

디젤과 등유로 오염된 토양의 철광석으로 촉매화된 과수를 이용한 처리에 관한 연구

최진호·김상대*·문세기*·공성호*†

한화그룹 종합연구소 환경연구센터, *한양대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 3월 5일 접수, 1998년 10월 9일 채택)

A Study on Treatment of Soils Contaminated by Diesel and Kerosene Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Naturally Occurring Iron Minerals

Jin-Ho Choi, Sang-Dae Kim*, Sei-Ki Moon*, and Sung-Ho Kong*†

Hanwha group R&E Center, Taejon 305-335, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 5, 1998; accepted October 9, 1998)

요약: 천연 토양 속에 많이 존재하는 철광석인 goethite, magnetite와 과산화수소를 이용해 펜톤 유사 반응(Fenton-like oxidation)을 유도하여 디젤과 등유가 같은 중량 비율로 오염된 silica sand를 회분식 시스템으로 처리하여 보았다. 과산화수소의 pH(3, 7) 농도(0%, 1%, 7%, 15%, 35%), 초기 오염물의 농도(0.2, 0.5, 1.0 g-오염물/kg-모래), 그리고 철광석(iron minerals)의 양(0, 1, 5 wt % magnetite 또는 goethite)을 달리하여 반응조건들을 조사하였다. Silica sand-철광석-H₂O₂ system에서의 오염물의 분해는 잔존 Total Petroleum Hydrocarbon(TPH)의 농도를 분석하여 확인하였다. 최적 실험 pH는 3이었고, 철광석이 철공급원으로 사용된 경우가 FeSO₄ 용액이 철공급원으로 사용된 경우보다 과수의 소모가 적어서 더 효율적이었다. 초기 오염물의 농도 1.0 g-오염물/kg-모래(5 wt % magnetite)에 과산화수소의 농도를 0%, 1%, 7%, 15%, 그리고 35%로 달리하여 본 결과 8일후 각각 0%, 24.5%, 44%, 50%, 그리고 70%의 TPH 감소를 보였다. 같은 오염물 농도하에서 15%의 과산화수소를 사용하고, 철광석의 양이 0, 1, 5, 10 wt %로 변화되었을 경우, 오염물의 제거량은 magnetite의 사용시 각각 0%, 33.5%, 50%, 60%, goethite의 사용시는 각각 0%, 29%, 41%, 53%이었다. Magnetite system은 iron(II)과 iron(III)이 공존하며, 미량의 철성분이 용해되므로 goethite system보다 오염물의 분해가 더 많이 일어나는 것으로 보인다. 그러나 용해된 철성분은 철광석 표면에 침전물의 형태로 쌓이게 되어 철광석 표면의 전자교환능력을 감소시키고 과산화수소를 quenching시키는 것으로 사려된다. 그리하여 goethite system에서 과산화수소가 적게 소모되어 magnetite system보다 나은 처리효율을 가지는 것으로 나타났다. 토양을 shaker를 이용하여 혼합시킨 결과 오염물의 제거량이 magnetite의 경우 41%, goethite의 경우 30%만큼 증가하였다. 이 연구의 결과를 통하여 볼 때 천연토양속에는 magnetite와 goethite같은 철광석이 함유되어 있으므로 별도의 철성분 첨가없이 과산화수소의 처리만으로도 석유로 오염된 토양의 in-situ 또는 ex-situ한 처리가 가능할 것으로 보인다.

Abstract: Naturally-occurring iron minerals, goethite, magnetite, and hydrogen peroxide were used to catalyze and initiate Fenton-like oxidation of silica sand contaminated with mixture of diesel and kerosene in batch system. Optimal reaction conditions were investigated by varying pH(3, 7), H₂O₂ concentration(0%, 1%, 7%, 15%, 35%), initial contaminant concentration(0.2, 0.5, 1.0 g-mixture of diesel and kerosene/kg-soil), and iron mineral contents(1, 5, and 10 wt % magnetite or goethite). Contaminant degradations in silica sand-iron mineral-H₂O₂ systems were identified by determining total petroleum hydrocarbon(TPH) concentration. The optimal pH of the system was 3. The system which iron minerals were the only iron source was more efficient than the system with FeSO₄ solution due to lower H₂O₂ consumption. In case of initial contaminant concentration of 1g-contaminant/kg-soil with 5 wt % magnetite, addition of 0%, 1%, 7%, 15%, and 35% of H₂O₂ showed 0%, 24.5%, 44%, 52% and 70% of TPH reduction in 8 days, respectively. When the mineral contents were varied 0, 1, 5, and 10wt%, removal of contaminants were 0%, 33.5%, 50%, and 60% for magnetite and 0%, 29%, 41%, and 53% for goethite, respectively. Reaction of magnetite system showed higher degradation than that of goethite system due to dissolution of iron and mixed presence of iron(II) and iron(III); however, dissolved iron precipitated on the surface of iron mineral and seemed to cause reducing electron transfer activity on the surface and quenching H₂O₂. The system using goethite has better treatment efficiency due to less H₂O₂ consumption. When each system was mixed by shaker, removal of contaminants increased by 41% for magnetite and 30% for goethite. Results of this study showed catalyzed H₂O₂ system made in-situ or ex-situ treatment of soil contaminated with petroleum possible without addition of iron source since natural soils generally contain iron minerals such as magnetite and goethite.

