https://doi.org/10.21289/KSIC.2023.26.6.1171

스웝 가스-진공 하이브리드식 탈기막 공정을 활용한 암모니아 폐수처리 및 선택적 회수

Ammonia Wastewater Treatment and Selective Recovery Using a Sweep Gas-Vacuum Hybrid Type Membrane Degassing Process

윤홍식[1*], 민태진[1], 전민규[1], 임성일[1], 오세철[2], 류경하[3], 이충성[3], 강보식[3]

Hongsik Yoon[1*], Taijin Min[1], Minkyu Jeon[1], Sungil Lim[1], Sechul Oh[2], Kyungha Ryu[3], Chungsung Lee[3], Bosik Kang[3]

〈Abstract〉

In this study, a sweep gas - vacuum hybrid type membrane degassing process was proposed for ammonia wastewater treatment. In addition, the ammonia selective recovery of the hybrid type membrane degassing process was also investigated. As a result, the hybrid type membrane degassing process showed better degassing performance (54.9 mg NH_3/m^2min for 360 min) than the sweep gas type (32.3 mg NH_3/m^2min) or vacuum type (22 mg NH_3/m^2min). Additionally, the hybrid type membrane degassing process showed an excellent ammonia selectivity (103 times compared to Na^+, 133 times compared to Ca^{2+}). The ammonia selectivity was appeared to be due to the conversion characteristics of ammonium ion / dissolved ammonia depending on pH. The results in this study are expected to be used in the development of ammonia wastewater treatment and ammonia recovery in the future.

Keywords : Membrane degassing, Ammonia, Vacuum, Sweep gas, Selectivity

1* 교신저자, 한국기계연구원 지속가능환경연구실, 선임연구원
E-mail: yoonhs@kimm.re.kr
1 한국기계연구원 지속가능환경연구실
2 한국기계연구원 모빌리티동력연구실
3 한국기계연구원 신뢰성평가연구실

1* Dept. of Sustainable Environment Research, Korea Institute of Machinery and Materials
1 Dept. of Sustainable Environment Research, Korea Institute of Machinery and Materials
2 Dept. of Mobility Power Research, Korea Institute of Machinery and Materials
3 Dept. of Reliability Assessment, Korea Institute of Machinery and Materials

1. 서 론

암모니아는 비료 및 화학 약품 생산의 원료로써 활용되며 중요 자원으로 여겨진다 [1,2]. 또한 암모니아는 수소 사업의 발달로 인해 수소 운반체로써의 역할이 확대되고 있으며 이에 따라 그린 암모니아 시장도 확대되고 있다 [3,4]. 그러나 암모니아는 보건 및 환경 측면에서 유해한 물질로 분류된다. 보건 측면에서 암모니아는 독성을 갖는 물질로써 노출시 다양한 병리적 현상을 야기할 수 있다 [5]. 수계 환경적 측면에서는 부영양화를 발생시키는 오염물질이며 [6], 대기 환경적 측면에서는 미세먼지의 전구체 물질이기도 하다 [7]. 따라서 암모니아 배출이 엄격히 규제되고 있으며 [8], 암모니아 발생 폐수에 대한 기술 개발이 필수적으로 요구된다.

기존에 암모니아 폐수 처리 기술로는 생물학적 처리, 이온 교환 및 흡착, 파괴점 염소화 그리고 스트리핑 공정 등이 있다 [9]. 그러나 해당 기술들은 각각 한계점을 지닌다. 우선, 생물학적 처리는 비용 효율성 측면에서 유리하여 가장 널리 사용되어 왔지만, 온도와 기후변화에 취약하며 고농도 암모니아 처리에는 적합하지 않다 [10,11]. 이온 교환 및 흡착 공정은 낮은 암모니아 농도에 효과적인 것으로 보고되었지만, 수지의 교환주기로 인한 공정의 불연속성이 발생하며, 수지 재생 시 약품이 추가적으로 소모된다는 한계점을 지닌다 [12]. Break-point chlorination 공정은 소독 부산물 및 원수 내 유기물 농도에 따른 염소 사용량 증가로 인해 제한된다 [13]. 마지막으로 스트리핑 기술은 고농도 암모니아 처리에 적합한 기술이지만, 탈기탑 설치를 위해 공간 소모가 높고 에너지 소모량도 높다고 알려져 있다 [14].

