

과황산나트륨을 이용한 유기 오염물 산화와 영향인자 평가

윤여복 · 박해미 · 고성환* · 고석오†

경희대학교 토목공학과

* (주)에코필

Evaluation of Affecting Factors on the Ferrous Catalyzed Sodium Persulfate Oxidation for the Destruction of Organic Pollutant

Yeobog Yun · Haimi Park · Sunghwan Ko* · Seokoh Ko†

Department of Civil Engineering, Kyunghee University

* Ecophile CO., LTD.

(Received 29 June 2008, Revised 26 December 2008, Accepted 5 January 2009)

Abstract

The objective of this study was to determine on optimum ratio of oxidant and catalyst and to evaluate affecting factors such as anions and cations on persulfate oxidation of organic pollutant. Fe(II) activated the persulfate anion to produce a sulfate free radicals and thus effectively used to degrade the target organic pollutant in aqueous system. The chloride ions reacted with sulfate radical produced the Cl[·] atom and had positive effects on the oxidation of organic pollutant at the initial stage. However, it was observed that chloride ions had the scavenging effects on the rate of oxidation of organic pollutant. Cations and some heavy metals were partly able to activate the persulfate anion to generate a sulfate free radical. However, high levels of cations inhibited the oxidation of organic pollutant.

keywords : Chloride, Heavy-metal, ISCO, Persulfate, Sulfate radical, Transition metal

1. 서론

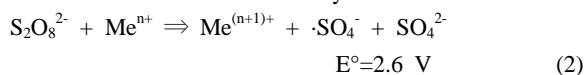
부지내 유기오염물 산화 공정 연구에 있어서 다양한 산화제와 공법들이 적용되고 있으며, 최근 과황산나트륨을 이용한 원위치 산화 공정 개발이 활발히 이루어지고 있다 (Liang et al., 2006). 과황산나트륨(Na₂S₂O₈)은 그 자체만으로도 2.01 V로 강력한 산화제이며, 환경에 노출된 많은 오염물들을 제거할 수 있다. 과황산나트륨은 과산화수소와 오존보다 안정한 물질이며, 전이금속 및 열 혹은 빛이 촉매 역할을 하며 이때 2.6 V의 높은 산화전위를 지닌 sulfate 라디칼이 형성된다(Block et al., 2004). Dahmani 등(2006)과 Liang 등(2004a)의 연구에 따르면 Fe(II) 뿐만 아니라 구리, 은, 망간, 갈륨 그리고 코발트까지 촉매로 적용이 가능함을 밝히고 있다.

과황산나트륨이 라디칼을 형성하는 과정은 아래 식과 같다(Huling and Pivetz, 2006).

○ Persulfate oxidation



○ Sulfate free radical formation by transition metal



○ Sulfate free radical formation by heat or hv



발생된 sulfate 라디칼(·SO₄⁻)은 hydroxyl 라디칼에 비해 훨씬 안정한 상태로 존재하며 상대적으로 높은 물질전달율(mass transfer rate)을 보인다. 즉, hydroxyl 라디칼에 비해 효과적이며 안정적으로 오염물을 산화 제거할 수 있다고 평가된다. 이러한 장점에도 불구하고 현장 적용에 많이 적용되고 있지 않은 이유는 다양한 현장 조건에 따른 과황산나트륨의 거동에 대한 기초 연구와 효과적인 산화공정을 운영하기 위한 산화제와 촉매반응에 대한 기본 연구 및 영향 인자들에 대한 평가가 부족하기 때문이라 판단된다. 따라서 본 연구에서는 현장 적용을 위한 과황산나트륨과 촉매주입에 따른 라디칼 반응 특성 및 산화 효과를 평가하였다. 그리고 복합적인 오염이 이루어진 유기오염물 및 중금속으로 오염된 부지를 복원할 경우 토양내 중금속의 촉매 활용 가능성 연구를 수행하였으며, cosolvent flushing과 함께 산화공정을 적용할 경우 cosolvent가 오염물의 산화제거에 미치는 영향과 토양내 존재하는 음이온 및 양이온이 과황산나트륨 산화 공정에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 분석

† To whom correspondence should be addressed.
soko@khu.ac.kr

본 실험에서 사용한 산화제로는 과황산나트륨(98+%, Aldrich)을 사용하였으며 촉매로 사용한 전이금속은 ferrous sulfate heptahydrate(99+%, Sigma)를 사용하였다. 오염물로는 난분해성 유기오염물 중의 하나인 나프탈렌(99%, Aldrich)을 사용하였고, 나프탈렌을 추출하기 위한 용매와 cosolvent의 영향을 규명하기 위한 용매로서 HPLC 등급의 dichloromethane과 methanol(J.T.Baker, Inc.)을 사용하였다. 중금속을 포함한 양이온 및 음이온이 산화에 미치는 영향을 평가하고자 NaCl (99.5%), MgCl₂ (98%), CaCl₂ (93%), MnCl₂ (98%), NaNO₃ (99%), Cu(NO₃)₂·4H₂O (98%), Cd(NO₃)₂·4H₂O (98%), Zn(NO₃)₂·6H₂O (98%), Pb(NO₃)₂ (99%)를 Aldrich사에서 구입하였다. 전체 실험에는 초순수 증류수(de-ionized distilled water)를 24시간 동안 질소로 폭기하여 사용함으로써 용존산소에 의해 Fe(II)가 산화되는 것을 방지한 상황에서 실험을 수행하고자 하였다.

나프탈렌의 분석은 DB-1(length 30 m; ID 0.25 mm; df 0.25 μm) 컬럼과 연결된 FID(Flame Ionization Detector)를 가진 Varian 3800 가스 크로마토그래피를 이용하여 실시하였다. 이때 컬럼의 승온 조건으로 90°C에서 초기 3분간 지체시킨 후 260°C까지 분당 20°C씩 상승시켜 나프탈렌을 분석하였다. 과황산나트륨의 농도 측정은 Shimadzu사의 UV 분광광도계를 이용하여 Colorimetric method로 측정하였으며(Barbash et al., 2006), Fe(II) 농도 측정은 Hach Method 8146으로 Hach사의 DR/2500을 이용하여 측정하였다. pH 측정은 Orion사에서 만들어진 920A model로 수행하였다.

