

## Methyl tert-Butyl Ether(MTBE)의 in-situ Remediation을 위한 Modified Fenton Process에 관한 연구

정영욱 · 서승원 · 김민경 · 이종열 · 공성호\*

한양대학교 화학공학과

## Removal of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) by Modified Fenton Process for in-situ Remediation

Young-wook Chung · Seung-won Seo · Min-kyoung Kim · Jong-yeol Lee · Sung-ho Kong\*

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University*

### ABSTRACT

A recent study showed that MTBE can be degraded by Fenton's Reagent (FR). The treatment of MTBE with FR, however, has a definite limitation of extremely low pH requirement (optimum pH 3~4) that makes the process impracticable under neutral pH condition on which the ferrous ion precipitate forming salt with hydroxyl anion, which result in the diminishment of the Fenton reaction and incompatible with biological treatment. Consequently, this process using only FR is not suitable for in-situ remediation of MTBE. In order to overcome this limitation, modified Fenton process using NTA, oxalate, and acetate as chelating reagents was introduced into this study. Modified Fenton reaction, available at near neutral pH, has been researched for the purpose of obtaining high performance of oxidation efficiency with stabilized ferrous or ferric ion by chelating agent. In the MTBE degradation experiment with modified Fenton reaction, it was observed that this reaction was influenced by some factors such as concentrations of ferric ion, hydrogen peroxide, and each chelating agent and pH. Six potential chelators including oxalate, succinate, acetate, citrate, NTA, and EDTA were tested to identify an appropriate chelator. Among them, oxalate, acetate, and NTA were selected based on their remediation efficiency and biodegradability of each chelator. Using NTA, the best result was obtained, showing more than 99.9% of MTBE degradation after 30 min at pH 7; the initial concentration of hydrogen peroxide, NTA, and ferric ion were 1470 mM, 6 mM, and 2 mM, respectively. Under the same experimental condition, the removal of MTBE using oxalate and acetate were 91.3% and 75.8%, respectively. Optimum concentration of iron ion were 3 mM using oxalate which showed the greatest removal efficiency. In case of acetate,  $[MTBE]_0$  decreased gradually when concentration of iron ion increased above 5 mM. In this research, it was showed that modified Fenton reaction is proper for in-situ remediation of MTBE with great efficiency and the application of chelating agents, such as NTA, was able to make the ferric ion stable even at near neutral pH. In consequence, the outcomes of this study clearly showed that the modified Fenton process successfully coped with the limitation of the low pH requirement. Furthermore, the introduction of low molecular weight organic acids makes the process more available since these compounds have distinguishable biodegradability and it may be able to use natural iron mineral as catalyst for in situ remediation, so as to produce hydroxyl radical without the additional injection of ferric ion.

**Key word** : MTBE, modified Fenton process, hydrogen peroxide, hydroxyl radical

### 요 약 문

기존의 연구를 통해 Fenton's reagent(FR)를 이용하여 MTBE의 제거가 가능하며, 그러나 중성 pH영역에서는 철이온이 수산화물로 침전되어 반응성이 낮아지므로 FR만을 이용한 처리는 높은 수소이온 농도조건(pH 3~4)이라는 제약

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

원고접수일 : 2006. 9. 22 게재승인일 : 2007. 1. 20

질의 및 토의 : 2007. 6. 30 까지

으로 인해 직접적인 토양 및 지하수의 MTBE 오염처리에 있어 여러 가지 어려움이 있다. 이에 본 연구에서는 효과적인 처리를 위하여 NTA, oxalate, acetate 등의 chelating agent가 철이온과 반응하여 생성된 착화합물을 이용하는 modified Fenton reaction을 도입하여 중성 pH영역에서도 철이온이 안정화되어 높은 분해효율을 나타낼 수 있도록 하였다. MTBE의 분해경향은 chelating agent의 종류와 농도, 철이온 농도 그리고 pH 변화에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 가장 적합한 착화합물을 선택하기 위하여 총 6개의 chelating agent(citrate, oxalate, succinate, acetate, NTA, EDTA)를 실험한 결과, 처리효율과 chelating agent의 생분해도, 독성 등을 고려하여 최종 3가지 중 (oxalate, acetate, NTA)이 선정되어 이후의 실험에서는 위의 3종만을 chelating agent로 이용하였다. 동일한 실험조건 ( $H_2O_2$ : 5%, chelating agent : 6 mM,  $Fe^{3+}$ : 2 mM, pH 7)하에서의 적용성 평가한 결과, Fe-NTA가 반응시작 30분만에 99.9%의 가장 높은 제거효율을 나타내었다. Oxalate의 경우, NTA보다는 그 분해효율이 낮으나 다른 chelating agent보다 상대적으로 높은 효율(24시간 후 최대효율 : 91.3%)을 보여주며, acetate를 이용한 경우도 본 실험에서 좋은 결과(24시간 후 최대효율 : 75.8%)를 나타내었다. 또한, 적정 철이온의 농도는 oxalate가 chelating agent로 이용되면 철이온 농도가 3 mM일때 가장 큰 분해효율을 보이며, acetate의 경우는 5 mM까지 농도가 증가함에 따라 그 효율도 조금씩 증가하는 것으로 나타났다. 이와같이 MTBE의 in-situ remediation을 위한 modified Fenton 공정은 철이온을 중성 pH영역에서 안정화시켜 실제 토양에 적용하였을 때, 높은 분해효율을 얻을 수 있으며, 경제적인 자체 생분해도가 높은 저분자 유기산을 이용하였으므로 생물학적 처리와 연계를 가능하게 해주는 장점을 나타낸다. 또한 토양 내 존재하는 철광석을 촉매로 이용할 경우, 주입되는 철이온 없이도  $H_2O_2$ 에서의 hydroxyl radical 생성을 증가시킬 수 있으므로 보다 경제적이고 친환경적인 처리기법을 도출해 낼 수 있다.

