

Fenton 공정과 철 이온의 전기적 산화·환원 반응을 이용한 공정에서 1,4-Dioxane을 포함하는 산업폐수 처리에 관한 연구

Treatment of Industrial Wastewater including 1,4-Dioxane by Fenton Process and Electrochemical Iron Redox Reaction Process

이상호* · 김판수

Sang Ho Lee* · Pan Soo Kim

상명대학교 환경공학과

(2007년 1월 10일 논문 접수; 2007년 8월 7일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Treatment efficiency research was performed using Fenton process and the electrochemical process in the presence of ferrous ion and hydrogen peroxide for the industrial wastewater including 1,4-Dioxane produced during polymerization of polyester. The Fenton process and the electrochemical Iron Redox Reaction (IRR) process were applied for this research to use hydroxyl radical as the powerful oxidant which is continuously produced during the redox reaction with iron ion and hydrogen peroxide. The results of COD_{Cr} and the concentration of 1,4-Dioxane were compared with time interval during the both processes. The rapid removal efficiency was obtained for Fenton process whereas the slow removal efficiency was occurred for the electrochemical IRR process. The removal efficiency of COD_{Cr} for 310 minutes was 84% in the electrochemical IRR process with 1,000mg/L of iron ion concentration, whereas it was 91% with 2,000 mg/L of iron ion concentration. The lap time to remove all of 1,4-Dioxane, 330mg/L in the wastewater took 150 minutes with 1,000mg/L of iron ion concentration, however it took 120 minutes with 2,000mg/L of iron ion concentration in the electrochemical IRR process.

Key words: 1,4-Dioxane, Fenton Process, Iron Redox Reaction Process, Removal efficiency of pollutants

주제어: 1,4-다이옥산, 펜톤공정, 철 산화환원공정, 오염원 처리효율

1. 서 론

급속한 석유화학공업의 발달로 사용되는 유기화학

물질의 종류가 다양해지고, 그 사용량도 점차 증가되고 있다. 이에 따른 환경적인 문제가 날로 시급해지고 있으며, 특히 산업체에서 배출되는 산업폐수로 인해 수질오염이 점차 심화되고 있는 실정이다. 따라서

*Corresponding author Tel: +82-41-550-5308, FAX: +82-41-550-5313, E-mail: leesh@smu.ac.kr (Lee, S.H.)

상수원수로 사용되고 있는 하천수나 호소수 등의 수중에 널리 알려진 많은 종류의 오염물질 뿐만 아니라 알려지지 않은 새로운 오염물질의 종류도 검출 빈도가 증가하고 있다(박선구 외, 2005).

우리가 매일 마시는 물의 중요성으로 발달한 정수처리공정에서 발생하는 미량 오염물질의 처리뿐만 아니라, 하천수나 호소수로 배출되는 산업폐수의 처리는 시급한 문제로 부각되고 있다. 2004년 영남지역 낙동강 수계에서 1,4-Dioxane이 검출되었지만 아직까지는 경제적이고도 효율적인 적정한 처리기술이 없는 형편이기 때문에 그에 대한 처리에 대한 연구가 필요하다(이운호, 윤재용, 2004). 외국에서는 1999년에 하천, 지하수, 하수처리장 배출수 등에서 1,4-Dioxane이 검출되고 있다고 보고된 바 있다(Abe, 1999).

1,4-Dioxane은 이와 유사한 명칭의 유해물 다이옥신(dioxin)처럼 널리 알려지지 않았고 최근에 지하수 및 토양의 오염원으로서 새로이 밝혀지면서 미국 등 선진국을 중심으로 연구가 진행되고 있는 화합물이다. 선진국에서도 1,4-Dioxane의 인간에 대한 독성도, 환경 내 분포 및 이동경로, 분석방법, 처리방법 등에 대한 정보가 부족하며 이에 대한 활발한 연구가 진행 중이다(박선구 외, 2005, 조인철 외, 2005).

인간에 대한 발암가능성과 수중에서의 지속성으로 인하여 EPA priority pollutant로 지정된 1,4-Dioxane(US EPA, 1995)은 산업용 용매 또는 안정제로 광범위하게 사용되는 무색의 액체로 합성피혁, 섬유제조 등에 주로 사용된다. 특히 낙동강 수계 중 구미산업단지 하류지점에서 검출된 1,4-Dioxane은 폴리에스테르를 합성하는 산업체들이 주요 배출원임이 밝혀졌다. 이에 환경부에서는 낙동강 본류 상수원수에 대한 1,4-Dioxane 농도를 갈수기 기준으로 $50\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 운영하고 있다. 그러나 이는 1,4-Dioxane이 방류수 수질기준에는 적용되지 않고, 각 배출업소마다 1,4-Dioxane의 처리를 위한 특별한 기술을 보유하고 있지 않기 때문에 설정된 가이드라인을 빈번하게 초과하고 있다(조인철 외, 2003).

