

암모니아 스트리핑에 미치는 운전인자의 영향

서정범[†] · 안광호*

안양대학교 환경공학과 · *한국건설기술연구원

(2006년 3월 21일 접수, 2006년 9월 13일 채택)

Effect of Operational Parameters on the Ammonia Stripping

Jeong-Beom Seo[†] · Kwang-Ho An*

Department of Environmental Engineering, Anyang University · *Korea Institute of Construction Technology

ABSTRACT : The biological nutrient removal from domestic wastewater with low C/N ratio is difficult. Therefore, this study was performed to examine effect of operational parameters such as air supply, hydraulic retention time, pH on the nitrogen removal by ammonia stripping and to increase influent C/N ratio without required carbon source. The ammonia stripping system used for the bench-scale experiment in laboratory had a dimension of 15 cm diameter and 150 cm height. The ammonia stripping reactors were classified into two types, type AS I and type AS II, according to there using or not media. Results of the research showed that the T-N removal efficiency of AS I using plastic media is slightly higher than AS II without media. In experimental condition of air supply 30 L/min and pH 12.5, T-N removal efficiencies increased as HRT of ammonia stripping reactor became longer from 8 hr to 36 hr. In experimental condition of HRT 36 hr, it was also found that the T-N removal efficiencies improved through increase of air supply. On the other hand, C/N ratio of wastewater was increased from average 3.9 to 5.4 by ammonia stripping.

Key Words : Ammonia Stripping, Air Supply, HRT, T-N Removal, C/N Ratio

요약 : 우리나라의 생활하수는 C/N 비가 낮아서 생물학적인 방법으로 영양염류를 제거하는데 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 외부탄소원의 주입 없이 C/N 비를 높일 수 있는 암모니아 스트리핑에 의해 질소를 제거할 때 공기 공급량, 수리학적 체류시간, pH 등의 운전인자가 질소 제거에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 실험에 이용된 소규모 암모니아 스트리핑 시스템의 규격은 직경이 15 cm, 높이가 150 cm이며 담체의 사용 유무에 따라 AS I 및 AS II의 2개 형태로 구분하였다. 연구 결과 플라스틱 담체를 사용한 AS I의 T-N 제거율이 담체 없이 실험한 AS II에 비해 다소 높았다. 공기량 30 L/min 및 pH 12.5의 동일 실험 조건에서 HRT가 길어질수록 T-N 제거율은 높아졌으며, 36 hr의 같은 HRT 조건에서는 공기공급량이 증가할수록 T-N 제거율이 개선되는 경향을 보였다. 한편 C/N 비가 암모니아 스트리핑에 의해 평균 3.9에서 5.4로 향상되었다.

주제어 : 암모니아 스트리핑, 공기공급량, 수리학적 체류시간, T-N 제거, C/N 비

1. 서 론

우리나라 전체 오·폐수 발생량의 약 66%를 차지하며 질소와 인 등의 영양염류를 포함한 생활하수는 인구가 증가함에 따라 발생량이 증가되고 있으며, 이러한 생활하수가 처리되지 않고 방류될 경우 하천, 호소, 해안 등으로 유입되어 부영양화와 수질오염을 심화시킬 수 있다.¹⁾

질소를 제거하기 위한 처리법에는 암모니아 스트리핑, 과과점 염소화, 이온교환 등의 물리·화학적 처리방법과 질산화/탈질에 의한 생물학적 처리방법이 있다. 현재 운전 중인 국내 하수처리장의 대부분은 유입 수질이 설계 수질에 비해 낮으며, 유기물 농도에 비해 상대적으로 질소와 인의 농도는 높아 낮은 C/N 비를 나타냄으로써 하수의 고도처리 효율이 적정수준을 유지하지 못하는 경우가 있다.²⁾

이러한 낮은 C/N 비를 높이는 방법에는 메탄올, 에탄올, 아세테이트, 글루코오스 등의 외부탄소원을 주입하여 C/N 비를 높이는 방법과 폐수중의 질소 성분을 제거함으로써 C/N 비를 높이는 방법이 있다. 질소 제거 중 암모니아 스트리핑 방법은 유입 하·폐수의 pH를 10~11 이상으로 높인 후, 수중의 암모늄이온(NH₄⁺)을 암모니아 기체 분자(NH₃) 형태로 변형시켜서 공기와 접촉시켜 제거하는 방법이다.³⁾ pH를 높이기 위해 소석회[Ca(OH)₂]를 첨가할 경우 탭 내에 탄산칼슘의 스케일이 형성되며, 동절기의 처리효율 저하로 운전상 어려움이 발생하는 단점도 있다.^{4,5)}

