한국환경과학회 봄 학술발표회지 제15권(제1호), 365~369, 2006
*Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May, 19~20, 2006*

# PF16) 고급산화공정을 이용한 1,4-dioxane분해 연구

박원석*, 박진도[1], 이학성
울산대학교 생명화학공학부, [1]울산과학대학 환경생활화학과

## 1. 서 론

고도산화(Advanced Oxidation Process : AOP)란 보통의 산화공정에서 사용하는 산화제보다 강력한 산화력을 지닌 OH radical(산화전위차 : 3.08V)을 여러 가지 방법에 의해 생성시켜, OH radical에 의한 수중의 유기 화합물을 $CO_2$와 $H_2O$ 등의 무해한 물질로 분해 시키는 기술이다. 이 AOP는 오존을 기본으로 사용하는데, 오존은 비교적 높은 산화력(산화전위차 : 2.07V)을 가지므로 수용액 중에 존재하는 독성 유기물질, 농약류 등의 물질제거에 비교적 큰 효과를 가지는 것으로 알려져 있다(송승주 등, 2004). 하지만 실제 현장 적용 시에는 단일결합으로 이루어진 화합물이나 COOH 및 $NO_2$와 같은 기로 이루어진 방향족 유기화합물과는 반응성이 매우 낮고, 어떤 유기화합물과는 아예 반응조차 하지 않는 등 오존과 유기물간의 반응이 매우 선택적(Selective)라는 단점이 있다. 따라서 이러한 오존의 단점을 극복할 수 있으면서 경제적, 효율적으로 응용 가능성이 높은 오존, 과산화수소, UV 등을 병행한 방법이 이미 널리 알려져 있다. 그리고 최근에는 오존에 다양한 촉매를 적용시킨 오존/Catalyst에 의한 수처리 방법이 많이 소개되고 있다. 촉매의 담체로 세라믹, 활성탄 등이 많이 사용되어지고 있으며, 활성탄은 널리 상용되고 있는 흡착제로써 넓은 비표면적을 가지고 있어 난분해성 또는 독성 물질을 잘 흡착할 뿐만 아니라, 시료와 오존이 반응할 수 있는 반응 공간을 제공할 수 있어 오존의 체류 시간을 증가 시킬 수 있다.

최근 환경문제를 야기 시킨 1,4-dioxane(CAS No. 123- 91-1)은 엷은 에테르향을 지닌 무색투명의 액체로써 Soil에서는 흡수되어 지하수에 용해되며, 수중에서는 가수 분해 되지 않아 그대로 물속에 존재하며, 생물학적으로는 전혀 분해가 되지 않는 물질이다. 증기흡입이나 피부접촉으로 신체에 흡입되며 흡입 시 기침, 현기증, 두통, 구토, 중추신경장애 등의 증상을 보인다.

따라서 본 연구에서는 난분해성 물질로 알려진 1,4-dioxane을 오존과 Co(Ⅱ)가 담지된 활성탄을 조합한 오존/Catalyst 고급산화공정에 적용하여 pH에 따른 제거 특성을 연구하였다. 주입되는 오존량, 활성탄량 그리고 1,4-dioxane의 농도를 일정하게 하고 초기 pH의 변화 및 pH를 일정하게 유지하는 두 가지 반응 과정에서 오존과 활성탄에 의한 OH radical의 생성 특성과 pH가 제거율에 미치는 영향을 고찰하고, 생물학적 처리가 불가능한 1,4-dioxane의 분해 가능성 및 산화능력을 검토하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

