

오염토양처리를 위한 혼합 Fenton 공정에서 용존 철이온이 오염산화처리에 미치는 역할에 관한 연구

서승원 · 공성호*
한양대학교 화학공학과

A Role of Dissolved Iron ion in Combined Fenton Reaction for Treatment of TNT Contaminated Soil

Seung-won Seo · Sung-ho Kong*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

Fenton's reaction are difficult to apply in the field due to the low pH requirements for the reaction and the loss of reactivity caused by the precipitation of iron (II) at neutral pH. Moreover, Fenton-like reactions using iron mineral instead of injection of iron ion as a catalyst are operated to get high removal result at low pH. Because hydroxyl radical can generate at the surface of iron mineral, there are competition with a lot of hydroxide at around neutral pH. On the other side, to operate Fenton's reaction series at neutral pH, modified Fenton reaction is suggested. The complexes, composed by iron ions (ferrous ion or ferric ion)-chelating agent, could be acted as a catalyst and presented in the solution at neutral pH. However, modified Fenton reaction requires a lot of hydrogen peroxide. Accordingly, the purpose of this experiment was to effectively combine Fenton-like reaction and modified Fenton reaction for extending application of Fenton's reaction. i.e., injecting chelating agents in Fenton-like reaction at around neutral pH is increasing the concentration of dissolved iron ion and highly promoting the oxidation effect. 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) was used as a probe compound for comparing reaction efficiencies in this study. If the concentration of dissolved iron ion in combined Fenton process were existed more than 0.1 mM, the total TNT removal were increased. Magnetite-NTA system showed the best TNT removal (76%) and Magnetite-EDTA system indicated about 56% of TNT removal. The results of these experiments proved more promoted 40-60% of TNT removal than Fenton-like reaction's.

Key words : Combined Fenton's reaction, Fenton-like reaction, Modified Fenton reaction, Dissolved iron ion, And 2,4,6-trinitrotoluene

요 약 문

일반적으로 Fenton 반응 공정을 실제 오염토양에 적용하기에는 다소 무리가 있다. 그 이유로 대표적인 Fenton 반응 공정인 고전적인 Fenton 반응은 낮은 pH에서 우수한 처리효율을 보이고 있기 때문이다. 또한, 철이온의 투입을 대신하여 철광석을 이용하는 Fenton-like 반응도 철광석 표면에서 hydroxyl radical을 생성하나 높은 pH에서는 다량의 수산화물과의 경쟁반응으로 인하여 그 활성이 상당히 감소되어진다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 중성영역의 pH에서 철이온-chelating agent의 복합체를 촉매로 사용하는 modified Fenton 반응이 제시 되어지고 있다. 이 처리방식의 경우에는 다량의 철이온의 투입이 요구되어진다. 따라서, 본 실험에서는 Fenton-like 반응과 modified Fenton 반응의 효율적인 접목으로 중성영역에서의 chelating agent의 투입으로 철광석으로부터 철이온을 용출하여 복합체를 형성함으로써 혼합 Fenton 공정에서 부가적인 촉매로 사용되어짐으로 오염물 처리효율을 크게 향상시킨 기법 개발을 진행하였다. 2,4,6-Trinitrotoluene은 본 실험에서 오염원으로 사용하였으며, chelating agent에 의해 용출된 철이온이 약

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2006. 10. 14 게재승인일 : 2006. 11. 6

질의 및 토의 : 2007. 2. 28 까지

0.1 mM 이상일 경우 Fenton-like 반응에 비하여 상당히 좋은 제거효율을 보였다. 혼합 Fenton 공정의 최대제거효율은 magnetite-NTA 시스템으로써 약 76%의 제거효율과 magnetite-EDTA의 경우 약 56%로서 이는 Fenton-like 반응에 비하여 약 40-60% 정도의 제거효율이 향상된 결과이다.

