

Electrokinetic-Fenton 기법에 의한 phenanthrene으로 오염된 토양의 처리

김정환, 김강호, 한상재*, 김수삼
중앙대 건설환경공학과, *중앙대 미래신기술연구소
(geokjh@hanmir.com)

요 약 문

This research was carried out to evaluate feasibility of using an Electrokinetic-Fenton(EK-Fenton) technique to treat hydrophobic organic pollutant(phenanthrene) from soils. Experiment examined the effect by introducing a continuous flow of a 3.5% hydrogen peroxide solution at the anode. An electric gradient of 1V/cm was applied to enhance the saturated flow in the soil cell for a period of 11 days. After 11 days or 1 pore volume, overall concentration of residual phenanthrene in the soil cell was 11% and residual phenanthrene concentration in the soil was found to increase with toward the cathode. This results indicated that Fenton-like reaction catalyzed by mineral surface was effective in oxidizing phenanthrene. This results also showed that hydrogen peroxide was effectively transported into the soil by electroosmotic flow as well as by diffusion.

key word : Electrokinetic-Fenton, Phenanthrene, Hydrogen peroxide, Hydroperoxide anion, Fenton-like reaction, Electroosmotic flow

1. 개요

Phenanthrene은 대표적인 다환 방향족 소수성 오염물(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)로 인간에게 암을 유발시킬 수 있는 물질로 분류되어 있다. Phenanthrene과 같은 PAH 화합물로 오염된 지반에 대한 정화노력은 구미 선진국을 중심으로 이루어지고 있다. PAH는 낮은 휘발성, 물에 대한 낮은 용해도, 큰 물-옥탄올 분배계수를 띠고 있어 전통적인 생물학적 처리 기법으로는 그 처리 효율이 떨어지는 물질이다. 그래서 효과적인 정화를 위해 본 연구에서는 PAH 화합물의 처리방법으로 Fenton 유사 반응을 이용하고 Fenton 시약의 주입방법으로 Electrokinetic 기법을 이용하여 오염물의 정화능력을 확인하고자 한다.

2. 실험

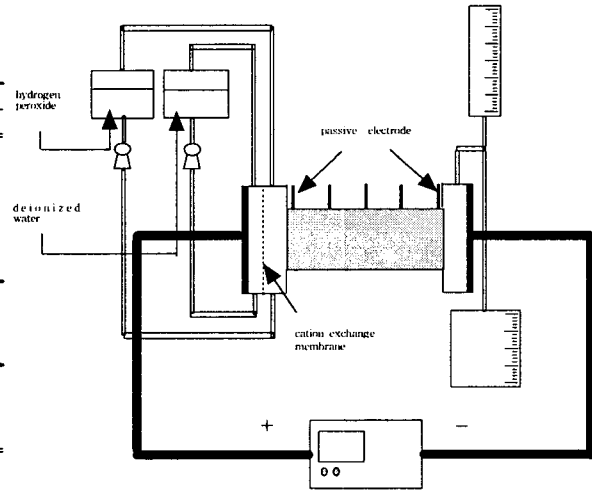
실험을 위해 사용된 시료는 미국의 The Feldspar Corporation에서 생산된 EPK Kaolinite과 강원도 양양군에서 채취된 모래를 동호 광업(주)에서 구입하여 사용하였다. 그 주요 특성은 <Table. 1>에 제시되어 있다. Phenanthrene은 Aldrich에서 구입되었으며 과산화수소는 Junsei Chemical Co.에서 구입되었다. <Fig. 1>은 EK-Fenton 실험을 위한 실험 시스템의 전체 구조를 나타내었다. 시료는 phenanthrene에 의해 오염되었으며 모래와 카올린의 배합비가 8:2로 배합되어 있다. <Table. 2>에는 실험조건들이 제시되어 있다.

