

고온 공기분사공정에 의한 유류오염대수층의 TPH 제거

이준호[†] · 박갑성

한국외국어대학교 자연과학대학 환경학과

TPH Removal of Oil-Contaminated Soil by Hot Air Sparging Process

Jun-Ho Lee[†] · Kap-Song Park

Department Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

(Received 10 April 2007, Accepted 12 September 2007)

Abstract

In-situ Air Sparging (IAS, AS) is a remediation technique in which organic contaminants are volatilized from saturated zone to unsaturated layer. This study focuses on the removal and interaction of Volatile Organic Compounds (VOCs) and CO₂, and Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) in saturated and unsaturated, and air space zone on the unsaturated soil surface. Soil sparging temperature of hot air has risen to 34.9 ± 2.7°C from 23.0 ± 1.9°C for 36 days. At the diffusing point, fluid TPH concentrations were reduced to 78.7% of the initial concentration in saturated zone when hot air was sparged. The TPH concentrations were decreased to 66.1% for room temperature air sparging. The amount of VOCs for hot air sparging system, in air space, was approximately 26% larger than constant air sparging system. The amount of CO₂ was 4,555 mg (in unsaturated zone) and 4,419 mg (in air space) when hot air was sparged was 3,015 mg (in unsaturated zone) and 3,634 mg (in air space) for room air temperature in the CO₂ amount. The removals of VOCs and biodegradable CO₂ through the hot air sparging system (modified SVE) were more effective than the room temperature air sparging. The regression equation were $Y=976.4e^{-0.015 \cdot X}$, $R^2=0.98$ (hot air sparging) and $Y=1055e^{-0.028 \cdot X}$, $R^2=0.90$ (room temperature air sparging). Estimated remediation time was approximately 500 days, if final saturated soil TPH concentration was set to 1.2 mg/L application of tail effect.

keywords : Diesel contaminated saturated soil, Groundwater remediation, Hot air sparging, In-situ Air Sparging (IAS, AS), Volatile Organic Compounds (VOC)

1. 서론

계속적인 산업·경제 발전과 인구증가로 인한 에너지 소비량 증가에 따른 환경오염 문제가 심각한 지경에 이르게 된 것은 자명한 사실이다(공 등, 1998). 특히 산업활동, 자동차 보급으로 인한 유류사용량이 증대되면서 지하저장탱크(Underground Storage Tank: UST)에서 NAPLs(Non Aqueous Phase Liquids) 형태의 유류 및 유해화학물질의 누유(漏由)로 인한 토양·지하수의 오염 문제가 대두되고 있는 현실이다(US EPA, 1992). 유류 누유 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 NAPLs로 남아 오랜 기간 잔류하게 되므로 적절한 방법을 통하여 반드시

처리되어야 한다.

오염된 환경은 여러 가지 형태(토양오염, 지하수 오염, 지표수 오염, 대기오염, 그리고 퇴적물의 손상 등)로 전이되는 실정이며, 이러한 결과로 대한민국정부는 1995년 1월 5일 법률 제 4906호로 “토양환경보전법”을 제정하여 토양오염 유발시설에 대한 관리 및 오염지역의 개선사업 등을 포함하는 대책을 강구하기 시작하였다. 또한 1996년 1월 6일 시행된 토양환경보전법과 그 하위 법령 등에 의해 토양오염 유발 시설 및 토양 오염물질의 지정과 관리, 토양보전 대책 지역 지정 등에 대한 법적 근거가 마련되었다고 할 수 있다. 아울러 토양환경보전법 제19조에 “오염토양 개선사업의 실시를 오염 원인자에게 명할 수 있다”라고 명시됨으로써 토양오염 방지와 평가뿐만 아니라 오염이 확인된 지역의 복원(Remediation) 문제가 새로운 분야로 인식되게 되었다. 또한 토양 오염의 법안과 함께 효율적인 개발·이용과 적절한 보전·관리에 관한 사항을 정한 “지하수법”은 공공의 복리증진과 국민경제의 발전에 이바지함을 목적으로 1993년 12월에 제정되어 그 동안 3차(1997.1.13, 1999.3.31, 2001.1.16)에 걸쳐 개정 후 최근(2005.5.31) 일부 개정을 거쳐 현재에 이르고 있다.

지하수의 오염은 여러 가지 원인에 기인하며 그 오염원

[†] To whom correspondence should be addressed.
leejh@kordi.re.kr

도 다양하다. 이중 지하유류탱크의 누유로 인한 토양오염 및 지하수 오염의 매우 심각하다. 가솔린, 자동차용 휘발유 및 디젤 등과 같은 유류 저장탱크의 파손 등으로 인한 오염원은 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)을 다량 포함하고 있는데, 이러한 화합물은 약 95%가 석유에서 생산되는 물질이다. 한편 유류 저장 시설로부터 유류의 누유 정도는 국내·외의 자료로 볼 때 10~29%에 이르는 것으로 알려져 있으며, 석유류 제조·저장시설은 차량의 증가나 석유수요의 증가로 인해 지속적으로 증가될 것으로 예상된다. 또한 이들 물질을 저장하는 시설의 재질이 대부분 강철로 되어 있고, 강철 탱크의 부식에 의한 내구연한이 10년에서 20년 사이임을 감안할 때 지하저장시설에서 유류의 누유에 의한 토양오염은 이들 시설의 수나 면적을 감안할 때 막대할 것으로 추정된다. 이러한 점들을 극복하고, 지하수층에 오염된 물질을 복원하기 위해 사용되는 기술로 공기분사공정(Air Sparging: IAS, AS)이 있는데 이는 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 강제적인 공기 흐름에 의해 기체상으로 전이되어 주입 공기에 포함된 산소가 액상으로 전이되어 휘발성/비휘발성 오염물의 생분해를 촉진하게 된다(박 등, 2004; Lundegard et al., 1995; Peterson et al., 2000).

디젤유는 토양에 오염이 되면 불포화대를 통해 이동 및 변형을 하는 과정에서 크게 액상, 기상, 고체상(Non-Aqueous Phase Liquids)상의 3가지 상으로 존재한다(Lundegard et al., 1995; Peterson et al., 2000, 2001). NAPLs 상으로 유입된 디젤은 일부가 용해되어 액상으로 전환되며, 다른 일부는 휘발되어 공극 내에 갇힌 상태로 존재한다. 토양 내에서 대부분의 구성물질은 NAPLs 상태로 존재하며, 이러한 물질은 또다시 토양입자 또는 콜로이드 입자에 흡착된 상태, 공극 내에서의 잔유물(Residuals) 상태, 지하수면 상부에 부유되어 있는 Free product 상태로 존재한다. 불포화대내에서 디젤유는 증력과 모세관력(Capillary forces)에 의해 아래쪽으로 이동하게 된다. 누유가 시작된 초기에는 누유량이 적기 때문에 누유된 디젤 전체가 공극 또는 파쇄간극(Fractures) 내에 존재하게 된다. 누유가 지속되면 잔류포화(Residual saturation) 상태에 도달하거나, 불투수성 지반(Impermeable bed)과 만나거나, Capillary fringe에 도달할 때까지 수직이동이 지속된다. 이러한 유류 오염을 제거하기 위해 공기분사공정과 연계된 토양증기추출법(Soil Vapor Extraction: SVE)은 상온에서 70 Pa 이상의 증기압을 보이는 대표적인 가솔린과 같은 유기오염물을 대상으로 적용되어 왔다. 그러나 특히 윤활유, coal tar, 디젤 같은 유류 오염물의 경우는 수용액상에서의 용해도 및 증기압이 매우 낮다. 또한 디젤의 경우 전체 유류 사용량의 25%에 해당될 정도로 토양오염 유발 물질로서 중요하고 구성물질 성향이 저휘발이 강하므로 SVE 단독으로 적절히 처리될 수 없다.

