

## Photo-assisted Fenton 반응에 다양한 Fe(III) chelator를 적용한 LNAPL(BTEX/MTBE) 오염 지하수 처리에 관한 연구

박종훈 · 도시현 · 이홍균 · 조영훈 · 공성호\*

한양대학교 화학공학과

## The Treatment of LNAPL(BTEX/MTBE) Contaminated Groundwater Applying Photo-assisted Fenton Reaction with Various Fe(III) Chelator

Jong-hun Park · Si-hyun Do · Hong-kyun Lee · Young-Hoon Jo · Sung-ho Kong\*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

### ABSTRACT

In this study, the degradation of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) was tested in both (Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system [Fe(III) 1 mM, oxalate 6 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, and pH 6] and UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system [UV dose 17.4 kWh/L, Fe(III) 1 mM, oxalate 6 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1%, and pH 6]. The types of chelating agents used in experiments were catechol, NTA, gallic, acetyl acetone, succinic, acetate, EDTA, citrate, malonate, and oxalate and the optimum chelating agent for BTEX degradation was determined. The results showed that acetate was the optimum chelating agent for BTEX degradation in both (Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, and UV radiation enhanced the degradation of BTEX with any types of chelating agents. Moreover, UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, which chelating agent was acetate, removed effectively mixtures of BTEX and MTBE (methyl *tert*-butyl ether) when the concentration of both BTEX and MTBE was 200 mg/L, respectively. In this system, BTEX was degraded completely and 85% of MTBE was degraded at the reaction time of 180 min. Therefore, UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system with acetate as a chelating agent removed not only BTEX but also BTEX and MTBE, effectively.

**Key words :** BTEX, MTBE, Chelating agents, UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

### 요 약 문

본 연구에서는(Fe<sup>3+</sup>+chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정 [Fe(III) 1 mM, oxalate 6 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, pH 6]과 UV/(Fe<sup>3+</sup>+ chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정 [UV dose 17.4 kWh/L, Fe(III) 1 mM, oxalate 6 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1%, pH 6]에서 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)를 분해하기위해 다양한 착제를 도입, 그 분해효율을 비교하였다. 착제의 종류는 catechol, NTA, gallic, acetyl acetone, succinic, acetate, EDTA, citrate, malonate, 그리고 oxalate, 총 10가지 종류의 착제를 사용하였으며, 그 중, acetate를 착제로 사용한 경우, 가장 높은 분해효율을 나타내었다. 또한, UV를 조사한 경우, 모든 착제에 대한 BTEX의 분해효율이 UV를 조사하지 않은(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정의 분해효율보다 높은 것으로 나타났다. 또한 BTEX와 무연 휘발유의 첨가제로 사용되고 있는 MTBE(methyl *tert*-butyl ether)의 혼합복합물(각각의 농도는 200 mg/L)에 대해서도 acetate를 착제로 사용한 UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에서 높은 분해효율을 보였다. 이 경우, BTEX는 반응시간 180분 만에 완전 분해되었으며, MTBE의 경우, 85%의 분해효율을 보였다. 이러한 실험 결과는 acetate를 착제로 사용한 UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정은 BTEX 분해효율뿐만 아니라, BTEX와 MTBE 복합오염물의 분해효율도 증가시킬 수 있음을 입증하고 있다.

**주제어 :** BTEX, MTBE, Chelating agents, UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

\*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2008. 11. 6 심사일 : 2008. 11. 25 게재승인일 : 2009. 4. 27

질의 및 토의 : 2009. 6. 30 까지

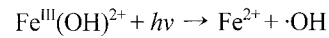
## 1. 서 론

지하수 오염 물질 중 light non-aqueous phase liquid (LNAPL)은 물과 섞이지 않는 별도의 층을 형성함은 물론 지속적으로 물에 녹아서 이동함으로써 그 처리가 매우 시급하다. 널리 알려진 물질로는 물에 포화되기 쉬우며, 독성이 강한 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)가 있다. 최근 무연 휘발유의 첨가제로 사용되고 있는 MTBE(methyl tert-butyl ether)는 20°C에서 51 g/L의 높은 용해도로 인하여 지하수 오염을 가중시키고 있다 (Conaway et al., 1985). 게다가 MTBE는 난분해성 물질로 지하수내에 오랜 시간 체류하는 특성을 가지고 있다 (Cater et al., 2000; Xu et al., 2004).

