

현장시스템에서 과산화수소를 이용한 TPH와 BTEX 분해에 관한 연구

A Field Study for the Remediation of TPH and BTEX Contaminated Soils Using Hydrogen Peroxide

최석중, 이태진, 박진희*, 김영식*

서울산업대학원 환경공학과, *삼성에버랜드 환경개발사업부 (e-mail : mlvss0808@hanmail.net)

<요약문>

유류로 오염된 토양에 과산화수소를 주입 후 펜톤유사반응을 유도하여 유류오염토양의 복원 가능성을 조사해 보았다. 과산화수소의 분할 주입 후 TPH와 BTEX 제거율은 최고 99.04 %와 99.25%로 각각 나타났으며, BTEX와 TPH가 혼합 오염된 토양에서 펜톤유사반응을 적용하였을 때 BTEX의 분해보다 TPH의 분해가 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 과산화수소, 펜톤유사반응, TPH, BTEX

1. 서론

토양에는 최소 0.5% 이상의 철 성분이 포함되어 있으며, 이렇게 자체적으로 함유한 토양의 철 성분을 이용한다면 펜톤반응(Fenton Reaction)에 첨가되는 Fe^{++} 이온이 인위적으로 첨가되지 않은 상태에서 과산화수소의 단독 주입만으로도 오염물질을 분해할 수 있다는 펜톤유사반응(Fenton-like Reaction)에 관한 연구결과가 최근 보고 되고 있으며, 더욱이 Watt 등은 촉매제로 용해성 철 보다 자연에 존재하는 goethite를 이용하였을 때 오염물질이 더 잘 분해된다고 보고한 바 있다.¹⁻³⁾ 본 연구에서는 기존의 연구 결과를 참조하여 TPH와 BTEX로 혼합오염된 주유소 인근 토양에 철 성분의 보충첨가 없이 과산화수소를 주입하여 펜톤유사반응이 일어 날수 있도록 한 후 TPH와 BTEX의 분해거동을 살펴보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료 및 분석방법

펜톤 유사반응 실험이 적용된 지역은 경기도에 위치한 A주유소 지하저장 탱크에서 경유와 휘발유 주유대로 연결되는 배관의 일부가 파손되어 유류가 누출됨으로서 토양오염이 진행된 지역 이었으며, 현장에 적용된 과산화수소는 공업용 과산화수소(35wt%, 동양제철화학)를 일정비율로 희석하여 사용하였다.

오염토양 중 TPH 와 BTEX 추출 및 분석은 토양오염공정시험법에⁴⁾ 준하여 Gas Chromatography (SHIMADZA, GC-17A)를 이용하였으며, 토양 중 철성분의 함량 측정과 토양 입도분포는 Atomic Absorption Spectrometer(AAS: Austian Varian LTD, Varian AAS-220FS)와 Laser Particle Size Analyzer(Malvern instruments, Mastersizer 2000)로 각각 분석하였다.

2.2 현장적용 실험

Fig. 1은 유류오염지역의 시료채취지점 및 추출정의 위치를 나타낸 개략도이다. A주유소는 40,000 ℓ 용량의 지하탱크시설 5기가 있으며, 사무실 인근지역에 총 7개의 경유 주유기와 1대의 등유 주유기가 설치되어있다. 아래 Fig. 1에는 사무실 앞 4대의 주유기 인근 유류오염된 지역을 나타내었다. 총 오염 토양의 체적은 120m³로 가정 되었으며, 과산화수소 용액은(3.5 %, v/v) 시료 채취지점과 동일한 지점에 주입하였다. 유류오염된 토양의 특성은 Table 1에 나타난 바와 같다.

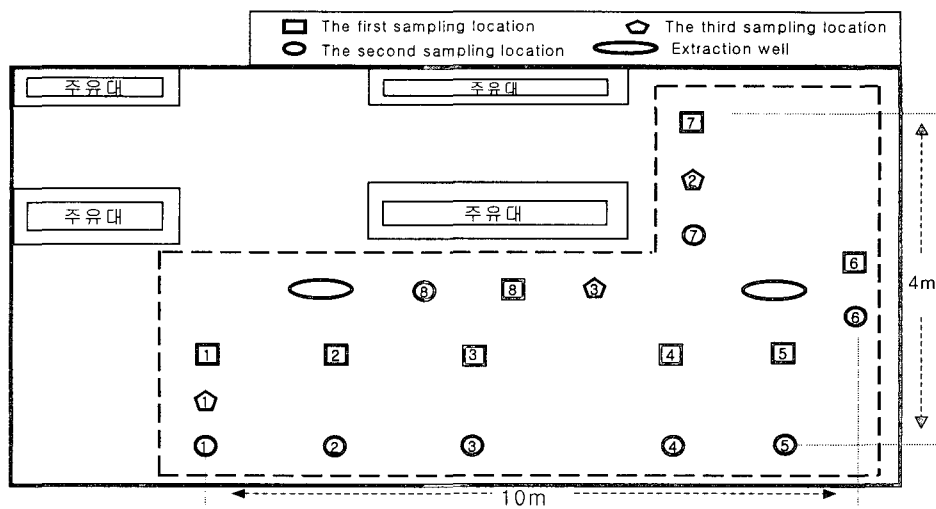


Fig. 1. Sampling locations on the TPH and BTEX contaminated site

Table 1. Characteristics of the soil

Characteristic	Value
Sand (> 2 μ m: %)	11.07
Silt (2 ~ 50 μ m: %)	36.28
Clay (<50 μ m: %)	52.62
CEC (meq/100g)	4.24
pH	6.1 ~ 9.28
Fe(mg/kg)	364.2

