

## 동전기-펜턴 공정에서 전해질의 전극반응이 처리효율에 미치는 영향

박지연<sup>1</sup> · 김상준<sup>2</sup> · 이유진<sup>2</sup> · 양지원<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>한국과학기술원 생명화학공학과

## Role of Electrode Reaction of Electrolyte in Electrokinetic-Fenton Process for Phenanthrene Removal

Ji-Yeon Park<sup>1</sup> · Sang-Joon Kim<sup>2</sup> · You-Jin Lee<sup>2</sup> · Ji-Won Yang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research

<sup>2</sup>Department of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST

### ABSTRACT

The effects of electrolytes were investigated on the removal efficiency when several different electrolytes were used to change the electrode reaction in an electrokinetic (EK)-Fenton process to remediate phenanthrene-contaminated soil. Electrical potential gradient decreased initially due to the ion entrance into soil and then increased due to the ion extraction from soil under the electric field. Accumulated electroosmotic flow was NaCl > KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > MgSO<sub>4</sub> at the same concentration because the ionic strength of MgSO<sub>4</sub> was the highest and Mg(OH)<sub>2</sub> formed near the cathode reservoir plugged up soil pore to inhibit water flow. When hydrogen peroxide was contained in electrolyte solution, removal efficiency increased by Fenton reaction. When NaCl was used as an electrolyte compound, chlorine (Cl<sub>2</sub>) was generated at the anode and dissolved to form hypochlorous acid (HClO), which increased phenanthrene removal. Therefore, the electrode reaction of electrolyte in the anode reservoir as well as its transport into soil should be considered to improve removal efficiency of EK-Fenton process.

**Key words :** Electrokinetic-Fenton process, Phenanthrene, Hydrogen peroxide, Sodium chloride, Hypochlorous acid

### 요 약 문

Phenanthrene 오염토양 정화를 위한 동전기-펜턴 공정에서, 전해질의 종류와 전극반응에 따른 전기삼투유량의 변화와 오염물의 분해율을 관찰하였다. 전압경사는 초기에 감소하였다가 다시 증가하였는데, 이는 전류가 공급됨에 따라 이온이 토양 내로 유입되어 전도도가 증가하였다가, 전기삼투 및 전기이동 현상에 의해 이온이 유출수를 통하여 빠져나가 토양 내의 이온 농도가 다시 감소하여 전도도가 감소하였기 때문이다. 총 전기삼투유량은 NaCl > KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > MgSO<sub>4</sub>의 순서로 나타났는데, 이는 같은 몰농도(M)에서 MgSO<sub>4</sub>의 이온세기가 다른 전해질보다 높았기 때문이다. 과산화수소를 첨가했을 경우는, 첨가하지 않은 경우보다 펜턴 반응에 의한 산화분해로 제거율이 향상되었다. NaCl의 경우, 양극 전극조에서 전극 반응에 의해 생성된 염소 가스(Cl<sub>2</sub>)가 산성조건에서 용해되어 형성된 하이포아염소산(HClO)이 오염물의 산화분해를 증가시켜 다른 전해질보다 높은 제거율을 나타내었다. 따라서 동전기-펜턴 공정에서 제거율을 향상시키기 위해서는, 전해질이 토양 내에서 동전기적 이동 메커니즘에 미치는 영향과 더불어 양극 전극조에서의 전극 반응에 의한 생성물의 특성 또한 고려되어야 한다.

**주제어 :** 동전기-펜턴 공정, 페난쓰렌, 과산화수소, 염화나트륨, 하이포아염소산

\*Corresponding author : jwyang@kaist.ac.kr

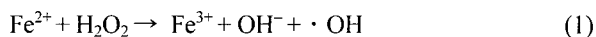
원고접수일 : 2004. 6. 29    게재승인일 : 2005. 12. 23

질의 및 토의 : 2006. 4. 30 까지

## 1. 서 론

다양한 경로를 통하여 토양 및 지하수로 유출된 유류 및 유해화합물들로 인해 토양 및 지하수 오염이 심각한 수준에 이르고 있다. 유류오염물은 물에 잘 녹지 않으며 토양에 쉽게 흡착되기 때문에 토양으로부터의 탈착이나 분해를 필요로 한다(염익태 외, 1997). 이를 위해 토양 내로 계면활성제나 산화제가 주입될 수 있지만, 실제 토양의 대부분은 불균질하며 저투수성 토양층을 포함하고 있으므로 이러한 토양층에서도 효과적인 주입이 가능한 동전기 공정의 적용이 바람직하다(이현호 외, 1999; Lageman, 1993; Acar and Alshawabkeh, 1993; Acar et al., 1995). 계면활성제의 주입은 공정 적용 후 남아있는 계면활성제가 이차오염을 초래할 가능성이 있으므로, 산화제를 주입하여 토양 내에서 직접 오염물을 산화분해시키는 동전기-펜턴 공정(electrokinetic-Fenton process) 이 아마로 유류오염물의 정화에 가장 적합한 공정이라 할 수 있다(Yang and Long, 1999; Yang and Liu, 2001).

