

CWPO 공법을 이용한 1,4-다이옥산 폐수처리

강종민[†] · 조인철 · 송주영*

경상남도보건환경연구원, *창원대학교 화공시스템공학과

1,4-Dioxane Treatment using Catalytic Wet Peroxide Oxidation Process

Jong-min Kang[†], In-cheol Cho, and Ju-yeong Song*

Gyeongsangnam-do Provincial Government Institute Public Health & Environment

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University

1,4-dioxane, a possible carcinogen, has been found in the Nakdong river and became a social issue. Synthetic and industrial wastewater containing 1,4-dioxane were treated by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) process. Complete decomposition for synthetic wastewater containing 500 mg/L of 1,4-dioxane was obtained in 10 minutes when 1.0 g/L of copper powder and 196 mM of hydrogen peroxide was applied at 100°C and pH 3. Similarly, an industrial wastewater containing 780 mg/L of 1,4-dioxane was completely decomposed within 30 minutes when 1.5 g/L of copper and 588 mM of hydrogen peroxide was applied, while COD_{Cr} was reduced by 60 %. Factors that affecting the experiment were pH, temperature, amount of hydrogen peroxide, and the forms and amount of the catalyst. Ethylene glycol diformate, various forms of organic acids and aldehydes, were produced as by-products of decomposition. Reaction rate was proportionally increased with the dose amount of catalyst. Treatment efficiency was also proportionally increased with the dose amount of hydrogen peroxide. The 1,4-Dioxane decomposition rate of industrial wastes showed the first order reaction with $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ of rate constant.

Key words : 1,4-Dioxane, CWPO, catalytic wet peroxide oxidation, Cu catalyst

1. 서 론

산업 전반에 용매 또는 안정제로 광범위하게 사용되고 있는 1,4-다이옥산(C₄H₈O₂)은 무색의 액체로 WHO 산하 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)에 의하면 쥐의 비강암과 간암, 기니 돼지의 담낭암의 증가사례에 기초하여 인간에 대한 발암가능성이 있는 물질인 Group 2B로 분류하고 있다¹⁾. 미국환경청(U.S. EPA)도 2000년에 먹는 물의 안전성을 확보하기 위하여 먹는물 권고치를 발표하면서 식수의 1,4-다이옥산 농도가 0.3 mg/L의 경우 10,000명당 1명 꼴로 암에 걸릴 위험률이라고 밝혔다²⁾. 한편, 국립환경과학원에서 2000~2002년까지 전국 수계별 35개 정수장을 대상으로 미량유해물질 함유실태를 조사한 결과 1,4-다이옥산이 낙동강 수계에서 타 수계보다 검출빈도

및 농도가 높게 나타나 환경부에서 먹는 물의 안전성 확보를 위하여 2004년 9월에 낙동강 본류 왜관철교지점에서의 상수원수에 대한 1,4-다이옥산의 가이드라인 농도를 50 µg/L로 설정하는 등 사회적 문제로 대두되고 있다.

두개의 에테르기가 상호대칭을 이루고 있는 안정한 유기화합물인 1,4-다이옥산은 물에 대한 용해도가 높아서 기존의 재래적인 처리방법인 활성탄흡착이나 공기탈기법 등으로는 효과적으로 제거되지 않는다. 그리고 생물학적 처리법은 생분해 저항력이 높아서 장시간 분해에 따른 처리 공간의 확보 문제가 있으며, 고급산화공법(Advanced Oxidation Process, AOP)인 UV/H₂O₂ 등의 사용은 초기시설 투자비가 많이 드는 반면 자외선 에너지를 이용함에 있어 기존 폐수의 색도, 탁도 및 광산화에 의한 생성 부산물에 의하여 처리효율

[†]To whom correspondence should be addressed.

이 반감되는 문제가 있다.

촉매습식산화(Catalytic Wet Oxidation, CWO) 공법은 1970년에 Sanada와 Kater³⁾에 의해 폐수처리에 처음으로 도입된 후 현재 전 세계적으로 약 200여개의 촉매습식산화 공법이 난분해성 및 독성 유기물질의 폐수 처리에 이용되고 있으며 기존의 습식산화에 비해 촉매를 이용함으로써 보다 온화한 온도와 압력조건하에서 반응속도를 빠르게 하여 처리효율을 극대화할 수 있다. 기존의 촉매습식산화 공법에서 산소(공기) 대신에 과산화수소를 산화제로 사용하여 열적분해에 의해 라디칼을 형성시키는 공법을 CWPO(catalytic wet peroxide oxidation) 공법이라 한다.

