



원저

전기분해법에서의 전극변화에 따른 위생매립장 침출수의 처리특성

허 목, 김병현, 김광진

제주대학교 환경공학과

(2002년 2월 28일 접수, 2002년 3월 11일 채택)

Characteristics of treatment by Electrolysis with a change of electrodes in sanitary landfill leachate

Mock Huh, Byung-Hyun Kim, Gwang-Jin Kim

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University

ABSTRACT

This study was performed to examine the availability of electrolysis for removal of remaining biologically refractory humus and residual color of leachate which is biologically pretreated in domestic waste matter sanitary landfill by recycling to landfill. The obtained results were as follows; 1) The electrolysis of leachate through covered bed represented that the removal efficiency of CODcr and color range from 70~80%, in color removal the only electrolysis for a treatment of leachate meet the critia of effluent. 2) The highest removal efficiency was represented in pH 7~8. 3) At anode used Al, Fe, Stainless the removal efficiency of CODcr and color was high in order of Fe, Al, Stainless, in considering the settled ability of reaction product in economic or after electro coagulation the removal efficiency was highest when anode was the Fe electrode. 4) In this study conditions for removed both CODcr and Color at the same time represented that anode was used Fe, electrode-distance was 2cm and reaction time was 40min in 8volts.

Key Words : leachate, electrolysis, electrooxidation, electrocoagulation, decolorization

초 록

본 연구는 매립지로의 재순환에 의해 생물학적으로 전처리된 생활폐기물 위생매립장의 침출수를 대상으로 잔류된 생물학적 난분해성 부식질(humus)과 잔류 색깔(color)의 제거를 위해 전기분해법의 적용가능성을 검토하기 위해서 수행되었다. 연구를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다. 1) 매립층을 통과한 침출수의 전기분해에서 CODcr과 Color의 제거율은 70~80% 범위였고, Color의 제거에서 전기분해만으로도 배출기준을 충족하고 있음을 나타내었다. 2) pH 7~8 범위에서 가장 높은 제거율을 나타내었다. 3) 양극(+)으로 Al, Fe, Stainless를 사용했을 때 CODcr과 Color의 제거율은 Fe, Al, Stainless 순으로 높았고, 반응물의 침전성 또는 전기적인 응집 후의 제거효율을 고려하면 Fe전극이 가장 높았다. 4) 본 연구에서 CODcr과 Color의 동시 제거를 위한 조건은 양극(+)은 Fe, 전극간격은 2cm 그리고 8volt의 전압에서 40분간이었다.

핵심용어 : 침출수, 전기분해, 전기산화, 전기응집, 탈색

1. 서 론

폐기물 매립장과 관련되어 매우 비중 있게 논의되고 있는 것 중의 하나가 침출수에 의한 지하수 및 지표수, 토양의 오염이다.

특히 침출수는 지역별, 발생원의 여건 등에 따라 난분해성 유기물을 많이 함유하기 때문에 기존의 생물학적 처리만으로는 한계가 있으므로 추가적인 물리·화학적 방법이 선택되어야 한다.^{1, 2, 3, 4)}

현재 침출수의 처리에 있어 가장 널리 이용되고 있는 방법은 생물학적 처리공정과 화학적 처리공정의 병행방법이다. 그러나 침출수의 성상이 일정하지 않고, 생물학적 처리에 필요한 미생물의 생장에 억제요소가 되는 독성물질 또는 난분해성 물질이 다량 포함되어 있어, 이들 물질들을 처리하기 위한 2차 화학적 처리가 필요하다. 따라서 화학적 응집처리를 위해 다량의 응집제가 사용되며, 결국 과량으로 발생되는 슬러지의 안정적 처분에 따른 문제점들이 지적되고 있다.^{5, 6, 7)}

