

## 폴리에스테르 중합 공정에서 발생하는 1,4-dioxane의 분해를 위한 파일럿 규모의 광펜톤산화처리

소명호 · 한지선 · 한티힝 · 서장원 · 김창균<sup>†</sup>

인하대학교 환경공학과

(2008년 7월 3일 접수, 2008년 12월 23일 채택)

### Photo-Fenton Oxidation Treatment of Pilot Scale for the Decomposition of 1,4-dioxane Generated in a Polyester Manufacturing Process

Myung-Ho So · Ji-Sun Han · Thi-Hiep Han · Jang-Won Seo · Chang-Gyun Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Inha University

**ABSTRACT :** In this research, a polyester manufacturing company (i.e. K Co.) in Gumi, South Korea was investigated regarding the release of high concentrations of 1,4-dioxane(about 600 mg/L) and whether treatment prior to release should occur to meet with the level of the regulation standard (e.g., 5 mg/L in 2011). The pilot-scale (reactor volume, 10 m<sup>3</sup>) treatment system using Photo-Fenton Oxidation was able to remove approximately 90% of 1,4-dioxane under the conditions that concentrations of 2,800 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 1,400 ppm FeSO<sub>4</sub> were maintained along with 10 UV-C lamps (240 μW/cm<sup>2</sup>) illuminated during aeration. However, the effluent concentration of 1,4-dioxane was still high at about 60 mg/L. Thus, further investigation is needed to see whether the bench scale (reactor volume, 8.9 L) of activated sludge could facilitate the decomposition of 1,4-dioxane. As a result, 1,4-dioxane in the effluent has been decreased as low as about 2~3 mg/L. Consequently, Photo-Fenton Oxidation coupled with activated sludge process can make it possible to efficiently decompose 1,4-dioxane to keep up with that of the regulation standard.

**Key Words :** Photo-Fenton Oxidation, 1,4-dioxane, Polyester Wastewater, Activated Sludge Process

**요약 :** 본 연구에서는 폴리에스테르 중합폐수의 배출 원수에 약 600 mg/L의 고농도로 존재하는 1,4-dioxane을 5 mg/L 이하까지 (2011년 규제 시행) 제거할 수 있는 고급산화공정의 현장 적용 기술을 개발하고자 구미지역 폴리에스테르 제조회사 중 K사의 폐수처리 시설을 선정하여 연구를 하였다. 공기의 공급 하에 광펜톤산화반응을 K사에 설치된 pilot에서 운전하였다. 막대형 산기관을 통해 공기를 공급하면서 10개의 UV-C 램프(240 μW/cm<sup>2</sup>)의 조사 하에 과산화수소(2,800 ppm)와 철염(1,400 ppm)을 주입하였을 때 1,4-dioxane의 제거 효율이 2시간 만에 90%까지 나타나는 결과를 도출할 수 있었다. 그러나 처리수의 1,4-dioxane 농도는 약 60 mg/L으로 여전히 높았다. 그리하여 후속 처리로 bench-scale의 활성슬러지공정(V=8.9 L)을 이용하여 광펜톤산화 처리수 내의 1,4-dioxane 제거 가능성을 평가하였다. 그 결과로서 활성슬러지공정의 유출수내의 1,4-dioxane의 농도는 약 2~3 mg/L까지 저감되었으며 이를 통해, 광펜톤산화공정과 활성슬러지공정의 연계처리를 통해 1,4-dioxane 배출 허용기준(5 mg/L, 2011년)에 부합될 수 있는 효과적인 처리공정임을 입증하였다.

**주제어 :** 광펜톤산화, 1,4-dioxane, 폴리에스테르 중합폐수, 활성슬러지공법

### 1. 서론

1,4-dioxane은 1,1,1-trichloroethane과 같은 염소계 용매의 안정제와 제조업 분야의 용매로서 주로 사용되었으며,<sup>1)</sup> ethylene glycol 혹은 ethylene oxide을 함유하는 여러 화학적 공정에서 부산물로서 1,4-dioxane이 발생되고 있다.<sup>2)</sup> 현재 미국 EPA (Environmental Protection Agency)에 의해 1,4-dioxane은 독성이 있는 화학물질로 class 2B carcinogen으로 분류되고 있으며,<sup>3)</sup> 쥐를 이용한 독성실험에서 고환에 종양이 발생하는 현상 등의 내분비계 교란물질로 작용하

