

## 생물학적 난분해성물질을 함유한 매립장 침출수의 응집 및 오존처리에 관한 연구

김 종 식 · 최 준 호

계명대학교 화학공학과  
(1997년 10월 9일 접수, 1998년 3월 7일 채택)

### A Study on Coagulation and Ozone Treatment of Nonbiodegradable Substances in Landfill Leachate

Jong Shik Kim and Joon Ho Choi

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea  
(Received October 9, 1997, Accepted March 7, 1998)

**요 약 :** 본 연구는 응집공정과 오존처리공정으로 생물학적 난분해성 물질을 함유한 매립장 침출수를 처리하고, 전 오존처리와 후 오존처리에 의한 수처리 효율을 비교 분석하기 위하여 실시하였으며, 결과를 아래와 같이 요약하였다.

1) COD<sub>Cr</sub>을 제거하기 위하여 침출수의 pH를 4, 7, 11로 조절하고, 오존주입량을 75mgO<sub>3</sub>/min (4.5gO<sub>3</sub>/hr)으로 90분간 오존처리한 결과 각 pH별 제거효율은 각각 48.2%, 52.6% 및 62.3%로 나타났다. pH를 증가시킴으로써 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율이 증가하였는데, 이는 높은 pH에서 오존의 가기 분해속도가 빨라져 비선택적으로 수중 유기물과 반응하고, 오존보다 산화력이 강한 hydroxyl radical(OH·)의 생성이 촉진되었기 때문으로 판단된다. 2) 주 응집제로 사용되는 무기응집제는 폐수처리에 많이 이용되고 있는 alum, ferric chloride 및 ferrous sulfate를 이용하였으며, 그 결과 pH 5와 응집제 주입량 2,000 mg/l에서 Ferric chloride가 12.0%의 COD<sub>Cr</sub> 제거효율로 가장 우수한 것으로 조사되었다. 그리고 응집보조제로 사용한 유기 응집제는 cation(C-101P), anion(A-601P) 및 nonion(SC-050)을 이용한 결과 cation(C-101P)이 pH 5와 주입량 100 mg/l에서 19.8%의 COD<sub>Cr</sub> 제거효율로 가장 효율적인 응집보조제로 조사되었다. 3) 오존주입량을 75 mgO<sub>3</sub>/min (4.5gO<sub>3</sub>/hr)으로 90분간 오존처리한 결과 색도와 탁도는 각각 88.6%와 97%가 제거되었으며, COD<sub>Cr</sub> 및 COD<sub>Mn</sub>보다 훨씬 높은 제거효율을 보인 것은 오존이 색도 및 탁도 유발물질을 선택적으로, 그리고 우선적으로 산화시킨 것으로 판단된다. 4) COD<sub>Cr</sub> 색도 및 탁도는 후 오존처리보다 전 오존처리에 의하여 8.0%, 3.5%, 그리고 1% 각각 제거 효율이 증가하였는데, 이는 응집전 오존처리가 응집효율을 증가시킨다는 여러 연구결과와 일치하는 것으로 조사되었다.

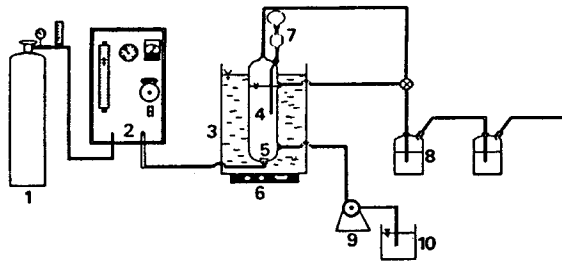
**Abstract :** The objectives of this study are summarized with two. The one is to remove of COD<sub>Cr</sub>, color and turbidity with coagulation and ozonation in nonbiodegradable landfill leachate, the other is to compare of water qualities with pre-ozonation and post-ozonation. The results are summarized as follows ; 1) 90 minutes ozonation with 75 mgO<sub>3</sub>/min(4.5 gO<sub>3</sub>/hr) was conducted at pH 4, 7, 10 to remove COD<sub>Cr</sub>. Removal efficiencies were investigated with 48.2%, 52.6% and 62.3% respectively. As increasing pH, COD<sub>Cr</sub> removal efficiencies were increased, it was considered that hydroxyl radical(OH·) which strongly oxidize and nonselectively react with organic compounds, was rapidly produced by ozone self-decomposition at high pH. 2) Alum, ferric chloride and ferrous sulfate were used for coagulation as inorganic coagulant. Ferric chloride was investigated with optimal coagulant, and it removed COD<sub>Cr</sub> about 12.0% at pH 5 and dosage of 2,000 mg/l. Cation(C-101P), anion(A-601P) and nonion(SC-050) were tested to remove organic pollutants in landfill leachate. Cation(C-101P) was investigated with the most effective organic coagulant, and removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> was 19.8% at pH 5 and dosage of 100 mg/l. 3) Color and turbidity were removed up to 88.6%, 97.0% at pH 10, when contacted 90 minutes with ozone, respectively. These removal efficiencies were much higher than those of COD<sub>Cr</sub> and COD<sub>Mn</sub>. It was considered that ozone could oxidize the triggering materials of color and turbidity selectively and preferentially. 4) COD<sub>Cr</sub>, color and turbidity were more effectively removed with pre-ozonation than post-ozonation about 8%, 3.5% and 1% respectively. These results were well corresponded with other's studies that pre-ozonation will increase the effect of coagulation.

