

Fenton-oxidation에 의한 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether) 처리시의 영향인자에 관한 연구

전은미 · 박석환* · 정문식

서울大學敎 保健大學院, *서원대학교 環境科學科

A Study on the Factors of Fenton-oxidation of MTBE in Water and Soil

Eunmi Jeon, Sukhwan Park* and Moonshik Zong

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

*Department of Environmental Science, College of Natural Science, Seowon University

ABSTRACT

The treatment of soils and water contaminated with MTBE using the Fenton oxidation was investigated. The effects of dosage of H_2O_2 , and Fe^{2+} concentrations, and solution pH on transformation and mineralization in soil were evaluated. Generation of TBA and acetone following Fenton-oxidation of MTBE in water and generation of acetone following Fenton-oxidation of TBA were observed. Therefore TBA and acetone are degradation intermediates of MTBE. There was a large difference of treatment efficiency in Fenton oxidation of MTBE between soil and water system. This may be caused by the complex nature of soil, soil organic matter which can consumed OH· radicals, and interacting with inorganic-soil constituents. The pH of soil was observed to have a significant effect on the chemical oxidation efficient of MTBE in soil. The data demonstrated that optimal pH range were pH 3~4 and around 6. The soil batch studies demonstrated that treatment efficiency of MTBE was enhanced by adding additional ferrous salts but Fenton-oxidation occurred in no additional iron which indicated that iron in soil can catalyze the Fenton-oxidation. The most effective parameter of Fenton-oxidation was H_2O_2/Fe^{2+} ratio which theoretical ratio is 0.5. The optimal range of this ratio was found to be 0.6~2.3. In evaluating effect of H_2O_2 dosage on treatment efficiency, the increase of H_2O_2 did not always lead to increase of decompositions of MTBE in soil. Fenton oxidation was effective in destroying MTBE in aqueous extracts of contaminated soil and water. Experimental data provided evidence that the Fenton oxidation can effectively remediate MTBE-contaminated water and soil.

Keywords : Fenton-oxidation, MTBE, ETBE, TBA, Soil, pH, Hydroxyl radical

I. 서 론

MTBE(methyl tertiary butyl ether)는 현재 국내 휘발유에 7~8%(부피비)정도 첨가되며 고급휘발유에는 10% 이상이 첨가되는 옥탄가 향상제 및 anti-knocking제로서 가솔린 내에 산소함유량을 증진시켜 완전연소를 유도함으로 일산화탄소 방출량을 감소시켜 결과적으로 오존의 양을 감소시킨다.^{1,2)} 미국에서는 대기오염물질을 줄이기 위한 방편으로 자동차의 완전연소를 유도할 수 있도록 1990년에 'Clean Air Act Amendment'에서 일정 이상의 oxy-

genates를 첨가하도록 규정하고 있는데 대부분 경제성이 좋은 MTBE를 사용하고 있다.^{1,2)} 그러나 MTBE는 대기오염물질을 감소시키는 장점을 가진 반면에 물리적·화학적·생물학적으로 분해가 어려워 토양에 오염된 경우 지하수원을 크게 위협할 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다.^{2,5)}

현재까지 진행된 연구 결과에 따른 MTBE의 특성은 호기성·혐기성 환경에서 생물학적으로 거의 분해가 되지 않고^{3,6)} 다른 성분보다 수용성이 큰 것으로 나타나고 있으며 토양 흡착능력은 매우 작아 가솔린내 다른 탄화수소들 보다 토양내 이동성이 큰

것으로 보고 되고있다.²⁾ 만약 토양이 가솔린으로 오염된 경우에는 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)보다 빨리 지하대수층에 도달하며²⁾ MTBE의 독성학적인 특성은 동물에게는 발암성이며 인간에게는 잠재적 발암성으로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.²⁾

우리 나라에서는 토양오염에 대한 인식이 아직 부족하여 이에 대한 조사자료가 부족하며 토양기준으로는 유류전체에 관한 기준만이 있을 뿐이어서 MTBE에 의해서 토양이 어느 정도 오염되었는지를 파악하기 어렵다. 그러나 미국에서는 이미 UST(underground storage tank)지역의 MTBE 오염정도를 파악하고 있으며 1993년~1994년에 걸쳐 US Geological Survey에서 National Water-Quality Assessment Program 일환으로 미국전역의 도시지역 지하수를 조사한 결과 60개의 휘발성 유기물질 중에 MTBE는 두 번째로 가장 많이 발견된 성분이었다.²⁾

