한국지하수토양환경학회지 Vol. 15(1), p. 29~38, 2010

≪原著≫

과황산나트륨과 제일철 촉매를 이용한 나프탈렌 산화 시 토양이 미치는 영향 평가

한대성 · 윤여복 · 고석오*
경희대학교 토목공학과

Effect of the Presence of Soil on the Ferrous Catalyzed Sodium Persulfate Oxidation of Naphthalene

Dai-Sung Han · Yeo-Bog Yun · Seok-Oh Ko*
Department of Civil Engineering, Kyunghee University

ABSTRACT

Batch tests were carried out to examine the influence of the presence of soil and Fe(II) sorption capacity of soil on the ferrous catalyzed sodium persulfate oxidation for the destruction of organic pollutants in the application of in-situ chemical oxidation. Laboratory column tests were also conducted to investigate the transport of oxidant and catalyst in contaminated groundwater. Test results proved that Fe(II) was adsorbed on soil surface, and thus soil behaved as a heterogeneous catalyst, enhancing the naphthalene removal rate up to 50%. Column tests that were conducted with and without dissolved Fe(II) showed that naphthalene removal ratio were 24% and 25%, respectively. The removal efficiency was not enhanced with dissolved Fe(II), since the dissolved Fe(II) flew out of the column as the oxidant progressively injected into the column saturated with Fe(II). It indicates that the injected oxidant could not interact with dissolved Fe(II). But target organic pollutant was degraded in soil column system, implying that sulfate radical was produced by the reaction of dissolved persulfate with Fe(II) adsorbed on soil.

Key words : Persulfate, Sufate radical, ISCO, Adsorption, Soil column,

1. 서 론

무분별한 산업화와 개발로 인하여 토양 및 지하수오염 문제는 심각한 수준에 이르고 있으며, 특히 주유소를 비롯한 유류저장탱크, 유해화학물질저장탱크의 누출에 의한 토양 및 지하수의 오염은 인간과 생태계에 심각한 문제를 야기하고 있다. 2007년 조사된 특정토양오염관리대상시설 관리현황 보고에 따르면 석유류의 제조 및 저장시설 중 8,746개소 14,468건을 검사한 결과 155건(1.1%)이 토양오염우려기준을 초과하고 있는 것으로 나타났다(환경부, 2008). 이러한 오염물 중 환경에 광범위하게 존재하고 있는 다핵방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)의 일부는 발암성 화합물로 분리되고 있다(Shor et al., 2004). 이에 미국 EPA는 하나 이상의 벤젠고리를 갖고 끓는점이 100°C 또는 그 이상인 독가스 화합물(Air Toxic Compound)을 POM(Polycyclic Organic Matter)으로 정의하여 관리하고 있으며, 이러한 POM은 PAHs 화합물과 거의 일치되는 것으로 나타났다. 그리고 EPA 에서는 발암물질로 알려진 7개의 PAHs (benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)tyrene, chrysene, indeno(1,2,3-cd)pyrene), 그리고 7,12-dimethyl-benz(a)anthranthene들을 전체 POM 화합물의 대용물로 사용하고 있다(US EPA, 1997). PAHs는 복원시 미생물의 활성에 독성을 야기하고 생물학적으로 분해하기 어려우며, 또한 흡착력이 강하여 토양으로부터 탈착이 용이하지 않아 기존의 토양증기추출법을 이용한 복원이 어렵다고 알려져 있다.

따라서 난분해성 PAHs로 오염된 부지를 복원하기 위하

*Corresponding author : soko@khu.ac.kr
원고접수일 : 2009. 9. 1 심사일 : 2009. 9. 9 게재승인일 : 2009. 11. 17
질의 및 토의 : 2010. 4. 30 까지

여 펜톤이나 오존을 이용하는 부지내 산화공정(In-Situ Chemical Oxidation, ISCO)과 부지외 세정공정(Soil Washing)이 긍정적으로 평가되고 있다(Bentran et al., 1998). 그러나 부지내 공정의 경우 오염지반의 토질 특성 및 수리적 특성파악이 어려워 공정 적용의 어려움이 있으며, 부지외 공정의 경우 복원효과는 뛰어나나 높은 복원 비용이 수반되며 또한 도시내 복원의 경우 현장사정에 의해 굴착 자체가 불가능한 경우가 많다. 그러므로 공정적용의 어려움에도 불구하고 부지내 공정의 현장 적용이 지속적으로 시도되고 있다. 따라서 본 연구에서는 부지내 산화공정의 개선과 공정특성의 심도 깊은 이해를 위하여 친환경 산화제로 활발히 연구가 진행되고 있는 과황산나트륨을 이용한 PAHs 중 하나인 나프탈렌의 산화 특성을 평가하였다.

과황산나트륨은 산화환원전위가 2.01 V으로 강력한 산화력을 가지고 있으며, 과산화수소와 오존에 비하여 SOD(Soil Oxidant Demand) 및 분해 비율이 낮은 것으로 알려져 있다(Brown, 2003). 그러므로 현장 적용시 산화제의 주입량을 절감할 수 있으며, 안정적인 복원효과를 기대할 수 있다. 또한 전이금속과 같은 촉매와 반응시 2.6 V 이상의 산화환원 전위를 가지고 있는 sulfate 라디칼을 형성하여 환경계내 존재하는 많은 유기독성물질을 산화제거 할 수 있다(Block et al., 2004; Huling and Pivetz, 2006). 이러한 과황산나트륨과 Fe(II)의 반응 메커니즘과 일련의 연쇄반응은 다음과 같다. 과황산나트륨과 촉매인 Fe(II)가 반응할 경우 식 (1)과 같이 sulfate 라디칼을 형성하게 되며, Fe(II)가 잉여상태로 존재하게 되면, 식 (2)와 같이 촉매는 라디칼 스케빈져로 작용하게 된다. 그리고 형성된 sulfate 라디칼은 나프탈렌을 산화하여 분해하는 동시에 식 (3)~(4)와 같이 자산화(cannibalization)된다. 그리고 sulfate 라디칼은 식 (5)와 같이 H_2O와 반응하여 2.7 V 이상의 산화-환원 전위를 지닌 hydroxyl 라디칼을 형성한다(Dahmani et al., 2006; Liang et al., 2007).

