

미세기포를 이용한 토양세척기법의
디젤 오염토양 정화에 관한 연구

조장환 · 장윤영 · 최상일

광운대학교 환경공학과

**A Study on the Cleanup for Diesel-Contaminated
Soil by Micro-Bubble Enhanced Soil Washing Process**

Chang-hwan Cho · Yoon-young Chang · Sang-il Choi

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

The treatment of petroleum contaminated soil requires various physico-chemical remediation technologies which are efficient in time and can reduce the possibility of secondary contamination by themselves.

In this study, an innovated soil washing process was proposed to treat the diesel-contaminated soil. Micro-bubbles, which were generated by hydrogen peroxide, desorbed and floated the contaminants.

Soils less than #60(0.25mm) were artificially contaminated by 6,500mg TPH/kg dry soil initially. The process was examined for pH, the soil to water mixing ratio, concentration of H₂O₂, and contacting times. In the case of less than #60 soil, maximum removal efficiency(60%) was obtained at pH 12, 1.0% hydrogen peroxide, and 1 : 5 soil to water mixing ratio for 1 hour.

Key words : diesel, soil washing, alkaline solution, hydrogen peroxide, microbubble

요 약 문

본 연구에서는 고농도의 디젤로 오염된 토양을 효율적으로 정화하기 위해, 알칼리제와 과산화수소를 이용하는 새로운 방식의 토양세척기법에 대하여 일련의 회분식 실험을 통하여 최적의 운전조건을 검토하고자 하였다.

알칼리제인 NaOH를 이용하여 세척수의 pH를 상승시켜, 강 알칼리 상태에서 과산화수소를 주입하면 미세기포가 발생되며, 이 미세기포에 의해 토양에 흡착되어 있는 유류 오염물질이 효과적으로 탈착·부상된다.

#60(0.25mm) 이하의 자연토양을 6,500mg TPH/kg dry soil로 오염시켜 사용하였으며, 세척수의 pH, 진탕비(토양중량 : 세척용액의 부피), 과산화수소 주입량, 세척시간에 의한 영향을 살펴보았다.

세척수의 pH는 12, 진탕비는 1 : 5, 과산화수소의 주입량은 1%, 세척시간은 1시간으로 적용한 결과 최대효율(60%)을 얻을 수 있었다.

주제어 : 디젤, 토양세척기법, 알칼리제, 과산화수소, 미세기포

1. 서 론

유류로 오염된 토양을 단기간에 효율적으로 정화할 수 있는 토양세척기술(soil washing)은 다른 토양복원기술에 비하여 상대적으로 응용범위가 매우 넓어, 실제로 외국 현장에서 가장 널리 적용되고 있는 기술 가운데 하나다. 토양세척의 주요 정화원리는 토양에 함유된 오염물질을 세척수와 토양 가운데 적은 양으로 존재하는 흡착능력이 뛰어난 미세토양으로 이동시킴으로써 오염토양의 부피를 짧은 시간내에 상당부분 줄이는데 있으며, 이 과정에서 공정중에 배출되는 세척수내에는 고농도의 유분과 미세토양이 함께 존재하므로 최종적으로 이들 오염물질에 대한 분리가 공정 내에서 이루어지는 것이 바람직하다.

토양세척공정에서 필연적으로 발생하는 고농도의 미세토양에 대한 후처리 기술로는 생물학적 처리 및 소각 등의 방식이 일반적으로 적용되고 있는데, 생물학적 처리는 시간과 공간적인 제약이 크며

소각은 세척 유출수 자체가 함수율이 높고 고형 잔류물 처리 및 발생하는 배가스 처리 등 부수적인 공정이 필요하므로 처리비용이 많이 소요되는 단점을 가지고 있다.

미세토양의 세척효과를 높이기 위하여 산·알칼리류의 세척용제나 계면활성제 등을 첨가하기도 한다. 이들 첨가제를 이용함으로써 토양으로부터 오염물질의 탈착효과는 크게 향상되나, 용액 중에 탈착된 오염물질의 신속한 액액 분리가 이루어지지 못하는 경우에는 용액 중의 오염물질 농도가 증가되어 토양으로부터의 오염물질 이동이 크게 저하된다. 따라서 본 연구에서는 알칼리제와 과산화수소를 이용하여 오염물질의 효율적인 탈착과 과산화수소의 분해로부터 발생하는 미세기포의 부상에 의한 용액 중 오염물질의 동시부상 효과를 촉진하여 신속한 분리가 이루어질 수 있도록 함으로써 오염 미세토양의 세척효율을 높이하고자 하였다.

