

Modified Fenton Reaction과 Fenton-like Reaction을 이용한 화약류 오염 토양/지하수의 처리에 관한 연구

허정욱 · 서승원 · 김민경 · 공성호[†]

한양대학교 화학공학과
133-791 서울시 성동구 행당동 17
(2004년 8월 25일 접수, 2004년 12월 30일 채택)

A Study on Remediation of Explosives-Contaminated Soil/Ground Water using Modified Fenton Reaction and Fenton-like Reaction

Jung-Wook Hur, Seung-Won Seo, Min-Kyoung Kim and Sung-Ho Kong[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17, Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
(Received 25 August 2004; accepted 30 December 2004)

요 약

본 실험은 TNT 오염토양의 효율적 제거를 위한 화학적 처리기술 개발을 목적으로 다양한 Fenton reaction 적용성에 관해 고찰하였다. 기존 Fenton reaction은 낮은 pH 요구성을 가지는 단점이 있고 천연토양은 pH에 대한 buffering capacity를 가지고 있으므로 그 적용성이 미약하였다. 이에 중성 pH에서도 효율적으로 Fenton reaction을 유도할 수 있는 modified Fenton reaction을 본 실험에 적용하였다. 또한, 천연 토양 내 다양한 철광석을 철이온 대신 사용함으로써 철슬러지의 발생의 최소화를 위한 Fenton-like reaction의 적용 기능성에 대하여 검토하여 보았다. 실험결과는 오염토양의 기존 Fenton reaction 제거효율은 약 20시간 후 pH 3에서 93%이며 반면 pH 7에서는 21%만을 보였다. 한편, TNT 오염 수용액 처리에 철이온과 5종의 chelating agent를 투입한 실험에서는 24시간 반응 후 pH 7에서 NTA-Fe의 경우가 87%로 그 효율이 가장 우수하였고 citrate-Fe 46%, EDTA-Fe 71%, oxalate-Fe 64%, acetate-Fe 37%의 각각의 제거 효율을 나타내었다. 또한, TNT 오염 수용액 처리에 3종의 철광석으로 Fenton-like reaction을 적용한 경우, pH 3에서 24시간 후 goethite 33%, hematite 40%, magnetite 40%의 처리효율을 보였고, pH 7인 경우 goethite 28%, hematite 34%, magnetite에서는 36%의 처리효율을 보였다. 게다가, 성능이 우수한 chelating agent 3종과 2종의 철광석을 이용한 복합처리 실험에서는 magnetite 경우 pH 7에서 NTA 79%, oxalate 59%, EDTA 14%의 제거효율이 측정되었고, hematite 경우 NTA 73%, oxalate 25% 그리고 EDTA 19%의 처리효율을 얻었다. 결론적으로 철광석과 modified fenton reaction의 복합처리의 경우 처리 기간 등의 운영인자를 확보할 경우 효율적으로 TNT 오염토양에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – There have been large areas of soil contaminated with high levels of explosives. For this experimental work, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) was tested as a representative explosive contaminant of concern in both aqueous and soil samples and its removal was evaluated using three different chemical treatment methods: 1) the classical Fenton reaction which utilizes hydrogen peroxide (H_2O_2) and soluble iron at pH less than 3; 2) a modified Fenton reaction which utilizes chelating agents, H_2O_2 , and soluble iron at pH 7; and 3) a Fenton-like process which utilizes iron minerals instead of soluble iron and H_2O_2 , generating a hydroxyl radical. Using classic Fenton reaction, 93% of TNT was removed in 20 h at pH 3 (soil spiked with 300 mg/L of TNT, 3% H_2O_2 and 1mM Fe(III)), whereas 21% removed at pH 7. The modified Fenton reaction, using nitrilotriacetic acid (NTA), oxalate, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), acetate and citrate as representative chelating agents, was tested with 3% H_2O_2 at pH 7 for 24 h. Results showed the TNT removal in the order of NTA, EDTA, oxalate, citrate and acetate, with the removal efficiency of 87%, 71%, 64%, 46%, and 37%, respectively, suggesting NTA as the most effective chelating agent. The Fenton-like reaction was performed with water contaminated with 100 mg/L TNT and soil contaminated with 300 mg/L TNT, respectively, using 3% H_2O_2 and such iron minerals as goethite, magnetite, and hematite. In the goethite-water system, 33% of TNT was removed at pH 3 whereas 28% removed at pH 7. In the magnetite-water system, 40% of TNT was removed at pH 3 whereas 36%

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shkong@hanyang.ac.kr

[‡]이 논문은 한양대학교 문세기 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

removed at pH 7. In the hematite-water system, 40% of TNT was removed at pH 3 whereas 34% removed at pH 7. For further experiments combining the modified Fenton reaction with the Fenton-like reaction, NTA, EDTA, and oxalate were selected with the natural iron minerals, magnetite and hematite at pH 7, based on the results from the modified Fenton reaction. As results, in case magnetite was used, 79%, 59%, and 14% of TNT was removed when NTA, oxalate, and EDTA used, respectively, whereas 73%, 25%, and 19% removed in case of hematite, when NTA, oxalate, and EDTA used, respectively.

Key words: Modified Fenton Reaction, Fenton-Like Reaction, TNT, Chelating Agents, Neutral pH

1. 서 론

니트로계 방향족 화합물(nitroaromatic compounds, NACs)은 폭약, 염료, 중합 첨가제, 농약, 의약품 등 다양한 용도로 사용되고 있어 산업적으로 그 중요성이 크게 대두되고 있다. 특히, 화약류 제조에 있어서는 이와 같은 니트로계 방향족 화합물이 주된 재료로 사용되었으며, 여러 나라에서 다양한 이유로 발생한 국지적 전쟁으로 인하여 자연계로 유출되었고, 자국보호를 위한 군사훈련 등의 목적으로 막대한 양이 무절제하게 사용되어 지하수 및 토양을 오염시켜 왔다. 게다가, 제 2차 세계대전이 끝난 후에 여러 국가에서 수십만 톤의 사용할 수 없는 화약류가 환경에 미치는 영향이 고려되지 않은 채 해양투기, 지하매장, 또는 노천소각 등으로 폐기됨으로써 그 오염이 심화되었다.

