

## 공기분사공정에 의한 유류오염대수층의 TPH, CO<sub>2</sub>, VOCs 변화 특성

이준호\* · 박갑성

한국외국어대학교 자연과학대학 환경학과

## TPH, CO<sub>2</sub> and VOCs Variation Characteristics of Diesel Contaminated Aquifer by In-situ Air Sparging

Jun-Ho Lee\* · Kap-Song Park

Department Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

### ABSTRACT

Air Sparging (IAS, AS) is a ground-water remediation technique, in which organic contaminants are volatilized into air as they rise from saturated to vadose soil zone. This study was conducted to investigate the variation characteristics of TPH, VOCs and CO<sub>2</sub> for air sparging of diesel contaminated saturated soil. Initial TPH concentration was 10,000 mg/kg for saturated soil phase and 1,001 mg/L for soil aquifer phase. After 36 days of air sparging, the equilibrium temperature of 2-Dimension experiment system was 24.9 ± 1.5°C. The saturated soil TPH concentration (in the C10 port close to air diffuser) was reduced to 66.0% of the initial value. The mass amount of CO<sub>2</sub> was 3,800 mg and 3,200 mg in air space (C70 port) and in unsaturated soil zone (C50 port), respectively. The VOCs production kinetic parameter was 0.164/day in the air space (C70 port) and 0.182/day in the unsaturated soils (C50 port).

**Key words :** In-situ Air Sparging (IAS, AS), Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Groundwater remediation, Diesel contaminated soil

### 요 약 문

공기분사공정법은 포화대수층에 존재하는 유기화합오염물질들을 대기로부터 주입된 공기에 의해 불포화층으로 휘발시켜 제거하는 기술을 말한다. 이 연구의 목적은 TPH 10,000 mg/kg(액상 TPH 1,001 mg/L)으로 오염시킨 사질 포화대수층에 공기를 주입 하였을 때 불포화 토양층, 대기층에서 발생하는 이산화탄소, 휘발성유기화합물의 농도와 포화대수층(TPH) 농도 변화에 관한 특성 연구이다. 36일 동안 공기를 주입한 결과, 실험 반응조의 평형온도는 24.9 ± 1.5°C이었다. 포화대수층(공기 확산기 근처 C10 지점)에 녹아있는 TPH 농도는 초기주입 농도의 66.0%가 제거되었다. 대기중(C70 지점)에서 측정된 CO<sub>2</sub> 질량은 3,800 mg이었고 불포화 토양층(C50 지점)에서 측정된 CO<sub>2</sub>의 질량은 3,200 mg이었다. 대기중(C70 지점) 및 불포화 토양층(C50 지점)에서 생성된 VOCs 속도상수는 각각 0.164/day, 0.187/day이었다.

**주제어 :** 현장공기분사공정법, 석유계탄화수소, 지하수 복원, 오염 대수층

### 1. 서 론

계속적인 산업·경제 발전과 인구증가로 인한 에너지 소비량 증가에 따른 환경오염 문제가 심각한 지경에 이르

게 된 것은 자명한 사실이다(공성호 외, 1998). 특히 산업 활동, 자동차 보급으로 인한 유류사용량이 증대되면서 지하저장탱크(Underground Storage Tank; UST)에서 NAPLs(Non-Aqueous Phase Liquids) 형태의 유류 및

\*Corresponding author : leejh@kordi.re.kr

원고접수일 : 2006. 6. 30    게재승인일 : 2006. 11. 7  
질의 및 토의 : 2007. 2. 28 까지

유해화학물질의 누유(漏由)로 인한 토양·지하수의 오염 문제가 대두 되고 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 NAPL로 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 전이 되는 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 토양 오염 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) 문제까지도 새로운 분야로 인식되게 되었다. 또한 토양 오염의 법안과 함께 “법률”에 있어서 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(2006.3.24) 일부 개정을 거쳐 현재에 이르고 있다.

기술린, 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. 그러나 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.

지하수층에 오염된 물질을 복원하기 위해 사용되는 기술로 현장 공기분사공정(In-situ Air Sparging; IAS, AS)이 있는데 이는 오염된 지하 포화대수층, 불포화 층의 오염

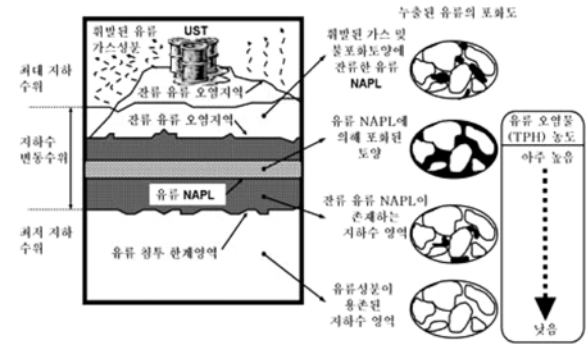


Fig. 1. Soil and ground water pollution by oil leakage of Underground Storage Tank (UST).

물질을 처리하는 방법이다. 지하 포화대수층에 있는 휘발성 유기화합물, 석유계 탄화수소류(Total Petroleum Hydrocarbon; TPH)와 NAPLs 층에 포함하고 있는 물질을 효과적으로 처리하며 이는 지하 포화대수층(토양층)으로 직접 압을 가해 강제적으로 공기 주입하는 방법이다(박민호 외, 2004; Lundegard et al., 1995; Peterson et al., 2000).

Fig. 1과 같이 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, Peterson et al., 2001). NAPLs 상으로 유입된 디젤은 일부가 용해되어 액상으로 전환되며, 다른 일부는 휘발되어 공극 내에 갇힌 상태로 존재한다. 즉, Fig. 1은 토양 내에서 대부분의 구성 물질은 NAPLs 상태로 존재하며, 이러한 물질은 또다시 토양입자 또는 콜로이드 입자에 흡착된 상태, 공극 내에서의 잔유물(Residuals) 상태, 지하수면 상부에 부유되어 있는 Free product 상태로 지하유류 저장 탱크에서 누출된 유류의 오염원에 따라 4가지 형태의 누출된 유류의 포화도를 나타낸 그림이다. Fig. 1을 통하여 디젤유가 토양 내에서 전파되어 가는 과정은 네 가지 단계로 설명되며, 각각의 오염지역별 특징을 알고 적절한 오염복원 대책을 세워 복원 효율을 증가시킬 필요성을 알리고 있다.

