

《原著》

## 산 완충능력과 토양 성분이 동전기-페톤 공정에 의한 phenanthrene 오염토양 정화에 미치는 영향

김정환<sup>1\*</sup> · 나소정<sup>1</sup> · 박주양<sup>1</sup> · 변영덕<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 건설환경공학과

<sup>2</sup>에이치플러스에코

## Effect of Acid Buffering Capacity and Soil Component Remediation of Soil Contaminated with Phenanthrene using Electrokinetic-Fenton Process

Jung Hwan Kim<sup>1\*</sup> · So Jeong Na<sup>1</sup> · Joo Yang Park<sup>1</sup> · Young Deog Byun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Construction Environmental Engineering, Hanyang University

<sup>2</sup>H-PLUS Eco

### ABSTRACT

This research was conducted to investigate effects of acid buffering capacity and soil component in treatment of phenanthrene using electrokinetic-Fenton process. In Hadong clay of high acid buffering and low iron oxide content, it was difficult to oxidize phenanthrene due to shortage of iron catalyst and scavenger effect of carbonate minerals. The desorbed phenanthrene conductive to Fenton oxidation was transported toward cathode by electroosmotic flow. However, in Youngdong illitic clay, oxidation of phenanthrene near anode readily occurred compared to Hadong clay due to high iron content and low acid buffering capacity.

**Key words :** Electrokinetic, Fenton oxidation, Remediation, Acid buffer capacity, Iron oxide

### 1. 서 론

현재 유류 화합물로 오염된 지하수·토양을 정화하기 위한 여러 기법들이 연구되어 왔다(USEPA (1995)). 특히 원위치 정화 공법은 오염된 지반을 굴착할 필요 없이 정화할 수 있다는 장점 때문에 관계 시설들이 밀집되어 있는 도심지나 산업 현장의 정화에 적합하며 ex-situ 정화 공법에 비해 정화비용이 절감되는 장점을 가지고 있다(USEPA (1998)). 하지만 원지반에서 오염물을 처리할 경우 지하수와 토양을 분리하여 생각할 수 없기 때문에 실제 정화계획을 수립함에 있어 관련된 여러 조건들을 고려하여 공법을 선정하여야 한다. 즉, 일반적으로 하나의 공법만을 사용해서는 효과적으로 오염물을 처리하기 어렵다.

그래서 최근에는 복수의 공법이 혼합된 하이브리드 토양정화가 연구되고 있다. 가장 대표적인 예는 토양증기 추출법(soil vapor extraction, SVE)과 생물학적 통풍법(bioventing)이 결합된 공법을 사용하는 것으로 생물학적 통풍법을 사용하여 토양 속에 공기를 인위적으로 주입하고 SVE 방법으로 공기를 강제적으로 추출하여 토양 내에 연속인 공기의 흐름을 유발시켜 오염물의 생분해를 증진시키는 기법이다(Halmemies et al.(2003). 하지만 이러한 기법들은 투수계수가 높은 지반에서는 유효하지만 그 이하의 투수계수를 갖는 지반에서는 적용하기 어렵다(Yeung et al., 2011).

이러한 제한성을 극복하기 위한 방안으로 동전기 공법이 사용되고 있다. 이 공법은 전기적인 힘에 의해 확산 이중층 안에서 오염물질의 흐름을 유발시키기 때문에 투수계수 크기에 관계없이 오염물과 정화를 위한 처리제를 이동시킬 수 있다. 그래서 투수계수가 작은 토양에서 가장 적절한 기법으로 선호되고 있다. 이러한 동전기 공법

이러한 제한성을 극복하기 위한 방안으로 동전기 공법이 사용되고 있다. 이 공법은 전기적인 힘에 의해 확산 이중층 안에서 오염물질의 흐름을 유발시키기 때문에 투수계수 크기에 관계없이 오염물과 정화를 위한 처리제를 이동시킬 수 있다. 그래서 투수계수가 작은 토양에서 가장 적절한 기법으로 선호되고 있다. 이러한 동전기 공법

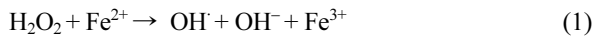
\*Corresponding author : genkjh@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2013. 1. 21 심사일 : 2013. 2. 18 게재승인일 : 2013. 2. 20

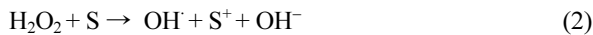
질의 및 토의 : 2012. 4. 30 까지

은 특히 부분적으로 해리가 되는 페놀이나 아세트산 등을 효과적으로 제거할 수 있다(Shapiro et al., 1989). 하지만 동전기를 단독으로 사용할 경우 오직 오염물의 제거만이 가능할 뿐 분해 또는 처리되지 않으며, 토양에 흡착성이 크고 물에 용해가 잘되지 않는 소수성 오염물의 경우에는 제거 또한 용이하지 않다.