1,4-Dioxane은 고리형 에테르 화합물로서, 염화유기용매의 안정제로 가장 많이 사용되는 것으로 알려져 있다. 그 예로 미국 EPA의 조사(US EPA, 1995)에 따르면 1985년 미국에서 생산된 1,4-Dioxane의

90% 정도가 트리클로로에탄(1,1,1-trichloroethane: TCE)과 같은 염화유기용매의 안정제로 사용된다. 국내의 경우는 1,4-Dioxane의 제조와 사용 양에 대한 정보가 부족한데, 2002년 기준으로 화학물질 제조량 및 유통량 상위 50위 내에 포함되어 있지 않아서 정확한 생산량을 파악하기 힘들다(국립환경과학원, 2002). 염화유기용매들은 소량의 불순물로 존재하는 산 또는 금속과의 부반응으로 인해 그의 본 성질을 잃어버리기가 쉽기 때문에 본래 성질을 유지시키기 위한 목적으로 용매에 첨가되는 것이 용매 안정제이다.

따라서 본 연구는 현재까지 국내에서 텔레프탈릭산과 에틸렌글리콜을 이용하여 폴리에스테르를 중합하는 과정 중에 부산물로 생성되는 1,4-Dioxane이 함유된 고농도 산업폐수의 COD 처리기술과 1,4-Dioxane을 적절하게 처리하는 방법이 없는 상황에서 전기화학적 방법에 의한 철의 산화 및 환원 반응과 과산화수소수를 이용하여 처리 방법을 제시하고 Fenton 반응에 의한 처리결과를 비교하기 위해 수행되었다.

1.1. 1,4-Dioxane의 물리화학적 성질

1,4-Dioxane은 약간의 냄새가 나는 무색의 액체로서 물이나 대부분의 유기용매에 가용성이고 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 의 화학식을 갖고 있으며, 분자량 88.12g/mole, 끓는점 101°C , 녹는점 11.8°C , 20°C 에서 밀도가 1.0356 g/cm^3 으로 물과 끓는점이 비슷하여 물에 혼입될 경우 분리제거가 곤란한 성질을 갖고 있다(The Merk Index, 1989). 또한 빛에 안정하고 산소와 반응하여 과산화물을 생성한다. 특히 폴리에스테르 중합과정 중 에스테르 반응공정에서 반응 후 배출되는 EG(Ethylene Glycol)가 DEG(Diethylene Glycol)로 전환되고, DEG가 1,4-Dioxane으로 변형되어 배출된다.

1.2. 1,4-Dioxane의 처리

1,4-Dioxane은 전통적인 생물학적인 방법으로는 처리가 어려운 물질이라는 견해(Stefan and Bolton, 1988)가 있는 반면, Burbach과 Perry(1993)는 *Mycobacterium vaccae*를 순수배양하였고, Parales 등(1994)은 nocardioform의 *Actinomycete* 류의 미생물을 이용하여 토양에서 100mg/L의 1,4-Dioxane을 45일 만에 완전히 제거하였다.

Sue와 Mohseni(2004)는 AOP(Advanced Oxidation Processes) 전처리와 결합한 호기성조건에서 1,4-Dioxane의 분해 속도가 빠르다는 것을 밝혀졌다. 특히 O_3/H_2O_2 를 이용하여 전처리한 후 1,4-Dioxane의 생분해성이 증가되었다고 보고하고 있다.

국내의 연구로는 UV/ H_2O_2 를 이용하여 낮은 농도인 3.5mM의 1,4-Dioxane 분해를 시도하여 2.5시간 경과 후 100% 제거하는 결과를 얻었다는 보고를 하고 있다(이병렬 외, 2003). 또한, 정수처리를 목적으로 1,4-Dioxane 농도가 100ppb인 제조수를 대상으로 오존공정 및 O_3/H_2O_2 공정으로 처리한 결과 80%까지 처리할 수 있음을 보여주고 있다(임재림 외, 2004).

최근에 자외선에 TiO_2 를 촉매로 사용하는 광촉매(Photocatalysis)에 의한 1,4-Dioxane 분해에 관한 논문이 발표되었으며, Stefan과 Bolton(1988)은 UV/ H_2O_2 를 이용하여 1mM의 1,4-Dioxane을 5분 만에 초기 농도의 90%를 제거하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 폴리에스텔 중합 반응 과정에서 부산물로 생성되는 1,4-Dioxane이 함유된 산업폐수를 실험 대상으로 하였다. 본 시료에는 폴리에스텔 중합 원료인 텔레프탈릭산과 에틸렌글리콜이 포함되어 있기 때문에 화학적산소요구량(COD)이 대단히 높은 특징을 가지고 있다. 따라서 시료에 함유된 1,4-Dioxane 뿐만 아니라 원료로 사용되고 배출되는 두 가지 화학물질을 동시에 제거하는 것이 본 연구의 대상이다. 처리를 위한 시약으로는 철 이온(Fe^{2+})과 과산화수소를 이용하였다. 1,4-Dioxane의 농도를 정량적으로 분석하기 위하여 내부표준물질로 1,4-Dioxane- d_8 을 사용하였다. 또한 폐수로부터 1,4-Dioxane을 추출하기 위한 시약으로는 디클로로메탄(DCM; Dichloromethane)을 사용하였다. 표준용액 제조를 위하여 탈이온수(Deionized Water; Merck, HPLC Grade)를 사용하였다. 반응에 이용된 과산화수소(H_2O_2)는 35% 순도를 사용하였으며 철 이온은 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 사용하였다. 1,4-Dioxane은 Sigma-Aldrich(99.9%, HPLC Grade), 내부표준물질

1,4-Dioxane- d_8 은 Sigma-Aldrich(99 atom %D)을 사용하였다.

