

디젤로 오염된 지하수의 오존산화처리에 대한 연구

권 충 일 · 공 성 호 · 김 무 훈*

한양대학교 화학공학과, 삼성엔지니어링 기술연구소*

A study on the Ozone oxidation of Diesel-contaminated Groundwater

Choong-Il Kwon · Sung-Ho Kong · Moo-Hoon Kim*

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University,
Samsung Engineering R&D Center**

ABSTRACT

The ozone kinetics including ozone auto-decomposition, effect of pH, and solubility were investigated. Diesel decomposition process including TCE & PCE decomposition, effect of hydroxyl radical scavenger, effect of pH, and ozone/H₂O₂ by ozonation process were also examined using deionized water, simulated groundwater, and actual groundwater. Reactions with deionized water and groundwater both showed the second-order reaction rates, and the reaction rate was much higher in groundwater (half-life of 14.7 min) than in deionized water (half-life of 37.5 min). The reaction rate was accelerated at high pH values in both waters. The use of ozone showed high oxidation rates of TCE, PCE and diesel. Though hydroxyl radical scavengers existing in groundwater were inhibitors for treating diesel, high pH condition and addition of hydrogen peroxide could accelerate to degrade diesel in groundwater, indicating ozone oxidation process could be applied to treating diesel contaminated-groundwater.

Key words : ozone, diesel, groundwater, hydroxyl radical, hydrogen peroxide

요약문

본 연구에서는 증류수와 인공지하수, 그리고 지하수를 대상으로 오존의 분해거동(오존의 자가분해, pH의 영향, 용해도)과 오존산화공정에 의한 디젤의 분해(디젤의 분해, TCE와 PCE의 분해, 수산화라디칼 scavenger의 영향, pH의 영향, 오존/과산화수소의 영향)를 조사하였다. 증류수와 지하수내에서 오존의 자가분해는 모두 2차 반응속도식을 보였고, 증류수(반감기 37.5 분)에서보다 지하수(반감기 14.7 분)에서 훨씬 빠르게 오존이 분해되었으며, 알칼리성 조건하에서 두 액상에서 모두 오존의 분해는 촉진되었다. 또한 오존산화공정의 사용은 TCE와 PCE, 그리고 디젤에 대해 높은 산화처리속도를 나타내었다. 비록 지하수내에 존재하는 hydroxyl radical scavenger는 디젤의 분해에서 억제제로 작용하였지만, 높은 pH조건과 과산화수소의 첨가는 지하수내에서 디젤을 분해시키는 데 중요한 촉진제로서 작용하였다. 그러므로 오존산화공정은 디젤로 오염된 지하수를 처리하는 데 효과적으로 적용될 것이라 판단된다.

주제어 : 오존, 디젤, 지하수, hydroxyl radical, 과산화수소

1. 서론

전 세계에 걸쳐 수십년간의 복원기술 개발과 지하수나 토양의 오염문제는 막대한 문제를 불러일으키고 있다. 특히 기술이 발달함에 따라 각종 산업 현장에서 발생하는 수많은 오염물질들은 해마다 증가하고 있는 추세이다. 특히 미국 EPA에서 조사된 바에 의하면 지하수중에는 TCE, PCE등 각종 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이 다량으로 존재한다고 알려져 있다¹⁾. 또한 캘리포니아에서는 Perchloroethylene, Trichloroethylene 이외에도 chloroform, 1,1,1-trichloroethane 와 carbon tetrachloride 등 1500개 이상의 유기화합물이 발견되었다²⁾. 최근 우리나라에서도 지하유류저장탱크(USTs)의 부식 등으로 인해 많은 토양과 지하수가 오염되었다고 보고되고 있다. 이렇게 오염된 토양이나 지하수를 처리하기 위해 다양한 고급산화공

정(AOPs)이 발달되었다³⁾. 펜톤산화, 오존, 오존/과산화수소, 오존/자외선, 광산화법 등이 있다. 비록 펜톤반응이 높은 처리효율로서 많은 폐수처리공정에 사용되고 있지만 적절한 pH의 조정(pH 3~4), 수산화철(Fe(OH)₃)과 같은 슬러지의 생성, 처리후 중화 등 많은 문제가 있다⁴⁻⁵⁾. 반면에 오존은 높은 산화전위력($E^0=2.08V$)을 가지고 있고⁶⁾ 오존의 분해시 생성되는 수산화라디칼(OH·)은 오존자체보다 더욱 강한 산화력($E^0=3.06V$)이 있으므로 복잡한 유기성분들로 구성된 유류오염물질의 제거에 효과적이며 그러한 이점 때문에 환경분야에서 점차 그 효용성이 인정되고 있는 화학적 산화공정중의 한 방법이다. 그러나 지하수는 복잡한 성분들로 구성되어 있고, 현장마다 특성이 다르기 때문에 지하수내에서 오존의 거동이나 분해에 대한 연구는 매우 부족하다⁷⁾.

디젤연료는 원유의 분별증류시 생성되는 복잡한 혼합물로서 대략 40%의 알칸계와 40%의 iso,

cylco-알칸계, 그리고 20%정도의 방향족화합물, 소량의 다양한 물질들로 구성되어 있다⁸⁾. 디젤구성 성분 중 분자량이 작은 화합물들은 쉽게 휘발되거나, 분해되지만 그 밖의 물질들은 토양이나 지하수에 흡착되거나 용해된 상태로 남는다. 비록 디젤의 방향족화합물에 대한 연구는 활발히 진행되고 있지만, 디젤의 주성분인 포화탄화수소와 오존의 반응에 대해서는 아직 미흡한 실정이다⁹⁻¹¹⁾.

