

수질환경

O₃/H₂O₂를 이용한 1,4-dioxane의 산화에 미치는 H₂O₂ 농도의 영향

서명교* · 강대중** · 박진도** · 이학성** · 서정호***

*부산시 진구 양정동 동의과학대학 의무행정과

**울산시 남구 무거동 울산대학교 공과대학 생명화학공학과

***울산시 남구 무거동 울산과학대학 환경생활화학과

〈초록〉

O₃/H₂O₂를 이용하여 1,4-dioxane의 산화처리에 미치는 H₂O₂ 농도의 영향에 대하여 고찰하였다. 또한 1,4-dioxane의 생물학적 분해가능성도 파악하였다. 실험은 bubble column reactor를 이용하여 수행되었으며, 여러 pH 및 H₂O₂ 조건에서 수행되었다. H₂O₂ 농도가 40 - 120 mg/L 범위에서, 초기 H₂O₂ 농도가 높을수록 1,4-dioxane의 제거율 및 생물분해성도 증가하였다.

1. 서론

1,4-dioxane은 세정제, 페인트, 광택제, 니스, 코팅제, 먼, 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 있다¹⁾.

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 있으며, 또한 OH· 라디칼을 소모시키는 scavenger로도 작용할 수 있다.

본 연구는 O₃/H₂O₂(PEROXANE)공정에 의해 난분해성물질로 알려진 1,4-dioxane을 산화시킬 때 초기 과산화수소, 과산화수소 소모량 및 초기 pH 변화에 따른 제거특성을 고찰하고, 생물학적 분해 불가능한 1,4-dioxane을 생물학적처리가 가능한 중간생성물로 전환시키는 전처리 공정으로의 이용가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 고급산화공정(O_3/H_2O_2) 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타낸 것과 같다. 오존 접촉반응기의 용량은 5L(160cm H × 10cm D)로 아크릴로 제작하였다.

H_2O_2 의 농도 및 초기 pH 변화에 따른 1,4-dioxane의 분해정도를 확인하기 위하여 99.0% 이상의 원액을 증류수에 희석하여 20,000ppm으로 stock solution을 조제하여 냉장고에 보관하면서, 실험할 때 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 초기 과산화수소의 농도는 0~120ppm으로 실험 조건에 따라 투입하였다. pH의 변화는 6.0~9.0으로 조절하여 실험하였다.

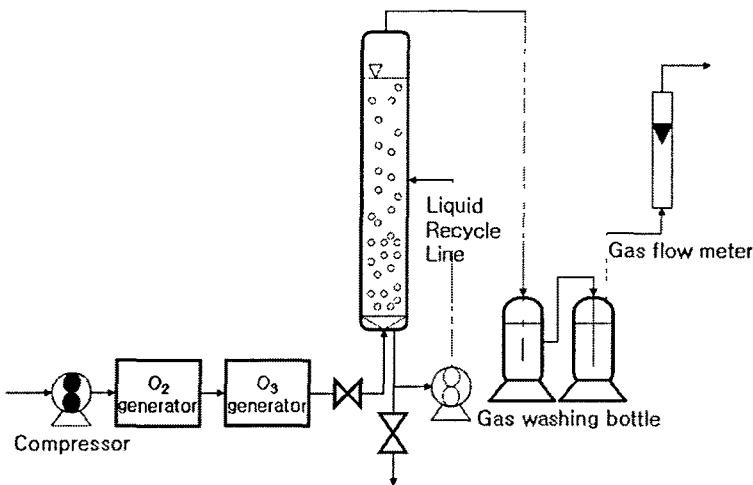


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

시료는 일정한 간격으로 반응기의 중간부위에서 채취하여 실험을 실시하였다. 분석항목은 1,4-dioxane의 농도, BOD, COD_{Cr}, TOC(total organic carbon), 반응기 내 폐수 중의 O_3 농도와 H_2O_2 의 농도를 측정하였다. 배출되는 가스 중의 미반응 오존의 농도를 확인하기 위하여 2%-KI용액이 담긴 흡수병 2개를 설치하여 흡수시킨 후 티오황산나트륨 표준용액으로 적정하여 오존의 농도를 측정하였다²⁾.

