

ORIGINAL ARTICLE

제주도 매립장 침출수 중 유기물의 효율적 처리를 위한 광촉매 분해 반응의 응용

이창한¹⁾ · 이택관¹⁾ · 조은일²⁾ · 감상규^{2)*}

부산가톨릭대학교 환경행정학과, ¹⁾한풍종합건설(주), ²⁾제주대학교 환경공학과

Application of Photocatalytic Degradation for Efficient Treatment of Organic Matter in Landfill Leachate in Jeju Island

Chang-Han Lee, Taek-Kwan Lee¹⁾, Eun-Il Cho²⁾, Sang-Kyu Kam^{2)*}

Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

¹⁾Hanpoong Construction Co. Ltd., Jeju 63225, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Abstract

In order to photocatalytically treat organic matter (COD_{Cr}) and chromaticity effectively, chemical coagulation and sedimentation processes were employed as a pretreatment of the leachate produced from landfill in Jeju Island. This was performed using FeCl₃·6H₂O as a coagulant. For the treated leachate, UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂ systems were investigated, using 4 types of UV lamps, including an ozone lamp (24 W), TiO₂ as a photocatalyst, and/or H₂O₂ as an initiator or inhibitor for photocatalytic degradation. In the chemical coagulation and sedimentation process using FeCl₃·6H₂O, optimum removal was achieved with an initial pH of 6, and a coagulant dosage of 2.0 g/L, culminating in the removal of 40% COD_{Cr} and 81% chromaticity. For the UV/TiO₂ system utilizing an ozone lamp and 3 g/L of TiO₂, the optimum condition was obtained at pH 5. However, the treated COD_{Cr} and chromaticity did not meet the emission standards (COD_{Cr}: 400 mg/L, chromaticity: 200 degrees) in a clean area. However, for a UV/TiO₂/H₂O₂ system using 1.54 g/L of H₂O₂ in addition to the above optimum UV/TiO₂ system, the results were 395 mg/L and 160 degrees, respectively, which were within the emission standard limits. The effect of the UV lamp on the removal of COD_{Cr} and chromaticity of the leachate decreased in the order of ozone (24 W) lamp > 254 nm (24 W) lamp > ozone (14 W) lamp > 254 nm (14 W) lamp. Only COD_{Cr} and chromaticity treated with the ozone (24 W) lamp met the emission standards.

Key words : Photocatalytic degradation, Landfill leachate, COD_{Cr}, Chromaticity, Chemical coagulation and sedimentation, UV/TiO₂ system, UV/TiO₂/H₂O₂ system

1. 서 론

위생매립은 많은 나라에서 도시고형폐기물 처리에 사용된 주요한 방법이나 쓰레기매립장으로부터 발생하

는 침출수는 매우 다양한 조성고 농도의 난분해성의 유기물질, 암모니아 및 중금속 등을 함유하고 있어 급성 및 만성 독성을 유발하는 것으로 알려져 있고(Akesson and Nilsson, 1997; Kjeldsen et al., 2002; Ward et al.,

Received 7 June, 2022; Revised 27 June, 2022;

Accepted 25 July, 2022

*Corresponding author : Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone : +82-64-754-3444
E-mail : sakyukam@jejunu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2002; Fan et al., 2008; Salem et al., 2008), 제주도의 쓰레기매립장에는 하루 수 톤에서 수백 톤의 침출수가 발생하고 있다.

침출수의 특성은 생물학적 또는 화학적 방법에 의해 처리하는 것을 어렵게 하며(Lei et al., 2007), 침출수가 적절히 처리되지 않으면 지하수로 침투하거나 지표수와 혼합하여 토양, 지하수 및 지표수를 오염시키게 된다(Salem et al., 2008). 일반적으로 매립장 침출수는 인근 하수처리장으로 유입하여 처리하는데 주 처리 공정인 생물학적 공정에서 제거되지 않고 그대로 방류되는 희석 효과 밖에 기대할 수 없어 침출수 중의 분해되지 않는 대부분의 난분해성 유기물질은 수계에서 검출되고 있다(Paik and Kam, 2021). 그리고 일반적으로 난분해성 유기물질은 색도를 유발하는 것으로 알려져 있다(Kam and Gregory, 2001).

이상적인 침출수 관리 접근 방안은 지속가능하고 경제적이며 특정한 현장 조건에 적용할 수 있어야 하며 강화되고 있는 규제에 대처할 수 있어야 한다(Meeroff et al., 2012). 수용할 수 있는 접근 방안의 하나로 침출수 중 난분해성 독성물질 및 독성 유기물질을 감소시키는 현장 전처리 후 처리수를 하수처리장으로 방류하는 것이다. 현장 전처리 요구를 만족시킬 수 있는 기술로 고급산화공정을 들 수 있고, 이는 충분한 접촉시간을 요구하기 때문에 운영하기 쉽고, 수용성의 오염물질을 제거하는 넓은 스펙트럼의 산화제를 생성하는 물리화학적 공정이기 때문에 생물학적 처리공정의 한계성을 극복할 수 있으며, 단순히 오염물질을 다른 매질로 운반하는 것을 피할 수 있도록 계획되어 있다(Meeroff et al., 2012).

고급산화공정의 하나로 환경친화적인 기술로 평가 받고 있는 광촉매 분해반응에 대한 많은 연구가 수행되고 있는데, 이 기술은 광촉매에 빛을 조사하여 폐수 혹은 침출수 중에 함유한 유기화합물을 산화시켜 최종적으로 CO₂와 H₂O로 분해시키는 방법으로, 기존의 고급산화법과는 달리 고농도의 폐수에도 적용이 가능하며 슬러지가 발생하지 않는 장점을 가지고 있다(Moon et al., 1998). 특히, 광촉매로서 TiO₂는 유기물의 분해 반응에 활성이 좋아 가장 많이 사용되고 있으며, 대부분 TiO₂ 광촉매 분해반응의 경우 TiO₂를 고정시킨 반응기를 이용하고 있는데(Behnajady et al., 2007; Li et al., 2012; Wang et al., 2012; Lee, 2021), 이는 고농도의 난분해성 물질이 함유된 처리대상에는 적용하기 어려우므로 TiO₂를 현탁시킨 상태로 처리한 후 이를 분리하

여야 한다고 보고하고 있다(Moon et al., 1998).

