

Fenton 산화를 이용한 김포매립지 침출수내 난분해성 유기물질 제거에 관한 연구

정동환[†] · 조일형 · 김익수* · 한인규 · 정문호

서울대학교 보건대학원
*서울시 보건환경연구원

A Study on the Removal of Refractory Organic Matter in Leachate sampled at Kimpo Landfill by means of Fenton Oxidation Process

Dong Hwan Chung[†], Il Hyoung Cho, Ik Soo Kim*, In Kyu Han and Moon Ho Chung

Graduate School of Public Health, Seoul National University,

*Seoul Metropolitan Institute of Health and Environment

(Received 25 July 2000 ; Accepted 22 November 2000)

ABSTRACT

This study was carried out to find the optimal condition to treat refractory organic matter which can't treat clearly with biological treatment and to find the optimal division dosage and division dose timing in the modification of Fenton oxidation which is used to resolve the problem that hydrogen peroxide is too expensive. The results are following; 1. The highest TOC removal efficiency was 41% and color removal efficiency was 64% when the dilution magnitude of leachate is 2 fold. This suggests that dilution is efficient when high concentration of leachate is treated. 2. The removal efficiency of TOC and color increased up to the molar ratio between ferrate and hydrogen peroxide was 1:1. However above that ratio, removal efficiency hardly increased. The highest removal efficiency of TOC and color were 48% and 71% when the mole ratio of ferrate to hydrogen peroxide was 1.5:1. 3. When the mole ratio between ferrate and hydrogen peroxide was fixed, the removal efficiency of TOC and color increased as the dosage of hydrogen peroxide increased. 4. pH of samples were adjusted at pH 3, 5, 7, 9, 11. After oxidation reaction, pH of samples were dropped to 2.59, 2.54, 5.34, 6.36 and 9.68. The highest color removal efficiency was 75.7% when initial pH was at pH 7. 5. The removal of TOC and color was ended within 10 min. and the removal efficiency increased logarithmically within 10 min. However after 10 min., the removal efficiency of hardly increased. 6. The color removal efficiency was higher with modification of fentone oxidation than that with fentone oxidation by 5%. Optimal division dosage ratio was 1:1 and optimal dose timing ratio was 2:1. However the TOC removal efficiency was not higher with modification of Fenton oxidation than that with Fenton oxidation. 7. The COD_{Mn}/BOD_5 Ratio decreased with the time went by. It meant bioresolution increased as time went by. However, after 15 min., the COD_{Mn}/BOD_5 Ratio did not decrease any more. 8. In the case of H_2O_2 Division Dose experiment, the increase of bioresolution was highest at the H_2O_2 Division dosage Ratio of 3:7.

Keywords : Fentone Oxidation, Hydrogen peroxide, TOC, Color, Modification of Fentone Oxidation, Bioresolution

I. 서 론

급속한 산업발달에 의한 경제적 풍요로움을 누림과

동시에 날로 심각해져 가는 최근의 쓰레기문제는 해결이 시급한 최우선순위에 놓여져 있다. 더구나 수도권 인구의 급증에 따른 쓰레기량의 증가는 또 다른 사회문제를 야기시키고 있다. 1995년말 전국 생활폐기물 발생량은 하루 평균 47,774톤으로 연간 17,438천톤에 이르고 있으며 최근 들어 이러한 생활폐기물의 효과적인 처리방법으로서 감량화와 재활용 및 자원화에 대한 관심이 높아지고 있으나 현재 가장 널리 쓰이고 있는 폐

[†]Corresponding author : School of Public Health, Seoul National University 28, YeonGun-Dong, Jongro-Gu, Seoul, Korea
Tel: 02-740-8890, Fax: 02-745-9104
E-mail: choil@snu.ac.kr

기물의 최종처리방법은 소각과 매립이다. 1995년의 경우 매립이 72.3%, 소각이 4.0%, 재활용이 23.7%로 조사되었다.¹⁾ 이중 소각은 대기오염이라는 심각한 부작용을 낳고 있으며, 이에 대한 대책이 시급한 실정이다. 매립은 부지선정의 어려움, 악취, 주민들의 반발과 같은 문제를 안고 있다. 특히 매립지에서 생성되는 쓰레기 침출수는 토양과 지하수를 오염시킬 수 있어 그 문제는 더욱 심각하다고 할 수 있다.

매립지 침출수의 특성은 폐기물의 성상, 매립지의 관리방법, 기후, 수리 및 지질학적 조건, 화학적 및 생물학적 활성도, pH, 그리고 매립연령 등에 영향을 받으며, 매립연령에 따라 차이는 있지만 일반적으로 보통 높은 농도의 유기물과 무기물, 질소성분을 함유하고 있으며 각종 중금속과 독성물질 또한 함유하고 있다.^{2,4)} 매립연령이 높은 매립지에서 발생하는 침출수일수록 생물학적으로 처리하기에 부적당한데, 이는 쓰레기 분해 과정에서 유기물의 많은 부분이 humic acid와 fulvic acid와 같이 비교적 분해하기 힘든 난분해성 유기물로 이루어져 있다. 실제로 수도권 매립본부의 보고⁵⁾에 의하면 발생 침출수는 3일동안 저장후 혐기성소화공정과 호기성오니공정 등의 생물학적 공정을 거치게 되는데 BOD는 95% 이상이 제거되는 반면 COD는 방류수 기준을 만족시키지 못하고 있다고 한다. 이는 침출수내에 생물학적으로 처리하기 힘든 난분해성유기물이 유기물의 많은 부분을 차지하고 있다는 반증이라고 할 수 있다. 생물학적 공정만을 이용한 단독처리의 경우 고농도의 COD와 BOD로 인한 과부하 현상, 침출수질의 시간적 변화에 따른 처리 곤란, 고농도의 암모니아와 저농도의 인산염 함유로 인한 포기조의 영양 균형의 조정 문제 및 악취발생, 온도 변화에 따른 거품 발생으로 인한 슬러지의 부상, 난분해성물질 및 중금속으로 인한 생물학적 처리 저해 등의 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{6,9)} 이와 같은 침출수의 성질로 인하여 각종 처리 방법이 제안되고 있으나 경제성, 효율성, 안정성 등에 대한 논란이 있어 가능하면 도시하수처리장이나 다른 수처리 시설에서 병합처리하는 방향으로 전환되고 있는 실정이다. 그러나 그와 같은 처리가 불가능한 경우 부득이 새로운 형태의 처리방식을 고려하여야 한다.¹⁰⁾ 이에 따라 최근에는 많은 고도처리 공정이 매립지 침출수처리에 도입되고 있는데 그러한 공정은 전자선 조사, 전기응집, 광촉매를 이용한 산화, UV/TiO₂/H₂O₂를 이용한 산화처리, 전해처리, 전기부식법, Fenton 산화법 등의 방법이 있다.