알칼리제는 토양에 흡착되어 있는 유류와 반응하여 'natural surfactant'를 형성함으로써¹⁾ 기

름-물의 계면장력을 약화시켜 오염물질의 탈착율을 증가시키며, 또한 수용액의 pH를 상승시킴으로 인해 과산화수소로부터 미세기포의 발생을 촉진시킨다. 기포의 발생속도와 지속시간은 일반적으로 수용액의 pH와 첨가된 과산화수소의 양에 좌우되는 것으로 알려져 있다.

과산화수소의 분해에 의해 발생하는 기포 중 일부는 오염토양으로 이동한 후 토양의 표면에 부착되어 토양입자의 부력을 증가시킨다. 또한 일부의 기포는 연직상방으로 상승하면서 미세기포의 부착으로 상승한 후 부력이 감소하여 하강하는 토양 입자와 충돌하게 되며 이로 인하여 토양표면의 오염물질이 탈착되기도 한다.

이러한 미세기포 발생에 의한 알칼리제의 토양 세척 효율증진 연구를 위하여 먼저, 처리토양에 대한 세척수의 진탕비, 반응 pH, 과산화수소의 농도 등의 주요 영향인자의 변화에 따른 미세토양의 세척정도와 최대 세척효율을 얻을 수 있는 최적 반응 조건 범위를 구하였으며, 최종적으로 실험결과 분석을 통하여 본 연구에서 제안된 세척기법의 오염 미세토양에 대한 적용 적합 여부를 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 사용토양

서울시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 자연상태의 토양을 채취하여 110°C의 온도로 약 2일간 건조한 후, #60 체를 이용하여 비교적 단순한 기계적 세척에 의한 오염물질 제거가 어려운 0.25mm 이하의 입경을 가진 미세토양을 분류하였다. 디젤이 용해된 n-hexane과 준비된 토양시료를 회전 교반기에 주입하여 약 1주일간 균일하게 혼합하여 인공오염토양을 제조하였으며, 냉암소에 8주 이상 보관한 후 실험에 사용하였다. 오염토양

의 평균 초기 TPH (Total Petroleum Hydrocarbon)농도는 약 6,500 mg TPH/kg dry soil을 나타내었다.

토양의 입경 및 초기농도는 국내에서 연구되고 있는 토양세척공정의 세척유출수 내에 존재하는 미세토양의 상태²⁾를 참고하여 설정하였다.

2.2 실험 및 분석 방법

각 조건에서의 알칼리제와 과산화수소에 의한 세척효과 실험은 교반강도와 온도조절이 가능한 Jar Tester에서 먼저 알칼리제 용액과 토양에 흡착되어 있는 유류 오염물질이 natural surfactant를 충분히 형성할 수 있도록 오염토양과 알칼리제 용액을 혼합하며 일정시간을 경과시킨 후, 여기에 일정량의 과산화수소를 첨가하고 오염토양, 알칼리제 용액, 과산화수소가 잘 섞이도록 2~3분 교반시켰다. 세척교반을 끝낸 후, 일정시간 정치시켜 주입된 과산화수소에 의해 발생된 미세기포가 오염물질을 부상·분리시키도록 하였다. 반응이 끝난 후, 세척효율을 알아보기 위해 채취한 토양 혼합용액을 분리 칼럼을 이용하여 상층부의 기름을 제거하고, GF/C를 이용하여 고·액 분리한 후, 무수황산나트륨을 이용하여 분리된 토양에 남아있는 수분을 제거하였다. 토양에 잔류하는 오염물질의 농도는 n-hexane을 첨가하여 초음파(sonication) 추출한 후 FID가 장착된 Gas Chromatography (HP 5890A Series II, USA)를 이용하여 일반적인 디젤농도 측정조건에서 오염농도를 분석³⁾하였다.

2.3 알칼리제 세척효능 실험

토양 세척제로서 알칼리제 용액의 성능을 알아보기 위하여 유류오염토양 정화를 위하여 범용적으로 쓰이는 계면활성제 용액을 이용하여 동일한 조건에서 준비된 인공오염토양을 세척 실험하여 그

결과를 알칼리제의 경우와 비교 분석하고자 하였다.

