

돈분뇨의 적합한 호기성 액비화를 위한 암모니아 탈기조건 설정

손보균^{*} · 강성구 · 조은주 · 김신도¹ · 이창주² · 김정호^{1,2}

순천대학교 생명환경과학부, ¹서울시립대학교 환경공학부, ²(주)SAVECO 기술부

Estimation of Ammonia Stripping Condition for Adequate Aerobic Liquid-Composting of Swine Manure

Bo-Kyoong Sohn^{*}, Sung-Gu Kang, Eun-Ju Cho, Shin-Do Kim¹, Chang-Ju Lee² and Jeong-Ho Kim^{1,2}

Division applied life and Environmental Sciences, Sunchon National University, Sunchon 540-742, Korea

¹Division of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

²Division of Engineering, SAVECO Co. Ltd. Venture B/D 1-609, Bangwha, Seoul, Korea

Aeration is the most important and indispensable operation unit for the treatment of swine manure using aerobic liquid-composting process. The composting of swine manure depends on biological treatment process, but the highly concentrated ammonia nitrogen is required a pretreatment to expect the appropriate efficiency of the biological treatment process. In this study, pilot experiments have been carried out to estimate of the fit condition about ammonia stripping process as a pretreatment to aerobic liquid-composting. pH adjustment with Ca(OH)₂ was economically superior to use of NaOH and optimum pH of ammonia stripping was 12.3, ammonia nitrogen was rapidly removed as pH were increased at 35°C. When air stripping is performed before aerobic liquid-stripping, a high initial pH is required for complete ammonia removal and is additional effects such as organic substances, phosphorus, turbidity, and color removal. Stripping process was very efficient in the pretreatment of highly concentrated ammonia nitrogen for composting of swine manure. Emission rate of gaseous ammonia was 0.5355 mole s⁻¹ at initial time and 0.0253 mole s⁻¹ at finitital time. The fit condition of ammonia stripping in this study were at the temperature of 35°C, and the pH of 12.3 during 48 hours.

Key words : Swine manure, Composting, Ammonia stripping

서 언

가축 분뇨를 이용한 퇴비의 생산은 토양 이화학성 및 식물성의 개선, 식물성의 개선 등과 같은 퇴비의 효과를 인정함으로써 그 사용량은 매년 증가하고 있다. 그러나 가축 분뇨의 처리에 있어서 미생물 분해의 영향으로 인해 메탄, 황화수소, 탄산가스, 암모니아, 휘발성 유기화합물과 같은 악취와 유해가스로 인해 퇴비 생산 환경의 악화와 대기환경의 오염 등은 가축 분뇨의 재이용 및 자원화에 크나큰 문제점으로 부각되고 있다 (Kang et al., 2000).

환경부는 2005년 악취방지법을 통해 악취배출시설을

선정하였으며, 축산시설 중에 돈사는 50m² 이상이 여기에 해당되고, 이것은 2006년 1월부터 적용되어 법적 제제를 받게 된다. 특히 돈사에서 배출되는 심한 악취는 주로 돈분뇨 중의 암모니아성 질소태에 의한 액상에서 기상으로의 물질전환을 통해 발생되므로 (Bonmati and Flotats, 2003), 이에 대한 적절한 방안이 필요한 실정이다.

양돈 퇴비의 시비 과정에서 질소성분중의 유리 잔류 질소는 NH₃ 가스로 휘발되어 심한 악취를 유발하므로 시비 이전에 충분히 질소 성분을 제거 시켜주는 것이 바람직하지만, 퇴비의 중요 성분인 질소를 제거함으로써 퇴비의 가치를 떨어뜨리게 된다. 그러므로

돈분뇨의 퇴비화에 있어서 돈분뇨 중의 질소 함량을 일정 수준으로 유지해 주는 동시에 악취를 효과적으로 제어하는 방안이 요구된다.

그러므로 우리는 돈분뇨의 적합한 호기성 액비화 탈기조건을 설정하기 위해서 2.0 m^3 용량의 돈분뇨를 처리할 수 있는 batch 방식의 pilot 장치를 제작하여, 1) 탈기를 통한 암모니아 가스의 방출속도를 산정하고, 2) C/N비 거동을 파악하여 적정 탈기시간을 산정하였다. 질소 성분의 탈기 시에는 다량의 암모니아 가스가 방출되므로, 이 문제를 해결하기 위해서 악취를 제거하기 위해 사용되고 있는 spray tower, packing tower, diffused air 공법 중에서(Lee and Cho, 2002), packing tower 공법을 적용하여 탈기 시의 배출가스를 처리하였다.