본 연구는 최근 국내 매립지에 난분해성유기물 처리를 위해 도입된 고도처리공정의 하나인 Fenton 산화기

법을 이용하여 생물학적공정으로 처리가 곤란한 난분해성유기물을 처리하는데 있어 고효율을 얻을수 있는 최적의 조건을 찾아내고자 한다. 또한 Fenton 산화처리에 사용되는 과산화수소의 고비용에서 오는 비경제성을 해결하기 위해 과산화수소를 여러번에 걸쳐 분할주입하는 Fenton 산화변법공정을 이용함에 있어 적절한 주입비율과 주입시점을 찾아냄으로써 경제적인 문제 또한 해결하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

침출수는 김포매립지에서 취수하였으며, 김포매립지의 침출수처리공정(혐기성소화-호기성라군-고도산화처리-살수여상) 중 호기성라군에서 2차 처리된 유출수를 사용하였다. 모든 시료는 한 지점에서 동시에 채수하였으며 약 60L의 시료를 분석 사용하였다. 침출수의 성상은 폐기물의 성상, 매립지의 관리방법, 기후, 수리 및 지질학적 조건, 화학적 및 생물학적 활성도, pH, 그리고 매립연령 등에 따라 변동되나 이를 분석한 결과(1회 분석) 성상은 다음과 같다.

본 연구에서 사용된 시약은 황산제이철(iron(II) Sulfate · 7H₂O, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd), 과산화수소(Junsei Chemicals Co., Ltd)을 사용하였으며, 티오황산나트륨은 과잉의 과산화수소의 산화작용에 의한 측정오차를 방지하기 위해 scavenger로서 티오황산나트륨(Shinyo Pure Chemicals CO., LTD)을 사용하였다. 주입된 과산화수소와 같은 당량만큼 주입하였다. 황산철과 과산화수소의 혼합을 위해 사용된 Jar Tester(Dong Yang Science CO.)는 교반장치가 부착되어있으며 여섯 개의 용기를 동시에 교반시킬 수 있다. 회전속도(rpm)를 조절할 수 있으며 1 l beaker 다섯 개를 사용하여 각각의 조건이 다른 시료에 약품을 주

Table 1. The Characteristic of Leachate sampled at Kimpo Landfill

Analysis Items	Concentration
TOC (mg/l)	261.1
BOD (mg/l)	72.6
COD (mg/l)	512
SS (mg/l)	550
Zn (ppm)	0.217
Ni (ppm)	0.310
pH	8.27
No other heavy metals are detected	

입하여 교반하였다. 교반시 급속교반은 175 rpm으로 완속교반은 30 rpm으로 각각 5, 30분간 교반시켰다. 시료의 pH에 대한 영향을 파악하기 위해 자기 시료의 pH를 조절하였다. pH meter는 TOA사의 제품(HM-14P)을 사용하였다. pH 조절은 0.1N NaOH와 0.1N HCl을 이용하여 조절하였다. 처리시료에서 부유물질(SS)을 제거하기 위해 원심분리기(HACH-DREL/2000)를 사용하였다. 원심분리에 사용된 회전수는 약 2000 rpm이었고 시간은 약 10분간이었다. 처리된 시료에서 부유물질(SS)을 제거하기 위해 여과장치를 사용하였다. 여과지는 ADVANTEC MFS사의 공극이 3 μm인 membrane filter를 사용하였으며 여과펌프(Millipore CO., LTD)는 진공펌프(Model DOA-V125-AA)를 사용하였다. 색도제거율과 생분해능의 향상을 찾아내기 위해 흡광도를 이용하여 분석하였다. 색도 측정에 사용된 파장은 파장별로 scan하여 선택하였고 그 파장은 269.5 nm이었다. 생분해능은 254 nm에서 측정하였다. 사용된 흡광도기는(SHIMADZU UV-120., CO. LTD)을 사용하였다.

2. 실험방법

1) Fenton 산화실험

황산제이철과 과산화수소를 주입후 175 rpm에서 5분간 급속교반 시킨 후 30 rpm으로 약 30분간 완속교반시켰다. 그후 약 1시간정도 침전시킨 다음 상등액을 채수하여 여과장치에서 여과하거나 원심분리기에서 2000 rpm에서 10분간 회전시킨 후 2차로 분리된 상등액을 채수하여 색도 측정과 TOC분석을 하였다. 색도는 흡광도기(UV-spectrophotometer)를 이용하여 측정하였는데, 색도 측정에 사용된 파장은 모든 파장별로 scan

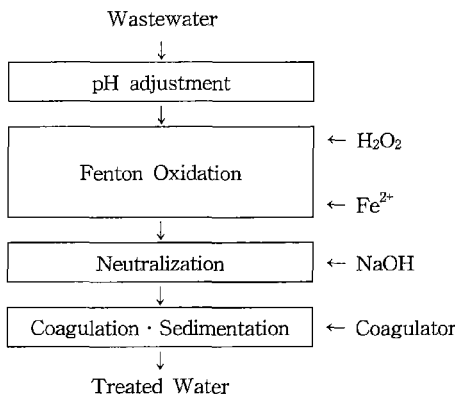


Fig. 1. The Schematic Diagram of General Fenton Oxidation Process.

