

## 오존과 활성탄 공정에서의 1,4-Dioxane 제거 특성

손희종<sup>†</sup> · 최영익\* · 배상대\* · 정철우\*\*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · \*신라대학교 환경공학과 · \*\*울산산업진흥TP 전략산업기획단

(2006년 11월 9일 접수, 2006년 12월 7일 채택)

### Removal of 1,4-dioxane in Ozone and Activated Carbon Process

Hee-Jong Son<sup>†</sup> · Young-Ik Choi\* · Sang-Dae Bae\* · Chul-Woo Jung\*\*

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan · \*Department of Environmental Engineering, Silla University

\*\*Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park

**ABSTRACT :** Three different virgin activated carbons made of each coal(Calgon), coconut(Samchully) and wood(Picabiol) based activated carbon(AC) were tested for an adsorption performance of 1,4-dioxane in a continuous adsorption column. Breakthrough behavior was investigated that the breakthrough points of coal, coconut and wood based AC were observed as 3600 bed volumn(BV), 1440 BV and 144 BV respectively. Adsorption capacity(X/M) of coal, coconut and wood based AC was observed. The reported results of adsorption capacity showed that coal based AC was highest(578.9  $\mu\text{g/g}$ ), coconut based AC was intermediate(142.3  $\mu\text{g/g}$ ) and wood based AC was lowest(7.4  $\mu\text{g/g}$ ) due to increasing specific surface area. Moreover, carbon usage rates(CURs) for coal, coconut and wood based AC had been shown as 0.48 g/day, 1.41 g/day and 6.9 g/day respectively. The constant characteristic of the system, k of coal based AC was found to be 91.5 and k of coconut based AC was found to be 17.9. Removal efficiencies of 1,4-dioxane with different ozonation dosages(2 and 5 mg/L) for 20 min ozonation had been shown 38% and 87% respectively. There was no observation for biological removal of 1,4-dioxane by attached micro-organisms when used(3.1 years and over 5 years) biological activated carbon(BAC) without pretreatment of oxidation were employed. When a combination of ozonation(2 mg/L and 5 mg/L) and BAC process for 10~30 min was applied, removal efficiency for 1,4-dioxane increased only 2~6% compared to only applying ozonation. Therefore removal efficiency of BAC process prior to using oxidation was proven to negligible. Consequently, the results presented in this paper provide a better insight into the adsorption performance of 1,4-dioxane. This observation suggests that using virgin activated carbon made of coal is the best selection for removal of 1,4-dioxane in the water treatment for an advanced treatment. It is clear from this research that longer EBCT for ozonation or higher ozone concentration are more effective operation methods for removal of 1,4-dioxane than longer EBCT in the BAC process.

**Key Words :** 1,4-dioxane, Ozone, Activated Carbon, Oxidation, Adsorption, Biodegradation

**요약 :** 활성탄 재질별 신탄에서의 1,4-dioxane에 대한 흡착능을 평가한 결과, 석탄계 신탄의 파괴시점은 BV 3600, 야자계와 목탄계 신탄의 경우는 BV 1440과 144 정도로 나타났다. 1,4-dioxane에 대한 최대 흡착량(X/M)은 석탄계 활성탄이 578.9  $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았으며, 다음으로 야자계 142.3  $\mu\text{g/g}$ , 목탄계 7.4  $\mu\text{g/g}$ 이었다. CUR은 석탄계 활성탄의 경우 0.48 g/일, 야자계와 목탄계 활성탄은 1.41 g/일과 6.9 g/일로 나타났으며 야자계와 석탄계 활성탄의 k값은 17.9와 91.5로 나타났다. 오존 단독처리 공정에서의 1,4-dioxane 제거특성을 평가해 본 결과, 2 mg/L의 오존 투입농도에서는 1,4-dioxane의 제거율이 38%인 반면 5 mg/L 고농도 오존처리로 87%의 제거율을 나타내었다. 전처리 산화공정이 없는 BAC 공정(3.1년 및 5년 이상 사용탄)에서는 부착 미생물에 의한 생물분해에 의한 제거는 없었으며, 2와 5 mg/L O<sub>3</sub>+BAC 공정에서 EBCT를 10~30분으로 하여 운전하였을 경우 오존 단독공정에 비해 2%~6% 정도 제거율이 증가한 것으로 나타나 오존처리 후의 BAC 공정은 1,4-dioxane 제거에 큰 효과가 없었다. 1,4-dioxane이 고도 정수처리공정으로 유입되었을 시 GAC 공정을 채택한 정수장의 경우 석탄계 신탄을 사용하는 것이 가장 바람직하며, 오존/BAC 공정의 경우는 BAC 접촉조의 EBCT를 증가시키는 운전 방법 보다 오존의 투입농도를 증가시키거나 오존 접촉조의 체류시간을 증가시켜 운전하는 방식이 1,4-dioxane 제거에 대해 효과적인 운전 방법으로 조사되었다.

