

유류오염토양의 회색적 고도산화 현장적용기술 개발

김국진, 고일원, 이광표, 이철효

(주)오이코스 (e-mail: oikos@oikos.co.kr)

<요약문>

유류 오염토양에 대한 과산화수소의 화학적 고도산화에 대한 실험실 및 현장 적용 가능성을 타진하였다. 현장 오염토양 10g에 각각 과산화수소(34.5%) 원액을 중량비로 0.3%, 0.6%, 1.0%, 2.0%를 처리하여 혼합 후 실험실에서 1일 반응 후 TPH 농도를 분석하였다. 분석결과 토양 대비 2.0%의 과산화수소를 투입한 처리구에서 가장 높은 복원 효율을 측정할 수 있었고 2.0%까지의 투입농도에서 미생물의 농도 변화는 측정되지 않았다.

오염된 토양에 과산화수소를 오염 토양 중량 대비 2%를 분무기로 살포 후 로타리가 설치된 경작 장비로 뒤집기 수행하여 1일 후 오염토양의 오염농도를 분석한 결과 초기 TPH 5,365ppm의 농도가 2,317ppm으로 56.8% 복원된 것을 확인할 수 있었다.

key word : 고도산화, 과산화수소, 유류오염, 토양복원

1. 서론

고도산화처리공정(AOP, Advanced Oxidation Process)이란 벤젠, 페놀, TCE 등과 같은 독성 및 난분해성 유기화합물을 산화 분해시키는 기술로, 산화공정에서 사용되는 일반 산화제보다 훨씬 강력한 산화력을 가진 Hydroxyl Radical(OH·)을 수중에 생성시켜, 오염되어 있는 각종 독성, 난분해성 유기물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O로 산화, 분해시키는 처리 기술이다. 특히 과산화수소를 이용한 펜톤 반응 처리는 화학적 산화공법의 대표적 적용방법이며, 탄화수소계, 염화수소계 및 다른 오염물질로 오염된 토양 및 지하수의 처리에 광범위하게 적용되는 비선택적이고 매우 강력한 산화공법이다. 과산화수소는 액상으로 2차 오염의 위험이 없고 누출 시 현장에서 쉽게 희석되고 소멸된다. 특히 펜톤반응은 과산화수소의 산화반응 시 철 이온으로 인한 촉매작용으로 인해 보다 강력한 산화제인 하이드록실 라디칼을 발생시키게 함으로써 효과적인 화학적 산화를 달성하게 한다.

최근에 오존주입에 의한 산화처리와 특히 펜톤 산화반응의 원리를 이용하여 오염토양 내에 과산화수소 또는 과산화수소와 철염을 주입하여 토양 내 유기 오염물과의 산화반응을 통한 오염물 제거방법 등이 주목을 받고 있다. 토양 내 철광석 성분을 과산화수소의 활성화 촉매로 사용한 펜톤 유사반응에 의해 디젤 오염토양을 화학적으로 산화 처리하는 방법을 제시하고 있다. 이들 고급산화처리에 관한 연구들은 대부분은 In-situ 적용에 주안점을 두고 있어 토양 내 균일한 반응시약 주입조건 문제와 과량 주입에 따른 시약비용 등의 문제점으로 특히 고농도 유류 오염부지인 경우에 처리효율 및 경제성에서 아직 해결해야 할 많은 과제들을 안고 있다

표 1.1 각종 산화제의 산화력 비교

산화제 종류	Oxidation Potential (Volts)	Relative Oxidation Power *
불소	3.03	2.23
수산화기	2.08	2.06
산소	2.42	1.78
오존	2.07	1.77
과산화수소	1.77	1.30
과수산기	1.70	1.25
CODMn 측정시약	1.68	1.24
이산화염소	1.57	1.15
염소	1.36	1.00
산소	1.20	0.88
* 염소의 산화력을 기준으로 했을 때의 상대적 산화력		

2. 고도산화 공정의 적용 가능성 평가

오염물질의 종류, 토양의 특성 및 적용 환경조건 등에 따라 적용성에 특히 차이가 있기 때문에 실제 오염현장에 적용하기 전에 오염현장의 현장 특성을 파악하고, 적용성 실험 및 사전연구를 통하여 적용하여야 하나 아직까지 우리나라에서는 이러한 연구가 거의 이루어진 바가 없다. 특히, 과산화수소를 이용하는 방법은 과산화수소의 농도가 고농도일 경우 박테리아를 살균하는 부작용이 있으며, 실험실에서 적용된 농도 조건을 현장에 대해 외삽하기가 어려우므로 실제 현장에서의 실험을 통해 저농도에서 차츰 고농도로 적용하면서 부작용이 없는 최적의 운전조건을 찾아야 한다. 또한, 과산화수소 용액을 효과적으로 오염현장에 주입할 수 있는 장치의 개발이 병행되어야 한다.

