大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 323～330. 2008.

영가철(Fe^0)과 UV를 이용한 1,4−dioxane 분해 반응시 철농도의 변화와 반응 메커니즘의 연구

손현석*・임종권・조경덕†

서울대학교 보건대학원 환경보건학과・*서울대학교 보건환경연구소

(2008년 1월 4일 접수, 2008년 2월 25일 채택)

The Study on the Change of Iron Concentration and the Reaction Mechanism of the 1,4−Dioxane Degradation using Zero Valent Iron and UV

Hyun Seok Son*・Jong Kwon Im・Kyung Duk Zoh†

Department of Environmental Health, Graduate School of Public Health, Seoul National University
**Institute of Health & Environment, Seoul National University*

ABSTRACT : The study presents the results of 1,4-dioxane degradation using zero valent (Fe^0) or Fe^{2+} ions with and without UV. During the reaction, the change of $[Fe^{2+}]$ and $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$, the concentration ratio of ferrous ion to total iron ion in solution was measured. Less than 10% degradation of 1,4-dioxane was observed by UV-only, Fe^0-only, and Fe^{2+}-only conditions, and also the changes of $[Fe^{2+}]$ and $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ were minimal in each reaction. However, the oxidation of Fe^0 was enhanced with the irradiation of UV by approximately 25% and the improvement of 1,4-dioxane degradation was observed. Fenton reaction ($Fe^{2+}+H_2O_2$) showed higher degradation efficiency of 1,4-dioxane until 90 min, which of the degradation was stopped after that time. In the reaction of Fe^{2+} and UV, the ratio of $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ decreased then slowly increased after a certain time indicating the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+}. In case of Fe^0 in the presence of UV, the first-order rate constant was found to be 1.84×10^{-3} min^{-1} until 90 min, and then changed to 9.33×10^{-3} min^{-1} when the oxidation of Fe^{2+} mainly occurred. In this case $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ kept decreasing for the reaction. However, the addition of perchlortae (ClO_4^-) in the reaction of Fe^0 and UV induced the continuous increase of $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ ratio. The results mean the primary degradation factor of 1,4-dioxane is the oxidation by the radicals generated from the redox reaction between Fe^{2+} and Fe^{3+}. Also, both UV and ClO_4^- played the role inducing the reduction of Fe^{3+}, which is important to degrade 1,4-dioxane by enhancing the generation of radicals.

Key Words : *Fe^0, Fe^{2+}, $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$, 1,4-dioxane, ClO_4^-*

요약 : 본 논문은 1,4-dioxane의 분해를 위한 Fe^0와 Fe^{2+}의 반응에서 UV의 영향을 평가하기 위해 반응 중 $[Fe^{2+}]$와 용액 중 총철 이온 농도에 대한 $[Fe^{2+}]$의 비($[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$)의 변화를 조사하였다. UV, Fe^0, 그리고 Fe^{2+}의 단독반응에 의한 1,4-dioxane의 분해효율은 10% 이하였으며 그 반응 동안 $[Fe^{2+}]$와 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 변화 또한 거의 일어나지 않았다. 그러나 UV 조사에 의해 Fe^0의 산화는 약 25% 정도 증가하였을 뿐만 아니라 1,4-dioxane의 분해 효율 또한 개선되었다. Fenton 반응($Fe^{2+}+H_2O_2$)의 경우 반응초기 90분까지는 매우 빠른 분해율을 보인 반면 90분 이후에는 1,4-dioxane의 분해가 거의 정지되었다. Fe^{2+}와 UV 반응에서는 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$가 반응 시작부터 감소하다가 90분 이후부터 완만한 증가를 보였다. Fe^0와 UV 반응의 경우 반응속도 상수는 반응시작 90분 동안 1.84×10^{-3} min^{-1}에서 Fe^{2+}의 변화가 일어나는 시간인 90분 이후 9.33×10^{-3} min^{-1}로 큰 상승을 보였고 이 변화는 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$이 감소이후에 일어났다. $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$는 Fe^{2+}와 UV 반응에서 계속적으로 감소하였다. 그러나 그 반응에 ClO_4^-를 첨가한 경우 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$는 완만한 상승을 보였다. 이 결과들은 1,4-dioxane의 분해는 주로 Fe^0이 Fe^{2+}로 산화되는 기간이 아닌 Fe^{2+}가 Fe^{3+}로 산화, 환원되는 반응 동안 일어났음을 보여준다. 즉, 1,4-dioxane의 주요 분해는 철순환에서 생성되는 라디칼에 의한 산화작용이라 할 수 있다. 또한 UV와 ClO_4^-는 Fe^{3+}의 환원에 큰 작용을 하는 것으로 관찰되었고 이는 radical의 지속적인 생산이라는 측면에서 1,4-dioxane의 분해효율을 증가시키기 위해 매우 중요한 부분이라 할 수 있다.

주제어 : Fe^0, Fe^{2+}, $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$, 1,4-dioxane, ClO_4^-

1. 서 론

최근 1,4-dioxane과 perchlorate은 한국뿐만 아니라 다른 선진국의 경우에 매우 논란이 되고 있는 오염물질들이다.[1)] 1,4-dioxane은 주로 화학공정에서 유기용매 또는 안정제로 사용되는 물질이다.[2,3)] 이 물질의 용해도가 매우 높으므로 1,4-dioxane의 오염분포는 매우 넓게 확산될 가능성이 매우 높은 물질이다.[4)] 현재 이 물질은 US EPA와 IARC(International Agency of Research on Cancer)에 의해 발암 가능한 물질로 규정되어 있다.[5)]

