

반응조의 물리적 인자와 알칼리도가 암모니아 탈기에 미치는 영향에 관한 연구 Effect of the Physical Parameters and Alkalinity in the Ammonia Stripping

안주석 · 임지혜 · 백예지 · 정태영 · 정형근[†]
Ju-Suk An · Ji-Hye Lim · Ye-Ji Back · Tae-Young Chung · Hyung-Keun Chung[†]

연세대학교 환경공학부
Department of Environmental Engineering, Yonsei University

(2011년 7월 26일 접수, 2011년 8월 29일 채택)

Abstract : The effect of the physical parameters in the reactor (aeration depth, bubble size, and surface area) and the alkalinity of the solution on the ammonia stripping by bubbling were evaluated. When an airflow of 30 L/min was bubbled below the solution surface in the range 6-53 cm, the ammonia removal rate were observed to be the same regardless of the bubbling depths. At pH 10.0 and a temperature of 30°C, the average rate constant and the standard deviation were 0.178 h⁻¹ and 0.004. No appreciable changes in the ammonia removal rate were also observed with varying the bubble size and the air-contacting surface area. Alkalinity of the solution was found to affect the ammonia removal rate indirectly. This is expected because the pH of the solution would vary with dissolution of gaseous CO₂ by air bubbling. The real wastewaters from landfill site and domestic wastewater treatment plant were tested. In the case of domestic wastewater (pH = 7.1, alkalinity = 75 mg/L), the ammonia removal rate was poor even with the control of pH to 9.3. The raw landfill leachate (pH = 8.0, alkalinity = 6,525 mg/L), however, showed the appreciable removal rate with increasing pH during aeration. When the initial pH of the leachate was adjusted 9.4, the removal rate was significantly increased without changing the pH during aeration.

Key Words : Alkalinity, Ammonia, Removal Rate, Physical Parameters

요약 : 공기 폭기법을 통해 암모니아를 제거함에 있어, 반응조의 물리적 인자(폭기 깊이, 공기 방울 크기, 표면적)와 알칼리도가 암모니아의 제거 속도에 미치는 영향을 평가하였다. 30 L/min의 공기를 6~53 cm의 폭기 깊이로 실험한 결과, 폭기 깊이는 암모니아 제거 속도에 영향을 미치지 않았다. pH가 10.0, 온도가 30°C에서 암모니아의 제거 속도 상수와 표준편차는 각각 0.175 h⁻¹, 0.004로 나타났다. 공기 방울의 크기 및 공기상과 접촉하는 수표면의 표면적은 제거 속도에 영향을 미치지 않았다. 폐수의 알칼리도는 암모니아 제거 속도에 간접적으로 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 폭기에 의해 이산화탄소가 수용액에 용존되어 pH를 변화시킬 수 있기 때문인 것으로 예상된다. 매립지와 하수 종말 처리장에서 채취한 실제 폐수를 대상으로 암모니아 제거 속도를 살펴보았다. 하수 원수(pH = 7.1, alkalinity = 75 mg/L)의 경우, pH를 9.3으로 조절하여도 암모니아 제거 속도가 크게 증가하지 않았다. 그러나, 알칼리도가 높은 침출수 원수(pH = 8.0, alkalinity = 6,525 mg/L)는 초기 pH가 낮음에도 불구하고, 공기 폭기에 따른 pH 상승으로 인해 암모니아 제거 속도가 증가하는 경향을 나타냈다. 또한, 침출수 원수의 pH를 9.4로 조절한 경우, 하수 원수와 달리 공기 폭기에 따른 pH 저하가 나타나지 않아 암모니아 제거 속도가 유지되었다.

주제어 : 알칼리도, 암모니아, 제거 속도, 물리적 인자

1. 서론

암모니아는 질소를 함유한 유기물의 분해, 미생물의 작용에 의한 생화학적 인원과 화학공정 등에서 발생하는 인위적인 원인으로 발생된다. 대기 중에서는 산성 오염물을 중화시키는 중요한 염기 구실을 하기도 하나, 하천이나 호수에 유입되면 아질산성 질소, 질산성 질소로 변환되는 연속 산화 반응을 하며 용존 산소를 감소시킨다.¹⁾

일반적으로 암모니아를 제거하는 공정은 파과점 염소 주입, 선택적 이온 교환, 공기 탈기법 등이 있다. 이 중 파과점 염소 주입은 Cl₂가 화학적으로 암모니아보다는 유기물과 우선적으로 반응하므로 많은 양의 Cl₂가 소요되는 단점을 가지며, 후속 처리공정이 생물학적인 공정일 경우 미생물에 대해 독성을 유발할 가능성이 있다.²⁾ 선택적 이온 교환은 zeolite에 의한 이온 교환 방법에 의하여 제거하는 공정

으로 이 공정은 부유 물질에 의한 zeolite 충전탑의 fouling과 처리 후 많은 양의 폐 zeolite가 발생하는 것이 문제점으로 지적된다.³⁾ 공기 탈기법은 높은 온도와 pH를 유지하는데 운영비 및 관리비가 많이 소요되는 단점을 갖는다.⁴⁻⁶⁾ 그러나 축산 폐수⁷⁾ 및 매립지 침출수,^{2,8)} 그리고 소화조의 슬러지 탈수액^{9,10)} 등과 같은 고농도 암모니아성 질소를 포함하는 폐수를 대상으로 단위 공정 또는 후속 공정의 원활한 운영을 위한 전처리 공정으로 이용되어 왔고, 효율적으로 암모니아성 질소를 제거하는 것으로 알려져 있다.

