

O₃/H₂O₂를 이용한 고급산화공정에서 초기 H₂O₂ 농도에 따른 1,4-dioxane의 제거 특성 연구

박진도 · 서정호* · 이학성[†]

울산대학교 생명화학공학과 · *울산과학대학 환경생활화학과

(2005년 8월 12일 접수, 2005년 10월 27일 채택)

A Study on the Degradation Characteristics of 1,4-dioxane at Different Initial H₂O₂ Concentration with Advanced Oxidation Process using Ozone and Hydrogen Peroxide

Jin Do Park · Jung Ho Suh* · Hak Sung Lee[†]

School of Chemical Engineering and BioEngineering, University of Ulsan · *Dept. of Environmental & life Chemistry, Ulsan College

ABSTRACT : Advanced oxidation process involving O₃/H₂O₂ was used to eliminate 1,4-dioxane and to enhance the biodegradability of dioxane-contaminated water. Oxidation process was carried out in a bubble column reactor under different pH and H₂O₂ concentrations. The removal efficiencies of 1,4-dioxane were investigated at hydrogen peroxide concentration between 40 and 120 mg/L. At the same pH, removal efficiencies of 1,4-dioxane increased with increasing initial H₂O₂ concentration. There was a linear relationship between initial concentration of H₂O₂ and the amount of consumed O₃. It was observed that the high H₂O₂ concentration accelerated the generation of hydroperoxy ions (HO₂[·]) and hydroxyl radicals (OH[·]). Hydrogen peroxide enhanced the decomposition of 1,4-dioxane and the biodegradability of the solution.

Key Words : 1,4-Dioxane, Biodegradability, BOD₅ Enhancement

요약 : 본 연구는 1,4-dioxane을 함유한 폐수를 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 제거율 및 생물학적분해 가능성을 실험하였다. 산화공정에 사용한 반응기는 bubble column 형태이며, 초기 pH 및 과산화수소의 초기농도를 달리하여 1,4-dioxane의 제거특성을 실험하였다. H₂O₂의 초기농도는 40~120 mg/L로 조절하였으며, 초기 pH는 6과 9로 조절하여 산화반응에 의한 1,4-dioxane의 제거율 및 BOD₅, TOC 등을 분석하였다. 실험 결과 동일한 초기 pH에서 H₂O₂의 초기농도가 높을수록 1,4-dioxane의 제거율은 증가하였다. 오존의 소비량과 과산화수소의 초기농도 사이에는 직선적인 제거율을 나타내었으며, 이러한 이유는 높은 초기 H₂O₂ 농도에서 hydroxyl radical (OH[·]) 및 hydroperoxy ions (HO₂[·])의 생성을 가속화 시킨 것에 기인한다고 판단되었다. O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 과산화수소의 초기농도는 1,4-dioxane의 제거와 생물학적 분해가능성을 높이는 것으로 관찰되었다.

주제어 : 1,4-다이옥산, 과산화수소, 생물분해능, BOD₅ 증가

1. 서론

산업 활동이 고도화되면서 수많은 종류의 화학물질이 생산, 취급되는 과정에서 주요 상수원, 하천 및 호수에 유입되고 있다. 일부 화학물질은 자연수계에서 미생물 및 기타의 물리화학적 과정을 거치면서 자연분해 되지만 일부 화학물질은 생물학적으로 분해 불가능하여 자연 상태에서는 전혀 분해되지 않고 배출되고 있다.

1,4-dioxane은 세정제, 페인트, 광택제, 니스, 코팅제, 면, 직물제조공정의 산업용 용매로 주로 사용되고 있다. 옅은 에테르향을 가진 무색투명의 액체로서 물, 유기용매, 방향족 화합물, 유류 등에 용해하는 성질을 갖고 있으며 자연 및 인간의 건강에 해를 미치는 중요한 오염물질로 알려져 있다.¹⁾ 1,4-

dioxane (CAS No. 123-91-1)은 1994년 U.S EPA PEC (Priority Existing Chemical)로 지정된 발암성 물질로서 매우 높은 친수성과 용해성, 낮은 증기압을 가지고, 지속성을 지녀 환경에 폭넓게 분포되어 있다.²⁾ 1,4-dioxane의 급성독성은 낮지만 눈에 염증을 유발하고, 호흡기 질환을 유발하며, 고농도 환경에 수 시간 노출시 신장과 간에 심각한 손상을 입히는 것으로 알려져 있으며, 용제로 취급하는 산업현장에서 고농도에 노출된 작업자가 신장에 손상을 입어 사망한 사례도 있다.³⁾

