

## 수용액에서 UV를 이용한 광증감 산화반응시 증감제에 따른 증감효과에 관한 연구

이춘식 · 이동근\*

경상대학교 대학원 환경보건학과

\*경상대학교 화학공학과/대학원 환경보건학과, 경상대학교 환경보건연구소

(1998년 9월 28일 접수, 1998년 12월 18일 채택)

### Sensitized effects of photo-sensitized oxidation in water under UV irradiation

Chun Sik Lee and 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

수용액에서 벤젠의 광증감 분해반응을 증감제로서 과황산 이온, 질산 이온, 아질산 이온, 황산 이온, 염소 이온을 이용하여 수행하였다. 과황산 이온, 질산 이온 및 아질산 이온은 벤젠의 광산화 분해 반응에서 증감효과를 나타내었으나, 황산 이온 및 염소 이온은 증감효과를 나타내지 못하였다. 아질산 이온의 경우 농도가 증가함에 따라 벤젠의 광증감 분해반응 효율은 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였으며, 이는 생성된  $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 아질산 이온에 의해 소멸되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 아질산 이온은 다른 이온과 공존할 때 벤젠의 광증감 산화분해 반응을 저해하는 것으로 나타났다. 반응 중간생성물로는 phenol과 biphenyl이 확인되었다.

**ABSTRACT** : Photo-sensitized oxidation of benzene in aqueous solution was conducted with persulfate, nitrate, nitrite, sulfate and chloride as sensitizers.

In the photo-sensitized oxidation of benzene persulfate, nitrate and nitrite could act as sensitizers, while no detectable effects could be observed with sulfate and chloride. With increasing nitrite concentration the photo-sensitized oxidation of benzene ran through a maximum value and decreased thereafter with increasing nitrite concentration. A build-up of nitrite ions seemed to scavenge hydroxyl radicals. When nitrite was present with other ions, nitrite inhibited the photo-sensitized oxidation of benzene. Phenol and biphenyl were identified as intermediate.

## 1. 서 론

상수원수중 미량 유해 유기오염물질에 대한 처리법으로서 태양광, 자외선-가시광선 램프를 이용한 직접 광분해(Direct- Photolysis)[1]와 자연수중에 존재하고 있는 이온물질, 휴민물질, 무기물질 등을 광증감제(Photo-Sensitizers)로 이용한 자외선-가시광선 영역에서의 광증감 산화반응(Photo- Sensitized Oxidation)과 같은 간접 광분해(Indirect-Photolysis)에 관한 연구가 진행되고 있다[2,3].

태양광 및 자외선을 이용한 직접 광분해에 의한 수처리는 처리대상 물질의 최대 광흡수 여기파장에 의한 자기분해(Self- decomposition)와 광조사에 의해 생성된 활성화합종에 의한 산화반응에 의존하게 되나 그 실효성은 그다지 크지 못하다[2]. 1980년대 이후의 광분해 연구는 직접광분해 보다는 간접 광분해에 대해 중점적으로 행하여지고 있다. 광증감산화는 수환경중에 존재하는 다양한 용존물질이 특정파장의 빛을 흡수하여 여기된 후 바닥상태로 돌아가면서 수중에 전달하는 에너지로 활성화합종을 생성하고, 이때 생성된 활성화합종이 기질(유해화합물질 등)을 산화분해시키는 대표적인 간접광분해 반응으로 에너지가 낮은 빛에 의해서도 여기될 수 있기 때문에 그 실효성이 증명되고 있다 [3-10]. 간접 광분해에 기여하는 용존이온성 물질로는 과황산 이온[5], 황산 이온[6], 질산 이온[6], 아질산 이온[7,8], 염소 이온[8,15], 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 Yunfu과 Joseph[11]은 2,4-D의 무기화에 있어 자연수중에 존재하는  $Fe^{3+}$ ,  $FeOH^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^{4+}$ 의 무기이온이 광증감 역할을 수행함을 밝혔다. 하천 및 지하수는 유류오염으로 인해 휘발성 유기오염물질의 오염가능성이 있는데 그 중 대표적인 오염물질은 벤젠이다. 지표수 및 지하수중의 벤젠은 그 허용치가 먹는물 기준으로 0.001mg/L이다.

