

O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 초기 pH 변화에 따른 1,4-dioxane의 제거 특성 연구

박진도 · 서정호* · 이학성†

울산대학교 생명화학공학과, *울산과대학 환경생활화학과

A Study on the Degradation Characteristics of 1,4-dioxane at Different Initial pHs with Advanced Oxidation Process Using O_3/H_2O_2

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

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan

*Department of Environmental & Life Chemistry, Ulsan College

(Received August 9, 2005; Accepted October 15, 2005)

ABSTRACT

The pH effects on the removal of 1,4-dioxane and the biodegradability enhancement of dioxane contaminated water were investigated using O_3/H_2O_2 based advanced oxidation process. Experiments were conducted using a bubble column reactor under different initial pH. The O_3/H_2O_2 process effectively converted 1,4-dioxane to more biodegradable intermediates, which had a maximum BOD₅ enhancement at pH 11 within the experimental range, precisely, when the initial pH increased, BOD₅ enhanced. However, in case of removal efficiencies of 1,4-dioxane during O_3/H_2O_2 oxidation, the optimum condition was shown at pH 9 compared with pH 6 and 11. TOC and COD values were not largely changed for all reaction time. From the results of 1,4-dioxane removal efficiency, TOC, COD, and BOD₅ enhancement with reaction time, it was surely observed that 1,4-dioxane was just converted to biodegradable materials, not completely oxidized to carbon dioxide.

Keywords: 1,4-dioxane, pH, ozone, hydrogen peroxide, TOC, Advanced oxidation process

I. 서 론

산업 활동이 고도화되면서 수많은 종류의 화학물질이 생산, 취급되는 과정에서 주요 상수원, 하천 및 호소에 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-dioxane (CAS No. 123-91-1)은 1994년 U.S EPA PEC (Priority Existing Chemical)로 지정된 발암성 물질로 자연계에서는 전혀 분해되지 않는 지속성을 지니 환경에 폭넓게 분포되어 있다.¹⁾ 트랜지스터용, 합성피

혁용, 도료용, 반응용 및 의약품용의 용제로 사용되며 락카, 셀룰로이드, 셀룰로오스계의 수지, 페인트와 니스의 박리제, 분산청정제, 방부제, 농약유제, 아세틸셀룰로오스 등의 용제로도 폭넓게 사용되어져 자연수계로 일부 배출되고 있으며, 최근 낙동강 수계에서 1,4-dioxane의 검출과 관련된 언론보도가 나오고,²⁾ 고도정수처리시설을 설치한 정수시설에서도 1,4-dioxane이 검출되면서 심각한 환경문제로 대두되었다.

1,4-dioxane은 생물학적으로는 전혀 분해가 되지 않는 물질이며,³⁾ Stefan 등¹⁾에 의하면, 수용액 중의 1,4-dioxane은 높은 용해도와 낮은 증기압 때문에 활성탄 흡착과 공기탈기(air stripping)에 의하여 효율적으로 제거되지 못한다고 하였다. 따라서 최근 여러 연구자들이 1,4-dioxane을 고급산화공정(Advanced Oxidation Process, AOP)을 이용하여 처리하고자 시도하고 있다.^{4,7)}

†Corresponding author : School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan
Tel: 82-52-259-2252
E-mail : hslee@mail.ulsan.ac.kr

고급산화공정이란 일반적인 산화제를 사용하여 대상 물질을 산화분해시키는 것보다 훨씬 더 강력한 UV, O₃, H₂O₂ 등을 조합하여 물질을 분해하는 공정이다. 이들 고급산화공정은 자외선을 이용한 UV/H₂O₂, O₃/활성탄, O₃/catalyst, O₃/H₂O₂ (PEROXONE)공정 등이 이용되고 있다.^{3,6-9)} 오존은 강력한 산화력(전위차 : 2.07V)을 가지며, 모든 유기물을 CO₂와 H₂O로 완전 분해할 수 있는 이론적 특성에도 불구하고 실제로는 대다수의 유기물과 반응이 느리거나, 혹은 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 경우가 있다. 반면 오존의 분해산물인 OH 라디칼은 오존 자체보다 높은 전위차(3.08V)를 가지며 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 반응한다. Hoigne 등¹⁰⁾은 수용액에서 용해성 유기물과 오존의 반응을 오존에 의한 직접반응과 오존이 분해되어 생성된 OH 라디칼에 의한 간접반응의 2가지가 있다고 주장한다. 이 2가지의 반응경로는 선택성이 다르고 생성물도 다르다.