따라서 이런 점을 보완할 기술이 대두되게 되었으며 그 해결책으로는 오염물질의 인위적인 증기압 증가이다. 이러한 디젤의 특징은 가솔린에 비해 같은 온도에서 낮은 증기압을 나타내며 150°C에서 약 70 Pa의 증기압을 보이므로 공기분사공정과 연계된 토양증기추출법을 적용하기 위해서는 토양내에 고온의 환경을 형성해 주어야 한다(박 등, 2004). 또한 스팀, 마이크로웨이브, 고온 공기 주입법은 실내 및 현장 연구등과 기술개발이 많이 진행되었으며 특히 유류나 PCBs 등의 제거에 뛰어난 효과를 나타내고 있다(Di et al., 2002; Poppendieck et al., 1999; Tse et al., 2001).

본 연구에서는 Laboratory simulation 규모의 실험으로 직접 포화대수층 10~15 m에서 채취한 현장토양을 가지고 인위적으로 대수층에 디젤을 오염시켰다. 이후 고온의 In-situ air sparging(현장공기분사공정법)을 이용하여 포화층 및 불포화층의 디젤 오염 거동 특성을 알아보는데 목적이 있다(박 등, 2000; Jonston et al., 2002). 또한 고온공기 주입 결과 영향 반경내(Radius Of Influence: ROI) TPH 제거량과 VOCs 생산량 관계 과정을 알아보고자 한다(박 등, 2004). 이를 위해 디젤의 생분해 유도(Margesin et al., 1997)를 관찰하기 위한 예비실험으로 적정 공기 주입량 결정 실험과 공기주입방법(연속식, 간헐식)을 각각 실험 후 선택하였다. 예비실험에서 결정된 실험방법을 바탕으로 본 실험에서는 포화층의 TPH 제거량과 불포화층의 VOCs 생산량 및 휘발 관계, 그리고 물리·화학적 특성의 상관관계를 확인하여 오염물질 이동 및 분해 특성을 파악하고자 하였다. 이러한 연구는 토양분야의 연구에서 더 나아가 오염된 지하수나 지표수 환경에 대한 수리 지·화학적 정량적 평가를 파악할 수 있기 때문에 자연정화 기법과 부차적인 생물학적 복원을 위한 중요한 정보로 이용될 수 있을 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양시료의 채취

토양 시료 채취 장소는 Fig. 1의 오염되지 않은 토사로 198△년 개장한 규모 △△만평의 경기도 하남시 △동이다. 채취 일시는 2004년 1월 2일부터 1월 8일까지 실시되었다. 시료 채취방법은 Large-케이싱 작업(지표면 지하 5 m 이내) 후에 Small-케이싱 작업(지름 1 inch, 지표면 지하 5~15 m까지) 층의 지하 포화대수층 토사를 채취하였다. 토사무게는 약 180 Kg 채취하였으며, 채취 후 50°C의 건조기 안에서 충분히 건조시킨 후 직경 2 mm 이하의 토양을 본 실험에 사용하였다.

2.2. 투명 아크릴 실험탱크 실험조

실험조의 크기는 가로 100 cm, 세로 85 cm, 폭 15 cm의 2D Plexiglas box(아크릴 두께: 20 mm)를 제작하여 실험에 사용하였다. Fig. 2와 같이 2D Plexiglas box에 건조시킨 토양을 일정크기의 토양을 사용하기 위해 Sieve 2 mm로 걸러주어 고르게 분포 시킨 후 실험조 가운데 밑부분에 위치한 Diffuser로부터 윗 방향으로 약 60 cm 높이까지 채

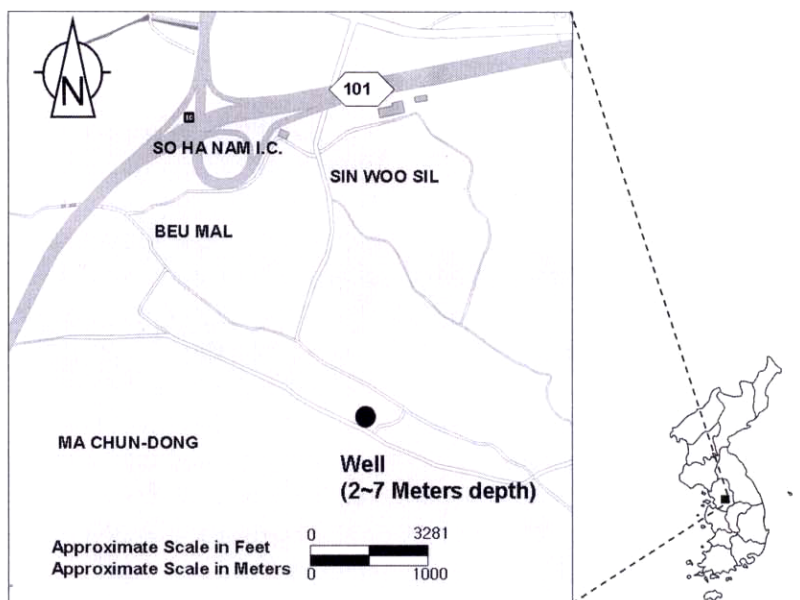
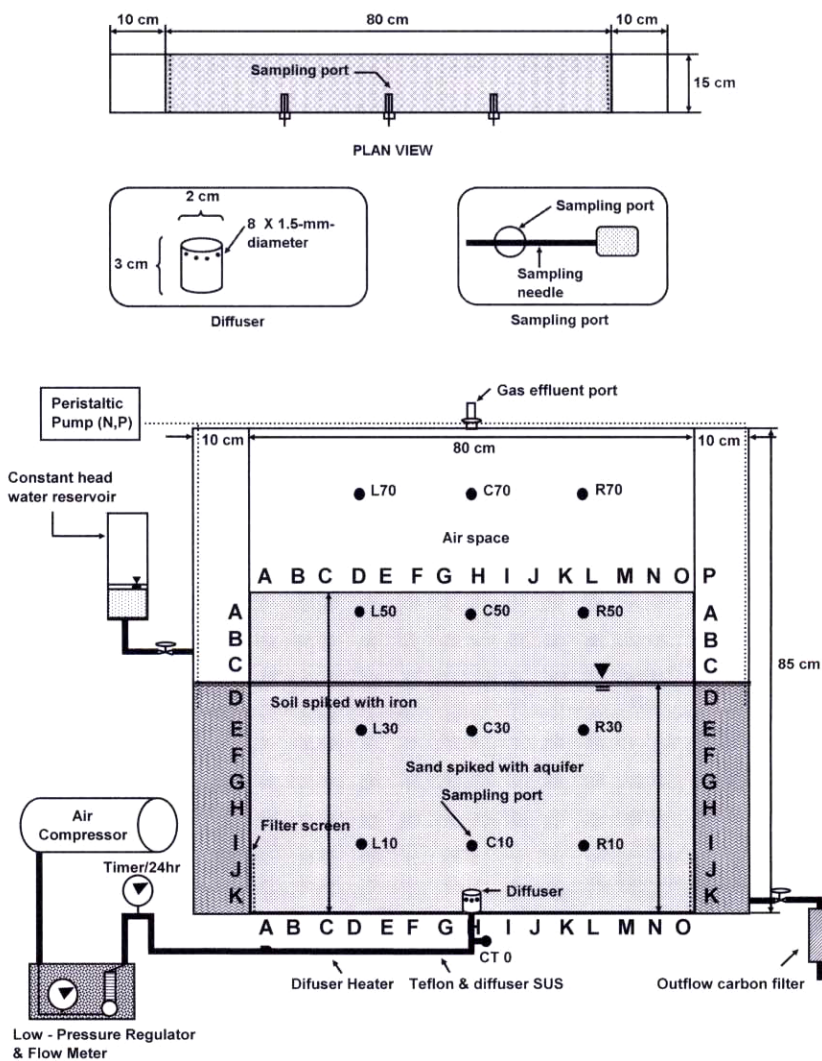


Fig. 1. Location of sampling site.



< 100 cm × 85 cm × 15 cm >

Fig. 2. Schematics diagram of 2 dimension air sparging experiment apparatus.

운 후 N₂ gas로 Deoxidization(탈산소)한 물(평균 DO Concentration 1.5 ppm)을 실험조 바닥으로부터 약 40 cm 정도 채워 포화대수층을 만들었다(김 등, 2000, 2003; David et al., 1995).