는 것으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

1,4-dioxane은 기존의 생물학적 처리로는 분해가 어려운 난분해성 물질로서<sup>6)</sup> 하수처리시설, 토양 및 합성 유기물(SOCs)에서 배양된 미생물에 의한 호기 상태에서의 생분해는 크지 않은 것으로 보고되고 있다.<sup>7-10)</sup> 활성탄 흡착 및 공기 탈기에 의한 1,4-dioxane의 제거는 효율이 낮으며, 물리적 처리방법 중 증류에 의한 1,4-dioxane의 제거가 가장 효율이 높은 것으로 알려져 있으나 비용의 측면에서 문제가 되고 있다.<sup>11)</sup> 이와 같은 이유로 1,4-dioxane의 화학적 처리 방법이 대안으로 고려되고 있으며, 그 중에서 AOPs (Advanced Oxidation Processes)가 높은 1,4-dioxane 제거 효율을 보이고 있다. 차아염소산나트륨(NaClO)과 펜톤시약(Fenton's reagent)을 이용한 1,4-dioxane 분해,<sup>12)</sup> O<sub>3</sub>/

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: cgk@inha.ac.kr  
Tel: 032-860-7561

Fax: 032-865-1425

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>을 이용한 1,4-dioxane의 분해 및 생분해성 향상,<sup>13)</sup> UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 산화<sup>14)</sup> 및 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 1,4-dioxane의 분해<sup>15)</sup> 등 다양한 방법들이 시도되었으며 높은 처리 효율을 보였다. 또한 AOPs와 공기에 의한 폭기의 병합처리 시 산화력이 증가하여 1,4-dioxane의 분해 속도가 증가하는 것으로 밝혀졌다.<sup>13,16)</sup> 그러나 AOPs의 높은 효율에도 불구하고 aldehydes와 organic acids의 분해산물의 형성 가능성,<sup>17)</sup> 탁도가 높은 폐수에 대한 UV 적용 시 차폐에 의한 효율 감소, bromide를 함유한 1,4-dioxane으로 오염된 폐수를 O<sub>3</sub>을 이용하여 산화시킬 경우 발암가능성이 있는 bromate의 형성 및 OH·의 scavenger로 작용하는 carbonate와 bicarbonate에 의한 오염물질의 산화 저해<sup>18,19)</sup> 등을 고려해야만 하는 단점을 가지고 있다.

현재 낙동강 수계로 배출되는 방류수에 1,4-dioxane을 함유하고 있는 사업체는 주로 구미공단에 위치한 화학섬유업체로서 폴리에스테르 중합공정에서 1,4-dioxane이 부산물로 생성되어 문제가 되고 있다. 화학섬유업체는 대기업에서부터 영세기업까지 다양하며 현재 국내섬유시장의 악화로 인해 그의 적절한 처리에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 이와 더불어 2011년 1월 1일부터 1,4-dioxane의 배출허용기준을 5 mg/L 이하로 법적으로 규제할 예정으로 되어있어 1,4-dioxane에 대한 화학섬유업체의 관심이 고조되고 있다. 그러나 현재 모든 화학섬유업체의 폴리에스테르 중합공정에서 배출되는 1,4-dioxane을 처리하기 위한 구체화된 방안이 없어 더욱 어려운 실정에 처해 있다. 이에 따라 본 연구에서는 위의 문제점을 해결할 방안으로 폴리에스테르 중합공정에서 발생하는 폐수 중의 고농도의 1,4-dioxane을 분해하기 위해 pilot scale의 광펜톤산화장치를 이용하였으며, 그 처리수의 생물학적 처리 적용 가능성을 평가하기 위해 bench scale의 활성슬러지공정을 이용하여 연계처리 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 연구 대상 현장

폴리에스테르 중합폐수의 배출 원수에 450~650 mg/L의 고농도로 존재하는 1,4-dioxane을 90% 이상 제거할 수 있는 고급산화공정의 현장적용기술을 개발하고자 구미지역 폴리에스테르 제조 회사 중 K사의 폐수처리 시설을 선정하여 본 연구를 실시하였다. K사는 경북 구미시에 위치한 화학섬유제조 회사로 나일론, 폴리에스테르사, 타이어코드지 및 베이스필름을 주로 생산하고 있다. 생산 공정 중 terephthalic acid와 ethylene glycol을 주원료로 사용하는 폴리에스테르 중합공정의 부산물로서 고농도의 1,4-dioxane이 발생되고 있다.<sup>2)</sup> 본 연구 대상 폐수의 경우 매우 맑고 투명한 상태였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

본 연구에서 이용된 폐수의 pH는 3.5로 산성의 특성을 띄고 있다. 폴리에스테르 중합공정에서 배출되는 폐수의 경우 온도가 60℃로 고온이지만 본 연구에서는 배출 원수