OH 라디칼을 보다 많이 발생시키는 방법 중 O₃/H₂O₂ 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 있다. 생성된 라디칼은 연쇄반응에 의해 유기물이 몇 단계의 분해반응을 거쳐 탄산가스와 물로 완전 산화분해된다. OH 라디칼의 생성속도는 pH에 크게 영향을 받으며 높은 pH 영역에서 과산화수소의 해리속도가 빨라진다. 임 등⁴⁾은 O₃/H₂O₂ 고급산화공정을 이용하여 정수처리시스템에서 저농도의 1,4-dioxane(100 ppb)을 함유한 제조수와 낙동강 수계 원수에 대하여 처리 특성을 평가하였다. 하지만 고농도의 1,4-dioxane이 수계에 유입되기 전 단계인 제조공정에서 완벽하게 처리하는 방안도 절실한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 1,4-dioxane을 고농도로 함유한 산업폐수를 기존의 생물학적 처리법으로 분해가 불가능하므로, PEROXONE 공정을 이용하여 1,4-dioxane을 생물학적처리가 가능한 중간생성물로 전환시키는 적정 공정변수를 파악하기 위해 초기 pH가 1,4-dioxane의 제거에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이를 생물학적 처리를 위한 전처리 공정으로의 이용가능성을 검토하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험장치 및약품

본 연구에 사용된 고급산화공정(O₃/H₂O₂) 실험장치를

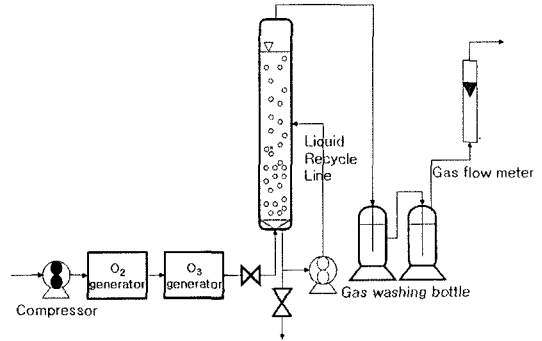


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 1에 나타내었다. 오존 접촉반응기의 용량은 5 l (160 cm H×10 cm D)이며, 아크릴로 제작하였다. 순환 펌프를 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.

2. 실험방법

초기 pH 변화에 따른 1,4-dioxane의 분해정도를 확인하기 위하여 99.0% 이상의 원액을 증류수에 희석하여 20,000 ppm으로 조제하고, 실험할 때 200 ppm으로 희석하여 사용하였다. 과산화수소의 농도는 120 ppm으로 투입하였다. pH의 변화는 6.0, 9.0, 11.0으로 조절하여 실험하였다. 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

반응기에 유입시킨 오존가스의 유량은 400 ml/min, 오존주입률은 1,4-dioxane의 제조수에 대하여 8.04 mg/l/min이었고, 총 투입한 오존의 양은 2,010 mg이었다. 오존의 유입은 반응기 아래 부분의 diffuser를 통하여 미세한 기포의 형태로 만들어 반응기에 주입하여 접촉 효율을 높였다. 시료는 일정한 간격으로 반응기의 중간 부위에서 채취하여 실험을 실시하였다. 분석항목은 1,4-dioxane의 농도, BOD, COD_{cr}, TOC(total organic

Table 1. Characteristics of synthetic wastewater

1,4-dioxane (mg/l)	pH	COD _{cr} (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	H ₂ O ₂ (mg/l)	Temp. (°C)
200±10	6, 9, 11	370±10	0	120	22~24

carbon), 반응기 내 폐수 중의 O_3 과 H_2O_2 의 농도를 측정하였다. 시료 채취 후 용존된 오존에 의해 dioxane의 지속적인 분해를 방지하기 위하여 질소가스를 5분간 주입시켜 용존오존을 완전히 배출시켰다. BOD 분석 시 미반응 H_2O_2 에 의한 오차를 막기 위하여 0.5% catalase(79% protein, Sigma-Aldrich)를 시료 10 ml당 $5 \mu\text{l}$ 을 주입하여 H_2O_2 의 활성을 방지하였다. 배출되는 가스 중의 미반응 오존의 농도를 확인하기 위하여 2% KI용액이 담긴 흡수병 2개를 설치하여 흡수시킨 후, 티오황산나트륨 표준용액으로 적정하여 오존의 농도를 측정하였다.¹¹⁾

폐수의 초기 pH를 조절하기 위하여 NaOH를 사용하였고, 실험 온도는 22~24°C의 실온에서 실시하였다.