재료 및 방법

시험용 pilot 장치 구성 시험용 pilot 장치의 구성은 돈분뇨 처리용량 2.0 m^3 의 batch 방식으로 아래의 Fig. 1과 같이 구성하였다. 암모니아 탈기 시 blower($2.5\text{--}2.8\text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ - $2,500\text{ mmAq}$)에서 공급되는 공기가 반응조 하부에 있는 diffuser를 통해 돈분뇨 매질을 통과하여 탈기가 이루어진다. 좀더 세부적으로 실험장치의 flow를 설명하면 다음과 같다. blower를 통해 공급된 공기는 diffuser를 통해 미세한 공기 방울(평균직경: $140\text{ }\mu\text{m}$)로 분사되어 액 중으로 확산된다. 반응조 상부에 연결된 duct와 연결된 fan을 통해 발생가스를 스크러버로 유도하고, 스크러버에는 흡수액(H_2SO_4 -0.1N)을 순환펌프를 통해 palling이 충진된 흡수탑에 분사시켜 상향류 방식으로 발생가스와

흡수액이 접촉하여 암모니아가 흡수 및 제거된 후에 청정한 가스가 외부로 배출된다. 반응조의 pH를 조절하기 위한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_2SO_4 액펌프는 반응조에 설치된 pH meter와 연동되어 설정된 수치에 따라 자동으로 작동하는 방식을 취하고 있다.

시료 분석 pilot 장치에서 채취한 시료는 pH, SS, T-C, T-N, $\text{NH}_4\text{-N}$ 성분을 분석하였다. 이 실험에 사용된 자동 측정 장치의 교정은 pH, temp. meter에 대하여 실험 전과 후에 실시하였다. pH meter(Daeyang SP-500D, Korea)의 정확한 지시 값을 얻기 위하여 각각의 pH 4와 7인 표준 buffer Solution을 이용하여 온도를 보정하여 교정하였다. 온도는 25°C 에서 각각 pH 4.01과 pH 6.86, pH 9.18로 1회 실시한 후 반복하여 다시 교정하였다. 온도계 센서(KONICS KN-2110, Korea)는 4°C 에서 보정하였다. SS는 유리섬유 여지법으로 여과한 후 항량하여 전·후의 무게차로 환산하였으며, T-C는 EC/OC Analyzer (SSM-5000A, Shimadzu, Japan)로 농도를 측정하였다. 질소성분은 질소분석기(TN-7200, Gerharbt German)로 측정하였고, $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 Indophenol-blue법으로 분석하였으며, 암모니아 가스는 Gasteck 검지관을 이용하여 측정하였다.

돈분뇨 표면에서 암모니아 휘발에 대한 질량전달 기전 협기성 및 호기성 액비화 처리장치에 있어서 악취는 액상 표면에서의 지속적인 암모니아 가스의 방출에 의한 것으로, 이와 관련된 질량전달 모델에서는 암모니아 질량전달률(mass transfer rate)의 생성비와 농도가 고려되고 있다 (Arogo et al., 1999).

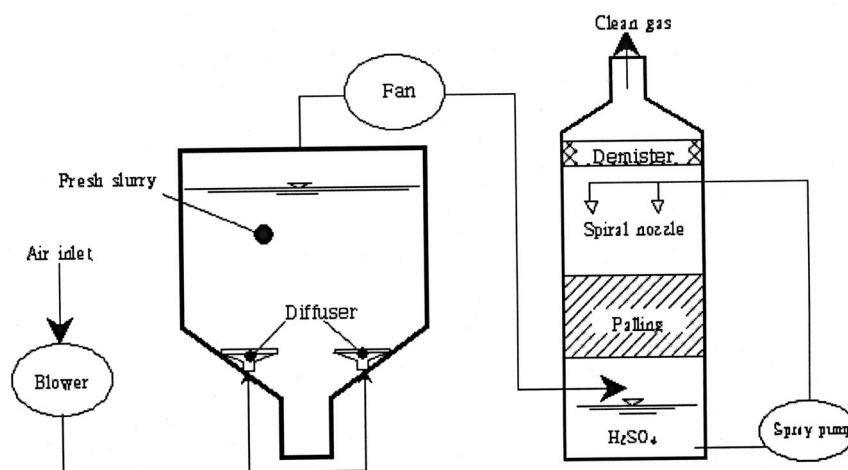


Fig. 1. Schematic representation of the pilot set up of the batch stripper/semibatch absorber system. Removal and recovery efficiency of the ammonia in air stripping process for piggery wastewater was investigated with pH 12 and present temperature. Air was supplied by an air blower. Temperature was set at present(25°C). Air flow was set $2.5\text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ and liquid volume was 2 m^3 . Air charged with ammonia was contacted through a strong acid solution. The absorption process was performed at air temperature.

$$\frac{dM}{dt} = KA_0(C_L - C_{air}) \quad \text{식(1)}$$

M 은 휘발물질의 질량 kg, K 는 휘발물질의 총 팔물질 전달계수 m s^{-1} , A_0 는 계면 표면적 m^2 , C_L 은 액 중에 용해된 휘발물질 농도 g L^{-1} , C_{air} 는 공기중 휘발물질의 농도 g L^{-1} 그리고 t 는 시간이다.

