

## 소규모 쓰레기 매립장 침출수의 효율적인 처리 방안에 관한 연구

조영하<sup>†</sup> · 권재현\*

인제대학교 보건대학원, \*환경시스템학부

### Effective Treatment System for the Leachate from a Small-Scale Municipal Waste Landfill

Young-Ha Cho<sup>†</sup> · Jae Hyun Kwon\*

Graduate School of Public Health, Inje University

\*School of Environmental Science and Engineering, Inje University

#### ABSTRACT

This study was carried out to apply some basic physical and chemical treatment options including Fenton's oxidation, and to evaluate the performances and the characteristics of organic and nitrogen removal using lab-scale biological treatment system such as complete-mixing activated sludge and sequencing batch reactor(SBR) processes for the treatment of leachate from a municipal waste landfill in Gyeongnam province.

The results were as follows :

Chemical coagulation experiments using aluminium sulfate, ferrous sulfate and ferric chloride resulted in leachate COD<sub>Cr</sub> removal of 32%, 23% and 21% with optimum reaction dose ranges of 10,000~15,000 mg/l, 1,000 mg/l and 500~2,000 mg/l, respectively. Fenton's oxidation required the optimum conditions including pH 3.5, 6 hours of reaction time, and hydrogen peroxide and ferrous sulfate concentrations of 2,000~3,000 mg/l each with 1:1 weight ratio to remove more than 50% of COD in the leachate containing COD<sub>Cr</sub> between 2,000~3,000 mg/l. Air-stripping achieved to remove more than 97% of NH<sub>3</sub>-N in the leachate in spite of requiring high cost of chemicals and extensive stripping time, and, however, zeolite treatment removing 94% of NH<sub>3</sub>-N showed high selectivity to NH<sup>+</sup> ion and much faster removal rate than air-stripping.

The result from lab-scale experiment using a complete-mixing activated sludge process showed that biological treatability tended to increase more or less as HRT increased or F/M ratio decreased, and, however, COD removal efficiency was very poor by showing only 36% at HRT of 29 days. While COD removal was achieved more during Fenton's oxidation as compared to alum treatment for the landfill leachate, the ratio of BOD/COD after Fenton's oxidation considerably increased, and the consecutive activated sludge process significantly reduced organic strength to remove 50% of COD<sub>Cr</sub> and 95% of BOD<sub>5</sub>.

The SBR process was generally more capable of removing organics and nitrogen in the leachate than complete-mixing activated sludge process to achieve 74% removal of influent COD<sub>Cr</sub>, 98% of BOD<sub>5</sub> and especially 99% of NH<sub>3</sub>-N. However, organic removal rates of the SBR processes pre-treated with air-stripping and with zeolite were not much different with those without pre-treatment, and the SBR process treated with powdered activated carbon showed a little higher rate of COD<sub>Cr</sub> removal than the process without any treatment. In conclusion, the biological treatment process using SBR proved to be the most applicable for the treatment of organic contents and nitrogen simultaneously and effectively in the landfill leachate.

**Keywords :** landfill leachate, treatment, Fenton's oxidation, activated sludge, SBR, organic removal, nitrogen removal

#### I. 서 론

\*Corresponding author : Graduate School of Public Health, Inje Univ.

Tel : 051-890-6864, Fax : 051-896-7066  
E-mail : gsphyhc@ijne.ac.kr

최근 우리 나라에서는 급속한 산업발전과 경제성장으로 인한 국민생활수준의 향상으로 가정 및 사업장에서 배출되는 폐기물의 발생량이 증가하여 압을

뿐만 아니라 폐기물의 성상도 다양해지고 있어 질적 면에서도 유기성 및 유해성분의 함량이 높아지고 있는 실정이다. 현재 우리나라에서는 일반폐기물 중 생활폐기물은 주로 매립에 의해 처리되고 있으나 매립부지 선정 및 확보의 어려움뿐만 아니라 매립장의 운영 및 관리상의 문제점, 특히 침출수의 유출과 처리의 어려움이 가장 중요한 문제로 부각되고 있다<sup>1)</sup>. 최근까지만 해도 우리나라에서 위생매립을 실시하고 있는 일부 대도시나 중소도시들을 제외하고는 상당수의 지역에서 매립장에서 발생하는 침출수를 적절히 처리하지 않은 채로 방류하여 왔고<sup>2)</sup>, 현재도 대부분의 쓰레기 매립장에서 침출수의 차집과 효율적인 처리에 부심하고 있는 것으로 알려져 있다.

쓰레기 매립장에서 발생하는 침출수는 통상적으로 고농도의 유기물을 함유할 뿐 아니라 각종 난분해성 물질 또는 유해물질, 질소화합물, 중금속, 질은 색도, 악취 등을 함유하고 있어 폐수의 특성이 독특할 뿐만 아니라 쓰레기의 구성 및 성상, 매립방법, 기후조건 등 지역적 특성과 시간이 경과함에 따라 그 양과 특성이 변하기 때문에 일괄적으로 표준화된 처리방법을 적용시키기가 어려우며 처리 또한 용이하지 않다<sup>3-6)</sup>. 대부분의 경우 쓰레기 침출수의 처리는 호기성<sup>7-16)</sup> 및 협기성 생물학적 처리<sup>17-19)</sup>와 응집침전<sup>20,21)</sup>, 화학적 산화<sup>22-26)</sup>, 여과 및 역삼투<sup>27,28)</sup>, 습식산화, 활성탄 흡착<sup>29)</sup>, air-stripping 등의 물리화학적 처리방법을 병용하여 사용하며, 경제성과 처리효율 등을 고려하여 적절한 처리 방법이 채택된다<sup>30-32)</sup>.

본 연구의 대상이 된 경남 K시의 생활쓰레기 매립지는 준첨기성 위생매립방식을 적용한 소규모의 매립지로서 산간계곡에 위치하고 있으며, 92년 말부터 매립을 시작하여 97년 말에 매립을 완료하였다. 본 연구에서는 K시 쓰레기 매립장 침출수에 실험실 규모의 몇 가지 물리화학적 처리방법과 펜던 산화처리 방법을 적용하여 적정 주입량과 반응 조건 등을 고려하고, 활성슬러지 및 연속회분식 활성슬러지 공정 등 생물학적 폐수처리 방법을 적용하여 유기물 및 질소제거 특성과 효율을 평가, 분석함으로서 중소도시 쓰레기 매립장에서 발생하는 침출수를 효율적으로 처리할 수 있는 처리공정을 개발하고 실제 침출수 처리장의 운영 및 설비 개선에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 시료

실험실내에서 생물학적 처리 및 각종 물리화학적 처리 실험을 위하여 96년 3월부터 97년 9월까지 매월 2회 정도 맑은 날을 선택하여 K시 쓰레기 매립지의 침출수 저류조에서 처리장으로 유입되는 침출수를 채취하여 20 ℥ 플라스틱 용기에 담아 실험실로 운반한 다음 냉장고에 저장하여 각종 실험에 사용하였다. 모든 시료 및 처리수에 대한 수질분석은 수질오염 공정시험법<sup>33)</sup>과 Standard Method<sup>34)</sup>의 방법에 의거하였다.

### 2. 실험장치

화학응집 및 Fenton산화 실험은 다양한 실험 조건 하에서 동시에 실험하여 처리효율을 비교할 수 있도록 Jar tester(Hankook Science, Korea)를 사용하였다.

침출수의 생물학적 처리 실험에 사용된 완전혼합형 활성슬러지 반응조는 5 ℥ 용량의 아크릴로 제작하였고, 슬러지가 자연적으로 반송될 수 있도록 폭기조(약 3.5 ℥)와 침전조(약 1.5 ℥) 사이에 상하 이동식 칸막이를 설치하였으며, 각 반응조는 온도 조절 장치가 부착된 수욕조(water bath)에 넣어 수온이 항상  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 가 유지되도록 하였다. 정량펌프(peristaltic pump, Gilson사 Minipuls 3, USA)를 이용하여 각 폭기조의 운전조건에 맞추어 침출수를 연속 주입하였으며, 폭기조의 용존산소량은 기포발생기로 조절하여 실험기간 동안 5~6mg/ℓ 이 되도록 유지하였다.

연속 회분식 활성슬러지 반응조는 같은 용량의 완전 혼합형 활성슬러지 반응조의 이동식 칸막이를 제거하고 각각의 반응조에 자석 교반기(Corning; Model PC 520, USA)와 Timer 및 기포발생기를 설치하였고, 수리학적 체류시간(HRT, hydraulic retention time)이 15일이 되도록 1 cycle에 642ml를 2일에 한번 직접 반응조에 주입하였다.

### 3. 실험방법

침출수의 화학응집처리 실험은 1 ℥ 용량의 비커 6개에 황산알루미늄( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 염화철(III) ( $\text{FeCl}_3$ ), 또는 황산철(II) ( $\text{FeSO}_4$ )을 원하는 농도에 해당하도록 소량 주입한 후 각 비커에 희석하지 않은 침출수 시료를 1 ℥ 가 되도록 채웠으며, 황산과 가성소다를 사용하여 pH를 조정한 후 Jar tester를 이용하여 급속교반은 180rpm의 속도로 3분간, 완속교반은 40rpm으로 20분 동안 실시한 다음 1시간 동안 슬러

지를 침전시킨 후 각 비커의 상등액을 취하여 COD를 분석하였다.

