

토양/퇴적물에 주입한 과산화물에서 발생하는 산소 배출

한경민 · 김건하[†]

한남대학교 건설시스템공학과

Oxygen Release from Peroxide Injected into Soil/Sediment

Kyungmin Han · Geonha Kim[†]

Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University

(Received 2 November 2009, Revised 29 November 2009, Accepted 12 December 2009)

Abstract

Peroxide is used frequently to provide electron acceptors to aerobes for the purpose of *in situ* bioremediation of contaminated soil/sediment. In this study, oxygen release rate of peroxides and factors affecting on dissolution and diffusion of oxygen into pore water were evaluated. Peroxides studied in this study were magnesium peroxide (MgO_2), calcium peroxide (CaO_2), and sodium percarbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$). $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ showed the highest oxygen release rate per unit mass and the shortest release duration time among three peroxides. A simple first-order decay model for predicting the release rate of oxygen from peroxide into pore water was presented and used to fit the experimental data. The first order oxygen release rate constants k for MgO_2 , CaO_2 and $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ were 0.45 /hr, 3.22 /hr and 134 /hr, respectively. If MgO_2 was mixed with clay, oxygen release rate was lowered significantly mainly due to limitation of contact area and diffusion, implying that oxygen can be provided to the indigenous aerobes for the extended period of time.

keywords : Model, Oxygen, Peroxide, Release rate, Sediment, Soil

1. 서론

지하저장탱크에서 유출되는 탄화수소계열 오염물질에 의한 지하수의 오염은 심각한 환경문제를 유발하고 있으며 군부대 이전 후 재개발과 같은 토지이용 촉진과 더불어 그 사례가 증가하고 있다. 탄화수소계열 오염물질의 생물학적 분해과정은 기본적으로 미생물이 유기물질을 산화시키는 과정으로, 호기성 상태에서는 산소가 환원되고 혐기성 상태에서는 NO_3^- , Fe^{+3} , Mn^{+4} , SO_4^{2-} , 또는 CO_2 가 환원된다. 호기성 생물학적 정화를 위한 전자수용체로 산소를 공급하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있는데, 많은 경우 산소배출물질(Oxygen Releasing Compound)과 같은 장기배출물질(Time-Releasing Compound)을 주입하는 방법이다(Bohan and Schlett, 1997; Davis-Hoover et al., 1995; Kao and Borden, 1994; Mysona and Hughes, 1999; Vehagen et al., 1998). 이는 CaO_2 또는 MnO_2 와 같은 과산화물을 토양에 투입하여 호기성 미생물에 산소를 공급하는 공법으로 자연저감법(natural attenuation)으로 알려져 있으며 오염원(contaminant source)과 오염원 저감에 많이 사용된다. 자연저감공법 단독으로 토양오염을 정화하는 경우는 전체 사례중 10% 내외인데, 이는 전자수용체(electron acceptor)의 농도가 충분히 높지 않기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 전자수용체가 공

법의 적용성에 가장 큰 영향을 미치며 이를 어느 정도까지 토양미생물에 효과적으로 장기간 공급할 수 있는지가 가장 중요한 요소일 것이다.

산소배출물질을 토양에 주입하는 경우 토양 공극에 존재하는 산소 양은 곧바로 증가하지만, 반응이 신속하므로 산소 농도 증가기간은 비교적 짧다. 토양공극 내 호기성 상태를 유지하기 위하여 미생물에 의한 산소요구량보다 많은 산소를 공급해야 할 것이다. 그러나 포화토양에서 공기의 통기성은 8.17×10^{-7} cm/s(McKeague, 1987)으로 매우 낮으므로 산소공급이 과다한 경우가 발생하며 이는 토착미생물에 악영향을 미친다(Morgan and Watkinson, 1992). 이와 같이 산소배출물질의 유효성은 토양의 화학적, 물리적 인자에 의하여 영향을 받는데, 토양내 확산에 의하여 제한을 받을 수도 있으며, 산소배출물질과 공극수의 경계면에 불활성 경계면이 생성되어 반응을 느리게 할 수도 있다.