동전기-펜턴 공정은 과산화수소를 토양 내로 이동시켜 그 산화력을 이용해 유류오염물을 분해하는 방법으로, 2가 철과 과산화수소의 반응을 통하여 산화력이 매우 강한 OH 라디칼을 발생시키는 펜턴 공정과 과산화수소 및 오염물의 이동을 야기시키는 동전기 공정과의 결합을 통하여 높은 제거율을 기대할 수 있다. 동전기-펜턴 공정에서 OH 라디칼의 생성은 다음과 같은 반응에 의하여 일어나게 된다(Watts and Dilly, 1996; Teel et al., 2001).



이와 같은 반응을 통하여 생성된 OH 라디칼은 강력한 산화제이기 때문에, 대부분의 유류오염물질들과 빠르게 반응하여 직접적인 산화분해를 일으킨다. 또한 양극 전극조에 Cl<sup>-</sup>를 포함하는 전해질이 존재할 경우, 전극 반응에 의해 Cl<sub>2</sub>가 생성되고, 낮은 pH에서 Cl<sub>2</sub>는 하이포아염소산(HClO)으로 변화된다. HClO 또한 유류오염물을 산화분해시킬 수 있는 산화제이기 때문에 동전기-펜턴 공정에서 오염물과 반응함으로써 제거율을 향상시킬 수 있다(Stoner and Cahen, 1982).



동전기-펜턴 공정에서 과산화수소의 이동은 동전기적 이동 메커니즘의 하나인 전기삼투(electroosmosis) 현상에 의

하여 주로 일어난다. 전기삼투는 음전하를 띠고 있는 토양 표면의 인력에 의하여 높은 농도로 존재하는 양이온들이 공급된 전기장에 의해 음극으로 한꺼번에 이동하면서 발생한 운동량(momentum)이 공극수를 이동시키는 현상이다(이현호 외, 1999; Lageman, 1993; Acar and Alshawabkeh, 1993; Acar et al., 1995; Lee and Yang, 2000; Ko et al., 2000).

기존의 동전기 공정에 관한 연구는 전기장 하의 토양 내에서 일어나는 다양한 현상들을 관찰하고 이론식과의 관계를 규명하는데 의미를 두었으나(Shapiro et al., 1989; Hamed et al., 1991; Acar et al., 1990), 최근에는 동전기 공정의 현장적용에 초점을 맞추어 오염물에 대한 높은 제거율을 얻는 것이 목적이라 할 수 있다. 이를 위해 동전기 공정의 반응기 형태나 전압 및 전류 조건, 공정 운전 방법을 조절하여 최대의 효율을 얻고자 하는 시도가 주로 이루어지고 있다(Ho et al., 1999a; Ho et al., 1999b).

전해질의 농도와 제타포텐셜 및 전기삼투유량의 상관관계는 오래 전부터 연구가 되어 잘 알려져 있으나(Szymczyk et al., 1998; Wu and Papadopoulos, 2000), 전해질의 종류에 따른 이온들의 이동양상과 전극에서 일어나는 화학반응이 동전기 공정의 제거율에 미치는 영향에 대한 관심은 아직 미미한 상태이다. 다만, 수처리 분야에서 전기장 하의 용액 내의 화학반응 및 오염물 분해에 대한 결과가 보고된 바 있다(Szpyrkowicz et al., 2001). 또한 전해질의 첨가 목적이 대부분 용액의 전기전도도를 증가시키기 위함이며(박지연 외, 2004), 서로 다른 전해질의 특성을 비교한 연구는 별로 없는 실정이다.

이에 동전기 기술의 제거율을 증가시키는 한 가지 방법으로 전해질의 토양 내의 이동특성을 파악하고, 전기분해 반응에 의해 생성된 산물이 오염물의 분해를 향상시킬 수 있는지의 여부를 조사하는 것은 매우 의미있는 일이라 할 수 있다. 본 연구에서는 비교 대상이 되는 전해질로 NaCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>의 세 가지가 선택되었다. 이는 전해질의 양이온 및 음이온의 원자기에 따라 전기장 하에서의 이동 속도가 달라지므로 이를 비교하기 위해 1가를 나타내는 NaCl과 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 그리고 2가를 나타내는 MgSO<sub>4</sub>가 선택되었다. 또한 같은 원자기를 나타내는 전해질이라 하더라도, 시간이 경과한 후에 이온이 토양 내에서 초기 농도를 유지하는 경우와 전극반응을 통하여 일부 농도가 감소하는 경우 전해질 농도가 전압경사에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 두 가지의 1가 전해질이 선택되었다.