Perchlorate(ClO_4^-)의 경우 환경중에 자연적으로 발생되거

† Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891 Fax: 02-745-9104

나 화학물 등의 제조공정 중에서 발생되는 물질로서 자연수계에서 대부분 매우 비활성인 inorganic perchlorate의 형태로서 존재한다.[6] 반면 organic perchlorate의 경우는 매우 반응성이 높아 폭발물질로 사용되고 있다. Perchlorate는 갑상선의 기능을 일시적 또는 비가역적으로 비활성화 시키는 보건학적 부작용이 보고되고 있다.[7] 최근 이 물질은 모유와 우유, 그리고 음용수 등에서 검출되는 등 보건학적, 환경학적으로 매우 주시되는 물질 중의 하나이다.[8] 현재 US EPA는 perchlorate의 음용수의 권고수준으로 24.5 μg/L를 제시하고 있다.[9]

영가철(Fe^0)은 자연계에서 풍부하게 존재하는 금속중의 하나이다. 특히 환경중 Fe^0의 순환은 미생물의 성장에 필수적이며 반응성 있는 산소종의 생성과 소멸, 그리고 자연수계의 용존 유기물질(Dissolved Organic Materials)과 S, As, 그리고 Cr과 같은 무기물질의 산화와 분해에 매우 중요한 역할을 한다.[10,11]

환경중에 Fe^0는 ferrous ion(Fe^{2+}, 제1철)로 산화되며 이 Fe^{2+}는 다시 ferric ion(Fe^{3+}, 제2철)로 산화된다. 이 산화과정은 다시 원 상태로 환원될 수 있는 가역반응이다. 이 과정에서 전자들이 생성되며 이러한 상태는 다른 물질을 환원시킬 수 있는 유인력으로 작용된다.[11] Fenton 반응은 이러한 철의 순환반응을 사용하는 대표적인 반응이라 할 수 있으며 Fe^{2+}가 Fe^{3+}로 산화되는 과정에서 과산화수소(H_2O_2)와 반응하여 수산화 이온(OH^-)과 수산화 라디칼(OH 라디칼)을 생성한다.[12,13] 이 OH 라디칼은 매우 불안정한 물질로서 다른 물질을 산화시키는 산화제로서 역할을 담당한다.

최근에는 철의 순환을 사용하여 다양한 오염물질의 처리에 사용하기 위해 Fe^0의 Fe^{2+}로의 산화의 효율성과 Fe^0의 산화과정에서 생성되는 전자들에 의한 오염물질의 환원메커니즘에 대한 연구들이 주요한 부분이 되고 있다.[14~17] 그러나 일반적으로 산화반응보다 환원반응에 의한 물질의 분해속도가 매우 느리고 오염물질의 무기화를 위한 연속적인 분해 반응에도 그 적용이 낮기 때문에 Fe^0에서 Fe^{2+}의 산화시 생성되는 전자와 오염물질과의 직접적인 반응에 의한 오염물질의 환원보다는 OH라디칼 등의 생산으로 산화에 의한 오염물질의 분해를 유도하는 것이 더 효율적이다. 또한 촉매로서의 Fe^0의 사용과 철과 관련된 시스템에서 발생되는 슬러지 문제를 감소시키기 위해서는 Fe^0에서 산화된 상태인 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 순환 반응이 전제되어야 하므로 환경중의 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 가역반응의 요인에 대한 연구는 환경중 철의 순환뿐만 아니라 처리시스템으로서의 철의 이용에 매우 중요하다 할 수 있다.

본 연구는 실험실 수준의 Fe^0과 UV 시스템을 이용하여 Fe^0의 산화물인 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 변화를 조사하여 산화반응에 의한 1,4-dioxane의 분해 효율의 개선과 Fe^0 반응 시스템 내에서 UV의 영향을 규명하였다. 또한 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 순환반응의 개선 방안을 제시하기 위해 환경 중 존재 가능한 물질인 perchloroate를 이용하여 Fe^{3+}의 착화합물 생성의 효과를 UV의 영향과 연계하여 제시하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구의 모든 실험에서 사용되는 1,4-dioxane(Aldrich)의 초기농도는 10 mg/L로서 Nanopure deionization water(R = 18 MΩ cm^{-1}, Barnstead)를 사용하여 제조한 1,000 mg/L stock solution을 희석하여 사용하였다. Fe^0로 Iron powder (325 mesh, ACROS Organics)를 사용하였다. Hydroxylamine ($NH_2OH \cdot HCl$, Aldrich), Ammonium Acetate buffer solution($NH_4C_2H_3O_2$, Aldrich), Sodium Acetate solution($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, Aldrich), Phenanthroline monohydrate($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, Aldrich) 등은 regeant 등급의 시약을 사용하였다.

2.2. 실험 시스템

Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 광반응 시스템은 광반응 용기 내에 자외선램프를 포함하여 사용하였다. 사용된 자외선 램프는 중심파장 254 nm인 UV-C(Phillips)로서 광의 조사 강도(intensity)는 VLX-3W radiometer(Cole-Parmer Instrument)를 사용하여 측정하였다. 사용된 UV-C 램프 하나의 조사강도는 4.2 mW/cm^2이었다.

2.3. 분석방법

수중의 Fe^{2+}와 총철($Fe(t) = Fe^{2+} + Fe^{3+}$)의 농도는 Phenanthroline method로 UV-VIS spectrophotometer(BioMate 3, Thermo Spectronic, USA)을 이용하여 측정하였다.[18]

시료 중 1,4-dioxane는 methylene chloride를 용매로 하여 샘플과 용매를 5:1로 원심분리를 한 후 liquid-liquid extraction에 의해 추출하였다. 원심분리는 3,000 rpm에서 2시간의 조건에서 실시하였다. 추출된 1,4-dioxane는 mass selective detector(Hewlett Packard 5973)가 장착된 Gas chromatograph(Hewlett Packard 6890, USA)를 이용하여 분석하였다. 사용한 칼럼은 HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane capillary column(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)이었고 GC/MS의 oven의 온도는 1분 동안 60℃를 유지하였고 10℃/분

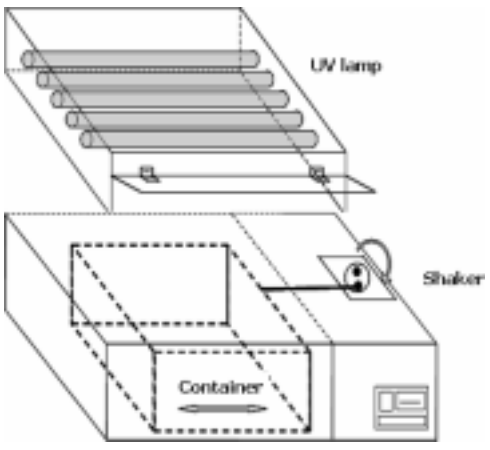

Fig. 1. Schematic diagram of the batch type photolytic and photocatalytic reactor.