그리고 침출수는 생물학적 난분해성 물질에 주로 기인되는 잔류색도에 의해 시각적, 심미적으로 강한 혐오감을 주며, 주변 방류수역으로 배출되어질 경우 확산성이 강하고, 태양광을 흡수하여 미생물의 자정작용을 방해하는 등 오염도를 가중시켜 악취문제와 함께 매립지 주변의 침출수와 관련하여 민원대상의 대부분을 차지하고 있다.^{8, 9, 10, 11)} 이러한 침출수중의 잔류색도의 중요 유발물질은 생물학적 분해의 최종산물인 난분해성 부식질(humus)이 혐기상태에서 생성되는 황화물이온과 금속이온이 반응하여 금속황화물을 생성하여 독특한 흑갈색을 띠게 되는 것으로 연구 발표되고 있다.^{12, 13, 14)} 그리고 이러한 침출수 중의 잔류색도는 COD와 밀접한 관계가 있어, COD의 처리과정에서 주로 제거될 수 있다.^{6, 15, 16, 17)}

기존의 연구결과에 의하면 각종 생물학적 처리후에 최종적으로 활성탄흡착, 오존산화, 전기산화 등의 물리·화학적 고도처리공법의 도입 필요성이 점차 강력하게 제안되고 있다.⁹⁾ 이중, 1980년대 이후 선진외국에서 연구 개발되기 시작한 전기분해에 의한 처리공법은 주로 염색폐수를 비롯한 폐수중의 색도제거에 탁월한 효과가 있다는 것이 인정되어, 그 외의 다양한 각종 폐수에의 적용성과 효용성 등이 실험실적 또는 이론적으로 규명되고 있으나, 국내 폐기물 매립장 침출수에 대한 적용사례나 연구는 극히 일부에 불과한 실정이다.^{6, 15, 16)}

따라서 본 연구는 전기분해법을 이용하여 제주지역의 매립종료된 위생매립장에서 발생되는 침출수를 대상으로 침출수 중의 난분해성 유기물(CODcr)과 잔류색도(Color)를 동시에 제거하기 위하여, 비교적 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 Fe, Al, Stainless Steel 전극을 이용하여 그 적용성과 효용성을 실험실적으로 고찰하여 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험에 사용된 폐수

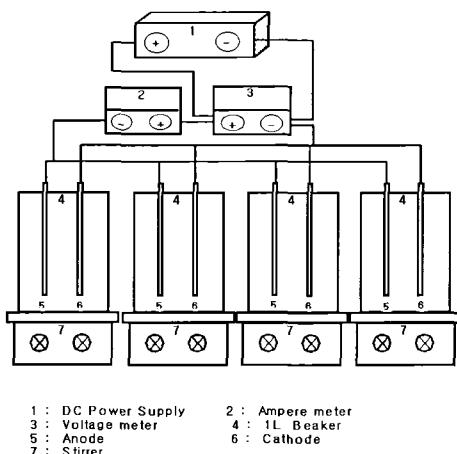
본 연구의 전기화학적 처리에 사용된 침출수는 일반생활계 폐기물을 주로 매립하고 HDPE차수막을 사용하는 대규모 관리형위생매립형태의 제주시 H 위생매립장에서 유출되는 침출수를, 최종 복토층 위로 재살포·순환시켜 최종 유출되는 생물학적 난분해성 물질이 주로 잔류하고 있는 최종침출수를 대상으로 하였다.

본 실험 대상의 침출수의 수질특성을 [Table 1]에 나타내었다.

특히 본 연구에서의 전기분해법의 적용 가능성을 검토하기 위해 전기 전도도(EC)를 측정한 결과가 9,600~11,400 μ S/cm로서, 전기분해법에 의해 폐수를 처리하기 위한 최소전기전도도 값으로 제안되고 있는 600 μ S/cm 이상의 조건을 만족하고 있었다.^{18, 19)}

[Table 1] Leachate characteristics used in this study
(Unit : mg/L except pH and EC)