#### 1. 서 론

최근 경제성장과 인구의 도시집중, 각종 제품의 life cycle의 단축화 경향으로 폐기물 발생량은 기하급수적으로 늘어나고 있으며, 이들 폐기물의 대부분이 매립처분되고 있는 실정이다[1]. 침출수는 일반적으로 많은 양의 질소와 생물학적 난분해성물질을 함유하고 있어 하천으로 유입시 질소는 산화과정을 거쳐 질산성질소 형태로 변화하면서 하천의 용존산소를 고갈시켜 생태계에 악영향을 주기도 하고 이 과정에서 발생된 무기질소는 하천에 서식하는 조류의 번식을 촉진시켜 부영양화를 유발시켜 하천의 수질을 악화시키기도 한다[2].

또한 침출수는 경우에 따라 유해 중금속 및 유해 유기화합물을 함유하는 경우도 있는데 이는 주변의 토양오염이나 지하수오염을 유발시키기도 한다[3]. 오늘날 우리나라의 침출수 수질관리에 있어 문제점으로는 첫째, 침출수 발생량의 정확한 예측이 어렵다는 점이다. 황[3]의 조사에 의하면 침출수량 예측방법 25가지를 5개의 매립장에 적용했을 경우 침출수량의 평균오차는 83~1,543%로 나타났고 어떠한 방법도 100%이내의 오차를 갖는 예측방법을 얻지 못했다고 발표했다.

이렇듯 불확실한 침출수 발생량 예측을 근거로 설계된 매립지 침출수 처리장에서의 높은 수처리효율을 얻기는 어려울 것으로 판단된다. 두번째, 매립장 침출수의 수질은 매립 폐기물의 구성성분,



1. O<sub>2</sub> bomb 2. Ozone generator 3. Water bath 4. Reactor  
5. G<sub>3</sub> glass filter 6. Tem. controller 7. Sampling tube  
8. Scrubber(2% solution) 9. Pump 10. Feed reservoir

Fig. 1. Schematic diagram of experimental reactor system for ozone treatment.

강우량, 매립연령(매립지의 안정화 정도), 폐기물의 입자 크기 및 다짐정도 등 여러 가지 요인에 따라 수질의 변화폭이 심하다는 것이다[3~5]. 매립연령이 5년 이하인 매립장 침출수의 경우 pH가 5.5~6.8정도로 다소 낮고, BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>값이 0.5정도로 활성슬러지 공법의 적용이 용이하나 매립연령이 10년 이상인 매립장 침출수의 경우 pH가 8.0~9.5정도로 높으며, BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>값이 0.1정도로 낮아 활성슬러지공법으로는 적정처리가 어려운 실정이다[3, 10].

이러한 문제점을 해결하기 위하여 노령화된 매립장 침출수를 처리하기 위해 fenton's reagent에 의한 산화, 전기분해, 활성탄 흡착 및 오존처리 등에 관한 연구가 오늘날 활발히 진행중이다[4~6, 11]. 따라서 본 연구에서는 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>값이 낮은 매립지 침출수를 대상으로 오존산화공정 및 응집공정을 도입 함으로써 노령화가 진행중인 매립지 침출수 처리공정을 개선 하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생기는 산소를 원료로 하는 Fischer ozon사의 Ozon Generator-500를 사용하였고, 전압은 2A, 산소유량은 5 l/min로 실험 전반에 걸쳐 일정하게 하여 오존발생량을 75 mgO<sub>3</sub>/min(4.5gO<sub>3</sub>/hr)로 유지하였으며, 오존반응기는 온도조절이 가능하도록 water bath 내부에 1.5 l 용량이 되게 유리로 제작하였다. 반응기 내에서 기-액 접촉율을 높이기 위해 glass filter G3를 가공한 기체분산노즐을 반응기 저부에 설치하였고, 폐 오존은 2% KI용액이 든 2개의 스크러버를 통과한 후 대기중으로 배출시켰으며[7], 시료 채취를 위해 시료채취튜브를 설치 하였다. 그리고 응집 실험을 위해 Dong Yang Science Co.의 jar tester를 이용하였고 본 실험에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 시료채취

본 실험에 사용된 침출수는 대구시 인근에 위치한 A매립장을 대상으로 1997년 3월에서 1997년 8월까지 5개월간 매립장 침출수 유출구에서 7회에 걸쳐 채취하였으며, 채취한 시료는 20 l 용기에 가득 담아 Teflon tape로 밀봉하고, screw cap으로 막아 연구실로 운반 하였으며, 4°C로 유지되는 냉장고에 보관 하면서 실험시 필요량을 분취하여 실험을 실시하였다.

