

Electrokinetic-Fenton 기법 적용시 토질조건과 오염원의 종류에 따른 과산화수소의 주입특성

김정환, 김병일*, 한상재**, 김수삼

중앙대 건설환경공학과, 한양대학교 토목환경공학과*, 한양대학교 공학기술연구소**
(geokjh@hanmir.com)

요 약 문

In this study, feasibility of using hydrogen peroxide as a chemical oxidant for in-situ treatment by EK-Fenton technology were investigated. Kaolinite, kaolinite/sand mixture and illitic soil spiked by phenol and phenanthrene were used and variation of electrochemical characteristics were examined by EK-Fenton test. For kaolinite that having low buffer capacity, hydrogen peroxide was injected effectively from anode reservoir. However illitic soil that having relatively higher buffer capacity had low hydrogen peroxide introducing efficiency. The test results showed that Hydrogen ions generated by current increased during the treatment decreased under pH 3 in the most of kaolinite specimen. Therefore, stabilized hydrogen oxide was injected more effectively in the kaolinite specimen. This study suggests that efficiency of hydrogen peroxide injection by EK-Fenton thechnoloty is dependent of variation of pH in the soil

key words : Electrokinetic-Fenton, hydrogen peroxide, pH, soil buffer capacity

1. 개요

최근들어서 유기 오염물로 오염된 지반이나 지하수를 원위치에서 처리하기 위한 방법으로 의사 Fenton 반응과 같은 화학적 산화 기법이 더 많은 관심을 끌고 있다. 하지만 원위치에서 적용할 경우 토질의 투수성, 완충능력에 따라 그 효율이 달라지며 특히 저투수성 지반에서는 과산화 수소와 같은 Fenton 시약을 주입하기 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 들어 Yang(1999) 등은 Electrokinetic 기법을 이용하여 과산화수소를 양극에서 주입하여 효과적으로 폐놀을 처리할 수 있었다. 그러나 현재까지의 Electrokinetic-Fenton (이하 EK-Fenton) 기법에 대한 연구는 오염물의 제거율에만 초점을 두고 연구가 진행되어 왔다. 그러나 실제 원지반에 적용할 경우 시간과 위치에 따른 과산화 수소의 농도분포와 안정성(stability)이 오염물 처리에 있어서 중요한 인자이기 때문에 이에 대한 검토가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Electrokinetic 기법을 이용하여 양극에서 과산화수소를 주입할 때 토질특성에 따라 변화되는 과산화수소의 농도 분포를 확인하여 분석하고자 한다

2. 실험

2.1 대상시료

실험을 위해 사용한 시료는 미국의 The Feldspar Co.에서 생산된 EPK Kaolinite, 동창산업(주)에서 영동산 illitic soil, 그리고 동호 광업(주)에서 주문진산 모래를 구입하여 사용하였다. 그 주요 특성은 Table. 1에 제시되어 있다. 과산화수소는 Junsei Chemical Co.에서 구입하였다.

Table 1. Index properties of EPK Kaolinite, illitic soil and sand

Soil type	pH	Organic content ^a (%)	specific surface ^b (m ² /g)	particle size
kaolinite	5.6	13.91	24.25	1.36 μ m(average)
illitic soil	7.2	2.1	6.52	43 μ m(350mesh passed)
sand	6.5	0.17	-	0.3-0.45mm

2.2 실험 및 분석조건

실험은 kaolinite와 모래를 50 : 50으로 섞은 혼합시료와 kaolinite와 illitic soil 만을 사용한 시료를 사용하여 실시하였다. 혼합시료, illitic soil, 그리고 kaolinite의 함수비는 각각 40%, 45%, 그리고 70%가 되도록 하여 잘 섞어준 후 압밀셀에서 1.5kg/cm²의 압력으로 일주일 동안 압밀시켜 EK 실험을 실시하였다. 그리고 7%와 3.5%의 과산화 수소를 양극에서 주입하였다. EK 실험은 저수조가 포함된 셀 전체에 30V의 전압을 걸어 일정 전압 조건에서 실험을 실시하였으며 실험 동안에 section 별로 설치된 passive electrode를 이용하여 전압과 전류의 변화를 측정하였으며 실험 종료 후 과산화수소의 농도는 Iodometric titration에 의해서 0.1%까지 측정되었다. Table. 2에는 실험조건들이 제시되어 있다.