하여 찾아내었다. 그 결과 269.5 nm의 적정파장을 찾아내었다. 일반적인 펜톤 산화법의 처리공정은 다음 그림 1과 같다.

2) 희석배수에 의한 영향

침출수처리에 필요한 최적의 희석배수를 찾기 위해 침출수를 자기 1배, 5배, 10배, 20배, 50배로 희석하여 문헌상에 나타난 철과 과산화수소의 최적비율인 1:1(molar ratio)로 주입하여 급속교반 5분, 완속교반 30분동안 혼합한 후 약 1시간정도 침전시킨다음 상등액을 채취하여 분석시료로 사용하였다.

3) 철과 과산화수소와의 비율에 의한 영향

최고의 처리효율을 나타내는 희석배수로 희석한 침출수를 이용하여 철과 과산화수소를 몰비로 자기 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1, 1:1, 1.2:1, 1.5:1로 맞춰 각각 주입하여 최고의 효율을 나타내는 몰비율을 찾아내었다.

4) 과산화수소의 주입량에 의한 영향

최적의 비율을 찾아낸후 최적의 비율을 유지하면서, 과산화수소의 주입량에 따른 최적의 처리효율을 찾기 위해 최적의 몰비율을 나타낼 때의 과산화수소 주입량의 각각 0.1배, 0.2배, 0.4배, 0.8배, 1.6배씩을 주입하여 실험하였다.

5) pH에 의한 영향

원수의 pH에 의한 처리효율을 알아보기 위해 침출수를 자기 3, 5, 7, 9, 11로 0.1N NaOH와 0.1N HCl을 이용하여 조절한후 1:1의 비율(molar ratio, 철:과산화수소)로 주입, 실험하였다. 각각의 pH 변화와 처리효율을 구한다.

6) 시간별 처리효율의 비교

Fenton 산화처리시 반응시간별 처리효율의 변화를 알아보기 위해 시간별(1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60분)로 시료를 채취하여 처리효율을 측정하였다. 시간별 정확한 처리효율을 측정하기 위해, 즉 과잉의 과산화수소에 의한 계속되는 반응을 제어하기 위해 주입과산화수소와 같은 당량의 티오황산나트륨(Na₂SO₃)를 주입하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Fenton 산화

철과 과산화수소의 비율을 선정하는데 있어 몰비와 무게비를 각각 1:1로 하여 주입, 높은 TOC와 색도제거율을 나타내는 비를 실험에 사용하였다. 색도를 측정하기 위해 적정 파장을 scan하여 찾아내었고, 그 결과 269.5 nm의 파장을 선정하였다. 측정결과 원수의 흡광도는 4.0이었고, 색도제거율을 구하는 다음 식 (1)와 같다.

색도제거율(%) =

$$\frac{\text{반응전흡광도} - \text{반응후흡광도}}{\text{반응전흡광도}} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

원수를 2배 희석한 침출수에 철과 과산화수소를 주입하여 반응시킨후의 TOC 제거율과 색도제거율을 구해 적절한 비를 선정하였고 그 결과는 다음 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 알수 있듯이 2.78g:1 ml(molar ratio)에서 색도제거율 64.01%, TOC 제거율 41.11%로 색도와 TOC 모두 가장 높은 제거율을 나타내었다. 따라서 몰비를 사용하여 이하의 실험을 진행하였고 이때 철과 과산화수소의 주입량은 2.78 g:1.0 ml이었다.

2. Fenton 산화에 의한 TOC 및 색도 제거

1) 희석배수에 의한 영향

희석배수에 따른 Fenton산화의 적절한 운영을 위해 희석배수 2, 5, 10, 20, 50배로 조정하여 실험한 결과

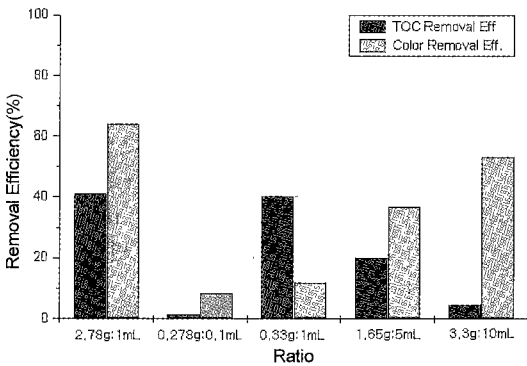


Fig. 2. The Removal Efficiencies of TOC and Color between Molar Ratio and Weight Ratio.

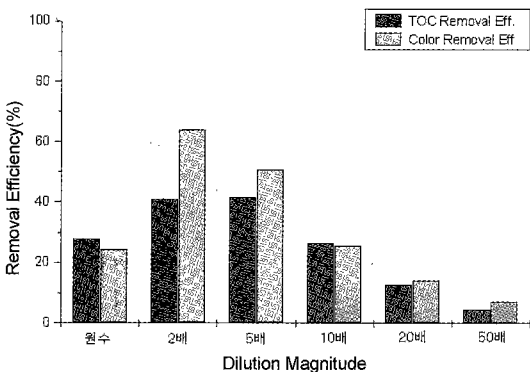


Fig. 3. The Removal Efficiencies of TOC and Color according to Dilution Magnitude.

다음 Fig. 3와 같다.

Fig. 3에서 철과 과산화수소를 1:1의 비율(molar ratio)로 유지하면서 주입한 결과 2배로 희석한 것이 41.1%의 TOC제거율, 64% 색도 제거율을 나타내었고, 5배로 희석한 것이 41.6%의 TOC, 50.9%의 색도 제거율을 나타냈으며 그외의 10, 20배, 50배로 희석율이 증가할수록 제거율은 감소하였다.

반면에 2배희석에서 5배 희석할 경우 제거율은 거의 변화가 없었고 그 이상에서는 오히려 제거율이 감소하였다.

특히, 2배와 5배로 희석했을 경우 높은 TOC 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 원수의 경우 높은 유기물농도에 의해 Fenton에 의한 OH라디칼이 유기물질을 분해할 수 있는 분해능이 한계에 도달한 것으로 판단되며, 이를 두배 희석할 경우 제거율은 역시 약 2배정도 상승하였다.