#### 2.2.2. 오존처리

오존처리 실험에서는 수온의 변화에 따른 오존의 자기분해속도를[7, 8, 12] 일정하게 유지하기 위하여 25°C로 일정하게 유지되는

water bath내에 오존반응기를 설치하였으며, 산성, 중성, 알칼리성에서 침출수에 함유된 유기물질의 오존산화 특성을 조사하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaOH를 사용하여 침출수의 pH를 각각 4, 7, 10로 조절한 후 오존을 주입하였다. 이때 오존발생량은 75 mg O<sub>3</sub>/min으로 일정하게 하였으며, 0~90분간 처리하면서 15분 간격으로 시료를 채취하여 수질을 측정하였다.

### 2.2.3. 응집실험

본 실험에 사용된 침출수 처리에 효과적인 무기응집제와 보조응집제로 사용되는 유기응집제를 선정하고 적정 주입량 및 적정 pH를 조사하기 위하여 응집실험을 실시하였다. 주 응집제로 사용되는 무기응집제로는 폐수처리에 많이 이용되고 있는 alum(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), ferric chloride(FeCl<sub>3</sub>) 및 ferrous sulfate(FeSO<sub>4</sub>)를 대상으로 실험하였으며, 침출수의 pH를 2~9로 변화시키고 응집제 주입량을 0~3,000 ppm까지 500 ppm씩 증가시키면서 실험을 실시하였다. 그리고 응집보조제로 사용된 유기응집제로는 이양화학의 양이온계 C-101P, 음이온계 A-601P, 비이온계 SC-050을 이용하였으며, 응집 pH는 무기응집제 선정 실험에서 선정된 pH와 동일하게 하였다. 그리고 주입량을 20 ppm씩 증가시키면서 0~140 ppm으로 주입하여 적절한 유기응집제 및 주입량을 선정하였다. 응집실험에서 급속교반은 120 rpm에서 5분간, 완속교반은 30 rpm에서 20분간 실시한 후 30분간 침전시켜 상등수를 채취하여 실험을 실시하였다.

### 2.2.4. 전 오존처리 및 후 오존처리

응집전 오존처리를 실시하는 전 오존처리와 응집 후 오존처리를 실시하는 후 오존처리에 의한 COD<sub>Cr</sub>, 색도 및 탁도의 제거특성을 비교하기 위하여 실시 하였으며, 전 오존처리는 오존처리수에 응집공정을 도입하였고, 후 오존처리는 응집 처리된 처리수에 오존처리를 실시하였다.

오존처리공정에서 침출수의 pH는 오존처리 실험에서 유기물질 제거율을 고려하여 pH를 선정하였으며, 수온을 25°C로 유지하고 오존주입량을 75 mg O<sub>3</sub>/min으로 90분간 오존처리를 실시하였다. 그리고 응집공정에서는 응집실험에서 적절한 응집제로 선정된 무기 및 유기응집제를 같은 pH에서 동일량을 주입하여 유기물질의 제거효율을 비교하였다.

## 2.3. 분석방법

### 2.3.1. 수질분석

본 연구에 사용된 침출수 원수 및 처리수의 수질을 조사하기 위하여 수질분석 항목으로 COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>, TOC, 색도, 탁도, 알칼리도, 염소이온농도, SS, TS, VS, FS, 수온, pH 및 DO를 조사하였으며, COD<sub>Cr</sub>, 색도, 알칼리도, 염소이온농도는 Standard Method[18]에 준하여 실험하였다. 특히 색도는 Visual Comparison Method(Platinum-Cobalt)로 실시 하였으며, 유리섬유여과지로 여과하여 탁도성분을 제거하였으며, 70 units를 초과하지 않게 희석하여 측정하였다. COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>, SS, TS, VS, FS는 공해공정시험법[9]에 준하여 실험하였으며, TOC는 Shimadzu Co.의 TOC-5000을 이용하였고 탁도는 HF Scientific, Inc.의 Model:DRT-100B를 이용하여 측정하였다. 그리고 pH, DO 및 수온은 현장에서 측정하였다.

### 2.3.2. 분자량 분포

침출수 원수에 함유된 유기물질의 분자량 분포를 조사하고 오존 처리에 의한 분자량 분포 변화를 조사하기 위하여 검출기 RID-3A가 부착된 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하였다. 분자량 40만~32사이의 polyethylene glycol standard solution 10종을 10μl injection하여 각 standard solution의 retention time과 각

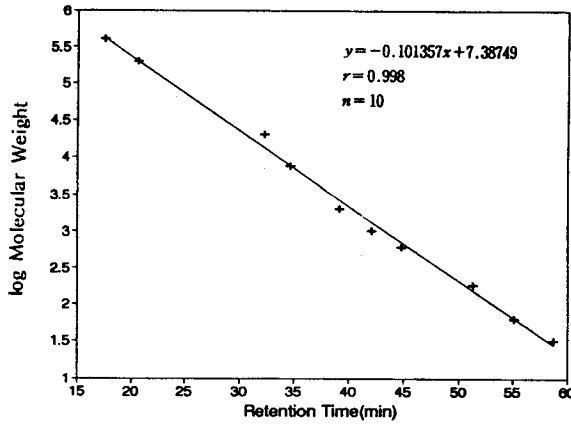


Fig. 2. Relationship of molecular weight and retention time.