이와 같은 현상을 극복하기 위해 동전기 공법과 생분해, 토양세척, 그리고 화학적 산화 등의 방법들을 병행하여 오염물을 처리하기 위한 방안이 최근 들어 연구 중이다. 특히, 펜톤 산화기법과 동전기가 결합된 하이브리드 정화 공법은 최근 10년간 여러 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다(Kim et al., 2005; Kim et al., 2006; Tsai et al., 2010; Oonnittan et al., 2010). 동전기-펜톤 공정은 양극으로부터 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하여 토양 내에 존재하는 Fe와 같은 전위급속 촉매와 반응하여 생성된 수산화 라디칼에 의해 유기 오염원을 정화하는 공법이다. 이 때 Fenton 반응에 있어서 Fe(II)는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 수산화 라디칼(OH·)을 발생시키는 촉매 역할을 한다(Walling, 1975).



수산화 라디칼들은 확산 한계속도(diffusion-controlled rate, 10<sup>9</sup>~10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)에 가까운 속도로 대부분의 유기 오염물과 반응하는 비선택적인 산화제이다(Hagg and Yao, 1992). 유사하게, 철 광물이 포함된 이질적인 토양과 과산화수소가 반응하여 소위 Fenton 유사 반응이 발생한다(Tyre et al., 1991).



여기서, S는 철광물이 포함된 이질적인 토양의 표면이다. 이러한 펜톤 산화반응은 토양 내에 포함된 Fe 산화물 및 탄산염 광물의 함유량 및 토양의 구성 성분에 따라 토양의 pH 변화 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분해 속도 등이 영향을 받게 된다. 하지만 최근 연구들은 새로운 동전기-펜톤 공정의 적용 방법에 대해 많은 연구들이 수행되었으나(Kim et al.,

2005; Tsai et al., 2010; Oonnittan et al., 2010) 토양 구성성분이 미치는 영향과 관련된 연구들은 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 탄산염 및 철산화물 광물 함량에 따른 전기화학적 현상, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 거동 및 phenanthrene의 정화에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 토양은 상업용 하동산 및 영동산 일라이트 점토이다. 이 흙의 주요 특성은 Table 1에 제시되어 있다. 그리고 두 가지 토양에서 Walkley-Black법에 의해 측정된 유기 탄소의 함량은 0.1% 미만이었다(Walkley and Black, 1934). Table 2는 BCR(Commision of the European Communities Breau of Reference)에 의해 제안된 연속추출법에 의해 추출된 Fe, Mn 그리고 Ca 함유량이 각 fraction 별로 나타나 있다. 일반적으로

**Table 1.** Chemical and physical characteristics of in the soils

Parameter	Hadong clayey soil	Youngdong clayey soil
Major Mineral component	Kaolinite, halloysite, quarts	illite, quarts, kaolinite
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	25.1	6.52
classification according to paticle size	clay : 55% silt : 23% sand : 22%	clay : 43% silt : 57%
Specific gravity of solid particles	2.62	2.73
Cation exchange capacity (CEC) (meq/100 g)	13.3	2.9
Extractable salts (mg/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 13	17
concentration (mg/kg)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 44	32
	Cl <sup>-</sup> N. D.	N. D.
Organic carbon content (%)	< 0.1	< 0.1
pH	7	6.9

**Table 2.** Distribution of the different iron, manganese and calcium fractions in the soils

Fraction	Hadong (mg/kg)			Youngdong (mg/kg)		
	Fe	Mn	Ca	Fe	Mn	Ca
Exchangeable and bound to carbonate	32.5	14.5	1248.6	47	148.4	358.2
Reducible or bound to Fe and Mn oxides	88.5	11.1	221.5	615.8	78	29.7
Oxidizable or bound to organic substances	50.5	1.3	318.6	103	2.6	41.7
Residual	2975.8	17.7	9856.9	10878	31.7	142.5
Total	3147.3	44.6	11645.6	11644.1	260.5	572.1

세 번째 fraction까지는 비교적 쉽게 해리되는 비결정질 산화물을 대표하며 네 번째 fraction은 결정질 산화물을 대표한다(Tokalioglu et al., 2000). 총 Fe 산화물의 함량은 영동산 일라이트 토양이 하동산 점토질 토양보다 많았다. 비결정질 산화물 함량을 대표하는 fraction 1, 2 그리고 3의 총 함량도 동일한 경향을 나타내었다. Mn 산화물의 경우에도 Fe 산화물과 동일한 경향을 나타내었다. 특히, 영동산 일라이트 토양의 경우, Fe 산화물의 함량이 하동산 토양보다 약 3~4배의 양을 나타내었다. 하동산 점토질 토양의 Ca 산화물 함량은 영동산 일라이트 토양보다 약 10배의 차이를 나타내었다. 페난트린(98%)과 페놀(99.9%)은 Aldrich Chemical Company로부터 구입하였다. 35%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Junsei Chemical Coporation으로부터 구입되었다. 그리고 모든 다른 화학약품은 Fisher Scientific으로부터 구입하였다.

