

자외선 조사에 의한 벤젠의 광증감 산화처리에 관한 연구

이춘식 · 이동근*

경상대학교 대학원 환경보전학과

*경상대학교 화학공학과/대학원 환경보전학과, 환경보전연구소

(1998년 9월 22일 접수, 1998년 12월 15일 채택)

Photo-sensitized oxidation of benzene in water under UV irradiation

Chun Sik Lee, Dong-Keun Lee*

Dept. of Environmental Protect Eng., Graduate School Gyeongsang National Univ.

*Dept. of Chem. Eng./ Dept. of Environmental Protect Eng., Res. Inst. Environ. Prot., Gyeongsang National Univ.

요 약

광증감제로서 과황산 이온, 황산 이온, 질산 이온, 아질산 이온 및 염소 이온을 이용한 반응조건하에서 수용액중 벤젠의 광증감 산화반응을 조사하였다. 과황산 이온이 가장 효과적인 광증감제로 나타난 반면, 황산 이온 및 아질산이온은 벤젠의 광증감 산화반응에 증감역할을 수행하지 못하였다. 아질산 이온은 다른 이온과 공존할 때 생성된 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 소멸시켜 벤젠의 광증감 산화반응을 저해하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT : The photo-sensitized oxidation of benzene in water was investigated under various reaction conditions using persulfate, sulfate, nitrate, nitrite and chloride ions as sensitizers. Persulfate ion was proved to be the most effective sensitizer, while sulfate and nitrite could not play any sensitizing role on the benzene photooxidation. When exited together with other ions, the nitrite ion inhibited the photooxidation of benzene by quenching the produced hydroxyl radicals.

1. 서 론

상수원수중의 미량 유해유기오염물질은 기존 정수처리공정으로 정수처리시 처리에 어려움이 있어 새로운 정수처리법에 관한 연구가 진행되고

있다[1].

자외선을 이용한 정수처리법으로 직접 광분해(Direct-Photolysis)[2]와 자연수중에 존재하고 있는 이온물질, 휴민물질, 무기물질 등을 광증감제(Photo-Sensitizers)로 이용하는 간접 광분해(Indirect-

Photolysis)의 일종인 광증감 산화반응(Photo-Sensitized Oxidation)을 들 수 있다[3,4]. 직접 광분해에 의한 수처리는 처리대상 물질의 최대 광흡수여기 파장에 의한 자기분해(Self-decomposition)와 광조사에 의해 수용액내에서의 활성 화학종을 이용한 산화반응을 통하여 진행된다.

1980년대 이후 광분해에 대한 연구는 간접 광분해에 대해 중점적으로 행하여지고 있다. 수환경중에 존재하는 다양한 물질을 이용하는 간접 광분해는 용존물질인 이온물질[2-10]과 현탁물질인 휴민물질[4]등이 자외선의 광에너지를 흡수하고 그 결과 생성되는 활성 화학종에 의해서 기질(유해화학물질 등)이 산화되는 광분해 반응이다. 특히 간접 광분해는 낮은 광에너지에서도 그 실효성이 증명되고 있다[2-11]. 간접 광분해에 기여하는 용존이온성 물질로는 과황산 이온[5], 황산 이온[6], 질산 이온[6], 아질산 이온[7,8], 염소 이온[8], 및 금속이온(제이철이온, 구리이온, 망간)[9]등이 알려져 있다. 또한 유기물질로는 Monika등[10]의 연구결과에 의하면 Diphenylamine, Tryptophan 및 Skatole등이 있으며, 최근 자연수중의 추출된 단백질등도 광증감제로 작용이 확인되었다. 그리고 Yunfu와 Joseph[11]은 2,4-D의 무기화에 있어 자연수중에 존재하는 Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{4+}$ 의 무기이온이 광증감 역할을 수행함을 밝혔다.

화학공업에서 여러 가지 화학물질들을 생산하기 위한 중간 물질로서 널리 사용되어지는 벤젠(C_6H_6)은 지표수 및 지하수에서도 검출되는데, 우리나라 먹는물 기준에서는 그 허용치가 0.01 mg/l 이하이다. 주로 우수에 의해 침전하거나 화학공장의 폐수로부터 발생되어지는 것이 보통인데, 일부는 도시하수나 오물처리장 등에서도 발생되어질 가능성이 있다[12]. 미국의 4개 도시에 공급되는 음용수 공급원에서 $0.1-0.3 \mu\text{g/l}$ 의 농도로 검출된 바 있으며[13], 캐나다에서는 $0.01 \mu\text{g/l}$ 의 농도로 검출되었다고 보고된 적이 있다[14].

따라서 본 연구에서는 이온물질중 과황산이온($S_2O_8^{2-}$), 황산이온(SO_4^{2-}), 아질산이온(NO_2^-), 질산이온(NO_3^-), 염소이온(Cl^-)을 광증감제로 이용하여 벤젠의 광증감 산화반응(Photo-sensitized oxidation)을

수행하였으며 그 결과를 직접 광분해(Photolysis)와 비교·검토하였다. 이를 통하여 정수처리기술에 대한 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험장치 및 분석방법

2.1 재료

반응물질인 벤젠(HPLC용, DUKSAN, 99.5%)은 이온성 물질이 제거된 초순수로 희석하여 약 2일간 교반 후 반응물질로 사용하였다. 반응물질로 사용된 벤젠의 농도범위는 약 0.1 mg/l 부근으로 조제하여 사용하였다. 그리고 자연수중에는 광증감 반응(Photo-sensitization)을 수행하는 이온물질이 다양하게 존재하고 있지만 본 실험에서는 과황산이온($S_2O_8^{2-}$), 황산 이온(SO_4^{2-}), 아질산 이온(NO_2^-), 질산 이온(NO_3^-), 염소 이온(Cl^-)을 대상으로 실험이 진행되었다. 이온 물질의 농도는 자연수중에 존재하는 농도범위로 각각 과황산칼륨($K_2S_2O_8$), 황산칼륨(K_2SO_4), 아질산칼륨(KNO_2), 질산나트륨(KNO_3), 염화칼륨(KCl)을 광증감 이온물질의 전구체(Precursor)로 사용하였다.