따라서 본 연구에서는 증류수, 인공지하수, 지하수를 대상으로 오존의 거동과 분해, 그리고 오존산

화처리로 인한 디젤의 분해경향을 알아봄으로써 향후 실제 오염된 현장에 대한 오존산화처리공정의 적용가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치 및 방법

Fig.1은 본 실험에 사용한 오존산화처리공정의 장치도이다. 반응기는 내경 0.2m, 높이 1m, 유효용적 25L의 실린더형이다. 반응기의 높이 대 내경

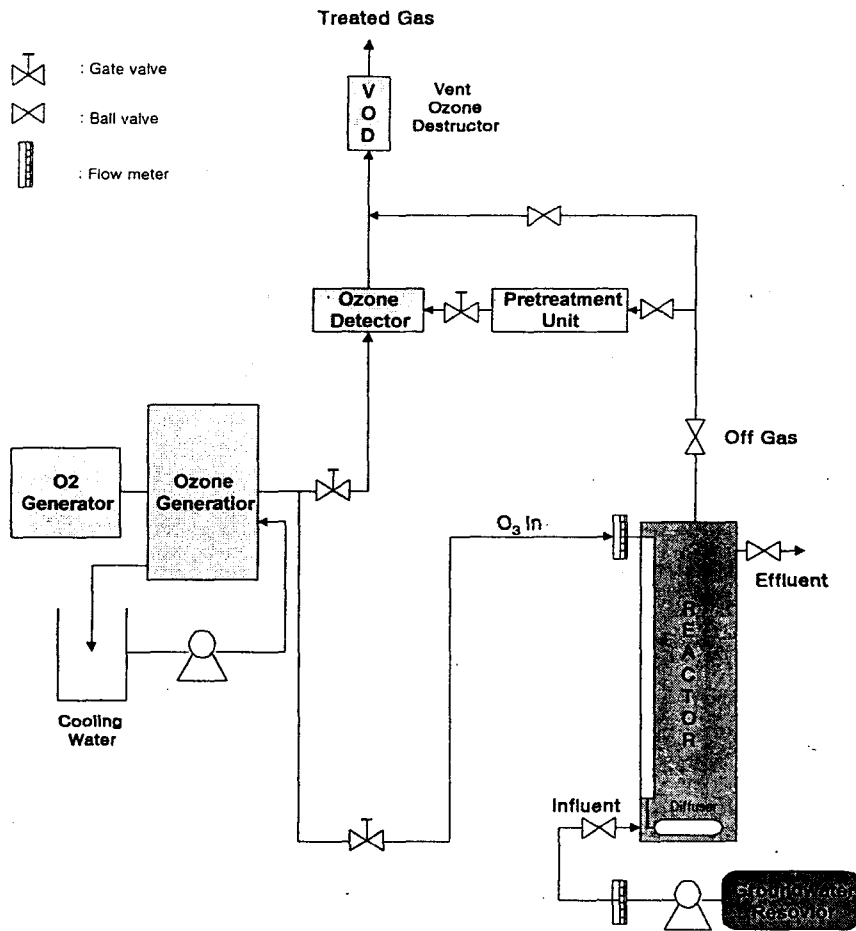


Fig. 1. Schematic of experimental diagram.

의 비는 5:1로 반응기내로 도입된 오존가스가 반응용액과 접촉이 잘 이루어지도록 하였다¹²⁾. 오존가스는 오존발생기(OZAT[®] CFS-2A, Ozonia Co.)를 사용하였으며, 발생한 오존가스는 반응기 아래부분에 설치된 세라믹 확산기를 통하여 반응기내로 도입되었다. 샘플링지점은 반응기바닥으로부터 5cm에 위치하도록 하였다. 기상의 오존농도분석은 오존측정기(Afx series HI-S bench, IN-USA Co.)를 사용하여 반응기내로 도입되는 농도와 반응기로부터 배출되는 오존농도를 실시간으로 측정하였다. 잉여오존가스는 반응기의 윗부분으로 배출되어 배출오존과피장치를 통하여 대기중으로 방출되었다. 잔류액상오존농도의 분석은 Indigo방법에 따라 측정하였다¹³⁾. 본 실험에서 사용한 오존의 유량은 모두 2m³/hr 로 동일하게 유지하였다.

디젤은 LG-Caltex Co.에서 구입하였고, 액상에 존재하는 디젤의 양을 측정하기 위해 오존의 농

도를 변화시키면서 총유기탄소량 (TOC, TOC analyzer, Sievers Co.)을 측정하였다. TCE와 PCE(Junsei Co.)의 분석은 노말헥산으로 24시간 액-액추출하여 전자포획검출기가 장착된 가스크로마토그래피(HP 6890, GC-ECD)를 이용하여 측정하였다.

본 실험에 사용한 증류수는 탈이온수(Maxima Ultra Pure Water, Elga, ≥18.2MΩ)를 사용하였으며, 인공지하수(Simulated groundwater, SG)는 J지점(충북)의 지하수성분분석을 통해 제조하여 사용하였다. 오존의 kinetic 실험은 증류수와 실제 지하수를 사용하여 실험하였으며, 디젤의 분해실험은 증류수와 인공지하수를 대상으로 실험하여 비교하였다.

pH의 조절은 염산(HCl)과 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였으며, 모든 실험은 회분식으로 수행되었다.

