

윤활유 유래 철도 오염토양의 정화방법 연구

박성우¹ · 신민철¹ · 전철성¹ · 백기태^{1*} · 이재영²

¹금오공과대학교 환경공학과, ²한국철도기술연구원 환경화재연구팀

Feasibility Study on Remediation for Railroad-contaminated Soil with Waste-lubricant

Sung-Woo Park¹ · Min-Chul Shin¹ · Chil-Sung Jeon¹ · Kitae Baek^{1*} · Jae-Young Lee²

¹Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

²Environments and Fire Control Research Team, Korea Railroad Research Institute

ABSTRACT

In this study, the feasibility of soil washing, chemical oxidation and sonication was investigated to treat lubricant-contaminated railroad soil. Tergitol, a non-ionic surfactant, was used as a washing agent with or without iso-propyl alcohol as a cosolvent. However, it was not effective to remove lubricant from soil even though tergitol was the most effective washing agent for diesel-contaminated soil. The cosolvent reduced the overall washing efficiency. Chemical oxidation removed 30% of lubricant from contaminated soil. Soil washing after chemical oxidation extracted additionally 16-17% of lubricant. Sonication enhanced-soil washing showed enhanced overall efficiency of soil washing. Lubricant-contaminated soil should be remediated by the other technology used for diesel-contaminated soil.

Key words : Railroad-contaminated soil, Lubricant oil, Soil washing, Chemical oxidation, Sonication

요 약 문

본 연구에서는 철도 윤활유 유래 오염토양을 정화하기 위해 토양세척방법, 화학적 산화법, 초음파 추출법의 타당성을 연구하였다. 세척제로는 tergitol이 사용되었으며, 세척실험은 보조용매인 iso-propyl alcohol을 사용하여 진행되었다. Tergitol이 디젤오염토양의 세척에는 효과적인 것으로 알려져 있으나, 윤활유 오염토양의 세척에는 효과적이지 못했다. iso-propyl alcohol을 보조용매로 사용한 경우 계면활성제의 토양 흡착을 증가시켜 오히려 세척효율이 감소하였다. 화학적 산화방법은 윤활유의 약 30% 정도만 제거할 수 있었다. 화학적 산화처리후 계면활성제에 의한 토양세척을 통해 약 16-17%의 추가적인 윤활유의 세척효과를 얻을 수 있었다. 초음파는 토양세척의 효과를 증가시키는 것으로 나타났다. 따라서 TPH 오염 철도 토양의 오염원에 따라 다른 방법을 적용해야 한다.

주제어 : 철도토양, 윤활유, 토양 세척, 산화처리, 초음파추출

1. 서 론

철도와 관련된 토양 오염은 크게 중금속에 의한 오염과 석유계 오염으로 구분할 수 있다. 석유계 오염은 디젤유를 연료로 사용하기 때문에 디젤유의 보관 및 운송 등에

서 누유에 의해 발생하는 오염과 엔진 및 선로분기기 등의 유지보수 시 사용하는 윤활유에 의한 오염으로 구분할 수 있다(백기태 등, 2007b). 일반적으로 디젤은 생물학적인 분해가 가능하며, 철도 오염토양뿐만 아니라 군부대 오염토양의 정화에서도 많은 사례가 있기 때문에 현장 상황

*Corresponding author : kbaek@kumoh.ac.kr

원고접수일 : 2007. 11. 27 게재승인일 : 2008. 2. 19

질의 및 토의 : 2008. 6. 30 까지

이 양호하다면 비교적 손쉽게 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 윤활유의 경우 연료유에 비해 오염 사례가 많지 않아 연구자들도 적을 뿐 아니라 윤활유에 의해 야기된 오염토양을 정화한 사례도 많지 않다.