**Table 1.** Characteristics of influent wastewater

Parameters	pH	Temp. (°C)	TSS (mg/L)	TOC (mg/L)	1,4-dioxane (mg/L)
Value	3.5	30	3-5	3,000	600

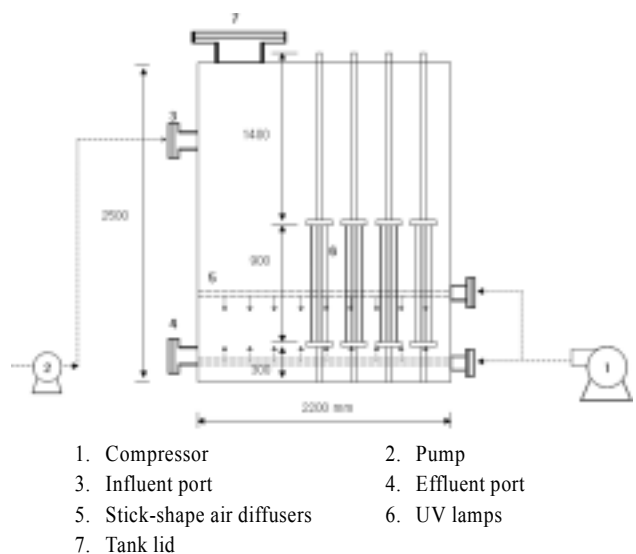
를 집수조에 저장하였다가 이용하였다. 이때 사용된 폐수의 온도는 30℃였다.

### 2.2. 실험장치

#### 2.2.1. Pilot-scale의 광펜톤산화장치

반응기의 재질은 강산성의 폴리에스테르 중합폐수에 견딜 수 있는 유리섬유강화플라스틱(FRP, Fiber Glass Reinforced Plastic)을 사용하였으며, 반응기의 용량은 10 m<sup>3</sup>이었다. 광펜톤산화장치의 구성은 Fig. 1에 나타내었다.

길이 845 mm, 직경 15 mm, 전력 68 W 및 UV 강도 12 mW/cm<sup>2</sup>의 사양을 가지는 10개의 UV-C 램프(First Light Technologies, Inc.)를 직경 22 mm 및 길이 1,000 mm 석영관에 넣어 봉합한 후 반응기 내부에 수직으로 설치하였다. 석영관 상, 하단 부분은 강산성의 폐수에 의한 산화를 방지하기 위하여 폴리프로필렌(PP, Polypropylene) 파이프와 teflon 재질의 재료를 이용하여 밀폐하였다. 또한 UV 조사에 영향을 미칠 수 있는 석영관 표면의 화학 슬러지 제거를 위해 UV 램프를 각각 독립적으로 고정하는 UV 홀더 장치를 이용하여 반응기에서 쉽게 분리하여 주기적 슬러지를 제거할 수 있도록 하였다. 그리고 OH·의 생성 촉진 및 반응 폐수의 효율적인 교반을 위하여 막대형 산기관을 반응기의 하부와 중간 높이에 각각 설치하여 압축공기를 2~4 L/min 유량으로 미세 공기방울이 반응기 내부로 일정하게 공급되도록 하였다. 광펜톤산화장치의 운영은 5 m<sup>3</sup>의 폐수에 조건별로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 FeSO<sub>4</sub>를 첨가하여 회분식으로 2, 4, 6 및 8시간 반응을 시켰다. 각



**Fig. 1.** Schematic diagram of the Photo-Fenton Oxidation Process installed as a pilot-scale plant at K Co.

조건별 반응 종료 후 1 L의 샘플을 채취하였고 NaOH를 사용하여 pH를 7.3~7.5로 조절한 후, 폐수를 정지시켜 화학슬러지를 분리 및 제거하였다.

2.2.2. Bench-scale의 활성슬러지장치

폴리에스테르 중합공정에서 발생하는 1,4-dioxane 함유 폐수를 처리하기 위한 pilot-scale의 광펜톤산화장치의 처리수에 대한 연계처리 가능성을 평가하기 위하여 이용한 bench-scale의 활성슬러지장치는 아크릴로 제작된 직육면체 반응기로 높이 350 mm, 가로, 세로 170 mm이었다. 처리수의 유출을 위하여 장치의 바닥에서 815 mm 높이에 지름 8 mm의 원형 유출구를 설치하였으며 반응조의 유효용량은 8.9 L로 하였다. 반응조 바닥에 산기관을 설치하여 포기를 실시하였으며 원형의 침전조(유효용량 5.6 L)를 사용하여 SS 제거 및 침전된 슬러지의 반송을 가능케 하였다.