1,4-dioxane은 물리적 특성 때문에 활성탄 흡착법이나 공기탈기법 (air stripping)에 의해서는 처리할 수 없으며, 또한 1,4-dioxane은 생물학적으로 난분해성물질이므로 예전의 생물학적 폐수처리 기술로 처리하는 것은 처리 효율성에 한계를 가진다. 따라서 최근 여러 연구자들이 1,4-dioxane을 고급산화공정 (Advanced oxidation process, AOP)을 이용하여 처리하고자 하는 연구가 진행 중에 있다.^{4,5)}

고급산화공정 중에 오존을 이용하는 산화법이 있지만 오존은 강한 산화제로 작용하지만 산화력에 한계성을 가지며 많

[†] Corresponding author

E-mail: hslee@mail.ulsan.ac.kr

Tel: 052-259-2252

Fax: 052-259-1689

은 포화유기물의 산화분해력은 감소하거나 분해 할 수 없는 경우가 있어 오존과 UV, H₂O₂, 활성탄, 촉매 등을 조합한 고급산화공정이 이용되고 있다. 이들 고급산화공정은 과산화수소 첨가법이나 자외선을 쬐이는 방법, 방사선을 조사하는 방법, 높은 pH 방법 등으로 OH 라디칼을 이용하는 오존처리법이 유기물을 산화하는 효율이 높은 것으로 알려져 있다. Hoigne 등⁶⁾은 수중에서 용해성 유기물과 오존의 반응을 오존에 의한 직접반응과 오존이 분해되어 생성된 OH 라디칼에 의한 간접반응의 2가지가 있으며, 2가지의 반응경로는 선택성이 다르고 생성물도 다르다고 주장하였다.

O₃/H₂O₂ (PEROXONE) 공정은 H₂O₂의 짝염기 (Conjugate base)인 HO₂⁻가 오존을 분해하는 initiator로 작용하여 수산화기(OH⁻)보다 빠르게 오존을 분해하여 OH 라디칼을 생성하므로 오존 단독공정보다 많은 OH 라디칼을 생성시킬 수 있으며, 또한 OH 라디칼을 소모시키는 scavenger로도 작용할 수 있다.

따라서 본 연구는 O₃/H₂O₂ (PEROXONE) 공정에 의해 난분해성 물질로 알려진 1,4-dioxane을 산화시킬 때 초기 과산화수소, 과산화수소 소모량 및 초기 pH 변화에 따른 제거특성을 고찰하고, 1,4-dioxane을 고농도로 함유한 산업폐수는 기존의 생물학적 처리법으로 분해가 불가능하므로, PEROXONE 공정을 이용하여 1,4-dioxane을 생물학적 처리가 가능한 중간생성물로 전환시키기 위한 적정 공정변수를 파악하고, 이를 생물학적 처리를 위한 전처리 공정으로의 이용가능성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치 및 약품

본 연구에 사용된 고급산화공정 (O₃/H₂O₂) 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 오존 접촉반응기의 용량은 5 L (160 cm H×10 cm D)로 아크릴로 제작하였다. 순환펌프를 이용하여 접촉반응기 내의 폐수를 순환시켜 혼합하였으며, 오존발생기 (Model RMU16-16, AZCO Ind., Canada)를 이용하여 반응기 내부로 오존을 공급하였다. 오존발생기에 공급되는 공기는 산소발생기 (Model AS-12, AIRSEP Corp., USA)를 거친 후 공급하였다.

1,4-dioxane 및 과산화수소 (H₂O₂)는 시판되고 있는 Sigma-Aldrich사의 특급시약을 구매하여 그대로 사용하였다.

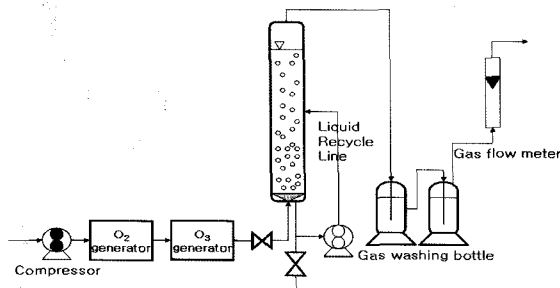


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2. 실험방법

H₂O₂의 농도 및 초기 pH 변화에 따른 1,4-dioxane의 분해정도를 확인하기 위하여 99.0% 이상의 원액을 증류수에 희석하여 20,000 ppm으로 모액을 조제하여 냉장고에 보관하면서, 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 초기 과산화수소의 농도는 0~120ppm으로 실험 조건에 따라 초기에 일괄 투입하였다. pH의 변화는 6.0~9.0으로 조절하여 실험하였다.

