

원유오염토양의 아임계수를 통한 정화 가능성 평가

정연재¹ · 조영태¹ · Mohammad Nazrul Islam¹ · 박성재¹ · 정선국² · 박정훈^{1*}

¹전남대학교 환경에너지공학과

²주이엔플러스

Assessment of Potential Utility of Subcritical Water for Remediation of Crude Oil Contaminated Soil

Yeon-Jae Jeong¹ · Young-Tae Jo¹ · Mohammad Nazrul Islam¹ · Seong-Jae Park¹

Sun-Kook Jung² · Jeong-Hun Park^{1*}

¹Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

²Enplus Corp.

ABSTRACT

Although various methods have been investigated for treatment of crude oil contaminated soil, more researches are still required to preserve soil environment. This study investigated the potential utility of subcritical water in remediation of crude oil contaminated soil under various experimental conditions including temperature (150-300°C), flow rate (1.0-2.0 mL/min) and extraction time (60-120 min). The removal rate of crude oil gradually increased with increasing temperature and time. After treatment at 200°C and 300°C for 60 min, the remaining concentration of crude oil met the Kuwait standard clean-up level (10,000 mg/kg) and the Korean standard level (2,000 mg/kg), respectively. The removal efficiency of crude oil increased from 77.8% to 88.4% with increasing extraction time from 60 to 120 min at 250°C. A decreasing rate of oil removal was observed as flow rate increased, possibly due to channeling flow occurred within the soil body at higher flow rate condition. Overall, the results revealed that subcritical water extraction process could be feasible for remediation of crude oil contaminated soil, and the relative effect of parameters on the oil removal was in the order of temperature > time > flow rate.

Key words : Crude oil, Contaminated soil, Remediation, Subcritical water Extraction

1. 서 론

원유가 오염되는 경우는 대체적으로 누출사고, 전쟁 등에 의하여 토양에 유출된다. 이렇게 오염이 된 토양은 오염이 발견되는 시점까지 방치되면서 증발, 고착 등으로 노화(aging)가 진행되기 때문에, 시간이 지날수록 정화되기 어려워지며 기술적 제약이 많은 상태이다. 대표적으로 1990년 8월 2일 이라크의 쿠웨이트 침공으로 시작된 걸프전으로 인하여 약 600여개의 유정이 폭파 및 방화되었고, 그 결과 아라비아반도와 페르시아의 넓은 지역이 원유로 오염되었다. 쿠웨이트 사막의 경우 49 km²의 기름호수(Oil

lake)를 형성하였으며, 기름호수를 포함한 부지의 114 km²가 누출 원유로 오염된 것으로 보고되었다(Cho et al., 1997; Sorkhoh et al., 1990; Al-Sarawi et al., 1998; Al-Daher et al., 1998; Omar et al., 2006; Dhari and Aisha, 2015). 이렇게 오염된 지역 내 수백여 개의 기름호수들은 오랜 시간동안 자외선 및 물리화학적 반응으로 인해 기존 정화방법으로는 처리하기 어렵도록 변화되었다. 쿠웨이트 국영원유회사(Kuwait Oil Company; KOC)에서는 쿠웨이트 정부 자금 및 UN 환경피해 보상금으로 대규모 토양오염 복원 프로젝트를 추진하고 있으며, 원유오염부지를 정화하기 위하여 여러 정화방법이 시도되고 있

*Corresponding author : parkjeol@jnu.ac.kr

Received : 2017. 10. 23 Reviewed : 2017. 11. 29 Accepted : 2017. 12. 9

Discussion until : 2018. 2. 28

다(Al-Awadhi et al., 1996; Al-Senafy et al., 1997; Balba et al., 1998a; Balba et al., 1998b).

현재 개발되어 있는 처리방법들로는 물리화학적 처리방법인 토양세척법, 소각법, 유리화공법, 토양 증기 추출(Soil Vapor Extraction), 열탈착 등이 있고, 생물학적 처리방법으로 Bioventing, Biopile, 토양경작법(Landfarming), Bioremediation, Phytoremediation 등이 있으며, 이들 각각의 방법을 복합적으로 사용하기도 한다(Heo et al., 2015; S.gan et al., 2009; Cole et al. 1994). 또한 오염물의 특성과 오염정도, 지형, 복원하고자 하는 토양들의 특성을 고려하여 선진국에서는 현재까지 원유오염토양에 대한 다양한 토양복원 방법이 개발되어 있으나 고가의 토양복원 비용이 소요되기 때문에 경제적이고 효율적인 토양 복원 기술 개발에 여전히 투자를 하고 있는 실정이다.

아임계수(Subcritical water) 정화기술은 비교적 저온(374°C 이하)에서 토양에 존재하는 휘발성, 준휘발성, 비휘발성 물질들을 동시에 제거할 수 있는 친환경녹색기술로 알려져 있다(Islam et al., 2014a; Jo et al., 2013). 기존에 오염물 추출을 위하여 사용해 왔던 유기용매나 계면활성제 같은 유기 화합물의 사용 없이 순수한 물을 이용하여 유기오염물을 추출하기 때문에 2차적인 오염이 거의 없으며, 공정에서 사용한 물을 상온에서 유수 분리하여 유류성분과 분리된 물은 재사용함으로써 공정수를 최소화 하는 장점이 있다. 아임계수를 이용하여 상대적으로 휘발성이 낮은 고분자성 유류로 오염된 토양의 정화가 가능한 것으로 연구된 사례(Islam et al., 2015; Islam et al., 2014a; Islam, 2014b; Jo et al., 2013; Li et al., 2011)가 있으나, 원유오염토양 복원에 적용한 예는 보고된 적이 없다.

