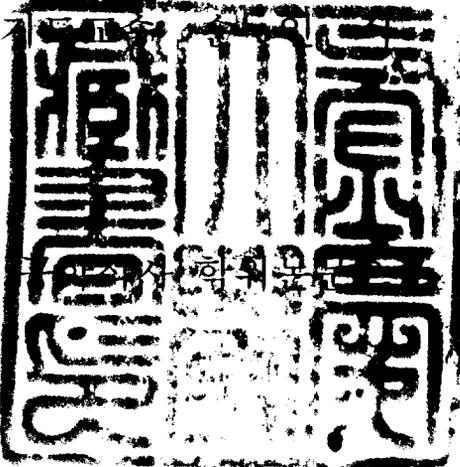


공학석사 학위논문

물리화학적 방법에 의한 고농도의
암모니아성 질소제거

이 논문을 에 출함.

2005년 8월

부경대학교 산업대학원

토목공학과

곽영업

이 논문을 곽영업의 공학석사 학위논문으로 인준함

2005년 6월 17일

주 심 공학박사 이 상 호



위 원 공학박사 정 진 호



위 원 공학박사 손 인 식



목 차

표 목차	vi
그림 목차	vii
ABSTRACT	viii
제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌연구	3
2.1 국내외 기술 개발 현황	3
2.2 침출수내 암모니아의 형태 및 비율	5
2.3 질소처리방법	7
2.3.1 물리화학적 처리방법	8
2.3.2 생물학적 처리방법	17
제 3 장 실험방법	18
3.1 zeolite를이용한 암모니아 흡착능 실험	19
3.2 활성탄 칼럼에 의한 암모니아 제거	21
3.3 암모니아 스트리핑에 의한 질소 제거	23
제 4 장 결과 및 고찰	28
4.1 유입수의 특성	28
4.1.2 기초수질 분석	28
4.1.2 이온성 성분 분석	30
4.2 zeolite를 이용한 암모니아 흡착능 실험 (Lab scale 실험)	32
4.3 활성탄 칼럼에 의한 암모니아 제거	36
4.4 암모니아 스트리핑에 의한 질소 제거	38

4.4.1 스트리핑 시간이 암모니아 제거에 미치는 영향	38
4.4.2 온도가 암모니아스트리핑에 미치는 영향	40
4.4.3 감압이 암모니아 스트리핑에 미치는 영향	42
4.5 액/기 비가 암모니아 스트리핑에 미치는 영향	44
4.6 cyclone type의 암모니아스트리핑	49
4.7 고찰	51
제 5 장 결 론	52
참고문헌	53

표 차례

표 2.1	각 국의 침출수 처리기준 비교	4
표 2.2	암모니아(NH_4^{+-}N) 이온화 상수 ($K_a : 5\sim 30^\circ\text{C}$)	5
표 4.1	기초수질분석	28
표 4.2	침출수의 이온성분 분석	30
표 4.3	침출수의 중금속 분석	31

그림 차례

그림 4.1 고농도 원수의 암모니아의 제올라이트 흡착실험	32
그림 4.2 처리수의 암모니아 제거를 위한 제올라이트 흡착실험	33
그림 4.3 체류시간에 따른 활성탄 흡착실험	37
그림 4.4 스트리핑 시간이 암모니아 제거에 미치는 영향	39
그림 4.5 온도가 암모니아 스트리핑에 미치는 영향	41
그림 4.6 감압이 암모니아 스트리핑에 미치는 영향	43
그림 4.7 액/기 비가 암모니아 스트리핑에 미치는 영향	45
그림 4.8 공기량이 암모니아 스트리핑에 미치는 영향	46
그림 4.9 공기유량에 따른 암모니아 스트리핑 효과	47
그림 4.10 암모니아 탈기회수 증가에 따른 암모니아 제거효과	48
그림 4.11 시간에 따른 cyclone type의 암모니아 스트리핑	50

Removal of high concentration Ammonia nitrogen by physical and chemical treatment process

Gwak, Young-Ub

*Department of Civil Engineering, Graduate School of Industry,
Pukyong National University*

ABSTRACT

Nitrogen compounds are one of the major pollutants which cause eutrophication problems of the river or lake and red tides problem of the ocean. Recently, available technologies for the removal of nitrogen compounds are mostly biological treatment. However, biological treatment is only effective for 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 available biological treatment technologies. Therefore, the purpose of this study are to investigate the possibility of applying ammonia stripping process as a post physical and chemical process for the removal of high concentration ammonia nitrogen in landfill leachate and to establish the optimum operation factor and the optimal treatment method of high concentration ammonia nitrogen in landfill leachate. It can be concluded that ammonia stripping technology which was very effective for the removal of high concentration of ammonium compounds. In ammonia stripping process, the removal rate of ammonia nitrogen increased by increasing stripping time and reaction

temperature.

Also, the optimum process for the ammonia nitrogen removal was found out the type of cyclon ammonia stripping process. In the type of cyclon ammonia stripping process, the removal rate of ammonia nitrogen increased by increasing cycle. When ammonia stripping process is operated, the removal efficiency of ammonia nitrogen increased by increasing liquid/air ratio.

제 1 장 서 론

폐기물 매립지에서 발생하는 침출수는 매립되는 쓰레기의 종류, 매립쓰레기량, 매립기간, 매립지형, 매립방법, 강우량, 기후조건, 쓰레기 다짐정도 등 많은 환경변수에 따라 수질과 발생량이 다양하게 나타나며, 더욱이 최근에는 생활수준과 산업기술의 발달로 새로운 합성물질이 함유된 생활폐기물의 매립으로 인하여 침출수의 질은 더욱 다양하고 복잡하게 나타난다(Robinson, 1982; Christensen, 1992). Fulvic-like Material과 같은 난분해성 유기물질과 함께 침출수처리에 어려움을 유발하는 오염물질은 질소로 침출수에 함유된 질소는 매립초기에 비하여 약 5~6년 정도 매립시간이 경과되었을 때 약 5배 이상 증가하는 경향을 나타내며, 농도범위는 대개 300~4,000 mgN/L로 다양하게 나타난다(Chian, 1977; Anagiotou, 1993; Loizidou, 1993; 환경관리공단, 1997).

우리나라의 폐기물 매립지 침출수처리는 그동안 BOD, COD 등 유기물질만을 처리하기 위하여 대부분 활성슬러지(Activated Sludge)를 이용한 생물학적 처리를 실시하여 왔으며, 침출수에 고농도로 함유된 질소는 거의 처리하지 못하고 있는 상태이다.

특히, 무기성 매립장에서 발생하는 침출수 중에 함유된 고농도의 질소성분을 생물학적으로 처리하는 것은 매우 어려운 실정이다(환경부, 1997).

본 연구는 무기성 폐기물 처리장에서 발생하는 침출수에 함유된 질소성분을 처리하기 위해 수행되었는데, 무기성 폐기물 처리장의 경우 1차 화학적 처리를 거쳐 수산화물에 의한 침전반응을 시킨 후 포기, 펜톤산화 및 활성탄공정 후 여과장치를 통해 폐수처리를 실시하여 왔다. 이와같은 폐수처리를 실시할 경우, 함유된 유기물질은 펜톤산화를 거치는 단계에서 대부분 제거가 일어나고 있지만, 연구대상인 침출수에 함유된 질소는 대개 800 mgN/l 이상 고농도로 함유되어 있어 적정 처리가 대단히 어려우며, 대부분 암모니아화(Ammonification)되어 있는 질소의 경우는 제거되지 않고 그대

로 분류되고 있는 실정으로, 고농도 질소를 적정하게 처리하기 위한 처리 방법이 필요한 상태이지만, 대부분의 매립장에는 질소처리를 위한 처리공정이 설치 운영되고 있지 못한 실정이다. 따라서, 본 연구 수행을 통해, 처리가 어려운 고농도 질소를 함유한 침출수의 효율적인 질소처리를 위한 효율적인 방안을 제시하고 현장에 적용 가능한 여러 인자를 산출하여 현장에서 사용가능한 물리화학적 후처리 공정을 제시하는데 목적이 있다.

제 2 장 문헌연구

2.1 국내외 기술 개발 현황

다음 표 2.1은 2003년 우리나라 매립시설 침출수의 오염물질 배출허용기준 및 외국의 침출수 배출허용기준 사례를 나타낸 것으로 우리나라의 경우 청정지역, 가지역, 나지역의 세지역으로 구분하여 중금속 등을 제외한 SS, BOD, COD, 및 영양소의 배출허용기준을 나타내었다. 침출수는 대체로 유기물함량이 높고 질소성분이 대부분 암모니아형태로 존재하며, 인 및 중금속 함량이 비교적 낮은 것이 특징으로 매립초기에 침출수에 함유된 유기화합물은 대개 휘발성으로 되어 있고, 주요 구성성분은 유기산, 단백질, 아미노산, 탄수화물 등이며 매립경과시간에 따라 침출수 중의 오염물질 구성비가 초기 산생성시기(Acetic Phase)에서와 메탄생성시기(Methanogenic Phase)에서 각각 다르게 나타난다(Anderson, 1993; US EPA, 1995).

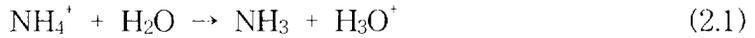
표 2.1 각 국의 침출수 처리기준 비교

구분		BOD ₅ (mg/l)	COD _{Mn} (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	SS (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	TKN (mg/l)	기준년도
한국 <2000톤 이하>	청정 지역	30	50	400 (90%)	30	30 (95%) <150>	150 (85%)	.	2003
	가지역	50	80 <100>	600 (85%)	50	60 (90%) <200>	200 (80%)	.	-
	나지역	70	100 <150>	800 (80%)	70	60 (90%) <300>	300 (70%)	.	
미국 (Pensylvania)		100	-	-	-	35	-	-	1996
일본	하천	160	-	-	200	-	-	-	1996
	해양	-	160	-	200	-	-	-	
영국 (Bennadrave)		60	-	-	100	80 (NH ₄ - N)	-	-	
독일		20		200	20		10		1989
스위스		20			20		0.3		1989
오스트리아		25		90	30		1.5		

주) ()안의 수치는 처리효율을 표시한 것이며, 침출수 원수의 화학적산소요구량이 4,000 mg/l을 초과하는 경우에는 ()안에 표기한 처리효율 이상이 되도록 처리하여야 함.

2.2 침출수내 암모니아의 형태 및 비율

암모니아는 수중에서 암모늄이온(NH_4^+)과 이온화되지 않은 암모니아(NH_3) 두 가지 형태로 존재한다. 자연수에 있어서 암모니아의 가수분해는 식 2.1의 반응에서도 알 수 있는 바와 같이 암모니아 이온의 비율이 유리 암모니아의 비율보다 항상 크다. 암모니아의 가수분해에 영향을 미치는 요인은 NH_4^+ 보다도 NH_3 농도에 의존한다.



위 반응은 pH, 온도, 염분도에 의해서 조절되는데 그 중에서도 pH가 가장 큰 영향을 나타낸다. NH_3 의 비율은 수온보다는 pH 변화에 따라 크게 변화한다. 온도의 영향은 높은 온도에서는 암모늄이온의 가수분해가 증가되고 염분도가 떨어지면 훨씬 적게 증가한다. 염분도의 영향은 이온강도가 높은 물에서는 유리암모니아의 활성을 감소시킨다. 따라서 pH 값이 같을 때 물 속의 전체 NH_4^+-N 이 같을 때 염분도가 높은 침출수의 경우 일반적인 폐수보다도 NH_3 의 양이 적게 녹아있다(US EPA, 1995).

표 2.2 암모니아(NH_4^+-N) 이온화 상수 ($K_a : 5\sim 30^\circ\text{C}$)

온도(°C)	5	10	15	20	25	30
pKa	9.9	9.73	9.56	9.4	9.24	9.09

또한, 수중의 암모니아와 암모늄의 평형관계를 살펴보면 기-액상 조성 사이, 즉 기-액 계면간의 평형을 pH와 온도에 크게 영향을 받는다. 암모니아는 그 대표적인 예이며, 수중에서는 식 2.2와 같이 평형을 이룬다.



지금 수온 25°C에서 NH₃의 해리정수 Kb = 1.810× 10⁻⁵일 때, NH₃의 백분율은 표 2.3과 같다.

표 2.3 기/액 계면간의 평형의 pH와 온도의 영향

pH	암모니아 (%)	암모늄이온(%)
6.0	0.055	99.94
6.5	0.175	99.825
7.0	0.552	99.44
7.5	1.726	98.27
9.25	50	50
10.5이상	99	1

2.3 질소처리방법

과거 수십년간 폐수 처리 공정의 수는 급격히 증가하였으며, 이중에서 많은 종류의 처리 공정이 질소화합물(Nitrogen compound)을 다른 물질로 전환하거나, 제거하는 공정으로 계속하여 개발되어 왔다. 질소 제거가 주목적이 아닌 다른 수처리 공정들(Water treatment process)도 질소화합물을 포함한 고농도의 다른 화합물을 제거하는데 사용되고 있지만, 이와 같은 처리공정으로는 단지 적은 양만이 처리될 뿐 아니라, 특수한 형태의 질소화합물은 거의 제거되지 못하고 있다. 일반적으로 질소화합물의 처리공정을 도입하는 계획을 수립할 때에는 유입수의 질소 화합물의 형태와 농도, 요구되는 처리수의 수질, 현 처리공정, 비용, 신뢰도, 적용 가능성과 같은 세밀한 검토가 필요하다. 폐수내의 질소제거를 위해 사용되는 공정은 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 대별할 수 있다. 물리화학적 방법(pHysical and Chemical method)으로는 Breakpoint Chlorination, 암모니아 Stripping, 이온교환법 등 기타방법과 단백질, 요소와 같은 유기물의 형태와 암모니아와 같은 무기물형태로 존재하는 질소원 중에서 유기질소는 미생물에 의해 암모니아로 분해되고 분해된 암모니아는 미생물 증식에 필요한 영양소로 흡수되거나 에너지원(Energy source)과 전자수용체(Electronic acceptor)로 사용되어 질소가스로 제거되는 생물학적 처리방법이 있다 (Christensen, 1989).

