

양돈 폐수로부터 고농도 암모니아성 질소의 감소를 위한 화학적 첨가제의 영향

배수호, 김 은¹, 유건상^{2,*}

안동대학교 토목공학과, ¹경북과학고등학교, ²안동대학교 응용화학과

Influence of a chemical additive on the reduction of highly concentrated ammonium nitrogen (NH₄⁺-N) in pig wastewater

Su Ho Bae, Eun Kim¹ and Keon Sang Ryoo^{2,*}

Department of Civil Engineering, Andong National University, Andong 36729, Republic of Korea

¹Gyeongbuk Science High School, Pohang 37646, Republic of Korea

²Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 36729, Republic of Korea

*Corresponding author

Keon Sang Ryoo

Tel. 054-820-5453

E-mail. ksr@andong.ac.kr

Received: 1 August 2022

First Revised: 14 August 2022

Second Revised: 26 August 2022

Revision accepted: 29 August 2022

Abstract: Excess nitrogen (N) flowing from livestock manure to water systems poses a serious threat to the natural environment. Thus, livestock wastewater management has recently drawn attention to this related field. This study first attempted to obtain the optimal conditions for the further volatilization of NH₃ gas generated from pig wastewater by adjusting the amount of injected magnesia (MgO). At 0.8 wt.% of MgO (by pig wastewater weight), the volatility rate of NH₃ increased to 75.5% after a day of aeration compared to untreated samples (pig wastewater itself). This phenomenon was attributed to increases in the pH of pig wastewater as MgO dissolved in it, increasing the volatilization efficiency of NH₃. The initial pH of pig wastewater was 8.4, and the pH was 9.2 when MgO was added up to 0.8 wt.%. Second, the residual ammonia nitrogen (NH₄⁺-N) in pig wastewater was removed by precipitation in the form of struvite (NH₄MgPO₄·6H₂O) by adjusting the pH after adding MgO and H₃PO₄. Struvite produced in the pig wastewater was identified by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. White precipitates began to form at pH 6, and the higher the pH, the lower the concentration of NH₄⁺-N in pig wastewater. Of the total 86.1% of NH₄⁺-N removed, 62.4% was achieved at pH 6, which was the highest removal rate. Furthermore, how struvite changes with pH was investigated. The yield of struvite in the precipitate was determined to be between 68% and 84% through a variety of analyses.

Keywords: MgO, NH₃, NH₄⁺-N, struvite (NH₄MgPO₄·6H₂O), pig wastewater

서론

우리나라의 경우 가축의 집단 사육이 보편화됨에 따라 축산관리 면에서 효율성이 증가되었고 육류의 소비의 발전에도 크게 기여하였다. 그러나 가축 폐수로부터의 악취 및 수질오염의 문제들로 인하여 해마다 민원 발생이 증가하고 있으며 환경적 측면에서도 심각한 문제점들을 야기하고 있다(Bae and Ryoo 2022). 최근 들어 대기환경보전법 시행령인 악취에 대한 배출 기준의 강화와 가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률에 따라, 가축 분뇨나 폐수를 활용한 부속이 강화되고 그 규제가 심화되고 있다(Environment Ministry Enforcement Decree of the Air Conservation Act 2021). 가축 폐수에 포함된 악취는 암모니아(ammonia), 황화수소(H_2S), 메르캅탄(CH_3SH) 등이 있다. 이들 중 암모니아는 미생물 처리가 어려울 정도로 높은 농도로 인하여 쉽게 처리되지 않으며, 폐수의 부패 과정에서 지속적으로 발생됨에 따라 다양한 처리 기술들이 개발되고는 있으나 경제적이면서도 효율적인 처리기술이 아직 미흡한 실정이다. 특히, 가축 분뇨 중 양돈 폐수에 포함된 고농도의 암모니아는 생물학적으로 처리하기 어려우며 대기의 악취와 수질의 부영양화를 가속화시키는 주요 원인이므로써, 방지 시 생활환경에 심각한 악영향을 초래한다. 따라서, 이와 같이 다방면에서 문제가 되고 있는 양돈 폐수 중의 고농도 암모니아를 효율적으로 처리할 수 있는 기술 개발이 시급하다(Song *et al.* 2013; Sung *et al.* 2017).