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 시험하였다³⁾. BOD₅의 분석에서 식중(seeding)은 도시하수 처리장의 포기조액 이용하였다. TOC (total organic carbon)는 TOC 분석기 (TOC-5050, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 O₃/H₂O₂고급산화공정에서 초기 pH 및 H₂O₂의 농도가 1,4-dioxane의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응시간 경과에 따라 제거율을 나타내었다.

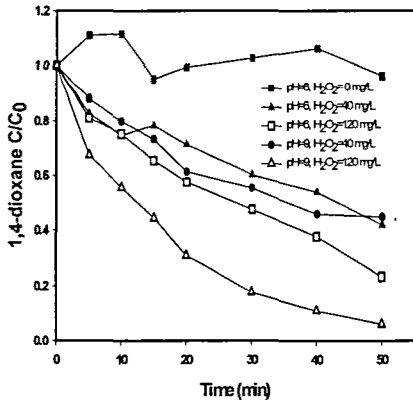


Fig. 2 Effect of H₂O₂ concentration on removal of Dioxane in the ozonation process.

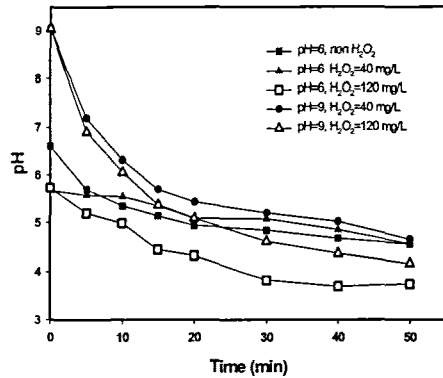


Fig. 3 pH variances in the reaction column with different H₂O₂ and pH

초기 pH를 6으로 조절하고 과산화수소의 투입농도를 0, 40, 120 mg/L로 조절하여 1,4-dioxane을 O₃/H₂O₂ 공정에서 분해한 결과, 과산화수소를 첨가하지 않은 오존 단독 산화 실험에서는 1,4-dioxane의 제거율이 0.038로 낮게 나타났으며, 과산화수소의 초기 농도를 40 mg/L로 하였을 때 제거율은 0.582, 120 mg/L인 실험에서는 1,4-dioxane의 제거율이 0.768로 나타났다.

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. 본 실험에서는 초기 pH가 높고, 과산화수소의 투입량을 증가시킨 실험에서 pH 하강곡선의 기울기가 크게 나타난 것으로 보아 1,4-dioxane의 분해로 중간산물인 유기산이 많이 생성된 것으로 판단된다.

4. 결론

소비된 과산화수소의 양이 40 mg일 때까지는 제거율이 증가하는 경향을 나타내었으나, 과산화수소 소비량이 40 mg을 초과하면서 1,4-dioxane의 제거율은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 제거된 COD_{Cr}과 소비된 H₂O₂의 무게비를 확인한 결과 평균 3:1의 비를 나타내었으

나, 초기 pH, H₂O₂의 양 등의 조건에 따라 무게비를 살펴보면 소모된 과산화수소의 양이 증가할수록 그 비는 감소함을 알 수 있었다.

〈참고문헌〉

- 1) Sandy. T., Grady. Jr. CP., Meininger. S., Boe. R., Biological treatment of 1,4-dioxnaem wastewater from an intergrated polyethylene terephthalate(PET). Annual Industrial Wasters Technical and Regulatory Conference, Conference Proceeding 7th, Charleston, SC, USA, p88-117. 2001.
- 2) Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton A. D., editors. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Water Environment Federation(WEF), Washington DC, 1998.