지하수토양환경 Vol. 17(4), p. 44~50, 2012 http://dx.doi.org/10.7857/JSGE.2012.17.4.044

≪原著≫

마이크로버블 오존 산화제와 공압파쇄 장치를 연계 적용한 지중 화학적 산화법의 정화효율 평가

오승택[1] · 오참뜻[1] · 김국진[1] · 석소희[2] · 김철경[3] · 임진환[4] · 유재봉[4] · 장윤영[4]*

[1](주)오이코스
[2]한국철도공사
[3]목원대학교 신소재화학공학과
[4]광운대학교 환경공학과

Evaluation of Remediation Efficiency of In-Situ Chemical Oxidation Technology Applying Micro Bubble Ozone Oxidizer Coupled with Pneumatic Fracturing Equipment

Seungtaek Oh[1] · Chamteut Oh[1] · Gukjin Kim[1] · Sohee Seok[2] · Chulkyung Kim[3] Jinhwan Lim[4] · Jaebong Ryu[4] · Yoonyoung Chang[4]*

[1]OIKOS Co. Ltd.
[2]Korea Railroad Corporation
[3]Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University
[4]Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

A new type of chemical oxidation technology utilizing micro bubble ozone oxidizer and a pneumatic fracturing equipment was developed to enhance field applicability of a traditional chemical oxidation technology using hydrogen peroxide as an oxidizer for in-situ soil remediation. To find an efficient way to dissolve gaseous ozone into hydrogen peroxide, ozone was injected into water as micro bubble form then dissolved ozone concentration and its duration time were measured compared to those of simple aeration of gaseous ozone. As a result, dissolved ozone concentration in water increased by 31% (1.6 ppm → 2.1 ppm) and elapsed time for which maximum ozone concentration decreased by half lengthened from 9 min to 33 min. When the developed pneumatic fracturing technology was applied in sandy loam, cracks were developed and grown in soil for 5~30 seconds so that the radius of influence got longer by 71% from 392 cm to 671 cm. The remediation system using the micro bubble ozone oxidizer and the pneumatic fracturing equipment for field application was made and demonstrated its remediation efficiency at petroleum contaminated site. The system showed enhanced remediation capacity than the traditional chemical oxidation technology using hydrogen peroxide with reduced remediation time by about 33%.

Key words : Micro bubble ozone oxidizer, Pneumatic fracturing, In-situ chemical oxidation, Field demonstration, Radius of influence

1. 서 론

오염된 토양을 정화하는 방법은 오염토양의 굴착여부에 따라 크게 in-situ와 ex-situ 공법으로 구분된다. In-situ 정화 공법은 오염된 토양을 굴착하지 않고 정화하는 방법으로 해당부지 및 부지 내 시설이 정화기간 중 사용되어야 하는 경우에 주로 활용된다. 대표적인 in-situ 정화공법으로는 토양증기추출법(soil vapor extraction), 생물학적 통풍법(bioventing), 토양 세정법(soil flushing), 공기 분사법(air sparging), 동전기법(electrokinetic technique), 화학

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr
원고접수일 : 2012. 7. 24 심사일 : 2012. 8. 11 게재승인일 : 2012. 8. 13
질의 및 토의 : 2012. 10. 31 까지

적 산화법(chemical oxidation) 등이 있으며 오염물질의 특성, 현장의 수리지질학적 특성, 정화기간 등을 고려하여 최적의 정화공법을 선정하게 된다. 이 중 화학적 산화법은 강한 산화력을 가진 산화제를 지중에 주입하여 오염물질을 산화시켜 제거하거나 덜 유해한 물질로 분해하는 정화공법으로 지하수로 인한 지반의 포화여부에 관계없이 활용할 수 있고, 생분해가 어렵거나 비휘발성인 유기오염물질에 적용가능하며, 타 공법에 비해 비교적 정화기간이 짧은 장점이 있어 고농도 오염부지 정화에 주로 활용된다.

