

## 오존산화공정에서 수산화라디칼(OH<sup>·</sup>)의 생성속도 측정

권충일·공성호·배성렬

한양대학교 화학공학과

### The estimation of Hydroxyl radical generation rate in Ozonation

Choong-Il Kwon · Sung-Ho Kong · Sung-Ryul Bae

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University*

## ABSTRACT

During ozonation process, the hydroxyl radical generation rates were measured under different experimental conditions (ozone feed rate, nitrobenzene concentration, hydroxyl radical scavenger, pH, HO<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> etc.) Nitrobenzene could be decomposed by hydroxyl radical rather than ozone only and nitrobenzene decomposition rate was expressed with functions of ozone and nitrobenzene concentration. The rate was decreased as the hydroxyl radical scavenger concentration was increased, and all results were followed pseudo first-order reaction. Using a competitive method, hydroxyl radical generation rate was measured with probe compound and scavenger. It was proportional to ozone concentration, and 0.24mol of hydroxyl radical was produced with 1mol of ozone. Under different pH conditions, hydroxyl radical generation rates were measured (pH 10.2 (0.91Ms<sup>-1</sup>) > pH 7.3 (0.72Ms<sup>-1</sup>) > pH 5.6 (0.67Ms<sup>-1</sup>) > pH 3.4 (0.63Ms<sup>-1</sup>)) showing higher generation rate at high pH values. Addition of hydrogen peroxide promoted the generation rate of hydroxyl radical. Considering the results of pH experiments and addition of hydrogen peroxide experiments, the hydroxyl radical generation rate was 1.6 times higher in hydrogen peroxide solution than in high pH solution, indicating addition of hydrogen peroxide is better promoter to produce the hydroxyl radical in ozonation. These results could be applied to AOPs to remediate the contaminated wastewater and groundwater.

**Key words :** ozone, hydroxyl radical, pH, hydrogen peroxide, nitrobenzene

## 요약문

오존산화공정에서 수산화라디칼(OH·)의 생성속도가 다양한 실험조건(오존의 주입농도, 니트로벤젠의 농도, scavenger, pH, 과산화수소)에서 측정되었다.

니트로벤젠은 오존과의 직접적인 반응보다는 수산화라디칼에 의해 분해되었으며 분해속도는 오존과 니트로벤젠의 농도의 함수로 표현되었다. 또한 수산화라디칼 scavenger의 농도가 증가할수록 반응속도는 감소하였다. 실험상에서 얻은 모든 결과는 일차반응속도식을 따랐다. Probe compound와 scavenger를 이용한 경쟁적 방법을 사용하여 수산화라디칼을 측정하였는데, 그 결과 수산화라디칼의 생성속도는 오존의 농도에 선형적으로 비례하였으며, 오존 1몰당 수산화라디칼은 0.24몰이 생성되었다. 동일 오존농도에서 pH의 변화에 따른 수산화라디칼의 생성속도가 측정되었으며, (pH 10.2 (0.91Ms⁻¹) > pH 7.3(0.72Ms⁻¹) > pH 5.6(0.67Ms⁻¹) > pH 3.4(0.63Ms⁻¹)) 중성이하의 pH에서보다 알칼리성 pH에서 수산화라디칼은 많이 발생됨을 알 수 있다. 또한 과산화수소의 첨가도 수산화라디칼의 생성속도를 증진시키는 결과를 냈다. pH의 조절과 과산화수소의 첨가시 발생속도를 비교해보면 과산화수소를 첨가했을 때 수산화라디칼의 발생속도는 1.6배정도 더 크게 측정되었는데 이는 수산화라디칼을 발생시키는 데 있어서 과산화수소의 첨가가 pH의 조절보다는 더 좋은 증진제로써 작용할 수 있다는 것을 설명해준다.

이러한 결과들은 오염된 토양이나 지하수를 처리하기 위한 오존을 이용한 고급산화공정에 충분히 적용될 수 있을 것이라 판단된다.

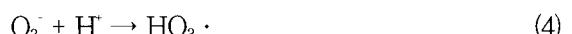
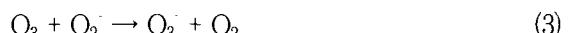
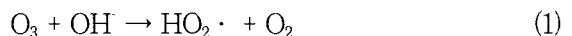
**주제어 :** 오존, 수산화라디칼, pH, 과산화수소, 니트로벤젠

## 1. 서 론

전 세계에 걸쳐 수십년간의 복원기술 개발과 적용후에도 지하수나 토양의 오염문제는 막대한 문제를 불러 일으키고 있다. 특히나 기술이 발달함에 따라 각종 산업현장에서 발생되는 수많은 오염물질들은 해마다 증가하고 있는 추세이다. 미국 EPA에서 조사된 바에 의하면 지하수중에는 TCE, PCE등 각종 휘발성 유기화합물(VOCs)이 다량으로 존재한다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 미국이나 여러 유럽국가들은 이미 이러한 문제를 일찍 인식하여 수많은 연구를 수행하고 있고 이를 통해 실제 적용을 하고 있다. 특히 최근에 발달한 고급산화공정(AOPs)은 각종 유기물질을 빠르게 분해시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 여기에는 펜톤, 오존, 오존/UV, 오존/과산화수소, 광산화법등 다양한 방법들이 연구되고 있다. 이러한 방법들중에서 오존은 높은 산

