

돈분과 사과착즙박의 혼합 혐기소화액의 황산첨가 pH 조절이 호기성 액비화과정에서의 화학적 특성 변화

류종원[†]

Effect of pH Adjustment by Adding Sulphuric Acid on Chemical Properties in Aerobic Liquefying Process of Co-Digestate of Swine Manure and Apple Pomace

Jong-Won Ryo[†]

(Received: Jun. 7, 2020 / Revised: Aug. 16, 2020 / Accepted: Aug. 18, 2020)

ABSTRACT: This study aims to survey the effect of sulphuric acid (H_2SO_4) treatment for pH adjustment with 6.5 and 7.0 regarding ammonia volatilization on chemical content change in the aerobic liquefying process of co-digestate swine manure and apple pomace. The digestates of swine manure was aerated with $0.3 \text{ m}^3 \text{ air/m}^3 \cdot \text{min}$ for 60 days. The untreated digestate showed the increased pH and decreased contents of electrical conductivity (EC) and total nitrogen (T-N). The untreated digestate had a high concentration of NH_3 with 172.6 mg/L, but, ammonia (NH_3) concentration of H_2SO_4 -treated digestate was significantly lower than that of untreated digestate. The H_2SO_4 -untreated digestate for retaining aeration showed a decreased concentration of 47.2% of ammonium nitrogen. While, the H_2SO_4 -treated digestate had a high concentration of ammonium nitrogen compared to the untreated digestate. Also, the H_2SO_4 treatment affected to increase the contents of nitrogen and phosphoric acid content. Therefore, the pH adjustment with H_2SO_4 might be a useful method for the decreased ammonia concentration and nitrogen maintenance in the aerobic liquefying process of swine manure digestate.

Keywords: Digestate, Aerobic liquefying, pH adjustment, Sulphuric acid, Chemical properties

초 록: 본 연구는 돈분과 사과착즙박 혼합 혐기소화액의 호기성 처리 과정에서 황산(H_2SO_4)을 이용한 혐기소화액의 pH를 7.0과 6.5 조절 처리가 암모니아 휘발과 화학적 특성 변화에 미치는 영향을 구명하기 위하여 수행하였다. 혐기소화액은 $0.3 \text{ m}^3 \text{ air/m}^3 \cdot \text{min}$ 조건에서 60일 동안 폭기처리를 실시하였다. 무처리구의 혐기소화액은 호기성 액비화 과정 중 pH가 상승하고, EC와 T-N 함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 황산 무처리 혐기소화액은 pH가 높아 액비화 과정에 암모니아 농도가 172.6 mg/L로 높았으나 황산 처리 pH 조절 혐기소화액은 암모니아(NH_3) 발생이 유의적으로 감소되었다. 황산 무처리 혐기소화액은 액비화 과정 중 암모늄태 질소 함량이 47.2% 감소되었다. 혐기소화액의 pH 조절 처리구는 암모늄태 질소의 함량이 황산 처리 pH 조절 처리구에 비하여 높았다. 또한, 황산(H_2SO_4)처리는 혐기소화액에서 질소, 인산 함량의 증가에 영향을 주어 비료 성분이 높아지는 효과를 나타내었다. 따라서 혐기소화액의 황산 첨가에 의한 pH 조절은 호기성 액비화 공정에서 암모니아 휘산 저감과 질소 함량을 높이기 위한 유용한 방법으로 활용될 수 있을 것이다.

주제어: 혐기소화액, 호기성 액비화, 황산, pH 조절, 암모니아 휘발, 화학적 성분

[†] 상지대학교 생명환경과학대학 교수(Professor, Department of Life and Environment Science, Sangji University)

[†] Corresponding author(e-mail: jwryoo@sangji.ac.kr)

1. 서론

국내에서의 가축분뇨는 2018년 말 기준으로 연간 총 51,013천톤이 발생하였고 이중 돼지 분뇨 발생량이 2,069만톤(40.6%)으로 가장 많았다¹⁾. 가축분뇨 발생량 중의 91.2%에 해당하는 46,530천톤이 퇴비화(40,647천톤)나 액비화(5,884천톤) 방법에 의해 처리되었다²⁾. 이러한 상황에서 지난 수십 년 동안 지속적으로 감소하는 농경지 면적과 환경관련 제도의 변천상황을 고려하면 향후에 가축분을 퇴비나 액비로 이용하는데 대한 악취 등 환경 제한이 더욱 더 강화될 우려가 있다²⁾. 혐기소화 후 발생하는 소화액의 처리기술은 혐기소화기술 확대보급에 있어 중요한 요소가 된다. 혐기소화액은 분해되지 않는 유기물과 함께 무기염류(질소, 인, 칼륨 등) 다량 함유하고 있어서 혐기소화액을 정화처리하면 처리비용이 높아져 바이오가스 플랜트의 경제성을 악화시키는 요인이 되므로 액비화하여 농경지에 시용하는 것이 가장 경제적이고 자원순환 원리에 맞는 처리 방법이다. 혐기소화액의 농지 환원 시 화학비료를 대체 가능하여 자원 순환형 처리방법으로서의 가치가 높다.

