

## 친환경 착제가 적용된 modified Fenton 공정을 이용한 BTEX로 오염된 지하수의 복원

권용재 · 조영훈 · 정재구 · 공성호<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과  
133-791 서울특별시 성동구 왕십리로 222  
(2014년 2월 25일 접수, 2014년 4월 29일 수정본 접수, 2014년 5월 2일 채택)

## BTEX-contaminated Groundwater Remediation with Modified Fenton Reaction using Environmental Friendly Chelating Agent

Yong-Jae Kwon, Young-Hoon Jo, Jae-Gu Jung and Sung-Ho Kong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea  
(Received 25 February 2014; Received in revised form 29 April 2014; accepted 2 May 2014)

### 요 약

본 연구에서는 modified Fenton 공정에서 Fe(II)과 Fe(III)에 대한 유·무기 착제의 효율성 평가를 위해 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) 분해효율을 관찰하였다. 적용된 유·무기착제의 종류는 구연산과 피로인산을 선정하였다. Fe(III)과 구연산이 적용되어진 modified Fenton 공정에서, 구연산의 농도가 증가할수록 BTEX의 분해율이 감소하였지만, 피로인산의 경우에는 농도가 증가할수록 BTEX의 분해율이 증가하였다. 또한 Fe(III)이 적용되어진 modified Fenton 공정에서 무기착제인 피로인산이 적용되어진 경우, 유기착제인 구연산이 적용되어진 경우보다 상대적으로 높은 BTEX의 분해율을 나타내었다. Fe(II)에 유·무기 착제가 적용되어진 modified Fenton 공정을 비교한 결과, Fe(II)과 구연산의 몰비가 1:1일 때 pH 변화를 최소화시킴과 동시에 BTEX의 높은 분해율을 보였다. 결과적으로 과산화수소의 효율성, 철 침전물 생성여부, 오염물질 분해율 등이 고려되어질 때, 100 ppm의 벤젠분해를 위한 최적 Fe(II), 구연산 그리고 과산화수소의 농도 조건은 7 mM/7 mM/500 mM였다.

**Abstract** – The effect of in-organic chelating agents with Fe(II) and Fe(III) in modified Fenton was evaluated to degradation BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene). Citric acid and pyrophosphate were used in experimentals and an optimum chelating agent for BTEX degradation was determined. In  $H_2O_2$ /Fe(III)/citric acid, degradation of BTEX was decreased when concentration of citric acid was increased. In  $H_2O_2$ /Fe(III)/pyrophosphate, degradation of BTEX was increased when concentration of pyrophosphate was increased and degradation for BTEX was relatively high compared with  $H_2O_2$ /Fe(III)/citric acid. In  $H_2O_2$ /Fe(II)/chelating agents, degradation for BTEX was high and pH variation was minimized when molar ratio of Fe(II) and citric acid was 1:1. Optimum molar concentration of Fe(II), citric acid and  $H_2O_2$  were 7 mM, 7mM and 500 mM for degradation of 100 mg/L of benzene to obtain best efficiency of  $H_2O_2$ , least precipitation of iron and best degradation.

Key words: Modified Fenton, BTEX, Citric Acid, Pyrophosphate, Chelating Agents

### 1. 서 론

휘발류의 주성분인 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes)는 물에 포화되기 쉽고 휘발성과 독성이 강한 물질로 환경오염을 유발하는 인체에 유해한 물질로 잘 알려져 있으며, 주로 유류

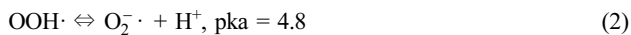
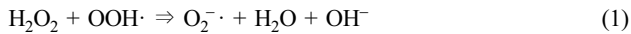
저장시설의 누출로 인해 토양 및 지하수의 오염을 유발시킨다[1]. 이에 대한 처리기법으로 기존 정화기술(e.g., pump-and-treat)의 한계점을 극복할 수 있는 대안으로 지중화학적산화(in-situ chemical oxidation, ISCO) 처리 공법이 각광받고 있다[1]. 지중화학적산화처리 공법에 적용되고 있는 과산화수소( $H_2O_2$ )는 그 적용성 및 효율성이 검증되었고, 그 자체로 산화력을 가지며, 일반적으로 산성영역(pH 3-5)에서 철이온(Fe(II))과 반응하여 비선택적(non-selective)이며 반응성이 높은 hydroxyl radical ( $OH\cdot$ )을 발생시킨다[2]. 동시에 hydroxyl radical 발생을 위해 사용된 철이온(Fe(II))은 산화된 철이온(Fe(III))과 과산화수소와 반응으로 재생되며, 이러한 재생과정에서 또 다른 중

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shkong@hanyang.ac.kr

이 논문은 한양대학교 배정열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

요한 반응성 물질인 superoxide anion( $O_2^{\cdot -}$ )으로의 변환이 가능한 중간 생성물인 perhydroxyl radical( $HO_2^{\cdot}$ )을 생성한다. 환원제로서의 특성을 가지는 superoxide anion( $O_2^{\cdot -}$ )은 높은 농도의 과산화수소(약 0.3 mol/L 이상)를 적용하는 경우, 그 반응성을 관찰할 수 있으며, hydroxyl radical을 제외한 라디칼 및 음이온(hydroperoxide radical, hydroperoxide anion, superoxide anion 등)들은 흡착된 오염물질의 탈착을 증가시킴으로써 오염물질의 처리효율을 높일 수도 있다[3]. 과산화수소 분해에 의한 최종 부산물은 산소와 물로 산화제 투입에 따른 부산물에 대한 2차 오염 가능성이 없다는 특징도 가지고 있다.



Modified Fenton은 시스템의 pH가 증가함(pH 6 이상)에 따라 Fenton 공정의 효율이 감소하는 단점을 보완하기 위한 공정으로, 철 이온( $Fe(II)$  또는  $Fe(III)$ )을 착제와 결합시켜 중성영역에서도 과산화수소의 활성화를 유지시킬 수 있다[4]. 적용 가능한 착제로는 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid), 옥살산염(oxalate) 그리고 니트릴로트라이아세트산(nitrilotriacetic acid) 등이 있으나, 에틸렌디아민테트라아세트산과 니트릴로트라이아세트산은 유해성에 대한 문제점으로 점차 그 적용이 감소하고 있다[5,6]. 그러므로 최근 친환경성적이고 높은 효율성의 착제에 대한 연구가 진행되어지고 있다[7]. 우선, 철을 안정화시키기 위한 무기착제의 적용은 radical을 발생시키는 경쟁적인 반응면에서 유기착제와 비교하여 우수함으로서 Fenton 형태 반응의 효율성을 증대시킬 가능성이 있다[8]. 더하여, 무기착제의 적용은 총 유기탄소(total organic carbon, TOC)를 증대시키지 않음으로서 총 유기탄소의 제거가 목적인 처리공정에서 큰 이점이 된다[7]. 무기착제인 인산염(pyrophosphate)은 Fenton 형태의 공정에서 철이온을 안정화시키기 위한 착제로서 광범위하게 사용되어지고 있다[8]. 철이온과 착화합물을 이룬 인산염은 과산화수소를 활성화하기 위한 효과적인 착제임이 이전 연구에서 발표되었으며, 이를 이용하여 중성영역에서 염소계화합물을 분해하는데 있어서, Fenton 형태의 공정에 적용 시, 공정의 효율이 증진되었음을 보고하였다[8]. 또한 지표에서의 생물학적 활성이 적은 이유로 지하수의 복원에 적합하나, 강 또는 항구에서의 복원공사에 적용 시, 인산염(phosphate) 발생에 의한 부영양화(eutrophication)를 발생시킬 수 있는 단점이 있다[8].

유기착제인 구연산(citric acid)은 토양 및 지하수 복원 시 철의 안정화를 위해 투입 시, 자연 상태에 잔존하여도 이들 화합물 자체가 미생물의 영양원이 되거나 자연분해되기 때문에 환경 친화적이며, 비용이 저렴하여 경제적이고, 현재 Fenton 형태의 공정에서 철을 안정화시키기 위해 널리 사용되고 있다[7,9-11].

