

디젤유로 오염된 토양의 NaOH/H₂O₂ 분해를 이용한 토양세척에 관한 연구

황중현 · 최원준* · 김민철** · 정중현*** · 하수호**** · 오광중†

부산대학교 환경공학과 · *한국에너지기술연구원 온실가스연구센터 · **한국농촌공사 환경지질처

서라벌대학 보건행정과 · *환경부 자연자원과

(2008년 7월 14일 접수, 2008년 9월 29일 채택)

A Study on Soil Washing for Diesel-contaminated Soil by using Decomposition of NaOH/H₂O₂

Jong-Hyun Hwang · Won-Joon Choi* · Min-Chul Kim**
Jong-Hyeon Jung*** · Soo-Ho Ha**** · Kwang-Joong Oh†

Department of Environmental Engineering, Pusan National University

*Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research

**Office of Environmental Geology, Korea Rural Community & Agriculture Corporation

Department of Health Administration Sorabol College · *Department of Natural Resources, Ministry of Environment

ABSTRACT : The main reaction for soil washing with using sodium hydroxide(NaOH) and hydrogen peroxide(H₂O₂) was desorption and flotation of petrochemical contaminant by means of oxygen bubble. We found the rate of decomposition by rate constant according to various temperature. For the purpose of optimizing the operation factor, we examined the effect of concentration of NaOH and H₂O₂, washing time, and soil:water ratio. The rate of decomposition for H₂O₂ in liquid phase is the first order reaction by its concentration. The rate constant of k₁ was $0.9439 \times \exp(-1376.82/RT)$ when concentration of NaOH was lower than 0.1 M, and the rate constant of k₂ was $17.3588 \times \exp(-2320.06/RT)$ when it was higher than NaOH of 0.1 M. It found that NaOH was facilitated at the beyond of specific concentration. We confirmed the optimum concentration of NaOH/H₂O₂ by means of rate constants during soil washing. Also, the optimum conditions during soil washing were washing time of 15 min, soil : water ratio of 1 : 3, and NaOH/H₂O₂ concentration of 0.25 M/0.1 M.

Key Words : Soil Washing, Decomposition, Hydrogen Peroxide, Sodium Hydroxide

요약 : 토양 세척법 중에서 수산화나트륨(NaOH)과 과산화수소(H₂O₂)를 이용한 토양세척의 주된 반응은 H₂O₂ 분해시 발생하는 산소기포가 토양에 흡착되어 있는 유류오염물질을 효과적으로 탈착·부상시킨다. 이로 인한 H₂O₂의 분해속도를 온도에 따른 반응속도 상수를 통해 증명하고, 운전인자를 최적화하기 위하여 NaOH 및 H₂O₂의 농도와 세척시간, 고액비(soil-water)의 영향을 살펴본다. 토양세척시 NaOH 수용액상에서 H₂O₂의 분해속도는 농도에 대해 1차 반응이고, NaOH 0.1 M 이하의 농도에서 반응속도상수 k₁은 $0.9439 \times \exp(-1376.82/RT)$, 이상의 농도에서 반응속도상수 k₂는 $17.3588 \times \exp(-2320.06/RT)$ 이었다. 아울러, NaOH는 일정농도 이상에서 H₂O₂ 분해를 촉진시키며, 토양세척 시 최적 NaOH/H₂O₂ 농도를 반응속도상수를 통해 확인하였다. 또한, 토양세척 시 최적조건은 세척시간 15 min, 고액비 1 : 3, NaOH 및 H₂O₂의 농도는 0.25 M과 0.1 M이 적절하였다.

주제어 : 토양세척, 분해, 과산화수소, 수산화나트륨

1. 서론

전 세계적으로 유류와 유해한 화학물질이 과다하고 무분별하게 사용되고 불법폐기 됨으로써 지하수 및 토양오염은 점점 심화되고 있다. 특히 지하저장탱크가 노후되고 여러 가지 석유화학물의 누출이 증가되고 있어 토양과 지하수에 가장 큰 오염원으로 대두되고 있다.¹⁾ 특히, 유류로 오염된 토양의 경우 물리적 정화의 한계가 있으며, heavy oil

로 오염된 토양의 경우에는 쉽게 토양으로부터 탈착되지 않는 관계로 토양세척기법(Soil Washing)에 의한 물리·화학적 정화가 많이 이용되고 있다.