활성슬러지 반응조로 유입된 폐수는 광펜톤산화장치의 처리수를 이용하였으며 미생물의 성장에 필요한 질소와 인을 공급하기 위하여 NH<sub>4</sub>Cl (6 mg-N/L) 및 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (1.2 mg-P/L)를 사용하여 BOD:N:P의 비율을 100:5:1로 유지시켰다. 본 연구에서 활성슬러지장치를 운영하기 위해 구미시에 위치한 화학섬유업체 중 활성슬러지공정을 이용하여 1,4-dioxane을 처리하고 있는 H사의 활성슬러지를 식종하여 사용하였다. 폐수는 펌프를 이용하여 8.9 L/day의 속도로 연속 주입하여 반응조의 상부에서 자유낙하 하도록 하였으며, 처리수는 수두차에 의하여 유출구로 자연유출 되도록 하였다. 본 연구에서 활성슬러지공정의 운전 조건은 Table 2와 같다.

2.3. 분석방법

1,4-dioxane을 분석하기 위한 전처리 방법으로는 액-액 추출법<sup>20)</sup>을 사용하였다. 시료 10 mL에 내부표준용액, 2-bromo-1-chloropropane (AccuStandard) 20 mg/L을 20 µL, 염화나트륨(Reagents DUKSAN) 2 g, 추출용매로 MTBE (J.T. Baker) 10 mL를 주입하여 2분간 분액깔때기를 이용하여 추출하였다. 분리된 수층을 버리고 위와 같은 방법으로 반복하여 다시 추출을 한 후 무수황산나트륨(Reagents DUKSAN) 과 여지(Phase Separation, Whatman)를 사용하여 수분 및

불순물을 제거한 후 질소농축기(TurboVap II, Zymark Co.)를 이용하여 1 mL까지 농축을 하였다. 위와 같이 준비된 시료에 대하여 GC-MS (Agilent Technologies 6890N)를 이용하여 1,4-dioxane을 측정하였다. 이때 사용된 컬럼은 Ultra-2 (25 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 µm, film thickness)였으며, 운반 가스로는 He을 1 mL/min으로 하였다. 유입구의 온도는 200 °C, Transfer line의 온도는 280 °C였다. 오븐의 온도 조건은 35 °C에서 7분, 20 °C/min으로 90 °C, 30 °C/min으로 200 °C까지 승온 조작을 하였다. 분석 종료 후 컬럼 안의 잔여 물질을 제거하기 위하여 260 °C에서 2분간 유지를 하였다. SIM 모드로 정량을 하였으며 solvent delay time은 3.5분이었다.<sup>20)</sup>

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 과산화수소의 주입량에 따른 영향

폴리에스테르 중합공정에서 발생하는 1,4-dioxane 함유 폐수의 pH는 3.5 정도였으며, 별도의 pH 조정 없이, 광펜톤산화장치의 과산화수소 주입량에 따른 효율을 비교하기 위하여 UV와 과산화수소만을 이용하여 1,4-dioxane 분해 효율을 비교하였다. Esplugas<sup>21)</sup>은 AOPs를 이용한 phenol의 분해 실험에서 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우에 반응 영향인자로서 pH는 무관한 것이며, 단지 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량, 자외선 강도 등에 의해 그 효율이 결정 된다고 하였다. 또한 Safarzadeh<sup>22)</sup> 등은 UV/Visible-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 1,4-dioxane을 포함한 다양한 유기 오염물이 존재하는 산업폐수를 처리할 경우, 특별히 원수의 pH를 조정하지 않고 곧바로 처리해도 결과에는 영향이 없다고 보고하였다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>은 매우 강력한 산화 물질인 OH·을 발생시키고 이러한 OH·은 유기 화합물(RH)을 산화 시켜 유기 라디칼(R·)을 생산하며, 이렇게 생산된 유기 라디칼은 반응성이 높아 산화가 더욱더 진전된다. 여기에 관계된 주 반응식은 다음과 같다.<sup>20)</sup>

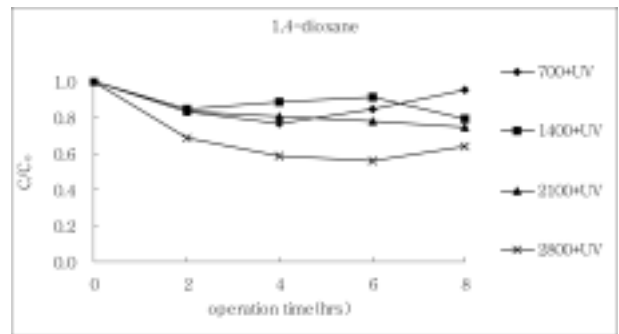
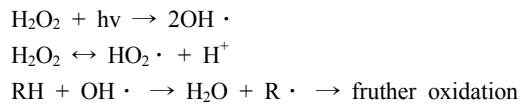


Fig. 2. The removal efficiencies of 1,4-dioxane according to the various concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(ppm) at pH(3.5) & Temp.(30 °C).

