

수산물 가공폐수 슬러지의 퇴비화 반응특성과 악취 발생

이 우 범 · 추 진 욱

여수대학교 환경공학과

The Reaction Characteristics and the Odor Generation in Composting of Fishery Waste Sludge

Woo Bum Lee, Jin Wook Chu

Department of Environmental Engineering, Yosu National University,

ABSTRACT

A series of laboratory experiment was conducted to find out the effects of air flow rates on the reaction characteristics and the odorous gas generations in composting of fishery waste sludge. The results obtained were summarized as follows.

1. To obtain the more effective results of fermentation temperature, air flow rate should be controlled and operated in the range of 50-100 l /hr.m³.
2. The contents of organic matters, water contents, and organic nitrogen in compost were decreased with the progress of composting. Actual changes of nitrogen in the fishery waste sludge showed the different tendency to changes of organic nitrogen in the common waste sludge. The loss of nitrogen in compost was highest with the lapse of composting time and its loss in 4weeks after composting was 50%.
3. The C/N ratios were increased rapidly within 2weeks and thereafter the C/N ratios were decreased slightly with the lapse of composting time. The final value of C/N ratio was 10.8.
4. The concentration of odorous gases were the highest in the initial periods, thereafter gradually decreased until 28 days after composting. But ammonia gas was the highest at 14 days after composting, thereafter gradually decreased. The highest amount of hydrogen sulfide was dominantly evolved from fishery waste sludge.

Key Words : Compost, Fishery Waste Sludge, Odor, Air Flow Rate, C/N Ratios.

1. 서 론

수산물 가공공장에서 발생하는 수산가공폐수 슬러지는 일반 도시하수 슬러지와는 달리 발생이 집중적이고 성분이 유기물질과 단백질이 많이 함유되어 있어 미생물에 대한 분해가 용이하며 수거, 선별의 어려움이 크지 않기 때문에 퇴비화 처리하여 재활용하는 것이 유리한 것으로 판단된다.

수산가공폐수 슬러지는 수분함량이 70%~80% 이상이며 조직이 비교적 부드럽기 때문에 미생물의 침입이 빠르며 부패하기 쉽다. 따라서 수산가공 폐수 슬러지의 퇴비화 과정중 문제점으로 대두될 수 있는 것이 악취발생 문제이다. 저장중인 수산물 가공 슬러지 또는 퇴비화 과정 중에서 발생하는 악취가스는 경우에 따라서 인간생활에 직접적으로 해를 미치는 경우가 있다. 이와 같이 인간에 직접적으로 해를 미치는 악취가스의 종류는 암모니아, 아민류, 이산화질소, 황화수소, 머캅탄, 메

틸-술파이드 등과 휘발성 유기산류가 동시에 발생된다.

Wilber와 Dorling은 퇴비화 과정중 발생하는 악취유발물질에 대해서 보고하였으며^{1,2)}, Haug 등은 퇴비화 과정중 발생 악취의 제어방안에 대한 연구를 수행하였다³⁾.

Brinton과 Seekins는 수산폐기물의 퇴비화 과정중 발생하는 악취물질의 소멸화에 대해서 연구하였으며 악취의 제어조건으로서 pH 인자가 중요함을 보고하였다.⁴⁾

국내에서는 윤등⁵⁾이 가축분뇨의 발효시 발생하는 악취의 생성억제에 대한 연구 결과를 발표하였으며, 수산물 가공 폐수 슬러지의 퇴비화시 발생하는 악취가스의 생성량과 종류에 대한 기초 연구는 거의 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 반응장치를 제작하여 공기 주입량에 따른 수산물 가공 폐수 슬러지의 퇴비화 과정에 따른 온도, 수분함량, C/N비의 변화