니트로계 방향족 화합물은 화학 구조적으로 난분해성 물질일 뿐만 아니라, 그 자체의 독성이 강하여 자연계로 방출될 경우 인간 및 생태계에 치명적인 영향을 줄 가능성이 있다. 대표적인 화약류로 분류되어 있는 2,4,6-trinitrotoluene(TNT)은 가장 산화된 형태의 니트로계 방향족 화합물의 하나이며, 그 자체 독성은 미국 EPA에서 class c 등급의 발암물질로 규정하고 있다. 이 물질은 미생물 혹은 포유류 세포에 대하여 세포 화학적 및 유전독성이 있는 frame-shift 변이물질로 보고되고 있으며 그 예로 24개월 동안 매일 2 mg 이상의 TNT가 투여된 설치류에서 신장의 색소퇴적물 증가와 골수의 섬유조직 과다증식(bone marrow fibrosis), 체중 감소증, 비정상적인 세포분열 등을 유발한다는 연구결과가 보고되어 있으며[1], 또한, TNT 생산 공장에서 피부 및 호흡기를 통하여 TNT에 노출된 공장근로자 혈액에서 hemoglobin 변형이 발생하는 등 오염피해 사실이 보고된 바 있다[2]. 더구나 TNT의 중간 분해물질도 자체 독성을 지니고 있어 소량으로도 하천, 호수 및 토양 내 생태계에 악영향을 미친다[3]. 이와 같은 생태계에 대한 독성효과로 인하여 미국 EPA(U.S. environmental protection agency)에서는 TNT를 우선처리대상 화합물(priority pollutants)로 분류해 관리해 오고 있으며[4], 음용수 내 TNT 수질기준은 0.002 mg/L 이하로 엄격하게 규제되고 있다. 따라서 사람들의 건강과 안전을 위해서 TNT로 오염된 토양, 지표수와 지하수를 정화할 필요성이 대두되고 있다.

TNT는 다루기 어려운 화합물이므로 이의 신속한 분해를 위해서 새로운 처리 기술이 도입이 요구된다. 따라서 고도처리산화기술(advanced oxidation processes, AOPs)의 이용은 단 기간 내에 TNT를 분해할 수 있는 새로운 수단이다. 이전 연구에서의 고도처리산화기술은 catalytic ozonation[5], UV/ozone system[6], titanium dioxide (TiO₂)-mediated photocatalysis system[4,7]와 Fenton's reagent[8] 등의 연구가 수행되었다.

본 연구에서는 TNT와 그것의 중간생성물들을 빠르고 효과적으로 분해하기 위한 방법으로 AOPs 기법 중 하나인 Fenton's reagent의 사용을 적용하여 보았다. 이는 in-situ injection과 pump and treat

기술을 사용하여 오염된 지표수와 지하수를 처리하는데 이용 가능할 뿐만 아니라 상기의 AOPs 들과는 달리 직접 오염된 토양을 처리할 수 있는 특징을 가지고 있지만, 기존 Fenton 반응에서 높은 제거효율의 유지를 위해 요구되어진 낮은 pH는 현장에서 지속적으로 적용하기 어려운 단점이 있다. 따라서, 중성 pH에서도 높은 제거효율을 적용시키기 위해 chelating agents를 투입하여 철이온의 안정성을 향상시킨 modified Fenton reaction의 적용성도 수행하였다. 게다가, 기존의 Fenton 반응 적용시 후처리단계인 중화과정에서 철이온이 다량의 철슬러지로 발생되어지는 단점을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 여러 가지 종류의 철광석을 이용하여 Fenton-like reaction을 적용함으로써 철이온을 대체할 수 있는 가능성을 비교해 보았다. 이로써, 상기에 실험된 3가지 종류의 화학적 처리기법을 적용하여 도출된 결과를 토대로 하여 각각의 장점들을 모두 적용시키고, 현장에서 가장 효율적으로 적용할 수 있는 기법을 개발하기 위하여 복합적인 Fenton reaction 실험을 수행하였다.

2,4,6-Trinitrotoluene은 환경으로부터 자연적으로 발생되지 않고 제조된 노란색의 무색 고체 화합물이다. TNT는 sulfuric acid와 nitric acid의 혼합물과 toluene의 조합으로 인해서 만들어진 것이다. 이러한 2,4,6-trinitrotoluene의 다른 이름으로는 symtrinitrotoluene, TNT와 1-methyl-2,4,6-trinitrotoluene이 있다. 2,4,6-trinitrotoluene은 상업적으로 사용할 수 없으며, 화약 제조장, 병기창, 병기 폐기장 및 사격장 등으로 사용 용도가 제한적이다. Table 1은 TNT의 물리, 화학적 특성을 나타낸다.

1-1. Classic Fenton reaction

이미 백여 년전 Fenton[9]에 의해 발견된 Fenton reaction은 현재 까지도 산화공정에 사용되어지고 있다. 1930년대에 Haber와 Weiss[10]

Table 1. Summary of Physical-Chemical Properties of TNT

CAS No.	118-96-7
Molecular weight	227.13
Color	yellow-white
State.	Monoclinic needles
Melting point	80.1 °C
Boiling point	240 °C
Odor	Odorless
Solubility	130 mg/L in water at 20 °C; soluble in acetone, benzene, alcohol and ether
Partition coefficients	
Log K _{ow}	1.60; 2.2(measured), 2.7(estimated)
K _{oc}	300(estimated), 1,100(measured)
Vapor pressure (at 20 °C)	1.99E-04 mmHg
Henry's Law constant (at 20 °C)	4.57E-07 atm m ³ /mole
Conversion factors	1 ppm=9.28 mg/m ³ 1 mg/m ³ =0.108 ppm

Source: ATSDR (1995)

에 의해 Fenton reaction의 주산화제로 제시된 hydroxyl radical(OH·)은 기본적으로 다음과 같은 식에서 발생되어진다.



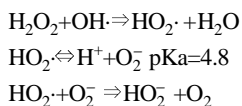
Hydroxyl radical는 아주 강력한 산화제 중에 하나이며, standard redox potential(E^0)는 -2.8 Volts이고 OH·의 다른 유기 화합물과의 반응 속도는 약 10^9 - $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이다[11]. 유기 화합물이 같이 존재할 때 OH·은 수소원자 제거 반응(H abstraction reaction) 혹은 전자친화적 첨가 반응(electrophilic addition reaction)을 진행시킬 수 있다. 따라서 OH·는 이론적으로 TNT와 같은 nitro-substituted aromatics 뿐만 아니라 chlorinated aromatic, alkene과 aliphatics를 포함한 유해한 유기 화합물을 산화시키는 능력을 가지고 있다.

