

염소계 화합물(TCE, PCE)로 오염된 토양 및 지하수 처리를 위한 실용적 고도산화처리시스템 개발 (I)

손석규 · 이종열 · 정재성 · 이홍균 · 공성호*

한양대학교 화학공학과

Development of Practical Advanced Oxidation Treatment System for Decontamination of Soil and Groundwater Contaminated with Chlorinated Solvent (TCE, PCE) : Phase I

Seok-gyu Sohn · Jong-yeol Lee · Jae-sung Jung · Hong-kyun Lee · Sung-ho Kong*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The most advanced oxidation processes (AOPs) are based on reactivity of strong and non-selective oxidants such as hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$). Decomposition of typical DNAPL chlorinated compounds (TCE, PCE) using various advanced oxidation processes (UV/ Fe^{3+} -chelating agent/ H_2O_2 process, UV/ H_2O_2 process) was approached to develop appropriate methods treating chlorinated compound (TCE, PCE) for further field application. UV/ H_2O_2 oxidation system was most efficient for degrading TCE and PCE at neutral pH and the system could remove 99.92% of TCE after 150 min reaction time at pH 6 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 147 \text{ mM}$, UVdose = 17.4 kwh/L) and degrade 99.99% of PCE within 120 min ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 29.4 \text{ mM}$, UVdose = 52.2 kwh/L). Whereas, UV/ Fe^{3+} -chelating agent/ H_2O_2 system removed TCE and PCE ca. > 90% (UVdose = 34.8 kwh/L, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Oxalate}] = 0.6 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 147 \text{ mM}$) and 98% after 6hrs (UVdose = 17.4 kwh/L, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Oxalate}] = 0.6 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 29.4 \text{ mM}$), respectively. We improved the reproduction system with addition of UV light to modified Fenton reaction by increasing reduction rate of Fe^{3+} to Fe^{2+} . We expect that the system save the treatment time and improve the removal efficiencies. Moreover, we expect the activity of low molecular organic compounds such as acetate or oxalate be effective for maintaining pH condition as neutral. This oxidation system could be an economical, environmental friendly, and practical treatment process since the organic compounds and iron minerals exist in nature soil conditions.

Key word : UV/ Fe^{3+} -chelating agent/ H_2O_2 process, UV/ H_2O_2 process, modified Fenton reaction, TCE, PCE

요 약 문

Advanced oxidation processes(AOPs)는 강력한 산화제인 hydroxyl radical($\bullet\text{OH}$)를 생성하여 오염물질을 산화시키는 기법이다. 본 연구에서는 DNAPL인 trichloroethylene(TCE)과 tetrachloroethylene(PCE)의 수리학적 특성을 고려하여 우수한 고도산화처리기법(UV/ Fe^{3+} -chelating agent/ H_2O_2 기법, UV/ H_2O_2 기법)의 적용성 평가를 실시하였다. TCE, PCE 처리에 있어 가장 높은 분해효율을 보인 기법은 UV/ H_2O_2 기법으로 pH 6의 중성조건에서 TCE의 경우 150분 만에 99.92%의 TCE 분해를 나타내었고($[\text{H}_2\text{O}_2] = 147 \text{ mM}$, UV dose = 17.4 kwh/L), PCE의 경우 반응 2시간에 99.99%가 분해되었다($[\text{H}_2\text{O}_2] = 29.4 \text{ mM}$, UV dose = 52.2 kwh/L). 또한, UV/ Fe^{3+} -chelating agent/ H_2O_2 기법을 적용하였을 경우, TCE는 90분 만에 99.9% (UV dose = 34.8 kwh/L, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Oxalate}] = 0.6 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 147 \text{ mM}$) PCE는 반응시간 6시간 만에 99.81% (UV dose = 17.4 kwh/L, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Oxalate}] = 0.6 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] =$

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2007. 9. 5 게재승인일 : 2007. 10. 2

질의 및 토의 : 2007. 12. 31 까지

29.4 mM)의 빠른 분해경향을 보였다. 이러한 결과는 기존의 고도산화처리기법 중 modified Fenton 반응에 UV를 적용함으로써 반응 중 H_2O_2 의 재생산을 증가시킬 수 있음을 보여주고 있다. 또한, Fe(III) 이온의 Fe(II) 이온으로의 환원을 용이하게 하여 기존 Fenton 반응에 비해 처리시간의 단축 및 분해효율의 향상을 기대할 수 있을 것이다. 그리고, oxalate나 acetate같은 저분자 유기산 착제의 적용으로 pH의 안정성과 분해효율의 향상이 가능하고, 철이온 및 oxalate나 acetate와 같은 물질이 자연상에 존재함에 따라 보다 경제적이고 친환경적인 실용적 처리기법 도출이 가능할 것이다.

주제어 : UV/Fe³⁺-chelating agent/H₂O₂기법, UV/H₂O₂기법, modified Fenton반응, TCE, PCE

1. 서 론

토양 및 지하수의 오염원으로는 종류별, 양태별 등으로 수없이 많으나, 그 중 DNAPL인 TCE, PCE는 비교적 낮은 물에 대한 용해도를 가지고 있으며, 토양에 대한 낮은 흡착성을 갖고 있다. 더욱이 일반적으로 염소계 화합물들은 생물학적 처리방법에 의해 다른 독성 물질로의 변형을 통한 2차 오염원을 발생할 수 있으며, 또한 오염된 지하수 및 토양 복원에 있어 긴 처리시간이 소요되는 단점을 갖고 있다. 따라서, 최근 단기간 내에 완전분해가 가능한 화학적 처리방법이 염소계 화합물로 오염된 지하수 및 토양 복원 기법으로 각광 받고 있다.

그 중 난분해성 물질의 처리에 있어 관심이 집중되고 있는 핵심적인 차세대 기술인 고도산화처리기술(advanced oxidation processes, AOPs)에는 Fenton 산화, 오존산화, UV/H₂O₂ 그리고 광촉매 산화법 등이 다양하게 적용되어 연구가 진행되어지고 있다. Hydroxyl radical($\bullet OH$)은 염소계 화합물의 탈염소화 반응을 유도할 수 있으며, 또한 Fenton-like 반응과 UV/O₃ 기법을 통해서 염소계 화합물 분해를 촉진할 수 있는 환원제의 생성이 확인되었다(Glaze et al., 1993; Peyton et al., 1995).