Table 1. Properties of groundwater at the site and groundwater quality standards

	Category	This groundwater	MCLs*
General Contamination Matters	pH	6.5 ~ 7.5	5.8 ~ 8.5
	COD	32	≤6(mg/L)
	MPN / 100mL	140	≤6(mg/L)
	NO ₃ -N	7.6	≤20(mg/L)
	Cl ⁻	51	≤250(mg/L)
Specific Contamination Matters	Cd	0.094	≤0.01(mg/L)
	As	0.34	≤0.05(mg/L)
	CN ⁻	No detect	No detect
	Hg	No detect	No detect
	Pb	2.3	≤0.1(mg/L)
	Cr ⁶⁺	1.5	≤0.05(mg/L)
	Phenol	No detect	≤0.005(mg/L)
	Organic phosphorous	No detect	No detect
	TCE	188	≤0.03(mg/L)
	PCE	79	≤0.01(mg/L)

*MCLs : Maximum contaminant levels

2.2 지하수의 분석

본 연구에 사용된 지하수는 실제 디젤로 오염된 J지점에서 채취되었다. Table 1은 우리나라 지하수의 수질기준과 본 실험에서 사용된 지하수를 분석하여 나타내었다.

Fig.2는 본 지하수내에 존재하는 주요 무기성분들이다. 양이온은 유도결합플라즈마 분광장치(ICP-MS, HP 503)를, 음이온은 이온 크로마토그래피(IC, Dionex)를 사용하여 측정하였다.

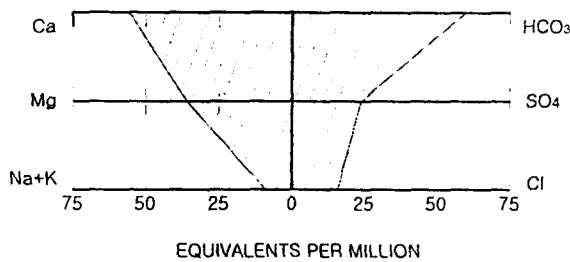


Fig. 2. Stiff diagram of groundwater.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 오존의 자가분해반응

증류수내에서 오존의 분해는 수십년동안 많은 연구가 진행되고 있다. 오존의 분해거동에 관한 문헌등을 살펴보면 오존의 분해반응차수와 반응속도 상수에 대해 연구자들마다 각기 다른 결과를 보여주고 있다. 오존의 반응차수와 관련해서 여러 연구자들의 실험조건과 결과를 아래 Table 2에 정리하였다.

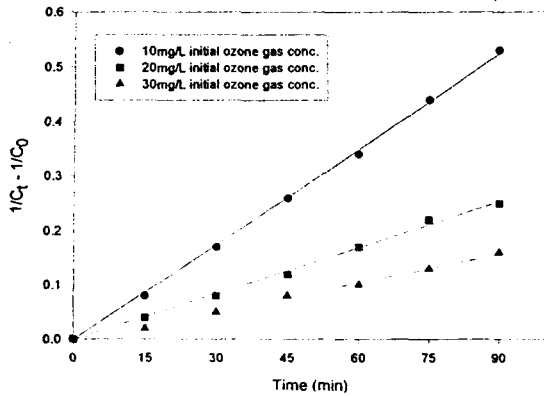
이러한 결과에 있어서 차이점들은 각기 연구자들마다 다른 실험조건들, (1) pH, 온도, 이온강도 등의 차이, (2) 사용된 시약에서 불순물의 존재가 능성, 그리고 (3) 실험데이터의 분석상의 차이등에 기인한다.

Kuo 등은 25℃ 증류수(pH 5.2-5.4)내에서 오존의 자가분해반응을 측정하였는데, 반응차수는 1차와 1.5차, 그리고 반감기는 평균 40분 정도로 나타났다. 비록 다른 연구자들과 반응차수 및 반응속도상수에 약간의 차이가 있지만, 반감기는 문헌상의 값들과 거의 같은 값을 보여준다¹⁰.

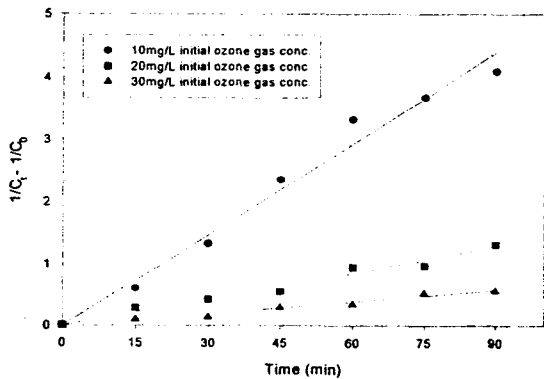
Fig.3은 증류수와 지하수내에서 서로 다른 초기 액상오존농도에 대해 오존의 자가분해실험결과이다. 본 실험은 일정량의 오존가스를 일정시간 주입

Table 2. Summary of the kinetics of ozone decomposition in water

pH	Temperature (C)	Reaction order
2-4	0	2
5.3-8	0	2
acidic		3/2
Basic		1
1-2.8	0-27	1
7.6-10.4	1.2-19.8	1
0-6.8	25	3/2
8-10	25	2
5.4-8.5	5-25	3/2
10-13	25	1
9.6-11.9	25	1
6	10-50	3/2-2
8	10-20	1
2-4	30-60	2
0.22-1.9	5-40	1 or 2
9	20	1
8.5-13.5	18-27	1
0.5-10.0	3.5-60	1
2.1-10.2	25	3/2
Acidic	25	3/2
basic	25	1
in this study		
5.5-5.8(deionized water)	15	2
6.8-7.3(groundwater)	12-15	2



(a) Deionized water (pH: 5.5-5.8, T: 15°C)



(b) Groundwater (pH: 6.8-7.3, T: 12-15°C)

Fig. 3. Ozone auto-decomposition rate with second-order reaction at different initial concentration in water.

