

2단 활성탄 유동상에 의한 매립지 침출수의 질산화/탈질

I. 서론



조광영
인하대 환경공학과 교수



매립지에서 발생하는 침출수는 통상 고농도의 유기성 폐수로 폐기물의 성상, 기후조건, 다짐정도, 매립경과 시간 등에 따라 수질이 변화하기 때문에 일정한 처리방안을 도출하기 어렵고 그 처리 또한 용이하지 않다.

수도권 일원에서 발생하는 폐기물을 처분하는 K매립지의 침출수는 혼기성 소화, 장기포기법, 펜톤산화 및 회전 원판법으로 처리되고 있으며, 이를 공정을 통하여 BOD는 98% 이상, COD_{Mn}은 80% 이상 제거되고 있으나 질소는 거의 제거되지 않아 고농도로 방류되고 있다. 수계로의 질소유입은 수계의 부영양화는 물론 악취 발생, COD_{Mn} 제거효율의 저하, 미생물에 대한 독성 영향 등 많은 문제를 야기시킬 수 있으므로 질소제거는 필수적이다.

1960년대 말 생물막 반응기에서의 질산화 반응을 연구하기 위하여 Amman과 McCarty에 의하여 최초로 연구된 유동상 생물막 공법은 Beer, Jeris 등, Jeris와 Owens 등에 의하여 탈질연구의 수단으로 이용되었으며, 그 후 산소 공급 방식, 폐수의 종류, 산소원의 종류, 매질의 종류 등을 변화시키면서 여러 방법으로 연구가 진행되어 왔는데, 이들 연구결과는 유동상 생물막 공법이 높은 유기물 부하에서의 운전 및 고속 유기물 제거가 가능하며, 공간, 비용 및 처리시간을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 슬러지 팽화의 우려성이 없으며, 운전조작이 매우 용이하다는 점외에도, 폐수의 유량 및 수질 변동에 대하여 안전성이 높으며, 질산화 및 탈질 성능이 우수하다는 장점들을 제시하였다. 유동상 생물막 공법에서 주로 이용되는 매질은 모래와 입상 활성탄으로서, 모래보다 비중이 낮은 활성탄을 매질로 사용하면 매질의 유동을 위한 에너지 소모가 적으며, 폐수내의 각종 유해성 물질이 활성탄에 흡착될 뿐만 아니라, 모래보다 더 많은 미생물을 유지할 수 있어 최근에 와서 매립지 침출수, 공장폐수, 오염된 지하수의 처리 등에 시도되었다.

본 연구는 실험실 규모의 활성탄 유동상 질산화조 및 탈질조의 매질총을 100% 팽창시킨 상태에서 K매립지 침출수 처리장의 장기포기조 처리수를 주입함으로써 본공법의 현장 적용가능성을 파악하고자 수행하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 그림 1에 나타낸 바와 같이 질산화조, 텔질조, 가스포집조 등으로 구성되었는데, 질산화조 처리수의 텔질조로의 주입은 반응조의 수두차를 이용하여 자연유하되도록 하였다. 반응조는 내경이 8cm이고 높이가 60cm인 투명한 아크릴관으로 제작하였는데, 반응조 바닥으로부터 10cm 높이에 다공판을 설치하고 그 위에 차례로 5cm 두께의 유리구슬층(직경 : 7mm)과 10cm 두께의 활성탄층(입경 : 2.00~2.38mm, 300g)을 위치시켰다. 질산화조의 포기실은 내경이 5cm인 투명한 아크릴관으로 제작되었으며, 바닥에서 10cm 상부에 위치하는 산기구에 압축 공기를 공급하여 포기를 실시하였다. 또한 폐수의 재순환을 위해 내경이 2.5cm이고 길이가 17cm인 실린더형의 아크릴관으로 반응조와 포기실의 상단 10cm 아래를 연결하였으며, 활성탄의 유동을 위한 순환펌프와 함께 유량계를 설치하여 순환

유량을 일 수 있도록 하였다.

