

## 디젤오염토양에 대한 지중 오존산화처리 적용 가능성

유도윤·신응배\*·배우근\*

\*한양대학교 토목공학과, \*한양대학교 토목환경공학과

### The In-Situ Ozone Oxidative Remediation Potential of Diesel Fuel-Contaminated Soil

Eung-Bai Shin, Wookeun Bae, Do-Yun Yu\*

*Department of Civil/Environmental Engineering, Hanyang University*

*\*Department of Civil Engineering, Hanyang University*

## ABSTRACT

This paper includes the basic experimental results performed for developing an innovative and technologically feasible process wherein gaseous ozone, a powerful oxidant, is injected directly into vadose zone by which in-situ chemical degradation of semi- or non-volatile petroleum product such as diesel fuel is derived. As ozone gas injected continuously(50mL/min, 119.0±6.1mg/L) into soil packed columns artificially contaminated with diesel fuel(initial concentration 1,485mg-DRO/kg-soil), the removal rates at the inlet and outlet point of 14hrs-operated column are 87.9% and 100.0%, respectively. On the other hand, soil vapor extraction system showed less than 30% of removal rates of residual diesel both at the inlet and outlet samples under the same experimental conditions which confirms the limited treatability of SVE in diesel contaminated soil.

**Key words** : soil remediation, ozone oxidation, diesel fuel, soil vapor extraction

## 요 약 문

기존의 SVE 공정에 공기 대신 오존을 주입하여 유류물질의 지중분해를 유도하고 추출가스의 처리부담을 최소화할 수 있는 복원 신공정 개발을 위한 기초연구를 수행하였다. 이를 위하여 비휘발성 유류물질인 디젤유를 처리대상물질로 하여 토양칼럼실험을 통해 오존주입에 의한 지중분해 가능성을 검토하였다. 수분함량 8.39%의 실험토양에 디젤유를 혼합하여(초기농도 1,485mg-DRO/kg-soil) 칼럼에 충전시킨 후 119.0±6.1mg/L의 농도를 가지는 오존가스를 50mL/min의 유량으로 연속 주입하였을 때 14시간 반응후 칼럼 상 하부의 디젤유 제거율은 각각 87.9%, 100.0%를 나타내어 비교적 빠른 시간내에 효과적으로 처리되는 것으로 나타났다. 한편 동일한 조건에서 오존가스 대신 공기를 주입하였을 때 공기 유입 및 유출부 모두 총 14시간 동안의 접촉시간 동안 30% 이내의 제거율을 나타냄에 따라 디젤오염토양에 대한 기존 SVE 공정의 적용한계를 확인하였다.

주제어 : 토양복원, 오존산화, 디젤유, 토양증기추출법

## 1. 서 론

지하저장탱크로부터 누출된 디젤유는 토양 공극 내에 잔류상태로 존재하며, 적절히 제거가 되지 않을 경우 강우의 침투로 인해 지하수의 주요 오염원으로 작용하게 된다. 휘발성이 낮은 디젤유는 가솔린과 같이 휘발성이 높은 유류물질로 오염된 토양을 복원하는데 널리 적용되고 있는 토양증기추출법(soil vapor extraction, SVE)과 같은 공기 주입 및 추출방식의 기술로는 효과적으로 복원되지 못하며, 열적처리, 생물학적처리 또는 계면활성제를 이용한 정화기술 등 여러 가지 대안기술이 모색되고 있다<sup>1-4)</sup>.

오존산화는 널리 알려진 바와 같이 강력한 산화력과 광범위한 물질에 대한 분해효과로 인하여 점차 그 적용성이 확대되어 가고 있는 화학적 산화공정중의 하나로서 환경분야에서는 음용수의 살균, 산업폐수의 독성제거, 약취제거 등 주로 수처리 및 부속공정에서 활용되어 왔다<sup>5)</sup>.

유류물질을 지중에서 분해시키기 위해 기상오존을 사용하는 것은 몇가지 중요한 장점을 가지고 있

다. 우선, 오존의 산화력이 대단히 강력하다는 점이다. 오존은 산화력(oxidation potential)이 2.08V로서 매우 높은 산화력을 가지며, 오존 분해 산물중의 하나인 hydroxyl radical은 오존 자체보다 더욱 강한 산화력(3.06V)을 가지므로 매우 복잡한 유기물 구성을 가지는 유류오염물질의 제거에 효과적이다<sup>6)</sup>. 실제로 다양한 종류의 유기화합물과 오존의 산화반응이 비교적 용이하게 이루어진다는 것이 여러 문헌을 통해 제시된 바 있다<sup>5-8)</sup>. 한편 오존의 물에 대한 용해도가 산소의 약 13배<sup>9)</sup>로 대단히 높기 때문에 토양간극수내 용존유기물과의 액상반응이 비교적 용이하게 이루어질 수 있다는 것을 예측 가능케 한다. 또한 가스상태로 오존을 주입하므로 SVE 시스템에서 공기 흐름과 마찬가지로 토양 공극을 통한 이동이 용이하여 오존가스가 지중 오염물질에 적절히 전달될 수 있다. 본 시스템은 기존의 SVE 시스템에 사용되는 장치와 유사한 설비가 필요하므로 이를 활용할 경우 초기설비 비용이 대폭 절감될 수 있다는 장점도 가지고 있다.

