

(사) 한국 토양환경학회 1997년  
춘계학술발표회 논문집 5월16일

## Kerosene으로 오염된 토양의 과수를 이용한 처리에 관한 연구

최진호 · 김상대 · 공성호

한양대학교 화학공학과

### A Study on the Treatment of Kerosene-Contaminated Soils Using Hydrogen Peroxide

*Jin-Ho Choi · Sang-Dae Kim · Sung-Ho Kong*

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University*

#### 요 약 문

오염된 토양의 복원기술 개발의 일환으로 폐수의 처리 등에 많이 이용되어온 Fenton-like oxidation을 petroleum으로 오염된 토양의 in-situ/ex-situ remediation을 위한 data 축적을 위해 실험실상에서 적용하여 보았다. 천연 토양속에 흔히 존재하는 철광석의 한 형태인 magnetite, goethite를 이용해 Fenton-like oxidation을 유도하여 silica sand에 오염된 kerosene의 분해를 잔존 TPH의 분석을 통하여 확인하였다. 초기 kerosene의 농도, 과수의 농도, 철광석의 양을 변수로하여 최적 처리조건을 구하기 위한 실험을 진행하였다.

#### 서 론

지금까지 토양은 독성을 띠며 생물학적으로 난분해성인 오염물질로 오염되어 왔다. 이 중에서 가장 심각한 문제중의 하나가 지하저장탱크에서의 petroleum hydrocarbon(gasoline, diesel, kerosene etc.)의 유출이며 최근 미국에서도 10 ~ 25%의 저장탱크들이 유출되어 이 결과 상당한 양의 토양 및 지하수가 오염되고 있는 것으로 보고된 바 있다. 그리고 우리나라에서도 최근 주유소의 지하저장탱크에서의 유출에 대한 조사와 오염 토양의 처리에 많은 관심이 집중되고 있다.

이러한 오염물질의 처리를 위해서 많은 토양 복원 기술들이 개발되어 왔으나, 이 들중 상당수가 일시적인 해결책일 뿐이었다. 예를 들어 토양을 excavation한 후 매립하는 것은 단순히 오염물질을 한 지역에서 다른 지역으로 옮기는 것이며, 소각은 효과적이기는 하나 많은 비용이 들며, 대기오염의 발생이라는 문제를 가지고 있다. 또한 생물학적 처리는 경제적이기는 하나 빠른 시간내의 복원이 요구되거나 생물학적 난분해성 혹은 미생물에 독성을 가지는 오염물질에는 적용하기가 힘든 경우가 있다. 본 연구에서는 복원기술 개발의 일환으로 폐수의 처리 등에 이용되어 온 Fenton-like oxidation을 이용하여 kerosene으로 오염된 토양을 처리하여 보았다.

Fenton reaction은 지금까지 수용액 상태의 유기물을 분해시키는데 많이 사용되어 왔으며, Barbeni et al은 Fenton reaction을 이용 chlorophenols이 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 그리고 chloride로 분해되는 것을 확인하였으며, iron(III)을 이용한 Fenton-like reaction으로 폐수속의 formaldehyde가 산화되

기도 했다. 더구나 iron minerals을 이용한 Fenton-like reaction으로 chlorophenols이 함유된 폐수의 전처리로 사용되기도 했다.

수용액 상태 폐수처리에서 얻어진 결과에 근거하여 최근 촉매화된 과수가 오염된 토양의 복원에 사용되고 있다. Watts et al은 PCP로 오염된 silica sand와 천연 토양의 복원시 pH 2~3에서 최적 처리 조건을 구할 수 있다고 보고하였으며, Tyre et al은 토양 속에 존재하는 iron minerals가 과수의 분해시 촉매로 작용하여 Fenton-like oxidation을 촉진시키는 것으로 제안하였다.

수용액 상태의 오염물인 경우 과수를 quenching시키는 물질이 많이 존재하지 않을 경우 오염물을 급격하게 분해시킬 수 있지만, 토양의 경우는 오염물이 sorbed 상태로 존재하며 soil organic carbon 등의 토양속 요인 때문에 수용액 상태의 오염물을 처리할 때보다 더욱 강력한 산화 조건을 주어야 한다. Watts et al은 petroleum으로 오염된 토양의 복원시 고농도, 과량의 과수를 투입해야 한다고 보고하고 있다.

## 실 험

본 연구의 목적은 초기 kerosene의 농도 변화, 과수의 농도, 천연 토양속에 흔히 존재하는 철광석의 한 형태인 magnetite, goethite의 양을 실험의 변수로 보고, 각 변수의 변화에 따른 오염물의 분해 경향 및 최적 처리 조건 그리고 변수 상호간의 관계를 알아보는 것이다.

