

2B1) 환경기초시설에서의 암모니아 플럭스 산정을 위한 물질전달모형 개발

Development of Mass Transfer Model for Ammonia Flux from the Odor Sources

사재환¹⁾ · 박종호 · 정재학 · 윤석경 · 전의찬

¹⁾세종대학교 환경·에너지연구소, 세종대학교 지구환경과학과

1. 서 론

암모니아는 강한 자극성 냄새를 갖고 있는 무색의 기체로서, 악취방지법에 지정악취물질로 규정된 대표적인 악취물질 중 하나이다. 암모니아는 대기 중에서 일반적으로 알칼리성이지만 질산이나 황산 등과 같은 산성 대기오염물질과 반응하여 입자상물질인 질산암모늄(NH_4NO_3)이나 황산암모늄류(NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 생성에 관여한다(Irwin and Williams, 1988). 이와 같은 2차 생성 입자상물질(SPM; Secondary Particulate Matter)은 대부분 미세입자(PM2.5)로서 가시거리를 저하시키고 인간의 호흡기 건강에 잠재적인 영향을 미친다(Adams, 2001; Battye et al., 1994). 또 대기 중으로 배출된 암모니아는 메탄(CH_4)이나 아산화질소(N_2O)와 같이 온실가스로 작용하여 지구온난화에 영향을 미치는 물질이기도 한다(Fangmeier et al., 1994).

우리나라는 생활수준이 향상되고 소득이 증가함에 따라 지속적으로 물 소비량이 증가하고 있으며, 필연적으로 하수의 배출량도 증가하고 있다. 2002년 현재 하수발생량은 15,632,656 m^3 /일이며, 현재 전국적으로 운영 중인 하수처리장은 172개소이며, 전체 시설용량은 18,399,830 톤/일이다.

하수처리장에서는 하수 처리 과정이나 슬러지 처리 과정에서 악취물질인 황화수소, 암모니아, 휘발성 유기화합물(VOCs)들이 대기 중으로 배출하고 있다(Stuetz et al., 1999; Namkung and Rittmann, 1989). 특히, 하수처리장에서 배출되는 악취물질들은 일반 대기 중의 농도보다 수십~수백배 높은 농도로 배출하고 있어(Aysen, 2002), 주변지역에 미치는 영향이 매우 크며 지역에 따라서는 인근 주민들과 심각한 갈등을 일으키기도 한다.

하지만 하수처리장에서 배출되는 악취물질에 대한 연구는 하수처리장에서 배출되는 악취물질의 종류 및 실태 파악 수준의 연구에 머물러 있는 실정이다. 전의찬 등 (2005) 등에 의하면 하수처리장에서 배출되는 주요 악취물질 중 암모니아가 가장 많은 배출량을 보이고 있어, 암모니아는 악취물질로서의 영향뿐만 아니라 대기오염물질로도 인근지역에 상당한 영향을 미칠 것으로 판단하였다.

본 연구에서는 우리나라 하수처리장의 악취물질 배출 특성을 파악하기 위하여, 먼저 가장 널리 적용하고 있는 표준활성슬러지공법의 하수처리장을 대상시설로 선정하였다. 또한, 플럭스 측정 결과를 이용하여 우리나라 하수처리장에서 적용할 수 있는 암모니아 플럭스 산정모형을 개발하고자 한다.

본 연구의 결과를 이용하면 일반적으로 하수처리장에서 측정되고 있는 수질분석 항목으로 암모니아의 플럭스를 간편하고 쉽게 산정할 수 있다. 따라서, 하수처리장과 관련된 환경민원 해결 및 정책수립 위한 필수적이면서 정확한 배출량 자료 제공과 장차 본 연구와 비슷한 지속적인 연구를 위해 신뢰할 수 있는 기초 자료를 제공할 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 하수처리장에서의 암모니아 채취는 침사지(침전지), 포기조, 최종침전지를 대상으로 하였으며, 이들 처리공정들은 면오염원 형태이므로 이에 적합한 시료채취 방법인 열린챔버(Dynamic Flux Chamber)를 이용하였다.

