

## Enhanced Bioslurping system을 이용한 유류오염 토양의 복원

김대은 · 서승원 · 김민경 · 공성호\*

한양대학교 화학공학과

### Enhanced Bioslurping System for Remediation of Petroleum Contaminated Soils

Dae Eun Kim · Seung Won Seo · Min Kyoung Kim · Sung Ho Kong\*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

#### ABSTRACT

Bioslurping combines the three remedial approaches of bioventing, vacuum-enhanced free-product recovery, and soil vapor extraction. Bioslurping is less effective in tight (low-permeability) soils. The greatest limitation to air permeability is excessive soil moisture. Optimum soil moisture is very soil-specific. Too much moisture can reduce air permeability of the soil and decrease its oxygen transfer capability. Too little moisture will inhibit microbial activity. So Modified Fenton reaction as chemical treatment which can overcome the weakness of Bioslurping was experimented for simultaneous treatment. Although the diesel removal efficiency of SVE process increased in proportion to applied vacuum pressure, SVE process was difficulty to remediation quickly semi- or non-volatile compounds absorbed soil strongly. And SVE process had variation of efficiency with distance from the extraction well and depth a air flow form of hemisphere centering around the well. Below 0.1% hydrogen peroxide shows the potential of using hydrogen peroxide as oxygen source but the co-oxidation of chemical and biological treatment was impossible because of the low efficiency of Modified Fenton reaction at 0.1% (wt) hydrogen peroxide. NTA was more efficiency than EDTA as chelating agent and diesel removal efficiency of Modified Fenton reaction increased in proportion to hydrogen peroxide concentration. Hexadecane as typical aliphatic compound was removed less than Toluene as aromatic compound because of its structural stability in Modified Fenton reaction. What minimum 10% hydrogen peroxide concentration has good remediation efficiency of diesel contaminated groundwater may show the potential use of Modified Fenton reaction after bioslurping treatment.

**Key words :** Bioslurping, Modified Fenton reaction, Hydrogen Peroxide, Diesel, Soil

#### 요약문

토양의 유류오염복원에 가장 널리 사용되어지는 Bioslurping system은 Pump and Treatment (P&T), Soil Vapor Extraction (SVE), 그리고 Bioventing (BV) 공정을 복합한 지중(in-situ) 복원기술이라 할 수 있다. 그러나 Bioslurping system은 비휘발성 유기물질, 난분해성 유기물질을 처리에 어려움을 가지고 있어 이를 보완할 수 있는 Modified Fenton 반응을 이용한 Hybrid process system의 동시처리 가능성을 실험하였다. 디젤로 오염된 사질토양복원에 있어서 SVE 공정에 의한 복원과정에서 디젤 제거율이 진공압에 비례하여 증가하였으나 토양에 강하게 흡착된 디젤 성분중의 비휘발성 물질처리에는 한계가 있음을 나타내었다. 또한 지표면과 지하에서 제거 효율의 차이를 나타냄으로서 지표면 또는 추출정과 거리가 멀어질수록 SVE 공정의 효율이 감소하는 것을 확인하였으며 이는 원통형 반응기에서 공기의 흐름이 반구형태로 유도되는 것에 기인한다고 판단된다. Modified Fenton 반응과의 생물학적·화학적 Co-oxidation을 이용한 디젤의 처리의 경우에는 Modified Fenton 반응의 효율이 낮게 나타나 0.1% (wt) 과산

\*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2004. 10. 25 게재승인일 : 2005. 1. 10

질의 및 토의 : 2005. 6. 30 까지

화수소가 존재함에 있어서도 92.8%의 높은 디젤분해능을 나타냄으로서 과산화수소가 유류분해 미생물에 산소원으로 사용될 수 있는 것은 확인하였으나 Co-oxidation의 가능성이 현저하게 떨어지는 것으로 보인다. Modified Fenton 반응에서 철 착체물로서 NTA를 사용했을 때가 EDTA를 사용했을 때보다 더 높은 효율을 갖는 것과 과산화수소의 농도가 높아지면서 Modified Fenton 반응의 효율도 증가하는 것을 확인하였다. 대표적인 방향족, 지방족 화합물 (aromatic, aliphatic compound)인 toluene, hexadecane을 오염원으로 한 Modified Fenton 반응에서 상대적으로 지방족 화합물의 상대적 안정성으로 인하여 그 효율이 방향족 화합물에 비해 크게 감소하는 것으로 나타났다. 또한 디젤을 오염물로 사용하였을 경우, 최소 10% 이상의 과산화수소에서 그 효율을 나타내어 Bioslurping system에 의한 처리 후 토양에 잔존하는 디젤의 Modified Fenton 반응 공정을 이용한 복원기술의 복합화 가능성을 확인하였다.

**주제어** : Bioslurping, Modified Fenton 반응, 과산화수소, 디젤, 토양

## 1. 서 론

토양/지하수의 오염원으로는 종류별, 양태별 등으로 수 없이 많으나, 그 중 가장 광범위한 오염의 원인으로는 지하저장탱크(Underground Storage Tank, UST)에서의 LNAPL(Light Non-Aqueous Phase Liquid)이라 통칭되는 유류(petroleum hydrocarbon) 누출이라 할 수 있으며 이는 토양 생태계를 파괴하고 지하수를 오염시킬 가능성이 매우 높아 심각한 환경 문제로 대두되고 있다.

유류오염토양의 복원에 사용되는 기술은 크게 처리 위치별 및 처리 기술별로 분류되어진다. 처리 위치별로는 오염토양 내에서 처리하는 in-situ 처리기술, 오염토양을 굴착하여 오염지역상에서 처리하는 on-situ와 오염토양 밖에서 처리하는 ex-situ 처리기술로 구분되며 처리 기술별로는 SVE(Soil Vapor Extraction), Soil Flushing, Soil Washing과 같은 물리·화학적 처리방법과 Bioventing, Bioremediation, Landfarming, Composting과 같은 생물학적 처리방법으로 구분되어진다.

