

고농도 암모니아를 함유한 전자 폐수의 암모니아 탈기 실증 연구

손재현^{1,2}, 김영희^{1*}¹호서대학교 벤처대학원 융합공학과
06724 서울특별시 남부순환로 2497²(주) 더 오포

13569 경기도 성남시 분당구 방아로16번길 11

(2023년 10월 6일 접수; 2023년 10월 16일 수정본 접수; 2023년 10월 17일 채택)

Demonstration Study on Ammonia Stripping in Electronic Industry Wastewater with High Concentrations of Ammonia Nitrogen

Jae Hyun Son^{1,2} and Younghee Kim^{1*}¹Department of Convergence Engineering, Graduate School of Venture, Hoseo University
2497, Nambusunhwan-ro, Seocho-gu, Seoul 06724, Republic of Korea²The-Ofour Co., Ltd.

11, Banga-ro 16beon-gil, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13569, Republic of Korea

(Received for review October 6, 2023; Revision received October 16, 2023; Accepted October 17, 2023)

요약

첨단 전자 제품 산업의 비약적인 발전은 환경적 측면에서 고농도 암모니아 폐수의 증가를 초래했다. 고농도 암모니아 폐수를 안정적으로 처리하기 위해 다양한 방법의 기술이 시도되고 있으나, 지금까지 성공적인 기술이 개발되어 적용되는 못하고 있다. 본 연구에서는 첨단 전자산업에서 발생하는 고농도 암모니아 함유 폐수에 대하여 밀폐(closed) 순환형 대향류 충전탑 형식의 실증설비를 이용하여 온도, 공기부하율 그리고 폐수부하율 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 효율과 제거 특성을 평가하였다. 폐수량 $20.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 공기량 $18,000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ 의 운전 조건에서 온도를 45, 50, 55 그리고 60°C 로 변경하여 운전한 결과, 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)의 제거율은 각각 87.5, 93.4, 96.8 및 98.7%로 온도가 제거율에 미치는 가장 큰 영향 인자임을 알 수 있었다. 공기부하율을 증가시키면 제거율도 증가하나, 흡수탑의 액적(droplet)이 탈기탑으로 유입되어 제거율 증가는 크지 않았다. 폐수 부하율이 변경되어도 제거율은 크게 변하지 않았는데, 이는 제거율에 영향이 없는 것이 아니라, 상대적으로 높은 공기부하율에 기인한 것으로 판단된다. 실증연구를 통해 암모니아 탈기법은 첨단 전자산업에서 발생하는 고농도 암모니아 폐수를 안정적으로 처리할 수 있는 적절한 공법임을 확인할 수 있었다.

주제어 : 물리화학적 질소 제거, 고농도 암모니아 폐수, 암모니아 탈기, 전자 폐수

Abstract : The rapid advancement of the high-tech electronics industry has led to a significant increase in high-concentration ammonia wastewater. Various methods have been attempted to reliably treat wastewater containing high concentrations of ammonia, but no successful technology has yet been developed and applied. In this study, the removal efficiency and characteristics of ammonia nitrogen was evaluated according to changes in temperature, air loading rate, and liquid loading rate using a closed circulation countercurrent packed tower type demonstration facility for wastewater containing high concentrations of ammonia generated in the high-tech electronics industry. The temperature was varied while maintaining operating conditions of a wastewater flowrate of $20.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and an air flow rate of $18,000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. The results showed that at temperatures of 45, 50, 55, and 60°C , the removal efficiencies of ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) were 87.5%, 93.4%, 96.8%, and 98.7%, respectively. It was observed that temperature had the most significant impact on the removal efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ under these conditions. As the air loading rate increases, the removal rate also increases, but the increase in removal efficiency is not significant because droplets from the absorption tower flow into the stripping tower. Even if the liquid loading rate was changed by $\pm 30\%$, the removal

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yhkim514@hoseo.edu; Tel: +82-2-2059-2354; Fax: +82-2-707-5770

doi: 10.7464/ksct.2023.29.4.297 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

rate did not change significantly. This does not mean that the removal rate was unaffected, but was believed to be due to the relatively high air load rate. Through demonstration research, it was confirmed that ammonia stripping is a reliable technology that can stably treat high-concentration ammonia wastewater generated in the high-tech electronics industry.

Keywords : Physicochemical nitrogen removal, High-concentration ammonia wastewater, Ammonia stripping, Electronic wastewater

1. 서 론

첨단 전자 제품 산업의 비약적인 발전은 경제 성장의 중심이 되었으나, 폐수 발생량의 증가와 유해화학물질에 의한 오염을 가중시키는 결과를 가져왔다. 특히 암모니아는 웨이퍼 세정 공정과 식각 공정에 다량 사용되어 폐수로 발생하는데, 최근 회로 선폭의 미세화로 그 사용량이 증가하여 고농도 암모니아 폐수의 발생량이 점점 증가하는 추세이다.

암모니아는 생태 독성을 유발하므로 중국을 포함한 많은 국가에서 암모니아를 포함한 폐수 배출을 엄격하게 규제하고 있다. 반면에 국내에서는 자연계에 배출되는 하수 또는 폐수에 대해 암모니아의 농도 규제 대신, 총 질소 농도로 규제하고 있다. 축산폐수와 음식물 찌꺼기 처리과정에서 배출되는 폐수 그리고 매립지에서 배출되는 침출수는 고농도의 암모니아성 질소를 포함하고 있어, 다양한 방법의 암모니아성 질소 제거 기술이 시도되고 있으나, 지금까지 성공적인 기술이 개발되어 적용되지는 못하고 있다.

