

UV/H₂O₂를 이용한 2,4-DCP의 산화에 NO₃⁻ 이온이 미치는 영향

박재한 · 이지영 · 안윤희 · 문태훈 · 임성균* · 고광백†

연세대학교 공과대학 토목환경공학과 환경공학연구소

* (주) 코오롱건설기술연구소

Effects of Nitrate Ions on Advanced Oxidation of UV/H₂O₂ for 2,4-Dichlorophenol Degradation

Jae Han Park · Ji Yong Lee · Yoon Hee Ahn · Tae Hoon Moon · Sung Kyun Yim* · Kwang Baik Ko†

School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University

*Construction&Environmental Research Team, Kolon E&C Co

(Received 29 November 2006, Accepted 26 March 2007)

Abstract

The Advanced Oxidation Process (AOP) is being increasingly used to oxidize complex organic constituents in treated effluents from domestic wastewater treatment plants. Generally, NO₃⁻-N concentrations ranges between 5 and 8 mg/L for biologically well-treated effluents. However, nitrate ions, NO₃⁻, affects on oxidation as not only a well-known strong absorber of UV light below 250 nm of wavelength but also as an OH radical scavenger. The objective of this study was to evaluate the AOP systems for degradation of 2,4-DCP, and to delineate the effect of nitrate ions on UV oxidation of 2,4-DCP by conducting a bench-scale operation at various reaction times and initial concentrations of H₂O₂. The experimental results indicated that 2,4-DCP could be completely oxidized by UV/H₂O₂ process with an initial H₂O₂ concentration of 20 mg/L at a retention time of 1.0 min or longer. Nitrate ions did not show any adverse effect on 2,4-DCP oxidation at this high H₂O₂ concentration, and the practical initial H₂O₂ concentration and reaction time for the 80% oxidation turned out to be 5 mg/L and 1.0 min, respectively.

keywords : AOP, H₂O₂, Nitrate ion, UV, 2,4-DCP

1. 서론

산업구조가 고도화됨에 따라 인체에 암을 유발할 수 있는 유독성 유기화학 물질을 배출하는 시설물이 증가하면서 다양한 유해물질이 배출되고 있다. 이러한 물질들은 생분해 속도 및 자연 정화속도가 느리기 때문에 배출하기 전 철저히 처리하여 방류하여야 하지만 기존의 시설로는 처리가 어려운 실정이다. 유해물질이 자연계에 배출되는 가장 큰 원인은 미처리산업폐수의 방류뿐만 아니라 이 물질들이 생활하수를 따라 일차적으로 유입되는 하수처리장에서 이러한 유해물질을 제거하지 않고 배출하기 때문이라 판단된다.

특히, 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP)은 소독, 폐기물의 소각 및 살충제와 제초제의 사용과 같은 인간의 활동에 의해 발생된 물질로 각종 산업폐수와 토양 등에 존재한다. 국내 먹는 물 수질 기준의 감시항목으로 관심이 집중되는 물질 중 하나이기도 하다. 국내 7개 하수처리장의 유입수와 방류수를 모니터링한 결과 이 중 6개의 하수처리장 유입수에서 약 0.4-1.0 µg/L의 2,4-DCP가 발견되었고 5개의 하수처

리장 방류수에서 약 0.01-0.48 µg/L의 2,4-DCP가 발견되었다. 기존의 생물학적 처리, 소각, 활성탄 흡착 및 탈기 등의 처리방법은 처리효율이 낮아 방류수내에도 2,4-DCP가 존재하므로 처리방법의 개선이 필요한 실정이다. 더욱이 21세기 하수처리장은 수백 종의 유해물질들 제거를 위한 Water Reclamation Plant가 될 것으로 예상되고 있어 하수처리장에서 일반 수질항목 뿐만 아니라 2,4-DCP와 같은 유해물질의 유입, 유출 및 제거 현황파악과 무해화 또는 위해성 이내의 처리를 위한 새로운 공정 개발이 요구되고 있다.

