

# 철도 유류 오염토양의 복원방안에 관한 기초연구

## A Basic Study on the Remediation of Railroad Oil-contamination Soil

정우성\*                      박덕신\*\*                      양지원\*\*\*  
Jung, Woo-Sung              Park, Duck-Shin              Yang, Ji-Won

---

### ABSTRACT

Fundamental data was obtained to apply to the real contaminated soil of railroad by analyzing pollutant-elimination efficiency and process variables through electro-kinetic technology as well as by investigating Pollution sources of railroad soil contaminated by oil and pollution propensities.

---

#### 1. 서론

환경부에서는 2002년 전국적으로 적게는 2,400여개에서 많게는 7,200여개의 토양오염지점이 있는 것으로 추정하고 있으며 또한, 유류나 중금속에 의한 토양 및 지하수 오염이 현안으로 급속히 대두됨에 따라 토양보전대책을 수립하기 위해 2003년부터 2006년 까지 전국 789개소의 토양오염우려지역에 대한 정밀조사를 실시할 계획이다. 철도용지는 1.16억<sup>m</sup>으로 전 국토면적의 약 0.12%를 차지하고, 토양측정망은 전국망 12개소, 지역망 7개소를 포함시켜 철도용지에 대한 토양오염을 관리하고 있다. 환경부 토양측정망 운영결과에서 철도용지는 Cd, Cu, Pb 오염도가 타 토지용지에 비해 높게 나타났다. 또한, 전국망 토양오염도 변화추세(1998~2000년도)에서 철도용지의 Cd 오염도는 매년 증가한 것으로 분석되었다.

철도 작업장 및 토양오염 유발시설은 넓은 지역에 산재해 있기 때문에 토양오염도 파악이 어렵고, 토양 오염원 관리와 제어에 많은 어려움이 있다. 일부 철도 사업장에서 토양 오염원 차단과 복원을 위한 사업을 시행하고 있으나 전체 오염면적과 오염도를 고려할 때 오염토양 문제를 해결하는 데에는 시산과 비용이 많이 소요 될 것으로 판단된다.

오염된 토양과 지하수를 복원하는 일반적인 기술로는 토양증기 추출법(soil vapor extraction, SVE)과 공기분산법 (air sparging, AS)을 들 수 있으며, 이들 기술들은 각각 오염된 불포화 토양층과 대수층 내로 공기를 강제 주입하여 휘발성이 강한 오염물질을 추출하여 처리하는 대표적인 복원기술이다. 하지만 이들 기술들은 긴 처리기간, 높은 처리비용, 화학약품의 투입으로 이차오염의 가능성, 토양생태계 파괴 등과 같은 단점을 가지고 있으며, 무엇보다 실제 현장 토양의 적용에 있어서 낮은 수리전도도를 가지는 토양의 복원에는 적용하기가 어렵거나 그 효율이 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다. 따라서 이와 같은 기존의 복원기술의 단점을 극복하고, 단기간에 오염된 토양과 지하수를 복원할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

---

\* 한국철도기술연구원 책임연구원, 정회원

\*\* 한국철도기술연구원 선임연구원, 정회원

\*\*\* 한국과학기술원, 교수, 비회원

현재 이에 대한 대안으로 저투수성 토양 내에서도 공극수의 흐름을 유발하여 오염물 및 첨가제의 이동을 향상시킬 수 있는 동전기 기술(electro-kinetic technology : EK)이 연구 되고 있다. 이 기술은 부가적인 환경오염물질을 배출하지 않으며, 기술 자체의 조작이 간단하기 때문에 공정의 자동화가 가능한 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 철도 토양 오염원 및 오염특성을 조사 분석하였으며 또한, 동전기-펜턴 공정에 대한 실험을 통하여 철도 유류오염토양의 초적 처리효율을 파악하여 철도 토양 오염현장에 적용 가능성을 파악하고자 한다.

