

과황산염과 나노영가철을 이용한 페놀의 전기화학적 산화

김철용 · 안준영 · 김태유 · 황인성*

부산대학교 사회환경시스템공학과

Electrochemical Oxidation of Phenol using Persulfate and Nanosized Zero-valent Iron

Cheolyong Kim · Jun-Young Ahn · Tae Yoo Kim · Inseong Hwang*

Department of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

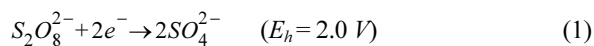
ABSTRACT

The efficiency and mechanism of electrochemical phenol oxidation using persulfate (PS) and nanosized zero-valent iron (NZVI) were investigated. The pseudo-first-order rate constant for phenol removal by the electrochemical/PS/NZVI (1 mA*cm⁻²/12 mM/6 mM) process was 0.81 h⁻¹, which was higher than those of the electrochemical/PS and PS/NZVI processes. The electrochemical/PS/NZVI system removed 1.5 mM phenol while consuming 6.6 mM PS, giving the highest stoichiometric efficiency (0.23) among the tested systems. The enhanced phenol removal rates and efficiencies observed for the electrochemical/PS/NZVI process were attributed to the interactions involving the three components, in which the electric current stimulated PS activation, NZVI depassivation, phenol oxidation, and PS regeneration by anodic or cathodic reactions. The electrochemical/PS/NZVI process effectively removed phenol oxidation products such as hydroquinone and 1,4-benzoquinone. Since the electric current enhances the reactivities of PS and NZVI, process performance can be optimized by effectively manipulating the current.

Key words : Electrochemical oxidation, Persulfate, Nanosized zero-valent iron, Radicals; Phenol

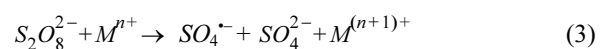
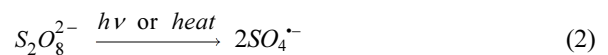
1. 서 론

최근 십수년간 과황산염(persulfate)을 이용한 오염지하수 및 폐수의 산화처리 기술이 주목을 받아왔다(Petri et al., 2011). 과황산염은 물에 용해되었을 때 과황산이온(S₂O₈²⁻)을 생성하며 식 (1)에 따라 그 자체로 높은 산화력을 가진다(House, 1962).



과황산이온이 열역학적으로 높은 산화력을 가짐에도 불구하고 속도론적 관점에서 느린 산화반응 속도를 나타내기 때문에 과황산이온을 활성화하여 황산라디칼(SO^{•-})을 생성시키는 방법이 연구되었다. 황산라디칼을 생성하는 방법으로는 식 (2)와 같이 열, 자외선 또는 초음파를 이용하여 활성화에너지를 전달하는 방법과 식 (3)과 같이 전이

금속이온(Mⁿ⁺)을 이용하여 환원시키는 방법이 있다(An et al., 2015; Chen and Su, 2012; Do et al., 2010; Johnson et al., 2008).



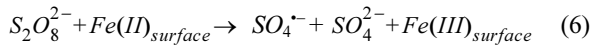
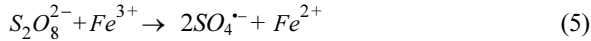
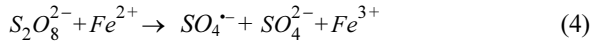
상기 활성화 과정에서 생성된 황산라디칼은 상대적으로 높은 산화환원전위(E_h = 2.7 V)를 가지며 산화적으로 처리 가능한 유기오염물질들과 빠르게 반응한다. 이 반응은 과산화수소와 2가철 이온(Fe²⁺)을 사용하여 수산화라디칼(OH[•])을 생성하는 펜톤(Fenton) 반응과 유사하다. 과황산이온의 경우 과산화수소와 비교하여 지중에서의 안정성이 높아 대상오염물질에 도달하기까지의 소모가 적은 장점이 있다(Waldemer et al., 2007).

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

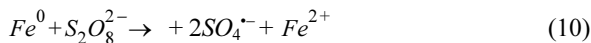
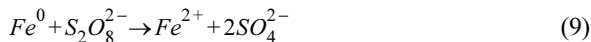
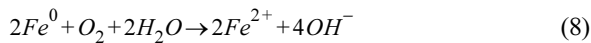
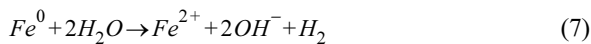
Received : 2017. 1. 16 Reviewed : 2017. 2. 14 Accepted : 2017. 3. 30

Discussion until : 2017. 6. 30

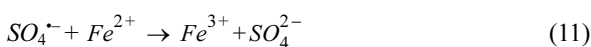
전이금속이온 활성화제(activator) 가운데 가장 널리 사용되는 물질은 2가철 이온으로 식 (4)의 과정을 통하여 과황산이온을 활성화시킨다. 2가철 이온 이외에도 3가철 이온(식 (5)), 철 산화물 또는 수산화물 표면(식 (6))의 철 화학종을 사용하여 과황산이온을 활성화시킬 수 있다(Budaev et al., 2015; Liang et al, 2004a; Liu et al., 2014).