반응기에 유입시킨 오존가스의 유량은 400 mL/min, 오존 주입률은 1,4-dioxane의 제조수에 대하여 8.04 mg/L/min이었고, 총 투입한 오존의 양은 2,010 mg이었다. 오존의 유입은 반응기 아래 부분의 diffuser통하여 미세한 기포의 형태로 만들어 반응기에 주입하였다. 시료는 일정한 간격으로 반응기의 중간부위에서 채취하여 실험을 실시하였다. 분석항목은 1,4-dioxane의 농도, BOD, COD_{Cr}, TOC (total organic carbon), 반응기 내 폐수 중의 O₃농도와 H₂O₂의 농도를 측정하였다. 시료 채취 후 기 용존된 오존에 의한 dioxane의 분해를 방지하기 위하여 질소가스를 5분간 주입시켜 배출시켰다. BOD 분석 시 미반응 H₂O₂에 의한 오차를 막기 위하여 0.5% catalase (79% protein, Aigma-Aldrich)를 시료 10 mL당 5μL을 주입하여 H₂O₂의 활성을 방지하였으며, 실험을 통하여 catalase가 BOD₅ 분석에 미치는 영향이 없는 것을 확인하였다. 배출되는 가스 중의 미반응 오존의 농도를 확인하기 위하여 2% KI용액이 담긴 흡수병 2개를 설치하여 흡수시킨 후, 티오황산나트륨 표준용액으로 적정하여 오존의 농도를 측정하였다.⁷⁾

pH 조절은 반응 시간에 따른 pH의 변화를 관찰하기 위해서 buffer solution을 사용하지 않고 NaOH를 이용하였고, 실험 온도는 22~24℃의 실온에서 실시하였다.

2.3. 분석방법

1,4-dioxane의 농도분석은 FID (flame ionization detector)검출기가 부착된 GC (gas chromatograph, HP 5890, Agilent Technologies)를 이용하였고, BOD₅ 및 COD_{Cr} 분석은 Standard Method 5210B 및 5220D의 표준분석법 절차에 따라 시험하였다.⁷⁾ BOD₅의 분석에서 식종(seeding)은 도시하수처리장의 포기조액 이용하였다. TOC는 TOC 분석기 (TOC-5050, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다. 반응기에 공급되는 오존과 배출가스 중의 O₃의 농도는 Standard Method 2350E7)와 폐수 중에 용해된 오존의 농도는 Standard Method 4500-O3 B7)의 분석법에 따라 측정하였다. 폐수 중에 포함된 과산화수소의 농도는 iodide detection method⁸⁾를 이용하여 UV-VIS spectrophotometer로 분석하였다. 생물학적 분해가능성은 BOD₅의 증가와 BOD₅/COD의 비로서 평가를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 pH 및 H₂O₂ 농도에 따른 1,4-dioxane의 제거

Fig. 2는 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 초기 pH 및 H₂O₂의 농도가 1,4-dioxane의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응시간 경과에 따라 제거율을 나타내었다.

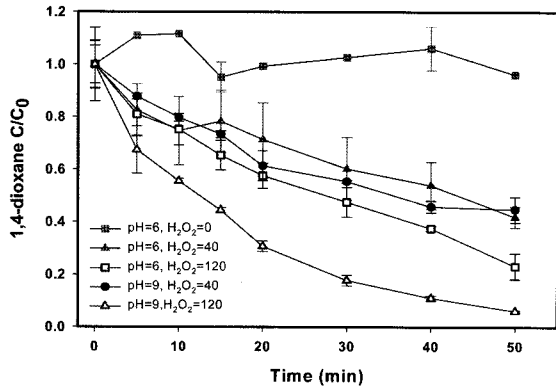


Fig. 2. Effect of initial pH and H₂O₂ concentration on the removal of Dioxane with the reaction time (1,4-dioxane C₀ = 188~195 mg/L).

1,4-dioxane의 초기 농도를 188~195 ppm, 초기 pH를 6으로 조절하고 과산화수소의 투입농도를 0, 40, 120 mg/L (H₂O₂/O₃ ratio:0.4, 1.2)로 조절하여 1,4-dioxane을 O₃/H₂O₂ (PEROXONE) 공정에서 분해한 결과, 과산화수소를 첨가하지 않은 오존 단독 산화 실험에서는 50분 후 1,4-dioxane의 제거율이 3.8%로 낮게 나타났으며, 과산화수소의 초기 농도를 40 mg/L로 하였을 때 제거율은 58.2%, 120 mg/L인 실험에서는 1,4-dioxane의 제거율이 76.8%로 나타났다.