## 2. 철도 토양오염 특성

철도 토양 오염지역은 크게 급유 시설 주변지역 및 중유(heavy oil)에 의한 오염지역으로 나눌 수 있다. 그 중 급유 시설 주변에서는 연료 주입 시 낙유와 누유에 의해서 오염이 진행되며 주로 기관차 사무소 등과 같이 디젤유를 많이 사용하는 곳에서 발생한다. 역에서는 기관차의 장기간 정차 시 그리스와 윤활유 등과 같은 중유의 낙유와 누유에 의해서 철로 주변지역이 오염되며 이 지역은 디젤유에 의한 오염지역 보다 복원에 상당한 시일과 비용이 소요된다. <표1>에 철도차량 작업에서 발생하는 유해폐기물의 종류를 나타내었다.

전국 철도 사업장에서의 주요 토양오염 발생원은 다음과 같이 예상할 수 있다.

- 기관차에 연료유 급유시 낙유에 의한 오염
- 기관차의 장시간 정차 시 낙유 및 누유에 의한 선로주변지역의 오염
- 선로 부설물(분기기 등)의 원활한 작동을 위해 사용하는 윤활유에 의한 오염
- 침목 교체시 방치된 폐침목 으로부터 오염물질 유출에 의한 오염
- 급유시설 배관으로부터 누출에 의한 오염
- 철도 레일과 휠의 마찰에 의한 중금속 입자의 발생에 의한 오염

<표 1. 철도차량 작업 시 발생하는 유해 폐기물>

Process	Material Input	Waste
Oil and Grease Removal	Degreasers, engine cleaners, aerosol, solvents, acids/alkalis	Ignitable wastes, spent solvents, combustible solids, waste acid/alkaline solutions, used oil
Car and Equipment Cleaning	Degreasers, solvents, acids/alkalis, cleaning fluids	Ignitable wastes, spent solvents, combustible solids, waste acid/alkaline solutions, rags
Rust Removal	Strong acids, strong alkalis	Waste acids, waste alkalies
Paint Preparation	Paint thinners, enamel reducers, white spirits	Spent solvents, Ignitable wastes, ignitable paint waste, paint waste with heavy metals, rags
Painting	Enamels, lacquers, epoxides, alkyds, acrylics, primers	Ignitable paint wastes, spent solvents, paint waste with heavy metals, Ignitable wastes, rags
Spray Booth, Spray Guns, and Brush Cleaning	Paint thinners, enamel reducers, white spirits	Ignitable paint wastes, heavy metal paint wastes, spent solvent
Paint removal	Solvents, paint thinners, enamel reducers, white spirits	Ignitable paint wastes, heavy metal paint wastes, spent solvent, rags

★Source: U.S. EPA Office of Solid Waste, 1993.

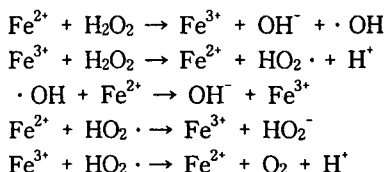
### 3. 동전기-펜턴 실험

#### 3.1 이론적 배경

동전기 기술과 펜턴 공정과의 결합은 토양 속으로 과산화수소의 균등한 공급을 가능하게 해주며 Ferrous iron( $Fe^{2+}$ )과 과산화수소( $H_2O_2$ )의 촉매반응을 통하여 발생한 수산화 라디칼은 높은 산화력을 가지므로 거의 100 %에 가까운 높은 효율의 유기화합물 제거를 기대할 수 있는 기술로 대두되고 있다.

동전기-펜턴 공정은 반응산물로 물과 이산화탄소 외에 중간산물의 발생을 억제할 수 있다는 점에서 기존의 오염처리 기술에 비해 환경친화적이라고 할 수 있으며, 수산화 라디칼의 강력한 산화분해와 동전기의 이동성 향상에 의하여 비교적 짧은 시간 내에 처리할 수 있는 경제적인 공정이라 할 수 있다. 또한 *in-situ* 공정으로써 유류 오염물 및 중금속의 동시제거가 가능하고 기존의 *ex-situ* 기술들보다 운전이 간편하고 비용도 절감할 수 있다.