최근에는 전통적으로 오염물질의 환원적 처리에 사용되어 왔던 0가철을 이용하여 과황산이온을 활성화하는 연구가 진행되고 있다(Hussain et al., 2012; Oh et al., 2010). 수중에 존재하는 0가철은 식 (7) 및 식 (8)과 같이 물 또는 용존산소와 반응하여 산화되면서 2가철 이온을 생성하거나 식 (9)와 같이 과황산이온과 반응하여 2가철 이온을 생성한다(Liang and Guo, 2010). 상기 반응에서 생성된 2가철 이온이 식 (4)의 과정으로 과황산이온을 활성화시킨다. 또한 일부 연구에서 식 (10)과 같이 0가철이 2개의 전자를 1개의 과황산이온에 전달하여 2개의 황산라디칼을 생성시킬 수 있다는 가능성이 보고되었다(Oh et al., 2010).



과황산이온과 2가철 이온은 용존상태에서 급격히 반응하여 식 (4)에 따라 2가철 이온이 3가철 이온으로 전환되어 반응속도가 저하되는 한편, 0가철을 활성화제로 사용할 경우 2가철 이온을 지속적으로 생성하여 과황산염 기반 산화공정의 반응지속시간을 연장할 수 있는 장점이 있다. 또한 2가철 이온이 과다하게 존재할 경우 식 (11)의 반응에 따라 생성된 황산라디칼을 제거하기도 하는데, 0가철을 사용할 경우 제한된 농도의 2가철 이온을 지속적으로 생성하여 라디칼 제거반응을 억제할 수 있다(Rodriguez et al., 2014).



위와 같은 장점들에도 불구하고 0가철을 활성화제로 사

용할 경우 철 산화물이 0가철 표면에 침적되어 반응성을 저하시키는 부동태화(passivation) 현상이 발생할 수 있다. 부동태화에 의한 반응성 저하는 0가철 기반의 환원적 오염처리에서도 확인된 바 있다(Klausen et al., 2001; Song and Carraway, 2005). 따라서 0가철을 과황산이온 활성화에 사용할 경우 역시 부동태화 및 반응성 저하가 나타날 수 있을 것으로 보이며, 일부 연구에서 이와 같은 현상을 보고하였다(Li et al., 2014a; Li et al., 2014b).

과황산염과 2가철 이온을 사용하는 시스템에서 철 산화물 생성에 의한 반응성 저하를 방지하기 위하여 2가철 또는 3가철의 용존성을 높이는 착화제(chelating agent)를 첨가하거나 전기적으로 산화철을 용존시키는 연구가 수행되었다(Liang et al., 2004b; Liang et al., 2009; Wu et al., 2012). Lin et al.(2013)의 연구에서는 2가철 뿐만 아니라 과황산염/3가철 시스템에서도 전류를 적용하였을 때 고상의 철 산화물 생성이 억제되고 전체적인 산화반응 효율이 증가함을 확인하였다. 또한 철 금속 자체를 전극으로 하여 용존 2가철을 생성하거나 전극 표면에서 과황산이온을 활성화시키는 방법이 대수층 오염 정화에 적용될 수 있다고 보고되었다(Yuan et al., 2013).

상기 연구들에서 전류를 적용하여 2가철 또는 3가철 이온을 사용하는 공정의 효율을 향상시킬 수 있었으므로 과황산염/0가철 산화공정의 부동태화 효과도 억제할 수 있을 것으로 추측하였다. 실제로 0가철 기반의 환원적 오염처리 시 부동태화된 철의 재활성화를 위하여 전기적 기법이 적용되었으며, 0가철 표면에 침적된 산화물이 제거되면서 활성도가 증가하는 탈부동태화(dep passivation) 현상이 관측되었다(Chen et al., 2012; Lu et al., 2012). 전류를 과황산염/철 시스템에 적용할 경우 위와 같이 철의 부동태화를 억제할 수 있을 뿐만 아니라 전위차에 의하여 오염물질이 제거되는 효과도 얻을 수 있다. 전류 적용 시 발생하는 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)의 전위차에 의하여 오염물질이 산화 또는 환원적으로 제거되는 현상이 많은 연구들에서 검증되었다(Mao et al., 2014; Oturan et al., 2013; Sopaj et al., 2015). 또한, 전기화학적 산화공정에서 과황산이온에 전류를 적용하였을 때, 전류에 의하여 과황산이온이 활성화될 수 있다. Chen and Huang(2015)과 Wacławek et al.(2016)의 연구에서 과황산염 기반 산화공정에 전류를 적용하여 황산라디칼 생성을 증가시킬 수 있음이 보고되었다.

전술한 바와 같이 과황산염과 철, 전기화학적 기법을 동시에 적용할 경우 각 요소들간의 활성화 작용에 의하여 오염물질 제거효율의 증가를 기대할 수 있다. 본 연구에

서는 지하수 오염복원에 널리 사용되었던 나노영가철을 사용하여 과황산염을 활성화시키는 동시에 전류를 적용하는 공정을 시험하였다. 폐놀은 주요 지하수 오염물질 중 하나이며 독성이 높아 정화의 필요성이 있으므로, 폐놀을 대상 오염물질로 하여 산화공정의 효율을 회분식 실험으로 평가하였다. 전류의 적용으로 나노영가철의 부동태화와 과황산염의 활성화, 오염물질의 처리가 동시에 이루어지며 나노영가철에 의하여 활성화된 과황산염 또한 오염물질 처리에 기여할 것으로 가정하였다. 전류, 과황산염 및 나노영가철의 세 가지 요소를 사용한 산화공정의 효율을 평가하기 위하여 기존의 전기화학적/과황산염 공정 및 과황산염/나노영가철 공정과 오염물질 제거능을 비교하였다. 또한 전류 적용시 나노영가철의 부동태화 및 과황산염의 활성화 정도를 측정하여 전류에 의한 산화공정 효율향상 기작을 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 회분식 실험

대상 오염물질로 폐놀(99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였으며 과황산염은 과황산나트륨(98%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 과황산염의 활성화제인 나노영가철은 상업용으로 판매되는 Nanofer25(Nanoiron)를 사용하였다. 시료채취시 반응중결제(reaction quencher)로 에탄올(99.5%, Junsei)를 사용하였다.

