

# 糞尿의 嫌氣性 消化時의 암모니아의 毒性에 관한 研究

## Inhibitory Effects of Ammonium Nitrogen on the Nightsoil Digestion

崔 義 昭\*  
Choi, Eui So

### Abstract

Inhibitory effects of ammonium nitrogen on the nightsoil digestion were investigated in this study by using laboratory digesters. Inhibitory effects were observed even at a concentration less than 1.5 g/l  $\text{NH}_3\text{N}$ . This would suggest dilution of influent nightsoil would be one of the applicable methods, however, increased microbial washout due to the dilution limited applicable organic loading rate. The study results indicated 1:1 dilution would be most likely applicable to minimize inhibitory effect up to a loading rate of 5 kg COD/m<sup>3</sup>/d.

### 要 旨

糞尿 내의 많은 암모니아의 毒性與否를 檢討하는 것이 本 研究의 目的이었는데 實驗室 消化槽가 利用되었다. 암모니아의 沮害作用은 1.5 g/l 정도에서는 觀측되었다. 따라서, 이러한 沮害作用을 減소시키기 위하여 糞尿를 희석하여 주입시키는 方法이 사용될 수 있는데, 희석에 의한 滯留期間의 단축으로 말미암아 消化槽 내의 微生物이 流失되므로 使用可能한 희석배수에는 制限이 있으며, 아울러 適用可能한 有機物質 負荷率에도 制限이 있었다. 1:1로 희석시키는 것이 가장 效率인 것으로 나타났는데, 이 때에 適用可能한 最大 負荷率은 5 kg COD/m<sup>3</sup>/d 였다.

### 1. 序 論

嫌氣性 消化工法은 各種 陽이온들<sup>(1,2)</sup>과 鹽分 濃度<sup>(3)</sup>에 의해 영향을 받는 것으로 알려지고 있는데, 그 毒性濃度를 보면 下水슬러지인 경우에  $\text{NH}_4^+$ 가 1~2,  $\text{K}^+$ 가 1.7~4,  $\text{Na}^+$ 가 4~5,  $\text{Mg}^+$ 가 2~5 g/l이다. 糞尿 내의 濃度<sup>(4)</sup>를 보면  $\text{NH}_4^+$ 가 4,  $\text{K}^+$ 가 0.8~1.8,  $\text{Na}^+$ 가 1.3~2,  $\text{Mg}^+$ 가 2.2~4 g/l로  $\text{NH}_4^+$ 의 濃도가 毒性限界를 초과

하고 있다. 반면에 가축분<sup>(10)</sup>의 경우를 보면 鷄糞<sup>(6,8)</sup>에 있어서는  $\text{NH}_3\text{N}$ 의 濃도가 6 g/l까지는 安定하게 運轉된 경우도 있으나, 豚糞<sup>(7)</sup>인 경우에는 3 g/l가 저해농도로 알려지고 있다.  $\text{NH}_3\text{N}$ 의 농도만이 아닌 C/N비를 가지고 毒性여부를 검토한 경우<sup>(8,9)</sup>가 있는데 C/N비가 크면 가스는 많이 나오나 安定성이 없으며 C/N비로 16 내외일 때에 安定하나 가스生産量의 側面에서 가장 좋은 것으로 알려지고 있다.

大體적으로 家畜糞의 경우의 毒性限界농도가 下水슬러지인 경우보다 높으나 이온상호간의 拮

\*正會員 · 高麗大學校 工科大學 敎授, 土木工學科

抗(Anatagonistic), 相助(Synergistic) 및 觸媒的(Catalytic) 反應 때문에 毒性限界 濃度도 변화되고 있다<sup>(1)</sup>. Kroeker 등<sup>(7)</sup>은 높은 pH 즉 pH 7.5 以上에서 암모니아성 질소는  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  를 형성하여 Buffer 작용을 하여 문제가 없다고 주장하고 있다.

糞尿의 嫌氣性 消化效率<sup>(11)</sup>은 一般的인 廢液<sup>(12)</sup>의 경우와는 달리 BOD로 70%에 불과하여 그 원인이 糞尿內의 窒素濃度에 있지 않나 생각되어 本研究가 수행되었다. 糞尿를 희석시켜 C/N비의 변화없이 窒素濃度를 減少시켜 암모니아 농도에 따르는 毒性與否를 검토하여 보았다.