Table 2. Operation condition of activated sludge reactor

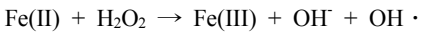
Parameters	Unit	Values
pH	-	7.3-7.5
Temp. <sup>25)</sup>	°C	35
DO	mg/L	2-3
HRT	hrs	12-24
SRT	days	15
MLSS	mg/L	3,000
Recycle rate	-	0.7 · Q

\* Q= Flow rate of influent

운전 중 공기공급과 교반을 위해 반응조 하부에 위치한 하나의 막대형 산기관을 작동하였다. 10개의 UV-C 램프와 700, 1,400, 2,100 및 2,800 ppm 농도의 과산화수소를 30℃의 폐수 5 m<sup>3</sup>과 회분식으로 2, 4, 6 및 8시간씩 반응시켜 1,4-dioxane의 분해 효율을 비교 평가하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 과산화수소의 농도가 증가할수록 1,4-dioxane의 제거율이 증가하였다. 과산화수소의 농도가 2,800 ppm인 UV조사 조건(2,800+UV)에서 가장 높은 1,4-dioxane 제거 효율을 보였으며, 반응 시간 8시간 후의 1,4-dioxane 제거 효율은 36.3%로 나타났다.

3.2. 과산화수소와 철염의 주입량에 따른 영향

광펜톤산화공정에서 OH·을 발생시키는 것은 Fe(II)에 의해서 발생되는 것을 적용한 것이고, 그 반응식은 다음과 같다.



위의 식은 펜톤반응으로 이미 알려진 식이며 높은 산화력을 가지고 있다.<sup>26)</sup> 과산화수소 주입량 변화에서 효율이 가장 높았던 2,800 ppm을 기준으로 UV 조사 하에 과산화수소와 철염의 비를 1:0 (2,800+UV), 1:0.5 (2,800:1,400) 및 1:1 (2,800:2,800)로 변화시키면서 폐수 5 m<sup>3</sup>에 대하여 광펜톤산화반응을 수행하였다. 그리고 동시에 반응조 하부에 위치한 하나의 산기관을 운영하여 공기 공급 및 교반을 실시한 결과는 Fig. 3과 같다.

UV 조사 하에 과산화수소와 철염의 농도가 2,800:2,800 ppm의 경우 반응 8시간 후 1,4-dioxane의 제거 효율이 52%로 가장 높았다.

3.3. 폐수의 온도에 따른 영향

K사의 폴리에스테르 중합공정에서 발생하는 1,4-dioxane을 함유하는 중합폐수의 온도는 60℃이다. 그러나 유량조절조에 폐수를 저장할 경우 폐수의 온도는 30℃로 저하되었다. 폐수의 온도에 따른 영향을 평가하기 위해 폐수의 온도를 30℃와 60℃의 두 조건에서 반응조 하부에 위치

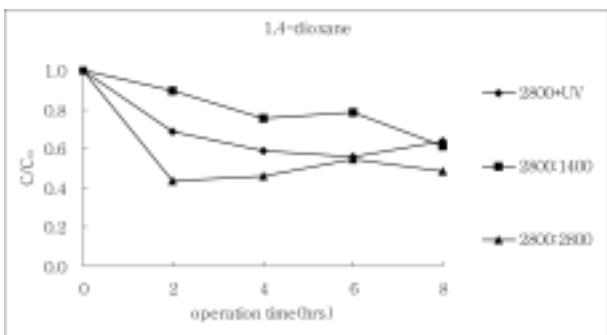


Fig. 3. The removal efficiencies of 1,4-dioxane according to the varying ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(ppm) and FeSO<sub>4</sub>(ppm) at pH(3.5) & Temp.(30℃).

