

## 과산화수소를 이용한 현장원위치 화학적 산화법과 공기분사법(Air-sparging)을 연계한 디젤 오염 토양/지하수 동시 정화 실내 실험 연구

김남호 · 김인수 · 최애정 · 이민희\*  
부경대학교 환경해양대학 환경지질학과

## Study on the Combination of In-situ Chemical Oxidation Method by using Hydrogen Peroxide with the Air-sparging Method for Diesel Contaminated Soil and Groundwater

Namho Kim · Insu Kim · Aejung Choi · Minhee Lee\*  
*Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University*

### ABSTRACT

Laboratory scale experiments were performed to investigate the removal efficiency of the in-situ chemical oxidation method and the air-sparging method for diesel contaminated soil and groundwater. Two kinds of diesel contaminated soils (TPH concentration : 2,401 mg/kg and 9,551 mg/kg) and groundwater sampled at Busan railroad station were used for the experiments. For batch experiments of chemical oxidation by using 50% hydrogen peroxide solution, TPH concentration of soil decreased to 18% and 15% of initial TPH concentration. For continuous column experiments, more than 70% of initial TPH in soil was removed by using soil flushing with 20% hydrogen peroxide solution, suggesting that most of diesel in soil reacted with hydrogen peroxide and degraded into CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O gases. Batch experiment for the air-sparging method with artificially contaminated groundwater (TPH concentration : 810 mg/L) was performed to evaluate the removal efficiency of the air-sparging method and TPH concentration of groundwater decreased to lower than 5 mg/L (waste water discharge tolerance limit) within 72 hours of air-sparging. For box experiment with diesel contaminated real soil and groundwater, the removal efficiency of air-sparging was very low because of the residual diesel phase existed in soil medium, suggesting that the air-sparging method should be applied to remediate groundwater after the free phase of diesel in soil medium was removed. For the last time, the in-situ box experiment for a unit process mixed the chemical oxidation process with the air-sparging process was performed to remove diesel from soil and groundwater at a time. Soil flushing with 20% hydrogen peroxide solution was applied to diesel contaminated soils in box, and subsequently contaminated groundwater was purified by the air-sparging method. With 23 L of 20% hydrogen peroxide solution and 2,160 L of air-sparging, TPH concentration of soil decreased from 9,551 mg/kg to 390 mg/kg and TPH concentration of groundwater reduced to lower than 5 mg/L. Results suggested that the combination process of the in-situ hydrogen peroxide flushing and the air-sparging has a great possibility to simultaneously remediate fuel contaminated soil and groundwater.

**Key words :** Air sparging, Chemical oxidation, Diesel, Groundwater contamination, Hydrogen peroxide, TPH

### 요 약 문

현장비원위치(Ex-situ) 공법 적용이 불가능한 부지에서, 디젤로 오염된 오염 토양과 지하수를 동시에 복원하기 위하여 과산화수소를 이용한 현장원위치 화학적 산화법(chemical oxidation)과 공기분사법(air-sparging)을 연계한 복합 복원 공정의 정화 효율 규명을 위한 실내 실험을 실시하였다. TPH 농도가 2,401 mg/kg(A 토양)과 9,551 mg/kg(B 토양)인 두 종류의 현장 오염 토양을 대상으로 과산화수소용액을 이용한 화학적 산화법의 디젤 제거 효율 규명을 위

\*Corresponding author : heelee@pknu.ac.kr

원고접수일 : 2006. 6. 3    게재승인일 : 2006. 11. 6

질의 및 토의 : 2007. 2. 28 까지

한 배치(회분식) 실험 결과, 과산화수소 50% 용액에 의해 토양 초기 TPH 농도의 18%와 15%까지 감소하였다. 과산화수소 용액 20%를 이용한 칼럼 세정 실험 결과, 세정에 의해서 A 토양과 B 토양의 경우 각각 초기 TPH 양의 78%와 72%가 제거되었다. 칼럼 실험에서 과산화수소의 산화반응에 의해 완전 분해되어 무기가스상(주로 CO<sub>2</sub> 과 H<sub>2</sub>O)으로 제거된 양까지 고려한다면, 과산화수소용액이 오염 토양과 접촉하면서 충분한 산화과정을 거쳐 대부분의 유류가 토양으로부터 제거되었음을 알 수 있었다. 공기분사법을 이용한 디젤 오염 지하수 정화 실험의 경우, TPH 농도가 820 mg/L인 고농도의 인공 지하수 경우에도 공기분사 72시간 이내에 폐수배출허용기준인 5 mg/L 보다 낮아져, 디젤 제거 효율이 매우 높은 것으로 나타났다. 다만, 오염 토양 내 다량의 디젤 자유상이 존재하는 경우 토양으로부터 지하수로의 지속적인 자유상 디젤의 질량 이동에 의하여, 공기분사법의 지하수 정화 효율은 매우 낮았다. 마지막으로, 과산화수소를 이용한 현장원위치 화학적 산화법과 공기분사법을 연계한 복합 공정의 디젤 정화 효율을 규명하는 박스 실험을 실시하였다. 토양 내 자유상 디젤을 먼저 제거하기 위해 과산화수소 용액을 이용한 토양세정법을 실시한 후, 토양 내 TPH가 제거 되는 정도에 따라 후차적으로 공기분사법을 적용함으로써 토양 및 지하수로부터 디젤을 효과적으로 제거할 수 있었다. 20% 과산화수소 용액의 23 L 세정과 2,160 L의 공기분사에 의해 토양의 TPH 농도는 9,551 mg/kg에서 390 mg/kg으로 낮아졌으며, 오염 지하수의 TPH 농도도 5 mg/L 이하로 낮출 수 있었다. 본 실험들에서 얻어진 결과를 바탕으로 실제 현장에서 대단위 공정을 운영하는데 필요한 복원 공정의 최적 조건들을 도출해 낼 수 있으리라 판단되며, 유류로 오염된 토양 뿐 아니라 오염 지하수까지 동시에 정화할 수 있는 복합 공정 개발을 위한 중요한 기술 자료로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

