

펜톤 산화와 토양 세정이 보강된 동전기에 의한 중금속 및 총 석유 탄화수소(TPH)로 오염된 토양의 정화 특성

서석주* · 나소정** · 김정환*** · 박주양****

Seo, Seok-Ju*, Na, So-Jeong**, Kim, Jung-Hwan***, Park, Joo-Yang****

The Remediation Characteristic of Soil Contaminated with Heavy Metal and Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) by Enhanced Electrokinetic with Fenton Oxidation and Soil Flushing Method

ABSTRACT

This research reports the enhanced Electrokinetic (EK) with H_2O_2 and sodium dodecyl sulfate (SDS), which are commonly used in Fenton oxidation and soil flushing method, in order to remediate soil contaminated with heavy metals and Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) simultaneously. In addition, influences of property of soil and concentration of chemical solution were investigated through experiments of different types of soils and varying concentration of chemical reagents. The results indicated, in the experiments using artificially contaminated soil, the highest removal efficiency of heavy metals using 10% H_2O_2 and 20mM SDS as electrolytes. However, in the experiments using Yong-San soils (study area), remediation efficiency of heavy metals was decreased because high acid buffering capacity. Through experiment of 20% H_2O_2 and 40mM SDS, increased electric current influences the remediation of heavy metals due to decrease in the soil pH. In the experiments of Yong-San soils, the remediation efficiency of TPH was decreased compared with artificially spiked soils because high acid buffering capacity and organic carbon contents. Furthermore, the scavenger effect of SDS influenced TPH oxidation efficiency under the conditions of injected 40mM SDS in the soils. Therefore, the property of soil and concentration of chemical reagents cause the electroosmotic flow, soil pH, remediation efficiency of heavy metals and TPH.

Key words : Soil contamination, Heavy metal, Total petroleum hydrocarbon (TPH), Electrokinetic (EK), Fenton oxidation

초록

중금속과 총 석유 탄화수소(TPH)로 동시 오염된 복합오염 토양을 정화하기 위해 펜톤 산화와 토양 세정법에 활용되고 있는 H_2O_2 와 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 활용하여 강화된 동전기를 연구하였다. 또한, 토양 고유의 특성 차이 및 전극액 농도에 따른 정화 효율의 영향을 확인하기 위해 토양과 농도를 달리하여 실험하였다. 인공적으로 오염시킨 토양에서 10% H_2O_2 와 20mM SDS를 활용한 실험에서 중금속 정화 효율이 가장 높게 나타났으며, 반면에 같은 농도의 용산 토양 실험에서 토양 고유의 높은 산 완충능력으로 중금속 정화 효율이 떨어졌다. 20% H_2O_2 와 20mM SDS으로 전극액 농도를 높인 실험을 통해 높은 전류는 토양의 pH에 영향을 주었으며, 이로 인해 중금속 정화에 영향을 미쳤다. TPH의 정화 효율의 경우 용산토양의 높은 산 완충능력과 유기물 함량으로 인해 인공적으로 오염시킨 토양에 비해 산화 효율이 저하되었

* 정회원 · 한양대학교 건설환경공학과 석사과정 (seoserkju@hanyang.ac.kr)

** 한양대학교 건설환경공학과 석사 (nsj0820@hanyang.ac.kr)

*** 정회원 · 한양대학교 건설환경공학과 박사 (genkjh@hanyang.ac.kr)

**** 정회원 · 교신저자 · 한양대학교 건설환경공학과 교수 (Corresponding Author · Hanyang University · jooypark@hanyang.ac.kr)

Received October 7, 2013/ revised January 9, 2014/ accepted February 18, 2014

다. 게다가 40mM의 sodium dodecyl surfate (SDS)의 농도가 주입될 경우, SDS의 scavenger 영향 때문에 TPH 정화에 악영향을 주었다. 토양 고유의 구성성분 및 전극액 농도가 동전기-펜톤 공정의 전기화학적 현상 및 전기삼투유량, 오염물질 정화에 매우 큰 영향을 주는 인자로 판명되었다.

검색어 : 토양 오염, 중금속, 총 석유 탄화수소(TPH), 동전기(EK), 펜톤 산화

1. 서론

수많은 산업현장 주변 토양에서의 중금속과 총 석유 탄화수소 (Total Petroleum Hydrocarbon, TPH) 오염은 최근까지도 진행되고 있는 문제 중 하나이다. 폐기물의 무분별한 처리와 유출사고 등으로 인한 토양 내 중금속, TPH 오염은 농업과 산업 활동에 심각한 문제를 일으킨다. 또한 중금속과 TPH로 오염된 토양은 주변 하천이나 지하수로 흘러들어가 2차 오염을 유발할 위험성을 지니고 있으며, 자연적으로 정화되기 어려운 특성을 지니고 있다. 이러한 위해성 때문에 국내 토양환경보전법에 규정하는 위해성 평가 항목은 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 납, 6가 크롬, 아연, 니켈의 8종으로 규정되는 중금속류와 유기화합물의 TPH이며, 중금속과 TPH에 대한 사회적 관심이 증대되면서 엄격하게 규제되고 있는 현실이다.