공기 탈기법을 이용하여 암모니아를 제거하는 데 있어 pH와 온도를 높여 자유 암모니아의 분율과 물질 전달 계수, 헨리 상수를 높이고, 공기 폭기량을 증가시켜 시스템 외부로 자유 암모니아를 이탈 시키는 속도를 증진시키면 암모니아 제거 효율을 증가시킬 수 있다.^{11,12)} 또한 탈기 장치의 운영에 있어, 담체의 유무, 수리학적 체류시간의 변화, Baffle

[†] Corresponding author E-mail: hkchung@yonsei.ac.kr Tel: 033-760-2421 Fax: 033-763-5224

의 유무 등과 같은 운영 조건에 따라 제거 효율을 증가시킬 수 있다.¹³⁾ 그러나 암모니아 탈기 공정에 있어서 주요한 제거 원리는 공급되는 공기에 의해 자유 암모니아가 시스템 밖으로 이탈되는 과정이므로 pH와 온도, 공기 폭기량과 탈기 장치의 운영 조건뿐만 아니라 반응조의 물리적 인자(공기 폭기 깊이, 공기 방울의 크기, 공기-액체 접촉 면적)와 폐수의 성상(pH, 알칼리도)이 암모니아의 농도 변화에 영향을 미칠 것으로 판단할 수 있다.

본 연구에서는 반응조의 물리적 인자와 알칼리도가 암모니아 탈기에 미치는 영향을 살펴보고, 반응조의 물리적 인자와 폐수 성상에 대한 정보를 암모니아 제거 모델에 입력하여 암모니아 탈기 경향을 예측할 수 있는지를 연구하였다.

2. 연구방법

2.1. 용액의 조제

염화암모늄(NH₄Cl)을 이용하여 암모니아의 농도를 1,000 mg/L NH₃으로 조제하였으며, 용액의 pH와 알칼리도를 조절하기 위해 탄산수소나트륨(NaHCO₃)과 수산화나트륨 (NaOH)을 첨가하였다. pH는 pH의 영향 연구를 제외하고는 모두 10.0, 알칼리도는 알칼리도의 영향 연구를 제외하고는 모두 5,000 mg/L으로 조제하였다. 본 연구에서 사용한 모든 시약은 1급 시약이었다.

알칼리도를 5,000 mg/L으로 고정시킨 상태에서 pH를 조절하거나, pH를 10.0으로 고정시킨 상태에서 알칼리도를 조절하기 위해 첨가해야 하는 탄산수소나트륨과 수산화나트륨의 양은 화학평형 모델식을 완성한 후 결정하였다. Table 1에 암모니아 농도 1,000 mg/L NH₃일 때 주어진 pH와 알칼리도에 따른 시약 주입량을 계산하여 나타내었다.

Table 1. Molar concentrations of the reagents for the given pH and alkalinity

alkalinity	pH reagents	pH			
		pH 8.0	pH 9.0	pH 10.0	pH 11.0
1,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.0171	0.0000	-	-
	[NaOH]	0.0029	0.0215	-	-
2,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.0375	0.0178	-	-
	[NaOH]	0.0025	0.0222	-	-
3,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.0578	0.0307	0.0075	0.0007
	[NaOH]	0.0022	0.0230	0.0525	0.0593
4,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.0782	0.0562	0.0226	0.0117
	[NaOH]	0.0018	0.0238	0.0574	0.0684
5,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.0985	0.0750	0.0378	0.0226
	[NaOH]	0.0015	0.0250	0.0622	0.0774
6,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.1190	0.0948	0.0530	0.0335
	[NaOH]	0.0010	0.0252	0.0670	0.0865
7,000 mg/L	[NaHCO ₃]	0.1390	0.1140	0.0680	0.0446
	[NaOH]	0.0010	0.0260	0.0720	0.0954

Table 2. Characteristics of the real wastewater used in this research

	sewage	landfill leachate
suspended solid (mg/L)	90	55
Cl ⁻ (mg/L)	33	2,635
NH ₃ -N (mg/L)	17.3	1,700
pH	7.1	8.0
alkalinity (mg/L)	74.0	6,525

실제 폐수는 원주시 하수 종말 처리장에서 스크린을 거친 하수 원수와 원주시 매립지의 침출수 원수를 채취한 후, pH와 알칼리도를 적절히 조절하여 사용하였다. Table 2에 사용한 실제 폐수의 성상을 나타내었다.

2.2. 실험 장치 및 방법

폭기 깊이를 달리하여 암모니아 용액을 탈기하는 장치를 Fig. 1(a)에 도식화하여 나타내었다. 암모니아 탈기 장치의 반응조는 직경이 11 cm, 높이 60 cm인 아크릴 원통을 이용하여 액의 부피가 5 L가 되도록 높이 56 cm까지 용액을 채웠으며, 수면으로부터의 깊이가 약 10, 20, 70, 95%가 되도록 0, 6, 12, 37, 53 cm의 깊이에 내경 1.0 cm의 튜브관을 통해 25 L/min으로 폭기 하였다. 초기 용액의 암모니아 농도는 1,000 mg/L NH₃, 알칼리도는 5,000 mg/L, pH는 10.0 이었다. 용액이 순환되도록 5 L/min의 공기를 바닥에서 폭기 하였고, 온도는 항온 수조를 이용하여 30 °C로 유지하였다.

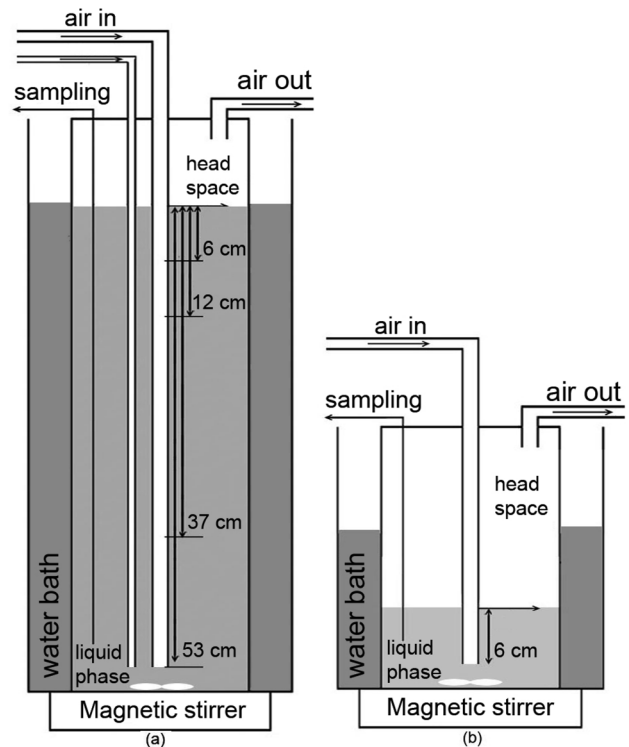


Fig. 1. Schematic diagrams of the ammonia stripping systems, (a) for the study of aeration depth effect, (b) for the study of bubble size effect.

