

Fe⁰/H₂O₂시스템을 이용한 고농도 유류오염 미세토양의 화학적 산화처리

장윤영 · 지원현* · 김지형* · 황경엽**

광운대학교 환경공학과

*고려대학교 토목환경공학과

**한국과학기술연구원 환경공정연구부

ABSTRACT

폐수처리분야에 널리 사용되어 온 펜톤산화반응을 응용한 Fe⁰/H₂O₂ 시스템을 이용하여 고농도 유류오염 미세토양(100 μm 이하)의 화학적 산화처리 실험을 수행하였다. 반응은 100mL 삼각플라스크에 오염토양(5g)과 반응시약을 주입한 후 자석교반기를 이용하여 회분식으로 진행하였으며, 일정 시간(0, 1, 2, 4, 8, 24hr)별로 TPH를 측정하였다. 그리고 각 조건별 시간에 따른 반응특성을 살펴보았다. 일반적으로 알려진 펜톤산화반응의 주요 반응조건인 초기 pH, H₂O₂ 및 Fe⁰의 주입농도, 그리고 초기 디젤오염농도의 조건을 변화하며 각 조건별 처리효과를 알아보았다. 본 연구결과에서 최적 pH조건은 3인 것으로 나타났으며, 분말철(Fe⁰)과 H₂O₂의 주입농도를 증가함에 따라 오염토양의 TPH 제거효율도 비례적으로 향상되었다. 초기오염농도에 따른 최종 처리효율은 큰 차이가 없었으나, 고농도 오염일수록 제거된 디젤의 총량은 크게 나타나, 본 논문에서 제시한 방법이 고농도 오염토양일수록 더 큰 효과를 얻을 수 있음을 보여주었다. 대부분의 반응이 반응개시 후 약 8시간 이내에 이루어졌는데, 반응에 수반되는 pH 상승과 그에 따른 반응성의 저감효과를 일정 pH 조절에 의해 감소시킴으로써 반응성의 향상을 좀 더 높일 수 있을 것으로 판단된다. 결론적으로, Fe⁰/H₂O₂ 시스템을 이용한 화학적 산화처리방법은 경제성과 처리성능에서 고농도 유류오염 미세토양의 효율적인 처리방안으로서 향후 적용 가능성이 높을 것으로 기대된다.

key words : 유류오염, 미세토양, 산화처리, Fe⁰/H₂O₂ 시스템, TPH

I. 서론

토양환경보전법에서 토양오염유발시설로 지정된 시설은 99년 현재 19,625개소에 달하고 있다. 이들 시설로부터 유류누출에 의한 토양오염은 국내외 자료에 비추어 볼 때 약 10-29%에 이르는 것으로 추산되고 있으며¹⁾, 기타 유류사고에 의한 토양오염까지 포함한다면 그 비율은 더욱 높을 것으로 보인다. 토양오염은 간접적이고 만성적이며, 시간적으로나 경제적으로 완전 복원이 어려운 특성을 가지고 있다. 특히 silt와 clay의 비율이 높은 미세 토양은 입자간 공극의 크기가 작고 통풍성이 낮으며, 넓은 표면적과 화학적 표면특성으로 인하여 경제적인 기술로 범용되고 있는 생물학적 복원기술과 대표적인 물리적 처리기술인 증기추출법, 토양세척 등에 의한 효율적인 처리가 어렵다. 또한, 소각이나 열탈착 기술은 높은 처리비용 문제를 안고 있으며, 유해폐기물로 매립하는 것은 중독적인 처리방법이 아니므로 이차오염 발생 문제를 야기하고 있다. 최근에 펜톤산화반응의 원리를 이용하여 오염토양 내에 과산화

수소 또는 과산화수소와 철염을 주입하므로써 토양 내 유기 오염물과의 산화반응을 통해 오염물을 제거하는 연구가 주목을 받고 있다. 이들 대부분의 연구는 in situ 적용에 주안점을 두고 있으며, 토양 내 균일한 반응시약의 주입방법과 충분한 Fe 공급 등의 어려움으로 고농도 유류오염 미세토양의 경우 처리기간 및 효율성, 그리고 경제성에서 아직 해결해야 할 많은 문제점을 가지고 있다.²⁾ 본 연구에서는 고농도 유류오염 미세토양의 above-ground 처리 기술로 Fe^0/H_2O_2 시스템을 이용한 화학적 산화처리방법을 제시하였으며, H_2O_2 및 Fe^0 의 농도, 초기 pH값, 초기 오염농도(TPH) 등에 따른 디젤오염 미세토양의 처리특성을 파악하여 현장적용 가능성을 검토하였다.

