

## 축산폐수 처리 중 첨가제에 의한 악취성분의 변화 측정

이재성 · 이현준 · 이수원

한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

### Analysis of Malodorous Substances in the Piggery Waste Treatment by Additives

Jae Seong Rhee, Su Won Lee, and Hyun June Lee

Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,  
P. O. Box 131, Cheonryangri, Seoul 130-650, Korea

The studies of fermented substrates on batch digestion and odor removal of piggery waste were carried out in laboratory scale. Several fermented products were added to batch digesters to provide additional substrates and increase the fertilized value of piggery waste. After 14 days of digestion, we can observe 50-55% removal of initial COD. Increase of fermented products resulted in the increase of initial COD in piggery waste. The addition of 10% fermented products gave the best COD removal and odor reduction ammonia comparable with digester without addition of fermented products. H<sub>2</sub>S initially increased with the increase of fermented products and then sharply reduced to the control level for 2-3 days of experimentation.

**Key words:** piggery waste, fermented substrate, COD, H<sub>2</sub>S

#### 1. 서 론

유기물을 대량으로 함유하고 있는 가축분뇨(animal manure)는 최근 가축사육의 대규모화와 함께 그 발생량이 증가하고 있다. 국내에서 연간 생산되는 가축 분뇨량은 약 4천만톤에 이르며 그 처리방법은 혐기성, 호기성 소화법 등의 정화처리 방법과 액비화를 통한 자원으로 재이용하는 방법이 있다. 정화처리를 위해 지난 수년 동안 시, 군에서 가축 분뇨처리장을 건설하여 운영 중에 있으나 그 처리 능력이 부족하고 운영비 등 추가 재정이 소요될 뿐만 아니라 방류수의 BOD 값이 기준치를 넘는 경우가 있어 환경오염에 심각한 문제를 야기 시키고 있는 실정이다. 한편, 액비로 이용할 경우 가축분뇨를 6개월 정도 발효시킬 저장소가 필요하고, 외국에서 수입한 일부 발효촉진제를 사용하여 발효 저장시기를 줄이고 있으나, 많은 양의 가축분뇨를 액비화하기 위해서는 저장조 시설이나 관리운영에 있어서 막대한 예산이 필요한 것으로 판단된다.

가축을 사육하는 농가수는 감소하는 추세임에도 불구하고 가축의 사육두수는 지속적으로 증가되고 있으며, 발생하는 가축분뇨에 의한 수질오염과 악취가 축산 농가 주변의 민원을 유발하고 있다. 한편 대부분의 농경지는 영양소의 재공급을 화학비료에 의존하면서 토양이 점점 산성화되며 척박해지고 있다. 따라서 환경친화적인 농업의 일환으로 유기질 비료의 사용이 필요한 실정이다. 가축분뇨에는 비료의 3대 요소(질소, 인산, 칼리) 이외에도 농작물에 유익한 마그네슘, 칼슘 등의 영양소와 구리, 나트륨, 망간, 아연, 붕소, 몰리브덴 등의 미량요소를 다양하게 함유하고 있어 비료 가치가 높은 반면, 악취발생과 질소 과다의 문제점을 가지고 있어 활용이 어려운 실정이다. 현재 가축분뇨에 대한 기술은 국가적 정책의 일환으로 진행되고 있다. 국내에서의 가축분뇨 처리기술은 크게 퇴비 및 액비제조기술, 대체 에너지 개발 기술, 사료화 기술로 요약된다. 이중 액비, 퇴비 및 에너지 개발기술은 부속 기술을 기반으로 하고 있다. 액비화에는 호기처리와 혐기처리가 있다. 폭기조