화학적 산화법에 활용되는 대표적인 산화제는 과산화수소(Hydrogen peroxide, H_2O_2)로 비교적 가격이 저렴하고, 토양 내 적철석(hematite, α-Fe_2O_3), 침철석(goethite, α-FeOOH), 자철석(magnetite, Fe_3O_4), 페리하이드라이트(ferrihydrite, $Fe_5(OH)_2 \cdot 4H_2O$)와 같이 철을 포함하는 광물과 펜톤 반응을 통해 강력한 산화력을 가지는 hydroxyl radical(OH・)을 생성할 수 있어 유기 오염물질의 정화에 널리 사용되고 있다(Kong et al., 1998, Watts et al., 1999). 하지만 함께 주입되는 촉매에 의해 과산화수소가 격렬히 반응할 경우 산화력의 지속시간과 영향반경이 줄어들게 되어 지반의 낮은 투수계수나 불균질성에 의해 정화효율이 크게 저하될 여지가 있고(ITRCWG, 2001), 급격한 반응을 통해 발생하는 열과 가스 부산물의 조절이 어려워 작업자의 작업 환경을 악화시킬 수 있다(TRCC et al., 1999). 또한 알칼리성 토양에서는 탄산염 이온이 과산화수소의 산화반응 중 hydroxyl radical의 생성을 상쇄하는 역할(scavenger)을 하기 때문에 현장 상황에 따라 반응계의 pH를 조절해야 하는 단점이 있다(ITRCWG, 2001). 이러한 한계를 극복하고자 다양한 공법들을 과산화수소와 연계하려는 시도가 진행되고 있는데, 특히 오존(O_3)은 그 자체로 높은 산화력($E^0 = 2.07$ eV)을 지니고 반응 후 분해 부산물로 인체에 무해한 산소가 발생되며, 유류 내 존재하는 비휘발성 및 난분해성 물질의 분해에 효과적인 것으로 알려져 있다(Masten, 1991, Hsu, 1995, Masten and Davies, 1997). 또한 오존은 과산화수소를 연계하여 적용할 경우 식 (1)~(4)를 통해 hydroxyl radical의 생성을 촉진시킬 수 있다(Baird, 1997).

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- \quad (1)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^- \cdot + HO_2 \cdot \quad (2)$$

$$O_3^- \cdot + H^+ \rightarrow HO_3 \cdot \quad (3)$$

$$HO_3 \cdot \rightarrow OH \cdot + O_2 \quad (4)$$

과산화수소는 식 (1)을 통해 HO_2^-로 분해될 수 있으며 이는 곧 식 (2)를 통해 오존과 반응하여 ozonide ion($O_3^- \cdot$)을 생성한다(Staehelin and Hoigne, 1982). 이 반응은 오존이 OH^-와 반응하여 분해되는 속도에 비해 약 40,000배 더 빠른 반응이다(Gulyas et al., 1995). Ozonide ion은 H^+와 반응하여 $HO_3 \cdot$을 생성하는데 $HO_3 \cdot$내 세 개의 산소원자 결합은 식 (4)에 의해 곧 hydroxyl radical과 O_2로 분해된다. 식 (2)에서 생성된 hydroperoxy radical($HO_2 \cdot$)은 이온화되어 $O_2^- \cdot$을 생성할 수 있으며 이는 다시 오존과 반응하여 식 (5)와 같이 ozonide ion을 생성하고 식 (3)~(4)를 통해 hydroxyl radical을 생성할 수 있다(Baird, 1997).

$$O_3 + O_2^- \cdot \rightarrow O_3^- \cdot + O_2 \quad (5)$$

Hydroxyl radical은 강력한 산화제($E^0 = 2.80$ eV)로 이중결합된 탄소를 포함한 aliphate계(Stowell and Jensen, 1991)나 방향족 물질(Andreozzi et al., 1991)과 같은 난분해성 물질의 산화에도 활용 가능하다. 이상의 식 (1)~(4)를 종합하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH \cdot + 3O_2 \quad (6)$$

이와 같이 오존을 과산화수소와 연계할 경우 식 (6)과 같이 hydroxyl radical을 생성하는 반응을 기대할 수 있다는 장점을 활용해 오염된 지하수 정화에 과산화수소와 오존을 연계 적용하기 위한 연구가 다양하게 진행되어 왔다(Duguet et al., 1990, Gulyas et al., 1995, Mitani et al., 2002).

또한 화학적 산화법의 정화효율은 산화제의 전달속도 및 영향반경에 영향을 미치는 지반의 수리지질학적 특성에 의해 크게 지배된다. 공압파쇄 공법이란 원하는 심도의 지반에 충분한 압력 및 유속으로 공기를 주입하여 인위적으로 지반균열을 유도하는 공법을 말하며(Schuring et al., 1996), 이렇게 발생된 균열을 통해 지반의 투수계수를 증가시킬 수 있으므로 다양한 in-situ 공법과 연계하여 보조공법으로 활용 가능하다(Schuring et al., 1991). 실제 Venkatraman et al.(1998)은 생물학적 통풍법에 공압파쇄 공법을 연계 적용하여 지반의 투수계수를 36배 증가시켜 BTEX로 오염된 토양의 정화효율 높일 수 있었고, Frank and Barkley(1995)는 TCE로 오염된 지반에 공압파쇄 공법을 적용하여 공기유속을 400~700%을 증가시켜 토양증기추출법의 정화효율을 675% 향상시켰다. 국내에서는 공압파쇄 공법을 주로 지하수 양수에 적용해왔으며(정교철 외, 2002, 김종태 외, 2004) 토양정화공법과 연계 활용하

기 위한 기초연구는 진행되고 있으나(권미선 외, 2010) 실제 오염현장에 적용하여 정화효율을 향상시킨 사례는 아직 보고되지 않았다.