의 속도로 250℃까지 증온 시켰으며 3분 동안 정온 시켰다. Inlet의 온도는 150℃이었으며 10 : 1의 split ratio, 71 eV 그리고 35-250 m/z의 mass scan range 조건에서 분석하였다. 분석 시 delay time을 2.30 min으로 하였다. GC/MS의 운반가스로 헬륨(>99.9999%) 가스를 0.8 mL/min의 유속 조건에서 이용하였다. 각 용액의 pH는 pH analyzer (Orion, Model 52A)를 이용하여 측정하였으며 본 연구에서 증류수에 Fe^0을 첨가하였을 때 별도의 pH 조정이 없는 경우 pH 6.5 ± 0.3로 측정되었으며 본문에는 반응시작 시 용액의 pH 조정이 없는 경우 pH 6.5로 표시하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. UV, Fe^0, Fe^{2+}의 단독 반응에서의 1,4−dioxane의 분해

Fig. 2는 UV와 Fe^0의 단독반응에 의한 1,4-dioxane의 제거 효율을 나타낸 것으로 반응시간 210분 동안 1,4-dioxane의 분해효과는 매우 작았다. 광반응의 경우 본 연구에서 사용한 254 nm를 중심으로 하는 UV-C 램프에 의해 조사되는 광의 1,4-dioxane의 흡수 효과는 거의 없는 것으로 관찰되었다. 또한 UV-C 파장에 의해 생성되는 HO_2 라디칼과 O_2^- 라디칼 등에 의한 1,4-dioxane의 분해도 매우 미미한 것으로 보인다.[19] Fe^0에 의한 단독반응의 결과 역시 거의 1,4-dioxane의 분해 효과는 없는 것으로 관찰되었다. 또한 Fe^0 단독 반응의 경우 초기 pH에 대한 유의한 차이를 보이지 않는 반면 Fe^{2+} 반응의 경우 초기 pH가 3.5인 경우 반응이 진행되면서 1,4-dioxane의 분해속도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 이 결과는 Fe^0 또는 Fe^{2+}의 단독반응의 경우 산화제의 생산이 거의 없다는 것을 의미한다.

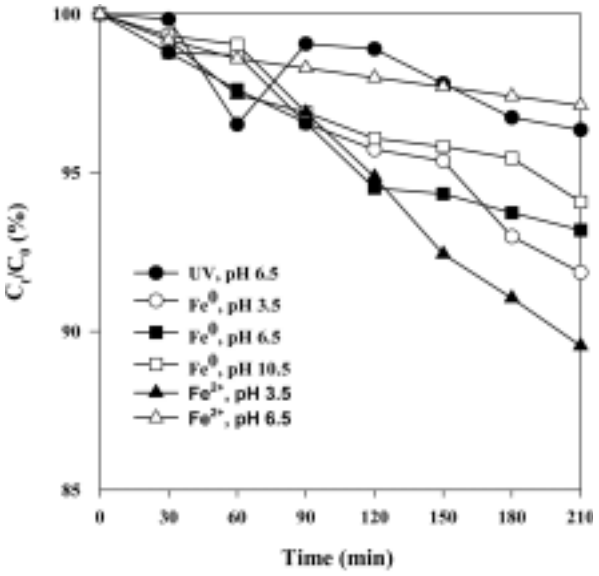

Fig. 2. Degradation of 1,4-Dioxane and effect of initial pH by only UV, only Fe^0 and only Fe^{2+} system (Wave-lenght and Intensity of UV = UV-C with 4.2 mW/cm^2, concentration of Fe^0 and Fe^{2+} = 5 g/L, and 5 g/L).

Fig. 3(a)에 의하면 Fe^0 단독반응에 의한 Fe^0의 Fe^{2+}로의 산화는 pH 3.5일때 최대 1.8% 정도 달성되어 매우 낮았다. pH 6.5일 때의 Fe^0의 산화정도는 산성조건에 비해 매우 낮았으며 pH 10.5인 경우는 산화반응의 기전이 정지한 것으로 관찰되었다. 이 결과에 의하면 초기 pH 10.5 조건에서의 Fe^0에 의한 1,4-dioxane의 제거는 Fe^0의 표면 흡착에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 3(b)는 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 변화를 나타낸 것으로 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$이 감소할수록 $[Fe^{3+}]$가 증가하므로 Fe^{2+}가 Fe^{3+}로의 산화정도에 대한 지표이다. 이 결과에 의하면 Fe^0에서 시작된 반응에서 Fe^{2+}를 거쳐 Fe^{3+}까지의 산화정도는 pH 3.5에서 가장 많이 진행되었으며 pH 10.5에서는 이러한 반응이 거의 정지된 것으로 보인다.