최근 탈기막 (membrane degassing)공정이 암모니아 탈기 기술로 소개되어 주목 받고 있다 [15-17]. 탈기막 기술은 공간 및 에너지 효율 측면에서 효과적인 공정으로 소개 되고 있다 [18,19]. 따라서, 탈기막 기술은 스트리핑 기술 대비 약 10%가량 비용 효율성을 개선시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다 [20]. 탈기막은 마이크로 미터 이하의 기공을 갖는 소수성 막을 이용하며, 원수와 스트리핑 측의 막 (membrane) 간 분압 차이를 이용해서 암모니아 탈기를 진행시킨다 [19]. 막간 분압차는 스트리핑 측 유체(예: 스윕 가스, 산 용액 등) 흐름 또는 진공압을 통해 발생된다. 현재 암모니아에 가장 많이 사용되는 탈기막 방식은 흡수 용액 흐름식 (Adsorption solution flow type)이며 [15,21-24], 흡수 용액은 암모니아 용해도 향상에 기여할 수 있는 산 용액을 사용한다 [15]. 따라서, 흡수 용액 흐름식은 고농도 산(예: 0.5 - 1.0 M H_2SO_4)을 지속적으로 사용해야 한다는 치명적인 단점을 수반한다. 또한 암모니아 농도가 낮을 경우 탈기 성능 저하가 발생한다는 단점도 보고된다. 한편, 스윕 가스식 또는 진공압식은 상대적으로 탈기 성능이 낮다고 알려져 있다 [16,25,26]. 이를 개선하게 위해 최근 스윕 가스식과 진공압식이 결합된 하이브리드식 탈기막 공정이 개발되어 암모니아 탈기을 효과적으로 개선한 사례가 보고되었다 [16,17]. 하지만 해당 연구 사례에서는 암모니아의 회수에 대한 연구가 수행된 바 없다. 이전 문헌에 따르면, 암모니아 회수가 이루어질 경우 운영비의 90%이상을 절감할 수 있다는 보고가 있다 [20]. 하지만, 현재까지 암모니아 선택적 분리에 대한 연구는 제한적인 성과만 발표되었다. 일례로, 암모니아 선택적 분리에 대한 대표적 연구로써 암모늄 이온 선택적 전극을 활용한 사례가 소개되었는데, 해당 연구에서는 경쟁 이온 (Na^+) 대비 약 9배가량의 선택성을 보고했다 [27]. 암모니아 회수의 산업적 적용을 위해서는 보다 높은 선택성이 필요할 것으로 보인다.

본 연구에서는 스윕가스-진공압식 하이브리드 탈기막 공정을 구축하여 암모니아 처리 기술에 적용했다. 또한 암모니아를 회수하기 위해 하이브리드 탈기막 공정의 암모니아 선택성과 회수율에 대한 조사가 함께 수행되었다. 본 연구에서 개발된 연구 결과는 향후 암모니아 폐수처리 및 암모니아 회수 개발에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구의 탈기 실험에 사용된 장치 구성 개념도이다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 Semi-배치 식으로 탈기 실험 장치를 구축했다.탈기 실험 장치는 물 탱크, 펌프 (L402MA, Wilo, Germany), 탈기막 모듈 (EXF-2.5×8.3M 또는 EXF-6×28, 3M, USA), 컴프레셔 펌프로 구성되었다. 정밀하게 Sweep gas의 유량 조절을 위해서 MFC (Linetech corp., Republic of Korea)를 사용했다. 암모니아 탈기 성능 및 선택적 분리능은 원수 내 암모니아 농도의 변화를 이온크로마토 그래피로 측정하여 평가되었다 (ICS-1000, Dionex, USA).

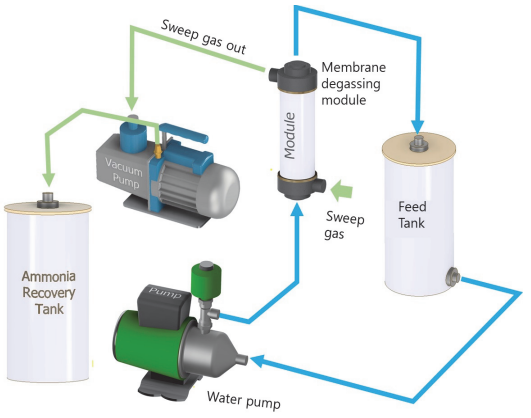


Fig. 1 Schematics of hybrid type membrane degassing system with ammonia recovery system

성능 평가 지표로써 평균 암모니아 제거율, 평균 암모니아 투과량, 그리고 암모니아 물질 전달 계수를 평가했다. 평균 암모니아 제거율 (H) (Eq. (1)), 암모니아 탈기 투과량 (J)은 (Eq. (2)) 아래와 같이 평가했다.

$$H(\%) = (C_t - C_0)/C_t \times 100 \quad (1)$$

$$J(mg/m^2\min) = \frac{(C_t - C_0)\,V}{t \times A} \quad (2)$$

C_t는 탈기 진행 후 t시간의 원수 내 잔존하는 총 암모니아 농도이며 (mg/L), C_0는 초기의 총 암모니아 농도 (mg/L), V는 원수의 부피 (m^3), A는 유효 막 면적 (m^2), t는 탈기가 진행된 누적 시간 (min)이다.

탈기된 암모니아 회수는 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 탈기된 암모니아를 직접 회수용액 조에 Bubbling 함으로써 암모니아 재용해가 진행되었다.회수 성능은 회수용액 내 암모니아 농도를 이온크로마토그래피로 측정함으로써 평가했다. 회수용액은 증류수 또는 탄산 용액 (Carbonic acid solution)을 사용했다. 탄산 용액은 선회 노즐을 사용하여 CO_2를 증류수에 공급함으로써 제조 되었다 [28].