주제어 : 혼합 Fenton 반응공정, 유사펜톤반응, 변형펜톤반응, 용존 철이온, 2,4,6-trinitrotoluene

1. 서 론

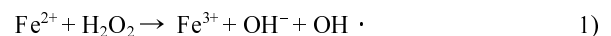
현재 오염토양의 처리를 위한 다양한 고도산화처리방법(Advanced Oxidation Processes; AOPs)이 개발되어져 그 적용성이 활발히 시험되어지고 있다. 일반적인 고도산화처리방법은 강력한 비선택적 산화제를 생성하여 오염원을 처리하는 기법이다. 현재까지 효율적인 고도산화처리방법으로 O_3/H_2O_2 처리기법(Lang et al., 1998), UV/O_3 처리기법(Payton et al., 1995), TiO_2 를 이용한 광촉매 처리기법(Schmelling and Gray, 1995; Hess et al., 1998), 그리고 Fenton 반응(Li et al., 1997a)을 이용한 처리기법 등이 잘 알려져있다. 특히, 이러한 처리기법 중 Fenton's reagent의 경우 UV등의 빛의 조사가 어려운 오염된 토양의 정화에 그 적용성이 우수함으로 가장 주목받는 처리기술이다. 하지만, 효과적인 Fenton 처리공정의 수행을 위해서는 다량의 iron(II) 이온이 요구되어지며, 특히 투입된 다량의 iron(II)은 pH 3 정도의 낮은 pH에서 그 반응성이 우수하며 pH 4.5 이상일 경우 대부분의 iron(II)이 수화물과 결합에 의하여 침전되어짐으로 더 이상 hydroxyl radical($HO\cdot$)의 생성을 위한 촉매역할을 수행하지 못하게 된다. 이러한 다량의 iron(II) 요구량과 낮은 pH 요구성에 의하여 실제 오염현장에서는 그 적용성이 현저히 저감되어진다. 이러한 현장 부적합성을 극복하기 위한 방법으로 다양하게 변형된 Fenton 산화처리공정의 연구가 활발히 수행되어지고 있는 실정이다.

우선, Watts et al.(1997)은 다량의 iron(II) 이온 요구량을 저감시키기 위하여 철이온 투입대신 철광석을 이용하여 과산화수소에서 hydroxyl radical을 발생시킴으로 투입 iron(II) 이온량을 현저히 줄일 수 있는 Fenton-like 처리기법을 연구개발하여 그 효율성을 확인하였다. Kong et al.(1998)와 Watts et al.(1994)은 철광석을 이용한 Fenton-like 반응을 이용한 다양한 오염원의 처리가 가능함을 실험하였다.

한편, 효율적 Fenton 반응이 실제오염토양에서 적용성 향상을 위해 연구되어지고 있는 처리기법인 변형된 Fenton 반응과 Fenton-like 반응은 기본적으로 비슷한 메커니즘을 가지고 있다. 이러한 반응에서 형성되어지는 반응성이 높은 산화종은 hydroxyl radical($OH\cdot$), perhydroxyl

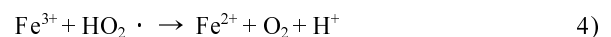
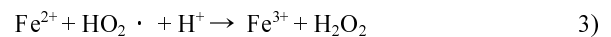
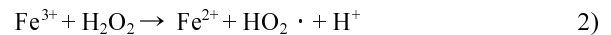
radical($HOO\cdot$) 및 superoxide radical($O_2\cdot^-$) 이온 등이며, 이러한 radical 이온종들이 오염원의 분해에 관여되어진다.

가장 일반적인 메커니즘은 Haber and Weiss가 다음과 같은 반응식을 1934년에 제시하였으며 이후 많은 메커니즘이 제안되어져 오고 있다.



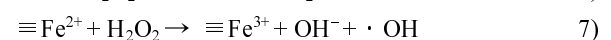
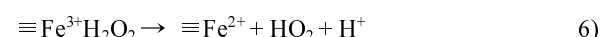
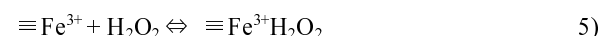
한편, 최신의 연구에 의하면 Iron(II) 이온과 저농도의 과산화수소를 이용한 고전적인 Fenton 반응에 비하여 Iron(III) 이온과 고농도의 과산화수소를 이용하는 modified Fenton 반응에서의 iron(III) 이온이 보다 오랜 처리기간동안 활동적이며 안정적으로 hydroxyl radical을 형성할 수 있다는 보고를 하고 있다(Ensing et al., 2003).

기본적으로 iron(III) 이온으로부터 개시되어지는 modified Fenton은 다음과 같은 메커니즘으로 표현되어지고 있다(Barb et al., 1951; Walling and Weil, 1974).



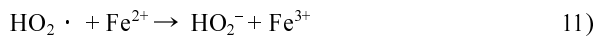
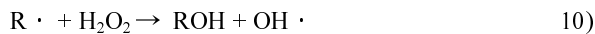
상기와 같이 iron(III)는 과산화수소의 분해는 산성조건에서 가능한 것으로 알려져 있다. 게다가 De Laat and Gallard(1999) and Kwan and Voelker(2003)는 생성된 $HO_2\cdot$ 가 탈수소화 반응이 이루어지며 반응식 1과 함께 연쇄반응(chain reaction)이 개시 되어진다고 하였다.

