Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 21, No. 6, pp.643-650 (2005)

H_2O_2/O_3 AOP와 UASB 공정을 이용한 매립지 침출수 처리(I) - H_2O_2/O_3 AOP 전처리 및 질소원에 따른 침출수별 처리특성 -

정승현 · 정병곤*,†

(주)이앤텍 부설연구소
*군산대학교 토목환경공학부

Treatment of Landfill Leachate using H_2O_2/O_3 AOP and UASB Process (I) - Treatment Characteristics of Leachate depending on H_2O_2/O_3 AOP Pretreatment and Available Nitrogen Form -

Seung Hyun Jeong · Byung Gon Jeong*,†

Research Institute of E&TECH Co., Ltd
**Faculty of Civil & Environmental Eng., Kunsan National University*
(Received 28 July 2005, Accepted 9 September 2005)

Abstract

In order to treat leachate from aged landfill site effectively, removal of biologically recalcitrant organic matter and denitrification efficiency were evaluated through the combination of H_2O_2/O_3 AOP pretreatment process and UASB process. The results can be summarized as follows.

In case of leachate having low COD/N ratio from aged landfill site, it is possible to increase available COD for denitrification in nitrate utilizing denitrification and nitrite utilizing denitrification both by enhancing biodegradability of recalcitrant organic matter as applying H_2O_2/O_3 AOP to pretreatment process. In this experiment, it is found that available COD for denitrification can be increased to 1.0 and 0.4 g/day, respectively.

Comparison has been made between requiring COD and available COD for denitrification in each experimental stages. It is expected that high rate of denitrification can be achieved with leachate from young landfill site because higher amount of available COD for denotrification is present in the leachate than the amount of requiring COD for denitrification.

Especially, In leachate from aged landfill site with low COD/N ratio, it can be concluded that denitrification using nitrite nitrogen can enhance overall denitrification performance efficiently because denitrification using nitrite nitrogen requires less amount of carbon source than denitrification using nitrate nitrogen.

Comparing the biogas production rate and nitrogen content of biogas under the condition of same amount of nitrate and nitrite addition, biogas production and nitrogen content of biogas are increased during denitrification after H_2O_2/O_3 AOP pretreatment process. Therefore, it can be confirmed that COD/N ratio in the leachate is increased.

Applying H_2O_2/O_3 AOP as pretreatment system of landfill leachate seems to have little economic benefit because it requires additional carbon source to denitrify ammonia nitrogen in leachate coming from aged landfill site.

However, it is possible to apply this pretreatment process to leachate from old landfill site in view of AOP process can achieve removal of biologically recalcitrant organic matter and increase of available COD for denitrification simultaneously.

keywords : Landfill leachate, H_2O_2/O_3 Advanced Oxidation Process (AOP), Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), Denitrification, Nitrate, Nitrite

1. 서 론

매립지에서 발생하는 침출수는 고농도의 생물학적 난분해성 유기물질과 암모니아성 질소를 함유하고 있는데, 대부분의 매립장에서는 장기폭기 방식의 활성 슬러지 공정을 이용하고 있으나 이들의 처리에 큰 효과를 거두지 못하고 있는 실정이다. 특히 무기성 질소의 대부분은 암모니아성 질소로써 매립 종료 후에도 오랫동안 고농도로 잔류하고 있는데(Chang, 1993), 이러한 암모니아성 질소의 생물학적 제거 방법인 질산화-탈질화 공정에서 중요한 환경인자 중의 하나가 COD/N 비이다.

이러한 탈질에 요구되는 이론적인 COD/N 비는, 질산성 질소의 경우(NO_3^--N → N_2) 2.86 g COD/g N, 아질산성 질소의 경우(NO_2^--N → N_2)는 1.71 g COD/g N이다(US EPA, 1993). 그러나 침출수내 BOD_5/COD 비는 매립 연령

† To whom correspondence should be addressed.
bjeong@kunsan.ac.kr

이 오래됨에 따라 낮아져 탈질에 필요한 가용 COD량이 부족하게 되어 침출수내 질소제거시 가용 COD가 운전 제한 인자로 작용한다. 따라서 침출수 중의 생물학적 난분해성 유기물질의 생분해도를 향상시켜 암모니아성 질소의 탈질을 위한 탄소원의 증가를 유도할 수 있는 적절한 화학적 산화 공법의 적용이 필요하다. 이러한 화학적 산화공법으로 최근 가장 주목을 받고 있는 공법중의 하나가 고급산화법(Advanced Oxidation Process: AOP)이다. AOP는 오존이 분해 되는 과정에서 중간물질로 생성된 OH라디칼이 수처리에서 매우 중요한 역할을 할 수 있음을 알게 된 이후(Staehelin et al., 1985) 오존분해를 인위적으로 가속화하여 OH라디칼의 생성을 증가시켜 유기물 분해를 촉진시키는 방법이다. H_2O_2/O_3 AOP 공법으로 전 처리할 경우 침출수 매립지의 생분해율을 향상시킬 수 있는데 고령화된 매립지의 침출수를 H_2O_2/O_3 AOP 공법과 혐기성 생물학적 처리공정과를 조합하여 처리한 정 등(2004)의 보고에서 이러한 생분해도 향상은 고분자 난분해성 부식질의 구성성분이 생분해도가 용이한 유기물질로 산화된 결과라고 보고하고 있다.

한편, Turk 등(1989)은 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 탈질시, 질소원으로서 아질산성 질소를 이용하는 것이 질산성 질소를 이용하는 것보다 COD 요구량이 40% 감소되는 반면, 탈질속도는 63% 증가하고 슬러지 생산량 및 산소요구량도 각각 300 및 25% 감소한다고 하였다. 따라서 고령화된 매립지 침출수내의 암모니아성 질소의 제거를 위해서는 아질산성 질소의 효과적인 축적을 유도하고, 탈질 공정으로는 고농도 유기성 폐수에 적합한 UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 공정과 같은 혐기성 생물학적 처리 공정을 적용하는 것이 바람직 할 것이다.