2.2. 동전기 실험기

기본적인 동전기 실험기의 모형이 Fig. 1에 제시되어 있다. 이 실험기는 크게 2개의 전극수조, 외부저수조, 그리고 주상 cell의 4부분으로 이루어져 있다. 동전기 셀은 지름이 8 cm이며 길이가 20 cm이다. 그리고 7개의 수동

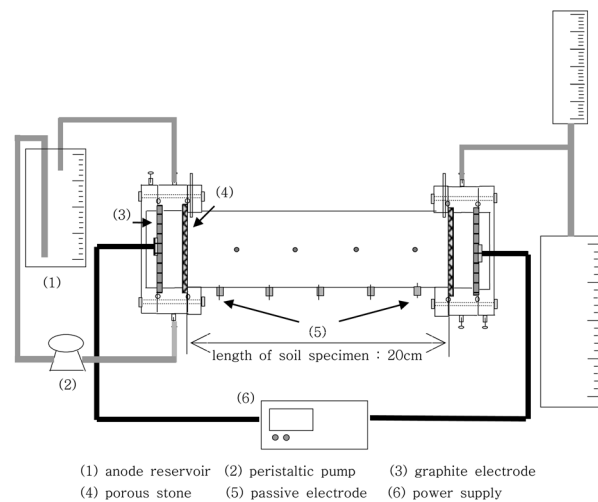


Fig. 1. Schematic diagram of electrokinetic apparatus.

Table 3. Summary of test program

Parameter	Htest 1	Htest 2	Htest 3	Itest 1
Soil types	Hadong clayey soil			Youngdong clayey soil
Duation (h)	240	528	240	240
Permeating fluid at the anode chamber	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7%)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7%) HCl (10 mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7%)
Fluid at the cathode chamber	Deionized water			

전극이 주상 셀에 삽입되어 있으며 흑연 전극이 전극수조 끝에 설치되어 있다. 그래서 전해질 용액은 각 전극의 한 쪽 면과 접촉하도록 설계되었다. 거름종이는 토양 샘플 끝에 위치해 있다. 각 전극 수조에는 다공질판과 전극사이에 빈 공간이 있다. 이 전극수조에 nylon valve는 용액의 유입과 유출구로서 사용된다. 양극 저수조의 밑의 입구에는 양극 용액 2L가 저장된 외부 저수조에 연결되어 있고 펌프에 의해 순환된다. 2L의 메스실린더를 사용하여 전기삼투 유량을 음극에서 측정하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 산 완충능 실험

본 연구에서는 Yong(1990) 등이 사용한 방법을 이용하여 토양들의 완충능력을 조사하였다. 준비된 토양 2g을 50 mL 바이알에 넣고 20 mL의 비이온수와 0.001 M부터 0.01 M의 사이의 HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 0.001 M 단위로 10개의 실험을 실시하였다. 그리고 0.02, 0.04, 0.06 M의 HNO<sub>3</sub> 용액을 이용한 실험이 추가적으로 실시되었다. 이렇게 준비된 시료는 2시간 동안 교반되었다. 그리고 실험 종료 후 pH 미터를 사용하여 pH를 측정하였다.

2.3.2. 동전기-펜톤 공정 실험

본 실험에서 phenanthrene으로 오염된 토양은 헥산을 이용하여 인공적으로 만들어 졌다. 먼저, 헥산 안에 phenanthrene을 용해시키고 건조한 흙 시료와 교반한 후 하루 동안 헥산을 휘발시켜 200 mg/kg의 농도로 오염된 흙을 만들었다. 그 후, 비이온수를 첨가하여 70%의 함수비가 되도록 다시 교반하였다. 압밀 셀 안에서 150 kPa의 압력으로 7일 동안 압밀시킨 후 두 전극 수조 안으로 끼워 넣고 동전기-펜톤 실험을 실시하였다.

Table 3은 동전기-펜톤 공정의 실험 조건을 나타낸 것이다. Htest는 하동산 토양을 사용한 실험이고 Itest는 영동산 일라이트를 사용한 실험이다. Htest 1과 Itest 1은 양극으로부터 7%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하고 각각 240시간 동안 운전하였다. Htest 2는 Htest 1과 528시간의 실험 기간을 제외하고 같은 실험 조건에서 운전하였다. Htest 2는 7%

의 와 함께 10 mM의 HCl이 양극으로부터 동시에 주입된 실험으로 240시간 운전되었다.

### 2.3.3. 화학분석

각 실험이 끝난 후에 cell 안의 샘플은 대략적으로 2 cm 마다 구분하여 채취하고 각 부분의 샘플은 잘 섞어 주었다. 이렇게 준비된 10개의 샘플에 pH와 함수비가 측정되었다. 토양의 pH는 25 mL의 비이온수에 5 g의 각 샘플을 넣은 후 측정하였다. 그리고 phenanthrene을 추출하기 위해서 토양 샘플 2.5 g을 10 mL의 Teflon tube로 옮긴 후 1:1의 dichloromethane : methanol 용매 7.5 mL가 첨가하였다. 이 tube를 72시간 동안 30°C에서 200 rpm으로 진탕하여 phenanthrene을 추출하였다. Tube는 15분 동안 원심분리되고 상등액에 황산 무수 나트륨 2 g을 첨가하여 잔류하는 수분을 제거하였다. 이러한 과정에 의해 추출된 phenanthrene의 농도는 UV detector와 fluorescence detector가 장착된 Gibson 305 system을 사용하여 측정하였다. 유동상으로 물과 메탄올이 20:80으로 혼합된 용매가 사용되었으며 1.0 mL/min의 일정한 유속으로 주입되었다. Detector의 파장이 254 nm인 상태에서 phenanthrene의 농도가 측정되었다. 이러한 과정을 거쳐 인공적으로 오염된 하동산 점토질 토양의 경우, 오염된 phenanthrene의 75~80%가 검출된다. 그리고 영동산 점토질 토양의 경우, 85~90%의 phenanthrene이 검출되었다. 이러한 현상은 비표면적이 큰 세립질 점토에 비가역적으로 흡착된 phenanthrene이 존재한다는 것을 나타낸다. 이렇게 10개 부분의 샘플에서 추출된 phenanthrene의 농도는 이웃하는 두 부분의 값에 대하여 평균을 내어 대표적인 phenanthrene의 농도로 사용한다. 실험 종료 후 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 각 부분의 토양시료를 회석시킨 후 원심분리하여 상등액을 채취하고 iodometric titration에 의해서 측정하였다 (Kolthoff et al., 1969).