## 2. 實驗裝置 및 方法

35°C에서 運轉되는 1.8l와 6l反應槽(消化槽)가 이용되었다. 1.8l反應槽는 糞尿만을 注入하는 경우(A), 糞尿와 물을 1:1로 注入하는 경우(B), 糞尿와 물을 1:2로 注入하는 경우(C)로 구분시켜 流入糞尿內의 암모니아농도에 변화를 주어 운전되었는데, 1일 1회씩 먹이를 주입한 후에 흔들어서 혼합을 주었다. 반면에 6l反應槽는 기계적인 혼합을 계속 수행하는 完全混合反應槽로 1.8l反應槽와 마찬가지로 1日 1回 먹이를 주입하였는데, 1.8l의 결과를 확인하며 아울러 혼합에 의한 영향을 검토하기 위한 反應槽였다.

反應槽로부터 생산되는 가스는 일정한 용기에 수집하여 그 生産量을 측정하였으며, 가스의 性分 및 모든 水質分析은 Standard Methods<sup>(13)</sup>에 의하였으며, 處理水의 VA(Volatile Acid)는 DiLallor 등<sup>(14)</sup>에 의한 方法을 이용하였다.

주입된 生糞尿의 性質을 보면 COD가 46.5~55.1, BOD가 16.9~21.9, TS가 29.4~32.5, VS가 17.9~22.1g/l였다. 또한 溶解性 COD/總 COD의 비는 대략 0.42~0.49였으며, BOD/VS의 비는 0.79~1.22였으며, C/N비는 7.2 내외였다.

## 3. 結果 및 結果分析

### 3.1 암모니아 毒性의 可能性

#### (1) 有機物質 除去效率

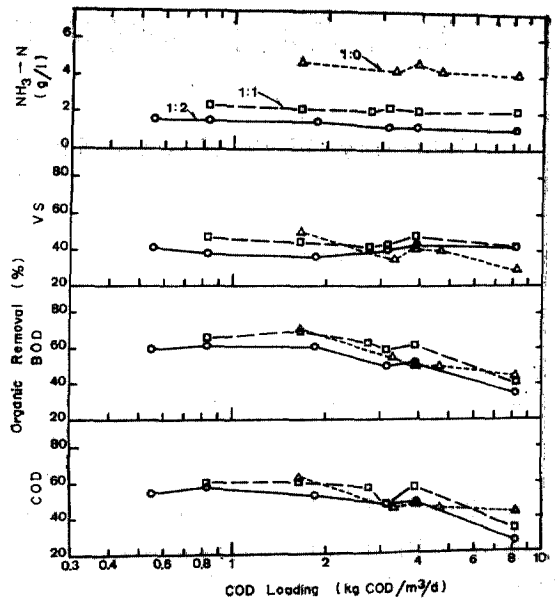


그림 1. 有機物質 負荷率에 따르는 除去效率의 變化

그림 1은 A, B, C 경우에 있어서 有機物質 負荷率에 따르는 有機物質의 除去效率를 보여주고 있다. 負荷에 따라 效率이 변화되고 있는데, 각 경우에 있어서의 除去效率의 차이는 10% 미만이다. 大體로 1:2로 희석시킨 경우는 效率이 비교적 저조하나 희석시키지 않은 경우와 1:1로 희석시킨 경우는 負荷率에 따라 效率이 상이하하다. 높은 負荷 즉, 약 6 kg COD/m<sup>3</sup>/d 이상에서는 희석시키지 않은 경우가 效率이 높은 반면 약 2 kg COD/m<sup>3</sup>/d 이상에서는 1:1로 희석시킨 경우의 效率이 높다. 理論的으로 볼 때 消化效率는 高濃度注入인 경우에 높고 또한 滯留期間이 긴 경우에 높다. 따라서, 암모니아와 같은 물질의 이러한 沮害作用이 없다면 당연히 희석시키지 않은 A의 경우가 항상 效率이 높아야 할 것이다. 이로 미루어 보아 암모니아의 毒性은 있지 않나 생각된다. 참고적으로 그림 1의 상단에 消化槽 내의 암모니아 농도를 보여주고 있는데 A의 경우의 농도가 4g/l인 반면에 B의 경우에는 2~2.5g/l, C의 경우에는 1~1.5g/l로 약 2.5g/l까지는 독성이 없지 않나 생각된다. 이 값은 家畜糞의 경우<sup>(5,6)</sup> 보다는 낮은 값이며 一般下水슬러지인 경우<sup>(1,2)</sup> 보다는 높은 값이다. 한편, 그림 2와 3은 각각 水理的 滯留期間

