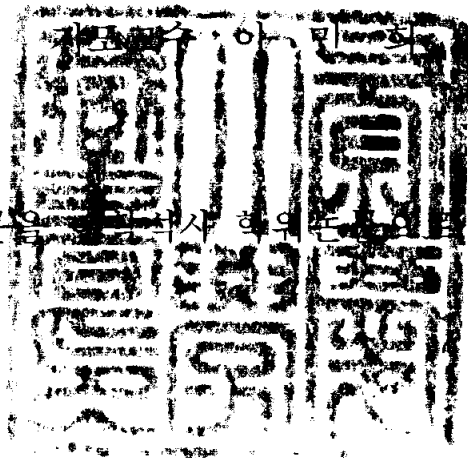


이학석사 학위논문

토양증기추출법(Soil Vapor Extraction)을
이용한 오염토양 내 VOCs(volatile organic
compounds) 제거효율에 관한 연구

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함



2004년 2월

부경대학교 대학원

응용지질학과

강현민

강현민의 이학석사 학위논문을 인준함

2003년 12월 일

주 심 이학박사 정 상 용



위 원 이학박사 박 맹 언



위 원 이학박사 이 민 희



목 차

List of figures.....	iii
List of tables	vii
Abstract	viii
1. 서론	1
2. 토양증기추출법의 정화 원리	3
3. 실험 방법	5
3.1. 실험 물질	5
3.2. 칼럼 실험	9
3.3. 박스 실험	13
3.4. SVE 배출 가스의 VOCs 제거 후처리 공정 실험	16
3.4.1. 입상활성탄 흡착탑을 이용한 흡착 제거 공정	17
3.4.2. 바이오 필터를 이용한 SVE 배출가스 후처리 제거 공정	19
3.5. 유출가스 농도분석 QA/QC	21
4. 실험 결과 및 고찰	26
4.1. 칼럼 실험 결과	26
4.1.1. 매질 입도 변화 실험	27
4.1.2. 함수율 변화 실험	29
4.1.3. 오염물의 매질 내 머무름 시간 변화에 따른 실험	31
4.1.4. toluene SVE 칼럼 실험	33
4.2. 박스 실험 결과	35
4.3. VOCs 제거 후처리 공정 실험 결과	36

4.3.1. 과립상 활성탄 흡착탑을 이용한 흡착 제거 공정 결과	36
4.3.2. 바이오 필터를 이용한 제거 공정 결과	43
5. 결론	49
참고문헌	50
요 약	55
첨 부	57

List of figures

Fig. 1. General process of In-situ soil vapor extraction (EPA, 1995).	
.....	4
Fig. 2. Grain size distribution curves of real soils.	
.....	8
Fig. 3. Photograph of TCE contaminated column for SVE column experiment.	
.....	11
Fig. 4. Photograph of column experiment system.	
.....	12
Fig. 5. Sampling to take an un-disturbed soil section for box experiment.	
.....	14
Fig. 6. Photograph of un-disturbed soil box.	
.....	15
Fig. 7. Photograph of SVE box experiment system with an active carbon sorption tower.	
.....	18
Fig. 8. Photograph of box experiment system with an biofilter.	
.....	20
Fig. 9. Gas Chromatography with the purge and trap for VOCs concentration analysis.	
.....	22

Fig. 10. TCE chromatogram on GC (capillary VOC-column, length : 30m, diameter : 530 μ m, film thickness : 3 μ m).	23
Fig. 11. Toluene chromatogram on GC (capillary VOC-column, length : 30m, diameter : 530 μ m, film thickness : 3 μ m).	23
Fig. 12. Gasoline chromatogram on GC (capillary VOC-column, length : 30m, diameter : 530 μ m, film thickness : 3 μ m).	24
Fig. 13. Calibration curve for TCE on GC analysis.	24
Fig. 14. Calibration curve for toluene on GC analysis.	25
Fig. 15. Calibration curve for gasoline on GC analysis.	25
Fig. 16. Result of Ottawa sand column experiments contaminated with TCE.	28
Fig. 17. Result of TCE column experiments with real soils.	28
Fig. 18. Results of different water contents column experiments.	30

Fig. 19. Results of column experiments with different existing time of TCE.	
.....	32
Fig. 20. Results of column experiments with toluene.	
.....	34
Fig. 21. Results of box experiment with real soils.	
.....	35
Fig. 22. Result of SVE box test with an active carbon sorption tower.	
.....	38
Fig. 23. Distribution of gasoline remained after box experiment.	
.....	39
Fig. 24. Removal efficiency of gasoline under inlet concentration in active carbon sorption tower.	
.....	42
Fig. 25. Removal efficiency of gasoline under inlet loading in active carbon sorption tower.	
.....	42
Fig. 26. Photograph of gasoline removal using SVE	
.....	45
Fig. 27. Result of box test with a biofilter.	
.....	46

Fig. 28. Removal efficiency of gasoline under inlet concentration in biofilter.