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\cdot -} + SO_4^{2-} \quad (1)$$

$$SO_4^{\cdot -} + Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$2\ SO_4^{\cdot -} \Rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (3)$$

$$S_2O_8^{2-} + SO_4^{\cdot -} \Rightarrow SO_4^{2-} + S_2O_8^{\cdot -} \quad (4)$$

$$SO_4^{\cdot -} + H_2O \Rightarrow OH^{\cdot} + HSO_4^{-} \quad (5)$$

과황산나트륨의 산화공정 이후 형성되는 황산나트륨의 국내 먹는물 수질기준의 기준치는 200 mg/L이며, 세계보건기구(WHO)에서의 기준치는 250 mg/L 이하로서, 이러한 수치는 염소이온(Cl^-)의 국내 먹는물 규제수치인 250 mg/L와 세계보건기구(WHO)에서의 250 mg/L와 비슷한 정도로 인체에 상당히 안전한 물질로 평가되고 있다(환경부, 2008).

본 논문에서는 전이금속인 Fe(II)에 의해 활성화된 과황산나트륨을 이용한 성공적인 부지내 산화공정 적용을 위하여 토양특성이 산화공정에 미치는 영향을 평가하였다. 토양의 촉매 흡착능력에 기인된 산화효율의 변화를 평가하였으며, 특히 부지내 현장 실험을 모사하기 위한 컬럼 실험시 촉매와 산화제를 차례로 공급하여 용존상으로 존재하는 촉매와 토양에 흡착하여 존재하는 촉매에 따른 나프탈렌의 산화제거 효율을 각각 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 분석

본 실험에서 산화제로는 과황산나트륨(98+%, Aldrich)을 사용하였으며 촉매로 사용한 전이금속은 ferrous sulfate heptahydrate(99+%, Sigma)를 사용하였다. 오염물로는 난분해성 유기오염물 중의 하나인 나프탈렌(99%, Aldrich)을 선정하였고, 나프탈렌을 추출하기 위한 용매로서 HPLC 등급의 dichloromethane과 methanol(J.T. Baker, Inc.)을 사용하였다. 토양특성이 산화제와 촉매의 거동 및 오염물의 산화제거 효율에 미치는 영향을 평가하고자 Sigma-Aldrich사에서 구입한 카올린(0.1-4 μm)과 A지역 야산에서 채취한 토양(A)를 사용하였다. 토양(A)의 경우 #30(600 μm) 이하 - #200(75 μm) 이상의 조건으로 체가름 하여 사용하였으며, 자세한 물리적 특성은 Table 1과 2에 나타내었다. 전체 실험에는 초순수 증류수(deionized distilled water)를 24시간 동안 질소로 폭기하여 사용함으로써 용존산소에 의해 Fe(II)가 산화되는 것을 방지하였다. 부지내 모의실험을 수행하기 위하여 Alltech Co.로부터 구매한 컬럼으로 실험을 수행하였으며, 컬럼의 특성은 Table 3에 나타내었다.

나프탈렌의 분석은 DB-1(length 30 m; ID 0.25 mm; df 0.25 μm) 컬럼과 연결된 FID(Flame Ionization Detector)를 장착한 Varian 3800 가스크로마토그래피를 이용하여 실시하였다. 이때 컬럼의 승온 조건은 90°C에서 초기 3분간 지체시킨 후 260°C까지 분당 20°C씩 상승시켰다. 과황산나트륨 농도 측정은 Shimadzu사의 UV 분광광도계를 이용하여 colorimetric method로 측정하였으며(Barbash et

Table 1. Physicochemical properties of soil (A)

Porous Medium	Bulk density	Porosity	Field capacity	CEC meq/100 g	Specific gravity	Organic matter content	Water content	LL% (liquid limit)	PL% (plastic limit)
Soil(A)	1.57 g/cm^3	0.32	32.6%	22.2	2.32	5.2%	14.9%	43.1	39.5

Table 2. Grain size distribution of soil(A)

체	잔토중량(g)	가적중량(g)	가적통과량(%)
#4	0.0	0.0	100.0
#8	133.0	133.0	86.7
#16	251.4	384.4	61.6
#40	372.7	757.1	24.3
#60	109.6	866.7	13.3
#100	55.8	922.5	7.8
#200	59.2	981.7	1.8

Table 3. Stainless steel preparative column hardware specifications

Characteristic	Value
Material	316 Stainless Steel
Max. temperature	100°C
Max. pressure	8000 psig
Thread type	10-32 UNF (CPI Standard Port)
Length	100 mm
I.D	22 mm
Volume	38.013 mL

al., 2006), Fe(II) 농도 측정은 Hach method 8146으로 Hach사의 DR/2500을 이용하여 측정하였다. pH 측정과 추적자로 사용된 염소이온의 농도측정은 Orion사의 920A와 720A model로 각각 측정되었다. 또한 부지내 모의산화 실험시 각 용액을 주입하기 위한 펌프로 Lab Alliance 사의 Series III를 사용하였다.

2.2. 등온흡착 실험

모든 실험은 다수의 40 mL 바이알을 이용하여 duplicate로 실험을 수행하였다. 나프탈렌과 Fe(II)의 각각의 토양에 대한 등온흡착 평가를 수행하기 위하여 바이알에 고액비는 1 : 5(wt/wt) 비율로 만든 후 각 농도의 나프탈렌과 Fe(II)를 각 주입하였다. 이때 나프탈렌의 농도는 0.039, 0.078, 0.117, 0.156 mM(5, 10, 15, 20, 25 mg/L)으로 용해도 이하였으며, Fe(II)의 농도는 카올린과 토양(A)의 경우 각각 0.18, 0.45, 0.90, 1.79, 2.70, 3.58 mM(10, 25, 50, 100, 150, 200 mg/L), 그리고 0.90, 1.79, 4.48, 8.95, 17.91, 35.81 mM(50, 100, 250, 500, 1000, 2000 mg/L as Fe(II))이였다. 각각의 토양에 대한 나프탈렌과 Fe(II)의 등온 흡착 실험에서 온도는 20 ± 1°C로 유지하였으며, 교반은 tumbler rotator를 이용하여 120 rpm으로 일정하게 유지시켰다.