기존 공정의 한계를 극복하기 위한 해결책으로 OH라디칼을 중간물질로 생성시켜 유해물질을 산화처리 하는 고도산화공정(Advanced Oxidation Process: AOP)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. AOP의 경우 OH라디칼의 생성량에 따라 공정의 효율이 결정되는데 OH라디칼의 생성량은 유입수의 수질에 크게 영향을 받는다. 특히 생물학적으로 잘 처리된 방류수에서 일반적인 NO₃⁻-N의 농도 범위는 5-8 mg/L로 하수처리장 방류수에 고도산화공정을 적용할 경우 많은 양의 NO₃⁻이온이 유입될 것으로 예상된다. NO₃⁻이온은 250 nm 이하의 UV파장을 흡수하는 것으로 알려져 있어 UV를 이용한 공정에 영향을 미치리라 판단된다 (Mack et al., 1999; Mark et al., 1996). 하지만 UV를 흡수

† To whom correspondence should be addressed.

kbko@yonsei.ac.kr

한 NO₃⁻의 변화 경로에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이며 더 많은 연구가 요구된다. 또한 NO₃⁻은 OH라디칼의 Scavenger로 작용하므로(Sharpless et al., 2003b) UV를 이용한 고도산화공정에서 뿐만 아니라 오존을 이용한 고도산화공정에서도 NO₃⁻의 영향을 충분히 고려해야 한다.

따라서 2,4-DCP를 제거하기 위한 적절한 고도산화공정을 선택함에 있어 NO₃⁻가 공정의 효율에 미치는 영향을 파악하는 것이 본 연구의 목적이라 할 수 있다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 대상물질은 난분해성 유기물인 2,4-DCP를 택하였으며 증류수에 2,4-DCP (99%, Sigma)를 Spike하여 유입수로 사용하였다. 유입수의 2,4-DCP 농도는 20±5 µg/L 범위로 설정하였고 매 실험 조건마다 NaNO₃ (98%, Shinyo)를 이용하여 유입수의 NO₃⁻-N 농도를 0 mg/L과 5 mg/L일 경우 각각에 대하여 실험하였다. 초기 농도를 측정된 후 H₂O₂(35%, Showa)를 주입하고 UV반응조를 통과시켜 2,4-DCP의 산화효율을 측정하였다. H₂O₂를 주입한 UV 조사공정(UV/H₂O₂공정), UV만을 조사한 공정(UV단독공정) 및 H₂O₂만을 이용한 공정(H₂O₂단독공정)의 성능을 평가하고 NO₃⁻가 2,4-DCP의 산화효율에 미치는 영향을 파악하였다.

2.1. 반응조구성

H₂O₂/UV 실험 반응조는 Fig. 1에서와 같이 8.4 L의 갈색 유리반응조와 3.6 L의 UV반응조를 연결하여 총 12 L 용량의 회분식 시스템으로 구성하였다. 유입원수를 유리반응조와 UV 반응조 사이로 순환시키고 반응조 내부의 용액을 혼합시키기 위하여 정량펌프(Manostat, Model 72-310-000)를 이용하였다. UV lamp(Trojan Logic™ LF18, 254 nm, 67 W)가 내장된 UV 반응조는 지름이 9 cm이고 길이가 약 60 cm인 스테인레스 스틸 재질의 원통형 반응조이며, 이 반응조 내부에 지름이 약 2.4 cm이고 길이가 약 58 cm 정도의 UV lamp 1개가 장착되어 있다. UV lamp와 UV 반응조 사이의 이격 거리는 약 3.3 cm로 추정되었다. 본 연구의 경우에 반응조 내 UV 조사량(95% UVT를 기준으로)은 반응시간이 0.5 분, 1.0 분, 1.5 분 및 2.0 분일 때 각각

