



工學碩士 學位論文

고도산화처리공정(AOPs)을 이용한 1,4-dioxane의 분해특성 연구



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

金 賢 承

工學碩士 學位論文

고도산화처리공정(AOPs)을 이용한 1,4-dioxane의 분해특성 연구

指導教授 金 一 奎

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

金 賢 承

목 차

List ······i
List of Tablesiii
List of Figuresiv
Abstractv
I. 서론 ······1
Ⅱ. 이론적 배경
2.1 1,4-dioxane
2.1.1 1,4-dioxane의 이용 및 독성3
2.1.2 1,4-dioxane의 물리·화학적 특성3
2.1.3 1,4-dioxane의 처리방법 ······6
2.1.3.1 생물학적 처리
2.1.3.2 물리-화학적 처리
2.1.3.3 Phytoremediation 6
2.2 AOPs(Advanced Oxidation Processes)7
2.2.1 AOPs의 종류 및 원리
2.3 UV광선을 이용한 난분해성유기물질의 분해
2.3.1 UV의 정의 ··································
2.3.2 램프의 종류 및 특성8
2.3.3 램프의 성능에 대한 변수
2.3.3.1 투과력
2.3.3.2 외부온도
2.3.3.3 자외선의 유기물 제거효과9
2.4 UV/H ₂ O ₂ 처리방법9
2.5 Fenton / Photo-Fenton Oxidation10
2.5.1 OH래디컬 매커니즘을 사용한 펜톤반응
2.5.2 Fe ²⁺ 산화과정에서 일어나는 전자이동 매커니즘
2.5.3 Photo-Fenton Oxidation의 적용
Ⅲ. 실험방법

3.1	시약 및 대상시료	14
3.2	반응기	14
3.3	실험방법	16
3.	3.1 1,4-dioxane의 분석방법 비교 및 선정	16
3.4	시료분석	16
3.5	중간생성물 분석	22

Ⅳ. 결과 및 고찰
4.1 Blank Test23
4.2 H ₂ O ₂ 주입량에 따른 1,4-dioxane의 분해효율
4.3 UV lamp만을 이용한 1,4-dioxane 분해효율
4.4 H ₂ O ₂ + UV 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율 ·······28
4.5 H ₂ O ₂ + UV 반응시 pH에 따른 1,4-dioxane의 분해효율
4.6 Fe ²⁺ 주입량에 따른 1,4-dioxane의 분해효율
4.7 Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율30
4.8 Fe ²⁺ + UV 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율
4.9 Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ + UV 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율
4.10 중간생성물 연구
V. 결론 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
VI 참고문헌
aus

List of Tables

Table 1. 1,4-dioxane detection in Nakdong River, Korea2
Table 2. Chemical Identity and Physical/Chemical Properties of 1,4-dioxane5
Table 3. Comparison of conventional UV lamp and Amalgam lamp
Table 4. Direct Photolysis Rate, Photolysis Yield, Molar Absorptivities
of organic Compounds9
Table 5. Relative Oxidizing Power of Various Oxidants
Table 6. Various Methods of 1,4-dioxane analysis17
Table 7. Accuracy of solvents 18
Table 8. Recovery test of solvents 19
Table 9. Accuracy of various pre-treatment
Table 10. Recovery Rate of various pre-treatment21
Table 11. GC-FID oven temperature program 22
Table 12. Pseudo-First Order Kinetic Data for the Light-Assisted
1,4-dioxane Degradation28

a la

ot il

List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram for experimental set-up15
Fig. 2. Diagram for 1,4-dioxane analytical procedure
Fig. 3. Variation of pH during only stirring24
Fig. 4. Effect on initial pH on degradation of 1,4-dioxane25
Fig. 5. Degradation of 1,4-dioxane at various H ₂ O ₂ concentrations26
Fig. 6. Effect of only UV light on 1,4-dioxane conversion
Fig. 7. Degradation of 1,4-dioxane at various H_2O_2 concentrations with UV 29
Fig. 8. Degradation of 1,4-dioxane at various pH with UV
Fig. 9. Variation of pH during UV irradiation
Fig. 10. Degradation of 1,4-dioxane at various Fe ²⁺ concentrations
Fig. 11. Degradation of 1,4-dioxane by Fenton oxidation at different
dosages of Fenton's reagents
Fig. 12. Degradation of 1,4-dioxane at different dosages of Fenton's reagents
with UV irradiation36
Fig. 13. Degradation of 1,4-dioxane by various combination processes
at constant Fe concentrations
Fig. 14. Degradation of 1,4-dioxane by Photo-Fenton oxidation
at various combination processes
Fig. 15. The Degradation of 1,4-dioxane by various combination processes
during first 30min on experiment
Fig. 16. The rate constant of Degradation of 1,4-dioxane by various
combination processes during first 30min40
Fig. 17. A proposed reaction pathway of 1,4-dioxane during
Photo-Fenton reaction. 42
Fig. 18. A proposed reaction pathway of the acetic acid
Fig. 19. Proposed reaction pathways of formic acid43
Fig. 20. Proposed reaction pathways of acrylic acid, methoxyacetic acid
and malonic acid44
Fig. 21. GC Chromatogram of 1,4-dioxane, formic acid, acrylic acid45

Degradation of 1,4-dioxane by Advanced Oxidation Processes

by

HYUN-SEUNG KIM

Department of Environmental Engineering, Graduate School, Pukyong National University

ABSTRACT

1,4-dioxane is an EPA priority pollutant found in contaminated groundwater and industrial effluents. The common treatment techniques are not effective for 1,4-dioxane degradation. It is required to find an efficient degradation method and understand the degradation mechanism of 1,4-dioxane during reaction.

In this study, the effect of the parameters such as initial concentration of 1,4-dioxane, H_2O_2 and FeSO₄ dosages, and UV light intensity on 1,4-dioxane degradation has been examined. Under optimal conditions, above 90% of 1,4-dioxane is degraded by a combined method(UV with H_2O_2 and FeSO₄), while 8% of 1,4-dioxane is degraded by FeSO₄ alone.

It was proposed that 1,4-dioxane was oxidized by OH radicals and sequentially led to formation of malonic acid, formic acid and acrylic acid. Based on the experimental results of 1,4-dioxane, the application of advanced oxidation processes appears to be a promising alternative for 1,4-dioxane removal in various environment systems. I. 서론

산업의 고도화 및 다양화로 많은 종류의 유기화합물이 생산, 소비, 폐기됨으로써 대기/수 질 오염 및 토양과 지하수의 오염 또한 심화되고 있다.

최근 국내의 영남지역 수돗물에서 1,4-dioxane이 집중적으로 검출되었다는 사실이 보도되 면서 그에 따른 적절한 관리 및 분해처리에 관심이 높아지고 있다.

1,4-dioxane은 유사한 이름을 가진 dioxine과 같은 맹독성의 염화유기화합물처럼 널리 알 려진 오염물이 아니며, 최근에 와서야 지하수 및 토양의 오염원으로 새로이 밝혀지면서 여 러 선진국을 중심으로 환경적인 이슈가 되고 있는 화합물이다.

화학물질의 합성과 용매 등에 주로 사용되고 있는 1,4-dioxane은 인간에 대한 발암가능성 과 수중에서의 지속성으로 인해 EPA priority pollutant로 지정되어 있다¹⁾. 1,4-dioxane은 고 리형 에테르화합물로서, 염화유기용매의 안정제로서 가장 많이 사용되는 것으로 알려져 있 는데, 미국 환경청(1985)에 의하면 그 해 미국에서 생산된 1,4-dioxane의 90%정도가 TCE와 같은 염화 유기용매의 안정제로 사용되었다²⁾.

용매안정제란 용매의 본래성질을 오래 유지시키기 위해 용매에 첨가하는 것인데, 이는 염 화유기용매들이 소량의 불순물로 존재하는 산 또는 금속과의 부반응으로 인해 그 본래의 성 질을 잃기 쉽기 때문이다. 즉, 1,4-dioxane은 에테르 작용기의 산소원자의 비공유전자쌍이 불순물 금속들을 안정화 시켜주는 성질을 가지기 때문에, 금속에 의한 부반응을 방지하여 용매의 성질을 오래 유지시켜준다. TCE와 같은 용매에는 부피비로 2~8%의 1,4-dioxane이 포함되어 있다고 한다. 1,4-dioxane은 가정용 생활제품에도 다량으로 함유되어 있다. 샴푸, 주방용세제, 화장품 등에도 몇 천에서 몇 만 μg/L정도의 1,4-dioxane이 포함되어 있으며 식 품첨가제로도 사용된다는 보고도 있다.

1,4-dioxane은 급성독성은 낮지만 인간과 동물에게 눈의 염증과 호흡기 질환을 유발하고, 짧은 시간동안 고농도의 1,4-dioxane에 노출된 인간과 동물은 신장과 간에 심각한 손상을 입는 것으로 보고되었다³⁾.

염화유기용매들을 처리하기 위해 사용되었던 기존의 물리적인 처리방법은 1,4-dioxane의 처리에 효과적이지 못함이 알려졌는데, 1,4-dioxane의 낮은 Kow 및 헨리상수로 인해 활성탄 흡착과 air stripping 처리법으로는 효과적인 처리가 어려운 물질이다¹⁾. 증류방법도 1,4-dioxane의 상대적으로 높은 끓는점으로 인해 효과적이지 못하다. 정수 및 폐수처리공정 에 사용되어 왔던 기존의 화학적 산화방법들도 1,4-dioxane을 효과적으로 처리하지 못하는 데, 이는 과산화수소, 염소, 오존 등의 기존 산화제 등과 반응성이 낮기 때문이다. 뿐만 아니 라 생분해성이 낮아 하수 및 폐수의 생물학적 처리공정에서 전혀 제거되지 않고 그대로 배 출되는 것으로 알려져 있다.

최근에는 이러한 1,4-dioxane과 같은 여러 독성 유기화합물의 처리에 고급산화공정 (AOPs; Advanced Oxidation Processes)을 이용하는 방법이 많이 이용되고 있다^{1,4,5,6,7)}. 이것 은 처리대상의 물질을 강력한 산화력의 OH래디컬을 이용하여 무기화 시키는 것으로 OH래 디컬을 생성시키는 방법에 따라 여러 가지로 구분된다. 이러한 AOPs 기술에는 광촉매, UV, Ozone, H₂O₂, Fe 등과 이들의 조합으로 구성이 되며, 이 방법들은 다량의 산화제에 따른 비 용부담, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 고가의 촉매사용에 따른 경제성 등의 문 제점이 있는 기존의 방법들과 달리 경제적이고 친환경적인 방법으로 관심을 모아왔다. Parales⁸⁾ 등은 1,4-dioxane을 제거하기 위해 CB1190이라는 미생물을 이용하였고, Stefan과 Bolton¹⁾은 UV/H₂O₂를, Kelly⁹⁾ 등은 식물을 이용하였다.

본 논문에서는 앞에서 언급한 AOPs공정; UV, H₂O₂, 그리고 펜톤산화 및 포토-펜톤 산화 공정을 이용하여 1,4-dioxane의 분해처리 특성을 연구하였다.

