

암모니아 탈기공정을 이용한 침출수의 암모니아성 질소제거(I)

이병진 · 조순행

아주대학교 환경도시공학부

(2000년 4월 25일 접수, 2000년 8월 18일 채택)

Removal of Ammonia-Nitrogen Contained in Landfill Leachate by Ammonia Stripping(I)

Byung-Jin Lee · Soon-Haing Cho

School of Environmental and Urban System Engineering, Ajou University

ABSTRACT

Nitrogen compounds are one of the major pollutants which cause eutrophication problems of the river or lake and red tides problems of the ocean. Currently available technologies for the removal of nitrogen compounds are mostly biological treatment. However, biological treatment is only effective for the wastewater which contains low concentration of nitrogen compounds. Leachate from solid waste landfill or industrial wastewater which contains high concentration of nitrogen can not be effectively treated by most of the currently available biological treatment technologies.

With this connection, the objective of this study is to examine the applicability of ammonia stripping technology for the removal of high concentration of ammonia nitrogen compounds of the leachate from solid waste landfill.

It can be concluded that ammonia stripping technology which was placed before the biological treatment process was very effective for the removal of high concentration of ammonium compounds. The chemical cost for the ammonia stripping was 16 percent higher than MLE process, so other methods like sludge recycling are needed for the reduction of operation cost. Further details are discussed in this paper.

Key Words : Leachate, Nitrogen Removal, Ammonia-nitrogen, Ammonia Stripping

요 약 문

질소제거를 위한 처리기술은 아직까지는 주로 생물학적인 처리기술에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 생물학적인 처리기술은 하수 등과 같은 저농도 암모니아성 질소성분을 함유한 폐수에 대해서는 비교적 광범위하게 정립되어 있는 반면, 질소성분외에 난분해성 및 독성물질을 고농도로 함유하고 있는 침출수 및 산업폐수에 생물학적 처리기술을 적용하는 방법은 처리효율면에서 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 질소 처리기술이 비교적 정립되어 있지 않은 고농도의 암모니아성 질소 성분을 함유한 침출수를 대상으로 생물학적 처리공정의 이전에 질소제거를 위한 암모니아 탈기공정의 적용가능성을 타진하고 자원 재활용 측면을 고려하여 처리된 질소성분의 회수 가능성을 조사하는 데 목적을 두었다.

실험결과 암모니아 탈기공정을 위하여 pH를 조정하기 위해서는 NaOH보다 Ca(OH)₂를 사용하는 것이 적절한 것으로 조사되었다. 암모니아 탈기에 적절한 pH는 10.5로 조사되었으며, 목표치인 500 mg/L를 만족시키기 위하여 소요되는 반응시간은 35°C, 10 L/L/min의 조건에서는 2시간, 55°C, 10.0 L/L/min의 조건에서는 1시간이 소요되는 것으로 조사되었다. 이에 따라 생물학적 처리공정의 전단에 air diffused system을 이용한 암모니아 탈기공정의 적용은 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 침출수의 처리에 매우 효과적인 것으로 결론지을 수 있었다. 그러나 생물학적 처리공정인 MLE 공정(T-N 최대 제거율: 78%, 암모니아성 질소 제거율: 98~99%)과 혐기성 소화조, 폭기식 라군산화조에서 질소성분을 완전히 제거하기 위하여 이들 공정전에 적용한 암모니아 탈기공정의 운전이 소요되는 약품비를 각각 산출하여 비교한 결과 암모니아 탈기공정이 MLE 공정에 비해 약품 소모비가 약 16% 정도 더 많이 소요되는 것으로 조사되었으므로 암모니아 탈기공정의 경제성을 높이기 위하여 슬러지를 재이용하는 방안 등을 검토하여야 할 것으로 판단되었다.

주제어 : 침출수, 질소제거, 암모니아성 질소, 암모니아 탈기

1. 서 론

질소성분은 하천 및 강에서 부영양화, 녹조현상을, 해양에서는 적조현상과 같은 문제를 야기시킨다. 이러한 문제와 더불어 질소성분의 생태계 독성에 따른 국민적인 우려가 고조됨에 따라 질소성분은 '96년 1월부터 호수수질 환경 기준, 하수종말처리 시설과 폐수종말처리 시설의 방류수 규제항목으로, '99년 7월부터는 침출수 방류수 기준에 포함되어 왔으며,¹⁾ 이러한 규제가 각종 산업체에서 발생하는 폐수에도 점차적으로 광범위하게 확대될 것으로 예상된다.

질소처리에 적용되는 기술은 생물학적 처리방법과 물리·화학적 처리방법으로 나눌 수 있다. 현재까지는 주로 생물학적인 처리방법을 적용하고 있으나 생물학적인 처리방법은 하수와 같은 암모니아성

질소성분을 저농도로 함유한 폐수에 효과적인 반면, 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 경우에는 암모니아성 질소농도가 1000 mg/L 이상인 경우 free ammonia에 의한 질산화 저해작용,²⁾ 질산화 및 탈질균에 독성이 강한 free nitrous acid의 축적,^{3~6)} 탈질시 많은 양의 외부 탄소원 소요⁷⁾ 등과 같은 문제점들이 있어 생물학적인 방법으로는 처리에 한계가 있다. 또한 질소성분외에 난분해성 및 독성물질을 고농도로 함유하고 있는 침출수 및 산업폐수에 생물학적 처리방법은 처리효과를 기대하기 어렵다.