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 토양의 산완충능

Fig. 2는 토양의 산완충능력을 나타낸 그림이다. 하동산 점토질 토양의 경우, 첨가된 H<sup>+</sup> 이온을 완충하는 능력이 blank test와 많은 차이를 나타내었는데, 10~80 cmol H<sup>+</sup>/kg의 산의 첨가에 대하여 pH는 3 이상을 나타내었다. 반면에 영동산 점토질 토양은 산 첨가에 대하여 낮은 완충능을 나타내었다. 일반적으로 토양의 완충능력은 양이온 교환능력, 유기탄소의 함량, 탄산염 함유량 그리고 점토

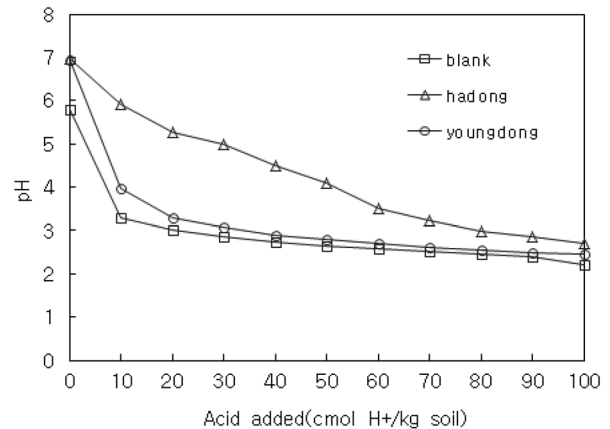


Fig. 2. pH titration curves for Hadong and Youngdong clays.

광물의 성분 등에 의해서 결정되며, CaCO<sub>3</sub>가 많이 함유된 토양의 경우, 토양의 완충능력은 상당히 증가된다. 더 나아가서, Gee(2001)<sup>12)</sup> 등은 토양의 완충능력이 토양에 함유된 Ca 함유량에 비례함을 제시하였고 이러한 현상이 일어날 수 있는 원인은 Ca는 calcite와 같은 탄산염 광물과 교환 가능한 양이온으로 존재하며 탄산염의 해리 또는 양이온 교환에 의해서 토양의 pH를 완충하기 때문이다. Table 2에 제시된 바와 같이, 하동산 점토질 토양이 높은 Ca 산화물이 포함되어 있다. 또한 본 연구에서 사용된 모든 토양에서 유기 탄소 함량은 0.1% 미만의 극소량이 존재하기 때문에 산 완충능에 큰 영향을 주지 못했을 것으로 판단되고 하동산 점토질 토양의 완충능력이 높게 나타난 원인은 탄산염 광물의 함유량이 많기 때문에 일어난 현상으로 파악된다.

반면에, 영동산 점토질 토양의 완충능력은 매우 작았다. 영동산 점토질 토양은 비교적 완충능력이 높은 일라이트(illite)가 포함되어 있지만 탄산염 광물에 비하여 완충능력에 영향을 주지 못한 것으로 파악된다.

### 3.2. 전류

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입 시 시간에 따른 전류의 변화를 토양의 종류에 따라 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만을 양극으로부터 주입한 실험에서는 2~5 mA의 범위에서 전류가 형성되었다. 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 주입하는 경우, 토양으로부터 해리되어 전기전도도에 영향을 미치는 이온성 물질의 차이가 거의 없음을 나타낸다. 하지만 하동산 토양을 사용한 실험에서 10 mM의 HCl을 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 양극으로부터 동시에 주입하는 경우, 4~11 mA의 범위에서 전류가 발생하였다. 따라서 이는 전극수조 및 토양 내에서의 Cl<sup>-</sup>이온의 증가가 전기전도도를 증가시켜 발생하는 현상이다.

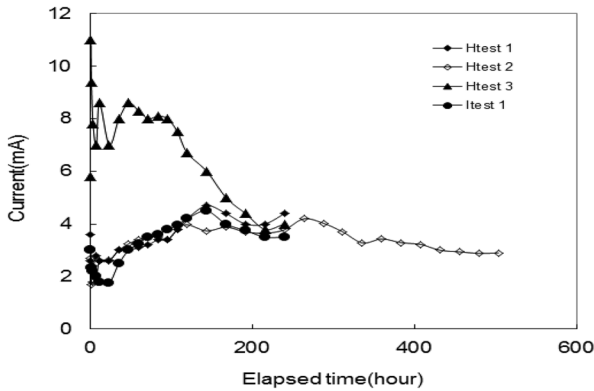


Fig. 3. Electrical current.

