J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 22, No. 3. September, 2005. 250~256

Fenton 산화법에 의한 매립장 침출수의 생물 분해성 증진에 관한 평가

이 병 대†

위덕대학교 보건학부

(2005년 5월 3일 접수 ; 2005년 7월 5일 채택)

Evaluation on Enhanced Biodegradability in Landfill Leachate by Fenton Oxidation

Byung-Dae Lee†

Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea
(Received May 3, 2005 ; Accepted July 5, 2005)

Abstract : This study was aimed to investigate treatment feasibility of leachate from D landfill that is located in gy대ungbuk. From the analytical results of leachate, organic and nonbiodegradable matters were contained in high concentration. Thus chemical treatment was introduced to degrade nonbiodegradable matters in pre or post biological process. Two types of Fenton oxidation were adapted in this study. The first one is pre treatment process before biological treatment. The second one is post treatment process after biological treatment. The optimal conditions of both treatment methods were investigated as follows. In case of pre treatment process, the optimal conditions appeared in Fe^{+2}/H_2O_2(mmol/mmol): 0.1, H_2O_2/CODcr(㎎/㎎): 27.0, pH: 3 and reaction time: 2hrs. On the other hand, in case of post treatment process, the optimal conditions appeared in Fe^{2+}(mmol/mmol): 0.14, H_2O_2/COD_{cr}(㎎/㎎): 57.4, pH: 3 and reaction time: 1.25hrs. In the above optimal conditions, high COD removal was obtained in pre and post treatment process. Also it can expect that Fenton oxidation converted nonbiodegradable matters into biodegradable matters.

Keywords: leachate, Fenton oxidation, biological treatment, optimal conditions.

1. 서 론

일반적으로 매립장 침출수는 유기물 농도가 매우 높고, 난 분해성 물질들이 함유되어 있어, 지표수는 물론 지하수의 중요 오염원이 되고 있다[1]. 또한 폐기물의 성상, 매립량과 매립 연수, 기타 지형 및 강우에 따라서 현저하게 변화하기 때문에, 현재 이용되고 있는 생물학적 공정으로는 높은 처리 효과를 기대하는 것은 불가능하다[2,3]. 이러한 침출수의 수질 조건을 극복하는 처리 프로세스로 오존[4], 염소[5], 습식 산화[6] 등을 이용하는 화학적 산화 방법이 있다. 그러나 오존은 처리비가 높고, 염소는 산화력이 약하며, 잔류성 유기 염소화합물을 생성할 수 있

† 주저자 (e-mail : bdlee@uu.ac.kr)

고, 습식 산화의 경우 장치의 부식 등의 문제로 실용화에 어려움이 있다. 따라서 최근 과산화수소의 촉매로서 제일철염을 첨가하여 과산화수소로부터 발생하는 OH라디칼(·OH)의 강력한 산화력을 난분해성 물질의 분해에 적용하고자 하는 Fenton 산화 연구가 진행되고 있다. Fenton 산화에 의한 라디칼 생성 메커니즘[7]은 아래와 같다.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + \cdot OH$$
$$\cdot OH + Fe^{2+} \rightarrow FeOH^{2+}$$
$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \cdot O_2H$$
$$\cdot O_2H \leftrightarrows \cdot O_2^- + H^+$$
$$\cdot O_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + \cdot OH + OH^-$$
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot O_2H + H^+$$
$$Fe^{3+} + \cdot O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$$

Fenton 산화의 장점으로는 별도의 처리장치가 필요 없고, 단시간에 높은 처리효율을 얻을 수 있고, 대부분의 난분해성물질을 분해시킬 수 있어 하·폐수처리 및 오염토양 처리에 광범위하게 적용되어 왔다[8,9].

본 연구에서는 경북에 위치한 D 쓰레기 매립장의 침출수를 대상으로 하여 침출수 성분 분석에 관한 조사를 하였으며, 침출수 원수와 생물학적 공정을 거친 유출수를 각각 Fenton 산화로 처리하는 전 처리법과 후 처리법으로 구분하여, 각 처리에서의 생물분해성 향상을 위한 최적조건에 대한 연구를 행하였다.