1-2. Modified Fenton reaction

Classical Fenton reaction은 분해효율이 가장 우수하기는 하지만, 과산화수소에서 hydroxyl radical을 발생시키기 위한 촉매제인 철이온이 안정화되는 pH는 3-4이고 pH 5 이상에서는 철염이 생성되어 침전되므로 산화 반응력이 크게 떨어진다. 따라서 철이온을 중성 pH 영역에서 안정화시키기 위한 방법으로 철이온과 함께 착체의 활성도[20]에 바탕을 두어 선정된 EDTA, NTA, Oxalate 등의 Ligand를 주입하여 비교적 안정한 철착체를 형성하게 하고, 이 철착체는 수용액상에서 철이온과 같은 촉매 역할을 수행함으로써 Fenton reaction의 활용범위를 중성 pH(6-9) 또는 그 이상까지 넓힐 수 있다[12].

또 다른 최근의 연구에서는 modified Fenton reaction 공정 중 산화제인 hydroxyl radical(OH·)이 단독으로 사용되었을 경우보다, 이 과정 중에서 생성되는 환원제(superoxide anion(O_2^-), hydroperoxide anion(HO_2^-) 등)가 동시에 존재하며 이들의 경쟁반응에 의해 오염원 제거효율에 영향을 미칠 수 있음을 밝혀내었다.

Modified Fenton system에서는 이전의 식 (1)에서의 hydroxyl radical을 생성하는 반응 이외에 다음과 같은 반응이 가속화된다.



1-3. Fenton-like reaction

본 실험에서는 Fenton reaction을 오염된 토양에 적용시킬 경우 일반적으로 토양 속의 3-5%의 철광석이 사용된다. 이를 이용하면 철 슬러지의 발생을 줄일 수 있을 것으로 기대되며, 경제적으로도 도움이 될 수 있을 것으로 기대된다. 철광석을 철이온 대신 투입 사용하는 방법을 검토하기 위하여 수용액 상에서 goethite, hematite, magnetite를 사용한 Fenton-like reaction을 수행하였다. 이러한 철광석을 사용한 여러 실험에서는 산화반응의 2가지 mechanism이 제시되어 있다. 첫째는 철광석 속의 철이 녹아서 이온상태로 반응한다는 것이고, 둘째로는 철광석 표면에서 전자교환에 의한 Fenton-like reaction에 의해 반응이 진행된다는 경우이다. Watts 등[13]은 표면 반응이 우세하다고 하였고, Kitajima 등[14]은 다음의 반응식을 제안하였다.



여기서, S는 철광석의 표면이며, S⁺는 철광석 표면 중 산화된 지역

을 의미한다. 따라서 철광석의 표면적이나 접촉시간 등이 반응속도를 결정하는 중요한 요소가 된다.

이러한 Fenton-like reaction은 기존 전통적인 처리기법에서의 야기되어지는 단점인 다량의 철 슬러지의 발생을 막을 수 있으며, 철광석의 반영구적인 사용이 가능함에 따라 처리비용을 줄이게 할 수 있다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 실험 재료

본 연구에 사용된 2,4,6-trinitrotoluene은 환경부의 도움으로 국방부의 구매승인을 얻어 (주)한화에서 구입하였고, FeSO₄, FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃와 modified Fenton reaction 실험에 chelating agents로 사용된 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA, 99%)는 Aldrich Co. (Milwaukee, USA)사에서 구입하였으며, nitrilotriacetic acid(NTA, 99%)는 Acros사, goethite(α -FeOOH), magnetite(Fe₃O₄), hematite(Fe₂O₃), 2-methyl-2-propanol(99.5%), chloroform은 Aldrich Co.(Milwaukee, USA)에서 구입하였다. 또한, hydrogen peroxide(35%), hexane(95%), sodium oxalate(99%)는 Junsei. Co.(Tokyo, Japan)사에서 구입되었고, sodium acetate trihydrate(98%)는 Shinyo Pure Chemical Co.(Osaka, Japan)로부터 구입 사용되었다.

2-2. 실험 방법

2-2-1. 인공으로 오염된 수용액 및 토양의 제조

2,4,6-trinitrotoluene의 물에 대한 용해도가 상대적으로 낮으므로 오염을 위해 사용된 용매는 acetone을 사용하였으며, 정확한 오염농도를 맞추어주기 위하여 10,000 mg-TNT/L-acetone의 stock solution을 제조하여 사용하였으며, 인공오염 수용액의 경우 stock solution을 초순수로 희석하여 100 mg-TNT/L-water를 제조하였다.

인공 오염토양의 경우, 역시 acetone에 TNT를 녹인 후 세척된 모래에 오염시킨 후 acetone을 자연건조 시켜 300 mg-TNT/kg-soil을 제조하였다. 인공오염토양을 제조시 대기 중으로 오염물이 휘발되는 경우를 조사하여 보았으나 토양에 잔류된 TNT는 95% 이상이였다.

모든 실험에서 사용된 수용액의 제조는 millipore system을 사용하여 18 m Ω -cm까지 정화된 증류수를 사용하였다. 본 실험에서의 중요한 변수 중 하나인 pH의 조절을 위한 용액은 1 N H₂SO₄와 1 N NaOH를 사용하였다. 각 실험은 회분식 반응기에서 실험했으며, jar-tester를 이용하여 용액을 균등하게 stirring 하여 주었다. 대조군으로 모든 control 실험의 용액은 정화된 증류수만을 사용하여 제조하였다. 일반적으로 반응이 시작된 이후, 일정한 반응 시간에 맞추어 각 반응기로부터 5 ml의 sample을 얻은 후 강산인 H₂SO₄ 50 μ l를 첨가함으로써 pH를 2 이하로 조정하여 H₂O₂를 용액 내에서 안정화시킴으로 과산화수소분해 반응을 저하시켰다. Sample과 동일한 5 ml의 추출제(hexane)를 첨가한 후 2분간 vortex-mixer를 사용하여 추출제와 용액이 충분히 접촉하도록 하였다. 이렇게 추출된 TNT는 GC-ECD를 이용 분석하였다. 또한, 용출된 증류수 분석은 ICP-MS를 이용하였다.

2-2-2. Classical Fenton reaction

TNT의 전통적인 Fenton 반응에 의한 분해 가능성을 확인하기 위한 본 실험에서는 TNT로 오염된 수용액의 경우와 토양의 경우에 대해서 각각 실험하였다.