LNAPL의 처리가 가능한 화학적 처리기법으로 고도산화처리기술 (advanced oxidation processes; AOPs)이 있다. Photocatalytic process는 TiO<sub>2</sub>에 에너지를 흡수시켜 강한 환원력을 이용하여 superoxide radical 이온을 생성시키는 반응과 H<sub>2</sub>O나 OH와 반응하여 ·OH을 생성하는 반응을 오염물 처리에 적용하는 기법으로 높은 반응성과 슬러지 발생을 최소화 할 수 있다는 장점을 가지고 있으나 지금까지 실제 사업장에 적용된 예가 보고 되고 있지 않다(Glaze et al., 1993; Hess et al., 1998). O<sub>3</sub>/UV 공정은 오존으로 포화된 수용액상의 오염물질에 UV를 비추어 발생하는 ·OH을 이용하는 공정으로 오염물에 대한 높은 분해효율을 가지지만, 경제성의 문제로 어려움을 겪고 있다(Peyton et al., 1995). 과망간산을 이용한 산화공정 (Permanganate oxidation process)은 과망간산칼륨 (potassium permanganate)이 오염물질을 산화시키는 기법으로 반응 생성물로 망간산화물(manganese dioxide)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 발생시킨다. 최적 pH 영역은 pH 7~8의 중성영역이며, 반응생성물인 망간산화물(manganese dioxide)이 토양에 자연적으로 존재하고 있어 환경에 대한 2차 오염물질로 작용할 위험이 없으나, 이로 인한 투수성 감소는 지하수 오염처리 현장에 적용되기 어려운 단점이 있다(Huang et al., 2001). 이런 여러 공정의 단점을 보완할 수 있는 대체 공정으로 classic Fenton으로부터 발전되어온 photo assisted Fenton(UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 공정이 있다(Kim et al., 2006).

고전적인 산화처리기법인 Fenton 반응(Li et al., 1997)은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 철이온 첨가제 혼합물에 의해 ·OH이 발생하는 공정으로 in-situ 화학적 처리에 이용될 경우 높은 효과를 예상할 수 있지만, 높은 분해효율을 유지하기 위해서는 pH를 2.7~3.0으로 유지해야한다. 중성 pH를 가지는

실제 토양 및 지하수에서 적용하기 위해 착제를 이용, 철이온의 침전으로 인한 손실을 줄일 수 있는 modified Fenton으로 발전하였으며, 이때 사용되는 착제의 친환경성(자연과 인체에 악영향을 미치지 않고, 생분해가 가능한)을 고려한 착제 선택에 많은 연구가 이루어져왔다.



최근 많은 연구가 되고 있는 UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정은 Fe(III) 이온의 Fe(II) 이온으로의 환원을 용이하게 하기 위해 UV를 조사(위 반응식)하여 토양 및 지하수에 적절한 pH와 공정 최적의 분해효율을 얻을 수 있는 공정으로 인식되고 있다. 또한, 철의 광화학적 특성은 착제로 사용되는 저분자 유기산과의 복합체 형성능력을 향상시켜준다는 연구결과가 발표되고 있다 (Pignatello et al., 1992; Hislop et al., 1999).

본 연구에서는 첫째, LNAPL(BTEX)로 오염된 지하수 처리를 위해 효율적인 고도산화처리 시스템을 도입함에 있어 공정 조건을 최적화하기 위해 다양한 착제에 대한 BTEX 분해 실험을 수행하였다. 선택된 고도산화처리 시스템은(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정과 UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정으로 중성에서 UV의 BTEX의 분해효율에 대해서도 비교 실험하였다. 둘째, 최근 많이 사용되고 있는 첨가제 중의 하나인 MTBE와 BTEX의 복합오염 처리에 대한 실험을 수행하여 실질적인 처리공정으로써의(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정과 UV/(Fe<sup>3+</sup> + chelating agent)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정을 비교/제안하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 오염물 처리를 위해 사용된 benzene은 Ykuri사 제품을 사용하였고, toluene은 Carblo Erba, ethylbenzene은 Junsei, xylene은 Carlo Erba사 것으로 각각 사용하였다. MTBE는 Acros Organics사 제품을 사용하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Junsei 제품을 사용하였고, iron(III) sulfate n-hydrate는 Sigma Aldrich사 것을 사용하였다. 착제 적용실험에서 사용한 착제로 sodium citrate, sodium acetate trihydrate, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), gallic acid, catechol, nitrilotriacetic acid trisodium salt monohydrate(NTA), succinic acid의 경우 Sigma Aldrich사 제품을 사용하였고, acetyl acetone은 Kanto Chemical사 제품을, sodium oxalate는 Junsei사 제품을 사용하였다. Sulfuric acid(98%)는 Junsei사 제품

