

# 마이크로웨이브를 이용한 폐수 내 고농도 암모니아성질소 제거

신소연 · 구본흥 · 김태현 · 이유학 · 안종화<sup>†</sup>

강원대학교 환경공학과

## Ammonia Nitrogen Removal in Wastewater Using Microwave Irradiation

Soyeun Shin · Bonheung Koo · Taehyun Kim · Yuhak Lee · Johng-Hwa Ahn<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University  
(Received 1 July 2014, Revised 11 August 2014, Accepted 12 August 2014)

### Abstract

Industrial use of microwave heating as an alternative to conventional heating is becoming popular mainly due to dramatic reductions in reaction time. Therefore, this work experimentally determined the effect of microwave irradiation on ammonia nitrogen removal in wastewater. The effects of air flow rate (0.3 ~ 0.9 L/min), treatment temperature (70 ~ 100°C), and initial pH (9 ~ 11) were characterized. As the air flow rate increased from 0.3 to 0.9 L/min, the ammonia removal rate constant ( $k$ ) increased from -0.6642 to -1.0755 min<sup>-1</sup>. As the temperature increased from 70 to 100°C,  $k$  increased -0.0338 to -1.0755 min<sup>-1</sup>. As the pH increased from 9 to 11,  $k$  increased -0.2443 to -1.0755 min<sup>-1</sup>. Ammonia removal was strongly dependent on temperature and pH rather than air flow rate. The results show that microwave irradiation is effective in ammonia nitrogen removal in wastewater due to advantages of fast and effective processing.

**Key words** : Air flow rate, Ammonia nitrogen, Microwave, pH, Temperature

### 1. Introduction

산업이 발달됨에 따라 전국 폐수배출업소수가 증가(2012년 기준 전년도 대비 2.7% 증가)(MOE, 2013)하고 있으며 인구의 증가에 따라 가축두수도 증가(MAFRA, 2013)하고 있다. 이에 따라 발생하는 폐수의 양이 증가하고 있으며 폐수에 함유된 질소와 인이 강, 호수, 바다 등의 수생태계에 방류되어 부영양화와 녹조현상 같은 문제를 일으킨다(Lee and Cho, 2000). 암모니아성질소는 특히 침출수, 철강 폐수, 축산폐수 등에 고농도로 함유되어 있다(Bonmati and Flotats, 2003; Lee and Cho, 2000; Lin et al., 2009). 암모니아성질소는 독성을 가지고 있으며 하천이나 호수에 유입되어 산화반응을 하여 아질산성질소와 질산성질소로 변화되면서 수계의 용존산소를 감소시켜 수계의 오염을 일으킨다(An et al., 2011). 따라서 2013년부터 총질소(T-N)의 방류수 수질기준이 60에서 20 mg/L로 강화 등으로 인해 질소제거 필요성이 커지고 있다.

암모니아성질소의 제거 방법은 생물학적 처리, 과과점 염소주입, 이온교환, 암모니아 탈기 등이 있다. 이 중 생물학적 처리는 암모니아성질소 제거에 가장 많이 사용되고 있지만 산업화와 도시화가 진행됨에 따라 폐수의 성분에 난분해성 및 독성물질이 고농도로 함유되어있어 생물학적 처리방법으로 처리효과를 기대하기 어려워지고 있다(Lee and

Cho, 2000). 이에 폐수 내 고농도 암모니아성질소 제거에 적합한 물리화학적 기술 개발이 필요하다. 그 중 암모니아 탈기법은 높은 온도와 pH를 유지하여 유지관리비가 많이 소요되는 단점은 있지만 침출수, 축산폐수 등의 고농도 암모니아성질소를 포함한 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다(An et al., 2011).

마이크로웨이브는 빠르고 선택적인 가열이 가능한 특성을 가지고 있어 다양한 환경분야에 적용하고 있다. 마이크로웨이브가 물질에 흡수되면 물질 내부의 분자에 작용하여 그 에너지 전이가 분자의 회전 형태로 나타나고 회전에 의한 마찰열 때문에 물질이 가열된다. 전통적인 가열 방법에 비해 마이크로웨이브 가열은 에너지 손실이 거의 없고 매우 짧은 시간에 가열되며 가열의 균일성이 좋고 열효율이 높은 장점을 가지고 있다(Lee and Lee, 2009; Remya and Lin, 2011). 따라서 암모니아 탈기에 효과적으로 적용 가능한 기술 중 하나이다. 암모니아성질소를 제거하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 마이크로웨이브를 이용해 암모니아성질소를 탈기하여 제거시키는 선행연구는 두 연구실(Fahid and Mohamad, 2013; Lin et al., 2009)에서 발표한 논문이 있는 정도로 기초 연구가 매우 부족한 실정이다. 두 선행연구는 모두 가정용 마이크로웨이브를 개조한 것으로 특정 온도를 유지할 수 없어, 온도에 따른 암모니아성질소의 제거특성을 제대로 제시하지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 마이크로웨이브를 이용하여 고농도 암모니아성질소 제거의 처리시간 단축과 제거효율을 증가시