대기권으로 방출되는 지구 전체 암모니아의 60% 이상이 농업에서 유래되며 유럽의 경우 가축생산에서 암모니아는 가장 중요한 가스 발생원이며, 발생량의 80~90%는 축산업에서 발생된다고 하였다.³⁾ 분뇨 저장과 살포 중 암모니아 휘산은 가축분뇨의 질소함량 저하를 초래하여 작물에 공급 할 수 있는 질소의 함량을 감소시킨다.⁴⁾ 암모니아 휘산은 자연 환경에 미치는 부정적인 영향 뿐만 아니라 질소 손실이라는 경제적 손실 측면도 가지고 있다. 더불어 암모니아는 대기 중 미세먼지의 원인물질이어서 인체 건강에 부정적인 영향을 미친다.⁵⁾ 따라서 축산분뇨 액비화 처리에서 악취 및 질소 휘산 방지를 위한 액비화 기술이 요구되므로 축산분뇨 관리에서 암모니아 관리는 매우 중요하다.³⁾

가축분뇨의 pH 조절은 화학물질이나 천연물질을 첨가하는 방법⁴⁾이 있다. 산처리 공정의 효율성은 슬러리 조성, 이용되는 산성 물질의 종류에 영향을 받는다. 가축분뇨의 산처리 기술은 황산, 질산을 이용하여 주로 연구되었다.⁶⁾ 슬러리 산처리 기술은 덴마크,

영국 환경법에 우수이용기술로 등록되어 있으며 덴마크의 경우 슬러리의 20%가 산처리 기술로 처리하고 있다. 가축분뇨의 산처리는 가축생산에서 암모니아 배출을 감소하는 확실한 처리 방법이지만 황산의 사용에 따른 위험, 거품의 발생문제 때문에 현장 적용에 어려움이 있었다. 가축분뇨 슬러리의 산처리 기술(slurry acidification technology)은 덴마크의 Jens Oestergaard Jensen, Broenderslev사에서 개발하여 상용화되었다.⁴⁾ 가축분뇨의 암모늄태 질소(NH₄)는 액비 저장 또는 살포시 암모니아(NH₃)로 휘산이 발생할 수 있다.⁸⁾ 가축분뇨의 pH 조절 처리 기술에 대한 연구는 주로 암모니아와 황화수소 가스의 저감 효과에 대하여 조사되었다.⁹⁾

가축분뇨의 액비의 산처리에 의하여 pH를 6 이하로 조절시 축사에서 발생하는 암모니아를 70% 감소시킨다고 보고하였다.⁶⁾ 가축분뇨 액비의 pH 저하에 의하여 액비 저장조와 액비 살포시 암모니아 저감이 가능하다고 보고하였다.¹⁰⁾ 가축분뇨에 산성 물질을 첨가하면 암모니아 가스의 휘산을 50~80% 줄일 수 있으며, 비료로서의 가치를 높여 준다.^{6,7)} 가축분뇨 산처리 기술은 액비화시설의 최대 걸림돌인 악취 민원을 줄이는 동시에 경종농가에 비료 성분을 높이기 위하여 산처리에 의한 암모니아 저감 기술의 도입이 필요하다.

가축분뇨액비는 pH가 높아 호기성액비 액비화시 악취발생과 암모니아 휘산 증가로 대기의 스모그 발생 등 환경에 부정적인 영향을 미치고 있으므로⁶⁾ 혐기소화액의 호기 반응을 통한 액비화 시 악취저감과 암모니아 휘산 방지를 위한 액비화 처리방법이 요구된다. 호기적 액비화는 산소를 요구하는 호기성 미생물에 의해 유기물을 분해시키는 것으로 산소를 공급하는 과정에서 pH가 상승되어 지고 암모니아 휘산을 초래할 수 있다.^{7,8,9)} 하지만 아직까지 호기적 액비화 과정에서 암모니아 휘산량 저감에 대한 국내 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구는 황산을 이용하여 혐기소화액의 pH를 7.0, 6.5로 조절 한 후 호기성 액비화 과정 60일 동안 암모니아 휘산과 액비 성분변화에 미치는 영향을 구명하기 위하여 수행하였다. 본 연구를 통해 혐기 소화액의 호기적 액비화 과정에서 pH 조절에 따른 암모니아

황산량과 비료성분의 변화에 대한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 혐기소화액 액비화 시험 공시시료

본 연구의 공시 혐기소화액은 S대학교의 유리온실에서 설치한 혐기소화액 pilot 장치에서 돈분 혐기소화액을 사용하였다. 돈분 슬러리는 경기도 이천에 소재한 축산농가에서 채취하였고, 사과착즙박은 충청북도 충주에 소재한 식품가공공장에서 채취하여 혐기소화 원료로 사용하였다. 돈분 슬러리 70%와 사과착즙박 30% 혼합한 혐기소화액의 화학적 특성은 Table 1과 같다. 공시 혐기소화액은 pH는 8.3로 약알칼리성을 나타내었다. 혐기소화액의 BOD₅의 농도는 9,380 mg/L 이었고, COD_{mn}는 13,020 mg/L를 나타내었다. T-N은 0.39 %로 나타났으며, NH₄-N 함량은 3,559 mg/L이었고, NO₃-N은 27.6 mg/L로 나타났다.

2.2. 혐기소화액의 폭기 시험 장치 및 시험방법

본 시험에서는 혐기소화액의 pH를 조절하기 위하여 황산을 이용하였다. 혐기소화액 폭기조에 황산(H₂SO₄, 97%)를 혼합하여 pH를 7.0, 6.5로 조절한 후

호기성 액비화 시험을 실시하였다. 처리구는 돈분 혐기소화액의 pH를 7과 6.5로 조절한 처리구를 두었고 대조구로 황산 무처리구를 두고 같은 조건에서 실험하였다. 액비화 반응기의 운전은 혐기소화액 15 L을 원형 PE통의 액비화 반응기에서 실시하였다(Fig. 1). 폭기처리를 위해 브로워에 분배기와 에어호스를 연결한 후 유량계를 사용하여 가축분뇨 액비의 적정 범위의 공기량인 0.3 m³ air/m³ · min 기준에서 연속 폭기 방식으로 60일간 운전하였다. 액비화 반응기의 운전 모니터링을 위하여 반응기 운전 기간 중 6일 간격으로 시료를 채취하였다.

