

하수처리장에서의 암모니아 플럭스 산정을 위한 물질전달모형 개발

Development of Mass Transfer Models for Ammonia Flux Estimation from Sewage Treatment Plants

사 재 환¹⁾ · 전 의 찬* · 정 재 학

¹⁾세종대학교 환경·에너지연구소, 세종대학교 지구환경과학과

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 10일 채택)

Jae-Hwan Sa¹⁾, Eui-Chan Jeon* and Jae-Hak Jeong

¹⁾Research Institute for Environment and Energy, Sejong University
Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

(Received 2 May 2006, accepted 10 June 2006)

Abstract

Sewage treatment plants located near to large cities emit extremely higher concentration of odorous materials.

This study evaluated flux profiles of ammonia emitted from the water surface of sewage treatment plants using a dynamic flux chamber. Also, an ammonia overall mass transfer coefficient and a mass transfer model was developed in order to estimate fluxes of ammonia using environment parameters and the flux from the sewage treatment plants. The developed mass transfer model was evaluated through a fitness analysis.

Comparison modeled flux applying empirical overall mass transfer coefficients of ammonia and measured ammonia flux show a high linearity with 0.977. The flux ratio of 1.282 demonstrated highly statistical fitness, also.

Modeled flux using the mass transfer model was compared with measured flux. In result, it indicated that empirical overall mass transfer coefficients were similar to measured flux.

The mass transfer model using the empirical overall mass transfer coefficient developed in this study was proved to be an easy and effective method to make accurate and precise predictions for ammonia flux discharged from sewage treatment plants.

Key words : Sewage treatment plant, Ammonia, Dynamic flux chamber, Flux, Mass transfer model

1. 서 론

하수처리장에서는 하수 처리 과정이나 슬러지 처

리 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 배출되고 있어(Aysen, 2002), 주변지역에 미치는 영향이 매

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3408-3968, E-mail : ecjeon@sejong.ac.kr

우 크며, 이로 인하여 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)에 의하면 하수처리장에서 배출되는 주요 악취물질 중 암모니아(ammonia)가 가장 많은 배출량을 보이고 있는 것으로 연구되었으며, 김기현 등(2005)에 의하면 펄프 및 제지업종에서 암모니아 40 ppm이 넘는 농도로 배출되고 있는 것으로 연구하였다. 이로 인하여 암모니아는 악취물질로서 인근 지역에 상당한 영향을 줄 것으로 사료된다(양성봉과 김석만, 2000).

하수처리장과 같은 악취물질 배출원에 대한 효과적인 환경관리 대책을 수립하기 위해서는 주요 악취물질 배출공정을 파악해야 하고, 처리공정별 악취물질 조성과 배출 특성을 정확하게 평가하여야 한다.

하수처리장의 주요 악취배출원인 침사지, 포기조와 같이 수표면을 갖고 있는 시설에서는 열린챔버 방법을 적용하여 배출량을 산정하고 있다. 하지만 열린챔버 방법은 시료채취장치가 복잡할 뿐만 아니라 숙련된 기술을 요구하므로, 일반적으로 사용하기에는 다소 어려움이 있다. 그러므로 플렉스 산정모형을 개발하여 열린챔버를 사용하지 않고 배출량을 산정할 수 있다면 하수처리장이나 폐수처리장 등에서 악취물질 배출량을 용이하게 산정할 수 있을 것이다. 이를 위하여 선행 연구자들은 악취배출원의 플렉스를 산정하기 위한 모델을 개발하고 있는데, 악취물질의 복잡한 메카니즘 때문에 사용범위가 한정되어 있다.

본 연구에서는 하수처리장의 악취물질 배출 특성을 파악하기 위하여, 표준활성슬러지공법의 하수처리장에서 배출되는 암모니아플렉스 측정 결과를 이용하여 하수처리장에서 적용할 수 있는 암모니아 플렉스 산정모형을 개발하고자 한다.

플렉스 산정모형은 하수처리장에서 측정되고 있는 수질분석 항목을 적용하기 때문에 복잡한 장치를 이용한 암모니아 플렉스 측정방법에 비해 간편하고 쉽게 암모니아 플렉스를 산정할 수 있게 된다. 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

2.1 대상시설

물질전달모형에 적용되는 암모니아 총괄물질전달 계수 산정 시 필요한 하수의 환경인자(하수온도, pH, NHx)와 암모니아 플렉스는 경기도 안산시에 위치한 하수처리장에서 실측에 의하여 확보하였다. 선정된 안산시 하수처리장은 우리나라에서 현재 운영 중에 있는 거의 대부분의 하수처리시설에 적용되고 있는 표준활성슬러지법을 이용하여 하수를 처리하는 시설이다. 측정대상 처리공정은 침사지, 포기조, 최종침전지를 선정하여 2005년 10월에 일정 시간 간격으로 측정하였다.

현장조사 시설로 선정된 안산시 하수처리장의 침사지, 포기조, 최종침전지의 수표면적은 각각 187.2, 8,664.0, 6,222.7 m²이며, 하수처리용량은 385,000 m³/일이다.

2.2 암모니아 시료 채취 및 분석 방법

본 연구에서 사용한 열린챔버(Dynamic Flux Chamber)는 미국 EPA(1982)와 LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory) 등에서 악취배출량 산정에 적용하고 있는 열린챔버방식을 참고하여 그림 1과 같이 제작하였다.