반면에 이러한 기법들은 일반적으로 오염물질의 종류와 처리기준, 그리고 처리기법 자체의 특징들을 고려하여 적용되고 있으나, 현재 그 적용 대상이 주로 수질오염에 제한된 경우가 많으므로 실험장비들과 수행공정이 수처리기법에 맞게 설계되어 있는 것이 현실이다. 따라서, 오염된 토양 및 지하수의 처리에 있어서는 그 처리효율이 저감되어 실제 오염토양·지하수의 복원에 그 적용성이 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는 염소계 화합물로 오염된 지하수처리에 있어서 Ex-situ 공법인 pump and treatment 기법과 연계된 실제 현장적용에 높은 효율을 보일 것으로 판단되는 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법과 UV/H₂O₂ 처리기법의 최적 처리조건 도출 및 처리효율에 의한 성능평가를 비교·분석하였다.

또한, 여러 고도산화처리기법을 적용시켜 봄으로써 현장에서의 그 활용가능성을 타진하여 보고, 염소계 오염물인 TCE, PCE의 물질특성 및 오염환경에 적합한 처리기법의 확립과 동시에 처리효율을 향상시킬 수 있는 처리기법을 개발하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 trichloroethylene(TCE, 99+%)과 tetrachloroethylene(PCE, 99.9+%)은 Sigma-Aldrich, Ltd.사에서 구입한 것을 사용했으며, 추출제로 쓰인 n-hexane는 J.T.Baker 사, 과산화수소는 Junsei. Chemical Co., Ltd.사에서 생산된 것을 사용하였다. 철 촉매로 쓰인 Fe(III) 이온은 KATO CHEMICAL Co., INC.사의 FeCl₃·6H₂O(97.0%)으로 사용되었다. 착제로 쓰인 sodium oxalate, sodium acetate, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt hydrate(EDTA)는 Junsei. Chemical Co., Ltd.사에서 생산된 것을 nitrilotriacetic acid trisodium salt monohydrate(NTA)는 ACROS ORGANIC에서 생산된 것을 각각 구매하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 수용액은 AquaMax system(Young-Lin instrument co. Korea)를 이용하여 제조된 18 mΩ-cm deionized water를 사용하였다.

2.2. 실험기구

효율적인 실험과 반응에 영향을 주는 요인을 최소화하기 위하여 반응기를 주문·제작하였다. 제작한 Lab-scale 반응기의 규격은 높이 25 cm, 지름 12.6 cm로서 총 부피 2.8 L이며, UV light의 외부유출방지와 부식방지를 위하여 stainless steel 재질로 제작되었다. 또한 처리용액의 효율적인 시료채취를 위한 5개의 sampling 지점을 설치하였으며, 오염원의 휘발 영향을 최소화하기 위해 headspace가 없는 상태로 실험하였고, 밀폐형 마개를 Teflon 재질로 제작하여 사용하였다. UV lamp는 조사량 변화에 따른 실

험을 하기 위하여 최대 4개까지 동시장착이 가능하며, 실험수행에 필요한 pH probe와 온도계의 동시장착 또한 가능하도록 제작하였다(Fig. 1).

모든 실험에 사용된 UV lamp는 수용액 속에서 작동이 가능하도록 단지식으로 제작되었고, UV lamp의 용량은 0.008 kw이며, 파장은 254 nm에서 실험을 진행하였다.

또한, 실험에서의 UV 조사량은 UV dose로 나타내어 비교하였다. UV dose는 UV 조사시간과 조사량에 대한 값으로 다음 식과 같이 계산이 가능하다(Salari et al., 2005).

$$UVdose = \frac{1000 \times lamp\ power(kw) \times time(hr)}{treated\ volume(L)}$$

모든 실험에서 TCE 및 PCE의 처리를 위한 반응시간은 각각 3시간, 6시간으로 설정하였으며, 반응시간의 차이에 의한 UV dose는 다음 Table 1과 같다.

2.3. 실험절차

모든 TCE 분해실험에 사용되어진 TCE 오염용액은 100 mL volumetric flask를 사용하여 20,000 mg/L methanol stock solution을 제조한 후 AquaMax system을 사용하여 18 mΩ·cm까지 정화된 D.I. water로 200 mg/L로 희석하여 제조하였다. PCE 오염용액은 100 mL volumetric flask를 사용하여 10,000 mg/L acetone stock solution을 제조한 후 D.I. water로 30 mg/L로 희석하여 제조하였다. 모든 실험의 pH는 1N H₂SO₄와 1N NaOH를 사용하여 조절하였다. 각 실험은 주문·제작된 반응기에서 headspace가 없는 상태에서 수행되어졌으며, 반응온

도를 일정하게 맞추기 위하여 순환 항온조를 사용하였고, magnetic stirrer를 이용하여 균등하게 교반하여 주었다.

반응이 시작되어진 이후, 일정한 반응 시간에 맞추어 각 반응기의 sampling 지점에서 5 mL의 시료를 얻은 후 H₂SO₄ 100 μl를 첨가함으로써 pH를 2이하로 조정하여 과산화수소를 용액 내에서 안정화시키고, 과산화수소 분해 반응을 중지시켰다. 분석될 시료는 반응용액 1 mL를 취하고 10 mL의 추출제(hexane)를 첨가한 후 2분간 vortex-mixer를 사용하여 추출제와 용액이 충분히 접촉하도록 하여 추출하였으며, 모든 실험은 duplicate로 진행하여 이것의 평균값으로 결과를 도출하였다.

2.3.1. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법을 이용한 TCE 및 PCE 분해실험

모든 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법을 이용한 실험에서 철-착제 용액은 철이온이 충분히 착화 될 수 있도록 미리 제조하였으며(Schrank et al., 2005), 반응은 과산화수소를 주입하고, UV 램프의 점등과 동시에 개시되었다.

2.3.2. UV/H₂O₂ 기법을 이용한 TCE 및 PCE 분해실험

반응기에 오염용액을 주입한 후 과산화수소를 주입하고, UV를 조사함과 동시에 반응을 개시하였으며, 초기 pH 값은 6으로 조정하였다.

2.4. 분석

TCE 및 PCE의 잔존농도는 Agilent Technology사의 6890 Gas Chromatograph의 electron capture detector (GC-ECD)를 이용하여 분석되었으며, 분석에 사용된 capillary column은 J&W scientific사의 HP-5(30.0 m × 530 μm × 0.88 μm)을 사용하였다. 오븐조건은 초기온도를 45°C로 설정한 후, 분당 15°C로 100°C까지 승온하여 유지하였다. 그 후, 분당 10°C의 속도로 150°C까지 승온하였으며, 최종적으로 분당 30°C의 속도로 270°C까지 승온하는 것으로 설정하였다. Injector의 온도는 250°C, detector의 온도는 280°C로 설정하였으며, carrier gas로 사용된 N₂의 flow rate은 6.3 mL/min으로 하였다. 또한,

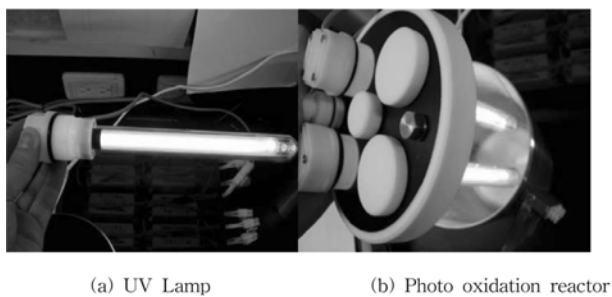


Fig. 1. Immersed UV lamp for photo oxidation reactor.

