

UV/H₂O₂ 산화를 활용한 유기오염물질 유출수 처리용 공정 연구

UV/H₂O₂ Oxidation for Treatment of Organic Compound-spilled Water

김 나 희¹⁾ · 이 상 빈¹⁾ · 박 건¹⁾ · 박 재 우[†]

Nahee Kim · Sangbin Lee · Gunn Park · Jae-Woo Park

Received: July 7th, 2022; Revised: July 11th, 2022; Accepted: August 5th, 2022

ABSTRACT : In this study, we investigated the UV/H₂O₂ process to treat organic compound-spilled water. In consideration of usage and properties, benzene, toluene, phenol, and methyl ethyl ketone were selected as representative organic compounds. The selected material was first removed by natural volatilization and aeration that simulated the pretreatment of the process. After that, UV/H₂O₂ oxidation experiments were conducted under various H₂O₂ concentration conditions. Benzene and toluene were mostly volatilized before reaching the oxidation process due to high volatility. Considering the volatility, oxidation experiments were performed at an initial concentration of 5 mg/L for benzene and toluene. The UV/H₂O₂ oxidation process achieved 100% of benzene and toluene removal after 20 minutes under all hydrogen peroxide concentration conditions. The phenol was rarely removed from the volatile experiments and oxidation tests were performed at an initial concentration of 50 mg/L. The process showed 100 % phenol removal after 30 minutes under 0.12 v/v% of hydrogen peroxide concentration condition. Methyl ethyl ketone was removed 58 % after 2 hours of volatile experiments. The process showed 99.7% Methyl ethyl ketone removal after 40 minutes under 0.08 v/v% of hydrogen peroxide concentration condition. It was confirmed that the UV/H₂O₂ process showed high decomposition efficiency for the four selected organic compounds, and identified the amount of hydrogen peroxide in classified organic contaminants.

Keywords : UV, Hydrogen peroxide, Advanced oxidation processes, Benzene, Toluene, Phenol, Methyl ethyl ketone

요 지 : 본 연구에서는 유기오염물질 유출수 처리를 위한 UV/H₂O₂ 산화 공정을 조사하였다. 유통량과 특성을 고려하여 벤젠, 톨루엔, 페놀, 메틸에틸케톤 4종의 대표 오염물질을 선정하였다. 선정된 물질은 전처리를 고려하여 자연휘발과 가압부상조를 모사한 폭기 실험으로 제거되었다. 이후 다양한 과산화수소 농도 조건에서 UV/H₂O₂ 산화 실험을 수행하였다. 벤젠, 톨루엔은 높은 휘발성으로 인해 산화 공정에 도달하기 전에 대부분 휘발되었다. 벤젠과 톨루엔의 휘발을 고려하여 5mg/L의 초기농도에서 산화 실험을 수행하였다. 벤젠과 톨루엔은 모든 과산화수소 농도 조건에서 20분 후 100%의 제거를 달성하였다. 페놀은 휘발 실험에서 거의 제거되지 않았으며, 50mg/L의 초기농도로 산화 실험을 수행한 결과 0.12v/v%의 과산화수소 투입 조건에서 30분 후 100%의 제거를 나타냈다. 메틸에틸케톤은 휘발성 실험 결과 2시간 후 58%가 제거되었다. 메틸에틸케톤 초기농도 50mg/L의 UV/H₂O₂ 산화 실험에서 0.08v/v%의 과산화수소 조건에서 99.7%의 메틸에틸케톤이 제거되었다. 선정된 4종의 물질에 대하여 UV/H₂O₂ 공정이 높은 분해 효율을 보이는 것을 확인하였으며, 물질 별 과산화수소 투입량을 파악하였다.

주요어 : 자외선, 과산화수소, 고도산화 공정, 벤젠, 톨루엔, 페놀, 메틸에틸케톤

1. 서 론

고도 산화 공정은 화학적 산화를 이용하여 생물학적 처리로는 분해하기 어려운 난분해성 유기오염물질을 처리하기 위해 널리 연구되는 공정이다(Oturan & Aaron, 2014; Anwer et al., 2019; Cuerda-Correa et al., 2019). 대표적인 고도 산화 공정으로 펜톤 공정, 오존 공정, 자외선 공정 등이 있으며 Fig. 1은 다양한 고도 산화 공정 분류를 보여준다(Molhbi et al., 2019). 이 중 자외선을 이용한 고도 산화 공정은 잔류 부산물이 없는 친환경적인 공정으로 가장 많이 연구되는 고

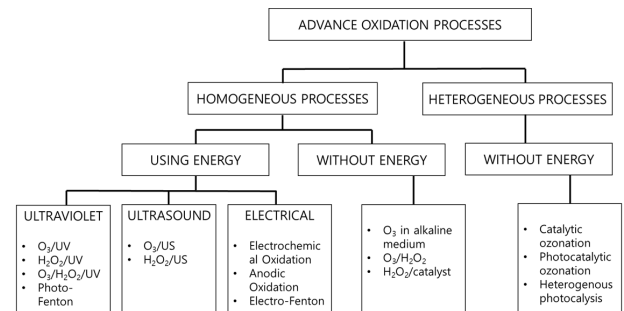


Fig. 1. Classification of advanced oxidation processes

1) Master student, Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

† Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University (Corresponding Author : jaewoopark@hanyang.ac.kr)

도 산화 공정 중 하나이다. 자외선과 과산화수소, 과황산염, 염소 등 화학적 산화제를 함께 이용하는 자외선 유도 공정은 수산화라디칼, 과황산라디칼, 염소라디칼과 같은 높은 산화력을 가진 라디칼을 생성하여 오염물질을 분해한다(Li et al., 2017; Wang et al., 2018; Tian et al., 2020). 특히 과산화수소는 저렴한 가격과 산화력이 강한 수산화라디칼 생성으로 자외선과 함께 널리 사용되는 산화제다. 과산화수소는 자외선 조사 시 아래 Eq. (1)과 같이 반응하여 수산화라디칼을 생성한다(Li et al., 2017).



