

Electrokinetic-Fenton 공정에 의한 Phenanthrene으로 오염된 카올린의 정화 The remediation of contaminated kaolinite by phenanthrene using Electrokinetic-Fenton process

김정환¹⁾, Jung Hwan Kim, 김익현²⁾, Ik Hwen Kim, 한상재³⁾, San Jae Han, 김수삼⁴⁾, Soo Sam Kim

- 1) 중앙대학교 공과대학 토목공학과 박사과정,
Graduate Student, Dept. of Civil Eng., Univ. of Jungang
- 2) 한양대학교 공과대학 토목환경공학과 석사과정
Graduate Student, Dept. of Civil and Environ. Eng., Univ. of Hanyang
- 3) 한양대학교 공학기술연구소 선임연구원
Senior Researcher, The Research Institute of Eng. and Tech., Univ. of Hanyang
- 4) 한양대학교 토목환경공학과 교수
Professor, Dept. of Civil and Environ. Eng., Univ. of Hanyang

개요(SYNOPSIS) : This study examined the feasibility of Electrokinetic-Fenton process for remediation of contaminated kaolinite by phenanthrene. The test using 7% H₂O₂ as anode purging solution indicated the higher electrical current and electroosmotic flow than the test using 3.5% H₂O₂. And distribution in the soil of H₂O₂ concentration showed the higher value of the former than the latter. Furthermore, the test using 7% H₂O₂ and 0.01N H₂SO₄ was the highest electrical current and electroosmotic flow and H₂O₂ was effectively introduced to the cathode region. As it turned out, the treatment effect of phenanthrene was improved in compare with the other tests.

주요어(Key words) : Electrokinetic-Fenton process, hydrogen peroxide, phenanthrene, remediation

1. 서론

지금까지 유기물로 오염된 토양을 정화하기 위해 많은 원위치 정화기법들이 발전되어 왔다. 일반적으로 pump and treat 기법이나 토양세척 기법 등이 사용되고 있으나 투수계수가 작은 세립질 지반에서는 적용하기 힘들다. 이와는 달리 Electrokinetic(EK) 기법은 토양의 확산 이중층 안에서 수화된 물이 전기적인 힘에 의해 이동하기 때문에 세립토에 적합한 기법이다. EK는 중금속으로 오염된 지반이나 폐놀과 같이 부분적으로 해리가 가능한 유기물들을 효과적으로 제거한다. 하지만 다환 방향족 화합물과 같은 불용성이며 탈착 속도가 느린 오염물의 정화는 EK 만을 단독적으로 사용할 경우 효과적인 처리를 기대할 수 없다. 그래서 최근에는 토양 세척법, 생분해 기법, 화학적 처리기법 등을 복합적으로 사용하여 오염물을 처리하기 위한 방법들이 제시되고 있다. 특히 화학적 처리기법 중에서 Fenton 공정이 Yang(1999, 2000) 등에 의해서 연구되었다. 그들은 이러한 복합 공법을 EK-Fenton 공정이라고 명명하였다. 그들은 TCE와 폐놀을 인공적으로 오염시킨 후 EK-Fenton 공정을 적용하여 효과적으로 제거 또는 처리하였다. 하지만 그들의 연구에서는 흡착성이 크고 불용성인 유기오염물에 대한 EK-Fenton 공정의 적용성과 과산화수소의 주입특성에 대한 연구는 수행되지 못했다. 그래서 본 연구에서는 페난트린으로 오염된 카올린에서 과산화수소 안정제(stabilization reagent)의 주입 여부에 따른 과산화수소의 주입 특성과 그에 따른 정화 효과를 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 대상 시료

실험을 위해 사용된 시료는 미국의 The Feldspar Co.에서 생산된 EPK Kaolinite를 사용하였다. 주요 특성은 Table. 1에 제시되어 있다. 과산화수소는 Junsei Chemical Co.에서 구입되었다.

