocess.com)

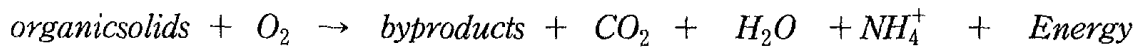
<그림 5-7> 미생물 생육온도에 따른 미생물 명칭의 분류

이러한 고온성 미생물의 생분해열과 생물의 다양성에 대해 자세하게 대변할 수 있는 깊은 연구는 아직 미흡한 상태이지만, 그들의 생성열에 대한 기작은 다음 <그림 5-8>으로 설명할 수 있다. 즉, 긴 분자구조를 가지는 유기물은 미생물의 가수분해에 의해 glucose 나 fructose와 같은 단분자 구조를 가진 유기물질로 전환되어 미생물의 합성(synthesis)과 성장에 소모된다. 산소와 함께 세포막을 투과한 유기물질들의 일부는 에너지 대사를 통하여 산화되어 부산물과 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 형성하며, 나머지는 세포물질로 합성된다.



<그림 5-8> Aerobic digestion steps of organic solids

이때 미생물의 호흡(respiration)과정은 일종의 발열반응으로써 유기물질의 산화에 의하여 생성된 에너지의 일부는 높은 에너지 화합물인 ATP 형태로 합성반응에 참여하여 미생물을 증식시키기도 하지만 대부분의 에너지는 열로서 주위에 방출된다. 외부로부터 유기물질의 공급되지 않을 때 미생물은 세포내에 비축된 유기물질을 다시 산화시키며 이것을 내호흡(Endogenous respiration)이라 한다. 이와 같이 호흡과정을 통하여 유기물질의 질량을 감소하게 되며 동시에 산소가 소비되고 열이 발생한다. 유기물질의 호기성 소화 과정은 여러 반응이 관여하는 복잡한 과정이지만 실제로는 총괄반응(Overall reaction)으로써 아래의 식으로 나타낼 수 있다.



이러한 유기성 고형물의 호기성 분해에 대한 반응속도식을 정확하게 파악한다는 것은 매우 어려우며 때로는 효소에 의한 가수분해속도에 의해 지배를 받기도하여 더욱 복잡해진다. 폐활성 슬러지와 같이 유기 고형물을 다량 함유한 경우 호기성 분해 속도는 보통 생물학적으로 분해 가능한 유기고형물질 농도(Biodegradable volatile solids)를 기준으로 하여 아래와 같이 간단하게 1차 반응식으로 표현된다. 즉, 유기 고형물 제거 속도를 나타내는  $r$ 은 온도에 비례한다는 것을 알 수 있다.

$$r = -k(T) \cdot C$$

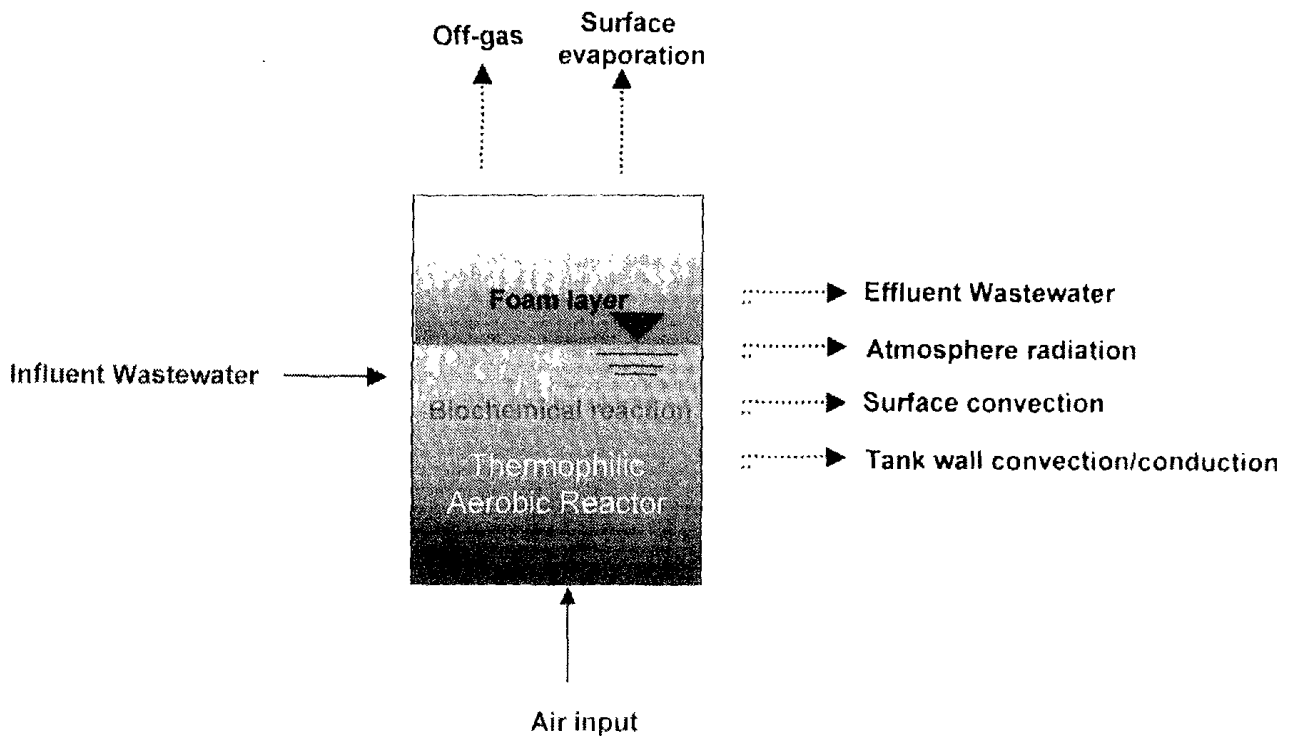
<Table 5-3> 생물학적 분해반응에 의한 생성열

Author	kind of substrate	microorganisms	Product Heat		
			kJ/kgVS	kJ/kg Carbon	kJ/kg COD
Pöpel and Ohnmacht[1]	Wasted sludge	Mixed Culture	26300	52900	-
Cooney and Wang[2]	Glucose	E. Coli	-	52300	19800 *
	Glucose	B. Subtilis	-	48800	18300 *
	Molasses	B. Subtilis	-	48700	18300 *
	Soybean waste	B. Subtilis	-	47800	17900 *
	Glucose	C. Intemedia	-	40600	15200 *
	Molasses	C. Intemedia	-	46800	17500 *
	Glucose	A. Niger	-	29900	11000 *
	Molasses	A. Niger	-	37400	14000 *
Wright[5]	Glucose	-	-	35500 - 50200	14700
Cummings and Jewll[3]	Dairy cow waste	Mixed Culture	-	-	14700 -17000
Could and Drnevich[4]	-	-	21300	-	
Surucu[6]	Glucose	Mixed Culture	21067	-	

주) \* : product heat per used O<sub>2</sub> 1kg

나. 고온 호기 반응조의 에너지 balance

고온호기법의 성공여부는 반응조의 온도를 어떻게 관리하느냐에 달려있으므로, 반응조내의 에너지 수지를 가능한 정량적으로 파악하는 것은 절대적으로 필요하다. 고온 호기성 소화공정에서의 EB(Energy Balance)의 수립으로 반응조에서 발생하는 열량을 수학적 해석을 통해 이론적으로 예측할 수 있을 것으로 기대된다.



<그림 5-9> Energy balance on a thermophilic aerobic wastewater reactor

반응조에서의 에너지 수지식은 다음과 같다. (이 윤석, 1987; Naito Masaaki, 2000)

$$\text{발생열량} = \text{소비열량}$$

$$E_s + E_a + E_r = E_t + E_v$$

Symbol	Definition	Calculation
Es	유입·유출 가축분뇨와 함께 단위 시간당 전달되는 에너지양	$Q \cdot \rho_w \cdot C_{pw} \cdot (T_{wi} - T_R)$
Ea	공기의 유입·유출에 의하여 전달되는 에너지	$Q_a \cdot \rho_a \cdot C_{pa} \cdot (T_{ai} - T_R)$
Et	반응조 벽을 통하여 외부로 전달되는 에너지양	$K_{wd} \cdot A_R \cdot (T_{ao} - T_R)$
Ev	물의 증발에 의한 에너지 손실량	$Q_a \cdot \rho_a \cdot \Delta h_v \cdot C_{pa} \cdot [(X_a, T_R) - X_o]$
Er	가축분뇨의 분해에 의해 생성되는 반응생성열	$\Delta h_B \cdot r \cdot (C_a, T_R) \cdot V_R$

여기서, 각 계수의 정의는 다음과 같다.

Q	유입 가축분뇨량(m <sup>3</sup> )	T <sub>R</sub>	반응기 온도(K)
$\rho_w$	가축분뇨 밀도(kg/m <sup>3</sup> )	$\Delta h_v$	물의 증발열(kJ/mol)
$\rho_a$	유입공기의 밀도(kg/m <sup>3</sup> )	$\Delta h_B$	유기물의 생물학적 반응에 의한 생성열(kJ/mol)
K <sub>wd</sub>	열전달계수(kJ/m <sup>2</sup> ·hr·K)	r	미생물 성장률(1/hr)
A <sub>R</sub>	반응조 겉면적(m <sup>2</sup> )	C <sub>a</sub>	유출 가축분뇨의 분해가능한 유기고형물 농도(mg/L)
C <sub>pw</sub>	가축분뇨 비열(kJ/kg·K)	X <sub>i</sub>	반응기 유입공기내의 절대습도
T <sub>wi</sub>	가축분뇨 유입온도(K)	X <sub>o</sub>	반응기 유출공기내의 절대습도
T <sub>ai</sub>	공기의 유입온도(K)	V <sub>R</sub>	반응조 체적(m <sup>3</sup> )

EB에서 반응조 온도를 높이기 위해서는 에너지의 손실을 가져오는 유입 가축분뇨나 유입공기를 가열하거나 반응조를 단열재를 사용하여 더 보온하거나 유입 공기중의 수분 함량을 높여야 한다. EB를 계산하기 위해서는 공기의 포화 습도에 대한 지식이 요구된다. 반응조에 주입되는 공기중의 수분이 반응조를 통과 하면서 얼마만큼 증가하는지는 매우 중요한 요소이다. 물이 공기 중의 수분으로 증발되기 위해서는 증발열이 필요하며 이로써 반응조 내의 열에너지는 감소하기 때문이다. 절대습도는 건조공기의 질량당 수분의 질량으로 정의되며 포화습도(X<sub>s</sub>)는 물의 증발열( $\Delta h_v$ )을 42.48kJ/mol로 가정할 때 이상기체의 상태방정식과 clausius-clapeyron 식으로부터



아래와 같이 유도된다.

$$X_s = 0.622 \frac{1.013 \exp(13.7 - \frac{42.48}{RT})}{1 + 1.013 \exp(13.7 - \frac{42.48}{RT})}$$

위 식에서 R은 기체상수로써  $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$  인 값을 갖으며, 이때의  $X_s$ 는 각 온도에서의 공기가 수분으로 포화되었을 때의 절대습도를 나타낸다.

#### 다. 고온 호기성 반응조 온도변화에 따른 처리수질 변화

일반적으로 고온 호기성 소화공정에 관여하는 미생물은  $50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 최적의 생육을 하며, 이들의 비증식속도(specific growth rate)는 다음 <Table 5-4>와 같이 온도가  $20^\circ\text{C} - 58^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 최소  $0.6 -$  최대  $10.1 \text{ day}^{-1}$  로 높게 증가하는 경향을 보이는 것으로 보고 되고 있다.

<Table 5-4> Comparison of biokinetic constants at mesophilic and thermophilic temperature

Waste	T (°C)	$\mu_m$ (day <sup>-1</sup> )	$Y_T$ (mgTSS/mgCOD)	kd (day <sup>-1</sup> )	Ref.
Municipal	-	3.75	0.67 <sup>a</sup>	0.07	Lawrenceve and McCarty(1970)
Industrial	33	0.6	0.30	0.08	Campbell and Rocheleau (1976)
Municipal	20	3.0	0.60	0.06	Tchobanglous and Burton(1991)
Industrial	25	0.6	0.31 <sup>b</sup>	0.03	Kim et al.(1997)
Glucose	58	5.2	0.34	0.48	Sürücü et al. (1976)
Industrial	53	3.4	0.60 <sup>c</sup>	0.52	Jackson (1983)
Industrial	45	5.8	0.35	0.52	Couillard and Zhu(1989)
Industrial	52	6.0	0.30	0.32	Couillard et al.(1989)
Industrial	58	10.1	0.32	0.78	Couillard et al.(1989)

주) Alternative units : <sup>a</sup>mgVSS/mgBOD<sub>5</sub>, <sup>b</sup>mgVSS/mgCOD, <sup>c</sup>mgTSS/mgBOD<sub>5</sub>

이 윤석(1987)등은 온도 변화에 따른 유기물의 분해속도 상수 k의 변화에 대한 연구에서 온도가  $20^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$ 로 증가할수록 약 3배이상 증가하는 것으로 보고하고 있다. 따라서, ATAD 반응기에서의 온도 증가에 따른 미생물의 비 성장속도와 유기물 분

해 속도상수는 비례적으로 증가함을 알 수 있으나, 반면에 ATAD공정에서 배출되는 처리수의 수질은 반응조의 온도에 비례적으로 저하되는 많은 연구 결과들이 보고된바 있다.

Rufolfs and Amberg(1953)는 합판공장(board mill)폐수처리에 대하여 높은 온도에 초점을 맞춰 연구한 결과 BOD 제거효율에 있어서 mesophilic 운전에 비해 약간 처리효율이 낮은 것으로 보고하고 있다. 이 연구에 의하면, 초기 유기물의 분해율은 50°C에서 최고의 효율을 보였지만 낮은 미생물침전효율에 의한 최종 BOD 질에 제한적 요인으로 작용하는 것으로 보고되었다. Duke. et al. (1981)의 경우에는 도시 산업폐수를 이용해 온도를 35°C - 52°C로 변화를 주며 실험한 결과 35°C에서 BOD 제거효율이 가장 우수하다고 발표했으며, Visvavanathan and Nhien(1995)는 임의로 조정된 가정하수를 이용해 온도를 30°C - 50°C로 변화를 주며 실험한 결과 온도의 증가에 따라 공정효율이 감소한다고 발표하였다. 또한, MxNary et al.(1956)는 감귤농장의 폐수를 이용해 온도의 변화를 32-41°C까지 변화를 주며 실험을 하였으며, 처리효율에 미치는 온도의 영향을 평가하기 위해 분석한 결과 43°C이상의 온도에서 슬러지 침전불량에 의한 방류수 수질을 악화시킨다고 발표하고 있으며, Carpenter et al.(1968)도 반응기 온도가 37°C이상에서 슬러지 침전효율의 저조로 처리효율이 감소하는 것을 관찰하였다. 결론적으로 위의 모든 선행 연구결과에 의하면 반응조 내부에서의 유기물 제거효율은 thermophilic 상태에서 매우 우수하지만, 슬러지 침전불량에 의한 방류수 turbidity 문제가 발생한다는 것을 알 수 있다. 따라서 고온 호기 생물학적 처리(thermophilic aerobic biological treatments)에 대한 연구결과 다음과 같은 일반적인 공정 특성을 얻어 낼 수 있다.

- 반응조 내에서의 높은 생분해율
- 높은 생분해율에 의해 반응조 내에서의 낮은 DO 농도
- poor bacterial settling에 의한 잠재적 문제점 내포

활성슬러지 공정을 수행함에 있어, 방류수의 높은 처리효율은 침전조의 고액분리 효율에 달려있다. Wilén et al.(1999)는 침전조에서 고액이 분리되지 않은 수많은 작은 flocs과 유리된 박테리아들은 처리수질의 탁도(turbidity)를 높이는 원인이 된다는 보고하고 있으며, Neis and Tiehm(1997)은 폐수 처리장에서 방류되는 30%의 COD와 50-80%의 P는 0.1 $\mu$ m 이상의 입자에 의해 기인된다고 보고하고 있다. 그러므로 침

전조에서의 슬러지 침전불량은 ATAD공정에서 아무리 높은 미생물에 의한 유기물 분해 작용이 일어난다 해도 처리수의 수질에 매우 치명적인 영향을 준다

라. 고온 호기성 반응조의 미생물특성 및 생활환경에 관한 문헌연구

높은 온도로 고온 호기성 반응조를 유지해가고 있는 생명체들은 소위 "Thermophiles"라 불리운다. 비록 fungal은 존재하지 않지만 이들의 생육환경은 퇴비화 미생물과 같은 미생물 집합체라 할 수 있다. 일반적으로 고온 호기성 소화공정에 관여하는 미생물의 종에 대한 연구는 아직 자세하게 알려진바 없지만, Tisher et al.(1962)은 고온 호기소화공정에서 단지 *Basillus* 와 *Basillus-like* 만을 분리하는데 성공했으며, 그 후 Brock and Boylen(1973), Boffea et al.,(1996)등에 의해 *Thermus spp*가 추가로 보고 되었다. 고온성 방선균(thermophilic actinomycetes)는 일반적으로 액상에서 잘 자라지 못하는 것으로 간주되고 있으며, 따라서 고온 호기성 폐수처리에 관여하지 않는 것으로 간주되고 있다. (LaPara and Alleman, 1998)

고온 호기성 소화공정에 관여하는 미생물은 전형적인 활성슬러지 공정에 관여하는 미생물계(microflora)와 달라 실제, 질산화박테리아, 플록형성 미생물, 원생동물(protozoa)등은 존재하지 않는다. 이러한 고온성 미생물들의 floc-forming이 불가능한 원인은 아직 밝혀진바 없지만 그 영향인자는 다음 사항을 포함하고 있는 것으로 보고되고 있다.

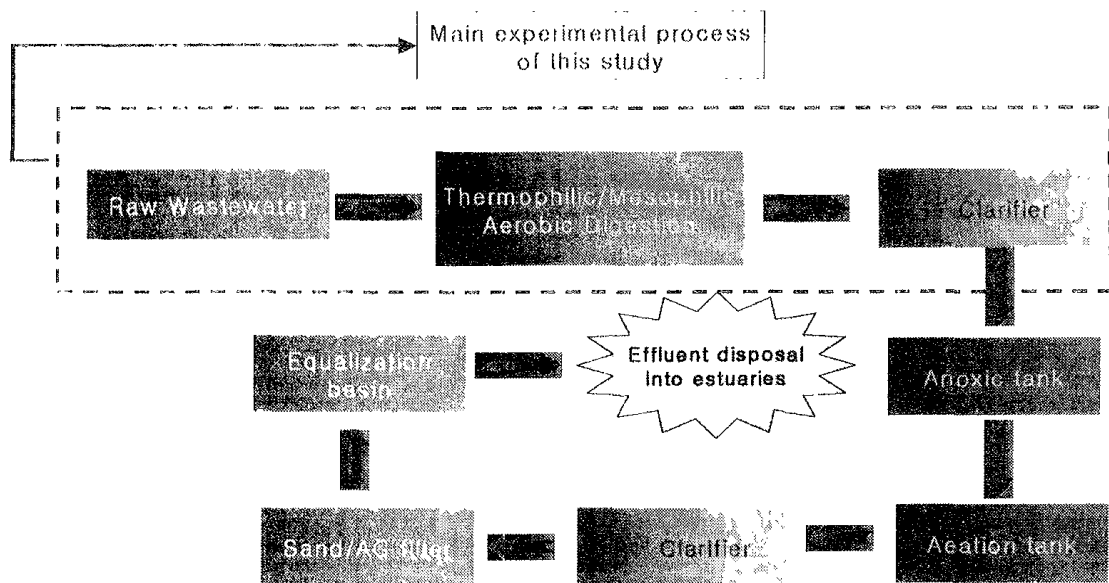
- floc-forming 종의 결여(e.g., *Zooglea ramigera*)
- floc formation을 유도하기 위한 적당한 생태학적 조건의 부재
- 미생물 응집을 저해하는 생화학적 조건
- improper conditions to selectively favor floc formers

고온 호기성 소화공정(Autothermal thermophilic aerobic digestion process)은 미생물의 빠른 기질 분해 속도에 의해 전형적인 활성슬러지 공정에 비해 산소요구량이 14% 높은 것으로 보고되고 있다.(Sürücü et al., 1976) 고온에서의 산소 용해도(oxygen solubility)의 저하와 높은 미생물의 산소요구량은 이들의 환경을 'anaerobic'의 형태로 이끌며, 높은 효율의 공기 투입장치는 이들 환경을 'aerobic' 상태로 이끌어 이 ATAD 반응조의 미생물 환경은 어느 단계에도 속하지 않는 환경으로 유도한다.

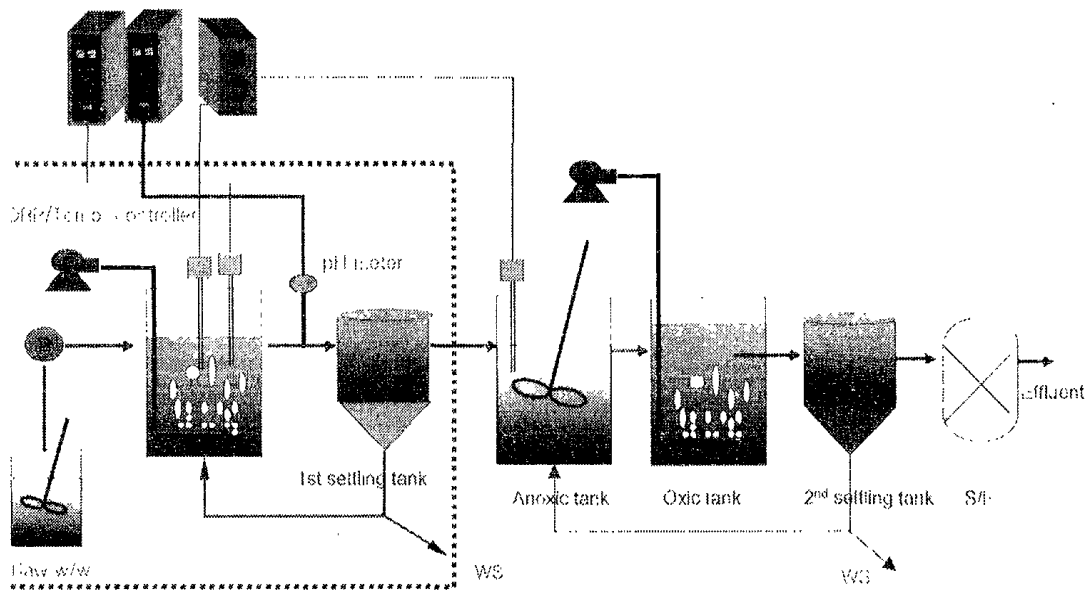
#### 4. 실험장치 및 방법

##### 가. 실험장치

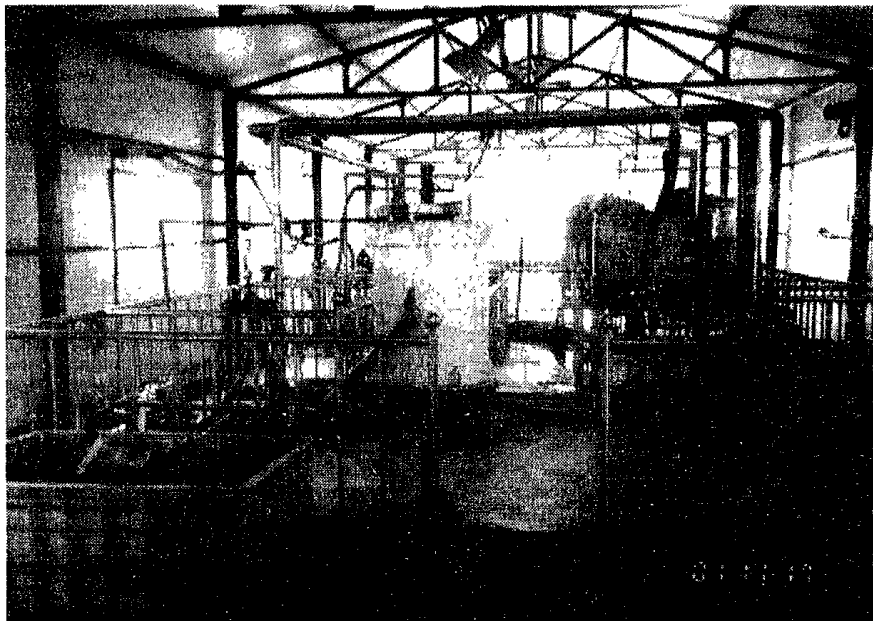
본 연구는 다음 <그림 5-10>과 같은 축산폐수 처리과정 중 축산폐수의 전처리 단계에 속하는 호기성 소화공정에 초점을 맞추어 수행되었다. 축산환경 연구실에 설치된 이 實규모의 생물학적 축산폐수 처리공정은 양돈분뇨의 전처리 시스템인 SNU-Biofilter 시스템을 통해 1차 처리된 축산폐수를 처리하는 시스템으로 설계되었다. 이 시스템은 초기, 1차 처리된 양돈폐수를 1일 10ton 처리할 수 있는 규모로 설치되었으며, 그 공정은 전처리 시스템→원수 저류조→탈질조→폭기조→침전조→S/F→방류의 6단계로 운전되었지만, 본 실험에서는 원수저류조를 호기성 소화조(aerobic digestion tank)로 변형시키고, 호기성 소화조 다음 공정에 550L 용량의 1차 침전조를 설치하여 각 온도대별 1차 침전조 유출수의 농도변화에 대한 실험을 수행하였다. 특히 이 공정은 기존의 축산폐수 공정들과는 달리 1차 전처리 공정 없이 고온·중온의 반응조 운전을 통해 1차 침전조 상등액의 처리효율을 비교 평가하고자 하였다.