질소처리를 위한 물리·화학적 처리기술은 selective ion exchange,⁸⁾ chlorination, struvite precipitation,⁹⁾ ammonia stripping^{10,11)} 등이 있다. Selective ion exchange는 암모니아성 질소를 zeolite에 의한 이온교환 방법에 의하여 제거하는

공정으로 이 공정은 부유물질에 의한 zeolite 충전탑의 fouling과 처리 후 많은 양의 폐 zeolite가 발생하는 것이 문제점으로 지적되므로 fouling을 방지하기 위해서는 전처리 공정으로 여과공정을 설치하여야 한다는 부담이 있다. Chlorination 방법은 Cl₂가 화학적으로 암모니아보다는 유기물과 우선적으로 반응하므로 많은 양의 Cl₂가 소요되며, 후속 처리공정이 생물학적인 공정일 경우 미생물에 대한 독성을 유발할 가능성이 있다. Struvite precipitation은 처리할 폐수가 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 경우 운전비용이 커지며 반응 후 많은 양의 슬러지가 발생하는 문제점이 있다. 암모니아 탈기공정은 온도에 큰 영향을 받으나¹²⁾ 타공정에 비하여 처리비용이 저렴하고 운전이 비교적 용이하며 처리 효율도 비교적 높은 공정이라 할 수 있으나 이에 대한 적용기술이 적립되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고농도의 암모니아성 질소 성분을 함유한 침출수를 대상으로 유기물질을 제거하기 위한 생물학적 처리공정의 전단에 암모니아 탈기공정을 적용하여 질소성분의 제거를 위한 암모니아 탈기공정의 적용가능성을 조사하였고, 자원 재활용 측면을 고려하여 처리된 질소성분의 회수가능성 여부를 조사하는데 그 목적을 두었다.

2. 실험 방법

시료는 수도권에 위치한 S 매립지에서 발생하는 침출수를 채취하여 사용하였다. S 매립지의 침출수 처리공정은 1999년 7월 이전에는 혐기성 소화공정, 폭기식 라군공정, 펜탄산화공정, RBC공정으로 구성되어 있었으나, 침출수의 암모니아성 질소성분을 규제하기 시작한 1999년 7월 이후에는 침출수에 함유된 질소성분을 제거하기 위하여 폭기식 라군공정을 MLE 공정으로 전환하여 현재 운전중에 있다. 본 연구는 MLE 공정으로 전환하기 이전에 수행한 결과이다.

실험은 암모니아 탈기공정의 전처리공정인 pH 조정공정과 암모니아 탈기공정, 암모니아 탈기 후 pH 중화공정, 암모니아 회수공정으로 구분하여 수행하였다.

2.1. 분석

실험에 사용된 시료의 주요 분석항목 및 분석방법을 Table 1에 나타내었다.

2.2. pH 조정

침출수 원수를 대상으로 Ca(OH)₂와 NaOH의 주입량에 따른 pH 변화를 조사하였다. 실험은 jar tester를 이용하였고, 약품주입에 의하여 발생하는 sludge를 제거한 후 유기물 농도, 암모니아 농도, 탁도 및 색도의 변화를 측정하여 이들 항목의 제거 효율과 슬러지의 발생량, 운전비용 등을 고려하여 적절한 pH 조정제를 선정하였다. 적용된 pH는 10.0~12.5이었고, 급속교반은 200 rpm에서 5분, 완속교반은 30~70 rpm에서 20분을 적용하였으며, 1시간 동안 침강시켜 상등액을 분석하여 각 물질의 농도변화를 관찰하였다.

2.3. 암모니아 탈기

pH 조정공정에서 pH를 조정된 후 발생된 sludge

Table 1. Analytical methods of leachate

Compounds		Analytical Method
pH		pH Meter ¹³⁾
Organic Compound	COD _{Cr}	Closed Reflux, Titrimetric Method ¹³⁾
	BOD ₅	Standard Method(Korea) ¹⁴⁾
Nitrogen	Organic-N	Macro-kjeldahl Method ¹³⁾
	NH ₃ -N	Electrode Method ¹³⁾
	NO ₂ -N	Colorimetric Method ¹³⁾
	NO ₃ -N	Electrode Method ¹³⁾
Heavy Metals		Inductively Couple Plasma Emission Spectrophotometer ¹³⁾
Solids		Standard Method(Korea) ¹⁴⁾
Alkalinity		Titration Method ¹³⁾
Color		Platinum-Cobalt Standard Method ¹³⁾
Turbidity		Turbidimeter ¹³⁾

를 제거한 상등수를 대상으로 암모니아 탈기실험을 수행하였다. 암모니아 탈기공정에 사용되는 반응기는 packing tower, spray tower, open pond, air diffused system 등이 있는데 이들 방법은 탈기의 강도에서 차이가 있다.¹⁵⁾ Packing tower와 spray tower는 air diffused system에 비하여 효율은 좋으나 폐수와 공기의 충분한 접촉을 유지하기 위하여 반응기 size와 공기의 주입량이 매우 크다는 단점이 있다. 특히 packing tower는 pH 조절시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용할 경우 packing에 CaCO_3 scale이 형성되어 결국 system이 shut down되는 문제가 발생하여 현재는 거의 이용되지 않는다.¹²⁾ Spray tower는 폐수를 분사시키는 데에 많은 에너지가 필요하며, open pond는 체류시간이 2~3일 정도로 길고 동절기에는 표면에 얼음이 형성되어 탈기가 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 비교적 운전이 용이하고 반응기의 구성이 간단한 air diffused system을 채택하였다. Fig. 1에 본 연구에서 사용한 air diffused system을 도시하였다. 반응조는 blower, air flow meter, 항온조, 온도 조절장치, pH 측정장치로 구성되었다. 탈기 반응기는 전체 높이가 55 cm, 지름이 11 cm인 원통형의 아크릴로 제작하였고, 암모니아 탈기 실험에 사용한 시료의 양은 공기의 주입량과 발생하는 거품을 고려하여 2 L로 하였다. 공기는 blower를 사용하여 반응기에 공급하였으며, 이때 유입되는 공기의 양을 일정하게 유지하기 위하여 반응기 전단에 air flow meter를 설치하였고, 반응기에 도달한 공기는 air stone을 통하여 미세공기 방울로 분사시켰다. 반응 pH는 암모니아 탈기공정의 전처리 공정인 pH 조정공정에서 9.5~11.5로 조정하였으며, 암모니아 탈기시 공기 주입에 의하여 발생하는 pH 변화는 10 N, NaOH을 주입하여 조정하였다. 반응온도는 heater와 mixer에 의하여 $25 \sim 55 \pm 1^\circ\text{C}$ 로, 공기주입량은 2.5~10 L/L/min로 하였다. 암모니아 탈기의 적정 조건을 도출하기 위한 실험은 시료의 채취와 pH 조절을 위하여 반응기 상단의 ammonia absorber를 반응기에서 분리한 후 수행하였으며, 암모니아성 질소를 탈기한 폐수의 pH는 6 N, H_2SO_4 를 주입하여 후공정으로 적용될 수 있는 생물학적 처리공정의 적정 pH인 중성 pH으로 조정하였다.