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

에 의한 호기적 처리는 탱크에 유입된 분뇨를 교반하면서 산소를 공급하여 호기성 미생물을 활성화시켜 유기물이 분해되고 부숙되어서 유기질 액상 비료가 된다. 이러한 부숙 과정에서 악취가 소멸되고, 분뇨는 흑갈색으로 변하며, pH도 9이상으로 증가한다. 폭기 처리의 장점은 저장 및 사용기간 중에 악취와 메탄가스 발생이 감소된다. 혐기성 처리방법은 주로 에너지를 얻는 것을 목적으로 이용되고 있다. 액상 분뇨를 저장탱크에 유입 정치하면 가벼운 부유물은 위로 상승하면서 거품을 형성하여 공기를 차단하고, 저층의 액은 점차 산소가 부족하게 되어 미생물상이 변화한다. 이러한 상태에서 미생물은 먼저 산생성 박테리아가 활동하여 유기산, H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>를 생성한다. 다음 단계에서는 메탄균이 작용하여 메탄가스를 생성하며, 유기물을 분해하게 된다. 일반적으로 액상분뇨를 장기간 저장탱크에 저장하여 부숙함으로써 농작물에 사용할 수 있는 비료나 퇴비로 전환시킨다. 또한 부숙 기간 중에 발생하는 열이나 메탄 등의 가스를 에너지자원으로 전환 사용하게 된다. 그러나 이러한 기술은 대체로 넓은 지역이 요구되어 설비비용이 고가이며 부숙 기간이 길어 시간적 공간적 제약이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 경제적이고 단순한 미량 공기주입법의 개발과 부숙 기간을 단축시키기 위한 미생물 첨가제 개발이 부각되고 있다.

따라서, 본 연구는 축산업 양돈농가에서 경제적이면서 단순한 미량의 공기 주입 방법과 첨가제를 이용하여 영양소 및 악취제거에 대한 가능성을 검토하고 향후 이를 이용하여 양돈 슬러지의 악취제거 및 시스템을 개발하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험시료

본 실험에 사용된 시료는 경기도 Y군에 위치한 약 300두의 돼지를 사육하는 양돈농가에서 채취하였으며, 이곳의 양돈분뇨는 분과 뇨가 혼합된 slurry 타입이었다. 채취한 시료는 혼합물로 인한 반응조의 막힘 현상을 방지하기 위해 증류수와 분뇨의 무게비를 1:5로 하여 NO.35 Sieve(직경 0.5 mm)를 통과시킨 균일한 시료를 사용하였다. 채취 후 시간에 따른 온도변화가 폐수의 성상을 변화시킬 수 있으므로 2일 1회 채취하였고, 분석은 가능한 시료채취 즉시 수행함을 원칙으로 하였다. 그 외의 시료는 4°C이하 냉장 보관 후 이용하

**Table 1.** Characteristics of Piggery Slurry used as Substrate (unit : mg/L)

Constituents	Range	Average
pH	7.4~8.2	7.8
SCOD	12,420~26,980	19,700
T-N	4,090~5,310	4700
T-P	80~120	100
NH <sub>3</sub> -N	980~1,220	1100
TS	50,500~78,550	64,900
VS	34,500~62,500	48,950

SCOD: soluble chemical oxygen demand, T-N: total nitrogen, T-P: total phosphorus, NH<sub>3</sub>-N: ammonia nitrogen, TS: Total solid, VS: volatile solid

였다.

본 연구에 사용된 시료의 성상은 Table 1에 나타나 있다.

### 2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치를 살펴보면, 반응조는 직경 8 cm, 높이 20 cm이며, 내부의 유효 용적이 약 1L가 되도록 impinger형태의 밀폐형 유리용기로 제작하였고, 교반은 미생물에 전단력을 주지 않을 정도인 30±3 rpm(revolution per minute)으로 운전하였다. Batch digester는 여과된 시료를 각각 400 ml씩 분주 후 peristaltic pump (Gilsion사의 Minipulse 3 model)을 사용하여 14 ml/min의 공기를 주입하였다. 또한 발효액(fermented product)과 탈취제(deodorant)의 첨가에 따른 악취 제거 효능을 알아보기 위해 Control과 여러 개의 조로 나누어 실험 하였다.(Table 2) 유리용기는 공기의 차단을 위해 impinger형태로 제작하였고 미세 가스 누출방지를 위해 뚜껑을 덮은 후 sealing film으로 봉인하였다. 실험 장치는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 배출 가스 중 황화수소와 암모니아를 측정할 수 있도록 구성하였고 수분에 의한 영향을 막기 위해 CaCl<sub>2</sub>를 흡수용액 앞에 설치하였고 미생물의 활동을 최적화하기 위해 water bath를 설치하여 30°C항온을 유지하였다.

실험에 사용된 발효액(fermented product)는 과일과 곡류, 당류, 물로 이루어진 배지에서 1차, 2차, 3차 발효 과정을 거쳐 제조되며, 100~500 μm크기의 체에 걸러진 후 사용하였고 탈취제(deodorant)는 EDTA- Fe, Starch, Sugar, Calcium chloride, Yeast 등을 적정 비율로 첨가하여 자체 제조하였으며 실험 시 일정비율로 희석하여 사용하였다.