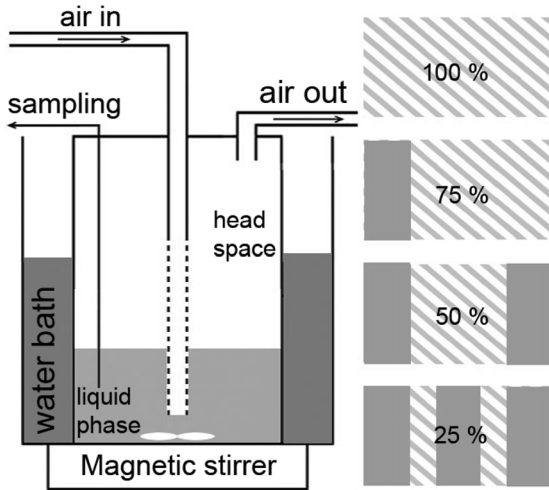


Fig. 2. Schematic diagram of the ammonia stripping system for the study of surface area effect.

Fig. 1(b)는 공기 방울의 크기를 달리하여 암모니아 용액을 탈기하는 장치로, 반응조는 가로 20 cm, 세로 10 cm, 높이 30 cm인 아크릴 상자를 이용하여 액의 부피가 1.6 L가 되도록 높이 8 cm까지 용액을 채웠으며, 수면으로부터의 깊이가 약 70%가 되도록 6 cm 깊이로 폭기하였다. 거친 공기 방울과 미세 공기 방울을 각각 내경 1.0 cm와 내경 0.2 cm의 튜브관을 통해 공기를 불어 넣어 주었으며, 공기 폭기량은 10 L/min이었다.

Fig. 2는 공기-액체 접촉 면적의 효과를 비교하기 위한 암모니아 탈기 장치로, 스티로폼을 이용하여 반응기 내의 용액 표면을 100, 75, 50, 25%로 공기와 접촉하도록 장치하였다. 첫 번째 실험은 거친 공기 방울을 이용하여 7 L/min으로 폭기하였고, 두 번째 실험은 수면 위에서 10 L/min의 공기를 공급하였다.

pH 효과를 비교하기 위한 pH 조건은 8.0, 8.9, 9.7, 10.6으로 하였고 알칼리도는 5,000 mg/L이었다. 알칼리도의 효과를 비교하기 위한 실험은 pH 10.0, 알칼리도 3,000, 4,000,

Table 3. Experimental conditions for the removal of ammonia from the wastewaters

	aeration rate (L/min)	pH	alkalinity (mg/L)
	10	8.0	5,000
pH effect	10	8.9	5,000
	10	9.7	5,000
	10	10.6	5,000
	10	10.0	3,000
alkalinity effect (1)	10	10.0	4,000
	10	10.0	5,000
	10	10.0	6,000
alkalinity effect (2)	10	9.0	1,075
	10	9.0	3,000
	10	9.0	5,000
	10	9.0	7,000

5,000, 6,000 mg/L와 pH 9.0, 알칼리도 1,075, 3,000, 5,000, 7,000 mg/L로 조절한 후 실험을 수행하였다.

폐수 성상의 효과를 비교하기 위한 실험은 Fig. 1(b)장치를 사용했으며, 6 cm의 폭기 깊이에서 거친 공기 방울을 이용하여 10 L/min으로 폭기하였다. Table 3에 폐수 성상에 따른 실험 조건을 나타내었다.

2.3. 시료 분석 방법

본 연구에서 암모니아의 측정은 흐름 주입 분석법(FIA; Flow Injection Analyzer)을 사용하였고, 측정 원리는 우리나라 수질오염공정시험기준인 인도페놀법을 적용하였다.¹⁴⁾ 흐름 주입 분석법은 일반적인 수동 분석법에 비하여 재현성이 좋고, 시스템 내로 공급된 시료가 단단계에서 시약들과 발색하므로 수동 조작에 의하여 발생할 수 있는 시료 성분의 손실 등에 의한 오차를 최소화 할 수 있어 분석의 신뢰도를 높일 수 있는 장점이 있다.¹⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 인자의 영향

3.1.1. 공기 폭기 깊이의 영향

Srinath와 Loehr¹⁶⁾는 공기 폭기 깊이가 깊을수록 암모니아의 제거 효율이 크다고 보고하였고, 반면 Smith와 Arab¹⁷⁾은 공기 방울의 체류 시간이 암모니아 제거 효율을 높이는 것과 무관하다고 보고하였다. 본 연구에서는 이와 같이 상이한 결과를 검증하기 위하여 공기 폭기 깊이에 따른 실험을 수행하였다. Fig. 3에 공기 폭기 깊이를 달리하여 시간에 따른 암모니아 제거 경향을 나타내었다. 수면 아래 6, 12, 37, 53 cm에서 폭기한 실험에서의 시간에 따른 제거 경향을 살펴 본 결과, 시간에 따른 암모니아의 제거 속도 상수는 0.171, 0.181, 0.179, 0.178 h⁻¹로 유사하게 나타났다.

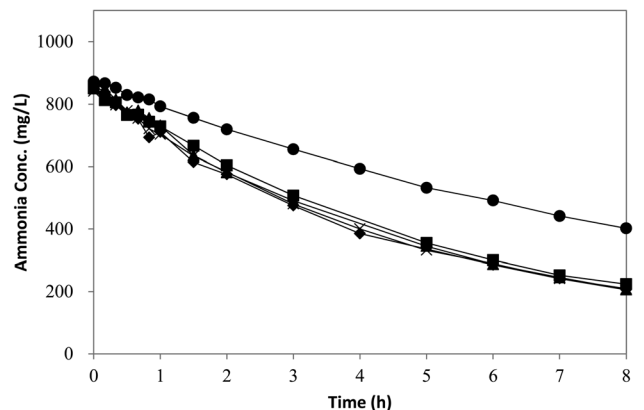


Fig. 3. Plot of ammonia concentration as a function of time at various bubbling depths. ●, 0 cm ; ■, 6 cm ; ▲, 12 cm ; ◆, 37 cm ; ×, 53 cm. Temperature, 30°C ; pH, 10.0 ; liquid volume, 5 L ; aeration rate, 30 L/min ; alkalinity, 5,000 mg/L.