으로 반응종결제로 사용하였다.

## 2.2. 실험방법

담지식 UV-lamp(용량: 0.008 kW, 파장: 254 nm)를 장착한 lab-scale 반응기(stainless steel; 높이 25 cm, 지름 12.6 cm)를 사용하였으며, UV 조사량 (UV dose)은 처리된 용액의 부피당 조사량과 조사시간에 대한 값으로 표현되었다(손석규 등, 2007). 모든 실험에서 사용되어진 수용액의 제조는 millipore system을 사용하여 18 mΩ-cm까지 정화된 증류수를 사용하였다. 2.8 L의 반응기에 benzene 100 mg/L, toluene 50 mg/L, ethylbenzene 25 mg/L, 그리고 xylene 25 mg/L로 오염시킨 후, 철이온과 착제를 함께 반응기에 첨가하여 복합체를 형성하였다. ( $Fe^{3+}$  + chelating agent)/ $H_2O_2$  ( $(Fe^{3+} + C.A.)/H_2O_2$ )의 경우,  $H_2O_2$ 의 첨가로, UV/ $(Fe^{3+}$  + chelating agent)/ $H_2O_2$ (UV/ $(Fe^{3+}$  + C.A.)/ $H_2O_2$ )의 경우,  $H_2O_2$ 의 첨가와 UV-lamp의 점등으로 반응을 개시하였다. pH 조절을 위한 용액은 1 N  $H_2SO_4$ 와 1 N NaOH를 사용하였으며 모든 실험은 pH 6에서 수행되었다. 각 실험은 반응기에서 head space없이 실험되어졌으며, 반응온도를 일정하게 맞춰주기 위하여 항온조(온도 20°C)를 사용하였고, 용액을 균등하게 교반하여 주었다. 일반적으로 반응이 시작되어진 이후, 일정한 반응시간에 맞추어 각 반응기에서 5 mL의 시료를 채취한 후 강산인  $H_2SO_4$  100  $\mu$ L를 첨가함으로써  $H_2O_2$  반응을 종결시켰다. 시료의 양과 동일한 5 mL의 추출제(dichloromethane)를 첨가한 후 2분간 vortex-mixer를 사용하여 추출제와 용액이 충분히 접촉하도록 하였다.

### 2.2.1. BTEX 분해에 대한 chelating agents의 선정과 UV의 영향

BTEX 분해를 위한 최적 착제 chelating agent(C.A.)를 찾기 위해 citrate, sodium acetate, malonate, EDTA, gallic, catechol, succinic, NTA, acetyl acetone, sodium oxalate의 10종류의 착제를 적용 실험하였다. 도입된 철이온과 착제의 몰비는 1:6으로 고정시켰으며 반응시 pH는 6으로 유지시켜주었다. 철이온과 착제의 몰비를 1:6으로 고정한 것은 철이온( $Fe^{3+}$ )과 oxalate가 다양한 ferrioxalate 착화합물을 생성하는데, 그 중 반응성이 뛰어난 tri-oxalato ferrioxalate( $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ )나 di-oxalato ferrioxalate( $Fe(C_2O_4)_2^-$ ) 형태를 이루기 위해서는 oxalate가  $Fe^{3+}$ 보다 적어도 6배 이상의 몰비로 존재하여야 한다고 보고되어진 것을 기초로 한다(Ali et al., 1997; Schrank et al., 2001; Jeong and Yoon, 2004).