펜던산화 실험은 pH 조정, 산화반응, 중화반응 및 응집침전의 세 단계를 거쳐 수행하였는데 황산과 가성소다를 사용하여 침출수 시료를 서서히 교반시키면서 pH 3.5로 조정한 후 1 ℓ 비커 6개에 500ml씩 분취하여 산화반응시료로 사용하였다. Fenton시약은 30% 과산화수소(Junsei Chemical Co., Japan)와 황산철(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하여 먼저 농도비가 1:1이 되도록 주입량을 각각 500~8000mg/ℓ로 변화시키면서 산화 처리효율을 조사하였고, 과산화수소 및 황산철(II)의 주입량, 반응시간, pH를 변화시켜 가면서 COD 제거효율을 관찰하였다. 산화반응이 완료된 후 철이온을 제거하기 위하여 가성소다를 사용하여 pH를 8~8.5로 조정하고 풀록 형성을 위하여 완속(40rpm)으로 30분간 교반 후 1시간 동안 침전시켜 상등액을 분석하였다<sup>35)</sup>.

침출수 원수의 암모니아성 질소의 제거를 위한 전처리로 암모니아 탈기(air-stripping)는 침출수 시료에 40% NaOH를 가하여 pH 9, pH 10, pH 11로 조절한 후 각각 1 ℓ 비커에 500ml를 분취하고 기포 발생기에 의해 탈기하여 유기물 및 질소성분의 제거효율을 비교하였으며, 적정 pH에서 암모니아성 질소의 시간별 제거효율을 48시간 동안 관찰하였다. Zeolite에 의한 전처리 실험에서는 1 ℓ 비커에 천연 Zeolite를 직경 4~6mm의 크기로 분쇄하여 적당량 투입한 후 침출수 시료 500ml를 주입하여 암모니아성 질소의 시간별 제거효율을 관찰하였다.

희석하지 않은 침출수 원수의 생물학적 처리성을 판정하기 위하여 몇 차례의 예비실험을 거친 후 4개의 완전 혼합형 활성슬러지 반응조의 초기 MLSS(mixed liquor suspended solids) 농도를 각각

약 6000mg/ℓ로 하고 수리학적 체류시간(hydraulic retention time; HRT)을 각각 5일, 10일, 16일, 29일로 달리하면서 침출수를 연속유입식으로 주입하여 약 30일 정도 운전하였다. 또한 펜던산화 처리수의 생물학적 처리성을 비교, 평가하기 위하여 침출수 원수를 황산알루미늄에 의한 응집침전 및 펜던산화 방법으로 전 처리를 한 후 반응조의 운전조건이 HRT 2 일, 유기물부하가 F/M비로 0.1 g COD/g MLVSS/d가 되도록 하여 2개의 반응조에 각각 연속 주입하면서 12일 동안 운전하였다.

연속회분식 활성슬러지(SBR) 공정 실험은 Table 1과 같이 3개의 반응조(R2-1, R2-2, R2-3)에 공정단계별로 주어진 시간을 달리하여 운용하였다. 전 실험의 결과를 바탕으로 결정한 적정 운전조건을 적용한 반응조(R2-1), 암모니아성 질소를 탈기 처리한 시료에 R2-1과 동일한 운전조건을 적용한 반응조(R2-2) 및 폭기시간을 36시간으로 길게 한 반응조(R2-3)의 처리효율을 관찰하였다. 최종적으로 3개의 SBR 반응조를 이용하여 위의 실험에서 SBR의 공정 단계별 시간 조건이 유기물 및 질소 제거효율 면에서 최적으로 판단된 운전조건인 반응조(R3-1)와 암모니아성 질소의 제거를 위해 침출수를 zeolite에 정치시켜 전처리한 시료를 사용한 반응조(R3-2) 및 분말활성탄(PAC, Powdered Activated Carbon)을 투입한 반응조(R3-3)의 처리 특성과 효율을 관찰하였다. 분말활성탄은 초기 반응조에서의 농도가 500 mg/ℓ가 되도록 소량의 혼합액(mixed liquor)에 잘 개여 slurry 형태로 주입하였고, 유실되는 양을 고려하여 매일 일정량을 보충하였으며, 실험 기간 동안 모든 반응조는 MLSS 5000~7000mg/ℓ, MLVSS 4000~5000mg/ℓ, DO 3~5mg/ℓ 이 유지되도록 하였다.

Table 1. SBR operating conditions at each experimental phase

Unit: hours

Operating Condition	Phase-1			Phase-2			Phase-3		
	R1-1	R1-2	R1-3	R2-1	R2-2 <sup>1)</sup>	R2-3	R3-1	R3-2 <sup>2)</sup>	R3-3 <sup>3)</sup>
Pre-anoxic(mix)	11	-	22	11	11	5	11	11	11
Oxic(mix & air)	24	24	24	24	24	36	24	24	24
Post-Anoxic(mix)	11	22	-	11	11	5	11	11	11
Settle	2	2	2	2	2	2	2	2	2
HRT(day)	15	15	15	15	15	15	15	15	15

Note: 1) Pre-treated with air-stripping 2) Pre-treated with zeolite 3) PAC treatment

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 대상 침출수의 특성

침출수 시료를 1994년 1월부터 1997년 1월까지 정기적으로 매주 1회씩 채취하여 분석한 결과는 Table 2에 나타난 바와 같다. 침출수의 COD<sub>Mn</sub>은 427mg/l에서 5225mg/l까지 변화하여 12배 이상의 변화폭을 나타내었고, 평균 농도는 1,718mg/l이었으나 BOD<sub>5</sub>는 평균 596mg/l로서 평균 BOD/COD비는 0.35로 낮아 유기물 성분 중 난분해성 물질의 함유 비율이 높았으며 매립초기에 비해 BOD/COD비가 현저히 낮아졌다. 일반적으로 BOD/COD비가 0.5 이상인 초기 매립지에서 발생하는 침출수인 경우 생물학적 처리가 효과적이거나 BOD/COD비가 0.1이하인 경우에는 물리화학적 처리가 효과적이며, 생물학적 처리가 곤란한 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>.

그밖에 암모니아성 질소가 평균 1,389mg/l, 염화물 평균 농도는 3,323mg/l로 매우 높아서 침출수의 생물학적 처리성을 저해하는 요인으로 작용할 것으로 판단되며, 알칼리도는 평균 6,212mg/l로 매우 높은 완충능력과 pH 7.6~8.8의 약 알칼리성을 나타내

고 있었다. 부유물질의 농도가 평균 196mg/l로서 폐수로서는 그다지 높은 농도가 아니며, 철, 망간, 아연 등의 중금속이 소량 함유되어 있으나 생물학적 처리에는 영향을 미칠 정도는 아닌 것으로 생각된다.

#### 2. 침출수의 화학응집 처리

COD<sub>Cr</sub>농도가 3,398mg/l인 침출수를 주입농도가 2,500mg/l ~ 20,000mg/l인 황산알루미늄과 반응시켜 응집, 침전시켰을 때 약 15%에서 32%까지 COD가 제거되었다. 슬러지 발생량과 약품 투여량 등 경제적인 측면을 고려하여 황산알루미늄의 적정 주입농도는 약 7,500mg/l에서 15,000mg/l 이하일 것으로 판단된다(Figure 1). 그리고 황산철의 주입농도를 100mg/l에서 5,000mg/l까지 변화시켰을 때의 COD<sub>Cr</sub>의 제거율은 1,000mg/l에서 23%정도로 가장 높았으나 황산철 주입량이 증가할수록 제거율이 저하되어 5,000mg/l에서는 전혀 COD제거가 이루어지지 않았으며, 적정주입 농도는 침출수 1ℓ당 철(Fe<sup>2+</sup>)로서 1,000mg인 것으로 판단된다(Figure 2). 한편 염화철의 주입농도를 50mg/l ~ 2,500mg/l로 변화를 시킬 경우 약 8%에서 21%까지의 COD 제거

Table 2. Characteristics of the leachate from K city municipal waste landfill

Parameter	Mean	Median	Range		S.D.	C.V. (%)
COD <sub>Mn</sub> (mg/l)	1718	1402	426	~ 4607	931	54.2
BOD <sub>5</sub> (mg/l)	596	356	58	~ 2560	533	89.4
NH <sub>3</sub> -N(mg/l)	1389	1190	103	~ 6171	1295	93.2
NO <sub>3</sub> -N(mg/l)	0.3	0.7	0	~ 9.0	1.2	400.0
o-PO <sub>4</sub> (mg/l)	4.2	4.4	1.0	~ 8.7	1.7	40.4
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	3323	3400	633	~ 5767	790	23.8
Alkalinity(mg/l)	6212	6220	420	~ 34000	3039	48.9
SS(mg/l)	196	150	45	~ 1375	175	89.5
pH	-	8.1	7.6	~ 8.8	-	-
Fe(mg/l)	3.03	2.4	0.21	~ 7.28	2.87	94.7
Al(mg/l)	1.28	1.47	0.27	~ 2.65	0.75	58.6
Cr(mg/l)	0.06	0	0	~ 0.48	0.14	57.1
Pb(mg/l)	0.14	0.13	0.10	~ 0.20	0.04	28.6
Mn(mg/l)	0.43	0.20	0.05	~ 1.10	0.38	88.4

율을 보여주었다. 특히 주입농도가 철( $Fe^{++}$ )로서 500mg/l에서 2,000mg/l 까지 변화하여도 대략 20% 전후의 COD 제거율을 나타내어 황산철을 사용하였을 때 보다 더욱 광범위한 주입 농도에서 반응이 비교적 원활히 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 본 연구대상 침출수 시료에 적정한 염화철 주입농도는 철 이온으로 대략 500mg/l에서 2,000mg/l인 것으로 판단된다(Figure 3).

