

Short Note

## The Air-stripping Process Conjugated with the Ultrasonic Treatment to Remove TOC in Groundwater around the LPG Underground Storage Cavern

Yikyeong Han<sup>1</sup>, Seongchun Jun<sup>2</sup>, Danu Kim<sup>1</sup>, Soyoung Jeon<sup>1</sup>, Minhee Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Major of Environmental Sciences, Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

<sup>2</sup>GeoGreen21 Co. Ltd., Seoul, Republic of Korea

\*Corresponding author : heelee@pknu.ac.kr

### ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 5 October 2022

Manuscript accepted 19 October 2022

Available online 28 October 2022

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2022.55.5.511>

### Research Highlights

- TOC in groundwater around the LPG underground storage cavern was mainly originated from methanol.
- Air-stripping conjugated with the ultrasonic treatment successfully removed TOC in groundwater.
- TOC removal efficiency of air-stripping with the ultrasonic treatment was > 85% in 5 h. treatment.

### ABSTRACT

In order to develop an air-stripping based remediation process to remove the TOC (Total Organic Carbon) in groundwater around the underground LPG storage cavern, the laboratory scale experiments at various conditions (change of air injection volume and temperature, the application of ultrasonic treatment, etc.) for two types of groundwater (initial TOC concentration of 608 mg/L and 153 mg/L, respectively). From results of experiment, as the air injection rate for stripping into groundwater increased from 2 L/min to 11 L/min and as the air-stripping time increased from 1 hour to 24 hour, the TOC removal efficiency of air-stripping increased. However, the TOC concentration of treated groundwater was higher than the discharge tolerance limit (100 mg/L) even after 24 hour stripping at the maximum air injection rate of 11 L/min. The main compounds of the TOC in groundwater were identified as methanol and propane and the long stripping time (more than 24 hour) was needed to separate the methanol from groundwater because of the affinity between water and methanol. At 20°C and 4 L/min of air injection, the TOC removal efficiency increased to 59.1% after 24 hour air-stripping. When the temperature of groundwater increased to 30°C and 40°C, the TOC removal efficiency increased up to 80.0% and 82.8%, suggesting that more than 24 hour air-stripping at 40°C is needed to lower the TOC concentration to below 100 mg/L and the additional TOC removal process as well as the air-stripping is necessary.

When the temperature increased to 60°C and the ultrasonic treatment was conjugated with the air-stripping, the TOC removal efficiency increased to 87.8% within 5 hour stripping and the final TOC concentration (72.4 mg/L) was satisfied with the TOC discharge tolerance limit. The TOC removal efficiency for groundwater having low TOC concentration (153 mg/L) also showed similar removal efficiency of 89.7% (the final TOC concentration: 18.9 mg/L). Results in this study supported that the air-stripping conjugated with the ultrasonic treatment could remove successfully the TOC in groundwater around the underground LPG storage cavern.

**Keywords :** air-stripping, groundwater contamination, LPG underground cavern, TOC removal, ultrasonic treatment

**Citation:** Han, Y., Jun, S., Kim, D., Jeon, S., Lee, M. (2022) The Air-stripping Process Conjugated with the Ultrasonic Treatment to Remove TOC in Groundwater around the LPG Underground Storage Cavern. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.55, p.511-519, doi:10.9719/EEG2022.55.5.511.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited. pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2022 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

## 단보

# 탈기법과 초음파 처리법을 연계한 LPG 지하공동저장소 주변 오염지하수 내 TOC 제거

한이경<sup>1</sup> · 전성천<sup>2</sup> · 김단우<sup>1</sup> · 전소영<sup>1</sup> · 이민희<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 지구환경시스템과학부 환경지질과학전공

<sup>2</sup>지오그린21

\*책임저자 : heelee@pknu.ac.kr

## 요약

본 연구에서는 국내에서 운영 중인 대형 LPG(Liquefied petroleum gas: 액화석유가스) 지하공동저장소 주변 오염지하수 내 TOC(total organic carbon: 전유기탄소)를 효과적으로 제거할 수 있는 탈기법(air-stripping) 기반의 정화공정을 개발하기 위해, 국내 LPG 지하저장소 주변 두 종류의 오염 지하수 시료(초기 TOC 농도는 각각 608 mg/L와 153 mg/L)를 대상으로 TOC 제거 실험을 하였다. 다양한 air-stripping 조건(공기주입량 변화, 온도 변화, 초음파 처리 연계 등)에서 처리수의 TOC 제거효율을 비교함으로써, 최적의 TOC 제거효율을 가지는 air-stripping 기반의 지하수 정화공정을 개발하고자 하였다. Air-stripping의 공기 주입량 변화 실험 결과, 공기주입량이 2 L/min에서 11 L/min로 많아질수록, stripping 시간이 1시간에서 24시간으로 길어질수록, 오염지하수의 TOC 제거율은 증가하였지만, 처리 후 지하수의 TOC 농도는 방류수 수질 기준(100 mg/L 이하)보다 높았다. 정성분석 결과 실험에 사용한 LPG 지하저장소 주변 오염지하수의 TOC 주요 성분은 메탄올과 프로판으로 나타났으며, 메탄올의 경우 물과의 친화성에 의해 air-stripping 효과가 프로판보다 낮아, 장시간의 stripping이 필요한 것으로 판단되었다. 상온(20℃)에서 공기주입량 4 L/min로 24시간 air-stripping 후 오염 지하수의 TOC 제거효율은 59.1%였으나, 온도를 30℃와 40℃로 상승시켰을 때 제거효율은 각각 80.0%와 82.8%로 증가하여, 온도 증가에 따라 TOC 제거효율도 증가하였다. 다만 오염지하수의 온도를 40℃로 유지하여도 24시간 이상 air-stripping을 해야 처리수의 TOC 농도가 방류수 수질 기준을 만족하였다.

