

## 선로 내 소규모 유류오염도상자갈 정화를 위한 펜톤산화법의 적용성 연구

### Study on the Application of the Fenton Oxidation Method for Remediation of Small-scale Oil-contaminated Ballasts on Railroad Track

권태순\* · 이재영 · 김희만 · 정우성 · 김종흔

Tae-Soon Kwon · Jae-Young Lee · Hee-Man Kim · Woo-Sung Jung · Jong-Heun Kim

**Abstract** In this study, Fenton oxidation was applied to railroad track ballasts contaminated with small amounts of oil. In order to perform the experiment on Fenton oxidation, petroleum contaminated ballast was collected from the railroad track and experiments on major factors of the remediation process were implemented in the laboratory. Then, the feasibility of in-situ Fenton oxidation was investigated for the railroad track that was partially contaminated with oil. As a result, the residual TPH concentration of ballast was reduced to about 1,000 mg/kg-ballast in laboratory experiments using 0.1 mol Fe/L  $H_2O_2$ . Due to the drainage structure of the track bed, a considerable amount of  $H_2O_2$  was released below the ballast without the sufficient reaction with the contaminated ballast; therefore, additional studies are necessary for the effective field application of Fenton oxidation.

**Keywords** : Fenton oxidation, Ballast, Oil contamination, In-situ remediation

**초 록** 본 연구에서는 선로상의 소규모 유류오염 도상자갈을 대상으로 펜톤산화를 적용하였다. 이를 위해 현장의 오염도상자갈을 채취하여 실험실에서 주요인자들에 대한 실험을 수행하였으며, 이 후 소규모로 오염된 역사 내 선로에서 원위치 펜톤산화의 적용가능성을 확인하였다. 그 결과, 실험실 조건에서는 0.1 mol Fe/L  $H_2O_2$ 의 조건으로 도상자갈 잔류 TPH 농도를 약 1,000 mg/kg-ballast 수준으로 낮출 수 있었다. 그러나 원위치 현장적용에서는 자갈궤도의 배수특성으로 인해  $H_2O_2$ 의 상당량이 충분히 반응하지 못하고 하부로 배출되어 펜톤반응의 현장적용성 향상을 위한 추가적인 연구가 요구된다.

**주요어** : 펜톤산화, 도상자갈, 유류오염, 원위치 정화

## 1. 서 론

1995년 토양환경보전법 시행 이후, 토양오염에 대한 관심증가로 군부대, 유류취급·저장시설 등을 중심으로 대규모 정화사업이 진행되고 있다. 장기간 철도차량의 운행용도로 사용된 철도부지 역시 누적된 토양오염문제로 인해 2000년 전후로 토양정화사업이 본격화되었다. 철도부지의 경우, 철도차량이 운행되는 선로 즉 토양상부를 중심으로 오염이 발생되는데 Fig. 1과 같이 궤도지지 등의 목적으로 다량의 도상자갈이 사용되고 있기 때문에 이의 오염을 간과할 수 없다. 그러나 도상자갈의 오염은 일반적인 유류오염 부지가 아닌 철도부지에 국한되어 발생하는 문제로서 정유시설 및 군부대 등의 오염사례에 비해 상대적으로 덜 부각되어 왔다. 철도선로에 부설된 도상자갈은 장기간 사용으로 표면이 마모될 경우 안전을 위해 신 자갈로 교체하는 방식으로 관리되고 있다. 그러나 사용 중에 유류 등의 오염물질에 노출될 경우 관련법규 또는 시각적인 사유로 조기교체가 이루어지며, 발생된 폐 도상자갈은 오염된 정도에 따라 폐기물관련 규정에 따라 위탁처리되고 있다. 이와 같이 도상자갈을 조기 교체할 경우, 자갈수요 증가에 따라 석산을 추가적으로 개발하여야 하며 이는 녹지훼손, 온실가스배출 증가 등 환경파괴로 이어지기 때문에 오염도상자갈을 재사용할 수 있는 오염도상자갈의 관리기술 개발이 요구된다.