암모니아 탈기 본 연구에 이용된 양돈폐수는 전라남도 순천시에 위치한 사육두수 5000두 규모의 A 농장에서 채취하였으며, 시료는 최초 조대 스크린으로 조대 협잡 고형물을 제거시킨 후 미세 스크린이 부착된 진동 분리기를 통해 조대 입자를 걸러 사용하였다. 암모니아의 탈기 및 질량전달에 따른 휘발 정도가 고형분 1% 미만에서는 큰 영향이 없으나 (Arogo et al., 1999), 이 이상에서는 고형물의 농도가 증가할 수록 암모니아 탈기효율이 감소하는 것으로 나타났다 (Whang and Cho, 2004). 이는, 시료 내 입자상물질이 많이 존재할 경우 액체와 기체의 경계층에서 물질전달을 저해하여 유리암모니아가 대기 중으로 탈기되지 못하기 때문이므로, 이를 감안하여 연구 대상 시료중의 고형물의 함량을 낮추기 위해 시료를 진동스크린으로 거른 후 사용하였다.

시료를 반응조 2 m^3 에 받고, 초기 pH 7.1에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 pH를 12로 조절한 후에 공기를 2 $\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$ 로 24시간 이상 폭기를 통해 암모니아성 질소와 질산성 질소의 변동을 관찰하였다. 폐수로부터 탈기 및 회수 가능한 암모니아의 양은 암모니아 가스/액 평형과 액상의 암모니아 해리 평형에 의존한다 (Bonmati and Flotats, 2003). 수용액중의 암모니아 평형은 pH와 온도에 의존하며, 유리 암모니아 농도는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad \text{식(2)}$$

$[\text{NH}_3]$ = 유리암모니아 농도, mol L^{-1}

$[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]$ = 총 암모니아 농도 mol L^{-1}

K_a = 암모니아의 산이온화상수(acid ionization constant)

$$pK_a = 4 \times 10^{-8} \times T^3 - 9 \times 10^{-5} \times T^2 - 0.0356 \times T + 10.072 \quad \text{식(3)}$$

pK_a 는 식(3)과 같이 온도 T 의 함수이며, Lide (1993)의 다중 회귀식에 의해 정립되었고, 다음과 같은 비선형 회귀식으로 표현할 수 있다.

$$E(t) = E_{MAX} \cdot \exp(-k_1 t) + E_{MIN} \cdot \exp(-k_2 t) \quad \text{식(4)}$$

여기서 $E(t)$ 는 시간에 따른 암모니아 발생속도 mol s^{-1} , k_1 는 초기 암모니아의 방출계수 hr^{-1} , k_2 는 안정기에 들어선 암모니아의 발생계수 hr^{-1} , 그리고 E_{MAX} 는 초기 최대 암모니아 발생속도 mol s^{-1} , E_{MIN} 은 안정기의 암모니아 발생속도 mol s^{-1} , t 는 시간 hr 을 나타내고 있다. 탈기된 암모니아 가스는 황산 흡수액을 이용한 세정식 스크러버를 통해 처리하였으며, spiral nozzle(2 kg cm^{-2})을 통해 기액 접촉비 2.0 이상의 조건에서 palling \circledast 충전된 충전탑(packed tower)을 통해 흡수 제거하였다.

결과 및 고찰

시료의 성상 초기 돈분뇨의 성상을 Table 1에 나타내었다. pH는 7.1로 중성을 나타내고 있으며, 총 질소는 6.922 mg L^{-1} , 총 고형물은 4.7%로 나타났다. 2002년 농수축산신문에서 발표한 바에 따르면 우리나라에서 생산되는 돼지 뇌의 T-N 농도는 $4,543 \text{ mg L}^{-1}$ 이었고, 2001년 제주지역 양돈장 Pit의 액비 중의 T-N 농도가 $3,278 \text{ mg L}^{-1}$ 이었으며, Kim et al., (2004)이 제주지역 70개 농가에서 조사한 slurry type의 돈사 폐수중의 NH_4^+-N 평균농도는 $2,640 \text{ mg L}^{-1}$ 이라고 보고하고 있다. Whang and Cho (2004)는 경기도 용인시에 소재한 slurry type의 농장에서 채취한 돈사폐수 중의 NH_4^+-N 농도는 $3,786 \text{ mg L}^{-1}$ 이었고, Lee et al., (2001)은 돼지 3,500두, 토끼 2,000마리, 젖소 80두를 사육하는 혼합 축사의 폐수 중의 pH가 8.5-8.8인 약 알칼리성이고, T-N은 $2,846-3,037 \text{ mg L}^{-1}$ 범위인 것으로 조사하였다. Hobbs et al., (1999)은 돈사에서 배출되는 악취물질을 평가하기 위해 영국 National breeding company의 돈사에서 폐수 중의 T-N성분을 분석하였고, 농도는 $3,600 \text{ mg L}^{-1}$ 이었다. 초기 돈분뇨의 성상조사를 통해 우리가 실험한 돈분뇨 중의 T-N 농도가 비교적 다른 연구와 조사를 통해 나타난 수치에 비해 높은 것으로 파악되었다.