암모니아 채취는 다음과 같이 진행하였다. 먼저 Floating tube를 장착한 열린챔버를 수면 위에 띄운 후(포기조와 같이 수표면의 유동이 심한 경우에는 고정용 줄을 이용하여 고정시켰다), 열린챔버의 유입구를 통하여 암모니아가 함유되어 있지 않는 청정공기를 약 5 L/min으로 유입시켰다. 그리고 유출구에 설치한 에어펌프를 이용하여 약 3 L/min으로 유출시킴으로써 열린챔버 내의 유량 흐름을 연속상태로 유지하였다. 유출구로 유출되지 않은 청정공기(2 L/min)는 열린챔버 상단부에 설치된 vent hole을 통하여 배출됨으로써, 열린챔버 내의 압력은 대기압과 동일하게 유지되도록 하였다.

암모니아 채취 방법은 열린챔버 내부의 농도가 평형상태에 도달한 후에 실시하였다. 암모니아는 200 mL의 흡수병 2개를 직렬로 연결한 후 3-way 밸브를 암모니아 시료 채취장치 방향으로 전환시켜 채취하였다. 이 때 채취용량은 3 L/min으로 설정하였다. 암

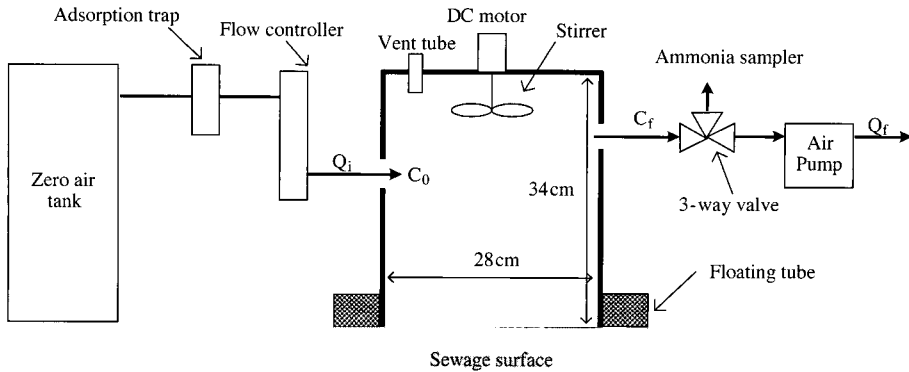


Fig. 1. Flow diagram of the dynamic flux chamber system using this study.

모니아 채취 후에는 다시 3-way 밸브를 에어펌프방 향으로 전환하여, 열린챔버 내의 유량 흐름을 연속적 상태로 유지하였다.

2.3 열린챔버를 이용한 암모니아 플럭스 산정 방법

하수처리장에서의 열린챔버를 이용하여 측정된 암 모니아는 식 1을 이용하여 플럭스를 산정하였다.

$$J = \frac{V}{A} \left(L \frac{A_C}{V} + \frac{Q}{V} \right) C \quad (1)$$

where,

- C : NH₃ concentration in DFC (μg/m³)
- Q : Flow rate within the DFC (m³/min)
- J : NH₃ flux in dimensions of mass per area per time (μg/m²/min)
- A : Surface area covered of the DFC above the surface (m²)
- A_C : Surface area of the inner walls of the DFC above the surface (m²)
- L : The loss term by the chamber wall per unit area assumed first order in concentration (m/min)
- V : Volume of the DFC (m³)

흡착력이 큰 암모니아는 열린챔버 내벽 혹은 시료 채취관 등에 일부 흡착되거나 다른 악취물질과 화학적 반응 등으로 인하여 시료의 손실이 발생할 수 있 기 때문에 열린챔버 내면을 테프론 재질로 처리하여

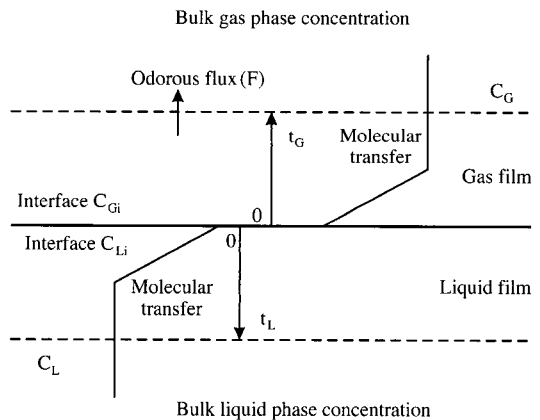


Fig. 2. Double film theory of mass transfer.

암모니아 흡착을 최소화 하였다.

열린챔버를 이용하여 암모니아 채취 시 발생할 수 있는 손실률의 경우 Aneja *et al.* (2001a) 등은 0.02760 m/min, Arkinson (2003)은 0.01723 m/min로 산정하였 으며, 본 연구에서는 위의 두 연구자들이 산정한 손 실률의 평균값을 적용하였다.

2.4 경험식을 이용한 암모니아 총괄물질전달 계수 산정

하수처리장과 같이 하수의 수표면으로부터 배출하 는 악취물질은 그림 2와 같이 2중격막이론(double film theory)을 이용하여 설명할 수 있다. 2중격막이 론에 의하면 액상과 기상 접촉면은 액상막과 기상막

으로 구성되어 있으며, 액상에 존재하는 암모니아는 분자확산에 의해 기상으로 이동한다 (Danckwerts, 1970).