중금속과 TPH로 오염된 토양을 정화하기 위한 토양 증기추출법 (SVE), 고정화/안정화(S/S), 세척공법(soil flushing), 공기분사법 (air sparging) 등 많은 정화 기법이 개발되고 있지만, ex-situ 정화 공법의 경우 오염된 지반을 굴착하여 정화하므로 비용이 크고, 도심지나 산업 현장에 적합하지 않은 단점을 지니고 있으며, in-situ 중 토양세척기법은 투수계수가 낮은 토양에서 정화 비용과 비효율성이 매우 큰 것으로 평가되고 있다(Al-Hamdan and Reddy, 2008). 이에 따라 최근 기존의 처리방법의 제한성을 극복하기 위한 기법으로 in-situ 동전기 정화 공법에 관련된 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이 공법은 유발된 전위의 결과에 의해 오염물질의 이동이 발생되기 때문에 토양 고유의 투수계수 크기에 관계없이 오염물을 정화할 수 있는 장점이 있으며(Kaya and Yukselen, 2005), 초기 투자비용이 적게 들고 설비의 소규모화 등 장점이 있다. 토양 내 중금속을 제거하기 위한 동전기 주된 기작은 인가된 전압에 따른 이온이동(Ionic Migration) 및 간극수의 흐름인 전기삼투(Electroosmosis : EO) 등의 현상에 의해서 제거된다. 그러나 동전기를 단독으로 이용할 경우 토양에 흡착성이 큰 오염물질의 제거가 어려울 뿐만 아니라, 물에 용해되지 않는 소수성 유기물의 처리가 불가능하다. 이러한 단점을 극복하기 위한 방안으로, 화학적 산화 방법인 펜톤과의 복합 공정이 연구되고 있으며(Tsai et al., 2010), 동전기-펜톤 공정에서 전극액으로 공급된 H₂O₂가 토양 내 존재하는 Fe²⁺ 혹은 다른 전이 원소에 의해 분해되어 수산화 라디칼(OH[•])을 발생하게 된다(Watts and Dilly, 1996).



펜톤 유사 반응에 의해 발생된 수산화 라디칼은 토양 내 존재하는 대부분의 유기 오염물과 반응하는 비선택적인 산화제이며, 이를 활용하여 소수성 유기물인 TPH의 정화가 가능하다. 본 공법은 H₂O₂가 고농도로 사용되었음에도 불구하고 중금속과 TPH가 동시에 오염된 토양을 처리하기에 적합하기 때문에 다른 공정보다 비교우위에 있다. 또한, 토양 내 존재하는 전위극속을 활용하므로, 타 공법에 비해 산화-환원 반응을 촉매하기 위한 물질의 주입이 추가적으로 필요하지 않다는 장점이 존재한다. 일반적으로 음이온 계면활성제(sodium dodecyl sulfate, SDS)는 생물 분해성 및 토양 표면에 흡착되는 정도가 낮기 때문에 중금속 및 유기오염물질로 오염된 토양을 세정하는데 이용된다. 이러한 SDS의 장점과 동전기-펜톤을 조합하여 복합적인 오염물질의 정화 효율을 상승시키기 위한 하이브리드 토양정화가 연구되고 있다(Kim et al., 1999, Giannis et al., 2007).

본 연구에서는 토양 고유의 구성성분 형태의 차이에 의한 오염물질 정화 특성 차이와 전극액 농도차를 이용하여 펜톤 산화와 토양 세정으로 보강된 동전기-펜톤 공정의 토양 내 중금속 및 TPH의 전기화학적 정화 효율을 확인하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 동전기 실험기 및 실험 방법

실험에 사용된 반응기는 사각형 이크릴로 제작되었으며, 셀의 가로는 5cm이며 세로가 30cm, 깊이가 5cm이며, 토양을 500cm³의 용량으로 담을 수 있도록 제작하였다. 이 반응기는 Fig. 1과 같이, 크게 2개의 전극수조와 토양 cell 그리고 양극(anode), 음극(cathode)의 외부 저수조 이루어져 있다. 주전극이 산화되는 것을 방지하기 위하여 흑연(graphite) 재질이 사용되었으며, 물의 전기분해로 인해 양극에서 생성되는 H⁺이 토양으로 이동할 수 있도록 다공질 판을 정량여과지(SB, advantec)로 감싼 후 토양 샘플 끝에 배치하였다. 그리고 시간대별 전압과 전류를 측정하기 위해 반응기 상부의 구멍을 통해 5개의 백금 코팅된 외부 구리 전극을 삽입하였다. 또한 각각의 내부 전극수조는 저수조와 튜빙으로 연결하여 연동펌프(Easy-load[®] II, Cole-Parmer Instrument Co.)에 의해 전극액이 순환되도록 설계하였으며, 전압경사에 의해 유체의 흐름이 발생하

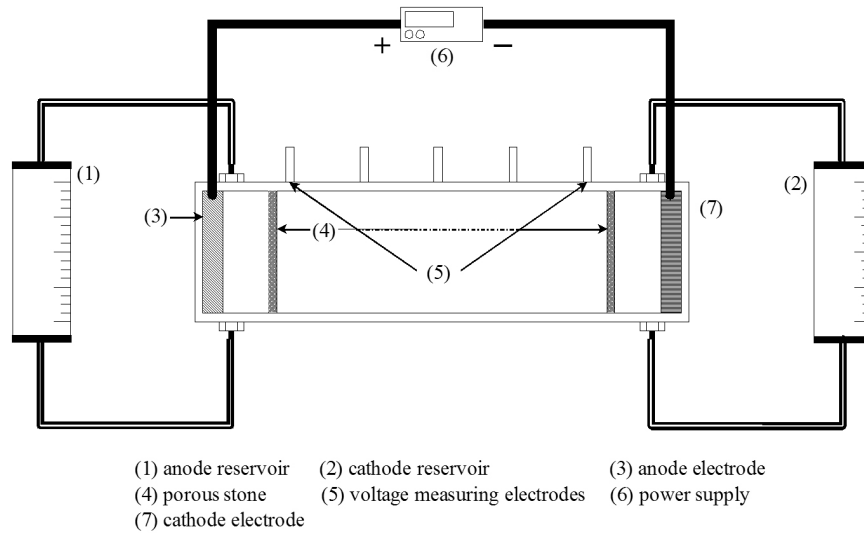


Fig. 1. Schematic Diagram of the Experimental Reactor

Table 1. Chemical and Physical Characteristics of the Soils

Parameter	Artificial soil	Yong-San soil
Classification according to particle size	sand : 64.12%	sand : 76.84%
	silt : 27.24%	silt : 15.08%
	clay : 8.64%	clay : 8.08%
Cation exchange capacity (CEC) (meq/100g)	11.67	10.14
Organic carbon content (%)	0.19	5.72
Initial pH of soil (100%, water-solid)	7.81	8.83

므로 각각의 용량은 410mL(anode), 245mL(cathode) 선정하였다. 직류 전원 공급기(DC power supply, XG600-1.4, Sorensen)를 이용하여 반응기에 40V의 전압을 인가하였다. 실험은 상온에서 수행되었으며, 모든 물은 특별한 언급이 없는 이상 deionized water가 사용되었다.

