

論 文

UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 이용한 埋立地 浸出水 處理

Treatment of Landfill Leachate by UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System

金成俊\* · 文正義\*\*

Kim, Sung-Joon · Moon, Jung-Uye

Abstract

In order to treat the landfill leachate, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system connected with biological treatment was investigated, and proper pretreatment methods were examined to reduce the load on the system considering economical and technical efficiency. It was more profitable to put H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into the system in the early stage for the sample which was treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to decrease alkalinity and with FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O flocculation. Because the required reaction time run up by increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input amount, though the COD was reduced slightly, the optimal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input amount should be determined for the desired COD and the economical efficiency. The appropriate way to get the lowest COD in the shortest time was the method to treat the sample which was controlled to pH 3.5 after adjusting to pH 12 and put 500 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into the system. In that case, to increase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input amount was not profitable for the system efficiency. The sufficient photocatalytic excited time was required to reduce the photocatalytic decomposition time for the sample which was gone through the alkali state.

1. 序 論

쓰레기를 衛生埋立處理함에 따라 여러 가지 환경오염요인이 발생하고 있는데 그 중 浸出水의 처리문제가 중요한 과제 중의 하나이다.

침출수를 生物學的인 방법으로 單獨處理하는 경우, 고농도의 COD와 BOD로 인한 過負荷 현상, 침출수 수질의 시간적 변화에 따른 처리

곤란, 고농도의 암모니아와 저농도의 磷酸鹽 含有로 인한 曝氣槽의 營養 均衡의 調整 문제 및 惡臭 발생, 온도 변화에 따른 기품 발생으로 인한 슬러지의 浮上, 難分解性 물질 및 重金屬으로 인한 생물학적 처리 阻害 등의 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>1~4)</sup>

이와 같은 침출수의 성질로 인하여 각종 처리 방법이 제안되고 있으나 經濟性, 效率性, 安定性 등에 대한 논란이 있어 가능하면 都市下水處理場이나 다른 수처리 시설에서 併合處理하는 방향으로 전환되고 있는 실정이다. 그러나 그와 같은 처리가 불가능한 경우 부득이

\* BATU Engineering Inc. Project Engineer

\*\* 한국 카프로러담 주식회사 부사장



새로운 형태의 複合處理를 고려해야 한다.

본 연구에서는 기존의 생물학적인 처리 시설을 그대로 이용하면서 이와 連繫하여 최근 각광받고 있는 高度 酸化法의 새로운 형태인 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 최종 처리 공정으로 적용하고자 하였다. 光觸媒 酸化法의 일종인 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템은, UV와 광촉매를 이용하여 강력한 산화제인 OH 라디칼을 만들어 폐수 혹은 침출수 중에 함유된 有機 化合物을 산화시켜 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해시키는 방법이다. 이 방법은 기존의 고도 산화법과는 달리 슬러지가 발생하지 않으며, 고농도의 폐수에도 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. (5~7)

본 연구에서 사용된 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템은 효율이 제한적일 수 밖에 없는 기존의 光觸媒 固定化 方式이 아닌 觸媒 回收裝置를 이용한 광촉매의 懸濁 方式을 채용하였으며, 기존의 고도 산화법이 갖는 단점을 補完하기 위하여 過酸化水素를 混合 사용함으로써 더욱 효율적인 분해 결과를 얻고자 하였다. (8,9)

본 연구에서의 처리 대상은 생물학식 처리를 거친 침출수이며, 시스템의 경제성을 고려해 최종 처리장치에 걸리는 부하와 알칼리도를 줄이기 위한 前處理 단계로 炭酸 처리 및 凝集劑 投與 과정을 거치도록 하였다. 적절한 전처리 과정은 최종 처리장치인 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 크기를 줄여줄 뿐 아니라 최종 排水의 상태를 더욱 良好하게 하는 효과를 갖게 한다.

이러한 이유로, 본 연구에서는 고도 산화법인 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 매립지 침출수 처리에 대한 적용 가능성을 검토하고, 이를 위하여 적절한 전처리의 pH 조건과 최적의 과산화수소 투입량과 투입방법을 선정하고자 하였다.

## 2. 浸出水の 特性和 處理

침출수는 쓰레기 자체의 水分, 分解水와 降雨 및 地下水에 의해 쓰레기 분해 과정에서 생성된다. 쓰레기 자체 수분 및 분해 과정에서 발생하는 수분은 일반적으로 쓰레기 分解熱에

의해 침출되는 물과 지하수가 대부분이다. 여기서 지하수는 위생매립을 시행할 경우 차단하기 때문에 대부분의 경우 문제가 발생하지 않아 침출수의 발생량은 대부분 강우에 기인하게 되므로 매립 더미에서 강우가 浸水할 수 있는 여건에 따라 달라지게 된다. 현재 국내에서는 전체적인 침출수량의 결정에 있어서 강우 상태와 表土의 다짐 상태 등에 기초한 合理式을 변형하여 사용하고 있다. (1,2)

침출수의 수질은 埋立廢棄物과 埋立方法에 따라 달라지는데 일반적으로 동일한 폐기물을 매립하더라도 매립방법이 嫌氣性인 경우는 침출수질의 오염도가 높은 편이고 好氣性인 경우는 낮은 편이며 埋立終了 後의 經過時間이 오래될수록 낮다.

침출수 농도의 경우, 매립지의 형태 및 經過年數에 따라 수질변화에 큰 차이가 있어 대표적인 수치를 제시하기에 어려움이 있다. 우리나라의 경우 BOD<sub>5</sub>가 2,340~22,000mg/L로 상당히 고농도이며, 특히 생물학적 처리에 영향을 주는 重金屬類의 농도가 높다. 한편, 매립경과시간에 따라 BOD/COD는 0.8에서 0.048까지, COD/TOC는 3.30에서 1.16까지 크게 변화하는 것으로 보고되고 있는데, 이는 BOD의 감소가 COD에 비하여 더 많음을 뜻하는 것이다. (1,2)

이외에도 침출수의 성질은 쓰레기 내의 有機物 含量이나 중금속 함량, 수분 함량, 온도, 다짐정도, 토양의 성질, 試料의 採取方法과 分析方法에 따라 크게 달라진다. 국내 쓰레기 매립지에서 발생된 침출수는 매립경과시간에 따라 매립 초기에는 10,000mg/L 이상까지 상승하다가 반년이 경과하면서 급속히 감소하게 되고, 매립작업이 끝나면서 BOD<sub>6</sub>가 1,000mg/L 이하로, 그리고 COD<sub>Mn</sub>이 500mg/L 이하로 감소하게 되면서 시간의 경과에 따라 BOD/COD 비가 급속히 감소하는 것으로 나타났다.

현재 침출수 처리를 위하여 다양한 공정이 제시되고 있는데, 이는 일정치 않은 침출수질 때문에 처리에 대한 어려움이 많기 때문이다. 대부분의 국내 매립지에서는 단독 침출수 처리



시설 건설시 1차로 생물학적 처리, 2차로 藥品 凝集沈澱 및 기타 濾過方式을 택하고 있다.

쓰레기 매립년수가 오래된 매립장에서 발생 되는 침출수일수록 생물학적으로 처리하기에 부적당한데, 이는 쓰레기 분해과정에서 유기물의 많은 부분이 humic 酸과 fulvic 酸과 같이 비교적 분해하기 힘든 高分子 化合物로 구성되어 있기 때문에 이로 인해 상대적으로 난분해성 COD 값을 높이기 때문이다.