2.2 실험장치 및 분석

2.2.1 장치

광증감 산화반응에 사용된 실험장치는 파이렉스 재질 1리터 용량의 회분식 반응기(ACE Glass INC. 7840)로서, 반응기 중앙에는 저압 수은 램프(15W, SANKYO DENKI INC.)를 잠입할 수 있는 수냉각 방식의 석영관이 설치되어 있다.

15W 저압수은 램프의 스펙트럼 특성은 Fig. 1과 같다. 저압수은 램프는 안정기를 부착하여 안정된 광조사가 되도록 하였으며, 또한 벤젠은 휘발성 유기 오염물질이므로 광반응중에 휘발손실을 방지하기 위하여 광반응기를 완전히 밀폐시켜 실험이 진행되도록 하였다. 장치 모형을 Fig. 2에 나타내었다.

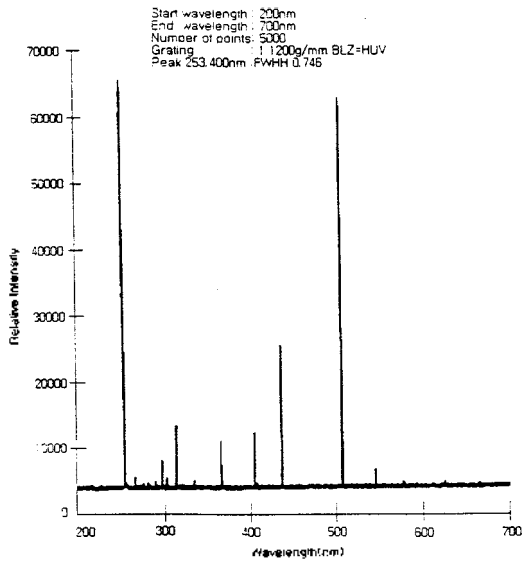


Fig. 1. Emission spectrum of 15W low pressure mercury lamp. (Photon intensity : $0.017\text{mW-s/cm}^2 \sim 0.018\text{mW-s/cm}^2$)

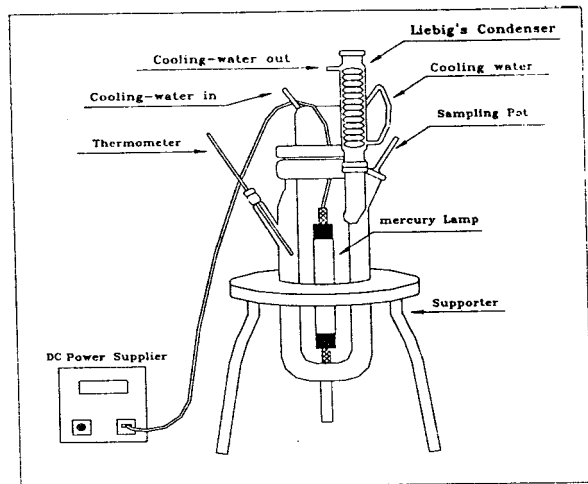


Fig. 2. Scheme of photolysis reactor system.

2.2.2 분석

광중압 산화반응에 의한 벤젠의 농도변화를 분석하기 위하여 2분 간격으로 반응기에서 채취된 시료는 가스크로마토그래프 분석을 위한 전처리 설비 Purge & Trap(Tekmar 3000)을 이용하여 FID 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(Hewlett Packard, HP6890 Series)로 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 직접 광분해 반응

3.1.1 벤젠농도의 영향

Fig. 3에는 광중압 산화반응에 관여하는 이온 물질이 존재하지 않은 상태에서 벤젠의 직접광분해 결과를 초기농도의 변화에 따라 나타내었다.

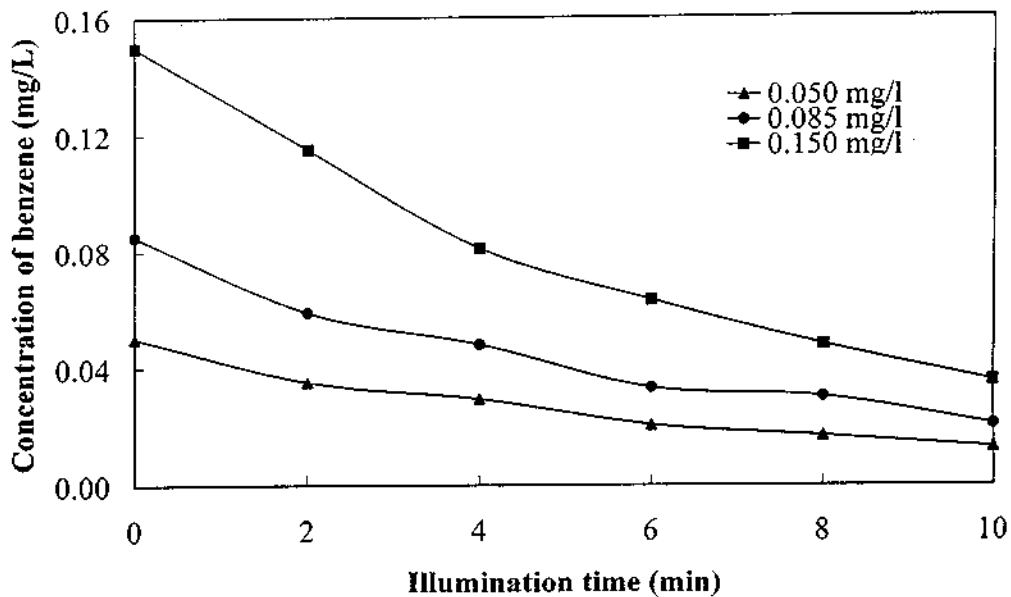


Fig. 3. Direct photolysis of benzene at different initial concentrations.

Fig. 3를 검토하여 보면 반응물질인 벤젠의 초기 농도를 각각 0.05mg/l, 0.085mg/l, 및 0.15mg/l으로 하여 광조사 시간에 따라 반응시켰을 때 초기 반응물질의 농도가 클수록 절대적인 제거량은 증가함을 알 수 있다. 그리고 초기에는 벤젠의 농도감소가 빠르게 진행되나 시간이 증가함에 따라 그 속도가 상대적으로 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 벤젠의 직접광분해 반응속도가 수중에 존재하는 벤젠의 농도에 비례함을 암시하고 있으며, 벤젠의 직접광분해는 자기 광흡수 여기분해(식 1)와 수용액내에서의 활성라디칼에 의한 산화분해(식 2)의 결과로 판단된다.