2.3. 동역학적 실험

오염물의 산화실험은 각각의 40 mL 바이알에 정해진 농도의 나프탈렌, 과황산나트륨, 그리고 Fe(II)를 포함한 20 mL의 수용액과 각각의 토양 3 g을 주입하여 수행하였다. 그리고 각 조건에 따른 산화 효과 및 토양에 대한 시간에 따른 영향을 평가하였다. 오염물 분석은 정해진 시간에 따라 샘플링하여 측정하였다. 본 실험에서 과황산나트륨과 나프탈렌의 초기농도를 각각 2.1 mM (500 mg/L)과 0.156 mM (20 mg/L)로 고정하였으며, Fe(II)의 농도는 정해진 각 농도로 변화시켰다. 모든 실험에서 온도는 20 ± 1°C로 유지하였으며, 교반은 tumbler rotator를 이용하여 120 rpm으로 일정하게 유지되도록 하였다.

2.4. 컬럼 실험

과황산나트륨 산화공정의 현장 적용성 평가를 수행하기 위해 토양(A)를 이용하여 컬럼실험을 수행하였다. 토양(A)를 컬럼내 충분히 다짐하여 사용하였으며, 충진된 토양(A)의 무게와 공극의 부피는 각각 49.8 g과 21 mL이었다. 실험에 사용한 토양(A)는 나프탈렌 2000 mg/kg으로 일정하게 오염시켰으며, 오염토양 제조방법은 헥산을 용매로 제조한 10000 mg/L 나프탈렌 stock 용액 적정량을 토양과 혼합하여 퓸후드(fume hood)안에서 상온 건조시켰다. 초기 농도는 건조 이후 토양에서 나프탈렌을 추출하여 측정한 값으로 사용하였다.

본 실험에서는 고농도로 오염된 토양의 오염물을 산화제거 하기 위하여 앞선 토양(A)를 이용한 동역학적 실험에서 얻은 산화제와 촉매의 최적 비에서 각각의 농도를 10배로 하여 과황산나트륨(산화제)와 Fe(II)(촉매)의 농도를 각각 21 mM과 17.9 mM로 사용하였으며, 추적자 물질로 10 mM NaCl 용액을 이용하여 산화제와 촉매의 토양과의 흡/탈착 거동을 평가하였다. 이때 펌프의 유속은 2.5 mL/min으로 고정하였으며, 실험온도는 20 ± 1°C로 유지하였다. 준비된 컬럼에 펌프를 통해 각각의 용액을 흘려 보내줌으로써 실험이 시작되었으며, 컬럼 말단부에서 유출

되는 용액의 염소이온의 농도, 산화제의 농도, 촉매의 농도, 그리고 나프탈렌 농도를 분석하였다. 또한 각각의 시료의 pH를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나프탈렌과 Fe(II)의 각 토양에 대한 등온 흡착 평가

PAHs 중 하나인 나프탈렌은 log Kow값이 3.40으로 소수성질이 크며, 그러므로 고체상에 흡착하려는 경향이 강하며 고체상에 유기물의 함량이 증가할수록 나프탈렌의 흡착경향은 더 강해지게 된다(LaGrega et al., 2001; Froehner et al., 2009). 또한 촉매로 사용되는 Fe(II)는 토양의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC) 특성에 따라 그 흡착량이 결정되게 된다. 이러한 각 토양에 따른 나프탈렌과 Fe(II)의 흡착 특성을 평가 및 특성 정보를 얻기 위하여 등온 흡착실험을 수행하였고 얻어진 결과는 평형상태에서의 나프탈렌과 Fe(II) 농도(mg/L) 변화에 따른 흡착량(mg/g)의 관계로 도시하였다. 일반적으로 평형-흡착식은 Langmuir, Freundlich Isotherms의 두 가지 모델로서 나타내며, Langmuir 식은 흡착제(adsorbent) 표면의 결합자리가 흡착질(adsorbate)과 화학양론 적으로 1 : 1로서 상호 독립적으로 반응하며, 각 반응 자리는 균일한 반응세기를 가진다고 가정하여 만들어진 모델로서 다음과 같이 나타낸다.

$$Q_e = \frac{S_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

여기서 Q_e는 평형상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, C_e는 평형상태에서의 용액 중 흡착질 농도(mg/L), S_m은 평형상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 최대 흡착질의 양(mg/g), K_L은 Langmuir 상수(g/mg)이다(Benjamin, 2002).

Freundlich 식은 흡착제의 흡착자리는 균일하지 않으며 흡착량이 증가하면서 흡착에너지가 연속적으로 감소한다는 가정하에서 만들어진 흡착모델이다. Freundlich 식은 불균질 표면 흡착반응을 하는 액상흡착의 해석에 가장 널리 적용되는 식으로써 다양한 자연산 유기물들의 불균질 혼합체인 휴믹물질의 흡착특성을 해석하는데 적합한 모델이다. Freundlich 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

여기서 Q_e는 평형상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, C_e는 평형상태에서의 용액 중 흡착질 농도(mg/L), K_F(L/g)는 흡착세기와 관련된 Freundlich 등온 흡착상수, $1/n$는 흡착자리의 덮힘(surface coverage)에 따른 결합세기의 감소율을 나타내는 흡착상수(i.e., 흡착강도)이다. 일반적으로 K_F 값이 높을수록, 그리고 n이 클수록 흡착제 단위무게 당의 흡착량이 높아진다(Benjamin, 2002). Langmuir모델과 Freundlich 모델을 이용하여 각각의 토양에서의 나프탈렌과 Fe(II)의 흡착관계를 나타낸 결과는 아래 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다.