Key words: Chemical Oxidation, Fenton-like Reaction, Diesel, Kerosene, Iron Minerals

1. 서론

급속한 산업발전에 따라 환경문제는 오존층 파괴, 지구 온난화,

산성비 강화 등 지구를 급속히 오염시키고 있어 이에 따른 환경보호차원에서 각종 국제협약 및 규제가 구체화되고 심각히 논의되고 있는 실정이다. 또한 지금까지 토양/지하수는 독성을 띠며 생물학적으로 난분해성인 화학물질들로 오염되어 왔다. 이 중에서 운송수단에 필요한 기름으로 인한 토양의 오염이 심각한 문제로 대두

† 주 저자 (e-mail: shkong@email.hanyang.ac.kr)

되고 있는데, 이는 잘못 관리된 자동차 등에서 도로표면으로의 유출, 운송 중의 유출, 지하저장탱크에서의 유출 등에 의하여 야기되며 최근 미국에서도 10~25%의 저장탱크에서 기름이 유출되어 상당한 양의 토양 및 지하수가 오염되고 있는 것으로 보고된 바 있다[1]. 그리고 우리나라에서도 최근 주유소의 지하저장탱크에서의 유출에 대한 조사와 오염 토양의 처리에 많은 관심이 집중되고 있다. 국내에서는 그동안 지하/지상 유류 저장탱크로부터 유류 오염 물질의 유출로 인한 지하수와 토양의 심각한 오염에 대한 인식의 부족으로 이를 방치해 왔으나 지하수 보전법, 토양환경보전법의 시행으로 토양 및 지하수의 사전 예방을 위해 오염이 우려되는 지역에 대한 오염물질의 제거, 오염의 원인이 되는 시설의 이전, 기타 토양오염방지시설 설치 등의 의무화, 오염토양처리대책 기준 및 방법 설정, 사업주체 및 비용부담의 주체를 명문화하여 이에 따른 조사 및 그에 따른 복원이 요구되는 실정이다.

이러한 오염물질의 처리를 위해서 많은 토양 복원 기술들이 개발되어 왔으나, 그 적용 범위가 제한적이며 효과적이고 신속한 해결책은 제시하여 주지 못하였다. 지금까지 대표적인 복원기술중 토양을 excavation한 후 매립하는 것은 단순히 오염물을 한 지역에서 다른 지역으로 옮기는 것이며 (\$20~\$50 per US ton)[2], 소각은 단시간에 오염물을 처리할 수는 있으나 많은 비용이 들며 (\$80~\$150 per US ton), 대기오염 물질 (dioxin, furan 등)의 발생이라는 문제를 가지고 있다[3]. 또한 생물학적 처리는 많은 양의 오염된 토양을 경제적으로 처리할 수 있으나 장기간의 복원 시간이 소요되므로 처리 시간이 복원의 중요한 변수가 될 경우나 생물학적으로 분해성 혹은 미생물에 독성을 가지는 오염물질과 기온이 낮은 지역에는 적용하기 힘든 단점이 있다[4]. 이러한 단점을 보완하기 위해서 in-situ 또는 ex-situ한 방법으로 적용할 수 있는 화학적 산화처리를 응용할 수 있다. 이들중 특히 과산화수소 (H_2O_2)는 낮은 온도에서도 유기화합물질을 산화시킬 수 있는 장점이 있으며, 전이 금속 이온의 존재하에서 오염물을 산화시킬 수 있는 hydroxyl radical ($OH \cdot$)로 분해되며, 전이 금속으로 철이온이 사용될 경우 이것을 펜톤 반응이라하여 폐수의 처리 등에 많이 이용되어 왔다.

