

최종보고서

과제번호 : 23-01-03-04-25

토 양

**서울지역 고농도 유류오염토양 정화를 위한
저탄소 산화기술 개발**

2024. 1. 17.

장윤영



환경부지정
서울녹색환경지원센터
Seoul Green Environment Center

제 출 문

서울녹색환경지원센터장 귀하

본 보고서를 “서울지역 고농도 유류오염토양 정화를 위한 저탄소 산화기술 개발에 관한 연구보고서로 제출합니다.

연구기관명 : 광운대학교 산학협력단

연구책임자 : 장 윤 영 교수(광운대 환경공학과)

연구 원 : 양재규, 코두루, 최유림, 김세현,

신재원, 정지예

공동연구기관명 : (주)에코프라임

요 약 문

I. 제목

서울지역 고농도 유류오염토양 정화를 위한 저탄소 산화기술 개발

II. 연구의 목적 및 필요성

- 서울시 내 미군기지를 비롯한 부지의 토양에서 고농도의 유류 오염이 지속적으로 확인되고 있으며 유류로 인한 토양 오염은 주변 생태계 및 인근 주민들의 건강을 위협할 수 있기 때문에 처리가 시급한 실정임.
- 석유계총탄화수소(TPH, Total Petroleum Hydrocarbons)는 유류 중 탄소와 수소로 이루어진 매우 많은 화합물을 통칭하는 것이며 이러한 TPH의 인체 유해특징은 두통, 구토, 흉부압박감, 마취, 실신, 백혈구 감소, 암의 유발인 것으로 알려짐.
- 저온 플라즈마 기술의 경우, 기존 공법 대비 낮은 비용 및 단순한 공정으로 고농도 유류오염토양을 효율적으로 제거할 수 있음.
- 대기압 상태에서 전극의 방전으로 플라즈마를 발생시키는 플라즈마는 공기, 아르곤 산소 등을 이용하여 하이드록실 라디칼($\text{OH}\cdot$) 등을 포함하는 RONS(reactive oxygen and nitrogen specie, 반응성 산소 및 질소종)을 생산할 수 있으며, 이들은 토양 중 유류와 반응하여 산화 분해 반응을 유도할 수 있음.
- 저온 플라즈마는 비교적 단순하고 컴팩트한 디자인으로 구성될 수 있으며 가동이 용이하기 때문에 열탈착 대비 초기 비용과 운전 비용이 낮음.
- 토양 세척 및 화학적 산화와 비교하였을 때, 저온 플라즈마는 오염 폐수를 발생시키지 않기 때문에 추가적인 비용이 발생하지 않음.
- 높은 비용, 폐수 발생, 2차 오염 유발 등 기존 공법이 가지는 고농도 유류오염토양 정화의 한계점을 극복한 저탄소 산화 기술을 개발함.
- 플라즈마를 이용하여 토양 중 고농도 유류를 경제적이고 신속히 제거할 수 있는 저탄소 토양 정화 산화 기술을 개발함.

- 지속적인 발생으로 인해 서울시 내 생태계, 시민들의 건강을 위협하고 있는 고농도 유류오염을 효율적인 정화하여 토양의 위해성 및 민원 발생을 저감시키고자 함.

III. 연구의 내용 및 범위

- 실제 서울시 내 대표적인 유류 오염토양 채취 및 오염토양 특성 분석
- 저온 플라즈마 실험 장치 구성 및 발생 화학종 분석
- 저온 플라즈마를 이용한 연속식 고농도 유류오염토양 처리 실험 실시 및 처리 조건에 따른 효율 평가 분석
- 저온 플라즈마를 이용한 토양 중 유류 제거 기작 규명
- 기존 공법 대비 개발한 기술의 경제성 및 적용성 비교 평가

IV. 연구결과

- 최대 전력이 200W 이고 RF frequency가 13.57MHz이며 moving stage가 장착되어 연속식 토양 처리가 가능한 대기압 플라즈마 장치(MyPL-200, APP)를 구성함.
- 대기압 저온 플라즈마 장치는 파워 컨트롤러, 플라즈마 반응기, 이동 속도가 조절이 가능한 무빙 스테이지, 알곤 및 산소 가스 실린더와 이들의 유량을 조절과 혼합을 할 수 있는 유량계 및 gas mixer로 구성되어 있음.
- OES 분석을 통한 플라즈마 반응의 기작 도출 결과 플라즈마 반응 중 아르곤으로부터 발생하는 전자는 대기 중 물분자와 반응하여 OH 라디칼을 형성함.
- 플라즈마 반응기에 주입되는 산소 또는 대기 중 산소는 전자와의 반응에서 비로워진 들뜬 상태의 아르곤 또는 전자와 반응하여 원자 산소(O)를 형성하고 이후 원자 산소는 대기 중 물 분자와 반응하여 OH라디칼을 형성함.
- 전자는 산소와 반응하여 원자 산소와 O^- 및 O_2^- 이온을 형성하며 이들은 서로 반응하거나 산소와 반응하여 오존을 발생시킬 수 있음.
- 플라즈마를 이용한 유류오염토양처리의 최적 처리 조건을 도출하기 위해 알곤과 산소 가스의 유량을 각각 5L/min, 15mL/min으로 고정한 상태에서 플라즈마 장치의 전력(100-150W), 처리 시간(1-30분), 수분 함량(1-30%), 수분의

pH(3-9) 변화에 따른 TPH의 농도 및 제거 효율 변화를 검토하였음.

- 대기압 저온 플라즈마를 이용한 토양 중 TPH 제거에 최적 조건은 Ar=5L/min, O₂=15ml/min, 전력=150w, 처리시간=20분, 수분 함량=10%, 수분 pH=5인 것으로 나타났음.
- 최적 조건으로 처리한 토양 중 TPH 기체크로마토그램을 처리 전 그리고 표준 용액과 비교한 것이며, 분석 결과와 같이 비교적 분자량이 적은 C8-12 성분은 대부분 제거된 것으로 나타났고 C14-30 성분은 전체적으로 면적이 줄어든 것으로 확인됨.
- 경유로 오염된 실제 현장 유류오염토양 처리 실험결과, 초기 TPH 농도 6,825mg/kg는 처리 후 1,965mg/kg으로 저감되었으며 이는 시료 채취 지역의 기준치 2,000mg/kg(3지역 우려기준)를 만족하는 결과임.
- 또한 이러한 결과는 본 연구의 목표인 채취 지역의 우려기준 만족 및 정화 효율 70% 이상, 처리 시간 1시간 이내를 만족하는 것임.

V. 연구결과의 활용계획

- 본 연구에서 제안한 저온플라즈마를 이용한 고농도 유류오염토양의 기술 개발이 성공적으로 수행이 되면, 정화공정중 폐수와 폐기물이 대량으로 양산되는 기존의 유류오염 토양정화기술을 대체할 수 있는 획기적인 기술로 현장규모의 실증시험을 통하여 서울지역 유류오염지역의 토양정화에 적극 활용할 계획임.
- 아울러 저탄소 녹색기술로 정부 신기술을 취득하여 독보적 선진기술로 국내 및 해외 진출 가능성을 높일 예정임
- 본 연구 결과 도출된 주요 연구결과는 국내외 학술지에 1편 게재하고 특허 1건을 출원 등록할 계획임.

목 차

제 1 장 서론	2
1.1 연구 필요성	2
1.2 연구 목표	4
제 2 장 연구의 내용 및 범위	6
2.1 연구개발 목표 및 내용	6
2.2 연구추진 전략 및 방법	8
제 3 장 연구방법	11
3.1 대기압 저온 플라즈마 장치 구성	11
3.2 토양 중 TPH 분석	13
3.3 유류오염토양 제조 및 현장 채취	17
3.4 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리	23
제 4 장 연구결과	26
4.1 토양 중 TPH 처리 기작 도출	26
4.2 처리 조건 변화에 따른 TPH 제거 효율	29
4.3 실제 현장 유류오염토양 처리 결과	38
제 5 장 연구결과의 활용계획	44
5.1 기대성과	44
5.2 활용방안	44
참고문헌	46

표 목차

표 1.1-1. 토양정화공법 원리 및 제한점	3
표 2.1-1 연구개발 목표 및 내용	6
표 3.2-1 TPH 기체크로마토그래피 기기분석 조건	16
표 3.3-1 서울시 토성 면적 및 비율	18
표 3.3-2 인공 유류오염토양의 토성	18
표 3.3-3 실제 현장 유류오염토양의 토성 및 TPH 농도	21
표 3.4-1 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리 조건	24
표 4.4-1 대기압 플라즈마의 경제성 및 적용성 분석	42
표 5.2-1 정량적 성과의 목표 대비 달성 현황	56

그림 목차

그림 2.2-1 기술개발기관 구성체계	8
그림 2.2-2 연구개발 추진체계	9
그림 3.1-1 대기압 저온 플라즈마 장치의 사진	11
그림 3.1-2 대기압 저온 플라즈마 장치 구성	12
그림 3.1-3 플라즈마 반응기의 내부 구조	12
그림 3.2-1 토양 중 TPH 분석을 위한 전처리 과정	14
그림 3.2-2 원추형 초음파 추출 장치	14
그림 3.2-3 회전증발농축기	15
그림 3.2-4 기체크로마토그래피 장치	15
그림 3.3-1 미국 농무성법의 토성 구분	17
그림 3.3-2 2018년도 서울시 유류소비 추이	19
그림 3.3-3 인공 유류오염토양 제조 방법	19
그림 3.3-4 TPH 표준용액, 휘발유, 등유, 경유, 인공 유류오염토양의 기체크로마토그램	20
그림 3.3-5 실제 현장 유류오염토양 채취 및 전처리 과정	21
그림 3.3-6 실제 현장 유류오염토양의 기체크로마토그램	22
그림 3.4-1 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리 사진	23
그림 3.4-2 Optical Emission Spectroscopy 장치	24
그림 4.1-1 플라즈마의 OES 분석 결과	26
그림 4.1-2 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리 기작	28
그림 4.2-1 전력 변화에 따른 TPH 제거 효율	29
그림 4.2-2 처리 시간 변화에 따른 TPH 제거 효율	30
그림 4.2-3 수분 함량 변화에 따른 TPH 제거 효율	31
그림 4.2-4 수분 pH 변화에 따른 TPH 제거 효율	32
그림 4.2-5 플라즈마 처리 전·후 토양 중 TPH의 크로마토그램	33

그림 4.2-6 플라즈마 처리중 시간에 따른 CO ₂ 발생 농도 측정 결과	34
그림 4.2-7 플라즈마 처리중 시간에 따른 VOC 발생 농도 측정 결과	35
그림 4.2-8 H ₂ O ₂ 주입농도별 펜톤유사반응에 의한 토양 중 TPH제거 효과	36
그림 4.2-9 플라즈마와 H ₂ O ₂ 동시 적용 전·후 TPH 농도 변화	37
그림 4.3-1 실제 현장 경유오염토양 처리 결과	39
그림 4.3-2 현장 경유오염토양의 처리 전·후 입경별 TPH 농도 변화	40
그림 4.3-3 실제 현장 중질유 오염토양 처리 결과	41

Contents

Chapter 1 Introduction	2
1.1 Research Needs	2
1.2 Objective and content of research	4
Chapter 2 Content and scope of research	6
2.1 Objective and content	6
2.2 Strategy and method	8
Chapter 3 Research method	11
3.1 Device configuration of Cold Atmospheric Pressure Plasma(CAPP) ...	11
3.2 Soil TPH analysis	13
3.3 Preparation of artificial oil contaminated soil and field sampling of contaminated soil	17
3.4 Treatment of oil contaminated soil using plasma	23
Chapter 4 Result of research	26
4.1 Derivation of soil TPH treatment mechanism	26
4.2 TPH removal efficiency at different treatment conditions	29
4.3 Result of treatment of TPH contaminated field soil	38
Chapter 5 Utilization plan of research result	44
5.1 Achievements expectation	44
5.2 Utilization plan	44
References	46

제 1 장 서 론

1.1 연구 필요성	2
1.2 연구 목표	4

제 1 장 서 론

1.1 연구 필요성

- 서울시 내 미군기지를 비롯한 부지의 토양에서 고농도의 유류 오염이 지속적으로 확인되고 있으며 유류로 인한 토양 오염은 주변 생태계 및 인근 주민들의 건강을 위협할 수 있기 때문에 처리가 시급한 실정임.
- 석유계총탄화수소(TPH, Total Petroleum Hydrocarbons)는 유류 중 탄소와 수소로 이루어진 매우 많은 화합물을 통칭하는 것이며 이러한 TPH의 인체 유해 특징은 두통, 구토, 흉부압박감, 마취, 실신, 백혈구 감소, 암의 유발인 것으로 알려짐.
- 미군기지의 토양 오염은 유류 오염이 대부분이고 주로 기지 내 유류저장고, 배관, 차량급유 시설에서 많이 발견되고 있으며 발생 원인으로는 연료 탱크 및 송유관의 노후 및 파손으로 파악됨.
- 용산 미군기지 내부 유류 유출 사고 기록(1990-2015년)에 따르면 1990년부터 2015년 까지 용산 기지 전역에서 총 80여 건의 기름유출 사고가 발생한 것으로 파악됨.
- ‘사우스포스트(용산 기지 남쪽) A4e 구역 환경조사 및 위해성 평가보고서’에 따르면 토양 중 TPH(석유계총탄화수소)가 1지역 우려 기준치(500mg/kg)의 28.5배를 초과하였으며 위해성 평가 결과, 상공업 지역으로 사용될 경우 발암 위해도가 10-5를 초과해 인체에 암을 일으킬 수 있는 것으로 조사됨.
- 2022년 보도에 따르면 용산역 인근 반환기지에서 1지역 우려기준치의 약 29.3배를 초과하는 고농도 TPH 오염이 확인되었으며 숙대입구역 인근 반환기지에서는 32배를 초과하는 고농도 TPH 오염이 확인되었음.
- 기존의 유류오염토양 정화 공법은 고농도 오염토양을 신속하고 효율적으로 정화하는데 어려움을 가지고 있어 새로운 정화 공법이 요구됨.
- 한편 저온 플라즈마 기술의 경우, 기존 공법 대비 낮은 비용 및 단순한 공정으로 고농도 유류오염토양을 효율적으로 제거할 수 있음.