2.3.1 물리화학적 처리방법

1) Breakpoint Chlorination

Breakpoint Chlorination은 하 폐수의 암모니아성 질소가 염소와의 화학적 반응을 통하여 질소가스로 제거되는 공정으로 암모니아 농도를 100% 가깝게 제거할 수 있는 방법이지만 하 폐수내의 유기질소와 질산성질소가 포함되어 있을 경우 제거 효과가 미비하며, 산성화합물이 생성되므로 Lime 등의 중화제 투입이 필요하다. 이와 같이 소요되는 약품비용의 증가로 인한 비경제적인 요소뿐만 아니라 산화하기 쉬운 유기물질을 일차적으로 산화시켜야만 암모니아성 질소가 반응할 수 있는 문제점 등이 있으며, 또한 방류수의 염소 독성을 제거하기 위한 탈염소화 단계가 필요할 뿐만 아니라 부산물인 염소와 결합한 유기물이 대부분 발암성 물질로 방류수를 받는 수계의 생태계를 크게 파괴시킬 수 있다(Chian, 1976).



2) 이온교환법

하수 내 존재하는 암모늄 이온을 영구적으로나 일시적으로 제거하는 방법으로 이온 교환제/흡착제를 이용하여 암모늄 이온을 이온 교환 시키거나 흡착시켜서 제거하는 방법이 있다. 이 방법이 생물학적 질산화-탈질화 대신 사용되는 이유는 기존의 처리 방법에서 BOD/N비, 온도, 질소 농도가 낮고, 질산화를 저해하는 물질이 포함되어 있는 경우에 발생하는 효율의 저하를 감안하여 선택적으로 적용된다. 여러 종류의 흡착제가 있지만, 효율적인 면에서 주로 이용하는 것은 zeolite이다. Zeolite는 선택적으로 친밀도가 높은 양이온을 이온 교환하는 특이한 성질을 가지고 있어서, 암모

늄 이온뿐만 아니라 금속을 제거하는데도 많이 사용된다. 암모늄 이온을 처리할 때 많은 양의 zeolite가 사용되며, 효율성과 경제성을 고려할 때, 합성 zeolite보다 천연 zeolite를 많이 사용하게 된다. 천연 zeolite 중에서 clinoptilolite가 암모늄 이온에 대한 선택도나 풍부한 매장량, 광범위한 지역에서의 산출 등으로 인해서 암모늄 이온 교환을 위해서 널리 쓰인다 (Chian, 1976).

Mondaled은 80~100% zeolite와 석영, 장석과 같은 다른 광물질을 이용하여 실험하였고, Curkovic은 40~50%의 순수한 clinoptilolite를 Jrgensen et al.는 50~90%의 순도를 갖는 clinoptilolite를 사용하였다. 암모늄 이온 교환 실험에서 Clinoptilolite를 사용한 경우가 다른 zeolite에 비하여 다소 높은 교환 능력을 가지고 있다. 그러나, 같은 광물질이라고 하더라도 서로 상이한 퇴적층에서 산출된 경우에는 비슷한 조건을 유지해 주어도 서로 상반된 결과를 보여주기도 한다. 이온 교환에 영향을 미치는 인자는 다음과 같다.

zeolite를 단일 이온 형태로 변형시켜 이온 교환 능력을 증가시키기 위한 연구가 많은 연구자들에 의해서 수행되었다. 단일 이온 형태의 zeolite로 변형시키는 것은 Na, Mg, Ca 등과 같은 물질이 포함된 용액속에 zeolite를 함께 섞어서 전처리를 하는 것을 의미한다. 이렇게 만들어진 zeolite는 보통 증류수를 이용하여 세척을 하며, Na이온으로 전처리한 zeolite는 Mg, Ca로 전처리한 것보다 더 좋은 이온 교환 능력을 보여준다 (Lee, 1992). Ca으로 전처리된 clinoptilolite는 전처리하지 않은 clinoptilolite보다 낮은 이온 교환 능력을 보여준다고 한 연구결과도 있었으며 (Soransen and Jorgensen, 1993), Keenan (1993)은 이온 교환 능력의 감소를 Ca 이온이 Na 이온 보다 크기 때문이라고 설명하였는데, 이는 Ca 이온은 zeolite 내 세공을 자유롭게 이동할 수 있는 Na 이온에 비해 교환이 이루어지는 구역에 가까이 접근을 하지 못하기 때문이라고 설명하였다.

Soransen(1993)은 zeolite가 Na 이온에 의해 재생되어지면, 전처리를 하

지 않아도 된다고 하였다. 이는 재생되는 동안에 zeolite가 단일 이온의 형태를 가지기 때문이며 처음 세 번의 재생 과정을 거친 zeolite가 암모늄 이온 교환 능력을 증가시킨다고 하였다.

zeolite의 입자 크기는 암모늄 이온 교환을 하는데 있어서 영향을 미친다. 0.5~1.0, 0.3~1.6, 1.6~4.0mm 사이의 입자 크기를 갖는 zeolite를 가지고 실험을 한 경우, 가장 작은 간격을 가지고 있는 zeolite가 가장 높은 암모늄 이온 교환 능력을 가지고 있었다. 1.4~5.0mm 사이의 크기를 갖는 zeolite를 사용한 실험에서도 유사한 결과가 나왔다(환경관리공단, 1994). 최소 입자 크기를 0.4~0.5mm로 하는 것이 좋다고 권장하였다. 입자 크기가 1.0mm 보다 클 때에는 암모늄 이온 교환 능력이 급격하게 감소한다고 하였다. 그러나 입자 크기가 작아질수록 손실수도(head loss)는 증가한다고 하였다. 부하량이 적을 때, 작은 입자 크기(0.25~0.5mm)와 큰 입자 크기(2.0~2.8mm)를 갖는 zeolite의 암모늄 이온 교환 능력은 유사한 형태를 보인다고 하였다. 그러나 부하량이 클 때는 작은 입자 크기를 갖는 zeolite의 암모늄 이온 교환 능력이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 작은 입자 크기를 갖는 zeolite가 사용될 경우, zeolite와 외부사이에 많은 물질 교환이 이루어지기 때문인 것 같다(Huang, 1993).

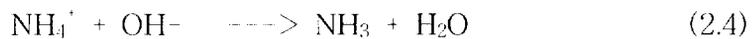
남영우(1997)는 표준망체를 통하여 10~14 mesh(1.41~2mm)로 선별한 후, 탈이온수를 이용하여 반복 세척후 건조시켜 사용한 2종류의 zeolite와 분말형으로 망체를 사용하지 않고 수세 후 건조하여 사용한 zeolite를 비교하였다. 실험 결과, 3 종류의 zeolite에 의해 제거되는 암모늄의 양은 초기 1시간 내에 급격히 증가하였고, 그 후부터는 완만히 증가하는 모습을 보였다. 이온 교환이 평형 상태에 도달하였을 때, 암모늄 제거 효율은 84~90%였고, 이온 교환 반응이 평형 값의 90% 이상 도달하는 데는 약 2~3 시간이 소요되었으나, 이온 교환 평형이 이루어지기까지는 적어도 3 시간 이상 필요하다고 하였다. 3 종류의 zeolite의 이온 교환 속도와 이온 교환 능력은 거의 차이가 없었으며, 초기 농도가 10 mg/l인 경우에 약간

의 반응 속도 차이를 보여 분말형의 zeolite를 사용한 경우가 초기에 이온 교환이 급격히 증가하였다. 이는 분말형의 zeolite가 이온 교환 속도 면에서 더 빠르기 때문이라고 생각하였다.

HRT는 zeolite가 충전된 컬럼을 통해 폐수가 여과될 때, 암모늄 이온 교환 능력에 영향을 미친다고 하였는데 0.5~12분 사이의 HRT를 이용하여 실험을 하였다. HRT가 3분 이하일 경우에는 변화가 너무 빨리 일어나기 때문에 언급을 하지 않았고, 실험에서는 5분을 선택해서 하였다. 다른 실험에서 3~10분의 HRT를 가지고 한 결과, HRT가 길면 변화가 천천히 일어나는 경향을 보였지만 대부분의 암모늄 이온은 5분 이내에 흡착된다고 하였다. Booker et al.(1996)은 zeolite내에서 일어나는 암모늄 이온 흡착은 10분 사이에 일어나는 매우 빠른 반응이라고 하였다. 이어진 실험에서 HRT가 6분 보다 짧을 때에는, 변화가 매우 빠르게 일어난다는 것을 알았다.

3) 암모니아 Stripping

유입 하·폐수의 pH를 10~11 이상으로 높이면 수중의 암모니아성 질소(NH_4^+)가 암모니아 분자(NH_3)형태로 존재하게 된다. 이때 Air Stripping으로 공기와 접촉시켜 제거하는 방법이다. 수중의 유리 암모니아(NH_3)와 암모늄 이온(NH_4^+)은 식 2.4와 같이 평행관계를 유지한다.



이 반응은 pH를 높이면(pH 7이상) 평형은 좌에서 우로 이동하며, 유리 암모니아(NH_3)가 점하는 비율이 커진다. 이 원리를 이용하여 하수의 pH를 석회 등으로 올린 후 격자나 파상관을 채운 스트리핑 타워(Stripping tower) 상부로부터 살포하여 암모니아를 방출시킴으로써 하수 중의 질소를 제거하는 방법이다. 암모니아성 질소는 대부분 제거할 수 있지만 다음과 같은 단점이 존재하게 된다.

- (1) 암모니아성 질소만 처리가 가능하고,
- (2) 석회의 칼슘이온이 공기중의 탄산가스와 반응하여 탄산칼슘이 생성되어 탑내에 Scale 발생의 원인이 되고,
- (3) 수온이 저하되면 제거효율이 현저히 떨어지며,
- (4) Stripping 탑에서 물/공기비가 1/3,000~5,000이상이어야 하므로 많은 동력이 필요하며,
- (5) 암모니아 냄새가 주변지역으로 확산되는 단점이 있다. 침출수에는 용존된 질소성분 중에 암모니아성 질소가 약 90%를 차지한다.

이러한 암모니아성 질소를 제거하기 위해 폭기법이나 공기 탈기법을 이용하여 왔지만 이러한 방법은 보다 농도가 낮은 산업 폐수에 주로 광범위

하게 적용되어왔다. 반응기내에 직접 공기를 불어넣어 주는 폭기법은 공기 중으로 휘발성 암모니아를 해리시킨다. 이 경우, 장점은 따로 시설이 필요 없고 값이 저렴하고 공정이 간단하다는 것이다. 그러나 반대로 공기탈기법은 탈기탑을 설치해야 하기 때문에 비용이 상당히 든다는 것이다. 일반적으로 이런 경우는 폐수를 탑의 꼭대기까지 올려서 충전물로 채워진 탑내부로 똑똑 떨어지게 흘린다. 떨어지는 물의 흐름과는 반대로 아래에서는 강력한 바람을 불어넣어 준다. 그러면 암모니아성 질소는 공기 중으로 휘발된다(US EPA, 1991).

4) 활성탄흡착

활성탄 흡착은 3단계로 나눌 수 있는데 첫번째는 흡착질이 액경막을 흡착제 외부표면으로 이동(속도 느림)하는 단계이고, 두번째 단계는 흡착질이 흡착제의 대세공, 중간세공으로 확산이동(속도 느림)하는 단계이며 마지막으로 확산된 흡착질이 미세공 표면에서 화학적결합, 또는 미세공에 물리적 충전현상으로 흡착 (속도빠름)되는 단계로 나눌 수 있다.

활성탄 흡착공정에서 일정기간동안 지나면 액상중의 용질농도와 활성탄인 고체 흡착제 간에는 용질농도의 평형상태가 도달된다. 이때가 최대 흡착량이 되며, 이런 것의 변수는 세공구조, 내부의 표면적, 표면화학 등의 흡착제 특성, 분자의 화학적 성질, 분자크기, 친수성, 극성 등의 흡착질 특성들이다.

이것뿐만 아니라 액상에서의 용질농도, 온도, pH, 용액의 조성과 같은 물리적 조건도 중요한 변수로 작용한다. 파과곡선이란(Break Through Corve) 활성탄흡착탑을 설계하기 위해서는 수많은 흡착가능한 물질을 포함하고 있는 원수를 흡착탑에 통과한 후 유출수의 오염물질 농도가 어느 시점에서 설계기준이나 허용기준치를 초과할 것에 대한 정보가 필요하다. 이러한 자료의 정보는 통상적으로 Pilot scale 실험으로 얻는다. 파과곡선이란 의미는 활성탄탑의 입구에서 일정 농도로 유입되는 흡착질의 활성탄탑 출구 농도의 변화곡선을 말하며 이 파과곡선의 위치와 형태를 결정짓는 것은 흡착용량과 흡착속도이다. 다음 그림 2.1은 파과곡선을 나타내며 흡착탑 출구에서의 유출농도를 시간의 경과에 따라 표시하였다.