시킨 후 오존가스를 차단시키고 잔존하는 액상의 오존농도를 시간에 따라 측정하였다. 두 반응 모두 이차반응속도식으로 나타냈을 때 높은 결정계수값 ($r^2 > 0.95$)을 갖는다. 증류수내에서 이차반응속도상수(k)는 각각의 반응에서 5.0×10^3 , 2.9×10^3 , 1.7×10^3 L/(mg·min)으로 나타났고, 반감기는 평균 37.5 분이였다. 비록 반응차수가 Kuo의 실험결과와 다르지만, 반감기는 역시 비슷한 결과를

얻었다. 그러나 지하수내에서는 반응속도상수값이 4.9×10^2 , 1.4×10^2 , 0.65×10^2 L/(mg·min)이고 오존의 반감기는 14.7분이였다.

각각의 반응속도상수값과 반감기를 비교해보면 지하수내에서의 오존의 자가분해속도는 증류수에서보다 훨씬 빠름을 보여준다. 이러한 결과를 고려해보면, 반응기내로 도입된 오존은 지하수내에 존재하는 각종 유기·무기물질들과 반응을 함으로써 훨씬 빠르게 분해가 됨을 알 수 있다.

3.2 오존의 분해에 미치는 pH의 영향

일반적으로 오존의 분해에 영향을 미치는 인자로는 pH, 온도, 이온강도, 천연유기물질(NOMs), 자외선등이다. 특히 pH은 오존의 분해에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 오존은 산성인 조건하에서는 안정하지만, 높은 pH, 즉 알칼리성조건하에서는 분해가 가속화된다^{6, 15}.

Fig. 4는 서로 다른 pH(산성, 중성, 알칼리성 조건)에서 오존의 자가분해반응 실험결과를 보여준다. 모든 반응은 2차 반응속도식으로 표현되었다. Fig. 4(a)에서보면 중성(pH 7.5)이하에서는 반응속도에 큰 차이가 없지만, 높은 pH(pH 10.2)에서 반응속도는 다른 반응속도보다 훨씬 빠름을 알 수 있다. 이러한 결과는 수산화이온(OH⁻)이 오존의 분해를 촉진시킨다는(Eq. (1)) 문헌상의 결과와 일치한다^{16, 17}.

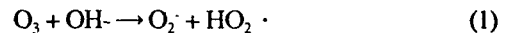


Fig. 4(b)는 (a)와 비슷한 경향을 보여준다. 높은 pH에서의 오존의 분해속도는 중성이하에서의 결과보다 약간 빠르게 나타났다. 하지만 (a)와 (b)를 비교해보면, 지하수내에서 중성과 알칼리성에서의 반응속도의 차이는 증류수에서의 반응속도차이보다 더 작게 나타났다. 이러한 결과를 보았을 때 오존의 분해는 수산화이온 뿐 아니라 지하수내에

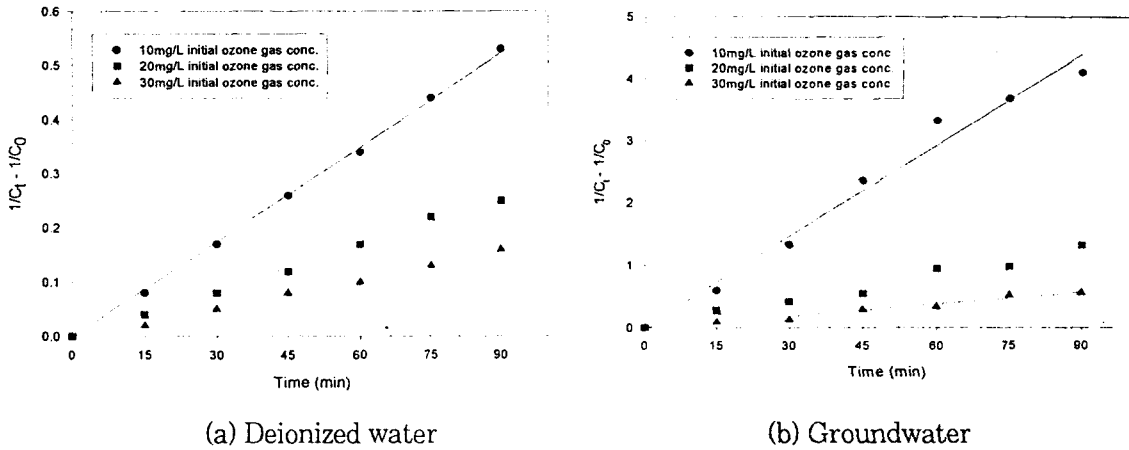


Fig. 4. The pH effect on ozone auto-decomposition at different pH.

존재하는 다양한 유기, 무기물질들에 의해서도 가속화된다는 것을 알 수 있다. 각각의 반응에 대한 반응속도상수값을 측정하여 아래 Table 3에 정리하였다.

Table 3에서, 지하수내에서의 반응속도상수값들이 증류수내에서의 값들보다 대략 10배정도 큼을 알 수 있다. 따라서 지하수내에 존재하는 유기·무기물질이 pH보다 오존의 분해에 미치는 영향이 더 크다고 할 수 있다.

3.3 오존의 전달효율

일반적으로 수용액상에서의 오존의 용해도는 오존의 농도, 온도, pH등에 의해 결정된다. 오존의 용해도는 대개 분산계수(β) 또는 일정온도에서 기상의 오존농도에 대한 액상의 오존농도의 비로 표시되는 용해도비(S)로 표현된다. 또한 오존의 용해도는 아래의 경험식(Eq. (2))에 의해서도 계산되어 질 수 있다⁶⁾.