Air-stripping의 TOC 제거효율을 높이기 위해, 초음파 처리 과정을 병행한 경우, 공기주입량 9 L/min 조건으로 air-stripping을 적용한 결과 5시간 만에 87.8%의 높은 제거효율을 나타내어(처리 후 TOC 농도: 72.4 mg/L) 방류수 수질 기준(100 mg/L)을 만족하였다. 초기 TOC 농도가 낮은 오염지하수의 경우에도 초음파 처리와 air-stripping을 동일한 조건으로 병행한 경우, TOC 제거효율은 89.7%(처리 후 TOC농도: 18.9 mg/L)를 나타내었다. 연구 결과로부터 TOC로 오염된 대형 LPG 지하공동저장소 주변 지하수에 대하여 초음파 처리와 air-stripping을 연계한 정화법을 적용하는 경우, 비교적 짧은 시간(6시간 이하)에 효과적으로 지하수 내 TOC를 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

**주요어** : TOC 제거, LPG 지하공동저장소, 지하수 오염, 탈기법, 초음파 처리

## 1. 서론

산업화에 따른 석유소비량 증가와 안정적인 유류 공급을 위해 1950년대 이후부터 대형 지하원유저장시설들이 건설되었으며, 국내에서는 현재 한국석유공사에서 운영 중인 5개의 지하공동원유비축기지를 포함하여 약 10여 개의 대형 지하원유비축기지가 운영 중이다(Jeon, 2000). 비축되는 유류 중에서 LPG(Liquefied petroleum gas: 액화석유가스)는 주로 프로판과 부탄으로 구성되어 상온에서 원유보다 휘발성이 높고 용해도도 높아, LPG 지하저장시설은 철저한 관리와 주변으로의 오염 확산 방지 대책이 요구된다. LPG의 비중이 물보다 낮고, 소수성이므로 지하에 저장되는 경우, 높은 주변 지하수압력이 유지

되는 100 - 200 m 깊이에 건설한 지하공동(cavern)에서 LPG가 저장된다. 대부분의 지하공동저장소 경우 저장된 LPG의 이동을 제한하기 위하여 주변 지하수 압력을 인위적으로 조절하는 수장막(water curtain) 시스템이 운영되고 있다(Goodall *et al.*, 1988; Liang and Lindblom, 1994; Kim *et al.*, 1999; Jeong, 2004; Cha *et al.*, 2006). 지하공동 상부에 수장막터널을 굴착하고, 수장막공(water curtain hole)을 통해 수장막터널에 지하수를 추가 유입(주입수)하거나 지하공동 하부에서 배수함으로써(공동유출수: cavern seepage water), 지하공동 주변 지하수 압력을 조절하여 지하공동에 저장된 LPG의 외부 확산을 최소화하도록 하고 있다.

LPG 지하공동 하부에 집적되는 공동유출수(이하 지하

공동 주변에 집적되는 ‘지하수’로 명명)는 LPG와 접촉에 의해 배출수 기준을 만족하지 못하는 경우가 발생하므로, 펌프를 이용하여 오염지하수를 주기적으로 지상으로 끌어 올려, 오염물질을 제거한 후 외부로 방출하고 있다 (Lee *et al.*, 1995; Lee and Cho, 2008). 국내 LPG 지하공동저장소의 경우 일부 지하공동 주변 지하수에서 TOC(total organic carbon: 전유기탄소) 농도가 높게 나타나, TOC 오염지하수 정화를 위해 air-stripping을 적용하고 있으나 단시간 air-stripping에 의한 TOC 제거효율이 낮아, 정화시간을 단축하고 TOC 제거효율을 높일 수 있는 새로운 정화법의 개발이 필요한 실정이다.

본 연구는 LPG 지하공동저장소 하부로부터 채수한 공동유출수 내 유류 오염물질(TOC 농도)을 기존의 air-stripping보다 더 효과적으로 제거할 수 있는 초음파 처리 (ultrasonic treatment)와 air-stripping을 연계한 정화법을 제안하고, 다양한 실험을 통하여 TOC 제거효율 향상을 규명함으로써 현장에서 LPG 지하저장소 주변 지하수를 정화할 수 있는 새로운 정화기술을 개발하고자 하였다.

## 2. 실험 방법 및 내용

### 2.1. 지하수 시료 채취 및 유기오염물 분석

본 연구 대상 지하수를 채수한 대상 저장소는 경남권 에 위치한 OO LPG 지하저장비축기지(총 27만톤 저장능력: 프로판 14만톤 지하공동+부탄 13만톤 지하공동) 내에서 운영 중인 프로판 지하 공동(caven)저장소이다. 현재까지 공동저장소는 수장막(water curtain) 시스템에 의해 운영되고 있으며, 공동(caven) 내 비축된 가스가 공동 경계면을 따라 유출되지 않도록 적절한 주입수 공급과 지하수 배출을 통해 지하공동 주변에서 안정적인 지하수위를 유지하고 있다. 본 연구를 위해 2019년 지하공동저장소 하부에 집적한 지하수를 펌프로 채수한 공동유출수(이하 ‘지하수’)를 채취하였다. 유기물에 의한 지하수 오염을 판단하기 위하여 지하수 시료의 TOC 농도와 TOC

농도에 영향을 미치는 주요 유기물 정량 분석을 실시하였다. TOC 농도는 탄소 단일항목에 대하여 고온연소 환경에서 발생하는 이산화탄소량으로 탄소량을 환산하는 방법으로 측정하며, 수중에 존재하는 전체 유기물의 농도를 의미한다(MOE, 2022). 선진국에서는 TOC를 오염수의 유기물 총량의 지표로 사용 중이며, 국내에서도 COD(Chemical Oxygen Demand: 화학적 산소 요구량)에서 TOC로 전환할 예정이다.