일반적으로 오염도상자갈의 정화에 물 또는 계면활성제를 이용한 세척기술이 사용되고 있으나, 유류오염 도상자갈의 주요 오염물인 윤활유의 경우 높은 점도 및 낮은 용해도로 인해 기존의 세척방식으로는 한계가 있다. 이에 단시간에 2차 폐기물의 발생을 최소화하며 오염도상자갈을 처리할 수 있는 건식세척기술이 제안되었고 연구결과 선로에서 대량으로 발생하는 오염도상자갈의 처리에 장점을 가진 것으로 보고되었다[1,2]. 그러나 장기간 누적된 대규모 오염 외에 잦은 철도차량의 정차로 발생하는 역사 승강장 내

\*Corresponding author. Tel.: +82-31-460-5570, E-mail : klez@krrri.re.kr.

© 2015 The Korean Society for Railway. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.7782/JKSR.2015.18.5.466>

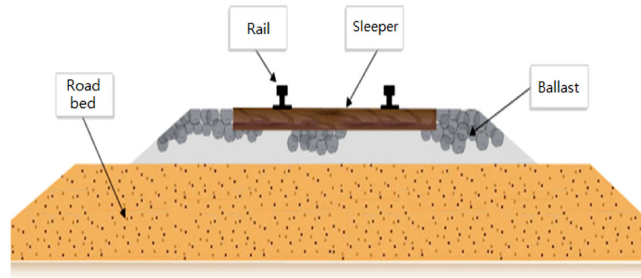


Fig. 1. Structure of ballast track bed [3].

도상자갈 오염의 경우, 전국에 산재한 역사에서 산발 및 소규모로 존재하기 때문에 집진기, 컴프레서 등을 포함한 대형 건식세척장비의 투입에 현실적인 한계를 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 선로에 부분적으로 존재하는 소규모 도상자갈 오염처리를 위해 토양 및 폐수처리 분야에서 널리 사용되고 있는 펜톤산화기법을 적용하였다. 펜톤산화기법은 과산화수소( $H_2O_2$ )와 금속촉매의 반응에 의해 생성된 OH 라디칼( $OH\cdot$ )의 높은 반응성을 이용하여 대상 오염물질을 처리하는 기법으로 비교적 간단한 공정설비 조건으로 단시간에 오염물질의 분해처리가 가능하다 [4-7]. 이를 위해 유류성분 중 점도가 높고 탄소수가 높은 윤활유오염 도상자갈을 현장에서 채취하여 펜톤산화처리에 따른 오염제거 특성을 확인하고 현장 적용성을 살펴보았다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험조건 및 방법

#### 2.1.1 도상자갈의 오염도 분석

실험을 위해 운행 중인 선로로부터 Fig. 2와 같이 윤활유로 오염된 도상자갈을 채취하였다. 도상자갈의 오염농도 분석은 환경부 토양오염공정시험기준의 석유계총탄화수소(Total petroleum hydrocarbons, TPH) 분석법에 기반하여 디클로로메탄(Merck, USA)으로 유류성분을 추출 및 정제한 후, 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, GC) 분석법을 이용하여 도상자갈의 오염도를 정량분석하였다[8]. TPH 농도 분석 결과, 오염도상자갈의 무게 대비 평균 ( $31,184 \pm 4,968$ )mg/kg ballast의 오염농도를 가진 것으로 나타났으며, 운행선로에서 철도차량의 누유에 의해 자연적으로 오염된 특성으로 인해 같은 부지에서 시료를 채취하였음에도 불구하고 자갈 간 큰 오염농도 편차를 가짐을 확인할 수 있었다.



Fig. 2. Railroad ballasts contaminated with lubricant oils.