반면, 철광석을 이용한 Fenton 반응은 철광석 표면의 활성점에서 과산화수소와 반응함으로 hydroxyl radical, perhydroxyl radical, 및 superoxide radical을 발생시키는 것으로 알려져 있다. Weiss(1952)와 Kwan and Voelker(2003)이 제안한 메커니즘은 다음과 같다.



여기서 과산화수소가 철광석 표면의 활성점으로 도달하는

확산시간이 율속단계이다. 이러한 반응 중에서 발생되어진 다른 용존 이온들 즉, perhydroxyl radical, superoxide radical 및 용존된 철이온 등에 의하여 pH 4이하일 경우 고농도의 과산화수소(> 0.3 M)와 반응하여 전파반응(propagation reaction)이 진행되어진다고 알려져 있다(Watts and Teel, 2005). 이러한 전파반응에 의한 오염원의 분해는 hydroxyl radical의 생성결과와 관계가 없는 것으로 알려져 있다.



반면, 중성영역에서의 효과적인 Fenton 반응을 유도하기 위한 방법으로 연구되고 있는 또 다른 modified Fenton 반응은 철이온의 중성영역에서의 안정성 향상을 위해 chelating agent를 투입함으로써 철이온과 복합체를 형성하는 방법이다. Sun and Pignatello(1992)는 iron(III) 이온과 약 50여개의 chelating agent를 이용한 복합체의 촉매능을 검토하였다. 복합체는 중성영역에서 충분한 농도의 이온상태로 존재되었으며 촉매로서의 기능도 수행되어지고 있음을 확인하였다.

본 실험에서 사용된 오염원은 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)이다. TNT는 대표적인 화약류 오염원으로써 고전무기의 폐기 및 폭발실험으로 인하여 오염이 확대되어져 왔으며, Lachance et al.(1999)은 TNT 및 이것의 주된 대사물질은 돌연변이를 발생시킨다고 보고하였으며 미국 EPA에서는 class 3의 발암물질로 규정하고 있다. 현재 우리나라에서는 법적규제치가 정해져있지는 않으나 미국에서는 17.2 mg/L 이하로 규제하고 있는 실정이다.

본 실험의 목적은 상기의 Fenton-like 반응에서의 실제 현장적용에 부적합한 인자인 과량의 철이온의 투입과 낮은 pH 요구성을 극복하기 위한 방법으로 Fenton-like 반응과 modified Fenton 반응의 장점들을 조합한 새로운 처리기법 개발이다. 본 개발 기법은 중성영역에서 Fenton-like 반응을 수행함과 동시에 chelating agent를 투입하는 기법으로 산화반응은 철광석 표면 활성점에서 촉매화되어져 발생되어지는 산화제(hydroxyl radical 등)에 의한 연쇄반응(chain reaction)이 진행되어져 오염원을 제거하며, 이 반응이 진행되는 동안 용출되어진 용존 철이온은 투입된 chelating agent와 반응하여 철이온-복합체를 형성하여 촉매로 작용하게 되어 과산화수소로부터 부가적인 산화제가 생산되어짐으로 오염원을 보다 빠르게 처리할 수 있다.

이와 동시에 상기 반응 사이에 생성된 용존 화학종(perhydroxyl radical 및 superoxide radical)들 역시 전파반응(propagation reaction)에 의하여 오염원을 처리할 수 있다.

본 실험에서 실험된 혼합 Fenton 처리공정은 중성영역에서 Fenton-like 반응의 반응성을 증대시킬 수 있을 것으로 기대되어지며, 고전적인 Fenton 반응이나 modified Fenton 반응에서의 요구되어지는 다량의 철이온-chelating agent의 양을 현저히 줄일 수 있을것으로 기대되어지며 실제 오염현장 적용이 용이할 것으로 기대되어진다.