2.2. 시료 분석방법

폐수 중의 1,4-Dioxane의 처리 효율을 나타내기 위하여 폐수 중의 1,4-Dioxane을 폐수로부터 추출하기 위하여 MIXXOR®를 사용하였다. 1,4-Dioxane의 정확한 농도를 확인하기 위하여 내부표준 물질인 1,4-Dioxane- d_8 과의 면적비를 이용하여 검량선을 이용한 방법 과 통계학적으로 타당한 결과임을 증명하기 위하여 선택된 여러 농도에 대한 추출 결과를 검량선으로 작성하였다. 추출한 1,4-Dioxane 분석을 위하여 GC/MS를 사용하였고, GC는 Hewlett Packard 5890-II이며 MS는 Hewlett Packard 5972 MSD이다. 분석을 위한 GC의 중요한 조건은 다음과 같다. 칼럼은 J&W Scientific사의 DB-Wax, 30m x 0.25mm x 0.25 μ m를 사용하였다. Oven 조건은 초기 5분간 40°C를 유지하고 분당 20°C 상승률을 유지하면서 200°C까지 유지한 후 200°C에서 10분간 유지하였다. Injector 온도는 200°C, Transfer Line 온도는 250°C를 유지하였다. Carrier Gas는 He Gas를 사용하였으며 Flow rate는 1.0mL/분을 유지하였다. MS 조건으로 Ionization energy는 70eV로 설정하였으며 Scan mode를 사용하였다.

2.3. 실험구성 및 장치

본 연구를 위한 Lab Scale Pilot Plant의 구성은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 일반적인 Fenton 공정과 철 이온의 전기적 산화·환원반응을 위한 IRR 공정에 의한 1,4-Dioxane 처리효율을 비교하기 위하여 실험을 수행하였다. 철 이온의 전기적 산화·환원반응에 대한 과산화수소 주입량은 펜톤 반응과 마찬가지로 원수 CODCr 농도를 기준으로 산출하였고 과산화수소의 주입방법은 일반적인 펜톤 반응과는 달리 산출된 과산화수소 주입량을 전체 반응시간으로 나누어서 단계적으로 고르게 주입된다. 사용된 과산화수소 주입기(Metrohm社 776 Dosimate)는 1분당 주입량과 1시간당 주입량으로 조작하게 되어 있다. 반응은 batch 형태로 운전하며 반응 초기에 가성소다와 황산으로 폐수를 pH 2 이하로 조절한 후 펌프로 시료를 순환시킨다. 반응기의 윗부분으로 과산화수소가 주입되며

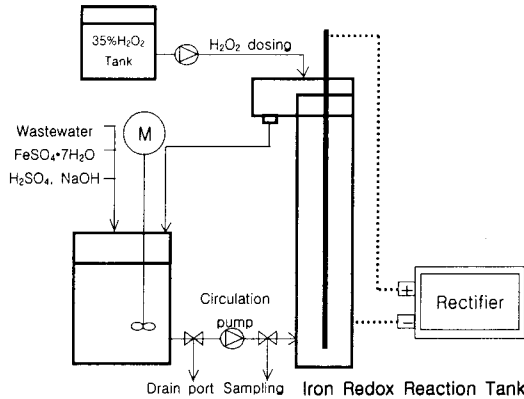


Fig. 1. Schematic diagram of reactor for the treatment of industrial wastewater including 1,4-Dioxane by IRR (Iron Redox Reaction) process using iron and hydrogen peroxide.

반응기 가운데 탄소함금으로 되어 있는 양극봉과 반응기 본체에 전류를 흐르게 하여 계산된 반응 시간 동안 반응한다. 실험은 동일 원수로 수행하였으며, 반응시간, 부피, pH 등 Fe^{2+} 의 주입량을 제외한 모든 실험 조건은 동일하게 유지하였다.

2.3. 실험방법

본 연구를 위하여 Fenton 공정과 전기적으로 철의 산화 환원반응을 반복할 수 있도록 IRR 공정 장치에 과산화수소수 일정량을 소량씩 주입하였다. 본 연구에서 과산화수소수를 기준 시약으로 정한 이유는 Fenton 공정에는 과량의 철 이온이 투입되지만 IRR 공정에서는 상대적으로 적은 양의 철이 전기적으로 산화 환원반응을 반복하기 때문이다. 따라서 과산화수소수의 농도를 기준으로 철 이온의 농도를 산출하

였기 때문에 Fenton 공정을 적용하기 위한 철 이온의 투입량은 과량으로 투입되었다. IRR 공정에서는 철 이온의 농도를 고정하여 ($Fe^{2+} = 1,000, 2,000mg/L$) 투입하였기 때문에 Fenton 공정보다 훨씬 적은 양을 투입하였다. IRR 공정에서는 투입한 철 이온은 Fe^{3+} 에서 Fe^{2+} 로 산화 환원 반응을 반복하기 때문에 Table 1에 나타낸 바와 같이 적게 투입하였다.