윤활유는 탄소수 18-50으로 구성된 중질유계 난분해성 탄화수소화합물을 주성분으로 하기 때문에 토양오염공정 시험방법에 의해 총석유계탄화수소(total petroleum hydrocarbon, TPH)를 분석하면 윤활유의 일부도 TPH로 분류된다. 따라서 윤활유에 의한 오염도 TPH 오염으로 간주되어 처리해야 한다. TPH의 주된 오염원인 디젤이나 항공유 오염토양을 정화하기 위해서 지금까지 토양 경작법이 많이 사용되어 왔으며, 현재도 많은 오염부지에서 정화가 진행 중에 있다. 토양 경작법은 미생물의 분해 작용을 활용하여 오염물질에 석유계탄화수소를 분해하여 제거하는 기술이다(환경부, 2007). 그러나 윤활유 유래 오염토양은 디젤유래 오염토양의 정화에 사용되는 토양경작법으로는 처리효율이 낮아 많은 연구팀에서 윤활유 분해 균주를 찾는 연구를 진행하고 있다(주춘성 등, 2001; Haus et al., 2001; Lee et al., 2007; Menendez-Vega et al., 2007).

생물학적 정화 방법의 대안으로 화학적 산화법과 토양세척법이 사용되고 있다. 화학적 산화방법은 산화제를 사용하여 오염물질을 물과 이산화탄소로 완전 산화시켜 처리하는 방법이다. 산화제로는 과산화수소가 많이 사용되고 있다(김남호 등, 2006; 김민경 · 공성호, 2006; Philippopoulos and Pouloupoulos, 2003). 토양세척법은 토양을 세척제가 포함된 수용액과 접촉하여 토양에서 오염물질을 탈착시켜 제거하는 방법이다(우승한 · 박종문, 2003; 안치규 등, 2006; 백기태 등, 2007a). 세척제는 오염물질의 특성에 따라 달라지며, 유류에 의한 오염토양의 세척에는 계면활성제가 많이 사용된다(Feng et al., 2001; 이승한 · 박종문, 2003; 안치규 등, 2006). 이들 방법은 생물학적 정화에 비해 정화비용이 많이 드는 단점이 있으나, 생물학적 정화방법보다 정화에 소요되는 시간이 비교적 짧기 때문에 오염농도가 높은 오염부지의 정화에 활발히 적용되고 있다. 최근에는 분석분야에서 추출을 위해 사용되던 초음파 기술을 오염물질의 탈착능 향상을 목적으로 활용되고 있다(Fend et al., 2000; Feng et al., 2001).

철도산업에서는 최근 토양오염과 관련된 오염부지의 정화 사업을 진행하고 있으며, 이들 대부분은 TPH 오염으로 알려져 있다. 그러나 앞서 기술한 바와 같이 철도분야에서 유류에 의한 오염은 윤활유와 연료유로 구분할 수 있다. 윤활유 유래 오염토양과 디젤과 같은 연료유 유래 오염 토양의 특성이 다르기 때문에 윤활유 유래 오염 토

양에 대한 정화방법을 개발할 필요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 실제 철도부지에서 윤활유 오염 토양을 사용하여 토양세척법과 화학적 산화법, 그리고 이들 두 가지 방법을 병행한 2단계 처리 방법과 최근 연구되는 초음파를 이용한 세척법을 적용하여 각각의 윤활유 유래 철도 오염토양에 대한 정화 타당성을 실험실 규모에서 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에 사용된 오염토양은 OO철도역 2곳(A, B)에서 채취하였다. 토양의 분석은 토양오염공정시험방법에 제시된 온도조건(Injector: 280°C; 컬럼온도: 45°C(2분), 310°C(25분), 10°C/min으로 승온; 검출기 온도: 320°C)을 따라 기체크로마토그래프(Varian CP3900, Varian, USA)를 이용하여 분석하였으며, 실험에 사용된 토양의 TPH 초기 오염도는 각각 5,494 mg/kg (A)와 3,740 mg/kg (B)이었다. A 토양은 토양환경보전법의 대책기준을 초과하였으며, B토양은 우려기준을 초과하는 오염농도였다. A 토양은 점토질 비율이 높아 입자의 크기가 매우 작았으며, B 토양은 입자가 A보다는 굵은 실트질 토양이었다. 실험을 위해 오염토양은 상온에서 72시간 풍건 후, 2 mm 체로 체걸음하여 2 mm보다 작은 토양만 실험에 사용하였다. Fig. 1은 A와 B지역 토양의 GC 프로파일을 보여준다. 전형적인 디젤과는 다른 윤활유임을 확인할 수 있다. 또한 A와 B가 서로 다른 종류의 윤활유로 사료된다.