Items	Conc.	Items	Conc.
pH	6.87~7.98	K ⁺	16.01~16.34
EC	9.6~11.4mS/cm	Na ⁺	18.20~18.27
CODcr	1614.6~1701.8	Ca ²⁺	13.31~13.74
SS	45~55	Mg ²⁺	7.37~7.84
Total Organic acid	177.1~185.5	Fe ²⁺	7.92~12.71
T-S	30.69~32.83	Mn ²⁺ , T-C, Cd ²⁺ , Hg ²⁺	ND
SO ₄ ²⁻	20.70~21.70	Pb ²⁺	0.052~0.06
S ²⁻	0.14~0.16	Color	1795~1836
T-N	974.5~1071.2	Cu ²⁺	0.008~0.01
NH ₃ -N	754.5~912.3	Zn ²⁺	0.06
T-P	4.23~4.41	Cl ⁻	646.6~691.3



[Fig. 1] Electrolysis diagram used in this

2.2 실험장치 및 실험조건

본 실험에 사용된 전기분해 장치는 [Fig. 1]과 같다. 반응자는 전극과 침출수가 반응할 때 육안으로 관찰하는데 용이하도록 1L 비이커를 사용하였고, 전극의 재질에 대한 처리 효율의 영향을 살펴보기 위하여 반응에 사용한 양극(+)은 재질이 Fe, Stainless, Al이고, 두께가 5cm × 10cm 크기의 전극을 각각 사용하였으며, 음극(−)은 양극과 동일한 크기, 재질의 것으로 반응조의 상부에 전극의 간격을 유지하기 위해 폴리풀로필렌 파이프를 설치하여 전극의 간격을 1cm~5cm로 유지하였고, 반응조(700mL)의 하부에는 교반장치를 두어 실험하였다.

본 실험연구에 전극의 재질로 Fe, Al, Stainless Steel(이하 St.로 표기함)을 선택한 것은 전기방식용 양극(sacrificial anodes)으로 비교적 가격이 저렴하고 폐자원의 재활용성 등을 고려하여 선정하였다.^{19, 20)}

그리고 상기 실험조건에서 이루어진 기초예비실험에서, 발생 침출수의 인위적 pH 범위에서, 반응전압은 8Volt, 전극간격은 2cm의 조건이 최적 반응조건으로 먼저 도출되어, 최종적으로 전극재질의 변화와 반응시간의 변화에 따른 수질변화를 분석하여 전기분해법을 이용한 침출수 처리를 위한 기초적 최적설계인자를 도출하고자 하였다.

2.3 분석항목 및 방법

분석은 색도와 CODcr을 주로 실험하였는데 CODcr의 분석은 Standard method(1998)에 준하여 분석하였고, 색도의 분석은 수질오염 공정시험법(ADMI : American Dye Manufacturers Institute)에 따라 분석하였는데, 색

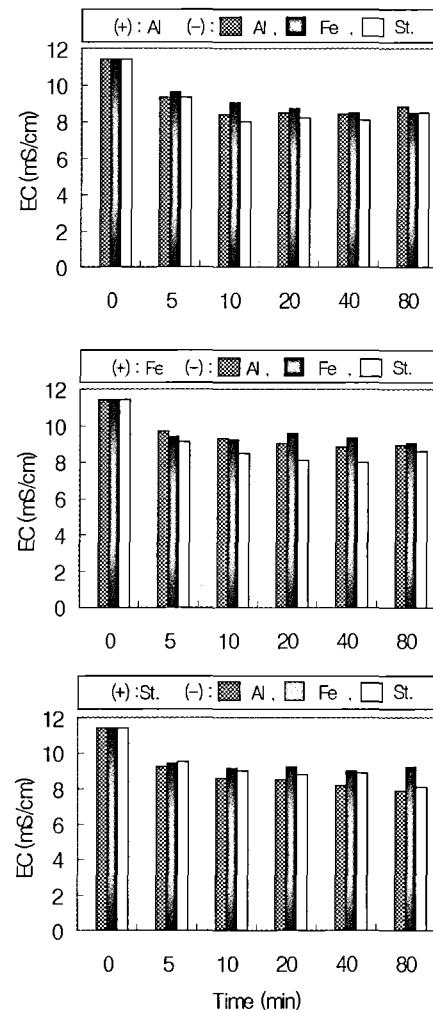
도의 측정은 시각적으로 보아 눈에 보이는 색상에 관계없이 단순색도차 또는 단일 색도차를 계산하는 아담스-니컬슨(Adams-Nickerson)의 색도공식을 근거로 하였다.