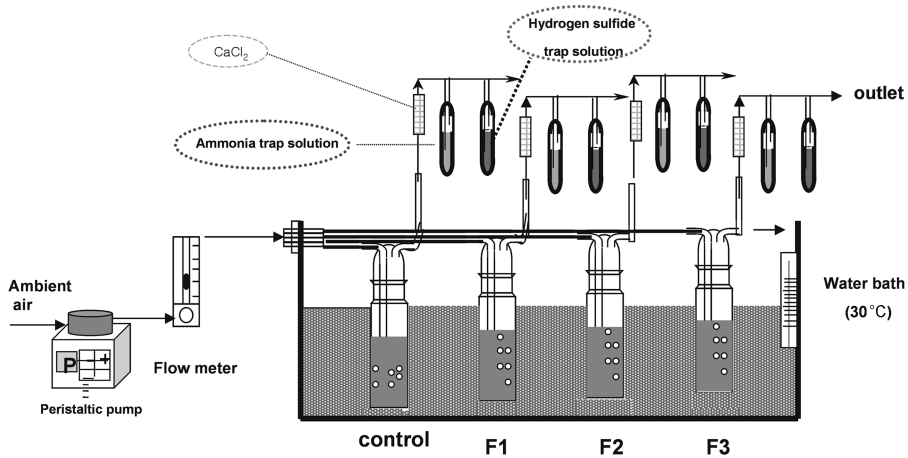


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

이 두 가지를 첨가제로 하여 각각이 축산폐수에 처리에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2.1.2. 분석항목 및 측정방법

본 연구에서는 분석항목을 크게 2개로 나누어 pH, COD, T-N, T-P, NH<sub>3</sub>-N의 Nutrients와 배출가스인 H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>를 측정하였다. pH는 이온전극법(ISTACK Model 750P), 다른 항목은 모두 Standard method를 사용한 후 UV/VIS-151 spectrophotometer(Gilsion)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에 사용된 분석항목 및 분석방법은 Table 2과 같다.

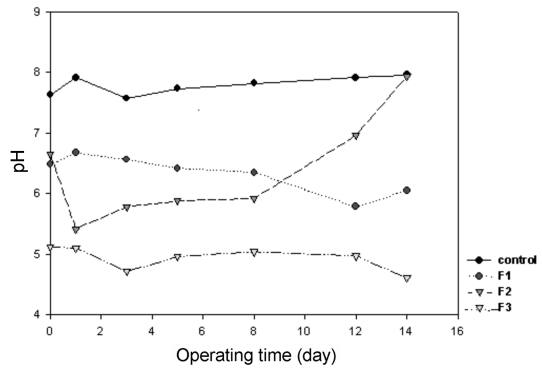


Fig. 2. Variation of pH in Control and FP Batches.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 변화

미량 공기 주입에 따른 양돈분뇨중의 pH변화는 Fig. 2와 같다. Control의 경우 pH 7~8범위에서 약간 증가하는 경향이 나타나지만 다른 batch의 경우는 최초 pH가 낮아진 후 F2를 제외하고 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. control을 제외한 batch의 초기 pH가 낮아진 이유는 Fermented Product의 유기산 성분 때문이며

Table 3. Measurement of Parameters

Parameters	Units	Experimental method
pH	-	pH meter
COD <sub>Cr</sub>	mg/L	Closed Reflux method
TP	mg/L	Ascorbic acid method
NH <sub>3</sub> -N	mg/L	Phenate method
Hydrogen sulfide gas	ppm	Methylene blue method
Ammonia gas	ppm	Indophenol method
Temperature(°C)	°C	Thermometer

Table 2. The Composition of Control and Fermentation batch

Reactor	Piggery Wastes (%)	Fermented Product (%)	Deodorant (%)	Distilled Water (%)
control	40	0	0	60
F1	40	5	0	55
F2	40	10	2.5	47.5
F3	40	10	0	50

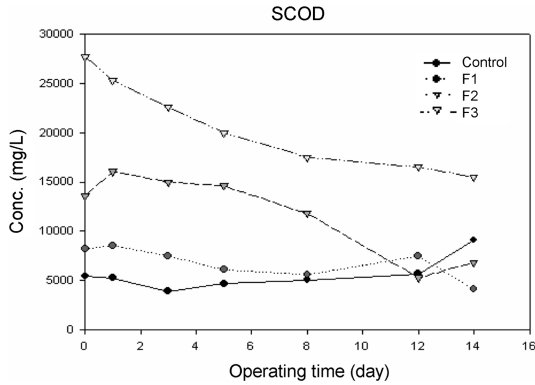


Fig. 3. Variation of SCOD in Control and FP Batches.