본 연구에서는 광촉매 반응기를 이용하여 생물학적으로 처리하기 어려운 난분해성 물질이 다량 존재하고 있는 제주도 쓰레기매립장 침출수 중 유기물 및 색도에 대해 청정지역의 배출허용기준(국내 폐기물관리법 시행규칙 별표 11에 의하면 유기물의 경우 COD_{Cr}로 400 mg/L 이하, 색도 200도 이하로 되어 있음)에 적합한 효율적인 처리 방안을 검토하고자 하였다. 이와 관련하여 본 반응기의 처리 효율성을 고려해 화학응집·침전 방식의 전처리 과정을 도입하여 반응기에 걸리는 부하를 줄이고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Table 1. Water quality of landfill leachate used in this study

Items	Concentration (Average)
pH	8.27 ~ 8.66 (8.44)
Chromaticity (degree)	1,940 ~ 2,150 (2,054)
COD _{Cr} (mg/L)	2,038 ~ 2,250 (2,150)
BOD ₅ (mg/L)	225 ~ 290 (238)
BOD ₅ /COD _{Cr}	0.108 ~ 0.125 (0.118)
SS (mg/L)	85 ~ 105 (95)
NH ₃ -N (mg/L)	2015 ~ 2,282 (2078)
TIN (mg/L)	2055 ~ 2,328 (2,098)
T-P (mg/L)	9.55 ~ 11.86 (10.55)

본 연구에 사용된 침출수 시료는 제주시 H 쓰레기매립장 침출수를 2017년 5~10월 동안 매월 채수하였으며, 채수한 시료는 실험실로 운반하여 즉시 pH, 색도, COD_{Cr}, BOD, 색도, SS, NH₃-N, TIN(총무기성질소) 및 T-P 등의 오염현황을 파악하였다. 시료의 pH 및 색도는 각각 pH meter (Mettler Toledo, CH/SevenMulti S-47K, Switzerland)와 색도측정기(HACH DR-2700, Germany)를 이용하여 측정하였으며, 기타 항목은 수질 오염공정시험방법에 따라 분석하였다. 채수한 침출수의 수질오염현황을 Table 1에 나타내었다.

pH는 8.27~8.66 (평균 8.44)로 약알카리성을 나타내고 있으며, 색도는 1,940~2,150(평균 2,054)도로 진한

갈색을 보였으며, COD_{Cr} 2,038~2,250(평균 2,150) mg/L, BOD₅ 225~290(평균 238) mg/L, BOD₅/COD_{Cr} 0.108~0.125(평균 0.118)으로 침출수 중의 유기물은 고 농도의 난분해성 유기물이 함유된 것임을 알 수 있었다. NH₃-N은 2,015~2,282(평균 2,078) mg/L, TIN은 2,055~2,328(평균 2,098) mg/L 로 대부분의 무기성 질 소 화합물은 NH₃-N 로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 기타 SS는 85~105(평균 95) mg/L, T-P는 9.55~11.86 (평균 10.55) mg/L의 오염도를 나타내었다.

광촉매로는 anatase형(Degussa P-25)의 TiO₂ 분말 을, 응집제로는 FeCl₃·6H₂O(대정화금(주))를 사용하였 으며, 반응인자의 영향을 위해 사용된 H₂O₂, H₂SO₄, NaOH 및 기타 시약은 시판 특급으로 정제없이 사용하 였다.

UV lamp는 국내 산요자외선으로부터 254 nm를 방출 하는 254 nm-14 W lamp (GPH287T5L), 254 nm-24 W lamp (GPH436T5L), 254 nm 및 185 nm를 방출하는 ozone-14 W lamp (GPH287T5VH), ozone-24 W lamp (GPH436T5VH) 등 4종류를 구입하였다. 254 nm-14 W lamp 및 254 nm-24 W lamp는 각각 254 nm에서 35 μW/cm², 72 μW/cm²의 광세기를 나타내고 있으며,

ozone-14 W lamp는 254 nm에서 35 μW/cm²의 광세기 외에 35 ppm의 오존이 발생하고 ozone-24 W lamp는 254 nm에서 72 μW/cm²의 광세기 외에 75 ppm의 오존 이 발생하는 것으로 알려져 있다(Sanyo UV, 2021).

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 광촉매 반응기의 모식도를 Fig. 1 에 나타내었다. 반응기는 pyrex 재질의 외경 13 cm, 내 경 11 cm, 높이 44 cm의 회분식 반응기이며, UV 램프 는 반응기 전 영역에 걸쳐 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 반응기 중앙에 장착하였으며, 램프의 전압을 일 정하게 유지시키기 위해 정압기를 이용하였다. 반응기 외부의 빛이 반응기 내부로 유입되는 것을 방지하기 위 하여 은박지로 둘러싸고, UV 램프에 의한 과열을 방지 하기 위하여 반응기 외부에 water jacket을 설치하고 이 를 냉각 순환조(refrigerated circulating bath, Daihan Scientific, MaXircu CR-8, Korea)를 이용하여 일정한 온도(20°C)를 유지하였으며, 시료가 균일하게 반응하 도록 자석교반기를 이용하여 혼화하였다.

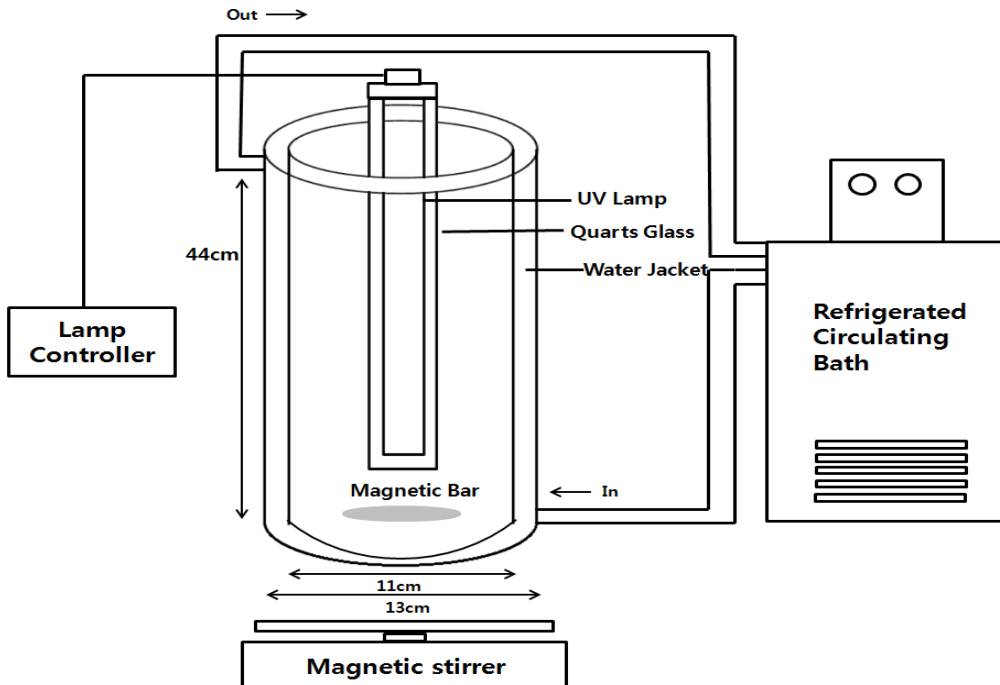


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reactor.