원유오염토양의 경우 상대적으로 휘발성이 낮은 고분자성 유류가 잔류되어 있어 토양 복원이 쉽지 않은 것으로 보고되어 있으나, 아임계수의 특성을 이용할 경우 정화가 가능할 것으로 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 아임계수의 특성을 이용하여 원유오염토양의 정화 가능성을 평가해 보고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 원유오염시료

쿠웨이트의 원유오염시료를 실험대상 토양으로 사용하였다. 시료는 10 mesh(2 mm) 체를 이용하여 체거름을 실시하여, 차광용기에 담아 회전혼합기로 48시간 이상 시료

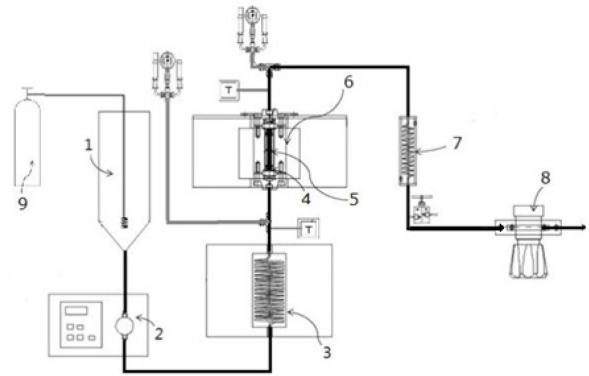


Fig. 1. Schematic of subcritical water extraction system. 1. Water tank, 2. High pressure pump, 3. Pre-heating coil, 4. Reactor filter, 5. Soil, 6. Reactor, 7. Chiller, 8. Pressure regulator, 9. Gas tank (He).

혼합 후 4°C에서 냉장 보관하였다.

2.1.2. 아임계수 토양정화장치

정화장치는 토양 10 g 처리규모로 아임계수가 연속적으로 유입되면서 반응기 내에서 아임계조건(온도, 압력)을 유지할 수 있도록 설계되었다. 장치의 최대 온도와 압력은 각각 350°C와 25 MPa(250 bar)이다. 정화장치(Fig. 1)는 오염토양이 적재되는 추출용기, 추출용기가 적재되는 반응기, 물을 예열하는 예열기, 물을 공급하기 위한 펌프, 반응기와 예열기의 온도를 가열 및 유지하기 위한 전기로, 추출된 아임계수를 상온으로 낮추기 위한 냉각기, 추출 후 냉각된 유출수를 비중별로 분리하기 위한 유수분리기, 아임계수의 압력을 조절하기 위한 압력조절기로 구성되어 있다. 정화장치를 통하여 오염토양을 처리하는 과정에서 토양입자로 인해 관로가 막히지 않도록 추출용기의 상단과 하단에 0.5 μm 금속필터를 사용하였다. 또한 반응기 전후에 온도와 압력을 측정 할 수 있도록 센서를 설치하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 오염토양 특성 분석방법

토양 산도(pH)는 환경부 고시 토양오염공정시험기준에 있는 유리전극법(ES 07302.1a)을 참고하여, 풍건된 토양 5 g에 증류수 25 mL를 넣어 1시간 이상 교반한 뒤, 혼탁액을 측정하였다.

입경분석은 Micro-pipette method를 사용하였다(W.P. Miller and D.M. Miller, 2008). 10 mm 이하의 건조토양 4 g을 50 mL 코니컬 튜브에 분산용액 40 mL과 함께 넣고 12시간 이상 진탕하여 토양의 입자들을 분산분리 시

켰다. 이후 교반된 코니컬 튜브를 바로 세우고 20°C에서 2시간 정치시켜 토양을 침강시킨 후, 현탁액 표면으로부터 2.5 cm 깊이에서 피펫으로 2.5 mL을 채취하여 증발접시에 분취하고 105°C에서 건조시킨 뒤 접시무게를 측정하여 점토무게를 비례 산정하였다. 잔류현탁액은 230 mesh(63 µm)체에 통과시켜 잔류하는 모래입자를 105°C에서 건조시킨 후, 모래 무게를 측정한다. 사용된 토양 전체의 무게에서 모래와 점토의 무게를 뺀 나머지 무게를 미사의 무게로 하여 입도 분석을 완료하고, 미국농무성(USDA)법의 토성삼각도를 이용하여 토성을 결정하였다.

2.2.2. 토양 내 유류 농도 분석방법

원유오염토양 및 정화처리 후 토양에 대한 석유계총탄화수소류(Total Petroleum Hydrocarbons; TPH)의 농도는 환경부 고시 토양오염공정시험기준 석유계총탄화수소-기체크로마토그래피(ES 07552.1a)를 적용하였다. 토양 시료 10 g을 250 mL 비커에 넣고 시료가 분말형태가 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣어 시료 내의 수분을 제거한다. 이를 잘 섞은 뒤, 디클로로메탄(Dichloromethane) 100 mL을 넣는다. 초음파 추출기의 팁을 용매 상부층으로부터 1.3 cm 내리되 토양층에는 닿지 않도록 하고 출력을 최대로 하여, 듀티사이클(duty cycle)은 50%에 맞추고 펄스모드는 1초에 고정하여 3분간 초음파 추출을 실시한다. 이러한 추출조작을 2회 반복하여 얻어진 추출물 200 mL를 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydride)을 퍼바른(spreading) 5B여과지를 이용하여 남아있는 수분을 제거하며 여과한 후, 질소농축장치로 0.75 mL까지 농축시킨다. 농축액에서 방해물질을 제거하기 위해 실리카겔 0.3 g과 디클로로메탄 2 mL를 정확히 넣고 약 5분간 진탕 및 정치시킨 후 상층액 2 mL을 바이알에 옮겨 기체크로마토그래피-불꽃이온검출기(GC-FID)로 분석하였다.