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
johngghwa@kangwon.ac.kr

키기 위하여 공기주입량, 조사온도, pH에 따른 폐수 내 암모니아 제거 특성을 알아보고자 한다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. 실험

염화암모늄(NH<sub>4</sub>Cl, 98.5%, 대정화금, 대한민국)과 증류수를 이용하여 3,000 mg NH<sub>3</sub>-N/L의 인공폐수를 제조하여 사용하였으며, 용액의 pH는 수산화나트륨(NaOH, 97.0%, 대정화금, 대한민국)을 6 N로 제조하여 조절하였다. 본 연구에 사용된 마이크로웨이브는 온도, 조사시간, 출력 등이 조절 가능한 microwave accelerated reaction system(MARS 5, CEM Corporation, 2,450 MHz, 최대출력 1,600 W)이며 공기주입은 기포발생기(SH-A3, Chosion, 2.5 W)와 유량 조절기(RMA-13-SSV, DWYER)를 사용하여 공기주입량을 조절하였다. 공기주입은 마이크로웨이브를 처리와 동시에 진행하였다. 시료량은 증발량을 고려하여 200 mL로 하였으며 초기 pH 조정 후 마이크로웨이브를 조사하였다. 마이크로웨이브를 조사한 시료는 상온에서 30분가량 방치 후 증발량을 측정하였다. 암모니아성질소 농도는 Standard method 4500-NH3 (APHA, AWWA, WEFS, 2012)에 따라 2회 분석한 후 증발량을 고려하여 제거효율을 구하였다(식 (1)). pH는 pH meter (UB-10, DENVER instrument)를 사용하여 측정하였다.

$$\text{Calculated } NH_3 = \frac{\text{Measured } NH_3 \times (\text{Initial volume} - \text{Volume of evaporated water})}{\text{Initial volume}} \quad (1)$$

여기서,

Calculated NH<sub>3</sub> = 마이크로웨이브 조사 후 증발량을 고려한 암모니아성질소(mg/L)

Measured NH<sub>3</sub> = 마이크로웨이브 조사 후 측정된 암모니아성질소(mg/L)

Initial volume = 초기 시료량(mL)

Volume of evaporated water = 마이크로웨이브 조사 시 증발량(mL)

### 2.2. 암모니아성질소 제거인자와 제거속도상수

자유암모니아 농도는 총 암모니아 농도, pH, 온도 등으로 나타낼 수 있다(Hansen et al., 1998)(식 (2)). 따라서 pH와 온도가 증가할수록 TAN은 NH<sub>3</sub> (aq)로 전환되어 수용액 중에서 기체상으로 제거된다. 공기주입은 이중막이론에 따라 NH<sub>3</sub> (aq)로 전환된 암모니아성질소를 수중에서 기체상으로 전달하는 것을 도와 제거시킨다(Kim, 2013). 따라서 본 연구에서는 공기 주입량(0.3~0.9 L/min), 온도(70~100°C), pH(9~11) 등이 암모니아성질소 제거에 미치는 영향을 보았다. 특히, 공기주입량의 경우 0.9 L/min 이상 증가시켜도 제거효율과 제거속도에 큰 영향을 미치지 않아 최대 공기주입량을 0.9 L/min로 정하였다.

$$NH_3(aq) = TAN \times \left(1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-(0.09018 + \frac{2729.92}{T(K)})}}\right)^{-1} \quad (2)$$

여기서, NH<sub>3</sub> (aq) = 자유암모니아 농도 (mg/L)

TAN = 총 암모니아 농도 (mg/L)

T (K) = 온도 (Kelvin)

암모니아성질소는 일정 온도의 닫힌계에서 식 (3)과 같이 정반응과 역반응이 끊임없이 같은 속도로 일어난다(Kim, 2000).