**주제어** : MTBE, modified Fenton 반응, 과산화수소, hydroxyl radical

## 1. 서 론

Methyl tertiary-Butyl ether(MTBE)는 휘발유 첨가제로서, 연료의 옥탄가를 높이고 일산화탄소와 불완전 연소된 탄화수소의 배출을 줄여 대기오염의 저감을 위해 도입된 물질이며, 미국의 경우 1990년 대기청정법(Clean Air Act)에서 연료에 산소첨가제(oxygenate)를 포함하도록 하였다(Xu et al., 2004). 대표적인 산소첨가제로는 에탄올, Methyl tertiary-butyl ether(MTBE)등이 있으며, MTBE의 경우 보통 연료에 11-15% 정도 첨가되어 있다(Johnson et al., 2000).

그러나, MTBE는 인간의 건강과 생태계에 위협이 되고 있으며, USEPA는 발암가능성 물질로 분류하고 있다(Squillace et al., 1997). 환경에 영향을 주는 가장 큰 주된 원인은 MTBE의 물에 대한 높은 용해도 때문이며, 연료 저장탱크나 송유관의 누유로 인해 토양 및 지하수에 오염을 유발한다(Squillace et al., 1996), 또한 co-solvent effect를 통하여 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 같은 석유 화합물 유도체의 용해도를 증가시키는 효과를 가지고 있다(Schinner and Barker, 1998).

기존의 MTBE 처리공정은 비효율적이고, 근본적인 처리가 용이하지 않았다. Air stripping의 경우 낮은 헨리상수로 인하여 처리가 어려웠으며, 활성탄 적용 시 낮은 흡착율과 비용적 문제로 인해 적합지 않은 것으로 판명되었다(Xu et al., 2004). 또한, 생물학적 처리의 경우 난분해

성과 낮은 처리효율로 인해 처리의 한계성을 보임으로써 이와같은 환경문제를 해결할 수 있는 혁신적인 기술이 요구된다.

이러한 처리기법의 대안으로서 고도산화처리공정(Advanced oxidation processes, AOP's)를 이용한 복원기법들이 연구되고 있으며, 강력한 산화제인 hydroxyl radical에 의한 MTBE의 분해가 매우 효과적임을 보여주는 여러 연구 결과들이 발표되고 있다. Chang과 Young (2000)은 과산화수소와 자외선(UV)을 이용하여 hydroxyl radical을 발생, 2시간의 반응을 통해 99.99%의 MTBE가 분해되는 결과를 발표하였다. 철과 같은 전이 금속(transition metal)이 촉매화되어 과산화수소에서 hydroxyl radical을 발생시키는 Fenton's Reagent(FR)를 이용한 MTBE의 제거가 가능하다(Ray et al., 2002). Xu et al. (2004)등은 산소가 용존되어 있는 상태에서의 MTBE의 분해효율을 확인하였으며, Burbano et al.(2005)는 FR을 이용한 MTBE의 분해에 있어 산화반응속도와 pH 영향에 대하여 보고하였다.

또한, photoassisted Fenton 반응 및 photolysis 공정은 UV 조사로 인하여 3가 철의 2가 철로의 환원속도를 증대시켜 오염원의 분해속도를 높이며, 환원으로 인한 철이온의 첨가량의 감소로 인하여 철슬러지의 발생을 저감시킨다(Andreozzi et al., 1999). 그러나 이와같은 공정은 높은 효율성과 경제성을 가지나 처리 후 방류수의 낮은 pH로 인한 후처리 문제의 해결이 필요하며, in-situ 처리

시 토양·지하수에 UV 조사가 어려움으로써 공법의 적용에 한계를 가진다.

전통적인 FR만을 이용한 처리공정은 높은 수소이온 농도의 영역 (pH 3~4)에서만 가능한 기법이므로, 이를 직접 토양 및 지하수에 적용할 경우, 1) 극히 높은 수소이온 농도 하에서는 미생물의 활동에 의한 생물학적 분해가 불가능하며, 2) 일반적으로 토양 및 지하수 내의 pH는 토양 내에 존재하는 무기염류 등의 완충효과로 인하여 6~8로 유지되므로 처리를 위해 강한 산을 현장에 주입해야 하는 단점이 있고, 3) 낮은 pH영역에서 발생하는 중금속의 용출에 의한 이동성 증가로 새로운 오염을 야기할 가능성이 있다.

그러나 modified Fenton 반응은 기존 Fenton 반응의 한계성을 극복하여 중성 pH영역에서 높은 반응성을 유지할 수 있으며, in-situ의 적용이 용이함으로서 오염 토양 및 지하수 복원에 가장 적합한 처리기법이다.

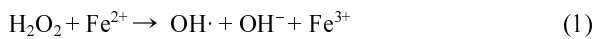
이에, 본 연구에서는 chelating agent들을 사용하여 중성 pH 영역에서의 철이온의 안정성을 증가시키기 위한 시도를 통한 modified Fenton reaction을 도입하였다. 또한 과산화수소와 반응물의 농도의 추이를 관찰하였으며, 각각의 chelating agent에 대한 적정의 pH 농도를 찾기 위한 실험들도 본 연구에 포함되었다.

## 2. 이 론

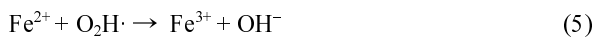
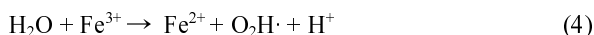
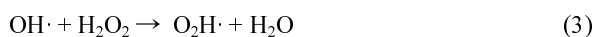
### 2.1. Fenton Reaction

#### 2.1.1. Classical Fenton Reaction

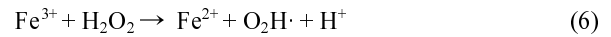
Fenton 반응은 hydroxyl radical의 높은 산화력을 이용하는 처리기술로서, 일찍이 Haver와 Weiss(1934)에 의해 오염물의 분해과정을 hydroxyl radical의 산화력에 의한 반응임을 설명하였다. 전이금속인 철을 촉매로 이용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Iron(II)의 조건에서의 hydroxyl radical 생성 반응은,



으로 표현된다. 또한 다음의 반응들도 (1)의 반응과 일련되어 일어난다.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Iron(III)의 반응 조건 하에서도 위와 거의 유사한 반응이 일어나는데,



이때 생성되는 이와 함께 일어나는 일련의 반응은 (1)~(3)의 반응과 같으며, 이러한 철 이온들과 과산화수소의 혼합물은 Fenton's reagent(FR)이라 알려져 있다.

