

ORIGINAL ARTICLE

## 환원-산화 연계처리를 통한 니트로벤젠의 반응성 향상 및 무해화 연구

권희원 · 황인성<sup>1)</sup> · 김영훈\*

안동대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부산대학교 토목환경공학과

### Improving the Reactivity and Harmlessness of Recalcitrant Contaminants by Reduction-oxidation-linked Process

Hee-Won Kwon, Inseong Hwang<sup>1)</sup>, Young-Hun Kim\*

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

<sup>1)</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

#### Abstract

In this study, the applicability of reduction-oxidation-linked treatment was evaluated for nitrobenzene and a by-product by analyzing the reaction kinetics. Nitrobenzene showed very low reactivity to persulfate that was activated using various methods. Nitrobenzene effectively reacted through the reduction process using Zero-Valent Iron (ZVI). However, aniline, a toxic substance, was produced as a by-product. Reduction-oxidation-linked treatment is a method that can allow the oxidative degradation of aniline after reducing nitrobenzene to aniline. The experimental results show improved reactivity and complete decomposition of the by-product. Improved reactivity and decomposition of the by-product were observed even under conditions in which the reduction-oxidation reaction was induced simultaneously. No activator was injected for persulfate activation in the process of reducing oxidant linkage, and the activation reaction was induced by ferrous iron eluted from the ZVI. This indicates that this method can be implemented relatively simply.

**Key words** : Persulfate, Oxidation, Heat activation, Linked process

#### 1. 서론

원위치 화학적 산화공법(In-Situ Chemical Oxidation, ISCO)은 오염된 토양, 지하수 복원의 주요한 처리기술 중 하나이다. 일반적으로 ISCO는 많은 수의 오염물질에 대하여 높은 적용성을 가지며, 빠른 시간내에 높은 효율로 처리가 가능한 것이 주요 특징이다. 특히 도심지와

같이 높은 인구밀도와 토지이용도를 가지는 경우 신속한 처리의 필요성이 더욱 커지며, 이 경우 기회비용을 고려하면 ISCO는 비교적 높은 경제성도 기대할 수 있다. ISCO는 주입되는 산화제의 종류, 활성화 방법, 지중 전달 기술 등에 따라 처리 효율, 비용, 기간 등이 크게 달라지나, 근원적으로는 산화제와 대상오염물질 간의 반응성이 가장 주요한 고려사항이 된다. ISCO에 사용되는

Received 19 October, 2020; Revised 14 December, 2020;

Accepted 19 December, 2020

\*Corresponding author: Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea  
Phone : +82-54-820-5818  
E-mail : youngkim@andong.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산화제는 일반적으로 과망간산( $MnO_4^-$ )과 과산화수소( $H_2O_2$ ), 과황산( $S_2O_8^{2-}$ )이 있다(Watts and Teel, 2006, Tsitonaki et al., 2010). 과황산은 과산화수소 더불어 고도산화반응을 유도할 수 있어 높은 산화력과 폭 넓은 적용성을 기대할 수 있으며, 각각 황산라디칼( $SO_4^{\cdot-}$ )과 수산화라디칼( $\cdot OH$ )을 활성종으로 생성한다(Tsitonaki et al., 2010) 과황산은 과산화수소와 비교하여 토양 내 안정성이 우수하고 활성종의 수명이 상대적으로 길어 지중 전달율이 우수하고 산화제 과소모율이 비교적 낮은 것이 특징이다.

일부 고독성 유기 오염물질들은 산화반응에 매우 낮은 반응성을 가지는 것으로 알려져 있다. 예를 들면 육염화에탄(hexachloroethane, HCA), 사염화탄소(carbon tetrachloride), 클로로폼(chloroform) 등이 있다(Watts and Teel, 2006). 특히 친전자성(electrophilic)인 황산라디칼( $SO_4^{\cdot-}$ )은 전자구인성(electron-withdrawing)인 니트로( $-NO_2$ ) 또는 카르보닐( $C=O$ ) 작용기를 가지는 물질과의 반응속도가 현저하게 낮은 것으로 알려져 있다(Neta et al., 1977, Furman et al., 2010).