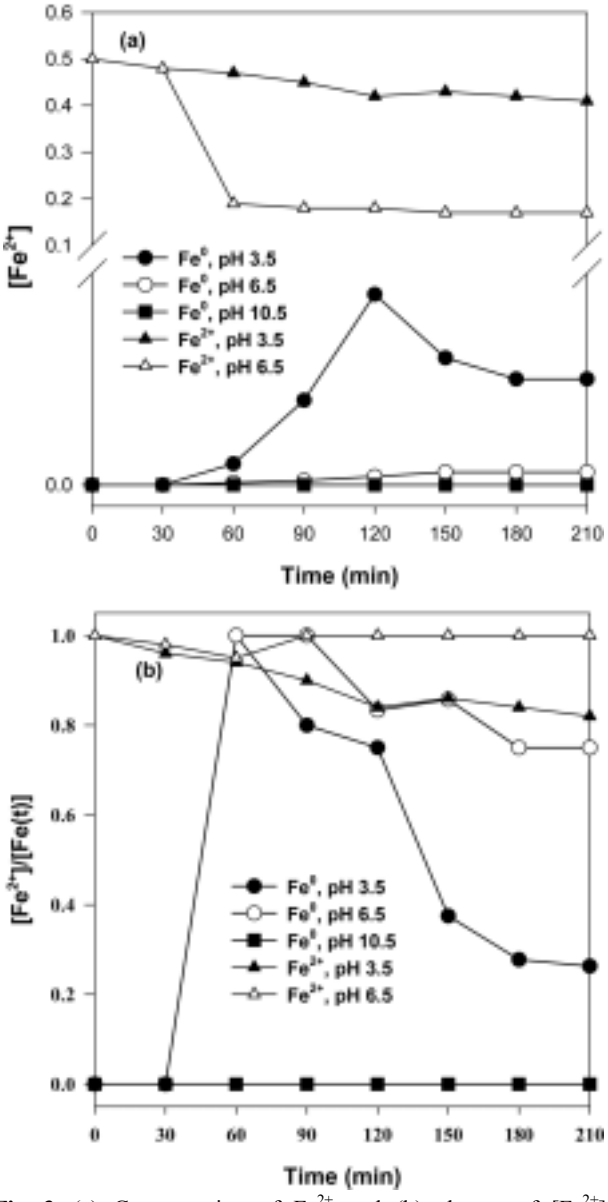

Fig. 3. (a) Concentration of Fe^{2+} and (b) change of $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ in only Fe^0 system (concentration of Fe^0, and Fe^{2+} = 90 mM, and 9 mM, $[Fe(t)] = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$).

초기 pH 6.5 조건에서 Fe^{2+}를 시작 물질로 한 실험의 결과는 반응 초기 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 비가 1이하로 약간 감소하다가 다시 1로 회복되었다. 이는 용존 되어 있는 상태는 모두가 Fe^{2+}로서 Fe^{2+}의 산화가 반응 초기 약 90분 까지만 이루어질 뿐 그 이후의 반응에서는 이루어지지 않았음을 의미한다. 이때의 pH는 약 7 이상으로 많은 침전물이 관찰되었다. 이에 반해 pH 3.5인 산성조건에서의 실험은 Fe^{2+}의 약하지만 지속적인 Fe^{3+}로의 산화가 이루어졌고 침전물도 거의 발생하지 않았다. 이것은 중성이상의 조건에서는 Fe^{2+}는 $Fe(OH)_2(s)$와 같은 침전물로 대부분 침전이 일어나고 pH 3.5 정도의 산성조건에서는 Fe^{3+}의 산화단계를 거쳐 용존 상태로 이루어지며 Fe^{2+}로의 환원은 이루어지지 않는 것으로 보인다. 이러한 결과는 pH 4이하의 조건에서 Fe^{3+}는 용존성 이온물질로 존재한다는 기존의 보고와 일치한다.[20)]

3.2. Fenton 반응에서의 1,4−dioxane의 분해

Fenton 반응은 철을 이용하는 대표적인 처리 방법이면서 Fe^0을 이용하는 반응과 유사한 반응 기전을 가지고 있다. 그러므로 Fe^0을 이용하는 1,4-dioxane의 처리와 Fenton 처리의 경향 또는 분해효율의 비교는 Fe^0에 의한 1,4-dioxane의 분해기전 뿐 만 아니라 반응 중 Fe^0의 거동을 파악하는데 중요하다.

일반적으로 Fenton 반응은 식 (1)과 (2)와 같이 Fe^{2+}의 산화에 의해 과산화수소(H_2O_2)를 분해시키는 과정에서 OH 라디칼을 생산함으로서 유기물질의 분해하고 산화된 Fe^{3+} 역시 H_2O_2와의 반응에 의해 Fe^{2+}의 환원과 HO_2 라디칼을 생산한다.[21,22)]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\cdot \quad (2)$$

즉, 위의 식 (1)과 (2)와 같이 H_2O_2는 Fe^{2+}의 산화와 Fe^{3+}의 환원의 순환을 가능하게 함으로서 Fenton 반응을 지속시킨다. 이 과정에서 발생되는 침전물은 위 반응 (1)과 (2)의 순환이 차단되고 1,4-dioxane의 분해반응이 중지됨을 의미한다.

Fig. 4(a)에서 나타낸 것과 같이 Fenton 반응에서의 pH 3.5와 pH 6.5에서의 1,4-dioxane의 분해효율은 유의한 차이를 보이며 반응시간이 지남에 의해 1,4-dioxane의 분해반응 속도가 매우 느려지는 것을 나타내고 있다. 또한 두 조건의 실험 결과는 pH 3.5에서 침전물의 생성이 없는 반면 pH 6.5에서는 침전물이 관찰되었다. 이러한 결과는 $[Fe^{2+}]$와 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 변화 경향으로 설명될 수 있다(Fig. 4(b)). 즉, pH 3.5에서의 반응은 반응 90분 까지 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 지속적인 감소를 보였으며 약 80%의 Fe^{2+}의 산화효율를 보였고 그 다음부터 일정한 상태를 보였다. $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$가 일정한 상태에서 1,4-dioxane의 분해가 거의 일어

