

ORIGINAL ARTICLE

비스페놀A와 니트로벤젠의 펜톤 산화분해 특성

배수진 · 권희원 · 김지영 · 황인성¹⁾ · 김영훈*

국립안동대학교 환경공학과, ¹⁾부산대학교 환경공학과

A Study on the Characteristics of Fenton Oxidation of Bisphenol A and Nitrobenzene

Su-Jin Bae, Hee-won Kwon, Ji-young Kim, In-Seong Hwang¹⁾, Young-Hun Kim*

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

¹⁾Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Abstract

Organic contaminants can be released into water environments due to chemical accidents and exist as dissolved and non-aqueous phase liquids (NAPL). Fenton oxidation was tested for bisphenol A and nitrobenzene as model organic contaminants in dissolved and NAPL states. Fenton oxidation was successfully applied for both of the dissolved and NAPL states of the two pollutants and the results indicated that a quick treatment was needed to reduce the risk from a chemical accidents instead of carrying out oxidation after the contaminants dissolve in water. A set of Fenton reactions were tested under seawater conditions because chemical accidents often occurs in the ocean. Chloride ions act as radical scavengers and inhibit Fenton oxidation. The reaction rate is inversely proportional to salt contents and the reduced reaction rate can be compensated by increasing the quantity of the oxidizing agents. The current study shows that Fenton oxidation could be applied as a quick treatments for organic contaminant in dissolved and NAPL state organic contaminants released as a result of leaks or chemical accidents.

Key words : Fenton's Oxidation, NAPL, Cl⁻ scavenger, Bisphenol A, Nitrobenzene

1. 서론

화학산업은 국내·외 대부분의 산업에 직·간접적으로 연관되어 있으며, 산업규모적인 측면에서도 매우 큰 비중을 차지하고 있다. 화학 물질은 인간의 생활용품 뿐만 아니라 반도체, 자동차, 항공, IT (Information Technology), BT (Bio Technology), NT (Nano Technology) 등의

각종 첨단 산업에서도 중요한 원료 또는 소재로 사용되고 있다. 국제화학단체협의회 통계자료에 의하면 우리나라 화학산업의 규모는 세계 6위이며, 전 세계시장에서 3.7%를 차지한다. 2006년 화학제품 출하액 기준으로 약 103조 원에 달한다. ACS (American Chemical Society)의 통계 결과에 따르면, 약 246,000종의 화학 물질이 전 세계적으로 상업적으로 사용되기 위해 유통되고 있다.

Received 9 November, 2021; Revised 13 December, 2021;

Accepted 13 December, 2021

*Corresponding author: Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

Phone : +82-54-820-5818

E-mail : youngkim@anu.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.

본 논문은 2021년도 안동대학교의 석사 학위논문의 축약본(일부)입니다.

우리나라에서는 40,731종의 화학물질이 상업적으로 유통되며, 매년 약 400종의 화학물질이 국내 시장에 새롭게 유입되고 있는 것으로 집계되고 있다.

국내 화학물질관리법 제2조에 의하면 화학사고는 시설의 교체 또는 노후화, 운송사고 등으로 인하여 화학 물질이 사람이나 환경에 유출 및 노출되는 것으로 정의된다. 화학사고는 국내에서 최근 7년 동안 꾸준히 발생하고 있다. 화학물질안전원에 의하면, 2014년 1월 8일부터 2020년 9월 20일까지의 국내 화학사고의 발생 원인은 시설관리의 소홀에 의한 것이 40.5%로 가장 큰 비중을 차지하였으며, 작업자 부주의로 인한 화학사고가 36.9%, 운반차량의 사고로 인한 화학사고가 21.2% 그리고 기타 1.4%가 화학사고 발생원인 순으로 집계되었다. 화학사고 발생 시 무기 물질(염산, 불산, 황산 등)과 유기 물질(페놀, 자일렌, 벤젠류 등)과 같은 다양한 화학 물질이 유출될 수 있다.

화학사고 시 유출되는 유기물질이 수환경에서 자연적으로 분해되기에는 과량 또는 고농도인 경우가 많으며, 오랜 시간에 걸쳐 자연적인 분해를 기대하는 것은 자연 생태계과 인간에게 많은 피해를 가져올 수 있다. 따라서, 환경에 유출된 유기물질을 물리적으로 분리하여 처리하는 것이 최선이며, 분리된 유기물질에 다양한 물리적 방법과 화학적 방법이 적용될 수 있다. 생물학적 방법에 의한 처리는 친환경적일 수 있으나, 오랜 시간이 소요되고 고농도에서는 미생물에 의한 분해가 불가능한 경우도 있다. 그러므로 화학적 산화가 적절한 대안이 될 수 있으며, 수처리에 사용하는 다양한 고도처리 방법을 적용할 수 있다. 고도산화처리 방법 중 가장 역사가 오래된 펜톤산화는 오염물질의 적용범위가 넓다는 장점이 있다. 대부분의 고도산화는 난분해성 물질의 신속한 처리 또는 생물학적 처리의 전단계로 사용되어 왔으나 고농도 및 화학사고 시 발생하는 비수용성 액체(non-aqueous phase liquid, NAPL) 또는 고체성으로 존재하는 오염물질에 대한 연구는 많지 않다. 기존 연구에서 주로 다루어진 유류계 오염물질 뿐 아니라 화학사고에서 각종 고독성 물질이 유출될 수 있으며, 물질의 특성에 적합한 처리가 적용되어야 한다. 일반적인 산화반응은 환원된 물질에 대한 처리가 유용하며 염소계 유기물 또는 나이트로계 유기물에 대한 처리에는 상대적으로 적용이 어렵다 (George et al., 1988).