긴조한 가정 쓰레기는 일반적으로 0.81% 정도의 窒素를 함유하고 있으며, 암모니아가 쓰레기 매립지의 마지막 분해 생산물로 생기게 된다. 이렇게 생성된 과다한 암모니아는 생물학적 처리시 영양간형을 파괴하게 되어 처리효율을 떨어뜨리며 심한 악취를 유발한다. 이로 인하여 생물학적 처리과정에서 암모니아 脫氣과정을 두어야 양호한 처리효율과 처리시의 악취문제를 해결할 수 있다.<sup>3)</sup>

생물학적 처리공정은 생물의 代謝機能을 이용한 것으로, 미생물의 酵素系를 저해하는 중금속류를 포함하지 않는 것이 생물학적 처리공정을 적용하는 경우의 전제 조건이다. 이것들이 포함되어 있으면 미생물의 有機性 分解機能 및 合成機能이 현저하게 감소하게 된다. 또한 미생물은 온도변화에 민감한데, 특히 침출수를 생물학적으로 처리할 경우 국내에서는 계절적인 환경의 악조건에 의해 기온의 변화가 심하므로 이로 인한 방선균의 過多繁殖으로 처리과정에서 감당하기 어려운 상태의 거품이 발생하게 되며 이와 같은 거품의 발생은 슬러지를 浮上시켜 처리효율을 저하시킨다.

장기간의 침출수 처리장 운전 결과, 초기 침출수 수질 및 流量의 不均一으로 인한 과부하 현상과 암모니아성 질소의 다량 발생으로 인한 악취 문제, 고농도의 중금속 발생, 거품의 다량 발생 등 많은 문제점이 발생하였다. 따라서 기존의 방식으로 매립지 침출수를 단독으로 처리할 시에는 실제적으로 안정된 수질 유지가 어렵고 비용 부담이 큰 것 외에도 어려운 문제점들이 많으므로 새로운 형태의 처리방식에 대한 개발이 시급하다 하겠다.

### 3. 光觸媒 酸化 시스템의 原理

半導體를 그 band gap 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 勵起시키면, 반도체 내부에 電子와 正孔이 생성된다. 이 전자와 정공을 표면에 取出하여 吸着物質과 반응시키면 酸化還元反應이 일어나게 된다. 이를 光觸媒反應이라 한다.

TiO<sub>2</sub>의 band gap은 약 3eV로서 파장으로는 약 400nm이다. 즉 400nm 이하의 紫外線을 쬐이면 반응이 진행된다. TiO<sub>2</sub>의 특징은 勵起 電子가 갖는 還元力보다도 정공이 갖고 있는 매우 강력한 酸化力에 있다. 정공의 위치에너지를 電位로 표시하면 水素基準電位로 약 +3V이며, 물의 酸化電位가 약 1.2V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다. 400nm의 光子가 갖고 있는 에너지는 30,000°C 이상의 열에너지에 상응한다. 즉 TiO<sub>2</sub>에 빛을 쬐이면 표면이 30,000°C 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태가 되며, 이와

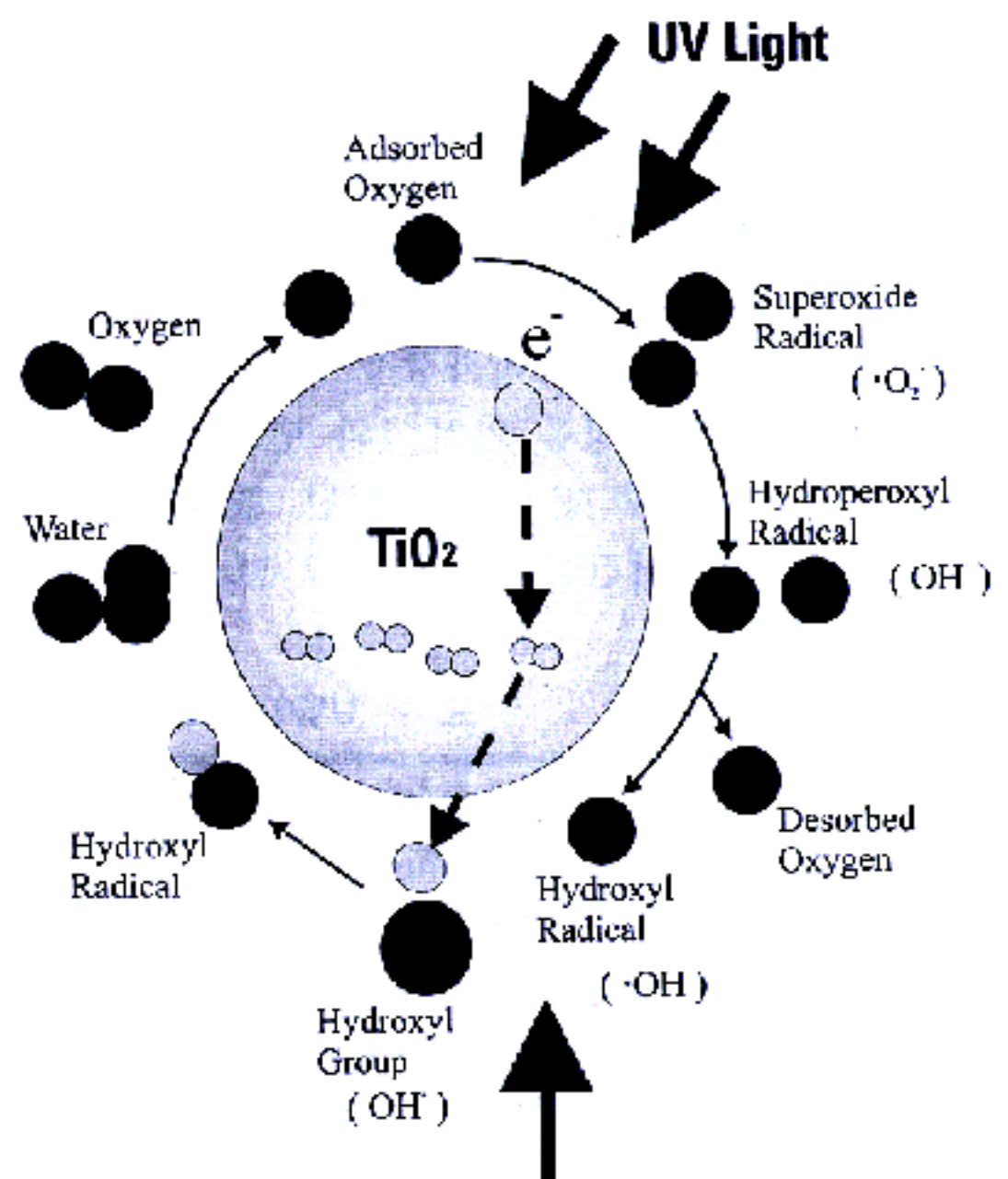


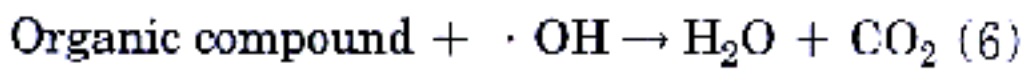
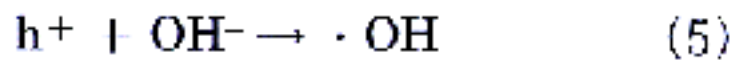
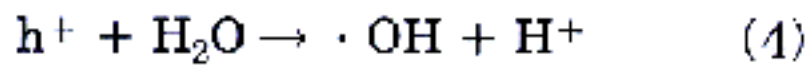
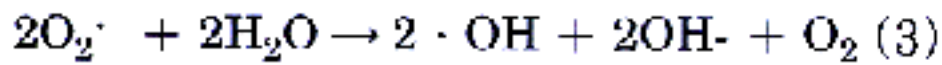
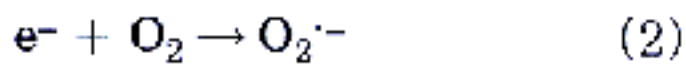
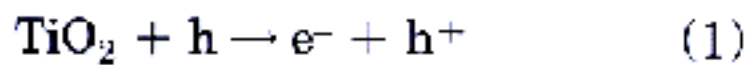
그림 1. TiO<sub>2</sub> 光觸媒 反應機構



같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되므로 대부분의 유기 화합물은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해된다.