	2000		2001		2002			2003				
	06	09	12	02	06	09	01	04	07	10	02	04
D.S.	ND	4.51	6.83	27.7	16.4	ND	31.5	34.3	0.24	5.64	24.3	2.34
M.G.	ND	14.1	14.2	57.6	ND	1.88	35.2	173.7	6.3	24.2	35.0	0.6
D.R.	ND	ND	18.2	70.1	19.8	0.66	33.6	217.6	2.56	26.9	47.9	4.29
M.C.	ND	3.54	ND	39.2	42.0	1.03	27.5	72.2	2.1	10.7	24.6	4.3

Table 1. 1,4-dioxane detection in Nakdong River, Korea

ND : Not detected; Unit: $\mu g/L$

or m

* 환경부, 수돗물에서 미량 유해물질 분석법 연구 및 함유실태조사(11차), 2003

2

Ⅱ. 이론적 배경

2.1 1,4-dioxane

2.1.1 1,4-dioxane의 이용 및 독성

1,4-dioxane은 cellulose acetate, ethyl cellulose, benzyl cellulose, lacquers, plastics, varnishes, paints, dyes, resins, oils, fats, waxes, grease, polyvinyl polymers 등의 용매로 사용된다^{10,11)}. 1985년에는 90%의 1,4-dioxane이 미국에서 생산 되었으며, 1,1,1-trichloroethane과 같은 염소계 용매에 안정제로 주로 사용되었었다. 1,4-dioxane은 앞에서 언급한 여러 용도 외에도 그 자체로서 다양하게 사용되는데, 코팅이나 방수제, 접착제, 화장품 그리고 의약품 등의 용매로 사용되었고²⁾, 에틸렌글리콜과 에틸렌옥사이드 화합물의 제조과정에서 부산물로 발생하기도 한다.

1,4-dioxane은 가정용 생활제품에도 다량으로 함유되어 있는데, 공업적 용도뿐만 아니라 일상생활에서 사용되는 다양한 화학제품에도 널리 함유되어 있는 사용량이 많은 화합물로 우리는 1,4-dioxane에 많이 노출되어 있다³⁾. 다량의 1,4-dioxane이 공기나 물을 통하여 인체 에 유입되면 신장이나 간에 손상을 가져오는 것으로 알려져 있다. 1,4-dioxane은 미국 환경 청에 의해 발암가능성물질인 B2로 등록된 상태로 현재까지 인간에 장기간 노출되었을 때 나타날 수 있는 부정적인 영향에 대한 보고는 없다. 단지 동물이 오랜 기간 1,4-dioxane에 노출되었을 경우 암이 유발되었다는 결과가 있다.

현재 1,4-dioxane은 유럽, 미국, 일본 등에서 제조되고 있으며, 전 세계의 생산량은 1991년 에 연간 10,000~20,000tons 이고, 1994년에 8000~10,000tons (BASF, 1996)이라고 보고되었 으며³⁾, 소비에 있어서의 감소이유는 안정제로서 1,4-dioxane을 함유하는 염소계 탄화수소의 이용감소와 제약산업에서 사용을 제한하는 경향이 증가하고 있기 때문이다.

2.1.2 1,4-dioxane의 물리·화학적 특성

1,4-dioxane은 Environmental Protection Agency(EPA)에서 Hazardous waste 및 priority pollutant로 지정되어 있으며, 오염된 지하수나, 공장 유출수에서 흔히 발견되고¹⁾, 분해가 매 우 어렵기 때문에 오염물질로서 계속 잔류하게 된다⁴⁾. 1,4-dioxane의 물리적 성질을 살펴보 면 분자량 88.1g mol⁻¹의 대칭형 에테르로서 물과 완전히 용해되며 끓는점은 101℃정도이다. 1,4-dioxane은 가연성이고, 저장 중에 폭발성의 peroxides¹⁰⁾를 형성할 수 있으며, 시약이나 분광광도계(99% 이상)에서도 이용 가능하다¹¹⁾. 1,4-dioxane의 증기압은 30mmHg로 그리 높 은 편은 아니지만, 공기에 노출되면 쉽게 기화한다. 반면 헨리상수는 매우 낮은 3×10⁻⁶atm m³ mol⁻¹로 물에 녹아있는 1,4-dioxane은 공기중으로 쉽게 이동하지 못한다. 또한 물, 알콜, 에테르 및 대부분의 유기용매나 탄화수소 혹은 기름종류와 잘 혼합된다.

1,4-dioxane은 극성화합물로 K_{ow}값이 매우 작으며 토양내로 배출될 경우 토양내 유기물과 별다른 상호작용 없이 물에 의해 빠르게 이동할 수 있으며, 동·식물 내에 축적이 되지 않 는다는 특징을 가지고 있다. 대기중에서 1,4-dioxane은 매우 빠르게 분해하며, 광화학반응에 의해 생성된 OH래디컬에 의한 반감기는 6.7~9.6hr이다.

1,4-dioxane은 토양흡착계수가 낮아서 토양 및 부유물질에 잘 흡착되지 않기 때문에 지하 수 등에 높은 농도로 존재하며, 또한 물과 섞이게 되면 증기압이 낮아 증발이 잘 되지 않는 다¹²⁾.

1,4-dioxane은 TCE의 농도분포와 매우 밀접한 상관관계가 있는데, 1,4-dioxane을 함유한 TCE용매가 토양이나 지하수로 오염된 경우, 1,4-dioxane은 TCE보다 훨씬 빨리 넓은 환경 내로 확산이 될 뿐만 아니라, 그 화학적 성질들로 인해 더 오랜 기간 그 농도가 유지된다.

1,4-dioxane은 (광)화학적 혹은 생물학적 분해에 매우 안정한 화합물이다. 또한 가수분해 가 거의 일어나지 않으며 광에 의한 분해도가 낮으며, 대부분의 미생물에 의해 분해되지 않 는다. 정수공정에서 사용되는 산화제와의 반응성을 고려해보면, 오존을 포함한 대부분의 일 반적인 산화제와는 반응을 거의 하지 않거나 그 효율이 매우 낮다. 강력한 산화제인 OH래 디컬과의 반응성은 다른 유기물과의 반응성과 비교해 볼 때 중간 정도로, 이것은 1,4-dioxane이 OH래디컬과의 반응으로 분해될 수 있다는 것을 말해준다.

1,4-dioxane은 줘(rat)에 대한 경구독성이 LD50 5.2mg/kg을 나타내는데 이 값은 phenol의 쥐에 대한 값인 530mg/kg과 비교해서 상당한 독성을 가진다.¹⁰⁾

1,4-dioxane에 대한 간이나 신장의 노출은 동물에게 있어 발암성이 나타나 인간에게도 그 위험성이 예상되어¹³⁾, US EPA와 International Agency for Research on Cancer(IARC)에서 는 1,4-dioxane을 발암가능성물질로 분류했고, 세계보건기구(WHO)에서는 1,4-dioxane의 농 도 권고기준을 50µg/L 이하로 제시하고 있으며, 허용 위해도를 10µg/L로 하고 있다¹⁾.

Table 2는 1,4-dioxane의 특성을 나타낸 것이다.

Characteristics / Property	Data	Reference
CAS No.	123-91-1	
Common Synonyms	1,4-diethylene oxide	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Molecular Formula	$C_4H_8O_2$	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Physical states	flammable liquid faint pleasant odor	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Molecular Weight	88.10	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Melting Point	11.80°C	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Boiling Point	101.1℃ at 760 mmHg	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Water Solubility	Soluble in water	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Density	1.0329g/mL at 20℃	Keith and Walters, 1985 ¹⁸⁾
Vapor Density	3.03(Air=1)	Verchueren, 1983 ¹⁹⁾
K _{oc}	1.23	Howard, 1990 ¹²⁾
Log K _{ow}	-0.27	Howard, 1990 ¹²⁾
Vapor Pressure	30mmHg at 20℃	Verchueren, 1983 ¹⁹⁾
Reactivity	Tends to form explosive peroxide	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Flash Point	5~18℃	Budavari et al. 1989 ¹⁷⁾
Henry's Law Constant	4.88×10 ⁻⁶ atm m ³ /mol	Howard, 1990 ¹²⁾
Log Bioconcentration factor	-0.44, calculated	CHEMFATE, 1994
Odor Threshold	9.8mg/m ³ (2.7ppm)	Verchueren, 1983 ¹⁹⁾
Conversion factors	1mg/m ³ =0.278ppm 1ppm=3.6mg/m ³	Verchueren, 1983 ¹⁹⁾

Table 2. Chemical Identity and Physical/Chemical Properties of 1,4-dioxane

2.1.3 1,4-dioxane의 처리방법

2.1.3.1 생물학적 처리

1,4-dioxane은 전통적인 생물학적인 방법으로 처리가 어려운 물질이라는 견해가 있는 반 면^{20,21)}, Bernhardt와 Diekmann²²⁾, Burback과 Perry²³⁾, Parales⁸⁾ 등에 의한 순수 배양과, Sock²⁴⁾에 의한 혼합배양에 의해 1,4-dioxane을 분해·제거하려는 연구가 이루어졌다. Burback과 Perry²³⁾는 Mycobacterium vaccae를 순수배양하였고, Bernhardt와 Diekmann²²⁾은 Rhodococcus strain을 배양하여 1,4-dioxane을 탄소원으로 이용하였다. Parales⁸⁾ 등은 nocardioform의 actinomycete류의 CB1190을 이용하여 토양에서 100mg/L의 1,4-dioxane을 45일 만에 완전히 제거하였다.

2.1.3.2 물리-화학적 처리

최근 연구에서는 AOPs(Advanced Oxidation Processes) 전처리와 결합한 호기성 조건에 서 1,4-dioxane의 분해속도가 빠르다는 것이 밝혀졌다^{5,21)}. Safarzadeh²⁵⁾ 등은 UV/Visible-H₂O₂를 이용하여 1,4-dioxane을 포함한 다양한 유기오염물이 존재하는 산업폐 수를 처리하였다. Klecka와 Gonsoir²⁶⁾는 Fenton Oxidation과 염소에 의한 1,4-dioxane의 산 화를 연구하였고, Adams⁵⁾등은 O₃/H₂O₂를 이용하여 1,4-dioxane의 생분해성을 증가시켰다.

최근에는 자외선에 의한 TiO2를 촉매로 하는 광촉매에 의한 1,4-dioxane 분해에 관한 연 구도 진행되고 있다.

2.1.3.3 Phytoremediation

Phytoremediation은 식물을 이용하여 오염물질을 제거하는 것으로 오염지역에서 1,4-dioxane을 제거하는데 성공한 사례가 있다. 이러한 방법은 최소한 두 가지 매커니즘에 의해서 몇 가지 식물에 한해 독성물질을 제거할 수 있다^{27,28)}. 첫째는 식물이 독성물질을 직 접 소모하거나, 식물내에서 독성이 덜한 물질로 전환되거나, 대기중으로 휘발시키는 것이다 ^{29,30,31)}. 후자의 경우는 1,4-dioxane을 제거하는데 상대적으로 덜 효과적이다.