그 외의 항목에 대한 분석은 수질오염공정시험법(1997), 日本上水試驗方法(1985), 日本下水試驗方法(1985)에 준하여 실시하였다.

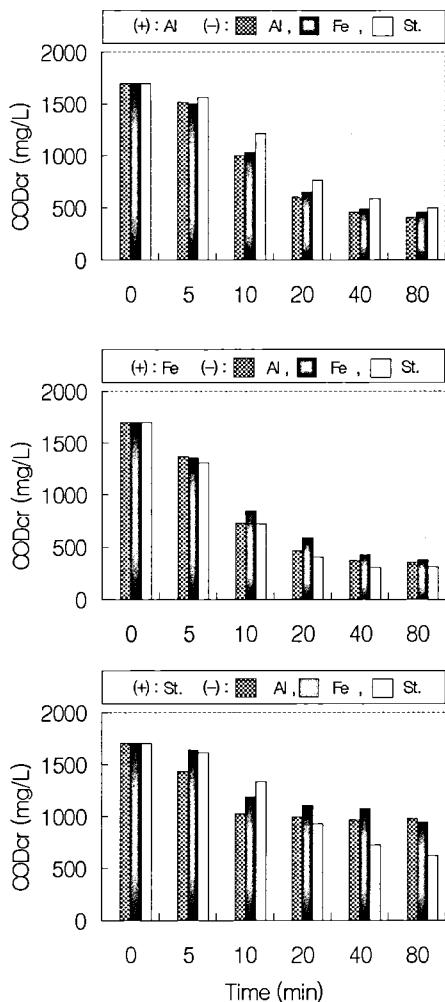
3. 결과 및 고찰

3.1 반응시간 변화에 따른 침출수 처리 특성

[Fig. 2]는 반응시간이 침출수의 전기분해 반응에 미치



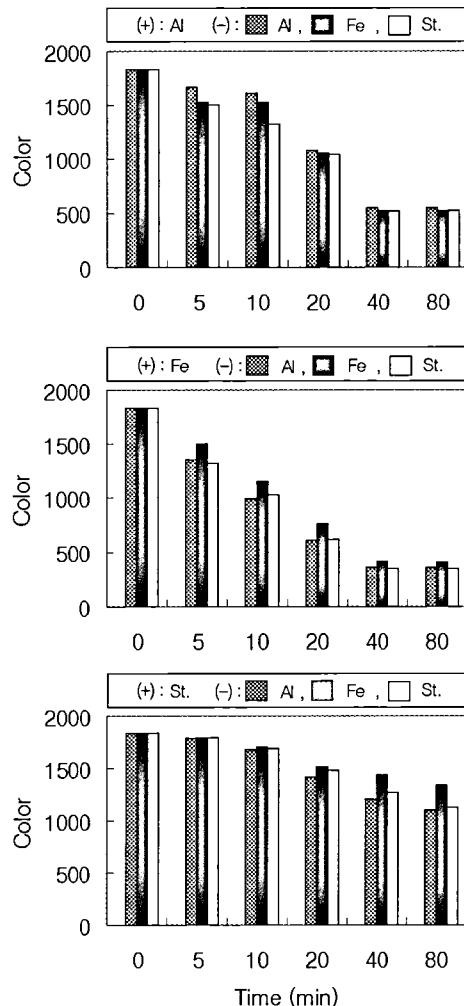
[Fig. 2] Temporal variation of electric conductivity(EC) with electrodes.