암모니아 스트리핑에 관한 연구는 세가지 형태로 주로 미국, 남아프리카, 이스라엘 등에서 연구되었다. 첫 번째 형태는 air stripping tower 형태로서 남부 tahoe water reclamation plant 등에서 운전 및 연구되었다. 이 공정은 타워 안으로 많은 량의 공기를 불어 넣어주고 공기와 물 사이의 접촉을 증가시키기 위해 작은 물방울을 떨어뜨려 주었다. 두 번째 형태로는 forced stripping ponds 형태로 높은 pH에서

[†] Corresponding author
E-mail: jbseo@anyang.ac.kr
Tel: 031-467-0892

Fax: 031-467-0800

표면 포기기를 사용하여 물과 공기 표면적을 증가시켜 암모니아를 제거시키는 형태이다. 세 번째 형태로 free stripping ponds로 얇은 지에 기계적인 장치의 사용 없이 높은 pH의 폐수를 공기와 장기간 접촉하여 암모니아를 제거하는 방법이다.⁶⁾

본 연구에서는 암모니아 스트리핑을 이용하여 질소를 제거하고 C/N 비를 향상시키고자 할 때 공기 공급량, 체류시간, pH 등이 암모니아 스트리핑에 어느 정도의 영향을 미치는가를 규명하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험 장치

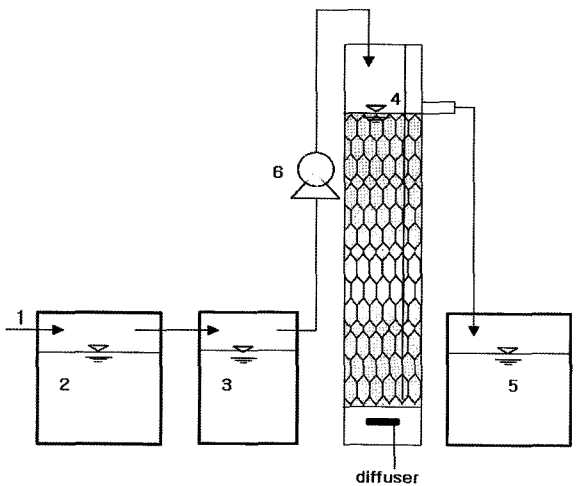
본 연구에 사용한 암모니아 스트리핑 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

암모니아 스트리핑 반응조는 직경이 15 cm이고 높이가 150 cm인 아크릴 원통을 이용하여 유효용적이 20 L가 되도록 바닥으로부터 113 cm 지점에 유출구를 만들었다. 동일한 2개의 반응기를 제작하여 암모니아 스트리핑 반응조 I(AS I)의 경우 폐수와 공기의 접촉을 원활하게 하기 위해 벌집 모양의 플라스틱 담체 250개를 채웠고, 암모니아 스트리핑 반응조 II(AS II)의 경우에는 담체를 넣지 않았으며, 유출 부분에서 반응조의 밑부분까지 Baffle을 설치하였다. 원수의 주입은 Master Flux Tubing Pump(Model 7518-00)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 사용된 폐수는 A시 소재 S아파트의 스크린을 거친 오수이다. 암모니아 스트리핑 반응조에서 수리학적 체류시간(HRT), 공기공급량, pH 등의 운전조건 변화에 따른 질소 제거 효율을 검토하였고, 유기물질과 인 등에 대하여도 부가적으로 제거 효율을 검토하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 원수를 pH 조정조에서 NaOH



1. Influent 2. Sedimentation tank 3. pH controll tank
4. Stripping reactor 5. Effluent tank 6. Micro pump

Fig. 1. Schematic diagram of reactor.

Table 1. Operational conditions

pH	HRT(hr)	Air supply(L/min)
12.5	8 → 16 → 24 → 36	30
12.5	36	12 → 21 → 30
12.0	36	30

로 pH를 12.0 이상으로 높이고 암모니아 스트리핑을 거친 후 각 분석항목에 따라 분석하였다. 동일한 조건의 2개의 반응조에 담체를 넣은 AS I과 담체를 넣지 않은 AS II를 HRT, 공기공급량 및 pH의 변화에 따라 각각 실험하였다.