2.3. 실험방법

본 연구에 사용된 침출수는 높은 부하의 오염도를 갖고 있고 또한 SS 제거를 통한 UV 램프의 투과능과 광촉매 반응효율 상승을 위해 침출수를 광촉매 반응기 내로 가하기 전에 화학응집·침전 방식의 전처리 과정을 도입하였다. 응집제로 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 Shin et al.(2000) 및 Seo et al.(2002)의 연구결과를 참고로 하여 pH 3~7의 조건에서 jar tester (Dongyang Scientific Co., Model 7476, Korea)를 사용하여 수행하였다. 즉, 침출수 시료 1 L를 2 L 비이커에 취하고 여기에 일정량 (0.4~3.5 g)의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 가하고 시료의 pH를 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ 로 3~7의 조건으로 조절한 후 급속교반 (200 rpm)에서 5분, 완속교반(50 rpm)에서 30분, 침전 시간 1시간으로 화학응집·침전 실험을 수행하였다. 전처리 과정을 거친 침출수를 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ 로 pH를 3, 5 및 7로 변화시킨 시료 3 L에 분말형태의 TiO_2 (Degussa P-25)를 가하여 현탁시킨 상태로 광촉매 반응기 내로 가하고 또는 여기에 H_2O_2 를 가한 후 자기 교반기로 교반하였다. 이 실험조건에서 상기 언급한 4종류의 UV 램프에 대해 0~96 h 동안 반응시킨 후 일정 시간마다 시료를 취하여 GF/C 여지로 여과한 후 광촉매 반응에 따른 COD_{Cr} 및 색도 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출수의 화학응집·침전 실험 결과

본 연구에 사용된 광촉매 반응기의 처리 효율성을 높이기 위해 침출수에 대해 화학응집·침전 방식의 전처리 과정을 도입하였으며, 침출수 원액의 평균 수질은 pH는 8.4, COD_{Cr} 은 2,150 mg/L, 색도는 2,054를 나타내었다. 먼저 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 주입량을 2.0 g/L로 고정하고, pH를 3.0~7.0로 조절하여 침출수의 화학응집·침전 실험 후 COD_{Cr} 과 색도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 주입량이 2.0 g/L인 경우, 시료의 pH가 6인 경우가 최적의 조건으로 COD_{Cr} 및 색도가 각각 40%, 81% 제거된 1,280 mg/L, 380도를 보임을 알 수 있었으며, 다른 pH 조건에서는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 황갈색의 색깔로 인해 오히려 색도가 증가함을 알 수 있었다. 본 연구 결과는 Shin et al.(2000)와 Seo et al.(2002)이 제시한 결과인 pH 4.5가 최적조건이라는 결과와 차이를 보임을 알 수 있는데, 이는 침출수의 특성에 따라 산성용액인 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 주입할 경우 응집반응에 따라 시료의 pH가 변하여 응집에 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다(Kwak, 2000). 시료의 pH가 3.0~5.5의 조건에서는 화학응집·침전 실험 후 상정액의 pH가 3.3~3.7으로 비교적 강산

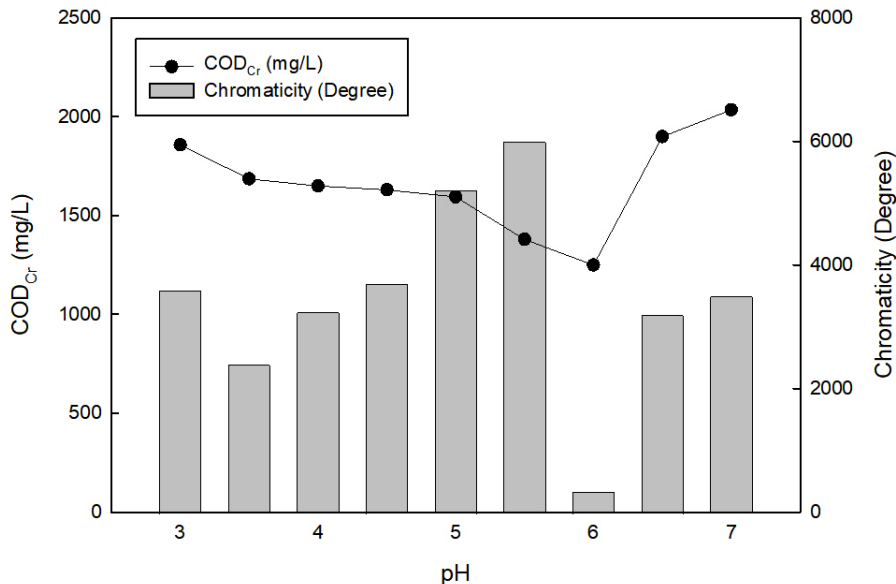


Fig. 2. Changes of COD_{Cr} and chromaticity with pH in the experiment of chemical coagulation and sedimentation using 2.0 g/L of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a coagulant for landfill leachate used in this study.

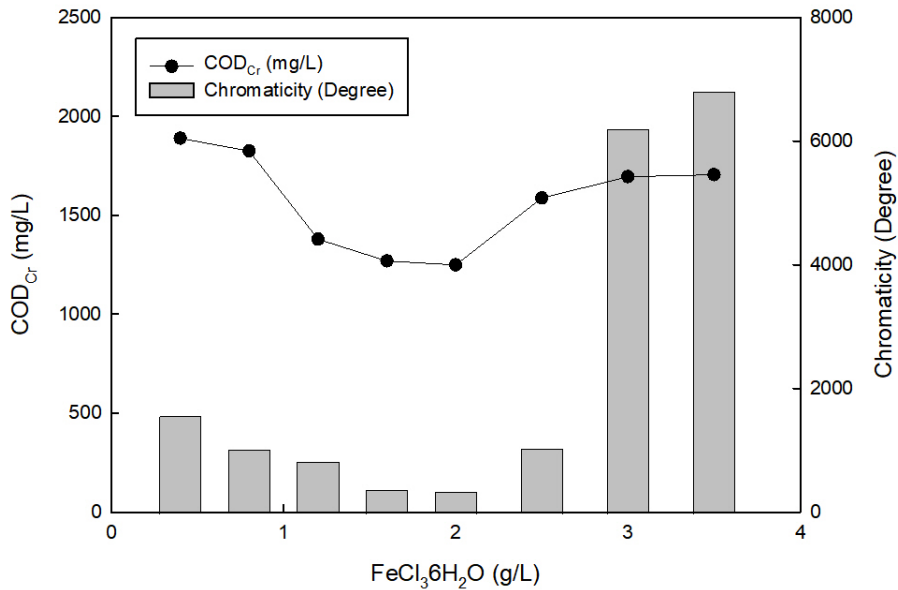


Fig. 3. Changes of COD_{Cr} and chromaticity with coagulant dosage at initial pH 6 in the experiment of chemical coagulation and sedimentation using FeCl₃ · 6H₂O as a coagulant for landfill leachate.