초기 pH 9에서 과산화수소의 투입 농도가 40 mg/L (H₂O₂/O₃ ratio : 0.4)일 때 50 분 후 1,4-dioxane의 제거율은 55.3%, 120 mg/L (H₂O₂/O₃ ratio : 1.2)일 때는 93.9%로 현저히 높은 제거율을 나타내었다. Hoigne 등⁹⁾은 오존이 산성수용액 중에서 일부분은 안정하나 온도상승, 과산화수소의 존재 및 pH의 상승에 따라서 급속히 분해하여, 수중에서 가수분해반응에 의해 hydroxyl radical (OH·)을 생성하고, 라디칼은 반응의 개시제가 되어 연쇄반응을 일으켜 목적 성분을 분해한다고 보고 하였다. 본 실험에서도 초기 pH가 6일 때와 9일 때를 비교하면, 초기 pH가 높을수록, 과산화수소의 초기농도가 높을수록 1,4-dioxane의 제거율이 현저히 상승하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 초기 pH 및 H₂O₂의 농도를 달리하여 1,4-dioxane을 산화시킬 때 반응시간에 따른 용액의 pH 변화를 나타낸 것이다. 초기 pH 6일 때 반응시간 경과에 따라 pH의 감소곡선은 완만하게 나타났으나, pH 9인 경우는 반응초기 급격한 pH 감소를 보였다. Maurino 등¹⁰⁾은 TiO₂/UV, H₂O₂/UV 고급산화공정을 이용하여 1,4-dioxane을 산화시키는 과정에서 생성되는 중간생성물 또는 부산물이 ethylene glycol diformate와 formic acid, formaldehyde, oxalic acid 등이 생성된다고 보고하였다. Stefan과 Bolton¹¹⁾의 실험에서도 생성되는 중간생성물이 aldehyde와 organic acids (formic, methoxyacetic, acetic, glycolic, glyoxylic 및 oxalic acid)와 1,2-ethanediol의 mono, di-formate esters 등이 생성된다고 보고 하였다. Lee 등¹²⁾의 실험에서도 유기산인 acetic acid, propionic acid 및 butyric acid 등이 반응 과정에서 생성되는 것을 확인하였다. 본 실험에서도 초기 pH가 높고, 과산화

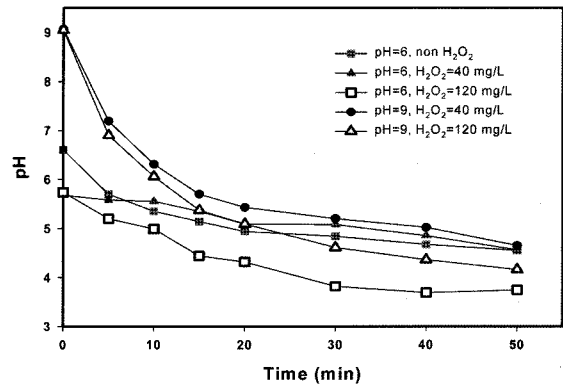


Fig. 3. Effect of initial pH and H₂O₂ concentration on the pH variation with the reaction time(initial pH ■ = 6.61, ▲ = 5.68, □ = 5.74, ● = 9.07, △ = 9.05).

수소의 투입량을 증가시킨 실험에서 pH 하강곡선의 기울기가 크게 나타난 것으로 보아 1,4-dioxane의 분해로 중간생성물인 formic acid, propionic acid, butyric acid, acetic acid 및 미량의 저분자물질 등의 유기산이 많이 생성되어 pH가 감소한 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 과산화수소의 소비량과 1,4-dioxane 제거율과의 상관관계를 알아보기 위해 1,4-dioxane의 농도를 200 mg/L, 초기 pH를 6, 9 및 11, 과산화수소의 초기농도를 0~120 mg/L로 조절하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 초기 pH 6과 9에서 과산화수소의 소비량이 20 mg까지는 제거율이 상승하였지만, pH 11에서는 과산화수소의 소비량은 증가되었지만 제거율의 상승은 일어나지 않았다. 본 실험의 결과 pH 11에서 과산화수소가 일정량 이상으로 투입되었을 때, 1,4-dioxane의 제거반응에는 참여하지 않고 OH 라디칼의 scavenger로 작용한 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 초기 과산화수소의 농도에 따른 오존 소비량과의 관계를 나타낸 것이다. 초기 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 O₃의 소비량도 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 O₃의 소비량과 과산화수소의 소비량이 증가함에 따라 1,4-dioxane의 제거율도 함께 증가함을 알 수 있었다.