암모니아 선택도는 아래의 Eq. (3)으로 평가했다.

$$NH_4^+ selectivity = \frac{[NH_4^+]_R/[Na^+ \text{ or } Ca^{2+}]_R}{[NH_4^+]_F/[Na^+ \text{ or } Ca^{2+}]_F} \quad (3)$$

$[NH_4^+]_R$는 회수용액 내 암모니아 (암모늄 이온) 농도, $[Na^+ \text{ or } Ca^{2+}]_R$는 회수용액 내 Na^+ 또는 Ca^{2+} 농도, $[NH_4^+]_F$는 원수 내 암모니아 (암모늄 이온) 농도, $[Na^+ \text{ or } Ca^{2+}]_F$는 원수 내 Na^+ 또는 Ca^{2+} 농도.

3. 결과 및 고찰

3.1 하이브리드 타입 탈기막 성능 조사

Fig. 2는 탈기막 공정의 타입에 따른 탈기 성능을 나타내며 (a) 평균 암모니아 제거율과 (b) 평균 암모니아 탈기 투과량으로 나타냈다. Fig. 2에서

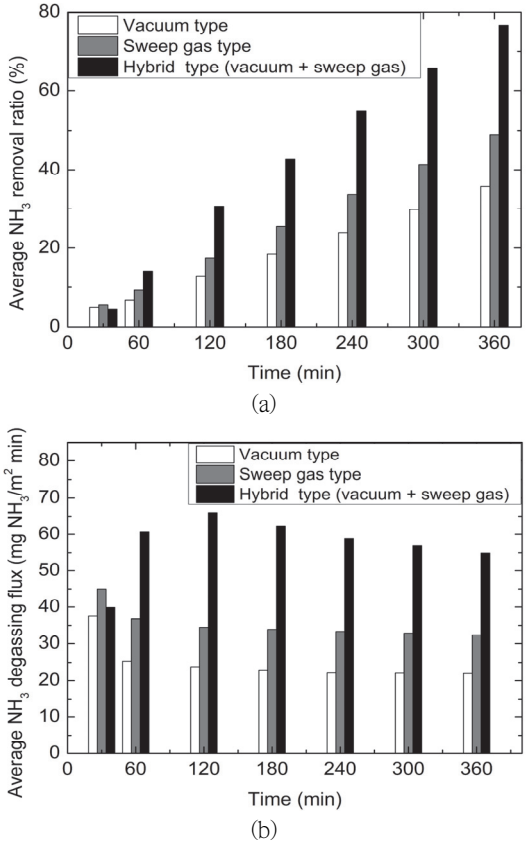


Fig. 2 (a) Average ammonia removal ratio and (b) average ammonia degassing flux (Initial NH_3 conc.: 2,000 mg/L, Feed tank: 15 L, Temp.: 50℃, Lumen side (gas side) pressure: -0.8 bar, Shell side pressure (liquid side): < 1 bar, Water flow rate: 2.5 L/min, N_2 gas flow rate: 4 L/min)

나타난 바와 같이 스윕가스식-진공식 하이브리드 타입이 스윕가스식 또는 진공식 타입보다 우수한 암모니아 탈기 성능을 나타냈다. 정량적으로 360분 동안 하이브리드 타입의 평균 암모니아 제거율은 76.7%이며, 진공압 타입과 스윕가스 타입은 각각 35.7%, 49%이다. 또한 같은 시간동안 하이브리드 타입의 평균 암모니아 탈기 투과량은 54.9 mg NH_3/m^2min이며, 진공압 타입과 스윕가스 타입은 각각 22 mg NH_3/m^2min, 32.3 mg NH_3/m^2min이다. 하이브리드 타입은 진공압 타입과 스윕가스 타입의 구동력이 결합된 타입이므로 탈기 성능향상이 나타나는 것으로 보인다.

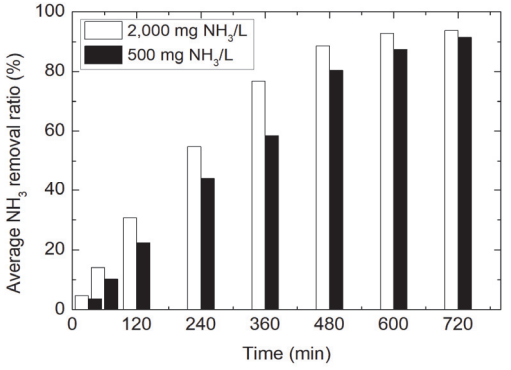
Fig. 2(b)에서 흥미로운 관찰결과가 도출되었다. 진공압식의 경우 평균 암모니아 탈기 투과량 감소폭이 다른 타입 대비 컸다. 정량적으로, 360분 동안 진공압식은 초기값 37.5 mg NH_3/m^2min 대비에서 22 mg NH_3/m^2min가 됨에 따라 41.3% 감소했다. 반면 스윕가스식은 28.9% 감소했으며, 하이브리드식은 초기 값 39.9 mg NH_3/m^2min 대비 120분 까지는 65.9 mg NH_3/m^2min로 증가했고, 360분에는 54.9 mg NH_3/m^2min가 되었다 (38% 증가). 타입별 성능 감소에 대한 차이는 탈기된 암모니아 가스의 정체 유무에 따른 것으로 추정된다. 진공압 식의 경우 스윕 가스 발생이 없으므로, 탈기된 암모니아 가스가 표면이나 멤브레인 모듈 내에 정체되는 것으로 보인다. 결과적으로 암모니아 가스 정체는 시간이 지남에 따라 악화되며 Fig. 2(b)와 같이 탈기 성능 저하를 야기하는 것으로 보인다. 반대로, 스윕 가스(하이브리드 타입, 스윕가스식 타입)가 있는 경우, 탈기된 암모니아 가스는 막 탈기 표면이나 막 모듈 내에 정체되지 않아서 탈기 성능 감소가 완화되는 것으로 사료된다. 해당 현상은 이전 연구에서도 유사하게 관찰된 바 있다 [16].