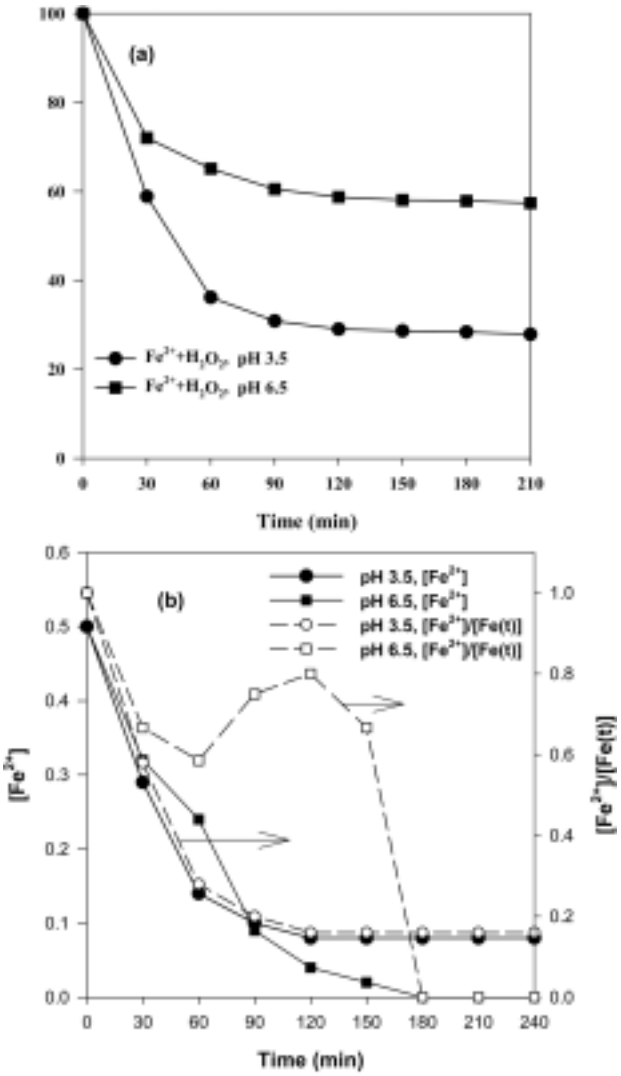

Fig. 4. (a) Effect of pH and (b) change of $[Fe^{2+}]$ and $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ in the reaction with Fe^{2+} and H_2O_2 ($[Fe^{2+}] = 9$ mM, $[H_2O_2] = 9$ mM).

나지 않은 것은 식 (1)과 (2)의 순환반응이 정지되었음을 의미한다. 또한 pH 6.5에서의 반응에서 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 비는 약 90분부터 상승을 보이다가 감소되어 180분 이후에는 0이 되었는데 이는 침전에 의한 $[Fe^{2+}]$의 감소로 이루어진 것이며 Fe^{2+}의 산화에 의한 결과는 아니다.

Fig. 4의 결과에 의하면 식 (1)과 (2)의 반응은 H_2O_2의 효과에 의해 OH 라디칼 등의 산화제에 의해 1,4-dioxane의 분해를 일으키므로 H_2O_2의 지속적인 첨가는 1,4-dioxane의 분해효율을 증가시킬 것으로 보이지만 기존 연구의 보고에 의하면 H_2O_2의 지속적인 첨가는 수용액의 pH를 증가시켜 오히려 전체적인 Fenton 반응의 효율을 저하시킨다.[22)] 그러므로 철의 지속적인 순환에 의한 Fenton 반응에서의 연속적인 반응은 힘들 것으로 생각된다.

3.3. Fe^0과 UV 조합반응에서의 1,4−dioxane의 분해

Fe^0과 Fe^{2+}의 산화를 증진시키기 위한 에너지원으로 UV

를 조사한 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 반응 초기에는 Fe^{2+}의 반응에 의한 1,4-dioxane의 분해가 약간 빠르게 진행되었지만 반응이 진행되면서 Fe^0에 의한 1,4-dioxane의 반응 속도가 증가되는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5(b)에 각 반응의 자료를 일차 반응 속도 모델에 대응하여 표시하였는데 Fe^{2+}와 UV 반응이 일차반응속도 모델에 가장 잘 부합하는 것으로 나타났다($k_1 = 4.59 \times 10^{-3}$, $R^2 = 0.9849$). Fe^0과 UV의 결합반응의 경우 전 반응시간에 대한 k_1과 R^2의 값은 각각 6.91×10^{-3}과 0.9396이었다. 이를 반응시간 90분을 기준으로 구분하였을 경우는 전반부와 후반부의 k_1 속도상수는 각각 1.84×10^{-3}과 9.33×10^{-3}으로 증가되었으며 결정계수 R^2는 0.9805와 0.9933으로 반응시간 전체의 회귀선에 비해 적합정도가 개선됨을 나타낸다.