전기화학적/과황산염/나노영가철 공정은 다음 과정에 따라 운전하였다. 폐놀 1.5 mM 수용액을 400 ml를 붕규산(borosilicate) 유리 반응기에 준비하여 나노영가철 입자를 총철로서 6 mM이 되도록 분산시켰다. 반응기 덮개에 탄소(graphite) 전극을 2개 설치하여 각각 산화전극과 환원전극으로 활용하였으며, 전극이 수용액에 침지되는 면적은 $8 \text{ cm}^2 (2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm})$ 가 되도록 하였다. PTFE(polytetrafluoroethylene) 재질의 날을 장착한 교반기를 이용하여 60 rpm으로 교반하면서 과황산염 원액을 투여하여 과황산이온 농도가 12 mM이 되도록 하여 산화반응을 개시하였다. 과황산염을 투여한 즉시 전류공급장치(MK3005D, MK Power)를 작동하여 반응기 내 전류밀도가 1 mA/cm^2 을 유지하도록 하였다. 과황산염/나노영가철 공정과 전기화학적/과황산염 공정은 다른 조건을 동일하게 하고 두 가지 요소만 사용하여 운전하였다. 모든 반응기에서 pH를 완충하지 않았으며 반응 시간동안 2.8 ± 1 로 유지되었다.

폐놀 농도와 과황산이온 농도 및 용존 철 이온 농도 측정을 위하여 시료를 채취하였으며 반응중결을 위해 즉

시 에탄올을 투여하여 농도가 20%가 되도록 하였다. 반응중결 후 0.22- μm PTFE 필터를 사용하여 시료를 여과하였으며 여액을 각 분석에 사용하였다.

2.2. 분석방법

폐놀과 폐놀 분해산물의 농도는 자외선검출기(SPD-20A, Shimadzu)와 C18 컬럼(Poroshell 120, Agilent)이 장착된 액체크로마토그래프를 사용하여 측정하였다. 이동상은 20% acetonitrile(99.8%, J.T. Baker) 수용액을 사용하였고 0.2 ml/min의 유량으로 운전하였다. 폐놀은 280 nm 파장에서 검출하였으며 폐놀의 분해산물은 240 nm 파장에서 검출하였다.

과황산이온 농도측정을 위하여 5% 중탄산나트륨(99%, Junsei)으로 완충된 1:1 요오드화칼륨(99.5%, Junsei) 수용액을 발색시약으로 사용하였으며 탈이온수 8.75 ml에 발색시약 1 ml와 시료 0.25 ml를 가하여 교반 후 25분간 정치하였다. 요오드 이온의 산화에 의한 발색이 완료된 후 자외선-가시광선 분광광도계(Optizen 3220UV, Mecasys)를 사용하여 400 nm에서 흡광도를 측정하였다.

2가철 및 3가철 이온 농도는 1,10-phenanthroline법을 사용하여 측정하였다. 2가철 이온의 경우 구연산나트륨(99%, Junsei) 1% 수용액 5 ml에 시료 0.5 ml를 가한 후 10% 1,10-phenanthroline(99%, Sigma-Aldrich) 에탄올 용액 0.1 ml로 발색시켰다. 총 철 이온 농도는 구연산나트륨 1% 수용액에 hydroxylamine hydrochloride(99%, Sigma-Aldrich)를 1%가 되도록 첨가한 후 시료와 발색시약을 가하였다. 발색 후 분광광도계를 사용하여 510 nm에서 흡광도를 측정하였으며 총 철 이온 농도에서 2가철 이온 농도를 뺀 값을 3가철 이온 농도로 간주하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐놀 제거

폐놀 제거속도 및 제거량은 전기화학적/과황산염/나노영가철(Electrochemical/PS/NZVI)의 복합공정에서 가장 높게 나타났다(Fig. 1). 해당 공정을 적용하여 폐놀을 4시간 이내에 모두 제거하였으며 유사1차(pseudo first-order) 반응속도상수는 0.81 h^{-1} 로 나타났다. 전기화학적/과황산염(Electrochemical/PS) 공정의 경우 8시간에 폐놀이 모두 제거되었으며 0.24 h^{-1} 의 반응속도상수를 보였다. 과황산염/나노영가철(PS/NZVI) 공정의 초기 30분간 반응속도는 전기화학적/과황산염 공정보다 높았으나 이후 반응속도가 급격히 감소하여 8시간 이후에도 약 48% 폐놀을 제거하

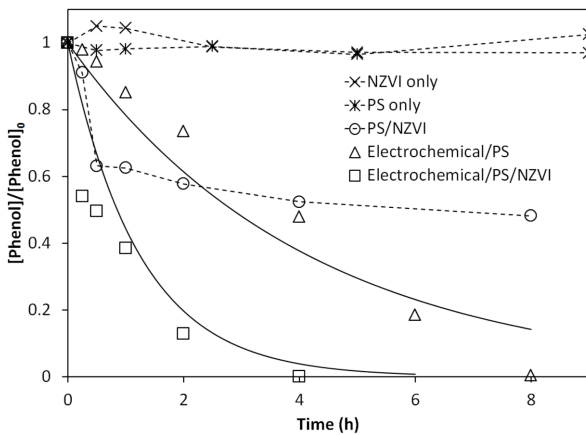


Fig. 1. Degradation of phenol by individual and combined processes. Solid lines are pseudo-first-order fittings of the data. Dashed lines connect successive data points.