3.3. 전압분포

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 양극으로부터 주입되는 경우(Fig. 4 (a), (c)), 두 토양의 성분이 다름에도 불구하고, 실험 초기에 양극 근처에서 높은 전압 경사가 발생되었다. 이는 실험 초기 양극 근처에서 이온성 물질의 농도 경사가 급격히 발생됨을 나타낸다. 이러한 현상은 기존의 연구 결과들과 같은 경향으로(Kim et al., 2005), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 분해되는 과정에서 발생하는 O<sub>2</sub><sup>-</sup>이온과 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온에 의한 농도 경사가 양극 근처에서 실험 초기에 발생됨을 나타낸다. 반면에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 함께 10 mM HCl이 함께 양극으로 주입되는 경우(Fig. 4(b)), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 양극으로부터 주입되는 경우보다(Fig. 4(a)), 양극 근처에서의 전압 손실이 상대적으로 작고 양극영역에서 전압경사가 완만해지는 부분이 상대적으로 빠르게 음극방향으로 확산되었다. Wada와 Umegaki(2001)는 NaCl을 양극으로부터 주입하는 경우, Cl<sup>-</sup>이온이 점차적으로 양극으로 확산되면서 양극근처에서의 전압경사가 완만해지는 영역이 확산되는 것을 발견하였다. 따라서, HCl와

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 함께 주입되는 경우, 전기삼투에 의해 Cl<sup>-</sup>이온이 점차 확산되어 이 부근의 전기전도도 차이 및 저항의 차이가 작아진다. 이에 따라 이 부근에 작용하는 전압의 차이는 줄어들어 전압경사가 완만한 경향을 나타내는 것이다.

3.4. 전기삼투유량

전압경사에 의해 유발되는 전기삼투 유체흐름은 경험적인 관계식으로 규정된다.

$$J^w = C_i k_e \nabla \cdot (-\phi) \tag{3}$$

여기서,  $J^w$ 는 간극 매체의 단위면적 당  $i$ 종의 전기삼투 flux,  $k_e$ 는 전기삼투 투수계수( $m^2 V^{-1} s^{-1}$ ). 그리고  $\phi$ 는 전기 포텐셜(Volt)이다. 토양의 간극들이 모세관으로 간주된다면 전기삼투 투수계수는 몇 가지 변수들에 의존된다.

$$k_e = \frac{\zeta D \varepsilon m}{\eta} \tag{4}$$

여기서  $\zeta$ 는 제타 포텐셜( $V$ ),  $D$ 는 유체의 유전체 상수,  $\varepsilon$ 은 진공 상태의 유전율( $8.854 \times 10^{-12} F m^{-1}$ ),  $m$ 은 토양의 유효 간극률,  $\tau$ 는 굴곡도(tortuosity),  $\eta$ 는 용액의 점성계수( $1 \times 10^{-3} N/m^2$ )이다. 따라서 전기삼투 유량은 크게 두 가지 변수에 의해 결정된다. 즉, 적용되는 전기 포텐셜 크기 식 (3)와 제타 포텐셜 변화에 따른 전기삼투유량(식 (4))이다. 하지만 적용되는 전압의 크기와 관련된 식 (3)에서, 실험기간 동안에 변화되는 토양 내에서의 전압분포에 대한 영향은 고려할 수 없으나, 본 연구 결과에 의하면 중요한 변수로 나타났다. Helmholtz-Smoluchowski 이론에 따른 식 (4)의 제타포텐셜 변화에 의한 전기삼투 유량으로 설명할 수 없다. 즉, 전기삼투 투수계수  $k_e$ 는 간극의

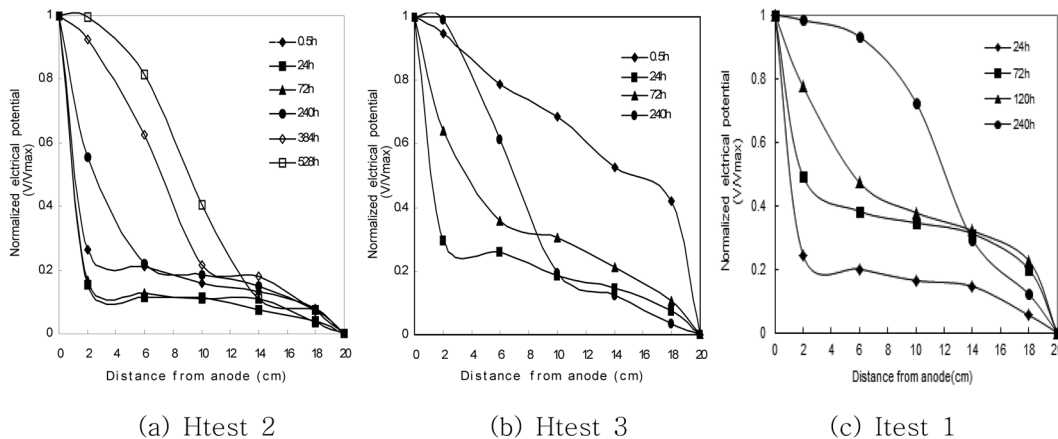


Fig. 4. Development of electrical potential distribution (Vmax indicate that electrical potential was measured by the passive electrode, which inserted at the both end of the soil specimen).