본 연구에서는 Laboratory simulation 규모의 실험으로 직접 포화대수층 10~15 m에서 채취한 현장토양을 가지고 인위적으로 대수층에 디젤을 오염시켰다. 이후 상온의 Air sparging(현장 공기분사공정법)을 이용하여 포화층 및 불 포화층의 디젤 오염 거동 특성을 알아보는데 목적이 있다(Johnston, 2002; 박준석 외, 2000). 또한 공기 주입 결과 영향 반경 내 (Radius Of Influence; ROI TPH 제거량과 VOCs, CO<sub>2</sub>의 생산량 관계 과정을 알아보는데 있

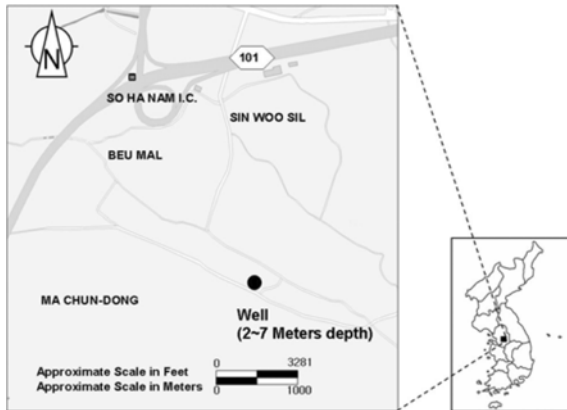


Fig. 2. Location of the sampling site and well configuration.

다(박민호 외, 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 선택 하였다. 예비실험에서 결정된 실험방법을 바탕으로 본 실험에 서는 포화층의 TPH 제거량과 불포화층의 VOCs, CO<sub>2</sub> 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 파악 할 수 있기 때문에 자연정화 기법과 부차적인 생물학적 복원을 위한 중요한 정보로 이용될 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

2.1. 토양시료 채취

토양 시료 채취 장소는 Fig. 2의 오염되지 않은 토사로 1980년대 개장한 규모 〇〇만평의 경기도 하남시 〇〇동이다. 채취 일시는 2004년 1월 2일부터 1월 8일까지 실시되었다. 시료 채취 방법은 Large-케이싱 작업(지표면 지하 5 m 이내) 후에 Small-케이싱 작업(지름 1 inch, 지표면 지하 5~15 m까지) 중의 지하 포화대수층 토사를 채취하였다. 토사 무게는 약 180 kg 채취하였으며, 채취 후 110°C의 건조기 안에서 48시간 충분히 건조 시킨 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. 3과 같이 2D Plexiglas box

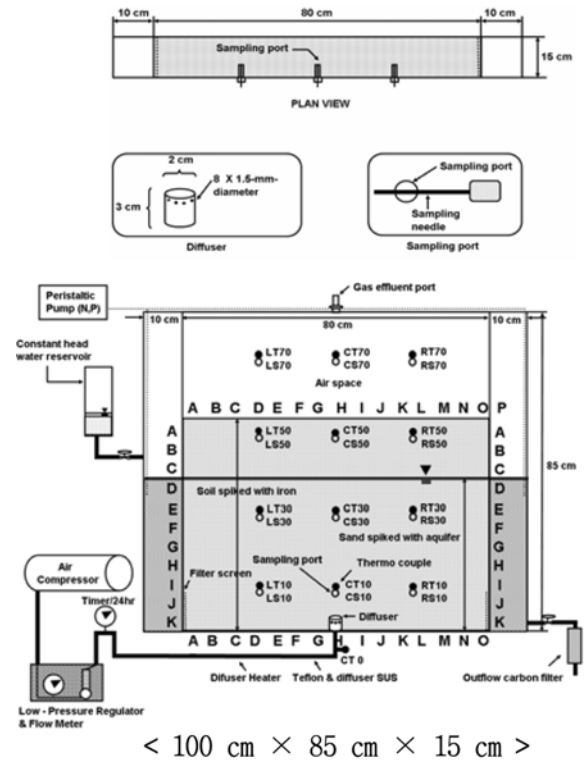


Fig. 3. Schematics diagram of 2-Dimension air sparging experiment setup.

에 2 mm로(sieve) 걸러준 토양을 고르게 Diffuser에서 부터 위 방향으로 약 60 cm 높이까지 고르게 채운 후 N<sub>2</sub> gas로 Deoxidization(탈산소)된 물을 바닥으로부터 약 40 cm정도 채워 포화대수층을 만들었다(David et al., 1995; 김훈미 외, 2003; 김재덕 외, 2000). 2D Plexiglas box 가운데 아래지점에 Sparging diffuser를 설치하여 대기 중의 공기를 Compressor(Italy, Balma)를 이용하여 주입하였다. 주입되는 온도 및 반응조의 온도를 측정하기 위한 Thermo couple을 총 13개 설치하였고, 토양·지하수 Sampling point는 Thermo couple 지점 바로 밑 부분에 총 12개 설치하여 실험 중간 또는 끝나고 액상 또는 토양시료를 채취 할 수 있도록 하였다. DO 측정 그리고 TPH, VOCs샘플을 채취하기 위한 총 12개의 Sampling port의 위치는 LS; Left Sampling, CS; Center Sampling, RS; Right Sampling, LT; Left Thermocouple, CT; Center Thermocouple, RT; Right Thermocouple(예를 들어 “CS70”이란 Diffuser로부터 상단 70 cm 지점의 Sampling port, “CT70”이란 Diffuser로부터 상단 70 cm 지점의 Thermocouple port)이었으며, 특히 CS70, CS50 port는 불포화층 및 대기중의 VOC 측정장치, CO<sub>2</sub> 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 영향반경 계산(ROI)이 쉽도록 하였다(US EPA, 1996; Carter et al., 1993). 또한 Diffuser와 연결되는 부분에 공기유량 및 폭기방식(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 48시간 건조 한 후 Sieve 2 mm 체(sieve)를 사용하여 입자크기에 따라 사용할 모래를 분류 하였다. U.S. 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. 토성 측정 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 토양이 각각 sandy loam으로 같았으며, 또한 본 실험에서의 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 위 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.