Table 1에 나타난 것과 같이 수산화라디칼은 타 자외선 유도 공정에서 발생하는 과황산라디칼, 염소라디칼보다 높은 2.8eV의 산화환원 전위를 가지고 있다(Amor et al., 2019). 따라서 일부를 제외한 거의 모든 유기 화합물을 이산화탄소와 물로 광물화시킬 수 강력한 비선택성 산화제다(Pera-Titus et al., 2004). 수산화라디칼은 유기오염물질과 아래 Eq. (2)와 같이 반응하여 유기물을 분해한다(Oturan, 2000).



자외선과 과산화수소를 함께 사용하는 UV/H₂O₂ 공정은 다양한 난분해성 유기오염물질 분해를 위해 연구되었다. 특히 UV/H₂O₂ 공정은 254nm의 파장의 저압램프에서도 높은 효율을 보이는 것으로 보고되었다. Lin & Wu(2018)는 254 nm 파장의 자외선 램프를 사용한 셀파메타진 분해에서 15 분 만에 100% 제거를 달성하였다 Liu et al.(2020)이 수행한 UV/H₂O₂ 공정을 이용한 피리딘 분해 실험에서 중성 조건에서 10분 동안 90% 이상의 피리딘 제거를 보였다. UV/H₂O₂ 공정에서 자외선이 피리딘의 파이 결합 전이를 유도하여 수산화라디칼에 의한 쉬운 반응을 촉진하였다고 보고하였다. Çobanoğlu & Değermenci(2022)는 반응성 아조 염료 분해에서 UV/H₂O₂가 UV/S₂O₈²⁻와 UV/HSO₅⁻ 공정보다 뛰어난 효율을 가진다고 보고하였다. 30분 반응 후 UV/H₂O₂ 공정

Table 1. Standard oxidation potentials of commonly used oxidants

Oxidant	Oxidation Potential E ⁰ (V)
Hydroxyl radical (·OH)	2.80
Sulfate radical (·SO ₄ ⁻)	2.60
Persulfate (S ₂ O ₈ ²⁻)	2.12
Ozone (O ₃)	2.08
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)	1.78
Permanganate (MnO ₄ ⁻)	1.68
Chlorine dioxide (ClO ₂)	1.57
Chlorine (Cl ₂)	1.36

의 반응성 아조 염료 분해는 99.8%를 달성하였고 유사 1차 반응 속도 상수는 0.1721min⁻¹로 나타났다.

한편, 환경부(2019)의 화학물질 통계조사에 따르면 화학물질 유통량은 매년 증가하고 있다(Fig. 2). 이에 따라 화학물질의 유출 위험 또한 증가하고 있으며 환경부에서는 화학물질관리법을 통해 급성독성, 폭발성 등의 물질들을 사고대비물질 41종으로 지정하여 관리하고 있다. 이 중 벤젠, 톨루엔, 페놀 등의 난분해성 유기오염물질들은 수중에 유출될 경우 낮은 생분해성으로 인해 자정 작용이 늦어 피해가 장기간 지속될 우려가 있다. 2014년 미국 웨스트 버지니아의 엘크 강으로 4-메틸시클로헥산메탄올 37,000L가 유출되어 300,000명에 달하는 인근 주민들의 식수 공급원이 오염되었다. 8일 동안 피해 지역 전체에 식수 공급이 복구되지 않았으며, 비상사태가 50일 동안 지속되었다. 유출 후 2주 동안 2,000명이 오염된 물에 노출되었다고 신고하였으며, 369명이 누출 사고와 관련된 증상으로 응급실을 방문하였다(Thomasson et al., 2017). 2005년 중국 지린의 석유화학 공장에서 대량의 벤젠과 니트로벤젠이 송화강으로 유출되었다. 유출 31일 이후 1,415km 떨어진 하류에서 니트로벤젠의 농도는 0.017mg/L로 중국 먹는물 수질기준의 10배에 달했다(Fu et al., 2008). 대한민국에서도 1991년 30톤의 페놀이 낙동강으로 유출되어 수돗물에서 먹는물 수질기준인 0.005mg/L의 22배에 달하는 0.11mg/L의 페놀이 검출되기도 하였으며, 낙동강 하류 지역인 부산에서도 페놀이 검출되었다. 이처럼 난분해성 유기오염물질의 누출은 생태계는 물론 인간의 생활에도 큰 영향을 끼치며, 장기간 피해가 지속되므로 사고 발생 직후 빠르게 처리하여 피해의 확산을 막는 것이 중요하다. 특히 화학물질안전원(2022)에 따르면 2014년 1월 8일부터 2022년 4월 22일까지의 조사기간 동안 국내에서 발생한 675건의 화학사고 중 누출 사고는 533건으로 79% 해당하는 높은 비율을 차지했으며 누출 사고의 발생 위험성은 매우 크다(Fig. 3).