#### 2.1.2 펜톤산화기법

펜톤산화를 위해 30% (v/v)  $H_2O_2$  (OCI, Korea) 용액을 사용하였으며 금속염으로는  $FeSO_4$  수화물( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Junsei, Japan)을 사용하였다. 실험은 펜톤산화 1회당 1개의 자갈에 과산화수소 용액 100ml을 주입한 후,  $FeSO_4$  수용액을 가하여 펜톤산화 처리하였으며, 각 조건별로 3회 반복실험을 수행하였다. 철도선로용 도상자갈은 철도용품 규격서에 정의된 바와 같이 (22.4-63.0)mm의 크기를 가지는 도상자갈을 사용하도록 관련규격에 정해져 있어 다양한 크기가 실제 현장에 존재하고 있다[9]. 이를 고려하여 펜톤산화실험에서는 44g에서 180g까지 무게를 가진 자갈을 사용하였으며, 실험에 사용한 자갈의 평균 무게는 83.5g이다.

펜톤산화 처리 후, 잔류오염물질을 디클로로메탄(Merck, USA)으로 추출 후 GC분석을 통해 정량분석하였다. 펜톤산화반응은 염기성 조건에서 Fe염의 침전으로 인해 효율이 낮아짐으로 산성조건에서 보다 활발하게 이루어진다[10]. 이에 pH 조절의 필요성을 확인하기 위해 과산화수소 및 FeSO<sub>4</sub> 수용액의 pH를 측정하였다. 그 결과, 과산화수소는 약 pH 3.5, FeSO<sub>4</sub> 수용액은 약 pH 3.6의 산성조건으로 확인되어 실험에서는 pH 조절을 수행하지 않았다.

## 2.2 실험결과 및 고찰

### 2.2.1 펜톤산화 실험조건별 영향분석

과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/Fe염의 비율에 따른 오염자갈 펜톤산화의 영향을 확인하기 위해 다양한 Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 비율 조건에서 실험을 수행하였다. 그 결과, Fig. 3과 같이 Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 비율이 증가함에 따라 펜톤산화반응을 유도하는 Fe 농도 증가로 인해 산화반응이 활성화되어 잔류 TPH 농도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 그러나 0.1mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 이상의 농도에서는 잔류 TPH 농도가 평균 978mg/kg-ballast로 유사하게 나타나 0.1mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 이상의 Fe염 사용은 TPH 제거에 효과가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fe<sup>2+</sup> 이온이 OH 라디칼(OH·)의 형성을 촉진하나 과잉공급 시 반대로 OH 라디칼(OH·)과 반응하여 펜톤산화를 저해하는 것으로 보고되어 있어 0.1mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 이상의 조건에서 Fe<sup>2+</sup> 이온이 과공급된 것에 기인한 것으로 판단된다[11]. 1회의 펜톤산화처리로는 도상자갈에 약 1,000 mg/kg ballast 이상의 오염물질이 잔류한 것으로 나타나 제거효율 향상을 위해 펜톤산화 반복처리(1, 3, 5회)를 수행하였다. 반복처리 실험은 1회 처리와 동일한 조건으로 수행하였다.

반복처리에 따른 잔류 TPH 농도 분석결과에서 Fig. 4와 같이 반복처리횟수가 증가함에 따라 자갈의 TPH 농도가 전반적으로 감소하는 경향을 확인할 수 있었으나 반복처리를 통한 TPH 농도 감소정도가 낮아 반복처리의 효과가 크지 않은 것으로 판단된다. 또한 철도선로에서 실제 존재하는 자갈별 오염정도 차이가 커, Fig. 4와 같이 잔류 TPH 농도가 전체적으로 큰 편차를 보이고 있다.

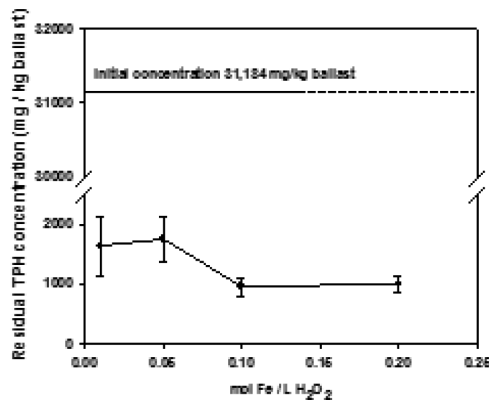


Fig. 3. Effect of ratios of Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the residual TPH concentration of railroad ballasts in Fenton oxidation.