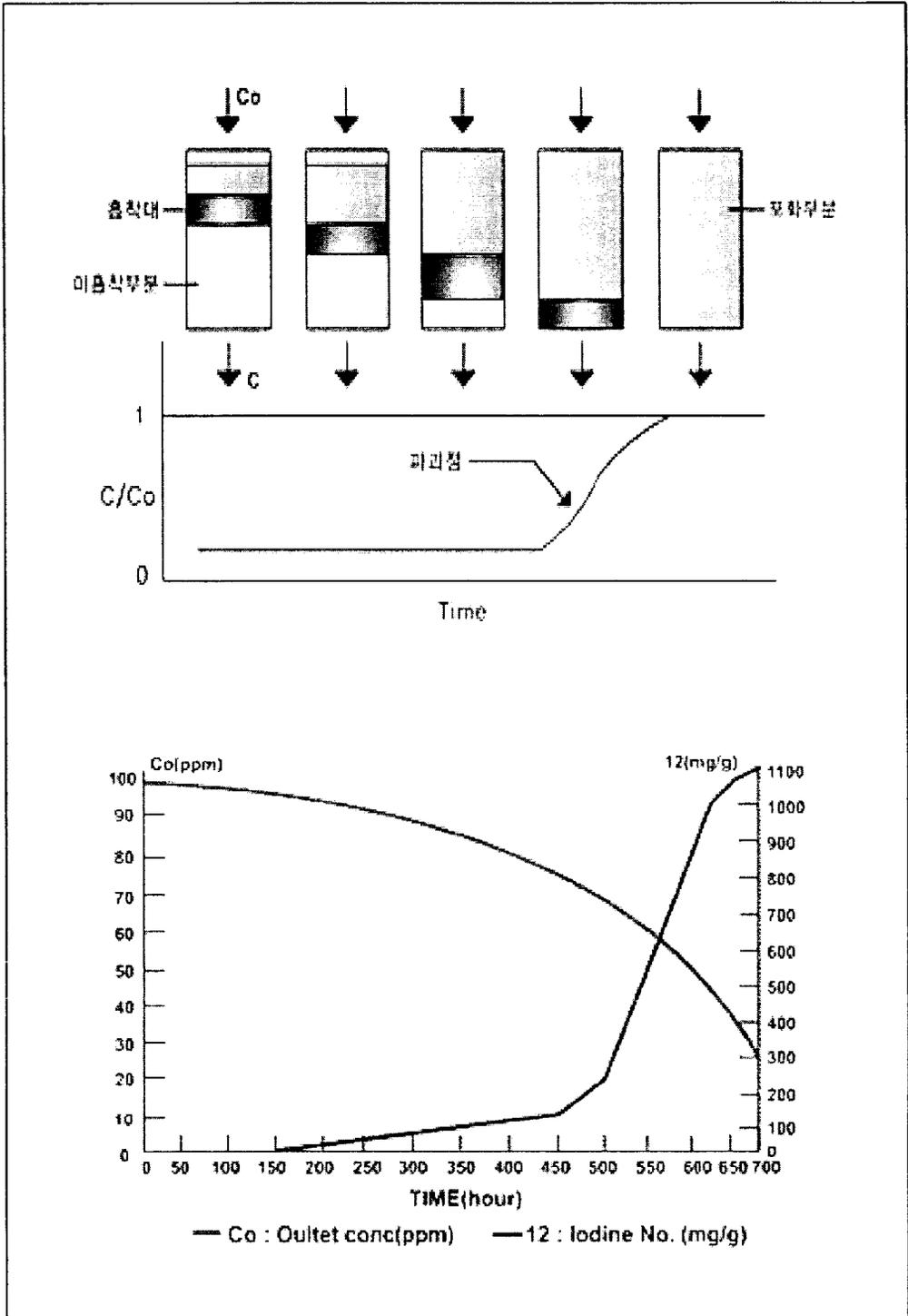


그림 2.1 활성탄의 과과곡선

3차 여과처리는 유기질소(Org-N)를 제거하는데 아주 높은 효과를 나타내며, 전반적으로 부유 유기질소의 처리에 효과적이다. 2차 처리 방류수의 유기질소는 모두 비용해성인 입자상이므로 이를 효과적으로 처리할 수 있으나, 대부분의 질소화합물이 암모니아성 질소이므로 전체 처리효율로 평가하면 그리 높은 효과는 기대하지 못한다. 활성탄 흡착법 또한 나머지 유기물질을 제거하기 위하여 이용하는 처리공정이지만 3차 여과법과 마찬가지로 총질소의 처리효율은 비효과적이다.

그외 암모니아성 질소를 처리하는 방법중 전기투석법과 역삼투처리법은 용해성 고형물질을 제거하는 3차 처리공정으로 암모늄이나 질산염도 효과적으로 제거된다. 전기투석법은 이들 질소화합물이 약 40%가 제거되며, 역삼투법은 약 80% 제거된다. 그러나 이 처리공정은 침출수를 위하여 거의 이용하지 못하고 있다.

2.3.2 생물학적 처리방법

생물학적 2차 처리시나 질산화 과정에서 약간의 질소가 세균의 세포로 동화되므로 잉여 슬러지를 제거함으로써 질소제거의 효과를 나타내게 된다. 그러나 이와 같은 공정에서의 총질소 제거율은 10~20%에 불과하므로 활성슬러지공법을 일부 변형한 질소 제거 공정이 사용되고 있다. 이것은 하수 중의 암모늄이온이 호기성(Aerobic) 상태에서 미생물에 의해 생물학적으로 질산화(Nitrification) 되었다가, 다시 무산소(Anoxic)상태에서 탈질화(Denitrification) 반응이 일어나 질소화합물이 질소 가스로 환원됨으로 질소 제거가 이루어진다. 하·폐수중의 질소를 제거하기 위해서는 질산화와 탈질화가 모두 필요하며 이 반응들을 위한 공정들은 침전조의 수에 따라 Single sludge process, Dual Sludge process, Triple sludge process로 구분되며 이외에도 4단 BardenpHo process 등이 있다.

제 3 장 실험방법

도시폐기물 매립장 침출수의 처리방안에 관한 고찰에서 석회주입법, 오존집축법, 이온교환수지법, 활성탄흡착법, 역삼투압법으로 처리한 결과를 연구한 Keenan(1993)은 암모니아스트리핑에 의한 침출수를 처리하였다. 이러한 방법들 중 주로 사용되는 일반적인 처리방법은 화학약품을 이용한 응집침전방법으로 1차 전처리를 하고 생물학적인 방법을 이용하였다. 그러나 화학적 응집침전은 COD가 높은 경우에 효과적이며, 약 40%의 제거율을 기대할 수 있다. 그러나 응집침전만으로는 배출허용기준을 만족하기가 어려우며 주로 사용되는 철염이나 알루미늄염은 pH나 알칼리도에 영향을 많이 받는다. 또한 화학적 산화는 NaOCl, 오존 펄톤등을 이용하여 침출수에 함유된 난분해성 유기물을 산화시키거나 생물분해 가능한 유기물로 전환시키는 방법이다.

매립장에서 발생하는 침출수의 처리공정을 간략히 살펴보면 먼저 화학적 처리를 통하여 수산화물 침전에 의해 부유물질 및 일부의 유기물질이 제거되며 펄톤산화 및 활성탄처리를 통해서 대부분의 유기물질이 제거된다. 다음으로 여과 살균장치를 거쳐 방류수를 유출하는 시스템으로 구성되어 있다. 침출수내에 포함된 암모니아성 질소를 제거하기 위한 효율적인 물리 화학적방법에 관하여 본 연구에서는 현장에서 적용 가능한 방법들을 토대로 다음과 같은 실험을 수행하였다.

3.1 zeolite를이용한 암모니아 흡착능 실험

폐수처리 시, 제올라이트와 같은 무기성 흡착제에 의한 처리도 일부 시행되고 있는데, 특히 인과 암모늄이온과 같은 이온성 물질처리에 이 방법이 응용되고 있다. 즉, 제올라이트를 이용할 경우, 폐수 중에 함유되어 있는 이온들 중 암모늄이온과 같은 특정 이온만 선택적으로 제거할 수 있는데, 이때 제올라이트의 제거능력은 CEC(양이온 교환능력Cmol/kg)로 추정할 수 있다.

zeolite를이용한 암모늄 제거는 다른 공정에 비하여 제거 속도가 빠르고, 수온의 변화에 대한 영향이 적으며, 저농도 뿐만 아니라 고농도에 대해서도 안정적인 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 또한, 공정자체가 간단하여 기존의 처리 시설에 적용하기가 용이하며, 처리 후 발생하는 물리, 화학적, 생물학적부작용이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 zeolite를 활용한 이온 교환 방법으로 암모늄 제거하는 방안 대해서도 고찰해 보았다.

회분식 실험에 사용된 제올라이트는 국내 W사에서 생산된 합성 제올라이트로 체가름을 통하여 입경의 크기가 1~2mm로 준비하였다. 이때 제올라이트의 비율은 전체 시료 무게비로 10%를 충전하였다.

먼저 준비된 증류수로 5회 이상 세척하여 제올라이트 표면의 미분들과 불순물 등을 제거 한 후, 오븐에서 건조시켜 수분을 제거한 후 데시케이트에 보관하였다가 필요한 만큼 실험에 사용하였다. 본 실험은 500mL의 삼각 flask를 이용하여 충분히 시료가 혼합될 수 있도록, 또한 제올라이트가 깨지지 않도록 적절한 교반속도(30~40rpm)로 완전혼합이 가능하도록 하였다. 또한 각각 흡착시간에 따른 암모니아의 처리 효율특성을 파악하였으며 또한 제올라이트 sieve 의 크기에 따라 실험을 수행하였다. 실험장치는 그림 3.1과 같다.

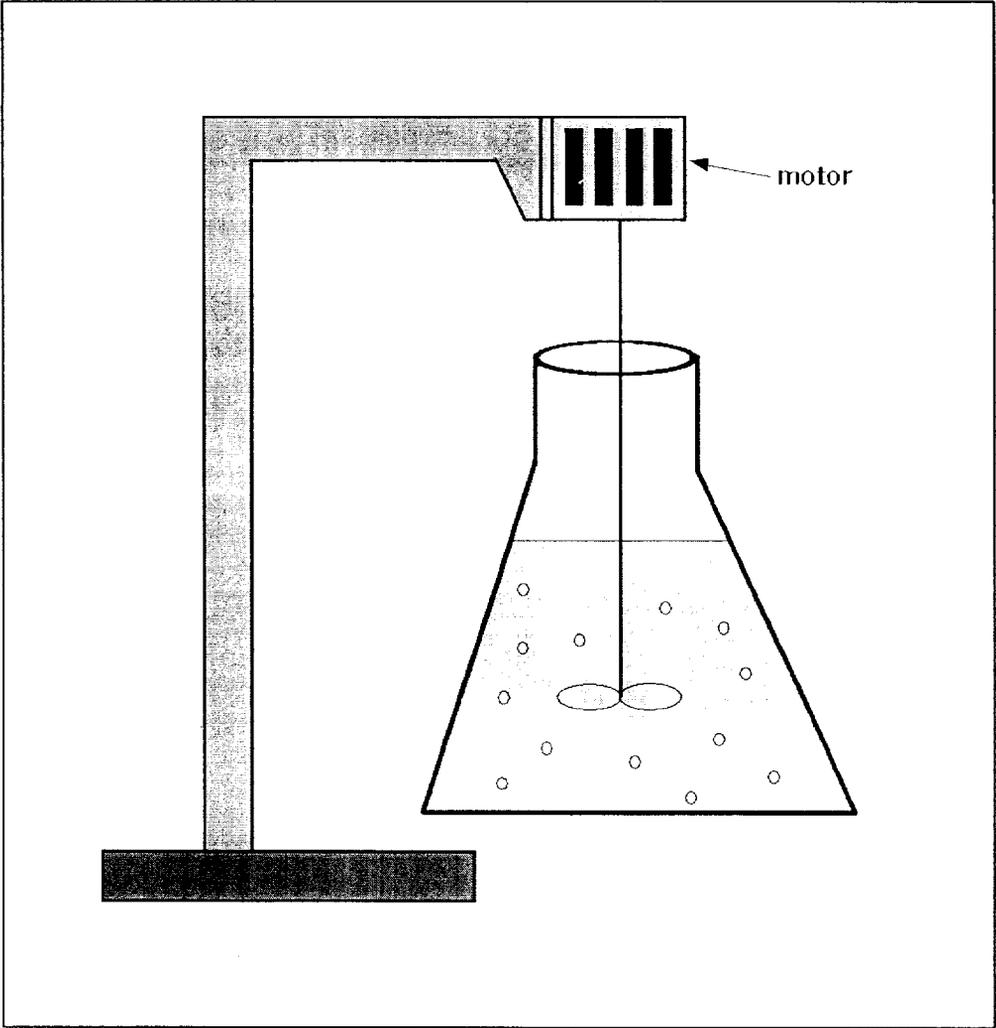


그림 3.1 제올라이트를 이용한 암모니아제거 실험장치

3.2 활성탄 칼럼에 의한 암모니아 제거

일반적으로 폐수처리 및 처리수 재이용을 위해 고도의 처리방법으로 개발된 것이 활성탄의 흡착법이다. 활성탄에 의한 수처리가 다른 방법보다도 각종 오염물질 제거에 효과가 크다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 입상활성탄에 대한 암모니아성 질소를 피흡착 물질로 하여 흡착능을 측정 비교하여 암모니아성 질소 처리를 위한 방안으로 사용 가능성을 평가하고자 하였다.

활성탄 흡착에 의한 암모니아성 질소의 제거량을 파악하기 위하여 실험실 규모의 본 연구를 수행하였다. 이때 칼럼의 높이는 30 cm이고 dia는 2 cm인 충전 칼럼을 이용하였으며, 이때 선속도(Linear Velocity)는 5~20 l/hr, 공간속도(Space Velocity) 3~15 m/hr였다. 흡착장치의 전체 높이 대 직경의 비는 약 15 : 1, 활성탄층 높이(Bed Height)와 직경의 비 약 10 : 1 ~ 5 : 1, 접촉시간(Contact Time) 1~2 min으로 컬럼시험에 의한 파과 곡선을 작성하여 활성탄의 흡착능력을 평가하였다. 실험장치는 그림 3.2에 나타내었다.