이와 반대되는 환원반응은 水中 또는 大氣中의 酸素의 還元이며, 이때 생성되는 산소는 과산화이온을 거쳐 보다 산화력이 강한 OH 라디칼이 되거나 물과 산소로 된다고 여겨진다.

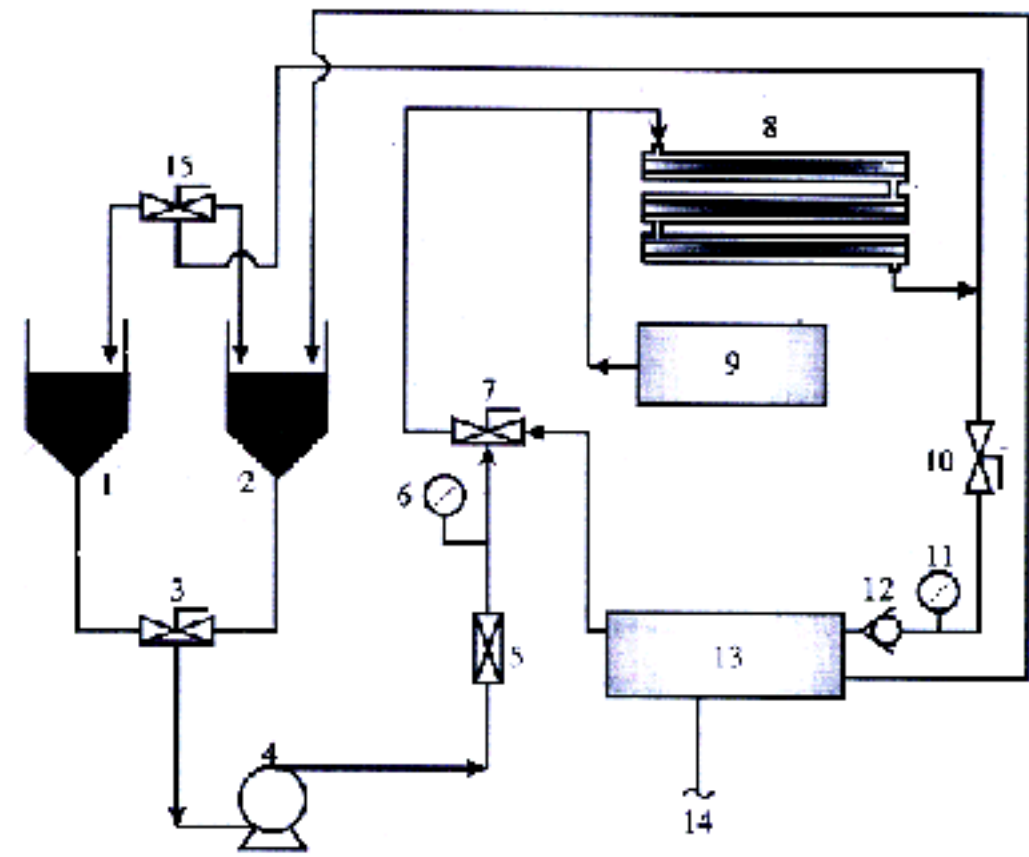
TiO<sub>2</sub> 등의 光觸媒 反應 機構는 복잡한 라디칼 반응을 수반하므로 아직까지도 반응경로가 분명히 밝혀지지 않고 있으나 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 반응 기구는 다음과 같으며, 그림 1은 이러한 반응 기구를 도식적으로 나타낸 것이다.<sup>10)</sup>



#### 4. 實驗裝置 및 方法

##### 4. 1. 實驗裝置

본 연구에 사용된 실험장치를 그림 2에 나타내었다. 생물학적 처리과정을 거친 침출수는 적절한 전처리 과정을 거쳐 1의 탱크로 도입되어 254nm의 UV 램프가 설치된 環狀 형태의 반응기 8로 들어간다. 유속은 7.6L/min이며,



- |        |                          |    |  |
|--------|--------------------------|----|--|
| 1,2    | : Tank                   | 9  | : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> input system |
| 3,7,15 | : 3-way valve            | 10 | : 2-way on/off valve                         |
| 4      | : Pump                   | 12 | : Check valve                                |
| 5      | : Flow meter             | 13 | : TiO <sub>2</sub> separation unit           |
| 6,11   | : Pressure gauge         | 14 | : Utility connection                         |
| 8      | : Photocatalytic reactor |    |  |

그림 2. UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템 工程圖

TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25)는 처리수와 함께 懸濁 상태로 반응기 내를 흐르게 된다. 반응에 필요한 과산화수소는 9에 의하여 일정 시간 공급되며, 반응한 처리수는 세라믹 필터를 이용한 觸媒回收裝置 13을 통하여 배출수와 촉매로 분리된다. 표 1은 이러한 실험장치의 사양과 운전조건을 나타낸 것이다.

생물학적 처리와 여러가지의 선처리 과정을 거친 분해대상물질의 도입량은 15L이며, 이 중 실제 반응기 내에서 UV와 접촉하고 있는 부피

표 1. UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 運轉條件 및 其他 事項

Total sample batch volume	15.0L
Effective reactor volume	5.6L
UV wavelength	254nm
Volumetric flow-rate	7.6L/min
TiO <sub>2</sub> (Degussa P-25) concentration	0.2wt.%(total mass 30g TiO <sub>2</sub> /15L sample)
Ceramic filter type	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aloca) porous multichannel monolithic membrane
Transmembrane pressure	at least 68.966 kPa
Electric work for total system	1.1kWh
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> solution feed pump flow-rate	44mL/min



는 약 5.6L 정도이다. 따라서 실제 접촉시간은 전체 운전시간 중에서 반응기 내에 처리수가 머무르는 시간만을 고려하였다.

4.2. 實驗方法

처리대상물질은 생물학적 처리과정을 거친 流出水이며, 이에 대한 상태의 대표적인 값들을 표 2에 나타내었다. 실제 공정의 효율을 평가하기 위한 척도로서 여러 가지 측정값을 고려할 수 있으나, 여기서는 현재 국내 폐수의 放流基準이 되는 가장 중요한 값인 COD<sub>Mn</sub>을 기준으로 하였다.

경제적인 면과 효율성을 감안하여 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에 걸리는 負荷를 줄여주기 위한 방법으로 1,000ppm의 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 凝集處理를 하였다. 또한 높은 알칼리도는 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 성능을 저하시키는 요인이 되므

로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 pH를 3.5까지 낮추어 알칼리도를 없애도록 하였다. 표 3에는 pH를 변화를 이용한 여러 가지 전처리 방법을 나타낸 것이다. 실제로 공정에 도입되는 처리대상 물질은 이러한 전처리 과정을 거친 것이며, 전처리 방법에 관계없이 COD<sub>Mn</sub>은 대략 300mg/L 정도를 유지하였다.

한편, 필요 이상의 과산화수소는 공정의 유지비를 상승시켜 유사한 공정에 대한 경쟁력을 떨어뜨릴 뿐만 아니라, 광촉매 분해반응에 오히려 방해작용이 됨과 동시에 COD 誘發物質이 될 수 있으므로 적절한 양을 투입하는 것이 중요하다. 따라서 가능한 한 짧은 시간 내에 목적하는 COD<sub>Mn</sub>에 도달하도록 하기 위하여 殘留過酸化水素량을 측정하여 최적의 투입량을 결정하도록 하였다.