음이온 계면활성제로는 SDS(sodium dodecyl sulfate), 비이온 계면활성제로는 Polyoxyethylene oleyl ester 계열의 POE₅와 POE₁₄를 사용하였으며, 적용조건은 SDS, POE₅/POE₁₄(1 : 1), POE₅/POE₁₄/SDS(0.5 : 0.5 : 1)로 각각 비율을 달리하여 진탕비 2%(중량비)조건에서 세척실험을 수행하였다. 계면활성제의 선정과 혼합비는 그동안 *ex-situ* 토양세척기법에 관한 국내의 자료⁴⁾를 참고하여 결정하였다.

2.4 반응 pH 영향

일반적으로 과산화수소의 분해속도는 용액 중 pH 변화에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있으며 미세기포의 탈착·부상효과 또한 영향을 받는다. 따라서 용액 중 pH의 변화에 따른 미세기포의 발생속도 변화와 적절한 반응 pH 범위를 알아보기 위하여 사용 알칼리제 용액의 pH를 7에서 12로 변화시켜가며 반응에 나타나는 용액 중 pH의 영향을 알아보았다.

2.5 진탕비에 의한 영향

토양세척에 사용되는 알칼리제 용액의 진탕비는 전체적인 처리공정의 경제성 측면에서 매우 중요한 영향인자이다. 지나친 알칼리 용액의 사용을 억제하기 위하여 주어진 토양 처리량에 대한 적절한 투입량을 알아보기 위하여 중량기준으로 진탕비를 1 : 1에서 1 : 7까지 변화시켜가며 세척실험을 수행하였다.

2.6 과산화수소 투입농도

실험에 사용한 과산화수소의 투입농도는 0.0 ~ 1.4%(mg 과산화수소/mL 세척용액)의 범위였으

며 각 적용농도에 따른 오염토양의 세척효율을 측정하여 처리대상 토양량에 대한 적정 과산화수소의 투입량을 알아보았다.

2.7 반응시간에 의한 영향

알칼리제에 의한 오염물의 용해속도와 과산화수소의 첨가에 의한 기포발생 속도는 직접적으로 토양으로부터 오염물질을 제거하는 세척공정의 처리속도를 결정하는 주요 인자이다. 따라서 적절한 세척효과를 얻기 위해서는 충분한 오염물질의 용해와 기포발생 조건을 얻을 때까지 반응시간을 유지시켜 주어야 한다.

반응시간을 30, 60, 90, 120분으로 변화시켜가며 시간에 따라 이들 오염물질의 용해속도와 기포발생속도의 변화에 따른 오염토양의 세척정도를 측정함으로써 적정 반응시간을 알아보하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리제 세척효능

알칼리 세척제로서 NaOH 용액을 사용하여 세척실험한 결과를 동일한 조건에서 토양세척기법에 비교적 널리 이용되는 계면활성제 용액을 세척제로 사용한 경우와 비교한 결과, Fig. 1과 같은 그래프를 얻었다. 그래프에서 보여 주듯이, NaOH 용액에 의한 세척처리 결과가 증류수를 이용한 세척결과(약 15%)와 계면활성제를 이용한 세척결과(약 5~10%)에 비하여 다소 높게 나타났다.

3.2 세척용액의 pH에 의한 영향

알칼리제와 과산화수소의 세척수를 이용하여 반응 pH를 7에서 12까지의 각 조건에서 1시간 반응하여 토양으로부터 오염물질의 탈착, 분리정도를 알아본 결과, Fig. 2와 같은 결과를 얻을 수 있었

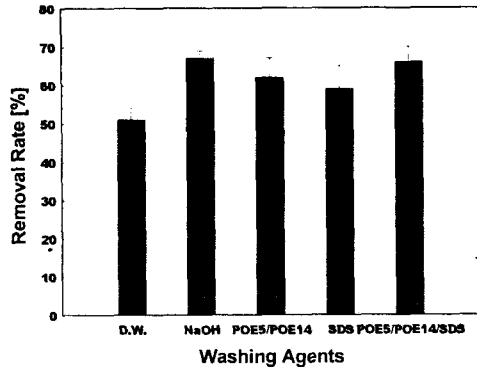


Fig. 1. TPH Removal vs. washing agents (NaOH=2%, SDS=2% POE₅/POE₁₄=1/1 %, POE₅/POE₁₄/SDS=0.5/0.5/1 %, shaking time=3hr, dilution ratio=1 : 4, shaking intensity =200rpm)

