

ORIGINAL ARTICLE

셀레늄으로 개질된 영가철을 이용한 과황산 활성화 속도 조절 및 활성종 전달을 향상에 관한 연구

권희원 · 박해성 · 황인성¹⁾ · 김정진²⁾ · 김영훈*

국립안동대학교 환경공학과, ¹⁾부산대학교 토목환경공학과, ²⁾국립안동대학교 지구환경과학과

Control of Persulfate Activation Rate and Improvement of Active Species Transfer Rate Using Selenium-modified ZVI

Hee-won Kwon, Hae-Seong Park, In-seong Hwang¹⁾, Jeong-Jin Kim²⁾, Young-Hun Kim*

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

¹⁾Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

²⁾Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 36729, Korea

Abstract

The advanced oxidation treatment using persulfate and zero-valent iron (ZVI) has been evaluated as a very effective technology for remediation of soil and groundwater contamination. However, the high rate of the initial reaction of persulfate with ZVI causes over-consumption of an injected persulfate, and the excessively generated active species show a low transfer rate to the target pollutant. In this study, ZVI was modified using selenium with very low reactivity in the water environment with the aim of controlling the persulfate activation rate by controlling the reactivity of ZVI. Selenium-modified ZVI (Se/ZVI) was confirmed to have a selenium coating on the surface through SEM/EDS analysis, and low reductive reactivity to trichloroethylene (TCE) was observed. As a result of inducing the persulfate activation using the synthesized Se/ZVI, the persulfated consumption rate was greatly reduced, and the decomposition rate of the model contaminant, anisole, was also reduced in proportion. However, the final decomposition efficiency was rather increased, which seems to be the result of preventing persulfate over-consumption. This is because the transfer efficiency of the active species (SO₄-•) of persulfate to the target contaminant has been improved. Selenium on the surface of Se/ZVI was not significantly dissolved even under oxidation conditions by persulfate, and most of it was present in the form of Se/ZVI. It was confirmed that the persulfate activation rate could be controlled by controlling the reactivity of ZVI, which could greatly contribute to the improvement of the persulfate oxidation efficiency.

Key words : In-situ chemical oxidation, Persulfate, Zero-valent iron, Selenium, Modified

1. 서 론

산업의 고도화에 따라 다양한 화학물질이 개발, 생산되고 있으며 그 사용량이 지속적으로 증가되고 있다. 화

학물질 저장시설의 노후화 및 화학사고에 의한 환경매체의 유출은 심각한 환경 및 생태계 오염문제를 야기하며 방제 및 복원에 천문학적인 경제적, 사회적 비용이 소요된다. 토양 및 지하수 오염은 현장특이성이 높으며,

Received 19 December, 2022; Revised 6 January, 2023;

Accepted 11 January, 2023

*Corresponding author : Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

Phone : +82-54-820-5818

E-mail : youngkim@anu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. GC analytical condition

Target	Anisole	TCE
Column	HP-VOC (60 m X 0.32 mm, film 1.80 μ m)	HP-5 (30 m X 320 μ m, film 0.25 μ m)
Carrier gas	Nitrogen at 20 mL/min	Nitrogen at 20 mL/min
Oven	120 $^{\circ}$ C for 1 min 120-250 $^{\circ}$ C at 20 $^{\circ}$ C/min 250 $^{\circ}$ C for 2 min	70 $^{\circ}$ C for 1 min 70-140 $^{\circ}$ C at 20 $^{\circ}$ C/min 140 $^{\circ}$ C for 6 min
Injector	Split 5:1, 270 $^{\circ}$ C	Split 30:1, 150 $^{\circ}$ C
Detector	FID, 280 $^{\circ}$ C Nitrogen makeup gas	ECD, 280 $^{\circ}$ C Nitrogen makeup gas

오염물질의 확산 및 자연저감 효과를 기대하기 어렵다. 이에 토양·지하수 오염은 다른 환경매체와 비교하여 오염물질의 잔류성이 높은 특징을 가진다.

전세계적으로 지난 수십여년간 토양·지하수오염은 큰 환경문제로 대두되어 왔다. 최근까지도 많은 오염부지가 복원되었음에도 수천 곳 이상의 오염지역이 남아 있으며, 매년 수천 곳의 오염부지가 발생되고 있는 것으로 알려져 있다(Huling and Pivetz, 2006; Wuana and Okieimen, 2013; Ye et al., 2019). 지난 20여년간 선진국을 중심으로 다양한 토양·지하수오염 복원기술이 개발되어왔으나, 일부 오염지역 또는 오염물질에 대해서는 현재까지도 효과적인 처리가 이루어지지 않는 경우가 있다.

