

## 과황산나트륨 산화에 의한 토양내 저휘발성 유기오염물 제거 시 온도의 영향 평가

정 권 · 김도군 · 한대성 · 고석오\*

경희대학교 토목공학과

## Temperature Effects on the Persulfate Oxidation of Low Volatile Organic Compounds in Fine Soils

Kwon Jeong · Do-Gun Kim · Dai-Sung Han · Seok-Oh Ko\*

Department of Civil Engineering, Kyunghee University

### ABSTRACT

Batch tests were carried out to evaluate the thermal treatment of low volatile organic compounds in low-permeability soil. The chemical oxidation by sodium persulfate catalyzed by heat and Fe (II) was evaluated. Enhanced persulfate oxidation of n-decane (C-10), n-dodecane (C-12), n-tetradecane (C-14), n-hexadecane (C-16), and phenanthrene was observed with thermal catalyst, indicating increased sulfate radical production. Slight enhancement of the pollutants oxidation was observed when initial sodium persulfate concentration increased from 5 to 50 g/L. However, the removal efficiency greatly decreased as soil/water ratio increased. It indicates that mass transfer of the pollutants as well as the contact between the pollutants and sulfate radical were inhibited in the presence of solids. In addition, more pollutants can be adsorbed on soil particles and soil oxidant demand increased when soil/water ratio becomes higher. The oxidation of the pollutants was significantly improved when catalyzed by Fe(II). The sodium persulfate consumption increased at the same time because the residual Fe(II) acts as the sulfate radical scavenger.

**Key words :** Low volatile organic compounds, Sulfate radical, In-situ oxidation, Catalyst

### 1. 서 론

국내외적으로 유류오염물의 누출로 인한 토양 및 지하수의 오염영향을 최소화 하기 위하여 다양한 기술들이 개발되어 적용되고 있다. 지중처리기술의 경우 대다수 오염토양 복원에 적용되고 있다. 지중처리법은, 열적 처리방법과 물리 화학적 처리방법, 생물학적 처리방법으로 구분되는데, 지중에 관정을 삽입하고 관정을 통하여 원하는 오염물질을 분해하고 추출하는 기술로 바이오벤팅(bioventing)이나 식물정화법(phyto-remediation)등은 미생물을 이용한 방법이고, 화학적 산화법이나 토양증기추출법(soil vapor extraction, SVE), 공기주입확산공법(air sparging), 바이오슬러핑(bio-slurping)공법, 토양세정법(soil flushing) 등은 화학적 또는 물리적으로 처리하는 방법이라 할 수 있다.

토양내 유류성분의 경우에는 토양가스추출법이 운전 용이성 및 경제성 측면에서 가장 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법은 고농도의 유류에 오염된 토양을 복원할 경우, 시간이 경과할수록 휘발성이 낮은 유류 성분 비율이 증가함에 따라, 아주 낮은 농도까지의 처리가 어려워지며 추출가스의 2차 처리가 필요하다는 단점이 있다. 또한 포화토양이나 지하수위가 높은 경우에는 적용성에 한계가 있다. 위의 방법들의 단점을 개선한 바이오벤팅 방법이 있으나 복원기간이 오래 걸리는 단점이 있다. 최근에는 산화제 주입법이나 토양세정 등의 방법들이 개발, 적용되고 있으나, 국내에서는 아직 효과가 검증된 기술이 적용되지 않고 있는 실정이다.

윤활유, coal tar 및 디젤과 같은 유류오염물은 수용액 상에서 용해도와 증기압이 아주 낮다. 이러한 성분들은 토

\*Corresponding author : soko@khu.ac.kr

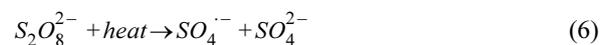
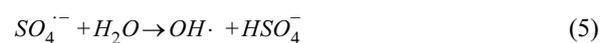
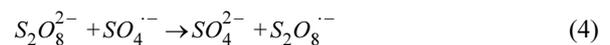
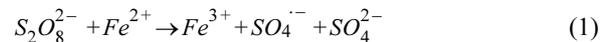
원고접수일 : 2011. 7. 15 심사일 : 2011. 11. 3 게재승인일 : 2011. 11. 3  
질의 및 토의 : 2012. 6. 30 까지