위와 같은 반응들로 생성된 hydroxyl radical을 산화제로 이용하여 오염물을 분해 시키는 classical Fenton 공정은 낮은 pH영역에서만 지속될 수 있다는 제한성을 지닌다. 그 이유는 중성의 pH영역에서는 철 이온이 수산화물로 침전되어 반응성이 낮아지게 되어 촉매로서의 그 역할을 잃기 때문이다. 이러한 제한 요인으로 인해 FR을 직접 토양 및 지하수의 오염 처리에 이용하려 할 경우 in-situ remediation에 적합하지 않다. 따라서 중성 pH영역에서도 철 이온을 안정화시킬 수 있는 modified Fenton 반응이라는 대안이 필요하다.

#### 2.1.2. Modified Fenton Reaction

높은 수소이온 농도 영역(pH 2-3)이라는 FR 시스템의 한계를 극복하기 위하여 modified Fenton 반응이 도입되었다. 많은 연구들을 통해, 강력한 chelating agent의 주입으로 반응 가능 pH 영역은 중성 영역(6-9)까지 확장시킬 수 있음이 보고되었다. Chelating agent와 결합한 철 이온은 착화합물을 형성하여 철 이온이 염(salt)으로 침전, 소비되어지는 것을 현저하게 감소시켜 기존의 FR보다 지속성, 이동성, pH 등에서의 제약을 완화시켰으며, chelating agent는 철 이온과의 친화력이 무척 뛰어나므로 토양 흡착에 의한 철 이온의 감소를 막을 수 있는 효과 또한 기대할 수 있다.

기존의 연구에서 Fenton reaction에서의 철과 착화합물에 대한 2가지의 이론이 제안되었다. Rahha과 Richter(1988)는 system의 pH가 hydroxyl radical이 생성될 것인지 ferryl ion(Fe<sup>4+</sup>)이 생성될 것인지를 결정짓는 인자이며, 산성 조건에서는 hydroxyl radical이 반응물임을 주장하였다. 그러나 Bossman et al.(1998) 등의 최근 연구에 따르면, 낮은 pH에서는 hydroxyl radical이 아닌 전자 이동(electron transfer)으로 hydrogen peroxide system의 반응물은 해석되며, pH 7에서의 Fe(II)-DTPA(diethylenetriamine-N,N,N',N'',N''-pentaacetate) system의 산화제는 역시 hydroxyl radical이 아닌 ferryl ion 같은 철산화물(iron-oxo)로, Fe(II)-DTPA 결합체는 Fe(III)-DTPA로 산화됨을 보였다.

Hydroxyl radical이나 ferryl ion의 생성에 관한 것은 아직 정확히 밝혀진 바 없다. 그러나 hydrogen peroxide

와 철 촉매의 결합 단계가 속도 결정 단계이며, 이 결합체(complex)에 의해 철 이온이 안정할 수 있는 pH영역이 확장되었음이 밝혀졌다. 따라서 본 연구에서는 Fe(III)-NTA와 같은 결합체를 이용하여 MTBE를 중성 pH영역에서 처리하는 modified Fenton reaction에 관한 고찰이 이루어졌다.

### 3. 실험 방법 및 절차

#### 3.1. 실험 기구 및 준비

본 실험에서 사용된 MTBE는 ACROS ORGANICS (Fisher Scientific International)사에서 구입한 것을 사용했으며(99%), 추출제로 쓰인 톨루엔은 CARLO ERBA RESENTI(99.5%) 사, 과산화수소는 YAKURI PURE CHEMICAL Co., LTD(Milan, Italy)(35%) 사에서 생산된 것이 이용되었다. 철 촉매로 쓰인 Fe(III) 이온은 KATO CHEMICAL Co., INC.(Tokyo, Japan)(97.0%)사의  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 로 사용되었다. pH 조절을 위하여 미량의 NaOH와  $H_2SO_4$  용액을 사용하였다.

실험장치로는 용량 500 mL의 반응기(erlenmeyer flask)와 250 rpm으로 진동하는 shaker가 쓰여졌다. Orion Research, Inc.(Ma, USA)사의 pH meter를 이용하여 pH ( $\pm 0.005$ )를 측정하였다.

#### 3.2. 실험절차

모든 실험의 MTBE의 초기오염농도는 3,000 ppm(mg/L)로 설정하였으며, 초기반응 pH는 7로 조절 후 반응종결까지 실시간으로 유지시켰다. 또한, 모든 control은 MTBE로 오염된 용액에 과산화수소만을 첨가한 것으로 설정하였으며, 그 농도는 다른 실험군들과 같다.

##### 3.2.1. Chelating agent 선정 실험

본 실험은  $Fe^{3+}$ 의 농도가 2 mM, 과산화수소의 농도가 882 mM(3%), 그리고 각 chelating agent의 농도가 2 mM인 조건하에서 진행되었다. 이온이 제거된 초순수에 MTBE를 오염 시킨 후, 과산화수소를 일정한 주입하였다. 그리고 2 mM 농도에 맞게 칭량된 각기 다른 chelating agent(citrate, succinate, acetate, oxalate, EDTA, NTA)와 일정량의  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 가 넣어진 erlenmeyer flask에 500 mL씩 옮겨 담고 pH를 조절한 후 밀봉하였다. 6시간 동안 일정한 시간 간격(0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360 min)으로 5 mL syringe와 needle을 이용하여 5 mL씩 시료를 채취하고, sampling된 용액

에 1:1 비율로 톨루엔을 주입, vortex meter를 이용하여 MTBE를 추출한다. 수용액상의 MTBE의 톨루엔에 대한 추출율은 실험결과 97%로 나타났다. 추출액은 Gas Chromatography(HP 6850)를 이용하여 MTBE의 분석이 이루어졌다.

##### 3.2.2. 과산화수소 농도와 MTBE의 농도의 상관관계 고찰 실험

오염 용액의 제조와 반응 초기 과정은 위의 실험과 같다. Chelating agent로는 위의 실험에서 좋은 결과를 보인 oxalate를 6 mM의 농도로 주입하였고, 과산화수소의 농도와  $Fe^{3+}$ 의 농도, 그리고 MTBE의 농도는 이전 실험과 같이 각각 882 mM(3%), 2 mM, 3,000 ppm으로 실험되었다. Sampling은 24시간 동안 10번(0, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 24 hr)에 걸쳐 시행되었으며, 용액 내에 잔존하는 과산화수소의 양은 iodometric titration method에 의하여 적정·분석되었다.