본 연구는 기존의 SVE 시스템에 공기 대신 강력한 산화력을 가진 오존을 가스상태로 토양내에

직접 주입하여 지중에서 오염물질과의 오존산화반응을 일으킴으로써 배출가스 처리비용을 최소화하고, 처리대상 유류물질의 범위를 디젤유와 같은 비휘발성 유류물질에 까지 확대시킬 수 있는 신공정 개발의 목적으로 수행되었다. 이를 위하여 디젤유로 인위적으로 오염시킨 토양을 이용한 칼럼실험을 통해 지중 오존산화 적용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 실험 장치 및 재료

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 오존발생기는 코로나방전식 발생기(챔프오존)로서 일반 산소(산소함량 > 95%)를 원료로 사용할 경우 최대 5g/hr의 발생용량을 갖도록 제작되었다. 토양칼럼은 58.0±2.0mL의 내부용적을 갖도록 Pyrex 재질로 제작되었다. 칼럼상하부 마개에 산기석판을 설치하여 칼럼내에서 오존가스의 국소흐름을 방지하고 토양 미세입자가 오존

배선 속으로 흘러 들어가지 않도록 하였다.

본 실험에서 사용된 토양시료는 경기 북부지역에서 채취한 화강풍화토를 실내에서 일주일 이상 건조시킨 후 No. 50 및 No. 16번 체를 이용하여 0.3~1.2mm의 입경을 갖도록 하였다. 다음 Table 1은 표준 조건의 토양 시료에 대한 물성평가를 위해 수행한 시험방법 및 측정결과를 나타낸 것이다. 여기서 공극율, 결보기밀도의 물성값은 충전칼럼내 시료를 기준으로 구한 값이며, 비중, 유기물 함량, pH, 비표면적은 원시료에 대한 측정치이다. 또한, 수분함량은 원시료를 공기중에서 건조시킨 다음 인위적으로 수분을 첨가하여 일정시간 동안 혼합한 이후 채취한 시료에 대한 값에 해당한다. 토양 종류는 0.3~1.2mm의 입경을 갖도록 준비된 토양시료를 습윤체거름시험(wet-sieving test) 및 비중계 분석을 통해 측정된 입도분포값을 이용하여 결정하였다. 실험에 사용된 디젤유는 인근 주유소에서 구입하였으며, 비중은 0.87, 전체성분 중 포화탄화수소류의 함량은 30% 정도인 것

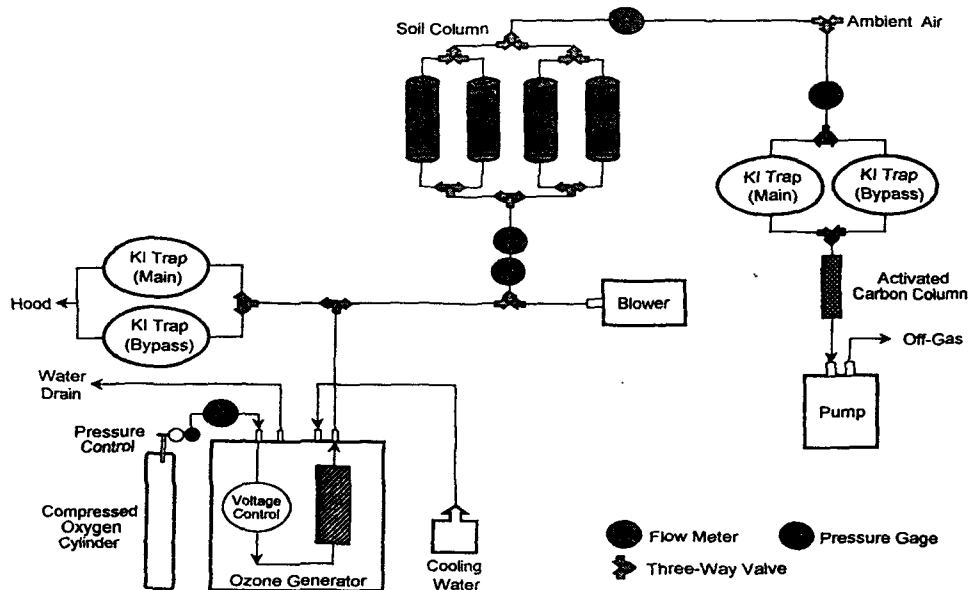


Fig. 1. Schematic of experimental system.

**Table 1. Laboratory Testing Methods Used for Determining Soil Characteristics and Summary of Test Results**

Soil Characteristics	Measured Values	Test Method
Soil Type	Silty Sand	ASTM D422-63, D421-85
coarse sand(4.75~0.25mm)	50%	
fine sand(0.25~0.05mm)	25%	
silt(0.05~0.005mm)	21%	
clay(<0.005mm)	4%	
Porosity (%)	45.6	Miller <i>et al.</i> , 1992
Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.34	Miller <i>et al.</i> , 1992
Specific Weight	2.66	KS F 2308
Moisture Content (%)	8.39	ASTM D2216-92
Organic Matter Content (%)	4.37	Standard Methods 209 D
pH (%)	6.4	White, 1997
Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	7.0	BET* Analysis

Note) \* BET = Branuer, Emmet and Teller

로 분석되었다.

## 2.2 시료채취 및 분석방법

### 1) 오존 농도 분석

오존가스내의 오존농도는 potassium iodide wet-chemistry method(일명 KI method)<sup>12)</sup>로 측정하였다. 본 방법의 측정원리는 오존가스가 KI 용액을 통하여 주입될 때 KI내의 iodide 이온이 오존 산화에 의해 iodine을 형성하는데 있다. 오존 주입이 중단되면 KI 용액에 황산을 첨가하여 pH 2 이하로 조정함으로써 상기한 반응이 종결된다. 생성된 iodine은 표준화된 sodium thiosulfate(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 의해 적정되며, 반응된 오존 질량은 오존과 iodine의 반응몰비가 1인 것에 근거하여 결정된다. 본 측정 방법은 오존가스시료의 포집량에 따라 오존 농도가 다소 달라질 수 있으므로 실험 전체에 걸쳐 일정한 양의 오존가스가

포집되도록 하여 농도를 측정하였다. 오존가스 포집을 위해 500mL 용량의 가스포집병을 병렬로 연결하여 사용하였으며, 0.1N의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 적정액으로 사용하였다.