수용액상에서의 광반응에 관여하는 반응물질의 흡광에 의한 자기 광흡수 여기분해 및 활성라디칼의 생성은 다음과 같다.

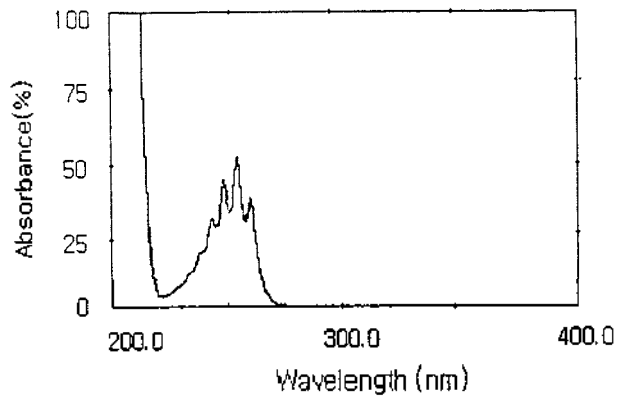
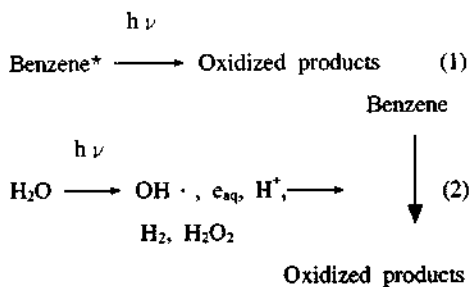


Fig. 4. Light absorption spectrum of benzene.

Fig. 4에는 벤젠의 광흡수 스펙트럼을 나타내었다. 최대 광흡수가 254nm에서 이루어지며 좌우로 섬세한 모양의 흡수띠를 나타내었다. 이는 최대 광흡수 파장이 램프의 주파장과 거의 일치하고 있으며 식(1)에 의해 벤젠의 자기 광흡수 여기분해 가능성을 보여주고 있다.

또한 초기농도에 따른 직접 광분해를 광조사 시간을 횡축, $-\ln(C_t/C_0)$ 를 종축으로 하여 나타내어 본 결과 직선성을 나타내었으며, 따라서 벤젠의 직접광분해 반응은 1차 반응에 따름을 알 수 있었다 (Fig. 5).

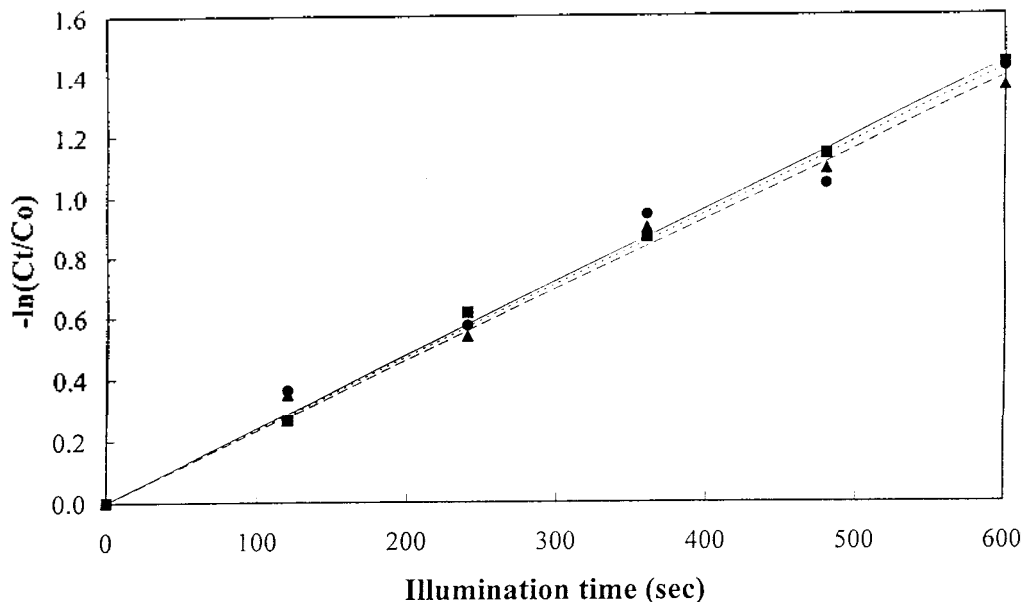


Fig. 5. Semi-log plots of benzene concentration versus time.

Table 1. Rate constants at different initial concentrations of benzene.

Benzene concentration (mg/L)	Rate constant (sec ⁻¹)
0.050	0.0023
0.085	0.0023
0.150	0.0024

Fig. 5의 결과를 보면 반응물질인 벤젠의 농도를 0.050mg/L, 0.085mg/L 및 0.150mg/L으로 증가시켜 광분해 반응을 하였을 때 벤젠의 제거속도 상수는 반응물질의 농도에 관계없이 거의 일정한 것으로 나타났다(Table 1).

3.1.2 수용액의 pH에 의한 영향

Fig. 6에는 벤젠의 초기농도가 0.1 mg/L인 경우 pH의 변화에 따른 광분해 반응실험 결과를 나타내었다.

Fig. 6의 실험결과를 보면 액성이 산성 > 알칼리 > 중성영역의 순으로 농도변화가 크게 나타났다. Fig. 6의 결과를 1차 반응속도식으로 Plot하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과를 보면 중성영역에서 보다 산 및 알칼리 영역에서 반응물질인 벤젠의 광분해 속도가 높음을 나타내고 있으며, 산성, 알칼리, 중성영역에서의 반응속도 상수를 Table 2에 정리하였다.