Table 3. Reaction rate constants with second-order reaction at different pH in deionized water and groundwater

	pH	k (Reaction rate constant ; L/mg · min)	Half-life (min)
Deionized water	3.9	0.0027	38.6
	5.8	0.0030	35.8
	7.5	0.0033	31.9
	10.2	0.0051	21.3
Groundwater	3.5	0.0061	17.6
	5.6	0.0063	16.9
	7.1	0.0064	16.6
	10.8	0.0075	14.1

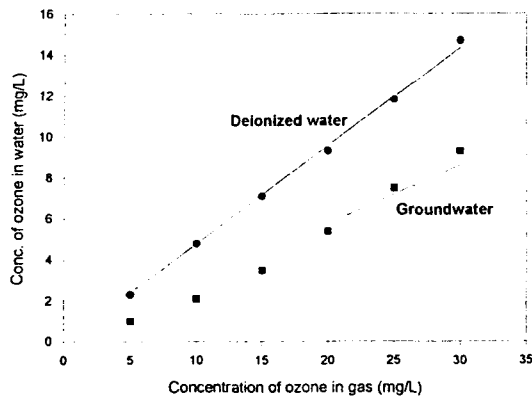


Fig. 5. Residual ozone concentration in aqueous phase.

$$\ln S = -0.45 - 0.043t \quad (2)$$

여기서 S는 가스상의 오존농도(mg/L)에 대한 액상의 오존농도(mg/L)의 용해도비이고 t(°C)는 온도이다.

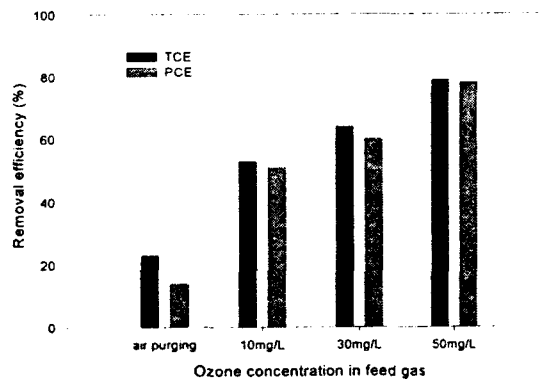
Fig.5는 증류수와 지하수에서 기상의 오존농도에 대한 액상의 오존농도를 측정된 결과를 보여준다. 증류수(15°C)를 대상으로 실험한 결과에서 오존의 용해도(S)는 위의 식을 이용하면 경우 0.34이지만, 본 실험에서는 0.48로 이론적인 값보다 훨씬 높게 측정되었다. 이러한 결과는 확산기를 통하여 반응기내로 도입된 오존가스와 용액사이에서 효율적인 접촉이 일어나서 과포화되었음을 알 수 있고, 따라서 더욱더 많은 오존이 액상에 존재하는 유기오염물질과 반응할 수 있음을 보여준다.

Fig.5에서 보면 증류수에서의 결과와 지하수내에서의 결과에 차이를 보이는데, 증류수(S=0.48)에서의 용해도비가 지하수(S=0.28)보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응기내로 도입된 오존이 지하수내에 존재하는 각종 유기·무기물질들과 매우 빠른 반응을 함으로써 쉽게 분해가 된다는 사실을 보여주고, Fig.3의 결과를 뒷받침해준다.

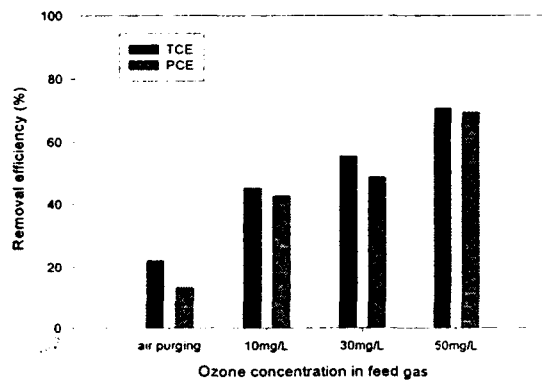
3.4 TCE와 PCE의 분해

본 실험에 사용된 지하수의 분석결과, 발암성 물질로 알려진 TCE와 PCE가 수질기준보다 6~8배 가량 높게 검출되었다.

Figure 6은 증류수와 인공지하수내에서 TCE와 PCE의 제거효율을 보여준다. 비록 TCE($9.1 \times 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$ at 25°C)와 PCE($0.0153 \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$)



(a) Deionized water



(b) Simulated groundwater

Fig. 6. TCE and PCE decomposition with varying ozone dosage after 3hr ozone reaction.

m³/mole)가 높은 헨리상수값¹⁹⁾을 가지기 때문에 쉽게 휘발되지만, 본 실험결과 air purging과 비교해보면, 낮은 오존농도에서도 오존산화에 의한 제거효율이 훨씬 증가함을 보여주고 있다. 그러므로, 오존산화공정은 지하수내에서 TCE와 PCE를 효과적으로 제거하는데 사용될 수 있음을 알 수 있다.

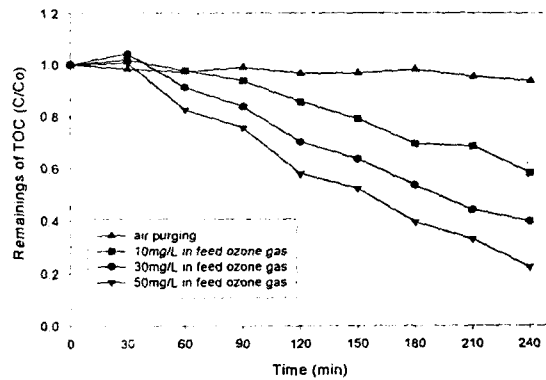
위의 결과를 고려해보았을때, TCE($k_{OH} = 4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)와 PCE($k_{OH} = 2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)는 수산화라디칼(OH·)과 높은 반응속도상수를 가지고 있는 반면에 오존과는 매우 낮은 반응성(TCE $k_{O_3} = 1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, PCE $k_{O_3} = (10^1 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1})$)을 갖는다¹⁹⁾. 따라서 대부분의 TCE와 PCE는 오존에 의해서보다는 오존의 분해시 발생된 수산화라디칼에 의해 제거되었다고 판단된다.