기존에는 해충을 제어하기 위해서나, 식물성장을 촉진시키기 위해서 식물에 미생물을 한 계요소(limiting factor)로서 첨가했으나³²⁾, 최근에 와서는 Phytoremediation의 기술개발을 위 해 특별한 세균을 첨가하는 새로운 연구가 이루어지고 있다.

2.2 AOPs(Advanced Oxidation Processes)

AOPs는 수중에서 중간생성체인 OH래디컬을 이용하여 대상오염물이나 유기오염물을 파

괴하는 산화공법으로 폭넓게 정의되며³³⁾, 대부분의 반응공정에 OH래디컬이 관여하는 이유 로 공법들 간에 상당한 유사성이 있다. OH래디컬은 높은 반응성으로 인해 반응이 쉽게 일 어나는 반면 매우 불안정하다. 동역학에서는 OH래디컬과 오염물질 사이의 반응은 오염물 농도에 관한 유사 일차반응을 나타내었고, 그 결과 속도상수는 1∼10⁻⁴s⁻¹의 범위이다³⁴⁾.

2.2.1 AOPs의 종류 및 원리

대부분의 난분해성 유기화합물은 전통적인 생물학적, 화학적 방법으로는 처리하기 어려워 AOPs가 그 대안으로 연구되고 있다. 여기서 AOPs는 O₃, O₃/H₂O₂, UV, UV/O₃, UV/H₂O₂ 그리고 Fenton's reaction 등을 이용하여 오염물질을 분해-처리하는 공법으로 알려져 있다 ^{25,34)}. Photochemical AOPs는 환경개선기술로서 매우 매력적이며, 대부분의 유기오염물질의 저감에 그 중요성이 커지고 있다³⁵⁾.

반면, AOPs의 주된 문제점은 오존(O₃), 과산화수소(H₂O₂) 또는 에너지원으로서 자외선과 같은 광원이 상당히 고가라는 점이다. 그러나 생물학적으로 처리가 어려운 난분해성 물질의 처리 시에 상당히 높은 처리율을 얻을 수 있을 것으로 예상되어, 앞으로 매우 기대가 되는 기술이다.

2.3 UV광선을 이용한 난분해성유기물질의 분해

2.3.1 UV의 정의

자외선은 태양으로부터 지구에 도달하는 빛의 일부로서 일반적으로 290~400nm의 파장을 가지며, 300~400nm사이의 파장을 갖는 자외선을 근자외선, 200~300nm 사이의 파장을 갖 는 자외선을 원자외선이라 한다. 자외선의 파장이 320~400nm인 부분은 UV-A로서 Black Light라고도 하며 TiO₂등의 광촉매가 활성화 될 수 있는 에너지원으로 사용될 수 있어 최 근에는 광촉매를 이용한 수처리, 대기처리에 사용되고 있다.

290~320nm인 부분을 UV-B라고 하며, 200~280nm의 부분은 UV-C로서 오존을 잘 분해 하기 때문에 최근에는 UV/Ozone 등의 AOPs 공정에 응용되거나 오존파괴용이나 소독용으 로 사용되고 있다³⁶⁾.

수처리에 자외선을 이용할 경우 물에 흡수된 UV강도는 실제 공정 설계인자에 중요한 영 향을 미친다. 특히, 탁도나 색도 등이 높은 하-폐수에 적용시 투과도에 영향을 받아 실제 물속에 조사되는 양은 상당히 줄어들게 된다. 또한 반응기의 구조에 따라 물에 실제 흡수되 는 UV강도가 변하게 된다. 자외선의 빛에너지는 매우 높지만 인공광원으로 확보할 수 있는 자외선 양은 대상오염물의 양에 비해 적고, 단독으로 이용하기에는 에너지 효과가 그다지 좋지 않은 한계가 있다. 빛 에너지는 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다. $E = h \frac{c}{\lambda}$ (Eq. 2.3.1) where, h : plank's constant (3.9883×10⁻¹³ mol/kJ · s) c : velocity of light (2.9979×10⁸ m/s) λ : wave length of light(nm)

위의 식에서 자외선의 파장이 짧을수록 에너지가 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 강한 에너지를 얻기 위해서는 파장이 짧은 UV-C가 유리하다.

2.3.2 램프의 종류 및 특성

Table 3에서 자외선램프의 종류 및 특징을 나타내었다.

Type	Low Pressure	Amalgam	Medium pressure	
rype	UV lamp	UV lamp	UV lamp	
Spectrum	254nm	254nm	200nm	
Discharge Length	150cm	150cm	50cm(Max. 200cm)	
Power Consumption	0.5W/cm	2.1W/cm	50~100W/cm	
Efficiency Operating	40%	41%	15%	
Temperature	40℃	110°C	600~900℃	

Table 3. Comparison of conventional UV lamp and Amalgam lamp³⁷⁾

2.3.3 램프의 성능에 대한 변수

2.3.3.1 투과력

UV-C는 파장이 매우 짧기 때문에 투명체라 할지라도 불순물이 많거나 조직의 구성성분 이 달라지면 투과력이 떨어지기 때문에 자외선 조사량에 큰 영향을 미친다. 따라서 투과력 에 대한 자료를 사전에 충분히 조사하여 변수에 반영해야 한다³⁷⁾.

01 11

2.3.3.2 외부온도

자외선램프의 표면 온도가 낮으면 주변온도에 따라 램프의 표면온도가 변해 램프의 자외 선 방사 능력을 저하시킨다. 특히, 표준램프(저압, 저출력)는 램프의 표면온도가 40℃이기 때 문에 물의 온도가 18~20℃에서 가장 효율이 좋고 그 밖에는 처리용량의 변화가 심하다³⁷⁾.

- 8 -

2.3.3.3 자외선의 유기물 제거효과

유기물의 광분해 제거속도는 유기물이 UV에너지를 흡수하는 흡수성 및 분해수율 등이 주 변수로 작용한다. 따라서 UV를 흡수성, 즉 몰 흡광계수가 크고 광분해 수율이 클수록 분해가 효과적이다.

Table 4는 실험적으로 구한 몇 가지 유기화합물질에 대한 몰흡광계수와 각 물질의 직접 광분해속도상수(Direct Photolysis Rate), 광분해수율을 비교한 것이다³⁸⁾.

Benzene, Toluene의 경우 몰흡광계수가 상당히 큼에도 불구하고 제거속도는 PCE에 비해 상당히 느린 것을 알 수 있다. 그 이유는 몰홉광계수는 크지만 분해수율이 작거나, 혹은 광 산화에 의해 생성되는 부산물이 이 파장대에 빛을 흡수하는 차폐작용(Quantum Shielding) 때문인 것으로 사료된다.

Table 4. Direct Photolysis Rate, Photolysis Yield, Molar Absorptivities of organic Compounds

Compounds	k _{M,UV} s ⁻¹	8 _{254nm}	$arPhi_{ m M}$
TCE	1.1×10^{-4}	8	0.12
PCE	5.7×10^{-3}	181	0.31
Benzene	5.1×10^{-4}	160	0.075
Toluene	2.5×10^{-4}	169	0.08

 $k_{M,UV}$: Photolysis Rate, ϵ_{254nm} : Molar Absorptivity, Φ_M : Photolysis Yield

2.4 UV/H2O2처리방법

UV/H₂O₂에 의한 수처리공법은 비용의 범위가 처리수 1L당 1.3달러의 처리비가 드는 기술 이며²⁹⁾, 자외선이 과산화물 반응의 촉매로 사용되면, 물의 빛을 투과시키는 능력이 중요한 변수가 된다. UV/H₂O₂ system은 매우 강력한 산화물질인 히드록시래디컬을 발생시키고, 이 러한 OH래디컬은 유기화합물(RH)을 산화시켜 유기 래디컬(R·)을 생산하며, 이렇게 생산된 유기 래디컬은 반응성이 높아 산화가 더욱 진행된다^{35,40)}.

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH \bullet$	(Eq.	2.4.1)
$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$	(Eq.	2.4.2)
$RH + OH \bullet \rightarrow H_2O + R \bullet \rightarrow further oxidation$	(Eq.	2.4.3)

UV/H₂O₂에 의한 방법에서 자외선 파장이 400nm보다 작은 빛은 H₂O₂분자를 2개의 OH래 디컬로 광분해하고, 이러한 래디컬이 발생하게 되면 수소원자의 추출에 의해 빠르게 반응한 다⁴¹⁾. 결과적으로 유기 래디컬은 산소와 반응을 시작으로 최종산물인 CO₂와 H₂O로 된다 ^{35,42)}.

최근에는 H₂O₂를 이용한 UV photolysis로서 OH래디컬을 생산하는 AOPs가 많이 이용된 다^{43,44)}. H₂O₂가 흡수하는 UV과장대는 300nm이하이고, 몰 흡수계수가 낮다(<200M⁻¹cm⁻²). 이 영역은 오염된 물에서 강력하게 흡수되는 부분이고, 이것은 근자외부나 가시광선에서도 AOPs에 필요한 OH래디컬을 발생시킨다. 이러한 시스템은 태양광에 적용할 수 있다²⁵⁾. UV/H₂O₂가 적용된 예를 보면 Georgiou⁴⁵⁾ 등은 이 시스템을 이용해 염색폐수의 색도를 제 거하였고, Gimenez³⁴⁾ 등은 phenols의 분해에 이용하였다.

2.5 Fenton / Photo-Fenton Oxidation

펜톤반응은 오늘날 환경기술분야에서 응용가능성이 높아 많은 주목을 받고 있다. 펜톤반응이란 'H₂O₂와 2가 철의 반응을 통한 산화반응성이 큰 화학종이 발생하는 작용'이라고 할 수 있다⁴⁶⁾.

2.5.1 OH래디컬 매커니즘을 사용한 펜톤반응

Haber와 Weiss⁴⁷⁾는 펜톤반응이 H₂O₂가 2가 철 이온과 반응하여 OH래디컬을 생성하는 반응이라고 해석하였다. Walling⁴⁸⁾에 따르면 이렇게 발생한 OH래디컬은 유기물과 반응하여 유기래디컬을 형성하고, 이 유기래디컬은 H₂O₂나 용존산소와 반응하여 산화된다.

Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ →Fe ³⁺ + · OH + OH ⁻ (개시반응)	(Eq. 2.5.1)
RH + ·OH →H2O +R· (연쇄전파반응)	(Eq. 2.5.2)
$R \cdot + H_2O_2 \rightarrow ROH + \cdot OH$	(Eq. 2.5.3)
$R+O_2 \rightarrow ROO \cdot$	(Eq. 2.5.4)

OH래디컬은 H2O2와 반응하여 HO2를 생성, 소모되어 래디컬 연쇄반응을 종결시킨다.

\cdot OH + H ₂ O ₂ \rightarrow HO ₂ /O ₂ ⁻ + H ₂ O	(Eq. 2.5.5)
$\cdot \text{ OH } + \text{ HO}_2 \cdot /\text{O}_2^- \rightarrow \text{ H}_2\text{O}_2$	(Eq. 2.5.6)
$\cdot \text{OH} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(Eq. 2.5.7)
· OH + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + OH ⁻ (연쇄종결반응)	(Eq. 2.5.8)

Eq. 2.5.1을 통해 2가철은 3가철로 산화되는데, 이렇게 형성된 3가철은 아래의 식과 같은

반응을 거쳐 2가철로 환원되고, 다시 위의 래디컬 반응이 진행되어 유기물 분해에 참여한다.

