

오존산화가 매립지 침출수내 용존성 유기화합물의 생분해도에 미치는 영향

정승현 · 정병곤**

(주)이애텍 부설연구소
*군산대학교 환경공학과

Effect of Ozone Oxidation on Biodegradability of Dissolved Organic Compounds in the Landfill Leachate

Seung Hyun Jeong · Byung Gon Jeong**

Research Institute of E&TECH Co., Ltd

*Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

(Received 24 February 2004, Accepted 25 October 2004)

Abstract : The effect of ozone oxidation on biodegradability of leachate was studied. Ozone oxidation process was used as pre-treatment process to enhance performance of biological process in treating landfill leachate. Optimum ozone dosing rate and contact time in this experiment was 160 mg O₃/L hr and 45 minutes, respectively. Biodegradability was enhanced 5.08% by ozone oxidation. The ratio of ozone demand/DOC concentration was 0.049~0.091 mg O₃/mg DOC. The increase of biodegradability depending on ozone dosing rate(D) and contact time(T) can be expressed as follows ;

$$\Delta E = 0.00479 \cdot D^{0.773} \cdot T^{-0.800}$$

The biodegradation rate of DOC was increased proportionally with the increase of ozone dosing rate and contact time irrespective of landfill site age. The increase of biodegradability by ozone addition was not satisfactory. It is hard to expect significant increase in biodegradability by ozone treatment only. Thus, it is evaluated that ozone oxidation can not increase biodegradability significantly in concentrated wastewater composed of complex organic compound such as leachate.

keywords : Biodegradability, Leachate, Ozone oxidation, DOC

1. 서론

침출수는 구성물질이 다양할 뿐만 아니라, 난분해성 유기물질을 고농도로 함유하고 있기 때문에 기존의 생물학적처리 방법만으로는 효과적인 처리가 어렵다(Ragle et al., 1995). 따라서 고가의 수처리 비용에도 불구하고, 화학적 산화공정과 생물학적 공정을 조합하여 유기물 제거를 위한 최적 조건과 경제적 비용의 최소화에 유용하게 사용될 수 있는 연구가 진행되고 있다. 이들의 연구는 주로 화학적 산화를 거친 폐수를 생물학적 공정을 이용하여 처리하거나(Adams et al., 1994), 펜톤공정이나 오존산화 같은 고급산화법을 후처리 공정으로 도입하여 침출수 중의 난분해성 유기물을 제거하고자 하였다(허 등, 1997; 이 등, 1994; 신 등, 1995). 그러나 이러한 연구의 대부분은 난분해성 유기물질의 화학적 산화에 의한 제거를 목적으로 하였으며, 난분해성 유기물질의 생분해 가능한 유기물질로의 전환을 체계적으로 고찰한 경우는 매우 드물다.

침출수는 매립연령이 증가할수록 BOD₅/COD_{Cr} 비가 낮아

질 뿐만 아니라 거대 분자의 부식질의 구성비가 증가하기 때문에 이의 효율적인 처리를 위해서는 적절한 화학적 산화법을 전처리 공정으로 적용, 난분해성 유기물질을 생분해 가능한 물질로 전환하여 후속공정인 생물학적 공정의 효율을 증대시켜야 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 강력한 산화제로 알려진 오존의 침출수 처리에의 적용가능성을 판단하기 위하여 침출수 중의 난분해성 유기물질의 오존 전처리후 회분식 혐기성 생분해 실험에서의 DOC(Dissolved Organic Carbon) 생분해율을 검토하였으며 오존 주입속도 및 접촉시간에 따른 향상된 생분해율의 복합적 상관성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 아크릴 원통으로 제작한 회분식 오존접촉조로서 접촉조 본체의 규격은 내경 11 cm, 높이 100 cm로써 10 L 용량의 반응조이다. 오존발생장치는 챔프정수산업(Model No. CPO-0003, O₃ Cap. : 3 g/hr)에서 제작한 것으로 공기를 주입하여 무성방

* To whom correspondence should be addressed.
bjong@kunsan.ac.kr

전으로 오존을 발생시켜 사용하였다. 이때 공기 유량은 오존발생기에 부착되어 있는 공기 유량계(0~5L/min)를 이용하여 2 L/min으로 고정하였다. 또한 배관 및 밸브는 오존에 의한 부식을 막기 위해 내경 0.5 cm 스테인레스강(SUS 304)을 사용하였으며, 오존접촉조 하부에 설치된 직경 5 cm의 구형 산기석을 통한 침출수의 역류를 막기 위하여 오존접촉조 보다 약 30 cm 정도 높게 U자형으로 배관하였다.