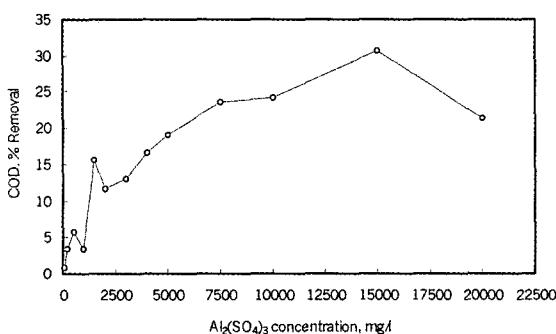


Fig. 1 COD removal efficiency at varying concentrations of  $Al_2(SO_4)_3$ .

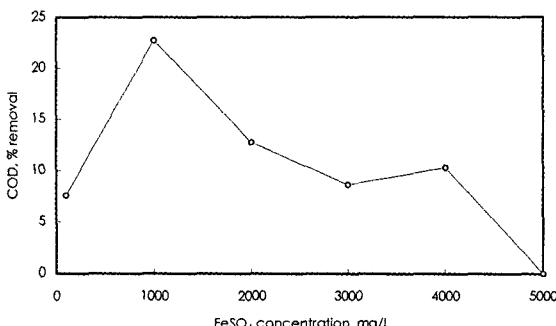


Fig. 2 COD removal efficiency at varying concentrations of  $FeSO_4$ .

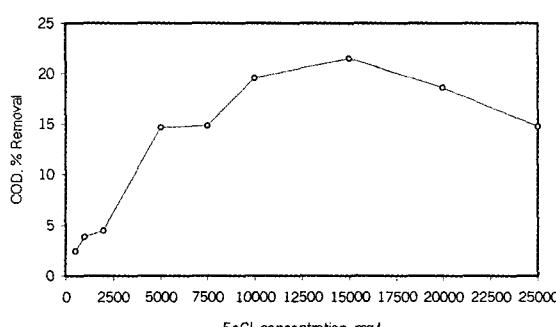


Fig. 3 COD removal efficiency at varying concentrations of  $FeCl_3$  for treatment of the leachate.

### 3. 펜던산화처리

#### 1) $H_2O_2$ 와 황산철(II) 주입량의 영향

$H_2O_2$ 와  $Fe^{2+}$ 가 산화 효율에 미치는 영향을 파악하고 과산화수소와 황산철(II)의 주입량을 찾고자 먼저  $COD_{Cr}$ 의 농도가 2,829mg/l인 침출수에 펜던시약의  $H_2O_2:Fe^{2+}$  무게비를 1:1로 하고 반응시간은 30분, 반응 pH는 3.5에서 과산화수소와 철(II)의 각각의 주입량을 500~8,000mg/l로 달리하여 반응시켰을 때 Figure 4에서 보는 바와 같이 Fenton 시약의 주입량이 증가함에 따라 COD 제거율이 증가하다가 주입량이 5,000mg/l에서  $COD_{Cr}$  제거율이 44.2%로 가장 높았으나 그 이상으로 주입하면 COD 제거율이 감소하였고, 주입량이 3,000~4,000mg/l에서 40%전후의 COD 제거율을 보여주었다. 또 반응시간을 3시간으로 늘리고 주입량을 6,000mg/l까지 변화시켰을 때에 주입량이 2,000~3,000mg/l에서 약 40%, 4,000~6,000mg/l에서는 약 50%의  $COD_{Cr}$ 제거효율을 나타내었고, 반응시간이 6시간까지 주어진 경우는 주입량이 3,000mg/l 이상일 때 COD제거율이 더욱 향상되어 3,000~4,000mg/l의 주입농도에서 54~57%의 제거율을 나타내었다. 이러한 점으로 미루어 볼 때 침출수의 농도와 적정 과산화수소/철(II) 주입량은 거의 비슷한 것을 알 수 있었고, 본 실험 대상 침출수의 적정 펜던시약량은 과산화수소와 철(II)가 각각 약 2,000~4,000mg/l로서 반응시간은 6시간이 적절한 것으로 판단된다.

#### 2) pH의 영향

펜던시약에 의한 산화반응은 일반적으로 pH 3~5 범위에서 효과적이라고 알려져 있으나<sup>26)</sup> 폐수의 특성과 함유된 성분에 따라 최적 반응 pH가 달라질 수 있다<sup>35)</sup>. COD가 2,783mg/l인 침출수시료에 과산화수소와  $Fe^{2+}$ 의 농도비를 같게 하여 각각 2,000mg/l을 주입하고 pH를 2.5에서 8.0까지 변화시키면서 COD 제거효율을 관찰하였는데 Figure 5에서 보는 바와 같이 pH 2.5~3.5에서 38%~42%의 COD가 제거되었고, pH 4.5 이상에서는 제거율이 30% 이하로 급격히 떨어지는 것을 알 수 있는데 이러한 경우는 주입된 철이온이  $Fe(OH)_3$ 로 침전되거나  $Fe(III)$ 착물이 형성되어 촉매로 작용하지 못하여 라디칼 반응이 진행되지 않아 Fenton 산화반응의 효율이 떨어지게 되는 것이다<sup>22)</sup>. 따라서 본 실험 결과에 의해 대상 침출수의 COD제거를 위한 펜던 산화반응의 적정 pH 범위는 2.5~4, 최적 pH는 3.5가 적절한 것으로 판단된다.

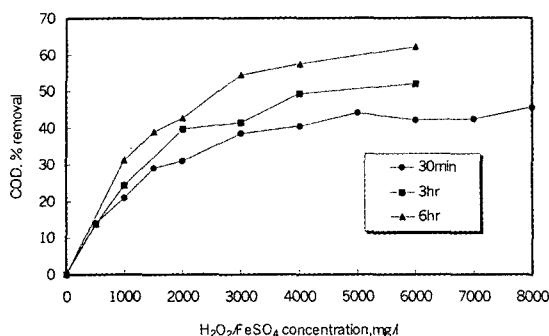


Fig. 4 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  concentration (1:1) on COD removal during Fenton oxidation of the leachate.

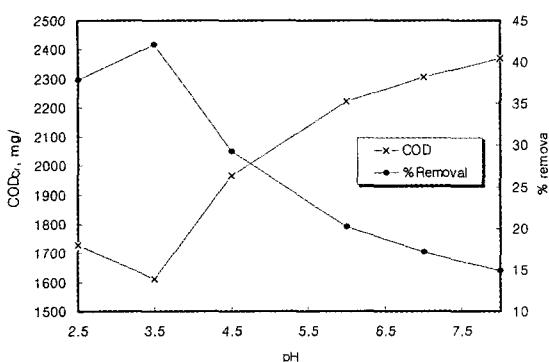


Fig. 5 Effect of pH on COD removal during Fenton oxidation of leachate for treatment of the leachate.

### 3) $\text{H}_2\text{O}_2$ 주입량의 영향

침출수의 펜턴산화 반응에 필요한 적정  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 주입농도와 촉매  $\text{FeSO}_4$ 에 대한 적정 무게비를 파악하기 위하여 Figure 6에 나타난 바와 같이 초기농도가 2,768mg/l인 침출수 시료에  $\text{FeSO}_4$ 농도를 2,000mg/l로 일정하게 주입하고  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 1,000~6,000mg/l로 변화시켜 6시간 동안 반응시킨 결과  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입량이 2,000mg/l에서 42%의 COD가 제거된 이후 3,000mg/l~6,000mg/l까지 증가하여도 COD 제거율이 크게 증가하지 않고 46%~51% 정도에 그쳤다. 일반적으로 펜턴산화에 의한 유기물 분해에 필요한  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 의 투여량은 폐수의 성상과 농도에 따라 크게 다르며 본 실험에 사용된 침출수의 COD<sub>r</sub>의 농도에서는  $\text{Fe}^{2+}$  2000 mg/l의 주입량에 대해  $\text{H}_2\text{O}_2$  2,000~3,000 mg/l의 양을 주입하면 적절할 것으로 판단된다. 따라서  $\text{FeSO}_4$ 에 대한  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 적정 중량비는 1에서 1.5로서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 양을 늘리면 다소 양호한 수질을 얻을 수 있으나 추가 약품비용을 감안하여 보면 본 실험에서 무게비 1:1로 2,000mg/l의 투여가

경제적일 것으로 판단된다.

### 4) 황산철(II) 주입량의 영향

침출수의 펜턴산화 처리에 있어서 산화제인  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 주입량에 대한  $\text{FeSO}_4$ 의 적정주입량을 파악하기 위하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도를 2,000 및 3,000mg/l으로 고정시키고  $\text{Fe}^{2+}$ 농도를 1,000~6,000mg/l으로 변화시켜면서 COD 제거율을 알아보았다. 촉매역할을 하는  $\text{Fe}^{2+}$ 의 주입량이 증가하면 COD 제거율도 증가하였는데 이는  $\text{Fe}^{2+}$ 의 첨가량을 증가시킴에 따라 산화환원 반응이 완전하게 일어났기 때문이다. COD의 농도가 2,000~3,000mg/l일 때 약 45~48%의 최적 제거율을 나타냈다(Figure 7).