<그림 5-10> Diagram of piggyery wastewater treatment process of Lab. Of Bio-Environmental and Structural Systems for Livestock in SNU>

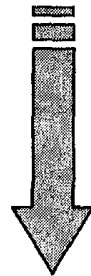


(a) Schematic diagram of piggyery wastewater treatment system

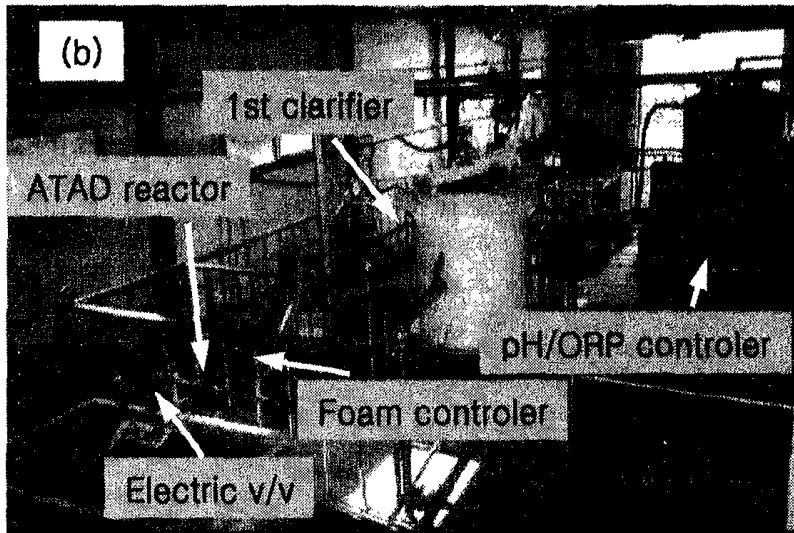


(b) Photograph of full scale piggyery wastewater treatment system

<그림 5-11> Full scale piggyery wastewater treatment process of Lab. Of Bio-Environmental and Structural Systems for Livestock in SNU>



Modifying system

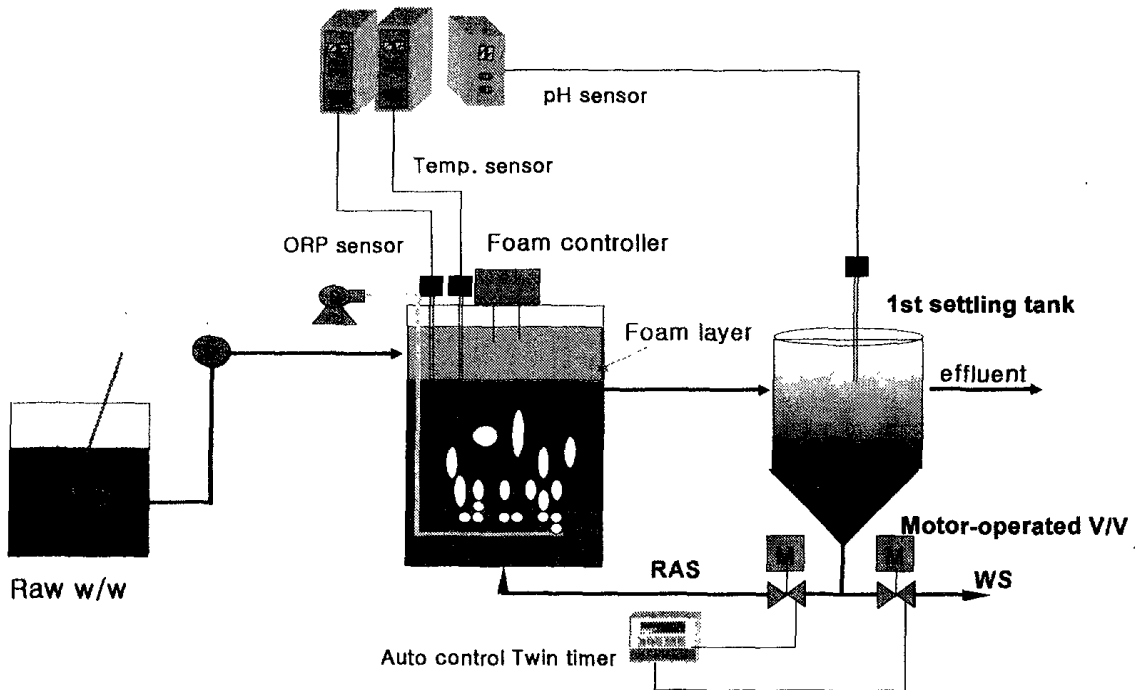


(a) existing system  
(b) modified system

<그림 5-12> The Modified piggery wastewater treatment process of Lab. Of Bio-Environmental and Structural Systems for Livestock in SNU>

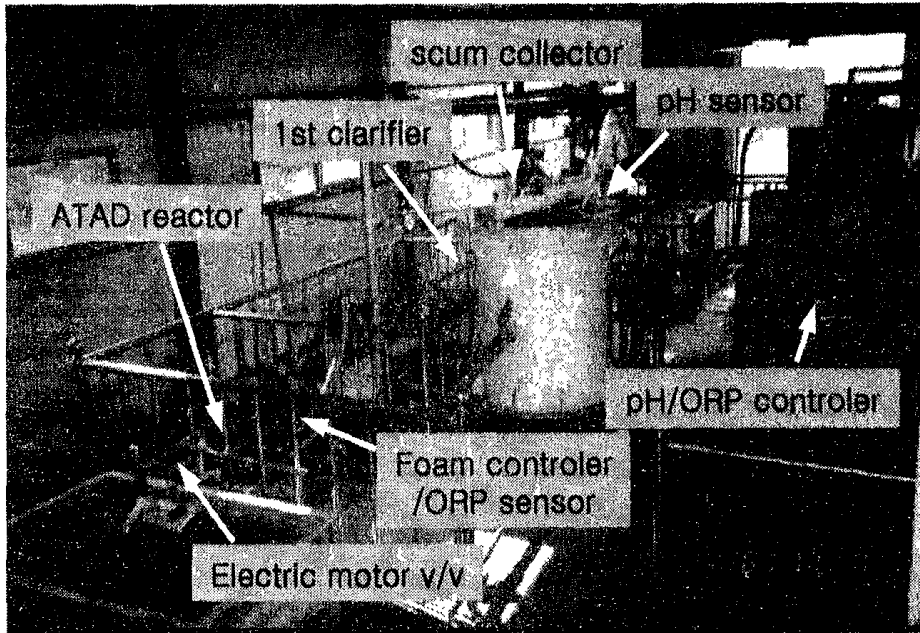
### 1) 시스템 운전을 위한 장치

고액분리된 돈분뇨는 약 83 - 85L/hr 씩 상부가 밀폐된 ATAD 반응조에 투입되며, ATAD에서 처리된 돈분뇨는 다시 같은 용량의 정량펌프를 이용해 1차 침전조에 유입되도록 설치하였다. 또한 ATAD 반응조에서 발생하는 거품의 일정 높이를 조절하기 위하여 반응조 상부에 거품 조절장치를 설치하여 거품발생에 의한 운전 저해요인을 해결하였으며, 이렇게 형성된 약 60 - 70cm의 거품층은 수표면에서 발생하는 열손실을 최소화 할 수 있었다.



<그림 5-13> A schematic diagram of the thermophilic and mesophilic CFSTR

반응조의 시간별 산화·환원전위 및 온도의 측정을 위한 sensor는 ATAD 반응조에 설치하였으며, 반응조의 수소이온 농도 측정을 위한 pH sensor는 운전 편의상 1차 침전조 상부에 설치하여 그 변화를 관찰하였다. 다음 <그림 5-13>은 본 실험의 주 공정에 대한 대략적인 공정도이며, <그림 5-14>는 실험장치의 전경이다.



<그림 5-14> Photograph of the modified full scale piggery wastewater treatment system

## 2) 1차 침전조 운전

1차 침전조의 크기는 직경 0.8m, 총 높이 1.2m의 약 500L 용량으로 본 실험을 위해 임시적으로 설치되었으며, 그 운전은 다음 <Table 5-5>와 같다.

<Table 5-5> Operating parameter of clarifier in this study

Operating Parameters	Value	Dimension
HRT(Hydraulic retention time)	6	hr
Overflow rate(OFR)	0.2	$m^3/m^2 \cdot hr$
Solids loading	1.0	$kg/m^2 \cdot hr$
Total depth	1.2	m
Clear water zone(CWZ)	0.9	m

<Table 5-5>와 같이 침전조의 체류시간은 약 6시간으로 매우 길게 운전하였으며, OFR과 고형물 부하량은 평균  $0.2m^3/m^2 \cdot hr$ 와  $1.0kg/m^2 \cdot hr$ 으로 이는 다음 <Table 5-6>에서 제시하고 있는 장기폭기 처리후의 2차 침전조 설계시 적용되는 설계값, OFR



0.34 - 0.68 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · hr과 고형물 부하량 0.98 - 4.88 kg/m<sup>2</sup> · hr 보다 낮게 운전하여 보다 안정적인 침전을 유도하고자 하였다.

<Table 5-6> Typical design information for secondary clarifiers

Type of treatment	Overflow rate (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · hr)		Solids loading (kg/m <sup>2</sup> · hr)		Depth (m)
	Avg.	Peak	Avg.	Peak	
Settling following air activated-sludge (excluding extended aeration)	0.68-1.36	1.70-2.04	3.91-5.86	9.76	3.7-6.1
Settling following oxygen activated-sludge	0.68-1.36	1.70-2.04	4.88-6.84	9.76	3.7-6.1
Settling following extended aeration	0.34-0.68	1.02-1.36	0.98-4.88	6.84	3.7-6.0
Settling following trickling filtration	0.68-1.02	1.70-2.04	2.93-4.88	7.81	3.1-4.6

출처 : Water Pollution Control Federation, 1985, Clarifier Design, Manual of Practice FD-8

또한 본 연구에 사용된 원형 침전조에 적용된 OFR은 ASCE(1998)에서 제시하고 있는 0.68 - 1.19 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · h 값보다도 훨씬 낮은 0.2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · h로 운전하였다.

<Table 5-7> Preferred overflow rate of secondary clarifiers

(unit : m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · h)

Flow	Circular shape		Rectangular shape	
	Range	Average	Range	Average
Average	0.68 - 1.19	0.95	0.68-1.19	0.95
Peak	1.7 - 2.72	2.09	1.7 - 2.72	2.1

출처 : ASCE vol.2, 1998, Design of municipal wastewater treatment plants

본 실험규모의 돈분뇨 처리에 있어 침전분리된 슬러지의 반송 및 폐기에 사용되는 반송펌프의 선정은 豚毛에 의한 막힘현상에 최소화 하기위해 고가의 정량펌프를 요하는데 본 실험에서는 일반 세탁기에 사용되는 wire-type의 전동밸브를 이용하여 그 문제점을 해결하였다.

나. 실험 방법

1) 고온·중온성 반응기의 운전

실험은 2001년 7월 25일부터 2001년 9월 1일까지 39일에 걸쳐 실시되었으며, 실험이 진행되기 전 약 4주 동안은 고온·중온성 운전을 위한 최적 송풍량 및 적정 HRT, SRT에 대한 예비실험을 수행하며, 반응조 운전 변수를 도출했다. 예비실험을 통해 고온·중온성 비교 실험의 운전변수를 도출한 후 본 실험은 39일 동안 실시되었다.

<Table 5-8> The operating parameters of the thermophilic and mesophilic Continuous flow stirred tank reactor(CFSTR) to treat piggery wastewater.

Operating Parameters		Value	Dimension
HRT(Hydraulic retention time)		5	days
SRT(Solid retention time)		15	days
MLSS (Mixed liquor suspended solid)	Thermophilic	9000-10000	mg/L
	Mesophilic	11000-13000	
Reactor volume		14	m <sup>3</sup>
Operating volume		10	m <sup>3</sup>
Foam layer		60 - 70	cm
Input piggery wastewater		2	m <sup>3</sup> /day
Air input	Thermophilic	1.0 - 1.3	m <sup>3</sup> -air/ m <sup>3</sup> · h
	Mesophilic	1.6 - 2.0	
BOD loading for reactor		4.47	kgBOD/m <sup>3</sup> · day

예비실험을 통해 얻은 고온성·중온성 비교실험을 위한 운전인자는 <Table 5-8>에 나타난 것과 같다. 특히, 두 온도대별 처리효율 비교 실험을 위해 HRT와 SRT는 각각 5일과 15일로 동일한 기간을 적용하였다. 반응조 운전인자 중 슬러지 침전특성을 나타내는 SVI(Sludge Volume Index)에 대한 사항은 고려하지 않았는데 그 이유는 Metcalf & Eddy(1997)가 언급한 것처럼 고농도의 MLSS 운전시 슬러지 침전효율의 평가에 있어서 SVI를 적용한다는 것은 의미가 없기 때문이다. 본 연구에서와 같이

MLVSS가 10,000mg/L 이상일 경우 SV가 1000mL일 때와 600mL일 때 SVI는 각각 100mL/g과 50mL/g으로 모두는 수치적으로는 침전효율이 양호하다는 결론을 얻는 오류를 범할 수 있기 때문이다. 따라서 그 공정에 맞는 MLSS의 침전특성을 규명하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

송풍량에 있어서는 고온성 운전시에는 약  $1.0 - 1.3 \text{ m}^3\text{-air/ m}^3 \cdot \text{h}$ , 중온성 운전시에는 약  $1.6 - 2.0 \text{ m}^3\text{-air/ m}^3 \cdot \text{h}$ 로 송풍량을 달리하여 운전을 하였는데, 이는 예비 실험 결과 송풍량을  $1.6 \text{ m}^3\text{-air/ m}^3 \cdot \text{h}$  이상으로 증가시킬 경우 고온 호기성균의 생육환경을 위한 최하온도 인  $40^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$  범위(김 남천 등, 1997)보다 낮은  $37^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 고온성 미생물의 안정적인 생육환경의 유지가 어려웠다. 또한, 변형된 고온 호기성 소화조의 용벽은 20cm로 2면이 전혀 보온이 안된 상태로 연계 수처리 공정인 폭기조와 무산소조에 밀착되어 있어 밀착면을 통한 열손실은 컸다. 실험결과 기존 약 70 ton 용량의 폭기조와 무산소조 수온이 여름철  $18^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C}$ 로 운전되던 것이 원수 저류조를 고온 호기성 소화조로 운전되면서 수온증가는  $23^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$ 로 약  $3^\circ\text{C} - 7^\circ\text{C}$  증가하였다. 물론, 고온 호기성 소화조의 운전에는 온도 손실이라는 악영향을 주는 반면, 전체 공정의 효율면에 있어서 이 고온 호기성 소화조의 운영은 폭기조와 무산소조 미생물의 활성증가로 인한 오염물 분해효율 증대 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료되었다.

## 2) 고온·중온성 미생물 순응

### ■ 고온성 미생물 순응

1차 고온성 미생물을 이용한 처리효율에 대한 실험은 10 ton의 양돈폐수를 반응기에 투입한 후 5일 동안 폭기를 시키며 온도와 pH의 변화를 중점적으로 관찰하였다. 일반적으로 고온성 미생물의 최적 생육조건은  $50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 로 알려져 있지만, 본 연구에서는 반응조 온도상승에 한계가 있어 초기 약  $42^\circ\text{C}$ 의 온도상승과 pH 8.2의 약 알칼리 상태를 고온성 상태에 도달한 것으로 판단하여 본 실험을 수행하였으며, 실험기간 중 온도는 평균  $47.5^\circ\text{C}$ , pH 8.52, ORP -304mV를 유지하였다. (<Table 5-9> 참조)

### ■ 중온성 미생물 순응

고온 호기성 미생물에 대한 1차 침전조 침전분리에 대한 효율 평가가 끝난후, 원수의 투입 없이 송풍량을  $1.6 - 2.0 \text{ m}^3\text{-air/ m}^3 \cdot \text{h}$ 로 늘려 ATAD 반응조내의 호기성 미생

물의 증식시켰다. 공폭기를 실시한지 5 - 6일이 지나면서 반응조온도는 최초 46℃에서 36℃로 감소하였으며, pH는 6.8, ORP -20mV의 수준으로 감소하였다. 중온성 미생물의 생육환경은 폭기량의 증가로 가능했으며, 정상 상태에서는 평균 온도 36℃, pH 8.2, ORP +30mV를 유지하는 것으로 관찰되었다. (<Table 5-9> 참조)

<Table 5-9> The acclimation of microorganism and operation of thermophilic and mesophilic reactor

	Operating conditions			
	Acclimation	Thermophilic state	Acclimation	Mesophilic state
Operating days	5	14	6	14
Avg. & change of Temp. (°C)	23 --> 42	47.5	46 --> 36	36
Avg. & change ORP(mV)	-410 --> -380	-304	- 310 --> -20	+30
Avg. & change pH(-)	6.82 --> 8.2	8.52	8.54 --> 7.6	8.2

#### 다. 분석방법

본 실험결과에 나타난 모든 분석 Data는 1차 침전조의 상등액을 분석한 것이다. pilot scale의 실험장치의 monitoring을 위해서는 ATAD 반응조에 온도 sensor와 ORP sensor를 장착하여 반응기의 운전상태를 관찰하였으며, pH meter는 ATAD 반응조에 장착하기가 어려워 1차 침전조에 부착하여 실시간 수소이온 농도의 변화를 측정하였다. 또한, 주 1 - 2회 pH 및 ORP meter의 값을 실험실에 보유하고 있는 pH·ORP electrode을 이용해 측정/점검하였다.

<Table 5-10> Experimental equipment and methode

Analysis items	apparatus & methode	Model
pH	pH electrode	Sen Tix 41 (WTW, Germerny)
ORP	ORP electrode	HI 3230 (HANNA, Porutucal)
BOD <sub>5</sub>	BOD probe	YSI 5905(YSI, USA)
COD <sub>Cr</sub>	Standard Methode 5220C	APHA, 1998
TS	Standard Methode 2540 B,G	APHA, 1999
VS	Standard Methode 2540 E,G	APHA, 1999
TKN	Kjeldahl protein/ nitrogen analyzer	Kjecdtec auto 1035 (Tecator AB, Swenden)
TP	ICP emission spectrometer	ICP-1000IV(Shimadzu, Japan)
Ions	Ion chromatograph	761 Compact IC Metrohm (Metrohom, Swiss)
HMs	ICP emission spectrometer	ICP-1000IV(Shimadzu, Japan)

## 5. 실험결과 및 고찰

### 가. 대상 폐수 특성

본 실험에 이용된 원수는 서울대학교 부속실험목장에서 발생하는 양돈분뇨를 1차 진동스크린을 통해 고액분리한 것을 실험 원수로 사용하였다. 그 원수의 농도는 <Table 5-11>과 같이 BOD 22,350mg/L, TS 3.9%, VS 2.3%로 유기물 함량이 매우 높고, TKN 3,652mg/L, TP 1,925mg/L로 영양염류 또한 다량 함유하고 있다.

<Table 5-11> Characteristics of the separated piggery wastewater in SNU farm

(unit : mg/L)

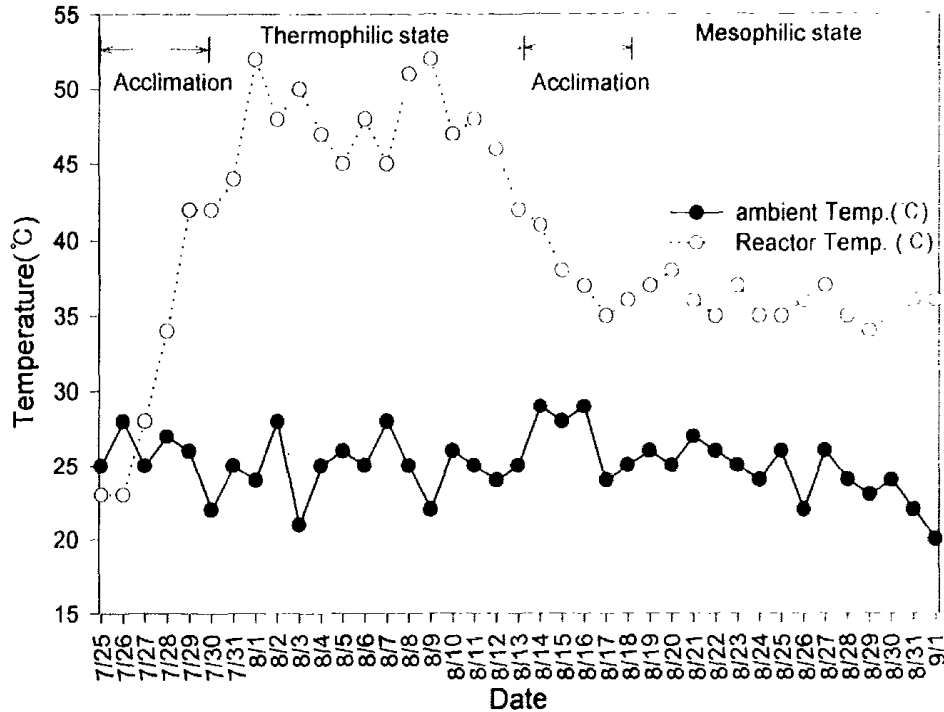
Pollutants analysis	Range of conc.	Avg. Value
pH	6.5 - 7.2	6.8
BOD <sub>5</sub>	16167 - 24732	22,350
COD <sub>cr</sub>	46852 - 54621	50,877
TS(total solid)	33610 - 44717	39,007
VS(Volatile solid)	16805 - 30423	23,230
TKN(total kjeldhal nitrogen)	2365 - 4572	3,652
TP(total phosphorous)	1328 - 2087	1,925
Cu(copper)	10.6 - 82.4	35.0
Zn(zinc)	11.0 - 92.9	47.3
Fe(ferrous)	50.3 - 228.8	128.9

양돈 사료에서 기인된 중금속 농도의 경우 Fe 128.9mg/L로 가장 높게 나타났으며, Zn과 Cu는 각각 47.3mg/L, 35mg/L로 나타났다. 이러한 중금속 물질은 생물학적 처리시 폭기조 미생물의 활성저하 및 원충류의 생육환경, 질산화 미생물의 성장에 치명적인 요인으로 작용하는 것으로 보고 되고있다. (Dilet et al. 1991; Poon and Bhayani, 1971; Cairns, 1974)

#### 나. 실험결과 및 고찰

##### 1) 실험기간별 고온성 및 중온성 온도변화

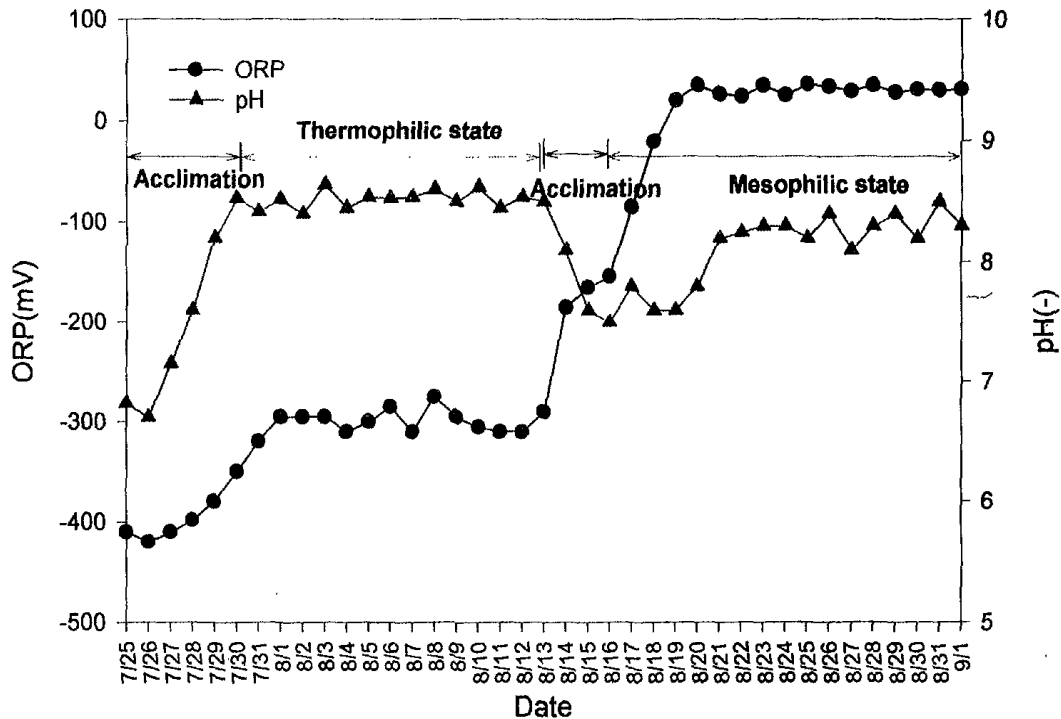
실험기간 중 실내 온도는 평균 25℃ - 27℃(오전 11시기준)이었지만, 반응조의 고온성 및 중온성 운전결과 각 온도 변화는 정확한 차이를 보였다. 중온성·고온성 운전기간 중 BOD 용적부하를 평균 4.47kg-BOD/ m<sup>3</sup>·day로 공급하고, 송풍량을 고온성 운전기간서는 약 1.0 - 1.3m<sup>3</sup>-air/ m<sup>3</sup>·h, 중온성 운전기간에는 1.6 - 2.0m<sup>3</sup>-air/ m<sup>3</sup>·h로 공급한 결과 고온성 운전기간의 온도 분포는 최고 온도 52℃에서 최저 40℃에 이르는 것으로 나타났으며, 중온성 운전기간에는 34℃ - 38℃의 분포를 보였다.