상기의 산화 난분해성 물질들의 경우 염소와 같은 할로겐족 원소로 산화된 분자구조를 가지거나, 전자구인성 작용기를 가지는 경우가 일반적이다. 이와 같은 물질들은 환원반응에 매우 민감하게 반응하는 경우가 많다. 영가철 등의 환원금속은 삼염화에탄(trichloroethane)과 같은 염소계 유기오염물질의 탈염반응에 의한 독성저감에 매우 효과적인 처리방법이다. 상기된 할로겐화 유기오염물질과 전자구인성 물질과의 반응성이 매우 우수하여(Kim and Carraway, 2000, Choi et al., 2007, Oh et al., 2010, Luo et al., 2016) 투수성반응벽체(permeable reactive barrier)의 반응성 물질로 주요하게 사용되며, 국내외 다수의 현장에 많은 적용사례를 가지고 있다. 다만 환원부산물 발생에 주의하여야 하며, 독성 환원부산물을 생성하는 경우 무해화 효과를 기대하기 어렵다.

니트로벤젠(nitrobenzene)은 주로 의약품, 염료, 살충제, 아닐린 제조 등 다양한 산업에서 사용되며, 환경방출량은 연간 최대 8,600 톤(1,900만 lb)에 달한다는 보고가 있다. 환경에서 높은 독성과 난분해성으로 인하여 여러 국가에서 관심오염물질로 지정되어 있으며, 지하수 오염우려가 높은 물질이다(Yin et al., 2012). 니트로벤젠은 과황산 고도산화반응과의 매우 낮은 반응성을 가진

다. 이에 반해 영가철 등 환원반응에 비교적 쉽게 반응하며 부산물로 아닐린(aniline)을 생성한다. 아닐린은 니트로벤젠의 작용기인 니트로기가 아미노기( $-NH_2$ )로 환원된 분자구조를 가지며, 환원 반응에는 잘 분해되지 않는다. 아닐린 또한 독성물질로 미국 환경청(US EPA)은 두 물질 모두 3급 급성독성, 2급 발암성 물질로 규정하고 있으므로 독성저감의 효과는 기대하기 어렵다. 정리하면 니트로벤젠은 쉽게 산화분해되지 않으나, 환원분해는 용이하다. 그러나 발생하는 환원부산물인 아닐린의 독성으로 인하여 무해화 효과를 기대하기 어렵다.

본 연구는 산화 난분해성이며 독성 환원부산물을 생성하는 니트로벤젠에 대하여 환원-산화 연계처리를 통하여 반응성의 향상 및 부산물을 포함한 완전한 분해를 목표로 화학적 무해화 방법을 연구하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 재료

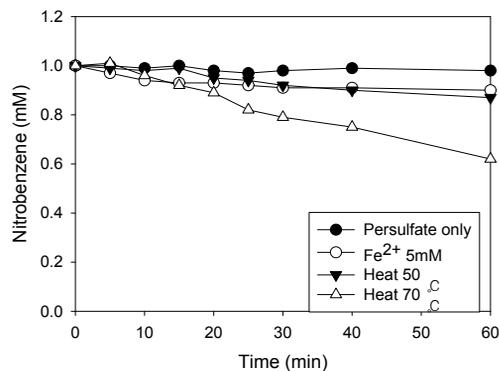
본 연구는 니트로벤젠( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich)과 그 부산물인 아닐린( $\geq 99.5\%$ , Sigma-Aldrich)을 대상으로 분해실험을 수행하였으며, 실험에 사용된 산화제로는 과황산나트륨( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich)과 과산화수소(30%, Supelco)를 사용하였다. 환원제는 마이크로 크기의 영가철( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 0.1 N 농도의 질산(70%, Sigma-Aldrich)과 증류수를 이용하여 표면세척 후 실험에 사용하였다. 고도산화반응을 유도하기 위하여 각 산화제의 활성화제로 황산제일철(98.0~102.0%, 삼전화학)을 사용하였으며, 실험에 따라 열적활성화 또는 영가철을 직접 활성화제로 활용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 구입 후 추가 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