Fig. 6의 (a)와 (b)를 비교해보면, 증류수에서의 제거효율이 인공지하수내에서보다 약 10%정도 큼을 알 수 있는데 이러한 결과는 인공지하수내에 존재하는 탄산($k_{OH} = 4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)이나 중탄산($k_{OH} = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)에 의해 수산화라디칼이 소멸되었다고 생각된다²⁰⁾.

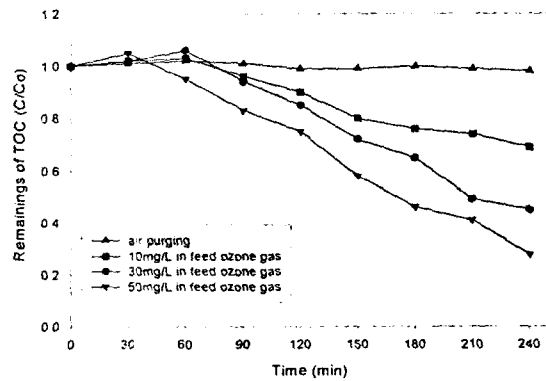
3.5 디젤의 분해

수용액상에서 오존과 유기물질과의 반응은 오존 분자자체에 의한 직접적인 반응과 오존이 분해되면서 발생하는 라디칼종들, 특히 수산화라디칼에 의한 간접적인 반응으로 구분된다^{16, 20-21)}. Fig. 7은 디젤로 포화시킨 증류수와 인공지하수를 대상으로 오존산화처리후 잔존하는 총유기탄소량(TOC)을 측정 한 결과이다. 총유기탄소량은 air purging만으로는 전혀 변화가 없었으며, 주입되는 오존의 농도가 증가할수록 총유기탄소량의 제거효율은 증가하였다. 또한 증류수에서의 제거효율이 인공지하수에서의 효율보다 약간 더 크게 나타났는데 이는 Fig. 6의 결과와 일치한다.

Fig. 7에서보면 반응초기에 총유기탄소량이 증가



(a) Deionized water



(b) Simulated groundwater

Fig. 7. TOC removal in diesel-saturated water with varying ozone dosage.

했다가 대략 30분~1시간정도가 지난후부터 감소하기 시작하는데 이는 액상에 존재하는 큰 분자량의 유기물질이 오존과 반응하면서 더 작은 분자량의 물질로 분해되기 때문이라고 생각된다. 특히 오존의 경우 포화탄화수소와의 반응성이 매우 작기 때문에 이러한 물질들을 분해시키는 주요 반응은 수산화라디칼에 의한 것으로 판단된다. FT-IR을 이용하여 분석한 결과 반응초기에는 오존이 불포화

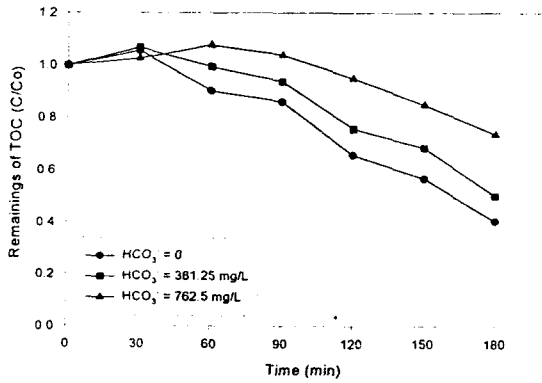


Fig. 8. The effects of hydroxyl radical scavengers in diesel decomposition.(Ozone concentration:50mg/L)

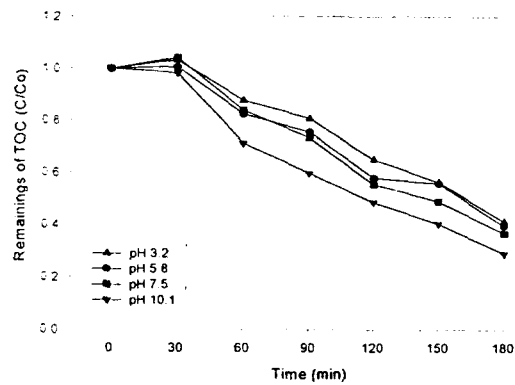
탄화수소와 방향족화합물들과의 반응에 참여하여 이중결합등을 끊고 시간이 지남에 따라 잔류물질들은 오존의 분해로 인한 수산화라디칼이 주반응을 일으킨다고 해석된다.

Fig.8은 인공지하수내에서 디젤의 분해에 대한 수산화라디칼 scavenger의 영향을 보여준다. 지하수의 분석결과 scavenger로서 중탄산이 주요한 원소이기 때문에 중탄산의 농도를 변화시켜 본 실험을 진행하였다.

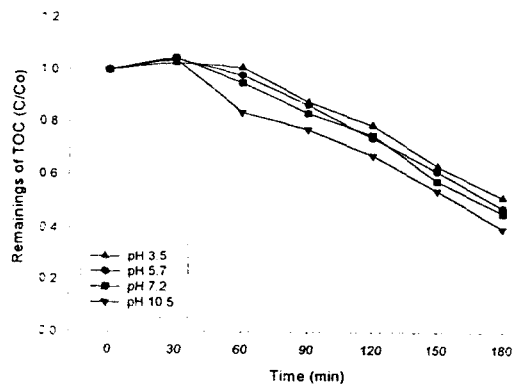
앞에서도 언급했듯이 중탄산은 수산화라디칼과 높은 반응성을 가지고 있고 이러한 수산화라디칼은 scavenger로서 중요한 역할을 한다고 보고되어 있다¹⁸⁾. Fig.8에서 중탄산의 농도가 증가할수록 총유기탄소량의 제거효율은 감소하고 있음을 알 수 있고 이러한 결과는 Fig.6과 7, 즉 인공지하수에서의 제거효율이 증류수에서의 제거효율보다 작은 사실을 설명해준다. 그러므로 오존산화처리전에 지하수의 연화나 탈광물화법등에 의해 탄산이나 중탄산의 제거는 유기오염물질을 제거하는 데 있어서 산화처리속도를 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.6 디젤의 분해에 미치는 pH의 영향