본 연구에서는 자연수중에 존재하는 과황산이

온( $S_2O_8^{2-}$ ), 황산이온( $SO_4^{2-}$ ), 아질산이온( $NO_2^-$ ), 질산이온( $NO_3^-$ ), 염소이온( $Cl^-$ )을 대상으로 이들 물질이 벤젠의 광분해 반응시 광증감제로 작용을 할 수 있는지를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

반응물질로 사용된 벤젠수용액은 HPLC용 벤젠(DUKSAN, 99.5%)을 이온성 물질이 제거된 탈이온수(Deionized water)에 넣고 약 2일간 교반한 다음 적당한 농도로 희석하여(0.7-0.8mg/ℓ)사용하였다. 광증감제로 사용된 이온은 과황산 이온( $S_2O_8^{2-}$ ), 황산 이온( $SO_4^{2-}$ ), 아질산 이온( $NO_2^-$ ), 질산 이온( $NO_3^-$ ), 염소 이온( $Cl^-$ )을 대상으로 하였으며 과황산칼륨( $K_2S_2O_8$ ), 황산칼륨( $K_2SO_4$ ), 아질산칼륨( $KNO_2$ ), 질산칼륨( $KNO_3$ ), 염화칼륨( $KCl$ )수용액을 제조하여 반응용액중에 첨가하였다. 이와같은 이온물질의 농도는 지표수에 존재될 수 있는 농도 범위로 하였다. 흔히 지표수중에 관찰될 수 있는 이온 농도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Inorganic ions in ground water.

Items	Concentration(mg/L)
$S_2O_8^{2-}$	trace
$NO_3^-$	0.5-15
$NO_2^-$	0.1-1.5
$SO_4^{2-}$	2.0-20
$Cl^-$	0.2-20

### 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 중간에는 증압수은 램프(450W, HANOVIA PC 451050)를 잠입할 수 있는 수냉각 방식의 석영관(두께:2mm)이 설치되어 있으며

광투과 길이는 1.6cm이다. 그리고 광반응중에 반응 물질의 휘발손실을 방지하기 위하여 광반응기 상부에 리바히 냉각기를 설치하였으며 반응기는 밀폐된 상태에서 실험이 진행되도록 하였다. 중압 수은램프의 파장특성과 장치 모형을 Fig.1 및 Fig.2에 나타내었다.

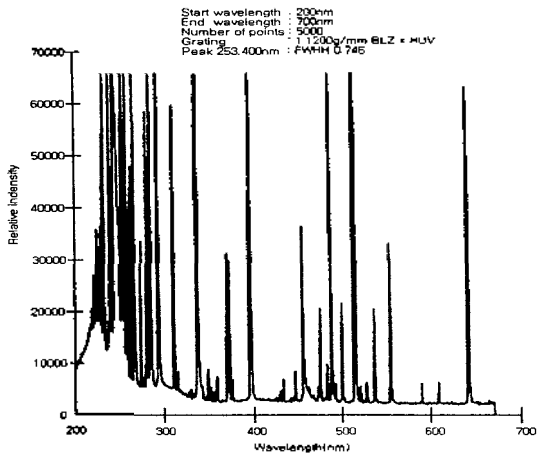


Fig. 1. Emission spectrum of 450W medium pressure lamp(photo intensity : 13.9mW-s/cm<sup>2</sup> ~ 15.5mW-s/cm<sup>2</sup>).

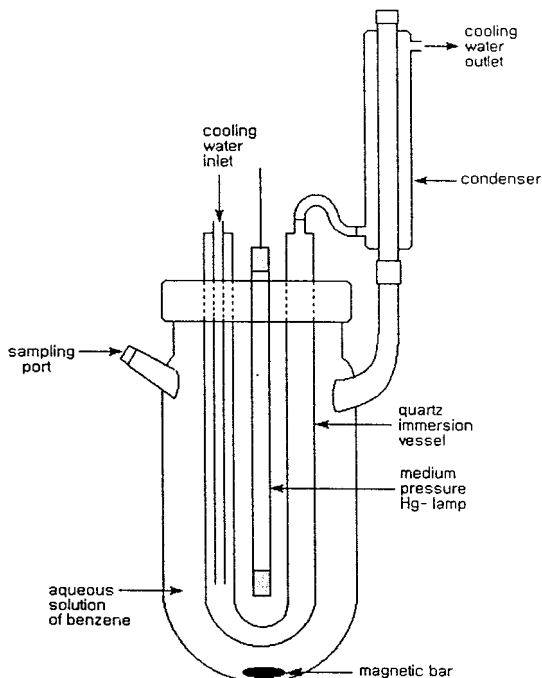


Fig. 2. Apparatus for benzene photolysis.

### 2.2.2 분석

광분해 반응중에 일정한 시간간격으로 반응용기로 부터 시료를 채취하여 시료 전처리장치인 purge & trap concentrator (Tekmar 3000, transfer line temp. : 150℃, carrier gas : He, He flow rate ; 40 ml/min, purge time : 10min, desorption temp. : 175℃)가 장착된 가스크로마토그래프(HP 6890, column : HP-VOC(Cross-linked 5% phenylmethyl silicon, 90m×0.53mm ID×3μm film thickness), initial temp. : 90℃, final temp. : 130℃, ramp : 4℃/min, carrier gas : He(flow rate : 1ml/min), detector : FID)를 사용하여 반응물질의 농도변화를 정량적으로 확인하였다.