토양 세척기법은 중금속, 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질 등을 포함하는 거의 모든 오염물질로 오염되어 있는 토양을 물리·화학적으로 정화시키는 기법으로, 오염물질의 양을 단시간에 줄일 수 있을 뿐만 아니라 경제성 및 효율성이 탁월한 정화기법의 하나로 평가받고 있다.²⁾ 그러나, 토양세척법을 현장에 적용된 사례가 드물고, 이 방법의 수행에 영향을 미치는 요인들에 대한 정보가 거의 없다는 단점이 있다. 그리고 토양세척에 사용되는 화학적 세

† Corresponding author
E-mail: kjoh@pusan.ac.kr
Tel: 051-510-2417

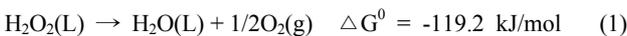
Fax: 051-583-0559

척제의 경우 대부분 계면활성제로 토양에 잔류하여 2차 오염 유발의 가능성과 생분해의 어려움으로 최근에는 독성이 낮고 자연분해가 쉬운 생물학적 계면활성제의 개발이 진행 중이다. 그러나, 생물학적 계면활성제 또한 silt와 clay 비율이 높은 미세토양은 공극의 크기와 넓은 표면적 화학적 특성으로 인해 처리에 기술적 한계가 있다. 이렇듯, 유류로 오염된 토양 중에서 계면활성제를 이용한 방법은 최근에 막 탈기법, 막 액 추출, 침전 등 계면활성제 재사용을 위한 재생 분야의 연구가 활발히 진행되어 전체 공정비용을 감소시키기 위한 방안을 모색하고 있다.³⁾ 그러나, 그 외 공정의 효율적 운전을 위한 연구와 화학적 세척수를 이용한 연구는 2000년 이전에 미세기포를 이용한 유류오염 제거⁴⁻⁶⁾ 외에 최근에는 중금속 오염에 대한 토양세척기법 적용에 대한 연구^{7,8)}를 진행 중이며, 수산화나트륨(NaOH)과 과산화수소(H₂O₂)를 이용한 유류오염 토양 복원시 반응속도에 관련된 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 인위적으로 오염시킨 디젤유 오염토양을 이용하여 NaOH와 H₂O₂를 이용한 화학적 토양세척수 사용 시 석유계총탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbon : TPH) 제거의 주된 반응이 H₂O₂ 분해로 인해 발생하는 산소기포임을 가정하여 NaOH로 인해 H₂O₂의 분해속도가 온도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 온도변화(293, 313, 333 K)에 따른 반응속도상수식을 구하여 확인하고, NaOH 및 H₂O₂의 농도와 세척효율에 영향을 미치는 인자인 세척시간, 고액비(soil : water)에 대한 최적효율을 도출하고자 하였다. 이때, TPH 제거의 최적효율을 가지는 조건에서 H₂O₂ 분해속도상수를 구하여 디젤유로 오염된 현장토양의 복원에 기초자료를 제시하고자 하였다.

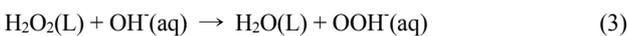
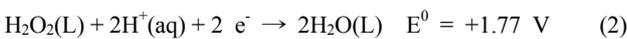
2. 이론적 고찰

2.1. H₂O₂의 분해속도

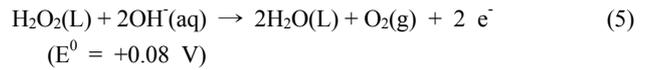
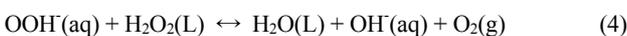
일반적으로 H₂O₂는 수용액상에서 다음과 같이 분해되고,⁹⁾



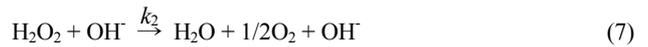
H₂O₂는 아래식과 같이 산성조건에서 산화반응을 일으키며 알칼리 조건에서는 환원 반응을 수행한다.



H₂O₂의 분해가 알칼리 조건에서 활발히 진행되는데 이는 알칼리 조건에서 식 (3)과 같이 H₂O₂의 분해에 의한 OOH⁻의 생성반응이 증가하게 되고 생성된 OOH⁻는 식 (4)와 (5) 같이 알칼리 조건에서 다시 분해되어 O₂ 발생반응과 H₂O₂의 자가 분해반응을 촉진하여 O₂(g)를 발생시킨다.



이 때 일반적인 수용액상에서 H₂O₂의 자가분해와 알칼리 수용액상에서 H₂O₂의 분해를 다음과 같이 예측할 수 있다.¹⁰⁾



이때, 식 (6)과 (7)의 k₁과 k₂의 H₂O₂에 대한 분해속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹¹⁾

$$-d[H_2O_2]/dt = k_1[H_2O_2] \quad (8)$$

$$-d[H_2O_2]/dt = k_2[H_2O_2] \cdot [OH^-] \quad (9)$$

식 (8)과 (9)로부터 H₂O₂의 분해 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$-d[H_2O_2]/dt = k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O_2] \cdot [OH^-] \quad (10)$$

그러므로 식 (10)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -d[H_2O_2]/dt &= k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O_2] \cdot [OH^-] \\ &= (k_1 + k_2[OH^-]) [H_2O_2] \\ &= k \cdot [H_2O_2] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\ln[H_2O_2] / [H_2O_2]_0 = -k \cdot t \quad (12)$$

여기서, [H₂O₂]₀는 초기 농도, t는 반응시간(hr), k는(k₁ + k₂[OH⁻])이다.