2.2. 실험방법

오염물인 나프탈렌은 메탄올에 용해시켜 78 mM 농도의 Stock 용액을 제조하였다. 산화제인 과황산나트륨은 질소로 폭기된 초순수 증류수에 농도가 420 mM이 되도록 준비하였으며, 촉매로 쓰이는 Fe(II)는 농도가 36 mM이 되도록 준비하였다. 음이온 및 양이온에 대한 영향을 평가하기 위한 NaCl, CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂, NaNO₃와 중금속에 대한 영향을 평가하기 위한 Zn(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂는 각 1,000~10,000 mg/L 농도의 용액을 준비하였다. 시간별 오염물 분해실험을 실시하기 위하여 Gas-tight 100 mL syringe(SGE, Australia)에 질소로 폭기시킨 100 mL 수용액을 넣어 Headspace가 존재하지 않도록 조절한 후 나프탈렌 stock 용액을 일정량 주입하여 정해진 농도가 되도록 하여 20분간 교반하였다. 산화 영향인자 평가를 위하여 메탄올, 염소이온, 양이온, 중금속 이온 용액을 일정량 주입하였다. 메탄올에 대한 영향을 평가한 경우에는 나프탈렌 주입시 stock을 사용하지 않고 순수 나프탈렌만 주입하여 cosolvent 영향을 평가하였다. 이후, 초기 나프탈렌 농도를 측정 후 과황산나트륨과 Fe(II)를 농도별로 주입하고 시간별로 반응계 내 음이온과 양이온 존재에 따른 오염물 산화에 미치는 영향 규명을 위하여 2.1 mM의 과황산나트륨과 0.18 mM의 Fe(II)를 주입 후 각 음이온과 양이온 용액을 일정량 주입하여 정해진 농도가 되도록 하여 나

프탈렌 산화 실험을 수행하였다. 반응계 내 존재하는 중금속 이온의 촉매로서의 가능성을 평가하기 위하여 0.45 mM의 각각의 중금속 이온을 주입하였다. 모든 실험에서 별도의 pH 조정 없이 실험을 수행하였으며, 시료 채취 시간은 0, 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180분이었다. 모든 실험은 duplicate로 수행하였으며, 온도는 20°C로 유지하였다. 또한 magnetic stir bar를 이용하여 반응조 안의 교반을 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기오염물 산화를 위한 산화제와 촉매의 주입 비율 평가

3.1.1. 촉매 유무에 따른 산화효율 평가

과황산나트륨 단독 적용 및 촉매와 함께 적용시 나타나는 오염물의 시간별 분해 특징 및 산화제 소모경향, 그리고 pH 특성을 Fig. 1에 나타내었다. 각각 다른 시간 단위로 표현된 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 촉매가 없는 경우에는 오염물인 나프탈렌은 느리지만 지속적으로 산화분해되었다. 이러한 결과는 과황산나트륨의 단독 산화시 나타나는 느린 산화속도의 특징을 잘 나타내 주고 있다(Osgerby, 2006). 반면 촉매로서 Fe(II)가 함께 주입되는 경우 초기 급격한 오염물 산화분해가 이루어지다가 초기 주입된 Fe(II)가 모두 소모시 오염물 산화분해 속도의 둔화가 나타났다. 본 결과에서 control은 산화제와 촉매를 적용하지 않은 조건에서 시간에 따른 나프탈렌 농도를 나타내었다. 과황산나트륨의 단독 산화시 느린 특징은 실제 현장 복원 적용시 장기간의 복원기간이 요구된다는 단점으로 작용할 수 있으므로 촉매 주입을 통하여 산화 반응 및 속도를 증진시켜 복원공정을 운전할 수 있다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 과황산나트륨의 소비율은 나프탈렌의 산화분해 경향과 유사하게 나타났다. Fig. 1(c)에서는 시간에 따른 pH값을 나타냈으며 본 pH 결과로 과황산나트륨 단독 산화실험에서는 초기 pH 5.15에서 최종 pH 3.41까지 천천히 낮아졌으며, Fe(II) 주입시에는 초기 pH 5.53에서 3.19로 급격히 pH 저하가 이루어진 후 최종 pH 2.89로 어느 정도 일정한 pH값을 유지하였다. 이러한 급격한 pH 저하는 Fe(II)가 산화되어 생성된 Fe(III)가 3몰의 물과 만나 Fe(III)는 Fe(OH)₃로 침전되고 이때 3몰의 수소 이온이 발생되기 때문으로 사료된다(Block et al., 2004).

3.1.2. 산화제 농도에 따른 산화효율 평가

촉매로서 Fe(II)를 사용할 경우 적절한 산화제와 촉매의 주입비를 결정하기 위하여 과황산나트륨 농도를 각각 0.21, 0.42, 2.1, 4.2 mM로 변화시켰다. 이 때 Fe(II)와 나프탈렌의 농도는 각각 0.9, 0.08 mM로 고정하였다.

촉매인 Fe(II)와 산화제가 함께 존재할 때 Fig. 2(a)와 같이 초기 급격한 오염물의 감소가 이루어졌으며, 그 이후로는 오염물 감소율이 둔화되었다. 과황산나트륨의 농도가 증가됨에 따라 오염물의 산화제거 효율은 향상되었다. Fe(II)