본 연구에서는 lab-scale system을 제작하여 유류오염 토양복원에 가장 광범위하게 사용되는 SVE 공정, Bioventing 공정과 대표적인 지하수 처리기술인 Pump and Treatment 공정의 장점만을 조합한 Bioslurping system과 화학적 처리기술인 Modified Fenton 반응을 이용한 다양한 기법들의 동시적용으로 유류오염토양 처리효율의 향상시킬 수 있는 Enhanced Bioslurping system에 대해 연구하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 토성분석

입도분석은 토양을 구성하는 입자의 입경에 따라 분류한 것으로, 각 입경에 따른 통과가적백분율로 나타내며 토양의 분류에 사용된다. 입도분석 방법에서 조립의 경우에

**Table 1.** The sieve numbers and scales, ASTM(American Society for Testing Materials) Designation

Sieve number	4	10	16	40	60	100	200
Scale [mm]	4.76	2.0	1.19	0.42	0.25	0.149	0.074

는 체에 의한 분석, 세립의 경우에는 비중계에 의한 침강 시험을 실시하는 방법이 있으며, 본 연구에서는 체분석법을 이용하여 토양입자의 크기와 그 분포를 네모눈금을 가진 체를 체눈금 크기의 순서로 포개 다음에 토양을 부어 넣고 흔들어서 체를 통과한 토양의 중량을 구하여 KSF(한국공업규격) 2302(입도분석), 2309(체분석)에 준하여 입도 분석을 하였다. 실험에 사용한 체의 번호와 눈금의 크기는 Table 1과 같다.

토양의 pH와 수분함량은 토양오염공정시험법(2002), 유기물 함량(organic matter)은 ISO 10694(1995), 그 외 다른 토양 특성(입자 비중, 겉보기 비중, 공극률, 농포용수량(field capacity))은 laboratory manual (Thien and Graveel, 1997)에 의하여 분석하였다.

### 2.2. Enhanced Bioslurping system 적용성 실험

2.2.1. Enhanced Bioslurping system의 SVE 공정 적용성 실험

#### (1) Column test

SVE 공정의 lab scale pilot plant 제작을 위하여 우선 column을 제작하여 디젤로 오염된 토양의 SVE 적용성을 실험하였다. 내경 2.5 cm와 길이 8 cm의 원통형 column을 제작하여 실험군과 대조군으로 각각 8개씩 1set으로 사용하였다. 또한, 각 column당 100 g의 실험토양을 넣은 후 디젤 10,000 ppm (wt)조금씩 첨가하면서 하루 교반하였다. Pilot plant운전시간은 하루 5시간으로 하였으며 5시간마다 실험군, 대조군 각 1개씩 sampling하여 토양오염공정시험법에 의해 분석하였다.

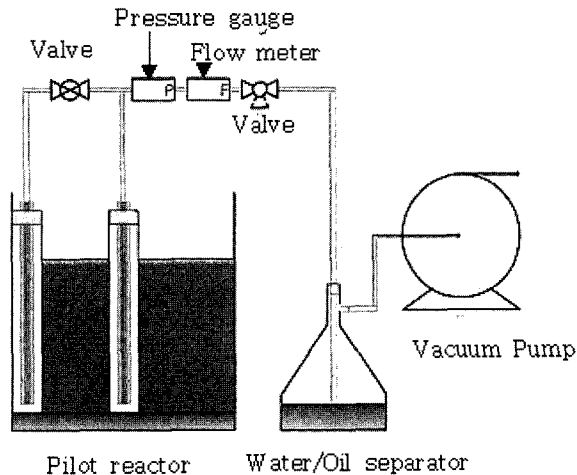


Fig. 1. The schematic of lab-scale pilot plant Bioslurping system used.

## (2) Lab scale pilot test

본 연구에서는 Bioslurping을 구성하고 있는 3가지 공정(Pump and Treatment, SVE, Bioventing)의 설계인자를 도출하기 위하여 Fig. 1과 같은 직경 50 cm, 깊이 35 cm의 원통형의 반응기를 제작하였다. 추출정은 직경 2 cm로 2기를 설치하였으며, 그 한 기는 반응기의 중앙 부분에 설치하였고 다른 한 기는 반응기의 벽면에 반원형태로 부착하여 LNAPL이 추출되는 형태와 지하수위를 직접 관찰할 수 있도록 하였다. 감압 추출정은 이중관으로 구성되어있으며, 외관은 유공관으로서 외벽에 여러 개의 slot을 설치하여 기상 오염원의 통기나 액상 오염원의 흐름을 유도할 수 있도록 하였다. 내관(slurp tube)은 액상이나 기상의 오염물을 반응기 상부로 추출하기 위한 무공관이 설치되어 있다. 이 내관은 추출정안에서 상하로 조절이 가능하여 지하수의 수위 변화에 적절히 대응할 수 있도록 설계되었다. 추출정 상부는 밀봉하여 감압시 추출정이 진공 상태로 유지될 수 있도록 하였다. 진공압의 측정과 진공압 세기의 조절을 위해 slurp tube와 연결되어 있는 PVC관에 진공압력계와 valve를 설치하였다. 진공 펌프는 600 L/min의 유량과 최대 2 hp의 감압을 유지할 수 있는 회전익형 진공펌프(ISRO-600, ILSUNG)를 사용하였다. 또한, 디젤로 인공오염 시킨 후 24시간 정도 fume hood에서 방치한 후 실험에 사용하였다. 인공오염 토양을 원통형 반응기에 채운 후 감압을 적용시켰을 때 air shortening이 일어나지 않도록 상부를 밀봉하였으며 공기의 흐름을 유도할 수 있는 기관을 반응기 외벽 부위에 다량 설치하여 실험을 실행하였다. 운전은 하루 5시간씩 하였고 매 10시간마다 Cole-Parmer사의 multipro sector

probe를 이용하여 추출정으로부터 거리별로 3곳과 각각의 깊이 별로 2곳씩 총 6곳의 시료를 채취하여 분석하였다.