3. 재료 및 실험방법

3.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 토양 시료는 인근 야산의 토양이며, 대표성을 높이기 위하여 3지점 이상의 토양을 채취하였고, 사분법으로 충분히 혼합한 후 대상 시료로 사용하였다. 각각의 토양은 모종삽을 이용하여 약 30 cm 깊이까지 채취하여 풍건시킨 다음 2 mm 체를 사용하여 큰 입자를 제거한 후 생물학적 활성을 최소화하기 위해 dry oven에서 110℃로 24시간 동안 건조, 멸균시키고 기초적인 토양의 물리적 특성 파악을 하였다. 기초적인 토양의 특성을 파악하여 Table 1에 나타내었다.

또한, 수분 제거를 위해서 건조기에서 110℃로 24시간 건조시킨 후 방냉한 토양에 인근 주유소에서 구입한 디젤

Table 1. Characteristics of physico-chemical in soil samples

Parameter	Value
Soil pH	6.9±0.5
Field Capacity(cm/m, %)	15.9~16.8
Soil Porosity(%)	36
Organic Matter(%)	4.15
Particle Density(g/cc)	2.09
Bulk Density(g/cc)	1.33
Moisture Contents(%)	5.27
CEC(meq)	50.1
Soil Texture	Loamy Sand
Sand(%)	82.47
Silt(%)	10.1
Clay(%)	7.43

유를 n-hexane에 용해시킨 후 토양시료와 함께 회전 교반기에 주입하여 약 1주일간 균일하게 혼합하여 인공오염토양을 제조하였으며, 1주일 동안 보관 후 실험에 사용하였다. 오염토양의 평균 초기 TPH 농도가 5,000 mg/kg이 되도록 처리하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치는 주요구성은 Fig. 1과 같으며, 반응기 재질은 부식에 전혀 영향을 주지 않는 Pyrex 유리를 사용하였다. 반응기 본체는 9 L의 회분식 반응기로써 이때 반응기 규모는 L×W×H(395 mm×250 mm×210 mm)이며, 최대 부피는 12.6 L이다. 아울러, 반응기 중심에는 15 cm 높이의 유리벽을 설치하여 반응 후 생성되는 거품을 따로 처리할 수 있도록 하였으며, 반응기 온도는 항온조(±0.5℃, BB-205WM, Hanbaek Scientific Co.,

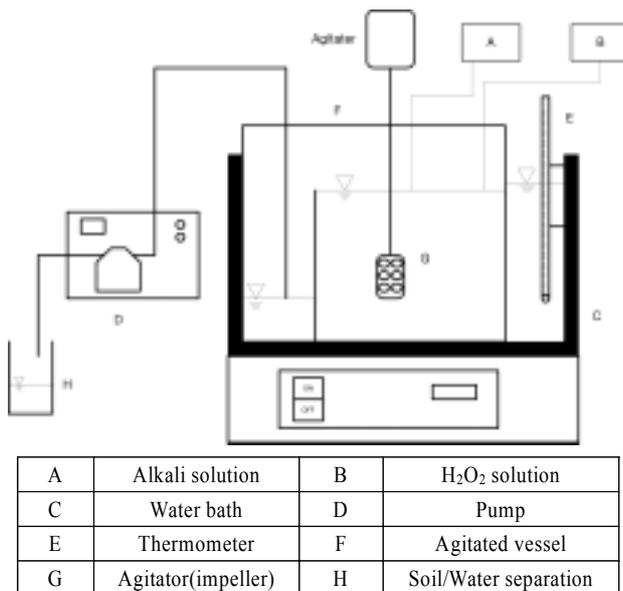


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for soil washing.

Table 2. The analytical conditions of TPH by gas chromatography

Initial Temp.	45℃
Initial Time	2 min
Rate	10℃/min
Final Temp.	310℃
Final Time	25 min
Injector Temp.	280℃
Detector Temp.	300℃
Flow Rate	2.0 mL/min
Injection Volume	1 µL
Split ratio	20 : 1

KOR)를 이용하여 조절하였다. 실험은 반응에 요구되는 온도까지 상승시킨 다음 토양시료와 세척수를 반응조에 넣고 교반기를 통해 반응시켜 H₂O₂의 분해반응을 진행시켰다. 이 때 주입하는 세척수로는 NaOH(0.1~2.5 M)와 H₂O₂(0.1~2.0 M)를 사용하였다. 반응 후 세척효율을 알아보기 위하여 반응기 옆으로 유수분리조가 설치되어 있어 반응 후에 생성되는 foam이 한쪽으로 넘어가 기름을 제거 후 고액 분리한 토양시료를 무수황산나트륨을 이용하여 분리된 토양에 남아있는 수분을 제거하였다.