여러 문헌상에서보면, 높은 pH는 오존을 이용하여 오염된 폐수를 처리하는 데 효율을 향상시킨다고 보고되고 있다²¹⁾. 본 실험에서도 증류수와 지하수를 대상으로 실험한 결과 알칼리성 조건하에서 오존의 분해가 더 많이 일어남을 확인할 수 있었다.(Figure 4)



(a) Deionized water



(b) Simulated groundwater

Fig. 9. TOC removal in diesel-saturated water at different pH.(Ozone concentration:50mg/L)

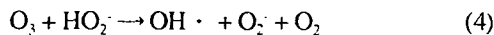
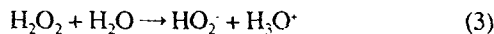
Figure 9는 증류수와 인공지하수에서 서로 다른 pH에서 총유기탄소량의 제거효율결과를 보여준다. Figure 4의 결과와 마찬가지로 중성이하의 pH에서는 디젤의 분해에 큰 영향이 없지만 높은 pH에서는 제거효율이 약간 증가하였다. 이러한 결과는 역시 수산화이온에 의한 오존의 분해로 수산화라디칼이 더 많이 발생되었기 때문이라고 생각된다.

3.7 오존/과산화수소 시스템에서의 디젤의 분해

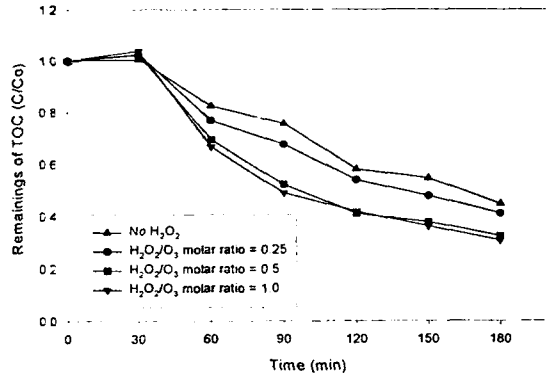
산업에서 발생하는 오염물질들을 처리하는 데 있어서 고급산화공정으로 잘 알려진 오존의 다양한 적용. 즉 알칼리성에서의 오존(O₃+OH⁻), 오존의 광분해(O₃+UV), 오존/과산화수소(O₃+H₂O₂)은 오존단일공정보다 처리효율을 증가시킨다고 알려져 있다²²⁻²⁴⁾.

Fig.10은 디젤의 분해에 있어서 과산화수소의 첨가시 총유기탄소량의 제거효율을 보여준다. 증류수를 대상으로 실험한 결과, 오존 단일공정보다 오존/과산화수소의 시스템은 훨씬 좋은 처리효율을 나타내었으며, 최적의 H₂O₂/O₃ 몰비는 0.5로 문헌상에 나타난 값들과 일치한다²⁵⁾. 그러나 인공지하수에서는 최적의 몰비가 1.0으로 나타났다. 이는 지하수내에 존재하는 여러 가지 원소들 때문이라고 생각된다. 그러므로 현장에 이 시스템을 적용시 H₂O₂/O₃ 몰비를 최적화하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

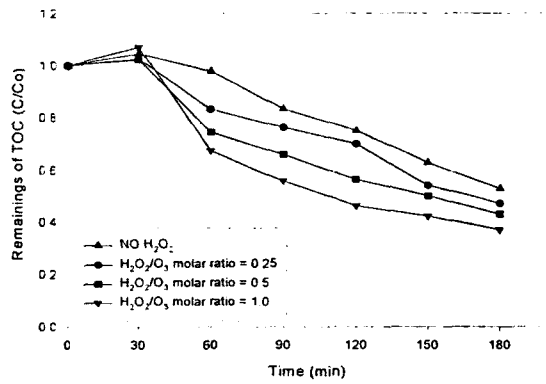
액상에서 오존과 과산화수소의 메카니즘은 아래와 같다.



즉 과산화수소가 물에 용해되면 과산화수소는 hydroperoxide ion(HO₂⁻)으로 분리되고 (Eq. (3)), 이 이온은 액상에서 오존의 분해를 촉진시켜 수산화라디칼을 생성시킨다. (Eq. (4))



(a) Deionized water



(b) Simulated groundwater

Fig. 10. Diesel decomposition with ozone/H₂O₂ oxidation.