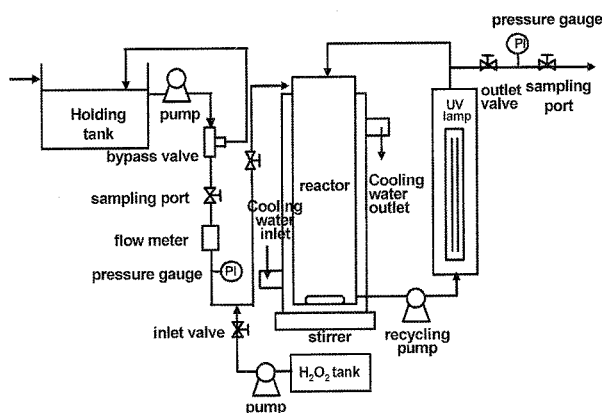


Fig. 1. Schematic diagram of the bench scale AOP system.

238 mJ/cm², 477 mJ/cm², 715 mJ/cm² 및 954 mJ/cm²이었다.

UV lamp로 인한 온도 상승요인을 제거하기 위하여 갈색 유리반응조는 이중으로 제작하였다. 파이프라인은 대상물질이 흡착되지 않도록 내부가 테프론으로 코팅된 타이콘튜브를 사용하였다(Ko et al., 2006).

2.2. 반응조 운전조건

UV/H₂O₂ 공정의 경우 초기 H₂O₂(35%, Showa)의 농도를 10 mg/L, 20 mg/L로 운전 조건을 변화시켜 각각의 제거효율을 측정하고 매 실험 조건마다 유입수의 NO₃⁻-N 농도를 0 mg/L와 5 mg/L일 경우 각각에 대하여 실험하였다.

H₂O₂만을 이용한 H₂O₂공정의 경우에는 반응조 운전 조건은 선행 실험을 통해 가장 효율적이라 판단되는 H₂O₂농도 10 mg/L로 정하였고 유입수의 NO₃⁻-N 농도를 0 mg/L와 5 mg/L일 경우에 대하여 실험하였다.

2.3. 분석방법

2,4-DCP가 용존된 유입원수를 제조하기 위하여 우선 methanol에 2,4-DCP(99%, Sigma)를 녹인 농축용액과 NaNO₃(98%, Shinyo)를 증류수에 녹인 nitrate 용액을 각각 제조하였다. 이 nitrate 용액에 일정량의 2,4-DCP 농축용액을 주입한 후, 즉시 H₂O₂(Showa, 35%)을 일정량 주입하여 제조한 유입원수를 UV Lamp가 장착된 반응조 안으로 headspace가 없도록 펌프를 이용하여 주입하였다. 이후 UV 전원을 켜고 일정한 시간 간격으로 약 40 mL의 시료를 채취하였다.

2,4-DCP의 농도는 GC/MS(Varian Saturn 2000 Ver. 6.41)를 이용하여 분석하였으며, 운전 조건은 Table 1과 같다. 시료의 전처리 방법으로 SPME법을 사용하였다. SPME fiber는 polyacrylate, 85 nm film을 이용하였다. 흡착은 50°C에서 교반하면서 20분간 실시하였고, 탈착은 Injector 내부에서 280°C 온도로 3분간 실시하였다.

Table 1. Operating condition of GC/MS

	Operating condition
Extraction	20 min immersed in water with rapid stirring
SPME Fiber	polyacrylate, 85 µm film
Injector	splitless, 280°C (closed 3 min)
Column	PTE-5, 30 m × 0.25 mm ID, 0.25 µm
Oven	40°C (4 min) to 260°C at 12°C/min
Carrier gas	Helium, 40 cm/sec at 40°C
Detector	MS, Scan Range m/z=45-465 at 0.6 sec/scan

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 단독 공정 및 H₂O₂ 단독 공정을 이용한 2,4-DCP 제거

Fig. 2는 UV 접촉시간에 따른 2,4-DCP의 제거효율 변화를 도식화하여 나타낸 것이다. 전체적으로 UV 단독 공정에서 nitrate는 공정의 산화효율을 향상시킴을 확인할 수 있