3.3. 시료의 분석

토양에 잔류하는 오염물질을 soxhlet 추출 장치를 이용하여 추출한 후 FID가 장착된 Gas Chromatography(HP 7890A)를 이용하였으며, Table 2에 제시한 바와 같이 Injector temperature는 280℃, Detector temperature 300℃로 하였으며, 초기 안정화를 위하여 10분간 유지한 후, 승온속도 10℃/min으로 승온하여 최종온도 310℃에서 25분간 유지하였다. Carrier gas로는 헬륨을 사용하였으며, column으로는 HP-5 (Cross-Linked Methyl Silicone, 50 m×0.2 mm×0.1 µm)을 사용하였다. 그리고 수용액에서 H₂O₂의 분해속도를 검토하기 위하여 세척수 내에 존재하는 잔류 H₂O₂를 측정하였다. H₂O₂의 농도 분석은 H₂O₂가 KI와 반응하여 생성된 I₂를 Na₂S₂O₃에 의해 적정하여 분석하는 방법으로 molybdate 촉매를 사용하였을 때 매우 민감한 Iodometric method를 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. NaOH 농도에 따른 H₂O₂의 분해속도

NaOH의 농도에 따른 H₂O₂의 분해속도를 살펴보기 위하여 반응시간 30 min, 온도 293 K에서 실험을 수행하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 NaOH 0.1 M 보다 높은 농도에서 H₂O₂ 반응속도 플롯은 직선을 만족하였으며, H₂O₂의 분해가 증가하여 NaOH의 농도에 대하여 기여도가 증가되었다. 이는 김용호 등¹²⁾의 연구결과에서 반응물질이 질산일 경우, 농도 및 반응시간의 증가에 따른

H₂O₂의 분해가 증가한다고 보고한 것과 유사한 결과로써 NaOH가 질산과 같은 촉매영향을 가지는 것으로 판단된다. 그리고, H₂O₂ 분해가 온도 및 반응시간의 영향과 함께 NaOH의 농도에 의한 의존성에 기인하는 것을 알아보기 위해 일정농도의 NaOH 주입 시 H₂O₂ 분해속도의 결과가 필요하다. 이에 293 K 조건에서 NaOH 농도 의존성을 보기 위해 NaOH 농도에 따라 H₂O₂의 분해에 관한 overall rate constant, k를 식 (12)에 의해 구한 결과, H₂O₂ 자가분해를 포함 NaOH 0.1 M까지 선형관계에 대한 반응속도상수는 0.1 hr⁻¹로 나타났으며, 이는 식 (6)에서 반응속도 상수 k₁으로 가정할 수 있다. 또한 0.1 M NaOH 이상의 농도 경우에는 k 값과 농도의 선형관계를 통해 반응속도상수는 약 0.3 hr⁻¹이었으며, 식 (7)의 반응속도 상수 k₂로 가정할 수 있으며, NaOH 농도 0.1 M 이상에서 염기에 의한 촉매효과가 나타나는 것으로 보인다.

Fig. 3은 NaOH 농도와 온도별 H₂O₂와의 반응에서 기울기를 통해 얻은 반응속도상수(k₁, k₂)를 온도 T의 관계로써 Arrhenius plot으로 나타낸 것으로 0 M NaOH + 0.1 M H₂O₂ 과 0.5 M NaOH + 0.1 M H₂O₂의 반응속도상수식은 각각 식 (13)과 (14)로서 나타낼 수 있으며, 이 식을 이용하여 각 수용액에 대해 온도에 따른 반응속도상수 k₁과 k₂로 구분하여 얻을 수 있다.

$$\ln[H_2O_2] / [H_2O_2]_0 = -k_1 \cdot t \text{ ([OH] < 0.1 M)}$$

$$k_1 = 0.9439 \times \exp(-1376.82/RT) \quad (13)$$

$$\ln[H_2O_2] / [H_2O_2]_0 = -[k_1 + k_2([OH] - 0.1)] \cdot t \text{ ([OH] > 0.1 M)}$$

$$k_2 = 17.3588 \times \exp(-2320.06/RT) \quad (14)$$

아울러, 각 수용액에 대한 활성화 에너지는 H₂O₂ 자가분해 시 1.38 kcal/mol, 0.5 M NaOH 첨가 시 2.32 kcal/mol로 나타났다. 이는, 반응이 일어날 때 반응의 활성화 에너지가 클 경우 활성화 에너지 이상의 에너지를 갖는 분자의 수가 적고, 결국 반응속도가 느릴 것으로 판단된다. 반대

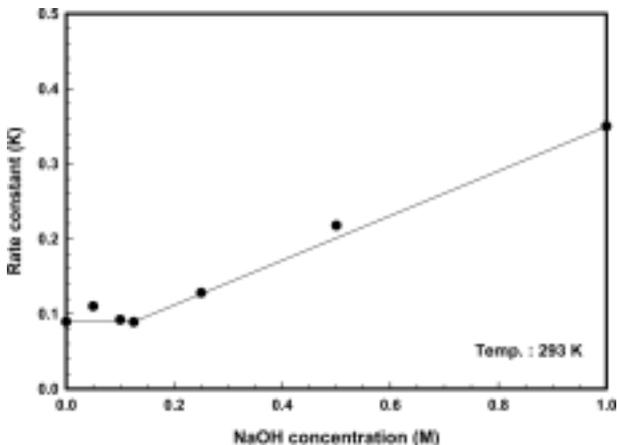


Fig. 2. Reaction rate constant of H₂O₂ decomposition as a function of NaOH concentration at 293 K.