는데 그쳤다. 과황산염/나노영가철 공정의 경우 다른 두 공정과는 달리 유사1차반응으로 반응속도가 해석되지 않았다. 과황산염과 나노영가철이 각각 존재할 때 페놀 농도의 유의한 감소는 관측되지 않았다.

이 결과로 판단했을 때 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정에서 전류에 의하여 나노영가철의 탈부동태화 및 과황산이온의 활성화가 일어나 오염물질 제거효율이 높아진 것으로 판단된다. 전기화학적/과황산염 공정은 전류에 의한 과황산염의 활성화로 생성된 황산라디칼이 페놀 제거에 기여한 것으로 보인다. 과황산염/나노영가철 시스템은 초기 나노영가철에서 생성되는 2가철 이온에 의하여 과황산이온이 활성화되었으나 이후 나노영가철이 부동태화되면서 과황산이온 활성화가 줄어들 것으로 판단된다. 부동태화에 의하여 반응속도가 급격히 줄어든 것이 유사1차반응으로 해석되지 않은 원인일 것으로 추측된다. 나노영가철이 단독으로 존재할 때 흡착 등에 의한 페놀의 제거는 미미하고 활성화되지 않은 과황산이온에 의한 페놀의 산화도 8시간 이내에 거의 일어나지 않은 것으로 보인다.

전기화학적/과황산염/나노영가철 공정의 초기 30분간 페놀의 제거율과 제거속도가 과황산염/나노영가철 공정과 비슷하게 나타난 것을 보면 반응 초기에는 나노영가철에 의한 과황산이온의 활성화가 페놀 제거의 주 기작일 것으로 판단된다. 과황산염/나노영가철 공정에서 30분 이후 반응속도가 급감하였지만 전류를 적용하였을 때 나노영가철의 탈부동태화에 의하여 지속적으로 2가철 또는 3가철 이온이 공급되면서 과황산이온을 활성화 하였을 것이다. 이와 같은 반응기작을 추가로 검증하기 위하여 과황산이온 활성화와 나노영가철 부동태화를 관측할 필요가 있다.

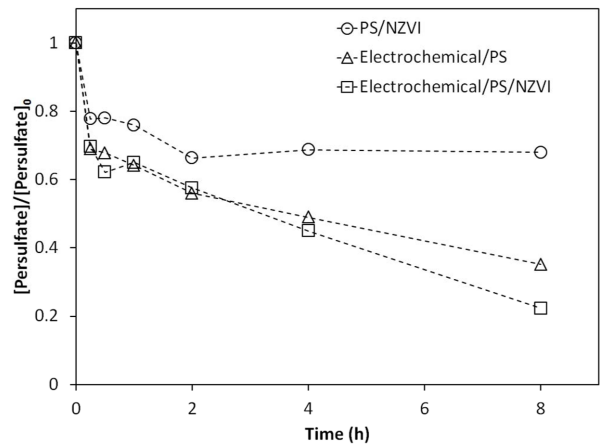


Fig. 2. Consumption of persulfate in the combined processes.

3.2. 과황산이온 소모 및 양론적 산화효율

복합 산화공정에서의 과황산이온의 농도 감소를 Fig. 2에 나타내었다. 앞서 예측하였던 것과 같이 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정의 과황산이온 소모율이 과황산염/나노영가철 공정보다 높게 측정되었다. 실험 시작 후 8시간이 지난 시점에서 과황산염/나노영가철 공정의 과황산이온 소모율이 32%였던 반면, 전기화학적/과황산염/나노영가철 시스템의 과황산이온 소모율은 78%인 것으로 나타났다. 이는 전류 자체 또는 전류에 의하여 탈부동태화된 나노영가철이 과황산염 활성화를 촉진하였음을 의미한다. 전기화학적/과황산염 공정의 과황산이온 소모율이 전기화학적/과황산염/나노영가철과 크게 차이나지 않는다는 점 또한 주목할 만한 결과이다. 전기화학적/과황산염 공정의 과황산이온 소모율이 8시간 기준으로 65%이며, 4시간이 지난 시점을 비교하였을 때 두 공정의 과황산이온 소모율 차이가 5% 이내이다. 페놀 제거율 및 제거속도 모두에서 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정이 우수하였음에도 불구하고 과황산이온의 소모율이 비슷하다는 것은 전기화학적/과황산염 공정에서 황산라디칼을 생성하지 않으면서 과황산이온이 소모되는 기작이 존재함을 의미한다.