2.2.3. 추출수 유류 농도 분석방법

정화처리 후 추출수에 대한 석유계총탄화수소류(Total Petroleum Hydrocarbons; TPH)의 농도는 환경부 고시 수질오염공정시험기준 석유계총탄화수소-용매추출/기체크로마토그래피(ES 04502.1b)를 적용하였다. 추출수 전량을 1 L 분별깔때기에 옮기고, 디클로로메탄(Dichloromethane) 100 mL를 넣은 다음 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene)마개를 하여 2분간 진탕한다. 진탕 후, 두 층이 분리될 때까지 방치하고 250 mL 비커에 옮긴 다음, 물 층에 100 mL의 디클로로메탄 100 mL를 넣어 추출과정을 2회 반복한다. 추출조작을 통하여 얻어진

추출물 200 mL를 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydride)을 퍼바른 5B여과지를 이용하여 수분을 제거한 뒤, 질소농축장치로 0.75 mL까지 농축 시킨다. 농축액에 방해물질을 제거하기 위하여 실리카겔 0.3 g과 디클로로메탄 2 mL를 정확히 넣고 실리카겔이 가라앉은 후 상층액 2 mL를 바이알에 옮겨 기체크로마토그래피-불꽃이온검출기(GC-FID)로 분석하였다.

2.2.4. 아임계수 정화 처리방법

금속 추출용기에 토양 10 g을 넣은 뒤, 용기 상·하부를 닫고 반응기에 추출용기를 적재하여, 반응기를 단단히 밀폐시킨다. 그리고 고압펌프를 이용하여 증류수를 반응기로 주입하여 실험압력으로 증가시키고, 누수 되는 부분이 있는지 확인한다. 이후 증류수를 지속적으로 주입하면서 전기로를 통하여 예열기와 반응기의 온도를 목표 실험 온도로 상승시킨다. 증류수는 예열기와 반응기를 통해 가열되어 아임계수가 생성이 되고, 반응기를 지나며 시료의 유기오염물을 용해시켜 반응기 상부를 통해 유출이 된다. 추출용기 내부는 지속적으로 열을 공급해주어 정화처리 시간동안 목표온도를 유지한다. 정화처리 시간은 반응기 내 아임계수 온도가 목표온도에 도달하였을 때부터 측정을 시작하였다. 실험을 진행하는 동안의 반응기 내부 압력은 증기압보다 높게 설정하여 물이 고온이 되더라도 액체상태를 유지하도록 하였다. 아임계수 정화실험은 온도, 시간, 유속을 변수로 하여 실험을 진행하였다(Table 1). 정화 후 토양의 시료채취는 반응기가 상온으로 냉각된 후, 시료를 전량 채취하여 실험에 사용하였다. 추출수의 채취는 목표온도부터 추출시간동안의 추출수를 채취하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 오염토양 분석결과

오염토양의 특성은 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서

Table 1. Condition of subcritical extraction

Temperature (°C)	Extraction time (min)	Flow rate (mL/min)
150		
200		
250	60	1.0
300		
250	90	
	120	1.0
250	60	1.5
		2.0

사용된 쿠웨이트 오염토양의 TPH농도는 19,800 ppm 이었다. 쿠웨이트의 오염부지는 전체가 약 114 km²으로 오염이 되어있으며, 오염농도의 범위는 65 mg/kg부터 679,000 mg/kg까지 부지별로 다양한 것으로 보고되었다. 젖은 오염부지와 건조한 오염부지로 나누어진다. 젖은 오염 부지는 약 7 km² 가량 오염되어 있으며, 평균적으로 슬러지층과 표토층은 19%, 심토층은 3.4%의 농도로 오염되어 있다. 건조한 오염 부지는 약 100 km² 가량 오염되어 있으며, 평균적으로 표토층은 7.3%, 심토층은 2.5%의 농도로 오염되어있다고 보고되었다(Dhari and Aisha, 2015).

GC-FID를 통하여 원유오염토양의 크로마토그램을 살펴본 결과, 피크의 범위는 C₁₄-C₃₉였으며, 특히 C₁₈-C₃₁범위의 피크가 높게 나타나 상대적으로 고분자성 유류성분 함량이 높은 것으로 판단된다(Fig. 2). 이 때, 주요 피크로 나타난 C₁₈-C₃₁ 성분들은 이전에 연구되었던 오염토양 내 폐윤활유의 탄소개수범위와 유사하였다(Islam et al., 2014a). 상대적으로 피크면적이 낮게 나타난 C₁₇이하 성분들은 경유, 등유 피크로 분류되는 구간이다. 오염토양에서 상대적으로 휘발성분이 낮은 이유는 쿠파기후구분에 따르면 오염지역은 건조온난사막(BWh)으로 구분되어 연평균기온은 25.6°C이며, 연간 최고기온은 40°C에 육박하

는 수준이다. 또한, 연간 강우량은 약 94 mm로 매우 건조한 곳이다(Markus et al., 2006; Kuwait Meteorological Center). 이러한 건조 및 평균기온이 높은 지역에서 20여 년전 원유가 누출된 후 방치되어 증발 및 분해가 진행되었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 휘발성이 강하고 상대적으로 구조가 단순한 저분자탄화수소류는 점차 감소되고, 반면 점성이 높고 휘발성이 적은 고분자성 성분들은 토양에 잔류되었기에 이와 같은 피크 양상이 나온 것으로 판단된다.