Table 1. Characteristics of piggery waster water sample.

Items	Contents
pH	7.1
Sample Temperature, $^{\circ}\text{C}$	29.1
Ambient Temperature, $^{\circ}\text{C}$	24.9
Ambient Relative Humidity, %	78.5
TKN, mg L^{-1}	6,922
$\text{NH}_4\text{-N}, \text{mg L}^{-1}$	5,378
$\text{NO}_3\text{-N}, \text{mg L}^{-1}$	1,124
TS, %	4.7
VS, %	3.6
FS, %	1.1
Water Content, %	95.3

pH 조정 일반적으로 돈분뇨의 경우 pH 7-8 범위로 중성에서 약알칼리 수준에 있으며, 암모니아 탈기를 위해서 pH를 상승시키는 과정이 필요하다. pH를 상승시키기 위해 주로 사용되는 시약은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 NaOH 가 있으며, 시료에 대하여 주입량 대비 pH 상승폭에 대하여 실험한 결과를 아래의 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 pH를 12까지 상승시키기 위해서 각각 20%- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 10N- NaOH 를 단계적으로 주입하였을 경우 Fig. 2와 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 약 56 g L^{-1} 가, NaOH 는 36 g L^{-1} 가 필요하다. 그러나 NaOH 의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 보다 적은 양이 소요되지만, NaOH 는 재응집과 점도가 높아지는 현상이 있으며, 액비중의 Na^+ 함량에 영향을 미치므로, 효율은 NaOH 에 비해 떨어지지만 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 pH를 조정하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 NaOH 보다 pH 조정에는 낮은 효율을 보이지만, NaOH 에 비해 훨씬 가격이 저렴하여 경제적이며, NaOH 보다 독성 및 취급 수준이 용이하므로 축산농가에서 사용하기에는 훨씬 편의성이 높은 장점이 있다. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 Ca^{2+} 와 2OH^- 로 해리되면서, 시료 중의 중금속 및 인성분과 반응하면서 침엽을 생성하여 중금속 (Bicudo and Svoboda, 1995) 및 인의 농도를 저감시키며, 또한 유기물질과 색도, 탁도등의 제거 (Carlsson et al., 1996)와 같은 부수적인 효과가 있는 것으로 조사되고 있다. 그러나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 탈기를 위한 pH 조정에 이용한 다음에는 비교적 많은 양의 slurry가 발생하므로 탈기완료 후 호기성 액비화 단계에 들어가기 전에 slurry를 제거하여 주는 작업이 반드시 필요하다.

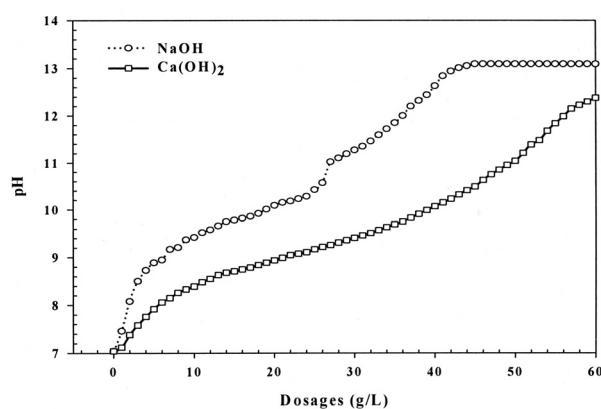


Fig. 2. Changes of pH at NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical dosages.

암모니아 탈기 적정 운전조건 암모니아 탈기공정은 pH와 온도가 주요 인자로 작용하여 탈기효율에 큰 영향을 미치는 것으로 연구되었다 (Bonmati and