하지만 희석배수가 커질 경우 실험규모의 처리장에서는 대규모의 혼화조가 필요하고, 결국 소요비용이 커지게 된다. 따라서 가장 경제적이고 적절한 희석배수는 2배임을 확인할 수 있을 수 있었고 모든 공정의 희석배수는 2배로 하여 실험하였다.

2) 철과 과산화수소와의 비율에 의한 영향

희석을 2배한 시료에 철과 과산화수소를 몰비로 각각 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1, 1:1, 1.2:1, 1.5:1로 주입한 결과, 얻어진 TOC 제거율은 Fig. 4과 같다.

희석을 2배한 시료에 철과 과산화수소를 몰비로 각각 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1, 1:1, 1.2:1, 1.5:1로 주입한 결과 TOC 제거율은 0.4:1에서 1:1까지 제거율이 증가하다가 그 이상에서는 제거율의 변화가 없었으며, 색도 또한 몰비가 증가하면 할수록 그 처리효율이 1:1까지는 증가하나 그 이후에는 더 이상 크게 증가하지 않음을 알수

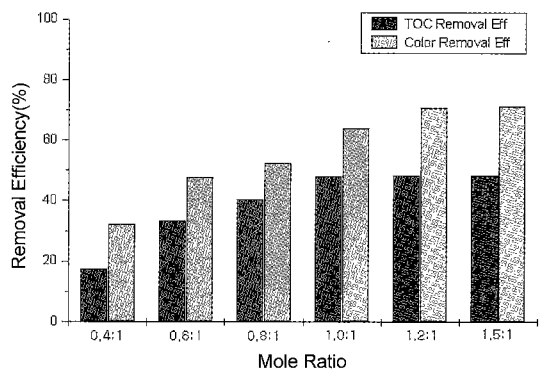


Fig. 4. The TOC & Color Removal Efficiency according to Molar Ratio.

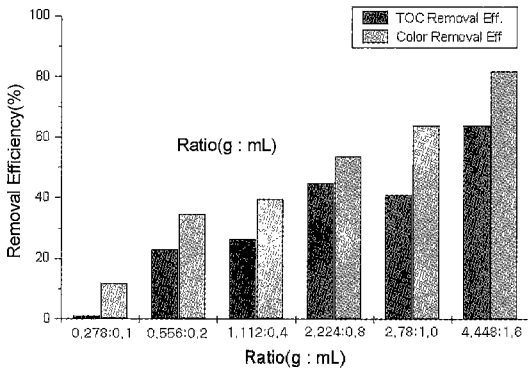


Fig. 5. The Removal Efficiencies of TOC and Color as Dosage of Hydrogen Peroxide increased when Molar Ratio was fixed.

있었다. 따라서 실험규모의 처리장에서 철과 과산화수소를 주입할 때 1:1의 몰비로 주입하는 것이 바람직할 것이며 그 이하에서는 처리효율문제가 그 이상에서는 경제적인 문제가 발생할 것이다. 이하의 실험에서도 몰비를 1:1(2.78 g:1.0 ml)로 조정하여 실험하였다.

3) 과산화수소의 주입량에 의한 영향

두배 희석한 침출수에 철과 과산화수소의 몰비를 1:1로 유지시킨후 과산화수소의 주입량을 변화시키면서 주입한 결과는 다음 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서 과산화수소의 주입량이 증가될수록 TOC 및 색도 제거율 증가하였는데 이는 과산화수소의 주입량이 많을수록 반응속도와 처리효율이 증가한다고 Eisenhauer¹¹⁾와 Sedlak¹²⁾의 연구와 일치하였다. 또한 Barb¹³⁾ 등은 H₂O₂/Fe의 비가 작으면 과산화수소가 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시키는데 소모되기 쉬우며 이 값이 커지면 OH 라디칼의 전파 반응이 촉진되어 반응이 효율적이라고 해석하였다. 하지만 Barb¹³⁾ 등의 연구는 저 농도의 유기물질에 해당하는 것으로 본 연구에서는 고 농도의 유기물질인 경우 Eisenhauer¹¹⁾와 Sedlak¹²⁾의 연구와 유사한 결과를 얻었을 수 있었다. 본 결과를 토대로 실험규모의 처리장에서 적용, 침출수의 처리시 과산화수소의 주입량을 증가시키면 유난분해성 유기물의 제거율이 상승할 것으로 기대되나 경제적인 부담과 과다한 철슬러지 생산과 같은 부작용이 있으므로 침출수내 유기물의 농도를 파악, 처리효율과 철슬러지 생산량, 경제적인 면을 조절하여 적용해야 할 것으로 생각된다. 따라서, 과산화수소의 주입량이 증가할수록 처리 효율은 상승한다고 하나 그 한계점이 존재하므로 경제성을 고려하여 적정 주입량이 결정되어야 할 것이다.

4) pH에 의한 영향

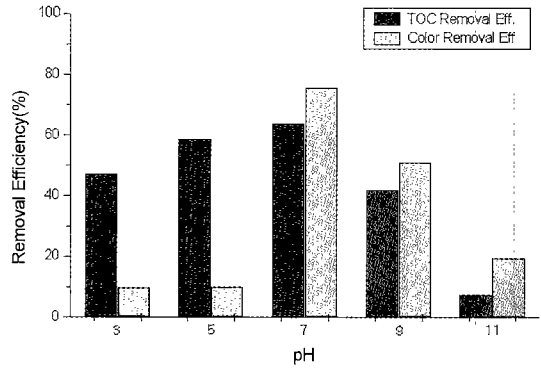


Fig. 6. The Decrease of pH during Oxidation Reaction.