Fig. 1. Ammonia stripping apparatus.

2.4. 암모니아 회수

암모니아 탈기공정에서 발생된 폐가스중 암모니아성 질소성분을 회수하기 위한 ammonia absorber는 직경 3 mm인 glass bead를 350 mL까지 충전한 gas washing bottle 2개에 흡수제로 2 N H_2SO_4 를 각각 300 mL씩 주입하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출수의 월별 특성변화 및 성분분석

Fig. 2는 침출수 원수의 alkalinity, pH, T-N, $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 '96. 1~'99. 5 사이의 월별 변화를 도시한 결과이다.

침출수의 alkalinity는 매립 초기부터 계속적으로 증가하여 현재 9,000~10,000 mg/L(as CaCO_3)를 유지하고 있으며 pH는 7.5~8.0의 범위로 중성 pH를 유지하고 있는 것으로 조사되었다. 질소성분은 대부분 음식물 쓰레기로부터 기인되며,¹⁶⁾ 발생형태는 대부분 암모니아성 질소와 유기성 질소인 것으로 조사되었다. 총질소, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소의 농도 범위는 각각 1,129~3,225, 1,204~3,136, 0~90, 2~64 mg/L로 나타났다. 매립 시간이 경과함에 따라 암모니아성 질소성분이 증

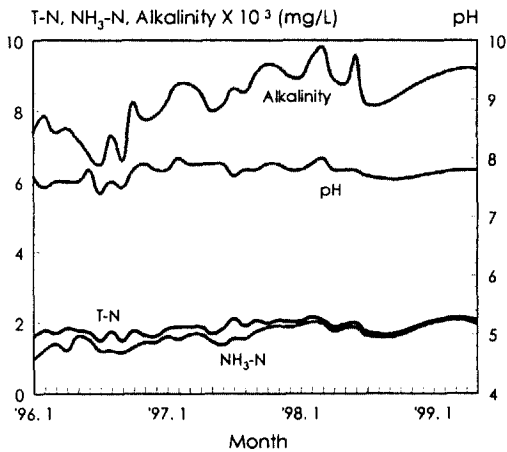


Fig. 2. Characteristics of raw leachate.

가하여 현재는 총질소와 암모니아성 질소가 각각 월 평균 2,000~2,500, 1,800~2,000 mg/L의 범위 인 것으로 조사되었다.

Table 2에 본 실험에 사용된 침출수의 성분분석 결과를 나타내었다. 침출수 원수의 성분분석결과에 의하면 질소성분은 침출수 과거 3년간의 농도보다 약간 높은 값을 나타내었다. 즉 총질소는 2,919 mg/L, 암모니아성 질소는 2,050 mg NH₃-N/L로 암모니아성 질소가 총질소의 약 70%를 차지하는 것으로 조사되었다. 또한 고형물질 성분 중 dissolved solid는 total solid의 약 98%를 차지하는 것으로 조사되었다.

3.2. pH 조절

3.2.1. 약품 주입량에 따른 pH 변화

암모니아 탈기공정을 효율적으로 수행하기 위해서는 pH 조절이 필수적이다. 이에 따라 pH 조정제를 선정하기 위하여 가장 대표적으로 사용되는 NaOH와 Ca(OH)₂의 적용성을 검토하였다.

Fig. 3은 NaOH와 Ca(OH)₂의 주입량 변화에 따른 pH 변화를 조사한 결과이다.

NaOH를 사용하였을 경우 pH 7.8~9.0, pH 10.5~12.5의 범위에서 pH가 급격히 상승하는 경향을 나타내었고, pH 9.5~10.5 범위에서는 완만하게 상승하였으며, NaOH를 계속적으로 주입할 경우 pH는 13 이상으로 상승하였다. Ca(OH)₂를 사

Table 2. Composition of raw leachate

Composition		Concentration (mg/L)*
pH		7.8
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)		9,225
Organic Compound	COD _{Cr}	5,063
	BOD ₅	3,300
Nitrogen	T-N	2,919
	NH ₃ -N	2,050
	NO ₂ ⁻ -N	N.D.
	NO ₃ ⁻ -N	7
	Org-N	862
Soluble Fe		0.637
Soluble Mn		1.25
Metal	Cd	N.D.
	Cu	0.017
	Pb	N.D.
	Zn	0.959
	Cr	0.205
	Ca	193
	Mg	268
Solids	Na	2,830
	K	288
	TS	12,760
SS		296
DS		12,464

* except for pH, alkalinity

Fig. 3. Change of pH at various dosages.

용하였을 경우 pH가 7.8~10.0 범위에서는 pH가 매우 완만히 상승하였으나 pH가 10.0~12.5의 범

위에서는 매우 급격히 pH가 상승하였다. Ca(OH)₂를 약품을 계속적으로 주입하여도 pH 12.5 이상으로는 상승하지 않는 것으로 조사되었다. pH를 10.5, 11.0, 11.5, 12.0으로 조정하기 위하여 NaOH는 각각 10.5, 11.0, 11.8, 12.8 g/L이 소요되었고, Ca(OH)₂는 각각 10.9, 11.5, 11.7, 12.3 g/L이 소요되는 것으로 조사되었다.