5. 結果 및 考察

표 2. Properties of the lagoon effluent

pH	8.5
BOD <sub>5</sub>	790mg/L
COD <sub>Cr</sub>	1,100~1,200mg/L
COD <sub>Cr</sub> after pretreatment	950~1,100mg/L
COD <sub>Mn</sub>	450~550mg/L
COD <sub>Mn</sub> after pretreatment	280~320mg/L
Total alkalinity	4,400mg/L
Total Suspended Solids	49mg/L
Conductivity	13,000μs/cm
Nitrite as Nitrogen (NO <sub>2</sub> -N)	35mg/L
Nitrate as Nitrogen (NO <sub>3</sub> -N)	38mg/L
Ammonia as Nitrogen (NH <sub>3</sub> -N)	1,780mg/L
Total Kjeldahl Nitrogen	410mg/L
Chloride	2,500mg/L
Total Phosphorus	2.9mg/L

5.1. 過酸化水素 投入量과 投入方法에

따른 COD 및 過酸化水素 消耗量の 變化

그림 3은 알칼리도를 낮추기 위한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 처리 및 懸濁 固形物의 제거를 위한 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 응집처리 과정만을 거친 처리수에 대하여 과산화수소의 투입량을 각기 달리 하여 운전한 결과 중 접촉시간에 따른 잔류 과산화수소량의 변화를 나타낸 것이다. 이때 과산화수소는 접촉시간 기준으로 1.5분 동안 투입하였다. 어느 경우에도 과산화수소는 線形的으로 소모되었으며, 투입량의 증가에 따라 완전 소모에 걸리는 시간도 比例的으로 증가하였다.

그림 4는 과산화수소가 완전히 소모된 후의

표 3. 生物學的 處理課程을 거친 流出水에 대한 前處理 方法

No.	Pretreatment method
1	pH 3.5 → FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O flocculation
2	pH 3.5 → FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O flocculation → pH 10 → pH 7
3	pH 3.5 → FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O flocculation → pH 10 → pH 3.5
4	pH 3.5 → FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O flocculation → pH 12 → pH 7
5	pH 3.5 → FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O flocculation → pH 12 → pH 3.5



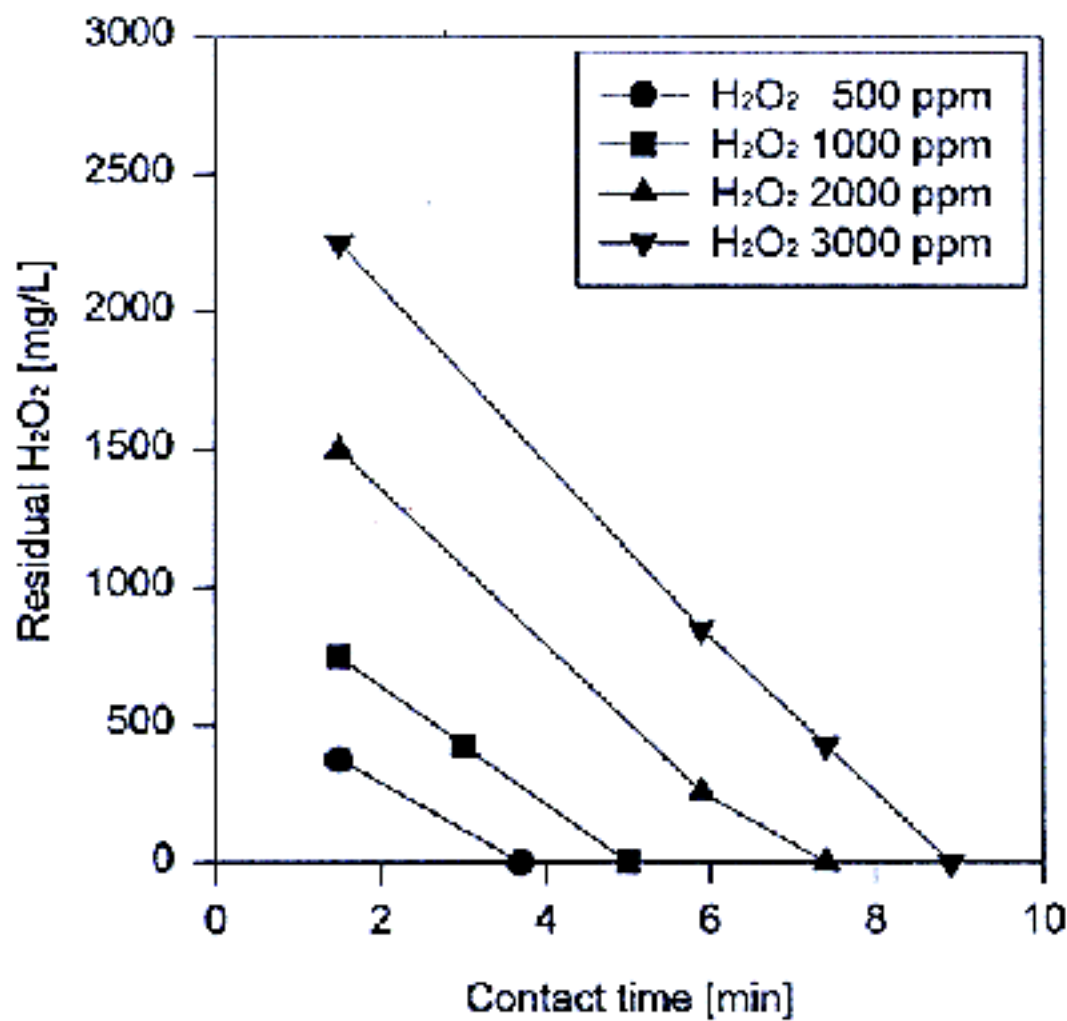


그림 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 導入量에 따른 殘留 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量의 變化

COD<sub>Mn</sub>을 과산화수소 투입량별로 나타낸 것이다. 과산화수소를 500ppm 투입한 경우를 제외한 나머지 경우는 COD<sub>Mn</sub>이 크게 차이가 나지 않았다. 따라서 약간의 COD<sub>Mn</sub> 감소를 위하여 많은 양의 과산화수소를 투입하는 것은 실용시간만을 늘리는 결과를 초래하여 바람직하지 않으며, COD<sub>Mn</sub>을 더욱 낮추기 위하여는 COD<sub>Mn</sub>의 유발물질을 제거하기 위한 새로운 처리 방법을 고려하여야 한다.