<그림 5-15> 고온성·중온성 실험동안의 온도 변화

## 2) 실험 기간별 pH 및 ORP 변화

각 실험조건에서의 pH 변화의 경우 고온성에서는 8.5수준을 일정하게 유지하였으며, 중온성 조건에서는 평균 pH 8.2수준으로 고온성 운전조건 보다는 약간 낮은 수소이온 농도를 보였다. 호기성 소화공정에서의 pH 증가는 단백질의 가수분해에 의한  $\text{NH}_4^+$  이온 증가에 의해서 발생되며(Tripathi and Allen, 1998), 이렇게 증가된 pH는  $\text{NH}_3(\text{g})$ 의 증가를 초래하는 것으로 판단된다. ORP변화에 있어서는 고온성 운전조건에서는 평균 -304mV의 수준을 유지하였으며, 중온성 운전조건에서는 +30mV의 약 호기성 운전특징을 보이는 것으로 나타났다.



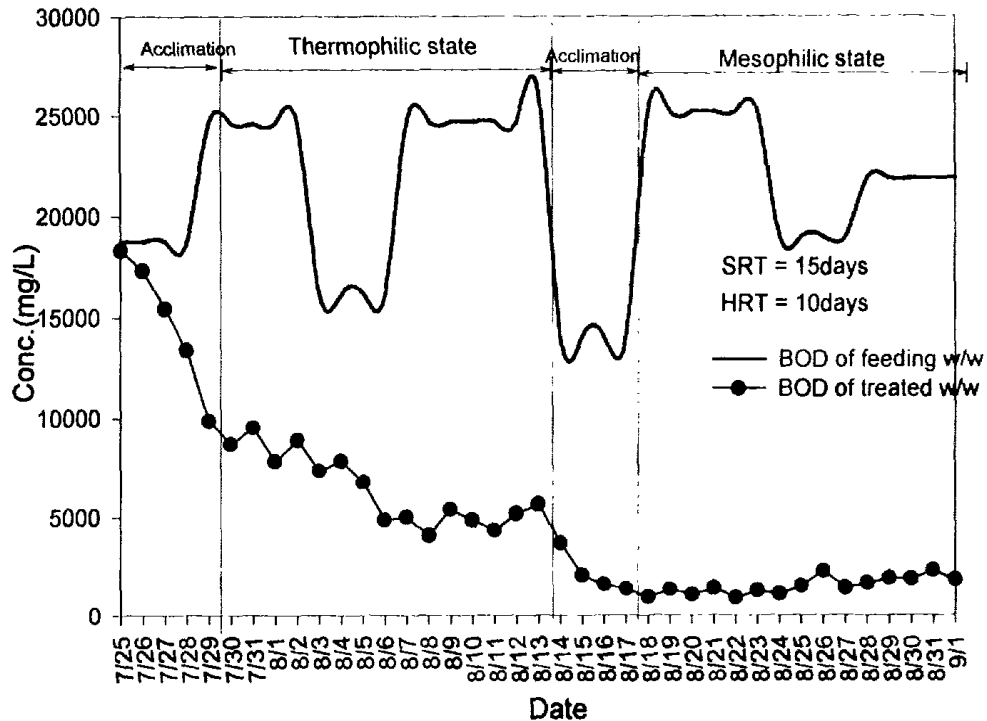
<그림 5-16> 고온성·중온성 실험동안의 pH 및 ORP의 변화

### 3) 온도변화에 따른 1차 침전조 상등액의 오염물질 농도변화

#### 가) BOD 제거 효율

고온성 운전조건의 경우 유입폐수의 BOD농도는 평균 22,261.9mg/L로 나타났으며, 고온에서의 높은 미생물 생분해율에도 불구하고 1차 침전조의 슬러지 침전불량에 의해 1차 침전조 상등액의 BOD는 6499.4mg/L로 약 70.8% 처리효율을 보였다. 중온성 운전조건에서는 Visvavanathan and Nhien(1995), MxNary et al.(1956)등의 실험결과와 유사한 결과를 얻었으며, 그 처리효율은 유입폐수 BOD가 22437.1mg/L일 때 1차 침전조 상등액의 농도는 1700.4mg/L 약 92.4%의 높은 처리효율을 보였다. 이러한 중온성 조건에서의 처리효율 증가는 중온성 미생물의 생분해 능력에 있다기 보다는 1차 침전조의 침전효율 증가에 있다고 사료된다.



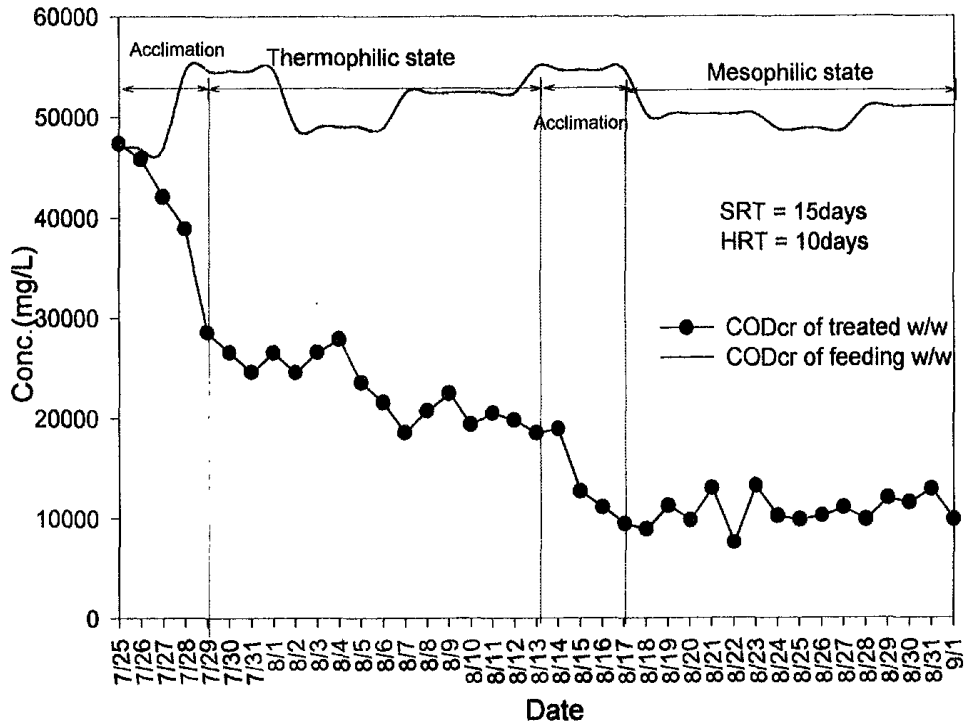


<그림 5-17> 반응조 온도변화에 따른 1차 침전조 유출수의 BOD 농도변화

특히, 이 고온성 운전조건에서의 운전특성을 보면 초기 5일 동안의 미생물 순응 기간을 거친 후 약 6 - 7일 동안은 1차 침전조 상등액의 BOD 농도가 매우 높게 나타나는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 고온성 미생물이 그 생육환경에 순응하지 못하여 일어나는 현상으로 판단되며(Tripathi and Allen, 1998), 시간에 지남에 따라 1차 침전조에서의 침전분리가 상대적으로 양호해져 가는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 고온성 운전조건에서의 초기 일주일 정도의 1차 침전조 유출수의 수질 저하현상은 TKN을 제외한 모든 오염물 분석항목에서 발견되었다.

#### 나) COD<sub>Cr</sub> 제거효율

COD<sub>Cr</sub>의 제거효율 또한 BOD 제거효율과 마찬가지로 34℃ - 38℃의 중온성 운전 조건이에서의 1차 침전조 처리효율이 76.7%, 40℃ - 52℃의 고온성 운전조건의 경우 44.7%의 처리효율을 보였다.

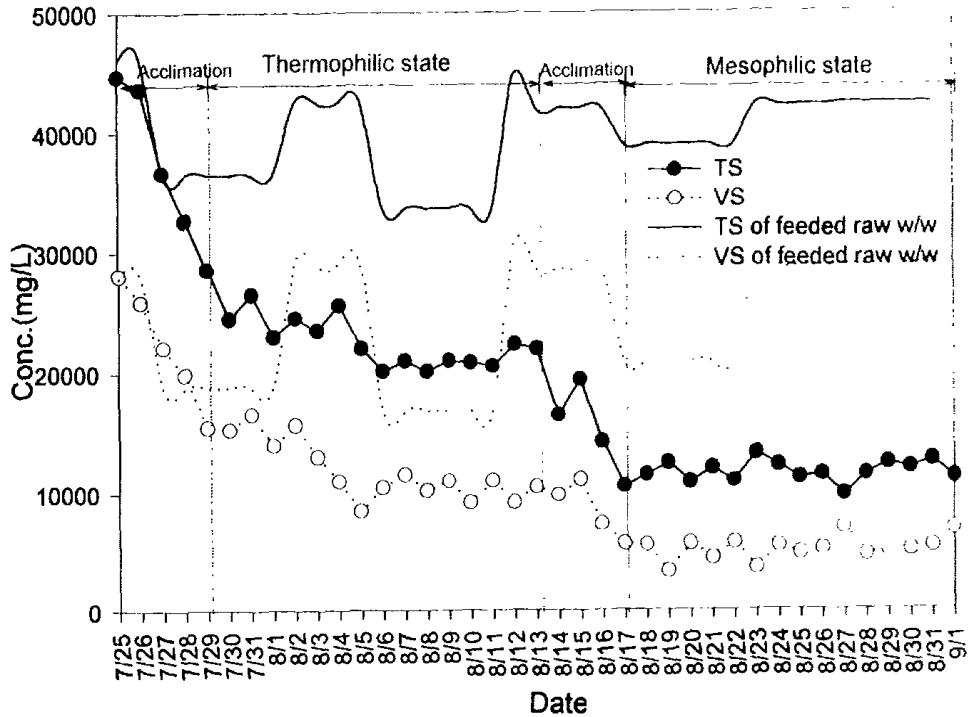


<그림 5-18> 반응조 온도변화에 따른 1차 침전조 유출수의 CODcr 농도변화

특히, 중온성 운전조건에서 BOD 제거효율이 92.4%(1,700.4mg/L)인 반면, CODcr 은 76.7% (11,665.2 mg/L)로 비교적 낮은 처리효율을 보였는데, 이 결과로 축산폐수에 다량의 난분해성 물질이 함유되어 있다는 것을 입증할 수 있었다.

다) TS/VS 제거효율

TS의 경우 1차 침전조 상등액의 제거효율은 각각 고온성 조건 39.1% (22,572.4mg/L), 중온성 조건 69.3%(12,586.7mg/L)로 비교적 낮은 처리효율을 보였다. VS 제거효율에 있어서 중온/고온조건에서의 각 처리효율은 78.2%(5,579.9mg/L)와 42.8%(11,926.8mg/L)의 제거효율을 보였다.

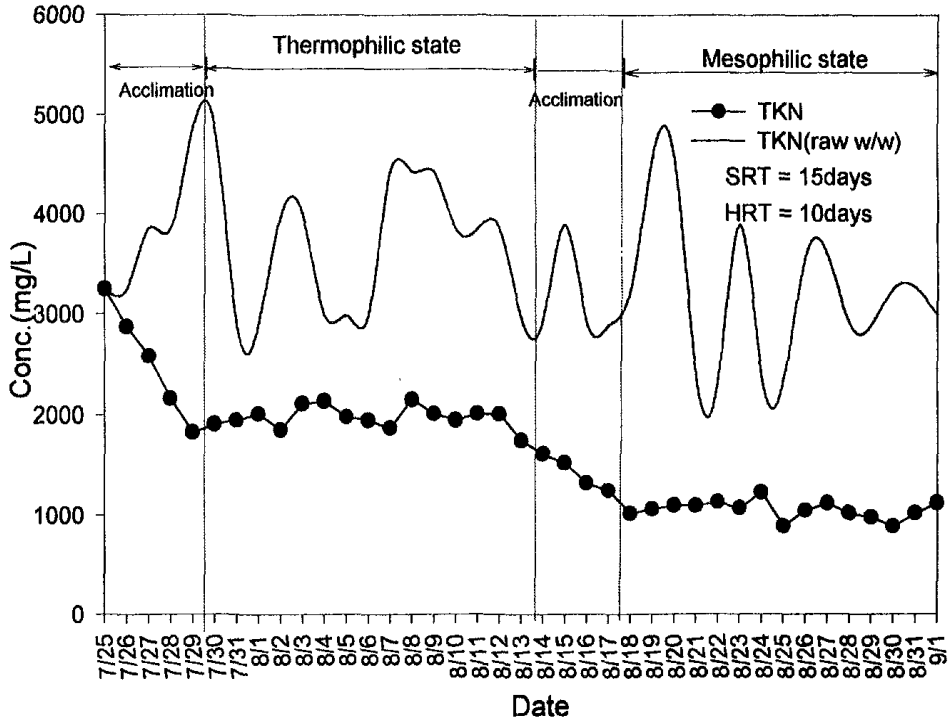


<그림 5-19> 반응조 온도변화에 따른 1차 침전조 유출수의 TS/VS 농도변화

TS의 처리효율은 중온성 운전의 경우 69.3%로 비교적 낮은 처리효율을 보였는데 이는 厩糞에 함유된 모래보다 미세한 silt성분들에 의한 것으로 침전조의 CWZ(clear water zone)이 0.9m로 너무 낮아, 실질적으로 고형물 체류시간이 부족한 것으로 판단된다. 또한, 중온성 운전조건에서의 1차 침전지 침전효율 향상은 floc 침전에 의한 공침효과를 유도할 수 있어 처리효율을 극대화 할 수 있었다.

특히, 침전조 유출수 TS의 경우 중온성 운전조건시 12,586.7mg/L의 높은농도값을 보였지만, TSS의 농도는 3,500 - 4,000mg/L로 실험결과 나타났다. 이는 유리섬유 여과지의 pore size가 1.2 $\mu$ m임을 감안할 때, 1.2 $\mu$ m미만의 colloid성 물질이 전체 처리수의 약 70.2%를 차지하는 것을 알 수있다.

라) TKN 제거효율



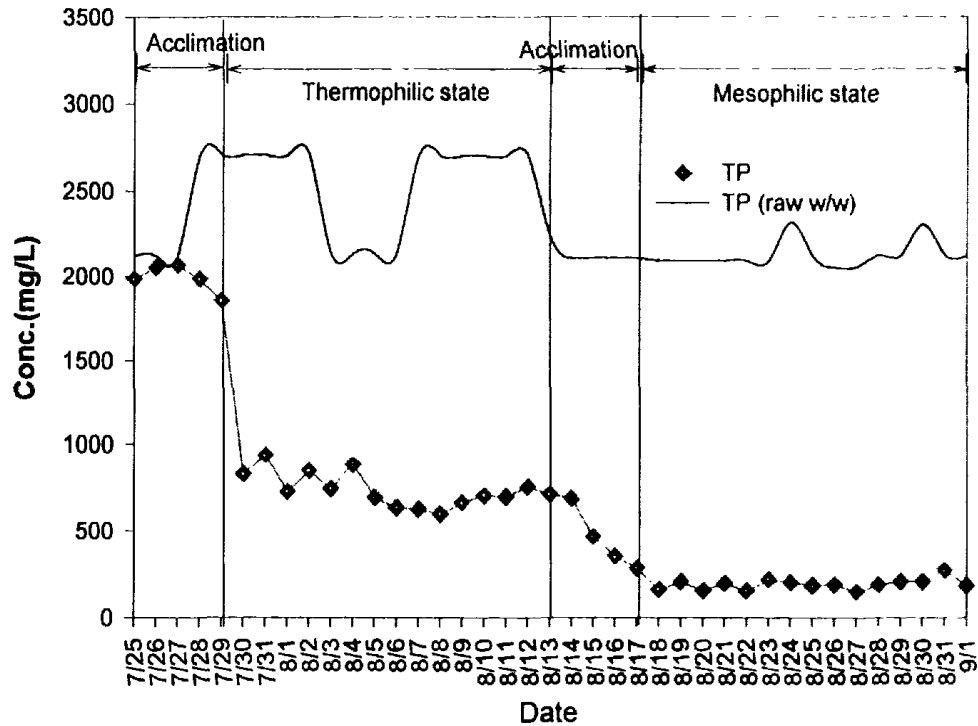
<그림 5-20> 반응조 온도변화에 따른 1차 침전조 유출수의 TKN 농도변화

고온성 운전조건에서의 1차 침전조 유출수의 TKN 농도의 경우 1996.2mg/L로 44.9%의 제거효율을 보인 반면, 중온성 운전조건에서는 65.5%(1057.5mg/L)의 제거효율을 보이는 것으로 나타났다.

본 연구에서 관찰된 호기성 소화공정의 특징은 반응조에서 높은  $NH_3(g)$ 가 발생된다는 것이며, 그 농도는 test tube를 이용해 측정된 결과 고온성 운전조건에서 400-700ppm, 중온성 운전조건에서는 이보다 낮은 300 - 400ppm 수준의 농도범위를 보였다.

마) TP 제거효율

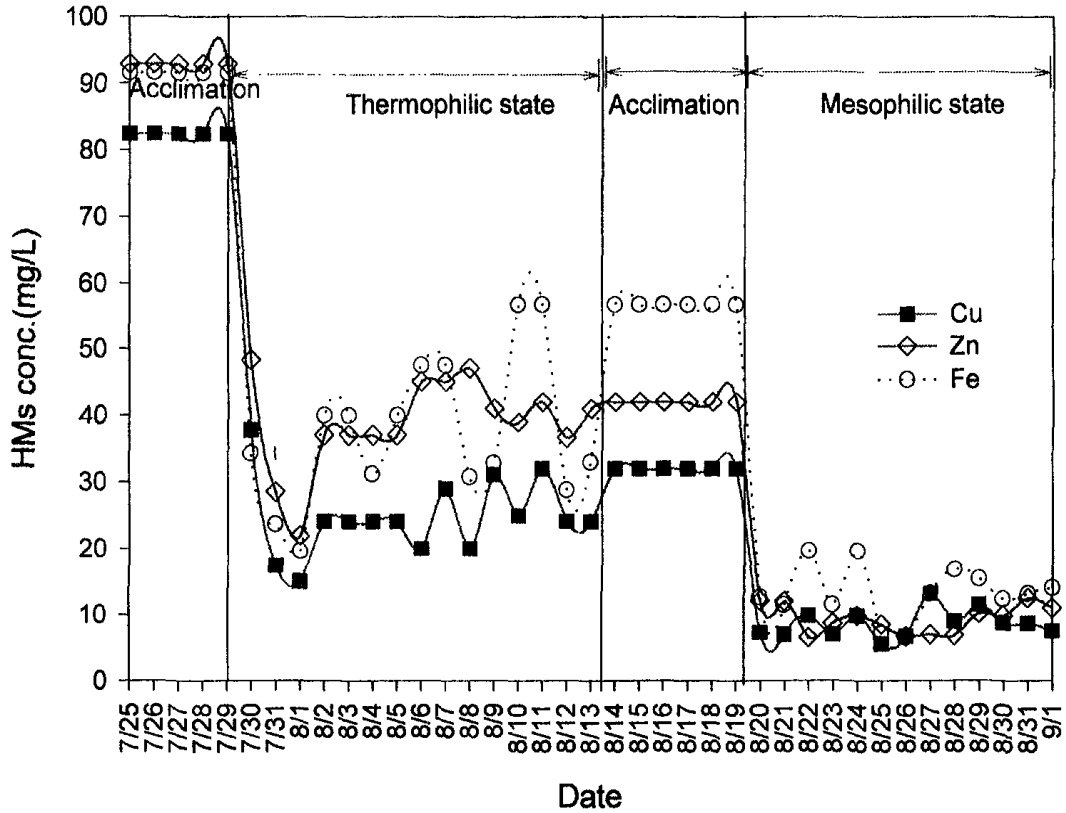
1차 침전조 유출수의 TP 농도의 경우 floc 형성이 양호한 중온성 운전조건의 경우 89.7%(195.6mg/L)로 높은 처리효율을 보인 반면, 고온성 운전조건에서는 51.6%(740.5mg/L)로 비교적 낮은 처리효율을 보였다.



<그림 5-21> 반응조 온도변화에 따른 1차 침전조 유출수의 TP 농도변화

바) HMs 제거효율

중금속의 제거 효율에 있어서는 고온성 운전에서 Fe 35.5%(85.5mg/L), Cu 40.4%(18.4mg/L), Zn 20.0%(32.4mg/L)의 처리효율을 보였다. 반면, 중온성 운전에서는 Fe 78.8%(32.5mg/L), Cu 50.0%(10.5mg/L), Zn 66.1%(16.5mg/L)의 처리효율을 보이는 것으로 나타났다.



<그림 5-22> 반응조 온도변화에 따른 1차 침전조 유출수의 HMs 농도변화

일반적으로 적은 량의 중금속은 생물학적 처리공정의 수질향상에 효과적인 것으로 알려져 있지만(Bagby and Sherrard 1981), Dilet et al. (1991), Poon and Bhayani(1971)의 연구보고에 의하면 Cu 15mg/L, Zn 90mg/L, Cr 21mg/L의 농도이상에서 미생물의 생존의 역치값(threshold)을 갖는다고 보고하였다. 또한, Cairns(1974)에 의하면 Zn 농도가 10mg/L, Cu 농도 7.5mg/L의 농도에서 3시간 접촉할 경우 *Vorticella campanula*의 생존율은 0%로 폭기조에서의 중금속에 의한 독성은 매우 큰 것으로 보고하고 있다.

이처럼 역치농도 이상에서의 중금속 농도는 미생물의 생존에 치명적인 영향을 초래하는 것으로 보고하고 있지만, 본 연구의 증온성 운전조건에서의 중금속 독성은 유입 원수에 함유된 중금속 농도가 Fe 153.5mg/L, Cu 36.8mg/L, Zn 48.7mg/L임에도

불구하고 치명적인 영향은 주지 않는 것으로 사료된다.