Table 1. Characteristics of the Leachate

	pH	DO (mg/l)	Water Tem. (°C)	SS (mg/l)	TS (mg/l)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)
Range	8.9-8.4	0.35-0.10	39-24	250-110	13,000-9,500	2,500-1,300
Average	8.6	0.25	31	150	11,200	1,700
S.D*	0.19	0.08	4.5	24	2,100	490

	COD <sub>Cr</sub> (mg/l)	COD <sub>Mn</sub> (mg/l)	TOC (mg/l)	Alkalinity (mg/l)	Turbidity (NTU)	Color (Pt-Co Units)
Range	20,000-11,000	2,400-1,600	1,100-820	5,000-2,000	2,000-850	3,700-3,100
Average	15,000	1,900	890	4,200	1,000	3,400
S.D*	4,500	305	76	1,100	320	320

S.D\* : Standard Deviation (number of samples : 7)

standard solution의 분자량과의 관계를 검량선으로 작성하여 원수 및 처리수의 유기물질 분자량 분포의 변화를 조사하는데 이용하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. 침출수 원수의 수질특성

본 연구에 사용된 침출수 원수의 수질을 분석하기 위해 7회에 걸쳐 채취·분석한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻었다.

TS 농도가 13,000 mg/l인 침출수 원수 중 SS는 250 mg/l로 조사되어 98% 이상이 용존성 물질로 구성되어 있음을 알 수 있었고, TS중 98%가 VS로, 그리고 2%가 FS로 조사되어 TS중 대부분이 유기물질로 구성되어 있는 것으로 조사되었으며, 1회 측정된 Cl<sup>-</sup> 농도는 4,220 mg/l로 조사되었다. TC-IC로 나타나는 TOC를 TC와 IC로 분리하여 측정된 결과 TC 7,200 mg/l 중 IC가 6,100 mg/l로 84.72%로 조사되었으며, TOC는 단지 1,100 mg/l로 15.28%에 불과하였다.

그리고 침출수 원수에 함유된 유기물질의 분자량 분포를 측정된 결과 300,000, 50,000, 30,000 및 140이 주종을 이루고 있음을 Fig. 2를 이용해 알 수 있었으며, 7회 분석치의 평균농도를 이용한 COD<sub>Mn</sub>/COD<sub>Cr</sub>의 비가 0.127로 조사되어 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 의해서는 산화될 수 있지만 KMnO<sub>4</sub>에 의해서는 산화되지 않는 물질을 다량 함유하는 것으로 조사되었다.

또한 침출수 원수의 수질을 분석한 결과 pH가 8.6으로 높고

Table 2. Proposed Relationship Between Leachate Characteristics and Effective Treatment Process

Property			Efficiency of Treatment Processes	
BOD/COD <sub>Cr</sub>	COD <sub>Cr</sub> (mg/l)	Age of Fill	Biological Treatment	Chemical Precipitation (mass lime dose)
>0.5	>10,000	Young (<5yr)	Good	Poor
0.1~0.5	500~10,000	Medium (5~10yr)	Fair	Fair
<0.1	<500	Old (>10yr)	Poor	Poor

Efficiency of Treatment Processes			
Chemical Oxidation (O <sub>3</sub> )	Reverse Osmosis	Activated Carbon	Ion Exchange Resines
Poor	Fair	Poor	Poor
Fair	Good	Fair	Fair
Fair	Good	Good	Fair

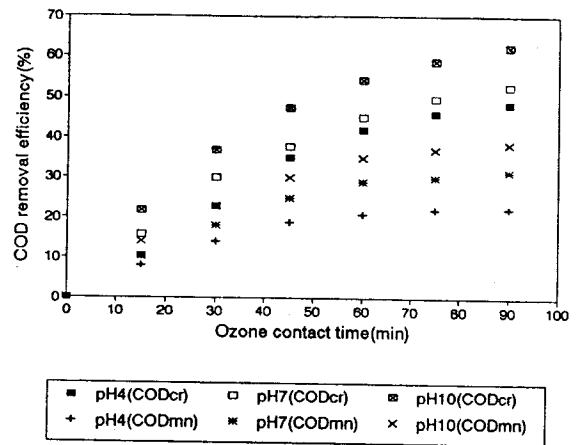


Fig. 3. Removal of COD<sub>Cr</sub> and COD<sub>Mn</sub> depending on ozone contact time.

BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>는 0.11으로 낮게 조사되어 생물학적 난분해성물질을 다량 함유한 노령화가 진행중인 매립장 침출수로 판단되었다[3, 10]. Chian 등[10]의 조사에 의하면 침출수 처리는 침출수 수질특성에 따라 여러 가지 처리공법이 개발 및 이용되고 있는데 대표적인 처리공정과 효율성을 Table 2에 나타내었다.

#### 3.2. 오존산화에 의한 침출수처리

##### 3.2.1. 오존산화에 의한 COD제거

COD<sub>Cr</sub> 농도가 14,000 mg/l, COD<sub>Mn</sub> 농도가 1,800 mg/l인 침출수 원수를 대상으로 수온을 25°C로 일정하게 유지하고 pH를 각각 4, 7, 10으로 조절한 후 각각의 시료에 대하여 오존을 0~90분간 주입하면서 COD<sub>Cr</sub> 및 COD<sub>Mn</sub>의 제거효율을 조사한 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

90분간 오존을 주입한 후 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율을 각 pH별로 살펴보면 pH 4에서 48.2%, pH 7에서 52.6% 그리고 pH 10에서 62.3%로 나타났으며, COD<sub>Mn</sub>의 경우 pH 4에서 22.4%, pH 7에서 31.5% 그리고 pH 10에서 38.4%의 제거효율을 나타내었으며, COD<sub>Cr</sub>이

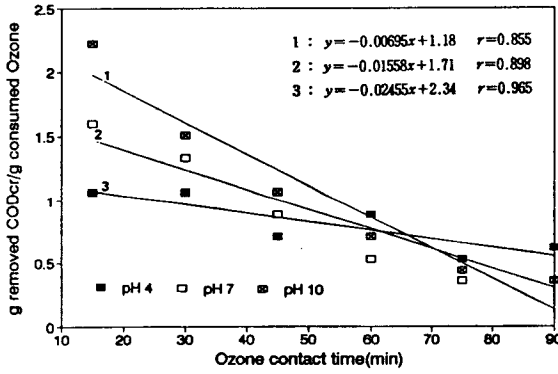


Fig. 4. Ratios of g removed COD<sub>Cr</sub>/g consumed ozone at different pH.

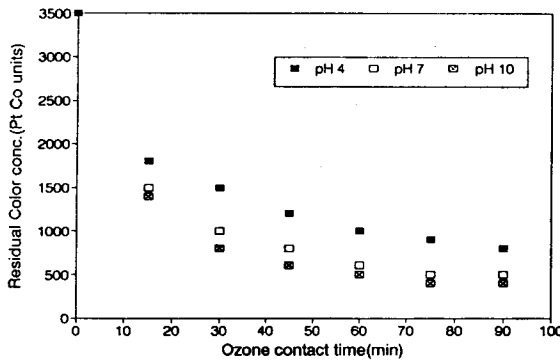


Fig. 5. Change of color at different pH with ozonation.

COD<sub>Mn</sub>보다 제거율이 높게 조사되었다. 그리고 pH가 높을 수록 COD<sub>Cr</sub> 및 COD<sub>Mn</sub>의 제거효율이 향상되었는데 이는 pH가 높을 수록 수중 오존의 자기분해속도가 빨라져 오존보다 산화력이 강력하고 비선택적으로 반응하는 hydroxyl radical(OH·)에 의해 유기물질이 산화된 것으로 판단되었다[5, 8, 11].

그리고 pH별 1g의 오존에 의해 제거되는 COD<sub>Cr</sub>량을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 1g의 오존에 의해 제거되는 COD<sub>Cr</sub>은 pH가 높을 수록 제거량이 높았으나 65분 정도에서는 pH가 낮을 수록 더 높은 것으로 조사되었으며, 이는 알칼리성에서는 오존에 의해 제거될 수 있는 COD<sub>Cr</sub> 유발물질이 거의 소진 되었으나 산성에서는 아직 오존에 의해 산화될 수 있는 COD<sub>Cr</sub> 유발물질이 많이 남아있기 때문으로 판단되었다. 그리고 pH 10에서 90분간 오존처리한 처리수에 함유된 유기물질의 분자량 분포를 조사한 결과 130,000, 4,500, 1,200, 130, 70으로 조사되어 침출수 원수에 함유된 유기물질의 분자량 보다 적은 분자로 전환 되었으며, 이는 Herve 등[17]의 연구에서 humic substances가 다량 함유된 물에 1 mg O<sub>3</sub>/mg C으로 오존을 주입하였을 경우 분자량이 큰 물질의 감소와 저분자 물질의 증가를 ultrafiltration technic으로 분석한 결과와 일치한 것으로 조사되었다.