① 수용액인 경우: TNT(100 mg-TNT/L-water)로 오염된 수용액에서 Fe(II)와 Fe(III)의 처리 효율을 비교하기 위해서 3 mM Fe(II)와 Fe(III)을 각각 3 wt%의 H₂O₂와 주입하여 pH 3과 7에서 Fenton 반응을 진행시켰다. Sampling 시간은 반응 시작 후, 초기에는 급격하게 반응이 진행되므로 30분 단위로 하고 그 이후 1, 2, 3시간 간격으로 하였으며, 모든 실험에서 균일하게 조정되었다.

② 토양인 경우: TNT(300 mg-TNT/kg-soil)로 오염된 토양의 경우도 마찬가지로 오염된 토양 100 g에 Fenton reagents(1 mM Fe(III)+3 wt% H₂O₂) 400 mL를 주입하여 반응을 시작한 후 동일한 시간에 맞추어 sample을 얻어 같은 방법으로 추출하였다. 오염된 토양의 경우 Fe(III)는 인공오염토양에 흡착된 오염물의 탈착에 효과가 있음이 제안되었으므로 Fe(II) 대신 Fe(III)을 사용하였다[12].

2-2-3. Modified Fenton reaction

TNT(100 mg TNT/L water)로 오염된 수용액에서 Fe(II)과 이루는 chelating agents로 nitrilotriacetic acid(NTA), ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), sodium oxalate, sodium acetate, sodium citrate를 사용하였다. 각각의 chelating agents의 처리 효율을 알아보기 위해서 pH 3, 7로 조정하였으며, 모든 반응시간은 24시간으로 하였다. 각각의 철이온과 ligand의 배합비는 3 mol : 9 mol로 조정하였다.

2-2-4. Fenton-like reaction

자연 토양 내에는 약 5%의 철광석[15]이 함유되어 있는 것으로 알려져 있으므로 Fenton reaction에 필요한 iron ion 대신 고형의 5%의 철광석(goethite, magnetite, hematite)으로 투입하였으며, H₂O₂ 3 wt%를 주입하여 Fenton-like reaction을 유도하였다. 오염된 수용액(100 mg-TNT/L-water)의 경우 pH 3, 7에서 24시간 동안 반응시켜 sampling 시간에 따라 sample을 추출하여 분석하였다. 오염된 토양(300 mg-TNT/kg-soil)의 경우 pH 3에서 24시간 동안 반응시켜 sample을 얻어 추출하여 분석하였다.

2-2-5. Combining Fenton-like reaction and modified Fenton reaction

본 실험에서는 Fenton-like reaction, modified Fenton reaction의 장점을 조합하여 현장에서 적용 가능한 처리 기법 개발을 위하여 다음의 실험을 수행하게 되었다. 이 실험에서 pH는 7로 조정하였으며, 철촉매는 5%의 철광석(magnetite, Hematite)을 사용하였으며, chelating agents는 NTA, EDTA 그리고 oxalate를 사용하였으며 이때의 철광석과 ligand의 몰비는 1 : 3으로 투입하였다. 오염토양 농도는 300 mg-TNT/kg-soil을 사용하였으며, H₂O₂의 농도는 3 wt%로 하여 24시간 동안 반응시켰다.

2-3. Chemical analysis

수용액과 토양에 오염된 TNT는 EPA Method 8330에 의거하여 hexane으로 추출하였다. TNT의 농도분석은 EPA Method 8095에 의해서 전자포획 검출기(electron capture detector, ECD)가 장착된 HP-6890 Gas Chromatography를 사용하였으며, 0.53 μm(i.d)-6 m RTX-TNT column을 사용하였고, oven의 초기온도는 80°C이며 승온 속도는 180°C까지는 10°C/min이었고 이후 30°C/min으로 승온시켜 최종온도를 300°C로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. Classical Fenton reaction

본 실험은 TNT로 오염된 수용액에서 classical Fenton reaction에 화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

의하여 분해 가능성을 확인하기 위해서 실험하였다. Fig. 1(a)는 3 w/v% H₂O₂와 3 mM의 ferrous ion(Fe(II))와 ferric ion(Fe(III))을 각각 촉매로 사용했을 경우 classical Fenton 반응에 의한 TNT 제거 효율을 나타낸 것이다. Fe(II) system에서는 pH 3에서 24시간 동안 95% 이상의 TNT 제거 효율을 보였다. Fe(III) system에서는 같은 시간과 조건에서 83%의 분해율을 나타내었다. Burbano 등[16]은 MTBE의 분해에서 이와 비슷한 결과를 관찰하였다. 그는 1시간 이내에 Fe(II) system에서 MTBE의 제거 효율은 97%라고 보고하였다.

Fe(II) system과 Fe(III) system에서 pH 3에서 7로 조정하였을 경우(Fig. 1(b)), TNT의 제거 효율은 10% 미만으로 현저하게 낮아졌다. 본 실험에서의 반응기 내에서 반응은 control 반응기에서와 크게 차이가 없었다. 이는 pH 4 이상에서 용액으로부터 철 촉매가 침