본 실험의 결과는 공기 방울의 체류 시간이 암모니아 제거 효율을 높이는 것과 무관하다고 보고된 Smith와 Arab의 실험 결과와 같은 것으로,¹⁷⁾ 폭기 깊이와 암모니아의 제거 효율이 무관하였다. 본 연구에서 주입한 폭기량(30 L/min)의 경우, 폭기 깊이 6 cm에서 이미 충분한 난류를 일으키기 때문에 판단한다. 즉, 공기 폭기 깊이가 깊어지더라도 더 이상의 공기-액체 접촉 면적이 늘어나지 않는 것으로 판단할 수 있다. 본 결과와 상반된 Srinath와 Loehr의 결과는 폭기량이 0.5, 1, 2, 4 L/min으로 상대적으로 적었기 때문으로 사료된다.

수면에서 폭기한 경우의 시간에 따른 암모니아의 제거 속도 상수는 0.098 h⁻¹로 나타났다. 이는 수면 아래에서 공기를 폭기한 경우에 비해 공기-액체 접촉 면적이 현저히 적기 때문이다.

3.1.2. 공기 방울 크기의 영향

Fig. 4는 공기 방울의 크기를 달리하여 시간에 따른 암모니아 제거 경향을 나타낸 것이다. 거친 공기 방울과 미세 공기 방울을 각각 내경 1.0 cm와 내경 0.2 cm의 튜브관을 통해 공기를 불어 넣어 암모니아 제거 속도를 비교한 결과, 시간에 따른 암모니아의 제거 속도 상수는 각각 0.182, 0.180 h⁻¹로 유사하게 나타났다. 본 연구에서 적용한 공기 방울의 크기에서는 암모니아 제거 효율이 공기 방울의 크기와 무관한 것을 나타낸다. 공기 방울의 크기가 작고 표면적이 클수록 용액 속에서의 공기-액체 접촉 면적이 증가하여 암모니아 제거 효율이 증가될 것으로 예상되는 결과와 상이하다. 이러한 결과는 공기 방울의 크기와 상관없이 액체와 액체 내 공기 방울 사이의 포화 정도가 일정함을 의미한다. 즉, 어느 정도의 난류 이상에서는 공기-액체 접촉 면적보다 폭기되는 공기량이 더욱 중요한 인자임을 나타낸다. 이는 주어진 조건에서 공급된 공기에 포화되는 정도가 공기 방울의 크기와 상관없이 일정하게 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

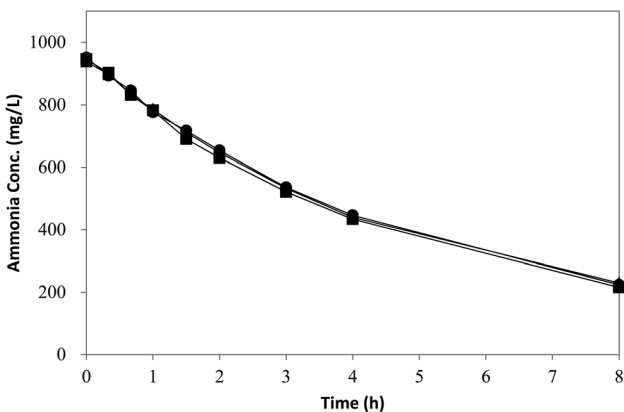


Fig. 4. Plot of ammonia concentration as a function of time at two different bubble sizes. ●, coarse bubble ; ■, fine bubble(1) ; ▲, fine bubble(2). Temperature, 30°C ; pH, 10.0 ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 10 L/min ; alkalinity, 5,000 mg/L.

3.1.3. 공기-액체 접촉 면적에 대한 영향

수면의 공기-액체 접촉 면적을 달리하여 시간에 따른 암모니아 제거 효율을 Fig. 5에 나타내었다. Smith와 Arab을 비롯하여 여러 연구자들에 의해 연구된 바에 따르면, 수면과 수면 위 공기의 접촉 면적이 클수록 암모니아 제거 효율은 증가된다고 보고되었다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 본 연구에서는 시간에 따른 암모니아의 제거 속도 상수가 접촉 면적 100%일 때는 0.114 h⁻¹, 75%일 때는 0.119 h⁻¹, 50%일 때는 0.122 h⁻¹, 25%는 0.120 h⁻¹로 나타나 접촉 면적에 따른 차이가 나타나지 않았다. 공기 폭기량이 어느 정도 이상일 경우, 공기 폭기에 의한 난류가 만들어내는 유효 접촉 면적이 수면 위의 접촉 면적보다 훨씬 크기 때문인 것으로 판단한다.

본 연구 결과가 Smith와 Arab의 결과와 다른 것은 실험 조건의 차이에서 기인하는 것으로 판단한다. Smith와 Arab의 실험 장치는 수면 위가 대기와 노출되어 있는 반면, 본 연구의 실험 장치는 대기와 차단된 공기상(headspace)이 있으며, 용액에서 공기상으로 이동된 암모니아가 장치로 주입된 공기에 의해 대기로 이동되도록 되어 있다. 이는 암모니아가 대기로 이동되는 데 공기 폭기량이 직접적인 역할을 한다는 것을 의미한다. 즉, 시스템 밖으로 제거되는 암모니아는 시스템에 주입되는 공기에 편승된 대류이동이 중요하였기 때문이다.

