

과황산나트륨을 이용한 내분비계장애물질 산화제거

임찬수* · 윤여복** · 김도군*** · 고석오****

Lim, Chan Soo*, Yun, Yeo Bog**, Kim, Do Gun***, Ko, Seok Oh****

Oxidation of Endocrine Disrupting Chemicals Using Sodium Persulfate

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the oxidation method to remove endocrine disrupting chemicals in reverse osmosis(RO) retentate for the reuse of wastewater effluent. Oxidation of organic pollutants was induced by the persulfate catalyzed by Fe(II). Affecting factors such as initial pH and ionic strength on the Fe(II) catalyzed persulfate oxidation were evaluated. 17 α -ethynylestradiol (EE2) degradation efficiency decreased as pH and ionic strength increased. However, the efficiency increased as chloride ion concentration increased due to the influence of radical transfer.

Keywords : oxidation, sodium persulfate, EE2, pH, ionic strength

초 록

본 연구에서는 역삼투 공정 농축수에 존재할 수 있는 내분비계 장애물질의 처리에 있어, 고급산화 공정의 적용가능성을 다양한 조건하에서 평가하였다. 오염물 제거에는 Fe(II)를 촉매로 한 과황산나트륨 산화를 이용하였으며, 초기 pH와 이온강도 등, 영향인자에 따른 산화능을 검토하였다. Fe(II) 촉매 과황산나트륨에 의한 17 α -ethynylestradiol(EE2) 제거효율은 초기 pH와 이온강도가 증가할수록 감소하였다. 반면, 이온강도 물질로 염소이온과 같은 할로젠족 이온을 적용 시 산화반응에 긍정적인 영향을 나타냈는데, 이는 라디칼 전이에 따른 영향으로 판단된다.

검색어 : 산화, 과황산나트륨, EE2, pH, 이온강도

1. 서론

고도 경제발전과 인구증가에 따라 각종 화학제품에서 기인된 난분해성 유기 오염물질, 내분비계 장애물질 (endocrine disrupting chemicals, EDCs), 발암성, 변이원성, 독성 등을 유발하는 유해물질, 의약품 계통물질 (pharmaceutically active compounds; PhACs), 개인위생용품 (personal care products; PCPs) 등이 배출되고 있다.

이러한 미량독성물질들은 하·폐수와 함께 하수처리시설로 유입되지만 기존 하수처리시설은 미량독성물질을 처리할 수 있도록 설계되지 않았으며, 이에 방류수역내에 하수처리에 의해 제거되지 않은 미량독성물질들이 지속적으로 검출되고 있다(Kolpin 등, 2002). 또한 국내에서도 국립환경과학원이 2006년 발간한 「환경 중 의약물질 분석방법 연구 및 노출실태조사 최종보고서」에 따르면, 4대강 유역 하천수에서 조사대상 의약물질 17종 중 설파메톡사졸(동물용 항생제)과 린코마이신(인체용 항생제) 등 13종의 물질이 검출되었고,

* 경희대학교 대학원 토목공학과 석사과정 (ckstbsla@khu.ac.kr)

** 금호건설 기술연구소 전임연구원 (ybyun1@kumhoenc.com)

*** 정희원·경희대학교 대학원 토목공학과 박사 후 과정 (dpblue@kaist.ac.kr)

**** 정희원·교신저자·경희대학교 공과대학 토목공학과 교수 (Corresponding Author·Kyung Hee University·soko@khu.ac.kr)

Received November 2 2012, Revised November 25 2012, Accepted December 31 2012

하수처리장 및 축산폐수처리장 유입수에서 16종, 하수처리장 및 축산폐수처리장 방류수에서는 13종이 검출된 것으로 나타났다. 특히 하수처리장 및 축산폐수처리장 유입수에서 검출된 의약품물질들이 하수처리와 폐수처리를 마친 방류수에 여전히 존재하는 것으로 나타나 현재의 하수처리 방법으로는 미량독성물질들을 완벽하게 처리하지 못하고 있다. 국내에는 아직까지 환경 중 이러한 미량독성물질에 대한 규제기준이 없으므로 수계로 배출되는 미량독성물질에 대한 기준 마련 및 관리가 필요한 실정이다.

특히, EDCs 물질은 사람이나 동물의 성장 및 생식에 관여하는 내분비계 호르몬의 정상적인 활동을 방해하는 화학물질로서 (Rahman 등, 2009) 생분해성이 낮은 특성으로 인하여 일반적인 하수처리공정으로 제거하는 것이 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 이러한 물질을 제거하기 위하여 NF(nano filtration)/RO(reverse osmosis) 막여과 공정 혹은 고도산화공정(advanced oxidation processes; AOPs)의 적용이 효과적인 것으로 보고되고 있다(Alum 등, 2004; Agenson 등, 2003). R/O retentate 중 EDCs 물질을 처리하기 위하여 응집, 흡착, 그리고 산화공정의 적용성을 검토한 결과를 보면, 고도산화공정과 활성탄 흡착공정의 제거 효율이 가장 높았으며 응집/침전에 의한 제거율이 가장 낮게 평가되었다. 특히 스테로이드 계열의 화합물질인 경우는 응집/침전을 통해서 0~20%의 제거효율을 보였으며, 활성탄 흡착공정 적용 시 2~60%의 제거효율이 나타났다. 반면 산화공정의 경우 98% 이상의 높은 제거효율을 보이고 있다. 산화공정은 EDCs의 제거효율이 높고 안정적이므로, 많은 연구자들은 미량독성물질을 제거하기 위하여 UV 조사, 오존산화, UV+Fenton 산화 공정에 대한 연구를 수행하였다(Alum 등, 2004).

과황산나트륨은 최근에 들어서 유기오염물을 제거하기 위한 산화제로 사용되기 시작하였다. 과황산나트륨은 oxidation-reduction potential(ORP) 값이 2.01 V 이상의 강력한 산화제로서, 환경에 노출된 많은 유기 오염물질을 제거할 수 있다. 또한, 과황산나트륨은 촉매와 반응 시 라디칼을 형성하여(SO₄^{•-}) 더욱 강력한 산화능력을 발휘한다. 과황산나트륨에 대한 촉매로 열에너지 및 전이금속(Fe(II)) 혹은 UV (254-351 nm)가 사용되며 과황산염은 라디칼(SO₄^{•-})을 형성하게 된다(Huang 등, 2005; House, 1962; Behman, 1980; Balazs, 2000; Block 등, 2004). 촉매로 사용되는 전이금속으로 Fe(II) 뿐만 아니라, 구리, 은, 망간, 칼슘 및 코발트 까지 촉매로 사용될 수 있다고 많은 연구자들은 밝히고 있다(Liang 등, 2004; Dahmani 등, 2006). 과황산나트륨으로 부터 형성된 SO₄^{•-} (황산염 라디칼)은 2.6 V의 높은 산화력을 형성하며 넓은 범위의 오염물을 빠른 속도로 제거, 감소시킨다. 또한 황산염(sulfate) 라디칼의 연쇄반응에 의하여 hydroxyl 라디칼 또한 형성되어 유기물질의 분해를 더 효과적으로 수행할 수 있게 한다.