펜톤 반응은 지금까지 수용액 상태의 유기물을 분해시키는데 많이 사용되어 왔으며, Barbani 등[5]은 펜톤 반응을 이용 chlorophenols이 CO_2 , H_2O 그리고 chloride로 분해되는 것을 확인하였으며, iron(III)을 이용한 펜톤 유사 반응을 통해서 폐수속의 formaldehyde가 산화될 수 있다고 보고했다. 또한 최근들어 수용액 상태 폐수처리에서 얻어진 결과에 근거하여 촉매화된 과수를 오염된 토양의 복원에 사용하려는 시도들을 하고 있다. Watts 등[6]은 묽은 농도의 과산화수소수를 첨가하여 급속하게 혼합시키는 전통적인 펜톤 방법으로는 수확되어진 또는 입자상 물질상태로 존재하는 PCP로 오염된 토양을 처리할 수 있는 충분한 산화조건을 제공하지 못한다고 보고하였다. 또 다른 연구를 통해서 Watts 등[7]은 PCP로 오염된 silica sand와 천연 토양의 복원시 pH 2~3에서 최적 처리 조건을 구할 수 있다고 보고하였으며 Tyre 등[8]은 토양 속에 존재하는 철광석이 과수의 분해시 촉매로 작용하여 펜톤 유사 반응을 촉진시킬 수 있다고 제안하였다.

따라서 본 연구에서는 오염 토양 복원기술 개발의 일환으로 천연토양속에 많이 존재하는 철광석을 이용한 펜톤유사반응으로 디젤, 등유로 오염된 토양을 처리하여 보았다. 따라서 pH, 과산화수소수의 농도, 철광석의 양, 종류의 변화, 토양 혼합을 실험의 변수로 보고, 각 변수의 변화에 따른 오염물의 분해 경향 및 최적 처리 조건을 구하여 보았다.

Table 1. Silica Sand Properties (Field Capacity and Particle Size Distribution)

Field Capacity(ml/g)	0.267	
Sieve number	통과중량 (g)	중량비 (%)
4	N.D.	0
8	N.D.	0
16	0.3	0.1
30	197.5	98.8
50	2.2	1.1
100	N.D.	0
200	N.D.	0
below 200	N.D.	0

N.D. : Not Detected.

Field capacity was measured through the KS F 2504 method.

Particle size distribution was measured through the KS F 2502 method.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 재 료

사용된 오염물은 운송 수단, 보일러 등의 연료유 등으로 많이 사용되며 주유소의 지하 저장 탱크에서 유출될 가능성이 클 것으로 예상되는 디젤과 등유가 사용되었다. Silica sand는 증류수로 세척한 주문진 표준사가 사용되었으며, 이 표준사의 분석결과는 Table 1과 같다. 펜톤 유사 반응을 유도하기 위해 천연 토양속에 많이 들어있는 철광석인 magnetite(Fe_3O_4), goethite($\alpha-FeOOH$)를 부순 후 50 mesh의 sieve를 통과하는 것을 사용하였다. 과산화수소수 (35%, 한화중합화학)는 희석후 사용하였다.

2.2. 실험 방법

오염물인 디젤과 등유를 같은 중량 비율로 일정 농도가 되게 용매 (n-pentane)에 녹인 용액을 silica sand에 부은후 용매만을 휘발시켜서 오염시킨다. 이렇게 오염된 silica sand를 40 mL borosilicate glass vial에 철광석과 일정 비율 (1, 5, 그리고 10 wt % 철광석)로 섞어서 5 g을 넣고, 일정 농도의 과산화수소수 5 mL를 넣은 후, 0.1 N H_2SO_4 , NaOH 용액을 이용하여 pH를 3 혹은 7로 조정하였다. $FeSO_4$ 용액을 사용한 경우 vial에 오염된 모래를 5 g, 일정 농도의 과산화수소 5 mL를 넣고 일정농도 (1 mM, 10 mM)의 $FeSO_4$ 용액을 투입한 후 마찬가지로 방법으로 pH를 조정하였다. 매일마다 pH를 점검하였으며, ethyl acetate로 shaking extraction 한 후 Gas Chromatography (Hewlett Packard 6890)를 이용하여 잔존 Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)의 농도를 분석하였다. 이 때 TPH의 농도는 integrator상에서 2~23분 사이의 모든 peak를 적분하여 계산하였다. GC의 초기 온도는 45 $^{\circ}C$, 최종 온도는 250 $^{\circ}C$, program rate는 10 $^{\circ}C/min$ 이며, column으로는 HP-5 capillary column (내경 320 μm)을 사용하였다. 이 때의 잔존 과수량은 1%미만에서는 UV- $TiSO_4$ 방법, 1% 이상에서는 iodometry 방법을 이용하여 측정하였다[9]. 그리고 soluble iron발생량은 vial 내 용액의 상등액을 2000 rpm에서 5 min동안 원심분리후 membrane 여과 (0.2 μm nitrate cellulose membrane)를 거쳐서 Inductively Coupled Plasma (ICP)를 이용하여 분석하였다. 토양의 혼합은 shaker-table을 이용하여 실시하였다.

