

이춘식*, 김영희, 박헌건

진주산업대학교 환경공학과*, 진주산업대학교 환경문제연구소,

1. 서론

최근 급격한 경제, 산업의 발달로 인하여 원유 및 석유 제품과 새로운 유해유기 화합물의 사용이 매우 증대되었고 다양한 화학물질이 대량 생산과 더불어 사용됨에 따라 미량 수준에 혼합된 상태로 환경중에 배출시 이들에 대한 환경오염 부담은 새로운 심각한 환경문제로 대두되고 있다.

이런 다양한 화학물질중 유류오염에서 발생될 수 있는 대표적인 휘발성 유기물질인 벤젠(Benzene)과 그리고 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠류 같은 저급 알킬벤젠(lower alkylbenzene)류들은 화학공업에서 페놀이나 사이클론 헥산과 같은 여러가지 화학물질들을 생산하기 위한 중간 물질로써 널리 사용되며 휘발류의 구성 성분으로서 페인트나 도포제 등의 용매로써 사용되기 때문에 쉽게 환경중에 노출되기 쉬운 것으로 알려져 있다. 특히 벤젠과 톨루엔은 주로 석유에서 생산되거나, 기체나 콕스를 생산하는 과정에서의 부산물로써 생성되기도 하며, 이들은 화학공업에서 많이 사용되는데 주로 스티렌(styrene), 쿠멘(cumene) 그리고 사이클로헥산의 생산에 이용된다. 그러나 벤젠류들은 용매나 중간물질로써 광범위하게 사용되지만 증발 공정은 폐되어 있기 때문에 벤젠과 저급 알킬벤젠류들은 지표수에서보다는 지하수에 더 많이 존재할 수 있다. 화학공장에서 폐수를 방출한 결과로 최근 지하수에서의 이 화학물질에 대한 농도는 1ℓ당 수 mg인 것으로 밝혀졌다. 우리 나라와 일본의 음용수 기준에는 벤젠을 0.01mg/ℓ로, WHO 음용수 수질지침에는 10 μ g/ℓ로 규제하고 있다.^(1,2) 벤젠과 저급 알킬벤젠류는 휘발성이 있으며 주변 환경에서는 비교적 반응하려 하지 않는다. 이들은 공기를 매개로 이동하여 주변 환경에 널리 퍼지게 되었고 공기와 물 사이에서의 비와 수면으로부터의 증발을 통하여 계속적으로 순환된다. 환경에 노출되었을 때 생태계와 인간의 생활영역에 있어 영향을 미치게 된다. 마지막으로 생물 또는 미생물에 의한 산화반응의 결과로 분해되어질 것으로 예상되나 그것의 제거 속도는 매우 느린 것으로 알려져 있다.⁽³⁾

이러한 유독 화학물질은 농도가 극미량이라 할지라도 독성의 정도에 따라 인체에 해를 미칠 가능성이 매우 클 수도 있다. 또한 유독 화학물질이 상수원에 유입되는 경우가 있는데 이는 매우 심각한 상황을 불러일으킬 수 있고 사람들의 건강을 해칠 수 있다. 이와 같이 상수 및 폐,하수중 난분해성 처리기술에 관한 관심이 높아짐에 따라 생물학적 처리, 활성탄 흡착, 이온교환법, 습식산화, 오존 산화법 등이 개발되고 있으며 현재까지의 처리방법 이외에 새로운 처리기술 개발이 요구되고 있는 실정이다. 이와 같은 관점에서 고도 산화 처리기술(Advanced Oxidation Process : AOP)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.^(4,5) 고도 산화 처리기술은 보통의 산화

공정에서 사용하는 산화제보다 더욱 강한 산화력을 가지는 OH라디칼(산화 전위차 : 2.8V)을 반응기 중에 생성시켜 이 라디칼이 물에 함유되어 있는 유기화합물을 CO₂나 H₂O 또는 HCl등의 무해한 화합물로 분해시키는 기술을 말한다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에다 UV를 조사하는 방법,^(6,7) 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton법,^(8,9,10) TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용한 광산화 기술 등이 있다. 위에서 나열한 고도산화 처리기술 중 TiO₂ 반도체 금속산화물(광촉매)과 UV를 이용한 광산화 기술은 비교적 적은 에너지를 사용하여 유기물을 제거할 수 있고, 2차 오염을 유발하지 않는 태양에너지를 사용할 수 있다는 점과 슬러지가 발생하지 않는 점, 그리고 특히 대부분이 생물학적으로 난분해성 물질인 유기염소 화합물에 대한 광분해 효과가 높고 분해율이 좋아 1980년대 후반 들어 선진국에서는 이에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.⁽¹¹⁾

오늘날 수환경에 존재하는 이온들 중에서 자외선에 조사되거나 분해되어 활성화 화학종을 생성하는 것들이 있는데 이들 활성화화학종이 강력한 산화력을 가진 ·OH(하이드록시 라디칼)을 생성하는 것으로 알려져 있는데, 이들 이온이 수용액 중에 존재할 경우 유기물의 분해 효율이 증가할 것으로 예상되어진다.^(12,13,14,15,16)