Fig. 3은 하이브리드 타입 탈기막 공정에서 초

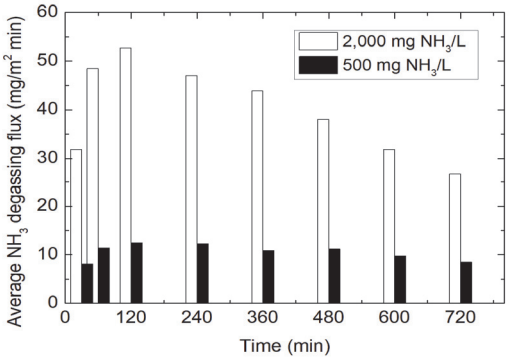
기 암모니아 농도가 암모니아 탈기 성능에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 3 (a)은 평균 암모니아 제거율을 나타낸다. Fig. 3 (a)에서 나타난 바와 같이 360분까지는 초기 암모니아 농도가 2,000 mg/L인 경우의 평균 암모니아 제거율이 초기 농도 500 mg/L의 결과 대비 다소 상회했다. 예를 들어, 360분 까지의 평균 암모니아 제거율은 각각 77% (초기 농도: 2,000 mg/L), 58% (초기 농도: 500 mg/L)이다. 하지만 720분에서 두 경우의 평균 암모니아 제거율은 각각 94% (초기 농도: 2,000 mg/L), 91% (초기 농도: 500 mg/L)이 되었다. 이와 같은 현상은 이전 문헌에서 유사하게 보고된 바 있다 [16,17]. 이는 하이브리드 식의 탈기막 공정의 특징이며, 탈기가 진행 됨에 따라 원수 내 잔류하는 암모니아의 농도가 낮아질수록 탈기 효율이 증대되는 효과가 있다고 보고된다.

Fig. 3 (b)는 평균 암모니아 탈기 투과량을 나타내며, 원수의 암모니아 농도가 높은 경우 탈기 성능이 높았다. 정량적으로, 초기 암모니아 농도가 약 500 mg/L일 때 720분 간 평균 암모니아 탈기 투과량은 약 8 mg NH_3/m^2min 가량이었다. 같은 시간 동안 초기 암모니아 농도가 2,000 mg/L 인 경우 평균 암모니아 탈기 투과량은 약 27 mg NH_3/m^2min이었다. 이는 원수 내 암모니아 농도가 증가함에 따라 막간 암모니아의 분압차가 증가하기 때문인 것으로 보인다 [29,30].

Fig. 4는 하이브리드식 탈기막 공정에서 스윕가스 종류에 따른 원수 내 암모니아 농도 변화를 나



(a)



(b)

Fig. 3 (a) Average ammonia removal ratio and (b) average ammonia degassing flux (Initial NH_3 conc.: 2,000 mg/L, Feed tank: 15 L, Temp.: 50℃, Lumen side (gas side) pressure: -0.8 bar, Shell side pressure (liquid side): < 1 bar, Water flow rate: 2.5 L/min, N_2 gas flow rate: 4 L/min)

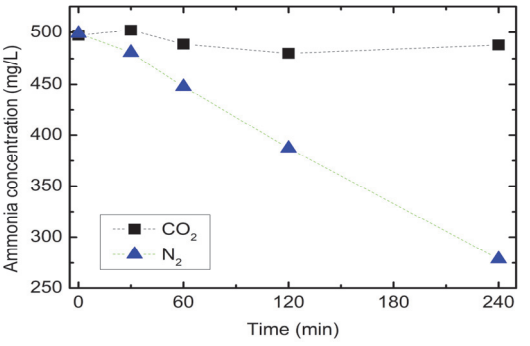


Fig. 4 Effect of sweep gas on the ammonia concentration change in feed with hybrid type membrane degassing process (Initial NH_3 conc.: 500 mg/L, Initial pH: 10.3, Feed tank: 15 L, Temp.: 50℃, Lumen side (gas side) pressure: -0.8 bar, Shell side pressure (liquid side): < 1 bar, Water flow rate: 2.5 L/min, N_2 gas flow rate: 4 L/min)