화전위력( $E^{\circ}=2.08V$ )을 가지고 있고 오존 분해시 생성되는 수산화라디칼(OH·)은 오존자체보다 더욱 강한 산화력( $E^{\circ}=3.06V$ )을 갖는다<sup>2~3)</sup>. 특히 수산화라디칼은 대부분의 유기오염물질을 쉽게 산화시킬 수 있는 매우 반응성이 좋은 화학종으로서 이러한 이점 때문에 산화제로써 환경분야에서 많은 관심이 집중되고 있다<sup>4~6)</sup>.

오존산화공정에서 수산화라디칼의 발생메카니즘은 아래와 같다<sup>7~9)</sup>.



수용액상에서 오존과 유기물질과의 반응은 오존분자

자체에 의한 직접적인 반응과 오존이 분해되면서 발생되는 라디칼종들, 특히 수산화라디칼에 의한 간접적인 반응으로 구분된다<sup>9</sup>. 특히 오존산화공정에서 수산화라디칼은 매우 중요한 역할을 하는데, 이는 니트로화합물이나 염소화합물등은 오존과의 반응성보다 수산화라디칼과의 반응성이 훨씬 더 좋기 때문이다. 몇개의 물질들에 대한 수산화라디칼과의 반응속도상수값들을 아래 Table 1에 요약하였다<sup>10~11)</sup>

**Table 1. Second-order rate constants of selected compounds for reactivity with hydroxyl radicals**

Compound	kOH(M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )
Benzene	7.8 × 10 <sup>9</sup>
Ethylbenzene	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Toluene	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Carbon tetrachloride	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Tetrachloroethylene(PCE)	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Trichloroethylene(TCE)	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Chlorobenzene	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Nitrobenzene	7.5 × 10 <sup>9</sup>
Phenol	7.5 × 10 <sup>9</sup>
2-Propanol	7.5 × 10 <sup>9</sup>
2-Metyl 2-propanol( <i>tert</i> -BuOH)	7.5 × 10 <sup>9</sup>
bicarbonate	7.5 × 10 <sup>9</sup>
carbonate	7.5 × 10 <sup>9</sup>

Watts 등은 펜톤유사반응을 통하여 서로 다른 pH에서 수산화라디칼의 생성속도를 측정한 바 있다<sup>12</sup>. 그러나 오존의 분해 메카니즘을 고려해보면, 액상에서 수산화라디칼의 양을 측정하는 것은 매우 어려우며 또한 pH, 온도, 유기물질, 오존의 농도 등과 같은 많은 변수들이 수산화라디칼의 생성속도에 영향을 미친다<sup>13</sup>. 비록 수산화라디칼이 오염된 토양이나 지하수의 복원 공정에서 중요한 역할을 하고 있지만 오존산화공정에서 수산화라디칼의 생성속도에 관한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 여러 실험변수들, 즉 오존의 농도변화, scavenger의 영향, pH의 영향, 과산화수

소의 첨가에 따라 오존산화공정에서 수산화라디칼의 생성속도를 측정하였으며, 또한 중탄산의 수산화라디칼과의 반응속도상수값을 측정하고자 하였다.

## 2. 실험방법

니트로벤젠(순도 99%)은 Aldrich Co.로부터 구입하였으며, 오존산화공정중 발생되는 라디칼을 종식시키기 위해 사용된 *tert*-butyl alcohol(>99%)은 Junsei Co.에서 구입하였다. 마찬가지로 또다른 scavenger로 사용된 sodium bicarbonate는 Junsei Co.에서 구입하였다.

니트로벤젠의 분석은 노밀헥산으로 24시간 액액추출후 전자포획형검출기가 장착된 가스크로마토그래피(HP 6890, GC-ECD)와 HP-5 capillary column(0.53mm i.d. × 30m)을 사용하였다. 본 실험에 사용된 GC의 조건으로 oven 초기온도는 50°C, 최종온도는 250°C, 승온속도는 15°Cmin<sup>-1</sup>, 주입부의 온도 225°C, 검출기의 온도 250°C로 맞추어 측정하였다.