본 연구에서는 CWPO 공법을 이용하여 수용액상에서 1,4-다이옥산의 분해에 미치는 구리 촉매와 과산화수소의 최적량과 pH, 온도, 촉매 형태가 1,4-다이옥산의 분해에 미치는 영향을 조사하였고 분해과정에서 발생하는 중간생성물질을 동정하고자 하였으며 실 폐수에 대한 적용가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 시약은 1,4-다이옥산($C_4H_8O_2$; 99%, Junsei Chemical Co., Ltd., extra pure)과 과산화수소(H_2O_2 ; 30%, DC Chemical Co., Ltd., extra pure)이며, 촉매로서 사용된 구리는 분말(150~300 mesh; 99.85%, Samchun pure Chemical Co., Ltd., extra pure)과 구리판(Samchun pure Chemical Co., Ltd.), 구리선(전선에서 추출, 구리용액($CuSO_4 \cdot 5H_2O$; Kanto Chemical Co., Inc, extra pure)을 구분하여 사용하였고 pH 조절을 위해 황산(H_2SO_4 ; 95%, DC Chemical Co., Ltd., extra pure)과 가성소다($NaOH$; 99.5%, Samchun pure Chemical Co., Ltd., extra pure)를 이용하여 1 N, 0.05 N H_2SO_4 및 1 N, 0.05 N $NaOH$ 를 각각 조제하여 사용하였다.

중간생성물을 동정하기 위해 ethylene glycol diformate($C_4H_6O_4$; Merck, guaranteed reagent)를 사용하였으며 formaldehyde(CH_2O ; Supelco, 100 $\mu g/mL$)와 acetaldehyde(C_2H_3O ; Supelco, 100 $\mu g/mL$) 표준품을 사용하였다. 유기산 측정은 methoxyacetic acid($C_6H_8O_3$; Acros Organics), 개미산($HCOOH$; 98%, Junsei Chemical Co., Ltd., guaranteed reagent), 초산(CH_3COOH ; 99%, Junsei Chemical Co., Ltd.,

Table 1. Characteristics of synthetic wastewater

1,4-Dioxane (mg/L)	pH	COD _{Mn} (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)
500	6.5~6.7	25	890

guaranteed reagent), propionic acid(CH_3CH_2COOH ; 100%, Junsei Chemical Co., Ltd., guaranteed reagent), butyric acid ($CH_3CH_2CH_2COOH$; 99%, Junsei Chemical Co., Ltd., guaranteed reagent), glycolic acid ($HOCH_2COOH$; 70% in water, Kanto Chemical Co., Ltd.), oxalic acid($(COOH)_2 \cdot 2H_2O$; 99.5~100.2%, DAEJUNG(株), extra pure grade reagent)를 사용하였다. 실험에 사용된 인공폐수의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 장치 및 방법

본 실험에서 사용된 촉매습식산화 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 인공폐수는 1,4-다이옥산 원액을 증류수로 희석하여 500 mg/L로 고정시킨 다음 실험을 진행하였으며 실 폐수는 다른 처리과정 없이 그대로 사용하였다. 반응기의 크기는 1,000 mL로서 반응기 상부에는 agitator를 설치하여 촉매와 산화제 및 반응물이 원활한 반응이 이루어지도록 200~250 rpm의 속도로 교반하였으며, 고온에서의 증발을 막기 위해 냉각관을 설치하였다. 가열은 온도 조절기가 연결된 가열 판을 사용하였으며 상온에서 100°C 사이에서 실험이 이루어지도록 장치하였다.

1,4-다이옥산 분석은 먹는물 수질감시항목 시험방법

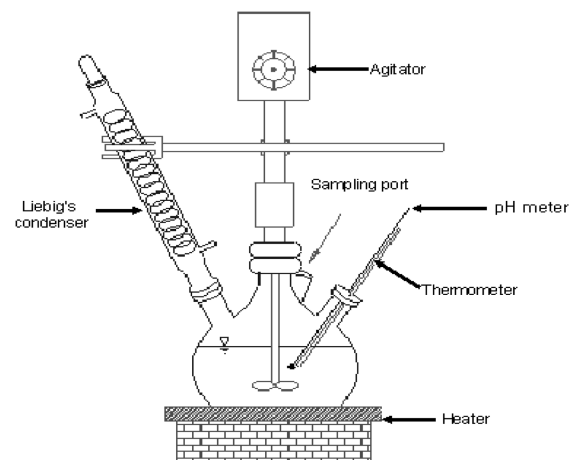


Fig. 1. Experimental apparatus of catalytic wet peroxide oxidation at atmospheric pressure.

Table 2. GC/MSD operating conditions for 1,4-dioxane

Column : HP-5MS (25 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm, film thickness)				
Carrier gas flow : He(>99.9999%) at 1.3 mL/min				
Splitless injection				
Injection temp : 200°C				
Transferline temp : 280°C				
Oven temp. program :				
initial temp(°C)	initial time(min)	rate (°C/min)	final temp(°C)	final time(min)
30	7	20	90	0
			260	2
SIM mode(Solvent delay : 3.50 min)				
Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z		
1	4.00	(88,58,43)		
2	7.00	(77,79,41)		

에 준하여 MSD(Agilent Technologies, 5973N)가 장착된 GC(Agilent Technologies, 6890N)로 분석하였으며 분석조건은 Table 2와 같다. 완전분해정도를 확인하기 위하여 TOC(SHIMADZU, TOC-V_{CSM})분석과 함께 COD_{Mn}과 COD_{Cr}를 수질오염공정시험방법에 준하여 실험하였으며 각 용액의 pH는 pH analyzer(ORION, 920A)를 이용하여 측정하였다.