MTBE가 토양을 오염시켜서 지하수원을 오염시키는 경로로 가장 가능성이 큰 것은 가솔린을 저장한 지하저장탱크가 유출하는 경우이며 이 경우에 가솔린 산화제인 MTBE의 사용량이 증가하면 할수록 지하수의 수질을 악화시킬 가능성이 커지게 된다. 아직 우리 나라는 유류로 오염된 토양에 관한 인식이 미비하여 이 문제의 심각성을 인식하지 못하고 있으나 미국 등은 오염된 토양과 지하수를 처리할 때 생물학적으로 난분해성이고 air stripping 시 BTEX 보다 처리가 잘 안되는 MTBE때문에 상당한 어려움을 겪어오고 있으므로 MTBE에 대한 관심이 많다.¹⁾ 그리고 이런 경우에 폐수처리에서 이용되어 왔던 고급산화법의 하나인 Fenton-oxidation을 in situ로 또는 pump and treat reactor system에서 생물학적 처리와 병행하여 사용하는 것이 적절하다고 주장하였다. 토양 내에 Fenton-oxidation을 적용할 때는 폐수처리에 적용할 때와 달리 오염물질의 존재방식이나 토양 매트릭스의 복잡성 등으로 인해 그 처리 특성이 다르게 나타날 수 있다.

이번 실험에서는 우선 지하수에 오염되었을 경우 Fenton-oxidation 처리 가능성을 살펴보고 그 부산물을 확인하기 위해서 MTBE와 TBA(tertiary butanol)가 포함된 물에서 Fenton-oxidation을 수행하였고, 그 다음으로 토양에 이 두 물질이 포함된 경우 처리가능성, pH, 과산화수소 첨가량, 철이온의 농도가 어떤 영향을 받고 있는지를 알기 위해서 토양에서 Fenton-oxidation을 수행하였다.¹⁵⁾ 이미 Nor-

vak 등은 토양에 MTBE와 ETBE(ethyl tertiary butyl ether)로 오염되었을 때 과산화수소를 첨가하여 이들이 Fenton-oxidation에 의해서 분해가 일어났음을 살펴보았지만 각 인자들에 의한 처리효율의 변화 등은 조사하지 않았고 단지 생물학적인 분해에 미치는 영향만을 살펴보았다.¹⁾

본 실험의 목적은 생물학적으로 난분해성이며 지하수원을 오염시킬 가능성이 큰 MTBE로 인해 토양과 지하수가 오염되었을 경우 과산화수소를 이용하여 산화처리하는 Fenton-oxidation을 적용하여 처리가능성을 살펴보고 비교적 단순한 계인 수계와 복잡한 계인 토양에서의 처리효율을 비교하여 토양에 Fenton-oxidation 적용가능성을 조사하고 영향인자를 살펴보아서 가장 효율적인 처리조건을 찾고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

1) 토양

(1) 토양 A(subsurface soil)

주대상 실험토양은 1997년 8월 중순경에 서울대의대 연구관 별관에서 깊이 1.5~4 m 사이의 토양을 채취하여 그늘에서 건조시킨 후에 2 mm 체에 통과시켰으며 실험하기 전 까지 냉장 보관하였다. 분석한 토양의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다. 토양의 색깔은 밝은 노란색이며 굵은 자갈(입경이 2 mm 이상)이 많았다.

2) 시약

(1) MTBE(methyl tertiary butyl ether, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$): Sigma Chemical Co.(USA) 99.8% HPLC grade 증류수에 녹여서 1000 ppm이 되도록 모액을 만들었다.

(2) TBA(tertiary butyl alcohol, $\text{HOC}(\text{CH}_3)_3$): Sigma Chemical Co.(USA), 99%

Table 1. Characteristics of Soil A

Characteristic	Soil A
Soil texture	sandy loam
Sand (%)	72%
Silt (%)	26%
Clay (%)	4%
pH	7.54
Organic carbon (%)	3.74%
CEC (meq/100 g)	2.2

Table 2. Instruments used in this study

Instrument	Model
Test tube mixer	Chang Shin Scientific Co., C-VT
Centrifugal separator	Hettich Corp., Rotanata/RP
Gas Chromatography	HP 5890
pH meter	Orion Research Inc., EA 940
Shaker	Hotech Instruments Corp. Model 903