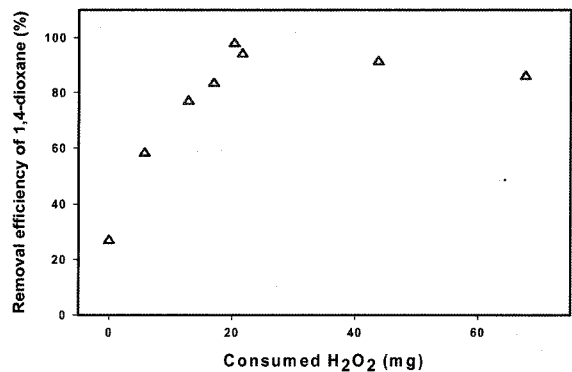


Fig. 4. Removal efficiencies of 1,4-dioxane according to H₂O₂ consumption.

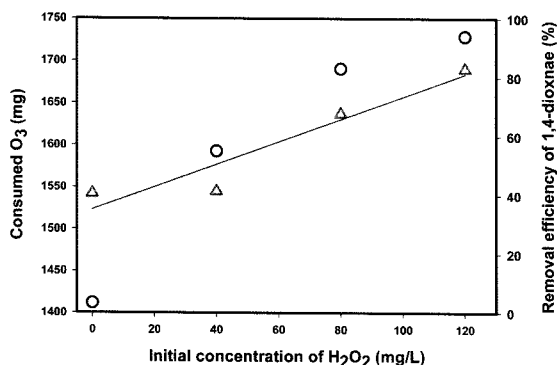


Fig. 5. Effect of the initial concentration of H₂O₂ on the ozone consumption(△ : consumed O₃, ○ : removal efficiency).

O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 과산화수소는 우선 물속에서 수소 이온과 하이드로퍼옥시 (HO₂) 이온으로 해리되고, 해리된 하이드로퍼옥시 이온은 오존과 반응하여 하이드록실 (OH·) 라디칼을 생성한다.¹³⁾ 하이드록실 라디칼은 유기물의 산화 반응에 참여하여 직쇄형 탄화수소도 완전산화 시키는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 반응 과정에서 용존 오존과 과산화수소의 농도변화를 살펴보면 과산화수소가 첨가되지 않은 실험에서는 용존 오존의 농도가 급격히 상승하였고, 과산화수소가 투입된 실험에서는 용존 오존의 농도가 낮게 나타났다. 과산화수소의 잔류량은 120 mg/L에서는 pH 6, pH 9에서는 큰 변화가 없었으나, 과산화수소 40 mg/L, pH 9에서 과산화수소의 소비량이 증가하였다. 본 실험에서도 초기 과산화수소의 양을 증가시켰을 때 O₃의 소비량이 증가하여 OH 라디칼로의 전환이 증가, 1,4-dioxane의 산화반응을 촉진시켜 Fig. 2와 같은 결과를 나타낸 것으로 판단되었다.

3.2. 초기 pH 및 H₂O₂ 농도에 따른 TOC 및 COD_{Cr}의 변화

초기 pH 및 과산화수소의 농도를 달리하여 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 1,4-dioxane을 산화분해 시킬 때 시간 경과에 따른 TOC 및 COD_{Cr}의 농도 측정 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6은 오존 단독으로 산화 처리한 실험 및 O₃/H₂O₂에 의한 1,4-dioxane의 산화처리에서 TOC변화는 오차범위를 감안하면 대체적으로 감소가 크게 일어나지 않았지만, 초기 pH 9, H₂O₂의 초기 농도 40 mg/L인 실험에서 반응 시간 50분 후 제거율이 16.5%로 나타났다. 新井英彦 등¹⁵⁾의 방사선·오존 병행산화실험에서 오존 단독 산화보다 병행산화 쪽이 높은 TOC 제거율을 나타내었다고 보고하였다. 본 실험에서도 오존 단독 공정보다는 O₃과 H₂O₂를 병행한 산화실험에서 제거율이 다소 높게 나타났으며, 또한 높은 pH 영역에서 TOC 제거율이 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 초기 pH 및 과산화수소의 투입량을 달리하여 반응시간 경과에 따라 COD_{Cr}의 농도 변화를 나타내었다. COD_{Cr}의 제거율은 초기 pH가 동일할 때 과산화수소의 초기 농도가 높은 경우 감소율이 높게 나타났고, 과산화수소의 투입량이 같을 때는 초기 pH가 높은 조건에서 COD_{Cr}의 감소율이 높게 나타났다. 즉, 과산화수소 및 초기 pH가 반응에 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