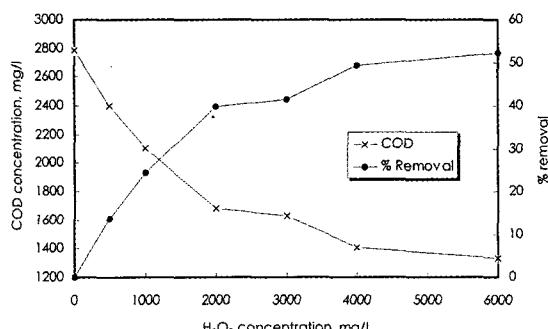


Fig. 6 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  Concentration at fixed  $\text{FeSO}_4$  concentrations on COD removal during Fenton oxidation of the leachate.

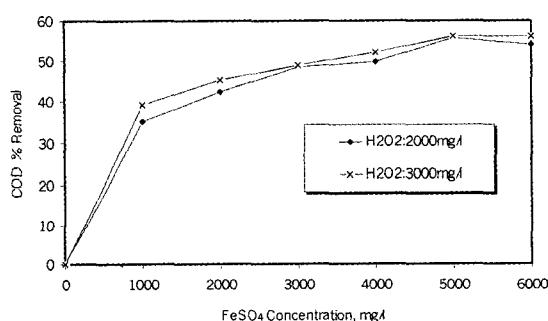


Fig. 7 Effect of  $\text{FeSO}_4$  concentration at fixed  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations on COD removal during Fenton oxidation of the leachate.

### 5) 반응시간

COD농도가 2,738mg/l인 침출수 시료의 pH를 3.5로 조정한 뒤  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 황산철을 각각 2,000mg/l씩 주입하고 30분에서 최대 48시간까지 반응시간을 변화시켜 가면서 반응시간에 따른 COD 제거율을 관찰한 결과 반응시간이 30분일 때 COD 처리효율이

26%에서 시작하여 반응시간이 90분~180분일 때 35~37%로 증가하였다가 반응시간 6시간에서의 COD 제거율 41%를 기점으로 48시간까지 반응시간을 늘려도 COD 제거율은 거의 변하지 않아 반응시간을 6시간 이상 유지하여야 펜턴산화 반응이 완료됨을 알 수 있었다 (Figure 8). 일반폐수의 경우 펜턴산화 처리를 위한 반응시간이 빠르면 5~10분, 길어도 30분 정도면 종결되며<sup>35)</sup>, 복잡한 성상을 지닌 침출수의 경우 1~2시간이 소요되는 것으로 보고되고 있으나<sup>22)</sup>, 본 실험대상 침출수의 펜턴산화 처리에 필요한 반응시간은 적어도 90분 이상 6시간까지 장시간이 소요되어 실제 처리장에 적용시에 제약조건이 될 수 있을 것으로 생각한다.

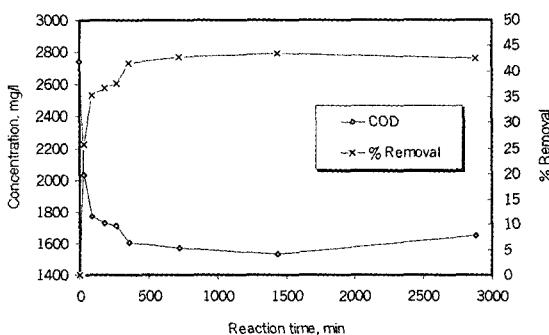


Fig. 8 Effect of reaction time on COD removal during Fenton oxidation of the leachate.

#### 6) COD의 영향

침출수의 유기물농도가 펜턴산화 처리 효율에 미치는 영향과 COD 농도별로  $H_2O_2$  와  $FeSO_4$  주입량에 따른 침출수의 COD 제거효율은 Figure 9에 보는 바와 같다.  $COD_{Cr}$  2738mg/l 인 침출수 시료를 중류수로 각각 1:1과 1:2로 희석하여 COD농도를 1392mg/l 와 973mg/l 로 만든 후 pH를 3.5로 조정하고, 과산화수소와 황산철의 무게비 1:1로 각각의 주입량을 500~3,000mg/l 까지 다르게 하여 6시간 동안 산화반응시키면서 COD<sub>Cr</sub> 제거율을 조사하였다. 이를  $COD_{Cr}$  2753mg/l 인 희석하지 않은 침출수 시료와 비교하여 볼 때  $H_2O_2/Fe^{2+}$  주입량이 3,000mg/l 이상 일 때 54% 이상의 COD 제거율을 나타내었고, 희석한 침출수 시료의  $COD_{Cr}$ 가 1391.7mg/l 인 경우  $H_2O_2/Fe^{2+}$  주입량이 1,500mg/l 이상일 때에 약 50% 이상, 3,000mg/l 일 때 최대 61%의 COD제거율을 보이며, 초기 COD가 973mg/l 인 경우는  $H_2O_2/Fe^{2+}$  각각의 주입량이 1,000mg/l 에서 제거율

이 약 46% 정도로서 그 이상 주입량이 증가하여도 처리율은 높아지지 않았다. 따라서 침출수의 경우 농도가 높을수록 전반적으로 펜턴산화 처리효율이 높아지고 아울러  $H_2O_2/Fe^{2+}$  주입량도 늘어나며 더 긴 반응시간이 필요한 것을 알 수 있다.

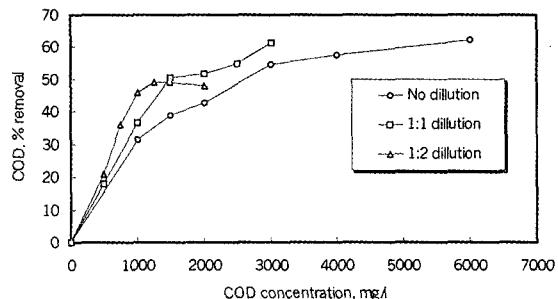


Fig. 9 Effect of leachate COD concentration on COD removal during Fenton oxidation of the leachate.

#### 4. 침출수의 암모니아성 질소 제거

본 연구 대상 침출수와 같이 암모니아성 질소가 고농도로 존재할 경우 생물학적 처리를 용이하게 하기 위해서 침출수에 대한 전처리가 필요한데선행 연구<sup>36)</sup>에 의하면 침출수의  $COD_{Cr}/N$  비가 4.6이상이 되면 전체 질소성분의 90% 이상이 제거되지만  $COD_{Cr}/N$  비가 낮을 경우  $NO_x-N$ 이 그대로 유출되며, 축적된  $NO_x-N$ 은 미생물에 의한 인의 방출을 저해하고, 다른 영양물질의 이용을 방해함으로서 전체적인 유기물 및 인, 질소 제거 효율을 저하시키는 원인이 된다고 하였다<sup>37,38)</sup>.  $NH_3-N$ 를 제거하기 위한 전처리 방법에는 물리적 처리방법으로 air-stripping, struvite에 의한 침전, 역삼투, 전기투석에 의한 제거방법 등이 있고, 생물학적 제거 방법으로는 질산화-탈질에 의한 제거방법이 주로 이용되고 있으며, 화학적 제거방법에는 파과점 염소주입, zeolite와 같은 이온교환수지에 의한 암모니아의 선택적 처리방법 등<sup>39,40)</sup>이 알려져 있으나 그 중에서 간단하면서도 실질적으로 많이 이용되고 있는 air-stripping 방법과 zeolite에 의한 이온교환 방법을 이용하여 침출수의 암모니아성 질소 제거 특성을 관찰하였다.

##### 1) Air-stripping

초기  $NH_3-N$ 의 농도가 2090mg/l 인 침출수 시료의 pH를 9, 10, 11로 조정한 뒤 탈기 시간에 따른 암모니아성 질소의 제거효율을 관찰한 결과 같은 탈기 시간에서는 pH가 높을수록 암모니아성 질소의 제거

효율이 높았고, 20시간까지는 탈기시간이 길수록 지속적으로 제거효율이 증가하였으며, 20시간 탈기 후에 암모니아성 질소의 제거율은 pH 9, 10, 11에서 각각 73.8%, 82.2%, 86.2%이었다(Figure 10). 또한 pH를 11로 조정하였을 때 2시간 탈기한 후 NH<sub>3</sub>-N 제거효율이 약 4%에서 시작하여 17시간 후 약 80%가 제거되었고, 22시간 이후에는 약 95%의 제거율을 보이며 탈기가 거의 완료된 것을 알 수 있었다(Figure 11). 한편 air-stripping은 수온이 저하되면 제거효율이 급속히 떨어지며, 암모니아 처리 후 pH를 재조정하여야 하고, 발생하는 암모니아와 황화수소의 반응으로 대기오염을 유발하는 문제점과 비용이 많이 드는 단점이 있지만 처리공정이 매우 간단하여 운전이 용이하며, 선택적으로 암모니아 처리가 가능하고, 처리수의 암모니아 농도를 낮게 유지할 수 있다는 장점을 가지고 있다<sup>39,41)</sup>.

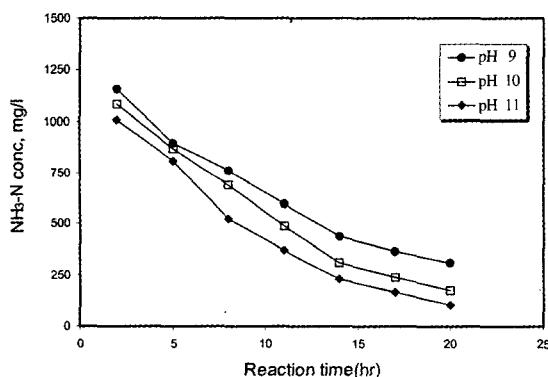


Fig. 10 Effect of reaction time on NH<sub>3</sub>-N removal during air-stripping of the leachate at different pH.

