한국환경과학회지 제15권(제3호), 193~201, 2006
Journal of the Environmental Sciences

O_3/H_2O_2와 O_3/Catalyst 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 제거 특성

박 진 도 · 서 정 호* · 이 학 성
울산대학교 생명화학공학부, *울산과학대학 환경생활화학과
(*2005*년 *10*월 *18*일 접수; *2006*년 *2*월 *13*일 채택)

Removal Characteristics of 1,4-dioxane with O_3/H_2O_2 and O_3/catalyst Advanced Oxidation Process

Jin-Do Park, Jung-Ho Suh* and Hak-Sung Lee
School of Chemical Engineering & BioEngineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
**Department of Environmental & life Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea*
(Manuscript received 18 October, 2005; accepted 13 February, 2006)

Advanced oxidation processes involving O_3/H_2O_2 and O_3/catalyst were used to compare the degradability and the effect of pH on the oxidation of 1,4-dioxane. Oxidation processes were carried out in a bubble column reactor under different pH. Initial hydrogen peroxide concentration was 3.52 mM in O_3/H_2O_2 process and 115 g/L (0.65 wt.%) of activated carbon impregnated with palladium was packed in O_3/catalyst column.

1,4-dioxane concentration was reduced steadily with reaction time in O_3/H_2O_2 oxidation process, however, in case of O_3/catalyst process, about 50~75% of 1,4-dioxane was degraded only in 5 minutes after reaction. Overall reaction efficiency of O_3/catalyst was also higher than that of O_3/H_2O_2 process.

TOC and COD_{Cr} were analyzed in order to examine the oxidation characteristics with O_3/H_2O_2 and O_3/catalyst process. The results of COD_{Cr} removal efficiency and $\Delta TOC/\Delta ThOC$ ratio in O_3/catalyst process gave that this process could more proceed the oxidation reaction than O_3/H_2O_2 oxidation process. Therefore, it was considered that O_3/catalyst advanced oxidation process could be used as a effective oxidation process for removing non-degradable toxic organic materials.

Key Words : 1,4-dioxane, Ozone/H_2O_2, Ozone/catalyst, Pd/Activated carbon, Advanced oxidation process

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 각종 난분해성 유기물질 등이 다양한 형태로 자연수계로 흘러들어 수질오염을 유발하고 있으며, 이들 중 많은 수의 화학물질이 생태계 및 인체에 유해한 영향을 미치고 있다. 난분해성 유기물질 중의 하나인 1,4-dioxane은 국제암연구기관(IARC)에 의해 인간에 대해 발암의 가능성이 있는 Group2B로 분류되어 있는 화학물질로서 미국 EPA에서는 유해폐기물로 분류하고 있으며[1], 물에 대한 용해도가 높고 낮은 증기압을 가지는 물리적 특성에 의해 자연수계에서 전혀 분해되지 않는 환경지속성이 강한 물질이다. 1,4-dioxane의 용도는 합성피혁용, 도료용, 반응용 및 의약품제조용 용제 등의 산업에 폭넓게 사용되며, 최근에는 낙동강 수계에 1,4-dioxane이 검출되어 사회적 물의를 일으켰고[2], 효율적으로 1,4-dioxane을 처리하는 다양한 방법들이 국내외적으로 연구 중에 있다[3~5].

1,4-dioxane을 처리하는 방법 중 하나인 오존산화처리공정은 난분해성 유기오염물질을 분해시키는데 널리 사용되는 방법이다. 오존은 강력한 산화력(전위차 : 2.07 V)을 가지고 있으며, 모든 유기물을 CO_2와 H_2O로 완전 분해할 수 있는 이론적 특성에도 불구하고 실제로는 대다수의 유기물과 반응이

Corresponding Author : Hak-Sung Lee, School of Chemical Engineering & BioEngineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
Phone: +82-52-259-2252
E-mail: hslee@mail.ulsan.ac.kr

느리거나, 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 경우도 있다[6]. 또한 분해과정에서 생성된 중간산물이 오존과의 반응성이 낮은 물질을 형성하여 완전 산화를 저해하고 있는 경우도 있다. 반면 오존의 분해산물인 OH 라디칼(OH · radical)은 오존 자체보다 높은 전위차 (3.08 V)를 가지며 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 반응한다. Hoigne 등은[7] 수중에서 용해성 유기물과 오존의 반응을 오존에 의한 직접반응과 오존이 분해되어 생성된 OH 라디칼에 의한 간접반응으로 나누고, 이 2가지의 반응경로는 선택성이 다르고 생성물도 다르다고 보고하였다. OH 라디칼을 생성하여 유기물을 산화시키는 O_3/H_2O_2고급산화공정은 과산화수소가 존재하는 오존반응에서 대부분의 유기화합물은 오존 단독공정에 의한 산화반응보다 높은 산화효율을 가진다. 이러한 반응에서 과산화수소의 역할은 OH라디칼의 생성원으로 작용하며, 라디칼이 반응 개시제로 작용하여 라디칼 연쇄반응을 일으키며 유기물이 몇 단계의 분해반응을 거쳐 탄산가스와 물로 완전 산화된다. 하지만 과량으로 존재하는 H_2O_2는 OH 라디칼의 scavenger로 작용하는 단점을 가지고 있으며, 또한 과산화수소의 가격이 고가이여서 공정운전 비용이 증가되는 단점도 있다. 이러한 단점을 해소하기 위해서 O_3/catalyst 고급산화공정이 개발되고 있는데, 이때 사용되는 촉매는 OH 라디칼을 형성하여 유기물을 산화시키고, 오존 단독공정에 비해 반응속도를 빠르게 하는 역할을 한다[8].

