

윤활유 유래 철도오염 토양의 정화 타당성 연구
Feasibility study on remediation for railway contaminated soil with
waste-lubricant

백기태* · 신민철** · 박성우*** · 류병곤**** · 이재영*****
Kitae Baek* · Min-Chul Shin** · Sung-Woo Park*** · Byung-Gon Ryu**** · Jae-Young Lee*****

ABSTRACT

Railway-contaminated soil is categorized by total petroleum hydrocarbon(TPH)-related contamination and heavy-metal contamination. The sources of TPH are diesel and lubricant. In this study, the feasibility of soil washing, chemical oxidation and ultra-sonication were investigated to treat lubricant-contaminated railway soil. tergitol, a non-ionic surfactant, was investigated as a washing agent. However, it is not effective to remove lubricant from soil even though tergitol is most effective washing agent for diesel-contaminated soil. Addition of alcohols with surfactant enhanced slightly washing efficiency of the lubricant-contaminated soil. To remediate railway-contaminated soil, source of pollution should be considered.

국문요약

철도의 토양오염은 크게 총석유계탄화수소(total petroleum hydrocarbon, TPH)에 의한 오염과 중금속류에 의한 오염으로 구분할 수 있다. 이중 TPH 오염은 디젤과 윤활유에 의해서 발생한다. 본 연구에서는 철도 윤활유 유래 오염토양을 정화하기 위해 토양세척방법, 화학적 산화법, 초음파 추출법의 타당성을 연구하였다. 디젤 유래 오염 토양의 토양세척에 많이 사용되는 비이온성 계면활성제는 윤활유 유래 오염 토양의 정화에는 효과적이지 않았다. 다양한 종류의 알코올과 계면활성제를 함께 사용한 경우, 계면활성제만 사용한 경우보다 효과적이었다. 따라서 TPH 오염 철도 토양의 TPH의 오염원에 따라 다른 방법을 적용하는 것이 정화효율을 높일 수 있다.

* 금오공과대학교 환경공학과, 회원

E-mail : kbaek@kumoh.ac.kr, TEL : (054) 478-7635 FAX : (054)478-7629

** 금오공과대학교 환경공학과

*** 금오공과대학교 환경공학과

**** 금오공과대학교 환경공학과

***** 철도기술연구원 환경화재연구팀, 회원

1. 서론

철도와 관련된 토양 오염은 크게 중금속에 의한 오염과 석유계오염으로 구분할 수 있다. 석유계오염은 디젤유를 연료로 사용하기 때문에 디젤유의 보관 및 운송 등에서 디젤유의 누유에 의해 발생하는 오염과 엔진 및 철길 분기기 등에 사용하는 윤활유에 의한 오염으로 구분할 수 있다. 일반적으로 디젤은 생물학적인 분해가 가능하며, 철도 오염 토양뿐만 아니라 군부대 오염 토양의 정화에서도 많은 정화 사례가 있기 때문에 비교적 손쉽게 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 윤활유의 경우 국내외에서 그 중요성에 대한 인식이 아직 낮아 연구자들도 적을 뿐 아니라 윤활유에 의해 야기된 오염토양을 정화한 사례도 많지 않다.

디젤이나 항공유 유래 오염 토양을 정화하기 위해서 지금까지 토양 경작법이 많이 사용되어 왔으며 현재도 정화가 진행 중에 있다. 토양 경작법은 미생물의 분해 작용을 활용하여 오염물질에 석유계탄화수소를 분해하여 제거하는 기술이다. 그러나 현재의 토양오염공정시험방법에 의해 총석유계탄화수소(total petroleum hydrocarbon, TPH)를 분석하면 윤활유도 TPH로 인식되게 된다. 따라서 윤활유에 의한 오염도 TPH 오염으로 간주되어 처리해야 한다. 그러나 윤활유 유래 오염 토양은 디젤 유래 오염 토양의 정화에 사용되는 토양경작법으로는 처리효과가 낮아 많은 연구팀에서 윤활유 분해 균주를 찾는 연구를 진행하고 있다.

철도는 최근 토양오염과 관련된 몇 곳의 정화 사업을 진행하고 있으며, 이들 대부분은 TPH 오염으로 인식되고 있다. 그러나 윤활유 유래 오염토양과 디젤 유래 오염 토양의 특성이 다르기 때문에 윤활유 유래오염 토양에 대한 정화방법을 개발할 필요성이 대두되고 있다.