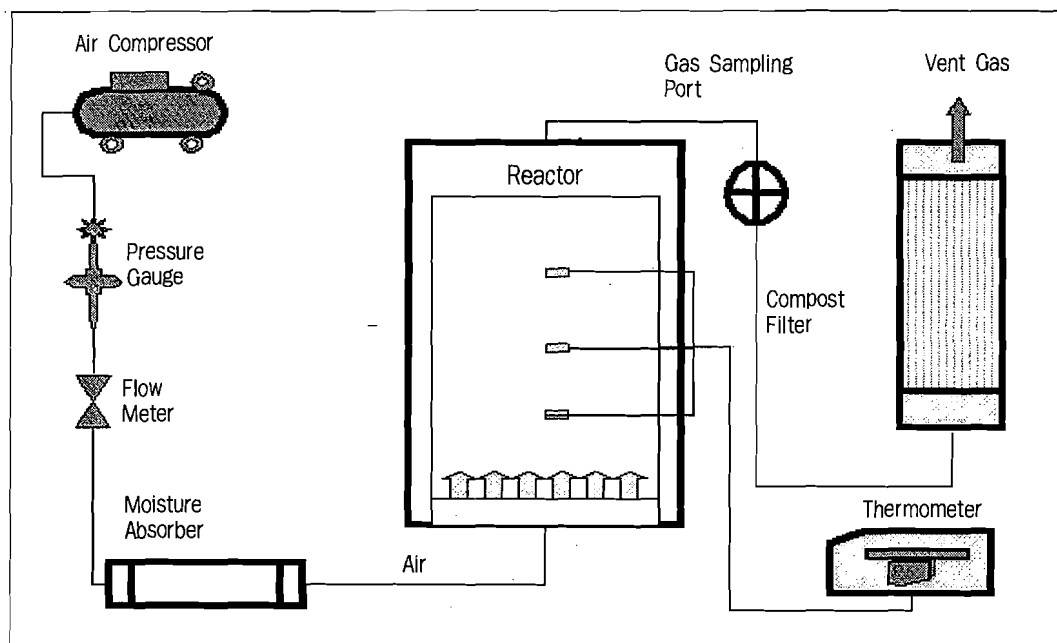


Fig 2.1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

를 파악하고, 악취물질의 발생정도를 측정함으로써 우리 나라 수산가공 폐수 슬러지에 대한 퇴비화 과정중의 반응특성과 악취발생 특성을 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 반응조는 Lab.-scale 반응조로 내경 $\varnothing 28\text{cm} \times \text{H } 90\text{cm}$, 외경 $\varnothing 29\text{cm} \times \text{H } 93\text{cm}$ (유효 용량 : 55.4 l)이며 Fig. 2.1과 같은 구조로 제작되었다. 발열량의 손실을 줄이기 위해 반응조의 외벽은 5cm 두께의 스티로폴과 보온재를 사용하였으며, 반응조 바닥에서 4cm 높이에 통기공을 뚫고 그 중심부에 직경 10mm의 plate를 설치하였다. 내부 온도 측정을 위한 온도계를 설치하였으며 반응조의 공기 주입은 Air pump의 배출공기 증기압을 조절한 후 유분과 수분의 제거 장치를 거쳐 주입되도록 하였다.

2.2. 실험방법

가) 사용 시료

본 실험에 사용된 시료는 여수시에 소재한 J 냉

동공장에서 발생한 수산물 가공폐수 슬러지이다. 자연 통풍이 되는 그늘에 건조시킨 후 퇴비화 공정에 필요한 최적 수분 함량을 60~75%로 조절하기 위해서 생슬러지와 건조 슬러지를 3:2의 비율로 혼합하였으며 퇴비화 미생물의 식종을 위하여 퇴비화가 완성된 위생처리장 슬러지 0.5%, 부숙토를 무게 비로 약 1% 첨가하였다. 투입된 시료의량은 3대의 반응기에 각각 30kg씩 이었다. 사용 시료의 물리 화학적 분석결과는 다음 Table 2.1과 같다.

나) 실험방법

공기주입량에 따른 퇴비화 반응정도를 파악하기 위하여 세 개의 반응기에 공기량을 25, 50, 100, $150\text{ l/hr} \cdot \text{m}^3$ 씩 주입하였다.

다) 분석 방법

본 실험에서 수분함량, 작열감량, pH는 환경오염공정시험법을 참조하였고, 유기물, 질소, 인산은 토양과학분석법을 이용하였으며 유기탄소의 정량은 New Zealand Engineering에서 제시된 방법을 이용하였다⁶⁾. 중금속은 Pb, Cd, Zn, Cu에 대하여 분석하였으며 HF와 과염소산으로 전처리 한 후 AA(Atomic Adsorption) spectroscopy에 의하여 분석하였다.