표 1.1-1 토양정화공법 원리 및 제한점

공법	원리	제한점
열탈착	<ul style="list-style-type: none"> 토양을 고온으로 가열하여 토양에 흡착된 오염물질을 휘발 및 탈착시킴 	<ul style="list-style-type: none"> 높은 초기 비용 및 가동 비용이 요구됨 대기오염을 유발하며 서울도심에서 운영이 불가함
토양 경작	<ul style="list-style-type: none"> 유류분해 미생물을 이용한 생물학적 분해 	<ul style="list-style-type: none"> 오랜 정화기간이 소요되며 고농도 토양의 경우 기준치 이하로 제거가 어려움
토양 세척	<ul style="list-style-type: none"> 계면활성제 등을 포함한 세척액 사용으로 토양 중 유류의 용해도 증가 	<ul style="list-style-type: none"> 계면활성제가 토양에 흡착되어 2차 오염을 유발함 발생된 폐수의 처리 비용이 요구됨
화학적 산화	<ul style="list-style-type: none"> 관정을 통해 토양에 산화제를 주입하고 유류를 화학적으로 산화시켜 분해함 	<ul style="list-style-type: none"> 고농도 오염토양을 정화하기 위해서는 많은 양의 산화제 주입과 각별한 관리가 요구됨 산화제가 불안정하여 오염물질과 접촉하기 전에 분해될 수 있음

- 플라즈마는 이온화된 기체로써, UV, 라디칼, 전자, 이온 등을 포함하고 있어 이를 이용한 토양 중 유류의 제거가 가능함.
- 대기압 상태에서 전극의 방전으로 플라즈마를 발생시키는 플라즈마는 공기, 아르곤 산소 등을 이용하여 하이드록실 라디칼(OH·) 등을 포함하는 RONS(reactive oxygen and nitrogen specie, 반응성 산소 및 질소종)을 생산할 수 있으며, 이들은 토양 중 유류와 반응하여 산화 분해 반응을 유도할 수 있음.
- 저온 플라즈마는 비교적 단순하고 컴팩트한 디자인으로 구성될 수 있으며 가동이 용이하기 때문에 열탈착 대비 초기 비용과 운전 비용이 낮음.
- 토양 세척 및 화학적 산화와 비교하였을 때, 저온 플라즈마는 오염 폐수를 발생시키지 않기 때문에 추가적인 비용이 발생하지 않음.

1.2 연구 목표

- 높은 비용, 폐수 발생, 2차 오염 유발 등 기존 공법이 가지는 고농도 유류오염토양 정화의 한계점을 극복한 저탄소 산화 기술을 개발함.
- 플라즈마를 이용하여 토양 중 고농도 유류를 경제적이고 신속히 제거할 수 있는 저탄소 토양 정화 산화 기술을 개발함.
- 지속적인 발생으로 인해 서울시 내 생태계, 시민들의 건강을 위협하고 있는 고농도 유류오염을 효율적인 정화하여 토양의 위해성 및 민원 발생을 저감시키고자 함.

제 2 장 연구의 내용 및 범위

2.1 연구개발 목표 및 내용	6
2.2 연구 추진 전략 및 방법	8

제 2 장 연구의 내용 및 범위

2.1 연구개발 목표 및 내용

표 2.1-1 연구개발 목표 및 내용

연구개발 목표	연구개발 내용
<ul style="list-style-type: none"> ○ 유류오염토양 채취 지역의 우려기준이하로 농도 저감 ○ TPH 기준 유류오염토양 정화 효율 70% 이상 ○ 플라즈마 처리 시간 1시간이내 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 실제 서울시 내 대표적인 유류 오염토양 채취 및 오염토양 특성 분석 <ul style="list-style-type: none"> - 고농도 유류 오염으로 인해 정화가 요구되는 부지에서 실제 오염토양을 채취하고 가스크로마토그래피 분석을 통해 TPH(total petroleum hydrocarbon) 농도를 확인하고 크로마토그래피 패턴 분석을 통해 유종을 확인함 - 채취한 오염토양의 이화학적 분석 실시 ○ 저온 플라즈마 실험 장치 구성 및 발생 화학종 분석 <ul style="list-style-type: none"> - 고전압 전극을 포함하는 플라즈마 반응기, 접지 전극을 이동시킬 수 있는 스테이지, 가스 혼합 및 유량계, 파워 컨트롤러로 구성된 저온 플라즈마 장치를 구성함 - OES(optical emission spectroscopy)를 통해 구성된 장치에서 발생하는 플라즈마가 생성하는 라디칼, 오존 등 RONS에 대한 정성 분석을 실시함 ○ 저온 플라즈마를 이용한 연속식 고농도 유류오염토양 처리 실험 실시 및 처리 조건에 따른 효율 평가 분석

	<ul style="list-style-type: none"> - 플라즈마 발생 전력과 토양 플라즈마 처리 시간, 처리량에 따른 유류 제거 효율 분석 - 플라즈마에서 발생하는 전자는 물 분자와 반응하여 하이드록실 라디칼을 생성할 수 있는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서는 토양의 함수량 변화에 의한 유류 제거 효율 변화를 확인할 예정임 ○ 저온 플라즈마를 이용한 토양 중 유류 제거 기작 규명 ○ 기존 공법 대비 개발한 기술의 경제성 및 적용성 비교 평가 - 최적 처리 조건 기준 오염토양의 정화 비용을 산정하고 이를 기존 공법과 비교하여 경제성 및 적용성을 평가함 - 기존 처리 공정과의 처리시간, 비용 등을 비교하여 저탄소 기술로서의 성장 가능성을 평가할 계획임
--	---

2.2 연구추진 전략 및 방법

2.2.1 연구기관 구성체계

- 본 기술개발은 주관기관 광운대학교와 참여기업 에코프라임으로 구성된 연구팀이 유기적 협조 아래 수행될 것이며 각 기관별 구성 및 역할은 다음과 같음.

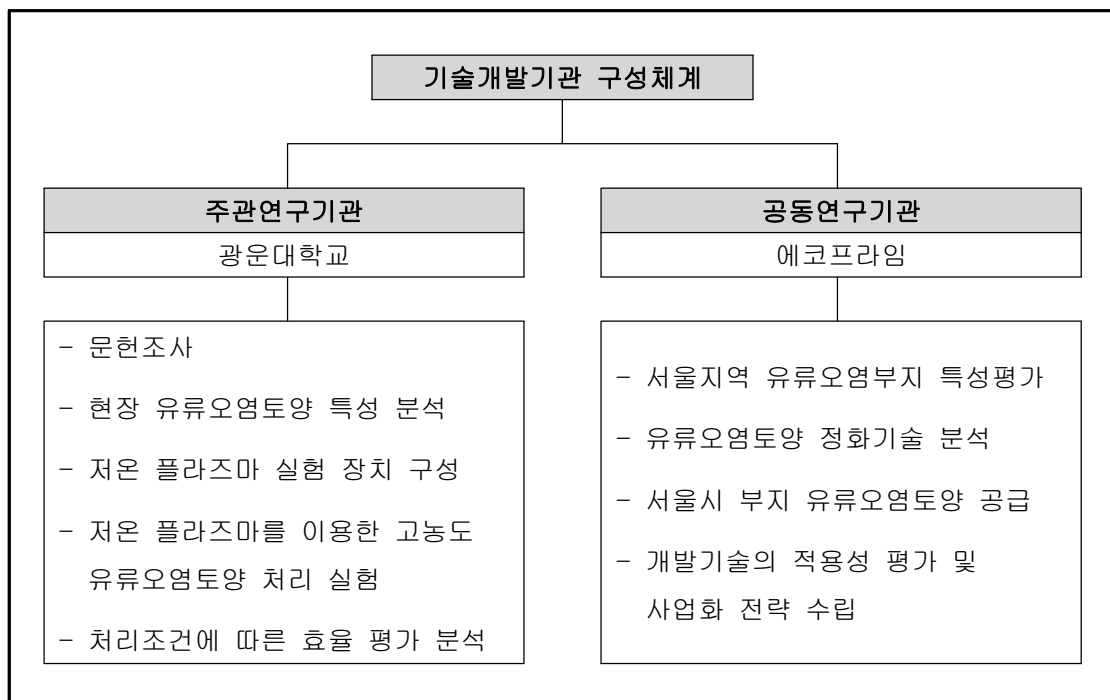


그림 2.2-1 기술개발기관 구성체계

2.2.2 연구개발 추진체계

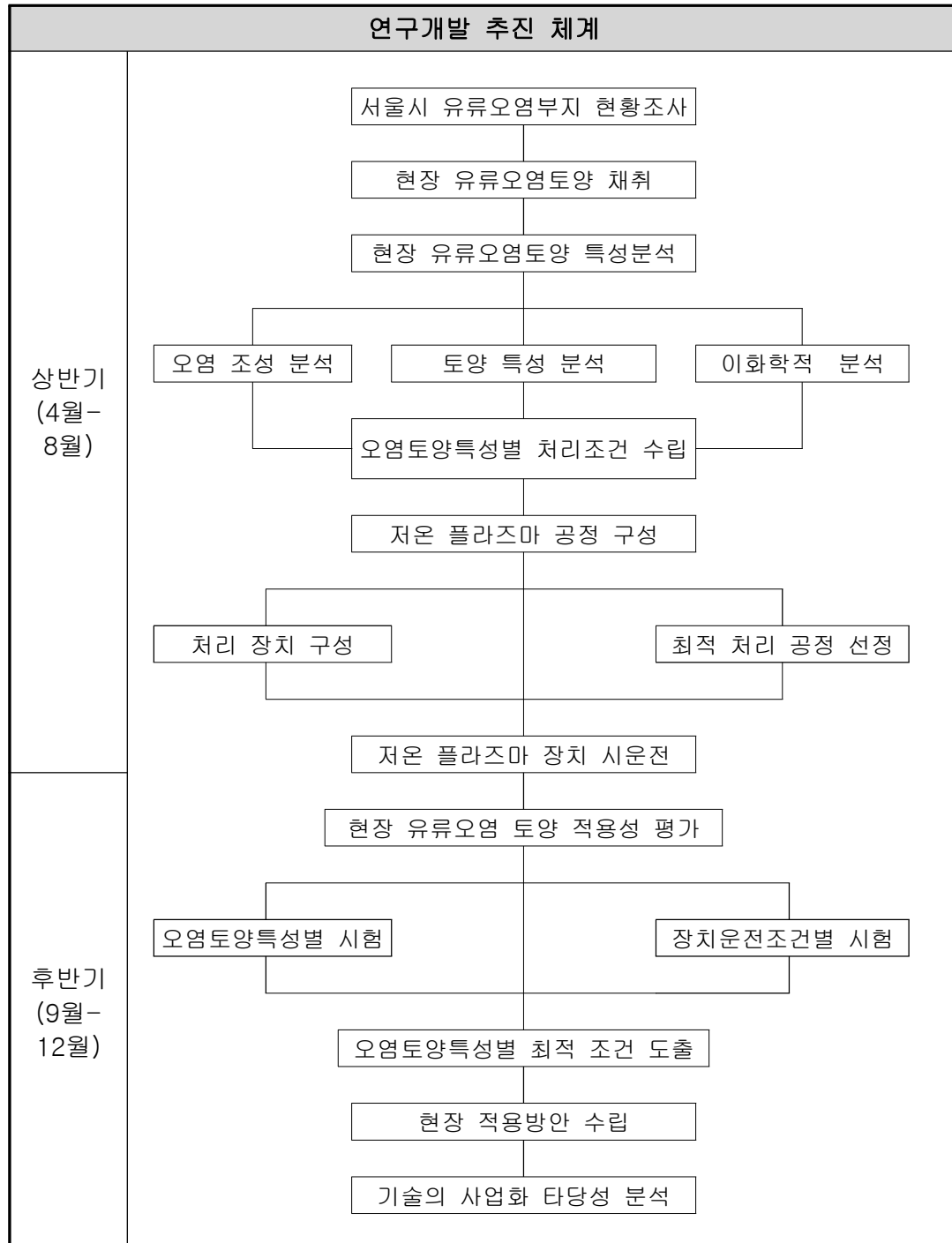


그림 2.2-2 연구개발 추진체계

제 3 장 연구방법

3.1 대기압 저온 플라즈마 장치 구성	11
3.2 토양 중 TPH 분석	13
3.3 유류오염토양 제조 및 현장 채취	17
3.4 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리	23