중간생성물의 확인은 질량분석기(HP5973, Column : HP-5MS(Crosslinked 5% PH ME Siloxane, 30m×0.25mm ID×0.25μm Film Thickness), initial temp. : 50℃, final temp. : 230℃, ramp : 7℃/min, carrier gas : He(flow rate : 0.9ml/min))를 이용하였으며, 이온물질은 이온크로마토그래프(Dionex 300series, Column : DIONEX IONPEC AS14-AG14, Eluent : 3.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0mM NaHCO<sub>3</sub>, Eluent Flowrate : 1.3ml/min, Suppressor : ANION Self-Regenerating Suppressor-I(4mm), Detector : Plused Electrochemical Detector-Conductivity, Injection Volume : 100μl loop)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

450W 중압수은등에 의한 벤젠의 광분해의 정도와 무기이온들을 광중감제로 첨가하였을 때의 벤젠의 분해율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

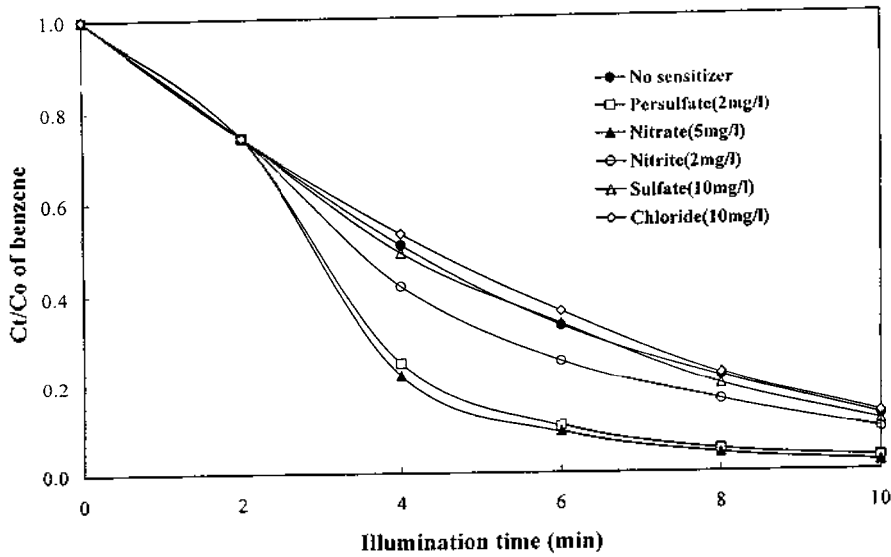


Fig. 3. The effects of several inorganic anions on the photodegradation of benzene. (Inorganic anions were injected after 2 min. of photolysis)

이온을 광분해반응 개시 2분후에 첨가하여 분해율의 변화를 고찰하였는데 이것은 광분해반응 도중에 광증감제를 첨가함으로써 벤젠의 분해율이 어떻게 변화되는지 확인해보기 위함이었다.  $S_2O_8^{2-}$  이온과  $NO_3^-$  이온이 첨가되었을 경우에는 분해율이 크게 증가되었고  $NO_2^-$  이온을 첨가하였을 때는 분해율이 약간 증가되었다. 그러나  $SO_4^{2-}$  이온과  $Cl^-$  이온이 첨가되었을 때에는 분해율의 변화가 거의 없었다.

중간생성물을 확인하기 위하여 벤젠의 초기농도를  $50mg/L$ 로 증가시켜  $15W$  저압수은등(주파장:  $254nm$ )을 조사하여 광분해반응을 행하였다. 반응의 초기농도를 증가시킨 것은 중간생성물의 수득률이 너무 낮아서 초기농도가 낮을 경우에는 그 생성량이 적고, 또 중간생성물들도 빠르게 광분해되기 때문에 GC로 검출되지 않았기 때문이며,  $15W$  저압수은등을 사용한 이유는 광량이 많고 방출파장이 다양한  $450W$  중압수은등을 조사할 경우 중간생성물들도 빠르게 광분해되기 때문에 확인이 어렵기 때문이다. 특히 페놀의 경우 광의 조사시간에 따른 생성량의 변화를 정량적으로 확인하기 위하여 충분한 양의 페놀을 생성시키기 위해서 반응조건을 달리하여 실험하였다. 이와 같은 반응조건하에서의 벤젠의 제거경향과 페놀의 생성 결과를 각각 Fig.4 및

Fig.5에 나타내었다. 벤젠의 제거에 따른 페놀의 생성량은 GC/MSD로 확인하였으며, 비페닐(biphenyl)의 생성량은 나타내지 않았지만 흔적을 나타내는 농도범위로 확인할 수 있었다(Fig. 6). 이와같이 페놀과 비페닐이 생성되었다는 것은 Hashimoto 등[12]이  $TiO_2$ 를 이용한 광촉매반응의 결과와 유사한데  $TiO_2$  광촉매에 의한 벤젠의 분해반응이  $\cdot OH$ 에 의한 것임을 고려해 볼 때 벤젠의 직접 광분해 및 광증감 분해반응 또한 hydroxyl radical( $\cdot OH$ )에 의한 반응과 관련이 있는 것으로 판단된다. 그리고 그들은 벤젠의 광촉매 분해에서 페놀, 비페닐 외에 카테콜, 무론산, 무론알데히드등이 중간생성물로 생성되고 이들이 더욱 산화되어 최종적으로 이산화탄소로 무기화 된다고 하였으나, 본 연구에서는 이들의 생성물은 확인하지 못하였다.