수중에 포함된 암모니아를 제거하는 방법은 물리적, 화학적 그리고 생물학적 방법이 있는데, 물리적 방법은 수중에 포함된 암모니아를 자유 암모니아로 전환시킨 후 대기 중에 날리는 암모니아 탈기(Ammonia Stripping)이고[1], 화학적 방법은 염소를 과량으로 투입하여 화학적으로 수중의 암모니아를 질소 가스 로 전환시켜 대기 중으로 보내는 파괴점 염소 주입(Break point Chlorination)[2,3]과 6가 철인 Ferrate를 이용하는 방법[4] 등이 있다. 생물학적 방법은 미생물을 이용해서 수중의 암모니아성 질소를 질산성 질소로 전환시킨 후 탈질 미생물에 의해 이를 질소 가스로 전환시키는 것이다[5-7]. 파괴점 염소주입법은 이론적으로 단위 $\text{NH}_3\text{-N}$ g 당 7.6 g Cl_2 가 필요하고 현장에서는 이의 2배 이상의 염소가 필요해서 고농도 암모니아를 제거하는데 적합하지 않고[8], 또한 생물학적 방법도 암모니아 농도가 436 mg L^{-1} 이상이 되면 질산화 미생물 활동에 저해를 주는 관계로 고농도 암모니아를 제거하는 방법으로 적절하지 못하다[9].

수중에 436 mg L^{-1} 이상의 암모니아성 질소를 제거하는 가장 간단하고 처리효율이 확실한 방법은 암모니아 탈기법인데, 탈기된 암모니아는 증류수에 저장될 수 있고 분해를 통해 수소를 생산할 수 있어 재생에너지로 사용할 수 있다[10].

일반적으로 암모니아 탈기법은 처리효율이 높은 대향류(Counter-current) 방식의 충전탑을 사용한다[11-13]. 충전탑에는 폐수와 공기의 지속적이고 충분한 접촉을 위해 충전재가 채워져 있으며, 폐수는 탑의 상단으로 유입되어 중력에 의해 충전재를 따라 아래로 흐르면서 암모니아 가스를 공기 중으로 이동시켜 제거한다. 깨끗한 공기는 탑의 하단으로 유입되어 상단

으로 흐르면서 암모니아 가스를 전달받아 농도가 증가하여 상부로 배출하게 되며, 폐수 속 암모니아 가스는 평형이 이루어질 때까지 공기 중으로 전달된다. 대향류 형식은 하단으로 깨끗한 공기를 주입함으로써 탑의 하단에서 물질 전달의 최대 추진력(Driving force)을 얻을 수 있고 상부로 이동함에 따라 액상의 암모니아 농도가 증가하기 때문에 헨리의 법칙에 따라 공기가 암모니아 가스의 이동을 받아들이는 능력도 증가하게 되어 전체적인 제거 효율을 높일 수 있다.

또한, 고농도 암모니아를 처리하는 탈기 공정에는 공기 중으로 이동된 암모니아 가스를 처리하기 위한 흡수공정이 함께 필요하며, 일반적으로 황산 또는 인산을 흡수제로 사용하여 황산암모늄 또는 인산암모늄을 생성하여 비료의 원료로 사용한다. 그리고, 암모니아 가스의 외부 누출을 원천적으로 차단하기 위해서는 흡수 공정에서 처리된 공기를 탈기 공정의 유입 공기로 사용하는 밀폐(Closed) 순환형 탈기 및 흡수 공정이 필요하다.

대향류 충전탑 설계에서 가장 중요한 인자는 충전재가 특정 조건에서 암모니아 가스를 제거하는 속도를 의미하는 총괄물질전달계수(overall mass transfer coefficient, K_La)이며, 이는 Onda 등에 의해 개발된 경험적 상관관계식[14]을 이용하여 일반적으로 추정하는데 $\pm 20\%$ 이내에서 정확하다고 한다[14,15].

본 연구에서는 첨단 전자산업에서 발생하는 고농도 암모니아 함유 폐수에 대하여 밀폐(Closed) 순환형 대향류 충전탑 형식의 실증설비를 이용하여 온도, 공기부하율 그리고 폐수부하율 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거효율과 제거 특성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 연구 장비 및 재료

본 연구는 첨단 전자 제품을 생산하는 회사의 A 캠퍼스에 설치된 밀폐(Closed) 순환형 대향류 충전탑을 대상으로 진행하였다. 동일한 형식으로 총 5기(Train)가 설치되었으며, 이 중 4기를 대상으로 연구를 진행하였고 각 충전탑의 규격은 Table 1에 제시하였다.

Figure 1의 처리공정도와 같이 각각의 충전탑은 이온 상태의 암모니아를 유리 암모니아로 전환하기 위한 pH 조정 설비, 폐수의 가온 및 열회수를 위한 열교환설비, 폐수 중 암모니아를 탈기하는 탈기탑(Stripper) 및 탈기된 암모니아를 처분 가능한 황산암모늄으로 전환하는 흡수탑(Absorber)으로 구성되며, 탈기탑은 전체 높이를 고려하여 1st 탈기탑 및 2nd 탈기탑으로 구분하여 설치되었다. 폐수량 및 공기량은 충전탑 단위 면적당 각각 $0.7\sim 1.3 \text{ L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $0.7\sim 1.3 \text{ Nm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 의 범위에서 공급된

Table 1. Design specifications of packed tower

Tower	Inside diameter, m	Tower height, m	Packing height, m	Demister height, m
1 st stripper	φ2.6	7.2	2.0	0.3
2 nd stripper	φ2.6	7.2	2.0	0.3
Absorber	φ2.6	7.2	2.0	0.3

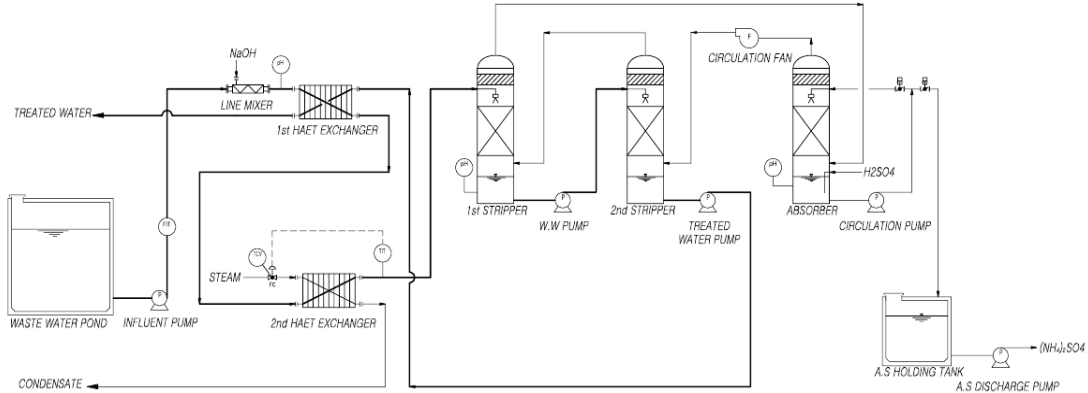


Figure 1. Process flow diagram.