암모니아를 제거하기 위해서 폭기와 교반을 통하여 탈취시키는 방법, 세라믹 바이오필터로 흡착시키는 방법, 미생물에 의한 생물학적 처리법, 광촉매 산화법, 합성 제올라이트(zeolite)를 이용한 흡착법, 화학결합에 의한 스트루바이트(struvite) 침전법 등이 연구되어 왔다(Huang *et al.* 2010; Alshameri *et al.* 2014; Huang *et al.* 2014; Shu *et al.* 2019; Hwang *et al.* 2020; Rech *et al.* 2020; Li *et al.* 2022). 이들 중 스트루바이트 침전을 이용한 검정 물(black water)로부터 인(phosphorous)의 제거와 회수, 스트루바이트 합성을 통한 계급(chicken) 비료의 특징, 사람이나 소의 노로부터 인의 제거에 대한 비교, 스트루바이트에 의한 광산 폐수의 회생, 스트루바이트 생성을 통한 도시 폐기물 매립지 침출수 처리, 축산 폐수로부터 질소와 인 자원의 재생, 스트루바이트 결정에 관한 히알루론산(hyaluronic acid)의 영향, 낙농업 거름을 위한 스트루바이트로서의 인의 침전

과 같이 다양한 스트루바이트 방법들이 여러 문헌들에 의해서 소개되어 왔다(Ganrot *et al.* 2007; Warmadewanyhi *et al.* 2009; Muhmood *et al.* 2018; Tansel *et al.* 2018; Liao *et al.* 2020; Krishnamoorthy *et al.* 2021; Edward Wagner 2022). 스트루바이트법은 용액 중에서 Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 이온들이 1 : 1 : 1의 이론적 몰비로 결합된 Magnesium Ammonium Phosphate 결정체인 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 형태로 침전되면서 질소와 인을 제거하는 방식이다. 하지만 스트루바이트 침전법의 경우 침전 반응이 높은 pH 영역의 불안정 구역에서 발생하는 것으로 알려져 있어, 최근 들어 기존의 스트루바이트 침전법과는 달리 비교적 pH가 낮은 영역인 준안정구역에서 기존의 결정표면 위에 질소와 인이 스트루바이트 결정성 형태로 석출되는 스트루바이트법이 연구되고 있다. 대부분의 양돈 폐수는 일반 폐수와는 달리 암모니아를 제거할 목적으로 처리공정마다 폭기 시설을 갖추고 있어 초기 pH가 약알칼리 상태를 유지한다. 초기 약알칼리 상태에서는 암모니아와 인산(H_3PO_4) 및 마그네슘(Mg)이 존재하여도 스트루바이트 합성이 잘 이루어지지 못할 뿐만 아니라, 양돈 폐수 특성상 마그네슘과 인산에 비하여 암모니아의 농도가 수십 배 높아 스트루바이트의 합성 유도가 어렵다. 또한, 칼슘(Ca)과 염소(Cl)와 같은 다양한 이온들의 방해 요인과 알칼리성 용액 상태로 인하여 스트루바이트 합성이 잘 이루어지지 않는다.

본 연구는 마그네시아(MgO)를 이용하여 실제 양돈 폐수로부터 NH_3 를 우선적으로 제거시킨 후 남아 있는 비휘발성 암모니아($NH_4^+ \cdot N$)를 스트루바이트 형태로 침전 제거하기 위한 최적 조건들을 연구하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 폭기 시간, 양돈 폐수 무게 대비 인산과 마그네시아의 주입량, pH의 변화 등이 조사되었다. 이외에도, 양돈 폐수에 인산과 마그네슘의 주입과 pH 조절을 통해 안정적으로 약산성 상태에서도 스트루바이트의 침전이 이루어질 수 있는 조건들을 연구하였다. 또한 생성된 스트루바이트의 침전이 pH의 변화에 따라 어떻게 변화되고 침전물 중에 함유되어 있는지 스트루바이트의 수득률을 측정하였다.

재료 및 방법

1. 시료 준비와 실험 절차

본 연구에서 사용한 양돈 폐수는 포항에 위치해 있는 양

돈축사에서 수거한 것으로서, 슬러리(slurry) 중의 고형물을 원심분리용 탈수기로 제거한 폐수이다. 휘발되는 NH_3 가스의 양은 양돈 폐수 무게 대비 MgO (wt. %)의 주입량을 변화시키면서 측정하였다. 실험은 다음과 같은 방법으로 시행하였다. 양돈 폐수 0.6 톤에 MgO 를 0.2%에서 0.8%까지 점진적으로 첨가하여 43 L min^{-1} (브로와 에어펌프, LP-40A, Jung Su Industry, Korea)로 24시간 폭기시켜 폐수에서 휘발되는 NH_3 가스의 농도를 측정하였다. MgO 로 처리한 양돈 폐수와 미처리한 양돈 폐수(양돈 폐수 자체)를 1 L 유리병에 밀폐 처리하고 1개월 동안 보관한 후에 NH_3 가스의 발생 여부를 비교하였다. 양돈 폐수 내 비휘발성 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거 실험을 위한 시료는 0.8 wt. %의 MgO 로 처리하여 NH_3 가스를 탈기한 시료를 사용하였다. 양돈 폐수의 pH는 황산(H_2SO_4)과 수산화나트륨(NaOH)으로 조절하였고, 양돈 폐수 내 $\text{NH}_4^{3+}\text{-N}$ 를 스트루바이트 형태로 제거하기 위해 MgO 와 인산을 사용하였다. 시료는 유리섬유여지(GF/C)로 여과하여 부유물을 제거한 후, 1 L에 인산 15 g과 MgO 10 g을 첨가하여 교반시키면서 황산(1+2)을 첨가하여 pH 5.0으로 조정하였다. 시료를 1시간 동안 안정화시킨 후, 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH를 6~10까지 조정하면서 pH 단계별로 시료를 채취하여 용액에 잔류되어 있는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, Mg^{2+} , 그리고 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 농도를 측정하였다. pH 별로 생성된 침전물의 성분 중에서 스트루바이트의 결정성과 수득률을 조사하였다.