Table. 2 Summary of test program data

Parameter	Test KK-1	Test KK-2	Test KK-3	Test SK	Test II
Soil mixture (% by weight)	kaolinite(100)	kaolinite(100)	kaolinite(100)	kaolinite/sand (50/50)	illite(100)
Voltage(V)	30	30	30	30	30
Length of sample(cm)	20	20	20	20	20
Duration(h)	486	240	240	227	155
Initial water content(%)	42.3	43	41.8	21.1	32
Initial contaminant concentration(ppm)	Phenanthrene(200)	Phenol(200)	Phenol(200)	Phenanthrene(200)	Phenol(200)
Permeating fluid(%)	hydrogen peroxide (7)	hydrogen peroxide (3.5)	deionized water	hydrogen peroxide (7)	hydrogen peroxide (3.5)

3. 실험 결과 및 분석

3.1 유량과 전압

Fig. 1은 흙의 종류, 오염원의 종류 그리고 과산화 수소의 주입 여부에 따른 유량의 변화를 나타낸 그림이다. 일반적으로 유량은 제타 포텐셜의 크기와 시료 내에 작용하는 전압의 크기에 의존적으로 변한다(Eykholt and Daniel (1994)). 페놀로 오염된 illitic soil은 모든 카올린 시료보다 많은 유량이 발생하였다. 이러한 이유는 일라이트의 제타 포텐셜이 카올린 보다 상대적으로 크며 일라이트는 영구전하(constant charge) 특성을 갖기 때문에 완충능력이 커서 EK 과정 중에 pH가 떨어지지 않아 제타 포텐셜이 감소하지 않기 때문이다. KK-2와 KK-3는 페놀로 오염시킨 후 실시한 실험으로 각각 양극으로 3.5%의 과산화수소와 비이온수를 주입하여 실시한 실험이다. 이 실험에서 유량의 차이가 약 90ml 정도 발생하였다. 이러한 현상은 두 실험에서 시료 내에 작용되는 전압의 크기가 다르기 때문에 발생하는