양/지하수에서 NAPL(nonaqueous phase liquid)로 존재하고 있으며 높은 점성과 낮은 흐름 때문에 잘 회수되지 않으며 상당한 잔류포화도(residual saturation)가 유지된다. 특히, 전체 유류 사용량의 25%에 이를 정도로 토양오염 유발 물질로서 매우 중요한 부분을 차지하고 있는 디젤유의 경우, 대부분의 구성물질이 저휘발성이므로 토양증기 추출법으로는 적절히 처리될 수 없다. 따라서 저휘발성 오염물의 제거를 위하여 기존의 토양증기추출법을 보완할 필요가 있으며 이를 위하여 오염물의 증기압을 인위적으로 증가시키는 방법이 쓰일 수 있다. 즉, 고온 공기를 주입하게 되면 휘발성분의 휘발을 촉진시킬 뿐만 아니라 저휘발성 성분들의 증기압도 증가시켜 휘발성을 증가시키게 되므로, 오염된 토양의 효과적인 복원을 위하여 고온공기의 주입 및 추출기술이 효과적으로 적용될 수 있다. 이와 관련하여, 토양을 가열하는 방법에 따라 많은 기술이 개발되어 왔는데, 그 중 전기적 가열에 의하여 TCE로 오염된 토양을 36일 이내에 99% 처리한 사례가 있다. 스티이나 고온의 공기를 주입하는 연구 또한 많이 진행되었으며 유류나 PCBs 등의 제거에 뛰어난 효과를 나타내고 있다(구청완 · 고석오, 2005). 또한 마이크로웨이브나 radio frequency 등을 이용한 방법들도 개발되고 있다(윤여복 외, 2006). 이와 같이, 고온기술은 기존의 가스추출기술과 병합하여 가장 우선적으로 현장에 적용되기 쉬운 복원기술이라 할 수 있다. 그러나, 휘발된 가스성분을 추출하는 경우에는 추가적으로 활성탄이나 연소 등에 의하여 배가스의 2차처리가 필요하다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 고온 휘발과 더불어 현장에서 오염물을 바로 산화시킴으로써 2차처리를 최소화하여야 한다.

토양내 오염물의 산화방법 연구에 있어서, 초기 단계에서는 주로 용액상태에서의 오염물 분해를 위해 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 또는 펜톤 이용에 중점을 두어왔다. 그 이후 토양 매질이 존재하는 상태에서의 오염물 분해에 대한 과산화수소 및 펜톤산화반응의 적용을 연구하기 시작했다. 또한 오존과 과망간산칼륨(KMnO<sub>4</sub>) 등 다른 종류의 산화제도 연구되었다. 일반적으로 산화 제거가 가능한 오염물은 불포화 지방족 화합물(TCE 등)과 방향족 화합물이 있으며, 이 오염물들은 매우 빠른 반응속도와 높은 처리효율을 나타낸다(수분이내에 90% 이상 분해율 달성). 현장 적용시험 결과, 충분한 산화제가 주입되어 목표 유기물과의 접촉이 원활한 환경 하에서 오염물의 양은 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 지중 산화방법의 단점은 산화제와 오염물과의 반응이 선택적이지 아니라, 토양매체와의 비선택적 반응이 일어남으로써 산화제의 소모량이

많다는 점이다. 또한, 생성된 라디칼의 반응 유효시간(lifetime)이 짧아 오염물과 산화제의 접촉이 어려운 경우에는 효과가 낮다. 따라서 상대적으로 산화력의 지속시간이 길며 토양매체에 의한 소모율이 적은 산화제의 도입이 필요한 바, 과황산나트륨에 의한 산화방법이 최근에 많이 연구되고 있다.

과황산나트륨은 산화환원전위가 2.01 V으로 강력한 산화력을 가지고 있으며, 과산화수소와 오존에 비하여 토양의 산화제 요구량(soil oxidant demand, SOD) 및 분해 비율이 낮은 것으로 알려져 있다(Brown, 2003). 그러므로 현장 적용시 산화제의 주입량을 절감할 수 있으며, 안정적인 복원효과를 기대할 수 있다. 또한 전이금속과 같은 촉매와 반응시 2.6 V 이상의 산화환원 전위를 가지고 있는 sulfate 라디칼을 형성하여, 환경계내 존재하는 많은 유기독성물질을 산화제거 할 수 있다(Block et al., 2004; Huling and Pivetz, 2006). 이러한 과황산나트륨과 Fe(II)의 반응 메커니즘과 일련의 연쇄반응은 다음과 같다. 과황산나트륨과 촉매인 Fe(II)가 반응할 경우 식 (1)과 같이 sulfate 라디칼을 형성하게 되며, Fe(II)가 인여상태로 존재하게 되면, 식 (2)와 같이 촉매는 라디칼 스캐빈저(scavenger)로 작용하게 된다. 그리고 형성된 sulfate 라디칼은 유기물을 산화분해하는 동시에 식 (3)-(4)와 같이 자산화(cannibalization)된다. 그리고 sulfate 라디칼은 식 (5)와 같이 H<sub>2</sub>O와 반응하여 2.7 V 이상의 산화-환원 전위를 지닌 hydroxyl 라디칼을 형성한다(Dahmani et al., 2006; Liang et al., 2007). 또한, 과황산나트륨은 식 (6)과 같이, 열(heat)을 촉매로 사용하여 sulfate 라디칼을 생성함으로써 오염물을 산화할 수 있다는 특징이 있다.