생물학적 정화 방법의 대안으로 화학적 산화법과 토양세척방법이 사용되고 있다. 이들 방법은 생물학적 정화에 비해 정화비용이 많이 드는 단점이 있어 많이 사용되지는 않았으나, 디젤오염 토양의 경우에도 오염농도가 높아 생물학적 처리가 어렵고 토성이 점토질이 아닌 사질토에 적용되고 있다. 화학적 산화방법은 산화제를 사용하여 오염물질을 물과 이산화탄소로 완전 산화시켜 처리하는 방법이다. 산화제로는 과산화수소가 많이 사용되고 있다[1]. 토양세척법은 토양을 세척제가 포함된 수용액과 접촉하여 토양에서 오염물질을 탈착시켜 제거하는 방법이다. 세척제는 오염물질의 특성에 따라 달라지며, 석유류에 의한 오염토양의 세척에는 계면활성제가 많이 사용된다[2]. 최근에는 분석분야에서 추출을 위해 사용되던 초음파 추출을 오염물질의 제거에도 활용하고자 다양한 시도를 하고 있다[3].

본 연구에서는 실제 철도부지에서 윤활유 오염 토양을 사용하여 토양세척방법과 화학적 산화 방법, 그리고 이들 두 가지 방법을 병행한 2단계 처리 방법과 최근 연구되는 초음파를 이용한 추출을 사용하여 윤활유 유래 철도 오염토양의 정화 타당성을 평가하고자 한다.

2. 본론

2.1. 실험재료 및 방법

본 연구에 사용된 오염토양은 OO철도역 2곳(A,B)에서 채취하였다. TPH 초기 오염도는 각각 5494 mg/kg (A)와 3740 mg/kg (B)였다. A지역은 토양환경보전법의 대책기준을 초과하였으며, B지역은 우려기준을 초과하였다. 실험을 위해 오염 토양은 상온에서 풍건후, 2 mm 체로 체걸

음하여 2 mm보다 작은 토양만 사용하였다. Fig. 1은 A와 B지역 토양의 GC 프로파일을 보여 준다. 전형적인 디젤과는 다른 윤활유임을 보여주고 있다. A와 B가 서로 다른 윤활유로 사료 된다.

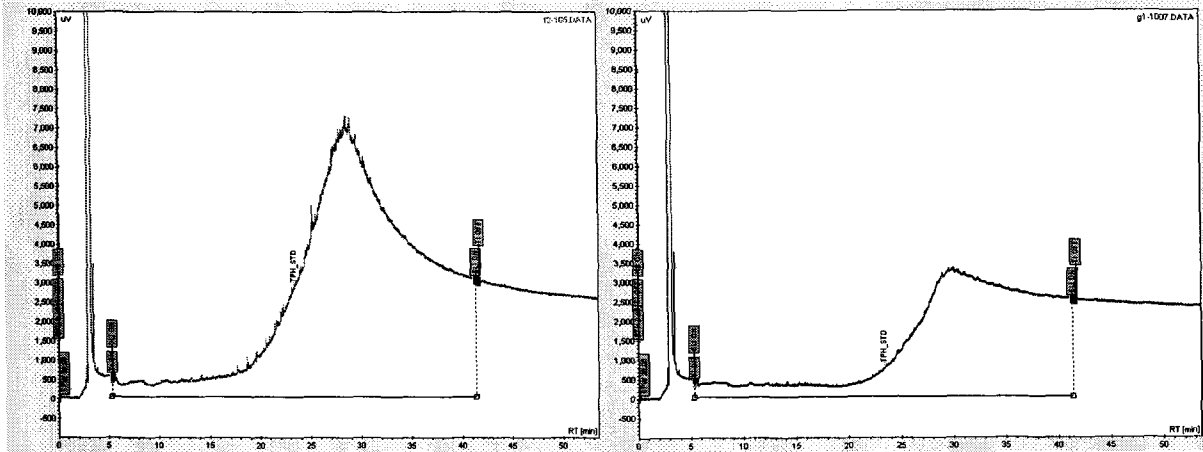


Fig. 1. GC peak profile of soil (Left : A; Right : B)