(3) Hydrogen peroxide(과산화수소, H_2O_2): Jun-sei.(Japan), 30% first grade

(4) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: Shinyo pure Chemical, first grade

3) 기기

2. 실험방법

1) Soil microcosm 준비

준비한 토양시료를 각각 5 g씩 50 ml vial에 넣은 다음 준비한 1000 ppm($\mu g/ml$) MTBE 용액을 각각 1 ml씩 가하여 마개를 단아서 토양 속의 MTBE 농도를 200 ppm로 만든 후 평형에 도달하도록 약 6시간 이상 방치하였다. 이 vial에 미리 철이온의 농도와 토양 pH를 일정 pH로 조정하도록 1N 황산(H_2SO_4)을 적정량 첨가한 토양원수를 각각 4 ml씩 첨가하여 토양과 물의 비가 1:1가 되도록 하였다.

2) 물에서의 Fenton-oxidation

15 ml의 vial에 1 ml의 MTBE 용액을 넣은 후 실험조건에 따라 철이온의 농도와 pH가 맞춰진 원수를 4 ml 첨가하였다. 이것을 mixing 한 후에 과산화수소를 가한 다음 mixing 하여 30여분이 지난 후 여기서 약 2 ml을 여과시킨 후 여과된 액 1 ml을 취해서 3 ml CS_2 용액에 추출하여 토양시료와 똑같은 조건으로 분석하였다.¹⁾

3) 토양에서의 Fenton-oxidation

준비된 soil microcosm에 각각 실험조건에 따라 autopipette로 과산화수소를 첨가한 후 mixing 하였다(약 1초간). 그리고 reciprocal shaker에서 약 30분간 진동시킨 다음 5 ml의 증류수를 첨가한 다음 강하게 vortexing을 약 10초간 시킨 후 2시간 동안 방치하였다.

4) 휘발성량 추정

MTBE는 휘발성이 매우 높은 물질이고 토양에 흡착능력은 매우 작다. 실험과정 중에 많은 양이 휘발

로 많은 양이 손실될 가능성이 있으므로 휘발성량은 매 실험할 때마다 control를 2개 설정하였는데 하나는 실험과정을 거치지 않고 바로 분석한 것이고 다른 하나는 아무런 처리 없이 실험과정을 똑같이 수행하여 실험과정 중에서 손실되는 휘발량을 계산하였다. 그 결과 약 8~25%가 휘발되는 것으로 나타났다.¹⁾

3. 분석방법

1) 토양시료의 전처리

MTBE & ETBE와 그 부산물 TBA를 측정하기 위한 전처리법은 용매-용매추출법¹⁾을 사용하였다. Soil microcosm을 30분간 실온에서 방치시킨 후에 3 ml을 7 ml vial에 옮긴 후에 30분간 4000 rpm으로 원심 분리하였다. MTBE는 휘발성이 크고 끓는점이 낮으므로 원심분리로 올라간 온도가 실온이 된 후에 여기서 1 ml을 취해서 미리 3 ml의 CS_2 용매가 있는 7 ml의 vial에 옮겼다. 이것을 약 20초간 vortexing 시켜서 수중에 존재하는 MTBE를 용매 추출한 후에 위층의 물을 스포이드로 제거하여 남은 용매층을 GC 분석에 사용하였다.¹⁾

2) MTBE & ETBE 분석법 : GC-FID 분석

시료토양을 위와 같은 방법으로 전처리한 시료를 주입하여 MTBE 농도를 측정하였으며 GC-FID 분석방법은 다음과 같다.¹⁾

- Column : Ultra-2
- Oven temperature : 35°C
- Injection port temperature : 200°C
- Detection temperature : 250°C

3) MTBE & ETBE 분해산물 분석법

MTBE의 산화분해산물은 문헌에 의하면 TBA와 acetone으로 알려져 있어서 분해산물의 GC retention time을 TBA와 acetone retention time과 비교하여 확인하였다.¹⁾

III. 결과 및 고찰

1. 수질실험

지하수에 MTBE와 ETBE로 오염된 경우 Fenton oxidation 적용가능성을 살펴보고²⁾ 이 두 물질의 분해산물은 확인하며 토양특성으로 인한 Fenton oxidation에 효율차이를 비교하기 위하여 수질 실험을 하였다. 수질 실험은 Standard Fenton oxidation을 하였다. 즉 물의 pH를 3으로 맞추고 촉매제인 Fe^{2+} 를 일정하게 4 mM(mmol/l)농도로 첨가하