## 2.2.2. Enhanced Bioslurping system의 Bioventing 공정 적용성 실험

### (1) 생분해도 평가 실험

실험미생물은 Sigma사의 Nutrient Broth를 이용하여 배양한 후 생물학적 처리의 효과 확인을 위하여 Difco사의 BHB(Bushnell Haas Broth)를 사용하여 탄화수소의 분해 경향을 살펴보았다. 실험토양은 2 mm 체를 사용하여 체를 친 후 토양내 자생해 있을지도 모르는 미생물의 영향을 배제하기 위하여 121°C에서 1시간씩 2번 총 2시간을 autoclave를 이용하여 멸균하여 사용하였다. 또한, 디젤내에 자생해 있을지도 모를 미생물의 영향을 최소화시키기 위하여 0.2  $\mu\text{m}$  PTFE syringe filter(Whatman)로 여과한 디젤로 clean bench안에서 고루 토양과 섞어주었다.

미생물은 분리 동정하여 유류분해능이 있는 것으로 판명된 5종의 호기성 미생물(cgvs1, cgvs2, cif, f, tpa7)과 시중에 시판되어 있는 상품(R) 1종 등 총 6종의 미생물을 사용하였고 평판계수법을 통하여 각각의 반응기에 동량을 주입하였다. 또한 수분은 농포용수량(field capacity)의 70%로 조절하였고 미생물 생장에 필요한 영양분으로  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (Yakuri, 98.5%),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (Samchun, 98%)를 주입함으로 탄소(오염원): 질소: 인의 비가 100:10:1이 되도록 조절하였다.

미생물에 의한 산소소모량의 측정은 Comput-OX Respirometer (Model OO-104: N-Con Systems Company, Inc.)를 이용하였다. 이 장비는 미생물이 유기물을 분해할 때 요구되는 산소의 소모량을 측정하는 장비로써 미생물의 호흡이 일어나는 공간의 대기는 봉인되어 산소가 고갈 되게 된다. 동시에 이산화탄소는 같은 속도로 방출된다. 이산화탄소는 이산화탄소 트랩 KOH (Waco, 85%)에 의해 대기로부터 제거된다. 따라서 이러한 압력강하를 기초로 미생물의 호흡량이 측정될 수 있다는 연구 내용이 발표되어 있다(Shewfelt and Zytner, 2001).

### (2) 산소원으로서의 과산화수소의 적용가능성 실험

과산화수소는 값이 싸고 안정하며, 물에 대한 용해도가 높고 다른 처리기술들과 병행하여 사용하기가 편하다는 이점으로 공기 투과율이 낮은 지역에 사용되어져 왔다(Brown and Crosbie, 1994). 따라서 과산화수소의 산소원으로서의 적정 농도를 결정하기 위하여 디젤 2,000 ppm (wt)로 인공오염시킨 수용액 250 mL에 과산화수소 0, 0.04, 0.1, 0.2, 1% (wt)를 각각의 반응기에 주입하여 생분해도 실험과 같은 방법으로 미생물의 호흡량과 디젤 제거율을

실험하였다.

2.2.3. Enhanced Bioslurping system의 Modified Fenton 반응

본 실험에서는 대표적인 물리·생물학적 복원 기술인 Bioslurping system과 화학적 처리 기법인 Modified Fenton 반응을 동시에 오염 토양에 적용하기 위한 복합 공정의 설계인자 도출을 위하여 우선적으로 수용액상에서 두 반응간의 영향성을 평가하였다.

(1) Modified Fenton 반응의 착체 비교실험

Fe(III)-NTA (Nitrilotriacetic acid)를 몰비 1:3으로 첨가한 실험에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%)는 Junsei사의 Extra pure 등급을 희석하여 사용하였다. 철공급원으로는 Aldrich사의 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(97%), 착체를 형성하는 착체형성물은 Aldrich사의 EDTA (Ethylenediaminetetraaceticacid, 99.5%)와 Acros organics사의 NTA를 사용하였다.

(2) Modified Fenton 반응에 의한 디젤 성분에 따른 효율 비교실험

디젤의 probe compound로서 대표적인 방향족 화합물과 지방족 화합물인 toluene (Carlo Erba, 99.5%)과 hexadecane (Sigma Aldrich, 99%)을 사용하여 Modified Fenton 반응의 디젤 처리에 관한 적용성 실험을 하였다. 반응은 pH 7로 조정된 초순수, 철공급액, 오염물을 40 mL borrosilicate glass vial에 5 mL씩 주입한 후 마지막으로 pH 7로 조정된 과산화수소를 주입하여 반응을 시작하였다. sample 은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Duksan, 95%) 50 μm를 주입하여 반응을 정지시킨 후 동량의 hexane으로 잔존 오염물질을 액상 추출하였다. 추출 후 상등액을 분취하여 GC로 분석하였다.

(3) Modified Fenton 반응의 철이온 농도변화 실험

Modified Fenton 반응을 이용한 디젤 5,000 ppm으로 오염된 수용액상에서 적정 Fe(III) 농도(10 mM)에 의한 효과를 실험하였다. 반응은 pH 7 조건에서 진행되었으며 20% (wt) 과산화수소를 사용하여 디젤 분해율을 비교하였다.

(4) 수용액상에서 Modified Fenton 반응을 이용한 디젤의 처리 실험

Pump and Treatment 공정에 의해 지상으로 뽑아 올려진 지하수 중의 디젤 처리와 주입정을 통한 Modified Fenton 시약의 직접 주입을 통한 디젤 처리의 적용성을 알아보기 위하여 디젤 5,000 ppm으로 오염된 수용액상에서 처리 효율을 과산화수소의 농도를 변화시켜 실험하였다.

2.3. 시료 분석방법

토양내 디젤분석은 Methylenechloride (Junsei, 99%)로

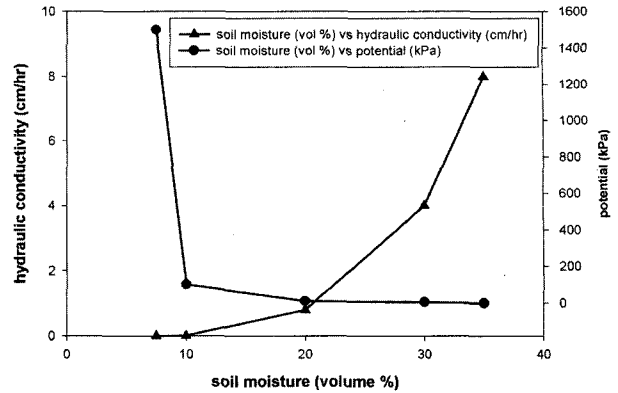


Fig. 2. The relation among hydraulic conductivity, soil moisture and potential.