암모니아 탈기공정을 위하여 침출수의 pH를 암모니아 탈기공정의 적정 pH로 알려진 10.0 이상으로 조절하기 위해서는 NaOH를 사용할 경우에 10 g/L, Ca(OH)₂를 사용할 경우에 8 g/L 이상이 소요되는 것으로 나타났다.

3.2.2. pH 변화에 따른 유기물, 암모니아, 탁도 및 색도 잔류량

각 pH에서 발생된 sludge를 제거하고 COD_{Cr}, NH₃-N, turbidity, color의 잔류량을 분석하였다. Fig. 4에는 COD_{Cr}과 NH₃-N의 잔류량을, Fig. 5에는 turbidity와 color의 잔류량을 각각 도시하였다.

pH가 증가함에 따라 COD_{Cr}의 잔류량은 서서히 낮아지는 것으로 조사되었으나 pH 11.5 이상에서는 큰 변화가 없는 것으로 조사되었다. NaOH를 이용하여 pH를 조절한 경우보다 Ca(OH)₂를 이용하여 pH를 조절한 경우 제거효율이 약 7% 정도 높은 것으로 조사되었는데 이는 Ca(OH)₂의 유기물질 응집효과에 의한 것으로 판단되었다. 암모니아의 농도는 pH 변화에 따라서 큰 변화를 나타내지 않았는데 NaOH를 이용하여 pH를 조절한 경우보다 Ca(OH)₂를 이용하여 pH를 조절한 경우가 제거효율이 약 4% 정도 높은 것으로 조사되었다.

pH가 상승함에 따라 탁도 및 색도가 크게 감소하였다. 탁도 및 색도 모두가 NaOH보다 Ca(OH)₂를 사용하여 pH를 조절한 경우가 각각 2.8~22.6%, 38~48% 정도 처리효율이 높은 것으로 조사되었다.

3.2.3. pH 변화에 따른 슬러지 발생량

pH 변화에 따른 슬러지의 발생부피 및 건조 질량을 측정하였으며 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. NaOH를 사용하여 pH를 조절하였을 경우에는 밀도가 매우 낮은 상태의 슬러지가 생성되었고, Ca(OH)₂

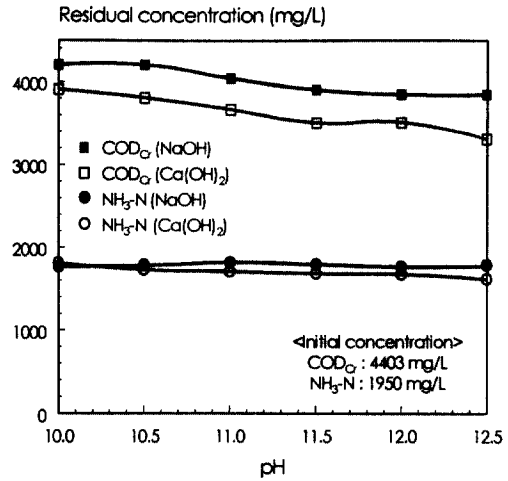


Fig. 4. Residual concentration of COD_{Cr} and NH₃-N at various pH.

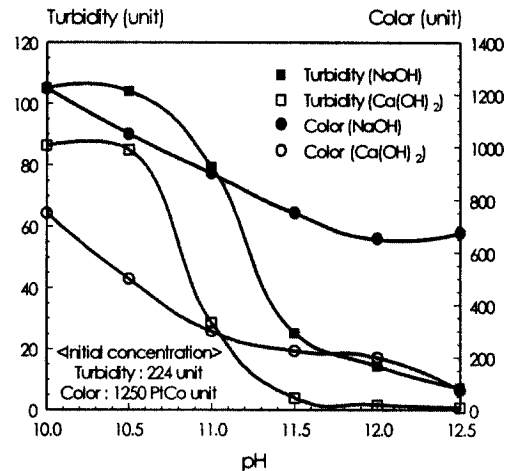


Fig. 5. Change of turbidity and color at various pH.

를 사용하여 pH를 조절하였을 경우에는 상대적으로 밀도가 매우 높은 상태의 슬러지가 발생되었다.

NaOH를 사용하여 pH를 조절하였을 경우 pH가 10.0~12.0에서는 부피를 기준으로 하여 시료의 20~27%가 슬러지로 발생하였고, pH 12.5로 조절하였을 경우에는 시료의 약 10%가 슬러지로 발생하여 높은 pH에서 슬러지의 발생량이 적은 것으로 조사되었다. 수분을 제거한 후 건조된 슬러지는 pH 10.0~12.0에서 약 5~9 g/L가 발생되었고 pH 12.5에서는 약 4 g/L로 높은 pH에서 슬러지의 건조중량 역시 작은 것으로 조사되었다. 이는 침출수

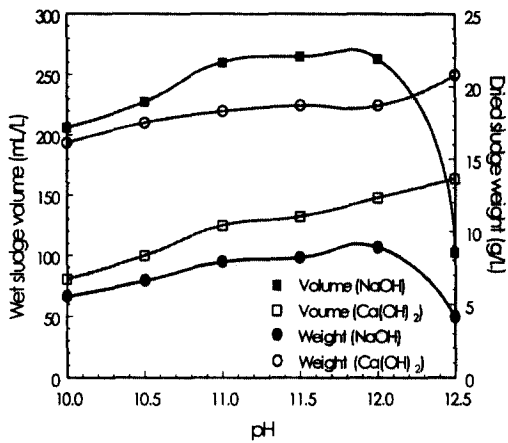


Fig. 6. Generation of sludge at various pH.

에 함유되어 있는 humic substance 들이 pH에 따라서 용존성 혹은 불용성 상태로 변화되기 때문인 것으로 사료된다.