분해 중간물질을 확인하기 위하여 ethylene glycol diformate(EGDF)는 반응액을 10 mL씩 분취하여 100 mL 분액여두에 넣고 염화나트륨을 0.5 g 넣은 후 t-butyl methyl ether로 추출하여 GC/FID(Agilent Technologies, 6890N)로 분석하였다. 유기산은 UV-Vis detector(Waters, 996)가 장착된 High-performance liquid chromatography(HPLC, Waters, 2690)를 사용하여 IC-PakTM Ion- Exclusion(7.8 × 150 mm) 칼럼 내로 이동상의 속도를 1.0 mL/min으로 조절하여 215 nm UV파장에서 측정하였으며 알데하이드는 dinitrophenylhydrazine(DNPH)시약으로 유도체화한 후 UV-Vis detector(Waters, 996)가 장착된 High-performance liquid chromatography(HPLC, Waters, 2690)를 사용하여 ZORBAX Eclipse XDB-18(4.6 × 250 mm) 칼럼 내로 이동상의 속도를 1.5 mL/min으로 조절하여 360 nm UV파장에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조제한 인공폐수의 1,4-다이옥산 분해

3.1.1. 촉매와 과산화수소의 반응성

구리를 이용한 CWPO 공법에서 구리촉매, 과산화수소의 역할을 규명하기 위하여 구리와 과산화수소만을 각각 단독으로 반응시켰을 때와 혼합하여 사용하였을 때의 반응효율을 조사하였다 Fig. 2에서 보는 바와 같이 1,4-다이옥산 폐수에 80°C의 온도만을 가했을 때는 아무런 변화도 일어나지 않았다. 구리분말 촉매만을 투입하였을 때 별다른 반응이 일어나지 않았으며 과산화수소만을 주입하였을 때에는 반응시간 80분에 단지 25% 정도 1,4-다이옥산이 분해되었을 뿐이다. 하지만 구리분말 촉매와 과산화수소가 동시에 투입되었을 때는 반응시간 80분에 100% 분해되었다.

1,4-다이옥산(500 mg/L, 1 L)을 80°C의 반응온도에서 구리분말 촉매는 2.0 g으로 고정시키고 과산화수소의 주입량을 다양하게 변화시키면서 처리효율을 관찰한 결과 Fig. 3에서 알 수 있듯이 과산화수소의 주입량이 증가할수록 1,4-다이옥산의 분해율도 증가하였다. 과산화수소의 주입량이 196 mM일 때는 대략 80분에 1,4-다이옥산이 분해된 반면 392 mM은 50분에, 784 mM은 40분에 분해되었다. 그러나 과산화수소의 주입량을 증가시킨다는 것은 최종적으로 폐수처리비용과 직결되므로 본 연구에서는 과산화수소 주입량에 비해 1,4-다이옥산 분해율이 가장 효과적으로 나타난 196 mM로 고정시키고 실험을 진행하였다.

3.1.2. 구리 촉매의 양과 형태에 따른 처리 효율

구리 촉매 투입량을 결정하기 위하여 1,4-다이옥산(500 mg/L, 1 L)을 반응온도 80°C, pH 3에서 과산화수소 주입량을 196 mM로 고정시키고 구리분말의 양

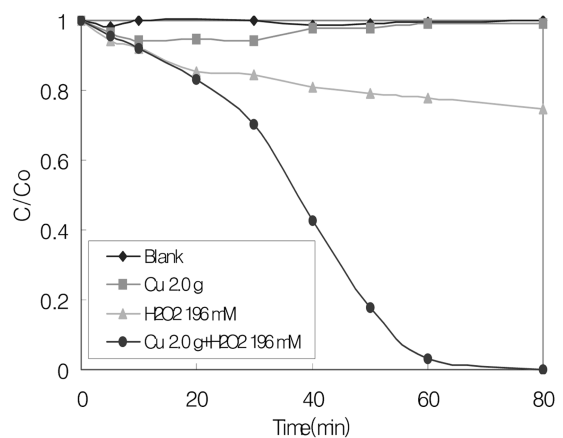


Fig. 2. Degradation of 1,4-dioxane by oxidizing agents and catalyst in CWPO process (80°C, pH 7).

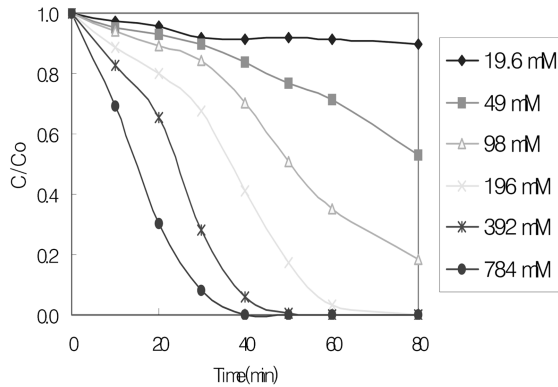


Fig. 3. Effects of hydrogen peroxide dosage on 1,4-dioxane degradation (80°C, pH 7, Cu powder 20 g/L).

을 변화시키면서 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

초기에는 구리분말 촉매의 양이 증가할수록 1,4-다이옥산의 분해속도가 증가하다가 1.0 g에서 최대의 효율을 나타내고, 투입량이 그 이상이 되면 오히려 효율이 저하되었다. 이것은 용액 내 주입된 과산화수소의 양에 비해 구리분말 촉매가 상대적으로 많아서, CWPO 공법에서 발생된 OH 라디칼이 1,4-다이옥산과 반응하지 못하는 즉, 구리분말촉매가 OH 라디칼 생성을 방해하는 저해제로서 작용했기 때문으로 여겨진다.