실험은 kerosene을 pentane에 녹여 silica sand에 오염시킨후 40mL borosilicate glass vial에 5g의 오염된 토양과 magnetite와 goethite를 넣고 5mL의 과수를 넣은 후 0.1N, 1.0N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 pH를 2~3으로 조정하였다. 매 1일마다 pH를 monitoring하였으며, ethyl acetate를 넣고 잔류 kerosene을 추출한 후 Gas Chromatograph를 통해 Total Petroleum Hydrocarbon(TPH)를 분석하였다. 잔존 과수량은 1%미만에서는 UV - TiSO<sub>4</sub>, 1%이상에서는 iodometry method를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 토론

### 1. 과수의 농도의 영향

Figure 1을 보면 과수의 농도가 높아지면 TPH의 분해가 많아지는 것을 볼 수 있다. 이는 petroleum, PCP로 오염된 토양의 처리시에는 고농도의 과수를 투입해야 한다는 Watts et al, Tyre et al의 결과들과 일치한다. 토양에서는 오염물이 대개 sorbed 상태로 존재하며 iron mineral로 Fenton-like reaction을 유도한 경우 sorbed 상태의 오염물이 일단 탈착된후 iron mineral의 표면에서 전자교환에 의해 오염물 분해가 일어나게 된다. 그러나 과수가 분해되어 나오는 hydroxyl radical(OH·)은 비선택적이고 산화력이 뛰어나기는 하나 diffusion controlled rate를 가지는 단점이 있어 저농도의 과수에서는 충분한 OH·을 공급하지 못하여 오염물 탈착속도가 느려져서 TPH분해가 잘 안되는 것으로 보인다.

### 2. 초기 오염물 농도 변화의 영향

Figure 2에서 보는 바와 같이 초기 오염물의 농도가 높을수록 분해되는 양이 많아지는 것을 알 수 있다. 이는 오염물의 농도가 높을수록 오염물과 과수의 접촉이 많아지기 때문이다. 또한 이러한 이유에 의해 분해 경향이 초기에는 비교적 빠르다가 시간이 지날수록 느려지는 것을 알

수 있다.

### 3. 철광석 양의 영향

Figure 3을 보면 magnetite 양이 증가될수록 TPH가 더 많이 분해되는 것을 알 수 있다. 오염물의 분해가 과수의 영향에서 말한 바와 같이 magnetite 표면에서 전자교환에 의해 이루어지므로 magnetite양이 많아 질수록 전자교환의 기회가 커지므로 TPH의 분해가 많아지는 것으로 보여진다. Goethite에 대해서도 같은 결과를 얻을 수 있으며 이는 Figure 5에서 보는 바와 같이 같은 농도의 과수인 경우 magnetite의 양이 많아 질수록 과수가 더 많이 분해되는 것, 즉  $\text{OH}\cdot$ 이 더 많이 발생하는 것으로 확인될 수 있다. 이 결과는 hexachlorobenzene으로 오염된 토양을 hematite로 처리할 때 hematite의 양이 증가될수록 hexachlorobenzene의 분해가 빠르다는 Watts et al의 결과와 일치한다.

### 4. 철광석 종류에 따른 분해 경향과 처리 효율

Figure 4를 보면 magnetite의 경우가 goethite보다 TPH의 분해가 많은 것을 알 수 있는데, 이는 magnetite에서 Fe(II), Fe(III)가 공존하고 미량이지만 하나 soluble iron의 형태로 철이 녹아나오므로 오염물을 더 많이 분해시키는 것을 알 수 있다. 또한 soluble iron이 용출된 결과 적갈색의 iron sludge가 발생되어 Figure 5에서 보는 바와 같이 magnetite의 경우가 goethite보다 과수가 더 많이 소모되며 5day이후에 분해 경향이 늘어지는 것을 알 수 있다.

또한 두 철광석에서의 처리 효율을 구해 보았는데, 여기서 처리 효율이란 처리되는 kerosene 1mg에 대해 소모되는 과수의 양(mg)을 의미하며, 처리 효율을 mole base가 아니라 weight base로 한 것은 kerosene이 여러 물질의 혼합물이므로 정확한 분자량을 알 수 없기 때문이다. 초기 농도 1.0g kerosene/kg soil, 120hrs에서 여러 철광석, 과수농도에서의 효율을 비교해보면 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /5wt% magnetite, 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /5wt% goethite, 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /5wt% magnetite, 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /5wt% goethite 각각의 경우에 500, 267.3, 52.48, 44.8 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumed/mg kerosene degraded이다. 따라서 goethite의 경우가 magnetite의 경우보다 효율적이며, 이는 magnetite에서 soluble iron 용출에 따른 iron sludge 발생에 의한 과수의 quenching에 기인한 것으로 보인다.