그러나 열린계에서는 NH<sub>3</sub> (aq)가 NH<sub>3</sub> (g)로 제거되어 평형을 이루기 위해 르·샤틀리에 법칙에 따라 반응이 NH<sub>3</sub> (aq)를 생성하는 방향으로 이동하여 NH<sub>3</sub> (g)로 제거된다. 만약 1차 반응이 충족된다면, 암모니아성질소 제거는 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$-\frac{d[NH_3(aq)]}{dt} = k [NH_3(aq)] \quad (4)$$

식 (4)를 정리하면 식 (5), (6)으로 나타낼 수 있다.

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{d[NH_3(aq)]}{[NH_3(aq)]} = -k \int_0^t dt \quad (5)$$

여기서, t = 시간

C<sub>0</sub> = 시간이 0일 때 NH<sub>3</sub> (aq) 농도

C<sub>t</sub> = 시간이 t일 때 NH<sub>3</sub> (aq) 농도

k = 암모니아성질소 제거속도 상수

$$[NH_3(aq)]_t = [NH_3(aq)]_0 \times e^{-kt} \quad (6)$$

제거속도상수(k)는 시간 t에 대한  $-\ln([NH_3(aq)]/[NH_3(aq)]_0)$ 의 기울기로 나타낼 수 있다. 이러한 1차 반응식을 암모니아성질소 제거속도를 분석하는데 이용하였다.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. 공기주입량에 따른 암모니아성질소 제거

조사온도 100°C, pH 11, 마이크로웨이브 조사시간 5분, 마이크로웨이브 출력 1,600 W의 조건에서 공기주입(0.3 L/min) 시 암모니아성질소의 제거효율은 95.7%, 공기주입을 하지 않은 경우 83.8%로 공기주입 시 암모니아성질소의 제거효율은 11.9% 증가하였다. 따라서 본 연구에서는 암모니아성질소의 제거속도 및 효율을 높이기 위해 공기주입을 하였다.

공기주입량에 따른 암모니아성질소 제거효율(조건 : 100°C, pH 11, 1,600 W)은 공기주입량을 0.3~0.9 L/min 증가시켜 조사시간 경과(~7분)에 따라 암모니아성질소 잔류농도를 측

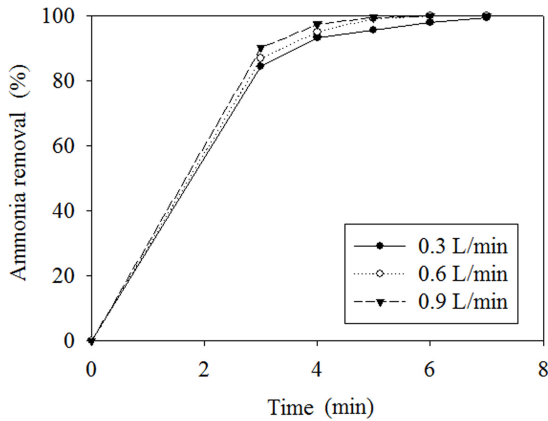


Fig. 1. Effect of air flow rate on the efficiency of ammonia removal.

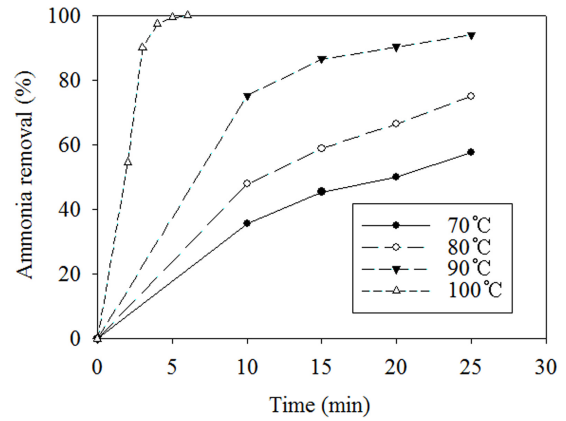


Fig. 3. Effect of temperature on the efficiency of ammonia removal.

