大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 1～8. 2009.

토양세척 후의 유류 오염 Silty Clay 처리를 위한 유사펜톤 산화반응

소명호・하지연*・유재봉*・김창균†

인하대학교 환경공학과・*SKE&C

(2008년 3월 31일 접수, 2008년 12월 23일 채택)

Fenton-like Reaction for Treatment of Petroleum-Contaminated Silty Clay after Soil Washing Process

Myung-Ho So・Ji-Yeon Ha*・Jae-Bong Yu*・Chang-Gyun Kim†

Department of Environmental Engineering, Inha University・ SKE&C*

ABSTRACT : This research was performed to assess a Fenton-like oxidation using naturally present iron in the field to treat remained oils throughout silty clay residues which finally resided even after a series of soil washing process. Biodegradability was thus tested for reaction products to investigate a possible treatment of the Fenton-like oxidation coupled with a biological treatment process. For those purposes, two types of field soil samples (e.g., dewatered cake after conditioning with a polymer and not-dewatered residue) were tested to remove TPH by adding the various concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2). Moreover the biodegradability of treated samples was observed based on the ratio of BOD_5/COD_{Cr} after Fenton-like oxidation. The Highest removal of TPH was at 1% of hydrogen peroxide (H_2O_2) when hydrogen peroxide (H_2O_2) was continuously injected for a period of time rather than that of spot introduction with the same amount of it. For the dewatered cake, TPH was effectively treated when the ratio of solid and water was mixed at 1 : 2. Employing cooking oil could increase solubility of TPH due to enhanced surface-active escalating TPH desorption from silty clay. Nonetheless, the biodegradability was decreased as long as the oxidation duration being extended regardless of operational conditions. It was therefore proved that Fenton-like oxidation using H_2O_2 and natural iron minerals was able to remove adsorbed oils in silty clay but the removal efficiency of TPH was low. And if a biological treatment process followed after Fenton-like oxidation, microorganisms would need enough time for acclimation.

Key Words : *Fenton-like Reaction, Iron Minerals, TPH, Silty Clay*

요약 : 토양 세척 공정에서 최종적으로 발생되는 잔류 유류 오염원 함유 미세토(silty clay)의 효율적인 처리 방법을 도출하고자 본 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 토양 중에 존재하는 철 성분을 이용한 유사펜톤 산화반응 공정의 적용 가능성 평가 및 반응 종결 후의 미세토에 대한 생분해도를 평가하여 유사펜턴 산화 후 생성된 분해산물의 생물학적 연계 처리 가능성을 파악하고자 하였다. 먼저 세척장에서 탈수된 케익 상태의 시료(고분자응집제 처리)와 침전조에서 고분자응집제를 투여하기 이전 상태의 미세토 슬러지 시료를 대상으로 과산화수소(H_2O_2)를 다양한 농도로 가하여 TPH 제거 효율을 평가하였다. 또한, 유사펜톤 반응 후 시료에 대한 BOD_5/COD_{Cr} 비를 산정하여 생분해 가능성을 검토하였다. 본 연구 결과, 과산화수소(H_2O_2) 농도가 1%일 때 TPH 제거 효율이 가장 높았으며 주입 방법에서는 순간적으로 일회 과산화수소(H_2O_2)를 시료에 주입하는 것보다 일정 시간 간격으로 연속적으로 과산화수소(H_2O_2)를 주입하는 것이 TPH 제거 효율이 높은 것으로 나타났다. 또한, 케익 시료의 경우 고액비가 1 : 2일 때 TPH 제거 효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 한편, 식용유를 사용한 경우 미세토에 흡착된 석유계탄화수소의 탈착을 증진시키는 계면활성 효과로 인하여 용해도가 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 유사펜톤 반응 후 생분해도 경향은 반응 조건에 관계없이 반응시간이 경과함에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 보여 후속 처리로 생물학적 공정을 연계할 시 미생물의 순응이 필요한 것으로 나타났다. 이와 같이 토양 중에 존재하는 철 성분을 이용하여, 과산화수소(H_2O_2)만 주입해준 경우 미세토에 흡착되어 있는 유분이 제거되는 유사펜톤 반응을 확인하였지만 그 제거 효율은 매우 낮았고 유사펜톤 반응 종결 후 생물학적 공정의 연계 처리 시 미생물의 순응 기간이 필요한 것으로 확인되었다.

주제어 : 유사펜톤반응, 철 광물, 석유계총탄화수소, 미사질식토

1. 서 론

토양세척 공정은 처리시간이 빠르고 운전/관리가 간단하다는 장점은 있으나, 원천적으로 오염토양의 volume reduction 개념으로 오염물질을 미세토양에 농축시켜 배출함으로써 결국 다량의 오염 축적 미세토사(원토양의 10～15%)를 발생시킨다는 단점이 있다. 토양 세척의 경우 국내에서 가장 많이 현장에 적용되는 공정이지만 세척 후 발생하는 미세토의 처리방법에 대해서는 연구가 거의 진행된 바가 없으며 전량 폐기처분에 의존하고 있다.[19] 인천 용현동 S 물류센터의 유류오염토양 복원사업에 이용되고 있는 토양

† Corresponding author
E-mail: cgk@inha.ac.kr
Tel: 032-860-7561 Fax: 032-865-1425

세척 공정에서 발생되는 미세토는 전량 폐기처분되어 매립되고 있으며, 그 비용이 전체 토양세척공정 비용의 약 40%를 차지하고 있다. 따라서 전체 공사비용의 절감을 위해서는 오염 미세토사의 적정 처리 후 되메움 등 그 재사용 방안이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