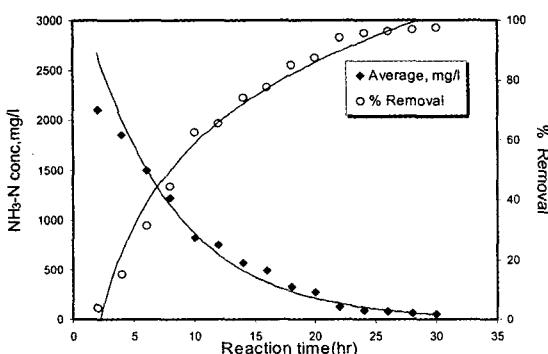


Fig. 11 Effect of reaction time on NH<sub>3</sub>-N removal during air-stripping of the leachate at pH 11.

## 2) Zeolite 처리

천연 zeolite에 의한 NH<sub>3</sub>-N의 제거효율을 반응시간 별로 관찰한 결과 air-stripping에 비해 짧은 시간 안에 높은 NH<sub>3</sub>-N 제거율을 나타내었다. 반응시간 10분만에 약 65%의 NH<sub>3</sub>-N이 제거되었고, 2시간 후에는 약 91%가 제거되었으며, 그 이후에는 거의 처리효율이 향상되지 않았다(Figure 12). Zeolite는 이온교환능력 및 물리화학적인 내성이 뛰어나며 천연 양이온 교환수지로서 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 대한 선택성이 매우 높고, 다른 공정에 비해 제거속도가 매우 빠를 뿐만 아니라 수온의 변화에도 거의 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있기 때문에 고농도의 암모니아뿐만 아니라 저농도의 암모니아에 대하여도 안정적인 처리효율을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>42)</sup>. 또한 공정 자체가 간단하여 기존의 폐수처리 시설에 첨가하기 용이하며, 처리 후 발생하는 물리화학적, 생물학적 부작용이 거의 없는 것으로 알려져 있다.

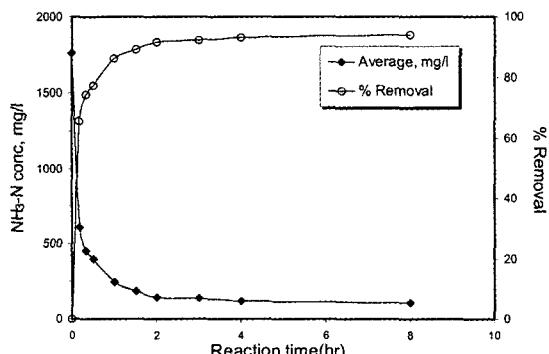


Fig. 12 Effect of reaction time on NH<sub>3</sub>-N removal during zeolite treatment of the leachate.

## 5. 생물학적 처리

### 1) 활성슬러지 처리

K시 쓰레기 매립지 침출수의 생물학적 처리성을 판정하기 위하여 4개 활성슬러지 반응조를 수리학적 체류시간(HRT)을 달리하여 30일간 운용한 결과 유기물질 제거효율은 HRT가 길수록 증가하지만 전반적으로 처리효율은 매우 낮았다. COD제거가 HRT가 5일에서는 전혀 이루어지지 않았고, 10일에서는 10.5%, 16일일 때 25.4%, 29일일 경우 평균적으로 35.7%의 COD가 제거되었으며, BOD는 HRT에 관계 없이 평균 64%에서 80%까지 제거되었다. 그러나 Figure 13에서 보는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 HRT에 관계없이 COD처리효율이 떨어져 처리수의

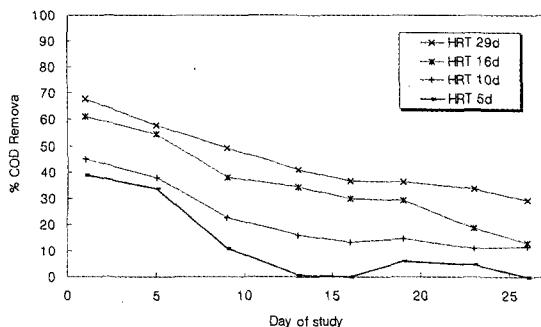


Fig. 13 COD removal efficiency in bench-scale activated sludge units at various HRTs'

수질이 점차 악화되는 경향을 볼 수 있다. 생물학적 처리실험에서 각 반응조의 미생물 농도(MLVSS)는 대략 평균 3000mg/l를 유지하였고, 유기물 기질제거가 제대로 이루어지지 않았기 때문에 잉여 슬러지는 발생하지 않았으며, 슬러지 체류시간(SRT)을 조절하기 위한 슬러지 처분을 한번도 실시하지 않았다. 육안으로 보았을 때 슬러지 침강성은 대체로 양호한 편이었으나 슬러지의 해체에 의한 편 플록 현상이 발생하여 상징액의 수질이 불량해지고, 유출수의 수질이 불안정하게 되어 결국 기질 제거가 제대로 이루어지지 않는 것으로 보인다. 일반적으로 BOD/COD비가 0.5이상인 침출수는 생물학적 처리가 효과적이고, 0.1이하인 경우는 생물학적처리가 어려운 것으로 알려져 있는데<sup>6)</sup> 본 실험에 사용된 침출수의 경우 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비가 0.045로 극히 낮은데다 침출수에 함유된 고농도의 암모니아와 염소이온이 생물학적 처리성을 저해하는 요인으로 작용하리라는 점을 감안할 때 전 처리과정에서 유해성분의 제거뿐만 아니라 난분해성을 감소시켜 주는 물리화학적인 처리방법이 선행되어야만 생물학적인 처리성이 향상될 것

으로 판단된다.

## 2) 전처리 침출수의 활성슬러지 처리

펜던산화와 황산알루미늄 화학응집의 처리효율과 후속 생물학적 처리성을 비교하기 위하여 COD<sub>Cr</sub>농도가 2,241 mg/l인 침출수 시료를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 FeSO<sub>4</sub>의 농도를 각각 2,500 mg/l로 주입하여 pH 3.5의 조건 하에서 펜던산화 처리를 한 결과와 황산알루미늄의 농도 7,500 mg/l, pH 6.8의 조건하에서 전처리를 한 결과는 Table 3에서 보는 바와 같다. 펜던산화 처리를 거친 침출수는 농도가 COD<sub>Cr</sub> 및 COD<sub>Mn</sub>이 각각 1,210 mg/l와 436 mg/l로 나타나 처리효율이 46%와 50%에 달하는 반면 황산알루미늄에 의한 응집처리는 28%정도의 COD와 59%의 BOD가 제거되어 펜던산화 처리의 효율이 월등히 높았다. 그러나 펜던산화 처리를 거친 후 BOD는 오히려 증가하였고 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비와 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Mn</sub>비도 각각 0.22와 0.66으로 증가하여 침출수에 함유된 일부 난분해성 고분자 유기물질이 저분자 유기물로 전환되어 BOD를 높여주었으며 이에 따라 펜던산화 처리를 거친 침출수의 생물학적 분해성을 향상시켜 줄 것으로 판단된다.

Table 4는 펜던산화 및 황산알미늄 응집침전에 의한 전처리를 거친 처리수의 생물학적 분해성을 결정하기 위하여 F/M비 0.1, 체류시간 2일, 인산주입율 COD:P=100:1로 하여 완전혼합형 활성슬러지 법으로 12일간 처리한 결과를 보여주고 있다. 펜던산화 처리수의 COD<sub>Cr</sub> 및 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 각각 48%, 51%로서 황산알미늄 처리수의 25%에 비해 약 두 배정도 처리효율이 우수한 것으로 나타났고, 유출수의 BOD는 평균 14 mg/l, 제거효율이 약 95%로서 황산알미늄 처리수의 생물학적 처리효율에 비하여 월등히 높았다.