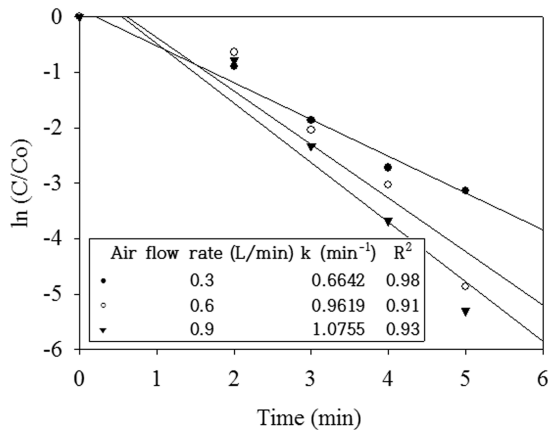


Fig. 2. Effect of air flow rate on the ammonia removal kinetics.

정하였다. 암모니아성질소는 조사시간이 경과함에 따라 제거 효율이 급속히 증가하였으며 공기주입량이 증가할수록 제거 효율이 증가하였다(Fig. 1). 공기주입량에 따른 제거효율은 조사시간 3분에서 공기주입량 0.3 L/min에서 0.9 L/min로 증가하였을 때 제거효율이 5.7% 증가하였지만 조사시간 7분에서는 공기주입량에 관계없이 99% 이상의 제거효율을 보였다.

공기주입량에 따른 암모니아성질소의 제거속도상수는 0.3 L/min에서  $-0.6642 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.93$ ), 0.6 L/min에서  $-0.9619 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.91$ ), 0.9 L/min에서  $-1.0755 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.98$ )이며 신뢰도는 모두 0.9이상으로 나타났다(Fig. 2). 선행연구(Degermenci et al., 2012)의 경우 처리온도 20°C, 공기주입량 5~50 L/min의 조건에서 제거속도가 0.0323 h<sup>-1</sup>에서 0.6290 h<sup>-1</sup>로 19배 증가하였다. 하지만 본 연구에서는 공기주입량(0.3~0.9 L/min)에 따라 제거속도가 1.62배만 증가하였다. 이는 다음 절(3.2)에 제시한 바와 같이 암모니아성질소 제거 시 조사 온도의 영향이 공기주입에 의한 영향보다 훨씬 크기 때문이다.

3.2. 온도에 따른 암모니아성질소 제거

온도에 따른 암모니아성질소 제거효율(조건 : 0.9 L/min, pH 11, 1,600 W)의 경우는 온도 70~100°C 범위에서 조사 시간 경과(~25분)에 따라 암모니아성질소 잔류농도를 측정

하였다. 조사온도가 증가할수록 암모니아성질소의 제거효율은 급격하게 증가하였다(Fig. 3). 조사온도가 70°C, 조사시간이 25분일 때 암모니아성질소 제거효율은 57.8%였으며, 80°C의 경우 75.1%의 암모니아성질소가 제거되었다. 조사온도가 90°C일 때는 94.2%의 암모니아성질소가 제거되었다. 100°C의 경우 70, 80, 90°C와는 달리 5분 이내에 암모니아성질소가 거의 제거되어 잔류 암모니아성질소가 측정되지 않았다.

온도에 따른 암모니아성질소의 제거속도상수는 70°C에서  $-0.0338 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.98$ ), 80°C에서  $-0.0545 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.99$ ), 90°C에서  $-0.1130 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.98$ ), 100°C에서  $-1.0755 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.98$ )이며 신뢰도는 모두 0.9이상으로 나타났다(Fig. 4). 조사온도 80°C에서 제거속도는 70°C에 비해 1.6배 증가하였고, 90°C는 3배, 100°C에서는 제거속도가 약 28배 증가하였다. 조사온도 70, 80, 90°C에서는 조사시간 25분에서 증발량이 22 mL이지만 조사온도 100°C에서는 조사시간 7분에서 증발량이 100 mL이었다. 조사온도가 70~90°C 범위에서는 제거속도상수가 일정하게 증가하지만, 100°C에서 급격하게 증가한 것으로 보아 시료가 증발하면서 수증의 자유암모니아를 암모니아 기체 형태로 빠르게 제거되었기 때문으로 추정된다. 전통적 가열방식을 사용한 선행연구(Bonmati and Flotats, 2003)에서는 폐수농도 3,500 mg

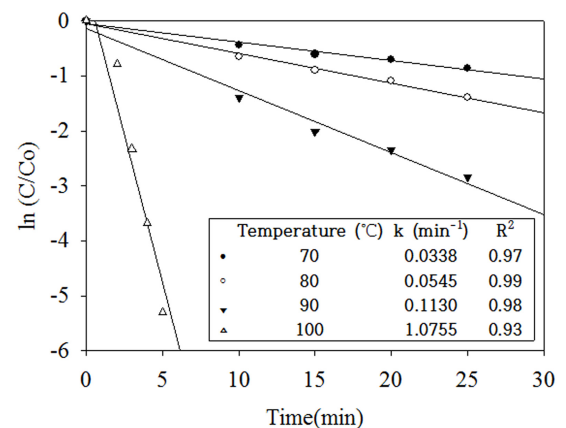


Fig. 4. Effect of temperature on the ammonia removal kinetics.