<Table. 1> Characteristic of Kaolinite and Sand

Characteristic	Data	
	kaolinite	sand
Specific gravity	2.65	2.6
Average particle size	1.36 μ m	0.3-0.45mm
Organic content(%)	4	1.1
pH	5.3	6.55
Specific surface area(m ² /g)	24.25	1.75

<Table. 2> Experimental conditions

Anode reservoir fluid	Cathode reservoir fluid	treatment period	Initial Phnanthrene Concentration
3.5% H ₂ O ₂	D. I. Water	11 days	178mg/kg



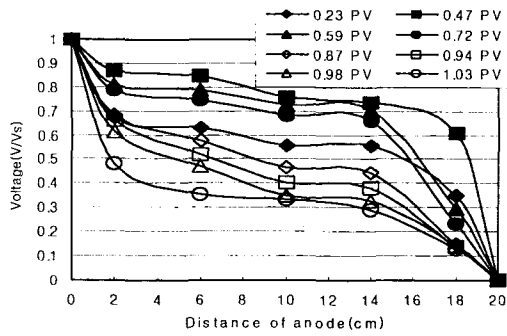
<Fig. 1> A schematic diagram showing the experimental set up

3. 실험 결과

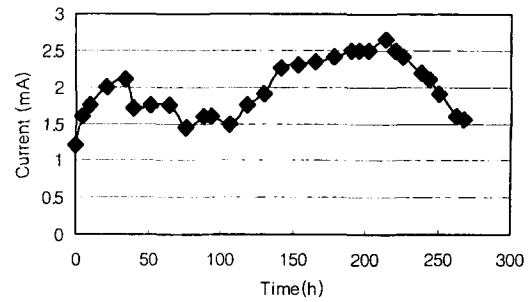
3.1 전압경사와 전류의 변화

<Fig. 2>에는 시료의 부분적인 전압경사를 시료 전체에 걸리는 전압경사로 정규화하여 구간별로 나타낸 그림이다. 여기서 V_s 는 각 시간 대에서 시료 전체에 걸리는 전압경사이다. V_s 는 실험기간 동안 20V에서 25V 사이에서 변화하였다. 전압경사는 초기 76시간까지 시간이 경과함에 따라 점점 더 음극부분(양극에서 18-20cm)에서 가파른 경사를 형성하고 양극에서 18cm되는 부분까지는 완만한 경사를 형성한다. 이는 음극에서 발생하는 수산화 이온에 의해 음극 쪽 시료의 pH가 상승하고 침전이 발생하여 저항이 증가하기 때문이다. 이러한 현상은 전통적인 방법으로 EK를 적용할 경우 일반적으로 일어나는 현상이다 (Eykholt et al. 1994). 또한 양극으로 과산화수소가 주입되기 때문에 상대적으로 많은 극성을 띠는 이온(과산화 음이온)이 존재하는 양극부의 전압경사는 낮은 값을 나타낸다.

76 시간이 경과된 후(0.5 pore volume)부터 음극부분의 전압경사가 점점 완만한 경향을 나타내며 반대로 양극의 전압경사는 증가하게 된다. 142 시간이 경과한 후(0.72 pore volume)에는 그 경향이 확연하게 나타나는데 이러한 현상은 양극에서 주입되는 과산화수소