본 연구에 사용된 고급산화공정($O_3$/Catalyst) 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기의

volume은 3,400cm$^3$ (Dimeter:6cm, Height:120cm) 이며 유리로 제작되어 졌다. 오존발생기 (Model-20, 황정환경, Korea)를 이용하여 반응기로 공급되는 오존은 diffuser를 통하여 미세한 기포의 형태로 만들어 상향류 흐름으로 반응기에 주입하여 접촉효율을 높였으며, 순환펌프를 이용하여 반응기내의 폐수를 순환시켜 혼합하였다. 주입되는 오존의 유량은 5 mg/L 이고 1,4-dioxane의 제조수에 대하여 2.5 mg/L/min 이다. 1,4-dioxane은 시판되고 있는 Sigma-Aldrich사의 특급시약을 구매하여 사용하였다. 1,4-dioxane의 시료수 제조는 99.0 % 이상의 원액을 증류수에 희석하여 20,000 ppm으로 조제하고, 실험시에는200ppm으로 희석하여 사용하였다. 합성 폐수의 pH는 NaOH를 이용하여 6.0, 8.0, 10.0으로 조절하여 실험하였다. 그리고 초기 pH를 일정하게 유지하는 실험시에는 1N $H_2SO_4$, 1N NaOH를 적당량을 투입하여 pH를 유지하면서 실험하였다. 고급산화공정($O_3$/Catalyst) 에 투입한 Co(Ⅱ)가 담지된 활성탄 촉매의 양은 115 g/L을 반응기의 중간부위에 설치되어진 tray위에 투입하였으며 반응기내의 폐수 온도는 10~12℃의 실온에서 실시하였다. 실험 조건은 Table 1. 에 나타내었다. 시료는 일정한 간격으로 반응기 중간부위에서 채취하여 분석하였다. (박진도 등, 2005)

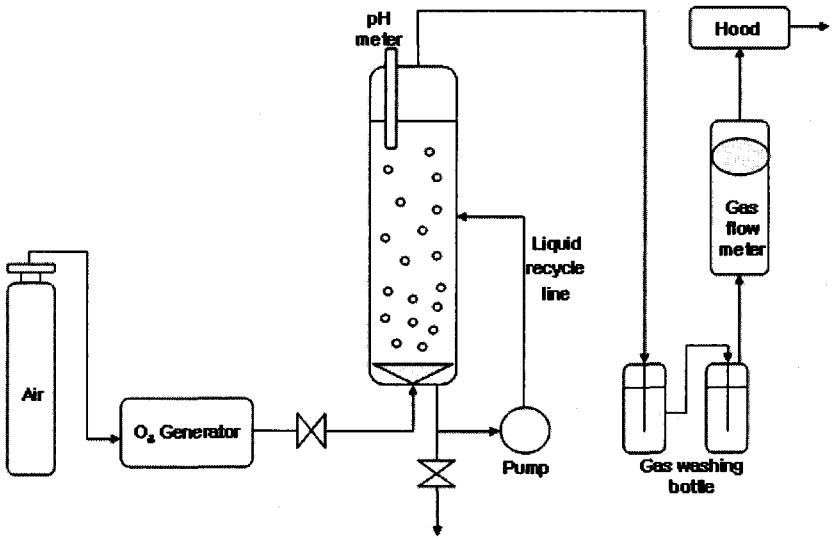


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Characteristics of synthetic wastewater

| 1,4-dioxane(mg/L) | pH | CODcr(mg/L) | $BOD_5$(mg/L) | Temp(℃) |
|---|---|---|---|---|
| 200±10 | 6, 8, 10±0.1 | 370±10 | 0 | 10~12 |

## 3. 결과 및 고찰

Co(Ⅱ)가 담지된 촉매를 이용한 고급산화공정($O_3$/Catalyst)에서 초기 pH에 따른 영향을 확인하기 위하여 1,4-dioxane의 농도를 200mg/L로 조절하고 동일한 1,4-dioxane농도에서

pH를 6, 8, 10으로 조절하여 50분 동안 실험하였다.

Fig. 2 은 1,4-dioxane의 농도를 200mg/L로 고정하고 pH를 6, 8, 10으로 조절하여 반응시간에 따른 pH변화를 나타낸 것이다.