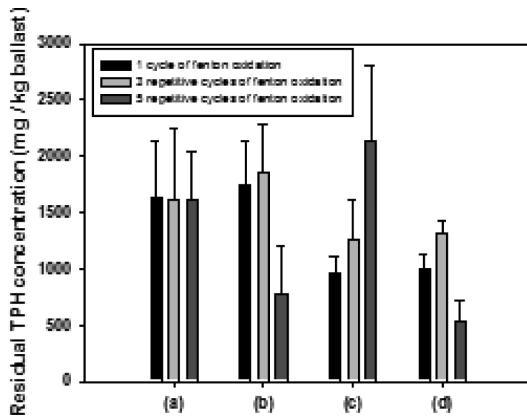


Fig. 4. Residual TPH concentration of railroad ballasts after repeated Fenton oxidation (a) 0.01mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) 0.05mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (c) 0.1mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (d) 0.2mol Fe/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

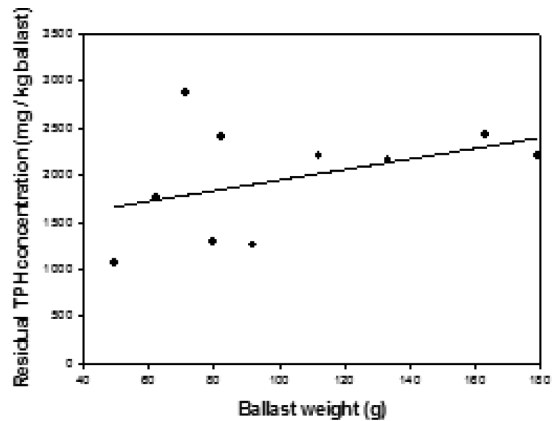


Fig. 5. Residual TPH concentration of railroad ballasts after repeated Fenton oxidation.

도상자갈의 크기에 따른 영향을 보기 위해 자갈무게에 따른 펜톤산화 처리 후 잔류농도를 비교해보았다. 사용한 도상자갈이 유사한 밀도를 가지고 있어 무게가 큰 자갈일수록 표면적이 넓어 자갈표면에 흡착된 유류오염물질의 양이 많아 Fig. 5와 같이 펜톤산화 후 잔류 TPH 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 앞서 반복실험의 경우와 같이 철도선로에서 차량운행 중 누유 등으로 오염된 현장도상자갈의 특성으로 인해 도상자갈 별로 자갈표면적 대비 과다 또는 저오염되어 초기 TPH 농도 편차가 커 자갈무게와 펜톤산화처리 후 잔류농도 사이에 상관관계( $R^2$ )는 0.17로 낮게 나타났다.

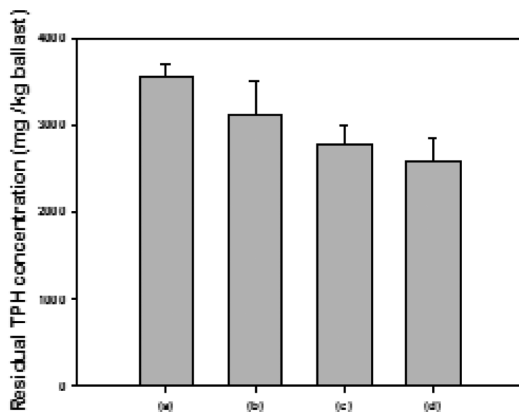
**2.2.2 현장적용 기초실험결과**

실험실 적용결과를 토대로 현장의 소규모오염 도상자갈을 처리하기 위해 펜톤산화기법을 현장철도선로에 적용하였다. 대상부지로 Fig. 6과 같이 잣은 차량 운행 및 정차가 이루어지고 있는 역사 내 선로를 선정하였으며, 현장실험은 도상자갈이 부설된 선로에 Fe염 수용액과  $H_2O_2$ 를 직접 살포하는 원위치 정화방식으로 진행하였다.