**주제어 :** 과산화수소, 화학적 산화법, 공기분사법, 디젤오염, 토양 복원, 지하수 정화

## 1. 서 론

현대사회는 산업의 고도화, 다양화에 의해 많은 종류의 화학물질들이 생성, 소비, 배출됨으로써 각각의 오염물에 대한 종합적이고 체계적인 통제 및 관리와 처리가 요구된다. 지하에 유입된 오염물이 비포화대를 거쳐서 포화대로 확산되어 궁극적으로는 식수원을 포함한 지하 심부의 오염을 초래할 수 있으며, 이미 오염된 지하 매질은 복구하기가 매우 어려워 심각한 환경문제를 일으킬 수 있음에도 불구하고 국내 오염토양 및 지하수에 대한 관리와 복원은 매우 초보적인 단계에 머물러있다(환경부, 1997; 한정상, 1998; 한국지하수토양환경학회, 1999; 환경부, 2001). 전 세계적으로 유류는 토양을 오염시키는 주요 오염원으로 알려져 있으며, 최근 미국에서는 현재 약 150,000개의 저장탱크에서 기름이 유출되어 주변 토양 및 지하수 복원이 필요한 것으로 보고되고 있다(EPA, 2006). 우리나라는 꾸준한 유류의 소비증가로 석유 소비량이 1990년대 중반 이미 세계 6위 수준에 이르렀으며, 2006년 기준으로 국내에 약 11,800여개의 주유소가 산재하고 있고, 총 지하 유류 저장 탱크 중 누유가 예상되는 탱크 수가 약 5,000여개로 추정되는 유류에 의한 지하수 오염 가능성이 매우 높은 국가이다(한국석유공사, 2005; 한국주유소협회, 2006). 최근에는 유류를 보관하고 있는 주유소와 유류 및 유해화학 물질을 저장하고 있는 지하저장탱크에서 유해 오염물질의 누출로 인한 여러 지역의 토양 및 지하수오염이 발견되면서 오염부지에 대한 종합적인 현황 파악과 정화 기술의

개발이 환경 분야의 중요한 과제로 부각되고 있다(한국지하수토양환경학회, 2002; 부산철도차량관리단, 2006; 부산 지역환경기술센터, 2006). 유류의 대부분은 물에 잘 용해되지 않는 소수성을 나타내어 일단 토양에 유출되면 토양과 강한 흡착을 이루거나 공극 내에 NAPLs(Non-Aqueous Phase Liquids)로 남아 오랜 기간 잔류하면서 주변 지하수를 오염시키고, 특히 벤젠과 같은 발암성 물질도 포함하는 독성을 가지고 있어서 적절한 방법을 통해 반드시 처리되어야 한다(Pankow and Cherry, 1996). 유류 중에서 디젤은 국내 유류오염 부지에서 쉽게 발견되는 주 오염원으로, 휘발성이 비교적 낮고 토양 중에서 오랫동안 잔류하는 물질로서 농작물의 생육을 저해하고 사람의 건강에 악영향을 미치는 총 탄소수가 약 8-20에 해당되는 유종으로 현재 토양환경보전법에 의해 토양오염대책기준을 TPH 농도 5,000 mg/kg으로 규정하고 있다(환경부, 2006).

유류로 오염된 토양 및 지하수 정화기술은 처리방법에 따라 크게 물리·화학적 방법과 생물학적 방법으로 나눌 수 있으며, 처리하는 위치에 따라 현장원위치(In-situ) 또는 현장비원위치(Ex-situ) 방법으로 나눌 수 있다(한국지하수토양환경학회, 2003). 현장비원위치 방법은 처리 공정 관리가 용이하고 처리효과를 눈으로 확인할 수 있어 정화의 효율성을 확보할 수 있으나, 비용이 과다하고 특히 오염물이 기존 구조물 하부에 존재하는 경우 정화에 한계가 있다. 대표적인 현장원위치 방법은 전통적인 채수주입법(pump and treat method)을 이용하여 오염토양의 훼손을 최소화하면서 오염 토양과 지하수를 동시에 정화하는 방

법으로 현장에 적용되는 현장비원위치 방법보다 친환경적이고 비용이 적게 소요되지만 복원기간이 길고 복원 공정의 관리가 어렵다는 단점이 있다. 최근 국내에서는 유류 오염 토양을 복원하기 위한 여러 가지 현장비원위치 복원방법이 매우 활발하게 연구/개발되고 있으나(최진호외, 1997; 지원현외, 2001; 한국지하수토양환경학회, 2002; 최창석외, 2003), 현장비원위치 복원 방법에 대한 연구는 상대적으로 미약한 형편이다(최상일외, 1996; 염익태 · 안규홍, 1997; 장순웅외, 2004; 구정완 · 고석오, 2005; Lee et al., 2005).

본 연구의 목적은 오염 부지 특성상 오염 토양 굴착이 어렵고 오염 지하수 정화를 위한 대규모 트렌치나 집수시설을 설치하기가 어려운 지역을 복원하기위해 현장비원위치 방법을 적용하는 경우, 유류로 오염된 토양 및 지하수를 동시에 정화할 수 있는 복원 공법의 효율을 실내 실험을 통하여 검증하는 것이며, 특히 과산화수소를 이용한 화학적 산화법과 공기분사법을 연계하여 오염 토양 및 지하수를 동시에 정화하는 복원 방법의 정화 효율을 규명하고자 하였다. 과산화수소를 이용한 유류 오염 토양 복원 공정의 장점은 상온에서도 유기화합물질을 산화시킬 수 있고, 복원 속도가 무척 빠르다는 것이며, 첨가한 산화제에 의한 2차 오염이 거의 없다는 것이다(최진호, 1997; EPA, 1998). 공기분사법은 휘발성 유기오염물 제거 효과가 높으며, 설치 및 운전비용이 적고, 기존의 현장비원위치법에서 사용한 관정을 그대로 이용할 수 있는 장점이 있다(EPA, 1992; Marley et al., 1992; Johnson et al., 1993). 유류 오염 토양을 대상으로 한 과산화수소를 이용한 현장비원위치 화학적 산화법에 대한 연구는 국내외에서 일부 수행되어 왔으나 대부분 실험실 규모의 연구이었으며, 특히 오염 토양과 지하수를 동시에 정화하기 위한 화학적 산화법과 공기분사법의 복합 공정은 거의 이루어진바 없다(지원현외, 2001; 최창석외, 2003; 부산철도차량관리단, 2006).