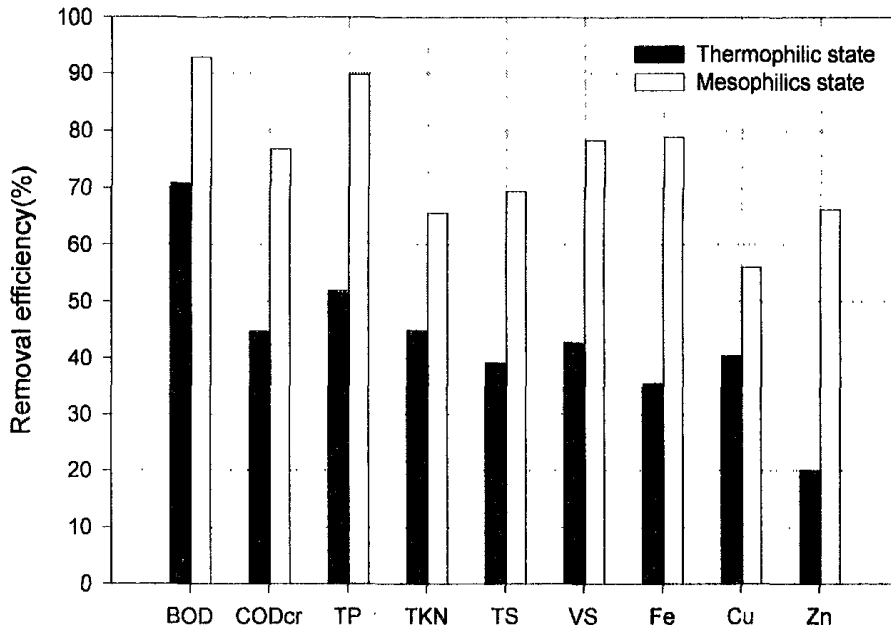
## 6. 요약

본 연구에서는 중온성·고온성 반응기 운전을 통한 1차 침전조에서 배출되는 오염물의 농도를 측정하여 그 반응기 온도조건에 따른 오염물 저감효율을 평가하고, 호기성 소화공정(Aerobic digestion)을 이용한 축산폐수의 전처리 시스템으로의 이용가능성을 평가하였다.

아래의 <Table 5-12>와 <그림 5-23>에서 나타난 결과는 각 반응기를 중온성·고온성에서 운전한 후 그 처리수를 1차 침전조에서 고액을 분리한 다음 상등액의 농도를 측정해 본 것이다. 결과적으로 반응기를 고온성(Avg. 47.5℃)한 경우 보다 중온성(Avg. 36℃)으로 운전했을 때 1차 침전조의 침전효율은 양호했으며, 침전효율의 증가는 1차 침전조 상등액으로 유출되는 오염물질의 농도를 현격하게 감소시켰다. 이 결과는 Neis and Tiehm(1997)의 연구를 뒷받침한다. 즉, Neis and Tiehm(1997)은 폐수 처리장에서 방류되는 30%의 COD와 50-80%의 P는 0.1 $\mu$ m 이상의 입자에 의해 기인된다고 보고하였다. 그러므로 침전조에서의 슬러지 침전불량은 ATAD공정에서 아무리 높은 미생물에 의한 유기물 분해 작용이 일어난다 해도 처리수의 수질에 매우 치명적인 영향을 주는 것으로 본 연구결과 나타났다. 따라서, 중온 호기 소화공정(mesophilic aerobic digestion)의 축산폐수의 전처리 공정으로의 이용방안은 경제적이며, 효율적이라고 판단된다.

<Table 5-12> 고온성·중온성 반응기 운전을 통한 1차 침전조 오염물질 제거효율

	Input Conc.		Output Conc.		Removal Efficiency	
	(mg/L)		(mg/L)		(%)	
	Thermophilic	Mesophilic	Thermophilic	Mesophilic	Thermophilic	Mesophilic
BOD	22261.9	22437.1	6499.4	1700.4	70.8	92.4
CODcr	51650.0	50103.1	23109.2	11665.2	44.7	76.7
TKN	3745.6	3213.5	1996.2	1057.5	44.9	65.5
TP	1575.9	1896.4	740.5	195.6	51.6	89.7
TS	37044.1	40970.4	22572.4	12586.7	39.1	69.3
VS	20839.1	25620.3	11926.8	5579.9	42.8	78.2
Fe	132.5	153.5	85.5	32.5	35.5	78.8
Cu	30.9	36.8	18.4	10.5	40.4	50.0
Zn	40.5	48.7	32.4	16.5	20.0	66.1



<그림 5-23> 고온성·중온성 반응기 운전을 통한 1차 침전조 오염물질 제거효율

## 7. 참고문헌

1. Naito Masaaki, 2000, 10., 새로운 하수슬러지 처리프로세스의 고온호기법 열수지 해석, 첨단환경기술.
2. 김남천, 이태수, 1995, 생물학적 폐수처리, 동화기술, pp 104-189
3. 유순주, 류재근, 서윤수, 1995, 고온호기발효공법을 이용한 유기성폐수의 처리, 대한위생학회지
4. 이윤석, 1987, 생물학적 반응열을 이용한 슬러지의 고온 호기성 소화에 관한 연구, 서울시립대학교 환경공학과.
5. 이창소, 황인호, 김영환, 최영익, 허지영, 나철호, 강헌, 강은영, 2001, 자가발열 고온호기성 소화(ATAD)방식을 이용한 하수잉여슬러지 저장기술 개발, G-7환경기술연



구개발사업 성과세미나 발표집.

6. Britt-marie wilen, Kristian keiding, 2000, Anaerobic deflocculation and aerobic reflocculation of activated sludge, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 16, pp. 3933-3942
7. Brock T. D., 1986, Introduction: An overview of the thermophiles. In *thermophiles: general, molecular, and applied microbiology*, ed. T. D. Brock, John Wiley and Sons, New York, NY, U.S.A.
8. Carpenter W. L., Vamvakias J. G. and Gellman I., 1968, Temperature relationships in aerobic treatment and disposal of pulp and paper wastes. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 40, pp 733-740.
9. Carter J. L. and Barry W. F., 1975, Effects of shock temperature on biological systems. *J. Saint. Eng. Div. ASCE* 101, pp 757-778.
10. Chandra S. T. and D. Grant Allen, 1999, Comparison of mesophilic and thermophilic aerobic biological treatment in sequencing batch reactors treating bleached kraft pulp mill effluent, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 3, pp. 836-846.
11. Cooney C. E., Wang D. I. C., Mateles R. I., 1968, Measurement of heat evolution and correlation with Oxygen consumption during microbial growth, *Biotechn. & Bioeng.* (11), pp 268-281.
12. Cummings R. J., Jewell W. J., 1977, Thermophilic aerobic digestion of dairy waste, In food, fertilizer and agricultural residues, *Ed. By R. C. Loehr. Ann Arbor Science*, pp 637-657.
13. Duck M. L. Templeton M. E., Eckenfelder W. W. and Stowe J. C., 1981, High-temperature effects on the activated sludge. In proceedings of the 35th purdue industrial waste conference, *West Lafayette, Indiana*, ed. J. M. Bell, *Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, U.S.A.*
14. EPA, 1990, Autothermal thermophilic aerobic digestion of municipal wastewater sludge, EPA/625/10-90/007.U.S., EPA, Office of Research and Development, Washington DC 20460.

15. Gould M. S., Drnevich R. F., 1978, Autothermal thermophilic aerobic digestion, *Proc. ASCE, No. EE2, April*, (104), pp 256-270.
16. LaPara T. M. and Alleman J. E., 1998, Review paper-Thermophilic aerobic biological wastewater treatment, *Wat. Res.*, 33(4), pp. 895 - 908.
17. LaPara T. M. and Alleman J. E., 1999, , Thermophilic aerobic biological wastewater treatment. *Water Res.* 33(4), pp. 895 - 908
18. LaPara T. M., Konopka A., Nakastu C. H. and Alleman J. E., 200a, Effects of elevated temperature on bacterial community structure and function in bioreactors treating a synthetic wastewater. *J. Ind. Microbial. Biotechnol.* 24(2), pp. 140 - 145
19. LaPara T. M., Konopka A., Nakatsu C. H. and Alleman J. E., 2000b, Thermophilic aerobic wastewater treatment in continuous-flow bioreactor, *J. Environ. Eng.*, 126(8), pp. 739 - 744
20. Lee C. C., and Lin Shun Dar, 1998, Handbook of environmental engineering calculations, *Mcgraw-hill*.
21. Lenore S. C., Arnold E. G. and Andrew D. E., 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, *APHA, AWWA, WEF*.
22. McNary R. R., Wolford R. W. and Dougherty M. H., 1956, Pilot plant treatment of citrus waste water by activated sludge. *Sewage Indust. Wastes* 28, pp 894-905.
23. Popel F., Ohnmacht Ch., 1972, Thermophilic bacterial oxidation of highly concentrated substrates, *Water Research*, 6, pp 807-815.
24. Rozich A. F. and Colvin R. J., 1997, Design operational consideration for thermophilic aerobic reactors treating high strength wastes and sludges. In proceedings of the 52nd industrial waste conference, *Purdue University, ed. J. E. Alleman, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI, U.S.A.*
25. Skjelhaugen O. J. and Donantoni L., 1998, Combined aerobic and electrolytic treatment of activate slurry, *J. of Agricultural Engineering Research*, 70(2), pp. 209 - 219

26. Skjelhaugen O. J., 1999, Thermophilic aerobic reactor for processing organic liquid *Wastes Wat. Res.* Vol. 33, No. 7, pp. 1593-1602.
27. Surucu G. A., Chian E. S. K., Engelbrecht R. S., 1976, Aerobic thermophilic treatment of high strength wastewaters, *Journ. WPCF*, (48), pp 669-679.
28. Timothy M. L. Cindy H. N. Lisa M. P. and James E. A. 2000, Aerobic biological treatment of a pharmaceutical wastewater: Effect of temperature on COD removal and bacterial community development, *Wat. Res.* 35(18), pp. 4417 - 4425.
29. Visvavanathan C. and Nhien T. T. H., 1995, Study on aerated biofilter process under high temperature conditions. *Environ. Technol.* 16, pp 301-314.
30. Water Environment Federation, 1998, Design of municipal wastewater treatment plants, *ASCE*, Vol. 2
31. Wright P. J., 1975, Thermophilic aerobic digestion of concentrated organic slurry, *M. S. Thesis, Cornell Univ., Ithaca, N. Y.*

### 제 3 절 광촉매 시스템(photocatalytic system)의 적용

#### 1. 서론

축산폐수를 활성슬러지 공법(ASP: activated sludge process)을 이용하여 정화 처리할 경우 2차 침전조의 상등수가 매우 진한 갈색을 띠고 있다. 착색물질들은 기본적으로 리그닌의 분해로 생성된 탄닌(tannin), 휴민산(humic acid), 및 휴민산염(humate) 등 생물학적으로 분해하기 어려운 유기물들(non biodegradable organics: NBOs)로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다.<sup>1),2)</sup> 특히 색도 유발물질들은 방류수의 COD값을 높이는 원인물질로서 뿐만 아니라 심미적으로도 불쾌감을 유발하므로 2차 오염물의 생성을 최소화하기 위한 안정적 기술개발의 필요성이 점증하고 있다.

최근 부식산(Humic acid), 유기염소화합물(organochlorine compounds), VOCs(volatile organic compounds)와 같은 난분해성 유기물 제거를 위하여 고도산화 처리 기술(AOPs: advanced oxidation processes)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Ligrin 등(1993)<sup>3)</sup>은 AOP기술이야말로 난분해성 유기물 함유 폐수처리를 위한 기존의 응집, 침전, 활성탄, 흡착, 역삼투압(RO: reverse osmosis)등의 기술을 대체할 만한 유용한 기술이라고 하였다. AOP 기술 중 특히, 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 광촉매와 UV(ultra-violet)광원, 산화보조제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정은 2차 오염저감 및 경제성 면에서 우수하다고 보고되어 있다.<sup>4)~7)</sup> 최근 광촉매 기술은 태양광을 광원으로 활용할 수 있는 단계까지 이르렀으며, Grätzel 등(1991)<sup>9)</sup>이 Nature지에 가시광선을 이용할 수 있는 루테늄 바이피리딜 착화물(ruthenium bipyridyl complexes)을 발표하면서 표면 광감응(surface sensitization) 반도체에 대한 연구가 활성화되고 있다. 또한 기존의 TiO<sub>2</sub>보다 양자수득율(量子收得率: quantum yield efficiency)이 매우 우수한 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, Rb<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>와 같은 니오브계 층상 화합물(niobate layered compounds)과 제올라이트 광촉매(zeolite photocatalyst)의 개발,<sup>7)</sup> 광촉매 환원반응을 개선하기 위한 반도체 표면의 Pt, Pd과 같은 금속도금(metalization on semiconductor),<sup>8)</sup> 전자-정공(正孔: electron hole, h<sup>+</sup>)쌍의 재결합 속도를 늦추기 위한 Ti/Fe 화합물과 같은 전이금속 도핑(transition metal doping), TiO<sub>2</sub> 현탁식 반응기(slurry reactor)에서 발생하는 TiO<sub>2</sub>회수 문제를 해결하기 위한 광촉매를 이용한 TiO<sub>2</sub> 고정화 기술 등<sup>6,7,10)</sup>은 난분해성 유기물 함유폐수의 처리효율을 향상시킬 것으로 전망된다.

촉매 반응은 이론적으로 수증 유기물을 완전히 無機化(mineralization)하여 부산물이 발생하지 않는 것으로 알려져 있으나, Glaze 등(1993)<sup>11)</sup>에 의하면 TCE(trichloroethylene), PCE(perchloroethylene)의 광촉매 분해시 正孔과의 반응에 의해서는 대부분 인체에 무해한 CO<sub>2</sub>와 HCl 등으로 산화·분해되지만, 제거된 TCE의 4% 정도는 전자와 반응하여 DCAAD(dechloroacetaldehyde)와 DCAA(dichloroacetic acid)을 생성하며, PCE의 약 15% 정도는 TCAA(thrichloroacetic acid),

DCAA(dichloroacetic acid) 와 같은 독성이 강한 염소계 화합물로 변환된다고 하였다. 따라서 이러한 염소화합물의 광촉매시스템 적용시 유독한 부산물의 생성을 최소화 할 수 있는 방안이 제시되어야 할 것이다

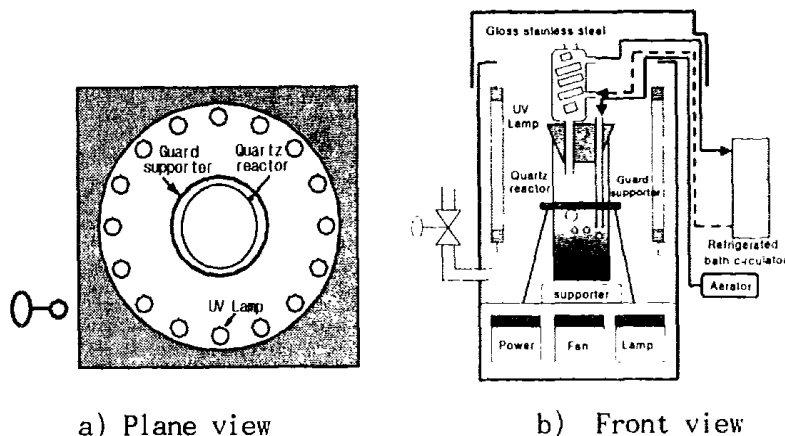
광촉매 산화에 의한 독성물질과 난분해성 유기물 처리에 대한 연구는 현재 많은 연구가 진행되고 있지만 대부분 특정 유기물을 함유한 시료를 실험실에서 인위적으로 조제해 얻은 결과로서 실질적으로 난분해성 유기물 함유폐수에 대한 광촉매 시스템 적용과 그에 따른 유기물 제거효율 최적 조건 등에 대한 연구는 극히 드문 실정이다. 국내의 경우 단독폐수에 대한 적용은 염색폐수, 제지폐수, 매립지 침출수 등 몇몇 폐수에 광촉매 시스템을 적용한 사례가 있지만, 난분해성 유기물을 다량함유 하고 있는 축산폐수에 대한 연구는 전무하여 본 연구의 의미는 매우 크다고 할 수 있다. 또한 SS, CODcr, 기타 무기염류 및 중금속 이온들이 다량 함유되어 있는 폐수에 광촉매 시스템을 적용시켜 봄으로써 그 효율성을 평가할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구는 2차 생물학적 처리를 거친 축산폐수를 대상으로 광촉매 시스템 적용시 난분해성 유기물 분해와 색도제거에 대한 반응특성과 그 제거효율 극대화를 위한 반응 최적조건을 도출하는데 그 목적이 있으며, 또한 축산폐수와 같이 난분해성 유기물을 다량 함유한 폐수에 대한 광촉매 시스템 적용시 반응시간에 따른 BOD<sub>5</sub>/CODcr 比를 monitoring 하기 위함이다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 가. 광반응기(Photoreactor)의 형태 및 장치

광촉매 장치는 Rayonet photochemical reactor (Southern New England Ultraviolet Co, Model RPR-100)를 이용하였다. 이 장치는 Fig. 1.과 같이 내부 벽면에 8W UV lamp 16개가 수직으로 장착되어 있으며, 그 하부에는 환기팬을 설치하여 반응기 주위의 온도를 45±3℃로 일정하게 유지하게 하였다.



<그림 5-24> Experimental set-up for photocatalysis of the clarified effluent of piggery wastewater

광반응기 내부의 quartz반응기는 외경이 45mm, 두께 2mm, 높이 195mm로 제작하였으며, 광반응기 중앙에 quartz 반응기의 着脫이 가능하도록 설치하였고, 광원과 반응기와의 거리는 편의상 90 mm를 유지하였다. 광촉매 산화반응에 필요한 산소의 공급과 TiO<sub>2</sub> 분말을 이용한 현탁식 반응기(slurry reactor)의 유도를 위해 산기관이 반응기 내부에 유입되도록 하였으며, 광촉매 반응시 발생열에 의한 시료의 증발을 막기 위해 냉각장치를 사용하였다. 방전관 길이 175mm, 직경 14mm, lamp 파장대는 UV-C(254nm), UV-A(360nm)인 UV black-light 8W lamp (Sankyo Denki)를 사용하여, 난분해성 유기물의 분해효율을 실험하였다.

#### 나. 실험방법

광촉매 반응(photocatalysis) 실험은 회분식으로 운전되었으며 시료량은 200mL로 하였다. 모든 실험에서 광반응기에 투입될 시료는 우선 TiO<sub>2</sub>와 균일하게 magnetic stirrer를 사용하여 30분 급속 교반 후 준비되었으며, 교반 중 빛의 조사에 의한 실험오차를 줄이기 위해 aluminum foil을 이용하여 빛을 차단한 상태로 실험하였다. TiO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가 순서는 준비된 200mL의 시료를 pH조정 후 TiO<sub>2</sub>를 첨가하고, 급속 교반을 시작하면서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하였다. 또한 모든 실험에서의 DO는 포화상태로 유지하였으며, 광촉매반응이 완료된 시료는 3,000 rpm에서 15분 원심 분리한 후 냉장보관 후 일괄적으로 분석하였다. 본 연구에서는 초기 운전조건을 임의로 선정한 다음, 각 실험을 통해 얻어진 최적의 조건들을 다음 실험에 적용하는 방식으로 실험을 수행하였다.

#### 다. 시약 및 분석방법

본 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub>는 Degussa社 P-25 (specific BET surface area 50m<sup>2</sup>/g, 입경 30nm)제품을 사용하였다. 시료의 pH 조정을 위하여 NaOH와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용하였으며, pH meter는 MK-250(ARS, Japan)를 사용하였다. 축산폐수의 중금속과 무기물의 정량·정성 분석은 ICPS- 1000VI (Shimazu, Japan)를 사용하였으며, 이온성 물질은 761 COMPACT IC(Metrohm, Swiss)을 이용하였다. 시간대별로 채취한 시료의 TOC와 색도는 각각 TOC analyzer DC-180 (Rosemount, USA)와 DR-4000U (Hach, Germany)를 이용하여 측정하였으며, COD<sub>Cr</sub>과 BOD<sub>5</sub>는 각각 APHA standard method, 5220C (closed reflux, titrimetric method)와 5210B에 따라 분석하였다.

#### 라. 처리대상 시료의 특성

본 연구에 사용된 시료는 서울대학교 부속목장에서 발생하는 축산폐수의 생물학적 주처리공정을 거친 최종 침전조 유출수를 사용하였으며, 그 성상은 Table 1. 과 같다.

<Table 5-13> Characteristics of clarified effluent of piggery wastewater

(unit : mg/L, except pH)

Constituents	Clarified Effluent of Piggery Wastewater <sup>1</sup>
pH	7.8 (6.8 ~ 8.2)
color	2,532ADMI (1,823 ~ 2,653)
BOD <sub>5</sub>	47 ( 25 ~ 63)
COD <sub>Cr</sub>	934 (652 ~ 1209)
SS	348 (200 ~ 450)
TN	171 (106 ~ 210)
NO <sub>2</sub> -N	135.9 (33.8 ~ 221.5)
NO <sub>3</sub> -N	346.2 (96.32 ~ 539.5)
TP	160 (142 ~ 172)
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	393.5 (344.4 ~ 442.6)
Cl <sup>-</sup>	371 (335 ~ 419)
Na	487 (367 ~ 580)
Mg	210 (157 ~ 232)
K	1,894 (1,685 ~ 2,155)
Mn	0.4 (0.1 ~ 0.9)
Ca	64 (44 ~ 97)
Al	0.7 (0.3 ~ 1.8)
Fe	3.0 (1.4 ~ 7.3)
Cu	4.0 (2.4 ~ 8.3)
Zn	5.0 (1.1 ~ 11.8)

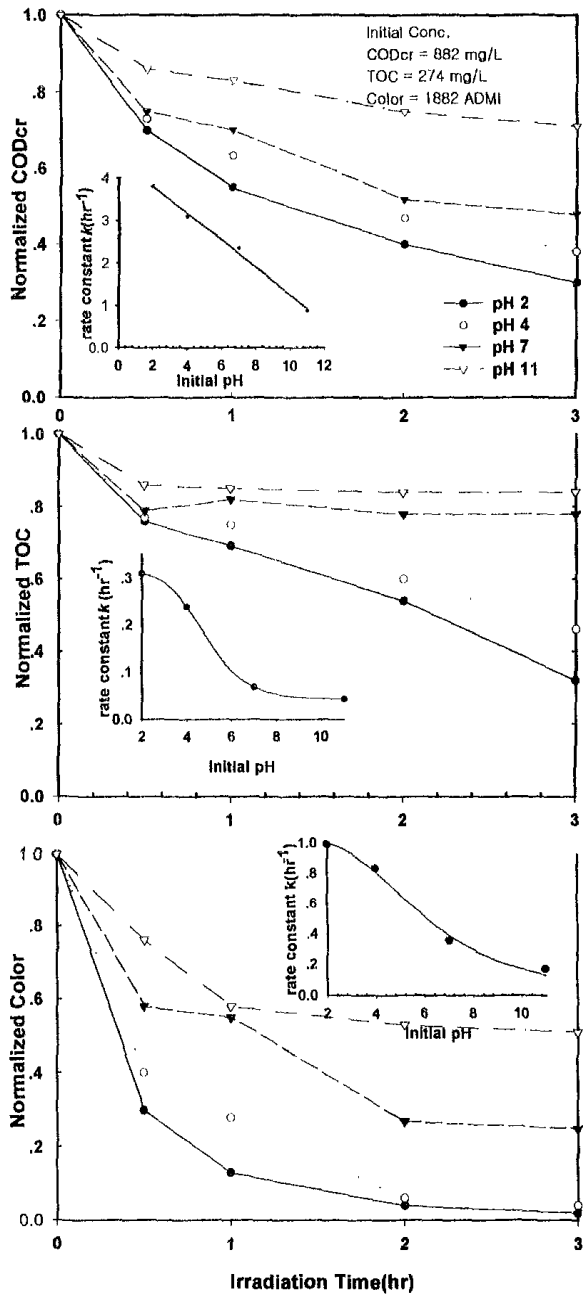
1) All measured data are based on average values.

최종 침전조 유출수의 경우 BOD<sub>5</sub>가 평균 47 mg/L, COD<sub>Cr</sub>은 평균 934 mg/L로 나타났으며, K, Na, Mg과 같은 무기염류와 양돈사료 첨가제에서 기인된 것으로 추측되는 Cu, Zn, Fe 등의 중금속 농도가 높게 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 제거 효율에 미치는 pH의 영향

pH가 난분해성 유기물의 제거효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 초기 TiO<sub>2</sub> 투입량을 0.3wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 400ppm, UV파장 254nm, 광반응기 내부온도 45±3℃, quart 반응기의 DO 농도는 포화상태로 유지한 다음, 시료의 pH를 2, 4, 7, 11로 변화 시켜가면서 그 반응특성을 분석하였다.