유 등(1996)은 침출수 중의 BOD_5(540～1,536 mg/L)와 암모니아성 질소(988～1,536 mg/L)를 제거하기 위하여 UASB와 장기폭기방식의 활성슬러지 반응조를 이용하여 실험한 결과, BOD_5는 약 90% 이상 제거되었으나 암모니아성 질소의 탈질율은 약 20～40%로 매우 낮게 나타났다고 하였는데, 이는 BOD_5/COD 비(0.26～0.46)가 낮아 탈질을 위한 탄소원의 부족에 기인한 것이라고 하였다.

따라서 COD/N 비가 낮은 고령화된 매립지 침출수의 암모니아성 질소의 제거시 COD 요구량이 적은 아질산성 질소 상태에서 탈질을 유도함으로서, 또는 난분해성 물질을 생분해 가능한 물질로 전환시켜 줌으로서 보다 높은 탈질율을 얻을 수 있을 것으로 판단되어, 본 연구에서는 고령화된 매립지 침출수의 처리를 위해 H_2O_2/O_3 AOP와 UASB 공정을 이용하여 생물학적 난분해성 유기물질의 제거와 탈질 효율을 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

H_2O_2/O_3 AOP 전처리 및 질소원에 따른 침출수별 처리 특성을 평가하기 위하여 Fig. 1과 같이 아크릴을 이용하여 상향류식 폐수 처리 방법인 UASB 반응조 형태로 만들었으며, 반응기 본체의 규격은 7 cm × 7 cm × 65 cm로서 용량이 3.3 L이었고, 본체 상부에는 아크릴 판을 이용하여 사각형의 고체-액체-기체 분리 장치를 설치하였다. 또한 반응기 본체의 온도를 일정하게 유지하기 위해 본체 외부에 water jacket을 설치하였으며, 유입수는 정량 펌프(IPC peristaltic pump, IPC-8)를 사용하여 일정 유량으로 연속적으로 반응조 내에 주입하였다. 반응조의 온도 조정을 위해 히터와 온도 센서를 설치한 별도의 항온 수조에서 가온한 물을 순환 펌프를 이용하여 반응기 본체의 water jacket을 통해 순환시켜 항시 35 ± 0.5°C가 유지되도록 하였다.

유출수 반송은 항온 수조 내에 유효용량 2 L의 유출수 반송 탱크를 설치하여, 유출수 분배 장치를 통해 들어온 유출수와 정량 주입되는 침출수를 교반기로 충분히 혼합한 후 반응기로 일정 상승 유속을 갖도록 정량 펌프로 주입하였다. 이상과 같은 실험 장치는 3 세트를 제작하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에 사용한 시료는 현재 매립이 진행 중인 매립장(L-A), 매립 종료 1 년 미만인 매립장(L-B), 매립 종료 4 년 이상 경과된 매립장(L-C)의 침출수 원수이며, 채취한 시료는 4°C에서 냉장 보관하여 사용하였다.

침출수 중의 암모니아성 질소를 제거하기 위한 탈질 가용 COD의 양을 산정하기 위해 인위적으로 질산성 질소 및 아질산성 질소를 UASB 반응조에 주입하여 실험을 수행하였다. 수리학적 체류시간(Hydraulic retention time: HRT)은 L-A에 대하여 3 일, L-B와 L-C에 대하여는 2 일로 하였으며, 모든 침출수에 대하여 Ⅰ 단계에서는 질산 또는 아질산성 질소의 유입 없이 운전하였으며, Ⅱ 단계에서는 침출수 L-A의 경우 질산성 질소 유입농도를 300(Ⅱ-1), 600(Ⅱ-2) 및 1000(Ⅱ-3) mg/L로 하였으며, L-B 및 L-C의 경우 Ⅱ 및 Ⅲ 단계에서는 AOP 전처리를 하지 않은 침출수 원수를 주입하였다. L-B 및 L-C의 Ⅳ 및 Ⅴ 단계에서는 오존 주입농도 160 mg O_3/L · hr, H_2O_2/O_3 ratio(W/W) 1.00에서 H_2O_2/O_3 AOP로 전처리하여 Table 1과 같이 처리된 침출수를 주입하여 탈질 가용 COD의 변화를 관찰하였다. L-B 및 L-C의 Ⅱ～Ⅴ 단계에서의 질산 및 아질산성 질소의 유입농도는 Table 2와 같다.

2.3. 분석방법

실험에 사용된 침출수는 BOD_5, CODCr, DOC, SS, alkalinity, pH, Cl^-, NH_4^+-N, NO_2^--N, NO_3^--N, T-N, PO_4^{3-}-P, T-P 및 중금속 등에 대하여 분석하였다. UASB 공정에서 발생되는 소화가스량은 gas bag에 포집하여 gas meter를 사용하여 측정하였고 메탄함량은 가스 크로마토그래프(Hewlett-Packard, HP-5890 series Ⅱ)로 측정하였으며, 운전조건은 Table 3과 같다. 탈질조에서 발생하는 biogas 중 질소(N_2)가스 함량과 발생량을 측정하기 위해 carrier gas는