2.2 실험 및 분석조건

실험은 kaolinite 시료를 phenanthrene이 용해되어 있는 Hexane으로 하루 동안 교반하여 오염시키고 Hexane을 휘발시켰다. 이렇게 준비된 시료는 비이온수를 이용하여 함수비 70%가 되도록 하여 혼합한 후 압밀셀에서 1.5kg/cm²의 압력으로 일주일 동안 압밀시켰다. 그 결과 초기 함수비가 42% 내외인 시료가 조성되었다. EK 실험은 저수조가 포함된 셀 전체에 30V의 전압을 걸어 일정 전압 조건에서

Table 1. Index properties of EPK Kaolinite

Soil type	pH	Organic content(%) (LOI at 450°C)	specific surface(m ² /g)	particle size
kaolinite	5.6	13.38	24.25	1.36μm(average)

Table 2. Test conditions

Parameter	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Voltage(V)	30	30	30	30
Area(cm ²)	50.24	50.24	50.24	50.24
Length of sample(cm)	20	20	20	20
Duration(h)	240	240	486	318
Initial water content(%)	42.3	42.1	42.3	42.5
Initial contaminant concentration (ppm)	Phenanthrene(200)	Phenanthrene(200)	Phenanthrene(200)	Phenanthrene(200)
Permeating fluid	hydrogen peroxide(3.5%)	hydrogen peroxide(7%)	hydrogen peroxide(7%)	hydrogen peroxide(7%) sulfate solution(0.01N)

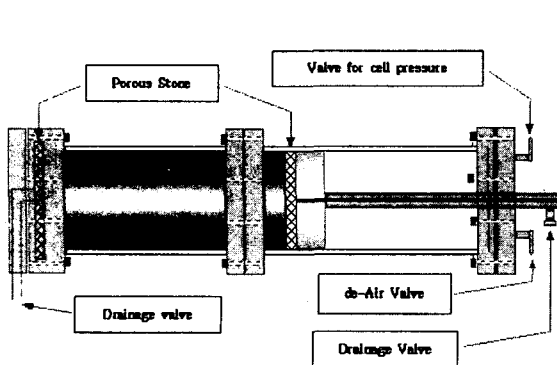


Fig. 1 The schematic diagram of reconstituting apparatus

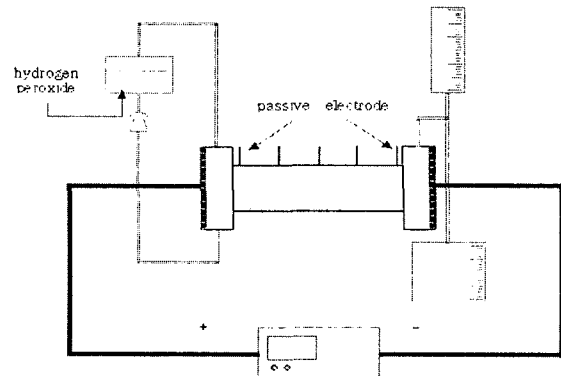


Fig. 2 The schematic diagram of test apparatus

실험을 실시하였다. 그리고 7%의 과산화 수소와 0.01M의 황산을 양극에서 주입하여 시험을 실시하였으며 실험 종료 후 과산화수소의 농도는 Iodometric titration에 의해서 0.1%까지 측정하였고 페난트린의 농도는 methanol과 dichloromethane을 1:1로 섞은 화합물을 사용하여 48시간 진탕한 후 상등액을 채취하여 HPLC로 분석하였다. Table. 2에는 실험조건들이 제시되었으며 EK 실험기 및 예압밀기는 Fig. 1과 Fig. 2에 제시되어 있다.