타냈다. Fig. 4에서 보면 N_2를 사용한 경우 원활히 암모니아 탈기가 진행되는 반면 CO_2를 사용시 암모니아 탈기가 거의 진행되지 않았다. 정량적으로, N_2를 스윕가스로 사용시 240 분 간 원수의 암모니아 농도가 500 mg/L에서 280 mg/L로 감소한 반면, CO_2를 스윕가스로 사용시 같은 시간동안 500 mg/L에서 488 mg/L로 유의미한 감소가 나타나지 않았다. 이와 같은 차이는 스윕가스의 용해율에 기인한 것으로 보인다. CO_2는 N_2 대비 용해율이 높다. 정량적으로 상온에서의 CO_2의 solubility는 N_2의 solubility의 수 배에 달한다 [31]. 또한 CO_2의 경우 원수의 pH를 점차 감소시키므로 탈기 성능을 악화시킨다. 예를 들어 Fig. 4에서 초기 암모니아 농도는 500 mg/L이며 해당 용액의 pH는 대략 10.3 이었다. 그러나, CO_2가 공급되자 pH는 급격히 감소하여 120분 만에 동안 8미만으로 감소했다 (data not shown). 반면, N_2를 스윕가스로 사용시 240 분 동안 용액의 pH는 9.5 이상을 유지하고 있었다 (data not shown). 참고로 이전 문헌에서는 스윕가스로 N_2나 O_2 사용시 탈기 성능 차이가 거의 발생하지 않았다는 보고가 있다 [16].

3.2 탈기된 암모니아의 회수

Fig. 5은 암모니아 탈기막 운전 타입에 따른 (a) 원수와 (b) 회수용액 내 암모니아 농도 변화를 나타낸다. 탈기된 암모니아 기체는 회수용액에 직접 주입시킴으로써 재용해가 진행되었다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 하이브리드 타입의 경우 다른 타입 대비 원수 내 암모니아 농도의 감소가 급격했으며, 회수되는 암모니아 농도 증가량도 높았다. 정량적으로, 360 분 동안 원수 탱크의 암모니아 농도는, 하이브리드 타입이 경우 2,000 mg/L에서 466 mg/L로 감소했으며, 진공압식 타입과 스윕가스식 타입은 초기 암모니아 농도 2,000 mg/L에서 각각 1,332 mg/L, 1,019 mg/L로 감소했다. 한편, 같은 시간 동안 회수 용액의 암모니아 농도는 하이브리드 타입은 1,127 mg/L까지 증가했으며, 진공압식 타입과 스윕가스식 타입은 각각 518, 400 mg/L로 증가했다. 탈기된 암모니아의 회수율은 하이브리드 타입의 경우 73%, 진공압식은 70%, 스윕가스식 타입은 41%였다. 하이브

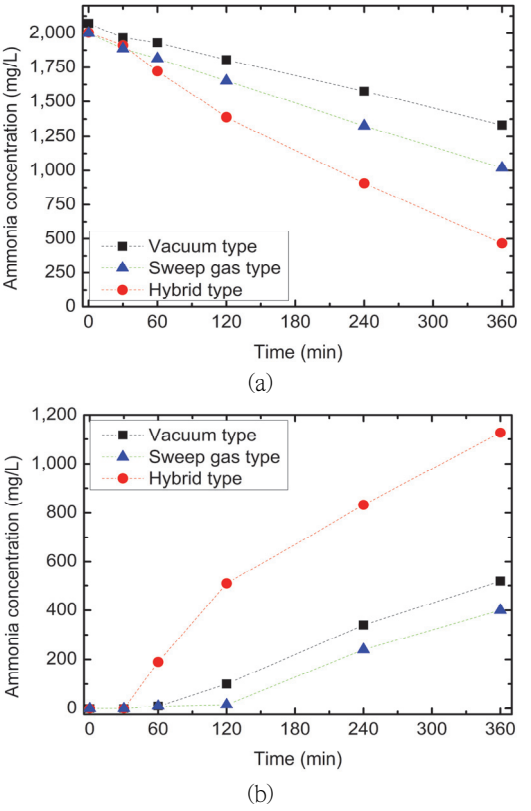


Fig. 5 Change in ammonia concentration in (a) feed water and (b) recovery solution by type of membrane degassing process. (Initial NH_3 conc.: 2,000 mg/L, Feed tank: 15 L, Temp.: 50℃, Lumen side (gas side) pressure: -0.8 bar, Shell side pressure (liquid side): < 1 bar, Water flow rate: 2.5 L/min, N_2 gas flow rate: 4 L/min, Recovery solution: distilled water)

리드 타입과 진공압 타입의 회수율이 높은 것은 진공 펌프 (즉, 컴프레셔 펌프)으로부터 발생된 압력으로 인해 탈기된 암모니아 기체의 용해율이 증가함에 따른 것으로 보인다. 통상적으로, 기체의 용해시 가압되는 압력이 높을수록 용해율이 높다.

Fig. 6(a)는 하이브리드 타입 탈기막 공정의 암모니아 탈기시 원수에서의 양이온 농도 변화를 나타내고 있다. 원수 내 초기 양이온의 농도는 Na^+, Ca^{2+} 그리고 NH_4^+ 각각 약 2,000 mg/L 이다. Fig. 6(a)에서 보면 Na^+와 Ca^{2+} 이온의 변화는 거의 관찰되지 않으며 NH_4^+이온의 감소가 두드러졌다. 정량적으로 Na^+이온의 농도는 1,921 mg/L에서 2,028 mg/L로 소폭 변화 했고, Ca^{2+} 이온의 농도도 1,977 mg/L에서 2,123 mg/L로 소폭 변화했다. 반면 NH_4^+ 이온의 농도는 1,924 mg/L에서 447 mg/L로 상대적으로 급격하게 감소했다.