##### 3.2.3. 적정 철 이온 농도 도출 실험

본 실험에서의 초기 진행과정도 역시 위의 실험들과 같이 진행되었다. Chelating agent 선정 실험에서 선정된 3종의 chelating agent(NTA, oxalate, acetate)를 이용하였으며, 그 농도는 모두 6 mM로 조정되었다. 과산화수소의 농도와 MTBE의 농도는 이전 실험들과 같이 각각 882 mM(3%), 3000 ppm이었으며, 철 이온의 농도는 1 mM에서 5 mM까지 1 mM 단위로 주입하였다. 단, NTA와 acetate의 경우에는 0.5 mM의 철 이온 농도 또한 실험해 보았다. Sampling은 24시간 동안 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7, 9, 12, 24 시간에 맞추어 총 13번 실행되었다.

##### 3.2.4. 적정 Chelating agent 농도 도출 실험

본 실험에서의 초기 진행과정은 상기된 실험들과 같다. 적정 철 이온 농도 도출 실험과 같이 선정된 3종의 chelating agent(NTA, oxalate, acetate)를 이용하였으며, 위의 실험과는 달리 철 이온 농도를 3 mM로 고정시켰다. 각 chelating agent의 농도를 NTA를 이용한 경우에는 각각 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM로 변화 시켰으며, oxalate와 acetate의 경우에는 각각 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM로 변화시켜 실험하였다. 과산화수소의 농도와 MTBE의 농도는 이전 실험들과 같이 각각 882 mM(3%), 3000 ppm이었으며, sampling은 6시간 동안 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6 시간에 맞추어 총 8번 실행되었다.

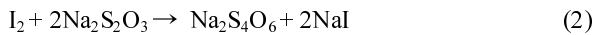
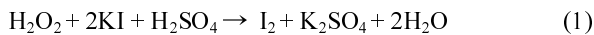
### 3.3. 분석

#### 3.3.1. Gas Chromatography

Sampling된 용액 내에 잔존하는 MTBE의 정량적, 정성적 분석에 사용된 Gas Chromatograph는 flame ionization detector(FID)가 장착된 Hewlett-Packard사의 HP 6850을 이용하였다. 사용된 column은 J & W Scientific의 capillary column인 HP-5 (30.0 m × 530 μM × 0.88 μM)이었다. 오븐의 초기 온도는 45°C이었으며 5분 동안 온도를 유지시킨 후 20°C/min의 승온속도로 200°C까지 온도를 올렸다. 마지막 holding time은 1.25분이었다. 주입구(injector)의 온도는 250°C이었으며, 분할(split) 비는 10 : 1, 총유량(total flow)는 76.2 mL/min이었다. 본 연구에 쓰인 MTBE의 검출한계(detection limit)는 10 μg/L로 측정되었다.

#### 3.3.2 과산화수소의 잔존농도 측정을 위한 Iodometric titration method

과산화수소는 산과 molybdate 촉매 조건하에서 iodide를 iodine으로 산화시킨다. 생성된 iodine은 starch indicator를 첨가하면 thiosulfate 용액으로 쉽게 적정 될 수 있다. 반응식은 다음과 같다.



5 mL씩 sampling된 용액을 위의 방법으로 적정하였다. 적정에 쓰인 thiosulfate 용액의 양으로 용액 내에 잔존하는 과산화수소의 양을 0.1% 단위까지 측정할 수 있었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. Chelating agent 선정 실험

Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 citrate, succinate, acetate, oxalate, EDTA, NTA 등 6종류의 chelating agent를 이용하여 MTBE분해 실험을 한 결과, 분해효율이 가장 좋은 chelating agent는 NTA로, 최대효율은 반응시작 30분 만에 99.9%의 MTBE가 제거된 것으로 나타났다. 또한 oxalate의 경우, NTA보다는 그 분해효율이 낮으나 다른 착체보다 상대적으로 높은 효율(6시간 후 제거 효율: 61.6%)을 보여주며, acetate를 이용한 경우도 본 실험에서 좋은 결과(6시간 후 제거효율: 56.8%)를 나타내었다. 다른 연구들(Graf et al., 1984; Winterbourn and Sutton, 1986; Walling et al., 1970)에서 chelating agent로 가장 널리 쓰인 EDTA는 예상외로 낮은 제거 효율(30.5%)을 나타낸 것에 비해 배위수가 훨씬 적은 oxalate

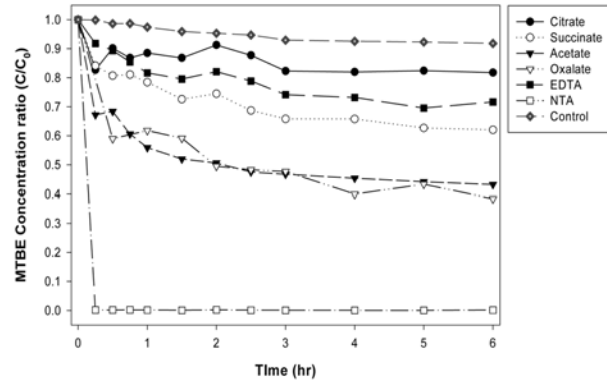


Fig. 1. Comparison of the removal ratio for six different chelating agents. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 2 mM of Fe (III).

와 acetate 같은 저분자 유기산의 도입이 더 좋은 효율을 나타내었다.

NTA를 chelating agent로 이용한 경우가 월등한 효율은 보였으나 실제 오염 현장에 적용할 경우 기존 연구에서 밝혀진 비와 같은 독성과 상대적으로 낮은 생분해도로 인하여 큰 실용성을 나타내지 못할 것으로 여겨지며 상대적으로 낮은 독성과 높은 생분해도를 보이는 저분자 유기산인 oxalate와 acetate를 사용하는 것이 바람직할 것으로 예상된다. 실험된 다른 chelating agent인 citrate와 succinate의 경우에는 그 분해효율이 각각 38.0%, 18.2%로 나타났다.