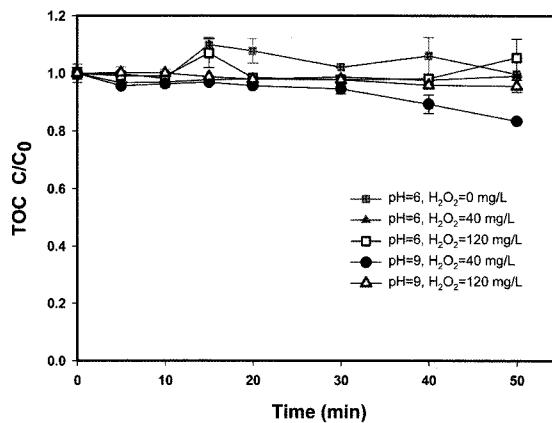


Fig. 6. Effect of initial pH and H₂O₂ concentration on the TOC Variation according to reaction time (initial TOC conc. 108~112 mg/L).

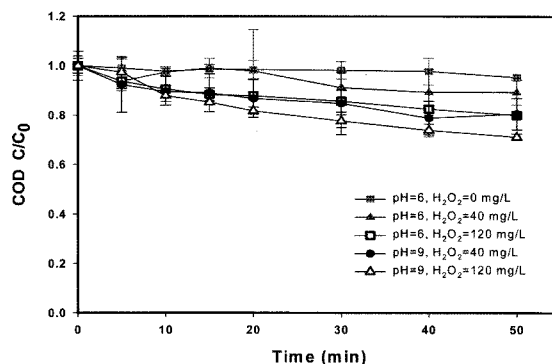


Fig. 7. Effect of initial pH and H₂O₂ concentration on the COD_{Cr} variation according to reaction time.

3.3. 초기 pH 및 H₂O₂ 농도에 따른 BOD₅의 변화

Fig. 8은 생물학적으로 난분해성 물질인 1,4-dioxane 200 ppm을 함유한 수용액을 오존 단독으로 산화시켰을 때와 초기 pH를 6, 9로 조절하고, 과산화수소의 투입 농도를 0, 40, 120 mg/L로 하여 산화시킬 때의 BOD₅ 농도변화를 나타낸 것이다. 오존 단독 산화에서는 오차범위를 감안하면 BOD₅의 증가는 거의 없음을 알 수 있었고, 초기 pH 6에서

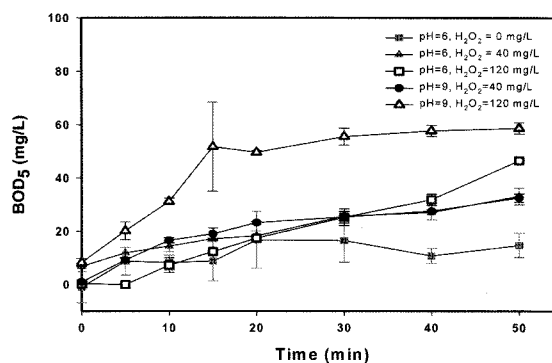


Fig. 8. Effect of initial pH and H₂O₂ concentration on the enhancement of BOD₅ according to reaction time (initial BOD₅ (mg/L) ■ = 0.2, ▲ = 6.8, □ = 0.3, ● = 1.0, △ = 7.8).

과산화수소의 농도를 증가시켰을 때 BOD₅의 농도는 상승하였다.

초기 pH 9로 조절하여 과산화수소 농도를 40 mg/L로 하였을 때 BOD₅의 농도는 32 ppm, 과산화수소의 농도가 120 mg/L일 때 BOD₅는 59 ppm으로 상승하였다. 박 등¹⁶⁾은 cyanide 및 phenol의 pH 변화에 따른 제거 실험에서 pH가 증가할수록 제거속도 상수가 증가한다고 보고하였다. 본 실험의 결과에서도 pH의 상승에 따라 BOD₅의 농도도 증가하였다. 초기 pH가 동일한 조건에서는 과산화수소 농도가 증가할수록 BOD₅ 농도도 증가되었다.