과황산이온의 활성화 정도를 보다 명확히 파악하기 위하여 과황산이온의 소모와 페놀의 제거, 그리고 양론적 효율(stoichiometric efficiency)을 산정하여 Table 1에 나타내었다. 양론적 효율은 소모된 과황산이온 몰수 대비 제거된 페놀 몰수로 계산하였다. 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정에서 페놀이 모두 제거된 4시간을 기준으로 과황산이온 소모량은 과황산염/나노영가철 시스템이 3.8 mM로 다른 두 공정에 비하여 낮게 나타났다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 나노영가철 부동태화에 의한 과황산이온 활성화 저해가 원인일 것이다. 양론적 효율을 비교하

Table 1. Persulfate consumption, phenol removal, and stoichiometric efficiency of the combined systems

	4 h			8 h	
	PS/NZVI	Electrochemical/PS	Electrochemical/PS/NZVI	PS/NZVI	Electrochemical/PS
PS consumption (mM)	3.8	6.1	6.6	3.8	7.8
Phenol removal (mM)	0.71	0.78	1.5	0.78	1.5
Stoichiometric efficiency	0.19	0.13	0.23	0.20	0.19

면 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정이 0.23으로 가장 높게 나타났고 전기화학적/과황산염 공정이 0.13으로 가장 낮은 효율을 보였다. 전기화학적/과황산염 공정의 양론적 효율이 다른 복합공정들에 비하여 낮게 나타났는데, 이는 과황산이온이 소모되면서 황산라디칼을 생성하지 않은 것이 원인일 것으로 추측된다. 환원전극에서 과황산이온이 환원될 때 식 (12)와 같이 하나의 전자를 받아 황산라디칼을 생성할 수 있지만, 전류밀도나 전위에 따라 2개의 전자를 받아 식 (1)과 같이 황산라디칼을 생성하지 않고 소모될 수 있다.



반면, 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정에서는 과황산이온 이외에도 환원전극의 전자를 받을 수 있는 3가철 이온 및 2/3가철 산화물이 존재하므로 과황산염에 과도한 전자가 직접적으로 공급되지 않아 식 (1)의 반응이 줄어든 것으로 판단된다. 즉, 환원전극에서 산화철 또는 3가철 이온이 환원되어 2가철 이온으로 전환되며 이것이 황산라디칼 생성에 적합한 식 (4)와 같은 반응을 이끌어내는데 도움이 된 것으로 보인다.

과황산염/나노영가철 공정의 8시간째 양론적 효율이 0.20으로 4시간의 효율과 큰 차이가 없는 반면, 전기화학적/과황산염 공정의 양론적 효율은 8시간 이후 0.19로 증가하였다. 과황산이온이 소모되면서 생성된 황산이온이 산화전극에서 다시 과황산이온으로 전환(식 (13))되면서 양론적 효율이 증가한 것으로 추측된다(Serrano et al., 2002).



이와 같은 산화전극에서의 과황산이온 재생반응이 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정의 효율 증가에도 영향을 미쳤을 수 있다. 이 경우 전류의 작용에 의하여 과황산이온 활성화, 나노영가철 탈부동태화, 오염물질 산화 및 과황산이온 재생의 반응이 동시에 발생할 가능성이 있으며 이에 의한 상승효과가 발생할 수 있다. 그러나 현재의 회분식 실험에서는 각 효과들이 공정의 효율향상에 기여하는 정도를 파악하기 힘들며, 향후 산화전극부와 환원전극

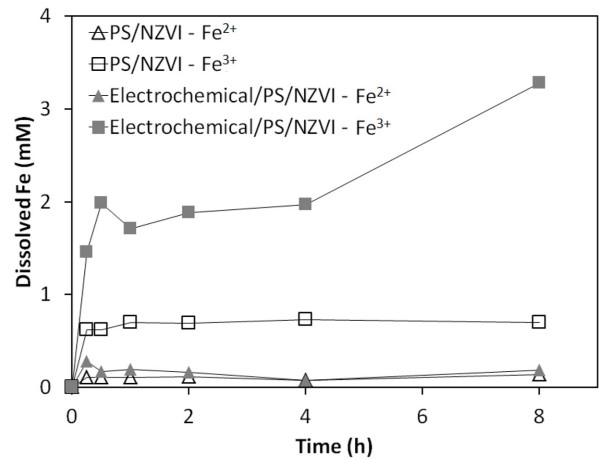


Fig. 3. Dissolved iron concentration in NZVI-containing processes.

부가 분리된 반응기에서의 연구를 수행하여 정확한 반응기작을 규명하는 것이 필요하다.

3.3. 나노영가철 탈부동태화

나노영가철이 존재하는 공정의 총 용존철 농도는 Fig. 3에 나타난 것과 같이 전류를 적용한 공정이 높게 나타났다. 과황산염/나노영가철 공정의 경우 반응 15분 이후 2가철과 3가철 이온이 각각 0.1 mM과 0.7 mM 수준으로 거의 일정하게 유지되었다. 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정에서는 2가철 이온이 과황산염/나노영가철과 비슷한 농도를 유지하였으나 3가철 이온의 경우 점차 농도가 증가하였으며 8시간 이후 3.3 mM까지 증가하였다. 이 현상을 볼 때 과황산염과의 반응에 의하여 부동태화 된 나노영가철이 전류를 적용하면 탈부동태화 되어 용존상태로 변한다는 것을 알 수 있다. 폐놀의 분해 및 과황산이온의 소모와 연관지어보면 탈부동태화된 나노영가철에서 생성된 2가철 이온이 과황산염과 즉시 반응하여 3가철 이온으로 전환되면서 황산라디칼을 생성하였을 것으로 추측된다.