공기 폭기 대신 용액의 표면으로 공기를 공급하는 방법으로 실험하여 Fig. 6에 결과를 나타내었다. 이 실험에서는 공기에 의한 수면 진동으로 접촉 면적이 증가하는 현상을 배제하였고, 실험장치 형태를 변화시켜 접촉 면적을 100, 75, 50, 25%로 조절하였다. 예측한 바와 같이 접촉 면적이 100%였을 때 시간에 따른 암모니아의 제거 속도 상수가 0.131 h⁻¹를 나타내었고, 75%일 때 0.111 h⁻¹, 50%일 때 0.089 h⁻¹, 25%일 때 0.059 h⁻¹를 나타내었다. 결과적으로 접촉 면적의 증가가 암모니아의 탈기 효율을 증가시킬 수 있는 결과이다.

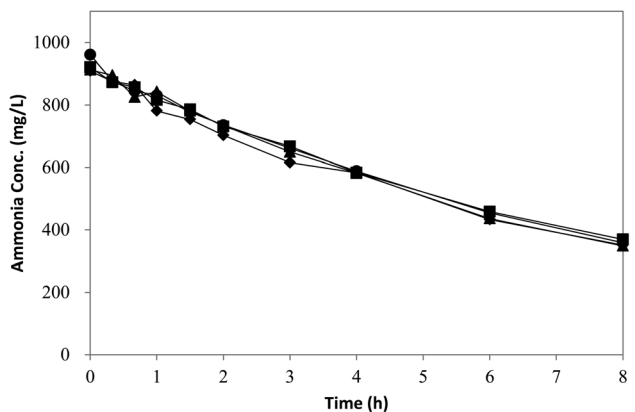


Fig. 5. Plot of ammonia concentration as a function of time at various surface area. ●, 100% (200 cm²) ; ■, 75% (150 cm²) ; ▲, 50% (100 cm²) ; ◆, 25% (50 cm²). Temperature, 30°C ; pH, 10.0 ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 7 L/min ; alkalinity, 5,000 mg/L.

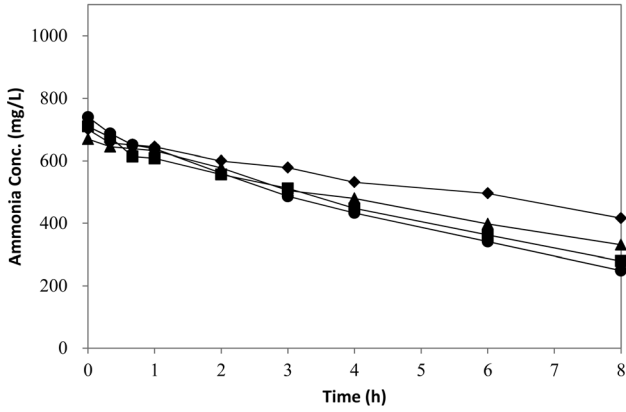


Fig. 6. Plot of ammonia concentration as a function of time at various surface area, ●, 100% (200 cm²) ; ■, 75% (150 cm²) ; ▲, 50% (100 cm²) ; ◆, 25% (50 cm²). Temperature, 46°C ; pH, 10.0 ; liquid volume, 2 L ; air flow rate, 10 L/min ; alkalinity, 5,000 mg/L.

3.2. 폐수 성상의 영향

3.2.1. pH의 영향

용액의 pH는 자유 암모니아의 분율을 결정하므로 매우 중요한 인자이다. pH가 높을 수록 자유 암모니아의 분율도 높아져, 폭기시 탈기될 수 있는 암모니아의 양이 많아지기 때문이다.¹⁹⁾

Fig. 7은 초기 pH를 달리하여 시간에 따른 암모니아 농도 변화를 나타낸 것으로 초기 pH가 높을수록 암모니아의 제거 속도가 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이는, pH가 높을수

록 자유 암모니아의 분율이 크기 때문에 예측될 수 있는 결과이다. Fig. 7의 실선은 임(2004)이 보고한 즉시 평형 모델을 이용하여 최대로 제거될 수 있는 암모니아의 제거 속도를 나타낸 것이다.²⁰⁾ 즉시 평형 모델은 수용액에 공급된 공기가 수용액을 이탈하기 전에 평형에 도달하여 용기 내의 공기상에 암모니아는 항상 포화된 상태라고 가정한 모델이다. 즉, 액체-기체상에서 암모니아 평형은 즉시 이루어진다는 가정을 통해 모델식을 설정한 것으로 즉시 평형 모델을 통하여 예측되는 암모니아의 제거 속도는 제거 가능한 최대의 암모니아의 제거 속도이다.

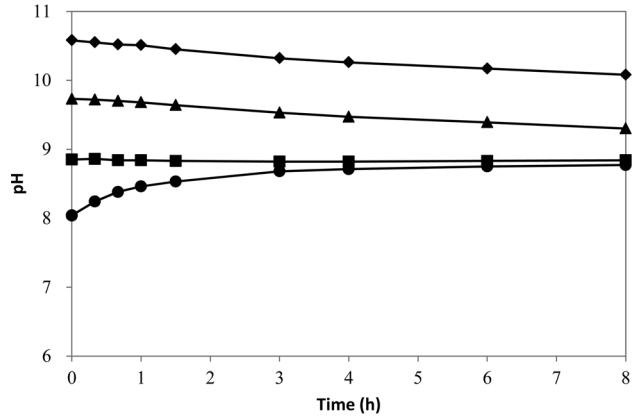


Fig. 8. The variation of pH with time during ammonia stripping, ●, pH 8.0 ; ■, pH 8.9 ; ▲, pH 9.7 ; ◆, pH 10.6. Temperature, 30°C ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 10 L/min ; alkalinity, 5,000 mg/L.