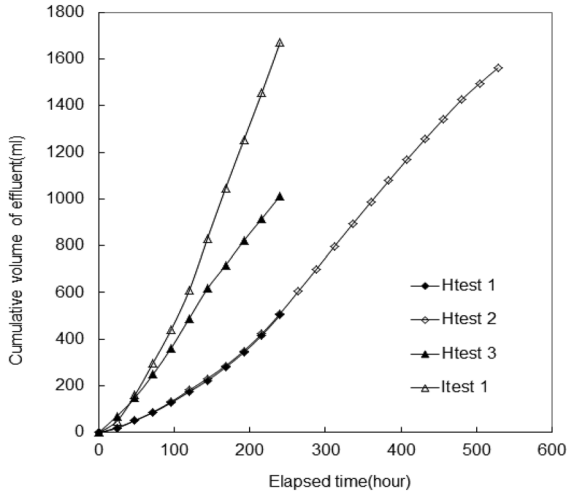


Fig. 5. Cumulative volume of effluent plotted against elapsed time.

크기에는 크게 영향을 받지 않는다. 반면에 이것은 제타 포텐셜에 의해 지배를 받으며 토양의 pH는 제타 포텐셜을 결정한다. 전기장이 토양에 작용되는 경우 산 전선은 음극 방향으로 이동하게 되며 이에 따라 초기에 음의 제타 포텐셜을 갖는 토양의 표면은 점점 0에 가까워지고 마침내 양의 값을 띄게 된다. 결과적으로 전기 삼투 속도는 실험 기간 동안에 감소하게 된다. 따라서 하동산 토양을 대상으로 한 실험에서 HCl이 같이 주입되는 경우, 산전선의 빠른 확대로 인하여(Fig. 6) 제타포텐셜은 증가하고 전기삼투유량은 감소하는 것이 이론적으로 옳다. 하지만 HCl이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 함께 주입될 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 주입되는 경우에 비하여 240시간 동안 높은 유량이 발생되었다(Fig. 5). 이는 토양 국소 영역에서 발생하는 전압경사의 손실의 영향으로 파악된다. 즉, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 주입되는 경우, 240시간 동안 양극 근처에서의 높은 전압 경사의 손실이 유지되었다(Fig. 4(a)). 반면에 HCl이 동시에 주입되는 경우(Fig. 4(b)), 시간의 경과에 따라 전압분포가 선형적으로 변화하였다. 따라서 전압경사의 선형적인 경향이 전기삼투 유속에 영향을 미치는 것으로 파악된다. 한편, 하동산 토양과 영동산 일라이트 토양의 전기삼투 유속을 비교함에 있어서, 하동산 일라이트 토양이 월등하게 많은 유량이 발생하였다. 하지만 토양 산완충능 실험 결과에 의하면, 산 완충능이 낮았다. 추가적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 주입되는 경우, 240시간 이후의 토양내의 pH가 하동산 토양에 비하여 영동산 일라이트 토양이 낮은 경향을 나타내었다(Fig. 6). 이는 일라이트가 갖는 특수한 성질 때문인 것으로 파악된다. 즉, 일라이트는 pH와 독립적으로 영구 음전하를 띄기 때문에 낮은 pH에서도 토양 표면의 음전하를 유지하게 된

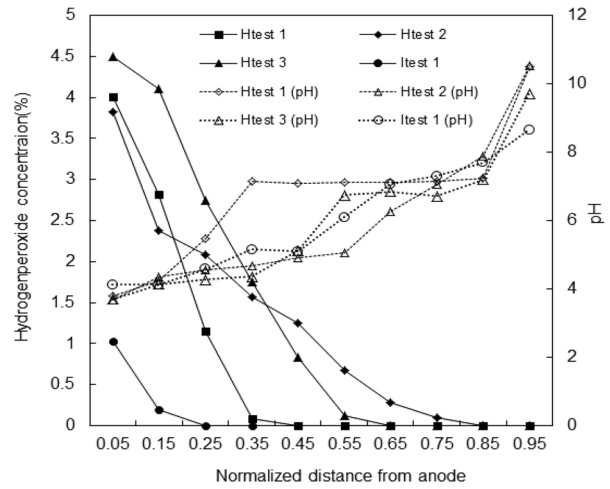


Fig. 6. Distribution of residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pH in the soil specimen after tests.

다. 이것이 전기삼투 유량의 증가시키는 원인으로 작용한 것으로 파악된다.

### 3.4. pH 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 분포

하동산 토양을 사용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 양극으로부터 주입한 실험에 있어서(Fig. 6), 시간이 경과함에 따라 산전선이 음극으로 확대되었다. 그리고 10 mM HCl이 동시에 주입되는 경우, 단시간 안에 산전선이 음극 방향으로 확대됨을 확인할 수 있었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해속도는 산성 영역에서 느리기 때문에, 이 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 잔류 농도가 240시간 이후에 증가되었음을 알 수 있다. 더 나아가서 10 mM HCl을 동시에 주입하는 경우, 전기삼투 유량(Fig. 5)도 증가하여 240시간 이후에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 더 음극에 가까운 영역까지 확산됨을 확인할 수 있었다. 반면에 영동산 일라이트 토양의 경우(Fig. 6), 240시간 이후에 낮은 pH 완충능력으로 인하여 하동산 일라이트 보다 산전선이 음극으로 확산되고 전기삼투 유량도 많이 발생되었음에도 불구하고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 잔류 농도는 낮았다. 이는 영동산 일라이트가 하동산 토양보다 월등히 많은 철산화물 함량에 의하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 양극 근처에서 빠르게 소모되어 발생된 현상이다.