[Fig. 3] Temporal variation of CODcr concentration with electrodes

는 영향을 알기 위한 것으로 Fe, Al, St.를 각각 양극(+)과 음극(−)으로 사용하였고 전극간격은 2cm로 유지하여 8Volt의 전압을 주었을 때, 처리된 침출수의 전기전도도의 반응시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 그럼에서와 같이 전기분해 반응시간의 경과에 따라 전극의 종류에 관계 없이 모두 전기전도도 값의 감소경향을 확인할 수 있었으나 약 80분간의 반응시간 동안의 전기전도도의 변화 범위는 9.6~11.4mS/cm로 Peter 등이 제시하고 있는 전기분해를 위한 전기전도도의 최소값 0.6mS/cm를 상회하고 있었다.^{18, 19)}

또한 [Fig. 2]로부터 양극(+)을 Al, Fe, St.를 사용하였을 때, 모두 반응 시작후 처음 5~10분 이내에 전기전도도



[Fig. 4] Temporal variation of Color with electrodes

의 급격한 감소경향을 나타내었다. 그리고 전극변화에 따른 전기전도도의 변화는 양극(+)을 Al 또는 Fe, 음극(−)을 St.로 하였을 때, 다른 전극 조건에 비해 다소 감소되는 경향이 컸으나, 그 뚜렷한 차는 나타나지 않은 것을 알 수 있었다.

[Fig. 3]은 앞에서와 동일한 반응조건에서의 반응시간의 경과에 따른 원수와 처리수의 CODcr의 농도변화를 나타낸 것으로, 원수의 CODcr값은 1614.6~1701.8mg/l 이었다.

[Fig. 3]으로부터 반응시간의 경과에 따라 CODcr값은 점차 감소하였으며, 5~10분의 반응시간 동안에 그 제거효율이 가장 컼고, 40분 이후부터는 그 제거효율의 뚜렷

한 변화가 나타나지 않는 특성을 확인할 수 있었다.

그리고 양극(+)을 Fe, 음극(−)을 Al, Fe, St.로 하였을 때, 반응시간 60분의 조건에서 79.3%, 77.6%, 81.7%의 최고 CODcr제거효율을 구할 수 있었다.

[Fig. 4]는 원수의 색도값이 1,795~1,836(ADMI Unit)인 침출수를 대상으로 Fe, Al, St.를 각각 양극(+)과 음극(−)으로 사용하여 처리된 침출수의 색도 변화를 나타낸 것이다. 반응시간이 경과됨에 따라 색도도 점차 감소되었는데, [Fig. 3]에서의 CODcr 변화와 비슷한 양상을 나타내었다. 그리고 반응시작 후 40분이 경과하면서 그 변화폭이 적어지는 것으로 보아 반응시간 40분을 전후로 대부분의 반응이 완료되고 있다는 것을 재차 확인할 수 있었다. 또한 그림에서와 같이 양극(+)을 Fe, 음극(−)을 Al, Fe, St.로 하였을 때, 반응시간 40분에서 각각 80.7%, 78.0%, 81.0%의 최고 색도제거효율을 나타내었다.

[Fig. 2, 3, 4]에서와 같이 반응시간의 경과에 따른 침출수중의 전기전도도, CODcr 및 색도의 변화로부터 8Volt의 전압과 2cm의 전극간격의 조건에서, 약 40분의 반응시간이 경제성과 효율성을 고려한 적정 반응시간으로 판단되었다. 그리고 이러한 조건에서 CODcr과 색도의 최대제거효율은 Fe를 양극(+), St.를 음극(−)으로 한 전극조건에서 각각 81.7%와 81.0%로 산출되었다.