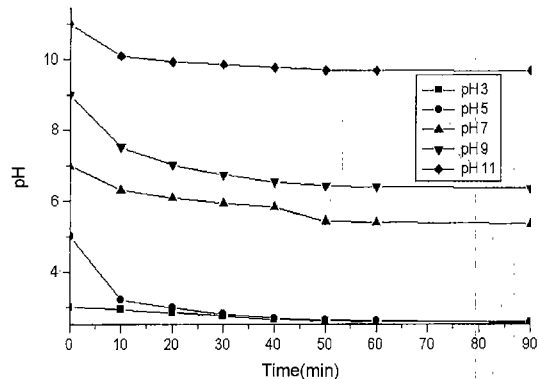


Fig. 7. The Removal Efficiencies of TOC and Color at each pH.

침출수의 pH에 변화에 따른 영향을 알아보기 위한 실험의 결과는 다음 Fig. 6와 같다. 본 실험에선 2배 희석한 시료를 0.1N HCl과 0.1N NaOH를 이용하여 각각 pH 3, 5, 7, 9, 11로 조정하여 철과 과산화수소를 1:1(molar ratio)로 주입한 결과 pH 7에서 가장 높은 64%의 TOC 제거율을 나타냈고, pH 5, 3, 9의 순으로 제거율이 높았다. 또한 Fig. 7에서 초기 용액의 pH가 3, 5, 7, 9, 11에서 실험을 수행한 후 각각 pH가 2.59, 2.54, 5.34, 6.36, 9.68로 감소하였다. 비록 이는 고농도의 유기물질을 Fenton 반응과정에서 pH에 상당히 예민하게 작용할 것으로 판단된되며 기존의 Barb¹³⁾ 등의 연구는 pH 3이하의 범위에서 pH를 증가시키면 전체의 분해속도는 증가한다고 보고와 pH 3~4 범위에서 분해속도가 매우 빠르게 진행된다고 Feuerstein 등¹⁴⁾을 고려해 볼 때 본 연구는 초기 용액의 적절한 pH조건에서 수행하기 위해서는 Fenton의 최적반응조건인 pH 3~5에서 수행하는 것이 바람직하지만 pH가 너무 낮을 경우 과산화수소가 안정되어 반응 초기 OH라디칼이 발생되지 않아 유기물질의 제거반응

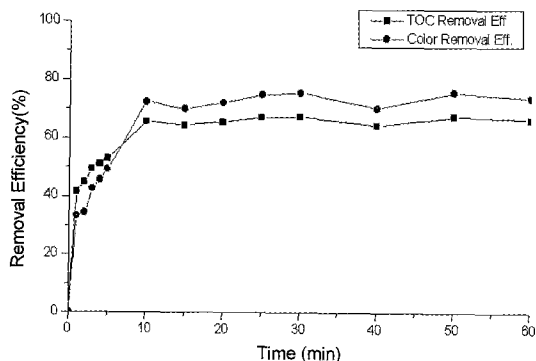


Fig. 8. The Removal Efficiencies of TOC and Color at each Reaction Time.

이 초기 발생되지 않고 일정 시간이 지난후에 발생하는 戸田¹⁵⁾ 등의 연구를 볼 때 원수의 특성에 따라 pH 조건이 다르기 때문에 최적의 pH조건을 pH 7로 고정할 것으로 판단된다.

5) 시간별 처리효율의 비교

약품주입후 반응시간별로 각각 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60분에 시료를 채취하여 TOC와 색도의 제거효율을 구하였다. 그 결과는 Fig. 8 과 같다.

Fig. 8에서 TOC와 색도의 제거양상을 보면 10분 이내에 제거율은 대수적으로 증가하였으며, 제거의 대부분이 10분을 전후하여 완료되었고 그 이후에는 더 이상의 제거율의 향상은 일어나지 않았다. 이는 기존의 연구에서 유기물과 OH 라디칼의 반응속도상수는 보통 $10^9 \sim 10^{10} M$ 정도라고 하였고,¹⁶⁾ 이는 정상상태에서 OH 라디칼의 농도가 경우 $10^{11} \sim 10^{12} M$ 이라고 가정하여도 OH 라디칼이 일반적인 유기물과 반응하는 속도가 매우 빠르다는 것을 의미한다. 또한 이와 유사한 논문을 발표한 Eisenhauer¹¹⁾는 ABS(alkyl benzene sulfonate)의 약 80%가 반응시간 10분 정도에서 제거되며 Fenton reagent를 연속적으로 주입하면 반응시간을 단축시킬 수 있다고 주장하였다.

이로써 실규모의 처리장에서 침출수를 처리할 때 적정반응시간은 10분으로 선정하는 것이 좋으며, 이는 회분식 반응조의 경우 체류시간이 10분이란 의미로 그만큼 반응조의 부피가 감소되어 시설비, 유지비 절감의 이득이 있을것으로 생각된다.

3. Fenton 산화변법에 따른 TOC 및 색도제거

1) 과산화수소 분할 주입량비에 따른 처리효율

Fig. 8의 결과에서 최적의 페톤반응 시간을 10분으로

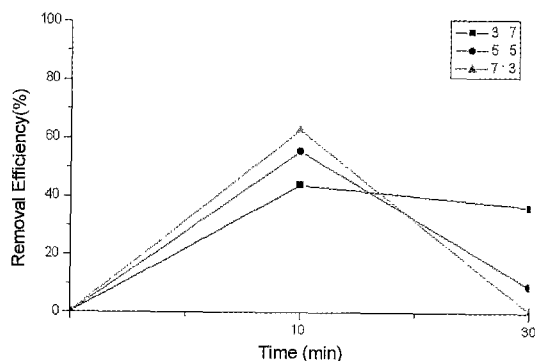


Fig. 9. The TOC Removal Efficiency according to the Division Dosage Ratio.

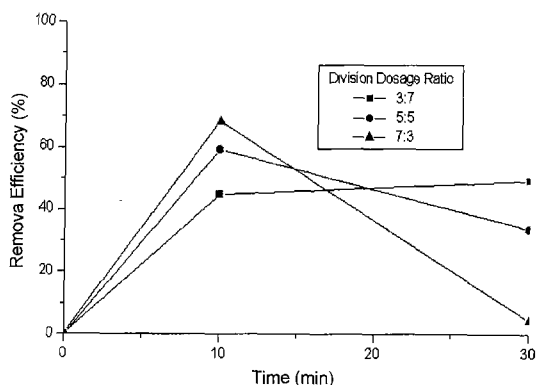


Fig. 10. The Color Removal Efficiency according to the Division Dosage Ratio.

