

## Phenanthrene으로 오염된 Kaolinite에 Electrokinetic-Fenton 기법 적용시 묶은 산의 주입에 따른 효과

김정환, 김기년, 한상재, 김수삼  
한양대학교 토목환경공학과  
(genkjh@wm.cau.ac.kr)

### 요약문

This study explored the feasibility of applying Electrokinetic-Fenton process(EK-Fenton process) to remediation of contaminant sorbed on the soil possessed low-permeability. The addition of 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the anode reservoir for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stabilization improved the stabilization of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the treatment effect of phenanthrene across the entire soil specimen. The use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and dilute acid as anode purging solution is a promising method treating of HOCs in low-permeability subsurface environments.

**Key word** : Electrokinetic-Fenton process, Hydrogen peroxide stabilization, Fenton like reaction by mineral catalysis

### 1. 개요

Electrokinetic-Fenton 공정은 원위치에서 유기 오염물을 효과적으로 처리하기 위한 기법으로 전기삼투, 이온이동, 전기분해, 그리고 광물 촉매에 의한 Fenton 유사반응이 복합적으로 일어난다. 그 주요 메카니즘은 토양 안으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 전기삼투에 의해 주입되고 광물 표면에서 Fenton 유사 반응을 일으킨다. 그리고 흡착된 유기 오염물들은 주입된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 철광물이 포함된 토양 입자 표면과의 반응 과정에서 생성되는 라디칼 종들에 의해 탈착과 분해가 발생된다. 이때 지층의 오염물을 효과적으로 처리하기 위해서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 안정적으로 주입되어야 하며 오염물이 효과적으로 분해되어야 한다. 이를 위해 과산화수소 안정제를 양극으로부터 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 같이 주입할 수 있다. Fig. 1은 이에 대한 개요도이다. 그래서 본 연구에서는 페난트린으로 오염된 카올린에서 EK-Fenton 공정의 적용 가능성을 검토하고 과산화수소의 안정화와 효율적인 오염물의 처리를 위해 묶은 황산을 양극으로 주입하여 그 효용성을 검토하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 대상시료

실험을 위해 사용한 시료는 미국의 The Feldspar Co.에서 생산된 EPK Kaolinite 과산화수소는 Junsei Chemical Co.에서 구입하였다.

#### 2.2 실험방법

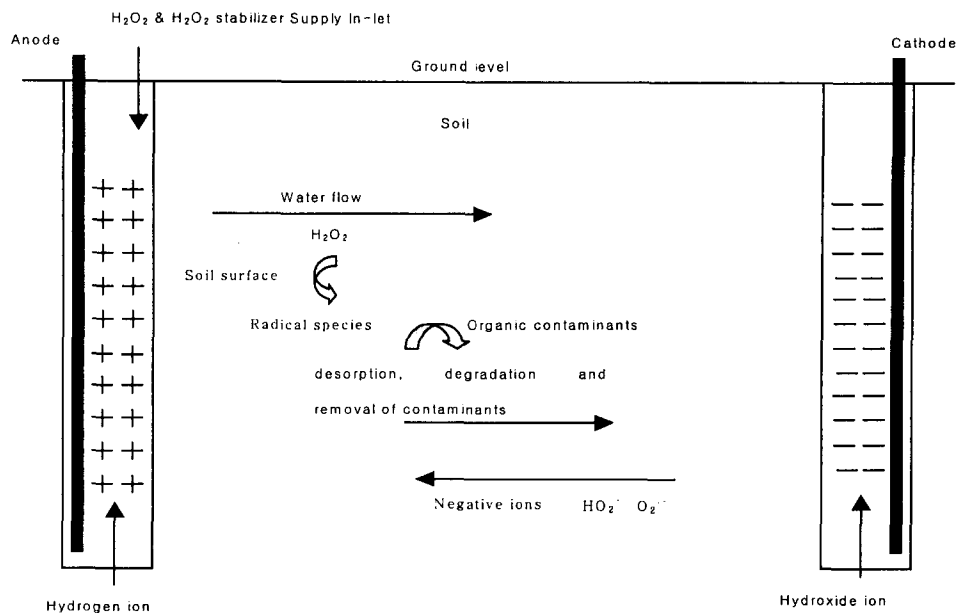


Fig. 1 Schematic diagram of Electrokinetic-Fenton process catalyzed by mineral in the subsurface