Table 3. Comparison of organic removal efficiency for the leachate pre-treated with Fenton's reagent and alum

Parameter	Raw Leachate	Type of Treatment			
		Fenton Oxidation	% Removal	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Coagulation	% Removal
COD <sub>Cr</sub> (mg/l)	2241	1210	46.0	1619	27.8
COD <sub>Mn</sub> (mg/l)	880	436	50.5	638	27.5
BOD <sub>5</sub> (mg/l)	218	264	-21.1	89	59.2
TOC (mg/l)	1666	302	81.9	543	67.4
BOD/COD <sub>Cr</sub> ratio	0.10	0.22		0.06	
BOD/COD <sub>Mn</sub> ratio	0.25	0.66		0.14	

Table 4. Biological treatability of the leachate pre-treated with Fenton oxidation vs. alum coagulation

Parameter	Fenton Treated	alum treated	Parameter	Fenton Treated	alum treated
<b>COD<sub>Cr</sub></b>		<b>COD<sub>Mn</sub></b>			
Influent(mg/l)	1210	1619	Influent(mg/l)	436	638
Effluent(mg/l)	630	1208	Effluent(mg/l)	212	479
% Removal	47.9	25.4	% Removal	51.3	25.0
<b>BOD<sub>5</sub></b>		<b>TOC</b>			
Influent(mg/l)	264	89	Influent(mg/l)	302	543
Effluent(mg/l)	14	26	Effluent(mg/l)	181	370
% Removal	94.6	71.7	% Removal	40.3	32.0

Table 5. Performance summary of SBR processes for treatment of the leachate with varying operating conditions

Parameter	Influent Leachate (mg/l)	R1-1		R1-2		R1-3	
		Effluent (mg/l)	% Removal	Effluent (mg/l)	% Removal	Effluent (mg/l)	% Removal
COD <sub>Cr</sub>	3070	1299	57.7	1624	47.1	1417	53.8
BOD <sub>5</sub>	292	30	89.6	79	72.8	68	76.7
NH <sub>3</sub> -N	1890	506	72.0	526	70.9	466	74.2
NO <sub>3</sub> -N	-	800	-	1041	-	947	-
NO <sub>2</sub> -N	-	4	-	186	-	80	-

Note : Effluent concentrations are mean values

### 3) SBR에 의한 생물학적 처리 특성

완전 혼합형 활성슬러지법에 의한 침출수의 처리 결과와 SBR을 이용한 몇 차례의 예비실험 결과를 토대로 HRT를 15일로 하고 각 단계별 공정시간을 다르게 하여 26일간 3개의 SBR 반응조를 운전한 결과는 Table 5에 나타난 바와 같다. 각 단계가 주어진 R1-1 반응조의 COD<sub>Cr</sub> 및 BOD<sub>5</sub> 제거효율이 각각 57.7%와 89.6%로 가장 높았고, NH<sub>3</sub>-N은 pre-anoxic 단계를 22시간으로 가장 길게 준 R1-3 반응조에서 74.2%로 가장 많이 제거되었다. 또한 Figure 14에서 보는 바와 같이 초기에는 3개의 반응조 모두가 희석효과로 인하여 유출수의 COD<sub>Cr</sub>농도가 점차 상승하였으며, 15일 HRT의 1cycle과 비슷한 시점인 14일을 기점으로 R1-1 및 R1-2 반응조는 대체로 일정한 COD<sub>Cr</sub>농도로 안정된 유출수를 유지하였고, 특히 모든 단계를 준 R1-1 반응조는 약 50% 이상의 COD<sub>Cr</sub> 처리효율을 나타낸 반면 R1-3 반응조는 지속적으로 유출수의 COD<sub>Cr</sub>농도가 증가하는 양상을 나타

내었다. 한편 유출수의 NH<sub>3</sub>-N의 농도는 3개 반응조 모두 지속적으로 증가하여 탈질 및 질산화 반응이 원활히 이루어지지 않은 것을 알 수 있었고, pre-anoxic 및 post-anoxic 단계가 모두 주어진 R1-1 반응조는 유출수의 NO<sub>3</sub>-N농도가 안정적이었으며 NO<sub>2</sub>-N의 농도도 높을 뿐 아니라 변화폭이 심하였고, NO<sub>2</sub>-N의 농도도 R1-1 반응조에 비해 월등히 높고 지속적으로 증가하여 축적되는 양상을 띠고 있었다. 이것은 무산소 기간(pre-anoxic 및 post-anoxic 단계) 중에 COD/N비가 높으면 탈질화 반응이 활발히 일어나 총 질소 제거율이 증가한다는 보고<sup>[36]</sup>와는 달리 본 실험의 대상 침출수와 같이 COD/N의 비가 낮은 경우에는 NO<sub>x</sub>-N가 미처 탈질되지 못한 채 그대로 유출되기 때문이다<sup>[43,44]</sup>. 이상의 결과로부터 3개 반응조에서 유기물 제거 및 질소 제거 측면에서 가장 효율적인 공정은 pre-anoxic 및 post-anoxic 단계를 11시간으로 준 R1-1 SBR 반응조인 것을 알 수 있다.

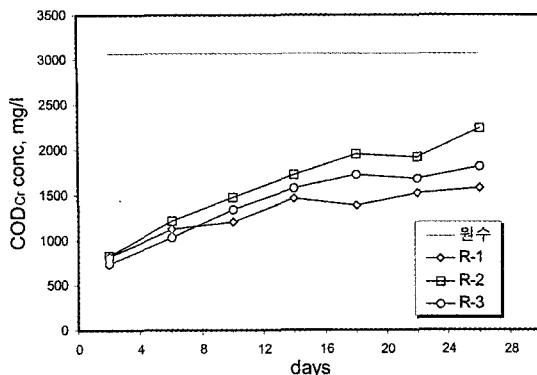


Fig. 14 Effluent COD<sub>Cr</sub> concentrations of SBRs' for treatment of the leachate with varying operating conditions.

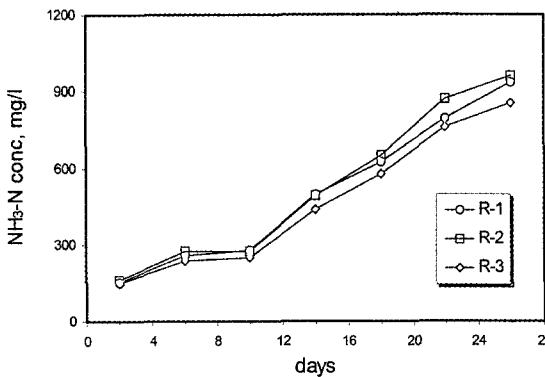


Fig. 15 Effluent NH<sub>3</sub>-N concentrations of SBRs' for treatment of the leachate with varying operating conditions.

#### 4) Air-stripping 전처리 후 SBR처리

전 실험의 결과를 바탕으로 적절한 운전시간 조건  
(Pre Ax; 11hr, Ox; 24hr, Post Ax; 11hr, Settle;

2hr)을 적용하여 전처리를 하지 않은 침출수 시료를 주입한 SBR 반응조(R2-1), R2-1과 각 공정별 시간 조건을 동일하게 하고 air-stripping에 의해 전처리를 한 침출수 시료를 투입한 SBR 반응조(R2-2) 및 폭기시간을 36시간으로 길게 하고 Pre Ax와 Post Ax를 5시간, Settle 2시간의 조건을 준 반응조(R2-3)의 처리 효율을 30일간 관찰하였다.

COD<sub>Cr</sub> 제거효율은 반응조 R2-1에서 평균 58.2%, 반응조 R2-2 45.6%, 반응조 R2-3 59.6%로 폭기시간을 36시간으로 한 반응조의 제거효율이 가장 높았으나 전반적으로 R2-1 반응조와 큰 차이가 없었으며, BOD<sub>5</sub> 제거효율은 3개 반응조 모두 평균적으로 92% 이상의 높은 제거율을 보여 주었다. 그러나 NH<sub>3</sub>-N 제거효율은 평균적으로 R2-1 반응조 94.3%, R2-2 반응조 98.7%, R2-3 반응조 95.5%로 나타났으나 무산소 공정의 배당된 시간이 짧은 R2-3 반응조의 경우는 NO<sub>x</sub>-N의 형태로 미처 탈질되지 못한 질소의 양이 많았고, R2-1 반응조도 air-stripping 처리를 한 반응조에 비해 높은 NO<sub>x</sub>-N 축적율을 나타내었다(Table 6).

Fig. 16에서 보는 바와 같이 3개 반응조의 유출수 모두 30일간 안정된 COD<sub>Cr</sub> 농도를 유지하였으며, 실험기간 동안 R2-1 및 R2-3 반응조는 전반적으로 60%에 가까운 처리효율을 유지한 반면 R2-2는 대체로 45% 정도의 COD<sub>Cr</sub> 처리효율을 나타내어 air-stripping 전처리가 유기물 제거효율에 영향을 주지 않은 것을 알 수 있다. 또한 유출수의 NH<sub>3</sub>-N 농도는 초기에는 R2-1 및 R2-3 두 반응조에서 제거율이 저조하였으나 10일 이후부터는 air-stripping 처리한 R2-2 반응조의 NH<sub>3</sub>-N 농도와 유사하였다. 그러나

Table 6. Performance summary of SBR processes for treatment of the leachate pre-treated with air-stripping

Parameter	Influent Leachate (mg/l)	R2-1		R2-2 <sup>1)</sup>		R2-3	
		Effluent (mg/l)	% Removal	Effluent (mg/l)	% Removal	Effluent (mg/l)	% Removal
COD <sub>Cr</sub>	3780	1582	58.2	2056	45.6	1529	59.6
BOD <sub>5</sub>	804	43	94.6	79	92.2	35	95.7
NH <sub>3</sub> -N	2004	114	94.3	26	98.7	89	95.5
NO <sub>3</sub> -N	2.4	145	-	61	-	178	-
NO <sub>2</sub> -N	-	79	-	8	-	99	-

Note : Effluent concentrations are mean values

1) Pretreated with air-stripping

상대적으로 많은 양의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 축적, 특히  $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 축적을 두 반응조에서 관찰할 수 있었으며, Oxic 기간의 증가는 유기물의 세거 측면에서는 이로우나  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 축적을 증가시키는 것을 알 수 있다<sup>45)</sup>. 또한 COD/N의 비가 높아지면 무산소 기간 중에 탈질 반응이 활발히 일어나 질소제거 효율이 높아지지만 COD/N의 비가 낮아질 경우  $\text{NO}_x\text{-N}$ 이 탈질되지 못한 채 그대로 유출되기 때문에 처리효율이 낮아진 것으로 볼 수 있다. 그러므로 전체적인 질소제거의 측면에서 볼 때 air-stripping에 의한 전처리 과정을 거친 침출수를 투입한 SBR의 경우 COD/N의 비가 초기 상태에서부터 높기 때문에 질소제거 효율이 높게 나타난 것을 알 수 있다<sup>43)</sup>.