토양세척 공정에서 최종적으로 발생되는 미세토의 경우 오염물질이 대부분 토양입자 내부에 농축 및 흡착되어 있어 기존의 처리방법으론 제거가 어려워 특정 폐기물로 간주되어 폐기처분 되고 있다. 오염물질의 토양 입자로의 흡착은 여러 가지 메커니즘에 의해 발생될 수 있으나, 유류오염물질과 같이 비이온성, 소수성 유기물질의 경우 소수성 흡착(hydrophobic sorption)에 의하여 토양입자에 강하게 흡착되어 있으며, 이 경우 흡착 표면은 주로 토양 유기물의 소수성 부분이고, 일부 미네랄 표면의 siloxane 결합(Si-O-Si) 부분에도 그 소수성 때문에 흡착되는 것으로 알려져 있다.[1,2] 이와 같이 오염물질이 토양 입자에 강하게 결합되어 있는 경우 오염물질은 주로 오존 또는 펜톤 시약을 이용한 화학적 산화에 근거한 고도처리방법에 의하여 주로 처리되고 있다. 유기성 오염물질로 오염된 토양에 펜톤반응을 적용할 때는 토양 내부에 존재하는 iron mineral을 이용하는 유사펜톤반응을 통해 별도의 철염 주입 없이 펜턴반응을 유도하여 오염물질을 산화 분해시킬 수 있다. 이와 같이 유사펜턴반응에 의한 유류오염토양의 처리에 대한 연구는 많이 수행되어 왔으며,[3~6] 특히 Kong 등[7]의 연구결과에 따르면, 토양 내에 존재하는 goethite (철염 함유 mineral)을 이용했을 때, 반응시간이 다소 느리긴 하지만 철염을 별도로 주입한 경우와 유사한 펜톤 산화 처리효율을 얻을 수 있었으며, 과산화수소의 주입을 연속적으로 했을 때 반응초기에 전량 주입하는 경우 보다 약 20% 정도 처리효율이 증가한다는 것을 확인하였다.[7] 본 연구의 대상 물질인 토양 세척에서 발생하는 미세토사의 경우 대부분이 점토질로 구성되어 있고, 수분이 존재하는 경우에는 점토표면과 물분자간의 강한 친수성 반응 때문에 오히려 유기오염물질이 점토 표면에 흡착되는 것이 저해되는 것으로 알려져 있으므로,[8,9] 미세토사에 고농도로 흡착되어 있는 유류오염물질의 경우 대부분이 점토질과 결합하고 있는 토양유기물 또는 토양유기물 내부의 미세 공극안에 흡착되어 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 토양 내부에 존재하는 iron mineral을 이용한 유사펜톤 방법으로 토양유기물을 산화시켜, 흡착되어 있는 유류오염물질의 동시산화 또는 탈착을 유도하는 방법으로 미세토사의 효율적인 처리방법을 도출하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치

유류오염 토양세척과정에서 최종적으로 발생되는 미세토의 유사펜톤반응을 위한 실험 장치는 아크릴로 제작된 직육면체 반응기로 높이 210 mm, 가로, 세로 125 mm이며 상

Fig. 1. Lab-scale of Fenton Reaction Vessel and Jar Tester.

등수 채취를 위하여 장치의 바닥에서 40 mm 높이에 지름 8 mm의 원형 유출구를 설치하였으며 반응조의 부피는 3 L(유효용량 2 L)로 하였다. 반응조 내의 교반은 JAR TESTER (Young Ji Precision & Industry Co.)를 이용하여 150 RPM으로 12시간 및 24시간 동안 교반시키면서 반응을 지속시켰다. 본 연구에서 사용된 실험 장치는 Fig. 1과 같다.

2.2. 시료의 준비

시료의 채취는 인천시 용현동 S물류센터의 유류오염토양 복원사업에 이용되고 있는 토양세척 공정에서 발생되는 미세토 적치장에서 표토층을 걷어 낸 후 모종삽을 이용하여 입구가 넓은 200 mL 이상의 갈색 유리병에 공간이 없도록 가득 담고 마개로 막아 밀봉한 후 0~4℃의 냉장상태로 실험실로 운반하여 TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) 시험용 및 수분보정용 시료로 사용하였다.[10]

미세토의 경우 분석 및 시험을 위한 준비 시 점토 성분의 농도가 높아 시료의 균질성을 확보하기가 어려우며 다량의 수분 함유 시 시료의 균질화를 방해하는 입상성분의 농도가 높아 실험 진행시 많은 장애가 발생한다. 따라서 과산화수소의 농도에 따른 미세토에 잔류하는 유류성분의 제거효율을 비교하기 위한 실험에서도 동일한 토양 시료로 실험을 하더라도 토양의 균질성이 실험 조건별로 상이하여 실험의 대표성을 확보하기가 어려웠다. 따라서 시료의 균질성을 확보하기 위해 실험 조건별로 소요되는 토양의 양을 고려하여 현장에서 발생되는 토양세척 후의 미세토 중 약 1.8 kg을 믹서기(Hanil, Korea)로 1분 동안 분쇄하였다. 일반적으로 실험대상 미세토의 평균 함수율이 40% 였지만 점토 성분이 많아 믹서기의 교반에 의한 균질화가 낮아 교반이 충분히 가능하도록 300 mL의 초순수를 미세토에 가하여 균질화를 촉진하였다. 이와 같이 준비된 시료를 4등분하여 유사펜톤 실험에 이용되는 4개의 반응기에 가하여 각 실험 조건별로 과산화수소의 농도를 변화시키면서 실험을 실시하였다. 물론, 원시료의 TPH 성분 분석의 경우에도 위와 같이 동일하게 시료를 전처리한 후 그 농도를 정량하였다.