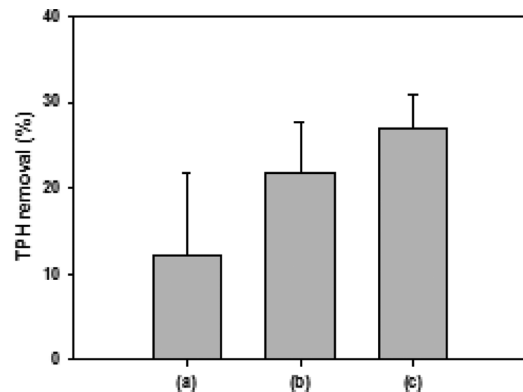
먼저 0.1mol Fe/L  $H_2O_2$  조건으로 2 L  $H_2O_2$ 를 콘크리트 침목 사이의 도상자갈에 주입하여 펜톤산화반응이 완료된 후 시료를 채취하여 잔류 TPH 농도를 분석하였다. 실제 현장에서는 자갈궤도의 배수특성으로 인해 도상자갈과  $H_2O_2$ 가 충분한 반응시간을 갖지 못해 Fig. 7 및 8과 같이 약 12%의 낮은 제거율을 보였다. 이에 펜톤산화 반응시간 확보를 위해 도상자갈을 굴착하여 침목 위에 위치한 후 회분식으로 오염자갈을 처리하였다. 그 결과, 도상자갈의 유류오염제거율이 약 2배 이상 향상되는 것으로 나타났다.  $H_2O_2$  사용량에 따른 비교에서는 2L 과산화수소 사용으로 1L에 비해 제거율이 약 5% 가량 증가하였으나 사용량 대비 개선효과는 크지 않은 것이 확인되었다. 현장에서 선로위 회분식 처리를 통해 제거율이 향상되었으나, 초기 TPH 농도대비 저감효과는 크지 않은 것으로 나타나 보다 효과적인 적용을 위해서는 굴착 후 별도의 펜톤산화 반응조를 활용한 산화처리가 필요한 것으로 판단된다.



**Fig. 6.** Railroad site to which in-situ Fenton oxidation was applied.



**Fig. 7.** Field application results for Fenton oxidation: residual TPH concentration (a) Initial railroad ballasts, (b) In-situ oxidation (0.2mol Fe/2L  $H_2O_2$ ), (c) Oxidation on sleeper (0.2mol Fe/1L  $H_2O_2$ ), (d) Oxidation on sleeper (0.2mol Fe/2L  $H_2O_2$ ).



**Fig. 8.** Field application results for Fenton oxidation: removal efficiency (a) In-situ oxidation of ballasts (0.2mol Fe/2L  $H_2O_2$ ), (b) Oxidation on sleeper (0.2mol Fe/1L  $H_2O_2$ ), (c) Oxidation on sleeper (0.2mol Fe/2L  $H_2O_2$ ).