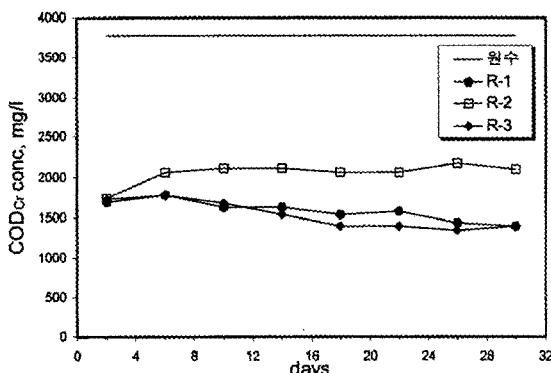


Fig. 16 Effluent COD<sub>Cr</sub> concentrations of SBRs' for treatment of the leachate pre-treated with air-stripping.

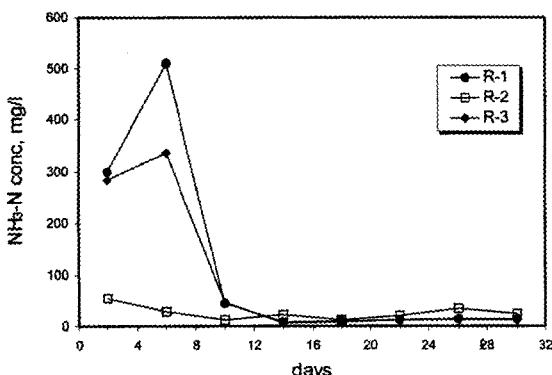


Fig. 17 Effluent NH<sub>3</sub>-N concentrations of SBRs' for treatment of the leachate pre-treated with air-stripping.

를 주입한 반응조(R3-2), 분말 활성탄(PAC)을 투입한 반응조(R3-3)의 30일간 실험기간 동안 COD<sub>Cr</sub> 제거효율은 PAC 처리한 반응조(R3-3)가 가장 높은 제거효율을 나타내었으나 3개 반응조에서 평균 70% 이상의 처리효율을 나타내어 큰 차이는 없었으며, 30일 후 최종 제거율은 모두 약 80% 이상이었다(Table 7). 또한 BOD<sub>5</sub> 제거효율은 모두 98.2 %로 매우 높았으며 NH<sub>3</sub>-N는 3개 반응조에서 모두 평균 99% 정도가 제거되어 실험기간 동안 유출수의 NH<sub>3</sub>-N농도가 50mg/l 이하로 유지되었지만 zeolite처리를 하지 않은 R3-1 반응조와 PAC 처리한 R3-3 반응조의 NO<sub>3</sub>-N농도는 평균 165mg/l, 199mg/l로 zeolite처리를 한 R3-2 반응조의 31mg/l에 비해 약 5~6배가 더 높았으며, NO<sub>2</sub>-N의 농도는 3개 반응조에서 모두 매우 낮게 유지되었다(Figure 19, Table 7). 이것은 전 실험에서와 같이 COD/N의 비가 낮아질 경우 NO<sub>x</sub>-N이 탈질되지 못한 채 그대로 유출되기 때문에 전체 시스템의 질소처리 효율이 낮아진 것으로 보인다. 일반적으로 COD<sub>Cr</sub>/N비가 7 이상일 경우 탈질 반응이 잘 일어나고, 부족한 탄소원은 외부에서 공급하여 전체적인 질소 제거효율을 높일 수 있으며, COD<sub>Cr</sub>/NO<sub>3</sub>-N의 비가 낮다면 슬러지 체류시간(SRT)을 길게 하여 처리하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다<sup>37)</sup>. 끝으로 본 실험에서 전체적인 유기물 및 NH<sub>3</sub>-N 제거효율이 전 실험에서보다 높았던 이유는 침출수 시료의 생분해성과 반응조내의 미생물의 적응 정도 차이에서 발생한 것으로 생각된다.

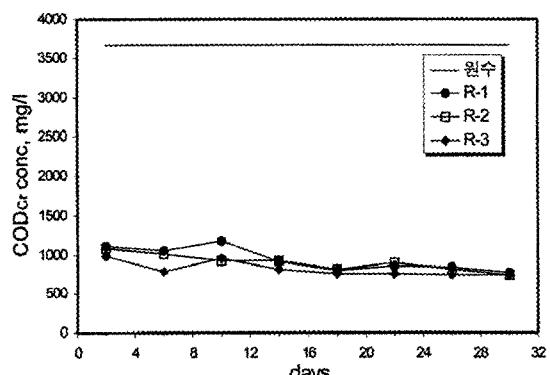


Fig. 18 Effluent COD<sub>Cr</sub> concentrations of SBRs' for treatment of the leachate pre-treated with zeolite and PAC.

### 5) Zeolite 전처리 및 PACT에 의한 SBR 처리

Fig. 18에서 보는 바와 같이 처리하지 않은 침출수를 주입한 반응조(R3-1), zeolite로 전처리한 침출수

Table 7. Performance summary of SBR processes for treatment of the leachate pre-treated with zeolite and PAC

Parameter	Influent leachate (mg/l)	R3-1		R3-2 <sup>1)</sup>		R3-3 <sup>2)</sup>	
		Effluent (mg/l)	Removal (%)	Effluent (mg/l)	Removal (%)	Effluent (mg/l)	Removal (%)
COD <sub>Cr</sub>	3665	944	74.2	885	75.9	855	76.7
BOD <sub>5</sub>	873	16	98.2	17	98.1	15	98.3
NH <sub>3</sub> -N	1765	23	98.7	20	98.9	18	99
NO <sub>3</sub> -N	12	166	-	32	-	200	-
NO <sub>2</sub> -N	-	2	-	1	-	1	-

Note : Effluent concentrations are mean values

1) Pretreated with zeolite

2) PAC treatment

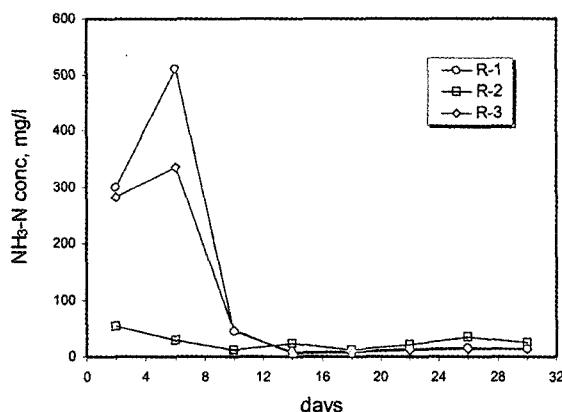


Fig. 19 Effluent NH<sub>3</sub>-N concentrations of SBRs' for treatment of the leachate pre-treated with zeolite and PAC.

#### IV. 결 론

소도시 쓰레기 매립지에서 발생하는 침출수를 효율적으로 처리할 수 있는 처리공정의 개발과 실제 침출수 처리장 운영 및 설비의 개선에 필요한 기초자료를 제공할 목적으로 경남 K시 쓰레기 매립지 침출수를 대상으로 기본적인 물리화학적 처리방법과 펜던산화 처리방법을 적용하여 적정 주입량과 반응 조건 등을 파악하고, 활성슬러지 및 연속회분식 활성슬러지 공정 등 생물학적 폐수처리 방법을 적용하여 유기물 및 질소 제거효율을 평가, 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

조사대상 침출수를 화학응집제에 의해 처리 실험

한 결과 황산알루미늄의 COD 제거율은 최대 약 32%, 황산철(II)은 약 23%, 염화철(III)은 21% 정도였으며, 적정주입량은 각각 10,000mg/l ~ 15,000mg/l, 1,000mg/l, 500 mg/l ~ 2,000 mg/l 이었다.

COD<sub>Cr</sub> 약 2,000mg/l ~ 3,000 mg/l 인 실험대상 침출수의 펜던산화 처리의 최적 반응조건은 pH 3.5, 반응시간은 6시간, 과산화수소와 황산철(II)의 주입량은 무게비가 1:1로서 각각 2,000~3,000mg/l 이었고, 침출수의 COD농도가 높을수록 전반적으로 처리효율이 좋았으며, 최적 반응조건일 때 50%이상의 COD가 제거되었다.

암모니아성 질소를 제거하기 위하여 침출수의 전처리 과정으로 air-stripping을 이용한 경우 97%의 높은 NH<sub>3</sub>-N 제거율을 나타내었으나 탈기 시간과 비용 등이 과다하게 소요되는 반면, zeolite를 이용한 전처리는 94%의 NH<sub>3</sub>-N 제거율을 나타내었으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 대한 선택성이 매우 높았고, air-stripping에 비해 NH<sub>3</sub>-N 제거속도가 매우 빨랐다.

전처리 없이 조사대상 침출수를 실험실 규모의 완전 혼합형 장기폭기방식의 활성슬러지법에 의해 처리 실험을 한 결과 HRT가 증가하고 F/M비가 감소할수록 유기를 처리효율이 일부 향상되었으나 HRT 29일에서 처리효율이 36%에 불과하여 생물학적 처리성이 매우 낮았다. 펜던산화 처리 후에 BOD/COD비가 현저히 증가하였으며, 활성슬러지법에 의한 후속 생물학적 처리효율도 증가하여 COD 제거율이 약 50%, BOD<sub>5</sub>는 95% 정도가 제거되었다.