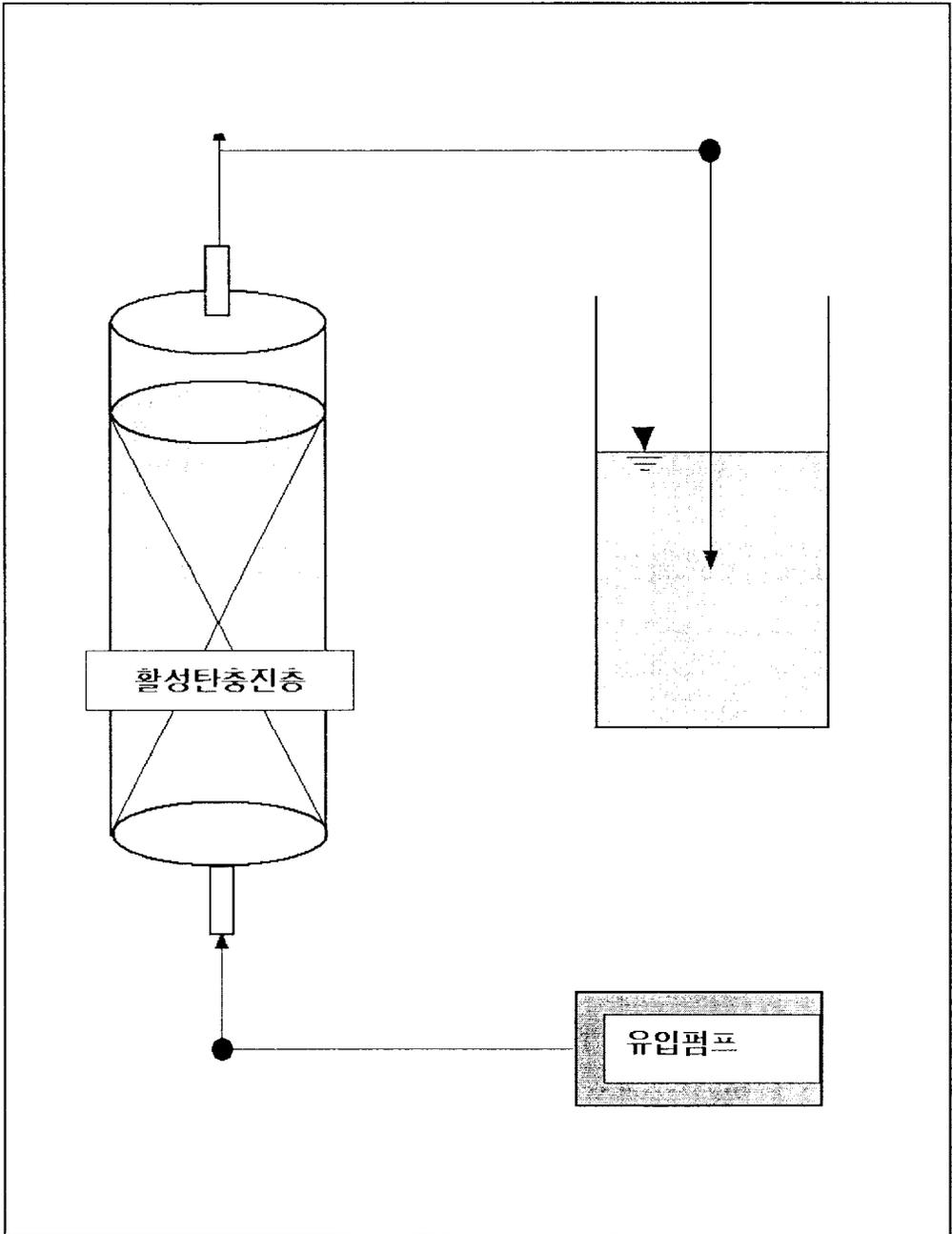


그림 3.2 활성탄 흡착장치

3.3 암모니아 스트리핑에 의한 질소 제거

침출수 내에는 암모니아가 두가지 형태인 암모늄 이온과 휘발성(자유) 암모니아로 존재한다. 이 두가지 성분을 처리하는 법은 모두 휘발성 암모니아로 조성을 최대로 바꿔주는 것이다. 여기에 요구되는 중요한 세가지 요소는 온도, 폐수량과 공기량의 비율, 그리고 pH 이다. 여기서, 폐수의 온도가 높거나 공기의 온도가 높을 수록, 폐수로부터 암모니아의 제거는 용이하다. 그리고 높은 액/기 비 또한 암모니아 제거효과를 높인다. 그러나 너무 높은 액/기 비는 폐수의 온도를 떨어뜨리는 결과를 초래하여 종종 암모니아 제거효과를 저감시킬 경우도 있다. 또한 pH는 암모니아의 탈기에 매우 중요한 요소이다. 즉 폐수 중에 함유된 암모늄 이온을 암모니아로 전환시키기 위해서는 반드시 높은 pH를 유지할 필요가 있다.

많은 양의 암모니아로 말미암아 높은 질소 농도를 나타내는 침출수로부터, 암모니아를 제거하기 위해, 이번 연구에서는 다양한 조건에서 암모니아 스트리핑 관해 연구를 수행하였다. 즉, 수중에 직접 공기를 불어넣는 air-stripping의 방법과, 포기 시 온도의 효과와 액/기 비율과 pH의 영향에 대해서 조사하였다. 또한 감압에 의한 암모니아성 질소의 제거효율을 검토하였으며 적절한 암모니아 제거에 필요한 pH 조절 약품량의 감소를 위한 가온의 유효성 검토도 추가적으로 실험이 수행되었다. 실험이 추가적으로 수행될 때마다 그 조건에 가장 적절하도록 동일한 조건에서 여러 개의 반응조를 제작하여 실험을 수행하였다. 실험장치는 그림 3.3과 같다.

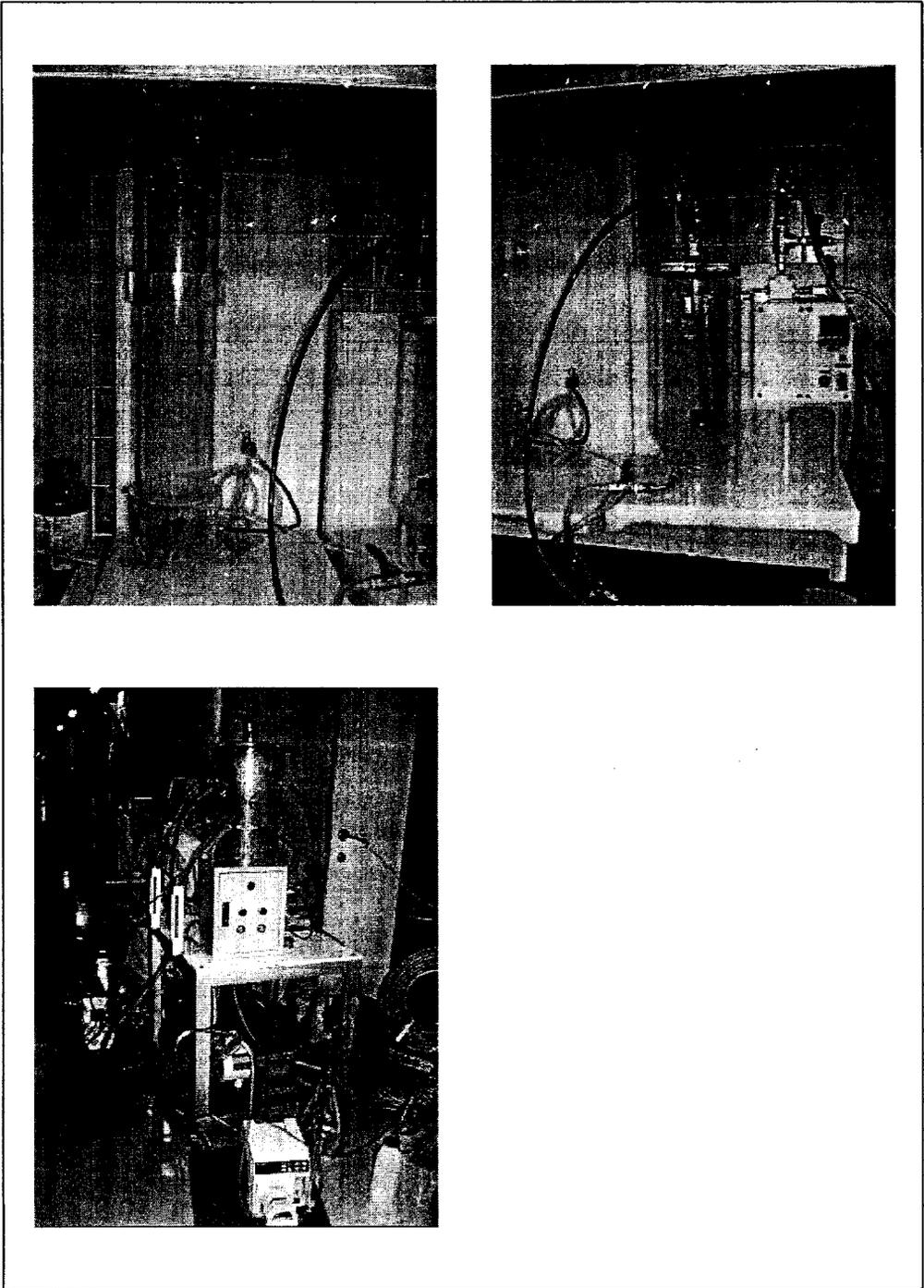


그림 3.3 암모니아 스트리핑 장치 사진

한편, 수용액 상에 용해되어 있는 암모니아성 물질을 제거하기 위해서 사용하는 일반적인 방법은 air stripping method인데, 일반적인 air stripping method으로 고도의 암모니아 탈기효과를 얻는 것은 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 폐수 중의 암모늄 이온을 암모니아로 변환시키기 위해 폐수의 pH를 11이상으로 유지하였고, 기체 상태로 전환된 암모니아를 공기 중으로 배출 될 수 있도록 그림 3.4 및 3.5와 같은 기계적인 장치를 고안하였다.

이와 같은 장치들은 현장에서 장기간 사용할 때 문제점으로 나타나는 스케일이나 slime 문제 및 내부 충전재인 media 교체와 같은 문제점이 적고, 비교적 계절적인 수온의 변화에도 어느 정도의 처리효율의 안전성을 확보 할 수 있으며, 초기 설치비 이외에는 가동 시 유지 관리가 손쉽고 운영비를 절감할 수 있을 것으로 사료된다.

그림 3.5의 장치는 Cyclone Type Stripping System으로, 본 장치는 암모니아성분을 폐수로부터 분리하는 Scrubber에 해당하는 main body와 송풍기, 공기 주입구, 유량 조절부분 등의 부대시설로 구성되어 있다.