### 3. 결 론

소규모로 발생하는 유류오염 도상자갈의 현장처리를 위해 펜톤산화기법을 활용하여 그 적용가능성을 살펴보았다. 먼저 실험실 조건에서 주요인자( $H_2O_2/Fe$ 염 비율, 처리횟수, 도상자갈의 중량)의 영향을 확인하였으며, 그 결과 도상자갈의 펜톤산화 반복처리로는 잔류 TPH 농도 저감 정도가 크지 않아 큰 효과가 없는 것으로 나타났으나  $H_2O_2$  1L 당 0.1mol Fe염 적용으로 도상자갈의 잔류 TPH 농도를 약 1,000mg/kg-ballast 수준으로 낮출 수 있었다. 또한, 현장에서 오염된 도상자갈의 특성으로 인해 자갈중량에 관계없이 자갈별 초기오염농도의 편차가 크기 때문에 펜톤산화 적용 후 잔류 TPH 농도에서 일정한 경향성을 확보하기는 다소 한계가 있었으나 1회 펜톤산화처리(94.7±3.9%)의 유류오염이 제거가능함을 확인하였다. 실제 선로상의 소규모 도상자갈 오염처리 실험에서는 자갈궤도의 배수특성으로 인해 도상자갈과  $H_2O_2$  간 충분한 접촉이 이루어지지 않아 산화반응에 의한 유류오염물질 분해에 한계가 있었다. 침목 위에서 자갈을 놓고 회분식 방식으로 펜톤산화 처리 시 TPH 농도 제거율을 약 2배 이상 향상이 가능하였으나, 30% 이하의 낮은 제거율을 보이고 있어 현장적용을 위해서는  $H_2O_2$ 와 오염도상자갈의 충분한 접촉시간을 확보할 수 있는 이동식 반응조를 활용한 연구가 추가적으로 필요한 것으로 판단된다.

### 후 기

본 논문은 한국철도기술연구원의 주요사업 및 한국철도공사의 연구용역 연구비 지원으로 수행되었습니다.

### References

- [1] I.W. Lee (2010) Improvement of dry-blasting efficiency for blast used as aggregate of paved track, *Journal of the Korean Society for Railway*, 13(1), pp.78-83.
- [2] J.Y. Lee, Y. Cho, T.S. Kwon, B.K. Kim (2013) Environment assessment for remediation technology of contaminated ballasts in Korean railroad site, *Proceedings of the EcoDesign*, pp. 117-118.
- [3] info.korail.com (Accessed 3 August 2015).
- [4] Y.W. Kang, K.Y. Hwang (2000) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, 34(10), pp. 2786-2790.
- [5] B.D. Lee, S. Nakai, M. Hosomi (2002) Application of Fenton oxidation to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(6), pp. 582-586.
- [6] E. Neyens, J. Baeyens (2003) A review of classic Fentons peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), pp. 33-50.
- [7] P. Schulte, A. Bayer, F. Kuhn, Th. Luy, et al. (1995)  $H_2O_2/O_3$ ,  $H_2O_2/UV$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  processes for the oxidation of hazardous wastes, *Ozone: Science & Engineering*, 17(2), pp. 119-134.
- [8] Ministry of Environment (2013) Korean Test Standard for Soil Contamination.
- [9] Korea Railroad Corporation (2011) Korea Railroad Corporation Standard : Ballast (KRCS A015 04)
- [10] W.G. Kuo (1992) Decolorizing dye wastewater with Fentons reagent, *Water Research*, 26(7), pp. 881-886.
- [11] A. Babuponnusami, K. Muthukumar (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1) pp. 557-572.

(Received 22 June 2015; Revised 21 August 2015; Accepted 30 September 2015)

**Tae-Soon Kwon** : klez@krri.re.kr

Railroad Safety Research Division, Korea Railroad Research Institute, 176, Cheoldo bangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi-do, 437-757, Korea

**Jae-Young Lee** : iyoung@krri.re.kr

Transportation Environmental Research Team, Korea Railroad Research Institute, 176, Cheoldo bangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi-do, 437-757, Korea

**Hee-Man Kim** : khm7821@korail.com

Environmental Management Department, Korea Railroad corporation, 240 Jungangno, Dong-gu, Daejeon 34618, Korea

**Woo-Sung Jung** : wsjung@krri.re.kr

Transportation Environmental Research Team, Korea Railroad Research Institute, 176, Cheoldo bangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi-do, 437-757, Korea

**Jong-Heun Kim** : 205725@korail.com

Environmental Management Department, Korea Railroad corporation, 240 Jungangno, Dong-gu, Daejeon 34618, Korea