그러므로, 본 연구에서는 동전기-펜턴 공정을 이용한 phenanthrene 오염토양 정화에 있어서, 세 가지 전해질의

**Table 1.** Characteristics of soils

Soil type	Iron (mg/kg soil)	Organic content (%)	Particle size (%)		
			Sand	Silt	Clay
Jumunjin sand	3,830	0.036	100	-	-
Bentonite	1,980	0.25	7	60	33
Kaolinite	40	0.12	12	71	17

특성에 따른 전기삼투유량의 변화와 오염물의 분해율을 관찰하고, 양극 전극조에서 전해질의 전극반응으로 생성된 산물에 의한 오염물의 분해율 향상 여부를 확인하고자 하였다.

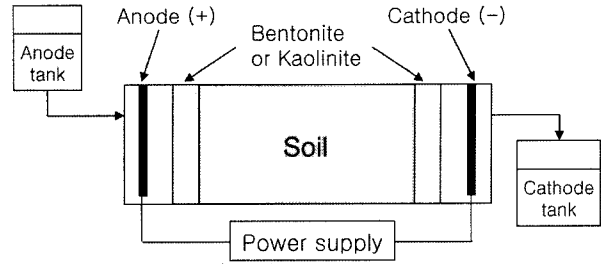
**2. 실험방법**

**2.1. 실험재료**

실험에 사용된 오염물질은 PAHs(poly aromatic hydrocarbons)의 하나인 phenanthrene(Sigma 사)이다. 토양시료는 입자 크기가 0.3-0.8 mm인 주문진 여과사이고, 벤토나이트와 카올리나이트가 수력학적 경사에 의하여 전해질이 토양 내로 유입되는 것을 방지하기 위하여 사용되었다. 각 토양의 특성을 Table 1에 나타내었다. 벤토나이트는 물과 접촉하였을 경우 5-20배 까지 팽창하면서, 물을 토양 내에 함유하는 성질을 가지고 있다. Phenanthrene 오염토양은 phenanthrene-아세톤 용액을 토양과 혼합한 후 아세톤을 증발시켜, 인위적으로 약 500 mg phenanthrene/kg dry soil로 제조되었다. 양극에 공급되는 전해질 용액은 세 가지의 전해질 NaCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>(0.05 M)을 사용하여 35% 과산화수소 용액(Junsei 사)을 3.5%로 희석함으로써 제조되었다. 선택된 세 가지 전해질 중에서, NaCl과 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>는 1가를 나타내며, MgSO<sub>4</sub>는 2가를 나타낸다. NaCl의 음이온인 Cl<sup>-</sup>는 양극에서의 전극반응에 의해 Cl<sub>2</sub>이 되고, 낮은 pH에서 Cl<sub>2</sub>나 HClO의 형태로 존재한다(Stoner and Cahen, 1982). KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 MgSO<sub>4</sub>의 음이온은 각각 낮은 pH에서 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>나 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 그리고 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 형태로 존재한다(양운진, 1991).

**2.2. 실험장치**

반응기는 길이 30 cm, 높이 4 cm, 너비 4 cm인 직육면체 형태이고, 양쪽 끝에 각각 5 cm 씩을 양극과 음극 전극조로 사용하였다(Fig. 1). 양극 전극조로 주입된 과산화수소 용액이 전기삼투흐름에 의해 토양 내 공극을 통과하여 음극 전극조에서 일정 수위 이상이 되면 밖으로



**Fig. 1.** Schematic diagram of test cell for EK-Fenton process.

배출되어 음극 탱크에 모이도록 하였다. 길이 16 cm인 가운데 부분에 오염된 토양을 채우고, 토양과 접촉하는 면에 위치한 전극조 안의 공간에 물과 오염되지 않은 벤토나이트 또는 카올리나이트를 각각 혼합하여 채움으로써 수력학적 경사에 의하여 전해질이 토양 내로 유입되는 것을 방지하였다. 토양 시료의 양쪽 끝에 전극을 설치하여 이로부터 전원이 공급되도록 하였으며, 전극은 전극조 내의 물 속에 설치하여 직접 토양 시료에 접촉되지 않도록 하였다. 전극은 4 cm×4 cm×0.8 cm인 탄소 전극을 사용하였다. 이는 금속 전극이 양극 전극으로 사용되었을 경우 양극 전극조에서 발생하는 과산화수소의 분해 현상을 막기 위해서였다. 전극조와 토양이 접촉하는 부분은 유리 섬유로 된 여과지(1.2 μM Glass Filter, Whatman 사)를 두어서 토양 시료가 전극조로 유입되는 것을 막고, 과산화수소에 의해 여과지 자체가 분해되는 것을 방지하였다. 전원공급기는 최대 280 V까지 전압 공급이 가능한 직류 전원공급기를 사용하였으며, 20 mA의 정전류 조건하에서 7일간 조업되었다.