## 2. 실험 방법

과산화수소를 이용한 현장비원위치 화학적 산화법과 공기분사법을 이용하여 디젤로 오염된 토양 및 지하수를 정화하는 복원 공정의 유류 제거 효율을 규명하기 위하여 회분식, 칼럼 및 박스 실험을 실시하였다. 본 실험에 사용된 디젤 오염 토양 및 지하수를 채취한 오염 부지는 부산철도역 남측 유류 저장 탱크가 위치하였던 부지에서 약 2 m<sup>2</sup> 면적을 2 m 정도 깊이까지 채굴하여 디젤로 오염되어 있는 토양을 깊이 약 0.5 m와 1.0 m에서 각각 채취하였으며, 지하수는 지표면하 2.0 m 깊이에서 채수하여 본 실험

험에 이용하였다. Gas Chromatography(GC/FID: Agilent 6890)를 이용하여 토양공정시험법에 의해 오염 토양 및 지하수의 TPH 농도를 분석한 결과, 주오염원은 디젤이었으며, 토양의 TPH 농도는 각각 2,401 mg/kg(A 토양)와 9,551 mg/kg(B 토양)이고, 지하수의 TPH 농도는 187 mg/L이었다.

### 2.1. 과산화수소를 이용한 화학적 산화법의 디젤 오염 토양 정화 효율 실험

과산화수소를 이용한 화학적 산화법은 토양 내 유기오염물을 강산화제인 과산화수소를 이용하여 분자량이 적은 물질로 분해하거나 무기질(이산화탄소와 물)로 완전 분해하여 제거하는 방법으로(EPA, 1998), 부산역사 오염 토양을 대상으로 화학적 산화에 의한 토양의 TPH 제거율을 규명하는 회분식, 칼럼 및 박스실험을 실시하였다.

#### 2.1.1. 과산화수소 용액을 이용한 디젤 오염 토양 정화 회분식 실험

초기 오염 토양의 TPH 농도가 2,401 mg/kg와 9,551 mg/kg인 두 종류의 토양을 각각 500 mL 플라스크에 30 g씩 담은 다음, 탈이온수와 50% (w.t.) 과산화수소 용액(Yakuri Pure Chemicals Co. 회사 제품)을 이용하여 제조한 0%, 1%, 5%, 10%, 20%, 50% 과산화수소 용액을 농도별로 30 mL씩 주입하여 과산화수소에 의한 유기물 분해 산화반응을 유도하였다. 과산화수소 용액 첨가 후, 화학반응에 의해 발생된 기포를 제거하면서 2시간 정치시킨 후, 플라스크 내 수용액과 토양을 분리하였다. 분리된 토양을 속실텐용 여과필터(Thimble filter)를 사용하여 토양 수분을 제거한 후, 디클로로메탄(dichloromethane) 10 mL로 토양 내 유류성분을 용매 추출하였다. 추출한 디클로로메탄 용매를 자연 건조 시킨 뒤 남은 유류를 디클로로메탄 2 mL 용액으로 다시 희석하여 GC/FID로 분석함으로써 토양 내 남아있는 TPH 양을 측정하였다.

#### 2.1.2. 과산화수소 용액을 이용한 디젤 오염 토양 정화 연속 칼럼 실험

과산화수소 20% 용액을 이용하여, TPH 농도가 다른 2 종류의 디젤 오염 토양(2,401 mg/kg와 9,551 mg/kg)을 대상으로 토양 세정 칼럼 실험을 실시하였다. 직경 5 cm, 길이 15 cm 크기의 유리 칼럼(Kimbel Kontes 회사 제품) 상하부에 각각 약 2.5 cm 높이로 조립사(직경 4-5 mm: 주문진 표준사)를 충전한 후, 칼럼 중앙에 10 cm 높이로 디젤 오염 토양을 충전하였다. 칼럼 하부로부터 5



Fig. 1. Column experiment for soil washing with 20% hydrogen peroxide solution.

mL/min의 속도로 2 공극체적(오염 토양 칼럼의 공극체적은 약 60 mL) 정도를 탈이온수로 세정한 후, 과산화수소 20% 용액을 이용하여 세정하였으며, 과산화수소 용액 세정 후 다시 탈이온수로 2 공극체적 만큼 세정을 실시하였다. 일정 시간 간격으로 칼럼 상부에서 유출수를 채수하였으며, 채수한 시료 20 mL와 hexan(n-hexane) 20 mL를 혼합하여 채수 시료 내에 존재하는 TPH를 hexan으로 추출한 후, 추출한 hexan을 20 mL 용기에 옮겨 담았다. 20 mL 용기를 자연 건조시킨 후, 용기 내 잔류한 유류를 디클로로메탄 2 mL에 녹인 다음 GC/FID로 분석하여 채수액의 TPH 농도를 측정하였다. Fig. 1은 과산화수소 20% 용액을 이용하여 세정한 칼럼을 나타낸다.

## 2.2. 공기분사법의 디젤 오염 지하수 정화 효율 실험

오염 부지의 토양 내 존재하는 유류에 의하여 주변 지하수가 오염되어 있는 경우, 현장원위치법을 적용하여 토양의 유류는 물론 오염 지하수까지 동시에 처리하는 것이 적절하다고 판단되었으며, 실제로 부산철도역 오염 부지의 일부는 토양과 지하수의 TPH 농도가 모두 높은 것으로 나타났다. 따라서, 오염된 지하수를 공기분사법으로 제거하는 공정의 정화 효율을 규명하기 위하여 디젤로 오염된 오염 지하수를 공기분사법으로 정화하는 회분식 및 박스 실험을 실시하였다. 분사하는 공기 주입량을 달리하여 오염 지하

수로부터 분사 시간에 따라 제거되는 디젤량을 측정하는 회분식 실험을 실시하였으며, 인공 Ottawa sand 층에서 디젤로 오염된 지하수를 공기분사법에 의해 정화하는 박스 실험을 실시하였다. 마지막으로 디젤 자유상이 존재하는 실제 오염 토양을 이용하여 박스 실험을 반복 실시하였다.

### 2.2.1. 공기분사법을 이용한 디젤 오염 지하수 정화 회분식 실험

먼저 인위적으로 디젤로 오염시킨 인공지하수를 대상으로 공기 주입 속도를 달리하여 공기분사법을 실시하여, 분사 시간에 따라 오염 지하수의 디젤 농도를 측정하는 회분식 실험을 실시하였다. 탈이온수 1,500 mL에 디젤 200 mL를 첨가한 플라스크를 밀봉하여 20분간 자석 교반하여 24시간 정치시킨 후, 수용액상을 디젤 오염 인공 지하수로 사용하였으며, 인공 지하수의 TPH 농도는 820 mg/L이었다. 인공 오염 지하수를 공기분사장치가 설치된 500 mL 플라스크 3개에 각각 350 mL씩 채운 후, 제로에어 탱크-공기유량계-분사기순으로 연결된 공기분사 장치를 플라스크에 연결하여 공기분사량을 10 mL/min, 50 mL/min, 500 mL/min으로 각각 달리하면서 24시간 동안 공기분사를 실시하였다. 공기분사를 실시한 후, 5분, 10분, 30분, 1시간, 2시간, 12시간, 24시간 간격으로 플라스크로부터 2 mL 용액을 채취하여 디클로로메탄으로 1:1 용매 추출한 후, GC/FID로 분석하여 시간에 따른 수용액 내 TPH 농도를 분석하였다.