촉매를 이용한 O_3/catalyst 고급산화공정은 M. D. Gurol(2000), C. Cooper(1999), J. Hoigne(1998) 등의 연구자들은 보다 많은 OH radical을 생성시키기 위해 O_3/catalyst 고급산화공정에 대한 연구 결과를 발표하였다. 오존/촉매산화반응에서 사용되어지는 촉매는 용존 금속이온과 같은 액상형태이거나, 금속산화물과 같은 고체가 사용되고 있으며, 일차 산화제로는 주로 과산화수소와 오존이 사용되어지고 있다. 이들 공정은 오존/활성탄, 오존/Mn, 다양한 금속염을 담지한 촉매를 이용하여 OH 라디칼을 생성시켜 산화 반응에 이용하였다.

오존/촉매 공정에서 여러 가지 금속염을 이용하거나[9], 금속촉매로서는 Co(Ⅱ), Ce(Ⅲ), Ce(Ⅳ), Ag(Ⅰ), Fe(Ⅱ) 등을 적용하여 수중의 오존분해효과를 관찰하였고[10], 오존/촉매 공정에서 다양한 전이금속을 사용하여 휴믹물질을 제거하는 실험을 하였으며[11], 또한 폐기물인 비산재를 재이용한 오존/촉매 고급산화공정에서 유기물질의 분해 특성에 관하여 실험하였다[12].

따라서, 본 연구에서는 전이금속인 Pd을 담지시킨 활성탄 촉매를 이용한 오존/촉매공정과 O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 제거특성을 비교하는 실험을 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 시약 및 촉매제조

오존 농도를 측정하기 위한 KI, Na_2SO_3 등과 COD_{cr}을 분석하기 위한 $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 등은 시판중인 시약(G.R)을 이용하여 분석하였다. 촉매 제조에 사용한 $PdCl_2$(99.8%)와 시료제조용인 1,4-dioxane(99.8%)은 SIGMA-ALDRICH사의 시약(G.R)을 사용하였다. 과산화수소(H_2O_2)는 삼영순화(주) 제품을 구입하여 실험에 사용하였다.

본 연구에서 사용된 팔라듐담지촉매는 Fig. 1에 나타낸 방법에 의하여 제조하였다. $PdCl_2$ 1g을 20%-HCl 1L에 용해시키고, 원형의 조립활성탄(신기화학) 800g과 함께 밀폐용기에 투입하고 진공펌프를 이용하여 감압시켜 활성탄 macro pore에 존재하는 gas를 뽑아내면서 Pd을 침지시켰다. 침지된 팔라듐을 환원시키기 위하여 환원제인 $NaBH_3$를 이용하여 금속팔라듐으로 환원시키고 증류수로 세척하여 미분상태의 활성탄 및 기타 물질을 제거하고, 100±5℃에서 2시간 동안 충분히 건조하여 제조하였다.

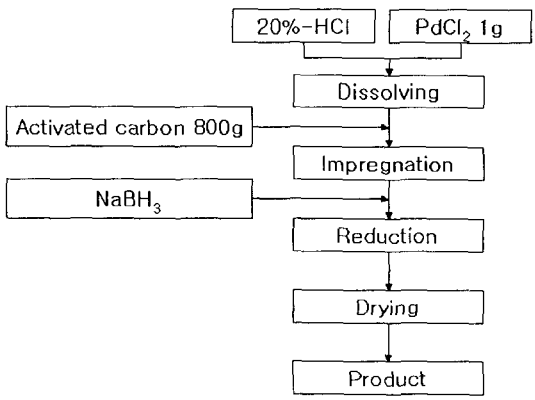


Fig. 1. Synthesis of Pd/Activated carbon by impregnation method.

2.1.2. 처리효율 측정 대상 시료물질

O_3/H_2O_2 및 O_3/catalyst 고급산화공정의 효율을 측정하기 위한 대상 시료물질은 활성탄흡착이나 공기 탈기에 의해 잘 제거 되지 않는 1,4-dioxane을 선정하였다. 1,4-dioxane은 물에 대한 용해도(Henry's constant: 2.8×10^{-6} atm/m³ · mol)가 크고, 증기압(30 mmHg at 20℃)이 낮기 때문에 촉매 담체로 사용한 활성탄에 의한 흡착과 공기 탈기에 의한 실험오차를 최대한 줄일 수 있기 때문이다. 1,4-dioxane (99.8%)을 1차 증류수에 용해시켜 20,000 mg/L의 stock solution으로 조제한 후 실험 조건에 따라 농도별로 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 고급산화공정(O_3/catalyst, O_3/H_2O_2) 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 오존접촉반응기는 직경 6cm, 높이 120cm, 반응기 부피 3,400㎤인 원통형 유리를 이용하여 제작하였다. 오존발생기(Model-20, 황정환경, Korea)를 이용하여 오존가스를 제조하고, 반응기 아래 부분의 diffuser를 통하여 미세한 기포의 형태로 만들어 상향류 흐름으로 batch반응기에 주입하여 접촉효율을 높였으며, 반응기에 조제한 합성폐수 2.5L을 주입하고, 순환펌프를 이용하여 오존 접촉반응기 내의 폐수를 순환시켜 혼합하였다. 유입 오존가스의 농도는 10 mg/L 이었으며, 공급유량은 1 L/min으로 일정하게 유지하였다.