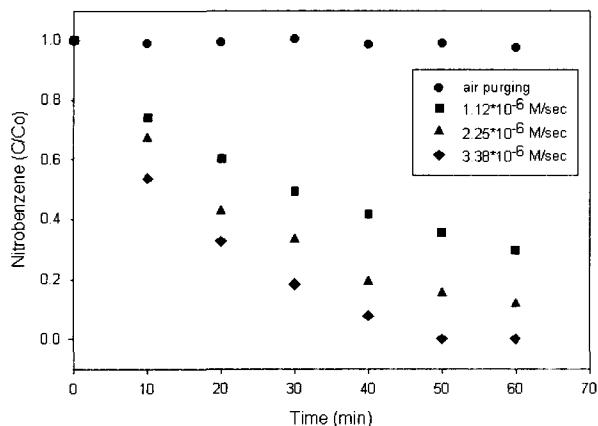
반응기는 실린더형으로 오존가스는 용액과 오존이 완전히 접촉할 수 있도록 반응기 아랫부분에 장착된 세라믹화산기를 통하여 반응기내로 도입되었다. 오존 가스는 오존발생기(OZAT<sup>®</sup> CFS-2A, Ozonia Co.)를 이용하여 생성시켰으며, 기상의 오존농도분석은 오존 측정기(Afx series H1-S bench, IN-USA Co.)를 사용하여 반응기내로 도입되는 농도와 반응기로부터 배출되는 오존농도를 실시간으로 측정하였다. 잔류액 상오존농도의 분석은 Indigo방법<sup>14</sup>에 따라 측정하였다. 정확한 분석을 위해 샘플링후 소량의 황산을 주입하여 샘플에 잔존하는 라디칼과 오존을 quenching시켰다.

본 실험에 사용한 증류수는 탈이온수(Maxima Ultra Pure Water, Elga, ≥18.2MΩ)를 사용하였고, pH의 조절은 염산(HCl)과 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였으며, 그 외 모든 시약은 높은 순도의 시약급으로 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 액상에서 니트로벤젠의 분해

니트로벤젠은 높은 끓는점( $210^{\circ}\text{C}$ )과 낮은 헨리상수값을 가지고 있기 때문에 쉽게 휘발되지 않는다. Figure 1은 오존의 유량을 달리하여 시간에 따라 액상에 잔존하는 니트로벤젠의 농도를 측정한 결과이다. 본 실험에서 니트로벤젠 용액에 공기를  $60\text{L/hr}$ 로 주입하였을 때 니트로벤젠의 휘발은 전혀 일어나지 않음을 확인하였다. 그러므로 니트로벤젠은 오존이나 또는 오존의 분해시 생성되는 수산화라디칼에 의해 제거되었음을 알 수 있다. 특히  $20^{\circ}\text{C}$ 에서 오존과 니트로벤젠의 직접적인 반응속도상수값은  $6\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 보다 적다고 알려져 있다<sup>15</sup>. 반면에 수산화라디칼과의 반응속도상수값은  $3.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로서 오존과의 반응성보다 훨씬 크다. (Table 1) 따라서 99%이상의 니트로벤젠의 분해는 수산화라디칼에 의한 것이라 생각할 수 있다. 또한 니트로기로 치환된 특징을 갖고 있는 니트로벤젠의 분자구조를 고려해보면 오존에 의한 직접적인 반응은 거의 무시할 수 있다고 생각된다. 니트로기는 오존이 방향족화합물과의 반응경로를 표시하는 친전자적인 방향 즉 치환반응을 비활성화시키기 때문이다<sup>15</sup>. 종합해보면



**Fig. 1.** Nitrobenzene decomposition by ozonation.  
Influence of ozone flow rate without hydroxyl radical scavengers. (T  $15^{\circ}\text{C}$ , pH 5.5-5.7  $C_{\text{NB}_0}$ :  $1 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ )

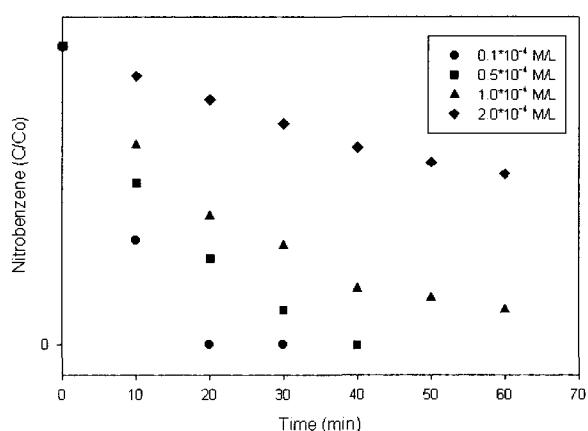
오존의 분해는 자유라디칼, 특히 수산화라디칼,의 생성을 발달시킨다고 예측할 수 있다.

Fig. 1의 결과를 보면 니트로벤젠은 오존에 의해 쉽게 분해되었으며, 오존의 농도가 증가할수록 니트로벤젠의 분해속도 또한 증가하였다. Fig. 1의 결과는 1차 반응속도식으로 표현되었는데 매우 높은 결정계수값 ( $r^2 > 0.95$ )을 갖는다. 그러므로 일정한 니트로벤젠의 농도에서 니트로벤젠의 분해속도는 오존의 농도에 일차적으로 비례함을 알 수 있다.

Fig. 2는 오존의 농도를 고정시킨 채 초기 니트로벤젠의 농도를 달리하여 니트로벤젠의 분해를 측정한 결과를 보여준다. 이미 알려진대로, 주어진 시간동안 초기니트로벤젠의 농도가 증가할수록 니트로벤젠의 전환율은 감소하였다. 다시 말해 니트로벤젠의 초기농도가  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  이하일때 반응시간 20분안에 모두 제거되었다. 반면에 그보다 15배 높은 농도에서는 단지 20%의 전환율을 나타내었다. 또한 본 실험에서 분해속도는 니트로벤젠의 초기농도에 일차적으로 비례하였다.