구리를 이용한 CWPO 공법이 실 폐수 처리에 적용되기 위해서는 분말상태의 구리를 적절한 담체에 고정시키거나 구리 덩어리를 그대로 사용할 수 있어야 분말상태의 구리를 회수하는데 필요한 장치와 비용을 절

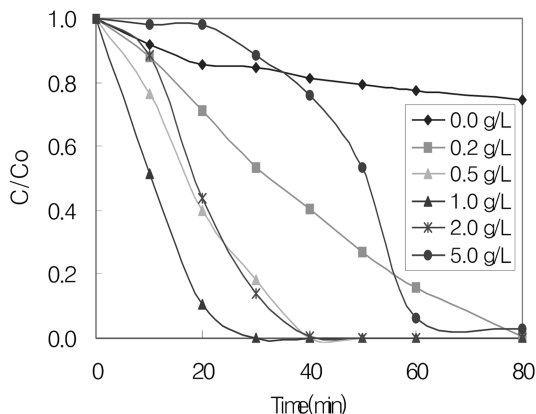


Fig. 4. Effects of catalyst dosage on CWPO 1,4-dioxane degradation (80°C, pH 3, Cu powder 1.0 g/L, H₂O₂ 196 mM).

감할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 1,4-다이옥산 처리를 위한 현장 적용성을 확인하기 위하여 구리 촉매의 형태를 구리분말과 구리판, 전선에 추출한 구리선을 사용하여 처리효율을 비교하였다(Fig. 5). 1,4-다이옥산(500 mg/L, 1 L)에 반응온도 80°C, pH 3에서 과산화수소 주입량을 196 mM로 고정시키고 구리분말 1.0 g과 구리판과 구리선을 각각 30.0 g씩 반응기에 투입하였다. 구리판 촉매 형태로 투입하였을 때는, 구리분말 촉매 1.0 g이 투입되었을 때와 유사한 처리효율을 나타냈으며, 구리선 촉매 형태는 구리판 촉매 형태에 비해 1,4-다이옥산 처리효율이 다소 빨랐는데, 이는 구리선이 구리판 촉매에 비해 무게 당 비표면적이 더 크기 때문으로 판단된다.

3.1.3. pH와 온도 변화에 따른 처리효율

pH가 처리효율에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 초기 pH를 3, 7, 11로 고정시키고 실험을 하였다. 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었는데 pH 3의 조건에서는 반응시간 30분에 100% 분해되었으며 pH 11의 조건에서는 단지 25%가 분해되었다. 따라서 산성인 pH 3 부근에서 구리촉매 하에 과산화수소가 가수분해하여 OH 라디칼을 가장 안정하고 활발하게 생성할 수 있는 조건이라고 예상된다. Meeker⁴⁾는 과산화수소가 pH 2.0~4.0의 영역에서 가장 안정하며 2.0보다 적거나 4.0 이상의 영역에서는 과산화수소의 자체분해속도가 급격히 증가한다고 하였다. pH 11에서는 반응시간 10분경과 후에는 거의 반응이 일어나지 못했는데 Buxton 등⁵⁾에 따르면 이는 강한 알칼리 영역에서는 과산화수

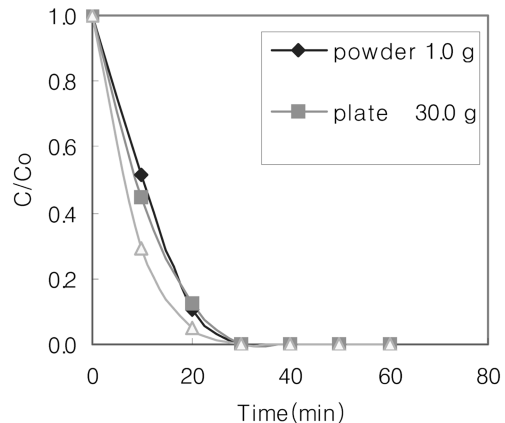


Fig. 5. Effects of various type of copper catalysts on CWPO 1,4-dioxane degradation (80°C, pH 3, H₂O₂ 196 mM).

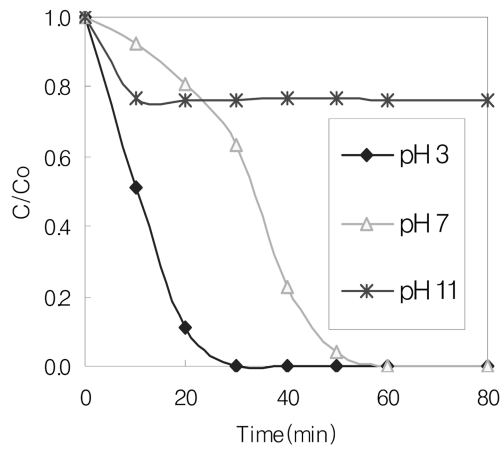


Fig. 6. Effects of pH on CWPO 1,4-dioxane degradation (80°C, Cu powder 1.0 g/L, H₂O₂ 196 mM).