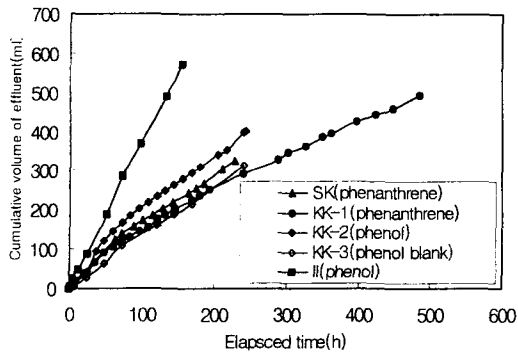


Fig. 1 Volume of cumulative effluent

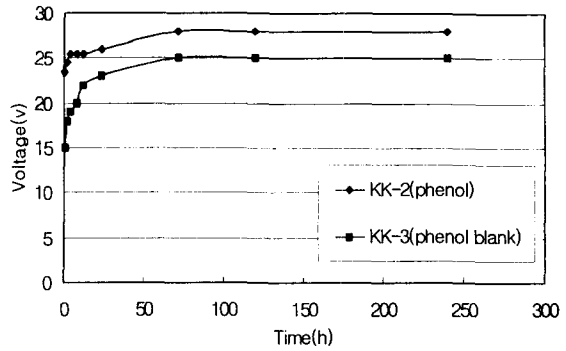


Fig. 2 Electrical potential across the cell with time

현상으로 Fig. 2에서 설명될 수 있다. 30V의 일정전압 조건으로 실험을 시작한 시점에서 시료 내의 작용하는 전압은 KK-2와 KK-3가 각각 15V와 23V이었다. 그 후 시간이 경과함에 따라 일정하게 증가한 전압은 각각 약 28V와 25V로 수렴하였다. 이러한 시료 내의 전압 증가 현상은 전기분해에 의해 발생된 수소 이온이 양극 저수조의 전기전도도를 증가시켜 저수조 내에 작용하는 전압을 감소시키고 이에 따라 상대적으로 시료 내에 작용하는 전압이 증가되는 현상이다. 이와 같은 맥락으로 두 실험에서 시료 내에 작용하는 전압의 차이는 양극으로의 과산화 수소 주입(HO_2^- 이온의 발생)에 따른 양극 저수조에서의 전기전도도 증가가 저수조 내에서 작용하는 전압의 크기를 감소시키고 이에 따라 시료 내에 작용하는 전압의 크기를 증가시켜 발생하는 현상이다.

3.2 시료 내의 pH 분포와 전류의 변화

Fig. 3은 실험 조건에 따른 카울린의 전류의 변화를 나타낸 그림이다. 페놀로 오염시키고 3.5%의 과산화수소를 주입한 경우 실험 초기에 최고치인 10.5mA에 도달한 이후 5mA로 수렴하였으며 phenanthrene으로 오염시키고 7%의 과산화 수소를 주입한 경우와 페놀로 오염시키고 과산화수소를 주입하지 않은 경우에는 각각 4.9mA와 4.7mA의 최고치를 나타낸 후 3mA로 수렴하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 약산인 페놀과 과산화수소의 영향으로 평가할 수 있다. 즉, KK-2의 경우는 페놀산 음이온과 과산화 음이온 또는 과산화수소가 반응하여 생성되는 superoxide 음이온이 동시에 발생하여 높은 전류를 나타낸 것으로 평가할 수 있으며 KK-1과 KK-3는 각각 과산화수소 주입에 따른 이온성 물질의 생성과 페놀의 해리에 의한 영향으로 비슷한 전류의 크기를 나타낸 것이다. Fig. 4는 실험 종료 후

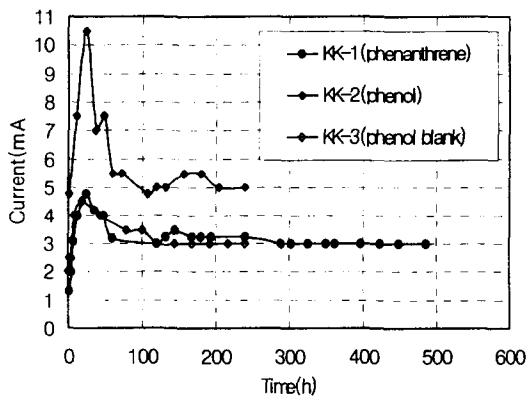


Fig. 3 Current variation with time

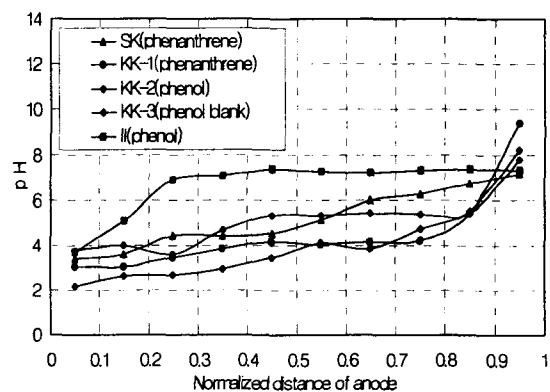


Fig. 4 Distribution of pH in the soil cell

시료 내의 pH 분포를 나타낸 그림으로 전류의 크기에 따른 영향을 반영한다. KK-2 실험의 경우 동일한 시간을 운전한 다른 종류의 실험들은 물론 장기실험을 실시한 KK-1보다도 시료의 중간 부분까지 pH가 더 낮은 경향을 나타낸다. 이것은 높은 전류에 의해 더 많은 양성자가 양극 저수조에서 발생하여 시료 내로 유입되었기 때문이다. 또한 장기 실험을 실시한 KK-1의 pH가 KK-2를 제외하고는 정규화된 거리인 0.8 부분까지 가장 낮은 pH를 나타내었다. 그리고 illitic soil의 경우에는 단기간에 가장 많은 유량이 발생되었음에도 불구하고 pH가 크게 감소하지 않았다. 이것은 높은 완충능력에 의한 영향으로 평가할 수 있다.