O_3/H_2O_2 및 O_3/catalyst 고급산화공정의 반응을 비교하기 위해 합성폐수로 사용된 1,4-dioxane의 초기농도는 100 mg/L로 제조하였으며, pH는 NaOH를 이용하여 6~10으로 조절하였다. 실험은 20~25℃의 실온에서 실시하였으며, 인위적으로 조절하지는 않았다. O_3/H_2O_2 공정에서 과산화수소는 3.52 mM로 투입하였으며, O_3/catalyst공정에 투입한 팔라듐 담지 활성탄 촉매는 주입된 폐수를 기준으로 하여 115 g/L로 column 중간부위의 tray 위에 충전하였다.

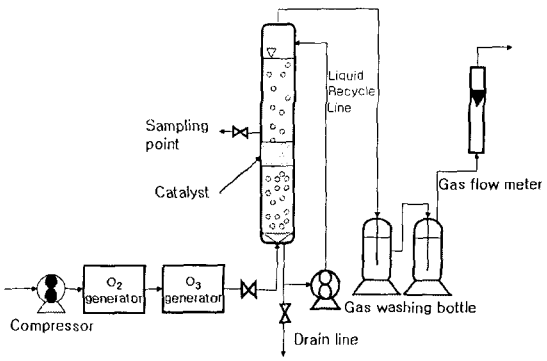


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2.2. 분석방법

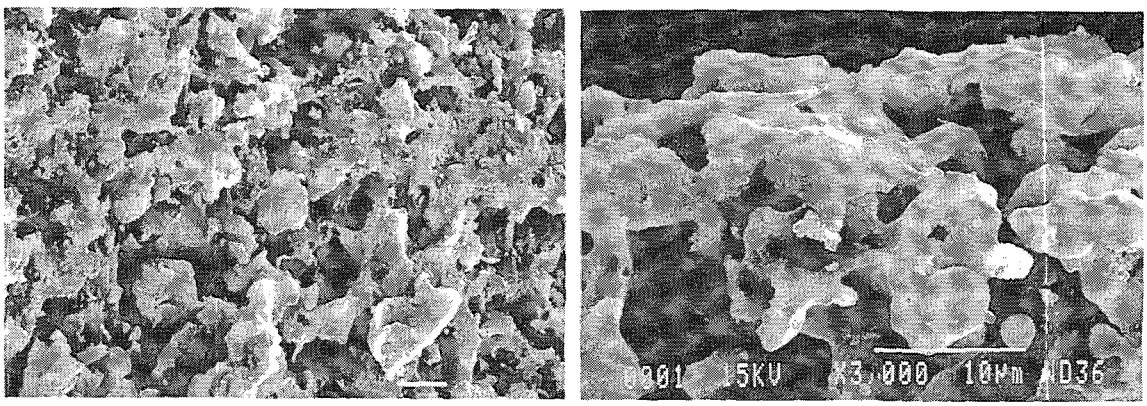
제거 특성을 확인하기 위해 일정한 시간 간격으로 반응기의 중간부위에서 시료를 채취하여 1,4-dioxane 농도 및 COD_{cr}, TOC(total organic carbon), pH를 측정하였다. 1,4-dioxane의 농도분석은 FID (flame ionization detector) 검출기가 부착된 GC (*gas chromatograph, HP 5890, Agilent Technologies*)를 이용하였고, COD_{cr} 분석은 Standard Method 5220D의 표준분석법 절차에 따라 시험하였다[13]. TOC (total organic carbon)는 TOC 분석기(TOC-5050, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다. 반응기에 공급되는 O_3의 농도는 Standard Method 2350E[13]의 분석법에 따라 측정하였다.

촉매의 표면을 확인하기 위해서 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM, S-3000N, HITACHI)을 이용하여 표면을 관찰하였고, Pd의 표면분산상태를 확인하기 위해서 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, Oxford Model : INCA Energy for S-3000N)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 확인

Fig. 3은 Pd 침지 전의 조립활성탄의 표면(a)을 500배로 확대한 사진과 Pd을 침지시킨 후 단면(b)을 3000배로 확대하여 촬영한 SEM(Scanning Elec-



(a) (b)

Fig. 3. Scanning Electron Microscopes image of activated carbon only (a) *and cross sectional image of activated carbon impregnated with palladium* (b).

tron Microscopy) image이다. Fig. 3(b)에서 보는 것과 같이 단면에 작은 입자들이 존재하였다. 단면에 존재하는 물질을 확인하기 위해서 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)를 이용하여 표면의 성분을 확인한 결과를 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. 활성탄의 단면에 가장 많이 존재하는 금속물질은 Na이 2.81 wt.%, Si는 2.11 wt.%, Fe가 1.92 wt.%가 존재하였으며, Pd이 0.65 wt.%로 나타났다. EDS 분석 결과 제조된 촉매의 단면에 팔라듐이 존재하는 것으로 보아 macro pore까지 균일하게 침지된 것으로 판단되어진다.

3.2. 촉매 담체 활성탄의 영향

활성탄은 여러 가지 물질을 흡착하는 성능이 우수한 물질이지만, 금속촉매의 담체로 사용된 활성탄에 의한 1,4-dioxane의 흡착효율은 거의 없는 것으로 보고되었다[1]. 초음파를 이용한 1,4-dioxane의 제거실험에서 포기에 의한 1,4-dioxane의 제거율도 거의 없는 것으로 보고[14] 되었고 본 실험에서도 예비실험을 통하여 흡착 및 공기 탈기 등에 의해 1,4-dioxane의 제거는 거의 이루어지지 않는 것을 확인하였다. 그러나 O_3 산화공정에서 금속이 담지되지 않은 활성탄은 오존을 분해하여 OH 라디칼로 전환할 수 있는 촉매로 알려져 있다[15]. 본 실험에서 금속촉매의 담체로 사용된 활성탄에 의한 촉매 영향을 확인하기 위해서 조립 활성탄 115 g/L을 반응기에 투입하여 금속이 담지 된 조립활성탄과 비교실험을 실시하였다.