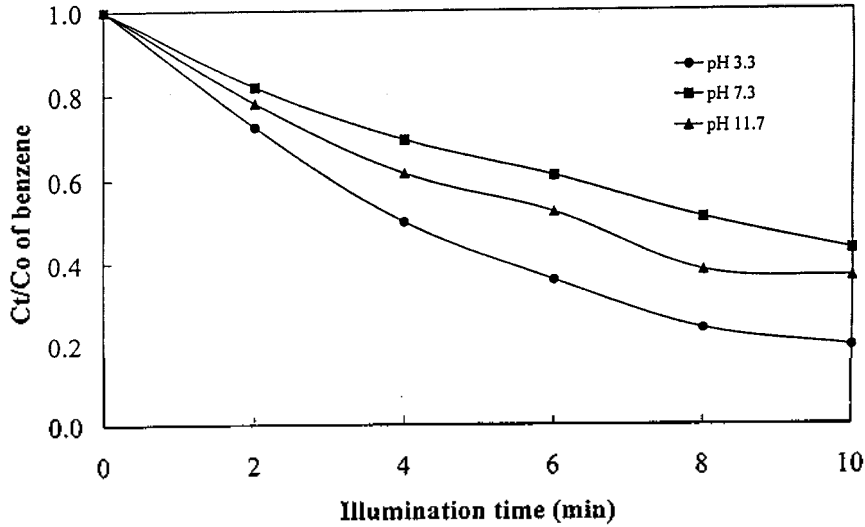


Fig. 6. Photolysis of benzene at different pH values.

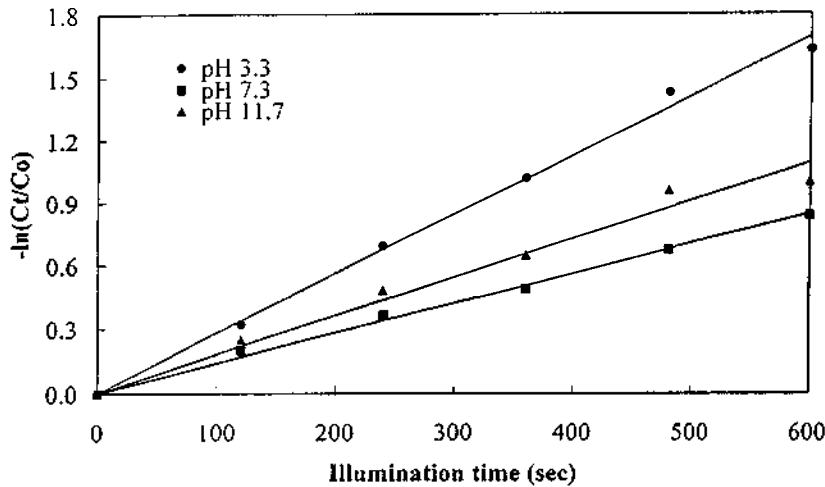


Fig. 7. Semi-log plots of benzene concentration versus time at different pH values.

Table 2. Rate constants at different pH values.

pH	Rate constant(sec ⁻¹)
3.3	0.0028
7.3	0.0014
11.7	0.0018

3.1.3 용존산소에 의한 영향

Fig. 8에는 광분해반응에 대한 용존산소의 영향을 검토하기 위하여 반응액을 질소가스로 처리하여 용존산소를 제거한 반응조건과 초고순도 산소를 이용하여 2시간 포화시킨 후 광분해 반응실험을 실시한 결과를 나타내었다. 초기 용존산소의 농도가 증가할수록 벤젠의 제거효율은 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

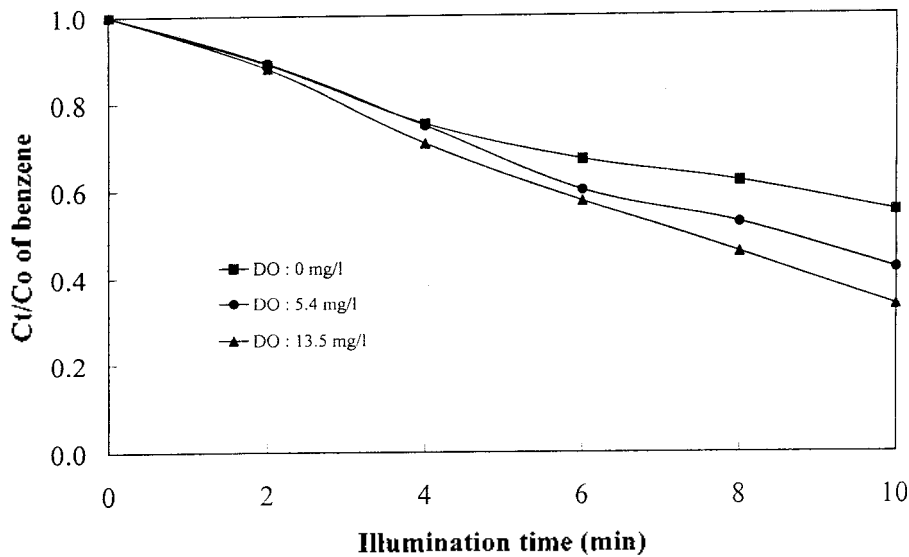


Fig. 8. Effects of dissolved oxygen on benzene photolysis. (initial benzene concentration= 0.1 mg/L)

이와같은 결과는 용존산소가 활성화작용의 생성을 증가시키는 결과로 판단된다.

3.2 광증감 산화(Photo-sensitized oxidation) 반응

3.2.1 증감제별 벤젠의 광증감 산화분해

Fig. 9에는 증감효과를 수행하는 이온물질을 단일농도로 하여 벤젠을 대상물질로 광증감 산화반응의 결과를 나타내었다.

간접 광분해는 이온물질에 의한 광증감 산화반응으로서 직접광분해에 의한 벤젠 제거효과와 이온물질에 의한 증감효과로서 나타나는데, 자기 광흡수 여기분해와 활성라디칼의 생성에 따른 반응물질인 벤젠의 분해반응이다.

증감제로서 이온물질인 과황산 이온(2 mg/L),

황산 이온(10 mg/L), 질산 이온(5 mg/L), 아질산 이온(2 mg/L), 염소 이온(10 mg/L)을 각각 주입하여 0.1 mg/L의 벤젠 수용액을 광증감 산화분해시켜 직접광분해와 비교 검토한 Fig. 9의 결과를 보면, 과황산 이온에 의한 증감효과는 크게 나타나고 있으나 아질산 이온 및 황산 이온에 의한 증감효과는 나타나지 않았다.