하여 과산화수소 분할주입(3:7, 5:5, 7:3)에 따른 색도 및 TOC 제거율의 변화를 알아 보기 위하여 실험을 수행한 결과 다음 Fig. 9, 10와 같다.

Fig. 9, 10의 결과를 보면 TOC와 색도 제거율 결과를 보면 먼저 TOC는 초기시점(0분)에서 총 과산화수소의 3:7, 5:5, 7:3을 10분 시점에서 나머지 7:3, 5:5, 3:7을 각각 주입한 결과 총 TOC 제거율은 3:7의 비율로 분할 주입했을 때가 가장 높게 나왔지만, 초기에 전량을 주입한 경우보다는 약 1.5%정도 낮게 나왔고, 색도의 경우는 총 과산화수소를 분할 주입했을 때 그 양을 5:5로 분할하여 주입할 경우 총 색도 제거율이 높게 나왔다. 또한 반응 30분 종결후의 TOC 및 색도 제거율을 보면 3:7 분할 주입방법이 가장 높은 제거율을 나타냈지만 반응시간 및 초기 10분내의 제거율과 비교하여 비경제적이고 비효율적이므로 반응 10분 이내에 실험조건을 수행하는 것이 바람직하다고 판단된다. 따라서 반응 후 7:3 분할주입과 5:5 분할주입을 비교하면

10분간 TOC 및 색도 제거율 차이가 없기 때문에 5:5 분할주입이 가장 경제적이고 효율적인 방법이라고 사료된다.

2) 과산화수소 분할 주입시점에 따른 처리효율

분할 주입량비 중 TOC 제거와 색도제거를 위한 효율적이라고 생각되는 5:5의 비를 이용하여, 최적의 분할주입시점을 찾기 위해 총 반응시간을 30분으로 하여 각각 10분, 15분, 20분, 25분을 분할주입시점으로 정해 실험을 수행한 결과 TOC 및 색도 제거율은 다음 Fig. 11, 12와 같다. 이의 결과 시간비 30분을 기준으로 1:1, 즉 초기(0분)과 15분에 분할 주입하는 경우가 제거율이 높게 나왔다. 그러나 초기에 전량을 주입하는 경우보다는 약 0.5% 적은 율을 나타냈다. 색도의 경우 총 색도제거율은 역시 30분을 기준으로 시간비 2:1, 즉 초기(0분)와 20분에 주입하는 경우가 높게 나타났다. 이는 초기에 전량을 주입하는 경우보다 약 10%정도 좋은 효율을 나타냈다. 이의 결과에서 나타났듯이 색도의

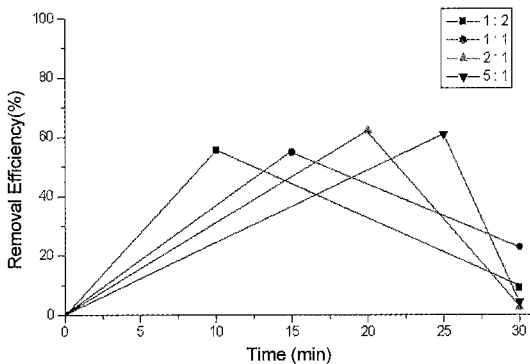


Fig. 11. The TOC Removal Efficiency according to Dose Time Interval Ratio.

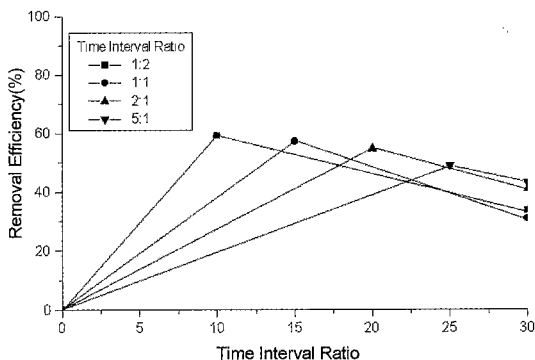


Fig. 12. The Color Removal Efficiency according to Dose Time Interval Ratio.

경우 총 색도제거율은 분할시점에 관계없이 그 별다른 차이가 없고, 초기에 주입하고 난 후 분할주입시점까지의 제거율은 분할주입시점이 빠르면 빠를수록 높고, 늦으면 늦을수록 낮다는 것을 알수 있었다.

결국 TOC와 색도제거를 모두 고려한 다면 총 과산화수소주입량을 5:5로 분할하여 초기에 1/2을 전체반응의 2/3시점에 나머지 1/2을 주입할 때 제거율이 높음을 알 수 있었다. 색도는 초기에 과산화수소전량을 투입한 경우보다 분할주입한 경우가 모두 총제거율이 높고 TOC는 분할주입이 오히려 총제거율이 낮았다

4. COD_{Mn}/BOD₅의 영향

BOD₅값은 미생물로 생분해가능한 수중내 용존유기물질을 나타내는 간접지표로 이용되고, COD_{Mn}은 산화력이 있는 화학물질을 이용, 수중내 유기물질을 나타내는 간접지표로 화학물질을 이용하기 때문에 생분해가 불가능한 일부 고분자유기물과 일부 무기물질까지도 COD_{Mn}에 포함되어 BOD₅보다 더 높은 수준을 나타낸다. 따라서 COD_{Mn}/BOD₅는 난분해성유기물질을 간접적으로 나타낼 수 있는 지표로 이용될 수 있으며, COD_{Mn}/BOD₅비의 변화정도를 이용, 생물학적 분해성을 평가할 수 있다. Fenton과 같은 고도산화공정을 이용한 난분해성유기물제거시 고분자의 유기물은 생물학적으로 분해 가능한 저분자유기물로 전환되고, 이 저분자유기물들이 다시 분해되어 무기화가 이루어지게 된다. 본 연구에 이용된 김포매립지침출수의 COD_{Mn}은 512 mg/l이고 BOD₅는 72.6 mg/l로 초기의 COD_{Mn}/BOD₅비는 약 7정도였다. 두 배 희석했을 경우의 COD_{Mn}은 271.3 mg/l이고 BOD₅는 66.5 mg/l로 COD_{Mn}/BOD₅비는 약 4정도였다.