하수와 대기 중의 암모니아 교환은 가스상과 액상의 암모니아 물리화학적 반응, 하수와 대기 경계면에서의 암모니아 농도와 밀접한 관계가 있으며, 이런 교환 메카니즘은 식 2와 같이 표현할 수 있다 (Roelle and Aneja, 2005).

$$\text{Flux}(\text{NH}_3)_{\text{gas}} = K ([\text{NH}_3]_{(\text{gas, aq})} - [\text{NH}_3]_{(\text{gas, air})}) \quad (2)$$

Where,

K : the Overall mass transfer coefficient from the NH_3 gas in the liquid to the NH_3 gas in the air

$\text{NH}_3(\text{gas, aq})$: NH_3 concentration in the liquid

$\text{NH}_3(\text{gas, air})$: NH_3 concentration in the air

액상에서의 총암모니아는 암모니아 고정비, 질산화/탈질화, 휘발성 등에 의존하며 (Sherlock and Goh, 1985), 가스상의 암모니아농도는 액상 암모니아 농도에 비해 낮기 때문에 고려하지 않았다. 그리고 액상의 암모니아는 NH_4^+ 가 가수분해되어 생성 ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$)되므로, 다음 식 3과 같은 화학평형식으로 표현할 수 있다.

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})][\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]} \quad (3)$$

where,

K_A : Ammonia equilibrium constant

K_A 는 온도(하수온도)에 의존하는데, 온도에 따른 K_A 는 식 4와 같이, Van't Hoff의 법칙을 이용하여 구할 수 있다 (Jenkins and Snoeyink, 1980).

$$\ln K_A = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

여기서 K_A 는 25°C ($T=298.15\text{K}$)에서 NH_4^+ 의 평형상수이며, ΔH 는 암모니아 용액의 엔탈피, R 은 기체상수이다. 25°C 에서 암모니아 평형상수는 5.56×10^{-10} 이며 (Sawyer *et al.*, 2002), ΔH 는 $12,400 \text{ kcal/kmol}$ (Jenkins and Snoeyink, 1980), R 은 $1.987 \text{ kcal/kmol/K}$ 이므로, 임의의 온도 T 에서의 NH_4^+ 평형상수를 K_{TA} 라 하면, 식 5와 같이 정리할 수 있다 (Aneja *et al.*, 2001b; Hales and Drewes, 1979).

$$K_{TA} = 5.56 \times 10^{-10} \times \exp\left[-6,240 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \quad (5)$$

액상에서의 NH_4^+ 와 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 와의 1차 평형은 대단히 빠르게 진행되며, 이때 발생하는 암모니아는 대기 중으로 지속적으로 휘발된다 (Sherlock and Goh, 1985). 그리고 액상에서의 NH_4^+ 은 식 6과 같이 다시 표현된다.

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})] = [\text{NH}_x(\text{aq})] - [\text{NH}_3(\text{aq})] \quad (6)$$

또한, 식 3에서의 H_3O^+ 는 가수분해되어 H^+ 를 생성하고 생성된 H^+ 는 $10^{-\text{pH}}$ 로 표현할 수 있다. 식 6을 식 3에 적용한 후 $[\text{NH}_3(\text{aq})]$ 에 대해서 정리하면 식 7과 같다.

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] = \frac{[\text{NH}_x(\text{aq})]}{\left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{TA}}\right)} \quad (7)$$

이때 기액경계면에서 액상 암모니아 농도와 가스상 암모니아 농도는 헨리의 평형법칙 ($\text{NH}_3(\text{gas}) = H_T [\text{NH}_3(\text{aq})]$)을 따르므로, 이를 식 2에 적용하면 식 8과 같이 정리할 수 있다.

$$\text{Flux}(\text{NH}_3)_{(\text{gas, air})} = K[\text{NH}_3(\text{air, aq})] [H_T] \quad (8)$$

헨리상수 (H)도 온도에 의존하므로 암모니아의 평형상수를 구하는 식 5와 동일한 방법으로 임의의 하수 온도에서의 암모니아 헨리상수를 구할 수 있다. 25°C ($T^\circ=298.15 \text{ K}$)에서 암모니아의 헨리상수는 $3.28 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole K}$ 이므로 이를 적용하면 식 9와 같이 정리할 수 있다.

$$H_T = 3.28 \times 10^{-3} \times \exp\left[-6,240 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \quad (9)$$

식 8에 식 7을 대입하면 암모니아 플럭스 산정용 물질전달모형을 식 10과 같이 정리할 수 있다.

$$\text{Flux}(\text{NH}_3) = \frac{K \times [\text{NH}_x(\text{aq})] \times H_T}{\left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{TA}}\right)} \quad (10)$$

식 (10)를 암모니아 총괄물질전달계수 (K)에 대하여 정리하면 식 11과 같다.

Table 1. Summary of NH₃ average flux and associated parameters from Ansan sewage treatment plants.

Process	Temperature (°C)		pH	NH _x (mg/L)	NH ₃ flux (μg/m ² /min)
	Sewage	Ambient			
Grit basin	18.0~21.0	13.0~24.0	6.9~7.3	41.6~58.5	236.70~371.98
Aeration chamber	18.6~22.6	13.1~23.0	6.8~7.3	17.5~28.7	19.57~98.47
Final sedimentation basin	19.3~22.6	13.0~23.0	6.8~7.3	2.51~6.3	15.48~42.81

$$K = \frac{\left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{\text{TA}}}\right) [\text{Flux}(\text{NH}_3)]}{[\text{NH}_{\text{x(aq)}}] H_{\text{T}}} \quad (11)$$

또한, 암모니아의 총괄물질전달계수(K)는 액상 및 기상 물질전달계수를 이용한 식 12를 이용하여 구할 수 있다(Guo and Roache, 2003).

$$K = \left(\frac{H}{k_L} + \frac{1}{k_G}\right)^{-1} \quad (12)$$

where,

k_L : The liquid phase mass transfer coefficient (m/min)

k_G : The gas phase mass transfer coefficient (m/min)

3. 연구 결과

3.1 경험식을 이용한 암모니아 총괄물질전달계수 개발

본 연구에서는 식 11에 적용되는 환경인자들에 대한 정보(암모니아 플럭스, 하수 온도, pH, NH_x)들은 현장측정에 의해 측정 및 산정하였으며, 이를 적용하여 암모니아 총괄물질전달계수를 산정하였다.