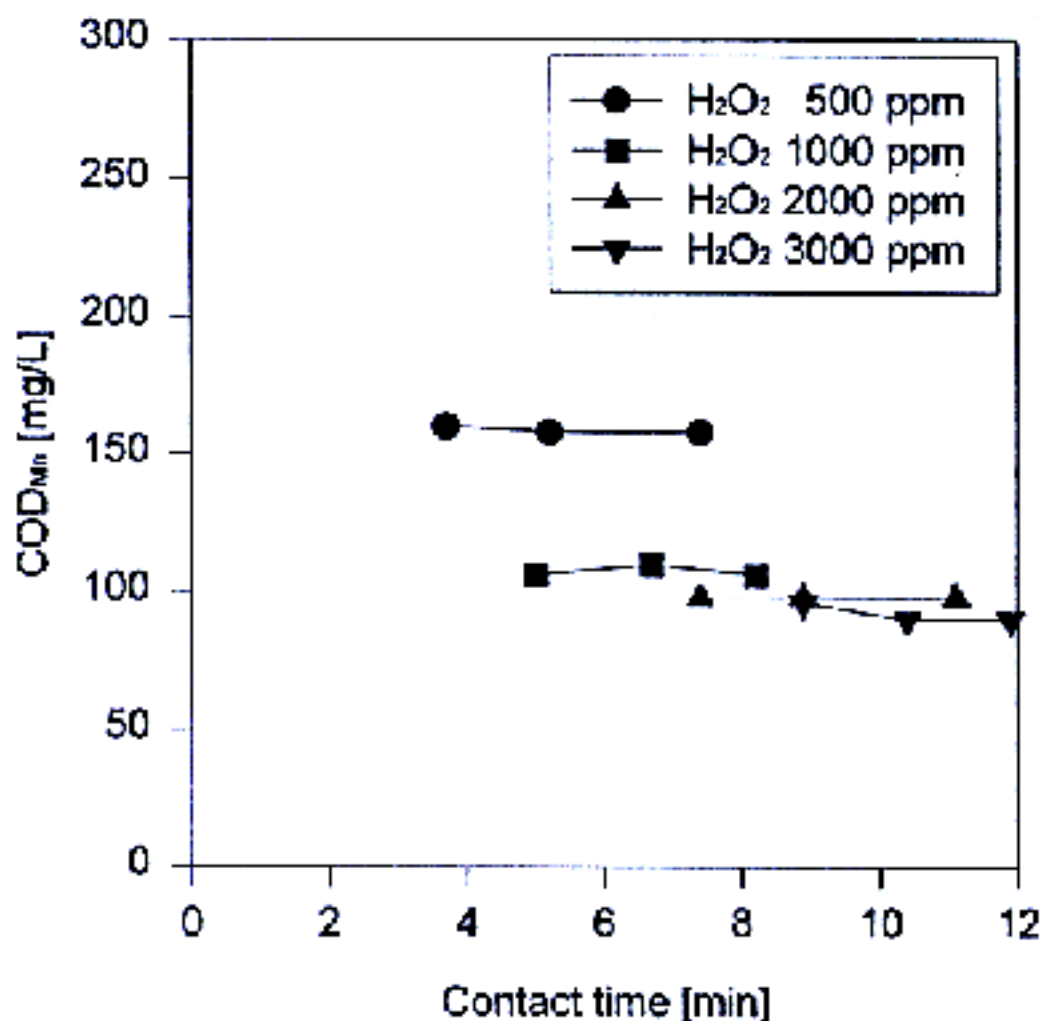


그림 4. COD<sub>Mn</sub>에 대한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 導入量의 影響

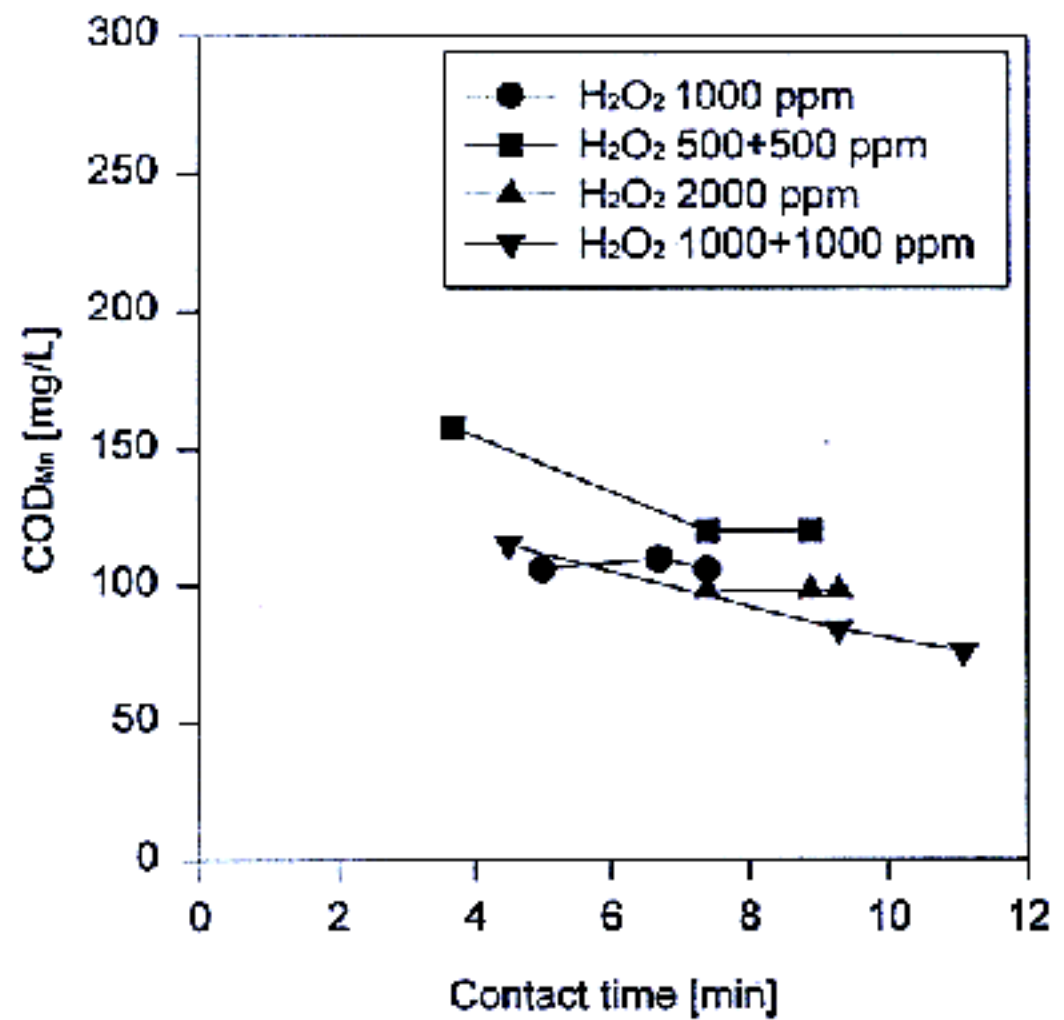


그림 5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 導入方法에 따른 COD<sub>Mn</sub>의 變化

한편, 모든 경우에서 과산화수소가 완전히 소모된 후의 COD<sub>Mn</sub>은 거의 변하지 않고 일정하게 유지되었다. 따라서 과산화수소가 완전히 소모된 후에는 더 이상 반응을 진행하는 것이 무의미하다고 할 수 있다.

그림 5는 과산화수소를 총 1,000ppm과 2,000ppm 투입함에 있어 접촉시간 기준으로 초기 1.5분 동안 한번에 투입한 경우와 각각 500ppm과 1,000ppm으로 두번 나누어 잔류 과산화수소가 없는 시점에 투입한 경우의 COD<sub>Mn</sub> 변화를 나타낸 것이다. 1,000ppm을 투입하는 경우는 초기에 전부 투입하는 것이 유리하였으나, 2,000ppm을 투입하는 경우는 1,000ppm씩 나누어 투입하는 것이 COD<sub>Mn</sub>을 낮추는 데 다소 유리하였다. 그러나 이 경우는 반응에 필요한 접촉시간이 많이 늘어나 바람직한 처리 방법이라 할 수 없다.