본 연구에서는 과산화수소를 산화제로 이용하는 화학적 산화법의 한계를 극복하여 현장 적용성을 향상시키고자 오존과 공압파쇄 공법을 연계 적용할 수 있는 방안을 제시하였다. 기체상의 오존을 효율적으로 과산화수소와 연계하기 위해서는 오존을 액상에 주입하였을 때 높은 용존 오존농도 및 긴 지속시간을 확보할 수 있어야 한다. 이를 위해 본 실험에서는 오존을 마이크로버블 형태로 주입하고자 하였으며 이에 대한 적용성 평가를 위해 오존을 마이크로버블 형태로 물에 주입한 경우와 오존을 단순 폭기한 경우의 용존 오존농도 및 오존 지속시간을 비교하였다. 또한 공압파쇄 장치를 통한 지반개량 효과를 평가하기 위해 공압파쇄 공법을 적용하기 전후의 영향반경 변화를 살펴보았다. 오존을 마이크로버블 형태로 과산화수소에 주입하여 제작한 마이크로버블 오존 산화제와 공압파쇄 공법을 연계 활용하는 화학적 산화 장치를 제작한 후 이를 실제 유류로 오염된 부지에 설치하고 과산화수소를 단일 적용하는 화학적 산화법을 대조군으로 하여 같은 조건에서 정화효율을 비교함으로써 본 연구를 통해 개발된 화학적 산화법의 성능을 정량적으로 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 마이크로버블 오존수

오존은 높은 산화력을 지닌 산화제로 다양한 유기오염물질의 분해에 활용될 수 있으나 가스형태로 존재한다는 특성상 취급이 용이하지 않고 산화제의 지속시간이 짧으며 작업자에게 유해한 영향을 미칠 수 있어 액체에 녹여 오존수 형태로 활용하기도 하며, 이때 오존을 미세기포 형태로 액체에 주입하면 오존의 농도 및 지속시간을 증가시킬 수 있다(이순화 외, 2010, 이인규 외, 2011). 이러한 마이크로버블 오존수는 대기 중의 산소를 이용해 오존가스를 만든 후 마이크로버블 발생장치를 통해 발생시킨 마이크로 단위의 오존 버블을 물에 주입함으로써 만들 수 있다.

본 실험에 활용된 오존발생장치(CFS-7, 오조니아코리아(주), Korea)는 약 5 g/m^{3}의 오존가스를 발생 시키도록 설정되었으며, 마이크로버블 발생장치(KTM20NONCE-000, Nikuni, Japan)는 직경이 약 50 μm 이하인 버블을 만들 수 있다.

본 연구에서는 오존가스를 마이크로 단위의 버블형태로 물에 주입하여 마이크로버블 오존수를 만든 후 단순히 오존가스를 물에 폭기한 경우의 용존 오존농도 및 지속시간과 비교하여 마이크로버블 형태로 오존을 용존시키는 방법에 대한 적용성 평가를 수행하였다. 이를 위해 수조에 물을 약 10 L 채운 후 두 가지 형태의 오존을 약 20 L/min의 유량으로 주입하였고 주입 후 30분이 지난시점에서 주입을 종료하였으며 오존 주입 시작시점부터 70분까지 매분 용존 오존농도를 측정(OZ-21P, Toadkk, Japan)하였다.

2.2. 공압파쇄 장치

공압파쇄 장치는 컴프레서, 공기탱크, 공기 건조기, 공기필터, 이중패커, 이동용 대차, 모니터링장비 등으로 구성되어 있으며 이중패커를 관정에 주입한 후 대상 심도의 상하부를 막은 후 5 kgf/cm^{2}의 압력으로 20 Nm^3/min의 공기를 주입하여 지반 내 균열을 유도하고 동일한 관정에 산화제 주입 장치를 연계 설치할 수 있도록 제작되었다.