2.2 실험재료 및 시약

본 연구에서 실험한 토양은 인공 오염토양 및 서울 용산 역사 내 위치한 철도정비창 부지에서 채취한 토양이다. 토양 구성성분에 따른 동전기-펜톤 정화 특성을 확인하기 위해 사용된 인공 오염토양은 윤활유 오일(GS turbine oil), Zinc, Lead standard solution (SHOWA)을 활용하여 TPH의 초기 농도는 4,000mg/kg, 납 1,000 mg/kg, 아연 2,800mg/kg이 되도록 제조하였다. 또한 실험에 사용된 현장 토양의 주요 특성으로 TPH는 4,000mg/kg, 납 160mg/kg, 아연 130mg/kg의 농도로 오염되어 있다. 중금속 및 TPH 오염의 원인은 폐기물 매립 또는 기관차 운행과정에서 레일과 차륜의 마찰에 의한 마모 등에 의해 발생되며 TPH 오염은 급유 및 저장시설

에서의 디젤유 유출과 시설관리 과정에서 사용된 중유(윤활유, 그리스 등)의 유출로 의해 발생한 것으로 추정되고 있다. 균일한 입径의 토사를 사용하기 위하여, 채취된 토양을 20번체(850 μ m)로 체가름 후 사용하였으며, 두 가지 토양의 함수비를 동일하게 하기 위하여 토양 건조 후 30%의 함수비로 조절하여 실험하였다. 토양의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타냈으며, 연속추출을 통한 토양의 구성성분을 Tessier법에 의해 분석하여 Table 2에 제시하였다 (Tessier et al., 1979). 연속추출법을 통해 분석된 탄산염 및 철산화물 광물 등의 함량에 따른 전기화학적인 동전기-펜톤 정화 효율에 미치는 영향에 대해 조사하고자 한다.

Table 3과 같이 인공적으로 오염시킨 토양과 용산 토양에 전극액 농도 차이에 따른 정화 특성을 파악하기 위해 H₂O₂ (>99.0%, Dae Jung)와 SDS (>99.0%, ACS reagent, Sigma-Aldrich) 그리고 NaOH (>93.0%, SHOWA)가 사용되었다. 양극 전극액의 경우 10, 20%의 H₂O₂와 20, 40mM의 SDS를 이용하였으며, 음극 전극액의 경우 20mM NaOH 2개와 20, 40mM의 SDS로 각각 2개씩 준비하였다.

Table 2. Distribution of the Different Calcium, Iron and Manganese Fraction in the Soils According to the Tessier Method

Fraction	Artificial soil (mg/kg)			Yong-San soil (mg/kg)		
	Ca	Fe	Mn	Ca	Fe	Mn
Exchangeable	2110	0.03	3	2916	0.561	7.3
Carbonates bound	265	0.05	0.7	1057	1.004	4.3
Fe-Mn Oxides bound	103.6	825.8	339.4	27740	5038	358.6
Organic matter bound	47	72	61.6	1472.4	501.6	39.8
Residual	68.6	31047.88	123.2	937.3	17100	138.6
Total	2594.2	31945.76	527.9	34122.7	22641.165	548.6

Table 3. Outline of Experimental Program of Changes in Concentration of Chemical Reagents

Parameter	Artificial soil	Yong-San 1	Yong-San 2
Anolyte variable	H ₂ O ₂ (10%) SDS (20 mM)	H ₂ O ₂ (10%) SDS (20 mM)	H ₂ O ₂ (20%) SDS (40 mM)
Catholyte variable	NaOH (20 mM) SDS (20 mM)	NaOH (20 mM) SDS (20 mM)	NaOH (20 mM) SDS (40 mM)

2.3 분석방법

실험이 진행되는 동안 토양 내의 전류, 전기삼투유량, 양극, 음극의 pH를 6시간 단위로 하루에 2번 측정하였으며, 각각의 실험은 190시간 동안 진행되었다. 모든 실험이 끝난 후 위치별 오염물질의 변화를 확인하기 위해 토양 샘플을 반응기 내 8등분하여 채취하고, 각 부분의 샘플을 혼합하여 주었다. 이렇게 준비된 8개의 샘플의 pH와 함수비 그리고 중금속과 TPH의 농도를 측정하였다. 토양의 pH는 토양오염공정시험기준(환경부, 2009)의 수소이온농도-유리전극법(pH-glass electrode method)에 의거하여 5g의 토양을 채취하여 50mL 메스플라스크에 넣은 후 물을 표선까지 채워 pH meter (Orion 8156BNUWP, USA)를 이용하여 측정하였다. 그리고 중금속을 측정하기 위하여 토양오염공정시험기준(Ministry of Environment, 2009)의 원자흡수분광광도법(atomic absorption spectrophotometry)에 따라 토양 샘플 3g을 conical tube에 옮긴 후 HCl, HNO₃ (matsunoen chemicals LTD., Japan, harmful metal analysis)을 각각 21mL과 7mL 첨가한 뒤 2시간 동안 정치하고 이후 80°C로 다시 2시간 동안 가열한 후 냉각한다. 냉각 후 20분 동안 원심분리기로 3,000rpm으로 원심 분리한 후 상등액을 여과지(No.40, Whatman)로 여과하여 100mL 메스플라스크에 표선까지 물을 채워 원자흡수분광기(AAS vario 6, analytikjena)로 분석하였다. 그리고 TPH를 분석하기 위하여 토양오염공정시험기준(Ministry of Environment, 2009)의 초음파추출법에 따라 토양 샘플 2g을 conical tube에 옮긴 후 시료가 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨(>98.5%, Samchun)을 넣고, 3:1의 dichloromethane : methanol 용매 20mL를 첨가한 후 이 tube를 60분 동안 초음파 세척기(Branson 5510)를 사용하여 초음파 추출