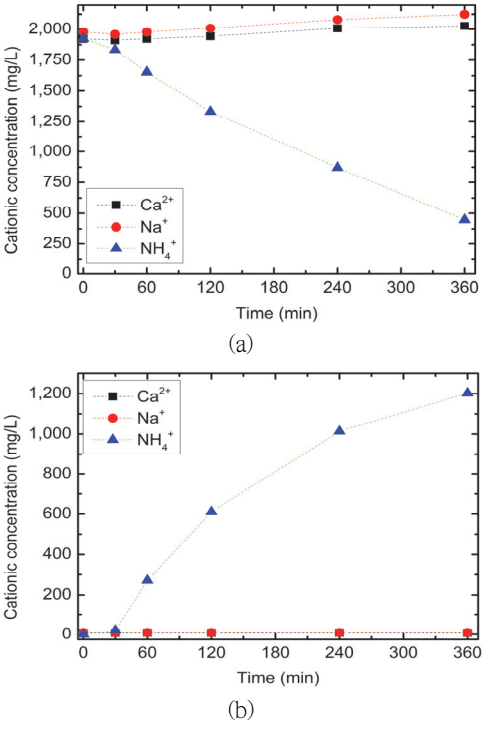


Fig. 6 Change in cationic concentration in the (a) feed and (b) recovery solution as ammonia degassing in the hybrid type membrane degassing process. (Initial NH_3 conc. in feed: 2,000 mg/L, Feed & recovery tank: 15 L, Temp.: 50℃, Lumen side (gas side) pressure: -0.8 bar, Shell side pressure (liquid side): < 1 bar, Water flow rate: 2.5 L/min, N_2 gas flow rate: 4 L/min, Recovery solution: carbonic acid solution with initial pH 5.9)

Fig. 6(b)는 회수용액에서의 양이온 농도 변화를 나타낸다. Fig. 6(b)의 회수용액은 CO_2 기체 공급을 통해 제조된 Carbonic acid 용액이며, 초기 pH는 약 5.9이다. 해당 결과에서도 Na^+와 Ca^{2+} 이온의 변화는 거의 관찰되지 않으며 NH_4^+ 이온의 증가가 두드러졌다. 정량적으로 Na^+이온의 농도는 6.9 mg/L에서 7.6 mg/L로 소폭 변화했고, Ca^{2+} 이온의 농도도 9.0 mg/L에서 9.1 mg/L로 소폭 변화했다. 반면 NH_4^+ 이온의 농도는 0 mg/L에서 1,202 mg/L로 급격하게 증가했다. Fig. 6의 결과를 통해 계산 된 선택도는 vs Na^+ 기준 약 103배, vs Ca^{2+} 기준 약 133배이다.

Fig. 7 (a)와 (b)는 하이브리드 타입 탈기막 공정의 암모니아 탈기 시 회수 용액 종류에 따른 (a) 원수 및 (b) 회수용액에서 암모니아 농도 변화를 나타낸다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 증류수를 회수용액으로 사용한 경우보다, Carbonic acid 용액을 사용한 경우 탈기된 암모니의 회수가 원활했다. 우선, Fig. 7(a)에서 보면 회수용액의 종류에 상관없이 암모니아의 탈기량은 유사했다. 한편, Fig. 7(b)에서 보면 증류수를 회수용액으로 사용 시 회수용액 내 암모니아 농도가 1,127 mg/L로 증가했으며 이는 73%의 회수율을 나타낸다. 또한 Carbonic acid 용액을 사용시 회수용액 내 암모니아 농도가 1,207 mg/L로 증가했으며, 이는 82%의 회수율을 나타낸다. 즉, Carbonic acid를 회수용액으로 사용시 회수율이 약 11%가량 높았

다. 이와 같은 차이는 용액의 pH에 따른 것으로 보인다.

암모니아는 아래 Eq. (4)과 같이 용액의 pH에 따라서 암모늄 이온 또는 용존 암모니아로 존재한다.

$$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+ \text{ (pKa: 9.26) (25℃ 기준)} \quad (4)$$

따라서, 탈기된 암모니아를 재용해 시킬 경우 원수의 pH가 9.26 이상이라면 주로 용존 암모니아로 존재한다 (NH_3). 참고로, 증류수에 탈기된 암모니아를 회수할 경우 용액의 pH는 약 10.3까지 증가했다 (data not shown). 한편, Eq. (4)에 따라 pH가 9.26 미만이라면 용액 내에서 암모니아는 주로 암모늄 이온으로 존재한다. 참고로, 본 연구에서는 선회 노즐을 활용한 CO_2 bubbling을 통해 회수용액에 Carbonic acid가 공급되었으며 실험이 진행되는 동안의 용액 pH는 5.9 - 7.0로 유지되었다(Fig. 7)[28]. 이전 문헌에 따르면 용액의 pH가 높을수록 탈기에 유리하고, pH가 낮을수록 용해에 유리하다고 보고되어 있다 [17]. 따라서 CO_2 공급을 통해 준비된 Carbonic acid 용액이 암모니아 회수용액으로써 유리하게 활용될 수 있을 것으로 보인다. 한편, Carbonic acid 외에 황산, 염산 등 pH를 낮출 수 있는 약품을 회수용액에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