TOC 농도는 TOC-V 분석 장비(Shimadzu, TOC-VCPH, Japan)를 사용하여 분석하였다. 먼저 오염지하수 시료 중 탄소 성분을 고온 촉매가 들어있는 연소로에서 고온으로 연소(680-900°C) 시키는 방식으로 산화시켜, CO<sub>2</sub> 가스를 발생하여 NDIR 검출기로 TC(Total Carbon)를 측정 후, 다시 시료를 산성처리에 의해 CO<sub>2</sub>로 전환시킨 후, Purging 하여 NDIR 검출기로 IC(Inorganic Carbon)의 양을 별도로 분석하는 방식으로 TOC 총량을 산출하였다(NIER, 2015). 지하수 내 TOC를 제공하는 주요 유기물 성분을 분석하기 위하여, Headspace장치(Agilent 7689A, UAS)가 부착된 GC/MS(Gas chromatography-mass spectrometer: Agilent 7890A, USA)를 사용하여 지하수 내에 존재하는 휘발성 유기화합물의 정성·정량 분석을 실시하였다. 본 정성분석은 TOC에 관여하는 VOCs(휘발성 유기오염물)을 중심으로 이루어졌으며, 토양 유기물(SOM) 기원이나 분자량이 큰 비휘발성 유기물(유분 등)들의 분석은 제외되었다. Headspace 장비를 이용하여 액체시료를 통하여 지하수 시료를 기상(Gas phase)으로 전환하여 190°C 부근에서 포집-농축하고 탈착(Heating Rate 약 10°C/sec)을 통하여 GC(가스크로마토그래피) 칼럼으로 주입시켜 상분배를 유도한 후, 칼럼을 통과한 성분을 질량검출기(Mass Detector)로 분석하였다. 만약 Headspace 장비에 의한 전처리 과정 없이 그대로 지하수 분석을 실시할 경우 수증기, 질소, 산소 등의 가스성분과 유기물성분의 피크가 중첩되어 해석이 불가능하므로, GC칼럼에 주입되는 물분자와 다른 가스량을 최소화하는 Headspace 장비의 전처

**Table 1.** GC/MS and Headspace facility operating conditions

Headspace oven temperature condition	Headspace purge condition	GC/MS oven condition	GC column condition	MS injection temperature and the sample split condition
Oven (loop + transferline): 35°C	1. A vacuum vial (50 mL in capacity) was filled with the He gas 2. The vial was vacuumed again and 5 mL of groundwater sample was injected into the vial (10 V%) and purge	Inlet temperature 50°C; initial oven temperature 30°C; temperature increase (30 → 40 at 0.4°C/min; 40 → 200 (hold 5min) → post run 220°C (for 3 min)	VOCOL™ (SUPELCO) FUSED SILICA capillary Column (60 m × 250 μm × 1.5 μm film thickness)	Max temperature at the injection port: 250°C and the 1: 10 split of 1 μl sample



리 조건을 설정하였다. 지하수 내 유기화합물 분석을 위한 Headspace 장비의 시료 전처리 및 GC/MS 분석 조건은 Table 1에 요약하여 정리하였다.

질소, 산소 등의 가스성분이 크게 중첩되지 않는 범위 내에서 GC/MS를 이용한 지하수의 미량성분 정성분석을 위해, 칼럼 내 지하수 주입량을 이전보다 5배 증가시켜 (5 mL) purge 한 후 칼럼 내 시료 주입량을 1:10 split 조건으로 설정하여 분석하였다. 지하수 시료의 정성분석을 통해 TOC의 주성분이 프로판과 메탄올임을 확인하였으며, GC/MS를 이용하여 순도 99.9%의 프로판 가스와 메탄올 표준 용액을 사용한 표준 시료를 분석하여 얻은 검량선을 이용하여 지하수 내 프로판 가스와 메탄올 농도를 측정하였다.

2.2. Air-stripping (탈기법) 실내 실험

가장 최적의 TOC 제거 효율을 가지는 조건을 도출하기 위하여 다양한 조건(공기주입량 변화, 오염 지하수의 온도 변화, 초음파 적용)에서 air-stripping 실내 모사실험을 실시하였다. 모사실험에 사용한 실험 박스는 오염 지하수 4 L를 채울 수 있는 가로 30 cm, 세로 10 cm, 높이 15 cm 크기의 아크릴 재질로 제작하였다. 초음파 발생 장치는 온도 조절이 가능하고 오염 지하수 4 L를 채울 수 있는 Lab Companion사 UCP-10 장치를 사용하였

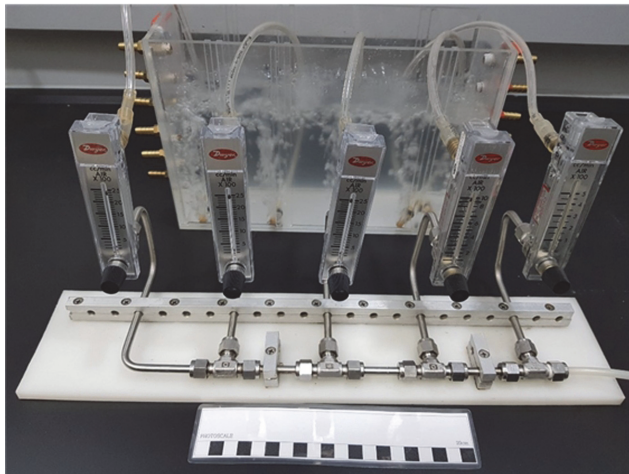


Fig. 1. Photography of the air-stripping facility in laboratory experiments.