2.3.1. Fenton 공정 (Fenton process)

Fenton 반응 실험에 사용된 Fenton 시약은 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (98%)와 H_2O_2 (35% vol.)를 사용하였고 대상 시료의 COD_{Cr} 을 분석한 결과를 근거로 적절한 Fenton 시약 주입량을 산정하였다. Fe^{2+} 와 H_2O_2 의 적정 주입비율은 1mol : 1mol로 반응할 때 최적의 효과를 낸다는 논문(이상호 외, 2003, 김선희, 이상호, 2004)을 참고하여 결정하였다. 본 실험에서 사용한 폴리에스텔 중합반응의 부산물인 1,4-Dioxane이 포함된 폐수의 COD_{Cr} 는 7,930mg/L이었으며 이에 대한 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 주입량은 168,585mg/L이었으며 H_2O_2 는 52.5mL/L이었다.

Fenton 실험은 시료 폐수와 Fenton 시약의 효율적인 반응을 위하여 Jar-tester를 이용하여 120rpm으로 교반하였다. 반응초기에 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 전량 주입하고 pH를 5.5로 조정하였고 12분 후에 H_2O_2 (35%)를 전량 주입하고 pH를 3.5로 조정하였다. 최종 반응시간 후에는 NaOH 수용액을 소량 투입하여 pH를 7.5로 조정한 후 철 성분을 효율적으로 침전시켰다. Fenton 반응에 투입되는 시약의 양은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions of Fenton process and IRR process.

Processes		Fenton process	IRR process	
			$Fe^{2+} = 2,000mg/L$	$Fe^{2+} = 1,000mg/L$
Wastewater	COD_{Cr} (mg/L)	7,930	7,930	
	1,4-Dioxane (mg/L)	330	330	
Total input	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (mg/L)	168,585	10,460	5,230
	H_2O_2 (mL/L)	52.5	52.5	52.5
Reaction time (hr)		0.5		5.04
Reactor volume (L)		7		7
pH		3.5		1.3-1.5
Voltage (V)		-		11
Current (A)		-		13.5

2.3.2. 과산화수소수와 철의 전기화학적 산화·환원 반응(IRR 공정)

IRR 공정에 사용한 시료는 동일 원수로 수행하였으며, 반응시간, pH, Fe²⁺의 주입량을 제외한 모든 실험 조건이 동일하게 적용하였다. 전압은 11V로 조절하였으며 pH 조절은 가성소다와 황산을 사용하였다. 전류를 동일하게 흐르게 하기 위하여 전압은 미세하게 가변적으로 실험하였다. 실험에서 Fe²⁺의 농도를 두 가지로 설정한 이유는 본 연구에서 사용한 폐수의 COD_{Cr} 기준으로 결정되는 과산화수소의 양과 전류로 결정되기 때문이다. 또한 두 가지 Fe²⁺의 농도는 과산화수소수의 농도를 일정하게 하고 철 이온의 농도를 다르게 하였을 때 처리 효율을 비교하기 위함이었다.

2.3.3. 투입 시약 결정 방법

Fenton 공정과 IRR 공정의 과산화수소 주입량은 식 (1)과 같이 대상 폐수의 COD_{Cr} 농도를 기준으로 결정하였다. 대상폐수의 농도가 7,930mg/L이므로 식 (1)과 같이 산출하였다.

$$\begin{aligned} \text{COD}_{Cr}(\text{mg/L}): 7,930\text{mg/L} \times 7\text{L}/\text{batch} \div 1,000 & \quad (1) \\ & = 55.5\text{gCOD}_{Cr}/\text{batch} \\ 55.5\text{gCOD}_{Cr} \times 2.125 \times 1.2 & = 141.55\text{gH}_2\text{O}_2/\text{batch} \\ 141.55\text{g} \times 1/0.35(\text{순도}) \times 1/1.1(\text{비중}) \\ & = 0.37\text{L}/\text{batch} = 52.5\text{mL}/\text{L} \end{aligned}$$

Fe²⁺의 주입량 결정은 Fenton 공정의 경우는 폐수 COD_{Cr}을 기준으로 결정된 과산화수소의 양과 같은 mole 비로 산출하였고 IRR 공정의 경우 식 (2)는 철

이온의 농도를 2,000mg/L으로 했을 때 FeSO₄ · 7H₂O/batch의 투입량을 결정하였고 반응시간은 식 (3)과 같다. 위에서 결정된 과산화수소수 요구량이 141.55gH₂O₂이므로 batch 당 4.16mole로 산출되었다. 따라서, batch 당 소요되는 FeSO₄ · 7H₂O/batch의 양은 아래와 같다.

$$4.16\text{mole FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{batch} \times 278\text{g}/\text{mole} \div 0.98 = 1180.1\text{g}/\text{batch}$$

IRR 공정의 FeSO₄ · 7H₂O 주입량은 식 (3)과 같은 방법으로 결정하였다.

$$2,000\text{mgFe}^{2+}/\text{L} \times 287\text{gFeSO}_4/56\text{gFe}^{2+} \div 0.98 \quad (2) = 10,460 \text{ mg/L}$$

따라서, 반응시간은 식 (5)에서 계산한 5시간으로 결정하였다.

$$\text{반응시간: } 141.55\text{g}/\text{batch} \times 2.08\text{gFe}/\text{A} \cdot \text{H} \div 13.5\text{A} = 5.04\text{hr} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Fenton 공정

Fenton 공정을 적용하여 폴리에스텔 중합폐수를 처리할 때, COD_{Cr}을 기준으로 철 이온과 과산화수소수를 한꺼번에 투입하는 Non-step Oxidation 방법과 총 Fenton 시약 투입량을 3차례 나누어서 투입하는 Step Oxidation 방법을 적용하여 처리한 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다.