2. 실 험

2.1. 시료

경북에 위치한 D 쓰레기 매립장의 침출수 처리장은 중화 등의 1차 처리를 거친 후, 2차 처리로서 제 1계열은 활성 슬러지 공정, 제 2계열은 고율 활성 슬러지 공정으로 처리한 후 염소처리하여 배출하고 있다. 본 연구에서는 침출수 원수와 1, 2계열의 생물학적 공정 유출수를 각각 Fenton 산화 처리(이하 전 처리법과 후 처리법으로 명명)에 대한 특성을 비교, 검토하였다. 또한 Fenton 산화의 반응조건의 결정에 있어서 대상 시료 중의 유기물 농도 범위가 너무 크기 때문에 시료를 COD_{cr}으로 1,000㎎/ℓ 이하로 제한하였다. 따라서 유입원수와 1, 2계열의 생물학적 공정 유출수를 각각 10배씩 희석하여, 본 실험의 시료(이하 침출수 원수 및 유출수로 표기)로 사용하였다.

2.2. 실험 방법

Fenton 산화는 300㎖ 삼각 플라스크를 사용하였으며, 진탕 장치가 부착된 항온조 내에 설치하였다. 진탕 장치의 교반 속도는 70rpm으로 일정하게 유지하였고, 각각의 반응 조건에 따라 미치는 영향 등을 조사하였다. 침출수 원수와 유출수를 각각 일정량씩 채취하여 수질 분석을 하고, H_2O_2에 대한 Fe^{2+}촉매량 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), H_2O_2의 주입량, pH, 반응시간 등의 실험 조건을 각각 변화시키면서, 반응조건에 따라 미치는 COD_{cr} 제거율과 TOC 제거율에 대한 실험을 실시하였다.

2.3. 기기분석

침출수 원수의 수질 분석 항목은 pH, COD_{cr}, COD_{Mn}, BOD, SS, T-N, T-P, TOC로 하였다. TOC를 제외한 나머지 항목은 환경오염 공정시험법에 준하여 분석하였다. TOC는 TOC 측정기(TOC-500, Shimadzu, Japan)사용하였고 T-N과 T-P는 흡광광도계(UV-150-02, Varian, U.S.A.)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출수 원수의 수질 분석

침출수 원수의 수질 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 유기 물질의 오염도 측정은 BOD, COD_{cr}, COD_{Mn}, TOC 등의 항목을 적용하여 측정하였으며, 측정 결과 침출수의 유기물 지표로서 BOD, COD_{cr}, COD_{Mn} 및 TOC가 대부분 1,000㎎/ℓ 이상의 고농도로 나타났다. 침출수 수질 분석 결과 평균값을 사용하면 BOD/COD_{cr}, BOD/COD_{Mn}, BOD/TOC의 비는 0.48, 0.90, 1.68로 나타났으며 이는 침출수 중의 유기물이 미생물에 의해 일부 분해 가능하며 기타는 생물학적으로 난분해성 물질임을 의미한다. 또한 평균 BOD : N : P는 100 : 15.1 : 0.5 으로 침출수를 생물학적 방법으로 처리하는 경우 질소는 충분하나 인이 부족한 생태임으로 BOD : P가 100 : 1이 되도록 인을 인위적으로 공급해야 한다. Table 1의 침출수 수질분석 결과로 부터, BOD

Table 1. Water Qualities of Leachate from A Landfill*

Parameters	2004. Mar.22.	2004. Apr.20.	2004. May.24.	2004. Jun.21.	2004. Jul.25.	Minimum Conc.	Maximum Conc.	Average Conc.
pH	8.3	8.4	8.0	7.9	7.2	7.2	8.4	8.0
BOD	2,337	1,985	2,981	3,964	4,936	1,985	4,936	3,241
COD_{Mn}	2,745	2,256	3,572	4,281	5,167	2,256	5,167	3,604
COD_{cr}	4,864	4,360	5,044	8,790	10,638	4,660	10,638	6,739
SS	374	326	421	732	947	326	947	560
T-N	349	299	396	570	874	299	874	498
T-P	12	8	14	19	23	8	23	15
TOC	1,052	773	1,528	2,345	3,958	773	3,958	1,931
BOD : N : P	100:14.9:0.5	100:15.1:0.4	100:13.3:0.5	100:14.4:0.5	100:17.7:0.5	-	-	-