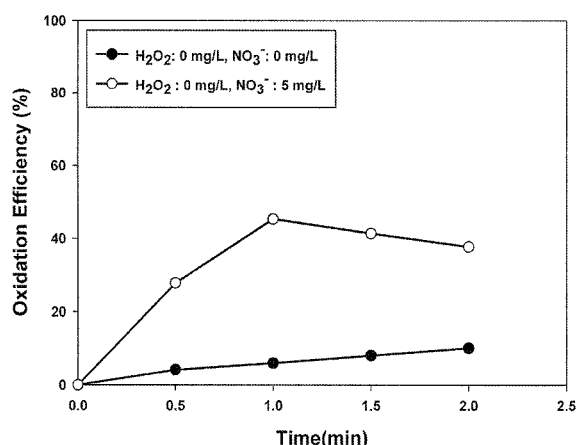
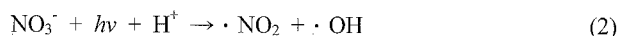


Fig. 2. Profiles of oxidation efficiencies (%) of 2,4-DCP as a function of reaction time with respect to different initial conc. of initial conc. of NO₃⁻-N; initial conc. of H₂O₂: 0 mg/L; initial conc. of 2,4-DCP: 20±5 µg/L.

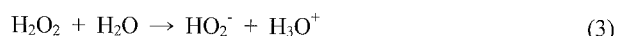
었다. 즉, NO₃⁻-N의 농도가 5 mg/L이고 접촉시간 2 min에 제거효율은 약 37.7%를 나타내었고 NO₃⁻-N의 농도가 0 mg/L이고, 같은 접촉시간 2 min일때 제거효율은 약 10.1%를 나타내어 NO₃⁻이 주입되었을 때 제거효율이 약 28%정도 향상됨을 볼 수 있었다.

이처럼 Nitrate가 공정의 효율을 향상시키는 역할을 함을 확인할 수 있었는데 이런 결과가 나타난 것은 아래 반응식 (1)과 (2)에서와 같이 NO₃⁻이 UV를 흡수하여 Nitrite (NO₂⁻)로 환원되거나, ·NO₂와 OH 라디칼을 생성하는 반응이 일어나기 때문이다(Brezonik et al., 1998; Sharpless et al., 2003b). 이때 생성된 OH 라디칼이 공정 효율의 향상을 초래하였으리라 판단된다.



본 연구에서 추가로 실시하였던 H₂O₂ 단독공정을 이용한 2,4-DCP 산화에서 H₂O₂의 농도가 10 mg/L이고, NO₃⁻-N의 농도가 0 mg/L일 경우에는 초기 2,4-DCP의 농도가 24.77 µg/L에서 20.32 µg/L로 약 18.0%가 산화되었다. 또한 NO₃⁻-N의 농도가 5 mg/L일 경우에는 초기 2,4-DCP의 농도가 20.52 µg/L에서 20.21 µg/L로 약 1.53%가 산화되었다.

NO₃⁻-N의 농도가 0 mg/L일 경우의 산화효율이 높았으며, H₂O₂ 주입만으로도 2,4-DCP가 분해되었다. H₂O₂가 유기물을 직접 산화시키지 못하지만 이 실험결과로 볼 때 반응식 (3)에서 같이 H₂O₂가 물과 반응하여 형성한 H₃O⁺에 의하여 2,4-DCP의 산화가 발생하였을 가능성이 있다. 지하수 내용존 MTBE가 H₂O₂ 단독공정에서 약 10% 이내로 산화되었다는 연구결과가 발표되었기는 하지만(Kavanaugh et al., 2003), H₂O₂에 의한 유기물의 직접 산화 가능성은 추후 더 연구되어야 할 과제라고 판단된다.



아울러 이 추가실험 결과로 nitrate는 UV를 조사하지 않고 H₂O₂만을 투입한 공정에서 산화효율을 저하시키었다. H₂O₂ 단독공정에서 H₂O₂와 NO₃⁻의 어떠한 기작이 2,4-DCP의 산화효율을 감소시켰는지에 대한 이유는 현재로서는 분명하지 않으며 향후 이에 대한 지속적인 연구 또한 필요하리라고 판단된다.