2.3. 혐기소화액 화학적 특성 분석

본 시험에서 혐기소화액은 pH, 전기전도도(electrical conductivity; EC), 질소 전량(total nitrogen; T-N), 인산 전량(total phosphorus; T-P), 질산태 질소(nitrate nitrogen; NO₃-N) 함량, 생화학적 산소요구량(biochemical oxygen demand; BOD) 및 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand; COD)을 조사하였다. pH는 pH meter(FEP20-K, Mettler-Toledo AG, Swiss)로, EC는 EC meter(S230-K, Mettler-Toledo AG)로 측정하였다. 폭기처리 기간 동안 용존산소(Dissolved oxygen, DO)는 DO meter(Pro 20i, YSI, U.S.A.)로 산화환원전위(Oxidation-reduction potential, ORP)는 pH/ORP/ISE meter(HI3222, Hanna

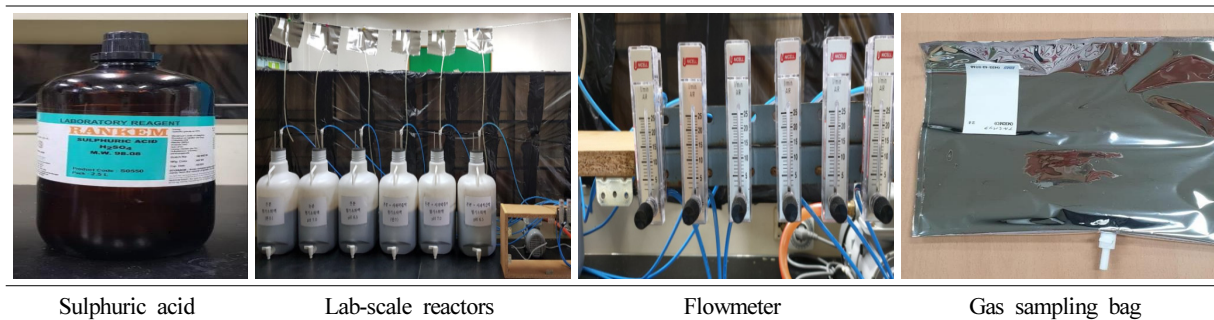


Fig. 1. Pilot device of liquefying process of digestate.

Table 1. Characteristics of Digestate Used in this Study

pH	BOD ₅ (mg/L)	COD _{mn} (mg/L)	T-N (%)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (%)	EC (mS/cm)
8.3	9,380	13,020	0.39	3,559	27.6	0.036	25.2

Table 2. Amount of Sulfuric Acid Required for pH Adjustment

Treatments	Amount of sulfuric acid before aeration (L/m ³)	Amount of sulfuric acid after aeration (L/m ³)	Total (L/m ³)
Untreated slurry	0	0	0
pH 7.0 slurry	3.0	3.5	6.5
pH 6.5 slurry	6.8	1.3	8.1

Instrument, U.S.A.)로 시료 100 mL를 이용하여 측정하였다. T-N과 NO₃-N은 킬달증류법¹⁰⁾으로, T-P은 UV spectrophotometer(Shimadzu, Japan)를 이용하여 바나드몰리브덴산 암모늄법으로, BOD와 COD는 각각 BOD법과 과망간산칼륨법으로 수질오염공정시험법에 준하여 분석하였다.¹¹⁾

2.4. 암모니아 가스 측정

호기적 액비화 과정에서 휘산되는 암모니아는 포집용백을 이용하여 포집하였다. 암모니아(NH₃)는 검지관(Gastec Detector Tube, Japan)을 사용하여 측정하였으며, 검지관 No.3L (Ammonia 0.5-78ppm)와 No.3La (Ammonia 2.5-200ppm)는 검지관식 기체 측정기(GV-100, Gastec, South Korea)에 부착한 후 악취 물질을 포함하는 기체 50ml를 통과시켜 검지관의 변색 유무로 암모니아의 농도를 평가하였다. 암모니아 농도를 정확하게 평가하기 위하여 검지관의 눈금은 버니어 캘리퍼스를 이용하여 보정하였다. 가스 측정에 사용된 고무 연결관은 매번 교체하며 일정한 길이로 사용하였다.

2.5. 통계처리

본 실험의 결과는 R package Agricolae을 이용하여 Duncan의 다중범위검정법(Duncan's new multiple range test(v.1.3-3, Peru)을 통해 평균제곱오차를 고려하여 평균값을 5% 유의수준에서 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 조절을 위한 황산 첨가량

황산을 이용하여 pH 8.3의 혐기소화액을 pH 7.0

과 6.5로 조절하는 경우 소요된 총 황산량은 각각 6.5 L/ton과 8.1 L/ton이었다. 혐기소화액(pH 8.3)을 pH 6.5와 7.0으로 조절하는데 폭기전에는 각각 3.0 L/ton과 6.8 L/ton이 소요되었고, 폭기 후에 pH가 상승하여 혐기소화액의 pH를 조절하기 위해 각각 3.5 L/ton과 1.3 L/ton의 황산이 더 소요되었다(Table 2). 폭기 전에 pH를 6.5, 7.0으로 조절하였으나 폭기 후 설정한 목표 pH 보다 다시 높아져 폭기 후 황산을 추가로 투입하여 pH를 조절하였다. 덴마크 연구에 의하면 돈분 슬러리 1톤을 pH를 6.4 저하하는데 황산(96%) 2 ~3 L 소요되었다고 보고되었으나⁸⁾ 본 연구에서 사용한 혐기소화액의 황산 소요량이 더 높았는데 공시 혐기소화액의 차이 때문으로 보인다. 혐기소화액 산처리는 완충력이 높아 pH 조절 목표에 도달하기 위하여 산처리시 1.3 ~ 3.5 L의 황산의 추가적인 투입이 필요하였다.