3.3 과산화수소의 농도분포

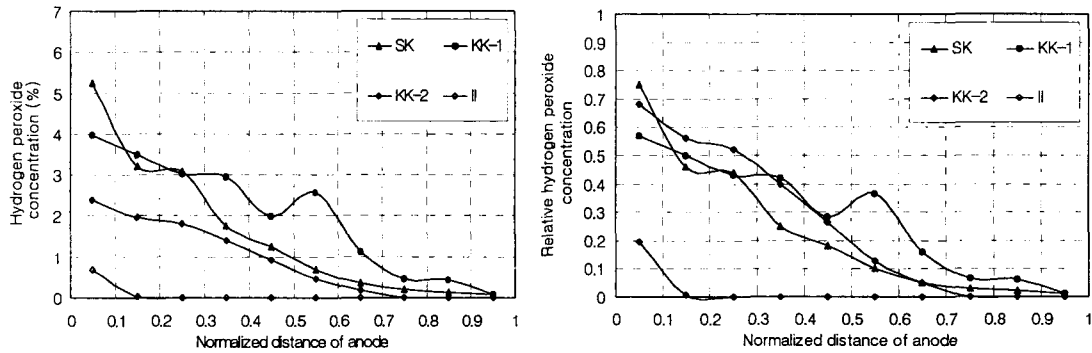


Fig. 6 Distribution of hydrogen peroxide concentration in the soil ((a), (b)normalized concentration)

Fig. 6에서 장기 실험을 실시한 KK-1이 전반적으로 시료 내에 과산화수소가 높은 농도로 주입된 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 7에서 같은 기간동안 실시한 실험인 SK와 KK-2의 정규화된 농도분포를 비교해 보면 모래와 카올린 혼합물을 대상으로 실시한 SK 실험에서 과산화수소의 농도가 양극에서 정규화된 거리인 0.1까지를 제외하고는 낮은 과산화수소의 농도분포를 나타내었다. 이것은 시료 내의 높은 전류의 발생으로 인해 시료 내에서 SK보다 낮은 pH 분포를 나타내어 광물의 표면과 과산화 수소의 반응속도가 작아짐에 따라 과산화수소가 안정화되기 때문에 나타나는 현상이다(Kakarla and Watts(1997)).

또한 illitic soil에 경우에는 가장 많은 유량이 발생하였음에도 불구하고 과산화수소가 거의 시료 내로 주입되지 않았다. 이는 illitic soil의 높은 완충능력으로 인해 시료 내의 pH가 떨어지지 않아 과산화수소가 빠르게 소모되어 일어나는 현상이다.

4. 결론

이상의 결과로부터 EK-Fenton 기법을 적용하는 경우 과산화수소를 성공적으로 주입하기 위해서는 시료 내의 시료 특성과 오염원의 특성에 따라 pH를 조절하는 것이 필요하며 특히 완충능력이 큰 흙의 경우에는 토양의 pH를 떨어뜨리기 위한 별도의 향상기법이 필요할 것으로 판단된다.

5. 참고 문헌

1. Yang G. C. C., Yu W. L. (1999). J. Haz. Mater. 69(B), 259-271.
2. Eykholt G. R., Daniel D. E. (1994). J. Geotech. Engrg. ASCE. 120(5), 797-815.
3. Kakarla P. K. C., Watts R. J. (1997). J. Envir. Engrg. ASCE. 123(1), 11-17.