**주제어 :** 1,4-dioxane, 오존, 활성탄, 산화, 흡착, 생물분해

## 1. 서론

산업 활동의 고도화로 인하여 많은 종류의 화학물질이 생

산되고 있으며, 이들 물질들은 취급 및 처리과정에서 강, 하천 및 호소와 같은 상수원으로 유입된다. 대부분의 화학물질들은 자연수계에서 미생물 및 기타 물리·화학적 과정을 거치면서 자연 분해되지만 일부 화학물질들은 물질 그 자체가 매우 안정화되어 있어 생물학적인 분해가 불가능하며, 자연수계에서 그 상태로 존재하게 된다.

1,4-dioxane은 플라스틱류, 세정제, 페인트, 광택제, 코팅제

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: menuturk@hanmail.net  
Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

**Table 1.** The physical characteristics of virgin and used activated carbons

| Species               | Case                 | Coal<br>(calgon F-400) |            |             | Coconut<br>(samchully) |            | Wood<br>(pica) |            |             |
|-----------------------|----------------------|------------------------|------------|-------------|------------------------|------------|----------------|------------|-------------|
|                       |                      | virgin                 | 3.1 yr     | 5.9 yr      | virgin                 | 3.1 yr     | virgin         | 3.1 yr     | 5.5 yr      |
| Bed volume used       | (-)                  | 0(0) <sup>a</sup>      | 89600(3.1) | 170000(5.9) | 0(0)                   | 89600(3.1) | 0(0)           | 89600(3.1) | 159000(5.5) |
| Apparent density      | (g/L)                | 400                    | 420        | 440         | 360                    | 360        | 230            | 250        | 265         |
| Specific surface area | (m <sup>2</sup> /g)  | 1,100                  | 655        | 372         | 1,260                  | 524        | 1,610          | 295        | 212         |
| Total pore volume     | (cm <sup>3</sup> /g) | 0.639                  | 0.412      | 0.349       | 0.527                  | 0.328      | 1.12           | 0.191      | 0.131       |

<sup>a</sup> Values in parentheses indicate the operation year for which carbon was used

및 직물 제조공정 등에서 산업용 용매로 사용되며, 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene)계 비이온계면활성제 및 황산에스테르 등의 제조공정에서 부산물로 생성되는 것으로 알려져 있다. 1,4-dioxane은 옅은 에테르 향을 가진 무색투명한 액체로 물, 유기용매, 방향족 화합물, 유류 등에 용해되며, 분자량이 88.12, 끓는점이 101℃, 밀도가 1.0356 g/cm<sup>3</sup>으로 환경 중에 폭넓게 분포되어 있다.<sup>1,2)</sup> 1,4-dioxane은 1994년 US EPA PEC(Priority Existing Chemical)로 지정된 발암가능 물질(B2)로서 급성독성은 낮지만 눈에 염증 및 호흡기 질환을 유발하며, 고농도로 수 시간 노출시에 신장과 간에 심각한 손상을 입히는 것으로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> WHO와 미국, 일본의 경우 수질기준을 50과 30 µg/L로 정하여 규제를 실시하고 있으나 국내에서는 먹는물 관리법 및 수질환경 보전법 등에 관리항목으로 포함시키는 등 제도개선 방안을 검토 중에 있는 실정이다.

1,4-dioxane은 탄소사슬에 산소가 존재하는 고리구조로 되어 있어 혐기성 생물학적 처리로도 분해가 어렵다고 알려져 있고,<sup>4)</sup> 물에 대한 높은 용해도(4.31×10<sup>5</sup> mg/L)와 낮은 증기압(37 mmHg at 25℃)으로 인해 탈기와 활성탄 흡착에 의한 제거가 어려운 것으로 알려져 있으며,<sup>1,4,5)</sup> 정수처리 공정 중 오존 산화공정과 활성탄 공정에서의 흡착 및 생물분해도 어려운 것으로 보고되고 있다.<sup>6,7)</sup>

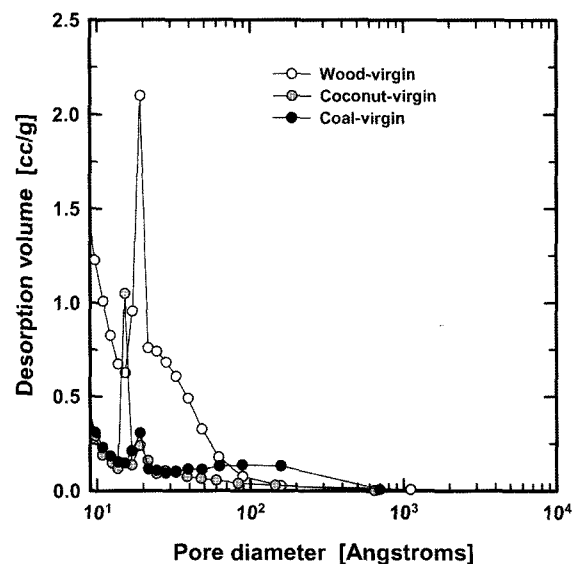
본 연구는 이전의 여러 연구들에서 오존이나 활성탄 처리공정이 1,4-dioxane에 대한 제거율이 낮다는 것으로 보고는 되어 있으나<sup>8)</sup> 1,4-dioxane이 정수처리 공정으로 유입될 경우에 대비하여 현재 국내에 갖추어진 최신 정수처리 시설인 오존/활성탄 공정에서의 1,4-dioxane 제거능을 조사하여 정수처리 공정에서의 대처방안을 마련하고자 하는 것이 그 목적이다. 따라서 입상활성탄 공정에서의 제거 특성을 평가하기 위해 활성탄 신탄에 대해 재질별로 1,4-dioxane에 대한 흡착 특성을 평가하였고, 오존 및 생물활성탄 공정의 경우는 오존 투입농도에 따른 1,4-dioxane 산화 제거율과 생물활성탄 공정에서의 공담체류시간(empty bed contact time: EBCT)에 따른 생분해 특성을 평가하여 1,4-dioxane이 상수원수 중에 유입되었을 경우 정수처리 공정에서의 대처방안을 마련하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 입상활성탄 및 생물활성탄 성상