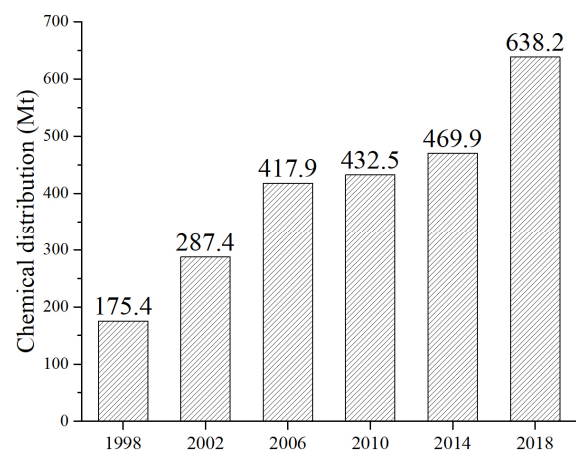


Fig. 2. Annual chemical distribution trend

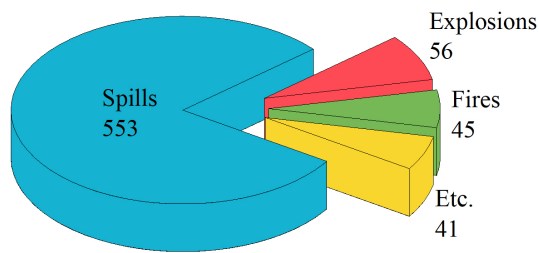


Fig. 3. Number of chemical accidents by type

국내에서는 화학물질의 누출 사고 발생 시 주로 차단 후 회수하여 하수처리장으로 이송 후 처리하는 방식을 사용하고 있다. 2009년 이천시에서 발생한 소방방재수 및 세제류의 하천 유입사고에서는 유입 차단보 및 우회로 설치 후 유출수를 회수하여 이천하수처리장으로 운반하여 처리하였다. 2010년 연천군에서 발생한 한탄강 폐유 유출 사고에서는 오일펜스 설치 및 회수로 대응하였다. 2014년 상주시에서 발생한 염산 유출 사고에서는 방류벽을 설치하여 차집된 유출수를 폐수 처리장으로 이송하여 처리하였다. 이처럼 사고 물질을 현장에서 회수하더라도 즉각적인 정화처리가 불가능하여 하수처리장으로 운반하여 처리하고 있으며 이는 운송 규모의 한계로 하천 본류로 대량의 유출 사고가 발생할 경우 빠른 처리가 불가능하다는 문제가 있다. 따라서 현장에서 유출된 화학물질을 처리할 수 있는 정화기술의 개발이 필요하다.

난분해성 유기오염물질을 포함하는 사고 물질들을 현장에서 빠르게 처리하기 위해서는 생물학적 처리보다 강력한 고도 산화 공정을 사용해야 한다. 고도 산화 공정을 현장 정화기술에 적용하기 위해서는 다양한 요소를 고려해야 한다. 펜톤 공정은 철 이온과 과산화수소를 이용하여 유기물을 산화하는 공정으로 저렴한 공정 운영비용과 높은 유기오염물질 분해 효율을 보인다. 그러나 펜톤 공정은 다량의 철 슬러지가 발생하여 추가적인 이송 및 처리를 요구하므로 현장 정화 공정에는 적합하지 않다(Pignatello et al., 2006; Lee & Park, 2020). 오존은 산화력이 높고 잔류성이 낮은 친환경적인 고도 산화 공정이다. 하지만 불안정한 오존 기체의 특성 상 현장에서 오존을 생성해야 하므로 설비가 복잡해지고 대기로 배출되는 오존을 처리하기 위한 별도의 설비가 필요하므로 현장 정화 공정에 적용하기 어렵다(Rekhate & Srivastava, 2020; Lee & Park, 2022). 반면, 자외선을 이용한 고도 산화 공정은 잔류 부산물이 없어 현장정화 공정에 적용하기 적합하다. 또한 과산화수소는 저렴한 산화제로 대량의 유출 사고에 적용하기에 적합하다.

따라서 본 연구에서는 화학물질 누출 사고에 대비하여 현장 처리가 가능한 이동식 긴급방제 시설 개발의 일환으로 UV/H₂O₂ 공정을 연구하였다. 사고대비물질 중 유기오염물

질을 특성에 따라 친수성 유기물질, 소수성 유기물질, 고체로 분류하고 각 항목 별로 대표 물질을 선정하였다. 또한 대표물질을 이용한 실험을 통해 휘발성 오염물질 및 유기오염물질의 현장 처리를 위한 UV/H₂O₂ 공정의 설계인자에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 사고대비물질 분류 및 실험물질 선정

현장처리 공정을 최적화하기 위해 Table 2와 같이 화학사고 물질 중 유기오염물질을 친수성 유기물질, 소수성 유기물질, 고체(상온)로 분류하였다. 이 중 유통량과 화학사고 발생 건 수를 모두 고려하여 톨루엔, 벤젠, 페놀, 메틸에틸케톤의 4종의 대표 물질을 선정하였다. 선정된 대표물질들의 배출량 및 특성은 Table 3과 같으며, 선정물질을 대상으로 휘발 실험과 산화 실험을 진행하였다(Fig. 4).