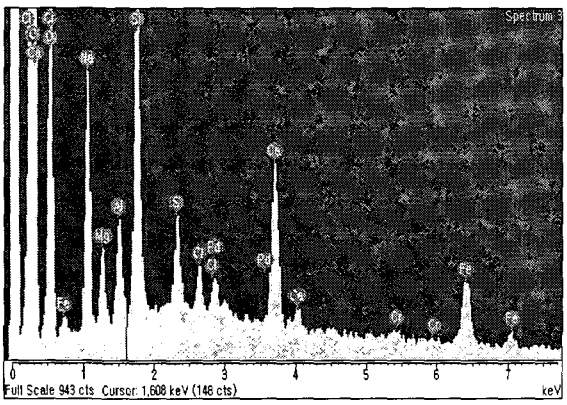


Fig. 4. Energy Dispersive X-ray Spectrometry image of the catalytic surface for examining metal contents.

Fig. 5는 1,4-dioxane의 농도 100 mg/L, pH를 8로 조절한 합성폐수 2.5 L를 반응기에 투입하고 O_3/catalyst, O_3/Activated carbon 및 O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 50분간 산화시키면서 일정 간격으로 1,4-dioxane의 농도를 분석한 결과를 나타내었다. 산화에 의한 1,4-dioxane의 제거는 O_3/catalyst 고급산화공정이 가장 효과가 좋았으며, O_3/H_2O_2 고급산화공정보다 활성탄에 의한 제거효율이 높게 나타났다. 본 비교 실험에서 Pd 담지촉매를 이용한 O_3/catalyst 고급산화공정의 산화효율이 다른 고급산화공정에 비해 효율이 높은 것을 확인하였다. 이는 다른 산화공정에 비해 O_3/catalyst 고급산화공정에서 OH라디칼의 발생이 높은 것으로 판단되어진다.

3.3. O_3/H_2O_2와 O_3/catalyst 공정의 pH 영향

Fig. 6은 O_3/H_2O_2 공정과 O_3/catalyst 공정에서 1,4-dioxane의 제거율을 비교한 것으로, 각 공정의 1,4-dioxane의 초기 농도를 100 mg/L로 조절하였으며, O_3/H_2O_2 공정에서 초기 H_2O_2의 농도를 3.52 mM로 고정하고, 초기 pH 조건을 6, 8, 10으로 조절한 후 고급산화실험을 실시하였고, O_3/catalyst 공정은 팔라듐이 담지된 활성탄 촉매를 이용하여 초기

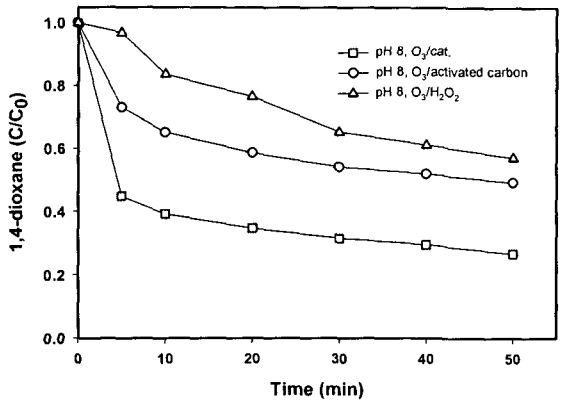


Fig. 5. Comparison of the decrease of 1,4-dioxane by O_3/catalyst, O_3/activated carbon and O_3/H_2O_2 AOP at initial pH 8 (1,4-dioxane initial concentration :100 mg/L, H_2O_2 initial concentration : 80 mg/L, O_3 concentration : 10 mg/L, catalyst : 115 g/L).

Table 1. Contents of major component in Pd-doped catalyst

Element	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Cr	Fe	Pd	Totals
Weight%	62.77	25.78	2.81	0.57	0.58	2.11	0.61	0.41	1.62	0.18	1.92	0.65	100.00
Atomic%	72.64	22.40	1.70	0.32	0.30	1.04	0.27	0.16	0.56	0.05	0.48	0.08	100.00

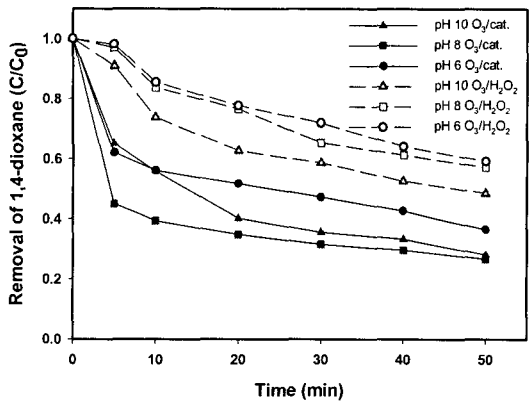


Fig. 6. Effect of initial pH, catalyst and H_2O_2 on the removal of 1,4-dioxane according to reaction time.