소가 가수분해하여 OH 라디칼을 생성하면 다시 OH 라디칼이 빠르게 O 라디칼로 변환되어 OH 라디칼을 소모시킨다고 하였다.

CWPO 공법에서 반응온도가 높을수록 1,4-다이옥산의 처리효율도 급격히 증가하였다(Fig. 7). 따라서 반응 온도에 비례하여 1,4-다이옥산의 분해 속도가 증가함을 알 수 있다.

3.2. 분해중간물질 및 유기물질의 무기화

1,4-다이옥산의 분해과정에서 생성되는 중간생성물에 대한 여러 연구가 진행되었는데, Hill 등⁶⁾은 TiO₂를 이용한 photocatalytic degradation에서 반응 중간 생성물로서 ethylene glycol diformate를 확인하였고, 검출

예상물질로는 formic acid, acetic acid, glycolic acid, formaldehyde, acetaldehyde 등을 거론하였다. Michael 등⁷⁾은 4종류의 초음파 주파수(205, 358, 618, 1071 kHz)를 이용하여 1,4-다이옥산의 분해 메커니즘을 연구하였는데 ethylene glycol diformate, methoxyacetic acid, formic acid, glycolic acid, formaldehyde 등이 주요 중간생성물임을 밝혀냈다. Maurino 등⁸⁾은 TiO₂/UV, H₂O₂/UV를 이용하여 ethylene glycol diformate와 formic acid, formaldehyde, oxalic acid 등을 확인하였다. 위의 모든 것을 조합해 본 결과 1,4-다이옥산의 대표적인 중간생성물로는 ethylene glycol diformate가 생성되며 이 물질은 여러 단계의 분해과정을 거쳐 유기산과 알데하이드로 전환되어 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해됨을 알 수 있다.

본 연구에서는 GC/FID와 HPLC를 이용하여 중간분해물질의 종류와 농도를 측정해 본 결과 ethylene glycol diformate를 비롯하여 formic acid, oxalic acid의 유기산과 formaldehyde, acetaldehyde의 알데하이드가 분해중간생성물로 확인되었다(Fig. 8).

1,4-다이옥산이 완전 분해되었는지 확인하기 위하여 1,4-다이옥산(500 mg/L, 1 L)에 80°C, 과산화수소 주입량 196 mM, pH 3의 조건에서 구리분말 촉매 1.0 g을 사용하여 분석하였다. Fig. 9에서 보는바와 같이 1,4-다이옥산은 반응시간 30분에 분해가 완료되었지만 TOC는 1,4-다이옥산의 분해율과는 달리 처음에는 완만하게 감소하다가 반응시간 30~40분 사이에서는 빠르게 무기화되어 약 40%정도 감소하였으며 그 이후에는 분해율이 미진하였다. 이는 과산화수소가 모두 소모되

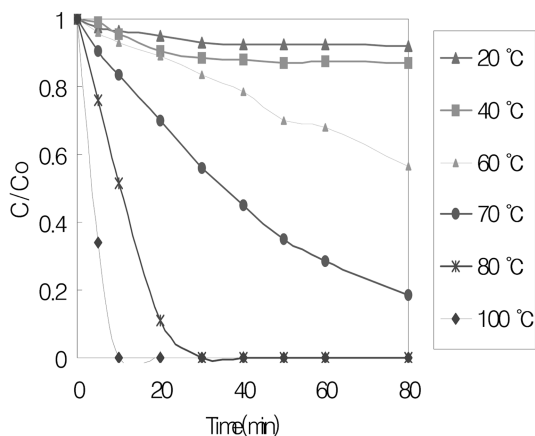


Fig. 7. Effects of reaction temperature on CWPO 1,4-dioxane degradation (pH 3, Cu powder 1.0 g/L, H₂O₂ 196 mM).

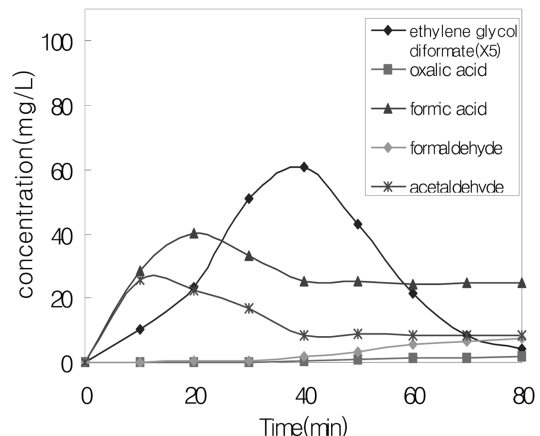


Fig. 8. Reaction intermediates during the 1,4-dioxane treatment using CWPO process (80°C, pH 3, Cu powder 1.0 g/L, H₂O₂ 196 mM).