다. 공기 주입을 위해 공기유량계와 공기스파저를 실리콘 튜브로 연결하고, 공기유량계를 이용하여 air-stripping 하는 공기량을 다양하게 조절하면서 오염 지하수 내 TOC 제거를 위한 air-stripping 모사실험을 하였다. Air-stripping 모사실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.1. 공기주입량 변화에 따른 TOC 제거 실험

Air-stripping과정에서 공기주입량 변화에 따른 오염지하수의 TOC 농도/제거효율 변화를 규명하기 위한 실내 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 공기주입량은 지하 공동 저장소 유출수 처리를 위해 지하공동저장소 지상에 설치한 파일럿 규모의 현장 air-stripping 장비의 처리수 당 평균 공기소비비율(현장 stripping 장비의 평균 체류시간 20분, 처리수 당 평균 공기소비비율 82.5배)을 고려하여 공기주입량을 산정하였다. 오염 지하수 4 Liter에 대한 공기주입량은 0 L/min, 2 L/min, 4 L/min, 9 L/min, 11 L/min 등 4종류(공기주입 없이 대기 중에 자연 노출한 경우 제외)로 24시간 동안 air-stripping을 실시하였다. 현장에 설치한 파일럿 규모의 air-stripping 장비와 이를 고려하여 본 air-stripping 실내 실험에서 적용한 공기주입량을 Table 2에 나타내었다. Air-stripping한 처리수는 1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 12시간, 24시간마다 채취하여 TOC 농도를 구하고, 처리수의 TOC 제거효율(removal efficiency)을 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$Removal\ efficiency\ (\%) = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $C_i$ 는 Air-stripping 전 오염지하수의 TOC 농도를 나타내며,  $C_f$ 은 Air-stripping 처리 후 지하수의 TOC 농도를 나타낸다.

2.2.2. 지하수 온도 변화에 따른 air-stripping 실험

오염지하수의 온도 변화에 따른 air-stripping의 TOC 제거효율 변화를 규명하기 위하여 오염지하수의 온도를 각각 20°C(상온), 30°C, 40°C, 60°C로 다양하게 설정한 후, air-stripping 실험을 반복하였다. 오염 지하수 4 L로 채운 아크릴 실험 박스 벽면에 히팅자켓을 부착시켜 지하수 온도를 일정하게 유지하면서, 공기주입량을 4 L/min으로 총 24시간 동안 air-stripping을 실시하였다. Air-stripping

Table 2. Air consumption ratio in the air-stripping

Facility volume	Field scale operating condition		Air consumption ratio for treated water volume				
	Treated water volume (a)	Air injection rate (b)	Field scale (b/a)	In the laboratory scale			
				2 L/min	4 L/min	9 L/min	11 L/min
8 m <sup>3</sup>	24 m <sup>3</sup> /h	1,980 m <sup>3</sup> /h	82.5	30	60	135	165

1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 12시간, 24시간마다 박스 내 오염 지하수를 채취하여 TOC 농도를 구하고 제거효율을 계산하였다.

### 2.2.3. 초음파 처리와 air-stripping을 연계한 오염지하수 내 TOC 제거 실험

LPG 지하 저장탱크 주변 지하수의 TOC 농도가 air-stripping에 의해서 충분히 낮아지지 않는 경우(오염 지하수의 방류 허용 TOC 기준: 100 mg/L), TOC 제거 효율을 높이기 위한 추가적인 처리가 필요하다. 본 연구에서는 지하공동저장소 주변 지하수 시료의 초기 TOC 농도가 600 mg/L 이상으로 나타나, air-stripping 만으로는 100 mg/L 이하로 유지하기 어려운 경우에 대비하여, 초음파를 이용하여 TOC 제거 효율을 높이는 방법을 병행하는 처리법을 적용하고자 하였다. 강한 에너지원인 초음파를 이용하여 수계 내 유기화합물을 분해하는 기작은 이미 여러 선행 연구들을 통해 검증되었다(Kotronnarou *et al.*, 1991; Barlan *et al.*, 1994; Sohn and Mo, 1996; Nam *et al.*, 2000). 초음파에 의해 수계 내 작은 기포들을 형성하고, 이 기포가 파괴될 때 발생하는 에너지가 물분자를 분해하여 산화력이 우수한 라디칼을 형성시켜, 유기화합물을 분해하게 된다(Okouchi *et al.*, 1992). 초음파를 이용한 유기물 분해는 휘발성 유기화합물뿐 아니라 난분해성인 벤젠이나 염소계화합물에도 효과가 있는 것으로 보고되어 왔다(Sohn *et al.*, 1995; Mo *et al.*, 1999; Sohn and

Mo, 2002; Kim *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2009), 본 연구에서는 오염지하수 내 TOC를 초음파만을 이용하여 제거하는 경우와 초음파 처리와 air-stripping을 병행하는 경우 오염지하수의 TOC 제거효율 변화를 규명하기 위한 실내 실험을 실시하였다. 초음파 장치(Lab Companion사 UCP-10)를 사용하여 오염지하수를 초음파에 노출시켰으며, 초음파 처리 시 air-stripping 유/무에 따른 오염 지하수의 TOC 제거 효율 변화를 측정하였다. 앞선 air-stripping 실험과 동일한 조건을 유지하기 위하여, 오염지하수 4 L를 최대 6시간 동안 초음파로 처리하는 실험과 초음파 처리와 air-stripping (공기주입량: 4 L/min)을 6시간 동안 병행한 실험을 실시하였다. 오염지하수는 총 6시간 동안 매시간 채취하여 오염지하수의 TOC 농도를 구하고 TOC 제거효율을 계산하였다. 초음파 처리와 air-stripping을 병행하여 오염지하수 TOC를 처리하는 실험 과정은 Fig. 2에 나타내었다.