토양세척 실험을 위해서는 디젤오염토양의 정화에 효과적으로 알려진 비이온계면활성제인 tergitol(Aldrich, USA)를 사용하였다. 계면활성제의 농도를 증가시키며 오염토양 20 g과 계면활성제 수용액 100 ml을 250 ml 삼각플라스크에 혼합하여 시간동안 20℃에서 150 rpm의 속도로 6시간 동안 교반시켜 주었다. 계면활성제는 5 wt%를 사용하였으며, 보조용매는 iso-propyl alcohol(Junsei, Japan) 10 vol%를 사용하였다. 교반 후 5B 거름종이 (Advantec, Japan)로 거른 후 처리된 토양에서 dichloromethane과 초음파 추출기를 사용하여 TPH를 추출하여 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 TPH를 추출하였다. 농축과정을 거쳐 GC/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 iso-propyl alcohol(Junsei, Japan)을 보조용매(cosolvent)로 사용하였으며, 1회 세척한 후 동일한 방법으로 분석하였다.

초음파를 이용한 처리는 3분 동안 초음파를 이용하여 세척제를 첨가하여 처리한 후 잔류하고 있는 TPH를 분석하였다. 모든 실험은 2회 이상 반복하였으며, 표시된 값은 평균값을 표시하였다.

2.2. 결과 및 토의

2.2.1. 토양세척

회분식 토양세척 실험 결과를 Table 1에 정리하였다. A와 B가 상당한 차이를 보였다. A의 경

우 계면활성제를 이용하여 세척을 하면 다소 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 미량이긴 하나 세척에 사용된 계면활성제가 토양에 흡착되어 나타나는 현상으로 보여진다. 또한 보조용매로 IPA가 사용되더라도 세척효과는 없으며, IPA가 사용된 경우에는 오히려 계면활성제만 사용된 경우에 비하여 농도가 더 많이 증가하는 경향을 보였다. A와는 다르게 B의 경우에는 계면활성제만으로도 72.6%의 유탄유가 제거되었으며, IPA를 사용한 경우에는 계면활성제만 사용된 경우에 비하여 제거율이 다소 낮아 52.6%의 제거율을 보였다. 이러한 A와 B의 차이는 유탄유 종류에 의한 차이로 사료된다. A지역에 사용된 유탄유는 세척으로는 제거가 어려우나 B지역에 사용된 유탄유는 상대적으로 계면활성제에 의한 탈착이 용이한 것으로 사료된다. 또한 일반적으로 디젤의 탈착을 증진시킨다고 알려진 IPA의 경우 오히려 계면활성제의 유탄유로의 흡착을 증가시켜 제거율을 감소시킨 것으로 사료된다.

Table 1. Efficiency of Soil Washing

Soil Type	Initial Conc. (mg/kg)	tergitol 5 wt%		tergitol 5wt% + 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

2.2.2. 산화처리

Fig. 2는 A와 B에 대한 과산화수소에 의한 산화처리 결과를 보여준다. 과산화수소에 의한 산화처리 결과 A와 B 각각 28.4%와 33.4%의 유탄유가 산화되었다. GC Peak를 살펴보면 탄소사슬이 상대적으로 적은 부분에서 산화가 이루어졌음을 확인할 수 있다. 따라서 과산화수소를 이용한 유탄유의 산화는 부분적으로는 효과가 있으나 A와 B 모두 우려기준 이상을 보여주어 실제 적용에는 한계가 있다고 판단된다.