공압파쇄 장치를 통한 지반 투기성 향상은 공압파쇄 공법을 적용하기 전후의 영향반경 변화를 통해 평가하였으며, 영향반경은 공기 추출정에서 진공 상태를 유지할 때 공기 추출정으로부터 압력변화가 2.5 mmH_2O 이하로 관측되는 지점까지의 거리로 정의한다(USACE, 1995). 공압파쇄 장치의 공기 주입 심도는 1 m, 3 m이며, 압력 관측정은 주입정으로부터 1~10 m 거리에 위치하였다. 공압파쇄 장치의 성능을 평가할 실증부지의 토양은 모래, 실트, 점토의 비율이 각각 77.5%, 16.0%, 6.5%로 토성은 sandy loam으로 분류되며 현장투수시험을 통해 측정한 투수계수는 6.6×10^{-4} cm/sec로 지반의 투수성은 비교적 양호한 것으로 확인되었다.

2.3. 마이크로버블 오존 산화제 및 공압파쇄 장치 연계적용

본 실험에서는 과산화수소를 산화제로 사용하는 기존의 화학적 산화법의 현장 적용성을 개선하고자 오존을 마이크로버블 형태로 과산화수소에 주입하여 만든 마이크로버블 오존 산화제를 사용하고 공압파쇄 장치를 보조공법으로 연계하여 활용하는 화학적 산화법을 개발하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 오염된 지반에 관정을 설치한 후 공압파쇄 장치를 이용해 지반의 균열을 유도한 뒤 마이크로버블 오존 산화제를 주입하는 순서로 정화가 진행된다. 이때 실내실험에서와 달리 오존발생장치를 통해 생성된 오존은 물이 아닌 과산화수소에 용존시킨 후 지중에 주입된다.

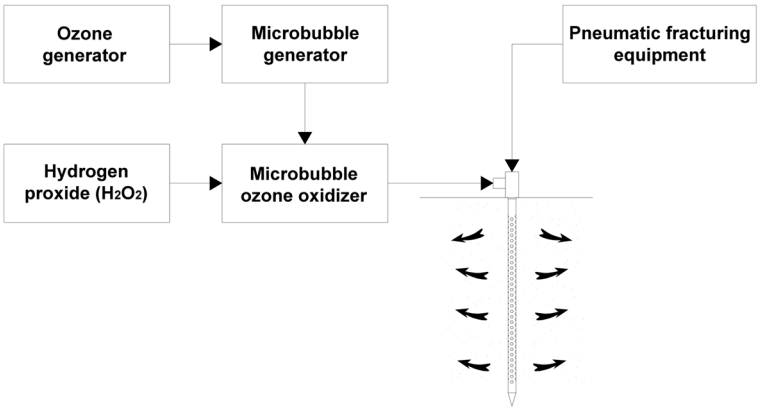

Fig. 1. Conceptual diagram of the micro bubble ozone oxidizer and the pneumatic fracturing equipment.

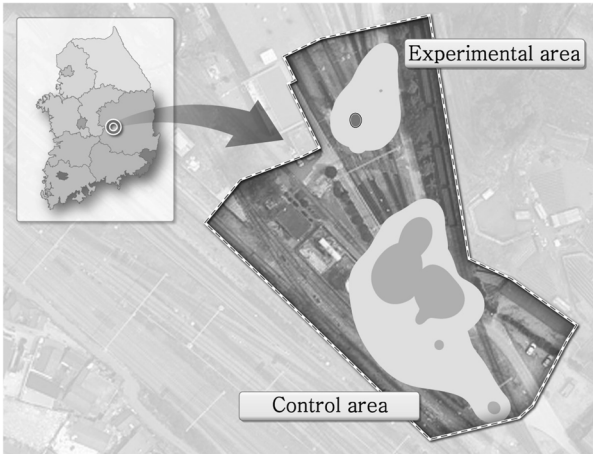

Fig. 2. Experimental area and control area for a field test in the train repair and maintenance point.

본 연구에서 개발된 화학적 산화법의 정화효율을 평가하고자 기존의 화학적 산화법(과산화수소 단일 적용)을 대조군으로 설정하여 비교, 분석하였다. 실증실험을 위한 부지는 실제 유류로 오염된 OO역 차량사업소로 과산화수소를 산화제로 사용하는 화학적 산화법을 통해 정화사업이 진행되는 지역이다. Fig. 2에 나타난 부지현황과 같이 오염은 두 지역으로 나뉘어 분포되어 있으며 남쪽의 오염부지는 과산화수소 단일적용 화학적 산화법을 통해 정화를 수행하였으며, 북쪽의 오염부지는 본 연구를 통해 개발된 마이크로버블 오존 산화제와 공압파쇄 장치를 연계한 화학적 산화법을 활용해 정화를 수행하였다. 정화사업이 진행되는 동안 각각의 오염지역에서 대표성을 확보한 3곳의 관측지점을 설정 후 TPH 농도를 3~5개월 단위로 총 5회 측정하였다. 실증실험이 진행된 부지의 오염특성 및 수리지질학적 특성은 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Hydro-geologic characteristics and contaminant properties of field test area