였으며 그 후에 과산화수소를 일정량 첨가한 후 곧 바로 mixing한 후 약 30분간 방치한 후 추출을 하여 분석하였다. Reaction time은 약 30분간으로 하였는데 이는 Pignatello 등의 연구^{9,10)}에서 수중의 MTBE를 Fenton-oxidation하는 시간이 수분에서 최대 30분으로 나왔으므로 이 시간을 기준으로 실험하였다. 과산화수소를 첨가하면 용액의 색깔이 수분 내에 갈색으로 변하였으며 철의 응집이 일어났다. Norvak 등¹¹⁾은 갈색으로 변한 용액에 다시 과산화수소를 첨가하여도 더 이상 산화가 일어나지 않는 것을 관찰하였고 또한 철을 첨가하지 않았을 때는 MTBE가 과산화수소와 반응하지 않는 것으로 나타났다. 그러므로 처음에는 MTBE 산화를 촉매하기에 충분한 철이 존재할지라도 일단 Fe³⁺로 산화된 후에는 더 이상 Fenton's reagent 형성을 위한 촉매반응을 일으키지 못하는 것으로 보인다.

Table 3과 4는 각각 MTBE와 TBA를 Fenton-oxidation한 후 남아있는 물질의 농도를 조사한 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 MTBE는 acetone과 TBA로 분해되며 acetone은 TBA가 분해되어 발생되는 것임을 알 수 있다. 과산화수소의 첨가량이 많을수록 산화되는 MTBE와 TBA의 양이 증가되고 있고 분해산물인 아세톤과 TBA양도 줄어들고 있음

Table 3. Fenton-oxidation of MTBE in water [Fe(II)=4 mM, pH=3.07]

H ₂ O ₂	1 μ l	2 μ l	3 μ l	4 μ l
Removal of MTBE (%)	73.9	75.9	81.7	82.5
MTBE oxidized (ppm)	82.07	84.21	90.67	91.56
TBA produced (ppm)	4.91	7.46	3.53	3.7

Table 4. Fenton-oxidation of ETBE in water [Fe(II)=4 mM, pH=3.07]

H ₂ O ₂	1 μ l	2 μ l	3 μ l	4 μ l
Removal of ETBE (%)	79.9	77.8	76.5	83.1
ETBE oxidized (ppm)	68.47	66.88	65.82	70.96
TBA produced (ppm)	15.04	5.07	9.56	6.56

Table 5. Fenton oxidation of TBA in water [Fe(II)=4 mM, pH=3.07]

H ₂ O ₂	1 μ l	2 μ l	3 μ l	4 μ l
Removal of TBA (%)	50.65	90.01	100	99.9
TBA oxidized (ppm)	49.9	73.9	80	79.9

을 관찰할 수 있다. 그런 과산화수소량을 증가할 수로 산화되는 물질의 양이 증가하지만 2 μ 이상에는 1 μ 보다 크게 증가하지 않는 것으로 나타났다. 즉 MTBE인 경우에 1 μ 일 때 제거율이 73.9%이고 4배 이상 과산화수소를 첨가하여도 처리율은 약 10%만 증가하였을 뿐이며 ETBE도 약 3%정도로 증가하였을 뿐이다. 이처럼 과산화수소 첨가량을 증가시켜도 제거율이 크게 증가하지 않는 이유를 생각해 보면 우선은 이 반응에서 산화제의 역할을 하는 OH·은 nonelective하므로 처음에는 MTBE와 ETBE만 존재할 때 이들만 분해하였으나 이들 분해로 TBA나 acetone이 생성되면 이들이 이 두 물질과 라디칼에 대한 경쟁반응으로 제거율 증가가 둔화되었다고 추정된다.¹¹⁾ 물질의 분해산물인 TBA도 효율적으로 처리된 것으로 나타났다. 그러므로 이상의 결과로 볼 때 철이온이 충분히 존재하는 지하수가 가솔린 산화제로 오염된 경우에 Fenton-oxidation으로 처리하면 2차 오염물질 생성을 우려하지 않고 효율적으로 제거되는 것으로 나타났다.