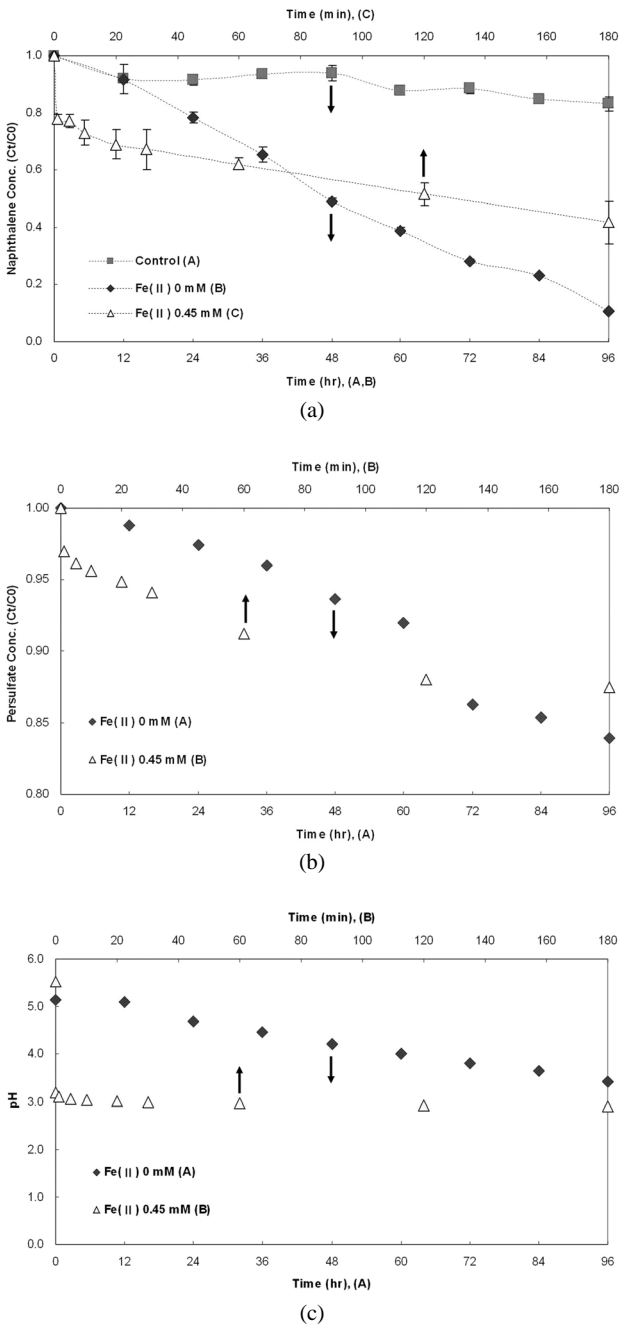


Fig. 1. Temporal variation of (a) naphthalene, (b) persulfate, and (c) pH at $T=20^{\circ}\text{C}$. Initial naphthalene and persulfate concentration were 0.08 mM and 2.1 mM, respectively.

농도가 0.9 mM이고 초기 산화제 농도가 2.1 mM 이상일 때부터 초기 급격한 나프탈렌 산화분해 반응 후 완만한 산화 반응이 지속적으로 나타나는 전형적인 산화 경향을 보여 주었다. 이러한 현상은 식 (4)-(7)과 같은 반응식을 통해 설명할 수 있다(Dahmani et al., 2006; Liang et al., 2007).

○ Sulfate free radical formation and reaction

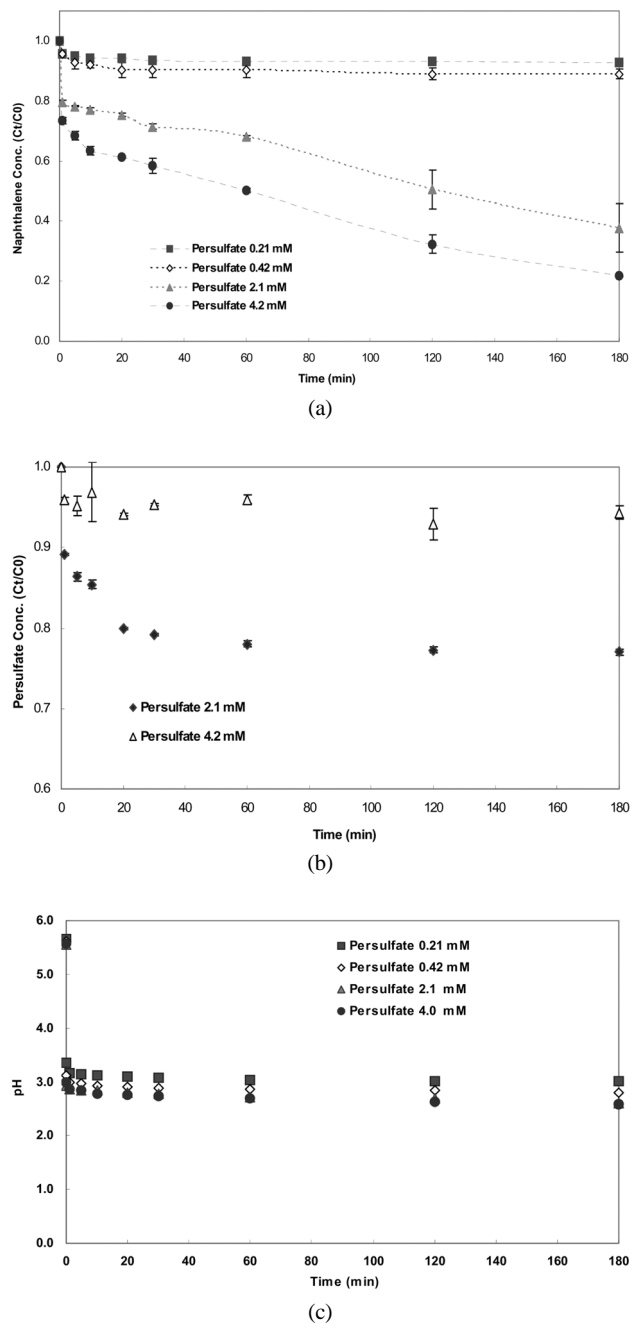
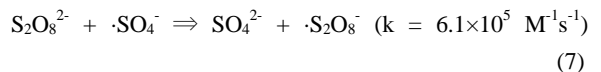
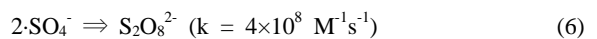
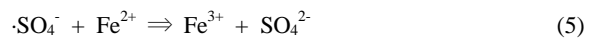


Fig. 2. Naphthalene degradation (a), persulfate decomposition (b), pH variation (c) as a function of sodium persulfate concentrations in an aqueous system at $T=20^{\circ}\text{C}$. Initial naphthalene and Fe(II) concentration were 0.08 mM and 0.9 mM, respectively.