다양한 토양·지하수 오염복원기술 가운데 원위치화학적산화법(In-situ chemical oxidation, ISCO)은 산화제를 지중 오염구역으로 직접 주입하여 오염물질을 산화분해하는 기술로써 다양한 오염물질에 대하여 광범위하고 신속한 처리가 가능하다. ISCO는 선진국을 중심으로 다수의 연구 및 기술개발이 이루어져 왔으며, 미국의 경우 Superfund site를 통하여 많은 현장적용 사례를 찾을 수 있다(Huling and Pivetz, 2006). 우리나라와 같이 국토의 면적이 좁고 인구밀도가 높아 토지 이용도가 높은 경우에는 ISCO와 같은 적극적인 오염복원기술이 높은 효용성을 가질 수 있다.

ISCO에서 주요하게 사용되는 산화제로는 과망간산(MnO_4^-), 과산화수소(H_2O_2), 과황산($S_2O_8^{2-}$) 등이 있으며, 최근에는 고도처리가 가능한 과산화수소와 과황산의 적용이 일반적이다. 2000년대 이전에는 과산화수소와 2가철을 이용한 펜톤산화방법이 대부분의 오염부지에서 선택되어왔다. 다만 과산화수소를 산화제로 하는

경우 빠른 활성화 반응과 활성종인 수산화라디칼(OH^{\cdot})의 매우 짧은 수명으로 인하여 지중의 오염구역까지 주입과정에서 산화제가 과도하게 소모되는 문제를 나타내었다(Huling and Pivetz, 2006). 이에 활성화 속도를 조절하기 위하여 EDTA 등의 킬레이트제를 함께 주입하는 등의 방법이 활용되기도 하였다. 2000년대 이후 다수의 과황산 고도산화를 이용한 ISCO 연구가 이루어졌다. 과황산의 경우 지중환경에서 과산화수소에 비해 우수한 안정성을 보여주며, 활성종인 황산라디칼($SO_4^{\cdot-}$) 또한 수산화라디칼에 비해 보다 긴 수명을 가지므로 과소모 되는 산화제를 상당량 저감시킬 수 있다. 이는 ISCO의 산화제 소요량을 크게 저감시킬 수 있으며 관련 기술의 경제성을 크게 향상시킬 수 있다(Tsitonaki et al., 2010; Gong et al., 2016; Kwon et al., 2020).

과황산의 활성화 방법은 열, UV, 초음파, 전이금속 등 다양한 기술들이 존재하며, 토양 환경을 고려하면 전이금속을 이용한 활성화법이 가장 높은 현장적용성을 가진다. 최근 영가철(Zero-valent iron, ZVI)을 과황산 활성화제로 활용하는 다수의 연구가 보고되었으며, 이 경우 영가철은 2가철을 천천히 방출하는 원료물질로 활용된다. 다만 영가철을 사용하여 활성화 하는 경우에도 과황산 활성화에 따른 낮은 pH 환경이 조성되며, 이는 2가철의 용출속도를 크게 증가시키게 되므로 과황산의 초기 과소모를 유발하게 된다.

다수의 연구에서 황화철(FeS)를 이용하여 수은, 크롬 등의 중금속이나 TCE, PCE 등의 처리를 위한 환원성 물질로 활용하기 위한 연구가 수행되었다(Jeong and Hayes, 2007; Gong et al., 2016). ISCO 분야에서는 황(S)을 이용하여 개질된 영가철을 이용한 과황산

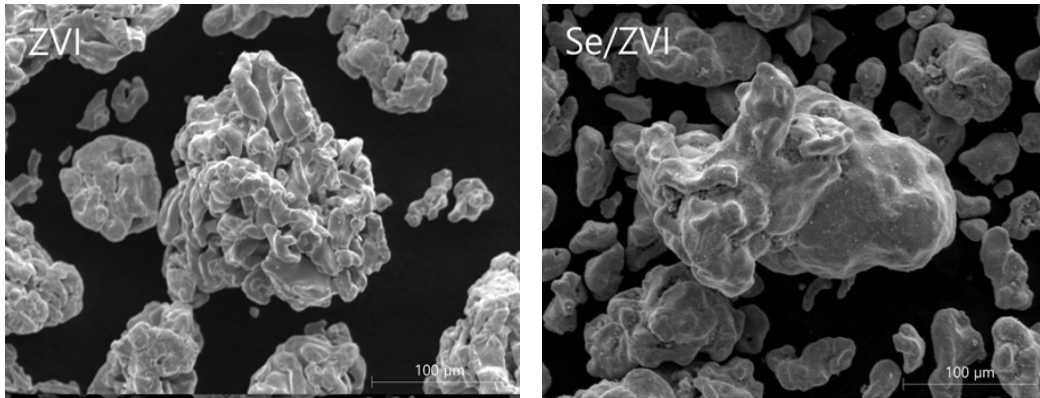


Fig. 1. Electron images of ZVI and Se/ZVI.