위의 실험 결과들로부터 오염지하수의 온도를 40℃ 이상 높이고 초음파 처리와 air-stripping을 병행한다면 높은 TOC 제거 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상되어, 오염지하수의 온도 변화(40℃와 60℃)에 따른 초음파 처리를 연계한 air-stripping 실험을 실시하였다. 온도 조절이 가능한 초음파 발생 장치를 사용하여 오염지하수 4 L를 6시간 동안 초음파에 노출시켰으며, 동시에 공기주입량 9 L/min를 유지하면서 air-stripping을 적용하였다. 매 처리 시간 간격으로 시료를 채수하여, TOC 농도를 측정하여 TOC 제거효율을 계산하였다.



Fig. 2. Photography of the ultrasonic treatment with air-stripping facility.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. 오염 지하수의 TOC 농도 및 휘발성 유기화합물 분석 결과

LPG 지하공동 저장소 주변 지하수의 수질 분석 결과는 Table 3에 나타내었다. 지하수의 수질 특성은 평균 TOC 농도가 607.9 mg/L로 매우 높고, pH는 9로 알칼리성이고, 산화환원전위가 -173 mV로 환원 환경에 해당되었다. 용존산소량은 9.1 mg/L이고, 전기전도도는 0.256 mS/cm로 지하수 내 용존 이온함량은 낮은 것으로 나타났다.

GC/MS를 이용하여 지하수의 TOC를 구성하는 휘발성 유기화합물을 정성분석한 결과, 지하수 내 질소, 산소, 메탄올, 프로판이 존재하는 것으로 확인되었다 (Fig. 3). 이러한 결과로부터 지하수를 오염시킨 지하공동저장소에

Table 3. Properties of groundwater for the experiment

TOC (mg/L)	Propane (mg/L)	Methanol (mg/L)	COD (mg/L)	pH	EC (mS/cm)	DO (mg/L)	ORP (mV)
607.9	7.4	1,532.0	765.6	9.01	0.256	9.1	-173

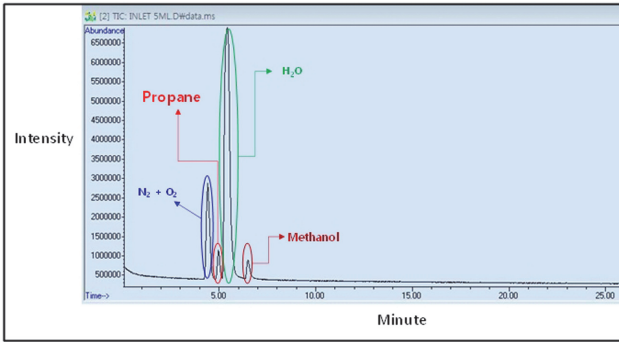


Fig. 3. Peaks of main VOCs in groundwater sample in the GC/MS analysis.

저장된 LPG 성분이 프로판임을 알 수 있었으며, LPG 운반 과정에서 선박 내 보관 탱크의 결빙 현상을 방지하기 위해 액화 저장된 LPG에 첨가한 메탄올이, 지하공동 저장 후 지하수에 용해된 것으로 판단되었다. 지하수 내 메탄올과 프로판의 정량분석 결과, 지하공동저장소 주변 지하수 시료(현장 스트리퍼 장치 통과 전 평균 TOC 농도: 607.9 mg/L)의 메탄올과 프로판 농도는 각각 1,532.0 mg/L 와 7.4 mg/L로 나타나(Table 3), 오염지하수 내 TOC 농도에 영향을 미치는 주요 유기오염물은 메탄올인 것으로 밝혀졌으며, 오염지하수의 TOC를 낮추기 위해서는 메탄올을 제거하는 것이 효과적일 것으로 판단되었다. 오염지하수 내 TOC 제거를 위해, 오염지하수를 지하저장소 상부에 설치된 파일릿 규모의 air-stripping 장치를 통과시킨 후 측정된 처리수의 메탄올과 프로판 농도는 각각 1,527.3 mg/L와 0.0 mg/L로 나타났다.

분석 결과로부터 현장에 설치된 air-stripping 장치로 처리된 오염지하수의 경우, 프로판은 효과적으로 제거되었으나 메탄올은 거의 제거되지 않았음을 알 수 있었으며, 이는 현장에 설치된 air-stripping 장치만으로는 오염지하수 내 메탄올을 제거하기 어려우며, 처리수의 TOC 농도를 배출 한계인 100 mg/L 이하로 유지하는데 제한이 있음을 의미한다. 따라서, 본 연구에서는 현장에 설치된 air-

stripping 공정의 TOC 제거 효과를 높일 수 있는 적절한 air-stripping 조건을 도출하고, 기존의 air-stripping 과정과 초음파 처리 과정을 병행하는 경우, 오염지하수의 TOC 제거 효율이 얼마나 향상되는지 실험을 통하여 정량적으로 제시하고자 하였다.