본 실험에 사용된 미생물은 중량하수처리장에서 채취한 호기성 및 혐기성 슬러지이다. C : N : P 비율을 100 : 10 : 1을 맞춘 배양액에 혼합 슬러지:배양액 비율을 1 : 1 하여 36°C에 24시간 순응 시켰다. 포화대수층에 접하는 6개의 Port(LS30, CS30, RS30, LS10, CS10, RS10)에는 6일마다 각각 호기성 및 혐기성 슬러지를 혼합(1 : 1 비율)하여 5 mL씩 주입하였다.

실험반응조의 물은 미생물의 N, P 영양소로서 Nitrogen

**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 Silt (%) 0.002~0.05 mm Clay (%) < 0.002 mm	81.5 3.8 14.7	73.5 8.1 19.5
Soil texture (USDA) <sup>a)</sup>		SANDY LOAM	SANDY LOAM
Cation Exchange Capacity (meq/100 g dry soil)		1.3	1.4
Density (g/cm <sup>3</sup> )		1.4	1.4
pH (1 : 5) <sup>b)</sup>		6.7	6.7
Moisture retention, Field capacity (%)		26.1	27.6
Total Organic Carbon (%)		0.30	0.42
Conductivity (μS)		78.1	81.1
Porosity		0.29	0.34
d <sub>50</sub> (mm) <sup>c)</sup>		0.55	0.45
Uniformity coefficient		4.20 <sup>d)</sup>	4.46 <sup>d)</sup>
AMG (mm)		0.77 <sup>e)</sup>	0.62 <sup>e)</sup>

※ <sup>a)</sup> USDA; United States Department of Agriculture, <sup>b)</sup> 1:5; a mass soil:a volume of distilled water; <sup>c)</sup> d<sub>60</sub> sixty drawdown, d<sub>50</sub> fifty draw-down, d<sub>10</sub> ten drawdown; <sup>d)</sup> d<sub>60</sub>/d<sub>10</sub>; <sup>e)</sup> AMG Average Modal diameter Grains

100 mg/L, Phosphorus 60 mg/L농도로 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.

오염물질로 선정된 디젤은 처음 실험이 시작될 때 CS10(C; 가운데, S; 샘플링 포트)에 원액 150 mL 주입하였다. 이후 약 1시간이 경과한 후 CS10 sampling port로부터 실린지를 이용하여 액상시료 10 mL를 채취하였다. 이 액상시료는 M.C.(Methy lene Chloride) 50 mL에 추출하여 5,000 RPM으로 Centrifuge 한 후 추출된 M.C를 수분제거 한후 GC(Hewlett-packard 5890 seriesII GC/FID)를 이용하여 측정하였다(박민호 외, 2004). 측정결과 Total TPH mass는 10,000 mg/kg이었으며 TPH-water mass의 경우 1,001 mg/L로 측정되었다. 즉, 실험 과정 중 포화층 내의 디젤에 의한 NAPLs 층을 인위적 조성 하였다. 비록 디젤의 용해도는 1 ppm이 안되지만 이는 물속에 샘플채취시 NAPLs상으로 존재하는 디젤도 직접 채취 되어 졌다고 사료된다.

**2.4. TPH, VOCs, CO<sub>2</sub> 분석방법**

토양 안에 흡착되어 남아있는 TPH는 실험이 끝난 후에 토양샘플을 직접 채취하였으며, 액상의 TPH는 실험과정 중에 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.(Methylene Chloride) 50 mL에 추출하여 추출된 용액을 Gas Chromatogram(GC)로 측정하였다(Reddy et al., 1996). TPH 분석기기는 Hewlett-packard 5890 seriesII GC/FID를 사용하였으며, 분석조건은 Table 2에 나타내었다(박민호 외, 2004). 또한 액상의 TPH는 측정시간에 따라 Sampling point에 주사기 바늘 길이가 15

cm인 주사기를 이용하여 10ml의 TPH가 포함된 water를 채취하여 M.C.(Methylene Chloride) 50 mL에 추출하여 5,000 RPM으로 Centrifuge 한 후 추출된 M.C를 GC를 이용하여 측정하였다(박민호 외, 2004).

불포화층 또는 대기 중으로 방출되는 VOCs는 MultiRAE PLUS 장비를 사용하여 측정하였다. 본 장HCl로 적정하였다. 바탕시험 값은 배가스를 포집하비는 Photo-Ionization Detector sensor를 가지고 있으며, 측정 범위는 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. 생물학적 반응에 의하여 생성된 이산화탄소는 4N NaOH 25 mL가 들어 있는 포집병을 통과시켜 포집하였다. 이산화탄소 포집액에 3 N BaCl<sub>2</sub>를 1 mL 정도 첨가하여 BaCO<sub>3</sub>로 흰색침전이 생기도록 하였다. 여기에 페놀프탈레인 지시약을 3~4 방울 첨가 한 후 1N을 넘지 않은 NaOH를 가지고 적정하여 구하였다. 이산화탄소량은 다음 (1)식에 의하여 구하였으며 건조질량당 이산화탄소의 양으로 표현하였다(mg CO<sub>2</sub>/kg dry soil).

$$\frac{mgCO_2}{Kgdrysoil} \tag{1}$$

$$= (\text{비탕시험적정액량} - \text{시료적정액량}) \times HCl \text{ Normality} \times 22$$

NaOH흡착법 이외에 GASTEC(No, 2 LL, Japan)을 이용한 칼럼법을 이용 하여 위에서 언급한 NaOH 흡착법을 보정하였다. 사용된 칼럼의 측정범위는 300~5,000 ppm을 사용하였으며, 검지한도는 30 ppm(n = 1), 1회 흡인시 100 mL(2분)를 사용하였다. 또한 암모니아 1,000 ppm, 이산화황 100 ppm, 이산화질소·염화수소 및 염소가 30 ppm 정도 공존하여도 영향이 없어서 사용하기에 알맞다.