축매가 없는 경우 산화 전위가 2.1 V인 과황산나트륨의 난분해성인 나프탈렌 분해율은 느리게 나타난다. 그러나 식

(4)와 같이 과황산나트륨이 촉매인 Fe(II) 이온과 만나 생성된 2.6 V의 산화력과 반응성이 뛰어난 sulfate 라디칼에 의해 초기에 급격하게 나프탈렌이 산화 분해된다. 초기 이후 완만한 나프탈렌 분해 경향의 원인은 첫째, 초기 형성된 sulfate 라디칼의 반감기가 수 초 내로 매우 짧기 때문에 지속적으로 오염물 제거에 관여하지 못했기 때문으로 판단된다(Liang et al., 2004a). 둘째, 식 (4)~(5)에서 나타난 것과 같이 촉매로 주입한 Fe(II)가 과황산나트륨 및 sulfate 라디칼에 의해 Fe(III)로 산화되어서 촉매로서의 기능을 상실하여 지속적인 sulfate 라디칼 형성이 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 지속시간이 짧은 라디칼은 난분해성 유기 오염물과 위 식 (5)~(7)에서 보여주는 일련의 무기물과의 반응과 경쟁하여 소모되며, 이때 반응 계수가 큰 무기물과의 반응에 우선적으로 소비됨을 알 수 있다. 그러므로 이러한 식 (5)~(7) 반응에 있어서 과황산나트륨과 Fe(II)의 몰농도비가 가장 중요하게 영향을 주고 있다고 판단된다. 또한 과황산나트륨 농도가 증가함에 따라 나프탈렌 산화 분해량이 증가하였는데 이는 과황산나트륨 농도 증가에 비례해서 식 (4) 반응과 같이 sulfate 라디칼의 생성은 증가하지만, 반면 Fe(II)의 농도는 고정됐으므로 식 (5)와 같이 라디칼을 소모하는 반응이 증가하지 않았기 때문으로 판단된다.

3.1.3. 촉매 농도에 따른 산화효율 평가

촉매 농도를 변화시켜 적용함으로써 적절한 산화제와 촉매의 주입비를 평가하고자 Fe(II)의 주입 농도를 0.18, 0.45, 1.79, 3.58 mM로 변화시켰으며, 과황산나트륨과 나프탈렌 농도는 2.1과 0.08 mM로 고정하였다.

Fig. 3(a)의 결과로부터 Fe(II) 농도가 증가함에 따라 오염물의 초기 산화제거 효율이 향상되었지만 주입 농도가 0.45 mM 이상일 경우에는 오히려 효과가 저하됨이 나타났으며, 3.58 mM Fe(II) 조건에서는 오염물의 산화 분해가 거의 이루어지지 않았다. 이러한 이유는 식 (5)에 나타난 것과 같이 식 (4)반응 이후 남아있는 Fe(II)가 라디칼의 스캐빈저(scavenger)로 작용하기 때문이다. Fig. 2(a)에서 과황산나트륨과 Fe(II)의 몰농도 비율에 있어서 산화제의 비율이 높아짐에 따라서 산화 효율이 증가한 것을 고려할 경우 2.1 mM의 과황산나트륨의 농도를 고정시킨 후 Fe(II)를 0.45 mM 이상 농도로 유지 시 산화제와 촉매 비율에서 산화제의 비율이 낮아진 것이 되므로 결과적으로 산화 효율이 저해되는 결과가 나타나게 된다.

반응 1시간 이내에서의 나프탈렌 제거율로부터 최적의 산화제와 촉매의 몰농도비는 1 : 0.214이었으며, 3시간 이후에서는 1 : 0.086으로 나타났다. 시간에 따라 나프탈렌 제거를 위한 최적의 산화제와 촉매의 몰농도비가 변동하는 원인은 Fig. 3(a)에서와 같이 역전현상이 나타나기 때문이다. 즉, 초기반응에 있어서는 큰 농도로 주입된 Fe(II)에 의해 초기에 많은 라디칼이 생성됨으로써 급격한 오염물 감소가 이루어지는 동시에 잉여상태로 남아있는 Fe(II)에 의해 산화제 및 sulfate 라디칼이 소모되므로 연쇄반응이

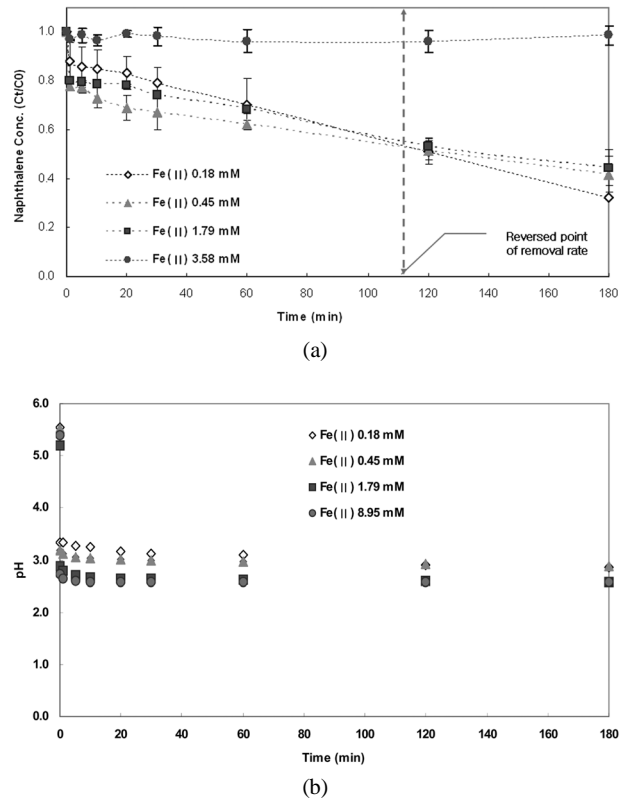


Fig. 3. Naphthalene degradation (a), pH variation (b) as a function of Fe(II) concentrations in an aqueous system at $T=20^{\circ}\text{C}$. Initial naphthalene and persulfate concentration were 0.08 mM and 2.1 mM, respectively.

빠르게 종료되어 지속적인 오염물 제거 속도가 느려지게 된다. 반면 상대적으로 낮은 농도로 Fe(II)가 주입되는 경우 초기에는 오염물이 제거되는 양이 상대적으로 적지만 후속으로 일어나는 연쇄반응이 1시간 이내 최적 농도 비율 조건에 비해 활발하게 이뤄짐으로써 시간이 흐를수록 나프탈렌 제거율이 높아지게 되어 약 110분 반응 후 1시간 이내 최적 조건에서의 제거율을 역전하게 된다. 그러므로 반응 초기에서의 최적 비율과 반응 초기 이후에서의 최적 비율이 변동하게 된다. 또한 부지내 공정에 있어서 산화반응에 의해 생성된 Fe(III)는 침전물을 형성하여 토양내 공극을 막을 가능성이 있으므로 원위치 산화공정의 효율을 낮게 할 수 있다. 그러므로 가급적 최소한의 촉매를 사용하여 복원하는 것이 현장 적용에 있어서 유리할 것으로 판단된다.