3. 분석방법

1,4-dioxane의 농도분석은 G.C(gas chromatograph, HP 5890, Agilent Technologies)를 이용하였고, FID (flame ionization detector) 검출기, column은 HP-1 (cross-linked methyl silicone, $25 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$), oven 온도는 40°C/3 min, 5°C/min, 100°C/min로 조절하였고, detector 온도는 200°C, injector 온도는 150°C로 설정하였다. BOD₅ 및 COD_{cr} 분석은 Standard Method 5210B 및 5220D의 표준분석법 절차에 따라 시험하였다.¹¹⁾ BOD₅의 분석에서 식종(seeding)은 도시 하수처리장의 포기조액을 이용하였다. TOC는 TOC 분석기(TOC-5050, Shimadzu Co.)를 사용하여 측정하였다.

반응기에 공급되는 오존과 배출가스 중의 오존 농도는 Standard Method 2350E⁷⁾와 폐수 중에 용해된 오존의 농도는 Standard Method 4500-O₃ B¹¹⁾의 분석법에 따라 측정하였다. 폐수 중에 포함된 과산화수소의 농도는 iodide detection method¹²⁾를 이용하여 UV-VIS spectrophotometer로 분석하였다. 생물학적 분해가 능성은 BOD₅의 증가와 BOD₅/COD_{cr}의 비로서 평가를 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 초기 pH에 따른 1,4-dioxane의 제거

O_3/H_2O_2 고급산화공정의 변수는 제거 대상물질의 농도, H_2O_2 의 농도,¹³⁾ pH 등이 있지만 본 실험에서는 pH의 변화에 따른 실험을 진행하였다. 실험조건은 1,4-dioxane의 농도를 200 ppm으로 하고, 초기 과산화수소의 농도를 120 ppm으로 투입하고, pH는 6, 9, 11로 조절한 후 실험에 적용시켰다. 반응기에 유입시킨 오존

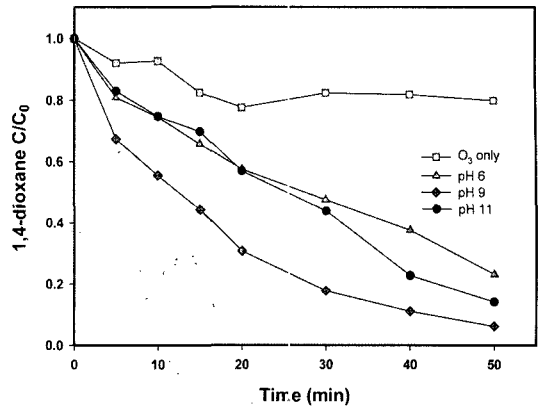


Fig. 2. Effect of initial pH and O_3 only on the removal of 1,4-dioxane with reaction time.

의 유량은 400 ml/min이었으며, 반응시간은 50분 동안 투입된 총오존의 양은 2,010 mg이었다.

Fig. 2는 초기 pH가 1,4-dioxane의 분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 1,4-dioxane의 초기 농도를 200 ppm, 과산화수소를 첨가하지 않은 것과 과산화수소의 초기 농도를 120 ppm으로 첨가하여 50분 동안 반응시켜 1,4-dioxane의 농도를 측정 한 결과를 나타내었다.

과산화수소를 첨가하지 않고 오존 단독으로 접촉시킨 실험에서는 반응시간 50분 후 약 20%의 1,4-dioxane이 제거되었다. 과산화수소의 농도를 120 ppm으로 하고 초기 pH를 6, 9, 11로 조절한 경우에는, 초기 pH 6, 9에서는 오존 단독 산화공정보다 현격히 높은 제거율을 나타냈으나, 초기 pH가 11일 때는 제거율이 86%로 오히려 하락하는 결과를 보였다. Leon¹⁴⁾ 등은 OH 라디칼($OH \cdot$)을 이용한 반응에서 유기물의 산화분해를 촉진시킬 수 있지만, 유기물 분해과정에서 발생한 목적 물질 이외의 공존물인 탄산이온 또는 중탄산 이온이 OH 라디칼의 scavenger로 작용한다는 보고하였다. 瀬古育子¹⁵⁾ 등은 초산 수용액을 대상으로 한 실험에서 pH가 8 이상이 되면 OH 라디칼과 반응하는 중탄산 이온의 농도가 증가하여 유기물의 제거 효과가 떨어진다고 보고하였으며, 본 실험에서도 pH 11일 때 제거율이 하락하는 동일한 결과를 나타내었다. 1,4-dioxane을 O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 산화처리할 때 적정 pH는 7~9의 범위가 최적인 것으로 판단되어진다.