실험은 250 mL 부피의 갈색병을 반응용기로 사용하였으며, 휘발분의 유출을 최소화하기 위하여 테프론 코팅된 mininert valve와 유리주사기를 이용하여 시료를 분취하였다. 분취된 시료는 n-hexane을 이용하여 1:1 액-액 추출하여 분석시료로 하였다. 고도산화반응은 반응용기에 산화제와 대상물질인 니트로벤젠을 목표농도(1, 3.5 mM)에 맞게 주입한 후 황산제일철을 주입하여 활성화반응이 유도된 때를 반응개시로 하였다. 열적활성화

**Table 1.** Analysis condition of GC for nitrobenzene

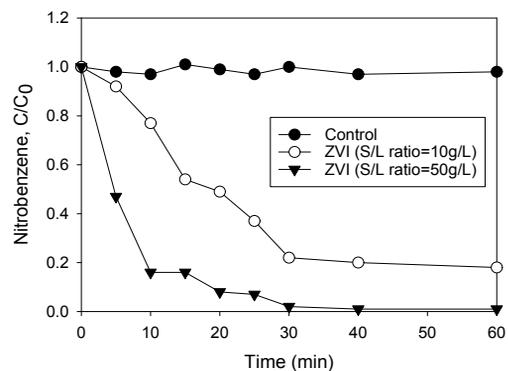
Parts	Conditions
Column	J&W, HP-5 (30 m x 0.32 mm, I.D. 1.80)
Carrier gas	Nitrogen at 30 mL/min
Oven temp.	120°C for 1 min 120 - 250°C at 20 °C/min 250°C for 5 min
Injector	270°C, Split 1:2
Detector	Flame ionization detector, 280°C Nitrogen makeup gas

**Fig. 1.** Oxidative degradation of nitrobenzene by typical activated persulfate, [PS]=10 mM.

반응의 경우 증탕하여 목표 온도(50, 70°C)까지 가열된 용액에 니트로벤젠과 산화제를 각각 주입하였으며, 이때를 반응시작점으로 하였다. 열적활성화 반응을 유도하기 위하여 항온수조를 이용하여 반응용기를 증탕가열하였으며, 용액의 온도는 목표 온도에서  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내로 조절되었다. 환원반응은 표면세척된 마이크로 크기 영가철을 이용하였으며, 고액비는 10 g/L로 하여 실험하였다. 모든 실험은 회분식으로 실험하였으며, 실험 시 대조군 실험을 함께 수행하였다.

### 2.3. 분석방법

니트로벤젠과 환원부산물인 아닐린은 가스크로마토그래피(7890A, Agilent)를 이용하여 정량분석하였으며, 검출기는 불꽃이온화검출기(FID)를 사용하였다. 컬럼은 HP-5 (30 m x 0.32 mm, J&W)를 사용하였으며, 운반

**Fig. 2.** Reductive degradation of nitrobenzene by ZVI, initial pH=3.0.

가스는 질소(30 mL/min)를 사용하였다. 가스크로마토그래피의 상세 분석조건은 아래 표 1과 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 니트로벤젠의 산화, 환원 분해특성

니트로벤젠의 산화 반응성을 확인하기 위해 과황산 고도산화법을 이용하여 분해실험을 수행하였다. 과황산의 활성화 방법은 2가철을 이용한 전이금속 활성화법과 열적활성화법을 이용하였으며, 1 mM의 니트로벤젠에 대하여 10 mM의 과황산을 주입하여 반응 특성을 분석하였다. Fig. 1의 실험결과와 같이 5 mM의 2가철로 과황산을 활성화한 조건과 50°C에서 과황산을 활성화시킨 조건에서 1시간 반응을 통하여 매우 낮은 반응성을 보여주었으며, 70°C 열적활성화 조건에서는 초기 농도 대비