금속이온과 착제의 친화도(affinity)는 연속적으로 단계적인 평형 반응의 결과인 안정화 상수(stability constant,  $K$ )로 정의되어질 수 있으며, Table 1에 나타난 구연산과 피로인산의 안정화상수( $K$ )는 일반적으로 높은 log  $K$  값을 가질 경우 금속이온과 더 강한 결합력을 가지는 복합체(complexes)를 형성하게 된다[12]. Fenton 공정의 주요 금속이온인  $Fe(II)$ 은 과산화수소와 반응에 있어 안정성이  $Fe(III)$ 에 비해 상대적으로 떨어지는 것으로 발표되어진바 있다[12]. 그러나 또 다른 연구 결과에 의하면 BTEX로 오염된 토양 복원에 있어  $Fe(III)$ 보다  $Fe(II)$ 이 과산화수소의 반응성을 증가시켜주었고 더 높은 BTEX의 처리효율을 나타내었다[13]. 따라서 본 연구의 목적은 BTEX로 오염된

**Table 1. Iron-chelate equilibria**

Equilibrium reaction	Equilibrium constant, $K$	
	Pyrophosphate	Citrate
$Fe^{2+} + L \leftrightarrow Fe(II)L$	na	$10^{15.5}$
$Fe^{2+} + HL \leftrightarrow Fe(II)HL$	na	$10^{19.1}$
$Fe^{2+} + H^+ + HL \leftrightarrow Fe(II)H_2L$	na	$10^{24.2}$
$Fe^{3+} + L \leftrightarrow Fe(III)L$	$Fe(III)H_2L_2:10^{39.2}$	$10^{25}$
$Fe^{3+} + HL \leftrightarrow Fe(III)HL$	na	$10^{27.8}$
$H^+ + L \leftrightarrow HL$	$10^{8.5}$	$10^{16}$
$H^+ + HL \leftrightarrow H_2L$	$10^{14.6}$	$10^{22.1}$
$2H^+ + HL \leftrightarrow H_3L$	$10^{17.1}$	$10^{26.5}$
$3H^+ + HL \leftrightarrow H_4L$	$10^{18.1}$	$10^{29.5}$

Note that for simplicity, the charges for ligand (L) and L-containing species are not shown (Citric acid: $L^{4-}$  pyrophosphate: $L^{4-}$ ). na: data not available [11].

지하수 처리를 위한 효율적인 modified Fenton 공정 적용 시 철이온(i.e.  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ )의 종류와 유(구연산)·무기착제(피로인산)에 따른 영향을 BTEX 분해 실험을 통해 비교 분석하는 것이다. 또한 선택된 modified Fenton 공정(i.e.  $Fe(II)$  + 구연산/ $H_2O_2$ )의 최적화하기 위해 다양한 영향인자(i.e. 과산화수소와  $Fe(II)$ 의 농도변화 그리고  $Fe(II)$  + 구연산의 농도변화)에 대한 실험을 수행한다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 실험에서 오염원 제조로 사용된 Benzene( $C_6H_6$ )은 YAKIRI PURE CHEMICALS, Toluene( $C_8H_8$ ), Xylene( $C_8H_{10}$ )은 CARLO ERBA REAGENTI, Ethylbenzene( $C_8H_{10}$ )은 JUNSEI CHEMICALS에서 구입하여 사용하였으며, 오염원을 추출하기 위하여 Fisher scientific의 dichloromethane을 사용하였다.

$H_2O_2$ 는 JUNSEI CHEMICALS에서 구입하였고, Iron(II) sulfate heptahydrate( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), Iron(III) sulfate hydrate( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ )와 sodium pyrophosphate decahydrate( $Na_4O_7P_2 \cdot 10H_2O$ )는 SIGMA ALDRICH에서 구입하였고, citric acid monohydrate( $C_6H_6O_7 \cdot H_2O$ )는 DAEJUNG REAGENTS CHEMICALS에서 구입하여 사용하였다.  $H_2O_2$ 의 잔존량을 측정하기 위하여 사용된 Sulfuric acid ( $H_2SO_4$ )와 Titanium(IV) Sulfate hydrate( $Ti(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ )는 JUNSEI CHEMICALS에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 용액은 AquaMax system (Young-Lin Co. Ltd)를 이용하여 제조된 deionized water를 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

본 실험을 위해 오염용액제조는 2.8 L stainless-steel reactor에 benzene(B), toluene(T), ethylbenzene(E), 그리고 xylene(X)을 각각 160 mg/L가 되도록 첨가 후 headspace가 존재하지 않는 상태에서 12 시간 교반을 시켜 제조하였다.

40 mL glass vial에 제조된 오염용액,  $H_2O_2$  그리고 철 복합체(i.e.  $Fe(II)$ +구연산,  $Fe(II)$ +피로인산,  $Fe(III)$ +구연산 그리고  $Fe(II)$ +피로인산) 용액을 주입하여 오염용액이 100 mg/L,  $H_2O_2$ 의 농도가 500 mM 이 되도록 하였다. 철 이온의 복합체 형성을 위한 유기착제와 무기착제는 구연산과 피로인산을 적용하였고, 유기착제의 영향을 관찰하기 위해 철 이온(i.e.  $Fe(II)$ 와  $Fe(III)$ ) 5 mM에 구연산의 농도를 2.5 mM에서 10 mM로, 무기착제인 피로인산의 농도는 2.5 mM에서 15 mM까지

의 변화를 주어 관찰하였다. 이때 유기착제보다 무기착제의 농도가 상대적으로 높게 적용된 것은 철 복합체 형성을 위한 피로인산의 농도가 증가할수록  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 반응성이 증가하는 경향이 기존 연구에서 발표되었기 때문이다[8].

$\text{Fe(II)}$ +구연산과  $\text{H}_2\text{O}_2$  시스템에서 BTEX 분해의 세가지 영향인자에 대한 실험인 과산화수소의 농도변화(i.e.  $[\text{H}_2\text{O}_2]=50\text{--}1000\text{ mM}$ ,  $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cit}]=7\text{ mM}:7\text{ mM}$ )  $\text{Fe(II)}$ 의 농도변화(i.e.  $[\text{Fe(II)}]=1.25\text{--}10\text{ mM}$ ,  $[\text{Cit}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=7\text{ mM}:500\text{ mM}$ ) 그리고  $\text{Fe(II)}$ +구연산의 몰비가 1:1에서  $\text{Fe(II)}$ 과 구연산의 농도변화(i.e.  $[\text{H}_2\text{O}_2]=500\text{ mM}$ ,  $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cit}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1\text{ mM}:1\text{ mM}\text{--}10\text{ mM}:10\text{ mM}$ )에 대한 실험을 수행하였고 철 복합체에 의한 BTEX의 분해 영향을 관찰하기 위한 control 실험을 수행하였다. 이렇게 제조된 샘플은 shaking incubator(LPN-0201F-S, Hanbaek ST.)를 사용하여 200 rpm, 25 °C에서 12시간 동안 반응시켰으며, 일정한 반응시간에서 5 mL의 시료와 5 mL의 dichloromethane을 혼합 교반기(TTS3, IKA)를 사용하여 1분간 추출체와 시료가 충분히 접촉하도록 하였다. 모든 실험은 두 번 반복하여 평균값을 사용하였고, 5N NaOH와 1N  $\text{HNO}_3$ 를 사용하여 모든 용액의 초기 pH를 7.0으로 조절하였다.

### 2-3. 분석방법

BTEX를 분석하기 위하여 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 Gas Chromatography(HP-6850)를 이용하여

분석하였다. Column은 HP-5로 내경 0.53  $\mu\text{m}$ , 길이 30 m를 사용하였고, 시료주입구의 온도는 200 °C이며, 검출기의 온도는 340 °C를 사용하였으며 split ration는 10:1을 사용하였다. Oven은 초기온도는 40 °C(2 min), 승온 온도는 10 °C/min으로 하여 100 °C, 40 °C/min으로 하여 280 °C까지 승온 후 최종 285 °C에서 holding time은 2분을 주었다[14].