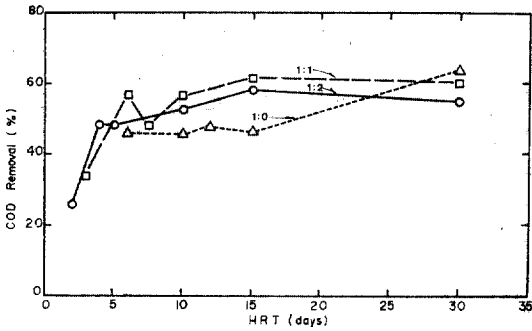


그림 2. 水理學的 滯留期間에 따른 COD 除去效率의 比較

(HRT)과 固形物質 滯留期間(SRT)에 따른 COD 除去效率을 나타낸 것인데, 부분적으로 1:1과 1:2로 혼합시킨 경우가 糞尿만의 경우보다 효율이 큰 경우가 있다. HRT에 있어서는 1:1로 희석시킨 경우가 大體로 COD 제거효율이 가장 크며, 다음이 1:2로 희석시킨 경우가 큰데 HRT가 5~10日以下가 되면 糞尿만의 경우의 COD 除去效率이 가장 크다. 이 사실은 이미言及한 바와 같이 HRT가 짧아지면 微生物이 Washout되어 희석시키는 경우에 필요한 微生物의 濃度를 유지하기 어려워 지기 때문이 아닌가 생각된다. 마찬가지로, HRT가 5~10日 이상인 경우에 희석시킨 경우의 COD 除去效率이 보다 크다는 사실은 희석에 의해서 微生物이 Washout되는 것 보다는 오히려 微生物의 성장조건이 양호하여진 이유가 아닌가 생각된다. 참고적으로 HRT가 5~10일인 경우에 있어서의 COD 負荷率은 3~8 kg COD/m<sup>3</sup>/d 였다.

그림 3에서 SRT에 따른 COD 除去效率을 보면 SRT가 큰 경우에 1:2로 희석시킨 경우의 效率이 큰 것으로 나타나고 있으며, SRT가 작은 경우에는 반대로 희석시키지 않은 경우의 효율이 큰 것으로 나타나고 있다. 이 사실은 희석시킨 경우에 微生物의 Washout이 크나 SRT가 크므로 다시 말해서 微生物의 量이 充分하므로 效率이 크다는 것을 말하여 주고 있는 것 같다. 따라서, 암모니아와 같은 物質의 阻害作用은 1:2로 희석시킨 농도가 오히려 1:1로 희석시킨 농도보다 작다는 사실을 말해주고 있다. 즉, 下水슬러지를 처리하는 경우의 阻害濃度<sup>(1,2)</sup>인

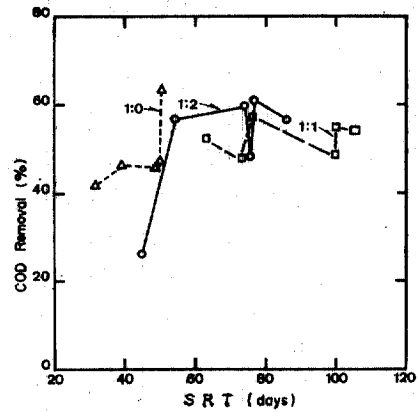


그림 3. 固形物質 滯留期間에 따른 COD 除去效率의 比較

1~2g/l가 맞는 값일 수도 있다고 생각된다. 참고적으로 그림 3의 SRT는 반응조내의 VSS와 처리수 내의 VSS를 기준으로 산출하였다. 本實驗에서 HRT와 SRT가 다른 理由는 인위적인 혼합없이 反應槽를 운전시켰기 때문에 反應槽내의 고형물질이 침전되기 때문이다.

