

고온공기주입시 지중온도에 의한 ISR의 변화

박기호 · 박민호 · 이의신 · 신항식*

(주)대우건설기술연구소 환경연구팀 · *KAIST 건설 · 환경공학과 (giho@dwconst.co.kr)

Abstract

A field pilot-scale demonstration of an enhanced SVE using hot air injection and extraction was conducted to remove diesel range compounds from subsurface soils at a site in J-city, Korea. The objective of demonstration was to evaluate field ISR by intrinsic microorganism after an application study of hot air-SVE technology and to calculate each first-order kinetic with soil temperature. TPH concentration of contaminated soil at the site was approximately 2,000~11,000 mg/kg (average 6,900 mg/kg) with depths greater than 5 m bgs. The 1st-order reaction rate constants, k were 0.0438 (@about50°C), 0.0564(@40°C), and 0.0685(@33°C) d⁻¹ respectively.

key word : SVE, Bioventing, Hot Air, ISR, TPH, Bioremediation rate

1. 서 론

토양 내에서 유류를 비롯한 각종 탄화수소류 등의 오염발생시 이의 처리방법은 국내뿐만 아니라 외국에서도 거의 대부분이 이용하고 있는 토양증기추출법(SVE; Soil Vapor Extraction)이다. 많은 경우 여기에 생물학적인 방법을 추가하게 되는데 더욱 효과적이고 경제적인 복원공정이 된다. 이 생물학적 접근법 중에서도 호기성 분해공정인 바이오벤팅(Bioventing) 공법이 현장적용사례가 많은 공법 중 하나이다. 바이오벤팅은 생물복원의 증진과 현장 내 미생물의 활성을 활발하게 하기위해 토양 내에 공기를 주입하는 공법이다. 이 공법은 특별한 현장오염상태를 제외하고는 현재 뿐만 아니라 앞으로도 주된 처리공법이 될 것이다. 단 특별한 현장이라고 함은 기존의 생물학적 방법으로는 처리가 어렵거나 복원기간을 단축하여야 하는 경우 등으로서 이 때에는 물리화학적 또는 열적 처리방법이 적합할 것이다.

유류를 비롯한 유기화합물로 오염된 토양의 생물학적 복원을 위해서는 온도, 수분함량, 오염정도(농도) 및 생물학적 분해가능물질의 함량, 미생물성장에 필요한 전자수용체 역할을 하는 산소의 전달 및 농도, 미생물의 성장에 필요한 질소와 인과 같은 영양물질의 농도, 중금속이나 독성을 유발할 수 있는 무기독성물질의 유무와 분해 가능한 토양 내 미생물의 존재 등의 다양한 환경조건이 요구된다. 여러 가지 환경요인 중에서 가장 중요한 것은 오염현장 내 미생물에 의한 생분해 정도(Biodegradability)일 것이다. 이러한 미생물에 의한 생분해 정도의 측정은 산소소비율을 측정함으로써 가능하다.

ISR(In-Situ Respiration) 실험은 오염현장에 존재하는 토양미생물에 의한 생분해 정도를 신속하게 현장에서 측정함으로써 바이오벤팅 공정의 잠재적 적용 가능성을 결정하고 실규모 바이오벤팅 시스템 설계를 위한 정보를 제공하기위한 것이다. 이 실험은 외부에서 주입한 공기 중 산소 이용률을 측정하여

오염현장 내 미생물들이 오염물질을 분해할 수 있는지 여부를 결정할 하는 실험으로 간단하면서도 신속하게 현장에서 측정할 수 있는 방법이다. 또한 이는 바이오벤틱을 적용하고 있는 현장에서 주기적으로 사용할 수 있는데 오염물질의 제거정도를 간접적으로 알 수 있으며 복원의 종료 혹은 추가 모니터링의 여부도 판단하는데 사용될 수 있다.

본 연구에서는 불포화 토양 내의 유류오염복원을 위해 일차적으로 적용되었던 고온공기주입법의 적용 후에 2차적으로 현장 내 미생물에 의한 잔류오염 복원공법이 이루어지고 있는 현장에서 일정 시간에 따른 ISR 실험을 통해 지중온도의 생분해 정도에 미치는 영향을 알아보려고 하였으며 몇 가지 범위의 온도에서 생분해 속도상수 k (d^{-1})를 도출하여 복원기간을 예측해 보았다.