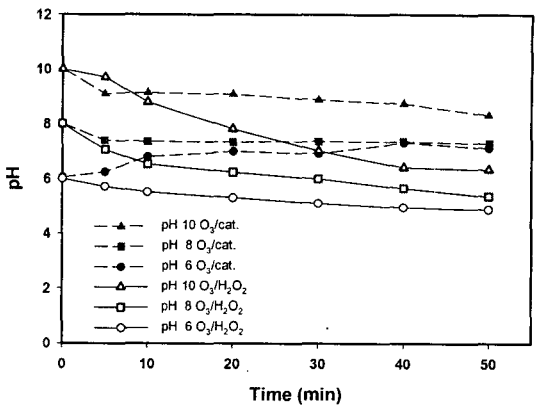


Fig. 7. Effect of initial pH, catalyst and H_2O_2 on the pH variation according to reaction time.

pH를 6, 8, 10으로 조절하여 고급산화실험을 하였을 때 시간에 따른 1,4-dioxane의 제거 경향을 나타내었다.

O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 반응시간에 따른 1,4-dioxane의 제거는 완만하게 감소하였으나, O_3/catalyst 고급산화공정에서는 반응 초기 5분 안에 전체 제거율의 약 50~75%가 급격히 제거되었다. 황 등[16]의 신소재 촉매를 사용한 오존/촉매 공정에서 pCBA를 기질로 이용하여 OH 라디칼 발생 특성을 실험한 결과 오존 단독공정에 비하여 초기 라디칼의 생성속도가 빠르며, 오존소비반응이 계속 됨에 따라 촉매 상에서 지속적으로 라디칼이 생성된다고 보고하였다. 또한 입상활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에서 초기 pH가 높을 때, 촉매가 존재할 때 용존 오존의 농도가 감소한다는 결과를 보고하였다[17]. 즉 감소된 오존이 촉매에 의하여 OH 라디칼(OH·)로 전환되었다는 것을 나타내었다. 본 실험에서 수행한 두 가지 형태의 반응은 모두 오존보다 산화력이 강력한 OH 라디칼(OH·)을 생성시켜 산화시키는 반응이므로 동일한 조건의 초기 기질 농도와 초기 pH에서 O_3/catalyst 고급산화공정에서 1,4-dioxane 제거율이 높게 나타난 것은 촉매에 의해 오존이 분해되어 생성되는 OH 라디칼이 H_2O_2에 의해 생성되는 라디칼의 양보다 많기 때문으로 판단되었다.

Fig. 7은 O_3/H_2O_2 공정과 O_3/catalyst 공정의 각 초기 pH 조건에서 반응시간에 따른 pH의 변화를 나타내었다. 본 O_3/catalyst 고급산화공정에서 반응 초기에는 pH 변화가 크게 나타났지만, 전체적으로는 O_3/H_2O_2 고급산화공정에 비해 pH 변화 값이 작게 나타났다. pH 6을 제외한 모든 반응조건에서 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소하였으나, 초기 pH 6일 때는 오히려 pH가 증가함을 나타내었다. 오존으로 처리된 페놀계 활성탄소섬유를 이용한 표면특성 연구에서, lactone이 오존처리 되어 분해 되는 과정에서 반응 10분 후 CO_2농도가 최고점에 달하고, 시간의 경과에 따라 배출량은 감소되지만 지속적인 CO_2가 발생된다고 보고하였다[18]. 또한, 초음파를 이용한 1,4-dioxane의 고급산화처리에서 OH 라디칼의 scavenger로 작용하는 HCO_3^-의 영향 실험에서 식 (1)과 같이 OH 라디칼은 OH 이온(OH^-)으로 변환된다고 보고하였다[14]. 본 O_3/catalyst 공정 실험에서 pH가 상승한 것은 기질의 완전산화에 의해 발생한 CO_2가 pH의 조건에 따라 HCO_3^-로 존재하고 이것이 OH 라디칼과 반응하여 생성된 OH 이온(OH^-)이 pH를 상승시킨 것으로 판단되었다.

$$HCO_3^- + OH\cdot \rightarrow OH^- + HCO_3^-\cdot \quad (1)$$

한편, O_3/H_2O_2 고급산화공정의 전체적인 pH 변화는 완만하게 하강하였지만, 초기 pH와 반응 종료 후 pH 값의 차이는 O_3/catalyst 공정에 비해 크게 나타났다. Maurino 등[19]은 UV/TiO_2, UV/H_2O_2 고급산화공정을 이용하여 1,4-dioxane을 산화시킬 때 반응과정에서 생성되는 중간산물 또는 부산물이 ethylene glycol diformate와 formic acid, formaldehyde, oxalic acid 등이 생성된다고 보고하였다. Stefan과 Bolton[20]의 실험에서도 aldehyde와 organic acids(formic, methoxyacetic, acetic, glycolic, glyoxylie, oxalic acid)와 1,2-ethanediol의 mono-, di-formate esters 등의 중간생성물이 발생한다고 보고하였다. 또한 다른 연구자의 고급산화공정에 의한 1,4-dioxane 제거 실험에서도 유기산인 acetic acid, propionic acid 및 butyric acid 등이 반응 과정

에서 생성되는 것을 확인하였다[21]. 본 O_3/H_2O_2 고급산화공정 실험에서 pH가 낮아진 것은 반응과정에서 생성된 중간산물인 유기산에 기인한 것으로 판단되었다.

3.4. O_3/H_2O_2와 O_3/catalyst 공정의 산화 분해 특성

O_3/H_2O_2 공정과 O_3/catalyst 공정의 산화 분해 특성을 비교하기 위해 TOC 및 COD_{cr}의 농도를 분석하였다.