Table 2. Comparison of COD_{Cr} and chromaticity between raw and treated leachates by optimum chemical coagulation and sedimentation

Sample	COD _{Cr} (mg/L) (Removal, %)	Chromaticity (degree) (Removal, %)
Raw leachate	2,150	2,054
Treated leachate	1,280(40%)	380(81%)

성으로 큰 변화가 없었으나 pH가 6인 조건에서는 pH가 5.4의 약산성을, pH 6.5 이상에서는 pH 7 이상을 보였다. 이는 FeCl₃·6H₂O는 시료의 pH에 따라 Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺, Fe(OH)₃↓, Fe(OH)₄⁻ 등으로 존재하는데, 본 연구의 pH 6 조건에서는 Fe(OH)₃↓ 생성을 촉진하여 시료 중의 유기물 및 색도를 공침에 의해 효율적으로 제거하는데 소비하여 상징액 중에는 응집제가 거의 존재하지 않기 때문인 것으로 사료되며, 기타 pH에서는 대부분 양이온 또는 음이온 형태로 존재하여 유기물은 일부 제거하였지만 응집제의 철이온이 상징액 중에 잔류하여 색도를 높이는 것으로 판단된다.

Fig. 2의 결과로부터 시료의 pH를 6.0으로 고정하고 FeCl₃·6H₂O의 주입량을 0.4~3.5 g/L으로 변화시키면서 화학응집·침전 실험 후 COD_{Cr}과 색도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 FeCl₃·

6H₂O의 주입량 0.4~2.0 g/L에서는 응집제 주입량이 증가할수록 COD_{Cr} 및 색도가 점진적으로 감소하는 경향을 보였으며, 이 보다 높은 주입량에서는 COD_{Cr} 및 색도가 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 즉, FeCl₃·6H₂O의 주입량 1.2~2.0 g/L 범위에서는 상징액의 pH가 5.4~6.0으로 응집제가 주로 수화물 형태의 Fe(OH)₃를 생성 후 공침되어 유기물 및 색도 제거에 기여하였으나 이 보다 높은 주입량에서는 상징액 중의 pH가 3.3~3.8로 응집제가 주로 양이온으로 존재하여 유기물은 일부 제거할 수 있지만 상징액 중에 존재하여 색도를 높이는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 화학응집·침전 실험의 최적 조건인 pH 6, FeCl₃·6H₂O의 주입량 2.0 g/L 조건에서 침출수를 전처리한 후 상징액에 대해 광촉매 분해 실험을 수행하였으며, 이 조건에서 침출수 중 COD_{Cr} 및 색도는

각각 40%와 81% 제거되었다(Table 2).

3.2. 광촉매 분해반응에 의한 처리

3.2.1. UV/TiO₂ 시스템에 의한 처리

매립장 침출수를 화학응집·침전실험 후 상징액 3 L를 H₂SO₄/NaOH로 pH 7로 중화처리하고 여기에 광촉매 TiO₂ 3 g/L를 가하여 현탁시킨 후 광촉매 반응기 내로 가하고 가장 우수한 광분해능을 보일 것으로 예상되는 ozone-24 W lamp를 사용하여 0~96 h 동안 반응시켜 일정 시간마다 시료를 취하여 UV/TiO₂ 시스템에서 광촉매 반응에 따른 COD_{Cr}, 색도 및 pH 변화를 검토하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

본 연구에 사용된 분말 TiO₂는 주입량을 3 g/L로 선정하였는데, 이는 TiO₂는 일정량까지는 주입량이 증가할수록 오염물질과의 접촉면적이 증가하게 되고 반응기 내로 조사되는 광에너지를 흡수하기 때문에 오염물질의 산화력은 증가하지만 일정 이상 주입하게 되면 백탁현상을 유발하여 수중으로 투과되는 광에너지를 차단하는 결과를 초래하므로 적절한 TiO₂의 주입량이 필요하며(Kim, 2002), Seo et al.(2002)은 매립장 침출수를 대상으로 응집·침전 처리한 후 적절한 TiO₂ 주입량 연구에서 3 g/L의 주입량에서 가장 최적의 조건을 보였다고 보고하였으며, Cho et al.(2002)은 생물학적 처리

를 거친 침출수에 대해 TiO₂의 주입량을 3 g/L로 하여 광촉매 분해반응을 수행하였으며, 본 연구에서는 타 연구자의 결과를 참고하여 TiO₂ 주입량을 3 g/L으로 고정하였다. 그리고 대부분의 연구에서 침출수 용액의 pH 조건을 7로 하여 광촉매 분해반응을 수행하여(Moon et al., 1998; Seo et al., 2002) 본 연구에서도 최초 pH 조건을 pH 7로 하여 검토하였다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 본 조건에서는 COD_{Cr} 및 색도는 약 6시간 이후 각각 975 mg/L, 320도로 거의 일정한 값을 보였으며, 이는 매립장 침출수 상징액의 COD_{Cr} 1280 mg/L 및 색도 380도를 각각 24%, 26% 제거한 것이나 청정지역의 배출허용기준인 COD_{Cr} 400 mg/L 이하, 색도 200도 이하에는 훨씬 미치지 못하는 것으로 나타났으며, 초기 pH는 7에서 광촉매 반응에 따른 OH⁻ 등 알카리성 이온의 생성에 따라 7.8 부근으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 초기 pH 7에서는 침출수의 유기물 분해효율이 매우 낮았고, 알카리성 조건에서는 TiO₂의 표면과 수 중에 존재하는 대부분의 오염물질 사이의 정전기적 척력때문에 오염물질이 TiO₂의 표면에 흡착이 어렵고 또한 TiO₂가전대의 정공이 광촉매 반응결과 생성되는 HCO₃⁻/CO₃²⁻에 의해 억제되기 때문에 오염물질의 광분해 효율은 낮은 것으로 보고되고 있다(Kang et al., 1995; Bekbölet et al., 1996;

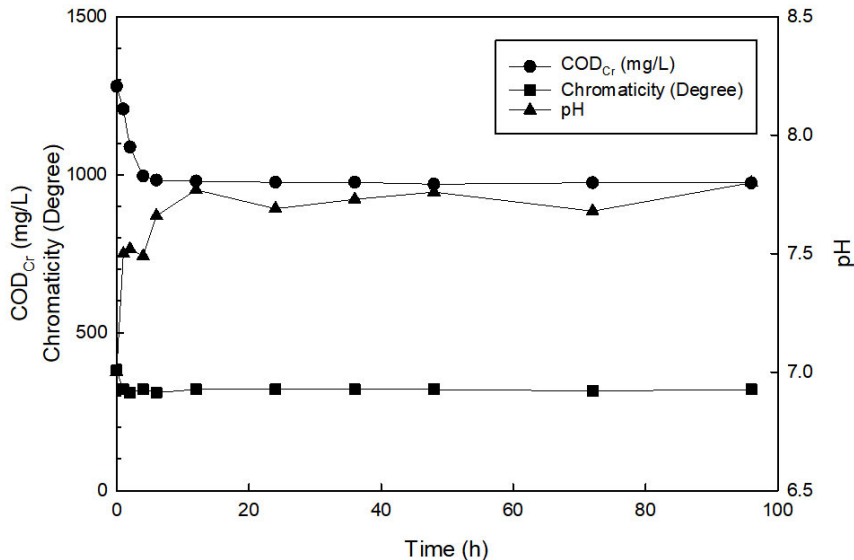


Fig. 4. Changes of COD_{Cr}, chromaticity and pH of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation with time for UV/TiO₂ system at pH 7 (UV Lamp : ozone-24 W lamp, TiO₂ : 3 g/L).