활성탄 유동상 반응조에서 미생물 성장에 의한 매질층의 폐쇄를 방지할 수 있는 최소 팽창율이 100%라는 조 등의 연구결과를 토대로 본 연구에서 폐수를 6~9L/min의 속도로 재순환시켜 활성탄층을 100% 팽창시켰다. 또한 온도 제어장치가 부착된 항온조의 온수를 반응조 외부를 둘러싼 수조에 순환시킴으로써 반응조내의 온도를 평균 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다.

매질로 사용된 활성탄은 야자계의 일상 활성탄((주)삼천리 제품, SLS 100)으로, 표준망체를 사용하여 8~10mesh의 크기를 선별하여 증류수로 수회 세척한 후 105°C 의 건조로에서 72시간 건조시킨 다음 반응조에 채웠는데, 사용된 활성탄의 특성은 참고문현에 주어져 있다.

2. 실험방법

현재 K매립지 침출수 처리장에서 유기물 제거효율의 향상을 목적으로 운전되고 있는 회전원판법에서는 질산화가 거의 일어나지 않고 있으며, 회전원

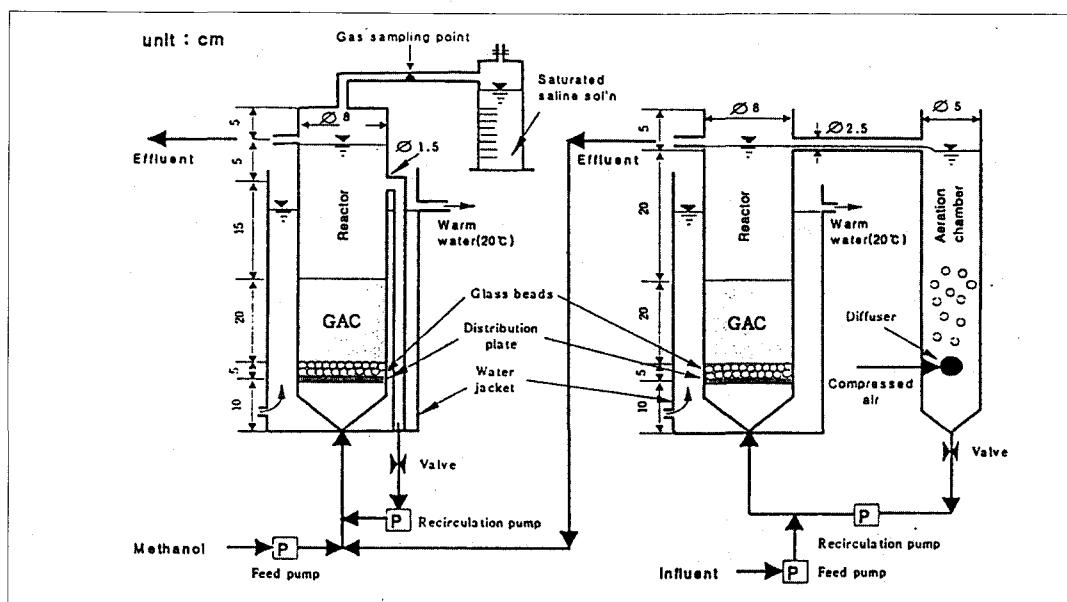


그림 1. Schematic diagram of experimental system.

판법은 고농도의 질소를 질산화시키는데 적합하지 않다. 따라서 회전원판법 대신 그림 1에 제시된 공정을 질소제거를 목적으로 사용하는 것으로 가정하고 장기포기조 체류시간을 고려하여 100% 팽창시간 활성탄 층에 근거한 체류시간을 24시간으로 채택하고 평균 2주일 간격으로 K매립지 침출수 처리장의 장기 포기조 처리수를 채취하여 주입함으로써 유입수의 수질변화에 따른 유기물 제거효율, 질산화 및 탈질 효율 등을 조사하였다.

미생물 식종은 실시하지 않았으며, 처음부터 반응조에 폐수를 주입하여 반응조 전체가 폐수로 채워진 다음 활성탄 층을 100% 팽창시켰다. 질산화조 포기실에 주입된 공기의 유량은 50mL/min으로서 실험기간 동안 반응조내의 DO 농도는 약 4~9mg/L 정도로 유지되었다.