### 2) 디젤 농도 분석

반응 전 후 디젤 제거 효율 평가를 위해 토양내 잔류디젤 추출방법은 미국 EPA의 초음파추출법<sup>13)</sup>을, 추출된 액상시료내의 디젤농도분석은 NWTPH-Dx(Northwest Total Petroleum Hydrocarbon Analytical Methods for Semi-Volatile Petroleum Products) 분석법<sup>14)</sup>을 근거로 하였다.

오존 처리과정을 거친 토양시료는 칼럼 상·하부에서 약 15g 정도씩 채취하였다. 각 시료의 채취 무게는 정확히 측정하여 기록하였으며, 차후 초기 농도 시료의 수분함량값을 이용하여 토양시료의 건조중량 산정시 사용되었다. 채취된 토양시료는 일정량(약 15g)의 무수황산나트륨과 섞어 수분을 제

거한 다음 surrogate 물질(*o*-terphenyl)을 미리 20 $\mu$ L/mL 농도로 만들어 놓은 추출용매 (methylene chloride) 40mL를 토양시료에 넣고 45초간 1:1의 펄스모드(pulse mode)로 초음파추출을 수행하였다. 추출액을 다시 무수황산나트륨이 5cm 가량 충전된 건조관을 통과시켜 수분을 제거시켰다. 이러한 과정을 2회 반복하여 얻은 추출물 중 10mL를 취하여 0.4g의 실리카겔이 담긴 10mL 바이알에 넣고 충분히 흔들어 줌으로써 정제과정을 거치도록 하였다. 디젤농도분석은 GC/FID를 이용하여 수행되었으며, 세부적인 운전 조건은 아래 Table 2와 같다.

추출시료내의 디젤 농도는 디젤범위유기물 (diesel range organics, DRO) 농도로 나타내었다. DRO 농도의 경우 디젤의 대표적 성분들인 *n*-alkane계 물질 만을 대상으로 하며, 일반적으로 디젤 범위내의 탄소수(C8~C28)을 갖는 포화탄화 수소 물질들의 농도합으로 표시된다. 본 실험에서는 DRO 농도 분석을 위한 표준 물질로서 Supelco사에서 제조하여 판매하는 UST Modified DRO Mix를 사용하였다. 이 표준용액에는 decane(C10)과 octacosane(C28) 사이에서 짝수개의 탄소수를 갖는 10개 포화탄화수소가 각

각 1,000 $\mu$ g/mL(총농도 10,000 $\mu$ g/mL)씩 함유되어 있다. 이러한 표준물질을 methylene chloride를 이용하여 5가지 농도로 희석하여 working calibration standard로 사용하였다.

본 연구에서는 예비실험을 통해 DRO 표준시약의 10개 구성물질중 GC retention time 최후반부에 검출되는 D26, D28의 경우 전체 DRO 농도에 대한 비율이 2% 미만으로 매우 낮은 것으로 나타나 디젤 범위에서 벗어나는 것으로 간주하였으며, 실험편의상 이 두가지 물질을 제외한 나머지 8개 DRO 성분만을 농도계산에 포함시키기로 하였다. 이들 8개 성분 각각에 대한 검량선을 작성하여, 각각의 선형상관계수가 0.990 이상이 되는지를 확인하였다. 한편 실험에 사용된 surrogate 물질인 *o*-terphenyl에 대해서도 5개 농도로 표준용액을 제조, 검량선을 작성하여 각 시료에 일정량씩 주입된 *o*-terphenyl 농도를 산출하였다. 개별 DRO 성분에 대한 검출치를 *o*-terphenyl 검출치로 보정하여 얻은 개별 DRO 성분별 농도 총합을 토양시료의 건조중량으로 나누어 최종적으로 건조토양의 단위 중량당 DRO 질량(mg-DRO/kg-dry soil)으로 농도를 결정하였다.

**Table 2. Operational Conditions for Gas Chromatographic Diesel Analysis**

Detector	Type Temperature	Flame Ionization Detector(FID) 290 $^{\circ}$ C
Injector	Temperature	270 $^{\circ}$ C
	Sample Injection Volume	1 $\mu$ L
Column	Type	Capillary column (Rtx-5)
	Length	30m
	I.D.	530 $\mu$ m
	Film Thickness	1.5 $\mu$ m
GC Oven Temperature Program		40 $^{\circ}$ C(hold 2min) to 270 $^{\circ}$ C@10 $^{\circ}$ C/min(hold 5min) (total retention time 30min)
Carrier Gas		Nitrogen (high purity)

### 2.3 실험 조건

본 연구에서는 토양내에서 오존에 의한 디젤 산화효율을 평가하기 위해 일련의 실험을 실시하였다. 토양시료는 건조상태로 준비되므로 현장에서와 마찬가지로 일정한 수분함량을 갖게 하기 위해 인위적으로 수분을 주입하였다. 본 실험에서는 오염물 주입 이전 단계에서 준비된 건조토양시료의 무게퍼센트(wt-%) 함량으로 일정량의 증류수를 뿌려준 후 골고루 혼합하는 방법을 사용하였다. 혼합하는 과정에서 외기에 의한 영향으로 수분이 다소 감소되므로 수분조절이 완료된 후 일부 시료를 취해 수분함량을 측정하였다.

