한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회
2005년 4월 14~15일 공 주 대 학 교

유류오염대수층에서 고온 공기분사공정법을 통한 TPH, VOCs, CO_2 변화에 관한 특성인자 연구

이준호 · 박갑성
한국외국어대학교 자연과학대학 환경학과
e-mail : 96hanul@hanmail.net

<요 약 문>

In-situ Air Sparging (IAS, AS) is a groundwater remediation technique, in which organic contaminants are volatilized into air as it rises from saturated to vadose soil zone. The purpose of this study was to investigate the effect of environmental conditions on the degradation of VOCs (Volatile Organic Compounds) and CO_2 in the unsaturated zone and TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) in saturated zone of sandy loam. In the laboratory, diesel (10,000 mg TPH/kg)-contaminated saturated soil. After heating the soil for 36 days, the equilibrium temperature of soil reached to 34.9±2.7 ℃ and TPH concentration was reduced to 78.9% of the initial value. Volatilization loss of VOCs in TPH was about 2%. The reduction gradient of CO_2 concentration was 0.018/day in air space and 0.0007/day in unsaturated zone.

key word : In-situ Air Sparging, Total Petroleum Hydrocarbons, Groundwater remediation, Vadose zone, Volatile Organic Compounds

1. 서론

유류 누유 (漏由) 사고에 의한 탄화수소계 오염물질의 대부분은 불포화층 (Vadose zone)과 모관수층 (Capillary fringe)으로 흘러 일부는 포화층 (Saturated zone)에서도 존재하게 된다. 지하수위는 계절에 따라 변동하며, 지하수위가 상승하면 오염된 토양층의 잔류물질이 지하수에 녹아 지하수를 오염시키게 된다. 이들 오염물질은 대부분 물에 잘 용해되지 않는 소수성이므로 일단 토양에 유출되면 토양과 강한 흡착을 이루거나 NAPL로 남아 오랜 기간 잔류하게 되므로 적절한 방법을 통하여 반드시 처리되어야 한다.

효율적인 오염 제거 공법 중에 현장공기분사공정 (In-situ Air Sparging; IAS, AS)은 오염된 지하 포화대수층, 불포화층의 오염물질을 처리하는 방법이다. 지하 포화대수층에 있는 휘발성 유기화합물, 석유계 탄화수소류 (Total Petroleum Hydrocarbon; TPH)와 NAPLs층에 포함하고 있는 물질을 효과적으로 처리하며 이는 지하 포화대수층 (토양층)으로 직접 압을 가해 강제적으로 공기 주입하는 방법이다.

본 연구의 목적은 공기분사공정법 (IAS)을 실내 실험 반응조에 적용하였을 때 대기중으로 방출되는 VOCs, CO_2양와 토양 안에 남아있는 TPH의 양 변화를 관찰하는데 있다.

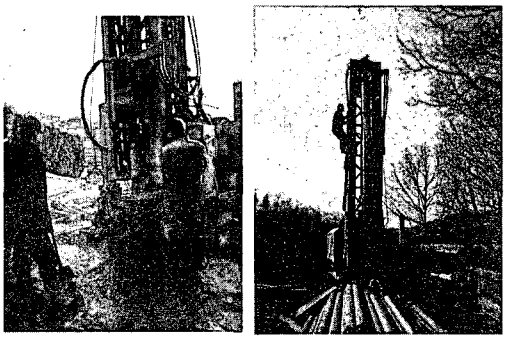


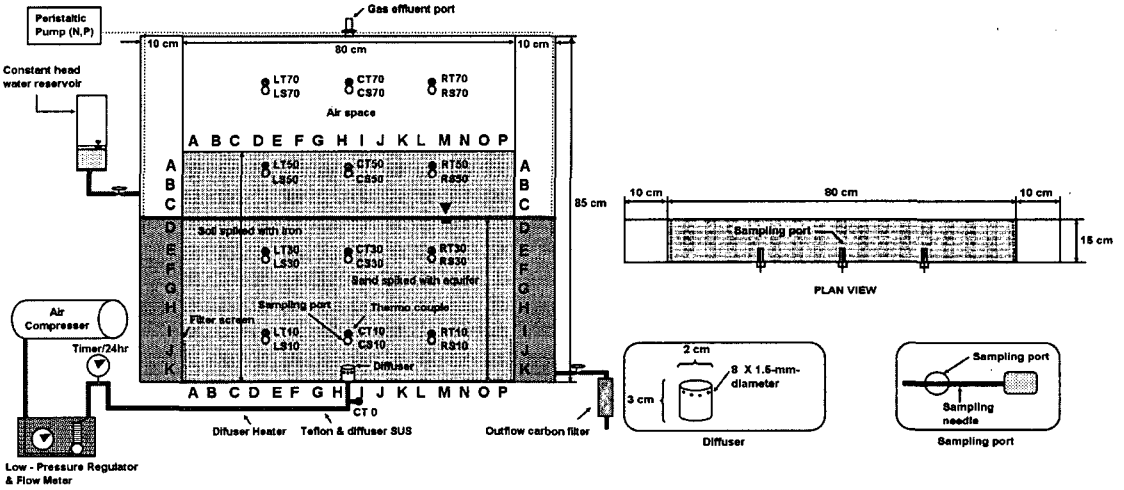
Fig. 1. Soil sampling for experiments.