본 논문에서는 EDCs 물질 중 하수처리 유출수에 존재하는 대표적인 지표물질로서 17 α -ethynylestradiol(EE2)를 선정하였으며, 산화제로 과황산나트륨을 적용하였다. 실험 및 모델을 통하여 EE2를 산화하기 위한 최적 산화제와 촉매 주입비를 결정하였으며, 또한 pH 및 이온강도가 산화에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

산화제로는 과황산나트륨(98+%, Aldrich)을 사용하였으며 촉매로 사용한 전이금속은 Fe(II)로서 시약은 ferrous sulfate heptahydrate(99+%, Sigma)를 사용하였다. 오염물로는 EDCs 물질 중의 하나인 17 α -ethynylestradiol(98%, Sigma)을 사용하였으며, 모든 산화실험에서 산화반응을 중지시키기 위하여 시료 분석을 위한 샘플링 이후 메탄올을 주입하였으며, 사용한 메탄올은 HPLC 등급(J.T.Baker, Inc.)을 사용하였다.

이온강도 및 전이금속이 산화에 미치는 영향을 평가하고자 NaCl(99.5%), Na₂SO₄(99%), MnSO₄·H₂O(98%), CuSO₄·H₂O(98%), NiSO₄·H₂O(98%)를 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 과황산나트륨 농도 측정을 위한 탄산수소나트륨(NaHCO₃, 99.5%)과 요오드칼륨(KI, 99%)은 Aldrich사에서 구매하여 사용하였다.

2.2 산화제 및 촉매 최적 주입비율 결정

실험은 회분식으로 1 L 반응기로 완전혼합 형태로 교반되는 조건에서 수행되었다. EE2는 메탄올에 용해시켜 10,000 mg/L의 농도의 stock 용액을 제조하였으며, 반응 내 메탄올의 영향을 제거하기 위하여 100 μ l EE2 stock solution을 먼저 반응기에 주입하여 메탄올을 휘발시킨 후 증류수를 주입하였다. 증류수 주입 후 EE2를 완전 용해시키기 위하여 12시간 교반하였다. 이후 과황산나트륨과 황산제일철을 주입하여 산화반응이 시작되도록 하였다.

산화제 농도에 따른 영향을 평가하기 위하여 과황산나트륨의 농도를 0, 10, 20, 40, 100, 200, 400 mg/L의 조건에서 평가하였으며, 촉매인 Fe(II)의 농도와 EE2의 농도는 각각 10 mg/L와 1 mg/L로 고정하였다. EE2 1mg/L의 농도는 하수 내 혹은 자연계에 ppt단위로 존재하는 실제 EE2 농도보다 높으나 너무 낮은 농도를 사용하는 경우 각 인자에 따른 EE2의 농도변화를 정확히 측정하는 것이 현실적으로 어려운 관계로 1 mg/L EE2 농도를 선정하였다.

촉매인 Fe(II)의 농도에 따른 영향을 평가하기 위하여 Fe(II)의 농도를 0, 1, 2.5, 5, 10, 25 mg/L의 조건에서 평가하였으며, 산화제와 EE2의 농도는 각각 100 mg/L와 1 mg/L로 고정하였다. 모든 실험에서 별도의 pH 조정 없이 실험을 수행하였으며, 시료 채취 시간은 0, 1, 5, 10, 20, 30, 60 분이였다. 정해진 시간별로 채취된

시료는 EE2, 과황산나트륨, Fe(II)의 농도와 pH를 측정하였다.

채취된 시료 중 5 mL은 즉시 메탄올 5 mL에 섞어 산화반응을 중지시켰으며 이후 0.45 μ m PVDF syringe filter로 여과하였다. 용존 철의 색도에 의한 EE2 측정의 방해를 최소화하기 위하여 spectrofluorophotometer (RF5301PC, Shimadzu)를 HPLC (Younglin Ins.)에 연결하여 분석하였다. 분석 시 이동상은 Acetonitrile과 초순수를 70 : 30 (V/V)으로 섞어서 사용하였으며, C18 칼럼(4.6 \times 252 mm, 5 μ m, Waters)을 이용하여 분석하였다. 형광검출은 여기파장(Ex 280 nm)과 방출파장(Em 314 nm)에서 slit 간격 Ex/Em 각각 5 nm/10 nm로 고정하여 사용하였으며, 분석시간은 12 분으로 하였다. 각 정해진 시간에 채취된 시료의 과황산나트륨의 농도 분석은 Liang 등(2008)이 제시한 방법을 사용하였다. Fe(II) 농도 측정은 Hach Method 8146으로 Hach사의 DR/2500을 이용하여 측정하였다. pH 측정은 Orion사의 pH meter(920A model)로 수행하였다. 모든 실험은 두 번 반복 수행하였으며, 온도는 20 \pm 1 $^{\circ}$ C로 유지하였다.

2.3 pH 및 이온강도에 의한 산화영향

이온강도, 이온 종류 및 초기 pH가 EE2 산화에 미치는 영향을

평가하였다. pH 조절을 위하여 1 N HCl, H₂SO₄, NaOH를 사용하였으며, 또한 이온강도를 조절하기 위하여 NaCl과 Na₂SO₄를 사용하였다. pH는 3, 5, 6, 7, 9, 11로 각각 조정하여 실험을 수행하였으며, 이온강도(I)는 0.001, 0.01, 0.05, 0.1 으로 변화하였다. 이때의 EE2의 농도는 1 mg/L로 고정하였으며, 각 실험조건에서 20 mg/L의 과황산나트륨과 2 mg/L의 Fe(II)를 촉매로 사용하여 실험을 수행하였다. EE2, 과황산나트륨, Fe(II), pH의 변화를 측정하기 위하여 정해진 시간에 따라 시료를 채취하였으며 분석은 앞절에 나타난 바와 같이 동일하게 수행하였다.