다. pH 조정은 pH Meter와 연동해서 인 라인 믹서(In-Line Mixer)에 25% 가성소다(NaOH)를 자동 주입하여 조절하며, 폐수는 1차적으로 처리수와 원수를 열교환시켜 1차 가온 후, 스팀을 이용하여 목표 운전온도를 유지한다. 흡수탑에는 흡수탑 내 pH와 연동하여 75% 황산(H₂SO₄)이 자동주입되며, 폐수량, 공기량, pH, 온도 등의 모든 제어는 HMI(Human Machine Interface)에 의해 자동으로 조절된다. 탈기 공정의 핵심 구성품인 충전재는 Tellerette 형식으로 공칭직경 2.3인치, 비표면적은 155 m² m⁻³이고, 형상은 Figure 2와 같이 선구조 형태로 액분배 성능이 뛰어나고 압력손실이 적다. 일반적으로 크기가 더 작은 충전재는 더 높은 비표면적을 가지므로 제거 대상 물질이 더 효율적으로 전달되어 총괄물질전달계수(K_La)가 증가하고 HTU(Height of a Transfer Unit)는 감소하는데, 막힘현상이 발생할 수 있어 적절한 크기를 가진 충전재를 사용하였다.

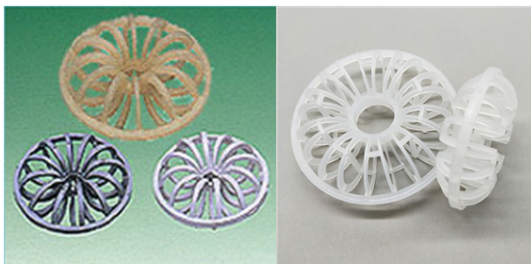


Figure 2. Shape of packing material.

대상 폐수는 제조 공정의 웨이퍼 세정과정에서 발생하는 고농도 암모니아 세정 폐수이며, 암모니아수(NH₄OH)와 과산화수소(H₂O₂) 및 UPW(Ultra Pure Water)로 구성된 세정액에서 발생하는 폐수이다. 100~150 mg L⁻¹의 TDS 외 오염물질은 거

의 없으며, 과산화수소는 제거된 후 암모니아 폐수처리시설로 유입된다. 실험에 사용된 폐수의 평균 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도는 750±50 mg L⁻¹ 정도이며, 흡광도법(Hach, DR890)을 이용하여 분석하였다.

2.2 충전탑의 설계

충전탑에서 가장 중요한 설계 인자는 목표 성능을 충족하기 위한 충전재의 최소 높이(Z)이며, 아래의 Equation (1)로 표현되고, Equation (2)~(4)를 사용하여 그 값을 구할 수 있다.

$$Z = (HTU) \times (NTU) \tag{1}$$

$$HTU = \frac{L}{A(K_L a)} \tag{2}$$

$$NTU = (S/S - 1) \ln \{ [(C_0/C_e)(S - 1) + 1] / S \}, \text{ if } S \neq 1 \tag{3}$$

$$S = H_{YC} \frac{G}{L} \tag{4}$$

HTU(Height of a Transfer Unit)는 전달 단위 높이로 특정 조건에서 해당 충전재에 대한 물질 전달의 효율성을 측정하는 단위로, 특정 조건에서 HTU가 작다는 것은 충전재의 효율성이 높다는 의미이다. NTU(Number of Transfer Unit)는 전달 단위의 수로 특정 화합물을 제거하는 것에 대한 상대적인 어려움을 의미하며, 평형 농도와 실제 농도의 차이에 의해 발생하는 물질 전달의 추진력(Driving force)에 의해 계산된다. S(Stripping factor)는 탈기 계수이며, 기-액 평형 상태에서 평형선(Equilibrium line) 기울기인 헨리법칙 상수(H)를 실 운전 조건에서의 조작선(Operating line) 기울기인, L G⁻¹로 나눈 값이다. 평형선과 조작선을 도식화하면 Figure 3과 같은데, 액상의 유입 농도

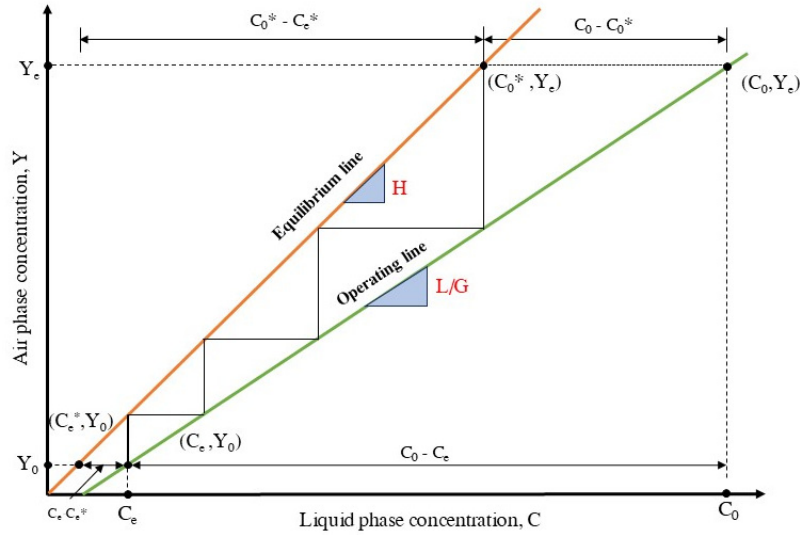


Figure 3. Equilibrium and operating line diagram for packed tower operation.