3.2. UV/H₂O₂ 공정을 이용한 2,4-DCP 제거

Fig. 3은 H₂O₂의 농도가 10 mg/L일 때 UV 접촉시간에 따른 2,4-DCP의 제거효율을 도식화한 것이다. H₂O₂의 농도가 10 mg/L인 경우에는 NO₃⁻-N의 농도가 0 mg/L, UV접촉 시간이 2 min일 때 제거효율은 89.2%이고, 동일한 UV접촉시간에서 NO₃⁻-N의 농도가 5 mg/L일 때 제거효율은 87.3%로 약 2% 정도 낮아졌다. 또한 UV접촉시간을 2.5 min으로 하면 NO₃⁻-N이 0 mg/L인 경우 100%제거가 가능했지만 NO₃⁻-N이 5 mg/L인 경우 완벽한 제거가 이루어지지 않았다. 따라서 이 실험을 통해 H₂O₂의 농도가 10 mg/L인 UV/H₂O₂ 공정에서 nitrate가 주입된 경우와 주입되지 않은 경우를 비교하여 볼 때, nitrate는 반응시간에 따라 공정의 효율을 약 2%에서 9% 정도 감소시킨 것을 알 수 있었다. 이런 결과가 나타난 것은 앞에서 언급한 반응식 (1)과 (2)에서 언급한 반응뿐만 아니라 반응식 (4), (5) 및 (6)과 같은 반응이 반응조 내에서 연속적으로 혹은 동시에 발생하였기 때문으로 판단된다. 반응식 (1)에서와 같이 NO₃⁻이 UV를 흡수하여 NO₂⁻로 환원되는 반응을 우선 고려할 수 있다(Brezonik et al., 1998; Sharpless et al., 2003a). NO₃⁻이 UV를 흡수하므로 NO₃⁻-N이 5 mg/L일 경우에 NO₃⁻-N이 0 mg/L일 때보다 상대적으로 H₂O₂의 UV 흡수율이 감소한다. 이는 NO₃⁻의 UV 흡수율이 H₂O₂의 UV흡수율보다 크기 때문에 나타나는 현상이다(Mack et al., 1999). 비록 반응식 (2) 및 (4)에서와 nitrate와 H₂O₂는 UV를 흡수한 후 OH 라디칼을 생성시켜 산화효율을 증가시키기도 하지만, 이러한 흡수율의 차이로 OH 라디칼의 생성률이 낮

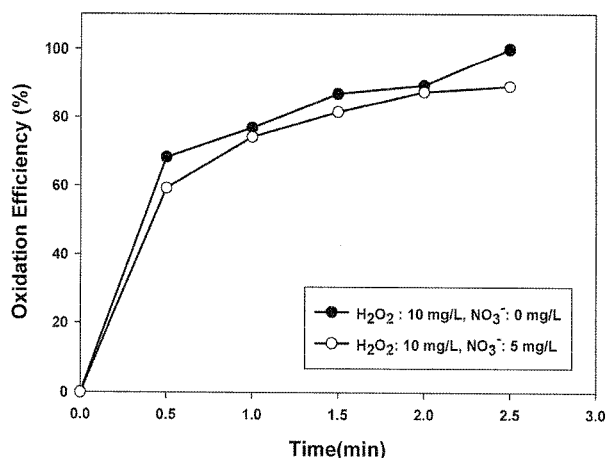


Fig. 3. Oxidation efficiencies (%) of 2,4-DCP as a function of reaction time with respect to different initial conc. of NO₃⁻-N; initial conc. of H₂O₂: 10 mg/L; initial conc. of 2,4-DCP: 20±5 µg/L.