<그림 5-25> CODcr, TOC and color degradation of the clarified piggery wastewater by the UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalized system

<그림 5-25>에서 알 수 있듯이 pH가 낮을수록 난분해성 유기물의 분해속도가 증가하였으며, 유기물의 감소는 pseudo-first order decay 곡선형태를 보였다. 특히, CODcr는 pH가 증가할수록 반응속도상수  $k$  ( $\text{hr}^{-1}$ )는 선형적(linearly)으로 감소하였으

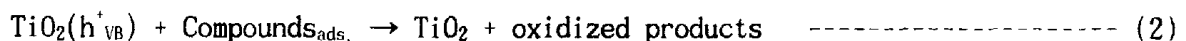
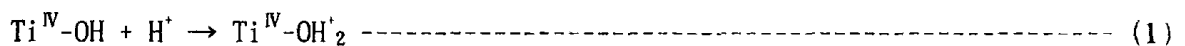


며, TOC나 색도의 경우, 산성조건에서는 반응속도  $k(\text{hr}^{-1})$  값이 큰 반면, 알칼리성 조건에서는 낮아 S자형 (Sigmoid curve) 반응특성을 보였다. 따라서 본 실험 결과 pH가 낮을수록 반응속도는 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 경제성을 고려한 난분해성 유기물 제거를 위한 반응최적 pH는 4임을 알 수 있었다.

<Table 5-14> Pseudo-first order rate constant  $k(\text{hr}^{-1})$  at different pH at 400ppm of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 0.3wt% of  $\text{TiO}_2$

$k(\text{hr}^{-1})$	pH			
	2	4	7	11
CODcr	0.3809	0.3089	0.2345	0.0871
TOC	0.3101	0.2406	0.0686	0.0439
color	0.9901	0.8346	0.3555	0.1708

pH값의 변화에 따른 반응상수  $k(\text{hr}^{-1})$ 의 차이는 다음의 선행연구에서 그 이유를 찾을 수 있다. Fox 등(1993)<sup>12)</sup>은 광촉매 반응시 반응물질에 따라서도 pH가 유기물 제거효율에 미치는 영향은 다르게 나타난다고 보고하였다. 단일물질의 경우, 산성조건에서 유기화합물 제거효율이 높은 경우,<sup>12~15)</sup> 알칼리 조건에서 높은 경우,<sup>16~18)</sup> 그리고 pH에 영향을 받지 않는 경우 등<sup>19,20)</sup> 세 가지로 분류된다. pH가 낮을 수록 오염물질 제거효율이 증가하는 이유는 식(1)과 같이 산성 조건에서  $\text{TiO}_2$ 의 표면이  $\text{TiOH}_2^+$ 와 같은 (+)전하를 띠므로 수중에 존재하는 (-)전하의 용존 유기물들이 식(2)와 같이  $\text{TiO}_2$ 표면의 정전기적 인력에 의해 흡착되고, 흡착된 물질들은 정공( $h^+_{\text{VB}}$ )의 강력한 산화력(+3.1V vs. NHE)에 의해  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 로 산화·분해된다<sup>15,21,22)</sup>. 특히 Pouliso와 Kositzi (1998)<sup>15)</sup>는 pH가 낮아질수록 59mV/pH 정도씩 정공에 의한 산화력이 커진다고 보고한 바 있다.



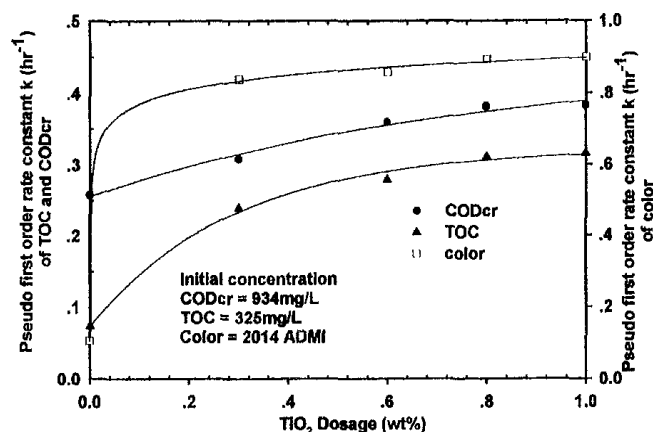
산성조건에서 난분해성 물질 제거효율이 좋은 이유는 또한  $\text{OH}\cdot$ 의 scavenger로 매우 크게 작용하는 중탄산이온( $\text{HCO}_3^-$ ), 탄산이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )과 같은 무기탄소 성분의 영향<sup>23,24)</sup>을 추측할 수 있다. Buxton 등(1988)<sup>24)</sup>은 중탄산 이온과 탄산이온이  $\text{OH}\cdot$ 과 매우 빠르게 반응한다고 보고하고 있으며, 그 반응상수는  $k_{\text{HCO}_3^-} = 8.5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{CO}_3^{2-}} = 3.9 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  라고 하였다. 하지만 이러한 무기탄소 성분의 경우 pH<5.6 에서 거의 존재하지 않아 낮은 pH 조건에서  $\text{OH}\cdot$ 의 scavenger 작용을 최소화할 수 있는 것으로 추측되며, 본 실험결과 무기탄소들은 광촉매 반응 30분 후 탄산이

온들이 99% 이상 제거되는 것으로 나타났다.

광촉매 산화반응은 pH가 높은 알칼리조건에서는 상대적으로 많은 OH<sup>-</sup>이온과 공유띠(VB: valence band)의 정공과 반응해서 OH· 생성되므로 유기물의 제거속도가 증가한다고 보고되어 있지만<sup>16)</sup>, 본 실험에 사용된 생물학적 처리를 거친 축산폐수의 경우 알칼리 조건에서는 제거효율이 매우 낮게 나타남을 알 수 있었다. 그 이유로는 수중에서 (-)전하를 띠고있는 용존 난분해성 유기물들(dissolved non-biodegradable organics)이 산성조건에서 (+)전하를 띤 TiO<sub>2</sub>표면에 흡착되고, 흡착된 유기물들이 정공의 강력한 산화력에 의해 분해되는 것으로 판단되며 그 반응기작은 식(1)과 같다. 하지만 알칼리조건에서는 이러한 (-)전하를 띠는 용존 난분해성 유기물의 TiO<sub>2</sub>표면 흡착반응이 약해 광촉매 표면에서의 산화반응이 유발되지 못하기 때문으로 이해된다.

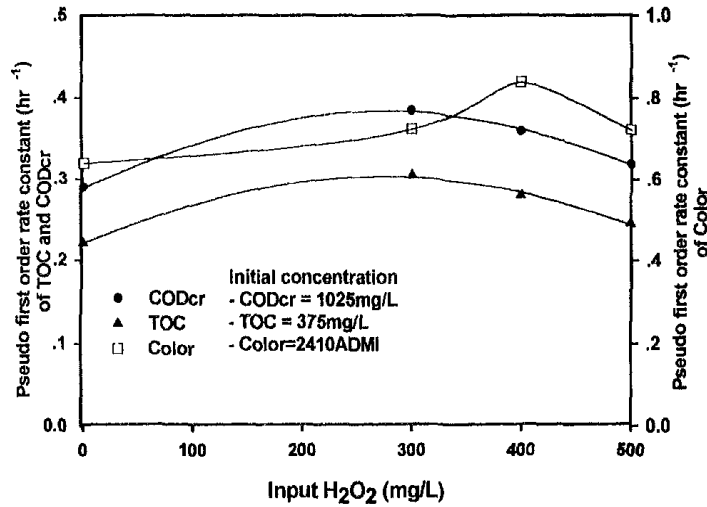
#### 나. TiO<sub>2</sub> 촉매량이 유기물 제거효율에 미치는 영향

TiO<sub>2</sub> 촉매량과 난분해성 유기물 제거효율과의 상관관계를 분석하기 위해서 초기 실험조건을 UV-254 nm파장, pH 4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 400ppm, 광반응기 내부온도 45±3°C, quart 반응기의 DO 농도는 포화상태로 유지한 다음 TiO<sub>2</sub> 촉매량을 0.0, 0.3, 0.6, 1.0 wt%로 변화시키면서 난분해성 물질의 제거반응속도와 촉매량과의 관계를 究明하였다. 특히 pH값의 선택에 있어서는 위의 실험에서 얻어진 반응최적 pH값을 적용하였다. Fig. 3. 에서 보듯이 TiO<sub>2</sub> 투입량이 증가함에 따라 COD<sub>Cr</sub>과 TOC의 반응상수 *k*값이 지수적(exponentially growth)으로 증가하였으며, TiO<sub>2</sub> 투입량이 0.8 wt% 이상에서는 거의 변화가 없었다. 그러나 색도 제거 반응속도 상수 *K*의 변화는 TiO<sub>2</sub> 투입량의 유무에 큰 차이를 보였으며, TiO<sub>2</sub> 투입량 0.2wt% 이상에서는 투입량의 증가에 따른 반응상수 값의 변화량이 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있었다. 따라서 축산폐수의 난분해성 유기물 제거를 위한 최적의 TiO<sub>2</sub> 투입량은 0.6 ~ 0.8wt% 범위에 있음을 알 수 있었다.



<그림 5-26> Effect of TiO<sub>2</sub> dosage on reaction rate *k*(hr<sup>-1</sup>)



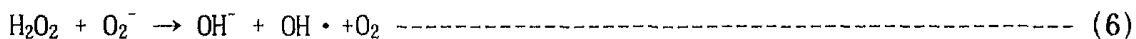
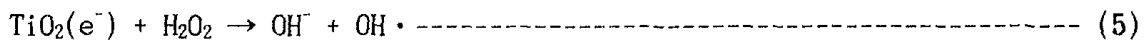
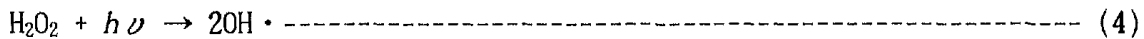


<그림 5-27> Effect of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the reaction rate  $k(\text{hr}^{-1})$

<그림 5-27>에서 알 수 있듯이 CODcr과 TOC의 경우, 반응상수  $k(\text{hr}^{-1})$ 값은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입 농도에 따라 증가하다가, 250~300ppm 범위에서 頂點을 보이다가 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 색도 제거에 있어서는 400ppm에서 반응상수  $k(\text{hr}^{-1})$ 값이 가장 큰 것으로 나타났다. 특히, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300ppm을 투입했을 경우 난분해성 유기물의 분해 속도는 초기 투입량 0ppm에 비해 CODcr의 경우 1.33배, TOC 1.38배, 색도는 1.43배 증가함을 실험결과 알 수 있었다.

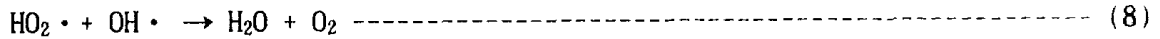
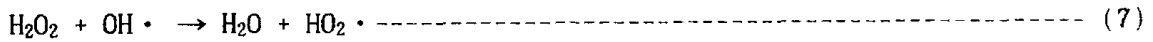
광촉매 산화반응에 있어서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입은 trapping된 전자의 scavenger로 작용하는 동시에 식 (5), (6)과 같이  $e^-/\text{O}_2^-$ 와 반응, OH·을 생성하여 오염물질의 분해속도를 증가시키는 중요한 역할을 하며<sup>33)</sup>, 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 그 자체가 가지는 산화력에 의해 유기물을 산화시키며, UV와 직접 반응하여 식(4)와 같이 2mol의 OH·을 생성하기도 한다.

Bekbölet 등 (1996)<sup>34)</sup>은 humic acid의 분해에서  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입시 분해속도가 1.6배~1.8배 증가한다고 보고한 바 있다.



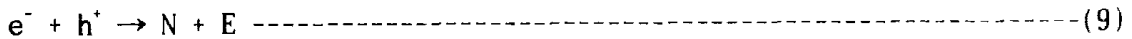
하지만 <그림 5-27>에서와 같이 산화 보조제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>투입량이 증가할수록 반응상수  $k(\text{hr}^{-1})$ 값이 일정하게 증가하지 않고 일정농도에서 최적의 반응효율을 보이다가 다시 효율이 감소하는 이유는 다음 식(7), (8)로 설명할 수 있다. 즉, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 식 (7), (8)처럼 OH·를 quenching할 수 있는 scavenger역할을 하기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량은 처리유기물의 특성에 따라서 처리효율을 증가시킬 수 있는 적정농도가 존재하게 되는

것이다. <sup>33), 35)</sup>



라. UV 光量이 반응속도에 미치는 영향

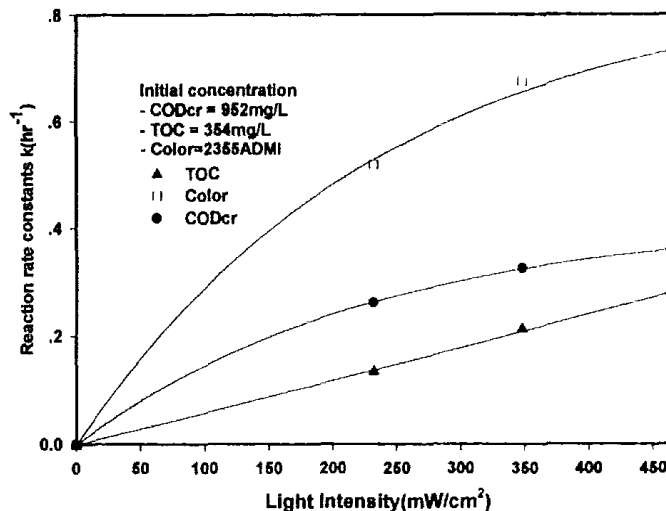
기존의 많은 연구에서 조사강도(照射强度)에 따라 반응속도가 증가하고 있는 것으로 보고하고 있다. <sup>16), 26)</sup> 또한 Herrmann, J.(1995)<sup>26)</sup> 은 ca. 25mW/cm<sup>2</sup> 이상의 radiant flux에서는 반응속도  $k$ 가 照射速密度 radiant flux( $\phi$ )<sup>1/2</sup>에 비례한다고 하였다. 즉, 25mW/cm<sup>2</sup>의 radiant flux 이상에서는 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 생성속도가 광촉매 반응보다 더 빠르게 되며, 그로 인해 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>의 재결합(recombination)이 증가되어 처리효율에 악영향을 준다.



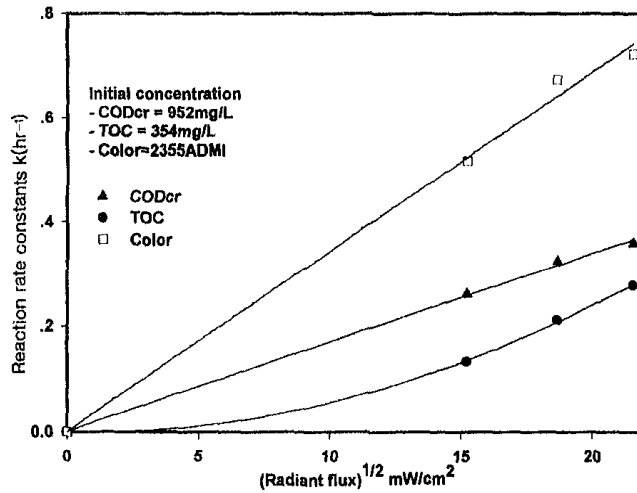
여기서, N : neutral center

E : energy(light  $h\nu' \gg h\nu$  or heat)

따라서 최적의 광량이용 범위는 반응 속도상수  $k$ 와  $\phi$ 가 비례하는 범위와 일치하게 된다. 본 연구에서의 광량과 CODcr, TOC의 반응 속도상수  $k$ 와의 상관성을 관찰하였으며, Herrmann, J.(1995)<sup>26)</sup> 의 선행연구에서 나타난  $\phi^{1/2}$ 와  $k(\text{hr}^{-1})$ 가 비례관계에 있는지를 알아보기 위해 초기 시료의 pH를 4로 유지한 다음 UV-254nm, TiO<sub>2</sub> 0.6 wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 400ppm, 광반응기 내부온도 45±3℃, DO를 포화상태로 고정시킨 상태에서 실험을 수행하였다. Fig. 5는 광량과 CODcr, TOC의 반응 상수  $k$ 와의 상관성을, Fig. 6은  $\phi^{1/2}$ 와  $k(\text{hr}^{-1})$ 와의 관계를 나타낸다.



<그림 5-28> Effect of light intensity on the degradation rate of CODcr, TOC, and Color



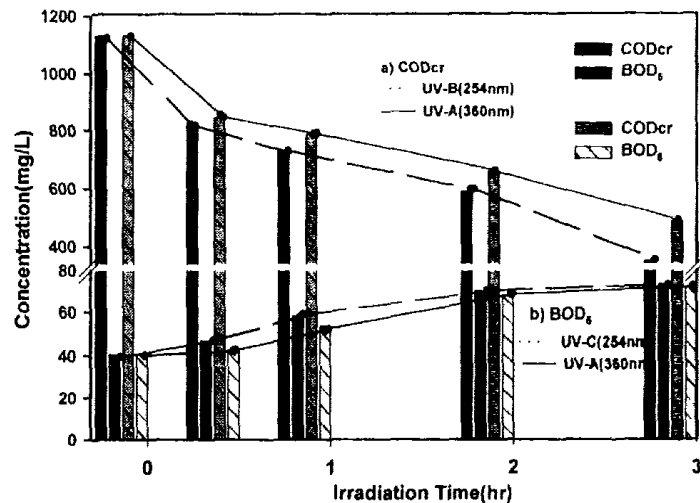
<그림 5-29> Relation of  $\Phi^{1/2}$  and reaction rate of CODcr and TOC at high light intensity level

본 연구에서 이용된 radiant flux( $\Phi$ )는 232.2, 348.2, 464.3mW/cm<sup>2</sup>로 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)와 radiant flux( $\Phi$ )의 관계는 Fig. 5와 같이 쌍곡선(hyperbola)형태를 보였으며, 실질적으로 Herrmann, J. (1995)<sup>26</sup>)가 언급한 25mW/cm<sup>2</sup>이하의 radiant flux 범위에서의 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)값은 광량의 증가에 따라 비례적으로 증가하기는 하나 난분해성 유기물의 제거 효율에 미치는 영향은 매우 작은 것으로 관찰되었다. 또한 radiant flux( $\Phi$ )<sup>1/2</sup>와 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)와의 관계에 있어서는 색도제거와 CODcr 분해속도의 경우 Fig. 6과 같이 radiant flux( $\Phi$ )<sup>1/2</sup>가 증가할수록 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)가 선형적으로 증가하는 비례관계를 보였으며, 이는 D'Oliveira et al. (1990)<sup>16</sup>)의 연구결과와 같은 25mW/cm<sup>2</sup> 이상의 radiant flux에서 radiant flux( $\Phi$ )<sup>1/2</sup>가 증가할수록 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)가 선형적으로 증가하는 비례관계와 같은 경향을 보였다. 하지만 TOC 분해속도에 있어서는 예상과는 달리 지수적 증가 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 TOC농도와 CODcr농도의 관계가 서로 비례적인 관계에 있으므로 본 radiant flux( $\Phi$ )<sup>1/2</sup>와 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)와의 상관관계에 대한 실험에서의 경우 기기분석에 의한 오류로 판단되며, 만약 실험반복회수를 증가시킬 경우 TOC의 반응속도 상수  $k$ (hr<sup>-1</sup>)의 변화 또한 radiant flux( $\Phi$ )<sup>1/2</sup>와 비례적인 관계를 보일 것으로 판단된다.

마. UV 照射時間에 따른 축산폐수의 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>의 변화

난분해성 유기물을 다량 함유하는 축산폐수의 광촉매 시스템 적용시 반응시간에 따른 처리수질의 BOD<sub>5</sub> 농도변화는 매우 중요하다. 이미 많은 선행연구에서 부식산(humic acid)의 분해를 위한 광촉매 시스템 적용시 반응시간에 따라 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub> 비가 증가한다는 연구가 보고된 바 있다.<sup>34)~38)</sup> 이는 초기 생물학적으로 분해하기 어려운 고분자 물질들이 광촉매 반응에 의해서 생성된 OH·, O<sub>2</sub><sup>-</sup>·, HO<sub>2</sub>· 과 같은 산화물의 공격을 받아 고분자 탄소고리가 끊어져 저급 분자로 되었음을 의미하며, 이렇게 생성된 저급분자들은 미생물이 단시간 내에 분해할 수 있게 되어 처리수의 BOD<sub>5</sub>농도를 증가시킨다고 추측할 수 있다.

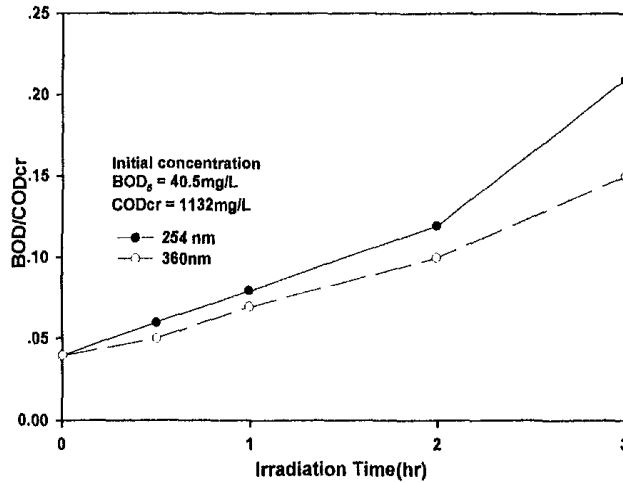
본 실험에서는 위의 실험들로부터 얻어진 최적 조건들을 기본으로 초기 실험조건- pH 4, TiO<sub>2</sub> 0.6 wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300ppm, 광반응기 내부온도 45±3℃, quartz 반응기 DO 농도 포화상태 유지-을 적용한 다음 반응시간에 따른 BOD<sub>5</sub> 농도변화를 monitoring 하였다.



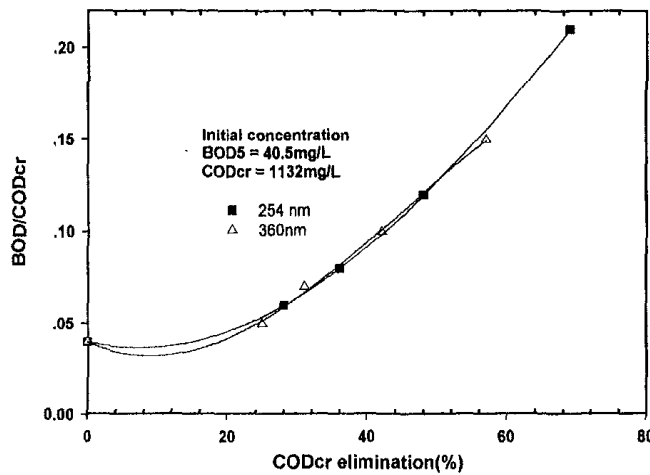
<그림 5-30> Photocatalytic degradation of the non biodegradable organics as a function of irradiation time and wavelength

본 연구에 이용된 축산폐수 2차 침전조 유출수의 경우 BOD<sub>5</sub>는 40.5mg/L, COD<sub>cr</sub> 1,132 mg/L로 난분해성 유기물이 다량 함유된 폐수로서 시간에 따른 BOD<sub>5</sub>의 농도변화는 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 파장 254nm과 360nm 모두 반응시간이 지나면서 COD<sub>cr</sub>의 농도는 감소하는 반면 BOD<sub>5</sub>의 농도는 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 Fig. 8 에서 나타난 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>의 비는 두 파장대 모두 시간이 지남에 따라 계속해서 증가하는 경향을 보였지만 254nm 파장대에서 360nm를 이용한 실험보다 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>의 비가 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 기존의 선행연구<sup>34)~38)</sup>에서 보고된 것처럼 축산폐수 2차 침전조 유출수에도 상당량의 난분해성 유기물들이 함유

되어 있음을 보여주는 것이며, 따라서 반응시간을 더 길게 하여 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>의 변화를 monitoring해야 할 것으로 판단된다.