이와같은 결과는 과황산이온의 경우 화합물내의 -O-O-결합이 약하므로 쉽게 분해되어 활성화작용인 황산 음이온 라디칼이 충분히 생성되므로 벤젠이 효과적으로 제거된 것으로 판단된다(식 3). 그리고 질산 이온의 경우 직접 광분해의 경우와 비교해보면 약간 제거효율이 증가하였는데 이것은 광원으로 부터 방출되는 질산 이온의 광흡수여기 파장(310nm)의 빛이 약하므로 벤젠이 부분적으로 분해

된 것으로 판단된다(식 4). 그러나 아질산 이온의 경우 광원으로부터 방출되는 350nm부근의 파장에 의해 여기되어 Hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)이 생성되어 벤젠의 분해에 관여되어야 하지만 Bilski등[8]에 의해 밝혀진 식(6, 7)과 같이 활성화화종의 소멸반응으로 인하여 벤젠의 산화분해에 관여되지 못한 것으로 판단된다.

또한, 황산 이온의 경우 이온물질을 여기시킬 수 있는 파장의 빛이 광원(15W 저압수은등)으로 부

터 방출되지 못하기 때문에 벤젠의 분해에 거의 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

염소이온의 경우 광원으로부터 방출된 파장에 의해 여기되어질 수 없지만 Glaze등[15]에 의해 제안된 식(11)과 같이 수용액중에 생성된 활성화화종이 염소이온에 영향을 미치므로서 산화력을 지닌 다양한 염소산의 생성에 의해 부분적으로 벤젠의 분해에 관여된 것으로 생각된다.

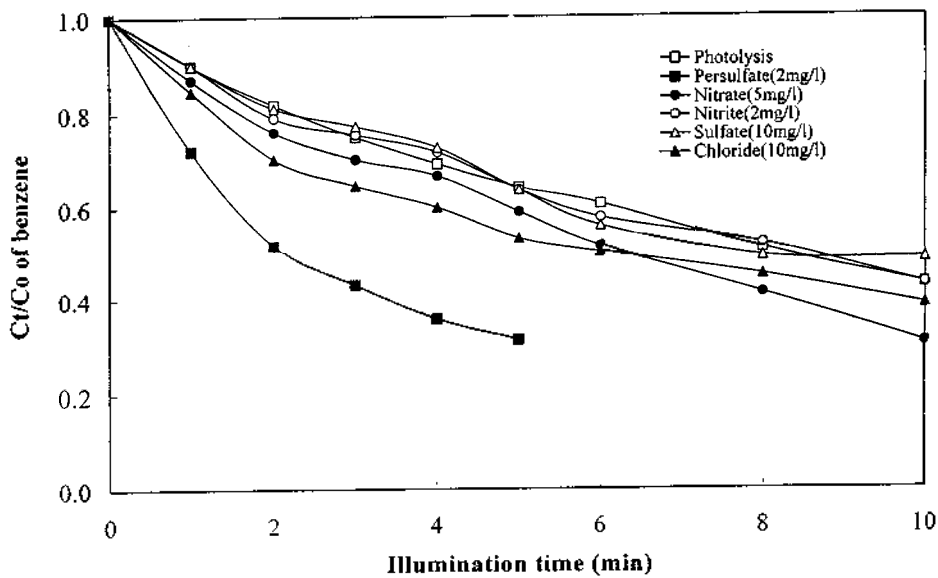


Fig. 9. Effects of ionic sensitizers on the photo-sensitized oxidation of benzene.

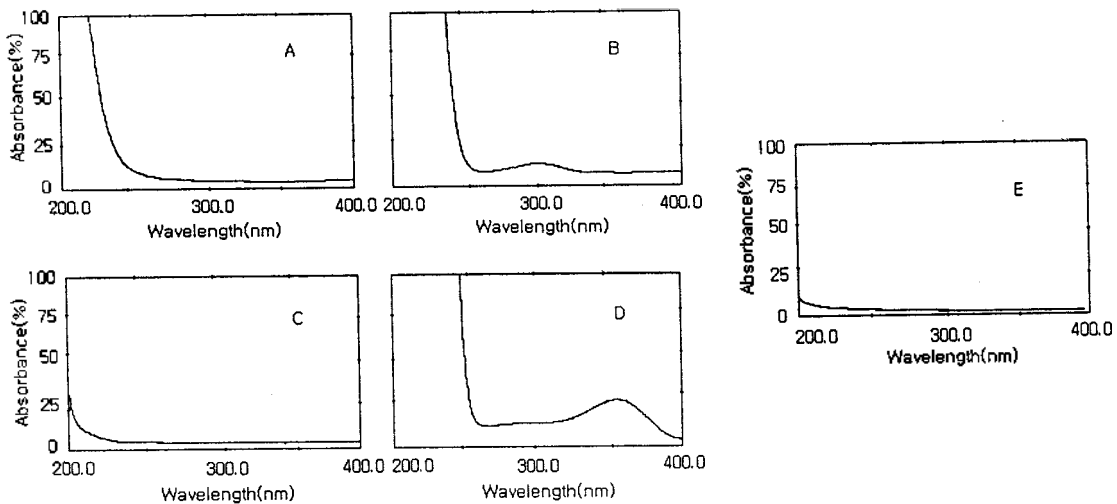


Fig. 10. Light absorption spectra of Persulfate(A), Nitrate(B), Chloride(C), Nitrite(D) and Sulfate(E).

이와같이 이온물질에 의한 증감효과는 유기물질의 산화에 관여하는 주요 활성화학종의 역할에 의해 나타나는데 과황산 이온 및 질산 이온에 의한 Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)의 생성 메카니즘은 다음 식(3)~식(4)과 같으며[5, 6], 아질산 이온에 의한 Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)의 생성 및 소멸 메카니즘(식 5-10) 및 염소이온의 관여반응을 식(11)에 나타내었다.