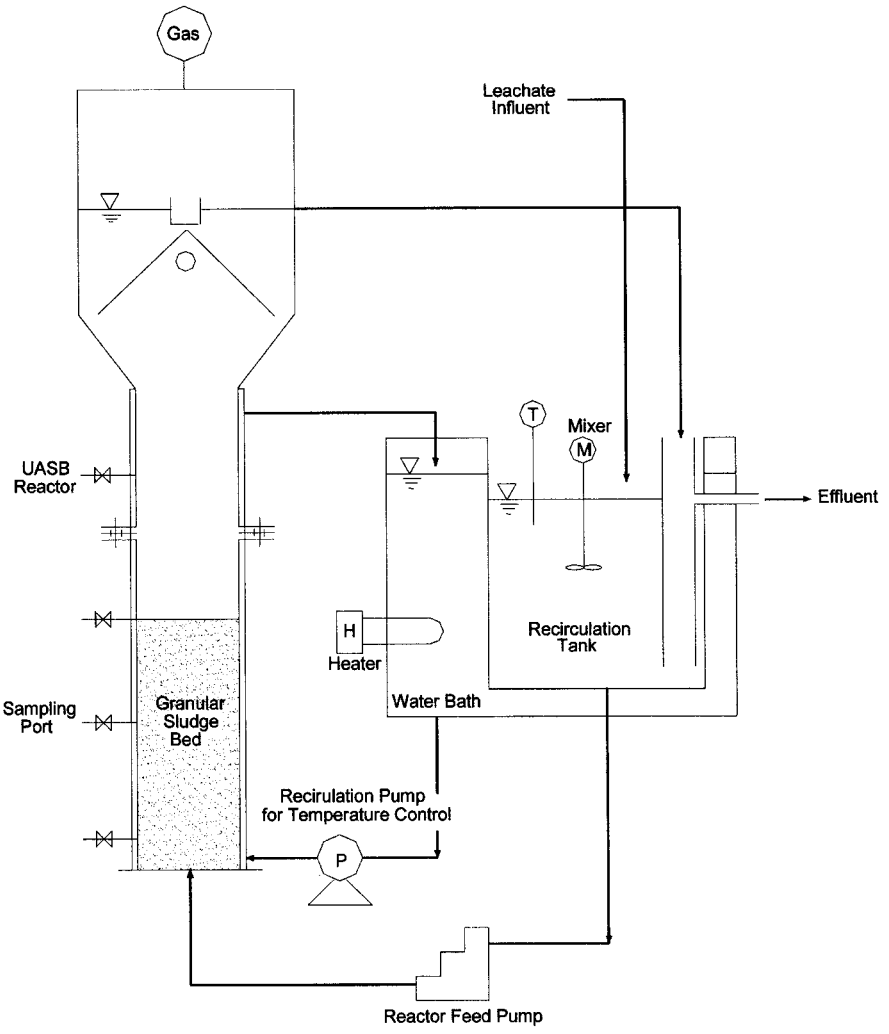

Fig. 1. Schematic diagram of experimental unit.

Table 1. Effluent COD_{Cr} and COD_{Mn} concentrations (mg/L)

Leachate	Raw leachate			Leachate pretreated by H_2O_2/O_3 AOP		
	COD_{Cr}	COD_{Mn}	BOD_5	COD_{Cr}	COD_{Mn}	BOD_5
L - B	2785	957	1290	2649	1086	1520
L - C	1697	648	319	1674	713	383

Landfill ages : L-B(1 year), L-C(4 years)

헬륨을 사용했다. 표준물질은 99.999%의 초순수 질소가스를 이용했다. 본 실험의 모든 분석은 Standard Methods (APHA, AWWA, WPCF, 1998)와 수질오염공정시험법(환경부, 1996)에 따랐다.

2.4. 식종미생물

탈질반응을 위하여 UASB 반응조에 식종한 식종 슬러지는 UASB 공법으로 폐수를 처리하고 있는 실 규모 플랜트에서 가져온 입상슬러지를 사용하였으며 각 반응조에 1.5 L씩 식종하였다. 입상슬러지의 TS와 VS 함량은 각각 70.30 g/L, 61.35 g/L이었고, 함수율은 92%였다.

Table 2. Operating conditions of experimental unit

Leachate	L-A			L-B										L-C							
Stage	II			II			III			IV		V		II		III		IV		V	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
NO_3^--N (mg/L)	300	600	1000	200	400	500	-	-	-	600	800	-	-	200	250	-	-	300	350	-	-
NO_2^--N (mg/L)	-	-	-	-	-	-	400	800	1000	-	-	1000	1200	-	-	200	400	-	-	500	550
Pretreated	No			No						H_2O_2/O_3 AOP				No				H_2O_2/O_3 AOP			
HRT (day)	3			2										2							
Upflow Velocity	1 m/hr																				

Table 3. Operating conditions of gas chromatograph

Column	Type	Poropak Q (25 m×i.d. 0.53 mm×0.2 ㎛ film)
Carrier gas	Type	Nitrogen
	Flowrate	40 mL/min
Standard	Type	Scott, Can. Mix. 218 (1%)
Detector	Type	TCD
Temperature	Oven	38°C
	Increasing Rate	Iso-thermal
	Injector	80°C
	Detector	150°C
Sample Injection	By syringer	Depend on concentration

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 침출수의 화학적 특성은 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타낸 바와 같이, 현재 매립이 진행중인 매립지의 침출수 L-A의 COD_{Cr}/DOC 비는 평균 2.67로 나타났으나, 매립이 종료된 L-B 및 L-C에서는 각각 1.16 및 1.05로 나타났다. 또한, BOD_5/COD_{Cr} 비도 L-A, L-B 및 L-C에서 각각 0.70, 0.48 및 0.175로 매립 연령이 비교적 짧은 초기 단계의 매립지에서 발생되는 침출수는 BOD_5/CODCr 비율이 0.5~0.8 정도를 나타내나, 매립연령이 길어지면서 이 비율은 0.2 혹은 그 이하로 나타났으며, 이는 Ehrig(1989)의 보고와도 일치한다. 한편, 홍 등(1997)는 혐기성 처리의 경우 암모니아성 질소 7,000 mg/L까지는 운전상 저해가 일어나지 않았으며, 침출수의 암모니아성 질소 제거에는 COD/N 비가 제한인자로 작용할 수 있다고 하였다. 따라서 본 연구에서 유기물의 혐기성 분해시 암모니아 질소의 저해는 나타나지 않을 것으로 판단되며, 암모니아성 질소 제거를 위한 질산화-탈질 공정의 적용시, 침출

Table 4. Characteristics of leachates in landfill sites (unit : mg/L)