2.3. 분석방법

일정량의 미세토를 먼저 105℃ oven(Drying oven, Johnsam, Korea)에서 건조 시켜 수분을 제거한 후 막자사발을 이용해 시료를 분말형태로 제조하여 시료 중 함유 무기성분을 X-선 형광분석기(HIGH PEROFRMANCE X-R, Axios (Philips))를 이용하여 분석하였고, BOD_5 및 COD_{Cr}은 Standard Methods[12]에 준하여 측정하였다. TPH 분석의 경우, 전처리를 위한 장비로 마이크로웨이브(CEM corporation, MARSX)와 회전증발농축기(BUCHI, Rotavapor R-210)를 사용하였다. 즉, 마이크로웨이브를 이용한 TPH 추출[11] 시 시료 5 g을 Vessel에 넣고 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣고 잘 흔들어 섞은 다음, 추출 용기에 넣었다. 추출 용매로 아세톤과 헥산을 1 : 1의 비율로 30 mL를 사용하여 15분간 150℃까지 온도를 상승시킨 후 15분간 유지하였다. 추출액을 여지(5B)가 장착된 진공여과기를 이용하여 여과한 후 소량의 헥산으로 세정하였다. 추출 여액과 세척여액을 합한 후 그 부피가 2 mL가 될 때까지 농축하였다. 이때 농축온도는 60～65℃, 농축시간은 5～10분이었다. 시료 중 방해물질의 제거를 위하여 농축된 추출액을 실리카겔을 넣은 컬럼을 통과시켜 색도 및 방해물질을 제거하여 상등액을 2 mL 바이알에 옮겨 검액으로 하였다. 이렇게 준비된 시료를 GC-FID (Agilent Technologies 6890N)를 이용하여 TPH를 정량하였다. 이때 사용된 컬럼은 HP-5 (Length: 30 meters, I.D: 0.32 mm wide-bore, Film: 0.25 μm)이며 시료 도입부 온도는 280℃, 오븐온도는 45℃(2분)에서 분당 10℃/분로 승온시켜 310℃(25분)로 유지시켰으며 검출기 온도는 300℃였다. 운반가스로는 헬륨을 사용하여 유속을 1～2 mL/분으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 토양 유기물의 양

토양 유기물의 양은 펜톤반응(Fenton reaction)시 산화제의 과잉소모에 기인하여 오염물질의 제거 효율에 크게 영향을 미친다. 따라서 점토 성분에 화학적으로 강하게 결합되어 있는 유기 성분 보다는 펜톤산화 반응 시 교반에 의해 쉽게 탈착되어 펜톤 시약에 의해 산화될 토양 유기물의 양을 측정하기 위해 실험 개시 전 토양 유기물의 양을 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 유기물의 양을 측정하기 위해 약 3 g의 미세토 시료를 500 mL 초순수에 넣어 교반기(Magnetic Stirrer, Changshin co.)를 이용해 24시간 동안 150 rpm으로 교반을 실시하였다. 이 시료를 정치시켜 상등수를 COD_{Cr} 법을 이용하여 측정한 결과 1 g 시료 당 35.6 mg의 COD_{Cr} 유발 물질이 존재하는 것으로 밝혀졌다. Miller 등[13]은 토양 유기물이 1% 이상이면 Fenton 처리 효율이 크게 저하된다고 보고하였다. 또한, Ravikumar 등[14]은 토양 유기물이 0.04% 이하의 낮은 농도로 존재하는 경우 과산화수소(H_2O_2) 소모에 별 영향을 미치지 않는다고 수치적으로 제시하였다. 본 실험에 사용된 토양 시료의 경우 약 3.5%의 점토 성분으로부터 쉽게 탈착이 되는 유기물을 함유하고 있으므로 유사펜톤반응(Fenton-like reaction)으로 처리 시 토양 유기물에 의한 과산화수소의 소모가 과다하여 처리 효율을 감소시킬 우려가 있는 것으로 나타났다.

3.2. 토양 무기물 성상 분석

Kong 등[7]은 자연토양에 존재하는 철 성분과 goethite, magnetite를 이용하여 유사펜톤 반응을 유도하여 생물학적 복원 촉진하고자 하였다. 그들의 연구결과 H_2O_2에 의한 토양 오염물질 산화제거는 자연 토양이 일반적으로 0.5～5 wt %의 철 성분을 함유하고 있기 때문에 현장의 오염물질 제거에 이용될 수 있다고 보고하고 있다. 본 연구에 이용된 토양은 토양세척공정에서 발생되는 미세토사의 케이크(cake)이다. 이것은 세척공정의 입경 별(자갈, 모래, 미세토사) 세척분리공정을 거쳐 최종적으로 미세토사 입경(#200체, 0.074 mm)분만을 화학적 응집탈수 및 케이크 화하여 배출된 시료로 토양 무기물 성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 산화물 형태인 Fe_2O_3가 9.94%, 철 원소가 6.95% 존재하는 것으로 나타났다. 이 결과를 토대로, 세척 후 미세토의 유사펜톤반응 시 별도로 철을 주입해줄 필요가 없이, 유사펜톤반응이 가능할 것으로 판단되었다.