Table 2.1. Physicochemical properties of samples before composting

	Fishery waste sludge	seed (compost from manure sludge)
pH	8.0	6.8
Water content(wt%)	74.9	83.0
Volatile solid(wt%)	60.8	43.0
Total carbon	33.8	35.0
TKN	2.7	2.1
C/N ratio	12.5	16
Total phosphorous (mg/l)	340	-
Heavy metals	Pb : 1.078mg/kg Cu : 5.990mg/kg Zn : 6.381mg/kg Cd : 0.548mg/kg	Pb 1.045 Cu 5.814 Zn 6.281 Cd 0.531

H_2S , NH_3 가스는 대기환경공정 시험법을 이용하였으며, CO_2 gas는 $Ba(OH)_2$ 법, 그리고 CH_3SH 등은 검지관법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

퇴비화공정은 슬러지의 성상 및 퇴비화방법에 따라서 약간씩 차이가 있지만은 그 기본적인 공정은 전처리(Pretreatment), 주발효공정(Composting), 숙성(Curing) 공정으로 구분되며 주발효공정에서 주로 퇴비화반응이 일어난다.

따라서 본 연구에서는 수산물가공폐수 슬러지의 주발효공정에서의 반응특성과 악취발생특성에 대해서 살펴보았다.

3.1. 수산물가공폐수슬러지의 퇴비화반응특성

퇴비화과정중 온도의 변화는 퇴비화진행정도를 평가할 수 있는 중요한 지표로서 이용되어 왔다. 퇴비화과정중 온도의 상승은 유해미생물과 잡초의 종자를 죽이고 바이러스를 사멸시키며 발효속도를 증진시키고 수분의 증발을 유도한다.

Fig. 3.1은 공기주입율별 퇴비화 경과시간에 따른 반응조내의 온도변화를 나타내고 있다. 반응기간은 4주(28일)이며 상중하층의 온도를 측정하여 평균값을 나타내었다. 공기주입율이 150 l/hr.m^3 의 조건에서는 5-8일 사이에 온도 60°C 이상으로 상승하였으며 10일 이후부터는 점차로 하강하였고 약 3주 후에는 40°C 이하로 퇴비화반응이 종료되고 있음을 나타내고 있다. 100 l/hr.m^3 조건에서는 5일 정도에서 50°C 이상으로 온도상승이 이루어졌으며 60°C 이상이 유지되는 기간도 약 7일 정도이었으며 이기간중 퇴비화반응이 활발하게 이루어지고 있음을 알 수 있다. 50 l/hr.m^3 의 조건에서는 100 l/hr.m^3 의 조건보다도 3일 후에 50°C 이상에 도달되었으며 60°C 이상 유지되는 기간도 약 5일 정도이었다. 25 l/hr.m^3

을 주입하였을 경우는 온도상승이 원활하지 않았으며 퇴비화반응정도가 매우 낮은 것으로 나타났다.

수산물가공폐수 슬러지를 퇴비화 할 경우에 대해서 공기주입율에 따른 반응효과를 전체적으로 평가하여 보면 공기주입율이 $50\text{--}100 \text{ l/hr.m}^3$ 의 조건에서 효율적인 퇴비화가 진행됨을 알 수 있다.

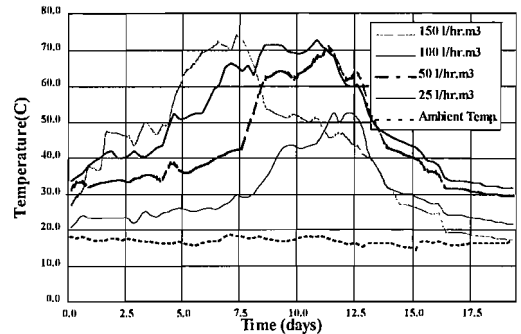


Fig. 3.1 Changes in Reaction Temperature at the various Air Flow Rates.