**Table 2.** The operating condition of gas chromatograph (GC)

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)
	Initial time 1 minute
	Initial temperature 37°C
Temperature program	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 (30 min)

### 3. 결과 및 고찰

현장공기분사공정법(IAS)을 이용하여 적절한 공기 주입 압력, 주입 시간 간격을 결정하기 위한 예비실험 단계와 공기 주입에 따른 TPH 제거량, VOCs 발생량, CO<sub>2</sub> 생산량 측정을 위한 본실험 단계로 나누어 실험이 진행되었다.

#### 3.1. 주입공기의 압력, 유량, 주입간격 예비실험

주입압력, 공기유량 및 주입 시간 결정의 예비실험단계에서는 각 반응조의 용량, 주입 diffuser의 모양, 위치, 형태, 토양 입자크기 및 구성비율에 따라 달라진다. 즉, 이는 주입된 공기가 휘발 및 생물학적 분해에 잘 이용되기 위해서는 반응 실험조내 포화층 및 불포화층에서 최대한도 DO농도 변화를 가져와야 한다. 따라서 예비실험의 단계에서 포화층상의 영향반경(ROI) 및 DO농도 변화 각각을 가지고 최대 영향면적을 환산하였다. 따라서 예비 실험은 기초적 실험인자를 결정 후 본 실험을 하는데 그 목적이 있다.

공기압력 측정 실험 결과 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup> 압력으로 주입 하였을 경우 포화대수층의 최대 영향반경(ROI)이 19 cm로 가장 길게 측정되었다. 그러나 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup> 압력 이하로 주입 할 경우 포화대수층의 최대 영향반경(ROI)인 19 cm보다 작았으며, 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup> 압력 이상 주입 할 경우 2D Plexiglas box 실험반응조 좌, 우측 플라스틱 벽면에 주입된 공기가 접촉하여 플라스틱 벽면을 타고 위로 빠져나가 더 이상의 공기 주입압력 증가는 본 실험 반응조에서 적절하지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험은 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup> 압력으로 실험이 진행 되었다. 이는 Diffuser로 주입되는 공기는 용존산소 농도의 직접적인 증가로 작용하고, 디젤오염물의 이동의 1차적인 목적과 더불어 생물학적 활성도인 2차적인 목적에 영향을 미친다. 일반적으로 공기주입량이 클수록 포화층의 용존산소의 증가에는 효율적이거나 과도한 공기는 공극크기의 Channel보다 더 큰 크기의 Air flow Channel을 형성하여 용존산소 전달에 효과적이지 못한 것으로 판단된다.

0.1 kg · f/cm<sup>2</sup> 주입 압력으로 공기 유입량(500 mL/min, 1,000 mL/min, 1,500 mL/min, 2,000 mL/min)만 변화시켜 실험한 결과 1,500 mL/min의 경우가 가장 높은 포화대수층의 영향반경(ROI)이 측정되었는데 그 영향반경은 50 cm이었다. 500 mL/min와 2,000 mL/min의 경우 넓게 좌우로 DO농도 변화를 가져오기 못하고 직선방향으로만 DO농도 변화양상이 관찰되었다. 또한 1,000 mL/min의 경우에는 1,500 mL/min의 DO농도 변화양상이 비슷

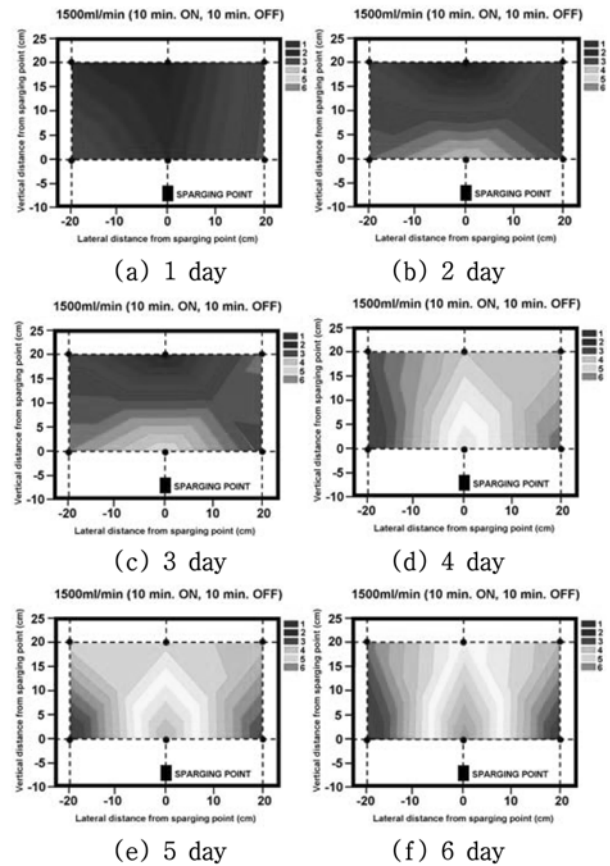


Fig. 4. DO concentration distribution during (a) 1 day and (f) 6 day of operation on the intermittent air injection mode on constant air input experiment (Q = 1,500 mL/min, 10 min. injection-10 min. idle).

했지만 영향반경에서 40 cm로 그 값이 작았으며, 전체적인 DO농도 증가를 가져오지 못했다. 이를 바탕으로 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup> 압력, 1,500 mL/min으로 공기를 유입시키고 유입되는 공기간격 시간(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. 4와 같이 측정되었다. Fig. 4는 가로 point:세로 point=-7 point 지점을 sparging point 기준점으로 표시하여 도식화 하여 DO농도 증가를 표시한 것으로 실험 시작 후 6일이 지난 후 전체 실험 반응조의 약 75% DO농도 증가를 가져왔으며 4일 이후부터 DO 농도의 시각적인 변화 차이를 보인다. 즉, CS10 port 보다는 CS30 port에서 공기 흐름 채널의 확장 형태를 잘 보여준다.