2. 시료 분석

NH_3 가스 분석을 위한 전처리 방법으로 폐수 1 mL을 1 L Tedlar bag에 주입하여 상온에서 24시간 유지시킨 후, Tedlar bag에 있는 NH_3 가스를 가스 검지관(GASTEC, Korea)으로 100 mL씩 포집하였다. 가스 검지관에 포집된 NH_3 가스의 농도는 열탈착 가스크로마토그래프-질량분석기(ATD-GC/MS, Clarus 690 GC, Clarus SQ8T, PerkinElmer, USA)를 사용하여 측정하였다. 자외선-가시광선 분광기(UV/Vis, Cary-5000, Varian Technologies, USA)를 이용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 를 인도페놀(indophenol) 법으로 220 nm에서, 그리고 아스코르빈산환원(ascobic acid reduction) 법으로 880 nm에서 각각 분석하였다. Mg^{2+} 의 농도는 유도결합플라즈마-원자방출분광기(ICP-AES, Agilent 7800, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 측정하였다. 침전물(precipitate)의 결정구조는 X-선

회절분석기(XRD, X-ray Diffractometer, Ultima IV, Rigaku, Japan)를 이용하여 Cu-K α Target으로 측정하였으며, ICSD 검색 프로그램을 통해 확인하였다. 침전물의 결정과 화학적 조성은 에너지 분산형 X-ray가 연결되어 있는 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM/EDX, MYRA 3 XMH, Tescan, Czech)으로 분석하였다. 침전물의 열적변화는 열 분석기(TG-DTA, TG-DTA 8122, Rigaku, Japan)를 이용하여 800°C까지 질소 분위기에서 승온속도 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 측정하였다. 질소와 수소는 원소분석기(EA, FlashSmart, Thermo Fisher Scientific, Germany)로 950°C까지 기화시켜 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)로 분석하였다. 양돈 폐수의 pH는 pH 미터기(Radiometer, PHM 250 ion analyzer, Woonsocket, RI, USA)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. MgO (wt. %)의 주입량에 따른 NH_3 가스의 탈기량

양돈 폐수의 무게 대비 MgO 의 주입량(wt. %)을 변화시키면서, 양돈 폐수로부터 배출되는 NH_3 의 양을 측정하였다. Fig. 1은 폭기하는 동안 주입된 MgO 의 양에 따라 폐수로부터 NH_3 가 휘발된 후에 남아 있는 NH_3 의 잔류 농도를 나타낸다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 24시간의 폭기 동안에 양돈 폐수에 주입된 MgO 의 양이 증가함에 따라 남아 있는 NH_3 의 농도는 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 결과적으로 MgO (0.8 wt. %)로 처리한 양돈 폐수는 비처리한 양돈 폐수에 비하여 NH_3 가 대략적으로 75%까지 감소하였

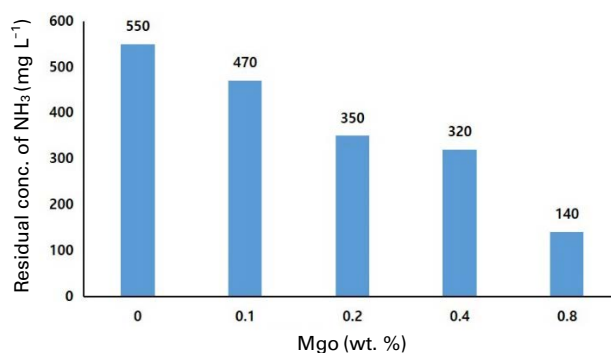
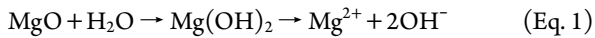


Fig. 1. Residual concentration (mg L^{-1}) of NH_3 after volatilization of NH_3 gas from pig wastewater according to the amount of MgO (wt. %) injected during aeration.

다. 이러한 현상을 해석하면, Eq. 1에 나타난 것처럼, MgO가 폐수에 용해되면서 pH를 증가시켜 NH₃의 탈기효율을 높여주기 때문이다. 본 실험을 통해 양돈 폐수의 pH를 높일수록 NH₃는 염(salt)의 형태로 존재하기보다는 가스 상태로 존재하여 쉽게 대기로 휘발된다는 것을 알 수 있었다.