2. 연구방법

토양 시료 채취는 19○○년 개장한 규모 ▲▲만 평의 경기도 하남시 □□동의 골프장이다. 채취 일시는 2004년 1월 2일부터 1월 8일 까지 실시되었다. Fig. 1.과 같이 Large-케이싱 작업 (지표면 지하 5 m 이내) 후에 Small-케이싱 작업 (지름 1 inch, 지표면 지하 5-15m 까지)작업 중의 지하 포화대수층의 토사를 채취 하였다. 토양을 약 180 Kg 채취하였으며, 채취 후 50 ℃의 건조기 안에서 충분히 건조 시킨 후 2 mm의 Sieve로 걸러주어 퇴적물 입자의 크기를 고르게 분포 시킨 후 사용하였다.

실험조의 크기는 가로 100 cm, 세로 85 cm, 폭 15 cm의 2D Plexiglas box (아크릴 두께 20 mm)를 제작하여 실험에 사용하였다. Fig. 2.와 같은 2D Plexiglas box에 건조시킨 토양을 Sieve 2 mm로 1차 처리한 후 바닥에서부터 60 cm 높이로 재운 후 N_2 gas로 Deoxidization (탈산소)하여 DO가 제거된 물을 바닥으로부터 40 cm정도 채워 포화층을 만들었다. 2D Plexiglas box 중심으로부터 아래지점에 Sparging diffuser를 설치하여 대기중의 공기를 Compressor (Italy, Balma)를 이용하여 공기 주입하였다. 온도를 측정하기 위한 Thermo couple (Autonics, T4WM, PT100)을 각 지점에 12개 설치하였고, 토양·지하수 Sampling point 12개 설치하여 필요한 시간에 액상 또는 건조 시료를 채취 할 수 있었다. Nutrient solution의 제조는 KH_2PO_4를 사용해 Phosphotus 60 mg/L, NH_4Cl을 사용하여

Nitrogen 100 mg/L의 증류수를 이용하여 제조하였다. 디젤 주입양은 150 mL였으며, TPH 분석 (GC, FID, Hewlett Packard 5890 Series Ⅱ, TPH-soil 추출효율: 98.5%, TPH-water 추출효율: 99.0%)을 위해 9개의 Sampling port를 제작하였으며, 대기 중으로 방출되는 VOCs (MultiRAE PLUS, PGM-50, Photo-Ionization Detectorsensor, Range; 0-200 ppm (Resolution: 0.1 ppm), Range; 200-2000 ppm (Resolution: 1.0 ppm)), CO_2 포집장치 (NaOH 흡착법) 및 측정장치를 중심 아래로부터 윗 방향으로 50 cm, 70 cm에 제작하였다



<2D aquifer simulation apparatus (100 cm × 85 cm × 15 cm)>

Fig. 2. Schematics of 2D Air sparging experiment setup.

3. 결과 및 고찰

ASTM (American society of Testing Materials)의 분류법에 따라 원토양 (Original sample)과 본 실험토양 (Experiment sample)에 대한 기초적 물리, 화학적 기초자료는 Table. 1과 같다. 또한 본 실험에 사용된 d_{50}되는 크기는 0.45 mm이다.

Table 1. Characteristics of experiment sample soil used for this study

Classification \ Soil samples		Original sample	Experiment Sample
Particle Size distribution	Sand (%) 0.05-2.00 mm	81.50	73.50
	Silt (%) 0.002-0.05 mm	3.83	8.10
	Clay (%) < 0.002 mm	14.67	19.50
Soil texture (USDA[a])		SANDY LOAM	SANDY LOAM
Cation Exchange Capacity (meq / 100g dry soil)		1.30	1.40
Density (g/cm^3)		1.39	1.43
pH (1:5)[b]		6.72	6.74
Moisture retention, Field capacity (%)		26.14	27.60
Total Organic Carbon (%)		0.30	0.42
Conductivity (μS)		78.1	81.1
Porosity		0.29	0.34
d_{60}[c] (mm)		0.55	0.45
Uniformity coefficient		4.20[d]	4.46[d]
AMG (mm)		0.77[e]	0.62[e]
Colony (colony/g soil)	R2A[f] (24hour, 24 ℃)	7.60×10^4	5.27×10^4
	BSM[g] (24hour, 24 ℃)	9.62×10^4	7.40×10^4