Fig. 3은 OH 라디칼을 생성시키기 위해 반응기에 투입한 H_2O_2 의 농도를 반응 시간에 따라 나타낸 결과이다. pH 6과 9에서는 초기 pH 변화에 따라 반응기 내의 H_2O_2 농도는 크게 변화지 않았으나 pH 11에서는 시간이 경과함에 따라 H_2O_2 의 농도가 급격히 감소하였

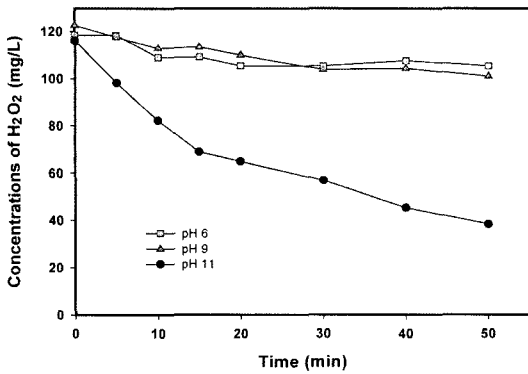


Fig. 3. Variations of H₂O₂ concentrations in the column with reaction time at various pH conditions.

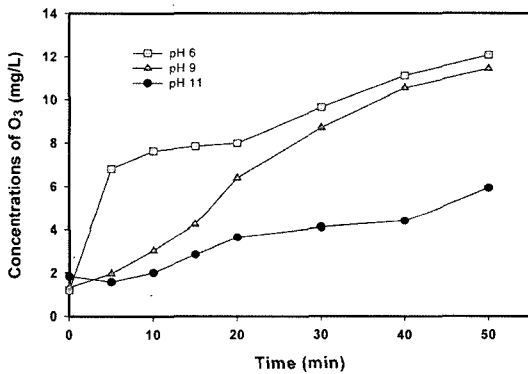


Fig. 4. Variations of O₃ concentrations in the column with reaction time at various pH conditions.

다. 이는 Fig. 4의 수중 오존 농도변화와 연계하여 생각할 필요가 있다.

Fig. 4는 초기 pH에 따른 반응기 내 1,4-dioxane 수용액 중의 용존 O₃의 농도를 시간의 경과에 따라 측정 한 값이다. 전 pH 영역에서 오존의 농도는 시간 경과에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, 초기 pH가 높을수록 용존 오존농도의 증가는 크지 않았으나, pH가 낮을수록 용존오존 농도의 증가폭은 크게 나타났다.

Hoigne 등¹⁶⁾은 첨가된 과산화수소가 우선 물속에서 수소이온과 하이드로퍼옥시(HO₂⁻) 이온으로 해리되고, 해리된 하이드로퍼옥시 이온은 오존과 반응하여 하이드록실 라디칼 (OH·)을 생성하며, pH 5 이하의 영역에서는 충분한 하이드록실 라디칼을 생성할 수 없다고 보고하였다. 본 실험에서도 Fig. 3과 Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 초기 pH가 높을수록 OH 라디칼로 전환된 오존의 양이 많아 용존 오존의 농도가 낮았고, 용액 중의 H₂O₂의 농도 역시 감소하였다. 즉, 높은 pH영역

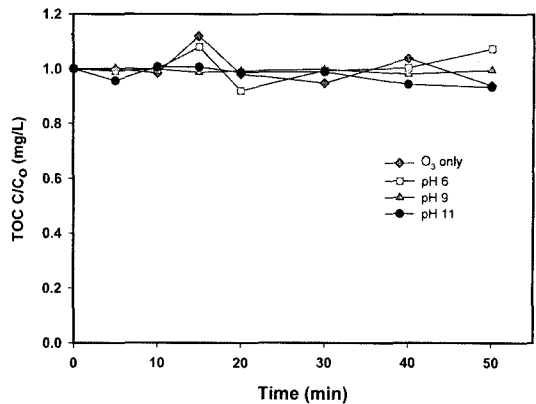


Fig. 5. Variations of TOC in the column with reaction time under the condition of different initial pH.