#### (2) 反應槽內의 化學的인 要素의 變化

그림 4는 反應槽內의 pH, BA(Bicarbonate Alkalinity), VA의 有機物質 負荷率에 따른 變化를 보여주고 있다. 負荷率이 增大될수록 pH와 BA는 감소되고 있으며 VA는 증가되고 있다. 各 反應槽에 있어서의 VA 농도를 보면 負荷

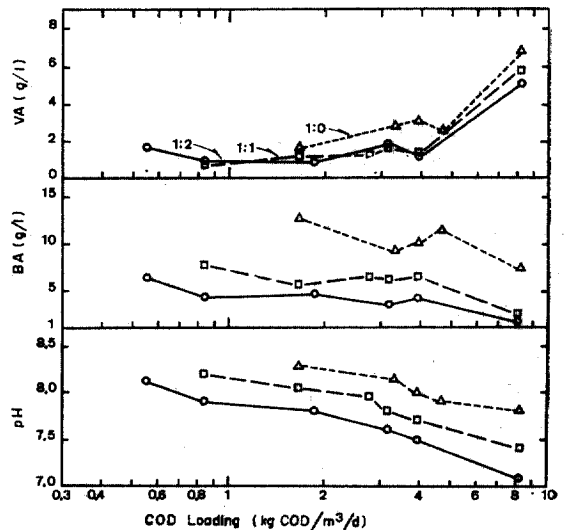


그림 4. 有機物質 負荷率에 따른 反應槽內의 化學的 要素의 變化

率에 따라 그 농도가 變化되는데 4~5 kg COD/m<sup>3</sup>/d 이하의 負荷에서는 회색시키지 않은 경우의 VA의 약 절반이 회색시킨 경우의 VA이나 그 이상의 負荷가 되면 회색시킨 경우의 VA의 농도가 회색배수 이상으로 증대되고 있다. 이 사실은 高負荷에서 짧은 HRT의 회색시킨 反應槽가 회색시키지 않은 反應槽 보다 過負荷된 상태를 말하여 주고 있는 것 같다. 또한 1:1과 1:2로 회색시킨 反應槽에 있어서의 VA 농도는 대체로 비슷한데 이 事實은 糞尿를 1:2로 회색할 필요는 없다는 것을 말해 주고 있는 것 같다. 즉, 1:2의 경우에 너무 짧은 HRT에 의한 영향으로 VA 값이 높은 것 같다.

### (3) 가스生産량과 가스의 構成

그림 5는 有機物質 負荷率에 따르는 日間 가스生産량을 나타내고 있다. COD 負荷率이 增大될수록 많은 가스가 生産되고 있으나, 어느 負荷가 되면 그 生産量은 減少되고 있다. 즉, 회색시키지 않은 경우에는 6~7 kg COD/m<sup>3</sup>/d가 경계이며, 1:1로 회색시킨 경우에는 약 5 kg COD/m<sup>3</sup>/d 내외, 1:2로 회색시킨 경우에는 약 4.5 kg COD/m<sup>3</sup>/d 내외가 경계인 것 같다. 즉, HRT

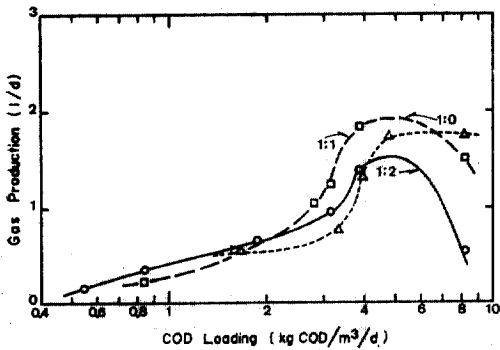


그림 5. 有機物質 負荷率에 따르는 가스生産량의 比較가 감소됨에 따라 회색된 분뇨를 주입할수록 微生物이 쉽게 Washout 되어 最大負荷率이 감소되는 것 같다. 한편, 負荷率에 따르는 가스生産량을 比較해 보면 低負荷인 경우에 微生物의 Washout이 적어 1:2로 회색된 경우가 가스生産량이 크나 負荷率이 增大됨에 따라 1:1의 경우가 커지는 경향이 있으며 高負荷가 되면 Washout이 커져서 회색시키지 않은 경우의 가스生産량이 커지고 있다.