### 3.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분포 및 phenanthrene의 처리효과

하동산 점토 및 영동산 일라이트를 사용한 모든 실험에서, 음극 영역에서의 phenanthrene의 농도가 초기 오염 농도에 비하여 높은 값을 나타내었다. 기존 연구에 의하면 고농도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 포함된 펜톤 유사반응에 의하여 토양의 흡착된 오염원의 탈착이 발생됨이 제시되었다(Kawahara et al., 1995). 그리고 Saichek와 Reddy(2003)

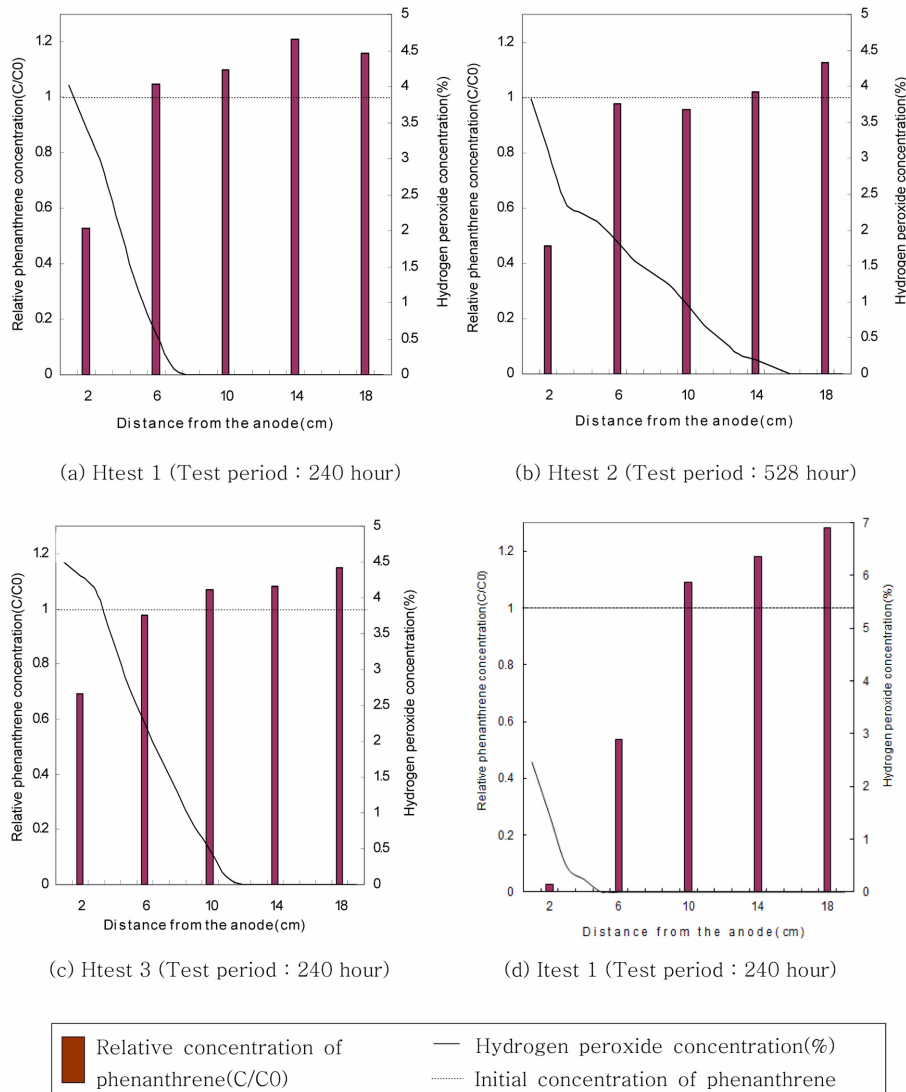


Fig. 7. Distribution of residual phenanthrene and hydrogen peroxide in the soil specimen after the tests.

은 유기물을 거의 함유하고 있지 않은 점토에서 pH 조절을 위해 0.01 N NaOH 용액을 양극으로부터 주입할 경우, 흡착된 phenanthrene이 음극 방향으로 이동한다고 보고하였다. 이러한 현상이 나타난 원인을, phenanthrene의 물에 대한 낮은 용해도(1.1 mg/L at 25°C)에도 불구하고, 점토에 약하게 흡착된 phenanthrene이 작은 간극 사이를 통한 전기삼투 유량의 발생으로 인한 세척작용으로 음극 방향으로 이동하기 때문이라고 제시하였다. 따라서 이 결과들은 펜톤 유사반응에 의하여 토양으로부터 탈착된 phenanthrene이 펜톤 반응에 의해 산화되지 못하고 전기삼투에 의해 음극 방향으로 이동하여 발생한 것으로 사료된다. 그리고 하동산 점토를 사용한 모든 실험 결과에서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 잔류 농도가 영동산 일라이트에 비하여 높은 경

향을 나타내었음에도 불구하고 영동산 일라이트에 의한 phenanthrene의 산화가 양극근처에서 높게 나타났다. 이는 하동산 점토에 포함된 탄산염에 의해 수산화 라디칼에 의한 phenanthrene의 산화가 방해를 받고 촉매 역할을 하는 Fe 산화물의 함량이 하동산 점토가 영동산 일라이트에 비해 부족하여 일어난 현상으로 파악된다.