$S_2O_8^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  등의 이온을 첨가하였을 때 벤젠의 분해율이 증가한 것은 광조사시 이들 이온들이 다음의 과정을 통하여  $\cdot OH$ 을 생성시킬 수 있기 때문인 것으로 보이며[5,6,7], 식(2, 5, 6)에는 이온물질에 의한 광증감산화 반응에서의 hydroxyl radical( $\cdot OH$ )생성을 나타내고 있다.

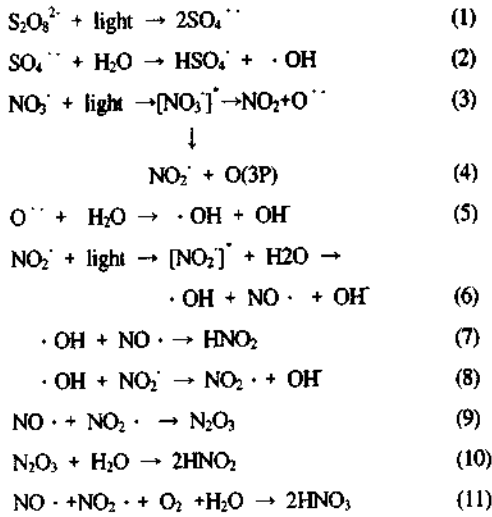


Fig. 3에서 증감효과가 확인된 과황산 이온, 질산 이온 및 아질산이온의 증감제를 중심으로 증감제의 농도를 증가시키면서 증감효과를 살펴보았으며, 그 결과를 각각 Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다.

이들 결과를 보면 과황산 이온 및 질산 이온의 농도증가에 따라 벤젠의 제거효율은 상승되어지고 있음을 알 수 있다. 그러나 아질산 이온의 경우 직접 광분해 반응과 비교해 볼 때 아질산 이온의 농도가 1mg/L까지는 증감효과를 나타내다가 2mg/L에서는 1mg/L에서의 제거효율과 동일한 경향을 나타내었다. 그리고 아질산 이온이 4mg/L로 증가시킨 광분해 반응에서는 오히려 2mg/L에서 보다 낮은

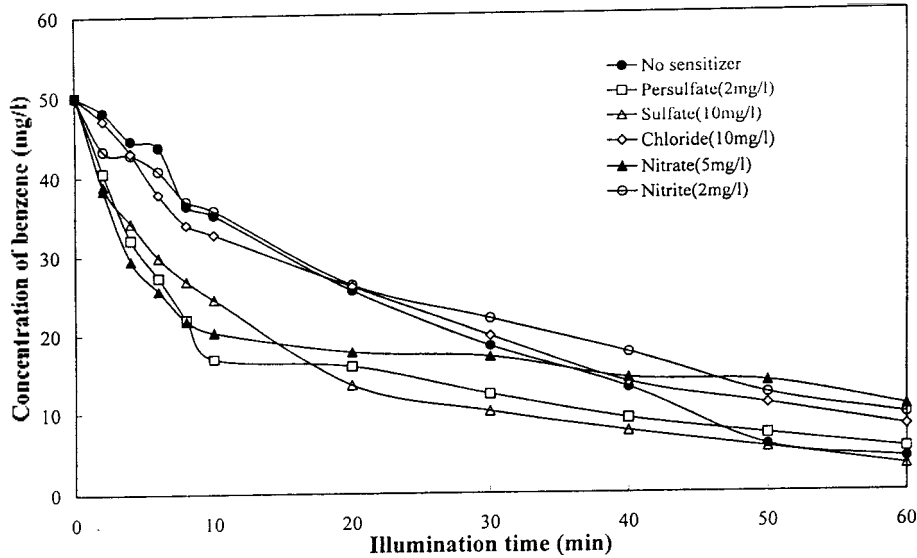


Fig. 4. Time dependence of benzene concentration during photolysis and photo-sensitized oxidation.