3. 실험 결과

3.1 전류의 변화와 전기삼투 유량

Fig. 3은 시간의 경과에 따른 전류의 변화를 나타낸 그림이다. 3.5%의 과산화수소가 주입된 Test 1, 7.5%의 과산화수소가 주입되는 Test 2, 그리고 황산 0.01N과 7%의 과산화수소를 주입하는 Test 4의 전류의 변화는 각각 초기에 1mA, 1.3mA 그리고 6.75mA를 나타낸 후 증가하여 2.3mA, 4.75mA 그리고 8.5mA 최고치를 기록한 후 1.3mA, 3mA 그리고 6.25mA로 수렴하는 경향을 나타내었다. 하지만 Test 3의 경우 약 400시간 이후부터 약간 전류가 증가되는 현상을 나타내었다. 이러한 결과로부터 양극에 주입되는 과산화수소의 농도가 높을수록 큰 전류가 발생됨을 확인 할 수 있었다. 실질적으로 카올린의 전기전도도는 매우 작기 때문에 EK가 적용되는 기간 동안에 전류가 증가하는 원인은 주로 간극수 안의 이온의 농도가 증가하기 때문이다. 그래서 Test 1과 Test 2의 전류 증가의 원인은 양극에서 주입되는 과산화수소에 의해 간극수에서 생성되는 이온성 물질에 의한 영향으로 평가할 수 있다. 이 때 발생하는 이온성 물질에는 약산인 과산화수소가 해리되어 발생하는 과산화 음이온과 Fenton 유사반응 과정에서 발생하는 superoxide 이온에 의한 영향으로 평가할 수 있다. Fig. 3의 결과에 의하면 Test 1보다 Test 2의 전류가 더 크게 발생하였다. 이러한 경향은 과산화수소의 주입 농도가 클수록 과산화 음이온 그리고 superoxide 이온이 시료 내에서 많이 생성됨을 나타내는 것이다. 더 나아가서 Test 3의 실험에서 가장 큰 전류가 발생되었다. 이러한 결과는 0.01N의 황산이 추가적으로 양극에서 주입되어 전류를 증가시킨 것으로 평가할 수 있다.

Fig. 4는 시간에 따라 음극 저수조에 축적되는 용액의 양을 나타낸 그림이다. 이에 따르면 Test 4의 전기삼투 유량이 가장 많이 발생되었으며 Test 2보다 Test 1의 유량이 더 크게 발생하였다. 이러한 경향은 양극에서 주입되는 용액의 특성에 따라 시료내에 작용하는 전압의 크기와 시료 내에서의 전압경사의 분포가 달라져 발생하는 것으로 시료 내의 과산화수소 주입특성에 영향을 미치게 된다.