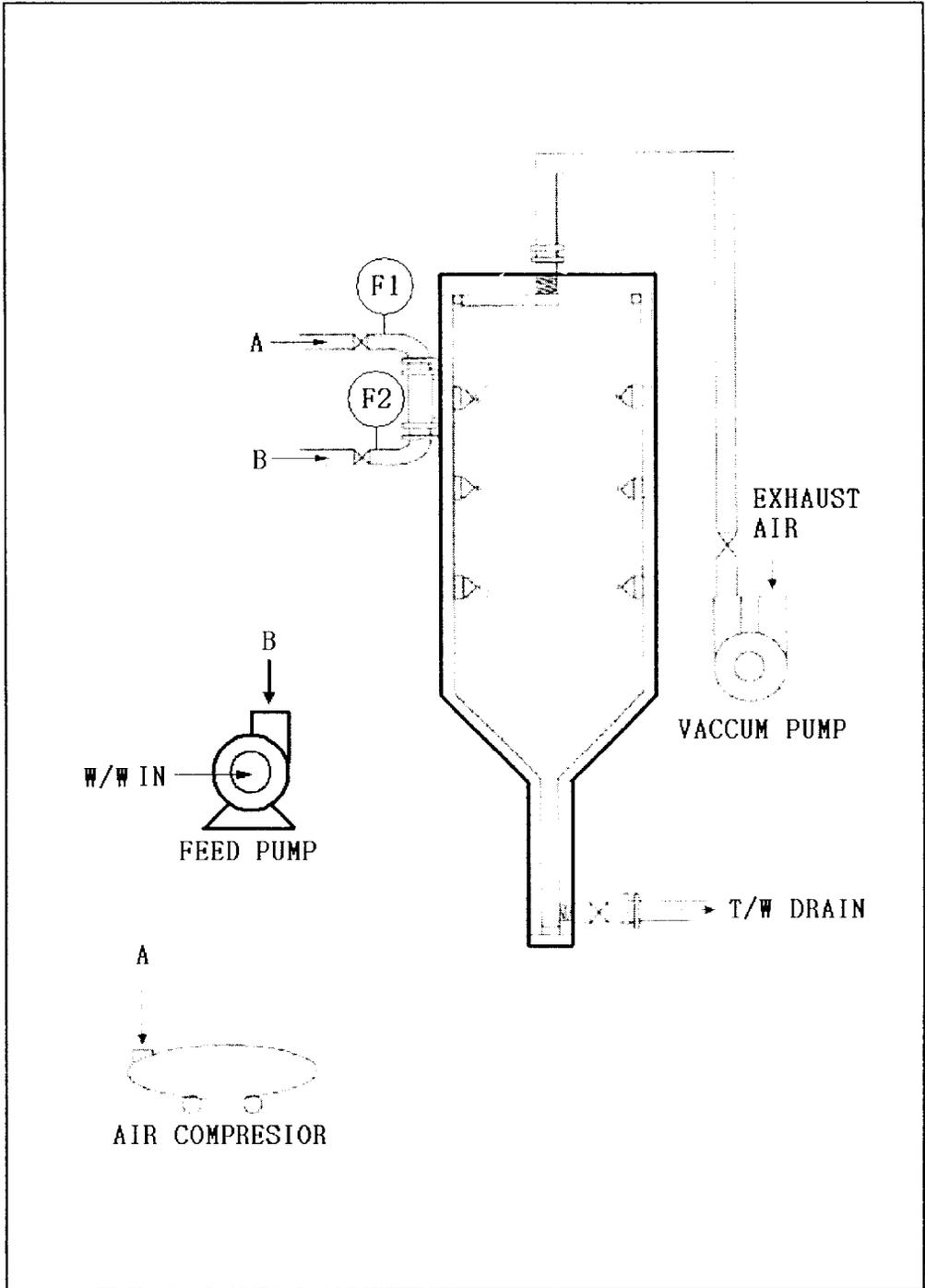


그림 3.4 암모니아 스트리핑 장치

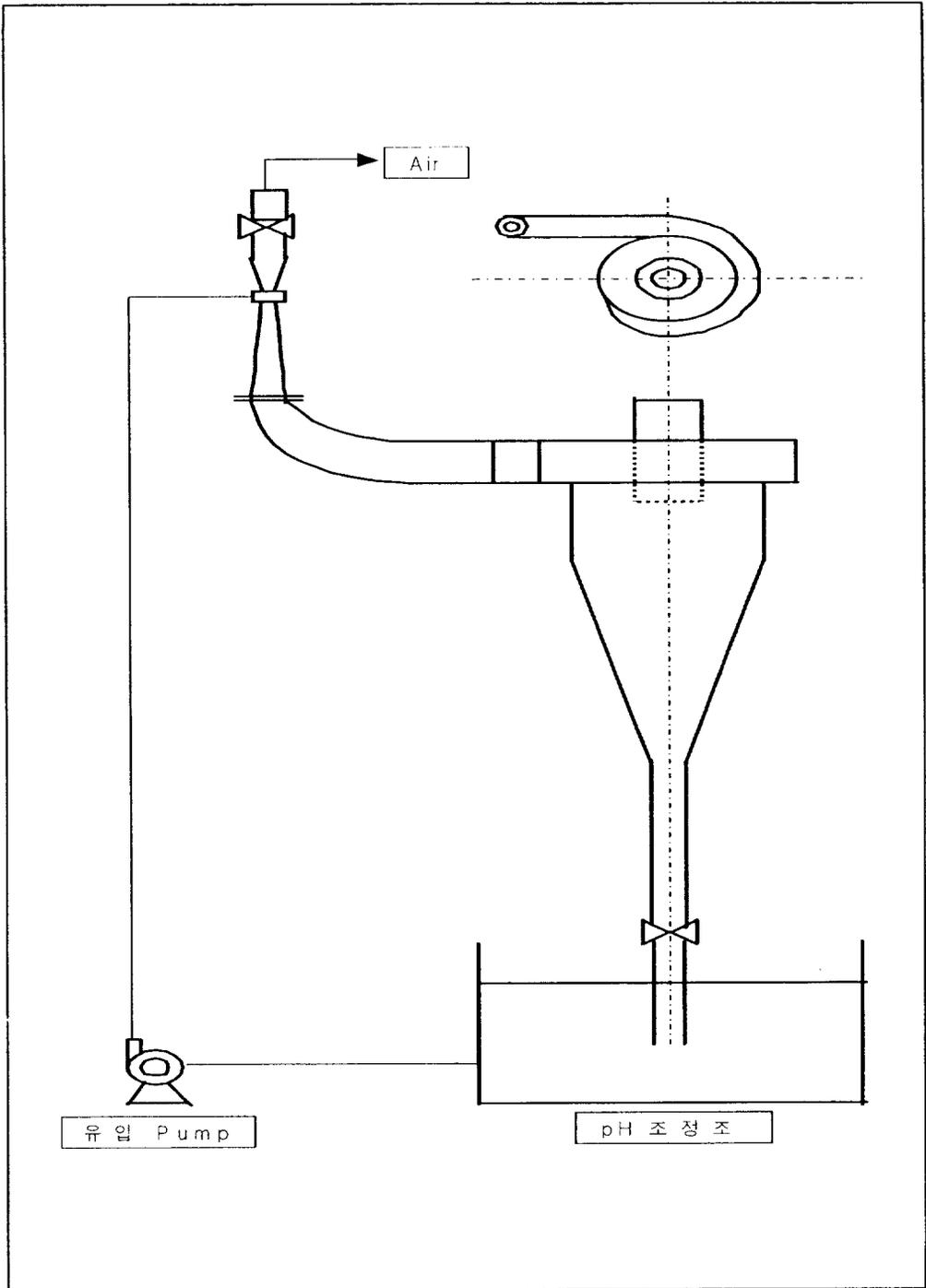


그림 3.5 cyclone type의 암모니아 스트리핑 장치

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 유입수의 특성

4.1.2 기초수질 분석

실험에 사용된 침출수의 수질특성은 다음과 같다. pH와 온도는 가능한 현장에서 분석하였으며, 채취된 시료는 최소 4시간 이내에 분석을 실시하였다.

표 4.1 기초수질분석

항목	농도(ppm)
pH	8.6 ~ 9.1(8.93)
NH ₄ -N	550 ~ 980(816)
알칼리도(mg/L)	1500 ~ 6500(4800)
SS(mg/L)	30 ~ 80(40)
COD	600 ~ 900(886)
Oil	50

일반적으로 생활폐기물에서 발생하는 침출수의 경우와 비교해보면 유기물의 경우는 COD의 경우는 600~900 ppm이하, SS의 경우에도 대체로 낮은 농도를 나타내었다.

반면 암모니아성 질소의 농도는 차이가 많은 차이값을 나타내었는데 유기물/질소로 따져보면 부하량이 거의 1:1로 생물학적 처리는 사실상 거의 어려운 것으로 나타났다. 그러므로 질소의 경우는 물리, 화학적 방법으로 방류수의 수질을 만족시키기 위해 물리, 화학적 처리방안이 불가피 한 것으로 나타났다.

4.1.2 이온성 성분 분석

침출수 내 성분분석을 위해 양이온 및 음이온 성분분석을 실시하였다. 분석방법은 이온크로마토그래피를 이용하여 실험을 실시하였다.

침출수 내 이온성분을 분석한 결과 표 4.2와 같은 결과를 얻었다. 표 4.2에서 생활폐기물을 매립하는 매립장에서 나타날 수 있는 Na, Cl, F의 농도가 상당히 높게 나타났으며, 설비에 부식 등의 영향을 줄 수 있는 Ca, Fe, Sr성분들도 다소 포함되어 있었다.

표 4.2 침출수의 이온성분 분석

양이온	Na	K	Sr	Ca	P	Mg
ppm	1406.8	3856.6	0.58	10.31	3.91	24.7
음이온	F	Cl	NH ₃	PO ₄	CN	SO ₄ ⁻
ppm	132	4138	810	tr	0.012	404.8

또한, 침출수내에 포함된 중금속의 농도를 분석하기 위하여 AA분석기를 이용하여 분석하였으며, 그 결과 Fe, Zn, Cu, Mn이 다소 포함되어 있었으며 미량이지만 수은도 검출되었다.

표 4.3 침출수의 중금속 분석

중금속	Fe	Zn	Cu	Mn	Hg	Cr
ppm	1.45	0.19	0.90	0.39	0.0049	0.096

4.2 zeolite를 이용한 암모니아 흡착능 실험 (Lab scale 실험)

그림 4.1은 초기 암모니아농도를 약 924ppm으로 하고 상온에서 흡착을 진행 시킨 것으로, 30분 후 흡착반응이 거의 완료된 것으로 나타났는데, 이때 처리 수의 암모니아농도는 약 360ppm이었다. 이 실험으로부터 제올라이트의 흡착량은 약 5.6mg/g-zeolite이었다.

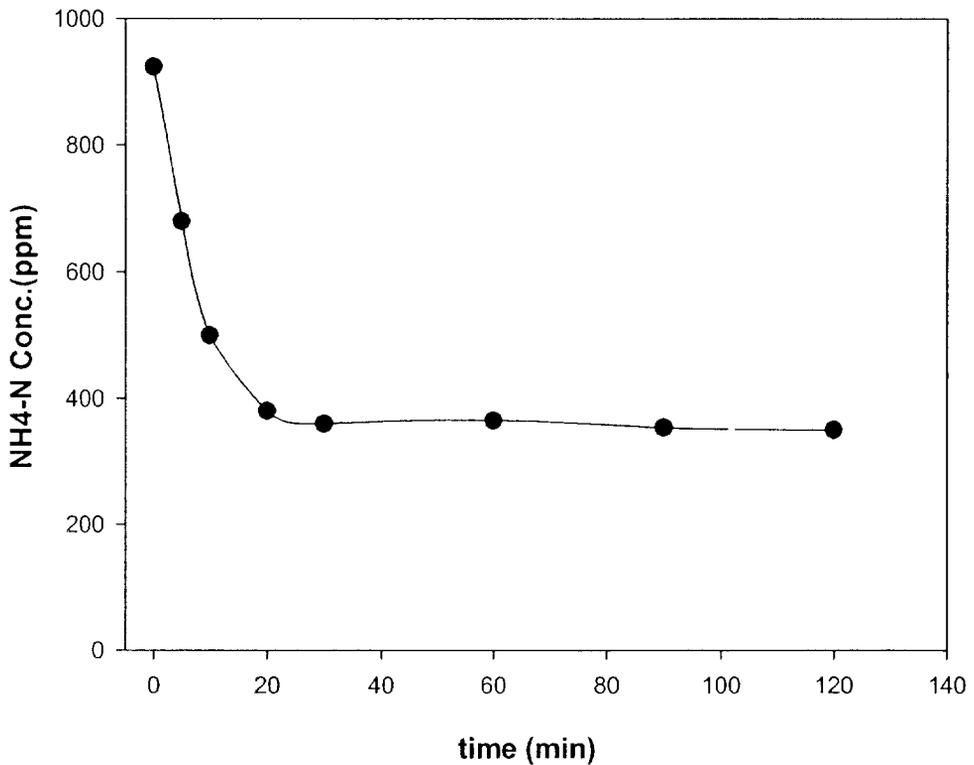


그림 4.1 고농도 원수의 암모니아의 제올라이트 흡착실험(무개비 10%)

그림 4.2는 그림 4.1에서 처리한 폐수에 다시 10%의 제올라이트를 투입하여 암모니아제거 실험을 실시한 것인데, 평형에 도달하는 시간이 그림 4.1보다 훨씬 긴 것으로 나타났다. 즉 초기농도를 374ppm으로하고, 흡착 반응을 진행시킨 결과, 약 120분이 경과 했을 때 거의 평형에 도달했고, 이때 농도는 약 77ppm이었다. 이 실험으로부터 제올라이트의 흡착량은 약 3.0mg/g-zeolite이었는데, 이 결과는 고농도 흡착보다 거의 절반으로 낮아진 수치이다.

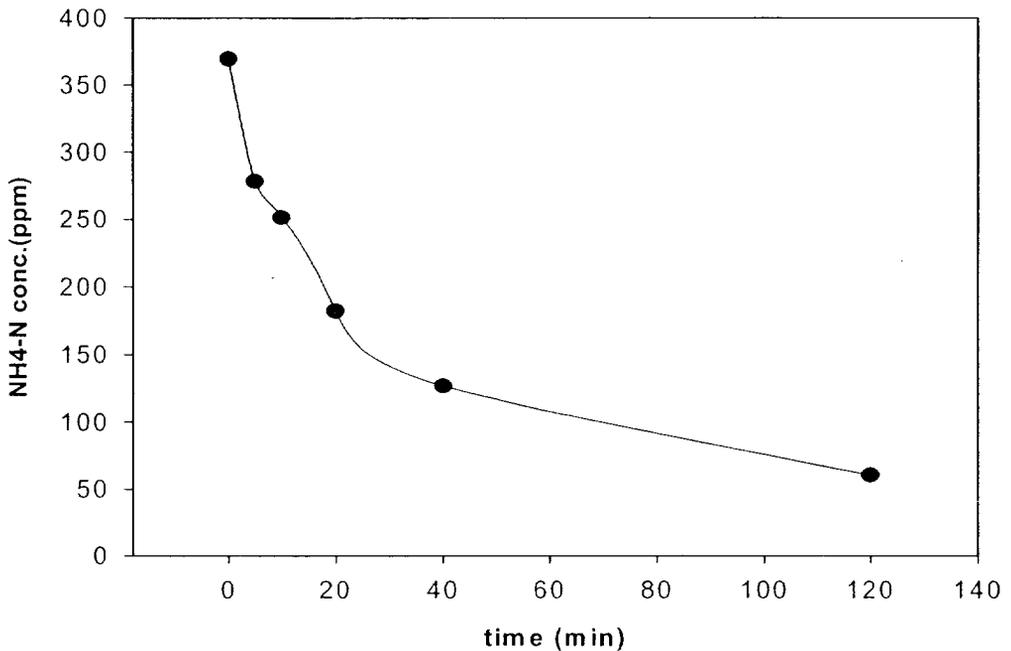


그림 4.2 처리수의 암모니아 제거를 위한 제올라이트 흡착시험(무계비 10%)

이상의 실험결과, 초기 용액의 농도가 높을 경우 확산속도가 증가하여 흡착은 빨리 일어나고, 낮을 경우에는 느린데, 이 현상은 zeolite 같은 점토광물은 흡착부위가 외표면 뿐만 아니라 내표면에서도 흡착이 일어날 수 있기 때문으로, 즉 용액 중의 암모니아 이온이 제올라이트 내표면으로 이동하여 부착하기 위해서는 용액의 농도가 낮을 경우 흡착에 충분한 반응시간이 필요하기 때문이다.

그러나, 이 실험으로부터 얻은 중요한 결과는 흡착제에 의한 암모니아의 제거 가능성을 도출한 것이다. 즉 흡착제를 이용해 암모니아를 제거할 경우, 기존의 생물학적 처리에 비해 설비비와 운영비가 월등히 적게 드는 장점이 있다. 또한 신속한 암모니아의 제거가 용이해, 제올라이트에 의한 암모니아 제거 방법을 적절히 개발할 경우 현장적용성이 매우 클 것으로 사료된다.

Anthonisen(1976)은 17~45 mgNH₄-N/L 사이의 농도를 갖는 암모늄을 유입 시켰을 때의 영향을 연구하여 유입 농도가 높을수록 변화가 더 빨리 일어난다는 것을 알아냈다. 교환되는 암모늄의 양은 45 mgNH₄-N/L 때 조금 높았으나, 전체적으로 다른 농도에서도 비슷하게 나타났다. Knox(1985)도 비슷한 실험을 했는데, 본 연구에서도 앞선 결과와 동일하게 유입수의 암모니아 농도가 높았을 때 반응속도가 상당히 빨라진다는 것을 알 수 있었다. 결국 유입되는 암모늄의 농도가 많을수록 교환되는 암모늄의 양도 더 많아진다는 것을 파악할 수 있었다.

또 남영우 등(1997)은 암모늄 이온의 초기 농도를 5~50mg/l 로 변화시키며 실험을 실시하였다. 다른 실험 결과와 유사하게 암모늄 이온의 농도가 클수록 용출 되는 양이온의 농도도 증가하였다. 그러나 암모늄 이온의 초기 농도가 클수록 실제 교환되어 용출된 다른 양이온(Na, K, Ca, Mg)의 농도와 교환에 사용된 암모늄의 농도 차이가 있었다. 교환에 사용된 암모늄 양에 비해서 실제 교환되어 용출된 다른 양이온 당량의 합이 작았으며, 이는 분석된 양이온 외에 다른 양이온이 있음을 의미하였다. 추측컨데

zeolite에 대한 친밀도가 큰 H^+ 이온이 많이 용출되는 것 같다고 하였다.

이동훈과 최정(1996)은 암모늄 유입 농도를 10, 50, 100, 200 mg/kg으로 변화시키면서 암모늄 제거 효율을 관찰하였다. 실험 결과, 유입 농도가 증가하면 제거 효율은 감소하는 것으로 나타났고, 100 mg/kg 이상의 고농도에서는 제거 효율이 50% 이하로 급격하게 감소함을 알 수 있었다.

제올라이트에 의한 암모니아 이온교환 흡착능력을 파악하기 위하여, 제올라이트를 합성폐수(NH_4Cl 용액)에 대해 무게비로 10%를 투입하여 실험을 수행하였다.

시간에 따른 이온교환 능력을 살펴보면, 초기 10~30분 이내에 거의 반응이 이루어 졌으며 농도가 높을 때 흡착효과는 더욱 크게 나타났다.

4.3 활성탄 칼럼에 의한 암모니아 제거

활성탄에 대한 암모니아흡착에서, 유기질소의 경우는 어느 정도 효율성이 있는 것으로 보고 되었지만 암모니아성 질소처리에는 부적합한 것으로 알려져 있다(Christensen, 1992; Chian, 1977). 그러나 활성탄에 의한 흡착 처리는 산업적으로 매우 광범위하게 적용되고 있어, 만약 암모니아제거에 활성탄 흡착처리가 어느 정도의 효과만 있어도 산업적으로 적용할 가능성이 있기 때문에 본 연구에서는 활성탄 처리에 관한 연구를 수행하였다.