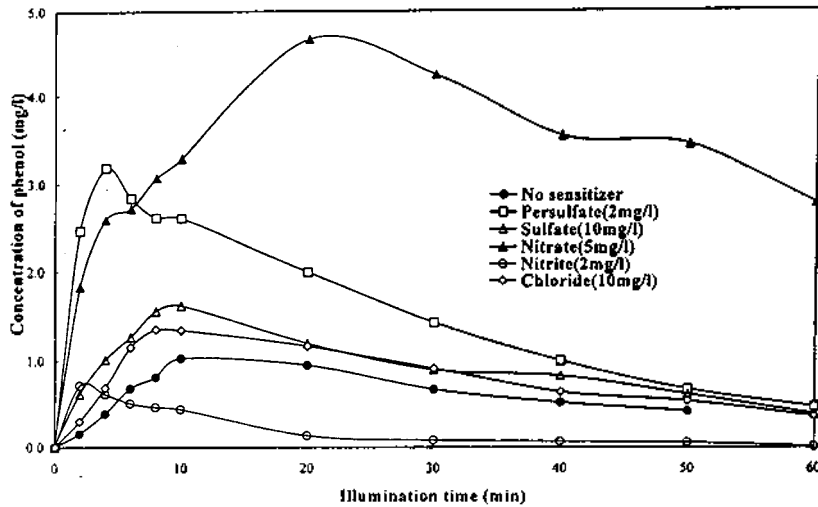


Fig. 5. Changes in phenol concentration during photo-sensitized oxidation of benzene.

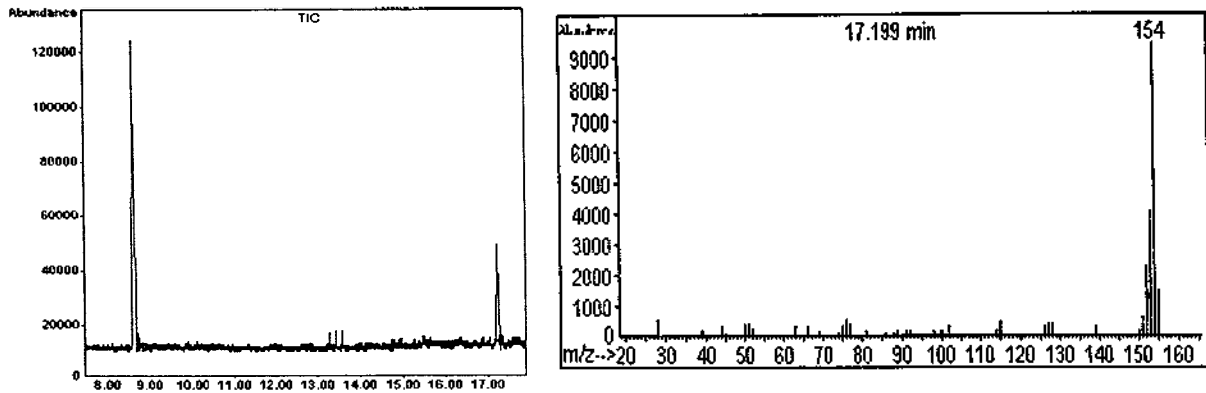


Fig. 6. A typical GC/Mass chromatogram and fragmentation pattern of byproducts after benzene photolysis.

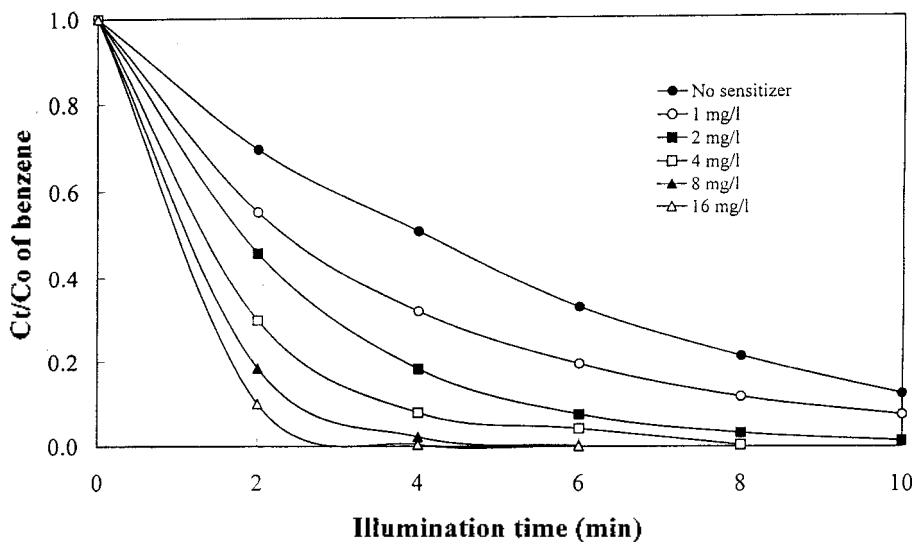


Fig. 7. The effects of persulfate ion concentration on the sensitized photo-oxidation of benzene.