토양세척 실험을 위해서 디젤 오염토양의 정화에 효과적으로 알려진 비이온계면활성제인 tergitol 15-s-7(Aldrich, USA)를 사용하였다. 오염토양 20 g과 계면활성제 수용액 100 mL을 250 mL 삼각플라스크에 혼합하여 20°C에서 150 rpm의 속도로 6시간 동안 교반시켜 주었다. 계면활성제의 농도는 0.5 wt%였으며, 보조용매로 isopropyl alcohol(IPA, Junsei, Japan) 10 vol%를 사용하였다. 교반 후 5B 거름종이(Advantec, Japan)로 거른 후 처리된 토양에서 dichloromethane과 초음파 추출기를 사용하여 유류를 추출하여 정제와 농축과정을 거쳐 GC/FID(CP3900, Varian, USA)로 분석하였다.

윤활유의 산화실험을 위해서는 과산화수소(Junsei, Japan) 2.5 vol%를 사용하여 오염토양 20 g과 과산화수소 수용액 100 mL을 250 mL 삼각플라스크에서 30분 동안 교반시켰다. 교반 후 5B 거름종이로 거른 후 처리된 토양에서 dichloromethane을 용매로 사용하여 초음파 추출기로 유류를 추출하였다. 정제와 농축 과정을 거쳐 GC/

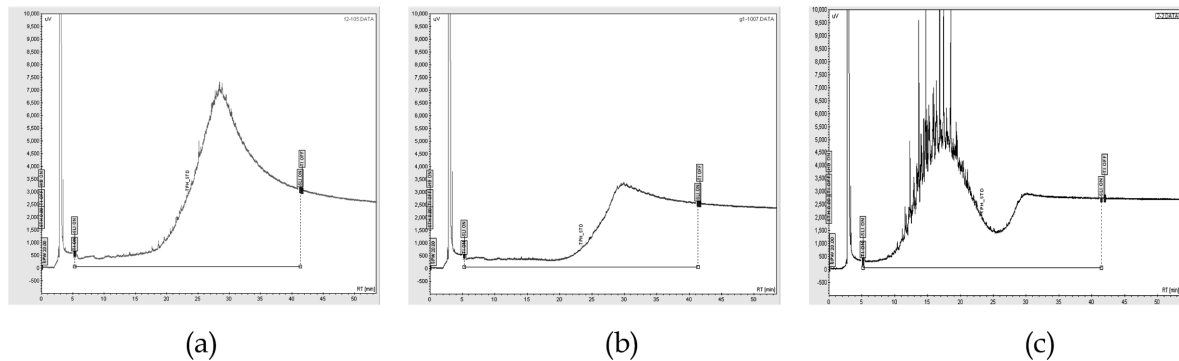


Fig. 1. GC chromatogram of TPH (a) A soil; (b) B soil; (c) General diesel-contaminated soil.

Table 1. Efficiency of soil washing using surfactant and cosolvent

Soil Type	Initial Conc. (mg/kg)	tergitol 0.5 wt%		tergitol 0.5 wt% + IPA 10 vol%	
		Residual Conc. (mg/kg)	Removal Efficiency (%)	Residual Conc. (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
A	5494	6126	0	6445	0
B	3740	1024	72.6%	1772	52.6

FID(CP3900, Varian, USA)로 분석하였다.