공기 확산기 부근에 위치한 CS10 port만의 1일 DO 농도는 1.0 ± 0.0 mg/L 측정되었으며, 실험 종료 시점인 6일후 CS10 port의 DO 농도는 4.6 ± 0.2 mg/L로 측정되어 약 78% 증가되었다. 그리고 Fig. 5와 같이 6일후

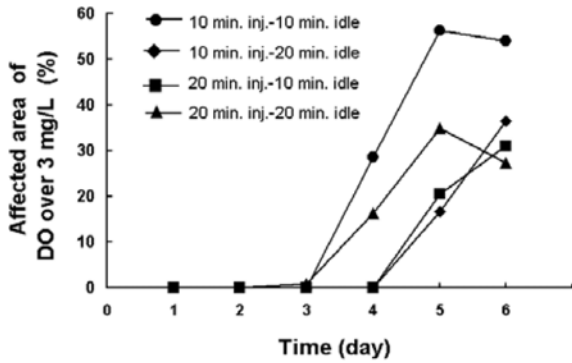


Fig. 5. Affected area graph of DO concentration over 3 mg/L in the among the saturated zone sampling port on the pulsed air injection mode for 6 days (area unit: %).

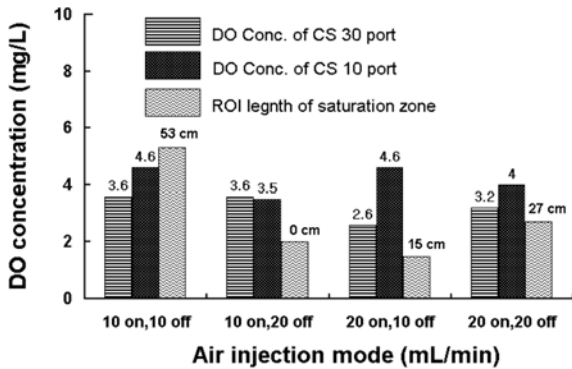


Fig. 6. DO concentration in the CS 10 and CS 30 port on the pulsed air injection mode after 6 day (DO unit: mg/L).

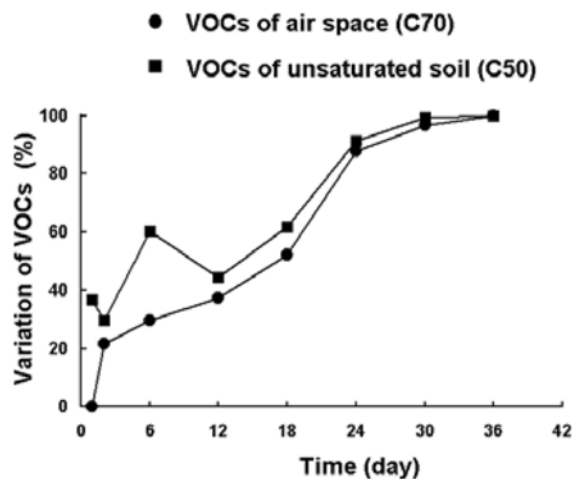
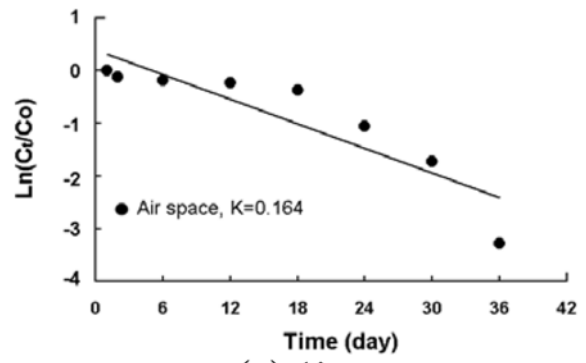
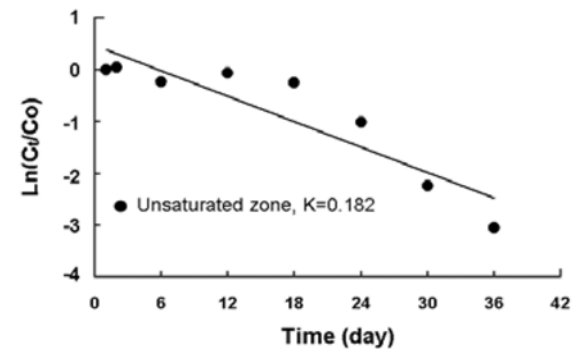


Fig. 7. Variation of VOCs at the air space (C70 port) and the unsaturated zone (C50 port) during 36 day of operation on the intermittent air injection mode on constant air input experiments (Q = 1500 mL/min, 10 min.injection-10 min.idle).

DO 농도 변화에 있어 유효영향반경인 3 ppm 이상 측정된 면적을 계산해보면 약 54.1%로 계산 되어 1,500 mL/



(a) Air space



(b) Unsaturated zone

Fig. 8. VOCs reaction kinetic parameters of disappearance at (a) the air space (C70 port) and (b) the unsaturated zone (C50 port).

min의 연속적 주입보다 간헐적인 공기주입방법이 오히려 7.5% 증가되었다. 또한 Fig. 6과 같이 CS30 port의 DO 농도는 초기 0.7 ppm에서 6일후 3.6 ppm으로 81% 큰 증가폭을 보였고 포화대수층영향반경 또한 53 cm로 1,500 mL/min의 연속적 주입보다 6 cm 더 길어 간헐적인 주입방식이 더 좋은 영향반경을 가져왔다.

이는 간헐적 실험시 휘발 및 생물학적 분해 두가지의 장점을 가져왔다고 생각된다. 첫 번째로 휘발의 측면에 있어서 Channel이 붕괴될 때 Channel의 영향이 덜 미치는 지역에서의 오염원과 지하수가 Channel로 이동하는 효과와 Channel을 통과하는 공기입자가 기·액 평형을 이루기에 충분한 체류시간으로 Channel내에 정체하여 산소전달효과로 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 두 번째로는 실험 종료일인 6 day(DO 농도: 5.3 mg/L)가 지난 후 포화대수층 영향반경(ROI)인 최대 48 cm가 측정되었다.