3.2. 산화공정의 영향인자 평가

3.2.1. Cosolvent 존재 시 산화효율 평가

메탄올의 농도를 0~37.1 mM까지 다양하게 변화시켜 주입하여 cosolvent에 의한 산화 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 이때 Fe(II)와 나프탈렌의 농도는 각각 0.9, 0.08 mM로 고정하였다.

Fig. 4의 결과로부터 메탄올이 존재시 나프탈렌 제거율이 감소되었으며, 메탄올이 12.4 mM 이상 존재할 시 나프탈

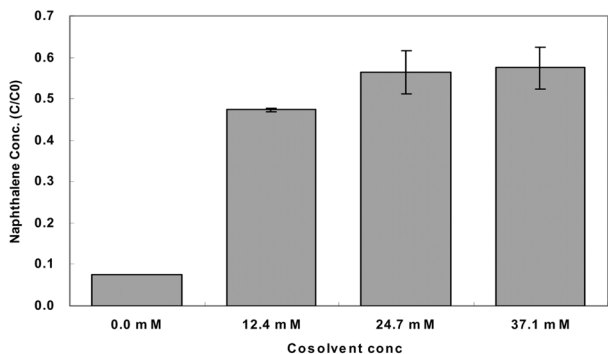
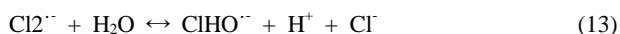
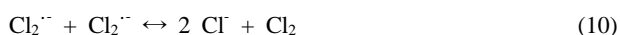


Fig. 4. Influence of cosolvent concentration on the persulfate oxidation of naphthalene at $T=20^{\circ}\text{C}$ for 3 hr. Experimental conditions: [persulfate]=2.1 mM, [Fe(II)]=0.90 mM, [naphthalene]=0.08 mM.

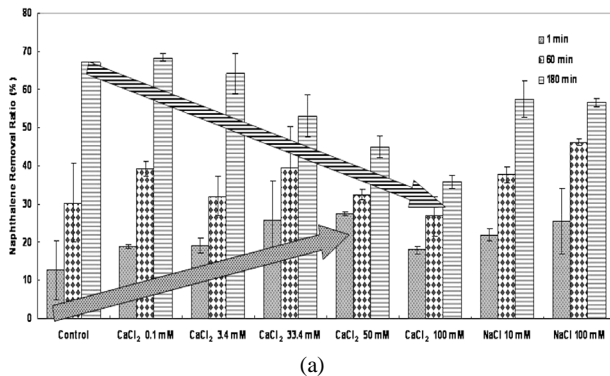
렌의 추가적인 제거율 감소가 나타나지 않았다. 이와 같이 나프탈렌 제거율이 감소하는 이유는 메탄올이 sulfate radical quencher로 작용했기 때문으로 사료된다(Ulanski and von Sonntag, 1999).

3.2.2. 음이온 존재 시 산화효율 평가

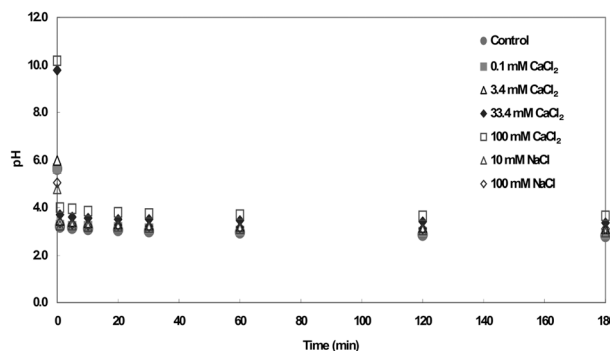
Fig. 5(a)에 CaCl_2 와 NaCl 농도를 0~100 mM까지 다양하게 변화시켜 주입한 경우 시간별 분해효과를 나타내었다. 이때 과황산나트륨과 Fe(II), 그리고 나프탈렌 농도는 2.1과 0.18, 그리고 0.08 mM로 고정하였다. 초기 1분까지는 염화칼슘의 농도가 50 mM까지 증가함에 따라서 나프탈렌의 산화제거 비율은 염소이온이 주입되지 않은 것에 비하여 증가함을 알 수 있다. 그러나 180분 이후부터는 제거율이 현저히 감소하는 경향이 나타나 염소이온이 산화반응에 큰 영향을 미치는 결과를 보여주고 있다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 다음과 같이 식에 의해 설명될 수 있다(Huie et al., 1991; Kiwi et al., 2000; Yu and Baker, 2003).



식 (8)과 같이 염소이온은 sulfate 라디칼에 의해 chloride 라디칼을 형성하며 이렇게 형성된 라디칼은 식 (11)~(13)과 같이 ClHO 라디칼과 HO 라디칼을 형성하여 다시 2.7 V의 높은 산화전위를 갖게 된다. 그리고 식 (9)와 같이 2.09 V의 비교적 높은 산화전위를 가지고 있는 dihalogen 라디칼 ($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)로 바뀐 뒤, 식 (10)과 같이 일련의 연쇄반응을 종료



(a)



(b)

Fig. 5. Influence of chloride concentration on the persulfate oxidation of naphthalene (a) and pH variation (b) at $T=20^{\circ}\text{C}$. Experimental conditions: [persulfate]=2.1 mM, [Fe(II)]=0.18 mM, [naphthalene]=0.08 mM; [control]=no addition of chloride.

(termination)하게 된다.

금속촉매를 이용한 과황산나트륨 산화 반응에 있어서 염소이온이 존재하는 경우 식 (5)에서 (7)과 같이 sulfate 라디칼의 자산화(cannibalization) 반응 및 Fe(II)에 의한 소모 반응과 함께 식 (8)에 나타난 반응이 동시에 일어나 sulfate 라디칼을 경쟁적으로 소모하게 된다. 그 결과 오염물 산화에 관여하지 못한 sulfate 라디칼 중 일부분이 반응계 내 존재하는 염소이온과 반응하여 식 (8)과 같이 라디칼 전이가 이루어지게 된다. 이러한 chloride 라디칼(Cl^{\cdot})과 chloride 라디칼에 의해 생성되는 hydroxyl 라디칼은 초기 오염물 산화반응에 있어서 긍정적인 영향을 미치지만 시간이 경과함에 따라 식 (9)~(10)과 같이 연쇄반응이 종료되는 방향으로 이동하게 되어 연쇄반응이 상대적으로 빨리 종료하게 된다.