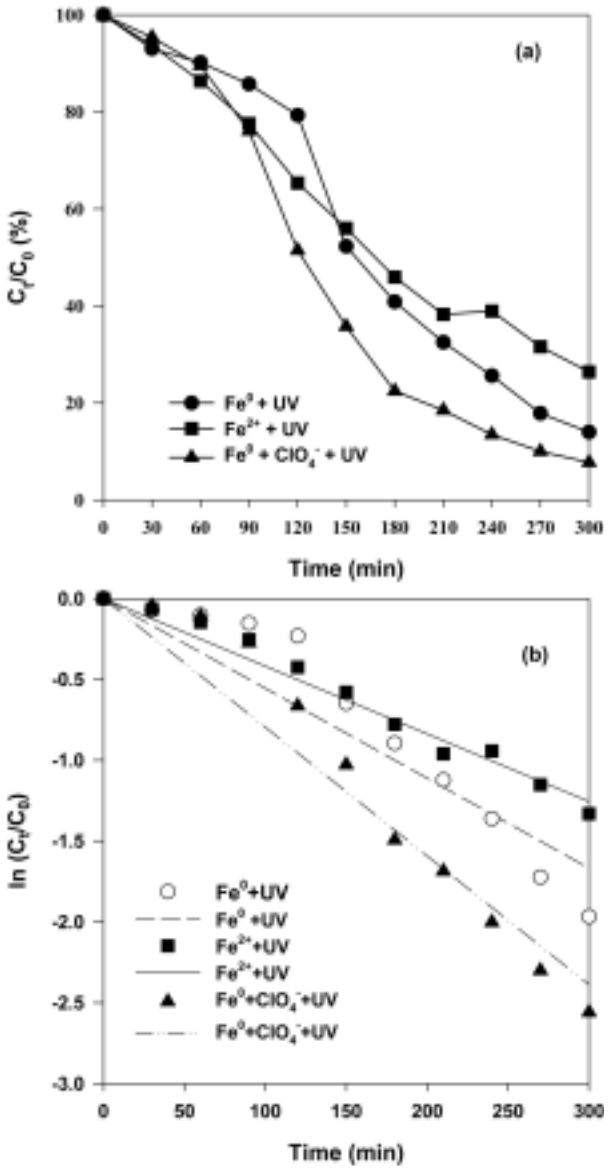

Fig. 5. Effect of UV in the reaction with Fe^0 or Fe^{2+} (a) based on ([Fe^0] and [Fe^{2+}] = 90 mM and 9 mM, wavelenght and Intensity of UV = UV-C with 4.2 mW/cm^2, initial pH = 3.5).

유사일차반응 모델에 부합한다는 것은 두 개의 반응 물질 중 하나는 상수화 됨을 의미하는 것으로 1,4-dioxane과 라디칼의 반응으로 분해반응이 일어나는 상태에서 라디칼의 농도는 거의 일정하다고 할 수 있다. 그러므로 위 Fig. 5(b)의 결과에서 Fe^0과 UV 시스템은 반응이 진행되면서 1,4-dioxane의 분해 효율이 증가하며 주요한 1,4-dioxane의 분해기전은 라디칼에 의한 산화반응임을 의미한다. 즉, Fe^0로부터의 산화가 반응시간과 함께 개선된다는 것을 의미한다.

H_2O의 광분해에 의해 HO_2 라디칼이 생성되고(식 (3)) HO_2 라디칼은 다시 Fe^{2+}와 반응하여 H_2O_2를 생산하며(식 (4)) 결국 이 H_2O_2와 Fe^{2+}의 Fenton 반응에 의해 OH라디칼이 생성된다(식 (5)).[23,24]

$$2H_2O + light(\leq 698\ nm) \rightarrow HO_2\cdot + 2H^+ \quad (3)$$

$$Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^- \quad (5)$$

Fig. 5에 의하면 Fe^0에서 시작된 반응이 Fe^{2+}에서 시작된 반응 보다 반응 초기동안 지연된 1,4-dioxane의 분해는 식 (6)과 같이 Fe^0이 Fe^{2+}의 산화 단계를 가지기 때문으로 생각되며 1,4-dioxane의 분해가 환원에 의한 제거기전을 가지고 있지 않다는 것을 설명한다. 즉, 식 (7)과 같이 1,4-dioxane의 분해는 OH 라디칼과 같은 산화제에 의해 분해된다는 것을 의미한다.

$$Fe^0 + hv \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (6)$$

$$C_4H_8O_2 + OH\cdot \rightarrow C_4H_7O_2\cdot + H_2O \quad (7)$$

Fig. 5에 나타낸 것과 같이 Fe^0과 UV 반응에서 ClO_4^-를 첨가한 경우 역시 Fe^0과 UV의 조합반응과 유사한 1,4-dioxane 분해 경향을 보였다. 즉, 반응 시간 90분을 경계로 뚜렷한 반응 속도의 변화가 관찰되었다. 반응시간 90분 이전의 경우 k_1과 R^2 값은 각각 2.91×10^{-3}와 0.9134인데 반해 90분 이후는 각각 10.8×10^{-3}과 0.9911로 반응속도와 결정계수 값의 증가를 보였다. 그러나 ClO_4^-가 첨가되지 않은 Fe^0과 UV의 조합반응과 비교하면 식 (6)에 필요한 시간이 감소되는 것으로 생각된다.

3.4. Fe^0와 UV 조합반응에서의 [Fe^{2+}]와 [Fe^{2+}]/[Fe(t)]의 변화

Fe^0 또는 Fe^{2+}와 UV 조합반응에서 [Fe^{2+}]와 [Fe^{2+}]/[Fe(t)]의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fe^{2+}와 UV의 조합반응의 경우 반응 시작부터 약 90분 까지 [Fe^{2+}]의 감소를 보인 후 약간 상승하는 경향이 관찰되었다. 이러한 경향은 [Fe^{2+}]/[Fe(t)]의 경향과 일치하였다. 즉, 반응 시간 약 90분 이전에는 Fe^{2+}의 Fe^{3+}로의 산화가 주된 반응이었지만 90분 이

후에는 Fe^{3+}의 환원에 의한 Fe^{2+}의 재생산이 이루어진다는 것을 의미한다. 이러한 Fe^{2+}의 재생산은 Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 Fe^{2+}와 H_2O_2의 Fenton 반응에서 관찰되지 않는 부분이다.

Fe^0의 광분해는 먼저 안정된 Fe^0를 여기 상태로 변화시킨 다음 다시 여기된 Fe^0의 산화를 유발하는 작용을 한다. 물론 물의 광분해에 의한 생산된 OH 라디칼에 의한 Fe^0를 생각할 수 있지만 본 연구에서 사용된 UV에 의한 OH 라디칼 생산은 극히 미미하므로 대부분의 Fe^0의 산화는 광자(photon)와의 직접 반응(식 (6))으로 일어날 것으로 생각된다. 이것은 Fe^{2+}의 생산을 위한 시간이 필요하다는 것을 의미한다.