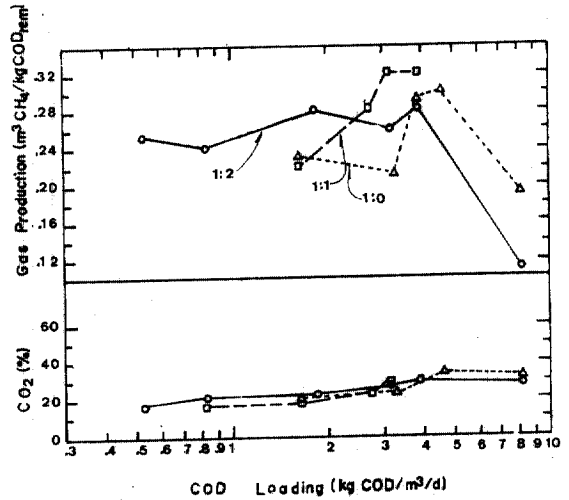


그림 6. 有機物質 負荷率에 따르는 가스生産량과 CO<sub>2</sub> 含量

또한 그림 6은 有機物質 負荷率에 따르는 가스生産량과 CO<sub>2</sub> 含量을 나타내 주고 있다. 負荷率이 增大될수록 pH가 低下되어 CO<sub>2</sub> 含量은 增大되고 있다. kg COD 除去當 CH<sub>4</sub> 生産量(m<sup>3</sup>)은 負荷率이 減少할수록 SRT 增加에 따르는 微生物의 內呼吸으로 增加되어야 하나 本 研究結果는 低負荷時에 오히려 낮은 현상이 있다. 그 理由는 低負荷時와 高負荷時에 使用된 糞尿의 性質이 다른데 있지 않나 생각된다. 즉, 除去된 COD가 消化에 의한 것 이외에 沈澱에 의한 것이 比較的 컸던 結果가 아닌가 생각된다.

1 kg COD가 전부 CH<sub>4</sub>로 轉換된다고 할 때에 그 값은 0.35 m<sup>3</sup>인데(2) 그림 5에서의 最大값은 0.32 m<sup>3</sup>으로 주입 COD의 약 10% 가량이 微生物로 轉換되었다고 볼 수 있다. 즉, 1 kg COD 除去에 의해서 微生物의 酸素當量을 1.42로 할 때에 약 0.07 kg의 VSS가 生産되는 것으로 計算된다. 이 때의 SRT는 약 90日 가량으로 SRT 變化에 따라 그 生産量은 약간 증감될 것이다.

그림 7은 各 反應槽에 있어서 時間當 가스生産량의 變化를 보여주고 있다. 3.9 kg COD/m<sup>3</sup>/d의 負荷率에 있어서 가스生産량을 보면 1:1로 회색시킨 경우가 1,860 ml로 가장 높고 糞尿만을 注入한 경우와 1:2로 회색주입한 경우는 대체로 비슷한 값을 나타내고 있다. 즉, 이 事實은 1:1로 糞尿를 회색시킨 경우도 比較的 沮害

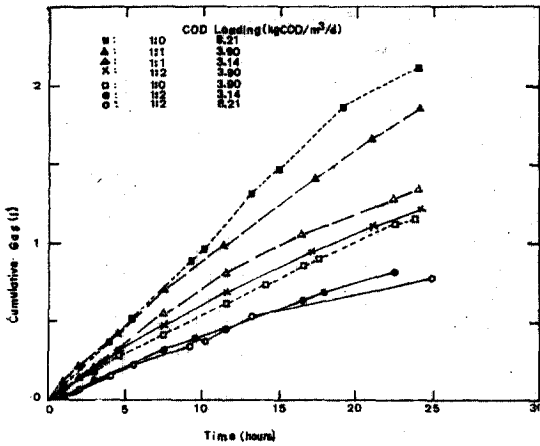


그림 7. 시간당 가스생산량의 변화

작용을 받지 않고 있다는 것을 말해 주고 있다. 같은 반응槽에 있어서 負荷率이 增大되면 時間당 가스生産량이 增大되어야 하나 이 反應槽에 있어서 8.21 kgCOD/m<sup>3</sup>/d는 過負荷된 상태로 가스生産량은 3.9 kg COD/m<sup>3</sup>/d의 경우와 거의 같다.