디젤의 경우 휘발성이 매우 낮으므로 혼합과정에서 휘발되는 양은 비교적 많지 않았다. 따라서 수분조절방법과 마찬가지로 칼럼 외부에서 일정량의 디젤을 토양시료에 뿌려준 후 일정시간 동안 골고루 혼합하는 방식을 택하였다. 디젤 함량은 건조토양시료에 대해 무게퍼센트로 조절하였으며, 매 실험시 토양과 오염물의 혼합이 끝난 직후 시료를 채취하여 초기농도를 측정하였다.

토양시료를 칼럼에 충전함에 있어 표준화된 방

법이 없으므로 문헌 조사내용을 참조하여 자체적인 시료 충전 기준을 설정하였다. 본 실험에서는 칼럼 내 토양 충전은 5개층으로 분할하여 충전하며, 매 층마다 진동(tapping)에 의해 압밀하는 방식을 채택하였다. 충전정도는 1.24~1.43g/cm<sup>3</sup>의 현장밀도를 갖도록 설정하였다.

이와 같은 표준화된 토양칼럼 준비과정에 따라 모든 칼럼에 대해 동일한 토양수분함량과 초기디젤 농도를 갖도록 준비하였으며, 실험 전체에 걸쳐 오존주입유량 50mL/min, 주입농도 119±6mg/L가 일정하게 유지되도록 하였다. 또한 처리도 관측시간 범위는 예비실험을 통하여 0~14시간으로 설정하였다. 표준조건에서의 토양내 수분 주입량은 7.25%-wt, 디젤 주입량은 1.26%-wt(12,600mg/kg-soil)로 정하였으며, 주입후 칼럼 충전 이전 시료의 수분 및 디젤함량은 각각 8.39%-wt 및 1.03%-wt(10,314mg/kg-soil)로 측정되었다. 초기 디젤오염농도는 문헌<sup>15, 16)</sup>을 통해 조사된 전형적인 디젤오염토양에서의 디젤농도값(5,000~15,000mg-TPH/kg-soil)을 근거로 설정하였다.

**Table 3. Experimental factors and operating conditions in diesel treatment test**

Experimental Objectives	Experimental Conditions	
	Fixed	Varied
1) Diesel decomposition characteristics at different O <sub>3</sub> input mass or continuous O <sub>3</sub> injection time	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ O<sub>3</sub> conc.-119mg/L</li> <li>■ O<sub>3</sub> flowrate-50mL/min</li> <li>■ Diesel conc.-1,485mg-DRO/kg-soil</li> <li>■ Moisture content-8.4%-wt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ O<sub>3</sub> input mass-0~5,000mg (continuous O<sub>3</sub> input time-0~14hr)</li> </ul>
2) Diesel removal efficiencies from SVE system	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Continuous air input time-0~14hr</li> <li>■ Air flowrate-50mL/min</li> <li>■ Diesel conc.-1,422mg-DRO/kg-soil</li> <li>■ Moisture content-8.4%-wt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Input gas type-air</li> </ul>

토양칼럼내에서의 디젤 분해 실험은 우선 표준 조건하에서 오존주입량(또는 주입시간)이 증가함에 따른 디젤 제거효율의 변화속도를 살펴보았다. 한편 디젤오염토양에서 기존의 공기 주입 추출식 처리법의 적용한계를 확인하기 위해 오존 대신 공기를 주입하여 그 결과를 비교하였다. 또한 토양수분 함량이 지중에서의 오존산화에 미치는 영향을 관찰하였다. 아래 Table 3에서는 운전인자별 실험조건을 정리하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 오존주입시간 변화에 따른 디젤 분해 특성

토양칼럼속으로 오존가스를 지속적으로 주입했을 때 오존주입시간에 따른 디젤 제거효율을 살펴 보았다. 다음 Fig. 2는 반응기 상 하부에서 각각 채취한 시료를 대상으로 GC 분석을 통해 구한 토양내 잔류 디젤의 농도와 제거율을 총주입시간 및 총주입오존량의 변화에 따라 나타낸 것이다. 여기서 잔류 디젤 농도는 DRO 농도로 나타내었다.

Fig. 2에서 칼럼 하부(오존유입부)와 상부(오존

유출부)에서 샘플링한 시료내의 잔류디젤농도 감소 경향이 다르게 나타남을 알 수 있다. 오존 유입부의 경우 오존 주입 후 2시간(총오존주입량 714.24mg) 이내에 70% 이상 급격히 감소된 후 서서히 감소하는 추세를 나타내며, 14시간(총오존 주입량 4,999.68mg) 지점에서 완전제거율을 나타내었다. DRO 단일 성분에 대한 검출한계가 0.3mg/L(2.14mg-DRO/kg-soil)이므로 8개 성분의 합으로 표시되는 DRO 농도의 검출한계는 17.12mg-DRO/kg-soil으로 볼 수 있다. 따라서 14시간 지점에서 검출한계값을 적용할 경우 98.9% 제거율을 나타내므로 실제적으로 99% 이상 제거된 것으로 볼 수 있다.

한편, 오존 유출부에서는 초기 2시간까지는 오존이 지속적으로 주입되어도 2.5% 이내의 매우 낮은 제거율을 나타내지만, 2시간 이후부터 점차 제거속도가 높아지며, 10시간 이후부터는 오존 유입부와 마찬가지로 제거 속도가 저하되는 경향을 보이고 있다. 오존 지속주입시간이 14시간 경과되었을 때 오존 유출부의 디젤 제거율은 87.9%를 나타내었다. 오존 유입부의 경우 90% 제거 이후 남은 10%를 제거하기 위해 약 8시간 정도가 소요되었다는 점으로 미루어 볼 때 오존 유출부에서 DRO가 완전히 제거되기까지는 약 10~20시간의 추가적인 오존주입시간이 필요할 것으로 예상된다.