따라서 본 실험에서는 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup>압력, 1,500 mL/min 유량, 10 min. injection, 10min. idle의 방법인 간헐적인 공기 주입 방식을 선택하여 실험을 진행하였다.

### 3.2. 공기 주입에 따른 디젤 생분해 양상 본 실험

본 실험에서는 VOCs, CO<sub>2</sub> 생산량 및 TPH 제거량 양

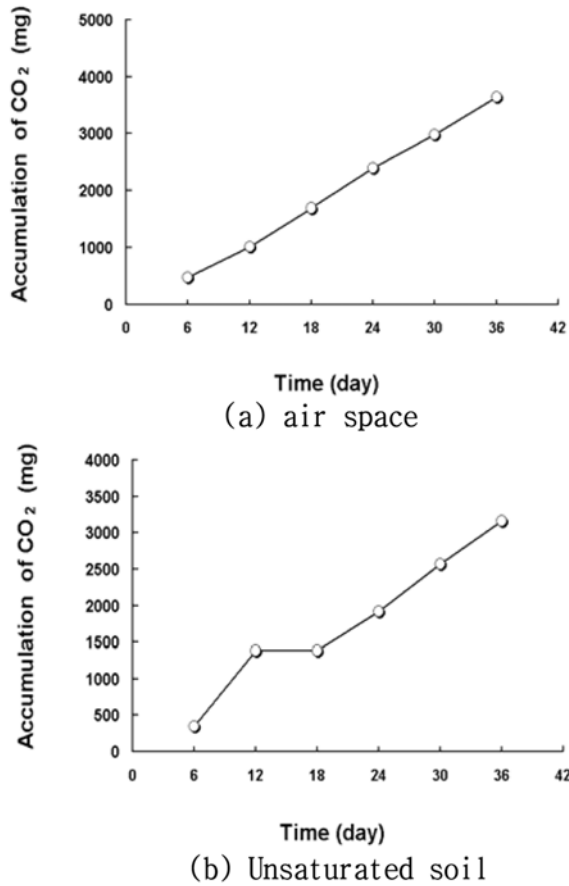


Fig. 9. Accumulation CO<sub>2</sub> mass at C50 (unsaturated soil) port during 36 day at (a) the air space (C70 port) and (b) the unsaturated zone (C50 port (Q=1,500 mL/min, 10 min. injection-10 min.idle)).

상을 관찰하기 위해 총 36일 실험동안 공기 주입되었으며, 반응조의 평균 온도는 24.9×1.5°C로 측정 되었다. Fig. 7와 같이 C70 Port(Air space) 및 C50 port(Unsaturated zone)에서 채취한 VOCs 샘플은 실험 시작 후 약 24일이 지난 후 거의 생산량이 없었다. VOCs 생성 1차 반응속도 Kinetic Model 값은 C70 port(Air space)인 곳에서 0.164/day(R<sup>2</sup>=0.81), C50 port(Unsaturated zone)에서 0.182/day(R<sup>2</sup>=0.80)이었다. 이는 C50 port의 Unsaturated zone의 VOCs가 더 빨리 생산되었음을 의미한다(Fig. 7, Fig. 8). 이는 diffuser로 주입된 공기에 의해 불포화층의 VOCs와 대기층의 VOCs의 생산량 비로 현장 복원시 air sparging과 soil vapor extraction(SVE)이 복합된 경우 복원 초기단계에서 VOCs가 대기층으로 방출되는 것보다 불포화 층에서 VOCs가 빨리 생성된다고 판단되며 이는 SVE 증기 추출 단계에서 강력한 VOCs 흡착 및 제거 장비가 필요할 것으로 판단된다.

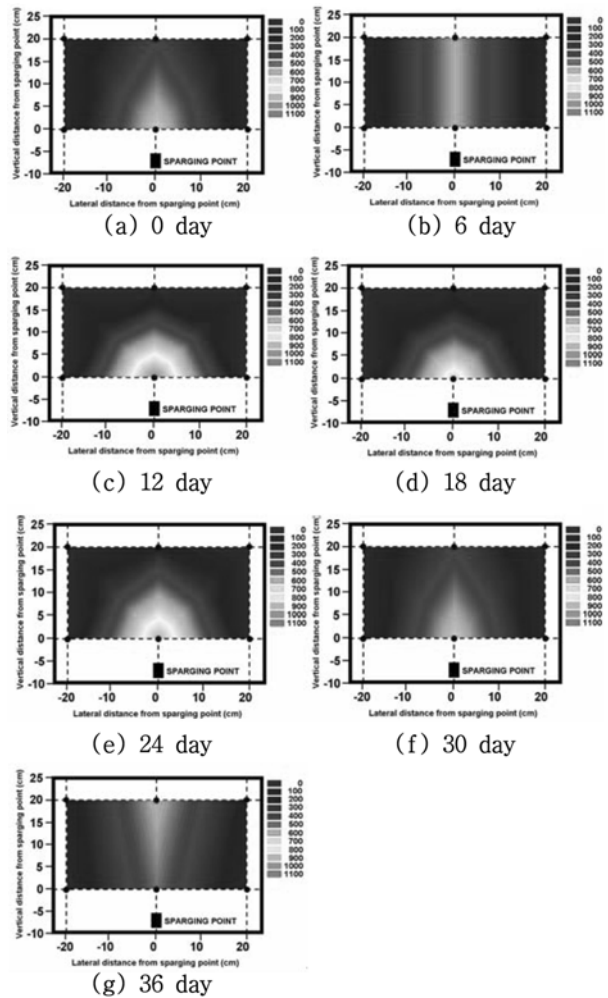


Fig. 10. TPH-water conc. distribution during 36 day operation (Q=1,500 mL/min, 10m in. injection-10 min. idle).