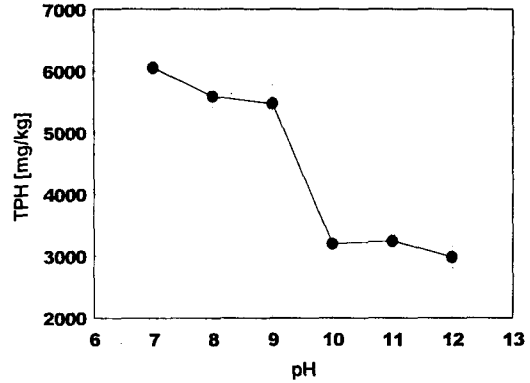


Fig. 2. TPH removal vs. pH(Conc. of H₂O₂ = 1.0%, washing time = 60min, dilution ratio = 1 : 4, shaking intensity =200rpm)

다. 그래프에서 보듯이, pH가 증가함에 따라 오염물질(TPH)의 제거효율은 높아졌으며 pH 10 이상에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

본 논문에는 정량적으로 나타내지는 않았지만 시각적 관찰결과, pH 9까지는 기포의 발생을 관측할 수 없었으나 pH 10 이상에서 기포발생 속도가 급격히 증가하여 과산화수소의 분해가 높은 pH에서 크게 활발해짐을 알 수 있었다. 따라서 pH의 증가는 오염물질의 용해도 증가뿐 아니라 과산화수소의 분해에 의한 기포발생을 촉진하여 오염물질의 탈착과 분리효과를 증진시키는 것으로 판단된다.

3.3 진탕비에 의한 영향

알칼리 세척제의 첨가량을 1 : 1에서 1 : 7까지 변화시켜가며 오염토양의 세척효율을 알아본 결과, Fig 3에서와 같이 첨가량에 따라 비례적으로 오염 제거효율이 증가하였으나 어느 한계치(1 : 5) 이상에서는 처리효율에 있어서 큰 차이를 보이지 않음

을 알 수 있었다. 이는 미세기포와 오염토양의 접촉회수가 증가하여 제거효율이 높게 나타난 것으로 보이며, 이와 같은 현상은 충분한 미세기포가 발생되는 원형 부상조에서 부상하는 미세기포와 침강하는 구형입자들과의 충돌현상³⁾에 따른 것으로 판단

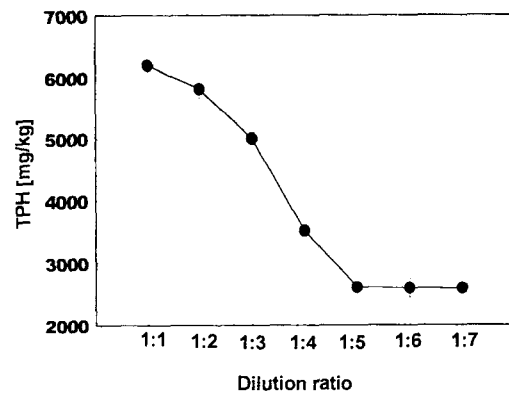


Fig. 3. Remaining TPH vs. dilution ratio(solution pH = 12, conc. of H₂O₂ =1.0%, washing time = 60min)

된다.

3.4 과산화수소 주입농도에 의한 영향

과산화수소 주입농도를 변화시켜가며 각 pH 조건에서 오염토양을 세척 실험한 후, 오염물질의 잔류농도(TPH)를 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 주입된 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 세척 후 토양에 잔류하는 오염물질의 농도는 낮게 나타났으며, 특히 본 실험조건에서 과산화수소의 농도가 0.5%에서 큰 폭으로 오염농도가 줄어들었으며 0.9% 이상에서는 과산화수소의 주입량 증가에 따른 처리율의 향상은 나타나지 않았다.

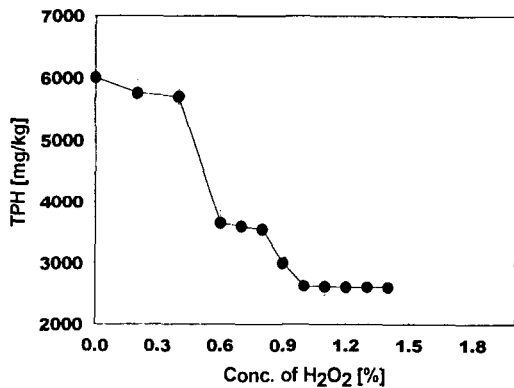


Fig. 4. TPH removal vs. conc. of H₂O₂(pH of alkaline solution = 12, washing time = 60 min, dilution ratio = 1 : 5)