Fig. 8은 각 고급산화공정에서 시간에 따른 TOC의 변화를 나타낸 것이다. O_3/H_2O_2공정의 TOC 변화는 크지 않았지만, O_3/catalyst 공정의 TOC 변화는 큰 폭으로 감소하였다. 일반적으로 TOC의 감소는 유기탄소가 산화하여 CO_2의 형태로 변화하는 것을 나타내는데 O_3/H_2O_2 공정의 경우는 1,4-dioxane이 분해하여 중간산물 또는 분해산물이 저분자화 또는 유기산으로 전환 되어 TOC의 변화가 크지 않았고, O_3/catalyst 공정에서 산화반응 초기에는 TOC가 급속히 감소되었고, 산화 반응시간 20분 이후부터 TOC의 감소는 아주 느리게 나타났다. O_3/catalyst 고급산화공정에서 1,4-dioxane은 완전 산화하여 CO_2의 형태로 전환된 비율이 높은 것으로 판단된다. 이는 각 공정의 고급산화 반응 과정에서 반응시간에 따른 1,4-dioxane의 농도 측정을 위한 GC 분석에서 확인할 수 있는데, O_3/H_2O_2 공정의 검수 분석 시 1,4-dioxane의 peak가 감소한 만큼 주변에 다수의 큰 미지 peak를 확인할 수 있었지만, O_3/catalyst 공정의 검수 분석 시 1,4-dioxane의 감소만 일어나고 main peak 주변에 미량의 미지 peak 몇 개만 확인되었다. 이러한 결과는 O_3/catalyst 고급산화공정에서는 1,4-dioxane이 중간생성물로 전환이 일어나지 않고 완전 산화되어 제거된 것으로 판단되어지며, 따라서 O_3/H_2O_2 공정에서는 1,4-dioxane을 무기물화 하거나 완전 산화하는 데는 한계성을 가지는 것으로 나타났다.

Fig. 9는 O_3/H_2O_2, O_3/catalyst 고급산화공정에서 초기 pH를 달리하여 산화 반응을 시켰을 때 시간의 경과에 따른 COD_{cr} 제거 경향을 나타낸 것이다.

O_3/H_2O_2 공정에서는 COD_{cr}의 감소가 낮았지만, O_3/catalyst 공정에서는 COD_{cr}의 감소가 현격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 초기 pH 6의 경우, pH 8과 10에 비해 제거율이 낮게 나타났으며, pH 8의 경우는 가장 높은 COD_{cr} 제거율을 나타내었고, 초기 pH 10의 경우는 반응 초기 단계에서는 제거율은 낮았지만, 반응시간 50분 경과 후는 pH 8과 유사한 제거율을 나타내었다. 즉, 높은 pH 영역에서 오존의 자기분해 과정에서 생성된 OH 라디칼이 반응에 참여한 것으로 판단되며, 초기 pH는 초기반응속도에 관여하는 것을 알 수 있었다. Isao 등[22]의 초기 pH에 따른 COD_{cr}의 제거특성 실험에서도 초기 pH의 상승에 따라 감소율이 증가함을 확인하였다. 본 실험에서도 O_3/H_2O_2공정은 초기 pH의 증가에 따라 COD_{cr}의 제거율이 상승됨을 알 수 있었다. 하지만, 다른 연구자에 의해 선행된 망간촉매를 이용한 오존산화에서 oxalic acid의 제거는 pH가 낮은 쪽에서 제거율이 증가했다고 보고하였다[23].

1,4-dioxane 중에 포함된 이론적 유기탄소(ThOC)의 양과 산화과정에서 제거된 TOC 양의 비는 유기탄소가 무기탄소(CO_2)의 형태로 전환되는 완전 산화율로 표현될 수 있다. O_3/H_2O_2 및 O_3/catalyst 고급산화공정에서 제거된 TOC와 산화분해에 의해 제거된 1,4-dioxane 중에 포함된 이론적 유기탄소(ThOC)와의 비($\Delta TOC/\Delta ThOC$)를 Table 2에 나타내었다.

O_3/catalyst 고급산화공정에서 $\Delta TOC/\Delta ThOC$의 비는 0.68~0.98의 범위로 나타났으며, O_3/H_2O_2 공정

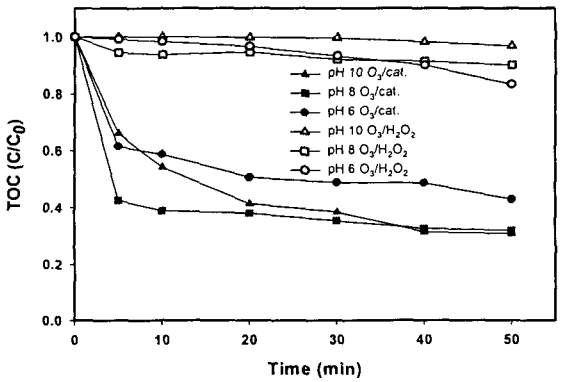


Fig. 8. Effect of initial pH, catalyst and H_2O_2 on the decrease of TOC according to reaction time (initial TOC : 98 mg/L).

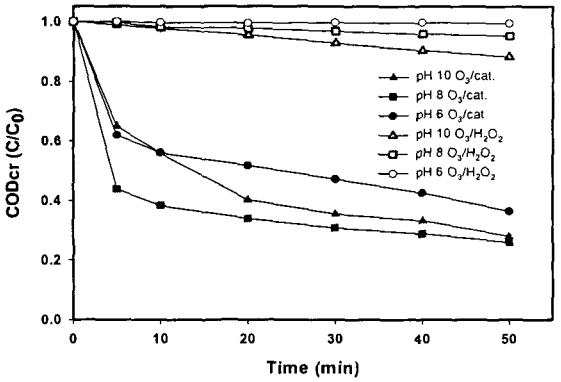


Fig. 9. Effect of initial pH, catalyst and H_2O_2 on the decrease of COD_{cr} according to reaction time (initial CODcr concentration : 192 mg/L).