Fig. 9의 CO<sub>2</sub> 생산량 실험에서는 18일이 지난 후에도 C50 port(불포화층) 및 C70 port(공기층)의 CO<sub>2</sub> 발생 비율은 거의 비슷했으며, CO<sub>2</sub>의 총 발생량은 C70 port(공기층) 3,800 mg, C50 port(Unsaturated zone) 3,200 mg 이었다. 이는 불포화층과 대기층의 총 CO<sub>2</sub> 생산량은 큰 차이가 없었음을 의미한다. 그러나 낮은 온도 보다는 일정수치의 더 높은 온도에서 이산화탄소의 발생량이 더 증가하리라 판단되며, Frankenberger(1992)는 디젤 8,000 mg/kg으로 오염된 토양을 20°C로 조절 했을 때 이산화탄소의 발생량이 5, 10, 15°C보다 많았다고 보고한 바 있다.

포화대수층 물에 녹아있는 TPH-water 감소량 실험에서 Fig. 10처럼 실험 시작 후 36일이 지난 후에는 포화대수층에서 불포화층으로 이동 현상을 보였다. 즉, sparging point의 포화대수층 근처 C10 port에 있던 TPH-water (Fig. 10(a) 0 day, TPH-water 1,001 mg/L)가 36일 후



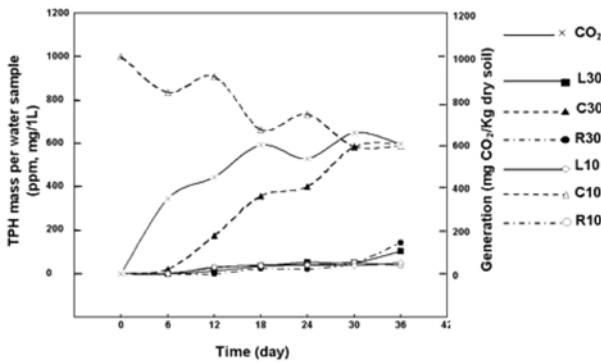


Fig. 11. TPH mass per water samples at L30, C30, R30, L10, C10, and R10 port and CO<sub>2</sub> concentration during 36day of operation on the constant air injection mode (Q = 1,500 mL/min, 10 min. injection-10 min. idle).

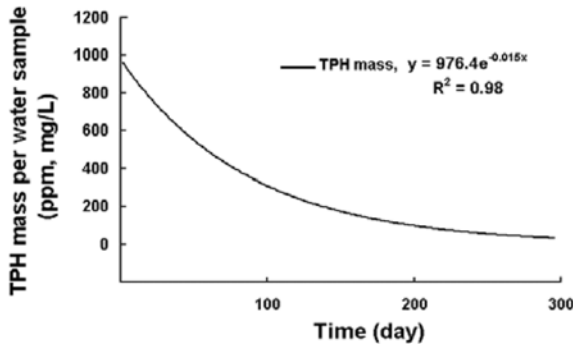


Fig. 12. Remove to 10 ppm of TPH mass per water sample require 300day operation (tail effect: 600day) in constant air (Q = 1,500 mL/min, 10 min. injection-10 min. idle).

에는 그림 Fig. 10(g)처럼 불포화층 근처로 이동 현상을 보였다. 36 day 후의 TPH-water의 포화대수층 전체 평균농도는 TPH-water 254 mg/L을 보여 74% 감소되었으며, Fig. 10(a)의 0 day 비교시 Fig. 9(g)의 디젤 농도는 퍼짐현상을 보였다. 이는 L-NAPLs인(Light Non-Aqueous Phase Liquids) 디젤이 주입된 공기에 의해 수층 위쪽인 불포화 층으로 이동현상을 보인 결과라고 판단되며, 대조군 실험의 결과 공기 주입 없이는 총 36일 동안 디젤의 이동현상이 거의 없었다.

Fig. 11처럼 포화대수층 TPH-water 농도와 이산화탄소의 배출량 관계 그래프에서 실험 초기 0 day의 C10 port에서 TPH-water 농도는 1,001 mg/L이었는데, 36 day 후 C10 port는 339 mg/L로 66% 감소되었다. 그러나 실험 초기 0 day의 R30 port에서는 TPH-water 농도가 0 mg/L이었는데, 36 day 후에는 601 mg/L로 매우 큰 폭의 증가를 보였다. 또한 이산화탄소의 농도 변화와 TPH-water 농도비교 시 실험 시작 36 day 후 C10 port

의 TPH-water 농도는 감소 양상을 보이고, C50 port의 TPH-water 농도는 증가 경향을 보이고 동시에 이산화탄소의 배출량도 증가하였다. 이는 포화대수층 디젤 (C10 port)은 주입된 공기에 의해 비교적 쉽게 윗부분에 위치한 불포화층(C50 port)으로 이동되는 반면에 원 토양 안에 있던 미생물의 호흡작용(Natural Attenuation)에 의해서 점차 CO<sub>2</sub>의 증가를 설명할 수 있다. 이와 관련하여 동일 같은 내용의 미생물 역할과 군집변화에 관한 실험 이준호 (2006)는 실험 후 82 bp *Pseudomonas*, 145 bp의 *Bacillus*, 149 bp *Thermoanaerobacter*, 159 bp의 *Rhodococcus*, 490 bp의 *Pseudoaltermonas* 등의 군주가 새롭게 관측되었다. 이런 사실을 통해 토양 생태계내에 존재하는 미생물의 군집은 공기 주입에 의해 미생물 군집이 변화할 가능성도 가지고 있다.

### 3.3. 오염 복원 완료 예상 시간 유추

공기분사공정은 비교적 산화력이 강한 화학약품을 투입하여 제거하는 화학적공법이기 보다는 대기중의 공기를 주입하여 오염물질을 제거하는 생분해 작용 및 휘발 측면이 강하다. 따라서 화학적공법보다 많은 시간소 소요되는 실제 현장에서 현장공기분사공정법 적용시 예상 시일 및 예측 저감 농도를 예측하는 것도 전체 공정 효율에 매우 중요하다. 본 실험 결과를 확장하여 유류로 오염된 실제 현장의 저감 목표수치를 10.0 ppm으로 가정하고 농도 저감예상 시간을 계산해 보았다.