3.5 반응시간에 의한 영향

시간변화에 따른 알칼리 용액에 의한 오염물질의 용해속도와 과산화수소의 미세기포 발생속도변화를 고려한 적절한 반응시간을 알아보기 위하여 반응시간을 30분에서 120분까지 증가시킨 세척 실험의 처리결과를 Fig. 5에 나타내었다. 약 60분 이후의 반응시간에서는 오염토양의 처리속도가 크

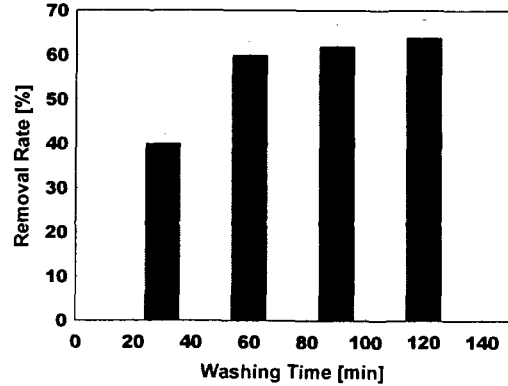


Fig. 5. Removal rate vs. washing time(pH of alkaline solution = 12, conc. of H₂O₂ = 1.0%, dilution ratio = 1 : 5)

게 둔화하여 이 시간 이전에 과산화수소의 미세기포의 분해가 빠르게 진행된 것으로 보이며 이 후기포발생속도는 크게 낮아져 알칼리 용액에 의해 탈착된 오염물질의 발생기포에 의한 분리도 따라서 저하된 것으로 판단된다. 미세기포에 의한 오염물질의 부상분리효과가 적어지면서 용액내 오염물질의 농도가 증가하여 토양과 용액내의 오염물질농도 구배가 작아지면서 오염물질의 용해속도도 함께 저하된 것으로 보인다.

4. 결 론

- 1) 알칼리제 용액은 진탕교반 세척시 계면활성제 용액과 비슷한 세척효율을 나타내었다. 이는 알칼리제 용액이 토양에 있는 유류 오염물질과 반응하여 'natural surfactant'를 형성함으로써 토양에 흡착되어 있는 오염물질의 탈착효과를 증가시켰기 때문이라 판단된다.
- 2) 알칼리제 용액에 의한 오염토양세척정도는 반응 용액의 pH에 영향을 받았으며, 주어진 pH 범위(7-12)에서 pH의 증가에 따라 비례적으로 세

척효율이 증가되었으며 이는 오염물질의 용해도 증가와 과산화수소의 분해촉진에 따른 미세기포의 활발한 생성에 기인한 것으로 설명될 수 있다.

- 3) 대상 오염토양의 처리량에 대한 세척제의 주입량 크기의 증가에 따른 세척효율의 증가는 일정 값 이상에서 급격히 감소되어 적정 진탕비율이 있음을 알 수 있었으며, 본 실험조건에서는 약 1 : 5의 진탕비가 적절한 것으로 나타났다.
- 4) 본 실험에서 대부분의 오염물질의 제거반응은 1 시간 이내에 진행이 이루어졌으며, 이 후의 오염물질의 농도변화는 현저히 감소하였다. 반응이 종료된 세척수의 pH는 초기 값과 큰 변화가 없어 세척수 중의 유분과 현탁 고형물을 제거 정화한 후 공정수로서 충분히 재 이용이 가능할 것으로 판단된다.
- 5) 향후, 발생 미세기포와 오염물질의 효율적인 접촉을 위한 공정연구와 사용알칼리제의 회수와 재이용에 관한 기술의 연구가 더욱 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부/한국생산기술연구원에서

지원하는 1998년도 청정생산기술사업의 연구비에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) AATDF (Advanced Alternative Technology Development Facility), "Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents," pp. 127~133, 1997.
- 2) 공 준, 조장환, 이지희, 최상일, "유류 오염토양 복원을 위한 토양세척 공정의 개발", 한국토양환경학회 추계학술 논문집, pp. 60~63, 1998.
- 3) 최상일, 류두현, 김광수, 장 민, "비이온 계면활성제 용액에 의한 Naphthalene의 용해에 관한 연구", 한국수질보전학회지, 제12권, 제3호, pp. 297~304, 1996.
- 4) 최상일, 이재영, 장 민, "소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 혼합계면활성제를 이용한 토양세척기법의 적용성 연구", 대한지하수환경학회지, 제4권, 제2호, pp. 103~108, 1997.
- 5) 독고 석, "용존공기부상법(DAF)에서 입자와 미세기포의 충돌특성에 관한 연구", 서울대학교 박사학위논문, pp. 30~32, 1998.