II. 실험방법

1. 재료

본 연구에 사용된 인공오염 토양시료는 성북구 하월곡동에 위치한 야산의 경사면에서 채취한 사질토양에서 체(#140)로 분류한 $100\mu m$ 이하의 미세토양을 사용하였으며, 메탄올과 디젤 용액을 미세토양과 충분히 교반 혼합한 후, 일주일간 안정화를 거친 후 사용하였다. 반응 촉매제인 철 분말은 약 $10\text{-}100\mu m$ 의 입경분포를 가진 시약용 환원 철(Junsei chem.)을 사용하였고, 실험에 쓰인 산화제는 30-35% 시약용 과산화수소(Junsei chem.)를 사용하였다.

2. 실험방법 및 분석

본 산화반응 실험은 5개의 동일한 100mL 삼각플라스크에 먼저 오염된 토양 5g과 20mL 증류수를 각각 넣은 다음, 1N H_2SO_4 와 1N NaOH를 이용하여 초기 pH값을 조절하였다. 그리고 일정량의 분말 철과 과산화수소용액 10mL을 각각 주입한 후 상온에서 magnetic stirrer를 사용하여 교반하면서 회분식 반응을 개시하였다. 이때 시간별 반응변화 측정은 1, 2, 4, 8, 24시간 간격으로 반응 중인 삼각플라스크를 한 개씩 취하여 일정량의 시료를 채취, 분석한 후 폐기하며 진행하였다. 실험은 과산화수소 주입농도(0, 1, 5, 10 wt H_2O_2 /liq vol %), 분말 철의 주입량 (0, 0.1, 0.5, 1g), 초기 pH값(1, 3, 5, 7), 그리고 초기 토양의 디젤농도 (3000, 5000, 10,000mg/kg)를 변화시켜가며 이에 따른 시간별 TPH 농도, pH, 과산화수소 농도 등의 변화를 알아보았다. 시료의 TPH 분석은 dichloromethane을 첨가하여 24시간 교반 추출한 후, HP 5890 Gas chromatography(FID)를 사용하여 측정된 5-30분내의 모든 peak를 적분하여 계산하였고, 액상 중의 과산화수소의 농도변화는 iodometric method법을 이용하여 측정하였다.³⁾

III. 실험결과 및 고찰

1. 과산화수소와 Fe^0 의 주입농도에 따른 TPH 제거율의 변화

먼저 디젤 10,000ppm으로 오염된 토양을 초기 pH를 3으로 조절한 후, 과산화수소와 철의 주입량을 각각 변화시켜가며 반응변화를 살펴보았다. Fig.1은 과산화수소 농도를 10%로 고정시키고 분말 철의 양을 0, 0.1, 0.5, 1g으로 변화시켰을 때 TPH 제거율을 나타낸 그래프로써, 철의 주입량의 증가에 따라 TPH 제거효율도 비례하여 향상됨을 보여주고 있다. Fig.2는 철 1g의 첨가량과 과산화수소 주입농도를 0, 1, 5, 10 wt%로 변화시켜가며 시간에 따른 TPH 제거효율을 나타낸 것으로서, 본 조건에서는 TPH 오염농도의 제거효율이 과산화수소의 농도에 비례하여 증가됨을 나타내고 있다. 그러나 과산화수소와 철 주입량 중 어느 한 조건만을 일정하게 증가시킨 경우, 오히려 제거율의 저감 효과를 나타내어(결과 그래프 생

약) 적정한 과산화수소와 철의 주입비율의 조건선택이 중요함을 알 수 있었다. 또한 대부분의 반응이 8시간 이내에 이루어짐을 알 수 있는데 이는 반응에 수반되는 OH의 생성으로 인한 pH의 상승과 직접적인 연관이 있는 것으로 판단된다.⁴⁾