추출 후 초음파 추출법을 이용한 TPH 분석에 의한 HP-6850 Gas Chromatograph를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 0.53 μm(내경)-30 m를 사용하였고 Detector는 FID를 사용하였다. 시료주입구 온도는 280°C, 검출기 온도 300°C로 하였다. Oven은 초기 온도는 45°C (2min), 승온 온도는 10°C/min하여 최종 온도 310°C (25 min)에서 분석하였다(토양오염공정시험법, 2002).

3. 결과 및 고찰

3.1. 토성분석 결과

토양의 토성 분석은 토양복원 효율에 가장 중요한 인자로서 입경가적곡선에서 2 mm 이상은 자갈(gravel)을 나타내며, 2~0.42 mm의 굵은 모래(thick sand), 0.42~0.074 mm의 가는 모래(thin sand), 0.074~0.005 mm의 실트(silt), 0.005 mm이하는 점토(clay)를 나타낸다. 실험토양은 sand 92%, silt 7%, clay 1%인 전형적인 사질토양이며, pH는 6.7~8.2의 범위로 호기성 유류분해 미생물이 성장하기에 적합하였다.

Fig. 2는 실험토양의 수분함량에 따른 수력학적 전도도(hydraulic conductivity)와 수분 potential을 나타낸 것이다. 수분보유능력은 토양이 중력에 대하여 수분을 함유할 수 있는 능력으로 실험 토양에서는 토양부피의 11.7~12.3%로 측정되었다. 용적비중은 1.67 g/cm<sup>3</sup> 입자비중은 토양의 고체입자의 비중으로써 2.65 g/cm<sup>3</sup> 정도로 측정되었다. 토양의 공극률은 37.74%로 측정되었다. 유기물 분석결과 유기물 함량은 토양질량에 0.7%로 측정되었다.

Fig. 3은 실험토양을 pump test를 이용하여 진공압 36 mmHg로 추출했을 때의 추출정으로부터 거리에 따른 진공압의 감소를 나타낸 것이다. 대체적으로 추출정으로부터

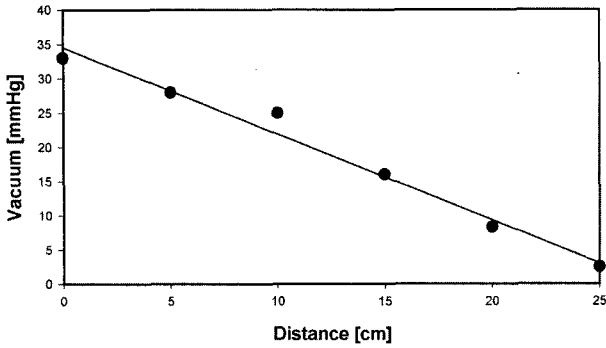


Fig. 3. The change of vacuum pressure by pump test.

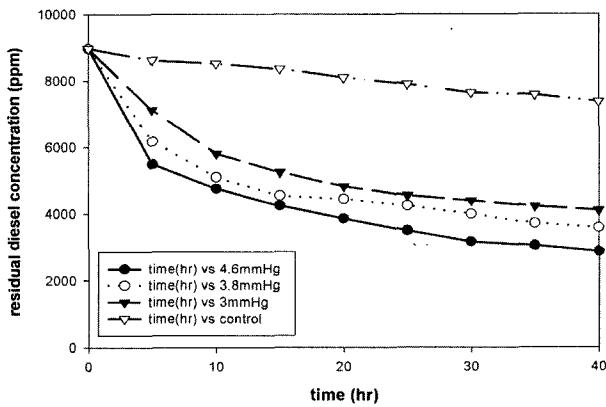


Fig. 4. The effect of vacuum pressure variation in SVE column tests on diesel removal rate

터 거리가 멀어지면서 진공압의 감소는 선형적으로 나타났으며 air permeability는  $3 \times 10^{-3}$  cm/s로 측정되었다. 이는  $1 \times 10^{-8}$  cm/s 이상이면 SVE 공정이 가능하다는 것에 부합하였다(USEPA, 1995b). 또한 영향반경은 29 cm로 측정되어 원통형 반응기 전체가 영향반경에 포함되었다.

### 3.2. Enhanced Bioslurping system 적용성

#### 3.2.1. Enhanced Bioslurping system의 SVE 공정 적용성

##### (1) SVE 공정의 column test

디젤로 오염된 토양의 Bioslurping system을 이용한 복원가능성을 확인하기 위하여 column test를 실험하였고, Bioslurping system에서 보다 신속한 유류복원을 위해서 SVE 공정의 효율이 현저히 감소하는 시점에서 SVE 공정을 중단하고 미생물을 주입하여 미생물에 의한 생분해나 또는 Modified Fenton 반응을 통한 화학적 처리로 전환하는 시점을 결정하기 위해 진공압의 변화에 따른 SVE 공정의 제거효율 비교실험을 하였다.

진공압 4.6, 3.8, 3.0 mmHg으로 60시간동안 SVE 공

정을 운전하였다. 실험에 사용한 모든 진공압에서 초기 10시간까지 토양내 디젤의 농도는 시간에 따라 급격히 감소하였다. 10시간 이후에는 디젤 농도의 감소율이 둔화되면서 디젤농도 3,000 ppm에서는 SVE 공정에 의한 제거효율이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 디젤 성분 중 soil gas로 존재하면서 SVE 공정으로 제거될 수 있는 상대적으로 높은 휘발성을 가진 물질들의 제거가 이루어지고 상대적으로 낮은 휘발성을 가진, 토양과 흡착력이 높아 SVE 공정으로는 긴 시간이 필요한 물질들이 잔존해 있다는 것으로 평가된다. 따라서 이 시점이 보다 신속한 유류복원을 위해 다른 복원공정과 병행 혹은 전환하여야 하는 시점이라고 추정된다.