3. 실험결과

3.1 최적 EE2 산화제거를 위한 산화제 및 촉매 주입비율 결정

EE2의 산화 제거를 위한 최적의 산화제 및 촉매의 주입비율을 결정하기 위하여 EE2 및 촉매인 Fe(II)의 주입농도를 각각 1 mg/L과 10 mg/L로 고정한 후 산화제 농도를 0, 10, 20, 40, 100, 200, 400 mg/L로 달리하여 주입하였다. 이후 시간에 따른 EE2, 과황산나트륨, Fe(II), pH 변화를 평가하였다.

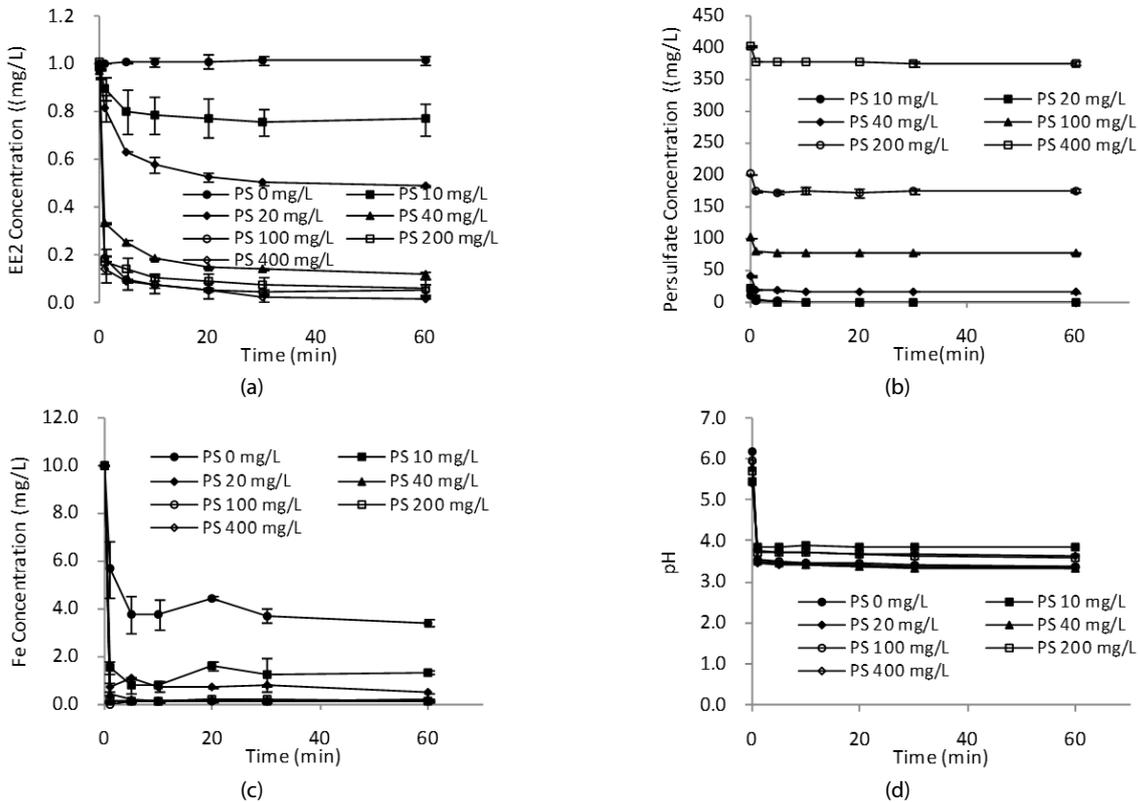


Fig. 1. Influence of persulfate concentration on (a) EE2 degradation, (b) persulfate decomposition, (c) Fe(II) degradation and (d) pH variation in an aqueous system. Initial EE2 and Fe(II) concentrations were 1 mg/L and 10 mg/L, respectively.

Fig. 1(a)의 결과와 같이 산화반응이 시작한 이후 EE2의 농도는 초기 급격하게 감소하였고, 이후 감소를 둔화가 나타났다. 이는 반응 초기 과황산나트륨과 Fe(II)가 반응하여 2.6 V ORP의 강력한 산화력과 반응성을 가지고 있는 황산염 라디칼을 형성했기 때문에 EE2의 급격한 감소가 나타났으며, 초기 반응 이후 나타나는 EE2의 감소를 저하는 반감기가 수 초 내로 매우 짧은 황산염 라디칼의 특성에 기인된 것으로 판단된다(Liang 등, 2004a). 또 다른 이유로 는 촉매로 주입한 Fe(II)가 산화되어 Fe(III) 형태로 전환되어 촉매로서의 기능을 상실하였으며, 때문에 지속적으로 황산염 라디칼을 형성하지 못했기 때문으로 판단된다. 과황산나트륨의 농도가 증가함에 따라서 EE2의 산화제거 효율도 함께 증가하지만, 10 mg/L Fe(II)와 1 mg/L EE2 조건에서 과황산나트륨의 농도 100 mg/L 이상부터는 오염물 제거 효율의 추가적인 증가가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 본 산화방법을 이용하여 유기 오염물을 산화제거함에 있어서 산화제와 촉매의 주입비가 가장 중요하게 영향을 주고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 1(b)에서 알 수 있는 바와 같이, 초기 Fe(II)에 의해 급속한 과황산나트륨의 소모가 나타났으며, 이후 과황산나트륨의 농도는 일정하게 유지되었다. Fig. 1(c)의 Fe(II) 역시 산화제와의 반응에 의해 초기 급속하게 감소되어 1분 이후 0에 가까운 값들을 나타냈다. pH의 변화는 Fig. 1(d)에 나타내었으며, 본 반응 역시 초기에 급속한 저하가 나타난 이후 pH가 일정하게 유지되었다. 이는 Fe(II)가 산화되어 생성된 Fe(III)가 3몰의 물과 반응하여 Fe(OH)₃로 침전되면서 3몰의 수소이온이 남게 되므로 초기 반응 후 급격하게 산성조건이 형성되는 것으로 판단된다(Block 등, 2004). 충분한 알칼리도를 포함하고 있는 멤브레인 농축수와 같은 처리수에 대해서는(Westerhoff 등, 2009) 이러한 급격한 pH 저하는 나타나지 않으리라 판단된다.

산화제 농도에 따른 EE2 산화효율 평가를 수행한 이후 촉매

농도에 따른 산화효율을 평가하기 위하여 산화제와 EE2의 농도를 각각 100 mg/L와 1 mg/L로 고정된 후 촉매 Fe(II)의 농도를 다음과 같이 0, 1, 2.5, 5, 10, 25 mg/L로 달리하여 주입하였다. 이후 시간에 따른 EE2, 과황산나트륨, Fe(II), pH의 변화를 평가하였다.