제 3 장 연구방법

3.1 대기압 저온 플라즈마 장치 구성

- 최대 전력이 200W 이고 RF frequency가 13.57MHz이며 moving stage가 장착되어 연속식 토양 처리가 가능한 대기압 플라즈마 장치(MyPL-200, APP)를 구성함.
- 대기압 저온 플라즈마 장치는 파워 컨트롤러, 플라즈마 반응기, 이동 속도가 조절이 가능한 무빙 스테이지(1-100cm/sec), 알곤 및 산소 가스 실린더와 이들의 유량을 조절과 혼합을 할 수 있는 유량계 및 gas mixer로 구성되어 있음.



그림 3.1-1 대기압 저온 플라즈마 장치의 사진

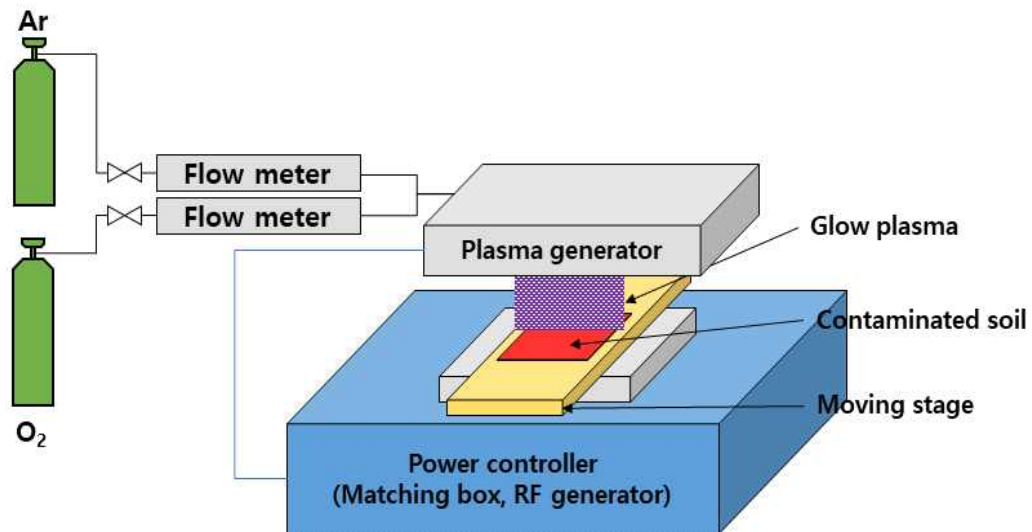


그림 3.1-2 대기압 저온 플라즈마 장치 구성

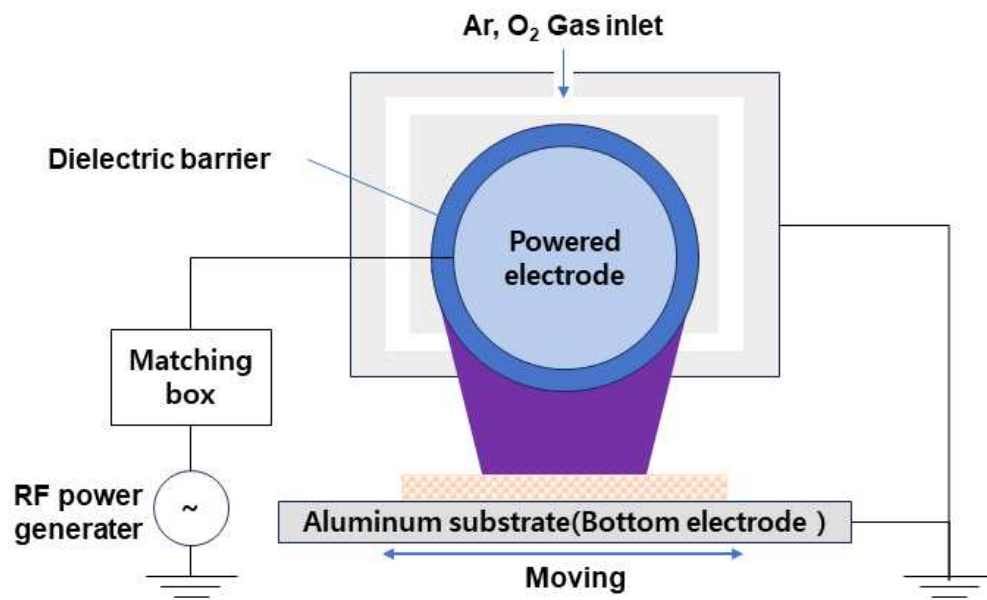


그림 3.1-3 플라즈마 반응기의 내부 구조

3.2 토양 중 TPH 분석

- 본 연구에서 토양 중 TPH 분석은 환경부의 토양오염공정시험기준의 석유계총 탄화수소-기체크로마토그래피 방법을 사용하였으며 해당 시험기준은 토양 중에 끓는 점이 높은(150-500°C) 유류에 속하는 제트유, 등유, 경유, 벙커C유, 윤활유, 원유 등의 측정에 적용됨.
- 토양 중 TPH 분석을 위해서 다음의 전처리를 실시하였음.
 - 토양 시료 10g을 비커에 넣고 수분을 제거하기 위해 무수황산나트륨(Na_2SO_4)을 충분히 섞은 후 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 100mL을 넣은 후, 원추형 초음파 추출 장치(VCX-500, Sonics)에서 50% duty cycle, 1초 pulse mode 조건에서 3분간 초음파 추출을 실시하였음.
 - 추출물을 여과지(5B)에 여과하였으며 상기의 과정을 다시 2회 반복한 후 추출 여과 용액을 무수황산나트륨에 통과시켜 수분을 제거하고 회전증발농축기(N-1200, Eyela)를 이용하여 2mL이 되도록 농축하였음.
 - 농축액에 실리카겔(0.3g)을 넣고 진탕하여 정제한 후 상층액을 2mL 바이알에 옮겨 담은 후 가스 크로마토그래피 장치(GC-FID)(6890N, Agilent)에서 분석을 실시하였음.

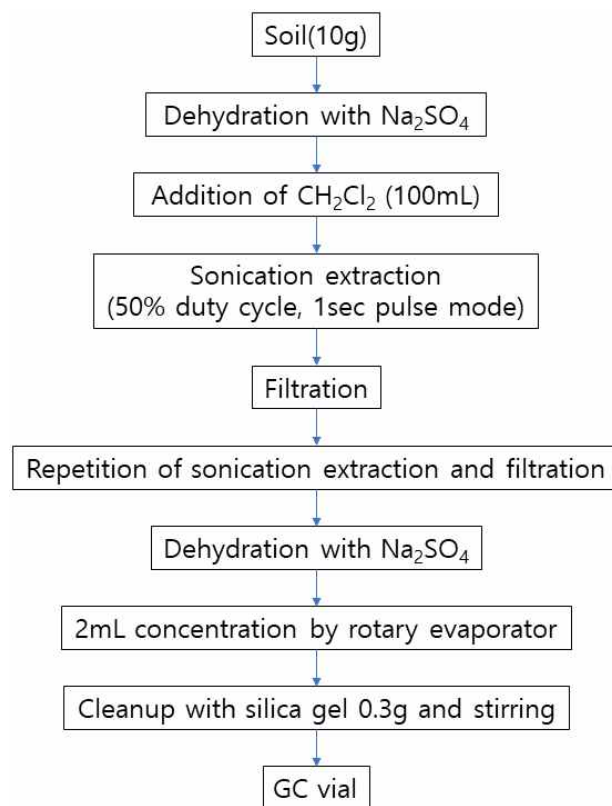


그림 3.2-1 토양 중 TPH 분석을 위한 전처리 과정



그림 3.2-2 원추형 초음파 추출 장치(VCX-500, Sonics)



그림 3.2-3 회전증발농축기(N-1200, Eyela)



그림 3.2-4 기체크로마토그래피 장치(GC-FID)
(6890N, Agilent)

○ 상기와 같이 전처리 된 시료의 TPH 농도와 기체크로마토그래피 패턴을 분석 실시하였음.

- 장치의 컬럼은 Agilent의 DB-5(30m x 0.25mm x 0.25μm)을 사용했으며, 오븐의 온도는 초기 50°C에서 2분간 유지하고 8°C/min 속도로 320°C 까지 승온시켰으며 이후 10분간 유지하였음(총 분석시간=44.5분).
- 검출기는 불꽃이온화검출기(FID, Flame Ionization Detector)을 사용하였고 운반기체는 N₂(1mL/min)을 사용하였으며 C8부터 40 까지 짝수의 노말알칸의 면적을 계산하기 위해 AccuStandard의 DRH-FTRPH (C8-40)을 표준물질로 사용하였음.

표 3.2-1 TPH 기체크로마토그래피 기기분석 조건

Instrument	6890N, Agilent
Column	DB-5(30m x 0.25mm x 0.25μm)
Injection volume	2μL
Carrier gas	N ₂ (1.0mL/min)
Split ratio	1/10
Inlet temperature	300°C
Transfer line temperature	320°C
Oven ramp	50°C(2min) → 8°C/min → 320°C(10min)

- 상기의 조건으로 얻어지는 기체크로마토그래피 피크의 면적을 합산하여 TPH의 양(ng)을 구한 뒤 아래의 식을 이용하여 토양 중 농도를 계산하였음.
- 여기서, A_s는 검정곡선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양(ng), V_f는 최종액량(mL), D는 희석배수, W_d는 토양시료의 건조중량(g), V_i는 검액의 주입량(μL)을 의미함.

$$\text{토양 중 석유계총탄화수소의 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i} \quad (\text{식 1})$$

3.3 유류오염토양 제조 및 현장 채취

3.3.1 인공 유류오염토양 제조

- 유류오염토양 처리에 대한 대기압 저온 플라즈마를 이용의 최적 가동 조건을 도출하기 위해 인공적으로 오염된 유류오염토양을 제조하였음.
- 토성(soil texture)는 토양의 입자와 입경조성에 의한 토양분류이며 모래(sand)(2-0.05mm), 미사(silt)(0.05-0.002mm), 점토(clay)(0.002mm 이하) 함량비에 결정되며 토성삼각도(soil textural triangle)에 의해 토성을 결정함.

