

디젤오염 토양 처리를 위한 Fe^0/H_2O_2 시스템에서의 반응성 향상연구

지원현 · 김지형* · 강정우 · 김성용 · 장운영

*고려대학교 토목환경공학과

광운대학교 환경공학과

yychang@daisy.kwangwoon.ac.kr

요약문

본 연구에서는 Fe^0/H_2O_2 시스템을 이용하여 디젤 오염토양의 산화처리효율과 경제성 향상을 위한 실험을 수행하였다. 앞선 연구결과에서 최적 pH조건은 3이었으며, 과산화수소와 철 분말의 양은 비례적으로 증가할수록 처리효율이 높게 나타났다.¹⁾ 이번 연구에서는 pH조절에 따른 처리효율의 향상효과를 알아보기 위해 pH 값을 3으로 일정하게 유지하여 반응을 수행하였으며, 일정 철 분말 농도조건에서 과산화수소의 주입방법에 따른 반응변화를 살펴보기 위해 과산화수소를 여러 비율로 분할 주입하면서 실험을 실시하였다. 본 연구결과에 따르면 pH를 3으로 일정하게 유지함으로써 초기에만 pH를 3으로 조정했던 이전의 연구에서 반응이 경과함에 따라 나타나는 pH상승에 따른 처리효율의 감소 효과를 줄여 전체적인 TPH 처리효율을 10% 이상 높일 수 있었으며, 같은 양의 TPH 제거에 소모되는 과산화수소의 양을 20% 정도 줄일 수 있었다. 과산화수소의 분할주입에 따른 반응향상효과 실험에서는 5회에 걸쳐 분할 주입한 경우에 3시간 이후 경미한 반응성 향상효과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 과산화수소를 분할하여 주입함으로써 한번에 주입한 경우에 비하여 유기물의 산화에 직접적으로 참여하지 않는 과산화수소의 scavenging 효과를 최소화할 수 있음을 보여주는 것이다. 따라서 최적 pH의 일정 유지와 과산화수소의 분할주입으로 철 분말을 이용한 펜톤유사반응의 처리효율과 경제성 제고 모두에 있어서 효과가 있음을 알 수 있었다.

Key words : Fe^0/H_2O_2 시스템, 펜톤유사반응, TPH, 유류오염토양

1. 서론

일반적으로 연료로 많이 사용되고 있는 디젤 등의 유류 화합물은 지하 저장탱크로부터의 누출을 통해 토양오염의 주요 원인 자로 알려져 있다.²⁾ 우리 나라도 99년 현재 19,625개소에 달하는 토양오염유발시설이 존재하고 있으며, 이러한 시설로부터 10-29% 가량의 유류 화합물이 유출되고 있는 것으로 추산되고 있다.³⁾

최근 강력한 산화제를 사용하여 토양 내 유류 화합물을 화학적으로 산화처리하기 위한 연구들이 많이 진행되고 있다. 특히, 폐수처리 분야에 널리 사용되어온 펜톤산화의 원리를 이용하여 오염토양 내에 과산화수소와 철 염을 주입하거나 또는 토양 중의 철광석과 과산화수소를 이용하여 토양 내 유기 오염물을 효과적으로 산화 분해시키기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.²⁾⁴⁾

이것은 철 이온과 과산화수소사이에서의 전자전달에 의해 생성된 강력한 산화제인 OH 라디칼을 이용한 산화반응으로 주로 *in situ* 방법으로 적용되고있는데, 균일한 주입의 어려움

과 토양특성에 따른 과산화수소의 불안정성으로 경제성과 처리효율에서 문제점을 나타내고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 철 이온을 대신하여 전자공여체로서 0가 철을 사용하여 이전의 회분식 연구 결과를 바탕으로 처리효율과 경제성 향상을 위한 pH 조절 및 과산화수소의 분할주입효과를 알아보았다.

II. 실험방법

1. 재료

본 연구에 사용된 인공오염 토양은 성북구 하월곡동에 위치한 야산의 경사면에서 채취한 사질토양에서 water-sieving으로 분류한 100 μ m이하의 미세토양을 사용하였다. 인공오염토양은 일정량의 디젤을 펜탄을 사용하여 토양에 오염시키고, 열흘간의 안정화를 거친 후 마련하였다. 반응촉매제인 철 분말은 10-100 μ m의 입경분포를 가진 시약용 철(Junsei.chem.)을 사용하였으며, 실험에 쓰인 산화제는 30% 시약용 과산화수소(Junsei.chem.)를 사용하였다.