**2.3. 실험조건 및 분석방법**

토양 내의 철의 양을 측정하기 위하여, 토양 5 g을 3.3 M HNO<sub>3</sub> 50 mL에 넣고 48시간 동안 교반하여 추출한 후 상등액을 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin Elmer 사)로 분석하였다. 그 결과 주문진 여과사로부터 충분한 펜턴유사 반응이 일어날 수 있는 수준인 약 3,830 mg/kg dry soil의 철이 추출되었으며, 실제 예비실험에서 철 촉매의 펜턴유사 반응이 일어남을 확인하였다. 채움토로 사용된 벤토나이트와 카올리나이트로부터는 각각 1,980과 40 mg/kg dry soil의 철이 추출되었다. 공정 중에는 반응기 내의 전압 변화와 전기삼투유량이 측정되었다. 실험 종료 후 토양에 남아있는 phenanthrene의 농도를 측정하기 위하여, 채취한 시료를 건조시킨 후, 토양 2 g과 메탄올 10 mL를 혼합하여 24 시간 동안 교반하고 254 nm의 파장에서 C<sub>18</sub> Symmetry

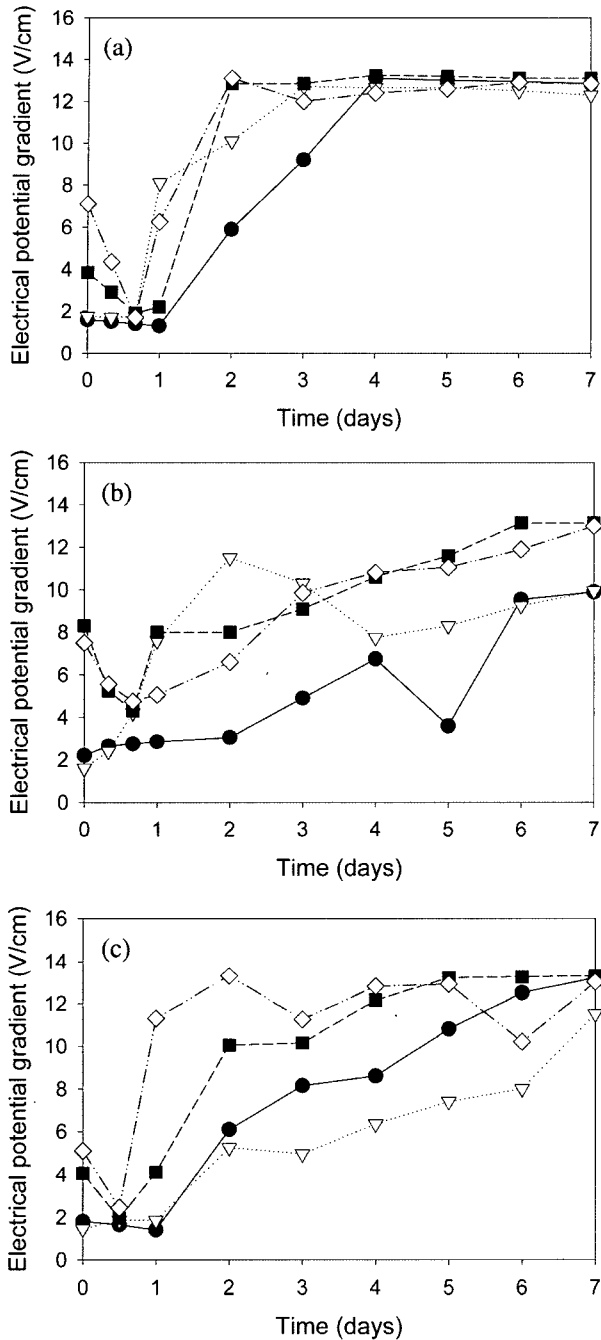


Fig. 2. Electrical potential gradient (a) NaCl, (b) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (c) MgSO<sub>4</sub> (●: bentonite, water, ▽: bentonite, 3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ■: kaolinite, water, ◇: kaolinite, 3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Column(Waters 사)을 사용하여 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, Waters 사)로 정량하였다. Eluent는 acetonitrile (Merck 사)과 3차중류수를 85:15의 비율로 혼합하여 제조하였으며, 유속은 1 mL/min이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 전압경사