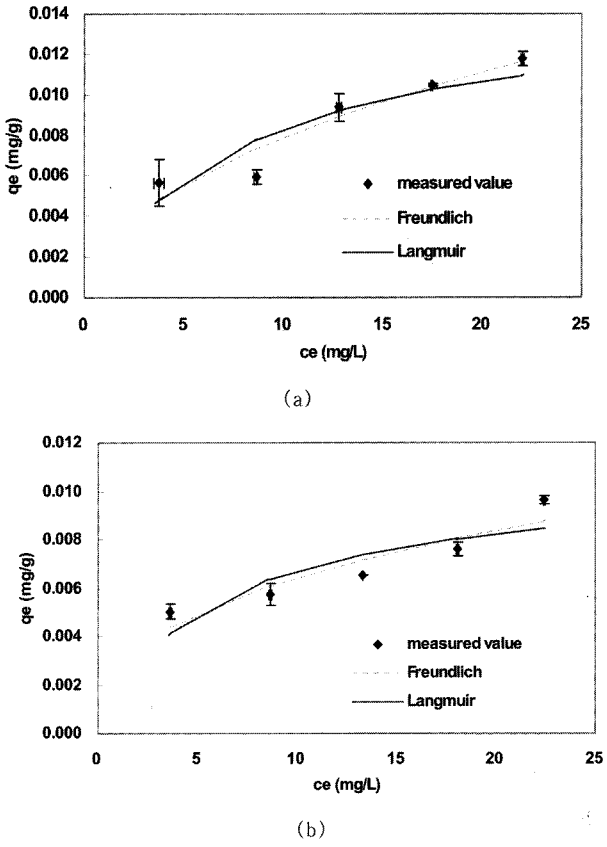


Fig. 1. Naphthalene sorption isotherms on soil (a: kaolin, b: soil(A), liquid : solid = 5 : 1).

Table 4의 결과와 같이 평형상태에서 카올린과 토양(A)의 단위질량당 흡착된 최대 나프탈렌의 양을 나타내는 S_m(mg/g)값은 각각 0.0148과 0.0106 mg/g이였다. 본 결과로 부터 카올린과 토양(A)에 따른 나프탈렌 흡착특성의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 그리고 나프탈렌의 각 토양에 대한 등온흡착모델은 Langmuir 모델 보다 Freundlich 모델에 더 적합한 것으로 나타났다.

Fig. 2에서 보이듯이 토양에 따른 Fe(II)의 흡착량은 큰 차이가 나타났으며, Table 5의 결과와 같이 평형상태에서 카올린과 토양(A)의 단위질량당 흡착된 최대 Fe(II)의 양을 나타내는 S_m(mg/g)값이 각각 0.3474와 1.5873 mg/g으

Table 4. Langmuir and Freundlich model parameter for naphthalene sorption on soil

Soil type	Langmuir			Freundlich		
	S_m (mg/g)	K_L (g/mg)	R	K_F (L/g)	1/n	R
Kaolin	0.0148	0.1280	0.8931	0.0844	0.4928	0.9307
Soil(A)	0.0106	0.1751	0.9391	0.0027	0.3824	0.9114

Table 5. Langmuir and Freundlich model parameters for Fe(II) sorption on soil

Soil type	Langmuir			Freundlich		
	S_m (mg/g)	K_L (g/mg)	R	K_F (L/g)	1/n	R
kaolin	0.3474	0.0656	0.9887	0.0540	0.3827	0.9463
soil(A)	1.5873	0.0039	0.9391	0.1102	0.3465	0.9974

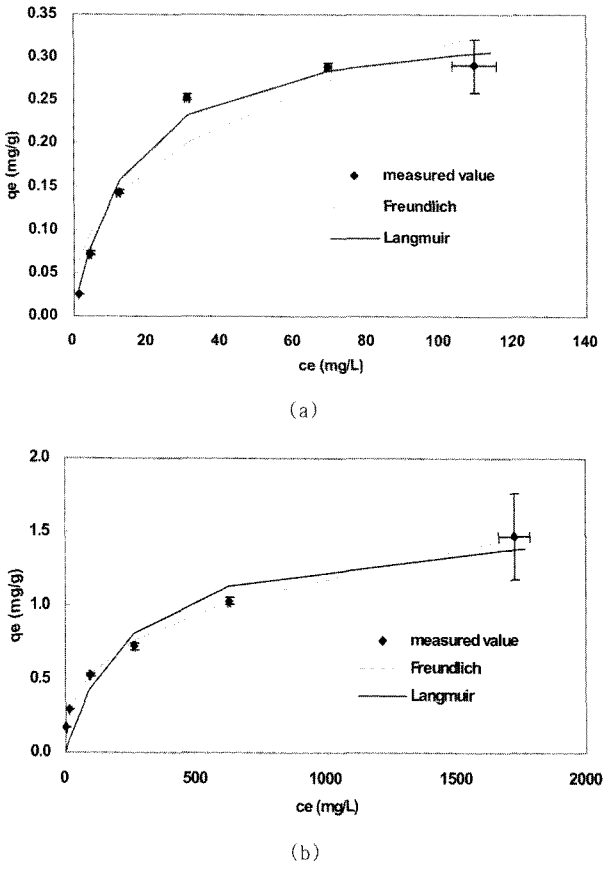


Fig. 2. Fe(II) sorption isotherms on soil (a: kaolin, b: soil(A), and liquid : solid = 5 : 1).

로 나타났다. 그리고 Tahani et al. (1996)에 의하면 Aldrich와 Sigma의 카올린의 각 CEC 값이 4.4와 4.0 meq/100 g으로 나타났으며, 그리고 토양(A)의 경우는 실측 실험을 통하여 22.2 meq/100 g으로 나타났다. 두 토양의 S_m값의 차이는 토양(A)가 약 4.57 배 높은 것으로 나타났으며, CEC의 경우 역시 약 5.05~5.55배 정도 토양(A)가 높게 평가되었다. S_m과 CEC값은 서로 비례하는 것으로 나타났으며, 그러므로 두 토양의 Fe(II) 흡착량의 차이는 CEC에 기인된 것으로 판단된다.

3.2. 토양 존재시 과황산나트륨 산화공정에 의한 유기 오염물 산화제거 평가

본 실험에서는 각각의 토양에 촉매의 농도를 변화시켜 적용함으로써 토양이 촉매 산화에 미치는 영향을 평가하여 토양 존재시 적합한 산화제와 촉매의 몰랄 비율을 제시 및 촉매와 토양의 구체적인 거동을 설명하고자 한다. 카올린의 경우 Fe(II) 주입농도를 0, 0.18, 0.90, 1.79, 2.70, 3.58 mM로 변화시켰으며, 토양(A)의 경우는 0, 0.04, 0.18, 0.36, 0.90, 1.79 mM로 변화시켰다. 이때 산화제 농도와 나프탈렌 농도는 각각 2.1 mM과 0.16 mM로 고정하였다.