첫 번째 실험은 공기공급량 30 L/min, pH를 약 12.5로 고정시킨 후, HRT를 8, 16, 24, 36 hr로 변화시켜 실험하였다. 두 번째 실험은 공기공급량의 변화에 따른 실험으로 본 연구의 주목적이 질소 제거이므로 HRT 36 hr에서 질소 제거율이 가장 좋아서 HRT 36 hr, pH 약 12.5로 고정시킨 후, 공기공급량을 12, 21, 30 L/min으로 변화시켜 실험하였으며, 세 번째 실험은 공기공급량 30 L/min, HRT를 36 hr로 고정시킨 후, pH를 12.0으로 조금 낮게 조절하여 실험하였다. 시료의 분석은 수질오염공정시험법⁷⁾에 따라 분석하였으며 HRT, 공기공급량, pH 등의 운전조건을 변화시킨 경우 2~3일 경과 후부터 시료를 채취하고 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 HRT와 pH의 변화에 따른 암모니아 스트리핑 실험결과의 평균 값을 요약한 것으로 담체를 넣은 AS I과 담체를 넣지 않은 AS II가 큰 차이를 보이지는 않았으나 전반적으로 담체를 넣어 공기와의 접촉을 용이하게 해준 AS I의 T-N 제거율이 다소 높게 나타났다.

pH를 약 12.5, 공기공급량을 30 L/min으로 고정시킨 후, HRT를 8, 16, 24, 36 hr으로 증가시켰을 때, BOD와 COD, T-P, NO₂-N, NO₃-N의 유출수 농도는 큰 차이를 보이지 않았으나, T-N과 NH₃-N의 유출수 농도가 감소하는 경향을 보였다. 특히, T-N의 경우, 제거효율이 HRT 8 hr일 때 AS I 및 AS II 각각 36.4% 및 31.7%에서 HRT 36 hr일 때 66.9% 및 64.1%로 증가하였다.

공기공급량을 30 L/min, HRT 36 hr에서 유입수의 pH를 약 12.0으로 조절하면 암모니아 스트리핑 반응조 내의 pH는 약 9.7 정도로 낮아졌는데, 이는 반응조 내에 공기를 공급한 결과로 사료된다. 이 때 BOD 제거율은 AS I 및 AS II가 각각 93.6% 및 91.9%로 매우 높았는데, 이는 스트리핑 반응조 내의 pH가 낮아지면서 미생물이 생성된 결과로 추정된다. 반면 COD 제거율은 BOD 보다 매우 낮아서 각각 54.0% 및 28.7%를 나타내었는데, 이는 pH를 높이는 과정에서 사용된 NaOH가 폐수의 성상을 변화시킨 결과로 사료된다. T-N의 경우는 AS I 및 AS II가 각각 17.7% 및 13.2%로 제거율이 매우 낮아 pH가 낮아짐에 따라 NH₃ 스트리핑이 잘 일어나지 않는다는 사실을 알 수 있었다. 본 공정이 인 제거 공정은 아니지만 상당한 량의 인이 제거되는 것으로 나타났는데, 이는 사용된 담체 및 Baffle에 의한 영향으로 사료된다.

Table 2. Summary of the experiment results for NH₃ stripping with HRT and pH variation(air supply : 30 L/min)

HRT (hr)	AS	Inf. pH	BOD(mg/L)			COD(mg/L)			T-N(mg/L)			NH ₃ -N(mg/L)		NO ₂ -N(mg/L)		NO ₃ -N(mg/L)		T-P(mg/L)	
			Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.
8	AS I	12.5	159.0	86.5	45.6	98.7	54.9	44.4	38.5	24.5	36.4	20.3	11.6	0.04	0.06	0.11	0.05	5.02	2.21
	AS II			90.7	43.0		54.7	44.6		26.3	31.7								
16	AS I	12.5	173.0	99.0	42.8	100.3	49.1	51.0	40.8	17.9	56.1	20.9	7.3	0.03	0.13	0.12	0.02	4.88	2.00
	AS II			103.2	40.3		50.2	50.0		19.1	53.2								
24	AS I	12.5	173.8	95.5	45.1	87.7	54.7	37.6	39.8	15.0	62.3	19.0	3.4	0.04	0.05	0.11	0.04	5.82	2.76
	AS II			98.2	43.5		56.2	35.9		16.1	59.5								
36	AS I	12.6	143.3	89.3	37.7	75.3	58.7	22.0	43.5	14.4	66.9	21.2	5.2	0.02	0.32	0.11	0.06	5.25	2.93
	AS II			99.8	30.4		56.4	25.1		15.6	64.1								
36	AS I	12.0	143.2	9.2	93.6	80.8	37.2	54.0	38.5	31.7	17.7	18.8	0.0	0.02	14.11	0.22	1.35	6.11	1.50
	AS II			11.6	91.9		57.6	28.7		33.4	13.2								