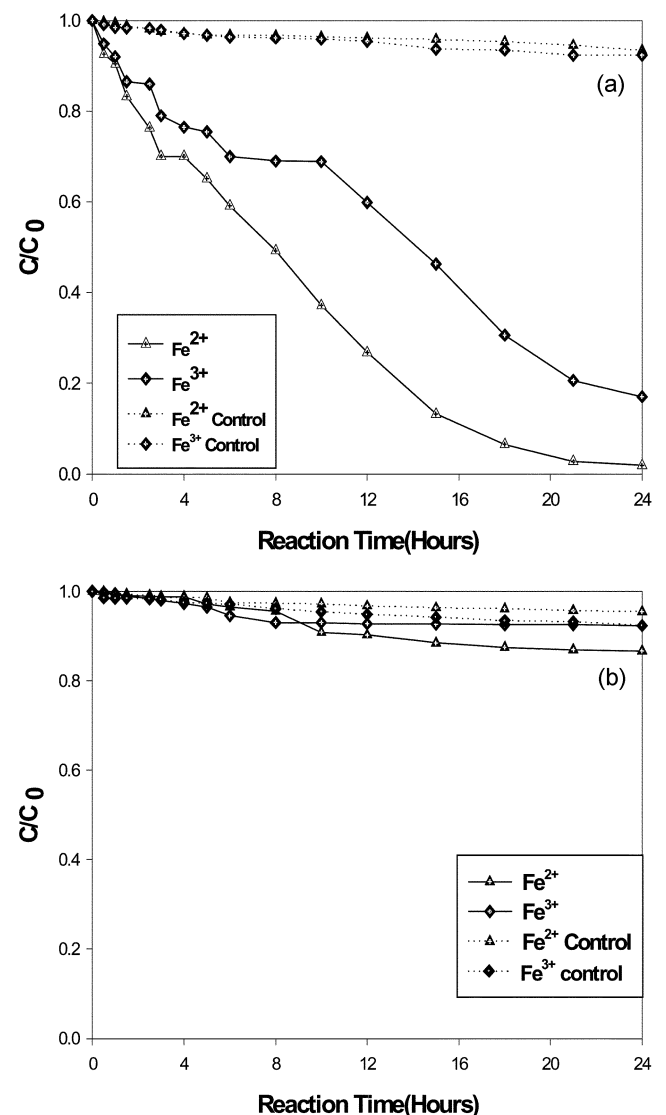


Fig. 1. (a). The effect of Fe²⁺ or Fe³⁺ on degradation of TNT by Classical Fenton reagent. Initial TNT concentration of water was 100 mg-TNT/L-water. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, and 3 mM Fe²⁺, or Fe³⁺ at pH 3, (b) The effect of Fe²⁺ or Fe³⁺ on degradation of TNT by classical Fenton reagent. Initial TNT concentration of water was 100 mg-TNT/L-water. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, and 3 mM Fe²⁺, or Fe³⁺ at pH 7.

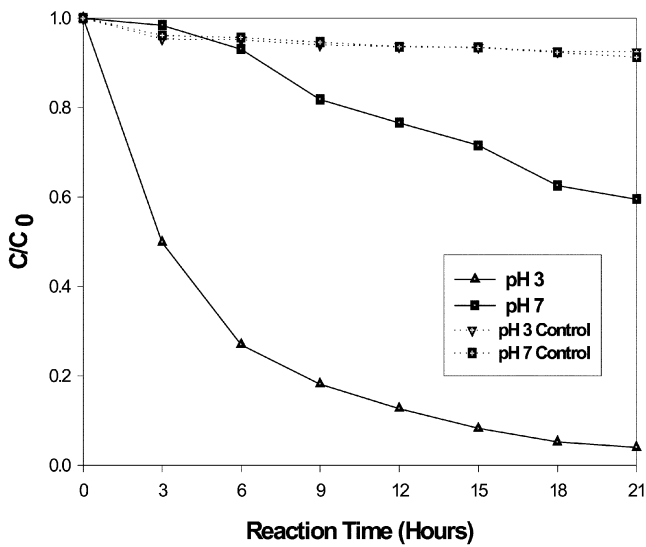


Fig. 2. Effect of pHs on classical fenton degradation of TNT contaminated sand. Initial TNT concentration of sand was 300 mg-TNT/kg-soil. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, and 1 mM Fe³⁺ at pH 3 and 7.

전되어서 H₂O₂와 반응하여 OH·를 생성시킬 수 없기 때문에 오염물 에 대한 제거 효율을 아주 감소하게 된다.

TNT로 오염된 토양의 경우 3%의 H₂O₂와 1 mM의 Fe(III)을 pH 3 과 7에서 21시간 동안 반응시킨 것을 Fig. 2에 나타내었다. pH 3에 서는 93%의 제거 효율을 보였고, pH 7에서는 41%의 분해율을 나 타내었다. 이는 Watts 등[17]의 연구에서 오염된 토양서 PCP의 제 거가 pH 2-3에서 철 이온을 이용한 Fenton reagent에 의해서 일어 난다는 것과 일치한다. 또한, Watts 등[18]은 토양의 batch 실험에서 흡착된 hexachlorobenzene의 분해를 증진시키기 위해서 철 이온과 H₂O₂를 이용 가능하다는 것을 밝혀내었다.

이러한 Watts 등[17-18]의 연구로부터 오염된 토양에서의 Fenton's reagent의 적용은 실제로 가능성이 많은 처리 기술임을 나타낸다. 그 러나 본 실험에서는 pH 3에서의 제거 효율은 예상했던 효율을 보 였지만 pH 7에서는 효율이 많이 감소하였다. 이는 실제 토양에서 pH를 3 이하로 떨어뜨리는 것은 대부분의 토양의 buffering capacity 때문에 아주 어려운 일이다. 또한, pH를 낮추는 것은 다른 움직 이지 않는 금속들이 유동적으로 될 가능성이 있어 이러한 금속들의 지하수로의 이동으로 인하여 중금속 문제가 대두될 수 있다. 이러 한 이유로 해서 classical Fenton reagent의 in-situ 처리는 현실적으 로 가능성이 희박하다.

3-2. Modified Fenton reaction

전통적인 Fenton reaction의 pH 의존성을 극복하기 위하여 수행 된 modified Fenton reaction 실험을 수행한 결과는 다음 Fig. 3(a) 와 Fig. 3(b)에 나타내었다. Fig. 3(b)에서 NTA-Fe의 경우에는 pH 7 에서 87%의 제거 효율을 나타내었고, EDTA-Fe는 71%, oxalate-Fe 는 64%, citrate-Fe의 경우 46%, acetate-Fe는 37%의 제거 효율을 보였다. pH 3(Fig. 3(a))에서도 이와 비슷한 결과를 나타낸 것은 착 체화된 철의 형태는 더 넓은 pH 범위에서 활성이 뛰어나다는 것을 의미한다. 따라서 다음의 결과로부터 철 착화합물로 사용 가능한 system은 NTA와 EDTA, oxalate를 사용한 경우이며, 이를 전통적인