Table 2. Classification of substance requiring preparation for accidents

Property	Representative chemicals	Chemicals
Hydrophilic	Toulene, Benzene	Methyl vinyl ketone, Allyl chloride, Isoprene, Tetramethylsilane, Nitrobenzene, Chlorobenzene, m-Cresol, Isophorone diisocyanate, Silicon tetrachloride, Allyl alcohol, Hexamethyldisiloxane, Methyl ethyl ketone peroxide)
Hydrophobic	Methyl ethyl ketone	Methyl acetate, Thionyl chloride, Acrolein, Acrylonitrile, n-Butylamine, Ethylenimine, Acrylyl chloride, Vinyl ethyl ether, Propylene oxide, Methylchlorosilane, Formaldehyde, Formic acid, Acrylic acid, Methyl acrylate, Ethylenediamine, Methylchlorosilane, Methylhydrazine, Nitromethane, Trichlorosilane, Methyltrichlorosilane
Solid (at room temperature)	Phenol	Hexamine, Toluene diisocyanate, 4-Nitrotoluene

Table 3. Characteristics of representative organic chemical

Chemical	Discharge (Ton, 2020)	Spills (2014-2022)	Solubility (mg/L)	Vapor pressure (kPa, 20°C)
Toluene	10,414	19	520	2.8
Benzene	135	6	1,790	11.8
Phenol	51	4	8,300	0.05
Methyl ethyl ketone	5,563	1	27,500	10.5

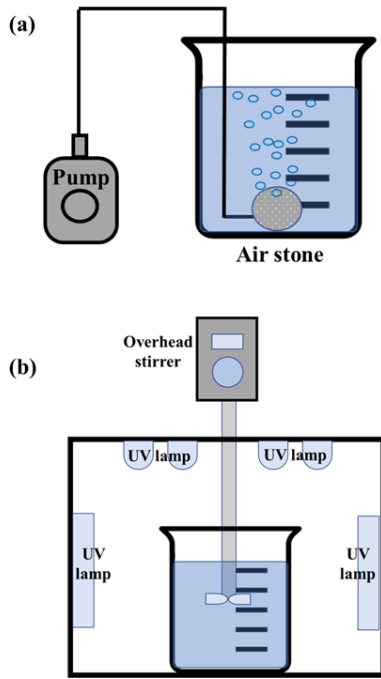


Fig. 4. Schematic diagram of (a) volatilization and (b) oxidation experiment

2.2 시약 및 재료

톨루엔은 S사의 순도 99% 시약을 사용하였다. 벤젠은 S사의 순도 99% 시약을 사용하였다. 페놀은 S사의 순도 99.5% 시약을 사용하였다. 메틸에틸케톤은 S사의 순도 99% 시약을 사용하였다. 과산화수소는 D사의 35% 시약을 사용하였다. 폭기 실험에는 A사의 AZ-A2 기포발생기와 M사의 20mm 에어스톤을 사용하였다. 산화 공정의 광원으로 S사의 G4T5 UV 램프를 사용하였다. 톨루엔, 벤젠, 메틸에틸케톤의 농도는 Y사의 YL6500 GC/MS를 이용하여 측정하였으며 페놀의 농도는 Y사의 YL9100 HPLC를 이용하여 측정하였다. GC/MS와 HPLC의 분석 조건은 아래 Table 4와 같다. 실험

Table 4. GC/MS and HPLC analysis condition

GC/MS Condition	
Oven temperature	35°C (7 min) → 10°C/min → 80°C (3 min) → 20°C/min → 150°C (2 min)
Column	DB-5MS (60 m * 0.25 mm * 0.25 μm)
Carrier gas	He, 1 mL/min (Split ratio : 25:1-50:1)
Detector	MSD (Sim mode) Ion source Temp (200°C) Transfer line Temp (250°C)
HPLC Condition	
Mobile phase	ACN : Water = 80:20, 1.0 mL/min
Column	C18 (4.6 * 250 nm, 5 μm)
Detector	UVD 230 nm
Injection volumn	20 μl

에 사용한 초순수는 Y사의 AquaMAX 증류장치를 이용하여 생산한 2차 증류수를 사용하였다.

2.3 휘발 실험

선정 물질 중 톨루엔, 벤젠, 메틸에틸케톤은 휘발성 유기 화합물로 높은 휘발성을 가진다. 따라서 현장공정에서 산화 공정에 도달하기 전에 상당량이 휘발될 가능성이 있다. 중국 송화강 벤젠, 니트로벤젠 유출 사고에서도 많은 양의 벤젠과 니트로벤젠이 휘발되었다고 보고되었다(Fu et al., 2008). 따라서 누출된 오염물질의 회수 과정에서 자연 휘발 및 현장 공정의 전처리 과정에서 휘발로 제거되는 양을 확인하여 산화 공정의 설계인자를 최적화하기 위해 자연 휘발 및 가압부상 공정을 모사한 실험을 진행하였다. 500mL 비커에 벤젠, 톨루엔, 페놀, 메틸에틸케톤을 넣고 1시간 동안 후드 안에서 방치한 후, 20mm의 에어스톤을 통해 1시간 동안 공기를 주입하여 가압부상조를 모사하였다. 각 물질의 초기 농도는 용해도와 증기압을 고려하여 벤젠 500mg/L, 톨루엔 200mg/L, 페놀 500mg/L, 메틸에틸케톤 540mg/L로 설정하였다. 자연 휘발 최초 1시간 후 10분마다 시료를 채취하여 폭기에 의해 휘발된 양을 확인하였다.