자연저감 공법은 오염토양뿐 아니라 유독성 유기물로 오염된 퇴적물을 원위치 정화하기 위하여 적용될 수 있다. 하상퇴적물은 유기물질과 영양염류 등으로 오염되어 있는 경우가 빈번한데(오강호 등, 2005), Vezzulli 등(2004)은 유기물질과 영양염류로 오염되어 있는 퇴적물을 원위치 정화하기 위하여 산소배출물질을 주입하였으며, 미생물 활동이 증가한 결과 유기물질이 저감됨을 확인하였다.

따라서 본 연구의 목적은 유기물질로 오염된 토양/퇴적물의 생물학적 정화를 위하여 산소배출물질을 주입하는 자연

[†] To whom correspondence should be addressed.
kingh@hnu.kr

저감공법의 한 요소로서 여러 산소배출물질의 배출속도를 측정하고, 이를 나타낼 수 있는 모형을 제시하며, 배출속도에 영향을 미치는 인자를 제시하는 것이다.

2. 연구방법

2.1. 산소발생물질

본 연구에서 사용한 산소발생물질은 magnesium peroxide (MgO₂), calcium peroxide(CaO₂), sodium percarbonate(Na₂CO₃·1.5H₂O₂)로서 모두 과산화물(peroxide)이다. 과산화물은 다음 반응식과 같이 물에 용해되어 H₂O₂를 생성시키며 H₂O₂는 분해되어 산소를 발생시킨다.

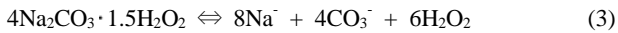
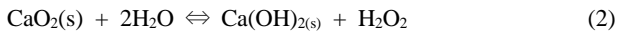
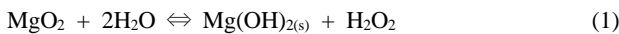


Table 1은 식 (1)~(4)를 이용하여 계산한 과산화물에 대한 분자량과 산소발생량을 보이고 있다. 과산화물이 100% 해리될 경우, MgO₂는 본 실험에서 사용한 다른 과산화물에 비하여 두배 이상 산소를 발생시킨다.

Table 1. Characteristics of oxygen releasing compounds used in this research

Compound	MgO ₂	CaO ₂	Na ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O ₂
Molecular weight	56.3	72.08	140
Mole ratio (oxidant(s)/O ₂)	2	2	1.33
mg/L O ₂ Added	431.4	198.2	136.5

식 (1)~(3)에 보인 바와 같이 고체상태의 과산화물이 용해되는 과정에서 산소가 배출되므로 과산화물 표면적이 산소발생량에 영향을 미친다. 따라서 표면적을 제한할 수 있는 방법으로 점토와 혼합하는 것은 매우 효과적일 것이다. 본 연구에서는 점토로서 시약급 카올리나이트(kaolinite)를 사용하였는데, 카올리나이트는 가장 단순한 광물로서 화학 반응성이 낮은 특성을 가지고 있다(Mitchell, 1993). 점토와 MgO₂를 2:1 무게비로 혼합하여 사용하였다.

2.2. 실험장치

Fig. 1은 산소배출속도를 측정하기 위한 장치를 개략적으로 보이고 있다. 칼럼은 직경 60 mm, 높이 320 mm의 원형 아크릴 칼럼을 사용하였으며 하부에 산소발생물질 5 g을 넣었다. 증류수의 용존산소 농도를 낮추기 위하여 질소가 충전된 글로브 박스 안에서 질소로 증류수를 포기하여 용존산소의 농도를 낮춘 후 펌프와 튜브를 이용하여 180 mm의 높이로 칼럼을 증류수로 채웠다. 용존산소전극을 바

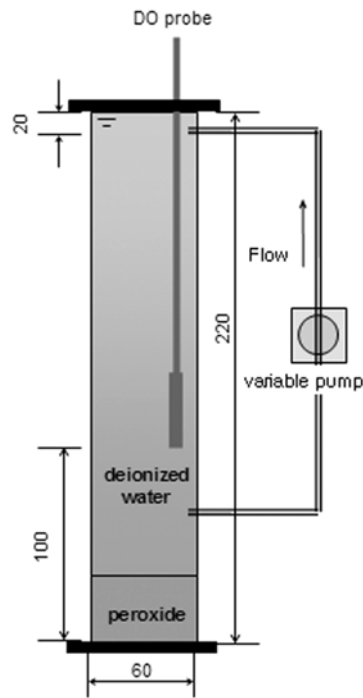


Fig. 1. Schematic experimental set up used in this research.