$\text{H}_2\text{O}_2$ 의 잔존 농도는 spectrophotometer(Milton Roy Spectronic 20+)를 이용하여 467 nm의 파장에서 흡광도 값을 얻어  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도 변화를 확인하였고[15], pH 측정은 pH-200L meter(ISTEK)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. $\text{Fe(III)}$ /유기착제가 적용되어진 modified Fenton 의한 BTEX 분해

$\text{Fe(III)}$  (5 mM)과 구연산농도 (2.5, 5, 10 mM)에 따른 BTEX 분해 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

BTEX 분해를 위해 적용된  $\text{Fe(III)}$ 과 구연산에 과산화수소를 적용한 결과, 구연산의 농도가(2.5~10 mM) 낮을수록 BTEX 분해율이 증가하는 경향을 나타내었고, 이는 과산화수소와 반응하여 오염물질 분해에 주된 역할을 담당하는 hydroxyl radical의 생성량은 착제와  $\text{Fe(III)}$ 의 몰비와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다[16]. 또한

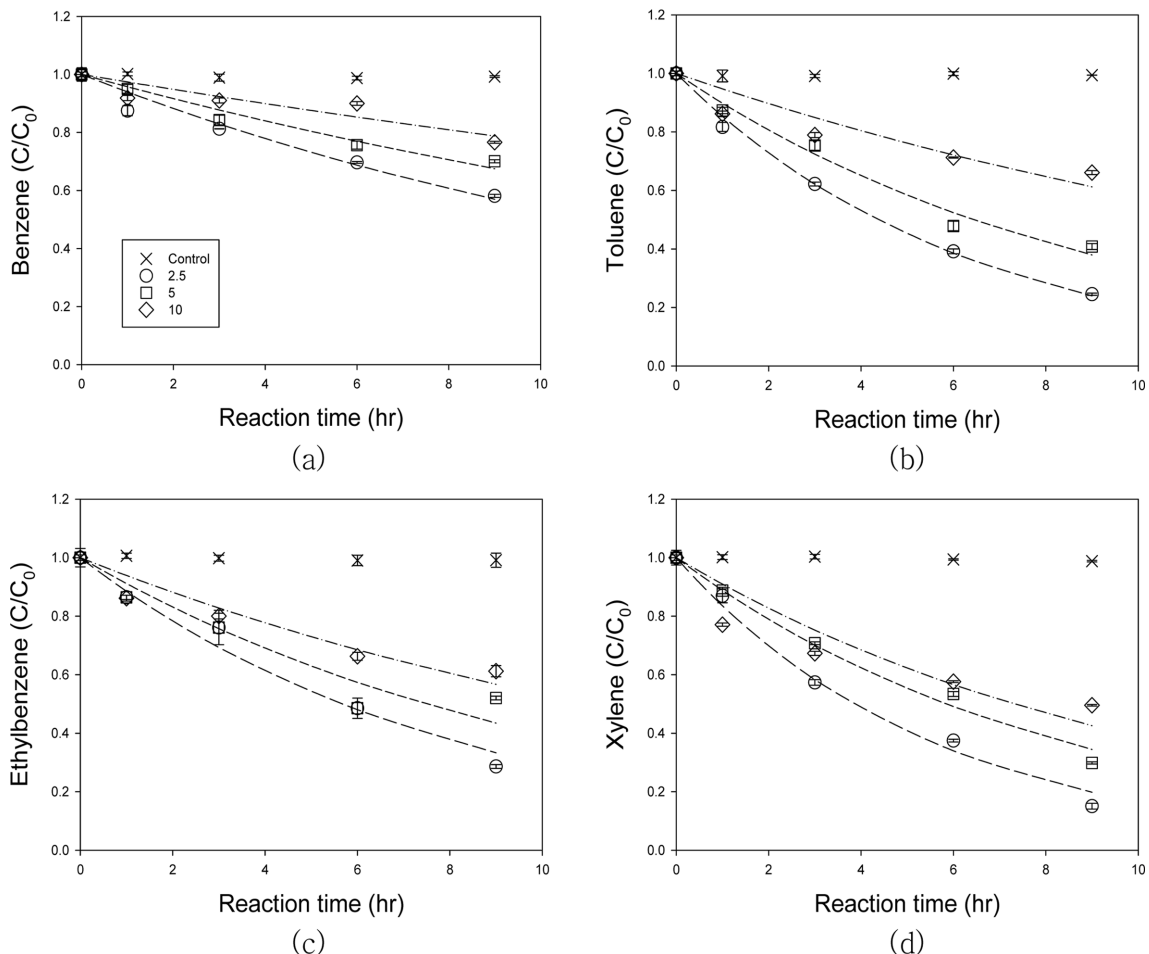


Fig. 1. The effect of the citric acid on (a)B, (b)T, (c)E and (d)X degradation in  $\text{Fe(III)}$ /citric acid/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system at pH 7. The concentration of citric acid (O) 2.5 mM, (□) 5 mM, and (◇) 10 mM.

**Table 2.** The apparent first-order rate constant, residual  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the final pH for BTEX degradation in Fe(III)/citric acid/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system at pH 7 ( $[\text{Fe(III)}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=5 \text{ mM}:500 \text{ mM}$ )

Citric acid [mM]	$k_{\text{deg}}^a$ ( $\text{h}^{-1}$ )				Residual $\text{H}_2\text{O}_2^b$ , %	pH <sup>c</sup>
	B	T	E	X		
2.5	0.063	0.160	0.122	0.180	87( $\pm 2.0$ )	4.9 ( $\pm 0.6$ )
5	0.044	0.108	0.093	0.119	90( $\pm 2.9$ )	6.2 ( $\pm 0.1$ )
10	0.027	0.055	0.063	0.095	94( $\pm 2.6$ )	6.6 ( $\pm 0.2$ )

<sup>a</sup>First-order rate constant for BTEX degradation.

<sup>b</sup>Values are average percentage of remaining oxidants.

<sup>c</sup>Final pH, which are average value of B, T, E, and X experiments.