Table 1. A numerical difference of UV dose by reaction time (Unit : kwh/L)

Contaminants	Reaction Time (h)	UV lamp Power (kw)	Reactor Volume (L)	The number of UV lamp(ea)				
				0	1	2	3	4
TCE	3	0.008	2.8	0	8.7	17.4	26.1	34.8
PCE	6	0.008	2.8	0	17.4	26.1	34.8	52.2

injector의 split ratio는 1.6 : 1로 설정하였다. 반응용액의 pH 설정 및 측정은 Orion Research, Inc.(Ma, USA) 사의 pH meter를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

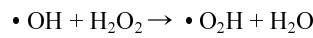
3.1. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂기법에 의한 염소계화합물 오염수용액 처리

3.1.1. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂기법에 의한 TCE 오염지하수 처리

3.1.1.1. 최적 Fe³⁺+chelating agent : H₂O₂ 비율 도출실험
 철이온과 과산화수소의 최적 농도 도출을 위하여 TCE 오염용액에 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM의 Fe³⁺와 착제(sodium oxalate)의 몰비를 1 : 6으로 착화시킨 후 주입하고, 0 mM(0%), 29.4 mM(0.1%), 147 mM(0.5%), 294 mM(1%), 882 mM(3%)로 과산화수소의 농도를 변화하여

실험을 수행하였다. 또한, 실험에서 UV dose는 8.7 kwh/L로 고정하여 수행하였다.

Fig. 2-a, b, c는 각각 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM의 철이온 농도 조건에서 과산화수소 농도 변화에 따른 분해효율을 나타내었다. Fig. 2-a에서 철이온 0.1 mM, 과산화수소 147 mM일때 가장 좋은 89.99%의 TCE 분해효율을 보였다. 과량의 과산화수소가 반응용액 상에 존재하면 아래의 식과 주어진 반응에 의해 •OH이 •O₂H로 변형되어 •OH의 분해대상 물질에 대한 산화반응이 소멸되는 것으로 알려져 있다(Huston and Pignatello, 1996; Yoon et al., 2003).



본 실험에서도 Fig. 2-a에서 나타난 것과 같이 주입된 과산화수소의 농도가 294 mM 이상으로 증가하면 기존의 일반적인 Fenton 반응의 경우와는 달리 과산화수소에 의

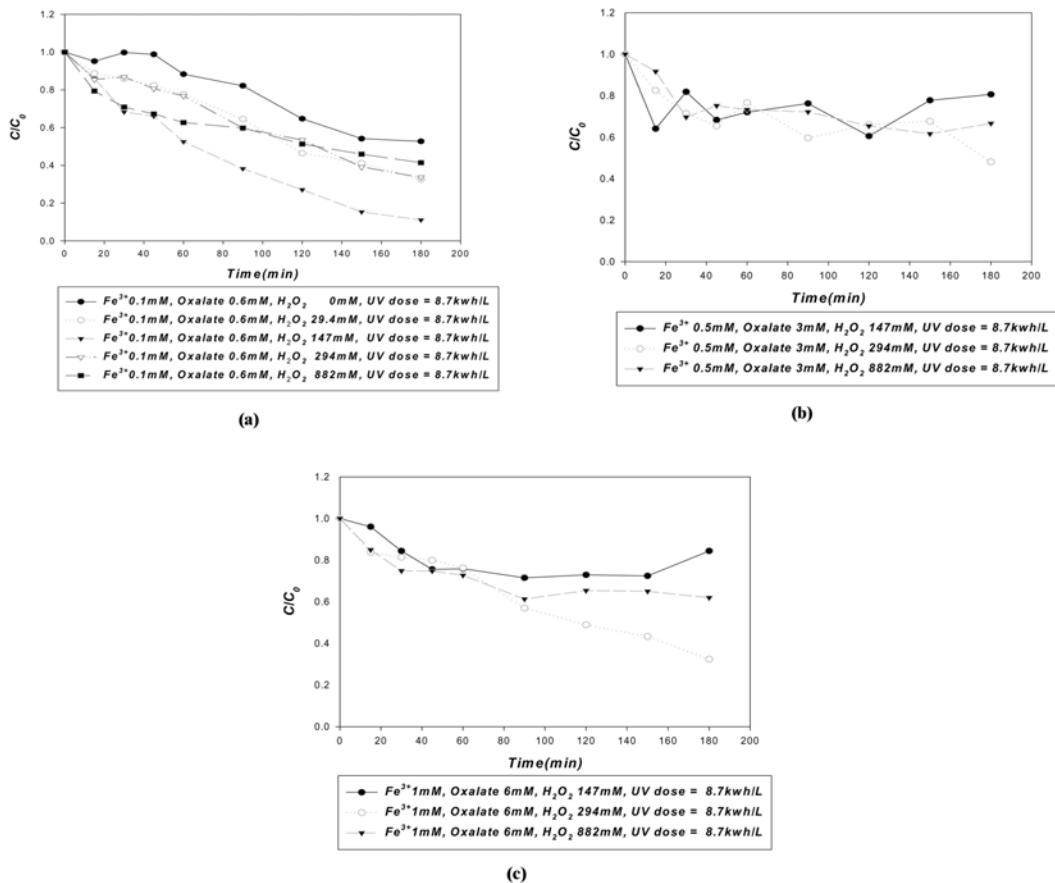


Fig. 2. a: Degradation of TCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various H₂O₂ concentration at pH 6 (UVdose = 8.7 kwh/L, [Fe³⁺] = 0.1 mM, [Oxalate] = 0.6 mM), b: Degradation of TCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various H₂O₂ concentration at pH 6 (UVdose = 8.7 kwh/L, [Fe³⁺] = 0.5 mM, [Oxalate] = 0.3 mM), c: Degradation of TCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various H₂O₂ concentration at pH 6 (UVdose = 8.7 kwh/L, [Fe³⁺] = 1 mM, [Oxalate] = 6 mM).

한 $\cdot\text{OH}$ 의 소멸반응(scavenging)에 의해 147 mM 과산화수소 농도조건에서 보다 TCE의 분해효율이 감소하는 경향을 보였고(H_2O_2 294 mM 주입시 66.4%, H_2O_2 882 mM 주입시 56.7%), 반응 중 H_2O_2 의 농도 저감에 의해서 반응시간 45 min 이후 분해속도의 감소경향이 나타났다.