Fig. 9는 초기 pH를 6, 9로 조절하여 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 1,4-dioxane을 분해시킬 때 반응시간에 따른 BOD₅와 COD_{Cr} 농도비를 나타내었다. BOD₅/COD_{Cr}의 비가 증가하는 것은 생물학적으로 분해 가능성이 크다는 것을 나타낼 수 있다. 순수한 1,4-dioxane은 생물학적 분해가 불가능한 물질로 알려져 있으며, BOD₅ 농도가 거의 0에 가깝다. 본 실험에서 초기 pH가 낮고, 과산화수소의 농도가 낮은 경우 BOD₅/COD_{Cr}비의 증가가 크지 않았지만, 초기 pH가 9이고, 과산화수소 농도가 120 mg/L인 실험에서는 다른 실험군에 비하여 현저히 높은 BOD₅/COD_{Cr}비를 나타내었다. Stefan 등²⁾이 UV/H₂O₂ 공정을 이용하여 1,4-dioxane을 산화분해시킬 때, 생물학적으로 분해가능한 중간생성물인 유기산 및 알데히드 등의 물질이 생성된다고 보고하였다. O₃/H₂O₂ 고급산화공정을 이용한 본 실험에서도 여러 종류의 유기산(propionic acid, butyric acid, acetic acid)과 아세트알데히드 및 미량의 저분자물질 등이 산화과정에서 중간산물로 생성되었다. 즉, 난분해성 물질인 1,4-dioxane이 산화과정에서 O₃ 및 OH 라디칼에 의해 저분자 물질로 전환되고, 이들 물질 대부분이 생물학적 분해가 가능한 물질로 전환되어 BOD₅/COD_{Cr}의 비가 증가된 것으로 판단되어졌다.

Fig. 10은 O₃/H₂O₂ 고급산화반응 과정에서 소모된 과산화수소의 양 (mg)과 BOD₅의 증가량을 나타내었다. 본 실험에서 과산화수소의 소모량이 증가할수록 BOD₅도 증가되는 것을 확인할 수 있었다. Hoigne 등⁹⁾은 첨가된 과산화수소는 물속에서 수소 이온과 하이드로퍼옥시이온 (HO₂)으로 해리되고, 해리된 하이드로퍼옥시이온은 오존과 반응하여 하이드록

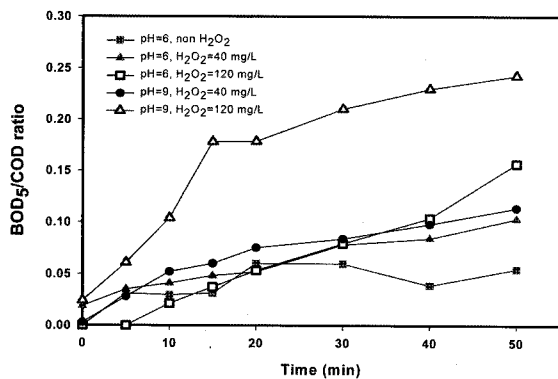


Fig. 9. Effect of initial pH and H₂O₂ concentration on the ratio of BOD₅/COD_{Cr} according to reaction time.

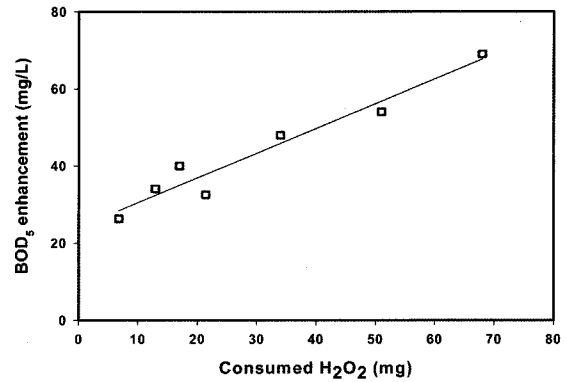


Fig. 10. BOD₅ enhancement as a function of consumed H₂O₂.

실 (OH·) 라디칼을 생성한다고 보고하였다. 본 실험에서도 반응과정에서 소모된 과산화수소의 양과 증가된 BOD₅는 직선적으로 비례하는 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 반응에서 H₂O₂의 소모량이 증가할수록 많은 양의 OH 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼이 1,4-dioxane을 분해하여 BOD₅ 농도를 증가시킨 것으로 판단되어졌다.

4. 결론

생물학적으로 난분해성 물질인 1,4-dioxane을 함유한 수용액을 O₃/H₂O₂ (PEROXONE) 고급산화공정을 이용하여 생물학적 분해 가능한 물질로 분해할 때 초기 pH 및 과산화수소의 농도가 미치는 영향을 실험하였다.

초기 pH 및 과산화수소 농도를 달리하여 실험한 결과 초기 pH 및 과산화수소의 농도가 가 높을수록 1,4-dioxane의 분해율은 증가하였다.