본 실험에서는 석탄계 재질(coal)의 활성탄(F400, Calgon), 야자계 재질(coconut)의 활성탄(1급, Samchully), 목탄계 재질(wood)의 활성탄(pica, Picabiol)을 사용연수별로 신탄, 3년 사용탄 및 5년 사용탄으로 선별하여 실험에 사용하였으며, 사용탄들은 낙동강 원수를 처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant에서 사용중인 활성탄을 이용하였다. 활성탄 신탄 및 사용탄들은 실험에 들어가기 전에 증류수로 충분히 세척하였으며, 사용탄의 경우는 활성탄에 부착된 미생물을 고려하여 증류수 세척 후 건조되기 전에 바로 컬럼에 투입하였으며, 신탄의 경우는 세척한 다음 105℃의 건조기에서 7일 동안 건조시켜 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄의 세공용적과 비표면적은 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, U.S.A.)로 측정하였고, 그 밖의 일반적인 물성치 실험은 KSI 규격<sup>9)</sup>과 수처리제 기준<sup>10)</sup>에 준하여 분석하였다. Table 1에 각 활성탄들의 물성치를 나타내었으며, Fig. 1에는 활성탄 재질별 신탄에서의 세공용적 분포를 나타내었다. 신탄들의 비표면적 및 세공용적을 비교해보면 목탄계(pica)가 비표면적 1610 m<sup>2</sup>/g으로 가장 높았고, 석탄계(F-400)가 1050 m<sup>2</sup>/g으로 가장 낮았으며, 세공용적은 목탄계가 1.12 cm<sup>3</sup>/g으로 가장 큰 세공용적을 가졌고, 야자계(samchully)가 0.527



**Fig. 1.** Distributions of desorption volume with pore size for virgin activated carbons.

**Table 2.** The biomass and activity for attached bacteria of used activated carbons

| Species            | Case                      | Coal<br>(calgon F-400) |                    | Coconut<br>(samchully) | Wood<br>(pica)     |                    |
|--------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
|                    |                           | 3.1 yr                 | 5.9 yr             | 3.1 yr                 | 3.1 yr             | 5.5 yr             |
| Bed volume used    | (-)                       | 89600(3.1)             | 170000(5.9)        | 89600(3.1)             | 89600(3.1)         | 159000(5.5)        |
| HPCb               | (CFU/g)                   | 52×10 <sup>7</sup>     | 54×10 <sup>7</sup> | 25×10 <sup>7</sup>     | 37×10 <sup>7</sup> | 41×10 <sup>7</sup> |
| Bacterial activity | (mg · C/m <sup>3</sup> h) | 3.4                    | 3.7                | 2.6                    | 3.5                | 3.7                |

<sup>a</sup> Values in parentheses indicate the operation year for which carbon was used

<sup>b</sup> Heterotrophic Plate Count

cm<sup>3</sup>/g으로 가장 적었다. 신탄들의 세공용적 분포는 목탄계(wood)가 20 Å 이하의 미세세공(micro pore)이 가장 높았고, 석탄계 활성탄이 가장 낮은 것으로 나타났다. 이에 반해 800 Å 정도까지의 중간세공(meso pore)의 분포를 보면 석탄계 활성탄이 가장 높았으며, 야자계 활성탄이 가장 낮은 세공(pore) 분포를 나타내었다.

Table 2에는 실험에 사용된 각각의 사용탄들에 부착된 미생물 개체수와 활성도를 측정한 결과를 나타내었다. 활성탄의 사용연수가 증가할수록 부착미생물의 개체수(HPC)와 활성도(activity)가 증가하는 것을 알 수 있으며, 재질별로는 석탄계 재질의 활성탄에 부착된 미생물의 개체수와 활성도가 가장 높은 것으로 나타났으며, 야자계가 가장 낮은 값을 나타내었다.

**2.1.2. 시료수의 성상**

오존과 활성탄 실험에 사용된 시료수는 응집·여과 및 입상활성탄 처리하여 수중의 용존유기탄소(dissolved organic carbon: DOC) 농도가 1 mg/L, 탁도 0.05~0.08 NTU 정도의 처리수에 순도 99% 이상의 1,4-dioxane 특급시약(Sigma-aldrich, U.S.A.)을 주입·희석하여 실험에 사용하였다. 증류수가 아닌 수중에 DOC가 잔존하는 물을 유입수로 사용한 이유는 실제로 정수장에서의 후오존 접촉조 및 활성탄 흡착조로 유입되는 유입수와 유사하게 만들기 위해서였으며, 시료수의 성상은 탁도가 0.05~0.08, DOC 농도가 0.9~1.1 mg/L로 나타났다.