펜턴 산화의 반응식은 아래와 같다.

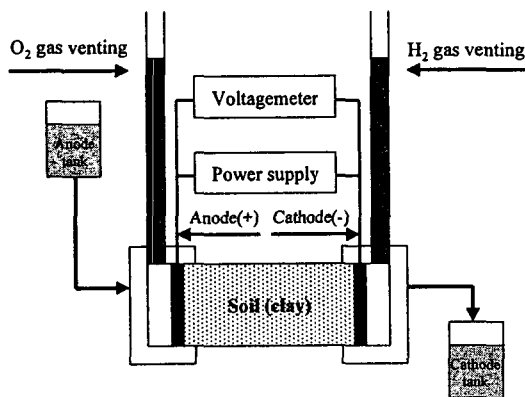


#### 3.2 실험방법

##### 3.2.1 실험실 규모의 반응기 규격

동전기 반응기는 지름 4cm, 길이 20cm의 원통관으로 반응기 벽면은 유리 재질로 제작되었고 5~10 mA ( $0.4 \sim 0.8 \text{ mA/cm}^2$ )의 정전류 조건에서 실험하였으며, 반응기 양끝에는 75 ml의 전극조를 부착하였고 유입수 및 유출수의 유동을 위해 밸브를 설치하였으며 위쪽에는 전기분해에 의해 생성된 가스의 방출을 위한 관을 설치하였다. 전해질을 양극 전해조(Anode Reservoir, AR)에 공급하였으며 전해조의 수위를 일정하게 유지하기 위하여 항상 같은 수리학적 경사에 위치하도록 하였다.

전극은 흑연판을 이용하였으며 전극의 두께는 0.8 cm, 직경은 8 cm이고 흑연에는 일정한 간격으로 직경 3 mm로 천공하여 물의 유동을 방해하지 않게 하였다. 토양 시료의 양끝에는 수산화 라디칼에 분해되지 않는 유리섬유로 된 여과지(Whatman 사)를 두어서 양 극쪽의 토양 시료가 전해조로 과도하게 유입되는 것을 차단하였다. 전원은 직류 전원공급장치를 사용하였고, 최대 200V까지 전압을 상승시킬 수 있었다.



<그림 1> 실험실 규모 반응기의 모식도

### 3.2.2 오염토양 전처리

토양 시료로는 kaolinite를 사용하였고 균일성을 유지하기 위하여 건조로에서 건조시킨 시료를 분쇄하여 No. 100인 sieve를 통과한 150  $\mu\text{m}$  이하의 입자만을 사용하였다. 오염매질은 진흙질 토양(clay)을 사용하였고 기관차 윤활유로 오염된 토양은 토양공극을 축소시켜서 전기삼투흐름에 상당한 장애를 발생시켰다. 유류성분인 PAHs(방향족 탄화수소)를 모델 오염물질로 정하였다.

Phenanthrene-오염토양은 phenanthrene-아세톤 용액을 토양과 혼합한 후 아세톤을 증발시켰다. 세척에 의한 제거영향을 최소화하기 위해 토양표면에 흡착되지 않고 공극에 존재하는 phenanthrene을 다량의 물로 세척·제거한 뒤에 건조시켜 준비하였다.

반응기에 충전되는 토양의 초기 오염농도는 600~700 mg/kg 건조토양으로 하고 실험 중에는 토양전압의 변화와 전기삼투량을 측정하였다. 실험 종료 후에는 일정간격을 토양시료를 잘라내어 건조시킨 후, 토양에 남아있는 phenanthrene의 농도를 분석하였다. 9 개의 실험에 적용되는 공정 변수들의 조합을 <표 2>에 요약하였다.