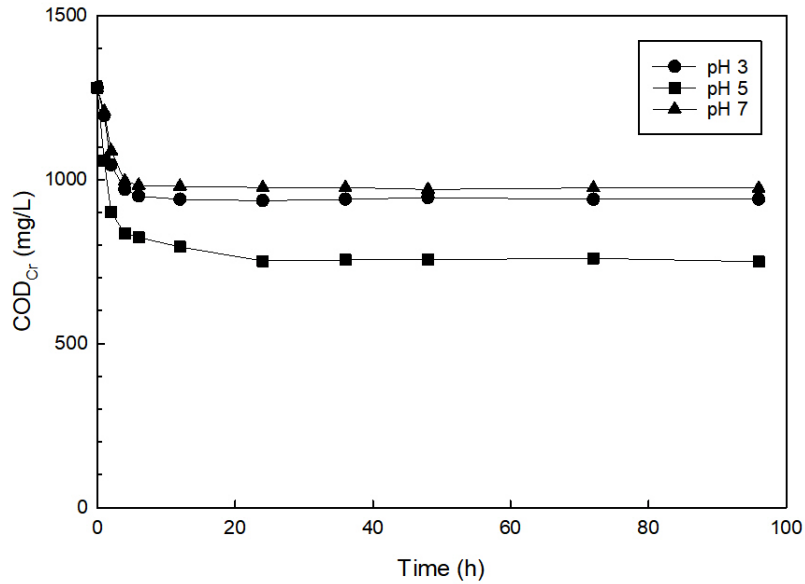


Fig. 5. Effect of pH on COD_{Cr} of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation for UV/TiO₂ system (UV Lamp : ozone-24 W lamp, TiO₂ : 3 g/L).

Li et al., 2015; Anirudhan et al., 2017). 따라서 초기 pH를 3 및 5의 산성으로 조정하여 광촉매 반응 결과 COD_{Cr} 및 색도 변화를 pH 7과 함께 각각 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서는 제시하지 않았으나 초기 pH 3과 5에서 UV/TiO₂ 시스템에서 광촉매 반응 결과 pH는 각각 3.0~3.8과 5.0~6.5의 범위로 변화하였다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 COD_{Cr}는 24시간 이후에 거의 일정한 값을 보였으며, pH 3, pH 5 및 pH 7에 대해 각각 940 mg/L, 750 mg/L, 970 mg/L을 보여 pH 5 > pH 3 > pH 7의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Cho et al.(2002)에 의한 김포 매립장 침출수에 대해 생물학적 처리를 거친 처리수에 대해 광촉매 분해 반응을 수행한 결과 산성 조건에서 높은 제거율이 얻어졌으며, 특히 pH 4~5에서 가장 높은 제거율이 얻어졌고, 이 보다 낮은 pH 및 높은 pH에서는 제거율이 감소한다는 결과 및 Bekbölet et al.(1996)에 의한 독일 Goslar 매립장 침출수로부터 생물학적 처리과정을 거친 처리수에 대한 광촉매 분해반응에 대한 초기 pH 영향(3, 5, 7, 9 및 11)에서 pH 5에서 가장 높은 분해율을 보이고 pH 3 및 pH 7에서 높은 분해율을 보였다는 결과와 거의 일치하고 있는데, 이는 pH에 따른 광촉매의 표면 전하, 침출수 중의 유기물의 전하, 광촉매 반응 결과 생성되는 무기

탄소화합물(CO₂, HCO₃⁻, 및 CO₃²⁻) 및 침출수 중에 존재하는 다양한 무기 음이온(Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ 등) 등의 복합적인 작용에 의한 것으로 판단된다. 즉, 본 연구에 사용된 TiO₂ 분말의 수용액 중의 표면전하가 0이 되는 pH_{pzc} (pH of point of zero charge)는 6부근으로 알려져 있는데(Kim, 2003), pH 3 용액에서는 TiO₂의 표면이 대부분 TiOH₂⁺의 (+)전하를 띠게 되고 침출수 중에 존재하는 상기의 다양한 무기 음이온 사이에 강한 인력이 작용하여(Matthews et al., 1972; Matthews, 1984; Bahnemann et al., 1994) OH 라디칼 생성 및 유기 오염 물질이 광촉매의 활성 부위에 접근하는 것을 어렵게 하여 광촉매의 분해능의 감소하지만(Burns et al., 1999), 유기물의 광촉매 분해결과 생성되는 무기탄소화합물이 주로 CO₂로 존재하여 쉽게 휘발할 수 있으므로 이의 OH 라디칼 scavenger(Bekbölet et al., 1996)의 영향은 거의 무시할 수 있는 복합적인 작용을 한다. pH 7 용액에서는 TiO₂의 표면이 부분적으로 TiO⁻의 (-)전하를 띠게 되고 수중 유기물도 부분적으로 음이온을 띠게 되어 척력에 의해 다소 흡착을 어렵게 하고(Kiriakidou et al., 1999), 또한 광촉매 분해결과 생성되는 무기탄소화합물이 부분적으로 HCO₃⁻으로 존재하여 OH 라디칼 생성을 방해한다(Bekbölet et al., 1996). pH 5 용액에서는

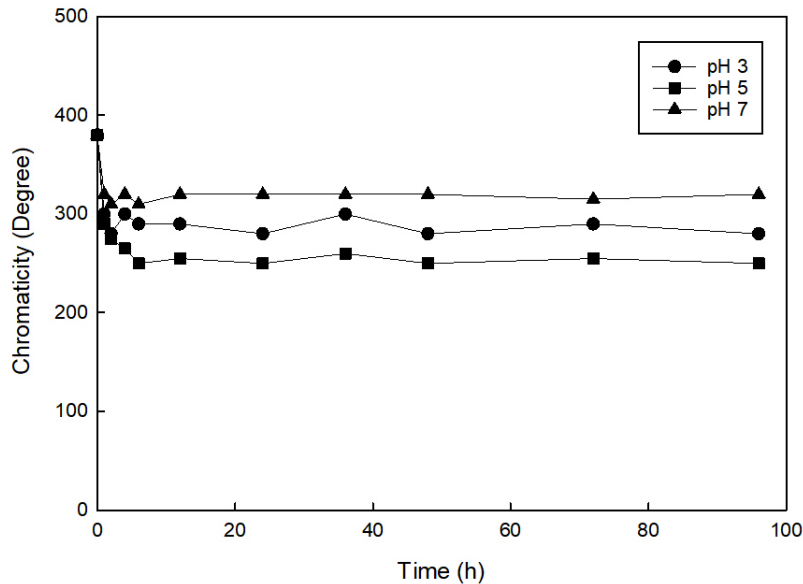


Fig. 6. Effect of pH on chromaticity of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation for UV/TiO₂ system (UV Lamp : ozone-24 W lamp, TiO₂ : 3 g/L).