Table 2. Values and unit of design parameter

Name	Unit	Value				Remarks
		45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	
a_t	$m^2 m^{-3}$	155.0	155.0	155.0	155.0	Vendor data
a_w	$m^2 m^{-3}$	39.9	40.6	41.3	42.0	this study
d_p	m	0.058	0.058	0.058	0.058	Vendor data
D_G	$m^2 s^{-1}$	2.728×10^{-5}	2.804×10^{-5}	2.880×10^{-5}	2.957×10^{-5}	this study
D_L	$m^2 s^{-1}$	3.581×10^{-9}	3.964×10^{-9}	4.368×10^{-9}	4.792×10^{-9}	this study
G_m	$kg m^{-2} s^{-1}$	1.217	1.217	1.217	1.217	this study
H_{YC}	-	1.581×10^{-3}	1.881×10^{-3}	2.225×10^{-3}	2.619×10^{-3}	this study
L_m	$kg m^{-2} s^{-1}$	1.079	1.079	1.079	1.079	this study
σ_C	$N m^{-1}$	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	Vendor data
σ_L	$N m^{-1}$	6.878×10^{-2}	6.795×10^{-2}	6.710×10^{-2}	6.624×10^{-2}	this study
μ_G	$kg m^{-1} s^{-1}$	1.931×10^{-5}	1.954×10^{-5}	1.976×10^{-5}	1.999×10^{-5}	this study
μ_L	$N m^{-1}$	5.962×10^{-4}	5.470×10^{-4}	5.041×10^{-4}	4.665×10^{-4}	this study
ρ_G	$kg m^{-3}$	1.110	1.093	1.076	1.060	this study
ρ_L	$kg m^{-3}$	990.2	988.0	985.7	983.2	this study

가 C_0 이면 기상의 유출 농도는 Y_e 이고 조작선과 평형선을 연결하는 평행선이 한 개의 전달단위의 수(NTU)가 되고 이 때의 액상의 유출 농도는 기상의 Y_e 와 평형상태 농도인 C_0^* 임을 나타낸다. 주어진 그래프에서 액상의 목표 농도 C_e 를 얻기 위해서는 기상의 유입 농도가 Y_0 일 때 필요한 전달단위의 수(NTU)가 4.0임을 보여주고 있다.

전달단위 개념에서 총괄물질전달계수($K_L a$)는 경험적 상관관계식인 Onda 등 관계식[14]을 이용하여 계산할 수 있으며, 식 (1)-(4) 및 Onda 등 관계식에 사용된 매개 변수(Parameter) 값은 Table 2에 요약하여 제시하였다. 충전재와 관련된 전체 비표면적(a_t), 공칭 크기(d_p) 그리고 임계표면장력(σ)은 제작사에서 제공한 데이터이고, 그 외의 값들은 설계단계에서 조사하여 처리수질 예측에 사용된 데이터이다.

2.3 운전 온도 변화에 따른 제거 특성 평가

온도는 헨리법칙 상수, 총괄물질전달계수($K_L a$), 전달단위 높이(HTU) 및 전달단위의 수(NTU) 등에 직접적인 영향을 미치는 충전탑 설계에서 가장 중요한 설계 및 운전 인자이다. 따라서 운전 온도를 45, 50, 55, 60°C로 달리하여 운전하면서 1st 탈기탑과 2nd 탈기탑에서의 암모니아성 질소(NH_3-N)의 제거율을 조사하여 제거 특성을 평가하였다. 운전 온도를 45~60°C 설정한 이유는 조사 대상 설비가 상용 플랜트로 최소 85% 이상 암모니아를 제거하여야 하기 때문이다.

운전 조건은 설계 조건과 동일한 폐수 유량 $20.8 m^3 h^{-1}$, 공기량 $18,000 Nm^3 h^{-1}$ 로 운전하였으며, 탈기탑에서의 정확한 탈기 효율을 평가하기 위해 탈기탑의 유입 pH는 11.5~12로 설정하여 암모늄 이온 대부분을 유리 암모니아로 전환시켰으며, 흡

수탑의 pH는 2.8~3.2로 설정하여 흡수탑으로 유입된 암모니아 가스를 제거하였다. 시료는 시스템이 정상화 되고 안정화 된 후에 유입 원수조, 1st 탈기탑의 하부 집수조 및 2nd 탈기탑의 하부 집수조에서 각각 3회 채수해 분석하였다.

2.4 공기량 변화에 따른 제거 특성 평가

공기량(G)은 총괄물질전달계수(K_La), 탈기 계수(S), 충전탑의 단면적(A) 산정에 영향을 미쳐 궁극적으로 전달단위 높이(HTU)와 전달단위의 수(NTU)에 영향을 미치는 중요한 인자이므로 공기량 변화에 따른 제거 특성을 파악하였다.

운전 온도 60°C에서 폐수 유량은 설계 조건과 동일한 20.8 m³ h⁻¹에서 공기량은 설계 기준 18,000 Nm³ h⁻¹에 대하여 순환 팬의 가동범위인 0.7, 0.8, 1.0 1.3의 비율로 설정하여 운전하였다. 시료는 시스템이 정상화 된 후에 유입 원수조, 1st 탈기탑 하부 집수조 및 2nd 탈기탑 하부 집수조에서 각각 3회 채수해 분석하였다.

2.5 폐수량 변화에 따른 제거 특성 평가

폐수량(L)은 Equation (2)에 따라 충전재의 높이를 결정하는 전달단위 높이(HTU)에 직접적인 영향을 미치는 중요한 인자이므로 폐수량 변화에 따른 제거 특성을 파악하였다.