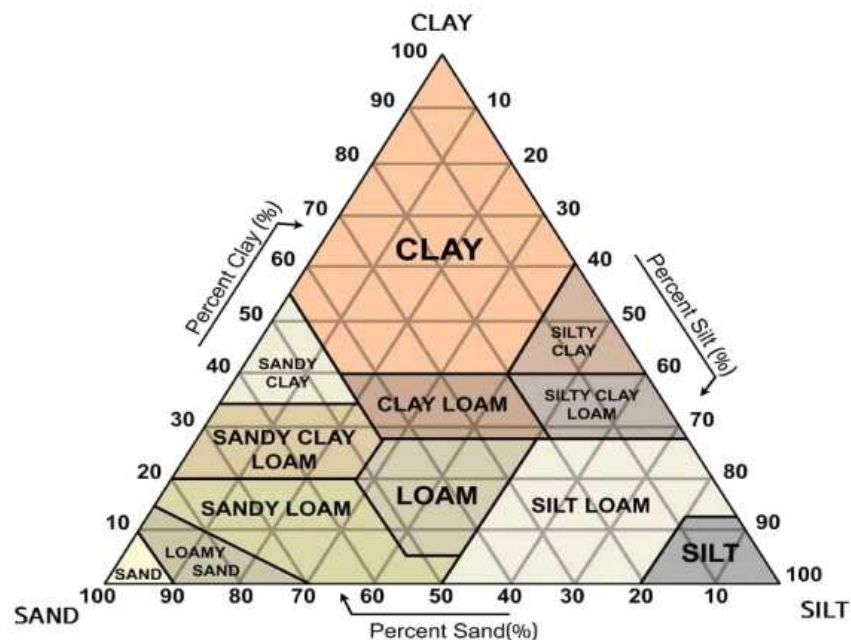



그림 3.3-1 미국 농무성법의 토성구분

- 제2차 서울특별시 토양보전계획(2021-2030)에 따르면 서울시 심토(심도 20cm 이상)의 토성 면적 및 비율을 살펴보면, 사양토(sandy loam)이 가장 넓은 면적(56.7%)을 차지하고 있으며, 이에 따라 인공 유류오염토양의 제조를 위해 광운대학교 인근에서 오염되지 않은 사양토를 채취하였음.
- 인공 유류오염토양 제조에 사용된 토양의 조성과 사진을 아래 표에 표기함.

표 3.3-1 서울시 토성 면적 및 비율

표토의 토성	표토(0-20cm)		심토(>20cm)	
	면적(ha)	면적비율 (%)	면적(ha)	면적비율 (%)
사질토(sand)	0	0	5,567	9.3
양질조사토(loamy coarse sand)	941	1.6	0	0
양질세사토(loamy fine sand)	27	0.05	0	0
세사양토(fine sandy loam)	4,610	7.6	3,014	5.0
사양토(sandy loam)	20,457	33.8	34,362	56.7
양토(loam)	24,516	40.5	0	0
미사질양토(silt loam)	4,838	8.0	0	0
미사질식양토(silt clay loam)	611	1.0	1,653	2.7
식양토(Clay loam)	0	0	10,509	17.3
식토(clay)	0	0	805	1.3
기타	4,568	7.5	4,568	7.5
합계	60,567	100	60,567	100

표 3.3-2 인공 유류오염토양의 토성

Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Type	Moisture content	Image of soil
68.93	10.98	20.09	Sandy loam	0.8%	

- 제2차 서울특별시 토양보전계획에 따르면 석유 사용량은 최근(2008-2018년)의 석유 사용량은 일부 감소하는 구간이 있으나 오히려 증가하는 경향을 보이며, 2018년 기준 유종별 소비량을 살펴보면 기타(bunker-A 또는 B, 항공휘발유, 용매 등)(48.9%), 경유(28.0%), 휘발유(22.0%) 순으로 토양오염 물질인 경유가 높은 비율로 나타남.

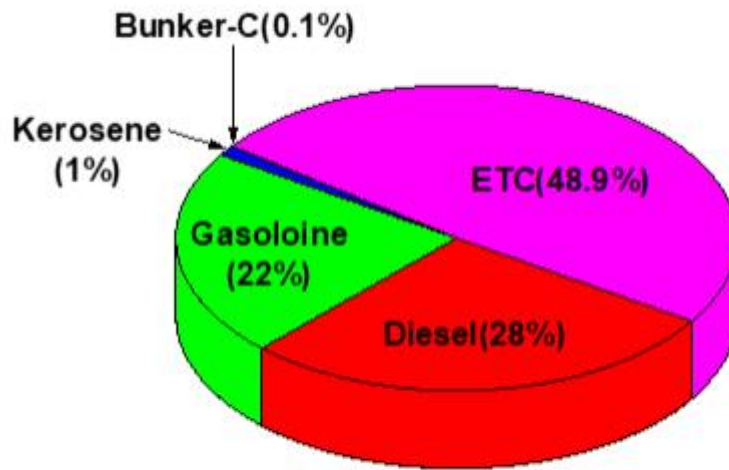


그림 3.3-2 2018년도 서울시 유류소비 추이

- 따라서 인공 유류오염토양 제조에 오염원으로써 경유를 선택하였고 앞서 채취한 비오염토양(2mm 이하로 체거름)에 경유와 디클로로메탄(CH_2Cl_2)을 혼합한 용액을 분무기를 사용하여 균질하게 분사하였음.
- 이때 토양의 유류 오염 농도가 3,000mg/kg이 되도록 디젤-디클로로메탄 용액의 양을 조절하였으며 이후 토양을 충분히 섞은 후 상온에서 24시간 동안 디클로로메탄이 증발되도록 하였음.
- 인공 유류오염토양은 밀봉 용기에 담아 암조건에서 1주일 동안 에이징을 거친 후 실험에 사용되었음.

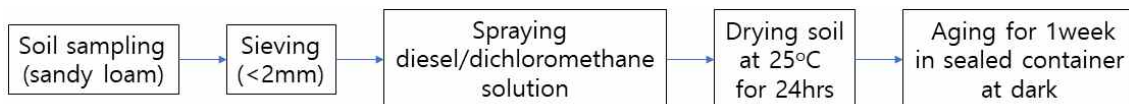


그림 3.3-3 인공 유류오염토양 제조 방법

- 아래 그림은 경유, 휘발유, 등유 원액과 제조된 인공 유류오염토양의 기체크로마토그래피 패턴을 나타내고 있으며 인공 유류오염토양은 TPH는 C8-30의 성분으로 구성되어 있는 것으로 확인되었으며 이는 경유 원액의 패턴과 일치하는 것으로 나타남.
- 분석결과, 인공 유류오염토양의 TPH 농도는 3,086mg/kg 이며 1지역 우려 기준 500mg/kg을 약 6배 초과하는 수준임.

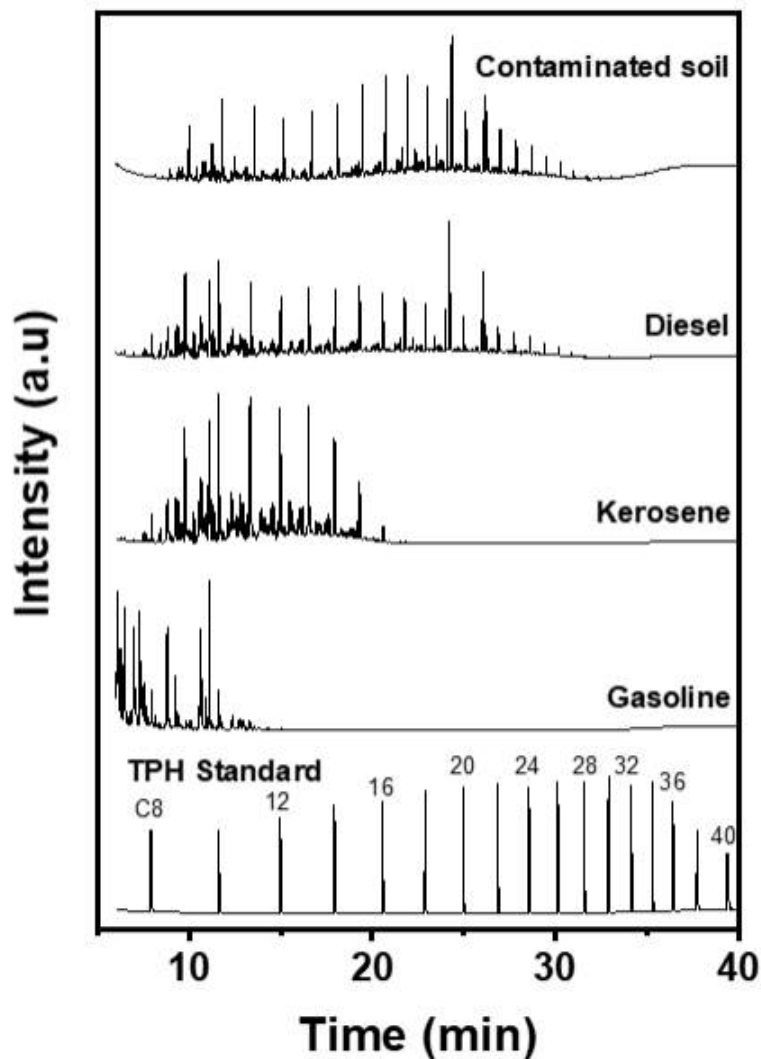


그림 3.3-4 TPH 표준용액, 휘발유, 등유, 경유, 인공 유류오염토양의 기체크로마토그램



3.3.2 실제 현장 유류오염토양 채취

- 본 기술의 현장 적용성을 평가하기 위해서 서울시 내 유류오염 현장에서 실제 경유 및 중질유 오염토양시료를 채취하였음.
- 연구실로 이송된 토양은 전처리로써 1주일 동안 실내에서 풍건(air-drying)하고 입경이 2mm이하로 되도록 체거름을 실시한 후 밀봉용기에 담아 암조건에서 보관되었음.



그림 3.3-5 실제 현장 유류오염토양 채취 및 전처리 과정

표 3.3-3 실제 현장 유류오염토양의 토성 및 TPH 농도

Contaminant	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Type	Moisture content	TPH (mg/kg)	Image of soil
Diesel	63.29	19.12	17.59	Sandy loam	0.9%	6,825	
Heavy oil	65.17	18.6	16.23	Sandy loam	0.8%	12,434	

- 실제 경유 오염토양의 기체크로마토그래피 패턴을 분석한 결과, 대부분 C12~28으로 구성되어 있었으며 경유의 비교적 분자량이 작은 C8~12 부근의 성분은 토양의 풍화작용으로 인해 분해된 것으로 판단됨.
- 중질유 오염토양의 경유 대부분 분자량이 큰 C22~40으로 구성되어 있었으며 비교적 적은 비율의 C8~16 또한 보유하고 있었음.
- 경유 및 중질유 오염토양의 농도는 각각 6,825, 12,434mg/kg으로 나타났으며 해당 현장은 3지역으로서 우려기준은 2,000mg/kg이고 오염농도는 기준치를 각각 약 2.3, 6.2배 초과하는 수준임.

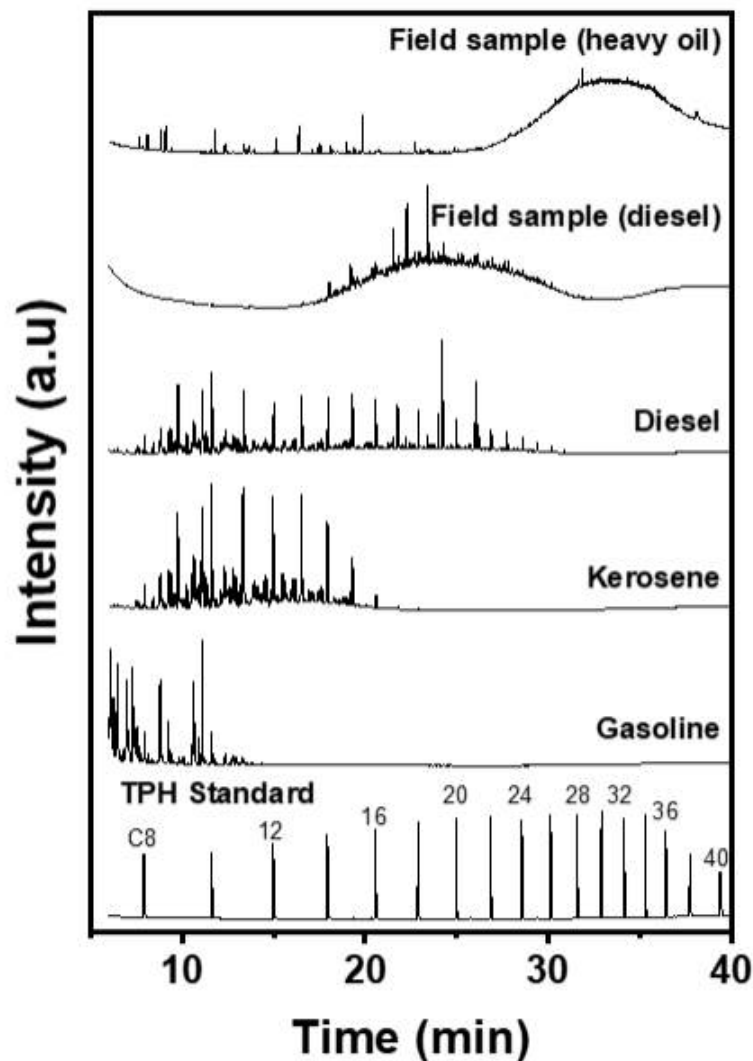


그림 3.3-6 실제 현장 유류오염토양의 기체크로마토그램

3.4 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리

○ 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리 실험 방법은 다음과 같음.