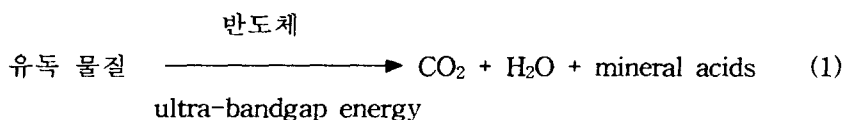
따라서 본 연구에서는 고도 산화 처리기술의 적용으로 TiO₂ 반도체 금속산화물(광촉매)에 활성화화학종을 생성할 수 있는 이온성 물질(광중감이온 : S₂O₈²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻)들을 첨가하여 상수원수중의 미량 유기물질 중 유류오염에서 발생될 수 있는 대표적인 휘발성 유기물질인 벤젠을 중심으로 광촉매 산화분해시 광중감이온들의 산화분해 증감 효과를 검토하였다.

2. 이론적 배경

2.1 광촉매 산화(Photocatalytic Oxidation)

TiO₂ 광촉매와 UV를 이용한 광촉매 산화는 비교적 긴 파장의 자외선인 300-400nm의 광에너지를 이산화티타늄 촉매 표면에 조사하여 이산화티타늄 표면에 OH라디칼을 생성시켜 유기물을 제거하는 방법을 말한다.

광촉매 반응은 광조사하에 산소와 광촉매를 이용하여 다음과 같은 반응으로 유독 물질을 완벽하게 처리한다.



가장 일반적으로 많이 연구되고 있는 반도체 물질로는 TiO₂, ZnO, CdS등이 있는데 이들 중 TiO₂가 가장 안정하고 경제적으로 활용될 수 있으므로 지금까지 가장

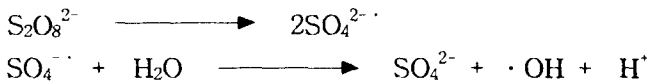
적절한 촉매로 알려져 있다. TiO_2 는 단지 400nm 이하의 파장을 흡수하여 electrons/holes pair를 생성한다. 그리고 TiO_2 는 가격이 싸며 거의 모든 조건에서 녹지 않고 광화학적으로 안전하며 생물학적으로도 안전하다. 지금까지 시험된 반도체중에서는 TiO_2 가 안정성, 분해효율, 가격, 독성 등을 고려할 때 최고로 우수하다고 할 수 있다.^(17,19)

2.2 광증감 산화(Photo-sensitized oxidation)반응의 원리 및 특성

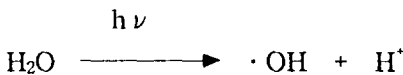
태양광을 이용한 광분해는 직접 광분해와 간접 광분해로 분류하고 있다. 직접 광분해는 화학물질의 자외선 흡수스펙트럼이 태양광의 지표면에 있어서 최단파장(약 300nm) 이상이 영향을 미치므로 적용이 가능하고 광분해의 양자수율에 의해 분해속도가 계산되어진다.

그러나 간접 광분해에 대한 연구가 1980년대 이후 중점적으로 행해지고 있다. 간접 광분해는 수환경중에 존재하는 다양한 용존물질에 있어서 현탁물질이 태양광을 흡수하고 그 결과 생성되는 활성화학종이 기질을 분해하는 것이다. 간접 광분해에 있어 기여하는 용존물질에는 과황산이온, 황산이온, 질산이온, 아질산이온, 염소이온, 무기물질과 제이철이온 등이 알려져 있다.^(12,13,14,15,16) 따라서 이온성 물질에 의한 유기물질 및 유해 유기오염물질의 산화에 관여하는 주요한 활성화학종의 생성반응 메커니즘은 다음과 같다.

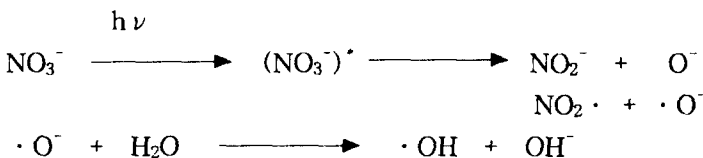
1) Sulfate free radical(SO_4^{2-})



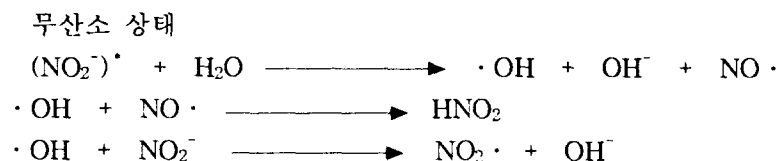
2) Hydroxyl free radical($\cdot\text{OH}$)