시료채취에 적용된 열린챔버 시스템은 zero air generator에서 생성된 청정공기를 MFC(Mass Flow Control)를 이용하여 일정유량으로 공급하는 유량조절부와 Stirrer 및 Thermocouple이 부착되고 내벽이

Teflon coating된 Chamber부, 시료를 채취용 Lung Sampler로 구성된 시료채취부 등으로 분류 할 수 있다.

열린챔버를 이용한 시료채취의 최적화 실험을 통하여 1)열린챔버의 유입량과 유출량에 따른 평형농도 특성, 2)열린챔버의 형태에 따른 평형농도 특성, 3)열린챔버 유출구 형태에 따른 유출농도 특성, 4) 열린 챔버 내의 교반에 따른 평형농도 특성을 파악하였다.

열린챔버를 이용한 플럭스 측정은 암모니아 흡수액(붕산용액)를 이용하여 시료를 채취한 후 인도페놀 법을 이용하여 분석하였으며, 분석된 암모니아 농도는 아래의 식을 이용하여 플럭스를 산정하였다.

$$\frac{d(C)}{dt} = \left[\frac{Q(C_0)}{V} + \frac{JA_L}{V} \right] - \left[\frac{LA_c(C)}{V} + \frac{Q(C)}{V} \right] - R$$

그리고 하수의 영향인자(풍속, 수온, pH)를 임의로 변화시키면서 암모니아 플럭스 특성을 살펴보았다.

하수처리장의 암모니아 플럭스 산정용 물질전달모형의 입력인자인 암모니아 물질전달계수는 하수처리장의 플럭스 측정의 결과를 이용하여 산정하였다. 그리고 물질전달모형의 정합도 분석은 수온과 pH 등을 임의로 변경하면서 측정된 암모니아 플럭스와 비교하였으며, 본 연구와 유사한 열린챔버를 이용하여 산정된 암모니아 플럭스와도 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열린챔버의 최적화 실험

열린챔버의 유입량과 유출량에 따른 열린챔버 내 평형농도는 유입량과 유출량이 각각 5, 3 L/min 일 때 가장 우수한 안정성을 보였으며, 유출구 형태에 따라서 열린챔버내의 평형농도 도달시간과 평형농도 안정성은 거의 차이를 보이지 않았다. 이는 열린챔버내에 설치한 교반기에 의해서 열린챔버 바닥면에서 발산하는 악취물질이 잘 혼합되었음을 알 수 있다.

그리고 원통형(cylindrical type)과 반구형(half-spherical type)으로 제작한 열린챔버를 대상으로 각각 평형농도 안정성을 살펴본 결과 열린챔버 형태에 따라 평형농도에 도달하는 시간 및 안정성에 거의 차이가 없는 것으로 조사되었다. 열린챔버의 유입량을 5 L/min, 유출량을 3 L/min으로 하였을 때, 열린챔버 설치 후 약 20분후부터 평형농도 안정성을 보이는 것으로 조사되었다.

3.2 암모니아 플럭스 영향인자 분석

열린챔버내에서 풍속을 발생시킬 수 있는 교반기를 설치하여 풍속을 1 m/sec로 하였을 때 풍속이 없는 경우에 비해 암모니아 플럭스는 각각 2.5배, 2.3배 증가함을 알 수 있다. 열린챔버내의 풍속을 일정하게 유지하고 수온을 7.4~36.8℃로 증가시키면서 플럭스 변화를 측정된 결과 수온 7.4℃에서 75.08 μg/m³/min, 12.1℃에서 187.38 μg/m³/min로서 선형적인 플럭스 증가를 보였다. 하지만, 21.3℃에서는 288.93 μg/m³/min, 36.8℃에서는 1147.96 μg/m³/min의 플럭스를 보여, 수온이 증가할수록 플럭스는 급격히 증가함을 알 수 있다. 이런 경향은 본 연구와 거의 동일한 방법으로 lagoon에서 조사된 암모니아 플럭스의 경우에도 NH₃ flux = 10(0.048TL+2.1)과 같이 지수적으로 증가하는 것으로 밝혀져서, 본 연구의 결과와 유사한 경향을 보이는 것으로 분석되었다(Neal et al., 2004). 또한, 열린챔버내 풍속 0.06 m/sec, 수온 19.8℃일때 pH 3.94에 비해 pH 8.63에서 암모니아 플럭스는 8배 증가하였으며, pH 10.39에서는 40배 증가 추세를 보이고 있다.