또한, ( $Fe^{3+}$  + C.A.)/ $H_2O_2$  system과 UV/ $(Fe^{3+}$  + C.A.)/ $H_2O_2$  system에서 선정된 착제를 비교함으로써 UV 영향을 관찰하였다. 이때, ( $Fe^{3+}$  + C.A.)/ $H_2O_2$  system의 경우, 철이온( $Fe^{3+}$ ) 1 mM과  $H_2O_2$  882 mM(3%)를 적용하였고, UV/ $(Fe^{3+}$  + C.A.)/ $H_2O_2$  system의 경우, 철이온( $Fe^{3+}$ ) 1 mM과  $H_2O_2$  294 mM(1%)를 적용하였다.

### 2.2.2. BTEX와 MTBE 복합분해에 대한 UV의 영향

BTEX 초기 오염농도가 200 mg/L(benzene 100 mg/L, toluene 50 mg/L, ethylbenzene 25 mg/L, 그리고 xylene 25 mg/L)이고 MTBE 초기 오염농도가 200 mg/L가 되도록 오염시킨 후, 철이온과 착제를 함께 반응기에 첨가하여 복합체를 형성하였다. 선택된 착제는 위의 착제 선택 실험에서 가장 좋은 효율과 2차 오염 영향이 없을 것으로 판단되는 oxalate와 acetate를 적용하였고, UV의 영향을 오염물질의 분해 정도를 확인함으로써 비교하였다. 이때,  $Fe^{3+}$  + C.A./ $H_2O_2$  system과 UV/ $Fe^{3+}$  + C.A./ $H_2O_2$  system의 실험에서의 철이온( $Fe^{3+}$ )과  $H_2O_2$ 의 농도 조건은 위 section 2.2.1과 같았다.

## 2.3. 분석방법

추출된 BTEX와 MTBE는 HP-6850 Gas Chromatography (GC-FID)를 이용하여 분석하였다. Column은 HP-5로 내경 0.53  $\mu$ m, 길이 30 m를 사용하였고 검출기는 FID를 사용하였다. 시료주입구의 온도는 200°C이며, 검출기의 온도는 340°C를 사용하였다. Oven은 초기온도는 40°C (2 min), 승온 온도는 20°C/min으로 하여 최종 온도 280°C에서 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BTEX 분해에 대한 chelating agent 선정과 UV 효과

#### 3.1.1. ( $Fe^{3+}$ +C.A.)/ $H_2O_2$ system에서 BTEX 분해에 대한 chelating agent 선정

Fig. 1의 결과는 BTEX 분해에 대한 각 착제의 반응을 보여주고 있으며, 실험된 착제들의 BTEX에 대한 분해력 순서는 다음과 같았다.

Catechol, NTA, gallic > acetyl acetone >> succinic > acetate, EDTA, citrate > malonate > oxalate

가장 좋은 분해효율을 보인 착제는 catechol, NTA, gallic, acetyl acetone로 각각 30분, 45분 90분, 150분의 반응시간에 98% 이상의 BTEX를 분해시켰다. 또한 succinic의 경우, 반응시간 360분에 약 95%의 BTEX를

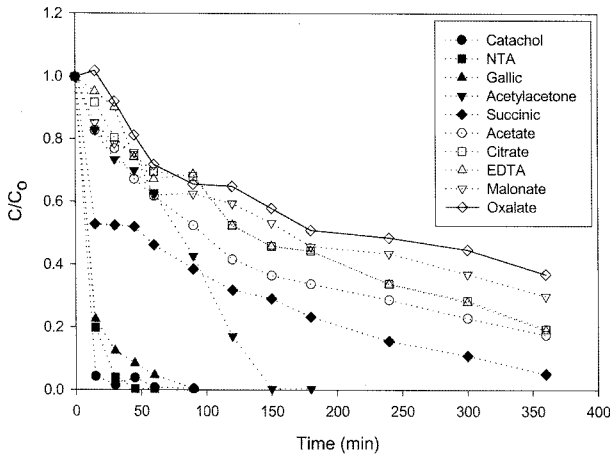


Fig. 1. The effect of chelating agent types for BTEX degradation in  $Fe^{3+} + C.A./H_2O_2$  system at pH 6.

분해시켰다. 친환경적이며 위해성 분류등급에서 위해성이 적은 것으로 분류된 착제들의 분해 효율은, acetate의 경우 83%의 분해효율을 보임으로써 가장 높은 분해효율을 보였으며, 순차적으로 citrate와 EDTA는 약 81%의 분해 효율을, malonate는 70%의 분해효율을, 그리고 마지막으로 oxalate는 63%의 분해효율을 보였다.