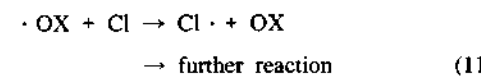
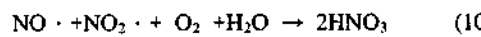
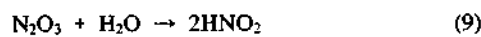
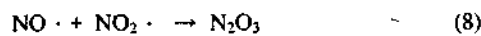
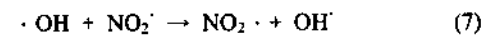
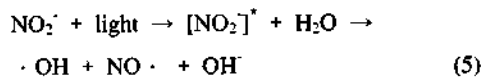
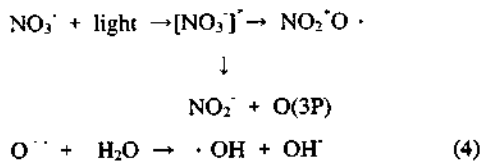
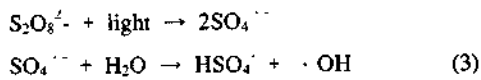


Fig. 11 및 Fig. 12에는 이온물질별로 광증감 산화 반응을 실시하였을 때 반응조내 pH 및 용존 산소 변화를 각각 나타내고 있다. pH는 반응시간이 경과되면서 초기에 급격히 낮아지는 경향을 보였으며 용존산소의 경우도 초기에 급격히 감소되는 경향을 나타내었다.

그러나 반응시간의 증가에 따라 아질산 이온의 경우 다른 이온물질의 경우 보다 반응시간 10분부터 pH 5.5를 유지하였고, 질산 이온의 경우는 반응시간 10분 후 부터는 pH가 완만히 증가하는 경향을 나타내었다.

이는 질산 이온이 광증감 이온으로서 작용한 후 아질산이온으로 전환 되므로서 나타난 결과로 생각된다. 이를 확인하기 위해서 반응중의 질산 이온 및 아질산 이온의 농도변화를 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 반응용액중의 용존산소 변화는 직접광분해 반응 및 광증감 반응에 있어 모두 감소하는 경향을 나타내었다.

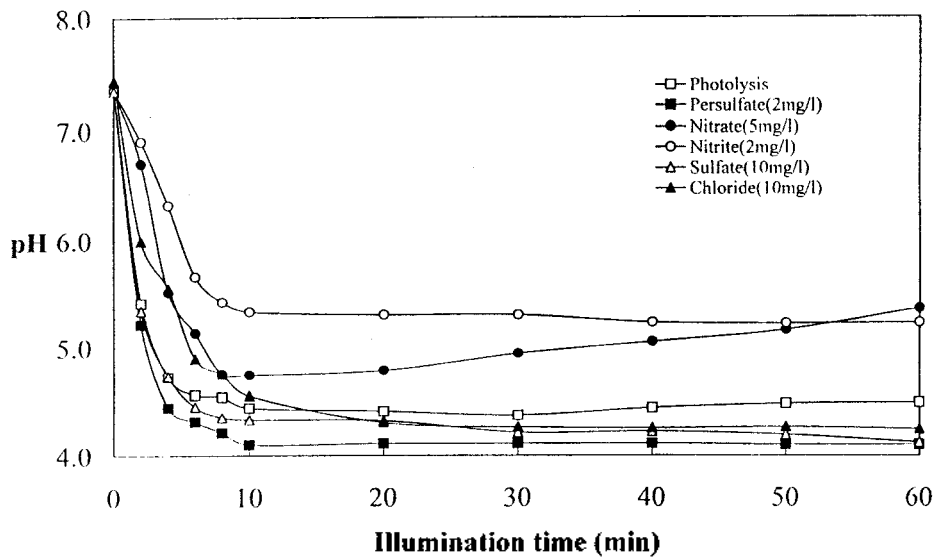


Fig. 11. pH changes during photo-sensitized oxidation of benzene.

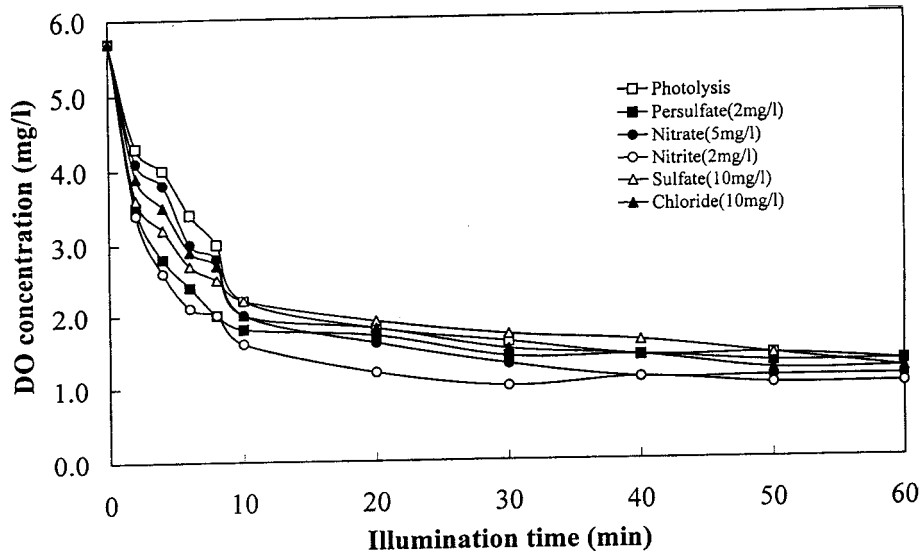


Fig. 12. Changes in dissolved oxygen concentration during photo-sensitized oxidation of benzene.