본 논문에서는 토양내 저휘발성의 유기오염물을 제거하기 위한 열적 처리방법(thermal treatment)의 효과를 평가

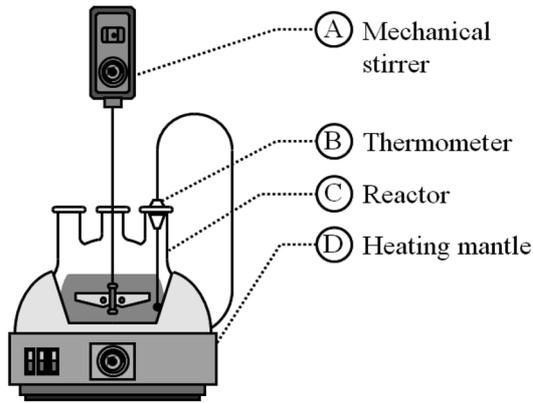


Fig. 1. Schematic diagram of batch experiment apparatus.

하였다. 또한 열을 촉매로 사용하는 경우 과황산나트륨 (sodium persulfate)을 이용한 산화공정 적용성을 평가하였다. 휘발성이 다른 여러 오염물을 사용하여 온도, 산화제 주입량, 수분함량 등의 인자변화에 따른 오염물 제거율을 평가하였다. 또한, 열과 함께 Fe(II) 촉매를 동시에 적용하는 경우, 오염물 제거에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험장치 및 재료

본 연구에 사용된 실험장치 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 주요 구성요소로는 기계식 교반기, 온도계, 반응기, 가온장치가 있다. 반응조 크기는 1 L이며, 외부공기 유입을 방지하기 위해 별도의 유리마개(glass stopper)로 밀폐하였다. 오염물질로는 n-decane(C-10), n-dodecane(C-12), n-tetradecane(C-14), n-hexadecane(C-16) 및 phenanthrene을 사용하였으며, Sigma Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. 산화제로 이용한 과황산나트륨과 촉매로 이용한 FeCl<sub>2</sub>는 Sigma Aldrich의 시약을 이용하였다(reagent grade). 연구에 사용된 토양은 점토질 토양에서의 제거 타당성을 평가하기 위하여 400 mesh 이하의 황토를 사용하였으며, 자체적으로 실험실 분석에 의하여 pH 6.53, 유기물 함량 1.35%, 전기전도도 145.1  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 의 특성치를 나타내고 있다.

### 2.2. 실험방법

C-10, C-12, C-14, C-16은 50 mL 부피의 dichloromethane 용액이 들어있는 바이알에 각각 10 g 주입하고, phenanthrene은 1 g 주입 후, 혼합하여 stock solution을 제조하였다. 일정 부피의 stock solution을 토양과 혼합한

후 상온에서 dichloromethane을 휘발시킴으로써 오염 토양을 준비하였다. 회분식 실험을 위해 미리 계획된 고액비에 따라 증류수를 주입하여 혼합한 슬러리를 준비하였으며, 일정한 온도에 도달 한 후 시료를 채취하여 초기 오염물 농도를 분석하였다. 본 논문에서 고액비의 정의는 고액비가 높을수록 고체가 많음을 의미하는 것으로 사용하였다. 오염물의 초기 평균 농도 C-10은 278, C-12는 287, C-14는 332, C-16은 324 mg/kg이며, phenanthrene은 35 mg/kg이었다. 초기 토양의 pH는 4.6이었다. 산화실험을 위하여 각 온도별 예비실험을 통하여 결정된 과황산나트륨을 주입하였으며 시간경과에 따라 시료를 채취하여 오염물을 분석하였다. 시료는 0, 10, 20, 30, 60, 120 및 180분에 각각 duplicate로 채취하였으며, 샘플링 직후 4°C의 저온의 물에 넣어 냉각 시켰다. 냉각된 시료, methanol, 그리고 dichloromethane을 부피비 1:1:1이 되도록 혼합하였다. 이 혼합물을 수평교반기에서 380 rpm으로 10분 교반 후, 원심분리하여 오염물을 추출하였다.

온도의 영향을 평가하기 위하여 20, 40, 60, 80°C에서, 산화제 주입량의 효과를 평가하기 위하여 과황산나트륨 농도 5, 10, 50 g/L에서, 고액비의 영향을 평가하기 위해 고액비 1/2, 1/3, 1/5, 1/10에서 실험을 수행하였다. 열을 촉매로 하여 과황산나트륨에 의한 산화효과를 확인하는 것과 함께 Fe(II) 촉매 0-500 mg/L을 추가적으로 사용하는 경우에 대한 오염물 제거 효과를 평가하였다. 또한, 용액 내에 잔류하는 과황산나트륨에 의해 Fe(II)가 소모됨을 감안하여, Fe(II) 10 mg/L를 초기에 1회 주입한 경우와 0, 60, 120 분에 3회 주입하였을 때의 오염물 제거율을 검토하였다.

### 2.3. 분석방법

시료의 원심분리 후, 토양과 분리된 용액 내 오염물은 자동 시료기가 장착된 gas chromatography-FID(Varian 3800)을 이용하여 분석하였다(구청완 · 고석오, 2005). 과황산나트륨 농도는 Liang et al.(2008)이 제시한 방법을 사용하여, 시료를 0.45  $\mu\text{m}$  PVDF syringe filter로 여과 후 Fe에 대한 방해가 적은 400 nm 파장에서 UV/Vis spectrophotometer(Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. Fe(II)가 포함된 시료에 대한 과황산나트륨 분석을 위하여 10 mL의 2.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 시료 1 mL를 주입한다. 여기에 0.2 M FAS((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(FeSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 용액을 0.2 mL를 넣고 40분간 실온에서 반응 후, 0.6 M NH<sub>4</sub>SCN 용액 0.2 mL를 넣고 4°C에서 20분간 반응시킨 후 450 nm 파장에서 분석하였다.