TiO₂의 표면은 부분적으로 (+) 전하를 띠나 pH 3 용액에서 보다 해리하지 않은 유기물의 흡착량이 증가하고(Ku et al., 1996) 또한 무기탄소화합물이 대부분 CO₂로 존재하여(Bekbölet et al., 1996) 이로 인한 OH 라디칼 scavenger로서의 역할은 감소되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 본 연구의 최적 조건인 pH 5에서 처리수의 COD_{Cr}은 750 mg/L로 청정지역의 배출허용기준인 COD_{Cr} 400 mg/L 이하에는 훨씬 미달함을 알 수 있었다.

Fig. 6에서 색도 변화는 COD_{Cr}와 달리 약 6시간 이후에 거의 일정한 값을 보였으며, pH 3, pH 5 및 pH 7에 대해 각각 280도, 250도, 320도를 보여, 색도는 COD_{Cr}과 마찬가지로 pH 5에서 가장 높은 제거율을 보였으며, pH 5 > pH 3 > pH 7의 순으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 대부분의 색도가 응집침전 과정을 통해 제거되어 큰 변화는 보이지 않았으며, 본 연구의 최적 조건인 pH 5에서 처리수의 수질은 250도로 청정지역의 배출허용기준인 200도 이하에 근접하는 결과를 나타내었다.

3.2.2. UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에 의한 처리

본 연구의 ozone-24 W lamp 와 3 g/L의 TiO₂를 사용한 UV/TiO₂ 시스템에서 최적인 pH 5의 조건에서도 처리수의 수질은 청정지역의 배출허용기준을 초과하는

결과를 보여 이 조건에서 광촉매 분해반응의 촉진제 및 억제제로 작용하는 H₂O₂를 타 연구결과를 토대로 하여 0, 1.0, 1.54, 그리고 2.31 g/L를 첨가한 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 48시간 동안 광촉매 분해반응에 따른 COD_{Cr} 및 색도 변화를 검토하여 그 결과를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7 및 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 반응조건에 따라 다소 차이는 보이지만 약 12 시간 이후에는 거의 일정한 값을 보였으며, COD_{Cr} 및 색도는 H₂O₂ 1.54 g/L까지는 감소하였지만 이보다 높은 농도에서는 감소함을 알 수 있었다. 즉, H₂O₂ 0, 1.00, 1.54, 그리고 2.31 g/L에 대해 COD_{Cr}은 각각 750, 620, 395, 그리고 540 mg/L로 각각 41, 52, 69, 그리고 58%의 제거율을 보였으며, H₂O₂ 1.54 g/L에서는 청정지역의 배출허용기준을 만족함을 알 수 있었다. 또한, Fig. 8에서 색도는 각 농도에 대해 각각 250, 190, 160, 그리고 180도로 H₂O₂ 1.00 ~ 2.31 g/L의 조건에서는 허용기준을 만족함을 알 수 있었으며, COD_{Cr} 과 마찬가지로 H₂O₂ 1.54 g/L의 조건에서 가장 우수한 제거율을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Shin et al.(2000) 및 Seo et al.(2002)이 수행한 생물학적 처리를 거친 매립장 침출수에 대한 검토에서 약 1.0 g/L에서 최적의 제거효율을 보였다는 결과와 차이를 보이는데, 이는 사용한 침출수와 반응조건의 차이

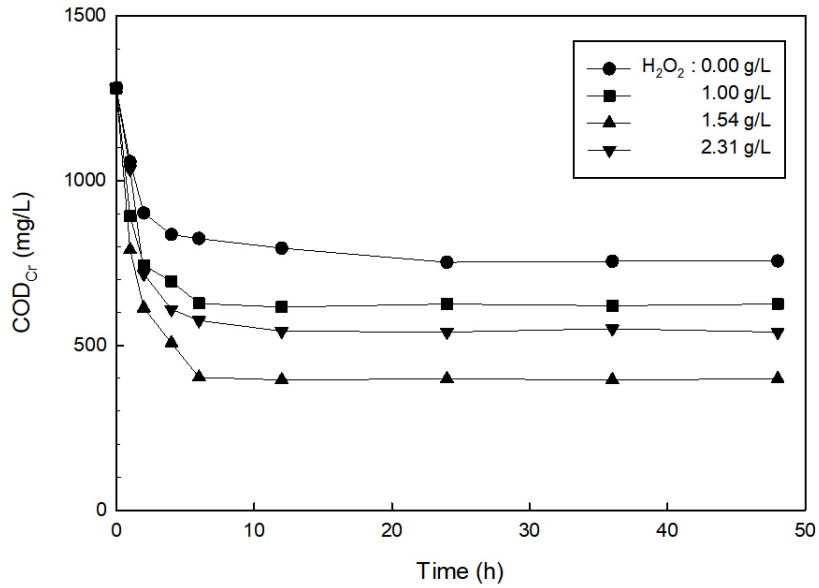


Fig. 7. Effect of H₂O₂ concentration on COD_{Cr} of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation for UV/TiO₂/H₂O₂ system (UV Lamp : ozone-24 W lamp, TiO₂ : 3 g/L, pH 5).

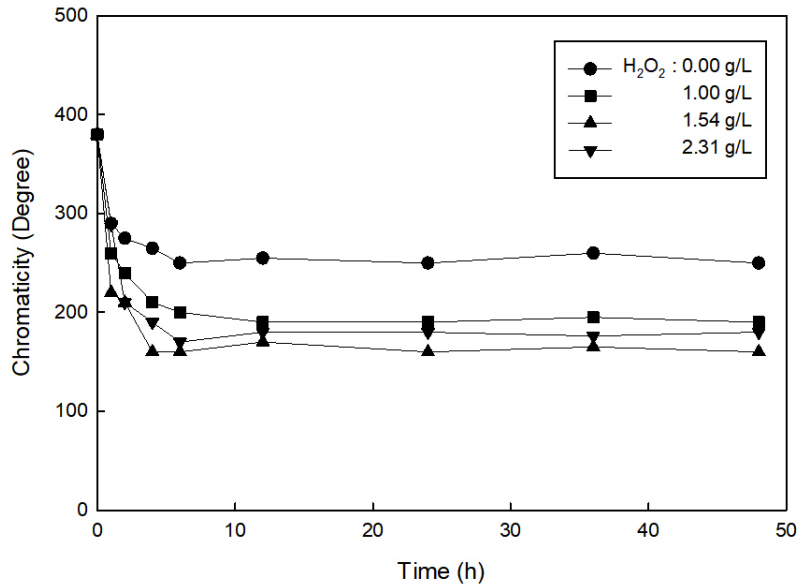


Fig. 8. Effect of H₂O₂ concentration on chromaticity of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation for UV/TiO₂/H₂O₂ system (UV Lamp : ozone-24 W lamp, TiO₂ : 3 g/L, pH 5).