Flotats, 2003; Liao et al., 1995). Liao et al., (1995)의 연구진은 돈분뇨 슬러리를 상온 22°C , pH 10.5-11.5로 유지하여 암모니아 탈기시험을 수행한 결과 높은 암모니아 제거효과를 얻었으나, 많은 양의 석회주입으로 인해 CaCO_3 스케일이 형성되는 문제가 발생하는 것을 발견하였으며, 이 문제를 해결하기 위해 pH 뿐만 아니라 온도를 높게 유지하는 것이 병행하여 이루어져야 한다고 보고하고 있다. Bonmati and Flotats (2003)은 여기에 착안하여 온도를 80°C , pH 11.5로 하여 암모니아 탈기실험을 수행하였으며 돈분뇨 슬러기 중의 암모니아성분을 완전히 제거할 수 있다는 결과를 보고하였다. 그러나 탈기공정의 효율은 pH가 높고, 반응온도가 높을수록 높아지지만 실험장치를 현장에 적용할 경우에 운전비용은 상당히 증가할 것으로 예상되므로 암모니아 탈기공정의 적정 반응 조건은 이러한 선행 문제를 해결하기 위한 비용편익의 관점에서 결정되어야 할 것으로 판단된다. 이 연구에서 온도조건은 임의적으로 추후 액비화 처리에 있어서 호기성 세균이 번식하기 좋은 조건인 약 35°C 부근으로 설정하였다. Fig. 3은 동일한 초기 NH_4^+-N 농도 조건에서 온도를 35°C 로 고정하고 pH를 9.3, 10.9, 12.3으로 변화시켜 암모니아 탈기실험을 수행한 결과를 나타내고 있다. pH 9.3 조건에서는 탈기가 끝난 이후 초기 농도의 42.7%가 감소하였고, pH 10.9 조건에서는 82.3%, pH 12.3 조건에서는 94.3%가 감소한 것으로 나타나 pH 12.3에서 가장 우수한 암모니아 탈기 효율을 나타냈다. 각각의 조건에 대한 측정자료를 비선행회귀 식을 이용하여 Fig. 3의 $N(t)^1$, $N(t)^2$, $N(t)^3$ 와 같은 지수감소곡선으로 도식할 수 있으며, 이것은 다음의 식(5), (6), (7)로 표현할 수 있다. 동일한 조건에서 실험할 경우 이 식을 이용하여 탈기후 목표로 하는 예상농도를 통해 탈기시간을 결정할 수 있으며, 반대로 설정된 탈기시간에 대한 암모니아 탈기 농도를 산출할 수 있다.

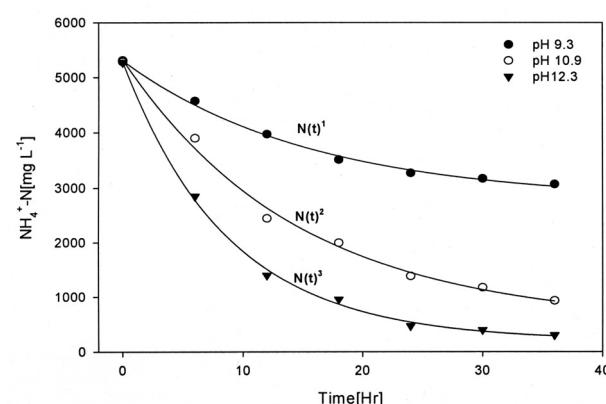


Fig. 3. Residual concentrations of NH_4^+-N at various pH level.

$$N(t)^1 = 2,784 + 2,520 \exp(-0.0643t), \\ R^2 = 0.996, P = 0.0004 \quad \text{식(5)}$$

$$N(t)^2 = 502 + 4,822 \exp(-0.0677t), \\ R^2 = 0.994, P = 0.0007 \quad \text{식(6)}$$

$$N(t)^3 = 203 + 5,082 \exp(-0.1131t), \\ R^2 = 0.998, P = 0.0001 \quad \text{식(7)}$$

암모니아 방출속도 반응조의 시료 표면은 공기와 접촉되어 있으며, 이론적으로 접촉면에서는 암모니아 성분의 기액 평형을 이루고 있다. 여기서 fan을 설치하여 표면과 접촉하는 공간을 음압으로 유지하여 내부로 신선한 공기를 유입시킴으로 암모니아의 방출속도를 증가시킬 수 있다. 그러나 시료표면과 접촉하는 공기의 속도를 증가시킴으로 암모니아의 표면 방출속도를 상승시키지만, 표면유속이 증가하여 일정 수준에 이르면 질량전달율이 큰 폭으로 감소되어 시료표면에서 방출되는 잔류 암모니아 성분은 큰 폭으로 감소한다.

암모니아의 방출속도를 실제 측정한 자료를 와 식(4)를 통해 구한 예측곡선을 Fig. 4에 도식하여 비교해 보았다. pH 12, 35°C, 2.5 m³ min⁻¹-air, 2 m³-liquid 의 탈기조건에서 초기 암모니아의 방출속도는 약 0.53 mole s⁻¹로 측정되었으며, 시간에 따라 지수적으로 감소하면서 대략 5시간째에 접어들며 지체기에 접어들고 이후 완만한 경사를 보이고 있다. 식(4)의 모델을 통해 구한 예측곡선 $E(t)$ 에서도 초기 방출계수 k_1 은 0.589으로 매우 높은 반면 후기 방출계수 k_2 는 0.039로 초기에 비해 매우 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 즉 폭기 개시후 약 5시간을 전후로 하여 전체 암모니아 탈기량의 50% 이상의 유리 암모니아 질소 성분이 방출되고 있었다. 측정값과 예측곡선상의 값은 Pearson-R²이 0.99이상으로 계산되었으며, p<0.001 으로 평가되었다. 또한 자기상관 여부를 나타내는 Durbin-Watson 계수는 1.5124로 검정되어 자기상관정도는