[a] USDA; United States Department of Agriculture

[b] 1:5; a mass soil:a volume of distilled water

[c] d_{60}; sixty drawdown, d_{60}; fifty drawdown, d_{10}; ten drawdown

[d] d_{60}/d_{10}

[e] AMG Average Modal diameter Grains

[f] R2A; Oligo Media

[g] BSM; Bifidus Selective Medium (1% Diesel)

(1) VOCs Conc. 변화 양상

Fig. 3 (a).처럼 C70 Port (Air space)에서 채취한 VOCs는 실험 시작후 24일이 지난 후 거의 배출 되었으며, VOCs의 제거 속도 상소는 -0.1928/day였다. 마찬가지로 C50 Port (Unsaturated zone)에서 채취한 VOCs (Fig. 3 (b).)는 실험 시작 후 약 30일 후에 모두 제거가 되었으며, 반응 속도 상수는 -0.177/day로 C70 Port의 Air space가 더 빨리 VOCs가 제거 되었다.

(2) CO_2 Conc. 변화 양상

Fig. 4 (a).처럼 C70 Port (Air space)에서 채취한 CO_2는 실험 시작 후 18일이 지난 후 거의 배출 되는 양이 같았으며, CO_2의 생산 속도 상수는 0.018/day 이었다. Fig. 4 (b).처럼 마찬가지로 C50 Port (Unsaturated zone)에서 채취한 CO_2는 실험 시작 후 약 12일부터 배출되는 양이 거의 비슷했으며, 생산

속도 상수는 0.0007/day로 C70 Port의Air space가 더 빨리 CO_2가 생산 되었다.

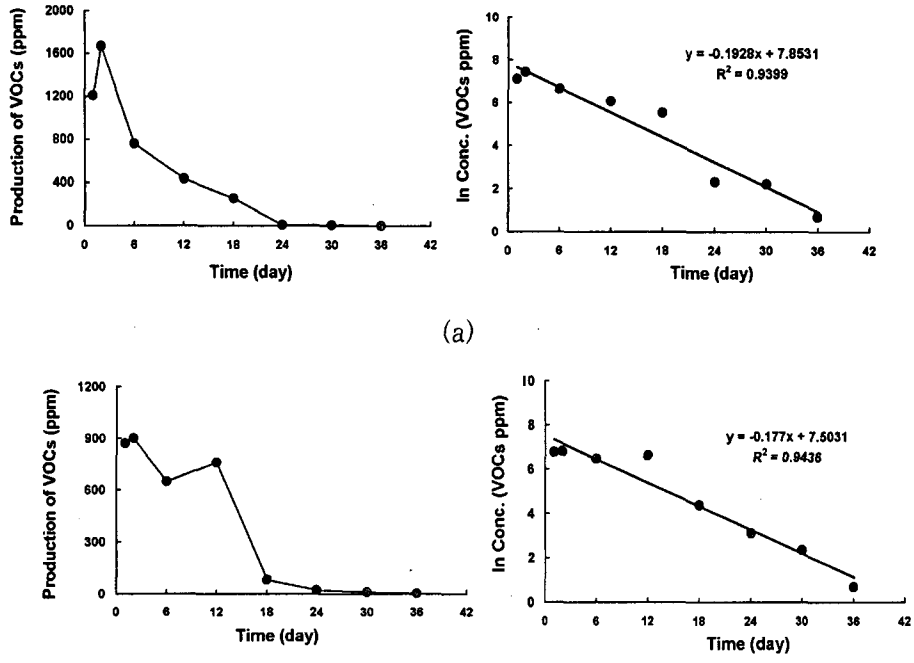


Fig. 3. VOCs mass at C70 (air space) port and C50 (unsaturated soil) port Conc. During 36 day (Q=1500 mL/min, 10min ON, 10min OFF).