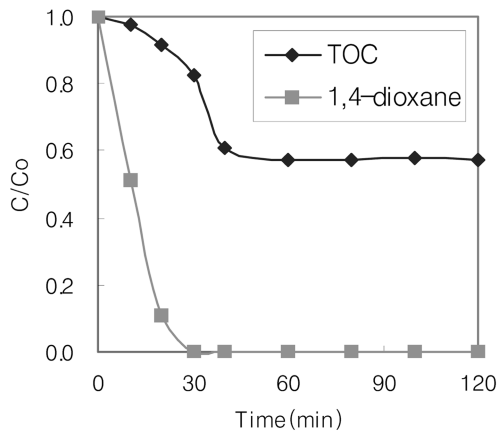


Fig. 9. Removal of TOC and 1,4-dioxane using CWPO process (80°C, pH 3, Cu powder 1.0 g/L, H₂O₂ 196 mM).

어 더 이상의 OH 라디칼을 생성하지 못하기 때문에 분해중간 생성물을 무기화시키지 못하는 것으로 분석된다. 실제로 반응시간 40분에 과산화수소의 잔류량을 측정해 보면 0.14 mg/L로 거의 소모되어 과산화수소의 잔량이 남아있지 않았다.

3.5. CWPO 공법을 이용한 실 폐수 처리

3.5.1 실 폐수의 성상 및 최적조건

현재 낙동강 수계에서 문제시 되고 있는 1,4-다이옥산 폐수의 처리는 수계로 배출된 상태에서 정수처리 혹은 사업장내의 종합 처리장에서 처리하면 수량이 많아져 결국 비용 상승 문제가 발생하므로 폴리에스테르 중합공정에서 배출되는 고농도의 폐수를 처리하는 것이 가장 효율적이고 경제적인 것이다. 본 연구에서는 폴리에스테르 중합공정에서 배출되는 폐수 중 1,4-다이옥산이 가장 높은 농도로 배출된다고 여겨지는 A사의 폐수를 선정하여 1,4-다이옥산 분해 실험을 수행하였다. 사업장 실 폐수의 성상은 Table 3과 같다.

인공폐수를 이용한 처리실험에서 확인된 최적조건인, 반응온도 80°C, pH 3, 촉매량 1.0 g/L, 과산화수소 주입량 20 ml/L의 조건에서 실 폐수의 처리효율을 Fig. 15에 나타내었다. 1,4-다이옥산 인공폐수는 30분

Table 3. Characteristics of industrial wastewater used in the experiment

1,4-dioxane (mg/L)	pH	SS(mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)
780	3.65	0.6	7,740	14,860

에 100%처리되었으나 실 폐수의 처리효율은 40 수준이었다.

이는 실 폐수에 함유되어 있는 ethylene glycol, telephthalic acid 등의 다른 유기물질의 영향으로 판단되는데, 인공폐수와 실 폐수의 1,4-다이옥산 농도는 각각 500 mg/L과 780 mg/L로 그 비가 대략 1 : 1.6인데 비해 COD_{Cr} 비는 Table 2과 3에서 보듯이 약 16배나 차이가 있다. 따라서 산화제인 과산화수소가 1,4-다이옥산 분해와 더불어 실 폐수에 함유되어 있는 산화 가능한 유기물질을 동시에 처리함으로써 처리효율이 낮아지는 것으로 판단된다.

그리고 이후 실 폐수의 1,4-다이옥산 분해실험 반응온도는 현장의 폐수 배출온도에 가까운 100°C로 고정하여 실험하였다.

3.5.2. 구리촉매 형태에 따른 CWPO 공법의 현장 적용성

1,4-다이옥산 폐수의 처리시간은 실제 현장에서 적용할 때 반응기의 용량과 직결되는 문제로, 반응시간을 최대한 단축시켜야 한다. 구리는 수용액상에서 용해 가능한 전이금속염으로써 대체로 균일하게 반응에 관여한다. 구리판과 구리용액을 pH 3, 100°C에서 과산화수소 588 mM 사용하여 실 폐수에 대한 처리효율을 Fig. 11에 나타내었다.

촉매로 구리용액(Cu : 500 mg/L)을 주입하였을 때는 초기부터 1,4-다이옥산 분해 반응이 격렬하게 일어났는데 비해 구리판(10.0 g/L)을 투입하였을 때는 초기에는 완만하게 반응이 진행되다가 어느 정도 반응시간이 경과함에 따라 격렬하게 반응이 일어났다. 이는 구

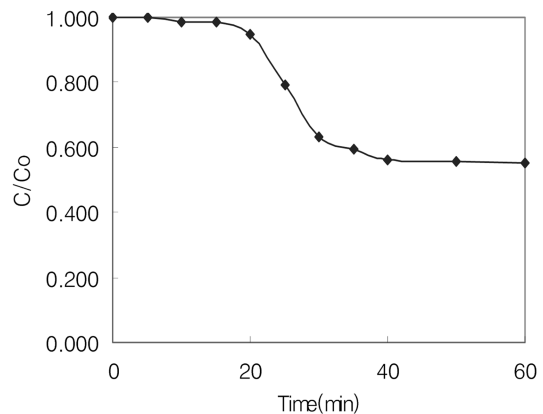


Fig. 10. Degradation of 1,4-dioxane using CWPO process on the industrial wastes (80°C, pH 3, Cu powder 1.0 g/L, H₂O₂ 196 mM).