.....48

Fig. 29. Removal capacity of gasoline under inlet loading in biofilter.

.....48

List of table

Table 1. Properties of TCE and toluene (Montgomery and Welkom, 1990)	
.....	6
Table 2. Composition of Soil A and Soil B from XRF analysis	
.....	7
Table 3. Physical characteristics of activated carbon for packing material	
.....	8
Table 4. Summary of column experiment results	
.....	26
Table 5. Removal efficiency of active carbon sorption tower	
.....	40
Table 6. Removal efficiency of biofilter	
.....	47

The removal Efficiency of SVE(Soil Vapor Extraction)
for VOCs(Volatile Organic Compounds) in contaminated soils

HyunMin Kang

Department of Applied Geology, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

Column and box tests were performed to evaluate the removal efficiency of soil vapor extraction (SVE) for TCE (tetrachloroethylene), toluene and gasoline in soil. Remediation experiments using an active carbon sorption tower and a biofilter were also performed to treat VOCs(volatile organic compounds) from extraction well. Homogeneous Ottawa sands and real soils collected from contaminated area were used to investigate the effect of soil properties and SVE operation conditions on the removal efficiency. In column tests with two different sizes of Ottawa sand, the maximum effluent TCE concentration in a coarse sand column was 442 mg/L and 337 mg/L in a fine sand column. However, after 20 liter of gas flushing, the effluent concentrations similarly decreased and more than 90 % of initial TCE mass were removed from the column. For two real contaminated soil columns, the maximum effluent concentration decreased half, compared with that in the homogeneous Ottawa sand column. However, 99% of initial TCE mass were extracted from the column within

40 liter air flushing. To investigate the effect of contaminant existing time on the removal efficiency, an Ottawa sand column was left stable for one week after TCE was injected and the gas extraction was applied into the column. Its effluent concentration trend was very similar to those for other Ottawa sand columns except that the residual TCE after the air flushing showed relatively high. Column tests with different water contents were performed and results showed high removal efficiency even in a high water content sand column. Toluene as one of BTEX compounds was used in an Ottawa sand column and a real soil column. Removal trends were similar to those in TCE contaminated columns and more than 98% of initial toluene mass were removed with SVE in both column.

Box experiment with un disturbed soils was performed for SVE removal efficiency. Ninety five percents of initial gasoline mass were extracted from the box within 100 liter air flushing, suggesting that SVE is very available to remove volatile NAPLs in the contaminated soil.

To treat VOCs from extraction wells for SVE, an active carbon sorption tower and a biofilter were attached to SVE process and their removal efficiencies were measured. Active carbon sorption tower and biofilter systems lowered gasoline concentrations to below 10 ppm within 10 days. The average remediation efficiency was 98% of gasoline for an active carbon sorption tower and 84.1% for a biofilter. The maximum removal capacity of a biofilter was 10.7 g/L/hr, which was ten times higher than general biofilter removal capacity.

Results suggest that the active carbon sorption tower and the biofilter would be available for the post-treatment process to remove VOCs generated from SVE process.

Key words: SVE, NAPL, VOCs, Active carbon sorption tower, Biofilter
Soil remediation

1. 서론

유류나 염화용제들에 의한 토양/지하수 오염은 산업화의 지속적인 발전과 함께 심각한 환경문제들을 일으켜왔다. 우리나라는 꾸준한 유류의 소비증가로 석유소비량이 1990년대 중반 이미 세계 6위 수준에 이르렀으며, 1996년 기준으로 국내에는 약 8000여개의 주유소가 산재하고 있으며, 총 지하 유류 저장 탱크 중 누유가 예상되는 탱크 수는 약 5000여개로 추정하고 있다 (한국도로공사, 1998). 주유소를 포함한 UST (underground storage tank) 주변의 VOCs 누출에 의한 토양오염정화에 널리 이용되고 있는 토양증기추출법 (SVE: Soil Vapor Extraction)은 토양 내 공기흐름을 유도하여, 토양으로부터 휘발성 유기 오염 물질 (VOCs: volatile organic compounds)을 가스 상으로 추출하는 방법으로, 불포화대에서 VOCs를 제거하는데 적합한 방법으로 사용되고 있다 (EPA, 1991; EPA, 1995; EPA, 1999). 다른 정화 방법에 비해 소요 비용이 저렴하고, 설치가 용이하며, 토양 특성 상 발생하는 제한 요인들이 적기 때문에 유류나 염화용제들로 오염된 국내 토양오염 정화 방법의 하나로 고려되고 있다 (Johnson, et. al., 1990; Frank and Barkley, 1995; Poppendieck, et al., 1999; Kirtland and Aelion, 2000). 국외에서는 90년대에 이미 SVE의 현장 적용성 시험을 끝내고 이들 자료를 근거로 하여 실제 오염지역에서 이용되고 있으나, 국내에서는 아직 이러한 적용성 실험에 관한 학문적인 연구가 부족한 실정이다 (환경부, 1995). 특정 오염지역에서 SVE 정화 효율을 최대한 높이기 위해서는 토양 내에서 오염물질을 포함하는 기체의 거동에 영향을 주는 토양의 특성들과 이들이 SVE 정화 효율에 미치는 영향에 대한 정량적인 연구가 필요하며 (Wilkins, 1995; Kaleris and Croise, 1997; Fischer, et al., 1998; Sawyer and Kamakoti, 1998; Yoon, et al., 2002), 본 연구에서는 여러 가지 토양 특성에 따른 SVE의 정화 효율 변화를 규명하기 위한 실험을 실시하였다. 토양의 입도 변화, 함수율 변화, 오염물의 배질 내 머무름 시간 변화에 따