2. 실험방법 및 분석방법

본 산화반응 실험은 100ml 삼각플라스크에 인공오염토양 5g과 과산화수소용액 30ml를 첨가하여 슬러리 비율이 1:6 soil wt/liq vol인 조건에서 수행하였다. pH 조절효과 실험은 1N 황산과 pH controller를 이용하여 반응기간 중 반응액의 pH를 3으로 일정하게 유지하면서 magnetic stirrer를 사용하여 일정한 속도로 교반하면서 회분식 반응을 진행하였다. 이때 시간별 반응변화 측정은 1, 2, 4, 8시간 간격으로 반응중인 삼각플라스크를 3개씩 취하여 분석한 후 폐기하며 진행하였다. 분석항목은 반응시간에 따른 TPH와 과산화수소 소모량을 측정하였다. 시료의 TPH분석은 dichloromethane을 첨가하여 24시간 교반 추출한 후, HP 5890 GC(FID)를 이용하여 측정된 후 5-30분 범위의 모든 peak를 적분하여 계산하였으며, 액상중의 과산화수소의 농도변화는 iodometric method를 이용하여 측정하였다⁶⁾.

III. 결과

1. pH 조절에 따른 TPH 제거효율과 과산화수소의 소모량 변화

pH를 3으로 일정하게 유지시키면서 산화반응을 진행한 결과, Fig. 1에서 보여주듯이 pH를 3으로 유지하였을 때가 초기에만 pH를 조절했을 때 보다 같은 농도(5%)의 과산화수소를 사용하였을 때 약 10%이상의 TPH 처리율 상승을 나타내고 있다. 또한 pH를 3으로 일정하게 유지함에 따라 5%의 과산화수소를 사용한 경우가 10% 과산화수소를 주입한 경우에 비해 높은 처리효율을 보여주어 pH를 일정하게 유지함으로써 반응에 소모되는 과산화수소의 양도 함께 절감할 수 있음을 알 수 있었다. 이는 Fig. 2에서도 보여주듯이 pH를 3으로 유지했을 때 같은 농도의 TPH를 제거하는데 소모되는 과산화수소의 양이 20% 정도 감소한 결과에서도 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 철과 과산화수소를 사용하는 펜톤유사반응도 펜톤산화와 마찬가지로 적절한 pH값의 유지가 경제성과 처리효율 모두에서 중요한 조건임을 알 수 있다. 즉, 낮은 pH의 조절이 일정하게 이루어지지 않으면 액상에서의 철의 corrosion반응에 의한 pH 상승으로 과산화수소의 물과 산소로의 자체분해와 이로 인한 유기물 산화에 필요한 OH 라디칼의 생성속도 감소로 산화반응과 과산화수소의 소모가 비효율적으로 진행하게 된다^{7,8)}.

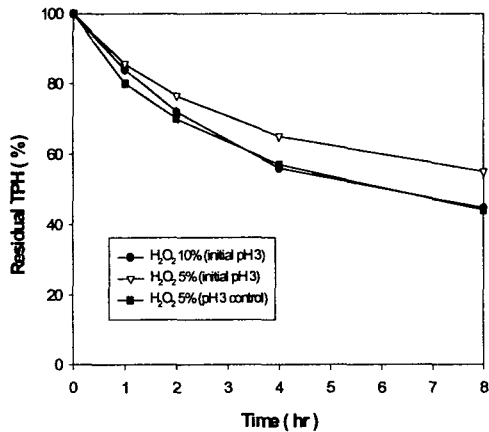


Fig. 1 Effect of pH control on the degradation of TPH in soil

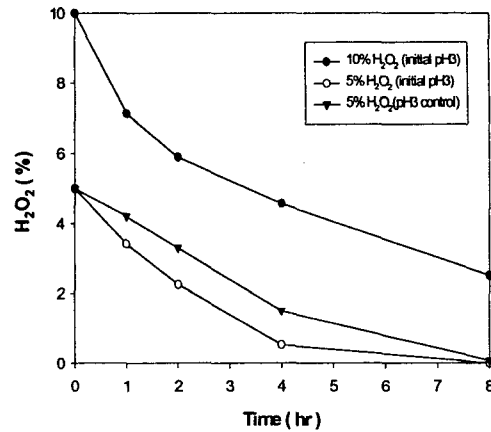


Fig. 2 Effect of pH control on the degradation of H₂O₂

2 과산화수소의 분할주입 효과

Fig.3은 과산화수소의 분할 주입에 따른 토양 중의 TPH 제거효율을 나타내고 있다. 실험 결과, 큰 차이는 아니지만 분할 횟수를 증가시키에 따라 약간의 반응성 향상효과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 과산화수소를 분할 주입함으로써 한번에 주입한 경우에 유기물의 산화에 직접적으로 참여하지 않는 과산화수소의 scavenging 효과를 최소화할 수 있었기 때문으로 설명할 수 있다⁹⁾. 과산화수소의 scavenging 효과는 용출된 철 이온에 의해서 뿐만 아니라 과산화수소 자체 및 분해 부산물에 의해서 이루어지는 것으로 알려져 있다. 따라서 일정량의 과산화수소를 초기에 일시에 주입하는 경우보다는 분할 주입함으로써 발생된 라디칼의 액상 중 유기물과의 접촉효율을 높여 유기물의 산화반응을 증진시킬 수 있을 것이다.