Constituents	Leachate					
	L-A		L-B		L-C	
	Range	Average	Range	Average	Range	Average
pH	7.8~8.0	7.8	8.0~8.4	8.1	7.8~8.05	7.85
Alkalinity*	5350~6140	5460	4650~4800	4720	6760~7650	7400
SS	970~1230	1080	970~2350	1560	470~520	480
DOC	3250~3760	3440	1915~2780	2395	1270~1920	1615
Cl^-	1954~4260	3970	1350~1680	1495	2130~2250	2210
BOD_5	5300~8850	6460	1310~1550	1345	270~380	295
CODcr	7620~11050	9170	2650~3300	2790	1530~1940	1690
T-N	1585~1652	1600	1360~1740	1520	2100~2420	2140
T-P	34~75	43.2	6.5~7.4	6.74	2.8~4.2	3.1
NH_4^+-N	670~1590	1140	860~1420	1190	1470~1960	1545
NO_2^--N	0.003~0.09	0.03	0.002~0.07	0.025	-	-
NO_3^--N	11.6~18.4	12.65	0.55~3.65	0.780	1.85~8.25	2.16
SO_4^{2-}	524~735	676	-	-	-	-
PO_4^{3-}-P	1.054~1.264	1.121	0.319~1.271	0.785	0.215~0.73	0.424
Fe	54~225	137	26~295	75	143~624	375
Mn	63.8~75.4	67.1	0.96~4.15	2.35	-	0.39
Zn	-	10.5	-	0.026	-	1.576
CN	-	0.22	-	0.19	-	0.023
As	-	0.16	-	-	-	0.073
Hg	-	N.D**	-	-	-	-
Cd	-	0.43	-	N.D	-	1.247
Pb	0.33~2.88	0.96	0.37~0.53	0.39	-	-
Cr	-	-	-	-	0.54~0.545	0.542
Cu	0.19~0.48	0.32	0.014~0.018	0.016	-	-
Al	2.72~3.65	3.14	-	-	2.42~2.76	2.61

Landfill ages : L-A(progressing), L-B(1 year), L-C(4 years)

* unit : mg as $CaCO_3$/L

** : Non-detected

수 L-B 및 L-C의 탈질에 필요한 전자 공여체인 가용 COD의 증대를 위한 적절한 전처리가 요구될 것으로 판단된다.

그리고 BOD_5:N:P의 비는 L-A 및 L-B에 대하여 각각 100:25:0.7 및 100:113:0.5로 인의 농도가 BOD_5나 암모니아성 질소에 비해 낮게 나타나 불리한 생물학적 처리조건이 예상되나, 혐기성 처리는 호기성 처리에 비해 영양염 요구량이 매우 낮으므로 인 부족이 혐기성 처리 효율에 큰 영향을 미칠 것으로는 판단되지 않는다(Lettinga et al., 1983). L-C의 경우에는 100:726:1.05로 인 부족에 의한 처리 효율의 감소는 없을 것으로 판단되지만, 앞서 설명한 바와 같이 낮은 BOD_5로 생물학적 단독 처리는 불가능 할 것으로 판단된다.

중금속은 위생매립지의 침출수이므로 생물학적 처리에 독성을 줄만큼 높은 값을 나타내는 것은 없었으며, 침출수 내의 중금속 물질들은 매립지 내부 환경에서 침전, 용해, 흡착 및 착물화 등의 물리화학적 작용 때문에 거동이 지연되거나 유동성이 변화하기 때문에 매립 연령에 따른 중금속의 성분 변화는 나타나지 않았다(McCarty, 1964). Cl^- 농도도 높게 나타났으나, 손(1998)에 따르면 질산화시 순응된 미생물에 대하여는 17,000 mg/L까지는 저해가 나타나지 않는다고 하였다. 혐기성 처리시 Cl^-의 영향에 대한 연구 결과는 없어 추측은 어려우나, 충분한 순응기간을 줄 경우 효율의 저하를 줄 정도의 수준은 안 될 것이라 판단된다.

일반적으로 시간 경과에 따른 침출수의 암모니아성 질소 및 COD 농도 특성은 크게 다르며, 일반적으로 매립초기는 COD/N비가 높지만 시간이 경과하면서 낮아진다(배 등, 1996). 본 연구에 사용된 시료의 경우에도 매립기간 경과에 따른 특성을 나타내는 L-A, L-B, L-C의 COD/N비는 Table 4와 Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 매립기간이 경과할수록 뚜렷하게 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 따라서 매립이 종료되었거나 종료된 지 어느 정도 기간이 지난 매립지에서 생성된 침출수일수록 H_2O_2/O_3 AOP 전 처리 공법과 고농도 유기물질 제거에 유용한 UASB의 조합 공정은 침출수 중의 생물학적 난분해성 유기물질의 제거와 탈질을 동시에 이룰 수 있으므로 매우 효과적인 방법이 될 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 질산 및 아질산 탈질에 필요한 COD량을 알아보기 위하여 침출수를 처리하는 UASB 반응조에 질산성 질소 및 아질산성 질소를 인위적으로 투입하여 매립 연령별 탈질에 이용되어지는 COD량과 H_2O_2/O_3 AOP 공법이 COD/N비에 미치는 영향을 알아보았다. 이 때 수리학적 체류시간(HRT)은 유입 COD 농도와 유기물 제거속도를 고려하여 침출수 L-A에 대하여 3일, L-B와 L-C에 대하여는 2일로 하였으며, 실험결과는 Table 5에 요약하였다.