그 후 약간의 pH의 증가는 공기 주입으로 인해 암모니아성 질소의 생성으로 pH가 증가된 것으로 생각된다.

### 3.2. SCOD(Soluble Chemical Oxygen Demand)의 변화

실험기간중의 SCOD 농도는 대체로 모든 batch에서 감소하는 경향성을 보였다(Fig. 3). 이는 공급된 산소를 소모하여 미생물이 유기물을 분해하여 시간에 따라 유기물의 농도가 감소하는 것으로 사려 된다. 반응 초기에 미생물 활성액의 첨가량이 많을수록 SCOD값도 비례하여 증가하였으나 시간의 경과함에 따라 SCOD의 농도가 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 미생물 첨가제 속의 yeast를 포함한 기타 미생물들의 활성도의 증가로 인해 유기물을 분해가 활발해 졌기 때문이다.

### 3.3. 황화수소의 변화

황화수소(Hydrogen sulfide)는 낮은 pH조건에서 배출 및 생성되는 물질로 pH7 이하에선 대부분의 황산이온이 황화수소의 형태로 존재한다. control을 제외한 모든 batch는 pH의 영향으로 초기 Control에 비해 상당량의 황화수소가 배출되나 5일 이후 Control과 마찬가지로 일정한 경향성을 보였다.(Fig. 4) 또한, F2의 경우 같은 양의 미생물 활성액이 들어간 F3 보다 약 50%정도 낮은 황화수소 농도를 나타내었다. 이를 통해 EDTA-Fe이 첨가된 deodorant가 황화수소 제거에 효과가 있다고 판단된다. 즉 Fe-EDTA 착물에 의한 황화수소 산화반응 mechanism은 다음과 같다.

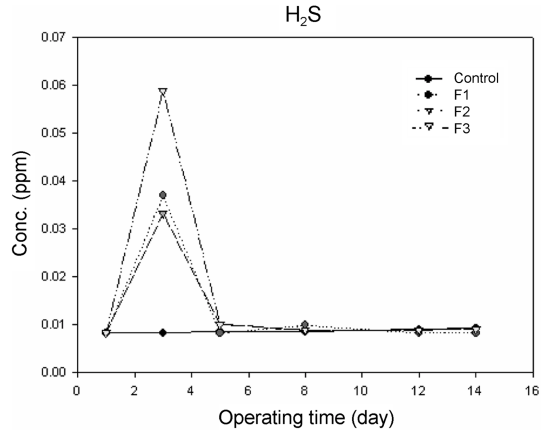
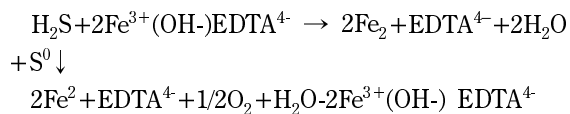
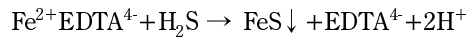


Fig. 4. Variation of H<sub>2</sub>S in Control and FP Batches.

EDTA-Fe 착물 농도에 따른 황화수소 산화반응이 진행됨에 따라 착물 용액의 분해에 의해 생성된 Fe<sup>2+</sup>와 황화수소 산화반응 중 생성된 S<sup>2-</sup>가 반응하여 FeS로 침전되므로 아래와 같은 반응에 의해 황화수소 농도가 감소하게 된다.