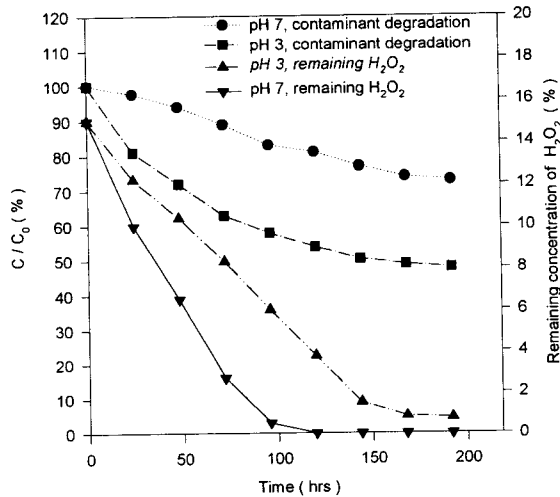


Figure 1. Breakdown of mixture of diesel and kerosene at different pH values with 15% H₂O₂, 1.0 g contaminant/kg soil, and 5 wt % magnetite.

3. 실험 결과

3.1. pH의 영향

Figure 1을 보면 용액의 pH가 3으로 조정된 경우가 7로 조정된 경우보다 오염물의 분해가 빠르며 (120시간을 기준으로 27%) 또한 과수의 소모도 역시 적은 것 (120시간을 기준으로 25%)을 알 수 있다. pH 7에서 과산화수소가 완전히 없어진 시기인 120시간을 기준으로 처리 효율을 구하여 보면 pH 7과 pH 3 각각의 경우 790, 244 (mg-H₂O₂ consumed/mg-contaminant degraded)이다. 여기서 처리 효율이란 처리되는 오염물 (디젤, 등유) 1.0 mg의 분해에 대해 소모되는 과수의 양 (mg)의 비를 의미하며, 처리 효율을 몰 (mole)당이 아니라 무게당으로 한 것은 디젤과 등유가 여러 물질의 혼합물이므로 정확한 분자량을 알 수 없기 때문이다. 따라서, 용액의 pH를 3으로 조정하는 경우가 오염물 분해 정도, 처리 효율 두 가지 모두에서 용액의 pH를 7로 조정하는 경우보다 효과적임을 알 수 있다. 이는 용액의 pH가 3으로 낮게 유지될 때 과산화수소수가 안정되어 쉽게 분해되지 않기 때문으로 보인다[7].

3.2. FeSO₄ 용액과 철광석의 효율성 비교

FeSO₄ 용액을 투입한 경우 농도가 1 mM, 10 mM 각각의 경우 48시간, 24시간 후 더 이상의 과산화수소가 검출되지 않아 72시간까지만 TPH의 농도를 분석하여 철광석을 사용한 경우와 분해율을 비교하였다 (Figure 2). FeSO₄ 용액의 농도 변화에 따른 오염물의 분해 경향은 별다른 차이가 없었으며, 72시간까지만의 결과를 고려할 때에는 FeSO₄ 용액을 투입한 경우가 철광석 (magnetite, goethite)를 사용한 경우보다 오염물이 더 많이 분해되었으나, 72시간에서의 처리효율을 살펴보면 FeSO₄ 1 mM, 10 mM, magnetite, goethite 각각의 경우 328.2, 312.5, 150, 142.5 mg-H₂O₂ consumed/mg-contaminant degraded으로 철광석을 사용한 경우가 처리효율 면에서 FeSO₄ 용액을 사용한 경우보다 더 효율적이며, 반응을 8일 까지 계속 진행시킬 경우 철광석을 사용한 경우에도 FeSO₄ 용액을 사용하는 경우와 비슷한 정도의 오염물 분해를 확인할 수 있었다 (Figure 2). Watts 등[6]은 펜톤 반응을 이용한 토양 복원의 경우 준비용이 과산화수소에 의한다고 보고했으므로, 따라서 본 연구에서처럼 철광석으로 펜톤 유사 반응을 유도하여 오염토양을 처리하는 것이 FeSO₄ 용액을 사용하는 것보다 과산화수소의 소모가

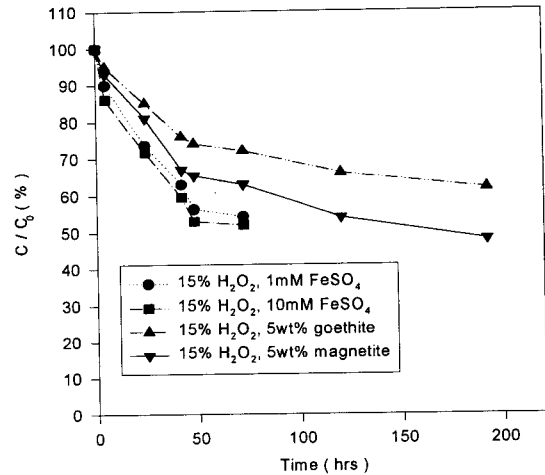


Figure 2. Breakdown of mixture of diesel and kerosene at different iron sources with 15% H₂O₂ and 1.0 g contaminant/kg soil.