*Unit: mg/ℓ except pH

에 대해서는 생물처리에 의해 쉽게 분해되지만 COD는 난분해성이 많은 것으로 나타났으며, 고농도 유기물에 비해 저 농도의 인산염을 함유하고 있어 포기조의 영양 균형 문제, 난분해서 물질 및 중금속으로 인한 미생물의 활동저해 등이 예상되었다. 이상의 결과로 볼 때 침출수 처리에 있어서 생물학적 난분해성 물질에 기인하는 COD제거법의 검토와 침출수 수질특성에 적합한 프로세스의 도입이 요구된다.

3.2. 침출수 원수와 생물학적 처리 후 유출수의 Fenton 산화 적용조건

3.2.1. Fe^{2+}/H_2O_2(mmol/mmol)비의 영향

제일철염의 경우, 최적 첨가량이 처리 대상 물질에 따라 다른 이유는 유기물의 분해가 chain 반응과 non-chain반응 어느 쪽으로 진행되는가와 제일철염이 과잉 존재하는 경우에는 ·OH가 Fe^{2+}의 산화에 소비되기 때문이다. 또 첨가하는 제일철염의 형태로는 $FeSO_4$ 및 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$가 처리효과가 높고, $FeCl_2$는 염소이온의 방해 작용에 의해 처리효과가 낮다. 따라서 제일철염으로 $FeSO_4$를 이용하여 과산화수소첨가량에 대한 몰비로 나타내면 단위 H_2O_2 몰 당 최적의 Fe^{2+} 첨가량을 결정할 수 있다[10]. H_2O_2로 산화처리 할 때 H_2O_2량에 대한 최적의 철 촉매량을 조사하기 위해 pH 3, 원수와 처리수 시료에 대해 각각 H_2O_2/COD_{cr} 27.08mg/mg, 반응시간 2hr, H_2O_2/COD_{cr} 57.42mg/mg, 반응시간 1.25hr의 조건에서 Fe^{2+}의 농도를 변화시켰다. Fig. 1은 원수와 처리수에 있어서 COD_{cr}, TOC제거율에 미치는 Fe^{2+}/H_2O_2비의 영향을 나타낸 것이다. 최대의 제거율을 보이는 Fe^{2+}/H_2O_2비는 원수의 경우 0.1, 유출수의 경우 0.14로 나타났고, 이때 COD_{cr}의 제거율이 각각 79%, 71%였으며, TOC의 제거율이 89%와 80%로 나타났다. 또 Fe^{2+}/H_2O_2비가 일정 비까지는 증가할수록 제거효과가 높아지나, 그 이상의 비에서도 논문[11]에서와 같은 제거율 감소는 나타나지 않았다.

3.2.2. H_2O_2/COD_{cr}(mg/mg)영향

H_2O_2/COD_{cr}비는 단위 유기물량에 대한 최적의 과산화수소 첨가량을 결정하기 위해 도입되었다[10]. 일반적으로 과산화수소첨가량의 증가에 따라 처리 효과가 높아진다[12,13]고 알려져 있지만 과산화수소량을 COD와 대응시켜 검토한 예는 많지 않다. 그러므로 COD_{cr}과 과산화수소의 비(mg/mg)로서 침출수 원수와 생물학적 처리수에 대한 과산화수소첨가량의 영향을 검토하였다. 원수와 유출수에 있어서 유기물에 대한 H_2O_2의 최적량을 구하기 위해 H_2O_2/COD_{cr}의 변