Modified Fenton 반응은 그 처리 가능 pH영역을 중성 영역으로까지 확대시킨 공법이므로 제거 효율을 개선에 중점을 둔 것은 아니다. 오히려 modified Fenton 반응을 이용한 여러 연구들을 살펴보면 효율적인 측면에서 볼 때 classical Fenton반응보다 그 효율이 조금씩 떨어짐을 알 수 있다. 최근 연구를 통해 FR에 의한 MTBE의 분해에 대한 연구 결과가 발표되었다(Ray et al., 2002). 이 연구의 결과는 1,300 μg/L의 초기농도로 오염된 용액이 10분의 반응시간 후 20 μg/L 정도로 처리되었음을 보여주었다. 이 실험의 조건은 pH 5, 과산화수소와 철 이온(Fe<sup>2+</sup>)의 몰 비율은 1 : 1이었다. 제거 효율은 약 98%로, 본 연구에서 수행된 NTA를 chelating agent로 이용한 modified Fenton 반응으로 얻은 제거 효율과 비슷하였다. 다른 유기산들(oxalate와 acetate)의 경우는 제거 효율에 있어 차이를 보이지만, modified Fenton 공정이 MTBE의 in-situ remediation에 있어 효율적인 화학적 처리임을 부인하게 하지는 못할 것이다.

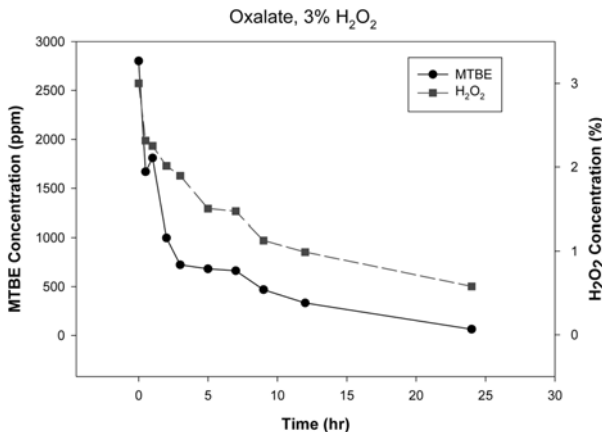


Fig. 2. Comparison of MTBE and hydrogen peroxide concentration. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 3%.

#### 4.2. 과산화수소 농도와 MTBE의 농도의 상관관계 고찰 실험

Fig. 2에서는 과산화수소의 잔존량과 Fenton 반응에 따라 감소하는 MTBE의 농도와와의 관계를 보여준다. 중성 pH 영역에서도 chelating agent의 역할로 인해 철 이온은 염을 생성하지 않고 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ )을 생성하는 반응에 있어 촉매로 작용된다는 것으로 결과가 나타났다. 그러나 Fig. 2는 상당량의 과산화수소가 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ )을 생성하기 위해 지속적으로 소모되는 것을 보여준다. 6시간 후의 제거효율을 보면 72.7%로 이전의 결과보다 훨씬 좋다. 이는 oxalate의 농도가 이전 실험보다 높았기 때문이며, 이로써 chelate agent의 농도가 modified Fenton 반응에서의 제거효율에 큰 영향을 끼치는 인자임을 보여준다.

초기 과산화수소 농도의 급격한 감소는 초기에 대부분의 과산화수소가 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ )을 생성하여 MTBE를 산화, 분해하는 것을 나타내며 남아있는 과산화수소의 양이 점차 줄어들어 따라 반응속도는 점차 둔화되어 과산화수소의 잔존량의 추이는 MTBE의 경우와 거의 비슷한 양상을 보인다. 6시간 후의 과산화수소 농도는 1.5%로 초기 농도 3.0%의 거의 절반 정도의 농도를 보인다. 24시간 후의 MTBE와 과산화수소의 농도는 각각 63.8 ppm과 0.58%로 분석되었다.

반응시간 확장시, 완전분해도 기대 되나, 상당량의 과산화수소가 남아있음에도 불구하고 반응이 크게 둔화된 이유는 1) 촉매인 철이온이 반응을 지속시키기 충분한 양이 남아있지 않게 되었거나 2) 반응물인 MTBE의 양이 부족하여 반응 속도가 크게 감소하였을 수도 있다. 이는 이상

의 조건 하에서는 과산화수소의 농도가 더 높아지더라도 제거효율에 큰 영향을 끼치지 않는다는 사실을 추론할 수 있는 근거가 되며, 5%의 과산화수소 농도를 적용한 다른 보조실험들로 그 사실이 입증되었다. 본 연구에서는 이루어지지 않았지만 앞서 나타난 두 가지 인자, 즉 chelating agent와 과산화수소의 농도에 대한 실험들이 보강된다면 적정 농도를 찾아낼 수 있을 것이다. 따라서, 다음의 실험들에서는 Fe(III): chelating agent의 비를 화학양론적으로 충분하다고 여겨진 1:3으로 조정하여 실행하였다.

#### 4.3. 적정 철 이온 농도 도출 실험

##### 4.3.1. NTA

가장 효과적인 MTBE의 제거를 위하여 각 chelating agent들에 대한 적정 철 이온 농도가 조사되었다. Fig. 3은 NTA를 chelating agent로 사용했을 경우 그 분해효율이 아주 뛰어나며, 철 이온의 농도가 반응속도에 영향을 주었다는 사실을 극명하게 보여준다. 1 mM 이상의 NTA 농도에서는 반응시작 30분 안에 거의 모든(99.9%)의 MTBE가 제거되었다. 0.5 mM의 철 이온 농도 조건에서는 Fig. 3에 나타난 것과 같이 그 속도가 느리나, 12시간 후에는 다른 농도 조건과 같이 거의 모든 분해가 이루어지는 것이 나타났다. 따라서 반응 속도를 고려한다면 1 mM의 철 이온 농도가 적절한 농도라고 볼 수 있다.