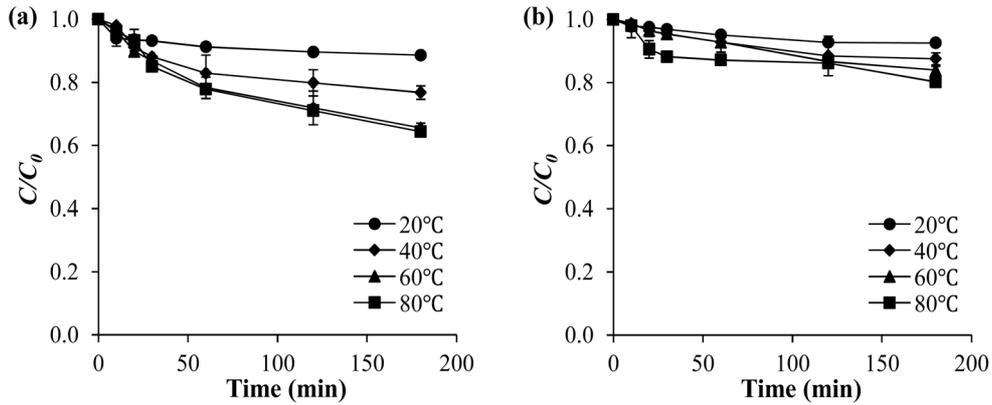


Fig. 2. Volatilization of C-10 (a) and C-16 (b) at different temperature (soil/water ratio 1/3).

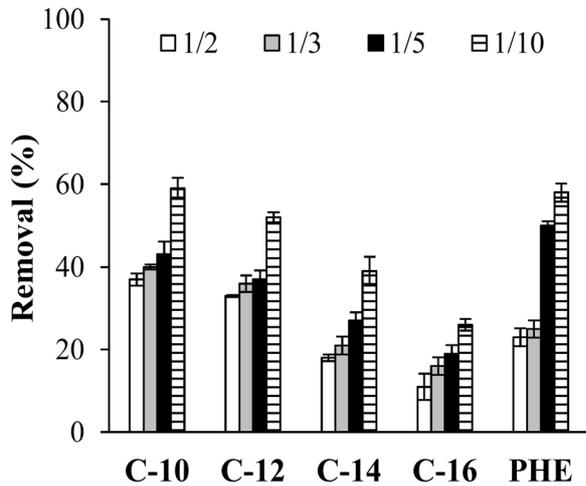


Fig. 3. Removal efficiency by volatilization at different soil/water ratio.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 온도별 유기오염물의 휘발특성

토양과 용액의 비율(고액비)을 1/3으로 유지한 경우 온

도에 따른 각 오염물의 휘발특성을 평가하였으며, C-10과 C-16에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 온도별 오염물 제거율은 20, 40, 60 및 80°C에서 C-10이 약 11, 26, 36 및 40%이었으며, C-16이 7, 9, 12 및 15%이었다. 온도가 증가할수록 유기오염물의 휘발성이 증가하여 제거율은 증가하게 되며 탄소수가 작을수록 휘발성이 높은 특성을 반영하여 높은 제거율을 나타내고 있다. 또한, 고액비가 증가할수록 오염물이 토양표면에 흡착과 같은 상호작용에 의하여 휘발되어 제거되는 비율이 감소하였다(Fig. 3). 탄소수가 많아 소수성이 높은 유기오염물의 경우, 높은 고액비에서 휘발에 의한 제거효과가 낮은 결과를 보이고 있다.

#### 3.2. 온도별 과황산나트륨에 의한 산화제거 특성

고액비 1/3, 과황산나트륨 0.5 g/L에서 온도에 따른 오염물의 산화 제거율 평가 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 높은 온도에서 유기오염물 제거율이 높은 결과를 보여주고 있음에 따라, 서론에서 언급한 바와 같이 과황산나트