이러한 오존 유출부 및 유입부에서 상이한 디젤 제거 추이를 나타내는 것은 오존가스가 토양내부를 이동하는 동안 토양입자 표면에 일부 흡착되거나, 공극 내부 또는 토양입자 표면에 존재하는 오염물 또는 토착유기물(natural organic matters, NOMs)를 분해하는데 소모됨으로써 칼럼 후반부까지 전달되는 오존 산화력은 상대적으로 적기 때문이다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 칼럼 전반부에서 오존산화가 용이한 물질들이 대부분 제거된 이후부터는 칼럼 전반부에서의 오존 요구량이 감소되므로 주입된 오존이 칼럼 후반부까지 전달되는

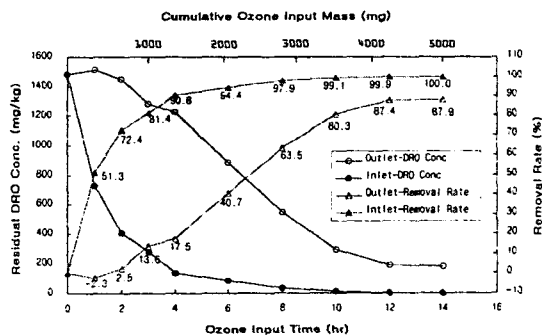
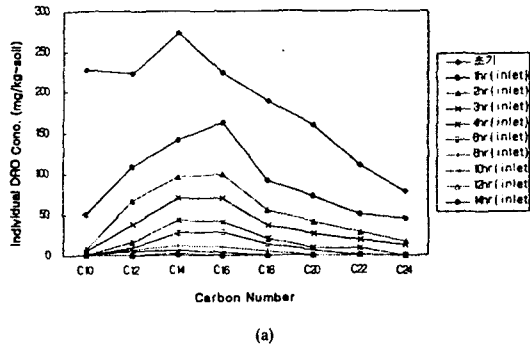
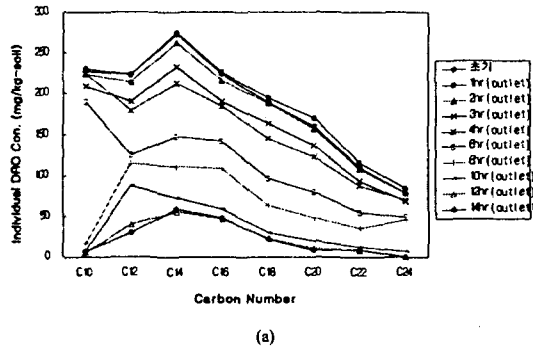


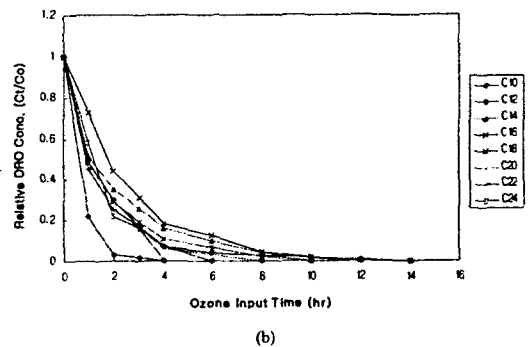
Fig. 2. Residual DRO concentrations and removal efficiencies according to continuous ozone injection time and cumulative ozone input mass



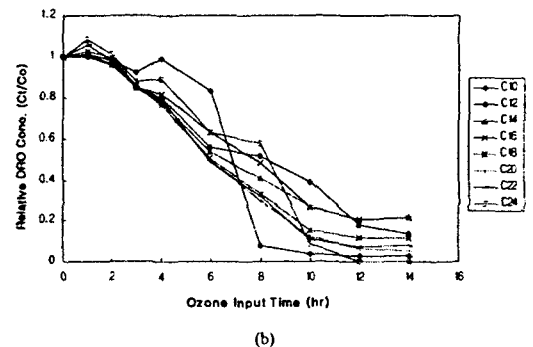
(a)



(a)



(b)



(b)

**Fig. 3.** Concentrations of individual DRO components at ozone inlet point ; (a) individual component concentration profile according to variation of continuous ozone injection time, (b) variation of individual component concentration

**Fig. 4.** Concentrations of individual DRO components at ozone outlet point ; (a) individual component concentration profile according to variation of continuous ozone injection time, (b) variation of individual component concentration

양이 증가됨으로써 칼럼 후반부의 디젤농도 감소가 촉진되는 것으로 여겨진다.

GC 분석에 의해 얻은 디젤구성화합물의 피크중본 연구에서 디젤농도산정시 대표성분으로 삼은 n-C10~n-C24 범위의 주요 8개 n-alkane계 물질들 각각의 농도에 대해 오존접촉시간 변화에 따른 감소추세를 Fig. 3과 4에서 나타내었다. 각각의 그림에서 (a)는 오존 지속주입시간별로 채취된 토양 시료내의 개별성분농도 구성을 나타내었으며, (b)는 개별성분별 농도가 오존주입시간이 증가함에 따

라 변화되는 추세를 초기농도에 대한 상대농도로 나타내었다.

우선 칼럼 전반부에 해당되는 Fig. 3에서 (a)를 살펴보면, 초기 주입 후 2시간까지 전체 구성물질에 걸쳐 큰 폭으로 감소된 다음 나머지 시간동안 서서히 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 특히 C10의 경우 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 2시간 이내에 97.5%가 제거되었다. 반면 C12는 2시간 지점에서 74.3%가 제거되어 8개 성분의 평균 제거율인 72.4%와 유사한 값을 갖는다는 것을 알 수 있



다.