본 연구에서 실험된 NTA의 독성에 관한 연구는 Anderson et al.(2000) 등에 의해 이루어졌다. 가정이나 의료기관 등에서 세척제로 널리 이용되는 NTA는 물에 녹아서 수질오염을 유발한다. NTA의 철 결합체인 Fe-NTA는 체내에 유입되어 신장내의 serum free-iron 농도를 급격히 증가시켜 신관 세포(renal tubule)에 이상을 일으키는 등 신장질환을 일으키는 독성을 가지고 있음이 보고되었다. 이와 같은 독성에 의해 IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 NTA를 발암가능성 물질 분류인 2B 그룹으로 분류하였다. 이와 같이, NTA는 지하수에 직접 주입하기에는 무리가 따르며, 이에 비해 저분자 유기산인 oxalate나 acetate의 사용이 성공적인 MTBE의 in-situ remediation에 적합한 것으로 사료된다.

##### 4.3.2. Oxalate

Oxalate를 chelating agent로 사용하여 실험한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 이번 실험에서는 철 이온 농도에 따른 제거 효율의 차이가 나타났다. 각 농도 별 제거효율을 살펴보면, 우선 3 mM의 농도의 oxalate가 주입되었을 때가 최대 효율(91.3%)을 보인다.

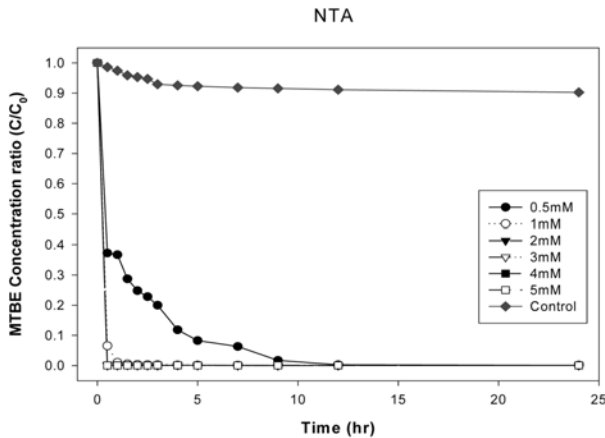


Fig. 3. Comparison of the removal of MTBE for the different concentrations of ferric ion with NTA as a chelating agent. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 6 mM of NTA.

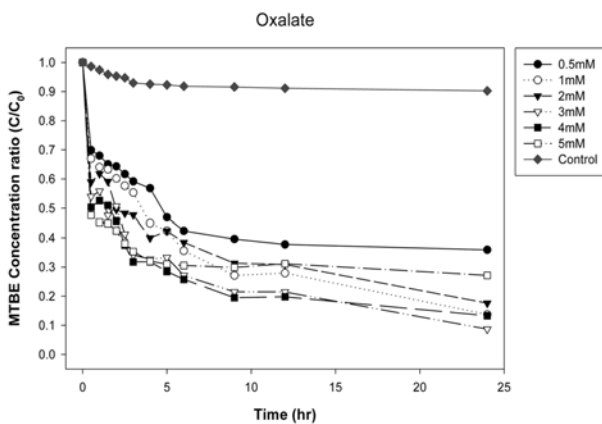


Fig. 4. Comparison of the removal of MTBE for the different concentrations of ferric ion with oxalate as a chelating agent. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 6m M of Oxalate.

1 mM과 2 mM의 경우에는 각각 86.3%와 82.4%, 그리고 4 mM과 5 mM에서는 86.7%와 70.5%로 나타났다. 3 mM에서 최대효율을 보인 후 그 이상의 농도로 주입하였을 경우 오히려 더 낮은 분해효율을 보인다. 그러나 1 시간 후의 제거효율을 1 mM에서 5 mM까지 농도 순서대로 살펴보면 36.0%, 38.2%, 44.2%, 47.4%, 54.8%로, 농도가 높아짐에 따라 효율도 높은 것으로 나타났는데, 이는 철 이온 농도가 반응 속도에 영향을 미치고 있음을 보여준다. 또한, 5 mM의 경우를 제외하고는 거의 같은 제거 효율을 보이는 것으로 보아 철 이온 농도가 큰 영향을 미친다고 볼 수 없다. 따라서 3 mM 정도가 반응속

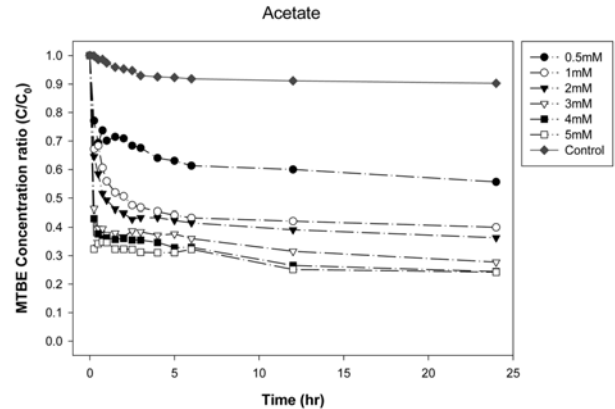


Fig. 5. Comparison of the removal of MTBE for the different concentrations of ferric ion with acetate as a chelating agent. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 6 mM of Acetate.

도와 제거 효율에 있어 가장 적당한 농도라고 볼 수 있겠다.

#### 4.3.2. Acetate

Acetate를 chelating agent로 사용하여 실험한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 이 실험결과는 다른 실험들과는 달리 철 이온 농도가 제거 효율의 구배를 나타낸다고 볼 수 있다. 5 mM의 농도로 주입될 경우 75.8%의 최대효율을 가지는 것으로 나타났는데, 24시간 후의 제거 효율은 농도 구배와 마찬가지로 0.5 mM의 농도에서는 50.3%, 1 mM에서는 60.1%, 2 mM에서는 63.7%, 3 mM에서는 72.3%, 4 mM에서는 75.6%로 각각 나타났다. 초기 1시간 이내에 거의 모든 반응이 일어나서 MTBE를 분해시켰고 이후 반응은 급격하게 줄어들어 MTBE의 농도는 차차 감소하는 것을 보여준다. 3 mM인 경우와 5 mM인 경우의 효율의 차이는 3.5% 정도이고 반응 속도도 거의 차이가 없는 것으로 보아 경제적인 측면과 미생물에 끼치는 독성의 영향 정도를 고려할 때 3 mM 정도가 가장 적정 철 이온 농도이라 하겠다.