Fig. 3은 카올린과 토양(A)가 각각 존재시 2.1 mM과황산나트륨과 0.16 mM 나프탈렌 조건에서 Fe(II)의 농도와 시간에 따른 나프탈렌 산화제거 효율을 나타냈다. Fig. 3(a)에서 보이듯이 카올린이 반응계에 존재하는 경우 Fe(II) 농도와 시간이 증가함에 따라서 오염물 산화제거 효율이 증가하다가 주입 Fe(II) 농도가 1.79 mM 이상부터는 그 효율이 점차 감소하였다. 또한 Fig. 3(b)의 토양(A)의 경우도 Fe(II) 농도와 시간이 증가함에 따라서 오염물 산화제거 효율이 증가하였으며 주입 Fe(II) 농도가 0.90 mM부터 1.6 mM 까지 산화제거 효율이 일정하게 유지되었고 카올린의 경우와 같이 효율의 감소는 나타나지 않았다. Fig. 3(a)와 (b)의 결과와 같이 산화제와 촉매의 최적 주입 농도가 카올린의 경우 2.1 mM : 1.79 mM이였으며, 토양(A)의 경우 2.1 mM : 0.90 mM로 주입한 토양의 Fe(II) 흡착특성에 따라 다르게 나타났다.

Fig. 4는 토양이 존재하지 않으며, 나프탈렌 농도 조건

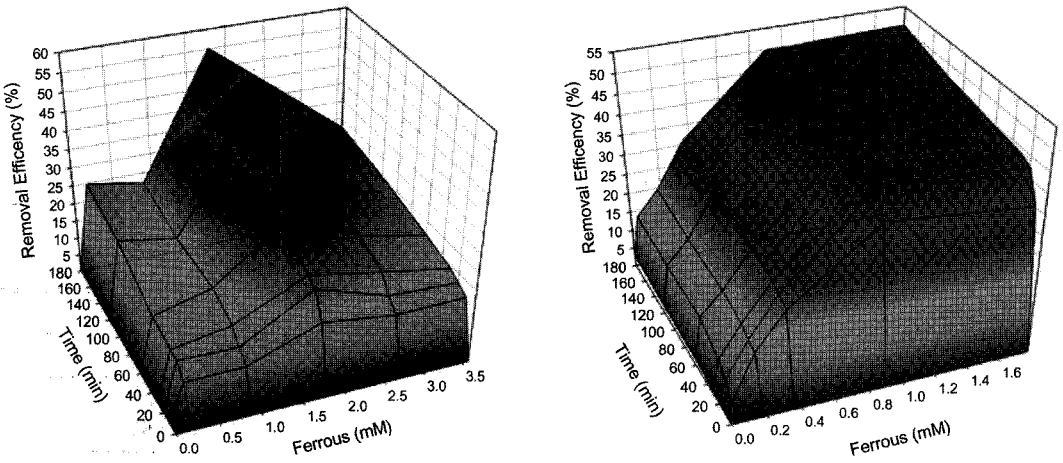


Fig. 3. Naphthalene degradation as a function of ferrous concentration in a soil slurry system at 20°C (a: kaolin, b: soil(A), persulfate = 2.1 mM, naphthalene = 0.16 mM, and liquid : solid = 20 : 3).

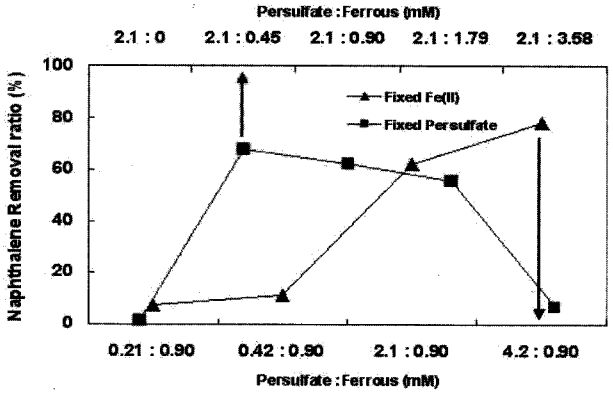


Fig. 4. Naphthalene degradation as function of various oxidant/ catalyst ratio in aqueous phase (reaction period = 3 hr., and naphthalene = 0.08 mM).

이 0.08 mM일 경우에서의 산화제와 촉매 주입비에 따른 나프탈렌의 산화제거 효율을 나타냈다. 본 실험의 결과 과황산나트륨 2.1 mM에서는 Fe(II) 0.18 mM일 경우 가장 산화제거 효율이 좋았으며, 이후 Fe(II) 농도를 증가한 결과 나프탈렌 산화 효율이 점차 감소하여 Fe(II) 3.58 mM에서는 식 (2)에서와 같이 잉여 Fe(II)가 라디칼 스케빈져로 작용하여 대부분의 오염물이 산화제거 되지 않았다(Dahmani et al., 2006; Liang et al., 2007). 반면 Fig. 3(a)의 결과에서는 토양이 존재할 경우 Fe(II) 3.58 mM 조건에서도 오염물이 산화제거 이루어지고 있다. 이는 기존에 라디칼 스케빈져로 작용하는 잉여 Fe(II) 분율이 토양 존재시 감소했기 때문으로 판단된다. 즉, Fig. 5의 결과와 같이 토양 존재시 최적 Fe(II) 농도 조건에서의 경우 오염물의 산화제거 효율이 토양이 존재하지 않은 경우 35%의 산화제거율을 나타냈으나, 토양이 존재하는 경우에서는 50%의 산화제거율을 나타내 토양 존재시 오염물 산화제거 효율이 증가하였으며, 또한 토양(A)를 적용한 경우가 카올린에 비하여 Fe(II) 최적 주입비율 범위가 더 넓은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 카올린과 토양(A)의 존재에 따른 주입 Fe(II) 농도와 흡착되지 않고 용존상으로 존재하는 Fe(II)를 도시하였으며, 또한 대표적인 각 조건별 토양에의 Fe(II)의 흡착량을 나타냈다. Fig. 6에서 보여지는 것과 같이 토양 존재시 주입한 Fe(II) 촉매는 일부는 용존상으로 존재하게 되며 일부는 토양 표면에 흡착되어 불균질 촉매와 같이 거동하는 것으로 사료되며, 이는 hematite 혹은 goethite를 함유한 토양이 과산화수소와 반응하여 펜톤산화 반응이 이뤄지는 것과 유사한 경우로 판단된다(Goi et al., 2009). 이때 토양의 CEC에 따라 촉매의 흡착량과 용존상으로 존재하게 되는 양이 결정되게 되며 산화제 주입시 산화제는 균질 촉매와 불균질 촉매의 두 가지 형태의 촉매와 반응하게 된다. 토양에 촉매가 다량 흡착되어 불균질 촉매로써 작용하게 되는 경우 산화제에 천천히 Fe(II)를 공급해 줌으로써 기존 균질촉매 반응에서 나타나는 잉여 Fe(II)에 의한 라디칼 스캐빈져 역할과 같은 부정적인 반응이 감소된다. 이러한 토양 표면에 흡착된 Fe(II)는 효과적인 산화공정을 수행 할 수 있도록 하여 Fig. 5에서와 같이 토양 존재시 산화효율이 증가되었다. 그리고 Fig. 6의 결과와 같이 동일한 농도의 Fe(II)가 존재함에도 불구