세 가지의 전해질에 대하여, 수력학적 경사를 조절하기 위한 채움토로 벤토나이트와 카올리나이트를 사용하였을 경우의 과산화수소의 첨가 여부에 따른 총 12가지의 실험 조건에서의 전압경사를 Fig. 2에 나타내었다. NaCl의 경우는 초기에 전압경사가 2 V/cm까지 감소하였다가 점점 증가하여 2-4일 이내에 최대값에 도달하였다. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 MgSO<sub>4</sub>의 경우에도 초기에 전압경사가 감소하였다가 점점 증가하는 경향을 보이지만, 과산화수소가 첨가되지 않고 카올리나이트가 채움토로 사용된 경우(■)에만 최대값에 도달하는 경향이 관찰되었다. 초기에 전압경사가 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 보이는 것은, 전류가 공급됨에 따라 이온이 토양 내로 유입되어 전도도가 증가하였다가, 전기삼투 및 전기이동 현상에 의해 유입수의 이온농도가 감소하거나 유출수를 통하여 빠져나가 토양 내의 이온 농도가 다시 감소하여 전도도가 감소하였기 때문이다. 즉, 수리전도도가 높은 토양에서는, 이온이 전기이동에 의해 토양 내에서 전극조로 이동하는 속도가 양극 전극조에서 이온이 전기삼투에 의해 토양 내로 공급되는 속도보다 크기 때문에, 대부분의 경우에 전압경사가 계속 증가한 것이다. 벤토나이트가 채움토로 이용되었을 경우, 벤토나이트가 포함하고 있는 이온의 농도가 카올리나이트보다 더 높았기 때문에, 전압경사의 증가속도는 더 적었던 것으로 사료된다. 세 가지의 전해질 중에서, NaCl이 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>나 MgSO<sub>4</sub>보다 높은 전압경사를 나타내었다. 이는 각각의 전해질이 양극 전극조에서 토양 내로 공급될 때 전극조의 낮은 pH와 전극반응에 기인하여 NaCl의 음이온이 Cl<sub>2</sub>/HClO의 형태로 존재하여 이온 농도가 감소하는 반면, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 MgSO<sub>4</sub>의 음이온은 각각 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 형태로 존재하여 이온 농도를 감소시키지 않았기 때문이다.

#### 3.2. 전기삼투유량

Fig. 3은 일주일 동안의 총 전기삼투유량을 나타낸다. 총 전기삼투유량은 NaCl > KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > MgSO<sub>4</sub>의 순서로 나타났다. 1가의 이온을 가진 NaCl과 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 경우가 2가의 이온을 가진 MgSO<sub>4</sub>보다 높은 전기삼투유량을 보이고 있다. 이는 2가인 MgSO<sub>4</sub>는 같은 몰농도(M)에서 이온세기가 4배(=0.2 M)이므로 다른 경우보다 제타포텐셜이 큰 폭으로 감소하여 전기삼투흐름 또한 감소하였기 때문이다. 또한 전기장 하에서 2가 이온의 이동을 위해서는

1가 이온보다 큰 전기력이 작용해야 하므로 전기삼투유량이 감소한 것으로 사료된다. 채움토인 벤토나이트 및 카올리나이트에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 점토 성분의 두 가지 채움토에서, 토양 자체가 공극수와 결합하는 능력의 차이보다, 전기장 하에서 공극수의 이동을 야기시키는 전기삼투 및 전기이동의 영향이 훨씬 컸기 때

문인 것으로 사료된다. 세 가지의 전해질에 대하여, 초기에는 전기삼투유량의 기울기가 빠르게 증가하다가 점점 감소하는 경향을 보였다. 이는 수리전도도가 높은 토양에서는 이온들이 자신의 전하특성에 따른 이동이 용이하므로, 토양 내의 각종 양이온들이 양극에서 음극으로 이동하면서, 음극 전극조 근처에서 수산화 이온을 만나 침전물을 형성하여 공극수의 이동을 방해하였기 때문인 것으로 사료되며 음극 근처에서 철산화물 형태의 붉은색 침전이 관찰되었다. 특히  $MgSO_4$ 를 전해질로 사용한 경우에 이러한 현상이 두드러졌는데, 이것은 마그네슘 이온 또한 음극으로 이동하면서 높은 pH에서 흰색 침전물인  $Mg(OH)_2$ 를 다량 형성하고, 이것이 심각한 막힘현상을 일으키는 원인이 되었기 때문이다.