### 3.4. 암모니아성 질소의 변화

암모니아성 질소의 경우 실험 8일 동안은 Control과 모든 batch에서 비슷한 경향을 보이며 감소하였다. 8일 이후 Control은 다른 batch에 비해 암모니아성 질소의 농도가 높게 상승하며 모든 batch에서 암모니아성 질소의 농도가 증가하였다.(Fig. 5) 또한 암모니아 가스의 경우 모든 batch에서 실험 기간동안 검출되지 않았다. 이는 Control의 경우 낮은 pH로 인해 암모니아의 대부분이 암모늄의 형태로 존재하기 때문으로 생각되어

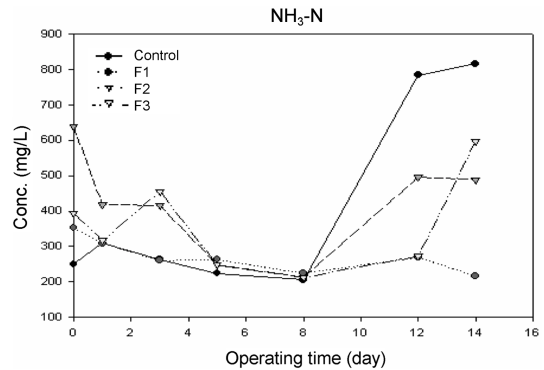


Fig. 5. Variation of NH<sub>3</sub>-N in Control and FP Batches.

진다.<sup>4)5)</sup>control을 제외한 나머지 batch의 초기 높은 농도의 암모니아성 질소 함량은 8일 이후 control 보다 낮은 농도로 검출되었고 이는 Fermented product가 질소제거에도 큰 영향을 준다는 것을 보여주고 있다.

**3.5. 총인의 변화**

총인은 Control, FP batch 모두 8일 동안 증가추세를 보이다 그 후부터 감소추세를 보이고 있는데 이는 미생물이 낮은 공기량으로 초기 혐기성 상태에서 인을 Release하기 때문에 약간 증가하다 공기가 축적됨으로 8일 이후 인의 uptake가 일어난다고 생각된다.(Fig. 6) 하지만 정확한 결론을 위해 DO(Dissolved Oxygen)이나 ORP(Oxidation Reduction Potential)의 실험이 차후에 요구된다.

**3.6. 기질제거의 kinetic 해석**

각 실험을 동력학적으로 특성화하고 기질의 농도와 Co-substrate의 양의 영향을 연구하기 위해 Grau et al.에 의해 발전된 1차 model을 사용하였다.

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left[\frac{-k_1 X_0 t}{S_0}\right] \tag{1}$$

where

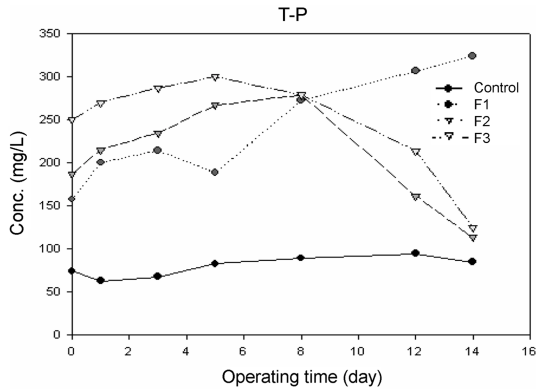


Fig. 6. Variation of T-P in Control and FP Batches.

S는 어떤 소화시간의 유기물의 농도 (g SCOD/L)  
 S<sub>0</sub>는 초기 기질의 농도(g SCOD/L)  
 k<sub>1</sub>는 1차 kinetic 상수(g SCOD/L day)  
 X<sub>0</sub>는 휘발성 부유 고형물의 g 으로 표현되는 초기 미생물의 농도(g VSS/l)

소화과정동안 X<sub>0</sub>의 값이 일정하다고 가정하면, k<sub>1</sub>X<sub>0</sub>는 상수이다.(k<sub>1</sub>)

그러므로, 위의 공식은 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left[\frac{-k_1' t}{S_0}\right] \tag{2}$$

그러므로 다음과 같이 전환된다.

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = at \tag{3}$$

여기서 a는 k<sub>1</sub>'/S<sub>0</sub>와 같다. a와 S<sub>0</sub>가 각 운전과정 동안 일정하므로 -Ln(S/S<sub>0</sub>)과 t에 대한 함수로 나타내면 직선으로 나타난다. 최소 제곱법을 사용하여 직선의 기울기(a)를 계산할 수 있다. 마지막으로, k<sub>1</sub>'은 공식에 의해 결정할 수 있다.