따라서 니트로벤젠의 분해속도는 아래의 식과 같이 오존과 니트로벤젠의 농도의 함수로 표현할 수 있다.

$$-\frac{d[\text{NB}]}{dt} = k_1[\text{NB}][\text{O}_3] \quad (6)$$



**Fig. 2.** Nitrobenzene decomposition by ozonation.  
Influence of nitrobenzene concentration without scavengers. (T  $15^{\circ}\text{C}$ , pH 5.5-5.7  
Ozone feed rate:  $2.25 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ )

(NB) : 니트로벤젠의 농도

[O<sub>3</sub>] : 오존의 농도k<sub>1</sub> : 반응속도상수

### 3.2 수산화라디칼 scavenger의 영향

앞에서도 언급했듯이 니트로벤젠은 수산화라디칼과 매우 높은 반응성을 가지고 있다. 하지만 실제 자연수 중에는 탄산(carbonate)나 중탄산(bicarbonate)과 같은 다양한 scavenger들이 존재한다<sup>16</sup>. 본 실험에서는 수산화라디칼 scavenger로서 수산화라디칼과 높은 반응성( $k_{OH} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )을 가지고 있으나 오존과는 반응속도( $k_{O_3} = 0.03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )가 매우 작은 *tert*-butyl alcohol을 사용하였다<sup>17</sup>. 이미 Beltran 등 여러 연구자들은 *tert*-butyl alcohol이 니트로벤젠의 분해 역제제로서 중요한 역할을 한다고 보고하였다<sup>18</sup>.

Fig. 3는 액상에서 니트로벤젠의 분해에 미치는 scavenger의 영향에 대해 설명해준다. 이 실험에서 다음의 식( $k_{OH,p} [P] \ll k_{OH,s}[S]$ )에 의해 계산된 scavenger의 농도를 달리하여 잔존하는 니트로벤젠의 농도를 측정하였다. 여기서 P는 probe compound, S는 scavenger이다. 윗식에 따라서 계산한 결과 scavenger의 농도는  $0.78 \times 10^{-3} \text{ M/L}$  보다 훨씬 커야

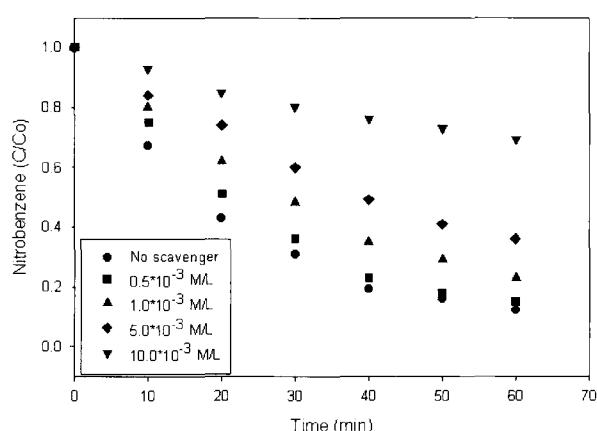
scavenger로써 역할을 할 수 있다고 할 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 scavenger의 농도로서  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M/L}$ 를 기준으로 그보다 낮은 농도와 높은 농도를 사용하였다.

Fig. 3의 결과는 역시 일차반응속도식을 따랐고, 문현상에 나타난 결과와 마찬가지로 scavenger 농도의 증가는 니트로벤젠의 오존산화속도를 감소시켰다.

### 3.3 수산화라디칼의 생성속도 측정

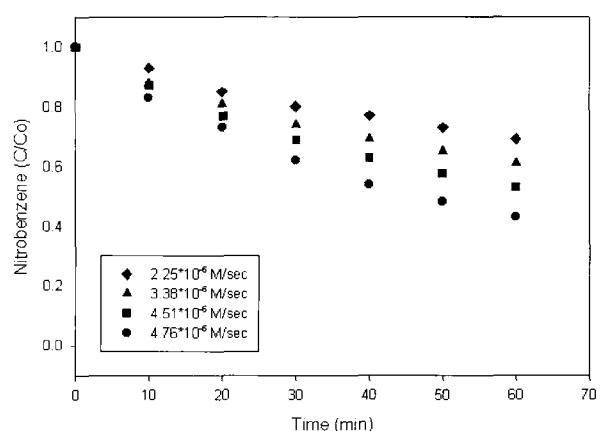
수산화라디칼을 측정하는 방법에는 분석기기를 이용한 직접적인 방법과 지시약을 이용한 간접적인 방법 등 여러가지 방법이 있다<sup>11, 18</sup>. 본 실험에서는 수산화라디칼과 매우 반응성이 좋은 probe compound와 scavenger를 이용한 경쟁적반응을 사용하였다. 실험에 사용한 실제 오존농도는 반응기내로 도입된 오존농도와 반응기에서 배출되는 오존농도의 차를 사용하였고 scavenger의 농도로는  $1 \times 10^{-2} \text{ M/L}$ 를 사용하였다. Fig. 3의 결과를 고려해 보았을 때, 이 농도는 probe compound 농도의 100배로서 충분히 scavenger로서의 역할을 할 수 있으리라 판단되었다.