또한, 실험초기에는 탈질조에 외부탄소원을 공급하지 않았으나 탈질효율이 감소된 133일째부터 메탄을 질산화조 유출수의 NO_2^- -N과 NO_3^- -N의 농도에 따라 충분히 공급하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유입수질의 변화

실험기간 250일간의 유입수질 변화를 그림 2에 나타내었는데, SBOD는 20~315mg/L의 범위로 평균

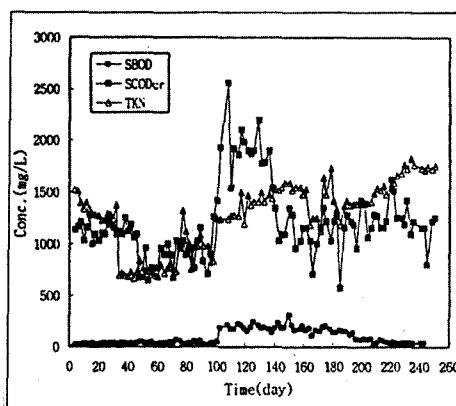


그림 2. Characteristics of influent leachate.

96mg/L, SCODcr은 576~2,560mg/L의 범위로 평균 1,200mg/L, 그리고 TKN은 664~1,831mg/L의 범위로 평균 1,267mg/L로서 수질변화가 심함을 알 수 있다. 특히, 실험시작 100일 째부터 SBOD 및 SCODcr 농도가 급격히 증가하였다가 점진적으로 감소하는 추세를 보였으며, TKN 농도는 실험시작 40일 째부터 급격히 감소하였다가 서서히 증가하는 추세를 보였다.

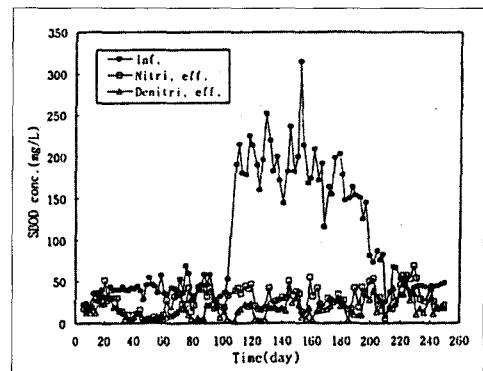


그림 3. Removal of SBOD

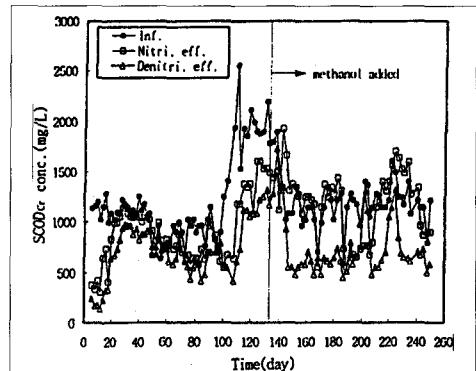


그림 4. Removal of SCODcr

2. 유기물 제거효율

실험기간중의 각 반응조 처리수의 SBOD 농도 변화를 그림 3에 나타내었는데, 실험초기에는 반응조 내에서의 미생물이 증식이 적어 유기물이 적게 제거되었지만 약 25일 후에는 미생물의 성장으로 처리수의

SBOD 농도가 10mg/L 이하로 유지되었으며, 전체 실험기간 중 SBOD 평균 제거효율은 약 73%이었다. 또한 100일째부터 유입수의 SBOD 농도가 급격히 증가하였지만 처리수의 SBOD 농도는 안정적인 값을 나타냄으로써 활성탄 유동상이 충격부하에 강함을 알 수 있다.

한편, SCOD_{Cr} 농도의 변화를 나타낸 그림 4를 살펴보면 전체적으로 그림 3과 같은 경향을 보였으며, 실험기간 중의 SCOD_{Cr} 평균 제거효율은 약 37%로서 난분해성 유기물을 많이 함유함을 알 수 있다. 100일째부터 유입수의 SCOD_{Cr} 농도가 증가되었을 때 유입수의 TBOD/TCOD_{Cr} 비가 0.1이하에서 0.2이상으로 증가되었는데 이때의 SCOD_{Cr} 제거효율은 50% 이상으로 증가되었다.