### 5.2. 前處理 方法에 따른 COD 및 過酸化水素 消耗量의 變化

중금속 중에서 COD<sub>Mn</sub>을 유발하는 물질을 제거하고, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 성능 및 경제적인 면에서의 한계를 극복하기 위하여 단순한 알칼리도의 제거를 위한 산처리 및 응집처리 외에 새로운 전처리 방법으로 표 3의 pH 조절



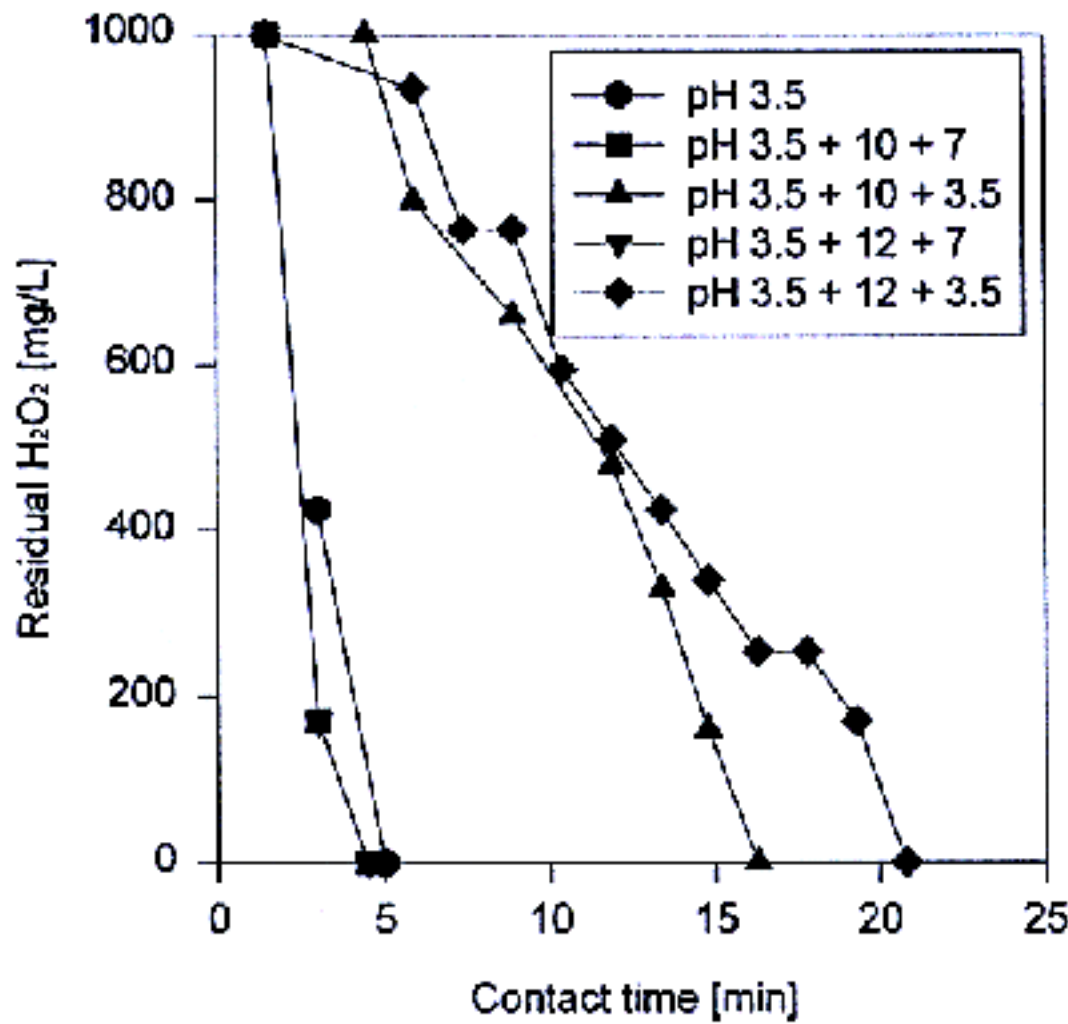


그림 6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,000ppm을 導入한 境遇의 多樣한 前處理 方法에 따른 殘留 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量의 變化

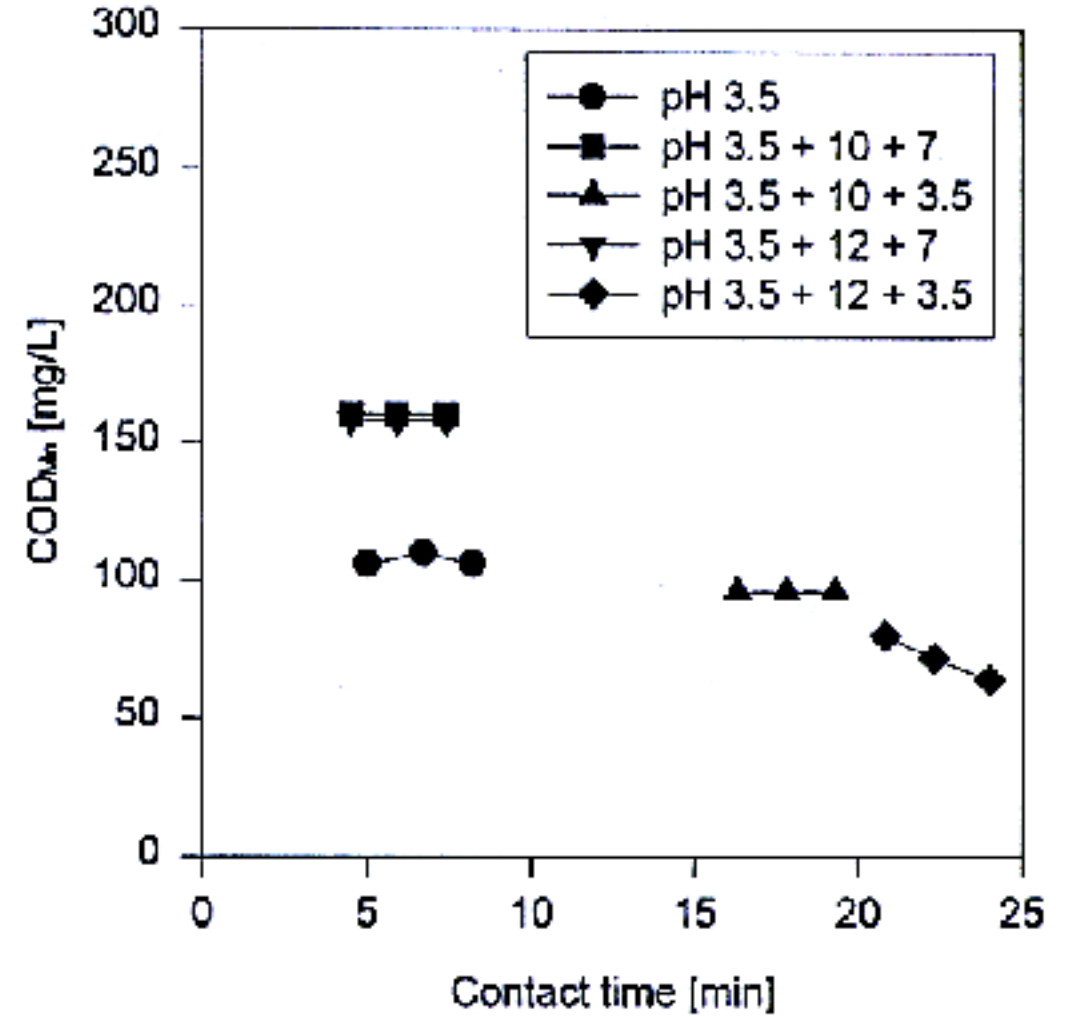


그림 7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,000ppm을 導入한 境遇의 多樣한 前處理 方法에 따른 COD<sub>Mn</sub> 量의 變化

을 이용한 여러가지 전처리 방법을 적용하여 보았다.