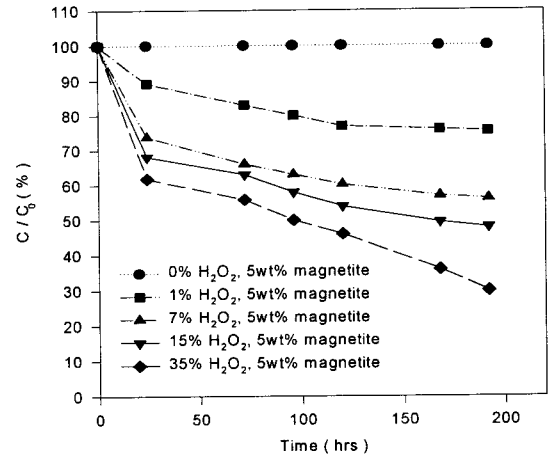


Figure 3. Breakdown of mixture of diesel and kerosene at different concentrations of H₂O₂ with 1.0 g contaminant/kg soil and 5 wt % magnetite.

작고, 반응 시간을 늘릴 경우 비슷한 정도의 오염물 분해를 확인할 수 있으므로 더 효과적이라 하겠다.

3.3. 과산화수소수 농도의 영향

과산화수소수를 이용한 처리의 장점은 복원까지의 속도가 빠르다는 것이고, 어디서나 쉽게 과산화수소수를 구할 수 있으며, 강력한 산화제라는 것이다. Figure 3을 보면 과산화수소수가 첨가되지 않은 경우 오염물의 분해를 확인할 수 없었고, 과산화수소수의 농도가 높아질수록 TPH의 분해가 많아지는 것을 볼 수 있다. 또한 오염 토양을 펜톤 유사 반응으로 처리할 때는 과산화수소가 토양 속의 여러 요인에 의해 quenching되기도 하므로 Watts[10], Tyre 등[8]에 의하면 일반적으로 1% 이상의 고농도의 과산화수소가 필요하다고 보고하였다. 또한 Watts 등[10]에 의하면 소수성 오염물의 펜톤 유사 반응에서 오염물 산화와 관련된 주된 반응속도 결정 단계는 탈착단계이며 과수가 분해되어 나오는 hydroxyl radical (OH·)은 비선택적이고 산화력이 뛰어나기는 하나 확산에 의해 서만 퍼져나갈 수 있는 (diffusion controlled rate) 단점이 있다고

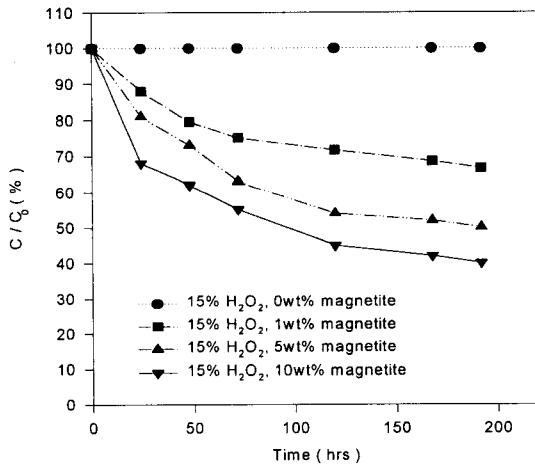


Figure 4. Breakdown of mixture of diesel and kerosene at different contents of magnetite with 1.0 g contaminant/kg soil and 15% H₂O₂.

보고하고 있다. 토양에서는 오염물이 대개 수착된 상태로 존재하며 철광석으로 펜톤 유사 반응을 유도한 경우 철광석의 표면에서 생성된 일부의 hydroxyl radical이 액상과 고체사이의 계면을 넘어 수착된 상태의 오염물을 공격하여 물에 대한 용해도를 증가시켜 탈착시키며, 탈착된 오염물은 철광석의 표면에서 hydroxyl radical에 의한 전자교환으로 분해가 되는 것으로 사료된다. 따라서 저농도 (1%)의 과산화수소에서는 과산화수소와 철광석과의 접촉기회가 작아서 충분한 hydroxyl radical을 공급하지 못하여 오염물 탈착속도가 느려져서 TPH분해가 잘 안되는 것으로 보인다. 즉 저농도 (1%)의 과산화수소가 사용된 경우 반응이 진행되면서 과산화수소가 상당량 분해되어 오염물을 산화시킬만큼 충분하지 않기 때문에 오염물이 잘 분해되지 않는 것으로 보인다. 과산화수소의 사용량이 복원비용의 대부분을 차지할 수 있으므로[6] 저농도의 과산화수소를 계속 보충추가함으로 해서 농도를 1%로 유지하였을 경우의 오염물 분해경향을 추후 보충실험을 통해 알아볼 예정이다.