에 의한 것으로 사료된다.

pH 5의 조건에서 ozone-24 W lamp, 3 g/L의 TiO₂ 및 1.54 g/L를 사용한 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 청정

지역의 배출허용기준을 만족하였지만 본 연구에 사용한 다른 종류의 ozone-24 W lamp, 254 nm-24 W lamp, ozone-14 W lamp, 그리고 254 nm-14 W lamp에 의한

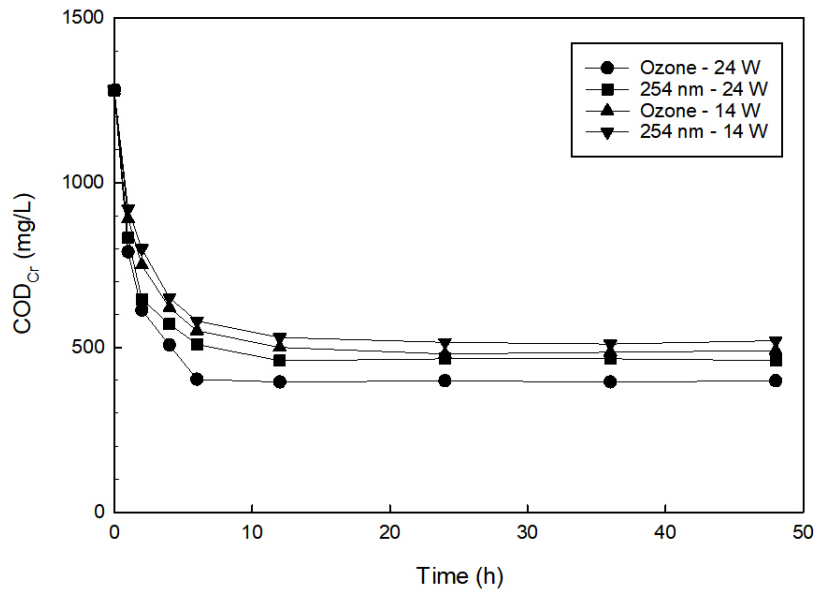


Fig. 9. Effect of UV lamp on COD_{Cr} of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation for UV/TiO₂/H₂O₂ system (TiO₂ : 3 g/L, pH 5).

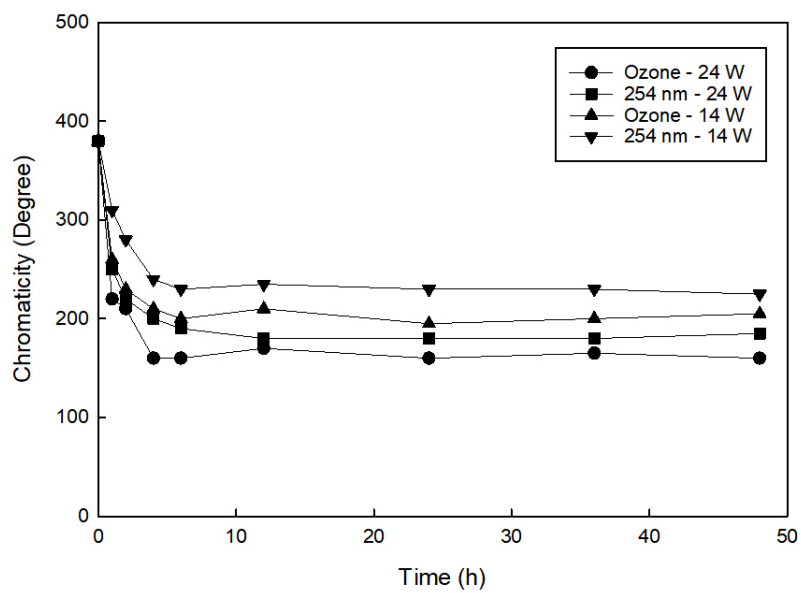


Fig. 10. Effect of UV lamp on chromaticity of landfill leachate treated with chemical coagulation and sedimentation for UV/TiO₂/H₂O₂ system (TiO₂ : 3 g/L, pH 5).

영향을 검토하여 그 결과를 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에서 보이는 바와 같이 UV lamp 종류에 따른 COD_{Cr}는 lamp의 종류에 관계없이 약 12시간 이

후에 일정한 값을 보임을 알 수 있었으며, COD_{Cr}는 ozone-24 W lamp > 254 nm-24 W lamp > ozone-14 W lamp > 254 nm-14 W lamp 의 순으로 처리효율이 감소함을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 광세기 및 오존 발생량의 차이에 의한 것으로 사료되며, 72 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 광세기와 75 ppm의 오존을 발생하는 ozone-24 W lamp의 경우 처리수의 COD_{Cr}는 395 mg/L 으로 청정지역의 배출수 허용기준을 만족하였으나 254 nm-24 W lamp, ozone-14 W lamp, 254 nm-14 W lamp의 경우 처리수의 COD_{Cr}는 각각 460, 490, 그리고 510 mg/L로 청정지역의 허용기준에는 미치지 못함을 알 수 있었다. 또한 COD_{Cr}의 제거효율은 254 nm-24 W lamp > ozone-14 W lamp을 보여 72 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 광세기를 보이는 254 nm-24 W lamp가 35 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 광세기 및 35 ppm의 오존을 발생하는 ozone-14 W lamp 보다 침출수 중 유기물 제거에 효율적인 광원임을 알 수 있었다. 상기 4종류의 UV lamp에 의한 색도의 변화를 살펴 보면(Fig. 10), 이는 약 4시간 이후에 거의 일정한 값을 보였으며, ozone-24 W lamp, 254 nm-24 W lamp, ozone-14 W lamp, 254 nm-14 W lamp 에 대해 각각 160, 180, 200, 그리고 230도로 254 nm-14 W lamp를 제외한 모든 램프에 대해 청정지역의 허용기준을 만족함을 알 수 있었다.

본 연구결과로부터 매립장 침출수는 다양한 종류의 난분해성 오염물질을 함유하고 있고 지역에 따라 오염물질의 종류 및 농도는 차이를 보이지만 이를 처리함에 있어 청정지역의 배출허용기준을 만족하기 위해서는 침출수의 부하를 줄이는 방안으로 응집처리공정이 전처리방안으로 수행되어야 하고 응집처리 후 초기 pH 5, ozone-24 W lamp, 3 g/L의 TiO₂ 광촉매, 1.54 g/L의 H₂O₂를 사용하는 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 처리되어야 할 것이다.

4. 결 론

제주도 매립장 침출수 중 유기물(COD_{Cr}) 및 색도의 효율적인 처리방안을 모색하기 위해 응집제로서 FeCl₃·6H₂O를 사용하여 응집·침전 실험을 수행하였고, 처리수에 대해 ozone-24 W lamp 등 4종류의 UV lamp와 광촉매로서 TiO₂를 이용한 UV/TiO₂ 시스템과 여기에 H₂O₂를 첨가한 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용하여 검

토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 침출수 원액에 대해 응집제로서 FeCl₃·6H₂O를 사용하여 응집·침전 실험을 수행한 검토한 결과, 초기 pH 6 및 주입량 2.0 g/L에서 가장 우수한 제거효율을 보였으며, 이 조건에서 침출수 원액 중 COD_{Cr} 및 색도는 각각 40%와 81% 제거되었다.