2D Plexiglas box 가운데 아래지점에 Sparging diffuser를 설치하여 대기층의 공기를 Compressor(Italy, Balma)를 이용하여 주입하였다. 주입되는 온도 및 반응조의 온도를 측정하기 위한 Thermo couple을 총 13개 설치하였고, 토양·지하수 sampling point은 thermo couple 지점 바로 밑 부분에 총 12개 설치하여 실험 중간 또는 끝나고 액상 또는 토양시료를 채취할 수 있도록 하였다. DO 측정 그리고 TPH, VOCs 샘플을 채취하기 위한 총 12개의 Sampling port의 정확한 위치는 L: Left Sampling, C: Center Sampling, R: Right Sampling(예를 들어 “C70”이란 Diffuser로부터 상단 70 cm 지점의 Sampling port)이었으며, 특히 C70, C50 port는 각각 불포화층 및 대기층의 VOC 측정장치, CO₂ 포집장치(NaOH 흡착법)와 연결되어 있다. 실험도중과 실험 종료 후 공기와 접촉하는 면적을 계산하기 위해 영문자 알파벳 순서로 각각 가로방향(A→P)과 세로방향(A→K)으로 표시하여 총 176개의 Grid를 테이프로 표시해 토양의 영향 반경 계산(ROI)이 쉽도록 하였다(Carter, 1993; US EPA, 1996). 또한 Diffuser와 연결되는 부분에 공기유량 및 폭기 방식(연속식, 간헐식)의 변화를 위하여 Flow meter와 Timer를 설치하였다. 또한 외부와의 산소 접촉을 막기 위해 밀봉하였고, 외부의 빛도 차단하였다.

2.3. 실험방법

토양은 현장에서 채취 후 원래토양에 대한 기초적 물리·화학 특성 조사 후 원래토양을 증류수(토양 : 증류수 = 1 : 10 비율)로 5번씩 깨끗이 씻는 과정인 전처리를 하였다. 전처리 과정 후 110°C의 온도로 약 2일간 건조 한 후 Sieve 2 mm 체(sieve)를 사용하여 입자크기에 따라 사

용할 모래를 분류 하였다. United States standard mesh sieves를 사용하여 American society of Testing Materials (ASTM specification E-11)의 분류법에 따라 각각 직경 0.45 mm(AMG 0.62 mm diameter)의 전후 토양을 분리, 채취하여 전처리하기 전의 원래토양에 대한 것과 마찬가지로 기초적인 물리·화학 특성 조사를 시행하였다. 토성측정 방법은 미국농무성의 USDA(U.S. Department of Agriculture)의 토양삼각도(Calgon test)를 이용하여 분별하였다. 각각의 체로 분류한 토양에 대한 AMG(Average Modal diameter Grains)를 계산하였다. 사용 토양에 대한 기초적 물리·화학특성 실험결과 Table 1과 같다. 원래의 토양과 실험에 사용된 토성은 각각 sandy loam으로 같았으며, 입자크기는 각각 직경 0.55 mm(AMG 0.77 mm), 0.45 mm(AMG 0.62 mm)로 큰 차이가 없었다.

Air-compressor로부터 주입된 공기가 물로 포화된 토양 아래쪽 방향(saturated zone)에서 윗 방향(Air space)으로 빠지기 위한 공기 확산기(Diffuser)는 가로, 세로 직경이 각각 2 cm, 3 cm이다. 또한 공기 확산기에는 총 6개의 공기 Hole이 있는데 각각의 직경은 1.5 mm이며, 설치 위치는 [I, K] 1곳이다([I, K] = [가로 영문자명 I, 세로 영문자명 K 교차 지점]). 물로 포화된 토양시료를 통과한 공기가 투명 아크릴 탱크 밖으로 빠지기 위한 공기 배출구 설치 위치는 아크릴 덮개 위에 가운데 1개의 공기 Hole이 있는데 Hole 직경은 각각 10 mm이다. 산소가 제거된 물을 주입하기 위한 투입구 설치 위치는 [A, C] 1곳이고 물을 배출하기 위한 배출구 설치 위치는 [P, K] 1곳이다.

디젤 오염물질은 처음 실험이 시작될 때 C10에 원액 150 mL 주입(Total TPH mass 10,000 mg/kg, TPH-water mass 1,001 mg/L)하여, 실험 과정 중 포화층 내의 디젤에 의한 NAPLs을 인위적으로 조성하였다.

본 실험에 사용된 미생물은 중량하수처리장에서 채취한 호기성 및 혐기성 슬러지이다. 포화대수층에 접하는 6개의

Table 1. Characteristics of sample soil samples used in this study

Soil samples		Original sample	Experiment sample
Classification	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) ^{a1}		SANDY LOAM	SANDY LOAM
Cation exchange capacity (meq / 100 g dry soil)		1.30	1.40
Density (g/cm ³)		1.39	1.43
pH (1:5) ^{b1}		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 ₅₀ (mm) ^{c1}		0.55	0.45
Uniformity coefficient		4.20 ^{d1}	4.46 ^{d1}
AMG (mm)		0.77 ^{e1}	0.62 ^{e1}

※ ^{a1} USDA; United States Department of Agriculture, ^{b1} 1:5; a mass soil:a volume of distilled water; ^{c1} d₆₀ sixty drawdown, d₅₀ fifty drawdown, d₁₀ ten drawdown; ^{d1} d₆₀/d₁₀; ^{e1} AMG Average Modal diameter Grains

Port(L30, C30, R30, L10, C10, R10)에는 6일마다 각각 호기성 및 혐기성 슬러지를 혼합(1:1 비율) 하여 5 mL씩 주입하였다. 또한 N, P 영양소로서 Nitrogen 100 mg/L, Phosphorus 60 mg/L 농도로 제조하여 미량펌프(Peristaltic pump 3, MASTERFLEX, model 7519-05)를 이용하여 날라간 수분만큼 보충 주입하였다. 또한 외부와의 공기 접촉을 막기 위해 밀봉하였고, 외부의 빛도 차단하였다.

2.4. TPH, CO₂, VOCs 분석방법

토양 안에 흡착되어 남아있는 TPH는 실험이 끝난 후에 토양샘플을 직접 채취하였으며, 액상의 TPH는 실험과정 중에 직접 주사기를 이용하여 채취하였다. 또한 토양에 흡착된 TPH는 실험이 끝난후 실험반응조의 아크릴 구조물을 열고 각 위치 sampling point 지점에 해당하는 토양 10 g 을 채취하여 M.C.(Metylen Chloride) 50 mL에 추출하여 추출된 용액을 Gas Chromatogram(GC)로 측정하였다(Reddy et al., 1996). TPH 분석기기는 Hewlett-packard 5890 series II gas chromatography(GC)/flame ionization detector(FID)를 사용하였으며, 분석조건은 Table 2에 나타내었다(박 등, 2004). 또한 액상의 TPH는 측정시간에 따라 Sampling point에 주사기 바늘 길이가 15 cm인 주사기를 이용하여 10 mL의 TPH가 포함된 water를 채취하여 M.C.(Methylene Chloride) 50 mL에 추출하여 5000 RPM으로 Centrifuge 한 후 추출된 M.C.를 GC를 이용하여 측정하였다(박 등, 2004). 불포화층 또는 대기 중으로 방출되는 VOCs는 MultiRAE PLUS 장비를 사용하여 측정하였다. 본 장비는 Photo-ionization Detector sensor를 가지고 있으며, 측정범위는 0~200 ppm (Resolution: 0.1 ppm) 또는 200~2,000 ppm (resolution: 1.0 ppm) 측정 가능하여 본 실험의 저농도 및 고농도 측정에 알맞다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공기 분사 압력, 유량 및 주입간격

공기 분사압력, 유량 및 주입 간격은 실험에 사용된 반응조의 용량, 공기 주입 주입기(sparging point)의 모양, 위치, 형태, 토양 입자크기 및 구성비(토성)에 따라 달라진다. 공기압력 측정 실험 결과 0.1 Kg/cm² 압력으로 주입하

였을 때 포화대수층의 최대 영향반경이 가로 방향 19 cm로 가장 길었다. 0.1 Kg/cm² 압력 이하 주입할 경우 포화대수층의 최대 영향반경은 가로 19 cm보다 작아졌으며, 0.1 Kg/cm² 이상으로 주입할 경우 반응조 좌, 우측 플라스틱 주입 공기가 벽면을 타고 위로 빠져나가 그 이상의 공기 주입압력은 본 실험 반응조에서 적절하지 않았다.