### 2.2.2. Ottawa sand를 이용한 공기분사법의 디젤 오염 지하수 정화 박스 실험

면적 100 cm<sup>2</sup>(10 cm×10 cm), 높이 20 cm되는 아크릴 박스 내부에 실리콘 튜브와 연결된 공기분사기를 설치한 직경 1 cm PVC 파이프를 설치한 후, 중립질 Ottawa sand(US Silica Co. 제품: 직경 0.250-0.125 mm)를 이용하여 박스 높이 15 cm까지 충전하였다. PVC 파이프를 통하여 회분식 실험에 사용하였던 인공 오염 지하수(TPH 농도 820 mg/L)를 박스 높이 15 cm까지 천천히 주입하여 포화시켰으며 공기탱크-공기유량계-분사기순으로 연결된 공기분사기를 이용하여 박스 내 공기분사법을 실시하였다(Fig. 2a). 공기주입량을 각각 500 mL/min, 250 mL/min으로 각기 달리 공기를 분사한 후 10분, 30분, 1시간, 2시간, 12시간, 24시간, 72시간 간격으로 주입점에 주사기를 이용하여 지하수를 2 mL씩 채취한 뒤, 채취 시료를 디클로로메탄으로 1:1 용매 추출하여 GC/FID로 디젤 농도를 분석하였다.

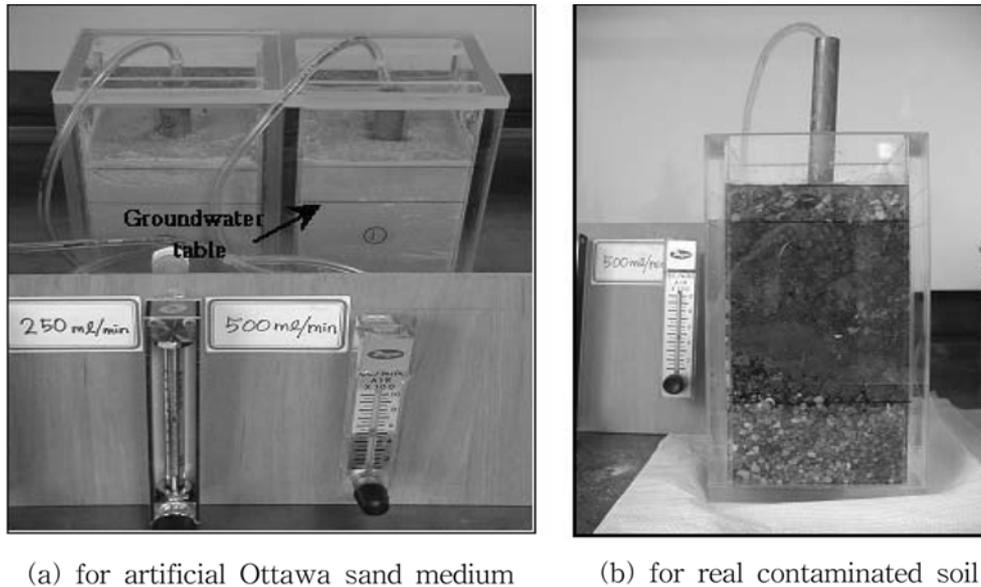


Fig. 2. Box experiment for air-sparging with different sparging rate (250 mL/min and 500 mL/min).

### 2.2.3. 실제 오염 토양 및 지하수를 이용한 공기분사법의 디젤 오염 지하수 정화 박스 실험

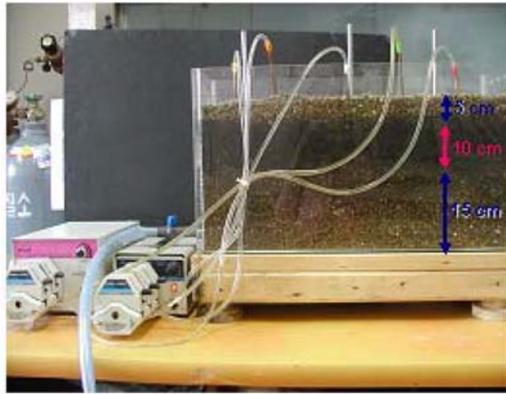
실제 오염 토양과 공존하는 오염 지하수에 대하여 공기 분사법의 디젤 정화 효율을 규명하는 박스 실험을 실시하였다. Ottawa sand를 이용한 박스 실험에서 사용하였던 박스를 이용하였으며, 박스 하부 5 cm 높이까지 조립사로 충전시키고 실제 오염 토양(TPH 농도 9,551 mg/kg)을 10 cm 높이로 충전한 후, 오염 토양 상부에 2 cm 높이로 다시 조립사로 충전하였다. 직경이 1 cm인 PVC 파이프를 이용하여 박스 내 주입정을 설치하였고 주입정 내부에 공기분사장치를 설치하였다(Fig. 2b). 주입정을 통하여 준비된 실제 디젤 오염 지하수(평균 TPH 농도 187 mg/L)를 천천히 주입하여 높이 15 cm까지 포화시켰으며 공기탱크-공기유량계-스파저튜브를 연결하여 박스 내 공기분사법을 적용하였다. 공기주입량을 500 mL/min으로 24시간 분사하였으며, 10분, 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간, 24시간 간격으로 주사기를 이용하여 지하수 2 mL를 채취한 뒤, 채취 시료를 디클로로메탄으로 1:1 용매 추출하여 GC/FID로 TPH 농도를 분석하였다.

### 2.3. 과산화수소를 이용한 화학적 산화법과 공기분사법을 연계한 현장원위치 디젤 오염 토양/지하수 동시 정화 효율 박스 실험

과산화수소 용액을 이용한 현장원위치 토양세정법을 적용하여 토양 내 존재하는 자유상 디젤 및 공극 내 잔류하는 디젤을 먼저 제거한 후, 오염 지하수를 공기분사법

을 이용하여 정화하는 현장원위치 동시 정화 박스 실험을 실시하였다.