<표 2> 동전기-펜턴 공정의 실험조건

실험번호	전류 (mA)	과수 농도 (%)	기간 (week)	전극 교환 (회)
1	5	3.5	1	없음
2			2	
3			3	
4	10	3.5	1	없음
5			2	
6			3	
7			4	
8	10	10	2	없음
9	10	3.5	4	1
	10			

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 기관차 윤활유의 회분식 실험

열차에 사용되는 윤활유(grease)에 대한 펜톤 산화 반응의 적합성을 판단하기 위해 회분식 실험을 실시하였다. 오염매질은 증류수와 바다모래 두 가지 지하수와 토양 모델로 이용하였으며 오염수준은 각각 66.7 g/l 그리고 400 g/kg이었다. 증류수 실험에서는 전체 물의 양이 60 ml가 되도록 첨가 35% 과산화수소수에 증류수를 첨가하여 조절하였다. 모래는 윤활유와 균질하게 혼합한 다음 전체 물의 양을 60 ml가 되도록 과산화수소를 첨가하였다.

산화반응은 미량의 ferrous iron을 주입하여 시작하였으며 수산화라디칼의 효율적인 산화반응을 위해 magnetic stirrer를 이용하여 교반하였다. 모든 과산화수소가 분해 될 때까지 반응을 진행하였으며 반응시간은 모두 30 분 이내였다.

증류수의 경우 17.5%의 과수를 첨가했을 때는 70%의 상당한 비율로 윤활유가 산화 제거되는 것으로 나타났으나 35%의 첨가에 대해서는 단지 15%만 증가하여 85%가 제거되었다. 그 이유는 본 실험조건에서는 과산화수소에 의해 생성된 수산화라디칼과 윤활유와의 접촉빈도와 면적이 더 이상 증가하지 않은 것으로 생각된다. 따라서 적절한 과수농도와 처리시간을 조절함으로써 경제성과 처리효율을 향상시킬 수 있다고 생각된다.

오염모래의 경우에는 17.5%이상의 과수첨가에 대하여 증류수보다 낮은 처리효율을 나타내었다. 이것은 윤활유의 높은 점성에 의해 모래가 서로 엉기게 되므로 비록 교반하였으나 과수에 노출된 윤활유의 면적이 증류수상태보다 훨씬 줄어들기 때문이라고 생각된다. 이 연구결과를 통하여 윤활유의 펜턴 산화반응에서는 과수와 토양의 접촉빈도와 면적이 처리효율의 지배인자임을 알 수 있었다.

<표 3> 펜텐 산화 반응을 통한 기관차 윤활유의 회분식 처리실험 결과

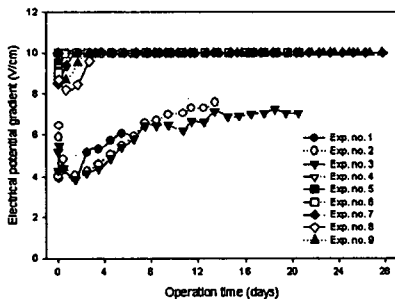
과산화수소 농도 (%)	제거율 (%)	
	중류수	Sea sand (30~50 mesh)
5.8	17.5	-
11.7	50	-
17.5	70	47.5
35	85	55

#### 4.2. 전압과 전류의 변화

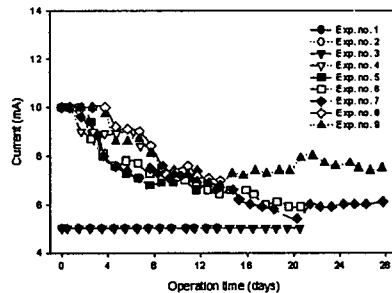
동전기-펜텐 시험 동안 전압과 전류변화를 <그림 2>와 <그림 3>에 나타내었다. 5 mA의 전류를 공급하였을 때 EPG는 한계치(10 V/cm)에 도달하지 않았으나 10 mA일 때는 4일 이내에 도달하는 양상을 나타냈다. 한계치에 도달하기 전의 EPG를 비교하면 10 mA에서의 EPG는 5 mA의 것보다 2 배를 유지하고 있는 것으로 나타났으며 이것은 전압은 전류와 저항에 비례하는 관계로부터 토양저항이 두 경우 동일하다는 것을 의미한다. 4 일 이후에는 초기 전류값이 10 mA인 반응기의 경우 EPG가 일정하게 유지되었는데 이 때 전류는 실질적으로 감소하여 마찬가지로 동일한 저항을 유지하였다.