2. 토양실험

1) 토양과 물에서의 Fenton-oxidation 효율 비교

조건의 변화에 따라 1 μ 기준으로 보았을 때 토양에서의 처리효율은 변화가 매우 크므로 적절한 비교를 위해서 standard Fenton-oxidation, 즉 물의 pH를 3으로 맞추고 촉매제인 Fe²⁺를 일정하게 4 mM (mmol/l) 농도로 첨가하였으며 그 후에 과산화수소를 일정량 첨가한 후 곧 바로 mixing한 후 약 30분간 방치한 후 추출을 하여 분석하는 것을 기준으로 하여 비교하였다.

이 두 상에서의 제거율은 Table 6에서 나타난 것처럼 1 μ 첨가시에 각각 토양에서는 31.6%이고 물에서는 73.9%로 약 40% 정도의 차이가 났다. 그러나 다른 조건, 즉 철이온이 더 많이 첨가되고 pH가 다른 범위에 있거나 토양의 특성이 다를 때 더 높은 처리효율을 나타내는 경우도 있다.

토양과 물에서 Fenton oxidation 효율이 차이가

Table 6. Comparison of treatment efficiency between soil A and water [pH=3.0, fe=4 mM]

H ₂ O ₂	1 μ l	3 μ l
Removal (%) in Water	73.9	75.9
Removal (%) in Soil A	31.6	44.8

나는 이유는 여러 가지가 있을 수 있다. 우선 토양은 토양과 토양수의 접면에서 과산화수소의 확산이 느리고 또한 토양내에 존재하는 유기물질(soil organic matter: SOM)이 OH·에 대한 경쟁반응이 생겨서 그만큼 처리하고자 하는 물질의 산화율이 감소할 수 있다.¹¹ 둘째, 토양 내에 존재하는 무기 및 유기 반응물들로 인하여 과산화수소가 매우 불안정하며 철이외의 전이금속들이 낮은 산화상태로 존재하면 과산화수소의 분해반응을 일으킬 수 있다.¹⁰ 셋째, 미생물이 과산화수소의 독성을 감소하기 위하여 체외효소를 내보내는데 이것은 과산화수소를 라디칼을 생성하도록 하는 대신에 분해시켜 소비한다.¹¹ 마지막으로, 수중에서의 반응과 비교할 때 토양내 오염물질의 물리적 상태이다. 토양에 흡착되어 있거나 입자로서 존재하면 용액 중에서 일어나는 Fenton 반응이 제한되기 때문이다.

2) pH에 의한 영향

Fenton-oxidation은 pH에 매우 민감한 반응으로 일반적으로 폐수처리시에 적절한 pH의 범위는 3~5이며¹⁰ 토양도 비슷한 2.8에서 4사이로 산성영역에서 처리효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 실험대상인 soil A는 알칼리 토양이므로 원토양 자체의 pH가 7.5 이상으로 알칼리 토양이므로 본래 pH가 4.8인 soil B보다 pH를 산성영역으로 이동하는데 많은 황산용액의 첨가를 요구하였다. 실험방법은 앞에서 언급한 방법대로 하였으며 그 결과는 Fig. 1에서 제시하였다. Fig. 1에서 보면 pH는 제거율에 상당한 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 결과는 다른 실험연구에서와 마찬가지로 4 이하인 영역에서 처리효율이

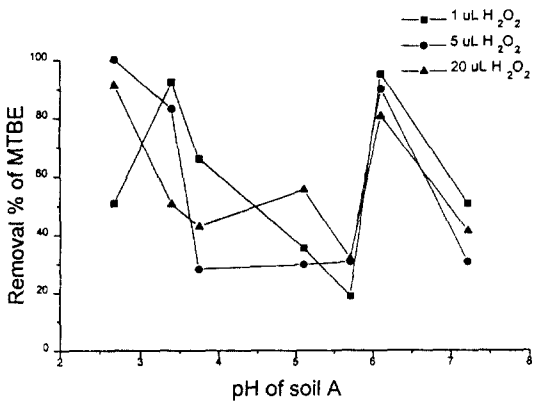


Fig. 1. Effect of pH on the fenton oxidation of MTBE in soil A.