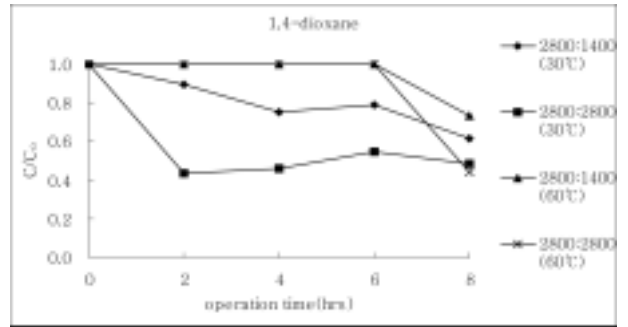


Fig. 4. The removal efficiencies of 1,4-dioxane according to different temperature of wastewater at pH(3.5).

한 하나의 산기관을 운영하여 공기 공급을 해주면서 폐수 5 m<sup>3</sup>에 대하여 1,4-dioxane 처리실험을 하였다. 10개의 UV-C 램프의 조사 하에 과산화수소와 철염의 양을 2,800:1,400 및 2,800:2,800 ppm으로 하여 1,4-dioxane의 제거 효율을 비교하였다. 폐수의 온도에 따른 영향 결과는 Fig. 4와 같다.

폐수의 온도가 60℃일 때, 반응 6시간까지 1,4-dioxane의 분해는 나타나지 않았으며 반응 8시간 후 과산화수소와 철염이 2,800:2,800 ppm(60℃) 조건에서 약 60%의 1,4-dioxane이 제거되는 결과를 보였다. 이와 달리 폐수의 온도가 30℃인 경우, 반응 2시간부터 1,4-dioxane의 분해가 시작되었으며 과산화수소와 철염이 2,800:2,800 ppm(30℃) 조건에서 반응 8시간 후 1,4-dioxane이 약 50%까지 제거되었다. 이를 통해 폐수의 온도 증가에 따른 1,4-dioxane의 제거효율의 증가는 크게 나타나지 않았다.

3.4. 공기접촉에 따른 영향

AOPs(Advance Oxidation Processes) 공정에 공기를 공급해주는 조건에서 1,4-dioxane의 분해 속도가 빠르다는 것이 밝혀졌다.<sup>13,16)</sup> K사에 설치된 광펜톤산화장치는 2개의 막대형 산기관이 각각 탱크의 바닥 부근과 중앙 부근에 설치되어 있다. 중앙에 설치되어 있는 막대형 산기관은 폭기 시 아래 방향의 45° 각도로 공기가 방출되며, 바닥 부근의 산기관은 45° 각도로 위쪽으로 폭기가 되도록 설계가 되었다. 광펜톤산화장치를 운영할 때 바닥부근의 막대형 산기관 1개만 운영하여 교반 및 공기 공급을 실시하였다. 처리 대상 폐수의 양은 5 m<sup>3</sup>이었으며, 폐수의 온도는 30℃로 유지하였다. 바닥 부근의 막대형 산기관만 운영되었을 경우 공기공급량을 50%, 바닥과 중앙의 막대형 산기관이 동시에 운영되었을 경우 공기공급량을 100%로 표시하였다. 공기접촉에 따른 광펜톤산화장치의 운영결과는 Fig. 5에 나타내었다.

1개 혹은 2개의 막대형 산기관이 운영될 때 폐수의 DO는 약 2 mg/L로 비슷하였다. 막대형 산기관이 한 개만 운영될 때보다 상하로 두 개가 운영될 때의 1,4-dioxane의 제거 효율이 높은 것으로 나타났다. 공기 탈기에 의한 1,4-dioxane의 제거는 효율이 낮은 것으로 알려져 있으며<sup>11)</sup> 이

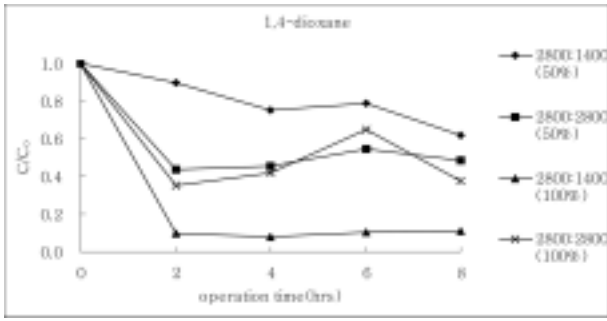


Fig. 5. The removal efficiencies of 1,4-dioxane according to different aeration modes at pH(3.5) & Temp.(30°C).