Table 5. Results of denitrification for each stage

Leachate	Stage	HRT (day)	COD				NO_3^--N			NO_2^--N			C/N ratio
			Load	App.	Rem.	η	App.	Rem.	η	App.	Rem.	η	
			(g/L · d)	(g/d)	(g/d)	(%)	(g/d)	(g/d)	(%)	(g/d)	(g/d)	(%)	
L-A	Ⅰ-1	3.05	2.97	9.51	6.62	69.65	-	-	-	-	-	-	-
	Ⅱ-1	2.90	3.14	10.03	7.16	71.31	0.33	0.33	>99.9	-	-	-	21.70
	Ⅱ-2	3.01	3.01	9.62	7.03	73.06	0.64	0.64	>99.9	-	-	-	10.98
	Ⅱ-3	3.04	2.98	9.53	7.16	75.14	1.07	1.07	>99.9	-	-	-	6.69
L-B	Ⅰ-1	2.04	1.31	4.20	2.10	49.96	-	-	-	-	-	-	-
	Ⅱ-1	2.00	1.34	4.28	2.11	49.27	0.354	0.350	98.34	-	-	-	6.03
	Ⅱ-2	1.99	1.36	4.34	2.23	51.44	0.644	0.64	99.34	-	-	-	3.49
	Ⅱ-3	1.97	1.38	4.41	2.35	53.37	0.821	0.80	97.50	-	-	-	2.94
	Ⅲ-1	1.95	1.39	4.44	2.30	51.91	-	-	-	0.652	0.65	99.62	3.54
	Ⅲ-2	1.98	1.38	4.42	2.34	52.94	-	-	-	1.324	1.32	99.73	1.77
	Ⅲ-3	1.99	1.36	4.35	2.44	56.16	-	-	-	1.630	1.42	87.10	1.72
	Ⅳ-1	2.01	1.37	4.38	3.20	72.96	0.975	0.97	99.53	-	-	-	3.30
	Ⅳ-2	2.03	1.40	4.47	3.38	74.43	1.272	1.19	93.56	-	-	-	2.80
	Ⅴ-1	2.00	1.42	4.56	3.35	73.51	-	-	-	1.615	1.61	99.71	2.08
	Ⅴ-2	1.98	1.41	4.51	3.30	73.25	-	-	-	1.977	1.92	97.12	1.72
L-C	Ⅰ-1	1.97	0.83	2.67	1.09	40.72	-	-	-	-	-	-	-
	Ⅱ-1	1.93	0.85	2.72	1.12	41.35	0.364	0.36	98.92	-	-	-	3.11
	Ⅱ-2	1.91	0.86	2.75	1.12	40.82	0.425	0.38	89.44	-	-	-	2.95
	Ⅲ-1	1.89	0.87	2.77	1.15	41.53	-	-	-	0.364	0.36	99.01	3.19
	Ⅲ-2	1.90	0.87	2.78	1.15	41.43	-	-	-	0.698	0.67	96.00	1.72
	Ⅳ-1	1.90	0.87	2.78	1.50	53.82	0.495	0.49	98.96	-	-	-	3.06
	Ⅳ-2	1.92	0.86	2.76	1.49	54.16	0.587	0.52	88.53	-	-	-	2.86
	Ⅴ-1	1.97	0.86	2.74	1.49	54.37	-	-	-	0.841	0.82	99.31	1.82
	Ⅴ-2	1.96	0.85	2.74	1.51	57.96	-	-	-	0.906	0.83	91.64	1.82

Landfill ages : L-A (progressing), L-B (1 year), L-C (4 years)
App. : Applied
Rem. : Removed
η : Efficiency

탈질과정에서 유기물질은 전자공여체로서 작용하여 질산성 질소를 아질산성 질소로 그리고 아질산성 질소를 질소로 전환시키는데 기여하며, 유기물질을 이용하는데 있어 열역학적으로 메탄생성보다 훨씬 유리하다고 알려져 있다(Chen et al., 1993; Bollag et al., 1973). 따라서 질산 또는 아질산성 질소를 전자수용체로서 이용하는 탈질과정에서 유기물 제거율은 증가할 것으로 판단된다.

Table 5에 나타난 바와 같이 침출수 L-A의 경우 질산성 질소가 증가함에 따라 COD 제거율은 차츰 증가하는 경향을 보였으며, L-B에서도 마찬가지로 전자수용체의 양이 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 그러나 L-C에서는 그 변화율이 작게 나타났는데, 이것은 생물학적으로 난분해성 유기물질이 많음을 의미하는 것이다.

각 침출수별 원수 중의 COD 제거량은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, L-A의 경우, 평균 약 6.62 g/day이었으며, L-B 및 L-C의 경우 각각 약 2.10 g/day 및 1.09 g/day로 나타났는데, 이 값들이 탈질 가용 COD 량이다. 각 침출수의 암모니아성 질소 농도는 L-A, L-B 및 L-C 각각에 대하여 약 1100, 1100 및 1500 mg/L이므로 이들이 100% 질산화된다고 가정한다면, 각 침출수에 대한 질산성 질소의 이론적 탈질 요구 COD 량은 L-A, L-B 및 L-C의 암모니아성 질소 농도에 2.86을 곱한 3.46, 5.19 및 7.08 g/day으로 계산된다. 따라서 탈질 가용 COD량과 탈질 요구 COD량의 비를 산정하면, L-A, L-B 및 L-C에 대하여 각각 1.91, 0.40 및 0.15로 계산된다. 그러므로 L-A의 경우는 이론적으로 요구량에 비하여 약 1.9배 정도의 가용량이 존재하므로 질산성 질소의 탈질에 충분한 탈질 가용 COD가 존재하지만, L-B와 L-C의 경우는 암모니아성 질소가 완전히 질산화 된다 하더라도 가용 COD량은 요구량에 비하여 상당히 부족한 것으로 판단된다.

그러나 질소원으로 질산화 중간산화물인 아질산성 질소를 이용할 경우 즉, 암모니아성 질소를 아질산성 질소로만 100% 산화시켜 탈질시킨다면, L-B와 L-C의 탈질 요구 COD량은 각각의 암모니아성 질소 농도에 1.71을 곱한 3.10 및 4.23 g/day로 계산되므로 이론적으로 보면 질산성 질소에서의 탈질 COD 요구량을 약 60% 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 이론적 계산 결과를 증명하기 위하여, 매립 연령이 다른 세 침출수에 대하여 Table 5의 Ⅱ 단계에서는 질산성 질소를, Ⅲ 단계에서는 아질산성 질소를 인위적으로 투입하여 탈질 효율을 평가하였다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이, L-A의 경우 질산성 질소를 300, 600 및 1000 mg/L로 주입한 Ⅱ-1~3 단계 모두에서 99% 이상의 탈질이 일어나, L-A 침출수 중의 암모니아성 질소의 제거를 위해 완전한 질산화에서의 탈질을 유도해도 높은 탈질 효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 이 때, 침출수 원수 중의 암모니아성 질소의 독성 영향은 암모니아성 질소 7000 mg/L에서도 독성영향이 나타나지 않았기 때문에 고려하지 않았다(홍 등, 1997).