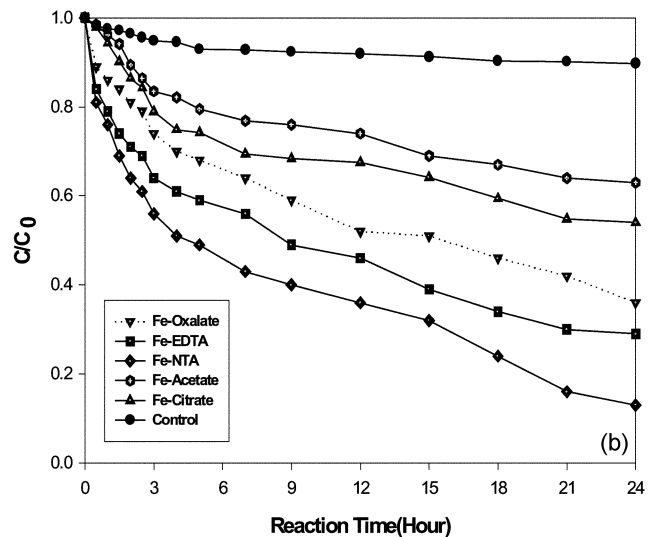
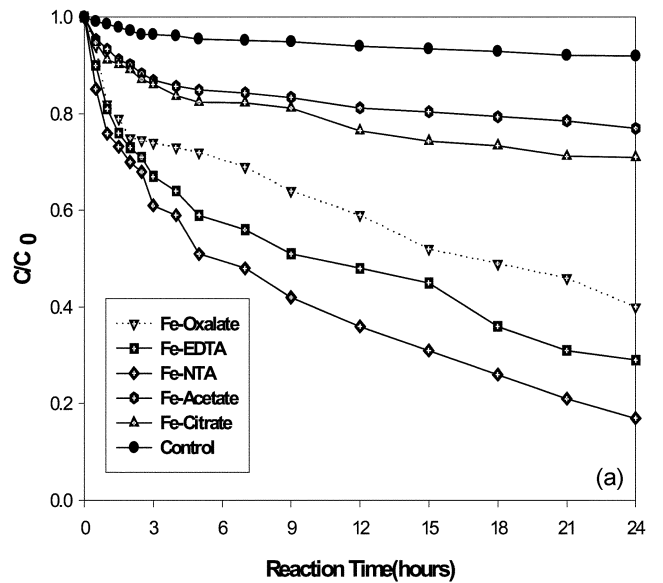


Fig. 3. (a) Degradation of TNT contaminated water with modified Fenton reaction as effected by chelator (NTA, citrate, EDTA, oxalate, acetate). Initial TNT concentration was 100 mg TNT/L-water. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, 3 mM Fe³⁺, and 9 mM chelator at pH 3, (b) Degradation of TNT contaminated water with modified Fenton reaction as effected by chelator (NTA, citrate, EDTA, oxalate, acetate). Initial TNT concentration was 100 mg TNT/L-water. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, 3 mM Fe³⁺, and 9 mM chelator at pH 7.

Fenton reaction의 pH 7에서의 제거효율과 비교해 보면, Fig. 1에서 보인 hydroxyl radical의 효율적인 발생을 중성 pH 근처까지 유도할 수 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 중성 pH 영역에서의 효과적인 TNT 의 분해가 이루어질 수 있으므로 기존의 Fenton 반응의 단점으로 지적된 낮은 pH에서의 처리 효율을 향상시킬 수 있다.

3-3. Fenton-like reaction

Fig. 4(a), (b)는 오염된 수용액의 경우 goethite-H₂O₂ system에서 pH 3인 경우 33%, pH 7인 경우 28%의 제거효율을 보였으며, hematite-H₂O₂ system인 경우 pH 3일 때 40%, pH 7인 경우 34%이였다. 또한, magnetite-H₂O₂ system에서는 pH 3에서 40%, pH 7에서

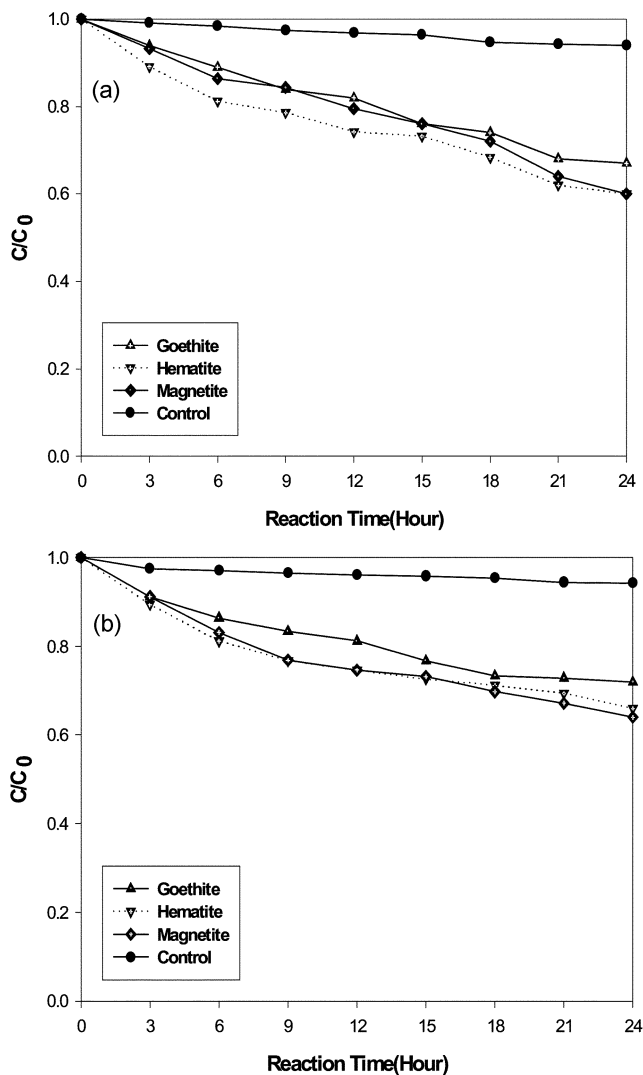


Fig. 4. (a) Destruction of TNT in water by Fenton-like reaction using iron minerals (goethite, hematite, magnetite). Reactions were performed with 3% H₂O₂ and 5% iron minerals (goethite, magnetite, hematite) at pH 3, (b) Destruction of TNT in water by Fenton-like reaction using iron minerals (goethite, hematite, magnetite). Reactions were performed with 3% H₂O₂ and 5% iron minerals (goethite, magnetite, hematite) at pH 7.

36%의 TNT가 제거되었다. Valentine과 Miller[19]에 의하면 goethite의 경우 과산화수소와의 반응에 대한 2차 속도 상수는 $0.0016\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이며 Kitajima 등[14]에 의하면 Hematite의 경우는 2차 속도 상수가 $0.037\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 인 것으로 보고하고 있다. 하지만, 본 실험에서 goethite-H₂O₂ system의 TNT 처리효율이 hematite-H₂O₂ system보다 다소 떨어지는 것은 hematite 및 magnetite-H₂O₂ systems 반응속도 상수와 더불어 반응의 속도 결정단계에 영향을 주는 다른 요인이 있는 것으로 판단되며, 추후 이에 대한 실험이 진행될 계획이다.

TNT로 오염된 토양에서는 pH 3일 때 처리효율은 goethite/H₂O₂ system에서 28%, hematite/H₂O₂ system에서 50%, magnetite/H₂O₂ system에서 31%의 제거 효율을 보였다(Fig. 5).