가축 분뇨로부터 암모니아의 제거를 위한 냄새 저감용 첨가제를 주제로 다룬 Seong *et al.* (2017)의 연구에서는, 암모니아를 30% 이상 감소시킨 제품은 44%를 차지하였고 24%의 제품이 10% 미만 그리고 나머지 32%의 제품은 10~30% 수준의 저감 효과를 나타내었다. Seong *et al.* (2017)의 연구에서 첨가제 물질은 생균을 이용한 *Bacillus coagulans* 등의 미생물이었다. 본 연구는 미생물 대신 화학적 첨가제인 분말 MgO를 사용하여 양돈 폐수로부터 암모니아를 약 75%까지 암모니아를 제거할 수 있는 효과를 나타냄으로써 암모니아와 같은 악취로 인한 각종 민원문제와 분뇨의 유실에 따른 수질오염에 의한 간접적인 처리 비용을 줄일 수 있다고 판단된다.

MgO (0.8 wt. %)로 처리한 양돈 폐수와 미처리 양돈 폐수를 1개월 동안 각각 밀폐하여 보관 후, 남아 있는 NH₃의 발생량을 Fig. 2에 나타내었다. MgO (0.8 wt. %)로 처리한 양돈 폐수에서는 미처리 양돈 폐수와 비교하여 NH₃의 발생량이 약 34% 수준으로 나타났으며, 미처리 양돈 폐수에서는 남아 있는 NH₃의 농도가 폭기 전 수준까지 상승하였다. 이는 미처리 양돈 폐수의 경우에는 폭기가 이루어지는 동안만 NH₃가 탈기되고 공기가 주입되지 않는 경우에는 폐수 내에서 혐기성 반응이 가속화되어 NH₃를 지속적

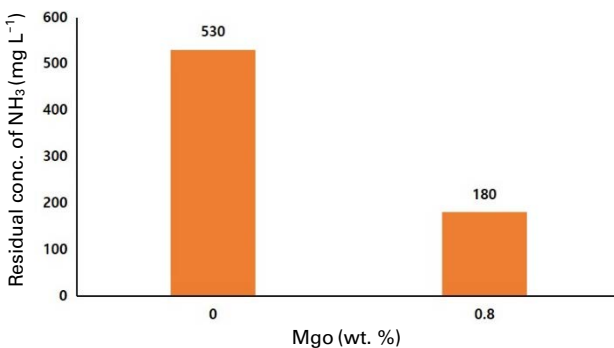
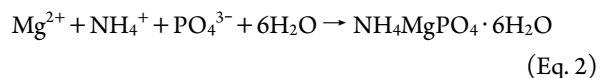


Fig. 2. Residual concentration of NH₃ in pig wastewater after sealing the pig wastewater treated with and without MgO (0.8 wt. %) for a month.

로 생성시킨 반면, MgO로 처리한 양돈 폐수는 초기에 폐수 내에 포함되어져 있던 NH₃가 탈기된 이후에도 폐수 내에서 혐기성반응이 유도되지 않았음을 의미한다.

2. 양돈 폐수로부터 NH₄⁺-N 제거

양돈 폐수에 대하여 MgO (0.8 wt. %)로 처리한 시료와 미처리 시료를 분석한 결과, 미처리 시료의 NH₄⁺-N은 3,146 mg L⁻¹, Mg²⁺ 1.1 mg L⁻¹, PO₄³⁻-P 238 mg L⁻¹, pH 8.4로 나타났으며, MgO (0.8 wt. %)로 처리한 시료의 NH₄⁺는 2,464 mg L⁻¹, Mg²⁺ 1.8 mg L⁻¹, PO₄³⁻-P 247 mg L⁻¹, pH 9.2로 나타났다. 비록 양돈 폐수를 MgO로 처리하여 양돈 폐수로부터 NH₃의 배출을 75%까지 높였더라도, 폐수 내의 NH₄⁺-N의 제거효율은 21.7%로 낮게 나타났다. 따라서, MgO (0.8 wt. %) 처리는 양돈 폐수에서 휘발되는 NH₃ 가스를 감소시키는 효과는 높으나 양돈 폐수에 아직 남아있는 NH₄⁺-N를 제거하는 효과는 상대적으로 미흡하다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 MgO (0.8 wt. %)로 NH₃ 가스를 휘발시킨 후, 폐수에 잔류되어 있는 NH₄⁺-N 제거하기 위하여 인산과 MgO를 사용하였다. 양돈 폐수에 인산과 MgO 첨가 시 인산은 인을 보충하면서 초기 pH를 낮추는 효과가 있으며, MgO는 Mg를 보충하면서 황산에 의해 pH를 쉽게 조절할 수 있다. 양돈 폐수의 pH를 5로 조정하였을 때 침전물 발생 없이 모두 용해된 상태를 유지하였다. 그러나 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 6으로 조정하였을 때 흰색 침전물이 발생하기 시작하였으며, pH가 높을수록 폐수 내의 NH₄⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻의 농도 역시 상대적으로 감소하는 경향을 보였다. Fig. 3은 양돈 폐수에서 pH의 변화에 따라 NH₄⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻의 농도 변화를 나타낸다. 총 86.1%의 제거된 NH₄⁺ 중에서 pH 6에서 가장 높은 비율인 62.4%가 제거되었다. Mg²⁺와 PO₄³⁻도 유사하게 감소하는 경향을 보임으로써 약산성인 pH 6 상태에서부터 NH₄⁺, Mg, PO₄³⁻로 결합된 침전물이 생성됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해, NH₄⁺, Mg, PO₄³⁻로 구성되는 스트루바이트는 pH 6에서의 약산에서부터 생성된다는 것을 알 수 있었다 (Eq. 2).