2.4 UV/H₂O₂ 산화 실험

UV/H₂O₂ 공정의 설계인자를 도출하기 위해 다양한 조건에서 벤젠, 톨루엔, 페놀, 메틸에틸케톤을 대상으로 산화 실험을 수행하였다. 500mL 석영 비커에 오염물질이 담긴 용액 500mL를 넣고 250rpm으로 교반시키며 Fig. 5의 자외선 반응기에서 40분 동안 반응시켰다. 10분마다 10mL의 시료를 채취하여 유기오염물질들의 농도를 분석하였다. 자외선 램프로 254nm 파장의 램프 5개를 사용하였으며, 반응기 중심의 자외선 강도는 0.614mW/cm²이다. 각 오염물질의 초기

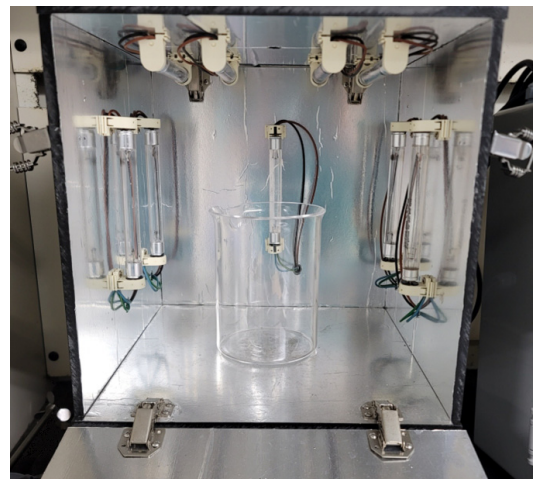


Fig. 5. UV/H₂O₂ oxidation reactor

농도는 휘발 실험에서의 잔류량을 고려하여 휘발성이 높은 톨루엔과 벤젠은 각각 5mg/L, 휘발은 되나 40% 이상이 잔류하는 메틸에틸케톤과 거의 휘발되지 않는 페놀은 50mg/L로 설정하였다. 과산화수소의 최적 주입량을 파악하기 위해 다양한 과산화수소 농도로 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 벤젠

Fig. 6과 7은 벤젠의 휘발성 실험 결과와 UV/H₂O₂ 산화 실험 결과를 나타낸다. 벤젠은 휘발성이 강한 물질 소수성 유기물질로 후드 내 자연적인 휘발에 의해 초기 1시간 동안 73.9%가 제거되었다. 이후 폭기 실험에서 1시간 동안 99% 이상 제거되어 산화 공정에 도달하기 전에 대부분의 벤젠이 휘발되는 것으로 나타났다. 폭기는 자연적인 휘발에 비해 벤젠의 휘발성을 촉진하는 것으로 나타났으며, 이는 Yang et al.(2012)의 연구에서도 보고되었다. 따라서 실제 현장 정화 공정에서 산화 공정에 도달하는 벤젠의 양은 용해도에 비해 낮을 것으로

예상하여 산화 실험의 초기농도를 5mg/L로 설정하였다.

산화 실험에서 자외선만 사용하였을 경우 10분 반응 후 61.9%의 제거율을 보인 반면 0.006v/v%의 과산화수소를 첨가할 경우 99.9%의 제거율을 보여 62% 증가된 제거 효율을 나타냈다. 과산화수소 주입량을 0.002, 0.004, 0.006, 0.008 v/v%로 각각 주입하였을 때 10분 후 벤젠의 분해율은 92.8, 97.2, 99.9, 99.7%로 나타났으며 0.004v/v% 이상의 과산화수소 첨가에서 효율 변화는 크지 않았다. 벤젠의 초기 농도가 낮아 적은 농도의 과산화수소로 산화반응이 충분히 활성화된 것으로 보인다. 20분 반응에선 모든 과산화수소 농도 조건에서 벤젠의 배출허용기준(0.1mg/L)을 만족하여 벤젠 유출 시 현장정화 공정의 반응 시간을 20분으로 도출하였다.

3.2 톨루엔

Fig. 8과 9는 톨루엔의 휘발성 실험 결과와 UV/H₂O₂ 산화 실험 결과를 나타낸다. 톨루엔은 벤젠과 같은 소수성 유기오염물질로 휘발성 실험에서 벤젠과 유사한 양상을 나타냈다. 톨루엔은 후드 내 자연 휘발에 의해 한 시간 동안 53.4%가 제거되었다. 톨루엔의 끓는점은 111°C, 증기압은