하였다. 추출 후 상등액을 0.45µm membrane filter로 여과 후 추출액 5µL를 마이크로실린지로 GC-FID (Agilent Technologies, 6890N, USA)에 주입하여 크로마토그램을 기록하여, 노말알칸 표준액(C₈~C₄₀)의 체류시간(retention times)에 해당하는 피크의 범위를 통해 TPH의 함량과 피크의 총면적과의 관계선을 통해 산출하였다. GC Column (Agilent Technologies, USA)은 길이 30m, 내경 0.250mm, film 두께가 0.25µm인 capillary column (HP-5)를 사용하여 실험하였으며, 주입구 온도는 280°C, 검출기 온도는 310°C로 유지하였다. 운반 기체는 질소(N₂)로 유속은 2.0 mL/min으로 설정하였다.

3. 결과

3.1 전류의 변화

두 가지의 전극액 농도에 대하여, 인공적으로 중금속과 TPH를 오염시킨 토양과 용산 철도정비창 부지에서 채취한 토양을 사용하여 총 3가지 실험 조건에서의 시간에 따른 전류의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험에서는 인가전압 40V가 되도록 실험하였으며, 인공적으로 오염시킨 토양의 경우 실험시작 후 5시간 이내에 전류가 최고점인 36mA까지 가파르게 상승하였다. 그 이유는 인가된 전압에 의해 쉽게 해리될 수 있는 중금속 농도가 높으므로 토양 내 간극수의 이온 농도가 급격하게 증가하여 전기전도도가 상승되었기 때문이다(Lockhart, 1982). 그러므로 전류의 발생 경향은 H₂O가 양극으로부터 전기분해 되면서 발생된 H⁺ 이온이 시료 안으로 이동함에 따라 중금속이 탈착되어 간극수의 이온 농도가 증가하였다고 판단된다. 70시간이 경과된 후에는 6.5mA까지 전류

가 감소한 후 거의 일정한 상태를 유지하였다. 이는 양극의 산전선과 음극의 염기전선이 충돌하면서 중성화되어 전류가 감소하였으며 (Sah and Chen, 1998), 중금속 이온 오염물이 고형의 수산화물 형태로 형성, 침전, 흡착 등에 의해 이온이 제거됨에 따라 전도도가 감소하였기 때문이다(Hamed et al., 1991).

토양 구성성분 차이의 실험 Artificial soil과 Yong-San 1의 전류를 비교한 결과(Fig. 2) 토양으로부터 해리되는 이온성 물질의

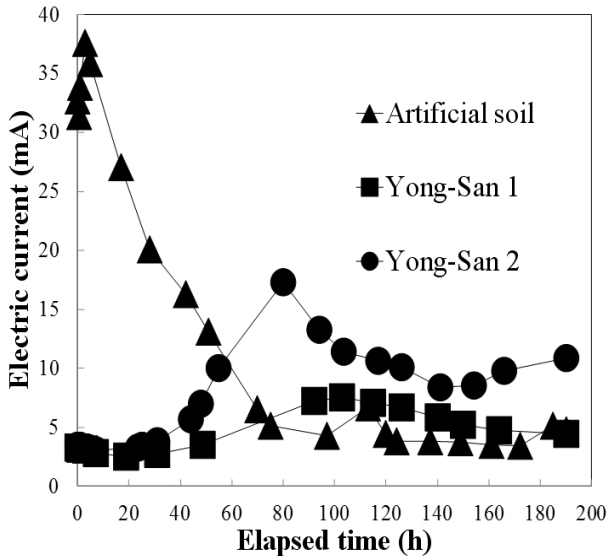


Fig. 2. Electrical Current Corresponding to the Elapsed Times in Accordance with the Concentrations of Chemical Reagents and the Properties of Soil

차이가 영향을 끼치는 것으로 보인다. 인공적으로 오염시킨 토양의 경우 쉽게 탈착 가능한 중금속의 용해로 인해 이온 농도가 높아져 전기전도도가 상승되므로 초기 전류가 가파르게 상승한 것으로 판단된다(Lockhart, 1982). 이에 반해, 용산 토양의 경우 장기간의 흡착기간으로 인해 중금속의 이온화가 쉽게 되지 않아 전류의 상승 폭이 작은 것으로 파악된다.

전극액 농도 차이에 의한 전류의 변화를 실험한 Yong-San 1과 Yong-San 2를 비교해 볼 때, 토양의 전도도는 전극액 용액의 농도에 의해 지배되는 것을 확인하였다(Shang et al., 1994). H₂O₂와 SDS의 농도가 높을수록 간극수에서 발생하는 이온 종들의 농도가 높아지므로 전류가 크게 발생하는 것으로 판단된다. Kim et al. (2006)에 의해 수행된 동전기-펄스 공정 연구에서 전극액 농도 증가에 의해 전류가 상승된다고 보고되었으며, 본 연구에서도 H₂O₂와 SDS의 농도가 증가됨으로써 전극수조 및 토양 내에서의 이온 증가로 전기전도도가 상승되는 현상을 확인하였다.