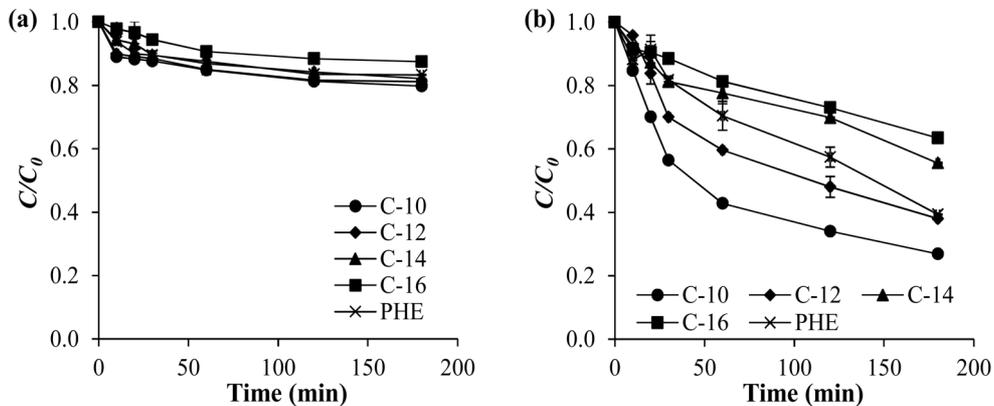


Fig. 4. Pollutant removal rate by persulfate oxidation at 20°C (a) and 80°C (b) (soil/water ratio 1/3, sodium persulfate 5 g/L).

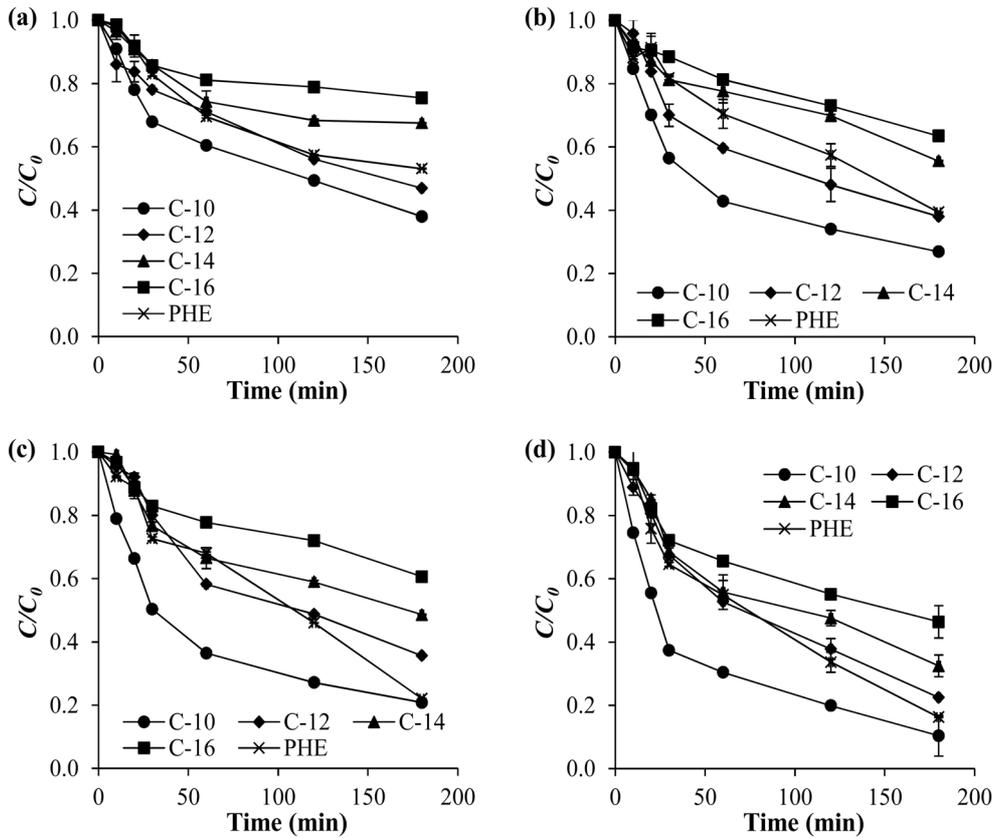


Fig. 5. Pollutant removal rate by persulfate oxidation at soil/water ratio of 1/2 (a), 1/3 (b), 1/5 (c), and 1/10 (d) (80°C, sodium persulfate 5 g/L).

류의 산화에 있어서 온도가 촉매로 작용함을 나타내고 있다(Scott and Pivetz, 2006).

80°C의 조건에서 열에 의한 휘발을 포함한 제거율은 C-10은 약 73%, C-12는 62%, C-14는 44%, C-16은 36%, phenanthrene은 60%이었으며, 휘발되어 제거된 부분을 제외한 순수 산화에 의한 제거율은 C-10은 33%, C-12는 25%, C-14는 23%, C-16는 21%, phenanthrene은 37%이었다. 열을 촉매로 하여 형성된 sulfate 라디칼에 의한 산화능력 또한 탄소수가 작을수록 효과적임을 보여주었다. 20의 경우, 휘발을 제외한 산화에 의한 제거율은 C-10 9%, C-12는 8%, C-14는 7%, C-16는 5%, phenanthrene은 6%로, 낮은 제거율을 보였다. 이는 상온에서 과황산나트륨 산화제 적용이 한계를 가지고 있음을 나타내고 있다.