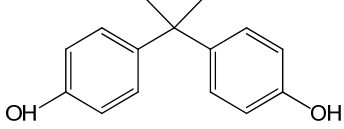
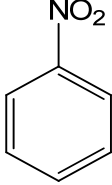
본 연구에서는 비스페놀 A와 니트로벤젠에 대해 펜톤 산화분해 연구를 용해상태와 NAPL 상태에서 수행하였다. 비스페놀 A는 내분비계 교란물질로, 인체에 노출되었을 때 성조숙증, 유방암, 무정자증 등을 유발하는 환경 호르몬 물질로 알려져 있다(Vandenberg et al., 2007). 전세계적으로 가장 많이 소비되는 내분비계 화학물질 중 하나로, 2022년에는 전 세계 사용량이 약 1,060만 톤으로 증가할 것으로 예상되고 있다(Moon et al., 2000). 니트로벤젠은 독성이 상당히 강하며, 국내 사용량 및 배출량이 높아 국내에서 엄격하게 규제되고 있는 물질이다. 2020년 기준 산업안전보건법에 의해 관리대상 유해물질, 작업환경측정 대상 유해인자, 노출기준 설정물질, 특수건강진단 대상 유해인자 등으로 규제되어 있으며, 화학물질 관리법과 위험물안전관리법에 의해 유독물질, 사고대비물질, 비수용성 4류 제3석유류 물질로 규제되어 있다. 또한, Table 1에서 알 수 있듯이, 비스페놀 A의 물리화학적 특성상, 밀도가 1 이상이며 용해도 및 증기압이 매우 낮아 수환경에 노출되었을 때 휘발되거나 용해 및 희석되어 오염도가 저감되지 않고, NAPL 상태로 존재하거나 가라앉아 퇴적도에 흡착되어 오랫동안 환경에 잔류하거나 확산될 가능성이 매우 높다고 판단되어 진다. 마찬가지로, 니트로벤젠은 밀도가 1 이상이며 증기압이 비교적 낮으므로 수환경에 노출되었을 때 오랜 기간동안 잔류하거나 확산되어 오염을 유발할 가능성이 있다고 판단되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

비스페놀 A와 니트로벤젠은 Sigma-Aldrich Chem. Co. (St. Louis, MO, USA)의 시약을 구입하여 사용하였다. Hydrogen peroxide는 대정화금(한국, 서울)의 시약을 구입하여 사용하였다. Ferrous sulfate heptahydrate는 덕산과학(한국, 서울)의 시약을 구입하여 사용하였다. Sodium chloride는 덕산과학(한국, 서울)의 시약을 구입하여 사용하였다. 대상 물질의 농도분석을 위한 액체-액체 추출(liquid-liquid extraction)의 용매로는 J.T.Baker (Pennsylvania, New Jersey, USA)의 순도 $\geq 99\%$ 인 Ethyl acetate와 n-Hexane 시약을 사용하였다. 모든 실험에 사용된 물은 휴먼과학(한국, 경기도)의 Water

Table 1. Physicochemical characteristic of target materials

Target material	Physicochemical characteristic	
 <p>Bisphenol A</p>	<ul style="list-style-type: none"> • chemical formula : C₁₅H₁₆O₂ • CAS No. : 80-05-7 • molar mass : 228.29 g/mol • Log K_{ow} : 3.32 	<ul style="list-style-type: none"> • vapor pressure : 3.75 x 10⁻⁸ • density : 1.20 g/cm³ • solubility : 120 mg/L in water
 <p>Nitrobenzene</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 화학식 : C₆H₅NO₂ • CAS No. : 98-95-3 • molar mass : 123.11 g/mol • Log K_{ow} : 1.85 	<ul style="list-style-type: none"> • vapor pressure: 0.25 • density : 1.20 g/cm³ • solubility : 2,090 mg/L in water

Purification System을 이용하여 제조된 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 펜톤 산화처리

용해상태의 대상 물질 펜톤 산화처리는 반응기로 240 mL 갈색 유리병을 이용하여 회분식 실험을 수행하였다. Orbital shaker에 반응기를 고정한 후 200 rpm으로 교반을 수행하였다. 각 대상 물질의 초기 농도는 용해도의 약 1/4배에 달하는 농도로 설정하였으며, 비스페놀 A와 니트로벤젠의 농도는 각각 0.1 mM, 4 mM이다. 비스페놀 A의 분해에 사용된 과산화수소의 농도는 대상 물질 농도의 10~50배로 하였으며, 2가 철의 농도는 대상 물질 농도의 1~5배로 하였다. 니트로벤젠의 분해에 사용된 과산화수소의 농도는 대상 물질 농도의 2.5~8배로 하였으며, 2가 철의 농도는 대상 물질 농도의 0.25~1배로 하였다. 각 반응기를 Mininert® valve로 밀폐한 후에 2가 철과 과산화수소를 순서대로 주입하였다. 주입 후 임의로 설정한 샘플링 시간에 Mininert® valve를 개방하여 유리 주사기를 통해 샘플 2 mL를 추출 후 용매와 약 1분간 혼합하였다. 혼합 및 상분리가 완료된 후, 용매를 분리하여 분석시료로 하였다.

NAPL 상태의 대상 물질 펜톤 산화처리는 반응기로 40 mL 유리병을 이용하여 회분식 실험을 수행하였다. 교반은 용해상태와 동일한 방식으로 수행하였다. 각 대상 물질의 초기 농도는 NAPL 상태를 모방하기 위하여 용해도의 약 5배에 달하는 농도로 설정하였으며, 비스페

놀 A와 니트로벤젠의 농도는 각각 2 mM, 85 mM이다. NAPL 상태의 대상 물질은 반응기에 대상 물질 시약을 직접 주입하여 포화 용해도에 도달하기 위해 24시간 이상 교반을 진행하였다. mininert® valve로 밀폐된 반응기에 2가 철과 과산화수소를 순서대로 주입하였다. 주입 후 임의로 설정한 샘플링 시간에 Mininert® valve를 개방하여 유리주사기를 통해 샘플 2 mL를 추출 후 용매와 약 1분간 혼합하였다. 혼합 및 상분리가 완료된 후, 용매를 분리하여 용해상태의 대상 물질의 분석시료로 하였다. 이 과정을 거친 후, 반응기에 용매를 직접 주입하여 약 1분간 혼합 후, 상분리가 완료된 다음 용매를 분리하여 NAPL 상태의 대상 물질의 분석시료로 하였다.