Table 2. Comparison of oxidation ratio with O_3/H_2O_2 and O_3/catalyst AOP

Type of AOP	Initial pH	Δ 1,4-dioxane (mg/L)	Δ TOC (mg/L)	ΔThOC (mg/L)	ΔTOC/ΔThOC
O_3/catalyst	10	66.2	24.30	35.0	0.68
	9	68.5	36.20	37.0	0.98
	8	71.0	36.30	38.4	0.95
	6	61.0	30.30	32.9	0.92
O_3/H_2O_2	10	53.0	11.44	28.62	0.40
	8	44.0	8.49	23.76	0.36
	6	43.0	2.00	23.22	0.09

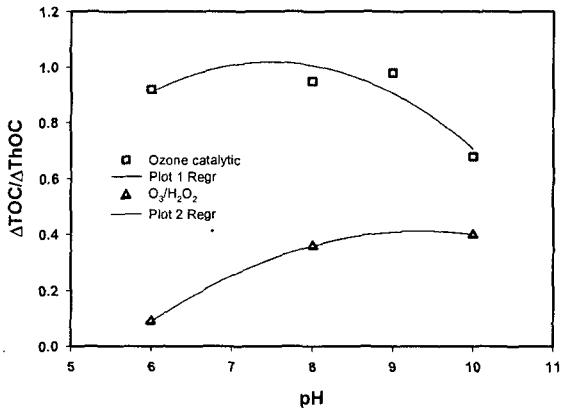


Fig. 10. Comparison for ΔTOC/ΔThOC ratio between O_3/H_2O_2 and O_3/catalyst AOP at various pH.

에서는 0.09~0.40으로 나타나 O_3/catalyst 고급산화공정이 O_3/H_2O_2 고급산화공정에 비해 완전 산화율이 훨씬 큰 것으로 나타났다. Suh 등[24]의 O_3/H_2O_2 고급산화공정을 이용한 1,4-dioxane의 산화실험에서도 TOC의 제거율이 낮은 것으로 보고되었으며, 송 등[25]의 입상 활성탄을 이용한 오존/촉매 산화메커니즘 연구에서 촉매의 작용에 의해 TOC의 제거율이 상승했다는 결과를 보고하였다. 본 실험에서도 O_3/catalyst 고급산화공정에서 이와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 10은 Table 2를 근거로 하여 초기 pH의 변화에 따른 O_3/H_2O_2 및 O_3/catalyst 고급산화공정에서 ΔTOC/ΔThOC의 비를 나타낸 것이다. O_3/H_2O_2 고급산화공정에서는 pH가 높을수록 ΔTOC/ΔThOC의 비가 상승함을 알 수 있고, O_3/catalyst 고급산화공정에서는 초기 pH 9 이상이 되면 ΔTOC/ΔThOC의 비가 감소함을 알 수 있다. 즉, O_3/catalyst 고급산화공정에서는 초기 pH 9 이상이 되면 완전 산화율이 감소함을 의미하고, O_3/H_2O_2 고급산화공정에서는 초기 pH의 상승에 따라 완전 산화율이 증가함을 알 수 있었다. 이들 반응의 메카니즘에 대해 지속적인 규명이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

오존을 이용한 고급산화공정에서 OH 라디칼을 생성시켜 난분해성 유기물을 산화분해 시키는 O_3/H_2O_2 및 O_3/catalyst 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 산화분해특성을 비교하였다. O_3/H_2O_2 공정의 OH 라디칼의 생성원으로 작용하는 과산화수소의 양을 3.52 mM을 첨가하고, O_3/catalyst 고급산화공정에서는 OH 라디칼의 생성원으로 Pd (0.65 wt.%)이 담지 된 조립활성탄 115 g/L을 반응기에 투입하여 고급산화실험을 실시하였다.

O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 제거는 반응시간에 따라 완만하게 감소하였으나, O_3/ catalyst 고급산화공정에서는 반응 초기 5분 내에 약 50~75%의 제거율을 보여 O_3/H_2O_2 공정에 비해 초기 반응속도가 현저히 빠른 것을 알 수 있었다. 또한 반응 완료 후 1,4-dioxane의 제거율도 O_3/catalyst 공정이 O_3/H_2O_2 고급산화공정에 비해 높은 것으로 나타나, O_3/catalyst 공정이 난분해성 유기물의 제거를 위한 효과적인 고급산화공정이 될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

초기 pH를 6~10으로 조절한 O_3/H_2O_2 고급산화공정의 반응과정에서 시간에 따른 pH를 측정한 결과, 전 pH 영역에서 완만한 pH 하락을 보였고 감소한 pH의 폭이 컸으나, O_3/catalyst 고급산화공정에서는 반응 초기 10분에 대부분이 감소하였고 pH의 감소폭은 적었다. 특히 초기 pH 6의 경우, 반응개시 후 pH가 상승되는 것을 확인하였는데, 이는 촉매에 의한 OH 라디칼의 발생량이 증가하여 기질의 완전 산화에 의해 발생한 CO_2가 수용액의 pH 조건에 따라 HCO_3^-의 형태로 존재하고, 이것이 OH 라디칼과 반응하여 OH^-를 발생시키므로 pH의 상승이 일어난 것으로 판단된다. O_3/H_2O_2 고급산화공정에서는 기질이 산화 분해되어 저분자화 및 유기산의 형태로 변화되어 pH가 하락된 것으로 판단되었다.