L-B의 경우에는 질산성 질소를 200 및 400 mg/L를 주입한 Ⅱ-1 및 2 단계에서는 약 99%의 탈질이 일어났으나,

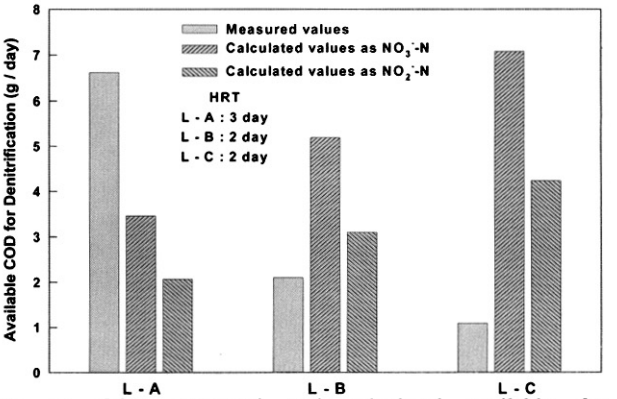

Fig. 2. COD measured and calculated available for denitrification.

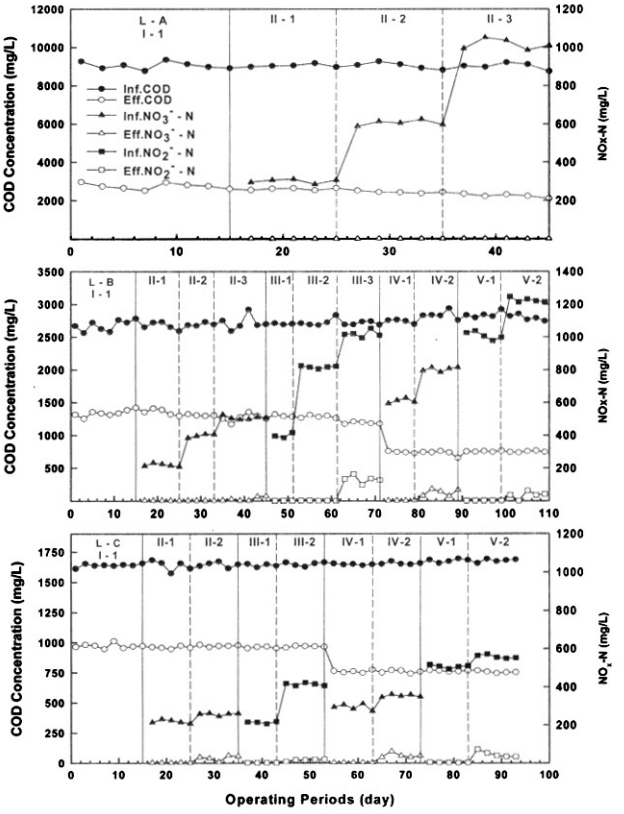

Fig. 3. Denitrification of NO_3^--N and NO_2^--N for leachates.

500 mg/L로 주입한 Ⅱ-3 단계의 경우 유출수에서 질산성 질소가 측정된 것으로 보아, 400~500 mg/L 범위의 질산성 질소 농도에서 탈질 COD 요구량이 탈질 COD 가용량을 초과하는 것으로 판단된다. 이 때 COD/N의 비는 약 2.93으로 이론적 COD/N비와 유사하게 나타났다. 또, 아질산성 질소의 탈질은 아질산성 질소를 400 및 800 mg/L로 주입한 Ⅲ-1 및 2 단계에서는 거의 완전한 탈질이 일어났으나, 1000 mg/L를 주입한 Ⅲ-3 단계에서는 약 900 mg/L의 아질산성 질소만이 탈질되었으며, 질산성 질소에서의 탈질량 보다 많은 양의 질소를 탈질시킬 수 있었다. 이 때, 아질산성 질소의 탈질을 위한 COD/N비는 이론치와 비슷한 1.72로 나타났다. L-C의 경우는 질산성 질소를 200

mg/L로 주입한 Ⅱ-1 단계에서는 거의 완전한 탈질이 이루어졌으나, 250 mg/L의 질산성 질소를 주입한 Ⅱ-2 단계에서는 탈질율이 감소하였으며 L-B와 유사한 COD/N의 비에 이르렀다. 아질산성 질소를 질소원으로 한 탈질 실험에서는 약 390 mg/L의 아질산성 질소가 탈질되었으며, 이 때 한계 COD/N 비는 1.75로 나타났다.

이상의 실험 결과, 고령화된 매립지 침출수 중의 암모니아성 질소를 제거하기 위해서는 인위적인 탄소원의 공급이 필요할 것으로 판단된다. 그러나 고령화된 침출수 중에는 고농도의 암모니아성 질소뿐만 아니라 생물학적 난분해성 유기물질도 상당량 함유되어 있으므로 이를 동시에 제거하는 것이 바람직할 것이다.

따라서 L-B와 L-C의 Ⅳ 및 Ⅴ단계에서는 생물학적 난분해성 유기물질의 생분해도를 향상시켜 부수적으로 탈질 COD 가용량을 증가시키기 위해 동일 침출수에 대하여 오존 주입농도 160 mg O_3/L · hr, H_2O_2/O_3 ratio(W/W) 1.00의 운전조건으로 H_2O_2/O_3 AOP로 전 처리한 침출수를 UASB 반응조로 유입시켰다. H_2O_2/O_3 AOP로 전 처리된 침출수 중의 암모니아성 질소 농도 변화는 나타나지 않았다. L-B의 Ⅳ-1단계에서는 Ⅱ-3 단계보다 높은 농도인 600 mg/L의 질산성 질소를 주입했을 때도 거의 완전한 탈질이 일어나, H_2O_2/O_3 AOP 전 처리로 탈질 COD 가용량의 증가가 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 800 mg/L를 주입한 Ⅳ-2 단계에서는 약 700 mg/L만이 탈질되었다. 이 때, 한계 COD/N비는 평균 2.81로 H_2O_2/O_3 AOP 전 처리 전과 큰 변화가 없었다. Ⅴ 단계에서는 Ⅲ 단계보다 높은 1000 및 1200 mg/L의 아질산성 질소를 주입하였으며, 거의 완전한 탈질이 일어났다. L-C의 Ⅳ 단계에서는 질산성 질소의 최대 탈질농도는 약 310 mg/L로 COD/N비가 평균 2.87로 나타났으며, Ⅴ 단계에서의 아질산성 질소의 최대 탈질농도는 약 515 mg/L로 COD/N비가 1.80으로 평가되었다.