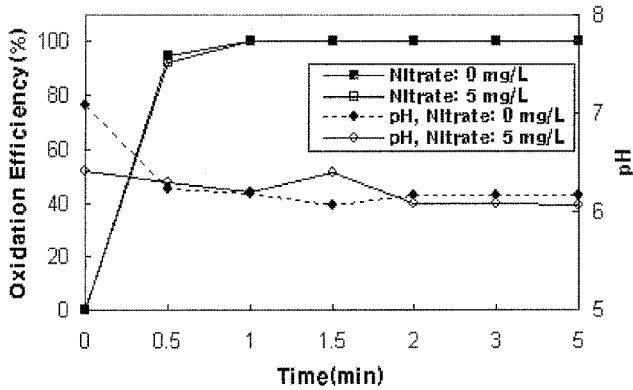


Fig. 4. Oxidation efficiencies (%) of 2,4-DCP as a function of reaction time with respect to different initial conc. of NO_3^- -N; initial conc. of H_2O_2 : 20 mg/L; initial conc. of 2,4-DCP: $20 \pm 5 \mu\text{g/L}$.

아저 공정의 산화효율을 감소시킬 수도 있다(Brezonik et al., 1998; Sharpless et al., 2003a). 또한 nitrate에 의한 산화효율의 감소는 반응식 (5)와 같이 분해되지 않은 H_2O_2 가 OH 라디칼 scavenger로 작용하거나(Duguet et al., 1990) 혹은 반응식 (6)에서와 같이 생성된 nitrite가 OH 라디칼의 scavenger로 작용하여 OH 라디칼을 소모함으로써(Sharpless et al., 2001) 공정의 산화효율이 감소하였을 가능성이 있다고 판단된다.

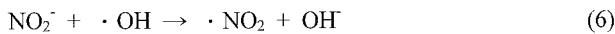
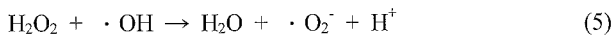


Fig. 4는 H_2O_2 의 농도가 20 mg/L일 때 UV 접촉시간에 따른 2,4-DCP의 제거효율을 도식화한 것이다. 이를 통해 H_2O_2 의 농도가 20 mg/L인 경우에 비록 nitrate의 초기농도가 5 mg/L이었지만 1 min 이내에 100% 제거가 이루어짐을 확인할 수 있었다. 이의 주요 원인은 H_2O_2 의 초기 농도를 10 mg/L에서 20 mg/L로 증가시킴에 따라 반응식 (5)과 (6)에서와 같이 H_2O_2 와 nitrite가 OH 라디칼의 scavenger의 역할을 하기보다는 보다 높아진 H_2O_2 의 농도로 인하여 반응식 (4)에서와 같이 충분한 OH 라디칼이 생성되어 산화효율이 증가하여 거의 100% 산화된 것으로 판단된다. 이것으로 H_2O_2 의 농도가 20 mg/L인 UV/ H_2O_2 공정에서 최적 UV 접촉시간은 1 min 정도이었다.

특히 실험 기간 중에 pH의 변화는 Fig. 4에서와 같다. nitrate를 주입하지 않은 경우에 용액 내 pH는 반응조 가동 직후인 0.5 min 경과 후에 초기 pH인 7.08에서 6.23으로 급격히 감소한 후, 서서히 감소하여 반응조 가동 후 5 min 경과되었을 때 6.16으로 감소하였다. nitrate를 주입한 경우에 용액의 초기 pH는 6.41이었으며, 반응조 가동 후 서서히 감소하여 5 min 경과 후 6.07로 감소하였다. 이러한 pH의 감소는 용액 내 물 분자와 과산화수소와의 반응 결과로 발생한 수소이온 때문으로 판단된다.

4. 결론

UV와 H_2O_2 를 이용한 고도산화공정으로 2,4-DCP를 제거하는데 있어서 NO_3^- 이 미치는 영향은 아래와 같았다.