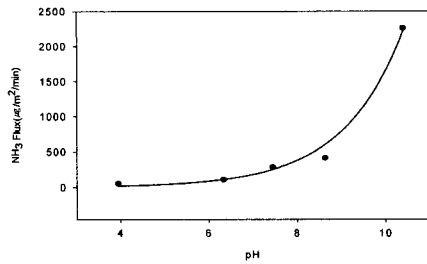


Fig. 1. Variation of NH₃ flux inside the DFC by water pH.

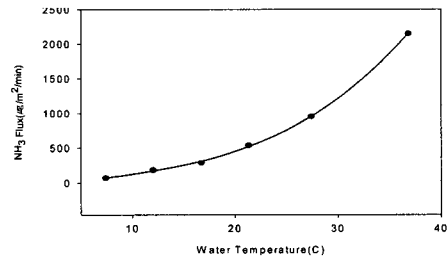


Fig. 2. Variation of NH₃ flux inside the DFC by water temperature.

3.3 암모니아 플럭스 산정용 물질전달모델 평가

하수처리장에서 현장측정을 통하여 산정된 암모니아 총괄 물질전달계수는 0.486 m/min으로서, 액상 및 기상 물질전달계수를 이용하여 산정한 총괄 물질전달계수 0.956 m/min에 비해 약 2배 낮은 값을 보였다. 현장측정을 통하여 산정된 암모니아 총괄 물질전달계수를 물질전달모델에 적용하여 다음과 같이 암모니아 플럭스 산정용 물질전달모델을 완성할 수 있다.

$$Flux(NH_3) = \frac{0.486 \times [NH_{x(aa)}] \times H_T}{\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{TNH_4^+}}\right)}$$

하수처리장의 암모니아 플럭스 산정에 적합한 암모니아 물질전달모형 평가를 위하여 경험식에 의한 암모니아 총괄물질전달계수(K = 0.486)와 이론식에 의한 암모니아 총괄물질전달계수(K = 0.956)를 실측값과 비교하였다.

표 1에서 보는 바와 같이, 수온변화에 따른 암모니아 플럭스 실험은 pH와 NH_x-N을 각각 8.1과 13.0 mg/L로 일정하게 유지하면서 수온을 7.4~27.4°C까지 변화시켰으며(No. 1~5), 수온과 NH_x-N은 각각 19.8°C, 29.7 mg/L로 일정하게 하면서 pH를 3.9~7.4로 변화시켰다(No. 6~8).

경험식에 의해 산정된 암모니아 총괄물질전달계수를 적용한 암모니아 플럭스는 No. 6의 경우 실측된 플럭스에 비해 약 1/10의 수준으로 낮게 산정되었으나, 전체적으로는 약 1.2~2.5배 정도의 높은 수준을 보였다. 이론식에 의해 산정된 암모니아 총괄물질전달계수를 적용한 암모니아 플럭스는 No. 6을 제외하고는 전체적으로 실측된 플럭스에 비해 약 2.2~4.9배 높게 산정되었다.

따라서, 암모니아 플럭스 산정을 위한 물질전달모형에 적합한 암모니아 물질전달계수는 하수처리장에서 경험식으로 산정된 암모니아 총괄물질전달계수가 더 적합한 것으로 판단된다.

경험식 암모니아 총괄물질전달계수를 적용한 물질전달모형의 암모니아 플럭스와 실측된 플럭스와의 상관관계수(R)는 0.977로서 매우 높은 상관성을 보이고 있으며, 실측과 물질전달모형과의 플럭스 비를 나타내는 그래프의 기울기는 1.282로서 높은 정합도를 보이고 있다.

Table 1. Comparison between measured and modeled NH₃ flux

| NO | Temp. (°C) | pH | NH _x -N (mg/L) | NH ₃ flux(μg/m ² /min) | | |
|----|---------------|-----|------------------------------|--|---------|---------|
| | | | | measured | K=0.956 | K=0.486 |
| 1 | 7.4 | 8.1 | 13.0 | 75.05 | 202.69 | 103.04 |
| 2 | 12.0 | 8.1 | 13.0 | 187.39 | 412.12 | 209.51 |
| 3 | 16.7 | 8.1 | 13.0 | 288.93 | 828.72 | 421.30 |
| 4 | 21.3 | 8.1 | 13.0 | 538.60 | 1600.14 | 813.46 |
| 5 | 27.4 | 8.1 | 13.0 | 1330.00 | 3681.24 | 1871.43 |
| 6 | 19.8 | 3.9 | 29.7 | 1.37 | 0.21 | 0.11 |
| 7 | 19.8 | 6.3 | 29.7 | 10.68 | 52.62 | 26.75 |
| 8 | 19.8 | 7.4 | 29.7 | 279.31 | 671.30 | 341.27 |