Fig. 2-b에서 보여주듯 철이온의 농도를 0.5 mM으로 높여 주입한 실험조건에서는 모든 과산화수소의 농도 조건에서 오히려 TCE 분해효율이 60% 이하로 감소하는 경향을 보였고, Fig. 2-c에 도시 하였듯이 철이온의 농도를 1 mM로 높여 주입한 실험조건에서도 과산화수소 294 mM을 주입한 경우에 67.5%의 TCE의 분해효율을 나타내어 철이온을 0.1 mM 주입한 실험조건에서보다 낮은 분해효율을 나타냈다. 이는 철이온의 농도가 증가함에 따라 반응용액의 탁도 증가로 인하여 UV 조사효율이 감소하는 것에 기인하는 것으로 판단된다(Tiburtius et al, 2005). 따라서, 위의 실험결과를 살펴보면, TCE로 오염된 지하수처리에 UV/ Fe^{3+} +chelating agent/ H_2O_2 를 적용 시에는 과량의 과산화수소에 의해서 $\cdot\text{OH}$ 의 소멸 반응을 고려한 과산화수소의 농도조절과 처리수에 대한 UV 조사효율을 최대화 시킬 수 있는 철농도의 조절이 필요할 것으로 보인다.

3.1.1.2. 최적의 Fe^{3+} :chelating agent 비율 도출실험

TCE 오염용액 처리를 위한 최적 Fe^{3+} +chelating agent : H_2O_2 비율 도출실험에서 가장 높은 효율을 보인 0.1 mM의 Fe^{3+} 농도와 147 mM(0.5%)의 과산화수소농도 조건에서 철이온과 착제(sodium oxalate)의 몰비를 각각 1:0, 1:3, 1:6, 1:9로 변화하여 실험을 수행하였다. UV dose는 8.7 kwh/L로 고정하여 수행하였다.

Fe^{3+} 와 oxalate가 다양한 ferrioxalate 착화합물 중 UV-vis 조사에 의해 가장 반응성이 뛰어난 tri-oxalato ferrioxalate($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$)나 di-oxalato ferrioxalate ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$) 형태를 이루기 위해서는 oxalate가 Fe^{3+} 보다 적어도 6배 이상의 몰비로 존재하여야 한다고 보고되어 있다(Jeong and Yoon, 2004; Hatchard and Parker, 1956). 본 실험에서도 Fig. 3과 같이 147 mM(0.5%)의 과산화수소를 주입하여 0.1 mM의 철이온과 각각 0 mM, 0.3 mM, 0.6 mM, 0.9 mM의 oxalate를 각각 반응한 결과 가장 좋은 효율을 보인 0.9 mM의 oxalate는 3시간 내에 90.8%의 분해효율을 나타내었고, 0.6 mM의 oxalate는 89.99%의 거의 비슷한 분해효율을 나타내었다. 반면에 0.3 mM에서는 81.39%의 분해효율을 나타내었으며, oxalate를 주입하지 않은 경우에는 79.15%의 분해효율을

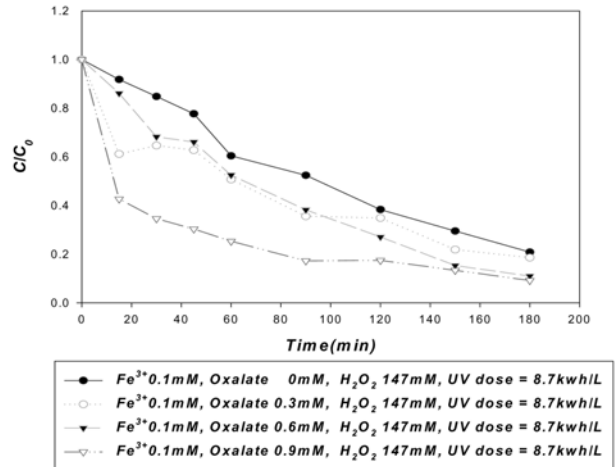


Fig. 3. Degradation of TCE from contaminated water by UV/ Fe^{3+} +chelating agent/ H_2O_2 system using various oxalate concentration at pH 6. (UVdose = 8.7 kwh/L, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 147 \text{ mM}$).

보였다.

1:9의 비율로 oxalate를 주입했을 경우 초기 분해속도가 현저하게 빠른경향을 보였지만 반응시간이 3시간이 지나면서 분해효율이 1:6의 비율결과와 비슷해지는 경향을 나타내었다. 철이온과 착제의 비율이 1:6 이상인 경우 3시간 이상 반응하였을 때, 미세한 처리효율의 차이를 보임에 따라 이후 실험은 철이온과 착제의 비율을 1:6으로 설정하여 진행하였다. 따라서 단시간에 높은 처리효율을 요할 경우 철이온과 착제 비율 조절로 분해효율의 향상이 가능할 것으로 사료된다.

3.1.1.3. 최적 착제 선정 실험

본 실험은 이미 그 효율이 알려져 있는 ferrioxalate 이외의 다른 유기산 착제의 적용으로 기존의 기법과 차별화 되는 고도산화처리기법의 가능성을 확인하기 위해 수행되었다. 앞서 진행된 실험을 기초로하여 최적으로 판단되는 0.1 mM의 철이온농도와 147 mM(0.5%)의 과산화수소 농도조건에서 철이온과 착제의 몰비를 1:6으로 적용하였으며, UV dose는 8.7 kwh/L로 고정하였다. Fenton reagent에 UV를 조사하고 NTA, EDTA, oxalate, acetate와 같은 착제를 적용한 실험결과는 Fig. 4에 나타내었다. 다음 4가지 착제의 적용 결과 유사한 TCE의 분해효율을 보였다. Acetate는 3시간의 반응동안 90.12%의 TCE 분해효율을 보였으며, oxalate 또한, 3시간 내에 89.99%의 유사한 분해효율을 나타내었다. EDTA는 81.90%, NTA는 87.7%의 처리효율을 나타내었다. Fe^{3+} -Acetate complex는 대표적인 광학계로 사용되는 ferrioxalate보다 거의 비슷하

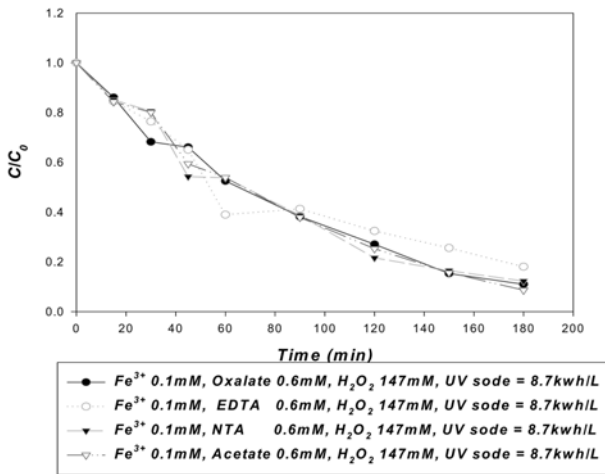


Fig. 4. Degradation of TCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various chelating agents at pH 6. (UVdose = 8.7 kwh/L, [Fe³⁺] = 0.1 mM, [H₂O₂] = 147 mM).