### 3.2. 공기주입량/시간에 따른 air-stripping 실험 결과

오염지하수 내 TOC를 효과적으로 제거하기 위해 적절한 air-stripping 조건을 도출하는 실내 실험을 하였다. 먼저 air-stripping 공정에서, 공기주입량 변화와 stripping 시간에 따른 오염지하수의 TOC 농도/제거효율 변화를 규명하기 위하여, 공기주입량을 2 L/min, 4 L/min, 9 L/min, 11 L/min로 1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 12시간, 24시간 동안 air-stripping을 실시한 결과는 Fig. 4(a)에 나타내었다. 공기주입량을 2 L/min에서 11 L/min으로 증가시킬수록 오염지하수 내 TOC 제거효율은 증가하였고, air-stripping 시간이 24시간까지 증가할수록 제거효율도 증가하는 것으로 나타났다. 공기주입량을 2 L/min으로 air-stripping을 했을 때 초기 TOC 농도가 606.9 mg/L인 오염지하수는 stripping 시간 경과에 따라 낮아져, 24시간 air-stripping 후 306.9 mg/L로 낮아졌다(제거효율: 49.4%). 현장 스트리퍼와 유사한 조건인 공기주입량(4 L/min: 오염수량 대비 평균 공기소비 비율 60배)을 적용할 경우(Table 2 참조), air-stripping 24시간 후에 제거효율은 59.1% (TOC 농도: 358.7 mg/L)로 유지되었다. 현장 스트리퍼 공기주입량의 약 2배(11 L/min: 오염수량 대비 평균 공기소비 비율 165배)를 적용할 경우, 77.3%의 높은 TOC 제거 효율을 나타내었지만, 처리수의 TOC 농도가 138.5mg/L로 방류수 수질 기준(100 mg/L 이하)을 만족시키지는 못하였다. 따라서 현장에서 air-stripping 과정만을 적용하는 경우, 공기주입량과 스트리핑 시간을 더 증가시켜야만 오염지하수의 TOC 농도를 방류수 수질 기준 이하로 낮출 수 있을 것으로 예상되었다. 이러한 결과는 오염지하수 내 TOC 농도를 결정하는 주요 성분이 휘발성이 매우 높

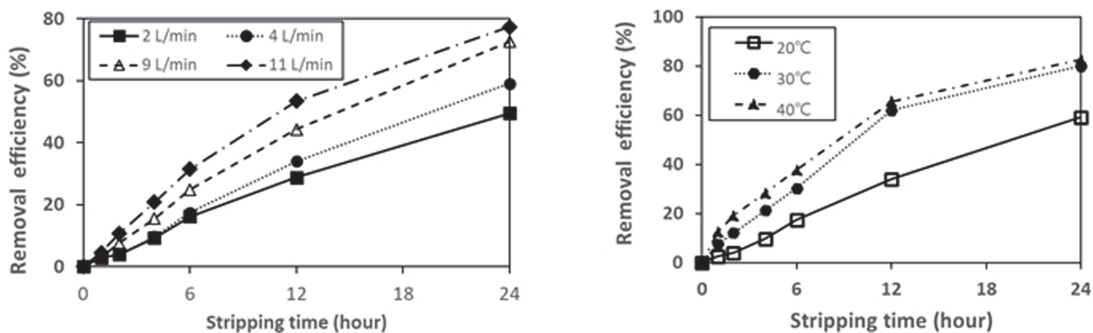


Fig. 4. TOC removal efficiency of air-stripping with different air volume and temperature during the air-stripping.



은 프로판이기보다는, 휘발성은 높으나 용해도가 매우 높은 메탄올이기 때문에 판단된다. 본 실험을 통하여 air-stripping에 의한 오염 지하수 내 프로판 제거효율은 매우 높으나, 효과적으로 메탄올을 제거하기 위해서는 많은 주입공기량과 장시간의 스티리핑 시간이 요구됨을 알 수 있었고, 추가적인 TOC 제거 과정이나 기존 air-stripping 과정의 보완이 필요한 것으로 나타났다.

3.3. 지하수 온도 변화에 따른 air-stripping 실험 결과

수용액의 온도 증가는 용존하는 휘발성 유기오염물질의 무질서도와 증기압을 증가시켜 용해도 감소 및 air-stripping 효과를 높일 수 있으므로, 오염지하수의 온도 변화에 의한 TOC 농도/제거효율 변화를 규명하는 실험을 하였다. 오염지하수의 온도를 20℃, 30℃, 40℃로 유지하여, 총 24시간 동안 4 L/min 공기주입율로 air-stripping을 실시한 결과는 Fig. 4(b)에 나타내었다. 실험 결과 오염지하수의 온도가 높아질수록 air-stripping의 TOC 제거효율은 향상되었다. 오염지하수의 온도를 20℃(상온)로 유지하며 air-stripping을 했을 때, 초기 TOC 농도가 597.1 mg/L인 오염지하수는 air-stripping 24시간 후 244.2 mg/L로 감소하였고(제거효율 59.1%), 30℃인 경우 119.3 mg/L로 낮아졌다(제거효율 80.0%). 오염 지하수의 온도를 40℃로 유지한 경우, 24시간 air-stripping 후 TOC 농도는 101.5 mg/L로 낮아졌으나(제거효율 82.8%), 여전히 방류수 수

질 기준(100 mg/L)보다 높게 유지되어, 24시간 이상 air-stripping을 지속하거나(하루 평균 20톤 이상의 오염지하수를 처리해야 하는 현장 지하공동저장소 조건을 고려할 때 적용하기 어려움), 추가적인 TOC 제거 과정이나 기존 온도 조건의 보완이 필요한 것으로 나타났다.