일반적으로 유류오염지역은 휘발유나 경유 등 생분해가 비교적 잘 되는 물질 존재지역과 함께 운활유, 정비유 등 점도가 높고 난분해성 물질로 오염된 지역이 혼재되어 있는 경우가 대부분이다. 따라서 집중오염지역(hot spot)은 상대적으로 처리기간이 짧지만, 비용이 많이 소요되는 화학적 산화기술복원기술을 제한적으로 적용하고 그 주변지역은 생물학적인 요소기술들이 선택적으로 적용되어야 한다. 따라서 난분해성, 고점도의 유류오염지역에 효과적으로 적용할 수 있는 복원공법으로 수처리 분야에서 연구가 진행되고 활용되어 온 고도산화의 요소기술들을 오염된 토양 및 지하수로 확장, 응용하여 적용할 필요가 있다.

3. 실험결과

3.1 기초 실험

1) 토양 pH 변화

고도산화 과정에서 고농도의 산화제를 투입할 경우 오염토양의 pH 변화로 인하여 토양 내 미생물 상이 파괴되어 복원 후 토양 생태계의 파괴로 인하여 2차적인 환경 오염 유발 가능성이 있고, 생물학적 복원을 위한 고농도 토양의 전처리를 위한 고도산화 공법 적용의 목적과 부합되기 위해서는 변화된 pH를 생물학적으로 복원 가능한 적정 pH로 환원하여야 할 필요가 있다. 고도산화 과정에서 산화제의 낮은 pH의 영향으로 인한 오염토양의 pH 변화를 파악하기 위하여 산화제 원액(34.5%)의 pH와 오염 토양의 pH, 산화제 처리 후의 pH 변화를 측정하였다.

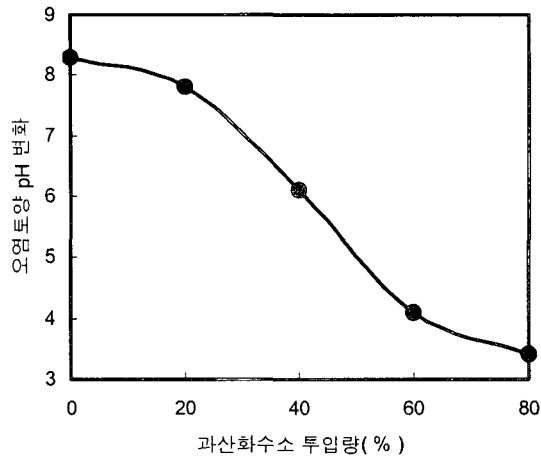
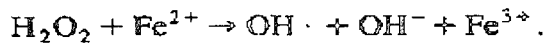


그림 3.1 과산화수소 투입량에 대한 오염토양 pH 변화

과산화수소 원액의 pH는 2.2로 강산이었으며, 투입량(토양 무게 대비 과산화수소의 무게)이 증가할수록 오염 토양의 pH는 급격하게 감소하는 것을 확인하였고, 60% 이상의 투입량에서는 pH의 감소하는 정도가 완만하였다. 20.0% 이하 농도에서는 pH 변화가 미미하여 별도의 pH 조절의 필요가 없는 것으로 판단된다.

2) 토양 중 철분 농도

유류 오염 토양의 Fe의 양과 철의 형태는 펜톤 산화 반응에 직접적으로 관계된다. 본 오염 토양의 경우에 장기적인 오염토양의 유류가 광물상과의 결합 형태의 철을 환원 (Fe^{2+})시켜서 토양 내에서 자연적인 펜톤 반응의 증대 효과를 보여준다. 0.1N HCl 추출은 상대적으로 결합형태가 약한 철의 성분을 분석할 경우 사용하고, 왕수추출은 강한 철의 결합형태를 분석할 때 사용한다.



토양 10g을 각각의 0.1 N HCl과 왕수 (질산:염산+1:3) 100ml와 30분 동안 반응 시켜서 상층액을 0.45 μ m 여과지로 여과액을 얻어서 ICP-AES (Thermo Jarrell Ash)으로 총 철의 농도를 분석하였다.