에서는 오존이 용액 중에 축적되지 않고 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼로 많이 전환되었다는 것을 알 수 있었다.

2. 초기 pH에 따른 TOC 농도 변화

Fig. 5는 1,4-dioxane의 농도를 200 ppm으로 하여 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에 의해 반응을 진행시켰을 때 시간의 경과에 따른 TOC의 농도 변화를 나타낸 것이다. 초기 pH에 따른 TOC감소율은 pH 11에서 약 0.16 정도 감소하였지만 전체적인 반응의 경향을 살펴보면 TOC의 변화는 거의 없는 것으로 판단되었다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 1,4-dioxane의 농도가 반응시간의 경과에 따라 급격히 감소하는 것과는 매우 다른 결과를 보였다. Namb¹⁸⁾의 보고에 의하면 반응초기에는 TOC의 농도감소가 일어나지 않지만 초산이 생성되는 시점에서부터 TOC의 감소가 일어난다고 하였다. 본 실험에서는 초기 pH 11을 제외한 pH 6, 9에서는 TOC의 농도의 변화가 크지 않은 것으로 보아 중간생성물인 초산까지의 반응이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 적용된 반응조건에서 비록 1,4-dioxane의 분해는 잘 일어났지만, 감소한 1,4-dioxane이 CO₂와 H₂O로 완전 산화된 것보다는 유기산 및 기타의 물질로 저분자화 되어 TOC의 감소에는 기여하지 못한 것을 의미한다.

Fig. 6은 초기 pH 6, 9, 11일 때 O₃/H₂O₂ 고급산화처리 과정에서 반응시간의 경과에 따라 용액의 pH 변화를 나타낸 것이다. 초기 pH 6인 실험에서는 pH의 변화가 크지 않다. 초기 pH 9, 11인 실험에서는 pH의 감소가 일어났다. pH 9에서는 약 5정도의 pH 하락을 보였고, pH 11에서는 약 3정도의 pH 하락을 보였다.

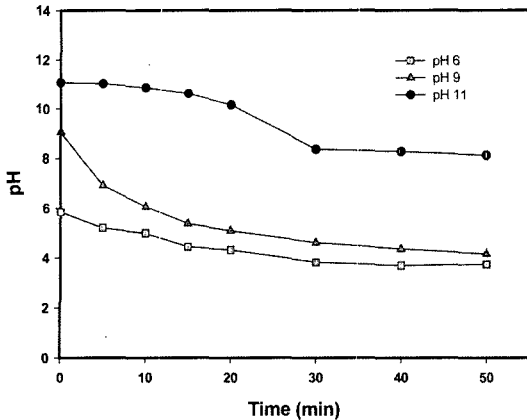


Fig. 6. Variance of pH in the column with reaction time under the condition of different initial pH.

이러한 결과는 초기 pH 11 실험에서는 0.16 정도의 유기산이 완전 산화되어 CO_2 및 H_2O 로 전환되어 pH의 감소가 낮았고, pH 6, 9에서는 완전산화보다는 중간 생성물인 유기산을 형성하는 반응까지만 진행된 것으로 판단되어진다. 일반적으로 고급산화공정에서 1,4-dioxane은 최종 산화생성물인 CO_2 와 H_2O 로 전환되기 전에 중간산물인 formic acid, formaldehyde, acetic acid 등의 유기산 물질로 전환되고,^{1,6,7)} 이러한 중간 생성물이 용액의 pH를 낮추는 역할을 한다. 본 실험에서도 반응 초기 pH 증가에 따라 많이 생성된 OH 라디칼이 산화반응에 참여하여, O_3 단독 또는 낮은 pH 조건에서의 반응보다 중간 생성물인 formic acid, propionic acid, butyric acid, acetic acid 및 미량의 저분자물질 등의 유기산이 생성되어 pH가 감소한 것으로 판단되었다.