이러한 차이점을 보이는 이유는 C10과 C12의 증기압 차이로 설명될 수 있다. C10과 C12의 증기압은 각각  $1.73 \times 10^3 \text{ atm}$ 과  $1.55 \times 10^4 \text{ atm}^{17)}$ 이며, 일반적으로 SVE 시스템에서 추출이 가능한 물질의 증기압은  $1 \times 10^3 \text{ atm}$  이상이므로<sup>18)</sup> C10은 가스 흐름이 토양내에 조성될 경우 휘발에 의한 추출이 가능한 성분에 속한다. 따라서 C10이 다른 DRO 성분들에 비해 빠른 속도로 제거된 것은 오존에 의한 산화반응과 휘발에 의한 칼럼 외부로의 추출작용이 동시에 작용하였기 때문인 것으로 여겨진다.

오존 유입부에 비해 상대적으로 적은 양의 오존과 접촉한 오존 유출부에 해당되는 Fig. 4 (a)를 살펴보면 4~10시간 사이에서 오존접촉 시간이 증가함에 따라 큰 폭으로 제거되는 양상을 보여준다. 또한 Fig. 4 (b)에서 볼 수 있듯이 14시간 지점에서 8개 성분의 상대농도는 대략 0~0.4의 범위에 분포하고 있으며, 이중 C12~C16은 0.2~0.4, C18~C24는 0.2 이하의 상대농도 범위를 나타내고 있다. 이것은 두 물질군의 오존 반응성 차이에 기인한다기 보다는 디젤내에서 C18~C24에 비해 C12~C16의 함량 비율이 상대적으로 높기 때문인 것으로 판단된다. 한편 C10은 오존 유입부에서와는 달리 4시간 지점까지 제거효율의 변화가 거의 없다가 4시간 이후부터 급속히 제거되는 양상을 나타내었는데, 이러한 현상은 칼럼 유입부의 C10이 휘발되어 칼럼 유출부로 이동하였기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5에서는 칼럼내로 유입된 오존량과 소모량, 그리고 칼럼의 유출량을 오존접촉시간 변화에 따라 도시한 것이다. 여기서 초기 5시간까지는 주입된 오존이 모두 칼럼내에서 소모됨에 따라 배출 오존은 거의 측정되지 않았음을 알 수 있다. 이러한 결과는 유사한 수분함량을 갖는 비오염토양을 대상으로 수행된 실험결과와 비교해 볼 때 상이함을 알 수 있다. Fig. 5에서 blank로 표시된 실험

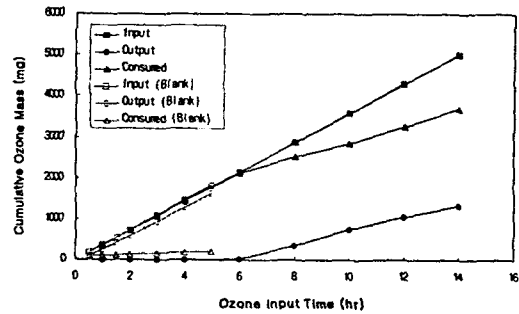


Fig. 5. Cumulative Input, output, and consumed ozone mass according to continuous ozone injection time

자료는 8.56%-wt의 수분함량에 해당되는 값에 해당한다. 비오염토양이 경우 총 5시간의 오존주입시간에 대한 실험결과만으로 볼 때 주입오존량의 89%가 칼럼내에서 소모되지 않고 유출되었으나, 디젤로 오염된 토양의 경우 동일한 시간동안 1% 미만의 오존 유출을 나타내었다. 이것은 디젤 오염토양내에서의 오존 소모량은 거의 전량이 디젤과 반응하는데 사용된 것으로 해석할 수 있다. 따라서 디젤 성분이 제거됨에 따라 토양내의 오존소모원은 감소되므로 오존배출량은 증가하게 된다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 오존이 배출되는 경계점은 6시간 지점 부근이며, 그 이후부터 오존유입량과 오존 배출량의 증가 기울기는 거의 평행하게 유지되는 것을 알 수 있다.

본 실험에서 14시간의 운전시간 동안 오존의 총 주입량 및 총소모량은 각각 4,999.68 및 3,688.70mg이므로 칼럼 내로 주입된 오존량의 약 26%가 배출되었으며, 나머지 74%가 칼럼 내에서 소모된 것으로 나타났다. 칼럼 내에서의 오존 소모는 대부분 디젤분해에 기인하며, 일부는 토양입자표면의 NOMs 및 금속산화물에 의한 분해와 자가분해에 의한 것으로 여겨진다.

칼럼당 평균 토양충전량(80g)내의 초기디젤함량

은 DRO 질량을 기준으로 118.79mg이며 14시간 동안 제거된 디젤량은 오존 유입부 및 유출부 각각 118.79 및 104.46mg으로 계산되었다. 따라서 오존 유입부 및 유출부에서의 평균 디젤제거량인 111.63mg을 이용하여 단위오존주입량 및 단위오존소모량을 구하면 44.79 및 33.04mg-O<sub>3</sub>/mg-DRO로 계산되었다. 이 값은 DRO 대표성분으로 설정된 8종의 normal alkanes만을 제거하는데 소모되는 단위오존량을 의미하는 것이 아니며, DRO 8개 성분을 포함한 디젤 전체 구성 성분과 토양내 토착유기물에 대한 오존소모량, 그리고 토양입자를 구성하는 금속산화물에 의한 오존소모량이 모두 포함된 것으로 해석되어야 한다.