3.4. 철광석 양의 영향

Figure 4, 5를 보면 철광석 (magnetite, goethite)이 존재하지 않을 경우 오염물은 분해가 되지 않았고, 그 양이 증가될수록 (1, 5, 10 wt %) TPH가 더 많이 분해되는 것을 알 수 있다. 즉 실험이 진행된 기간내에서는 비록 과산화수소가 강력한 산화제이기는 하나 순수한 과산화수소만의 산화력으로는 오염물을 처리하기에 부족한 것으로 보인다. 오염물의 분해가 과수의 영향에서 말한 바와 같이 철광석 표면에서 전자교환에 의해 이루어지므로 철광석 양이 많아질수록 전자교환의 기회가 커지고 TPH의 분해가 많아지는 것으로 보여진다. 이는 Figure 6에서 보는 바와 같이 같은 농도의 과수인 경우 magnetite와 goethite의 양이 많아 질수록 과수가 더 많이 분해되는 것으로 확인될 수 있다.

3.5. 철광석 종류에 따른 영향

Figure 7을 보면 같은 양의 철광석이 사용될 경우 magnetite의 경우가 goethite보다 TPH의 분해가 많은 것을 알 수 있는데, 이는 magnetite는 iron(II), iron(III)가 공존하나 goethite는 iron(III)만이 존재하기 때문으로 보이며 이러한 결과는 용액상에서 용해된 iron(II)과 iron(III)이 공존할 경우 chlorophenols의 분해가 더 빨리 일어난다는 Barbeni 등[5]의 결과와 유사하다고 볼 수 있다. 또한 미량인긴 하나 magnetite에서는 철이온이 녹아나오므로 오염물의 분

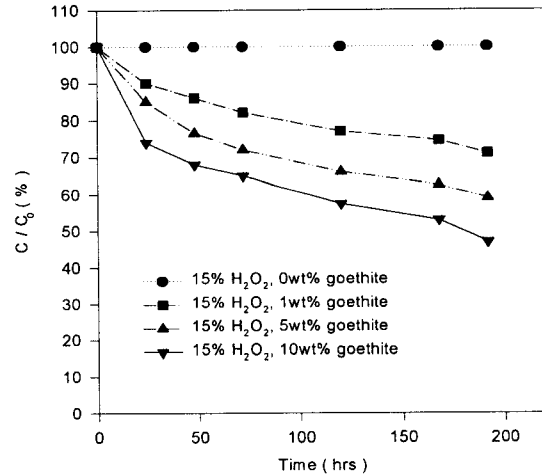


Figure 5. Breakdown of mixture of diesel and kerosene at different contents of goethite with 1.0 g contaminant/kg soil and 15% H₂O₂.

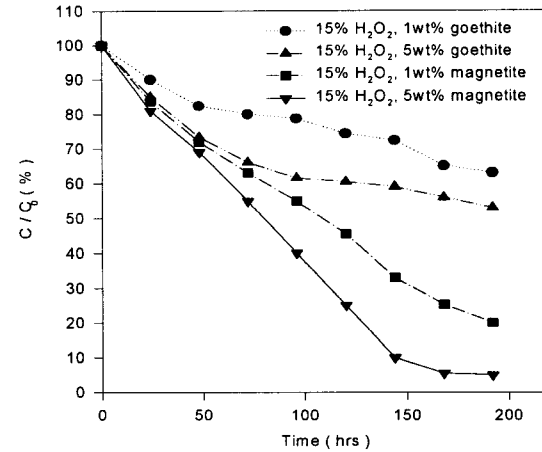


Figure 6. Breakdown of H₂O₂ at different species and amounts of iron minerals with 1.0 g contaminant/kg soil and 15% H₂O₂.