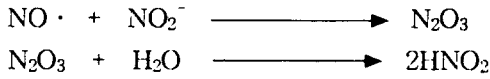


3) NO_3^- 의 광흡수 여기에 의한 Hydroxyl free radical($\cdot\text{OH}$)의 생성

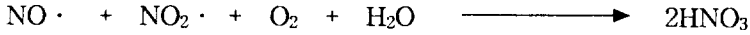


4) NO_2^- 의 광흡수 여기에 의한 산화반응





유산소 상태



또한 간접 광분해에 있어 용존 유기물질로서는 이미 휴민물질⁽²⁵⁾이 알려져 있고 이외에 지표수 중에서 추출된 혼합 단백질 물질들도⁽²⁶⁾ 태양광을 흡수하여 광분해의 증감제 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 수환경중 유해 유기화합물의 분해에서 위에서 언급한 활성화학종은 그들 자신이 강력한 산화제로써 기질종의 직접적인 산화뿐만 아니라 TiO_2 와 같은 촉매가 존재할 때 전자와 정공의 역반응을 억제하여 촉매의 활성비를 크게 향상시킨다.^(27,28)

3. 실험

본 연구에 사용된 광반응기는 내부에서 광을 조사하는 방식으로 된 용량 1ℓ의 수냉식 석영 삽입용기(Quartz immersion vessel)가 부착된 Pyrex 재질의 1ℓ-Conical batch photoreactor로서 광원으로는 Medium pressure의 450W mercury 램프를 사용하였으며 Water-cooled quartz immersion well, batch reactor 지지대, Power supply로 구성되어 있다.

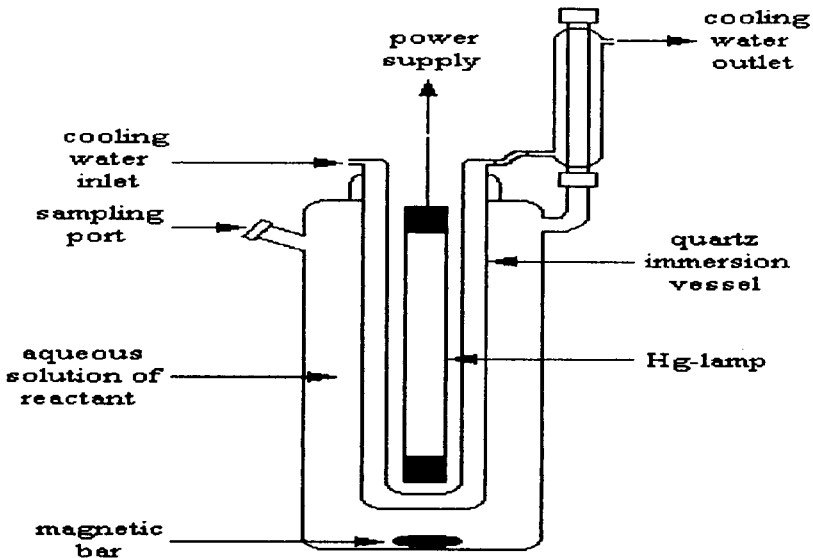


Fig. 1. Schematics of the reactor.

4. 결과 및 고찰

4.1 Pyrex filter를 이용한 TiO_2 분말의 광촉매 산화

광촉매(TiO_2)의 산화분해 반응에 의한 벤젠의 분해율을 검토하기 위하여 Pyrex filter를 이용하여 자외선 파장의 영향과 이산화티타늄(광촉매)의 농도에 따른 분해율을 바탕으로한 광촉매 산화분해 반응에서 이온물질의 첨가가 벤젠의 광촉매-광증감 산화분해에 미치는 영향에 관한 실험을 하였다.

4.2 광증감 이온을 첨가하였을 때 광촉매-광증감 산화분해

330nm 이상의 파장에서 증감효과를 나타내는 여러가지 이온물질들을 첨가하여 광촉매-광증감 산화분해 반응에서 그 영향을 검토하였다. 광촉매의 산화분해 반응에서 증감효과를 나타낼 것으로 예상되는 이온물질인 과황산이온과 자연수중에 존재하는 대표적인 이온물질인 질산이온, 아질산이온, 황산이온 및 염소이온을 중심으로 벤젠의 광촉매-광증감 산화분해에 대한 반응을 수행하였다.

4.3 광증감 이온의 공존에 따른 광촉매-광증감 산화분해

광촉매-광증감 산화분해 반응에서 증감효과를 나타낸 과황산이온, 질산이온, 황산이온과 방해효과를 나타낸 아질산이온과 염소이온이 서로 공존할 때 광촉매-광증감 산화분해 반응에 대한 결과를 조사하였다..

5. 참고 문헌

Ollis, D. F., Pelizzetti. E. 1991, *Environ. Sci. Technol.*, 25(9),pp.1523-1529.

Hee-Dong Chun, 1994, *J. of KSEE.*, 16(7), pp,809-818.

Muto, H. and Shinada, M., 1991, *Environ. Sci. Technol.*, 25(2),pp.316-322.

Shahid, A. M. and Clemens, S., 1990, *Environ. Sci. Technol.*, 24(3),pp.379-383.