<그림 5-31> Change of BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> with the irradiation time



<그림 5-32> Change of BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> ratio with COD<sub>Cr</sub> elimination

<그림 5-32>에서는 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율(%)에 따른 축산폐수 2차 침전조 유출수의 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 비를 각 파장에 따라 나타내었다. <그림 5-32>에서 알 수 있듯이 360nm파장보다 254nm파장에서 COD<sub>Cr</sub>의 분해에 따른 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 비율이 더 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 두 파장 모두 지수적으로 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>의 비가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 생물학적으로 처리된 축산폐수 자체에 미생물이 쉽게 분해할 수 없는 난분해성 물질이 다량 포함되어 있음을 의미한다.



#### 4. 요약

축산폐수 2차 침전조 유출수의 난분해성 물질의 완전산화 및 색도제거를 위한 광촉매 시스템을 적용 가능성, 반응특성 및 최적 반응조건을 도출하였다. 광촉매 반응기는 UV/ TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 현탁식 반응기 (slurry reactor)를 이용하여 batch type으로 운전하였다. 광촉매 분해반응을 이용한 난분해성 유기물 제거효율은 pH 2, TiO<sub>2</sub> 1.0 wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300ppm에서, 운전비용의 측면에서는 pH 4, TiO<sub>2</sub> 0.6 wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300ppm에서 최적화 되었다. COD<sub>Cr</sub>, TOC, 색도제거 반응은 擬似 일차 반응(pseudo-first order reaction rate)형태를 보였다. 분해 반응속도상수  $k(\text{hr}^{-1})$ 에 있어서는  $\text{color} \gg \text{COD}_{\text{Cr}} > \text{TOC}$  순으로 나타났으며, 특히 color는 반응시간 3시간 후 99%의 높은 제거효율을 보였다. UV조사시간에 따른 COD<sub>Cr</sub>농도는 擬似 일차반응(pseudo-first order reaction)으로 감소하는 반면, 그에 따른 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>는 지수적으로 증가함을 알 수 있었다. 본 연구 결과 생물학적으로 처리된 축산폐수를 최종처리 단계에서 광촉매 시스템을 적용하여 얻어진 처리수의 재활용 방안에 대하여 보다 긍정적인 검토가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

#### 5. 참고문헌

1. 梁運眞. 1995. 水質化學. 신광문화사
2. Stanley, E., Manahan. 1991. Environmental Chemistry, 7th ed. Lewis Publisher.
3. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. 1993. Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev. 93, 671-698
4. Herrmann, J.-M. Guillard, C. and Pichat, P. 1993. Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment. Catalysis Today. 17:7~20
5. kamat, P. V. 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. Chem. Rev. 93: 267-300
6. 오정무, 이경원. 1999.5. '98 에너지 기술개발 동향-광화학 에너지 변화 및 활용 기술-. 한국화학술평가원.
7. 유선희. 1999.12. 광촉매의 기술 및 특허 동향. 산업기술정보원.
8. Jian Chen, David F. Ollis, Wim H. Rulkens. and Harry Bruning. 1998.

Photocatalyzed Oxidation of Alcohols and Organochlorides in the Presence of Native TiO<sub>2</sub> and Metallized TiO<sub>2</sub> Suspensions. Part( I ) : Photocatalytic Activity and pH Influence. *Wat. Res.* 33(3):661~668

9. O'Regan, B., Grätzel, M. 1991. *Nature.* 353:737~740

10. Tryk, D. A., Fujishima, A. Honda, k. 2000. Recent topics in photoelectrochemistry : achievements and future prospects. *Electrochimica Acta.* 45:2363~2376

11. Graze W. H., kenneke J. F. and Ferry J. L. 1993. Chlorinated byproducts from the TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation in water. *Env. Sci & Tech.* 27(1):177~184

12. Fox, M. A. and Dulay, M. T. 1993. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93:341~357

13. Matthews, R. W. 1986. Photooxidation of Organic material in aqueous suspensions of Titanium Dioxide. *Wat. Res.* 20:569~578

14. Martin Lindner, Jörn Theurich and Detlef W. Bahnemann. 1997. Photocatalytic Degradation of Organic Compounds: Accelerating the Process Efficiency. *Wat. Sci. Tech.* 35(4):79~86

15. Poullos, I., kositzi, M., kouras, A. 1998. photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 115:175~183

16. D'Oliveira, J. C., Al-Sayyed, G. and Pichat, P. 1990. Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 24:990~996

17. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions. *Solar Energy Materials.* 24:564~ 583

18. kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R. 1991. Photolysis of chloroform and other organic molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 25(3):494~500

19. Hani Gupta and Shuzo Tanaka. 1995. Photocatalytic Mineralization of

Perchloroethylene Using Titanium Dioxide. *Wat. Sci. Tech.* 31(9):47~54

20. Tseng, J. M. and Huang, C. P. 1991. Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation. *Wat. Sci. Tech.* 23(I-3):377~387

21. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions. *Solar Energy Materials.* 24:564~583

22. Jian Chen, David F. Ollis, Wim H. Rulkens, Harry Bruning. 1999. Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from TiO<sub>2</sub> suspension. *Colloids and Surfaces A.* 151:339~349

23. Blake, D. M. 1991. Kinetic and mechanistic overview of TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. *Solar Energy Materials.* 24:584~593

24. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17:513

25. Kawaguchi, H. 1984. Photocatalytic decomposition of phenol in the presence of Titanium Dioxide. *Environ. Tech. Lett.* 5:471~474

26. Herrmann, J.-M. 1995. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today.* 24:157~164

27. Boonstra A. H. and Mutsaers C. A. H. A. 1975. Relation between the photoadsorption of Oxygen and the Number of Hydroxyl groups on a titanium dioxide surface. *J. Phys. Chem.* 79(16):697~701

28. Matthews, R. W. 1990. Purification of Water with Near-UV Illuminated suspensions of Titanium Dioxide. *Wat. Res.* 24(5):653~660

29. Bahnemann, D. W., Hilgendorff, M. and Memming, R. 1997. Charge carrier dynamics at TiO<sub>2</sub> particles: Reactivity of free and trapped holes. *J. Phys. Chem. B.* 101(21):4265~4275

30. Andrew Mills and Richard Davies. 1995. Activation energies in semiconductor photo-catalysis for water purification: The 4-chlorophenol-TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> photosystem. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 85:173~178

31. Dingwang Chen and Ajay k. Ray. 1998. Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO<sub>2</sub> Suspension. *Wat. Res.* 32(11):3223~3234
32. Yongbing Wang and Chia-Swee Hong. 2000. TiO<sub>2</sub>-Mediated Photomineralization of 2-Chlorobiphenyl: The Role of O<sub>2</sub>. *Wat. Res.* 34(10):2791~2797
33. Pierre Pichat, Chantal Guillard, Laurence Amalric, Ann-Christel Renard, Olivier Plaidy. 1995. Assessment of the importance of the role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>•-</sup> in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. *Solar Energy Materials.* 38:391~399
34. Miray Bekbalet and Isil Balcioglu. 1996. Photocatalytic Degradation Kinetics of Humic Acid in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions: The Influence of Hydrogen Peroxide and Bicarbonate Ion", *Wat. Sci. Tech.* 34(9):73~80
35. Peterson, M. W. and Turner, J. A. 1991. Mechanistic studies of the photocatalytic behaviour of TiO<sub>2</sub> particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions. *J. Phys. Chem.* 95:221~225
36. Ma Cristina Yeber, Jaime Rodriguez, Juanita Freer, Jaime Baeza, Nelson Duran and Hector D. Mansilla. 1999. Advanced Oxidation of a Pulp Mill Bleaching Wastewater. *Chemosphere*, 39(10):1679~1688
37. Hu Chun and Wang Yizhong. 1999. Decolorization and Biodegradability of Photocatalytic Treatment Azo Dyes and Wool Textile Wastewater. *Chemosphere.* 39(12):2107~2115
38. Miray Bekbalet, Ferhan Çeçen and Gülhan Özkösem. 1996. Photocatalytic Oxidation and Subsequent Adsorption Characteristics of Humic Acids. *Wat. Sci. Tech.* 34(9):65~72

## 제 4 절 전기부상 시스템의 적용

### 1. 서론

전국의 축산폐수 공공처리장이나 대규모화된 양돈단지, 허가/신고 규모 축산농가에서의 축산폐수 처리에 대한 어려움은 매우 심각한 수준에 있다. 고농도의 유기물과 영양염류를 함유한 축산폐수의 생물학적 처리(biological treatment)는 이제, 그 시스템 처리 효율의 한계를 인정해야 한다. 특히, 축산폐수 처리시 발생하는 문제 중 처리수에 함유된 생물학적 난분해성 물질(non-biodegradable substance)에 따른 높은 COD 농도와 95% 이상의 높은 시스템 처리효율에도 불구하고 총질소(TN: Total Nitrogen) 60mg/L 이하, 총인(TP: Total Phosphorous) 8mg/L 이하의 축산폐수 공공처리시설 방류수 수질기준을 맞추기 힘들다는 것은 축산폐수를 처리하는 모든 사람들이 느끼는 공통된 현실일 것이다.

<Table 5-15> Guideline of effluent water quality for public livestock wastewater treatment plant (has applied from Jan.-1999)

	Items					
	BOD (mg/L)	CODmn (mg/L)	SS (mg/L)	MPN (ea/mL)	TN (mg/L)	TP (mg/L)
Livestock wastewater	below	below	below	below	below	below
public treatment facility	30	50	50	3,000	60	8

출처 : 환경부, 1999. 「오수·분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률」

<Table 5-16> Guideline of effluent water quality for piggery wastewater treatment facility of pig farm (has applied from Jan.-2000)

(unit : mg/L)

region	items	classification	
		permitted farm	declared farm
special region	BOD	below 50	below 150
	SS	50	150
	TN	260	-
	TP	50	-
general region	BOD	below 150	below 350
	SS	150	350

출처 : 환경부, 1999. 「오수·분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률」

물론 <Table 5-16>에서와 같이 허가/신고 규모 축산농가의 경우 2001년 현재 COD기준 규제가 없고, 질소와 인에 대한 방류수 수질기준이 축산폐수 공공처리장에 비해 그 규제 정도가 약하지만, 이로 인해 인근 수계와 이를 이용하는 농업용수의 오염정도는 매우 심각한 것으로 보고되고 있다(권 순국, 1996). 또한 최근 정부의 질소·인 등에 대한 영양염류 규제 강화 정책은 앞으로 이들 축산농가에까지 확대될 전망이다이어서 그 대책이 시급한 실정이다.

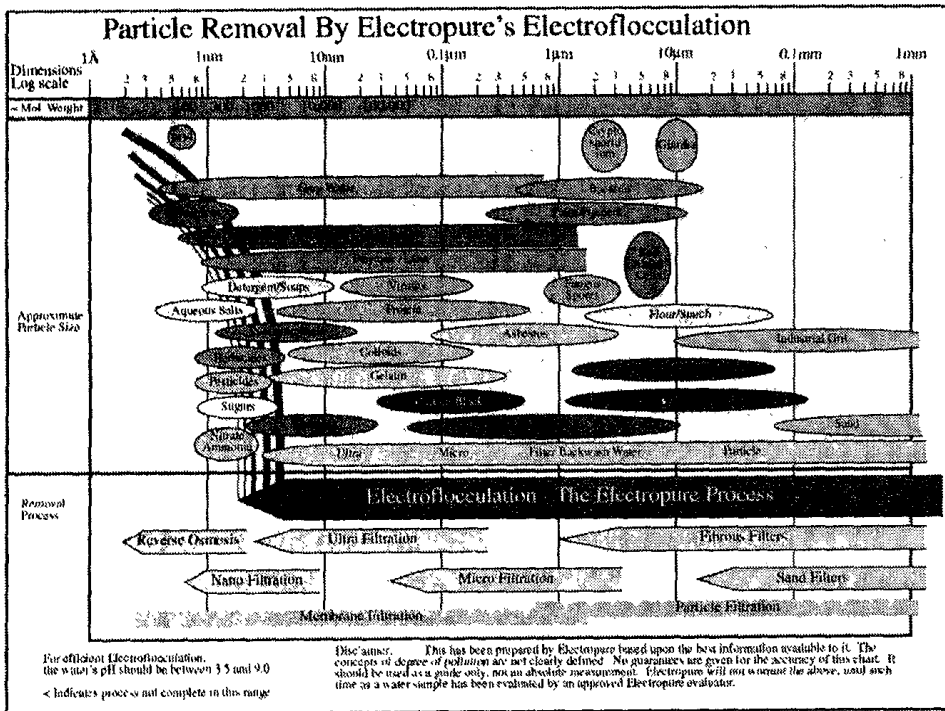
또한 정부의 2001년 물관리 대책을 보면 물 수요관리 강화를 위해 2001년 7월부터 전국 하수 처리수를 농업용수나 조경수로 반드시 재이용하도록 의무화되어 시행되고 있다. 따라서 생물학적 처리로 제거가 어려운 난분해성 물질과 미처리된 질소·인의 처리를 위한 물리·화학적 시스템의 도입이 필요하다. 이러한 후처리 설비로 축산폐수 공공처리장에서는 일반적으로 polymer를 이용하는 응집침전 공정(coagulation and settling process)을 적용하고 있다. 하지만 이러한 고분자 응집제를 이용한 처리 시스템 운영은 운영비가 고가이며, 넓은 부지가 소요되고 있는 실정이어서 축산농가에서 경제적으로 사용할 수 있는 처리시스템의 개발, 보급이 시급한 실정이다.

본 연구는 생물학적 처리를 거친 처리수의 오염부하량을 최소화하여 수계에 방류하는 것을 목표로 하고 있으며, 이를 위해 화학적 처리 방법 중 최근 운영비와 설치비 면에서 매우 경제성이 있으며(Donini et al., 1994), 외국의 경우 FOGs(Fats, Oils and Greases)를 함유한 폐수에 많은 연구가 진행중인 전기부상(electroflotation)시스템을 이용하여 처리효율을 평가해 보고자 한다.

## 2. 연구의 중요성

물속의 입자를 분리하는 응집(flocculation), 침전(precipitation), 부상(flotation) 공정은 대부분의 수처리 공정에서 사용되고 있다. 가장 처리 수량이 많은 곳은 정수장으로 이곳에서 사용되는 응집침전 공정은 다량의 응집제를 주입하므로 약품비나 유지 관리비가 많이 들고 운전이 까다롭다. 따라서, 최근에는 오·폐수처리장의 2차처리 유출수를 처리하기 위한 경제적이며, 응집슬러지와 같은 2차 오염물질 발생이 적은 AOPs(Advanced Oxidation Processes)등의 개발이 진행 중에 있다. 이들 AOPs 기술 중 전기부상(electroflotation)기술은 운전·설치비용이 저렴하고, 적은 부지면적을 요하기 때문에 최근 많은 연구가 진행중에 있다.

일반적으로 전기응집(electrocoagulation) 공정은 <그림 II-1>에서 보여주는 바와 같이 넓은 범위의 입자를 제거할 수 있는 것으로 알려져 있으며, Poon(1997)의 연구에 의하면, 전기부상(coagulation + flotation)공정을 이용해 Ni, Zn, Pb, Cu, Cr 등의 중금속 제거에 매우 높은 효율을 보이는 것으로 보고되고 있다.



<그림 5-33> Particle removal by membrane filter system or electorflotation

본 연구는 운전이 용이하고 고효율의 처리가 가능하다는 장점을 가진 전해부상법을 축산폐수의 2차 침전조 유출수에 다량 함유된 난분해성 유기물 제거 및 생물학적 처리의 한계를 넘은 미처리된 N, P 제거를 위해 적용하여 보았다. 특히, 본 연구는 연속식 반응기(CSTR)의 제작을 통해 연속실험을 실시하여 반응기 제작에 있어서 기초자료로 사용하고자 한다.

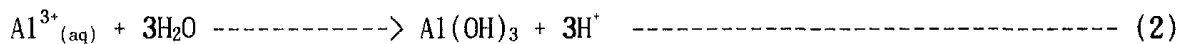
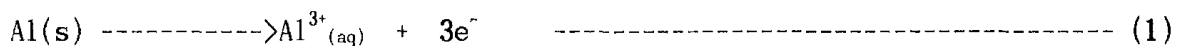
### 3. 이론적 고찰

#### 가. 전기분해를 통한 전극에서의 반응

전기부상 공정(electroflotation process)은 전기부상(electroflotation)과 전기응집(electroflocculation)의 합성어이다(Koren and Syversen, 1995). 즉, 전기부상공정은 그 말에 내포하고 있는 것과 같이 전기분해(electrolysis)시 음극에서 발생하는 수소기포와 양극에서 발생하는 금속이온을 동시에 이용하는 기술이라 할 수 있다. 즉, 양극에서 발생하는 금속이온은 제거 오염물질의 응집에 활용하고, 이렇게 응집된 floc은 음극에서 발생하는 마이크로( $\mu$ ) 단위의 수소기포를 이용하여 부상(flotation)시킴으로서 전기분해에 사용된 에너지를 극대화 할 수 있는 매력을 지니

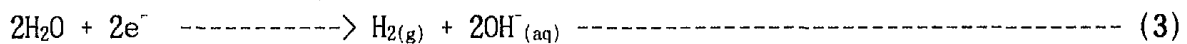
고 있다. 일반적으로 전기분해 장치에서는 양(+)극이 음(-)극에 비해 쉽게 산화될 수 있어야 하는데, Balmer and Foulds(1985)는 Fe, Cu, Zn, 놋쇠(brass), 강철(steel), Al 등 여러 물질을 극판으로 사용하여 그 효율을 평가해 본 결과 모두, 응집효율과 부상효율이 양호한 것으로 발표한 바 있다. 반면, Koren and Syvesen(1995)는 양(+)극으로 가장 좋은 전극물질은 Fe 또는 Al과 같은 3가 이온을 용출하는 금속이라고 보고하고 있다. 즉, 2가 이온들보다 3가 이온들이 높은 전하밀도(charge density)를 가지므로 물 속에서 입자표면에 잘 흡착하는 높은 능력을 가진다고 보고 하고있다. 따라서 모든 전기분해시 발생하는  $Me(OH)_3$  수화물은 폐수에 함유한 유기·무기물과 응집을 유도한다. 일반적으로 전기분해시 알루미늄 전극(electrode)의 양극과 음극에서 발생하는 전기분해 반응 메카니즘을 살펴보면 다음과 같다.

(Anode)

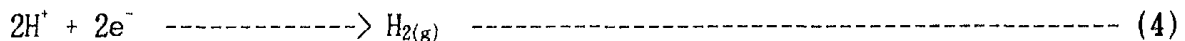


(Cathode)

Mechanism 1



Mechanism 2



이처럼 양극(+)의 알루미늄 전극에서 산화 반응이 일어나 생성된  $Al(OH)_3$ 은 물보다 무거우며 그 결정구조는 무정형 아교성인 floc이 형성되며, 형성된 floc은 음극(-)에서 발생된  $H_{2(g)}$ 에 의해 부상분리(flotation separation)된다. 일반적으로 전기응집 장치에 있어서 전원에 연결된 전극에서 발생하는 알루미늄량과 전류밀도(current density:  $A/m^2$ )의 관계는 Faraday의 법칙에 의해서 다음 식 (5)와 같이 설명된다.

$$w = \frac{itM}{ZF} \quad (5)$$

here,

w : aluminium dissolving ( $g-Al/cm^3$ )

i : current density( $A/cm^2$ )

t : time(sec)

M : molecular weight of Al( $M = 27$ )

Z : number of electrones involved in the oxidation/reduction



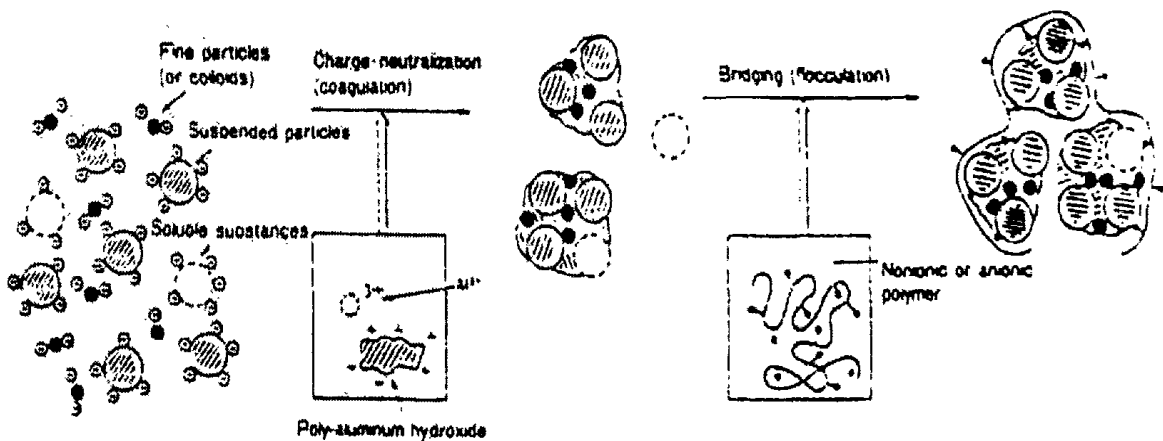
reaction( $z=13$ )

F : Faraday's constant(96,500)

따라서, 용출되는 알루미늄 이온의  $w$ 는 공급되는 전류밀도  $i$ 에 비례하게 되어 높은 전류밀도에서 반응기 HRT는 감소하게 된다.

#### 나. $Al(OH)_3$ 에 의한 유기물 응결(coagulation)과 응집(flocculation)

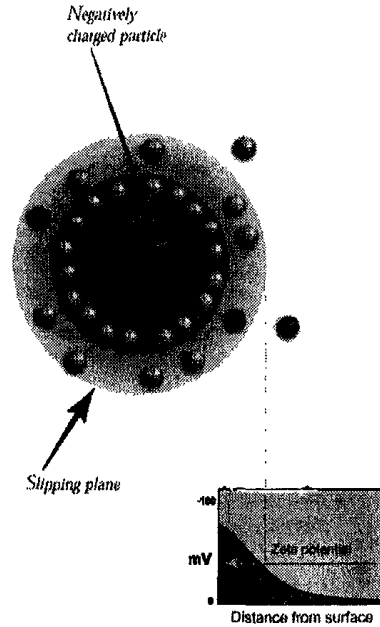
축산폐수의 난분해성 물질은 colloid성 입자로 그 크기가 매우 작아서 비중이 물과 거의 같기 때문에 잘 가라앉지도 않고 표면에 떠오르지도 않아 매우 안정하게 현탁되어 있으며, 또한 (-)의 같은 전하끼리 대전하고 있어 서로 반발을 일으켜 더욱 침전하기 어렵다. 즉 콜로이드성 입자는 zeta potential(전기적 반발력), vander waals(전기적 인력), 중력에 의해서 전기역학적으로 평형되어있다. 따라서 colloid입자를 응집시키기 위해서는 입자의 표면전하를 중화시키는 것이 불가피하다. 부유물질 및 colloid입자의 표면전하가 음전하이므로 하전중화를 시키기 위해서는 통상 양전하(+)를 띠는 물질, 즉 알루미늄( $Al^{3+}$ ) 등의 물질을 사용하게 된다. 양전하의 물질을 첨가하면 하전중화로(통상  $\pm 0.5mV$  이내) 인하여 반발력은 없어지고 coulomb 인력, Vander waals 인력에 의하여 소규모의 floc(primary floc)이 형성되게 되는데, 이 작용을 응결작용(coagulation)이라 한다.



<그림 5-34> Flocculation mechanism model of Aluminium

한편 응결작용에 의해 형성된 미세한 floc은 입자크기 및 침강속도가 상당히 증가하게 되나 여전히 입자경이 상대적으로 작은 상태이므로, 가교에 의한 보다 조대화된 floc의 형성이 필요하다. 이 작용을 응집작용(flocculation)이라고 하며, 응결은 입자표면의 음전

하에 대하여 반대되는 양전하를 가진 약품(무기응결제 등)을 첨가함으로써 부유물질의 반발력을 감소시켜(하전중화) 일단의 부유물질이나 콜로이드 입자 등을 서로 접촉시키는 작용을 말한다.