Fig. 2(a)의 결과에서 보이듯이 Fe(II)가 존재하지 않을 경우 오염물의 산화제거가 나타나지 않았다. 이 결과에 의하면, 과황산나트륨 단독 적용 시 EE2를 산화제거 하기 위해서는 아주 오랜 시간이 필요한 것으로 판단된다. Fe(II)의 농도가 증가함에 따라 EE2의 초기 산화제거 효율이 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 Fe(II) 주입농도가 10 mg/L을 초과할 경우 더 이상의 산화제거 효율의 증가가 나타나지 않았다. 즉, 25 mg/L의 Fe(II)를 주입한 경우와 큰 차이가 없었다. 이러한 이유는 과황산나트륨과 Fe(II)은 일정한 비율로 반응을 하기 때문으로 판단된다. 그러므로 산화제가 충분히 존재함에도 불구하고 일정 비율의 Fe(II)만 라디칼 형성에 사용되며, 라디칼 형성에 관여하지 못하고 남아있는 Fe(II)는 라디칼 스케빈저(scavenger)로 작용하는 것으로 판단된다. Fig. 2(b)의 경우를 보면 Fe(II)를 10, 25 mg/L 주입한 경우 EE2 제거율은 유사한 반면 과황산나트륨의 농도는 Fe(II)를 25 mg/L 주입한 경우 10 mg/L Fe(II)에 비하여 훨씬 큰 감소를 보인다. 이러한 결과는 스케빈저로 작용하는 Fe(II)에 의해 과황산나트륨이 추가적으로 소모되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 2(a)로부터 최적의 산화제 및 촉매의 농도비는 산화제 100 mg/L와 촉매 10 mg/L으로 10 : 1 (2.36 : 1 molar ratio)이었으며, 본 결과는 Fig. 1(a)의 결과와도 일치하였다. 주입한 Fe(II) 촉매 농도에 비례하여 과황산나트륨이 소모되었으며 pH 역시 비례하여 감소하였다. pH 감소는 앞 절에서 설명했듯이 Fe(II)가 산화되어 침전하면서 알칼리도를 소모했기 때문으로 보인다.

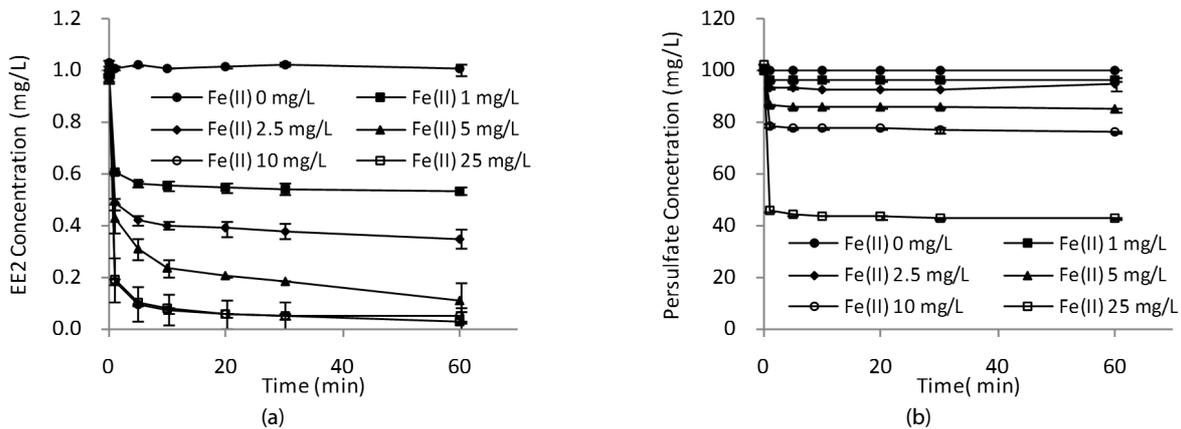


Fig. 2. Influence of Fe(II) concentration on (a) EE2 degradation and (b) persulfate decomposition in an aqueous system. Initial EE2 and persulfate concentrations were 1 mg/L and 100 mg/L, respectively.

3.2 pH에 따른 EE2 산화 평가

20 mg/L 과황산나트륨과 2 mg/L Fe(II) 농도 조건에서 pH에 따른 EE2 산화분해 실험을 수행하기 위하여 1 N의 H₂SO₄와 NaOH를 사용하였으며, pH 3, 5, 6, 7, 9, 11 조건에서 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 나타나듯이 pH가 증가함에 따라서 EE2 제거효율은 감소하였다. 과황산나트륨의 소모율은 중성 및 산성 조건에서는 변화가 거의 없었다. 그러나 알칼리영역인 pH 9 이상부터 과황산나트륨의 소모율이 감소되기 시작하였으며 pH 11에서는 과황산나트륨이 대부분 소모되지 않았다. Fe(II)는 pH 증가에 따라 Fe(II) 소모속도가 증가된 것으로 나타났다. pH의 변화는 pH 3과 pH 11은 초기 반응이후 pH 변화가 없는 반면, pH 5, 6, 7, 9의 경우는 초기반응 이후 급격히 감소하여 공통적으로 pH 4에서 평형을 나타냈다.

Fig. 4에서 보여 지듯이, 초기에 나타나는 빠른 반응을 효과적으로 평가하기 위하여 초기 10 분 동안의 반응속도상수 k를 비교하고자 하였다. pH에 의한 EE2 제거 반응과 Fe(II) 소모반응 모두 1차 반응 보다는 2차 반응을 보임에 따라 다음 식 (1)과 같이 2차 반응식의 k값을 해석하였다.

$$dC/dt = k \cdot C^2 \quad (1)$$

여기서, C는 EE2 농도를, t는 반응시간을, k는 반응속도상수를 나타낸다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이, pH 증가에 따라 EE2 반응속도상수는 감소하였으며, Fe(II) 반응속도상수는 증가하였다. EE2 반응속도상수 감소는 Fe(II)의 반응속도상수 증가에 따른 결과로 판단된다. 즉, 기존 Fe(II)는 산화제와만 반응하였지만 알칼리 영역에서는 수산화(hydroxyl) 이온과 추가적으로 반응하기 때문에 Fe(II)의 반응속도상수가 증가되는 것으로 사료된다. Henry와 Bennett(2001)에 의하면 Fe(II)가 알칼리 pH 조건일 때 Fe(II)는 Fe(OH)₂(s)로 전환되어 침전되게 된다. 그러므로 촉매로서 기능을 상실하게 되는 것으로 판단된다. 즉, pH가 증가함에 따라 촉매로서 작용되는 Fe(II)의 활성이 저해되기 때문에 황산염 라디칼 발생량의 감소로 이어지며, 그러므로 EE2의 제거효율의 감소하게 된다. 알칼리 pH 조건에서 유기오염물의 산화 제거효율 감소에 대한 또 다른 원인으로 Huang 등(2002)은 황산염 라디칼과 수산화 라디칼이 반응계에 존재하는 수산화 이온에 의해 급속히 소모되기 때문으로 밝혔다. 또한 pH 증가에 따른 효율감소는 Xu 등(1989)의