Ca(OH)₂를 사용하여 pH를 조절하였을 경우에는 주입된 Ca(OH)₂가 슬러지로 발생되었으며, pH를 조절함에 따라 슬러지의 부피는 전체 부피의 약 8~16.4%이 발생하였고, 건조된 슬러지는 16.1~20.8 g/L이었다. 이 결과에 의하면 pH 조절시 발생하는 슬러지의 양은 발생부피의 관점에서는 NaOH를 사용하였을 경우가, 건조질량의 관점에서는 Ca(OH)₂를 사용하였을 경우가 큰 것으로 조사되었다.

3.2.4. pH 변화에 따른 Ca²⁺의 잔류량

Ca(OH)₂에 의한 pH 조절시 반응기 내부에 CaCO₃ scale 생성여부를 조사하기 위하여 pH에 변화에 따른 폐수중의 Ca²⁺의 농도를 조사하였으며, 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Ca(OH)₂를 이용하여 pH를 조절할 경우 pH 9.5~11.5에서는 원수의 Ca²⁺ 농도인 193 mg/L보다 매우 낮은 20 mg/L 이하로 감소되었다. 그러나 pH를 12.5로 조절한 경우에는 Ca²⁺가 과포화되어 Ca²⁺의 농도는 730 mg/L으로 Ca²⁺ 농도가 매우 높게 상승하는 것으로 조사되었다. 따라서 pH를 11.5 이하에서 처리할 경우 CaCO₃ scale의 형성에 대한 우려는 없을 것으로 판단되었다.

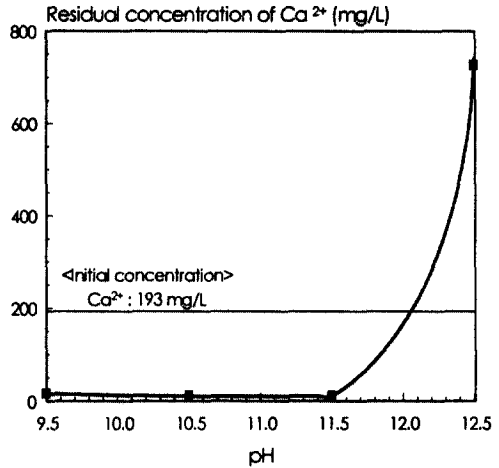


Fig. 7. Residual concentration of Ca²⁺ at various pH.

3.2.5. pH 조절공정에서의 적정 약품 선정

암모니아 탈기공정을 위한 pH 조절에 사용된 NaOH와 Ca(OH)₂에 의한 처리효율 및 경제성을 검토한 결과를 Table 3에 나타내었다.

pH를 10.5까지 상승시키는데 소요되는 NaOH의 양은 10.5 g/L이었고, Ca(OH)₂는 10.9 g/L가 소요되는 것으로 조사되었으며, pH를 10.5까지 상승시켰을 경우에 COD_{Cr}, NH₃-N, turbidity, color의 제거율은 Ca(OH)₂를 사용하는 것이 NaOH를 사용하였을 경우보다 각각 9, 2.6, 8.5, 44% 정도 더 높은 것으로 조사되었다. 슬러지의 발생은 NaOH가 Ca(OH)₂를 사용하였을 때 발생하는 슬러지에 비해 상대적으로 밀도가 낮은 슬러지가 발생되었으

Table 3. Comparison of removal efficiencies and economical aspect by NaOH and Ca(OH)₂

Parameter*	NaOH	Ca(OH) ₂
Dosage (g/L)	10.5	10.9
Removal eff. of COD _{Cr} (%)	4.5	13.5
Removal eff. of NH ₃ -N (%)	8.7	11.3
Removal eff. of turbidity (%)	53.6	62.1
Removal eff. of color (%)	16	60
Wet sludge production (mL/L)	228	100
Dried sludge production (g/L)	6.6	17.5
Cost (won/yr)**	15,700,000,000	3,000,000,000

* pH 10.5, ** Treated volume : 5,000 m³/day

며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하였을 때 발생하는 슬러지보다 발생부피의 관점에서는 약 2.3배 많게, 건조된 슬러지의 질량관점에서는 약 2.7배 적게 발생하는 것으로 조사되었다. 일일 처리량을 $5,000 \text{ m}^3/\text{day}$ 기준으로 하면 연간 소요되는 약품비는 NaOH가 157억원/yr, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 30억원/yr로 NaOH를 사용하였을 경우가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하였을 경우보다 약 5배 정도 높은 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 발생한 슬러지의 건조질량은 크나 가격이 저렴하고, COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$, turbidity, color 등의 제거율이 높은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 pH 조정제로 선정하는 것이 적절하다고 결론지을 수 있었다.

3.3. 암모니아 탈기

생물학적 처리공정의 전단계에 적용시킬 암모니아 탈기공정에서 암모니아성 질소 배출농도를 산정하기 위하여 기존의 혐기성 소화공정, 폭기식 라군공정, 펜톤산화공정 등에서 미생물의 nutrient로 이용되거나 또는 제거되는 질소의 양을 산정하고자 하였다. 이를 위하여 폭기식 라군공정의 유출수, 펜톤산화공정의 유출수에 함유된 질소성분을 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

침출수 원수에 함유된 질소성분은 총질소 2,919 mg/L, 암모니아성 질소 2,050 mg/L, 질산성 질소 7 mg/L, 유기성 질소 862 mg/L로 조사되었고, 폭기식 라군공정 유출수에 함유된 질소성분은 총질소 1,315 mg/L, 암모니아성 질소 1,310 mg/L, 질산성 질소 5 mg/L로 조사되었다. 펜톤산화처리 유출수에 함유된 질소성분은 총질소 1,212 mg/L, 암모니아성 질소 1,210 mg/L, 질산성 질소 4 mg/L로 조사되었다. 이를 근거로 하면 혐기성 소화공정, 폭기식 라군공정 및 펜톤산화공정을 통하여 질소성분 중 유기성 질소 862 mg/L, 암모니아성 질소 840 mg/L가 생물학적인 반응에 이용되거나 제거되는 것으로 판단되었다.