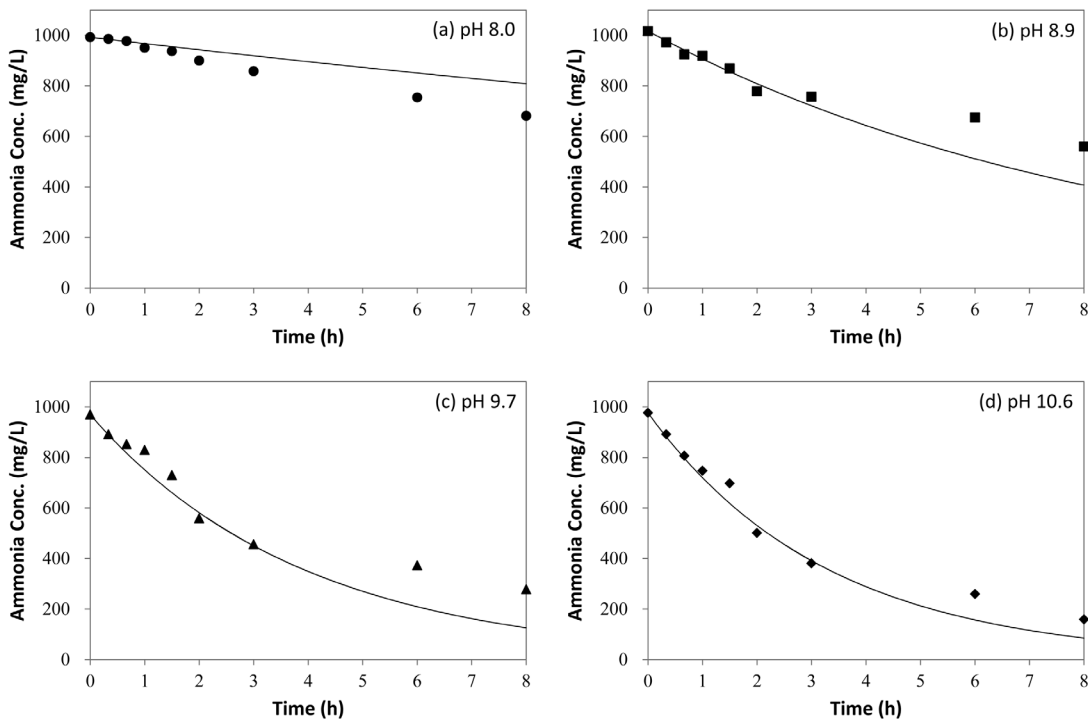


Fig. 7. Plot of ammonia concentration as a function of time at various pHs. ●, pH 8.0 ; ■, pH 8.9 ; ▲, pH 9.7 ; ◆, pH 10.6 ; symbol, experimental data ; solid line, equilibrium model predicted data. Temperature, 30°C ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 10 L/min ; alkalinity, 5,000 mg/L.

초기 pH가 8.0인 경우는 모델 예측치보다 빠른 제거 속도를 나타냈으나, pH 8.9 이상에서는 모델 예측치에 비해 느린 제거 속도를 나타내었다. 이 결과는 Fig. 8에 나타난 시간에 따른 용액의 pH의 변화로 설명할 수 있다. pH 8.0의 경우 시간의 경과에 따라 pH가 증가하였는데, 이는 초기 pH는 낮지만 알칼리도가 5,000 mg/L로 충분히 높기 때문에 대기중의 CO₂ (g)와 평형을 이루려는 경향으로 pH의 증가를 보였기 때문이다. 이 때문에 자유 암모니아의 분율이 시간이 경과함에 따라 증가하였고, 그 결과 암모니아의 제거 속도가 모델 예측치보다 빠르게 나타난 것이다. 이에 비해 pH 8.9 이상에서는 공기 폭기를 하면서 pH변화가 적었으며 암모니아의 제거속도는 모델 예측치보다 적었다.

3.2.2. 알칼리도의 영향

Fig. 9는 초기 pH가 10.0인 용액에 대해 알칼리도 변화에 대하여 시간에 따른 암모니아 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 용액은 1,000 mg/L NH₃ (0.0588 M NH₄Cl)와 각각 3,000, 4,000, 5,000, 6,000 mg/L CaCO₃ (0.06, 0.08, 0.10, 0.12 M HCO₃⁻)의 알칼리도를 나타냈으므로 모두 NH₄Cl의 몰 농도보다 높은 농도의 알칼리도였다. 시간에 따른 암모니아 제거 속도 상수는 각각 0.158, 0.151, 0.142, 0.160 h⁻¹로 유사하게 나타나 알칼리도를 달리하여도 암모니아 제거에 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있다. 이는 일정량 이상의 알칼리도가 pH의 감소 현상을 완화시켜 암모니아의 분율을 높은 상태로 유지시키기 때문으로 판단한다.

Fig. 10은 1,000 mg/L NH₃보다 낮은 농도의 1,075 mg/L CaCO₃의 알칼리도를 나타내는 용액을 대상으로 시간에 따른 암모니아 농도 변화를 실험한 결과이다. 1,000 mg/L NH₃ (0.0588 M NH₄Cl)와 각각 1,075, 3,000, 5,000, 7,000 mg/L CaCO₃ (0.0215, 0.06, 0.10, 0.14 M HCO₃⁻)의 알칼리도를 나타내도록 조절하였으며, 초기 pH는 9.0였다. 이는 pH가 10.0 이상일 경우, 조절할 수 있는 최소 알칼리도가 2,505 mg/L인데 비해 pH가 9.0일 경우 1,075 mg/L까지 줄일 수

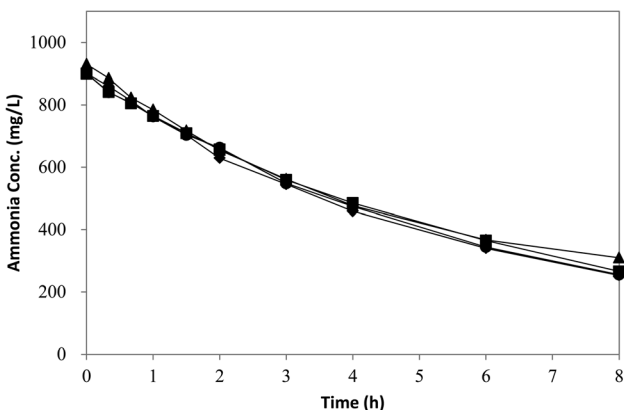


Fig. 9. Plot of ammonia concentration as a function of time at various alkalinities. ●, 3,000 mg/L ; ■, 4,000 mg/L ; ▲, 5,000 mg/L ; ◆, 6,000 mg/L. Temperature, 30°C ; pH, 10.0 ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 10 L/min.