- 10g의 오염토양을 무빙 스테이지에 일정한 넓이(135 x 50mm)로 균질하게 펼쳐 놓았음.
- 플라즈마 반응기와 무빙 스테이지의 간격을 3mm 으로 고정된 상태에서 플라즈마 장치를 가동하여 반응기에서부터 방출되는 플라즈마에 의해 토양이 처리되도록 하였음.
- 이때 플라즈마 반응기의 과열을 방지하기 위해서 플라즈마 반응기 내부에 냉각수가 순환되도록 하였음.

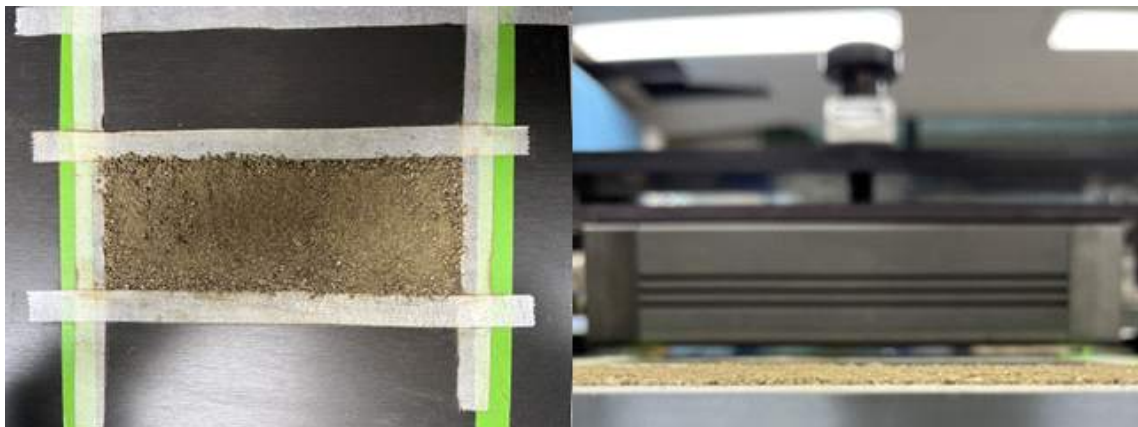


그림 3.4-1 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리 사진

○ 플라즈마 반응기로 부터 방출되는 활성 산소 및 질소종(ONS, Reactive Oxygen Nitrogen species)을 분석하여 플라즈마 처리의 반응기작을 도출하고자 OES(Optical Emission Spectroscopy)(HR4000CG-UV-NIR, Ocean Optics)를 사용하였음.



그림 3.4-2 Optical Emission
Spectroscopy 장치
(HR4000CG-UV-NIR, Ocean Optics)

- 플라스마를 이용한 유류오염토양처리의 최적 처리 조건을 도출하기 위해 알곤과 산소 가스의 유량을 각각 5L/min, 15mL/min으로 고정된 상태에서 플라스마 장치의 전력(100~150W), 처리 시간(1~30분), 수분 함량(1~30%), 수분의 pH(3~9) 변화에 따른 TPH의 농도 및 제거 효율 변화를 검토하였음.

표 3.4-1 플라스마를 이용한 유류오염토양 처리 조건

Ar flow rate	O2 flow rate	Power	Treatment time	Moisture content	Moisture pH
5L/min	15mL/min	100~150W	1~30min	1~30%	3~9

- 토양 중 TPH 제거 효율 계산을 위해 아래의 식을 사용하였으며, 여기서 C_0 는 초기 TPH 농도(mg/kg), C 는 처리 후 TPH 농도(mg/kg)을 나타냄.

$$\text{TPH 제거 효율(\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

제 4 장 연구결과

4.1 토양 중 TPH 처리 기작 도출	26
4.2 처리 조건 변화에 따른 TPH 제거 효율	29
4.3 실제 현장 유류오염토양 처리 결과	40

제 4 장 연구결과

4.1 토양 중 TPH 처리 기작 도출

○ 아래 그래프는 OES 분석을 이용하여 유류오염토양 처리에 사용된 플라즈마 반응기에서 발생하는 화학종을 측정된 결과임.

- 분석된 스펙트럼을 살펴보면 306-312nm 부근과 777, 844nm에서 강한 피크가 관찰되었는데 이는 각각 OH라디칼 및 원자 산소(atomic oxygen)의 존재를 의미함.
- 696-826nm 범위에서 777nm를 제외한 피크는 플라즈마 처리 과정에서 주입하는 아르곤 가스의 영향이며, 200-280nm과 311-380nm에서 상대적으로 약하게 관찰되는 피크는 각각 NO(nitric oxide), N₂ SPS(second positive system)으로서 공기 중의 질소의 영향임.

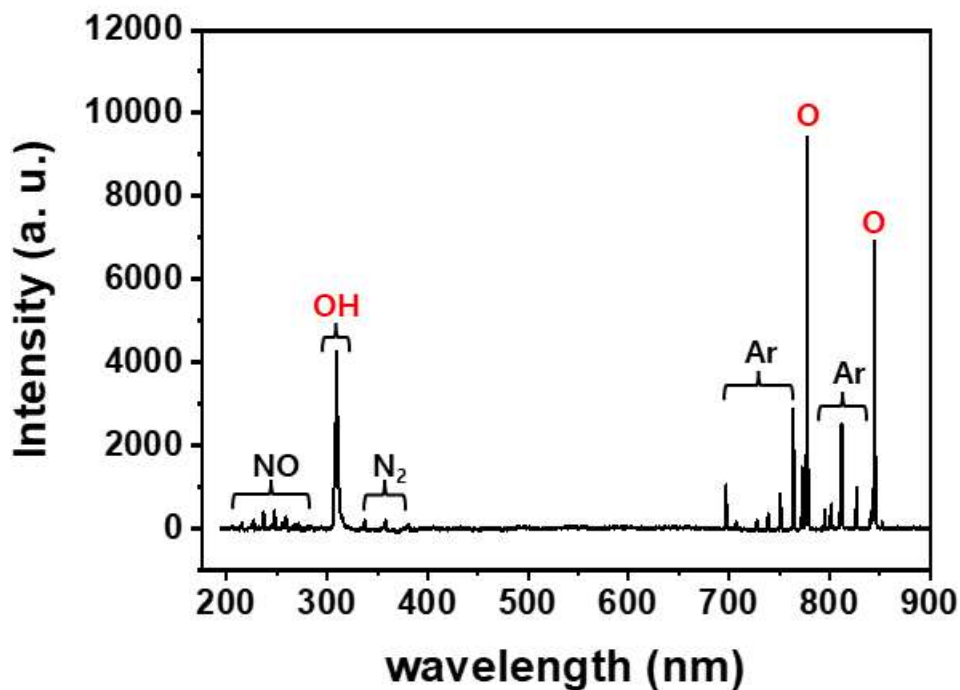
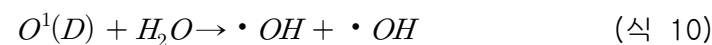
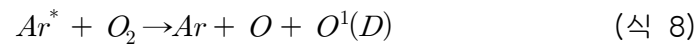
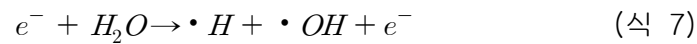
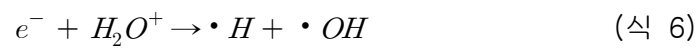
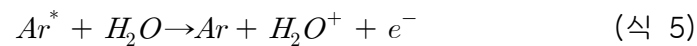


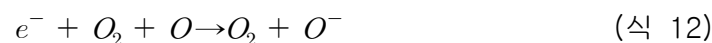
그림 4.1-1 플라즈마의 OES 분석 결과
(Ar=5L/min, O₂=15ml/min, power=150W)

○ OES 분석에서 관찰된 화학종을 바탕으로 예상되는 플라즈마 반응의 기작은 다음과 같음.

- 아래 식 3-7과 같이 플라즈마 반응 중 아르곤으로부터 발생하는 전자는 대기 중 물분자와 반응하여 OH 라디칼을 형성함.
- 식 8-10과 같이 플라즈마 반응기에 주입되는 산소 또는 대기 중 산소는 전자와의 반응에서 비롯된 들뜬 상태의 아르곤 또는 전자와 반응하여 원자 산소(O)를 형성하고 이후 원자 산소는 대기 중 물 분자와 반응하여 OH라디칼을 형성함.



- 한편 OES에서 관찰이 불가능한 오존(O₃) 또한 플라즈마 반응 중 형성될 수 있는데, 식 11-17과 같이 전자는 산소와 반응하여 원자 산소와 O⁻ 및 O₂⁻ 이온을 형성하며 이들은 서로 반응하거나 산소와 반응하여 오존을 발생시킬 수 있음.





- OES 분석 및 가능한 반응을 검토하였을 때 본 연구의 대기압 저온 플라즈마를 이용한 토양 중 TPH 제거에 기여하는 화학종은 전자, 원자산소, OH라디칼, 오존인 것으로 예상됨.
- 따라서 본 연구의 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리에서 예상되는 기작은 다음과 같음.

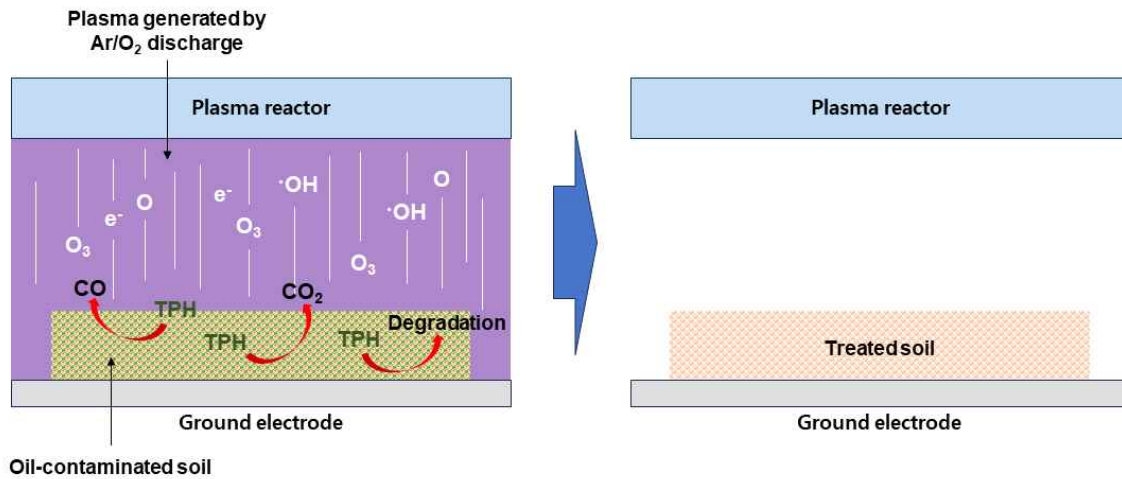


그림 4.1-2 플라즈마를 이용한 유류오염토양 처리 기작

4.2 처리 조건 변화에 따른 TPH 제거 효율

4.2.1 전력 변화에 따른 TPH 제거 효율

- 플라즈마 장치의 전력 변화가 토양 중 TPH 제거에 미치는 영향을 알아보고자 처리 시간을 20분으로 고정하고 추가적인 수분 주입이 없는 상태(초기 함수량 0.8% 유지)에서 장치의 전력을 100~150W으로 조절하여 처리 실험을 실시하였음.
- TPH 제거 효율은 장치의 전력이 증가함에 따라 같이 증가되는 것으로 나타났으며 특히 150W에서 이전 조건에 비해 급격히 증가되는 경향을 보였고 150W에서 처리 효율은 83.47% 이었음.
- 이러한 현상은 플라즈마 장치의 전력이 증가됨에 따라 TPH 제거에 기여하는 화학종의 양이 증가된 것으로 판단됨.
- 실험 결과에 따라 향후 처리 실험에서는 장치의 전력을 150W으로 하여 실험을 진행하였음.