0.1 Kg/cm² 주입 압력으로 공기 유입량을 500 mL/min, 1,000 mL/min, 1,500 mL/min, 2,000 mL/min로 변화시켜 실험한 결과 1,500 mL/min 유량(6일간 주입된 총 공기 체적: 12,960 L, 6일간 주입된 단위 토양 부피당 공기주입량: 1,800,027 L air/m³ soil)일 때 포화대수층 영향반경(ROI)이 19 cm로 가장 길었다. 0.1 Kg/cm², 1,500 mL/min로 공기를 분사시키고 유입되는 시간 간격(10 min.injection-10 min.idle, 10 min.injection-20 min.idle, 20 min.injection-10 min.idle, 30 min.injection-30 min. idle)을 변화시킨 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 4가지 종류별 분사 시간 간격에 대한 DO 농도가 초기보다 3 ppm 이상 변화 있었던 영향면적 측정 결과 모든 분사간격에서 처음 3일간의 DO 농도 증가는 거의 없었고 3일 이후 DO 농도가 증가하기 시작하였다. DO 농도 증가 속도는 20분 분사, 10분 휴지일 때 약 20 %/day이었다. 10분 분사의 경우 각각 20분 휴지일 때 약 20 %/day, 10분 휴지일 때 약 30 %/day로 10분 분사 10분 휴지일 때 DO 농도의 증가 속도가 가장 컸다.

Fig. 4는 10분 분사 10분 휴지 공기주입시의 DO 농도분포를 sparging point를 기준으로 하여 도식하였다. 공기유

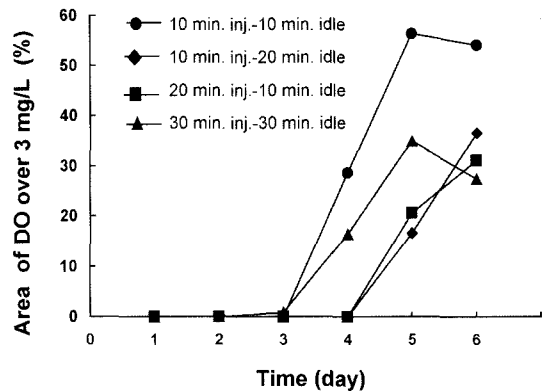
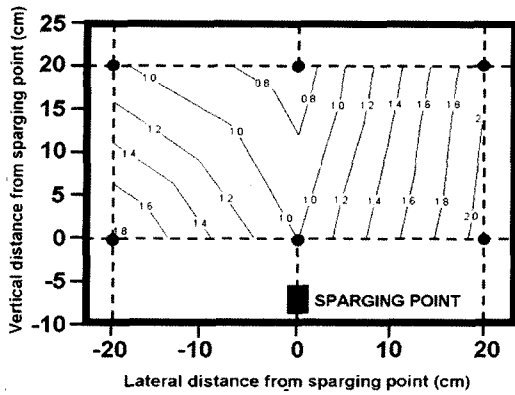


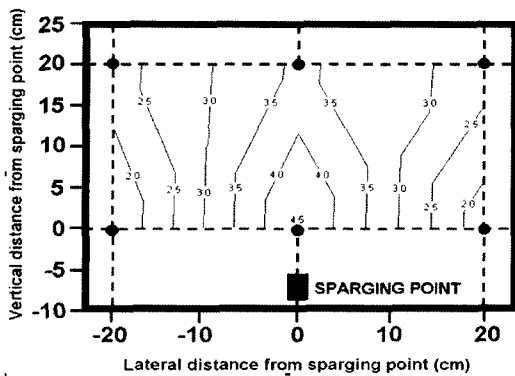
Fig. 3. Area of DO over 3 mg/L during in soil saturated zone for pulsed air injection.

Table 2. Operating condition of Gas Chromatograph

Gas chromatograph	Hewlett packard 5890 series II	
Detector	Flame ionization detector (FID)	
Detector temperature	300°C	
Injector temperature	250°C	
Column	PTE™-5 FUSED SILICA capillary column	
Carrier gas (flow rate)	Nitrogen gas (2 mL/min)	
Temperature program	Initial time	1 minute
	Initial temperature	37°C
	Progress rate	19°C/minute to 280°C
	Final temperature	280°C (5 minute)
	Final time	20°C/minute (to 310°C) and 310°C (30min)



(a) 1 day



(b) 6 day

Fig. 4. DO concentration distribution during (a) 1 day and (b) 6 day operation for 10 min. injection-10 min. idle intermittent air injection (0.1 Kg/cm², 1,500 mL/min).

입 4일 이후부터 DO 농도의 시각적인 변화 차이를 보이고 6일 후 전체 실험 반응조의 약 90%의 DO 증가를 나타내었다. 공기 확산기 부근에 위치한 C10 port의 1일 DO 농도는 1.0 ± 0.0 mg/L이었으나 6일후 C10 port의 DO는 4.6 ± 0.2 mg/L로 측정되었다. 용존산소의 농도 3 mg/L를 유효 농도로 가정하였을 때 실험 전과 후의 용존산소 3 mg/L 이상 변화가 있었던 유효영향반경은 sparging point로부터 가로방향 53.0 cm로 추정되었으며, DO 농도 3 mg/L 이상 영향면적은 전체 실험반응조 면적 대비 55%로 계산되었다. 또한 Fig. 4 그림과 같이 sparging point로부터 인접 거리 15.0 cm 이내의 DO 농도는 약 8 mg/L로 비슷한데 이 범위를 벗어나게 되면 DO 농도가 급격히 감소하였다. 이는 공기 주입 및 휴식의 반복적인 간헐 실험 과정에서 휴식 시점에 비교적 sparging point와 먼 거리에 있는 Channel이 붕괴되는 효과와 주입된 공기가 Channel 내에 정체하여 산소전달효과가 낮기 때문인 것으로 생각된다(장 등, 2006).

3.2. 상온공기 주입

36일 동안 상온공기(room temperature)가 반응조에 분사 주입되었으며 VOCs, CO₂ 생성 및 TPH 제거 양상을 관찰하였다. 실험 반응조의 평균 온도는 24.9 ± 1.5°C이었다. C70 port(air space) 및 C50 port(unsaturated zone)의 VOCs 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었는데 air space C70 port 보

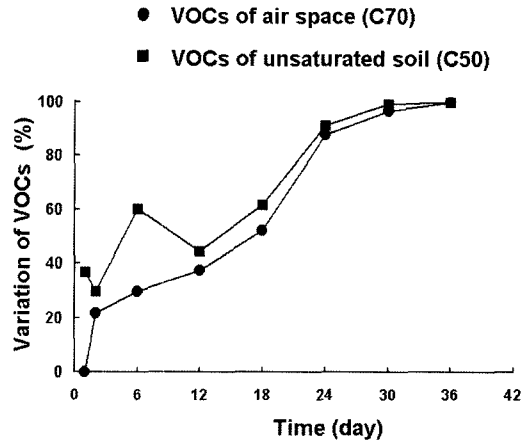


Fig. 5. Variation of VOCs at upper soil air space (C70 port) and unsaturated zone (C50 port) for room temperature air sparging.