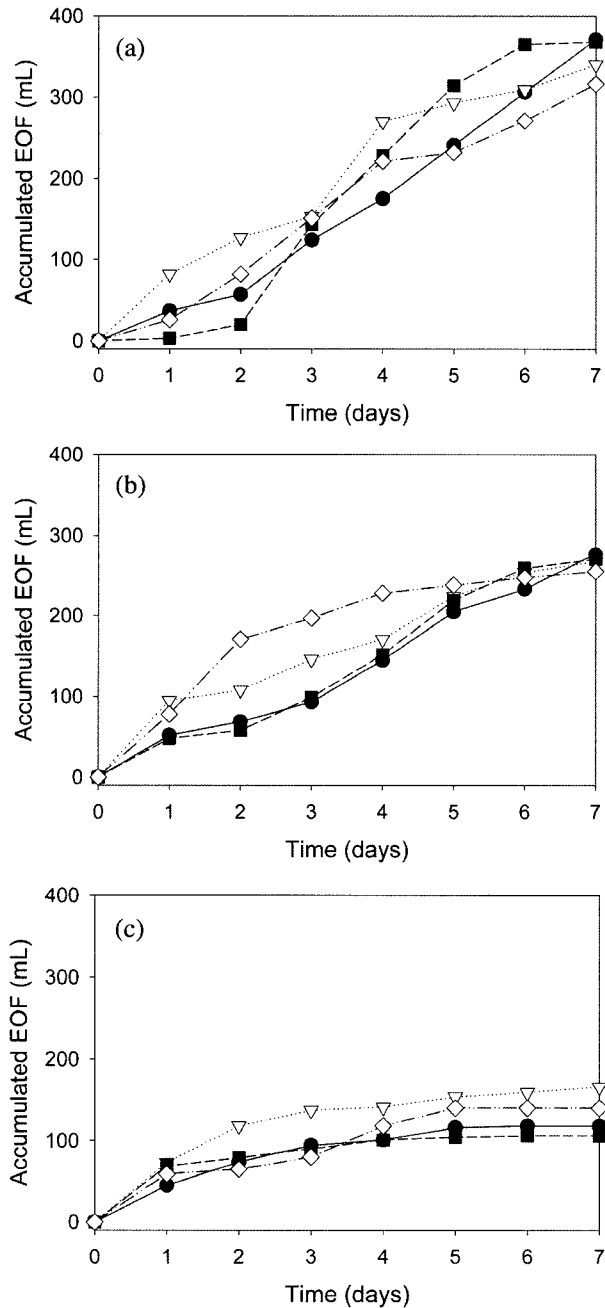


Fig. 3. Accumulated electroosmotic flow (a) NaCl, (b)  $KH_2PO_4$ , (c)  $MgSO_4$  (●: bentonite, water, ▽: bentonite, 3.5%  $H_2O_2$ , ■: kaolinite, water, ◇: kaolinite, 3.5%  $H_2O_2$ ).

### 3.3. Phenanthrene 제거율

Table 2에서 실험종료 후 각각의 실험에 대한 총 전기삼투유량과 제거율을 나타내었다. 토양 내에 잔존하는 phenanthrene의 분포는 Fig. 4에 나타내었다. 과산화수소가 사용되었을 경우가 그렇지 않은 경우보다 훨씬 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 과산화수소가 이동하면서 토양 내의 철과 반응하여 수산화 라디칼을 생성하고, 생성된 수산화 라디칼이 phenanthrene을 산화분해시켰기 때문이다. 과산화수소가 첨가되지 않고 전해질만 사용했을 경우에도 어느 정도의 제거율을 보이고 있는데, 이는 토양에 흡착되지 않은 상태로 존재하는 phenanthrene이 공극수의 흐름과 함께 음극 전극조를 통해 빠져나왔기 때문인 것으로 사료된다. 세 가지 전해질 중에서, NaCl이 사용되었을 경우가 가장 높은 제거율(83.4% 이상)을 보이고 있

Table 2. Removal Efficiency of Phenanthrene

Electrolyte (0.05 M)	$H_2O_2$ (%)	Filling material	Accumulated EOF (mL)	Removal efficiency (%)
NaCl	-	Bentonite	371	53.5
	3.5	Bentonite	340	83.4
	-	Kaolinite	368	41.9
	3.5	Kaolinite	316	80.6
$KH_2PO_4$	-	Bentonite	277	30.7
	3.5	Bentonite	267	75.2
	-	Kaolinite	270	29.3
$MgSO_4$	3.5	Kaolinite	255	70.6
	-	Bentonite	118	26.0
	3.5	Bentonite	166	65.4
	-	Kaolinite	106	28.0
	3.5	Kaolinite	140	66.7