1) 시간에 따른 COD_{Mn}/BOD₅비의 변화

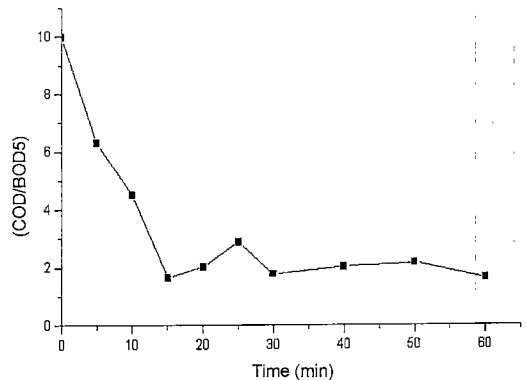


Fig. 13. The Trend of COD_{Mn}/BOD₅ Ratio according to Time Sequence.

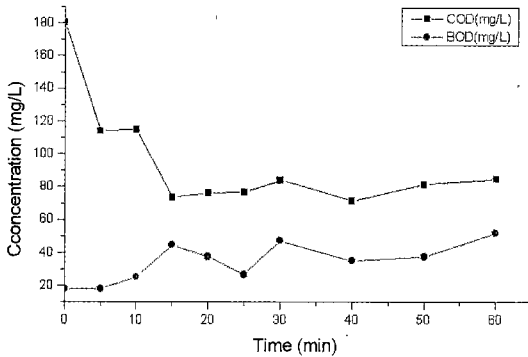


Fig. 14. The Trend of COD_{Mn} and BOD₅ according to Time Sequence.

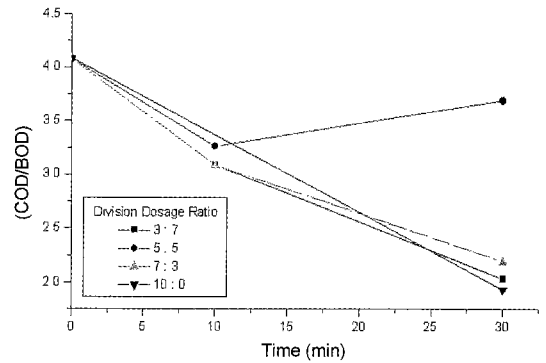


Fig. 15. The Trend of COD_{Mn}/BOD₅ Ratio according to H₂O₂ Division Dosage Ratio.

초기 BOD(20 mg/l)와 COD(180 mg/l)가 시간에 따라 변화에 시간에 따른 COD_{Mn}/BOD₅비의 변화를 나타 내었고 그 결과는 다음 Fig. 13와 같다. 우선 Fig. 14 에서 시간에 따라 COD_{Mn}은 시간에 따라 감소하기 시작하여 그 15분 이후에는 더 이상 감소하지 않았지만 BOD₅는 시간에 따라 점차적으로 증가하였다. 이는 COD_{Mn}으로 표현되는 유기물질은 저분자의 유기물질로 전환되거나 무기화가 일어나 전체적으로 감소하고, BOD₅로 나타나지 않는 난분해성유기물질이 산화되어 저분자의 생물학적으로 분해가 되는 유기물질로 전환 이 되어 BOD₅는 증가된 것이다. 따라서, Fig. 13에서 COD_{Mn}/BOD₅비는 시간이 경과함에 따라 점차 감소하 게 된다는 것을 확인할 수 있었다.

2) 과산화수소 분할주입시 COD_{Mn}/BOD₅비의 변화

과산화수소를 투입전량의 3/10를 초기(0분)에, 7/10을 10분에 분할 주입하고 같은 방법으로 그 비를 각각 5:5, 7:3으로 하여 주입하여 총 30분동안 실험하였고 그 결과는 다음과 Fig. 15, 16와 같다.

Table 2 및 Fig. 15에서 시간 경과 10분 후 및 30 분 종결의 실험과정에서 각각 과산화수소 분할주입 및 시간에 따른 COD_{Mn}/BOD₅의 비를 나타내었고 10분지 점에서는 3:7, 7:3의 비로 분할주입한 경우가, 30분이 경과한 후에는 3:7의 비로 분할주입한 경우가 가장 낮

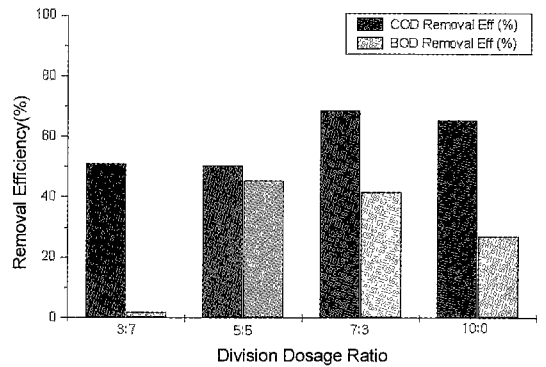


Fig. 16. The Removal Efficiency of COD_{Mn} and BOD₅ according to H₂O₂ Division Dosage Ratio.

아, 3:7의 비로 주입하는 경우에 생분해도를 높일 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 초기에 과산화수소를 전 량주입하는 경우보다는 차이가 크지는 않지만 더 높진 않았다. 또한 Fig. 16에서 COD_{Mn}의 제거율을 보면 7:3인 경우가 68.8%로 가장 높았고, BOD₅의 제거율은 5:5인 경우가 45.4%로 높았다. 그러나 BOD₅제거율의 경우 난분해성유기물이 생분해성유기물로 전환된 것을 고려한다면 각각의 분할주입에 따른 BOD₅제거율의 차 이는 크지 않을 것으로 생각된다.