그림 6은 1,000ppm의 과산화수소를 접촉시간 기준으로 초기 1.5분 동안 투입하는 경우에 있어서 표 3의 여러가지 전처리 방법에 따른 산류 과산화수소량의 변화를 나타낸 것이다. 산처리 및 응집처리를 거친 처리수를 각각 pH 10과 12로 변화시킨 후 다시 pH 7로 낮춘 2와 4의 전처리 방법은 접촉시간 5분 내에 모든 과산화수소를 소비하였으나, 이를 다시 pH 3.5로 낮춘 3과 5의 전처리 경우는 투입된 과산화수소를 소비하는 데에 비교적 긴 시간이 필요하였다. 이는 최종적으로 pH를 7로 처리한 경우, 과산화수소가 酸性이므로 반응에 사용되는 것 외에 일정량이 분해되기 때문이기도 하며, 鹽基性으로 변환되는 과정에서 일부의 COD<sub>Mn</sub> 유발물질을 제거하는 하였지만 다시 알칼리도가 증가되어 광촉매 반응을 저하시켰기 때문이라고 볼 수 있다. 또한 방법 1의 경우는 초기 과산화수소가 투입되는 동안에도 일정량이 사용된 데 반하여 염기성으로 한번 처리된 나머지의 경우는 일정 시간이 지난 후에 과산화수소를 사용하기 시작하였다. 이는 염기성을 거친 처리수의 경우, 광촉매의 勵起時間에 영

향을 받기 때문인 것으로 사료된다.

그림 7은 이러한 경우, 과산화수소가 모두 소모된 후의 접촉시간에 따른 COD<sub>Mn</sub>의 변화를 나타낸 것이다. 중간 pH 처리를 12로 한 경우가 pH 10으로 처리한 경우보다 다소 유리하였고, 최종 pH를 3.5로 한 경우가 pH 7로 한 경우보다 비교적 긴 접촉시간이 필요하지만 COD<sub>Mn</sub>을 낮추는 데에는 유리함을 알 수 있다. 특히 방법 5는 다른 경우와는 달리 과산화수소가 완전히 소모된 후에도 COD<sub>Mn</sub>이 계속 감소하는 경향을 보였다. 이는 대부분의 광촉매 분해반응이 주로 酸化反應에서 효과를 얻는 데 반하여 어느 정도는 還元反應에 의한 효과도 함께 얻기 때문이라 사료된다.

### 5.3. 最適 前處理 方法에 대한 過酸化水素 投入量 決定

여러가지 전처리 방법 중 가장 낮은 COD<sub>Mn</sub>을 얻은 경우는 5의 방법이었다. 따라서 이 경우에 대한 적절한 과산화수소의 투입량을 결정하여 반응시간을 최대한 단축시키 목적하는 COD<sub>Mn</sub>을 얻는 것이 필요하다. 그림 8은 5의 전처리 방법을 거친 처리수에 대하여 과산화수소의 투입량을 달리하여 운전한 결과 중 접촉



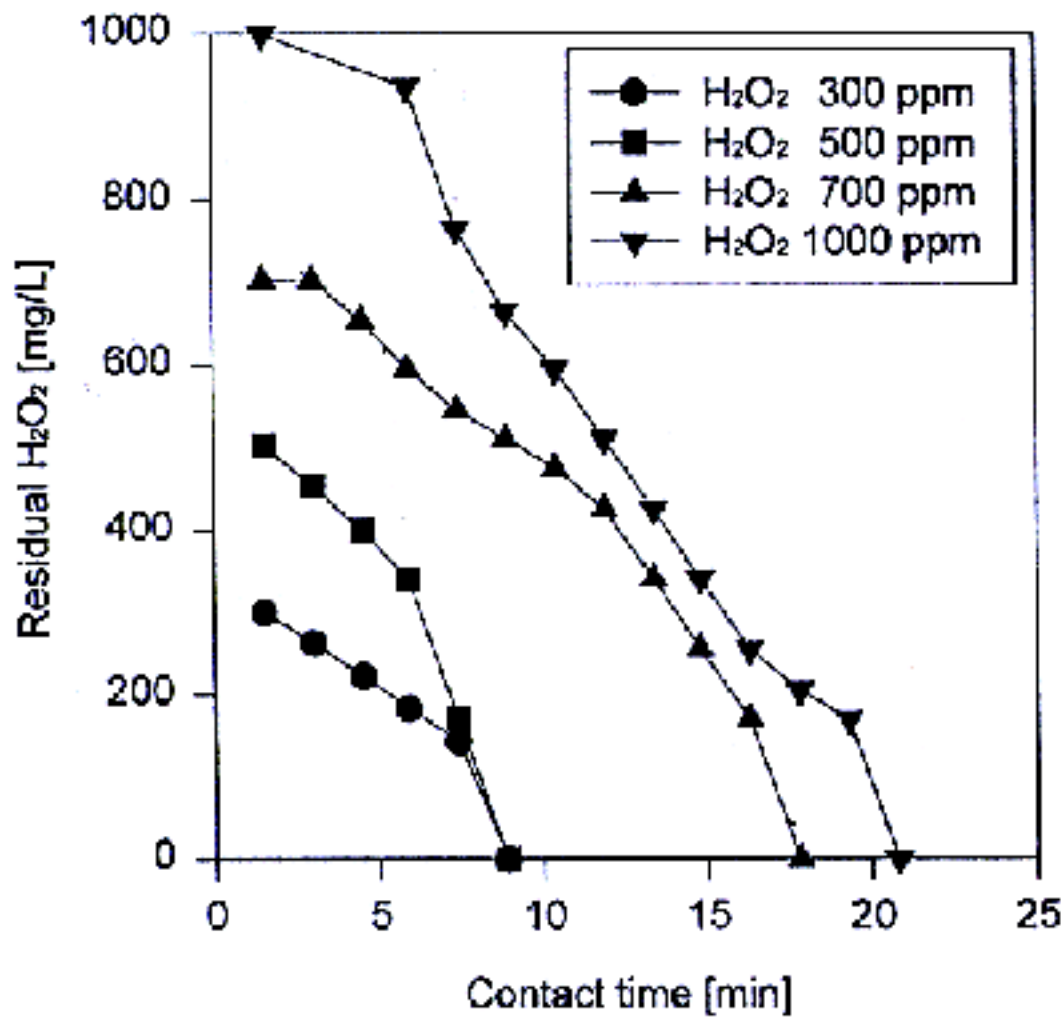


그림 8. 最適의 前處理 科程을 거친 後의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 導入 量에 따른 殘留 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量 變化