과산화수소를 이용하여 산화처리된 오염토양은 10 g을 분취하여 50 mL의 세척액을 사용하여 6시간 동안 세척실험을 진행하였다. 세척제로는 tergitol-15-s-7 및 IPA를 보조용매(cosolvent)로 사용하였으며, 1회 세척한 후 동일한 방법으로 분석하였다.

초음파를 이용한 처리는 토양오염공정시험방법에서 TPH 추출에 사용되는 probe 형태의 초음파 장치(VC750, Sonics & Materials Inc., USA)를 이용하여 3분 동안 750W의 에너지를 공급하여 세척제로 tergitol-15-s-7 및 IPA를 보조용매로 하여 처리한 후 잔류하고 있는 TPH를 분석하였다. 모든 실험은 2회 이상 반복하였으며, 본문에는 평균값만 표시하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 토양세척

회분식 토양세척 실험 결과를 Table 1에 정리하였다. A 토양의 경우 계면활성제를 이용하여 세척을 하면 다소 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 미량이지만 세척에 사용된 계면활성제가 토양에 흡착되어 있는 윤활유에 분배되어 나타나는 현상으로 보여진다. 또한 보조용매로 IPA가 사용되더라도 세척효과는 없으며, IPA가 사용된 경우에는 오히려 계면활성제만 사용된 경우에 비하여 TPH 잔류 농도가 초기농도보다 더 많이 증가하는 경향을

보였다. 즉 IPA는 tergitol의 토양흡착을 증가시켰다. A 토양과는 다르게 B 토양의 경우에는 계면활성제만으로도 72.6%의 윤활유가 제거되었으며, IPA를 사용한 경우에는 계면활성제만 사용한 경우에 비하여 제거율이 다소 낮아 52.6%의 제거율을 보였다. 이러한 A와 B의 차이는 윤활유 종류에 의한 차이로 사료된다. A 토양에 오염된 윤활유는 계면활성제를 세척제로 사용하는 일반적인 세척공법으로는 제거가 어려우나, B 토양에 오염된 윤활유는 상대적으로 계면활성제에 의한 탈착이 용이한 것으로 사료된다. 또한 일반적으로 디젤의 탈착을 증진시킨다고 알려진 알콜류의 보조용매는 오히려 계면활성제의 윤활유로의 흡착을 증가시켜 전체적인 TPH 제거율을 감소시킨 것으로 사료된다.

3.2. 산화처리

Fig. 2는 A 토양과 B 토양에 대한 과산화수소에 의한 산화처리 결과를 나타낸다. 과산화수소에 의한 산화처리 결과, A와 B 각각 28.4%와 33.4%의 윤활유가 산화되었다. GC Peak를 살펴보면 탄소사슬이 상대적으로 적은 부분에서 산화가 이루어졌음을 확인할 수 있다. 윤활유의 일반적인 탄소사슬이 18-50개 인 것을 고려하면 과산화수소를 이용한 윤활유의 산화는 부분적으로는 효과가 있으나, 처리 후 잔류 농도가 A와 B 토양 모두에서 우려 기준보다 높기 때문에 실제 적용에는 한계가 있다고 판단된다.

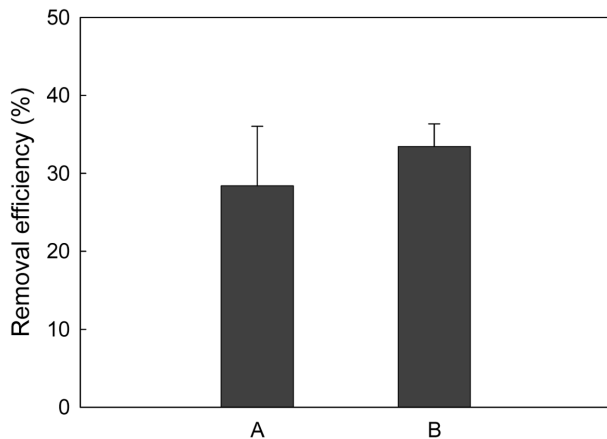


Fig. 2. Efficiency of chemical oxidation using 2.5 vol% H₂O₂.