Fig. 3.2는 공기주입율별 퇴비화경과시간에 따른 함수율의 변화를 나타내고 있다. 원료함수율이 70% 이상인 경우 반응속도가 40°C 이상을 유지하기 위해서는 원료의 유기물질함유량이 55% 이상이어야 하며 원료의 79% 이상이면 퇴비화반응이 곤란한 것으로 알려져 있다⁷⁾. 퇴비원료인 수산물가공폐수 슬러지의 함수율은 약 75%, 유기물질의 함량은 62% 이상으로 나타나고 있는데 수산물가공폐수 슬

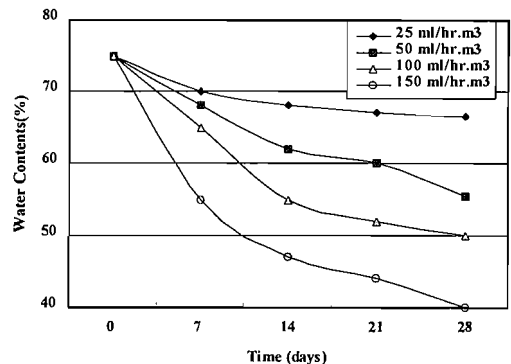


Fig. 3.2 Changes in Water Content at the various Air Flow Rates.

러지의 경우 유기물질함량이 높아서 수분함량에 따른 퇴비화반응에는 큰 문제가 없을 것으로 생각된다. 25 l/hr.m³의 공기주입율의 경우 퇴비화 과정에 약 8%의 수분감소, 그리고 50 l/hr.m³, 100 l/hr.m³, 150 l/hr.m³의 경우는 각각 20%, 25% 그리고 35% 정도의 수분이 감소되는 것으로 나타났다.

유기물을 분해하는 생물의 활동력은 미생물세포의 구성에 필요한 영양분의 량과 종류에 따라서 달라진다. 세포물질의 단백질을 형성하기 위해서는 C/N비의 구성이 중요한 요소인데 C/N비가 60 이상에서는 분해속도가 현저하게 작게 나타난다. 본 연구에 사용된 수산가공폐수 슬러지의 초기 유기물질함량(Volatile Solids)은 60.8%, TKN은 2.7%로서 C/N비가 12.6으로서 비교적 질소의 함량이 높은 편이나 문헌상에서 제시된 적절한 조건인 10-30범위에 있었다⁸⁾. 유기물질의 함량변화는 전체 탄소화합물의 변화를 나타내기 때문에 퇴비화 기간이 경과함에 따라 점차로 감소하며 이와 같이 감소하는 경향은 Fig. 3.3에 잘 나타나 있다.

주로 7-14일경에 가장 많이 감소하였으며 14일이 경과된 이후에는 감소율이 둔화되었다.

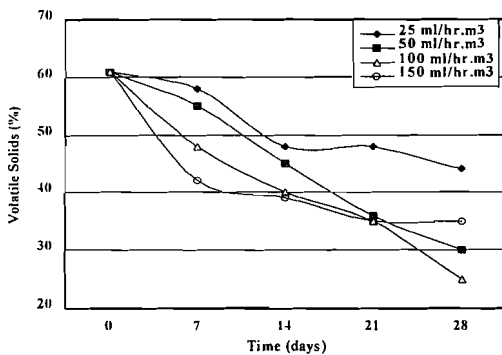


Fig. 3.3 Changes in Volatile Solids at the various Air Flow Rates.

퇴비화 과정중 총유기질소의 함량은 큰 변화가 없는 것으로 알려져 있는데 Fig. 3.4에 제시된바와

같이 수산물가공폐수 슬러지의 경우는 상당히 많은 량이 제거되는 것으로 나타나고 있다. 이는 원료 중 많은 량의 질소가 함유된 원인으로부터 발생된 것으로 생각되며 퇴비화과정중 암모니아로 많은 량이 휘산된 것으로 생각된다.

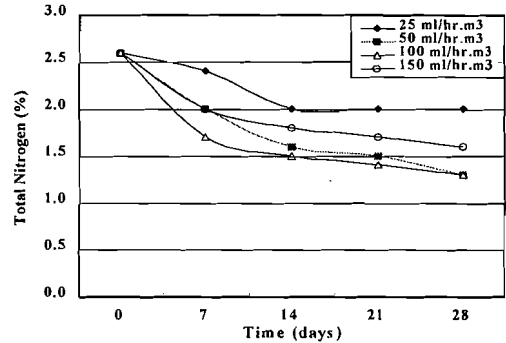


Fig. 3.4. Changes in Total Nitrogens at the various Air Flow Rates.