NH<sup>3</sup>-N/L, 처리온도 80°C, pH 11.5의 조건에서 처리시간 1 시간에 약 80%의 제거효율을 갖는다. 이에 반해 본 연구에서는 마이크로웨이브 가열 시 유사한 조건(pH 11, 80°C)에서 25분 이내에 75% 제거효율을 보였다. 따라서 마이크로웨이브 가열이 전통적 가열방식에 비해 처리시간을 단축할 수 있으며 높은 제거효율을 기대할 수 있다.

3.3. pH에 따른 암모니아성질소 제거

pH에 따른 암모니아성질소 제거효율(조건 : 0.9 L/min, 100°C, 1,600 W)은 pH 9~11범위에서 조사시간 경과(3~9분)에 따라 암모니아성질소 잔류농도를 측정하였다. pH가 9(36.8~90.7%)에서 10(43.7~91.5%)으로 증가할 때는 제거효율의 증가폭이 작았지만, pH 11로 증가하였을 때는 조사시간 3분에서 50% 이상의 제거효율의 차이를 보였다. pH 9, 10의 경우 조사시간 9분에서 암모니아성질소 제거효율이 90%이지만, pH 11에서는 조사시간 5분에서 잔류 암모니아성질소가 거의 측정되지 않았다(Fig. 5).

pH에 따른 암모니아성질소의 제거속도상수는 pH 9에서 -0.2448 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.90), pH 10에서 -0.2593 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.94), pH 11에서 -1.0381 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.97)이며 신뢰도는 모두 0.9 이상으로 나타났다(Fig. 6). pH 9와 pH 10의 암모니아성질소 제거속도 -0.2448 min<sup>-1</sup>와 -0.2593 min<sup>-1</sup>으로 유사하지만 pH 11의 제거속도는 pH 9와 10에 비해 4배 이상 증가하

였다. 많은 암모니아성질소 탈기법에 대한 선행연구들에서 적정 pH는 10.5~11.5 사이로 제시하고 있다(Bonmati and Flotats, 2003; Lee and Cho, 2000; Lin et al., 2009; Zhang et al., 2012). 본 연구에서도 pH 11에서 최대효율을 보이고 있으며, 제거속도도 급격히 증가하였다. 따라서 마이크로웨이브를 이용한 암모니아성질소 제거공정에 적합한 pH는 11이라 판단된다.

4. Conclusion

공기주입량이 증가함에 따라 암모니아성질소 제거효율과 제거속도가 증가하였으며, 0.3 L/min보다 0.9 L/min에서 제거속도가 1.62배 증가하였다. 암모니아성질소는 조사온도가 증가할수록 단시간에 높은 제거효율을 보였으며 70°C 보다 100°C에서 암모니아성질소 제거속도가 28배 증가하였다. pH가 증가함에 따라 암모니아성질소 제거효율이 증가하였으며, pH 9, 10 보다 pH 11에서 암모니아성질소 제거속도는 4배 이상 증가하였다. 암모니아성질소 제거는 1차 반응에 적합하며 공기주입량에 비해 온도와 pH에 더 민감하다. 특히 폐수 내 암모니아성질소는 100°C의 조건에서 5분 이내에 완전히 제거되었다. 따라서 폐수 내 고농도 암모니아성질소 제거에 마이크로웨이브 기술이 효과적으로 적용할 수 있음을 알 수 있다.

Acknowledgement

이 논문(저서)은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국 과학창의재단(대학생 창의융합형 연구과제 지원사업)의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation (APHA, AWWA, WEFS). (2012). *Standard Method for the Examination of Water & Wastewater, 22nd Edition*, Washington D.C., USA.