실험시 발생하는 다량의 거품을 제거하기 위하여 오존접촉조 상부에 분사 nozzle을 설치하였으며, 소포액으로는 접촉조 하부에서 순환펌프(magnetic pump, LC-100)를 이용하여 반송되는 침출수를 사용하였다. 유입 오존주입량은 그림의 V_2 를 잠근 후 V_1 을 열고 공기 유량을 조절한 후 2%(w/v) KI 용액에 오존을 흡수시켜 측정하였으며, 접촉조로 오존 주입시에는 V_1 을 잠그고 V_2 를 연 후 수압에 의한 공기 유량차를 재 조절하였다. 잉여 오존은 접촉조 상부로 배출하게 하여 역시 2% KI 용액에 흡수시켰으며, 매 접촉시간에 따른 실험이 끝난 후 잉여 오존배출량을 측정하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 오존산화실험

본 연구에서 침출수의 오존산화 전처리가 생분해도 향상에 미치는 영향을 평가하기 위하여 침출수 5L에 대하여 오존 주입량을 40, 80, 120, 160 및 200 mg $O_3/L \cdot hr$ 로 증가시켰으며 각 오존 주입량에 대하여 접촉시간을 15, 30, 45 및 60분으로 하였다. 침출수의 pH 변화에 따른 실험은 L-A : 4,720 mg as $CaCO_3/L$, L-B : 7,400 mg as $CaCO_3/L$, L-C : 2,270 mg as $CaCO_3/L$ (정 등, 2003)와 같이 높은 alkalinity로 인하여 경제성이 없는 것으로 판단하여 행하지 않았다.

2.2.2. 시료 및 생분해도 실험

본 실험에 사용한 시료는 매립종료 1년 미만인 매립장(L-A), 매립종료 4년 이상 경과된 매립장(L-B), 현재 매립이 진행 중인 매립장 침출수를 장기폭기법으로 처리한 처

리수(L-C)이다. L-A, L-B는 매립연령이 다른 2가지 침출수에 대하여 오존처리 특성을 비교해보기 위하여 선정하였고 L-C는 생물학적 처리과정을 거친 침출수의 오존처리 특성을 살펴보기 위하여 선정하였다. 본 실험에 사용한 시료의 특성은 정 등(2003)에 의하여 보고 되어 있다. 본 실험의 모든 생분해도 실험은 Hungate(1969)에 의해 제안된 혐기성균 배양방법에 따라 회분식으로 하였으며, F/M비를 약 0.08 kg DOC/kg · VS로 수행하였다. 실험조건은 35°C 중온 혐기성 조건으로 하였으며, VS 량은 약 2 g으로 하였고, 250 mL serum bottle에 액상 용량을 200 mL로 하여 실험하였다. 실험방법은 주사기와 마노미터를 이용하여 정 등(1995)이 사용한 가스발생량 측정을 통한 활성도 측정방법을 준용하였다.

2.2.3. 수질분석

시료의 성상을 분석하기 위하여 오존처리 전후의 시료를 채취하여 pH 및 alkalinity를 측정하였다. 생분해도를 위한 실험의 유입시료는 전 처리 전후의 시료를 0.45 μm membrane filter로 여과하여 그 여액을 사용하여 DOC를 측정하였다. 생분해도 실험은 24시간 동안 행하였다. 생분해 실험 후의 시료에 대해서도 DOC, COD_{Cr} , pH, alkalinity 및 VS를 측정하였다.

Table 1. Analytical methods and instruments

Item	Unit	Method and Instrument
DOC	mg/L	TOC Meter (TOC-5000A, SHIMADZU)
TSS	mg/L	Total Solids Dried at 103~105°C
VS	mg/L	Volatile Solids Ignited at 550°C
Alkalinity	mg as $CaCO_3/L$	Acid-Base Titration Method
pH	-	pH Meter (Hanna 8417)

본 실험의 모든 분석은 Standard Methods (APHA, 1995)와 수질오염공정시험방법(환경부, 1996)에 준하여 실험하였으며 이에 사용한 수질분석항목 및 방법은 Table 1과 같다.