3. 1,4-dioxane의 생물분해성에 대한 초기 pH의 영향

Fig. 7은 pH 6, 9, 11의 각각 다른 조건에서 1,4-dioxane 200 mg/l을 함유한 폐수를 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 고급산화반응 과정에서 반응시간의 경과에 따른 BOD_5 와 COD_{cr} 농도비로 나타낸 그림이다. $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ 의 비가 증가하다는 것은 생물학적 분해 가능성이 크다는 것을 의미한다. 1,4-dioxane은 생물학적으로 거의 분해 불가능한 물질로 순수한 1,4-dioxane의 BOD_5 를 측정하면 0에 가깝게 나타난다. 그러나 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 고급산화공정의 산화반응과정에서 생성되는 중간 생성물은 여러 종류의 유기산과 아세트알데히드 등으로 생물학적 분해가 가능한 물질이다. 초기 pH 6일 때, O_3 단독 산화실험 및 과산화수소 120 mg/l을 투입한 실험에서 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ 비의 증가는 높지 않았으며, 두

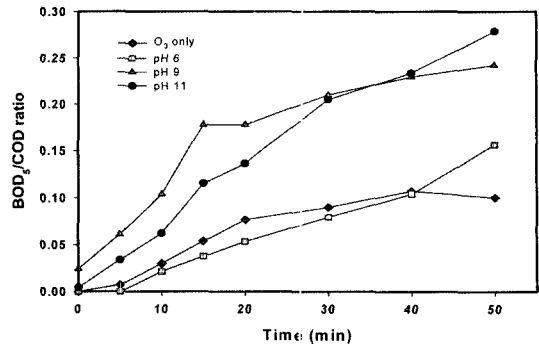


Fig. 7. Variance of $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ ratio for the contaminated water with 1,4-dioxane during $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ treatment at three different initial pH (initial 1,4-dioxane: 200 mg/l, H_2O_2 : 120 mg/l).

반응의 증가는 유사한 형태를 나타내었다. 초기 pH가 9, 11이고 동일한 농도의 과산화수소를 투입하였을 때 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ 비는 pH 6일 때 보다는 크게 상승하였지만, 초기 pH 9와 11의 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ 비의 증가는 유사한 경향을 나타내었다.

Stefan 등¹⁾은 UV/ H_2O_2 고급산화공정에 의한 1,4-dioxane의 산화분해 실험에서 생물학적 분해 가능한 중간 생성물질인 유기산 및 알데히드 등의 물질이 생성된다는 보고하였다.

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 고급산화공정으로 1,4-dioxane을 완벽하게 산화시키는 것은 처리의 한계선, 경제성이 떨어진다. 본 실험에서 1,4-dioxane을 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 고급산화공정에 적용하여 산화처리를 한 결과 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ 의 비가 증가하는 것을 확인하였으므로 본 실험 조건으로 1,4-dioxane을 완전 산화시키지 않고 중간 생성물로 전환시킨 후, 기존의 생물학적 폐수처리공정을 이용하여 2차 처리를

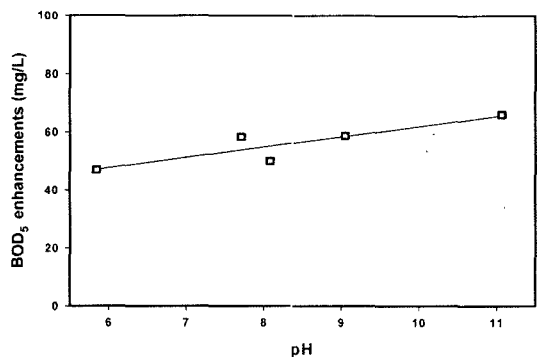


Fig. 8. Effect of initial pH on the BOD_5 enhancement (initial 1,4-dioxane: 200 mg/l).

하는 것이 경제적이라고 판단된다.

Fig. 8은 초기 pH가 다른 반응조건에서 1,4-dioxane 수용액을 50분간 고급산화 처리 후 BOD₅ 농도 증가량을 나타낸 그림이다. 실험 결과를 살펴보면 초기 pH가 증가함에 따라 BOD₅의 농도가 상승함을 알 수 있었다. pH의 증가에 따라 BOD₅가 증가하는 이유는 O₃/H₂O₂ 고급산화공정에서 초기 pH의 증가에 따라 OH 라디칼 생성량이 증가하고, 생성된 라디칼이 1,4-dioxane을 분해하여 중간 생성물인 유기산 및 기타의 물질로 전환시킨 것으로 판단된다. 이러한 결과는 앞서 논의한 초기 pH의 상승에 따른 BOD₅/COD_{cr}비가 증가하는 것과 상관관계가 있는 것으로 판단된다.