운전 온도 60°C에서 공기량은 설계 기준과 동일한 18,000 Nm³ h⁻¹에서 폐수 유량은 설계 기준인 20.8 m³ h⁻¹에서 유입 펌의 가동범위인 0.7, 0.8, 1.0 1.3의 비율로 설정하여 운전하였다. 시료는 시스템이 정상화 된 후에 유입 원수조, 1st 탈기탑 하부 집수조 및 2nd 탈기탑 하부 집수조에서 각각 3회 채수해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 운전 온도 변화에 따른 제거 특성 평가

폐수 유량 20.8 m³ h⁻¹, 공기량 18,000 Nm³ h⁻¹의 운전 조건에

Table 3. Variation in height of a transfer unit (HTU)

Temperature °C	Predicted m	Measured m	Increment %
45	1.219	1.154	-5.3
50	0.999	0.933	-6.6
55	0.824	0.780	-5.3
60	0.684	0.655	-4.3

서 운전 온도 45, 50, 55 그리고 60°C에서 운전하면서 각 지점별 수질을 분석하여, 설계시 예측한 예측값과 실측한 수질 자료로부터 Equation (1)~(4)를 이용하여 계산한 측정값을 비교하여 평가하였다.

총괄물질전달계수(K_La)에 대한 예측값과 측정값은 Figure 4와 같으며, 측정값이 예측값보다 4.5~7.0% 과대 산정되었는데, 이러한 이유는 1st 탈기탑 및 2nd 탈기탑의 상부 스프레이 분사 부분과 하부 집수조에 떨어지는 과정에서도 탈기가 발생한다는 말단 효과(End Effect)[16]에 의한 효과일 수도 있고 Onda 등 관계식[14]은 2인치 이상의 충전재에 대하여 총괄물질전달계수(K_La)를 과소 평가한다는 Gossett 등의 연구[17]에서와 같이 과소 예측한 결과에 의한 것으로 판단할 수 있다. 측정값을 근거로 온도(°C)에 따른 총괄물질전달계수(K_La)를 추정하면 $1.721 e^{0.03806 T} \times 10^{-4}$ 의 상관관계를 가진다.

충전재의 필요 높이를 결정하는 전달단위 높이(HTU)에 대한 예측값 및 실측값은 Table 3에 제시하였고 실측값이 작은 이유는 총괄물질전달계수(K_La)의 역수에 비례하기 때문이다. 60°C에서 0.655 m, 45°C에서 1.154m로 계산되었으며, 이는 60°C에서 충전재 높이를 약 43% 줄일 수 있다는 것이다. 측정값을 근거로 온도(°C)에 따른 전달단위 높이(HTU)는 $6.19651 e^{-0.03759 T}$ 의 상관관계를 가진다.

Figure 5는 충전탑 내부의 암모니아성 질소(NH₃-N)의 농도 변화에 대한 예측값과 실측값을 보여주는 그래프이다. 실측값

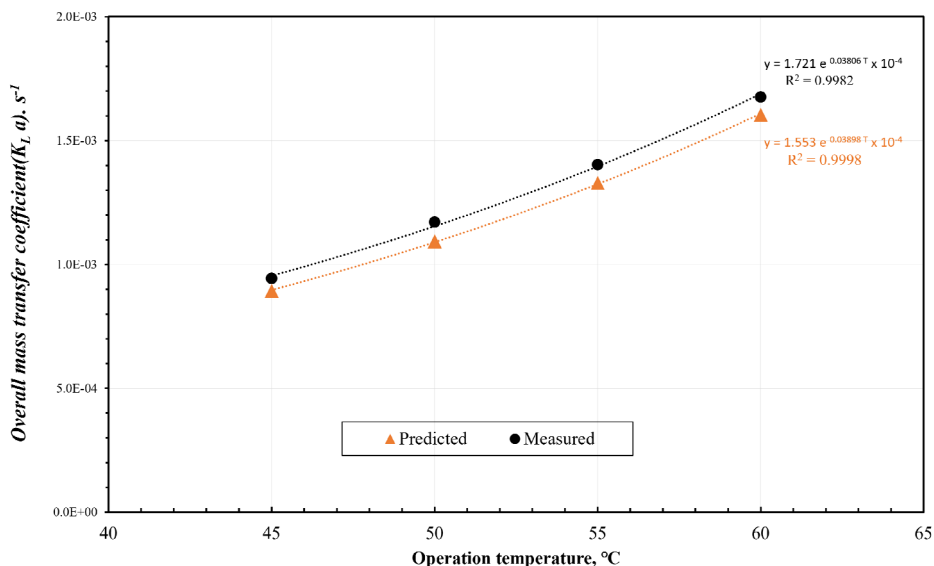


Figure 4. Variations in overall mass transfer coefficient(K_La) depending on temperature.