각 단계에서의 탈질 COD 가용량 및 탈질 COD 요구량의 변화를 이론적으로 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. L-A의 경우 모든 단계에서 COD 요구량은 가용량보다 적은 것으로 나타나 높은 탈질율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 L-B의 질산성 질소의 탈질에서는 질산성 질소 0.82 g/day를 주입한 Ⅱ-3 단계에서도 COD 요구량과 가용량이 거의 일치하고 있으나, H_2O_2/O_3 AOP로 전 처리한 Ⅳ-1 단계에서는 질산성 질소를 Ⅱ-3 단계와 동일한 량으로 주입하여도 COD 가용량이 요구량보다 높게 나타나 AOP 전 처리에 의하여 탈질 가용 COD량이 증가했음을 알 수 있었다. 또한, 약 1.6 g/day의 아질산성 질소를 동일하게 주입한 Ⅲ-3 및 Ⅴ-1 단계를 비교하면, Ⅲ-3 단계에서는 탈질 가용 COD가 0.36 g/day 정도 부족한 것으로 나타났으나, H_2O_2/O_3 AOP 전 처리 후 탈질 COD 가용량과 요구량의 차는 0.6 g/day로 탈질 가용량이 증가하였다. L-C의 경우에서도 H_2O_2/O_3 AOP 전 처리 후 COD 가용량이 다소 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 각 단계별 가스 발생량을 나타낸 것이다. 각 침출수 원수를 주입한 Ⅰ단계에서 가스 발생량이 가장 많았

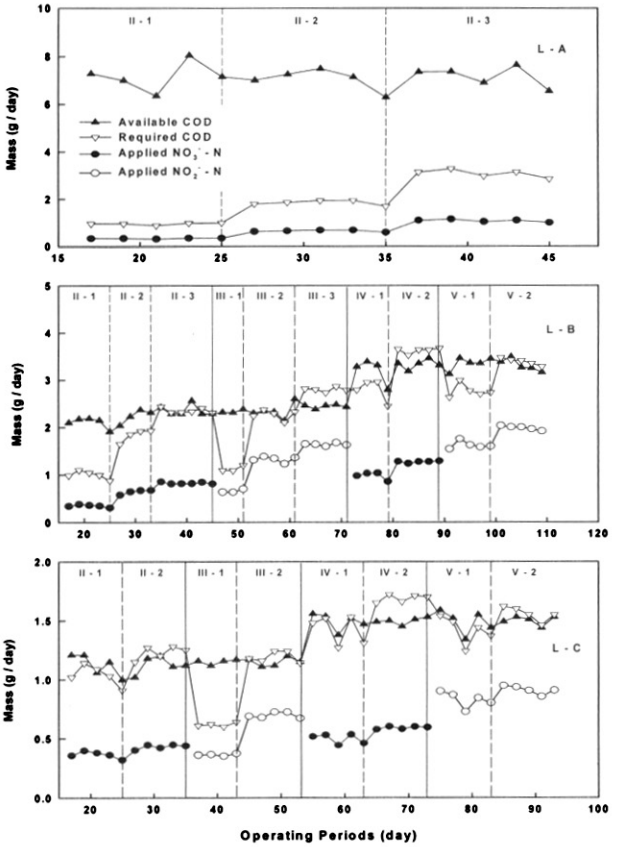

Fig. 4. Variation of available COD and required COD for denitrification at each stage.

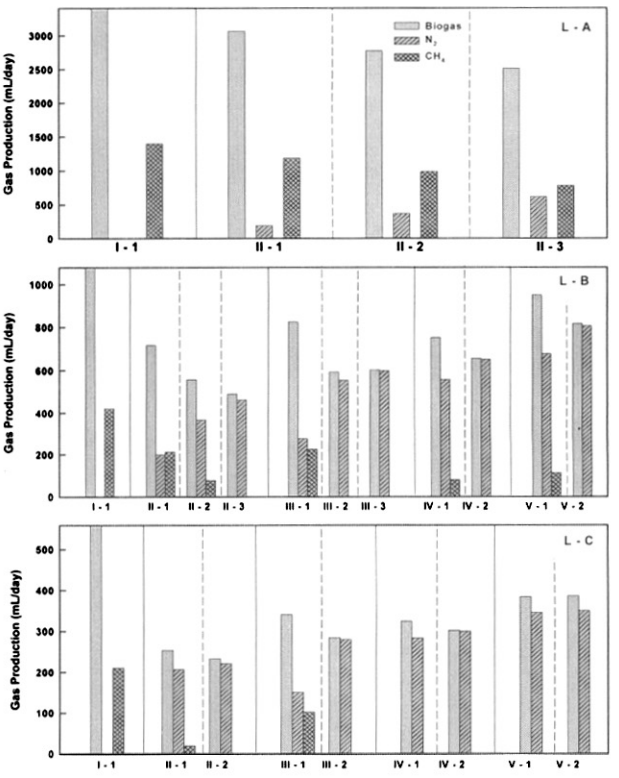

Fig. 5. Variation of biogas production for leachates.