3. pH값에 따른 철이온의 용출특성

Fig.4는 Fe⁰와 과산화수소만 존재하는 액상에서 pH값에 따른 철 이온의 용출경향을 나타내었다. pH 5, 7의 조건에서 Fe의 용출량이 상대적으로 매우 미미한 반면에 pH 3조건에서 철 이온의 용출량은 시간에 비례하여 일정하게 증가하다가 3시간이 지나면서부터 큰 변화없이 일정하게 유지되었다. 이때 용액 중 철 이온의 평형농도는 350ppm이었다. 일반적으로 전이금속을 이용하는 펜톤유사반응은 전이금속표면에서 과산화수소와의 반응에 의해 생성된 OH 라디칼을 산화반응에 사용하게 된다.¹⁰⁾ 철 분말을 이용한 본 반응조건에서는 과산화수소의 분해효율은 철의 corrosion에 의한 철 이온의 용출속도와 직접적 관련이 있는데 낮은 pH값을 일정하게 유지시킴으로써 철 이온의 용출속도 증진과 이에 따른 산화반응의 향상효과를 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

IV. 고찰

이상에서 살펴본 바와 같이 Fe⁰/H₂O₂ 시스템을 이용한 디젤 오염토양의 화학적 산화처리는 적정 pH 값의 일정한 유지로 반응효율의 향상과 아울러 경제성 향상도 얻을 수 있음을

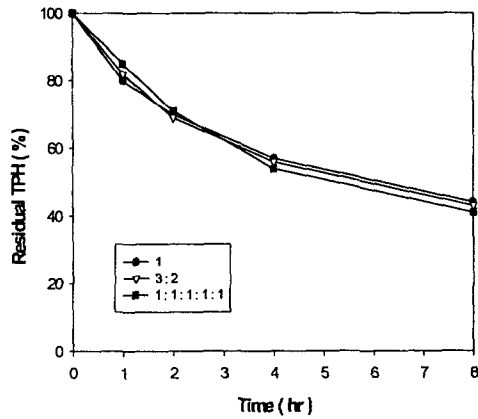


Fig. 3 Effect of split injection of H_2O_2 on the degradation of TPH in soil

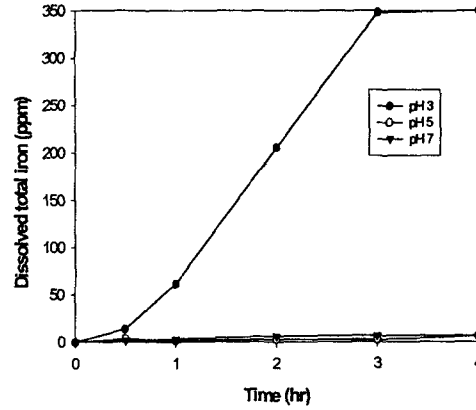


Fig. 4 Temporal change of total dissolved Fe ion in Fe^0/H_2O_2 system.

알 수 있었으며, 또한 과산화수소의 적절한 분할주입으로 인한 처리효율의 상승효과 가능성도 함께 보여주었다. 따라서 향후 처리효율 향상과 과산화수소 사용의 최소화를 위한 더욱 세분화된 Fe^0/H_2O_2 시스템에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

V. 참고문헌

1. 장윤영, 지원현, 김지형, 황경엽, " Fe^0/H_2O_2 시스템을 이용한 고농도 유류오염 미세토양의 화학적 산화처리", 한국지하수토양환경학회 2001년 춘계학술발표회 논문집, 34-37(2001).
2. Watts, R.J., Dilly, S.E., "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, 51, 209-224(1996).
3. 이민효, "토양·지하수 오염문제의 현황과 향후 전망", *환경보전*9(10), 8-16(2000).
4. Watts, R.J., Haller, D.R., Jones, A.P., Teel, A.L., "A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions", *Journal of Hazardous Materials*, B76, 73-89(2000).
5. Arienzo, M., Comfort, S.D., Zerkoune, M., Li, Z.M., Shea, P.J., "Pilot-Scale Devices for Remediation of Munitions Contaminated Soils" *Journal of Environmental Science and Health*, A33(8), 1515-1531(1998).
6. Jeffery, G.H., Basset, J., Denny, R.C., *Vogels Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th Ed. Longman Scientific and Technical, New York, 368-395(1989).
7. Watts, R.J., Udell, M.D., Rauch, P.A., Leung, S.W., "Treatment of PCP-contaminated soils using Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, 7(4), 335-345(1990).
8. Kakarla, P., Watts, R.J., "Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soils", *Journal of Environmental Engineering*, 123(1), 11-17(1997).
9. Sung-ho Kong, Watts, R.J., Jin-Ho Choi, "Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide", *Chemosphere*, 37(8), 1473-1482(1998).
10. Valentine, R.L., Ann Wang, H.C., "Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide", *Journal of Environmental Engineering*, 124(1), 31-38(1998).