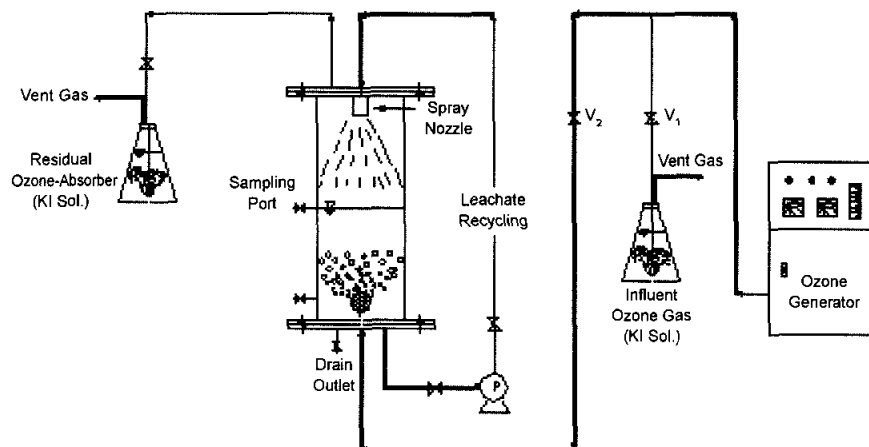


Fig. 1. Schematic diagram of ozone oxidation system.

3. 결과 및 고찰

Buys 등(1981)은 석유화학 공장폐수를 생물학적 공법으로 처리한 다음 오존(39.9 mg O₃/L)으로 처리한 결과 생물학적 처리수의 유기물 농도가 감소하고 미생물에 의하여 분해 되지 않는 유기물이 생물학적으로 분해 가능한 물질로 산화된다고 보고하였다. 또한 Wu 등(2004)에 의하면 침출수의 전오존처리는 BOD₅/COD비를 증가시키며 저분자화시켜 생분해도 향상효과를 가져온다고 보고하고 있다.

Table 2. Enhanced biodegradation efficiencies by ozonation

Item		Ozone Dosage (mg O ₃ /L · hr)				
		40	80	120	160	200
Leachate	Contact Time (min)	Enhanced Biodegradation Efficiencies (%)				
L-A	15	0.65	1.23	1.70	2.21	2.68
	30	1.25	2.23	3.25	3.83	4.68
	45	1.77	3.29	4.32	5.35	5.97
	60	2.32	3.95	5.41	6.02	7.03
L-B	15	0.54	1.22	1.71	2.22	2.63
	30	1.26	2.26	3.18	3.70	4.39
	45	1.76	3.24	4.07	5.24	5.55
	60	2.39	3.82	4.53	5.83	6.04
L-C	15	0.57	1.22	1.73	2.23	2.63
	30	1.23	2.24	3.21	3.72	4.41
	45	1.74	3.27	4.28	5.02	5.52
	60	2.35	3.86	5.27	5.72	6.00

Period of biodegradation experiment : 24 hrs
Landfill ages : L-A(1 year), L-B(4 years), L-C(Treated effluent of progressing landfill leachate)

그러나 Medley 등(1983)의 연구에 의하면 난분해성 유기물을 오존 처리한다고 해서 모두 생분해도가 향상되는 것이 아니므로 각각의 유기물별로 확인이 필요하다고 하였다.

뿐만 아니라, 고농도 폐수의 오존 산화시 오존이 과도하게 주입되면 다량의 거품이 발생하여 운전상의 여러 문제점이 나타나고 있어 적정 오존 주입속도 및 접촉 시간의 선정이 무엇보다 선행되어야 할 것이라고 판단하였다.