Contaminated soil volume	4,585 m^3
Maximum concentration	13,676 mg/kg(TPH)
Contamination depth	0~4 m
Soil pH	6.7
Organic matter	3.77%
Permeability (direction)	2.96×10^{-4} cm/sec (W → E)
Soil texture (sand/silt/clay)	loamy sand (83.7%/14.8%/1.5%)

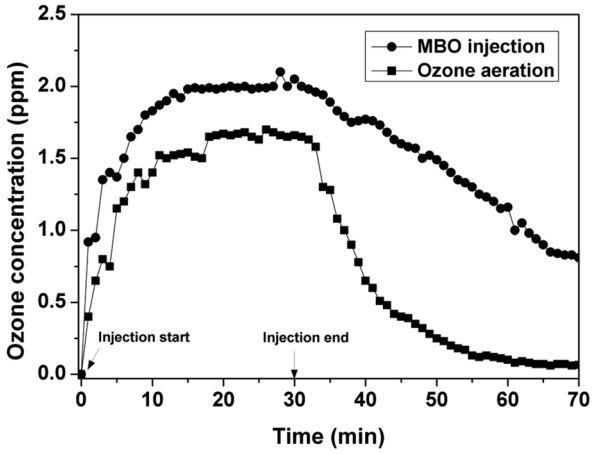

Fig. 3. Ozone concentration in water with time. Micro Bubble Ozone (MBO) injection and simplex ozone aeration process were used to dissolve the ozone gas into water.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블 오존수의 적용성 평가

오존의 주입 방법 및 시간에 따른 용존 오존농도를 Fig. 3에 도시하였다. 오존의 농도는 주입과 동시에 급격

히 증가하여 20분 후에는 평형상태에 이르렀고 평형상태에서 오존은 마이크로버블 오존 형태로 주입한 경우 약 2.1 ppm, 오존가스를 단순 폭기한 경우 약 1.6 ppm으로 용존된 것으로 확인되어, 마이크로버블 형태로 오존을 주입함으로써 단순 폭기 방법보다 약 31% 높은 오존농도를 얻을 수 있었다. 특히 오존을 단순히 폭기시키는 경우 오존수는 투명한 색을 유지했지만, 마이크로버블 형태로 오존을 주입한 경우 수조안의 오존수는 흰색 불투명 액체로 변하는 것을 확인할 수 있었는데 이는 오존이 50 μm 이하의 미세기포 형태로 포집되어 대기 중으로 바로 방출되지 못하고 오존수 내에 머무르기 때문인 것으로 판단된다(이순화 외, 2010). 또한 실험시작 30분 뒤 오존의 주입을 멈추고 용존 오존농도를 지속적으로 측정하여 오존수 내 오존의 지속시간을 평가한 결과 오존을 단순폭기 하여 만든 오존수의 경우 용존 오존농도는 약 9분 후 최고농도의 50%로 저하되었으나 오존을 마이크로버블 형태로 주입한 오존수의 용존 오존농도는 약 33분 후 최고농도의 50%로 저감되는 것을 확인하였다. 이 결과를 통해 오존을 마이크로버블 형태로 액상에 주입시키는 경우 오존의 농도와 지속시간은 단순 폭기를 통해 오존을 용존시켰을 때보다 모두 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 공압파쇄 장치를 통한 영향반경의 변화

공압파쇄 장치를 통해 고압의 공기를 지중에 주입하는 동안 관측정에서 압력변화를 매초 측정하였으며 주입심도가 3.0 m이고 주입정에서 거리가 각각 2.0 m, 4.5 m인 관측정에서 측정된 압력을 Fig. 4에 도시하였다. 주입심도가 1.0 m인 경우 주입된 공기가 지표를 통해 확산되어 지반 내 압력의 변화는 크지 않았고 공압파쇄로 인한 지반개량 효과는 기대할 수 없었다. 관측정에서의 압력변화 양상은 공기 주입심도와 공기 주입정과 압력 관측정까지의 거리에 따라 차이가 있으나 약 5~30초 내에 압력이 최고값에 도달한 뒤 급격히 감소하는 형태를 보였다. 또한 주입정까지의 거리가 가까울수록 최고압력은 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해 고압의 공기가 토양 내 균열을 만들어 통로를 확보한 후 확산되는 과정이 지반 내에서 일어난 것을 추정할 수 있다.