Table 2. The COD_{Mn}/BOD₅ Ratio according to H₂O₂ Division Dosage Ratio

H ₂ O ₂ Division Dosage Ratio	Conc. at 10 min			Conc. at 30 min		
	COD _{Mn} (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	COD _{Mn} /BOD ₅	COD _{Mn} (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	COD _{Mn} /BOD ₅
3:7	212.7	68.9	3.1	132.7	65.3	2.0
5:5	189.3	58.0	3.3	134.0	36.3	3.7
7:3	138.0	44.7	3.1	84.7	38.7	2.2
10:0	-	-	-	93.3	48.4	1.9

IV. 요약 및 결론

본 연구는 날로 늘어가는 쓰레기로 인하여 매립장에서 발생하는 침출수의 토양과 지하수에 대한 오염가능성을 방지하기 위하여 직접, 오염원인 침출수를 대상으로 Fenton 산화공법을 적용, 처리하는데 있어 최적의 조건을 찾고자 수행한 결과 다음과 같다.

1. TOC가 261.1 mg/l인 원수를 Fenton산화를 이용하여 처리했을 때 2배로 희석해준 경우가 TOC 제거효율 및 색도제거율이 가장 효과적이었으며, 이는 고농도의 침출수 처리시 2배로 희석하는 것이 효율적일 수 있음을 나타낸다.
2. 시료에 주입되는 철과 과산화수소의 비(molar ratio)는 1미만에서 1정도까지의 범위내에서 비가 상승함에 따라 TOC와 색도의 제거효율이 증가하였으며 1 이상에서는 제거효율의 큰 차이가 없었다.
3. 철과 과산화수소의 주입비를 1:1(molar ratio)로 고정했을 때 과산화수소의 양이 증가할수록 TOC와 색도 제거율은 상승하였으나 어느 한계점(27.8 g:10.3 ml) 이상에서는 증가하지 않았다.
4. 시료의 pH별(3, 5, 7, 9, 11)로 제거효율을 실험했을 때 모든 범위의 pH는 반응후 감소하였으며 감소된 최종 pH의 범위는 2~9였다. 제거율은 TOC와 색도 모두 최초의 pH가 7일 경우에 가장 높았으며 알칼리성인 pH11에서 제거율이 가장 낮았다.
5. 반응시간별 제거율의 변화추이를 실험한 결과 TOC와 색도 제거율 모두 10분이전에 대수적으로 급격히 제거율이 증가하여 10분 이후로는 더 이상 제거율이 증가하지 않았다.
6. 총주입과산화수소량을 분할하여 일정시간에 여러 번에 나누어 주입하는 분할주입방식을 실험한 결과 TOC는 초기에 전량을 투입하는 경우가 총제거효율이 높았으며 색도는 같은 시간동안 여러 번 분할하여 주입하는 경우가 제거율 차이는 작지만 더 높았으나 그 차이는 약 5% 정도였다.
7. 생분해도를 나타내는 COD_{Mn}/BOD_5 는 시간이 경과함에 따라 감소하여 생분해성이 향상됨을 알 수 있었고, 반응이 15분이 지난 후에는 더 이상의 생분해성향상은 일어나지 않았다.
8. 과산화수소분할주입의 경우 초기에 3/10, 10분지점

에 나머지 7/10을 주입하는 경우에 생분해성이 가장 높게 향상되었다. 그러나 전량 주입하는 경우 보다 높지 않았다.

참고문헌

- 1) 환경부 : 전국 폐기물 발생 및 처리현황(95), 1996.
- 2) 황규대 : 도시폐기물 매립지의 침출수 관리-분원고찰, 한국폐기물학회지, 10(3), 443-462, 1993.
- 3) Johansen, O. J. and Carison, D. A.: Characterization of Sanitary Landfill Leachates, *Wat. Res.*, 10(11), 1129-1134, 1976.
- 4) Robinson, H. D. and Maris, P. J.: The Treatment of Leachates from Domestic Wastes in Landfills-I, *Wat. Res.*, 17(11), 1537-1548, 1983.
- 5) 환경관리공단 : 수도권매립지 실험연구 보고집, 수도권매립사업본부, 1995.
- 6) 한국폐기물학회 : 폐기물처리기술과 재활용, 동화기술, 서울, 103-149, 1995.
- 7) 김수생 : 폐기물 매립 및 침출수 처리기술, 폐기물처리 종합기술, 제1회 화학공학 기반기술교육(연세대학교), 서울, F1-F34, 1995.
- 8) 김수생 : 폐기물 매립장에서의 환경오염 조사분석, 대한환경공학회지, 5(2), 65-78, 1983.
- 9) Stegemann, R.: Entstehung von Gas und Sickerwasser in geordneten Deponier, *Muell und Abfall* 2/80, 41-50, 1980.
- 10) 김성준, 문정의 : 전기응집 및 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 매립지 침출수 처리, 대한환경공학회지, 19(3), 393, 1997.
- 11) Eisenhauer, H. R.: Oxidation of Phenolic Wastes, *Jour. of WPCF*, 36(9), 1117-1127, 1964.
- 12) Sedlak, D. L., and Andren, A. W.: Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), 777-782, 1991.
- 13) Barb, W. G.: Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide, Part 1. The Ferrous Ion Waters, *Ind. Eng. Chem., Process Design Devel.*, 7, 110-117, 1968.
- 14) Feuerstein, W., Gilbert, E., and Eberle, S. H.: Model Experiments for the Oxidation of Aromatic Compounds by Hydrogen Peroxide in Wastewater Treatment, *Vom Wasser*, 56, 35-54, 1981.
- 15) 戸田隆司 : 폐수의 처리방법, Japan Kokai Tokkyo Koho, JP 86197903, pp. 497-501, 1986.
- 16) Kang, J. W.: A Kinetic Model of the Ozone-Hydrogen Peroxide Process for Treatment of Ground Water, University of California, Los Angeles, *Ph. D. Dissertation*, 1989.