Table 1. Test conditions

Parameter	Test 1	Test 2	Test 3
Voltage(V)	30	30	30
Area(cm <sup>2</sup> )	50.24	50.24	50.24
Length of sample(cm)	20	20	20
Duration(h)	486	240	264
Initial water content(%)	42.3	43	41.8
Initial contaminant concentration(ppm)	Phenanthrene(200)	Phenanthrene(200)	Phenanthrene(200)
Permeating fluid	hydrogen peroxide(7%)	hydrogen peroxide(7%)	hydrogen peroxide(7%) sulfate solution(0.01N)

Phenanthrene으로 오염된 kaolinite를 조성하기 위해 phenanthrene이 용해되어 있는 Hexane을 kaolinite와 섞은 다음 하루 동안 교반하여 오염시키고 Hexane은 휘발시켰다. 이렇게 준비된 시료는 비이온수를 이용하여 함수비 70%가 되도록 하여 잘 섞어준후 압밀셀에서 1.5kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일주일 동안 압밀시켰다. 그 결과 초기 함수비 42% 내외의 시료가 조성되었다. EK 실험은 저수조가 포함된 셀 전체에 30V의 전압을 걸어 일정 전압 조건에서 실험을 실시하였다. 그리고 7%의 과산화 수소와 0.01N의 황산을 양극에서 주입하여 시험을 실시하였으며 실험 종료 후 과산화수소의 농도는 Iodometric titration에 의해서 0.1%까지 측정하였고 phenanthrene은 1:1의 methanol과 dichloromethane 혼합 용매에 의해 72시간 교반 후 HPLC에 의해 측정하였다. Table. 1에는 실험조건들이 제시되어 있다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 전압과 유량

Fig. 2는 시간에 따라 유출수에서 축적되는 유량의 변화를 나타낸 것이다. 황산 0.01N의 시약이 추가적으로 주입되는 Test 3 실험에 경우 Test 1과 Test 2보다 전기삼투흐름이 더 빠르

게 발생하였다. 이러한 현상은 실험 중에 시료에 작용하는 전압과 전류의 크기에 의해 설명될 수 있다. 일반적으로 전기삼투 유량은 제타 포텐셜과 전압 경사와 전류강도의 크기에 비례한다. 본 연구에서는 제타포텐셜에 의한 영향은 평가할 수 없었으나, 0.01 N의 황산이 추가적으로 주입되는 Test 1의 경우에 Test 1과 Test 2보다 높은 전류를 나타내었으며 또한 시료 내에 더 높은 전압경사가 작용하였다. 그 결과로 전기삼투 유속이 Test 3의 경우에 증가한 것으로 판단된다. Fig. 3은 실험 기간 동안에 시료 내에 작용하는 전압 경사의 profile을 나타낸 것이다. 이에 따르면