(a) C70 port in air space, and (b) C50 port in unsaturated soil

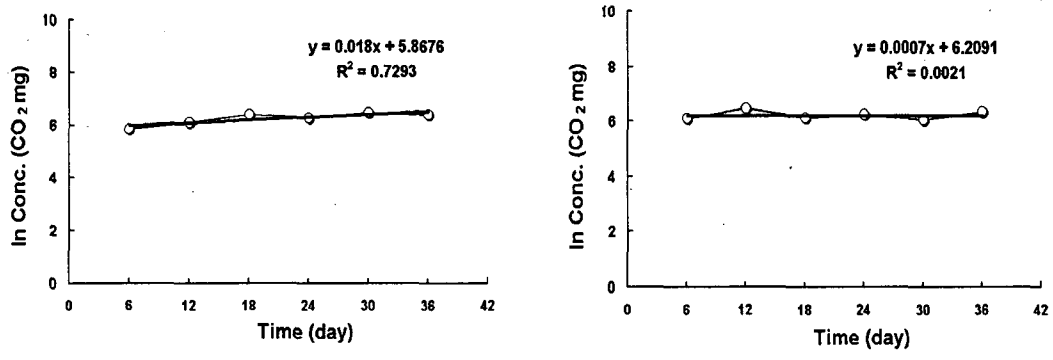


Fig. 4. CO_2 mass at C70 (air space) port and C50 (unsaturated soil) port Conc. During 36day (Q=1500 mL/min, 10 min ON, 10min OFF).

(a) ln Conc. of CO_2 at C70 port, and ln Conc. of CO_2 at C50 port

(3) TPH 변화 양상

Fig. 5., Fig. 6.처럼 36일동안 TPH-water Conc.와 이산화탄소의 배출량 관계 그래프에서 그림과 같이 C10 Port는 디젤의 농도가 감소 양상을 보이고, C50 Port에서는 디젤의 농도가 증가 경향을 보임과 동시에 이산화탄소의 배출량도 증가하였다.

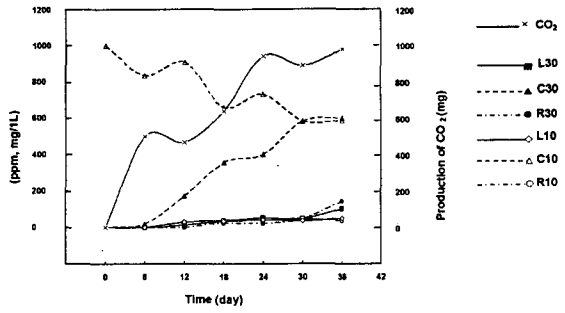


Fig. 5. TPH-water mass at L30, C30, R30, L10, C10, and R10 port and CO_2 Conc. (Q=1500 mL/min, 10 min. ON, 10 min. OFF).

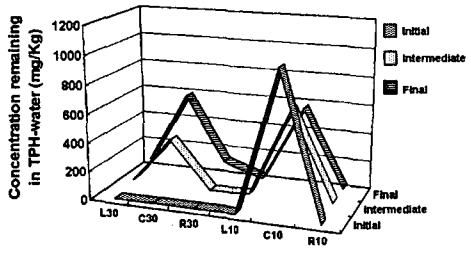


Fig. 6. Each TPH-water concentration in remaining water as time.

4. 결론

공기분사공정법 (IAS)을 실내 실험 반응조에 적용하였을 때 대기중으로 방출되는 VOCs, CO_2양와 토양 안에 남아있는 TPH의 양 변화를 관찰한 결과 VOCs에 있어서는 air space 지역에서 초기에 빠른 제거가 있었으나, 전체 디젤양 중에서는 약 2%를 차지하였다. 이는 현장적용시 초기단계에 VOCs의 많은 양을 제거할 필요성이 있음이 사료된다. 또한 TPH와 CO_2의 관계에 있어서 diffuser 부분의 디젤 농도가 감소한 반면, air flow로 인해 unsaturated zone 지역에서 디젤의 농도값이 증가 경향을 보임과 동시에 CO_2양이 증가되었는데, 본 실험 데이터를 바탕으로 현장적용시 시간에 따른 (반응정도에 따른) 적정한 well 선정, 깊이등의 기초 적 토양·지하수 환경조사가 이루어 질 수 있도록 하여야 한다.

5. 참고문헌

(1) 박준석, 남궁완, 황의영, "공기공급이 토양내 페놀화합물 제거에 미치는 영향", 한국토양 환경학회지, **5**(2), pp.3-12 (2000).

(2) US EPA, "A Technology Assessment of Soil Vapor Extraction and Air Sparging", EPA/600/R-92/173, 214p. (1992).

(3) Peterson,J.W., Murray,K.S., Tulu,Y.I., and Peuler,B.D., "Air-flow geometry in air sparging of fine-grained sands", *Hydrogeology Journal,* **9**, pp.168-176 (2001).

(4) Lundegard,P.D., amd LaBrecque,D.J., "Air spaging in a sandy aquifer (Florence, Oregon, U.S.A.) : Actual and apparent radius of influence", *Journal of Contaminant Hydrology,* **19**, pp.1-27 (1995).