제거특성을 나타내다가 8mg/L이상의 아질산 이온 농도로 존재하에서는 직접 광분해 반응에서 보다 그 제거특성이 저조한 결과를 나타내었다. 아질산 이온을 광증감제로 사용하였을 경우 이와같은 분해경향을 나타낸 것은 아질산 이온의 농도가 증가함에 따라 OH라디칼과 아질산 이온간의 반응으로 OH라디칼이 소멸되기 때문인 것으로 보인다

다(식 7, 8). 그리고 이같은 추론을 검증하기 위하여 질산이온의 생성을 확인해본 결과 광조사시간의 증가에 따라 아질산 이온은 감소되었고 질산이온은 점진적으로 증가하였다(식 9-식 11).

지표수중에는 여러 가지 이온들이 공존하고 있으므로 이온들이 공존할 때의 광증감 효과를 시험하여 Fig. 10에 나타내었다.

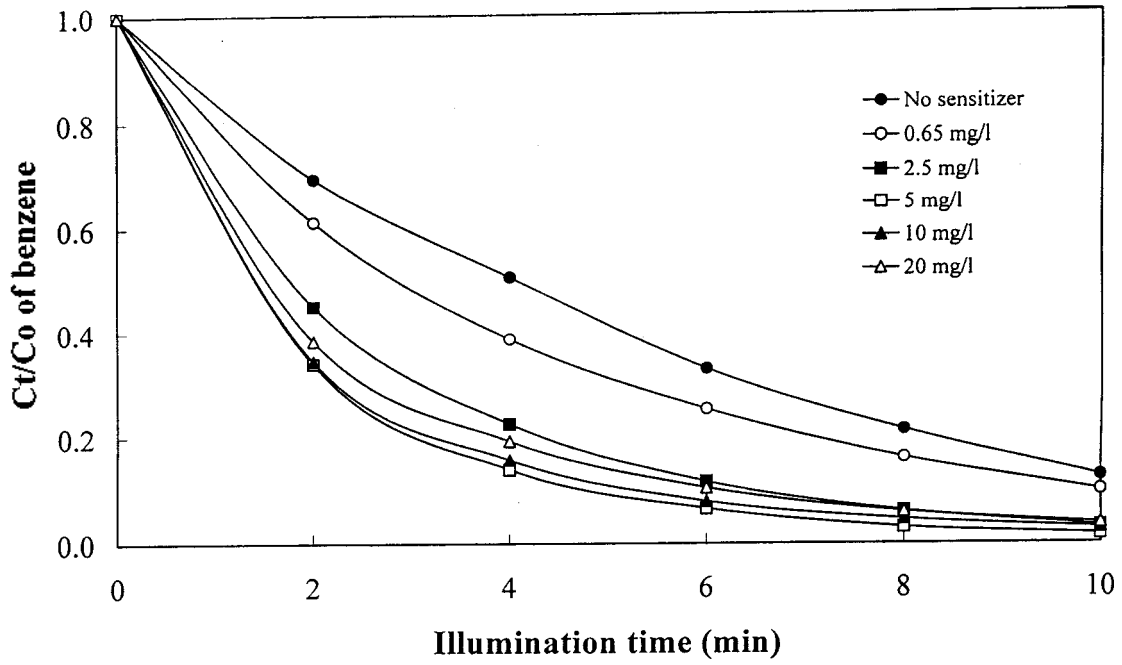


Fig. 8. The effects of nitrate ion concentration on the sensitized photo-oxidation of benzene.