Test 1 실험에 경우 양극 근처에서의 전압 경사는 크게 작용하였고 이러한 경향은 시간의 경과에 따라 거의 변하지 않았다. 그러나 Test 3의 경우에는 양극 근처에서 작은 전압 경사가 작용하였고 실험 기간 동안에 양쪽 극에서의 전압 경사는 점차적으로 감소하였으며 시료 중간에서의 전압 경사는 증가하였다. 이러한 경향은 Wada와 Umegaki(2001)가 제시한 것과 일치한다. 즉, Test 3 실험의 경우 전기삼투에 의해 황산이온이 시간의 경과에 따라 서서히 음극 쪽으로 이동하게 된다. 이것이 양극에서 전압경사가 평평해지는 주된 요인이다. 하지만 Test 1 실험에 경우 과산화수소는 광물 촉매 반응에 의해 양극 근처에서 빠르게 소모되기 때문에 과산화 음이온( $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{pK}_a=11.65$ ) 또는 반응 기작 중에 발생하는  $\text{O}_2^{\cdot-}$  음이온이 시료 내로 주입되기 어렵다. 그래서 이들 이온들의 농도경사가 양극 근처에서 발생된다. 그 결과 양극근처에서의 높은 전압경사가 실험기간 동안 일정하게 유지된 것으로 판단된다. 그런데 Henderson-Hasselbach 형태의 방정식에 의하면, 중성 pH 조건에서 7%  $\text{H}_2\text{O}_2$ (약 2M,  $\text{pK}_a = 11.65$ )는  $\text{HO}_2^-$ 로 단지  $4.48 \times 10^{-5} \text{M}$  만이 해리된다. 더 나아가서, 이온의 농도는 간극수의 단위 pH가 감소함에 따라 10배씩 감소하게 된다. 이 발견은 실험 기간 동안에  $\text{HO}_2^-$  이온이 전류와 토양 안에서 전압 경사의 분포에 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 의미한다. 즉,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  이온들이 이러한 전기화학적 현상들의 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

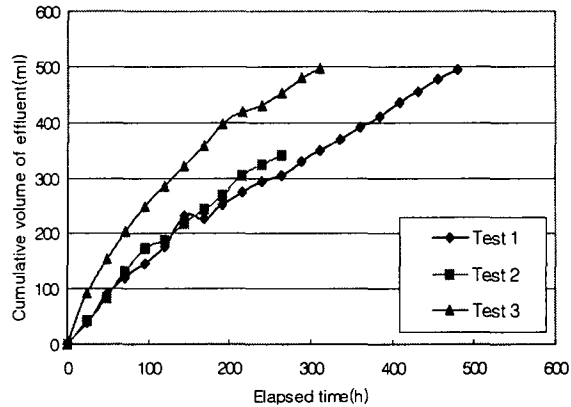
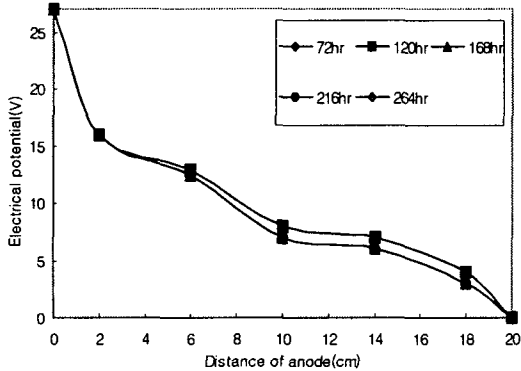
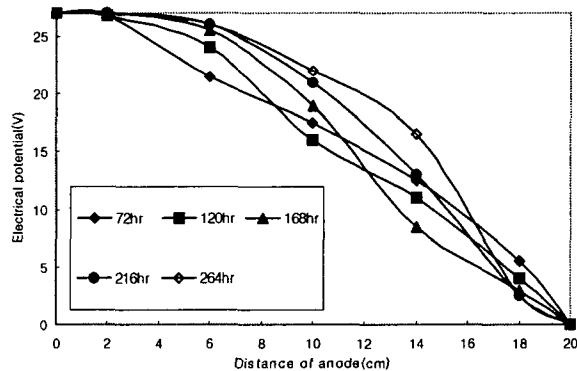


Fig. 2 Volume of cumulative effluent



(a) Test 1



(b) Test 3

Fig. 3 The changes of electrical potential distribution in the soil cell

### 3.2 pH, 과산화수소 그리고 phenanthrene의 농도분포

Fig. 4는 실험 종료 후 시료 내에서 pH와 잔류과산화수소 농도 분포를 나타낸 그림이다. 이 결과들은 EK-Fenton 공정 동안에 과산화수소의 주입 특성은 전기삼투유속, 산