활성탄흡착에 대한 암모니아성 질소 처리능력을 파악하기 위하여, 지름 5cm, 길이가 30cm이며 부피가 590ml인 아크릴칼럼을 제작하여 입도의 크기가 8~30 mesh 인 입상활성탄을 일정 높이 충전시킨 후, 실온에서 합성폐수를 주입하였다. 여기서 입상활성탄의 충전율은 처리할 합성폐수량에 대한 무게비로 30%이다.

칼럼통과 후, 흡착시간에 따른 암모니아성 질소의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 그림 4.3과 같다. 활성탄에 의한 암모니아제거 실험에서, 제거 효율은 시간에는 큰 영향을 나타내지 않았으며, 최대 처리효율도 20~30% 정도로 낮게 나타났다. 흡착 초기에 10분 이내에 거의 흡착 평형에 도달했고, 이때 흡착량도 0.3mg/g-activated carbon으로 제올라이트에 비해 1/10의 이하로 낮은 효율을 나타내었다.

이상의 결과로부터 활성탄에 의한 암모니아 제거처리는 현장 적용성이 없는 것으로 판단하였다.

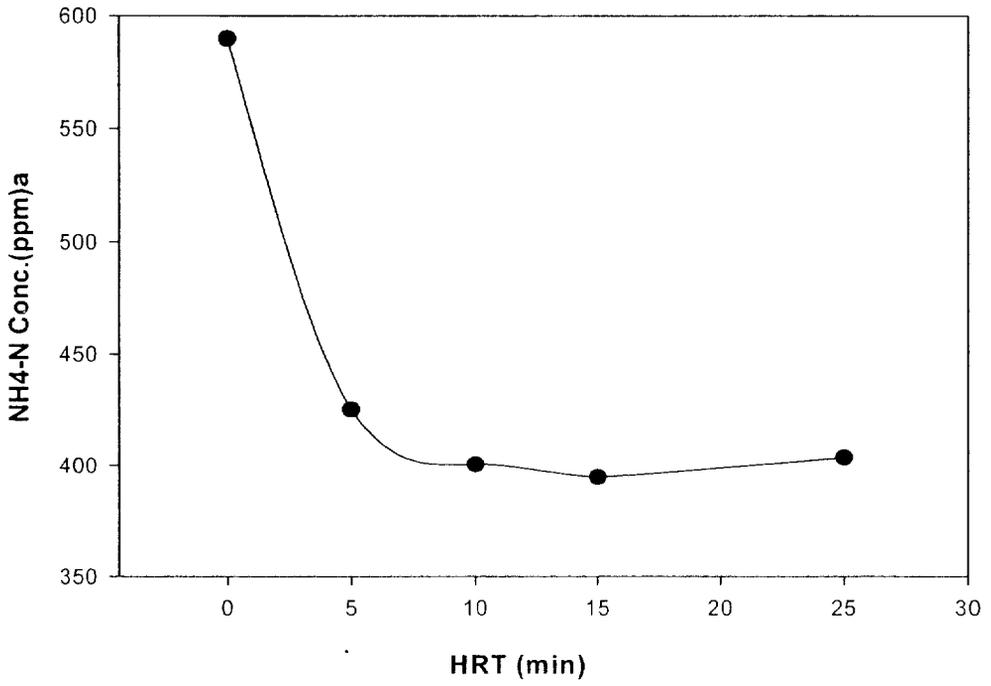


그림 4.3 체류시간에 따른 활성탄 흡착실험

4.4 암모니아 스트리핑에 의한 질소 제거

수용액 상에 용해되어 있는 암모니아성 질소와 같은 가스상의 오염 물질을 제거하기 위해서, 여러 가지 방법의 air stripping 방법이 연구되어져 왔다. 본 연구에서는 암모니아제거를 위한 스트리핑 효과를 파악하기 위하여 체류시간, 온도와 감압 및 액/기비 등의 변화인자에 따라 처리효율성을 평가하였고, 이를 바탕으로 새로운 처리방법을 고안하였다.

4.4.1 스트리핑 시간이 암모니아 제거에 미치는 영향

실온에서 스트리핑 시간에 따른 암모니아의 제거율을 파악하기 위하여 그림 4.4와 같은 실험장치를 이용하여 실험을 수행하였다. 즉 장치의 하부에 산기판을 설치하고, 가성소다로 pH를 11.5 정도 조정된 합성폐수를 약 60 ml/min으로 주입하였다. 한편 합성폐수의 저장조에는 약 1.2l의 합성폐수를 저장하였다. 이때 공기와 합성폐수의 주입비는 약 24정도가 되도록 조정하였다. 합성폐수로부터 암모니아성 질소의 제거는 스트리핑 시간이 약 60분 정도 경과할 때까지는 빠르게 일어나다가 그 이후로 느려지는 경향을 나타내었다. 그리고 2시간의 스트리핑 시간에도 불구하고 최고 30% 정도의 암모니아 제거효율을 나타내었다.

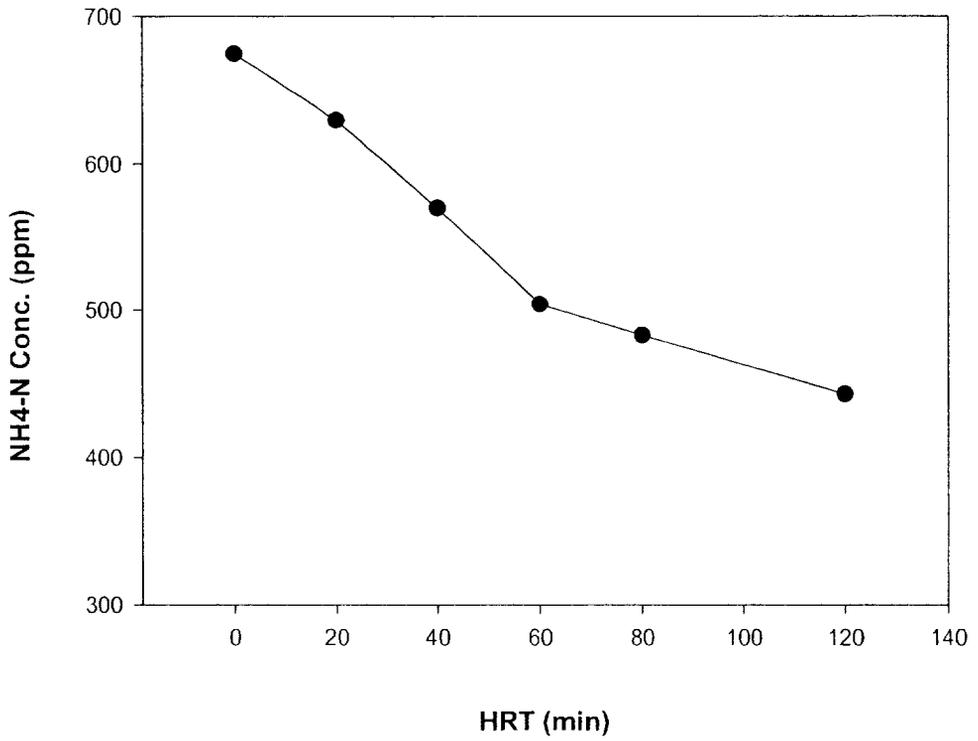


그림 4.4 스트리핑 시간이 암모니아 제거에 미치는 영향

4.4.2 온도가 암모니아스트리핑에 미치는 영향

기존의 연구결과에 의하면, 용액의 온도를 60~70 °C까지 가열함에 따라 암모니아 탈기 효율은 점차 증가하는 것으로 나타났는데, 이때 외부에서 알칼리를 공급할 필요도 없었다는 보고가 있다. 즉 온도가 암모니아 탈기의 매우 중요한 요소이기 때문에, 본 연구에서는 적절한 장치를 제작하여 온도상승 영향에 대한 암모니아 제거 효과를 고찰하였다.

본 실험의 조건은 상온, 상압에서, 스트리핑 시간은 120 min, 원수 주입량은 60 ml/min로 하였으며, 공기공급비는 시료 주입량 대비 약 24정도로 하였다.

온도에 의한 암모니아의 제거는 초기에는 그 차이가 적었으나, 스트리핑 시간이 증가함에 따라 더 커지는 것으로 나타났는데, 이 결과로부터 폐수 중 암모니아의 제거는 온도에 민감한 것을 알 수 있었다.

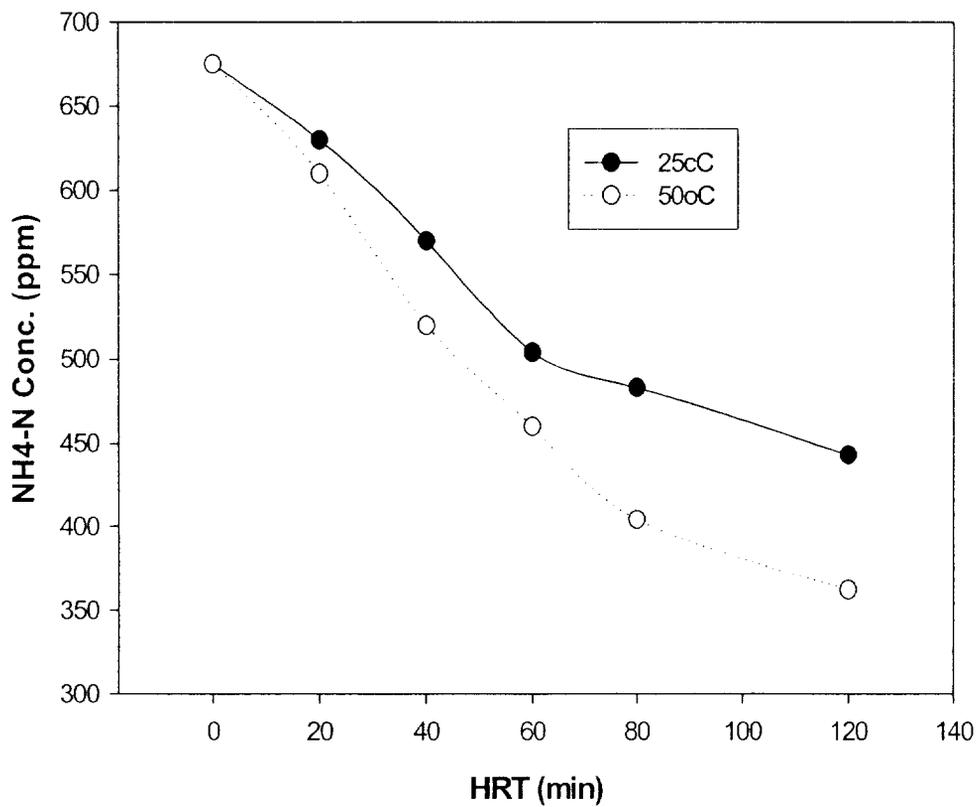


그림 4.5 온도가 암모니아 스트리핑에 미치는 영향

4.4.3 감압이 암모니아 스트리핑에 미치는 영향

압력의 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거를 살펴보기 위하여, 360 mmHg 정도로 감압한 경우와 감압하지 않은 경우를 비교하였으며, 실험 결과는 그림 4.6과 같았다.

실험결과에서, 스트리핑 초기에는 큰 영향은 나타나지 않았으나, 시간이 지나면서 감압한 경우가 약 20~30 %의 암모니아 제거효율이 향상되는 것으로 나타났다. 이는 암모니아가 압력에 따라 기체의 용해 속도가 낮아짐의 결과로 설명할 수 있으며 압이 낮아 질 수록 제거 효율은 더욱 높아질 것으로 사료된다. 따라서 현장에서도 다른 조건과 함께 감압을 해 준다면 그 효율이 더욱 향상될 것으로 파악된다.

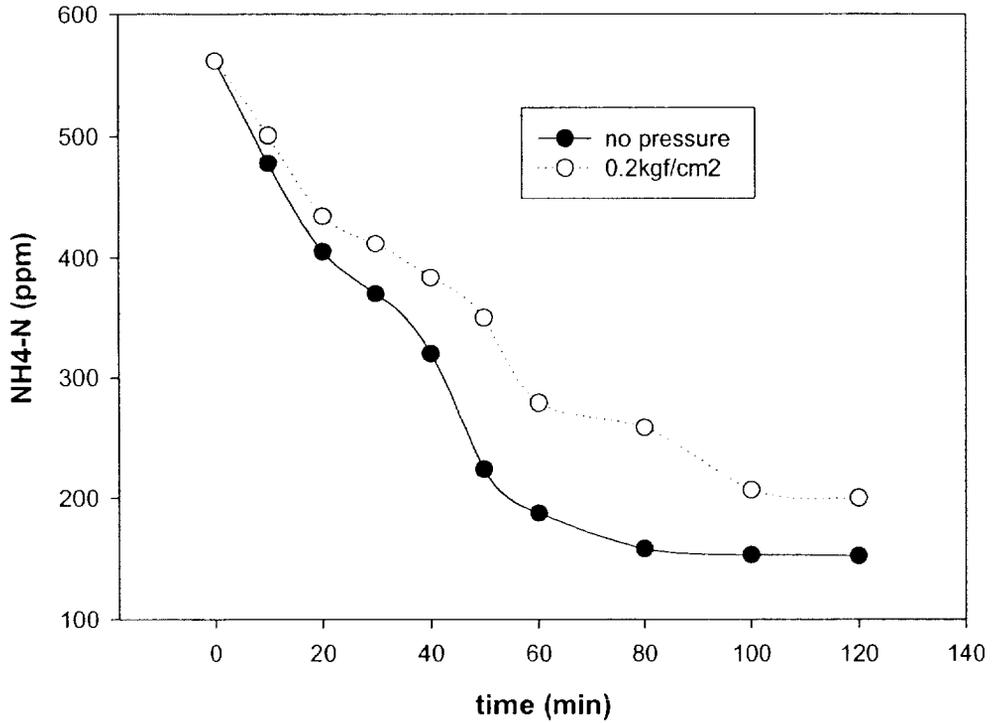


그림 4.6 감압이 암모니아 스트리핑에 미치는 영향

4.5 액/기 비가 암모니아 스트리핑에 미치는 영향

암모니아 스트리핑에서 가장 영향을 주는 조건중 하나가 액/기 비, 즉 주입공기량과 폐수와의 비율로 알려져 있다.