3.2. 아임계수 추출결과

3.2.1. 온도에 대한 영향

추출온도를 150°C, 200°C, 250°C, 300°C로 하여 실험 온도 도달 후, 60분 간 1.0 mL/min의 유속으로 실험을 진행하였다. 150°C에서 토양 내 원유성분 제거율은 36.9%였으나, 온도가 증가 될수록 점차 증가되어 300°C에서 최대 90.6%가 제거되었다. 200°C에서의 아임계수 정화 후 잔류농도는 8,250 mg/kg로 쿠웨이트 정화 기준(10,000 mg/kg 이하)을 만족하였으며, 특히 300°C에서의 잔류농도는 1,860 mg/kg로 환경부 토양환경기준 3지역 우려기준(2,000 mg/kg)이하로 나타났다(Fig. 3). 추출수로부터 측정된 TPH의 양은 가스크로마토그램으로 검출된 양으로부터 TPH의 질량을 산출한 후, 반응기에 사용된 토양의 양으로 나누어주어 mg/kg단위로 나타냈다. 그 결과 150°C에서는 606 mg/kg의 TPH가 추출되었으며, 추출온도가 상승함에 따라 300°C에서는 최대 14,223 mg/kg의 TPH가 추출되었다. 제거된 TPH양과 추출수의 TPH의 양의 물질수지를 산출한 결과는 250°C를 기준으로 72%로 계산되었다. 이는 Islam(2014b)이 발표한 논문에서 경유로

Table 2. Properties of crude-oil contaminated Kuwait soil

Properties		value
pH		7.83
Particle distribution	Sand (%)	90.7
	Silt (%)	7.0
	Clay (%)	3.3
Soil texture		Loamy Sand
TPH concentration (mg/kg)		19,800

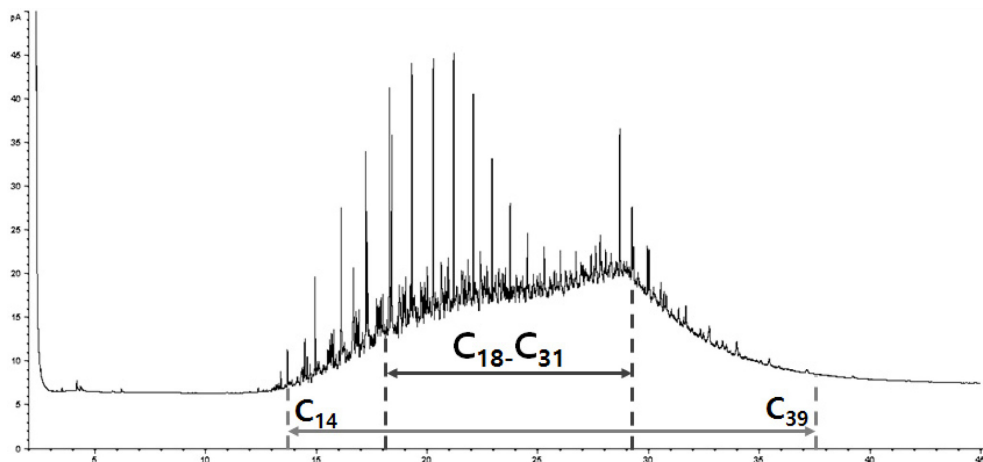


Fig. 2. Chromatogram of the TPH of crude oil contaminated soil.

오염된 토양 정화의 물질수지는 60%로 산출되었으며, 폐 유탄유로 오염된 토양 정화의 물질수지는 72%로 산출되었다. 물질수지상 추출 중에 손실된 TPH성분은 아임계수 반응 중에 일부가 분해되거나 휘발되었기 때문으로 판단된다.

보고된 바에 따르면 저분자성유류인 경유로 오염된 토양의 아임계수 정화 시 온도가 증가할수록 제거율이 증가하며 최대 100%까지 제거가 가능하며, 고분자성유류인 유탄유로 오염된 토양의 정화는 동일조건에서 약 40% 가량 제거가 가능하였다(Li et al., 2011; Islam et al., 2014a).

원유는 저분자성유류부터 고분자성유류까지 광범위하게 혼합되어있다. 따라서 실험의 잔류 농도만으로는 유류성분별 제거된 경향을 파악하기 어려우므로 탄소개수에 따른 제거경향을 보기 위해 각 온도별 정화 후 토양을 분석하여 크로마토그램을 살펴보았다. 추출온도가 상승할수

록 토양 내 잔류된 TPH를 나타내는 크로마토그램은 전체적으로 감소되었다. 저분자성유류(경유, 등유)를 나타내는 C₁₄-C₁₈ 구간의 크로마토그램은 온도가 상승할수록 크게 감소되는 경향을 보였다. C₁₈ 이상의 고분자성 유류도 감소되는 경향을 보였다(Fig. 4). 추출수의 크로마토그램을 살펴본 결과, 추출온도가 상승함에 따라 추출수로부터 검출되는 양이 증가하였으며, 특히 온도가 상승할 수록 고분자성 유류의 피크가 크게 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5). 상기 결과들을 보았을 때, 고분자성 유류는 저분자성 유류에 비해 상대적으로 점성이 강하여 토양의 표면으로부터 탈착되는데 더 많은 에너지가 필요하다. 이는 정화 토양 및 추출수의 크로마토그램에서 나타났듯이 아임계수의 온도를 상승시켜서 아임계수의 유전상수를 감소시키고, 유류의 용해도를 증가시킴으로 해결이 가능할 것으로 판단된다.