Catechol은 국제 발암성 연구소(IARC)에서 규정된 발암성 물질로 흡입시 부작용이 발생하여 독성이 강한 물질로 규정되어 있으며, NTA는 세제에 많이 함유되어 있어 수중에 많이 존재하며, 체내에 유입시 신장에 독성 영향을 미칠 수 있는 물질이며 발암성 물질로 분류된다는 연구가 발표되었다. Gallic은 흡입과 피부 접촉에 자극이 있고 위통과 경련을 일으키는 독성물질로 분류되며, acetyl acetone은 구토, 현기증, 기능손실, 의식 불명을 가져올 수 있는 물질로 인체유해물질로 분류되어 실용적인 착제로는 적합하지 않다고 판단되어진다. Succinic acid는 부식성이 강하며, 호흡시 유해한 것으로 알려져 있다.

그러므로, BTEX 분해율이 높으며 환경친화적으로 위해성이 적은 것으로 분류된 실제 적용성이 높은 착제를 순서대로 나열하면 acetate, EDTA, citrate, malonate, oxalate로 그 중 acetate에서 가장 높은 효율(360분의 반응시간에 약 83%의 분해효율)을 보임으로써 BTEX 분해시 가장 좋은 착제로 acetate를 적용하는 것이 최적으로 판단되어진다.

착제별로 다른 효율을 보인 이후는 오염물질의 분해율이 hydroxyl radical의 생성율과 관련이 있기 때문인 것으로 사려된다. Fe(III)와 과산화수소의 반응으로 환원되는 Fe(II)는 잔존하는 과산화수소와 반응하여 오염물질 분해에 주된 역할을 담당하는 hydroxyl radical의 생성량과

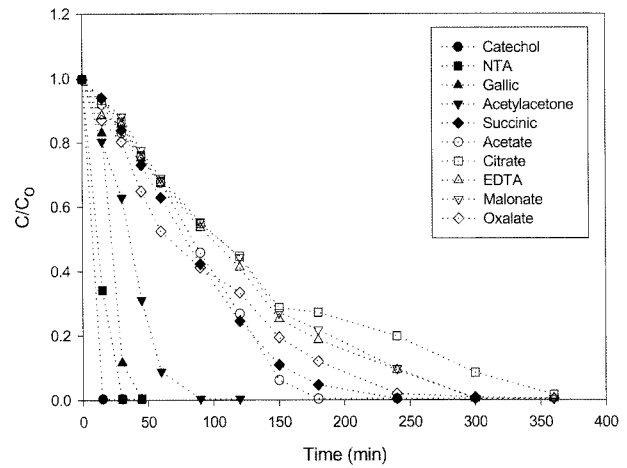


Fig. 2. The effect of chelating agent types for BTEX degradation in  $UV/Fe^{3+} + C.A./H_2O_2$  system at pH 6.

밀접한 관련이 있다 (Kwan and Boelker, 2002). 즉, 착제별로 다른 효율을 보인 이유는 (1) 각 착제와 Fe(III)의 결합력이 다양하여 Fe(II)의 생성량이 다르기 때문이거나 (2) hydroxyl radical의 생성을 위한 각 착제별 착제와 Fe(III)의 최적 몰비가 다르거나 (3) 생성된 Fe(II)와 과산화수소의 반응을 저해하는 요소로 착제가 작용했을 수 있다는 가정으로 설명되어 질 수 있다.

### 3.1.2. UV/( $Fe^{3+} + C.A.$ )/ $H_2O_2$ system에서 chelating agent 선정결과를 통한 BTEX 분해에 대한 UV의 영향

최적 chelating agent 선정에 대한 UV의 영향을 보기 위해 UV/( $Fe^{3+} + C.A.$ )/ $H_2O_2$  system에서의 BTEX 분해율을 측정하였다. 실험에 사용된 착제는( $Fe^{3+} + C.A.$ )/ $H_2O_2$  system에서 사용된 착제와 같은 종류의 착제들(총 10종)을 사용하였다. 사용된 철이온( $Fe^{3+}$ )의 농도는 1 mM로 같았으며, 철이온과 착제의 몰비도 1 : 6으로 같은 조건에서 실험을 수행하였다. 그러나 과산화수소의 농도는 294 mM (1%)을 사용하였으며, UV 조사량(UV dose)은 17.4 kWh/L로 고정하였다. BTEX 분해율에 대한 각 착제의 반응성은 다음과 같았다.