Table 2. Removal efficiency of COD_{Cr} and 1,4-Dioxane for Fenton process.

Items	Non-step Oxidation	Step Oxidation		
		1st	2nd	3rd
COD _{Cr} (mg/L) Wastewater	7,930	7,930	6,058	2,965
Final Concentration(Removal Efficiency)	2,695(66%)	6,058(23.6%)	2,965(62.6%)	1,974(75.1%)
1,4-Dioxane Wastewater	330	330	65.3	11.9
(mg/L) Final Concentration(Removal Efficiency)	0(100%)	65.3(80.2%)	11.9(96.4%)	0(100%)

*The numbers in front of parentheses are the residual concentrations of COD_{Cr} and 1,4-Dioxane, respectively and those in the parentheses are the removal efficiencies.

Fenton 공정을 적용하여 처리한 결과 Fenton 시약을 한꺼번에 투입하여 반응시키는 것보다 3차례로 나누어 처리한 결과가 보다 우수한 결과를 나타내었다. 일반적으로 고농도 폐수를 Fenton 공정으로 처리할 때 단계적 산화 방법이 효율적이라는 보고(이상호 외, 2003)와 동일한 결과를 얻었다. 특히 1,4-Dioxane을 처리함에 있어서 완전한 제거를 위해서는 단계적 산화 방법이 우수함을 증명해 주는 결과이다. 단계적 산화 방법을 적용하였을 때, 1차 산화에 적용한 Fenton 시약은 총 투입량의 50%를 적용하였고, 나머지 2차 및 3차 산화는 남아있는 COD_{Cr}과 1,4-Dioxane 농도를 고려하여 투입량을 결정하여 얻어진 결과이다. 그러나 단계적 산화에 투입된 Fenton 시약의 총합은 Non-step Oxidation에 투입된 총투입량보다 절감할 수 있는 것으로 나타났다. 특히 단계적 산화 방법의 철 이온 투입량은 148,738mg/L로서 19,847 mg/L의 절감효과가 있으며 과산화수소 총 투입량은 46.9mL/L로서 5.7mL/L의 절감효과가 있는 것으로 나타났다. 다만, 3차례에 걸친 산화 반응 후 철 이온(Fe³⁺)을 침전시킨 후 새로운 반응을 해야 하는 어려움은 있지만 철 온과 과산화수소수의 투입량을 절감하고 요구되는 제거 효율을 얻기 위해서는 단계적 산화가 효율적임을 나타내 주고 있다.

3.2. IRR 공정에 철 이온(Fe²⁺)의 농도를 1,000 ppm로 적용한 실험결과

IRR 공정에 철 이온(Fe²⁺)의 농도를 1,000mg/L로 투입되었을 때 1,4-Dioxane의 초기 농도 330mg/L는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 반응시간 150분 만에 완전

히 제거되었다. 그러나 폐수의 초기 COD_{Cr}의 농도 7,930mg/L는 동일한 반응 시간 내에 3,750mg/L로서 제거효율은 52.7%를 나타내었다.

3.3. IRR 공정에 철 이온(Fe²⁺)의 농도를 2,000 ppm로 적용한 실험결과

COD_{Cr} 제거를 위하여 Fenton 공정을 적용한 결과 폐수의 초기 COD_{Cr} 농도 7,930mg/L에 대하여 반응 시간 10분 이내에 반응이 종료되었다. 최종 처리효율은 66%이었으며 잔존 COD_{Cr}는 2,695mg/L이었다. COD_{Cr} 제거를 위하여 IRR 공정을 적용한 결과 초기 철 이온 투입농도 2,000mg/L와 과산화수소수를 적용한 결과 반응은 310분 동안 지속적으로 제거가 진행되었으며 최종 처리 효율은 91%의 높은 효율을 나타내었다. 잔존 COD_{Cr}의 농도는 714mg/L이었다. COD_{Cr} 제거에 대한 반응차수는 0차 반응의 결과를 보이고 있다. COD_{Cr} 제거에 대한 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

3.4. Fenton 공정과 IRR 공정에서의 처리효율 비교

3.4.1. 시약투입량 비교

Fenton 공정의 주입량과 IRR 공정의 주입량을 비교하였다. 본 연구에서 각각의 공정에 주입한 Fenton 시약의 주입량 중에서 H₂O₂는 COD_{Cr}을 기준으로 동일하게 주입하였으며, 철 이온 주입량의 경우 Fenton 공정은 COD_{Cr}을 기준으로 주입한 H₂O₂의 mole과 같은 mole 비로 주입하였다. 반면 IRR 공정에서 H₂O₂의 주입량은 Fenton 공정과 동일한 방법으로 산