른 SVE의 정화 효율을 비교하였으며, SVE 공정에 의해 배출되는 배출가스 내 VOCs를 과립상 활성탄을 이용한 흡착탑과 생물반응기를 이용하여 제거함으로써 불포화대 토양 내 존재하는 VOCs를 제거하는 SVE 공정을 설계하는데 학문적, 기술적 정보를 제공하고자 하였다.

2. 토양증기추출법의 정화 원리

"Soil venting", "vacuum extraction" 등의 명칭으로 불려지는 SVE는 불포화대에서 토양을 진공상태로 만들어 증으로써 토양으로부터 휘발성 오염물질을 분리하여 제거하는 현장정화기술이다(EPA, 1995).

US EPA(1999a)는 SVE 공법을 VOCs 표준 제거로 분류하였으며, 오염지역에 추출정을 설치하고 진공으로 오염지역의 공기를 빨아올려 처리하는 방법을 주공정으로 하여, 청정공기를 오염된 지하에 주입하고 진공장치를 이용하여 복구 또는 추출정으로부터 증기가 가득찬 공기를 추출하는 일련의 과정을 포함한다(Fig. 1). 불포화 및 대수층의 토양 공극은 평형상태를 이룬 액체와 증기로 구성되는데, 증기압이 높은 오염물질은 증기추출시스템으로 공극 내에 진공을 가하는 경우 증기상태로 분리되어 추출되며, 공극 내에 존재하는 액체 증기상 사이의 평형상태를 유지하기 위하여 액상의 오염물질이 계속적으로 기상으로 전환되어 휘발되게 된다. 적용대상 오염원은 주로 가솔린, 디젤, BTEX 등의 휘발성 유류성분들과 TCE, PCE를 포함하는 염화 용제들로서 상온에서 증기압이 0.5mmHg 이상인 오염물질이며, 적용 가능한 부지는 주유소 부지, 산업기지, 공항, 군사시설 등이며 건축물로 인하여 토양굴착이 불가능한 곳이나 생물학적 처리속도를 빠르게 할 필요성이 있는 곳 등에서 적용 가능하다. 이 공법의 특징은 오염지역에 추가적으로 투입되는 시약이 없으며, 토양의 특성상 발생하는 제한요인이 다른 정화 기술에 비해 적은 편이며, 소요비용이 적렴하고, 설치가 비교적 간단하여 광범위하게 오염된 토양의 복원에 적합하다. 그러나 투수성이 높고 균질한 지하 구조에만 효과적이라는 단점이 있으며, 추출정으로부터 배출되는 오염된 공기를 재처리 해야 된다는 번거러움을 가지고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 활성탄을 이용한 흡착 공정과 바이오필터를 이용한 제거 공정을 토양증기추출법에 추가시켜, 배출되는 VOCs의 후처리 공정을 포함한 SVE 정화 공정의 VOCs 정화 효율을 규명하였다.