3.4. 폐놀 분해부산물의 생성

폐놀의 산화적 분해산물을 관측한 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다. 크로마토그램을 살펴보면 모든 공정에서

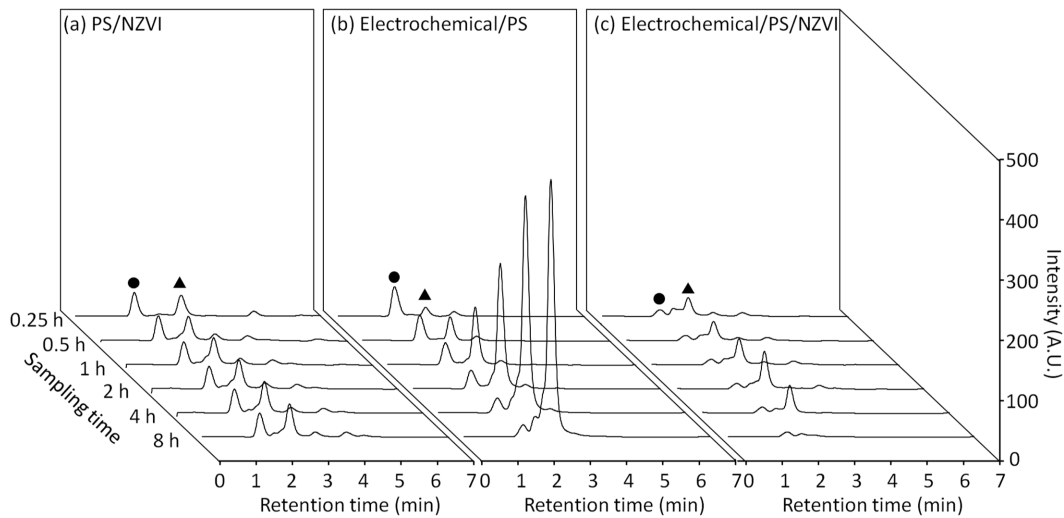


Fig. 4. Formation of degradation byproducts during phenol oxidation. Peaks representing hydroquinone (●) and 1,4-benzoquinone (▲) are indicated.

체류시간 1.6 m과 2.4 m 부근에서 주요 분해산물이 관측되었다. 각 분해산물을 여러 표준물질을 사용하여 정성분석하여 본 결과 각각 hydroquinone과 1,4-benzoquinone 일 가능성이 높은 것으로 판단되었다. 모든 산화공정에서 페놀의 분해가 시작될과 동시에 두 분해산물이 관측되었으며 각 분해산물의 생성과 제거 양상은 공정마다 다르게 나타났다.

과황산염/나노영가철 공정에서는 초기에 생성된 hydroquinone의 농도가 전반적으로 일정하게 유지되었으며 1,4-benzoquinone의 농도는 시간에 따라 증가하였다. 해당 공정에서 15분과 8시간에 관측된 1,4-benzoquinone의 농도를 상대적으로 비교하면 8시간째에 약 54% 증가한 것으로 나타났다. 따라서 과황산염/나노영가철 공정에서 페놀이 산화적으로 분해됨에 따라 1,4-benzoquinone으로 전환된다는 것을 알 수 있다. 전기화학적/과황산염 공정의 분해산물을 살펴보면 15분에 생성된 hydroquinone이 시간이 지남에 따라 줄어들면서 1,4-benzoquinone의 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. Hydroquinone의 경우 8시간 후 peak의 면적이 15분과 비교하여 81% 감소하였으나 1,4-benzoquinone은 30배 증가하였다. 따라서 전기화학적/과황산염 공정에서 페놀이 산화되면서 생성된 hydroquinone이 더 산화되어 1,4-benzoquinone으로 전환되는 것으로 판단하였다. 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정에서는 hydroquinone 농도가 낮게 유지되면서 점차 감소하였으며 1,4-benzoquinone의 농도는 2시간까지 증가하다가 이후 감소하여 8시간째에 유의한 peak이 검출되지 않았다. 이 공정에서는 페놀을 산화하여 hydroquinone 및

1,4-benzoquinone으로 전환시킬 뿐만 아니라 두 분해산물까지 산화하여 제거할 수 있는 것으로 추측된다. 따라서 페놀과 hydroquinone의 산화에 따라 2시간까지 1,4-benzoquinone의 농도가 증가하다가 이후 전구체들이 소모됨에 따라 농도가 감소하였다.

각 공정에서 나타나는 페놀 산화분해 산물의 생성을 기존 연구의 결과와 비교해 보기 위하여 Fig. 5에 이전 연구들에서 밝혀진 페놀의 산화분해 경로를 간략히 나타내었다. 페놀은 먼저 산화반응에 의하여 전자 2개를 잃고 hydroquinone으로 전환되며 전자 2개를 더 잃음으로써 1,4-benzoquinone으로 산화된다. 이후 방향족 링이 제거되면서 maleic acid, oxalic acid 등의 유기산 단계를 거쳐 최종적으로 무기물화(mineralization)된다.

본 연구의 과황산염/나노영가철 공정에서는 Fig. 1과 Fig. 4에 나타난 것처럼 8시간 내에 페놀의 분해가 완전히 이루어지지 않아 상대적으로 분해산물의 생성도 적었다. 생성된 분해산물 또한 농도의 저감이 이루어지지 않았는데 이는 페놀의 존재하에서 황산라디칼과 같은 산화력이 높은 물질이 페놀과 먼저 반응하기 때문일 것으로 추측된다. 반면 전기화학적/과황산염 공정에서는 8시간에 페놀이 완전히 분해되었으므로 높은 농도의 1,4-benzoquinone이 검출되었으나 이와 같은 페놀의 분해산물을 산화시키는데 충분한 양의 황산라디칼이 공급되지 않은 것으로 보인다. 마지막으로 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정의 경우 페놀과 페놀의 분해산물이 동시에 산화되어 분해산물의 농도가 높게 검출이 되지 않으며, 1,4-benzoquinone 또한 페놀과 hydroquinone의 산화에 의하

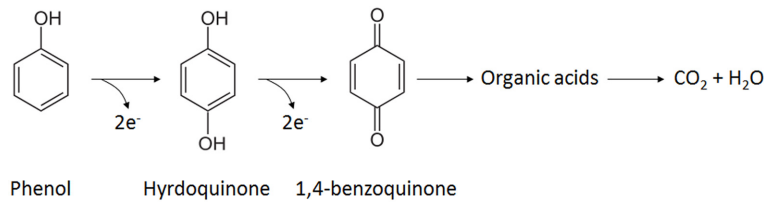


Fig. 5. Pathway of oxidative degradation of phenol.