3. 질산화

유입수의 TKN 농도는 그림 2에 나타낸 바와 같이 평균 1,267mg/L였으며, NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N은 검출되지 않았다. 질산화조에서의 TKN, NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N의 농도변화, 그리고 질산화 효율을 나타낸 그림 5 및 그림 6를 살펴보면 질산화 미생물이 충분히 성장하는데 약 60일 정도가 소요됨을 알 수 있다. 실험시작 20일경부터 활성탄에 미생물이 부착성장하는 것을 육안으로 관찰 할 수 있었지만 이는 종속영양 미생물이 주종을 이루며, 질산화 미생물은 종속영양 미생물에 비하여 증식속도가 느리므로 실험초기에는 질산화가 완성하지 못하다가 실험이 진행됨에 따라

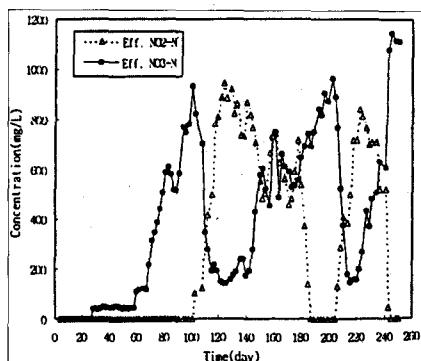


그림 5. Performance of nitrification reactor

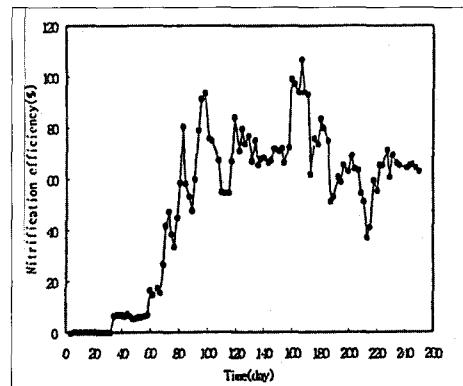


그림 6. Changes in nitrification efficiency.

질산화 미생물의 성장으로 질산화가 증가하게 된다. 또한 미생물의 성장이 정상상태에 도달된 것으로 판단된 100일경부터 처리수의 TKN 농도는 평균 300mg/L, 질산화 효율은 평균 70% 정도로 유지되었는데, 여기서 질산화 효율은 처리수내의 NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N 농도의 합을 유입수의 TKN 농도로 나눈 값이다. 한편 실험기간 중 NO₂⁻-N의 축적이 두 번 발생하였는데, 이에 대해서는 다음 3)항에서 좀 더 자세히 언급하였다.

1) BOD 부하에 따른 질산화 효율의 변화

미생물의 성장이 정상상태에 도달된 것으로 판단

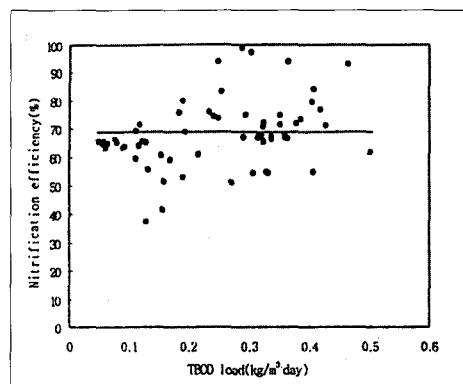


그림 7. Effect of BOD loading on nitrification.

되는 100일후의 BOD 부하에 따른 질산화 효율의 변화를 나타낸 그림 7을 살펴보면 $0.04 \sim 0.50 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 BOD 부하 범위에서 질산화 효율은 비교적 안정적이었다. 이는 질산화와 BOD/TKN 비간에 높은 상관성이 있기 때문에 질산화 효율을 향상시키기 위해서는 BOD/TKN 비를 낮추어 종속영양 미생물에 대한 질산화 미생물의 분포비를 증가시켜야 한다는 연구결과와 상이한 결과로서 본 연구에서는 BOD/TKN 비가 평균 0.1정도로 매우 낮게 유지되었음은 물론 유입수 BOD 농도의 급격한 변화에도 충격부하에 강한 것으로 알려진 미생물막 공법의 특성에 의하여 BOD 부하가 질산화 효율에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 또한 질산화 미생물이 일반적으로 생존할 수 없는 것으로 알려진 500mg/L 이상의 TCOD_c 농도에서도 종속영양 미생물의 영양분을 이용함으로써 질산화 미생물이 생존할 수 있다는 보고와 일치하였다.