 $\begin{array}{lll} \mathrm{Fe}^{3^{*}} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \Leftrightarrow \mathrm{Fe-OOH}^{2^{*}} + \mathrm{H}^{*} & (\mathrm{Eq.}\ 2.5.9) \\ \mathrm{Fe-OOH}^{2^{*}} \rightarrow \mathrm{HO}_{2} + \mathrm{Fe}^{2^{*}} & (\mathrm{Eq.}\ 2.5.10) \end{array}$

3가철과 H₂O₂를 이용한 래디컬 형성과정은 유사 펜톤반응이라 불린다^{49,50)}. 펜톤시약으로 반응을 시작하더라도 펜톤반응 자체는 시약의 주입과 동시에 빠르게 완결되고, 이후에 Fe³⁺ 로부터 시작되는 유사펜톤반응이 느리게 진행된다.

2가철과 H₂O₂를 단순히 섞기만 해도 강력한 산화제인 OH래디컬을 생성시킨다. OH래디컬 은 월등한 산화력을 가지고 있으며 선택성이 작아 광범위한 대상물질에 대해 효과적으로 사 용할 수 있다. 그리고 H₂O₂에서 OH래디컬을 발생시키는 방법으로 오존이나 UV를 이용한 반응도 이미 알려져 있다. 하지만 펜톤화학반응은 경제적으로 이용이 가능하며 고농도로 존 재하지 않는 한 특별한 독성을 갖지 않는 철을 별도의 장비나 에너지의 투입없이 간단하게 이용한다는 점에서 큰 효용성을 가진다.

Oxidation species	Oxidation power
Hydroxyl Radical	2.05
Atomic Oxygen	1.78
Ozone	1.52
Hydrogen Peroxide	1.31
Permanganate	1.24
Chlorine	1.00

Table 5. Relative Oxidizing Power of Various Oxidants

2.5.2 Fe²⁺ 산화과정에서 일어나는 전자이동 매커니즘

철 이온은 수용액상에서 자유이온상태로 존재하는 것이 아니라 주변의 물 분자나 OH-기 등에 의해 6-배위 착화물로 존재하게 된다.

pH 조건에 따라 [Fe²⁺(H₂O)₆]²⁺, [Fe²⁺(OH)(H₂O)₅]⁺ 등의 단량체 착물로 존재하거나 [(H₂O)₄Fe(OH)₂Fe(H₂O)₄]⁺와 같은 이량체 착물로 존재하게 되는 것이다⁵¹⁾. 이처럼 복합체를 구성하고 있는 전이금속 착물에서 일어나는 전자의 이동은 외부권 매커니즘과 내부권 매커 니즘의 두 가지 전자 이동 매커니즘으로 이루어질 수 있다.

외부권 매커니즘에서는 중심금속과 리간드 사이에 결합이 끊어지거나 새로 형성되지 않고 중심원자들 사이에서 비슷한 전자준위를 갖는 오비탈을 통하여 전자가 이동하게 된다. 이러 한 형태로 이루어지는 전자이동은 다음과 같다.

$\operatorname{Fe}^{2^+}(\operatorname{H_2O})_6 + \operatorname{H_2O_2} \rightarrow [\operatorname{Fe}^{2^+}(\operatorname{H_2O})_6 \cdots \cdots \operatorname{H_2O_2}]$	(Eq. 2.5.11)
$[\mathrm{Fe}^{2^{+}}(\mathrm{H_2O})_6 \ \cdots \cdots \ \mathrm{H_2O_2}] \ \rightarrow \ [\mathrm{Fe}^{2^{+}}(\mathrm{H_2O})_6 \ \cdots \cdots \ \mathrm{H_2O_2}] \ \ast$	(Eq. 2.5.12)
$[\operatorname{Fe}^{2^+}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_6 \ \cdots \ \cdots \ \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2] \ast \ \rightarrow \ [\operatorname{Fe}^{3^+}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_6 \ \cdots \ \cdots \ \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2^{\ -}]$	(Eq. 2.5.13)
$[\mathrm{Fe}^{3^{+}}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6} \cdots \cdots \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}^{+-}] \rightarrow \mathrm{Fe}^{3^{+}}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6} \cdots \cdots \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}^{+-}$	(Eq. 2.5.14)
H_2O_2 \rightarrow $OH + HO_{aq}$	(Eq. 2.5.15)

내부권 매커니즘에서는 $\mathrm{Fe}^{2+}-\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ 간의 전자이동이 일어나기 전에 아래의 식과 같이 $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ 가 포함된 새로운 복합체가 형성된다.

	$((H_2O)_6Fe^{2+} - OOH)^+ + H^+$	(Eq. 2.5.16)
$(H_2O)_6Fe^{2+}$ + HOOH	$((H_2O)_6Fe^{2+} - OOH)^+ + H^+ + H_2O$	(Eq. 2.5.17)
	$((H_2O)_6Fe^{2+} \cdot HOOH)^{2+}$	(Eq. 2.5.18)

펜톤반응에서 발생하는 산화제는 자유 OH래디컬, 고착 OH래디컬, 고가 산화철 복합체 등의 3가지로 나눌 수 있다. 현재로서는 수용액상의 다른 산화제를 완전히 배제하고 한 가 지 산화제 만 발생함을 보인 연구는 없다. 일단, 일반적인 펜톤 반응에서는 자유 OH래디컬 이 주종을 이루되, 특정 리간드와 결합하는 상황 및 빛 조건에 의해 페릴복합체, 고착 OH래 디컬 등의 비중이 커지는 것으로 정리된다.

펜톤반응의 영향인자로는 반응 pH, 약품 주입량 등이 있다. 용액의 pH의 변화에 따라 주 된 이온의 형태가 바뀌고, OH래디컬이 생성되는 산화/환원의 전위가 바뀌기 때문에 펜톤산 화에서 pH는 가장 중요한 영향인자이다⁵²⁾. 중성이나 알칼리성 pH영역에서는 H₂O₂ 자체분해 반응이 촉진되어 래디컬이 생성되는 반응은 진행되지 않는다. pH가 적정 범위를 벗어나게 되면 주입된 철 이온은 Fe(OH)₂(S)로 침전되어 제거되거나 Fe(III)착물이 형성되어 Fe(II)↔ Fe(III)으로 순환되는 철 이온의 양이 감소하게 되고 따라서 효과적인 순환이 파괴되기 때문 에 펜톤산화 반응의 효율은 급격히 떨어지게 된다⁵³⁾. 펜톤반응은 Fe(II)가 촉매로 작용하며 적정량 이상에서는 오히려 OH래디컬을 소모하게 되므로 Fe(II)이 촉매로서의 기능을 효과 적으로 발휘하기 위해서는 (Fe(II)/RH) 비가 매우 중요하다. 즉 이 값이 클 때는 OH래디컬 은 Fe(II)의 산화에 많이 소모되고 반대로 이 값이 작을 때는 OH래디컬은 RH(유기화합물) 의 산화부분에 많이 이용되기 때문이다⁵³⁾.

2.5.3 Photo-Fenton Oxidation의 적용

AOPs는 오염된 물속에 존재하는 대부분의 유기화합물의 처리에 효과적이다. 고농도로 오 염된 물이나, 독성물질은 생물학적으로 처리가 불가능하기 때문에 AOPs를 사용한다. AOPs 에서는 용액에서 OH래디컬을 발생시키기고 유기오염물을 분해하여 최종산물인 H₂O와 CO₂ 를 만든다. Fe(II) 또는 Fe(III)을 이용한 H2O2와 UV의 조합은 photo-Fenton 반응이라고 불리는데 여기서 철염은 촉매로 작용하고, H2O2는 산화제로 작용한다. 이것은 Fe(II)/H2O2 또는UV/H2O2와 비교할 때 폐수처리에 있어서 더 효율적이고 값이 싸며 OH래디컬의 생성이 보다 많다^{54,55,56)}.그 결과 다양한 유기오염물의 처리에 있어 분해속도를 증가시킨다.Photo-Fenton 반응의 제어인자로는 pH와 H2O2 농도, Fe(II)농도, UV강도 등이 있다.

Photo-Fenton 공정에서 OH래디컬을 발생시키는 것은 Fe(II)에 의해서 발생하는 것을 적용한 것으로 다음과 같다.

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + OH^- + OH \cdot$$
(Eq. 2.5.19)

위의 식은 펜톤 반응으로 이미 알려진 식이며 높은 산화력을 가지고 있다 그러나 이것을 폐수 처리에 적용한 것은 최근의 일이다⁵⁷⁾. UV조사는 추가적인 OH래디컬의 생성뿐만 아니 라, Fe(III)을 환원시켜 Fe(II)로의 순환을 유발한다. 이러한 Fe(II)의 증가는 전체반응의 속 도를 가속화 시킨다⁵⁸⁾. Photo-Fenton 반응에 필요한 반응시간은 매우 짧고, 또한 이 반응은 운전 pH, H₂O₂의 농도, 주입된 철염의 양에 의존한다.

pH는 유기물의 산화에 있어서 직/간접적으로 영향을 미친다. Photo Fenton 반응은 pH 의 존도가 매우 크다. pH는 OH래디컬의 생성에 영향을 주고, 결국 산화효율에 영향을 미친다. pH4이상에서는 효율이 급격히 감소하는데 이는 높은 pH에서는 철염이 수산화물로 침전을 하고, 이러한 침전물이 자외선을 차단하여 빛의 강도가 약해지거나 소멸되기 때문이다²³⁾.

H₂O₂의 농도가 일정량 이상이면 효율이 감소하는데 이는 H₂O₂가 산소와 물로 자동 분해 되거나 OH래디컬과 재결합하기 때문이다. 그 결과, OH래디컬은 H₂O₂와 반응을 하고, OH래 디컬 scavenging capacity(소모)에 기여를 하게 된다⁴¹⁾. 그러므로 H₂O₂는 반응에 요구되는 최적량이 주입되어야 한다.

Fe(II)와 Fe(III)으로 구성된 철염은 촉매로서 작용하게 되며, pH4이하의 값에서 활발한 반응을 하게 된다. 최적의 Fe(II)과 Fe(III)의 양을 얻기 위해 다양한 주입량으로 실험을 하 며 최적치를 구해야 한다. 많은 양의 철염을 주입하게 되면 갈색의 탁도를 유발하게 되고, 이것은 광분해에 필요한 UV의 홉수를 방해하게 되며, OH래디컬의 재결합을 유도하게 된 다. 이런 경우에 Fe는 OH래디컬과 반응하여 scavenger로 작용하게 된다⁴⁸⁾. H₂O₂와 철염의 비는 가능한 작은 것이 좋고, 그러면 OH래디컬과의 재결합을 피할 수 있고, 철염에 의한 슬 러지 발생을 줄일 수 있다.