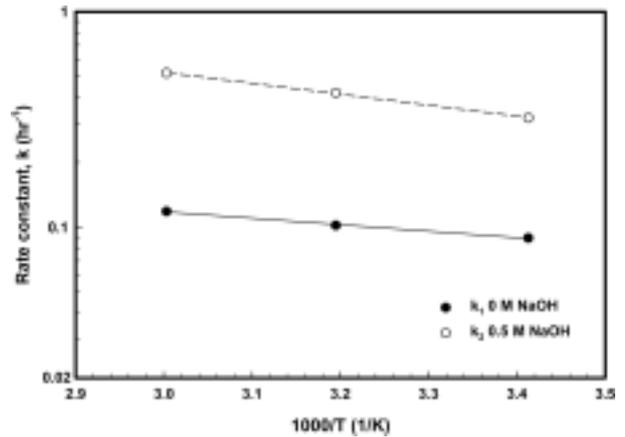


Fig. 3. The Arrhenius plot of the reaction rate constant for the reaction of H₂O₂ decomposition with NaOH concentration as a function of temperature.

Table 3. The rate constant calculated for the reaction of H₂O₂ decomposition and 0.5 M NaOH solutions as a function of temperature

Temperature(K)	0 M NaOH(k ₁ , hr ⁻¹)	0.5 M NaOH(k ₂ , hr ⁻¹)
293	0.09	0.32
313	0.10	0.42
333	0.12	0.52

로 활성화 에너지가 작을 경우 에너지가 큰 분자들이 높은 관계로 반응속도는 빠르게 이뤄짐을 알 수 있는데, 본 실험 결과는 k₂가 k₁에 비해 빠른 반응을 보이며, NaOH가 H₂O₂ 분해 시 촉매 역할⁶⁾로 인해 활성화 에너지가 높아짐을 알 수 있다. 한편, 위의 식 (13)과 (14)를 이용하여 계산된 0 M NaOH, 0.5 M NaOH 첨가에 대한 반응속도상수를 Table 3에 나타냈으며, 293~333 K 범위에서 k₁은 0.09~0.12 hr⁻¹, k₂는 0.32~0.52 hr⁻¹로 NaOH 첨가에 따라 H₂O₂와의 상호반응에 의해 반응성을 증진시켜 결국 NaOH가 촉매역할을 한 것으로 판단된다.

4.2. 알칼리제 및 H₂O₂ 농도에 따른 세척효능

알칼리 세척제로 NaOH 용액을 사용하여 0.1 M H₂O₂, 고액비 1 : 3, 세척시간 15 min의 조건에서 세척 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 NaOH 세척수의 주입농도에 따른 세척효율은 0.25 M NaOH 일 때 제거효율이 67.8%이며, 일정농도 이상에서 세척효율은 비슷한 경향을 보이고 있다. 이는 H₂O₂의 자가분해반응은 알칼리 조건에서 활발히 일어나며 동시에 액상에서 산소기포의 발생을 보이며, 이와 같은 산소기포의 발생은 토양 표면에 부착된 유기오염물을 탈착한 후 기포표면에 부착시켜 액층의 상부로 이동시켜 결국 토양으로부터 오염물을 효과적으로 분리하는 결과¹³⁾로 판단된다. 그러나, 1.5 M NaOH 이상 주입농도 조건에서는 TPH의 제거효율이 오히려 감소하였는데, 이는, 반응액 중 수산화 이온(OH⁻)의 농도가 과다 존재하는 경우에 식 (5)의 역반응이 증가됨으

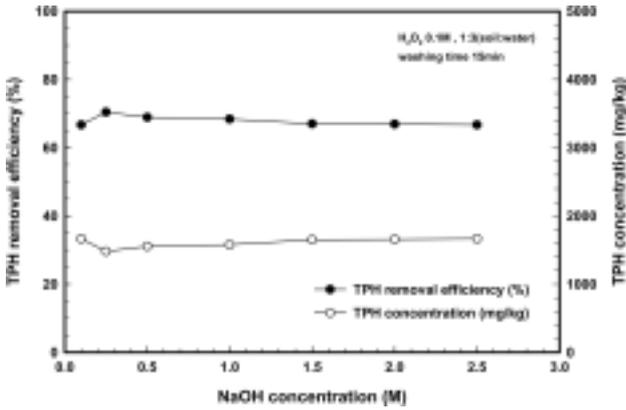


Fig. 4. Effect of NaOH concentration on TPH removal efficiency by using decomposition of NaOH/H₂O₂.

로써 오히려 H₂O₂의 분해반응과 산소기포의 생성반응을 저감시키기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, NaOH를 이용한 H₂O₂ 분해는 TPH 제거효율의 증가를 가져오며, 0.25 ~ 1 M의 농도분포 사이에서 유사한 TPH 제거효율을 보이나 경제성을 고려할 때 NaOH는 0.25 M이 최적농도인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Fig. 4의 실험결과에서 최적 TPH 제거효율을 가지는 농도인 0.25 M NaOH를 사용하여 고액비 1:3, 세척시간 15 min의 조건에서 H₂O₂ 농도변화에 따라 세척 실험한 결과를 나타낸 것이다. TPH 제거효율은 H₂O₂ 농도 0.1 M까지는 증가하다가 그 이상의 조건에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 H₂O₂의 분해에 따른 산소 기체의 발생량의 증가가 0.1 M 농도 이상 도달하면 유류화합물의 접촉기회의 한정성 때문에 기포연행 효과가 큰 차이가 없기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 높은 TPH 제거효율을 얻기 위한 H₂O₂의 최적농도는 0.1 M인 것으로 판단된다.