3.3. 고액비별 과황산나트륨에 의한 산화제거 특성

고액비가 오염물 제거율에 미치는 영향을 80, 과황산나트륨 0.5 g/L의 조건에서 평가하였다. Fig. 5와 Table 1에 나타난 바와 같이 열에 의한 휘발을 포함한 C-10, C-12, C-14, C-16 및 phenanthrene의 총 제거율은 고액비 1/2

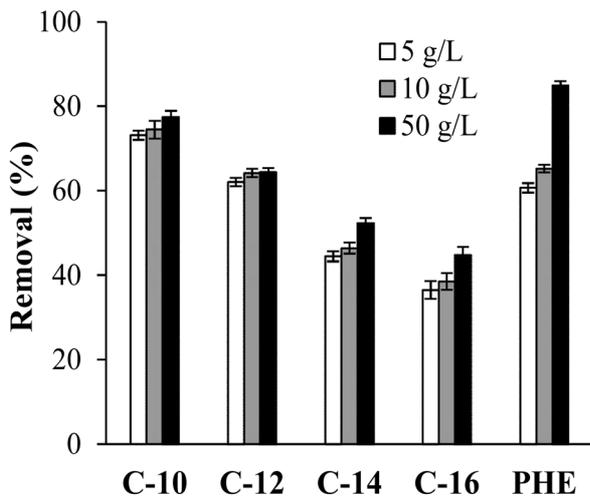
에서 각각 62, 53, 32, 24 및 46%이었으며, 고액비 1/10에서는 각각 89, 77, 67, 53 및 83%이었다. Fig. 5 및 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 고액비가 낮을수록 오염물 제거율은 향상되었다. 고액비 1/10의 경우, C-10과 phenanthrene의 제거율이 낮은 이유는 80°C에서 휘발량이 많으므로, 산화 제거되는 양이 적었던 것으로 생각된다. 높은 고액비에서 오염물 제거율이 낮은 것은 토양의 존재로 인하여 라디칼의 분산이동에 의한 물질 전달율이 낮으므로, 오염물제거를 위해 주입하는 고온 공기나 산화제와 오염물의 접촉효율이 저하되기 때문이다.(윤여복 외, 2006). 이는 투수성이 작은 오염 부지의 복원이 어려움을 의미한다. 반면, 고액비가 감소하면, 토양과 토양 사이의 공간이 넓어지면서 과황산나트륨이 열과 반응하여 생성된 라디칼과 오염물질이 효과적으로 접촉하고 반응하여 오염물 제거가 향상된다. 또한 토양의 양이 증가하면 오염물이 토양에 더욱 많이 흡착되고 sulfate 라디칼 소모량도 증가한다 (Liang et al., 2008).

3.4. 과황산나트륨 농도별 오염물 제거 특성

고액비를 1/3로 고정하고 산화제 농도를 5-50 g/L의 범

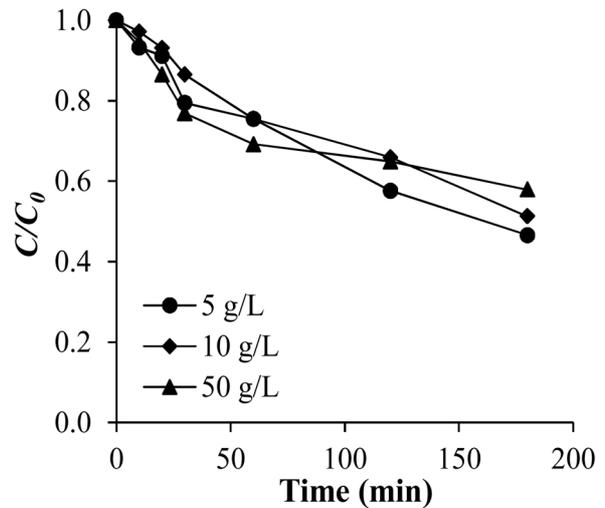
**Table 1.** Pollutant removal efficiency at different soil/water ratios and sodium persulfate concentrations (% , 80°C)

		Condition					
Soil/water ratio		1/2	1/3	1/3	1/3	1/5	1/10
Persulfate (g/L)		5	5	10	50	5	5
C-10	Volatilization	37	40	40	40	43	60
	Oxiation	25	33	34	37	36	29
	Total	62	73	74	77	79	89
C-12	Volatilization	31	37	37	37	38	50
	Oxiation	22	25	27	27	26	27
	Total	53	62	64	64	64	77
C-14	Volatilization	18	21	21	21	26	39
	Oxiation	14	23	25	31	25	28
	Total	32	44	46	52	51	67
C-16	Volatilization	10	15	15	15	19	29
	Oxiation	14	21	23	29	20	24
	Total	24	36	38	44	39	53
Phenan-threne	Volatilization	25	27	27	27	53	58
	Oxiation	21	33	38	57	14	25
	Total	46	60	65	84	67	83



**Fig. 6.** Removal efficiency by persulfate oxidation at different persulfate concentrations (80°C, soil/water ratio 1/3).