초기에 보이는 MTBE농도의 감소는 반응기 내에서 기상으로의 휘발에 의한 손실로 보여진다.

#### 4.4. 적정 chelating agent 농도 도출 실험

##### 4.4.1. NTA

위의 실험들을 통해 가장 효과적으로 밝혀진 chelating agent인 NTA의 농도변화에 대한 MTBE의 제거 효율을 살펴보았다. 결과는 Fig. 6에 나타난 것과 같다. 다른 chelating agent들과 달리 극히 낮은 농도인 1 mM 이하

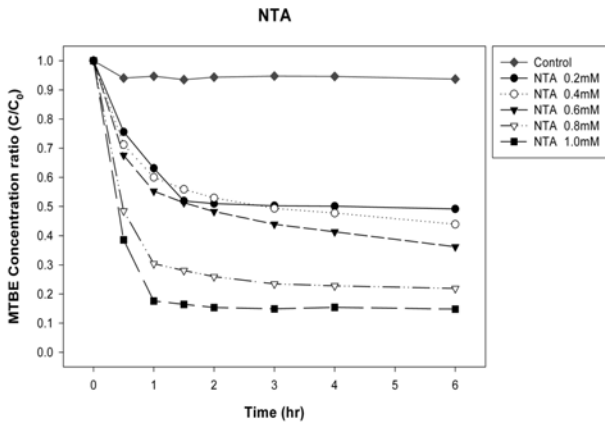


Fig. 6. Comparison of the removal of MTBE for the different concentrations of NTA. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 3 mM of Ferric ion.

에서 실시된 이 실험의 결과는 NTA양이 증가할수록 그 효율도 높아짐을 알 수 있다. 1 mM NTA일 경우 최대 효율인 85%를 보였으며 0.2 mM인 경우 51%만이 분해되었다. 그 외 NTA 농도에서의 제거 효율은 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM의 농도에서 각각 56%, 64%, 78%로 나타났다.

반응은 3시간이 지난 시점에서 거의 정지한 것으로 보이며, 저 농도의 NTA가 첨가된 경우에는 위의 classical Fenton 반응에서의 결과와 비슷한 양상과 제거 효율을 보인다. 이는 0.6 mM 이하의 NTA 농도에서는 실험 조건인 3 mM의 철이온과 chelate 결합을 거의 형성하지 못하였으며, 결과적으로 chelating agent를 도입한 modified Fenton 반응의 효용성을 반증한다.

NTA의 농도가 6mM일 경우 1 mM의 낮은 철 이온 농도에서도 반응 시작 30분 만에 99% 이상의 제거 효율을 보인 것과 달리, 상대적으로 작은 제거 효율을 보인 것은 chelating agent의 농도가 이 반응의 제한 인자가 됨을 나타낸다. 두 실험을 종합해 볼 때, 1 mM의 NTA는 0.5 mM 이하의 철이온만을 chelate 결합으로 중성 pH영역에서의 안정화에 기여할 수 있다고 보인다. 따라서 1 mM 이상의 NTA 농도가 요구 될 수 있으나, 그 독성과 경제적인 측면을 고려해볼 때 0.8~1 mM의 농도가 MTBE의 처리에 있어 가장 적절하다 할 수 있겠다.

4.4.2. Oxalate

Fig. 7은 역시 같은 조건 하에서 chelating agent를 oxalate로 사용한 실험 결과를 나타낸다. NTA의 경우와 달리 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM로 oxalate

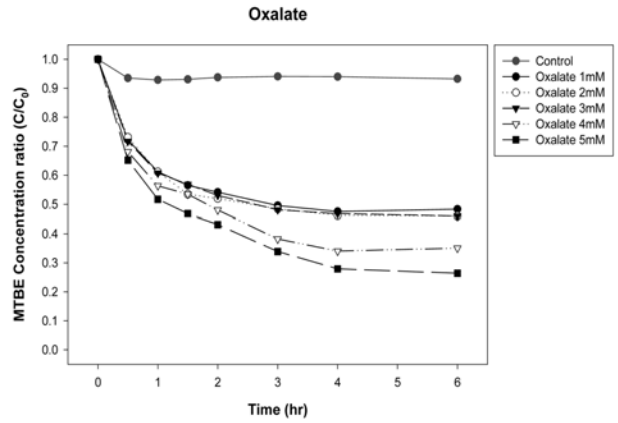


Fig. 7. Comparison of the removal of MTBE for the different concentrations of oxalate. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 3 mM of Ferric ion.

의 농도를 변화시켰으며 5 mM oxalate인 경우 최대 제거 효율인 74%를 보인다. 1 mM, 2 mM, 3 mM의 oxalate가 주입된 경우, 거의 같은 제거 효율을 보이며, 같은 pH 조건에서의 classical Fenton 반응과 비슷한 결과를 가진다. 이는 NTA의 경우와 마찬가지로 3 mM 이하의 oxalate는 modified Fenton 반응에 기여하기 힘들음을 나타낸다.

최대 제거 효율이 5 mM의 oxalate 주입 시 74%에 이르렀으며, 4 mM인 경우 65%, 3 mM에서 54% 등으로 나타났다. 기존의 적정 철 이온 농도 도출 실험에서의 철 이온 농도 3 mM, oxalate 농도 6 mM인 경우 6시간 후 제거 효율 역시 74%인 사실로 미루어 볼 때, 5 mM의 oxalate가 3 mM의 철 이온 농도에 대한 적정 농도임을 도출해낼 수 있다.

4.4.3. Acetate

Fig. 8은 acetate의 농도 변화에 따른 MTBE의 잔존량을 나타낸다. Acetate의 농도를 1 mM에서 5 mM까지 변화시켰음에도 불구하고 제거효율의 차이가 없었으나, 5 mM의 acetate가 주입된 경우 최대 효율 53%의 제거 효율을 보였다. 기존의 classical Fenton 반응의 결과보다 그 제거 효율의 차이가 월등하게 나지 않는 사실과, 위의 적정 철 이온 농도 도출 실험에서의 철 이온 농도 3 mM, acetate 농도 6 mM인 경우의 6시간 후 제거 효율이 62%에 이르는 사실은 적어도 Ferric ion: acetate의 비율이 1:2 이상이어야 적절한 chelate 결합이 형성됨을 추론 가능하게 한다. 그 이상의 농도 영역에서 실험이 수반 된다면 증가된 효율의 실험결과를 예측할 수 있을 것이다.