염분 존재하의 대상 물질 펜톤 산화처리는 반응기로 240 mL 갈색 유리병을 이용하여 회분식 실험을 수행하였다. 반응기 내에 용해도의 1/4에 달하는 각 대상 물질이 용해된 용액에 임의로 설정한 NaCl이 임의로 설정한 농도가 되도록 용해시켰다. 즉, 반응기 내에는 대상 물질과 NaCl이 용해된 용액이 주입되어 있으며, 과산화수소는 대상 물질 농도의 10배, 2가 철은 대상 물질 농도와 동일하게 주입하였다. 이 외의 실험방법은 용해상태의 대상 물질 펜톤 산화와 동일하게 수행되었다.

각 대상 물질에 대한 펜톤 산화의 처리율은 분해율 및 유사 1차 반응속도 상수를 산출하여 판단하였다. 분해율은 대상 물질의 초기 농도 대비 분해 후 대상 물질의 농도를 백분율로 산출하였으며, 분해 후 대상 물질의 농도는

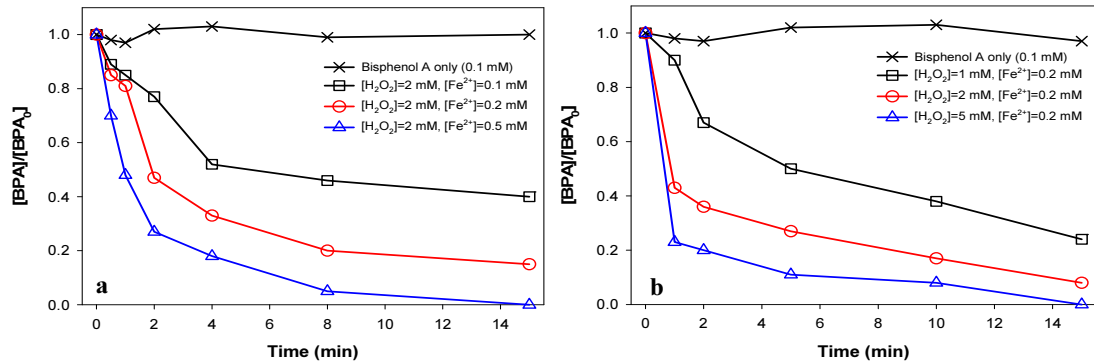


Fig. 1. Degradation of dissolved bisphenol A by Fenton oxidation (a): variable concentration of Fe²⁺, (b): variable concentration of H₂O₂.

반응 마지막 시점의 농도를 기준으로 하였다. 또한, 본 분해반응은 반응에 관여하는 과산화수소의 농도가 2가 철에 비해 매우 높으며, 이 때 2가 철은 촉매로 작용하여 농도가 일정하므로 유사 1차 반응이라고 판단되어 아래 식 (1)을 적용하였다.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k \times t \quad \dots \text{식 (1)}$$

C_t : 반응 후 대상 물질의 농도

C_0 : 대상 물질의 초기 농도

k : 유사 1차 반응속도 상수

t : 반응 시간

2.3. 분석방법

각 대상 물질의 농도 분석은 Agilent Technologies, Inc. (California Santa Clara, USA)의 GC (gas chromatography)를 이용하여 진행하였으며, 검출기는 FID (Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 비스페놀 A는 Agilent Technologies, Inc. (California Santa Clara, USA)의 HP-1 (30 m*0.32 mm*0.25 μm) 칼럼을 사용하였으며, splitless 모드를 사용하였다. 주입구 온도는 270℃이며, 오븐 온도는 80℃에서 30℃min⁻¹로 280℃까지 증가시켰으며, 280℃에서 2분 동안 온도를 유지시켰다. 검출기의 온도는 300℃로 하였다. 니트로벤젠은 Agilent Technologies, Inc. (California Santa Clara, USA)의 HP-VOC (30 m*0.32 mm*0.25 μm) 칼럼을 사용하였으며, split 모드는 2:1를 사용하였다. 주입구 온도

는 270℃이며, 오븐 온도는 120℃에서 20℃min⁻¹로 250℃까지 증가시켰으며, 250℃에서 5분 동안 온도를 유지시켰다. 검출기의 온도는 280℃로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용해상태의 대상 물질 펜톤산화

3.1.1. 비스페놀 A

수용액상에 용해상태로 존재하는 유기물질은 펜톤 반응의 가장 기본적인 연구대상으로 산화제의 양과 촉매물질의 농도에 따른 분해속도는 중요하다. Fig. 1a는 산화제인 과산화수소의 농도를 2 mM로 고정 후, 촉매인 2가 철의 농도를 변화시켜 비스페놀 A의 분해 반응속도를 관찰한 결과이다. 이 때 비스페놀 A는 0.1 mM이며, 속도 상수는 반응시간 내에 대상 물질이 검출되지 않았을 경우에는 농도가 검출된 마지막 시점까지, 또는 산화제가 모두 소모되어 반응이 종료된 것으로 추정되는 시점까지 1차 반응모델을 기준으로 산출하였다. Fig. 1b는 2가 철의 농도를 고정하고 과산화수소의 농도를 1~5 mM로 변화시켰을 때 반응속도를 관찰한 결과이다. 2가 철의 농도가 일정할 때, 펜톤 분해율은 과산화수소의 농도에 비례하였다. 뿐만 아니라 과산화수소의 농도가 일정할 때, 펜톤 분해율은 2가 철의 농도에 비례하였다. 비스페놀 A 0.1 mM에 과산화수소 2 mM와 2가 철 0.5 mM이 주입되고 15분이 경과하였을 때 비스페놀 A는 검출되지 않았다. 이 때, 유사 1차 반응속도 상수는 0.993 min⁻¹ (R²=0.8749)으로 도출되었다. 과산화수소 1 mM, 2가