토양세척법을 이용한 원유오염 쿠웨이트 토양 정화 연구에 따르면, 계면활성제(농도 2%)를 이용하여 5회 연속 세척 후 쿠웨이트 정화기준(10,000 mg/kg)을 만족하였다(Heo and Lee, 2015). 즉, 쿠웨이트 원유오염토양의 경우 점성이 높고 상대적으로 비휘발성 고분자 성분들이 많아 토양세척에 쉽게 용해되지 않아, 수회 반복하여 세척 진행해야 함을 알 수 있었다. 본 연구에서 아임계수 이용 시 상대적으로 고온상태에서 운용이 되므로 원유 오염토양 내 고분자성분들의 점성이 낮아지고, 분자확산속도와 용해도가 증가하여 1회 정화로 쿠웨이트 정화기준 및 국내 토양환경기준 3지역 우려기준을 만족할 수 있는 것으로 나타났다.

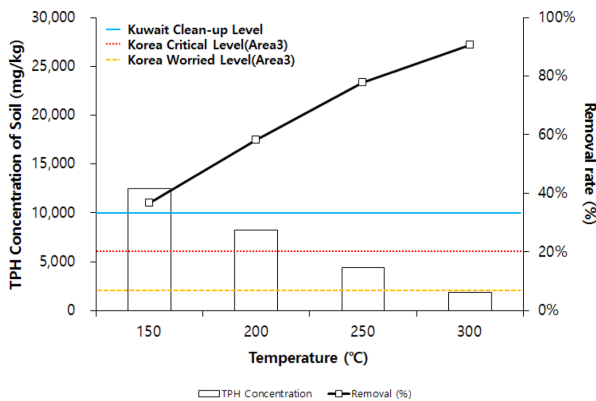


Fig. 3. Effect of temperature on the TPH removal efficiency. Experimental condition: extraction time of 60 min, flow rate of 1.0 mL/min.

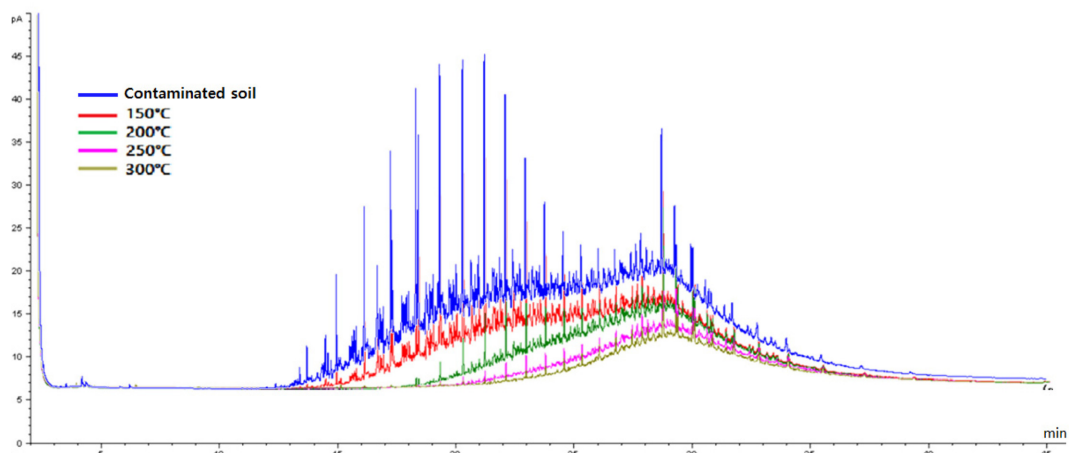


Fig. 4. Chromatogram of the TPH of extracted soil at different extraction temperature. Experimental condition: extraction time of 60 min, flow rate of 1.0 mL/min.

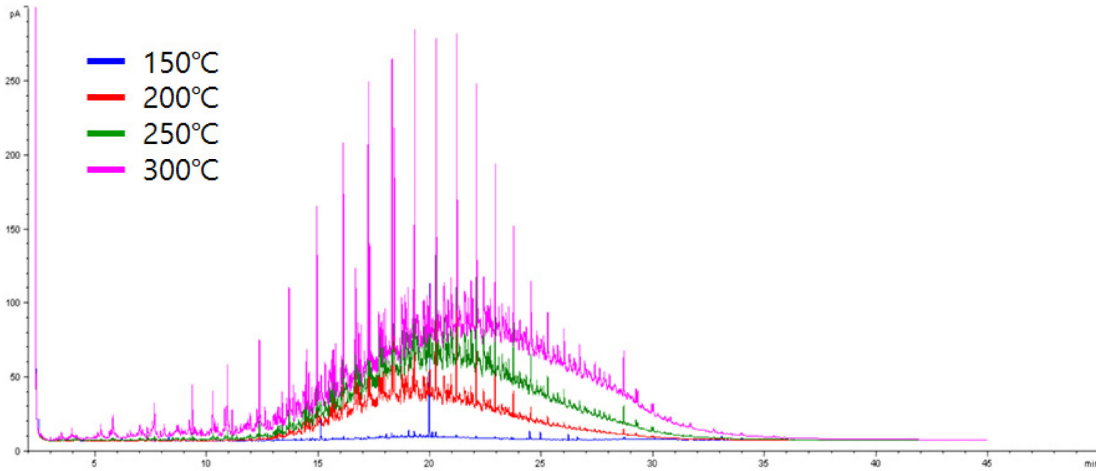


Fig. 5. Chromatogram of the TPH of extracted water at different extraction temperature.