2. 본 론

2.1 실험재료 및 방법

2.1.1 현장특성

오염현장은 대형운송 기지 및 정비센터로서 500,000 리터급 디젤유(Diesel) 저장시설 2기가 설치되어 있고 과거에 유류 누출사고가 있었던 지역이다. 전체 오염지역의 기본복원 공법은 바이오벤틱 공법이고 특별히 고농도로 오염된 소규모 지역에 대해 고온공기를 주입하여 불포화투수층 내의 유류오염을 정화하는 고온공기주입/토양증기추출법(Hot air- SVE) 을 적용하였다. 일반적인 토양증기추출법(SVE)은 상온에서 70Pa 이상의 증기압을 보이는 유기오염물을 대상으로 적용되어 왔으며, 특히 유류오염물의 경우는 가솔린에 주로 적용되어 왔다. 디젤의 경우 가솔린에 비해 같은 온도에서 낮은 증기압을 나타낸다. 디젤은 150℃ 환경에서 약 70Pa의 증기압(C12~C20)을 보이므로 토양 환경을 이 온도 이상으로 형성해준다면 효과적인 복원이 가능할 것으로 판단하였다. 본 현장적용 연구의 경우 1차적으로 고온공기(300℃) 주입/추출을 통하여 단기간에 TPH 5,000mg/kg 이상의 고농도로 오염된 지역에서 대부분의 유류를 제거하고 2차적으로 잔류오염물은 중온이 형성된 지반 내 현장 미생물을 이용하여 처리하고자 하였다.

디젤로 오염된 실험현장은 오염기간이 약 20년 정도 되었으며, 주로 실트질 모래로 이루어진 매립토이다. 평균 공극률 및 함수비가 각각 0.36 및 18.7%으로 나타났으며, 동결기 지하수위는 6.5~7m 정도로 측정되었다. 주입 및 추출영향반경의 측정을 통해 공기투과도(Air Permeability)는 2.7~3.8 darcy로 산정되었는데, 이는 SVE가 통상 1 darcy 이상일 경우 적용되는 것이므로 공기 주입/추출 공정의 적용 가능범위에 포함된다. 디젤오염은 심도 5~8m 사이에 집중적으로 되어 있었으며 평균 TPH 기준 6,900 mg/kg 정도이었다.

2.1.2 파일럿 플랜트 구성 및 실험 방법

Pilot plant는 크게 관정시설, 고온공기 주입시설, 추출시설 및 후처리 시설과 데이터 수집시설로 구성 되어 있다. 관정 시설은 3개의 고온공기 주입정이 1개의 추출정 주변을 각각 2m의 거리를 두고 방사형으로 위치하여 있으며, 추출 장비를 통해 추출된 공기는 기액분리기에서 수분이 1차 제거된 후 활성탄 탱에서 후처리된 후 대기로 배출된다. 주입/추출 관정 주위에는 온도 및 압력 센서가 설치된 7개의 관측정이 필요 위치에 각각 5m 및 7m의 심도로 설치되어 있으며, 관측정에서 얻어진 일련의 온도 및 압력 데이터는 자동 수집/저장되어 분석가능토록 하였다. Fig.1에는 고온공기 주입/추출 공법의 공정도를 나타내었다. I1,2,3은 각각 공기 주입정을, Ext는 추출정을, M1~7은 관측정을 나타내고 각 관측정에서의 측정지점은 깊이 5m 와 7m에서 가능하도록 제작/운영 하였다. 그리고 Fig.1의 좌측 상단에는 각 관측정과 주입/추출정 사이의 실제거리를 미터 단위로 나타내었다.