다 unsaturated zone C50 port에서 VOCs가 더 빨리 축적되었음을 보여 주고 있다. 특히 C50 port에서 공기 주입 6일 후 VOCs 약 60% 나타내었는데, 이는 6일 시점에 비휘발성의 저분자 오염물질의 강한 배출이 있었을 것으로 보인다. 즉, 오염물의 가스상 농도는 오염물의 물분율에 비해 하게 되므로, 휘발성이 강한 물질부터 가스상 농도가 처음 급격히 증가하다가 토양내 물분율이 감소함에 따라 서서히 감소할 것이다. 따라서 현장 복원시 초기 단계에서 VOCs가 대기중으로 방출되는 것보다 불포화층에서 VOCs가 빨리 생성될 수 있으므로 SVE 증기 추출 단계에서 강력한 VOCs 흡착 및 제거 수단이 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 6(a), (b)에서는 상온공기 주입시 VOCs 1차 축적 속도 상수값 (*k*)는 C70 port에서 0.164/day(R²=0.81), C50 port에서 0.182/day(R²=0.80)이었다. 또한 고온공기 주입시에는 C70 port에서 0.242/day(R²=0.91), C50 port에서 0.146/day(R²=0.97)이었다. C70 port(air space)와 C50 port(unsaturated zone)에 해당되는 상온 및 고온공기 주입시에 VOCs의 초기농도대비 시간별 감소비율 차이는 air space보다는 unsaturated soil에서 그 차이가 높았다. 이러한 결과로 유추해 볼때 air space에서는 상온보다는 고온에서 그 감소 비율이 높았다는 것을 의미하는데 이는 고온 공기 주입시 초기 0~12 day 때 휘발성의 저분자 오염물질의 강한 배출이 있었던 것으로 생각된다. 또한 air space보다는 unsaturated soil에서 상온 및 고온공기 주입시 VOCs의 초기농도대비 시간별 감소비율 차이가 높았는데, 상온공기 주입보다는 고온공기 주입에 따른 불포화층 토양에서 휘발성 저분자 오염물질의 강한 배출이 있었던 것으로 생각된다.

Fig. 7은 상온 공기 분사 동안 시간 경과에 따른 C50 port의 unsaturated zone CO₂와 각 위치별 수층에 녹아있는 TPH의 농도 양상을 보여준다. C50 port(unsaturated zone), C70 port(air space)의 CO₂ 발생량 비교에 있어서 초기 6일에는 각각 451 mg, 471 mg이었으며 12일에는 각각 494 mg, 584 mg으로 발생량 차이가 늘어났으며 36일 동안 CO₂ 총 발생량 비교에서는 C70 port(air space) 3,800 mg, C50 port(unsaturated zone) 3,200 mg로 계산되었다. 이는

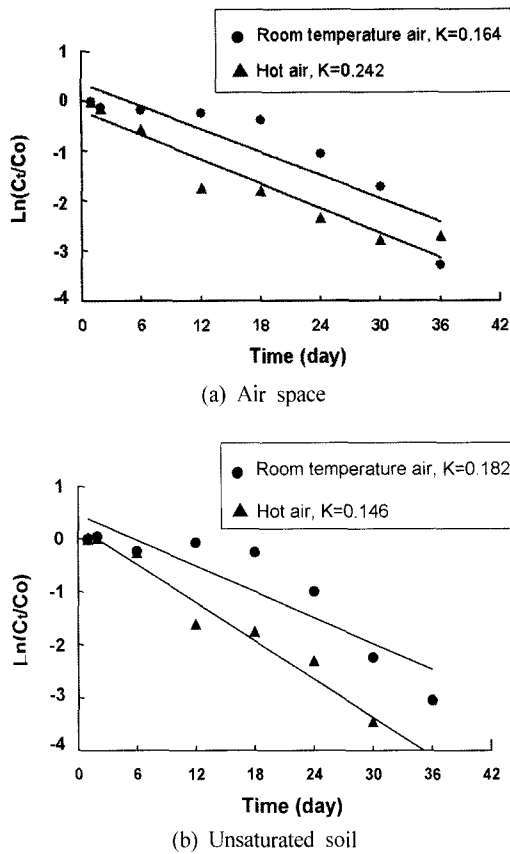


Fig. 6. VOCs accumulation kinetics for room temperature and hot air sparging mode at (a) upper soil air space (C70 port) and (b) unsaturated zone (C50 port).

불포화층과 대기층의 총 CO₂ 생산량과 그 분포가 불포화층 및 대기층의 관계에서는 약간의 차이만 존재하였다. 또한 Fig. 7의 각 위치별 수층에 녹아있는 TPH의 농도 데이터에서 C30의 경우 0일 0 ppm에서 36일 798 ppm으로 증가하였지만 C10의 경우 0일 1,109 ppm에서 36일 693 ppm으로 약 38% 감소하였다. 이는 포화대수층 불에 녹아있는 TPH가 36일 후에는 포화대수층에서 불포화층으로 이동하고 있는 것을 보여 주고 있다. 즉, sparging point의 포화대

수층 근처 C10 port에 있던 TPH-water가 36일 후에는 C50 port로 이동 경향을 보였다. TPH-water의 포화대수층 전체 평균농도는 실험전 1,001 mg/L에서 254 mg/L로 74.0% 감소되었다. 또한 C50의 CO₂ 농도는 0day 0 ppm에서 36 day 604 ppm으로 증가하였다. 이는 36 day동안 C10 port의 TPH-water 농도는 감소한 반면, C50 port의 TPH-water 농도와 이산화탄소의 생성이 증가됨을 보여준다. C10 port 0 day 1,001 mg/L에서 36일 339 mg/L로 감소한 반면 C30 port의 TPH-water 농도가 0 day 0 mg/L에서 36 day 601 mg/L로 크게 증가되었다. 이는 포화대수층의 디젤(C10 port)이 주입된 공기에 의해 윗 부분에 위치한 불포화층(C50 port)으로 이동하면서 토양 안에 있던 미생물의 호흡 작용(Natural Attenuation)에 의해 점차 CO₂의 증가한 것으로 생각된다. 이는 L-NAPLs(Light Non-Aqueous Phase Liquids)의 특성을 가지는 디젤 오염물질이 주입된 공기에 의해 수층 위쪽인 불포화층으로 이동하는 현상을 보인 결과일 것이다. 대조군 실험에서는 공기 주입 없이는 총 36일 동안 디젤의 이동현상이 관찰되기 힘들었다.

3.3. 고온공기 주입

고온공기 주입 실험기간동안 반응조의 평균 온도 (Thermo couple의 불포화 및 토양층 평균값)는 1일 23.0 ± 1.9°C, 36일 34.9 ± 2.7°C로 측정되었다. Diffuser 바로 윗 부분 C10 port의 온도는 가장 높았는데 평균 60 ± 1.1°C에서 65 ± 7.0°C 범위이었다. 시간 경과에 따른 C50, C30, C10 point 각각 지점의 온도 측정결과 6일(34.0°C, 32.0°C, 37.5°C), 12일(34.9°C, 33.5°C, 39.5°C), 18일(35.4°C, 36.7°C, 37.8°C), 24일(35.5°C, 35.5°C, 36.6°C), 30일(35.6°C, 33.5°C, 34.5°C), 36일(35.1°C, 35.6°C, 34.5°C)이었다.

고온 공기 주입에 의한 C70 port(air space) 및 C50 port (unsaturated zone)의 VOCs 농도 축적량 변화를 Fig. 8에 나타내었다. C50의 경우 1일 61%, 6일 77%, 12일 98%로 거의 배출 증가량이 늘지 않았으며, C70의 경우에도 1일 0%, 6일 68%, 12일 97%로 C50과 같이 12일부터는 증가

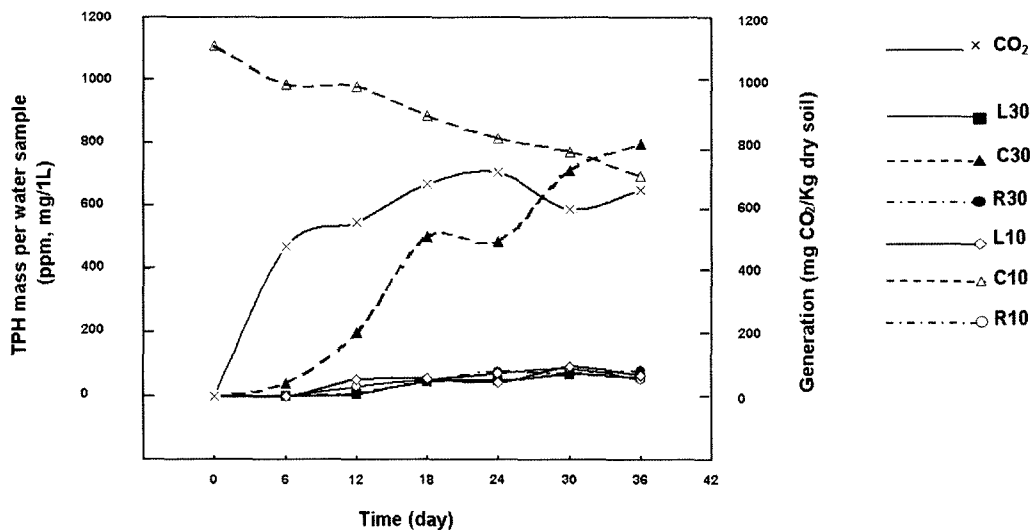


Fig. 7. TPH mass at L30, C30, R30, L10, C10, and R10 port for room temperature air sparging and CO₂ concentration.