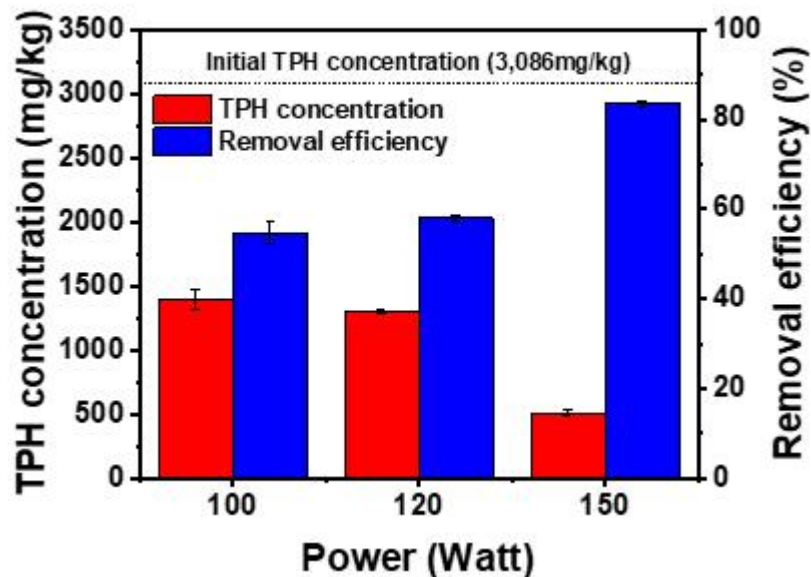


그림 4.2-1 전력 변화에 따른 TPH 제거 효율
(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min,
time=20min, moisture content=0.8%)

4.2.2 처리 시간 변화에 따른 TPH 제거 효율

- 처리 시간 변화가 토양 중 TPH 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전력 150W에서 추가적인 수분 주입이 없는 상태(초기 함수량 0.8% 유지)에서 처리 시간을 1-30분으로 조절하여 처리 실험을 실시하였음.
- TPH 제거 효율은 처리 시간 1-20분 까지 37.09-83.47% 범위에서 점차 증가하는 추세를 보였고 20분 후에는 변화가 크지 않은 것으로 나타났음.
- 이러한 현상은 처리 시간에 증가함에 따라 TPH 제거에 기여하는 화학종이 더 많이 발생할 수 있었기 때문인 것으로 판단됨.
- 실험 결과에 따라 적절한 처리 시간은 20분인 것으로 확인되었으며 향후 실험에서는 처리 시간을 20분으로 하여 실험을 진행하였음.

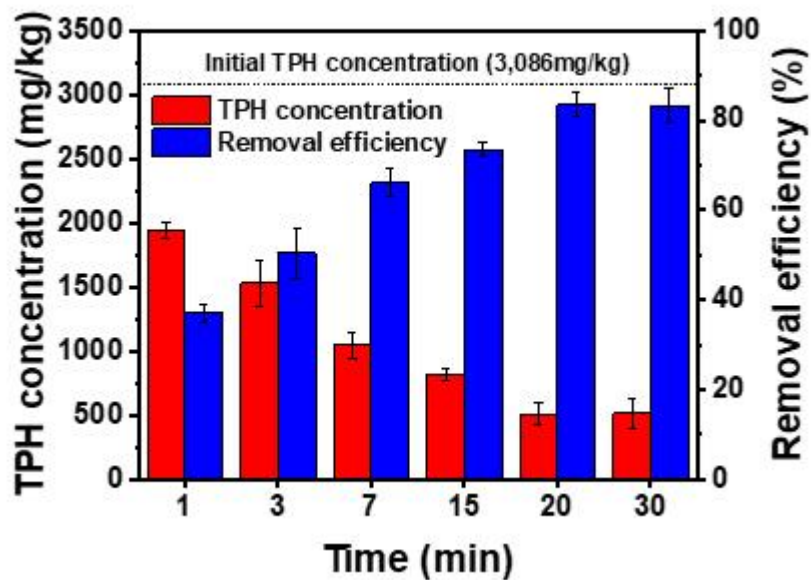


그림 4.2-2 처리 시간 변화에 따른 TPH 제거 효율
(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min,
time=20min, moisture content=0.8%)

4.2.3 수분 함량 변화에 따른 TPH 제거 효율

- 토양 중 수분 함량 변화가 TPH 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전력과 처리 시간을 각각 150w, 20분에서 수분 함량이 1~30%가 되도록 토양에 수분을 주입한 후 처리 실험을 실시하였음.
- TPH 제거 효율은 수분 함량 0.8(초기 수분 함량)~15% 범위에서 크게 변화되지 않은 것으로 나타났으며 수분 함량 20% 부터는 제거 효율이 감소되는 것으로 나타났음.
- 수분 함량 15% 이하의 범위에서는 TPH 제거에 기여하는 화학종이 토양 공극 사이를 쉽게 통과함으로써 토양 중 TPH와 접촉이 용이하였으나 수분 함량 20% 이상에서는 토양 공극간의 과도한 수분으로 인해 화학종이 토양 내에서 이동이 제한되었기 때문인 것으로 판단됨.
- 수분 함량 15% 까지 처리 효율은 크게 다르지 않았으나 10%에서 처리 효율이 83.52%로 미세하게 가장 높고 표준 편차가 가장 낮은 점과 상기의 수식 5-7과 같이 OH라디칼 생성에 물 분자가 기여하는 점을 고려하였을 때 적절한 수분 함량은 10%인 것으로 판단됨.
- 초기 농도와 처리 시간을 고려하여 오염토양의 함수율이 20% 이상인 경우 15% 이하로 건조하는 과정이 필요할 수 있음.

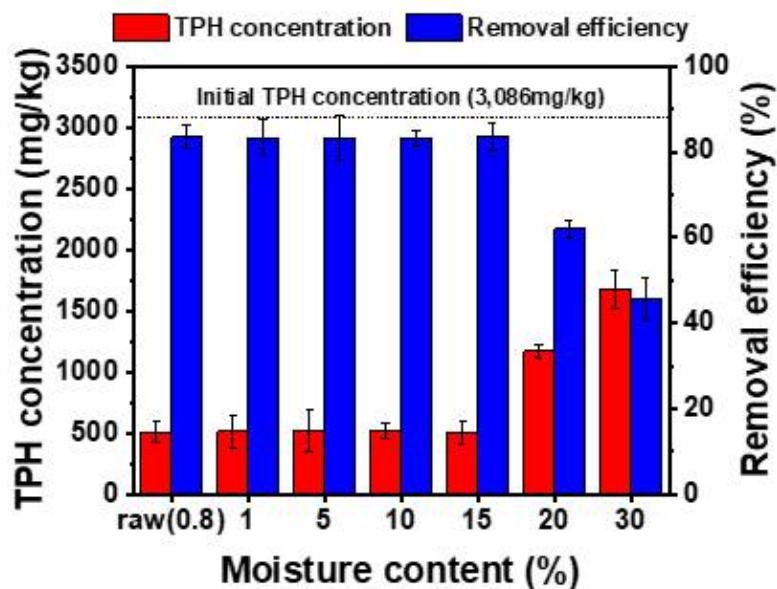


그림 4.2-3 수분 함량 변화에 따른 TPH 제거 효율
(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min, power=150w, time=20min)

4.2.4 토양 수분 pH 변화에 따른 TPH 제거 효율

- 수분 함량 조절에 사용되는 토양수분의 pH 변화가 TPH 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전력, 처리 시간, 수분 함량을 각각 150W, 20분, 10%로 조절하고 수분의 pH를 3-9가 되도록 조절하였음.
- TPH 제거 효율은 수분 함량 조절을 위해 주입되는 수분의 pH가 5일 때 가장 높은 것으로 확인되었으며 이 때 제거효율은 86.61% 이며 TPH 농도는 413mg/kg으로 1지역 우려기준인 500mg/kg을 만족하는 것으로 확인됨.
- 이러한 현상은 주입되는 수분의 pH가 5일 때 TPH 제거에 기여하는 화학종이 생성되는 양과 생성 속도, 지속시간 등에 유리하기 때문인 것으로 판단됨.

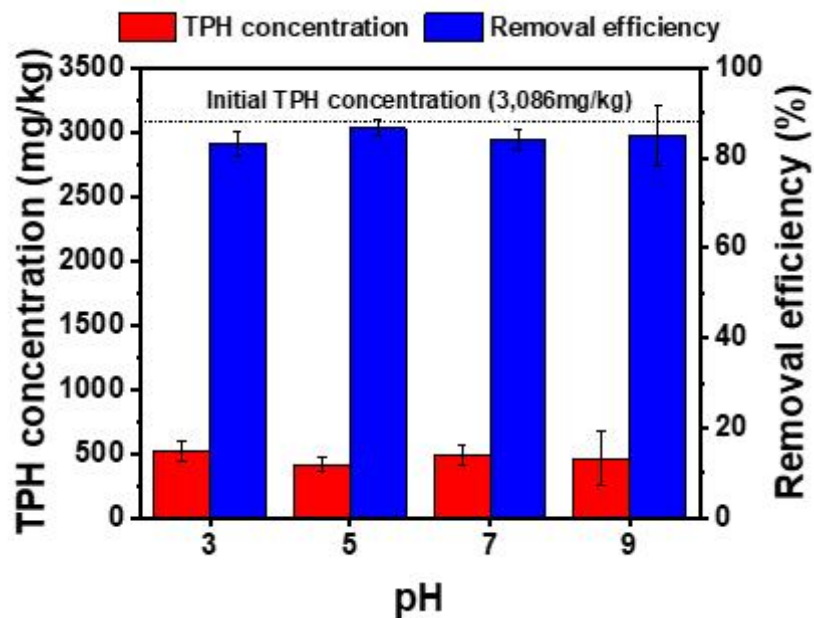


그림 4.2-4 수분 pH 변화에 따른 TPH 제거 효율
(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min,
power=150w, time=20min, moisture content=10%)

4.2.5 플라즈마 처리에 의한 토양 중 TPH 제거 반응 분석

- 상기의 결과를 종합하였을 때 대기압 저온 플라즈마를 이용한 토양 중 TPH 제거에 최적 조건은 $Ar=5L/min$, $O_2=15ml/min$, 전력=150w, 처리시간=20분, 수분 함량=10%, 수분 pH=5인 것으로 나타났음.
- 그림 4.2-5는 최적 조건으로 처리한 토양 중 TPH 기체크로마토그램을 처리 전 그리고 표준용액과 비교한 것이며, 분석 결과와 같이 비교적 분자량이 적은 C8-12 성분은 대부분 제거된 것으로 나타났고 C14-30 성분은 전체적으로 면적이 줄어든 것으로 확인됨.
- 따라서 대기압 저온 플라즈마를 이용한 TPH 제거 방법은 경유의 C8-30 성분 모두에게 효과를 가지고 있는 것으로 나타났으며 특히 C8-C12 성분에는 효과가 매우 뛰어난 것으로 나타남.