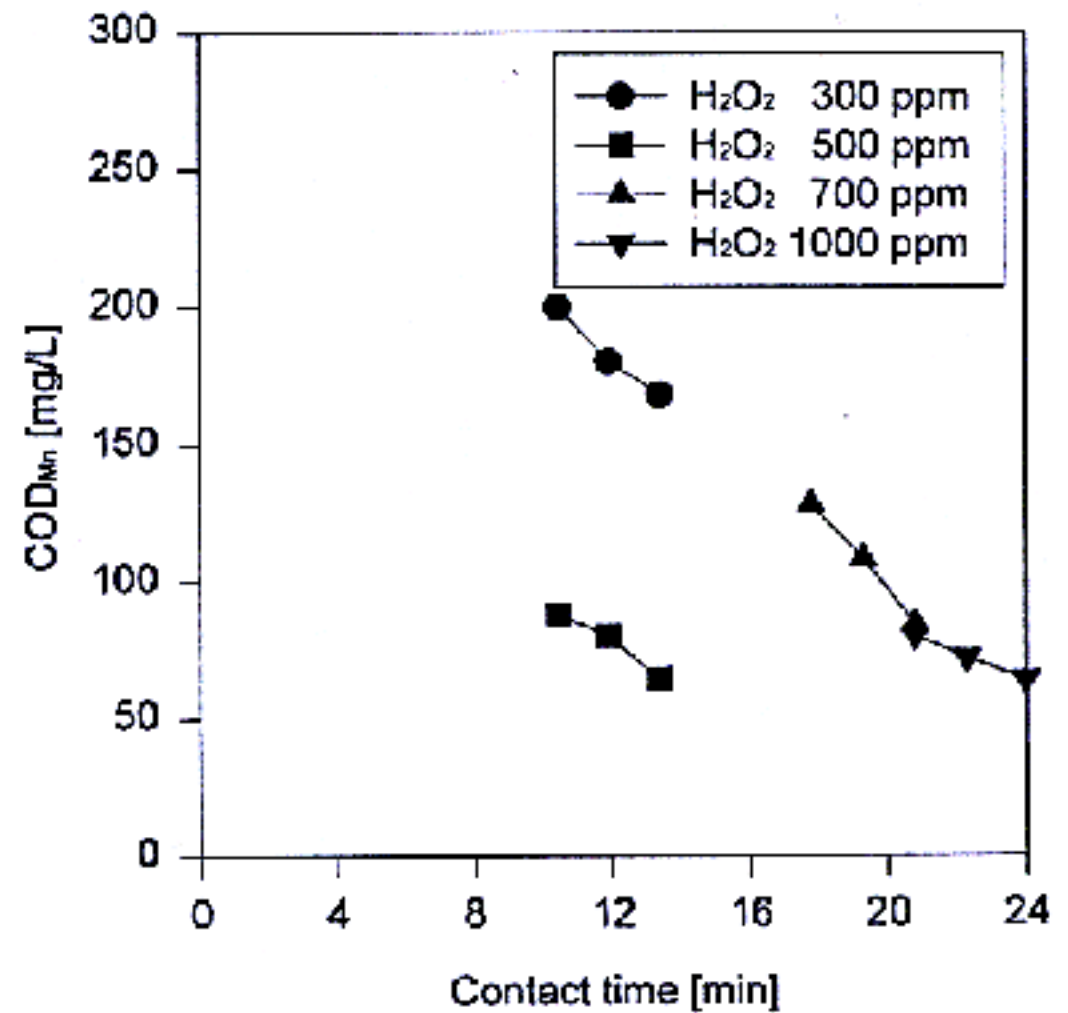


그림 9. 最適의 前處理 科程을 거친 後의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 導入 量에 따른 COD<sub>Mn</sub>의 變化

시간에 따른 잔류 과산화수소량의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있듯이 시간이 진행함에 따라 잔류 과산화수소량이 꾸준히 감소하였으나, 전처리 방법 1의 경우와는 달리 선형적으로 감소하지 않고 초기에는 비교적 느리게 감소하다가 후반부에 가서 상대적으로 빨리 감소하였다. 이는 광촉매가 충분히 勵起되는 데에 비교적 긴 시간이 필요하다는 것으로 설명될 수 있다. 이러한 문제점은 처리수를 장치에 도입하기 전에 광촉매를 물에懸濁시켜 미리 충분히 여기시킨 후 이를 분리한 후에 운전하거나, 장치를 回分式이 아니라 광촉매가 항상 여기된 상태로 유지될 수 있는 連續式으로 운전하여 해결할 수 있으며 이는 실험으로도 확인할 수 있었다.

그림 9는 이러한 경우, 과산화수소가 모두 소모된 후의 접촉시간에 따른 COD<sub>Mn</sub>의 변화를 나타낸 것이다. 어느 경우에도 과산화수소가 완전히 소모된 후에도 COD<sub>Mn</sub>이 꾸준히 감소하였다. 과산화수소를 각각 500ppm, 1,000ppm 투입한 경우에 가장 낮은 COD<sub>Mn</sub>을 얻을 수 있었으나, 500ppm을 투입한 경우가 가장 빠른 시간 동안에 가장 낮은 COD<sub>Mn</sub>을 나타내었으며

로 최적의 과산화수소 투입량이라 할 수 있다. 이 방법에 의하여 1의 방법으로 전처리하여 과산화수소 3,000ppm을 투입한 경우에 얻을 수 있는 최저의 COD<sub>Mn</sub>보다도 낮은 값을 더 빠른 시간 동안에 얻을 수 있다. 또한 pH 조절에 필요한 비용을 고려하여도 전체적으로 1의 방법을 이용한 침출수의 처리 보다 경제적이었다.

한편, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O로 응집처리하지 않는 경우에 있어서 다양한 pH 조절에 의하여 전처리하여 운전한 결과 얻을 수 있는 최저의 COD<sub>Mn</sub>은 150mg/L 정도로 응집제를 투여하는 것이 유리하였고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 이외의 물질로 알칼리도를 낮춘 경우에도 COD 감소에 있어서 좋은 결과를 얻지 못하였다.

## 6. 結 論

埋立地 浸出水를 처리함에 있어 生物學的 處理와 連繫하여 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 적용하기 위하여 장치에 걸리는 負荷를 줄이기 위한 적절한 前處理 工程을 도입하여 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리도를 낮추기 위한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 처리와懸濁 固形物을 제거하기 위한 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 凝



集處理를 거친 처리수의 경우, 가능한 한 초기에 過酸化水素를 투입하는 것이 유리하며, 과산화수소의 투입량을 증가시킴에 따라 약간의 COD를 낮출 수는 있으나 반응에 필요한 시간이 길어져 바람직하지 않으므로 목적하는 COD와 경제성을 고려하여 적절한 과산화수소 투입량을 결정하여야 한다.

2. COD를 誘發하는 일부의 重金屬 成分을 제거하기 위하여 pH를 조절하여 전처리하는 경우, 가능한 한 pH를 12까지 높인 후 다시 알칼리도를 없애기 위하여 pH 3.5 정도로 낮추는 것이 COD를 감소시키는 데에 유리하지만, 반응에 필요한 시간이 다소 길어지는 것으로 나타났다.

3. 가장 빠른 시간 동안 최저의 COD를 얻는 최적의 방법은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 처리하여 이를 pH 12로 올린 후 다시 pH 3.5로 낮추어 전처리하여 500ppm의 과산화수소를 투입하는 것이며, 그 이상의 과산화수소의 투입은 오히려 불리한 것으로 나타났다.

4. 鹽基性으로 전처리하는 경우, 초기에 반응이 느린 것은 光觸媒가 충분히 勵起되는 시간이 필요하기 때문이며, 이는 처리수를 장치에 도입하기 전에 광촉매를 물에 懸濁시켜 미리 충분히 여기시킨 후 이를 분리한 후에 운전하거나, 장치를 回分式이 아니라 광촉매가 항상 여기된 상태로 유지될 수 있는 連續式으로 운전하여 해결할 수 있다.

### 참고문헌

1. 한국폐기물학회: "폐기물처리기술과 재활용", pp.103-149, 동화기술, 서울, 1995.
2. 김수생: "폐기물 매립 및 침출수 처리기술", 폐기물 처리 종합기술, 제 1회 화학공학 기반기술 교육(연세대학교), pp.F1-F34, 1995.
3. 김수생: "폐기물 매립장에서의 환경오염 조사 분석", 대한환경공학회지, 제 5권 2호, pp.65-78, 1983.
4. R. Stegemann: "Entstehung von Gas und Sickerwasser in geordneten Deponier", Muell und Abfall 2/80, pp.41-50, 1980.
5. 장준원: "고급 산화법(AOP)의 수처리 응용", 첨단환경기술, 제 2권 1호, pp.5-15, 1994.
6. 김승희: "TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화시스템의 기술 소개 및 적용결과", 첨단환경기술, 제 3권 8호, pp.130-135, 1995.
7. 김승희: "광촉매 반응을 이용한 환경오염물질 제거", 화학장치, 제 3권 6호, pp.101-106, 1995.
8. 김태민, 이진규, 김성준, 이태희: "UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 이용한 페놀의 분해", 화학공학의 이론과 응용, 제 2권 1호, pp.637-640, 1996.
9. B. E. Butters and A. L. Powell: Method and system for photocatalytic decontamination, U.S. Patent 5,462,674.
10. N. Serpone and E. Pelizzetti: Photocatalysis - Fundamentals and Applications, pp.1-7, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.