3.2. 폭기 후 경과에 따른 DO, ORP 변화

혐기소화액 황산 처리 pH 조정 처리 후 폭기일수 경과에 따른 용존산소(DO) 농도의 변화는 Fig. 2(A)와 같다. 황산 미처리구의 DO 농도는 24일차까지 높아지다가 36일차까지 2.0 mg/L 유지하였다. 혐기소화액 pH 6.5 처리구의 DO 농도는 30일차까지 높아지다가 36일차부터 낮아졌으며 최종적으로 1.87 mg/L를 나타내었다. 혐기소화액의 DO 농도는 pH를 7.0으로 조절하는 처리구가 폭기 42일 부터 무처리구보다 높아지는 결과를 나타내었다. Downing(1964) 등¹²⁾은 1.0 mg/L 이상의 용존 산소에서 질산화율은 방해받지 않는다고 했으나 Goronszy (1997)¹³⁾ 등은 실규모 하수처리장의 용존 산소 농도가 2mg/L 이하일 때, 질산화와 탈질화가 동시에 진행된다고 한다.

폭기처리 기간 동안 산화환원전위(ORP)의 변화는 Fig. 2(B)와 같다. 산화환원전위(ORP)는 폭기 경

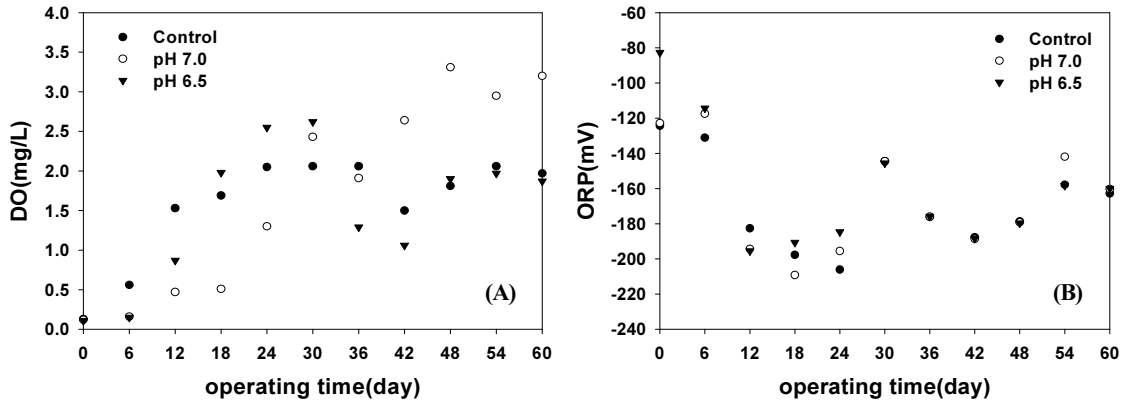


Fig. 2. Changes of DO(A) and ORP(B) during aerobic liquefying process of digestate.

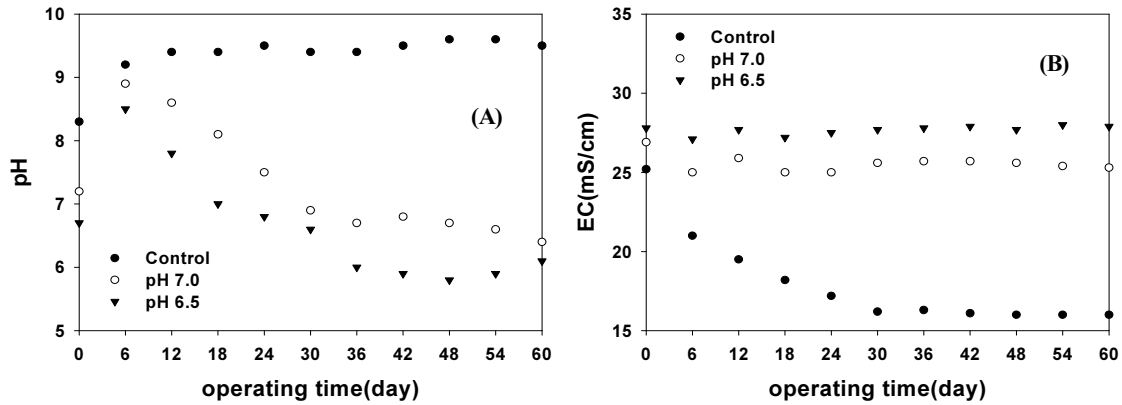


Fig. 3. Changes of pH(A) and EC(B) during aerobic liquefying process of digestate.