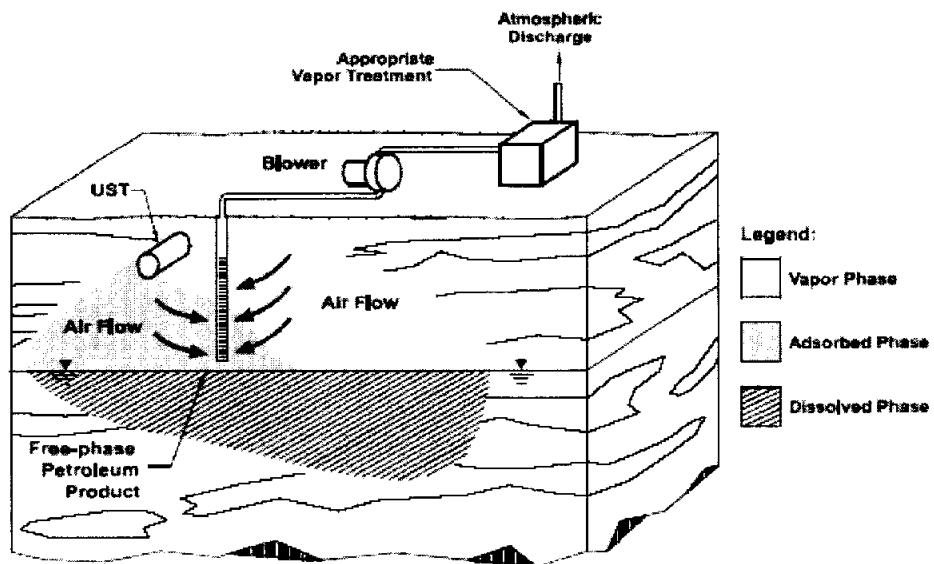


Fig. 1. General process of In situ soil vapor extraction (EPA, 1995).

3. 실험 방법

3.1. 실험 물질

SVE 정화 실험을 위하여, 오염 토양에서 발견되는 대표적인 VOCs 오염물질들로 헨리 상수가 $0.0001 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 보다 훨씬 높은 초순도의 TCE (Trichloroethylene: Sigma Adrich Company 제품)와 toluene (Sigma-Adrich Company 제품)과 국내에서 유통되는 가솔린(SK 회사 제품)을 오염물질로 이용하였다 (Montgomery and Welkom, 1990). Table 1은 오염물질로 사용된 TCE와 toluene의 물리/화학적 특징들을 나타내고 있다.

실험에 사용된 배질은 Ottawa sand와 실제 오염지역 토양, 국내 표준사와 조립질 모래 등이다. Ottawa sand 는 US Silica Company 제품으로써 F-35는 평균입경이 0.5mm의 coarse sand 이며, F 110 은 평균입경이 0.1mm의 fine sand 이다. F 35 Ottawa sand 는 체가름을 하여 입자의 직경이 0.85 미만 0.425 이상인 조립질 모래만을 사용하였고, 실제 오염지역 토양은 주유소 및 군부대 오염지역의 오염토양(이하 “Soil A”와 “Soil B”로 명명)을 사용하였으며, 국내 표준사는 평균입경이 0.425미만 0.25 이상인 중립질 모래 (주주문진 규사 회사제품)로서 공극률은 39%였으며, 조립질 모래는 평균입경이 0.85미만 0.425 이상인 모래를 사용하였다.

Table 2는 실제 오염토양의 XRF 주 원소 분석결과이고, Fig. 2는 실제 오염지역 토양의 입도분석 결과이다. 배출된 공기의 후처리 공정으로 활성탄 흡착탑과 바이오 필터를 사용하였다. 흡착탑의 배질은 큰 비표면적과 낮은 밀도를 가지고 있어서 수처리 분야에서 널리 이용되고 있으며, 흡착에 의한 악취 제거 등에 많이 사용되고 있는 과립상 활성탄(Activated carbon)을 사용하였다. 활성탄은 먼저 체분리하여 직경이 5-7 mm인 것들만 선별한 후에 물로 수회 세척하여 미세입자들을 제거하였다. 흡착탑은 내경이 6cm이고 길이가 55cm

인 원형 아크릴 관을 사용하였으며, 흡착탑에 충전된 활성탄의 중량은 0.64 kg이었으며, 충전에 사용한 것과 동일한 활성탄 일부를 채취하여 밀도, 공극율, 함수율 등의 특성 분석 실험을 수행하여 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 또한 바이오필터 실험에서도 반응기에 충전한 담체로서 이 과립상 활성탄을 사용하였다. 바이오 필터에서 사용된 미생물의 균주는 *Bacillus* sp.로서, 사용하고 있는 하수처리장의 반송슬러지로부터 접종하였다. *Bacillus* sp.는 원핵생물 중에 비광합성 세균에 속하며, Gram (+) 세균으로서 독립적 또는 사슬형태로 존재하고 형태상으로 간균 또는 원형으로 $0.5 \times 1.2 \sim 2.5 \times 10 \mu\text{m}$ 크기에 속하며, 다른 분류상의 큰 특징은 불리한 환경이 되면 내생포자를 형성한다. 유기폐수 성분의 분해성 및 자화성이 있으며, 육편, 단백질을 분해하고 전분을 포도당으로 분해하며, 또한 지방과 취기성분을 분해하는 특성이 있으며, 유기폐수 중의 암모니아, 황화수소, 아민류를 직접 섭취 또는 분해·자화한다 (염해경, 2001). 반응기 내 접종은 영양물질 공급 펌프를 이용하여 반응기의 상부로 약 3일 동안 순환시킴으로써 접종하였다.