Ⅲ. 실험방법

3.1 시약 및 대상시료

본 실험에 사용한 시약은 1,4-dioxane(C₄H₈O₂; 99.8%, Sigma-Aldrich, Inc.)과 과산화수소 (H₂O₂; 30% w/w, Junsei Chemical Co.)이며, Fenton 산화에서는 황산철염(FeSO₄ · 7H₂O, ≥99.0% purity, Sigma-Aldrich, Inc.), pH조절을 위해 질산(HNO₃, 60% purity, DC Chemical Co.)과 수산화나트륨(NaOH, ≥96% purity, Yakuri Pure Chemicals Co.)을 사용하 였다. 이온세기 조절을 위해 과염소산나트륨(NaClO₄, 10% purity, Samchon Chemical Co.) 을 사용하였고 1,4-dioxane의 추출을 위해 Methylene-Chloride(HPLC grade, Mallinckrodt Baker)를 이용하였다.

3.2 반응기

Fig. 1은 실험 장치를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 초기 1,4-dioxane (C4H₈O₂; 99.8%, Sigma-Aldrich, Inc.)의 농도를 5ppm으로, 회분식(batch) 반응기를 사용하여 실험을 행하였다. 본 실험에 사용한 실험장치는 반응기, 자외선램프, 교반기 등으로 구성되어 있다. 반응기는 용량이 600mL인 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 tube에 UV lamp(15W, Sankyo Denki Com. Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)를 주입하였고, 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 반응기 외벽을 거울로 둘러쌌다. 그리고 자외선램프에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜, 일정한 온도를 유지시켜 주었다. pH 조절은 수산화나트륨과 질산을 이용하였는데 염소이온이 OH래디컬의 scavenger로 작용하는 것을 막기 위해 질산을 사용하였다. pH와 DO는 각각 반응기의 관에 삽입하여 측정하였다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지 하도록 하였다. 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다.

일정한 시간 간격에 따라 반응기에서 일정량의 sample을 채취했다. 채취한 sample은 1800rpm으로 5분간 원심분리 시킨 뒤, 상징액만 취해서 염화나트륨 2g과 6N 염산을 1mL 가한 후 교반기로 섞어준다. 염화메틸렌 10mL를 다시 가하여 교반기로 3분간 추출한 뒤, Gas Chromatograph(GC-FID, Hewlett-Packrd, Model 5890 with HP-1 capillary column of cross-linked 5% Ph Me silicon, 30m x 0.25mm x 0.25 µm)로 분석했다. oven, injection 그리고 detector 온도는 각각 140℃, 230℃ 그리고 250℃를 유지시켜 주었다.



Fig. 1. Schematic diagram for experimental set-up

3.3 실험방법

3.3.1 1,4-dioxane의 분석방법 비교 및 선정

1,4-Dioxane의 경우 다양한 분석방법이 현재 논의되고 있다. 국립환경연구원의 수중의 1,4-dioxane의 분석법에 관한 신뢰도 구축관련 발표에 따르면 1,4-dioxane의 분석방법은 Table 6과 같다⁵⁹⁾.

이 중에서 액체-액체 추출법의 경우 일반적으로 가장 널리 이용되는 보편화된 방법이며, 간편하고, 편리하며, 분석비용이 비교적 저렴하다. 고상추출법의 경우 일본에서 독자적으로 개발된 방법으로서 적용시 현실적인 어려움이 있고, 카트리지 사용으로 경제적 비용소용에 의한 부담이 있다. Purge & trap법의 경우 검출한계, 재현성 등이 좋지 않아 표준시험방법 으로 부적당하며, 수분제거를 위한 별도의 제거장치가 필요하고, 80℃ 가열로 인한 수분유입 으로 고가 측정장비에 손상을 일으킬 가능성이 높다. 액-액 추출법의 경우 분석데이터의 정 밀도, 정확도가 약 10% 이내로 우수하며 먹는물, 하천수, 호소수, 폐수 모두에 적용가능한 방법으로, 통계적 방법을 통한 데이터의 신뢰도 검증 및 전문가의 의견을 토대로 1,4-dioxane의 측정에 가장 적합한 방법으로 선정되었다.

본 연구에서는 추출 회수율을 높이고 검출한계를 낮추기 위해 액체-액체 추출법을 이용 하였다. 또한 염석효과를 위해 염화나트륨을 첨가하고 추출용매로 염화메틸렌을 사용하여 추출한 다음 GC-FID 및 GC/MS로 정성 및 정량 분석하였다. 추출용매의 경우 t-부틸메틸 에테르(MTBE)와 염화메틸렌, 염화메틸렌과 헥산을 혼합한 혼합시약을 각각 사용하여 그 회수율 및 재현성을 검토하여 가장 적합한 염화메틸렌을 사용하기로 결정 하였다. 추출용매 중 MTBE의 경우 그 회수율이 60~75%이며, 염화메틸렌의 경우 94~101%로 나타났다.

전처리과정에서 액-액 추출법을 통한 1,4-dioxane의 추출효과를 높이기 위해 다양한 방법 을 실시한 결과 추출과정에서 시료에 염산처리 후 염화나트륨을 가하고 MC로 추출하는 방 법이 제일 효율이 높은 것으로 나타났다.

3.4 시료분석

반응기에서 처리된 해당시료를 10ml 취하여 분액 깔대기에 넣고 염화나트륨 2g을 넣어 흔들어 녹인 후 염화메틸렌을 10ml 넣은 후 2분간 흔들어 추출한다. 추출 후 염화메틸렌 층 을 취해 GC/FID로 분석한다. 1,4-dioxane의 분석에 사용된 기기는 GC/FID(GC, Hewlett Packard, 5890, Series II)이며 칼럼은 HP-1 capillary column of cross-linked 5% Ph Me silicon, 30m x 0.25mm x 0.25 µm.칼럼을 사용하였다. 분석조건은 injection Temp.는 200℃, detector Temp.는 280℃로 하였다. 오븐의 초기온도는 36℃로 7분간 대기한 후 분당 20℃로 90℃까지 온도를 올린 후 다시 분당 30℃로 200℃까지 올린다.

구 분	전처리 방법	시 료 량	기기 분석	회 수 율	검 출 한 계	정 확 도 및 정밀도	적 용 분 야
미국EPA 600 Series 1624C1)	Purge&Trap device • 20~25℃(적용) • 75~85℃(비적용) ⇒ 1.4-dioxane ※ 시료 주입 후 purge 장치 clean up 은 100~125℃	물 : 5m L 고체 : 5g + 5m L •1%이하 고체 함유물 •1%이상 고체 함유시 메탄올 추출 → 물과 혼합 후 purging	P&T Isotope Dilution GC / M S	ALO	* Minimum Level : 50ppb * ユ 채 M DL : 140,4g / kg	_	• soil • water 등
미국EPA SW 846 Series 8260B3)	I. Purge&Trap (5030) II, direct injection (3585) III. azeotropic distillation (5031) IV. vacuum distillation (5032)	• Purge&Trap 경우 5mL	GC / MS	m ethod 5031 25ppb:56% (RSD34%) 100ppb:58% (RSD11%) 500ppb:61% (RSD18%)	• method 5031 :12ppb ※ 회수물 및 검출한계 : 그외 I,II,IV 전처리 방법 에 의한 회수율은 없음.	• EQL : 기 기 조 건 에 따 라 다 름	•solid waste •물, 지하수 등
미국 EPA 8270C	I 시료 직접주입 II methylene chloride extract 적용 1mL로 농축 후 1~2₩ 주입 • 3500(다양한 전처리 방법 소개) ★ 1,4-다이옥산 없고, 다양한 semivolitile화합물(ethers)적용	• 시료 주입량 :10/ 이내의 적 당량	GC / MS		• 시료 직접 주입시 :약 10,000ppb	_	•고상폐기물 •물
미국 EPA 5030C4)	purge&trap • 80℃에서 purge ※poor purging efficiency에 의한 정량한계를 높이기 위해 승온 purge	5m L	GC / MS	ot		—	• solid waste • 물, 지하수 등
Modified 미국EPA 82605)	purge&trap • heated sparge : improve the sensitivity		GC / MS		• 2ppb * PQL: 2.5ppb	_	• 19
Modified 미국EPA 82706)	액-액 추출법 • Isotope dilution, extraction • methylene chloride • 1mL로 농축	1L	GC / MS	• 20ppb (90~105%)	1ppb	• RSD 3.7% (2ppb,7회)	• B

Table 6. Various Methods of 1,4-dioxane analysis⁵⁹⁾

Solvent				1 회	9 히	2 회	4회	도히	6 ठो	Avorago	SD	RSD	Accuracy
Sorvent			1 퍼	424	124	434	034	034	Average	5.0	(%)	(%)	
		25 oph	d8	27.6	27.5	28.4	28.4	28.0	-	28.0	0.42	1.49	+12.0
	표	25 ppb	2-Br	24.5	23.2	24.0	24.9	23.4	_	24.0	0.71	2.95	-4.0
	준	50 oph	d8	53.4	56.1	57.0	56.6	54.8	1	55.6	1.49	2.67	+11.2
	용	add oc	2-Br	52.7	51.5	50.6	51.1	54.2	12	52.0	1.43	2.74	+4.0
	액	100 ppb	d8	108.6	106.6	111.6	109.1	108.7		108.9	1.78	1.64	+8.9
MTDE			2-Br	111.5	107.7	108.4	104.9	104.9		107.5	2.76	2.56	+7.5
		방류수	d8	1155.9	1154.2	1147.3	1142.8	1161.6	1136.1	1149.7	9.36	0.81	-
TOUL	실제		2-Br	1327.7	1467.5	1403.5	1364.2	1390.0	1372.9	1387.6	46.89	3.38	-
		하천수1	d8	28.4	28.7	28.6	29.1	29.4	28.4	28.7	0.38	1.32	-
			2-Br	29.6	29.6	29.6	29.0	29.5	28.1	29.2	0.58	1.98	-
		하천수2	2-Br	56.9	56.8	56.9	56.2	55.9	/	56.5	0.46	0.82	-
	뇨	DR-원수	2-Br	18.8	18.2	19.1	18.8	19.2	-/	18.8	0.39	2.07	-
		DS-정수	2-Br	20.5	19.3	19.6	20.6	20.2	1	20.0	0.57	2.84	-
	丑	1nnh	d8	0.92	0.93	0.90	1.01	0.92		0.94	0.04	4.57	-6.4
МС	준	τρρυ	2-Br	0.96	0.78	0.81	0.71	0.68	1	0.79	0.11	13.88	-21.2
20mL	용		d8	10.88	10.71	11.13	10.83	10.92	-	10.89	0.15	1.41	+8.94
	액	10ppb	2-Br	10.83	10.77	9.61	9.25	9.43	-	9.98	0.76	7.63	-0.22