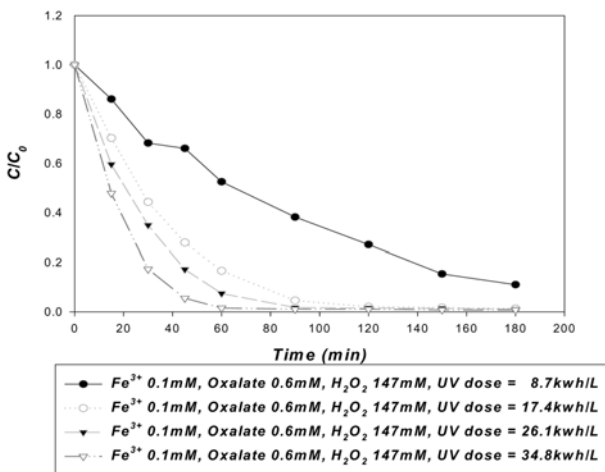


Fig. 5. Degradation of TCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various value of UV irradiation at pH 6. ([Fe³⁺] = 0.1 mM, [Oxalate] = 6 mM, [H₂O₂] = 147 mM).

거나 오히려 뛰어난 TCE 분해효율을 나타냄으로서 ferrioxalate 뿐만 아니라 Fe³⁺-Acetate complex 또한 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법을 이용한 TCE 처리 공정에 철이온 공급원으로서 효과적인 적용이 가능할 것으로 보인다.

3.1.1.4. UV dose 변경 실험

앞선 실험에서 최적효율을 보인 0.1 mM의 철이온과 착제의 몰비를 1 : 6으로 적용한 조건에서 147 mM(0.5%)의 과산화수소를 주입하고, UV dose를 각각 8.7 kwh/L, 17.4 kwh/L, 26.1 kwh/L, 34.8 kwh/L로 변경 · 적용하여

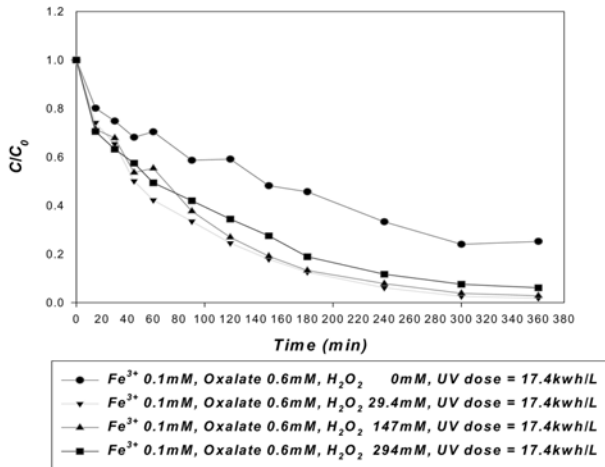
분해실험을 수행하였다(Fig. 5). TCE 분해효율은 UV dose가 34.8 kwh/L의 경우 90분의 반응시간 만에 99.93%의 분해효율을 보였고, UV dose가 26.1 kwh/L일 때는 98.94%의 분해효율을 보였다. 또한, UV dose가 17.4 kwh/L 경우 반응 3시간 만에 98.70%, UV dose가 8.7 kwh/L일 경우에는 3시간이내에 89.99%의 TCE 분해효율을 나타내었다. 본 실험의 결과, UV 조사량이 증가함에 따라 초기반응속도가 빨라지는 경향을 보였다. 또한, 앞서 수행된 주입되는 철이온이나 과산화수소 농도조건 변화에서 보다 UV 조사량에 의해서 TCE의 분해효율이 더 민감한 변화를 보임에 따라 실제 TCE로 오염된 지하수 처리에 있어서 적용조건 선정 시에 UV 조사량은 가장 중요하게 고려되어야 하는 인자로 작용할 것으로 보인다.

3.1.2. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂기법에 의한 PCE로 오염된 지하수 처리

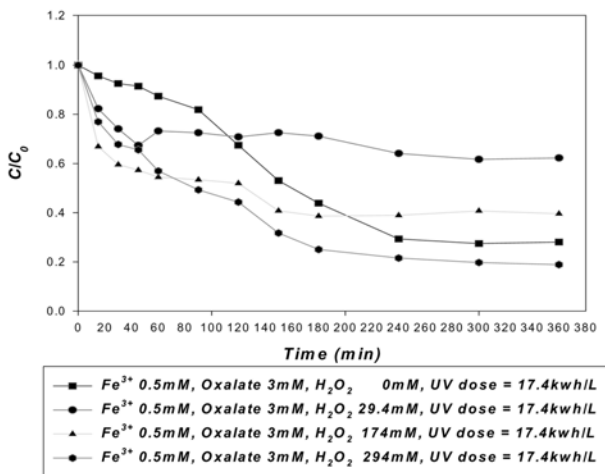
PCE 오염용액에 각각 0.1 mM, 0.5 mM의 Fe³⁺ 이온과 착제(sodium oxalate)의 몰비를 1 : 6으로 착화 시킨 후 0 mM(0%), 29.4 mM(0.1%), 147 mM(0.5%), 294 mM(1%)로 과산화수소 농도를 변화하여 실험을 수행하였다. UV dose는 17.4 kwh/L로 고정하였다.

Fig. 6-a와 Fig. 6-b는 각각 0.1 mM, 0.5 mM의 철이온 농도 조건에서 과산화수소 농도변화에 따른 분해효율을 나타내었다. 철이온 0.1 mM, 과산화수소 29.4 mM일 때 반응시간 6시간 만에 99.81%의 가장 좋은 PCE 분해효율을 보였다. TCE 분해실험의 경우와 같이 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법을 적용하였을 경우 철이온 농도가 0.1 mM인 조건에서는 각각 과산화수소의 농도가 147 mM일 때 97.14%, 294 mM일 때 93.85%의 PCE 분해효율을 보임으로서 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 PCE의 분해효율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 TCE 분해실험의 결과와 같이 PCE 실험의 경우에서도 과량으로 존재하는 과산화수소가 발생하는 ·OH를 소멸시키는 반응에 기인하는 것으로 보인다.