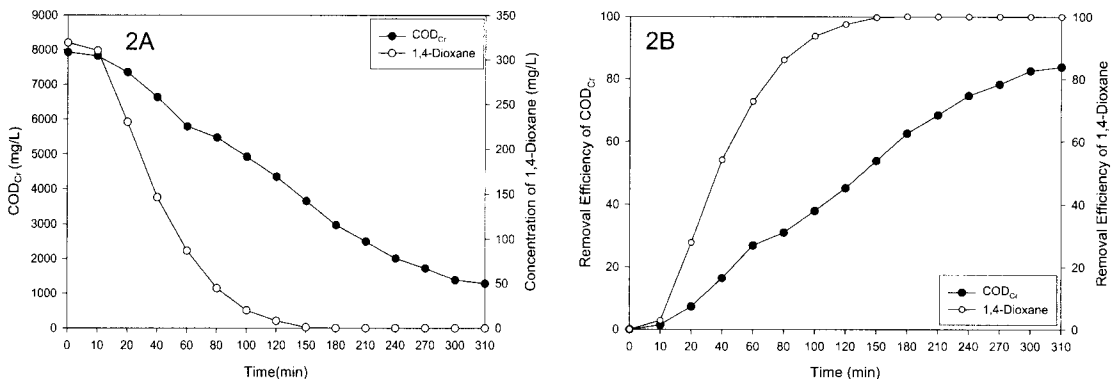


Fig. 2. Profiles of COD and 1,4-Dioxane (2A) and removal efficiencies (2B) at the 1,000mg/L of ferrous concentration for IRR process.

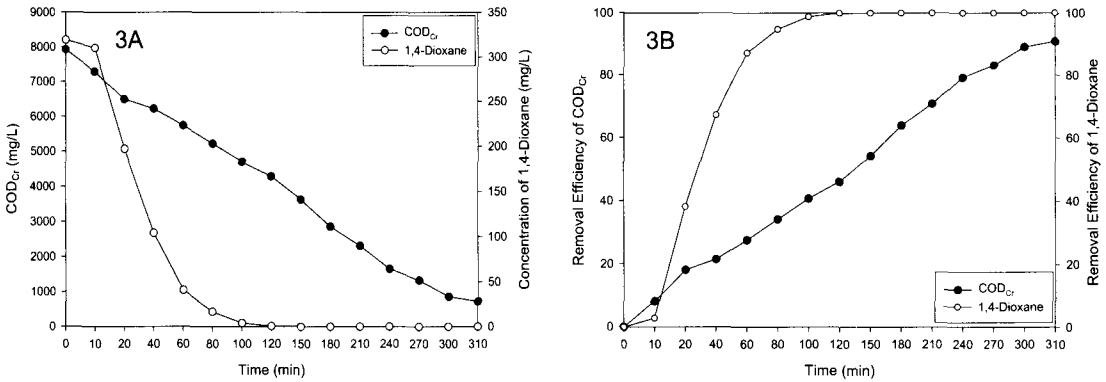


Fig. 3. Profiles of COD_{Cr} and 1,4-Dioxane (3A) and removal efficiencies (3B) at the 2,000mg/L of ferrous concentration for IRR process.

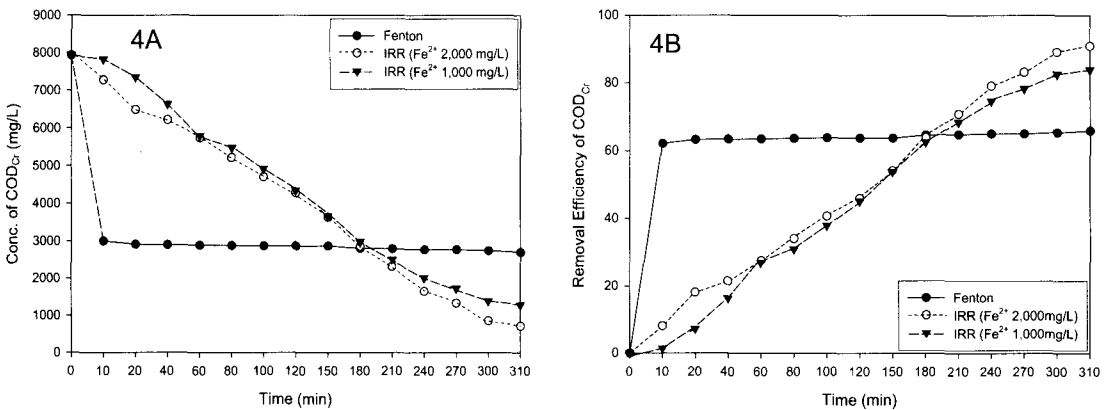


Fig. 4. Concentration profile (4A) and removal efficiency (4B) of COD_{Cr} for Fenton process and IRR process at the different input concentration of ferrous ion.

출하여 주입하였으나, 철 이온 주입량은 $Fe^{2+} = 2,000$ mg/L와 1,000mg/L로 고정하여 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 로 환산하여 주입하였다. 각 공정의 시약 주입량은 Table 3과 같다.

3.4.2. COD_{Cr}과 1,4-Dioxane 처리효율 비교

1,4-Dioxane을 함유하는 폴리에스텔 중합폐수의 COD_{Cr} 제거를 위한 Fenton 공정과 IRR 공정을 적용한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Fenton 공정에서 철 이온을 과량으로 적용하였을 때 결과를 Fig. 4A에 나

타내었는데, 원수 COD_{Cr} 7,930mg/L가 반응시간 10분 만에 2,695mg/L를 나타내었으며 제거율은 66%로 더 이상 반응이 진행되지 않았으며 이를 Fig. 4B에 나타내었다. 그러나 IRR 공정에서는 Fig. 4A에서 나타낸 바와 같이 반응시간 310분까지 지속적으로 감소하고 있다. 그 이유는 IRR 공정에서는 과산화수소가 지속적으로 투입되고 철 이온이 지속적으로 산화와 환원반응을 일으키기 때문이다. 철 이온을 1,000 mg/L 투입한 결과와 2,000mg/L를 투입한 결과가 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그 이유는 원폐수에 함유

Table 3. Input concentration of reagents for Fenton process and IRR process.