Table 1. Properties of TCE and toluene (Montgomery and Welkom, 1990)

	Molecular Formular	Molecular weight	Specific density	Aqueous solubility(mg/L)	Henry's constant (atm · m ³ /mol)
TCE	C ₂ HCl ₃	131.39	1.464	1100	0.0099
toluene	C ₇ H ₈	92.14	0.867	515	0.0067

Table 2. Composition of Soil A and Soil B from XRF analysis (weight %)

Material Name	Soil A-1 (1/3)	Soil A-2 (2/3)	Soil A-3 (3/3)	Soil A (average)	S.D.
SiO ₂	60.72	60.66	60.68	60.69	0.0346
Al ₂ O ₃	17.94	17.95	17.95	17.95	0.0038
TiO ₂	0.55	0.56	0.55	0.55	0.0015
Fe ₂ O ₃	5.43	5.43	5.43	5.43	0.0047
MnO	0.11	0.11	0.11	0.11	0.0003
MgO	0.86	0.85	0.85	0.85	0.0055
CaO	1.06	1.07	1.06	1.06	0.0043
Na ₂ O	1.68	1.69	1.67	1.68	0.0093
K ₂ O	2.82	2.82	2.82	2.82	0.0023
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.09	0.09	0.0003
LOI	7.12	7.12	7.12	7.12	
Total	98.39	98.34	98.33	98.35	

Material Name	Soil B-1 (1/3)	Soil B-1 (2/3)	Soil B-1 (3/3)	Soil B (average)	S.D.
SiO ₂	65.80	65.79	65.81	65.80	0.0115
Al ₂ O ₃	16.20	16.18	16.18	16.19	0.0096
TiO ₂	0.82	0.82	0.82	0.82	0.0022
Fe ₂ O ₃	4.40	4.41	4.41	4.41	0.0027
MnO	0.09	0.09	0.09	0.09	0.0004
MgO	0.99	1.00	1.00	1.00	0.0099
CaO	0.91	0.91	0.91	0.91	0.0022
Na ₂ O	1.18	1.17	1.18	1.18	0.0031
K ₂ O	2.89	2.89	2.89	2.89	0.0022
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0003
LOI	5.05	5.05	5.05	5.05	
Total	98.35	98.34	98.36	98.35	

* S.D. : standard deviation

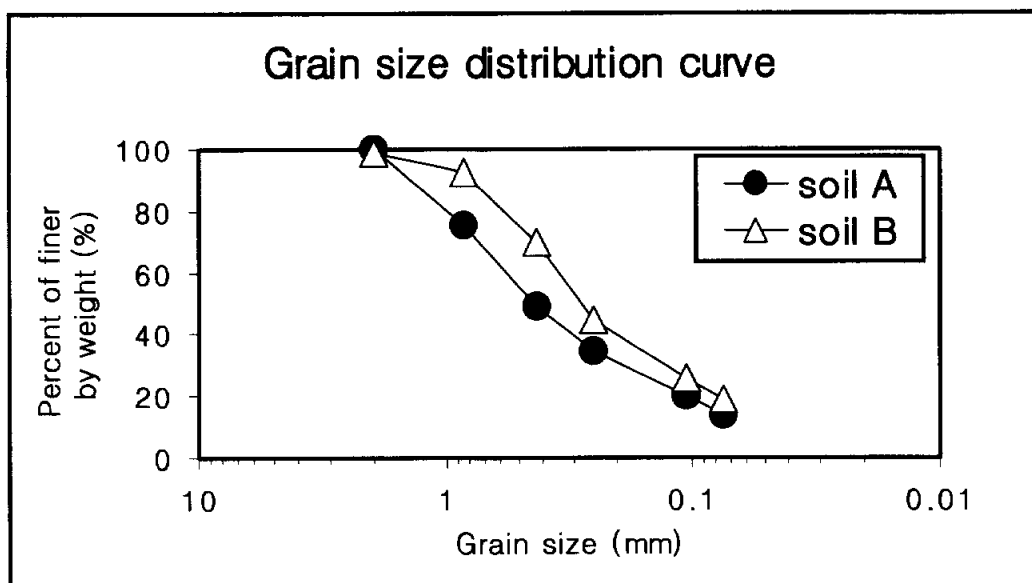


Fig. 2. Grain size distribution curves of real soils.