본 장치에 의한 암모니아 제거 시, 액/기 비의 효과를 고찰하기 위해, 그림 3.5의 장치를 이용해 공기량을 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 으로 고정시키고, 원수 주입량은 85, 170, 340 ml/min로 하여 실험을 실시하였다. 즉 이때의 공기와 폐수의 주입 비율은 액기비로 각각 1176, 588, 294이다.

그림 4.7에서, 암모니아탈기 시, 액기비가 높아짐에 따라 암모니아 탈기효율은 높아지는 것으로 나타났다. 즉, 액/기 비를 294로하고 4cycle로 탈기할 경우 암모니아의 탈기효율은 약 52%, 그리고 7cycle에서는 약 81%였다. 또한 액/기 비를 588로하고 4cycle로 탈기할 경우 탈기효율은 약 70%, 7cycle에서는 약 92%였으며, 액/기 비를 1176로하고 4cycle로 탈기할 경우 암모니아 탈기효율은 약 86%, 그리고 7cycle에서는 약 96%였다.

이 결과로부터 본 장치를 이용하면 1,000ppm이상의 고농도의 암모니아도 법기준 60ppm 이하인 37ppm까지 고도 탈기할 수 있는 것으로 나타나, 본 장치는 충분히 현장 적용성이 있는 것으로 판단되었다.

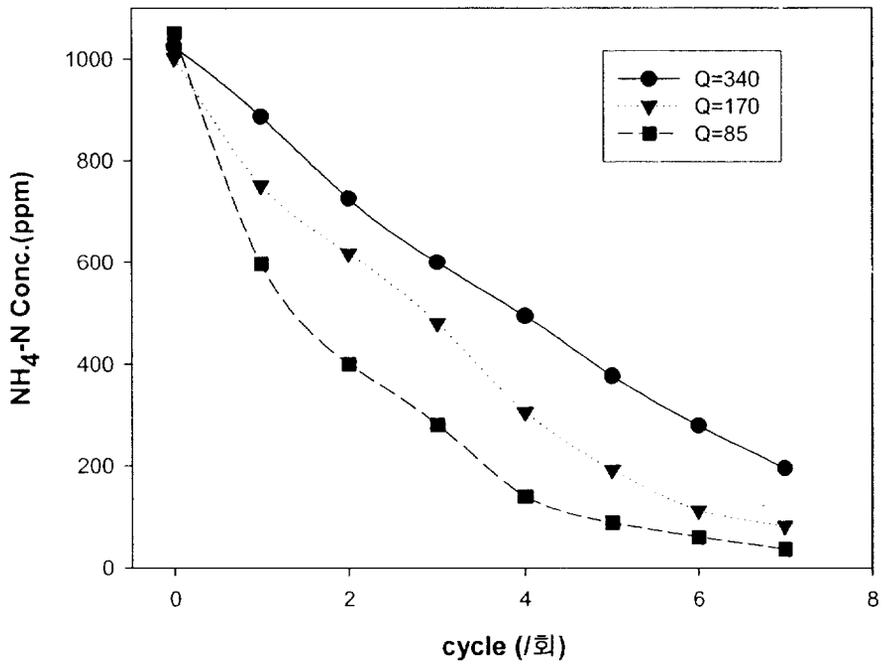


그림 4.7 액/기 비가 암모니아 스트리핑에 미치는 영향

그림 4.8은 암모니아 스트리핑을 계속했을 때의 암모니아제거 효과를 나타낸 것이다. 두 실험은 현장에서 동시에 실시할 수 없어, 실험 시간 차이로 인한 원수의 암모니아농도 차이가 있었다. 100% 개방하고 1회 운전하였을 때 암모니아 탈기는 약 61% 일어났고, 50% 개방하고 1회 운전하였을 때 암모니아 탈기는 약 60% 일어나, 일회 탈기 시에 밸브 개방에 의한 효과는 거의 없었다. 그러나 100% 개방하고 2회 운전하였을 때 암모니아 탈기는 약 95% 일어난 반면, 50% 개방하고 2회 운전하였을 때 암모니아 탈기는 약 81% 일어나, 처리 횟수가 계속됨에 밸브를 크게 개방하여 공기량이 많은 쪽이 암모니아 처리효율도 크게 높아지는 것으로 조사되었다.

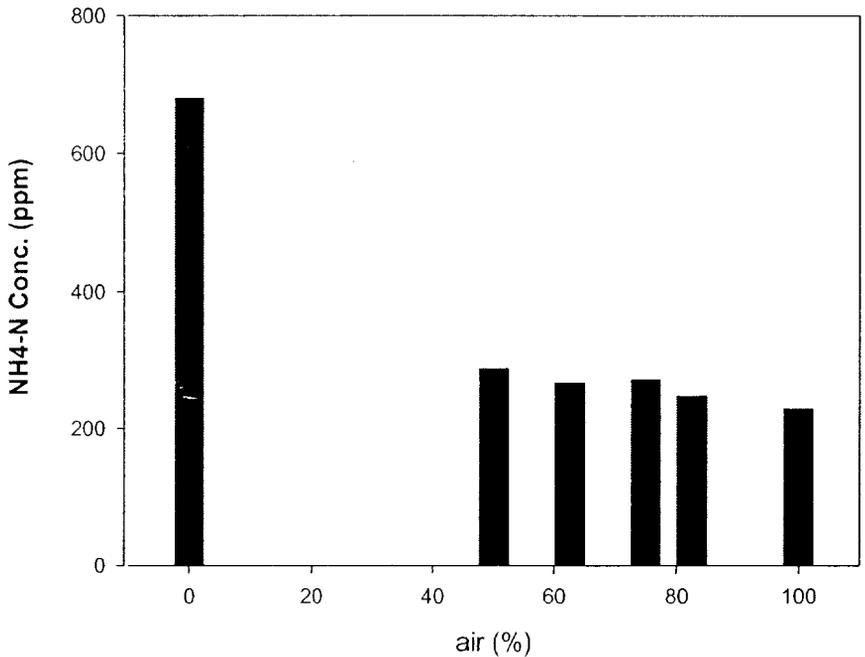


그림 4.8 공기량이 암모니아 스트리핑에 미치는 영향

그림 4.9는 암모니아 탈기 횟수를 증가시켰을 때, 암모니아 제거효과를 나타낸 것으로, 1회 탈기 시 암모니아 탈기는 61%, 2회 탈기 시 85%, 3회 탈기 시 95%의 암모니아 제거효과를 나타내었다.

이상의 실험결과로부터, 현장 폐수 중의 암모니아 농도는 500~700ppm (때로는 900 ppm 이상도 관찰됨)인 것으로 나타났다.

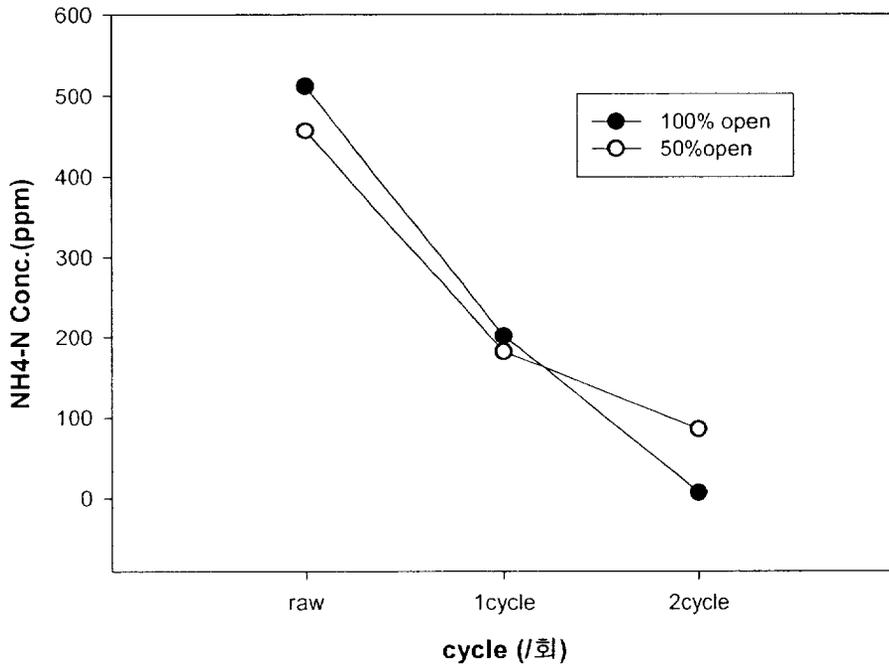


그림 4.9 공기유량에 따른 암모니아 스트리핑 효과

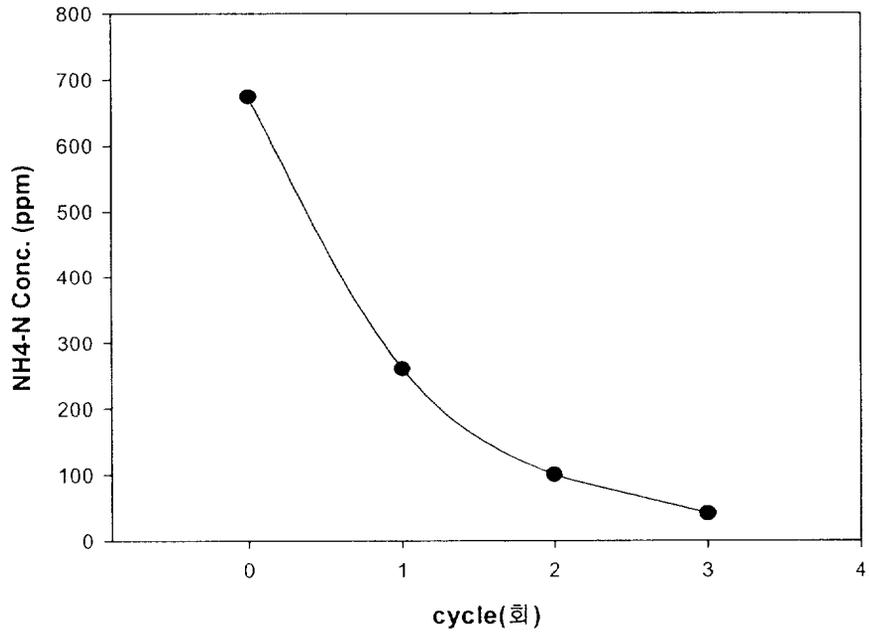


그림 4.10 암모니아 탈기회수 증가에 따른 암모니아 제거효과

4.6 cyclone type의 암모니아스트리핑

앞서 수행된 실험을 통해, 암모니아를 폐수로부터 고 효율로 탈기시키기 위해서는 액기비를 높이고 적절히 감압하는 것이 필요한 것으로 나타나, 본 연구에서는 그림 3.5와 같은 장치를 고안하였다.

본 장치를 이용할 경우, 액/기비를 최대한 높일 수 있고 사이클론에서 탈기 시 압력을 저하시킬 수 있어, 짧은 시간에 효율적으로 암모니아의 제거가 가능한 것으로 나타났다. 또한 이와 같은 cyclone type 타입의 장치는 현장에서 장기간 사용함으로 발생하는 스케일이나 slime 문제가 적고, 생물학적 방법이나, 생물학적 반응기나, 흡착탑 등 다른 방법에서 사용되는 내부 충전재인 media가 없어 media 교체가 필요 없고, 비교적 계절적인 수온의 변화에도 처리효율의 안전성을 확보 할 수 있다. 그리고 본 장치는 초기 설치비 이외에는 가동 시 유지 관리가 손쉽고 운영비 또한 다른 공법에 비해 적게 드는 장점이 있을 것으로 예상된다.

본 장치의 성능검증을 위해 실험실에서 비교, 실험과정을 거쳐 현장에 적용하였는데, 실험조건은 상온, 상압에서, 원수 주입량은 140ml/min로 하였으며, 공기공급비는 시료 주입량 대비 약 350정도로 하였다. 그 결과 합성폐수처리를 1cycle(처리대상 폐수를 1회 처리)할 경우(그림 4.11 아래), 약 27%, 2cycle에서는 약 58%, 3cycle에서는 약 78%, 4cycle에서는 약 82%의 암모니아처리 효율을 나타내었다. 현장폐수를 이용할 경우 처리효율은, 1cycle(처리대상 폐수를 1회 처리)할 경우 약 38%, 2cycle에서는 약 68%, 3cycle에서는 약 74%, 4cycle에서는 약 79%의 암모니아처리 효율을 나타내었다.

이 결과로부터, 실험폐수의 암모니아 처리효율은 합성폐수에서 그것보다 초기에는 높았으나, 처리횟수를 증가시킴에 따라 약간 낮아지는 것으로 나타났다. 이것은 합성폐수가 실험폐수보다 초기농도가 높기 때문으로 사료된다. 즉 본 실험으로부터 합성폐수에 의한 암모니아 탈기실험결과가 현장폐수에 의한 것과 유사함을 알 수 있었다.