이상 암모니아의 毒性與否를 檢討한 結果를 보면 毒性은 있는 것으로 判斷되며, 그 程度는 HRT나 有機物質 負荷率과 관계가 큰 것으로 나타나고 있다. 즉, 암모니아 濃度를 회석에 의해 감소시켰으므로 같은 有機物質 負荷率에 있어서 HRT가 감소됨에 따라 微生物의 Washout에 의한 영향과 암모니아의 毒性에 의한 영향을 구분시키기가 곤란하여 어느 농도가 毒性濃度인지는 정확히 알 수 없으나 McCarty 등<sup>(1,2)</sup>이 주장하는 1~2g/l이 보다 맞는 값인 것 같다. 毒性이 있다고 反應이 不安定한 狀態는 아니므로 일단 분뇨 내의 암모니아의 농도는 阻害濃度로 보는 것이 타당할 것으로 보여진다. 참고적으로 糞尿의 消化效率을 增大시키기 위하여 C/N비를 조정한 경우<sup>(16)</sup>가 있었는데 效率은 增大되지 않았다. 즉, 窒素가 결핍된 牛糞과 糞尿를 1:1로 混合하여 消化시킨 결과 BOD 除去效率에 別 差異가 없었다.

### 3.2 連續混合 反應槽과의 結果比較

그림 8은 1日 1回 混合시킨 1.8l 反應槽과 8l의 連續混合 反應槽에 있어서의 效率을 비교한 것이다. 1.8l 反應槽은 人爲的인 混合 이외에 發生되는 가스에 의하여 自然的인 混合이 되었

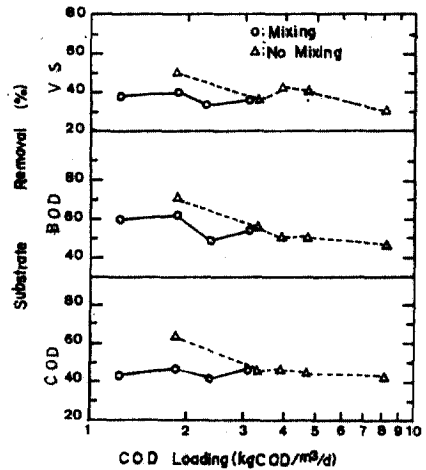


그림 8. 非連續混合反應槽과 連續反應槽의 效率比較  
다. 먹이가 除去될수록 가스生産량은 감소되어 混合이 減少되었으나, 반대로 有機物質 負荷率이 增大될수록 가스生産량이 增大되어 1.8l의 反應槽을 보다 長時間 充分히 混合시킬 수 있었는지 않나 생각된다. 즉, 그림 8에서 低負荷인 경우에는 效率에 差異가 크나 高負荷인 경우에는 效率에 差異가 감소되는 것 같으나 두 反應槽의 運轉시킨 負荷率에 差異가 있어 直接的인 比較는 곤란한 것 같다.

### 3.3 運轉尺度

嫌氣性 消化槽의 運轉은 매우 까다로운 것으로 알려지고 있는데, 運轉狀態를 간편히 測定할 수 있게 되면 그만큼 運轉이 쉬워진다고 볼 수 있을 것이다. pH meter를 가지고 處理水 내의 VA를 예측하는 方法<sup>(14)</sup>이 提案되었는데, 이 方法이 適用 가능한 지를 檢討하여 보았다. 즉,