위에지 변화시킨 경우, 오염물 제거율을 Fig. 6 및 Table 1에 나타내었다. 휘발성이 가장 큰 C-10과 C-12의 경우는 모든 조건에서 휘발에 의하여 제거되는 비율이 산화에 의하여 제거되는 부분에 비하여 큰 특성을 보이고 있다. 그러나, C-14 및 이보다 탄소 수가 많은 오염물들은 산화되어 제거되는 부분이 휘발되어 제거되는 부분을 초과함을 알 수 있다. 예측되는 바와 같이 산화제인 과황산나트륨의 농도가 증가 할수록 오염물 제거율이 향상된 결과를 보였다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 오염물 종류에



**Fig. 7.** Residual persulfate concentration at different initial persulfate concentration (80°C, soil/water ratio 1/5).

따라 약 36-84%의 제거효과를 보이고 있다. 그러나 과황산나트륨 농도의 증가에 따른 제거율 증가폭은 phenanthrene 외에는 크지 않았다. 특히 C-10 및 C-12에서는 과황산나트륨 농도가 5 g/L에서 50 g/L으로 높아져도 제거율 향상폭은 5% 내에 머물렀다. 이에 따라, 고농도의 산화제 투입은 불필요하다고 판단된다.

Fig. 7에 고액비가 1/5인 경우 오염물이 없는 조건에서 과황산나트륨의 소모량을 측정한 결과를 나타내었다. 토양이 존재함에 따라 과황산나트륨의 소모량은 초기 과황

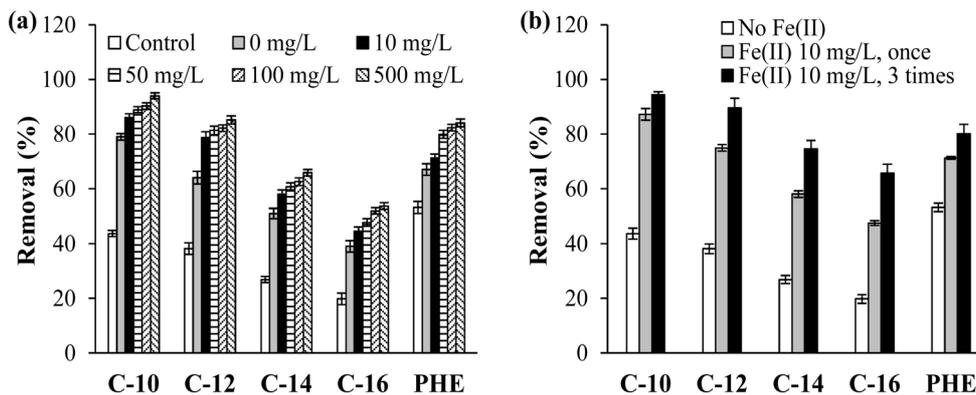


Fig. 8. Removal efficiency by persulfate oxidation at different Fe(II) doses (a) and at different number of Fe(II) injection (b) (80°C, soil/water ratio 1/5, persulfate 5 g/L).

산나트륨 농도 5, 10, 50 g/L에서 각각 53, 47 및 41%의 값을 보였다. 이는 토양 입자성분(유기물, 무기성분)에 의해서도 과황산나트륨이 소모되는 것을 의미한다.

3.5. 철 촉매의 영향

과황산나트륨 0.5 g/L, 고액비 1/5 및 80°C에서, Fe(II)의 주입이 오염물 제거율에 미치는 영향을 평가하였다. 다음 Fig. 8(a)에 나타난 바와 같이, Fe(II)의 주입량이 증가함에 따라 오염물 제거율은 향상되었으며, Fe(II)를 주입하지 않았을 경우에 비해 5-21% 향상되었다. Fe(II) 0, 10, 50, 100 및 500 mg/L에서 휘발을 포함한 총 제거율은 C-10이 각각 79, 86, 88, 90 및 93% 이었고, C-12이 각각 64, 78, 81, 82 및 85%, C-14이 각각 51, 58, 60, 62 및 65%, C-16이 각각 39, 44, 47, 51 및 53% 그리고 phenanthrene이 각각 67, 71, 79, 82 및 84%이었다. 휘발에 의한 제거율은 C-10, C-12, C-14, C-16 및 phenanthrene에서 각각 43, 38, 26, 19 및 53%이었다. 이는 Fe(II)과 과황산나트륨의 반응에 의해 sulfate 라디칼 형성이 활성화되었음을 의미한다 (Anipsitakis and Dionysiou, 2004; 식 (1)).

한편, Fe(II)는 sulfate 라디칼 생성을 활성화시키지만, 동시에 라디칼 scavenger로 작용하기 때문에 동일한 오염물 제거율에서 SOD가 증가한다 (Liang et al., 2008). 그러므로, 이러한 효과를 저감하고 오염물 제거율을 향상시키기 위하여, Fe(II) 주입횟수를 증가시켜, 오염물 제거율을 검토하였다. Fig. 8(b)에서 알 수 있는 바와 같이, Fe(II)를 10 mg/L 농도로 3회 주입하는 경우, 1회 주입하는 경우에 비해 오염물 제거율이 증가함을 확인할 수 있었다. 즉, 각각 주입되는 Fe(II)이 잔류하고 있는 과황산나트륨과 반응하여 sulfate 라디칼을 생성함을 알 수 있다.