이는 Fig. 3.5에 제시된 바와 같이 7일, 14일경 C/N비가 증가되고 있는 현상으로서 설명되는데 7-14일경 많은 량의 암모니아가 휘산됨으로서 상대적으로 C/N비가 증가 된 것을 나타내고 있으며 이것은 다른 종류의 원료에서 잘 나타나지 않은 특이한 형태이다.

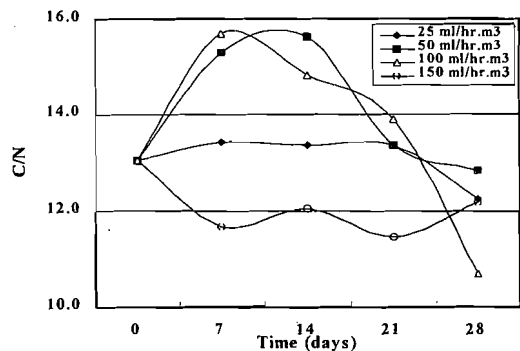


Fig. 3.5 Changes in C/N Ratio the various Air Flow Rates.

3.2. 퇴비화 반응중 악취발생

수산물가공폐수 슬러지는 다른 슬러지나 퇴비화 원료물질에 비해서 트리메틸아민옥사이드라고 하는 트리메틸아민이나 메틸아민을 생성하는 전구물질을 다량으로 함유하고 있으며, 공기에 의해서 쉽게 산화되는 고도불포화지방산을 구성성분으로 하는 지방을 다량함유하고 있다. 따라서 이러한 폐수의 슬러지에서는 암모니아, 트리메틸아민, 디메틸아민등 휘발성 질소화합물의 영향이 클 경우가 있으며 공기의 주입량에 따라서 황화수소, 메틸머캅탄 등 휘발성황화합물이 많이 발생될 소지가 있다.

본 연구에서는 앞절에서 살펴본 바와 같이, 수산물가공 슬러지의 퇴비화에 효과적인 공기주입을 100 l/hr.m³의 조건으로 고정하고 운전중 발생가스의 종류와 퇴비화 과정에 따른 농도변화를 Fig. 3.6에 나타내었다. 반응조의 운전시 주로 발생하는 악취물질은 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₃), 에틸머캅탄(CH₃(CH₂)SH), 메틸머캅탄(CH₃SH)이었다.

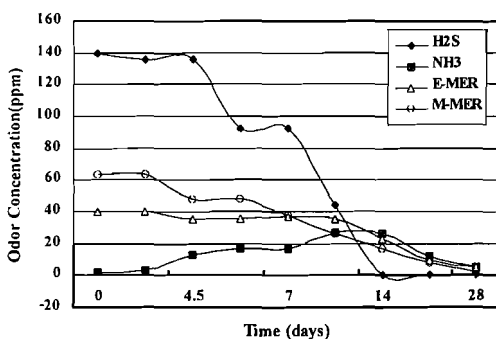


Fig. 3.6 Changes in Odorous Gas Concentrations at the conditions of Air Flow Rate 100 l/hr.m³

일반적으로 TKN은 발효중에는 변하지 않는 것으로 알려져 있는데 TKN의 함량의 감소가 발견되면 암모니아가스로 휘산되는 것으로 또는 탈질된

질소가스로서 휘산되는 것으로 배기가스중의 암모니아 농도를 측정하는 것이 필요하다. Fig. 3.4에 나타난 바와 같이 공기주입율에 따라서 차이가 있으나 초기 질소의 함량 2.6%에서 1.3-2.0까지 감소되는 것으로 나타났으며, 특히 퇴비화반응이 우수한 조건인 50-100 l/hr.m³의 조건에서는 절반 가까이 감소되는 것으로 나타났다. Fig. 3.6에서 NH₃의 발생농도가 2주 부근까지 꾸준히 증가하는 추세를 보이다가 3주째부터 감소하는 경향을 보이고 있는데 반응조내의 질소 함량의 변화와 밀접한 상관성이 있음을 알 수 있다. 초기에 산소공급이 비교적 원활치 않은 관계로 황화수소의 발생농도가 매우 높게 나타났으나, 7일 후부터는 H₂S의 발생량이 현저히 줄어들었다. 반응온도를 40-48°C 정도를 유지시킴으로서 악취발생을 최대한 억제시킬 수 있다는 연구결과가 있으나⁹⁾, 반응온도를 40-48°C 정도로 낮게 유지시키면 퇴비화반응속도가 느려지고 퇴비의 품질이 저하될 우려가 있다. 퇴비화반응조건중 악취물질의 발생을 제어할 수 있는 가장 효율적인 방법으로서 공기공급량의 조절에 의한 방법이다¹⁰⁾. 퇴비화 반응기내의 산소함량이 최소한 5-15%정도를 유지시켜야만 악취물질의 생성을 억제할 수 있고¹¹⁾ 또한 반응온도를 65°C 부근에 유지시킴으로서 분해속도를 최대로 유지할 수 있다. 메틸머캅탄이나 에틸머캅탄의 경우는 초기에 40-65ppm정도 발생하였으나 점차로 감소하는 경향을 나타내었다. 모든 악취물질이 퇴비화가 완료된 시점에서는 감지농도보다도 낮은 값을 나타내었다.