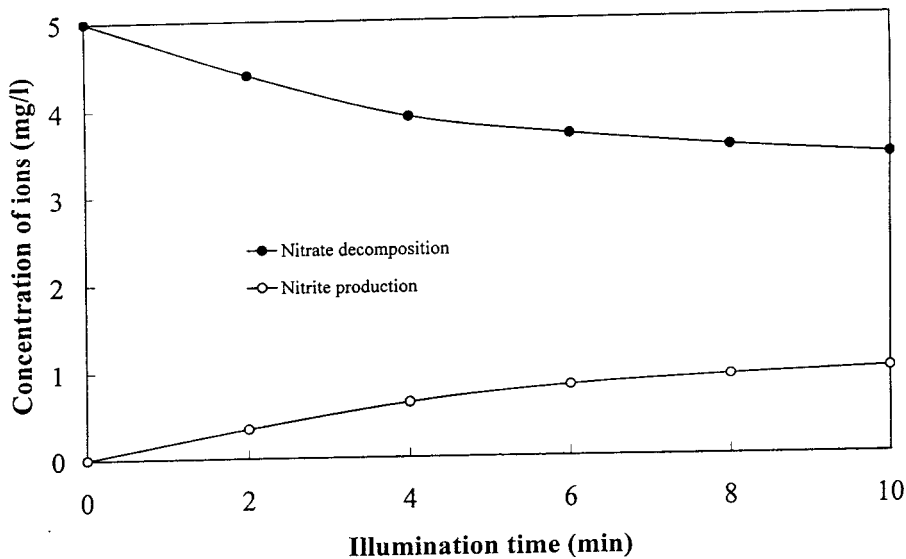


Fig. 13. Nitrate decomposition and nitrite production during photo-sensitized oxidation of benzene.

3.2.2 광증감계의 농도에 대한 영향

광증감 산화분해를 직접 광분해와 비교한 결과(Fig. 9) 과황산 이온에 의한 증감효과만이 확연히 나타났다. 이에 따라 광증감계의 농도에 대한 영향을 검토하기 위하여 과황산 이온을 1 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L, 8 mg/L의 농도로 순차적으로 증가시켜 광증감 산화반응을 수행한 결과를 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 14의 결과를 보면 과황산 이온의 농도가 증가함에 따라 광증감 산화 효율이 증가됨을 알 수 있었는데, 이는 광증감 산화반응에 의한 hydroxy radical의 생성은 과황산 이온의 농도에 비례하여 생성되어지고 생성된 hydroxy radical은 결국 벤젠의 산화 반응에 기여한 것으로 생각된다.

Fig. 15에는 Fig. 14의 결과를 1차반응 속도식으로 나타내었다.

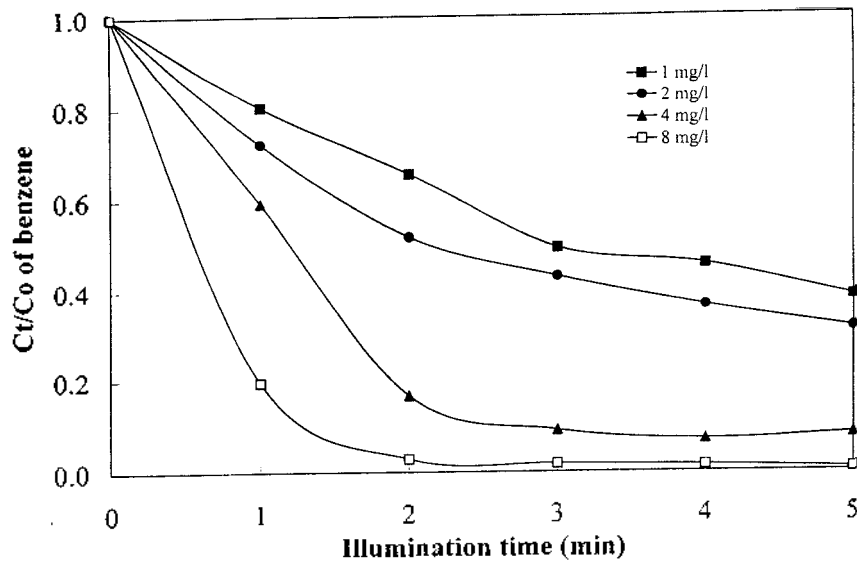


Fig. 14. Photo-sensitized oxidation of benzene at different initial concentrations of persulfate.

Fig. 15의 결과를 보면 과황산 이온의 농도가 낮을 경우에는 (1mg/L, 2mg/L) 그 제거속도는 1차 반응 속도식을 따르나 농도가 더욱 증가하게 되면 1차반응과 일치하지 않음을 알 수 있다. 따라서 과

황산 이온의 농도가 높을 경우 광증감 산화반응은 직접 광분해 반응과는 다른 경로를 통하여 진행됨을 알 수 있다.

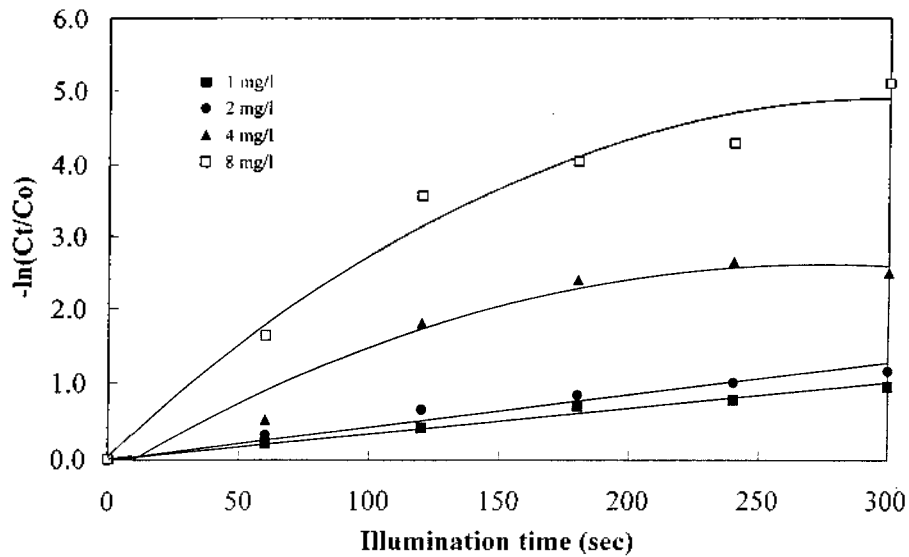


Fig. 15. Semi-log plots of benzene concentration versus time at different persulfate concentrations.

3.2.3 증감제의 공존효과

Fig. 16에는 증감효과를 수행하는 이온물질을 혼합하여 직접 광분해와 비교 실험한 결과를 나타내었다.