2) TKN 부하에 따른 질산화 효율의 변화

그림 8에 나타낸 바와같이 $1.5\text{kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하의 TKN 부하에서는 TKN 부하가 증가함에 따라 질산화 효율이 감소하는 경향을 나타내었지만 그 이상의 TKN 부하에서는 질산화 효율이 약 70% 정도로 비교적 일정한 질산화 효율을 나타내었다.

3) NO_2^- -N의 축적

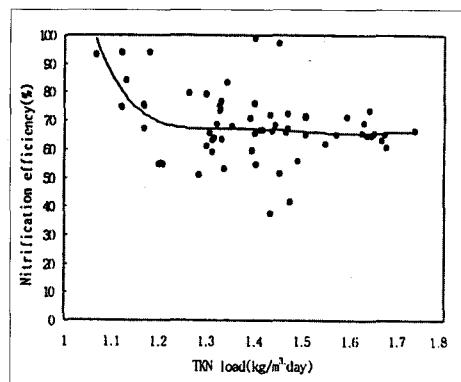


그림 8. Effect of TKN loading on nitrification.

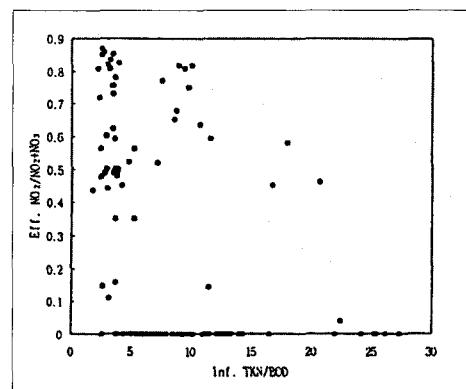


그림 9. Effect of TKN/BOD ratio on nitrite accumulation.

그림5에서 보는 바와 같이 실험기간중 두 번에 걸쳐 NO_2^- -N의 축적이 발생하였는데, NO_2^- -N의 축적은 일반적으로 온도, pH, DO, BOD, TKN, SRT 등의 함수로서, N/M비가 0.1 kg N/kg MLSS 이상, DO와 암모니아간의 비가 0.4이하, BOD와 DO간의 비가 5 이상, SRT가 30일 이하인 경우에 발생한다고 보고된 바 있다. 본 연구에서 DO는 항상 충분히 공급되었으므로 NO_2^- -N의 축적을 그림 9와 같이 유입수의 TKN/BOD비의 함수로 나타내었는데, 대부분의 경우 TKN/BOD의 비가 5이하인 경우에 NO_2^- -N의 축적이 발생하였음을 알 수 있다. 한편, TKN/BOD의 비가 10~15의 범위에서도 NO_2^- -N의 축적이 발생하였는데, 이는 약 10일 동안 TKN 농도가 약 1,400mg/L에서 1,800mg/L까지 증가한데 그 원인이 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 BOD/TKN의 비가 0.1 정도로 매우 낮은 고농도의 질소를 함유한 폐수의 질산화에서는 유입수의 BOD 및 TKN 농도 모두가 완전한 질산화를 이루기 위한 제한인자가 됨을 알 수 있으나 폐수의 특성상 TKN 농도의 변화폭보다는 2차처리시설의 상태에 따라 BOD 농도의 변화폭이 훨씬 크므로 완전한 질산화를 이루기 위해서는 BOD 농도의 조정이 더 중요한 인자로 생각된다.

4. 탈질

반응조간의 수두차에 의해 탈질조로 자연 유입되

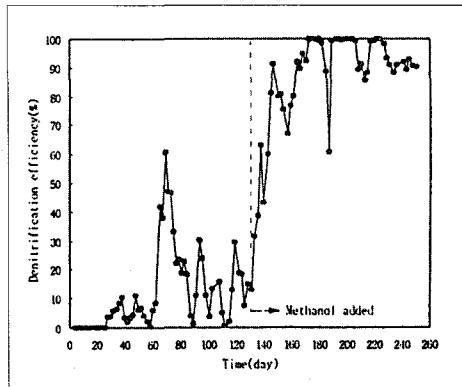


그림 10. Changes in denitrification efficiency.