<그림 5-35> An electrical double layer exists around each particle

입자 계면부근의 밀집된 음전하에 의하여, 수중에 존재하는 양전하는 당겨지게 되고 반면 음전하는 입자 계면으로부터 멀리 반발하게 된다. 그 결과 입자 계면 부근에는 고정층과 확산층이라는 전기적인 2중층을 구성하게 되며 확산층의 내부에서 외부방향으로 양이온의 농도가 점차 줄어들고, 역으로 음이온의 농도는 증가하게 된다. 즉, 입자 계면 부근에서는 음이온의 농도가 양이온 농도보다 상대적으로 높게되므로 입자끼리 반발력을 나타내게 되고, 이 차이를 Zeta 전위라고 말할 수 있다. 따라서 응결작용은 입자 계면 부근의 음이온을 중화시키는 것이 선행되어야 하므로 이에 소요되는 유·무기 응결제는 양전하가 높은 것이 경제적이다. 그러므로 응결제로써는  $Al^{3+}$ 이나  $Fe^{3+}$  등의 화합물이 보편화되고 있는 것이다. 이러한 명반과 철염이 각각 물에 주입하면 알칼리도와 반응하여  $Al(OH)_3$  또는  $Fe(OH)_3$ 의 응결작용으로 응집이 일어난다.

응집의 다른 현상은 가교작용(powder-bridge)이다. 고분자 응집제는 분자중에 몇 개의 극성기를 가지고 있어 이 극성이 대전입자에 접촉하여 입자와 입자간에 가교를 놓는 작용으로 입자가 크게 된다.

다. 부상(flotation)에 의한 오염물질 제거 및 bubbles 크기에 따른 효율

기포에 의한 입자의 분리과정은 부상법(flotation)이라 불리우는데 이러한 부상법은 수중의 입자를 분리하는데 매우 효과적이다. (Mulbarger & Huffman, 1970). 부상공정(flotation process)은 1904년에 광업분야의 선광(選鑛)작업에서 넓게 사용되기 시작하였으며, 전기분해(electrolysis)장치는 이 때에 원광에서 금속을 분리하기 위한 기포(gas bubbles)를 만들기 위하여 처음으로 사용되었다. 이러한 기포를 이용한 부상공법은 이후 제지산업에서 발생하는 폐수에 함유된 미세입자의 분리, 기름에 오염된 폐수 처리 등 다양한 분야에서 활용되고 있다(Koren and Syersion, 1995; Edzwald, 1995).

부상법은 일반적으로 기포의 발생 방법에 따라 분류하며, 산기에 의한 부상법(Dispersed Air Flotation)과 용존공기부상법 (DAF :Dissolved air flotation)과 전기부상법(Electrolytic flotation = Electroflotation, EF)으로 나뉘어진다(Hyde et al, 1977; Burns et. al, 1997). 산기에 의한 부상법은 수차에 의한 교반이나 산기장치를 이용한다. 이 방법을 사용하면 발생하는 기포가 1mm정도로 비교적 크기 때문에 효율이 떨어진다. 따라서 계면활성제를 투여하여 기포의 크기를 작게하고 입자의 표면성질을 전환하여 효율을 상승시키는 경우가 대부분이다. 이러한 부상법을 foam flotation이라 칭하기도 하며, 광물의 분리에 많이 사용되지만 수처리에서는 계면활성제의 투여로 인해 사용이 어렵다.

용존공기 부상법은 교반이나 전기에 의하지 않고 수체에 압력변화를 줌으로써 미세한 기포를 발생시켜 이용하는 방법으로 기포의 크기는 10~100 $\mu$ m 정도로 매우 작다. 이 때 수체에 압력의 변화를 주는 방법에 따라 진공부상(vacuum flotation)과 가압부상(pressure flotation)으로 나눌 수 있다. 전자는 대기압 하에서 물에 녹아있는 기체를 감압함으로써 발생시키는 방법을 말하며, 제지산업등에서 섬유질의 농축방법으로 널리 사용된다. 이러한 방법으로는 압력차이를 1기압 이상 만들 수 없어 많은 양의 기포를 얻을 수 없다는 단점이 있다. 가압부상은 물을 1기압 이상으로 가압하여 과량으로 기체를 용해시킨 뒤 다시 대기압으로 방출함으로써 과포화된 기체가 발생하는 방법으로 상수처리에 널리 사용된다. 이러한 가압부상 방법에서는 현탁물이나 Floc에 기포를 부착시켜 부상시키는 것으로 기포의 부착이 양호할수록 효과적이라고 할 수 있다. 기포가 부착하기 쉬운 조건은 어느 정도 소수성이 될 필요가 있고 친수성의 물질은 기포의 부착이 어렵다.

전기부상법은 물의 전기분해를 통해 발생하는 수소와 산소기포를 이용하는 방법으로 운전이 용이하고, 효율이 매우 높다는 장점이 있어 앞으로 널리 사용될 수 있는 방법이다. 이렇게 발생하는 대략적인 gas bubbles의 크기는 22 - 50  $\mu$ m로 다른 어느 공정보다도 미세한 기포를 형성할 수 있으며, 그 기포의 크기는 전류밀도, 전극

간격 등 실험 조건에 의해 달라진다(Ketkar et. al., 1991). 일반적으로 전기분해에서 발생된 기포의 크기는 분리공정(separation process)에서 매우 중요한 함수이다. Reay and Ratcliff(1973)는 연구에서 polystyrene 입자의 부상속도는 그 입자의 크기와 기포 size에 있다고 발표하였다. 이 연구에 의하면 일정한 기포 속도에서 부상 속도는  $D^2_{particle}$ 과  $D^3_{bubble}$ 에 비례하며 즉, 입자의 크기가 클수록, 기포의 크기가 최대한 작을수록 부상속도는 증가한다는 것이다. 이러한 특성으로 볼 때 22 - 50  $\mu\text{m}$ 의 미세한 기포를 발생하는 전기부상공정은 전기분해시 발생된  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 응집된 거대한 flocs을 부상시키는 데 있어서 매우 효과적이라 할 수 있을 것이다.

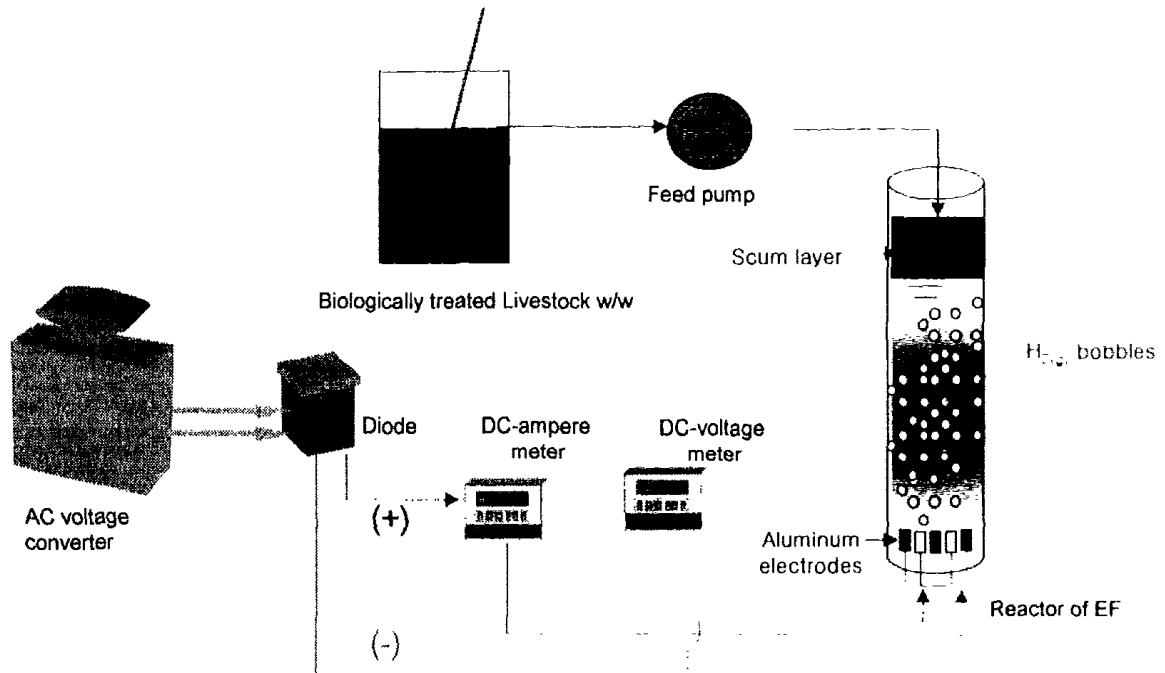
특히, 전극에서 발생하는 기포의 크기는 전극에 부착되어 있는 기포의 접촉각, 음극(-)표면 형태, 전류밀도, polarisation potential, 기포가 떠는 전하 등에 의해 영향을 받는다(Khosla et al. 1991). 미세 기포를 얻기 위해 고정되어 있거나 조절하기 어려운 요소는 pH, 온도, 반응물 농도, 사용된 전극물질 등이 있다. Khosla et. al.(1991), Glembotskiy et al.(1966) 등은 전류밀도를 증가시킴에 따라 미세기포를 얻을 수 있다고 발표하였다. 또한 Glembotskiy et. al.,(1966)는 수포기포의 크기는 온도가 증가함에 따라 증가한다고 하였으며, 가장 작은 기포는 pH 7부근에서 발생한다고 보고하고 있다. 특히, Khosla et. al.,(1991) 등은 간헐적인 전기분해는 가장 미세기포를 발생시키는데 성공적이라고 보고하고 있으며, 그 때의 pulse cycle 시간은 30ms 범위에 있으며, 전류밀도는 2 - 0.5A/m<sup>2</sup> 범위에 있다고 하였다. 이렇게 얻은 미세기포의 크기는 전기부상 공정에서 일반적인 전류밀도에서 20 $\mu\text{m}$ 정도임을 감안할 때, 이보다 작은 10 -15 $\mu\text{m}$ 이하의 미세기포를 얻을 수 있다고 보고하고 있다.

따라서, 전기부상공정의 효율개선은 이러한 미세 기포의 생성을 극대화하고, 공정을 compact하게 구성하는데 있으며 이를 위한 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

#### 4. 실험장치 및 방법

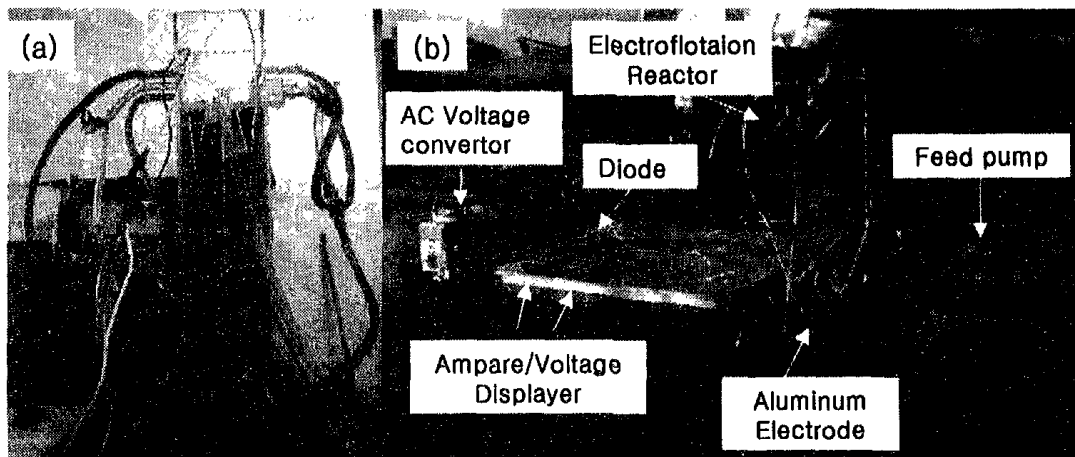
##### 가. 실험장치

본 연구에서는 다음 <그림 5-36>과 같이 Lab. scale의 CSTR 전지부상 반응기(EFR: Electroflotation Reactor)를 제작하여 실험을 수행하였다.



<그림 5-36> A schematic diagram of electroflotation process

특히 본 실험에서는 기존의 batch 형태의 반응기와는 달리 CFSTR형태의 EFR을 설계하여, 한 반응기 내에서 실험폐수의 응집(flocculation)에 의한 화학반응과 부상(flotation)에 의한 flocs의 물리적 제거 반응이 동시에 일어날 수 있는 반응기의 제작을 시도하여 단일 EFR을 이용한 처리효율 또한 검토해 보았다. Lab. scale EFR은 총 용량 14L, 가용량 10L로 폐수처리 효율의 극대화를 위해 <그림 5-37>의 (a)와 같이 밑부분의 부피를 크게 하고, 반응기의 중앙에 floc과 bubble의 빠른 소류속도를 유도하기 위해 안내익을 설치하여 전기분해시 발생하는 금속수화물( $Me(OH)_3$ )과 수소기포의 이용 효율을 극대화 할 수 있도록 설계하였다.



(a) specific photograph of Lab. scale electroflotation reactor

(b) overall process of Lab. scale electroflotation system

<그림 5-37> Photograph of Lab. scale electroflotation process to treat biologically treated piggery wastewater

직류전원 공급장치로는 <그림 5-36>와 <그림 5-37>같이 220V의 교류전원의 출력 voltage 조절이 가능한 2Kw 용량의 AC voltage converter와 이렇게 전환된 AC voltage를 diode를 사용하여 DC voltage로 전환하여 직류 전원을 EFR에 공급하였다.

다음 <Table 5-17>는 본 phase III 실험에 사용된 EFP (EFP: electroflotation process)장치 및 기구에 대한 설명이다.

<Table 5-17> Equipment composition of EFP

items	Capacity	Comment
Reactor	10L	material : Acryl plastic
AC voltage converter	2Kw	convert AC 220V to the various AC voltages (from 0V to 240V)
Diode	30A	Alternating current convert to direct current
DC voltage/Ampere display	Max. 280V/199A	DC voltage/ampere display
Electrode	-	material : Aluminum(purity 99%)
Feeding pump	Max. flow rate 250mL/min	supply piggery w/w to the EF reactor

## 나. 실험방법

실험은 연속식 반응조를 이용해 수행되었다. 초기 반응조에 10L의 tap water를 투입한 다음, 정량펌프를 사용해 일정한 유량을 연속적으로 주입하면서, 처리수를 20min 간격으로 채수하여 그 때의 오염물질을 분석하여 시간별 농도변화를 관찰하였다. 본 연구는 1차 예비실험과 2차 본실험으로 나누어 수행하였다.

1차 예비실험에서는 변화된 Voltage에 따른 오염물질 처리효율을 평가하여, 본 전기부상 반응기를 이용한 최적 운전조건을 도출하고자 예비적으로 수행되었다. 우선 반응조 HRT를 120min(Q=83mL/min)으로 고정한 다음, AC converter의 voltage를 10V, 15V, 20V로 조절하여 그 유량을 처리할 수 있는 적정 전압을 도출하였다. 본 EFR에 사용된 전극은 길이 40cm, 폭 4cm, 두께 0.2cm의 알루미늄 극판을 총 4개 사용하였으며, 그 극판의 폭은 3.0cm로 하였다. 특히, 극판의 간격은 전류 흐름량에 밀접한 관계가 있다. 즉, 극판의 간격이 좁을수록 전류흐름은 증가하게 되는데, 이렇게 전류의 흐름이 증가하면 그만큼 알루미늄의 용출과 수소기포의 발생이 많아 그 처리효율은 증대하게 된다(Koren and Syversen, 1995). 본 실험의 경우 다른 연구자들의 연구에 비해 상대적으로 큰 극판의 사용으로 극판 간격을 2cm로 할 경우 전류량이 AC converter의 최대용량을 초과하는 현상을 보여 장치의 안전을 위해 극판간격은 3cm로 하여 실험을 수행하였다.

<Table 5-18> Operating conditions of electroflotation system

Operating condition	Varied range/Value	Unit
Current density	52 - 74	A/m <sup>2</sup>
Electrode gap	3	cm
Electrode size (W×L)	4×40	cm
Electrode thickness	2	mm
Reactor volume	10	L
Flowrate of w/w	80 - 85	mL/min
HRT	120	min

예비실험 결과 하부가 넓은 사각기둥 형태의 반응기 특성에 의해 반응시간이 지나면서 용출된 알루미늄 이온과 형성된 floc의 하부 집적 현상에 의해 반응기에 흐르는 전류량이 증가하는 현상을 보였다. 실제, 20V DC 전원을 가했을 때 초기 2.5 - 3.0A를 보이던 것이 반응시간 50min 후에는 약 8 - 9A로 증가하는 현상을 보였다. 따라서 본 연구에서는 DC Voltage를 10V, 15V, 20V로 증가시키면서 실험을 수행하였고,

초기 반응기 HRT를 초과할 때의 전류량을 전류계에서 읽어 그 값으로 전류밀도를 계산하였다. 즉, 10V로 운전하던 중 체류시간 120min 후의 전류량은 약 6.7A를 보였으며, 15V 8.0A, 20V에서는 9.5A로 나타났다. 그리하여 전류밀도는 52 - 74A/m<sup>2</sup>로 변화하는 것을 알 수 있다.

이러한 예비 실험을 통해 얻은 결론은 10L EFR에서 HRT 120min 일 때 전류밀도 74A/m<sup>2</sup>에서 가장 높은 처리효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 이 예비실험에서 얻은 최적 운전조건을 바탕으로 본 실험을 수행하여 그때의 반응시간에 따른 오염물질 제거효율에 대하여 자세한 연구를 실시하였다.

#### 다. 분석방법

예비실험을 통하여 도출된 시스템의 최적 운전인자를 적용하여 본실험을 수행하였다. 실험은 총 160분 동안 실시되었으며, 매 20분 간격으로 시료를 채취해 4℃에서 냉장보관 후 일괄 실험하였다. 분석항목은 CODcr, SS, TN, TP, color, Heavy metals 로 이들 항목은 축산폐수 처리수 수질 기준을 초과하는 항목으로 전기부상장치를 이용해 이들의 처리효율을 평가하였다. 다음 <Table 5-19>는 본 실험에 사용된 장비 및 분석방법이다.

<Table 5-19> Experimental equipments and methode

Analysis items	apparatus & methode	Model/Ref.
pH	pH meter	HANA 8480
CODcr	Standard Methode 5220C	APHA, 1998
SS	Standard Methode 2540D	APHA, 1998
TN	UV adsorption methode	APHA, 1998
TP	ICP emission spectrometer	ICP-1000IV(Shimadzu, Japan)
color	ADMI Tristimulus Filter Method	DR-4000U(HACH, Germany)
HMs	ICP emission spectrometer	ICP-1000IV(Shimadzu, Japan)



## 5. 결과 및 고찰

### 가. 대상 폐수의 특징

본 실험에 사용된 폐수는 서울대학교 부속 실험목장에 설치되어 있는 생물학적 축산폐수 처리 시스템의 최종 방류수로 그 폐수 특성은 다음 <Table 5-20>과 같다. 폐수의 특성에서 알 수 있듯이 생물학적으로 처리된 축산폐수의 경우 난분해성 물질을 다량 함유하고 있어 높은 COD를 유발하며, 이러한 난분해성 유기물들은 갈색의 색도를 유발하고 있다. (김 진길 et. al., 2001)

<Table 5-20> Characteristic of biologically treated piggery wastewater

(unit : mg/L, except color : ADMI )

Pollutants analysis	Mean value	Range
COD <sub>Cr</sub>	1254	1100 - 1325
BOD <sub>5</sub>	34	25 - 42
TN	132	85 - 125
TP	108	89 - 112
SS	95	80 - 106
Color	2254	1980 - 2352
Al	0.2	0.2 - 0.4
Cu	2.0	0.5 - 3.5
Fe	1.9	0.8 - 2.3

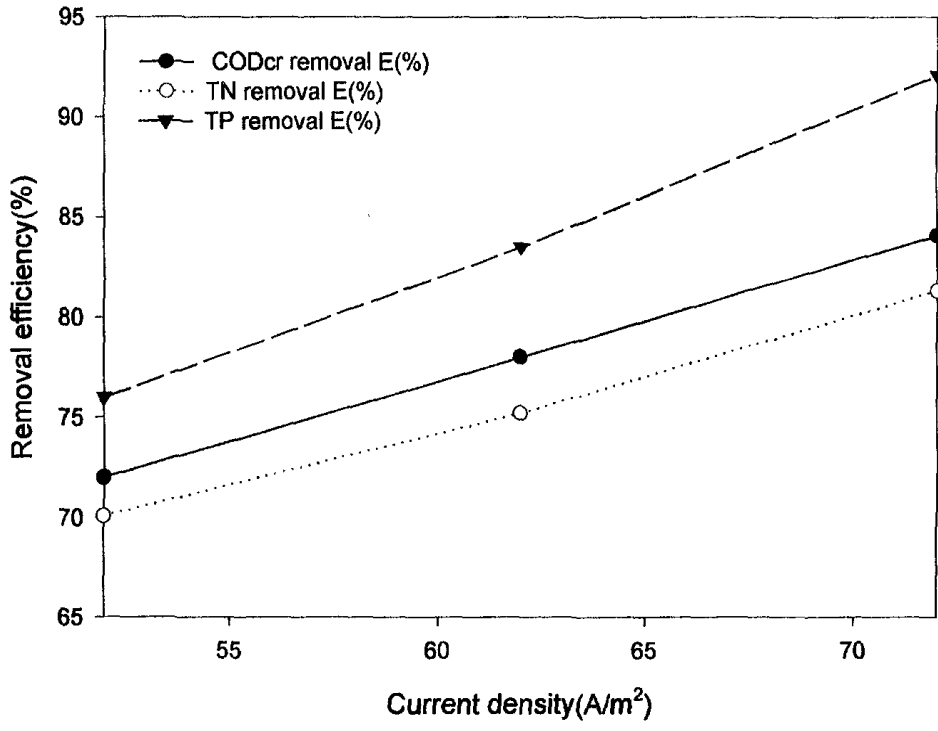
특히, TN, TP, SS농도의 경우 축산폐수처리장 방류수 수질 기준(TN: 60mg/L, TP: 8mg/L, SS: 50mg/L)을 초과하는 실정이지만, 중금속의 경우 상대적으로 안정적인 처리 수질을 보였으며, 특히, Cu의 경우 2.0mg/L의 농도는 작물에 독성을 입힐 가능성이 있는 수준으로 나타났다.

### 나. 실험 결과

#### 1) 전류밀도에 따른 오염물질 제거효율

전류밀도의 증가에 따른 오염물질 제거효율은 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 초기 예비실험에서 반응조 유입유량을 일정하게 고정시킨 다음 전류밀도를 52, 62, 74A/m<sup>2</sup>으로 변환하면서 오염물질 처리효율을 분석한 결과 TP 제거효율이 가

장 우수한 것으로 나타났다. 특히, 전류밀도를  $74\text{A/m}^2$ 로 상승시켰을 때, TP의 제거율 92.1%, TN 81.3%, CODcr 84.1%의 높은 처리효율을 보였다. (<Table 5-21>참조)



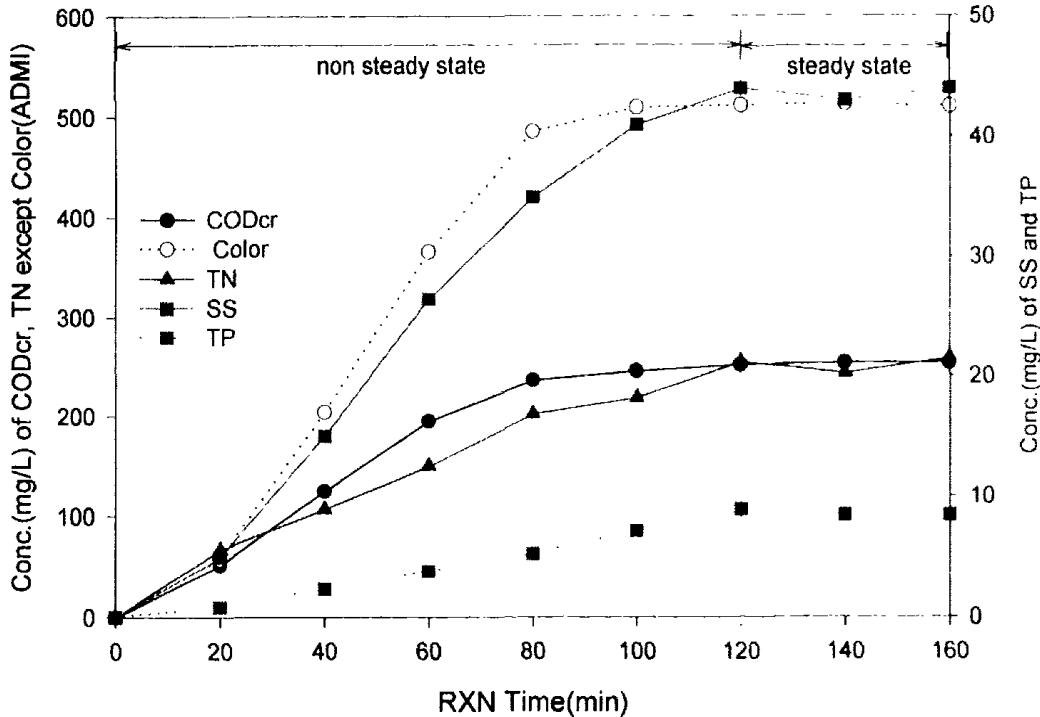
<그림 5-38> Variation of removal efficiency on the current density

하지만, 본 연구에 사용된 반응기의 SS 제거효율이 낮아 상대적으로 COD 물질 제거에 있어서는 만족할 만한 처리효율을 얻지 못하였다. 이러한 SS 처리효율 저조는 단일 반응기에서 전기분해와 부상에 의한 floc제거를 위한 반응기 설계의 미흡으로, 향후 처리효율 개선을 위해서는 반응기 제작에 충분한 검토가 있어야 할 것으로 판단된다.