암모니아 총괄물질전달계수를 산정하기 위한 환경인자는 안산시에 위치한 하수처리장(이하 안산시 하수처리장)에서 현장측정을 통하여 확보하였다. 안산 하수처리장 측정 기간동안의 하수 온도 범위는 18.0~22.6°C, pH는 6.8~7.3, NH_x 농도는 25.1~58.6 mg/L, 암모니아 플럭스는 15.48~371.98 μg/m²/min로 측정되었다(표 1).

현장측정을 통하여 측정 또는 산정된 환경인자들을 식 11에 적용하여 산정된 암모니아 총괄물질전달계수는 표 2에 나타낸 바와 같이, 0.251~1.191 m/min로서 산술평균값인 0.486 m/min를 식 10에 적용하여 하수처리장에서의 암모니아 플럭스 산정을 위한 물질전달모형을 완성하였다.

Table 2. Ammonia overall mass transfer coefficient (K) of NH₃ calculated in this study.

	m/min	m/sec
Minimum	0.251	0.0042
Maximum	1.291	0.0215
Average	0.486	0.0081
SD	0.250	0.0042
N		24

$$\text{Flux}(\text{NH}_3) = \frac{0.486 \times [\text{NH}_{\text{x(aq)}}] \times H_{\text{T}}}{\left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{\text{TA}}}\right)} \quad (13)$$

가축분뇨를 대상으로 실험실에서 실험에 의하여 산정된 암모니아 총괄물질전달계수는 7.8 × 10⁻⁵ m/sec ~ 3.1 × 10⁻⁴ m/min (Zhang, 1992)로서 본 연구에서 산정된 값에 비해 훨씬 낮은 수준을 보이고 있다. 하지만, Svensson(1993)이 가축분뇨가 혼합된 토양에서 산정한 0.256~0.720 m/min과는 유사한 수준을 보이고 있다. 그리고 Singh and Nye(1986)이 토양 슬러지를 이용하여 현장과 실험실에서 토양슬러지의 pH, 온도 및 표면 풍속 등을 적용하여 산정한 0.222 m/min에 비해서는 약 2배 높은 값으로 산정되었다.

3.2 개발된 물질전달모형을 이용한 암모니아 플럭스 예측

하수처리장의 현장측정에 의해 산정된 암모니아 총괄물질전달계수를 적용한 물질전달모형에 수온, pH, NH_x를 표 3과 같이 3개의 Case로 구분하여 각각의 하수 환경인자를 변화시키면서 암모니아 플럭스를 예측하였다.

Case 1의 암모니아 플럭스 변화는 그림 3에서 보는 바와 같이, pH 증가에 따라 암모니아 플럭스가 증가하는 경향을 보이고 있다. pH 6.5에서 암모니아 플럭스는 68.54 μg m⁻² min⁻¹, pH 7.5에서는 677.93 μg m⁻² min⁻¹로 산정되었다. 따라서, 하수의 환경인자(하

Table 3. Variation of sewage parameter for an estimate of NH₃ flux using the mass transfer model.

	pH	Sewage temperature (°C)	NHx (mg/L)
Case 1	6.5~7.7	20.0	50
Case 2	7.0	5.0~25.0	50
Case 3	7.0	20	5~200

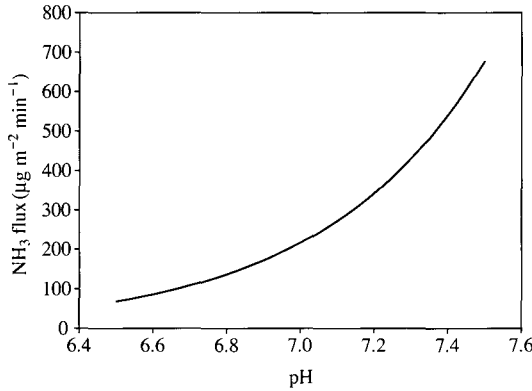


Fig. 3. Modeled NH₃ flux by sewage pH using the mass transfer model (Case 1).

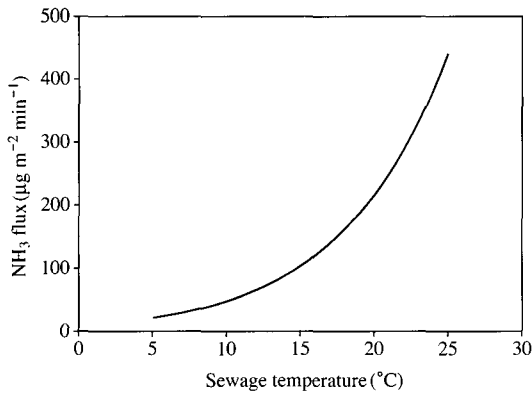


Fig. 4. Modeled NH₃ flux by sewage temperature using the mass transfer model (Case 2).

수온도, NHx 등)가 동일한 조건에서 pH가 6.5에서 7.5로 즉, 하수의 pH가 1 증가하였을 경우 암모니아 플럭스는 약 10배 증가하는 것으로 예측되었다.