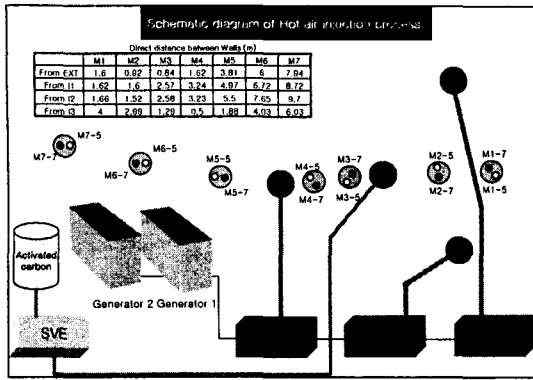


Fig. 1 Schematic diagram of hot air injection process

주입공기의 온도를 전체 운전기간동안에 300℃로 유지하였으며 각각의 주입점에서 지표기준 5m~7m사이에 설치된 슬릿들을 통해서 공기가 공급되도록 설계하였으며 현장 사정과 토양의 가열 상태에 따라 시간별로 운전방법을 달리 하였다. 가열기간은 약 1개월 정도였고 가열이 끝난 후 관측점에서의 온도는 Table 1과 같았다.

Table 1 Temperature at each monitoring well(unit:℃)

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
5m	87	140	87	210	64	46	27
7m	90	63	82	87	62	42	33

각 관측점에서의 깊이별 온도는 8mm SUS 로 제작된 토양가스 채취관 내부에 설치된 K-type 온도센서에 의해 측정되었다. 이 채취관을 통해 배출된 토양가스 중 O₂와 CO₂ 농도는 이동식 분석장비인 XO-326ALA(0~21%; 신크스모스 전기) 와 ALALOX 5D(0~5%; Scottish Algllo Environmental Protection Ltd.)를 통해 각각 분석되었다.

2.2 실험결과 및 고찰

현장에서 ISR 실험을 하기 위해서 주입점 I3에서 충분히 공기를 주입하여 시스템 상에서 가장 원거리에 있는 관측점 M7에서 대기 중 산소농도와 평형이 되도록 하였다. 그후 I3에서 공기 주입을 멈춘 후부터 시작하여 연속적으로 O₂ 혹은 CO₂ 농도를 측정하였다. ISR 실험에서 구한 산소소비속도(OUR) 값을 이용하여 Biodegradation rate를 구하기 위해서는 오염물질의 산화에 대한 정량관계가 필요하다. 탄화수소가 이산화탄소와 물로 산화되는 경우의 전체 반응식은 헥산을 이용한 다음 식을 이용할 수 있다. 디젤의 대표화합식은 대략 C₁₆H₃₄이지만 몰비로 계산할 경우에 헥산을 이용하는 것과 거의 유사하다.(www.osc.edu/research/pcrm/emissions/petrol)



이 식에서 1mg의 탄화수소를 분해하는데 필요한 산소량을 계산할 수 있는데 대략 3.5mg 이라는 것을 알 수 있다. 이상에서 구한 OUR 값과 탄화수소의 산화 관계값을 이용하고 아래식을 이용하면 Biodegradation rate 값을 계산할 수 있다.

$$k_B = \frac{-k_o/100 \theta_a \text{ 1L/1000cm}^3 \rho_{O_2} R}{\rho_b[1 \text{ kg/1000g}]} = \frac{-k_o \theta_a \rho_{O_2} R (0.01)}{\rho_b}$$

여기서 k_B: Biodegradation rate(mg hydrocarbon/kg soil-d), k_o: Oxygen Utilization Rate(%/d), θ_a: gas-filled porosity(volumetric content at vapor phase, cm³gas/cm³ soil), ρ_{O₂}: 산소밀도(mg/l), R: 분해에 필요한 탄화수소대 산소의 질량비(1:3.5), ρ_b: soil bulk density or dry unit weight(g/cm³)이다. 여러 가지 값을 대입하면 본 오염현장의 경우 k_B = -1.08 k_o로 계산되었다. Fig. 2 과 3은 특정날짜에 행해진 ISR 실험 중 시간에 따른 O₂와 CO₂의 농도변화를 나타내었다. Biodegradation rate 계산을 위해서 일반적으로 O₂가 사용된다. Fig. 2에서 기울기를 구하면 OUR 값인 k_o이 구해진다. 이 값은 매주 주기적으로 측

정되었다. Fig. 4는 각각의 온도에 따른 OUR 값을 나타내었고 35°C 부근에서 값이 높아지는 것으로 볼 때 이 부근에서 가장 활발히 오염물이 분해되는 것으로 볼 수 있다. 한편 Biodegradation rate (mg/Kg-d)로부터 first-order kinetic constant, k를 계산할 수 있고 이를 이용하여 오염물의 잔류농도 비를 plot 하면 Fig.5와 같다.