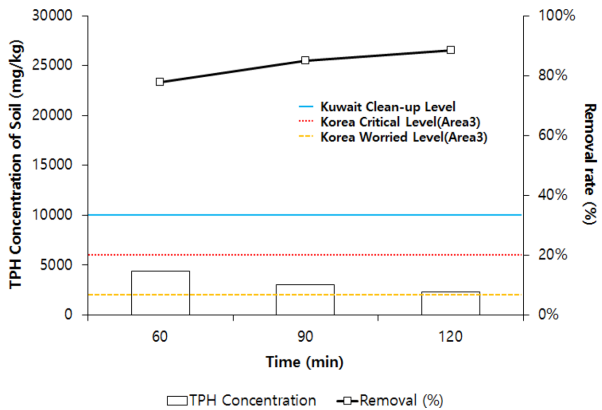


Fig. 6. Effect of extraction time on the TPH removal efficiency. Experimental condition: water temperature of 250°C, flow rate of 1.0 mL/min.

실험에 사용된 오염토양의 TPH농도는 19,800 mg/kg로 상대적으로 낮은 농도이지만, 저분자성 유류성분은 적고 고분자성 유류성분이 많은 건조지역에서 시간이 경과된 원유 오염토양의 특성(Fig. 2)을 가졌다. 이는 정화하기가 어려운 토양으로 분류됨에도 국내 및 쿠웨이트의 정화기준을 만족하는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 저분자 성분뿐만 아니라 고분자 성분도 같이 제거되는 것을 볼 수 있다. 그러므로 본 실험에서 사용된 토양보다 고농도로 오염된 원유오염 토양일지라도 아임계수 처리로 정화가 가능할 것으로 사료된다.

3.2.2. 시간에 대한 영향

Li et al.(2011)은 유류의 경우 아임계수의 온도가 250°C에 도달하는 순간부터 TPH의 제거율이 급격하게 상

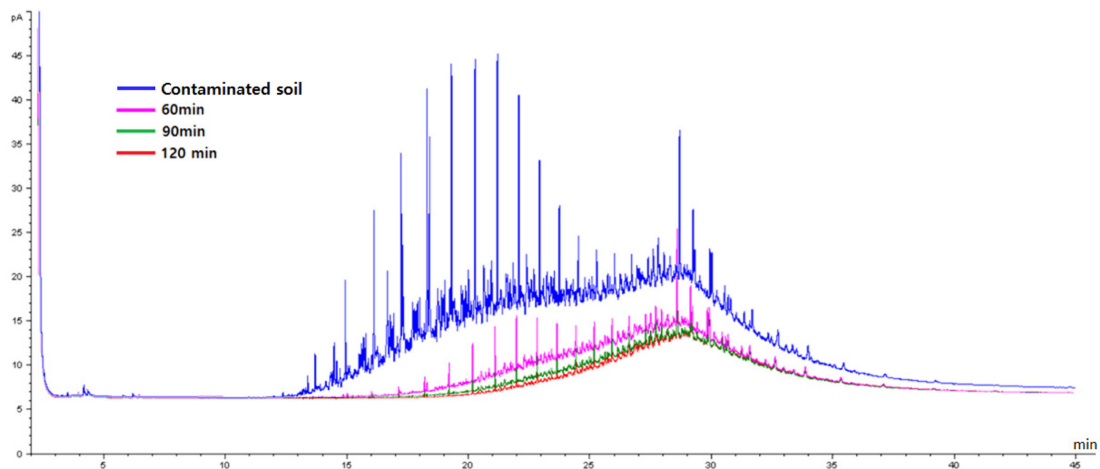


Fig. 7. Chromatogram of the TPH of extracted soil at different extraction time. Experimental condition: water temperature of 250°C, flow rate of 1.0 mL/min.

승한다고 보고하였다. 따라서 1.0 mL/min로 반응기에서 유출되는 아임계수의 온도가 250°C에 도달한 후부터 시간을 측정하여 60분, 90분, 120분 동안 실험을 진행하였다. 각 정화처리 시간별 제거율은 77.8%, 85.4%, 88.4%로 정화처리 시간이 증가 할수록 토양 내 TPH의 제거율이 점차 증가되는 것으로 나타났다(Fig. 6).

크로마토그램에서는 정화시간을 증가시킬수록 잔류되는 높리와 면적이 감소되는 경향을 보였는데, 고분자성유류 구간이 저분자성유류 구간보다 상대적으로 적게 감소되었다(Fig. 7). 또한 온도조건(Fig. 4)의 크로마토그램과 비교하면, 시간조건의 크로마토그램의 감소되는 차이가 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이는 Jo et al.(2013)이 보고한 추출온도에 비하여 정화시간이 정화효율에 미치는 영향은 상대적으로 적었다는 것과 유사한 결과이다. 또한 시간증가에 대한 본 실험의 결과와 유사하게, Hawthorne et al.(1994)의 실험에서도 정화시간이 증가될수록 제거율이 증가하는 것으로 보고하였다. 정화시간을 증가시킨다면, 아임계수와 오염물질과의 접촉시간이 증가되고, 그로 인하여 오염물질이 용해되어 탈착될 시간 및 토양 내부에서 외부로의 확산 시간, 즉 물질전달 시간이 증가되어 토양으로부터 제거율이 증가되는 것으로 판단된다. 온도에 따른 정화효율과 비교하였을 때, 정화시간에 따른 정화효율은 상대적으로 적은 영향을 주는 결과를 보였는데, 이는 온도를 증가시키는 것은 물의 유전상수를 낮추고, 유류성분의 용해도 증가, 점성 감소, 탈착에너지증가 효과가 있으므로 더 높은 효율을 보이는 것으로 판단된다.