공압파쇄 적용에 따른 지반의 영향반경 변화를 측정하기 위해 공압파쇄 장치의 공기 주입정에서 진공압을 가한 뒤 관측정에서 측정된 압력변화를 Fig. 5에 나타내었다. 진공압에 따른 지반 내 압력분포는 거리에 따라 지수함수 꼴로 감소하는 것으로 알려져 있으며(Theis, 1935, Hantush and Jacob, 1955, Beckett and Huntley, 1994) 본 실험에서도 공압파쇄 전($R^2 = 0.987$)과 후($R^2 = 0.983$)에서 압력변화가 지수함수 꼴로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 구한 거리와 압력의 관계식을 통해 압력변화가 2.5 mmH_2O가 되는 지점을 계산한 결과 영향반경의 크기는 공압파쇄 전 392 cm에서 공압파쇄 후 671 cm로 약 71%가 증가 한 것을 확인하였다. 이를 통해 공압파쇄로 인한 지반의 균열은 영향반경의 증가로 이어지는 것을 확인하였으며 이는 공압파쇄 장치를 화학적 산화법에 연계 적용한다면 산화제의 주입효율을 향상시킬 수 있음을 의미한다.

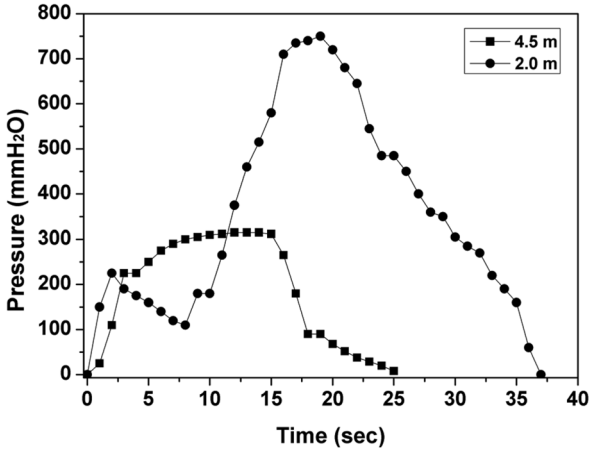

Fig. 4. Pressure variations with time by pneumatic fracturing at monitoring wells. Numbers on the legend mean distances between the air injection well and the monitoring wells.

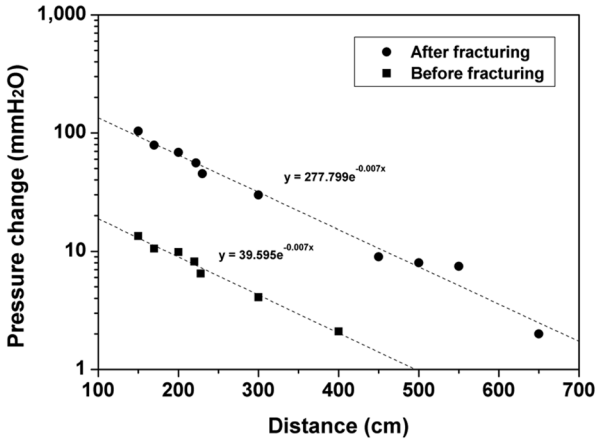

Fig. 5. Pressure changes at monitoring wells with distance from a vacuum well. The pressure changes were measured twice at the same site before and after pneumatic fracturing.

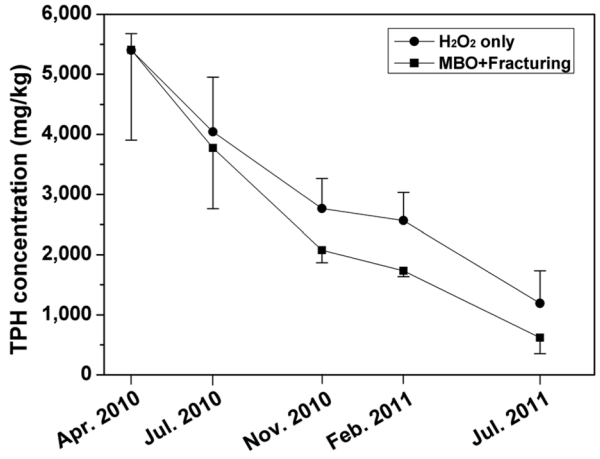

Fig. 6. TPH concentrations variations at field test area with remediation time by different types of chemical oxidation technology. Hydrogen peroxide was used at control area and Micro Bubble Ozone(MBO) oxidizer with pneumatic fracturing aid was utilized at experimental area.