4.3. 세척시간과 고액비에 따른 세척효율

세척시간과 고액비가 TPH 제거효율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 4.1~4.2절에서 최적농도를 제시된 0.25 M

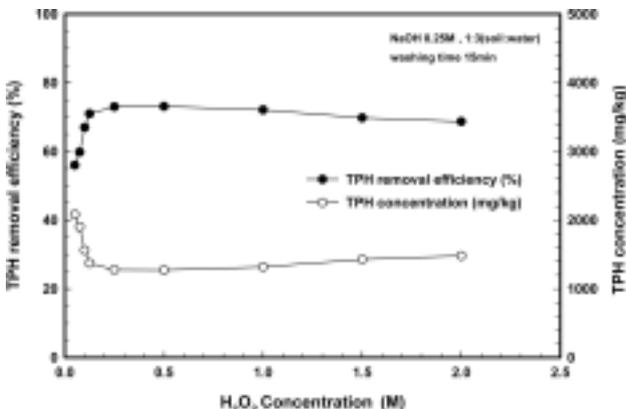


Fig. 5. Effect of H₂O₂ concentration on TPH removal efficiency by using decomposition of NaOH/H₂O₂.

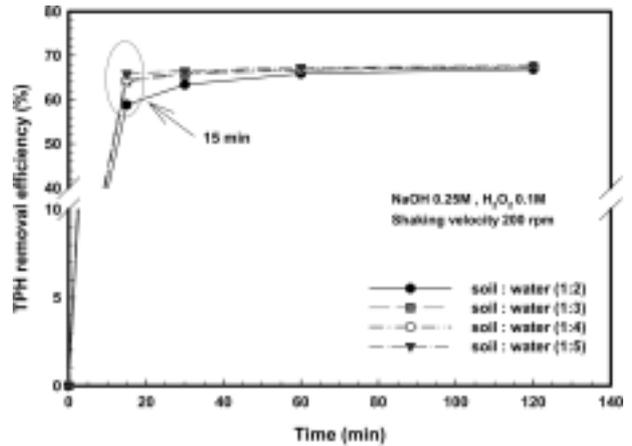


Fig. 6. Effect of time on TPH removal efficiency with soil/water rate using decomposition of 0.25 M NaOH/0.1 M H₂O₂.

NaOH/0.1 M H₂O₂를 이용하여 고액비 1:2, 1:3, 1:4, 1:5의 조건에서 세척시간(15, 30, 60, 120 min)에 따른 TPH 제거효율을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 고액비 조건에서 시간에 따라 30 min까지는 TPH 제거효율이 증가하였으나, 30 min 이후로는 제거효율이 일정하게 나타났다. 이는 30 min 전후로 과도한 교반은 운전 에너지 상승과 미세기포 표면에 재 흡착 등 공정의 효율을 저감시키고 부족한 교반은 미세기포의 토양입자 표면 및 기공내로의 충분한 이동을 동반하지 못하여 유류성분을 탈착한 미세기포의 토양으로부터의 분리를 촉진시키지 못하는 것으로 판단된다. 세척시 교반시간은 세척정도보다 산소기포와 유류성분과의 충분한 접촉을 위한 시간과 관련된 운전변수로, 교반은 액상에서 발생된 기포의 토양표면으로의 원활한 이동을 위한 토양표면에 생성되는 저항막(resistance film)의 파괴효과와 토양표면에서 유류성분을 탈착한 미세기포를 액상으로 원활하게 이동시키는 효과를 얻기 위하여 필요한 공정으로 TPH 제거효율을 높이기 위하여 적당한 교반을 통한 세척시간이 요구되며, 본 연구에서는 고액비 1:2를 제외한 1:3, 1:4, 1:5의 경우 15 min에서 30 min까지 제거효율이 올라가면서 30 min 이후 65.7~67.3% 이상 일정한 효율을 나타내어 최적 교반시간은 30 min이며, 최적 고액비는 1:3이었다.

4.4. 토양세척 중 NaOH 농도에 따른 H₂O₂의 분해율

토양세척시에 NaOH에 의한 H₂O₂ 분해반응을 앞서 실험한 NaOH 수용액상에서 H₂O₂의 분해속도와 비교하고, 최소 농도로 최적 TPH 제거효율 및 H₂O₂ 분해율을 얻기 위해 Fig. 7에서 동일한 시간에 각각의 NaOH 농도에 따른 rate constant, k 값을 나타내었다. 그림에서는 보는 바와 같이 0~0.1 M NaOH에서 반응속도상수는 0.1 hr⁻¹이었으며, 0.1 M NaOH 이상의 농도에서는 기울기 값이 12.16 hr⁻¹로써 NaOH가 0.1 M 이하일 경우 동일한 반응속도를 나타내나, 0.1 M 이상에서는 높은 반응속도를 나타내었다.