Catechol, NTA, gallic > acetyl acetone >> acetate > succinic, oxalate, EDTA, malonate > citrate

가장 좋은 분해효율을 보인 착제는 catechol, NTA, gallic, acetyl acetone로 각각 15분, 30분, 45분, 90분의 반응시간에 대부분의 BTEX를 분해시켰다. ( $Fe^{3+} + C.A.$ )/ $H_2O_2$  system의 결과와 달리 acetate의 BTEX의 분해율은 succinic을 사용했을 때보다 높았으며, 앞선 분해실험에서와 같이 착제 자체의 독성과 같은 부적합성을 고려한 순서는 acetate, oxalate, EDTA, malonate, citrate이었다.

Acetate와 oxalate는 180분과 240분에 98% 이상의 BTEX를 분해시켰으며, EDTA와 malonate는 약 300분에 BTEX를 98% 이상 분해시켰다. Citrate의 경우는 360분의 반응시간에 같은 BTEX에 대한 분해효율을 보였다. 전체적으로 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system은 (Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system보다 높은 BTEX에 대한 분해효율을 보였고, 반응시간 360분안에 착제의 종류에 상관없이 대부분의 BTEX를 분해시켰다.

결론적으로, 본 실험에 의한 BTEX 분해에 대한 최적의 chelating agent는 acetate임이 밝혀졌으며, UV를 도입한 system의 경우, 짧은 반응시간에 높은 BTEX 분해효율을 얻을 수 있었다.

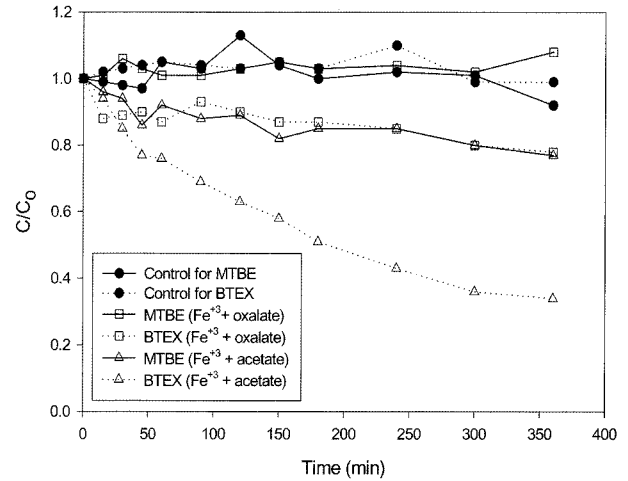
**3.2. BTEX와 MTBE 복합오염물분해에 대한 UV 효과**

앞선 BTEX 분해실험결과, 가장 높은 분해 효율을 보인 착제는 acetate였고, (Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에 UV를 조사하는 것은 짧은 반응시간에 BTEX 분해효율을 높였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로, 본 실험에서 선정된 최적 착제인 acetate와 지금까지 빈번히 사용되어온 oxalate의 BTEX+MTBE 복합오염물에 대한 분해효율을 비교 실험하였다. 또한 UV 적용에 따른 분해효율의 차이를 실험으로 규명하였다.

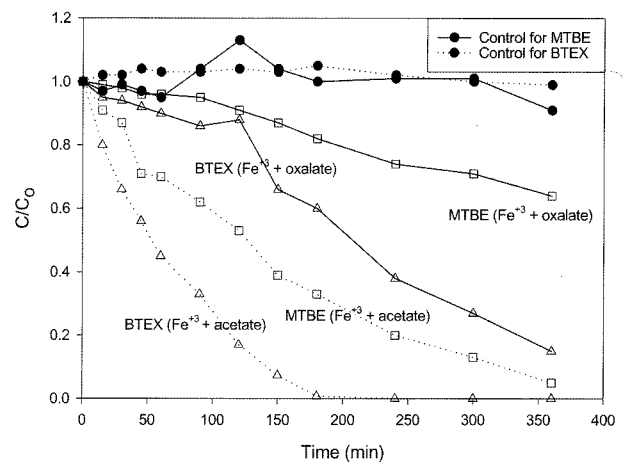
**3.2.1. (Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 BTEX+MTBE 복합오염물 분해에 대한 acetate와 oxalate의 분해효율 영향**