3.2.3. 유속에 대한 영향

유속이 변화되면 반응기 내 아임계수 체류시간이 증감

되며, 토양과 아임계수의 접촉반응시간에도 영향이 미친다. 이에 온도와 시간을 250°C, 60분으로 고정한 채, 유속을 각각 1.0 mL/min, 1.5 mL/min, 2.0 mL/min으로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 아임계수 유속이 1.0 mL/min에서 2.0 mL/min으로 증가되었을 때 토양 내 TPH 제거율은 1% 감소되었다. 또한 크로마토그램에서는 1.0 mL/min보다 2.0 mL/min에서 아임계수 정화 후 토양 내 TPH성분이 상대적으로 많이 잔류된 결과를 보였다(Fig. 8-9). 높은 유속으로 불균질한 매질인 토양을 아임계수가 통과하게 될 경우, 편류현상을 일으키게 된다. 그로 인하여 오염물질과의 접촉구간이 감소되면서 토양 내 오염물질의 분자 확산거리는 증가하게 되고, 증가된 확산거리는 오염물질이 용매까지 확산되는데 걸리는 시간의 증가로 이어진다. 그 결과, 오염물질의 제거율이 감소한 것으로 판단되며, 유속에 따라 물질의 전달과 확산에 대한 구역

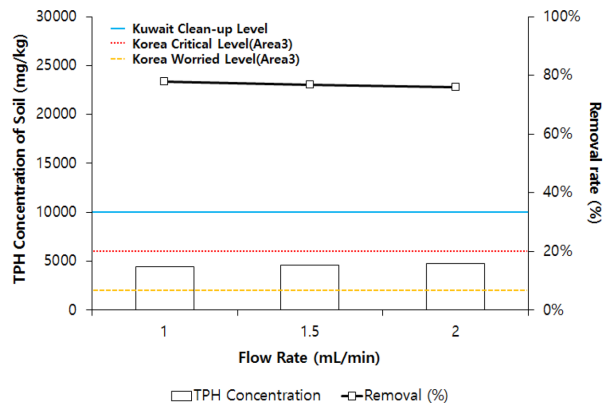


Fig. 8. Effect of flow rate on the TPH removal efficiency. Experimental condition: water temperature of 250°C, extraction time of 60 min.

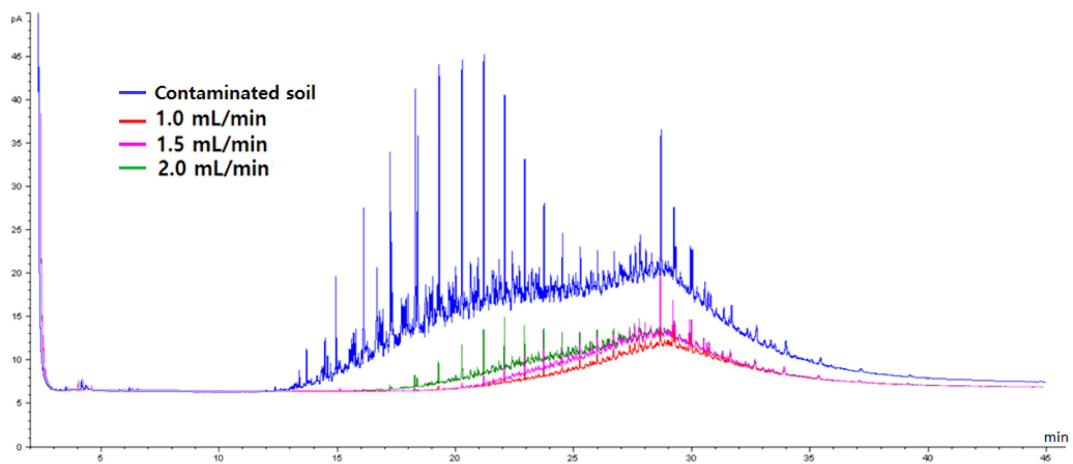


Fig. 9. Chromatogram of the TPH of extracted soil at different flow rate. Experimental condition: water temperature of 250°C, extraction time of 60 min.

이 정해져 있으므로 아임계수를 사용한 토양정화 시 적정 유속이 필요하다고 보고된 연구결과도 있다(Islam et al., 2015; Jo et al., 2013; Ghoreishi and Shahrestani, 2009; Pavlostathis and Jaglal, 1991).

본 실험범위에서는 유속의 증가를 통하여 원유오염토양의 제거율을 향상시키지는 못하였으며, 유속을 증가시켜 편류현상을 일으키기 보다는 낮은 유속으로 오염물질과의 접촉되는 면적과 시간을 증가시키는 것이 제거율의 증가에 효과적인 것으로 나타났다. 고분자성유류의 제거를 위하여 Islam et al.(2014a)은 간헐적으로 아임계수를 흘려주고, 아임계수를 반응기 내에서 정치시키는 방법을 통하여 반응기 내에서 아임계수와 충분히 반응할 시간을 만들었다. 그 결과 폐유탄유로 오염된 토양의 제거율이 98%에 가까운 결과를 나타냈다고 보고하였다.

4. 결 론

아임계수를 이용하여 원유오염토양의 정화실험을 통하여 다음과 같은 결론을 가져왔다. 오염토양은 19,800 mg/kg의 TPH농도를 가진 토양으로, 경유를 함유한 폐유탄유와 유사한 C₁₄-C₃₉의 성분들인 것으로 나타났다. 아임계수 온도가 증가함에 따라 토양으로부터 원유 제거율은 증가하였으며, 200°C 이상의 온도에서는 쿠웨이트 정화 기준치(10,000 mg/kg)를 만족하며, 300°C에서는 1,860 mg/kg의 TPH가 잔류됨으로 국내 3지역 토양오염우려기준(2,000 mg/kg)을 만족하는 것으로 나타났다. 정화시간에 따른 영향은 온도에 비하여 상대적으로 적었지만, 시간을 증가시킴에 따라 제거율이 증가하는 것으로 나타났다. 유속은 본 연구 범위에서 증가할수록 제거율이 미소하게(1% 미만) 감소되었다. 이는 유속의 증가가 편류현상을 심화시켜 오염물의 분자 확산거리를 증가시킴으로 제거율이 감소한 것으로 판단된다. 이상의 결과를 보아 아임계수를 이용하여 원유오염토양의 정화가 가능 한 것으로 나타났으며, 오염물 제거에 미치는 영향은 온도 > 시간 > 유속 순으로 나타났다.