Table 2. EDS analysis result (Wt.%)

Element	ZVI	Se/ZVI
Fe	95.99	80.23
O	4.01	11.70
Se	0	8.07
Total	100	100

활성화 기술 연구가 수행되어 오고 있다. 영가철 표면을 보다 안정한 황화철(FeS)로 개질하여 개선된 과황산 처리효율이 보고된바 있다(Guo et al., 2020; Zeng et al., 2020). 과황산 활성화 반응에서 황화철은 영가철에 비해 철이온 용출량 낮게 나타났으며, 아울러 과황산 소모율도 낮게 보고되었다(Rayaroth et al., 2017).

셀레늄(Se)은 주기율표 16족에 속하는 원소로써 산소족 원소이다. 산소(O)나 황보다 반응성이 낮으며, 물이나 비산화성 산에 대하여 용해되지 않는 특성을 가진다. 지각에 0.05 mg/L 정도로 흔하게 분포하고 있는 비금속 원소이다. 셀레늄은 낮은 반응성과 독성으로 인하여 환경매체 중 제거기술 외에 활발하게 연구된 사례를 찾기 어렵다. 본 연구는 셀레늄의 낮은 반응성을 이용하여 영가철과 과황산과의 반응성을 제어하고자 하였으며, 셀레늄으로 영가철 표면을 개질하여 그 반응성을 평가하였다. 반응성을 조절하기 위하여 황과 산소도 고려되었으나, 반응해석 단계에서 광물학적 불명확성을 줄이기 위하여 셀레늄을 이용하였다. 과황산 활성화 반응을 평가하기 위하여 아니졸을 대상으로 분해실험을 수행하였다. 아니졸(Anisole)은 과황산에는 잘 분해되지 않으며 황산라디칼과 높은 반응성($k=4.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

을 가지므로(Buxton et al., 1988) 과황산 고도산화반응에서 활성화 반응특성을 분석하기에 적합하며, 활성종의 탐지물질(Probe compound)로 여러 연구에서 사용되고 있다(Teel et al., 2011). 셀레늄은 체내에 필수적인 미량 무기질이나 과량 노출되는 경우 독성이 발현될 수 있다. 이에 본 연구는 셀레늄으로 개질된 영가철(Se/ZVI)과 과황산의 반응속도를 분석하는 동시에 셀레늄의 거동을 추적하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

영가철은 일본의 Wako사로부터 구매하였으며 순도 99%, 입자크기 100 mesh 이하의 파우더 형태 시약을 구매하여 실험에 사용하였다. 셀레늄은 Sigma-Aldrich 사로부터 구매하였으며 가장 안정한 형태인 회색의 금속 셀레늄(Se^0)을 사용하였다. 분해대상 물질은 황산라디칼에 높은 반응성을 보이거나 과황산 및 영가철에 의해 잘 분해되지 않는 아니졸(99.7%, Sigma-Aldrich)을 고도산화분해 특성을 분석하기 위한 모델물질로 사용하였다.

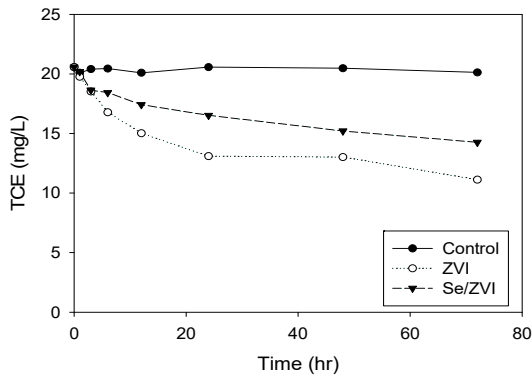


Fig. 2. Dechlorination of TCE by ZVI and Se/ZVI.