따라서 생물학적 처리공정의 전단계에 적용시킬 암모니아 탈기공정의 배출수를 암모니아성 질소농도 840 mg/L 이하로 유지시킨다면 후처리 공정에서 질소성분의 완전처리가 가능할 것으로 판단되었다. 이를 근거로 암모니아 탈기실험에서는 암모니아

Fig. 8. Concentration of nitrogen compounds in the effluent from various treatment.

탈기공정 유출수의 암모니아성 질소농도를 생물학적 처리공정에서 제거 가능한 암모니아성 질소농도인 840 mg/L에 safety factor를 60% 정도 고려하여 500 mg/L 정도로 설정하였다. 이는 암모니아성 질소 성분이 고농도로 존재할 경우와 저농도로 존재할 경우 생물학적 처리공정에서 nutrient로 이용되거나 제거되는 양이 다를 것이라 판단되었기 때문이었다.

3.3.1. pH 변화에 따른 암모니아의 탈기

반응온도 25°C , 공기 주입량 5 L/L/min, 반응시간 10시간을 적용하고, pH를 9.5, 10.5, 11.5로 각각 달리 적용하여 반응시간 변화에 따른 암모니아성 질소성분을 측정하였으며, 이를 Fig. 9에 나타내었다.

이 결과에 의하면 pH가 상승할수록 폐수 내에 존재하는 암모니아성 질소의 잔류량은 급격히 감소하였으며 암모니아성 질소 잔류량이 500 mg/L에 도달하는 데에 소요되는 시간은 pH 9.5, 10.5, 11.5에서 각각 8, 5, 4시간인 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 적절한 탈기 pH를 10.5로 정하였는데 이는 pH 10.5에서 암모니아 탈기가 pH 9.5에서 보다 빠른 속도로 진행되었고, pH 11.5에서의 결과와는 큰 차이가 없는 것으로 판단되었으며, 낮은 pH에서 수행하는 것이 경제적인 이유에서 유리하다는 면도 감안하였기 때문이었다.

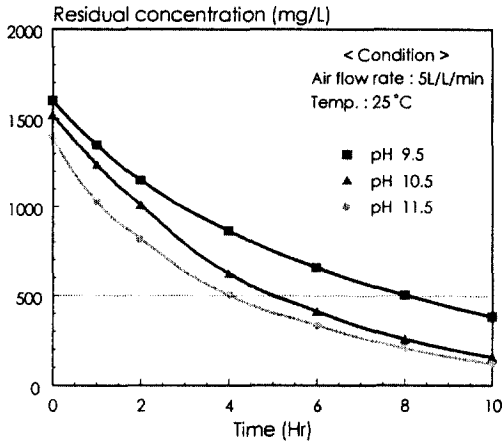


Fig. 9. Residual concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ at various pH.

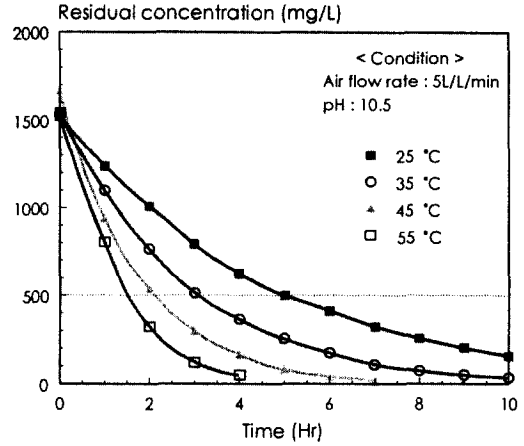


Fig. 10. Residual concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ at various temperature.

3.3.2. 온도 변화에 따른 암모니아의 탈기

pH 10.5, 공기 주입량을 5 L/L/min, 반응온도는 25, 35, 45, 55°C의 조건에서 반응시간 변화에 따른 암모니아성 질소의 잔류량을 조사하였다. 이 결과는 Fig. 10에 나타내었다.

이 결과에 의하면 온도가 상승할수록 폐수내에 존재하는 암모니아성 질소의 양은 급격히 감소하는 것으로 조사되었다. 암모니아성 질소 잔류량이 500 mg/L에 도달하는데 소요되는 시간은 25, 35, 45, 55°C의 조건에서 각각 5, 3, 2, 1.5시간으로 조사되었다.

3.3.3. 공기 주입량 변화에 따른 암모니아의 탈기

S 매립장 침출수 처리공정의 첫 번째 단계는 중온 소화를 적용한 혐기성 소화이다. 그러나 혐기성 소화조의 적정 반응 온도인 35°C가 일정하게 유지되지 못하여 많은 문제점들을 유발시켜왔다.¹⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 암모니아 탈기공정을 혐기성 소화조 전단에 설치하여 암모니아 탈기공정에 반응온도 55°C를 적용시킬 경우 암모니아 탈기공정의 후공정이 되는 혐기성 소화조에서의 온도 저하에 의한 문제를 다소 해결할 수 있고, 또한 혐기성 소화조 후단에 암모니아 탈기조를 설치할 경우 소화조의 반응온도인 35°C를 그대로 암모니아 탈기공정에 적용시킬 수 있을 것이라는 판단하에 공기 주입량 변화에 따른 암모니아 탈기 실험에서는 반응온도를 35°C와

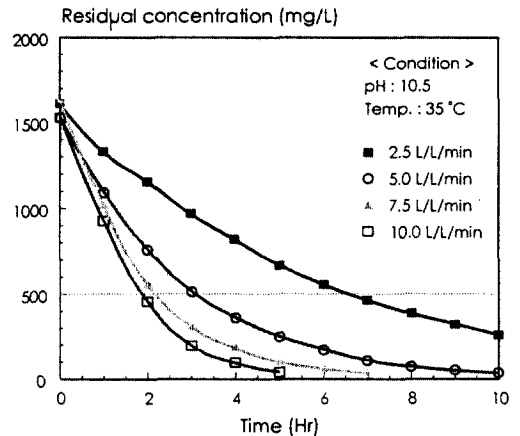


Fig. 11. Residual concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ at various air flow rate (35°C).