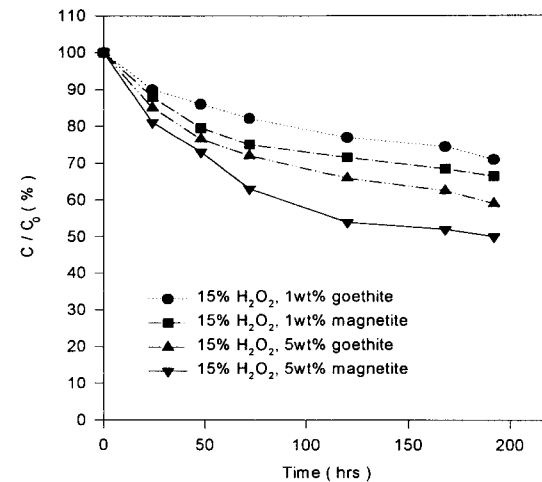


Figure 7. Breakdown of mixture of diesel and kerosene at different species and amounts of iron minerals with 1.0 g contaminant/kg soil and 15% H₂O₂.

Table 2. Generation of Soluble Iron from Magnetite and Goethite with 15% H₂O₂ after 5 days

	Magnetite				Goethite			
	1 wt %		5 wt %		1 wt %		5 wt %	
	pH 3	pH 7	pH 3	pH 7	pH 3	pH 7	pH 3	pH 7
Soluble iron concentration(ppm)	6.7	N.D.	8.2	0.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Table 3. Treatment Efficiencies After 120 hr Reaction with 1.0 g Contaminant/kg Soil

H ₂ O ₂ concentration / Iron minerals concentration	1% / 1 wt %	1% / 5 wt %	15% / 1 wt %	15% / 5 wt %
Magnetite	44	38	288	244
Goethite	36	31	167	175

$$\text{Treatment efficiency} = \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ consumed}}{\text{mg contaminant degraded}}$$

해가 촉진되는 것으로 사료되며 이때 각각의 경우 발생한 soluble iron의 양은 Table 2에 나타내었다. 이러한 결과는 같은 양의 철광석이 사용된 경우 magnetite가 사용된 경우에 Figure 6에서 보는 바와 같이 과산화수소수의 분해가 더 많이 일어난 것으로도 확인할 수 있다. 그러나, 철이온이 용출된 결과 미량의 적갈색의 철 슬러지가 발생하여 철광석의 표면에 쌓이게 되어 오랜기간 반응이 진행될 경우 철광석 표면에서의 전자교환의 기회가 상실되어 침전물에 의한 철광석의 activity의 감소 가능성이 우려되므로 보충실험을 통해 이에 대한 조사를 할 예정이다. 그리고 magnetite의 경우 오염물의 분해속도가 느려지면서도 과산화수소수의 분해가 계속 많이 일어나는 것으로 보아 magnetite 표면에서의 침전물에 의한 과산화수소수의 quenching 효과도 있는 것으로 보인다. 사용된 두 철광석의 비교 방법의 일환으로 두 철광석에 대한 오염물질의 처리 효율을 구해 보았다. 여기서 처리 효율이란 앞서 말한 바와 같이 처리되는 오염물 (디젤과 등유의 혼합물) 1.0 mg의 분해에 대해 소모되는 과산화수소의 양 (mg)의 비율을 의미한다. 과산화수소수와 철광석의 양, 종류를 여러 가지로 변화시킨 경우에 있어서의 처리 효율을 구한 결과는 Table 3과 같으며, 여기서 구한 처리 효율은 초기 오염물의 농도가 1.0 g-오염물/kg-모래, 반응시간이 120 hrs 지난 후의 경우이다. 위에서 본 바와 같이 magnetite를 사용할 경우 분해된 오염물의 양이 goethite를 사용할 때보다 더 많은 것을 알 수 있으나 (Figure 7), 처리 효율면에 있어서는 goethite가 magnetite보다 더 좋은 것을 알 수 있다 (Table 3). 이는 magnetite의 경우 철이온 용출에 의해 생성된 슬러지에 의한 과산화수소의 quenching 현상에 의해 과산화수소가 소모되기 때문인 것으로 사료된다.

3.6. 토양 혼합의 영향

위의 결과를 바탕으로 in-situ, ex-situ 오염 토양 복원에 적용을 위해 shaker table을 이용하여 토양 슬러리가 혼합되기 시작하는 최소 회전수인 150 rpm으로 오염 토양과 과산화수소수를 혼합하여 본 결과는 Figure 8과 같다. 토양을 혼합한 경우도 토양을 정치시켜 둔 경우와 같이 magnetite를 사용한 경우가 goethite를 사용한 경우보다 오염물의 분해가 더 많은 것을 확인할 수 있다. 또, 토양을 혼합하는 경우에 있어서는 53시간을 기준으로 볼 때 정치시켜 둔 경우보다 magnetite의 경우 41%, goethite의 경우 30%만