2. 실험방법

2.1. 재료

본 실험에 사용되어진 TNT는 국방부의 허가 및 협조로 (주)한화에서 구매하였으며, 본 실험에 사용된 시약은 다음과 같다. Iron(II) (ferric nitrate; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98%) 및 iron(III) (ferrous sulfate; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 60-80%)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며, goethite(FeOOH ; 90%), magnetite(Fe_3O_4 ; 94%), and hematite(Fe_2O_3 ; 96%)는 Sigma-aldrich사의 제품을 사용하였으며, chelating agent로 사용되어진 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA; 99%)는 Sigma-aldrich사, Nitrilotriacetic acid(NTA, 99%)은 Acros Organics사(New Jersey, USA)에게서 구입하여 사용하였다. 또한 sodium oxalate(99%)는 Junsei사(Tokyo, Japan)의 제품을 이용하였으며, sodium acetate는 Shinyo Pure Chemistry사(Osaka, Japan)에서 구매 사용하였다. 또한 hydrogen peroxide(35%) 및 추출제로 사용된 hexane(95%)는 Junsei사에서 구입하였다. 실험에 사용된 모든 용액은 Millipore system사(Massachusetts, USA)의 18 mΩ-cm의 탈이온수를 사용하였으며 pH의 조절은 1N H_2SO_4 과 1 N NaOH 용액을 이용하여 조정하였다.

2.2. 실험 절차

2.2.1. Fenton-like 반응

모든 실험은 500 mL 회분식 반응기에서 Jar-tester(200 rpm)를 이용하여 실험이 수행되었다. 샘플의 수집은 5 mL 반응용액을 각 반응기에서 채취하여 50 μL의 H_2SO_4 을 첨가하여 산화반응을 중지시켰으며, 잔류 TNT 농도는 hexane 5 mL를 첨가하여 shaking 추출법으로 조사되었다. 총 12시간의 반응시간 동안 샘플이 수집되었다.

철광석을 이용한 Fenton-like 반응효과를 확인하기 위하여 수행된 실험은 회분식 반응기에서 수행되었으며 일반

적으로 토양 내 존재 되어진다고 여겨지는 약 5%의 철광석을 이용하였다. 사용된 철광석은 magnetite, hematite 및 goethite이었다. 각 실험에서 pH는 조정되었으며, 12시간 동안 샘플을 채취하였다. 이 실험에서 사용된 오염토양은 실제토양 내 존재되어지는 Mn이나 Ca등의 효과를 배제하기 위해 모래가 사용되었다.

2.2.2. 용출 철이온양 측정 실험

중성영역의 pH에서 chelating agent의 투입으로 인한 용존 철이온량의 측정하기 위한 실험에서는 각 반응기에 5g의 3종의 철광석을 각각 넣고 각 NTA, EDTA, oxalate 및 acetate 50 mM을 투입하여 12시간 동안 반응시킨 후 샘플을 0.5시간과 12시간에 채취하여 철이온 농도를 측정하였다. pH는 조정되었으며 25°C에서 150 rpm으로 교반하며 실험을 수행하였다.

2.2.3. 혼합 Fenton 공정에 의한 TNT 오염제거효율에 철이온이 미치는 영향 실험

우선 복합체를 촉매로 사용하는 modified Fenton 반응에서 오염원에 따른 반응공정 적용성을 시험하기 위한 실험이 수행되었는데 본 실험에선 보다 정확한 chelator의 영향을 살펴보기 위하여 인공오염수를 오염원으로 사용하여 실험이 수행되었다. 여기서 사용된 chelating agent는 nitrilotriacetic acid(NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)와 sodium oxalate를 사용하였다. pH는 조정되었으며 12시간 동안 샘플을 채취하여 잔류 TNT 농도를 측정하였다.

혼합 Fenton 공정에서는 실제 토양내 존재되어지고 있는 다른 이온종(Mg, Ca등)에 의해 경쟁반응을 최대한 배제하여 철광석 및 chelating agent의 성능을 분석하기 위해 TNT로 오염된 모래를 사용하였으며 이전 연구결과에 따라 매우 우수한 chelating agent인 NTA, EDTA 및 oxalate등을 사용하여 실험을 수행하였다. 각 반응기에 철광석은 5%를 투입하고 각 chelating agent를 9 mM을 투입하였으며 TNT 오염량은 100 mg/kg이었다. 투입된 과산화수소량의 농도는 3%였으며, pH는 7로 조정되었다. 12시간의 반응시간 동안 샘플이 채취되어 잔류 TNT 농도를 확인하였다.

2.2.4. 잔류 TNT 농도 분석 및 철이온 농도 분석

잔류 TNT 농도 분석은 미국 EPA standard method 8330에 의거하여 추출되어 Agilent Technology 사의 6890 Gas Chromatograph의 electron capture detector

(GC-ECD)이용하여 분석하였으며, 분석에 사용된 컬럼은 RTX-TNT 컬럼이다. GC 분석 분석프로그램은 80°C에서 1분간 유지한 후 180°C까지 분당 10°C 상승시키며 이후 300°C까지 분당 30°C로 상승시킨 후 약 3분간 유지하였다.