운전초기에 EPG감소하다가 다시 상승하는 경향이 있었는데 처음에는 토양에 존재하는 미량의 이온에 의해 토양의 전기전도도가 감소하다가 시간이 지나면 잔류하던 이온이 각 전해조에서 배출되어 토양의 전기전도도가 감소하므로 전압이 다시 증가하게 된 것으로 보인다.

<그림 3>과 같이 5 mA 실험에서는 초기 전류가 실험기간 동안 유지되었으나 10 mA 실험에서는 전압이 한계치에 있기 때문에 전류가 초기값에서 서서히 떨어지는 양상을 나타내게 된다. 5 mA에서 걸리는 최대 토양저항이 28.8 kΩ/0.360 kg soil 그리고 소비전력은 2 W/kg으로 계산되었다. 이와 같이 토양저항을 최고치에 이르게 하여 공정수행을 했을 때는 전기소비가 많아지므로 그만큼 공정의 경제성이 떨어지게 된다. 따라서 전기 삼투량은 어느 정도 유지하면서도 전압과 전류가 낮게 유지시킬 수 있도록 값싼 전해질을 사용하여 전력소비를 절감하는 방법이 제안되어야 한다.



<그림 2> 동전기-펜텐 실험중의 전극을 통과하는 EPG의 변화



<그림 3> 동전기-펜텐 실험중의 전류변화

#### 4.3. Phenanthrene의 제거효율

본 연구결과에서 최대 효율은 <표 4>와 같이 80.5 %로 나타났다. 그러나 토양의 입자크기가 150 μm 이하인 것을 사용했기 때문에 이보다 투수성이 높은 토양에 대해서는 90 % 이상의 제거효율을 기대할 수 있으리라 사료된다. 처리기간이 증가함에 따라 제거효율은 증가되었으며 전극교환을 통해

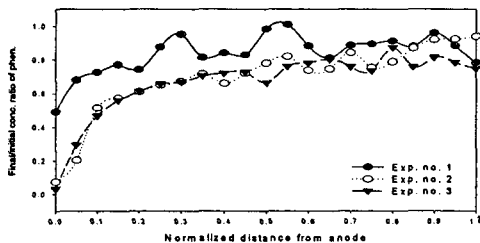
양극 부분 뿐 만이 아닌 음극 부분의 오염물도 제거할 수 있었다. 이로부터 과산화수소 및 수산화 라디칼 빠른 분해를 고려한 전극 교환법은 약품을 절감하고 제거효율을 증가시키기 위한 하나의 방법이 될 수 있다.

<표 4> 동전기-펜턴 실험의 오염도양 처리결과

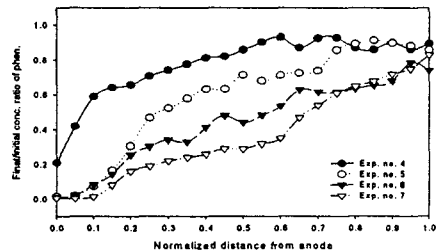
실험번호	전류 (mA)	과산화수소 (%)	전극교환 (회)	공정기간 (week)	Total EOF (ml)	제거효율 (%)
1	5	3.5	없음	1	495	15.1
2				811	29.9	
3				1262	32.2	
4	10	3.5	없음	1	1033	21.8
5				1582	40.6	
6				2115	55.9	
7				2354	61.4	
8	10	10	없음	2	1348	51.2
9	10	3.5	1회	4	2405	80.5

<그림 4(a), (b)>와 같이 5 mA와 10 mA에서 각각 공정시간이 길어짐에 따라서 제거효율이 높아지는 것을 알 수 있었으며 전류가 높을수록 전기삼투효율이 많아지므로 과산화수소의 이동속도도 같이 빨라지게 된다. 따라서 5 mA에서는 음극부분이 거의 제거되지 않았으나 10 mA의 경우 음극부분에도 어느 정도의 제거를 나타내는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 공정시간이 2, 3배 높아지고 있었으나 제거효율이 비례하여 높아지는 것은 아니므로 과산화수소의 공급위치와 농도, 도입전류와 공정시간 등과 같은 공학적 해결책이 모색되어야 한다.