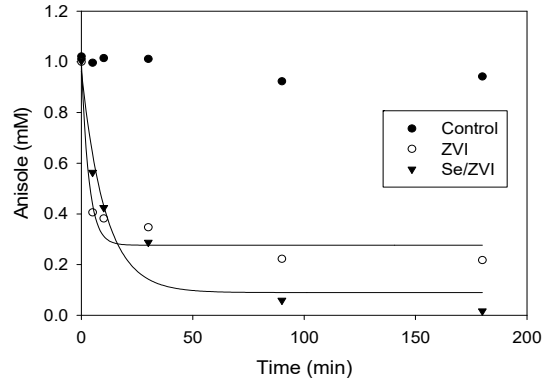


Fig. 3. Oxidative removal of anisole by persulfate with ZVI and Se/ZVI.

사용된 과황산은 물에 대한 용해도가 높고 현장에서 주요하게 사용되는 과황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 셀레늄으로 개질된 영가철의 반응성을 평가하기 위하여 삼염화에틸렌(TCE, 99.0%, Sigma-Aldrich)의 환원적 탈염소화 반응을 관찰하였으며, 용액 중 잔존한 과황산의 정량분석을 위하여 요오드화칼륨(KI, 99.5%, Daejung chemical)과 탄화수소나트륨(NaHCO_3 , 99.0~100.5%, Daejung chemical)을 사용하였다. 질산(70%, Sigma-Aldrich)과 수산화나트륨(98%, Duksan chemical)은 0.1 N로 묽혀 pH 조절용액으로 사용하였다. 모든 실험은 대조군 실험을 병행하여 진행되었으며, 사용된 모든 시약은 구입 후 추가 정제 없이 사용하였다.

2.2. Se/ZVI 합성방법

Se/ZVI는 셀레늄의 온도에 따른 상변화 반응(녹는점: 216°C , 끓는점: 685°C)을 이용하여 합성되었으며 본 연구에서 고안하여 실험되었다. 영가철과 셀레늄은 10:1의 중량비로 혼합하여 균질화한 후 가스 퍼징(Purging)이 가능한 디지털 전기를 이용하여 400°C 에서 4시간 가열하여 셀레늄을 용융시켰으며, 상온으로 냉각되며 영가철 표면이 셀레늄이 개질되도록 하였다. 고온에서 영가철의 산화를 최소화하기 위하여 전기로 내부는 질소가스를 퍼징한 후 승온하였으며, 상온으로 충분히 냉각될 때까지 질소 분위기를 유지하였다.

2.3. 분석방법

아니졸과 TCE는 가스크로마토그래피(GC, 7890A, Agilent)를 사용하여 정량분석하였다. 사용된 검출기는 아니졸의 경우 불꽃이온화검출기(FID), TCE는 전자포획검출기(ECD)를 사용하였으며, 컬럼은 각각 Agilent사의 HP-VOC와 HP-5가 사용되었다. 각 물질별 상세한 GC 분석조건은 아래 Table 1과 같다.

과황산의 농도는 분광광도계(UV/vis spectrometer, Cary 8454, Agilent)를 이용하여 400 nm의 파장에서 정량분석 하였다. 상세히는 요오드화칼륨 100 g과 탄산수소나트륨 5 g을 증류수 100 mL로 혼합하여 분석원액을 제조하였으며, 분석원액 4 mL에 실험용액 0.1 mL를 첨가한 뒤 증류수 36 mL를 첨가하여 15분 정지 후 분석용액으로 하여 용존된 과황산 이온을 정량분석하였다.

시료의 표면특성 및 원소분석은 주사전자현미경/에너지분산형 X-선 분광계(SEM/EDS, VEGA II LMU)와 X-선 형광분석기(XRF, ZSX Primus II)를 이용하였으며, 비표면적측정기(3flex, Micromeritics)를 이용하여 시료의 비표면적을 측정하였다. 영가철 표면에 형성된 셀레늄의 거동을 분석하기 위하여 유도결합플라즈마/질량분석기(ICP/MS, 7800, Agilent)를 사용하여 용액 중 셀레늄 농도를 정량분석하였다.

2.4. 회분식 실험방법

과황산 고도산화 실험은 250 mL 부피의 갈색병을 반응기로 사용하였으며 테프론 코팅된 마개를 사용하여 기밀을 유지하였다. 아니졸 1 mM, 과황산 50 mM의 농도가 되도록 혼합된 200 mL 용액에 Se/ZVI 1.0 g을 주입하여 반응을 개시하였다. 반응기는 오비탈셀

이커를 이용하여 200 rpm의 속도로 교반하며 반응을 유도하였으며, 모든 실험은 상온에서 진행되었다. 시료는 유리재질의 주사기를 이용하여 채취하였으며 핵산을 이용하여 1:1 액/액 추출하여 GC분석용 시료로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Se/ZVI의 특성분석

셀레늄 개질과정에서 영가철의 표면의 특성변화를 관찰하기 위하여 SEM 분석한 결과, 아래 Fig. 1과 같이 영가철 표면의 형태적 변화가 관찰되었다. 셀레늄 개질에 따라 거친 영가철의 표면이 상당히 매끄러워졌으며, 전반적으로 입도의 변화는 크지 않았다. 표면의 형태적 변화 원인으로는 영가철 표면에 형성된 셀레늄 의한 영향으로 판단되나, 열처리 과정에서 영가철 표면의 산화에 의한 영향 또한 복합적으로 나타난 결과로 판단된다.