Table 7. Accuracy of solvents $^{59)}$

Solvent			ICTED	Rec-1	Rec-2	Rec-3	Rec-4	Rec-5		CD	RSD
		SID	1510	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	Average	5.D	(%)
	10m I	5ppb	2-Br	48.06	48.18	49.14	51.7	48.74	49.16	1.5	3
	IUML	50ppb	2-Br	63.99	63.06	63.47	60	59.64	62.02	2.1	3.3
MTBE		1ppb	D8	63.47	60.27	70.56	72.4	67.11	66.76	5	7.5
	20mL		2-Br	71.43	63.79	65.23	82.6	72.8	71.18	7.5	10.5
		10ppb	D8	77.03	70.94	69.88	66.5	77.07	72.29	4.6	6.4
			2-Br	76.23	72.76	78.07	68.6	79.01	74.93	4.3	5.7
MC 20mL		1ppb	D8	86.1	79.67	89.75	91.2	85.71	86.49	4.5	5.2
			2-Br	82.06	79.6	87.9	86.2	91.43	85.44	4.7	5.5
			D8	102.5	103.59	105.33	99.7	97.79	101.78	3	3
		Tobbp	2-Br	96.27	95.79	95.66	93.8	92.9	94.88	1.5	1.5

Table 8. Recovery test of solvents⁵⁹⁾

	추출 전처리		2회	3회	4회	5회	Averag e	SD	RSD	Accurac y
	Sample 10mL	0.76	0.75	0.87	0.84	0.76	0.79	0.05	6.85	-20.56
1ppm -	Sample 10mL + NaCl 2g + MC 10mL	0.83	0.91	0.87	0.90	0.97	0.89	0.05	5.69	-10.58
	Sample 10mL + HCl 1mL +MC 10mL	0.80	0.78	0.78	0.83	0.76	0.79	0.02	3.14	-20.85
	Sample 10mL + HCl 1mL + NaCl + MC 10mL	0.92	1.05	1.05	1.00	1.04	1.01	0.06	5.70	1.24
4ppm -	Sample 10mL	3.61	3.54	3.40	3.49	3.47	3.47	0.12	3.32	-13.13
	Sample 10mL + NaCl 2g + MC 10mL		3.90	3.95	3.88	3.92	3.92	0.07	1.85	-1.99
	Sample 10mL + HCl 1mL + MC 10mL	3.58	3.41	3.73	3.42	3.59	3.59	0.18	4.96	-10.87
	Sample 10mL + HCl 1mL + NaCl + MC 10mL	4.05	4.02	4.35	4.02	3.92	4.07	0.19	4.60	1.86

Table 9. Accuracy of various pre-treatment

시료농도	추출 전처리	농도	회수율
	Sample 10mL	0.79	3.47
1000	Sample 10mL + NaCl 2g + MC 10mL	0.89	3.92
rppm	Sample 10mL + HCl 1mL +MC 10mL	0.79	3.59
	Sample 10mL + HCl 1mL + NaCl + MC 10mL	1.01	4.07
	Sample 10mL	3.47	86.87
40000	Sample 10mL + NaCl 2g + MC 10mL	3.92	98.01
4ppm	Sample 10mL + HCl 1mL + MC 10mL	3.59	89.73
	Sample 10mL + HCl 1mL + NaCl + MC 10mL	4.07	101.86

Table 10. Recovery Rate of various pre-treatment

_

3.5 중간생성물 분석

1,4-dioxane이 AOPs를 통해 분해되는 반응경로 및 최종생성물을 확인하기 위해 분석을 실시하였다. 반응기에서 처리된 1,4-dioxane 시료를 일정한 시간간격으로 10mL씩 취하여 purge & trap을 이용해 반응용액에 있는 물질들을 흡착튜브에 흡착한 뒤 자동열탈착 주입 장치를 이용하여 GC-MS로 주입하여 측정하였다. GC-MS는 SHIMADZU GC-MSD QP-2010A를 칼럼은 AT-1 column(60m x 0.32mm x 0.25µm crosslink)을 사용하였다. Injection Temp.는 200℃, detector Temp.는 250℃로 하였고, 연결관온도 280℃, 캐리어 가스 는 헬륨을 사용하였다. 오븐의 초기온도는 35℃로 10분간 대기한 후 8℃/min로 120℃까지 온도를 올린 후 10분간 대기, 다시 12℃/min 180℃까지 올리고 7분간 대기한 후 15℃/min로 230℃까지 올린 후 10분간 대기한다.





Fig. 2. Diagram for 1,4-dioxane analytical procedure

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1 Blank Test

1,4-dioxane의 분해효과를 명확하게 하기 위해서 blank test를 먼저 실시하였다. 초기 pH 를 3, 6, 9로 맞추고, 1,4-dioxane의 초기농도를 5ppm으로 하여 실험을 실시하였다. 120분 동안 magnetic stirrer를 이용해 교반만 했을 경우 초기와 최종농도의 변화는 거의 없었으며 pH의 변화 또한 아주 미세하였다.

외부와의 차단을 실시하여 외부물질의 유입이 없을 경우 1,4-dioxane의 분해는 거의 일어 나지 않음을 알 수 있다. 이미 이러한 특성은 1,4-dioxane이 공기탈기 및 흡착 등의 물리적 방법으로 분해가 잘 되지 않음을 연구한 Stefan과 Bolton에 의해서도 밝혀진 바 있다¹⁾. 이 것은 1,4-dioxane의 높은 용해도¹⁰⁾와 낮은 증기압¹⁹⁾ 때문이다.

4.2 H₂O₂ 주입량에 따른 1,4-dioxane의 분해효율

본 실험에서는 H₂O₂를 사용하여 H₂O₂ 주입량이 1,4-dioxane의 분해효율에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 H₂O₂만을 주입하였을 경우 1,4-dioxane의 분해가 거 의 이루어지지 않는 것을 알 수 있다.

H₂O₂의 주입량을 5×10⁻⁴M, 1×10⁻³M, 2×10⁻³M로 변화시키면서 측정한 결과, 분해효율은 5% 미만으로 단순히 H₂O₂만으로는 1,4-dioxane을 분해할 수 없다.

4.3 UV lamp만을 이용한 1,4-dioxane 분해효율

UV lamp는 광분해 반응에 필수 조건으로 lamp의 파장에 따라서도 제거 효율의 차이가 나는 경향이 있다고 보고되어 있다. Fig. 6은 외부의 다른 조건 없이 반응기에서 UV light 만을 이용하여 1,4-dioxane의 분해 시 효율을 나타낸 것이다. 그래프에서 보여주듯이 UV light만을 조사하였을 경우 H₂O₂만을 주입한 경우 마찬가지로 약간의 1,4-dioxane 제거는 있 었지만 미미한 정도였으며 제거에 큰 영향을 주지는 않았다. 이것은 UV light 만으로도 1,4-dioxane은 제거되지만 아주 미미한 정도이고 촉매 없이 UV light만으로는 광활성 반응 이 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.



Fig. 3. Variation of pH during only stirring (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, I=0.05M NaClO₄)



Fig. 4. Effect on initial pH on degradation of 1,4-dioxane (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4–dioxane, $\rm H_2O_2\text{=}2{\times}10^{-3}M,$ I=0.05M NaClO4)



Fig. 5. Degradation of 1,4-dioxane at various H₂O₂ concentrations
 (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4–dioxane, pH 3.0, I=0.05M $\rm NaClO_4$)



Fig. 6. Effect of only UV light on 1,4-dioxane conversion (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, pH 3.0, I=0.05M $\rm NaClO_4$)

4.4 H₂O₂ + UV 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율

UV/H₂O₂ 시스템에서 최적의 효율을 구하기 위해 1,4-dioxane의 농도를 5ppm으로 하여 인공시료를 제조하였고, H₂O₂의 주입량을 5×10⁻⁴, 1×10⁻³, 2×10⁻³M로 변화시켜가며 1,4-dioxane의 분해율을 관찰하였고 H₂O₂ 및 UV를 단독으로 사용하여 실행한 1,4-dioxane 의 분해실험과 비교하였다.

UV 및 H₂O₂를 단독으로 사용해서는 1,4-dioxane의 분해가 거의 이루어지지 않으며 분해 가 일어났다 하더라도 효율이 5%미만이었다. 그러나 UV와 결합하여 H₂O₂를 일정량 주입하 였을 경우 분해효율이 일정량 증가하여 1,4-dioxane은 약 25% 가량 분해됨을 알 수 있다. 그러나 적정량 이상의 H₂O₂ 주입시 주입량과 비례하여 처리효율이 증가하지는 않는다고 많 은 연구에서 밝혀졌는데, 이것은 적정량을 초과하여 H₂O₂를 주입할 경우 과산화수소가 분해 되어 O₂와 H₂O로 변환하여 효율이 감소되기 때문이다. 이것은 H₂O₂가 OH래디컬과 결합하 여 H₂O₂ 자체가 OH래디컬의 scavenger로 작용하기 때문이다. 타 연구와 달리 본 연구에서 는 UV/H₂O₂ 시스템에서 급격한 분해효율의 증가는 나타나지 않았다. 사전연구에서 고농도 의 1,4-dioxane의 처리의 경우 UV/H₂O₂ 시스템만으로도 충분히 분해효율이 증가하여 거의 80%이상이 분해가 되었으나 본 연구에서는 전반적인 반응조건의 차이와 처리대상으로 하는 1,4-dioxane의 농도 차이로 인해 명확하게 동일한 패턴의 처리효과가 나타나지 않은 것으로 보인다.

Stefan과 Bolton¹⁾에 의하면 1mM의 1,4-dioxane에 15mM의 H₂O₂를 주입하고 UV를 사용 하여 시험한 결과 속도상수 k=(8.7±0.4)×10⁻³s⁻¹(pseudo first order)를 얻었으며, Maurino⁷⁾ 등은 1,4-dioxane의 제거 시에 H₂O₂를 이용하여 Table 12와 같은 속도상수를 구하였다.

	peroxide	Conc.(M)	Radiation Kinetic constant(s-		Scavenger
1	H_2O_2	0.01	>295nm	3×10^{-4}	
2	H_2O_2	0.1	>295nm	6.67×10^{-4}	
3	H_2O_2	0.1	>295nm	6.67×10^{-4}	
4	H_2O_2	0.1	>295nm	7.8×10^{-5}	HCO ₃ -(0.1M)
5	H ₂ O ₂	0.01	full spectrum	2×10 ⁻³	

Table 12.	Pseudo-First	Order	Kinetic	Data	for	the	Light-Assisted
	14-dioxane I	Degrad	ation ⁷⁾			~	

* 1,4-dioxane : 10⁻⁴M



Fig. 7. Degradation of 1,4-dioxane at various H_2O_2 concentrations with UV (Experimental conditions : 5mg/L 1,4-dioxane, I=0.05M NaClO₄)

4.5 H₂O₂ + UV 반응시 pH에 따른 1,4-dioxane의 분해효율

UV/H₂O₂ 시스템에서 pH가 처리효율에 미치는 영향을 관찰하기 위해 초기 pH의 변화를 주며 실험을 하였다. 그림에서 보듯이 반응 pH는 처리효율에 큰 영향을 미치지 못하며 pH 값에 상관없이 거의 동일한 결과를 가진다. Esplugas³⁴⁾ 등은 AOPs를 이용한 phenol의 분해 실험에서 UV/H₂O₂의 경우에 반응인자로서 pH는 무관하며, 단지 H₂O₂의 주입량, 자외선 강 도 등에 의해 그 효율이 결정된다고 하였다. UV/H₂O₂의 처리에서는 특별히 처리대상 시료 의 pH를 조정하지 않고 처리하여도 결과에 큰 영향이 없다는 것을 말한다.