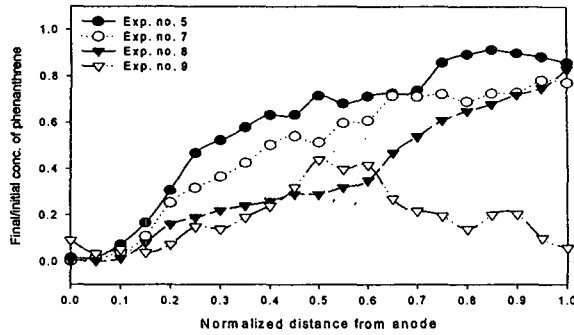
<그림 4(c)>에서는 과산화수소수를 3.5와 10 % 했을 경우의 2주 실험의 결과를 비교하였는데 큰 차이를 보이지 않았다(Exp. no. 5, 8). 이 결과를 통하여 오염물 효율에 대해서 과산화수소의 분해속도가 제한요소가 되는 것과 과산화수소의 농도 증가는 그다지 제거효율에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 과산화수소의 주입위치를 공정기간 중에 바꿔줌으로써 보다 넓은 범위로 처리하는 것이 합리적인 방향으로 생각된다.



(a) Experimental No. 1-3



(a) Experimental No. 4-8



(c) Experimental No. 5, 7, 8, 9

<그림 3.7> 동전기-펜턴 공정의 오염토양 처리결과

## 5. 결론

본 연구에서는 철도오염토양의 오염원 및 오염특성을 조사/분석 하였으며, 철도오염 토양을 복원하기 위하여 동전기를 이용한 동전기-펜턴 기술을 실험하여 복원기술의 운전인자, 오염물질 저감효과 등을 파악하여 철도오염 토양에 적용가능성을 평가하였다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 전국철도 사업장에서 주요 토양오염원은 기관차에 연료유 급유시 낙유에 의한 오염, 기관차의 장시간 정차 시 낙유 및 누유에 의한 철로 주변지역의 오염, 선로 부설물의 원활한 작동을 위해 사용하는 윤활유에 의한 오염, 침목 교체 시 방치된 폐침목 으로부터 오염물질 유출에 의한 오염, 급유시설 배관으로부터 누출에 의한 오염, 철도 레일과 휠의 마찰에 의한 중금속 입자의 발생에 의한 오염 등으로 파악 되었다.

- 동전기-펜턴 실험결과 오염물의 제거는 과수의 원활한 흐름과 안정성이 중요한 변수이며, 과산화수소의 공급 위치와 농도, 도입전류와 공정시간 등이 오염물질 처리효율에 영향을 크게 미치는 것을 알 수 있었다. 또한, 전극교환을 통해 음극부분에서 오염물 제거효율이 상당히 증가되는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. Manahan, S.E., Environment Chemistry, Willard Grant Press, Boston(1979).
2. EPA., Subsurface Characterization and Monitoring Techniques: Vol I(1993).
3. EPA., Subsurface Characterization and Monitoring Techniques: Vol II(1993)
4. Choi, K.Y, Yu, D., Yang, J.W., Health risk assessment of oil leakage from a gas station , J. of KSEE, 21, 1761-1771(1999).
5. Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N., Principles of electrokinetic remediation , Environmental Science & Technology, 27, 2638-2647(1993).
6. Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N., Electrokinetic remediation. I. Pilot-scale tests with lead spiked kaol
7. 한국건설기술연구원, 탄화수소화합물로 오염된 지반환경복원기술 개발 연구,(1997).
8. 한국철도기술연구원, 철도 토양환경 개선에 관한 연구(1999).