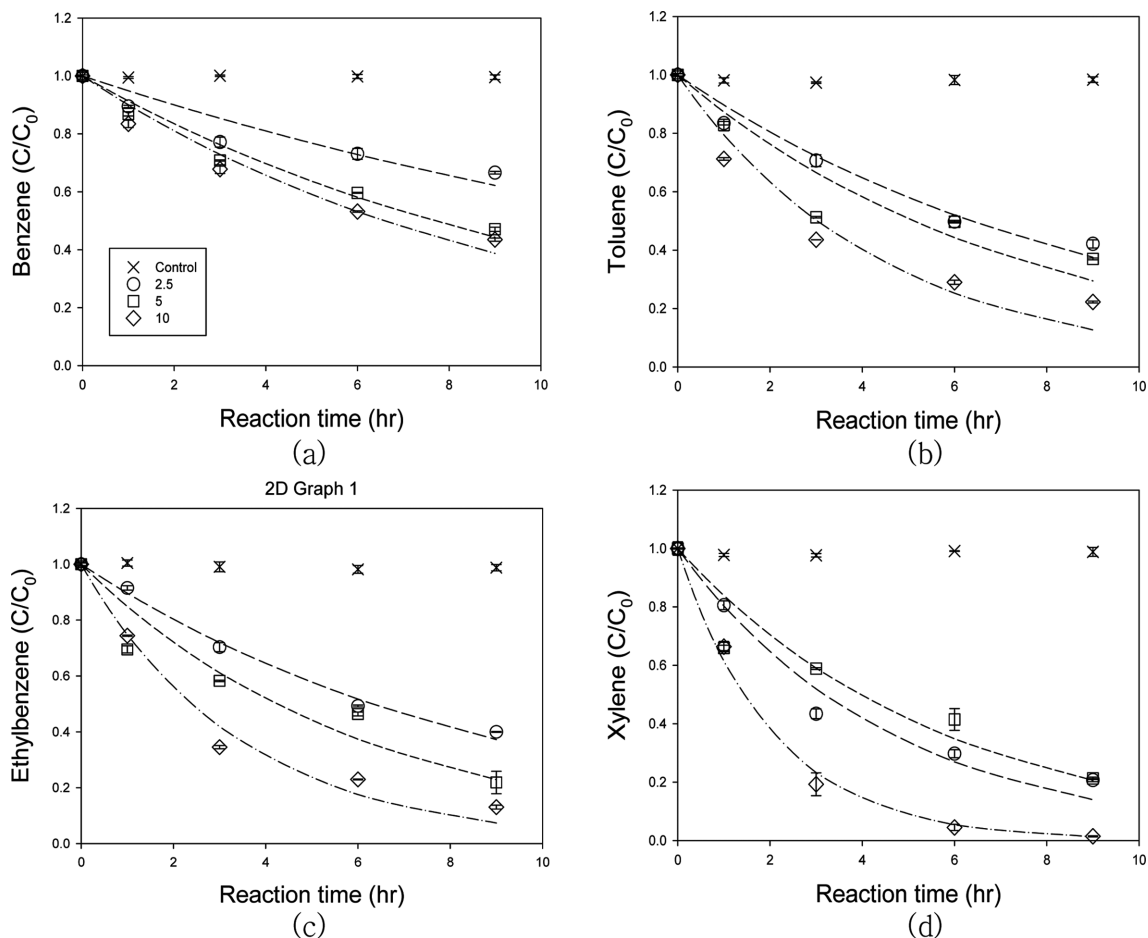
BTEX 중 자일렌이 가장 높은 분해율을 나타내었으며, 벤젠이 가장 낮은 분해율을 나타내고 있다.

Table 2는 Fe(III)의 착제인 구연산의 농도에 대한 영향을 관찰하기 위하여 반응 9시간에서의 BTEX의 분해율에 대한 1차 분해반응속도상수, 과산화수소의 잔존량, 최종 pH를 보여주고 있다.

구연산의 농도가 2.5 mM로 도입된 경우, 오염물질의 종류에 따른 분해율은  $X > T > E > B$  순이었고, 과산화수소의 잔존 농도는 구연산의 농도가 5 mM 이상 도입된 경우보다 상대적으로 낮은 잔존량을 보였으며, 이는 구연산의 농도가 2.5 mM이 도입된 경우 BTEX 분해율이 가장 높은 결과와 일치하였다. 또한 최종 pH는 4.9로 가장 낮은 값을 나타내었는데 이는 Fe(II)착제의 몰비에 따라 생성되는 hydroxyl radical의 생성량은 pH와도 관계가 있을 것으로 사료되어

진다. 구연산의 농도가 10 mM이 도입된 경우, 가장 낮은 BTEX 분해율을 나타내었으며 최종 pH는 6.6을 나타내었다. 구연산은 일반적으로 금속이온과 강력한 결합력을 지니고 있고, Fe(III)의 침전을 예방할 수 있으나[17], citric acid와 hydroxyl radical의 높은 반응성 ( $K_{\text{citrate}^3-\text{OH}}=3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) 때문에 스캐빈저로 작용함으로써 오염원의 분해를 저해시킬 수 있다[18,19]. 따라서 구연산의 농도가 높으면 높을수록 hydroxyl radical의 스캐빈저로 작용하여 BTEX의 분해율이 저감되는 것으로 사료된다.

결과적으로 Fe(III)/구연산이 적용된 modified Fenton 반응에서 BTEX의 분해실험결과는 구연산의 농도가 5 mM 이상 도입된 경우보다 상대적으로 구연산 농도(i.e., 2.5 mM)가 낮은 경우일 때가 BTEX의 분해율이 높았고, 최종 pH는 상대적으로 낮게 나타났다. 대


**Fig. 2.** The effect of the pyrophosphate on (a)B, (b)T, (c)E and (d)X degradation in Fe(III)/pyrophosphate/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system at pH 7. The concentration of pyrophosphate are (○) 2.5 mM, (□) 5 mM, and (◇) 10 mM.

**Table 3.** The apparent first-order rate constant, residual  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the final pH for BTEX degradation in Fe(III)/pyrophosphate/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system at pH 7 ( $[\text{Fe(III)}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=5 \text{ mM}:500 \text{ mM}$ )

Pyrophosphate [mM]	$k_{deg} (\text{h}^{-1})$				Residual $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	pH
	B	T	E	X		
2.5	0.058	0.109	0.110	0.217	90(±1.3)	6.6(±0.1)
5	0.090	0.166	0.164	0.176	90(±1.3)	6.6(±0.1)
10	0.105	0.229	0.290	0.486	89(±1.9)	6.5(±0.1)

표적인 유기착제인 구연산과 비교 평가하기 위해 무기착제로 선정된 피로인산을 적용하여 BTEX 분해실험을 수행하였다.

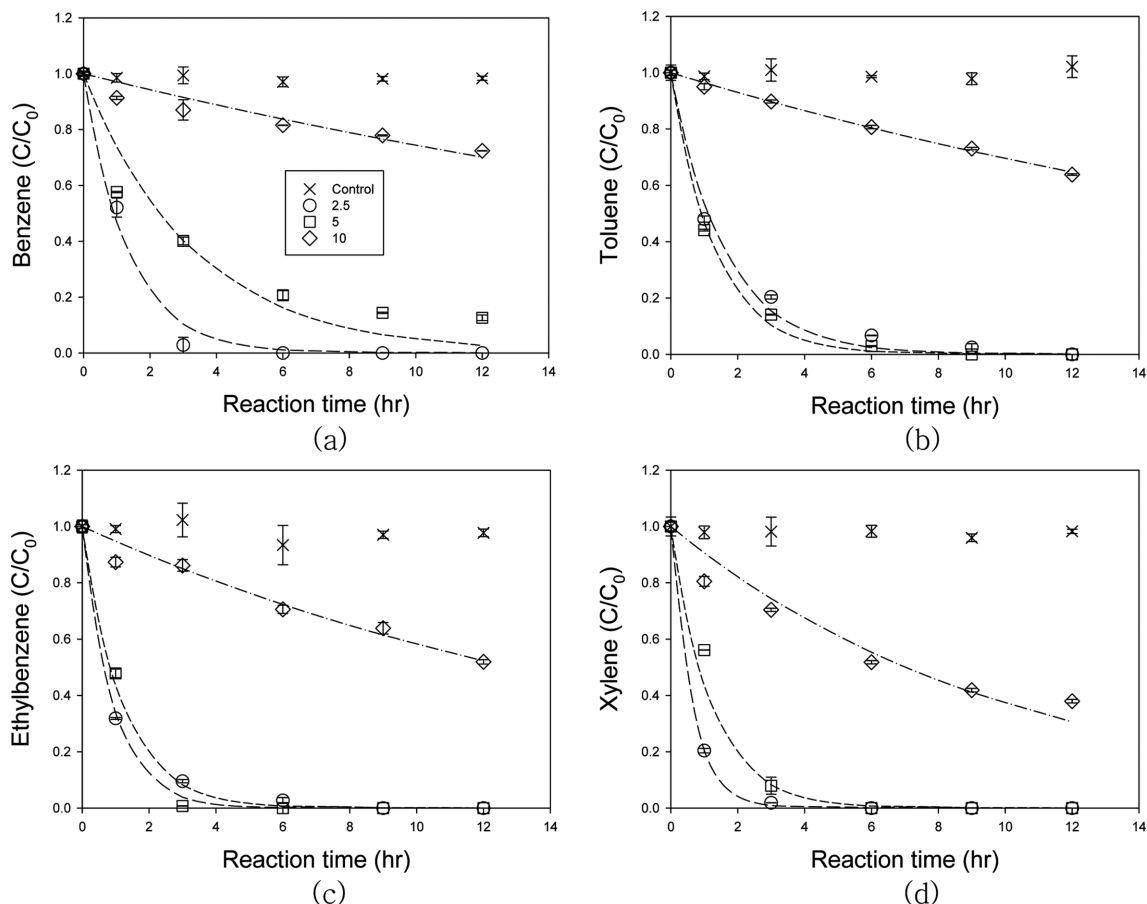
Fe(III) (i.e., 5 mM)과 피로인산농도 (i.e., 2.5, 5, 10 mM)에 따른 BTEX 분해결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fe(III)의 착제로 구연산이 적용되었던 경우, 구연산의 농도가 낮아질수록 수용액 상의 BTEX 분해율이 증가한 반면, 피로인산은 농도가 증가할수록 수용액 상의 BTEX 분해율이 증가하는 경향을 관찰하였다. 기존의 발표되었던 결과를 살펴보면, 다환 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon)로 오염된 토양을 처리하기 위하여 Fe(III)/피로인산이 적용되었던 modified Fenton 공법에서 Fe(III)과 피로인산의 질량비가 1:0.36 보다 1:0.56로 감소할 때가 유사 1차 분해속도상수가 더 큰 값을 가지는 경향을 나타내었다[12].