$$TBA = 1.25 \text{ Alk}_{5.75}$$

$$BA = \text{Alk}_{4.3} - 0.85 \text{ VA}$$

여기서 TBA = True Bicarbonate Alkalinity, mg/l as CaCO<sub>3</sub>

Alk<sub>5.75</sub> = pH 5.75까지의 酸사용량 또는 Alkalinity, mg/l as CaCO<sub>3</sub>

Alk<sub>4.3</sub> = pH 4.3까지의 총 Alkalinity, mg/l as CaCO<sub>3</sub>

BA = Bicarbonate Alkalinity, mg/l as CaCO<sub>3</sub>

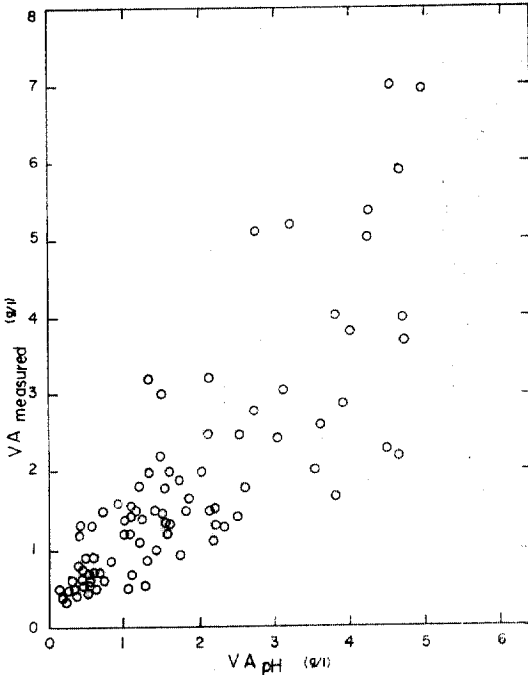


그림 9. 實測된 VA와 豫測된 VA의 比較

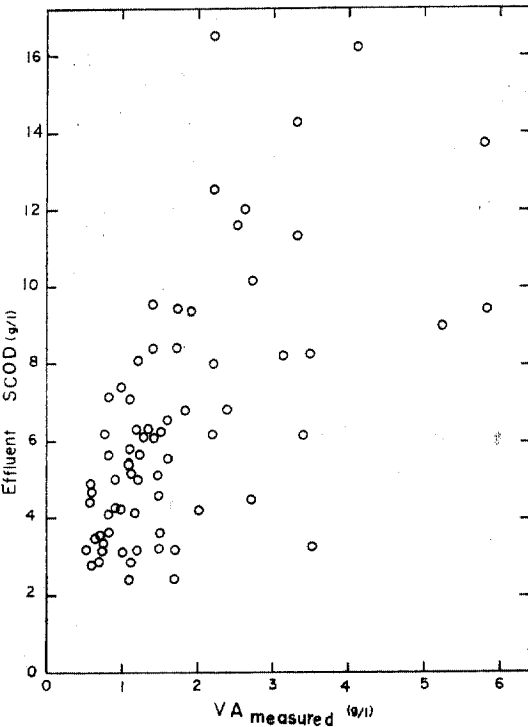


그림 10. 實測 VA와 處理水의 溶解性 COD와의 상관계

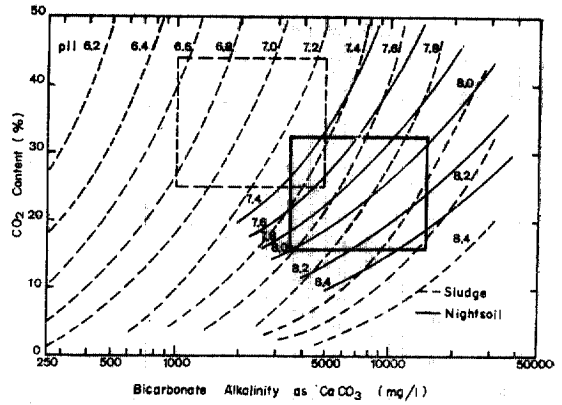


그림 11. 糞尿處理時의 CO<sub>2</sub>, pH, 알칼리도와의 관계

로 표시되는데 糞尿處理인 경우에는 pH meter에 의한 TBA 산출지에 1.25 대신에 1.1이 보다 적합한 것으로 나타났다. 즉, 그림 9는 실측치와 예측치를 비교하고 있는데 대체로 잘 부합되는 결과를 보여 주고 있다. 또한 그림 10은 處理水內의 VA와 溶解性(S)COD 값의 상관관계를 나타내주고 있는데 VA의 약 4배가 SCOD 값이다. 또한 본 연구에서 사용된 反應槽에 있어서 定常적으로 運轉되는 pH, Alkalinity 및 가스내의 CO<sub>2</sub> 함량의 관계를 나타내 보면 그림 11과 같다. 그림 11에서 點線이 下水슬러지에 대한 것이며 實線이 糞尿에 대한 것으로 정상적인 운전 범위가 각각 표시되고 있다.