Case 2의 암모니아 플럭스 변화는 그림 4에서 보는 바와 같이, 수온이 증가할수록 Case 1과 유사한

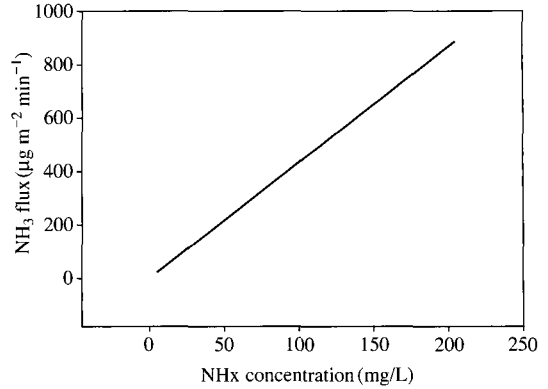


Fig. 5. Modeled NH₃ flux by NHx concentration using the mass transfer model (Case 3).

Table 4. Summary of mean sewage environmental parameter in season at Gwangju treatment plant.

Season	Process	Temperature (°C)		pH	BOD (mg/L)
		Ambient	Sewage		
Summer	GB	29.5	23.0	6.8	105.6
	FSB	29.0	22.7	6.5	10.9
Fall	GB	18.9	17.9	7.5	159.6
	FSB	19.2	17.2	6.9	14.5
Winter	GB	6.7	12.1	7.1	126.6
	FSB	7.9	12.4	6.7	13.8

GB : Grit basin
FSB : Final sedimentation basin

증가형태를 보이고 있다. 이런 경향은 Aneja *et al.* (2001b)이 화학반응이 결합된 물질수지모델을 lagoon에 적용한 결과와 유사하다. 물질전달모형에 의하면, 수온 10°C에서 암모니아 플럭스는 56.24 µg m⁻² min⁻¹, 수온 20°C에서는 216.18 µg m⁻² min⁻¹로 산정되었다. 따라서, 하수의 환경인자 (pH, NHx 등)가 동일한 조건에서 하수온도가 10°C 증가하면 암모니아 플럭스는 약 4배 증가하는 것으로 예측되었다.

Case 3의 암모니아 플럭스 변화는 그림 5에서 보는 바와 같이 NHx이 증가할수록 선형적인 증가 변화를 보이고 있다. NHx 농도 50 mg/L에서 암모니아 플럭스는 216.18 µg m⁻² min⁻¹, NHx 농도 150 mg/L에서는 648.53 µg m⁻² min⁻¹로 산정되었다. 따라서, 하수의 환경인자(하수온도, pH 등)가 동일한 조건에서 NHx 농도가 3배 증가하면 암모니아 플럭스도 약

Table 5. Summary of mean sewage environmental parameter in season at Suncheon treatment plant.

Season	Process	Temperature (°C)		pH	BOD (mg/L)
		Ambient	Sewage		
Summer	PSB	31.7	22.5	6.5	93.6
	FSB	30.5	23.3	6.7	22.1
Fall	PSB	18.2	17.8	7.3	104.4
	FSB	17.2	17.1	6.9	10.4
Winter	PSB	9.8	13.1	7.4	103.9
	FSB	9.6	12.3	6.6	10.3

PSB : Primary sedimentation basin
 FSB : Final sedimentation basin

Table 6. Environmental parameters from lagoon for Farm's liquid waste (Arkinson, 2003).

	Temperature (°C)	pH	NHx (mg/L)
Case 1	24.9 (±1.6)	7.30 (±0.25)	98.0 (±88)
Case 2	24.7 (±3.2)	7.70 (±0.60)	35.0 (±0)
Case 3	19.0 (±6.7)	6.95 (±0.18)	73.8 (±4.0)
Case 4	24.1 (±1.56)	7.70 (±0.28)	117.0 (±90)

3배 증가하는 것으로 예측되었다.

우리나라 하수처리장 하수의 영향인자 변화 범위는 표 5와 표 6에서 보는 바와 같이, 하수온도는 약 10°C, pH는 1 정도의 변화를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 이런 하수 영향인자의 변화 범위를 고려한다면 하수처리장으로부터 배출되는 암모니아 플럭스에 pH가 가장 큰 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 실험실에서 임의 조건에 의한 암모니아 플럭스 특성

본 연구에서는 실험실에서 수온과 pH를 임의로 설정하여 수온과 pH의 변화에 따른 암모니아 플럭스 변화 특성을 살펴보았다.

수온 변화에 따른 암모니아 플럭스 변화를 살펴보기 위하여 수온은 7.4, 12.0, 16.7, 21.3, 27.4, 36.8°C로 각각 변화시켰으며, 이때 pH는 약 8.10, NHx 농도는 약 3.0 mg/L로 유지시켰다.

수온 변화에 따른 플럭스 변화는 그림 6에서 보는 바와 같다.

수온 7.4°C에서 75.08 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$, 12.1°C에서 187.38 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 로서 선형적인 플럭스 증가를 보

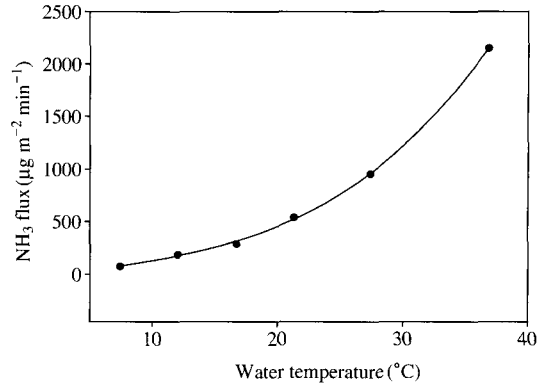


Fig. 6. Variation of NH₃ flux the DFC by water temperature (Ambient temperature : 24.6°C, pH : 8.10~8.14).