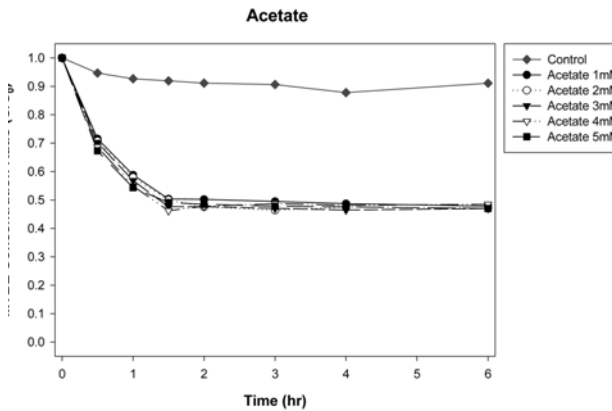


Fig. 8. Comparison of the removal of MTBE for the different concentrations of oxalate. Concentration of MTBE: 3000 ppm, pH 7, concentration of hydrogen peroxide: 882 mM, and 3 mM of Ferric ion.

## 5. 결 론

본 연구를 통해, NTA와 같은 chelating agent를 도입함으로써 실제 토양/지하수 환경인 중성의 pH 영역에서도  $Fe^{3+}$  이온을 안정화를 가능하게 하여 Fenton 공정에서의 hydroxyl radical ( $\cdot OH$ )에 의한 MTBE의 산화가 높은 효율로 이루어질 수 있음을 보여주었다. 결과적으로 modified Fenton 공정은 기존의 FR이 지닌 한계를 극복한 기술로, 실제로의 in-situ remediation에 적용 가능할 뿐만 아니라 경제적이고 자체 생분해도가 높은 저분자 유기산을 이용은 이 공정과 생물학적 처리와 연계를 가능하게 해주는 장점이 있으며, 토양 내 존재하는 철광석을 촉매로 이용할 경우, 주입되는 철 이온 없이도 과산화수소에서의 hydroxyl radical을 생성을 증가시킬 수 있으므로 보다 경제적이고 친환경적인 처리기법을 도출해낼 수 있을 것으로 기대된다.

MTBE의 효과적인 화학적 처리를 위하여 앞으로 계속 연구, 조사되어야 할 사항들도 몇 가지 드러났다. Chelating agent의 역할로 인해 중성 pH 영역에서 철이온의 안정성이 증가됨을 확인 하였으므로 이를 Fenton-like 반응과 연계, 철이온의 별도 주입 없는 in-situ remediation의 가능성을 타진해 보아야 할 것이다. MTBE의 modified Fenton 반응에 의한 처리는 생물학적 분해와 연계되어야 하므로, 과산화수소의 농도의 영향을 다각도로 고찰하는 연구가 수반되어야 할 것이다. 고농도의 오염지역을 초기에 화학적으로 처리한다고 하여도 잔존하는 과산화수소의 독성은 미생물에게 큰 영향을 끼치므로 저농도 과산화수소 시스템에서의 MTBE의 화학적 처리가 가능한 과산화

수소의 적정 농도를 도출해내야 하며, 나아가 과산화수소가 지하수내에 용존산소량의 변화를 관찰, 미생물의 산소 공급원으로서의 역할에 대한 가능성을 살펴보아야 한다.

## 참 고 문 헌

- Anderson, M.A., 2000, Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolite, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(4), 725-727.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., and Marotta, R., 1999, Advanced oxidation processes (AOP's) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, 51-59.
- Asim, B., Ray, Ariamalar Selvakumar., and Anthony, N. Tafuri., 2002, Treatment of MTBE-Contaminated Waters with Fenton's Reagent, *Remediation Wiley*, 81-93.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L. Jr., Straub, M., Worner, M., and Braun, A.M., 1998, New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions, *J. Physical Chemistry A ACS*, **102**(28), 5542-5550.
- Burbano, A.A., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., and Richardson, T.L., 2005, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Res.*, 39.
- Graf, E., Mahoney, J.R., Bryant, R.G., and Eaton, J.W., 1984, Ironcatalyzed hydroxyl radical formation. Stringent requirement for free ion coordination site, *J. Biol. Chem.*, **259**, 3620-3624.
- Haber, F. and Weiss, J.J., 1934, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. Lond. Ser., A A* **147**, 332.
- Johnson, R., Pankow, J., Bender, D., Price, C., and Zogorski, J.S., 2000, To what extent will past releases contaminate community water supplier, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(9), 210A.
- Paulette, B.L. Chang, Thomas, and M. Young, 2000, Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment, *Water Research*, **34**(8), 2233-2240.
- Schirmer, M. and Barker, J.F., 1998, A study of long-term MTBE attenuation in the borden aquifer, *Ontario, Canada. Groundwater Monitor. Res.*, **18**, 113-122.
- Siham, Rahhal. and Helen, W. Richter., 1988, Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentaacetate, *Journal of the American Chemical Society ACS*, **110**, 3126-3133.
- Squillace, P.A., Zogorski, J.S., and Wilber, W.G., 1996, Preliminary assessment of the occurrence and possible source of

MTBE in groundwater in the United States, 1993-1994, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1721-1730.

Squillace, P.A., Pankow, J.F., Korte, N.E., and Zogorski, J.S., 1997, Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether, *Environ. Toxicol. Chem.* **16**, 1836.

Walling, C., Kurtz, M., and Schugar, H.T., 1970, Iron(III)-ethylenediaminetetraacetic acid-peroxide system, *Inorg. Chem.*, **9**, 931-937.

Winterbourn, C.C. and Sutton, H.C., 1986, Iron and xanthine oxidase catalyse formation of an oxidant species distinguishable from  $\cdot\text{OH}$  : Comparison with the Haber-Weiss reaction, *Arch. Biochem. Biophys.*, **244**, 27-34.

Xu, X.R., Zhao, Z.Y., Li, X.Y., and Gu, J.D., 2004, Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **55**, 73-79.