닥으로부터 100 mm 높이에 위치시켰으며 이를 DO meter (Orion 710a+)와 연결시켰다. 저속펌프를 이용하여 칼럼내 증류수를 순환시켰으므로 본 연구에서는 과산화물의 용해 과정에서 발생할 수 있는 불활성물질이 반응속도에 영향을 주지 않는다고 가정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 MgO₂에서 발생하는 산소로 인한 용존산소 증가량을 보이고 있다. 최종산소 농도는 약 40 mg/L정도까지 증가하였으며, 약 40 시간 경과후 평형상태에 도달하였다. 용존산소 농도 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$\frac{dC}{dt} = -k(C - C^*) \quad (5)$$

식 (5)를 변수분리하고 정리하면 다음과 같다.

$$C = C^*(1 - e^{-kt}) + C_0 e^{-kt} \quad (6)$$

C는 O₂의 농도(mg/L), C*는 포화농도(mg/L), k는 배출상수(h), t는 시간(h), C₀는 초기산소농도(mg/L)이다. 식 (6)의 k 값을 변화시키면서 실험치와 모형예측치를 비교하여 k 값을 구하였다. k 값은 0.45 /hr로 계산되었으며, 포화농도는 41 mg/L, 시간은 40시간으로 산정되었다. 이와 같이 산소배출물질의 배출속도를 특성치로 알 경우, 포화농도와 포화시간을 예측할 수 있다.

Fig. 3은 CaO₂에서 발생하는 산소로 인한 용존산소 증가량을 보이고 있다. 약 60분 정도 시간이 경과한 후 용존산

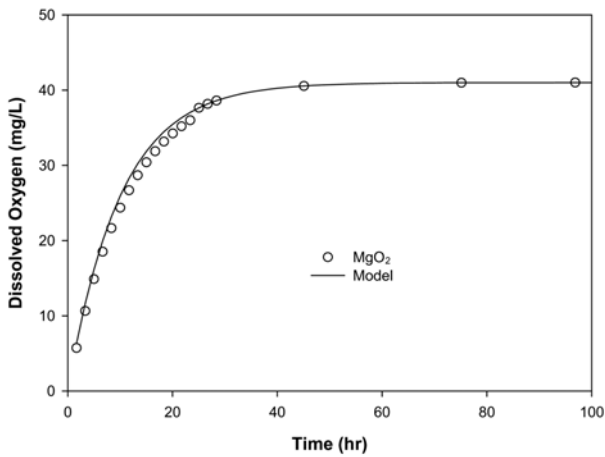


Fig. 2. Experimental data and model prediction of dissolved oxygen concentration by oxygen generated by MgO₂.

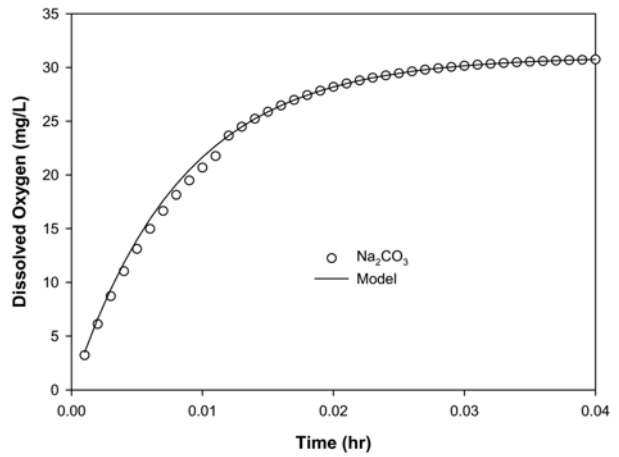


Fig. 4. Experimental data and model prediction of dissolved oxygen concentration by oxygen generated by Na₂CO₃.