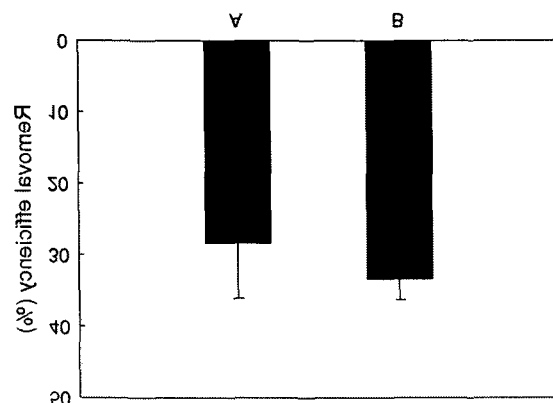


Fig. 2. Oxidation efficiency using 2.5 vol% H₂O₂

2.2.3. 초음파에 의한 처리

초음파는 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 초음파를 이용하면 토양에서 오염물질의 탈착을 증가시킬 수 있다. 현행 토양오염공정시험방법에서 TPH의 추출에 초음파를 이용하고 있다. 초음파를 이용한 세척결과를 Table 2에 정리하였다. 증류수를 이용한 초음파 추출과 IPA 10% 용액을 이용한 추출은 비슷한 결과를 보였다. A 토양에서는 약 35%의 윤활유가 제거되었으나, B 토양에서는 67%의 윤활유가 제거되었다. 이러한 제거율의 차이는 윤활유 종류의 차이로 사료된다.

Table 2. Efficiency of Sonication-enhanced Soil Washing

Soil Type	Initial Conc. (mg/kg)	Sonication in DIW		Sonication in 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

2.2.4. 산화처리 후 토양세척

과산화수소에 의한 산화 처리 후 토양세척을 실시한 결과를 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 감소하였다. 이러한 경향은 앞의 실험에서도 동일하게 나타났다. 결과적으로 IPA를 사용하면 윤활유의 제거율은 오히려 감소한다. 산화처리 효율을 고려하면 A의 경우 산화처리에서 28.4% 이후 계면활성제를 사용한 세척에서 15.9%의 제거가 이루어졌다. B의 경우 산화처리에서 33.4% 이후 토양세척에서 17.4%의 제거가 이루어졌다. 그러나 B의 경우 토양세척보다 오히려 낮은 결과를 보였다. 이러한 현상은 계면활성제의 토양흡착 때문인데, 과산화수소를 이용하여 산화 처리하면서 윤활유의 표면변화를 통해 계면활성제의 흡착이 증가하였기 때문으로 사료된다. 계면활성제의 토양흡착 현상이 보다 GC 피크에서 분명히 보여진다 (Fig. 3). 이러한 흡착 현상은 B 토양에서 보다 심각한 것으로 나타났다. 따라서 윤활유 오염 토양에 대한 정화공정 설계 시 충분히 타당성 검토 결과가 바탕이 되어야 한다. 또한 디젤오염토양과 분명히 구별되는 차이를 인식하여 설계에 반영되어야 적절한 처리가 이루어질 수 있다고 판단된다.

Table 3. Efficiency of Oxidation using H₂O₂ followed by Soil Washing

Soil Type	Initial Conc. (mg/kg)	H ₂ O ₂		H ₂ O ₂	
		==> tergitol 5wt% in DIW		==>tergitol 5wt% 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