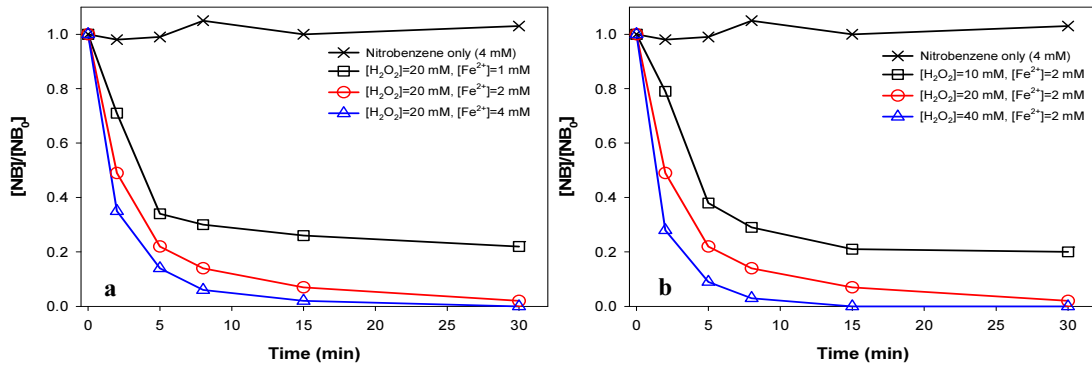


Fig. 2. Degradation of dissolved nitrobenzene by Fenton oxidation (a): variable concentration of Fe^{2+} , (b): variable concentration of H_2O_2 .

철 0.2 mM을 주입하였을 때 반응 15분 후 약 70%의 분해율을 나타낸 것으로 미루어 보아, 반응 30분 후에는 95% 이상의 분해가 가능할 것으로 예상할 수 있다. 또한, 0.1 mM로 존재하는 용해상태의 비스페놀 A는 20~50배 농도의 과산화수소와 2배 농도의 2가 철이 존재할 때 반응 15분이 되는 시점에서 농도가 검출되지 않았으므로 빠른 시간 내에 완전한 분해가 가능하다고 예상할 수 있다. 따라서, 펜톤 산화는 용해상태의 비스페놀 A 분해에 대한 효율이 높다고 볼 수 있다.

3.1.2. 니트로벤젠

니트로벤젠 또한 2가 철과 과산화수소의 농도에 따른 분해경향을 확인하였다. Fig. 2a는 과산화수소의 농도를 20 mM로 고정 후, 2가 철의 농도를 변화시켜 니트로벤젠을 분해한 결과이다. 과산화수소 20 mM, 2가 철 2 mM을 주입하여 30분이 경과하였을 때, 니트로벤젠은 검출되지 않는 결과를 보였다. 또한, 2가 철의 농도가 감소할수록 반응 30분 이후, 반응의 평형을 이루는 농도가 감소하였다. Fig. 2b에서는 산화제의 영향을 보기 위하여 2가 철의 농도를 고정 후, 과산화수소의 농도를 변화시켰다. 2가 철 2 mM과 과산화수소 40 mM 주입 15분 후, 니트로벤젠은 검출되지 않았으며, 유사 1차 반응속도 상수는 1.099 min^{-1} ($R^2=0.9957$)로 도출되었다. 또한, 2가 철 2 mM이 존재할 때 10 mM의 과산화수소만 소요되어도 30분 이내에 약 82%의 분해율을 나타내었다. 따라서, 니트로벤젠의 펜톤 산화분해 결과는 비스페놀 A와 마찬가지로, 2가 철의 농도 또는 과산화수소의 농도가 증

가할수록 펜톤반응에 의한 분해율이 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서, 펜톤 산화는 용해상태의 니트로벤젠 분해에 대한 효율이 높다고 볼 수 있다.

결과적으로, 액상에 용해상태로 존재하는 비스페놀 A와 니트로벤젠은 동일하거나 그 이하인 농도의 2가 철과 2가 철 농도의 약 2.5~10배인 과산화수소만 주입되어도 반응 15~30분 이내에 80% 이상의 분해율을 나타낸다. 따라서, 화학사고로 인해 환경 중 액상에 용해상태로 존재하는 비스페놀 A와 니트로벤젠에 대해, 대상 물질 : 2가 철 : 과산화수소 = 1 : 1 : 5의 비율로 펜톤반응을 유도할 경우 빠른 시간 내에 처리가 가능할 것으로 예상된다.

비스페놀 A와 니트로벤젠의 분해 특성을 비교하면 두 물질에서 얻어진 유사 1차 반응속도는 유사하지만 니트로벤젠의 펜톤산화를 위해 소요된 산화제의 양은 비스페놀 A에 소요된 과산화수소의 양에 비해 약 10배인 사실을 알 수 있다.

3.2. NAPL상태의 비스페놀 A 및 니트로벤젠 펜톤산화

화학사고 발생 시, 벤젠고리가 붙은 방향족 유기화합물은 비극성이기 때문에 수계 용해도가 낮으며, 사고 발생 시 대량으로 화학물질이 유출되므로 용해에 충분한 시간이 주어지지 않는다(Carmen et al., 2020). 즉, 화학사고 발생 시 용해되지 않은 상태로 수환경에 잔류할 가능성이 매우 높다. 대부분의 화학반응은 용해상태에서 일어나며 따라서 NAPL상태로 수환경에 유입된 유기오염물질은 용해과정을 거쳐 분해가 되는 것이 일반적 예측으로 여겨졌으나, NAPL상태에서도 불균일상 반응