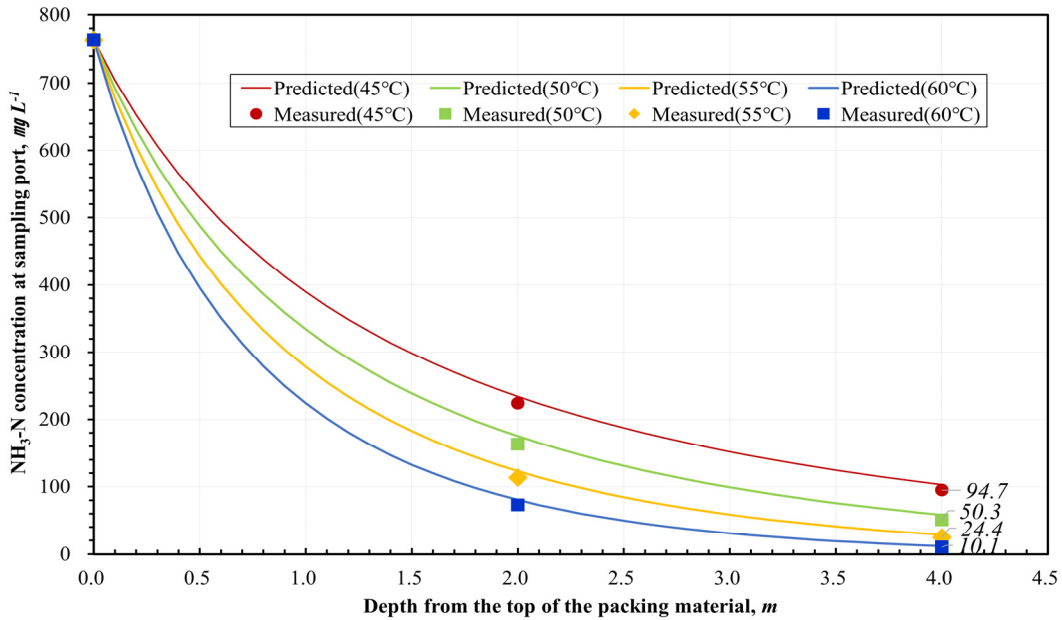


Figure 5. Variations in NH₃-N concentration inside closed packed tower depending on temperature.

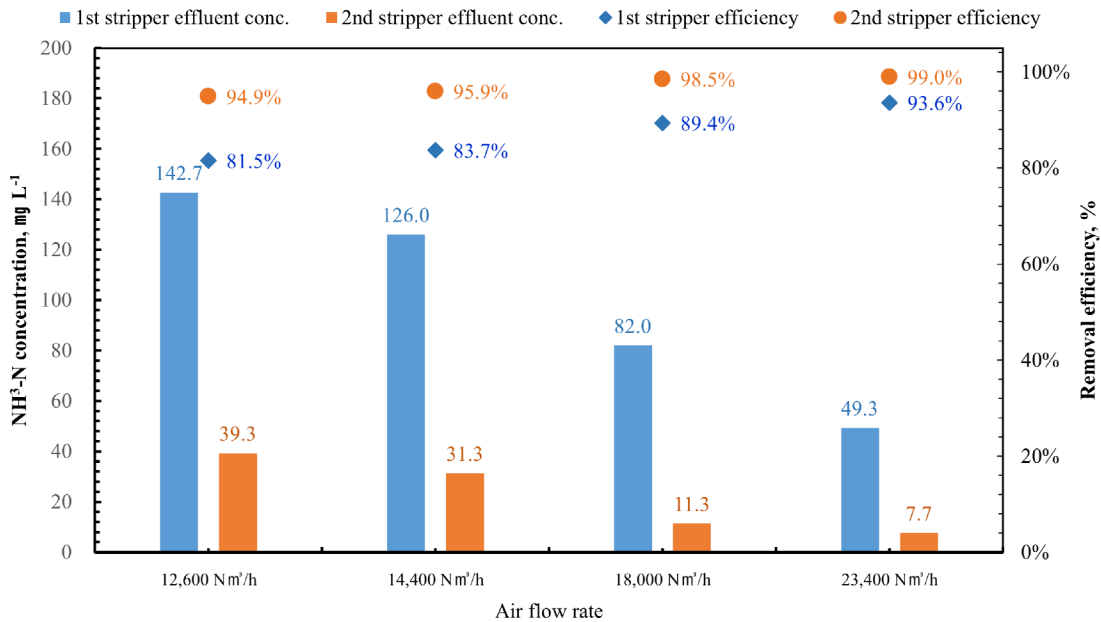


Figure 6. Variations in NH₃-N concentration and removal efficiency depending on air loading rate.

이 예측값보다 유사하거나 다소 낮게 측정되었는데 이는 총괄 물질전달계수(K_La)에서 분석한 이유와 같다. 60°C에서의 2nd 탈기탑의 처리수의 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도를 보면 10.1 mg L⁻¹까지 떨어지는데, 이는 폐수처리장의 방류수의 총 질소 배출기준이 20 mg L⁻¹ 이하인 경우에도 운전온도를 60°C로 하고 충전재 높이를 4 m로 하면 유입수 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도가 800 mg L⁻¹가 되는 경우에도 안정적으로 방류수 배출기준을 만족할 수 있는 것으로 나타났다.

폐수 온도상승(승온)을 위해서는 에너지가 요구되나 최근 폐열 회수용 열교환기의 성능 향상으로 사용된 에너지 대부분을 회수할 수 있고, 운전 온도를 올리면 팬에 의한 전력 소모도 감

소하므로, 95% 이상의 제거율이 요구되는 암모니아 탈기에서는 55°C 이상으로 승온시켜 운전하는 것이 경제적인 것으로 판단된다.

3.2 공기량 변화에 따른 제거 특성 평가

평균 암모니아 유입 농도 773 mg L⁻¹, 운전온도 60°C, 폐수 유량 20.8 m³ h⁻¹의 운전 조건에서 공기량을 12,600, 14,400, 18,000 및 23,400 Nm³ h⁻¹로 변화시켜 운전하면서 공기 부하율 (Air loading rate)에 따른 1st 탈기탑 및 2nd 탈기탑에서의 암모니아성 질소(NH₃-N)의 유출 농도 및 제거율을 조사하여 Figure 6에 제시하였다.

공기 부하율이 증가할수록 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율은 증가하였고, 23,400 Nm³ h⁻¹로 운전된 1st 탈기탑의 처리효율은 93.6%로 12,600 Nm³ h⁻¹로 운전된 2nd 탈기탑의 처리효율 94.9%와 유사하여 공기량을 2배로 증가시키면 충전재의 높이를 약 1/2로 줄일 수 있음을 보여주었다.