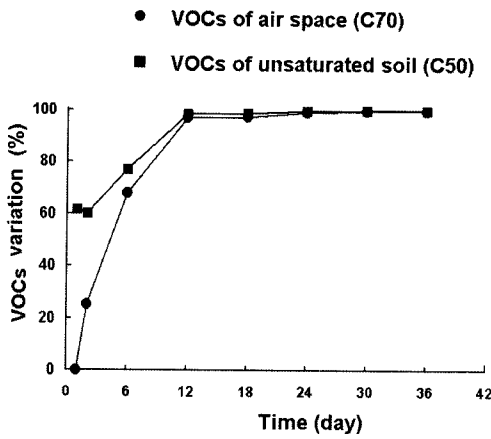


Fig. 8. Variation of VOCs at upper soil air space (C70 port) and unsaturated zone (C50 port) for hot air sparging experiments during 36 day of operation on the pulsed air injection mode for 6 days (Q=1,500 mL/min, 10 min. injection-10 min. idle).

비율이 거의 없었다. 이는 상온 공기 주입(Fig. 5)은 실험 36일만에 축적되는 비율이 95% VOCs 방출을 나타내었으나 고온공기주입에서는 실험 시작 12일 만에 VOCs 물질의 거의 대부분이 대기중으로 방출되었다. 이러한 결과는 지하수중에 존재하여 상대적으로 휘발성이 쉬운 저분자 가스상 물질이 고온 공기 주입 결과 더 빨리 대기중으로 먼저 방출될 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 6(a), (b)에서 고온공기 분사에 따른 VOCs 축적 반응속도값 및 VOCs 농도변화를 1차 축적 속도 동력학으로 나타내었다. C70 port(air space)에서 0.242/day($R^2=0.92$), C50 port(unsaturated zone)에서 0.146/day($R^2=0.95$)이었다. 동력학 R^2 는 상온 0.80에서 고온 0.95로 상당한 이차 모델을 보여주었다. 이 결과는 air space에서 고온공기 분사의 VOCs가 축적되는 비율은 상온공기주입에 비해 높았으나 unsaturated zone에서는 상온분사에 비해 낮았다. 상온공기 주입의 경우 C70 port의 경우 1일 9.7 ppm, 12일 9.5 ppm, 36일 3.4 ppm으로 낮아졌으며, 고온공기 주입의 경우에서

는 1일 10 ppm, 12일 6.5 ppm, 36일 4.6 ppm으로 감소됨과 동시에 36일 후에도 C50 port에서 휘발성 물질이 올라와서 여전히 상온공기 주입보다 26% 정도 더 높은 값이 측정된다고 할 수 있다. 이는 고온의 공기 주입시 VOCs가 더 빨리 대기중으로 mass transfer 되었다고 판단된다 (Frankenberger, 1992). 또한 이는 디젤 등 탄화수소 오염물질의 soil extraction 현장 적용복원시 상온의 공기보다 불포화층의 추출 장비의 VOCs 농도가 급격히 증가될 수 있으므로, 상온의 공기주입보다 더 세심한 주의가 요구될 것이다.

Fig. 9는 실험기간 36일 동안의 고온 공기분사에 따른 CO_2 와 포화대수층에 녹아있는 TPH의 농도 변화 분포양상 변화다. C10 port의 TPH-water는 0일 1,001 mg/L에서 36일 211 mg/L로 78.9% 감소되었으며, C30 port의 TPH-water는 0일 0mg/L에서 36일 624 mg/L로 증가되었다. 이를 상온 공기 주입 경우와 비교하면 C10 port의 TPH-water는 0일 1,001 mg/L에서 36일 339 mg/L로 66.1% 감소되었다. 또한 C30 port의 TPH-water 농도가 0 day 0 mg/L에서 36 day 601 mg/L로 크게 증가되었는데 고온 공기 분사 공정과 비슷한 값인 약 4% 덜 증가되었다. 이는 상온공기 주입과 고온공기 주입의 경우 포화대수층의 TPH가 포화층에서 불포화층으로 이동한 것을 동일하지만, C10 port에서 더 높은 감소 비율을 보였다. 이는 주입되는 port별 온도에 따른 결과라고 여겨진다. 전체 반응조의 평균 온도는 $34.9 \pm 2.7^\circ C$ 로 측정되었지만 Diffuser 바로 윗 부분 C10 port의 온도는 평균 $60 \pm 1.1^\circ C$ 에서 $65 \pm 7.0^\circ C$ 범위이었다. 따라서 diffuser와 가까운 C10 port에서는 상온 및 고온의 TPH-water의 감소 비율 차이가 높았던 반면 C30 port에서는 diffuser와의 거리가 약 30 cm로 떨어져 있고 고온의 영향을 거의 받지 못했기 때문에 상온 및 고온의 TPH-water의 감소 비율 차이가 발생하지 못한 것으로 평가된다. 또한 이는 본 실험과 비슷한 기존 수행된 컬럼실험(박 등, 2004)에 의해 토양의 온도가 $70^\circ C$ 이상이 되면 TPH 제거율이 60%, $90^\circ C$ 가 되면 80% 정도보다 높은 값이다. 이는 기존의 컬

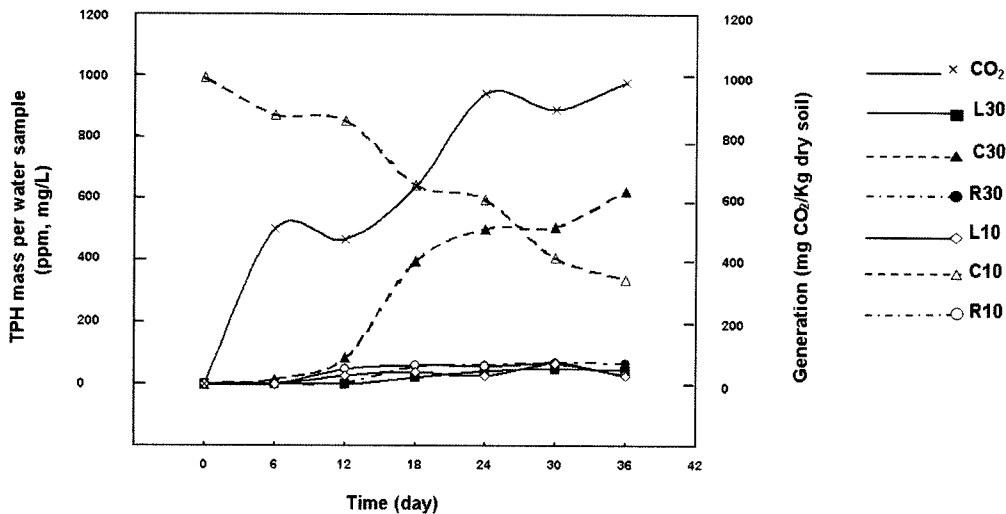


Fig. 9. TPH mass at L30, C30, R30, L10, C10, and R10 port for hot air sparging.