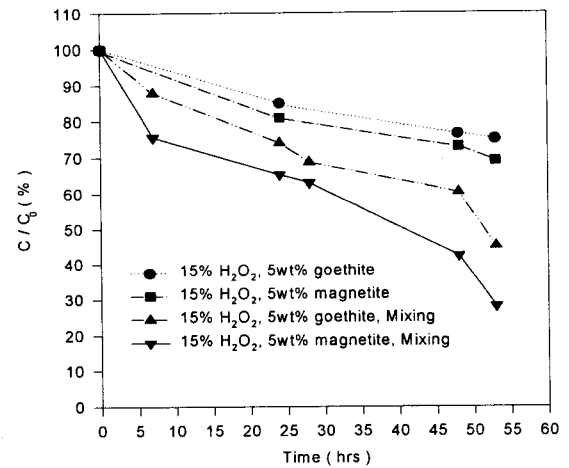


Figure 8. Breakdown of mixture of diesel and kerosene (1.0 g contaminant/kg soil) under mixing with 15% H₂O₂ and 5 wt % iron mineral.

큼 오염물의 분해가 더 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 토양을 혼합하게 되므로써 과산화수소와 철광석의 접촉이 커지고, 확산에 의해서만 퍼져나갈 수 있는 (diffusion controlled rate) hydroxyl radical이 혼합에 의해 좀 더 빨리 액상과 고체사이의 계면을 넘어 오염물을 공격해 탈착시킴으로 오염물이 더 많이 분해되게 되는 것으로 보인다.

4. 결 론

이상의 결과를 가지고 다음과 같은 결론을 구할 수 있었다. 첫째, 본 실험조건에서 적정 pH는 3이다. 둘째, 철광석으로 펜톤 유사 반응 (Fenton-like oxidation)을 유도하여 오염 토양을 처리할 경우가 FeSO₄ 용액을 사용하는 것보다 더 효과적이다. 셋째, 과산화수소수의 농도가 높을수록 TPH의 분해가 더 많이 일어난다. 넷째, 철광석이 존재하지 않으면 오염물이 분해되지 않는다. 즉, 과산화수소수 자체 산화력만으로는 오염물의 분해가 일어나지 않으며, 철광석의 양이 많을수록 오염물의 분해가 많은 것을 알 수 있다. 다섯째, 같은 양의 철광석이 사용될 경우 magnetite가 사용되는 경우가 goethite가 사용되는 경우보다 오염물의 분해가 더 많이 일어나나, goethite의 경우가 처리 효율면에서 더 우수한 것으로 나타났다. 여섯째, 토양을 혼합할 경우가 토양을 정치시킨 경우보다 오염물이 더 많이 분해된다. 천연토양속에는 magnetite와 goethite같은 철광석이 일반적으로 0.5~5% (Fe) 함유되어[11] 있으므로 별도의 철성분 첨가없이 과산화수소수의 투입만으로도 석유로 오염된 토양의 처리가 가능할 것으로 보이며 이러한 결과를 얻기 위하여 추후 천연 토양에의 적용과 field capacity를 고려한 토양 슬러리 부피 (soil slurry volume)의 변화 등의 변수를 추가하여 실험을 진행할 계획이다.

감 사

본 연구는 한양대학교 '97학년도 교내연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Maresca Jr., R. D. Roach, M. Sibel, J. W. Star, *Volumetric Leak Detection Methods for Underground Fuel Storage Tanks* Pollution Technology Review No. 180. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey(1990).
2. U. S. Environmental Protection Agency, "Remedial Actions at Waste Disposal Sites", EPA 625/6-85-006, U. S. Gov. Print Office, Washington D. C.(1985).
3. S. E. Manahan, *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment* Lewis Publishers, Chelsea, Michigan(1990).
4. J. M. Thomas, C. H. Ward, "In Situ Bioremediation of Organic Contaminants in the Subsurface", *Environ. Sci. Technol.* **23**: 760(1989).
5. M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent", *Chemosphere*, **16**: 2225(1987).
6. R. J. Watts, M. D. Udell, S. Kong, S. W. Leung, "Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally-occurring iron minerals", *J. of Hazardous Materials(submitted)*.
7. R. J. Watts, P. A. Rauch, S. W. Leung, M. D. Udell, "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent," *Haz. Waste. Haz. Mater.* **7**: 335(1990).
8. B. W. Tyre, R. J. Watts, G. C. Miller, "Treatment of Four Biorefractory Contaminates in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide," *J. Environ. Qual.*, **20**, 832(1991).
9. APHA; AWWA; WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., APHA(1995).
10. R. J. Watts, "Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils", *Remediation*(1992).
11. N. C. Brady, "The Nature and Properties of Soils", *Macmillan*, New York(1974).