또한, 철이온의 농도가 0.5 mM로 높아진 실험조건에서는 과산화수소를 294 mM의 농도로 주입한 경우에 가장 좋은 81.14%의 분해효율을 보였고, 147 mM의 경우 60.40%, 29.4 mM 주입되었을 경우, 37.40%의 분해효율을 보였다. 이처럼 철이온의 농도가 0.5 mM로 높아지면 오히려 PCE 분해효율이 상대적으로 저농도인 0.1 mM인 조건보다 감소하는 경향을 보였다. 이 결과 또한, TCE 분해실험의 결과와 같이 철이온의 농도가 높아짐에 따라



(a)



(b)

Fig. 6. a: Degradation of PCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various H₂O₂ concentration at pH 6 (UVdose = 17.4 kwh/L, [Fe³⁺] = 0.1 mM, [Oxalate] = 0.6 mM), b: Degradation of PCE from contaminated water by UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ system using various H₂O₂ concentration at pH 6 (UVdose = 17.4 kwh/L, [Fe³⁺] = 0.5 mM, [Oxalate] = 3 mM).

반응용액의 탁도 증가로 UV 조사효율을 저하시키는데 그 원인이 있는 것으로 보이며, 반면에 과산화수소의 농도가 PCE 분해에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.2. UV/H₂O₂기법을 이용한 TCE 및 PCE로 오염된 지하수 처리

3.2.1. UV/H₂O₂기법을 이용한 TCE 오염 지하수 처리

3.2.1.1. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법과 H₂O₂/UV 기법의 처리효율비교

본 실험은 고도산화처리법인 UV/Fe³⁺+chelating agent/

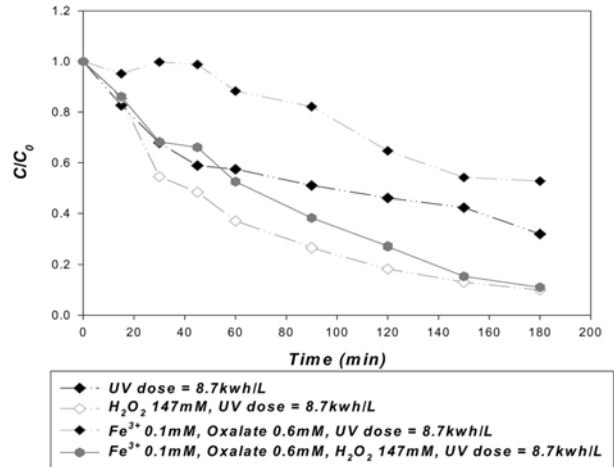


Fig. 7. Degradation of TCE from contaminated water by various type of Advanced Oxidation Processes (UVdose = 8.7 kwh/L, [Fe³⁺] = 0.1 mM, [Oxalate] = 0.6 mM, [H₂O₂] = 147 mM).

H₂O₂ 기법과 UV/H₂O₂기법 그리고, UV만 사용한 기법을 이용하여 TCE 분해효율을 비교·분석하였다. 앞서 수행한 TCE의 분해실험에 있어 각 최고 효율을 보인 0.1 mM의 Fe³⁺와 착제(oxalate)의 몰비를 1 : 6으로 적용한 조건에서 과산화수소는 147 mM(0.5%)로 주입하였으며, UV dose는 8.7 kwh/L로 고정하였다.

Fig. 7은 4가지 고도산화처리기법에 따른 TCE의 분해 효율을 나타내었다. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법에서는 3시간 만에 89.99%의 TCE 분해효율을 나타내었고 UV/H₂O₂기법은 90.03%의 거의 비슷한 분해효율을 보였으며, 반응초기에 상대적으로 TCE가 더 빨리 분해되는 경향을 나타냈다. 그러나 UV/H₂O₂ 기법은 반응 도중 pH가 산성(pH 2.5~3)영역으로 떨어지는 현상을 보임으로써 실제 현장적용에서 오염용액의 처리후 방류시 낮은 pH가 문제시 될 것으로 보이며, 중성영역을 유지하기 위한 대안 또는 후처리 공정이 필요할 것으로 판단된다. 이에 반해 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법은 oxalate 같은 저분자 유기산 착제의 적용으로 반응시 pH를 중성 영역에서 유지시켜줄 수 있고, 또한 Fe²⁺의 Fe³⁺환원속도와 •OH의 수율을 향상 시킨다고 보고되어있다(Histop and Bolton., 1999). 이러한 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법은 적용한 UV의 파장영역에 의존하지 않고 (Histop and Bolton, 1999), oxalate를 사용한 경우 ferrioxalate의 UV에 의한 분해로 환원제인 CO₂^{-•}를 생성해 Fenton 형태의 산화반응으로는 분해가 어려운 carbon tetrachloride (CT) 등의 분해가 가능한 것으로 보고되어 있다(Huston and Pinatello, 1996). 이처럼 수

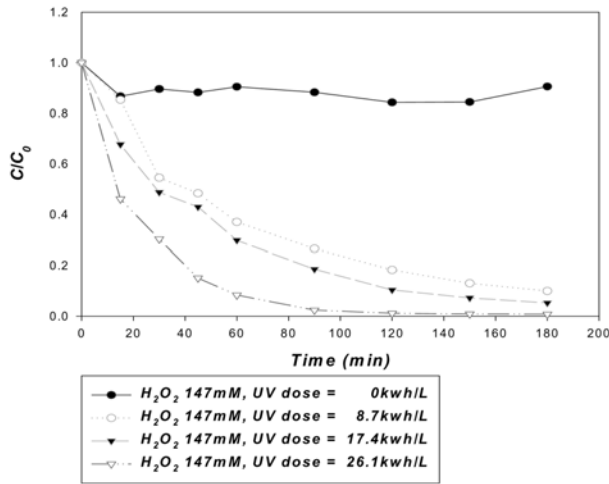


Fig. 8. Degradation of TCE from contaminated water by UV/H₂O₂ system using various value of UV irradiation at pH 6. ([H₂O₂] = 147 mM).

용액 상태로 오염된 TCE의 분해에 저농도의 Fe³⁺와 앞의 실험 결과에서 뛰어난 효율을 보인 acetate나 oxalate 같은 저분자 유기산 착제를 도입할 경우 UV 파장영역의 의존성과 낮은 pH의 한계점을 극복할 수 있는 처리법의 적용이 가능할 것으로 사료된다. 또한, 경제적·효율적인 면에서 뛰어난 UV/H₂O₂ 기법을 선택적으로 적용하는 것이 가능 할 것으로 보인다. 반면에 과산화수소를 주입하지 않은 UV/Fe³⁺+chelating agent 기법은 47.3%의 분해 효율로 UV만 사용한 68.2%보다 낮은 TCE분해 효율을 보였다.

3.2.1.2. UV dose 변경 실험

TCE 오염수용액에 147 mM(0.5%)의 과산화수소를 주입하고, UV dose는 각각 0 kwh/L, 8.7 kwh/L, 17.4 kwh/L, 26.1 kwh/L로 변경하여 실험을 수행하였다(Fig. 8).