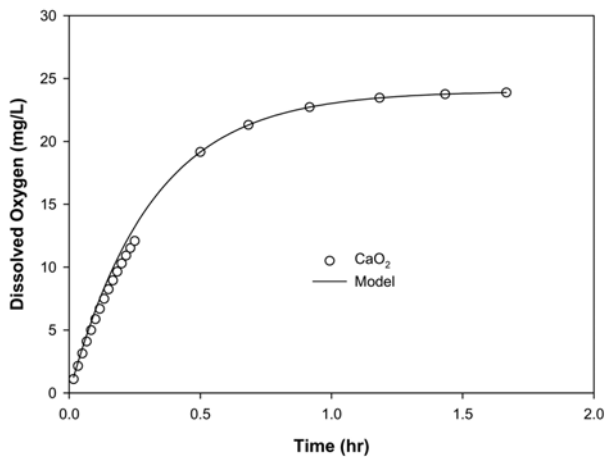


Fig. 3. Experimental data and model prediction of dissolved oxygen concentration by oxygen generated by CaO₂.

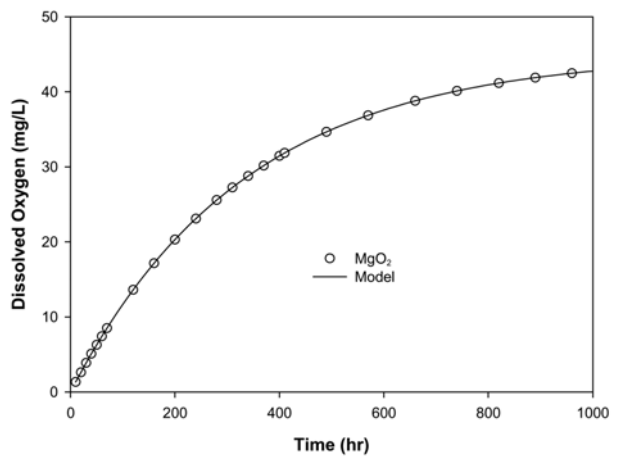


Fig. 5. Experimental data and model prediction of dissolved oxygen concentration by oxygen generated by MgO₂ and kaolinite mixture.

소 농도는 약 24 mg/L 정도까지 증가하였고 추가적인 증가를 보이지 않았으며, k 값은 3.2 /hr로 계산되었다.

정적 반응기에서는 MgO₂ 또는 CaO₂와 같은 과산화물의 산소배출속도는 불활성표면에 의하여 제한을 받는다. MgO₂와 CaO₂가 물과 반응할 때, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂와 같은 물질이 발생한다. MgO₂와 CaO₂의 용해도는 1.8×10^{-11} 과 9.8×10^{-9} 로 매우 낮으며, 이는 침전물이 발생할 경우 반응물 표면을 덮고, 공극을 폐쇄시킬 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 Na₂CO₃·1.5H₂O에서 발생하는 산소로 인한 용존산소 증가량을 보이고 있다. 최종산소 농도는 약 30 mg/L 정도까지 증가하였으며, 약 3분 정도 시간이 경과한 후 평형상태에 도달하였으며 k 값은 134 /hr로 계산되었다. 본 연구에서는 Na₂CO₃·1.5H₂O의 산소발생속도는 토양내 확산속도가 제한인자이다. 다른 반응은 용해되는 기작에 의하여 영향을 받는다.

Fig. 5는 MgO₂와 점토를 무게비로 1:2 혼합한 경우 용존산소 증가량을 보이고 있다. 최종산소 농도는 약 40 mg/L 정도까지 증가하였고, 약 45일 정도 시간이 경과한 후 평형

상태에 도달하였으며 k 값은 0.001 /hr로 계산되었다.

Table 2는 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에 제시한 모델 예측치에 사용한 포화농도와 배출상수를 정리한 것이다. MgO₂에 의한 포화농도가 41 mg/L로 다른 과산화물보다 높으며, 배출속도가 낮아 오랜기간 산소를 공급할 필요가 있는 경우 가장 적합하며 Na₂CO₃·1.5H₂O는 배출속도가 매우 빠르므로 신속히 산소를 공급할 필요가 있을 때 적합하다. 점토와 MgO₂를 배합한 경우, MgO₂ 단독으로 사용하는 것보다 간편하게 산소배출속도를 늦출 수 있음을 알 수 있으나 배합비와 기작 등에 대한 추가연구가 필요하다.