Table 3은 공기공급량 변화에 따른 암모니아 스트리핑 실험 결과의 평균 값을 요약한 것으로 HRT와 pH 변화 실험에서와 같이 담체가 있는 AS I이 담체가 없는 AS II보다 질소 제거율이 높게 나타났다.

HRT 36 hr, pH를 약 12.6으로 고정하여 공기공급량을 12 L/min, 21 L/min 및 30 L/min으로 증가시켰을 때 유출수의 BOD, COD, T-P, NO₂-N 및 NO₃-N 농도는 큰 차이를 보이지 않았으나, T-N의 경우 다른 연구자의 연구결과⁸⁾에서와 같이 공기공급량 12 L/min일 때 AS I 및 AS II의 제거율이 각각 56.0% 및 52.2%에서 공기공급량이 30 L/min일 때 각각 66.9% 및 64.1%로 제거율이 증가하였다.

Fig. 2는 HRT 및 공기공급량의 변화에 따른 T-N 농도 변화를 나타낸 것으로 HRT가 길어짐에 따라 처리수의 T-N 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. AS I과 AS II는 큰 차이가 없었으나, 담체를 넣어준 AS I의 T-N 농도가 다소 낮은 경향을 나타내었다. HRT를 36 hr로 일정하게 유지하고 공기공급량을 변화시킨 실험에서는 공기공급량을 30 L/min에서 21 L/min으로 줄였을 때에는 처리수의 T-N 농도가 다소 높아졌다. 공기공급량이 30 L/min일 때 유입수의 T-N 농도가 다소 높았으므로 전체적으로 공기공급량이 적어짐에 따라 처리효율이 낮아지는 경향을 나타내었다. Fig. 2의 운전기간 32일 이전은 유입수의 pH를 약 12.5로, 운전기간 32일 이후는 유입수의 pH를 12.0으로 조절한 경우의 실험인데, 유입

수의 pH가 12.0일 때 T-N 농도는 30 mg/L 정도로 높아 T-N의 제거율이 낮게 나타났다.

Fig. 3은 HRT 및 공기공급량의 변화에 따른 NH₃-N 농도를 나타낸 것으로 공기공급량을 30 L/min으로 일정하게 유지하고 HRT를 길게 하였을 때 처리수의 NH₃-N의 농도가 낮아졌다. HRT를 36 hr로 유지하고 공기공급량을 변화시킨 실험에서는 공기공급량이 감소함에 따라 처리수의 NH₃-N 농도는 증가하는 경향을 보였으며, 유입수 pH를 12.0으로 낮춘 경우 처리수의 NH₃-N 농도는 0에 가까운 값을 나타내었다. 이는 유입수의 pH가 약 12.0일 때 반응조 내의 pH가 9.7 정도로 이때 질산화가 일어나는 것으로 사료된다.

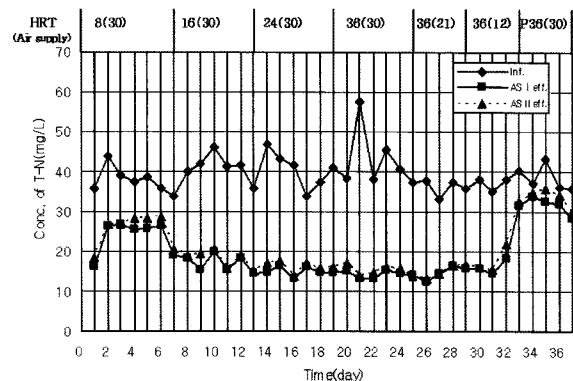


Fig. 2. T-N concentration with various HRT and air supply.