표 3.1 유류 오염 토양의 철분 분석

(단위: wt%)

Fe 철 농도	0.1 N HCl 추출	왕수 추출 ($HNO_3 + HCl$: 1:3)
토양 I	1.35	4.85
토양 II	2.19	5.12

분석결과 일반적으로 풍화가 미비한 비오염 토양의 경우 0.1 N HCl 추출의 철함량이 적어 펜톤반응에 직접적으로 영향을 주지 못하기 때문에 철염 형태의 물질이 필요하나, 본 오염토양에 과량으로 존재하는 환원 형태의 철 성분은 과산화수소와 반응하여 강한 산화력을 갖는 라디칼 (OH)을 발생시킴으로써 유류의 분해를 증대 할 수 있다. 본 오염 토양의 경우 인위적인 철 화합물을 추가하지 않기 때문에 추가적인 비용 없이 고도산화반응을 유도 할 수 있다.

3.2 실험실 수준 복원 실험

현장 오염토양 10g에 각각 과산화수소(34.5%) 원액을 중량비로 0.3%, 0.6%, 1.0%, 2.0%를 처리하여 혼합 후 실험실에서 1일 반응 후 TPH 농도를 분석하였다. 분석결과 토양 대비 2.0%의과산화수소를 투입한 처리구에서 가장 높은 복원 효율을 측정할 수 있었고 2.0%까지의 투입농도에서 미생물의 농도 변화는 측정되지 않았다.

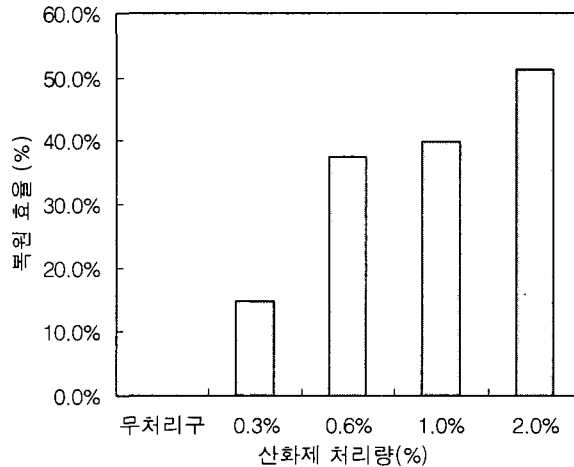


그림 3.2 산화제 처리량에 따른 복원 효율

표 3.1 산화제 처리량에 따른 복원 효율

처리량	무처리	0.3%	0.6%	1.0%	2.0%
복원효율(%)	0	14.7	37.4	39.9	51.1

3.3 현장 복원 실험

선행 실험 결과에서 고농도 유류오염토양의 전처리 공법으로 과산화수소를 이용한 고도산화의 적용이 복원효율 및 경제적으로 효과적인 처리방법으로 이용될 수 있는 가능성을 확인하였다. 현장 복원에서는 실험실 수준에서 산화제 적정 처리량 확인 및 투입 방법 결정 후 Pilot 수준에서 복원 효율 검증을 통한 현장 복원에서의 복원 효율 예측, 과산화수소수의 고도산화 현장 적용시 발생할 수 있는 위험요소인 고열 발생 및 산화과정에서의 가스 발생 등의 안정성에 관한 사전 조사를 수행 하였다. 오염된 토양에 과산화수소를 오염 토양 중량 대비 2%를 분무기로 살포 후 로타리가 설치된 경작 장비로 뒤집기 수행하여 1일 후 오염토양의 오염농도를 분석한 결과 초기 TPH 5,365ppm의 농도가 2,317ppm으로 56.8% 복원된 것을 확인할 수 있었다.

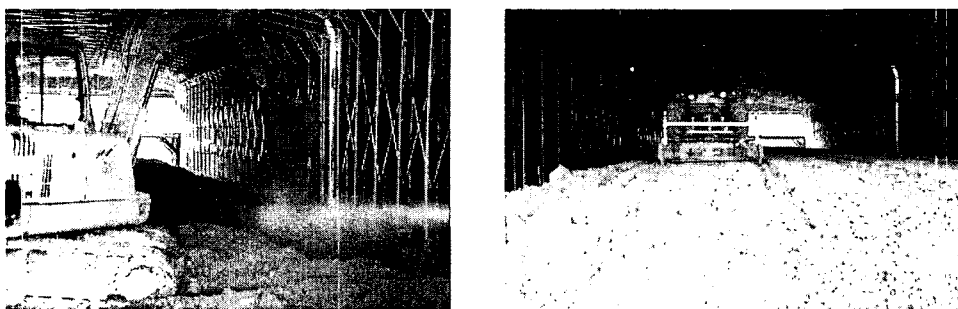


그림 3.3 산화제 투입 및 토양 경작