Table 3은 Fe(III)의 착제인 피로인산의 농도에 대한 영향을 관찰하기 위하여 반응 9시간에서의 BTEX의 분해율에 대한 1차 분해반응속도상수, 과산화수소의 잔존량, 최종 pH를 나타내고 있다.

피로인산이 10 mM 도입된 경우, 상대적으로 구연산이 2.5 mM

도입된 경우보다 BTEX 1차 분해속도 상수(Table 1)가 더 높은 것으로 나타났다. 금속이온과 착제의 친화도(affinity)는 연속적으로 단계적인 평형 반응의 결과인 안정화 상수(stability constant,  $K$ )로 정의되어질 수 있으며, Table 1에 구연산과 피로인산의 안정화상수( $K$ )는 일반적으로 높은  $\log K$  값을 가질 경우 금속이온과 더 강한 결합력을 가지는 복합체(complexes)를 형성하게 된다[12]. 기존 연구 결과에 따르면 Fe(III)의 착제로 피로인산이 적용되었던 경우, 과산화수소의 안정성을 높여주고 modified Fenton 공정에 있어 피로인산은 스케빈저 효과를 최소화시킬 수 있다고 보고되었던 바 있다[12]. 본 연구결과에 과산화수소의 잔존량은 피로인산의 농도가 증가함에도 불구하고 과산화수소의 잔존량이 유지되었고 BTEX를 분해시킬 수 있는 것은 피로인산에 Fe(III)이 착상되어질 경우 높은 평형 상수( $K$ )의 값을 가지는 것으로 설명되어질 수 있다. 결과적으로 Fe(III)과 피로인산이 적용되었던 modified Fenton 공정에서 피로인산의 농도가 증가할수록 BTEX 분해율이 증가하였고, 과산화수소의 높은 안정성을 유지할 수 있으며, hydroxyl radical의 스케빈저로서의 역할이 미비한

**Fig. 3.** The effect of the citric acid on (a)B, (b)T, (c)E and (d)X degradation in Fe(II)/citric acid/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system at pH 7. The concentration of citric acid are (○) 2.5 mM, (□) 5 mM, (◇) 10 mM.

착제로 판단되어진다.

**3-2. Fe(II)착제가 적용되어진 modified Fenton 의한 BTEX 제거**  
Fe(II) (5 mM)과 구연산농도(2.5~10 mM)에 따른 BTEX 분해결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fe(II)에 구연산이 적용되어진 modified Fenton 공정으로 수용액상의 BTEX를 분해한 결과, 구연산의 농도가 2.5 mM이 도입될 경우, 수용액상에 존재하는 BTEX를 반응 12시간 이내에 100%의 분해율을 나타내고 있다. 기존 연구결과에 modified Fenton 공정으로 BTEX로 오염된 토양을 처리 결과, Fe(III)가 도입되는 경우보다 Fe(II)가 도입되는 경우에 상대적으로 더 높은 분해율을 가지는 것을 알 수 있었다[13]. 또한 구연산의 농도가 5 mM이 도입된 경우 벤젠을 제외한 TEX의 분해율이 반응 12시간 동안 100%의 분해율을 나타내고 있다.

Table 4는 Fe(II)의 착제인 구연산의 농도에 대한 영향을 관찰하기 위하여 반응 12 시간에서의 BTEX의 분해율에 대한 1차 분해반응속도상수, 과산화수소의 잔존량, 최종 pH를 나타내고 있다.

앞서 수행되어진 Fe(III)에 구연산의 농도가 2.5 mM로 도입되어진 경우, BTEX의 1차 분해 반응속도는 0.063, 0.160, 0.122, 0.180 h<sup>-1</sup> 였는데(Table 2), 이는 Fe(II)에 구연산의 농도가 2.5 mM 도입되어진 경우의 BTEX의 1차 분해 반응속도는 Fe(III)이 비해 상대적으로 4~12배 정도 빠르다는 것을 알 수 있었다. 또한 잔존하는 과산화수소의 양은 Fe(II)이 도입된 경우가 Fe(III)이 도입된 경우보다 약 2배 이상 낮게 잔존하였고, Fe(II)이 적용된 경우가 Fe(III)이 적용된 경우보다 상대적으로 높은 BTEX 분해율이 보인 결과와 일치하였다. 특이한 점은 구연산 농도가 2.5 mM일 때 최종 pH는 3.9로 낮게 관찰되었으며, 반응 종결 후 철의 침전이 관찰되어졌지만, Fe(II)에 구연산의 농도가 5 mM 도입되어진 경우, 최종 pH 5.5로 관찰되어졌고, 반응 종결 후 철의 침전이 관찰되지 않았다.

Fe(II)에 구연산의 농도가 10 mM 도입되어진 경우, 수용액상의 BTEX의 분해율은 각각 23, 36, 48, 62%를 나타내었고, 과산화수는 95%이상 잔존하는 것으로 관찰되어졌다. 이는 구연산의 농도가 증가함에 따라 과산화수소의 분해가 감소하는 경향을 보여준다고 할 수 있다(구연산농도 증가에 따라 과산화수소 분해감소). chelated-based Fenton 공정으로 트리클로로페놀(trichlorophenol, TCP)을 분해한 연구를 살펴보면 Fe(II)의 착제인 구연산의 농도가 증가할수록 과산화수소의 분해가 느려지는 결과와 일치하고 있다[17]. 결론적으로 Fe(II)/구연산이 적용되어진 modified Fenton 공정으로 BTEX를 분해할 경우, 구연산의 농도가 낮아질수록 BTEX의 분해율은 증가하고 pH는 다소 낮아지며, 구연산의 농도가 증가할수록 BTEX의 분해율이 감소하고 pH 감소를 최소화시킬 수 있으며 구연산이 Fe(II)와 강하게 결합되어 과산화수소와의 반응에 직접 참여하지 않을 것으로 판단된다. 또한 Fe(II)와 구연산의 비가 1:1(5 mM:5 mM)일 때 pH 변화를 최소화시킴과 동시에 BTEX의 분해율도 우수한 것으로 나타났다.

대표적인 유기착제인 구연산과 비교 평가하기 위해 무기착제인 피로인산과 Fe(II)를 적용한 BTEX 분해실험을 수행하였다. Fe(II) (i.e., 5 mM)과 피로인산농도(i.e., 2.5, 5, 10, 15 mM)에 따른 BTEX 분해결과를 Fig. 4에 나타내었다.

BTEX의 분해 결과, 피로인산 농도가 증가할수록 BTEX의 분해율이 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 또한 오염물질 중 자일렌은 가장 빠른 분해효율을 나타내고 있고, 벤젠은 분해율이 가장 낮은 오염물질로 관찰되어졌다. 전반적으로 피로인산의 농도가 감소할 때 BTEX의 분해율은 감소하지만, 반응 12시간 동안 지속적으로 수용액상에 오염된 BTEX를 분해하고 있는 것으로 나타났다. 이는 Fe(II)의 착제로 피로인산이 적용되어질 경우 과산화수소의 반응성을 안정화시켜주는 것으로 판단된다.