립실험의 초기 TPH-water 농도가 5,000 mg/L이었지만 본 실험에서는 초기 TPH-water 농도가 1,000 mg/L이고 간헐적인 공기 주입 결과라 여겨진다. CO₂의 경우 상온의 공기 주입과 비슷한 경향이 관찰되었는데 C10 Port는 디젤의 농도가 감소 양상을 보임과 동시에 C30 Port에서는 디젤의 농도가 증가와 이산화탄소의 배출량도 증가하였지만, 고온의 공기를 주입한 경우에 CO₂ 생성량이 더 많았으며, TPH의 C10 port 경우 상온의 공기주입방법보다 더 안정적으로 그 농도가 감소되었다. Fig. 10은 CO₂에 대한 상온 공기분사 및 고온 공기분사시의 공기층, 불포화층에 대한 축적량 그래프이다. 상온공기 주입시 C50 port(unsaturated zone)에서는 6일 451 mg, 36일 570 mg이었고 총 발생량은 3,015 mg이었으며 C70 port(air space)에서는 6일 472 mg, 36일 650 mg이었고 총 발생량은 3,634 mg이었다. 고온 공기 주입시 C50 port(unsaturated zone)에서는 6일 455 mg, 36일 980 mg이었고 총 발생량은 4,555 mg이었으며 C70 port(air space)에서는 6일 501 mg, 36일 978 mg이었고 총 발생량은 4,419 mg이었다. Fig. 10과 같이 대기층 C70보다 불포화층 C50에서 고온 및 상온의 공기 주입시 CO₂ 축적량 차이에서 고온주입시에 33.8% 더 높았다. 이는 C50 port에서 결과적으로 불포화층에서 고온공기 결과 미생물의 활성을 증가 시킨 것으로 생각된다.

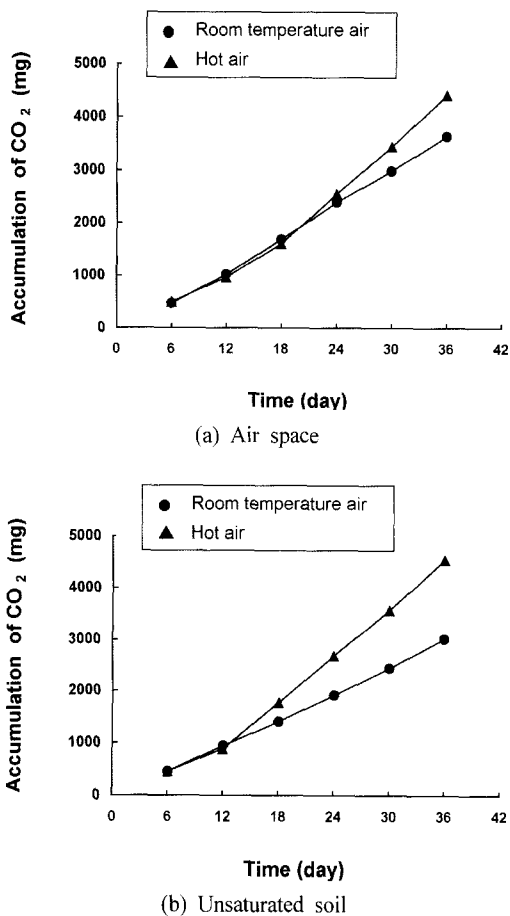


Fig. 10. CO₂ accumulation for room temperature and hot air sparging at (a) upper soil air space (C70 port) and (b) unsaturated zone (C50 port).

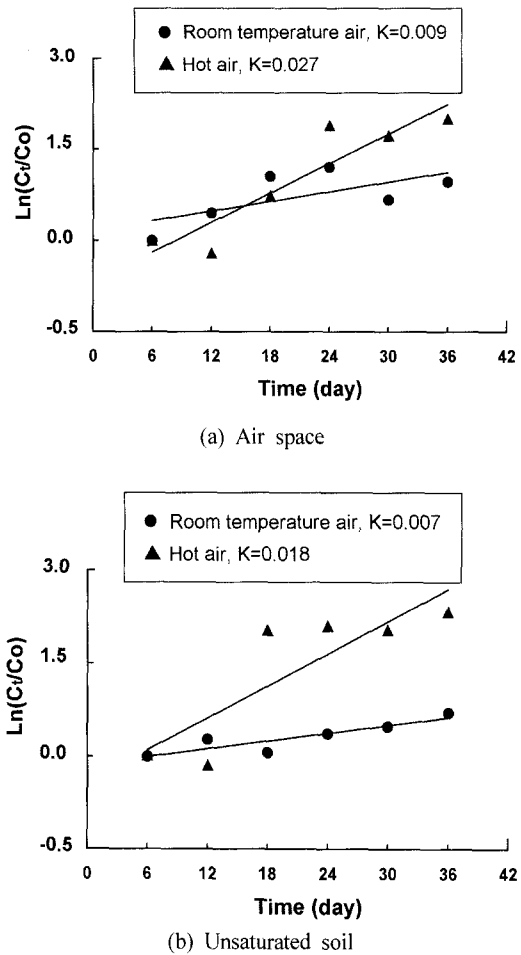


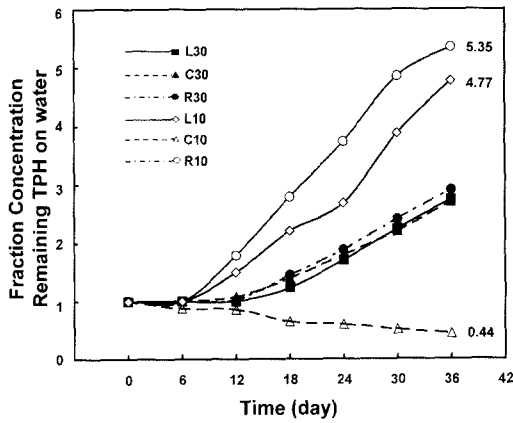
Fig. 11. CO₂ occurrence kinetics for room temperature and hot air sparging at (a) upper soil air space (C70 port) and (b) unsaturated zone (C50 port).

Fig. 11(a), (b)는 CO₂의 1차 생산속도를 도시하였다. CO₂의 경우에는 실험 시작 후 18일이 지난 후에도 거의 배출되는 양이 같았으며, CO₂ 생산속도 값은 C70 port(air space)에서 0.027/day(R²=0.85), C50 port(Unsaturated zone)에서 0.018/day(R²=0.73)이었다. Air space층에 고온 공기 주입시 상온 CO₂의 생성 값 0.009/day에 비해 약 3배 높았다. 또한 unsaturated zone에서는 고온의 공기주입이 약 2.5배 높았다.

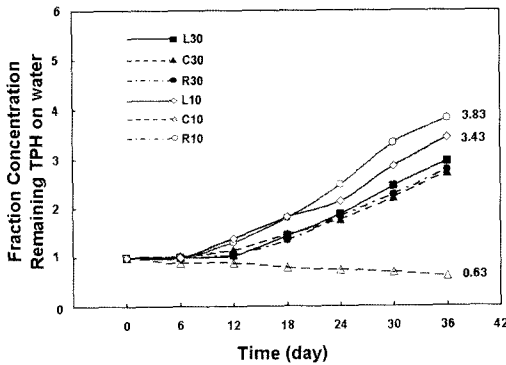
Fig. 12와 같이 sparging point와 떨어진 L30, C30, R30 port의 상온 및 고온의 공기 주입비교에서 포화수층내 잔류하고 있는 디젤 오염물질의 비율양상은 비슷하였다. 그러나 C10 port 지점의 비율양상에 있어서 상온공기 주입의 경우 0.63, 고온주입의 경우 0.44로 저감비율이 1.4배 더 높았다. 또한 L10, R10의 디젤 확산양상에 있어서 상온공기 주입은 각각 3.43, 3.83 비율양상을 보였지만, 고온공기 주입의 경우 각각 4.77, 5.35로 고온의 경우 그 증가비율이 약 2.8배 더 높았다.

3.4. 오염 복원 완료 예상 시간 유추

공기분사주입에 의한 TPH 감소양상을 Fig. 12에 regression fitting하였다. 상온 및 고온 공기 주입의 회귀식은 각



(a) Room temperature air injection



(b) Hot air injection

Fig. 12. Fraction contaminants remaining TPH on water with time and temperature: (a) $24.9 \pm 1.5^\circ\text{C}$, (b) $34.9 \pm 2.7^\circ\text{C}$ ($Q=1,500 \text{ mL/min}$, 10 min. injection-10 min. idle).

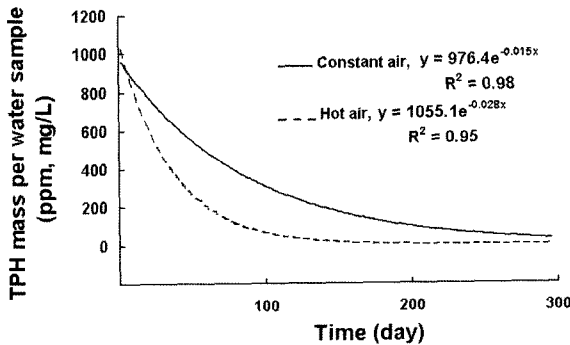


Fig. 13. TPH regression fitting for room temperature and hot air sparging operation.