Huang *et al.* (2014)은 양돈 폐수의 NH₄⁺-N이 pH 8.0~10.5의 범위에서 스트루바이트의 형태를 이룸으로써

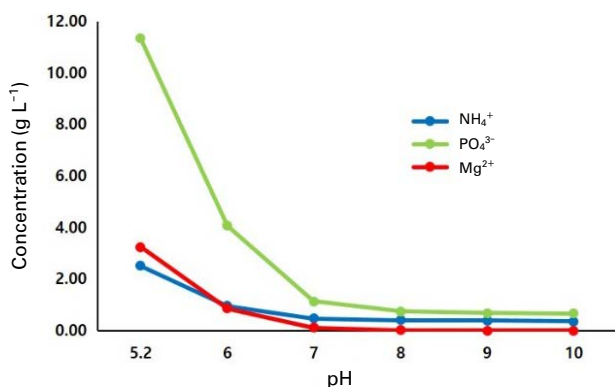


Fig. 3. NH₄⁺, Mg²⁺, and PO₄³⁻ concentrations (g L⁻¹) according to pH changes in pig wastewater.

73~88%까지 제거되었고 pH를 증가시킬수록 제거율이 감소된다고 서술하였다. 또한, Huang *et al.* (2011)은 pH 8.5에서 양돈 폐수 내 약 80%의 NH₄⁺-N가 제거되었다고 보고하였다. 본 연구에서는, NH₄⁺-N의 제거율이 pH 10에서 약 86%에 도달했고, pH 6에서 최대효율을 보였다. 본 연구와 이전에 보고된 연구 결과의 NH₄⁺-N의 제거율을 비교하였을 때, 국내·외 양돈 폐수의 성상은 다를지라도 NH₄⁺-N의 제거율은 거의 유사한 수준을 보임을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 MgO와 같은 화학적 제거제가 고농도의 NH₄⁺-N을 함유하는 고비용으로 처리되었던 산업폐수에도 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

3. 침전물의 확인

pH 6에서 생성된 침전물을 FE-SEM을 이용해서 관찰한 결과, 침전물의 입자는 20~50 μm의 범위를 갖는 판 모양과 결정형으로 나타났다(Fig. 4).

Fig. 5는 pH 6에서 양돈 폐수로부터 생성된 침전물의 XRD 패턴을 나타낸다. 얻어진 침전물의 피크들은 표준 스트루바이트 결정(ICSD Standard, PDF# 01-071-2089)의 피크들과 상당 부분 일치하였다. 이런 결과는 침전물이 스트루바이트의 결정구조인 Ammonium, Magnesium, Phosphate and Hydrate (NH₄MgPO₄·6H₂O)로 구성되어 있음을 나타낸다. 반면, pH 10 이상부터는 어떠한 스트루바이트 결정 형태가 나타나지 않았다.

4. pH에 따른 침전물의 변화

양돈 폐수에서 생성된 침전물의 pH에 따른 특성 변화를

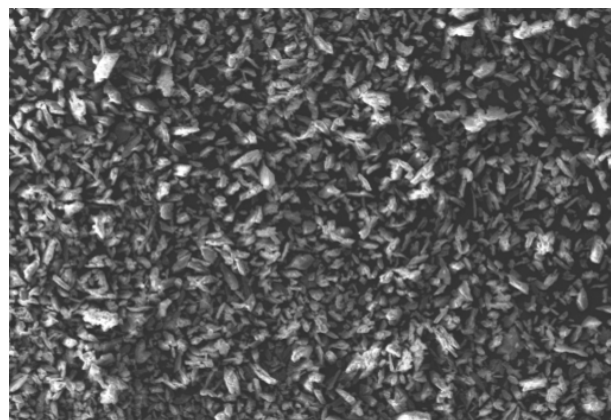


Fig. 4. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image of precipitate produced at pH 6.