매끄러워진 표면을 EDS 분석한 결과 셀레늄의 함량이 약 8%까지 증가되었으며, 산소의 함량도 증가됨이 관찰되어 열처리에 따른 영가철 표면산화가 발생된 것으로 판단되며, 표면 형상의 변화에 따라 공극 특성의 변화도 발생하는 것으로 보여진다. 비표면적을 측정할 결과 일반 영가철은 $0.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으나 Se/ZVI는 $0.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 분석되었으며, 셀레늄 개질과정을 통하여 비표면적이 약 12.9% 감소된 것으로 판단된다.

셀레늄의 개질과정이 영가철의 반응성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 TCE를 대상으로 환원반응성을 평가한 결과, Fig. 2와 같이 일반 영가철에 비하여 다소 낮아진 반응성을 보여주었다. 특히 24시간 이내의 초기 반응속도가 상당히 감소되었으며, 72시간 반응의 최종 분해효율도 영가철이 45.9%인데 반해 30.7% 수준으로 분석되었다. 이는 영가철 표면의 셀레늄과 감소된 비표면적의 영향으로 판단되며, 유도된 환원반응성 저감효과가 유효한 것으로 판단된다.

3.2. Se/ZVI의 과황산 활성화 특성

반응성이 저감된 Se/ZVI를 이용하여 과황산 활성화 반응을 유도한 결과 Fig. 3과 같이 아니졸 분해특성을 보여주었으며, 이 때 잔존하는 과황산 농도는 Fig. 4와 같이 나타났다. 과황산 잔존농도를 보면 합성된 Se/ZVI가 일반 영가철에 비해서 과황산 소모속도가 크게

저감시킬 수 있음을 알 수 있다. 일반 영가철의 경우 반응 30분까지 대부분의 과황산이 급격하게 소모되었으며 이후로는 잔존 과황산의 농도 변화가 크지 않았다. Se/ZVI의 경우 보다 완만한 과황산 소모속도를 보여주었으며, 실험이 진행된 180분 동안 지속적으로 과황산이 소모되었다.

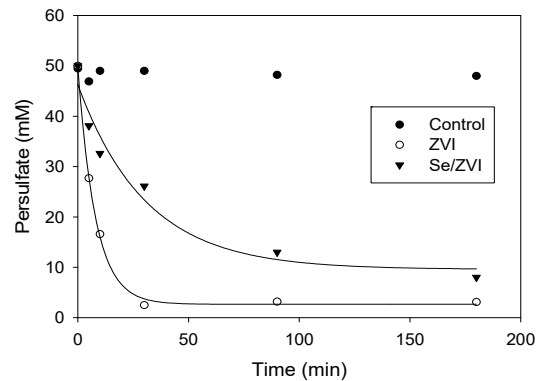


Fig. 4. Comparison of persulfate consumption rate by ZVI and Se/ZVI.

아니졸의 분해특성 또한 과황산 잔존농도에 크게 의존되는 것이 확인되었다. 일반 영가철을 주입한 경우 반응 30분 이내에 대부분의 분해반응이 이루어졌으며 이후 잔존하는 활성종에 의해 소량의 아니졸이 분해되는 것이 관찰되었다. Se/ZVI는 아니졸 분해반응에서 일반 영가철과 비교하여 상대적으로 완만한 초기 분해속도를 보여주었으나, 반응 종료단계까지 지속적인 아니졸 분해가 일어났으며, 최종적으로는 더 높은 수준의 분해 효율을 보여주었다. 해당 실험에서 아니졸의 최종 분해율은 일반 영가철을 사용한 경우에 78%이었으며, Se/ZVI는 98%로 나타났다. 아니졸 분해와 과황산 소모속도를 1차반응으로 가정한 경우 일반 영가철과 Se/ZVI의 반응속도상수는 Table 3과 같이 확인되었다. 아니졸 분해반응의 경우 일반 영가철 대비 Se/ZVI의 상대속도상수비는 0.31이며, 과황산의 경우 0.26으로 나타났다. 이는 과황산 소모속도가 느려지는 것 만큼 아니졸의 분해속도가 느려지지 않았음을 나타낸다. 아니졸의 총 제거량과 과황산 소모량을 분석한 결과, Table 4와 같이 일반 영가철의 경우 과황산 1 mM당 0.017 mM의 아니졸이 분해되었으며, Se/ZVI의 경우 0.023 mM의 아니졸이 분해되었다. 이를 발생하는 활성종의