높았고 pH가 더 높아지면서 제거율이 감소하였다. 그러나 특이할 만한 사실은 pH가 6.1 근처에서 처리율이 pH 3~4 때와 같이 90~98%로 나타났다. 토양에서는 중성 pH 영역에서도 Fenton reaction이 일어나 오염물질을 효과적으로 제거한 경우가 있다.⁵⁾ Norvak 등은 그가 연구한 토양에서(환원된 철이 풍부하게 존재) pH 6.5에서도 MTBE가 66%가 제거된 것으로 나타났으며¹¹ Pignatello 등은 Fe III-ligand complex를 이용하여 중성 pH에서 2,4-D와 Metolcachlor를 처리하였을 때 좋은 촉매역할을 하였다. 다른 몇몇 연구자들도 토양이 중성 pH일 때 Fenton-oxidation 처리효율이 어느정도 제한적인 실험을 하였으며 그 효율이 높은 것으로 나타났다.^{7,11} 이와 같은 결과를 볼 때 pH 6 근처에서 높은 제거율을 나타낸 것은 Soil A에 Fe-ligand complex가 존재하여서 이 pH에서도 Fenton-oxidation을 일으킬 수 있다고 추정되나 실지로 분석하지는 하였다. 그러나 이 결과를 근거로 생각해 보면 Fenton 처리를 하기 위해서 꼭 토양을 산성화시키지 않고 중성 근처의 적정 pH에서 실험할 때, 산성 상태에서 처리하는 것과 상응하는 처리효율을 낼 수 있으며 처리공정의 경제성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

3) 철이온 농도에 의한 영향

철이온은 Fenton oxidation에서 촉매역할을 하는 것임으로 매우 중요한 인자임을 추측할 수 있다. 실험결과는 Fig. 2, 3 그리고 4에 나타나 있다. 토양의 pH를 3.22로 똑같이 한 다음 하나는 전혀 철을 첨가하지 않았고 다른 하나는 철을 4 mM(황산철을 녹여서 공급)로 하여서 1, 3, 5, 20, 50, 100, 200 μ의 과산화수소를 첨가하여 실험방법대로 반응시켜서 분

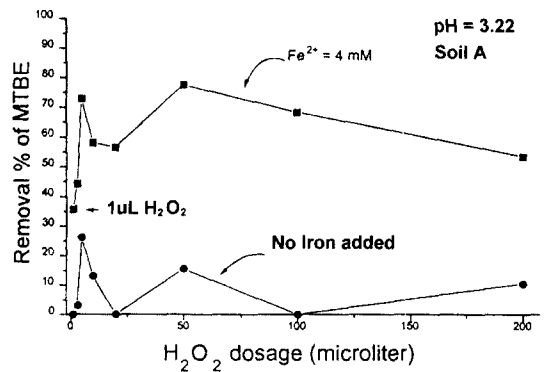
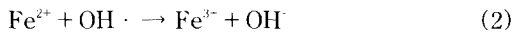
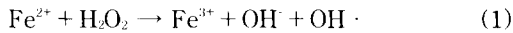


Fig. 2. Effect of iron on fenton oxidation of MTBE in soil A.

석한 결과 Fig. 2에 나타나 있다. 외부에서 철이온을 공급한 경우와 토양자체내에 있는 철이온을 이용하여 반응시켰을 때 제거율의 차이는 모든 과산화수소 첨가범위에서 약 35~60% 정도이다.

그러나 두 선의 경향은 제거율이 증가할 때 같이 증가하고 과산화수소 첨가량이 5 μl 기준으로 treatment stoichiometry(moles H₂O₂ consumed/moles substrate degraded) 철을 첨가한 경우 10.4정도이며 철을 첨가하지 않은 경우는 29.4로 나타나 일정량의 MTBE를 분해하기 위해서 일정량의 과산화수소를 분해하기 위해서 과산화수소의 소모량이 약 3배로 나타났다. Fig. 5만을 보았을 때 철이온이 미치는 영향을 찾기 쉽지 않으나 이 자료를 다시 H₂O₂/Fe²⁺와 제거율과의 관계로 놓았을 때(Table 7) 이론적인 값 0.5를 중심으로 적정 H₂O₂/Fe²⁺ 범위가 존재한다는 것을 알 수 있다.

다음 식에 의하면 H₂O₂/Fe²⁺는 이론적으로 0.5이다.¹⁰⁾



실험에서 적정 범위는 0.6에서 2.3 사이로 나타났다. 즉 과산화수소와 철의 몰비가 이 범위에 들 때 가장 높은 제거율을 나타내었다.