Fig. 9는 대상시료의 각각의 pH값의 변화 폭을 나타낸 것이다. 각각의 시료는 5N, 0.5N의 질산과 NaOH를 이용하여 pH를 조절하였다.

pH는 반응이 종결되는 시점까지 계속해서 하락하다가 반응이 종결되는 30분 이후로 유기 물이 산화할 때 발생하는 수소이온과 중간생성물로서 유기산이 더 이상 생성되지 않기 때문 에 더 이상 하락하지 않고 일정상태를 유지한다.

4.6 Fe²⁺ 주입량에 따른 1,4-dioxane의 분해효율

Fe²⁺를 사용하여 주입량이 1,4-dioxane의 분해효율에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 10 에서 보는 바와 같이 Fe²⁺의 주입으로 1,4-dioxane의 분해효율이 거의 증가하지 않는 것을 알 수 있다.

4.7 Fe²⁺ + H₂O₂ 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율

pH를 결정하기 위하여 1,4-dioxane의 농도를 5ppm으로 하고 5N, 0.5N의 질산과 NaOH를 이용하여 초기 pH를 펜톤반응이 가장 활발히 일어나는 범위인 pH 3으로 조절한 후 Fe(II) 와 H₂O₂를 Fe(II) 2x10⁻⁴M : H₂O₂ 5x10⁻⁴M 으로 주입하여 반응시간 120분으로 하여 실험을 하였다.

마찬가지로 pH를 3으로 고정하고 Fe(II)와 H₂O₂ 각각의 주입량을 Fe(II) 4x10⁻⁴M : H₂O₂ 1x10⁻³M, Fe(II) 7x10⁻⁴M : H₂O₂ 2x10⁻³M으로 주입하여 그 처리효율을 비교하였다.

위의 실험결과 pH 3, Fe(II) : H₂O₂ = 7x10⁻⁴M : 2x10⁻³M에서 1,4-dioxane은 30분 이내에 70% 가량 분해되었다.



Fig. 8. Degradation of 1,4-dioxane at various pH with UV (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, $\rm H_2O_2{=}2{\times}10^{-3}M,~I{=}0.05M~NaClO_4$)





(Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, $\rm H_2O_2\text{=}2{\times}10^{-3}M,$ I=0.05M NaClO_4)



Fig. 10. Degradation of 1,4-dioxane at various Fe²⁺ concentrations (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, pH 3.0, I=0.05M $\rm NaClO_4$)



Fig. 11. Degradation of 1,4-dioxane by Fenton oxidation at different dosages of Fenton's reagents(Experimental conditions : pH 3.0, I=0.05M NaClO₄)

4.8 Fe²⁺ + UV 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율

Fe²⁺+ UV를 사용하여 1,4-dioxane의 분해효율에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 1,4-dioxane의 분해효율이 약 30% 가까이 증가하나 Fe²⁺의 주입만을 통해 실험한 결과와 마찬가지로 크게 증가하지 않는 것을 알 수 있다.

4.9 Fe²⁺ + H₂O₂ + UV 반응시의 1,4-dioxane의 분해효율

Photo-Fenton 반응을 통한 1,4-dioxane의 분해효율을 확인하였다. 반응초기에 아주 급격 히 반응이 일어나지만 30분 정도가 경과한 후 분해가 더 이상 일어나지 않고 일정하게 농도 가 유지가 됨을 알 수 있다. 철염에 의한 색도에 의해 UV가 차폐되는 것을 최소화하고자 주입하는 Fe²⁺의 양을 2×10⁻⁴M로 하여 비교실험을 하였다.

Photo-Fenton 실험에서 반응시간 120분 경과 후 1,4-dioxane의 분해율이 약 90%를 보였 다. 반응초기인 약 30분이 지난 시점에서 Fe²⁺만을 주입하였을 때나, Fenton process의 경우 와는 달리 초기에 반응이 완결이 되는 것이 아니라 일시적으로 처리속도가 느려지고 다시 반응이 진행이 되어 90분이 경과할 때 반응이 거의 완결이 되는 경우가 발생하는데 이것은 펜톤 반응의 특징인 초기 수분내에 반응의 대부분이 완결이 되고 Fe(II)산화에 의해 생성된 Fe(III)의 탁도로 인해 UV를 차폐하여 그 효율이 오히려 떨어지는 경향을 나타내게 된다.





Fig. 12. Degradation of 1,4-dioxane at different dosages of Fenton's reagents with UV irradiation (Experimental conditions: pH 3.0, I=0.05M NaClO₄)



Fig. 13. Degradation of 1,4-dioxane by various combination processes at constant Fe concentrations

(Experimental conditions

: $\mathrm{Fe}^{2^{+}}\mathrm{=}2\mathrm{x}10^{-4}$ M, pH 3.0, I=0.05M NaClO_4)



Fig. 14. Degradation of 1,4-dioxane by Photo-Fenton oxidation at various combination processes

(Experimental conditions

: $\mathrm{Fe}^{2\text{+}}\text{=}4\mathrm{x}10^{-4}\mathrm{M},\ \mathrm{pH}$ 3.0, I=0.05M NaClO₄)



Fig. 15. The Degradation of 1,4-dioxane by various combination processes during first 30min on experiment(log scale, 1st order) (Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, pH 3.0, I=0.05M NaClO₄)



Fig. 16. The rate constant of Degradation of 1,4-dioxane by various combination processes during first 30min

(Experimental conditions

: 5mg/L 1,4-dioxane, pH 3.0, I=0.05M $\rm NaClO_4$)

4.10 중간생성물 연구

1,4-dioxane의 분해과정에서 생성되는 중간산물에 대한 몇 가지 연구가 있는데, Kelleyl⁹⁾ 등은 amycolata sp. CB 1190을 이용하여 phytoremediation으로 1,4-dioxane을 분해·제거하 는 과정에서 식물의 근권에서 acetic acid, propionic acid, citric acid 그리고 butyric acid 등 의 유기산과 ethanol, methanol, formaldehyde, acetaldehyde 등의 휘발성물질과 기타 여러 가지물질을 발견하였다.

Hill⁶⁾등은 자외선과 TiO₂를 결합한 광촉매 반응에서 방응중간 생성물로서 ethylene diformate를 확인하였고, 검출예상물질로 formic acid, acetic acid, glycolic acid, formaldehyde, acetaldehyde 등을 논하였으나 이 중 formic acid만을 검출하였다.

Maurino⁷⁾ 등은 TiO₂/UV, H₂O₂/UV를 이용하여 1,4-dioxane을 분해하였는데 주 중간생성 물로서 ethylene glycol diformate와 그 외에 formic acid, formaldehyde, oxalic acid 등을 확인하였다.

Stefan과 Bolton¹⁾은 UV/H₂O₂를 이용하여 1,4-dioxane 분해하였는데, 중간생성물로 formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal-aldehyde와 formic acid, methoxyacetic acid, glycolic acid, oxalic acid와 1,2-ethanediol의 mono & diformate esters를 논하였다.

실제 본 연구에서 측정한 중간 생성물과 그에 따른 pathway를 나타내었다. OH래디컬은 1,4-dioxane은 분자를 공격하여 H를 분리하고 1,4-dioxanyl radical 형태를 가져온다. 1,4-dioxanyl 래디컬은 산소와 반응을 하여 peroxyl radical을 형성한다. 1,4-dioxane으로부 터 유도된 a-oxyl radical은 종래의 연구를 통해 초기의 주요 중간생성물임이 밝혀졌다.

중심에 탄소가 결합된 래디컬이 OH래디컬에 의해 methoxyacetaldehyde로 변화하게 되고, 더 나아가 methoxyacetic acid로 산화하거나, acetaldehyde를 유발한다. Methoxyacetic acid 는 OH radical과 활발히 반응하여 acetic acid로 변하게 된다. Acetaldehyde hydrate도 acetic acid로 산화된다(Stefan and Bolton(1998), Kim et al.(2003)). Methoxyacetic acid의 분해는 acetic acid와 formic acid와 같은 주요 중간생성물과 미량의 oxalic acid를 생성시킨 다. 이 반응의 최종생성물은 glycolic acid와 formaldehyde이다. Formaldehyde는 쉽게 formic acid로 산화된다. OH래디컬의 공격으로 인해 glycolic acid는 매우 빠르게 분해되며 formic, glyoxylic, oxalic acid로 무기화된다.



Fig. 17. A proposed reaction pathway of 1,4-dioxane during Photo-Fenton reaction.



Fig. 19. Proposed reaction pathways of formic acid.



Fig. 20. Proposed reaction pathways of acrylic acid, methoxyacetic acid and malonic acid.



Fig. 21. GC Chromatogram of 1,4-dioxane, formic acid, acrylic acid

V. 결론

Photo-Fenton process를 이용하여 1,4-dioxane의 분해·제거에 대한 특성을 연구하여 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1,4-dioxane은 대상물질만을 가열한다거나 단순히 교반시키는 방법과 같은 물리적인 방법 을 통해서는 거의 분해가 일어나지 않는다. 또한 H₂O₂나 UV light만을 단독으로 주입·조사 하였을 때는 그 반응은 거의 일어나지 않으며, 설사 반응이 일어났다고 하더라도 제거효율 이 5% 미만으로 나타났다. H₂O₂의 주입량을 5×10⁻⁴M, 1×10⁻³M, 2×10⁻³M로 변화시키면서 측정한 결과, 제거효율은 5% 미만으로 단순히 H₂O₂만으로는 1,4-dioxane을 분해할 수 없다. UV light만으로도 1,4-dioxane은 제거되지만 아주 미미한 정도이고 촉매 없이 UV light만을 조사하였을 경우 광활성 반응이 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fe^{*}만을 주입하였을 경우에도 마찬가지로 거의 분해가 일어나지 않는다.

UV와 결합하여 H₂O₂를 일정량 주입하였을 경우 분해효율이 증가하여 약 25% 가량 1,4-dioxane이 제거된다. 그러나 적정량 이상의 H₂O₂ 주입시 주입량과 비례하여 처리효율이 증가하지는 않게 되는데, 적정량을 초과하여 H₂O₂를 주입할 경우 H₂O₂가 분해되어 O₂와 H₂O로 변환하고 OH래디컬과 결합하여 H₂O₂ 자체가 OH래디컬의 scavenger로 작용한다. Fe²⁺+ UV를 사용하였을 경우에는 1,4-dioxane의 분해효율이 약 30% 가까이 증가한다.

UV/H₂O₂ 시스템에서 pH는 처리효율에 큰 영향을 미치지 못하며 pH값에 상관없이 거의 동일한 결과를 가진다. UV/H₂O₂의 경우에 반응인자로서 pH는 크게 영향을 미치지 못하며, 단지 H₂O₂의 주입량, 자외선 강도 등에 의해 그 효율이 결정된다. UV/H₂O₂의 처리를 위해 서 특별히 처리대상 시료의 pH를 조정하지 않고 처리하여도 결과에 큰 영향이 없다.