3.2.2. 오존산화에 의한 색도 및 탁도제거

침출수 원수의 색도가 3500 units인 시료를 대상으로 수온을 25 °C로 일정하게 유지하고 75 mg O<sub>3</sub>/min로 오존을 주입하면서 15분 간격으로 시료를 채취하여 색도를 측정 한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

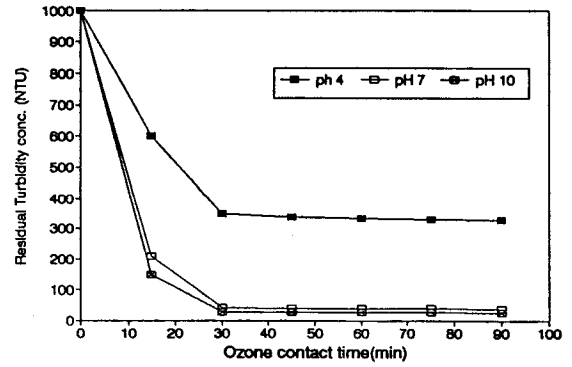


Fig. 6. Change of turbidity at different pH with ozonation.

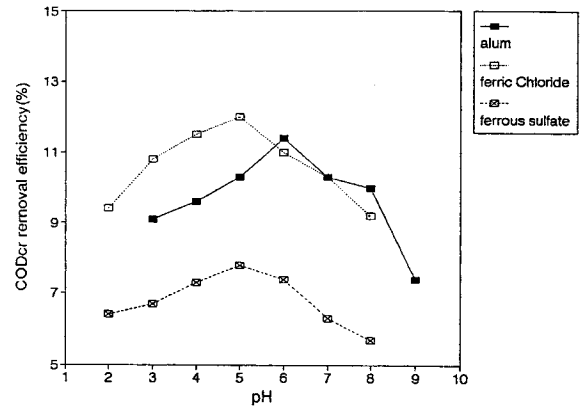


Fig. 7. Effects of pH on coagulation with inorganic coagulants.

색도의 경우 단지 15분간 오존처리로 pH 4에서 48.6%, 7에서 57.0% 그리고 10에서 60.0%의 제거효율을 얻었고, 오존처리를 90분간 실시하였을 경우 pH 4에서 77.0%, 7에서 85.7% 그리고 10에서 88.6%의 높은 제거효율을 얻었다. 그리고 탁도가 1,000(NTU)인 침출수 원수를 대상으로 오존처리한 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 6에서 살펴본 바와 같이 탁도의 경우 30분간 오존처리로 pH 4에서 65%, 7에서 95.9% 그리고 10에서 97.3%로 높은 제거효과를 얻었으며, 오존 주입시간 30분 이상으로 탁도 유발물질을 거의 제거할 수 있는 것으로 조사되었다. pH가 10으로 조절된 침출수를 90분간 오존처리한 경우 COD<sub>Cr</sub>는 62.3%, COD<sub>Mn</sub>는 38.4% 제거되었는데 비하여 색도는 88.6%, 탁도는 97.3%의 높은 제거율을 얻었다. 색도 및 탁도의 제거율이 COD<sub>Cr</sub>와 COD<sub>Mn</sub>의 제거효율 보다 높게 나타난 것은 오존에 의한 산화가 COD<sub>Cr</sub> 및 COD<sub>Mn</sub> 유발물질 보다 색도 및 탁도 유발물질이 오존에 의해 우선적으로 또는 선택적으로 공격되어 산화되거나 발색단의 고리가 개환되기 때문으로 사료된다[4, 8, 15].

3.3. 응집에 의한 침출수 처리

3.3.1. 무기응집제 주입에 의한 침출수 처리

본 실험에 사용된 침출수를 응집처리하는 데 있어 적합한 무기응집제를 선정하기 위하여 폐수처리에 많이 이용되고 있는 alum (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), ferric chloride(FeCl<sub>3</sub>) 및 ferrous sulfate(FeSO<sub>4</sub>)를 실험 대상으로 사용하여 응집실험을 실시하였다. 적정 응집 pH 선정 을 위해 침출수의 pH를 2~9로 변화시키고 응집제 주입량은 2,000 ppm으로 고정하여 jar test를 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나

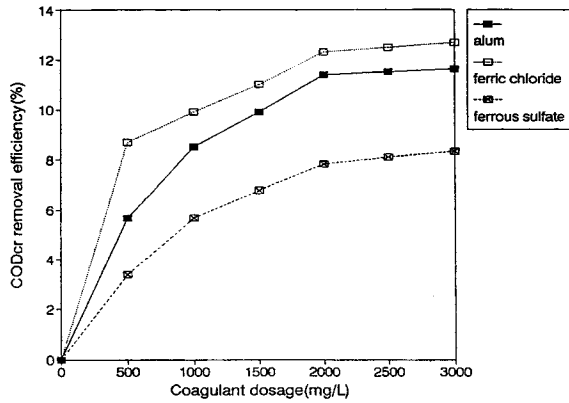


Fig. 8. Change of CODcr removal efficiency with different inorganic coagulant.