Fig. 16의 결과를 검토하여 보면 아질산 이온의 존재 유무에 따라 벤젠의 제거효과는 크게 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 과황산 이온이 단독으로 존재할 때는 증감효과를 크게 나타낸 결과와는 큰 대조를 나타내고 있는데 아질산 이온

이 공존하고 있을 때는 직접 광분해 반응에 의한 벤젠의 제거 효과에 비하여 도리어 낮게 나타났다.

이와같은 결과는 Strangroom등[7]의 연구결과인 아질산 이온 증감효과와는 상반된 결과로서 아질산 이온이 광증감 산화반응의 공존시 억제작용을 하고 있음을 나타낸다. 이는 Bilski등[8]에 의해 밝혀진 아질산 이온이 다음 식(6)-식(7)에 의해 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)을 소멸시키는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

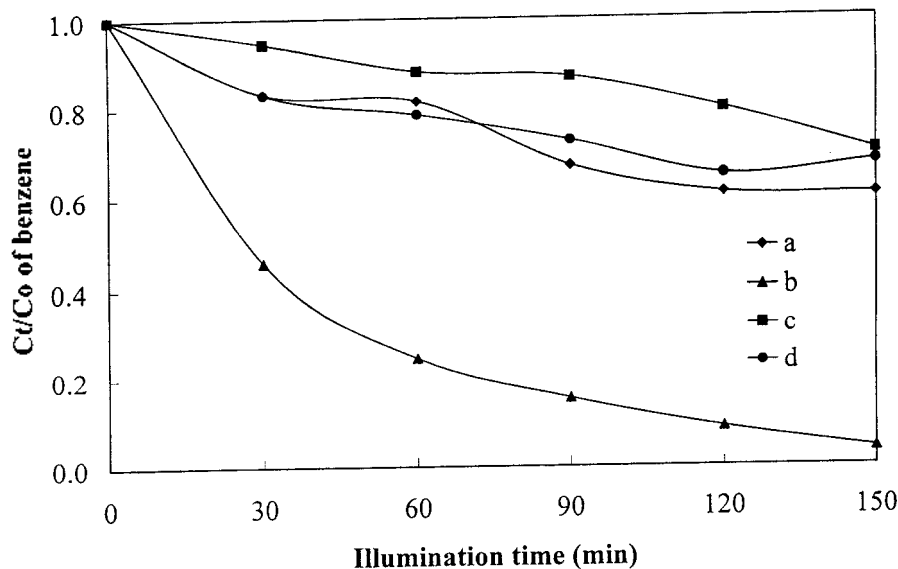


Fig. 16. Photo-sensitized benzene oxidation under the presence of nitrite ion with other ions (a : Photolysis, b : Persulfate(2mg/L), c : Persulfate(2mg/L) + Nitrite(2mg/L), d : Persulfate(2mg/L) + Sulfate(10mg/L) + Nitrate(5mg/L) + Nitrite(2mg/L) + Chloride(10mg/L)).

4. 결론

광분해 반응기를 이용한 자연수중에 존재하는 이온물질별 광증감 산화반응의 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 수용액중의 벤젠은 직접 광분해 및 이온물질에 의한 광증감 산화 반응에 의해 효율적으로 제거되어짐을 알 수 있었고, 수중의 벤젠농도가 증가할수록 반응초기 벤젠의 절대 제거량은 증가하였다.

2. 직접 광분해 반응은 1차반응에 의해 진행되었으며, 산성, 알카리, 중성의 순으로 벤젠의 제거속도가 크게 나타났다. 또한 수용액내 용존산소는 벤젠의 광분해반응의 효율을 증가시키는 것으로 나타났다.

3. 이온물질별 광증감 산화반응에서 과황산 이온의 증감효과를 확인 할 수 있었으나, 질산 이온 및 염소 이온의 경우 미미한 광증감 효과를 나타내었다. 아질산 이온과 황산 이온은 증감효과를 나타

내지 못하였다.

4. 광증감 산화반응에 있어 반응조내 수용액의 pH 및 용존산소는 반응초기에 급격히 감소되는 경향을 나타내었다.

5. 광증감 효과를 나타낸 과황산 이온은 그 농도의 증가에 따라 증감효과도 증가하였으며, 광증감 산화반응에서 아질산 이온의 공존시 아질산 이온이 저해작용을 함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 ERC인 청정기술연구센터(Clean Technology Center)의 부분적인 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 환경부 : 고도정수처리시스템 개발(1993).
2. Zepp, R. G. and Cline, D. M. : Environ. Sci. Technol., 11, pp359-366(1977).
3. Guillaume, D., Morvan, J. and Martin, G. : Environ. Sci. Technol. Lett., 10, pp491-500(1989).
4. 河口英樹 : 水環境學會誌, 18, No. 4, pp.270-273(1995).
5. Kolthoff, I. M., Miller, L. K., : J. Am. Chem. Soc., 73, pp.3055-3059(1951).
6. Zeep, R. G. : Environ. Sci. Technol., 21, pp.443-450(1987).
7. Stangroom, S. J., Macleod, C. L. and Lester, J. N. : Wat. Res., 32, 3, pp.623-632(1998).
8. Bilski, P., Chignell, C. F. Szycliński, J., Borkowski, A., Olksy, E. and Reszka, K. : J. Am. Chem. Soc., 114, pp.549-556(1992).
9. Bruce, C. F. and Jurg, H. : Environ. Sci. Technol., 21, pp.957-964(1987).
10. Monika, H. and Otto, H. : Environ. Sci. Technol., 23, pp.1306-1307(1989).
11. Yunfu, S. and Joseph, J. : Environ. Sci. Technol., 27, pp.304-310(1993).
12. Wolfe, M. A. : J. Archives of Industrial Health, 14, 387(1956).
13. National Research Council : Drinking water and health, Washington, DC, National Academy of Sciences(1977).
14. Holliday, M. : Health and Welfare Canada, Ottawa, Environmental Health Directorate Report No. 79-EHD-40(1978).
15. William H. Glaze, John F. Kenneke, and John L. Ferry, : Environ. Sci. Technol., 27, pp.177-184(1993).