3.2 CODcr과 Color의 동시제거 특성

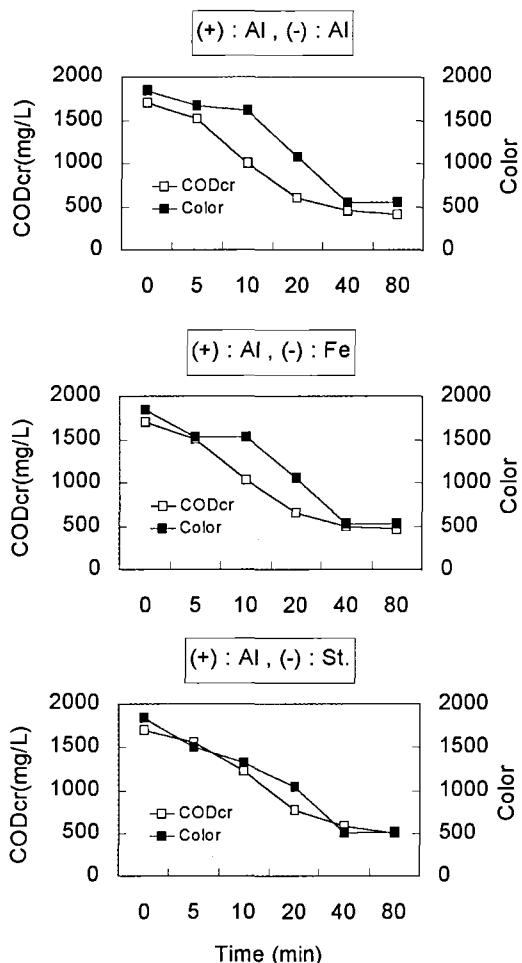
[Fig. 5, 6, 7]은 전극재질 변화와 반응시간 변화에 따른 CODcr과 색도의 동시제거 특성을 나타낸 것이다.

앞서 보여진 결과들과 마찬가지로 반응 시작 후 10분 경부터 반응이 활발하게 일어나고 40분 이 후부터는 반응이 느려지고 있음을 알 수 있었다.

[Fig. 5]는 양극(+)으로 Al, 음극(−)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 경우의 CODcr과 색도의 농도변화를 나타낸 것으로서, Al, Fe를 음극(−)으로 사용할 경우에 CODcr이 색도보다 비교적 일정하게 감소하는 양상을 보이고 있다.

색도의 경우는 반응시작 후 10분이 경과한 후부터 활발하게 제거되었다. St.를 음극(−)으로 사용할 경우에 CODcr과 색도값이 비슷하게 제거되는 양상을 보이고 있는데, 반응전반기에는 색도, 후반기에는 CODcr의 제거율이 좋았다.^{6, 15)}

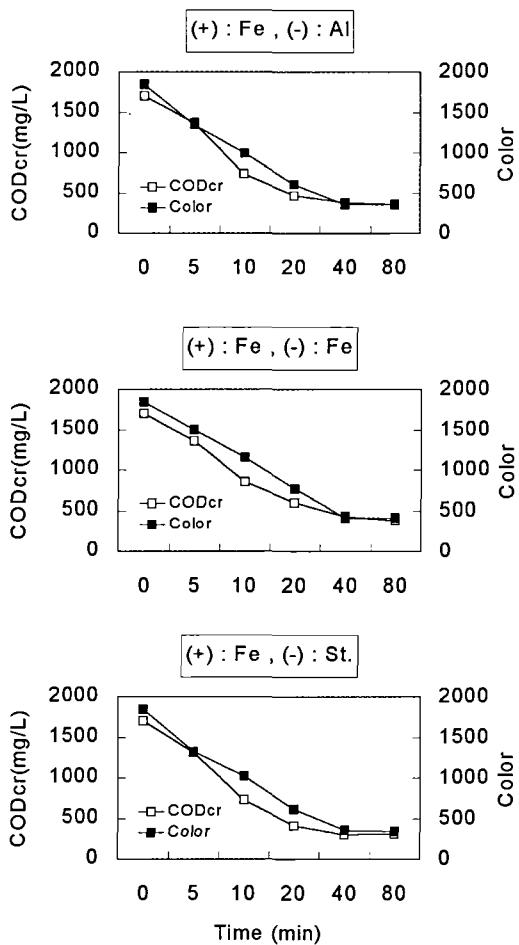
[Fig. 6]은 양극(+)으로 Fe, 음극(−)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 경우의 CODcr과 색도의 농도변화를 나타낸 것으로서, 세 가지 경우 모두 CODcr과 색도값이 비슷하게



[Fig. 5] Temporal variation of CODcr and Color concentration with electrodes

제거되는 양상을 보이고 있는데, 반응시작 후 40분까지 CODcr에 비해 색도농도가 비교적 일정하게 감소되었다. 반응전반기에는 색도, 후반기에는 CODcr의 제거율이 좋았다.