Fig. 3은 pH 6에서 BTEX+MTBE 복합오염물 분해에 대한 acetate와 oxalate의 분해실험결과를 보여주고 있다. 도입된 철이온, chelating agent(acetate와 oxalate), 그리고 과산화수의 농도는 각각 1 mM, 6 mM, 그리고 3%였다. 실선은 MTBE 분해결과를, 점선은 BTEX 분해결과를 나타낸다. Oxalate를 착제로 사용한 경우, 반응시간 360분에 BTEX는 22% 정도 분해되었으며, MTBE는 거의 분해가 되지 않았다. 그러나 acetate를 착제로 사용한 경우는 BTEX는 66%, MTBE는 23% 분해되었다.

(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system의 BTEX 분해효율과 비교하면, BTEX와 MTBE가 복합으로 오염되어 있는 경우, oxalate를 착제로 사용했을 때 BTEX의 분해율은 약 2.9배 감소하였고, acetate를 착제로 사용했을때는 약 1.3배 감소하였다. 그러므로 oxalate보다 acetate의 오염물질에 대한 비선택성이 높은 것으로 판명되었다. 이러한 결과는 1) MTBE가 BTEX와 같이 존재하는 경우, (Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system의 분해효율이 감소하지만, acetate를 착제로 사용한 경우에는 분해효율의 감소가 작다는 것과 2)



**Fig. 3.** The effect of chelating agent types (acetate and oxalate) for the degradation of BTEX and MTBE mixture in Fe<sup>3+</sup>+C.A./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at pH 6.



**Fig. 4.** The effect of chelating agent types (acetate and oxalate) for the degradation of BTEX and MTBE mixture in UV/Fe<sup>3+</sup>+C.A./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at pH 6.

oxalate를 착제로 사용한 경우보다 acetate를 착제로 사용한 경우에 BTEX에 대한 분해효율이 좋았던 것처럼 BTEX+MTBE 복합오염물에 대한 분해효율도 높다는 것을 실험으로 입증하였다.

**3.2.1. UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 BTEX+MTBE 복합오염물 분해에 대한 acetate와 oxalate의 분해효율 영향**

Fig. 4는 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 chelating agent 변화(acetate와 oxalate)에 따른 BTEX+MTBE 복합오염물 분해결과이다. 도입된 철이온, chelating agent (acetate와 oxalate), 그리고 과산화수소의 농도는 각각 1 mM, 6 mM, 그리고 1%였다. UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 oxalate를 착제로 사용한 경우, BTEX는 360분의

반응시간에 95%의 분해효율을 보였고, MTBE는 36%의 분해효율을 보였다. Acetate를 착제로 사용한 경우에는 BTEX의 경우, 약 180분에 완전 분해되었고, MTBE의 경우, 85%의 분해효율을 보였다. 흥미롭게도, UV를 사용한 경우(UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system), acetate를 착제로 사용했을 때 BTEX의 분해는 BTEX가 MTBE와 복합으로 오염되어 있는 것과 상관없이 거의 같은 분해효율을 같은 반응시간에 얻을 수 있었다. 그러나 oxalate를 착제로 사용한 경우에는 BTEX가 MTBE와 복합으로 오염되어 있을 때 분해효율이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