Table 3. Physical characteristics of activated carbon for packing material

Physical characteristic	Activated carbon
Apparent density	1.38 g/cm ³
Packing density	0.58 g/cm ³
Void volume ratio	0.42
Water holding capacity	46.30 %(w/w)
Mesh size	5 7 mm

3.2 칼럼실험

실험에 사용된 칼럼은 Kimble/Kontes 회사제품(모델명: Chromaflex column)의 유리칼럼으로써, 직경과 길이가 각각 5cm, 30cm이며, 칼럼의 상부와 하부는 Teflon 재질의 여과판과 연결호스가 스크류캡으로 고정되어 있다. 채 가름 후 오븐에서 건조시킨 Ottawa sand (US Silica Company 제품), 주유소와 군부대 실제 오염토양 등이 각각 칼럼에 충전되었다. Sudan IV로 붉게 염색된 TCE나 toluene이 진공주사기를 이용하여 칼럼 내에 4g씩 주입되었다(Fig. 3). 채로 에어(순도 99.9% 이상)가 일정한 속도로 칼럼 내에 주입될 수 있도록 공기 유량계(air flow meter : Cole Parmer Company 제품)를 설치하여 0.03L/min의 일정한 속도로 공기가 주입되도록 하고, 주입 공기의 습윤도(Humidity)를 99% 이상으로 유지하기 위하여 퍼지 장치를 설치하였다 (Fig. 4). 칼럼으로부터 유출되는 가스는 자동 가스시로 주입밸브장치를 이용하여 가스크로마토그래피 (GC : Agilent 6890 Plus with FID)의 칼럼 내로 주입하여 유출 가스 농도를 분석하였다. 각각의 칼럼 실험마다 주입 공기량에 따른 유출 가스 농도 변화를 도시하여 정화 효율을 측정하였다. 또한 SVE 실험 후 칼럼 내 매질을 메탄올로 세정(flushing)하여 GC로 분석함으로써 실험 후에 남아있는 오염물질의 양을 측정하였다.

매질의 입도가 정화 효율에 미치는 영향을 규명하기 위하여 조립질(Ottawa sand F 35)와 세립질(Ottawa sand F 110), 실제 오염토양으로 각각 충전하여 칼럼실험을 실시하였다. F 35 Ottawa sand 는 채가름을 하여 입자의 직경이 0.85 미만 0.425 이상인 조립질 모래만을 사용하였고, 오염토양들은 주유소 및 군부대 오염지역에서 상부 표층을 10~30cm 제거한 후 500ml 유리 용기(Teflon 마개)에 headspace가 없도록 채취한 후, 바로 4℃ 이하 냉장 보관하였으며, 칼럼 실험을 위해 70℃ 오븐에서 6시간 건조한 후 2mm 체로 걸러 사용하였다. 오염토양들은 실트질을 약 20%, 점토질을 약 10%, 유기물질을 5%정도 포함

하고 있는 사질토들이다. 토양 내 함수율이 정화 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 함수율이 각각 15%, 55%인 F-35 Ottawa sand로 충전된 칼럼 실험을 반복 실시하여, 건조한 F-35 sand 칼럼 실험과 정화효율을 비교하였다. 또한 오염물의 매질 내 머무름 시간 변화에 따른 변화 양상을 보기 위하여 실제 오염 토양 칼럼에 TCE를 오염시킨 후, 칼럼 양쪽을 밀봉하여 일주일 경과시킨 다음, 공기 추출을 실시하였다. 그리고 마지막으로 가솔린의 성분인 toluene을 오염물질로 하여 SVE의 정화효율을 실험하였다.



Fig. 3. Photograph of TCE contaminated column for SVE column experiment.