#### 4. 結 論

稀釋에 의하여 糞尿의 암모니아 농도를 변화시켰기 때문에 같은 HRT나 SRT에 있어서의 消化作用에 미치는 영향은 확실히 알 수 없으나 전반적인 실험결과를 볼 때 암모니아는 消化反應에 阻害作用을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나, 그 阻害作用은 運轉되는 有機物質의 負荷率에 따라 다르며, 따라서 회석에 의해 阻害作用을 감소시키기 위해서는 特定한 有機物質 負荷率의 適用이 필요한 것으로 나타나고 있다. 즉, 低負荷로 運轉시키는 경우에는 1:2로 회석시키는 것이 좋으나 負荷率이 增大되면 1:1로 하는 것이 좋으며 高負荷인 경우에는 회석없이 運轉하는 것이 阻害作用을 받더라도 效率이 높으므로 나타나고 있다.

## 感 謝

本 研究는 1984 年度 産學財團研究費에 의하여 수행 되었으며, 本研究遂行을 위해 高麗大學校 大學院 環境工學 專攻의 李文亨君과 權洙烈君의 헌신적인 노력이 있었읍니다.

## 參 考 文 獻

1. Kugelman, I.J. and Jeris, J.S. Anaerobic Digestion in *Sludge Treatment* edited by Eckenfelder, Jr. et al., p.211, Marcel Dekker, Inc (1981).
2. McCarty, P.L. "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals", Part 1 : Chemistry and Microbiology, *Public Works*, 107-112(Sept. 1964), Part 2 : Environmental Requirements and Control, *Public Works*, 123-126(Oct. 1964), Part 3 : Toxic Materials and Their Control, *Public Works*, 95-99(Dec. 1964).
3. McCarty, P.L. and McKinney, R.E., "Salt Toxicity in Anaerobic Digestion", *JWPCF*, Vol. 33, No. 4, 399(1961).
4. 최의소 외, 분뇨의 위생적 처리와 비료화에 관한 연구, 고려대학교 생산기술연구소 (1982).
5. Rockey, D.A. et al., A 1,900m<sup>3</sup> Digester for Laying-hen Manure, *ASAE Paper No. 78-4569*, ASAE, St. Joseph, Michigan (1978).
6. Converse, J.C., et al., Performance of a Large Size Anaerobic Digester for Poultry Manure, *ASAE Paper No. 77-0451*, ASAE, St. Joseph, Michigan (1978).
7. Kroeker, E.J., et al., Anaerobic Digestion Stability and Food-Processing Waste Treatment, *Paper presented at the 1st International Congress on Engineering and Food*, 9-13th Aug. 1976, Boston, Ms.
8. Siebers, D.M. and Brune, D.E., Carbon/Nitrogen Ratio and Anaerobic Digestion of Swine Waste, *Trans of ASAE* (1978).
9. Van Velsen, A.F.M., Anaerobic Digestion of Pigery Waste, 1. The Influence of Detention Time and Manure Concentration, *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 25, 151(1977).
10. Smith, R.J., Practicability of Methane Production from Livestock Wastes: State of the Art in *Livestock Waste: A Renewable Resource*, Proc of the 4th Int Symposium on Livestock Waste, 109(1980).
11. 최의소, 분뇨처리 : 혐기성소화의 온도영향, 대한토목학회지, 제 2 권, 제 3 호, 23(1982).
12. 최의소, 폐기물처리와 자원화, 청문각(1985).
13. *Standard Methods*, AWWA, WPCF, ASCE (1980).
14. DiLallor, R. and Albertson, O.E., Volatile Acids by Direct Titration, *JWPCF*, 33, 4, 356~365 (1961).
15. Jenkins, S.R. et al., Measuring Anaerobic Sludge Digestion and Growth by a Simple Alkalimetric Titration, *JWPCF*, 55, 5, 448(1983).
16. 최의소, 혐기성소화에 의한 분뇨처리, 시정연구, 145, 서울특별시 (1982).

(接受 : 1985. 4. 4)