2) Ozone-24 W lamp 및 TiO₂ 3 g/L를 이용한 UV/TiO₂ 시스템에서 pH 5에서 가장 우수한 제거율을 보였으나 처리수의 수질은 청정지역의 배출허용기준을 만족하지 않았다.

3) UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 H₂O₂ 주입량의 영향은 1.54 g/L에서 가장 우수한 제거율을 보였으며, 이 경우 처리수의 COD_{Cr} 및 색도는 각각 395 mg/L, 160도로 청정지역의 배출허용기준을 만족하였다.

4) 최적 조건의 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템에서 ozone-24 W lamp, 254 nm-24 W lamp, ozone-14 W lamp, 254 nm-14 W lamp 등의 UV lamp의 영향에서 ozone-24 W lamp > 254 nm-24 W lamp > ozone-14 W lamp > 254 nm-14 W lamp 의 순으로 처리효율이 감소하였으며, ozone-24 W lamp를 제외하고는 모든 UV lamp가 청정지역의 허용기준에는 미치지 못함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 제주녹색환경경지원센터 연구개발 지원사업에 의하여 수행되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Akesson, M., Nilsson, P., 1997, Seasonal changes of leachate production and quality from test cells, *J. Environ. Eng.*, 123, 892-900.
- Anirudhan, T. S., Deepa, J. R., Anoop, S., 2017, Fabrication of chemically modified graphene oxide/nanohydroxyapatite composite for adsorption and subsequent photocatalytic degradation of aureomycin hydrochloride, *Nair. J. Ind. Eng. Chem.*, 47, 415-430.
- Bahnmann, D., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P., Serpone, M., 1994, Photocatalytic treatment of waters, in: Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G. (eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Boca Raton, Fla, 261-316.

- Behnajady, M. A., Modirshahia, N., Daneshvar, N., Rabbani, M., 2007, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates, *Chem. Eng. J.*, 127, 167-176.
- Bekbölet, M., Lindner, M., Weichgrebe, D., Bahnemann, D. W., 1996, Photocatalytic detoxication with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): clean-up highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst, *Solar Energy*, 56, 455-469.
- Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer, V. H., Sutter, L. L., Salman, S. R., 1999, Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis on TCE. *J. Environ. Eng.*, 125, 77-85.
- Cho, S. P., Hong, S. C., Hong, S. I., 2002, Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39, 125-133.
- Fan, L., Zhang, H., Chang, C. H., Lee, D. J., He, P. J., Shao, L. M., Su, A., 2008, Dissolved organic matter and estrogenic potential of landfill leachate, *Chemosphere*, 72, 1381-1386.
- Kam, S. K., Gregory, J., 2001, The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes, *Water Res.*, 35, 3557-3566.
- Kang, J. W., Park, H. S., Choi, K. H., 1995, Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO₂ semiconductor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 17, 283-294.
- Kim, J. Y., 2002, Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene in water, MS Thesis, Jeju National University, 1-48.
- Kim, S. S., 2003, Characteristics of degradation of MTBE using TiO₂/UV process in water, MS Thesis, Jeju National University, 1-47.
- Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., 1999, The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dye, *Caral. Today*, 54, 119-130.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T. H., 2002, Present and longterm composition of MSW landfill leachate: a review, *Cri. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 32, 297-336.
- Ku, Y., Leu, R. M., Lee, K. C., 1996, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.*, 30, 2569-2578.
- Kwak, 2000, Physical and Chemical Principle and Practice of Water Treatment, Jisem, Seoul, 146-151.
- Lee, M. J., 2021, Degradation characteristics of enrofloxacin using TiO₂ photocatalytic process, MS Thesis, Jeju National University, 1-62.
- Lei, Y., Shen, Z., Huang, R., Wang, W., 2007, Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation, *Water Res.*, 41, 2417-2426.
- Li, D., Zhu, Q., Han, C., Yang, Y., Jiang, W., Zhang, Z., 2015, Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads, *J. Hazard. Mater.*, 285, 398-408.
- Li, Y. J., Zhou, X. M., Chen, W., Li, L. Y., Zen, M. X., Qin, S. D., Sun, S. G., 2012, Photodecolorization of Rhodamine B on tungsten-doped TiO₂/activated carbon under visible-light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 227, 25-33.
- Mattews, R. W., 1984, Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 457-471.
- Mattews, R. W., Mahlman, H. A., Sworski, T. J., 1972, Elementary processes in the radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions. Determination of both G_{OH} and G_{SO₄^{•-}}, *J. Phys. Chem.*, 76(9), 1265-1272.
- Meeroff, D. E., Bloetscher, F., Reddy, D. V., Gasnier, F., Jain, S., McBarnette, A., Hamaguchi, H., 2012, Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.*, 209-210, 299-307.
- Moon, J. U., Kim, S. J., Park, Y. K., 1998, Application of photocatalytic reaction system for independent treatment of Nanjido landfill leachate, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 20(12), 1791-1801.
- Paik, B. C., Kam, S. K., 2021, Detection characteristics of perfluorinated compounds in landfill leachates of Jeju Island, *J. Environ. Sci. Int.*, 30, 597-604.
- Salem, Z., Hamouri, K., Djemaa, R., Allia, K., 2008, Evaluation of landfill leachate pollution and treatment, *Desalination*, 220, 108-114.
- Sanyo UV, 2021, <http://www.sanyo-uv.com>.
- Seo, Y. W., Kim, H. S., Shin, H. O., Sung, J. Y., 2002, Removal characteristics of organics in landfill leachate by H₂O₂/UV/TiO₂ system, *J. Korean Soc. Civil Eng. B*, 22(1), 101-108.
- Shin, H. O., Seo, Y. W., Kim, H. S., Jo, J. H., Sung, J. Y., Hwang, S. J., 2000, A Study on treatment of leachate

- from Kimpo landfill by $H_2O_2/UV/TiO_2$ system, J. Korean Solid Wastes Eng. Soc., 17(7), 875-882.
- Wang, X. D., Shi, F., Huang, W., Fan, C. M., 2012, Synthesis of high quality TiO_2 membranes on alumina supports and their photocatalytic activity, Thin Solid Films, 520, 2488-2492.
- Ward, M. J., Bitton, G., Townsend, T. G., Booth, M., 2002, Determining toxicity of leachates from Florida municipal solid waste landfills using a battery of tests approach, Environ. Toxicol., 17, 258-266.
-
- Professor, Chang-Han Lee
Department of Environmental Administration,
Catholic University of Pusan
chlee@cup.ac.kr
 - President, Taek-Kwan Lee
Hanpoong Construction Co. Ltd.
hhungsan@chol.com
 - Professor, Eun-Il Cho
Department of Environmental Engineering,
Jeju National University
eunilcho@jejunu.ac.kr
 - Professor, Sang-Kyu Kam
Department of Environmental Engineering,
Jeju National University
sakyukam@jejunu.ac.kr