3.3. pH에 따른 용존철의 변화

오염토양의 화학적 처리 중 과산화수소(H_2O_2)와 철 이온의 화학반응을 이용한 펜톤 처리는 저온에서도 유기화합

Table 1. The analytical results of residual silty clays by using XRF (HIGH PEROFRMANCE X-R, Axios (Phillips))

Element	Conc. (%)	Compounds	Conc. (%)
O	47.10	Na_2O	0.91
Na	0.68	MgO	1.79
Mg	1.08	Al_2O_3	23.20
Al	12.30	SiO_2	57.10
Si	26.70	P_2O_5	6.18×10^{-12}
P	2.69×10^{-12}	SO_3	0.30
S	0.12	Cl	0.03
Cl	0.03	K_2O	3.28
K	2.72	CaO	1.73
Ca	1.23	TiO_2	1.25
Ti	0.75	MnO	0.14
Mn	0.11	Fe_2O_3	9.94
Fe	6.95	ZnO	0.05
Zn	0.04	Rb_2O	0.02
Rb	0.02	SrO	0.05
Sr	0.04	ZrO_2	0.04
Zr	0.03	Nb_2O_5	0.01
Ba	0.12	BaO	0.14
Pb	0.02	PbO	0.02

물질을 산화시킬 수 있는 장점이 있으며, 반응 후 오염물을 산화시킬 수 있는 hydroxyl radical(OH・)이 생성된다. 이러한 펜톤 반응을 응용하여 Watts 등[5]은 과산화수소의 촉매로 토양 내 철광석 성분을 사용한 펜톤 유사반응을 제시한 바 있다. 토양에 강하게 흡착된 유기화합 물질은 생물학적 처리가 어려울 뿐만 아니라 화학적 처리의 경우에도 일정 효율 이상의 처리 효율을 달성하는 데 한계가 있는 것으로 알려져 있다. Miller 등[13]은 펜톤 유사 반응의 최적 pH는 2~4라고 보고하였다. 이는 hydroxyl radical (OH・)이 낮은 pH에서 더 높은 농도로 생성되기 때문이다. pH가 4~8의 경우에는 처리 효율이 저하하였는데 이는 철 이온에 대한 물의 용해도가 감소하였기 때문이다.[13] 본 연구의 경우 pH에 따른 용존 철의 수중 농도를 측정하기 위해 350 mL 비이커에 약 30 g의 미세토를 가한 후 100 mL 초순수를 넣어 혼합하였다. 원시료의 pH는 7.1로 중성을 나타냈으며, pH에 따른 용존 철의 농도 변화를 알아보기 위해 1 N H_2SO_4, 1 N NaOH를 사용하여 pH를 조정하였다. pH 조정 후 일정시간 동안 정치시켜 고형물을 침전시킨 후 상등액을 60 mL 일회용 플라스틱 주사기를 이용하여 채취한 후 0.45 μm 맴브레인 필터(Minisart, Sartorius co.)로 여과를 하였다. 이 여과액을 ICP-OES (LIBERTY RL, Varian co.)를 이용하여 철의 농도를 정량하였으며 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

pH 2에서 철의 농도는 378.2 μg/g으로 가장 높았으나 pH가 증가하면서 용존 철의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, pH 4.5 이상부터 감소폭이 증가하여 철의 농도가 매우 낮은 농도로 측정되는 것을 알 수 있었다.

3.4. H_2O_2 농도에 따른 유사펜톤 실험

Miller 등[13]은 펜톤 반응 후 별도의 pH 조절 없이 잔류하는 오염분해산물에 대한 생물학적 연계처리를 고려할 경우 낮은 산성의 pH로 인하여 처리 효율이 크게 저하되며, 토양 내 중금속 용출가능성이 증대되어, 토양환경이 오히려 파괴될 수 있다고 보고하고 있다. 이와 같이 유사펜톤 반응 전 별도의 pH 조절 후 유사펜톤 반응의 현장 적용은 타당하지 않는 것으로 판단되어 pH 조절 없이 유사펜톤 반응 실험을 수행하였다.

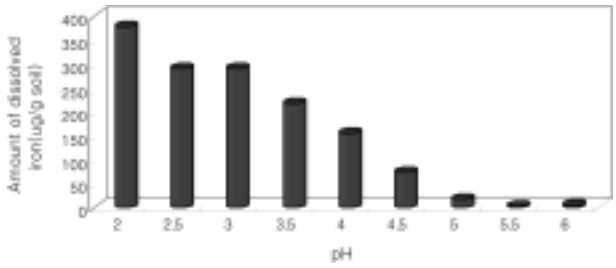

Fig. 2. Amount of dissolved iron in petroleum-contaminated silty Clay after soil washing process observed by using ICP-OES (LIBERTY RL, Varian co.).

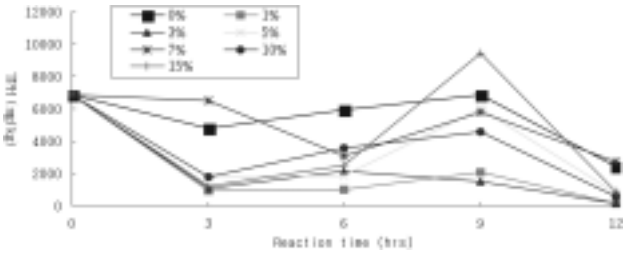

Fig. 3. Fenton-like degradation of TPH with regard to H_2O_2 concentration.