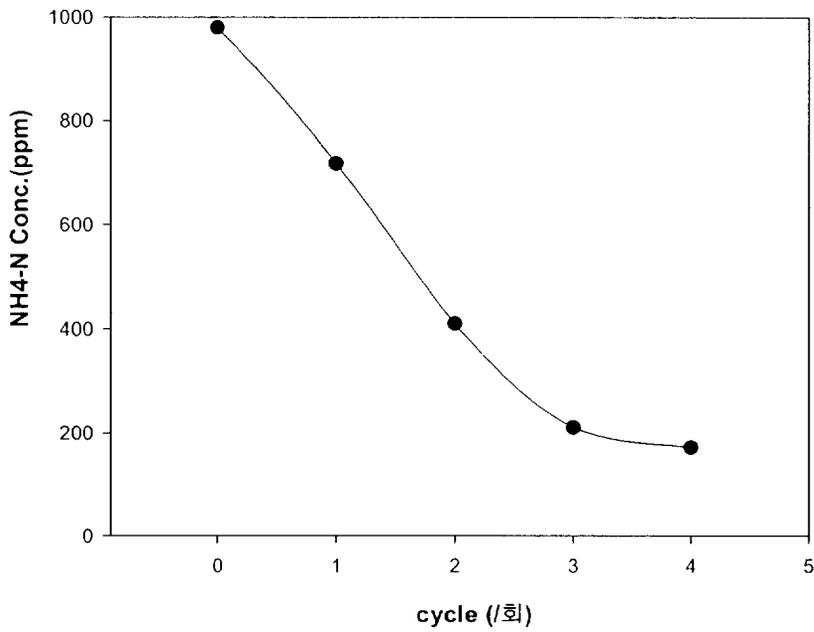
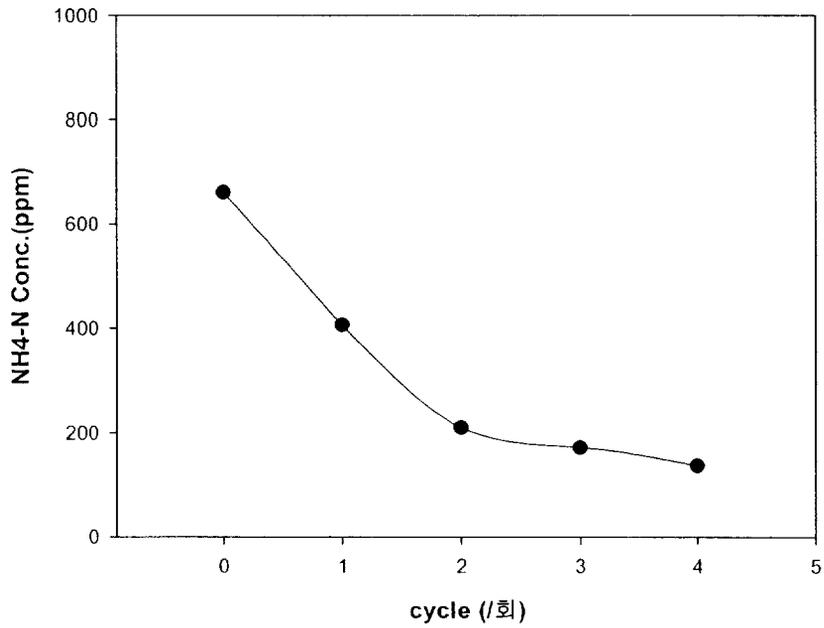


그림 4.11 시간에 따른 cyclone type의 암모니아 스트리핑

4.7 고찰

1. zeolite를 이용한 암모니아 흡착능 실험에서 유입 농도가 증가하면 제거 효율은 감소하는 것으로 나타났고, 100 mg/kg 이상의 고농도에서는 제거 효율이 50% 이하로 급격하게 감소함을 알 수 있었다.

2. 활성탄에 의한 암모니아제거 실험에서, 제거 효율은 시간에는 큰 영향을 나타내지 않았으며, 최대 처리효율도 20~30%정도로 낮게 나타났다. 흡착 초기에 10분 이내에 거의 흡착 평형에 도달했고, 이때 흡착량도 0.3mg/g-activated carbon으로 제올라이트에 비해 1/10의 이하로 낮은 효율을 나타내었다.

3. 암모니아 스트리핑에 의한 질소 제거에서

1) 스트리핑 시간이 약 60분 정도 경과할 때까지는 빠르게 일어나다가, 그 이후로 느려지는 경향을 나타내었다. 그리고 2시간의 스트리핑 시간에도 불구하고 최고 30% 정도의 암모니아 제거효율을 나타내었다.

2) 온도에 의한 암모니아의 제거는 초기에는 그 차이가 적었으나, 스트리핑 시간이 증가함에 따라 더 커지는 것으로 나타났는데, 이 결과로부터 폐수중 암모니아의 제거는 온도에 민감한 것을 알 수 있었다.

3) 암모니아탈기 시, 액/기 비가 높아짐에 따라 암모니아 탈기효율은 높아지는 것으로 나타났다. 즉, 액/기 비를 294로하고 4cycle로 탈기할 경우 암모니아의 탈기효율은 약 52%, 그리고 7cycle에서는 약 81%였다. 또한 액/기 비를 588로하고 4cycle로 탈기할 경우 탈기효율은 약 70%, 7cycle에서는 약 92%였으며, 액/기 비를 1176로하고 4cycle로 탈기할 경우 암모니아 탈기효율은 약 86%, 그리고 7cycle에서는 약 96%였다.

4) cyclone type의 암모니아스트리핑장치에서 1cycle(처리대상 폐수를 1회 처리)할 경우 약 38%, 2cycle에서는 약 68%, 3cycle에서는 약 74%, 4cycle에서는 약 79%의 암모니아처리 효율을 나타내었다.

제 5 장 결 론

고농도 질소를 함유한 참출수를 처리하기 위한 실험의 결과는 다음과 같다.

1. 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소의 제거율은 유입 농도가 증가하면 제거 효율은 감소하는 것으로 나타났으며, 현장적용에 어려움이 있을 것으로 나타났다.
2. 활성탄의 경우 최대 20~30% 정도로 질소제거에 거의 효과가 없는 것으로 나타나서 고농도의 암모니아 제거시 적용이 어려울 것으로 판단된다.
3. 암모니아 스트리핑을 이용한 효율적인 질소제거는 감압과 액/기비가 가장 큰 영향을 나타냈고, 500mmhg의 감압과 1:700 액/기비 이상에서 높은 효율을 나타내었다.
4. Cyclone type의 암모니아 스트리핑의 현장적용시에 pH는 10.5이상, Cycle은 2회전, 액기비는 1:714 이상에서 최대 약 90%정도의 제거효율로 나타났다.
5. Cyclone type의 암모니아 스트리핑의 현장 실험과 실험실 실험 결과 동일한 결과를 나타내어 현장 적용시 유입수의 변동 및 외부조건에 안정성이 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

- Anagiotou, C., Papadopoulous, A., Leachate Treatment by Chemical and Biological Oxidation, J.Envir.Sci, Health, A28(1), pp. 21~35, (1993).
- Anderson, P.R., Characteristics and Environmental Significance of Colloids in Landfill Leachate, Environ.Sci.Tech, Vol.27, NO.7, pp. 1381~1387, (1993).
- Anthonissen, A.C., Loehretal, R.C., Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid, JWPCF, Vol.48, NO.5, pp. 835~852, (1976).
- Balmelle, B., Ngugen, K.M., Capdeville, B., Cornier, J.C., and deguin, A., Study of Factors Controlling Nitrite Build-up in Biological Processes for Water Nitrification, Wat.Sci, Tech, Vol.26, No.5~6, pp. 1,017~1,025, (1992).
- Banerjee, S.K., Treatment Methods and Design Guidelines : Landfill Leachate, M.A.Se Project, University of Waterloo, pp. 32~46, (1979).
- Barnes, D., Bliss,,P.J., Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment, School of Civil Engineering The University of New South Wales, Australia, pp. 36~45, (1983).

Chian, E.S.K., Stability of Organic Matter in Landfill Leachate, *Water Research*, Vol.11, pp. 225~232, (1977).

Chian, S.K., Dewalle, F.B., Sanitary Landfill Leachate and Their Treatment, *Environ. Eng. Div, Proceeding of the American Society of Civil Engineers*, Vol.102, No.2, pp. 411~431, (1976).

Christensen, T.H., Cossu, R., and Stegmann, R., *Landfilling of Waste : Leachate*, (1992).

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Basic Biochemical Process in Landfills. In *Sanitary Landfilling : Process, Technology and Environmental Impact*, Academic Press, London, pp. 186~187 (1989).

Dahab, M.F., Lee, Y.W., Nitrate Removal from Water Supp. lies Using Biological Denitrification, *JWPCF*, Vol.60, No.9, pp. 1,670~1,674, (1988).

Hanaki, K., Wantawin, C., and Ohgaki, S., Effect of The Activity of Heterotrophs on Nitrification in a Suspended-Growth Reactor, *Wat. Res.*, Vol.24, No.3, pp. 289~296, (1990).

Huang, S., Ozonation of Leachate from Aged Domestic Landfills, *Ozone Science and Engineering*, Vol.15, pp. 433~444, (1993).

Keenan, P.J., Michael, J.L., Inorganic Solid Development in a Pilot-Scale Anaerobic Reactor Treating Municipal Solid Waste Landfill

- Leachate, *Water Environment Research*, Vol.65, NO.2, pp. 181~188, (1993).
- Knox, K., *Leachate Treatment With Nitrification of Ammonia*, *Water Research*, Vol.19, No.7, pp. 895~904, (1985).
- Lee, S.H., *Enhancement of Biodegradation of Chlorinated Organic Chemicals by Chemical Oxidation Pretreatment*, University of Delaware, pp. 7~12, (1992).
- Loizidou, M., Papadopoulos, A., and Kapetanious, E.G., *Application of Chemical Oxidation for the Treatment of Refractory Substances in Leachate*, *J.Envir. Sci. Health*, A28(2), pp. 385~394, (1993)
- Martin, A.M., *Biological Degradation of Wastes*, Elsevier Applied Science, London and New York, pp. 207~230, (1991).
- Robinson, H.D., *Generation and Treatment of Leachate from Domestic Wastes in Landfills*, *Wat.Pollut.Control*, pp. 465~478, (1982).
- Robinson, H.D., Maris, P.J., *The Treatment of Leachates from Domestic Waste in Landfill Sites*, *JWPCF*, Vol.57, NO.1, pp. 30~38, (1985).
- Sharma, B., Ahlert, R.C., *Nitrification and Nitrogen Removal*, *Water Research*, Vol.11, pp. 897~925, (1977).

Soransen, B.H., Jorgensen, S.E., The Removal of Nitrogen Compounds from Waste water, ELSEVIER Science Publishers B.V Molenwerfl, P.P Box 211, 1000AE Amsterdam, The Netherlands, (1993).

Spengel, D.B., Dzombak, D.A., Treatment of Landfill Leachate with Rotaing Biological Contactors : Banch-Scale Experiments, JWPCF, Vol.63, NO.7, pp. 971 ~980, (1991).

Timmermans, P., Vanfiaute, A., Denitrification With Methanol, Water Research, Vol.17, No.10, pp. 1,249~1,255, (1983).

US EPA, Ground-Water and Leachate Treatment Systems Manual, EPA 625R-94/005, (1995).

US EPA, Manual: Nitrogen Control, EPA/625/R 93/010 (1993).

Zeff, J.D., Barich,J.T., UV/Oxidation of Organic Contaminents in Ground, Waste and Leachate Waters, Water. Poll. Res, J.Canada, Vol.27, NO.1, pp. 139~150, (1992).

남영우, 김남명, 민준기., 천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아 성 질소 제거에 관한 연구 (Ⅱ) 공존 양이온의 영향, 한국폐기물 학 회지, Vol. 14, No. 7, pp. 792~800, (1997).

남영우, 김남명, 신호철, 윤희자., 천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구 (Ⅰ) 양이온 교환특성 및 재생방법,

한국폐기물학회지, Vol. 14, No. 7, pp. 784~791, (1997).

노재성, 홍성수, 강호., 국산 천연 제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄 이온 제거를 위한 기초 연구 온도, pH 및 양이온의 영향, 대한환경공학회지, Vol. 12, No. 1, pp 31~38, (1990).

박수영, 조광명, 2단활성탄 유동막에 의한 매립지 침출수의 질산화/탈질, 한국폐기물학회지, 제14권, 제5호, pp. 476~484, (1997)

이동훈, 최정., 우사 폐수 중 암모니아성 질소 제거를 위한 zeolite column의 적정 조건, Korean J. Environ. Agric., Vol. 15, No. 2, pp 232~238, (1996)

장원석, 박대원, 홍석원., BAF공법을 이용한 염색폐수 처리시 제올라이트 매질의 질소제거 효과에 관한 연구, J. of KSEE, Vol. 23, No. 5, pp. 745~755, (2001)

홍지숙, 임현성, 서정권, 노재성, 천연 제올라이트의 이온 교환 특성을 이용한 , 이온 제거에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 12, No. 2, pp 165~169, (2001)

환경관리공단, 매립지 침출수의 생물학적 질산화/탈질과 응집 및 펜톤 산화처리 연구보고서, (1999).

환경관리공단, 수도권 매립지 침출수처리장 운영현황 및 적정처리 방안 연구보고서, (1997).

감사의 글

기대감.. 설레임.. 두려움.. 이런 것들이 내가 2003년 산업대학원 토목공학과 상·하수도 전공을 시작하던 그날 느꼈던 감정이다. 그리고 책과 가까이 하지 않은지 16년이란 세월을 훌쩍 넘겨버린 중년의 나이에 ‘학교수업은 잘 적응하고 졸업논문은 잘 쓸 수 있을까?’ 하는 가운데서 시작도 하기 전에 했었던 걱정입니다.

모든 것이 그렇듯 새로운 것을 시작한다는 것은 낯선 환경적응과 새로운 변화에 대한 두려움이라 생각하며, 지나온 2년반이란 세월을 돌이켜보면 산업전선이라는 직장을 다니며 배움에 대한 열정으로 내 나름대로 착실히 다니며 뭔가를 얻고자 부단히 노력했고, 지나고 나면 항상 느끼는 거지만 늦은 후회는 조금만 더 열심히 했더라면 하는 아쉬움과 미련을 남게 합니다.

그동안 동고동락했던 학우와 나이 많으신 연배 학우님들에게서도 배움에 대한 열의나 열정을 보면서 나는 아직 늦지 않았다는 것을 느꼈고, 사회의 전반적인 이야기와 삶에 대한 열정을 함께 나눌 수 있어서 더욱 알찬 배움이 될 수 있지 않았나 하는 생각을 들게 합니다.

그동안 부족한 저의 논문을 지도편달해 주신 손인식지도교수님을 비롯하여 김종수교수님, 장희석교수님, 이동욱교수님, 이종섭교수님, 이종출교수님, 이영대교수님, 김명식교수님, 김수용교수님, 정진호교수님, 이환우교수님, 정두희교수님, 국승규교수님, 이상호교수님께 감사드리며 멀리 울산서 논문지도를 위해 수고하신 정철우 박사님과 밤늦은 시간까지 지도를 아끼지 않으신 정인주박사님께도 감사드립니다. 그리고 상·하수도연구실의 학부생에게도 감사를 드립니다.

또한, 늦깎이 학생으로 배움을 시작할 때 한마디의 불평도 없이 옆에서 물심양면으로 도와준 사랑하는 아내 홍혜숙여사와 아들 형빈, 딸 수빈에게도 고마움을 전하며 지면을 통해 항상 좋은 아빠가 될 수 있도록 노력

할 것을 약속하며, 2년반 동안 바쁜 현장을 맡겨놓고 수시로 학교수업으로 먼저 퇴근한 저로 인해 업무를 분담하며 고생하던 (주)웅진개발 진해현장 직원들에게도 감사드립니다.

끝으로 이 논문이 있기까지 도움을 주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다.

2005년 6월 17일

곽 영 업 드림