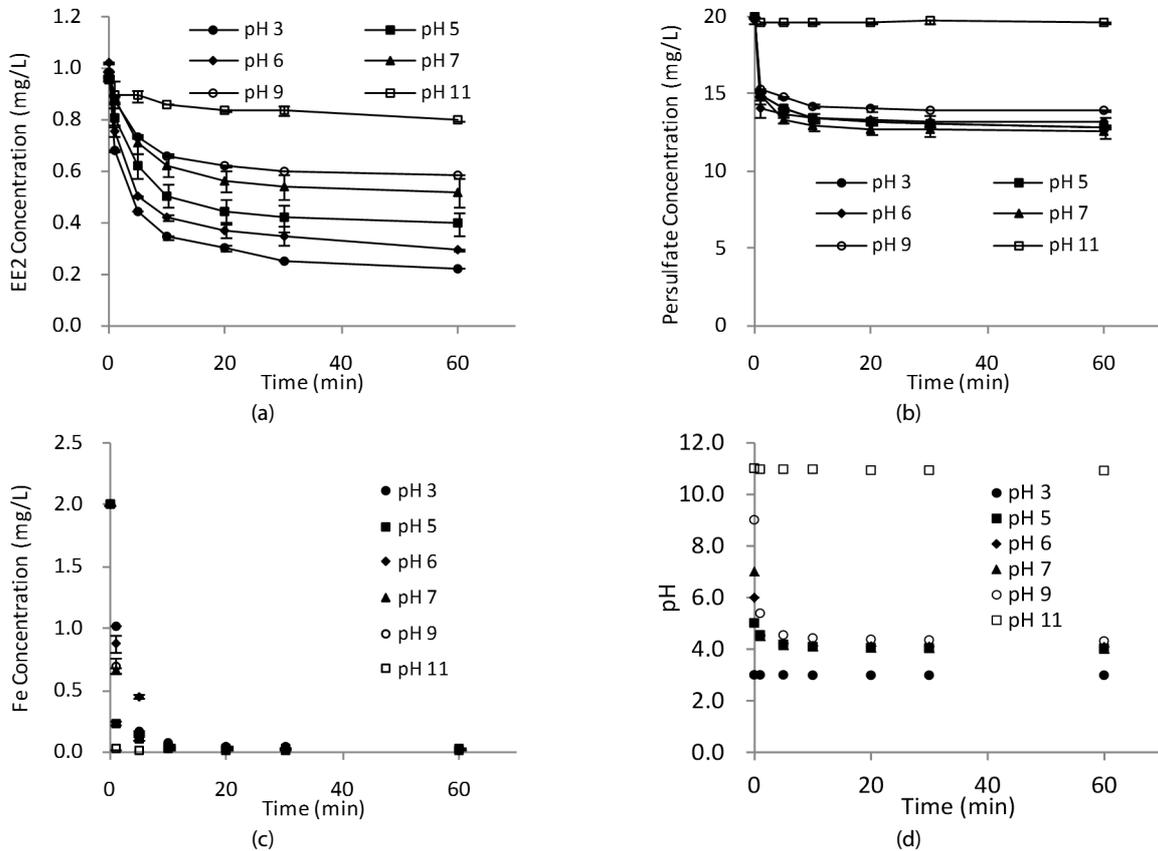


Fig. 3. Influence of initial pH on the catalyzed persulfate oxidation on (a) EE2 degradation, (b) decomposition of persulfate, (c) degradation of Fe(II) and (d) variation of pH in an aqueous system. (persulfate=20 mg/L, Fe(II)=2 mg/L and EE2=1 mg/L)

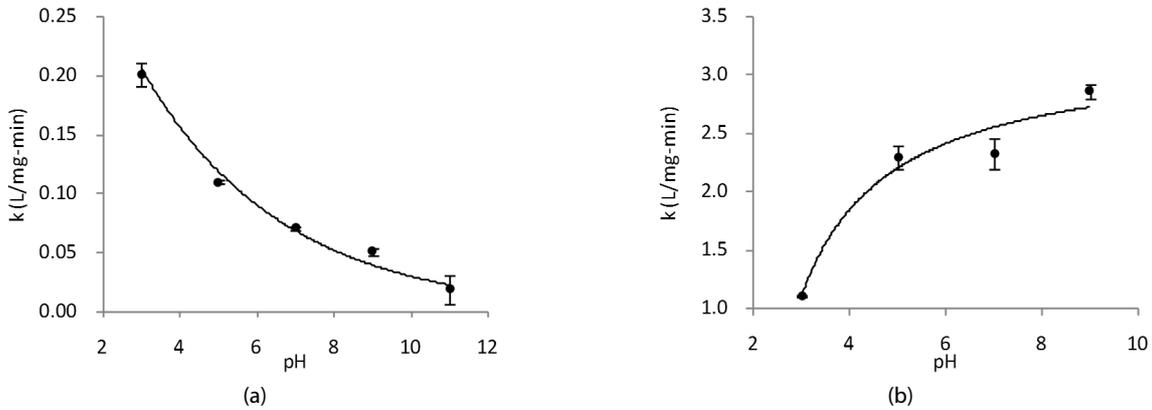


Fig. 4. Degradation rate constant (k) of (a) EE2 and (b) Fe(II) at various initial pHs. (persulfate=20 mg/L, Fe(II)=2 mg/L and EE2=1 mg/L)

실험결과와도 일치한다.

일반적으로 과황산나트륨 단독 반응에 있어서는 pH가 알칼리 조건 일 때 높은 산화력을 보이나(Block 등, 2004), 라디칼 반응에서는 Fe(II)와 과황산나트륨이 만나 라디칼이 형성되는 조건이 중요하기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다. 전이금속 촉매를 사용하지 않은 조건인 Liang과 Su(2009)의 실험결과에서는 열적으로 활성화된 과황산나트륨 산화반응 시 유기오염물의 감소는 pH와의 관계가 적었지만 pH 12 조건에서는 니트로벤젠의 산화반응 속도 및 과황산나트륨의 소모율이 증가하였다. 이러한 산화효율 증가는 아래 식 (2)에서 나타난 것과 같이 과황산나트륨의 활성화에 의해 생성된 황산염 라디칼이 수산화 이온과 만나 산화력이 더 뛰어난 수산화 라디칼을 형성했기 때문으로 판단된다 (Herrmann 등, 1999). 그리고 Liang과 Su(2009)는 알칼리 pH 조건에서의 과황산나트륨의 소모율 증가는 아래 식과 같이 황산염 라디칼과 과황산나트륨의 반응속도 보다 수산화 라디칼과 과황산나트륨의 반응속도가 약 20배 정도 높기 때문으로 밝히고 있다.