Fig.9와 10을 비교해보면 과산화수소의 첨가는 알칼리조건하에서보다 더 좋은 제거효율을 보이는 데 이는 hydroperoxide ion의 오존과의 반응성 (k_{O₃,HO₂⁻=5.5 * 10⁶M⁻¹S⁻¹)이 수산화이온의 오존과의 반응성(k_{O₃,OH⁻=210±20M⁻¹S⁻¹)¹⁶⁾보다 훨씬 크기 때문에 오존의 분해속도를 증가시켜 수산화라디칼의 생성속도를 증가시키기 때문이라고 판단된다.}}

기존의 고급산화공정의 연구에서와 같이 본 연구에서는 산화에만 초점을 맞추어 진행되었으나,

최근에는 산화와 환원이 공존한다는 연구가 진행되고 있다. 특히 디젤은 수많은 구성성분들로 이루어져 있고 이러한 성분들중에는 수산화라디칼과의 높은 반응성 뿐만 아니라 친전자력이 큰 성분들도 존재한다. 즉 오존이 분해되면서 생성되는 여러 중간체(예를 들어, hydroperoxide ion 이나 superoxide anion 등)들에 의한 환원의 가능성도 배제할 수 없다. 현재 이러한 환원작용에 대한 연구가 진행되고 있으며, 오존산화공정을 적용시 환원작용에 대한 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

지하수내에서 오존의 자가분해속도는 2차 반응속도식을 나타냈고 잔존하는 액상의 오존농도는 증류수에서보다 훨씬 더 작은 값을 보여주었다. 이는 지하수내에 존재하는 각종 유기·무기물질들에 의해 오존이 쉽게 분해되었음을 보여준다. 또한 알칼리성 조건은 증류수와 지하수 모두에서 오존의 분해를 촉진시켰다.

오존산화공정은 액상에서 TCE와 PCE, 그리고 디젤의 처리시 좋은 제거효율을 보여주었고 이러한 분해는 직접적인 반응보다는 라디칼에 의한 간접적인 반응이 주반응으로 나타났다. 또한 오존의 농도가 증가할수록 총유기탄소량의 제거효율도 증가하였으며, 높은 pH와 과산화수소의 첨가는 디젤의 분해를 향상시키는 결과를 낳았다. 그러므로 적절한 pH의 조절과 과산화수소의 주입이 이루어진다면 오존산화공정은 유류로 오염된 지하수를 처리하는 데 효과적으로 적용될 수 있을 것이라고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Westrick, J.J., Mills, J.W., and Thomas, R.F., "The groundwater supply survey : summary of volatile organic contaminant occurrence data", U.S.EPA, Office of Drinking Water, Cincinnati, OH(1983)
2. MacKay, D.M., and Smith, L.A., "Agricultural chemicals in groundwater : monitoring and management in California", *J. Soil Water Conserv.*, 45, pp252-255(1990)
3. Watts, R.J., Foget, M.K., Kong, S.H., and Teel, A.L., "Hydrogen Peroxide Decomposition in Model Subsurface Systems", *J. Hazard. Mater.*, 69, pp229-243(1999)
4. Oh, D.K., and Youn, T.I., "Fenton oxidation of organic wastewater", *Chemical Industry and Technology*, 11, pp157-162(1993)
5. Bull, R.A., and Zeff, J.D., "Chemical oxidation", Technomic Publishing Co. Inc., PA(1992)
6. Langlais. B., Reckhow, D.A., and Brink. D.R., "Ozone in Water Treatment : Application and Engineering", Lewis, Chelsea, MI(1991)
7. Freeze, R.A., and Chery, J.A., "Groundwater", Prentice-Hall Inc., New Jersey(1979)
8. Lee, L.S., Hagwall, M., Delfino, J.J., and Rao, P.S., "Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel fuel into Water", *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp2104-2110(1992)
9. Hamilton, G.A., Ribner, B.S., and Hellman, T.M., "The mechanism of alkane oxidation by ozone", *Advances in Chemistry Series*, 77, pp15-24(1968)
10. Komissarov, V.D., Galimova, L.G., and Denisov, E.T., *Kinet. Catal.(Engl. Transl.)*, 9, pp934(1974)
11. Kuo, C.H., Zhong, L., Wang, J., and Zappi. M.E., "Vapor and liquid phase ozonation of benzene", *Ozone Science & Engineering.*, 19, pp109-127(1997)
12. Gurol, M.D., and Singer, P.C., "Kinetics of ozone decomposition : A Dynamic Approach", *Environ. Sci. Techol.*, 16, pp377-383(1982)

13. Ciesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D., "Standard methods for the Examination of Water and Wastewater.", 20th Ed., Am. Public Health Assoc., Washington, D.C.(1998)
14. Kuo, C.H., Li, K.Y., Wen, C.P., and Weeks, J.L., "Absorption and decomposition of ozone in aqueous solutions", *Am. Inst. Chem. Sym. Ser.*, 73, pp230-241(1977)
15. Staehelin, J., and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Environ. Sci. Technol.*, 19, pp1206-1213(1985)
16. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water : rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide". *Environ. Sci. Technol.*, 16, pp676-681(1982.)
17. Kuo, C.H., Ahong, L., Zappi, M.E., and Hong, A.P., "Kinetics and Mechanisms of the Reaction between Ozone and Hydrogen peroxide in aqueous solutions", *Canad. J. Chemical Engineering*, 77, pp473-482(1999)
18. Watts, R.J., "Hazardous Wastes ; Sources, Pathways, Receptors", John Wiley & Sons, NY(1998)
19. Hoigne, J., and Bader, H., "Rate Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I : non-dissociating organic compounds", *Wat. Res.*, 17, pp173-184(1983)
20. Nelson, C.H., and Brown, R.A., "Adapting ozonation for soil and groundwater cleanup", *Chemical Engineering*, 11, EE18-EE21(1994)
21. Legube, B., and Leitner, N.K., "Catalytic ozonation : a promising advanced oxidation technology for water treatment", *Catalysis Today*, 53, pp61-72(1999)
22. Beltran, F.J., Encinar, J.M., and Alonso, M.A., "Nitroaromatic Hydrocarbon ozonation in water : 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp32-40(1998)
23. Bellamy, W.D., Hickman, G.T., Mueller, P.A., and Ziemba, N., " Treatment of VOC-contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation", *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, 63, pp120-129(1991)
24. Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., and Rubio, F.J., "Chemical decomposition of 2,4,6-Trichlorophenol by ozone, Fentons reagent, and UV radiation.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, pp1341-1349(1999)