가로 65 cm, 세로 20 cm, 높이 35 cm인 직사각형 유리 박스를 이용하여 박스 하부에서부터 15 cm 두께를 조립사로 충전하였으며, 조립사층 위에 10 cm 높이로 현장 오염 토양(TPH 농도 9,551 mg/kg)을 충전한 후, 오염 토양층 위에 2 cm 두께로 조립사를 다시 충전하였다. 박스에 5개의 강철스테인레스 튜브를 지하수면 위까지 설치하여 과산화수소 주입정(직경 0.5 cm)으로 사용하였고, 공기분사장치를 넣은 3개의 강철스테인레스 튜브(직경 1 cm)는 공기분사용으로 이용하여 지하수면 아래로 설치하였다(Fig. 3). 박스 내 지하수면을 만들기 위해 오염 현장에서 채수한 오염 지하수(TPH 농도 187 mg/L)로 천천히 포화시킨 후, 박스 측면 하부에 설치된 배수구를 통해 오염 토양층 경계로부터 5 cm 깊이에 지하수면이 유지되도록 지하수를 박스로부터 배출시켰다. 20% 과산화수소 용액을 약 4 mL/min 속도로 주입하였고, 박스 측면 하부의 배수구를 이용하여 배출수를 채수하였다. 채수된 배출액은 디클로로메탄으로 용매 추출하여 GC/FID로 분석함으로써 배출수의 TPH농도를 측정하였다. 과산화수소 용액 주입이 끝난 후 3개의 공기주입 튜브를 이용하여 각각 100 mL/min(총 300 mL/min)으로 공기분사를 실시하였으며, 스테인레스 비늘이 부착된 유리주사기를 이용하여 시간별로 박스 내 지하수를 채취하여, 디클로로메탄으로 용매 추출하여 GC/FID로 분석함으로써 지하수의 TPH 농도 변화를 측정하였다.



(a) Soil flushing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution



(b) Air-sparging system

Fig. 3. Box experiment of the unit process mixed In-situ chemical oxidation with air-sparging for diesel contaminated soil and groundwater.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 과산화수소를 이용한 화학적 산화법의 디젤 오염 토양 정화 효율 실험 결과

##### 3.1.1. 과산화수소 용액을 이용한 디젤 오염 토양 정화 회분식 실험

TPH 농도가 서로 다른 두 종류의 오염 토양을 대상으로, 과산화수소 용액을 이용한 디젤 분해 회분식 실험을 실시하였으며, 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 첨가된 용액의 과산화수소 농도가 증가함에 따라, 두 토양 모두에서 디젤 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. TPH 농도가 서로 다른 두 토양의 경우, 입자의 크기와 유기물 함량차이 등에 의한 토양 불균질성에 의해 과산화수소 용액에 의한 제거효율은 다르게 나타났으나, 과산화수소 50% 용액에 의해 각각 초기 농도의 18%와 15%까지 감소함으로써, 두 토양 모두에 대하여 과산화수소를 이용한 화학적 산화법의 디젤 분해효과가 매우 높은 것으로 나타

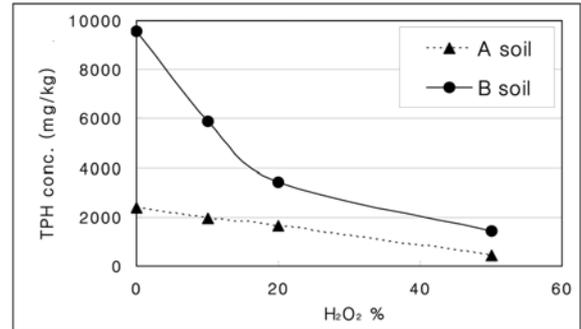


Fig. 4. Results of batch experiments with hydrogen peroxide solution for A soil (TPH concentration: 2,401 mg/kg) and B soil (TPH concentration: 9,551 mg/kg).

났다. 과산화수소에 의한 오염 토양의 디젤 분해과정에서 다량의 기포와 스크물질이 발생하였으며, 스크물질은 과산화수소의 산화반응에 의해 형성된 디젤 분해 산물, 토양 내 점토 성분, 가스, 탈이온수의 혼합물로 판단되었다.

##### 3.1.2. 과산화수소 용액을 이용한 디젤 오염 토양 정화 연속 칼럼 실험

TPH 농도가 2,401 mg/kg(A 토양)과 9,551 mg/kg(B 토양)인 오염 토양을 대상으로 20% 과산화수소 용액으로 세정을 한 칼럼 실험의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 과산화수소 용액을 주입한 후 시간이 경과하면서 산화반응으로부터 생성된 기포와 스크물질들이 칼럼 상부로 이동되면서, 유출액의 TPH 농도가 높아지는 현상을 나타내었는데, A 토양의 경우 유출액의 최대 TPH 농도는 약 110 mg/L 정도를 나타내었고, 약 12 공극체적 세정 이후에는 1 mg/L 이하로 낮아져 총 150 mg의 TPH가 제거되었으며, 이것은 오염 토양에 존재하는 초기 TPH 양(약 192 mg)의 78%가 제거됨을 의미한다. 과산화수소 용액 세정 후 증류수로 세정하는 경우 배출액의 TPH 농도는 0.5 mg/L을 나타내어 폐수처리기준농도보다 훨씬 낮은 것으로 나타나 과산화수소 용액에 의한 토양세정법이 오염 토양 정화에 효과가 있을 것으로 판단되었다.

오염 토양 B를 이용한 칼럼의 경우 20% 과산화수소 용액을 주입한 후, 시간이 경과함에 따라 칼럼 상부에 다량의 기포가 발생하였으며, 유출액의 TPH 농도는 증가하여 최고 500 mg/L를 나타내었으나 약 18 공극체적 세정 이후에는 10 mg/L 이하로 감소하였다. 과산화수소 용액의 토양 세정에 의해 제거된 TPH 양은 약 412 mg으로 오염 토양 내 존재하던 TPH양 (약 572 mg)의 약 72%가 토양 세정에 의해 제거된 것으로 판단되었으며, 과산화수소의 산화 반응에 의해 완전 분해되어 무기