과 중 모든 처리구에서 유사한 경향을 보였다. 통상 DO가 증가하면 ORP도 증가하지만 본 연구에서는 폭기 후 pH의 상승으로 ORP가 내려가 DO와 ORP 변화가 일치하지 않는 결과를 나타낸 것으로 보인다. 혐기소화액 폭기 12일차부터 ORP 값이 낮아지기 시작하여 18일차에 -190 ~ -209 mV로 측정되었다. 폭기 종료일인 60일차에 -160 mV에서 -163 mV 사이로 처리구간 유사한 경향을 나타내었다. 혐기소화액의 ORP는 가축분뇨공동자원화센터 및 액비유통센터 중 150개소에서 생산·유통되고 있는 액비 샘플 중에 부속으로 판정된 액비의 ORP는 -117.12 mV 이라고 보고하였다(Kim, 2015).¹⁴⁾

3.3. 황산 처리 후 폭기 경과에 따른 pH, EC 변화

황산 첨가 pH 조절 처리가 혐기소화액 액비화 과정 중 pH 변화에 미치는 영향은 Fig. 3(A)와 같다. 혐기소화액 무처리구는 폭기처리 후 pH가 점진적으로 상승하여 폭기종료기에 9.5로 높아졌다. 이러한 결과는 액비화 공정에서 일정량의 공기를 공급하여 주는 호기 조건일 경우 pH는 7.5~9까지 증가한다는 연구자들의 결과와 일치하였다.¹⁵⁾ 혐기소화액 pH 6.5 조절 처리구의 pH는 폭기처리 후 지속적으로 낮아져 액비화 종료시점인 폭기 60일에 6.1를 나타내어 설정한 6.5보다 더 낮아졌다. 혐기소화액 pH 7.0 조절 처리구의 최종 pH는 6.4로 황산 추가 투입에 의하여 목표 설정 pH 보다 더 낮아졌다.

Table 3. Ammonia Gas Concentration(ppm) During Aerobic Liquefying Process of Untreated and Acidified Digestate

Treatments	Ammonia gas concentration during aeration(day)									
	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60
Untreated slurry	78.4a*	68.2a	50.7a	176.2a	60.3a	50.7a	40.2a	35.5a	26.6a	20.3a
pH 7.0 slurry	50.7b	25.2b	24.2b	15.4b	5.1b	1.2b	0b	0b	0b	0b
pH 6.5 slurry	30.5c	5.2c	3.9c	4.8c	3.4b	2.1b	0b	0b	0b	0b

*Values are average of 3 replicates. Letters of row indicate a statistically significant difference between treatments according to Duncan's Multiple-Range Test (DMRT) at $P \leq 0.05$. Means with the same letter are not significantly different.

황산 첨가 pH 조절 처리에 따른 액비화 과정 중 EC 변화는 Fig. 3(B)와 같다. 폭기처리 기간 동안 EC는 pH를 조절하지 않은 무처리구는 폭기 초기 25.2 mS/cm에서 폭기기간 중 지속적으로 낮아져 폭기 최종기에 16.0 mS/cm로 낮아졌다. 그러나 혐기소화액 pH 7.0 처리구의 EC는 폭기 전 26.9 mS/cm에서 폭기 후 25.3 mS/cm로 무처리구보다 감소가 적었다. 혐기소화액 pH 6.5 처리구의 EC는 폭기 전 27.8 mS/cm에서 폭기 후 27.9 mS/cm로 EC 함량의 감소가 거의 없었다.

3.4. 액비화 과정 중 암모니아(NH₃) 휘발

혐기소화액 pH 조절 후 액비화시 폭기 경과에 따른 암모니아 농도의 변화는 Table 3과 같다. 각 처리구의 6시간대 암모니아 가스 농도는 50.5~74.3 ppm 범위로 발생하였으며, 모든 처리구의 암모니아 가스 농도는 폭기 기간에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 혐기소화액 pH를 조절하지 않은 무처리구의 NH₃ 농도는 폭기 24일차에 176.2 ppm로 가장 높았으며, 액비화 경과에 따라 지속적으로 높게 발생하였다. 혐기소화액 pH 7.0, 6.5 조절 처리구의 암모니아 농도는 폭기처리 12일차부터 종료 시까지 5 ppm 이하로 낮아졌으며, 폭기 42일차부터 검출되지 않았다. 혐기소화액 pH 조절 처리구는 무처리보다 암모니아 발생이 유의적으로 낮아졌다. 이러한 가축분뇨 슬러리 중의 암모니아의 휘발 특성은 슬러리의 pH에 의해 결정된다고 보고하였다.¹⁵⁾ 가축분뇨의 pH가 8.5 이상이면 슬러리 내 질소는 암모니아 형태로 더 많이 휘산된다는 연구결과를 보였다.¹⁶⁾ 본 연구결과에서 무처리 혐기소화액은 폭기 후 pH가 9.5 까지 높아져 혐기소화액 내 암모늄태 질소와 총 질소의 농

도 감소에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

황산첨가 pH 조절 처리구는 황산의 해리 과정에서 생성된 H⁺에 의해서 NH₃가 NH₄로 전환되고, NH₄는 SO₄와 반응해서 (NH₄)₂SO₄를 형성하여 황산이온이 암모늄이온을 수용액상태에서 휘산되지 않도록 작용하여 암모니아 발생을 저감한 것으로 판단된다. 암모니아는 황산(SO₄)과 질산(NO₃)이온에 의해 휘산이 감소되는 것으로 보인다.¹⁷⁾ 양돈슬러리는 발생단계부터 약 4,000 mg/L 이상의 암모니아성 질소를 고농도로 포함하고 있으며 액비화 과정에서 유기물의 분해와 함께 생성되기도 한다.