Table 5는 Fe(II)의 착제인 구연산의 농도에 대한 영향을 관찰하기 위하여 반응 12시간에서의 BTEX의 분해율에 대한 1차 분해반응속도상수, 과산화수소의 잔존량, 최종 pH를 나타내고 있다.

Fe(III)에 피로인산의 도입농도가 10 mM일 경우, BTEX의 1차 분해속도 상수 값은 각각 0.105, 0.229, 0.290, 0.486 h<sup>-1</sup>을 나타내었는데, 이를 Fe(II)에 피로인산의 도입농도가 10 mM일 경우와 비교해 볼 때 벤젠과 에틸벤젠은 Fe(II)이 적용되었을 경우 상대적으로 Fe(III)보다 더 높은 오염원의 분해율을 가지는 것을 관찰하였고, 톨루엔과 자일렌은 Fe(III)이 적용되었을 경우 오염원의 분해율이 더 높은 것으로 관찰되었다. Fe(II)에 피로인산의 도입농도가 15 mM일 경우 가장 높은 BTEX 분해율을 보였고 잔존하는 과산화수소의 양이 피로인산의 10 mM 도입된 경우와 비슷한 양이 존재하는 것으로 비춰볼 때 앞서 언급한 피로인산의 농도가 증가하여도 hydroxyl radical의 생성을 저해하지 않는 것으로 나타났다[8,12]. Fe(II)에 피로인산의 도입농도가 5 mM일 경우, BTEX의 1차 분해속도 상수 값은 각각 0.050, 0.066, 0.181, 0.152 h<sup>-1</sup>을 나타내었고, 에틸벤젠과 자일렌에 대한 반응성이 우수하며, 벤젠과 톨루엔에 대한 반응성은 낮은 것을 나타내고 있는데 이는 전반적으로 다른 반응 시스템에서도 유사한 결과를 관찰할 수 있었다. 피로인산의 농도가 증가할수록 반응성이 증가하는 것은 염소계 화합물인 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene, PCE)를 피로인산이 적용된 modified Fenton 공정으로 분해한 결과와 일치하였으며, Fe(II)이 10 mM이며 피로인산의 농도가 각각 10 mM, 20 mM 30 mM일 경우 수용액상에 존재하는 Fe(II)의 농도가 각각 403, 480, 560 mg/L로 관찰되어졌고, 이는 증가되는 피로인산의 농도는 수용액상에 존재하는 Fe(II)을 증가시켜줌으로써 PCE의 분해효율이 증가한다는 기존의 연구와 같은 경향을 보였다[8].

결과적으로 Fe(II)과 Fe(III)에 유·무기착제인 구연산과 피로인산을 적용한 modified Fenton의 결과, Fe(II)/구연산의 도입농도를 5 mM:5 mM로 주입한 경우 BTEX 높은 분해율과 pH 변화를 최소화시킬 수 있는 것으로 나타났고, 이에 따라 Fe(II)/구연산/과산화수소 시스템의 영향 인자에 대한 실험을 수행하였다.

**Table 4. The apparent first-order rate constant, residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the final pH for BTEX degradation in Fe(II)/citric acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at pH 7 ([Fe(II)]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mM:500 mM)**

Citric acid [mM]	$k_{deg} (h^{-1})$				Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	pH
	B	T	E	X		
2.5	0.756	0.624	1.083	1.584	41(±12.5)	3.9(±0.5)
5	0.303	0.758	0.832	0.832	56(±10.0)	5.5(±0.1)
10	0.030	0.036	0.054	0.099	95(±4.0)	6.8(±0.1)

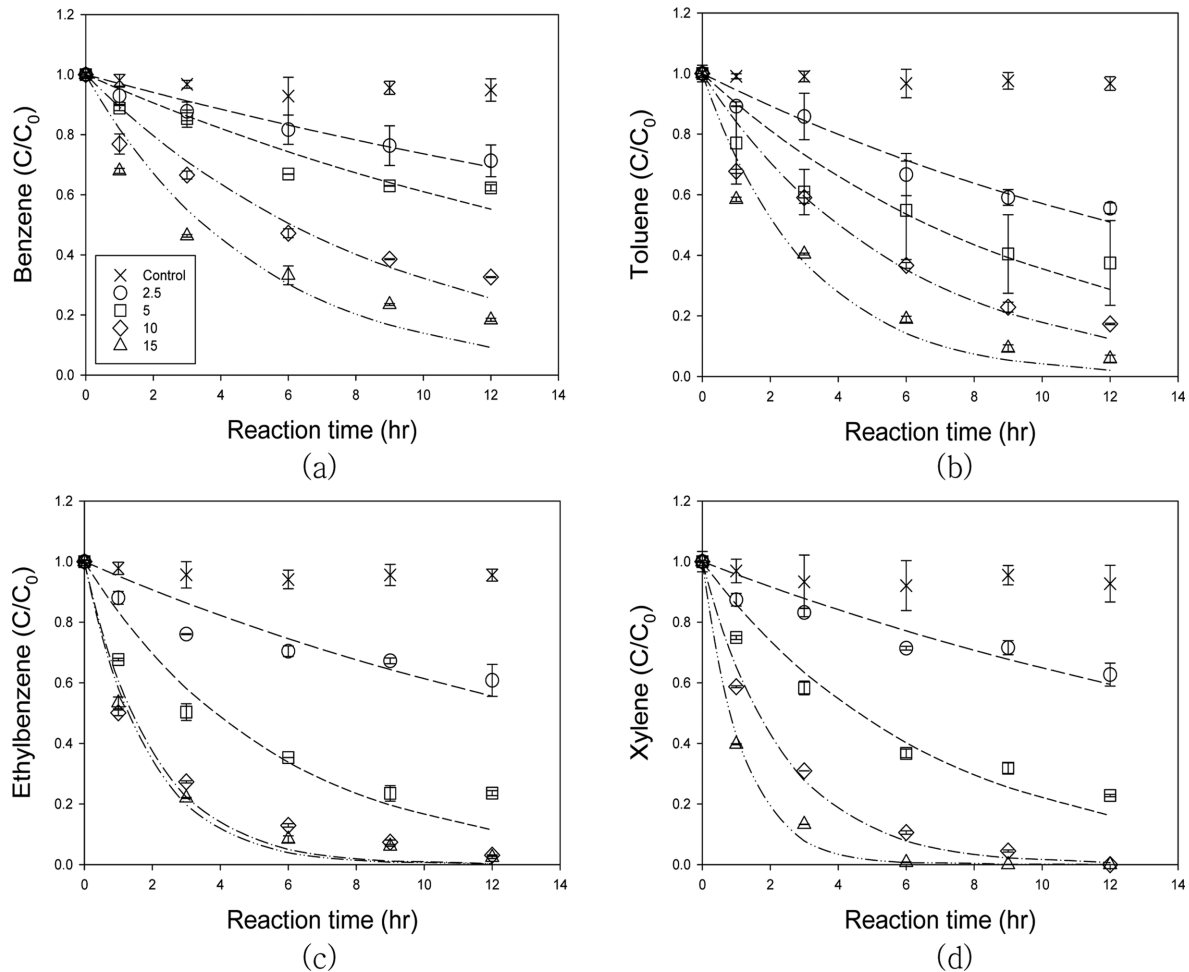


Fig. 4. The effect of the pyrophosphate on (a)B, (b)T, (c)E and (d)X degradation in Fe(II)/pyrophosphate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at pH 7. The concentration of citric acid are (○) 2.5 mM, (□) 5 mM, (◇) 10 mM and (△) 15 mM.