Regression fitting 회계식 그래프(Fig. 12)는 다음과 같았다. 디젤로 오염된 포화대수층에 공기 주입 실험(주입 온도 24.9 ± 1.5°C) 결과 10.0 ppm으로 저감하는데 완료 예상 시간의 식은  $y = 976.4e^{-0.015 \cdot x}$ ,  $R^2 = 0.98$ (x; time (day), y; TPH mass per water sample(ppm, mg/L))으로 추론 가능하다. 이는 C10 port의 포화수층의 수용액상에 존재하는 TPH-water의 초기 1,001 ppm에서 약 300일 경과 후에는 10.0 ppm으로 감소가 가능하였다. 그러나 실제 현장에서의 복원은 여러 변수요인들로 인하여 발생하는 Tail effect 적용시 약 600일의 복원 시간이 필요한 것으로 사료된다(박민호 외, 2004). 실내 실험 데이터 값을 실제 현장오염지역에 그대로 적용 및 평가 할 수 없겠지만, pilot-scale 전에 복원방법에 따른 농도 저감비를 판단 가능하리라 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 유류로 오염된 지하수의 현장공기분사공

정(In situ Air Sparging : IAS)정화 기술의 적용가능성을 평가하였다. 토양 반응조 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공기 주입방식은 1,500 mL/min, 10 min.injection-10 min.idle의 간헐식 공기 주입방식, Temp. 24.9 ± 1.5°C, 공기 주입압력; 0.1 kg · f/cm<sup>2</sup>인 경우가 ROI 영향 반경 길이가 48 cm로 가장 길고 DO 농도 증가도 75%로 가장 효율적 이었다.

2) VOCs 발생 kinetic은 C70 port(Air space) 0.164/day(R<sup>2</sup>= 0.81), C50 port(Unsaturated zone)에서 0.182/day(R<sup>2</sup>= 0.80)이었다.

3) CO<sub>2</sub>의 생산량은 C70 port(Air space)에서 3,800 mg, C50 port(Unsaturated zone)에서 3,200 mg이었다.

4) CO<sub>2</sub>의 농도 변화와 TPH-water 농도비교시 실험 시작 36 day 후 C10 port의 TPH-water 농도는 감소한 반면 C50 port의 TPH-water 농도와 이산화탄소의 배출량은 증가 하였다.

5) 오염 복원 예상식은  $y = 976.4 \cdot e^{-0.015 \cdot x}$ , R<sup>2</sup>= 0.98로 분석되었다. 공기주입한 결과 TPH-water 농도는 300 일 경과 후 1,001 ppm에서 10.0 ppm으로 감소가 가능하였다. 그러나 Tail effect 적용시 약 600일의 복원 시간이 필요한 것으로 계산되었다.

## 사 사

본 연구는 2006년도 한국외국어대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

공성호, 이승희, 조옥상, 광무영, 1998, 고속도로 주변과 주유소의 토양오염에 관한 연구, 한양대 학교 에너지/환경 기술연구소, 98-120.

김재덕, 김영래, 황경엽, 이성철, 2000, 토양증기추출법에 의한 휘발유 오염토양의 현장 복원 연구, 한국토양환경학회지, 5, 13-23.

김훈미, 이강근, 2003, Numerical Simulation and Laboratory Test Analysis of Air Sparging for TCE Remediation, 한국지하수 토양환경 학회 총회 및 춘계학술발표회, 348-351.

남궁환, 임재량, 박준석, 황의영, 김정대, 인병훈, 2002, 파일롯트 규모의 디젤오염토양 콤포스팅 처리시 첨가물질 및 미생물 집종의 영향, 한국 폐기물학회지, 19, 561-569.

박민호, 박기호, 홍승모, 고석오, 204, 디젤오염토양복원을 위한

고온공기 주입/추출 공정의 토양 파일 공법에의 적용 연구, 한국 지하수토양환경 학회 총회 및 춘계학술발표회, 63-67.

박준석, 남궁환, 황의영, 2000, 공기공급이 토양내 폐놀화합물 제거에 미치는 영향, 한국토양환경 학회지, 5(2), 3-12.

오인석, 장순용, 이시진, 2002, BTEX 오염토양 및 지하수 자연정화기술, 산업기술종합연구소 논문집, 24, 135-154.

이준호, 이상훈, 조재창, 박갑성, 2006, 유류오염대수층 공기분사 공정상의 미생물 제한효소다형법 적용 평가, 한국물환경학회, 22(4), 590-598.

Carter, M.R., 1993, Soil Sampling and Methods of Analysis, Lewis Publishers, p. 101-130.

David, L.W. and F.M. jr. John., 1995, Biodegradation of No.2 Diesel Fuel in the Vadose Zone a Soil Column Study, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 1813-1822.

Frankenberger, W.T., 1992, The Need for a Laboratory feasibility Study in bioremediation of petroleum hydrocarbon, Hydrocarbons Contaminated Soil and groundwater Vol. 2 edited by Calabres E. T, kostecki P. P., Lewis Publishers, p. 237-293.

Johnston, C.D., Rayner, J.L., and Briegel, D., 2002, Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth, Western Australia, *J. Contam. Hydrol.*, 59, 87-111.

Lundegard, P.D. and LaBrecque, D.J., 1995, Air spaging in a sandy aquifer (Florence, Oregon, U.S.A.) : Actual and apparent radius of influence, *J. Contam. Hydrol.*, 19, 1-27.

Margesin, R. and F. Schinner., 1997, Efficiency of Indigenous and Inoculated Cold-Adapted Soil Microorganisms for Biodegradation of Diesel Oil in Alpine soils, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63, 2660-2664.

Peterson, J.W., DeBoer, M.J., and Lake, K.L., 2000, A laboratory simulation of toluene cleanup by air sparging of water-saturated sands, *J. Hazard. Mater.*, 72, 167-178.

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

Reddy, K.R. and J. A. Adams., 1996, In Situ Air Sparging: A New Approach for Groundwater Remediation, *Geotechnical News*, 14, 27-32.

US EPA, 1996, Assessing UST Corrective Action Technologies : Diagnostic Evaluation of In Situ SVE-Based System Performance, **EPA/600/R-96/041**, 250-251.

US EPA, 1992, A Technology Assessment of Soil Vapor Extraction and Air Sparging, **EPA/600/R-92/173**, 214-215.