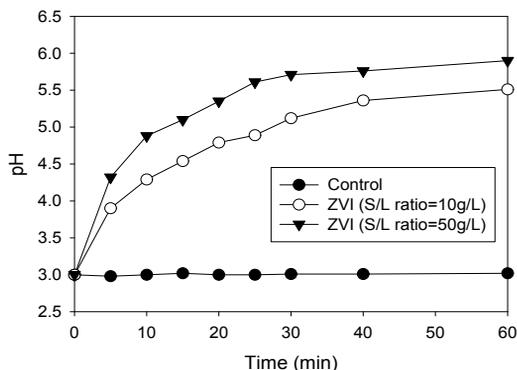


Fig. 3. pH variation of solution by ZVI reduction.

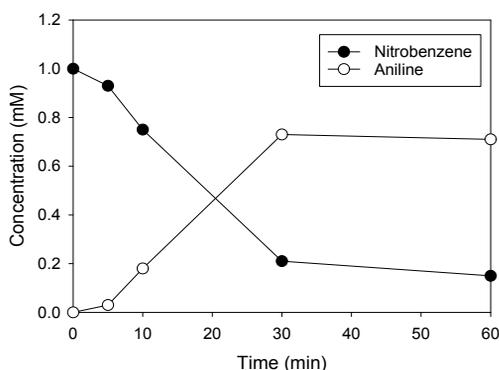


Fig. 4. Reductive degradation of nitrobenzene and occurrence of by-product. Conditions: S/L ratio of ZVI=10 g/L, initial pH=3.0.

38% 저감율을 보여주었다. Fig. 2는 영가철을 이용한 환원 반응성 평가결과로써, 고액비 10과 50g/L의 영가철을 주입하여 1 mM의 니트로벤젠을 분해한 결과이다. 실험은 0.1 N 농도의 질산을 이용하여 초기 pH를 3.0으로 맞추어 시작하였다. pH 완충용액은 사용하지 않았으며, 시료채취 시마다 용액의 pH 변화를 추적하며 실험을 진행하였다. 실험결과 영가철에 의한 환원 반응에 매우 높은 반응성을 보여주었으며, 주입된 영가철의 양이 많을수록 반응속도가 향상되는 것을 확인하였다. 초기에 비하여 반응속도가 점차 낮아지는 결과를 보여주며 이는 실험용액의 pH 변화가 주요한 영향으로 판단된다. Fig. 3은 동일 실험의 pH 추적결과로써, 반응이 진행됨에 따라 용액의 pH가 상승하는 것을 나타낸다. 용액의 pH가 상승하는 원인은 영가철의 환원력이 수용액에도 작용하기 때문이며, 수용액 내의 수소이온을 환원시켜 pH를 증가시키게 된다. 주입된 영가철의 양이 많을수록 용액의 pH 증가 폭이 더 크며 이에 니트로벤젠 분해속도 저하가 보다 빠른시간에 관찰되는 이유로 판단된다. 그럼에도 영가철에 의한 환원 반응이 Fig. 1의 과황산 활성화법에 비하여 매우 높은 반응성을 보여주었다. 상기 실험결과에서 니트로벤젠의 낮은 산화 반응성과 높은 환원 반응성을 동시에 확인되었다.

3.2. 환원부산물의 발생 및 분해특성

환원반응은 대상 물질 또는 작용기를 환원시킬 수 있으나, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 같은 완전한 분해를 기대할 수 없다.

이에 환원반응에 의한 부산물의 추적이 매우 중요하며, 독성 부산물이 생성되는 경우 환원처리의 적용이 어려운 경우가 많다. 니트로벤젠의 영가철 환원반응 후 발생하는 부산물을 추적한 결과, 아닐린이 검출되었으며 발생량은 감소된 니트로벤젠의 몰농도와 근사값으로 분석되었다. 즉 니트로벤젠의 환원부산물로 유사한 농도의 아닐린이 발생되며, 각각의 독성을 고려하면 환원처리에 의한 무해화 효과는 기대하기 어려우며 독성관점에서 실질적인 처리라 할 수 없다.