Table 5. The apparent first-order rate constant, residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the final pH for BTEX degradation in Fe(II)/pyrophosphate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at pH 7 ([Fe(II)]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mM:500 mM)

Pyrophosphate [mM]	$k_{deg}$ (h <sup>-1</sup> )				Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	pH
	B	T	E	X		
2.5	0.039	0.049	0.049	0.043	92(±2.2)	5.1(±0.4)
5	0.050	0.066	0.181	0.152	88(±10.3)	6.2(±0.4)
10	0.114	0.174	0.500	0.426	86(±6.2)	6.4(±0.1)
15	0.199	0.325	0.541	0.850	85(±6.0)	6.5(±0.1)

### 3-3. Fe(II)착제가 적용되어진 advanced modified Fenton 공정의 영향 인자 실험

Fe(II)/구연산과 과산화수소 시스템에서 BTEX 분해에 영향을 미칠 것으로 판단되는 과산화수소, Fe(II), 그리고 Fe(II)/구연산에 대한 실험을 수행하였다. 효율적 실험 수행을 위해, BTEX 오염원 중 지하수에 오염도가 가장 높고, 다른 오염원(톨루엔, 에틸벤젠 그리고 자일렌) 보다 상대적으로 분해율이 낮았던 벤젠을 선정하여 분해실험을 실시하였다. 우선, Fe(II)/구연산과 과산화수소의 시스템에서 과산화수소에 대한 영향을 관찰하기 위해 Fe(II)이 5 mM, 구연산의 농도를 5 mM에서 과산화수소 초기농도(50 mM~1000 mM)에 따른 반응 12시간에서의 벤젠 분해를 관찰하면서 1차 분해반응속도상수 ( $k_{deg}$ , hr<sup>-1</sup>), 과산화수소의 잔존량, 최종 pH를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 과산화수소 농도가 50, 250, 500, 1000 mM일 때, 1차 분해속도상수

는 0.084, 0.106, 0.303, 0.357h<sup>-1</sup>로 나왔으며, 250 mM 이하의 과산화수소의 농도가 도입될 경우, 500 mM 이상의 과산화수소가 도입될 경우에 비해 1차 분해속도상수가 상대적으로 약 3배 이상 느린 것으로 관찰되어졌다. 하지만 과산화수소의 도입농도가 1000 mM 일 때, 500 mM의 과산화수소가 도입된 경우에 비해 1차 분해속도상수가 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 과산화수소의 적정 농도가 존재함을 보여주며, 과산화수소의 농도가 필요이상으로 높을 때, hydroxyl radical과 과산화수소의 분해반응(self-decomposition)에 의해 hydroxyl radical이 손실되며 오염물질의 분해에는 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 보여준다[20,21]. 또한 최종 pH는 5.4로 도입되는 과산화수소의 농도와 관계없이 큰 차이를 보이지 않았다. 결과적으로 Fe(II)/구연산과 과산화수소 시스템에서 과산화수소의 농도가 500 mM이 도입될 경우, 본 연구에서 설정된 농도의 벤젠을 경제

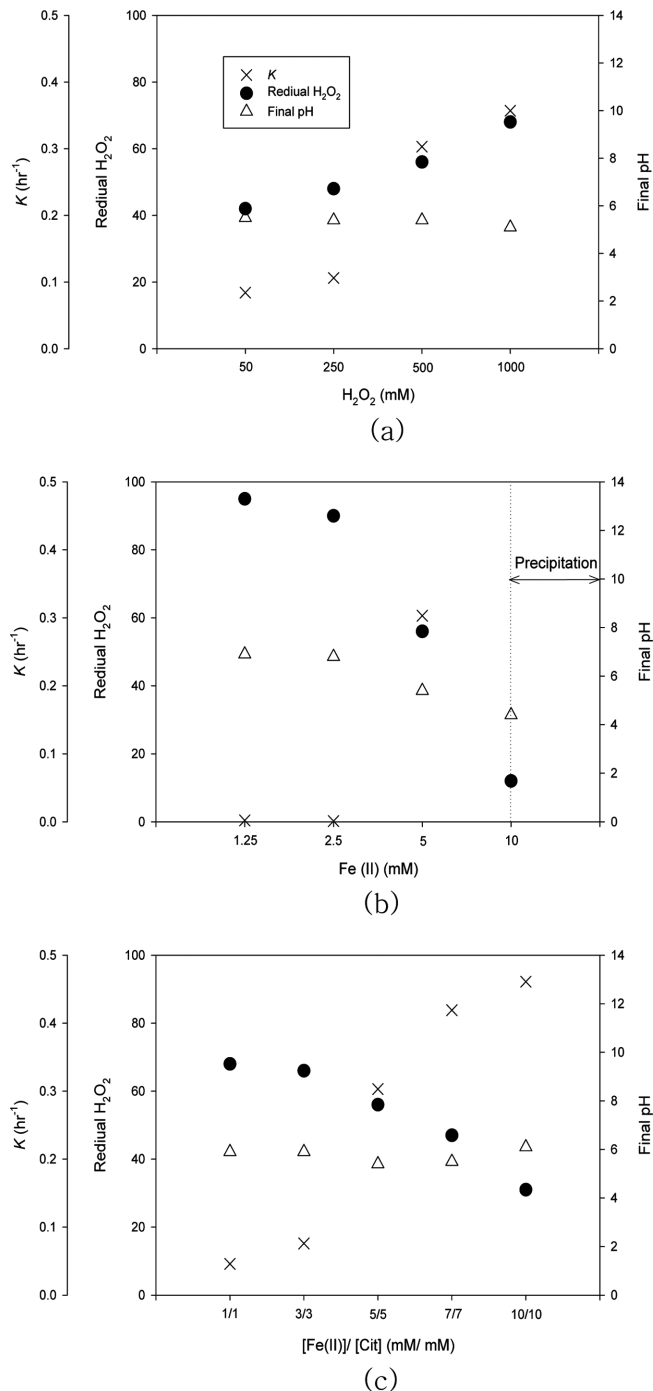


Fig. 5. Influence of (a)  $H_2O_2$ , (b) Fe(II) and (c) Fe(II)/citric acid concentration for benzene degradation in Fe(II)/citric acid/ $H_2O_2$  system at pH 7.

적이고 효율적으로 분해할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 5(b)는 Fe(II)의 영향(1.25~10 mM)을 관찰하기 위하여 구연산의 농도 5 mM과 과산화수소의 농도 500 mM을 적용하여 벤젠분해 실험을 수행하였다. 그 결과, Fe(II)의 도입농도가 1.25, 2.5 그리고 5 mM인 경우, 1차 분해반응속도상수는 각각 0.002, 0.001, 0.303 h<sup>-1</sup> 이었고, 최종 pH는 7.0, 6.8, 5.4이고, 과산화수소의 잔존량은 95, 95, 56%로 관찰되어졌다. 그러나 10 mM의 Fe(II)이 도입된 경우, 1시간 이내 벤젠이 100% 분해되었지만(초기 벤젠의 빠른 분해반응에 의해