4. 결 론

수산물가공폐수 슬러지의 퇴비화에 적절한 공기공급율과 퇴비화반응특성을 검토하였으며 최적의 공기주입율조건에서 악취발생정도를 파악한 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 수산물가공폐수 슬러지를 퇴비화 할 경우, 적절한 공기주입율은 50-100 l/hr.m³이었으며 특히 100 l/hr.m³조건에서 효율적인 퇴비화가 진행됨을 알 수 있다.
2. 공기주입율이 100 l/hr.m³일 때, 수분감소는 25% 정도 발생하였으며 다른 시료(도시하수 슬러지나 축산폐수슬러지)와는 달리 질소성분(TKN)의 함량이 약 50%정도 감소하는 것으로 나타났으며 C/N비가 점차로 증가하다가 퇴비화가 완료되면서 점차로 감소하는 특이한 패턴을 나타내었고 완료된 시점에서의 C/N비는 약 10.8이었다.
3. 공기주입율을 100 l/hr.m³의 조건에서 퇴비화 반응을 진행시키면, 초기단계에서 암모니아, 황화수소, 메틸머캅탄 그리고 에틸머캅탄이 1.5, 132.0, 63.0, 80.0ppm이 발생하였으며 반응시간의 경과에 따라서 황화수소의 감소경향은 뚜렷하게 나타났으며, 메틸머캅탄이나 에틸머캅탄의 경우도 비슷한 양상을 보이고 있었으나, 암모니아의 경우는 경과시간 7일까지 증가하는 경향을 보이다가 점차로 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) Wilber C., Murray C., Odor Source Evaluation, The art & Science of Composting, Journal of Waste Recycling., 212-215(1991).
- 2) Dorling, T. A. Measurement of Odor Intensity in Farming Situations, Agri. & Environ. 3, 109-1020(1977).
- 3) Haug, R.T., Elements of Odor Management, The art & Science of Composting, Journal of Waste Recycling., 208-211(1991).
- 4) Brinton, W. F and Seekins, M.D., Composting Fish by Products: A Feasibility study, Time & Tide RC & D, Mid-coast compost consortium, 65(1988).
- 5) 윤세용, 이상규. "가축분뇨 발효시 악취가스 생성억제제 사용효과에 관한 연구". Soil Sci. & Fermentation 25(1), 62-69(1992).
- 6) New Zealand Engineering, Second Interim Report of the Interdepartmental Committee on Utilization of Organic Waste, New Zealand Engineering 6, 11-12(1951).
- 7) 藤田賢二, 堆肥化技術, 都市と廢棄物, 59-77 (1993).
- 8) Feinstein, M. S., Miller, F. C., Horgan, J. A., Analysis of EPA Guidance on Composting Sludge, Biocycle 28, 20-26(1987).
- 9) Minnesota Pollution Control: Agency Staff, Environmental Risk Discussion of Solid waste Management Systems, MN Poll Ctrl. Agency, Groundwater and Solid waste Division, 42 (1987).
- 10) Epstein, E., Public Health Issues and Composting, Biocycle 30(8), 50-53(1989).
- 11) Feinstein, M.S., Miller F.C., Strom P.F., Monitoring and Evaluating Composting Process Performance, Journal WPCF 58(4), 272-278 (1985).