앞에서 나타낸 과황산나트륨의 유기물 산화반응에 미치는 염소이온의 영향은 펜톤(fenton) 반응에서 나타나는 영향과 상당히 흡사하다. Buxton 등(1988)은 황산이온과 염소이온은 hydroxyl 라디칼의 스케빈저로 작용하며, Neta 등(1988)은 스케빈저로 작용한 황산이온과 염소이온은 hydroxyl 라디칼보다 산화전위가 작은 sulfate 라디칼, chloride 라디칼(Cl^{\cdot}), dehalogen 라디칼($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)로 형성됨을 밝혔다. 또한 Lu 등(2005)은 실험을 통하여 반응조 내 높은 농도의 염소이온이 존재할 경우 aniline의 펜톤 산화에 저해 효과

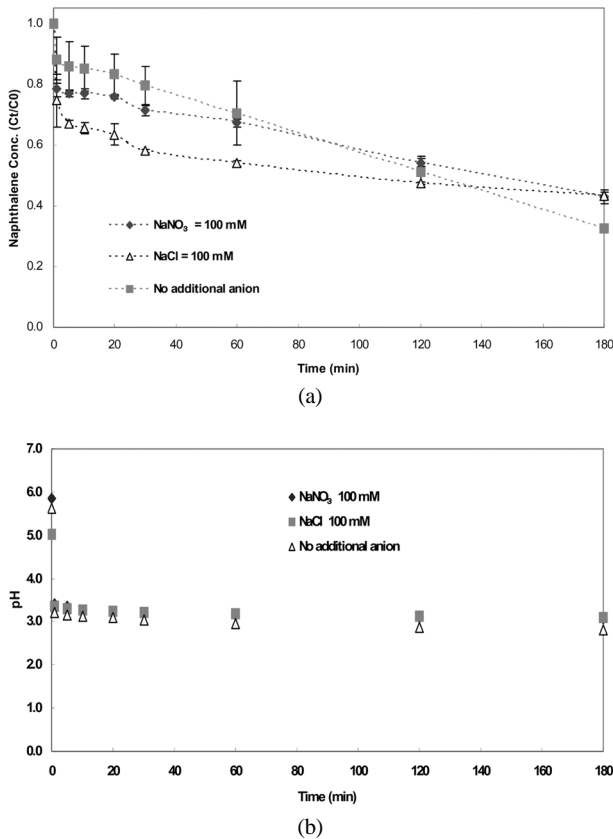


Fig. 6. Influence of chloride and nitrate ion on the persulfate oxidation of naphthalene (a) and pH variation (b) at $T=20^{\circ}\text{C}$. Experimental conditions: [persulfate]=2.1 mM, [Fe(II)]=0.18 mM, [naphthalene]=0.08 mM.

가 나타남과 낮은 농도의 염소이온은 산화에 크게 영향을 미치지 않음을 나타냈다. Fig. 5(b)에서는 시간에 따른 pH 변화를 나타냈으며 본 pH 결과로 CaCl₂의 농도 증가에 따라서 초기 pH의 증가가 나타났으며, 산화반응 이후 기존의 pH 변화 경향과 비슷하게 급격한 pH 감소가 나타났다.

고농도의 질산이온이 반응계 내 존재하는 경우 시간별 오염물의 분해 효과를 염소이온이 존재할 때 결과와 비교하여 Fig. 6(a)에 나타내었다. 질산이온을 주입하였을 때 추가적인 이온 주입이 없을 때에 비해 초기에는 오염물 산화 제거율이 증가하다가 이후 오염물 제거율이 낮아졌다. 이러한 오염물의 제거경향은 염소이온이 존재하는 경우와 유사하지만, 제거효율에 있어서는 다소 낮게 나타났다. 질산이온이 존재하는 경우 반응계 내 sulfate 라디칼에 의해 라디칼 전이가 이루어져 2.3~2.5 V의 높은 산화 전위를 가지고 있는 일정 분율의 NO₃ 라디칼이 형성되어 초기 오염물 산화에 관여했다고 판단된다. Gaillard de Sémainville 등 (2007)은 과황산나트륨을 UV = 351 nm에 조사시켜 sulfate 라디칼을 형성시킨 후 0.1 M의 질산나트륨과 반응시켜 NO₃ 라디칼을 형성하였다. 이러한 문헌 결과는 sulfate 라디칼에 의해 NO₃ 라디칼 형성 가능성을 나타내고 있다.

3.2.3. 양이온에 따른 산화효율 평가

반응계 내 존재하는 다양한 양이온이 과황산나트륨을 이

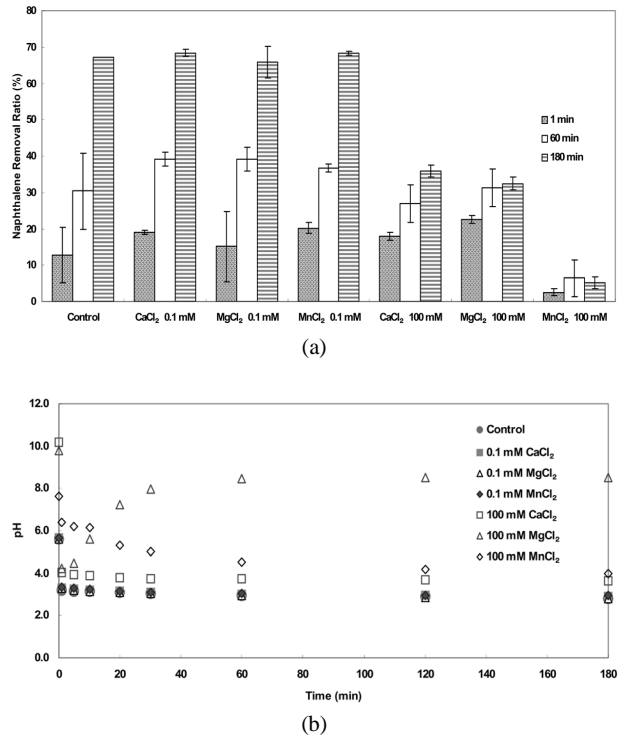


Fig. 7. Influence of cations on the persulfate oxidation of naphthalene (a) and pH variation (b) at $T=20^{\circ}\text{C}$. Experimental conditions: [persulfate]=2.1 mM, [Fe(II)]=0.18 mM, [naphthalene]=0.08 mM ; [Control]=no addition of cation.