#### 4. 결 론

토양에 포함된 탄산염 광물, 그리고 일라이트 성분이 동전기-펜톤 공정에 있어서 전기화학적 현상 및 전기삼투 유량, 산전선의 음극으로의 확산 속도 등에 매우 큰 영향을 주는 인자로 판명되었다. 이에 따라 하동산 점토의 경

우, 전기삼투 유량의 증가와 산 전선에 빠른 이동에 의해  $H_2O_2$ 를 효과적으로 주입할 수 있었으나, 낮은 철산화물 함량과 높은 산 완충능력으로 인하여 phenanthrene의 처리 효과는 미비하였다. 이에 비하여 하동산 일라이트 토양은 영구 음전하를 띠는 토양의 특성으로 인해 낮은 산 완충능력에도 불구하고 단시간에 가장 많은 전기삼투유량이 발생되었다. 그리고 높은 철산화물 함량에 의하여 펜톤 산화에 의한 phenanthrene의 처리가 하동산 점토에 비하여 더 효과적으로 발생하였다.

최종적으로 이러한 결과들은 토양의 철산화물 함량, 산 완충능력 그리고 토양의 구성성분이 전기삼투 흐름,  $H_2O_2$ 의 안정성 및 흡착된 유기 오염원의 산화와 이동에 큰 영향을 미침을 나타낸다. 따라서 동전기-펜톤 공정이 토양의 구성성분 및 산 완충능력에 의해 크게 영향을 받으며 향후 연구 및 실제 적용에 있어서 중요하게 고려해야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수 오염방지기술개발사업(GAIA Project-2012000550002)”으로부터 지원 받은 과제임.

## 참 고 문 헌

Gee, C., Ramsey, M.H., and Thornton, I., 2001, Buffering from secondary minerals as a migration limiting factor in lead polluted soils at historical smelting sites, *Appl. Geochem.*, **16**, 1193-1199.

Hagg, W.R. and Yao, C., 1992, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1005-1013.

Halmemies, S., Grondahl, S., Arffman, M., Neonen, K., and Tuhkanen, T., 2003, Vacuum extraction based response equipment for recovery of fresh fuel spills from soil, *J. Hazard. Mat.*, **97**, 127-143.

Oonnittan, A., Isosaari, P., and Sillanpaa, M., 2010, Oxidant availability in soil and its effect on HCB removal during electrokinetic-Fenton process, *Sep. Purif. Technol.*, **76**, 146-150.

Kawahara, F.K., Davila, B., Al-Albed, S.R., Vesper, S.J. Ireland, J.C., and Rock, S., 1995, Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **31**, 4131-4142.

Kim, J.H., Han, S.J., and Ki, S.S., 2006, Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene contaminated soil by electrokinetic-Fenton process, *Chemosphere*, **63**, 1667-1676.

Kim, S.S., Kim, J.H., and Han, S.J., 2005, Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene, *J. Hazard. Mater.*, **118**, 121-131.

Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E., and J. Buchkenstein, S., 1969 Quantitative Chemical Analysis. 4th Ed., Macmillan, New York, 842-860.

Saichek, R.E. and Reddy, K.R., 2003, Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil, *Chemosphere*, **51**, 273-287.

Shapiro, A.P., Renaud, P.C., and Probst, R.F., 1989, Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis, *Physicochemical Hydrodynamics*, **11**, 785-802.

Tokalioglu, S., Kartal, S., and Elçi, L., 2000, Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta*, **413**, 33-40.

Tyre, B.W., Watts, B.J., and Miller, G.C., 1991, Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *J. Environ. Qual.*, **20**, 832-838.

Tsai, T.T., Sah, J., and Kao, C.M., 2010, Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soil: a laboratory feasibility study, *J. Hydrol.*, **380**, 4-13.

USEPA, 1995, How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, Publication # EPA 510-B-95-007.

USEPA, 1998, Office of the under underground storage tank, US Environmental Protection Agency, Publication # EPA 510-B-95-007.

Wada, S.I., and Umegaki, Y., 2001, Major ion and electrical potential distribution in soil under electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2151-2155.

Walling, C., 1975, Fentons reagent revisited. *Accounts Chem. Res.*, **8**, 125-131.

Walkley, A. and Black, I.A., 1934, An examination of the digestion method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, **37**, 29-38.

Yeung, A.T., 2011, Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation, *Sep. Purif. Technol.* **79**, 124-132.

Yong, R. and Warkentin, B.P., 1990, Buffer capacity and lead retention in some clay materials, *Water, Air, and Soil Pollution*, **53**, 53-67.