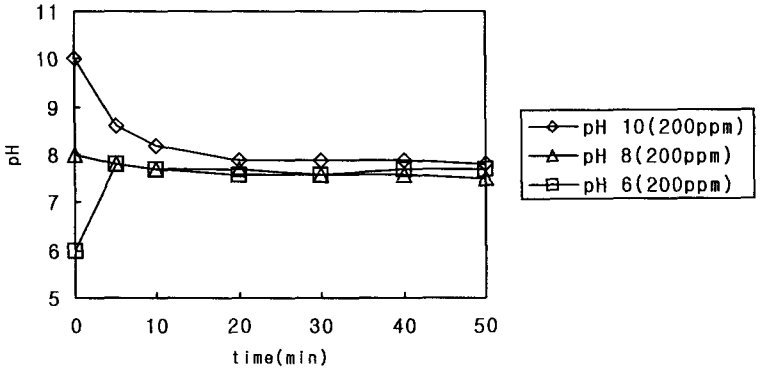


Fig. 2. Variances of pH in the column with reaction under the condition of different initial pH and concentration.

초기 pH 10에서 반응초기에 pH의 급격한 하락을 보인 반면에 초기 pH 6의 경우에는 반응초기 pH가 급격히 증가하였다. 일반적으로 오존의 pH 완충효과에 관하여, Kirk 등(1972)은 알칼리의 경우와 산의 경우 모두 중성 쪽으로 중화되도록 작용한다고 말하고 있다. 실제로 물이 갖고 있는 알칼리도와 오존처리의 정도에 의하여 생성되는 것은 같지 않기 때문에 pH 완충효과가 반드시 명료하게 나타난다고 볼 수 없다. 비교적 오존반응이 빠른 알칼리 쪽에서는 충분한 처리가 되고, 반응생성물로 저급 지방산의 생성이 있으므로, 결과적으로 용액의 pH가 저하되는 것이다. 또한, 산성용액에 있어서는 오존은 높은 산화환원 전위를 갖고, 수중의 수소이온을 소비하는 형태로 산화반응이 진행되고 자신은 산소로 되므로, 산성용액에서 산화반응에 의한 수소이온의 소비로 중성이 되는 작용이 있다는 것을 생각할 수 있다.

그리고 아래의 Fig. 3과 Fig. 4는 시간에 따른 1,4-dioxane의 제거율을 초기 pH를 6, 8, 10으로 고정하고 실험한 것과(Fig. 3), 다른 한 실험은 pH를 조절하여 초기 pH를 일정하게 유지한 실험(Fig. 4)이다. 이 실험에서 pH 10이 가장 좋은 제거율을 보였으며, pH 8, pH 6 순서로 제거율이 낮아 졌고, 초기 pH를 일정하게 조절한 실험에서도 같은 결과를 보였다. 오존은 산성에서는 안정하지만 알칼리성에서는 불안정하여 자기분해를 일으킨다. 따라서, 산성에서 오존처리를 행하는 것이 효과적이라고 생각하기 쉽지만. 오존의 자기분해 반응에 의해서 생성하는 OH라디칼이 오존보다 산화력이 강하고 또 오존에 의해 분해 되는 물질 자체가 산성에서는 안정하고 알칼리에서는 불안정한 경우도 있다. 일반적으로 알칼리성에서 더욱 분해 되기 쉬운 것이 수질의 측면에서는 그 영향이 그렇지 않다고 판단된다.

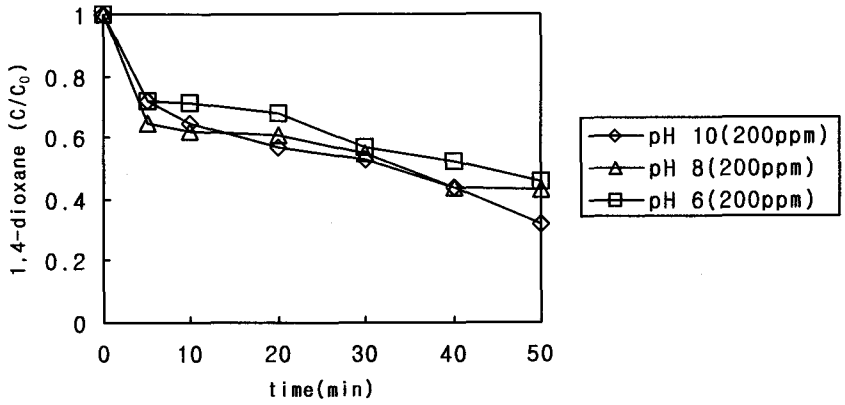


Fig. 3. Effect of initial pH on the removal of 1,4-dioxane with reaction time.