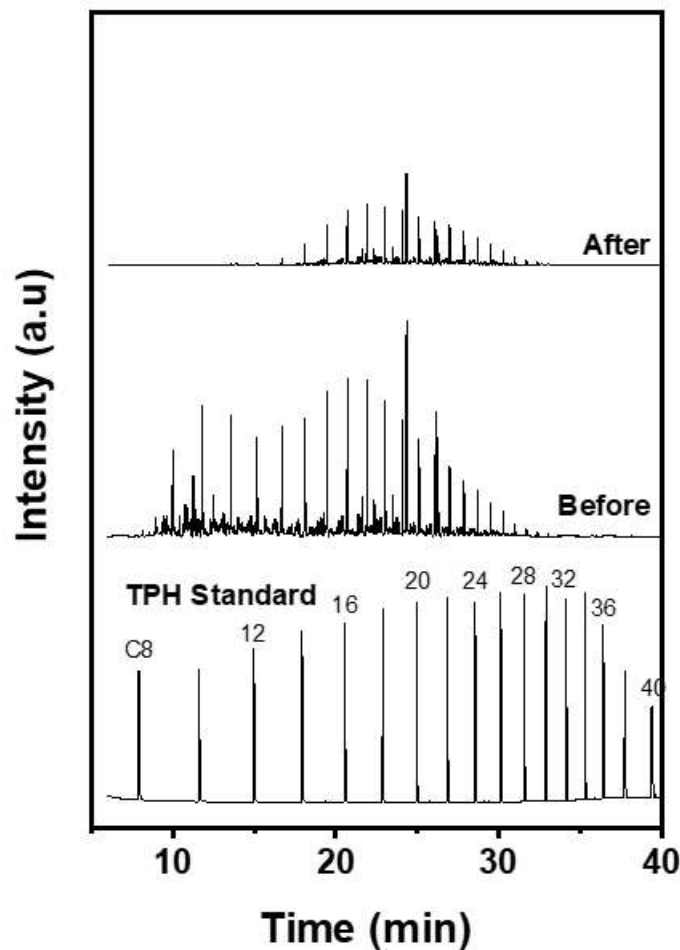


그림 4.2-5 플라즈마 처리 전·후 토양 중 TPH의 크로마토그램
($TPH_0=3,086mg/kg$, $Ar=5L/min$, $O_2=15ml/min$, power=150w,
time=20min, moisture content=10%, water pH=5)

- 플라즈마 처리 시스템을 대기과 차단한 조건에서 각 플라즈마 전압크기별 반응진행중의 가스상 CO₂와 VOC 발생 농도를 시간별 실시간으로 portable 측정기를 이용하여 측정함.
- 플라즈마 적용을 안한 조건 대비 플라즈마를 적용한 결과 바로 CO₂가 발생됨을 알 수 있었으며, 플라즈마 적용 강도(전압)를 증가시킴에 따라 CO₂의 발생량도 크게 증가함을 알수 있었음.
- 위와 같은 결과는 플라즈마 적용에 따른 TPH의 산화반응에 따른 결과물인 CO₂의 발생으로 판단됨.
-

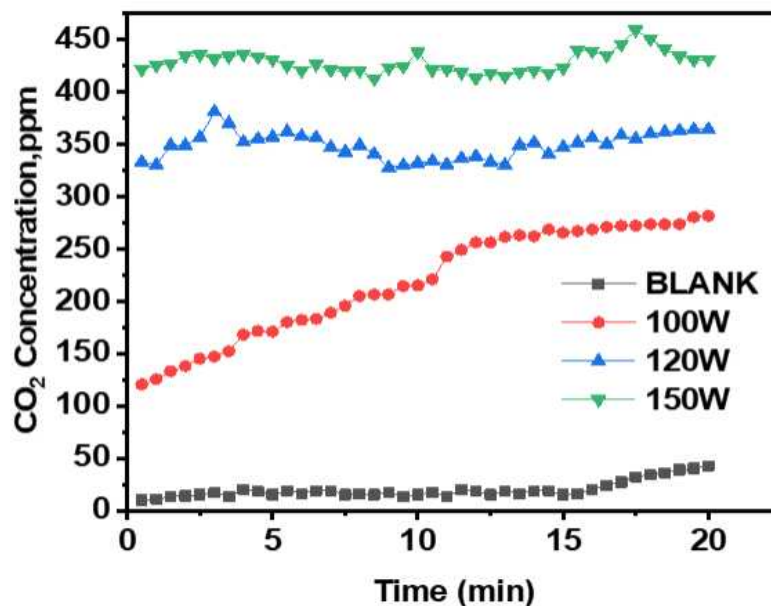


그림 4.2-6 플라즈마 처리중 시간에 따른 CO₂ 발생 농도 측정 결과
(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min, time=20min, moisture content=10%, water pH=5)

- VOC 측정결과에서도 플라즈마 적용을 안한 조건 대비 플라즈마를 적용한 결과 바로 VOC가 발생됨을 알 수 있었으며, 플라즈마 적용 강도(전압)를 증가시킴에 따라 VOC의 발생량도 증가함을 알 수 있었음.

- 위와 같은 발생 VOC는 토양 TPH중 VOC 성분의 휘발과 산화분해에 의해 생성된 저분자 성분의 휘발에 의한 VOC 증가로 판단됨.
- CO₂ 발생량에 비해 VOC의 발생량은 상대적으로 미비하지만 초기 오염농도와 처리장 주변 환경을 고려하여 필요시 VOC 처리를 위한 흡착탑이 필요할 수 있는 것으로 판단됨.

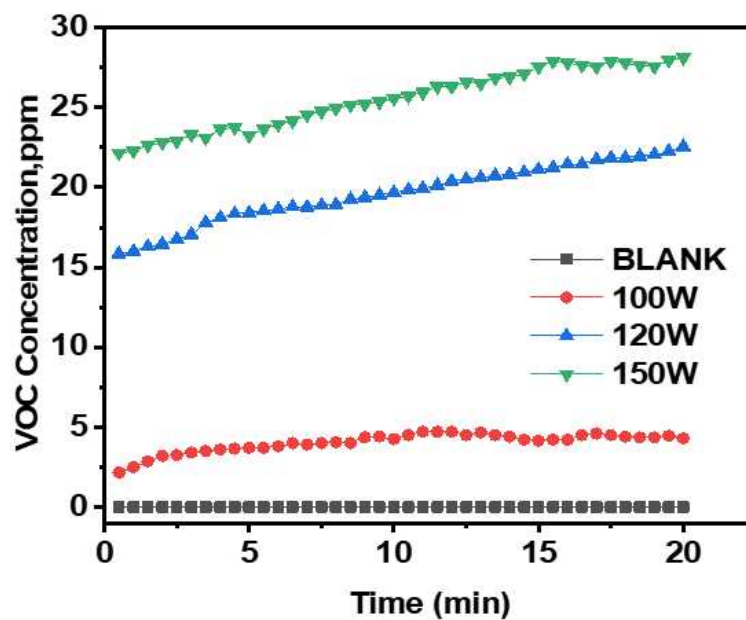


그림 4.2-7 플라즈마 처리중 시간에 따른 VOC 발생 농도 측정 결과
(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min, time=20min, moisture content=10%, water pH=5)

4.2.5 펜톤유사반응과의 시너지 효과

- 유류오염토양의 처리기술가운데 화학적 산화방법으로 가장 널리 적용되는 펜톤산화반응 단독 및 플라즈마 처리와의 연계 효과를 비교함.
- 본 연구에서는 토양중에 풍부한 Fe를 활용하여 오염토양에 H₂O₂를(1, 5, 10, 15, 20, 30% 농도) 단독으로 주입농도별 적용하여 펜톤반응을 유도하는 펜톤유사반응을 진행한 결과를 아래 그림에 나타냄.
- 토양의 TPH 제거효율은 과산화수소의 농도에 크게 변화없이 30%미만의 매우 낮은 결과를 보여줌.

- 이러한 결과는 일반적으로 알려진 1회성 펜톤산화처리에 의한 토양 TPH 처리 효율과 유사하게 나타남. 따라서 처리 기준이하로 TPH농도를 낮추기 위해서는 여러차례 반복적인 과산화수소의 주입이 필요함.

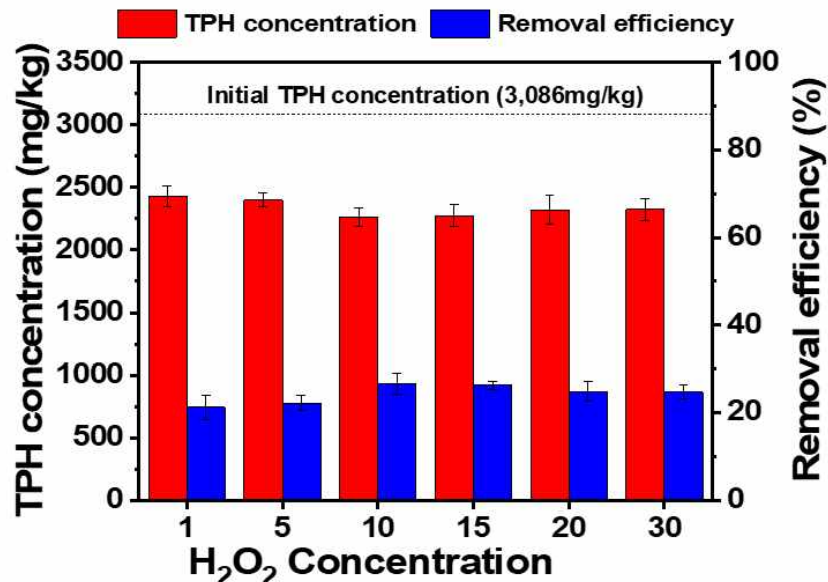


그림 4.2-8 H₂O₂ 주입농도별 펜톤유사반응에 의한 토양 중 TPH 제거 효과

- 유류오염토양에 과산화수소를 농도별 적용 후 플라즈마 처리한 오염토양의 TPH 변화 결과를 알아 본 결과, 아래 그림과 같이 과산화수소의 주입농도 증가에 따라 TPH의 저감 효율이 조금씩 상승함을 알 수 있었음.
- 그러나 30%의 과산화수소 주입조건에서는 오히려 TPH 저감효율이 크게 떨어지는 결과를 보여주었는데 이는 과농도상태에서 자체적인 분해로 인한 효율저하 효과(scarvenging effect)가 나타난 것으로 판단됨.
- 전반적으로 오염토양에 과산화수소를 일정 농도까지 주입한 후 플라즈마 처리하였을 때 어느정도 TPH 처리효율의 증가는 나타났으나 주입 농도대비 산화반응효율에 있어서의 synergy 효과는 상대적으로 크지 않은 것으로 판단됨.

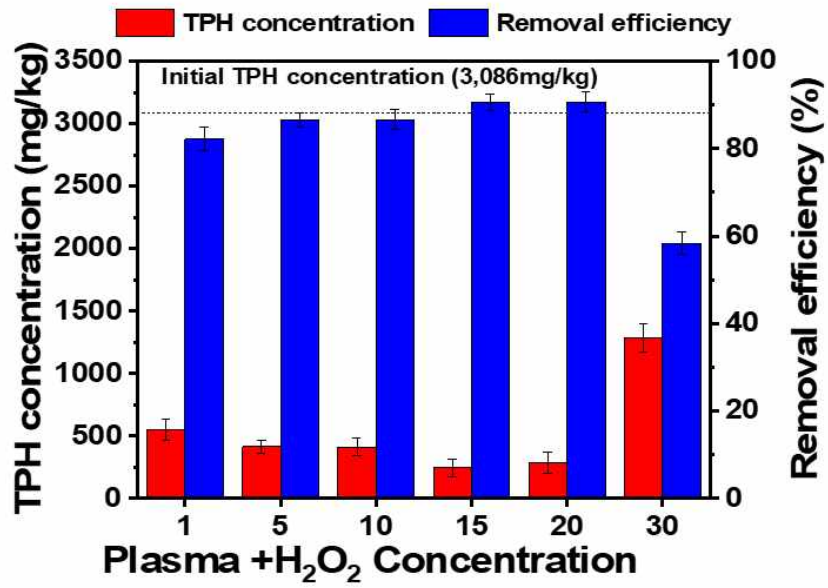


그림 4.2-9 플라즈마와 H₂O₂ 동시 적용 전·후 TPH 농도 변화

(TPH₀=3,086mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min, power=150w, time=20min, moisture content=10%, pH=5)

4.3 실제 현장 유류오염토양 처리 결과

4.3.1 현장 경유오염토양 처리 결과

- 플라즈마를 이용한 토양 중 TPH 처리 방법의 적용성을 알아보기 위해 실제 현장에서 채취한 경유오염토양을 대상으로 처리 실험을 실시하였음.
- 플라즈마 처리 조건은 4.2의 실험결과에서 얻은 최적의 조건인 $Ar=5\text{mL/min}$, $O_2=15\text{mL/min}$, 전력= 150w , 수분 함량= 10% , 수분 $pH=5$ 를 적용하였으며 초기 농도가 인공오염토양에 비해 높은 점을 고려하여 처리 시간 변화에 따른 TPH 제거 효율을 확인하였음.
- 실제 현장 경유오염토양 중 초기 TPH($6,825\text{mg/kg}$)는 처리 시간 1-20분 범위에서 처리 시간이 증가함에 따라 처리 효율은 $37.53-71.20\%$ 범위로 점차 증가하는 것으로 확인되었으며 20분 이후에는 처리 효율에 큰 변화가 보이지 않았음.
- 처리 시간 20분에서 토양의 TPH 농도는 $1,965\text{mg/kg}$ 으로 저감되었으며 이는 시료 채취 지역의 기준치 $2,000\text{mg/kg}$ (3지역 우려기준)를 만족하는 결과임.
- 또한 이러한 결과는 본 연구의 목표인 채취 지역의 우려기준 만족 및 정화 효율 70% 이상, 처리 시간 1시간 이내를 만족하는 것임.