반응과정에서 소비된 과산화수소의 양과 1,4-dioxane의 농도와의 관계를 살펴본 결과, 소비된 과산화수소의 양이 20 mg일 때까지는 제거율이 증가하는 경향을 나타내었으나, 과산화수소 소비량이 20 mg을 초과하면서 1,4-dioxane의 제거율은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 제거된 COD_{Cr}과 소비된 H₂O₂의 무게비를 확인한 결과, 평균 3:1의 비를 나타내었으나, 초기 pH, H₂O₂의 양 등의 조건에 따라 무게비를 살펴보면 소모된 과산화수소의 양이 증가할수록 그 비는 감소함을 알 수 있었다. 반응 과정에서 용존오존과 과산화수소의 농도변화는 과산화수소가 첨가되지 않은 실험에서는 용존 오존의 농도가 급격히 상승하였고, 과산화수소가 투입된 실험에서는 용존 오존의 농도가 낮게 나타났다. 과산화수소의 잔류량은 과산화수소 120 mg/L에서는 pH 6, pH 9에서는 큰 변화가 없었으나, 과산화수소 40 mg/L에서는 pH 9에서 과산화수소의 소비량이 증가하였다. 즉, 과량으로 존재하는 과산화수소가 산화반응에서 OH 라디칼의 scavenger로 작용함을 무게비와 1,4-dioxane의 제거율로 확인할 수 있었다. 따라서 반응초기 과산화수소의 투입량은 공정의 중요한 변수로 작용하므로 이를 검토하여야 할 것이다.

O₃/H₂O₂ (PEROXONE) 고급산화공정에서 1,4-dioxane은 CO₂와 H₂O로 완전 산화되는 것 보다 저분자화하는 경향을 보였

다. 즉, 산화반응 중간생성물인 유기산(propionic acid, butyric acid, acetic acid 및 미량의 저분자물질), 포름알데히드 및 옥살산 등의 생물학적 분해가 가능한 물질로 전환되었고, 초기 pH 9, H₂O₂ 120 mg/L에서 BOD₅/COD_{Cr}비가 0.025에서 0.24로 증가되어 생물학적 분해의 가능성을 확인하였다.

본 실험의 결과, 생물학적 난분해성 물질로 알려진 1,4-dioxane을 고농도로 함유한 폐수의 초기 pH를 상승시키고, 적정량의 과산화수소를 투입하여 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 전처리하여 저분자 물질로 전환시킨 후 2차 생물학적 처리 공정에 유입시키면 생물학적 처리가 가능할 것으로 판단되었다.

사 사

이 논문은 2005년도 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Sandy, T., Grady, Jr. CP., Meininger, S., and Boe, R., "Biological treatment of 1,4-dioxane in wastewater from an intergrated polyethylene terephthalate(PET)," Annual Industrial Wasters Technical and Regulatory Conference, Conference Proceeding 7th, Charleston, SC, USA, 88 ~ 117(2001).
- Stefan, M. I. and Bolton, J. R., "Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588 ~ 1595(1998).
- National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS), 1,4-dioxane Priority Existing Chemical No. 7(1998).
- 임재림, 이경혁, 채선하, 김순홍, 안효원, "정수처리시스템에서 1,4-dioxane의 제거방안," 대한환경공학회지, **26**(11), 1238 ~ 1243(2004).
- Suh, J. H., Mohseni, M., "A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide," *Water Research*, **38**, 2596 ~ 2604(2004).
- Hoigne, J. and Bader, H., "Ozonation of water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes," *OZONE: SCIENCE AND ENGINEERING*, **1**, 73 ~ 85(1979).
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., and Eaton, A. D., Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Water Environment Federation(WEF), Washington DC(1998).
- Klassen, M. V., Marchington, D., and McGowan, H. C., "H₂O₂ determination by 13-method and by KMnO₄ titration," *Anal Chem.*, **66**, 2921 ~ 2915(1994).
- Hoigne, J., Bader, H., Haag, W. R., and Staehelin, J., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water 3. Inorganic compounds and radicals," *Water Res.*, **19**(8), 993(1985).
- Maurino, V. P., Minero, C. C., Pelizzetti, E., and Vincenti, M., "Light assisted 1,4-Dioxane degradation," *Chemosphere*, **35**(11), 2675 ~ 2688(1997).
- Stefan, M. I., and Bolton, J. R., "Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588 ~ 1595(1998).
- 이병렬, 김창균, 서형준, "1,4-dioxane의 고도 산화 및 생화학적 분해 특성 연구," 대한환경공학회지, **25**(2), 240 ~ 247(2003).
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513 ~ 518(1988).
- Leon, M. Dorfman and Gerald, E. Adams, "Reactivity of th hydroxyl radical in aqueous solutions, NSRDS-NBS-46, U.S. Government Printing Office, Washington(1973).
- 新井英彦, 宮田定次郎, 新井陸正, 作本彰久, "放射線・オゾン 併用酸化法による水中の 酸の 除去," 水道協會雜誌, **53**(4), 35 ~ 42(1984).
- 박영규, 이철희, 이봉도, "반회분식 반응기에서 오존산화에 의한 Cyanide와 Phenol의 제거정수," 대한환경공학회지, **7**(1), 65 ~ 74(1985).