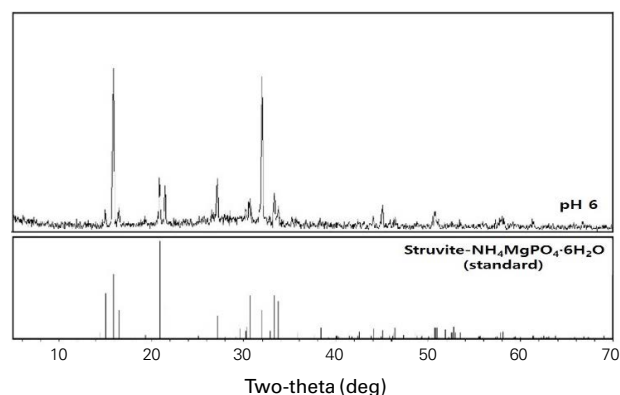


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of precipitate produced in pig wastewater at pH 6.

조사하였다. 이를 위해, 인산 15g과 MgO 10g을 1L의 양돈 폐수에 넣은 후, 황산을 이용하여 폐수의 pH를 5로 조정하였다. 이후, 수산화나트륨을 첨가하여 양돈 폐수의 pH를 6에서부터 11까지 점차적으로 상승시켰다. 그 결과, pH 6에서부터 백색의 침전물이 발생하기 시작하였고, 스트루바이트 결정성을 보였다(Figs. 4 and 5). pH 7~10 사이에서는 침전물이 상당량 생성되었고 XRD로 분석한 결과 비결정성 형태로 확인되었다. 이는 pH 7 이상에서 결정성을 띠는 스트루바이트에 비해 비결정성 스트루바이트가 발생하는 속도가 더 높기 때문으로 판단된다. 결과적으로, 본 연구에서 pH 7~10 사이에서 양돈 폐수에 존재하는 대부분의 침전물은 비결정성 스트루바이트 형태로 존재하였으며 pH 10 이상의 조건에서는 생성된 침전물이 용해되었다.

5. 스트라바이트의 수득률

스트라바이트의 화학적 구조는 $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 이며 1몰 질량은 245.41 g이다. 스트라바이트의 이론적 몰비 (molar ratio)는 $NH_4 : Mg : PO_4 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 6$ 이며 무게비는 18 : 24.3 : 95 : 108이다. 또한, 스트라바이트의 총 무게 중에서 N, H, 그리고 수화물 (hydrate)이 차지하는 무게비는 각각 5.71%, 1.63%, 그리고 44.08%이다. 본 연구에서, 양돈 폐수에서 생성된 침전물 중에서 pH 6에서 스트라바이트 결정의 수득률을 FE-SEM/EDX, TG-DTA 그리고 원소분석기를 이용해서 각각 조사하였다. 침전물의 원소 성분들을 나타내는 FE-SEM 스펙트라를 Fig. 6에 나타내었다. 스펙트럼은 침전물이 주요 원소로서 산소(O), 마그네슘(Mg), 그리고 인(P)과 같은 주요 원소들과 미량 성분으로서 칼륨(K), 알루미늄(Al), 철(Fe), 그리고 구리(Cu)로 구성되어 있음을 보였다.

Table 1은 Energy dispersive X-ray analyzer (EDX)에 의해 정량화 한, 침전물을 구성하고 있는 원소 성분들의 무게 (weight)와 원자 (atomic)의 비율을 나타낸다. EDX 분석에 의해, 침전물이 15.58%의 Mg와 16.74%의 P로 구성되어 있다는 것을 확인되었다. 이러한 수치는 스트라바이트의 이론적 몰비 1 : 1과 유사함을 보였다.

침전물에 관한 Thermal gravity differential temperature analyzer (TG-DTA) 분석 패턴을 Fig. 7에 나타내었다. 200°C의 온도 부근에서 침전물 전체 질량의 43.3%가 감소되었다. 일반적으로, 스트라바이트의 이론적 질량 손실은

44.08%의 수화물과 7.34%의 NH_3 를 합쳐 51.42%이다. 전의 연구는 스트라바이트가 열분해 하는 동안 NH_3 와 수화물이 거의 동시에 손실된다는 것을 보여 주었다. 위의 문헌을 바탕으로 해서, 양돈 폐수 내 침전물에서의 스트라바이트의 수득률이 84%에 이른다는 것을 확인할 수 있었다.