본 실험의 결과는 철광석(goethite, hematite, magnetite)과 과산화수소와 낮은 반응성 때문에 액상의 철이온 사용의 경우보다 오염된 제거 효율이 다소 미흡하지만, 천연 토양 속에 존재하는 철광석을

화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

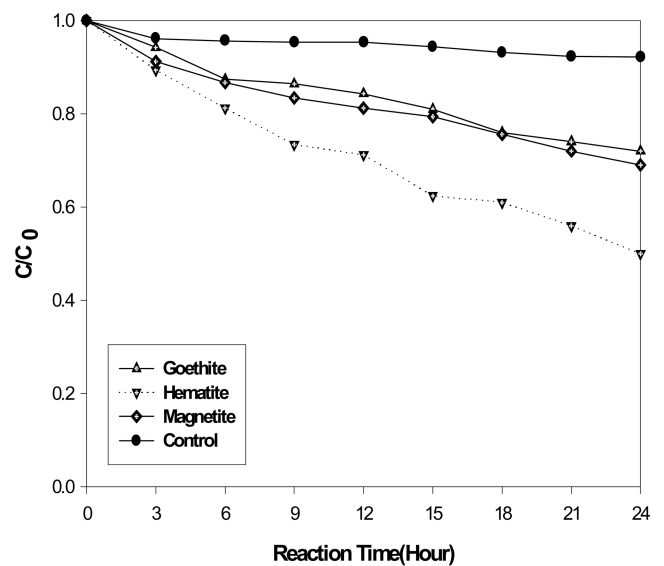


Fig. 5. Destruction of TNT in soil by Fenton-like reaction using iron minerals (goethite, hematite, magnetite). Reactions were performed with 3% H₂O₂ and 5% iron minerals (goethite, magnetite, hematite) at pH 3.

이용하여 Fenton reaction을 유도할 수 있으므로 현장에서 보다 경제적인 방법으로 TNT의 제거가 가능할 것으로 확인되었다.

3-4. Combining Fenton-like reaction and modified Fenton reaction

Fenton-like reaction과 modified Fenton reaction을 결합한 본 기법은 오염물의 처리에 있어 새로운 접근 방식이다. 기존 실험에서 그 효과가 확인된 NTA, EDTA, oxalate를 chelating agents로 이용하고, 철광석 중 수용액에서 TNT 처리효율이 높았던 magnetite와 hematite를 이용하여 오염된 토양에서의 TNT의 처리효과를 조사하여 보았다. 먼저, 철광석 magnetite를 이용한 제거효율 실험결과는 다음 Fig. 6(a)에 나타내었다. 각각 pH 7에서 NTA의 경우 79%, oxalate의 경우 59%, EDTA의 경우 14%의 TNT 제거가 가능함이 확인되었다. 또한, Fig. 6(b)에서는 hematite를 철 촉매로 사용한 경우이며, NTA 73%, oxalate 25% 그리고 EDTA 19%의 처리효율을 얻었다.

따라서 본 실험 결과는 실제 TNT로 오염된 수용액 및 토양에 있어 과산화수소와 chelating agents의 주입만으로 기존 Fenton 반응에서 높은 제거활성의 유지를 위해 요구되었던 낮은 pH를 현장에서 지속적으로 적용하기 어려운 단점을 극복하고 중성 pH에서도 높은 제거활성을 적용할 수 있으며, 또한 자연 토양 속에 존재하는 철광석을 이용함으로써 높은 TNT 제거효율을 얻을 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

Fenton reaction을 이용한 화약류와 중금속으로 오염된 토양 및 지하수를 처리하는 것에 대해서 회분식 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Classic Fenton reaction에 의한 수용액에 오염된 TNT의 처리효율은 pH 3에서 24시간 내에 99%까지의 제거 효율을 나타냈으며 오염된 토양의 경우에는 93%의 제거효율을 보였다. 이러한 결과는

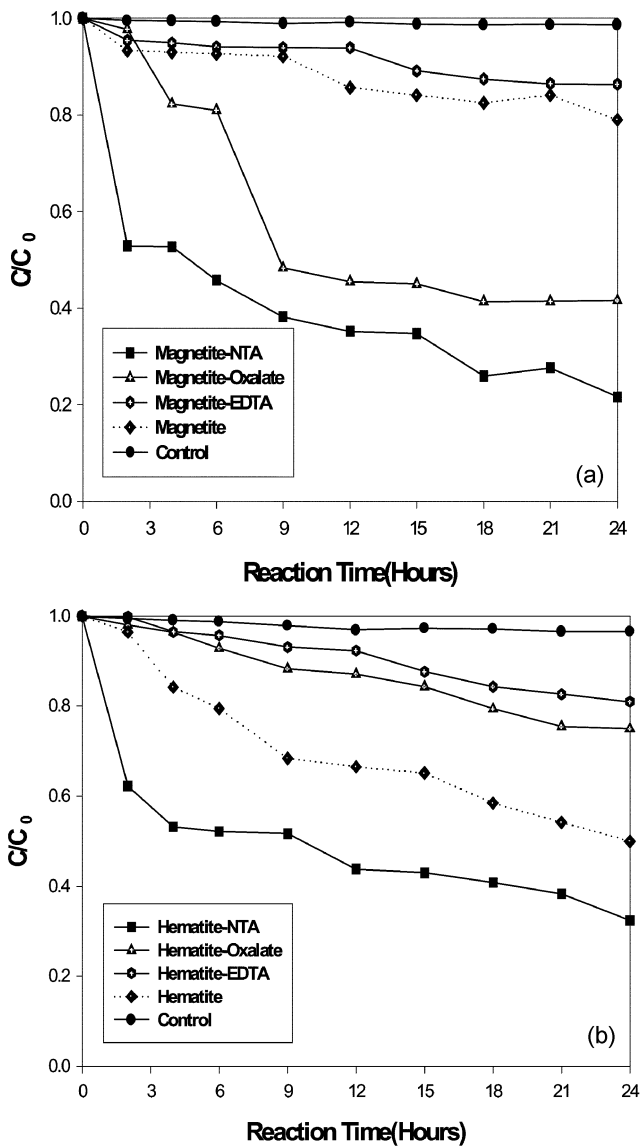


Fig. 6. (a) Combining Fenton-like reaction and modified Fenton reaction of contaminated soil. Initial TNT concentration was 300 mg-TNT/kg-soil. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, 3 mM magnetite and 9 mM chelating agents (NTA, oxalate, and EDTA) at pH 7 during 24 h, (b) Combining Fenton-like reaction and modified Fenton reaction of contaminated soil. Initial TNT concentration was 300 mg-TNT/kg-soil. Reactions were conducted with 3% H₂O₂, 3 mM hematite and 9 mM chelating agents (NTA, oxalate, and EDTA) at pH 7 during 24 h.

classic Fenton reaction에 의해서 화약류의 처리가능성을 확인시켜 주지만 이는 실제 토양에서 pH를 3 이하로 떨어뜨리는 것은 대부분의 토양의 buffering capacity 때문에 아주 어려운 일이다.