[Fig. 7]은 양극(+)으로 St., 음극(−)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 때, CODcr과 색도의 농도변화를 나타낸 것이다. Al을 음극(−)으로 사용한 결과 색도에 비해 CODcr이 보다 신속하게 제거되었는데, 반응시작 후 10분 이내에 대부분의 반응이 이루어졌음을 알 수 있었다. St.와 Fe를 사용한 결과에서도 비슷한 제거 양상을 보였으며, 또한 전체적으로 색도의 농도변화 경향은 일정하였으나 CODcr의 경우 음극(−)으로 사용된 St., Fe, Al 순으로 감소율이 컸다.

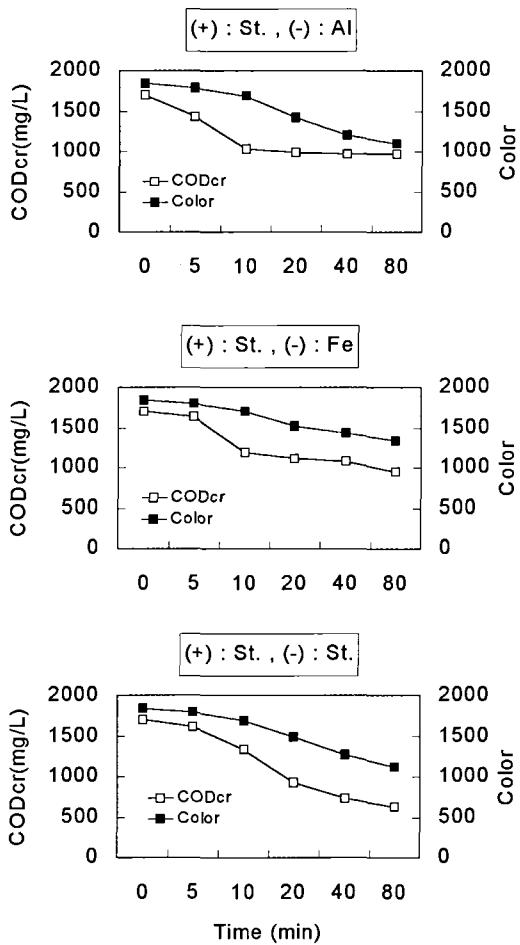


[Fig. 6] Temporal variation of CODcr and Color concentration with electrodes

따라서 본 실험에서의 전극재질의 변화에 따른 각 물질별 제거속도는 다소 차이가 있었으나, 각 전극에서의 용출금속과의 응집작용에 의해 반응초기에는 colloid상의 색도발생물질의 제거가 지배적인 효율을 나타내었다. 그리고 반응후기에는 난분해성 물질의 전기적 산화분해에 의해 CODcr의 제거 효율이 보다 양호하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

매립완료된 도시폐기물 매립지에서 발생되는 난분해성 유기물(CODcr)과 색도(Color)제거를 위한 전기분해법의



[Fig. 7] Temporal variation of CODcr and Color concentration with electrodes

적용가능성을 실험실적으로 검토하여 보았다.

본 실험의 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 전기분해시 전극간격 2cm, pH 7~8, 반응시간 40min의 반응조건에서 반응전압이 8volt일 때, 최고 81.7%의 CODcr제거효율과 최고 81.0%의 색도제거효율을 구할 수 있었다.
- 반응시간의 경과에 따라 지속적인 제거효율의 상승은 나타났으나 경제성과 효율성을 고려할 때, 적정 반응시간은 40분으로 판단되었다.
- 전극재질의 변화에 따른 효율비교에서 경제성, 효율성, 전기침전후 부산물의 침전성 등을 고려할 때, 양극(+)은 Fe, 음극(-)은 Al인 조건이 가장 우수한 것으로 도출되