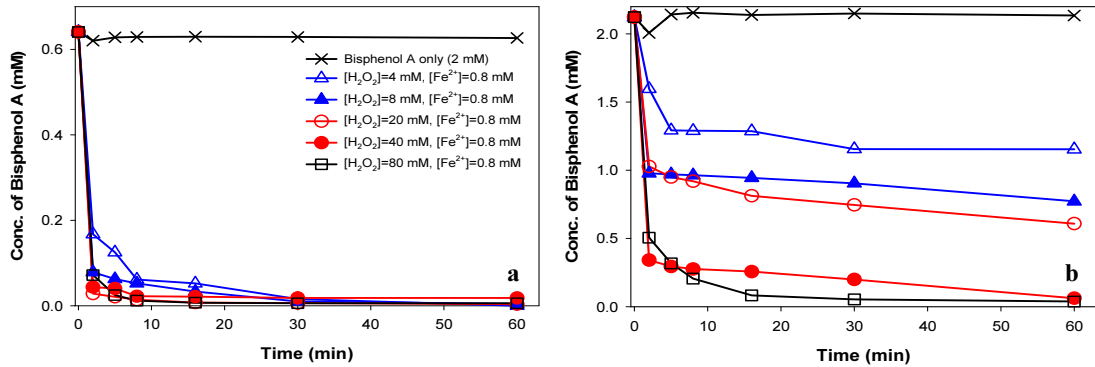


Fig. 3. Degradation of NAPL bisphenol A by Fenton oxidation (a): dissolved bisphenol A, (b): NAPL bisphenol A.

(heterogenous reaction)이 일어나는지에 대한 확인이 중요하다. 그러므로 용해도의 약 5배에 해당하는 비스페놀 A와 니트로벤젠의 NAPL상태에서 펜톤 산화분해 실험을 진행하였다. 이 때 대상 물질의 농도는 유출사고 발생 시 수환경에 고농도로 유출된 오염물질의 상태를 모사하기 위하여 용해도의 5배로 설정하였으며, 2가 철의 농도는 대상 물질 농도의 0.1~0.4배, 과산화수소의 농도는 대상 물질 농도의 2~40배로 하였다.

3.2.1. NAPL상태 비스페놀 A

NAPL상태의 분해실험에 대한 반응기 구성은 7개의 반응기로 구성하여 산화제 주입 후, 0, 1, 2, 5, 10, 30, 60 분마다 각 반응기의 상등액 일부를 채취하여 비스페놀 A를 용매추출하였으며, 나머지 용액에 대해 전량 추출하여 NAPL상태의 비스페놀 A를 추출하였다. Fig. 3a는 용해도 이상으로 존재하는 비스페놀 A 중 용해된 상태의 비스페놀 A에 대한 분해경향을 보기 위해 상등액을 용매 추출하여 분석한 결과이며, Fig. 3b는 NAPL상태를 포함한 비스페놀 A에 대한 분해경향을 보기 위해 반응기를 전량 용매추출하여 분석한 결과이다. 반응 전 초기 농도인 약 0.6 mM은 비스페놀 A의 용해도인 120 mg/L을 몰농도로 환산한 0.5 mM 보다 약간 높은 농도를 나타내는 것으로 보아, 분해에 사용된 비스페놀 A 용액은 용해도의 최대에 달하여 포화 상태라고 판단할 수 있으며 약 0.1 mM의 오차는 분석상의 오차 또는 미량의 NAPL상태입자가 포함되었을 가능성이 있다. 펜톤 산화에 따라 용해상태와 NAPL상태의 비스페놀 A 모두 농도 및 존재 비율이 감소하였으나, 분해율에 대해서는 차이를 보였다.

따라서, 시간이 경과함에 따라 NAPL상태의 비율이 용해상태보다 증가하였을 것으로 판단된다. 용해된 상태의 비스페놀 A는 단시간에 분해되어 반응 16분 이후부터는 상등액 추출에서는 검출되지 않았으나, 반응기 전체를 추출한 전량추출에서는 마지막 샘플링 시간까지 검출이 되었으며, 주입된 과산화수소의 양에 따라 분해율이 다른 것을 알 수 있다. 초기 반응속도는 매우 빠른 것을 알 수 있으며, NAPL상태로 존재하는 오염물질이 용해상태로 전환되지 않고 불균일상 반응(heterogenous reaction)에 의한 분해를 보여주고 있다. 이는 산화제의 양이 충분할 경우 NAPL상태의 오염물질도 빠른 시간 내에 분해가 가능함을 보여준다. 즉, 용해상태의 비스페놀 A 분해에 소요된 펜톤시약보다 과량으로 주입하였을 때 NAPL상태의 비스페놀 A 분해가 가능하였다. 반응 60분 이후에 NAPL상태의 비스페놀 A가 검출되지 않았으며, 비스페놀 A가 2 mM일 때 적어도 2가 철은 0.8 mM, 과산화수소는 40 mM이 소요되어야 한다. NAPL상태의 비스페놀 A가 완전히 용해된 상태라고 가정하였을 때, 기존에 용해상태의 비스페놀 A에 소요된 과산화수소의 약 1.3배, 2가 철의 약 0.4배가 소요되었다. 또한, 2가 철의 농도가 0.8 mM로 일정할 때, 과산화수소가 4 mM일 경우 NAPL상태의 비스페놀 A 분해율은 약 45.6%이며, 8~80 mM로 증가할 경우 분해율은 과산화수소의 농도가 낮은 순으로 63.6%, 71.3%, 97.1%, 98.2%로 산출되었다. 이때의 분해율은 반응 60분 후 농도를 기준으로 산출하였다. 이는 NAPL상태의 비스페놀 A는 2가 철의 농도가 일정할 때, 과산화수소의 농도가

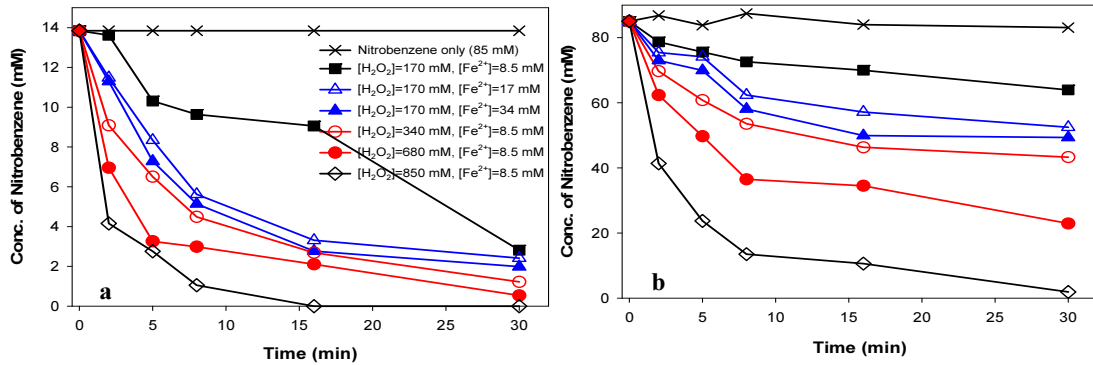


Fig. 4. Degradation of NAPL nitrobenzene by Fenton oxidation (a): dissolved state, (b): NAPL state.