55°C로 각각 달리 적용하고, 각 온도에서의 공기 주입량을 2.5~10.0 L/L/min의 범위에서 적용한 후 시간에 따른 폐수중에 함유된 암모니아성 질소의 잔류량을 조사하였다. Fig. 11에는 pH 10.5, 반응온도 35°C를 적용하고 공기 주입량 2.5~10.0 L/L/min의 범위로 적용하였을 경우 반응시간의 변화에 따른 암모니아성 질소의 잔류량을 나타내었다. Fig. 12는 pH 10.5, 반응온도 55°C를 적용하고 공기 주입량을 2.5~10.0 L/L/min 달리 적용하였을 경우 반응시간 변화에 따른 암모니아성 질소 잔류량을 나타내었다.

이 결과에 의하면 공기의 주입량이 증가할수록 암모니아의 탈기는 급속도로 진행되는 것으로 조사되

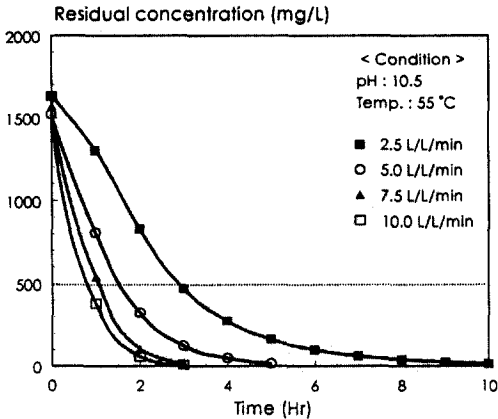


Fig. 12. Residual concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ at various air flow rate (55°C).

었다. 암모니아성 질소 잔류량 500 mg/L를 만족시키기 위하여 반응온도를 35°C , 공기 주입량을 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 L/L/min를 유지하였을 경우에 소요되는 반응시간은 각각 7, 3.5, 2.5, 2시간으로 조사되었으며, 반응온도를 55°C , 공기 주입량을 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 L/L/min을 유지한 경우에는 각각 3, 1.5, 1, 0.8시간이 소요되는 것으로 조사되었다. 이 결과에 따라 암모니아 탈기공정을 혐기성 소화조의 전단계에 적용시킬 경우 암모니아 탈기공정의 적정 조건은 반응온도 55°C , 공기 주입량 10.0 L/L/min, 반응시간 1시간인 것으로 조사되었으며, 암모니아 탈기공정을 혐기성 소화조의 후단에 적용할 경우 암모니아 탈기공정의 적정 조건은 반응온도 35°C , 공기 주입량 10.0 L/L/min, 반응시간 2시간인 것으로 결론지을 수 있었다.

3.4. 암모니아 탈기후 pH 증화

암모니아 탈기공정을 거친 폐수의 pH는 10.5이었다. 이 폐수를 대상으로 6 N, H_2SO_4 주입량에 따른 pH 변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 실험결과에 의하면 pH 10.5인 폐수를 후단공정인 생물학적 처리공정의 적정 pH인 중성 pH까지 낮추는데 6 N, H_2SO_4 이 약 15 mL가 소요되는 것으로 조사되었다.

Fig. 13. Change of pH at various H_2SO_4 injection.

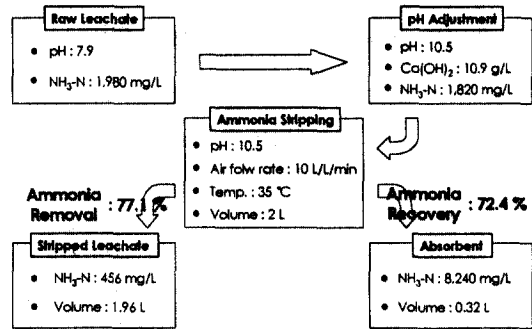


Fig. 14. Schematic diagram of ammonia recovery.

3.5. 암모니아 회수

암모니아 탈기시 발생하는 폐가스 중 암모니아를 회수하여 재사용 가능성을 조사하기 위하여 2 N, H_2SO_4 에 의한 암모니아의 흡수 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 암모니아 회수 실험에 사용된 침출수의 pH는 7.9이었고 암모니아 농도는 1,980 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 이었다. 시료에 Ca(OH)_2 10.9 g/L을 주입하여 pH를 10.5로 조정하였고, 이 때 암모니아성 질소의 농도는 1,820 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 이었다. pH 조절 후 암모니아 탈기는 처리용량 2 L, pH 10.5, 반응 온도 55°C , 공기 주입량 10 L/L/min을 적용하였다. 반응 완료 후 반응기 내부의 시료는 1.96 L, 암모니아성 질소농도는 456 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 이었으며, 흡수병 시료의 부피는 0.32

L, 암모니아 농도는 8,240 mg NH₃-N/L로 총 77.1%의 암모니아성 질소가 제거되었고 72.4%의 암모니아가 회수된 것으로 조사되었다. 제거율과 회수율의 4.7% 차이는 pH 조절과 시료채취시 손실된 것으로 추정된다.