3.5. 혐기소화액 폭기 후 NH₄-N, NO₃-N 농도 변화

혐기소화액의 pH 조절이 암모늄태 질소의 농도에 미치는 영향은 Fig. 4(A)과 같다. 무처리구의 암모늄태질소(NH₄-N) 함량은 폭기처리 전 3,558 mg/kg에서 폭기 경과에 따라 점진적으로 감소하여 폭기 종료기에 1,877 mg/kg로 낮아졌다. 본 연구에서 무처리구는 폭기 초기부터 암모늄태 질소가 낮아진 것은 NH₄가 NH₃으로 휘산되었기 때문인 것으로 보인다. 본 연구에서 무처리구 혐기소화액의 호기성 액비화 과정에서 혐기소화액의 암모늄태 질소 농도가 낮아지는 것은 암모늄태 질소의 질산태 질소 전환 보다는 암모니아 휘산량 증가가 더 영향을 미친 것으로 판단된다.

혐기소화액의 액비화 과정에서 pH 조절 처리구의 NH₄-N 함량은 3,100~3,500 mg/kg로 폭기 처리 후 변화가 적었다. 혐기소화액 pH 6.5 처리구의 NH₄-N 함량은 폭기 후 감소가 적었으며 폭기 60일차에 3,600 mg/kg로 유지되었다. 네덜란드에서 분뇨의 pH 조절 처리

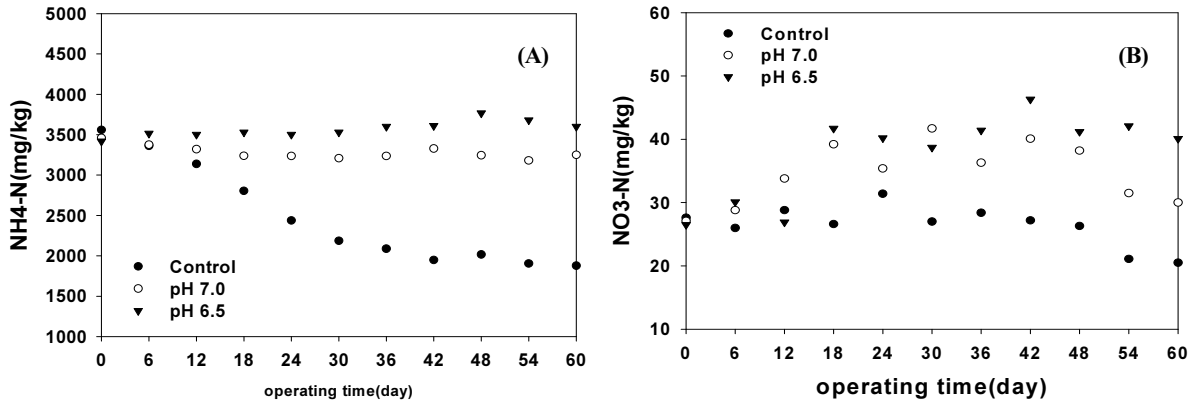


Fig. 4. Changes of NH₄-N(A) and NO₃-N(B) concentration during aerobic liquefying process of untreated and acidified digestate.

는 암모니아 가스의 휘산을 저감시키기 위해 많이 이용되었다.⁸⁾ 가축분뇨의 pH를 낮추면 암모니아는 암모늄태 질소(NH₄)의 형태로 존재하게 된다. 슬러리의 pH를 7.5에서 6.3으로 감소시켰을 때 암모늄태 질소의 농도가 2.400 mg/L에서 3.100 mg/L로 높아졌다고 보고하였다.⁶⁾

혐기소화액의 pH 조절 후 질산태질소 농도는 Fig. 4(B)와 같다. 혐기소화액 무처리구의 질산태질소 농도는 24일차까지 증가하는 경향을 보였으며, 폭기 후 60일차에 20.5 mg/kg로 낮아졌다. 혐기소화액 pH 7.0 처리구의 NO₃-N 농도는 30일차까지 증가하는 경향을 보였다가, 폭기 60일차에 질산태질소는 30.0 mg/kg를 나타내었다. 또한 호기성 액비화 시 암모늄태 질소가 질산태 질소로 전환되는 것을 촉진하는 것으로 잘 알려져 있다. 혐기소화액 pH 6.5 처리구의 NO₃-N 농도는 18일차부터 증가하였다가 종료일인 60일차에 40.1 mg/kg를 나타내었다. 혐기소화액의 황산 첨가 pH를 조절 처리구는 무처리(대조구)보다 폭기처리 기간 동안 질산태 질소 함량이 무처리구보다 높았다. 암모니아성 질소는 호기적 처리 과정에서 질산화 (nitrification)를 통해 질산 이온으로 전환된다. 그러나 일반적으로 폭기식 액비화 반응에서는 유기물의 산화 반응으로 분해가 일어난 이후 질산화 반응이 일어나는 특성이 있다.¹⁴⁾

3.6. T-N(총질소) 변화

폭기처리 기간 동안 pH 조절에 따른 처리구별

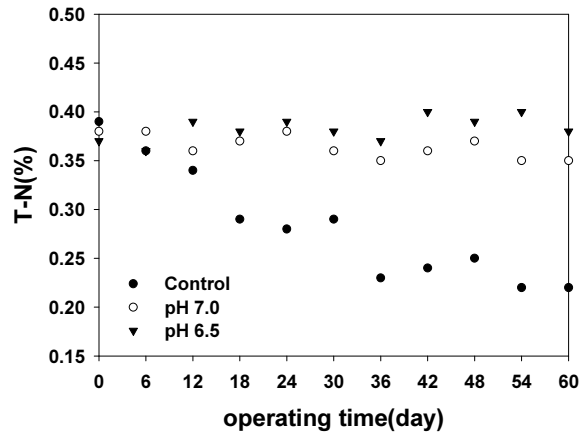


Fig. 5. Changes of T-N content during aerobic liquefying process of untreated and acidified digestate.