Table 3. Summary of the experiment results for NH₃ stripping with various air supply(HRT : 36 hr)

Air supply (L/min)	AS	Inf. pH	BOD(mg/L)			COD(mg/L)			T-N(mg/L)			NH ₃ -N(mg/L)		NO ₂ -N(mg/L)		NO ₃ -N(mg/L)		T-P(mg/L)	
			Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.
12	AS I	12.6	138.3	91.5	33.8	88.5	59.3	33.0	36.8	16.2	56.0	19.1	4.9	0.03	0.16	0.11	0.04	4.68	2.69
	AS II			92.3	33.3		57.0	35.6		17.6	52.2								
21	AS I	12.6	164.8	80.5	51.2	79.0	55.7	29.5	36.4	14.4	60.4	17.0	4.4	0.04	0.26	0.15	0.03	5.37	2.51
	AS II			93.8	43.1		59.7	24.4		14.6	59.9								
30	AS I	12.6	143.3	89.3	37.7	75.3	58.7	22.0	43.5	14.4	66.9	21.2	5.2	0.02	0.32	0.11	0.06	5.25	2.93
	AS II			99.8	30.4		56.4	25.1		15.6	64.1								

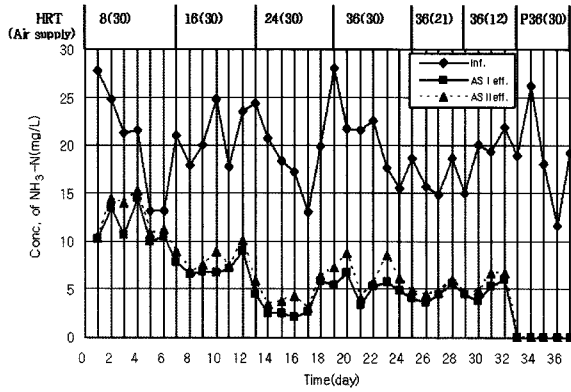


Fig. 3. NH₃-N concentration with various HRT and air supply.

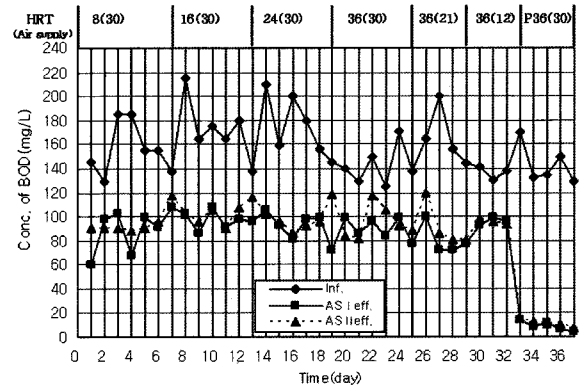


Fig. 6. BOD concentration with various HRT and air supply.

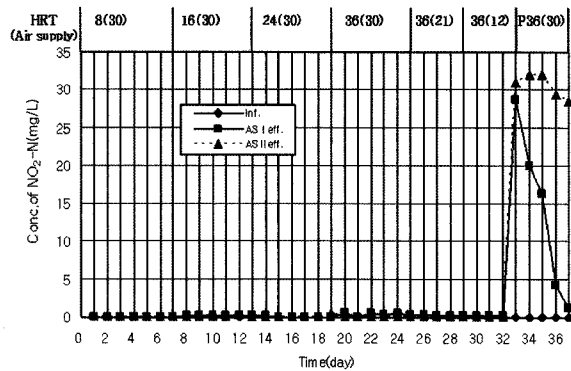


Fig. 4. NO₂-N concentration with various HRT and air supply.

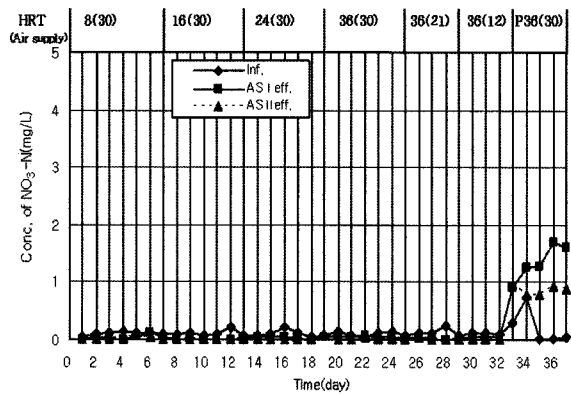


Fig. 5. NO₃-N concentration with various HRT and air supply.