다른 연구에서 실측된 암모니아 플럭스(Arkinson, 2003)와 본 연구의 암모니아 물질전달모형에 의해 산정된 암모니아 플럭스와 비교하여 정합도 분석을 하였다. 암모니아 물질전달모형의 총괄물질전달계수는 경험식에 의해 산정된 물질전달계수(K = 0.486)를 적용하였으며, 그 결과는 그림 3에서 보는 바와 같다.

Case 1의 경우 실측과 물질전달모형에 의한 암모니아 플럭스는 각각 805.0(±589), 1123 μg/m²/min, Case. 2는 419(±142), 610.1 μg/m²/min, Case 3는 146(±74), 164 μg/m²/min로서 유사한 수준을 보이고 있다. Case 4의 경우 실측된 암모니아 플럭스는 927(±623) μg/m²/min인데 비해 물질전달모형에 의해 산정된 플럭스는 2,150.9 μg/m²/min으로 산정되어 Case 1, 2, 3에 비해 많은 차이를 보이고 있다. Case 4의 pH가 Case 1에 비해 0.2 높을 뿐만 아니라 NH_x-N의 농도도 20% 높기 때문에 물질전달모형에 의해 산정된 플럭스가 높게 산정된 것으로 판단된다.

본 연구에서 개발된 경험식 총괄물질전달계수를 이용한 플럭스 산정 물질전달모형은 하수처리장에서 배출되는 암모니아의 플럭스를 보다 쉽고 정확한 예측에 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

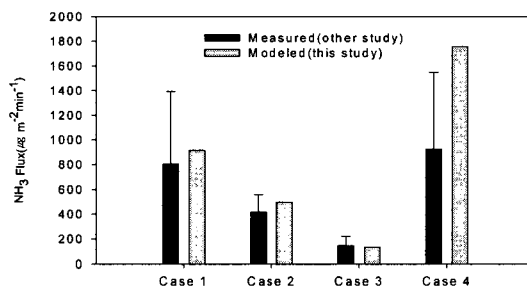


Fig. 3. Comparison between modeled flux in this study and measured flux in other study.

참고 문헌

- 전의찬, 사재환, 박종호 (2005) 부유형 챔버를 이용한 하수처리장에서의 암모니아 배출계수 산정에 관한 연구, 환경영향평가학회, 14(5), 263-273.
- Adams, P.J., et al. (2001) Deneral circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system. J. Geophys. Res. Atmos, 106, 1097-1111.
- Arkinson H.L. (2003) Measurements, modeling, and analysis of ammonia flux from hog waste treatment technologies, Department of marine earth and atmospheric sciences, North Carolina State University, 52-53.

- Battye, R. W., Overcash, C., Fudge, S. (1994) Development and selection of ammonia emission factors, EPA Contract Number 68-D3-0034, Work Assign, 0-3, US EPA, Research Triangle Park, North Carolina.
- Fangmeier, A., Hadwiger-Fangmeier, A., van der Eerden, L., Faeger, H.J., (1994) Effects of atmospheric ammonia on vegetation—a review, *Environ. Pollut*, 43-82.
- Irwin J. G., Williams M. L. (1988) Acid : chemistry and transport, *Environ. Pollut*. 50, 29-59.
- Namkung, E., Rittmann, B.E. (1989) Estimatin volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works, *journal of the water pollution control Federation*, 59, 670-678.
- Neal. H., Scott L., and Geordie. G. (2004) The effect of loading rate and spatial variability on pond odour emission, A final report prepared for Australian Pork Limited on behalf of the National Centre for Engineering in Agriculture, USQ, 75.
- Stuetz, R. M., Fenner, R. A., Engin, G. (1999) Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H2S analysis and olfactometry, *Elsevier science*, 33(2), 453-461.