UV를 조사하지 않았을 경우 9.95%의 TCE 분해효율을 나타내었고, UV dose가 증가함에 따라 더 빠른 TCE 분해경향을 보였다. UV dose가 26.1 kwh/L일 때는 150분 만에 99.92%의 TCE 분해효율을 보였다. 또한, UV dose이 17.4 kwh/L의 경우 반응 3시간 만에 94.74%, UV dose가 8.7 kwh/L의 경우 3시간의 반응시간에 90.01%의 TCE 분해효율을 나타내었다. UV dose가 증가함에 따라 분해속도가 현저하게 증가되는 결과를 확인 할 수 있었고, 따라서 고농도의 TCE 등으로 오염된 지하수의 복원이나 긴박한 처리소요시간을 요할 경우 UV dose의 변화를 통한 적용이 가능할 것으로 사료된다.

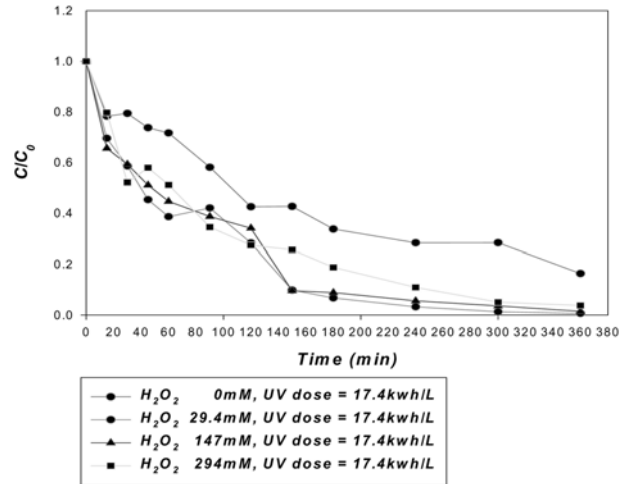


Fig. 9. Degradation of PCE from contaminated water by UV/H₂O₂ system using various H₂O₂ concentration at pH 6 (UVdose = 17.4 kwh/L).

3.2.2. UV/H₂O₂ 기법에 의한 PCE 오염지하수 처리

3.2.2.1. 최적 과산화수소 비율 도출실험

PCE 오염 수용액에 각각 0 mM(0%), 29.4 mM(0.1%), 147 mM(0.5%), 294 mM(1%)로 과산화수소 농도를 변화시켜 PCE 처리효율을 비교함으로써 UV/H₂O₂ 기법을 적용할 경우 최적의 과산화수소 농도를 도출하여 보았다. UV dose는 17.4 kwh/L로 고정된 조건에서 실험을 수행하였다.

Fig. 9는 각 과산화수소의 농도에 따른 UV/H₂O₂ 기법에 의한 PCE 분해효율을 나타냈다. 과산화수소를 주입하지 않았을 경우에도 6시간 만에 93.62%의 분해효율을 보였고, 과산화수소를 29.4 mM의 농도로 주입하였을 경우에 가장 좋은 99.99%의 분해효율을 나타내었다. UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법과 처리효율을 비교하였을 경우, TCE를 대상으로 한 처리효율은 유사한 경향을 나타내지만 PCE 처리에 있어서는 더 높은 처리효율을 보였다. 따라서 오염원의 종류에 따라 처리효율 및 분해속도의 차이를 보임으로써 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법과 UV/H₂O₂ 기법의 선택적 적용이 필요할 것으로 판단된다. 또한, 과산화수소의 농도를 147 mM로 증가하였을 경우 98.55%, 294 mM인 경우 96.22%의 처리효율을 보임으로써 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 PCE 분해효율이 감소하는 경향을 보여 UV/H₂O₂ 기법의 적용시 UV/Fe³⁺+chelating agent/H₂O₂ 기법의 적용과 같이 과량의 과산화수소 주입은 •OH 소멸반응에 의한 분해효율의 감소 결과를 나타내는 것으로 확인되었다(Huston and Pignatello, 1996; Yoon et al., 2003).

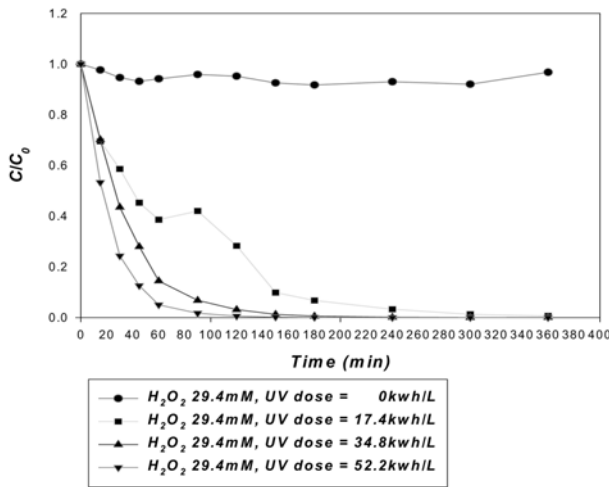


Fig. 10. Degradation of PCE from contaminated water by UV/H₂O₂ system using various value of UV irradiation at pH 6. ([H₂O₂] = 29.4 mM).

3.2.2.2. UV dose 변경 실험

PCE 오염수용액에 29.4 mM(0.1%)의 과산화수소를 주입하고 UV dose를 각각 0 kwh/L, 17.4 kwh/L, 26.1 kwh/L, 34.8 kwh/L로 변경·적용하여 PCE의 분해효율을 비교하여 보았다.

UV dose의 변화에 따른 PCE의 분해효율은 Fig. 10에 나타내었다. UV를 조사하지 않았을 경우 1.24%의 PCE 분해효율을 나타내었고, UV dose가 증가함에 따라 보다 빠른 PCE 분해경향을 보였다. UV dose가 34.8 kwh/L 일 때는 반응시간 2시간 만에 99.99%의 PCE 분해효율을 보였으며, 26.1 kwh/L의 UV dose를 조사하였을 경우 반응 3시간 만에 99.99%, 17.4 kwh/L의 UV dose를 조사하였을 경우 6시간의 반응에 99.99%의 PCE 분해효율을 나타내었다. UV/H₂O₂ 기법 적용에의 UV 조사량 및 조사효율은 분해속도 조절에 가장 큰 영향을 미치는 요소로 실제 오염 현장 적용 시 가장 중요한 운전인자로 작용 할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구를 통해 UV/Fe³⁺+acetate/H₂O₂ 기법의 적용으로 기존의 oxalate 이외의 광학활성을 지닌 저분자 유기산 착제 적용에 의한 독창적 고도산화처리시스템을 개발하였다. 또한, oxalate나 acetate와 같이 자연 상에 존재하는 착제의 적용으로 친환경적 오염 지하수 고도산화처리시스템 적용이 가능할 것으로 보이며, UV dose의 조절로 처리환경조건을 고려한 처리시간의 단축이 가능한 것을

확인하였다.