유기물의 산화특성을 확인하기 위해 TOC 및 COD_{cr}을 분석한 결과 O_3/H_2O_2 고급산화공정에서는 TOC와 COD_{cr}의 감소가 크지 않았으나, O_3/catalyst

고급산화공정에서는 감소율이 크게 나타났다. 두 공정의 반응과정에서 제거된 TOC의 양(ΔTOC)과 감소된 1,4-dioxane에 포함된 이론적 유기탄소(ΔThOC) 양의 비(ΔTOC/ΔThOC)는 산화반응에서 유기물의 완전 산화율을 의미할 수 있으며, O_3/H_2O_2 고급산화공정은 ΔTOC/ΔThOC의 비는 0.09~0.40으로 나타났으며, O_3/catalyst 고급산화공정에서는 ΔTOC/ΔThOC의 비가 0.68~0.98로 나타나, O_3/catalyst 고급산화공정이 유기물의 산화력이 우수한 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

1) Stefan, M. I. and J. R. Bolton, 1998, Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process, Environ. Sci. Technol., 32, 1588-1595.
2) MBC 시사매거진 2580 : 2004. 6. 12. PM 10.
3) 박진도, 서정호, 이학성, 2005, O_3/H_2O_2를 이용한 고급산화공정에서 초기 H_2O_2 농도에 따른 1,4- dioxane의 제거 특성 연구, 대한환경공학회지, 27(10), 1108-1113.
4) 박진도, 서정호, 이학성, 2005, O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 초기 pH 변화에 따른 1,4-dioxane의 제거 특성 연구, 한국환경보건학회지, 31(5), 404-410.
5) 임재림, 이경혁, 채선하, 김순홍, 안효원, 2004, 정수처리시스템에서 1,4-dioxane의 제거방안, 대한환경공학회지, 26(11), 1238-1243.
6) Glaze, W. H., J. W. Kang and D. H. Chapin, 1987, The Chemistry of Water Trement Process Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Sci. & Eng., 9(4), 335-325.
7) Hoigne, J. and H. Bader, 1979, Ozonation of water : Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes, Ozone : Science and Engineering, 1, 73-85.
8) Legube, B. and N. K. V. Leitner, 1999, Catalytic Ozonation: A Promising Advanced Oxidation Technology for Water Treatment, Catal. Today, 53, 61-72.
9) 송승주, 강준원, 2004, 다양한 금속염들을 이용한 오존/촉매 공정에서 옥살산 분해평가, 대한환경공학회지, 26(5), 588-593.
10) Taube, H. and W. C. Bray, 1940, Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid, J. Am. Chem. Soc., 62, 3357-3373.
11) Gracia, R., J. L. Aragues and J. L. Ovelleiro, 1996, Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts, Ozone Sci. & Eng., 18, 195-208.
12) 송승주, 오병수, 장석태, 강준원, 2004, 비산재를 활용한 오존/촉매 고급산화공정의 수처리 적용 가능성 평가, 한국폐기물학회지, 21(6), 598-606.
13) Clesceri, L. S., A. E. Greenberg and A. D. Eaton, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Water Environment Federation(WEF), Washington D.C.
14) 손현석, 최석봉, Eakalak Khan, 조경덕, 2005, 초음파를 이용한 1,4-Dioxane의 처리에서 OH 라디칼의 기여와 산화제 첨가의 효과, 대한환경공학회지, 27(6), 642-650.
15) Rivera, U. J. and P. M. Sanchez, 2002, Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic catalyzed by activated carbon on aqueous phase, Appl. Catal. B-Environ., 39, 319-329.
16) 황태문, 김원재, 오현제, 이응택, 2002, 오존/촉매 AOP의 고도정수처리 적용 방안 연구, 대한환경공학회, 2002 춘계학술발표회, 논문집(Ⅰ) B-20, 선문대학교.
17) 송승주, 오병수, 김경숙, 나승진, 이응택, 강준원, 2004, 입상활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에 관한 연구, 대한환경공학회지, 26(1), 52-57.
18) 고경열, 양범호, 유승곤, 2003, 오존 처리된 페놀계 활성탄소섬유의 표면 특성, 한국화학공학회지, 41(3), 307-312.
19) Maurino, V. P., C. C. Minero, E. Pelizzetti and M. Vincenti, 1997, Light assisted 1,4- Dioxane degradation, Chemosphere, 35(11), 2675-2688.
20) Stefan, M. I. and J. R. Bolton, 1998, Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process, Environ. Sce. Technol., 32, 1588-1595.
21) 이병렬, 김창균, 서형준, 2003, 1,4-dioxane의 고도 산화 및 생화학적 분해 특성 연구, 대한환경공학회지, 25(2), 240-247.
22) Somiya, I., H. Yamada and T. Goda, 1997, The Ozonation of Nitrogenous Compounds in Water, The Symposium on Advanced Ozone

Technology Nov., 18, Toronto.

23) 황은희, 박종섭, 최희철, 2002, 망간(Ⅱ)촉매 오존산화를 이용한 Oxalic acid의 분해특성, 한국수처리기술연구회, 10(1), 51-58.

24) Suh, J. H. and M. Mohseni, 2004, A study on the relationship between biodegradability enhance-ment and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydorgen peroxide, Water Research, 38, 2596-2604.

25) 송승주, 오병수, 박세준, 강민구, 강준원, 나승진, 이응택, 2003, 입상 활성탄을 이용한 오존/촉매산화의 메커니즘 연구, 대한환경공학회 2003 춘계학술연구발표회 논문집, KAIST, 5.1~3, V-A-3, 499-504.