였다. 하지만, 21.3°C에서는 288.93 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$, 36.8°C에서는 1147.96 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 의 플럭스를 보여, 수온이 증가할수록 플럭스는 급격히 증가함을 알 수 있다.

Hales and Drewes (1979)는 수표면으로부터 배출되는 암모니아 플럭스가 수온과 상관관계가 있다는 것을 밝혔다. 또, 본 연구와 유사한 방법으로 lagoon에서 조사된 암모니아 플럭스의 경우에도 $\text{NH}_3 \text{ flux} = 10^{(0.048\text{TL}+2.1)}$ 과 같이 지수적으로 증가하는 것으로 밝혀져서, 본 연구의 결과와 유사한 경향을 보이는 것으로 분석되었다 (Neal *et al.*, 2004). 이런 결과는 물질전달모형에 온도만을 변화시킨 암모니아 플럭스 산정 결과와 유사한 변화 특성을 보이고 있다.

pH에 따른 암모니아 플럭스 변화를 살펴보기 위하여, NaOH과 HCl를 각각 일정량씩 혼합하여 pH를 4.94, 6.33, 7.44, 8.63, 10.39로 각각 설정하고 수온은 19.8°C로, NHx 농도는 약 3.0 mg/L로 유지시켰다. 이때 열린챔버 내 교반기에 의한 풍속은 수온변화에 따른 플럭스 실험과 동일하게 0.06 m/sec로 일정하게 유지시켰다.

pH 변화에 따른 암모니아 플럭스 특성은 그림 7에서 보는 바와 같다.

암모니아 플럭스는 pH 3.94에서 53.40 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$, pH 8.63에서 411.20 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 으로 측정되어 약 8배의 플럭스 차이를 보이고 있다. 또, pH 10.39에서는 2,259.11 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 로서 pH 8.63에 비해서는 약 7배, pH 3.94에 비해서는 약 40배의 증가추세를 보이

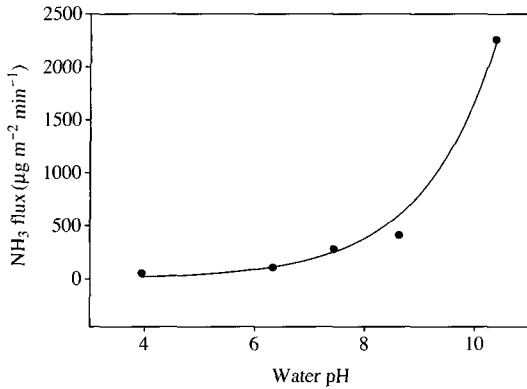


Fig. 7. Variation of NH₃ flux the DFC by water pH (Ambient temperature : 24.6°C, pH : 8.10 ~ 8.14).

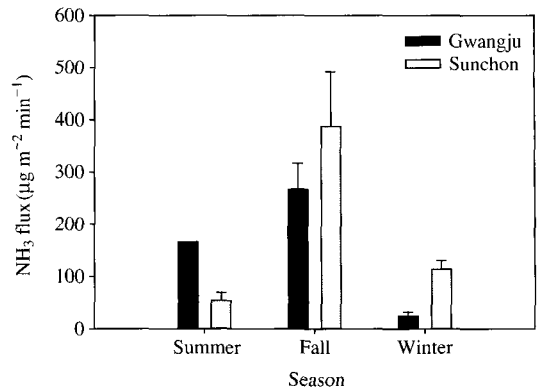


Fig. 9. NH₃ flux from grit basin (primary sedimentation basin) at the sewage treatment plants.

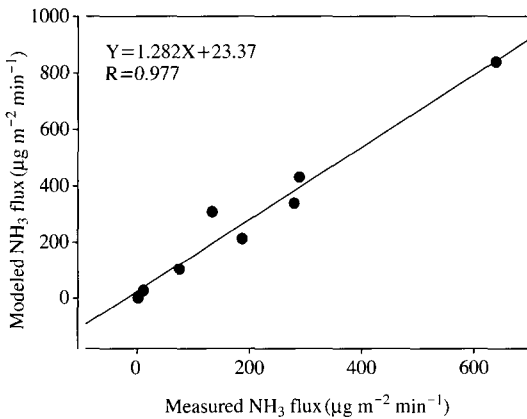


Fig. 8. The relationship between measured and modeled NH₃ flux.

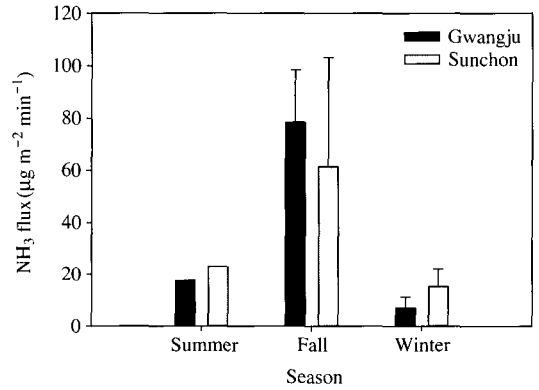


Fig. 10. NH₃ flux from final sedimentation basin at the sewage treatment plants.

고 있다.