TCE 및 PCE의 분해에 있어서 UV/Fe³⁺+Chelating/H₂O₂ 기법 및 UV/H₂O₂ 기법을 이용한 처리에는 다양한 인자들에 의해 영향을 받을 것임이 예상되었다. TCE의 분해실험에서 최고효율을 보인 UV/H₂O₂ 기법의 적용결과에 따르면 과산화수소 주입량이 0.5% 이상으로 증가하면 ·OH의 scavenging에 의해 분해효율이 감소하는 경향이 나타남으로서 저농도의 H₂O₂ 주입과 UV 조사에 의한 고도산화처리시스템의 적용이 가능할 것으로 보인다. 또한, 성상이 비슷한 PCE의 경우에도 높은 효율을 보임으로서 염소계 화합물로 복합 오염된 지하수 처리에 대한 적용성 또한 우수한 것으로 나타났다. UV/Fe³⁺+Chelating/H₂O₂ 기법을 이용한 TCE의 처리는 철이온의 농도가 0.5 mM 이상으로 증가할 수록 처리효율이 감소하는 경향을 보인다. 이는 반응 중의 철염의 발생에 의한 용액내의 탁도 증가로 UV의 원활한 조사가 이루어지지 않는 것으로 판단되며, UV/H₂O₂ 기법과 비교하였을 때, 상대적으로 낮은 처리효율 및 분해속도를 나타내고 있으나 PCE의 처리에 있어서는 상대적으로 높은 처리효율을 보임으로서 오염형태에 따른 두가지 기법의 선택적인 적용이 필요할 것으로 사료된다.

따라서, 실제 오염현장 적용시 현장조건에 부합하는 적절한 처리기법의 선정 또는 두가지 기법의 병행사용이 필요할 것으로 예상되며, 이때 오염원의 성상 및 농도 등의 다양한 현장인자에 따른 과산화수소, chelating agent 및 철이온의 농도가 도출되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

Amiri, A.S., Bolton, J.R., and Cater, S.R., 1997, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Res.*, **31**, 787-798.

Clegg, W., Powell, A.k., and Ware, M.J., 1984, *Acta Crystallogr.* C40, 1822.

Critten, J.C., Hu, S., Hand, D.W., and Green, S.A., 1997, A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor, *Water Res.*, **33**, 2315-2328.

Esplugas, S., Gimenez, J., Contretas, S., Pascual, E., and Rodriguez, M., 2002, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.*, **36**, 1034-1042.

Glaze, W.H., Kennke J.F., and Ferry, J.R., 1993, Chlorinated byproducts from the TiO₂-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 177-184.

Hatchard, C.G. and Parker, C.A., 1956, A new sensitive chemi-

- cal actinometer: II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London A.*, **235**, 518-536.
- Hatchard, C.G. and Parker, C.A., 1956, A new sensitive chemical actinometer: II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London A.*, **235**, 518-536., A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A., and Watts, R.J., 2000, Comparison of Mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroethylene, *Water Research.*, **35**, 977-984.
- Hamazaki, S., Okada, S., Li, J., Toyokuni, S., and Midirikawa, O., 1989, Oxygen reduction and lipid peroxidation by iron chelates with special reference to feric nitrilotriacetate, *A. Biochem. Biophys.*, **272**, 10-17.
- Hislop, K.A. and Bolton, R.J., 1999, The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ System, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3119-3126.
- Hoag, E.G.C.G., Chedda, P., Nadim, F., Bernard, A., Woody, and Doob, G.M., 2001, The Mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton' reagent, *J. Hazard. Mater.*, **B87**, 171-186.
- Huang, K.C., Hoag, G.E., Chhedda, P., Woody, B.A., and Dobbs, G.M., 2001, Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study, *J. Hazard. Mater.*, **B87**, 155-169.
- Huston, P.L. and Pignatello, J.J., 1996, Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalate-Generated Carboxylate Radical Preceding their Mineralization by the Photo-Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3457-3463.
- Jeong, J. and Yoon, J., 2004, Dual roles of CO²⁻ for degrading synthetic organic chemicals in the photoferrioxalate system, *Water research.*, **38**, 3531-3540.
- Lee, Y.H., Jeong, J.S., Lee, C.H., Kim, S.M., and Yoon, J.Y., 2003, Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photoferrioxalate, *Chemosphere.*, **51**, 901-912.
- Li, K., Stefen, M.I., and Crittenden, J.C., 2004, UV Photolysis Trichloroethylene Product Study and Kinetic Modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6685-6693.
- Peyton, G.R., Bell, E.G., and Lefarre, M.H., 1995, Reductive destruction of water contaminants during with hydroxyl processes, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1710-1712.
- Pignatello, J.J., 1992, Dark and Photoassisted Fe³⁺-catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951.
- Salari, D., Daneshvar, N., Aghazadeh, F., and Khataee, A.R., 2005, Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl ter-butyl ether(MTBE) by UV/H₂O₂ process, *J. Hazard. Mater.*, **B125**, 205-210.
- Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., and Schober, H.Fr., 2005, Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery waste water, *Chemosphere*, **60**, 644-655.
- Tiburtius, E.R.L., Patricio, P.Z., and Emmel, A., 2005, Treatment of Gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, **B126**, 86-90.
- Watts, R.J., Foget, M.K., Kong, S.H., and Teel, A.L., 1999, Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems, *J. Hazard. Mater.*, **69**, 229-243.
- Watts, R.J., Bottenberg, B.C., Hass, T.F., Jensen, M.D., and Teel, A.L., 1999, Role of Reduction in the Enhanced Desorption and Transformation of Chloroaliphatic Compounds by Modified Fenton's Reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3432-3437.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., and Gu, J.D., 2004, Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, *Chemosphere.*, **57**, 595-600.
- Yan, Y.E. and Schwartz, F.E., 1999, Oxidation degradation and kinetics of chlorinated ethylene by potassium permanganate, *J. Contam. Hydro.*, **37**, 343-365.
- Yeh, C.K.J., Wu, H.M., and Chen, T.C., 2003, Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems, *J. Hazard. Mater.*, **96**, 29-51.
- Zuo, Y. and Hoign, J., 1994, Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalysed by iron in atmospheric waters, *Atmosp. Enviro.*, **28**, 1231-1239.
- Zuo, G.M., Cheng, Z.X., Xu, M., and Qiu, X.Q., 2003, Study on the gas-phase photolytic and photocatalytic oxidation of trichloroethylene, *J. Photochem. Photobio.*, **1611**, 51-56.