증가할수록 반응속도가 증가하는 것으로 판단할 수 있으며, 고농도의 산화제를 주입한다면 NAPL 상태의 비스페놀 A를 빠른 시간 내에 분해하는 것이 가능하다고 볼 수 있다.

기존의 산화분해 연구에서는 대부분 용해상태에서의 분해연구만 이루어졌으며, 용해상태에서의 반응이 용이한 것으로 알려져 있다. 그러나 NAPL상태에서도 펜톤 분해가 가능하다는 사실을 발견하였으며, 화학사고 발생 시 잔류하는 NAPL 상태의 대상 물질이 모두 용해되는 시기까지 분해를 지체할 필요없이 신속히 분해하는 것이 가능하다.

3.2.2 NAPL상태 니트로벤젠

용해도의 5배인 85 mM로 존재하는 니트로벤젠의 분해는 7개의 반응기로 구성하였으며 산화제 주입 후 0, 2, 5, 8, 16, 30분 마다 상등액 일부를 채취하여 용매추출한 후, 반응기에 용매를 주입하여 전량 추출하였다. Fig. 4a는 용해도 이상으로 존재하는 니트로벤젠 중 용해된 상태의 비스페놀 A에 대한 분해경향을 보기 위해 상등액을 용매추출하여 분석한 결과이며, Fig. 4b는 NAPL상태를 포함한 니트로벤젠에 대한 분해경향을 보기 위해 반응기를 전량 용매추출하여 분석한 결과이다. 반응 전 초기 농도인 약 14 mM은 니트로벤젠의 용해도인 2,090 mg/L을 물농도로 환산한 17 mM 보다 약간 낮은 농도를 나타내는 것으로 보아, 분해에 사용된 니트로벤젠 용액은 용해도에 가깝게 용해된 상태이며 용해도와의 차이는 용해속도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 분해 결과는 비스페놀 A와 유사한 경향을 보이며 용해상태의 니

트로벤젠 분해에 소요된 2가 철과 과산화수소(2가 철 : 2 mM, 과산화수소 : 40 mM)보다 과량으로 주입하였을 때, 반응 30분 이후 NAPL상태의 니트로벤젠의 농도가 검출되지 않았다. 또한, 비스페놀 A와 마찬가지로 NAPL 상태의 니트로벤젠은 불균일상 반응이 가능한 것으로 관찰되었다. 또한, 85 mM의 니트로벤젠 펜톤 산화에 2가 철 8.5 mM, 과산화수소 850 mM이 소요된 경우 비교적 빠른 시간 내에 100%에 가까운 분해율을 나타내었다. 따라서, 분해능 및 경제성 등을 고려하였을 때 분해에 적합한 농도는 2가 철은 약 4배(8.5 mM), 과산화수소는 약 20배(850 mM)가 가장 효율적인 농도로 판단할 수 있다. NAPL상태의 니트로벤젠이 완전히 용해된 상태라고 가정하였을 때, 기존에 용해된 상태의 니트로벤젠 분해에 소요된 과산화수소는 동일, 2가 철의 농도에 약 0.2배가 소요되었으며, NAPL 상태에서의 반응이 2가 철을 더 적게 소요함에도 불구하고 완전 분해된 것으로 판단된다. 또한, 2가 철의 농도가 일정할 때, 과산화수소가 340 mM일 경우 NAPL상태의 니트로벤젠 분해율은 약 51.1%이며, 680 mM과 850 mM로 과산화수소가 증가할 경우의 분해율은 각각 74.1%, 97.8%로 산출되었으며, 따라서, 과산화수소가 증가할수록 분해속도가 증가하였다. 이 때의 분해율은 반응 60분 후 농도를 기준으로 산출하였다. 또한, 과산화수소가 일정할 때, 2가 철이 8.5 mM일 경우 NAPL상태의 니트로벤젠 분해율은 약 27.7%이며, 17 mM과 34 mM로 증가할 경우의 분해율은 각각 40.7%, 44.3%로 산출되었으며, 2가 철 농도가 증가할수록 NAPL상태 니트로벤젠의 분해속도가 증가한

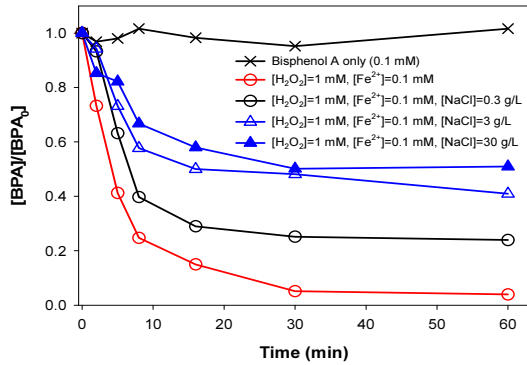


Fig. 5. Degradation of dissolved bisphenol A by Fenton oxidation in the presence of Cl⁻.