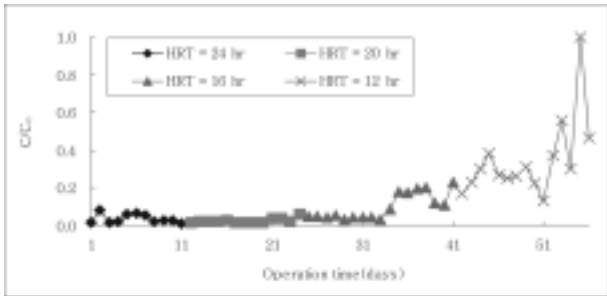


Fig. 6. The removal efficiency of 1,4-dioxane by using the Activated Sludge Process(bench-scale) after being treated by Photo-Fenton Oxidation Process.

는 단순하게 공기의 접촉이 1,4-dioxane의 제거 효율에 큰 영향을 주는 것으로 보고되었다. 막대형 산기관이 두 개가 작동되고 UV 조사 하에 과산화수소와 철염의 농도가 2,800 : 1,400 ppm일 때의 1,4-dioxane의 제거 효율은 2시간 만에 90%까지 증가하는 결과를 나타내었다. 위와 같은 조건에서 과산화수소와 철염의 농도가 2,800 : 2,800 ppm의 경우 막대형 산기관이 하나만 작동하였을 때의 결과와 많은 차이를 보이지 않았다. 이를 통해 본 연구에서 공기의 접촉이 크며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 FeSO<sub>4</sub>의 주입 비율이 2 : 1일 경우 최적의 조건으로 판단된다.

### 3.5. 활성슬러지공정에 의한 광펜톤산화 처리수의 연계 처리

H사의 활성슬러지를 이용하여 bench-scale의 활성슬러지 공정을 이용하여 광펜톤 산화 처리수의 연계 처리 가능성을 평가하고자 하였다. 광펜톤산화 처리수의 pH 3.5를 NaOH를 이용하여 pH 7.3~7.5로 조절하여 화학슬러지를 침전시킨 후 상등수를 활성슬러지공정으로 유입시켜 주었다. H사 활성슬러지의 미생물 근연종은 *Methylibium petroleiphilum* PM1으로 호기성 조건에서 1,4-dioxane과 같은 에테르 계열의 methyl tertiary-butyl ether(MTBE)를 분해하는 미생물로 알려져 있으며 H사의 활성슬러지에서 19.6%의 높은 비율로 존재하고 있는 것으로 나타났다.<sup>23)</sup> bench-scale의 활성슬러지 공정을 이용한 1,4-dioxane의 제거 효율에 대한 결과는 Fig. 6과 같다.

유입된 폐수의 1,4-dioxane 농도는 약 100 mg/L 정도였으며 활성슬러지 공정에 의한 1,4-dioxane 처리 효율은 97% 이상(HRT; 20 hr)으로 처리수의 1,4-dioxane 농도는 2~3 mg/L였다. 1,4-dioxane은 전통적인 생물학적인 방법으로는 처리가 어려운 물질이라고 알려져 있지만,<sup>16)</sup> 본 연구의 결과를 통해 광펜톤산화에 의한 원폐수 중 1,4-dioxane의 생분해도 증가는 활성슬러지 공정과의 연계처리 시 1,4-dioxane을 더 높은 효율로 처리하여 법적 기준치를 만족시킬 수 있는 것으로 나타났다.

## 4. 결론

본 연구에서는 K사 현장의 폴리에스테르 중합공정에서 발생하는 폐수 중에 450~650 mg/L의 고농도 1,4-dioxane을 분해하기 위해 pilot scale의 광펜톤산화장치를 설치하여 실험하였다. 반응기 바닥에서 하나의 막대형 산기관에 의해 공기를 공급 하면서 과산화수소와 10개의 UV 램프만 이용한 경우 2,800 ppm의 과산화수소가 주입 되었을 때 반응 8시간 후의 1,4-dioxane 제거 효율은 36.3%였다. 광펜톤산화공정이 운영되었을 때 과산화수소와 철염의 농도가 각각 2,800 ppm의 경우, 반응 8시간 후에 1,4-dioxane의 제거효율이 가장 높은 52%를 보였다. 폐수의 온도를 30°C와 60°C로 조절을 하여 온도에 따른 1,4-dioxane의 제거 효율을 비교 평가하고자 하였으나 온도에 따른 효율의 변화는 나타나지 않았다. 막대형 산기관이 2개가 운영되어 공기가 분산되어 폐수와 접촉 용적이 증가하자 1,4-dioxane의 제거 효율이 반응 2시간 만에 90%까지 증가하는 결과가 나타났다. 그러나 높은 처리 효율에도 불구하고 처리수의 1,4-dioxane 농도는 약 60 mg/L으로 여전히 높아 후속공정에 의한 연계처리가 요구되었다. 그리하여 활성슬러지공정과 연계하여 1,4-dioxane을 저감하고자 하였다. bench scale의 활성슬러지공정을 운영한 결과 처리수의 1,4-dioxane는 2~3 mg/L까지 제거 되었다. 광펜톤산화공정과 활성슬러지공정의 연계 처리에 의해 1,4-dioxane은 그 법적 기준치를 만족시킬 수 있었으며, 폴리에스테르 제조 회사의 1,4-dioxane의 효율적인 처리를 위한 규격화된 공정으로 고려될 수 있을 것으로 판단되었다.