용한 난분해성 유기물 산화 분해에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 가능한 음이온의 영향을 배제하고자 공통적으로 염소이온을 사용하여 음이온에 대한 영향을 상쇄시켜 양이온의 영향을 규명하고자 하였다. 양이온으로는 Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺을 각 0.1 mM과 100 mM로 사용하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 양이온 0.1 mM의 저농도의 경우에는 양이온이 나프탈렌 산화에 미치는 영향이 크지 않음을 보여주고 있으며, 100 mM의 농도 조건의 경우에는 Ca²⁺과 Mg²⁺의 경우는 두 양이온에 따른 오염물의 산화 제거 양상이 비슷했지만, 전이금속에 속하는 Mn²⁺의 경우 오염물의 산화가 거의 이루어지지 않았다. 이러한 결과로부터 산화시 음이온에 대한 영향뿐만 아니라 양이온에 대한 영향도 존재하며, 또한 Fig. 5(a)의 결과로부터 알칼리 금속인 Na⁺와 알칼리 토금속인 Ca²⁺ 존재시 산화에 대한 영향을 평가할 때, 단순히 염소이온 농도가 같을 때 오염물의 산화경향이 비슷한 것이 아니라 이온강도가 같을 때 오염물의 산화경향이 비슷하게 나타났다. 즉, 100 mM NaCl의 경우 50 mM의 CaCl₂ 조건에서 나프탈렌 산화 결과가 비슷하게 나타난 것이 아니라 같은 이온강도 조건인 33.4 mM의 CaCl₂ 조건에서 나타난 유사한 분해율 결과를 보이고 있다. 그러므로 산화에 있어서 단순히 음이온의 영향뿐만 아니라 양이온도 일정 부분 영향을 미치고 있음이 나타났으며, 양이온 중에서도 특히 전이금속은 산화반응에 지대한 영향을 미치는 것으로 평가됐다. Buxton 등(1997)은 sulfate 라디칼에 의해서 Fe(II)와 Mn(II)가 각 Fe(III)와

Mn(III)로 산화되며 반응계 내 존재하는 과황산나트륨과 sulfate 라디칼이 소비됨을 보고하였다.

저농도의 양이온이 반응계내 존재할 경우 오염물 산화에 미치는 영향은 미미했으며, 100 mM의 고농도의 양이온이 반응계 내 존재할 때 한 시간 이후 산화반응에서 저해 현상이 나타났으며, 특히 양이온 중 전이금속은 sulfate 라디칼을 소비하게 됨으로서 나프탈렌 산화 제거율이 급격히 저하되었다. Fig. 7(b)에서는 시간에 따른 pH 변화를 나타내었으며 본 pH 결과로 100 mM의 CaCl₂와 MgCl₂ 그리고 MnCl₂의 농도 조건 시 초기 pH가 각 10.16, 9.80, 7.60으로 나타났으며, 산화제 주입 이후 기존의 pH 변화 경향과 비슷하게 급격한 pH 감소가 나타났다. 하지만 100 mM의 MgCl₂의 경우 pH가 4.25까지 떨어졌다가 재 상승하여 3시간 반응 후 8.50으로 나타났다.

3.2.4. 과황산나트륨 촉매로서 중금속 적용 가능성 평가

반응계 내 다양한 중금속을 촉매로 적용한 오염물의 제거율을 Fig. 8(a)에 나타내었다. 촉매를 주입하지 않았을 경우 약 2.5%의 나프탈렌이 산화 분해되는 결과를 보인 반면 0.45 mM의 Pb(NO₃)₂와 Cd(NO₃)₂가 존재하는 경우 나프탈렌이 약 12% 산화 분해되었으며, 0.45 mM의 Cu(NO₃)₂가 존재하는 경우 약 15%가 산화 분해되었다. 그러나 0.45 mM의 Zn(NO₃)₂와 MnCl₂이 존재하는 경우에는 4%가 산화 분해됐으며, 아연과 망간이 촉매로서 효과적으로 작용하지 못했다고 판단된다. 0.45 mM의 구리, 납, 카드뮴의 촉매로서의 효과는 0.45 mM Fe(II)를 촉매로 사용한 경우의

21~26% 정도를 보이고 있어 중금속이 촉매로서의 역할을 부분적으로 수행할 수 있음을 의미하고 있다. Dahmani 등 (2006)도 기존의 Fe(II) 뿐만 아니라 구리, 망간, 은, 칼슘, 코발트까지 촉매로 사용할 수 있다고 평가하였다. Fig. 8(b)에서는 시간에 따른 pH 변화를 나타내었으며 본 pH 결과로 초기 pH가 약 5.53~5.90으로 나타났으며, 0.45 mM 중금속과 0.45 mM Fe(II) 촉매로 적용한 경우의 3시간 반응 후 pH는 4.07~4.74와 2.89로 나타났다. 본 실험 결과로부터 복원 부지내 중금속이 존재했을 때 촉매로서 일정 부분 작용이 이루어질 것으로 판단된다. 또한 킬레이트물질을 이용함으로써 토양내 미네랄 및 중금속을 효과적으로 용출하여 산화반응에 관여시키며, 용액상으로 킬레이트(chelate)된 중금속은 flushing 공정을 통해 추출할 수 있어 유기오염물과 중금속 동시 복원 공정 개발도 가능할 것으로 판단된다 (Liang et al., 2004b).