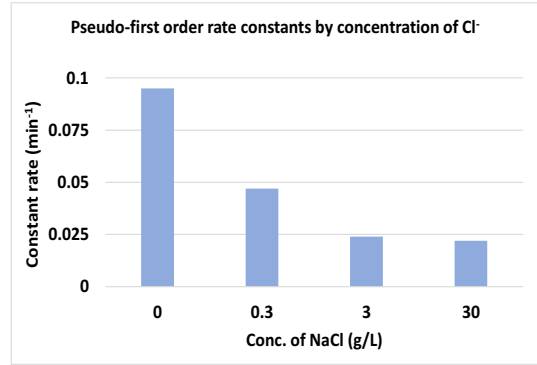


Fig. 6. Pseudo-first order rate constants of Fenton oxidation of bisphenol A in the presence of Cl⁻.

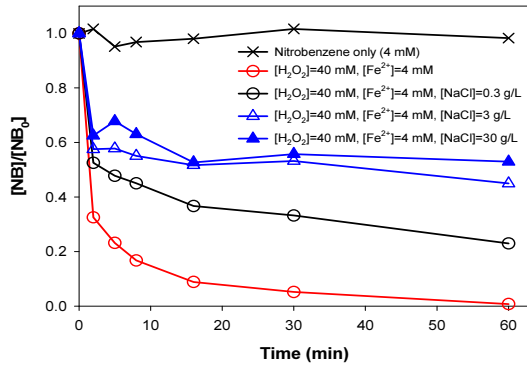


Fig. 7. Degradation of dissolved nitrobenzene by Fenton oxidation in the presence of Cl⁻.

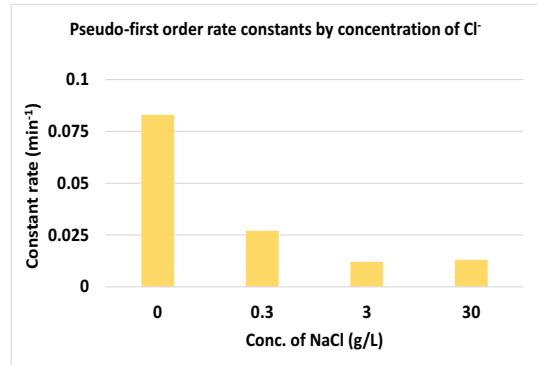


Fig. 8. Pseudo-first order rate constants of Fenton oxidation of nitrobenzene in the presence of Cl⁻.

것을 관찰할 수 있었다. 따라서, NAPL상태의 니트로벤젠 분해는 과산화수소 및 2가 철의 농도와 비례관계를 가지는 것으로 보이며, 비스페놀 A와 마찬가지로 고농도의 산화제를 주입한다면 NAPL 상태의 니트로벤젠을 빠른 시간 내에 분해하는 것이 가능하다고 볼 수 있다.

두 대상 물질 모두 용해상태의 분해에 소요된 과산화수소(비스페놀 A : 2~4 mM, 니트로벤젠 : 20~40 mM) 보다 약 20배(비스페놀 A : 40 mM, 니트로벤젠 : 850 mM)가 소요되어야 약 30~60분 내에 분해가 가능하였다. 즉, 대상 물질이 NAPL상태로 존재하여도 대상 물질이 존재하는 상에 관계없이 불균일상 반응을 통하여 빠른 시간 내에 분해가 가능하며, 대상 물질의 용해속도는 펜톤 반응에서의 주요 영향인자에서 제외할 수 있을 것으로 예상된다.

3.3. 펜톤 산화분해에 대한 염분의 영향

화학사고는 하천이나 강, 호수와 같이 매우 다양한 환경에서 발생할 수 있으며 그 중, 해양에서 발생하는 경우가 오염의 규모가 크다. 따라서, 해수 오염 상황에서의 펜톤 산화분해 반응 특성을 보기 위해 염분 존재하의 펜톤 산화실험을 수행하였다. 대조군으로 염분이 없는 담수조건을 모방하여 실험한 결과, 펜톤 분해반응에서 염분이 존재할 경우 비스페놀 A와 니트로벤젠의 분해능을 저하시키는 경향을 나타내었다. 비스페놀 A는 동일한 펜톤 농도조건에서 NaCl이 30 g/L인 해수조건일 경우, NaCl이 존재하지 않을 때보다 분해율이 약 47% 저하되었으며, NaCl이 3 g/L일 때는 약 37%, 0.3 g/L일 때는 약 20% 저하되었다. 니트로벤젠은 동일한 펜톤 농도 하에서, NaCl이 30 g/L인 해수조건일 경우, NaCl이 존재하지

않을 때보다 분해율이 약 52% 저하되었으며, NaCl이 3 g/L일 때는 약 44%, 0.3 g/L일 때는 22% 저하되었다.

속도상수는 비스페놀 A와 니트로벤젠 모두 반응이 거의 종료된 30분까지를 범위로 하여 산출하였다. 비스페놀 A의 유사 1차 반응속도 상수는 염분이 존재하지 않을 때는 0.095 min^{-1} ($R^2=0.9522$), 염분이 존재할 때는 농도가 낮은 순으로, 각각 0.047 min^{-1} ($R^2=0.8017$), 0.024 min^{-1} ($R^2=0.7382$), 0.022 min^{-1} ($R^2=0.8816$)로 산출되었다. 니트로벤젠의 유사 1차 반응속도 상수는 염분이 존재하지 않을 때, 0.083 min^{-1} ($R^2=0.8090$), 염분이 존재할 때는 농도가 낮은 순으로, 각각 0.027 min^{-1} ($R^2=0.6007$), 0.012 min^{-1} ($R^2=0.3080$), 0.013 min^{-1} ($R^2=0.4456$)로 산출되었다. 이와 같은 현상은 염소 이온 (Cl^-)이 첨가됨으로서 FeCl_2^+ 또는 FeCl_2^{+} 가 형성되어 착물을 형성하거나, 수산화 라디칼을 제거하여 Cl^- 과 같은 반응성이 낮은 무기종으로 생성되어 발생한 것으로 사료된다. 따라서, 염소 이온은 수산화 라디칼과 같은 자유 라디칼 분해 반응의 스캐빈저 작용 인자로 볼 수 있다 (Gomathi et al., 2013; Yang et al., 2017). 따라서, 과량의 염분이 함유된 해수 조건 수계에서 담수에 비하여 펜톤 산화 활성중에 의한 반응성이 비교적 낮은 것으로 판단할 수 있으며, 염분이 존재하지 않을 때 소요된 과산화수소보다 과량을 주입한다면 펜톤 분해율을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