3.2 토양 위치별 pH 변화 및 전기삼투유량

전극액 농도 및 토양 구성성분에 따라 토양 위치별 pH의 분포를 Fig. 3(a)에 나타내었다. Gee (2001) 등은 토양의 산 완충능력이 토양의 함유된 Ca 함유량에 비례함을 제시하였다. Table 2에 제시된 비와 같이, Ca 함유량이 가장 적은 인공 토양의 경우 산 완충능력이 상당히 떨어지므로 전기분해에 의해 발생된 H⁺에 의해 산성화가 가속되었다. 그리고 산전선의 이동속도가 염기전선에 비해 1.8배 높으므로(Acar and Alshawabkeh, 1993), 토양은 전체적으로 산성

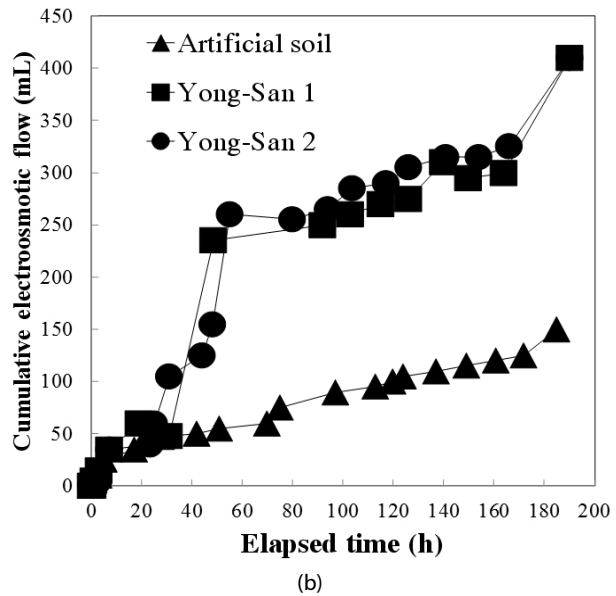
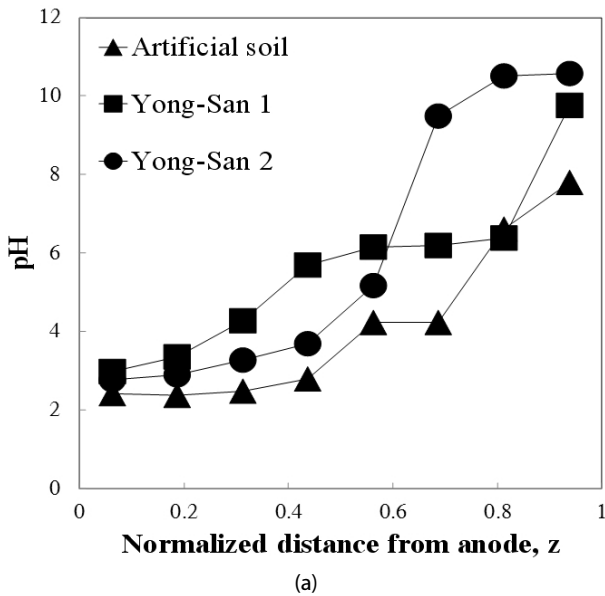


Fig. 3. Distribution of pH in the Soil After Tests Depending on the Concentration of Chemical Reagents and the Components of Soils (a) and Cumulative Volume of Electro-Osmotic Flow Versus Elapsed Times (b)

화를 띄게 되었다. 또한, 80시간 이후에 전류의 급격한 감소로 인해 OH⁻이온의 발생량이 용산토양의 실험에 비해 상대적으로 낮게 발생되었다. 그 결과 음극 근처의 pH가 낮아진 것으로 추정된다.

Fig. 2와 같이 용산 토양에 주입되는 H₂O₂와 SDS의 농도를 증가시킨 실험 Yong-San 2의 전류가 20시간부터 실험 종료까지 Yong-San 1의 전류보다 높게 발생되어 그 결과, 양극 및 음극 저수조에서 물의 전기분해로 인해 발생된 H⁺과 OH⁻ 이온의 증가가 유발되었다. 이때 발생된 이온들은 이온이동 현상에 의해 H⁺는 양극 부근 토양으로 OH⁻은 음극 부근 토양 시료에 유입이 발생한다. 높은 전류의 전기분해로 인해 토양 시료의 pH 분포에 영향을 준 것으로 판단된다. 그러므로 토양 시료 안에서의 pH 분포는 z=0-0.6의 토양 pH가 감소하였으며, z=0.6-1의 토양 pH가 상승하였다. 위 실험을 통해 물의 이동이 원활하지 않은 토양에서 전기분해로 인한 이온 농도의 차이는 토양 내 pH 분포에 주요한 역할을 하는 것을 확인하였다.

Fig. 3(b)는 전극액 농도, 토양 구성성분의 차이 등에 의해 전기삼투 유체의 흐름의 변화를 측정하였다. 전압경사에 의해 토양에서 유발되는 활동에는 전기삼투 흐름에 의한 간극수의 이동이 있다 (Hamed et al., 1991). 190시간 내에 Yong-San 1, 2의 유출수의 양은 동일하게 410mL였으며, Artificial soil은 가장 적은 150mL가 발생하였다.

일반적으로 전기삼투유량은 전기삼투 투수계수($m^2 V^{-1} s^{-1}$)의 제타포텐셜(V)에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 또한 Yong

and Ohtsubo (1987)의 선행 연구에 따르면 제타 포텐셜(V)은 토양의 pH 분포와 종류에 의해 결정되며, 낮은 pH에서 일반적으로 제타포텐셜이 증가하였다. 또한 제타포텐셜의 증가는 전기삼투 투수계수의 감소를 초래한다. Eq. (2)의 k_e 는 전기삼투 투수계수, ζ 는 제타 포텐셜(V), ϵ 은 진공 상태의 유전율($8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), n 은 토양의 유효 간극률, η 는 용액의 점성계수이다.

$$k_e = -\frac{\zeta \epsilon}{\eta} n \quad (2)$$

따라서 인공적으로 오염시킨 토양의 낮은 산 완충 능력과 높은 전류 발생으로 인하여 토양의 pH가 가장 낮게 분포되어 전기삼투유량이 적게 발생한 것으로 판단된다. 이와 반대로, 용산 토양의 높은 산 완충 능력으로 인해 토양의 pH가 높게 분포되어 전기삼투유량의 발생이 크게 나타났다.

Yong-San 1과 Yong-San 2의 실험을 비교한 결과 전류 그리고 전극액 농도의 차이에도 불구하고, 발생하는 전기삼투유량의 차이는 미미한 것을 확인하였다. 높은 Ca 산화물로 인한 용산 토양의 산에 대한 완충능이 크기 때문에, 전극액 농도에 따른 전기삼투유량의 차이가 적게 발생한 것으로 판단된다.