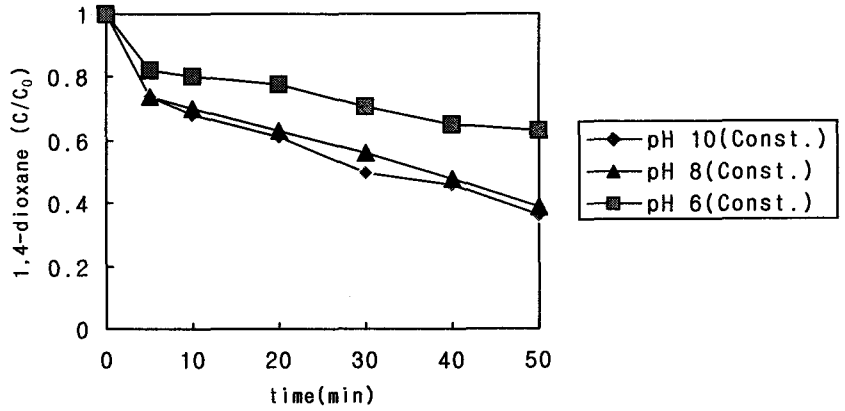


Fig. 4. Effect of initial pH on the removal of 1,4-dioxane with reaction time.(pH control system)

초기 pH를 조절한 실험, 초기 pH를 지속적으로 일정하게 유지한 실험을 마친 후 1,4-dioxane의 제거율은 각 pH 조건마다 비슷하였지만 감소하는 경향이 조금 다르게 나타났다. 초기 pH를 조절한 실험에서는 실험 시작 후 20분 안에 거의 50% 정도의 제거율을 나타내고 뒤의 시간에서는 제거율이 많이 감소하였지만 초기 pH를 지속적으로 일정하게 유지한 실험에서는 pH 6을 제외한 pH 8, pH 10조건에서는 제거율이 꾸준한 것을 볼 수 있다. 이 점으로 보아 pH 8, pH 10을 일정하게 유지하면 주입되는 오존이 계속 분해되어 OH라디칼을 형성하면서 1,4-dioxane을 분해 하는 것으로 판단되어 진다.

## 4. 요 약

$O_3$/catalyst를 이용한 고급산화공정에서 pH 변화에 따른 1,4-dioxane의 화학적 분해 특성을 알아보기 위해 이 실험을 수행하였다. 초기 pH를 6, 8, 10 으로 조절하여 변화를 보면 오

존의 pH 완충효과에 의해 시간이 지남에 따라 알칼리와 산의 경우 중성 쪽으로 중화되는 것을 확인하였다. 그리고 시간에 따른 1,4-dioxane의 제거율은 pH 10 > pH 8> pH 6 의 순서로 나타는 것을 보였다. 이는 오존이 산성에서는 안정하지만 알칼리성에서는 불안정함으로 인해 자기분해를 일으켜 OH라디칼의 생성을 촉진시켜 제거율이 높게 나타났다. 초기 pH를 조절한 실험, 초기 pH를 일정하게 유지한 실험에서의 50분 후의 최종 제거율은 비슷하였지만, 초기 pH를 일정하게 유지한 실험에서 제거율이 꾸준히 감소하는 것을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌


송승주, 강준원, 2004, 다양한 금속염들을 이용한 오존/촉매 공정에서 옥살산 분해 평가, 한국환경공학회지 논문, 588-593.

Kirk, B. S., McNanncy, R, and Wynn, C. S, 1972, Pilot Plant Studies of Tertiary Wastewater Treatment with Ozone, Ozone in Water Wastewater Treatment, Evans, Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp.61-82.

박진도, 서정호, 이학성, 2006, $O_3/H_2O_2$와 $O_3$/Catalyst 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 제거특성, 한국환경과학회지, 15(3), 193-201.

강준원, 구자용, 최승일, 정재춘, 육운수 공역, 2002, 오존을 이용한 수처리 기술, 동화기술.