<Fig. 2> Electrical potential difference profile

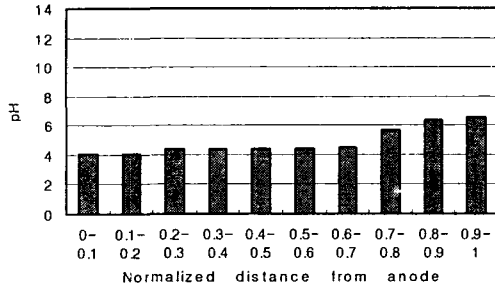


<Fig. 3> Electrical current with time

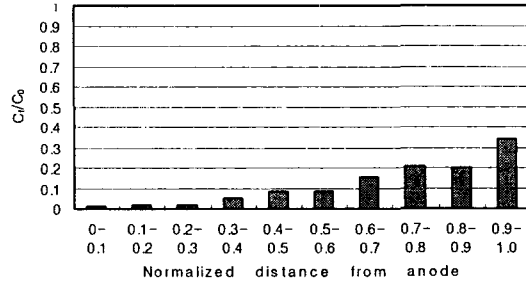
에 의한 영향으로 판단된다. 즉, 0.72 pore volume이 통과하는 시점에는 산전선과 염기전선이 음극 부분에서 충돌하여 전기삼투에 의해 음극 쪽으로 이동한 과산화수소 용액의 pH가 상승된다. Henderson-Hasselbalch 형태의 방정식에 의하면 pH가 증가하게 되면 $[HO_2^-]/[H_2O_2]$ 의 비가 증가하며 과산화 음이온의 농도가 증가하게 된다. 이렇게 발생된 과산화 음이온은 음극부분의 전기전도도를 증가시키고 이 부분의 전압경사를 감소시킨다. 또한 대전된 이온의 양이 증가함에 따라 <Fig. 3>과 같이 전류를 증가시킨다. 그리고 실험 초기와는 달리 1 pore volume에 가까운 양의 과산화수소 용액이 통과한 후에 양극 부분의 전압경사가 증가하는 원인은 양극 부분의 pH가 낮기 때문에 과산화 음이온이 적게 존재하고 과산화 음이온이 이온 이동에 의해 양극 저수조로 빠져 나와 상대적으로 낮은 농도의 과산화 음이온이 존재하기 때문이다. 결과적으로 전하를 띠는 이온이 적게 존재하는 양극 부분에서 전기전도도는 감소하고 전압경사는 증가하게 된다. 200 시간이 흐른 후에는 전류가 다시 감소하는 현상이 나타난다. 이것은 음극 부분에서의 과산화수소의 농도가 점차적으로 증가하여 $[HO_2^-]/[H_2O_2]$ 의 농도비가 점차적으로 감소하고 극성을 띠는 과산화 음이온의 양이 감소하기 때문이다.

3.2 시료 내의 pH와 Phenanthrene의 농도분포

<Fig. 4>에 나타난 것처럼 시료 내의 pH는 음극 영역을 제외하고 약 4.1 정도를 나타낸다. 즉 Fenton 유사 반응이 효과적으로 일어날 수 있는 조건이 형성되는 것이다. <Fig. 5>은 실험 종료 후 시료 안의 Phenanthrene에 농도 분포를 나타낸 그림이다. 실험 결과 전체적으로는 89%의 Phenanthrene이 1 pore volume의 유량이 통과한 후에 처리된다. 이러한 결과는 양극에서 주입된 과산화수소가 음극 영역까지 확산되어 Phenanthrene을 분



<Fig. 4> pH distribution in soil



<Fig. 5> Final Phenanthrene profile in soil

해시킨 것으로 판단된다. 이러한 결과는 양극에서 주입된 과산화수소가 음극 영역까지 확산되어 Phenanthrene을 분해시킨 것으로 판단된다. 이것은 앞 절들에서 분석된 결과로 뒷받침된다. 또한 Phenanthrene는 극성을 띠지 않는 소수성 유기 화합물로 토양에 흡착되어 있는 경우 전기삼투 흐름만으로는 거의 이동하지 않기 때문에 전기삼투에 의해 이동한 과산화수소에 의해 분해된 것으로 판단된다. 그리고 본 연구에서는 Fenton 시약으로 철이온을 주입하지 않았다. 그럼에도 불구하고 오염물의 분해는 효과적으로 일어났다. 이것은 Kakarla(1997) 등에 의해 연구된 바와 같이 토양을 산성화시킬 경우 안정적으로 지반에 과산화수소를 주입할 수 있고 광물축매에 의한 Fenton 유사반응에 의하여 효과적으로 오염물을 처리할 수 있음을 나타내는 것이다.

4. 결론

본 연구를 통하여 EK-Fenton 기법의 적용시 과산화수소를 양극(+)에 주입할 경우 일어나는 현상과 그에 따른 소수성 오염물의 처리 효과를 정리하면 다음과 같다. 과산화수소 주입에 따른 시료 내의 부분적인 전압경사에 변화와 전류의 변화는 전기삼투와 확산에 의해 과산화수소 용액이 이동함을 증명한다. 이렇게 이동된 과산화수소는 phenanthrene을 효과적으로 분해 시켰다. 그 이유는 양극에서 생성된 수소이온이 시료를 산성화시켜 과산화수소가 안정적으로 주입되었기 때문이다(Kakarla(1997)). 결과적으로 EK-Fenton 기법을 사용하면 효과적으로 흙에 흡착된 소수성 오염물을 처리할 수 있음을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. Eykholt G. R., Daniel D. E. (1994). "Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil." J. Geotech. Engrg. ASCE. 120(5), 797-815.
2. Kakarla P. K. C., Watts R. J. (1997). "Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil." J. Envir. Engrg. ASCE. 123(1), 11-17.