Table 3. Reaction kinetic constants of anisole oxidation and persulfate consumption by ZVI and Se/ZVI

Compounds	Activators	First order kinetic constants (min ⁻¹)	R
Anisole	ZVI	0.2997 ^A	0.98
Anisole	Se/ZVI	0.0934 ^B	0.97
Relative kinetic constants (B/A)		0.31	
Persulfate	ZVI	0.1259 ^C	0.99
Persulfate	Se/ZVI	0.0326 ^D	0.98
Relative kinetic constants (D/C)		0.26	

Table 4. Anisole decomposition compared to persulfate consumption

Compounds	ZVI	Se/ZVI
Anisole	C ₀ (mM)	1.00
	C _e (mM)	0.22
	C ₀ -C _e (mM)	0.78
Persulfate	C ₀ (mM)	50.0
	C _e (mM)	3.1
	C ₀ -C _e (mM)	46.9
Transfer efficiency*		0.017 ^A
Relative transfer efficiency (B/A)		1.35

* Transfer efficiency: removed anisole/persulfate consumption

전달효율으로 가정하면 일반 영가철에 비해 Se/ZVI를 이용한 과황산 활성화법이 약 1.35배 높은 활성종 전달 효율을 보여주는 것으로 해석될 수 있다.

일반 영가철은 초기에 급격한 활성화 반응을 통하여 활성종을 과량 생성되며 이에 더 빠른 초기 아니졸 분해 효과를 보이는 것과 비교하여, Se/ZVI는 저감된 반응성에 의해 초기 과도한 활성화 반응을 보여주지 않았으며, 주입된 과황산을 과소모하지 않고 보다 긴 시간 유효한 과황산 농도를 유지하였다. 동량의 과황산이 사용되었음에도 아니졸의 분해율이 다르게 나타나는 것은 활성종의 전달효율과 관련이 있는 것으로 판단된다. 과량 발생된 활성종은 반응속도에서 이점을 가지나 과소모로 인하여 대상오염물질로의 전달효율이 감소될 수 있다. Se/ZVI를 이용하여 상대적 완속으로 과황산 활성화 반응이 유발되는 경우에는 발생하는 활성종이 대상 오염물질과의 전달율의 향상되어 최종 처리효율을 개선하는 것으로 판단된다.

3.3. 활성화제 소모 특성

Se/ZVI는 과황산 과소모 저감 외에 영가철 과소모 저감에도 효과를 보여주었다. 상기 실험에서 Table 5와 같이 주입된 일반 영가철과 Se/ZVI의 잔존량을 보면 영가철은 주입량의 11.98%가 잔존한 반면 Se/ZVI는 44.96%가 잔존하였다. 해당 실험조건에서 약 50 mM의 과황산을 활성화하는데 영가철은 0.882 g이 소모되었으나, Se/ZVI는 0.551 g이 소모되었으며, 이는 일반 영가철 대비 약 62.5% 수준의 활성화제가 소요됨을 보여준다.

XRF분석을 통하여 잔존한 Se/ZVI의 철과 셀레늄 함량을 분석하고 반응 후 잔존하는 무게를 통하여 각 원소의 총량을 추적한 결과, 초기 주입량 대비 철은 38.15%, 셀레늄은 99.82%가 Se/ZVI에 잔존해 있는 것으로 나타났다. XRF분석의 분석한계를 고려하여도 셀레늄은 과황산 고도산화조건에서 매우 안정한 것으로 확인되었다.