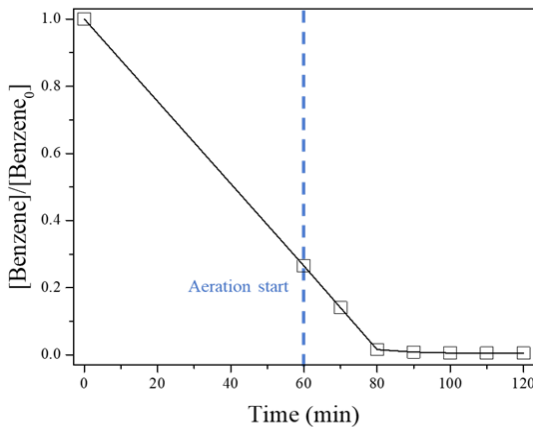


Fig. 6. Volatilization of benzene

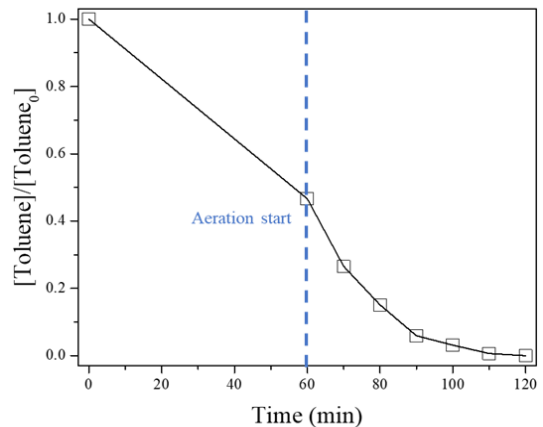


Fig. 8. Volatilization of toluene

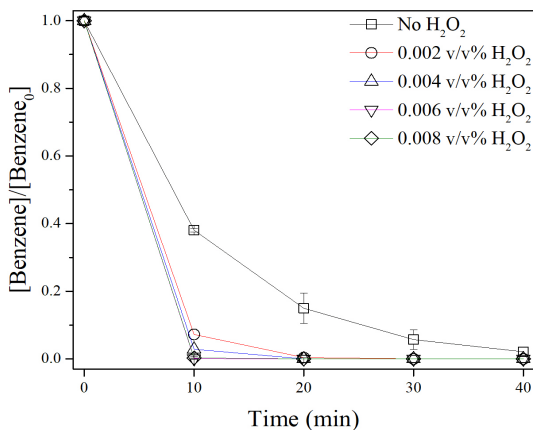


Fig. 7. UV/H₂O₂ oxidation of benzene (initial concentration: 5 mg/L)

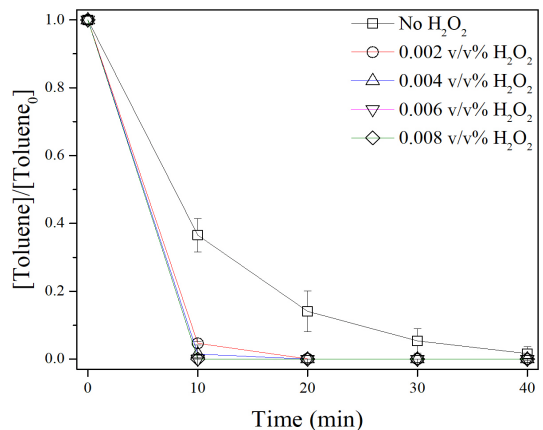


Fig. 9. UV/H₂O₂ oxidation of toluene (initial concentration: 5 mg/L)

2.8kPa(20°C), 벤젠의 끓는점은 80.1°C, 증기압은 11.8kPa(20°C)로 벤젠에 비해 톨루엔의 휘발성이 낮아 자연 휘발이 벤젠에 비해 낮게 관찰되었다. 그러나 이후 폭기 실험에서 1시간 후 99% 이상의 톨루엔이 제거되어 톨루엔도 벤젠과 유사하게 산화 공정에 도달하기 전에 대부분 제거되는 것으로 나타났다. 톨루엔은 휘발만으로 배출허용기준인 7mg/L를 달성하였다. 톨루엔의 산화 실험 초기농도는 휘발로 제거되는 것을 고려하여 5mg/L로 설정하였다.

산화 실험에서 자외선만 사용하였을 경우 10분 반응 후 톨루엔의 제거율은 63.5%였으며, 40분 반응 후 98.3%가 제거되어 완전한 제거를 달성하지 못하였다. 반면 0.006v/v%의 과산화수소를 첨가하였을 경우 10분만에 100%의 톨루엔 제거를 달성하였다.

3.3 페놀

Fig. 10과 11은 페놀의 휘발성 실험결과와 UV/H₂O₂ 산화 실험 결과를 나타낸다. 페놀은 상온에서 고체이며 끓는점 181.7°C, 증기압 0.05kPa(20°C)로 휘발성이 낮아 자연휘발,

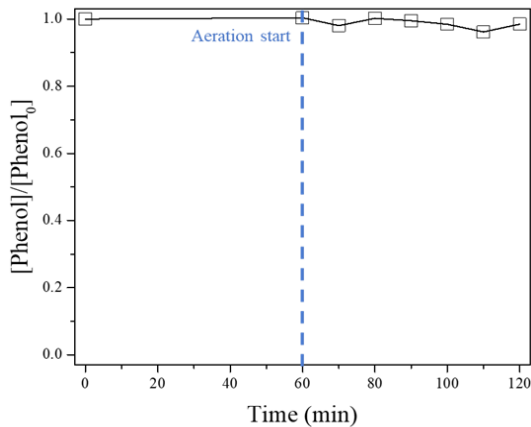


Fig. 10. Volatilization of phenol

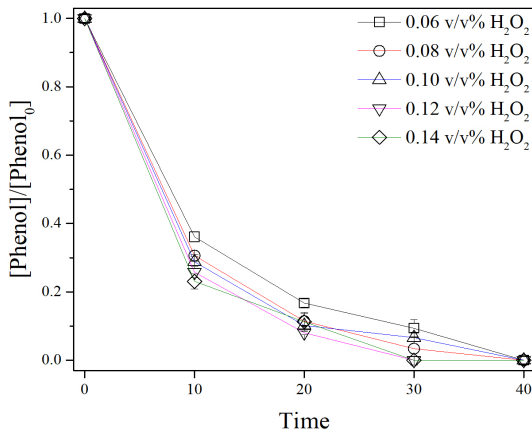


Fig. 11. UV/H₂O₂ oxidation of phenol (initial concentration: 50 mg/L)