Fig. 4는 HRT 및 공기공급량의 변화에 따른 NO₂-N 농도를 나타낸 것으로 pH 12.5, HRT 8~36 hr 및 공기 공급량 12~30 L/min 범위에서 유입수와 유출수가 모두 0에 가까운 값을 나타내었으며, pH 12.0, HRT 36 hr 및 공기 공급량 30 L/min에서는 pH가 9.7 정도로 낮아져 질산화로 인하여 높은 아질산성 질소 농도를 나타내었다.

Fig. 5는 HRT 및 공기공급량의 변화에 따른 NO₃-N 농도를 나타낸 것으로 아질산성 질소에서의 경향과 같이 pH 12.5, HRT 8~36 hr 및 공기 공급량 12~30 L/min 범위에서 HRT와 공기 공급량의 변화에 따라 항상 0에 가까운 값을 나타내었으며, 유입수 pH 약 12.0에서 1 mg/L 이상의 높은 값을 나타내었다.

Fig. 6은 NH₃ 스트리핑 반응조에서의 HRT 및 공기공급량의 변화에 따른 BOD 농도를 나타낸 것으로 HRT가 8 hr에서 36 hr까지 길어져도 스트리핑을 거친 처리수의 BOD 농도는 큰 차이를 보이지 않았다. 공기 공급량의 변화 실험에 있어서도 공기 공급량이 30 L/min에서 12 L/min까지 점점 줄어들어 따라 처리수의 BOD 농도는 크게 변하지 않았으며 생물학적 반응조가 아니므로 처리효율이 매우 낮았다. Fig. 6의 운전기간 32일 이전은 유입수의 pH를 약 12.5로 조절된 경우이며, 운전기간 32일 이후는 유입수의 pH를 12.0으로 조절된 경우의 실험으로 HRT 36 hr 및 공기 공급량이 30 L/min일 때 유입수의 pH를 약 12.0으로 조절할 경우 반응조 내의 pH는 약 9.7로 떨어지는데, 그 결과 반응조 내에 미생물 성장으로 인하여 처리수의 BOD 농도는 매우 낮아지는 경향을 보였다.

Fig. 7은 HRT, 공기공급량 및 pH의 변화에 따른 COD 농도 변화를 나타낸 것으로 유입수의 COD 농도는 크게 변화되었으나, 스트리핑을 거친 유출수는 pH 12.5에서 큰 변화 없이 50~60 mg/L를 나타내었다. 유입수의 pH를 12.0으로 조절하였을 경우 플라스틱 담체를 넣은 AS I 유출수의 COD 농도가 크게 낮아지는 경향을 보였다. 이는 BOD의 경우에서와 마찬가지로 미생물 성장의 결과로 사료되며 제거율은 BOD에 비하여 낮았다.

Fig. 8은 HRT 및 공기 공급량의 변화에 따른 T-P 농도 변화를 나타낸 것으로 유입수의 T-P 변화가 심하여 유출수의

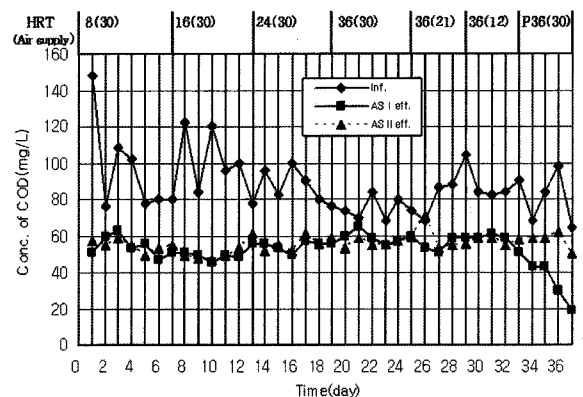


Fig. 7. COD concentration with various HRT and air supply.

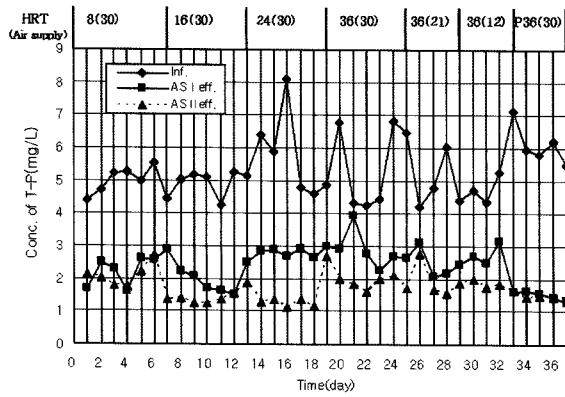


Fig. 8. T-P concentration with various HRT and air supply.