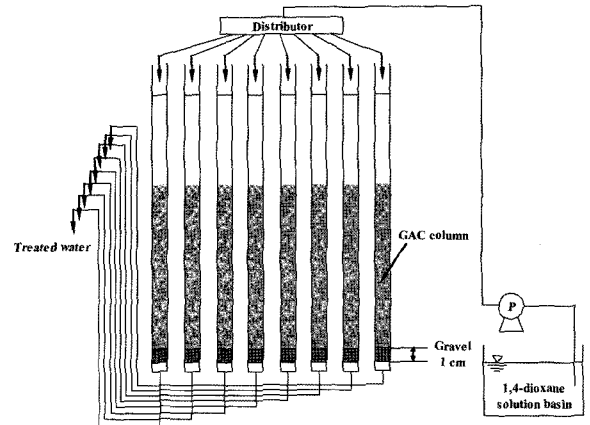
**2.2. 실험방법**

**2.2.1. 입상활성탄 연속 흡착 및 생물활성탄 생분해능 평가**

입상활성탄 연속 흡착실험은 1,4-dioxane 희석액 조에서 정량펌프를 사용하여 16 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 직경 20 mm인 8개의 투명 아크릴 활성탄 흡착조로 2 mL/min 씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 30 mL 씩 충전하여 EBCT가 15분이 되도록 조절하였고, 활성탄 흡착조는 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 2에 개략적인 연속 컬럼 흡착조를 나타내었다. 활성탄 흡착조

**Table 3.** Characteristics of influent water

| Parameters | pH      | Turbidity | Alkalinity | DOC     | UV <sub>254</sub>   | Temp. |
|------------|---------|-----------|------------|---------|---------------------|-------|
|            | (-)     | (NTU)     | (mg/L)     | (mg/L)  | (cm <sup>-1</sup> ) | (°C)  |
| Value      | 7.0~7.3 | 0.05~0.08 | 28~34      | 0.9~1.1 | 0.008~0.012         | 18~20 |



**Fig. 2.** Schematic diagram of continuous adsorption column.

의 역세척은 2~3일에 한번 씩 하였고, 역세척 방법은 활성탄 컬럼 하부로 역세수(처리수)를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다. 또한, 생물활성탄에서의 생분해능 평가실험은 입상활성탄 연속 흡착실험과 비교해서 EBCT가 10~30분으로 다양하게 실험한 것을 제외하고는 다른 운전조건은 동일하게 하여 실험하였다.

**2.2.2. 오존 접촉실험**

오존 접촉조는 용량 10 L 용량으로 시료수를 오존 접촉조에 채운 후 오존을 연속적으로 접촉시키는 semi-batch 식이다. 오존 접촉조는 직경 10 cm, 높이 150 cm이며, 기·액접촉반응의 효율을 높이기 위해 하부에 원형 diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰다. 오존 발생장치는 OZAT<sup>®</sup> CFS-1A(Ozonix, Swiss)를 이용하였으며, 발생된 오존 양은 오존 모니터(PCI Ozone & Control System Inc., U.S.A.)에 자동적으로 산정되어 표시된다. 오존 접촉시간은 20분으로 고정하여 실험하였으며, 실험에 사용된 오존 농도는 1~5 mg/L로 하였다. 오존 처리수는 오존 접촉조에 30분 동안 방치하여 잔류오존이 충분히 수중의 유기물과 반응할 수 있도록 하였다. 이는 실험조건을 실제 정수장과 동일하게 해주기 위함으로 실제 정수장에는 오존 저류조가 있어 오존 접촉 후의 잔류오존이 수중에서 충분히 반응할 수 있도록 하는 목적과 수중의 잔류오존을 소비시켜 후단의 BAC 공정으로 유입되는 것을 방지하는 목적을 동시에 수행한다. 또한, 30분 동안의 저류시간 이후에 잔류하는 오존은 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 제거한 후에 실험에 사용하였다.

**Table 4.** Analytical Conditions of the GC/MSD

|  |
|--|
| GC(6890N, Agilent, U.S.A.)   |
| - Column : HP-5MS, 30 m(L)×0.25 mm(ID)×0.25 μm(film thickness)                           |
| - Inlet : Splitless mode   |
| - Injection port temp. : 200 °C  |
| - Oven Temp. : Temperature programed from 30 °C(7 min) to 90 °C at the rate of 10 °C/min |
| - post run 290 °C, 3 min   |
| MSD(5973N, Agilent, U.S.A.)  |
| - SIM mode(solvent delay time : 3.8 min)   |
| - Selected ion(m/z) : 88, 58   |