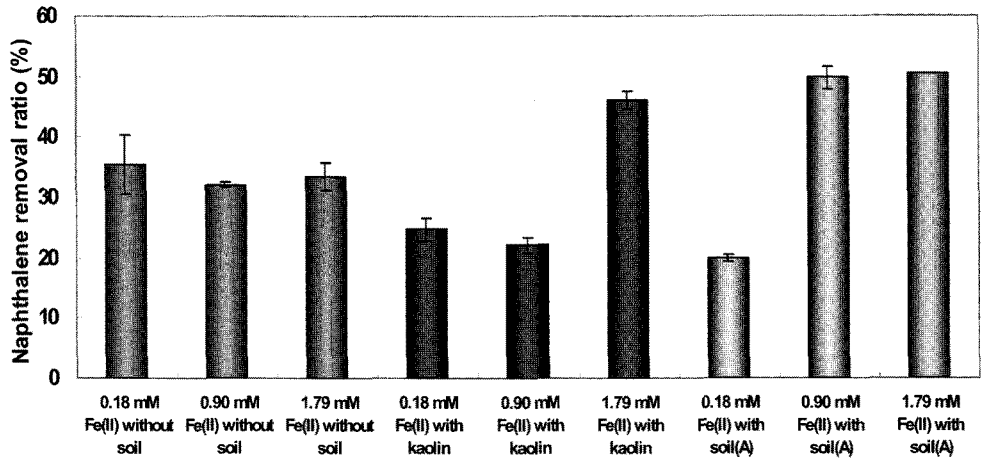


Fig. 5. Influence of soil on the persulfate oxidation of naphthalene at 20°C (reaction period = 3 hr., persulfate = 2.1 mM, naphthalene = 0.16 mM, and liquid : solid = 20 : 3).

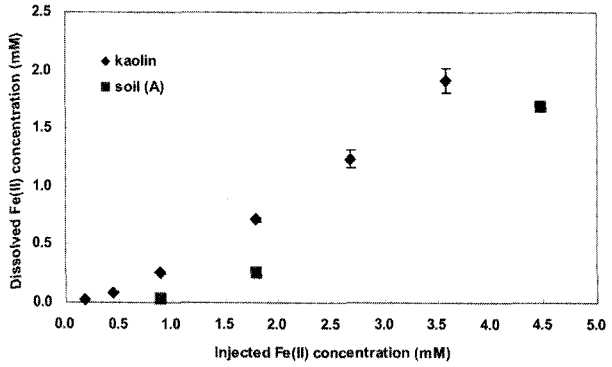


Fig. 6. Residual Fe(II) concentration in aqueous phase after sorption on soil (a: kaolin, b: soil(A), and liquid : solid = 20 : 3).

하고 토양 (A) 조건에서 더 많은 Fe(II)를 흡착하였다. 그러므로 Fe(II)의 흡착능력이 뛰어난 토양(A)가 과황산나트륨 산화 반응계에 존재하는 경우 카올린에 비하여 더 효과적인 불균질 촉매의 역할을 수행하게 되어 넓은 범위의 Fe(II) 농도에서 균질하게 최고의 산화효율이 나타낸 것으로 사료된다.

하지만 토양이 존재함에도 불구하고 Fig. 3(a)의 결과와 같이 주입 Fe(II)가 1.79 mM 농도를 넘어섬에 따라 산화효율이 감소되었다. 이때는 Fig. 6에서의 결과와 같이 주입한 Fe(II)농도가 토양의 Fe(II) 흡착력을 초과하여 용존상의 Fe(II) 농도가 증가하였기 때문이다. 따라서 반응계 존재하는 잉여 Fe(II)가 라디칼 스캐빈져로 작용했기 때문으로 사료된다. 이와 같은 토양의 존재 및 토양 종류에 따른 산화효율 및 산화제와 촉매의 최적 주입비율의 변화는 토양내 Fe(II)의 흡착에 기인된 것으로 판단되며, 향후 Fe(II) 촉매를 이용한 과황산나트륨 산화공정 및 펜톤공정에서 토양의 촉매 흡착기작이 중요한 인자로서 작용될 것이라 판단된다.

3.3. 컬럼실험을 통한 산화공정 평가

제1철을 촉매로 이용하는 펜톤이나 과황산나트륨의 부지내 현장 적용시 오염부지에 산화제와 촉매를 교차로 흘려보내어 지중 오염물을 산화제거 하게 된다. 이때 용존상으로 존재하는 촉매와 흡착되어 존재하는 촉매 각각이 산화에 기여하는 정도를 평가하기 위하여 두 가지 다른 방법을 이용하여 컬럼실험을 수행하였다. 본 실험에 앞서 추적자 용액(10 mM NaCl) 및 21 mM 과황산나트륨과 17.9 mM Fe(II)를 흘려보내어 각 용액의 토양컬럼에서의 흡탈착 거동을 확인하였다.

Fig. 7은 2000 mg/kg 나프탈렌으로 오염된 토양(A)에 추적자 물질(NaCl), 산화제(과황산나트륨), 촉매(Fe(II)) 등 각각의 용액을 흘려보내어 컬럼내 토양과의 흡/탈착 거동을 나타내었다. Fig. 7의 결과처럼 산화제인 과황산나트륨 용액은 추적자 물질인 NaCl 용액과 같이 토양에 반응 및 흡착이 거의 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 하지만 Fe(II) 용액의 경우 회분식실험에서와 같이 다량의 Fe(II)가 토양에 흡착되어 17.9 mM Fe(II) 용액을 4-6 pore volume 흘려보낸 이후 평형농도에 도달한 것으로 나타났다.