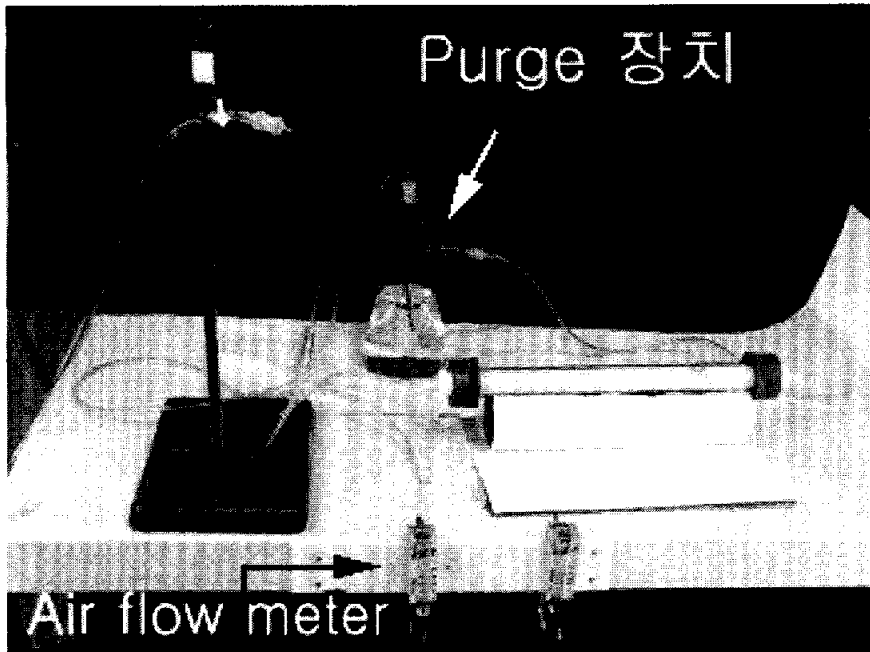


Fig. 4. Photograph of column experiment system.

3.3 박스 실험

대부분의 실내실험은 모사토양이나 오염지역에서 채굴 후 건조된 토양을 재충전시켜 사용하므로, 실내실험 결과와 실제 오염지역 토양의 실험 결과는 많은 차이를 보일 수 있다. 따라서 본 박스실험에서는 오염지역으로부터 토양을 훼손되지 않은 상태로 수거하여 SVE 정화 실험을 실시함으로써, 실제 오염토양의 SVE 효율을 측정하고자 하였다. 실제 유류 오염지역인 부산지역 군부대 토양에 대하여 약 4m 깊이의 수직 트렌치 단면을 만들어, 강철 스테인레스로 만들어진 ‘ㄷ’ 모양의 박스 (30cm × 30cm × 15cm)를 트렌치 단면에 삽입한 후, 토양 부분을 그대로 분리하여 개방면을 유리판으로 접합한 후 0.5cm 간격으로 스크린 된 스테인레스 재질의 주입정과 추출정 (1cm 직경)을 박스 내 설치하였다. 오염물로서 가솔린 30g을 진공 주사기를 이용하여 깊이 15cm 되는 중앙 두 지점에 주입하였으며, 박스 상부는 Teflon lab 으로 덮어 외부로의 휘발을 차단하였다. 오염물 주입 후 3일 동안 안정된 상태로 상온에서 방치하였으며, 그 이후 왼쪽 주입정으로부터 순수 에어(99.99%)를 0.03 L/min 으로 연속 주입하였으며, 추출정으로부터 같은 속도로 진공 펌프를 이용하여 배출하였다. 약 2시간 간격으로 추출정으로부터 공기 시료 5mℓ를 채취하여 GC로 분석하였다. Fig. 5는 오염 현장에서 훼손되지 않은 박스를 채취하는 모습이다. Fig. 6은 훼손되지 않은 오염토양 박스의 단면사진으로 상부는 주로 실트질의 토양이 존재하며, 하부는 사질토양이 존재하는 불균질한 토양 매질을 나타내고 있다(파란 선은 입자 분포의 주 경계부).