3.4. 셀레늄의 거동 특성

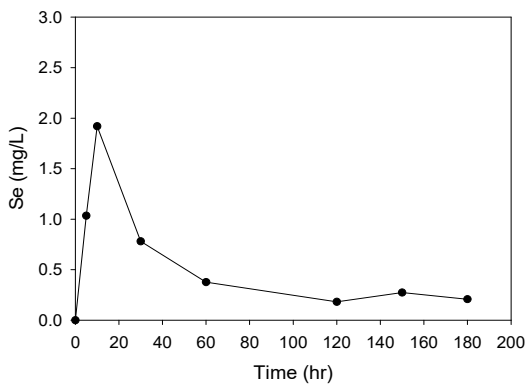
영가철 표면에 코팅된 셀레늄의 거동을 파악하기 위해

Table 5. Remaining amount of Se/ZVI after persulfate oxidation

Amount (g)	ZVI	Se/ZVI
Injection	1.002	1.001
Residues	0.12	0.45
Residual rate (%)	11.98	44.96

Table 6. XRF analysis result of Se/ZVI

Elements		Injection	Residues	Residual rate (%)
Fe	Fraction (Wt.%)	88.97	75.49	-
	Mass (g)	0.8905	0.3397	38.15
Se	Fraction (Wt.%)	11.03	24.51	-
	Mass (g)	0.1105	0.1103	99.82

**Fig. 5.** Concentration of eluted selenium by reaction time in the solution.

상기 과황산 고도산화실험의 상등액 중 셀레늄 농도를 분석한 결과, Fig. 5와 같이 반응초기 최대 1.9 mg/L의 농도로 용출이 확인되었다. 반응이 계속되며 셀레늄의 농도는 지속적으로 낮아졌으며, 최종적으로 0.2 mg/L의 농도가 검출되었다. 반응초기에 과황산 및 활성종의 산화력 및 낮은 pH로 인하여 셀레늄의 산화 및 용출이 다소 일어나는 것으로 예측되며, 용출된 셀레늄 이온은 다시 영가철에 흡착되어 수용액상에서의 농도가 감소되는 것으로 판단된다. 셀레늄은 주로 4가와 6가인 2가지 이온형태(SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-})로 존재하는데, 철산화물에 의해 쉽게 흡착되는 것으로 알려져 있다(Hu et al., 2015; Sun et al., 2015).

셀레늄은 필수 미량원소이나 독성으로 인하여 환경 매체에 사용하기에는 제한이 크다. 우리나라와 WHO의 음용수 수질기준은 0.01 mg/L로써 지하수 오염복원을 위해 일반적인 환경에서 Se/ZVI를 활용하는 것에는 불가능에 가까우나 음용수 외 특수폐액의 고도처리 등에 효과적으로 활용될 수 있으며, 아울러 과황산 활성화 반응에서 영가철의 반응성을 조절하여 고도산화반응의 효율을 개선할 수 있음을 실험적으로 증명하는 것에 본 연구의 의의를 갖는다.

4. 결론

본 연구는 영가철을 이용한 과황산 활성화 반응의 초기 반응속도를 제어하고자 영가철 표면을 반응성이 매우 낮은 셀레늄으로 개질하여 과황산 활성화제로의 적용 가능성을 분석하였다. 실험결과 셀레늄 개질에 따라 영가철의 표면 형태가 매끄럽게 변화하며 비표면적이 감소되는 것을 확인하였으며, TCE에 대한 탈염소화 환원반응의 반응성이 감소됨을 통하여 영가철의 환원력을 조절할 수 있음이 관찰되었다. Se/ZVI와 유사한 황화금속을 이용한 고도산화처리에서 다양한 오염물질의 산화속도를 향상시키는 것으로 보고된 바 있다. 이는 황화(Sulfidation)에 의해 철과 산화제 사이의 전자전달이 가속화 되어 활성화를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 황의 함량이 높아질수록 제거율은 낮아지며 이는 광물 및 형태학적 변화에 기인되는 것으로 알려져 있다(Fan et al., 2017). 과황산 활성화 반응에서 황화

철은 낮은 철이온 용출량과 과황산 소모율을 보여주었다(Rayaroth et al., 2017).

Se/ZVI를 이용하여 과황산 활성화 반응을 유도한 결과, 과황산 소모속도가 크게 저감되었으며 보다 높은 과황산 농도를 장시간 유지할 수 있었다. 아니졸에 대한 고도산화처리 결과 초기 분해속도는 다소 감소되었으나 지속적인 분해로 최종 분해효율은 일반 영가철에 비해 상당량 증가되었다. 일반 영가철은 초기 과량의 활성 종 생산으로 인하여 빠른 아니졸 분해속도를 보여주었으나, 과황산의 과소모로 인하여 시간이 지남에 따라 반응속도가 크게 저감되었다. Se/ZVI의 경우에는 낮아진 반응성으로 인하여 상대적으로 완만한 활성화 속도를 보여주었으며, 최종적으로 더 높은 아니졸 제거율을 보여주었다. 이는 발생하는 활성종이 아니졸과 보다 효과적으로 반응하기 때문으로 판단되며, 실험을 통하여 확인된 과황산 소모량 대비 아니졸 제거효율은 약 1.4배 향상된 결과를 보여주었다. 반응성이 낮아진 Se/ZVI는 과황산 과소모량 저감 외에 활성화제의 소요량도 저감할 수 있었으며, 일반 영가철 대비 약 62.5%의 Se/ZVI가 활성화 반응에 소모되었다.