<Table 5-21> Removal efficiency of pollutants concentration on the current density

Current Density (A/m²)	Removal efficiency (%)		
	CODcr	TN	TP
52	72.0	70.1	76.0
62	78.2	75.2	83.5
74	84.1	81.3	92.1

## 2) 반응시간에 따른 오염물질 제거효율

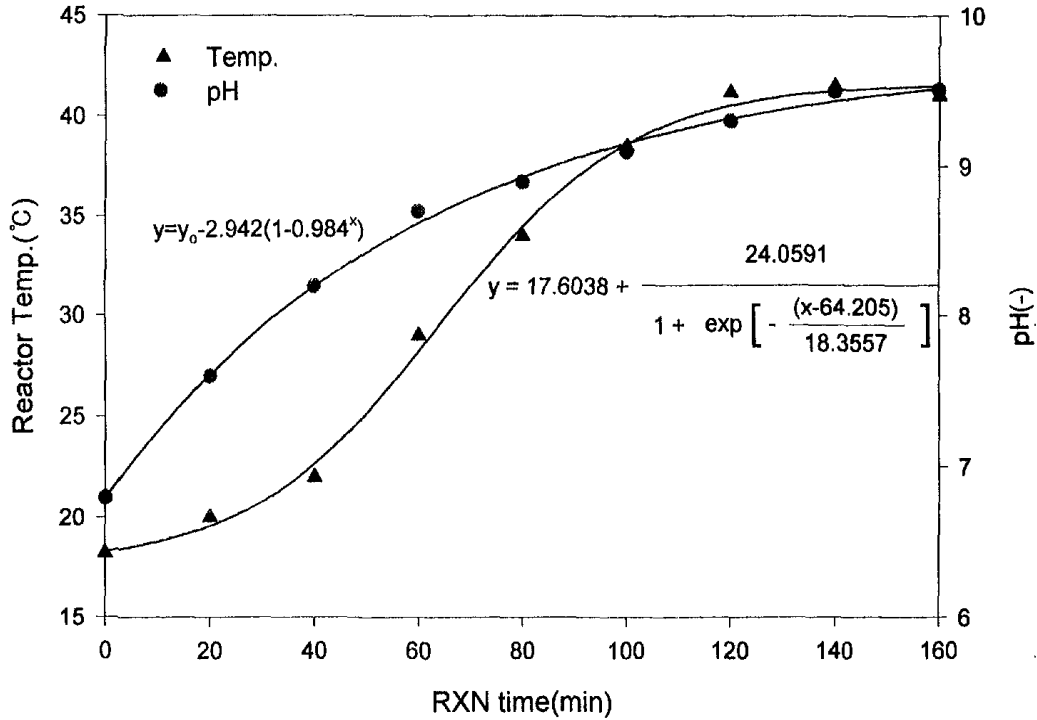


<그림 5-39> Variation of CODcr, color, TN, SS and TP concentration on the reaction time

전류밀도  $74A/m^2$ 에서  $83mL/min$ 의 유량으로 원수를 투입하여 반응시간별 처리효율을 분석하였다. 초기 투입원수의 특징은 CODcr  $1,254mg/L$ , TN  $132mg/L$ , TP  $108mg/L$ , SS  $95mg/L$ , Color  $2254$  ADMI로 난분해성 유기물과 미처리된 TN, TP 성분을 다량 함유하는 것으로 나타났으며, HRT  $120min$  후의 오염물질 제거 효율에 있어서는 TP 제거율이  $92.1\%$  ( $8.6mg/L$ ) 가장 높은 비율을 차지하였으며, CODcr  $84.1\%$  ( $252.3mg/L$ ), TN  $81.3\%$  ( $21.0mg/L$ ), color  $77.3\%$  ( $511.0$  ADMI), SS  $54.0\%$  ( $43.7mg/L$ )의 제거효율을 보였다.

결론적으로, 본 전기부상 공정을 위한 CSTR 반응기는 기대수준 이하의 처리효율을 보였는데, 이는 발생된 스크의 처리를 위한 장치 효율저하와 반응기 하부에 floc 집적 현상에 의한 것으로 판단되며, 이는 앞으로 CSTR 형태의 전기부상 반응기 개발에 있어 고려되어야 할 사항이다.

### 3) 반응시간에 따른 pH/온도의 변화



<그림 5-40> Increase of pH and reactor temperature during electrochemical treatment of biologically treated piggery wastewater

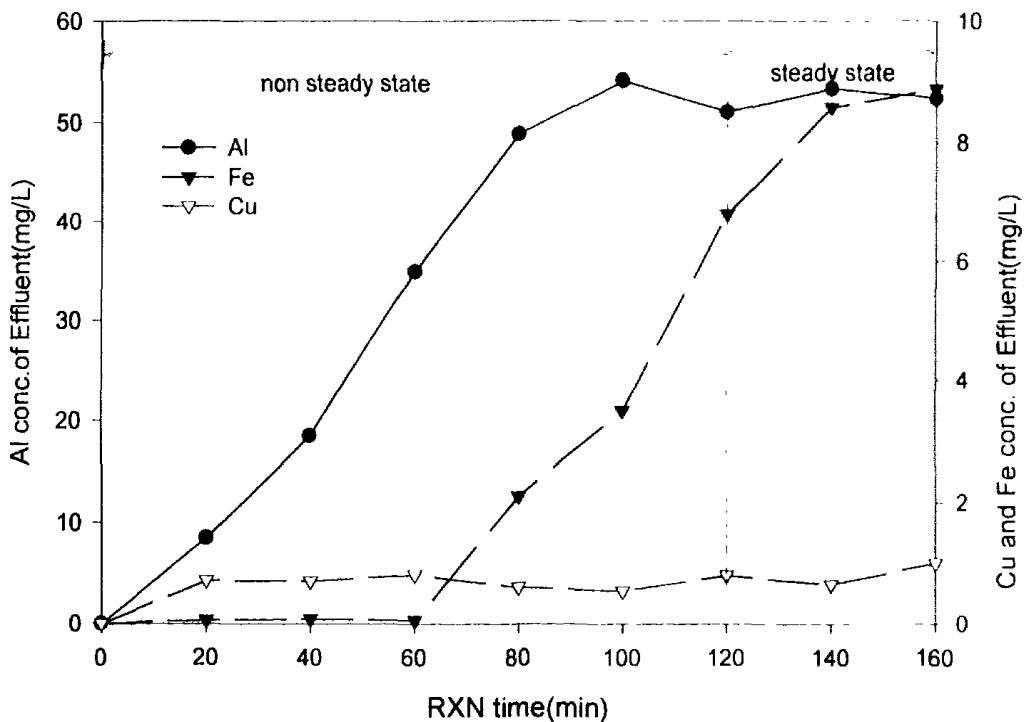
전기부상 장치의 경우 음(-)극에서 발생하는  $H_{2(g)}$ 에 의한  $H^+_{(aq)}$ 의 손실은 pH값의 상승을 야기한다. 또한 전극에서 발생하는 반응열은 전류밀도가 증가할수록 그 반응열의 생성은 증가하기 마련이다. 따라서, 반응기의 운전시 HRT와 전류밀도의 설정의 매우 중요하다.

본 연구의 경우 초기 10L의 비교적 큰 반응조의 설계에 의한 전극의 과도한 크기, DC 전원공급 장치의 용량 부족에 의해 <그림 5-40>과 같이 높은 pH 상승(pH 9.5)과 반응조 온도가 42°C까지 상승하는 결과를 초래하게 되었다.

따라서, 반응조의 운전은 전기부상 공정에서 방류되는 폐수의 pH나 온도가 수계에 악영향을 미치지 않는 범위 내에서 이루어질 수 있도록 처리용량에 맞는 시스템을 설계하여 HRT를 최소한 낮게 조절해야 할 것이다.

#### 4) 반응시간에 따른 중금속 농도의 변화

중금속의 제거에 있어서 Koren and Syversen(1995), Poon(1997)등은 전기부상 공정이 이들 중금속을 처리하는데 매우 효과적이며, 그 처리효율은 95%이상 높게 나타나는 것으로 보고하였다. 하지만, 본 연구에서는 중금속의 처리효율은 매우 낮게 나타났다.



<그림 5-41> Variation of HMs concentration on the reaction time

실질적으로 본 실험에 사용된 폐수의 평균 중금속 농도는 Al 0.2mg/L, Cu 2.0mg/L, Fe 1.9mg/L로 매우 낮은 농도를 나타냈지만, 반응시간이 지날수록 Al 52.5mg/L, Cu 1.0mg/L, Fe 8.9mg/L의 농도변화를 나타냈다. 이러한 실험결과의 원인은 다음과 같이 설명된다. Al 농도 증가의 원인은 CFSTR 반응기 운전 미숙으로 발생된 것으로 판단된다. 물론 연속식 반응기의 운전은 양(+)극에서 발생하는 Al 이온의 유출 가능성을 내포하고 있지만, jar-test등을 통한 필요 알루미늄양의 충분한 사전 검토없이 전기부상 장치를 운전한데 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 다음으로 Cu 농도의 변화에 있어서는 반응조 전극에 전원을 공급하기 위한 전선이 완벽하게

sealing되지 않은 것에서 기인된 것으로, 이로 인해  $\text{Cu}^{2+}$  이온의 용출과  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ 의 침전현상 공존에 의해 농도변화가 완만한 현상을 보이는 것으로 판단된다. 마지막으로 Fe 농도의 증가는 전원 공급 장치에서 사용된 철재 clip에 의해 발생하는 것으로 이 철재 clip의 산화에 의해 용출되는 것으로 판단된다.

따라서, 향후 전기부상(electroflotation)장치를 설치함에 있어, 극판에 공급되는 전원공급 장치의 운영에 대하여 각별한 주의를 요할 필요가 있다.

## 6. 요약

축산폐수의 생물학적 공정을 마친 방류수에 다량 함유하는 난분해성 물질의 제거와 TN, TP농도를 줄이기 위해 전기부상 공정을 적용하였다. 10L 용량의 전기부상 반응기는 CSTR방식으로 운전되었으며, HRT는 120min으로 하였다. 전류밀도는 52, 62, 74A/m<sup>2</sup>로 각각 변화를 주며 실험한 결과 전류밀도가 높을수록 높은 처리효율을 보이는 것으로 나타났다. 특히, 전류밀도 74A/m<sup>2</sup>에서 COD<sub>Cr</sub> 84.1%, TN 81.3%의 처리효율을 보였으며, TP는 92.1%로 가장 높은 효율을 보였다. 하지만, 본 연구에 사용된 전기부상 장치의 경우 긴 HRT(120min)와 높은 전류밀도(74A/m<sup>2</sup>)에 의해 처리가 안정되는 상태에서 pH는 약 9.5로 강알칼리성 특성을 보였으며, 높은 전류밀도에 의해 발생하는 반응열에 의한 반응기 온도가 최고 45℃까지 증가하는 경향을 보였다. 또한 CSTR반응기 운전 미숙으로 처리수의 AI 농도가 52mg/L까지 증가하는 것으로 나타나 처리수를 농업용수로 사용하기에는 많은 시스템 보완이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서 얻은 결론은 생물학적 처리를 거친 축산폐수의 후처리공정에 전기부상 시스템(electroflotation system)의 적용은 운영비와 시공비, 소요 부지면적 등에서 매우 효율적인 시스템으로 판단되며, 이 처리수의 관개용수 재이용 방안은 매우 긍정적일 것으로 사료된다.

## 7. 참고문헌

1. 김원태, 2001, 전기부상법에서 미세기포와 입자의 기초특성 연구를 통한 제거 메카니즘 연구, 서울대학교 공학석사 학위 논문
2. 김은정, 길대수, 이창근, 이병현, 2000, 전기분해를 이용한 축산폐수의 처리, 대한환경공학회지, 8(4), pp 29 - 36.
3. 김진길, 최홍림, 홍성창, 안희권, 2001, 축산폐수 2차 침전조 유출수의 난분해성 유기물 제거를 위한 광촉매 시스템 적용과 그 반응특성, 동물자원지, 43(3), pp 409-422.
4. 서울대 축산환경연구실, 1998, 전기전해 공법 실험결과 보고서(내부자료).
5. Ahmed N., Jameson G. J., 1985, The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles, International J. of Mineral Processing 14, pp. 195 - 215
6. Ashraf Y. Hosny, 1995, Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique, Separation technology, 6, pp. 9 - 17.
7. Balmer, L. M. and Foulds, A. W., November/December 1986, Electroflocculation/electroflotation for the removal of oil from oil-in-water emulsions, Filtration & Separation, 23(4), p. 366
8. Burns S. E., Yiacoumi S. and Tsouris C., 1997, Microbubble generation for environmental and industrial separations, Separation and Purification Technology, 11, pp 221 - 232.
9. Calvin P. C. Poon, 1997, Electroflotation for groundwater decontamination, J. Hazardous materials, 55, pp 159 - 170.
10. Collins, G. L. and Jameson, G. J., 1976, Experiments on the flotation of fine particles - The influence of particle size and charge, Chem. Eng. Sci., 31, pp. 985 - 991
11. De Rijk S. E., van der Graaf J. H. J. M., den Blanken J. F., 1994, Bubble size in flotation thickening, Water Research 28(2), pp. 465 - 473

12. Donini, J. C., R. G. Frenette, K. L. Kasperski and S. Kelebek, September 1989, Electrocoagulation - Final report, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Division report CRL. 89-82(CF),
13. Eilen A. Vik, Dale A. Carlson, Arild S. Eikm and Egil T. Gjessing, 1983, Electrocoagulation of potable water, Water Res., 18(11), pp 1355 - 1360.
14. Glembotskiy Ya. L., Mamakov A. A. and Sorokina V. N., The size of gas bubbles formed under electroflotation conditions, Electrochemistry in industrial processing and biology, 1966, 31, p. 66 (Scientific Information Consultants, London)
15. Ketkar D. R., Mallikarjunan R., Venkatachalam S., 1991, Electroflotation of quartz fines, International J. of Mineral Processing 31, pp. 127 - 138
16. Khosla, N. K. Venkatachalam, S. and Somasundaran, P. 1991, Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, J. Applied Electrochem., 21. p. 986.
17. Klassen, V. I. and Mokrousov, V. A., 1963, An introduction to the theory of flotation, (Butterworths, London)
18. Koren J. P. F. and Syversen U., 1995. 2. State-the-art electroflocculation. Filtration & Separation. 1. pp 153 - 156.
19. Lenore S. C., Arnold E. G. and Andrew D. E., 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, WEF.
20. Mallikarjuan R. and Venkatachalam S., May 1984, Elecktroflotation - A review International Symposium on Electrochemistry in Mineral & Metal Processing (16th meeting of the Electrochemical Society), Cineinnati, Ohio, USA, pp. 233 - 256
21. Reay D. and Ratcliff G. A., 1973. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency. Can. J. Chem. Eng., 51, pp. 178-185
22. Robinson Vivian, April 2000, A new technique for the treatment of waste water, Enviro 2000 - Ozwater Ozwaste conference, Darling Harbour, Sydney,



Electropure Industrial Australia Pty Ltd.

23. Zabel T., The advantages of dissolved air flotation for water treatment  
1985, Journal of the American 77(5), pp. 42 - 46

## 제 6 장 선택사양형 처리공정 정립

### 제 1 절 서론

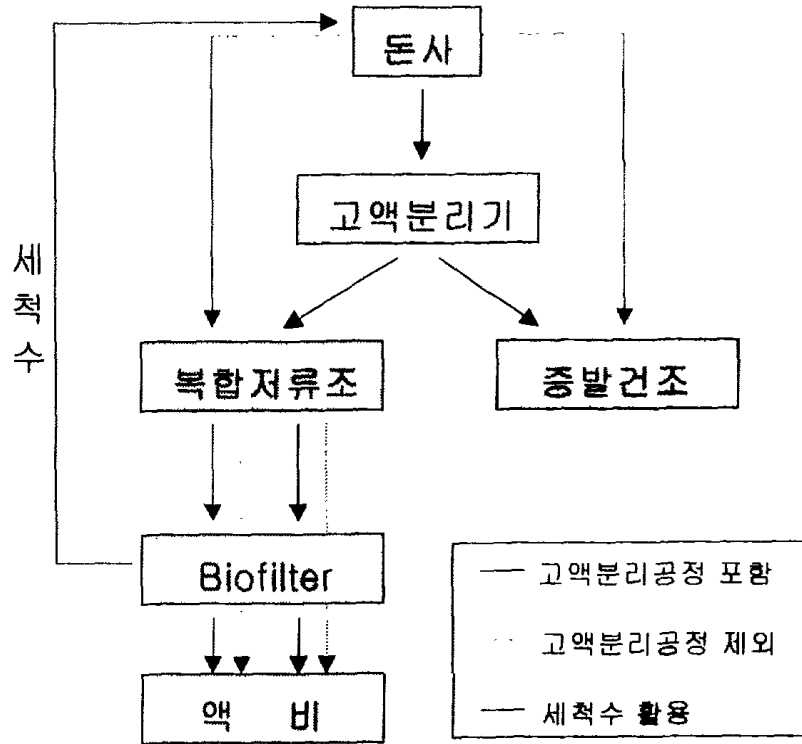
본 연구는 경영규모에 따른 專業 양돈농가의 돈슬러리 오염부하량 저감 및 악취 제어가 가능한 농장유형별 on-site 工程구성 및 경제성 있는 처리시스템을 개발하고자 수행되었다. 본 연구에서 제시한 공정은 농장환경에 따라 최종 액상물을 돈사의 피트나 바닥의 세척수로 재활용하거나 液肥, 양액, 관개수 등 다양한 목적으로 자원화하는 복합 자원화시스템을 포함한다. 본 연구에서 제시한 복합저류조나 액비제조 시스템을 이용하여 액상물을 안정적 액비로 가공하여 농지환원할 수도 있으며, 방류가 불가피한 농장의 경우, 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있도록 수처리공정과 고도 처리공정을 접목시키는 등 농장환경에 따라 처리공정을 신축성 있게 구성할 수 있도록 하였다.

본 연구에서 개발된 시스템을 이용하여 각 농장별 특성을 고려한 돈슬러리 처리 공정을 구성할 경우 자원화 및 정화처리 시설의 적절한 운용으로 인하여 친환경적 양돈생산기반을 구축하는데 많은 도움이 될 것으로 기대된다. 농경지를 확보한 농가는 양돈분뇨를 안정적 액비로 가공하여 농경지에 환원할 수 있는 실용적 기술을 代案으로 제시하거나, 농경지를 확보하지 못해 방류처리해야 하는 농가는 효율적 처리공정을 거쳐 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있는 생력적 기술을 제시한다면, 중대규모 이상 양돈농가의 효율적인 양돈생산기반 구축이 가능하다고 판단된다. 돈분뇨 통합관리체계중 돈액상물의 처리공정과 최종생산물(액비, 퇴비, 관개수, 세척수 등)을 농장 환경에 따라 선택할 수 있게 함으로써 실질적으로 농장의 처리시스템 선택의 폭을 확대하는 효과가 있을 것으로 사료된다. 고효율, 다원화된 돈슬러리처리 시스템의 실용화로 농장환경에 맞게 처리공정을 구성할 수 있도록 선택사양(options)을 제공함으로써 양돈분뇨 처리비용이 현재 총생산비의 약 10~15% 수준에서 5~7% 수준으로 경영비 부담을 경감할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 양돈규모를 500~1,000두의 소규모, 1,000두 이상의 중소/중대규모로 구분하여 선택 사양형 처리공정을 제시하였다.

## 제 2 절 선택 사양형 처리공정 제시

### 1. 소규모 양돈농가

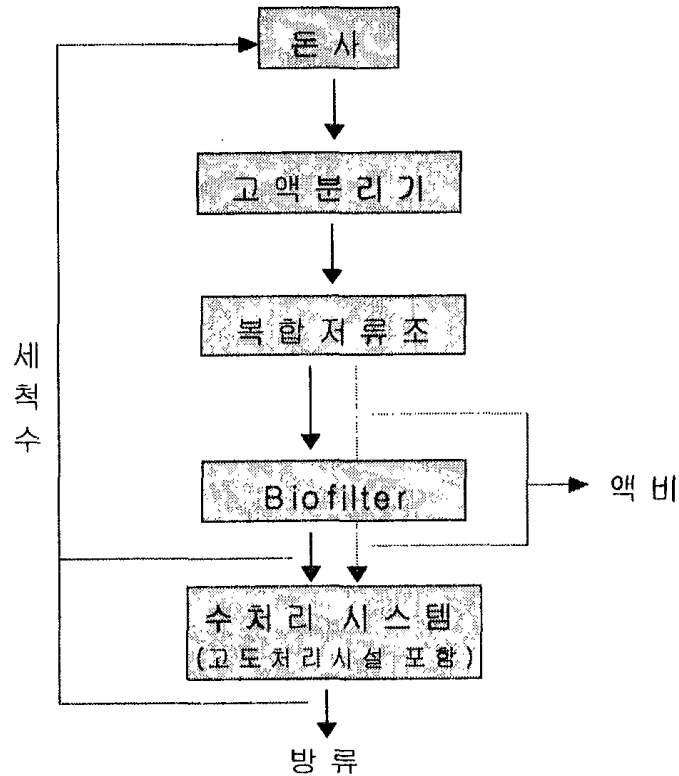


〈그림 6-1〉 소규모 양돈농가의 선택 사양형 돈슬러리 처리공정

양돈규모 500~1,000두의 소규모 양돈농가는 본 연구에서 개발한 복합저류조와 증발건조 시스템 그리고 Biofilter를 위주로 한 처리공정을 구성하는게 바람직할 것으로 사료된다. 사육규모 1,000두 이하의 양돈농가는 정화처리시설 보다는 간이 액비 시설 및 처리수 재활용 시설을 적극 권장하여 돈슬러리를 자원화하는 것이 좋다고 판단된다. 양돈농가의 특성에 따라 고액분리공정을 전체공정에 포함·제외할 수 있다. 일반적으로 복합저류조, 증발건조 시스템, Biofilter를 구성하고 있는 제반시설의 유지관리를 위해서 고액분리공정을 포함하는 것이 좋다. 그러나, 양돈장에서 다량의 누수로 인해 돈슬러리중 유기물의 함량이 낮을 경우, 후속공정의 원활한 작동(복합저류조의 발효유도)을 위해 고액분리공정을 제외할 수도 있다.

돈슬러리 처리량을 저감시키기 위한 방법으로 증발건조 시스템을 추가적으로 설치하거나, Biofilter를 거친 처리수를 돈사내 세척수로 활용하는 것이 적합할 것으로 사료된다.

## 2. 중소/중대규모 양돈농가



<그림 6-2> 중소/중대규모 양돈농가의 선택 사양형 돈슬러리 처리공정

양돈규모 1,000두 이상의 중소/중대규모 양돈농가는 방류수 기준을 만족시킬 수 있는 수처리시스템을 위주로 한 처리공정을 구성하는 것이 바람직하다고 판단된다. 본 연구에서 개발한 복합저류조와 Biofilter를 활용한 전처리와 고도처리시설을 접목시킨 후처리를 통하여 수처리 시스템의 처리효율을 개선하도록 하였다.

<그림 6-2>에 나타난 바와 같이 돈슬러리를 처리하는 과정에서 액비의 수요가 있을 경우, 복합저류조와 Biofilter를 거친 처리수를 액비로 토양에 환원이 가능하도록 하였다. 수처리 시스템을 이용한 처리수는 물론 Biofilter를 거친 처리수는 악취 제거율이 높고, 고상물 함유율이 낮으므로 돈사 청소시 세척수로 활용이 가능하다.