3.3. 마이크로버블 오존 산화제 및 공압파쇄 장치를 활용한 화학적 산화법의 정화효율 평가

본 연구를 통해 개발된 마이크로버블 오존 산화제와 공압파쇄 장치를 실제 오염현장에서 적용한 결과(실험군)와 과산화수소만을 이용해 정화사업을 수행한 결과(대조군)를 Fig. 6에 나타내었다. 정화사업이 시작되기 전 실험군과 대조군은 모두 5,000 mg/kg 이상의 고농도 TPH로 오염된 것을 확인할 수 있었다. 정화사업 착수 후 3개월이 지난 시점에서 오염농도를 측정한 결과(2010년 4월) 실험군에서의 TPH 농도는 대조군의 TPH 농도보다 낮아지기 시작했고 그 차이는 더욱 명확해져 2011년 2월 측정된 모니터링결과 유의수준을 95%를 기준으로 한 t-검정분석을 수행하였을 때 대조군과 실험군에서 유의미한 차이를 보이는 것으로 확인되었다($p < 0.039$). 해당 오염지역을 토양환경보전법의 3지역 기준(TPH 2,000 mg/kg)으로 정화기준을 설정할 경우 대조군에서 약 12개월(2011년 4월 완료)의 정화기간이 소요된 반면 실험군에서는 약 8개월(2010년 12월 완료)이 소요되어 약 33%의 정화기간을 단축할 수 있는 것으로 확인되었다. 이처럼 대조군에 비해 실험군에서 높은 정화효율을 보이는 이유는 마이크로버블 오존 산화제의 높은 산화력과 공압파쇄를 통한 지반개량 효과가 복합적으로 작용된 것으로 판단된다.

본 실증실험 결과만으로 마이크로버블 오존 산화제의 TPH 분해 기작을 정확하게 규명하거나 마이크로버블 오존 산화제의 효과와 공압파쇄 장치의 지반개량 효과를 구분하여 평가할 수는 없었지만, 마이크로버블 오존 산화제와 공압파쇄 장치를 연계하여 적용할 수 있는 시스템을 개발하여 실제 오염현장에 적용한 후 그 개선효과를 정량적으로 평가하였다는 점에서 의미가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 과산화수소를 산화제로 사용하는 기존의 화학적 산화법의 현장 적용성을 개선하고자 오존을 과산화수소에 용존시킨 마이크로버블 오존 산화제를 개발하였고 이와 함께 지반의 투기성을 향상시킬 수 있는 공압파쇄 장치를 보조공법으로 활용하는 화학적 산화법을 제시하였다. 개발된 화학적 산화법의 현장 적용성을 확인하기 위해 마이크로버블 오존수의 적용성 및 공압파쇄를 통한 영향반경 증가율을 평가하였고 이들을 연계한 화학적 산화법의 정화효율을 실제 유류오염 현장을 대상으로 기존의 화학적 산화법과 비교하여 정량적으로 평가하였다.

기체상 오존을 단순히 물속에 폭기시킨 경우 용존 오존농도는 최고 1.6 ppm이었으며 폭기 종료 후 약 9분 후 용존 오존농도는 최고농도의 50%로 감소되는 반면, 오존을 마이크로버블 형태로 물에 주입한 결과 용존된 오존의 최고농도는 2.1 ppm이었으며 약 33분 후 최고농도의 50%로 저감되었다. 이를 통해 오존을 과산화수소에 용해시킬 때 마이크로버블 형태로 주입하면 오존의 농도 및 지속시간 측면에서 높은 효용성을 보일 수 있음을 확인하였다. 또한 Sandy loam으로 분류되는 지반에 공압파쇄를 통한 지반개량 시 영향반경은 공압파쇄 전 392 cm에서 공압파쇄 후 671 cm로 약 71%가 증가하였다. 이상의 두 기술을 연계 적용할 수 있는 시스템을 개발한 후 실제 유류오염 현장에 적용한 결과 과산화수소를 산화제로 활용하는 공법에 비해 높은 정화효율을 보였으며 토양보전법의 3지역 기준으로 정화기준을 설정할 시 약 33%의 정화기간 단축효과를 확인하였다.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수정화관리 환경기술교육혁신지원사업단”의 지원과 “토양·지하수오염방지 기술개발사업”의 지원을 받은 과제입니다.

참 고 문 헌

권미선, 박은규, 이철효, 김용성, 김남진, 2010, 비포화대 오염정화 설계를 위한 공압파쇄 모사 해석, 지하수토양환경, **15**(6), 53-63.

김종태, 정교철, 부성안, 김진성, 김혜빈, 2004, 공압파쇄를 이용한 지하수량 증가에 대한 연구, 지질공학회지, **14**(2), 189-197.