3.6. 처리비용 분석

생물학적 처리방법에 의하여 질소성분을 제거하는 MLE 공정(T-N 최대 제거율 : 78%, 암모니아성 질소 제거율 : 98~99%)⁷⁾과 전처리로 암모니아 탈기를 적용하고 후처리로 혐기성 소화조, 폭기식 라군산화조에서 질소성분을 완전히 제거하는 공정에 대하여 질소 처리시 소요되는 약품 비용을 비교하였으며, 이 결과를 Table 4에 나타내었다. 생물학적 처리공정인 MLE 공정에서는 외부 탄소원으로 CH₃OH만을, 암모니아 탈기공정 후 생물학적 처리 공정에서는 암모니아 탈기공정의 pH 조절을 위한 H₂SO₄, Ca(OH)₂만을 고려하였고, 약품비 외의 운전비는 고려하지 않았다. 사용약품의 단가는 2000년 4월 종합물가정보¹⁷⁾의 자료를 참조하였다. 그 결과 생물학적 처리공정의 전처리공정으로 적용된 암모니아 탈기공정은 MLE 공정에 비하여 운전의 용이성 및 처리의 확실성을 가지고 있기는 하나 반면 약품 소요비용이 생물학적 처리공정에 비하여 약 16% 정도 더 많이 소요되는 것으로 조사되었다. 따라서 암모니아 탈기공정의 처리비용 절감을 위하여 pH 조절 공정에서 발생하는 슬러지의 재이용 방안 등을 검토하여야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 도출된 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 암모니아 탈기공정을 위하여 pH의 조정에는 NaOH보다는 Ca(OH)₂가 더 적합한 것으로 나타났으며, pH를 10.5로 조절하기 위하여 약 10.9 g/L의 Ca(OH)₂가 소요되었다. pH를 10.5로 조절 후 COD_{Cr}, NH₃-N, turbidity, color의 제거율은 각각 13.5, 11.3, 62.1, 60%이었고, 슬러지의 발생량은 100 mL/L로

Table 4. Comparison of treatment cost of MLE vs. ammonia stripping

Process	Treatment cost (won/m ³)	Remarks
MLE	1,968	CH ₃ OH : 3.28 mg COD _{Cr} /mg NO ₃ ⁻ -N
Ammonia Stripping	2,282	Ca(OH) ₂ : 10.9 kg/m ³ 6 N H ₂ SO ₄ : 15 L/m ³

전체 부피의 약 10%, 건조 발생량은 17.5 g/L로 조사되었다. pH 조절 후 폐수에 존재하는 Ca²⁺ 농도는 원수보다 낮은 것으로 조사되었다.

- 2) 암모니아의 탈기시 적정 pH는 10.5로 조사되었으며, 암모니아성 질소 배출농도를 500 mg/L 이하로 유지시키기 위하여 소요되는 반응 시간은 35℃, 10 L/L/min에서는 2시간, 55℃, 10.0 L/L/min에서는 1시간이 소요되는 것으로 조사되었다. 또한 암모니아 탈기 후 pH 10.5인 폐수를 중성 pH까지 중화시키는데 6 N, H₂SO₄, 15 mL/L가 소요되었으며, 탈기공정에서 발생하는 폐가스를 이용하여 암모니아성 질소를 72.4%까지 회수할 수 있었다.
- 3) Air diffused system을 이용한 암모니아 탈기공정은 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 침출수의 처리에 매우 효과적인 공정으로 결론지을 수 있었다. 그러나 운전시 소요되는 약품 사용량을 근거로 하여 톤당 소요되는 약품비를 산출한 결과 암모니아 탈기공정 후 생물학적 처리공정이 MLE에 비해 약품 소모비가 약 16% 정도 더 많이 소요되는 것으로 조사되어 암모니아 탈기공정의 경제성을 높이기 위하여 슬러지 재이용 방안 등을 검토하여야 할 것으로 판단되었다. 또한 암모니아 탈기공정의 효율을 높이고 저온에서도 암모니아 탈기공정을 적용할 수 있도록 미세 공기 방울에 의한 암모니아의 탈기와 공기 주입에 의하여 발생하는 거품을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 방안 에 대해서도 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 암모니아 탈기공정을 이용한 침출수의 암모니아성 질소제거(II)에서는 생물학적

처리공정의 후단처리공정으로 암모니아 탈기 공정을 평가할 예정이다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(981-1212-036-2)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 환경처, 환경법령집(1996).
2. Opatken, E. J. and Bond, J. J., "RBC Nitrification of high ammonia leachates," *Environmental Progress*, **10**(1), 60~63 (1991).
3. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. WPCF*, **48**(5), 835~852 (1976).
4. Gee, C. S., Suidan, M. T. and Pfeffer, J. T., "Modeling of nitrification under substrate inhibition condition," *J. of Env. Eng.*, **116**, 18~31(1990).
5. Abeling, U. and Seyfried, C. F., "Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite," *Wat. Sci. Tech.*, **26**(5-6), 1007~1015(1992).
6. 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), 1749~1760(1993).
7. 백선제, 가길현, 김종구, 이종윤, "수도권 매립지 발생 침출수 중 고농도 질소성분의 생물학적 제거방안에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **21**(5), 929~939(1999).
8. 안대회, 장원석, 정윤철, "용집 및 천연 제올라이트 전처리 공정을 이용한 침출수 처리에 관한 연구," *한국폐기물학회지*, **14**(4), 380~388 (1997).
9. 김승현, "혐기성으로 처리된 계란 및 닭 가공폐수에 있는 고농도 암모니아의 침전에 의한 제거," *대한환경공학회지*, **17**(7), 615~623 (1995).
10. 김상식, 이진모, 이태진, "공기탈기법에 의한 석탄가스 폐수중 고농도 암모니아성질소 제거," *대한환경공학회지*, **20**(2), 161~170(1997).
11. 최의소, 이경수, "SBR 에 의한 폐기물 침출수의 질소제거," *한국수질보전학회지*, **12**(3), 257~265(1996).
12. USEPA, Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, September(1993).
13. APHA, AWWA and WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, Washington, D. C.(1992).
14. 수질오염공정시험방법, 환경처 고시 91-85호 (1991).
15. William, J. C., Diffused-air stripping of ammonia in advanced wastewater treatment, Chemistry in water reuse, Volume 2, Ann Arbor Science, pp. 497~508 (1981).
16. 수도권매립지 운영관리조합, 쓰레기 및 침출수 발생처리 특성조사 연구용역(1997).
17. 노영현, 종합물가정보, 사)한국물가정보(2000).