여 농도가 증가하다가 이후 대부분 분해되어 제거되는 것으로 판단된다. 따라서 앞선 해석에서 과황산이온의 소모량에 대한 폐놀 제거량을 기준으로 양론적 효율을 계산하였으나, hydroquinone과 benzoquinone을 비롯한 분해산물의 산화를 고려하면 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정의 산화 효율은 훨씬 더 높을 것으로 추측된다.

폐놀 분해산물 중 1,4-benzoquinone이 공정 효율에 미치는 영향 또한 고려되어야 한다. Fang et al.(2013)의 연구에서 1,4-benzoquinone이 0.05-2 mM 존재할 때 과황산이온이 활성화되어 과황산라디칼을 생성하는 것으로 보고되었으므로 본 연구에서도 이와 같은 현상이 발생하였을 것으로 추측된다. 특히 전기화학적/과황산염 공정에서는 1,4-benzoquinone 발생량이 높으며 이 경우 1,4-benzoquinone에 의한 과황산이온의 활성화가 일어났을 것으로 보인다. 따라서 각 공정의 산화 효율 산정 시 폐놀의 분해 경로에 따른 전자의 당량, 1,4-benzoquinone에 의한 과황산이온의 활성화 등을 고려하여야 하며 총유기탄소 측정 등의 방법을 이용하여 보다 정확한 산화 효율을 산정할 수 있을 것이다.

3.5. 현장 적용시의 시사점

폐놀 제거실험의 결과에서 확인된 것과 같이 전기화학적/과황산염/나노영가철 복합공정과 과황산염/나노영가철 공정을 비교하면 반응 초기 30분간의 폐놀 제거속도에 많은 차이가 나타나지 않는다. 초기의 반응속도를 나노영가철에 의한 과황산이온의 활성화가 지배한다고 가정할 때 반응시작과 함께 전류를 적용하는 것은 비용대비 큰 이득을 얻기 어려울 수 있다. 따라서 초기에 과황산이온과 나노영가철을 적용하여 오염물질을 처리 후 나노영가철이 부동태화 된 시점에서 전류를 적용하는 방법을 고려할 수 있다. 과황산염/나노영가철 기반 산화반응이 일부 진행된 후 전류를 적용하는 방법의 또 다른 장점은 과황산이온의 재생이다. 과황산이온이 소모되어 황산이온이 생성된 이후 전류를 적용하게 되면 위에서 언급한 식 (13)과 같이 황산이온으로부터 과황산이온이 다시 생성된다. 이와 같은 과황산이온 재생에 의하여 반응효율의 향상을 기대할

수 있다.

각 복합공정의 폐놀 제거 및 분해산물 제거 양상을 볼 때, 전류의 적용에 의하여 분해산물의 완전한 무기물화를 달성할 수 있다. 따라서 산화공정을 운영하는 동안 오염물질 농도 및 분해산물 농도를 모니터링하여 전류의 적용 시점 및 적용기간을 달리함으로써 최소의 공정 운영비용으로 최대의 효과를 도출할 수 있다. 또한 오염물질의 분해산물의 특성에 따라 위해성이 없거나 생분해성이 높은 분해산물의 경우 전류의 적용을 중단하여 비용을 절감할 수 있다. 과황산염/나노영가철 기반의 공정을 운영하면서 전류의 제어를 통하여 최적의 효율을 얻을 수 있을 것이다.

앞서 언급한 것처럼 나노영가철은 그 자체로 환원력이 강하여 오염물질을 환원적으로 처리하는데 널리 이용되었다. 따라서 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정 적용 시 각 요소의 적용시점을 달리하면서 최적의 효율을 도출할 수 있다. 산화적으로 처리하기 쉬운 오염물질과 환원적으로 처리하기 쉬운 오염물질이 혼재하는 복합오염 지역에서는 나노영가철을 먼저 주입하여 환원적으로 오염물질을 일부 제거한 후 과황산염과 전류를 순차적으로 적용하여 남은 오염물질을 산화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

전류, 과황산염, 나노영가철의 세 가지 요소를 포함하는 복합 산화공정의 효율을 평가하였다. 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정이 가장 높은 폐놀제거속도 및 효율을 나타내었으며 4시간 내에 1.5 mM의 폐놀을 제거하였다. 폐놀 산화의 양론적 효율 또한 전기화학적/과황산염/나노영가철 공정에서 0.23으로 가장 높게 나타났다. 이것은 전류의 적용에 의하여 발생한 나노영가철의 탈부동태화, 과황산이온의 활성화, 오염물질의 산화 또는 과황산이온의 재생과 같은 반응이 복합적으로 작용한 결과일 것으로 판단된다. 세 가지 요소를 모두 적용한 공정의 경우 두 가지 요소를 적용한 복합공정들과 달리 폐놀의 분해산물인 hydroquinone과 1,4-benzoquinone을 효과적으로 제거하였다. 본 연구에서 나타난 전류 적용의 효과를 고려하였을

때, 현장 적용시에 전류의 적용시점을 달리하여 최적의 오염물질 처리효율을 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수오염 방지기술개발사업 (2015000550004)”에서 지원받았습니다.