그러나 공기량이 23,400 Nm³ h⁻¹인 경우에는 유속 증가로 흡수탑에서 생성된 황산암모늄의 일부가 액적 제거기(Demister)에서 완전히 제거되지 않고 2nd 탈기탑으로 일부 유입되는 것을 확인할 수 있었는데, 밀폐(Closed) 순환형 탈기 시스템의 경우 흡수탑에서 암모니아가 완전히 제거되지 않거나, 생성된 황산암모늄의 액적이 액적제거기(Demister)를 통과하여 탈기탑으로 들어갈 경우, 처리수의 농도를 증가시키므로 이를 고려하여 충전탑의 직경을 선정하여야 한다. 또한, 일반적으로 공기량보다 탈기 계수(S)를 많이 사용하는데 각각의 공기량 조건에서 탈기 계수(S)를 산정하면 1.918, 2.192, 2.741 그리고 3.563로 계산된다. Hands 등의 연구에서 시설비 및 운영비를 최소화하는 경제적인 탈기 계수(S)는 무차원 헨리법칙 상수(H_{YC})가 0.05보다 큰 오염물질에 대하여 3.5로 예측했다[18]. 그러나 암모니아의 무차원 헨리법칙 상수(H_{YC})는 60°C에서도 0.00262로 매우 적어 일반적으로 공기 대 물의 비 측 G/L 비가 매우 큰 점을 고려하면, 경제적인 탈기 계수(S)는 3.5보다 적을 것으로 판단되며, 3.5 이상에서는 현장 실험에서 확인된 것과 같이 탈기탑에 황산암모늄 액적(droplet)이 유입되어 처리 수질을 저하시킬 수 있다.

3.3 폐수량 변화에 따른 제거 특성 평가

폐수 부하율은 암모니아 제거를 위해 일반적으로 적용되는 40~80 L/m²·s의 범위에서 연구를 수행했으며, 평균 암모니아 농도 785 mg L⁻¹, 운전온도 60°C, 공기량 23,400 Nm³ h⁻¹의 운전 조건에서 폐수량을 유량 14.6, 16.6, 20.8 및 27.0 m³ h⁻¹로 변화시켜 운전하면서 폐수 부하율(liquid loading rate)에 따른 1st 탈기탑 및 2nd 탈기탑에서의 암모니아성 질소(NH₃-N)의 농도를 조사하여 Table 4에 제시하였다.

폐수 부하율이 증가할수록 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율은 다소 감소하는데, 20.8 m³ h⁻¹를 기준으로 폐수 부하가 30% 줄어든 14.68 m³ h⁻¹의 경우 1st, 2nd 탈기탑의 처리효율은

예측값 대비 실측값이 2.6% 및 0.4% 감소한 이유는 폐수의 분배가 탈기탑의 일부 지역에 편중된 것이 원인인 것으로 판단된다. 부하가 30% 늘어난 27.0 m³ h⁻¹의 경우는 1st, 2nd 탈기탑의 처리효율이 20.8 m³ h⁻¹ 대비하여 각 5.3% 및 2.4% 감소하였는데 부하가 30% 증가한 점을 고려하면 그 변동폭은 크지 않은 것으로 조사되었다. 폐수 부하율이 전달 단위 높이(HTU)와 비례 관계에 있음에도 제거율이 크게 변동되지 않는 이유는 상대적으로 충전재의 높이가 충분하여 그 영향이 적은 것으로 판단된다.

4. 결 론

첨단 전자 산업에서 발생하는 고농도 암모니아 함유 폐수를 밀폐(Closed) 순환형 대항류 충전탑을 이용하여 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거 정도를 파악하고, 운전 온도, 공기부하율 그리고 폐수부하율 변화에 따른 탈기 특성을 평가하였다.

암모니아 탈기효율은 운전온도에 비례하여 증가하였으며, 총괄물질전달계수(K_{La})는 실측값이 예측값보다 4.5~7.0% 높게 조사되었다. 측정값을 근거로 온도에 따른 총괄물질전달계수(K_{La})는 $1.721e^{0.03806T} \times 10^{-4}$ 의 상관관계를 가지며, 전달단위 높이(HTU)는 $6.19651e^{-0.03759T}$ 의 상관관계를 가지는 것으로 조사되었다.

공기 부하율이 증가할수록 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율은 증가하며, 공기량을 2배 증가시키면 충전재 높이를 약 1/2로 줄일 수 있음을 알 수 있었다. 공기량 증가로 흡수탑 내 공기 유속이 증가하면, 황산암모늄 액적(droplet) 일부가 액적 제거기(Demister)를 통과하여 탈기탑에 유입되어 처리효율을 저하시키므로 밀폐(Closed) 순환형 탈기시스템의 경우 이를 고려하여 흡수탑의 직경을 산정하여야 한다.

폐수부하율은 설계 기준 부하율, 20.8 m³ h⁻¹에서 30% 감소시킨 경우 폐수가 적정하게 분배되지 못하여 1st 탈기탑 및 2nd 탈기탑에서 예측값 대비 각 2.6 및 0.4% 감소했으며, 20.8 m³ h⁻¹에서 30% 증가시킨 경우에는 2.4% 감소하여 상대적으로 변동 폭은 크지 않은 것으로 조사되었다. 폐수 부하율이 전달 단위 높이(HTU)와 비례 관계에 있음에도 제거율이 크게 변동되지 않는 이유는 상대적으로 충전재의 높이가 충분하여 그 영향이 적은 것으로 판단된다.