환원부산물은 처리대상물질의 환원물로써 일반적으로 산화반응에 높은 반응성을 기대할 수 있다. 이에 아닐린에 대한 산화, 환원 분해특성을 비교하였으며, 실험결

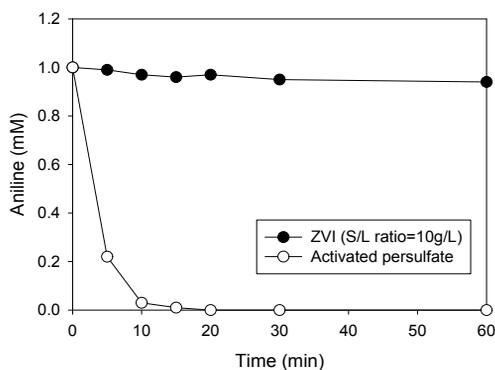
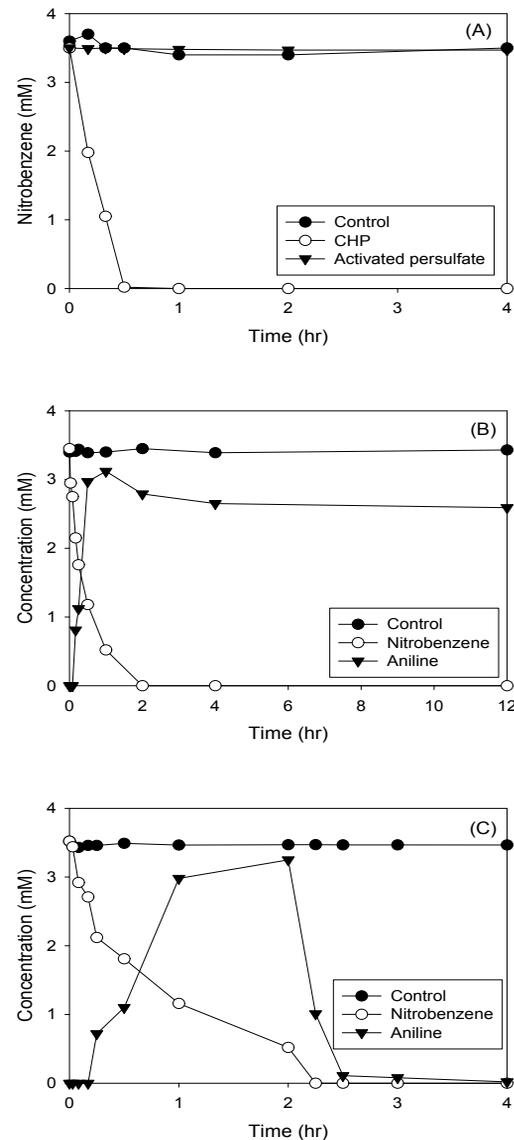


Fig. 5. Oxidation and reduction reactivity of aniline. Conditions: S/L ratio=10g/L, initial pH=3.0, [PS]=10 mM at 50°C.

과는 Fig. 5와 같다. 실험은 10 mM 농도의 과황산을 50°C로 열적활성화시켜 고도산화반응을 유도하였으며, 그 결과 매우 높은 반응성을 확인하였다. 이와 반대로 영가철을 이용한 환원 반응에는 매우 낮은 반응성을 보여준다. 즉 니트로벤젠의 환원부산물인 아닐린은 환원 반응에 대한 매우 낮은 반응성과 과황산 고도산화에 의한 높은 반응성을 확인하였다.