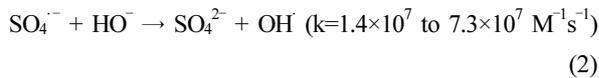


Fig. 5의 결과와 같이 산성영역으로 pH 조절을 위하여 사용한 1 N의 HCl과 H₂SO₄에 따라 EE2 제거율이 크게 차이가 나는 것으로 나타났다. pH 조절을 위하여 HCl을 사용한 경우 EE2의 제거효율이 크게 증가하였다. 이러한 효율의 차이는 pH에 기인된 것이 아니라 주입한 염소이온의 영향으로 판단된다. 이온강도 및 염소이온에 따른 효율 변화는 다음 절에서 구체적으로 설명하였다.

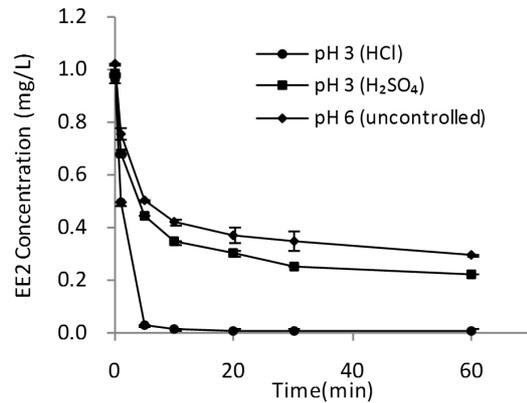


Fig. 5. Comparison of EE2 degradation under different acids. (persulfate=20 mg/L, Fe(II)=2 mg/L and EE2=1 mg/L)

3.3 이온 종류 및 강도가 EE2 산화에 미치는 영향규명

일반적으로 하수처리수의 전기전도도는 평균 2 ms/cm이며 R/O 농축수의 경우 하수처리수를 5 배 가량 농축한 값을 보인다 (Garcia-Figueroa 등, 2009). 실제 A 하수처리용 플랜트의 경우는 하수처리수의 전기전도도가 0.84 ms/cm가 나타난 반면 R/O 농축수는 5.1 ms/cm가 나타나 6 배 이상 무기물질이 농축되어 배출되는 것으로 나타났다. 즉, R/O 농축수에는 고농도의 무기이온이 존재하고 있어 다양한 이온농도에서의 산화반응을 평가할 필요가 있다.

과황산나트륨과 Fe(II)에 의한 EE2 산화분해 반응에서의 이온 강도의 영향을 평가하기 위하여 NaCl을 사용하여 0, 0.001, 0.010, 0.050, 0.100으로 이온강도(I)를 변화시켰으며, 이온 종류에 따른 영향을 평가하기 위해서는 Na₂SO₄를 사용하여 NaCl과 비교하였다. Fig. 6에서와 같이 NaCl에 의한 이온강도가 증가함에 따라 EE2 제거효율은 증가하였으며, 과황산나트륨은 다소 적게 소모되었다. Fe(II)의 경우는 반응속도가 감소하였다. pH는 초기 pH 6에서 pH 4로 급격하게 감소된 이후 평형을 나타냈으며, 이온강도

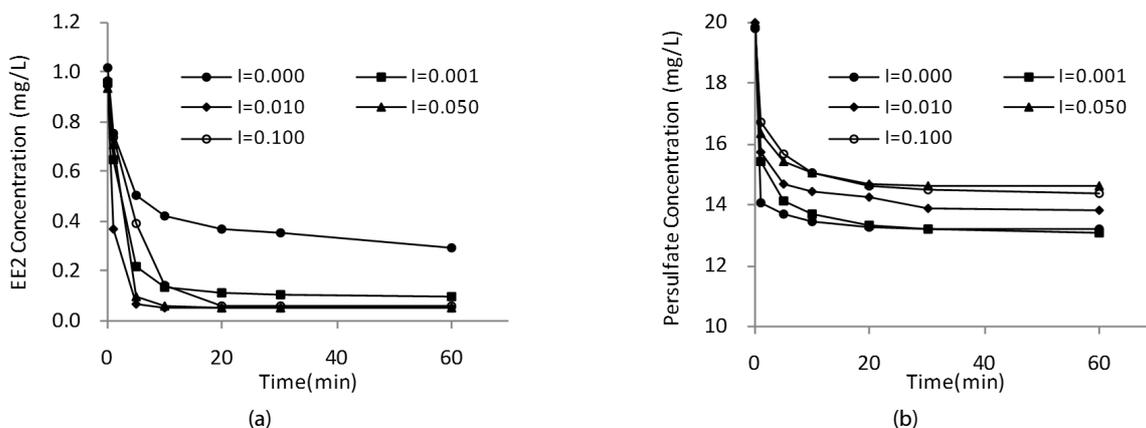


Fig. 6. Influence of ionic strength on the (a) catalyzed persulfate oxidation of EE2 and (b) decomposition of persulfate in an aqueous system. (persulfate=20 mg/L, Fe(II)=2 mg/L and EE2=1 mg/L)

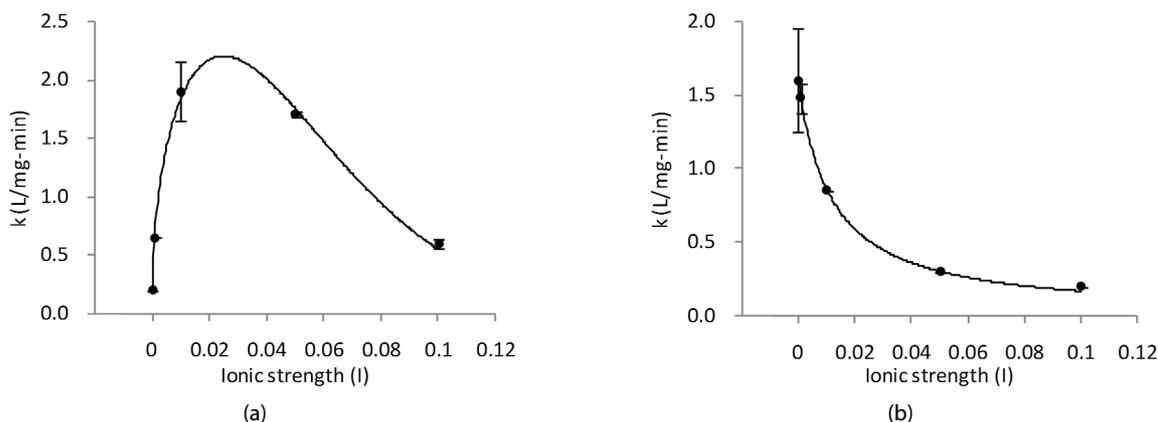
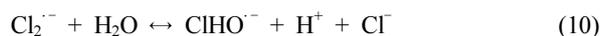
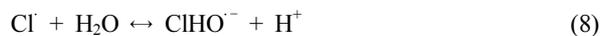
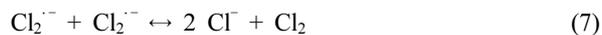
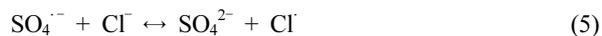