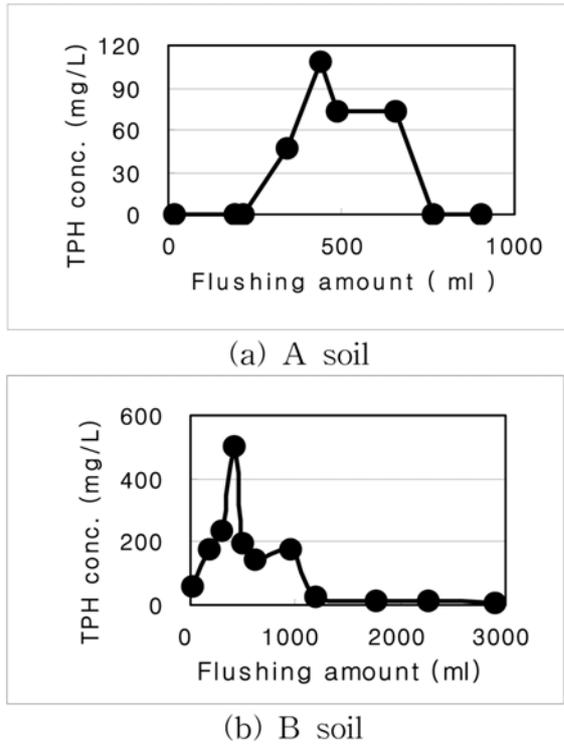


Fig. 5. Results of column experiment with hydrogen peroxide solution for A soil (TPH concentration: 2,401 mg/kg) and B soil (TPH concentration: 9,551 mg/kg).

가스상(CO<sub>2</sub>과 H<sub>2</sub>O)으로 제거된 양까지 고려한다면, TPH 농도가 매우 높은 오염토양에 대해서도 과산화수소 용액의 토양세정법은 디젤 제거 효과가 높은 것으로 나타났다.

3.2. 공기분사법의 디젤 오염 지하수 정화 효율 실험

3.2.1. 공기분사법을 이용한 디젤 오염 지하수 회분식 실험

공기분사법을 이용한 디젤오염 지하수 정화 회분식 실험 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 분사시간이 증가함에 따라 지하수의 디젤 농도가 감소하는 경향을 나타내었으나, 공기 주입량이 적은 경우에 큰 제거 효율을 나타내지 못하였다. 공기 주입량이 500 mL/min인 경우, 10분 이내에 지하수내 디젤량은 초기 TPH 농도의 20%까지 감소하였다. 공기분사 1시간 이후에는 초기 농도의 5%까지 감소하여 매우 높은 제거율을 나타내었으나, 소량의 디젤성분이 지하수에 남아있는 것으로 나타났으며, 이러한 원인은 디젤성분 중에서 휘발성이 적은 물질들이 지하수에 지속적으로 남아있기 때문으로 판단되었다. 그러나, 공기분사 시간을 24시간 이상 실시한 경우 지하수의 디젤농도는 적용한 공기유입량에 관계없이 모두 폐수배출기준인 5

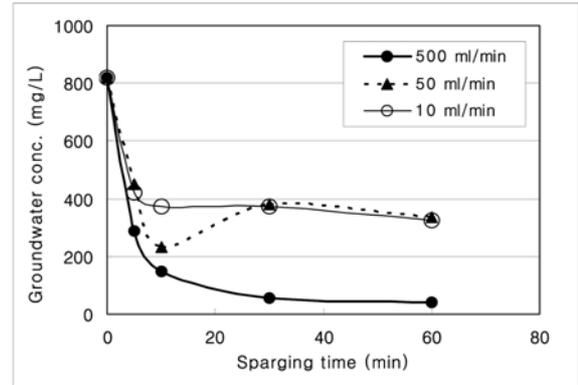


Fig. 6. Results of air-sparging batch experiment for artificially contaminated groundwater.

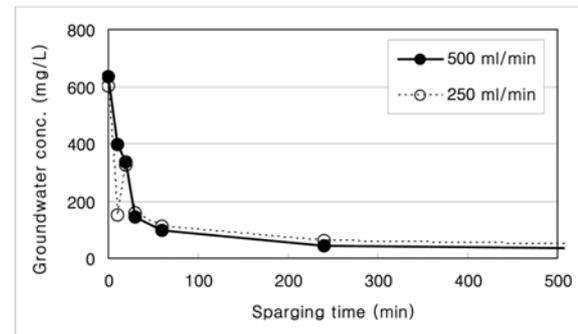


Fig. 7. Results of air-sparging box experiment for artificially contaminated groundwater and Ottawa sand medium.

mL/L 이하로 낮아져, 공기분사 시간을 연장하는 경우 낮은 공기 유입량으로도 고농도의 디젤로 오염된 지하수 정화도 가능할 것으로 나타났다. 공기분사법을 현장에 적용하는 경우, 현장 오염부지 특성과 경제성을 고려하여 공기유입량과 공기분사 시간을 적절히 조정한다면 높은 제거 효율을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2.2. Ottawa sand를 이용한 공기분사법의 디젤 오염 지하수 정화 박스 실험

공기분사 시간이 증가함에 따라 Ottawa sand 매질 내 존재하는 지하수의 디젤 농도는 감소하였으나, 감소하는 경향이 토양 매체가 없는 지하수만을 대상으로 실시한 실험 결과보다 완만하여 1시간 분사한 후에도 지하수의 디젤 농도는 높게 유지되는 것으로 나타났다(Fig. 7). 약 24시간 공기분사 후 지하수의 TPH 농도는 10 mg/L 이하로 낮아졌으며, 72시간 후에는 폐수배출기준인 5 mg/L 이하로 낮아졌다. Fig. 8은 공기주입량을 250 mL/min으로 공기분사한 박스실험에서 초기 지하수의 TPH 농도 GC 분석 peak와 공기분사 120분 후 peak를 보여주는 것