비스페놀 A와 니트로벤젠이 수환경에 유출되어 용해 상태 또는 NAPL 상태로 존재할 경우, 펜톤 산화를 적용하였을 때 약 30~60분 이내에 분해가 완료되는 결과를 보여주었다. 또한, 펜톤 산화 시 과산화수소 또는 2가 철의 농도가 증가할수록 대상 물질의 분해속도가 빨라지는 결과를 나타내었다. 특히, NAPL상태의 대상 물질 분해 결과에서 불균일상 반응에 의한 펜톤 산화분해가 가능하다는 것을 알 수 있으며, 니트로벤젠은 NAPL이 아닌 완전히 용해된 상태라고 가정하였을 때 실제 용해상태의 니트로벤젠보다 2가 철의 소모가 더 적은 결과를 보여주었다. NAPL 상태의 비스페놀 A는 완전히 용해된 상태라고 가정하였을 때, 용해상태의 비스페놀 A에 소요된 과산화수소보다 과량을 소모하였다. 해수환경을 모방하

여 펜톤 산화분해를 수행한 결과, 염분의 농도가 높을수록 펜톤 반응에 의한 대상 물질의 분해율이 감소하는 결과를 나타내었으며, 이 현상은 Cl^- 이 스캐빈저로 작용하여 펜톤 반응이 원활하게 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그러나 과산화수소가 대상 물질의 농도 대비 고농도로 투입된다면 오염물질은 충분히 분해되는 것을 알 수 있다. 따라서, 유기오염물질이 수환경에 유출되어 고농도 또는 NAPL상태로 존재하거나 해수 또는 염분이 존재하는 수계에서, 펜톤 산화공정이 오염물질의 분해 및 제거에 적절한 대안으로 선정될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 한국환경산업기술원의 재원으로 화학사고 대응 환경기술개발사업(2019001960005)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- Bautista, P., Mohedano, A., Casas, J., Zazo, J., Rodriguez, J., 2008, An Overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 83, 1323-1338.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Phillip Alverta, W., Ross, A. B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886.
- Carmen, M., Dominguez, Arturo, R., Alicia, C., Aurora, S., 2021, Remediation of HCHs-contaminated sediments by chemical oxidation treatments, *Sci. Total Environ.*, 751, 1-12.
- Choi, J., Kim, J., Kang, S., 1997, A Study on the treatment of petroleum-contaminated soils using hydrogen peroxide, *J. Korea Soil Environ. Society*, 2, 49-57.
- Gomathi, L., Munikrishnappa, C., Nagarag, B., Eraiah, K., 2013, Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S, *J. Mor. Cat. A: Chem.*, 374-375, 125-131.
- Inmaculada, C., Dolores, S., Soledad, R., Dolores, P., 1997, Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent, *Elsevier Sci. Ltd.*, 31, 1985-1995.

- Juan, M., Carlos, A., Jorge, L., Aracely, H., 2009, Recent advances in the application of electro-fenton and photoelectro-fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Man.*, 19, 257-265.
- Liao, C., Kang, S., Wu, F., 2001, Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process, *Chemosphere*, 44, 1193-1200.
- Liu, G., Huang, H., Xie, R., Feng, Q., Fang, R., Shu, Y., Zhan, Y., Ye, X., Zhong, C., 2017, Enhanced degradation of gaseous benzene by a Fenton reaction, *Royal Society of Chem.*, 7, 71-76.
- Lu, M., Chang, Y., Chen, I., Huang, Y., 2005, Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent, *J. Environ. Man.*, 75, 177-182.
- Moon, S., Yu, S., Lee, C., Park, Y., Yoo, H., Kim, D., 2000, Effects of bisphenol A on cardiovascular disease: An epidemiological study using national health and nutrition examination survey 2003-2016 and meta-analysis, *Sci. Total Environ.*, 763, 11-21.
- Perez, M., Torradesa, F., Domenech, X., Peral, J., 2001, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.*, 36, 2703-2710.
- Richard, J., Samuel, E., 1996, Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils, *J. Haz.*, 51, 209-224.
- Shah, A., Shah, M., 2020, Characterisation and bioremediation of wastewater: A review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater, *Groundw. Sustain. Dev.*, 11, 1-11.
- Shaobin, W., 2008, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments*, 76, 714-720.
- Sina, M., Mohsen, M., 2017, Advances in Fenton and fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control-A Review, *Int. J. Environ. Sci. Nat. Res.*, 2, 1-18.
- Susan, C., Kevin, C., 1993, Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PHAs):A review, *J. Environ. Pollut.*, 81, 229-249.
- Vandenberg, L., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., Welshons, W., 2007, Human exposure to bisphenol A (BPA), *Repro. Tox.*, 24, 139-177.
- Xiquan, W., Xiaokang, G., Qiuxia, Z., Haijuan, D., 2013, Degradation mechanism of Direct Pink 12B treated by iron-carbon micro-electrolysis and Fenton reaction, *J. Environ. Sci.*, 15, S63-S68.
- Yang, D., Edualberto, R., Xingmao, M., 2017, Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate, *J. Sustain. Circ. Eco.*, 30, 12-19.

-
- Master's degree. Su-jin Bae
Department of Environmental engineering, Andong National University
soojin9211@nate.com
 - Doctor's course. Hee-Won Kwon
Department of Environmental engineering, Andong National University
heewon0424@gmail.com
 - Graduate student. Ji-Young Kim
Department of Environmental engineering, Andong National University
rlawldud320@nate.com
 - Professor. In-Seong Hwang
Department of Environmental engineering, Pusan National University
ihwang@pusan.ac.kr
 - Professor. Young-Hun Kim
Department of Environmental engineering, Andong National University
youngkim@anu.ac.kr