사 사

이 논문은 한국환경산업기술원 토양지하수 오염방지기술개발사업(GAIA Project; No.2014000550002) 및 한국연구재단(NRF; No.2016R1A2B4008115)의 지원으로 수행된 결과임.

References

- Al-Sarawi, M., Massoud, M.S., and Al-Abdali, F., 1998, Preliminary assessment of oil contamination levels in soils contaminated with oil lakes in the Greater Burgan oil fields, Kuwait, *Water Air Soil Pollut.*, **106**, 493-504.
- Al-Daher, R., Al-Awadhi, N., and El-Nawawy, A., 1998, Bioremediation of damaged desert environment using the windrow soil pile system in Kuwait, *Environ. Int.*, **24**(1/2), 175-180.
- Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., ElNawawy, A., and Salba, M.T., 1996, Bioremediation of oil-contaminated soil in Kuwait. I. landfarming to remediate oil-contaminated soil, *J. Soil Contam.*, **5**(3), 243-360.
- Al-Senafy, M.N., Viswanathan, M.N., Sernay, Y., and Sumait, A., 1997, Soil contamination from oil lakes in northern Kuwait, *J. Soil Contam.*, **6**(5), 481-494.
- Balba, M.T., Al-Awadhi, N., and Al-Daher, R., 1998a, Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation, *J. Microbiol. Methods*, **32**, 155-164.
- Balba, M.T., Al-Daher, R., Al-Awadhi, N., Chino, H., and Tsuju, H., 1998b, Bioremediation of oil-contaminated desert soil: the Kuwaiti experience, *Environ. Int.*, **24**(1/2), 163-173.
- Cho Byung-Hoon, Chino hiroyuki, Tsuji Hirokazu, Kunito Takashi, Nagaoka Kazunari, Otsuka Shigetou, Yamashiro Kazuhiro, Matsumoto Satoshi, and Oyaizu Hiroshi, 1997, Laboratory-Scale bioremediation of oil-contaminated soil of Kuwait with soil amendment materials, *Chemosphere*, **35**(7), 1599-1611.
- Cole, G.M., 1994, Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites, CRC Press. Inc., Boca Raton, Florida.
- Dhari Al-Gharabally and Aisha-Al-Barood, 2015, Kuwait Environmental Remediation Program (KERP): Remediation Demonstration Strategy, *J. Biol. Chem.*, 289-296.
- Ghoreishi, S.M. and Shahrestani, R.G., 2009, Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves, *J. Food Eng.*, **93**, 474-481.
- Hawthorne, S.B., Yang, Y., and Miller, D.J., 1994, Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub- and supercritical water, *Anal. Chem.*, **66**, 2912-2920.
- Heo, H.J. and Lee, M.H., 2015, Application of the Nonionic Surfactant-enhanced Soil Washing to the Kuwait Soil Seriously Contaminated with the Crude Oil, *Econ. Environ. Geol.*, **48**(6), 491-500.
- Islam, M.N., Jo, Y.T., and Park, J.H., 2014a, Remediation of soil contaminated with lubricating oil by extraction using subcritical water, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1511-1516.

Islam, M.N., 2014b, Remediation of Soil Contaminated with Organic Compounds by Subcritical Water Extraction, Doctoral Dissertation, Chonnam National University.

Islam, M.N., Park, H.S., and Park, J.H., 2015, Extraction of diesel from contaminated soil using subcritical water, *Environ. Earth Sci.*, **74**, 3059-3066.

Jo, Y.T., Islam, M.N., and Park, J.H., 2013, Influence Factor on Remediation of PAH-Contaminated Soil by Using Flowing Subcritical water, *J. Soil & Groundwater Env.*, **18**, 1-7.

Kuwait Meteorological Center, <http://www.met.gov.kw/>

Li, G.C., Jung, S.K., Chung, S.Y., Jo, Y.Y., and Park, J.H., 2011, Remediation of Diesel Contaminated Soil Using Flowing Subcritical Water, *J. Soil & Groundwater Env.*, **16**, 10-16.

Markus Kottek, , Jürgen Grieser, Christoph Beck, Bruno Rudolf and Franz Rubel, 2006, World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated, *Meteorol. Z.*, **15**(2), 259-263.

Omar Samira, Grealish Gerard, and Roy Waleed, 2006, Types and extent of soil contaminated in Greater Al-Burqan oil field, Kuwait, *Kuwait J. Sci. Eng.*, **33**(2), 88-99.

Pavlostathis, S.G. and Jaglal, K., 1991, Desorptive behavior of trichloroethylene in contaminated soil, *Environ. Sci. Tech.*, **25**, 274-279.

Gan, S., Lau, E.V., and Ng, H.K., 2009, Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *J. Hazard. Mater.*, **172**, 532-549.

Sorkhoh, N.A., Ghannoum, M.A., Ibrahim, A.S., Stretton, R.J., and Radwan, S.S., 1990, Crude oil and hydrocarbon-degrading strains of *Rhodococcus rhodochrous* isolated from soil and marine environments in Kuwait, *Environ. Pollut.*, **65**, 1-17.

Miller, W. P. and Miller, D.M., 2008, A micro-pipette method for soil mechanical analysis, *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.*, **18**, 1-15.