는 질산화조 처리수의 탈질효율 변화가 그림 10에 주어져 있는데, 실험초기에는 탈질조내에서 무산소 (anoxic) 조건이 이루어지지 않고 질산화조 처리수내의 BOD 농도가 낮을 뿐만 아니라 미생물의 번식이 충분하지 않아 탈질효율이 저조하다가 60일후부터 반응조내에 무산소 조건이 형성되면서 일시적으로 탈질효율이 약 60% 정도로 증가되었다. 그러나 NO_2^- -N 및 NO_3^- -N의 농도가 계속 증가됨에 따라 유기물의 부족으로 탈질효율이 다시 20% 이하로 감소되었다. 따라서 133일째부터 메탄올을 유입수의 BOD:N=4:1의 비를 기준으로 주입한 결과 약 30일만에 탈질효율은 거의 100%에 도달하였으며, 질산화 효율이 약 65% 정도로 안정적이었던 240일째부터는 탈질효율도 약 90% 정도로 안정화되었다. 실험기간

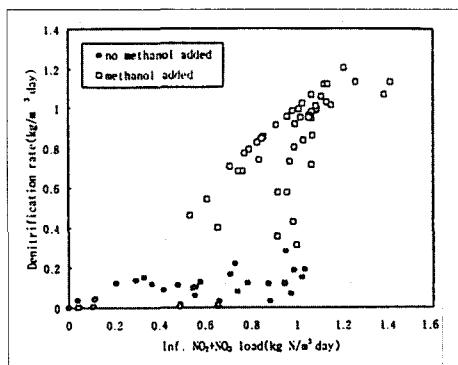


그림 11. Effect of NO_2^- -N and NO_3^- -N loading on denitrification rate.

종 탈질조의 DO 농도는 1mg/L 이하였다.

NO_2^- -N 및 NO_3^- -N 부하에 따른 활성탄층 단위용 적당 탈질율을 나타낸 그림11을 살펴보면 외부탄소 원으로 메탄올을 주입하지 않은 경우에는 유입수의 NO_2^- -N 및 NO_3^- -N 부하에 관계없이 탈질율이 0.2kg $\text{N/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하로서 가스가 거의 발생되지 않았으나, 메탄올을 주입한 경우에는 NO_2^- -N 및 NO_3^- -N 부하의 증가에 따라 탈질율도 증가하는 추세를 나타내었다.

결론적으로 K매립지 침출수 처리장의 장기포기조 처리수를 2단 활성탄 유동상 공정으로 처리한 결과 T-N 제거효율은 평균 75% 정도로 나타났다.

IV. 결론

K매립지 침출수 처리장의 장기포기조 처리수를 2단 활성탄 유동상 반응조로 처리하였을 때의 유기물 제거, 질산화 및 탈질에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 전체 실험기간 동안 SBOD 및 SCOD_{cr} 제거 효율은 각각 평균 73% 및 37% 정도이었다.
- BOD/TKN 비가 낮을수록 질산화 효율이 증가되지만 본 연구에서는 그 비가 0.1 정도로 낮게 유지되었으므로 BOD 부하가 질산화 효율에 큰 영향을 미치지 않았다.
- 1.5kg/ $\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 정도의 높은 TKN 부하에서 평균 70% 정도의 질산화 효율을 나타냄으로써 활성탄 유동상이 고농도로 질소를 함유하는 폐수의 질산화에 강한 특성을 보였다.
- TKN/BOD비가 5 이하일 때 질산화조에서 NO_2^- -N의 죽적이 많이 발생하였으며, 따라서 폐수의 BOD 농도가 완전한 질산화를 이루기 위한 제한인자임을 알 수 있었다.
- 외부탄소원으로 메탄올을 공급하여 탈질시킨 결과 1.3kg/ $\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 정도의 NO_2^- -N+ NO_3^- -N 부하까지는 탈질효율이 100%에 도달하였으나, 그 이상의 부하에서는 약 90% 정도이었다.
- 전체 공정을 통하여 T-N 제거효율은 평균 75% 정도이었다.