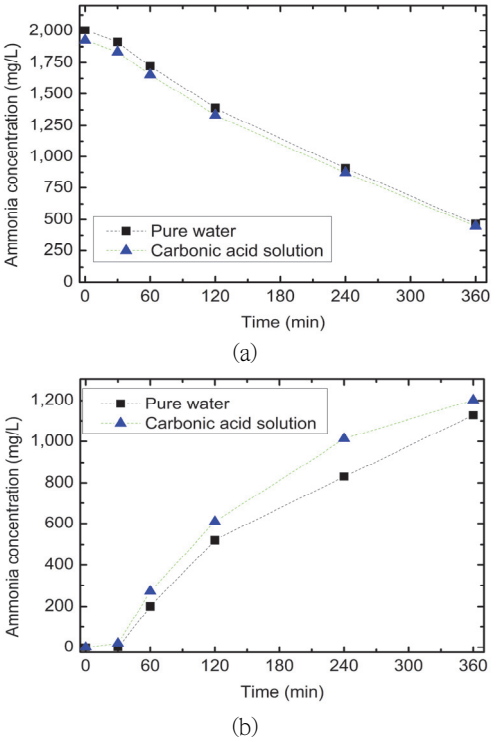


Fig. 7 Change in ammonia concentration in (a) feed water and (b) recovery solution by the type of recovery solution as the ammonia recovery in the hybrid type membrane degassing process (Temp.: 50℃, Water flow rate: 2.5 L/min, Sweep gas & flow rate: N2 & 4 L /min, Vacuum pressure: -0.6 bar, Recovery solution: distilled water or carbonic acid solution with pH 5.9-7.0)

4. 결 론

본 연구에서는 스윕가스-진공압식 하이브리드 탈기막 공정을 구축하여 암모니아 처리 기술에 적용했다. 주요 결과로써 하이브리드식의 탈기막 공정이 스윕가스식 또는 진공식 대비 우수한 탈기 성능을 나타냈다. 정량적으로, 360분 간 하이브리드 타입의 평균 암모니아 탈기 투과량은 54.9 mg NH_3/m^2min을 보였는데 이는 진공압 타입 (22 mg NH_3/m^2min)과 스윕가스 타입 (32.3 mg NH_3/m^2min) 대비 유의미하게 개선된 결과였다. 하이브리드 타입은 진공압 타입과 스윕가스 타입의 구동력이 결합된 타입이므로 탈기 성능 향상이 나타나는 것으로 보인다.

또한 선택적으로 암모니아를 회수하기 위해 하이브리드 탈기막 공정의 암모니아 선택성과 회수율에 대한 조사가 함께 수행되었다. 주요 결과로

써, 경쟁 물질인 Na 이온 대비 약 103배, Ca 이온 대비 약 133 배의 선택성을 보였다. 이와같이 높은 선택성은 pH에 따른 암모늄 이온 / 용존 암모니아의 전환에 기인한 것이며, 용존 암모니아는 탈기가 가능한 물질이므로 타 이온성 물질 대비 높은 선택성을 나타낸 것으로 보인다. 한편, Carbonic acid 용액을 회수용액으로 사용시 약 82%의 암모니아 회수율을 보였다. 본 연구에서 개발된 연구 결과는 향후 암모니아 폐수처리 및 암모니아 회수 개발에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

This work was supported by Korea Institute of Machinery & Materials project (NK245I) and by the New and renewable energy core technology development project of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) granted financial resource from the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea(No. 20213030040590).

참고문헌

[1] H. Ritchie, “How many people does synthetic fertilizer feed?”, Our World Data. (2017).
[2] C. Zamfirescu, I. Dincer, “Using ammonia as a sustainable fuel”, Journal of Power Sources, vol.185, pp. 459-465, (2008).
[3] S. Giddey, S.P.S. Badwal, C. Munnings, M. Dolan, “Ammonia as a renewable energy transportation media”, ACS Sustain. Chem. Eng., vol.5, pp. 10231-10239, (2017).
[4] Green Ammonia Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023-2032, https://www.precedenceresearch.com/green-ammonia-market
[5] J. E. Ryer-Powder, "Health effects of ammonia.", Plant/operations progress vol.10, pp.228-232, (1991).
[6] W.M. Lewis Jr, W.A. Wurtsbaugh, H.W. Paerl, “Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters”, Environ. Sci. Technol., vol.45, pp. 10300-10305, (2011).
[7] J.W. Erisman, M.A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter, “How a century of ammonia synthesis changed the world”, Nat. Geosci., vol.1, pp. 636-639, (2008).
[8] E. Giannakis, J. Kushta, A. Bruggeman, J. Lelieveld, “Costs and benefits of agricultural ammonia emission abatement options for compliance with European air quality regulations”, Environ. Sci. Eur., vol.31, pp. 1-13, (2019).
[9] M.R. Adam, M.H.D. Othman, R.A. Samah, M.H. Puteh, A.F. Ismail, A. Mustafa, M.A. Rahman, J. Jaafar, “Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development”, Sep. Purif. Technol., vol.213, pp. 114-132, (2019).
[10] N. Bernet, N. Delgenes, J.C. Akunna, J.-P. Delgenes, R. Moletta, “Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater”, Water Res., vol.34, pp. 611-619, (2000).
[11] S. Feng, S. Xie, X. Zhang, Z. Yang, W. Ding, X. Liao, Y. Liu, C. Chen, “Ammonium removal pathways and microbial community in GAC-sand dual media filter in drinking water treatment”, J. Environ. Sci., vol.24, pp. 1587-1593, (2012).
[12] F. Mazloomi, M. Jalali, “Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian

zeolite in the presence of organic acids, cations and anions", J. Environ. Chem. Eng., vol.4, pp 240-249, (2016).