1차 분해속도상수를 나타내지 못하였음), 대부분의 Fe(II)이 침전되었으며 최종 pH 또한 낮았다. 이는 과량의 Fe(II)이 도입될 경우, 오염물질의 분해율은 증가하지만, 침전물에 의한 처리시스템의 효율성(침전물에 의한 공극 막힘 또는 추가적인 침전물 제거 필요 등)이 감소할 수 있음을 보여준다. 앞서 수행되어진 구연산의 영향(i.e. [Cit]=2.5~10 mM)과 비교해보면 Fe(II)/구연산이 5 mM/2.5 mM로 도입된 경우 벤젠을 6시간 이내 100%의 분해율을 보였으나, 반응 후 pH는 3.9로 나타났고, 많은 양의 Fe(II)이 침전되는 결과와 같이 최적의 Fe(II)과 구연산의 비가 도입되어야 함을 암시한다. 즉, 적절한 Fe(II)과 구연산의 투입은 오염물질의 분해율은 어느정도 감소시키지만, 철 침전물의 생성을 막고 최종 pH의 변화를 최소화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Fe(II)/구연산의 1:1 몰비를 고정하고 Fe(II)와 구연산의 농도를 증가(1 mM:1~10 mM:10 mM)시킨 경우의 결과를 Fig. 5(c)에 나타내었다. 그 결과, Fe(II)/구연산의 농도를 증가시킬 경우, 1차 분해반응속도 상수는 0.046, 0.076, 0.303, 0.419, 0.461 h<sup>-1</sup>로 증가하는 경향을 보였으며, 특히 Fe(II)/구연산이 5 mM 이상이 도입된 경우, Fe(II)/구연산이 3 mM 이하의 농도로 도입된 경우에 비해 1차 분해반응속도가 약 3~7배 정도 빠른 것을 관찰하였다. 또한 Fe(II)/구연산이 7 mM 이상이 도입될 경우, 5 mM의 농도가 도입된 경우에 비해 1차 분해반응속도가 약 1.5배 정도 빠른 것으로 관찰됐다. 즉, 고정된 비의 Fe(II)과 구연산의 경우에서도 도입되는 Fe(II)과 구연산의 농도에 따라 오염물질의 분해율이 달랐으며 Fe(II)/구연산이 3 mM/3 mM에서 7 mM/7 mM로 증가할 때 분해속도상수가 급격하게 증가하였다. 또한 고정된 Fe(II)과 구연산의 몰비(1:1)에서 각각의 Fe(II)과 구연산 농도를 5 mM, 7 mM 그리고 10 mM으로 증가시켰을 때, 과산화수소의 효율성(Efficiency(%))=( $\Delta C/\Delta H_2O_2$ ) $\times$ 100을 계산한 결과, 0.342, 0.484 그리고 0.389를 나타내었는데, 이러한 결과는 Fe(II)과 구연산의 몰비가 7 mM:7 mM인 경우에 가장 효과적으로 오염물질을 분해할 수 있음을 보여준다. 이러한 결과를 종합해보면 Fe(II)/구연산/과산화수소 시스템에서 과산화수소 효율성, 철 침전물 생성여부, 오염물질 분해율 등을 고려하였을 때, 100 ppm의 벤젠분해를 위한 최적 Fe(II), 구연산, 과산화수소 농도 조건이 7 mM, 7 mM, 500 mM임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 BTEX의 분해를 위해 Fe(II)과 Fe(III)에 유-무기 촉매가 적용되어진 modified Fenton에 대한 연구를 수행하였다. Fe(II)와 Fe(III)에 피로인산이 적용되어진 modified Fenton 공정은 피로인산의 농도가 증가할수록 BTEX의 분해효율이 증가하였고, 85% 이상의 과산화수소 잔존량을 보임으로써 영향반경을 고려할 경우 토양오염복원 공정에서도 용이하게 적용될 판단된다. Fe(II)과 구연산이 적용되어진 modified Fenton 공정에서 Fe(II)과 구연산의 몰비가 1:1일 때 pH 변화를 최소화시키고 BTEX의 높은 분해효율을 나타내었고, 과산화수소 효율성, 철 침전물 생성여부, 오염물질 분해율 등을 고려하였을 때, 100 ppm의 벤젠분해를 위한 최적 Fe(II), 구연산, 과산화수소 농도 조건이 7 mM, 7 mM, 500 mM임을 알 수 있었다. 또한 Fe(II)이 Fe(III)에 비해 modified Fenton 공정에 있어 상대적으로 더 높은 반응성을 보였고, Fe(III)의 공업용이 생산되지 않은 것에 비추어 볼 때 경제적으로 Fe(II)을 사용하는 것이 토양·지하수복원 공정에 있어 비용 효율적일 것으로 판단된다.



## 감 사

본 연구는 환경부 토양지하수 오염방지기술개발사업(2008-000-0000-7269)의 지원을 받아 수행되었습니다.

## References

1. Liang, C., Huang, C. F. and Chen, Y. J., "Potential for Activated Persulfate Degradation of BTEX Contamination," *Water Res.*, **42**, 4091-4100(2004b).
2. Lee, Y. M., Bae, S. J. and Lee, W. J., "Degradation of Carbon Tetrachloride in Modified Fenton Reaction," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(6), 769-774(2012).
3. 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. Technol.*, **33**, 3432-3437(1999).
4. 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 pH," *J. Agric. Food Chem.*, **40**(2), 322-327(1992).
5. Sillanpaa, M. and Pirkanniemi, K., "Recent Developments in Chelate Degradation," *Environ. Technol.*, **22**, 791-801(2001).
6. Xu, X. and Thomson, N. R., "An Evaluation of the Green Chelant EDDS to Enhance the Stability of Hydrogen Peroxide in the presence of Aquifer Solids," *Chemosphere*, **69**(5), 755-762(2007).
7. Rastogi, A., Al-Abed, S. R. and Dionysiou, D. D., "Effect of Inorganic, Synthetic and Naturally Occurring Chelating Agents on Fe(II) Mediated Advanced Oxidation of Chlorophenols," *Water Res.*, **43**, 684-694(2009).
8. Wang, X. and Brusseau, M. L., "Effect of Pyrophosphate on the Dechlorination of Tetrachloroethene by the Fenton Reaction," *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**(9), 1689-1694(1998).
9. Francis, A. J. and Dodge, C. J., "Remediation of Soils and Wastes Contaminated with Uranium and Toxic Metals," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(24), 3993-3998(1998).
10. Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C. and Sperry, K. L., "Persulfate Oxidation for In Situ Remediation of TCE. II. Activated by Chelated Ferrous Ion," *Chemosphere*, **55**, 1225-1233(2004b).
11. Kim, J. W., "Response Surface Optimization of Fermentation Parameters for Citric Acid Production in Solid Substrate Fermentation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(5), 879-884(2012).
12. Venny, S. G. and Ng, H. K., "Inorganic Chelated Modified-Fenton Treatment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Contaminated Soils," *Chem. Eng. J.*, **180**, 1-8(2012).
13. Kang, N. and Hua, I., "Enhanced Chemical Oxidation of Aromatic Hydrocarbons in Soil Systems," *Chemosphere*, **61**, 909-922(2005).
14. Do, S. Y., Kwon, Y. J. and Kong, S. H., "Feasibility Study on an Oxidant-Injected Permeable Reactive Barrier to Treat BTEX Contamination: Adsorptive and Catalytic Characteristics of Waste-Reclaimed," *J. Hazard. Mater.*, **191**, 19-25(2011).
15. Kong, S. H., Watts, R. J. and Choi, J. H., "Treatment of Petroleum-Contaminated Soils using Iron Mineral-Catalyzed Hydrogen Peroxide," *Chemosphere*, **37**, 1473-1482(1998).
16. Kwan, W. P. and Voelker, B. M., "Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite," *Environ. Sci. Tech.*, **36**, 1467-1476(2002).
17. Li, Y., Bachas, L. G. and Bhattacharyya, D., "Kinetics Studies of Trichlorophenol Destruction by Chelate-Based Fenton Reaction," *Environ Eng Sci.*, **22**, 756-771(2005).
18. Lindsey, M. E. and Tarr, M. A., "Inhibition of Hydroxyl Radical Reaction with Aromatics by Dissolved Natural Organic Matter," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 444-449(2000).
19. Xue, X., Hanna, K., Despas, C., Wu, F. and Deng, N., "Effect of Chelating Agent on the Oxidation Rate of PCP in the Magnetite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System at Neutral pH," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **311**, 29-35(2009).
20. Katsumata, H., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. and Yobiko, Y., "Photo-Fenton Degradation of Alachlor in the presence of Citrate Solution," *J. Photoch. Photobio. A.*, **180**, 38-45(2006).
21. Hong, J., Lu, S., Zhang, C., Qi, S. and Wang, Y., "Removal of Rhodamine B under Visible Irradiation in the presence of Fe<sup>0</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Citrate and Aeration at Circumneutral pH," *Chemosphere*, **84**, 1542-1547(2011).