매우 낮아 예측값은 통계적으로 유의한 수준으로 파악되었다. 탈기에 사용한 원수중 총고형물의 함량이 고액분리를 했음에도 불구하고 약 4.7%로서, Arago et al., (1999)이 제시한 고형물 1% 이상의 수준에서는 고형물에 의한 영향을 받아 암모니아의 질량전달이 감소하므로, 탈기 효과를 더욱 높이기 위해서는 이와 같은 원수 중의 고형물의 농도를 최소화하는 방안을 강구하여야 할 것으로 판단된다.

암모니아 탈기 중 C/N비 변화 호기성 액비화 처리로서의 암모니아의 탈기 목적은 C/N비를 호기성 미생물이 번식하기 위한 최적의 조건으로 조절하기 위함으로 탈기시간에 따른 총탄소량과 총질소량을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 탈기 시 유리 잔류 암모니아 성분뿐만 아니라 공기를 통해 산소가 활발하게 공급됨으로써 호기적 조건을 유지하여 호기성 미생물들에 의한 유기물의 분해활동 역시 활발히 일어나게 된다. 그러므로 탈기와 함께 TC(total carbon) 역시 TN(total nitrogen)과 함께 감소하므로, C/N비도 변화한다. Fig. 5에서와 같이 탈기 초기에 TC와 TN 모두 급격히 감소하나 이후 점진적으로 농도의 감소가 지체되는 것으로 나타났다.

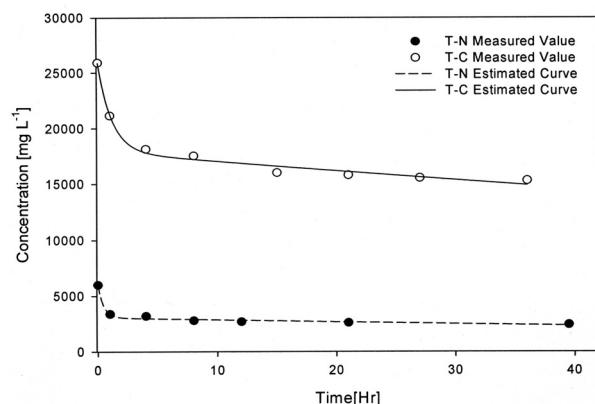


Fig. 5. Residual concentrations of TN and TC during stripping period.

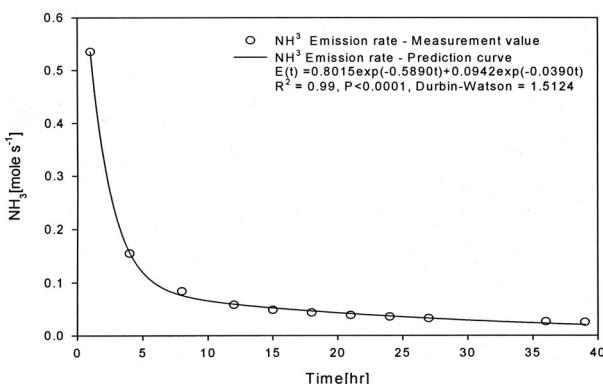


Fig. 4. Comparison of gaseous NH₃ emission rate in measured value and predicted curve.

초기 C/N 비는 4.32 이었고, 탈기후 C/N 비는 6.28 이었다. 호기성 처리시 안정적인 질소제거를 위해서는 C/N 비를 약 6-10으로 유지하여야 하며 (Lee and Cho, 2002), 액비로서의 가치를 확보하기 위해서는 최종적인 액비의 C/N비는 10 이상으로 되어야 한다. 만일 C/N비를 더욱 높이기 위해서는 pilot system의 공기 공급량을 증가시키는 방법 (Lee and Cho, 2002), 주입공기온도를 감소시키는 방법 (Arago et al., 1999), 공급시간을 늘리는 방법등이 적용될 수 있겠으나, pilot system이 실제 축산농가에 적용될 경우에 장

치의 규모가 대규모화 되면서 이와 같은 부분의 효율을 증대시키기 위한 경제적인 비용 역시 급격히 증가하게 되므로, 신중히 고려해야 할 것으로 판단된다. Fig. 5에 나타난 측정값을 이용하여 추정한 회귀 곡선은 다음의 식(8)과 식(9)로 나타낼 수 있다.

$$TN(t) = 2,938 \exp(-2.1404t) + 3,055 \exp(-0.0066t)$$

$$R^2 = 0.990, P = 0.0016 \quad \text{식 (8)}$$

$$TC(t) = 7,977 \exp(-0.8411t) + 17,904 \exp(-0.0051t)$$

$$R^2 = 0.991, P = 0.0001 \quad \text{식 (9)}$$

이 식을 통해 위의 값을 Fig. 6에 나타내었으며, 적정 탈기 시간을 추정해보았다. 우리가 설계한 pilot system의 설계용량에서 C/N비를 높이기 위한 최적의 운용방법은 Fig. 5에서 측정값을 통해 구한 회귀곡선 식 식(8)과 식(9)를 통해 C/N비가 약 6.5로 추정된 탈기 48시간 정도가, pilot의 현장 적용에 타당할 것으로 판단된다.