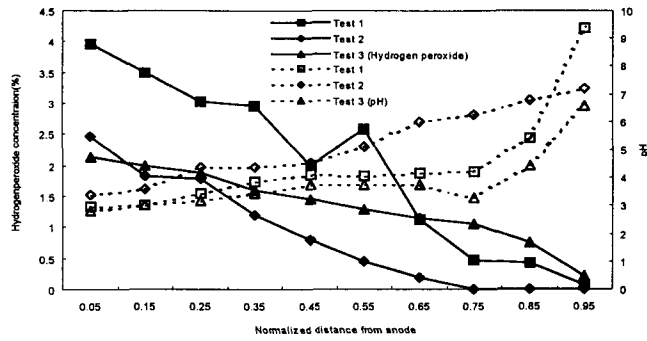


Fig. 4 The distribution of residual  $H_2O_2$  and pH in the soil specimen after tests

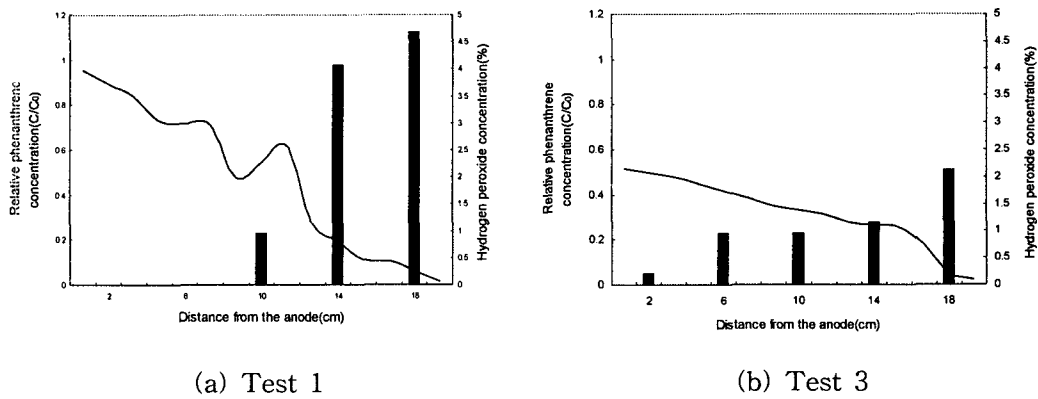


Fig. 5 The distribution of residual phenanthrene and hydrogen peroxide in the soil specimen after the tests

전선과 염기전선의 이동속도, 시료내의 전압경사의 변화 등에 의해 영향을 받는다. 더 나아가서  $O_2^{\cdot-}$  이온들의 이온이동에 의한 양극방향으로의 이동을 위한 충분한 잔존시간(life time)을 가지고 있다면  $O_2^{\cdot-}$  이온들과 그것의 공액 이온인  $HO_2^{\cdot-}$  이온들에 의한 과산화수소의 재형성은 시료 내에서 과산화수소 농도가 점프되거나 평평해지는 현상의 주된 원인으로 판단된다. 그리고 0.01N의 황산이 주입된 Test3 경우 음극영역까지 효과적으로 과산화수소가 주입되었고 phenanthrene이 시료 전체에서 효과적으로 분해되었다. 이것은 잔류 과산화수소의 농도가 클수록 그리고 산전선의 이동속도가 빠를수록 광물축매에 의한 Fenton 유사 반응에 의해 발생하는 라디칼 종들이 효과적으로 PAHs를 처리할 수 있음을 나타낸다.

#### 4. 결론

본 연구의 결과 토양의 완충능을 고려하여 묶은 산과 과산화수소를 양극으로부터 주입할 경우 효과적으로 토양에 흡착된 PAHs 화합물들을 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. Wada, S. I., Umegaki, Y., 2001, Environ. Sci. Technol., 35, 2151-2155.