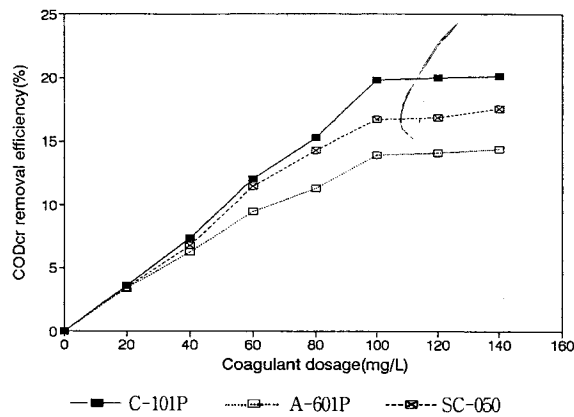


Fig. 9. Change of CODcr removal efficiency with different organic coagulant.

타내었다.

Alum은 pH 6에서 COD<sub>Cr</sub>이 11.4% 제거되었으며, ferrous sulfate은 pH 5에서 7.8% 그리고 ferric chloride가 pH 5에서 12.0%로 가장 높은 COD<sub>Cr</sub> 제거효율을 나타내었다. 그리고 응집제 주입량에 따른 COD<sub>Cr</sub> 제거효율을 살펴 보기 위하여 각 응집제 별 적정응집 pH에서 응집제 주입량을 0~3,000 ppm으로 500 ppm씩 증가시키면서 실험한 결과 Fig. 8과 같은 결과를 얻었다.

응집제 주입량 3,000ppm을 기준으로 각 응집제 별 COD<sub>Cr</sub> 제거효율을 살펴 보면 ferric chloride가 12.7%로 가장 높게 조사되었으며, alum은 11.6% 그리고 ferrous sulfate은 8.3%로 가장 낮게 조사되었다. 응집제 주입량이 증가할 수록 응집효율은 증가하였으나 ferric chloride의 경우 2,000 ppm 주입에서 제거율의 둔화가 관측되었으며, 경제성을 고려하여 2,000 ppm을 적정 주입량으로 선정하였다. 그리고 ferrous sulfate는 침출수 응집에 적절하지 못한 무기응집제로 조사되었으며, 무기응집제 단독으로는 15% 이상의 유기물질 제거효과를 얻지 못한 점을 감안할때 응집보조제의 첨가가 요구되는 것으로 판단되었다.

3.3.2. 유기응집제 주입에 의한 침출수 처리

응집보조제로 사용한 유기응집제는 이양화학에서 제조되고 있는 C-101P, A-601P, SC-050을 대상으로 실험을 실시하였다. 이때 주 응집제로 ferric chloride가 선정 되었기 때문에 pH는 5로 고정하였으며, 주입량을 0~140 ppm까지 20 ppm씩 증가 시키면서 COD<sub>Cr</sub>의

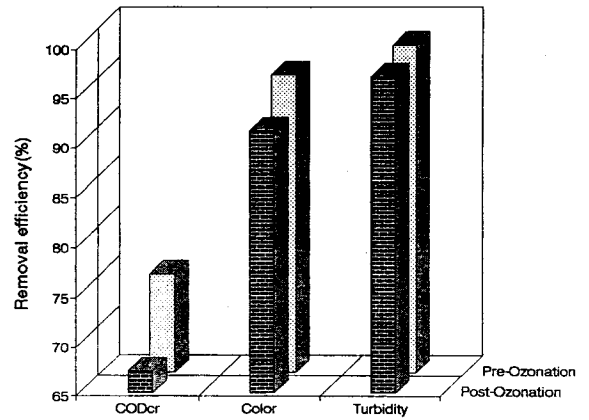


Fig. 10. Water qualities after pre-ozonation or post-ozonation.

제거율을 조사한 결과 Fig. 9와 같은 결과를 얻었다.

각 유기응집제 별 COD<sub>Cr</sub>의 제거율을 조사한 결과 주입량을 140 ppm으로 하였을 때 cation이 20.1%로 가장 우수한 것으로 조사되었으며, nonion은 17.5% 그리고 anion이 가장 낮은 14.4%로 조사되었다. 특히 응집제 주입량이 40 ppm이하에서는 유기물질 제거효율이 비슷하였으나, 100 ppm이상에서는 두터러진 차이를 나타내었으며, 100 ppm 이상의 주입으로 더 높은 제거효율을 얻지 못하여 100 ppm을 적절한 주입량으로 선정하였다.

3.4. 전 오존처리와 후 오존처리에 의한 침출수처리

본 실험에서는 응집실험 결과 적절한 무기응집제로 얻어진 ferric chloride를 pH 5에서 2,000 ppm을 주입하고 응집보조제로 유기응집제인 cation(C-101P) 100 ppm을 주입하여 응집을 실시하였으며, 오존처리에서는 pH를 10으로 조절한 후 90분간 75 mgO<sub>3</sub>/min으로 오존처리를 하였다. 응집처리 → 오존처리 공정으로 구성된 후 오존처리와 오존처리 → 응집처리 공정으로 구성된 전 오존처리에 의한 COD<sub>Cr</sub>, 색도 및 탁도제거율을 Fig. 10에 비교하여 나타내었다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 전 오존처리에 의한 COD<sub>Cr</sub>, 색도 및 탁도의 제거효율은 75%, 95%, 98%로 조사되었으며, 후 오존처리에 의해서는 67%, 91.5%, 97%로 조사되어 전 오존처리에 의해 COD<sub>Cr</sub> 8%, 색도 3.5%, 그리고 탁도는 1% 더 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 응집전에 오존을 주입함으로써 응집효과를 상승시킨다는 H. Paillard 등[17]의 연구결과와 잘 부합되는 것으로 조사되었다.