Fig. 4는 용액내에 scavenger가 충분히 존재하는 상태에서 오존의 농도를 달리하여 니트로벤젠을 분해



**Fig. 3. Nitrobenzene decomposition by ozonation.**

The effect of hydroxyl radical scavenger. ( $C_{NB_0}: 1 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ , Ozone feed rate:  $2.25 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$ )



**Fig. 4. Nitrobenzene decomposition by ozonation.**

Influence of ozone feed rate with hydroxyl radical scavenger. ( $C_{NB_0}: 1 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ , *tert*-butyl alcohol concentration:  $1 \times 10^{-2} \text{ M/L}$ )

시킨 결과를 보여준다. 앞의 결과와 마찬가지로 일차 반응속도식을 나타내었으며, 따라서 일차반응속도상수 ( $k$ ) 값을 구할 수 있었다.

일단 실험적으로 반응속도상수값이 계산되면, Zepp 등이 제안한 다음의 식에 의해 수산화라디칼의 생성속도를 구할 수 있다<sup>19~20</sup>.

$$V_{OH} = k_{expt} (\sum k_{OH,s} [S_i]) / k_{OH,p} \quad (7)$$

여기서,  $k_{expt}$  = 실험적으로 측정된 일차반응속도상수 ( $\text{sec}^{-1}$ )

$V_{OH}$  = 수산화라디칼 생성속도 ( $\text{Ms}^{-1}$ )

$k_{OH,s}$  = scavenger의 수산화라디칼과의 이차반응속도상수 ( $\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ )

$[S_i]$  = scavenger의 농도 (M)

$k_{OH,p}$  = probe compound의 수산화라디칼과의 이차반응속도상수 ( $\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ )

Fig. 4의 결과를 식(7)에 대입하여 계산한 결과, 서로 다른 오존농도에 따라 수산화라디칼의 생성속도가 측정되었으며, Fig. 5에 보듯이 수산화라디칼의 생성속도는 오존의 농도에 선형적으로 비례함을 알 수 있다.

따라서 식(6)은 아래의 식으로도 표현할 수 있다.

$$-\frac{d[NB]}{dt} = k_2(OH \cdot)[NB] \quad (8)$$

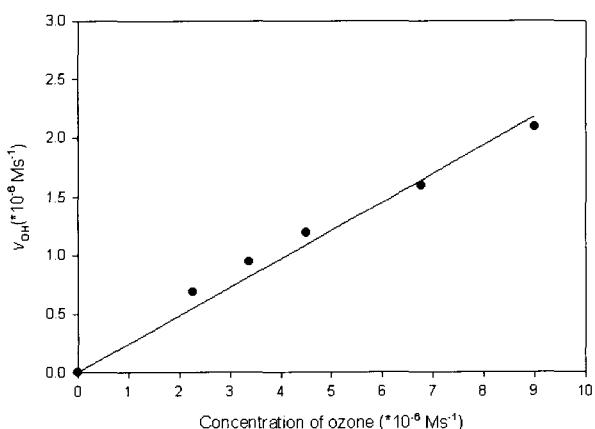


Fig. 5. Hydroxyl radical production rate with ozone feed rates

앞에서 보여진, 즉 오존용액에서 수산화라디칼의 메카니즘을 나타낸 식(1)에서 (5)를 살펴보면 이론적으로는 오존 1몰당 0.5몰의 수산화라디칼이 발생하지만 본 실험에서는 0.24몰이 생성되었다.

### 3.4 pH의 영향

일반적으로 오존의 분해에 영향을 미치는 인자로는 pH, 온도, 천연유기물질(NOMs), 이온강도, UV등이 있다. 특히 pH는 오존의 분해에 많은 영향을 미친다고 알려져 있다. 오존은 산성조건하에서는 안정하지만, 중성이상의 높은 pH에서 오존의 분해는 가속된다<sup>9, 13</sup>.

Fig. 6은 다른 pH조건에서 오존산화처리시 니트로벤젠의 분해결과를 보여준다. 모든 반응은 일차반응을 나타내었다.

여러 문헌상에서 오존산화처리시 유기오염물질들은 중성이나 산성인 조건하에서보다는 알칼리성조건하에서 더 빠르게 분해가 된다고 보고되고 있고, 또한 비록 여기에는 나타나 있지 않지만 높은 pH에서 디젤의 분해가 더 빠르다는 것을 실험적으로 확인하였다. Fig. 6에서 보면, 니트로벤젠의 분해속도는 중성의 pH까지는 약간 증가하였다. 그러나 그 보다 높은 알