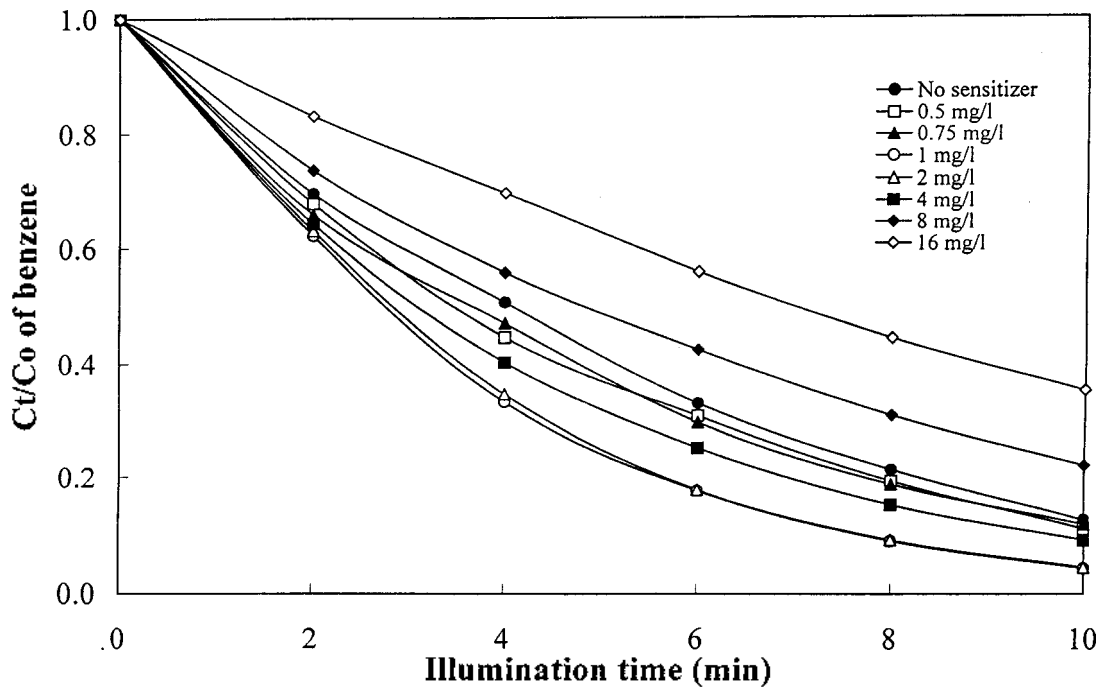


Fig. 9. The effects of nitrite ion concentration on the sensitized photo-oxidation of benzene.

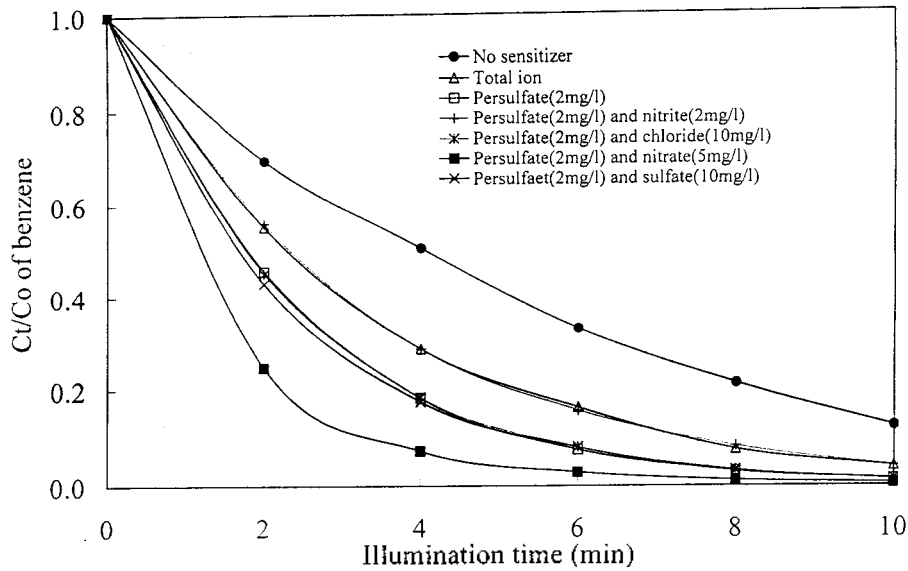


Fig. 10. The sensitized photo-oxidation of benzene in the presence of several inorganic anions as sensitizers. (Total ion : Persulfate(2mg/L) + Sulfate(10mg/L) + Nitrate(5mg/L) + Nitrite(2mg/L) + Chloride(10mg/L))

광증감 효과가 가장 큰  $S_2O_8^{2-}$  이온을 중심으로 하여 이온들이 공존할 때의 벤젠의 분해효율들을 비교하였는데  $Cl^-$  이온 및  $SO_4^{2-}$  이온은  $S_2O_8^{2-}$  이온의 광증감 작용에 거의 영향을 주지 못하였고,  $NO_2^-$  이온은  $S_2O_8^{2-}$  이온과 공존상태는 도리어 벤젠의 분해율을 저하시키는 경향을 보였다. 그러나 앞의 Fig. 3에 보았듯이  $NO_2^-$  이온이 2mg/L 농도로 단독으로 존재할 때는 광증감 작용을 하는 것으로 나타났다. 반응 용액중에 실험에 사용된 모든 이온들이 공존하는 경우에는  $S_2O_8^{2-}$  이온만 있을 때보다 분해율이

감소하였는데 감소된 정도는  $S_2O_8^{2-}$  이온과  $NO_2^-$  이온만이 공존할 때의 분해율과 동일하였다. 그리고 광증감 효과가 큰  $NO_3^-$  이온과  $S_2O_8^{2-}$  이온이 공존할 때에는  $NO_3^-$  이온과  $S_2O_8^{2-}$  이온이 각각 단독으로 존재할 때보다 증가되었다.

$NO_2^-$  이온에 의한 벤젠의 분해를 감소경향을 확인하기 위하여 반응 용액중에 공존하는  $NO_2^-$  이온의 농도를 달리하여  $S_2O_8^{2-}$  이온만 있을 때의 분해율과 비교한 결과를 Fig. 11 나타내었다.