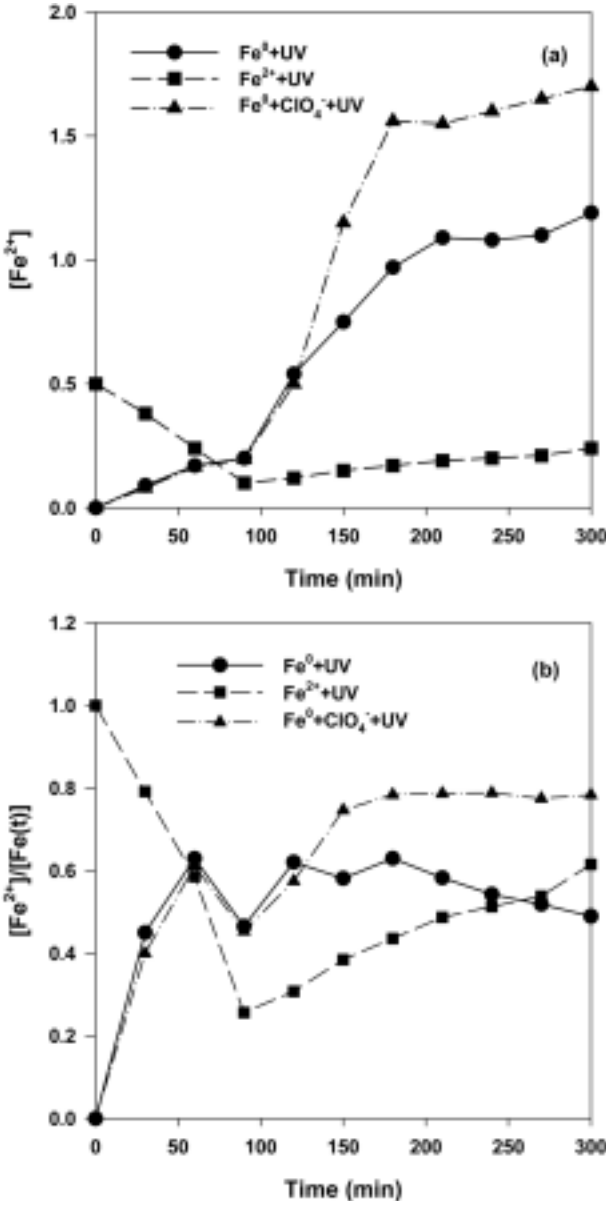

Fig. 6. Change of (a) $[Fe^{2+}]$ and (b) $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$ during the reaction with Fe^0/Fe^{2+} and UV ($[Fe^0]$ and $[Fe^{2+}] = 90$ mM, 9 mM, Wavelenght and Intensity of UV = UV-C with 4.2 mW/cm^2, initial pH = 3.5).

Fig. 6(a)에서 나타낸 것과 같이 ClO_4^-가 첨가된 Fe^0과 UV의 조합반응의 경우 역시 Fe^0의 산화를 위해서는 반응초기 지연시간이 존재함을 보여준다. 그러나 Fe^{2+}의 급격한 증가가 관찰되었으며 그 증가 속도는 ClO_4^-의 첨가에 의해 두드러진 증가를 보였다. 두 반응에 의한 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 비의 변화는 Fe^0과 UV 반응에서 완만한 감소를 보여 Fe^{3+}의 환원반응이 매우 작거나 이루어지지 않는다고 할 수 있다. 반면에 Fe^0, UV, 그리고 ClO_4^-의 조합반응에서는 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 비가 완만한 상승을 보여 Fe^{3+}의 환원반응이 이루어짐을 의미한다. Fe^{3+}의 경우 리간드 물질과 착화합물을 만들 수 있으며 UV의 지속적인 조사에 의해 이는 Fe_2O_3 또는 $Fe(OH)_3$ 등의 물질로 침전 되지 않음을 보였다. 이러한 결과는 용존유기물(DOM)의 존재에 Fe^{2+}/Fe^{3+}와 UV 조합반응에서 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 일정함을 관찰했으며 DOM은 리간드의 역할을 한다는 Song 등의 연구 결과와 부합한다.[25] 본 연구 결과에 의하면 ClO_4^-역시 Fe^{3+}의 환원을 일으키는 리간드의 역할을 하고 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 Fe^0과 UV 반응을 이용하여 1,4-dioxane을 처리하는 동안 Fe^0의 변화를 이용하여 1,4-dioxane의 분해 메커니즘을 규명하기 위해 실시되었다. 본 연구의 결과는 다음 몇 가지 사항으로 요약된다.

1) UV, Fe^0, 그리고 Fe^{2+}의 단독 반응에 의해서 1,4-dioxane의 분해효과는 매우 적다. 또한 반응 동안의 Fe^0와 Fe^{2+}의 산화는 거의 일어나지 않았다.

2) Fe^{2+}와 H_2O_2 반응에서 1,4-dioxane의 분해는 매우 빠르게 진행되었지만 반응시간 90분 이후부터 1,4-dioxane의 분해반응은 거의 정지되었다. $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 비의 변화 역시 거의 정지되었다. 즉, Fe^{2+}의 변화에 대한 평형점이 약 90분에서 이루어졌다. 더구나 중성조건에서 반응 초반에 Fe^{2+}의 산화가 약간 이루어졌지만 이후 pH의 상승으로 인해 대부분의 Fe^{2+}가 침전되어 반응의 정지는 산성조건에 보다 빨리 이루어졌다.

3) Fe^{2+}과 UV의 반응에서 UV의 조사(irradiation)는 Fe^{2+}의 산화를 일으키는 것으로 해석되며 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 변화에 의하면 Fe^{3+}의 환원 반응이 일어나는 것으로 생각된다. 또한 반응 초기의 1,4-dioxane의 분해속도가 Fenton 반응($Fe^{2+} + H_2O_2$)보다 작지만 Fe^{2+}와 UV 반응에서 Fe^{2+}의 순환반응에 의한 1,4-dioxane의 분해반응의 지속성이 개선되었다고 할 수 있다.

4) Fe^0와 UV 반응은 Fe^0 단독반응에 비해 1,4-dioxane의 분해효율이 매우 증가되었다. 또한 이러한 증가는 반응 중 Fe^{2+}의 최대 생산율이 1.8%에서 27.6% 증가되었으며 이는 UV로 인한 Fe^0의 산화반응이 효율적으로 작용되고 있다는 것을 의미한다.