으며, 질산성 질소를 주입한 Ⅱ 단계보다 아질산성 질소를

주입한 Ⅲ 단계에서 전체 가스량 및 질소 발생량이 많았다. 이것은 유사한 COD 농도에서 질산성 질소보다 탈질에 요구되는 COD 량이 작은 아질산성 질소의 탈질에서 보다 많은 질소가 제거된 결과이다. 또한, L-B와 L-C에서 AOP 전 처리 후의 탈질과정에서 발생하는 가스량 및 질소 발생량이 동일 질산성 질소 및 아질산성 질소 주입시 더 많이 나타난 것으로 보아 COD/N비가 증가했음을 다시 입증해 주고 있다. 질산성 질소의 탈질시 COD/N비 3.0 이하와 아질산성 질소의 탈질시 COD/N비 2.0 이하에서는 메탄생성은 일어나지 않았는데, 이것은 가용 COD가 일차적으로 탈질 박테리아에 의해 소모된 다음 잉여분이 메탄생성 박테리아에 의해 이용되기 때문이다.

이상의 실험 결과, H_2O_2/O_3 AOP에 의한 침출수 전 처리시 생물학적 난분해성 유기물질의 생분해도를 증가시켜 탈질에 필요한 COD 가용량을 L-B 및 L-C에서 각각 약 1.0 및 0.4 g/day 정도 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 COD/N비가 낮은 고령화된 매립지 침출수의 경우 아질산성 질소의 탈질이 질산성 질소의 탈질에 비해 훨씬 적은 양의 탄소원이 요구되므로, 암모니아성 질소의 효과적인 아질산화가 탈질 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

고령화된 매립지 침출수의 처리를 위해 H_2O_2/O_3 AOP와 UASB 공정을 조합하여 생물학적 난분해성 유기물질의 제거와 동시에 탈질 효율을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

매립연령이 길고 COD/N 비가 낮은 침출수의 경우 암모니아성 질소의 효과적인 탈질을 위하여, H_2O_2/O_3 AOP 전 처리 공정을 적용할 경우 난분해성 유기물의 생분해도를 증가시켜 질산성 탈질과 아질산성 탈질 모두에서 탈질을 위한 COD 가용량을 증가시킬 수 있었다. 본 실험에 사용한 매립 종료 후 1년이 경과한 침출수와 4년이 경과한 매립장 침출수의 경우 H_2O_2/O_3 AOP 전 처리 공정의 적용에 의해 탈질에 필요한 COD 가용량을 각각 약 1.0 및 0.4 g/day 정도 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

탈질 가용 COD와 탈질 요구 COD를 실험단계별로 비교해본 결과 매립이 진행 중인 매립지에서 배출되는 침출수의 경우에는 COD 요구량이 가용량보다 적어 높은 탈질율이 기대되었다.

COD/N비가 낮은 고령화된 매립지 침출수의 경우 아질산성 질소의 탈질이 질산성 질소의 탈질에 비해 훨씬 적은 양의 탄소원이 요구되므로, 암모니아성 질소의 효과적인 아질산화가 탈질 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

L-B와 L-C에서 AOP 전 처리 후의 탈질과정에서 발생하는 가스량 및 질소 발생량이 동일 질산성 질소 및 아질산성 질소 주입시 더 많이 나타난 것으로 보아 COD/N비가 증가했음을 확인할 수 있었다.

고령화된 매립지 침출수의 경우 암모니아성 질소의 탈질을 위한 탄소원을 별도로 주입하여야 하므로 H_2O_2 AOP와 같은 고급산화법을 적용시키는 것은 비경제적이라 판단되지만, 침출수 중의 생물학적 난분해성 유기물질의 제거와 탈질 가용 COD의 증가를 함께 이룰 수 있다는 점에서 적용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

배병욱, 정의석, 김유리, 한범수, 침출수 유기물의 분자량 분포특성 및 휴믹 물질 함량, *대한환경공학회지*, **18**(9), pp. 1073-1080 (1996).

손인식, 생물막 공법에 의한 담수와 해수 중의 질산화 최적화 연구, 부경대학교 대학원 박사학위논문 (1998).

유희찬, 박미경, 공민근, 박철휘, 침출수 처리 공정 조합 개발, -폐기물 매립장 침출수의 특성과 처리 기술-, *인제대학교 환경연구노트*, 제5호, pp. 31-44 (1996).

정승현, 정병곤, 침출수의 생분해도 향상을 위한 H2O2/O3 AOP 전처리 공정의 적용, *한국폐기물학회지*, **21**(3), pp. 270-278 (2004).

홍영석, 배재호, 매립지 침출수의 암모니아 제거를 위한 아질산-탈질과 질산-탈질의 비교, *대한환경공학회지*, **19**(11), pp. 1419-1432 (1997).

환경부, *수질오염공정시험방법* (1996).

APHA, AWWA, WPCF., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., APHA, AWWA, WPCF (1998).

Bollag, J, M. and Czlonkowske, S. T., Inhibition of Methane Production in Soil by Various Nitrogen-Containing Compounds, *Soil Biol. Biochem.*, **5**, pp. 673-678 (1973).

Chang, L., Investigation on Landfilling of MSW Pretreated with Different Processes, *in Sardinia 93, Fourth International Landfill Symposium*, Christersen, T. H., Cossu, R and Stegmann, R. (Eds), CISA, Italy, pp. 2049-2056 (1993).

Chen, K. C. and Lin, Y. E., The Relationship between Denitrifying Bacteria and Methanogenic Bacteria in a Mixed Culture System of Acclimated Sludges, *Wat. Res.*, **27**(12), pp. 1749-1760 (1993).

Ehrig, H. J., Leachate Quality in Sanitary Landfilling, *Process, Technology and Environmental Impact*, Academic Press, New York, NY. (1989).

Lettinga, G., Habma, S. W., Hulshoff Pol, L. W., de Zeeuw, W., de Jong, P., Grin, P. and Roersma, R., Design Operation and Economy of Anaerobic Treatment, *Wat. Sci. Technol.*, **15**, copenhagen, pp. 177-195 (1983).

McCarty, P. L., Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part 3: Toxic Materials and Their Control, *Public Works*, pp. 91-94 (1964).

Staehelin, J. and Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, pp. 1206-1213 (1985).

Turk, O. and Mavinic, D. S., Influence of Process Changes on Maintaining Nitrite Build-Up in an Activated Sludge System Acclimated to Free Ammonia, *Wat. Res.*, **23**(11), pp. 1383-1388 (1989).

U. S. EPA., Manual; Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, (1993).