[13] J.W.A. Charrois, S.E. Hrudey, "Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations", Water Res., vol.41, pp. 674-682, (2007).

[14] S. Gustin, R. Marinsek-Logar, "Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent", Process Saf. Environ. Prot., vol.89, pp. 61-66, (2011).

[15] J. Zhang, M. Xie, D. Yang, X. Tong, D. Qu, L. Feng, L. Zhang, "The design of multi-stage open-loop hollow fiber membrane contactor and its application in ammonia capture from hydrolyzed human urine", Water Res., vol.207, pp. 117811, (2021).

[16] H. Yoon, J. Lee, G. Lee, W. Shin, T. Min, "Membrane degassing with the combination of sweep gas and vacuum pressure for ammonia removal", Environ. Sci. Water Res. Tech., vol.9, pp. 467-473, (2023).

[17] H. Yoon, T. Min, G. Lee, H.-t. Kim, W. Shin, "Membrane Degassing Process of Sweep Gas-vacuum Combination Type for Ammonia Removal", Journal of The Korean Society of Industry Convergence, vol. 25, pp. 835-842, (2022).

[18] R. Naim, A.F. Ismail, A. Mansourizadeh, "Effect of non-solvent additives on the structure and performance of PVDF hollow fiber membrane contactor for CO2 stripping", J. Memb. Sci., vol.423, pp. 503-513, (2012).

[19] D. Bhaumik, S. Majumdar, Q. Fan, K.K. Sirkar, "Hollow fiber membrane degassing in ultrapure water and microbiocontamination", J. Memb. Sci., vol.235, pp. 31-41, (2004).

[20] G. Noriega-Hevia, J. Serralta, A. Seco, J. Ferrer, "Economic analysis of the scale-up and implantation of a hollow fibre membrane contactor plant for nitrogen recovery in a full-scale wastewater treatment plant", Separation and Purification Technology, vol.275, pp. 119128, (2021).

[21] J. Zhang, M. Xie, X. Tong, D. Yang, S. Liu, D. Qu, L. Feng, L. Zhang, "Ammonia capture from human urine to harvest liquid NP compound fertilizer by a submerged hollow fiber membrane contactor: Performance and fertilizer analysis", Sci. Total Environ., vol.768, pp. 144478, (2021).

[22] M.J. Rothrock Jr, A.A. Szogi, M.B. Vanotti, "Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes", Waste Manag., vol.33 pp. 1531-1538, (2013).

[23] P.J. Dube, M.B. Vanotti, A.A. Szogi, M.C. Garcia-Gonzalez, "Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology", Waste Manag., vol.49, pp. 372-377, (2016).

[24] M.B. Vanotti, P.J. Dube, A.A. Szogi, M.C. Garcia-Gonzalez, "Recovery of ammonia and phosphate minerals from swine wastewater using gas-permeable membranes", Water Res., vol.112, pp. 137-146, (2017).

[25] S. Ortakci, H. Yesil, A.E. Tugtas, "Ammonia removal from chicken manure digestate through vapor pressure membrane contactor (VPMC) and phytoremediation", Waste Manag., vol.85 pp. 186-194, (2019).

[26] R.O. Surmeli, A. Bayrakdar, B. Calli, "Ammonia recovery from chicken manure digestate using polydimethylsiloxane membrane contactor", J. Clean. Prod., vol.191, pp. 99-104, (2018).

[27] T. Kim, C. A. Gorski, B. E. Logan, "Ammonium removal from domestic wastewater using selective battery electrodes", Environmental Science & Technology Letters, vol. 5, pp. 578-583, (2018).

[28] W. S. Hong, W. H. Shin, D. G. Song, S. H. Jung, Y. J. Kim, H. S. Kim, B. Han, H. J. Kim, K. J. Hong, "DEVICE FOR GENERATING MICRO BUBBLE", Korea Patent No. 10-2010-0068725, (2010).

[29] W. You, Z. Xu, Z. Dong, Y. Zhao, "Separated performances of ammonium sulphate and

ammonium chloride solutions treated by vacuum membrane distillation", Can. J. Chem. Eng., vol.92, pp. 1306-1313, (2014).

[30] M.S. El-Bourawi, M. Khayet, R. Ma, Z. Ding, Z. Li, X. Zhang, "Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal", J. Memb. Sci., vol.301, pp. 200-209, (2007).

[31] R. Nakhaei-Kohani, E. Taslimi-Renani, F. Hadavimoghaddam, M. R. Mohammadi, A. Hemmati-Sarapardeh, "Modeling solubility of CO2?N2 gas mixtures in aqueous electrolyte systems using artificial intelligence techniques and equations of state", Scientific Reports, vol.12, pp. 3625, (2022).

(접수: 2023.10.31. 수정: 2023.11.14. 게재확정: 2023.11.27.)