### 3.3. 환원-산화 연계처리를 통한 무해화 효과

상기 실험들에서 확인한 바와 같이 니트로벤젠은 산화반응에는 매우 낮은 반응성을 가지며, 환원반응에는 독성을 가지는 아닐린을 부산물로 생성한다. 즉 니트로벤젠을 화학적으로 무해화하는데 산화처리와 환원처리 모두 적합하지 못하다고 평가할 수 있다. 다만 발생하는 아닐린이 산화반응에 높은 반응성을 가지므로 환원과 산화반응을 연계하여 처리하는 경우 니트로벤젠의 완전한 무해화를 기대할 수 있다. 이에 본 실험은 니트로벤젠을 먼저 환원분해한 뒤 발생하는 아닐린의 산화분해를 연계하여 처리하였으며, 그 결과는 아래 Fig. 6과 같다. Fig. 6의 (A)는 상기 실험된 과황산 고도산화법 외에 반응성이 높다고 알려진 펜톤산화법을 함께 니트로벤젠 분해 실험한 결과이다. 과황산의 경우 상기 결과와 같이 매우 낮은 반응성을 보여주나 펜톤산화의 경우 매우 높은 반응성을 보여주었다. 이는 각 고도산화법의 발생 활성종의 차이에 의한 것이며, 펜톤반응을 통하여 발생하는 수산화라디칼이 과황산의 활성종이 황산라디칼에 비하여 니트로벤젠과의 반응성이 높기 때문으로 판단된다. Fig. 6의 (B)는 니트로벤젠이 영가철에 의해 환원분해된 결과로써 2시간 이내에 완전히 분해되어 유사한 물농도의 아닐린이 생성되는 것을 보여준다. 총 12시간 반응을 유지하였으나 생성된 아닐린은 미량 감소되고 잔존하는 것을 확인하였다. Fig. 6의 (C)는 니트로벤젠을 환원 후 산화 반응시킨 결과로써 니트로벤젠을 2시간 환원반응 시킨 후 해당 용액에 과황산을 주입하여 고도산화를 유도하였다. 이 때 활성화제는 추가적으로 주입하지 않았으며, 영가철로부터 용출된 2가철을 활성화제로 활용하였다. 실험결과 환원반응 후 발생한 아닐린이 산화반응에 매우 빠르게 제거되는 것을 확인하였으며, 총 4시간 반응을 통하여 니트로벤젠과 아닐린이 모두 불검출되었다.



**Fig. 6.** Reduction and oxidation linked treatment for nitrobenzene, (A) oxidation only, (B) reduction only, (C) reduction-oxidation linkage treatment. Conditions: [Oxidant]=10 mM,  $[Fe^{2+}]$ =5 mM, S/L ratio of ZVI=10 g/L, initial pH=3.

### 3.4. 환원-산화 동시반응에 의한 니트로벤젠 및 부산물 분해

최근 영가철을 과황산의 활성화제로 활용하는 다수의 연구가 진행되었다(Rodriguez et al., 2014, Wei et al.,

2016, Song et al., 2019). 이 때 영가철은 2가철을 장기간 용출시키는 물질로 활용되며, 특히 토양 지하수에 적용성이 매우 높은 활성화 방법이라고 평가된다. 이 경우 영가철의 환원력은 과황산에만 발현되지 않고 대상오염 물질에도 발현될 수 있다. 이에 과황산과 영가철을 동시에 주입시켜 니트로벤젠 분해반응을 관찰하였으며, 실험 결과는 Fig. 7과 같다. 과황산과 영가철을 동시에 주입한 경우에도 니트로벤젠이 매우 효과적으로 분해되었으며, 이는 영가철의 환원력이 과황산 활성화 반응뿐만 아니라 니트로벤젠에도 작용하였음을 나타낸다. 아울러 분석된 모든 시료에서 아닐린이 검출되지 않았으며, 이는 과황산의 활성화중에 의해서 아닐린이 분해된 결과로 판단된다. 즉 환원-산화 동시반응을 통하여도 상기 연계처리와 같은 무해화 효과를 확인할 수 있다.