3. 실험결과

유류로 오염된 주유소 인근 토양의 TPH와 BTEX의 농도를 측정하여 보았다(Fig. 2 참조). TPH 분석을 위해 시료채취지점 1번에서부터 8번까지, 깊이 1m, 1.5m, 2m, 그리고 2.5m에서 토양 일정량을 채취 하였으며, 그 농도 분포는 54.58mg/kg ~ 5288.90mg/kg로 나타났다. 1번 지점에서부터 6번 지점까지

깊이 1m, 1.5m, 그리고 2m에서 채취된 시료에서 BTEX의 농도분포는 3.20mg/kg~65.32mg/kg로 측정되었다. TPH의 경우 채취지점 8번 지역이 가장 오염도가 높았으며, BTEX의 경우 6번 시료채취지점에서 가장 높은 농도로 오염되었음을 알 수 있었다.

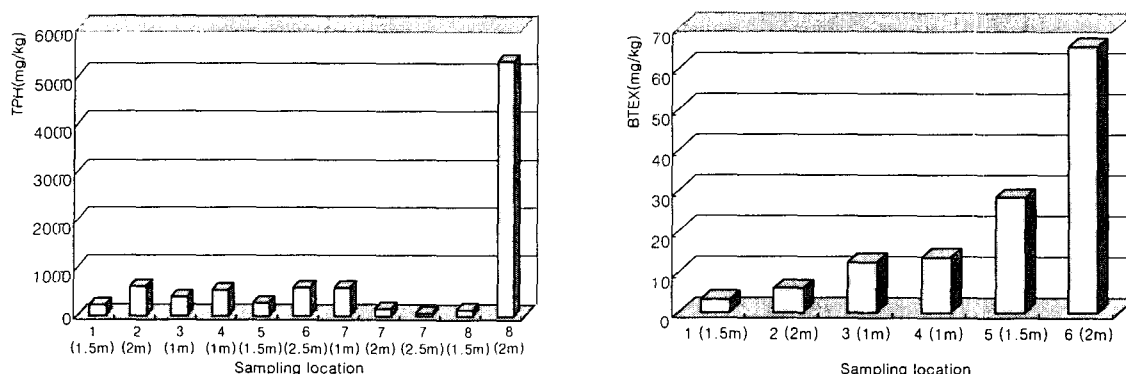


Fig. 2. Initial TPH and BTEX concentrations of the contaminated soil, () : depth of the contaminated soil layer from the top.

오염토양의 복원을 위한 3.5 % (v/v) 과산화수소 용액의 일차주입은 토양의 공극률(약 0.4)을 고려하여 오염된 지역의 빈 공극이 포화될 수 있는 부피로 주입하였으며, 주입 시 가압 없이 중력에 의해 과산화수소용액이 유입될 수 있도록 하였다. 주입된 과산화수소 용액의 지하수 유입을 방지하기 위해 용액 주입과 동시에 감압추출을 추출정을 통해 실시하였다. Fig. 3는 과산화수소 용액의 일차 주입 후 TPH와 BTEX의 농도를 나타낸 것이다. TPH는 농도가 현저하게 저감되어 8.43~324.48mg/kg로 나타났고 반면, BTEX는 0.49~30.19mg/kg로 측정 되었다. 이는 펜톤유사반응을 통한 TPH의 효과적인 분해양상을 나타내는 것으로, 이에 비해 BTEX 분해효과는 전체적으로 보아 상대적으로 적게 나타났다. 또한 휘발성이 상대적으로 높은 BTEX의 제거가 적은 것으로 보아 Venting으로 인한 감소는 본 실험의 기간 동안 그다지 높지 않은 것으로 판단되었다.