준비된 균질화 시료 250 g을 초순수 500 mL에 가하여 1 : 2(w:v)의 비율로 시료를 제조하여 각 과산화수소 농도별(0, 1, 3, 5, 7, 10, 15%) TPH 제거 효율을 평가하였다. 이 때 반응시간은 12시간이었으며 3시간 단위로 시료를 채취하여 분석을 실시하였으며 Fig. 3에 그 결과를 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 3시간 반응의 경우 7% 과산화수소를 주입하였을 때를 제외한 모든 실험 조건에서 2,000 mg/kg 이하로 TPH 농도가 감소한 것을 알 수 있다. 한편 반응 시간 6시간 경과 후 그 농도가 서서히 다시 증가하다가 3% 과산화수소를 주입한 경우를 제외한 모든 경우 반응 시간 9시간까지 연속적인 증가 경향을 보였다. 그러나 그 후 12시간까지 반응 시간 동안 전반적으로 농도가 감소하였다. 위 결과를 볼 때 1, 3% 과산화수소 수 주입 조건의 경우 TPH 농도가 증가하는 폭은 작았으며 최종 농도도 가장 낮아 처리 효율이 가장 높은 것으로 판단되었다. Nam 등[15]은 PAHs를 펜톤 처리한 결과 fresh PAHs의 처리에 효과적이지만 aged PAHs의 제거에는 비효과적이라고 보고 하였다. 현재 인천물류센터의 유류 오염은 상당히 오랜 시간이 경과되었고 지속되어 왔던 것으로 판단된다.[19] 이와 같은 사실로 미루어 볼 때 석유계탄화수소 또한 그 원래 조성이 매우 열화되어 초기 성분과는 상이하게 변질되어 왔을 것이다.[19] 열화된 성분은 그 분자량이 감소되어 좀 더 단순화된 형태로 변형되어 토양입자와 더욱 강하게 결합하여 존재할 수 있다. 본 연구의 경우 반응 중간 과정에서 다시 그 농도가 증가한 이유는 불균질한 교반에 의한 영향뿐만 아니라 과산화수소(H_2O_2)에 의하여 점토층(clay)에 강하게 흡착 되어 있던 오염물질이 흡착력이 약화되어 탈착되었기 때문으로 판단된다. 한편 미세토의 응집 침전 과정에서 사용된 응집제도 유분입자를 강하게 흡착하고 있다가 유사펜톤 반응에 의하여 그 결합력과 결합구조가 약화되면서 시료의 분석을 위한 전처리 추출과정(마이크로웨이브)에서 쉽게 탈리되어 농도를 증가시키는 또 다른 원인으로 작용한 것으로 여겨진다.

본 연구에 사용된 원시료의 경우 BOD_5/COD_{Cr} 비율이 약 0.2로 미생물을 토양 시료에 일단 순응을 시켜야 생물학적으로 분해가 가능한 것으로 나타났다. 또한, 유사펜톤 반응 후 BOD_5/COD_{Cr} 비율이 오히려 감소해 생분해도가 저하됨을 보였으며 그 연구 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

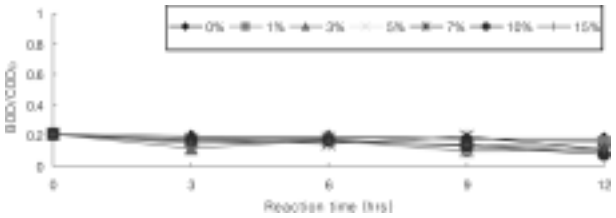

Fig. 4. The value of BOD/COD_{Cr} with regard to H_2O_2 concentration.

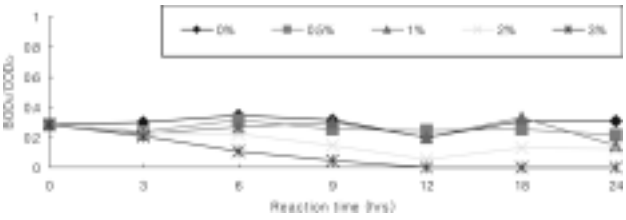

Fig. 6. The value of BOD_5/COD_{Cr} with regard to sequential addition of H_2O_2 solution.

3.5. 단계별 H_2O_2 주입에 따른 유사펜톤 실험

공성호 등[7]은 과산화수소(H_2O_2)를 순간적으로 일회 시료에 주입하는 것 보다 일정 시간 간격으로 연속적으로 과산화수소(H_2O_2)를 주입하는 것이 처리 효율이 높고 경제적이라 하였다. 본 연구에서 미세토 시료 250 g에 초순수 500 mL을 가하였다. 500 mL의 초순수 양을 기준으로 과산화수소(H_2O_2)의 농도가 0.5, 1, 2, 3%가 되도록 하여 24시간 동안 산화 실험을 진행하였다. 실험 기간 동안 매 3시간마다 50 mL의 시료를 채취하였으며 시료 채취 후 남아 있는 시료의 양을 바탕으로 과산화수소(H_2O_2)의 농도가 각각 0.5, 1, 2, 3%의 농도가 되도록 과산화수소를 추가로 가하였다. 실험 기간 동안 반응 시간에 따른 TPH 농도 변화는 Fig. 5에 나타내었다.

동일한 농도로 과산화수소(H_2O_2)를 연속적으로 주입한 경우, 1% 농도의 과산화수소(H_2O_2)를 가한 경우가 0.5, 2, 3%를 주입한 경우 보다 TPH 처리 효율이 높은 것으로 나타났다. 물론 TPH 농도가 반응 시간이 경과함에 따라 2,870 mg/kg(반응 12시간)까지 계속 감소하다가 반응 18시간 후 다시 증가하는 경향을 보였지만, 과산화수소(H_2O_2) 농도가 0.5, 2, 3%인 조건의 경우보다 전반적으로 높은 처리 효율을 나타냈다. 또한 반응 시간에 따른 농도변화는 실험 초기에 과산화수소를 일회 순간적으로 가한 경우보다 연속주입의 경우가 그 변화폭이 작은 값을 보였다. 이와 같이 미세토에 흡착되어 있던 유분 입자는 연속적으로 주입되는 과산화수소에 의하여 점진적으로 제거되어 그 증감폭이 둔화됨을 보였던 것으로 판단된다. 그러나 반응 24시간 후에도 전체적으로 TPH가 증가하는 경향을 보이고 있어 과산화수소에 의한 미세토에 흡착된 유분의 탈착제거가 매우 느리게 진행되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 연속적으로 과산화수소를 주입하더라도 그 반응 시간을 24시간 이상 지속 시켜야지만 TPH의 분해 반응이 촉진될 것으로 판단되었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 0.5 및 1% 농도의 과산화수소를 단계별로 주입한 경우 다른 조건에 비하여 생분해도의 감소폭이 적은 편이었다. 그러나 그 비율이 약 0.3 이하로 나타나 후속 연계 방안으로 생물학적 처리를 고려할 경우 현장 적용 전 해당 시료에 대한 순응기간이 필요한 것으로 나타났다. 한편 주어진 실험 조건에서 가장 높은 3% 농도의 과산화수소를 주입한 경우 잔류하는 과산화수소의 영향으로 미생물에 독성을 일으켜 생물학적 처리가 어려울 것으로 판단된다.