(2) Modified Fenton reaction에 의한 수용액에 오염된 TNT는 chelating agent로서 NTA를 사용했을 경우 pH 7에서 24시간 내에 87%까지의 제거 효율을 나타냈다. 따라서 중성 pH 영역에서의 효과적인 TNT의 분해가 이루어질 수 있으므로 기존의 Fenton 반응의 단점으로 지적된 낮은 pH에서의 처리 효율을 향상시킬 수 있다.

(3) 철 광석(goethite, magnetite, hematite)을 이용한 Fenton-like reaction의 경우 TNT로 오염된 토양에서 pH 3에서 24시간 동안 반응시켰을 때 비교적 낮은 처리 효율을 보임을 알 수 있었다.

(4) Modified Fenton reaction과 Fenton-like reaction에 결과로부터 이들을 조합한 연구는 pH 7에서 철 촉매로서 magnetite를 사용하고 chelating agent로서 NTA를 사용했을 경우 TNT로 오염된 토양은 79%의 제거 효율을 보였으며 hematite를 철 촉매로서 사용하였을 경우에는 73%의 제거효율을 나타냈다. 따라서 본 연구는 TNT로 오염된 수용액 및 토양을 효과적으로 처리하기 위해 자연 내 존재되어지는 철 광석을 사용하며 자연 토양의 pH buffering capacity를 극복하며 낮은 pH로 인한 자연의 피해를 최소한으로 하는 in-situ treatment에 적용 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

- Lachance, B., Robidoux, P. Y., Hawari, J., Ampleman, G., Thiboutot, S. and Sunahara, G. I., "Cytotoxic and Genotoxic Effects of Energetic Compounds on Bacterial and Mammalian Cells in Vitro," *Mutation Research.*, **444**(1), 25-39(1999).
- Sabbioni, G., Wei, J. and Liu, Y. Y., "Determination of Hemoglobin Adducts in Workers Exposed to 2,4,6-trinitrotoluene," *Journal of Chromatography B.*, **682**(2), 243-248(1996).
- Smock, L. A., Stoneburner, D. L. and Clark, J. R., "The Toxic Effects of Trinitrotoluene(TNT) and its Primary Degradation Products on two Species of Algae and the Fathead Minnow," *Water Res.*, **10**(6), 537-543(1982).
- Schmelling, D. C. and Gray, K. A., "Photocatalytic Transformation and Mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene(TNT) in TiO₂ Slurries," *Water Res.*, **29**(1-2), 2651-2662(1995).
- Lang, P. S., Ching, W. K., Willberg, D. M. and Hoffman, M. R., "Oxidative Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by Ozone in an Electrohydraulic Discharge Reactor," *Environ. Sci. Tech.*, **32**(20), 3142-3148(1998).
- Peyton, G. R., Huang, F. Y., Burleson, J. L. and Glaze, W. H., "Destruction of Pollutions in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylene," *Environ. Sci. Tech.*, **16**(8), 448-453(1982).
- Hess, T. F., Lewis, T. A., Crawford, R. L., Katamneni, S., Wells, J. H. and Watts, R. J., "Combined Photocatalytic and Fungal Treatment for the Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene(TNT)," *Water Res.*, **32**(5), 1481-1491(1998).
- Li, Z. M., Comfort, S. D. and Shea, P. J., "Destruction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Fenton Oxidation," *J. Environ. Qual.*, **26**(2), 480-487(1997).
- Fenton, H. J. H. "Oxidation of Tartatic Acid in Presence of Iron," *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-910(1894).
- Haber, F. and Weiss, J., "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts," *Proc. Roy. Soc., London. Series A*, **147**, 332-351(1934).
- Haag, W. R. and Yao, C. D. D., "Rate Constants for the Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants," *Environ. Sci. Tech.*, **26**(5), 1005-1013(1992).
- Watts, R. J., Bottenberg, B. C., Hess, T. F., Jensen, M. D. and Teel, A. L., "Role of Reductants in the Enhanced Desorption and Transformation of Chloroaliphatic Compounds by Modified Fenton's Reactions," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(19), 3432-3437(1999).
- Watts, R. J., Jones, A. P., Chen, P. and Kenny, A., "Mineral-Catalyzed Fenton-Like Oxidation of Sorbed Chlorobenzenes," *Water Environ. Res.*, **69**(3), 269-275(1997).

14. Kitajima, N., Fukuzumi, S. and Ono, Y., "Formation of Super-oxide ion During the Decomposition of Hydrogen Peroxide on Supported Metal Oxides," *J. Phys. Chem.*, **82**(13), 1505-1510(1978).
15. Watts, R. J., Udell, M. D., Kong, S. H. and Leung, S. W., "Fenton-Like Soil Remediation Catalyzed by Naturally Occurring Iron Minerals," *Environ. Eng. Sci.*, **16**(1), 93-103(1999).
16. Burbano, A. A., Dionysios, D. D., Richardson, T. L. and Suidan, M. T., "Degradation of MTBE Intermediates using Fentons Reagent," *J. Environ. Eng.*, **128**(7), 799-805(2002).
17. Watts, R. J., Udell, M. D. and Rauch, P. A., "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils using Fentons Reagent," *Hazard. Waste. Hazard. Mater.*, **7**(4), 335-345(1990).
18. Watts, R. J., Kong, S. H., Dippre, M. and Barnes, W. T., "Oxidation of Sorbed Hexachloroene in Soils using Catalyzed Hydrogen Peroxide," *J. Hazard. Mater.*, **39**(1), 33-47(1994).
19. Valentine, R. L. and Miller, C. M., "Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material," *Water Res.*, **29**(10), 2353(1995).
20. Sun, Y. and Pignatello, J. J., "Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Fe(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral," *J. Agric. Food. Chem.*, **40**(2), 322-327(1992).