침전물을 구성하고 있는 질소와 수소의 질량 농도를 원소 분석기로 측정하였다. 분석 결과, 침전물 내의 N과 H가 각각 4.04%와 1.11%였고 이러한 수치는 앞서 언급한 스트라바이트의 이론적 수치인 5.71%와 1.63%보다는 낮은 수준을 보였다. 따라서 FE-SEM/EDX, TG-DTA, 그리고 원소 분석기로부터 얻은 수치들을 고려했을 때, 침전물 중에 존재하는 스트라바이트의 수득률은 최소 68%에서 최대 84%까지 도달한다는 결론을 이끌어 낼 수 있었다.

Table 1. The weight and atomic percentages of elements composing the precipitate by energy dispersive X-ray (EDX) analysis

Element	Weight %	Atomic %
O	53.76	67.05
Mg	18.99	15.58
Al	0.10	0.07
Si	0.00	0.00
P	25.98	16.74
K	0.94	0.48
Ti	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00
Fe	0.13	0.05
Cu	0.10	0.03
Zn	0.00	0.00
Total	100.00	100.00

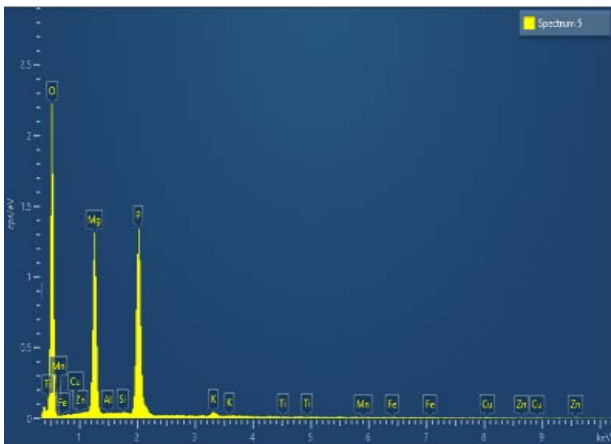


Fig. 6. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) spectra of the precipitate.

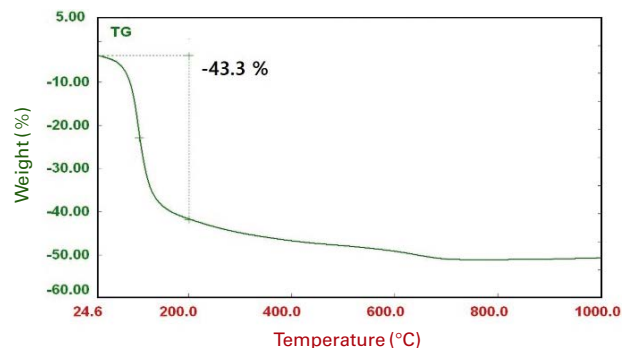


Fig. 7. Thermal gravity differential temperature analyzer (TG-DTA) profile of precipitate at different temperatures (°C).

적 요

양돈 폐수로부터 NH_3 를 제거하기 위해서 양돈 폐수의 무게 대비 MgO (wt. %)의 양을 변화시키면서 양돈 폐수에 주입하였다. 24시간 동안 폭기시키면서 MgO (0.8 wt. %)로 처리한 양돈 폐수는 미처리 양돈 폐수에 비하여 NH_3 가스 발생량이 75.5% 감소하였으며, 1개월 동안 밀폐된 상태에서도 NH_3 가스가 거의 발생하지 않았다. 본 연구에서 사용한 MgO 는 양돈 폐수의 pH를 상승시켜 NH_3 가 가스 형태로 탈기될 수 있는 조건을 제공해 주었으며, 과량 주입할 경우에도 호기성 미생물 활동에 악영향을 줄 수 있는 pH 10.5를 초과하지 않았다. 양돈 폐수에서 제거되지 않고 남아 있는 NH_4^+ 는 인산과 MgO 를 첨가하여 스트루바이트의 형태로 침전시켜 제거하였다. 스트루바이트를 합성하기 위해서 NH_4^+ 의 몰비와 동일하게 인산과 MgO 를 주입하고 황산을 첨가하여 양돈 폐수의 초기 pH를 5로 조정된 후 점진적으로 폐수의 pH를 상승시켰다. pH 6에서 흰 침전물 소위 스트루바이트가 생성되기 시작하여 pH 10까지 지속적으로 합성이 이루어졌다. 총 86.1%의 NH_4^+ 제거 중에서 62.4%가 약산성인 pH 6에서 제거되었다. 침전물 중에 스트루바이트의 존재를 XRD로 조사하였고 그 결과 pH 6에서 침전물이 스트루바이트의 결정성을 갖는다고 확인되었다. pH 7~10인 조건에서는 스트루바이트가 비결정질 형태로 존재하며, pH가 11인 이상에서는 생성된 스트루바이트가 완전히 붕괴되었다. 침전물 내에서 스트루바이트의 수득률은 에너지 분산형 X-ray, 열중량분석기, 원소분석기의 결과치를 바탕으로 하여 68%~84%임을 확인할 수 있었다. 만약 NH_3 가 제거된 양돈 폐수를 건조 퇴비에 뿌려 부숙하게 된다면 퇴비의 부숙 기간 동안 NH_3 로 인한 악취를 상당히 감소시킬 수 있을 것이다. 이와 더불어, MgO 로 처리한 양돈 폐수는 가축 퇴비에 인과 질소를 보충하는 역할을 담당할 수 있을 것이다. 앞으로도 본 연구를 계속적으로 진행하여 국내에서 친환경퇴비를 생산할 수 있는 기틀을 마련하고자 한다.

