

## 산업단지내 독성유기화합물 및 중금속으로 오염된 토양의 정회복원기술 상용화 연구

김수곤\*, 손규동\*, 박지연\*\*, 최희철\*, 양지원\*\*

(주)한국환경기술, 광주과학기술원 환경공학과\*, 한국과학기술원 생명화학공학과\*\*  
(e-mail : hcchoi@kjist.ac.kr, jwyang@kaist.ac.kr)

### <요약문>

Feasibility of electrokinetic(EK)-Fenton process and Ozone chemical oxidation were investigated for the removal of organic contaminants and heavy metals from the contaminated soil. In EK-Fenton process, accumulated electroosmotic flow EOF was 80 L for 26 days. Removal efficiency of TPH, As, and Ni were 61%, 36%, and 47%, respectively. The concentration of As was high near the anode due to the transport of anionic As toward the anode, while the concentration of Ni was high near the cathode by the movement of cationic Ni to the cathode. Field scale application of in-situ ozonation was carried out for removal of TPH in 3-D test cell (3 m×2 m×2 m). After 25 days of ozone injection, more than 80% of removal rate was observed through the test cell.

**Key words** : Electrokinetic technology, Chemical oxidation, Hydrogen peroxide, Ozone

### 1. 서론

우리나라 공단들은 도심지역에 위치하는 경우가 많으므로, 산업단지내에서 유출된 유기화합물이나 중금속은 토양내에 흡착, 잔류 또는 지하수대로 이동하여 토양 및 지하수를 오염시키게 된다. 산업단지 부지는 지역마다 토양 특성이 달라 부지특성에 적합한 복원기술을 적용해야 하지만, 아직까지 이들 유기화합물과 중금속을 효과적으로 제거하는데 국내기술은 한계를 나타내고 있다.

기존의 물리적, 화학적, 생물학적 처리기술들은 긴 처리기간, 비경제성, 이차오염 초래가능성과 같은 단점을 가지고 있으며, 무엇보다 실제 현장 토양의 적용에 있어서 낮은 수리전도도를 가지는 토양의 복원에는 적용하기가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 이와 같은 기존의 복원기술의 단점을 극복하고, 빠른 시간내에 오염된 토양을 복원할 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다. 현재 이에 대한 대안으로 저투수성 토양 내에서도 공극수의 흐름을 유발하여 오염물 및 첨가제의 이동을 향상시킬 수 있는 동전기 기술(Electrokinetic Technology, EK)과 토양내의 오염원을 빠른 시간내에 산화처리할 수 있는 지중 화학적 산화기술(In-situ Chemical Oxidation, ISCO)이 연구되고 있다. 이들 기술들은 부가적인 환경오염물질을 배출하지 않으며, 기술 자체의 운전조작이 간단하기 때문에 공정의 자동화가 가능한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 유기화합물질 및 중금속으로 오염된 산업단지내 토양에 대해서 동전기-펜턴 공정과 오존산화 공정을 각각 적용하여 효과적인 토양정화 시스템을 개발하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

가솔린 및 디젤의 유기화합물과 비소 및 니켈의 중금속으로 오염된 토양에서 동전기-펜턴 공정 및 오존산화 공정에 대한 test가 진행되었다. 현장 오염토양의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 현장 오염토양의 특성

인자	값
입경분포	sand: 42.1 %, silt: 52.5 %, clay: 5.6 % (wt.)
공극율	0.37
bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.68
함수율 (wt.-%)	25.46
토양 pH	5.5
SOM content (wt.-%)	2.75
토착 미생물 (CFU/g_soil)	1.2E+08

동전기-펜턴 공정은 지름 1.8 m, 깊이 1.1 m인 부지를 대상으로 진행되었다 (약 5톤). 양극조와 음극조를 각각 2개씩 설치하였으며 전극 간의 거리는 70 cm로 하였다. 전해질로는 10% 과산화수소 용액과 pH 4의 아세트산 완충용액이 사용되었다. 양극 전극조로 주입된 전해질이 토양 공극을 통과하여 음극 전극조에 일정 수위 이상으로 축적되면 펌핑에 의해 밖으로 배출된다. 양극에는 탄소 전극이 사용되었고, 음극에는 stainless steel 전극이 사용되었다. 250 V, 1 A의 조건하에서 26일간 조업되었다.