위의 실험에서 측정된 수온, pH, NH_x를 물질전달 모형에 적용하여 산정된 암모니아 플럭스와 실측된 암모니아 플럭스와의 상관성은 그림 8에서 보는 바와 같이, 상관계수(R)는 0.977로서 매우 높은 상관성을 보이고 있다. 실측과 물질전달모형에 의한 플럭스의 회귀식 기울기는 1.282로서 높은 정합도를 보이고 있다.

3. 4 물질전달모형을 이용한 하수처리장의 계절별 암모니아 플럭스 특성 평가

본 연구진은 표준화성슬러지법을 적용하고 있는

하수처리장의 침사지(1차침사지)와 최종침전지에서 2003~2004년에 동안 계절별(여름철, 가을철, 겨울철)로 암모니아 플럭스를 측정하였으며, 이때 하수의 영향인자(하수온도, pH, BOD)도 동시에 측정하였다.

광주시 하수처리장의 침사지와 순천시 하수처리장의 1차침전지에서 측정된 암모니아의 계절별 플럭스는 그림 9에서 보는 바와 같다. 가을철에 가장 높은 암모니아 플럭스를 보이고 있으며, 다음으로는 여름철, 겨울철 순이었다. 그리고 최종침전지에서도 그림 10에서 보는 바와 같이, 암모니아 플럭스가 가을철, 여름철, 겨울철 순으로 측정되어 침사지(1차침전지)와 비슷한 계절별 특성을 보이고 있다.

하수처리장에서 계절별로 실측된 하수 영향인자는

표 4에서 보는 바와 같다. 광주시 하수처리장에서 측정된 여름철 하수온도는 22.7~23.0°C로서 가을철 17.2~17.9°C, 겨울철 12.1~12.4°C에 비해 약 5~10°C 높게 측정되었다. 하지만 pH의 경우 여름철에 6.5~6.7로서 가을철 6.9~7.3에 비해 낮을 뿐만 아니라, 겨울철에 비해서도 낮게 측정되었다. 그리고 하수의 NHx 농도와 관련이 있는 BOD도 pH의 계절별 변화와 유사한 경향을 보이고 있다. 이런 경향은 순천시 하수처리장에서도 유사한 계절별 특성을 보이고 있다.

하수온도는 기온의 영향을 받으며, 하수처리장으로 유입되는 하수의 pH, NHx, BOD 등은 강수량이나 일반 가정 등에서의 물 소비 특성에 의해 달라진다. 우리나라의 경우, 여름철의 기온은 다른 계절에 비해 상대적으로 높기 때문에 하수온도도 여름철에 높은 경향을 보이고 있다. 또한, 여름철에 집중적인 강우량을 보이고 있으며, 강우의 일반적인 pH가 5.6이므로 여름철 하수의 pH가 다른 계절에 비해 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

이런 하수의 영향인자를 물질전달모형에 적용하여 평가함으로써, 가을철 하수온도가 여름철에 비해 약 5°C 낮지만, 하수의 pH가 여름철에 비해 0.7~1 정도 높기 때문에 암모니아 배출에 더 큰 영향을 준 것으로 판단할 수 있다. 따라서, 우리나라 하수처리장의 암모니아의 계절별 암모니아 플럭스 특성에는 하수 온도에 비해 하수의 pH가 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.5 타 연구에서 실측된 암모니아 플럭스와의 비교

다른 연구에서 실측된 암모니아 플럭스와 본 연구의 암모니아 물질전달모형에 의해 산정된 암모니아 플럭스와 비교하여 정합도 분석을 하였다.

Arkinson (2003)이 실측한 암모니아 플럭스는 축산 분뇨처리를 위한 lagoon에서 실측된 것으로서, 암모니아 플럭스 산정 방법은 본 연구에서 사용된 열린 챔버 시스템과 유사한 방법을 이용하였다. lagoon의 환경인자(수온, pH, NHx)는 표 6에서 보는 바와 같으며, 물질전달모형에 적용된 환경인자는 lagoon에서 측정된 환경인자의 평균값을 적용하였다.

그 결과는 그림 11에서 보는 바와 같다.

Case 1의 경우 실측과 물질전달모형에 의한 암모니

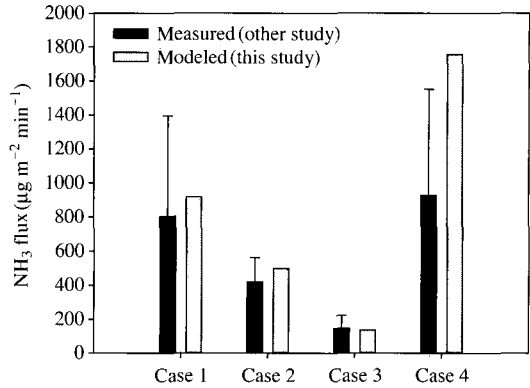


Fig. 11. Comparison between modeled flux in this study and measured flux in the other study.

아 플럭스는 각각 805.0(±589), 1,123 µg m⁻² min⁻¹, Case 2는 419(±142), 610.1 µg m⁻² min⁻¹, Case 3는 146(±74), 164 µg m⁻² min⁻¹로서 유사한 수준을 보이고 있다. Case 4의 경우 실측된 암모니아 플럭스는 927(±623) µg m⁻² min⁻¹인데 비해 물질전달모형에 의해 산정된 암모니아 플럭스는 2,150.9 µg m⁻² min⁻¹로 산정되어 Case 1, 2, 3에 비해 많은 차이를 보이고 있다. 이는 Case 4의 lagoon 수온은 Case 1과 유사한 수준으로 측정되었으나, pH는 Case 1에 비해 0.4 높을 뿐만 아니라, NHx의 농도도 약 20% 높게 측정되었기 때문에 물질전달모형에 의한 암모니아 플럭스가 높게 산정된 것으로 판단된다.