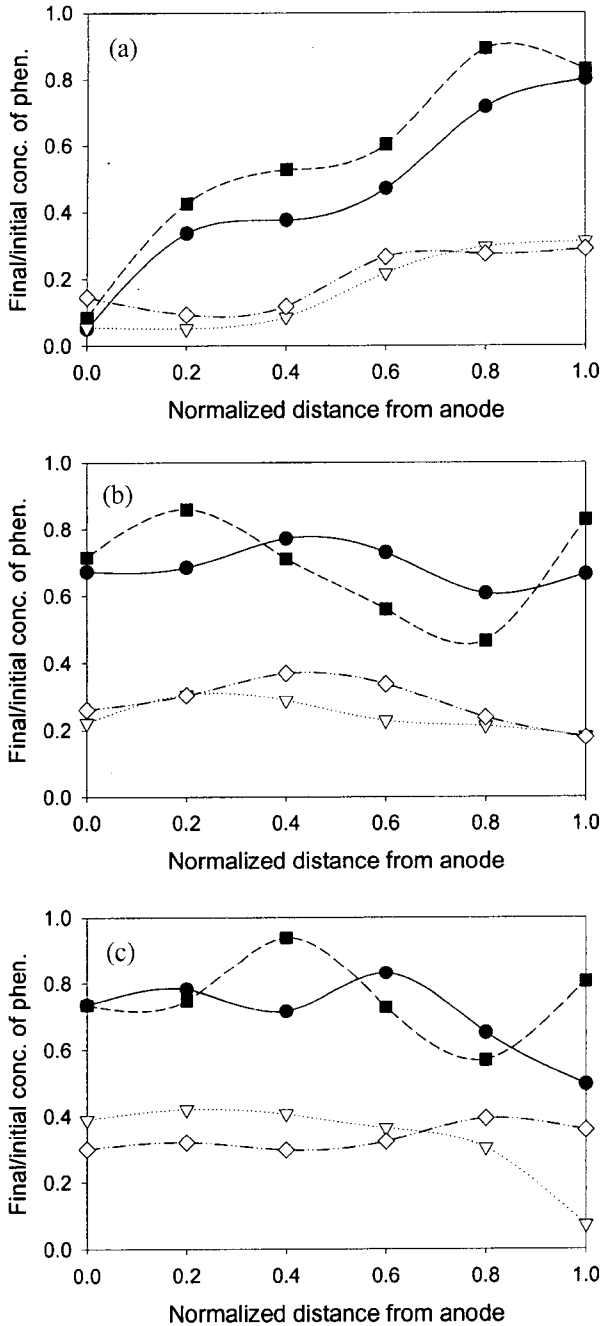


Fig. 4. Content of phenanthrene in soil at the end of operation (a) NaCl, (b)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , (c)  $\text{MgSO}_4$  (●: bentonite, water, ▽: bentonite, 3.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ■: kaolinite, water, ◇: kaolinite, 3.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

는데, 이는 전기삼투유량이 다른 경우보다 높았기 때문이다. 동전기-펜턴 공정에서 과산화수소 용액과 오염물의 효율적인 접촉이 제거율에 중요한 인자가 되므로, 전기삼투유량이 증가할 때 높은 제거율을 기대할 수 있다. 특히 과산화수소를 사용하지 않은 경우의 phenanthrene 제거율을 비교해 보면, NaCl을 사용했을 때 다른 두 전해질보

다 10-20% 이상 상승된 것을 알 수 있었다. 이것은 양극 전극조에서 전극 반응에 의해 생성된  $\text{Cl}_2$ 가 낮은 pH에서 HClO를 생성하고, HClO가 토양 내로 이동하여 오염물의 산화분해를 증가시켰기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 염소 이온을 포함한 전해질을 동전기-펜턴 공정에 적용하였을 경우, 양극에서의 전극반응에 의하여 산화제가 생성되어 공정의 제거율을 상승시킬 수 있다. NaCl을 전해질로 이용하였을 때, 공정기간 동안 반응기의 양극 전극조의 전해질이 노란색을 띠는 현상이 관찰되었다. HClO는 물에 용해되었을 경우 노란색을 나타내므로, HClO의 생성을 확인할 수 있었다. 토양 내의 phenanthrene의 분포는 과산화수소가 사용되지 않고 NaCl만 첨가된 경우를 제외하고는 양극에서 음극에 걸쳐 거의 고르게 나타났는데, 이는 수리전도도가 큰 토양이므로 공극수의 흐름과 분산이 용이하여 특별히 과산화수소의 주입위치에 따른 오염물 분해가 큰 영향을 받지 않았기 때문이다. 과산화수소가 사용되지 않고 NaCl만 첨가된 경우(Fig. 4(a))에는 양극에서 오염물의 농도가 낮은 반면, 음극에서의 오염물의 농도는 높게 나타났다. 이는 양극에서 생성된 산화제인 HClO가 과산화수소보다 양이 훨씬 적으므로 토양 전체에 전달되기 전에 주로 양극 근처의 phenanthrene 분해에 작용하였기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

동전기-펜턴 공정에서 전해질의 특성에 따른 동전기적 현상들을 관찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 전해질로 NaCl이 사용된 경우, 초기에 전압경사가 감소하였다가 점점 증가하여 2-4일 이내에 최대값에 도달하였다.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 와  $\text{MgSO}_4$ 의 경우에는, 초기에 전압경사가 감소하였다가 점점 증가하는 경향을 보였다. 이는 전류가 공급됨에 따라 이온이 토양 내로 유입되어 전도도가 증가하였다가, 전기삼투 및 전기이동 현상에 의해 이온이 유출수를 통하여 빠져나가 토양 내의 이온 농도가 다시 감소하여 전도도가 감소하였기 때문이다.