었으며,

4. 반응초기에는 전극에서의 용출금속과의 응집작용에 의해 색도의 제거가, 그리고 반응후기에는 전기적 산화작용에 의해 CODcr의 제거효율이 보다 양호하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 황규대, 1993, 도시폐기물 매립지의 침출수 관리, 한국폐기물학회지, 10(3), pp.443~462.
2. MOSHE ABDA and YORAM OREN, 1993, REMOVAL OF CADIUM AND ASSOCIATED CONTAMINANTS FROM AQUEOUS WASTES BY FIBROUS CARBON ELECTRODES, Wat.Res. 27(10), pp.1535~1544.
3. 許寅亮, 1995, Fenton 산화와 생물학적 공정을 이용한 단순매립지 침출수의 처리, 강원대학교 박사학위 논문.
4. 박미애, 배성근, 1996, 침출수의 경년변화에 관한 조사연구, 昌原大學校 環境問題研究所論文集, 第5輯, pp.155~163.
5. Kenji SUGIZAKI, Terufumi IWATA and Yasushi TAKEUCHI, 2000, Effect of an Electrolytic Oxidation Treatment on Disinfection of Algae in Lake and Marsh Water, JSWE, 23(5), pp.285~291.
6. 金世鎮, 1996, 電氣分解에 의한 染色廢水脫色工程의 處理效率과 속도론 特性, 단국대학교 박사학위 논문.
7. 朴慶根, 1992, 廢棄物 侵出水의 成分分析?處理에 關한 研究, 啓明大學校 석사학위논문.
8. Akihiro NAGANO, Chihiro NAKAMATO, Masaharu SUZUKI, 1999, Decolorization Treatment by Electrolysis of Molasses Wastewater (Effects of Electrolysis Conditions on Decolorization Efficiency), JSWE, pp.498~504.
9. 金福賢, 1995, 生物學的 工程에서 鐵의 電氣分解를 利用한 汚染水中 窒素와 煤의 除去에 關한 研究, 경희대학교 박사학위 논문.
10. 이병인 · 황순홍 · 이동훈 · 김동민, 1994, 전해처리에 의한 매립지 침출수의 전처리에 관한 연구, 한국환경학회지, 3(4), pp.417~425.
11. 東義昭, 上田直隆, 1994, 染色排水の トントンによる 脱色, pp.24~29.
12. 小野雄策 外, 1989, 埋立における汚濁成分等の動向, 廃棄物處理對策全國協議會全國大會講演集, 40, pp. 24~29.
13. 허목, 2001, 산화·환원 전위변화에 따른 도시폐기물매립지 침출수의 수질변화 특성, 한국유기성폐자원학회지, 9(1), pp.127~133.
14. 이상화, 이규석, 허재용, 곽종운, 2000, Fe-Al 블렌딩 응집제의 염색폐수 처리효과, 대한환경공학회지, 22(8), pp.1499~1500.
15. Sheng H. Lin and Chi F. Peng, 1994, TREATMENT OF TEXTILEWASTE WATER BY ELECTROCHEMICAL METHOD, Wat.Res. 28(2), pp.272~282.
16. 양용운, 1996, 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책방안, 첨단환경기술, 11, pp.2~11.
17. Ho., C.C., C.Y. Chan, K.H. Khoo, 1986, Electrochemical treatment of effluent: a preliminary study of anodic oxidation of simple sugar using lead dioxide coated titanium anodes", J. Chem. Tech. Biotechnol., 36, pp.7~14.
18. 洪丁善, 1996, 都市쓰레기 埋立地 浸出水의 化學 및 電氣的 酸化處理工程에 關한 研究, 단국대학교 박사학위 논문.
19. Masaki MORIZUMI, Akihiro FUKUMOTO. et al., 2000, Studies on the Electrolytic Conditions for the Electrochemical Elution of Iron as Applied to Phosphorus Removal Technology, JSWE, 23(5), pp.279~284.
20. 장향동, 1992, 전기화학 이론과 그 응용, 동명사, pp.522~523. ⑤

“이 논문은 2001년도 제주대학교 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음”