4) 과산화수소 양에 의한 영향

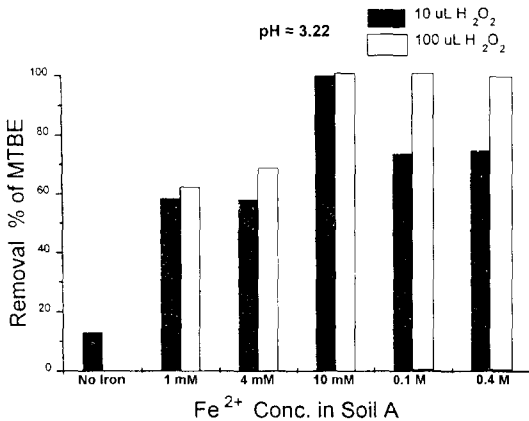
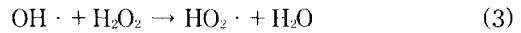


Fig. 3. Effect of iron on fenton oxidation of MTBE in soil A.

과산화수소 주입량에 따른 제거율의 변화를 살펴 보면 Fig. 4과 같다. 먼저 둘의 pH의 차이로 일정한 과산화수소주입량 당 제거율은 차이가 나지만 둘다 과산화수소 증가량에 따른 변화는 비슷한 것으로 나타났다. 적정 과산화수소량은 처리공정의 경제성을 위해서 매우 중요하다. 5 μl와 10 μl 주입시 가장 경제적이고 효율적인 것으로 나타났다. 각각의 H₂O₂/Fe²⁺의 비를 구하면 5.7(pH=3.0)과 1.1(pH 3.22)정도가 나왔다. 이는 이론적인 양에 크게 벗어나지 않는 범위이다. 다시 한번 적정 H₂O₂/Fe²⁺ 비에서 가장 높은 제거율을 나타내고 그 범위 밖에서는 같은 조건이고 과산화수소 주입량을 증가시킬지라도 제거율이 크게 증진되지 아니하고 오히려 감소함을 알 수 있다.

철에 비해서 지나치게 과산화수소량이 작으면 과산화수소분해반응이 첨가된 과산화수소만큼 일어나지 않게 되고 철에 비해서 지나치게 과산화수소량이 많으면 식 (3)에 의해서 상대적으로 산화력이 약한 perhydroxyl radical이 생성됨을 알 수 있다.¹⁰⁾



그러므로 가장 경제적이고 효율적인 과산화수소의 양을 찾기 위해서 각각의 조건에 따라 적절한 H₂O₂/Fe²⁺ 범위를 먼저 찾는 것이 적당하다고 고려된다. 이 비는 pH에 따라서 토양에 따라서 변하지만 이론적인 값에서 크게 벗어나지 않는 것으로 보인다.

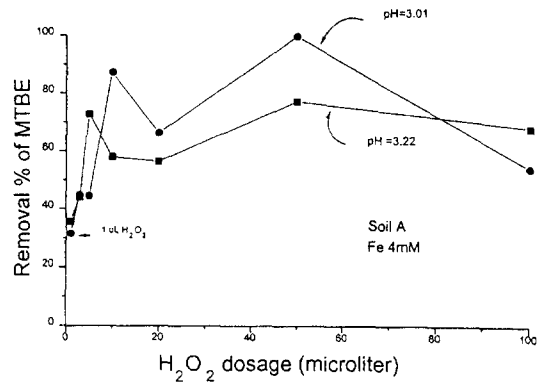


Fig. 4. Effect of H₂O₂ dosage on chemical oxidation of MTBE in soil A.

Table 7. The effect H₂O₂/Fe²⁺ on the removal of MTBE [pH=3.22, Soil A]

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0.06	0.22	0.6	2.2	2.3	5.7	22.9	57.3	229
Removal % of MTBE	74.65	73.59	98.73	100	100	58.01	58.43	68.26	62.21

V. 결 론

참고문헌

본 연구는 가솔린에 oxygenate로 첨가되는 MTBE와 ETBE가 포함된 토양과 지하수에 고급 산화공정인 Fenton oxidation을 적용하기 위해서 토양과 물에서 산화 분해산물과 영향인자와 제거율을 연구하였다. 토양의 Fenton-oxidation 적용시 토양의 pH, 과산화수소의 첨가량, Fe^{2+} 첨가여부, 철(Fe^{2+}) 함량이 처리효율에 어떠한 영향을 미치는 평가하였고 가장 효율적인 처리 조건이 되는 parameter와 그 parameter의 적정범위를 찾고자 하였으며 결과는 다음과 같다.