3.3. 초음파에 의한 처리

초음파를 이용한 처리방법은 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 초음파를 이용하면 토양에서 오염물질의 탈착을 증가시킬 수 있다. 현행 토양오염 공정시험 방법에서 TPH의 추출에 초음파를 이용하고 있다. 초음파를 이용한 세척결과를 Table 2에 정리하였다. tergitol 0.5 wt%를 이용한 초음파 추출과 tergitol 0.5 wt%와 함께 IPA 10% 용액을 보조용매로 사용한추출은 IPA가 사용된 경우 다소 낮은 제거율을 보였다. IPA가 사용된 경우 계면활성제의 흡착증가가 제거율을 오히려 낮춘 것으로 사료된다. A 토양의 제거율보다는 B토양의 제거율이 약 2배 정도 더 높게 나타났다. 이러한 제거율의 차이는 앞서 기술한 바와 같이 유탄유 종류의 차이로 사료된다.

3.4. 산화처리 후 토양세척

과산화수소에 의한 산화 처리 후 토양세척을 실시한 결

과를 Table 3에 정리하였다. 과산화수소로 산화 후 계면활성제로 세척한 경우 A와 B 각각 44.3%와 50.8%의 제거율을 보였으나, IPA를 보조용매로 사용하여 세척한 경우에는 13.2%와 46.2%로 제거율이 오히려 감소하였다. 결과적으로 IPA를 계면활성제와 함께 사용하면 유탄유의 제거를 오히려 저해한다. 산화처리 효율을 고려하면 A 토양의 경우 산화처리에서 28.4%, 이후 계면활성제를 사용한 세척에서 15.9%의 제거가 이루어졌다. B 토양의 경우 산화처리에서 33.4%, 이후 토양세척에서 17.4%의 유탄유가 제거되었다. 그러나 B 토양의 경우 토양세척보다 오히려 낮은 결과를 보였다. 이러한 현상은 과산화수소를 이용하여 산화 처리하면서 유탄유의 표면변화를 통해 계면활성제의 흡착이 증가하였기 때문으로 사료된다. GC 크로마토그램에서 계면활성제의 토양흡착 현상이 명확히 관찰되었다 (Fig. 3). 이러한 흡착 현상은 A 토양에서 보다는 B 토양에서 보다 심각한 것으로 나타났다. 따라서 유탄유 오염 양에 대한 정화공정 설계 시 충분히 타당성 검토 결과가 바탕이 되어야 한다. 또한 디젤 오염토양과 분명히 구별되는 차이를 인식하여 설계에 반영해야 적절한 처리가 이루어질 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 유탄유로 오염된 철도 토양의 처리를 위한 토양세척기술, 화학적 산화기술, 초음파 처리기술 기술의 타당성을 조사하였다. 토양세척기술은 철도산업에서 사용되는 유탄유의 종류에 따라 상이한 결과를 나타내었다. 디젤 오염토양의 정화에서 효과적으로 알려진 화학적 산화기술은 약 30% 정도의 제거율만 보였다. 산화기술은

Table 2. Efficiency of sonication-enhanced soil washing

Soil Type	Initial Conc. (mg/kg)	Sonication in tergitol 0.5 wt%		Sonication in tergitol 0.5 wt% + IPA 10 vol%	
		Residual Conc. (mg/kg)	Removal Efficiency (%)	Residual Conc. (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
A	5494	3381	38.4	3661	33.3
B	3740	1168	68.8	1244	66.7