이를 통해 토양세척에서도 NaOH 농도가 0.1 M 이상일 때 H₂O₂ 분해에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 결국 TPH 제거 시 최소의 농도로 최적 제거효율을 가지는 농도는 Fig. 4와 5에 나타난 바와 같이 0.25 M NaOH + 0.1 M H₂O₂가 최적농도로 판단된다.

TPH 제거 시 최소의 농도로 최적 제거효율을 가지는 0.25 M NaOH + 0.1 M H₂O₂와 앞서 실험한 최적 세척시간 15 min을 기준으로 토양세척에서 H₂O₂ 분해율을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는바와 같이 NaOH 농도와 온도별 H₂O₂와의 반응에서 기울기를 통해 얻은 반응속도 상수(k₁, k₂)를 온도 T의 관계로써 Arrhenius plot으로 나타낸 것으로 0 M NaOH + 0.1 M H₂O₂과 0.25 M NaOH + 0.1 M H₂O₂의 반응속도상수식은 각각 식 (15)와 (16)으로 나타낼 수 있으며, 이 식을 이용하여 각 수용액에 대해 온도에 따른 반응속도상수 k₁과 k₂로 구분하여 얻을 수 있다.

$$\ln[H_2O_2] / [H_2O_2]_0 = -k_1 \cdot t \text{ ([OH] < 0.1 M)}$$

$$k_1 = 5.7665 \times \exp(-397.70/RT) \quad (15)$$

$$\ln[H_2O_2] / [H_2O_2]_0 = -[k_1 + k_2([OH] - 0.1)] \cdot t \text{ ([OH] > 0.1 M)}$$

$$k_2 = 731.62 \times \exp(-2765.49/RT) \quad (16)$$

각 수용액에 대한 활성화 에너지는 H₂O₂ 자가분해 시 0.40 kcal/mol, 0.25 M NaOH 첨가 시 2.77 kcal/mol으로 나타났다. 아울러, 식 (15)와 (16)을 이용하여 계산된 0 M NaOH, 0.25 M NaOH 첨가에 대한 반응속도상수를 Table 4에 나타냈으며, 293~333 K 범위에서 k₁은 2.91~3.16 hr⁻¹, k₂는 6.33~11.20 hr⁻¹로 NaOH 첨가에 따라 H₂O₂와의 상호 반응에 의해 반응성을 증진시켰으며, Fig. 2의 결과에서 세척수 단독반응 보다 토양의 혼합에 따라 반응속도는 증가하였다. 이는 토양의 혼합으로 인하여 토양 내 광물이온에 의한 OH 라디칼 생성이 증가하게 되며, 이론적 고찰에서 제시한 식 (4)와 (5)의 반응으로 인하여 H₂O₂의 분해를 증가시키기 때문인 것으로 판단된다. 아울러, H₂O₂ 내에 TPH

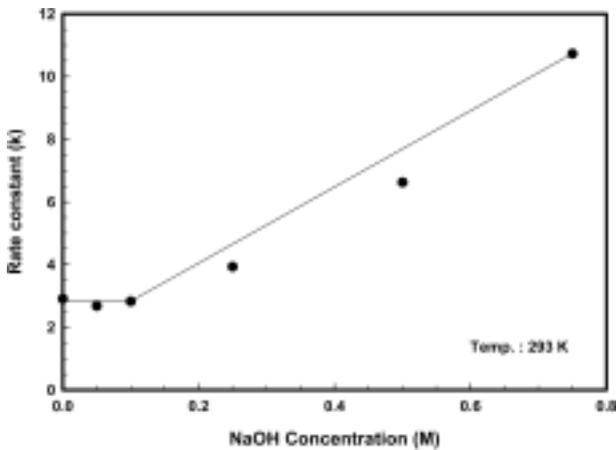


Fig. 7. Reaction rate constant of H₂O₂ decomposition as a function of NaOH concentration in soil washing.

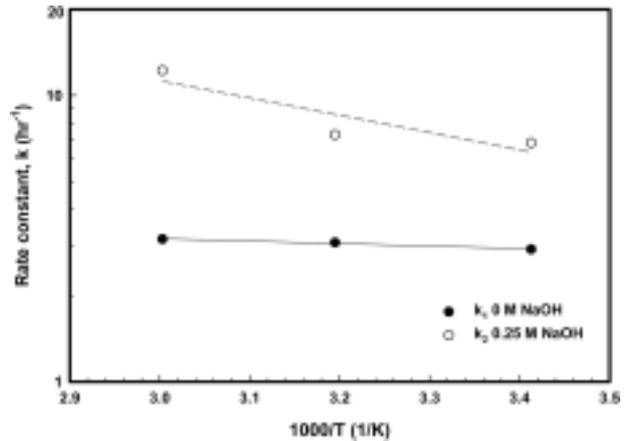


Fig. 8. The Arrhenius plot of the reaction rate constant for the reaction of H₂O₂ decomposition with NaOH concentration as a function of temperature in soil washing.