**2.2.3. 1,4-dioxane 분석**

1,4-dioxane은 GC/MSD(Agilent, U.S.A.)를 사용하여 분석하였으며, 시료 100 mL에 pesticide grade용 dichloromethane 10 mL로 추출하였다. 무수황산나트륨으로 추출용매 중의 수분을 제거한 후 질소농축기(TurboVap II, Zymma가, U.S.A.)를 사용하여 추출용매를 1 mL까지 농축한 후 분석에 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. Pilot-plant 연속 흡착실험**

신탄 및 사용탄에서의 1,4-dioxane에 대한 연속 흡착특성을 평가하기 위하여 bed volume(BV) 3600 정도까지 컬럼 실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서는 활성탄 재질별로 신탄과 사용탄에 대해서 흡착 및 생분해 특성을 나타낸 것으로 활성탄 신탄을 제외한 사용탄에서는 1,4-dioxane에 대한 제거율이 거의 없는 것으로 나타나고 있으며, 이것은 1,4-dioxane이 사용탄에 흡착되지도 않고, 부착 미생물에 의한 생분해도 일어나지 않는다는 것을 보여준다.

따라서 1,4-dioxane이 BAC(biological activated carbon) 단계에 접어들어 부착미생물의 개체수와 활성(activation)이 극대화된 상태에서도 전처리 산화공정이 없으면 생물분해가 되지 않는 것을 나타내고 있다.

Fig. 3(b)에는 활성탄 재질별로 신탄에서의 1,4-dioxane에 대한 파과곡선을 나타낸 것으로 석탄계 신탄(coal-virgin)은 BV 3600 정도에서 파과(breakthrough)에 도달하였고, 야자계 신탄(coconut-virgin)과 목탄계 신탄(wood-virgin)의 경우는 BV 1440과 144 정도에서 파과에 도달하여 3가지 재질의 활성탄 모두 운전 초기에 1,4-dioxane에 대한 활성탄의 흡착능이 소진되는 것으로 나타났다. 연속컬럼 흡착조로 유입되는 1,4-dioxane의 농도는 100 μg/L로 낙동강 수계에서의 1,4-dioxane의 검출에 관련된 MBC 시사매거진 2580의 보도<sup>11)</sup>에서 발표된 검출농도 보다 높지만 다른 유기합성물질들에 비해 활성탄에서 빨리 파과가 진행되는 것을 알 수 있다.<sup>12,13)</sup>

활성탄 신탄에서의 1,4-dioxane 흡착능을 평가하기 위하여 각각의 활성탄 재질별 신탄들의 파과시점(BV)까지의 유입농도와 유출농도를 가지고, 식 (1)에 나타난 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 X/M과 C<sub>e</sub>를 구하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었고, 이를 회귀분석하여 k와 1/n을 구하였다. 목탄계 활성탄의 경우는 파과시점이 너무 빨라서 Freundlich 등온흡착식을 적용하지 못하였다.

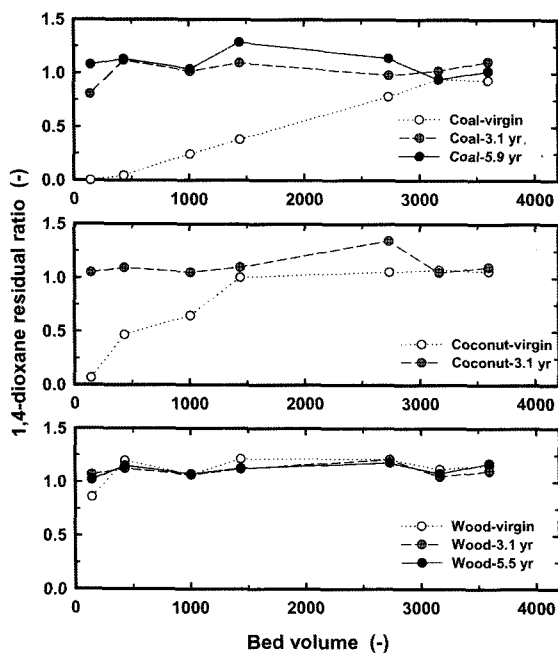
$$X/M = k \cdot C_e^{1/n} \tag{1}$$

X = the amount of solute adsorbed(μg)

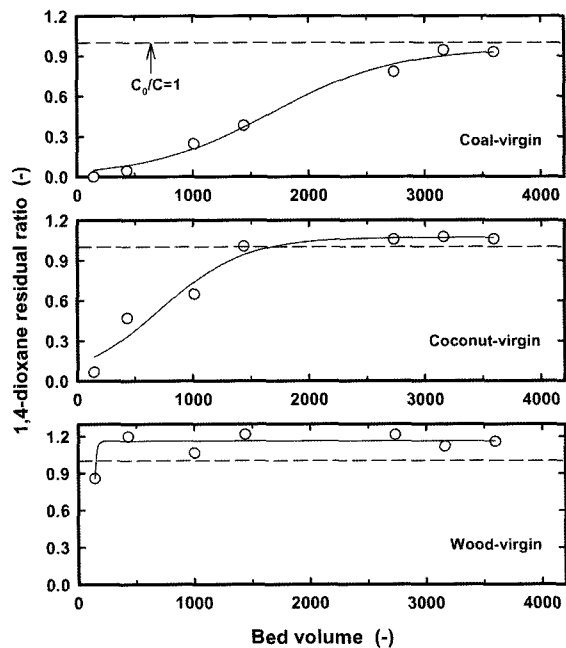
M = the weight of adsorbent(g)