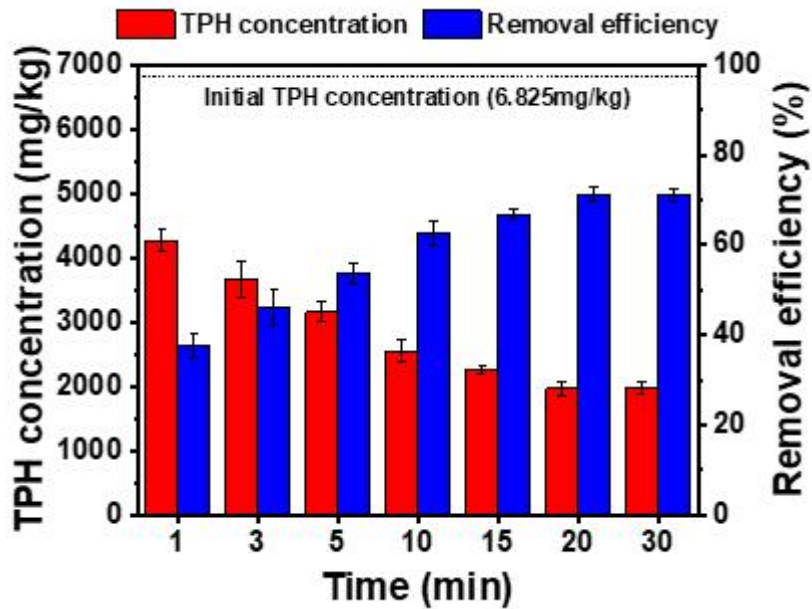


그림 4.3-1 실제 현장 경유오염토양 처리 결과
(TPH₀=6,825mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min,
power=150w, moisture content=10%, water pH=5)

- 그림 4.3-1의 Ar=5L/min, O₂=15ml/min, power=150w, moisture content=10%, water pH=5 처리조건에서 20분 처리한 현장 토양의 처리 전·후 입경별 TPH 농도 변화와 제거효율을 아래 그림에 나타냄.
- 초기 TPH는 높은 비표면적을 가지고 있는 미세토양일수록 높게 나타남을 알 수 있으며, 처리후 각 입경별 TPH는 큰 차이가 없이 고르게 저감되었음을 알 수 있음.
- 이는 상대적으로 TPH 농도가 밀집되어 있는 미세토양에서 매우 높은 처리효율 (85% 이상)을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 일반적으로 미세토양인 경우 처리 한계를 보여주는 화학적 처리를 포함한 기존의 기술들에 비하여 본 플라즈마 처리기술이 경쟁력이 높은 처리방법임을 보여주고 있음.
- 특히 미세토양이 상대적으로 많은 오염토양 처리에 있어서 활용가치가 큰 기술로 판단됨.

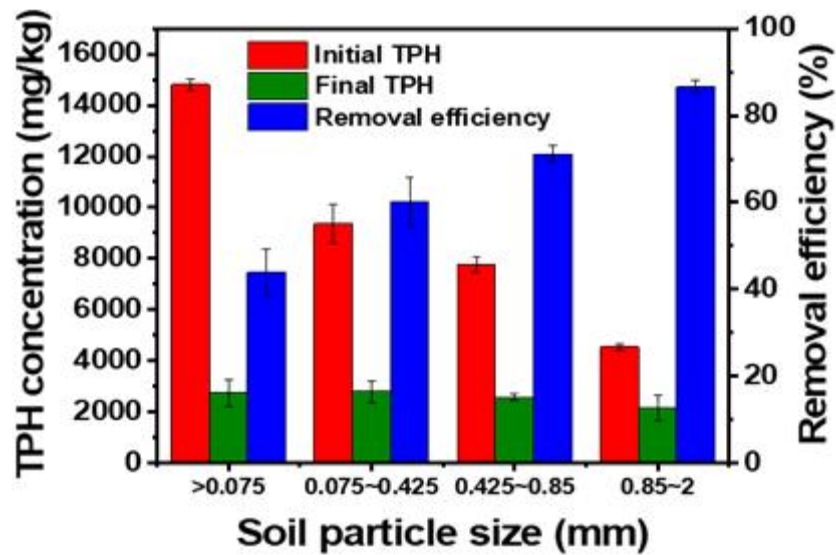


그림 4.3-2 현장 경유오염토양의 처리 전·후 입경별 TPH 농도 변화

(TPH₀=6,825mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min, power=150w, moisture content=10%, water pH=5, treatment time =20min)

4.3.2 현장 중질유 오염토양 처리 결과

- 서울시 도봉구에 위치한 반환미군기지내 중질유로 고농도로 오염된 현장토양을 대상으로 플라즈마 처리 실험을 진행한 결과, 경유로 오염된 토양의 경우에 비하여 상대적으로 낮은 20% 이하대의 처리결과를 나타냄.
- 이러한 결과는 경유에 비하여 고분자이며 난분해성 물질로 알려진 중질유로 고농도 오염된 토양의 경우에 화학적 산화에 의한 물질 분해가 한계가 있음을 보여주고 있으며, 화학적 산화보다는 열탈착 등에 의한 처리가 효율적인 것으로 판단됨.

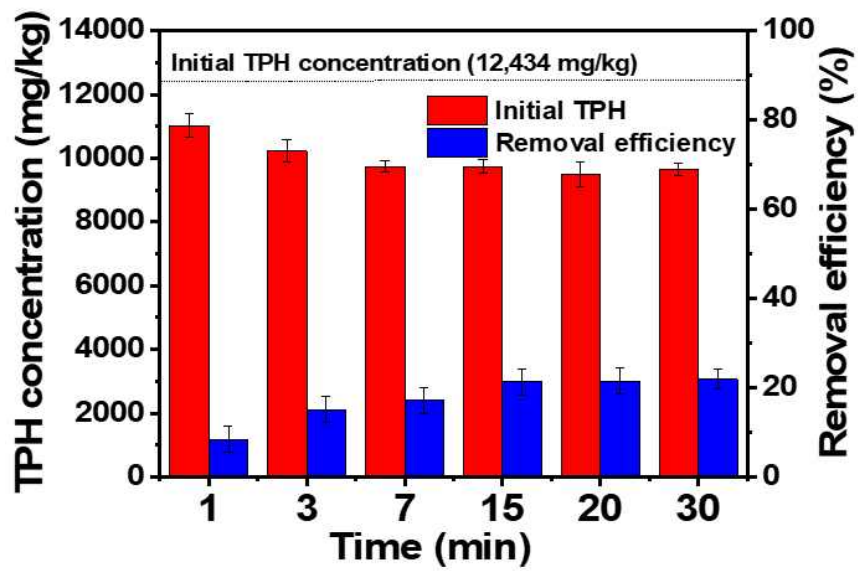


그림 4.3-3 실제 현장 중질유 오염토양 처리 결과
 (TPH₀=12,434mg/kg, Ar=5L/min, O₂=15ml/min, power=150w, moisture content=0.8%, water pH=5, treatment time=20min)

4.4 적용성 및 경제성 분석

- 대기압 플라즈마 처리 기술은 기존 산화 공법 대비 빠른 처리 속도를 가지며 세척 공법 대비 폐수와 2차 오염물질을 생성하지 않고 열탈착 대비 시설 설비에 넓은 부지를 사용하지 않는 장점이 있어 적용성이 뛰어난 것으로 판단됨.
- 대기압 플라즈마 장비를 scale up하여 30kw 전력을 사용하는 경우 1ton의 오염토양을 정화하였을 때 발생하는 비용은 15,000원/ton + α 으로 계산됨.
- 기존 공법인 산화, 세척, 열탈착법의 경우 1ton 처리에 대한 표준 단가가 각각 100,000원, 150,000원, 280,000원이기 때문에 대기압 플라즈마를 이용한 처리 기술은 경제성을 보유하고 있음.

표 4.4-1 대기압 플라즈마의 경제성 및 적용성 분석

정화방법	열탈착법	대기압 플라즈마
정화단가	280,000원/ton (표준 단가)	15,000원/ton + α (30kw, 1ton, 30분, 90원/kWh 기준)
정화효율	~90%	~90%
정화대상	고농도 유류 오염토	저~고농도 유류 오염토
유류분해 요소	LPG 사용	전기 및 아르곤 가스
제한사항	- 설치에 넓은 부지가 요구되며 대기배출물질로 인해 설치 및 운영제한이 있음	- 컴팩트한 장치 구성으로 넓은 부지를 요구하지 않음. - VOCs 30ppm 미만 배출

제 5 장 연구결과의 활용계획

5.1 기대성과	44
5.2 활용방안	44

제 5 장 연구결과의 활용계획

5.1 기대성과

○ 환경적 효과

- 저온 플라즈마를 이용한 효율적인 고농도 유류오염토양정화를 통해 각종 질병을 유발하고 주변 생태계를 위협하는 위해성을 최소화함.

○ 경제적 효과

- 기존 유류오염토양 정화 공법 대비 간편한 공정, 신속한 처리, 폐수 등 2차 오염물질을 발생시키지 않은 저탄소 산화 공정을 제시함으로써 정화 비용을 절감할 수 있음.

○ 사회적 효과

- 토양 유류오염으로 인한 주변 환경피해로 인한 민원과 갈등을 최소화하고 공공 및 민간 사업의 원만한 진행을 촉진시킬 수 있음.

5.2 활용방안

- 본 연구에서 제안한 저온플라즈마를 이용한 고농도 유류오염토양의 기술 개발이 성공적으로 수행이 되면, 정화공정중 폐수와 폐기물이 대량으로 양산되는 기존의 유류오염토양 정화기술을 대체할 수 있는 획기적인 기술로 현장규모의 실증시험을 통하여 서울지역 유류오염지역의 토양정화에 적극 활용할 계획임.
- 향후 플라즈마를 이용한 오염토양 정화 사업 시 본 연구에서 얻은 유류오염토양 중 TPH 제거에 대한 실험 결과를 기초 데이터로 활용할 계획임.
- 본 연구 결과 도출된 주요 연구결과는 국내 학술지에 1편 게재하고 특허 1건을 출원할 계획임.

○ 당초 목표 대비 정량적 연구 달성치는 다음과 같음.

표 5.2-1 정량적 성과의 목표 대비 달성 현황

정량적 성과	목표	달성
특허 출원	1건	<ul style="list-style-type: none"> • 1건 • 대기압 플라즈마와 과황산염을 이용한 유류오염토양 정화방법(10-2023-0187378)
논문 게재	1건	<ul style="list-style-type: none"> • 1건 • 내년 상반기 SCI Q1급 논문 제출 및 게재
학술 발표	0건	<ul style="list-style-type: none"> • 2건 • 2023 한국지하수토양환경학회 학술대회 1건 • 2023 Conference for Challenges in Environmental Science and Engineering 1건

참고 문헌

1. 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준.
2. 서울특별시, 2021, 제2차 서울특별시 토양보전계획
3. Gudmundsson JT, Thorsteinsson EG, 2007, Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes, Plasma Sources Sci. Technol. 16, 399-412.
4. Straub H C, Renault P, Lindsay B G, Smith K A and Stebbings RF, 1995 Phys. Rev. A 52 1115.
5. Tachibana K 1986 Phys. Rev. A 34 1007.
6. Kannari F, Obara M and Fujioka T 1985 J. Appl. Phys. 57 4309.
7. Jaffke T, Meinke M, Hashemi R, Christophorou L G and Illenberger E 1992 Chem. Phys. Lett. 193 62.
8. Eliasson B and Kogelshatz U 1986 Basic data for modeling of electrical discharges in gases: oxygen Report KLR-11C, Brown Boveri Konzernforschung, CH5405, Baden.
9. Choi EH, 2022, Plasma bioscience for medicine, agriculture and hygiene applications, Journal of the Korean Physical Society volume 80, pages817-851.
10. Zhao J, Zhang A, Heroux P, Sun Z, Liu Y, 2021, Remediation of diesel fuel polluted soil using dielectric barrier discharge plasma, Chemical Engineering Journal 417, 128143.

주 의

1. 이 보고서는 서울녹색환경지원센터에서 시행한 연구개발사업의 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 서울녹색환경지원센터에서 시행한 연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.
4. 본 보고서 내용은 서울녹색환경지원센터에서 주지하는 내용과 다를 수 있습니다.



서울녹색환경지원센터

주소 : 서울시 동대문구 서울시립대로 163 서울시립대학교 제2공학

전화 : 02-6490-5400 팩스 : 02-6490-5407

홈페이지 : <http://sgec.uos.ac.kr>