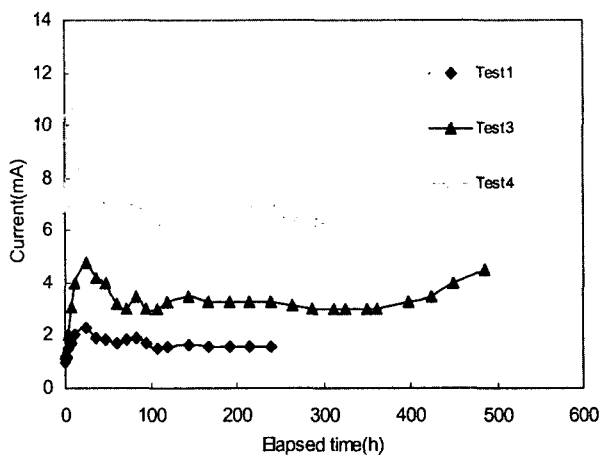


Fig. 3 Electrical current measurements with time

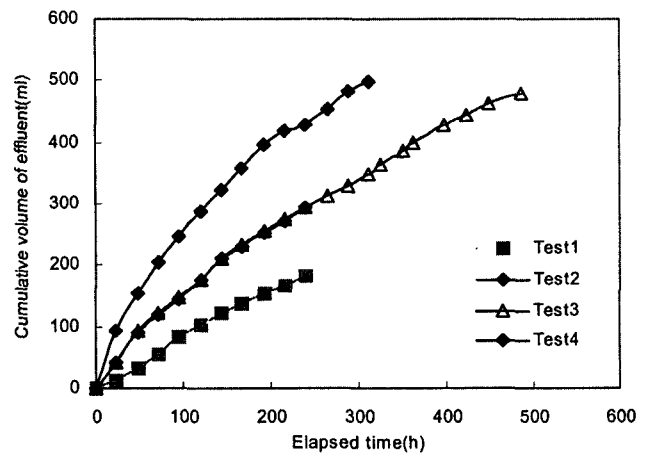


Fig. 4 Cumulative volume of effluent

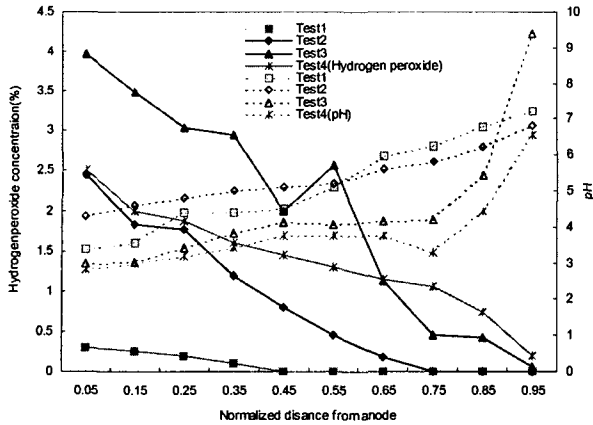


Fig. 5 Distribution of pH and H₂O₂ in the soil after tests

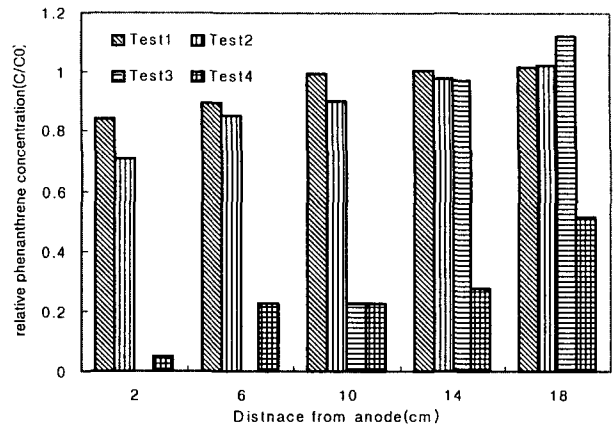


Fig. 6 Distribution of phenanthrene in the soil after tests

3.4 실험 종료 후 시료 내의 pH 및 과산화수소 농도 분포

Fig. 5은 실험 종료 후에 시료 내의 pH와 과산화수소의 농도 분포를 나타낸 그림이다. 실험 결과 Test 1은 양극 끝에서부터 0.55 지점까지 pH가 가장 크게 나타났으며 과산화수소가 효과적으로 주입되지 못했다. 이에 비해 7%의 과산화수소가 주입된 Test 2에 경우 보다 효과적으로 과산화수소가 주입되었다. Test 2의 장기 실험인 Test 3에서는 과산화수소가 전반적으로 높은 농도를 나타내었으며 음극 끝부분을 제외하고는 Test 3보다 pH가 더 낮은 값을 나타내었다. 또한 Test 4의 경우 시료내의 pH가 가장 작은 값을 나타내었으며 음극 영역까지 과산화수소가 효과적으로 주입되었다. 이러한 결과로부터 과산화수소가 안정적으로 시료 내로 주입되기 위해서는 양극에 주입되는 용액에 황산 등의 묽은 산을 사용하여 시료내의 pH를 떨어뜨리는 것이 필요함을 알 수 있었다.

3.5 실험 종료의 phenanthrene의 농도분포

Fig. 6는 실험 종료 후 잔류하고 있는 phenanthrene의 정규화된 농도분포를 나타낸 그림이다. 이 결과에 따르면 장기 실험인 Test. 3과 황산이 주입된 Test. 4에서 phenanthrene이 효과적으로 정화된 것으로 나타났다. 또한 Test 4의 경우에는 음극 끝에서도 phenanthrene이 초기 농도에 비해 50% 가량 정화된 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 과산화수소가 안정적으로 시료 내로 주입될수록 효과적인 정화가 가능함을 나타낸 것이다.

4. 결론

Ek-Fenton 공정을 사용하여 소수성 오염원을 정화하는 경우 흙 시료의 완충능을 고려하여 양극 용액에 묽은 산 등을 같이 주입하는 것이 과산화수소를 안정적으로 주입하고 효과적인 정화를 위해 필요함을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Yang G. C.C., Long Y. W., (1999), "Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process." J. Haz. Mat. B69, 259-271.
2. Yang G. C.C., Liu C. Y., (2001), "Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process." J. Haz. Mat., B85, 317-331.