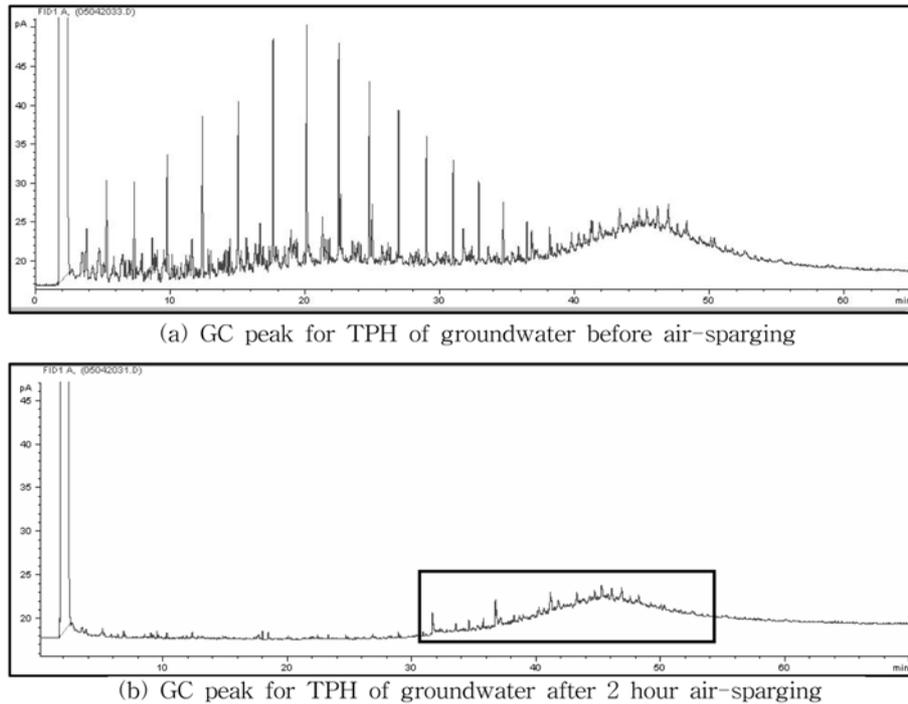


Fig. 8. GC peaks for TPH in artificially contaminated groundwater before and after air-sparging.

으로, 120분 공기분사 후에는 분자 내 탄소수가 적은 대부분의 휘발성물질은 제거되었으나, 탄소수가 많은 저휘발성 물질들의 일부가 아직 지하수 내 잔류하고 있음을 알 수 있었다.

3.2.3. 실제 오염 토양 및 지하수를 이용한 공기분사법의 디젤 오염 지하수 정화 박스 실험

실제 오염 토양을 대상으로 하여 박스 실험을 실시한 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 실험 결과 공기분사 시간에 따른 지하수 내 디젤 농도 감소 경향은 Ottawa sand를 이용한 인공 토양 박스 실험 결과와는 다른 양상을 나타내었다. 오염 토양 매질 내 존재하는 오염 지하수를 공기 분사시켜도 지하수의 디젤 농도는 분명한 감소 경향을 나타내지 않으며, 24시간의 공기분사 후에도 100-200 mg/L의 높은 TPH 농도를 유지하였다. 이러한 결과는 공기분사에 의해 디젤 오염 지하수가 정화됨에도 불구하고 오염된 토양 내에 존재하는 자유상 디젤이 지속적으로 지하수를 오염시킴으로써 지하수 정화 효과를 나타내지 못하기 때문이며, 따라서 고농도의 디젤로 오염되어 있는 토양 매체의 경우 토양 공극 내에 존재하는 자유상의 오염물을 먼저 제거하지 않는 경우 공기분사법만으로 오염 토양과 지하수를 정화하는 것은 불가능할 것으로 판단되었다. 먼저 토양 내 자유상 디젤을 먼저 제거한 후 오염된 지하수를

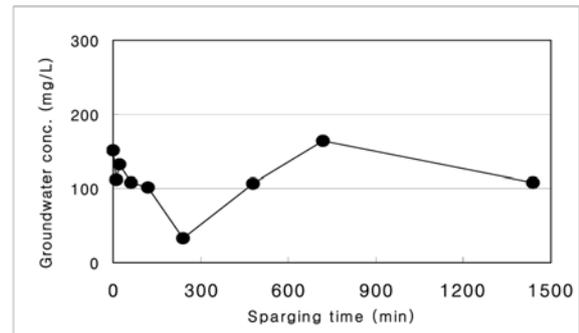


Fig. 9. Result of air-sparging box experiment for real contaminated soil and groundwater.

공기분사법으로 제거하는 공정의 적용이 오염 토양과 지하수를 효과적으로 정화 할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.3. 과산화수소를 이용한 화학적 산화법과 공기분사법을 연계한 현장원위치 디젤 오염 토양/지하수 동시 정화 효율 박스 실험

현장 오염 토양을 대상으로 과산화수소를 이용한 화학적 산화법과 공기분사법을 함께 적용하는 박스 실험을 하였다. 20% 과산화수소용액을 4 mL/min 속도로 주입하여 세정실험을 실시하였으며, 총 공기분사량은 300 mL/min 이었다. 박스 실험 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 현장에서 채수한 오염된 지하수(TPH 농도 187 mg/L)를 이용하

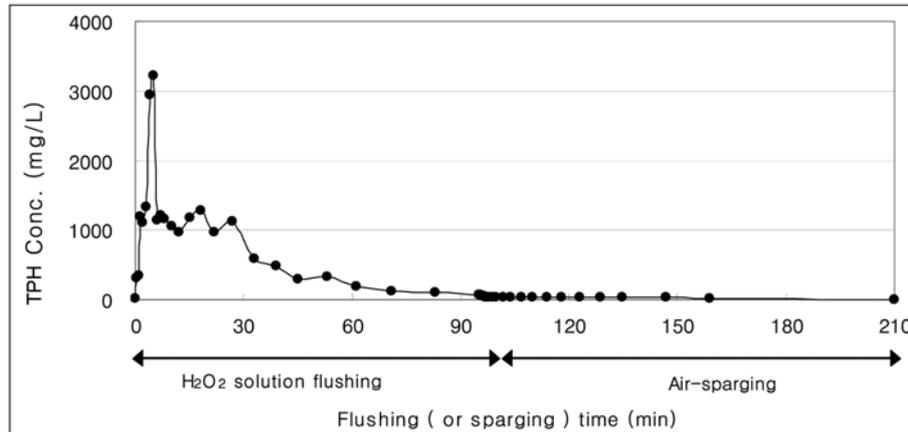


Fig. 10. Result of the box experiment of the unit process mixed In-situ chemical oxidation with air-sparging for diesel contaminated soil and groundwater.

여 지하수 수위를 설정하였다. 초기 TPH 농도가 9,551 mg/kg인 현장 토양을 20% 과산화수소 용액으로 세정을 실시한 결과, 주입 시간이 경과할수록 박스 상부에 다량의 기포와 스컴이 발생하면서 산화반응이 진행되었다. 박스로부터의 유출수 TPH 농도는 최고 약 3,219 mg/L까지 상승하였으나, 약 23 L(약 95시간)의 과산화수소 용액 세정 이후에는 약 20 mg/L 이하로 감소하였다.