오존 주입량 40, 80, 120, 160 및 200 mg O₃/L · hr에서 접촉시간을 15, 30, 45 및 60분까지 증가시키며 반응시킨 결과 오존 접촉 후 원수의 DOC 농도의 변화는 거의 없었다. 오존 주입량 200 mg O₃/L · hr, 접촉시간 45분까지는 잉여오존이 배출되지 않았으나 200 mg O₃/L · hr, 60분에서 약 1 mg/L의 오존이 배출되었다. 따라서 200 mg O₃/hr 및 접촉시간 45분까지는 주입된 오존이 침출수와 전량 반응하는 것으로 판단된다.

실험에 사용한 침출수는 정 등(2003)에 의하여 보고된 것으로 BOD₅/COD_{Cr}의 값이 L-A, L-B, L-C가 0.48, 0.17, 0.30으로 난분해성 유기물질이 다량 함유된 침출수이다. 생분해 실험에서 세 침출수 모두 초기 DOC 농도를 약 800

mg DOC/L로 조절하였으며 DOC 제거효율을 기준으로 생분해율을 계산하였다. Table 2는 L-A, L-B 및 L-C의 오존 전처리후 회분식 혐기성 생분해 실험에서의 DOC 생분해율과 동일한 침출수에 대하여 오존처리하지 않은 시료에 있어서 보고된 L-A(52.6%), L-B(34.9%) 및 L-C(34.7%)의 생분해율(정 등, 2003)간의 효율 차이를 나타낸 것으로 오존처리를 하지 않은 경우에 비하여 오존 전처리를 하는 경우 생분해율이 각각 0.65~7.03, 0.54~6.04 및 0.57~6.0 % 정도 증가되는 것으로 나타났다. 이러한 생분해율의 증가 정도는 오존 주입량 및 접촉시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

DOC 생분해율은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 오존 주입량 및 접촉시간의 증가에 따라 증가하였으며 그 증가양상은 침출수의 종류와 무관하게 유사한 경향을 나타내었다. 매립기간이 상대적으로 짧은 L-A에 비하여 매립기간이 좀 더 길어 생물학적 분해가 더 일어났을 것으로 예상되는 L-B나 생물학적 처리를 거친 L-C의 처리효율이 낮게 나타났다.

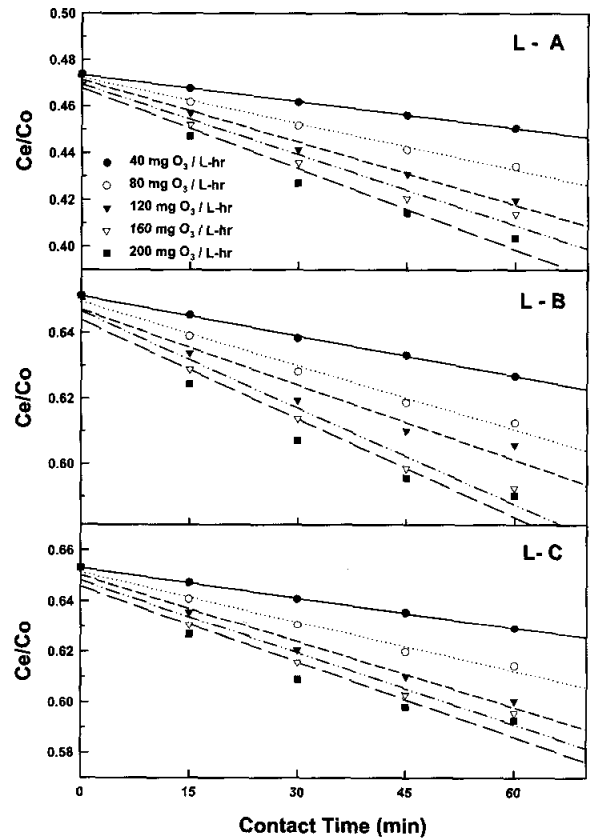


Fig. 2. Variation of DOC removal efficiency in treated leachate by anaerobic biodegradation after ozonation.

Fig. 3은 DOC 생분해 증가율을 침출수 원수의 DOC 농도에 따른 오존 요구량으로 표현한 것이다. 동일 생분해율의 증가를 위한 오존 요구량은 매립 연령이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 경향으로 나타났다. 동일 침출수에 대하여 매립연령에 따른 침출수 특성을 조사한 정 등(2003)

에 의하면 매립 연령이 증가함에 따라 침출수내 DOC 농도는 감소한다고 보고하고 있다.