용존 철이온량의 측정을 위해서 채취되어진 샘플은 Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES; Optima 430DV, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fenton-like 반응에 의한 TNT 분해효율 실험

Watts et al.(2005)은 기존의 연구에서 오염원을 제거하기 위한 과산화수소의 분해는 용액 내에서 hydroxyl radical의 확산속도에 기인되어짐을 밝혔다. 이 과산화수소 확산 속도는 $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 임으로 효과적인 오염원을 분해하기 위해 요구되어지는 오염원과 hydroxyl radical과의 반응속도상수는 $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상 이어야 하며, 만일 $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이하의 반응속도상수를 가지고 있는 오염원은 Fenton 반응 적용이 부적합한 것으로 알려져 있다. Watts et al., (2005)의 연구에 의하면 TNT와 hydroxyl radical의 반응속도 상수는 $4.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 인 것으로 조사되어 TNT 오염 제거에 Fenton 반응이 적합한 것으로 판단된다.

이에, 3%의 과량의 과산화수소와 iron(II) 및 iron(III) 이온을 투입한 변형된 Fenton 반응공정에서 TNT 오염 제거율을 확인하기 위한 예비실험의 결과에서 24시간 이내에 pH 3에서 iron(II) 및 iron(III)를 사용한 실험 모두에서 TNT의 약 80% 이상이 제거되었다. 즉, pH 3에서 iron(II) 이온을 이용한 제거효율은 95% 이상이었으며 iron(III)를 이용한 TNT 제거효율은 약 83%이었다. 이와 같은 처리효율의 차이는 Lin and Gurol(1998)의 연구에 의하면 반응식 2의 반응속도상수는 $0.002 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이며 반면 반응식 3의 반응속도상수는 $76.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 임에 기인되어진다. 하지만, 최근의 연구에 의하면(Watts et al., 2005; Watts and Teel, 2002) 과산화수소 농도가 1,000 mg/L 이상일 경우 iron(III) 이온을 촉매로 하는 반응이 보다 오랜 반응기간 동안 지속적이며 활동적으로 hydroxyl radical를 생성시키게 되는 보다 좋은 촉매임이 확인되어지고 있는 실정이다.

반면에 pH 7에서의 변형된 Fenton 반응 결과의 경우 TNT 제거효율은 급격하게 감소되어 그 제거효율이 모두 10%를 넘지 못하는 것으로 예비실험의 결과가 나타났다. 이는 pH 4 이상일 경우 촉매로 작용되는 철이온의 침전

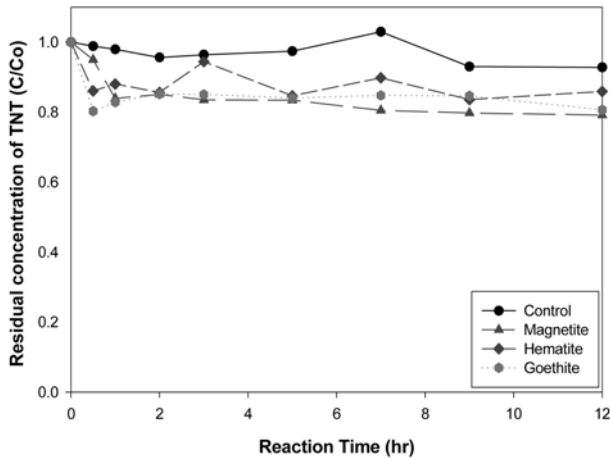


Fig. 1. Removal of TNT from contaminated sand by mineral-catalyzed oxidation using iron minerals of magnetite, hematite, and goethite. Reactions were performed with 3 wt% H₂O₂ and 5 wt% iron minerals at pH 7.

으로 인하여 hydroxyl radical의 발생에 영향을 미치지 못한 것으로 실험되었다.