제거된 1,4-dioxane은 반응 조건에 따라서 전환되는 중간 생성물은 다르게 나타난다. Fig. 2에서 보면 초기 pH가 9일 때 1,4-dioxane의 제거율은 pH 11보다 높게 나타났지만, BOD₅ 농도의 증가는 pH 11일 때가 더 높게 나타났다. Maurino 등¹⁷⁾의 UV/H₂O₂, TiO₂/UV 실험에서 생성된 중간 생성물은 ethylene glycol diformat, formic acid, formaldehyde 및 acetic acid 등이었고, 이 등¹⁹⁾의 UV/H₂O₂ 고급산화공정에서는 acetic acid, propionic acid, butyric acid 등이 주 중간 생성물이라고 보고하였다. 이들 물질은 모두 생물학적 분해속도가 다르다. 본 실험에서도 pH 9와 pH 11에서 1,4-dioxane의 제거율과 BOD₅의 증가율이 상이한 것은 pH가 높을 때 생물학적 분해속도가 빠른 중간 생성물이 생성되어진 것으로 판단되며, 이에 대한 추가적인 실험의 필요성이 제기되었다.

Fig. 9는 초기 pH의 변화에 따른 O₃ 소비량과 1,4-dioxane의 농도변화를 나타낸 것이다. 초기 pH 6일 때, 오존소비량은 1,751 mg으로 나타났고, 초기 pH 9

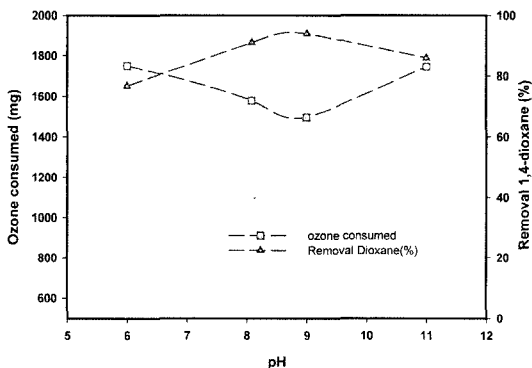


Fig. 9. Effect of initial pH on the removal rate of 1,4-dioxane and the ozone consumption (initial 1,4-dioxane: 200 mg/l, H₂O₂ concentration: 120 mg/l).

일 때는 오존 소비량이 1,496 mg으로 확인되었다. 두 실험을 비교할 때 초기 pH 9일 때 반응과정에서 소비된 오존의 양은 적지만 1,4-dioxane의 제거율은 증가되었다. 이러한 이유는 pH 6에서는 오존 단독으로 산화에 관여하였고, pH 9에서는 OH⁻ 이온에 의해 활발한 오존의 분해로 발생한 OH 라디칼이 반응에 참여하여 1,4-dioxane의 분해를 증가시킨 것으로 판단되어진다. 반면에 pH 11일 때는 오히려 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 과잉으로 존재하는 OH⁻ 이온과 Fig. 2에서 언급하였듯이 완전산화에 의해 발생된 CO₂가 pH 조건에 따라 탄산 또는 중탄산이온의 형태로 존재하면서 OH 라디칼의 scavenger¹⁸⁾로 작용하므로 pH 9 부근이 최적 운전조건으로 판단된다.

IV. 결 론

1,4-dioxane을 함유한 합성폐수를 O₃/H₂O₂ 고급산화공정을 이용하여 산화제거할 때 초기 pH에 따른 제거 특성과 생물학적으로 처리 불가능한 1,4-dioxane을 중간생성물로 전환시켜 2차 생물학적처리 공정에서 처리 가능 여부를 확인하는 실험을 하였다.