### 참고문헌

1. Barbeni, M., Minero, C., Pelizzetti, E., "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent", *Chemosphere*, 16, 2225(1987).
2. Watts, R. J., Rauch, P. A., Leung, S. W., Udell, M. D., "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent", *Haz. Waste Haz. Mater.*, 7, 335(1990).
3. Watts, R. J., "Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils", *Remediation*, 2, 413(1992).
4. Tyre, B. W., Watts, R. J., Miller, G. C., "Treatment of Four Biorefractory Contaminates in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide", *J. Environ. Qual.*, 20, 832(1991).
5. Watts, R. J., Kong, S., Dippre, M., Barnes, W. T., "Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide", *J. of Hazardous Materials*, 39, 33-47(1994).

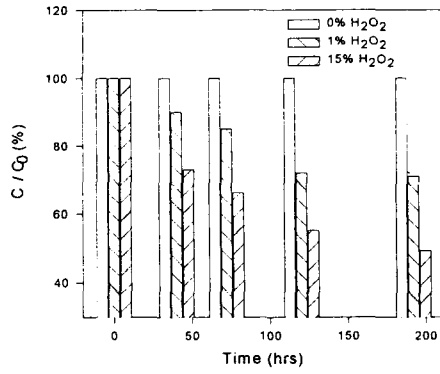


Fig. 1. Breakdown of Kerosene at different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1g Kerosene/kg soil, 5wt% magnetite

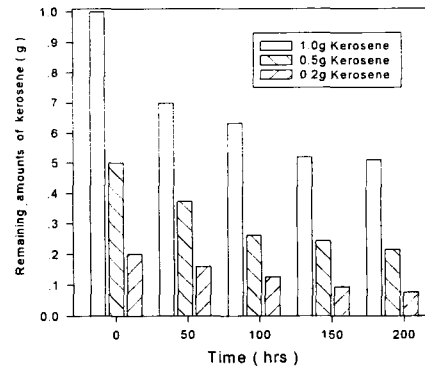


Fig. 2. Breakdown of each initial concentration of Kerosene at 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5wt% magnetite

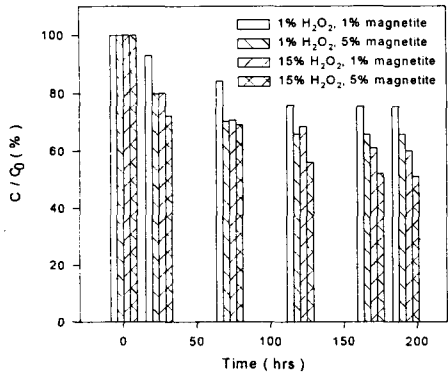


Fig. 3. Breakdown of Kerosene at different amounts of magnetite, 1g Kerosene/kg soil, 1%, 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

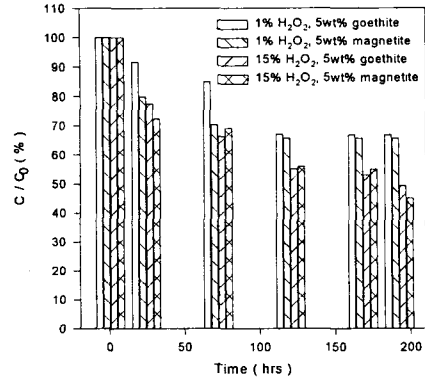


Fig. 4. Breakdown of Kerosene at different iron-minerals 1.0g Kerosene/kg soil, 1%, 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

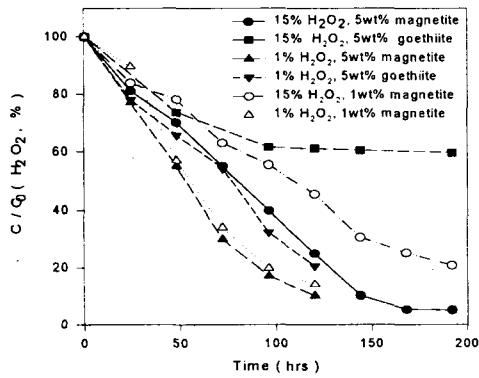


Fig. 5. Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations, amounts of magnetite, goethite