4. 결 론

본 연구는 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>의 비가 0.11로 낮아 생물학적 처리가 어려운 폐기물 매립장 침출수를 대상으로 응집과 오존산화 공정을 도입하여 COD<sub>Cr</sub>, 색도 및 탁도를 제거하고, 전 오존처리와 후 오존처리에 의한 침출수 처리효율을 비교하기 위하여 실시하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 오존 주입량을 75 mgO<sub>3</sub>/min으로 일정하게 유지하고 침출수의 pH를 4, 7, 10으로 조절하여 90분간 오존처리한 결과 COD<sub>Cr</sub> 제거율은 각각 48.2%, 52.6% 및 62.3%로 pH가 높을수록 COD<sub>Cr</sub> 제거율은 증가하였다. 이는 높은 pH에서 오존의 자기분해속도가 빨라져 오존 보다 산화력이 크고 비선택적으로 반응하는 hydroxyl radical(OH·)의 생성을 촉진시킨 결과로 판단된다

2) 주 응집제로 사용한 무기응집제는 alum, ferric chloride, ferrous sulfate였으며, 응집보조제로는 cation(C-101P), anion(A-601P), nonion

(SC-050)를 이용하여 응집실험결과 무기응집제 중 ferric chloride 가 pH 5에서 주입량 2,000 ppm으로 12.0%의 COD<sub>Cr</sub> 제거율로 가장 적합한 것으로 조사되었으며, 유기응집제는 cation(C-101P)이 pH 5에서 주입량 100 ppm으로 19.8%의 COD<sub>Cr</sub> 제거율로 가장 우수한 응집효율을 나타내었다.

3) 90분간 오존처리로 색도와 탁도를 처리한 결과 pH 10에서 88.6%, 97.3%로 조사되어 COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>의 62.3%, 38.4% 보다 높게 조사되었으며, 이는 색도 및 탁도의 유발물질이 오존에 의해 우선적으로, 그리고 선택적으로 산화되었기 때문으로 판단된다.

4) 전 오존처리가 후 오존처리 보다 COD<sub>Cr</sub>의 경우 8%, 색도는 3.5% 그리고 탁도는 1.0% 높은 제거효율을 얻었는데 이는 응집전에 오존을 주입함으로써 응집효과를 상승시킨다는 연구결과와 잘 부합하는 것으로 조사되었다.

### 참 고 문 헌

1. 환경처, 전국 폐기물 발생 및 처리현황, 환경처, 11(1995).
2. 허인량, 한국폐기물학회지, 13, 217(1996).
3. 황규태, 한국폐기물학회지, 10, 443(1993).
4. 황규태, 한진우, 김만호, 한국폐기물학회지, 13, 718(1996).
5. 김종환, "쓰레기 매립지 펜톤반응모델", 서울대학교 환경대학원 석사학위논문 (1996).
6. 홍정선, "도시쓰레기 매립지 침출수의 화학 및 전기적 산화처리공정에 관한 연구", 단국대학교 대학원 박사학위논문 (1996).
7. 이철희, "오존산화에 의한 수용액중의 유기시안유의 제거", 동아대학교 대학원 박사학위논문 (1984).
8. 이동수, *Chemical Industry and Technology*, 11, 19(1993).
9. 동화기술 편집부, 공해공정시험법(수질편), 156(1991).
10. E. S. Chian, and F. B. Dewalle, *Journal of Environ. Eng.*, 102, 411(1976).
11. W. C. Boyle and R. K. Ham, *J. WPCF*, 46, 1776(1974).
12. H. Sugimitsu, S. Okazaki and T. Moriwaki, *Preceeding of the Ninth Ozone World Congress*, 1, 97(1989).
13. C. G. Hewes and R. R. Davison, *AIChE. J.* 17, 141(1971).
14. E. R. Lehan and D. A. Reckhow, *Preceeding of the 9th Ozone World Congress*, New York, NY, USA, 2, 177(1989).
15. R. A. Sierka, G. L. Amy and J. Renna, *Preceeding of the Ninth Ozone World Congress*, New York, NY, USA, 1, 1 (1989).
16. Y. Richard and P. Jacq, *Preceeding of the Ninth Ozone World Congress*, New York, NY, USA, 1, 113(1989).
17. H. Paillard, E. LeFebvre and B. Legube, *Preceeding of the Ninth Ozone World Congress*, New York, NY, USA, 1, 113 (1989).
18. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, *Standard Methods For Examination of Water and Wastewater*, 7, 2 (1990).