BTEX + MTBE 복합오염물에 대한(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system과 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system의 분해효율은 BTEX에 대한 두 system의 분해효율과 같은 경향을 보였다. 즉, UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 BTEX가 높은 분해효율을 보인 것처럼 BTEX와 MTBE의 복합오염물의 분해율도(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서보다 높았다. BTEX의 경우, oxalate를 착제로 사용시, UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서의 분해율이 약 4.3배 증가하였고, acetate를 사용했을 때는 반응시간 180분에 약 2배 증가하였다. MTBE의 경우, oxalate를 착제로 사용시, UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서만 36% 분해율을 보였고, acetate를 사용했을 때는 약 3.7배 MTBE 분해율이 증가하였다. MTBE의 경우에 착제의 종류에 관계없이 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system의 적용이 필요한 것으로 판단된다. 또한 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 acetate를 착제로 사용하는 경우, BTEX가 MTBE와 복합으로 오염되어 있는 경우와 BTEX만 오염되어 있는 경우의 BTEX 분해율이 거의 같은 결과를 관찰할 수 있었는데, 이러한 결과는 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 UV 조사에 따른 BTEX의 분해율이 공존하는 다른 오염물질에 영향을 받지 않음을 간접적으로 나타낸다고 여길 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 착제의 종류에 따른 BTEX의 분해율을 두 가지 system((Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에서 비교 실험하여 최적의 착제를 선정하였다. 친환경적이며 위해성 위험이 없는 최적의 착제는 acetate로 도출되었다. (Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system과 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에 다양한 착제를 도입해 실험한 결과, 거의 모든 착제에 대한 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서의 BTEX 분해효율이(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서의 BTEX 분해율보다 높은 것으로 관찰되었다. 또한 (Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

system과 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서의 BTEX와 MTBE의 복합오염물에 대한 분해를 실험결과는 oxalate보다 acetate를 착제로 사용했을 때 BTEX와 MTBE 복합오염물에 대한 분해효율이 높다는 것을 보여주었으며, UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 acetate를 착제로 사용했을 경우, BTEX는 반응시간 180분에 완전 분해되었고, MTBE는 반응시간 360분에 85%의 분해율을 보였다. 결과적으로 acetate를 착제로 사용한 UV/(Fe<sup>3+</sup>+C.A.)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system의 도입은 BTEX와 BTEX + MTBE 복합오염물의 높은 처리효율을 보일 것으로 예상된다.

#### 참 고 문 헌

- 손석규, 이종열, 정재성, 이흥균, 공성호, 2007, 염소계 화합물(TCE, PCE)로 오염된 토양 및 지하수 처리를 위한 실용적 고도산화처리시스템 개발 (I), 한국지하수토양환경학회, **12**(5), 105-114.
- Ali, S.A., James, R.B., and Stephen, R.C., 1997, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Res.*, **31**, 787-798.
- Cater, S.R., Stefan, M.I., Bolton, J.R., and Safarzadeh-Amiri, A., 2000, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters, *Environ. Sci. Tech.*, **34**, 659-662.
- Conaway, C.C., Schroeder, R.E., and Snyder, N.K., 1985, Teratology evaluation of methyl tertiary butyl ether in rats and mice, *J. Toxicol. Environ. Health*, **16**, 797-809.
- Glaze, W.H., Kennke, J.F., and Ferry, J.R., 1993, Chlorinated byproducts from the TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water, *Environ. Sci. Tech.*, **27**, 177-184.
- Hess, T.F., Lewis, T.A., Crawford, R.L., Katamneni, S., Wells, J.H., and Watts, R.J., 1998, Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), *Water Res.*, **32**, 1481-1491.
- Hislop, K.A. and Bolton, J.R., 1999, The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *Environ. Sci. Tech.*, **33**, 3119-3126.
- Huang, K.C., G.E., Hoag, P.C., Woody, B.A., and Dobbs, G.M., 2001, Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study, *J. Hazard. Mater.*, **B87**, 155-169.
- Jeong, J.S. and Yoon, J., 2004, Dual roles of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> for degrading synthetic organic chemicals in the photoferrioxalate system, *Water Res.*, **38**, 3531-3540.
- Kwan, W.P. and Voelker, B.M., 2002, Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environ. Sci. Tech.*, **36**, 1467-1476.

- Li, K., Stefen, M.I., and Crittenden, J.C., 2004, UV photolysis trichloroethylene product study and kinetic modeling, *Environ. Sci. Tech.*, **38**, 6685-6693.
- Peyton, G.R., Bell, O.J., Girin, E., and Lefaive, M.H., 1995, Reductive destruction of water contaminants during treatment with hydroxyl radical processes, *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 1710-1712.
- Pignatello, J.J., 1992, dark and photoassisted  $Fe^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 944-951.
- Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., and Schober, H.F., 2005, Applicability of Fenton and  $H_2O_2/UV$  reactions in the treatment of tannery waste water, *Chemosphere*, **60**, 644-655
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., and Gu, J.D., 2004, Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, *Chemosphere*, **57**, 595-600.