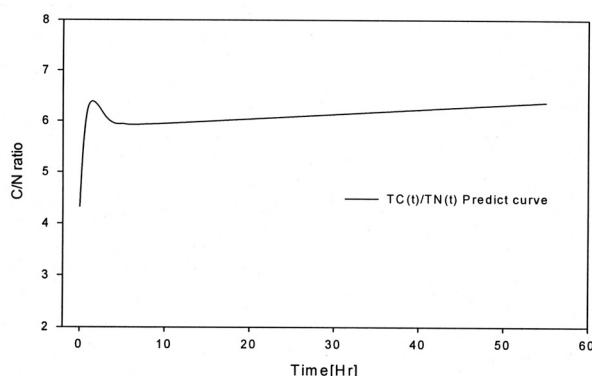


Fig. 6. Change of predicted C/N ratio during stripping period.

암모니아 흡수 암모니아 탈기공정에서 발생한 암모니아가스를 황산 흡수액에 흡수시킨 후, 이 용액을 분석하였으며, 암모니아 성분의 물질수지를 Fig. 7에 나타내었다. 초기의 암모니아성 질소의 농도는 $5,378 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 7.6)이었고, 10.2 g L^{-1} 의 Ca(OH)_2 를 주입하여 pH를 조절한 결과 돈분뇨의 pH는 10.9, 암모니아성 질소성분의 잔류 농도는 $4,673 \text{ mg L}^{-1}$ 인 것으로 조사되었다. 탈기를 통해 79.6% 가량의 암모니아성 질소성분이 제거되었으며, 탈기된 암모니아 가스의 약 81.3%가 황산 흡수액에 흡수되었다. 탈기공정에서 배출된 고농도의 암모니아 가스는 흡수액에 흡수된 후 상당량이 손실된 것으로 나타났으며, 이것은 흡수액 중의 황산이온과 암모늄이온의 평형조건에서 암모늄 이온이 과포화 되어 상당량의 암모늄이온이 암모니아 가스 형태로 재 탈기된 것으로 추정된다. 그러므로 돈분뇨 중의 높은 질소함량은 암모니아 탈기공정에서 고농도의 암모니아 가스를 발생시키므로, 흡수율을 안정하게 유지하기 위해서는 흡수액의 농도와 양을 필요에 따라 적절히 조절해 주어야 할 것으로 판단된다.

요약

돈분뇨 중의 악취 성분을 제거하는 동시에 퇴비의 C/N 비를 적정 수준으로 유지하기 위한 방안으로서 축산농가에 보급을 목적으로 pilot 장치를 제작하여 돈분뇨를 호기성 액비화 처리하기 이전에 암모니아 탈기공정 실험을 수행하였다. 암모니아 탈기를 위한 pH 조정을 Ca(OH)_2 를 이용하였으며, NaOH 에 비해 훨씬 현장 적용성이 용이한 것으로 파악되었다. 암모니아 탈기공정의 적정 pH를 도출하기 위해 각각 pH

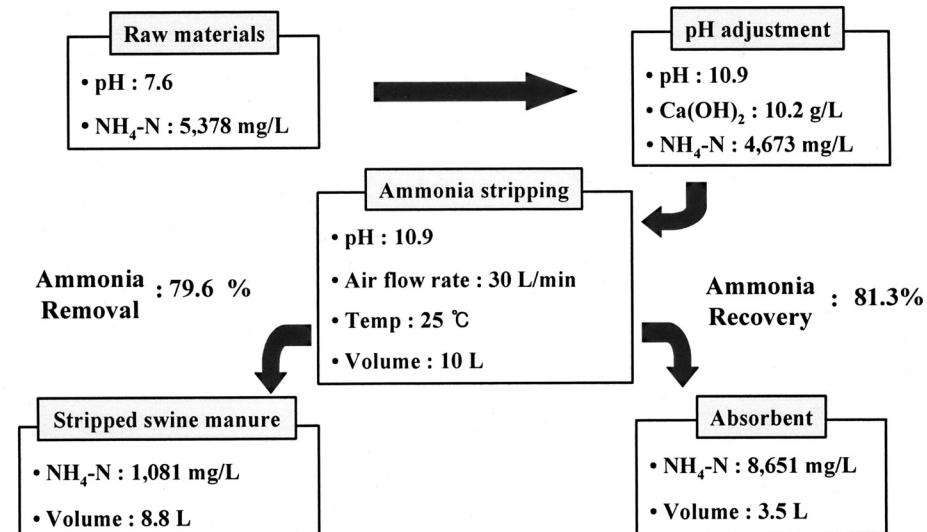


Fig. 7. Mass conversion system of ammonia component.