Table 4. The rate constant calculated for the reaction of H₂O₂ decomposition and 0.25 M NaOH solutions as a function of temperature in soil washing

Temperature(K)	0 M NaOH(k ₁ , hr ⁻¹)	0.25 M NaOH(k ₂ , hr ⁻¹)
293	2.91	6.33
313	3.04	8.57
333	3.16	11.20

로 오염된 토양성분이 존재하는 경우 광물이온에 의한 H₂O₂ 촉매 분해반응과 여기서 발생된 OH 라디칼에 의한 유기물의 산화반응이 동반되기도 하나 이 경우 pH 범위는 3~4 이므로 본 연구에서의 pH 범위는 11~13임을 고려할 때 산화반응은 아닌 것으로 판단된다. 따라서, 본 반응은 알칼리 조건에서 더 활발히 일어나는 H₂O₂의 분해반응으로 인한 다량의 산소기포 발생이 토양표면에 부착된 TPH 오염물질을 탈착 후 기포표면에 부착시켜 액층의 상부로 이동시키고 최종 토양으로부터 오염물을 제거하는 것으로 판단된다.

5. 결론

토양세척법 중 NaOH와 H₂O₂ 세척수를 이용한 토양 세척기술의 영향인자를 도출하고, H₂O₂ 분해속도 상수 k값을 구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) NaOH 수용액상에서 H₂O₂의 분해속도는 H₂O₂ 농도에 대해 1차 반응이고, NaOH 0.25 M 이상에서 촉매효과를 나타내었으며, NaOH 농도에 따라 0.1 M 이하에서 분해속도식 k₁ = 0.9439 × exp(-1376.82/RT), 0.1 M 이상에서 k₂ = 17.3588 × exp(-2320.06/RT)이었다.
- 2) 세척 시간에 따른 TPH 제거효율은 15 min에서 67%로 최적의 효율을 보였으며, 20 min 이상일 때 64%로 거의 일정하였다. 과도한 교반시간은 운전에너지 상승과 같은 공정효율을 저감시키고 부족한 경우 기포와 유류간의

충분한 이동을 동반하지 못하고 분리를 촉진하지 못하므로 최적 교반시간은 15 min, 고액비 1:3, NaOH 및 H₂O₂의 농도는 0.25와 0.1 M이 적절한 것으로 판단된다.

3) TPH의 제거시 생성된 산소기포를 통한 H₂O₂ 분해속도의 속도상수는 0.25 M NaOH 첨가시 293 K에서 6.33 hr⁻¹이며, 반응속도상수식 $k_2 = 731.62 \times \exp(-2765.49/RT)$ 를 얻을 수 있었다. 이를 통해 적정 반응시간을 구하여 향후 NaOH와 H₂O₂를 이용한 토양 세척시 반응기 설계 및 복원 기초자료를 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 논문은 2007년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. 김학명, 한국 토양환경 학회 창립총회 및 세미나, pp. 71(1992).
2. West, C. C. and Harwell, J. F., "Surfactant and sub-surface remediation," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2324~2330(1992).
3. 우승한, 박종문, "오염토양 세척공정에서 모델링을 통한 최적 계면활성제의 선별," 한국지하수토양환경학회지, **8**(3), 61~73(2003).
4. 조장환, 장윤영, 최상일, "미세기포를 이용한 토양세척기법의 디젤 오염토양 정화에 관한 연구," 한국지하수토양환경학회지, **4**(1), 49~55(1999).
5. 이상호, 박진원, 장윤영, 최대기, 황경엽, "유류오염토양의 세척공정에서 발생하는 세척수처리를 위한 가압부상법(DAF)에 관한 연구," 한국폐기물학회지, **14**(7), 769~776(1997).
6. Sazabo, J. L. and LakaTos, I., "Effect of sodium hydroxide on interfacial rheological properties of oil-water system," *Colloids Surfaces A ; Physicochem. Eng. Aspects*, **149**, 507~513(1999).
7. 황정성, 최상일, 장민, "비소로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구," 한국지하수토양환경학회지, **9**(1), 104~111(2004).
8. 고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, "토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원," 한국지하수토양환경학회지, **9**(4), 52~61(2004).
9. Watts, R. J., Foget, M. K., Kong, S. H., and Teel, A. L., "Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems," *J. Hazardous Materials*, **69**(2), 229~243(1999).
10. Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley-Interscience(1981).
11. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York(1972).
12. 김응호, 김영환, 정동용, 신영준, 유재형, 최청송, "수용액상에서 과산화수소의 분해," 화학공학, **34**(2), 249~252(1996).
13. Lelinski, D., Miller, J. D., and Hupka, J., "Rate of bitumen Film Transfer from a Quartz Surface to an Air Bubble as Observed by Optical Microscopy," *J. Chem. Eng.*, **82**, 794~800(2004).
14. 조기철, 박창웅, 최원준, 강승엽, 황중현, 김윤수, 오광중, "MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether)의 토양 내 이동 특성에 관한 연구," 대한환경공학회지, **30**(2), 190~198(2008).