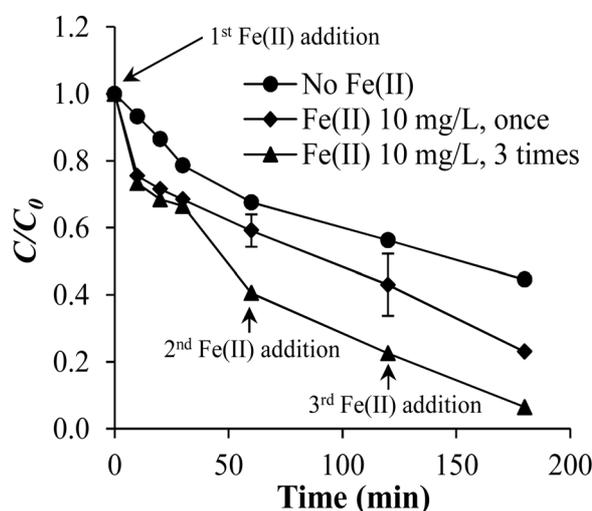


Fig. 9. Residual persulfate concentration at different number of Fe(II) injection (80°C, soil/water ratio 1/5).

3시간 반응 후 제거율은 Fe(II) 1회 주입시 C-10, C-12, C-14, C-16 및 Phenanthrene이 86, 78, 58, 44 및 71%이었으나, 3회 주입 시에는 94, 89, 74, 65 및 80%로 향상되었다. 또한, Fe(II) 주입 횟수가 증가함에 따라, 과황산나트륨 농도 역시 더욱 감소함을 알 수 있었다 (Fig. 9).

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 온도, 과황산나트륨의 농도, 그리고 고액비 조건에서, 점토질 토양의 유류오염물 산화 제거율을 검토하였다.

온도가 높을수록 오염물의 휘발량과 산화 제거율은 증가하였으며, 이는 오염물의 탄소수가 적을수록 더욱 증가

하였다. 이는 탄소수가 적을수록 휘발성이 높으며, 온도가 높을수록 열에 의해 sulfate 라디칼의 형성이 더욱 활성화 되었기 때문이다. 20°C의 낮은 조건에서 오염물질의 산화 제거율은 5-9%로 매우 낮으며, 이는 sulfate 라디칼 형성에 열 등의 촉매가 중요한 역할을 하고 있음을 나타낸다. 고액비가 증가할수록 오염물질의 휘발 제거율과 산화제거율이 모두 감소하였다. 이는 고액비가 증가할수록 공극이 감소하여 휘발된 오염물의 물질전달이 저해되고, 산화제와 오염물의 접촉이 저해되었기 때문으로 판단된다. 또한, 고액비가 감소하여 토양의 양이 증가하면 토양에 흡착되는 오염물의 양이 증가하고, sulfate 라디칼 소모량도 증가한다.

과황산나트륨의 농도가 증가 할수록 오염물질 제거율은 향상되었으나, 크게 증가하지는 않았다. 이는 토양 입자에 의한 과황산나트륨이 소모에 의한 것으로 판단된다. 또한, 산화제 농도가 5 g/L에서 50 g/L로 증가하였을 때 보다, 고액비가 1/2에서 1/10으로 감소하였을 때, 오염물 제거율은 더욱 향상되어, 토양에 의한 sulfate 라디칼 scavenging 이 산화제 농도보다 더 큰 영향을 미침을 확인하였다. Fe(II) 농도와 주입 횟수가 증가할수록 오염물 제거율이 증가하여, Fe(II)가 촉매로 작용하여 sulfate 라디칼 생성을 활성화함을 알 수 있었다. 그러나, 이 경우, Fe(II)가 라디칼 scavenger로 작용하여 과황산나트륨 소모량도 함께 증가하였다.

## 사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업 (과제번호 173-101-034)”으로 지원받은 과제임.

## 참 고 문 헌

- 구청완, 고석오, 2005, 토양내 저휘발성 유류오염물 제거를 위한 고온공기 주입/추출 기술 연구, *지하수토양환경*, **10**(1), 6-12.
- 윤여복, 고석오, 박기호, 박민호, 2006, 전기 저항열을 이용한 유류 오염토 복원공정 적용을 위한 토양의 가열특성 연구, *지하수토양환경*, **11**(1), 45-53(2006).
- Anipsitakis, G.P. and Dionysiou, D.D., 2004, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3705-3712.
- 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*. California, U.S.A.
- Brown, R.A., 2003, In situ chemical oxidation: Performance, practice, and pitfalls, *AFCEE Technology Transfer Workshop*. San Antonio, TX, U.S.A.
- 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), 127-141.
- Huling, S.G. and Pivetz, B.E., 2006, In-Situ Chemical Oxidation, EPA/600/R-06/072, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, U.S. EPA.
- Liang, C., Huang, C.F., Mohanty, N., Lu, C.J., and Kurakalva, R.M., 2007, Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(20), 6466-6479.
- Liang C., Lee, I.-L., Hsu, I.-Y., Liang, C.-P., and Lin, Y.-L., 2008, Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*, **70**, 426-435.