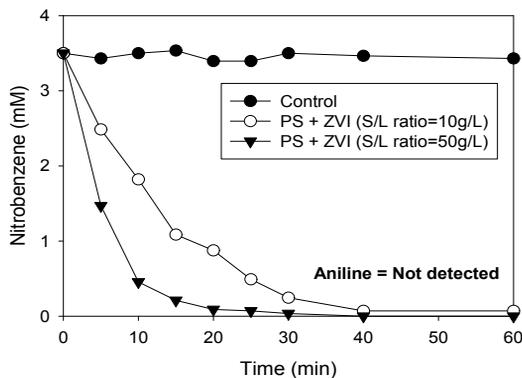


Fig. 7. Simultaneous treatment of oxidation and reduction by persulfate and ZVI, [PS]=10 mM.

#### 4. 결론

본 연구의 대상물질인 니트로벤젠은 과황산 고도산화 반응과 매우 낮은 반응성을 가지나 영가철에 의한 환원 반응과는 높은 반응성을 보여주었다. 그러나 독성을 가지는 아닐린을 환원부산물로 생성되었으며, 생성량은 분해된 니트로벤젠의 몰농도에 비례하였다. 니트로벤젠과 아닐린의 독성을 고려하면 환원반응에 의한 무해화 효과를 기대하기 어렵다. 다만 환원부산물로 생성된 아닐린은 과황산 고도산화반응에 매우 효과적으로 분해된다. 이에 니트로벤젠을 영가철을 이용하여 환원 후 과황산 산화 연계처리를 하였으며 빠른 시간에 니트로벤젠과 아

닐린이 효과적으로 분해되었다. 아울러 과황산과 영가철을 동시에 주입하여도 환원력과 산화력이 대상물질에 발현되었으며, 니트로벤젠과 아닐린이 매우 빠르게 분해되는 결과를 확인하였다.

환원-산화 연계처리과정에서 과황산 활성화를 위해 추가로 주입된 활성화제는 없으며, 영가철로부터 용출된 2가철에 의해서 활성화 반응이 유도되었다. 이는 본 방법이 비교적 간단하게 구현될 수 있음을 나타낸다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경산업기술원의 연구비 지원(KEITI 2019002480004)으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- Choi, J. H., Kim, Y. H., Choi, S. J., 2007, Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies, *Chemosphere*, 67, 1551-1557.
- Furman, O. S., Teel, A. L., Watts, R. J., 2010, Mechanism of base activation of persulfate, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6423-6428.
- Kim, Y. H., Carraway, E. R., 2000, Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2014-2017.
- Luo, C., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., Liu, Y., Song, Y., Guan, C., Li, J., Jin, Y., Wu, D., 2016, Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetic, products, and pathways, *Water Res.*, 96, 12-21.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W. 1977, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 163-164.
- Oh, S. K., Kang, S. G., Chiu, P. C., 2010, Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron, *Sci. Total Environ.*, 408, 3464-3468.
- Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A., Santos, A., 2014, Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zerovalent iron (ZVI), *Chemosphere*, 101, 86-92.
- Song, Y., Fang, G., Zhu, C., Zhu, F., Wu, S., Chen, N., Wu, T., Wang, Y., Gao, J., Zhou, D., 2019, Zero-valent iron

- activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study, *Chem. Eng. Jour.*, 355, 65-75.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L., 2010, In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 55-91.
- Wei, X., Gao, N., Li, C., Deng, Y., Zhou, S., Li, L., 2016, Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water, *Chem. Eng. Jour.*, 285, 660-670.
- Yin, W., Wu, J., Li, P., Wang, X., Zhu, N., Wu, P., Yang, Bo., 2012, Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions, *Chem. Eng. Jour.*, 184, 198-204.
- 
- Researcher. Hee-Won Kwon  
Department of Environmental Engineering, Andong National University  
heewon0424@gmail.com
  - Professor. In-Seong Hwang  
Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University  
ihwang@pusan.ac.kr
  - Professor. Young-Hun Kim  
Department of Environmental Engineering, Andong National University  
youngkim@andong.ac.kr