5) 본 연구의 결과에 의하면 Fe^0와 UV 반응에서 생산된

Fe^{2+}는 Fe^{3+}의 연속적인 산화가 이루어지는 것으로 보이지만 Fe^{3+}의 환원 반응의 참여도는 매우 작았다. ClO_4^-가 첨가된 경우 $[Fe^{2+}]/[Fe(t)]$의 비가 감소하다가 다시 증가하는 경향으로 Fe^{3+}의 환원반응이 일어났음을 의미한다.

본 논문의 결과에 의하면 Fe^0와 UV의 조합반응은 1,4-dioxane의 분해를 위해 적용가능하며 Fe^0의 산화 시 OH 라디칼과 같은 산화제의 생산과 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 순환반응을 가능하다는 면에서 Fenton 반응보다 현장 적용성이 높다고 할 수 있다. 또한 ClO_4^-는 자연적으로도 발생하는 물질로서 Fe^{3+}와의 착화합물 생성에 의한 Fe^{3+}의 환원 반응을 일으키는 것으로 확인되었으며 이는 환경 중 Fe^0과 UV 반응에 의한 현장 복원 시스템 적용 시 중요한 운전 요소가 될 것이다.

사 사

본 연구는 2007년도 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(과제번호 2007-07001-0116-0)에 의해 수행되었으며 본 연구의 모든 참가자는 환경부에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Budavari, S., "Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biological," 13th ed.; Merck and Co. Inc.: Rahway, NJ, pp. 1204～1210(2001).
2. Beckett, M. A., and Hua, I., "Elucidation of the 1,4-dioxane decomposition pathway at discrete ultrasonic frequencies," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3944～3953(2000).
3. Lesage, S., Jackson, R. E., Priddle, M. W., and Riemann, P. G., "Occurrence and fate of organic solvent residues in anoxic groundwater at the gloucester landfill," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 559～566(1990).
4. Tom, M., "GRA's 1,4-dioxane conference profiles national challenge of emerging and unregulated contaminants," in proceedings of the 2003 GRA's ninth symposium on groundwater contaminants focused 1,4-dioxane & other solvent stabilizer compounds in the environment, Groundwater Resource Association, San Jose, pp. 164～168(2003).
5. Chemical Safety Information from Intergovernmental Orgainzations Home Page, http://www.inchem.org/documents/iarc/vol71/019-dioxane.html, July(1999).
6. Urbansky, E. T. and Schock, M. R., "Issues in managing the risks associated with Perchlorate in drinking water," *J. Environ. Mange.*, **56**, 79～95(1999).
7. Wolff, J., "Perchlorate and the Thyroid Gland," *Pharmacol. Rev.*, **50**(1), 89～105(1998).
8. Renner, R., "High Levels of perchlorate found in US mothers' milk," *Environ. Sci. Technol. A-Pages*, **39**(7), 144～145(2005).
9. U.S. Environmental Protection Agency homepage, http://www.epa.gov/iris/subst/1007.htm, February(2005).
10. Mantha, R., Talyor, K. E., and Bewtra, J. K., "A Continuous system for Fe^0 reduction of nitrobenzene in synthetic Wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3231～3236(2001).
11. Moor, J. K., Doney, S. C., Glover, D. M., and Fung, I. Y., "Iron cycling and nutrient-limitation patteres in surface waters of world ocean," *Deep-Sea Research II*, **49**, 493～507(2002).
12. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe^{3+}-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 944～951(1992).
13. Walling, C. and Goosen, A., "Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates," *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2987～2991(1973).
14. 박성호, 한인섭, "Fe^0, Fe^{2+}, Fe^{3+}/H_2O_2 시스템을 이용한 침출수의 Fenton 산화반응," 대한환경공학회지, **27**(4), 402～408(2005).
15. Wust, W. F., Kober, R., Schlicker, O., and Dahmke, A., "Combined zero- and First-order kinetic model of the degradadtion TCE and cis-DCE with commercial iron," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4304～4309(1999).
16. Arnold, W. and Roberts, A. L., "Pathway and kinetics of chllorinated Ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe^0 Particles," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1794～1805(2000).
17. APHA, AWWA, and WEF, "Standard Methods for the examination of water and Wastewater: 20th Edition," APHA, 3.75～3.78(1998).
18. Devlin, J. F., Klausen, J., and Schwarzenbch, R. P., "Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating bactch experiments," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1941～1947(1998).
19. Legrinl, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., "Photochemical Processes for water treatment," *Chem. Rev.*, **93**, 671～698(1993).
20. Lopes, L., de Laat, J., and Legube, B., "Charge Transfer of iron(III) monomeric and oligomeric aqua hydroxo complexes: Semiempirical investigation into photoactivity," *Inorg. Chem.*, **41**, 2505～2517(2002).
21. Chen, F., He, J. J., and Zhao, J. C., "Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives," *J. Phys. Chem. A.*, **106**(41), 9485～9490(2002).
22. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe^{3+}-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 944～951(1992).
23. Mater, L., Rosa, E. V. C., Berto, J., Correa, A. X. R., Schwingel, P.R., and Radetski, C. M., "A simple me-

thodology to evaluate influence of H_2O_2 and Fe^{2+} concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum," *J. Hazard. Mater.*, **149**, 379～386(2007).
24. Rush, J. D., Bielski, B. H. J., "Pulse radiolytic studies of the reactions of HO_2/O_2^- with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the Haber-Weiss reaction," *J. phys. Chem.*, **89**, 5062～5066(1985).
25. Song, W., Ma, W., Ma, J., Chen, C., Zhao, J., Huang, Y., and Xu, Y., "Photochemical oscillation of Fe(II)/Fe(III) ratio induced by periodic flux of dissolved organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3121～3127(2005).