Table 4. Variation in NH₃-N concentration depending on liquid loading rate, mg L⁻¹

Loading m ³ h ⁻¹	Division	Predicted		Measured(ave.)	
		Conc., mg L ⁻¹	Eff., %	Conc., mg L ⁻¹	Eff., %
14.6	1 st stripper	40.3	94.9	60.7	92.3
	2 nd stripper	2.7	99.7	7.0	99.1
16.6	1 st stripper	53.6	93.2	61.3	92.2
	2 nd stripper	4.9	99.4	6.3	99.2
20.8	1 st stripper	82.6	89.5	78.7	90.0
	2 nd stripper	12.3	98.4	10.3	98.7
27.0	1 st stripper	127.7	83.7	120.0	84.7
	2 nd stripper	31.1	96.0	29.3	96.3

Nomenclature

a_t : total specific surface area of packing, $m^2 m^{-3}$
 a_w : wetted specific surface area of packing, $m^2 m^{-3}$
 A : surface area of column, m^2
 c : 2.0, if $d_p < 15$ mm, 5.23 otherwise
 C_0 : concentration of NH_3-N in the influent wastewater, $mg L^{-1}$
 C_e : concentration of NH_3-N in the effluent wastewater, $mg L^{-1}$
 C_f : packing factor, m^{-1}
 C_G : actual gas concentration of NH_3-N , $mg L^{-1}$
 C_L : actual liquid concentration of NH_3-N , $mg L^{-1}$
 C_L^* : liquid concentration of NH_3-N in equilibrium with actual gas phase concentration, $mg L^{-1}$
 d_p : nominal diameter of packing material, m
 D_L : molecular diffusion coefficient of NH_3-N in water, $m^2 s^{-1}$
 D_G : molecular diffusion coefficient of NH_3-N in gas, $m^2 s^{-1}$
 g : gravitational constant, $9.81 m s^{-2}$
 G : volumetric air flow rate through the stripping tower, $m^3 s^{-1}$
 G_m : air mass flux rate, $kg s^{-1} m^{-2}$
 G_v : volumetric air flux rate, $m^3 s^{-1} m^{-2}$
 H_{YC} : Henry's law constant, dimensionless
 HTU : height of a transfer unit, m
 k_G : gas mass transfer coefficient, $m s^{-1}$
 k_L : liquid mass transfer coefficient, $m s^{-1}$
 K_L : overall liquid mass transfer coefficient, $m s^{-1}$
 K_{La} : overall liquid mass transfer rate constant, s^{-1}
 L : volumetric wastewater flow rate, $m^3 s^{-1}$
 L_m : liquid mass flux rate, $kg s^{-1} m^{-2}$
 L_v : volumetric liquid flux rate, $m^3 s^{-1} m^{-2}$
 NTU : number of transfer unit, dimensionless
 S : stripping factor, dimensionless
 T : temperature, K
 Z : height of the packing in the column, m
 μ_L : liquid viscosity, $kg m^{-1} s^{-1}$
 ρ_L : density of wastewater, $kg m^{-3}$
 ρ_G : density of air, $kg m^{-3}$
 σ : surface tension for packing material, $N m^{-1}$
 σ_L : surface tension for the wastewater, $N m^{-1}$

References

- Jia, D., Lua, W., and Zhang, Y., "Research on Mechanism of Air Stripping Enabled Ammonia Removal from Industrial Wastewater and Its Application," *Chem. Eng. Trans.*, **62**, 115-120 (2017).
- Westrick, J. J., Cummins, M. D., and Cohen, J. M., "Breakpoint Chlorination/Activated Carbon Treatment: Effect on Volatile Halogenated Organics," US EPA, Report No. EPA-600/2-78-165, 7 (1978).
- USEPA, "Ammonia-nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination," US EPA, Report No. EPA-670/2-73-058 (1973).
- Yang, S. H. and Kim, Y. H., "Application of Ferrate(VI) for Selective Removal of Cyanide from Plated Wastewater," *Clean Technology*, **27**(2), 168-173 (2021).
- Barnes, D. and Bliss, P. J., "Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment," E. & F.N. Spon, New York, 4-12 (1983).
- Eddy, M., Tchobanoglous G., Franklin, L., Burton, H., and Stensel, D., "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse," McGraw-Hill, Boston, 4th edn., (2003).
- USEPA, "Manual Nitrogen Control," US EPA, Report No. EPA/625/R-93/010 (1993).
- <https://www.drdrinlewis.com/water-quality/breakpoint-chlorination-for-removing-ammonia.html> (accessed Sep. 2023).
- Mervyn, R., "Nitrification Inhibition in the Treatment of Sewage," *The Royal Society of Chemistry*, 8 (1985).
- Choi, J. H., Lee, S. C., Lee, J. H., Kim, G. M., and Lim, D. H., "Optimization for Ammonia Decomposition over Ruthenium Alumina Catalyst Coated on Metallic Monolith Using Response Surface Methodology," *Clean Technology*, **28**, 3, 218-226 (2022).
- Metcalf and Eddy I AECOM, "Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery (Volume 2)," 5th ed., McGrawHill education (2016).
- Yuan, M. H., Chen, Y. H., Tsai, J. Y., and Chang, C. Y., "Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed," *Process Safety and Environmental Protection*, **102**, 777-785 (2016).
- Treybal, R. E., "Mass Transfer Operations, 3rd Edition. McGraw-Hill," New York (1980).
- Onda, K., Takeuchi, H., and Okumoto, Y., "Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1**(1), 56-62 (1968).
- Kavanaugh, M. C. and Trussell, R. R., "Design of Aeration Towers to Strip Volatile Contaminants from Drinking Water," *J. AWWA*, **72**, 12, 684-692 (1980).
- Jeffery, S., William, R. K., and Clifford, W. R., "Evaluating the Onda Mass Transfer Correlation for the Design of Packed-Column Air Stripping," *Research and Technology*, **82**(1), 73-79 (1990).
- Gossett, J. M., Cameron, C. E., Eckstrom, B. P., Goodman, C., and Lincoff, A., "Mass Transfer Coefficients and Henry's Constants for Packed-Tower Air Stripping of Volatile Organics: Measurements and Correlation," Engineering & Services Laboratory, Air Force Engineering & Services Center: Tyndall Air Force Base, Florida. Final Report ESL-TR-85-18 (1985).
- Hand, D. W., Crittenden, J. C., Gehin, J. L., and Lykins, B. W., "Design and Evaluation of an Air Stripping Tower for Removing VOCs from Groundwater," *JAWWA*, **78**(9), 87-97 (1986).