T-N 변화를 살펴보면 Fig. 5와 같다. pH를 조절하지 않은 무처리구의 T-N 함량은 폭기 개시시 0.39%에서 폭기 후 0.22%로 43.6% 감소되었다. 그러나 혐기소화액 pH 7.0 조절 처리구의 T-N 함량은 0.35 ~ 0.38%를 나타내어 T-N 함량의 감소가 적었다. 또한 혐기소화액 pH 6.5 처리구의 T-N 함량은 폭기 후 최종일에 0.38%로 유지하였다. 무처리 혐기소화액은 pH가 높기 때문에 폭기과정 중 유기물의 무기화로 생성된 암모늄태 질소(NH₄)가 NH₃로 대기로 휘산으로 질소 함량이 낮아졌으나 pH 조절 처리구의 T-N 함량은 감소가 적었다. 액비 내 질소는 발효 과정에서 암모니아 휘산에 의해 손실됨으로 질소 성분 함량이 낮아질 수도 있다.⁸⁾¹⁸⁾ 가축분뇨 슬러리의 산처리는

암모니아 휘산 방지로 질소의 함량이 높아져 혐기 소화액의 질소성분을 높이는 효과가 있다.⁴⁾

3.7. 혐기소화액 폭기 시작 및 종료기 성분 변화

황산 첨가 pH 조절 처리에 따른 폭기 초기와 종료시점의 화학 성분 변화는 Table 4와 같다. 혐기소화액 황산 무처리의 pH는 폭기 후 9.5로 상승하였으나 혐기소화액 황산 혼합 처리구(pH 7.0, pH 6.5)의 pH는 폭기 전 8.3에서 폭기 후 6.1 ~ 6.4로 유의적으로 낮아졌다.

혐기소화액 무처리구의 EC값이 폭기초기 25.2 mS/cm에서 폭기 종기에 16.0 mS/cm로 유의적으로 낮아졌으나, 황산처리 pH 조절 처리구의 EC는 폭기 개시기부터 종료시까지 25.0 ~ 28.0 mS/cm로 감소가 적었다. 황산 무처리 혐기소화액의 T-N 함량은 폭기 개시시 0.39%에서 0.22%로 43.6% 감소하였다. 황산처리 pH 조절 처리구의 T-N 함량은 0.35~ 0.38%로 무처리구의 T-N 함량 0.22%보다 1.6~1.7배 높아졌다. 가축분뇨 액비의 총 질소의 약 50%가 암모니아 형태이기 때문에, 총 질소의 농도 변화는 암모니아의 휘산량에 영향을 받는다.¹⁹⁾ Westerman et al. (2000)²⁰⁾은 양돈슬러리의 호기성 정화처리 공정에서 T-N 함량은 61%, NH_4^+ -N 함량은 94%를 제거하였다고 보고한 바 있다. 이러한 정화처리 공정에서의 유기물 및 질소 제거효율은 본 연구의 결과와 비교하여 더 높은 감소를 나타내었다.

황산 처리 pH 조절 처리는 최종 액비의 수용성 인산 함량은 300.5~ 300.7 mg/L로 무처리구의 214 mg/L보다 유의적으로 높아져 비료 가치 증진 효과를 나타내었다. 가축분뇨액비에 산을 첨가하여 pH를 조

절하는 경우 액비의 질소손실을 막고, 인산이 가용화되어 작물에 필요한 양분으로 공급함으로써 생육과 생산량이 증가하는 것으로 알려져 있다(Sommer et al., 2015.²¹⁾

4. 결론

본 연구는 황산을 이용하여 돈분과 사과착즙박 혼합 혐기소화액의 pH를 7.0, 6.5로 조절 한 후 호기성 액비화 과정 60일 동안 암모니아 휘산과 액비 성분변화에 미치는 영향을 구명하기 위하여 수행하였다. 혐기소화액에 황산(H_2SO_4 , 97%)를 혼합하여 pH를 7.0, 6.5로 조절한 후 호기성 액비화 시험을 실시하였다. 액비화 반응기의 운전은 혐기소화액 15 L를 원형 PE통 액비화 반응기에 충전시키고, 송풍량을 $0.3 \text{ m}^3 \text{ air/m}^3 \cdot \text{min}$ 조건에서 연속 폭기 방식으로 60일 동안 운전하였다. 혐기소화액 pH 조절에 필요한 황산 요구량은 혐기소화액 1톤을 pH 6.5 7.0으로 조절하는데 각각 8.1, 6.5 L가 소요되었다. pH를 조절하지 않은 무처리 혐기소화액의 NH_3 농도는 최고 176.2 ppm으로 높았으나 혐기소화액 pH 7.0, 6.5 조절 처리구의 암모니아 농도는 무처리구 보다 유의적으로 낮아져 악취 저감 효과를 나타내었다. 혐기소화액 무처리구의 암모늄태질소($\text{NH}_4\text{-N}$) 함량은 폭기 전 3,558 mg/kg에서 폭기 후 1,877 mg/L로 53% 낮아졌다. 폭기 종료기에 pH를 조절하지 않은 무처리구의 T-N 함량이 0.22% 이었으나 pH를 조절한 처리구는 0.35~ 0.38%를 나타내어 무처리구보다 T-N 함량이 59~72% 유의적으로 높아서 질소 보전 효과를 나타내었다. 황산 처리 pH 조절 처리는 최종 액