폭기 두 조건 모두 휘발로 인한 제거가 나타나지 않았다. 따라서 페놀 유출 시 대부분의 페놀이 산화 공정에 도달하는 것으로 가정하고 50mg/L을 산화 실험의 초기농도로 설정하였다.

산화 실험에서 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14v/v%로 과산화수소 투입량을 변경하며 UV/H₂O₂ 산화 실험을 수행하였다. 과산화수소 0.06v/v% 첨가 조건에서 20분 반응 후 페놀 83.3%가 제거되었으며, 0.12v/v%의 과산화수소 조건에서 92.0%로 페놀 제거를 보였다. 0.12v/v%와 0.14v/v% 조건에서 30분 후 100%의 페놀 분해를 달성하였다. 초기 농도가 벤젠과 톨루엔에 비해 높아 완전 분해를 달성하기 위해 더 긴 반응 시간과 더 높은 과산화수소 농도가 요구되었다. 과산화수소 농도 0.12v/v% 이상의 조건에서 페놀 분해의 변화는 크지 않았으며, 이는 과산화수소의 수산화라디칼 생산을 유도하는 자외선이 0.12v/v%에서 포화되어 나타난 것일 수 있다.

3.4 메틸에틸케톤

Fig. 12와 13은 메틸에틸케톤의 휘발성 실험 결과와 UV/H₂O₂

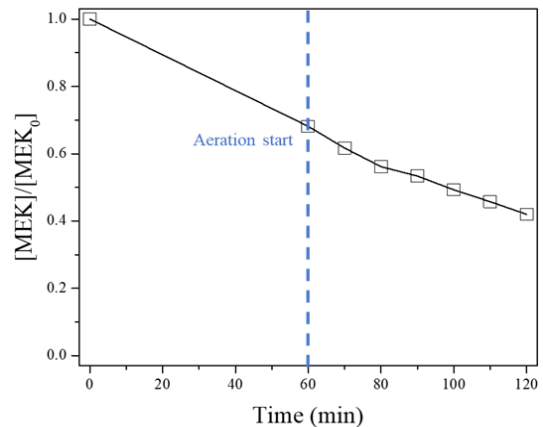


Fig. 12. Volatilization of methyl ethyl ketone

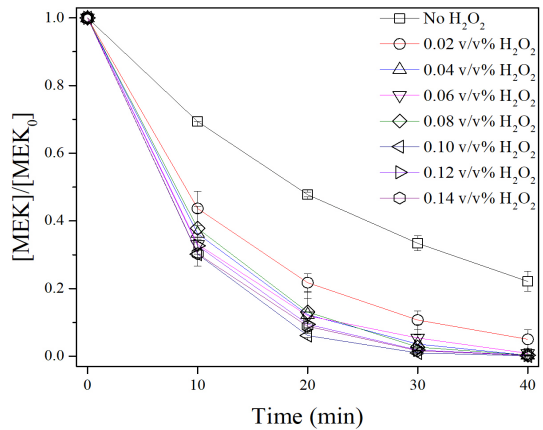


Fig. 13. UV/H₂O₂ oxidation of methyl ethyl ketone (initial concentration: 5 mg/L)

산화 실험 결과를 나타낸다. 메틸에틸케톤의 휘발성 실험 결과 후드 내 자연휘발로 인해 한 시간 동안 31.9% 제거되었으며, 한 시간 폭기 후 최종적으로 58% 제거되었다. 메틸에틸케톤은 끓는점 79.64°C, 증기압은 10.4kPa(20°C)로 벤젠과 유사하지만, 용해도가 27,500mg/L로 친수성이 강해 벤젠에 비해 휘발성이 낮았다. 메틸에틸케톤은 수중에 많은 양이 용해될 수 있으며, 휘발로 제거되지 않고 산화 공정에도달하는 메틸에틸케톤이 많을 것으로 예상되어 50mg/L를 초기 농도로 설정하였다.