따라서 중성영역에서의 TNT로 인공으로 오염된 모래를 Fenton-like 반응을 적용하여 그 처리효율을 비교하는 실험이 수행되었으며 그 결과는 다음 Fig. 1과 같다. 중성 pH에서는 3가지 철광석 모두가 약 20% 미만의 오염원 제거효율을 보였다. 이는 Fenton-like 반응은 중성영역의 pH에서 그 제거효율이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

Valentine and Wang(1988)등이 시험하였던 hydroxyl radical 발생을 지속시키는 연쇄반응(chain reaction)은 용존된 철이온이 pH 4 이상의 경우 낮은 용해성을 가짐으로 보다 낮은 pH에서 보다 효과적으로 반응이 수행된다고 설명하고 있다. 따라서 pH 7인 경우의 Fenton-like 반응에서 보다 낮은 제거효율을 보인것으로 판단된다.

3.2. Fenton-like 반응동안 용존 철이온의 측정 결과

Fenton-like 반응이 수행되어지는 동안 용출되어지는 철이온의 양을 측정해 보기 위한 실험결과는 다음 Table 1과 같다. 12시간동안 수행된 용출실험은 EDTA와 NTA의

Table 1. The concentration of dissolved iron ion from 3 different iron minerals (pH 7)

	EDTA 50 mM		NTA 50 mM		Oxalate 50 mM		Acetate 50 mM	
	0.5 hr	12 hr	0.5 hr	12 hr	0.5 hr	12 hr	0.5 hr	12 hr
Magnetite(mM)	0.01	0.12	0.01	0.10	0.003	0.01	0.004	0.05
Hematite(mM)	0.003	0.03	0.003	0.03	0.003	0.02	0.009	0.01
Goethite(mM)	0.003	0.02	0.004	0.03	0.010	0.03	0.003	0.02

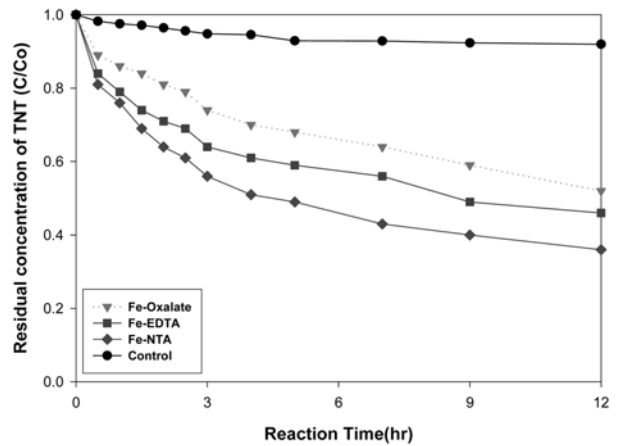


Fig. 2. Removal of TNT from contaminated water by complex-catalyzed oxidation using iron ion- chelators. Reactions were performed with 3 wt% H₂O₂ and 3mM iron (II) and each 9 mM chelators at pH 7.

경우에 magnetite에서 약 0.1 mM 이상의 용존 철이온량을 확인할 수 있었으며 나머지의 경우에는 모두 0.03 mM 이하의 용존 농도를 확인할 수 있었다. Kong et al. (1998)은 magnetite로부터 용존되어진 iron ion이 낮은 pH에서 오염원의 제거에 촉매역할을 수행한 것으로 보고 하고 있다. 하지만 본 실험결과에서 chelating agent 투입이 없을 경우 중성영역의 pH에서는 철이온의 수화물과 함께 반응하여 침전됨으로 용존 철이온 농도는 매우 적은 양이었고, 이를 보완하기 위해 본 실험에서 투입된 chelating agent가 철이온과 복합체를 형성하여 철이온의 안정성을 향상시킴으로 중성영역에서 철이온농도를 증가 시킨 것으로 판단되어진다.

3.3. 혼합 Fenton 공정에 의한 TNT 오염제거효율에 철이온이 미치는 영향

먼저, chelating agent를 투입하여 수용액상 오염원인 TNT 제거효율을 확인한 실험 결과는 다음 Fig. 2와 같다. 복합체를 촉매로 한 modified Fenton 반응 결과를 살펴 보면 NTA의 경우 가장 우수한 약 60%의 제거효율을 보였으며, EDTA 및 oxalate를 이용한 오염원 제거가 중성 영역의 pH에서도 기능함을 알 수 있었다.