3.3 동전기-펜톤 공정 실험 종료 후 중금속 정화 효과

인가전압에 따른 이온이동(ionic migration) 및 전기삼투(electroosmosis) 등의 복합작용으로 발생하는 토양 내의 중금속(Pb²⁺, Zn²⁺) 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 전극액 농도 및

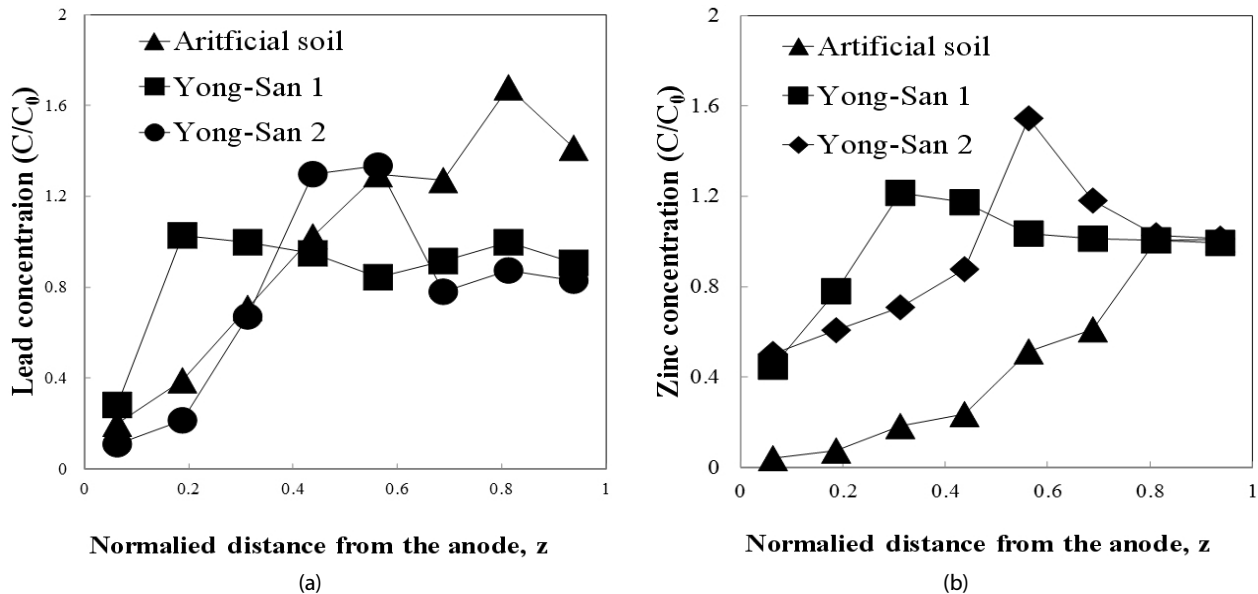


Fig. 4. The Comparison of Different Distribution of Pb²⁺ (a) and Zn²⁺ (b) in the Soils After the Tests of Different Conditions for Efficiency Enhancement of EK-fenton Process

토양 구성성분에 따른 위치별 중금속 농도 변화가 발생하였다. 인공적으로 오염시킨 경우, 용산 토양보다 양극 부근에서 제거가 높게 발생하였으며, 중금속의 이동이 $z=0.8$ 영역까지 더 크게 발생하였다. 이러한 현상이 일어날 수 있는 원인은 Artificial soil의 경우 Yong-san 1, 2보다 중금속이 흡착된 기간이 짧아 쉽게 해리되기 쉬운 상태로 존재하였으며, 토양의 낮은 산 완충능력으로 산성화가 가속화되어 중금속이 쉽게 탈착된 것으로 판단된다.

고농도의 H_2O_2 와 SDS가 주입된 Yong-San 2의 경우 Yong-San 1에 비해 높은 전류가 발생되어 더 낮은 토양의 pH를 유지하여 토양의 산성화를 증가시키게 되었다. 이로 인해, 중금속의 탈착 효율이 증가하였으며, $z=0.5$ 영역까지 중금속의 이동이 가속되었다. 또한 고농도의 SDS를 이용하여 중금속의 유동성 및 용해도를 상승시킨 것으로 판단된다. Acar and Alshwabkeh (1993) 등에

의해 pH가 높은 음극(cathode) 부근에서의 염기성화는 중금속 오염물의 수착(sorption)을 일으켜 침전이 발생한다는 것을 제시하였다. 본 연구에서도 pH가 약 5인 지점을 지나면서 중금속 오염물의 침전이 발생하였다. 염기성 부근의 pH 조절 등 추가적인 대책을 통한 중금속의 침전을 예방하는 추가적인 연구를 수행할 필요가 있다.

3.4 동전가펜톤 공정 실험 종료 후 H_2O_2 분포 및 TPH의 산화 처리 효과

Fig. 5는 SDS를 활용한 세정법과 펜톤 산화로 강화된 동전기 공정의 TPH 처리 모식도이다. 우선 양극으로부터 주입된 H_2O_2 에 의해 양극 근처에서의 TPH의 펜톤 산화 처리 지역을 형성한다. 또한 소수성인 TPH의 용해도와 유동성을 증가시키기 위해 양극