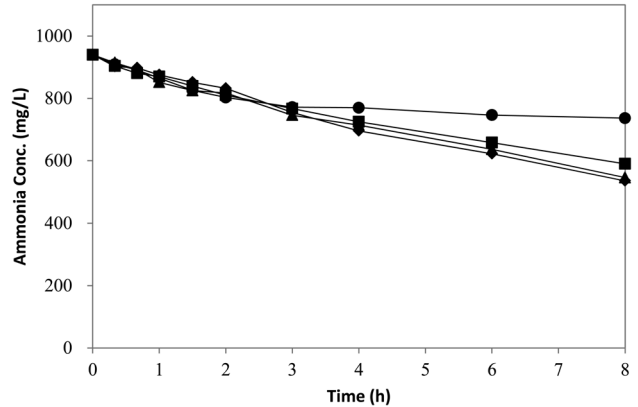


Fig. 10. Plot of ammonia concentration as a function of time at various alkalinities. ●, 1,075 mg/L ; ■, 3,000 mg/L ; ▲, 5,000 mg/L ; ◆, 7,000 mg/L. Temperature, 30°C ; pH, 9.0 ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 10 L/min.

있어 알칼리도의 영향을 극대화하여 볼 수 있으므로 이 범위에서 실험하였다. 위에서 예상한 바와 같이, 암모니아의 농도 1,000 mg/L 이하인 1,075 mg/L의 알칼리도에서는 pH의 감소 현상이 나타났고, 암모니아 제거 경향도 감소하였음을 볼 수 있다. 반면 3,000 mg/L 이상의 알칼리도에서는 암모니아 제거 경향에 많은 영향을 주지 않았다. 이는 알칼리도에 의한 완충작용으로 pH 감소현상이 작았기 때문이다.

3.3. 실제 폐수

Fig. 11은 하수 처리장으로 유입되는 원수와 매립지의 침출수 원수를 암모니아 농도만 같게 하여 탈기한 결과와, pH를 조절하여 실험한 결과를 함께 나타낸 것이다. 하수와 침출수의 초기 pH는 7.1과 8.0으로 큰 차이가 없었지만 알칼리도는 하수의 경우 74 mg/L, 침출수는 6,525 mg/L로 큰 차이를 보였다.

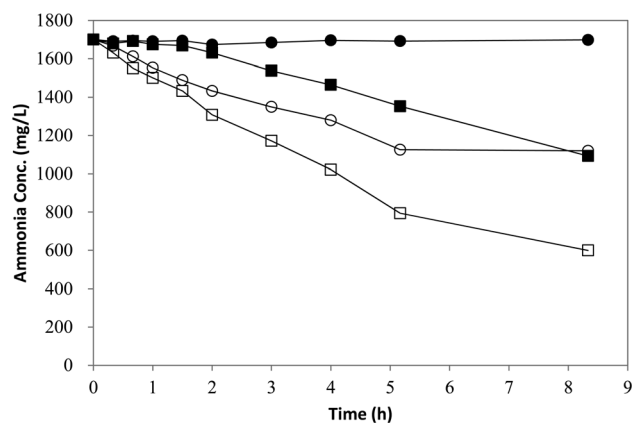


Fig. 11. Plot of ammonia concentration as a function of time at real wastewaters. ●, raw sewage (pH 7.1) ; ■, raw landfill leachate (pH 8.0) ; ○, pH adjusted sewage (pH 9.3) ; □, pH adjusted landfill leachate (pH 9.4). Temperature, 30°C ; liquid volume, 2 L ; aeration rate, 10 L/min.

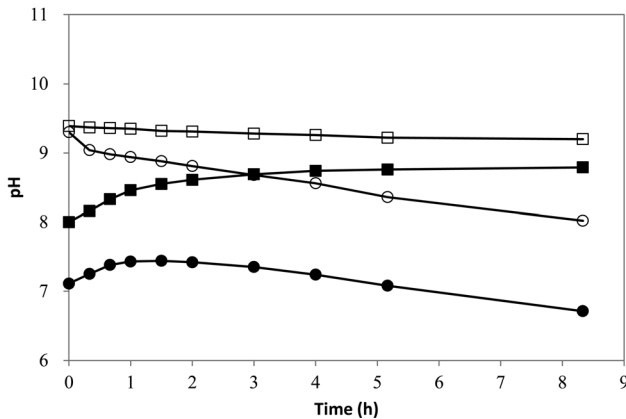


Fig. 12. The variation of pH with time during ammonia stripping. ●, raw sewage (pH 7.1); ■, raw landfill leachate (pH 8.0); ○, pH adjusted sewage (pH 9.3); □, pH adjusted landfill leachate (pH 9.4). Temperature, 30°C; liquid volume, 2 L; aeration rate, 10 L/min.

암모니아가 제거됨에 있어 시간에 따른 pH 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 침출수 원수의 경우, 초기 pH가 8.0을 나타내어 암모니아 제거 효율이 낮을 것으로 예상되었지만 높은 알칼리도로 인해 최종 pH가 꾸준히 증가되는 현상을 보여 암모니아의 제거 정도도 증가함을 보였다. 하수 원수는 초기 pH가 7.1로 시작하여 초반에 다소 상승하는 현상을 보이다가 낮은 알칼리도로 인해 다시 pH가 감소하는 현상을 보였다. pH를 9.3으로 조절한 침출수는 알칼리도에 의한 완충 현상으로 초기 pH를 계속 유지하였고, pH를 조절하지 않은 침출수는 pH가 떨어졌다. 결과적으로 암모니아를 탈기하여 제거하는 데 초기 pH뿐만 아니라 알칼리도의 영향도 큰 것을 알 수 있었다.

암모니아 탈기법의 경우 높은 pH 조건이 필요하므로, 유지 관리비가 크다고 알려져 있다.^{11,12)} 그러나 본 연구 결과, 침출수와 같은 알칼리도가 높은 폐수의 경우, 염기를 첨가하지 않은 상태에서도 탈기를 통해 pH가 증가하므로 암모니아 탈기법으로 암모니아를 제거할 경우 소요 경비를 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

반응조의 물리적 인자와 폐수 성상이 암모니아 탈기에 미치는 영향에 대해 연구한 결과를 정리하면 다음과 같다.