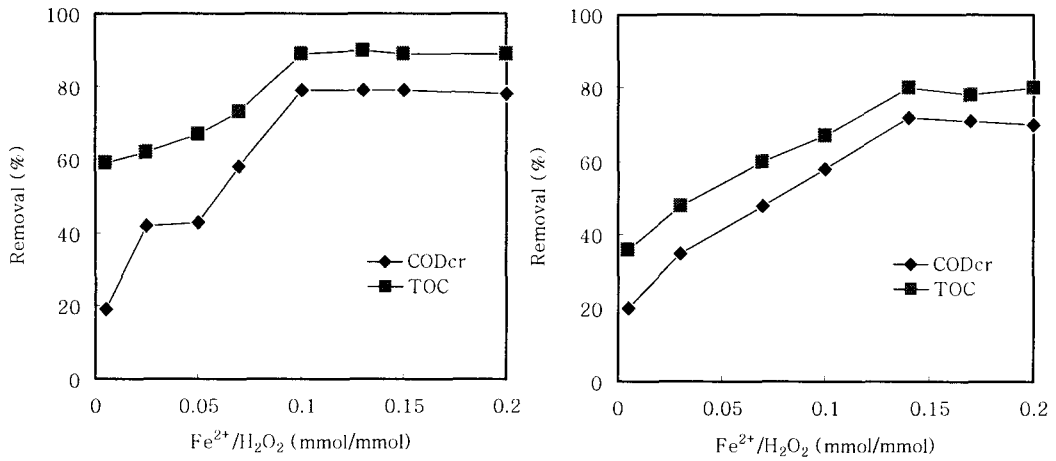

Fig. 1. Effect of Fe^{2+}/H_2O_2 ratio on organic removal in pre (a) and post (b) treatment.

화에 따른 COD_{cr}제거율과 TOC의 제거율의 변화를 조사하였다. 이때 원수는 COD_{cr} 879㎎/ℓ, TOC 234.5㎎/ℓ이었고, 유출수는 COD_{cr} 414.5 ㎎/ℓ, TOC 21.9㎎/ℓ이였다. 실험은 pH 3에서 행하였으며, Fe^{2+}/H_2O_2(mmol/mmol)는 Fig. 1의 결과로부터, 원수는 0.1, 처리수는 0.14로 하였고, 반응시간은 각각 2hr, 1.25hr동안 반응시켰다. Fig. 2는 원수와 처리수에 있어서 각각의 H_2O_2/COD_{cr}에 대한 COD_{cr}와 TOC 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 2를 비교해 보면 원수의 경우 H_2O_2/COD_{cr} 비율이 27까지 H_2O_2 첨가량에 크게 영향을 받았으나, 유출의 경우는 H_2O_2/COD_{cr} 비율이 60까지 제거율에 대한 영향이 완만한 것으로 나타났다. 이것으로 보아 일정수준까지는 유기물의 농도가 높을수록 H_2O_2량에 따라 제거율이 급격히 향상되지만, 제거한계에 도달하고 나면 H_2O_2를 투입하여도 과잉 투입된 H_2O_2는 COD제거에 관여하지는 않음을 알 수 있었다 [14-16].

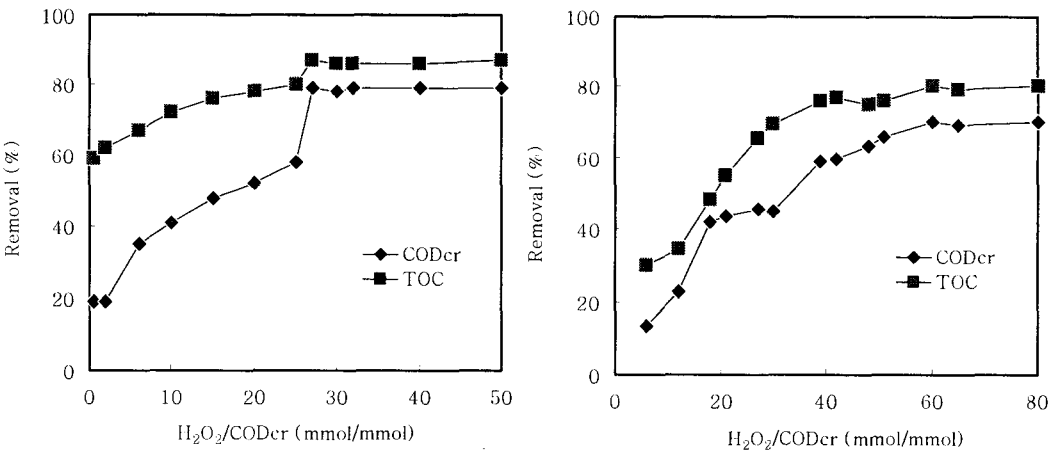

Fig. 2. Effect of H_2O_2/CODcr ratio on organic removal in pre(a) and post(b) treatment.