각 $y=976.4e^{-0.015 \cdot x}$, $R^2=0.98$, $y=1055.1e^{-0.028 \cdot x}$, $R^2=0.9$ 이었다. 여기서 y 는 TPH 농도(mg/L), x 는 경과시간(day)이다.

회계식에 C10 port의 포화수층 수용액상의 TPH-water는 상온일 경우 초기 1,001 ppm에서 약 300일 경과 후에는 10.0 ppm으로 감소될 수 있을 것이다. 고온의 경우 C10 port의 수용액상에 존재하는 TPH의 초기 1,027 ppm에서 약 250일 경과 후에는 1.2 ppm으로 감소가 가능하였다. 그러나 실제 복원 적용 시 발생하는 tail effect 적용 시 각각 이보다 더 긴 복원 시간이 필요한 것으로 생각된다(박 등, 2004).

이번 실험 반응의 데이터 값이 현장오염지역에 그대로 적용할 수는 없겠지만, pilot-scale 전에 복원방법에 따른 저감비율을 판단이 가능하리라 사료되며 예상되는 저감비율로 인한 복원 비용, 영향반경 유추 등이 가능하리라 사료된다.

4. 결론

본 연구는 유류로 오염된 지하수의 정화방안의 하나로 고온의 현장공기분사공정(Hot air sparging)기술 적용가능성을 평가하는 실험이다. 토양 반응조에 상온 및 고온의 간헐적인 공기 주입결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공기 주입방식 결정을 위한 실험에서 1,500 mL/min, 10min. injection-10min. idle(간헐식 공기 주입방식, 공기 주입압력: 0.1 Kgf/cm^2)인 경우 유효영향반경(ROI)은 sparging point로부터 가로방향 53.0 cm로 측정되었으며, 주입된 공기에 의한 영향 받은 토양면적은 전체 실험반응조의 55% 해당되었다.
- 2) 상온공기주입(반응기 평균 온도 $24.9 \pm 1.5 \text{ mL/min}$, 10 min. injection-10min. idle) 및 고온공기주입(반응기 평균 온도 $34.9 \pm 2.7^\circ\text{C}$, 10min. injection-10min. idle) 비교 실험에서 고온공기주입 할 경우 air space층에 VOCs가 축적되는 비율이 상온공기주입보다 약 26% 더 높았으나, unsaturated zone에서는 더 낮았다.
- 3) Diffuser point 근처 포화대수층의 TPH-water 농도는 고온공기 주입 시 78.9% 감소, 상온공기 주입 시 66.1% 감소되었지만 diffuser point로부터 30 cm 위로 떨어진 포화대수층에서는 고온공기 주입 시 624 mg/L 증가, 상온공기 주입 601 mg/L 증가되었다.
- 4) unsaturated zone, air space의 총 CO_2 발생량은 고온공기 주입 4,555 mg, 4,419 mg 상온공기 주입 시 3,015 mg, 3,634 mg이었고 고온 공기 주입의 경우 불포화층에만 33.8% 더 높았다.
- 5) 고온공기 주입 시 diffuser point의 포화수층내 잔류하고 있는 디젤오염물질의 비율은 0.44, 상온 공기 주입 시 비율은 0.63으로 고온공기 주입의 경우 저감비율이 1.4 배 더 높았으며, 포화대수층에 diffuser point로부터 좌우로 떨어진 포화대수층에서는 고온공기 주입 시 상온공기 주입 시에 비해 약 2.8배 더 확산비율이 높았다.
- 6) Regression fitting 결과 상온 주입 식은 $y=976.4e^{-0.015 \cdot x}$, $R^2=0.98$, 고온 주입 실험식은 $y=1055e^{-0.028 \cdot x}$, $R^2=0.90$ 이었다. 고온 공기주입시 TPH-water의 초기 1,027 ppm에서 약 250일 경과 후에는 1.2 ppm으로 감소 가능하였으나 꼬리효과 적용 시 2배가 더 긴 약 500일의 공기 주입 시간이 필요한 것으로 사료되었다.

사 사

본 연구는 2007년도 한국외국어대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- 공성호, 이승희, 조육상, 박무영, 고속도로 주변과 주유소의 토양오염에 관한 연구, 한양대학교 에너지/환경 기술연구소 (1998).
- 김재덕, 김영래, 황경업, 이성철, 토양증기추출법에 의한 휘발유 오염토양의 현장 복원 연구, 한국토양환경학회지, **5**, pp. 13-23 (2000).
- 김훈미, 이강근, Numerical Simulation and Laboratory Test Analysis of Air Sparging for TCE Remediation, 한국지하수토양환경학회 총회 및 춘계학술발표회, pp. 348-351 (2003).
- 박민호, 박기호, 홍승모, 고석오, 디젤오염토양복원을 위한 고온공기 주입/추출 공정의 토양파일 공법에의 적용 연구, 한국지하수토양환경학회 총회 및 춘계학술발표회, pp. 63-67 (2004).
- 박준석, 남궁완, 황의영, 공기공급이 토양내 페놀화합물 제거에 미치는 영향, 한국토양환경학회지, **5**(2), pp. 3-12 (2000).
- 장순용, 이시진, 조수형, 윤준기, 디젤오염 토양 및 지하수 복원을 위한 공기주입정화법 실험실 연구: 공기주입량과 공기주입방식의 영향, 한국지하수토양환경학회지, **11**(4), pp. 10-17 (2006).
- Carter, M. R., *Soil sampling and methods of methods of analysis*, Lewis (1993).
- David, L. W. and John, F. M. jr, Biodegradation of No.2 Diesel Fuel in the Vadose Zone a Soil Column Study, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**, pp. 1813-1822 (1995).
- Di, P., Chang, D. P. and Dwyer, H. A., Modeling of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using steam, *Environ. Sci. and Technol.*, **36**(8), pp. 1845-1850 (2002).
- Frankenberger, W. T., *The Need for a Laboratory feasibility Study in bioremediation of petroleum hydrocarbon, Hydrocarbons Contaminated Soil and groundwater*, **2**, Calabres, E. T. and kostecki, P. P., (eds.), Lewis Publishers, pp. 237-293 (1992).
- Johnston, C. D., Rayner, J. L. and Briegel, D., Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth, Western Australia, *Journal of Contaminant Hydrology*, **59**, pp. 87-111 (2002).
- Lundegard, P. D. and LaBrecque, D. J., Air sparging in a sandy aquifer (Florence, Oregon, U.S.A.) : Actual and apparent radius of influence, *Journal of Contaminant Hydrology*, **19**, pp. 1-27 (1995).
- Margesin, R. and Schinner, F., Efficiency of Indigenous and Inoculated Cold-Adapted Soil Microorganisms for Biodegradation of Diesel Oil in Alpine soils, *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**, pp. 2660-2664 (1997).
- Peterson, J. W., DeBoer, M. J. and Lake, K. L., A laboratory simulation of toluene cleanup by air sparging of water-saturated sands, *Journal of Hazardous Materials*, **72**, pp. 167-178 (2000).
- 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).
- Poppendieck, D. G., Loehr, R. C. and Webster, M. T., Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems:2. field study, *J. Hazard. Mater.*, **67**(1), pp. 95-109 (1999).
- Reddy, K. R. and Adams, J. A., In Situ Air Sparging: A New Approach for Groundwater Remediation, *Geotechnical News*, **14**, pp. 27-32 (1996).
- Tse, K. K. C., Lo, S-L. and Wang, J. W. H., Pilot study of in Situ thermal treatment for the remediation of pentachlorophenol-contaminated aquifer, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(24), pp. 4910-4915 (2001).
- US EPA, *Assessing UST Corrective Action Technologies : Diagnostic Evaluation of In Situ SVE-Based System Performance*, EPA/600/R-96/041 (1996).
- US EPA, *A Technology Assessment of Soil Vapor Extraction and Air Sparging*, EPA/600/R-92/173 (1992).