Table 3. Efficiency of oxidation using H₂O₂ followed by soil washing

Soil Type	Initial Conc. (mg/kg)	H ₂ O ₂ ==> washing tergitol 0.5 wt% in DIW		H ₂ O ₂ ==> washing with tergitol 0.5 wt% in IPA 10 vol%	
		Residual Conc. (mg/kg)	Removal Efficiency (%)	Residual Conc. (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
A	5494	3060	44.3	4767	13.2
B	3740	1837	50.8	2012	46.2

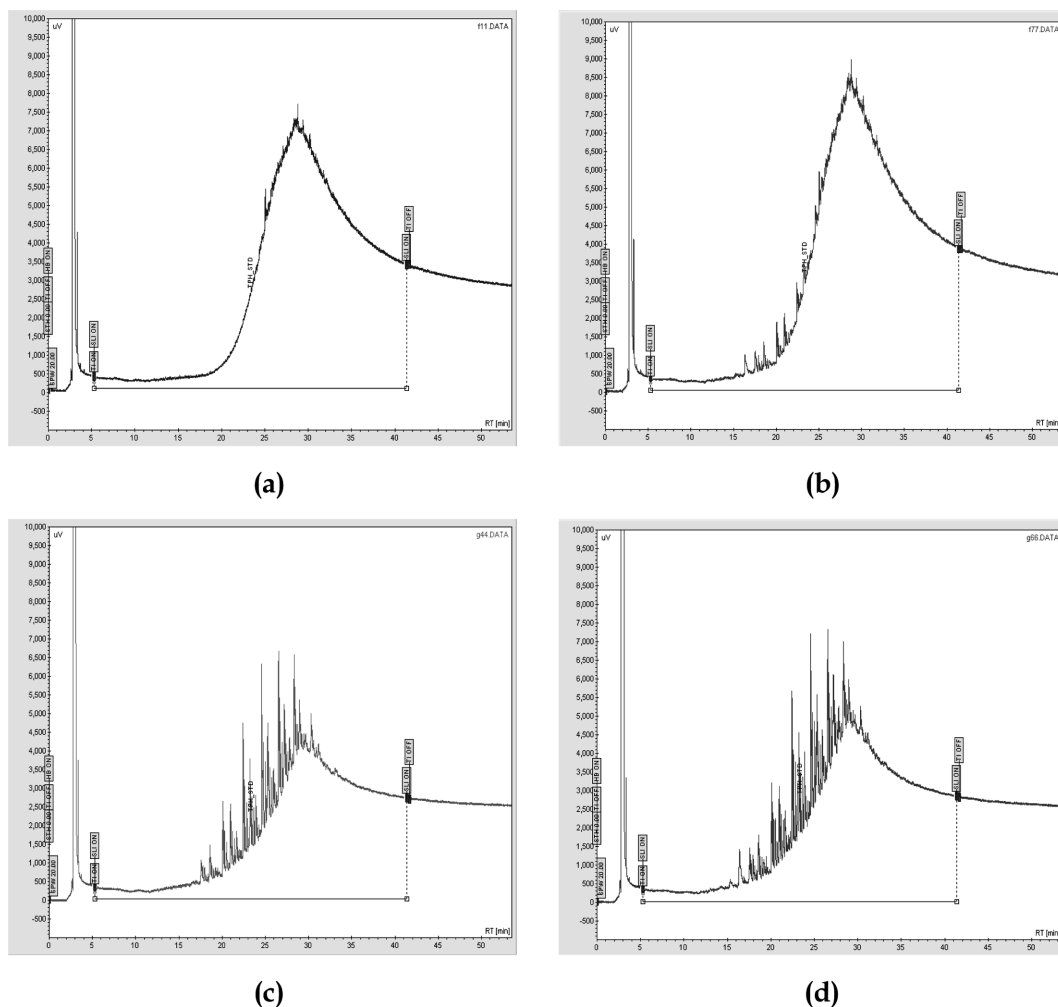


Fig. 3. Chromatogram of GC.