C<sub>e</sub> = the solute equilibrium concentration(μg/L)

k, 1/n = constants characteristic of the system



(a) Adsorption and biodegradation



(b) Breakthrough curves

**Fig. 3.** Adsorption and biodegradation of 1,4-dioxane by coal-, coconut- and wood-based GACs and BACs.

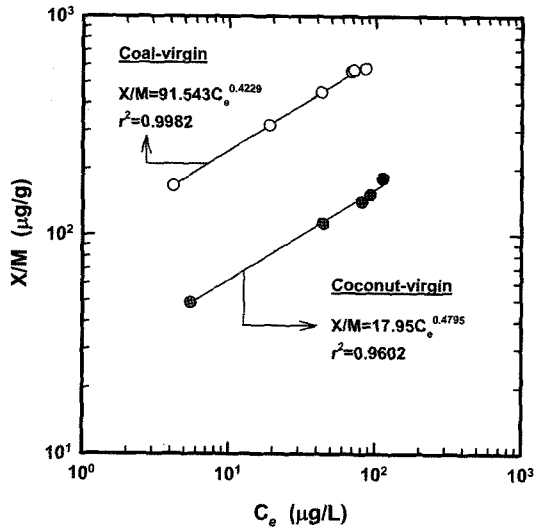


Fig. 4. Adsorption isotherm of 1,4-dioxane for coal- and coconut-based GAC.

3.2. 입상활성탄 수명과 활성탄 사용율

1,4-dioxane에 대한 활성탄 신탄들의 흡착용량(adsorption capacity)을 평가하기 위해 Snoeyink의 연구<sup>14)</sup>에서 활성탄 사용율(carbon usage rate: CUR)과 활성탄 수명(bed life: Y)을 구하기 위해 사용한 식 (2)와 식 (3)을 연속컬럼에서의 파라미터를 적용할 수 있는 식 (4)로 변형시켜 CUR과 bed life를 구하였다.<sup>13)</sup> 일반적으로 평형 흡착실험은 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하여 batch식으로 수행하는 것이나 이러한 조건은 실제 정수장의 활성탄 접촉조의 접촉 면적과 흡착시간과 같은 조건이 많이 바뀐 상태로 모든 활성탄이 평형상태를 이루지 않는 실제 정수장에서 batch 실험에서 도출된 값을 적용하는 것은 의미가 없다.

$$CUR(g/day) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_e)_0} \quad (2)$$

- $C_e$  = equilibrium concentration(µg/L)
- $C_0$  = influent concentration(µg/L)
- $C_1$  = desired effluent concentration(µg/L)
- $F$  = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)
- $(q_e)_0$  = amount adsorbed per unit mass of carbon at  $C_0$

$$Y(day) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_e)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \quad (3)$$

- $V$  : volume of adsorber(L)
- $\rho_{GAC}$  : apparent density(g/L)

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} F}{BV_{breakthrough}} \quad (4)$$

- $F$  = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)
- $BV_{breakthrough}$  : bed volumes to breakthrough [-]

Table 5. Adsorption capacity data of 1,4-dioxane in continuous column adsorption test

| Item                 | Unit                           | coconut (new) | coal (new) | wood (new) |
|----------------------|--------------------------------|---------------|------------|------------|
| Max. adsorption(X/M) | (µg/g)                         | 142.3         | 578.9      | 7.4        |
| $BV_{breakthrough}$  | (-)                            | 1438          | 3595       | 143.8      |
| Bed life(Y)          | (day)                          | 10            | 25         | 1          |
| CUR                  | (g/day)                        | 1.41          | 0.48       | 6.9        |
| k                    | [(µg/g)(L/µg) <sup>1/n</sup> ] | 17.9          | 91.5       | -          |
| 1/n                  | (-)                            | 0.4786        | 0.4229     | -          |

식 (1)~(4)를 이용하여 도출된 k, 1/n, CUR 및 bed life와 같은 흡착특성을 파악할 수 있는 지표들을 Table 5에 나타내었다. 활성탄 1g당 1,4-dioxane에 대한 최대 흡착량(X/M)은 석탄계 활성탄이 578.9로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 야자계 142.3, 목탄계 7.4로 나타났으며, 석탄계 활성탄이 야자계와 목탄계 활성탄에 비하여 최대 흡착량이 약 4.1배와 78.2배 정도 큰 것으로 조사되었다.

CUR의 경우 석탄계 활성탄은 1,4-dioxane의 제거를 위해 1일 0.48 g, 야자계나 목탄계 활성탄의 경우는 1.41 g 및 6.9 g의 활성탄을 사용하여야만 제어가 가능한 것으로 조사됨에 따라 석탄계 활성탄의 경우는 다른 재료의 활성탄들에 비해 적은 양으로도 1,4-dioxane을 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 활성탄의 흡착용량을 나타내는 k값의 경우 목탄계를 제외한 야자계와 석탄계 활성탄을 비교하여 보면 각각 17.9와 91.5로 나타나 석탄계 활성탄이 월등히 높은 k값을 나타내어 실험에 사용된 다른 재료의 활성탄에 비하여 1,4-dioxane 흡착용량이 큰 것으로 조사되었다.