3.2 SVE에 의한 디젤제거율

디젤은 휘발성물질과 반휘발성 및 비휘발성 성분들이 혼재되어 있는 복합물질이다. 본 실험에서는 기존의 SVE 공정과 같은 공기 주입·추출 방법에 의해 오염토양내의 디젤성분중 제거되는 양을 평가하고자 하였다. 앞절과 동일한 조건하에서 주입가스로 오존 대신 공기를 사용하였다.

다음 Fig. 6은 공기 유입 및 유출부에서의 DRO 농도 및 제거율을 총주입시간변화에 따라 도

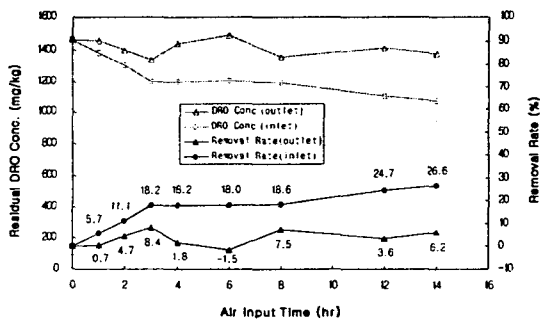


Fig. 6. Residual DRO concentrations and removal efficiencies at different continuous air injection time

시한 것이다.

위 그림에서 공기 유입 및 유출부 모두 총 14시간의 접촉시간 동안 30% 이내의 제거율을 나타내고 있다. 특히 칼럼 유출부의 경우 전체 운전시간 동안 10% 이내의 제거율을 나타내었는데, 이것은 칼럼 유입부에서 휘발된 성분들이 유출부로 이동하여 나타나는 현상으로 여겨진다.

Fig. 7, 8은 DRO 개별 성분에 대한 농도변화 추이를 도시한 것이다. 칼럼중 공기 유입부에 해당하는 Fig. 7을 살펴보면 C10과 C12를 제외한 나

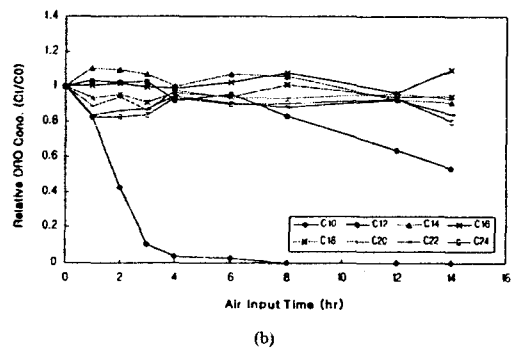
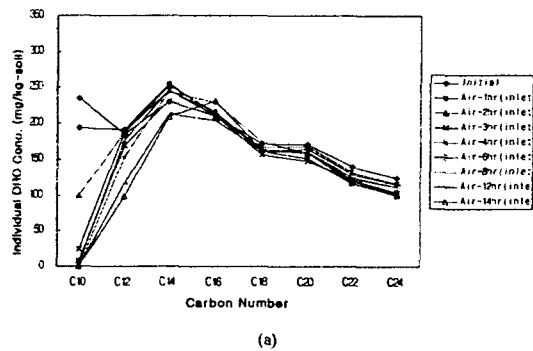
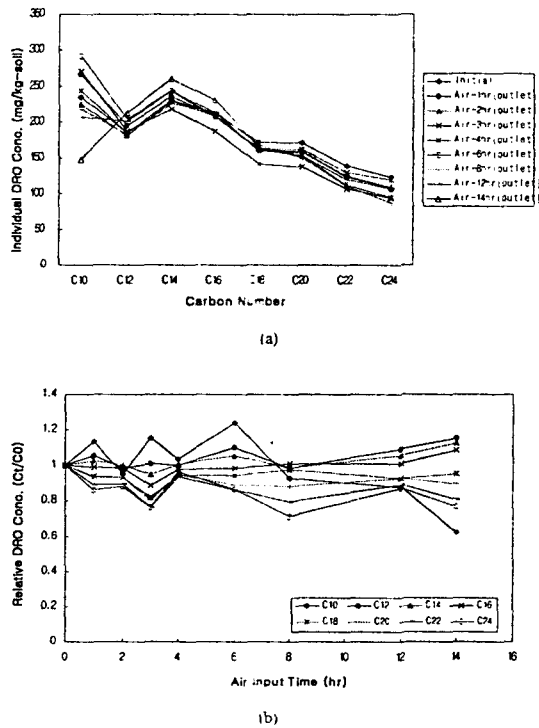


Fig. 7. Concentrations of individual DRO components at air inlet point; (a) individual component concentration profile according to variation of continuous air injection time, (b) variation of individual component concentration

머지 물질들은 운전시간 전체에 걸쳐 큰 변화를 나타내지 않음을 알 수 있다. C10의 경우 운전 개시부터 급격히 감소하여 8시간 지점에서는 완전히 제거되었으며, C12는 초기 6시간부터 제거되기 시작하여 14시간 지점에서 약 47%의 제거율을 나타내고 있다. 따라서 디젤유로 오염된 토양에 대해 재래식 SVE 공정을 적용할 경우 C12 이하의 물질들만이 제거될 수 있음을 알 수 있다.

반면 Fig. 8에 해당되는 공기 유출부에서는 상대적으로 휘발성이 높은 C10만이 약 40% 정도의

제거율을 보이고 있다. 특히 Fig. 8 (b)에서 볼 수 있듯이 운전 초기에 C10의 농도가 약 30% 가량 증가하였다가 급격히 감소하는 추세를 나타내는데 이것은 앞서 언급한 바와 같이 공기 유입부에서 휘발된 성분들이 유출부로 이동하고 있다는 사실을 뒷받침해 준다. 따라서 공기 주입시간이 증가됨에 따라 컬럼 전반부에서 후반부로 휘발성분의 이동량이 저감되게 되면 유출부에서의 디젤 제거율도 점차 증가하여 유입부에서와 비슷한 양상을 나타낼 것으로 예상된다.