- A : Oxidation using hydrogen peroxide followed by soil washing with tergitol in DIW (A soil)
 B : Oxidation using hydrogen peroxide followed by soil washing with tergitol in IPA (A soil)
 C : Oxidation using hydrogen peroxide followed by soil washing with tergitol in DIW (B soil)
 D : Oxidation using hydrogen peroxide followed by soil washing with tergitol in IPA (B soil)

윤활유의 종류에 상대적으로 덜 영향을 받는 것으로 판단된다. 최근 각광받고 있는 초음파 추출은 33%-68%의 제거율을 보였다. 초음파 추출의 경우에도 윤활유의 종류에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 화학적 산화와 토양 세척을 병행한 처리에서는 화학적 산화 단독작용 보다는 토양세척에 의해 15-17%의 추가적인 제거가 가능한 것으로 나타났다. 보조용매를 사용되는 IPA는 계면활성제의 흡착을 증가시켜 오히려 전체적인 처리효율의 감소시켰다. 따라서 윤활유 오염토양의 효과적인 정화를 위해서는 기존의 디젤 오염토양 정화에 사용되었던 기술의 일반적인 적용보다는 오염부지의 특성을 고려한 정화 기술의 설계가 필요할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 한국철도기술연구원의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김남호, 김인수, 최애정, 이민희, 2006, 과산화수소를 이용한 현장원위 화학적 산화법과 공기분사법을 연계한 디젤 오염 토양/지하수 동시 정화 실내 실험 연구, 지하수토양환경, 11(6), 8-17.
 김민경, 공성호, 2006, Modified Photo-Fenton Reaction을 이용한 Methyl Tert-butyl Ether(MTBE)의 분해 Kinetic 및 메커니즘 규명에 관한 연구, 지하수토양환경, 11(6), 69-75.

백기태, 김도형, 서창일, 양중석, 이재영, 2007a, 염산을 이용한 납 오염 토양의 토양세척에 의한 정화, *지하수토양환경*, **12**(3), 17-24.

백기태, 신민철, 최현덕, 김도형, 전철성, 2007b, 복합오염 철도토양 정화공법에 관한 타당성 기초연구, 금오공과대학교, 한국철도기술연구원.

안치규, 김영미, 우승환, 박종문, 2006, 토양세척 공정에서 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 모델 개발, *지하수토양환경*, **11**(2), 1-12.

우승환, 박종문, 2003, 오염토양 세척공정에서 모델링을 통한 최적 계면활성제의 선별, *지하수토양환경*, **8**(3), 61-73.

주춘성, 문혜준, 오영숙, 정옥진, 2001, 윤활유 분해 균주의 분리 및 그 특성, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회, 대한환경공학회, 이화여자대학교, p. 287.

환경부, 2007, 오염토양 정화방법 가이드라인, 환경부.

Feng, D. and Aldrich, C., 2000, Sonochemical treatment of simulated soil contaminated with diesel, *Adv. Environ. Res.*, **4**, 103-112.

Feng, D., Lorenzen, L., Aldrich, C., and Mare, P.W., 2001, Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods, *Mineral Engineering*, **14**, 1093-1100.

Haus, F., German, J., and Junter, G.-A., 2001, Primary biodegradability of mineral base oils in relation to their chemical and physical characteristics, *Chemosphere*, **45**, 983-990.

Lee, S.-H., Lee, S., Kim D.-Y., and Kim, J.-G., 2007, Degradation characteristics of waste lubricants under different nutrient conditions, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 65-72.

Menendez-Vega, D., GAllego, J.L.R., Pelaez, A.I., de Cordoba, G.F., Moreno, J., Munoz, D., and Sanchez, J., 2007, Engineered *in situ* bioremediation of soil and groundwater polluted with weathered hydrocarbons, *Europ. J. Soil. Biol.*, **43**, 310-321.

Philippopoulos, C.J. and Pouloupoulos, S.G., 2003, Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 201-210.