참고문헌

1. Demetropoulos, A.C., Sehayek, L. and Erdogan, H. : Modeling leachate production from municipal landfills, JEDD, ASCE, Vol. 112, No. 5, pp.849~866(1986).
2. Amnant, P.P. and McCarty, P.L. : Treatment of high nitrate waters, JAWWA, Vol. 61, No. 6, pp.659~662(1969).
3. Beer, C. : Evaluation of anaerobic denitrification process, JEDD, ASCE, Vol. 96, SA6, pp.1452~1456(1970).
4. Jeris, J.S., Beer, C. and Muller, J.A. : High rate biological denitrification using a granular fluidized bed, JWPCF, Vol. 46, No. 9, pp.2118~2128(1974).
5. Jeris, J.S. and Owens, R.W. : Pilot-scale high rate denitrification. JWPCF, Vol. 47, No. 8, pp.2043~2057(1975).
6. Jeris, J.S., Owens, R.W., Hickey, R. and Flood, F. : Secondary treatment and nitrogen removal using biological fluidized bed technology, presented at the Annual Conference of the WPCF(1975).
7. Stathis, T.C. : Fluidized bed for biological wastewater treatment, Jour. of the Environ. Eng. Div., ASCE, Vol. 106, EEI, pp.227~241(1980).
8. Cooper, P.F. and Williams, S.C. : High rate nitrification in a biological fluidized bed, Wat. Sci. Tech., Vol. 22, No. 1/2, pp.431~442(1990).
9. Iwami, N., Imai, A., Matsushige, K., Inamori, Y. and Sudo, R. : Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism-attached activated carbon fluidized bed process, Wat. Sci. Tech., Vol. 27, No. 1, pp.143~145(1993).
10. Edwards, D.E., Adams, W.J. and Heitkamp, M.A. : Laboratory-scale evaluation of aerobic fluidized bed reactors for the biotreatment of a synthetic, high-strength chemical industry waste stream. Wat. Env. Res., Vol. 55, No. 1, pp.70~83(1994).
11. Thomas, C.V., Daewon, P., Xianda, Z., Jing, S. and Robert, F.H. : Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons, Wat. Res., Vol. 26, No. 10, pp.1389~1401(1992).
12. 한은숙, 변종각, 조광명 : 유동상 활성탄 반응조에 의한 매립지 침출수의 생물학적 처리, 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 11, pp.1125~1131(1995).
13. 韓恩淑 : 活性炭 流動床에 의한 浸出水의 生物學的 處理, 工學碩士學位論文, 仁荷大 學校(1995).
14. Boller, M., Gujer, W., Tschui, M. : Parameters affecting nitrifying biofilm reactors, IAWQ 2nd International Specialized Conference on Biofilm Reactors, Paris(1993).
15. Klees, R. and Silverstein, J. : Improved Biological nitrification using recirculation in rotating biological contactors, Wat. Sci. Tech., Vol. 26, p.545(1992).
16. Sawyer, C.N. : The influence of nutrition in determining activated sludge characteristics, J. of Sewage Works, Vol. 12, No. 1, pp.3~17(1940).
17. U.S. EPA., Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010(1993).
18. Abeliovich, A. : Nitrification of ammonia in wastewater, Wat. Res., Vol. 19, No. 9, pp.1097~1099(1985).
19. Christensen, T.H., Cossu, R. and Stegmann, R. : Landfilling of Waste : Leachate, Elsevier Applied Science Publishing Ltd., England(1992).
20. Cecen, F. and Gonenc, E. : Criteria for nitrification and denitrification of highstrength wastes in two upflow submerged filters, Wat. Env. Res., Vol. 67, No. 2, pp.132~142(1995).
21. Gonenc, I.E. and Harremoe s, P. : Nitrification in rotating disc systems-I : criteria for transition from oxygen to ammonia rate limitation, Wat. Res., Vol. 19, No. 9, pp.1119~1127(1985).
22. Gupta, S.K. and Sharma, R. : Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater, Wat. Res. Vol. 30, No. 3, pp.593~600(1996).