References

- An, D., Westerhoff, P., Zheng, M., Wu, M., Yang, Y., and Chiu, C., 2015, UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-Saturated granular activated carbon, *Water Res.*, **73**, 304-310.
- Budaev S.L., Batoeva A.A., and Tsybikova B.A., 2015, Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion, *Minerals Eng.*, **81**, 88-95.
- Chen, L., Jin, S., Fallgren, P.H., Swoboda-Colberg, N.G., Liu, F., and Colberg, P.J., 2012, Electrochemical depassivation of zero-valent iron for trichloroethene reduction, *J. Hazard. Mater.*, **239**, 265-269.
- Chen W. and Huang C., 2015, Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate, *Chemosphere*, **125**, 175-181.
- Chen, W. and Su, Y., 2012, Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate, *Ultrason. Sonochem.*, **19**(4), 921-927.
- Do, S., Kwon, Y., and Kong, S., 2010, Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe (II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand, *J. Hazard. Mater.*, **182**(1), 933-936.
- Fang, G., Gao, J., Dionysiou, D.D., Liu, C., and Zhou, D., 2013, Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(9), 4605-4611.
- House, D.A., 1962, Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chem. Rev.*, **62**(3), 185-203.
- Hussain, I., Zhang, Y., Huang, S., and Du, X., 2012, Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron, *Chem. Eng. J.*, **203**, 269-276.
- Johnson, R.L., Tratnyek, P.G., and Johnson, R.O., 2008, Persulfate persistence under thermal activation conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(24), 9350-9356.
- Klausen, J., Ranke, J., and Schwarzenbach, R.P., 2001, Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron, *Chemosphere*, **44**(4), 511-517.
- Li, H., Wan, J., Ma, Y., Huang, M., Wang, Y., and Chen, Y., 2014a, New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions, *Chem. Eng. J.*, **250**, 137-147.
- Li, H., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., and Huang, M., 2014b, Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7, *Chem. Eng. J.*, **237**, 487-496.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004a, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere*, **55**(9), 1213-1223.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004b, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere*, **55**(9), 1225-1233.
- Liang, C. and Guo, Y., 2010, Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate, *Environ. Sci. Technol.*, **44**(21), 8203-8208.
- Liang, C., Liang, C., and Chen, C., 2009, pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe (III) for degradation of trichloroethylene, *J. Contam. Hydrol.*, **106**(3), 173-182.
- Lin, H., Wu, J., and Zhang, H., 2013, Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe₃/peroxydisulfate process, *Sep. Purif. Technol.*, **117**, 18-23.
- Liu, H., Bruton, T.A., Doyle, F.M., and Sedlak, D.L., 2014, In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: decomposition by Fe (III)-and Mn (IV)-containing oxides and aquifer materials, *Environ. Sci. Technol.*, **48**(17), 10330-10336.
- Lu, X., Li, M., Tang, C., Feng, C., and Liu, X., 2012, Electrochemical depassivation for recovering Fe 0 reactivity by Cr (VI) removal with a permeable reactive barrier system, *J. Hazard. Mater.*, **213**, 355-360.
- Mao, R., Zhao, X., and Qu, J., 2014, Electrochemical reduction of bromate by a Pd modified carbon fiber electrode: kinetics and mechanism, *Electrochim. Acta*, **132**, 151-157.
- Oh, S., Kang, S., and Chiu, P.C., 2010, Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron, *Sci. Total Environ.*, **408**(16), 3464-3468.
- Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V.K., and Oturan, M.A., 2013, Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials, *Appl. Catal., B-Environ.*, **140**, 92-97.
- Petri, B.G., Watts, R.J., Tsitonaki, A., Crimi, M., Thomson, N.R., and Teel, A.L., 2011, Fundamentals of ISCO using persulfate, In: Siegrist R.L., Crimi M., Simpkin T.J.(ed), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer, United

States, p.147-191.

Rodriguez, S., Vasquez, L., Romero, A., and Santos, A., 2014, Dye oxidation in aqueous phase by using zero-valent iron as persulfate activator: kinetic model and effect of particle size, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(31), 12288-12294.

Serrano, K., Michaud, P., Comminellis, C., and Savall, A., 2002, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, **48**(4), 431-436.

Song, H. and Carraway, E.R., 2005, Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(16), 6237-6245.

Sopaj F., Rodrigo M.A., Oturan N., Podvorica F.I., Pinson J., and Oturan M.A., 2015, Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin, *Chem Eng J.*,

262, 286-294.

Wacławek, S., Antoš, V., Hrabák, P., Černík, M., and Elliott, D., 2016, Remediation of hexachlorocyclohexanes by electrochemically activated persulfates, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **23**(1), 765-773.

Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., and Nurmi, J.T., 2007, Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(3), 1010-1015.

Wu, J., Zhang, H., and Qiu, J., 2012, Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₂/peroxydisulfate process, *J. Hazard. Mater.*, **215**, 138-145.

Yuan, S., Liao, P., and Alshwabkeh, A.N., 2013, Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, **48**(1), 656-663.