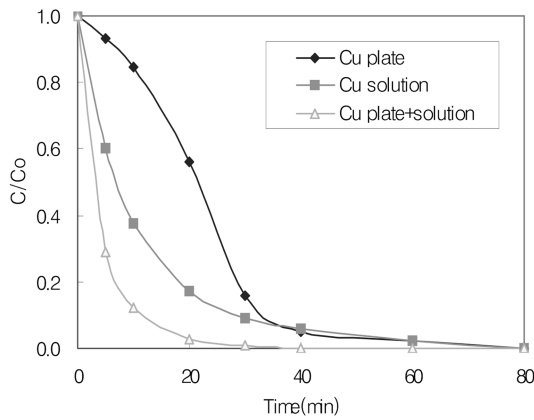


Fig. 11. Effects of various catalysts (Cu plate : 10.0 g/L, Cu solution: 500 mg/L) on CWPO 1,4-dioxane degradation of the industrial wastewater (100°C, pH 3, H₂O₂ 588 mM)

리축매가 구리이온으로 용출되어 균일계 반응으로 관여한다는 증거라고 할 수 있다.

구리판(10.0 g/L)와 구리용액(Cu : 500 mg/L)을 동시에 투입하였을 때는 구리판(10.0 g/L), 구리용액(Cu : 500 mg/L)만 반응시켰을 때 보다 반응속도가 급속히 진행되었는데 이는 구리판에서 구리가 산화되면서 구리이온으로 용출되어 구리농도가 증가하였기 때문이다.

하지만 1,4-다이옥산을 현장에서 처리할 때에는 pH, 온도 등의 폐수 성상을 고려하여 구리용액보다는 구리 덩어리(구리판, 구리선)의 사용이 취급의 관점에서 효율적일 수 있다고 본다.

3.5.3. 1,4-다이옥산 제거효율과 반응속도에 미치는 인자

CWPO 공법을 실 폐수에 적용함에 있어 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도 100°C, 촉매로써 구리용액(Cu: 1,500 mg/L), pH 3의 조건에서 과산화수소 주입량을 변화시키면서 실험하였다(Fig. 12). 과산화수소의 양이 196 mM일 때는 1,4-다이옥산이 반응시간 20분에 약 59%, 392 mM일 때는 반응시간 30분에 90% 제거되었으며, 그 이후의 반응시간에는 1,4-다이옥산의 분해가 거의 일어나지 않았다. 과산화수소의 주입량이 588 mM이 되면 1,4-다이옥산은 반응시간 30분에 대부분이 처리되었으며, 686 mM 주입하면 100% 처리되었다.

또한, 과산화수소 주입량 588 mM일 때 최종 반응액의 COD_{Cr}은 6,040 mg/L으로 약 60% 감소하고,

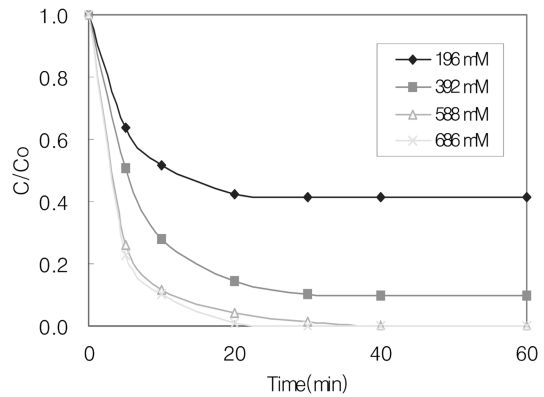


Fig. 12. Effects of hydrogen peroxide dosage on CWPO 1,4-dioxane degradation of the industrial wastes (100°C, pH 3, Cu 1,500 mg/L).

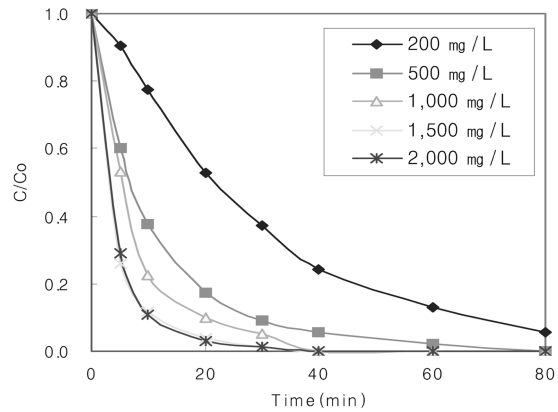


Fig. 13. Effects of copper catalyst dosage on CWPO 1,4-dioxane degradation of the industrial wastes (100°C, pH 3, H₂O₂ 588 mM).

686 mM일 때는 COD_{Cr}이 4,590 mg/L으로 약 70% 감소되었다. Fig. 17에서도 알 수 있듯이 과산화수소의 주입량에 따라 1,4-다이옥산 제거효율이 높았으며 최종 반응액의 COD_{Cr}은 처리율도 증가하였다. 따라서 과산화수소의 주입량이 증가할수록 1,4-다이옥산 제거효율이 증가하며 반응속도도 빨리 진행됨을 알 수 있다.