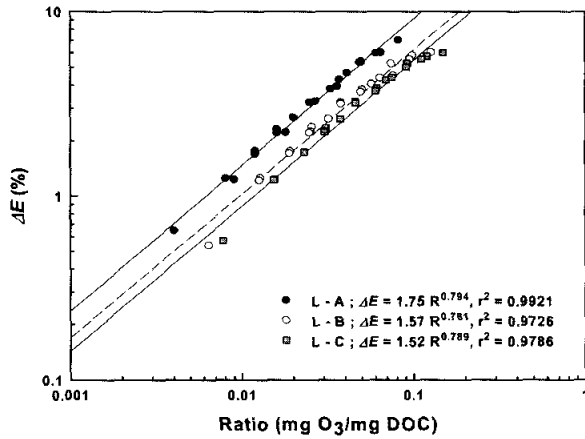


Fig. 3. Relationship of ozone concentration and enhanced biodegradation efficiencies.

이러한 결과를 종합할 때 매립 연령이 증가함에 따라 침출수 중에 난분해성 유기물질의 함량이 증가함을 알 수 있다. 한편 지수적으로 증가한다는 것은 오존 주입 농도와 생분해도의 증가는 비선형적이며 경제성 결여의 가능성이 있다는 것을 의미한다. 오존 농도는 오존 주입속도와 접촉 시간과의 함수이므로 침출수의 생분해도의 증가 역시, 오존 주입량과 접촉시간에 따라 변하므로 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta E = aD^p T^q$$

여기서, ΔE : 생분해도 향상율 (%)

T : 접촉시간 (min), $T \leq 60$ min

D : 오존 주입량 ($\text{mg O}_3/\text{L} \cdot \text{hr}$), $D \leq 200 \text{ mg O}_3/\text{L} \cdot \text{hr}$

a, p, q : 상수

본 연구에서 수행한 오존 주입량 및 접촉시간에 따른 향상된 생분해율의 복합적 상관성을 알아보기 위해 다중회귀 분석법(multi-regression)으로 검토하였다. 분석은 Table 2의 자료를 이용하여 통계 처리 프로그램인 SPSS를 사용하였고 출력 결과는 Table 3에 나타내었다. 이 결과를 기초로 하여 볼 때, 오존 주입량 및 접촉 시간의 변화에 따른 생분해도의 증가율의 다중상관도(multi-regression coefficient : R)의 값은 0.992로서 높은 상관성을 가지는 것으로 나타났으며, 분산도 분석(analysis of variance)을 한 결과, F 값은 517.7으로서 $F(0.95; 2, 17)=3.59$ 보다 훨씬 큰 값을 나타내어, 본 결과는 95%의 F 테스트에서 상관성이 있음을 알 수 있었다.

따라서 오존 주입량(D)과 접촉 시간(T)에 따른 생분해도의 증가율에 대해 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = 0.00479 \cdot D^{0.773} \cdot T^{0.800}$$

특정 침출수를 처리하는 처리장에서 이와 같은 상관관계의 정립 및 적용은 원하는 생분해율을 얻고자 할 때 오존 주입량과 반응시간을 처리장 특성에 맞게 조합시킬 때 유용하게 사용할 수 있을 것으로 판단된다. 이와 같은 결과식을 이용하여 오존 주입량 및 접촉시간에 따른 ΔE 의 예측치와 실험치를 비교한 결과, Fig. 4 및 5에 나타난 바와 같이 잘 일치하고 있으며 이를 조합하면 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다.

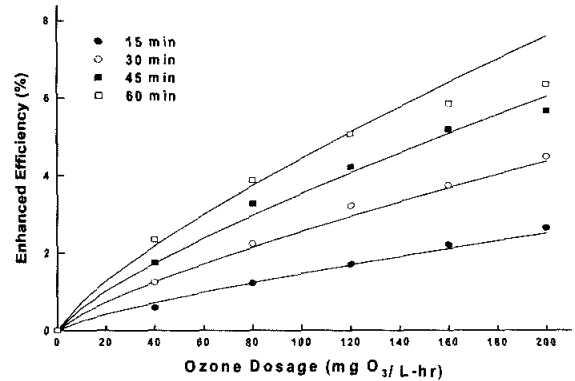


Fig. 4. Relationship of calculated and measured efficiency-enhanced at each ozone dosage.