##### (2) SVE 공정의 lab-scale pilot plant test

Column test를 기초로 Bioslurping system을 적용할 수 있는 lab-scale pilot plant를 제작하여 추출정으로부터의 거리와 지표면으로부터의 깊이에 따른 SVE 공정의 효율 실험을 하였다.

Fig. 5는 원통형 반응기에서의 SVE 공정 50시간동안 운전결과 나타내고 있다. 50시간 운전결과 column test와 유사하게 3,000 ppm 부근에서 디젤 제거효율의 감소가 나타났으며 추출정으로부터 거리에 따른 디젤 제거효율은 지표면에서 5 cm 깊이에서는 63.7~68.7%로 큰 차이를 보이지 않았으나 지표면으로부터 30 cm 깊이에서는 46~58.9%의 차이를 보여 큰 편차를 보이고 있다. 이는 감압 진공에 의해 유도된 공기의 흐름이 추출정을 중심으로 지표면과 반원형태로 지표면 부근에는 많은 공기 흐름이 유도되는 반면 심층, 추출정과 원거리 부근에는 상대적으로 적은 공기가 유입되는 것에 기인한 것으로 보인다.

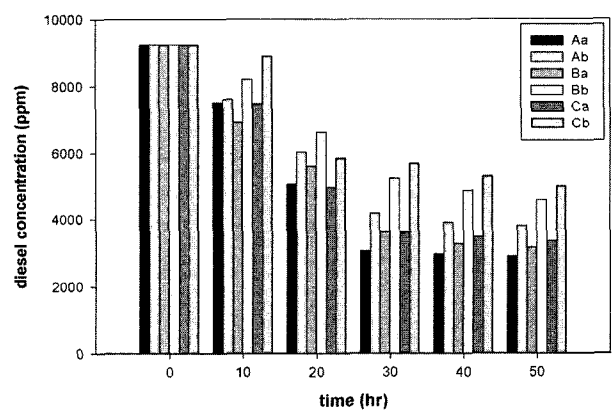


Fig. 5. The effect of lab-scale pilot plant SVE process in various places.

\*A(1 cm), B(12 cm), C(24 cm) from the well  
\*a(5 cm), b(30 cm) from the surface

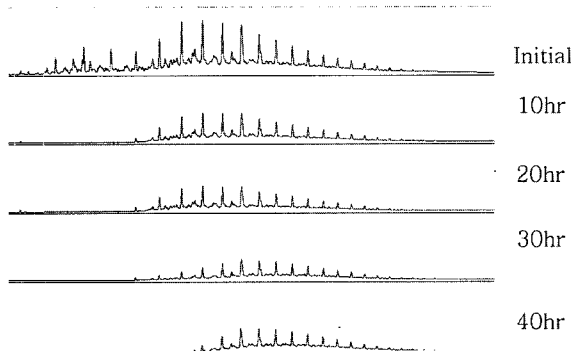


Fig. 6. The chromatograms of residual diesel during SVE process.

Fig. 6은 원통형 반응기에서 SVE 공정중의 토양내 잔존하고 있는 디젤의 크로마토그램의 변화를 나타낸 것으로서 SVE 공정이 진행됨으로써 디젤 성분중의 휘발성물질의 현저한 감소를 보여주었다.

SVE 공정에 의한 제거속도는 오염물의 농도가 감소함으로써 감소되어진다. 이는 휘발성 성분의 농도가 SVE 공정을 효율적인 속도에서 하기에는 너무 낮은 농도가 존재할 수 있고(농도가 감소하면서 diffusive resistance가 증가), SVE 공정으로는 제거하기 어려운 비휘발성 성분이 존재할 수도 있기 때문에 오염물질은 항상 토양내에 잔류해있게 된다(Johnson et al., 1990). 또한 제거속도는 토양내에 적용 가능한 vapor flow에 영향을 받는다. 좀더 투과성이 좋은 토양은 좀 더 큰 제거속도를 가질 수 있다.

3.2.2. Enhanced Bioslurping system의 Bioventing 공정 적용성

(1) 디젤의 생분해도 평가

일반적으로 토착 미생물의 활성을 증가시키는 Bioventing 공정은 상당히 긴 복원기간을 필요로 하므로 유류분해능이 확인된 미생물의 투입으로 인한 공정상의 시간 단축을 위해 유류분해 미생물의 디젤 분해율 실험을 하였다. Fig. 7은 유류분해 미생물의 시간에 따른 호흡량을 측정하는 respirometer를 사용하여 분석한 것이다. CGVS2가 가장 높은 호흡률을 보였고 그 외에 다른 미생물 종들은 호흡률의 차이가 그리 크지 않았다. 또한 유류분해 미생물들의 디젤 분해율은 Fig. 8과 같이 측정되었다. 가장 높은 호흡율을 보였던 미생물 CGVS2가 88.1%로 가장 높은 분해율을 보였으며 TPA7도 87.6%로 CGVS2와 유사한 분해효율을 가진 것으로 나타났다. 그 외에 다른 미생물들의 유류 분해능은 대체적으로 비슷한

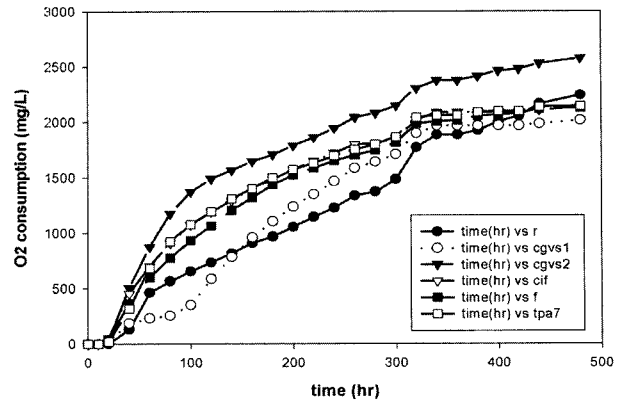


Fig. 7. The respiration rate of microorganisms on petroleum biodegradation.