An, J. S., Lim, J. H., Back, Y. J., Chung, T. Y., and Chung, H. K. (2011). Effect of the Physical Parameters and Alkalinity in the Ammonia Stripping, *Korea Society of Environmental Engineers*, 33(8), pp. 583-590. [Korean Literature]

Bonmati, A. and Flotats, X. (2003). Air Stripping of Ammonia from Pig Slurry: Characterisation and Feasibility as a Pre- or Post-treatment to Mesophilic Anaerobic Digestion, *Waste Management*, 23, pp. 261-272.

Degermenci, N., Ata, O. N., and Yildiz, E. (2012). Ammonia Removal by Air Stripping in a Semi-batch Jet Loop Reactor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, pp. 399-404.

Fahid, K. J. R. and Mohamad, S. D. (2013). Characterization of Ammonia Removal from Municipal Wastewater Using Microwave Energy: Batch Experiment, *Environment and Natural*

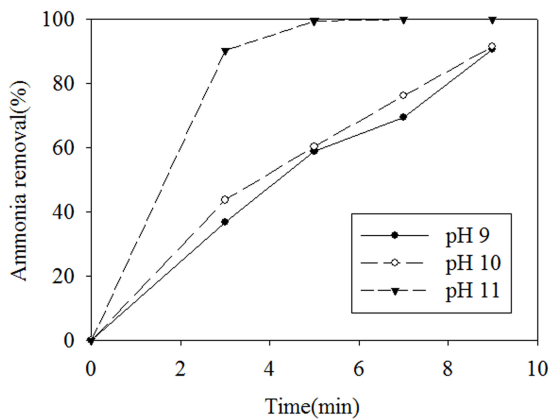


Fig. 5. Effect of pH on the efficiency of ammonia removal.

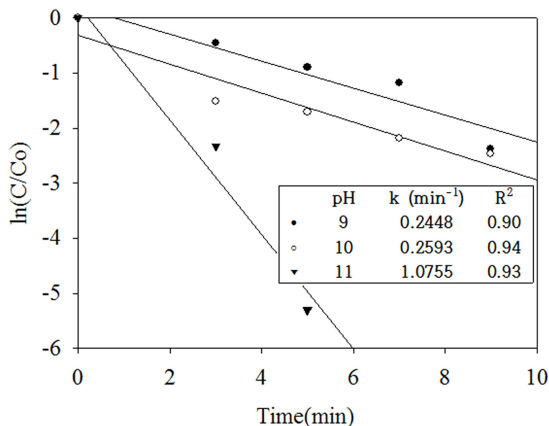


Fig. 6. Effect of pH on the ammonia removal kinetics.

- Resources Research*, 3(1), pp. 42-50.
- Hansen, K. H., Angelidaki, I., and Ahring, B. K. (1998). Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by Ammonia, *Water Research*, 32, pp. 5-12.
- Kim, C. R. (2013). *Recovery of Ammonia in the Highly Concentrated Ammonia Waste Water by Steam and Air Stripping*, Master's Thesis, Ulsan University, Ulsan, Korea, pp. 16-17. [Korean Literature]
- Kim, D. W. (2000). *Studies on the Factors to Affect Air Stripping of Ammonia in Aqueous Solution*, Master's Thesis, Yonsei University, Seoul, Korea, pp. 19. [Korean Literature]
- Lee, S. and Lee, Y. (2009). Analysis of the Drying Characteristic of Wastewater Sludge by Microwave to Make Energy Resources, *Korean Geo-Environmental Society*, 10(7), pp. 125-133. [Korean Literature]
- Lee, B. J. and Cho, S. H. (2000). Removal of Ammonia-Nitrogen Contained in Landfill Leachate by Ammonia Stripping (I), *Korea Society of Environmental Engineers*, 22(10), pp. 1893-1904. [Korean Literature]
- Lin, L., Yuan, S., Chen, J., Xu, Z., and Lu, X. (2009). Removal of Ammonia Nitrogen in Wastewater by Microwave Radiation, *Journal of Hazardous Materials*, 161, pp. 1063-1068.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA). (2013). *Agriculture, Food and Rural Major statistics*, Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, pp. 326. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2013). *Environmental Statistics*, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Remya, N. and Lin, J. G. (2011). Current Status of Microwave Application in Wastewater Treatment—A Review, *Chemical Engineering Journal*, 166, pp. 797-813.
- Zhang, L., Lee, Y. W., and Jahng, D. (2012). Ammonia Stripping for Enhanced Biomethanization of Piggery Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, pp. 36-42