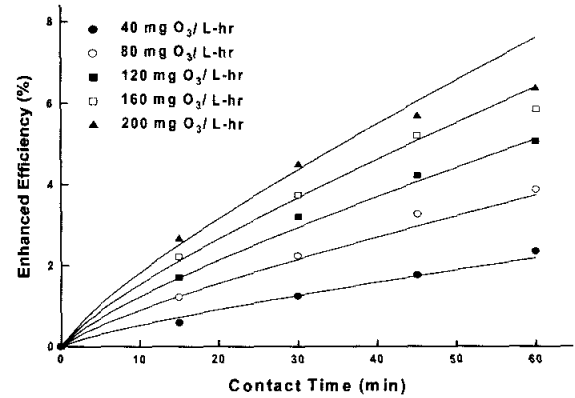


Fig. 5. Relationship of calculated and measured efficiency-enhanced at each contact time.

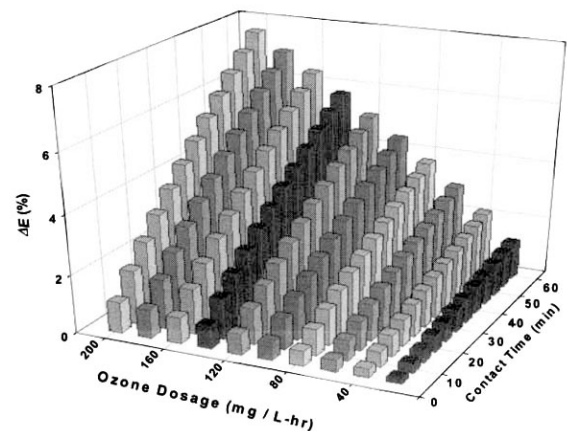


Fig. 6. Variation of enhanced biodegradation efficiencies to ozone dosage and contact time.

Table 3. Statistical results of multi-regression

**** MULTIPLE REGRESSION ****					
Listwise Deletion of Missing Data					
Equation Number 1.	Dependent Variable.		Y	LN(ΔE)	
Block Number 1.	Method: Enter		X1	X2	
Variable(s) Entered on Step Number					
1.. X1	LN(Ozone Dosage)				
2.. X2	LN(Contact Time)				
Multiple R	0.992				
R Square	0.984				
Adjusted R Square	0.982				
Standard Error	8.401E-02				
Analysis of Variance					
	DF	Sum of Squares	Mean Square		
Regression	2	7.323	3.662		
Residual	17	0.121	7.073E-03		
F =	517.662	Signif F = 0.000			
----- Variables in the Equation -----					
Variable	B	SE B	Beta	T	Sig T
X1	0.773	0.033	0.722	23.407	0.000
X2	0.800	0.036	0.681	22.078	0.000
(Constant)	-5.342	0.200		-26.706	0.000
End Block Number 1 All requested variables entered.					

특정 침출수를 처리하는 처리장에서 이와 같은 상관관계의 정립 및 적용은 원하는 생분해율을 얻기 위하여 오존주입량과 반응시간을 처리장 특성에 맞게 조합시킬 때 유용하게 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 결과식으로 계산한 결과, 오존 주입량 200 mg O₃/L · hr, 접촉시간 45분에서 약 6.04%, 160 mg O₃/L · hr 및 60분에서는 약 6.39%의 생분해도가 증가하였으나, 오존 주입량 200 mg O₃/L · hr 및 각 오존 주입량에 대한 접촉 시간 60분에서는 다량의 거품이 발생하여 잉여가스와 함께 유출되는 현상이 나타났다. 이는 현장 적용시 많은 운전상의 문제점을 유발시킬 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 적정 오존 주입량 및 접촉 시간을 160 mg O₃/L · hr 및 45분으로 결정하였다. 이 때 향상된 생분해율은 평균 5.08%로 계산되었으며, L-A, L-B 및 L-C의 DOC 농도에 대한 오존 요구량의 비는 각각 평균 0.049, 0.074 및 0.091 mg O₃/mg DOC이었다.