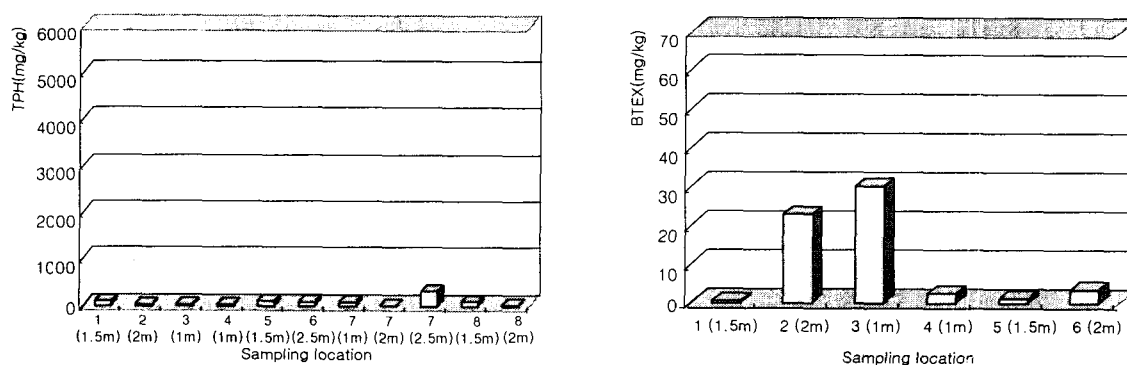


Fig. 3. TPH and BTEX concentrations in the contaminated soil after the first injection of H₂O₂, () : depth of the contaminated soil layer from the top.

TPH의 제거 양상과 달리 BTEX의 처리 효과가 낮음을 고려하여, BTEX의 분해를 촉진하기 위해 일차 주입과 같은 양상으로 1번 지점에서부터 3번 지점까지 과산화수소 용액의 이차 주입을 실시하였다. Fig. 4는 과산화수소 용액의 이차주입 후 1번 지점에서부터 3번 지점까지의 지표면에서부터 2m와 3m 깊이의 토양에서 측정된 TPH와 BTEX의 농도를 나타낸 것으로, 그 농도는 각각 2.60~66.90mg/kg와 0~23.07mg/kg로 나타났다. 1번 지점에서 BTEX의 농도가 일차주입 후 보다 높은 것은 시료채취 지점

의 차이에 기인한 것으로 판단되나 1번 지점을 제외한 같은 지점에서 BTEX의 농도가 현저히 저감되었음을 알 수 있다.

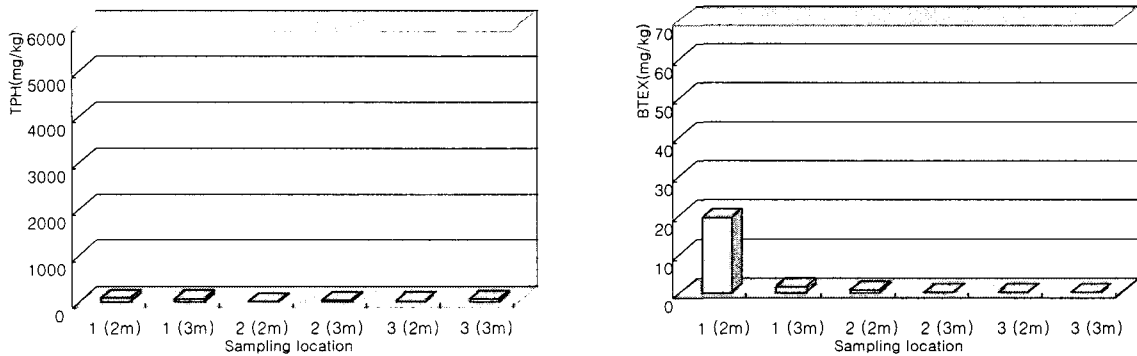


Fig. 4. TPH and BTEX concentrations in the contaminated soil after the second injection of H_2O_2 , (): depth of the contaminated soil layer from the top.

4. 결론 및 고찰

본 연구에서는 TPH와 BTEX가 혼합오염된 토양에 펜톤유사반응을 적용하여 TPH 및 BTEX의 저감 정도를 파악하였다. 그 결과 초기 TPH 와 BTEX 농도는 각각 54.58~5288.90mg/kg와 3.24~65.32mg/kg로 조사 되었고. 일차 과산화수소 용액의 주입 후 1~2m사이에서의 TPH와 BTEX 각각의 농도는 8.43~324.48mg/kg, 0.49~30.19mg/kg 이었다. 잔류 BTEX를 제거하기 위한 이차 과산화수소용액의 주입 후 TPH와 BTEX 각각의 농도는 2.60~66.90mg/kg와 0~23.07mg/kg으로 나타났으며, 최고 오염농도 지점에서의 TPH 와 BTEX 제거율을 보면 각각 99.04%와 99.25%를 나타내고 있다. 따라서 본 실험을 통하여 TPH및 BTEX로 오염된 토양복원을 위해 펜톤유사반응의 적용은 매우 바람직하다고 사료된다.

참고문헌

1. Watts, R. and Dilly, S. "Evaluation of Iron Catalysts for the Fenton-like Remediation of Diesel-Contaminated Soils.", *J, Hazard. Material.*, 51, 209-224, 1996.
2. Jin-Ho Choi, Jae-Ho Kim, and Sung-Ho Kong."A Study on the Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Hydrogen Peroxide", *J, KoSES*, 2(3), 49-57, 1997.
3. Watt, Richard. J, Jones, Alexander P, Ping-Hung Chen, and Allen Kenny. "Mineral-Catalyzed Fenton-like Oxidation of Sorbed Chlorobenzenes. *Water Environ. Res.*, 69(3), 269-275, 1997.
4. 환경부 고시 제2002-122호, 토양환경공정시험법 (2002)