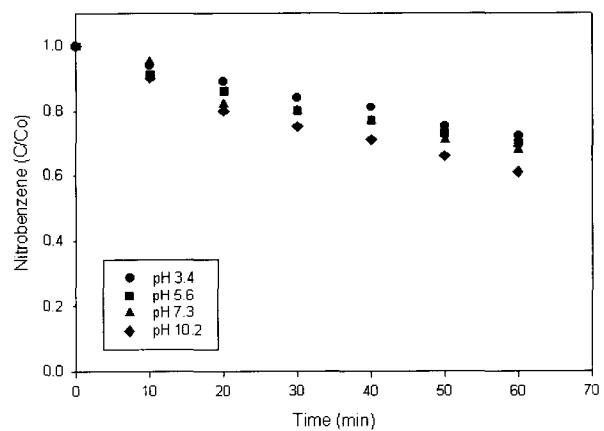


Fig. 6. Nitrobenzene decomposition at different pH. ( $C_{NB_0}: 1 \times 10^{-6} \text{ M/L}$ , Ozone feed rate:  $2.25 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$ , *tert*-butyl alcohol concentration:  $1 \times 10^{-2} \text{ M/L}$ )

**Table 2. Hydroxyl radical generation rate at different pH**

pH	$V_{OH\cdot} (Ms^{-1})$
3.4	$0.63 \times 10^{-6}$
5.6	$0.67 \times 10^{-6}$
7.3	$0.72 \times 10^{-6}$
10.2	$0.91 \times 10^{-6}$

칼리성 pH에서는 그 분해속도가 훨씬 더 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 수산화이온(OH-)이 오존의 분해를 가속화시켜 수산화라디칼을 형성시킨다는 문헌상의 내용과 일치한다(식(1))<sup>21,22</sup>. Fig. 6에 나타난 결과에 대해 Zeppl 등이 제안한 식(식(7))을 이용하여 수산화라디칼 생성속도를 측정하였고 이를 다음의 Table 2에 정리하였다.

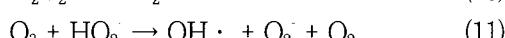
수산화라디칼의 생성속도를 정량적으로 측정한 결과를 보여주는 Table 2에서 역시 수산화라디칼의 생성속도는 pH가 증가함에 따라 점진적으로 증가하고, 알칼리성 조건하에서는 산성의 조건에서보다 약 1.5배정도 더 많이 발생됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6에서 보여준 알칼리성 조건(pH 10.2) 그 이상의 pH(pH 12.3)에서는 니트로벤젠의 분해속도가 오히려 감소하였는데, 이는 평형상태에 도달하기 위해 수산화라디칼이 oxygen anion( $O_2^-$ )으로 해리되었기 때문이라고 사료된다.

### 3.5 과산화수소첨가의 영향

수산화라디칼을 생성시키는 또 다른 공정은 과산화수소와 오존을 동시에 반응기내로 주입하는 것이다.

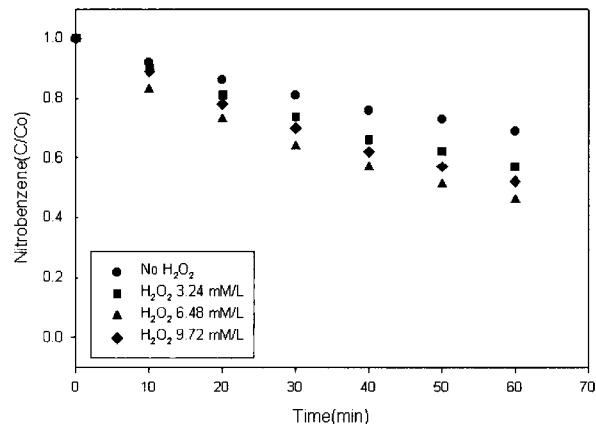


오존/과산화수소 시스템안에서 오존을 분해시키는 주요한 개시제는 실제적으로 hydroperoxide ion ( $HO_2^-$ )이다<sup>23~25</sup>.



과산화수소 자체는 오존과 매우 느리게 반응하지만, 과산화수소가 해리되면서 생성되는 hydroperoxide ion은 오존과 매우 빠르게 반응하여 수산화라디칼을 생성시킨다. Glaze 등은 수산화라디칼을 생성시키는 데 있어서 오존/과산화수소 시스템은 보다 효율적이고, 상대적으로 적은 비용과 쉽게 적용이 가능하다고 보고하였다<sup>26</sup>.

Fig. 7은 과산화수소의 첨가시 니트로벤젠의 분해 결과를 나타낸다. 실험 결과, 역시 과산화수소의 첨가는 니트로벤젠의 분해를 증진시켰다.



**Fig. 7. Nitrobenzene decomposition in  $H_2O_2/O_3$  system. ( $C_{NB_0}: 1 \times 10^{-4}$  M/L, Ozone feed rate:  $2.25 \times 10^{-6}$  (Ms<sup>-1</sup>), tert-butyl alcohol concentration:  $1 \times 10^{-2}$  M/L)**

위의 결과를 식(7)을 이용하여 수산화라디칼의 생성속도를 계산하였으며 아래 Table 3에 정리하였다.

**Table 3. Hydroxyl radical production rate in  $H_2O_2/O_3$  system**

Initial $H_2O_2$ (mM/L)	$V_{OH\cdot} (MMs^{-1})$
0	$0.69 \times 10^{-6}$
3.24	$1.05 \times 10^{-6}$
6.48	$1.46 \times 10^{-6}$
9.72	$1.21 \times 10^{-6}$

비록 일정한 농도의 과산화수소의 첨가는 니트로벤젠의 분해속도를 증가시켰지만, 과잉의 과산화수소의 첨가는 오히려 니트로벤젠의 분해를 감소시켰다. 그러므로 고급산화공정의 적용시 가장 좋은 처리효율을 얻기 위해 적절한 과산화수소의 농도의 결정이 필요하다.