Table 4, Fig. 7에 기울기 값(a)와 공식에 따른 실험

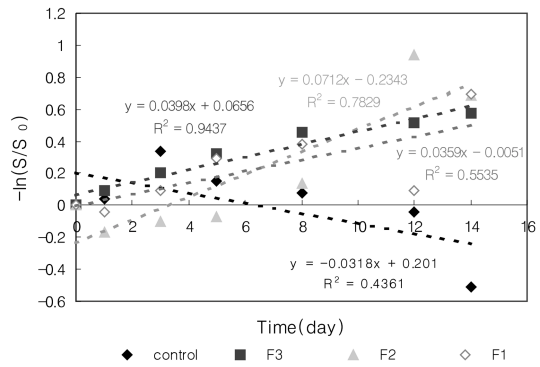


Fig. 7. Kinetic values of Control and FP Batches.

Table 4. Characteristics of piggery slurry and fermented product

Digester	S <sub>0</sub> (gSCOD/l)	slope values (a, in a day <sup>-1</sup> )	values of k <sub>1</sub> ' (gSCOD/l/day)	R <sup>2</sup> (g/l)
control	0.54	-0.0318	-0.02	0.4361
F1	0.82	0.0359	0.03	0.5535
F2	13.55	0.0712	0.97	0.7829
F3	27.65	0.0398	1.1	0.9437

data의 plot을 통해 얻어진 변수를 나타내었다. a의 값은  $k_1$ '의 값에 비례적이다. 그러므로 kinetic 상수는 a와  $S_0$ 를 곱함으로써 얻어질 수 있다.

이러한 초기 평가에서, pH의 영향은 무시되어 저온 일정한 온도에서 수행되었다. control의 경우는 농도가 감소하지 않고 오히려 증가하여 미생물에 의한 분해가 활발하지 않음을  $k_1$ '의 값을 통해 알 수 있었다. kinetic coefficient는 초기 기질의 증가에 비례하여 많은 양의 cosubstrate의 첨가시 가장 높은 값을 기록하였다. 이를 통해 미생물 활성화 액의 첨가는 기질의 제거에 상당한 도움을 주며 미생물의 대사활동에도 영향을 미침을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 EDTA-Fe의 첨가로 인한 황화수소 제거 효과와 cosubstrate로 쓰인 fermented product의 COD제거 영향을 확인할 수 있었는데 이는 fermented product의 첨가가 batch의 소화기간 동안 영양성분의 제거에 도움을 주고 있으며 소화 부산물인 악취의 제거에도 효과가 있음을 증명한다. 또한 실험을 통한 COD의 제거효율과 kinetic에 의한 상관관계를 통해 cosubstrate의 첨가는 축분 소화시 기질 제거에 효과적인 영향을 줌을 증명하였다. 하지만 cosubstrate의 첨가는 COD 뿐만 아니라 악취제거 효율에도 직접적인 영향을 주므로 적절한 비율의 cosubstrate의 첨가가 요

구되어진다. 본 실험에서 적절한 cosubstrate의 첨가량은 약10%정도까지 였으며 이는 소화조에서 허용되는 cosubstrate의 부가 함량인 오스트리아의 30% 덴마크의 25%의 범위 내에 있는 값이었다. 향후 더 많은 실험을 통해 적정 첨가량을 찾는 추가 실험이 필요하다.

#### 참고문헌

1. McCarty, P. L., "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals- Part one: Chemistry and Microbiology." Public Works, **1964**. Vol. 95, No. 9, p. 107.
2. Andrew, J. E., "Control Strategies for the Anaerobic Digestion Process- Part 1" Water & Sewage Works, March, **1975**. p.62.
3. Graef, S.P., and Andrews, J.F., "Stability and Control of Anaerobic Digestion" Jour. Water Pll. Control Fed., **1974**. Vol. 46, No. 4, p. 666.
4. Werner S, and James J.M. "Aquatic Chemistry", **1996**, John Willey and sons Inc. USA.
5. Clair N.S. and Perry L.M. "Chemistry for Environmental Engineering", **1994**, McGraw-Hill, Inc. USA.
6. A.Banerjee, P. Elefsiniotis, D, Tuhtar, Journal of Biotechnology 72, **1999**, 203-212
7. Ann C. Wilkie, Proceedings of the Animal Residuals Management Conf. of Water Environment Federation, **2000**, p. 1-12
8. S. J Montalvo, Journal of Bioresource Technology 53, **1995**, 207-210