3.6. 미세토 희석 비율에 따른 유사펜톤 실험

Watts와 Stanton[16]은 펜톤 반응에 있어서 주입 H_2O_2 농도와 고형물 대 액체 희석 비율은 매우 중요한 실험 인자라고 하였다. 특히 저농도의 펜톤 시약을 이용한 펜톤 산화반응의 경우 토양에 흡착된 유기물을 효율적으로 산화시키기가 어려우며, 유류의 경우 토양에 유출된 후 미세토와 강한 흡착을 보이므로 이러한 토양의 처리는 펜톤 보다는 펜톤유사 반응(Fenton-like reaction)이 더 바람직하다고 하였다. 미세토의 희석 비율 즉 고액 비율에 따른 펜톤 유사 반응에 의한 처리 효율을 비교하기 위하여 과산화수소(H_2O_2) 농도는 1%로 고정하고 고액비율을 달리하면서 실험을 진행하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 TPH 제거는 고액비가 1 : 2, 1 : 4, 1 : 8(w : v)일 경우 처리 효율이 각각 46.7, 39.5 및 36.5%로 고액비가 1 : 2(w : v)인 경우가 처리효율이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 또한 처리 시 주입해주는 희석수의 양, 과산화수소(H_2O_2), 처리되는 시료의 부피 등을 고려할 때 고액비가 1 : 2의 경우가 가장 경제적이라고 판단되었다. 반면에 고형물의 농도가 과도하게 증가하게 되면 반응 시에 이용되는 교반 공정 및 교반 시 동력을 증가시켜 경제성을 저하시키게 되는 문제점도 발생된다.

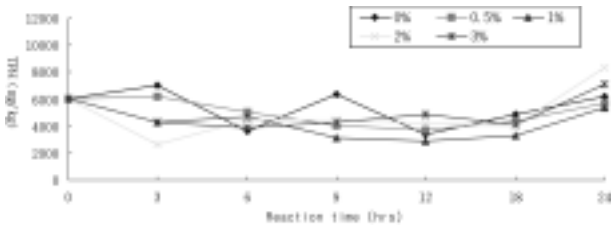

Fig. 5. Fenton-like degradation of TPH with regard to sequential addition of H_2O_2 solution.

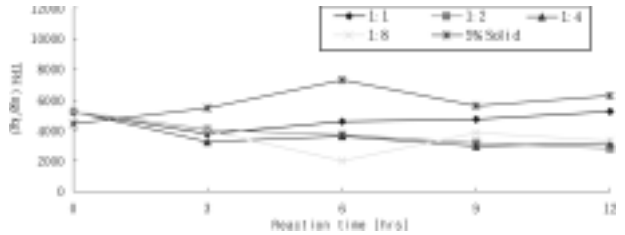

Fig. 7. Fenton-like degradation of TPH as a function of ratio of soil and water(w : v).

그러나 고분자 응집제가 함유되지 않은 5% 고형물에 대한 처리 실험 결과 TPH 농도는 반응 6시간까지 일정하게 증가하여 7,290 mg/kg로 가장 높은 농도를 보였다. 이는 점토층에 흡착되어 있던 유분이 펜톤 산화과정에서 결합력이 약화되어 탈리되는 동시에 TPH 측정을 위한 전처리 추출 과정에서도 추가로 용출되어 그 농도가 높게 나타난 것으로 판단되었다. 한편 반응 6시간 경과 후 농도가 다시 감소하게 되는데 이는 TPH 산화에 참여했던 철 2가 이온이 산화과정에서 철 3가로 산화되었다가(6시간까지) 연속적으로 공급된 과산화수소에 의하여 다시 철 2가로 환원되어 TPH의 산화를 위한 유사펜톤 과정에 의하여 처리되었기 때문으로 판단되었다. 이 과정에서 HO_2 radical은 유사펜톤 반응에서 산화된 철 3가와 다시 반응하여 과잉의 철 2가 이온을 생성하게 된다. 이와 같이 과잉으로 생성된 철 2가 이온은 COD의 측정 오차를 유발하는 원인 물질로 작용할 수 있다.

이를 바탕으로 응집제가 함유된 시료의 경우 OH radical에 의한 유사펜톤반응(Fenton-like reaction)에 의하여 TPH농도의 일시적 저감 현상도 관측되었지만 이와 더불어 잔류 고분자 응집제에 의하여 TPH가 강하게 흡착되어 있어 그 농도가 반응 기간 동안 낮은 농도를 유지한 것으로 판단되었다. 한편 유사펜톤 반응 과정에서 과잉으로 발생된 2가철은 고분자 응집제가 존재하는 시료의 경우 고분자 응집제에 의하여 응집(공침 등) 침전되어 COD 측정 시 산화제와 반응하여 오차를 유발하는 물질로 작용하는 것이 제한될 수가 있다.