3.3. 오존/생물활성탄에서의 1,4-dioxane 제거 특성

1,4-dioxane에 대한 오존과 오존/생물활성탄 공정에서의 제거 특성을 평가한 것을 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서는 1,4-dioxane 농도를 초기 100 µg/L로 하여 오존 투입 농도에 따른 제거특성을 평가하였다. 오존 투입농도 1 mg/L에서 23% 정도 제거율을 보였고, 오존 투입농도가 2, 3, 4 및 5 mg/L로 증가할수록 38%, 61%, 78% 및 87%로 1,4-dioxane 제거율도 상승하는 것으로 나타났다. 정수장의 경우 후오존 투입농도는 1~2 mg/L 정도이며, 이 정도의 오존 투입농도로는 후오존 공정으로 유입된 1,4-dioxane에 대해 40% 미만의 제거율을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 1,4-dioxane이 정수공정으로 유입되었을 경우 일반적으로 정수장에서 투입하고 있는 농도 이상의 오존 투입이 필요하며, 본 실험의 경우 100 µg/L를 유입농도로 가정하였을 경우 최소한의 오존 투입농도는 5 mg/L 이상이라는 것을 알 수 있었다.

100 µg/L의 1,4-dioxane을 오존 투입농도 2와 5 mg/L로 처리 후 잔존하는 1,4-dioxane 대해 미생물이 부착된 활성탄들 중 흡착능이 가장 낮으면서 부착 미생물의 개체수나 활성도가 비교적 높은 활성탄인 목탄계 5.5년 사용탄(wood-5.5 yr)으로 EBCT 10분에서 30분까지 처리한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 오존 투입농도를 2 mg/L로 하여 오존처리 하였

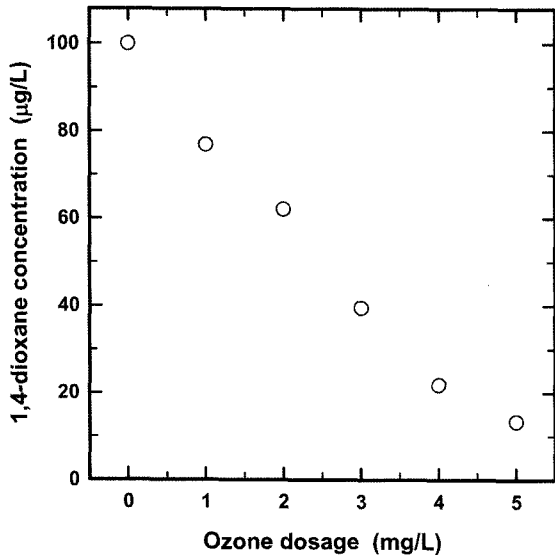


Fig. 5. Effect of ozone dosage on the removal of 1,4-dioxane.

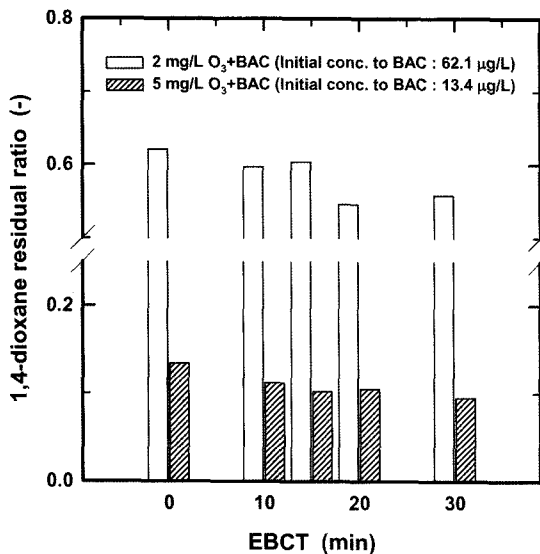


Fig. 6. 1,4-dioxane residual ratios according to several EBCTs on BAC process after 2 and 5 mg/L ozone treatment.

을 경우 잔존하는 1,4-dioxane 농도는 62.1 µg/L였으며, 5 mg/L로 오존처리한 경우는 잔존농도가 13.4 µg/L로 나타나 이 값들이 wood-5.5 yr BAC 컬럼으로 유입되는 초기 1,4-dioxane 농도이다. 따라서 초기 유입농도에는 다소 차이가 있었다.