1. MTBE가 산화분해하면 TBA가 생성되고 그 TBA가 계속 분해되어 acetone이 생성되는 것임을 알 수 있었다.

2. 토양과 water system에서 Fenton-oxidation 효율은 큰 차이가 있었다. 토양은 매우 복잡한 계(system)이고 $OH \cdot$ 를 소모하는 유기물질이 존재하며 과산화수소가 혼합하는 데 많은 입자들로 인하여 확산하는데 장애를 받으며 또한 토양 내에 망간 등의 금속이 과산화수소를 산화 소모함으로 똑같은 양의 과산화수소를 첨가할 때 제거율이 낮은 것으로 나타났다.

3. 토양에서의 Fenton oxidation은 폐수의 Fenton oxidation 때와 마찬가지로 pH에 많은 영향을 받으며 낮은 pH에서 처리가 잘 되는 것으로 나타났다.

4. 토양에는 물과는 달리 원래 상당한 양의 Fe를 포함하고 있다. 이번 실험의 결과, 철이 첨가되면 토양에서 펜톤 산화의 효율이 증대되었으며, 외부에서 철을 첨가하지 않아도 토양자체의 철에 의해서 Fenton reaction이 일어날 수 있다는 것이 밝혀졌다.

5. 가장 적절한 철이온과 과산화수소량을 결정하는 parameter로서 H_2O_2/Fe^{2+} 가 적당하다고 나타났다. 실험결과 H_2O_2/Fe^{2+} 와 제거율과의 관계로 놓았을 때 이론적인 값 0.5를 중심으로 적정 H_2O_2/Fe^{2+} 범위가 존재한다는 것을 알 수 있으며 그 범위는 0.6에서 2.3 사이로 나타났다.

6. 과산화수소 주입량이 Fenton-oxidation에 미치는 영향을 평가하였다. H_2O_2/Fe^{2+} 비를 구하면 5.7(pH 3.0)과 1.1(pH 3.22)정도가 나왔다. 이는 이론적인 값에 크게 벗어나지 않는 범위이다.

7. 결과적으로 Fenton oxidation 처리법은 토양과 지하수에 난분해성인 물질인 MTBE로 오염되었을 경우에 매우 효율적인 처리 방법으로 나타났다.

- 1) C.K. Yeh and J.T. Norvak : The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils. *Water Environmental Research*, **67**(5), 828-834, 1995.
- 2) P.J. Sauillace, J.S. Zogorski, W.G. Wilber and C.V. Price : Preliminary Assessment of Occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United states, 1993~1994. *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), 1721-1730, 1996.
- 3) C.K. Yeh and J.T. Norvak : anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils. *Water Environmental Research*, **66**(5), 744-752, 1994.
- 4) J.M. Sufllta and M.R. Mormile : Anaerobic biodegradation of Known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. *Environ. Sci. Technol.*, **27**(5), 976-978, 1993.
- 5) M.R. Mormile, S. Liu and J.M. Sufllta : Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to Multiple sites and redox conditions. *Environ.Sci.Technol.*, **28**(9), 1727-1732, 1992.
- 6) J.M. Sufllta and M.R. Mormile : Anaerobic Biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. *Environ. Sci. Technol.*, **27**(5), 967-978, 1993.
- 7) J.X. Ravlkumar and M.D. Gurol : Chemical oxidations of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 394-400, 1994.
- 8) S.W. Leung, R.J. Watts and G.C. Miller : Degradation of perchloroethylene by Fenton's reagent : speciation and pathway. *J. Environ. Qual.*, **21**, 377-381, 1992.
- 9) J.J. Pignatello and K. Baehr : Ferric complexes as catalysts for Fenton degradation of 2,4-D and Metolcachlor in soil. *J. Environ. Qual.*, **23**, 365-375, 1994.
- 10) 오동규 : 펜던치약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리, 인하대학교 화학공학과 박사논문, 1993.
- 11) P.K.C. Kakarla and R.J. Watts : Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. *J. of Environment Engineering*, 11-17, 1997.
- 12) N.C. Brady : The nature and properties of soils. MacMillan Publish in company, 1990.
- 13) 환경부 : 토양오염공정시험방법, 동화기술, 1996.
- 14) 농업진흥청 농업기술 연구소, 토양화학분석법(토양, 식물체, 토양미생물), 1988.
- 15) R.J. Watts, M.H.D. Udell and R.M. Monsed : Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils. *Water Environ. Res.*, **65**, 839-844, 1993.