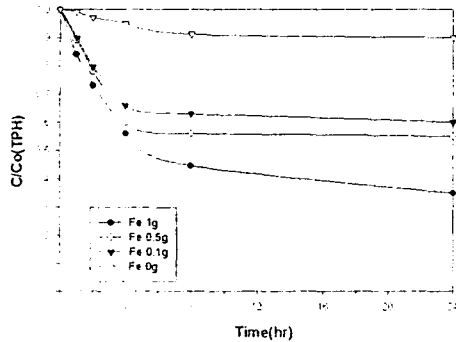


Fig.1 Effect of iron powder concentrations on the degradation of TPH in soil

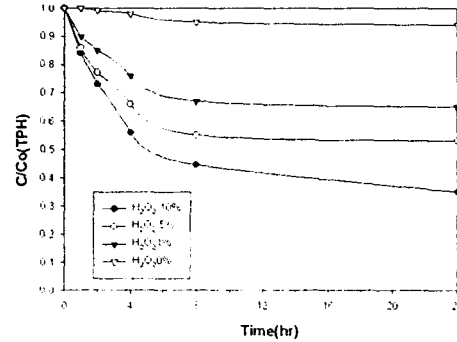


Fig.2 Effect of H₂O₂ concentrations on the degradation of TPH in soil

2. 초기 pH 값과 초기 오염농도에 따른 TPH 제거율 변화

반응에 미치는 초기 pH의 영향을 알아보기 위하여 다젤 10,000ppm으로 오염된 미세토양을 분말 철 1g과 과산화수소 5%의 주입조건에서 초기 pH값을 각각 1, 3, 5, 7로 조절한 후 반응을 개시하여 시간에 따른 TPH 제거율의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 일반적으로 펜톤산화반응의 적정 pH값으로 알려져 있는 pH3 영역에서 가장 높은 산화 반응효과를 나타내었다. 너무 낮은 pH에서는 과산화수소의 분해속도가 감소되고, 또한 높은 pH에서는 과산화수소 자체분해로 OH radical 형성보다는 물과 산소로의 분해가 증가되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 또한 pH의 상승에 따른 철 이온의 수산화물 형성 증가로 인한 반응에 참여하는 철 농도의 저감도 반응속도에 크게 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

Fig.4는 초기 pH3의 조건과 철 1g과 과산화수소 5% 주입조건에서 초기 다젤 오염농도의 변화에 따른 전체적인 제거효율의 변화를 나타낸 그래프로써, 제거된 TPH 총량은 고농도 오염토양일수록 높게 나타났으며, 제거효율에 있어서는 초기 오염농도에 상관없이 거의 유사한 결과를 나타내었다. 이는 일반적으로 펜톤산화반응 속도가 오염물 농도에 비례하는 1차 반응이상의 속도식을 나타내기 때문인 것으로 판단된다.⁷⁾

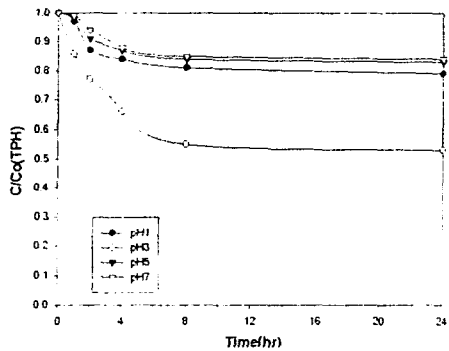


Fig.3 Effect of initial pH change on the degradation of TPH in soil

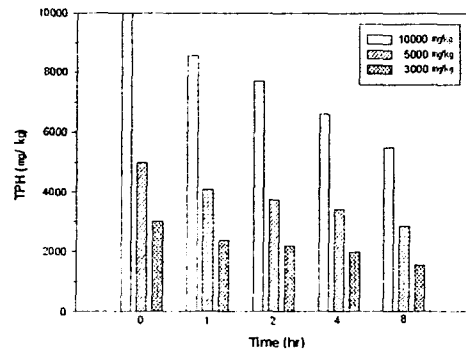


Fig.4 Degradation of each initial concentration of TPH in soil

3. 고찰

이상에서 살펴본 바와 같이 Fe^0 /과산화수소 시스템을 이용한 유류 오염토양의 화학적 산화 처리방법은 고농도 오염토양일수록 적용성에서 유리하며, 반응 pH 등의 반응조건을 적정하게 유지한다면 처리성과 경제성에서 경쟁력 있는 토양복원기술로 주목받을 것으로 기대된다. 따라서 회분식 실험결과를 토대로 최적 반응조건에서 연속식 공정을 수행하여 현장적용을 위한 보다 구체적인 설계기술의 확립이 향후 과제로 남아있다.

IV. 참고문헌

- 1) 이민효, "토양·지하수 오염문제의 현황과 향후 전망", 환경보전, 9/10, pp8-16, 2000.
- 2) Arienzo, M., Comfort, S.D., Zerkoune, M., Li, Z.M. and Shea, P.J., "Pilot-Scale Devices for Remediation of Munitions Contaminated Soils" *J. Environ. Sci. Health. A*, 33(8), 1515-1531(1998)
- 3) Jeffery, G.H., Basset, J., and Denny, R.C., *Vogels Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th Ed. Longman Sci. and Tech., New York, pp368-395, 2000.
- 4) Watts, R.J., "Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils", *Remediation*, 1992.
- 5) Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., and Yoon, J., "Characteristics of p-Chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent" *Wat. Res.* 33(9), pp.2110-2118, 1999.
- 6) Watts, R.J., Spencer, C.J., and Stanton, P.C., "On Site Treatment of Contaminated Soils Using Catalyzed Peroxide"- Washington State Department of Transportation, Final report(1994)
- 7) Spencer, C.J., Stanton, P.C., Watts, R.J., "On Site Treatment of Contaminated Soils and Wastes from Transportation Maintenance Activities Using Oxidative Processes" *Transportation Research Record*, Oct., 1994.