이순화, 정계주, 권진하, 이세한, 2010, 잉여슬러지 가용화를 위한 마이크로버블 오존 이용에 관한 연구, 대한환경공학회지, **32**(4), 325-332.

이인규, 이은영, 이혜정, 이기세, 2011, 마이크로버블 오존 고도산화를 이용한 축산폐수 혐기소화 배출수의 COD와 색도의 제거, 공업화학, **22**(6), 617-622.

정교철, 김기종, 부성안, 서용석, 2002, 공압파쇄를 고려한 단일 불연속면에서의 간극에 다른 투수성 변화에 대한 연구, 지질공학회지, **12**(2), 151-166.

Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., and D'Amore, M.G., 1991, Ozonation of pyridine in aqueous solution: mechanistic and kinetic aspects, *Wat. Res.*, **25**, 655-659.

Barid, N.C., 1997, Free radical reactions in aqueous solutions: examples from advanced oxidation processes for wastewater and from the chemistry in airborne water droplets, *J. Chem. Edu.*, **74**(7), 817-819.

Beckett, G.D. and Huntley, D., 1994, Characterization of flow parameters controlling soil vapor extraction, *Ground Wat.*, **32**(2), 239-247.

Duguet, J.P., Anselme, C., Mazounie, P., and Mallevialle, J., 1990, Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from a groundwater, *Ozone: Sci. Eng.: J. Inter. Ozone Association*, **12**(3), 281-294.

Frank, U. and Barkley, N., 1995, Remediation of low permeability subsurface formations by fracturing enhancement of soil vapor extraction, *J. Hazard. Mater.*, **40**, 191-201.

Gulyas, H., Bismarck, R.V., and Hemmerling, L., 1995, Treatment of industrial waste waters with ozone/hydrogen peroxide, *Wat. Sci. Tech.*, **32**(7), 127-134.

Hantush, M.S. and Jacob, C.E., 1955, Non-steady radial flow in an infinite leaky aquifer, *Trans. Am. Geophys. Union*, **36**(1), 95-112.

Hsu, I., 1995, The use of gaseous ozone to remediate the contaminants in the unsaturated soils, Ph. D. thesis, Michigan State Univ.

ITRCWG(Interstate Technology and regulatory Cooperation Work Group), 2001, Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, Technical/Regulatory Guidelines, In situ chemical oxidation work team, 25.

Kong, S.H., Watts, R.J., and Choi, J.H., 1998, Treatment of peroleum contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide, *Chemosphere*, **37**(8), 1473-1482.

Masten, S.J. and Davies, S.R., 1997, Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils, *J. Contam. Hydrology*, **28**, 327-335.

Masten, S.J., 1991, Use of insitu ozonation for the removal of VOCs and PAHs from unsaturated soils, *in Proceedings of the symposium on soil venting*, Houston, Texas, 29-53.

Mitani, M.M., Keller, A.A., Bunton, C.A., Rinker, R.G., and Sandall O.C., 2002, Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water, *J. Hazard. Mater.*, **B89**, 197-212.

Schuring, J.R., Chan, P.C., Liskowitz, J.W., Papanicolaou, P., and Bruening, C.T., 1991, Method and apparatus for eliminating non-naturally occurring subsurface liquid toxic contaminants from soil, U.S. Patent No. 5,032,042.

Schuring, J.R., Kosson, D.S., Fitzgerald, C.D., and Venkatraman, S., 1996, Pneumatic fracturing and multicomponent injection enhancement of in situ bioremediation, U.S. Patent No. 5,560,737.

Staehelln, J. and Holgne, J., 1982, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.

Stowell, J.P. and Jensen, J.N., 1991, Dechlorination of chlorendic acid with ozone, *Wat. Res.*, **25**, 83-90.

Theis, C.V., 1935, The relationship between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using ground-water storage, *Trans. Am. Geophys. Union*, **2**, 519-524.

TRCC (ThermoRetec Consulting Corporation), HydroGeoLogic, Inc., Coleman Research Corporation-Energy & environmental Group, 1999, In situ oxidation (Technology status review), Environmental Security Certification Program, USA, 42.

USACE, 1995, Soil vapor extraaction and bioventing. EM 1110-1-4001, USACE, Department of Army, Washington, DC.

Venkatraman, S.N., Schuring, J.R., Boland T.M., Bossert, I.D., and Kosson D.S., 1998, Application of pneumatic fracturing to enhance in situ bioremediation, *J. Soil Contam.*, **7**(2), 143-162.

Watts, R.J., Bottenberg, B.C., Hess, T.F., Jensen, M.D., and Teel, A.L., 1999, Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloraliphatic compounds by modified fenton's reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3432-3437.