초기 pH를 3으로 조절한 후 Fe(II) : H₂O₂를 2x10⁻⁴M : 5x10⁻⁴M, 4x10⁻⁴ M : 1x10⁻³M, 7x10⁻⁴M : 2x10⁻³M로 각각 주입하여 그 처리효율을 비교한 결과 7x10⁻⁴M : 2x10⁻³M 비로 주입하였을 경우 최대 70% 가량이 반응 30분 이내에 분해되었다.

Photo-Fenton process는 Fenton process에서의 경우 보다 1,4-dioxane의 분해율이 훨씬 더 증가하여 90%이상의 분해율을 보인다. FeSO4의 주입량을 일정하게 유지하였을 경우 고 농도의 1,4-dioxane의 분해율을 높이기 위해서는 많은 양의 H₂O₂가 필요하게 되는데. 이 때 적정 주입비를 벗어나게 되면 철염이 오히려 UV를 차단하여 전체적인 반응속도가 느려지 고 분해효율이 떨어지게 된다. OH래디컬에 의한 1,4-dioxane의 분해중간생성물로 여러 가지 물질이 존재하는데, 본 연 구에서는 malonic acid, formic acid, acrylic acid를 확인하였다. 이 물질들은 OH래디컬의 추가적인 반응에 의해 최종적으로 H₂O와 CO₂로 변환한다.

실험결과, 1,4-dioxane의 분해에 있어 Photo-Fenton process는 sole Fe process나 일반적 인 Fenton process에 비해 훨씬 효율이 높으며, 반응이 30분 이내의 짧은 시간 안에 종결이 된다. Photo-Fenton process는 각종 난분해성 유기물질 및 독성물질의 처리에도 적용 가능 할 것으로 예상된다.



VI 참고문헌

- M. I. Stefan and J. R. Bolton "Mechanism of the Degradation of 1,4-dioxane in Dilute Aqueous Solution using the UV/Hydrogen Peroxide process", Environ. Sci. Technol. 32, 1588-1595, (1998).
- HSDB. Hazardous Substances Data Bank. MEDLARS Online Information Retrieval System, National Library of Medicine, (1985).
- 3. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Sheme (NICNAS) 1,4-dioxane Priority Existing Chemical No.7, (1998).
- McGrane, W. In proceedings of the Sixth International Symposium on Chemical Oxidation Technology for the Nineties; Vanderbilt University: Nashville, TN, (1996).
- 5. Adams, C. D.; Scanlan, P. A.; Secrist, N. D. Environ. Sci. Technol., 28, 1812, (1994).
- Roger R. Hill, Graham E. Jeffs, David R. Roberts "Photocatalytic degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 108, 55-58, (1997).
- V. Maurino, P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti and M. Vincenti, "Light-Assisted 1,4-Dioxane Degradation". Chemosphere, Vol. 35, (11), pp. 2675-2688, (1997).
- 8. Parales RE, Adamus JE, White N & May HD, "Degradation of 1,4-dioxane by an actinomycete in pure culture". Appl. and Environ. Microbiol. 60, 4527-4530, (1994).
- Sara L. Kelley, Eric W. Aitchison, Milind Deshpande, Jerald L. Schnoor and Pedro J. J. Alvarez, "Biodegradation of 1,4-dioxane in planted and unplanted soil: effect of bioaugmentation with amycolata sp. CB1190" Wat. Res. 35(16), pp. 3791-3800, (2001).
- Budavari, S.; O'Neil, M. J.; Smith, A.; Heckelman, P. E.; Kinneary, J. F. The Merck Index, 12th ed.; Merck & Co.,Inc.: Whitehouse Station, NJ, (1996).
- 11. Chemical Marketing Reporter (1988); Sax and Lewis (1993); Sittin (1991); USITC, (1994).
- 12. Howard PH. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, pp 216-221. (1990)
- 13. U.S. Department of Health and Human Services, Seventh Annual Report on Carcinogens, PB95-109781, p186, (1994).
- Matthew J. Zenker, Robert C. Borden & Morton A. Barlaz, "Mineralization of 1,4-dioxane in the presence of a structural analog", Biodegradation 11, 239-246, (2000).
- U. S. EPA. Integrated Risk Information System (IRIS) Online. Cover sheet for 1,4-dioxane. Office of Health and Environmental Assessment, U.S.EPA, Cincinnati, OH. Retrieved 1/95, (1995b).

- International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Overall Evaluations of carcinogenicity. An updating of Vols. 1 to 42, (1987).
- 17. Budavari, S.; O'Neil, M. J.; Smith, A.; Heckelman, P. E. (Eds.). The Merck Index, 11th ed. Rahway, N.J.: Merck & Co., Inc. (1989).
- Keith L. H, D. B. Walters. Compendium of Safety Data Sheets for Research and Industrial Chemicals. Part II. VCH Publishers, Deerfield Beach, p726. (1985).
- 19. Verschueren, K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd Ed. VanNostrand Reinhold Co., New York, 578-580, (1983).
- 20. Heukekekian, H.; Rand, M.C. Sewage Ind. Wastes, 27, 1040, (1955).
- 21. Swope, H. G.; Kenna, M. Sew. Ind. Waters Eng., 21, 467, (1950).
- Bernhardt D & Diekmann J, "Degradation of dioxane, tetrahydrofuran and other cyclic ethers by an environmental Rhodococcus strain". Appl. Microbiol. and Biothechnol. 36, 120–123, (1991).
- Burback, B. L. & Perry, "Biodegradation and biotransformation of groundwat er pollutant mixtures by Mycobactrium vaccae". Appl. and Environ. Microbiol. 59, 1025–1029, (1993).
- 24. Sock S. M, "A comprehensive evaluation of biodegradation as a treatment alternative for the removal of 1,4-dioxane". Master of Science Thesis. Clemson University (1993).
- Ali Safarzadeh-Amiri, James R. Bolton and Stephen R. Cater, "Ferrioxalate-Mediat ed Photodegradation of organic pollutants in contaminated water". Was. Res. 31, No. 4, pp.787-798, (1997).
- 26. Klecka, G. M.; Gonsoir, S. J. J. Hazard. Mater., 13, 161, (1986).
- Anderson T. A., Guthrie E. A. and Walton B. T., "Bioremediation in the rhizosphere" .Environ. Sci. Technol. 27, 2630–2636, (1993).
- Schnoor J. L., Licht L. A., McCutcheon S. C., Wolfe N. L. and Carriera L. H., "Phytoremediation of organic and nutrient contaminants". Environ. Sci. Technol. 29, 318–323A, (1995).
- 29. Burken J. G. and Schnoor J. L "predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees". Environ. Sci. Technol. 32. 81-92, (1998).
- Nair D. R. Burken J. G., Licht L. A. and Schnor J. L. "Miberalization and uptake of triazine pesticide in soil-plant systems". J. Environ. Eng. 119. 842-854, (1992).
- Newman L. A. "Plant enzymes set for bioremediation field study". Environ. Sci. Technol. 29, 18A, (1995).
- 32. Colbert S. F., Hendson M., Ferri M. and S초개소 M. N. "Enhanced growth and activity of a biocontrol bacterium genetically engineered to utilize salicylate". Appl.

Environ. Mocrobiol. 59, 2071-2076, (1993).

- Ollis D. "Comparative aspects of advanced oxidation process". Emerging Technologies in Waste Management II, ACS Symposium Series 518. Washington, DC, 18-34, (1993).
- Santiago Esplugas, Jaime Gimenez*, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodriguez. "Comparision of different advanced oxidation process for phenol degradation". Water Research 36, 1034–1042, (2002).
- Legrini O, Oliveros E, Braun AM. "Photochemical processes for water treatment". Chem Rev, 671–698, (1993).
- 36. 한국수자원공사. "난분해성 유기물 저감방안". (2001).
- 37. 이경혁·이성철, "자외선을 이용한 소독 및 유기물 제거기술". 첨단환경기술 제10권, (2002).
- Joon-Wun Kang, Kyung-Hyuk Lee, "A Kinetic Model of the Hydrogen Peroxide/UV Process for the Treatment of Hazardous Waste Chemicals". Environmental Engineering Science. 17(4), (1998).
- 39. 서용칠 외 산업폐기물처리 신광문화사. p331-347.
- Venkatandri R, Peters W. R. "Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydro gen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis". Haz Waste Haz Mater. 10(2), 107-149, (1993).
- Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B. "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals(· OH/O ·) in aqueous solution". J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513-5185, (1988).
- 42. Bolton J. R. and Cater S. R. "Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminaed water: An introduction". In Surface and Aquatic photochemistry(Edited by Heltz G., Zepp R. G. and Crosby D.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL. p467-490, (1994).
- Hunt J. P. and Taube H. "The photochemical decomposition of hydrogen peroxide. Quantum yields, tracer and fractionation effects". J. Am. Chem. Soc. 74, 5999-6002, (1952).
- 44. Weeks J. L. and Matheson M. S. "The primary quantum yield of hydrogen peroxide decomposition". J. Am. Chem. Soc. 78, 1237-1278, (1956).
- 45. D. Georgiou*, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos. "Degradation of Azo-React ive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide". Dyes and Pigments 52, 69-7, (2002).
- Fenton H. J. H. "Oxidation of tartaric acid in presence of iron" J. Chem. Soc. 65, 899, (1894).

- 47. F. Haber and J. J. Weiss, Proc. R. Soc. London, Ser. A 147, 332, (1934).
- 48. Walling C. "Fenton's reagent revisited". Acc. Chem. Res. 8, 125-131, (1975).
- 49. Walling and A. Goosen, J. Am. Chem. Soc. 95. 2987, (1973).
- 50. J. De Latt and H. Gallard, Environ, Sci, Technol., 33,2726, (1999).
- 51. S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. jr. Payawan, M Straub, M. Womer, and A. M. Brun, J, Phys. Chem. A, 102, 5542, (1998).
- 52. Haber, F., and Weiss, J. "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salt". Proc. Soc. London, A 147, p332-351, (1934).
- 53. 유연호, "펜턴산화와 활성슬러지 공정을 이용한 TMAH 함유폐수의 처리". 인하대학교 대학원 석사학위 논문, (1998).
- 54. Bauer R, Fallmann H. "The photo-Fenton oxidation-a cheap and efficient wastewater treatment method". Res Chem Intermed 23, 341-354, (1997).
- 55. Maletzky P, Bauer R. "The photo-Fenton method-degradation of nitrogen containing organic compounds". Chemosphere 37(5), 899-909, (1998).
- 56. Krutzler T, Bauer R. "Optimazation of a photo-Fenton prototype reactor". Chemosphere 38(11), 2517-2532, (1999).
- 57. Lipczynska-Kochany E. "Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenze ne by means of the Fenton reaction". Chemosphere 22(5-6), 529-539, (1991).
- Braun AM. "Advanced oxidation technologies, CUTEC 2. Fachtagung Nassoxidative Wasserbehandlung", 4-5 September. Clausthal-Zellerfeld, (1995).
- 59. 박선구, 물 중에서 1,4-dioxane의 분석법 신뢰도 구축, 국립환경연구원, (2004).
- 60. Bigda, R. J. Fenton's chemistry : an effective advanced oxidation process. Environ. Technol. May / June:34-39, (1996).
- Huang, C. P., C. Dong and Z. Tang. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management. 13:361-377, (1993).