흡착상과 용존상으로 존재하는 촉매에 대한 효과를 평가하기 위하여 두 가지 실험을 수행하였다. 흡착상으로 존재하는 촉매 평가를 위한 첫 번째 방법으로 Fig. 8(a)에 나타냈듯이 오염된 토양이 충전된 컬럼에 7 pore volume의 Fe(II) 용액을 흘려보내어 토양 표면을 Fe(II)로 충분히 흡착시킨 이후 다시 8 pore volume 증류수를 흘려보

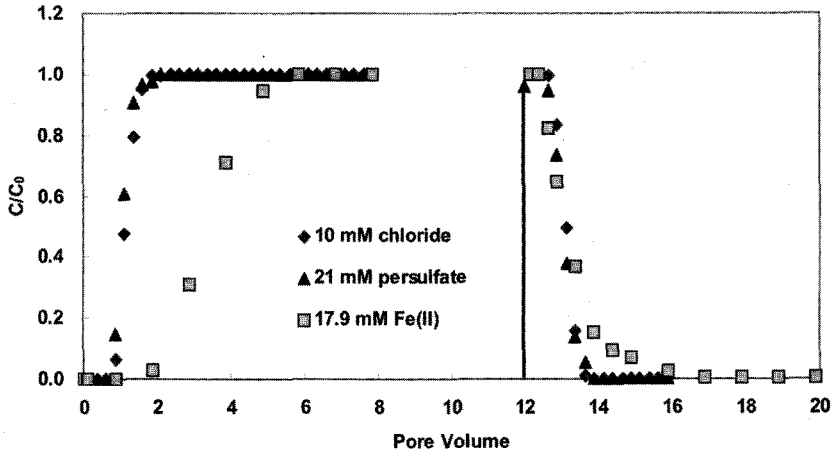
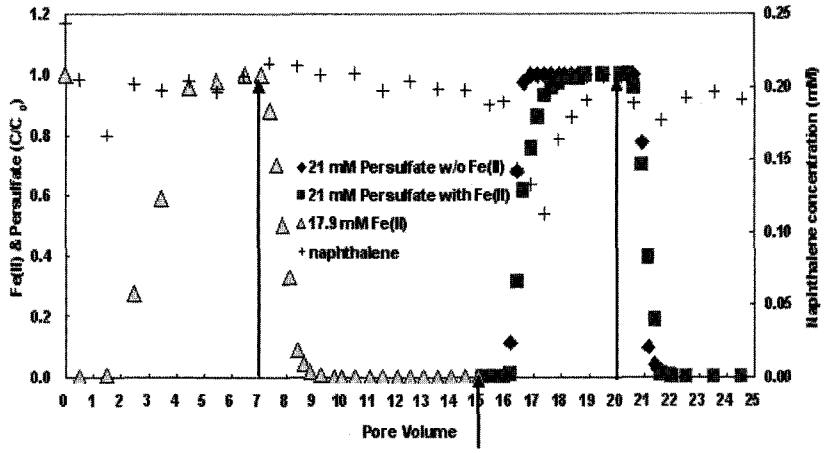
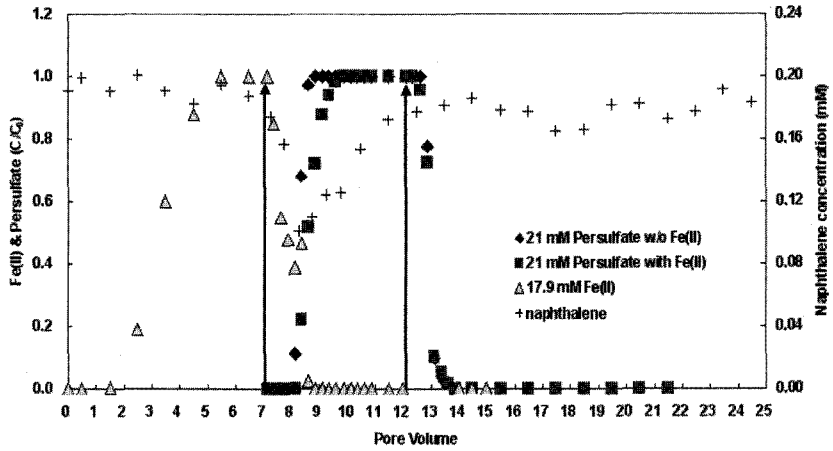


Fig. 7. Breakthrough curves of 21 mM persulfate, 17.9 mM Fe(II) and 10 mM chloride transport in experimental column study (flow rate = 2.5 mL/min, " ↑ " indicates the start of new flushing).



(a)



(b)

Fig. 8. Effluent curves for flushing the soil column with 21 mM persulfate and 17.9 mM Fe(II) (flow rate=2.5 mL/min, " ↑ " indicates the start of new flushing).

Table 6. Naphthalene removal efficiency using flushing process

Flushing process	Pore volume		State of catalyst	Removal efficiency
	Injection condition	Total		
1) Water	25	25	–	11.3%
1) Persulfate 21 mM	25	25	–	11.4%
1) Fe(II) 17.9 mM 2) Water 3) Persulfate 21 mM 4) Water	7 8 5 5	25	Adsorbed on soil	24.0%
1) Fe(II) 17.9 mM 2) Persulfate 21 mM 3) Water	7 5 13	25	Dissolved +Adsorbed on soil	25.0%

내어 용존상으로 존재하는 Fe(II)를 제거한 이후 5 pore volume 과황산나트륨 용액을 흘려보내어 토양내 오염물 산화제거 효율을 평가하였다. 그리고 흡착 및 용존상으로 존재하는 촉매를 평가하기 위한 두 번째 방법으로 Fig. 8(b)에 나타냈듯이 오염된 토양이 충전된 컬럼에 7 pore volume의 Fe(II) 용액을 흘려보내어 토양에 포화시킨 이후 바로 산화제를 공급하여 토양내 오염물을 산화제거 하였다. 두 공정 모두에서 전체 25 pore volume의 용액을 흘려보낸 이후 오염물 제거효율을 평가하였다. 흡착상태의 촉매를 이용한 첫 번째 공정으로부터 총 나프탈렌 제거율은 24.0%로 나타났으며, 흡착과 용존상으로 동시에 존재하는 촉매를 이용한 공정으로 부터 총 나프탈렌 제거율은 25.0%로 나타났으며, 이는 토양에 흡착된 상태로만 존재하는 Fe(II) 조건 보다 1% 높은 제거율을 보이고 있다.