Table 2와 3을 비교해보면, 적절한 농도의 과산화수소의 주입은 알칼리성의 pH에서보다 더 좋은 결과를 나타내는데, 이는 hydroperoxide ion의 오존과의 반응성 ( $k_{O_3, HO_2} = 5.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ )이 수산화이온의 오존과의 반응성 ( $k_{O_3, OH} = 210 \pm 20 M^{-1}s^{-1}$ )<sup>22</sup>보다 훨씬 크기 때문에 오존의 분해를 촉진시켜 수산화라디칼의 생성속도를 증가시켰다고 판단된다.

### 3.6 수산화라디칼과의 반응속도상수 측정

본 실험에서는 중탄산이 존재하는 용액을 대상으로 단일 오존공정을 수행하였을 때 수산화라디칼 scavenger의 영향을 살펴보았다. 이 실험은 다른 scavenger의 역할을 알아보고, 실험적으로 중탄산의 수산화라디칼과의 반응속도상수를 측정하여 문현상의 값과 비교함으로써 앞의 모든 실험들이 적절히 수행되었는지 알아보기 위해 수행되었다.

Fig. 8은 다른 scavenger 용액을 대상으로 니트로

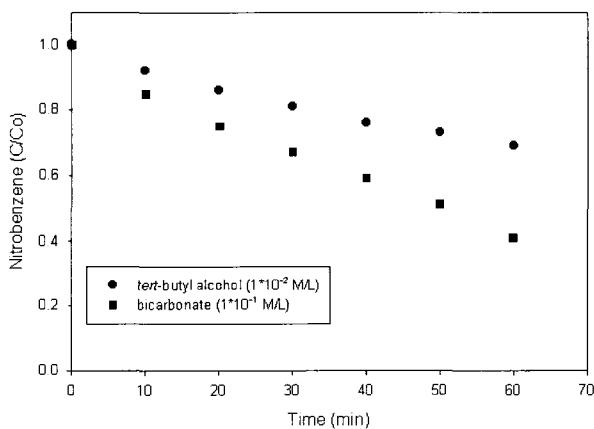


Fig. 8. Hydroxyl radical reaction rate constant of bicarbonate( $C_{NB_0}: 1 \times 10^{-4} M/L$ , Ozone feed rate:  $2.25 \times 10^{-6} Ms^{-1}$ )

벤젠의 분해결과를 보여준다.

실험결과, 비록 중탄산의 초기농도가 *tert*-butyl alcohol의 초기농도보다 10배 높았지만, 니트로벤젠의 분해속도는 중탄산용액내에서 더 컸음을 알 수 있다. 이 실험에서 사용한 실험조건들과 Fig. 8에서 실험적으로 구한 반응속도상수값(k)를 아래의 식에 대입하여 수산화라디칼의 생성속도를 측정하였다<sup>20</sup>.

$$k_{bic} = (k_{expt})_{BtOH} \frac{[k_{OH, BtOH}[BtOH]]}{([k_{expt}]_{bic} [bic])} \quad (12)$$

여기서,  $k_{bic}$  = 중탄산의 수산화라디칼과의 이차반응 속도상수 ( $M^{-1}s^{-1}$ )

$k_{expt}$  = 실험적으로 측정된 일차반응속도상수 ( $sec^{-1}$ )

$k_{OH, BtOH}$  = *tert*-butyl alcohol의 수산화라디칼과의 이차반응속도상수 ( $M^{-1}s^{-1}$ )

$[BtOH], [bic]$  = *tert*-butyl alcohol 과 중탄산의 농도 (M)

위의 식을 이용해서 계산한 결과, 중탄산의 수산화라디칼과의 반응속도상수(k) 값은  $2.2 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ 로서 문현상에 나타난 값인  $1.5 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$  와 비교해보면 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 대부분의 오존산화공정은 오존의 분해시 생성된 수산화라디칼의 반응에 의존하는데, 자연수중에는 그러한 오존산화속도를 감소시키는 중탄산과 같은 scavenger가 포함되어있기 때문에 이러한 결과는 매우 중요하다고 생각된다.

## 4. 결 론

수산화라디칼은 오염된 토양이나 지하수를 처리하는데 중요한 역할을 한다. 특히 오존은 오염물질과 직접적으로도 반응하고 다양한 수산화라디칼을 생성시키기 때문에 고급산화공정중에서 많은 관심을 불러일으킨다. 본 실험에서는 Zepp등이 제안한 경쟁적인 방법을 이용하여 오존산화공정에서 수산화라디칼의 생성속도를 정량적으로 측정하였다. 실험결과 니트로벤젠의 분해속도는 오존의 농도와 니트로벤젠의 초기농도의 함

수로써 표현이 가능하였고, 수산화라디칼의 발생속도는 주입되는 오존의 농도에 일차적으로 비례하였고 ( $0.24\text{몰}/\text{O}_3\text{ 몰}$ ), 알칼리성의 pH조건과 과산화수소의 주입은 수산화라디칼을 생성시키는데 증진제로서 역할을 하였다. 과산화수소의 주입이 pH의 조정보다는 좋은 효율을 얻을 수 있었고, 용액내의 scavenger의 존재는 억제제로서 작용을 하였다.