4. 결론

- 1) 과황산나트륨의 느린 산화반응은 실제 현장 적용에 있어서 제한인자로 작용될 수 있다. Fe(II)를 sulfate 라디칼 형성을 위한 촉매로 사용하여 반응속도를 증가시켰으며 이에 나프탈렌 산화 제거를 위한 산화제와 촉매의 최적의 주입비를 반응 시간에 따라서 크게 두 가지 최적 비율로 도출하였다. 1시간 이내 반응에서는 과황산나트륨과 Fe(II)의 최적 몰농도 비는 1 : 0.214이었으며, 3시간 이후 반응에서는 1 : 0.086이었다. 첫 번째 비율에서는 초기 1분 만에 급격한 산화반응이 진행된 반면 초기 반응 이후 산화반응에서는 제거 속도가 크지 않으며, 두 번째 농도비율에서는 초기 오염물 제거량은 작지만 120분 이후 반응부터는 나프탈렌의 제거량이 첫 번째 조건에서의 제거량을 증가하였다.
- 2) 반응계 내 염소이온이 존재할 경우 과황산나트륨의 유기 오염물 산화 반응에 있어서 초기에는 긍정적인 영향을 미치다가 시간이 흐름에 따라서 연쇄반응이 종료되어 분해율은 감소하였다. 또한 염소이온의 농도가 증가할수록 라디칼 연쇄반응은 빠르게 종료되어 분해율은 감소하였다.
- 3) 라디칼 반응에 있어서 양이온에 의한 영향이 존재하였으나, 정량적인 평가는 수행하지 못하였다. 저농도의 양이온에서는 산화에 미치는 영향이 작았지만, 100 mM 이상의 고농도 양이온 조건에서는 1시간 이후 반응에서 저해 현상이 나타났으며, 특히 전이금속의 경우는 sulfate 라디칼을 소모하여 유기 오염물 산화에 부정적인 영향이 나타났다.
- 4) 토양내 중금속을 촉매로서 적용성을 평가한 결과 2가의 납과 카드뮴 그리고 구리를 촉매로 사용하였을 때 3시간 산화 반응 후 나프탈렌 제거율이 12~15%로 증가함을 보여주었다. 이는 과황산나트륨을 단독으로 적용시 2.5%의 산화효과에 비하여 5~6배의 산화 효과 증대가 나타났다.

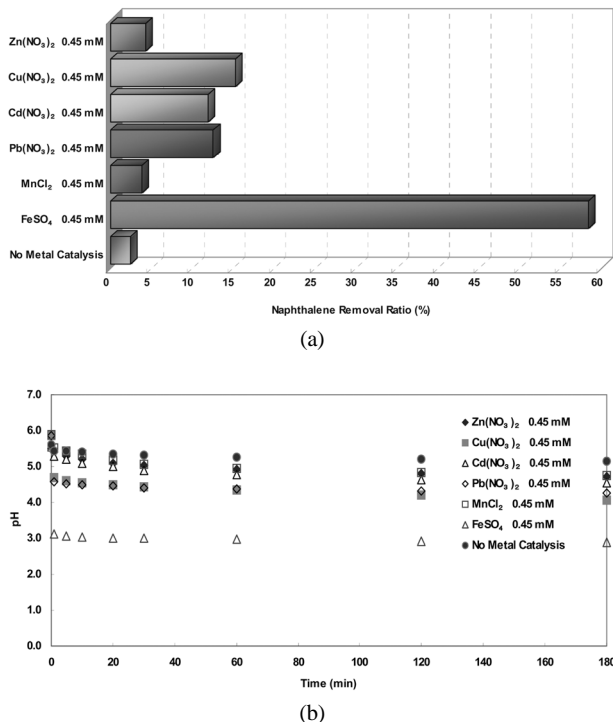


Fig. 8. Influence of heavy-metal on the persulfate oxidation of naphthalene (a) and pH variation (b) at T=20°C for 3 hr. Experimental conditions: [persulfate]=2.1 mM, [naphthalene]=0.08 mM.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양·지하수 오염방지 기술개발사업”으로 지원받은 과제임. 또한 경희대학교 대학원의 2007학년도 우수연구논문 장학금으로 지원받은 과제임.

참고문헌

- Barbash, A. M., Hoag, G. E., and Nadim, F. (2006). Oxidation and Removal of 1,2,4-Trichlorobenzene using Sodium Persulfate in a Sorption-Desorption Experiment. *Water, Air, & Soil Pollution*, **172**(1/4), pp. 67-80.
- Block, P. A., Brown, R. A., and Robinson, D. (2004). Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation. *Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), pp. 513-531.
- Buxton, G. V., Malone, T. N., and Salmon, G. A. (1997). Reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with Fe^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**(16), pp. 2893-2898.
- Dahmani, M. A., Huang, K., and Hoag, G. E. (2006). Sodium Persulfate Oxidation for the Remediation of Chlorinated Solvents (USEPA Superfund Innovative Technology Evaluation Program). *Water, Air, & Soil Pollution*, **6**(1/2), pp. 127-141.
- Gaillard de Sémainville, Ph., Hoffmann, D., George, Ch., and Herrmann, H. (2007). Study of nitrate radical (NO_3) reactions with carbonyls and acids in aqueous solution as a function of temperature. *PCCP*, **9**(8), pp. 958-968.
- Huie, R. E., Clifton, C. L., and Neta, P. (1991). Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, pp. 477-481.
- Huling, S. G. and Pivetz, B. E. (2006). In-Situ Chemical Oxidation, EPA.
- Kiwi, J., Lopez, A., and Nadochenko, V. (2000). Mechanism and kinetics of the OH^\cdot radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl). *Environ. Sci. Technol.*, **34**(11), pp. 2162-2168.
- Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., and Sperry, K. L. (2004a). Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere*, **55**(9), pp. 1213-1223.
- Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., and Sperry, K. L. (2004b). Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere*, **55**(9), pp.1225-1233.
- Liang, C., Wang, Z. S., and Bruell, C. J. (2007). Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, **66**(1), pp. 106-113.
- Liang, C., Wang, Z. S., and Mohanty, N. (2006). Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C. *Sci. Total Environ.*, **370**(2/3), pp. 271-277.
- Lu, M. C., Chang, Y. F., Chen, I. M., and Huang, Y. Y. (2005). Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. *J. Environ. Manage.*, **75**(2), pp. 177-182.
- Neta, P., Huie, R. E., and Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions for inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **173**, pp. 1027-1247.
- Oserby, I. T. (2006). ISCO technology overview, Do you really understand the chemistry? In, E. J. Calabrese, P. T. Kosteki, and J. Dragun, (eds.), *Contam. Soil. Sedim. Water*, **10**, Springer, NY, USA, pp. 287-308.
- Ulanski, P. and von Sonntag, C. (1999). The OH^\cdot radical-induced chain reactions of methanol with hydrogen peroxide and with peroxodisulfate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, pp. 165-168.
- Yu, X. Y. and Baker, J. R. (2003). Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism. *J. Phys. Chem. A*, **107**(9), pp. 1313-1324.