Fig. 6을 보면 2 mg/L의 농도로 오존처리한 경우(2 mg/L O<sub>3</sub>+BAC)는 EBCT 10분 및 30분으로 처리한 경우에 1,4-dioxane 제거율이 BAC 처리 전에 비해 전체 제거율에서 2%와 6% 정도 증가한 것으로 나타났으며, 오존 투입농도가 5 mg/L인 경우(5 mg/L O<sub>3</sub>+BAC)는 EBCT가 10분~30분으로 길어질수록 제거율이 전체 제거율 2%~4%로 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 오존의 제거효율에 비해 생물활성탄(BAC) 공정에서의 제거율은 극히 미미한 것으로 조사되어, 오존/생물활성탄 공정을 갖춘 정수장의 경우 1,4-dioxane이 정수공정으로 유입될 경우 생물활성탄 공정의 EBCT를 증

가시키기 보다는 오존 투입농도를 증가시키거나 오존 접촉조의 체류시간을 증가시키는 방향으로 정수장을 운전해야 하는 것으로 조사되었다.

#### 4. 결론

오존과 활성탄 공정에서의 1,4-dioxane 제거특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 1,4-dioxane은 석탄계와 야자계 재질의 활성탄 신탄에서는 운전초기에는 흡착 제거되어지나, 목탄계 활성탄에서는 신탄에서도 거의 제거되지 않았으며, 석탄계 신탄은 BV 3600 정도에서 파과에 도달하였고, 야자계와 목탄계 신탄의 파과 시점은 BV 1440과 144 정도로 나타났다.

2) 활성탄 재질별 신탄에서의 1,4-dioxane에 대한 흡착특성을 조사한 결과, 활성탄 g당 1,4-dioxane에 대한 최대 흡착량(X/M)은 석탄계 활성탄이 578.9로 가장 높았으며, 다음으로 야자계 142.3, 목탄계 7.4로 나타났다. CUR의 경우 석탄계 활성탄은 0.48 g/일, 야자계와 목탄계 활성탄은 1.41 g/일과 6.9 g/일로 나타났다. 야자계와 석탄계 활성탄의 k값은 17.9와 91.5로 나타났다.

3) 오존 단독처리 공정에서의 1,4-dioxane 제거특성을 평가해 본 결과, 2 mg/L의 오존 투입농도에서는 1,4-dioxane의 제거율이 38%인 반면 5 mg/L 고농도 오존처리로 87%의 제거율을 나타내었다.

4) 전처리 산화공정이 없는 BAC 공정(3.1년 및 5년 이상 사용탄)에서는 부착 미생물에 의한 생물분해에 의한 제거는 없었으며, 2와 5 mg/L O<sub>3</sub>+BAC 공정에서 EBCT를 10~30분으로 하여 운전하였을 경우 오존 단독공정에 비해 2~6% 정도 제거율이 증가한 것으로 나타나 오존처리 후의 BAC 공정은 1,4-dioxane 제거에 큰 효과가 없었다.

5) 1,4-dioxane이 고도 정수처리공정으로 유입되었을 시 GAC 공정을 채택한 정수장의 경우 석탄계 신탄을 사용하는 것이 가장 바람직하며, 오존/BAC 공정의 경우는 BAC 접촉조의 EBCT를 증가시키는 운전 방법 보다 오존의 투입농도를 증가시키거나 오존 접촉조의 체류시간을 증가시켜 운전하는 방식이 1,4-dioxane 제거에 대해 효과적인 운전 방법으로 조사되었다.

#### 참고문헌

- Sandy, T., Grady, Jr. C. P., Meininger, S., and Boe, R., "Biological treatment of 1,4-dioxane in wastewater from and intergrated polyethylene terephthalate(PET)," *Proceedings of Annual Industrial Waters Technical and Regulatory Conference*, Charleston, SC, U.S.A., 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. Tech-*

- nol.*, **32**, 1588~1595(1998).
3. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme(NICNAS), 1,4-dioxane Priority Existing Chemical No. 7(1998).
  4. 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**, 1812~1818(1994).
  5. 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 Res.*, **38**, 2596~2604(2004).
  6. 임재림, 이경혁, 채선하, 김순홍, 안효원, "정수처리시스템에서 1,4-dioxane의 제거방안," *대한환경공학회지*, **26**(11), 1238~1243(2004).
  7. Kim, S. G., Choi, K. J., Lee, H. J., Ji, K. W., Yu, P. J., and Lee, Y. D., "Comparison of oxidations for 1,4-dioxane removal," Proceedings of 4th IWA Oxidation Technology Conference for Water and Wastewater Treatment, 15~17 May, Goslar, Germany(2006).
  8. Zenker, M. J., Borden, R. C., and Barlaz, M. A., "Occurrence and treatment of 1,4-dioxane in aqueous environments," *Environ. Eng. Sci.*, **20**, 423~432(2003).
  9. 한국표준협회, KS 활성탄 시험방법, KS M 1802(1998).
  10. 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부 고시 제1999-173호(1999).
  11. MBC 시사매거진 2580, 2004.. 6. 12. PM 10.
  12. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., and Kim, S. H., "Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol and bisphenol-A," *Chemosphere*, **58**, 1535~1545(2005).
  13. 손희중, 노재순, 김상구, 배석문, 강임석, "활성탄 공정에서의 염소 소독부산물 제거특성," *대한환경공학회지*, **27**(7), 762~770(2005).
  14. Snoeyink, V. L., "Adsorption of Organic Compounds," *In Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, 4th Ed., Edited by Pontius, F. W., McGraw-Hill Inc., New York, 781~855(1990).