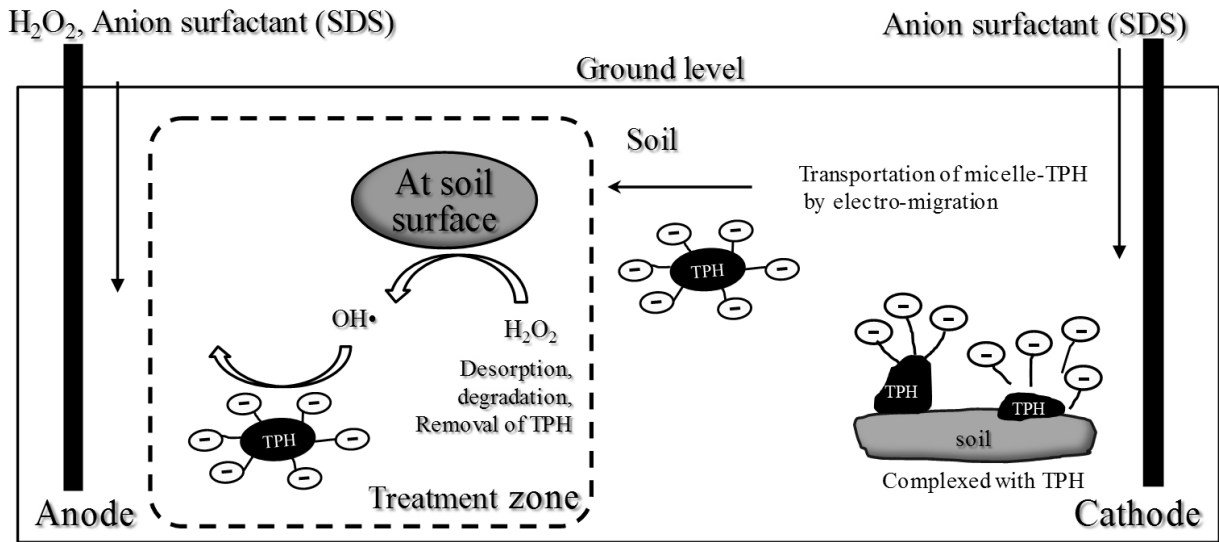


Fig. 5. Schematic Diagram of TPH Remediation of the Electrokinetic-Fenton Process Catalyzed by Minerals in the Subsurface

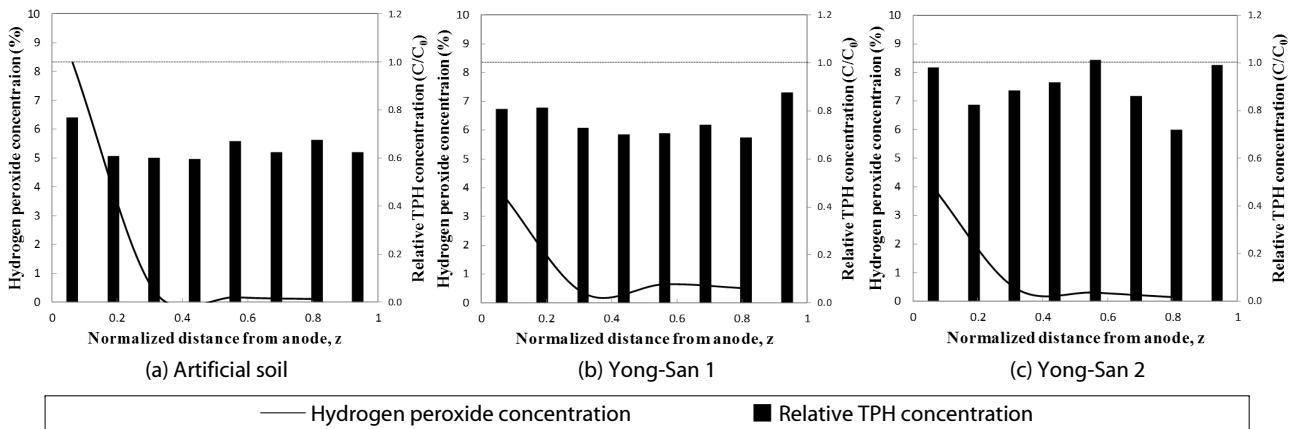


Fig. 6. The Graphical Representation of Enhanced EK-Fenton Process, Showing the Comparison of Hydrogen Peroxide and TPH Distribution with Different Concentrations of Chemical Reagents and Types of Soils

및 음극에 SDS를 주입하였다. Kim et al. (2007)의 연구에 의하면 양극에만 H₂O₂, SDS를 주입한 실험에서 음극 부근의 유기 오염물질 정화가 균질하게 이루어지지 않았다. 하지만 본 연구에서는 추가적으로 음극에 주입된 SDS를 통해 음극부근의 미셀-TPH가 이온 이동 현상에 의해 양극부근의 펜톤 산화 처리 지역으로 이동하여 균질하게 제거될 것을 기대하였다.

실험 종료 후 토양 내부의 H₂O₂ 분포 및 TPH 정화 효과를 Fig. 6에 나타내었다. Artificial soil의 TPH 전체 제거효율은 35%이며, 기대한 바와 같이 음극에 주입된 SDS에 의해 균질하게 TPH가 제거 된 것을 확인하였다. 하지만 동일한 전극액의 농도로 실험한 Yong-San 1에서 TPH의 정화 효율이 24%로 낮게 나타났다. 이 현상은 다음의 3가지 원인으로 설명할 수 있다. 첫 번째로 H₂O₂의 주입효과에 따른 영향이다. 기존 연구에 의하면 H₂O₂의 효과적인 주입이 유기오염원의 처리에 긍정적인 영향을 미쳤다. H₂O₂의 주입은 토양의 산 환원능력에 크게 영향을 받으며 동일하게 10%의 H₂O₂를 주입한 인공토양과 용산 토양의 실험에서 분포가 다르게 나타났다. pH가 높을 경우 H₂O₂가 빠르게 분해되기 때문에 (Schumb, 1955), 용산토양의 높은 산 환원능력으로 인해 토양의 pH가 높게 유지되어 분해가 빠르게 발생하였다. 두 번째로는 유기탄소 함량(Organic carbon content)의 영향이다. 용산 토양의 유기탄소 함량이 5.72로 인공토양의 0.19에 비해 과다하게 존재하여 수산화 라디칼에 의한 TPH의 산화 효율이 떨어진 것으로 판단된다.