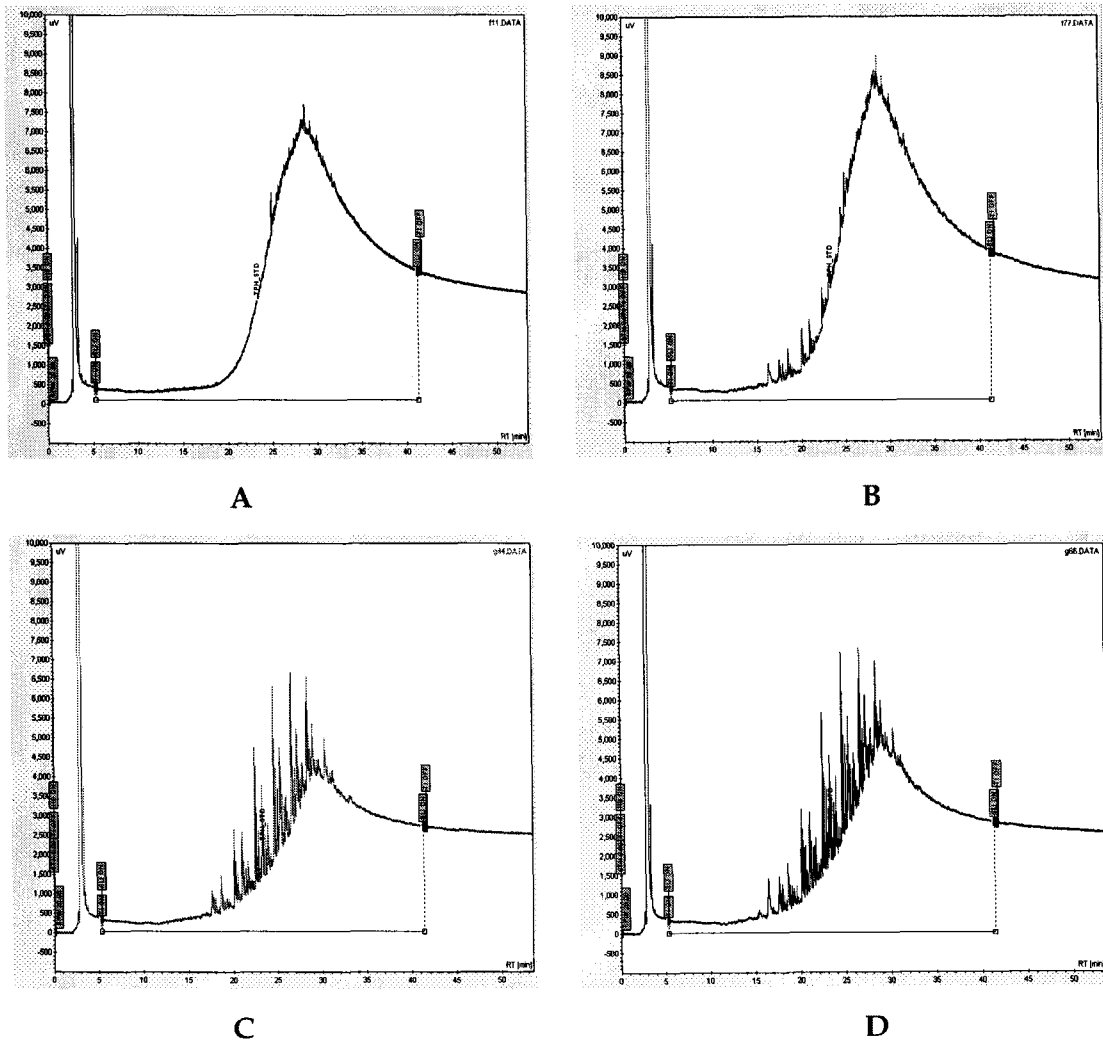


Fig. 3. GC profile

- 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)

3. 결론

본 연구를 통하여 윤활유로 오염된 철도 토양의 처리를 위한 토양세척기술, 화학적 산화기술,

초음파 처리기술 기술의 타당성을 조사하였다. 토양세척기술은 철도산업에서 사용되는 윤활유의 종류에 상이한 결과를 보였다. 디젤오염 토양의 정화에서 효과적으로 알려진 화학적 산화기술은 약 30% 정도의 제거율만 보였다. 산화 기술은 윤활유의 종류에 상대적으로 덜 영향을 받는 것으로 판단된다. 최근 각광받고 있는 초음파 추출도 33% - 68%의 제거율을 보였다. 초음파 추출의 경우에도 윤활유의 종류에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 화학적 산화와 토양세척을 병행한 처리에서는 화학적 산화 단독적용 보다는 토양세척에 의해 15 - 17%의 추가적인 제거가 가능한 것으로 나타났다. 보조용매를 사용되는 IPA는 계면활성제의 흡착을 증가시켜 오히려 전체적인 처리효율의 감소를 가져오는 것으로 확인되었다. 따라서 윤활유 오염 토양의 효과적인 정화를 위해서는 기존의 디젤 오염 토양 정화에 사용되었던 기술의 일반적인 적용보다는 오염부지의 특성을 고려한 정화 기술의 설계가 필요하다고 하겠다.

4. 사사

본 연구는 철도기술연구원의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사한다.

5. 참고문헌

- [1] C.J. Philippopoulos, S.G.Poulopoulos, Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide, J. Hazard. Mater. B98 (2003) 201-210.
- [2] D.Feng, L. Lorenzen, C. Aldrich, P.W. Maré, Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods, Mineral Engineering 14 (2001) 1093-1100.
- [3] D. Feng, C. Aldrich, Sonochemical treatment of simulated soil contaminated with diesel, Adv. Environ. Res. 4 (2000) 103-112.