과산화수소 용액 주입이 끝난 후에는 오염 지하수 복원을 위한 공기분사법을 박스에 적용하였다. 공기분사 시간이 증가함에 따라 토양 매체 내 존재하는 지하수의 디젤 농도는 감소하였으며, 총 120시간 동안 2,160 L의 공기를 이용하여 공기분사를 실시한 결과 약 5 mg/L까지 TPH가 제거되었다. 박스 실험이 끝난 후 토양을 채취하여 TPH 농도를 분석한 결과 390 mg/kg을 나타내어, 토양 오염우려기준인 2,000 mg/kg보다 낮았으며, 지하수의 TPH 농도도 폐수배출기준인 5 mg/L보다 낮게 나타나, 과산화수소를 이용한 화학적 산화법과 공기분사법을 연계하여 적용한 복원 공정에 의해 고농도의 디젤로 오염된 오염 토양 및 지하수를 동시에 효과적으로 복원할 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 과산화수소 용액을 이용하여 디젤 오염 토양을 복원하는 회분식 및 칼럼 실험 결과, 20% 과산화수소 용액을 이용한 토양세정에 의해 TPH 농도가 2,401 mg/kg과 9,551 mg/kg인 고농도의 디젤로 오염된 토양을 효과적으로 복원할 수 있었다.

2. 공기분사량을 250 mL/min과 500 mL/min으로 설정한 공기분사법을 적용하여 고농도의 디젤 오염 지하수 (TPH 농도 820 mg/L)를 효과적으로 제거할 수 있었다. 다만, 토양 내 다량의 디젤 자유상이 존재하는 오염 토양을 먼저 복원하지 않은 상태에서 공기분사법을 적용한 경우 오염 지하수의 TPH 농도는 크게 감소하지 않는 것으로 나타나, 공기분사법으로 오염 지하수를 정화하는 경우에는 먼저 토양 내 존재하는 디젤 자유상을 제거하여야만 정화 효율이 높을 것으로 판단되었다.

3. 과산화수소를 이용한 화학적 산화법과 공기분사법을 연계한 복원 공정으로 디젤로 오염된 토양과 지하수를 동시에 정화하는 박스 실험을 실시한 결과, 고농도의 디젤로 오염된 토양과 지하수의 경우에도 복합 공정의 디젤 제거 효율은 매우 높은 것으로 나타났으며, 오염 토양과 지하수를 동시에 처리할 수 있는 것으로 나타나 향후 고농도의 디젤로 오염된 오염부지 복원에 효과적으로 이용할 수 있음을 실내 실험을 통하여 검증하였다.

4. 본 연구는 실험실 규모의 실내 실험들로 이루어져 있어서, 현장에서 본 연계 공정을 적용하는 경우 주입정 및 추출정의 배치 및 운전 방법 등의 세부 공정 설계는 현장 오염 부지 특성을 고려한 파일럿 규모 이상의 현장 실증 실험을 통하여 이루어져야 할 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 부경대학교 2005년 기성회 연구비로 지원되었음. 논문을 세심하게 검토하여 주신 익명의 심사자들과 오염토양과 지하수를 제공해 준 한국농촌공사 환경지질사업처에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 구칭완, 고석오, 2005, 토양내 저휘발성 유류오염물 제거를 위한 고온공기주입/추출 기술 연구, 한국지하수토양환경학회지, **10**(1), 6-12.
- 부산지역환경기술개발센터, 2006, 부산역구내 오염토양 정화사업 공법실증시험 보고서, 한국농촌공사.
- 부산철도차량관리단, 2006, 부산 철도청 오염 토양 정화사업 복원 완료 보고서, 경상대학교 농업생명과학연구원.
- 염익태, 안규홍, 1997, 계면활성제를 이용한 In Situ 토양 세척, 한국토양환경학회지, **2**(2), 9-24.
- 장순웅, 이시진, 송정훈, 권수열, 2004, 디젤오염 지하수 정화를 위한 공기주입정화법 칼럼 실험, 한국환경과학회지, **13**, 059-1065.
- 지원현, 김지형, 강정우, 김성용, 장운영, 2001, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> 시스템을 이용한 유류오염 미세토양의 화학적 산화처리, 한국지하수토양환경학회지, **6**(3), 13-20.
- 최상일, 류두현, 김형수, 1996, 유기물질에 의해 오염된 토양에 대한 in-situ 세척기법의 적용성 연구, 한국토양환경학회지, **1**(2), 61-72.
- 최진호, 김재호, 공성호, 1997, 석유로 오염된 토양의 과수를 이용한 처리에 관한 연구, 한국토양환경학회지, **2**(3), 49-57.
- 최창석, 박진희, 김영식, 이태진, 2003, 과산화수소에 의한 디젤 오염토양의 처리, 대한환경공학회, 춘계학술연구발표회논문집, 431-435.
- 한국도로공사, 1998, 고속도로주변과 주유소의 토양오염에 관한 연구, 45-165.
- 한국석유공사, 2005, 2004국내 석유류 수급 통계 연보.
- 한국주유소협회, 2006, 전국 주유소 현황, www.kosanet.or.kr.
- 한국지하수토양환경학회, 1999, 효율적인 토양오염조사 체계 구축방안연구, 환경부.
- 한국지하수토양환경학회, 2002, 육군 구정비창 오염부지 정화사업 공법 실증 시험 최종보고서, 농업기반공사.
- 한국지하수토양환경학회, 2003, 토양환경공학, 향문사.
- 한정상, 1998, 오염지하수와 토양환경의 위해성 평가, 한림원.
- 환경부, 1997, 오염토양/지하수 정화 기술 개발, 환경부 G7 프로젝트 1단계 최종보고서.
- 환경부, 2001, (2000)폐금속광산 오염실태 정밀조사 결과 보고서.
- 환경부, 2006, 토양환경보전법, 시행규칙 별표 3과 5호.
- EPA, 1992, A Technology Assessment of Soil Vapor Extraction and Air Sparging, EPA/600/R-92/173.
- EPA, 1998, In Situ Remediation Technology: In Situ Chemical Oxidation, EPA/542/R-98/008.
- EPA, 2006, Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act 40CFR 302, <http://www.epa.gov/swerst1/overview.htm>.
- Johnson, R.L., Johnson, P.C., McWhorter, D.B., Hincsee, R.E., Goodman, I., 1993, An overview of in situ air sparging. *Ground Water Monit. Rev.* **13**(4), 127-135.
- Marley, M., Hazenbronck, D.J., Walsh, M.T., 1992. The application of in situ air sparging as an innovative soils and groundwater remediation technology. *Ground Water Monit. Rev.* **12**(2), 137-145.
- Lee, M., Kang, H., Do, W., 2005, Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site, *Water Res.*, **39**, 139-146.
- Pankow, J.F., Cherry, J.A., 1996, Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior, and Remediation, Waterloo Press, Canada.