오존산화 공정은 3 m×2 m×2 m 규모의 test cell을 현장부지에 설치한 후, 현장 오염토양을 충전하여 실시하였다. 약 18톤의 토양을 충전하였으며, 다짐 작업을 실시하여 토양이 균일한 밀도 및 공극율을 가지도록 하였다. 토양을 충전한 후, 오존산화 공정을 적용하였을 때 대기 중의 공기가 반응기 내의 압력 변화에 영향을 미치는 것을 방지하기 위하여 반응기 표면에 시멘트로 불투수층을 형성하였다. Test cell 내부에는 각각 4개씩의 오존 주입정과 유출정을 설치하였으며, 일정 간격으로 오존농도 모니터링과 토양시료 채취를 실시하였다. 각 주입정 및 유출정의 직경은 5 cm로 하였으며, 가는 자갈을 충전하여 오존 주입구가 막히는 현상을 방지하였다. 오존 발생기, 가스상 오존 농도 측정기 등과 같은 시스템 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 주입 오존농도 및 유출부에서의 오존농도 뿐만 아니라, test cell 내부에서의 오존농도를 지속적으로 모니터링할 수 있도록 시스템을 설계하였다.

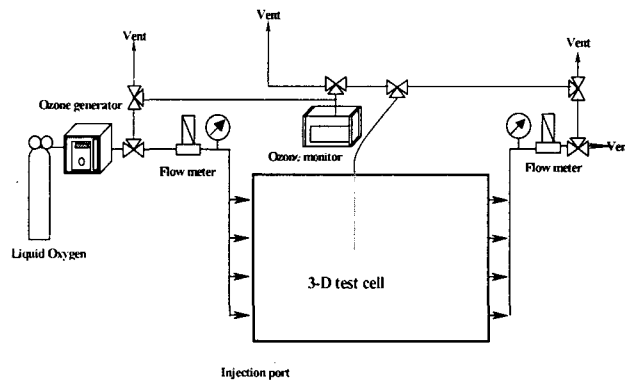


Fig. 1. 오존 산화공정의 시스템 구성

### 3. 결과 및 고찰

각각의 오염물에 대한 초기의 평균오염농도는 TPH 6000 ppm, As 1401 ppm, Ni 149 ppm이었다. 동전기-펜턴 공정에서 26일의 조업기간 동안 양극에서 음극 방향으로 총 80L의 전기삼투유량이 발생하였으며, 실험종료 후 함수율은 12-16% 사이의 값을 나타내었다. 실험 종료 후 최종 제거율은 TPH 61%, As 36%, Ni 47%였다. Fig. 2는 각 오염물의 최종 분포양상을 나타낸 것이다. 양극의 위치는 (-40, -40)과 (40, -40)이며, 음극의 위치는 (-40, 40)과 (40, 40)이다. TPH는 양극에서 음극으로의 과산화수소의 이동에 따라 전극 사이의 부분에서 고르게 제거되었다. As는 pH가 증가하면 음이온을 띠는 경향이 강하기 때문에 양극으로 이동하여 양극 부분에서 높은 농도를 나타내었다. Ni은 양이온이므로 음극으로 이동하여 음극 근처에서 높은 농도로 존재하였다. 조업기간을 증가시켜 향상된 제거효율을 기대할 수 있을 것이다.