3.4. 초음파 처리법을 병행한 air-stripping 실험 결과

LPG 지하공동저장소 주변 오염지하수에 대하여 최적의 TOC 제거 조건을 도출하기 위하여, air-stripping 공기주입량 변화(0 L/min, 9 L/min)와 초음파 처리에 의한 오염지하수의 TOC 농도/제거효율 변화를 규명한 실험을 수행하였으며, 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 초기 TOC 농도가 593.2 mg/L인 오염지하수의 온도를 40℃로 유지하면서 6시간 동안 초음파 처리와 공기주입량 9 L/min으로 air-stripping을 실시했을 때 TOC 농도는 256.6 mg/L로 여전히 방류수 수질 기준을 만족시키지 못하였다. 오염지하수의 온도를 60℃로 올리고 6시간 동안 초음파 처리와 공기주입량 9L/min으로 air-stripping을 연계하여 실시한 결과, 적용 5시간 후 제거효율이 87.8% (TOC 농도: 72.4 mg/L)로 높게 나타났으며, 6시간 후에는 91.8% (TOC 농도: 48.7 mg/L)의 매우 높은 TOC 제거효율을 나타내었다(Fig. 5(a)). 초기 TOC 농도가 상대적으로 낮은(초기 TOC 농도: 153.3 mg/L) 오염지하수를 대상으로 동일한 온도 60℃ 조건에서 공기주입량 9 L/min을 유지하면서

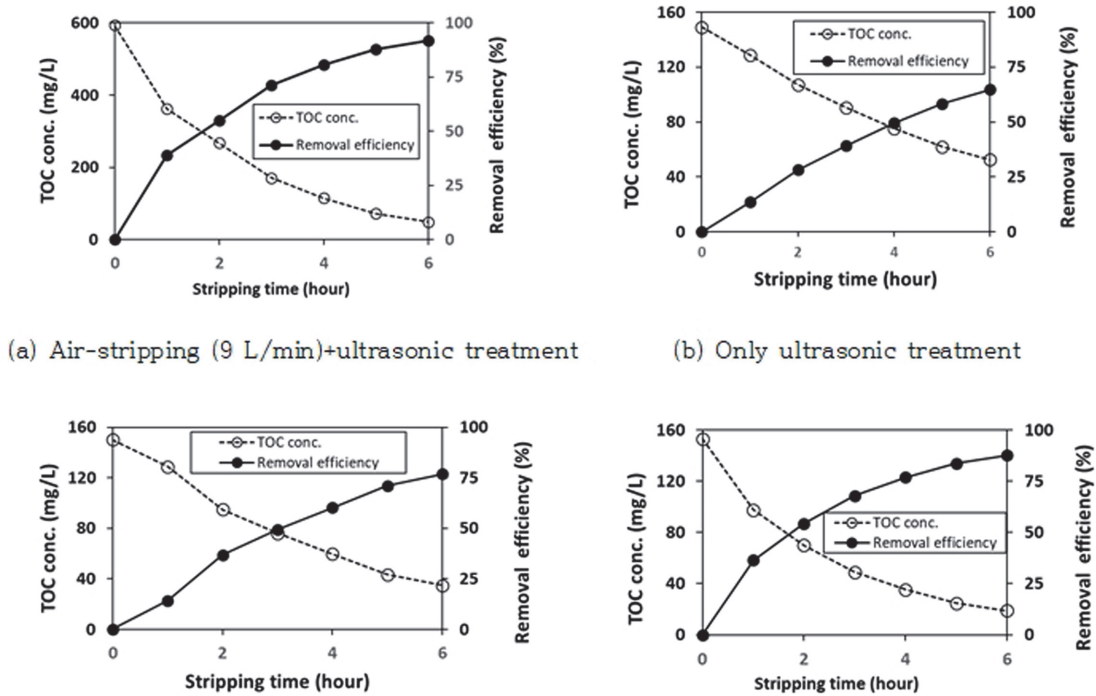


Fig. 5. TOC removal efficiency of air-stripping and ultrasonic treatment (a: initial TOC concentration 593.2 mg/L; b, c and d: initial concentration of 153.3 mg/L) at 60℃.

초음파 사용 유/무에 따른 TOC 제거효율 변화를 규명하기 위한 실험을 반복 수행하였다. 실험 결과, air-stripping을 하지 않고 초음파 처리만 적용한 경우 6시간 후 제거효율은 64.8%, 초음파 처리를 하지 않고 air-stripping만 적용한 경우 제거효율은 76.8%, 초음파 처리와 air-stripping을 병행한 경우 제거효율은 89.7%(처리 후 TOC농도: 18.9 mg/L)이었다(Fig. 5(b), 5(c), 5(d)). 초음파 처리와 air-stripping을 병행하는 경우 오염지하수 내 TOC 제거효율은 초음파 처리와 air-stripping을 각각 적용하는 경우보다 20 - 35% 증가하는 효과를 나타내어, 경제적인 측면을 고려하면 60℃ 온도 조건에서 공기 주입량을 9 L/min으로 유지하는 air-stripping과 초음파 처리법을 병행하는 경우, 단시간(6시간 이하)에 지하공동저장소 주변 지하수 내 TOC 제거가 가능할 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