Fig. 8과 같이 5% 고형물을 함유한 시료를 제외 하고 다른 4개 시료의 경우 COD 값이 반응 시간이 경과함에 따라 증가와 감소를 반복하였다. 그러나 5% 고형물의 경우 COD 값은 반응시간이 경과 할수록 지속적인 증가를 보였다.

한편 그 증가 원인을 순수한 COD 유발 물질, 즉 유기탄소원에 기인한 것인 가를 판단하기 위하여 5% 고형물을 함유한 시료에 대한 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 농도를 측정하였다(Fig. 9).

Fig. 9에서 보는 바와 같이 총유기탄소 농도는 반응 초기에 증가하다가 반응 6시간 경과 후부터 약간 감소하는 경향을 보였다. 이를 통해 COD 유발 원인은 순수한 유기탄소원이라기 보다는 COD_{Cr}의 오차를 유발하는 2가철 등

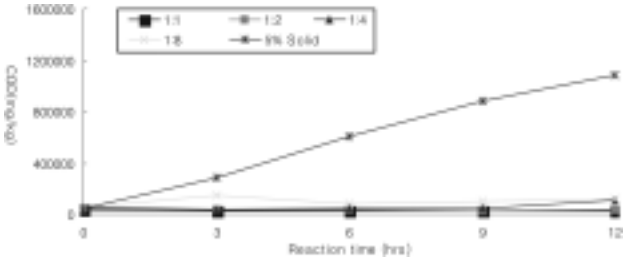

Fig. 8. The value of COD as a function of ratio of soil and water(w : v).

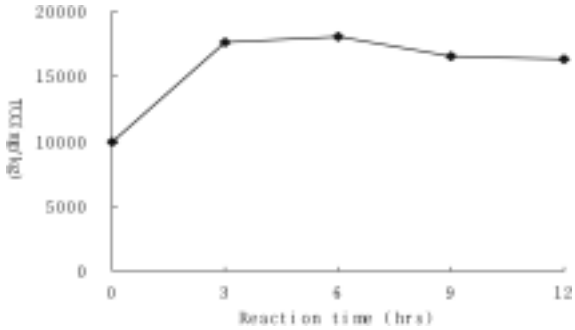

Fig. 9. The TOC concentration of 5% solid according to the reaction time.

의 콜로이드성 용존 물질에 의한 것이라고 판단되었다. 본 연구과정에서도 펜톤반응의 이용은 3가철을 2가철로 환원하게 되어 COD 양의 오차를 유발할 수가 있다. 반면 고분자 응집제가 사용된 케이크 상태의 시료의 경우 실험과정에서 이와 같은 2가의 철 혹은 3가의 철이온이 존재하더라도 케이크에 잔류하는 고분자 응집제에 의하여 응집 침전되어 부가적인 COD 유발 요인으로 작용되는 것이 억제되는 것이라고 판단되었다.

3.7. 식용유 첨가에 따른 유사펜톤 실험

Gong 등[17]은 PAHs 오염 토양을 펜탄산화 처리 하는 과정에서 해바라기유를 오염토양 대비 1 : 2로 이용한 경우 PAHs의 용출이 81～100%까지 증가한다고 보고하였다. 또한, Bogan 등[18]은 PAHs 오염토양의 펜톤 처리에서 1%와 5%의 옥수수유와 야자유를 주입한 결과 5% 주입의 경우가 그 제거 효율이 높다고 보고하였다. 따라서 이와 같은 소수성 성분의 주입이 기존 연구의 자연 상태의 토양과 달리 토양세척공정 후 탈수된 케이크(cake) 상태의 시료를 펜톤산화 반응으로 처리 시 처리효율에 어떤 영향을 미치는가를 평가하고자 식용유 5%, 과산화수소(H_2O_2) 1%의 농도를 주입한 경우와 공실험의 처리효율 비교 평가하였다.

식용유 5%를 주입한 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 반응 12시간 후 가장 높은 TPH 제거효율(80.3%)을 보였지만 반응 24시간까지 TPH 농도가 계속적으로 증가하는 결과를 나타내었다. 즉 식용유를 첨가했을 때, 소수성의 TPH 성분은 마찬가지로 소수성인 식용유에 효율적으로 용해되어 용출될 수 있다. 이는 소수성인 식용유가 일종의 계면

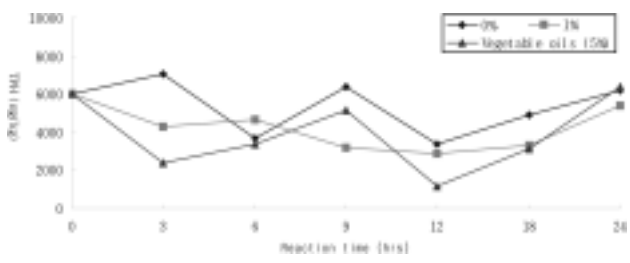

Fig. 10. Fenton-like degradation of TPH according to vegetable oils.