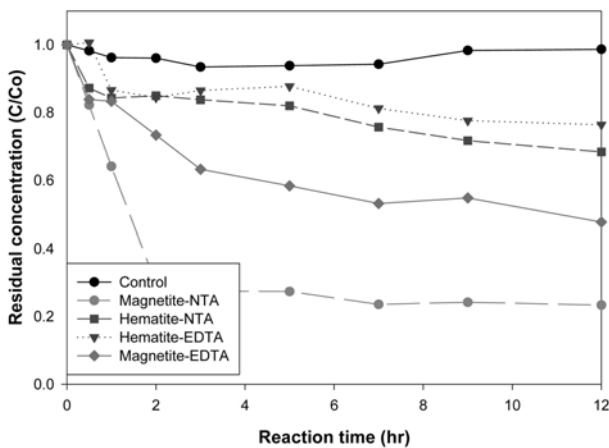


Fig. 3. Combined mineral-catalyzed oxidation and complex-catalyzed oxidation of TNT-contaminated sand. Reactions were performed with 3 wt% H₂O₂ and 5 wt% iron minerals at pH 7.

한편, 기존의 Fenton-like 처리공정과 chelating agent를 투입하는 modified Fenton 반응의 혼합 Fenton 공정의 적용성 실험결과는 다음 Fig. 3와 같다. 이 실험에서 적용된 철광석은 용존 철이온량을 측정된 실험에 의하여 비교적 용출량이 많은 magnetite와 hematite를 이용하여 실험을 수행하였다. 결과에 따르면 중성영역에서 Fenton-like 처리기술만 적용하였을 경우보다 월등히 우수한 처리결과를 얻을 수 있었다. 특히, 용존 철이온량이 0.1 mM 이상인 magnetite-NTA 시스템의 경우 최고 약 76%의 제거효율을 보였으며 magnetite-EDTA 시스템의 경우는 약 53%의 제거효율을 보였다. 반면에 용출 철이온양이 비교적 적었던 hematite-chelators 시스템의 경우에는 많은 제거효율의 증가를 보여주지 못하였다. 이러한 결과가 의미하는 것은 중성영역에서 용존된 철이온이 침전되어져 철이온이 부가적인 촉매역할을 수행하지 못할 경우에 비하여 철광석 표면에서 과량의 과산화수소와 반응하여 지속적인 hydroxyl radical을 생성하며 이와 동시에 철이온-chelator 복합체가 촉매로 작용되어져 오염원의 제거를 촉진시켜주는 것으로 판단되어진다. 또한, 철이온 용출실험 결과로 시행된 예비실험에서 특히 goethite와 chelating agent와의 동시투입하는 경우에는 오염원 처리효율이 오히려 Fenton-like 반응을 수행하였을 경우에 비하여 떨어지는 결과를 보였다. 이는 투입되어진 chelating agent가 오히려 hydroxyl radical을 소모하는 scavenger로 작용되었음을 확인할 수 있었다.

이와 같이, hematite-chelator 및 goethite-chelator 시스템에서와 같이 충분하지 못한 용존 철이온-chelator 복합체는 과량의 과산화수소와 철광석 표면에서 발생되어진

hydroxyl radical에 의해 오히려 산화되어져 오염원의 제거와 경쟁반응을 일으킬 수 있다. Buxton et al.(1988)은 철이온과 chelating agent의 복합체인 Nitritolriacetato-ferrate(III) (Fe-NTA)의 경우 pH 2에서 반응속도상수가 $1.6 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이며, Ethylenediaminetetraacetato-ferrate(III) (Fe-EDTA)의 경우 pH 6에서 반응속도상수가 $1.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 임을 밝혔다. 따라서, 철이온-chelator들도 hydroxyl radical과 반응성이 우수함으로 Fenton 반응중에 분해가 됨으로 일종의 hydroxyl radical을 소모하기 위한 scavenger로 작용이 가능함을 알 수 있다.

반면에 가장 적용성이 우수한 chelating agent인 NTA의 경우 그 제거효율이 매우 우수하지만 NTA가 지니고 있는 자체 독성여부로 실제오염토양에 적용이 어려움이 있다. 따라서, 이후 실험에서는 가장 우수한 chelating agent의 선정과 더불어 가장 적합한 chelating agent 투입량의 결정을 위한 실험이 수행될 예정이다. 본 실험에서 적용되어진 오염원의 산화처리방법은 실제 오염토양 현장에서 적용성이 우수한 새로운 기술이 되어질 것으로 기대되어진다.