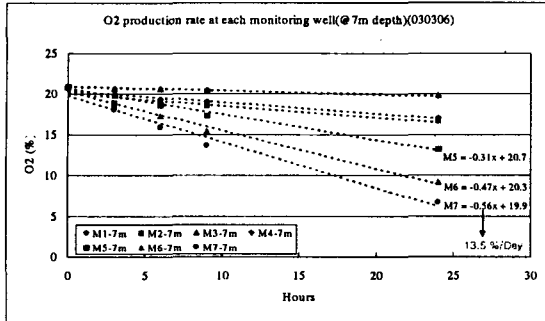


Fig. 2 Oxygen utilization rate (Kb, %/day) at each monitoring well (@7m depth) (030306)

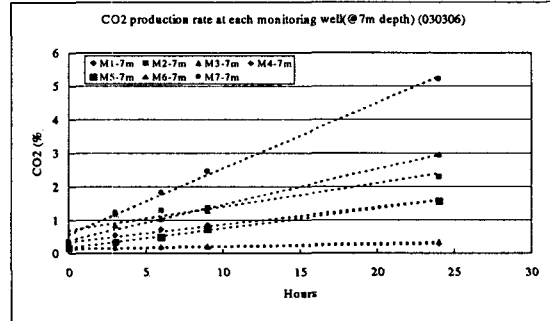


Fig. 3 CO₂ production rate (%/day) at each monitoring well (@7m depth) (030306)

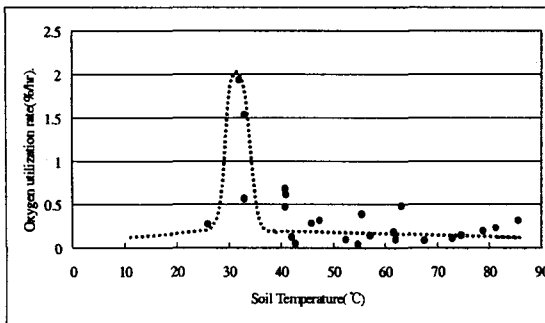


Fig. 4 Soil temperature versus oxygen utilization rate

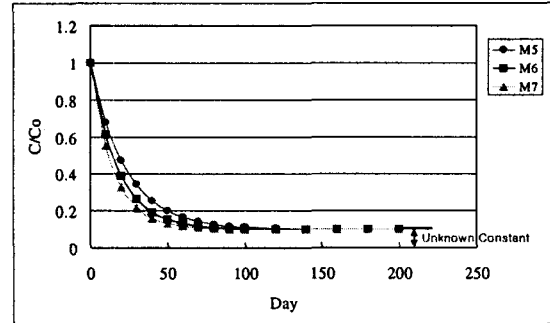


Fig. 5 Estimation of bioremediation time

3. 결론

관측점 M5,6,7에서 각각 $k = 0.0438$ (@about 50°C), 0.0564 (@40°C), 0.0685 (@33°C) d^{-1} 이었고 이를 이용하여 잔류농도를 예측해 볼 수 있는데, 초기 농도에 대한 90%정도 제거를 위해서는 70~100 일 정도가 소요되는 것으로 예측되었다. 현장 실험 결과 생분해의 최적온도는 33°C 부근인 것으로 판단되었다.

4. 참고문헌

- 1) M. Nocentini, "Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures the residual concentration problem", CHEMOSPHERE, pp1115-1123, (2000)
- 2) Manual of Bioventing Principles and Practice; Vol. I, II USEPA.(1995)
- 3) 최의소, 권수열, 고석오, 고속도로 주유소 유류오염 토양 복원기술에 관한 연구, 고려대학교 환경기술정책 연구소, (2000)