수면 아래에서 공기 폭기를 한 경우, 공기 폭기 깊이와 공기 방울 크기 및 수표면의 표면적 크기는 암모니아 제거 속도에 영향을 미치지 않았다. 이는 같은 온도와 pH에서, 암모니아 제거 속도는 반응조의 물리적 인자에 무관하며, 공기 폭기량에만 의존하는 것으로 해석할 수 있다. 반면, 수면 위에서 공기를 공급한 경우, 암모니아 제거 속도는 공기상과 접촉하는 수표면의 표면적의 크기에 따라 상승하는 것으로 나타났다.

pH와 알칼리도는 암모니아 제거 속도에 중요한 인자로

작용하였다. 초기 pH가 8.0이고, 알칼리도가 5,000 mg/L인 용액은 폭기 시간이 경과함에 따라 pH가 상승하였으며 (8 시간 후 pH 8.9로 상승), 이에 따라 제거 속도가 상승하였다. 이는 대기 중의 이산화탄소가 수용액에 용존되어 평형을 이루기 때문이다. 알칼리도가 충분히 클 경우, 이산화탄소의 용해는 pH를 상승 또는 감소시키는 것으로 나타났다. pH가 9.0, 알칼리도가 1,075 mg/L인 용액은 공기 폭기가 진행됨에 따라 pH가 감소하는 경향을 보였으며, 이에 따라 암모니아 제거 속도가 감소하였다. 알칼리도가 3,000 mg/L 이상인 용액은 공기 폭기에 따른 pH 변화가 크지 않았으며, 제거 속도는 초기 pH에서 예측되는 것과 일정하게 나타났다.

매립지와 하수 종말 처리장에서 채취한 실제 폐수를 대상으로 암모니아의 제거 속도를 살펴보았다. 암모니아성 질소의 농도를 1,700 mg/L으로 조절한 하수 원수(pH=7.1, alkalinity = 75 mg/L)에서는 암모니아의 제거가 이루어지지 않은 반면, 침출수 원수(pH=8.0, alkalinity = 6,525 mg/L)는 초기에 낮은 제거 속도를 보이다가 시간이 경과함에 따라 pH 상승이 뚜렷하였고, 이에 따라 제거 속도가 상승하였다. 실제 폐수의 초기 pH를 9.3으로 조절하여 실험한 결과, 하수의 pH는 침출수의 pH에 비해 크게 감소하는 경향을 보였고, 이에 따라 제거 속도가 침출수에 비해 현저히 낮았다.

KSEE

참고문헌

1. Sawyer, C. N. and McCarty, P. L., "Chemistry for environmental engineering," 3, New York, McGraw Hill(1978).
2. 이병진, 조순행, "암모니아 탈기공정을 이용한 침출수의 암모니아성 질소제거(I)," 대한환경공학회지, 22(10), 1893~1904(2000).
3. 안대희, 장원석, 정윤철, "응집 및 천연 제올라이트 전처리 공정을 이용한 침출수 처리에 관한 연구," 한국폐기물학회지, 14(4), 380~388(1997)
4. 김상식, 이진모, 이태진, "공기 탈기법에 의한 석탄가스 폐수중 고농도 암모니아성 질소제거," 대한환경공학회지, 20(2), 161~170(1998).
5. Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., "Wastewater Engineering : Treatment-Disposal-Reuse," 3, Singapore, McGraw Hill(1991).
6. 최의소, 이경수 "SBR에 의한 폐기물 침출수의 질소제거," 한국수질보전학회지, 12(3), 257~265(1996).
7. Sedlak, R. I., "Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater principles and practice," 2, Chelsea, Lewis Publishers(1991).
8. 이병진, 조순행, "암모니아 탈기공정을 이용한 침출수의 암모니아성 질소제거(II)," 대한환경공학회지, 24(2), 219~229(2002).
9. Siegrist, H., "Nitrogen Removal from Digester Supernatant - Comparison of Chemical and Biological Methods," Water Sci. Technol., 34(1-2), 399~406(1996).

10. Janus, H. M. and van der Roest, H. F., "Don't Reject the Idea of Treating Reject Water," *Water Sci. Technol.*, **35**(10), 27~34(1997).
11. 배재호, 김상근, 이동욱, 장현식, "매립지 침출수의 암모니아성 질소 및 유기물 제거," *대한환경공학회지*, **20**(12), 1657~1668(1998).
12. 허남효, 박순철, 이진석, 이준표, "암모니아 탈기공정을 이용한 혐기소화 슬러지 탈수액의 고농도 암모니아성 질소 제거 및 회수," *대한환경공학회지*, **23**(4), 601~612(2001).
13. 서정범, 안광호, "암모니아 스트리핑에 미치는 운전인자의 영향," *대한환경공학회지*, **28**(9), 935~939(2006).
14. 환경부, "수질오염공정시험기준," 환경부고시 제 2008-99호(2008).
15. 정형근, 김범식, "인도페놀법을 이용한 수용액 중 암모니아 정량에 관한 연구," *한국환경과학회지*, **4**(1), 91~103(1995).
16. Srinath, E. G. and Loehr, R. C., "Ammonia desorption by diffused aeration," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **46**(8), 1939~1957(1974).
17. Smith, P. G. and Arab, F. K., "The role of air bubbles in the desorption of ammonia from landfill leachates in high pH aerated lagoon," *Water, Air, Soil Pollut.*, **38**(3~4), 333~343(1988).
18. Liao, P. H., Chem, A. and Lo, K. V., "Removal of Nitrogen from Swine Manure Wastewaters by Ammonia Stripping," *Bioresour. Technol.*, **54**(1), 17~20(1995).
19. Edwards, T. J. and Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes," *AIChE J.*, **21**(2), 248~259(1975).
20. Yoon, H. I. and Lim, J. H., "Ammonia removal model based on the equilibrium and mass transfer principles," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**(3), 555~561(2008).