Table 4. Chemical Characteristics of Untreated and Acidified Digestate at the Initial and End of Aerobic Liquefying Process

Treatments	pH		EC (mS/cm)		NH ₄ -N (mg/L)		T-N (%)		P ₂ O ₅ (mg/L)	
	Initial	final	Initial	final	Initial	final	Initial	final	Initial	final
Untreated slurry	8.3a*	9.5a	25.2a	16.0b	3,558a	1,877b	0.39a	0.22b	400.2a	214.1b
pH 7.0	7.2b	6.4b	26.9a	25.3a	3,460a	3,250a	0.38a	0.35a	405.3a	310.5a
pH 6.5	6.7b	6.1b	27.8a	27.9a	3,418a	3,600a	0.37a	0.38a	409.8a	300.7a

*Values are average of 3 replicates. Letters of row indicate a statistically significant difference between treatments according to Duncan's Multiple-Range Test (DMRT) at $P \leq 0.05$. Means with the same letter are not significantly different.

비의 질소와 인산 함량이 유의적으로 높아져 비료 성분 함량을 높이는 효과를 나타내었다. 결론적으로 혐기소화액에 황산을 첨가하여 pH 조절 처리는 호기성 액비화 공정에서 암모니아 휘발 저감과여 질소 성분을 높이는 유용한 기술로 활용 될 것으로 판단된다.

사 사

본 연구결과는 상지대학교에서 지원한 2019년도 교내연구비에 의해서 수행되었음.

References

1. Korean Ministry of Agriculture, Food and Rural Affair, "Yield of livestock manure in South Korea", (2018).
2. Statistics Korea, "Statistical information service", (2018).
3. Erisman, J. W. and Schaap, M., "The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe", *Environmental Pollution*, 129(1), pp. 159~163. (2004).
4. Sommer, S. G. and Hutchings, N. J., "Ammonia emission from field applied manure and its reduction", *European journal of agronomy*, 15(1), pp. 1~15. (2001).
5. Ottosen, L. D., Poulsen, H. V., Nielsen, D. A., Finster, K., Nielsen, L. P. and Revsbech, N. P., "Observations on microbial activity in acidified pig slurry", *biosystems engineering*, 102(3), pp. 291~297. (2009).
6. Kai, P., Pedersen, P., Jensen, J. E., Hansen, M. N. and Sommer, S. G., "A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions", *European Journal of Agronomy*, 28(2), pp. 148~154. (2008).
7. Fangueiro, D., Hjorth, M. and Gioelli, F., "Acidification of animal slurry-a review", *Journal of environmental management*, 149, pp. 46~56. (2015).
8. Vandr , R. and Clemens, J., "Studies on the relationship between slurry pH, volatilization processes and the influence of acidifying additives", *Nutrient cycling in Agroecosystems*, 47(2), pp. 157~165. (1996).
9. Eriksen, J., Sørensen, P. and Elsgaard, L., "The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil", *Journal of environmental quality*, 37(1), pp. 280~286. (2008).
10. Kjeldahl, J., "Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern", *Zeitschrift für analytische Chemie*, 22(1), pp. 366~382. (1883).
11. Korean Ministry of Environment, "Standard methods for the examination of water and wastewater", (2000).
12. Downing, A. L. and Hopwood, A. P., "Some observations on the kinetics of nitrifying activated sludge plants", *Schweizerische Aeitschrift für Hydrologie*, 26, pp. 271. (1964).
13. Goronzy, M. C., "Intermittent operation of the extended aeration process for small systems", *Journal of WPCF*, 51(2), pp. 274~287. (1997).
14. Kim, S. R., "A study on the development of advanced liquid fertilizer production technology of swine manure and evaluation system of liquid fertilizer quality", Ph.D. Thesis, Sangji University, Wonju, Korea. (2015).
15. Kwon, S. H., Kwon, S. W. and Lee D. H., "Estimation of the treatment efficiency and ammonia evolution during the high rate composting process for swine manure", *Journal of Korea Society of Waste Management*, 17(3), pp. 935~943. (2000).
16. Alitalo, A., "Combination of biological and physico-chemical factors in the development of manure nutrient recovery and recycling-oriented technology", (2014).
17. Asman, W. A., Drukker, B. and Janssen, A. J., "Modelled historical concentrations and depositions of ammonia and ammonium in Europe", *Atmospheric Environment(1967)*, 22(4), pp. 725~735. (1988).
18. Li, Y., Huang, L., Zhang, H., Wang, M. and Liang,

- Z., "Assessment of ammonia volatilization losses and nitrogen utilization during the rice growing season in alkaline salt-affected soils", *Sustainability*, 9(1), pp. 132. (2017).
19. Zhang, R. H., Yang, P., Pan, Z., Wolf, T. D. and Turnbull, J. H., "Treatment of swine wastewater with biological conversion, filtration, and reverse osmosis: a laboratory study", *Transactions of the ASAE*, 47(1), pp. 243. (2004).
20. Westerman, P. W., Bicudo, J. R. and Kantardjieff, A., "Upflow biological aerated filters for the treatment of flushed swine manure", *Bioresource Technology*, 74(3), pp. 181~190. (2000).
21. Sommer, S. G., Hjorth, M., Leahy, J. J., Zhu, K., Christel, W. and Sørensen, C. G., "Pig slurry characteristics, nutrient balance and biogas production as affected by separation and acidification", *The Journal of Agricultural Science*, 153(1), pp. 177~191. (2015).