3.2.3. pH의 영향

Fenton 산화 반응은 pH에 영향을 받으므로 [7] 원수와 유출수에 있어서의 초기 pH에 대한 영향을 조사하고, 최적 pH를 조사하였다. 반응온도 30℃에서 원수와 처리수를 각각 반응시간 2hr과 1.25hr, Fe^{2+}/H_2O_2(mmol/mmol) 0.1과 0.14, H_2O_2/COD_{cr}(mg/mg) 27.0과 57.4 조건에서 pH를 2~12까지 조절하여 실험을 행하였으며, 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 보이는 바와 같이 pH 2~4의 범위내에서 COD_{cr}, TOC제거율이 가장 높았다. 또한 원수의 COD_{cr} 제거율에 있어서 pH에 대한 영향이 매우 큰 것으로 나타나 산화성 물질의 양이 많을수록 반응조건에 따른 제거율의 변화폭은 더욱 크다고 예상된다.

3.2.4. 반응시간의 영향

본 실험은 Fenton 산화에 의한 산화반응은 매우 빠르게 진행되므로 반응을 완전히 종료하는데 필요한 반응시간을 결정하는 것을 목적으

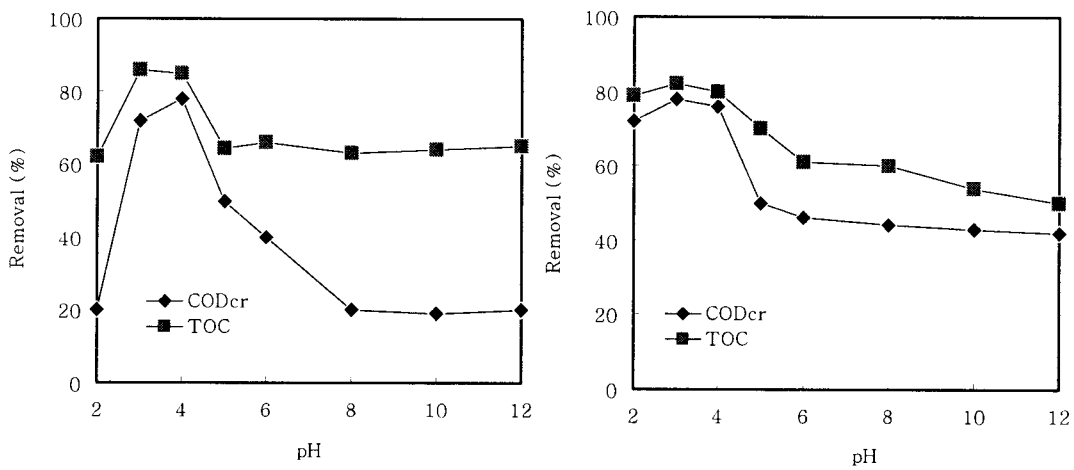

Fig. 3. Effect of pH on organic removal in pre (a) and post (b) treatment.