Table 2. Experimental constants

Compound	MgO ₂	CaO ₂	Na ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O	MgO ₂ + Kaolinite Mixture
Saturation concentration C* (mg/L)	41.0	24.0	30	40.0
Release constant K (/h)	0.45	3.22	134.	0.001

4. 결 론

유기물로 오염된 토양 또는 퇴적물을 생물학적으로 원위치 정화하기 위하여 전자수용체를 주입하는 자연저감공법의 한 요소로서 산소배출물질을 토양 또는 퇴적물에 주입하는 경우 산소발생률을 실험적으로 측정하고 발생량을 예측할 수 있는 모델을 제시하였다. 산소배출물질은 magnesium peroxide (MgO_2), calcium peroxide (CaO_2), sodium percarbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$)를 사용하였으며, 산소배출 속도를 조절하는 방안으로 점토와 산소배출물질을 혼합하여 그 효과를 확인하였다.

MgO_2 는 단위중량 당 가장 높은 산소발생량을 보이며, k 값은 0.45 /hr로 산소발생시간도 가장 길었으며 CaO_2 는 k 값이 3.22 /hr이었다. $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ 는 k 값이 134 /hr로써 가장 빠른 산소배출속도를 보였는데 이러한 특성은 산소 농도를 즉시 상승시켜야 하는 경우 유용할 것이다. MgO_2 를 점토와 무게비로 1:2 혼합하는 경우 k 값은 0.001 /hr로 감소하였으며 따라서 산소발생시간을 오래 지속시킬 수 있었다. 과산화물과 점토를 혼합하는 경우 반응면적을 효과적으로 감소시키고 발생된 산소가 공극으로 확산되는 것을 제한할 수 있는 것으로 사료된다.

본 연구의 결과는 원위치 생물학적 분해를 유도하기 위하여 산소배출물질을 토양 또는 퇴적물에 주입하는 경우에 필요한 산소량을 산출할 때 적용될 수 있다. 또한 원하는 산소배출특성을 얻기 위하여 산소배출물질을 혼합하는 것도 또한 효율적일 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 2006년도 교육인적자원부 학술연구조성사업비인 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2006-D00264)과 2009년도 한남대학교 교내연구비 지원을 받아 연구되었음.

참고문헌

- 오강호, 김주용, 고영구, 윤석태, 서구원, 박배영, 신상은, 김해경(2005). 상수수계 영산강 하상퇴적물의 지화학적 특성과 오염. *수질보전 한국물환경학회지*, **21**(5), pp. 520-527.
- Bohan, D. G. and Schlett, W. S. (1997). Enhanced natural bioremediation using a time release oxygen compound. *In Situ and On-Site Bioremediation*, **5**, Battelle Press, Columbus, Ohio, pp. 475-480.
- Davis-Hoover, W. J., Murdoc, L. C., and Vesper, S. J. (1995). *Bioremediation of Pollutants in Soil and Water*, Philadelphia.
- Kao, C. M. and Borden, R. C. (1994). Enhanced aerobic bioremediation of a gasoline-contaminated aquifer by oxygen-releasing barriers, *Hydrocarbon Bioremediation*, Lewis Publishing, Boca Raton Florida, pp. 262-266.
- McKeague, J. A. (1987). Estimating air porosity and available water capacity from soil morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**(1987), pp. 148-152.
- Mitchell, J. K. (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley&Sons, New York.
- Morgan, P. and Watkinson, R. J. (1992). Factors limiting the supply and efficiency of nutrient and oxygen supplements for the *in situ* biotreatment of contaminated soil and groundwater. *Water Research*, **26**(1), pp. 73-78.
- Mysona, E. S. and Hughes, W. D. (1999). Remediation of BTEX in groundwater with LNAPL using oxygen releasing materials (ORM). *In situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon and Other Organic Compounds*, Battelle Press, Columbus Ohio, pp. 283-288.
- Vehagen, I. J., Wetzstein, D. W., Bruner, D. R., and Hudak, C.H. (1998). Enhancing dissolved oxygen to remediate vinyl chloride in ground water. *Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Columbus Ohio, pp. 27-32.
- Vezzulli, L., Pruzzo, C., and Fabiano, M. (2004). Response of the bacterial community to *in situ* bioremediation of organic-rich sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **49**(9-10), pp. 740-751.