## 사사

이 논문은 2007년도 차세대 핵심환경기술개발사업의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Chemical Marketing Report(1998); Sax and Lewis(1993); sittin(1991); USITC(1994).
2. Popoola, A. V., "Mechanism of reaction involving the formation of dioxane byproduct during the production of

- poly (ethylene terephthalate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1875~1877(1992).
3. Sittig, M. (Ed), "Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens," Noyes Publishers, NJ(1991).
  4. Stepanov M. G., Arutyunyan A. V., "Impaired central regulation of reproductive function due to unfavorable environmental factors (In Russian)," *Vopr Med Khim*, **41**(5), 33~35(1995).
  5. NICNAS(National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme), 1,4-Dioxane, Priority Existing of Chemical, **7**(1998).
  6. Francis, A. J., Iden, C. R., Nine, B. J., Chang, C. K., "Characterization of organics in leachates from low-level radioactive waste disposal sites," *Nucl. Technol.*, **50**, 158~163(1980).
  7. Mihaela, I. S., James, R. B., "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).
  8. Mills, E. T., Stack, V. T., "Biological oxidation of synthetic organic chemicals," *Proc. 8th Ind. Waste Conf.*, **83**, 492~517(1954).
  9. Fincher, E. L., Payne, W. J., "Bacterial utilization of glycol ethers," *Appl. Microbiol.*, **10**, 542~547(1962).
  10. Francis, A. J., "Proceedings of the international symposium on environmental migration of long-lived radionuclides," *International Atomic Energy Agency: Vienna*, 415~419 (1982).
  11. Ware, G. W., "p-Dioxane, in reviews of environmental contamination and toxicology," *Springer Verlag, New York*, **106**, 113~121(1998).
  12. Klecka, G. M., Gonsoir, S. J., "Removal of 1,4-dioxane from wastewater," *J. Hazard. Mater.*, **13**, 161~168(1986).
  13. Adams, C. D., Scanlan, P. A., Secrist, N. D., "Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1812~1818(1994).
  14. Mill, T., Gould, C. W., "Free-radical oxidation of organic phosphoric acid salts in water using hydrogen peroxide, oxygen, and ultraviolet light," *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 205~208(1979).
  15. Hill, R. R., Jeffs, G. E., Roberts, D. R., "Photocatalytic degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **108**, 55~58(1997).
  16. Swope, H. G., Kenna, M., "Effect of organic compounds on biochemical oxygen demand," *Sew. Ind. Waters Eng.*, **21**, 467(1950).
  17. Burgess, M., Comments on draft, "Treatment technologies for 1,4-Dioxane: fundamentals and field Applications," EPA(2005).
  18. Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR), "Remediaion technologies screening matrix and reference guide," Version 4.0, [http://www.frtr.gov/matrix2/\(2006\)](http://www.frtr.gov/matrix2/(2006)).
  19. Horst, J. F., Comments on draft "Treatment technologies for 1,4-Dioxane: fundamentals and field applications," ARCADIS(2005).
  20. Park, Y. M., Pyo, H. S., Park, S. J., and Park, S. K., "Development of the analytical method for 1,4-dioxane in water by liquid-liquid extraction," *Anal. Chim. Acta*, **548**, 109~115(2005)
  21. Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Rodriguez, E. P. M., "Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation," *Water Res.*, **36**, 1034~1042 (2002).
  22. Ali, S. A., James, R., Bolton and Stephen, R. C., "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water," *Water Res.*, **31**(4), 787~798(1997).
  23. 한지선, 소명호, 김창균, "폴리에스테르 중합폐수의 활성슬러지 공정에서의 1,4-다이옥산 제거 및 16S rDNA에 의한 미생물 군집특성 평가," *대한환경공학회지*, **30**(4), 393~400(2008).
  24. 김창균, 한지선, "1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치," 특허출원, 출원번호: 10-2008-0045425 (2008).
  25. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., "Photochemical processes for water treatment," *Chem. Rev.*, 671~698 (1993).
  26. Lipczynska-Kochany, E., "Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction," *Chemosphere*, **22**(5,6), 529~539(1991).