영가철 표면의 셀레늄은 과황산 활성화 반응 초기에 수용액상으로 다소 용출되거나 영가철 표면에 재흡착되는 것으로 판단되며, 반응 종료 후 대부분의 셀레늄은 Se/ZVI 잔류물에 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 셀레늄의 위해성으로 인하여 환경매체에 활용하기에는 한계점을 가지나, 과황산 활성화 반응의 속도조절을 통하여 산화제의 과소모 예방 및 고도산화효율을 개선할 수 있음이 실험적으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 환경산업기술원의 연구비 지원(KEITI 2019002480004)으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513-886.
- Fan, D., Lan, Y., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., Filip, J., O'Carroll, D. M., Garcia, A. N., Agrawal, A., 2017, Sulfidation of iron-based materials: a review of processes and implications for water treatment and remediation. *Enviro. Sci. Technol.*, 51(22), 13070-13085.
- Furman, O. S., Teel, A. L., Watts, R. J., 2010, Mechanism of base activation of persulfate, *Environ. Sci. & Technol.* 44, 6423-4528.
- Gong, Y., Tang, J., Zhao, D., 2016, Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review, *Water Res.*, 89, 309-320.
- Guo, W., Zhao, Q., Du, J., Wang, H., Li, X., Ren, N., 2020, Enhanced removal of sulfadiazine by sulfidated ZVI activated persulfate process: Performance, mechanisms and degradation pathways, *Chem. Eng. J.*, 388, 124303.
- Hu, C., Chen, Q., Chen, G., Liu, H., Qu, J., 2015, Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation, *Sep. Purif. Technol.*, 142(4), 65-70.
- Huling, S. G., Pivetz, B. E., 2006, In-situ chemical oxidation. EPA Engineering Issue(EPA/600/R-06/072), Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Ohio, USA.
- Jeong, H. Y., Hayes, K. F., 2007, Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene by mackinawite (FeS) in the presence of metals: reaction rates. *Environ. Sci. Technol.*, 41(18), 6390-6396.
- Kwon, H. W., Hwang, I., Kim, Y. H., 2020, Improving the reactivity and harmlessness of recalcitrant contaminants by reduction-oxidation-linked process, *J. Environ. Sci. Int.*, 29(12), 1205-1211.
- Rayaroth, M. P., Lee, C. S., Aravind, U. K., Aravindakumar, C. T., Chang, Y. S., 2017, Oxidative degradation of benzoic acid using Fe^{0-} and sulfidized Fe^{0-} -activated persulfate: a comparative study, *Chem. Eng. J.*, 315, 426-436.
- Sun, W., Pan, W., Wang, F., Xu, N., 2015, Removal of Se(IV) and Se(VI) by MFe_2O_4 nanoparticles from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 273, 353-362.
- Teel, A. L., Ahmad, M., Watts, R. J., 2011, Persulfate activation by naturally occurring trace minerals, *J. Hazard. Mater.*, 196, 153-159.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbaek, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L., 2010, In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 40, 55-91.
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E., 2011, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecol.*, 2011, 1-20.
- Ye, J., Chen, X., Chen, C., Bate, B., 2019, Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill

site - A review, *Chemosphere*, 227, 681-702.
Zeng, X., Wang, L., Zhang, Y., Zhou, S., Yu, Z., Liu, X.,
Chen, C., 2022, Enhanced removal of organic

pollutants by ball-milled FeS/ZVI activated
persulfate process: Characterization, performance,
and mechanisms, *Surf. Interfaces*, 29, 101697.

-
- Researcher. Hee-Won Kwon
Department of Environmental Engineering, Andong
National University
heewon0424@gmail.com
 - Researcher. Hae-Seong Park
Department of Environmental Engineering, Andong
National University
zidan2778@naver.com
 - Professor. In-Seong Hwang
Department of Civil and Environmental Engineering,
Pusan National University
ihwang@pusan.ac.kr

-
- Professor. Jeong-Jin Kim
Department of Earth and Environmental Sciences,
Andong National University
jjkim@andong.ac.kr
 - Professor. Young-Hun Kim
Department of Environmental Engineering, Andong
National University
youngkim@anu.ac.kr