이러한 결과는 토양이 충진된 컬럼내부는 플러그 흐름의 반응조(Plug Flow Reactor)와 흡사한 조건이 형성 되어 용존상의 Fe(II)는 산화제가 주입됨에 따라서 대부분 주입한 산화제의 압력에 의해 배출되어 용존상 촉매와 산화제의 반응이 이루어지지 못했다고 판단되며, 따라서 토양 컬럼실험에서 토양에 흡착된 상태로 존재하는 촉매(Fe(II))가 대부분의 실제 촉매산화에 관여하는 것으로 사료된다. 즉, 토양에 흡착된 상태의 Fe(II)가 과황산나트륨과 반응하여 sulfate 라디칼을 형성하였으며, sulfate 라디칼에 의하여 나프탈렌이 산화제거 된 것으로 나타났다. 그러므로 촉매를 이용한 산화공정의 현장적용시 이러한 플러그 흐름의 반응조와 흡사한 부지내 공정 특성 및 토양의 촉매 흡착특성을 고려해야 효과적인 복원이 이루어 질 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 촉매 산화공정시 토양이 미치는 영향을 평가하고자 하였으며, 또한 부지내 산화를 모의한 실내 컬럼실험을 통하여 Fe(II)를 촉매를 이용한 과황산나트륨 산화공정의 적용성을 평가하였다. Fe(II)를 촉매로한 과황산나트륨의 산화공정시 토양의 존재는 나프탈렌의 산화효율 및 최적 산화제와 촉매의 주입비율에 영향을 나타냈다. 산화공정에서의 토양은 각각의 CEC에 따라 토양에 금속촉매(Fe(II))가 흡착되며, 촉매가 흡착된 토양은 불균질 촉매와 같이 작용하는 것으로 나타났다. 그리고 용존상으로 존재하는 촉매의 감소는 라디칼 스케빈져로 작용하는 Fe(II)의 분율을 감소시킨 것으로 판단된다. 그러므로 실험결과 토양이 존재하지 않았을 경우 최고 산화효율은 35%였지만, 토양이 존재하는 경우 산화효율이 최고 50%까지 증가한 것으로 나타났다. 최적 산화제와 촉매의 몰농도는 카올린이 존재하는 경우 2.1 : 1.79 mM이였으며, 토양(A)의 경우는 2.1 : 0.90 mM 으로 나타났다. 토양(A)가 더 낮은 촉매 농도에서 최적 나프탈렌의 산화효율을 나타낸 원인은 토양(A)의 Fe(II) 흡착능력이 카올린에 비해 컸기 때문에 불균질 촉매로써 더 큰 효과를 나타냈다고 사료된다. 다양한 컬럼실험 결과로부터 컬럼 내부 조건은 플러그 흐름의 반응조(plug flow reactor)와 흡사한 환경이 조성된 것을 확인하였다. 그로 인하여 컬럼내 용존상으로 존재하는 Fe(II) 촉매는 산화제 주입에 따라 대부분 컬럼 밖으로 유출되어 촉매로써 작용하지 못했으며, 반면 토양에 흡착되어 있는 Fe(II) 촉매들이 실제 촉매산화반응에 기여하여 sulfate 라디칼을 형성시킨 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 "토양 · 지하수 오염방지 기술개발사업"으로 지원받은 과제입니다.

참 고 문 헌

환경부, 2008, *2008 환경백서: 상하수도 및 토양지하수 관리*.

Barbash, A.M., Hoag, G.E., and Nadim, F., 2006, Oxidation and removal of 1,2,4-trichlorobenzene using sodium persulfate in a sorption-desorption experiment, *Water, Air, & Soil Pollution*, **172**(1/4), 67-80.

Benjamin, M.M., 2002, Water chemistry, international edition, McGraw-Hill Higher Education, Singapore, 550-627.

Bentran, R.J., Gonalez, M., Fivas, F.J., and Alvarez, P., 1998, Fenton reagent advenced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Water Air Soil Pollut.*, **105**, 685-700.

Block, P.A., Brown, R.A., and Robinson, D., 2004, Novel activation technologies for sodium persulfate in-situ chemical oxidation. *Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, 2A-05.

Brown, R.A., 2003, In situ chemical oxidation: performance, practice, and pitfalls, *ERM , Inc.*

Dahmani, M.A, Huang, K., and Hoag, G.E., 2006, Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA Superfund Innovative Technology Evaluation Program), *Water, Air, & Soil Pollution*, **6**(1/2), 127-141.

Froehner, S., Cardoso da Luz, E. and Maceno, M., 2009, Enhanced biodegradation of naphthalene and anthracene by modified vermiculite mixed with soil, Water, air, and soil pollution., **202**(1/4), pp.169-177.

Goi, A., Trapido, M., and Kulik, N., 2009, Contaminated soil remediation with hydrogen peroxide oxidation, *World Academy of Science, Eng. Technol.* **52**, 185-189.

Huling, S.G. and Pivetz, B.E., 2006, In-situ chemical oxidation, EPA.

LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. and Enviromental Resources Management staff, 2001, Hazardous Waste management, 2ndEd, *Mc Graw-Hill*, USA, 1116-1126.

Liang, C., Wang, Z, S. and Bruell, C.J., 2007, Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, **66**(1), 106-113.

Shor. L.M., Kosson, D.S., Rockne, K.J., Young, L.Y., and Taghon, G.L., 2004, Combined effects of contaminant desorption and toxicity on risk from PAH contaminated sediments, *Risk Anal.*, **24**, 1109-1120.

Tahani, A., Damme, H.V., and Noik, C., 1996, Adsorption of nonionic surfactants on kaolins, *J. Colloid Interface Sci.* **184**(2), 469-476.

US EPA, 1997, Clean Air Act, Section 112(c), Specific pollutants, Federal Register Online via GPO Acess.