실험결과 오존에 의한 생분해 향상율은 상당히 낮은 값으로 나타나 오존 단독 처리만으로는 높은 생분해율의 증대를 기대할 수 없는 것으로 판단된다. 특히, 침출수와 같이 복잡한 유기물로 구성되어 있는 경우 오존 단독 산화에 의한 생분해율의 증대는 크지 않는 것으로 판단된다.

4. 결론

침출수의 효율적 처리를 위하여 생물학적 처리공정과 연계하여 오존산화를 전 처리 공정으로 사용하였다. 본 연구

에서 적정 오존 주입량 및 접촉 시간은 160 mg O₃/L · hr 및 45분으로 나타났다. 이 때 향상된 생분해율은 평균 5.08%로 계산되었으며, DOC 농도에 대한 오존 요구량의 비는 0.049~0.091 mg O₃/mg DOC로 나타났다.

오존 주입량(D)과 접촉 시간(T)에 따른 생분해도의 증가율은 아래와 같이 나타낼 수 있었다.

$$\Delta E = 0.00479 \cdot D^{0.773} \cdot T^{0.800}$$

침출수에 함유된 DOC의 생분해율은 오존 주입량 및 접촉시간이 증가함에 따라 증가하였으며 증가양상은 매립지 연령 등 침출수의 특성과는 무관하게 거의 유사하였다. 오존에 의한 생분해 향상율은 매우 낮은 값으로 나타나 오존 처리만으로는 높은 생분해율의 증대를 기대할 수 없을 것으로 판단되었다. 따라서 침출수와 같이 복잡한 유기물로 구성되어 있는 폐수에서 오존 단독산화에 의한 생분해율의 증대는 크게 나타나지 않는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 신항식, 임재림, 고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I) (O₃/High pH, O₃/H₂O₂ 처리 중심으로), *대한환경공학회지*, **17**(11), pp. 1079-1088 (1995).
- 이석현, 박주석, 오존 이용 수처리 기술, *대한상수도학회지*, **7**(2), pp. 58-83 (1993).
- 이정식, 변종각, 조광명, 도시 쓰레기 매립지 침출수의 오존 처리, *한국폐기물학회지*, **10**(1), pp. 49-55 (1994).
- 정승현, 신현무, 정병근, 매립연령에 따른 침출수 특성, *한국환경학회지*, **19**(6), pp. 623-633 (2003).
- 정용현, 정병근, 이현모, 정형숙, 양병수, SRT 변화에 따른 메탄생성균의 활성도에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **17**(11), pp. 1133-1144 (1995).
- 허인량, 김영란, Fenton 산화와 완전혼합형 혐기성/호기성 고정 생물막 공정에 의한 매립지 침출수의 유기물 및 색도의 제거, *한국폐기물학회지*, **13**(2), pp. 121-128 (1997).
- 환경부, 수질오염공정시험방법 (1996).
- Adams, C. D., Scanlon, P. A., and Secrist, N. D., Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone, *Environ. Sci. Tech.*, **28**(11), pp. 1812-1818 (1994).
- APHA, AWWA, WPCF., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 19th Ed., APHA, AWWA, WPCF (1995).
- Buyts R. E., and Reynolads, T. D., Effect of Mean Cell Residence Time and Ozonation on Carbon Adsorption, *Proc. of the 36th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., Ann Arbor Science, pp. 29-35 (1981).
- Hungate, R. E., A Roll Tube Method for Cultivation of Strict Anaerobes, *Method in Microbiology*, **38**, pp. 117-132 (1969).
- Medley, D. R., and Stover, E. L., Effects of Ozone on the Biodegradability of Biorefractory Pollutants, *J. WPCF*, **55**(5), pp. 489-494 (1983).
- Ragle, N., Kissel, J., Ongerth, J. E., and Dewalle, F. B.,

Composition and Variability of Leachate from Recent and Aged Areas within a Municipal Landfill, *Wat. Environ. Res.*, **67**(2), pp. 238-243 (1995).

Wu, J. J., Wu, C-C., Ma, H-W., and Chang, C-C., Treatment of Landfill Leachate by Ozone-based Advanced Oxidation Processes, *Chemosphere*, **54**, pp. 997-1003 (2004).