Table 4. Comparison with C/N ratio and ammonia stripping

Classification			Before ammonia stripping			After ammonia stripping		
Exp. condition			BOD	T-N	C/N	BOD	T-N	C/N
pH	Air supply (L/min)	HRT (hr)	(mg/L)	(mg/L)	ratio	(mg/L)	(mg/L)	ratio
12.5	30	8	159.0	38.5	4.13	86.5	24.5	3.53
12.5	30	16	173.0	40.8	4.24	99.0	17.9	5.56
12.5	30	24	173.8	39.6	4.37	95.5	15.0	6.37
12.6	30	36	143.8	43.5	3.30	89.3	14.4	6.21
12.5	12	36	138.3	36.8	3.76	91.5	16.2	5.65
12.5	21	36	164.8	36.4	4.52	80.5	14.4	5.59
12.0	30	36	143.3	43.5	3.30	89.3	14.4	6.21
Average			156.6	39.9	3.92	90.2	16.7	5.40

T-P 변화도 비교적 심한 경향을 나타내었다. T-P의 경우 HRT 및 공기공급량 변화에 따른 농도 변화는 적었으며, 담체를 넣지 않은 AS II의 처리수 T-P 농도가 담체를 넣은 AS I에 비해 낮았는데, 이는 담체를 넣지 않고 Baffle를 설치한 AS II 반응조 내의 인을 함유한 일부 부유물질이 Baffle에 의해 유출되지 않고 남아 있기 때문인 것으로 사료된다.

Table 4는 암모니아 스트리핑 전과 암모니아 스트리핑 후의 C/N 비를 비교한 것으로, 전체적으로 스트리핑 전 평균 C/N 비 3.9에서 스트리핑 후 평균 C/N 비 5.4로 향상됨을 알 수 있었다.

4. 결론

실험실 규모의 소형 반응기를 이용하여 담체의 유무, 공

기 공급량 및 HRT 등의 조건 변화에 따른 암모니아 스트리핑 실험을 수행하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 담체를 넣어 공기와 폐수의 접촉을 용이하게 한 AS I의 T-N 제거효율이 담체 없이 실시한 AS II의 제거 효율에 비해 다소 높았다.

2) pH를 약 12.5, 공기 공급량을 30 L/min으로 고정시키고 HRT를 8 hr, 16 hr, 24 hr 및 36 hr으로 변화시켜 실험한 결과 HRT가 길어질수록 T-N의 제거 효율이 AS I에서는 36.4%에서 66.9%로, AS II에서는 31.7%에서 64.1%로 점차 향상되었다.

3) HRT와 pH를 각각 36 hr 및 약 12.5로 고정시키고 공기 공급량을 12 L/min, 21 L/min 및 30 L/min으로 변화시켜 실험한 결과 공기 공급량이 증가할수록 T-N 제거율이 향상되었다.

4) 유입수의 pH를 약 12.0으로 조절하면 스트리핑 반응조 내의 pH는 약 9.7 정도로 낮아지게 되며 이 때 BOD 제거율은 매우 높아지나, T-N 제거율은 매우 낮아졌다.

참고 문헌

1. 환경부, 환경백서, 449(2005).
2. 환경부, 2004년도 하수종말처리시설 운영관리 실태분석 보고서, 2~7(2005).
3. Powers, S. E., Collins, A. G., Edzwald, J. K., and Dietrich, J. M., "Modeling an Aerated Bubble Ammonia Stripping Process," *Journal WPCF*, **59**, 92~100(1987).
4. Metcalf & Eddy Inc., *Wastewater Engineering : Treatment, Disposal and Reuse 3rd (Ed.)*, McGraw Hill Inc., New York, pp. 726~729(1991).
5. Reynolds, T. D. and Richards, P. A., *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, PWS Publishing Company, pp. 327~337(1996).
6. Idelovitch, E. and Michail, M., "Nitrogen Removal by Free Ammonia Stripping from High pH Ponds," *Journal WPCF*, **53**(9), 1391~1401(1981).
7. 환경부, 수질오염공정시험방법(2001).
8. Liao, P. H., Chen, A., and Lo, K. V., "Removal of Nitrogen from Swine Manure Wastewaters by Ammonia Stripping," *Bioresource Technology*, **54**(1), 17~20(1995).