4. 결 론

본 실험의 결과로 혼합 Fenton 공정(Fenton-like 반응과 modified Fenton 반응의 혼합공정)에서 3단계의 오염원 산화처리가 가능한 것으로 판단되어지고 있다. 우선, 혼합 Fenton 공정에서의 주된 반응은 철광석 표면에서 과산화수소와 반응하여 생성되어지는 산화제(hydroxyl radical 등)에 의해 오염원의 산화가 연쇄반응(chain reaction)에 의해 진행되어지며, 이와 동시에 발생되어지는 용존 철이온은 투입되어진 chelating agent와 반응하여 중성영역에서도 용존상태로 존재되어져 부가적인 촉매역할을 수행함으로 보다 많은 산화제를 생성하게 되며, 이러한 과정에서 생성되어지는 용존 화학종(perhydroxyl radical, superoxide radical 등)에 의해 오염원을 지속적으로 전파반응(propagation reaction)에 의해 분해가 가능한 것으로 판단되어지고 있다.

이러한 처리과정 중 발생되어지는 용존 철이온의 영향은 최소 0.1 mM 이상의 용출 철이온이 발생되어질 경우 그 오염제거율이 월등히 증가되어질 수 있으나 그 용출농도가 적을 경우 오히려 오염원 산화반응의 방해요소가 될 가능성이 있다. 하지만 이전 실험에 의하면 0.1 mM의 철이온과 과량의 chelating agent의 투입으로 오염원 제거효율을 살펴본 결과 너무 적은 양의 철이온은 발생된

hydroxyl radical에 의해 산화되어지며 오염원의 제거에는 큰 영향을 미치지 못하는 정도의 철이온 농도이다. 하지만, 철광석의 표면에서 주된 Fenton 반응이 진행되어지는 Fenton-like 반응에서 0.1 mM 이상의 철이온 농도는 표면 반응과 더불어 오염원 제거효율을 크게 향상시킬 수 있는 것으로 기대되어진다.

참 고 문 헌

- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R., 1951, Reactions of ferrous and ferric ions with Hydrogen peroxide. II. Ferric-ion reaction, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 597-616.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross A.B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-780.
- Ensing, B., Buda, F., and Baerends, E.J., 2003, Fenton-like Chemistry in Water; Oxidation Catalysis by Fe(III) and H_2O_2 , *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5722-5731.
- 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 Resources*, **32**, 1481-1491.
- Kong, S.H., Watts, R.J., and Choi, J.H., 1998, Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide, *Chemosphere*, **37**, 1473-1482.
- Kwan, W.P. and Voelker, B.M., 2003, Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like systems, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1150-1158.
- Laat, J.D. and Gallard, H., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726-2732.
- Lachance, B., Robidoux, P.Y., Hawari, J., Ampleman, G., Thiboutot, S., and Sunahara, G.I., 1999, Cytotoxic and genotoxic effects of energetic compounds on bacterial and mammalian cells in vitro, *Mutation Research*, **444**, 25-39.
- Lang, P.S., Ching, W.K., Willberg, D.M., and Hoffman, M.R., 1998, Oxidative degradation of 2,4,6-trinitrotoluene at ozone in an electrohydraulic discharge reactor, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3142-3148.
- Li, Z.M., Comfort, S.D., and Shea, P.J., 1997a, Destruction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Fenton Oxidation, *J. Environ. Qual.*, **26**, 480-487.
- Lin, S.S. and Gurol, M.D., 1998, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide; Kinetics, Mechanism, and Implications, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1417-1423.
- 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. Technol.*, **29**, 1710-1712.
- Schmelling, D.C. and Gray, K.A., 1995, Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene(TNT) in TiO_2 slurries, *Water Res.*, **29**, 2651-2662.
- Sun Y. and Pignatello, J.J., 1992, Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Fe(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 322-327.
- Valentine, R.L. and Ann Wang, H.C., 1998, Iron oxide surface catalyzed oxidation of Quinoline by Hydrogen peroxide, *Journal of Environmental Engineering*, 31-38.
- Walling, C. and Weil, T., 1974, Ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution, *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 507-516.
- Watts, R.J., Kong, S.H., Dippre, M. and Barnes, W.T., 1994, Oxidation of sorbed hexachloroethene in soils using catalyzed hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.*, **39**, 33-47.
- Watts, R.J., Jones, A.P., Chen, P. and Kenny, A., 1997, Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes, *Water Environment Res.*, **69**, 269-275.
- Watts, R.J. and Teel, A.L., 2002, Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, **94**, 179-189.
- Watts, R.J. and Teel, A.L., 2005, Chemistry of Modified Fenton's reagent (Catalyzed H_2O_2 Propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation, *J. of Environ. Engineering*, 612-622.
- Weiss J., 1952, The Free Radical mechanism in the reactions of Hydrogen peroxide, *Advanced in Catalysis*, **4**, 334-365.