국내 일부 대형 LPG(Liquefied petroleum gas: 액화석유가스) 지하공동저장소 주변 지하수의 TOC 농도가 매우 높게 나타났으며, 분석 결과 메탄올과 프로판이 지하수 내 주요 TOC 성분임을 알 수 있었다. TOC 농도가 높은 지하공동저장소 주변 오염지하수 정화를 위해 현장에서 air-stripping 장치를 설치하고 운영하는 경우를 고려하여, 높은 TOC 제거 효율을 나타내는 air-stripping 운전 조건을 도출하기 위한 다양한 조건(공기주입량, 온도 등)에서 실내 실험을 수행하였다. Air-stripping만을 적용하는 경우, 상온(20℃)에서 공기주입량을 11L/min으로 24시간 air-stripping을 해도, 처리수의 TOC 농도는 지하수 방류수 수질조건(100 mg/L이하)을 만족하지 못하였다. 대규모 오염지하수(20 ton/day 이상)를 처리해야 하는 현장 조건을 고려하여, 단 시간(6시간 이내)내 처리할 수 있도록, 지하수의 온도를 60℃로 유지하고 초음파 처리 과정을 병행하여 공기주입량 9 L/min 조건으로 air-stripping을 적용한 결과, 5시간 만에 83.8%의 높은 TOC 제거효율을 나타내어 방류수 수질기준(100 mg/L 이하)을 만족하였다. 본 연구를 통하여 용존상태인 메탄올과 프로판에 의해 초기 TOC 농도가 500 mg/L 이상인 LPG 지하공동저장소 주변 오염지하수에 대하여, 40℃ 이상 온도에서 초음파 처리와 air-stripping을 병행하는 경우, 오염지하수로부터 성공적으로 TOC(주요 오염 물질은 메탄올과 프로판)를 제거할 수 있음을 검증하였다. 실험 결과들은 실내 실험실 규모의 현장 모사실험으로부터 얻어진 것이므로, 여러 추가적인 현장의 환경적 변수와 LPG 지하공동저장소 주변에서 발생하는 대용량의 오염 지하수

처리를 감안하여, 대규모 파일럿 실험에 의한 TOC 저감 효율을 검증하는 추가적인 검증 절차가 필요하다.

## 사 사

본 논문을 세심하게 심사하여주신 심사자들에게 감사드립니다.

## References

- Barlan, J., Trabelsi, F., Delmas, H., Wilhelm, A.M. and Detignani, J.F. (1994) Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonic Sonochemistry*, v.1(2), p.S97-S102. doi: 10.1016/1350-4177(94)90005-1
- Cha, S.S., Lee, J.Y., Lee, D.H., Amantini, E. and Lee, K.K. (2006) Engineering characterization of hydraulic properties in a pilot rock cavern for underground LNG storage. *Engineering Geology*, v.84(3-4), p.229-243. doi: 10.1016/j.enggeo.2006.02.001
- Goodall, D.C., Aberg, B. and Brekke, T.L. (1988) Fundamentals of gas containment in unlined rock caverns. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, v.21, p.235-258. doi: 10.1007/BF01020278
- Jeon, H.S. (2000) A case study of correlation between inflows and geological structures around underground caverns. *The Journal of Engineering Geology*, v.10(1), p.79-93.
- Jeong, C.H. (2004) Relationship between hydrochemical variation of groundwater and gas tightness in the underground oil storage caverns. *The Journal of Engineering Geology*, v.14, p.259-272.
- Kim, D.K., Oh, D.H. and Jeong, C.G. (1999) LPG cavern in Incheon, Korea. *The Journal of Engineering Geology*, v.9, p.267-280.
- Kim, H.S., Yang, I.H., Oh, J.I., Her, N.G. and Jeong, S.J. (2009) A Study on the degradation properties of MTBE in solution using ultrasound. *Journal of Korean Society on Water Environment*, v.25(4), p.552-529.
- Kim, S.H., Lim, M.H. and Kim J.H. (2004) A Study on the sonolysis of chlorinated compounds. *Journal of Korea Society of Waste Management*, v.21(2), p.162-172.
- Kotronnarou, A., Mills, G. and Hoffmann, M.R. (1991) Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v.95, p.3630-3638. doi: 10.1021/j100162a037
- Lee, J.U., Chon, H.T. and Chun, G.T. (1995) Study on hydrogeochemical characteristics of LPG storage cavern in the water curtain system. *Proceeding of the Groundwater Environment of Korea*, p.41-42.
- Lee, J.Y. and Cho, B.W. (2008) Submarine groundwater discharge into the coast revealed by water chemistry of man-made undersea liquefied petroleum gas cavern. *Journal of Hydrology*, v.360, p.195-206. doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.07.031
- Liang, J. and Lindblom, U. (1994) Analyses of gas storage capacity in unlined rock caverns. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, v.27, p.115-134. doi: 10.1007/BF01020306
- Mo, S.Y., Shon, J.R., Kim, M.S., Chang, H.K. and Lee, K.J. (1999) Characteristics of sonolytic decomposition of the refractory



- organic compounds in the aqueous solution. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, v.21(4), p.739-752.
- MOE (Ministry of Environment) (2022) Water analysis guidelines for the determination of Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon. Water Environment Conservation Method.
- Nam, S.N., Koh, C.I. and Kan, J.W. (2000) The removal effect of hazardous chemical compounds by O<sub>3</sub>/ultrasound, ultrasound/UV, ultrasound/Fe<sup>2+</sup> processes. *Journal of Korea Society of Waste Management*, v.17, p.705-713.
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2015) Water Pollution Process Test Standard(general item): Total Organic Carbon-High Temperature Combustion Method (ES 04311.1c).
- Okouchi, S., Nojima O. and Arai T. (1992) Cavitation-induced degradation of phenol by ultrasound. *Water Science and Technology*, v.26, p.2053-2056. doi: 10.2166/wst.1992.0659
- Sohn, J.R., Mo, S.Y. and Sohn, J.S. (1995) Treatment of non-degradable organic pollutants in aqueous by ultrasonic irradiation. *Journal of Environmental Sanitary Engineers*, v.10(1), p.75-84.
- Sohn, J.R. and Mo, S.Y. (1996) Characteristics of TCE, benzene & 2,4 dichlorophenol degradation in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Journal of Environmental Sanitary Engineers*, v.11(2), p.33-41.
- Sohn, J.R. and Mo, S.Y. (2002) Characteristics of sonolytic reaction of refractory aromatic compounds in aqueous solution by ultrasound. *Journal of Korea Society on Water Quality*, v.18(4), p.411-419.