20% H₂O₂와 40 mM SDS가 주입된 Yong-San 2의 경우가 10% H₂O₂와 20 mM SDS가 주입된 Yong-San 1에 비해 TPH의 정화효율이 떨어지는 10%로 나타났다. 이는 고농도의 SDS의 주입은 펜톤 산화에 의한 TPH 정화에 부정적인 영향을 끼침을 의미한다. 즉, 펜톤 유사 반응에 의해 생성된 수산화 라디칼의 비선택적 산화제 특성 때문에 SDS를 산화시켜 SDS가 Scavenger 역할을 해서 TPH의 산화가 감소했기 때문에 정화효율이 떨어진 것으로 판단된다. 따라서 동전기-펜톤 공정이 토양의 구성성분 및 산 환원능력에 따라 크게 영향 받으며 향후 연구 및 실제 적용에 있어서 SDS의 최적 농도 도출을 중요하게 고려해야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 중금속과 TPH로 동시에 이루어진 복합오염 토양을 펜톤 산화와 토양 세정으로 보강된 동전기 공법으로 정화시 전극액 농도와 토양 구성성분에 따른 영향을 평가해 보았다. 그리고 이 새로운 시스템을 통해 TPH의 균질한 처리 및 중금속 동시처리의 가능성을 평가하였다. 양극으로부터 주입된 H₂O₂에 의해 펜톤 산화 처리 지역을 형성한 후, SDS를 통한 유기오염원의 용해도와 유동성을 증가시켰다. 또한 음극으로부터 주입된 SDS를 통해 음극

부근의 TPH와 결합 후 이온 이동 현상에 의해 펜톤 산화 처리 지역으로 이동하여 균질하게 제거하는 시스템의 가능성을 제시하였다. 또한 토양에 포함된 Ca, Fe 산화물 및 유기탄소 함량 등이 동전기-펜톤 공정에 있어서 전류, 전기삼투유량 및 중금속과 TPH의 정화에 매우 큰 영향을 주는 인자로 판명되었다. 이에 따라 용산토양의 낮은 Fe 산화물 함량, 높은 Ca 산화물로 인한 높은 산 환원능력과 높은 유기탄소 함량 때문에 TPH의 처리 효과가 낮게 나타났다. 이에 비하여 인공적으로 오염시킨 토양은 오염물질이 쉽게 이온화되어 큰 전류가 발생됨으로써 중금속의 이동이 용산토양에 비해 크게 발생되었다. 또한 고농도의 전극액을 주입할 경우 높은 전류로 인해 중금속의 이동이 활발해진 것을 확인하였다. 그리고 높은 Fe 산화물 함량, 낮은 산 환원능력 그리고 낮은 유기탄소 함량으로 인해 펜톤 산화에 의한 TPH의 처리가 용산토양에 비해 크게 발생하였다.

최종적으로 이러한 결과들은 토양의 Fe, Ca 산화물의 구성성분과 고유의 물리·화학적 특성으로 인한 전기삼투 흐름, 전류 및 중금속 이동의 차이와 H₂O₂의 유기 오염원 산화에 큰 영향을 미치는 것을 알게 되었다.

감사의 글

본 연구는 복합오염녹색연구단의 ‘The GAIA Project’(과제번호 : 2012000550002)의 지원을 받아 시행된 것으로, 이에 감사드립니다.

References

- Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. (1993). “Principles of electrokinetic remediation.” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, No. 13, pp. 2638-2647.
- Al-Hamdan, A. Z. and Reddy, K. R. (2008). “Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation.” *Chemosphere*, Vol. 71, No. 5, pp. 860-871.
- 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.*, Vol. 16, No. 9-10, pp. 1193-1199.
- Giannis, A., Gidarakos, E. and Skouta, A. (2007). “Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil.” *Desalination*, Vol. 211, No. 1-3, pp. 249-260.
- Hamed, J., Acar, Y. B. and Gale, R. J. (1991). “Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics.” *J. Geotech. Engrg.*, Vol. 117, No. 2, pp. 240-271.
- Kaya, A. and Yukselen, Y. (2005). “Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation.” *J.*

- Hazard. Mater.*, Vol. 120, No. 1-3, pp. 119-126.
- Kim, J. and Lee, K. (1999). "Effects of electric field directions on surfactant enhanced electrokinetic remediation of diesel-contaminated sand column." *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 34, No. 4, pp. 863-877.
- Kim, J. H., Han, S. J., Kim, S. S. and Yang, J. W. (2006). "Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process." *Chemosphere*, Vol. 63, No. 10, pp. 1667-1676.
- Kim, J. J., Kim, S. S. and Yang, J. W. (2007). "Role of stabilizers for treatment of clayey soil contaminated with phenanthrene through electrokinetic-Fenton process—Some experimental evidences." *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 1663-1670.
- Lockhart, N. C. (1982). "Electro-osmotic dewatering of clay-III. Influence of clay type, exchangeable cations and electrode materials." *Colloid and Surface*, Vol. 6, No. 3, pp. 253-269.
- Ministry of Environment (2009). "Soil environment conservation act." (in Korean).
- Sah, J. G. and Chen, J. Y. (1998). "Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 58, No. 1-3, pp. 301-315.
- Schumb, W. C., Satterfield, C. N. and Wentworth, R. L. (1955). "Hydrogen peroxide." *J. Franklin. I.*, Vol. 261, No. 3, p. 380.
- Shang, J. Q., Lo, K. Y. and Quigley, R. M. (1994). "Quantitative determination of potential distribution in stern-gouy double-layer model." *Can. Geotech. J.*, Vol. 31, No. 5, pp. 624-636.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." *Anal. Chem.*, Vol. 51, No. 7, pp. 844-851.
- 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.*, Vol. 380, No. 1-2, pp. 4-13.
- Watts, R. J. and Dilly, S. E. (1996). "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 51, No. 1-3, pp. 209-224.
- Yong, R. N. and Ohtsubo, M. (1987). "Interparticle action and rheology of kaolinite-amorphous iron hydroxide(ferrihydrate) complexes." *Appl. Clay Science*, Vol. 2, No. 1, pp. 63-81.