Fig. 7. (a) EE2 and (b) Fe(II) degradation rate constant (k) at various ionic strengths(NaCl). (persulfate=20 mg/L, Fe(II)=2 mg/L and EE2=1 mg/L)

에 따른 변화는 나타나지 않았다.

NaCl 주입 시 EE2와 철의 변화는 Fig 7에 나타난 반응속도상수 k값 비교를 통해 나타난 바와 같이 이온강도(I)가 0.01까지 증가할 수록 EE2의 2차 반응속도는 급속히 증가하였으며 이후부터는 반응속도가 감소하였다. Fe(II)의 반응속도는 이온강도가 증가함에 따라 함께 감소하였다. 이온강도 증가에 따라 과황산나트륨의 소모율이 다소 감소한 이유는 식 (4)와 같이 과황산나트륨과 반응할 라디칼 분율이 식 (5)와 같이 주입한 이온과 경쟁적으로 반응하기 때문에 상대적으로 과황산나트륨과 반응할 라디칼 분율이 감소했기 때문으로 보인다. Fe(II)의 반응속도 감소도 앞에서 설명한 과황산나트륨 소모율의 감소와 같은 이유로 Fe(II)와 반응할 라디칼 분율이 주입한 이온들과 경쟁적으로 반응하기 때문에 Fe(II)와 반응할 황산염 라디칼 분율이 감소했기 때문으로 판단된다. NaCl 을 사용 시 효율이 증가한 이유는 염소이온과 황산염 라디칼과의 반응에 기인된 것으로 판단되며, 다음과 같은 반응식에 의해 설명될

수 있다(Huie 등, 1991; Kiwi 등, 2000; Yu and Baker, 2003; Neta 등, 1988).



식 (5)와 같이 염소이온은 황산염 라디칼에 의해 염소(chloride)

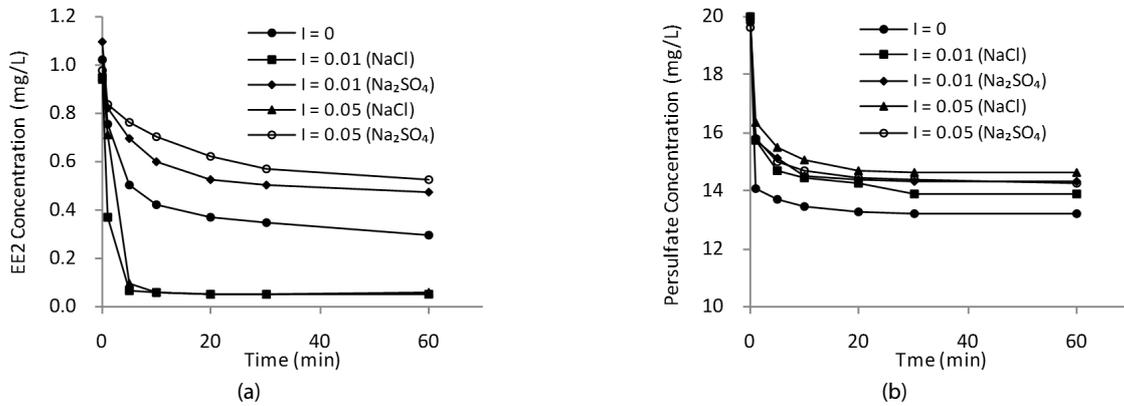


Fig. 8. Comparison of (a) EE2 degradation and (b) persulfate decomposition under different anions. (persulfate=20 mg/L, Fe(II)=2 mg/L and EE2=1 mg/L)

라디칼을 형성하며 이렇게 형성된 라디칼은 식 (8) 및 (9)와 같이 ClHO 라디칼과 HO 라디칼을 형성하여 다시 2.7 V의 높은 산화 전위를 갖게 된다. 그리고 식 (6)과 같이 2.09 V의 비교적 높은 산화전위를 가지고 있는 dihalogen 라디칼 ($Cl_2^{\cdot -}$)로 바뀐 뒤, 식 (7)과 같은 일련의 연쇄반응을 종료(termination)하게 된다. 금속촉매를 이용한 과황산나트륨 산화 반응에 있어서 염소이온이 존재하는 경우 황산염 라디칼은 황산염 라디칼의 자산화(cannibalization) 반응 및 Fe(II)에 의한 소모반응, 그리고 라디칼과 오염물의 반응이 이루어지게 되지만, 염소이온 존재 시 식 (5)에 나타난 반응이 첨가되어 황산염 라디칼을 경쟁적으로 소모하게 된다. 염소이온이 증가될수록 황산염 라디칼과 반응하는 분율이 증가하게 되고 따라서 식 (5)와 같이 라디칼 전이가 이루어지는 분율도 증가하게 된다. 이럴 경우 황산염 라디칼과 오염물의 직접적인 반응이 상대적으로 감소하지만 황산염 라디칼의 자산화 및 기타 소모반응을 고려한다면 이러한 염소 라디칼 (Cl^{\cdot})과 염소 라디칼에 의해 생성되는 dihalogen($Cl_2^{\cdot -}$) 라디칼과 ClHO 라디칼에 의해 생성되는 수산화 라디칼은 초기 오염물 산화반응에 있어서 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

하지만 다량의 염소이온이 존재할 경우 EE2의 2차 반응속도상수 값의 감소를 야기하게 된다. 염소이온의 경우 이와 같이 초기에는 산화에 긍정적인 영향을 미치지만 시간이 경과함에 따라 식 (9) 및 (10)과 같이 연쇄반응이 종료되는 방향으로 이동하게 되어 연쇄반응이 상대적으로 빨리 종료하게 된다. 이와 같은 반응저해의 원인으로 Buxton 등(1988)은 황산이온과 염소이온이 수산화 라디칼의 스케빈저로 작용할 수 있음을 지적하였다.