연속회분식 활성슬러지법(SBR)은 일반 활성슬러

지법에 비해 침출수의 유기물 및 질소성분의 제거 능력이 우수하였고, 적정운전 조건 하에서 최대 COD<sub>Cr</sub> 74%, BOD<sub>5</sub> 98%, 특히 NH<sub>3</sub>-N는 99%까지 제거할 수 있었다. 침출수를 air-stripping 및 zeolite로 전처리 한 후 SBR에 의한 COD<sub>Cr</sub> 제거효율은 전처리하지 않는 경우와 큰 차이가 없었고, SBR에 PAC를 투입 하였을 경우 COD<sub>Cr</sub> 제거효율은 약간 향상되었다.

이상의 결과를 볼 때 쓰레기 매립지 침출수의 펜던 산화 처리가 유기물의 제거 측면에서 가장 우수한 전처리 방법이며, 특히 침출수의 난분해성 고분자 유기물이 보다 분해가 잘되는 저분자 유기물로 전환되어 생물학적처리 효율을 향상시켜 주기 때문에 생물학적처리의 전처리나 후처리 단계로서 침출수에 적용 가능할 것으로 판단되나 약품 비용 및 화학슬러지 처리 등의 문제점도 감안하여 처리 공정의 선택이 이루어져야 할 것이다. 또한 침출수의 유기물과 질소성분을 동시에 효율적으로 제거하기 위한 주처리 공정으로 SBR를 이용한 생물학적 처리방법의 적용이 충분히 가능한 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) 환경부 : 환경백서, 588-599, 2001.
- 2) 송준상 등 : 고형폐기물 매립지의 침출수에 관한 연구(II). 국립환경연구원보 14, 343-352, 1992.
- 3) Keenan, J.D. and Steiner, R.L : Landfill leachate treatment. *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 56(1), 27-33, 1984.
- 4) 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, *Water Environ. Res.*, 67(2), 238-243, 1995.
- 5) Pohland, F.G. and Harper, S.R : Landfills: Lessening environmental impacts, *Civil Eng.*, 66, 115-121, 1988.
- 6) Chian, E.S.K. and Dewalle, F.B : Sanitary landfill leachates and their treatment. *J Environ. Engr Div.*, ASCE, 102, EE2, 411-431, 1976.
- 7) Lugowski, A.L., Haycock, D., Poisson, R. and Beszedits, S : Biological Treatment of Landfill Leachate. 44th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 565-571, 1990.
- 8) Kang, S.J., Englert, C.J., Astfalk, T.J. and Young, M.A : Treatment of Leachate from a Hazardous Waste Landfill. 44th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 573-579, 1990.
- 9) Ying, W.C., Wnukowski, J., Wilde, D. and McLeod, D : Successful Leachate Treatment in SBR-Adsorption System. 47th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 501-518, 1993
- 10) Yang, L. and Henderson, J.P : Removal of Nitrogen from Long-Term Operated Landfill Leachate by Two A/O System with Suspended- and Attached Growths Cultures. 48th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 445-453, 1994.
- 11) 석종혁, 조광명 : 활성슬러지공법에 의한 도시쓰레기 매립지 침출수의 처리. *J. KSWPRC*, 7(3):162-169, 1991.
- 12) 김수생, 성낙창, 박출재 : 도시폐기물 침출수의 생분해성 실험에 관한 연구. 동아대학교 환경문제연구소 연구보고, 13(1), 5-18, 1990.
- 13) 김수생, 성낙창, 박현건, 장성호 : 쓰레기 침출수의 생분해성 실험에 관한 연구. 동아대학교 환경문제연구소 연구보고, 15(1), 13-24, 1992.
- 14) 이종근, 김동윤, 김창원 : 도시 쓰레기 매립장에서 유출되는 침출수의 처리에 관한 연구. 부산대학교 환경문제연구소 환경연구보, 제6권, 15-27, 1988.
- 15) Boyle, W.C. and Ham, R.K : Biological Treatability of Landfill Leachate. *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 46(4), 860-872, 1974.
- 16) 이병인 : 도시폐기물 매립지 침출수의 적정처리에 관한 연구-난지도 폐기물 매립지 침출수를 대상으로-. *한국환경과학회지*, 4(3), 269-276, 1995.
- 17) Keenan, P.J., Iza, J. and Switzibaum, M.S.: Municipal Solid Waste Landfill Leachate Treatment with a Pilot-Scale, Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Bed Filter Reactor, Emphasizing Inorganic Solids Development. 46th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 773-782, 1992.
- 18) 김철, 임경택 : UBF 반응기에 의한 매립지 침출수 처리에 관한 연구. 동아대 환경문제연구소, 18(2), 1-18, 1995.
- 19) 윤성호, 박승조 : UASB 공법에 의한 쓰레기 매립장 침출수 처리에 관한 연구. 동아대 환경문제연구소, 16(2), 91-102, 1993.
- 20) Kinman, R.N. and Nutini, D.L : Physical/Chemical Treatment of Sanitary Landfill Leachate. 46th Industrial

- Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 793-799, 1992.
- 21) Loizidou, M., et al.: Physical chemical treatment of leachate from landfill. *J. Environ. Sci. Health*, 27(4); 1059-1073, 1992.
- 22) 이철태 등 : Fenton 시약에 의한 도시쓰레기 매립지 침출수의 COD제거에 관한 연구. *한국폐기물학회지*, 13(3), 375-385, 1995.
- 23) 이정식 등 : 도시쓰레기 매립지 침출수의 오존처리. *J. KSWPRC*, 49-55, 1994.
- 24) 장대영 : 폐수처리장 2차 침출수의 Fenton 산화전 처리가 공정생물막 반응기에 미치는 영향. *부산대 환경공학과 공학석사논문*, 4-51, 1995.
- 25) Bishop, D.F., et al : Hydrogen peroxide catalytic oxidation of Refractory organics in municipal waste waters. *I&EC Process Design and Development*, 7(1), 110-117, 1968.
- 26) 허인량 등 : Fenton 산화를 이용한 단순매립지 침출수의 난분해성 유기물과 색도의 제거. *대한환경공학학회지*, 18(1), 43-54, 1996.
- 27) Kinman, R.N. and Nutini, D.L : Reverse Osmosis Treatment of Landfill Leachate. 45th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 617-622, 1991.
- 28) Isaacs, D.A., Li, A. and O'Leary, K : Application of Ultrafiltration for the Treatment of Landfill Leachate. 46th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 583-590, 1992.
- 29) Pirbazari, M., Badriyha, B.N., Ravindran, V. and Kim, S.H : Treatment of landfill leachate by biological active carbon absorbers. 44th Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 555-563, 1990.
- 30) Rogoszewski, P., Bryson, H. and Wagner, K : Remedial Action Technology for Waste Disposal Sites. Noyes Data Corp., Park Ridge, 192-234, 1983.
- 31) McArdle, J.L., Arozarena, M.M. and Gallagher, W.E : Treatment of Hazardous Waste Leachate-Unit Operations and Costs. Noyes Data Corp., Park Ridge, 1988.
- 32) 현대건설기술연구소 : 쓰레기 매립지 Leachate 처리방법에 관한 조사, 3-22, 1993.
- 33) 동화기술 편집부 : 수질오염, 폐기물, 토양오염, 공정시험방법. *동화기술*, 115-191, 1996.
- 34) APHA, AWWA, WPCA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Ed., APHA, Washington, D.C., 1992.
- 35) 오동규 : 펜턴시약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리. *인하대 화학공학과 공학박사학위논문*, 53-118, 1993.
- 36) 최의소, 이경수 : SBR에 의한 폐기물 침출수의 질소 제거. *수질보전학회지*, 12(3), 257-265, 1996.
- 37) Abufayed, A. and Schroeder, E.: Performance of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source. *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 58(5); 387-397, 1986.
- 38) 최찬식 : 질소 산화물과 협기성 기간이 SBR처리에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. *서울대 토폭학과 공학석사 학위논문*, 1-24, 1991.
- 39) 정윤철 : 침출수의 암모니아성 질소 및 유기물 제거 연구. *인제대학교 환경연구소 제5회 심포지움 발표논문집*, 87-100, 1996.
- 40) 배재호 : 생물학적 질소제거, Fenton 반응 및 후생물학적 처리를 이용한 침출수의 처리. *인제대학교 환경연구소 제5회 심포지움 발표논문집*, 101-112, 1996.
- 41) 최재완 : 정수처리 공정에서 제올라이트에 의한 암모니아 제거에 공존양 이온이 미치는 영향. *서울대 토폭공학과, 공학박사 학위논문*, 1-15, 1996.
- 42) Semmens, M., Tauxe, A. and Booth, A : Clinoptilolite column ammonia removal model. *ASCE*, 104, 231-244, 1978.
- 43) Hanaki, K. and Matsuo, K : Production of nitrous oxide gas during denitrification of waste water. *Wat. Sci. Tech.*, 26(5), 1027-1036, 1992.
- 44) Robert, G. and Peter, A : Treatment of hazardous landfill leachate using Sequencing Batch Reactor. 41st Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers Inc., Celsea, Michigan, 272~282, 1987.
- 45) Silverstein, J. and Schroeder, E : Performance of SBR activated sludge processes with nitrification/denitrification. *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 55(4), 377-384, 1983.