공정	Fenton 공정	IRR 공정	
		(Fe^{2+} 2,000mg/L)	(Fe^{2+} 1,000mg/L)
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (mg/L)	168,585.7	10,460	5,230
H_2O_2 (mL/L)		52.5	

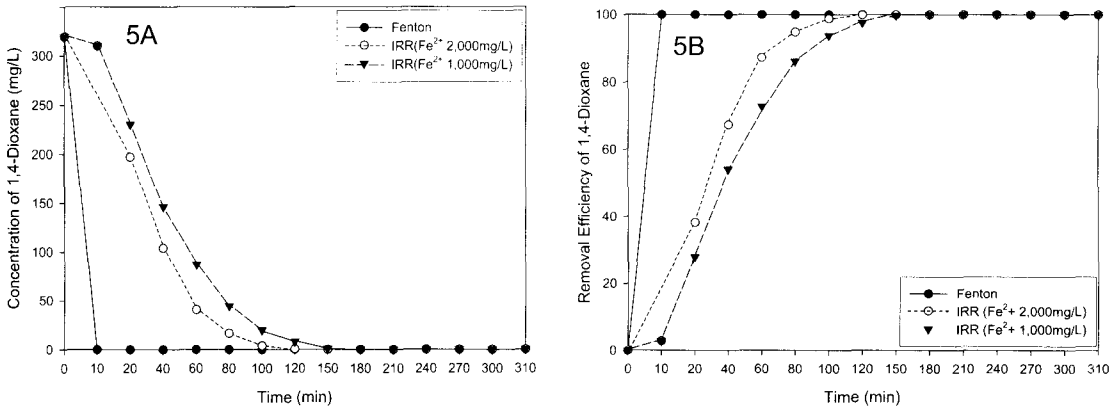


Fig. 5. Concentration profile (5A) and removal efficiency (5B) of 1,4-Dioxane for Fenton process and IRR process at the different input concentration of ferrous ion.

된 폴리에스텔 중합용 화학물질인 텔레프탈릭 산과 에틸렌글리콜이 함유되어 있어서 반응이 서서히 일어나는 것으로 판단된다.

IRR 공정에 투입한 철 이온 농도를 2,000mg/L로 했을 때 COD_{Cr} 제거효율은 91%로서 철 이온 투입량을 1,000mg/L으로 투입했을 때 COD_{Cr} 제거효율 84%보다 처리효율이 높은 것으로 나타났다.

1,4-Dioxane 제거에 대한 결과는 Fig. 5에 나타낸 바와 같다. 1,4-Dioxane 제거를 위하여 Fenton 공정을 적용한 결과 폐수에 함유된 1,4-Dioxane 초기농도 330mg/L은 반응 시간 10분 만에 전부 제거되는 결과를 Fig. 5A에 나타내었다. 그러나 폐수에 함유된 1,4-Dioxane 초기농도 330mg/L 제거를 위하여 IRR 공정에서 철 이온의 농도를 1,000mg/L를 투입했을 때 1,4-다이옥산이 100% 제거되는 시간이 150분 소요된 반면, 철 이온의 농도를 2,000mg/L를 투입했을 때 1,4-다이옥산이 100% 제거되는 시간은 120분 소요되었다. 따라서 IRR 공정에서 일정한 농도의 과산화수 소수를 투입하고 철 이온 농도를 과량으로 투입했을 때 1,4-다이옥산이 제거되는데 소요되는 시간은 단축할 수 있음을 Fig. 5에서 보여주고 있다. 반응 시간에 따른 1,4-Dioxane 처리효율은 Fenton 공정을 적용한 결과가 IRR 공정을 적용한 결과보다 빠르게 나타났지만, 철 이온의 총 투입량으로 판단하면, 16배 이상의 많은 양을 투입하여야 하므로 철 이온의 산화 반응에 의한 슬러지가 많이 발생하는 문제를 충분히 고려하여야 할 것이다. 1,4-Dioxane 제거에 대한 반응은 반응시작 10분부터 60분 사이에서 급격하게 반응

이 진행되고 있음을 Fig. 5A에서 나타내고 있다. 따라서 폴리에스텔 중합폐수에 함유된 중합 원액과 부반응으로 발생한 1,4-Dioxane이 혼재된 폐수를 처리하는데 중합 원액으로 인한 COD_{Cr} 제거는 66% 제거효율을 Fig. 4B에서 보여주고 있는 반면, 1,4-Dioxane의 제거는 100% 제거되는 결과를 Fig. 5B에 나타낸 것을 비교할 수 있다. 따라서 폴리에스텔 중합폐수에 함유되어 있는 텔레프탈릭 산과 에틸렌글리콜로 인한 높은 COD_{Cr}의 제거보다 폴리에스텔 중합과정에서 부산물로 발생하는 1,4-Dioxane의 제거가 훨씬 용이한 것으로 나타났다.