반면 Fig. 8에서의 결과와 같이 Na₂SO₄를 사용하여 이온강도를 증가시킨 경우 이온증가에 따른 EE2 제거효율의 증가가 나타나지 않았으며 이온강도 증가 시 오히려 효율이 감소하는 경향이 나타났다. 효율이 증가되지 않은 이유는 황산염 라디칼이 황산염 이온으로 라디칼이 전이되지 않기 때문으로 생각된다. 이온강도 증가에 따른

유기오염물 산화제거 속도의 감소에 대해서 Huang 등(2002)은 고농도의 이온강도 조건은 과황산나트륨과 다른 물질과의 반응성 및 활성의 감소를 야기하며, 그로 인하여 유기오염물의 산화에 방해요소로 작용한다고 밝히고 있다. 이는 앞에서 설명했듯이 이온강도의 증가에 따라 황산염 라디칼과 반응계 내 존재하는 이온과의 반응이 증가하므로 황산염 라디칼과 과황산나트륨과의 반응이 감소하게 되는 것과 같이 황산염 라디칼과 EE2의 반응 또한 감소하기 때문으로 판단된다.

4. 결론

- (1) 유기오염물의 제거를 위하여 과황산나트륨을 단독으로 적용한 경우 느린 산화반응을 보임에 따라 실제 현장 적용에 있어서 제한인자로 작용될 수 있다. 따라서 Fe(II)를 sulfate 라디칼 형성을 위한 촉매로 사용하여 반응속도를 증가시켜야 한다. EE2의 산화 제거에 있어, 산화제인 과황산나트륨의 농도보다는 산화제와 촉매의 비율이 더욱 중요한 인자로 평가되었으며, 산화제와 촉매의 최적의 몰 주입비는 2.36 : 1이었다.
- (2) 용액의 초기 pH가 증가할수록 EE2 산화효율은 감소되었으며, 이는 촉매가 pH 증가에 따라 OH⁻ 이온과 반응하여 불활성화 상태로 바뀌어 Fe(II) 이온이 급격하게 감소되기 때문이다.
- (3) 반응계 내 염소이온이 이온강도 0.01 이하로 존재할 경우 염소이온으로의 라디칼 전이가 나타나 과황산나트륨의 유기오염물 산화 반응이 향상되는 것으로 나타났다. 그러나, 염소이온의 농도가 더욱 높아지거나 황산염 이온과 같이 황산염 라디칼에 의해 라디칼 전이가 이뤄지지 않는 물질에 의해 이온강도가 증가하면, 라디칼의 반응성 및 활성의 감소로 산화효율이 감소하였다. 이는 반응계 내의 이온과 라디칼과 이온의 경쟁에 의한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업 (The GAIA Project, (2012000550003)) 복합오염녹색연구단 과제”로 지원받았습니다.

References

- Agenson, K. O., Oh, J. I., and Urase, T. (2003). “Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process.” *J. Membrane Sci.*, Vol. 225, No. 1/2, pp. 91-103.
- Balazs, G. B., Cooper, J. F., Lewis, P. R., and Adamson, G. M. (2000). *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*, 8, ed. Tedderand Pohland, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Behrman, E. J. and Edwards, J. O. (1980). “The thermal decomposition of peroxodisulfate ions.” *Rev. Inorg. Chem.*, Vol. 2, pp. 179-206.
- Block, P. A., Brown, R. A., and Robinson, D. (2004). “Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation.” *Proc. of the Fourth Int. Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, California, May 24-27.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B. (1988). “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*, Vol. 17, No. 2, pp. 513-531.
- Dahmani, M. A., Huang, K., and Hoag, G. E. (2006). “Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA Superfund Innovative Technology Evaluation Program).” *Water, Air, Soil Pollut.*, Vol. 6, No. 1/2, pp. 127-141.
- Garcia-Figueroa, C., Bes-Pia, A., and Mendoza-Roca, J. A. (2009). “Reverse osmosis of the retentate from the nanofiltration of secondary effluents.” *Desalin.*, Vol. 240, No. 1/3, pp. 274-279.
- Herrmann, H., Ervens, B., and Nowacki, P. (1999). “A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry.” *Chemosphere*, Vol. 38, No. 6, pp. 1223-1232.
- House, D. A. (1962). “Kinetics and mechanism of oxidations by peroxy disulphate.” *Chem. Rev.*, Vol. 62, pp. 185-200.
- Huang, K. C., Couttenye, R. A., and Hoag, G. E. (2002). “Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE).” *Chemosphere*, Vol. 49, No. 4, pp. 413-420.
- Huang, K. C., Zhao, Z., Hoag, G. E., Dahmani, A., and Block, P. A. (2005). “Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation.” *Chemosphere*, Vol. 61, No. 4, pp. 551-560.
- Huie, R. E., Clifton, C. L., and Neta, P. (1991). “Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions.” *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 38, pp. 477-481.
- Kiwi, J., Lopez, A. and Nadochenko, V. (2000). “Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻).” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No. 11, pp. 2162-2168.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., and Meyer, M. T. (2002). “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999 - 2000: A National Reconnaissance.” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, No. 6, pp. 1202-1211.
- Liang, C. and Su, H. W. (2009). “Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, No. 11, pp. 5558-5562.
- Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., and Sperry, K. L. (2004). “Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple.” *Chemosphere*, Vol. 55, No. 9, pp. 1213-1223.
- Liang, C., Huang, C. F., Mohanty, N., and Kurakalva, R. M. (2008). “A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO.” *Chemosphere*, Vol. 73, No. 9, pp. 1540-1543.
- Neta, P., Huie, R. E., and Ross, A. B. (1988). “Rate constants for reactions for inorganic radicals in aqueous solution.” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 173, pp. 1027-1247.
- Rahman, M. F., Yanful, E. K., and Jasim, S. Y. (2009). “Endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: implications for the drinking water industry and global environmental health.” *J. Water Health*, Vol. 7, No. 2, pp. 224-243.
- Westerhoff, P., Moon, H., Minakata, D., and Crittenden, J. (2009). “Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities.” *Water Res.*, Vol. 43, Issue 16, pp. 3992-3998.
- Xu, S. C., Zhou, H. D., Wei, X. Y., and Lu, J. (1989). “The pH dependence and effects of the oxidative products of some aromatic compounds in ozonation under irradiation.” *Ozone Sci. Eng.*, Vol. 11, No. 3, pp. 281-296.
- Yu, X. Y. and Baker, J. R. (2003). “Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism.” *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, No. 9, pp. 1313-1324.