산화 실험에서 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14v/v%로 과산화수소 투입량을 변경하며 메틸에틸케톤 산화 실험을 수행하였다. 자외선만 사용하였을 경우 40분 반응 후 77.8%의 메틸에틸케톤이 제거되었으며, 0.08v/v%의 과산화수소 조건에서 40분 반응 후 99.7%의 메틸에틸케톤이 제거되어 자외선 단독 공정에 비해 28% 증가된 제거를 나타냈다. 0.08 v/v% 이상의 과산화수소 투입에서 메틸에틸케톤 제거 변화는 크지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 누출사고의 위험이 있는 사고대비물질 중 유기오염물질을 친수성, 소수성, 고체로 분류하고 유통량을 고려하여 벤젠, 톨루엔, 페놀, 메틸에틸케톤의 4종의 물질을 선정하여 휘발 실험과 UV/H₂O₂ 산화 실험을 수행하였다. 끓는점이 낮고 증기압이 높으며 소수성인 벤젠과 톨루엔은 휘발 실험에서 대부분 제거되어 현장정화공정에서 산화 공정까지 도달하는 양은 낮은 것으로 파악되었다. 벤젠과 톨루엔의 UV/H₂O₂ 산화 실험은 휘발성을 고려하여 5mg/L의 초기농도에서 수행되었으며, 두 물질 모두 모든 과산화수소 첨가 조건에서 20분 반응 후 배출허용기준을 달성하였다. 상온에서 고체인 유기오염물질의 대표물질로 선정된 페놀은 휘발 실험에서 거의 제거되지 않았으며, 50mg/L의 초기 농도에서 산화 실험이 수행되었다. 0.12v/v% 이상의 과산화수소 농도 조건에서 30분 반응 후 100% 페놀 제거를 달성하였다. 친수성 유기물질로 분류된 메틸에틸케톤은 끓는점이 낮고 증기압이 높았으나 높은 친수성으로 벤젠과 톨루엔에 비해 낮은 휘발성을 보였으며, 휘발 실험 결과 2시간 후 58%가 제거되었다. 메틸에틸케톤의 UV/H₂O₂ 산화 실험은 50mg/L의 초기농도에서 수행되었으며, 0.08v/v%의 과산화수소 조건에서 40분 후 99.7% 제거를 보였다. 실험결과 UV/H₂O₂ 산화 공정은 다양한 특성의 유기오염물질 제거에 효과적인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 환경부 화학사고 환경피해저감 기술사업의 일환으로 수행되었으며(과제번호 2020001960002), 이에 감사드립니다.

References

1. 화학물질안전원 (2022), 화학물질 사고현황 및 사례.
2. 환경부 (2019), 화학물질 통계조사.
3. Anwer, H., Mahmood, A., Lee, J., Kim, K. H., Park, J. W. and Yip, A. C. (2019), Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: opportunities and challenges. *Nano Research*, Vol. 12, No. 5, pp. 955~972.
4. Çobanoğlu, K. and Değermenci, N. (2022), Comparison of reactive azo dye removal with UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ and UV/HSO₅⁻ processes in aqueous solutions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(4), 1~14.
5. Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F. and Fernández-González, C. (2019), Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water, An overview, *Water*, 12(1), 102.
6. Fu, W., Fu, H., Skøtt, K. and Yang, M. (2008), Modeling the spill in the Songhua River after the explosion in the petrochemical plant in Jilin. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(3), 178-181.
7. Lee, S. and Park, J. W. (2020), Hematite/graphitic carbon nitride nanofilm for fenton and photocatalytic oxidation of methylene blue, *Sustainability*, 12(7), 2866.
8. Lee, S. and Park, J. W. (2022), Effect of ultrasonic irradiation on ozone nanobubble process for phenol degradation, *Journal of the Korean GEO-environmental Society*, 23(3), 23~29 (In Korean).
9. Li, W., Jain, T., Ishida, K. and Liu, H. (2017), A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(1), 128~138.
10. Lin, C. C. and Wu, M. S. (2018), Feasibility of using UV/H₂O₂ process to degrade sulfamethazine in aqueous solutions in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 446~451.
11. Liu, T., Ding, Y., Liu, C., Han, J. and Wang, A. (2020), UV activation of the pi bond in pyridine for efficient pyridine degradation and mineralization by UV/H₂O₂ treatment, *Chemosphere*, 258, 127208.
12. Mokhbi, Y., Korichi, M. and Akchiche, Z. (2019), Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment, *Applied Water Science*, 9(2), 1~9.
13. Oturan, M. A. (2000), An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(4), 475~482.

14. Oturan, M. A. and Aaron, J. J. (2014), Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577~2641.
15. Pignatello, J. J., Oliveros, E. and MacKay, A. (2006), Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1~84.
16. Rekhate, C. V. and Srivastava, J. K. (2020), Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review, *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031.
17. Thomasson, E. D., Scharman, E., Fechter-Leggett, E., Bixler, D., Ibrahim, S. F., Duncan, M. A., ... and Lewis, L. (2017), Acute health effects after the Elk River chemical spill, West Virginia, January 2014. *Public Health Reports*, 132(2), 196~202.
18. Tian, F. X., Ye, W. K., Xu, B., Hu, X. J., Ma, S. X., Lai, F. and Wang, B. (2020), Comparison of UV-induced AOPs (UV/Cl₂, UV/NH₂Cl, UV/ClO₂ and UV/H₂O₂) in the degradation of iopamidol: Kinetics, energy requirements and DBPs-related toxicity in sequential disinfection processes, *Chemical Engineering Journal*, 398, 125570.
19. Wang, W. L., Wu, Q. Y., Huang, N., Xu, Z. B., Lee, M. Y. and Hu, H. Y. (2018), Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: a review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products, *Water Research*, 141, 109~125.
20. Yang, W. B., Chen, W. H., Yuan, C. S., Yang, J. C. and Zhao, Q. L. (2012), Comparative assessments of VOC emission rates and associated health risks from wastewater treatment processes, *Journal of Environmental monitoring*, 14(9), 2464~2474.