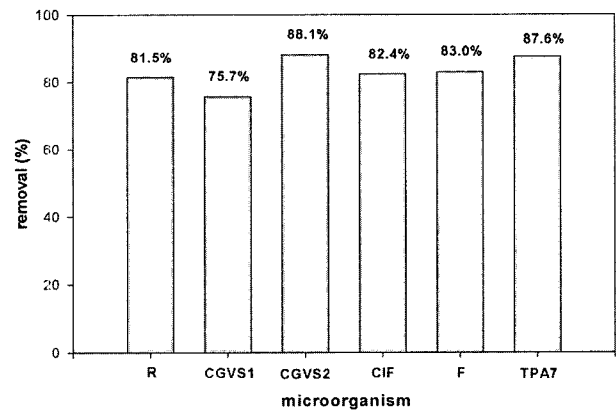


Fig. 8. The diesel removal of diesel-biodegradable microorganisms.

경향을 보였으며 CGVS1은 다른 미생물 종들보다 약간 떨어지는 75.7%로 측정되었다. 비교적 고농도의 미생물과 오랜 생분해 시간에도 불구하고 디젤의 분해가 완전하게 이루어지지 않은 것은 탄화수소 생분해율이 분자량이 증가할수록 감소하기 때문인 것으로 보인다(Prince et al., 1994). 또한 처리 시간동안 휘발에 의한 디젤의 감소율을 확인한 예비실험 결과에 의하면 유류 분해능 실험시 디젤의 자연적 휘발 손실은 3~5%로 측정되었다.

(2) 산소원으로서의 과산화수소의 적용가능성

과산화수소를 토양내 미생물이 오염물질을 생분해할 경우 이용할 수 있는 산소원으로 적용 가능한 농도와 화학적 처리로서의 Modified Fenton 반응과의 동시 적용성을 실험하였다. Fig. 9, 10은 유류로 오염된 토양에서 가장 높은 호흡률과 제거율을 보였던 미생물 CGVS2에 과산화수소를 0, 0.04, 0.1, 0.2, 1% (wt)로 농도구배를 두어 첨가하였을 때 수용액상에서의 디젤 분해에 미치는 영향

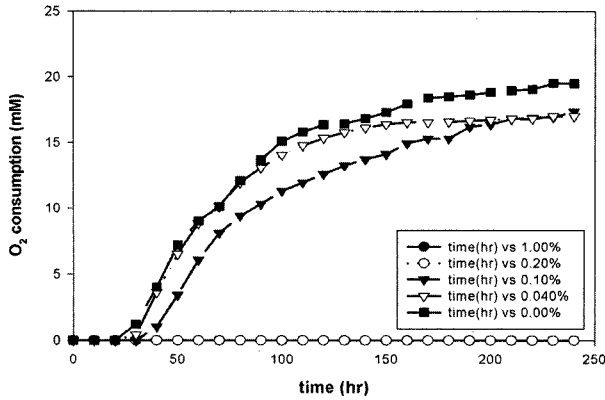


Fig. 9. Hydrogen peroxide effects on CGVS2 respiration.

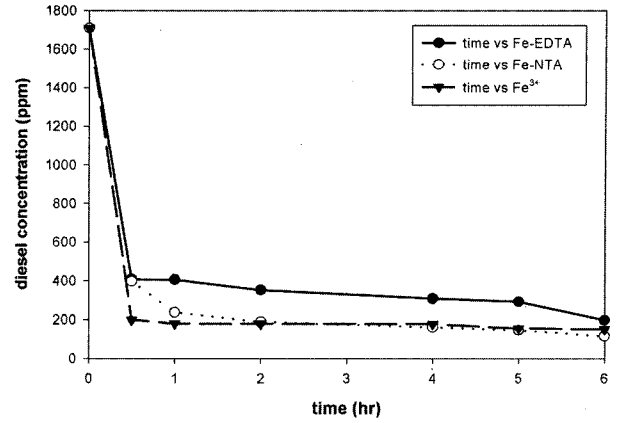


Fig. 11. The comparison of chelating agents.

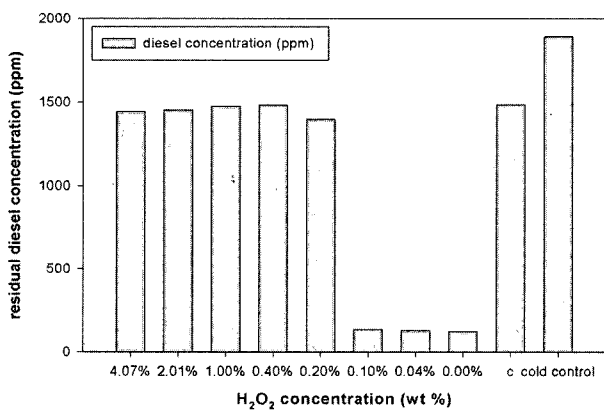


Fig. 10. Hydrogen peroxide effects on diesel removal of CGVS2 after 250hrs.

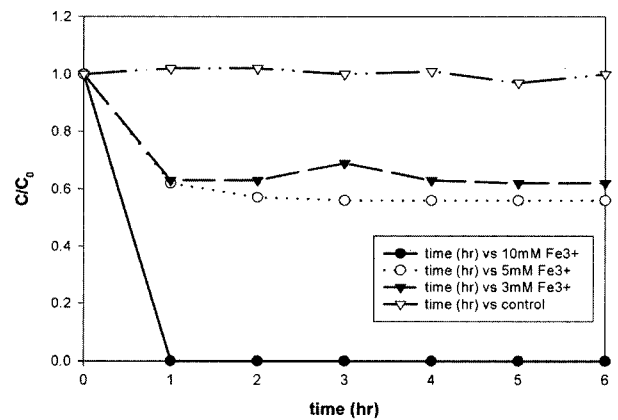


Fig. 12. The effect of ferric iron concentration in Modified Fenton reaction.