- 1) UV 단독공정에서 NO_3^- 가 존재하지 않을 경우에 2,4-DCP는 UV 접촉시간 2 min에 약 10% 정도의 제거가 이루어짐을 확인할 수 있었다. NO_3^- -N의 농도가 5 mg/L일 경우 UV 접촉시간 2 min에 약 37.7%의 제거 효율을 나타내는데 이는 UV에 의한 직접적인 2,4-DCP의 분해뿐만 아니라 nitrate가 UV를 흡수하여 생성된 OH라디칼이 2,4-DCP를 분해하는 기작이 동시에 일어나기 때문이라 판단된다.
- 2) H_2O_2 단독공정에서는 H_2O_2 만으로 2,4-DCP를 소량 제거할 수 있지만, 완전한 제거는 어려우며, nitrate는 UV를 이용하지 않을 경우 공정을 방해하는 인자로만 작용한다는 것을 알 수 있었다.
- 3) UV/ H_2O_2 공정에서 H_2O_2 의 농도가 10 mg/L인 경우에 nitrate로 인하여 H_2O_2 의 UV 흡수율 감소와 nitrite 생성으로 OH라디칼 소모가 일어나 공정의 제거 효율을 감소시켰다. H_2O_2 의 농도가 20 mg/L인 경우에는 NO_3^- 의 농도와는 상관없이 1 min 이내에 100% 제거가 이루어졌으며 nitrate의 2,4-DCP제거에 대한 방해 작용이 발견되지 않았다.

사 사

이 연구는 대한민국 환경부에서 지원하는 Eco-Star Project (과제번호: I2 WaterTech 04-4)의 재정적인 지원 하에 수행된 연구 과제임을 밝히며, 이러한 적극적인 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Brezonik, P. L. and Brekken, J. F., Nitrate-induced Photolysis in Natural Waters: Controls on Concentrations of Hydroxyl Radical Photo-intermediates by Natural Scavenging Agents, *Environmental Science and Technology*, **32**, pp. 3004-3010 (1998).
- Duguet, J. P., Anselme, C., Mazounie, P. and Mallevalle, J., Application of Combined Ozone-hydrogen Peroxide for the Removal of Aromatic Compounds from a Ground Water, *Ozone Science and Engineering*, **12**(3), pp. 281-294 (1990).
- Kavanaugh, M., Ling, S., Croue, J-P., Amy, G., Cooper, W. and Tornatore, P. and Malley, J. P. Jr., *Removal of MTBE with Advanced Oxidation Processes*, AWWA Research Foundation and IWA Publishing, London (2003).
- Ko, K. B., Kang, S. H., Lee, J. Y., Park, J. H., Yun, Z. and Yim, S. K., Effect of Nitrate Ions on the UV Photolysis of H_2O_2 for VOCs Decomposition, Proceeding of Special Topics: Recalcitrant and Anthropogenic Micropollutants, 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, May 15-17, 2006, Goslar

- Germany, pp. 235-240 (2006).
- Mack, J. and Bolton, J. R., Photochemistry of Nitrite and Nitrate in Aqueous Solution: a review, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **128**, pp. 1-13 (1999).
- Mark, G., Korth, H. G., Schuchmann, H. P. and von Sonntag, C. J., The Photochemistry of Aqueous Nitrate Ion Revisited, *J. Photochem. Photobiol. A*, **101**(2-3), pp. 89-103 (1996).
- Sharpless, C. M. and Linden, K. G., UV Photolysis of Nitrate : Effects of Natural Organic Matter and Dissolved Inorganic Carbon and Implications for UV Water Disinfection, *Environmental Science and Technology*, **35**, pp. 2949-2955 (2001).
- Sharpless, C. M., Page, M. A. and Linden, K. G., Impact of Hydrogen Peroxide on Nitrite Formation during UV Disinfection, *Water Research*, **37**, pp. 4730-4736 (2003a).
- Sharpless, C. M., Seibold, D. A. and Linden, K. G., Nitrate Photosensitized Degradation of Atrazine during UV Water Treatment, *Aquatic Sciences*, **65**, pp. 359-366 (2003b).