4. 결 론

폴리에스텔 중합 과정에서 발생하는 1,4-Dioxane을 포함하는 산업폐수의 처리를 위하여 Fenton 공정과 IRR 공정을 적용하여 처리한 연구 결과는 다음과 같다.

1) 폴리에스텔 중합폐수 처리를 위하여 적용한 Fenton 공정은 일시에 Fenton 시약을 투입하여 반응시킨 결과 COD_{Cr} 제거효율이 66%인 반면, 폐수에 Fenton 시약을 단계적으로 투입한 경우의 COD_{Cr} 제거효율은 75.1%로서 Fenton 시약을 일시적으로 투입한 경우보다 우수한 것으로 나타났다. 1,4-Dioxane 제거에 있어서는 동일하게 100% 제거할 수 있는 결과를 얻었다.

2) COD_{Cr} 제거효율 측면에서 Fenton 공정과 IRR 공정의 적용 결과를 비교하여 보면, Fenton 공정에서

는 COD_{Cr} 제거가 급격하게 나타난 반면, IRR 공정에서는 철 이온의 산화 및 환원 반응이 투입되는 과산화수소수와의 반응에 따라 반응 시간 내에 서서히 제거되는 결과를 얻었다.

3) 과산화수소수의 투입량을 COD_{Cr} 기준으로 동일하게 투입하였고 때문에 Fenton 공정에 투입된 철 이온의 농도는 H₂O₂를 기준으로 투입하였기 때문에 IRR 공정보다 16배 이상 과량 투입해야 하는 결과를 얻었다.

4) IRR 공정에 투입한 철 이온 농도를 2,000 mg/L로 했을 때 COD_{Cr} 제거효율은 91%로서 철 이온 투입량을 1,000mg/L으로 투입했을 때 COD_{Cr} 제거효율 84%보다 처리효율이 높은 것으로 나타났다.

5) IRR 공정에 투입한 철 이온 농도를 2,000mg/L과 1,000mg/L로 했을 때 1,4-Dioxane 제거효율은 100%이었지만, 철 이온 농도를 2,000mg/L로 처리했을 때 1,4-Dioxane이 완전히 제거되는 시간이 120분으로서 철 이온 투입량을 1,000mg/L으로 투입했을 150분 보다 30분 단축되었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 차세대환경기술개발 사업에 의한 연구비에 의하여 지원되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박선구, 김태호, 표희수 (2005) 1,4 다이옥산의 분석 방법 고찰 및 관리 동향, *한국분석화학회지*, 18(3), pp. 173-187.
2. 이윤호, 윤제용 (2004) 수돗물에서 1,4-다이옥산의 검출과 관리, *첨단환경기술*, 7, pp. 92-100.
3. Abe, A. (1999) Distribution of 1,4-Dioxane in Relation to possible Sources in the Water Environment, *The Science of the Total Environment*, 227, pp. 41-47.
4. Stefan, M.I. and Bolton, J.R. (1988) Mechanism of the Degradation of 1,4-Dioxane in dilute aqueous Solution using the UV/hydrogen Peroxide Process, *Environmental Science and Technology*, 32(11), pp. 1588-1595.
5. US EPA (1995) OPPT Fast Sheets for 1,4-Dioxane, EPA 749-F-95-010, pp. 1-2.
6. 조인철, 강종민, 이동근 (2005) 폐수중의 1,4-다이옥산 처리기술개발, 연차보고서, 경남보건환경연구원.
7. 국립환경과학원 (2002) 국내 화학물질 유통량조사결과 (<http://kcic.nier.go.kr>).
8. The Merk Index (1989) Dioxane, the 11th Edition, Merck Research Laboratories Division of Merck & Co., INC., pp. 3358.
9. Burbach, B.L. and Perry, J.J. (1993) Biodegradation and Biotransformation of Groundwater Pollutant Mixtures by *Mycobacterium vaccae*, *Appl. Environ. Microbial*, 59(4), pp. 1025-1029.
10. Parales, R.E., Adamus, J.E., White, N. and May, H.D. (1994) Degradation of 1,4-Dioxane by an Actinomycete in Pure Culture, *Appl. Environ. Microbial*, 60(12), pp. 4527-4530.
11. Suh, J.H., and Mohseni, M. (2004) A Study on the Relationship between Biodegradability Enhancement and Oxidation of 1,4-Dioxane using Ozone and Hydrogen Peroxide, *Water Research*, 38, pp. 2596-2604.
12. 이병렬, 김창균, 서형준 (2003) 1,4-Dioxane의 고도산화 및 생화학적 분해 특성 연구, *대한환경공학회지*, 25(2), pp. 240-247.
13. 임재림, 이경혁, 채선화, 김순홍, 안효원 (2004) 정수처리시스템에서 1,4-Dioxane의 제거방안, *대한환경공학회지*, 26(11), pp. 1238-1243.
14. 이상호, 문혜진, 김유미 (2003) 펜톤시약 투입 변화에 따른 염색폐수의 처리효율 향상에 관한 연구, *상하수도학회지*, 17(1), pp. 87-92.
15. 김선희, 이상호 (2004) 펜톤산화와 오존산화 조합에 따른 염색폐수의 유기물질 및 색도 처리효율 비교 평가에 관한 연구, *상하수도학회지*, 18(6), pp. 778-784.