을 보여주고 있다. 과산화수소의 농도가 0.2%이상에서는 미생물의 호흡이 나타나지 않은 것으로 볼 때 0.1%까지는 과산화수소가 미생물의 성장에 독성을 끼치지 않는 것으로 보인다. 또한 0.1%의 과산화수소에서 92.8%의 디젤 제거율을 보여 과산화수소를 첨가하지 않았을 때의 93.5%와 유사하게 나타났다. 이는 과산화수소가 토양내 존재하는 미생물의 산소 공급원이나 Fenton 반응을 통한 생물학적·화학적 Co-oxidation의 가능성을 보여주는 것으로 생각된다.

### 3.2.3. Modified Fenton 반응

#### (1) Modified Fenton 반응을 위한 착체 비교

Fig. 11은 수용액상에서 Modified Fenton 반응의 철착체를 이용한 실험 결과를 비교한 그래프에서 Fe-NTA system의 디젤 제거효율이 Fe-EDTA system 보다 좀 더 높은 것을 나타내고 있다. 또한 pH3에서의 Fe<sup>3+</sup>와도 큰 차이를 나타내지 않았다.

#### (2) 철 이온의 농도에 따른 Modified Fenton 반응

Fig. 12는 20% 과산화수소를 사용하여 디젤 5,000 ppm으로 오염된 지하수 처리시 철 이온의 농도에 따른 Modified Fenton 반응의 효율 변화를 보여주는 것으로 10 mM의 철 이온을 사용하였을 경우 1시간 이내에 디젤처리가 가능함을 확인하였으며 3 mM과 5 mM에서는 각각 38, 44%의 제거효율을 나타내어 철 농도에 비례하여 Modified Fenton 반응의 효율이 증가하는 것을 확인하였다.

#### (3) Modified Fenton 반응에 의한 디젤 성분별 따른 효율비교

Fig. 13은 적정 철이온 농도(10 mM)에서의 과산화수소의 농도별 변화에 따른 Toluene의 제거경향을 보여주고 있다. 여기서 Toluene은 방향족 화합물의 probe compound로 사용되었다. 그 결과 과산화수소의 농도에 비례하여 Toluene의 제거율은 증가하여 3%의 과산화수소에서는 반응 3시간 후 100%의 효율을 나타내었다. 이는 2.5%의 과산화수소와 12.5 mM의 Fe (III)를 이용하여 90%이상의

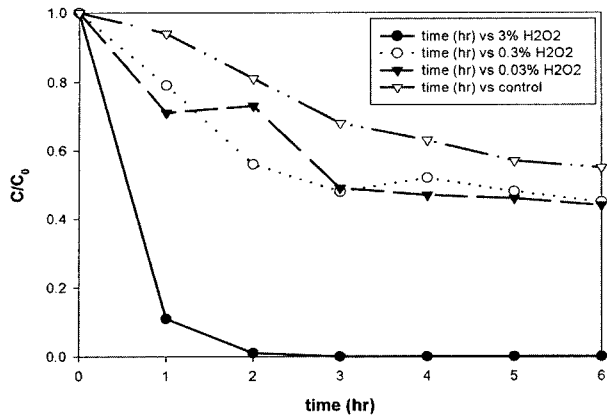


Fig. 13. The removal rate of toluene as probe compounds for hydrogen peroxide concentration variation.

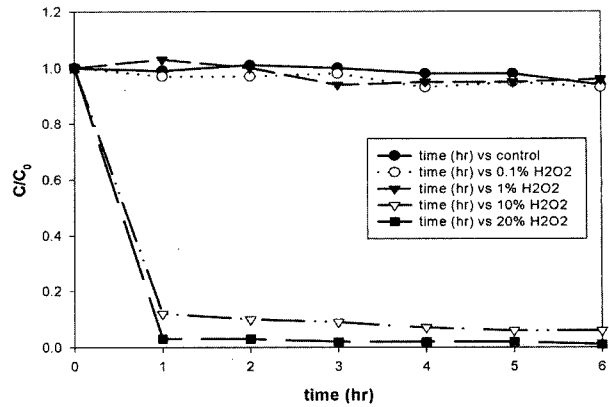


Fig. 15. Modified Fenton reaction for remediation diesel in aqueous phase.

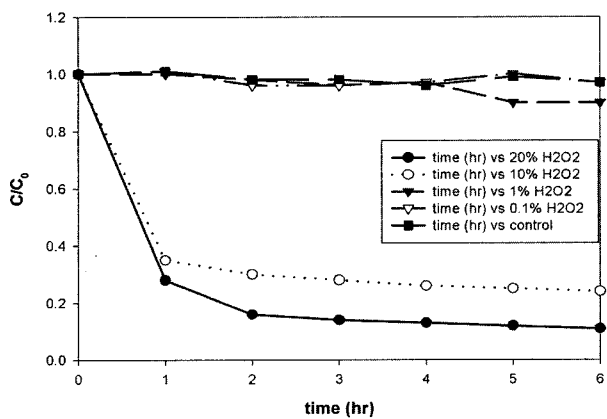


Fig. 14. The removal rate of hexadecane as probe compound for diesel in various hydrogen peroxide concentration.

BTX를 처리한 Watts 등(2000)의 연구 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 또한, 오염물의 농도와 과산화수소의 농도가 높을수록 분해율이 높다는 기존의 연구와도 일치하는 것이다.(Watts et al, 1994)

Fig. 14는 수용액상에서 지방족 화합물의 probe compound로서의 Hexadecane 5,000 ppm을 Modified Fenton 반응을 이용하여 처리한 것으로 10% 이상의 과산화수소 농도에서는 76%의 제거효율을 나타내는 반면 1% 이하의 농도에서는 Hexadecane의 처리가 거의 일어나지 않아 저농도의 과산화수소에서 Hexadecane의 산화처리는 불가능한 것으로 보인다. 이는 기존의 연구에서 토양에 흡착된 Hexadecane을 산화 시키는데 15~45% 과산화수소가 필요하다는 것과 일치한다(Kakarla and Watts 1997; Watts and Stanton 1999). 이것은 지방족 화합물이 방향족 화합물보다 그 구조적 안정성으로 인해 더 많은 hydroxyl radical이 필요한 것으로 판단된다.