를 9.3, 10.9, 12.3으로 조절하여 탈기실험을 수행한 결과 pH가 가장 높은 12.3에서 가장 우수한 것으로 나타났고, 이때 반응온도는 35°C이었다. 암모니아 탈기공정이 진행되는 동안 유리암모니아 질소의 가스상 암모니아로의 전환을 통해 발생되는 방출속도는 탈기 공정 초기에는 $0.5355 \text{ mole s}^{-1}$ 이었고 탈기공정 후기에는 $0.0253 \text{ mole s}^{-1}$ 로 나타나, 주로 탈기공정 초기에 많은 양의 암모니아 가스가 방출되는 것을 알 수 있었다. 탈기공정 중 C/N비 변화는 초기 돈분뇨 원수가 4.5이었고 탈기공정 초기에 6.3으로 증가한 이후에 점진적으로 증가하였다. 적정한 탈기를 위한 최적의 탈기시간은 TN과 TC의 회귀 곡선을 통해 C/N비가 6.5 부근인 약 48시간이 적합한 것으로 결론지었다. 탈기를 통해 돈분뇨 중의 암모니아성 질소성분은 79.6% 저감되었으며, 흡수액을 통해 배출된 암모니아 가스의 81.3%를 제거하였다.

사 사

이 연구는 농촌진흥청 2004년도 농업특정연구사업의 지원으로 수행된 과제의 일부입니다.

인 용 문 현

- Arogo, J., R.H. Zhang, G.L. Riskowski, L.L. Christianson, D.L. Day. 1999. Mass transfer coefficient of ammonia in liquid swine manure and aqueous solution. *J. Agric Engng Res.* 73:77-86.
- Barrington, S.F., S. Kaoser, M. Shin, and J.B. Gelinas. 2004. Precipitating swine manure phosphorous using fine limestone dust. *Canadian Biosystems Engineering.* 46:6.1-6.6.
- Beaudet, R., C. Gagnon, J.G. Bisaiillon, and M. Ishaque. 1990. Microbiological aspects of aerobic thermophilic treatment of swine waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 56:971-976.
- Bonmati, A., and X Flotats. 2003. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management.* 23:261-272.
- Bicudo, J., and I.F. Svobodo. 1995. Effects of intermittent-cycle extended-aeration treatment on the fate of nutrients, metals and bacterial indicators in pig slurry. *Bioresource Technology.* 54:63-72.
- Carlsson, H., H. Aspegren, and A. Hilmer. 1996. Interactions between wastewater quality and phosphorus release in the anaerobic reactor of the EBPR process. *Water Research.* 30:1517-1527.
- Clifford, W.R., L.B. James, and H.D. Stensel. 1992. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. *Water Quality Management Library.* 5:1-23.
- Kang, H.W., R. Zhang, and I.K. Rhee. 2000. Effect of aeration rates on emissions of oxygen and sulfur compound gases during composting of dairy manure. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 33:472-481.
- Hobbs, P.J., T.H. Misselbrook, and T.R. Cumby. 1999. Production and emission of odours and gases from ageing pig waste. *J. Agric Engng Res.* 72:291-298.
- Jin, Y.O., N.C. Shin, and S.C. Park. 2000. Removal of ammonium nitrogen containing swine wastewater. *J. Korean Solid Wastes Engineering Society.* 17:856-861.
- Kim, M.C., S.T. Song, and K.J. Hwang. 2004. Evaluation of slurry, urine and fermented liquid manure at pig farms in the Jeju area regarding chemical composition and pollution level. *J. Anim. Sci. & Technol. (Kor.).* 46:469-478.
- Lee, B.J., and S.H. Cho. 2002. Ammonia stripping for the pre-treatment of piggery wastewater. *Korean J. of Waster and Wastewater.* 16:252-260.
- Liao, C.M., and T. Maekawa. 1996. Nitrification/denitrification in an intermittent aeration process for swine wastewater. *J. Envir Sci. Health.* B29.
- Liao, P.H., A. Chen, and K.V. Lo. 1995. Removal of nitrogen from swine manure wastewater by ammonia stripping. *Bioresource Technology.* 54:17-20.
- Whang, K.D., and Y.M. Cho. 2004. Effect of operating condition of stripping process on ammonia removal for pre-treatment of swine wastewater. *Korean J. Water Quality.* 20:86-92.
- Zhang, R.H. 1999. Degradation of swine manure and a computer model for predicting the desorption rate of ammonia from an under-floor pit. PhD dissertation. Library. University of Illinois. Urbana IL.