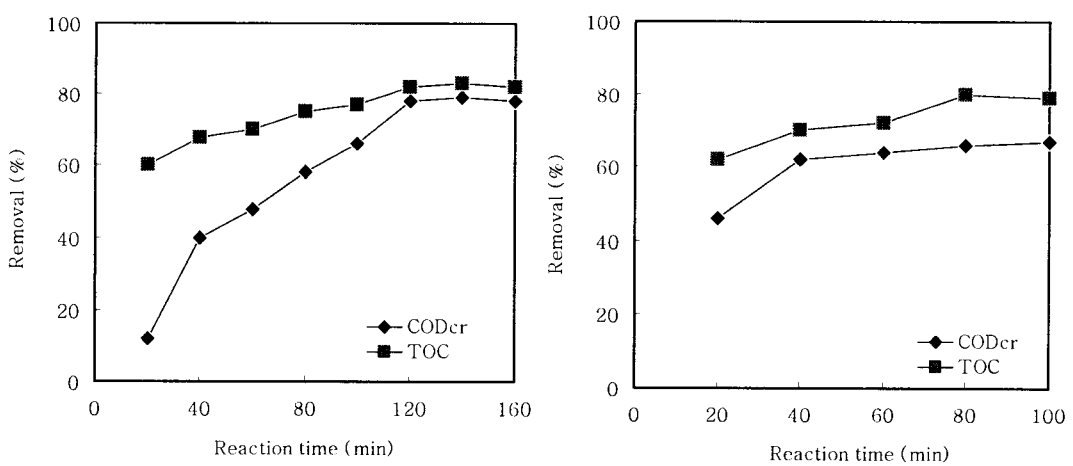

Fig. 4. Effect of reaction time on organic removal in pre (a) and post (b) treatment.

로 하였다. pH 3로 하여 원수와 처리수를 각각 Fe^{2+}/H_2O_2(mmol/mmol) 0.1과 0.14, H_2O_2/COD_{cr}(mg/mg) 27.0과 57.4, H_2O_2/TOC(mg/mg)로는 101.4와 1,086.7인 조건에서 반응시간에 대한 영향을 조사하였다. 매 20min마다 시료의 농도를 측정하여 반응시간에 대한 COD_{cr}, TOC 제거율로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 원수의 경우는 반응개시 후 2hr 까지는 COD_{cr} 제거에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났지만, Fig. 4의 유출수의 경우는 반응개시 후 20min에서 80min까지 COD_{cr} 제거율의 증가는 보이나 큰 영향을 나타내지는 않았다. 이것으로 보아 반응시간이 길수록 난분해성 물질 제거에 효과적임을 알 수 있었다.

3.3. 처리효율의 평가

침출수는 난분해성 물질의 함유로 인해 현재의 처리방법인 생물학적 처리방법(활성오니법)에 의한 처리만으로는 만족스러운 제거 효율을 기대하기 어렵기 때문에 화학적 산화 처리방법인 Fenton 산화법을 병합하여 처리하는 방법을 제시하였다. 전 처리법과 후 처리법으로 나누어 실험한 결과 구해진 각각의 최적 조건 및 효율의 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 유출수의 COD_{cr}은 원수의 47% 정도인데 비하여 TOC는 9.3%로, 이것은 TOC의 90% 이상이 생물학적 처리로 분해되었지만 COD_{cr}의 50% 이상이 제거되지 않았음을 시사한다. 그러나 각각을 Fenton 산화로 처리한 경우 두 시료 모두 COD_{cr} 70% 이상의 제거효과가 나타났으며, 생물학적 처리로는 제거되지 않은 TOC에 대해서도 80%의 처리 효과를 나타내었다. Fenton 산화 반응조건에 있어서는 Fe^{2+}/H_2O_2비가 원수 0.10, 유출수 0.14였고, H_2O_2/COD_{cr}비는 각각 27.0, 57.4로 나타났다. 이것은 난분해성 COD_{cr}을 가지는 유출수의 경우가 COD_{cr}당 필요한 H_2O_2의 첨가량이 많고 Fe^{2+}/H_2O_2비도 높다는 것을 알 수 있다. 또 반응시간에 있어서는 원수의 처리에 더 긴 반응시간이 요구되는데, 이것은 반응시간은 유기물질의 농도에 비례하기 때문이라고 생각된다, 한편 pH는 3에서 최적의 반응이 일어났다.

4. 결 론

유기물 함량이 높고 난분해성인 매립장 침출수를 Fenton 산화법으로 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fenton 산화를 전 처리로서 매립장 침출수 원수의 10배 희석수(COD_{cr} 879.3mg/ℓ,TOC 234.5mg/ℓ)를 시료로 하여 최적조건을 구한 결과, Fe^{2+}/H_2O_2(mmol/mmol): 0.1, H_2O_2/COD_{cr}(mg/mg): 27.0, pH: 3, 반응시간: 2hrs로

Table 2. Optimum Condition of Pre-treatment and Post-treatment by Fenton Oxidation

Parameters \ Type of Treatment		Pre-treatment	Post-treatment
Fe^{2+}/H_2O		0.10 (mmol/mmol)	0.14 (mmol/mmol)
H_2O_2/COD_{cr}		27.0(mg/mg)	57.4(mg/mg)
H_2O_2/TOC		101.4(mg/mg)	1086.7(mg/mg)
pH		3	3
Reaction Time		2hrs	1.25hrs
COD_{cr}	Raw Water	879.3(mg/L)	414.5(mg/L)
	Treated Water	185(mg/L)	120(mg/L)
TOC	Raw Water	234.5(mg/L)	21.9(mg/L)
	Treated water	25.8(mg/L)	4.4(mg/L)
Removal Rate	COD_{cr}	79(%)	71(%)
	TOC	89(%)	80(%)

나타났다.