CRedit authorship contribution statement

Su Ho Bae: Sample preparation, Data collection. Eun Kim: Sample analysis. Keon Sang Ryoo: Writing and summarizing paper.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1F1A1060823).

REFERENCES

- Alshameri A, C Yan and X Lei. 2014. Enhancement of phosphate removal from water by TiO_2 /Yemeni natural zeolite: preparation, characterization and thermodynamic. *Microporous Mesoporous Mat.* 196:145–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.008>
- Bae SH and KS Ryoo. 2022. Odor reduction of pig wastewater using magnesia (in-situ test). *J. Kor. Chem. Soc.* 66:202–208. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2022.66.3.202>
- Edward Wagner KG. 2022. Precipitating phosphorous as struvite from anaerobically-digested dairy manure. *J. Clean. Product.* 339:130675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130675>
- Environment Ministry Enforcement Decree of the Air Conservation Act. 2021. Ministry of Environment. Sejong, Korea. https://elaw.klri.re.kr/eng_mobile/viewer.do?hseq=57231&type=sogan&key=16
- Ganrot Z, G Dave and E Nilsson. 2007. Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Bioresour. Technol.* 98:3112–3121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.038>
- Huang H, X Xiao, B Yan and L Yang. 2010. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural chinese zeolite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 175:247–252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.156>
- Huang H, C Xu and W Zhang. 2011. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresour. Technol.* 102:2523–2528. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.054>
- Huang H, D Xiao, Q Zhang and L Ding. 2014. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. *J. Environ. Manage.* 145:191–198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.021>
- Huang H, HY Jiang and L Ding. 2014. Recovery and removal of ammonia-nitrogen and phosphate from swine wastewater by internal recycling of struvite chlorination product. *Bioresour. Technol.* 172:253–259. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.024>
- Hwang IS, YM Park, YE Lee, DW Kim, JS Park, EJ Oh, J You and

- GU Jeong. 2020. Evaluation of nutrients and heavy metals removal by *Ankistrodesmus bibraianus*. Korean J. Environ. Biol. 38:82–92. <https://doi.org/10.11626/KJEB.2020.38.1.082>
- Krishnamoorthy N, T Arunachalam and B Paramasivan. 2021. A comparative study of phosphorous recovery as struvite from cow and human urine. Mater. Today Proceedings 47:391–395. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.587>
- Li X, X Zhao, J Zhang, J Hao and Q Zhang. 2022. Struvite crystallization by using active serpentine: An innovative application for the economical and efficient recovery of phosphorous from black water. Water Res. 221:118678. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118678>
- Liao M, Y Liu, E Tian, W Ma and H Liu. 2020. Phosphorous removal and high-purity struvite recovery from hydrolyzed urine with spontaneous electricity production in Mg-air fuel cell. Chem. Eng. J. 391:123517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123517>
- Muhmood A, S Wu, J Lu, Z Aimal, H Luo and R Dong. 2018. Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. Sci. Total Environ. 635:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.129>
- Rech I, NY Kamaogawa, DL Jones and PS Pavinato. 2020. Synthesis and characterization of struvite derived from poultry manure as a mineral fertilizer. J. Environ. Manage. 272:111072. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111072>
- Shu J, H Wu, M Chen, H Peng, B Li, R Riu, Z Liu, B Wang, T Huang and Z Hu. 2019. Fractional removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using carbonate and struvite precipitation. Water Res. 153:229–238. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.044>
- Song JM, HS Yang, HJ Ko, YJ Kim, KY Kim and CH Kang. Seasonal concentration and emission characteristics of odorous compounds produced from swine in Jeju Island. 2013. Anal. Sci. Technol. 26:364–374. <https://doi.org/10.5806/AST.2013.26.6.364>
- Sung HG, SB Cho, SS Lee, YJ Choi and SS Lee. 2017. Study on Korean commercial additives and agents for reducing odor of manure in animal farm. J. Agric. Life Sci. 51:95–104. <https://doi.org/10.14397/jals.201751.3.95>
- Tansel B, G Lunn and O Monje. 2018. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorous recovery: a review of magnesium-ammonia-phosphate interactions. Chemosphere 194:504–514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.004>
- Warmadewanyhi JC and D Liu. 2009. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. Sep. Purif. Technol. 64:368–373. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.040>