본 실험에서는 초기 pH가 높을수록 1,4-dioxane의 분해율은 증가하였으나, pH 11에서는 pH 9에 비하여 낮은 제거율을 보였다. pH 11 영역에서 과산화수소가 다량의 OH 라디칼을 생성하고, 생성된 라디칼은 O₃보다 산화력이 크기 때문에 1,4-dioxane의 완전산화에 의해 생성된 CO₂가 높은 pH 영역에서 CO₃²⁻ 또는 HCO₃⁻ 형태로 존재하면서 OH 라디칼의 scavenger로 작용하여 오히려 분해율이 감소되었다. 반응 시간 경과에 따른 O₃과 H₂O₂의 농도변화를 살펴본 결과 pH가 높은 경우 H₂O₂의 소비율은 증가하였으며, 용존 O₃의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

반응시간의 경과에 따른 pH의 측정결과에서는 pH 9에서는 약 5정도의 pH 하락을 보였고, pH 11에서는 약 3정도의 pH강하를 보였다. 이러한 결과는 초기 pH가 높은 실험에서는 유기산이 완전 산화되어 CO₂ 및 H₂O로 전환되므로 pH의 감소가 낮았고, 낮은 pH에서는 완전산화보다는 중간 생성물인 유기산을 형성하는 반응까지만 진행된 것을 알 수 있었다.

초기 pH에 따라 BOD₅ 농도를 살펴본 결과 초기 pH가 높을수록 BOD₅의 농도가 증가함을 알 수 있다. 생물학적 분해가능성을 확인하기 위해 BOD₅/COD_{cr} 비를 확인한 결과 초기 pH 9이상이면 BOD₅의 농도가 상승됨을 알 수 있고, 이러한 결과로 O₃/H₂O₂ 공정에서 초기 pH를 상승시키면 난분해성인 1,4-dioxane이

생물학적 분해 가능한 물질로 전환됨을 알 수 있었다.

본 실험 결과 생물학적으로 난분해성물질로 알려진 1,4-dioxane을 함유한 폐수의 초기 pH를 9로 조절하여 O₃/H₂O₂ 고급산화공정을 전처리 공정으로 이용할 경우 2차 생물학적 처리공정에 유입시켜 생물학적 제거가 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. 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.
2. MBC 시사매거진 2580 : 2004. 6. 12. PM 10.
3. Adams, C. D., Scanlan, P. A. and Secrist, N. D. : Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1812-1819, 1994.
4. 임재림, 이경혁, 채선하, 김순홍, 안효원 : 정수처리시스템에서 1,4-dioxane의 제거방안. *대한환경공학회지*, **26**(11), 1238-1243, 2004.
5. McGrane, W. : In Proceedings of the Sixth International Symposium on Chemical Oxidation Technology for the Nineties, Vanderbilt University, Nashville, TN, 1996.
6. Hill, R. R., Jeffs, G. E. and Roberts, D. R. : Photocatalytic degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **108**, 55-58, 1997.
7. Suh, J. H. and 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.
8. 김민규, 권재현, 조영하 : 오존산화에 의한 정수장의 Microcystin의 제거 특성 연구. *한국환경보건학회지*, **29**(1), 74-83, 2003.
9. 박영식, 나영수, 안갑환 : UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거. *한국환경보건학회지*, **28**(5), 59-64, 2002.
10. Hoigne, J. and Bader, H. : Ozonation of water : Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes, *Ozone : Science and Engineering*, **1**, 73-85, 1979.
11. Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. and Eaton A. D. editors : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Water Environment Federation(WEF), Washington DC, 1998.
12. Klassen, M. V., Marchington, D. and McGowan, H. C. : H₂O₂ determination by I₃-method and by KMnO₄ titration. *Anal Chem*, **66**, 2915-2921, 1994.
13. 박문숙, 안재동, 노봉오 : 오존에 의한 암모니아 산화시 과산화수소가 미치는 영향. *한국환경보건학회지*, **27**(1), 1-7, 2001.
14. Leon M. Dorfman and Gerald E. Adams : Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions, NSRDS-NBS-46, U.S. Government Printing Office, Washington, 1973.
15. 瀬古育子, 難波敬典, 中山繁樹 : 과산화수소를 첨가한 오존처리(3), 탄산기에 의한 저해효과. *日本化學會 第42秋季年會*, 254, 1980.
16. 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.
17. Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E. and Vincenti, M. : Light assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, **35**(11), 2675-2688, 1997.
18. Namba, K. : Mechanism for Oxidation of Lower Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed Ozonation, *International Ozone Association 7th Ozone World Congress* 174, 1985.
19. 이병렬, 김창균, 서형준 : 1,4-dioxane의 고도산화 및 생화학적 분해 특성 연구. *대한환경공학회지*, **25**(2), 240-247, 2003.