**Fig. 8.** Concentrations of individual DRO components at air outlet point; (a) individual component concentration profile according to variation of continuous air injection time, (b) variation of individual component concentration

#### 4. 결 론

디젤오염토양에 대한 지중 오존산화처리 적용성 평가를 위해 토양칼럼실험을 통한 기초 연구를 수행하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 수분함량 8.39%-wt의 실토양에 디젤유를 혼합하여(초기농도 1.485mg-DRO/kg-soil) 칼럼에 충전시킨 후 119.0±6.1mg/L의 농도를 갖는 오존 가스를 50mL/min으로 연속 주입하였을 때 14시간 반응 후 오존 유출 및 유입부의 디젤 제거율은 DRO 농도를 기준으로 각각 87.9 및 100.0%의 제거율을 나타내었다.
- 2) 컬럼당 평균 토양충전량내의 초기디젤함량은 DRP 질량을 기준으로 118.79mg이며 14시간 동안 제거된 디젤량은 오존 유입부 및 유출부 각각 118.79 및 104.46mg으로 계산되었다. 따라서 오존 유입부 및 유출부에서의 평균 디젤제거량인 111.63mg을 이용하여 단위오존주입량 및 단위오존소모량을 구하면 44.79 및 33.04mg-O<sub>3</sub>/mg-DRO로 계산되었다.
- 3) 오존가스 대신 공기를 주입하였을 때 공기 유입 및 유출부 모두 총 14시간 동안의 접촉시간 동안 30% 이내의 제거율을 나타냄에 따

라 디젤오염토양에 대한 기존 SVE 공정의 적용한계를 확인하였다.

### 참고문헌

1. Fotinich, A., V. K. Dhir, and S. Lingineni, Remediation of simulated soils contaminated with diesel. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 125, No. 1, pp. 36~46 (1999)
2. Brinkmann, D., J. R hrs, and K. Sch gerl. Bioremediation of diesel fuel contaminated soil in a rotating bioreactor, Part I - Influence of oxygen saturation. *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 21, No. 2, pp. 168~172 (1998)
3. Dineen, D., Remediation options for diesel-contaminated soil, In : Hydrocarbon Contaminated Soil, Vol. 2(Edited by Calabrese, E. J. and P. T. Kostecki), Lewis Publishers, Inc., pp. 181~191 (1991)
4. Watts, R. J., C. J. Spencer, and P. C. Stanton, On Site Treatment of Contaminated Soils Using Catalyzed Peroxide, U.S. Washington State Department of Transportation, Final Report(1994)
5. Langlais, B., D. A. Reckhow, and D. R. Brink, Eds. *Ozone in Water Treatment : Application and Engineering*, Lewis, Chelsea, MI (1991)
6. Razumovskii, S. D. and Zaikov, G. E., *Ozonation and Its Reactions with Organic Compounds*, Elsevier(1984)
7. Masten. S. J., Galbraith, M. J., and Davies, S. H. R., "Oxidation of 1,3,5-trichlorobenzene using advanced oxidation processes". *Ozone Science & Engineering*, **18**, pp.535~547 (1996)
8. Masten. S. J., Mechanism and Kinetics of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions with Model Aliphatic and Olefinic Compounds, Ph.D. Thesis. Harvard University, Cambridgs, MA (1986)
9. Masschelein, W. J., Contacting of ozone with water and contactor offgas treatment, In : *Handbook of Ozone Technology and Applications*(Edited by Rice, R. G. and A. Netzer), Ann Arbers Science Publishers, Ann Arber, Mich. (1982)
10. Miller, M. E., T. A. Pedersen, C. A. Kaslick, G. E. Hoag, and C. Y. Fan, Column vapor extraction experiments on gasoline contaminated soil, In : *Hydrocarbon Contaminated Soil - Vol. 1*(Edited by Calabrese, E. J., and P. T. Kostecki), Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 437~449 (1992)
11. White, R. E., Principles and Practices of Soil Science - The Soil as a Natural Resource. 3rd ed., Blackwell Science Ltd., pp. 139~141 (1997)
12. Rakness K. L., G. Gordon, B. Langlais, W. Masschelein, N. Matsumoto, Y. Richard, C. M. Robson, and I. Somiya, Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator, *Ozone Science & Engineering*, Vol. 18, pp. 209~229 (1996)
13. U.S. EPA, EPA Method 3550A, Ultrasonic extraction, revision 1, November (1990)
14. Carrell, B., Northwest total petroleum hydrocarbon analytical methods - semi-volatile petroleum products methods for soil and groundwater (NWTPH-Dx), [http : //www.deq.state.or.us/lab/or/tph/nwtphdx.htm](http://www.deq.state.or.us/lab/or/tph/nwtphdx.htm), May (1997)
15. Berry, K. A. T. and D. L. Burton, Natural attenuation of diesel fuel in heavy clay soil. *Canadian Journal of Soil Science*, Vol. 77, pp. 469~477 (1997)
16. Demque, D. E., K. W. Bigger, and J. A. Heroux,

- Land treatment of diesel contaminated sand, *Canadian Geotechnology Journal*, Vol. 34, pp. 421~431 (1997)
17. Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations, Final Draft, June 26 (1997)
18. Anderson, W. C. (Ed.), *Innovative Site Remediation Technology : Vacuum Vapor Extraction*, American Academy of Environmental Engineer (1994)