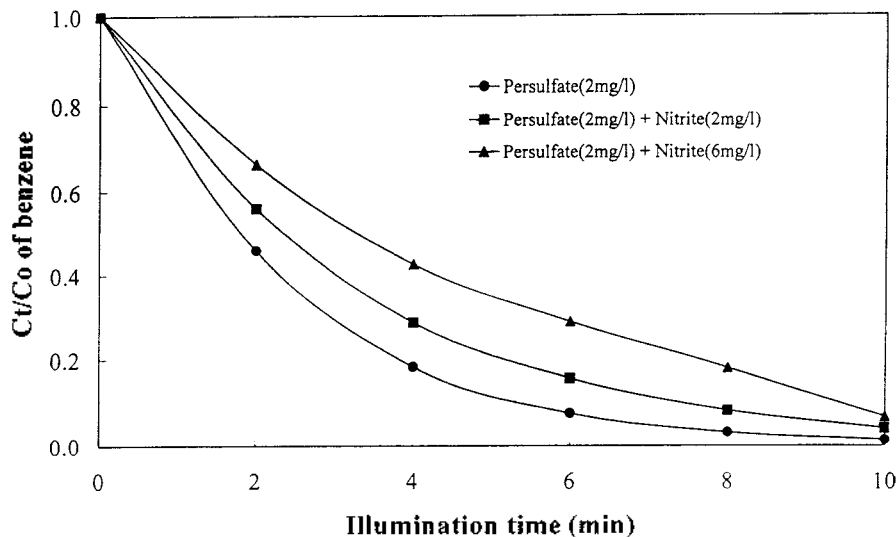


Fig. 11. The effects of nitrite on the sensitized photo-oxidation of benzene with persulfate ion.



반응용액중의  $\text{NO}_2^-$  이온의 농도가 증가함에 따라 분해율도 감소하였는데 이는  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  이온에 의해 생성된  $\cdot\text{OH}$  이  $\text{NO}_2^-$  이온과 반응하여 소멸되기 때문인 것으로 여겨진다(식 7, 8).

#### 4. 결 론

광분해 반응기를 이용한 광증감 산화반응 실험으로부터 이온물질별 증감효과에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 과황산 이온 및 질산 이온의 경우 벤젠의 분해율은 직접 광분해율에 대하여 크게 증가되었고, 아질산 이온은 농도가 2mg/L 이하에서는 분해율이 약간 증가하였다. 그러나 황산 이온 및 염소 이온은 증감효과가 거의 나타나지 않았다.

2. 50mg/L의 벤젠을 직접 광분해와 광증감 산화분해 반응을 시켜줄 때 중간 생성물인 페놀과 비페놀이 확인되었다.

3. 증감효과를 나타내는 이온들과 공존서 염소 이온은 증감효과에 있어 저해작용을 나타내지 않았으나, 아질산 이온의 경우 다른 이온들에 의한 증감효과를 저해하는 것으로 나타났으며, 아질산 이온의 농도가 증가할 수록 저해효과는 더 크게 나타났다.

4. 과황산 이온 및 질산 이온이 공존할 때 증감효과는 각각 단일 이온이 존재할 때 보다 증감효과가 크게 일어나 상승효과가 일어남을 알 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. Zepp, R. G. and Cline, D. M. : Environ. Sci. Technol. 11, pp359-366(1977)
2. Guillaume, D., Morvan, J. and Martin, G. : Environ. Technol. Lett. 10, pp491-500(1989)
3. 河口英樹 : 水環境學會誌, 18, 4, pp270-273(1995)
4. Treinin, A. and Hayon, E. : J. of The Am. Chem. Soc., 92, 20, pp5821-5828(1970)
5. Kolthoff, I. M., Miller, L. K., : J. Am. Chem. Soc., 73, pp3055-3059(1951).
6. Zepp, R. G. : Environ. Sci. Technol., 21, pp443-450(1987).
7. Stangroom, S. J., Macleod, C. L. and Lester, J. N. : Wat. Res., 32, 3, pp623-632(1998).
8. Bilski, P., Chignell, C. F., Szychlinski, J., Borkowski, A., Olksy, E. and Reszka, K. : J. Am. Chem. Soc., 114, pp549-556(1992).
9. Bruce, C. F. and Jurg, H. : Environ. Sci. Technol., 21, pp957-964(1987).
10. Monika, H. and Otto, H. : Environ. Sci. Technol., 23, pp1306-1307(1989).
11. Yunfu, S. and Joseph, J. : Environ. Sci. Technol., 27, pp304-310(1993).
12. Hashimoto, K., Kawai, T. and Sakata, T. : J. Phys. Chem., 88, pp4083-4088(1984)