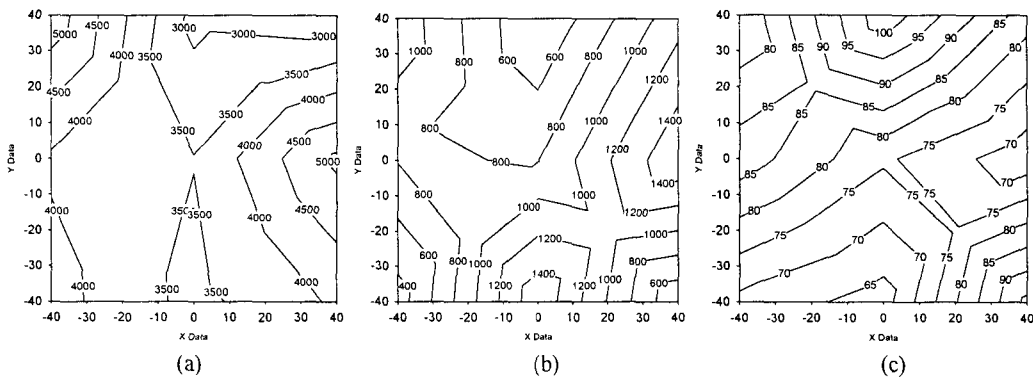


Fig. 2. 동전기-펜턴 공정에서 오염물의 제거율 (ppm) (a) TPH, (b) As, (c) Ni

현장토양의 지중 오존산화기술 적용가능성을 평가하기 위하여 공기 투과도를 측정하였다( $6.81 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ ). 이 값은 평가기준인  $10^{-10} \text{ cm}^2$  보다 높은 값이지만, 상대적으로 낮은 공기 투기성을 나타내고 있다. 이는 대상 토양의 높은 함수율에 기인하는 것으로 판단된다. Test cell 내부에서 가스상 오존의 preferential flow가 발생할 가능성이 있기 때문에, 실험조건과 동일한 조건에서 마노미터를 이용하여 cell 내부에서 압력분포를 측정하였다 (Fig. 3). Test cell의 중앙부에서 상대적으로 압력이 높게 나타났지만, 전체적으로 cell 내부에서 균일한 흐름이 이루어지고 있다는 것을 알 수 있다. TPH의 초기 평균 오염농도는 6000 ppm 이었으며, 오존주입 5일 이내에 오염물질 제거가 급격히 일어났으며, 이후로는 완만한 경향을 나타내었다. 이는 오존이 주입되면, 오존과 반응하기 쉬운 bulk 상태의 오염물질이 짧은 시간내에 빠르게 제거되고, 오존이 접근하기 어려운 곳은 서서히 제거되는 경향을 나타내기 때문이라고 사료된다. 25일간의 오존주입 시간동안 평균 80% 이상의 높은 오염물질 제거율을 보였다.

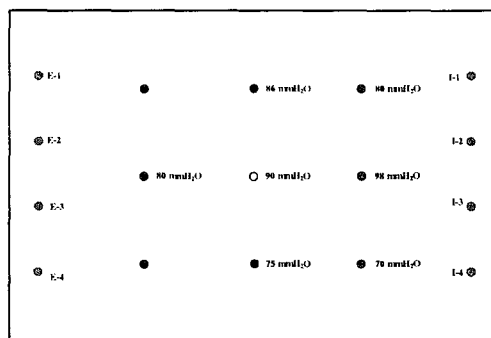


Fig. 3. 오존산화 공정에서 시스템 내의 압력분포

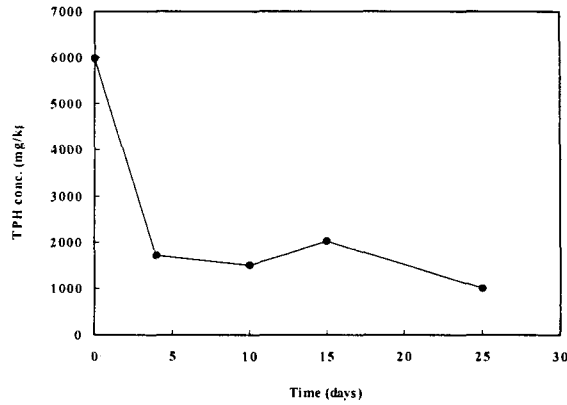


Fig. 4. 오존산화 공정의 TPH 제거율

#### 4. 결론

본 연구에서는 TPH와 As 및 Ni로 오염된 산업단지내 토양에 대해서 동전기-펜턴 공정과 오존산화 공정을 각각 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 26일간 동전기-펜턴 공정을 적용하였을 경우, 최종 제거율은 TPH 61%, As 36%, Ni 47%였다. 앞으로 조업기간을 증가시켜 향상된 제거효율을 기대할 수 있을 것이다. TPH는 양극에서 음극으로의 과산화수소의 이동에 따라 전극 사이의 부분에서 고르게 제거되었다. As와 Ni은 토양내에서 pH에 따른 이온의 특성 때문에 각각 양극 부분과 음극부분에서 높은 농도로 존재하였다.

2) 25일간 오존을 주입하였을 경우, 80% 이상의 TPH 제거율을 나타내었다. 오존산화기술을 오염부지에 성공적으로 적용하기 위해서는 시스템 운전 전에 수분, 유기물농도, air permeability 등과 같은 토양 특성에 대한 이해와 초기 오존주입유량 및 농도, 압력 등과 같은 시스템 운전인자, 그리고 오염물질 농도 및 분포특성 등에 대한 조사가 필수적이라 할 수 있다.

#### 5. 사 사

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업과 국가지정연구실사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- (1) Kong, S.-H., Watts, R. J., Choi, J.-H., "Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide", *Chemosphere*, 37, 1473-1482 (1998)
- (2) Yang, C. C., and Liu, C. Y., "Remediation of TCE contaminated soils by in-situ EK-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, B85, 317-331 (2001)
- (3) Hsu, I., and Masten, S. J. "The kinetics of the reaction of ozone with phenanthrene in unsaturated soils", *Environmental Engineering Science*, 14(4), 207-217 (1997)