활성제 역할 즉, TPH 등의 용해도를 증가시키는 역할로 이용됨을 알 수 있었다. 따라서 자연 상태의 토양에 흡착되어 있는 석유계탄화수소를 탈착시킬 경우뿐만 아니라 토양세척공정 후 탈수된 케이크 상태의 토양을 처리할 경우도 또한 이와 같은 처리 방법이 유용하게 적용될 수 있을 것이라 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 lab-scale의 실험을 통한 토양세척 과정에서 최종적으로 발생하는 잔류 유류 오염원 함유 미세토(silty clay)의 효율적인 처리를 위한 유사펜톤 산화반응 공정의 현장 적용 가능성을 평가하였다. 균질하게 준비된 미세토 250 g에 초순수 500 mL을 가한 1 : 2(w:v) 비율의 미세토에 대하여 주입 과산화수소(H_2O_2) 농도가 1%일 때 TPH 제거 효율이 가장 높았다. 또한 주입 방법에서는 순간적으로 일회 과산화수소(H_2O_2)를 시료에 주입하는 것보다 일정 시간 간격으로 연속적으로 과산화수소(H_2O_2)를 주입하는 것이 TPH 제거 효율이 높았고 케익 시료(고분자응집제포함)의 경우 고액비가 1 : 2일 때 제거 효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 한편, 토양에 흡착되어 있는 석유계탄화수소를 탈착시켜 처리할 경우에는 계면활성제(식용유)의 사용이 용해도를 증가시키는 역할로 이용될 수 있음을 확인하였다. 그러나 고분자 응집제가 함유된 시료와 함유되지 않은 시료의 경우 유사펜톤 실험 과정에서 서로 다른 특성을 나타냈다. 즉, 고분자 응집제가 함유되지 않은 5% 고형물에 대한 처리 실험 결과 반응 시간에 관계없이 높은 TPH 농도를 보였다. 이는 점토층에 흡착되어 있던 유분이 펜톤 산화과정에서 결합력이 약화되어 탈착되는 동시에 TPH 측정을 위한 전처리(마이크로웨이브) 추출 과정에서도 추가적으로 탈리되었기 때문으로 판단되었다. 한편 일정한 반응시간 경과 후 TPH 농도는 다시 감소하게 되는데 이는 TPH 산화에 참여했던 철 2가 이온이 산화과정에서 철 3가로 산화되었다가 연속적으로 공급된 과산화수소에 의하여 다시 철 2가로 환원되어 TPH의 산화에 이용되었기 때문이다. 이 과정에서 HO_2 radical은 유사펜톤 과정에서 산화된 철 3가와 다시 반응하여 과잉의 철 2가 이온을 생성하게 된다. 이와 같이 과잉으로 생성된 철 2가 이온은 COD의 측정 오차를 유발하는 원인 물질로 작용할 수 있다. 반면에, 응집제가 함유된 시료의 경우 OH radical에 의한 유사펜톤반응(Fenton-like reaction)에 의하여 TPH농도의 일시적 저감 현상도 관측되었지만 이와 동시에 잔류 고분자 응집제에 의하여 TPH가 강하게 흡착되어 있어 그 농도가 반응 기간 동안 낮은 농도를 유지한 것으로 판단되었다. 한편 유사펜톤 반응 과정에서 과잉으로 발생된 2가철은 고분자 응집제가 존재하는 시료의 경우 고분자 응집제에 의하여 응집(공침 등)침전 제거되어 2차적인 COD의 오차가 억제되었다.

참 고 문 헌

1. Chen, N. Y., “Hydrophobic properties of zeolites,” *J. Phys. Chem.*, **80**, 60～64(1976).
2. 남경필, 김재영, “생물학적 이용성과 aging이 오염토양 정화수준 결정에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **24**(11), 1975～2000(2002).
3. Watts, R. J., Kong, S. H., Dippre, M., and Barnes, W. T., “Oxidaion of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide,” *J. Hazard. Mater.*, **39**, 33～47(1994).
4. Watts, R. J., Haller, D. R., Jones, A. P., and Teel, A. L., “A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified fenton's reactions,” *J. Hazard. Mater.*, **B76**, 73～89(2000).
5. Watts, R. J. and Dilly, S. E., “Evaluation of iron catalysts for the fenton-like remediation of diesel-contaminated soils,” *J. Hazard Mater.*, **51**, 209～224(1996).
6. 최석종, 최현진, 박진희, 이태진, “펜톤 유사반응을 이용한 디젤 오염토양의 처리와 잔류 과산화수소가 생물학적 처리에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **26**(3), 334～339(2004).
7. Kong, S. H., Watts, R. J., and Choi, J. H., “Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide,” *Chemosphere*, **37**(8), 1473～1482(1998).
8. Chiou, C. T. and Shoup, T. D., “Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity,” *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1196～1200(1985).
9. Batterman, S., Kulshrestha, A., and Cheng, H. Y., “Hydrocarbon vapor transport in low moisture soils,” *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 171～180(1995).
10. 토양오염 공정시험방법, 동화기술편집부편, 동화출판(2002).
11. CEM application note E005, Microwave assisted solvent extraction, TPH from soils GC method.
12. 수질오염 공정시험방법, 동화기술편집부편, 동화출판(2002).
13. Miller, C. M. Valentine, R. L., Roehl, M. E., and Alvarez, P. J. J., “Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with fenton's reagent,” *Water Res.*, **30**(11), 2579～2586(1996).
14. Ravikumar, J. X. and Gurol, M. D., “Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 394～400(1994).
15. Nam, K., Rodriguez, W., and Kukor, J. J., “Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified fenton reaction,” *Chemosphere*, **45**, 1～20(2001).
16. Watts, R. J. and Stanton, P. C., “Mineralization of sor-

ved and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide," *Water Res.*, **33**(6), 1405～1414(1999).
17. Gong, A., Wilke, B.-M., Alef, K., Li, P., and Zhou, Q., "Removal of polycyclic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: laboratory column eperiments," *Chemosphere*, **62**, 780～787(2006).
18. Bogan, B. W., Trovic, V., and Paterek, J. R., "Inclusion of vegetable oils in fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils," *Chemosphere*, **50**, 15～21(2003).
19. 고성환, 에코필, 인천 S사 물류센터 토양오염 복원 현장 자료(미공개자료)(2007).