2) 총 전기삼투유량은  $\text{NaCl} > \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{MgSO}_4$ 의 순서로 나타났다. 1가의 이온을 가진 NaCl과  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 의 경우가 2가의 이온을 가진  $\text{MgSO}_4$ 보다 높은 전기삼투유량을 보이고 있다. 이는  $\text{MgSO}_4$ 는 2가이므로 같은 몰농도(M)에서 이온세기가 4배로 증가하여 다른 경우보다 제타포텐셜이 큰 폭으로 감소하여 전기삼투흐름 또한 감소하였으며, 마그네슘 이온이 높은 pH에서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  침전물을 형성하여 공극 막힘현상을 일으켰기 때문이다.

3) 과산화수소가 사용되었을 경우가 그렇지 않은 경우보다 펜턴 공정에 의한 제거율 향상으로 훨씬 높은 제거율을 보이고 있다. NaCl의 경우, 양극 전극조에서 전극반응에 의해 생성된 HClO가 토양 내로 이동하여 오염물의 산화분해를 증가시켜 다른 전해질보다 높은 제거율을 나타내었다. 따라서 동전기-펜턴 공정에서 제거율을 향상시키기 위해서는, 전기장 하에서 전해질이 전기삼투흐름에 미치는 영향 뿐만 아니라 양극 전극조에서의 전극반응에 의한 생성물의 특성 또한 고려되어야 한다.

## 사 사

본 연구는 국가지정연구실사업과 차세대 핵심환경기술 개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 박지연, 김상준, 이유진, 양지원, 2004, 3차원 토양 실험장치에서 phenanthrene 오염토양 정화를 위한 동전기-펜턴 공정, *J. of KSEE*, **26**(6), 697-702.
- 양운진, 1991, 수질화학, 신광문화사, 서울, 69-157.
- 염익태, Ghosh, M.M., 안규홍, 1997, 계면활성제를 이용한 오염된 토양으로부터의 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)의 세척, *J. of KSEE*, **19**(9), 1111-1124.
- 이현호, 백기태, 양지원, 1999, 동전기 정화기술을 이용한 kaolinite-white O에서의 납 제거, *J. of KSEE*, **21**(9), 1751-1760.
- Acar, Y.B. and Alshwabkeh, A.N., 1993, Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), 2638-2647.
- Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshwabkeh, A.N., and Marks, R.E., 1995, Electrokinetic remediation: Basics and technology status, *J. of Hazardous Materials*, **40**, 117-137.
- Acar, Y.B., Gale, R.J., Putnam, G.A., Hamed, J., Wong, R.L., 1990, Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection, *J. of Environ. Sci. Health*, **A25**(6), 687-714.
- Hamed, J., Acar, Y.B., Gale, R.J., 1991, Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics, *J. of Geotech. Eng.*, **117**(2), 241-271.
- Ho, S.V., Athmer, C., Sheridan, P.W., Hughes, B.M., Orth, R., 1999, The Lasagna technology for in situ soil remediation. 1. Small field test, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1086-1091.
- Ho, S.V., Athmer, C., Sheridan, P.W., Hughes, B.M., Orth, R., 1999, The Lasagna technology for in situ soil remediation. 2. Large field test, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1092-1099.
- Ko, S.O., Schlautman, M.A., and Carraway, E.R., 2000, Cyclodextrin-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1535-1541.
- Lageman, R., 1993, Electroreclamation, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), 2648-2650.
- Lee, H.H. and Yang, J.W., 2000, A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation, *J. of Hazardous Materials*, **B77**, 227-240.
- 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**(5), 785-802.
- Stoner, G.E. and Cahen, G.L., 1982, The mechanism of low frequency a.c. electrochemical disinfection, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **9**, 229-243.
- Szyrkowicz, L., Juzzolino, C., and Kaul, S.N., 2001, A comparative study on oxidation of dispersed dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Wat. Res.*, **35**(9), 2129-2136.
- Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., Reggiani, J.C., and Pagetti, J., 1998, Comparison of two electrokinetic methods-electroosmosis and streaming potential-to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes, *J. of Membrane Science*, **143**, 189-195.
- Teel, A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A., and Watts, R.J., 2001, Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene, *Wat. Res.*, **35**(4), 977-984.
- Watts, R.J. and Dilly, S.E., 1996, Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils, *J. of Hazardous Materials*, **51**, 209-224.
- Wu, R.C. and Papadopoulos, K.D., 2000, Electroosmotic flow through porous media: cylindrical and annular models, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **161**, 469-476.
- Yang, G.C.C. and Liu, C.Y., 2001, Remediation of TCE contaminated soils by in-situ EK-Fenton process, *J. of Hazardous Materials*, **B85**, 317-331.
- Yang, G.C.C. and Long, Y.W., 1999, Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process, *J. of Hazardous Materials*, **B69**, 259-271.