실 폐수의 1,4-다이옥산 분해에서 반응속도를 제어하는 또 하나의 조건을 알아보기 위하여 구리용액 주입량을 구리만의 양으로 계산하여 200 mg/L, 500 mg/L, 1,000 mg/L, 1,500 mg/L, 2,000 mg/L으로 구분하여 실험하였다(Fig. 13). 구리용액 주입량을 200 mg/L로 하였을 때는 완만하게 1,4-다이옥산이 분해되었으며 반응시간 80분에 약 95%가 제거되었고 그 이후 시간이 경과하면서 모두 제거되리라고 예상된다. 구리용액을 500mg/L 주입하면 반응시간 80분 안에 1,4-다이옥

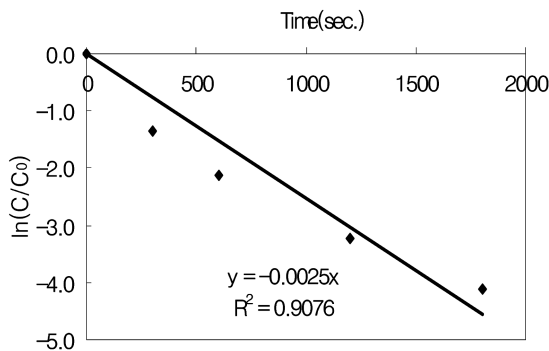


Fig. 14. Rate constant of CWPO 1,4-dioxane degradation of the industrial waste (100°C, pH 3, H₂O₂ 588 mM).

산 분해반응이 완료되었다. 구리용액을 1,000 mg/L, 1,500 mg/L, 2,000 mg/L로 달리 주입하였을 때도 40 분 안에 분해반응이 끝났으며, 1,500 mg/L와 2,000 mg/L의 주입량을 비교하였을 때 제거율에 차이가 없으므로 1,500 mg/L 이상 주입하는 것은 별 의미가 없다고 판단된다. 따라서 실 폐수의 1,4-다이옥산 처리속도는 운영비용과 직결되는 문제로 촉매량을 적정량 주입함으로써 최적의 1,4-다이옥산 제거율을 얻을 수 있으리라 예상된다.

실폐수의 1,4-다이옥산을 처리하기 위하여 촉매로서 최적의 구리용액(1,500 mg/L)을 주입하였을 때 반응은 1차 반응식으로 속도상수는 $2.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 를 나타내었다(Fig. 14).

반응이 종결된 후 pH 변화는 1,4-다이옥산 분해반응이 완료됨에 따라 pH 2.3 부근으로 고정되는데, 이는 완전 무기화 되지 않고 유기산 등의 중간생성물 상태로 1,4-다이옥산 분해 산물이 잔존하고 있다는 증거이다.

4. 결 론

1,4-다이옥산의 인공폐수와 실 폐수에 대하여 CWPO 공법을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인공폐수(1,4-다이옥산 : 500 mg/L)의 경우 100 °C의 반응온도, pH 3의 조건에서 구리분말 1.0 g/L와 과산화수소 196 mM이 주입하면 반응시간 10분 내에

1,4-다이옥산이 100% 분해되었다.

2. 실 폐수(1,4-다이옥산 : 780 mg/L)의 경우 100°C의 반응온도, pH 3의 조건에서 구리용액 (Cu : 1,500 mg/L)과 과산화수소 588 mM이 주입하면 반응시간 30 분 내에 1,4-다이옥산이 100% 분해되고 COD_{Cr}는 약 60% 감소하였다.

3. 실험의 영향인자로는 pH, 수온, 과산화수소의 양, 촉매의 양과 형태 등이 있으며 분해 부산물로는 ethylene glycol diformate와 각종 유기산과 알데하이드가 생성되었다.

4. CWPO 공법을 이용한 1,4-다이옥산 처리에서 반응속도는 투입된 촉매의 양에 비례하여 증가하였고, 반응효율은 산화제인 과산화수소의 주입량에 비례하여 진행되었다.

5. 구리촉매 형태는 구리용액 뿐만 아니라 덩어리(구리판, 구리선 등)의 형태로도 반응이 진행되나, 구리촉매가 전이금속으로 대체로 균일하게 반응으로 진행되므로 초기반응속도는 구리용액 형태가 빨리 진행되었으며, 실 폐수의 1,4-다이옥산의 분해 반응식은 1차 반응으로 속도상수는 $2.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 을 얻었다.

참고문헌

1. National Cancer Institute. Carcinogenesis technical report series No. 80. *Bioassay of 1,4-Dioxane for Possible Carcinogenicity*(CAS No. 123-91-1). DHEW (NIH) Publication No. 78-1330. Bethesda, MD: National Institutes of Health, 1978.
2. U. S. EPA. *Drinking Water Standard and Health Advisories*. Washington, DC: Office of Water, United States Environmental Protection Agency, 2000.
3. Sadana, A. and J. R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1974, 13, 127.
4. Meeker, R. E., *Stabilization of Hydrogen Peroxide*, US Pat. 3, 1965, 208, 606.
5. Buxton, G. V., C. L. Greenstok, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1988, 17, 513-531.
6. Hill, R. R., G. E. Jeffs and D. R. Roberts, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1997, 108, 55-58.
5. Michael, A., Beckett and Inesz Hua, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 3944-3953.
6. Maurino, V., P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti and M. Vincenti, *Chemosphere*, 1997, 35, 2675-2688.