(4) 수용액상에서 Modified Fenton 반응을 이용한 디젤 처리

Fig. 15는 수용액상에서의 디젤의 Modified Fenton 반응의 효율을 나타내는 것으로 과산화수소 10, 20%에서 각각 94, 99%의 제거효율을 보임으로써 Fig. 12와 비교해 볼 때 철 이온 농도의 변화가 과산화수소의 농도 변화보다 Modified Fenton 반응의 효율에 더 큰 영향을 끼치는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

오염토양 복원시 무엇보다 선행되어야 할 것은 오염원의 분석과 오염지역 토양분석이고 이러한 분석을 통해서 각 상황에 적합한 복원기술을 선택하고 pilot test를 통해서 복원기술의 현장 적용성과 경제성을 판단하여 오염토양복원을 시행하여야 한다. 본 연구를 통해서 대표적인 복원 기술인 SVE 공정, Bioventing 공정, Pump and Treatment 공정의 조합인 Bioslurping system의 설계인자에 대해 연구하였고 Bioslurping system의 단점을 보완할 수 있는 Modified Fenton 반응을 이용한 Hybrid process system의 동시처리 가능성을 실험하였다.

첫째, 10,000 ppm의 디젤로 오염된 사질토양복원에 있어서 SVE 공정으로 복원시 디젤 제거율이 진공압에 비례하여 증가하였으나 디젤농도 3,000 ppm에서는 그 효율이 크게 감소하였다. 이는 SVE가 토양에 강하게 흡착된 디젤 성분중의 비휘발성 물질처리에는 한계가 있음을 나타내는 것으로 보인다. 또한 지표면에서는 63.7~68.7% 지하에서는 46~58.9% 제거 효율을 나타내는 것으로 지표면



또는 추출정과 거리가 멀어질수록 SVE 공정의 효율이 감소하는 것을 확인하였으며 이는 원통형 반응기에서 공기의 흐름이 반구형태로 유도되는 것에 기인한다고 판단된다.

둘째, 분리해낸 유류 분해균주들 중 10,000 ppm의 디젤로 오염된 토양의 처리에 있어서 CGVS2의 활성이 88.1%로 가장 우수함을 알 수 있었으나 상대적으로 다른 복원기술에 비하여 긴 시간을 필요로 하였다. 또한 2,000 ppm의 디젤로 오염된 수용액에서 0.1% (wt) 과산화수소가 존재함에 있어서도 92.8%의 높은 디젤분해 경향을 나타냄으로서 과산화수소가 유류분해 균주에 산소원으로 사용될 수 있다는 것을 확인하였다. 그러나 Modified Fenton 반응과의 생물학적·화학적 동시산화 처리를 이용한 디젤의 처리의 경우에는 Modified Fenton 반응이 0.1% 과산화수소에서는 그 효과가 나타나지 않아 그 가능성이 현저하게 떨어지는 것으로 보인다.

셋째, Modified Fenton 반응으로 2,000 ppm 디젤로 오염된 지하수의 처리에 있어서 철 착체물로서 NTA가 EDTA보다 더 높은 효율을 나타내었으며 과산화수소의 농도가 높아지면서 Modified Fenton 반응의 효율도 증가하여 대표적인 방향족, 지방족 화합물로서 Toluene 2,000 ppm과 Hexadecane 5,000 ppm은 각각 3%, 10%이상의 과산화수소 농도에서 100%, 76%의 효율을 보였다. 또한 20% 과산화수소를 사용하여 디젤 5,000 ppm 처리에 있어서 철 이온 농도를 3, 5, 10 mM로 변화시켰을 경우 각각 38, 48, 100%의 디젤 제거효율을 보여 철 이온 농도에 비례하여 디젤 제거율이 증가하는 것을 확인하였으며 10 mM의 철이온을 사용하여 과산화수소의 농도를 0.1, 1, 10, 20%로 변화시켰을 경우 10%이상의 농도에서 94%이상의 제거율을 나타냄으로써 SVE 공정에 의해 처리 후 토양에 잔존하는 디젤의 Modified Fenton 반응을 이용한 복원기술의 복합화 가능성을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 토양오염공정시험법, 2002.
- Brown, R.A. and Crosbie, J.R., 1994, Oxygen source for in situ Bioremediation. Bioremediation: Field Experience, Lewis Publishers, 311-331.
- ISO 10694, 1995, Soil Quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion(elementary analysis), International Organisation for Standardisation. Geneva, Switzerland. p 7.
- Johnson, P.C., Stanley, C.C., Kembrowski, M.W., Byers, D.L., and Colthart, J.D., 1990, "A Practical Approach to the Design, Operation, and Monitoring of In Situ Soil-Venting Systems, Groundwater Monitoring Review. Spring.
- Kakarla, P. and Watts, R.J., 1997, "Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soils", *J. Environ. Eng.* **123**, 11-17.
- Prince, R.C., Clark, J.R., and Lindstrom, J.E., 1994, Bioremediation of the Exxon Valdez oil spill: Monitoring safety and efficacy: Hincee, R.E., Alleman, B.C., Hoeppel, R. E., Miller, R. N.(eds), Hydrocarbon Bioremediation, Lewis Publishers, London, 107-204.
- Thien, S.J. and Graveel, G.J., 1997 Laboratory Manual for Soil Science, 7th edition, WCB McGraw-Hill.
- USEPA, 1995b, How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites, EPA-510-B-95-007.
- Watts, R.J., Haller, D.R., Jones, A.P., and Teel, A. L., 2000, A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions, *Journal of Hazardous Materials*, **B76**, 73-89,
- Watts, R.J., Spencer, C.J., and Stanton, P.C., 1994, "On site treatment of contaminated soils using catalyzed peroxide", US Washington state Department of Transportation final report.
- Watts, R.J. and Stanton, P.C., 1999, "Process conditions for the mineralization of a hexadecane in soils using catalyzed hydrogen peroxide", *Water Res.* **33**, 1405-1414.