2. Fenton 산화를 생물학적 처리후의 처리법으로 생물학적 공정 유출수를 10배 희석(COD_{cr} 424.5㎎/ℓ, TOC 21.9㎎/ℓ)한 시료에 대해 최적조건을 구한 결과, Fe^{2+}/H_2O_2(mmol/mmol): 0.14, H_2O_2/COD_{cr}(㎎/㎎): 57.42, pH: 3, 반응시간: 1.25hrs로 나타났다.
3. 생물학적으로 분해되지 않고 유출수의 COD를 유발하는 물질은 산화되기 어려운 물질이기 때문에 원수의 COD_{cr}당 요구되는 H_2O_2량이 많은 것으로 추정된다.
4. 생물학적 공정만의 처리로는 COD의 제거가 어려우나 전처리로서 Fenton 산화를 이용한다면 난분해성 물질을 분해 또는 생분해성 물질로 전환을 기대할 수 있다.

참고문헌

1. 水野勝, 溝口清數, 神谷正俊, 産業廢棄物埋立地の浸出水について, 水處理技術, **27**, 347 (1986).
2. S.D. Park, K.S. Cho, J.H Park, H.S. Kim, and J.P. Lee, 침출수처리 공정별 오염물질의 특성변화, 대한환경공학회지, **24**, 311 (2002).
3. 稻森悠平, "排水處理から有害物質の除去技術まで", pp. 212-220, エヌディーエス, 東京 (1999).
4. Jerry Wu, C-C Wu, H-W Ma and C-C Chang, Treatment of Landfill Leachate by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes, *Chemosphere*, **54**, 997 (2004).
5. P. Vella and J. Munder, "Chemical Oxidation(W. Eckenfelder, ed., Vol. 1)", pp 222-238, Technomic, Lancaster (1992).
6. 佃豊, 原田吉明, 觸媒濕式酸化プロセスによる高度處理, 尖端環境, **34**, 42 (1993).
7. P. Wardman and L. Candeias, Fenton Chemistry: An Introduction, *Radiation Res.*, **145**, 523 (1996).
8. V. Kavitha and K. Palanivelu, Destruction of cresols by Fenton oxidation process, Water *Res.*, **39**, 3062 (2005).
9. B.D. Lee and Y.C. Kim, 펜톤 산화법에 의한 PCE 오염토양의 정화, 유화학회, **22**, 136 (2005).
10. S. Leung, R. Watts, and G. Miller, Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation and Pathway, *J. Environ. Qual.*, **21**, 377 (1992).
11. A. Lopez, M. Pagano, A. Volpe, and A. Pinto, Fenton's Pre-Treatment of Mature Landfill Leachate, *Chemosphere*, **54**, 1005 (2004).
12. X-R Xu, H-B Li, W-H Wang, and J-D Gu, Degradation of Dyes in Aqueous Solutions by the Fenton Process, *Chemosphere*, **57**, 595 (2004).
13. G. and R. Heisler, UV-O_3, UV-H_2O_2, UV-TiO_2 and the Photo-Fenton Reaction-Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, *Chemosphere*, **28**, 1447 (1994).
14. W.G. Kuo, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Res.*, **26**, 881 (1992).
15. R. Lloyd, P. Hanna, and R. Mason, The Origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction, *Free Radical Biology & Medicine*, 22, 885 (1997).
16. Y. Kim and C. Lee, "Removal of Refractory Organics and Color in Landfill with Hydrogen Peroxide", Australia-Korea Joint Symposium on Recent Advances in Water Quality Management, Univ. of New South Wales, Australia, pp. 181-199 (1995).