4. 결 론

하수처리장은 도심이나 주거지역 인근에 위치하고 있어, 주변 지역 환경민원의 원인이 되고 있다. 하지만, 하수처리장으로부터 배출되는 악취물질의 배출량을 산정하기 위해서는 복잡한 시료채취 장치를 이용해야 하는 어려움이 있으며, 이와 관련된 국내의 연구는 아직 활발히 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 하수처리장에서 배출되고 있는 악취물질 중 암모니아의 플럭스를 산정하기 위하여 하수처리장에서 실측된 하수의 영향인자인 하수온도, pH, NHx을 적용하여 암모니아 총괄물질전달 계수를 개발하였으며, 그 값은 0.486 m/min으로 산정되었다. 그리고 이를 암모니아 플럭스 산정을 위한

물질전달모형에 적용하여, 하수의 영향인자의 변화에 따른 암모니아 플럭스를 산정하였으며, 실측된 암모니아 플럭스와 비교분석하였다.

동일한 pH 및 NH_x 의 조건에서 하수온도가 10°C 증가하면 암모니아 플럭스는 약 4배 증가하고, 동일한 하수온도와 NH_x 의 조건에서 하수의 pH가 1 증가하면 암모니아 플럭스는 약 10배 증가하는 것으로 예측되었다. 또한, 일정한 하수온도와 pH에서 NH_x 만을 변화시켰을 경우에는 NH_x 이 3배 증가하면 암모니아 플럭스도 약 3배 증가하는 것으로 예측되었다.

물질전달모형과 실험실에서 임의의 조건하에서 실측된 암모니아 플럭스와의 상관계수는 0.977로서 높은 상관성을 보였으며, 플럭스 비도 1.282로서 높은 정합도를 보였다.

그리고 우리나라 하수처리장의 암모니아의 계절별 암모니아 플럭스 특성을 물질전달모형에 적용함으로써, 계절별로 암모니아 플럭스에 영향을 주는 주요 하수 영향인자는 하수의 pH임을 파악할 수 있었다.

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

참 고 문 헌

- 김기현, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최청렬, 구윤서 (2005) 반월공단내 주요 산업시설물들의 대기배출시설을 중심으로 한 주요 악취성분의 배출특성 및 배출원별 악취인자 선별 방식에 대한 예비연구, 한국대기환경학회지, 21(2), 215-226.
- 양성봉, 김석만 (2000) 악취관리제도의 국가간 비교연구, 한국대기환경학회지, 16(1), 79-87.
- 전의찬, 사재환, 박종호 (2005) 부유형 챔버를 이용한 하수처리장에서의 암모니아 배출계수 산정에 관한 연구, 환경영향평가학회지, 14(5), 263-273.
- Aneja, V.P., B. Bunton, J.T. Walker, and B.P. Malik (2001a) Measurement and analysis of atmospheric ammonia emissions from anaerobic lagoons, Atmospheric Environment 35, 1949-1958.
- Aneja, V.P., B.P. Malik, Q. Tong, and D. Kang (2001b) Measurement and modeling of ammonia emissions at waste treatment lagoon-atmospheric interface, Water Air and Soil Pollution, 1, 177-185.
- 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 pp.
- Aysen, M. (2002) A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors, Chemosphere, 51, 245-252.
- Danckwerts, P.V. (1970) Gas-liquid reactions, McGraw-Hill Book Company, New York, NY.
- Guo, Z. and N.F. Roache (2003) Overall mass transfer coefficient for pollutant emissions from small water pools under simulated indoor environmental conditions, Ann Occup. Hyg, 47(4), 279-286.
- Hales, J.E. and D.R. Drewes (1979) Solubility of ammonia at low concentrations, Atmospheric Environment, 13, 1133-1147.
- Jenkins, D. and V.L. Snoeyink (1980) Water Chemistry, John Wiley & Sons Inc, 58 pp.
- Namkung, E. and B.E. Rittmann (1989) Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works, Journal of the Water Pollution Control Federation, 59, 670-678.
- Neal, H., L. Scott, and G. Geordie (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.
- Roelle, P.A. and V.P. Aneja (2005) Modeling of ammonia emissions from soils, Environmental Engineering Science, 22(1), 58-72.
- Sawyer, C.N., P.L. McCarty, and G.F. Parkin (2002) Chemistry for environmental engineering and science 5th Ed, McGraw. Hill, U.S.A., 123 pp.
- Svensson, L. (1993) Mass transfer coefficient and equilibrium concentration as key factors in a new approach to estimate ammonia emission from livestock manure, Journal Agricul. Eng, Research, 56, 1-11.
- Sherlock, R.R. and K.H. Goh (1985) Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. II, theoretical derivation of a simplified model, Fertil. Res., 6, 3-22.
- Singh, R. and P.E. Nye (1986) A model of ammonia volatilization from applied urea, II, Experimental testing, J. Soil Sci., 37, 21-29.
- Stuetz, R.M., R.A. Fenner, and G. Engin (1999) Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry, Elsevier Science, 33(2), 453-461.
- US EPA (1982) Measurement of gaseous emission rates from

land surfaces using an emission isolation flux chamber user's guide, EPA Contract NO. 68-02-3889-WA18.

Zhang, R. (1992) Degradation of swine manure and a com-

puter model for predicting the desorption rate of ammonia from an under-floor pit. PhD Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 131.