그러므로 오염된 토양이나 지하수를 처리하기 위해 오존산화공정을 적용시 주오염물질과 오존, 수산화라디칼과의 반응성에 중점을 두어야 하며, 적절한 pH의 조정과 적당한 과산화수소농도의 설정, 그리고 scavenger의 제거등 수산화라디칼을 생성시키는데 있어서 여러 조건들을 최적화하는 것이 가장 중요하다고 판단된다.

## 5. 참고 문헌

- [1] Westrick, J. J., Mills, J. W., and Thomas, R. F. , "The groundwater supply survey: summary of volatile organic contaminant occurrence data", U.S.EPA, Office of Drinking Water, Cincinnati, OH, (1983)
- [2] Lide, P. R., "Handbook of chemistry and Physics", CRC Press, Inc., (1995)
- [3] Rice, R. G., "Applications and potential uses for ozonation in industrial water reuse , Water Reuse Symposium II ", Washington, D.C., (1981)
- [4] Tyre, B. W., Watts, R. J., and , G. C., "Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide", *J. Environ. Quality*, 20, pp832-838 (1991)
- [5] Watts, R. J., Udell, M. D., and Monsen, R. M., "Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils", *Wat. Environ. Res.*, 65, pp839-844 (1993)
- [6] Kong, S. H., Watts, R. J., and Choi, J. H., "Treatment of petroleum contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide", *Chemosphere*, 37, pp1473-1482 (1998)
- [7] Weiss, J., "Investigation on the radical HO<sub>2</sub><sup>·</sup> in solution", *Trans. Faraday Soc.*, 31, pp668 (1935)
- [8] Staehelin, J. et al, "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO<sub>4</sub> as chain intermediates", *J. Phys. Chem.*, 88, pp5999 (1984)
- [9] Staehelin, S., and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Environ. Sci. Technol.*, 19, pp1206-1213 (1985)
- [10]. Haag, W. R. and Yao, C.D.D. , "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp1005-1013 (1992)
- [11] Buxton, G.V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( OH/ O<sup>-</sup> ) in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, pp513-886 (1987)
- [12] Watts, R. J., Foget, M. K., Kong, S. H., and Teel, A. L., "Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems", *J. Hazard. Mater.*, 69, pp229-243 (1999)
- [13] Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D. R., "Ozone in water treatment: Application and engineering", Lewis Publishers, (1991)
- [14] Ciesceri, L. S., Greenburg, A. E., and Eaton, A. D., "Standard method for the Examination of water and wastewater", 20th ed., Am. Public Health Assoc., Washington. D.C., (1998)
- [15] Beltran, F. J., Encinar, J. M., and Alonso, M. A., "Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. Single ozonation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp25-31 (1998)
- [16] Freeze, R. A., and Chery, J. A., "Groundwater", Prentice-Hall Inc., New Jersey, (1979)
- [17] Hoigne, J., and Bader, H., "Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic

- compounds. I . Nondissociating organic compounds”, *Water Res.*, 17, pp173-184 (1983)
- [18] Singh, S., and Hider, R. C., “Colorimetric detection of the hydroxyl radical: Comparison of the hydroxyl radical-generating ability of various iron complexes”, *Anal. Biochem.*, 171, pp47-54 (1988)
- [19] Zepp, R. G., Hoigne, J., and Bader, H., “Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water”, *Environ. Sci. Technol.*, 21, pp443-450 (1987)
- [20] Zepp, R. G., Faust, B. C., and Hoigne, J., “Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (Ⅱ) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction.”, *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp313-319 (1992)
- [21] Gurol, M. D., and Singer, P. C., “Kinetics of ozone decomposition : A dynamic approach”, *Environ. Sci. Technol.*, 16, pp377-383 (1982)
- [22] Staehelin, J., and Hoigne, J., “Decomposition of ozone in water : Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide”, *Environ. Sci. Technol.*, 16, pp676-681 (1982)
- [23] Watts, R. J., “Hazardous wastes: Sources, Pathways, Receptors”, John Wiley & Sons, Inc, (1998)
- [24] Beltran, F. J., Encinar, J. M., and Alonso, M. A., “Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp32-40 (1998)
- [25] Bellamy, W. D., Hickman, G. T., Mueller, P. A., and Ziembka, N., “Treatment of VOC-contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation”, *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, 63, pp120-129 (1991)
- [26] Glaze, W. H., “Drinking water treatment with ozone”, *Environ. Sci. Technol.*, 21, pp224-230 (1987)
- [27] Reckhow, D. A., Legube, B., and Singer, P. C., “The ozonation of organic halide precursors: Effect of bicarbonate”, *Wat. Res.*, 20, pp987-998 (1986)