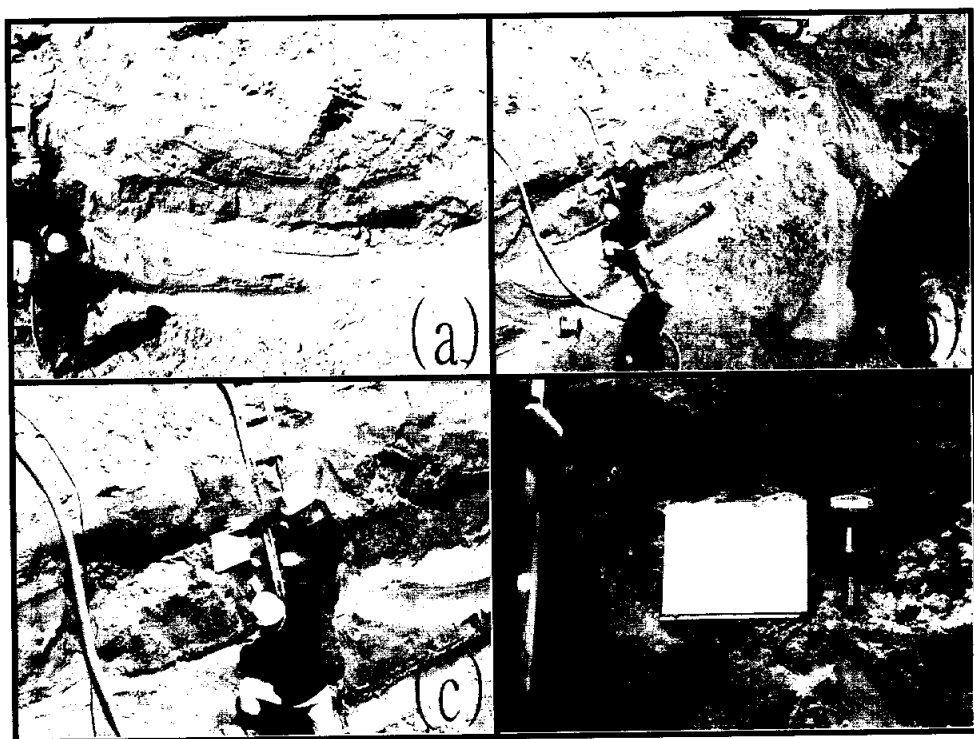


Fig. 5. Sampling to take an un-disturbed soil section for box experiment.

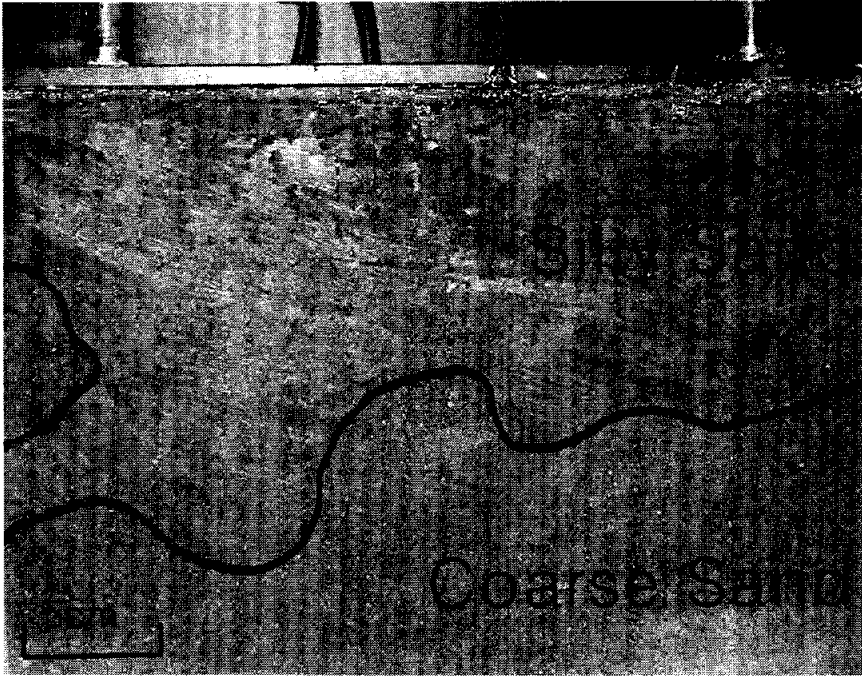


Fig. 6. Photograph of un-disturbed soil box.

3.4 SVE 배출 가스의 VOCs 제거 후처리 공정 실험

SVE는 휘발성 오염물질을 토양으로부터 제거하는데 효율적인 방법으로 제시되고 있지만, 추출된 배출 가스 내 존재하는 VOCs 물질을 그대로 대기중에 방출하는 경우, 대기 오염을 유발하게 된다. 환경오염이 심각해짐에 따라, 대기로 방출되는 VOCs 물질의 규제는 점점 심각해지고 있으므로, 기존에 가능하였던 SVE 공정 후 배출가스의 대기로의 무단 방출은 더 이상 허용되지 않으며, 반드시 배출 규제 농도이하로 낮춘 후 대기로 방출하는 것이 의무화 되었다(환경부, 2002). 따라서 토양으로부터 VOCs 물질의 분리뿐만 아니라 대기로 방출되기 전 배출가스의 VOCs를 처리해야 하는 후처리 공정이 SVE 정화 공정의 중요한 부분으로 포함되어야 한다. 본 실험에서는 토양증기추출법에서 배출되는 VOCs를 효과적으로 제거하기 위하여 과립상 활성탄 흡착탑을 이용한 흡착 제거 공정과 바이오필터를 이용한 제거 공정을 설계하고, 그 정화 효율을 측정하였다. SVE 제거 공정 실험은 가로, 세로, 높이가 각각 65, 20, 30 cm인 아크릴 박스를 제작하여, 직경 1cm 인 스테인레스 재질의 관에 0.2cm 간격으로 하부에서 15cm까지 스크린 된 스테인레스 재질의 주입정(2개)과 추출정(1개)을 설치하여 토양증기추출법을 실시하였으며, 추출정으로부터 배출되는 가스를 제거하는 후처리 공정을 연결하여 SVE로부터 배출되는 가스의 농도와 후처리 공정 후 배출되는 가스의 VOCs 농도를 비교 분석하였다.

3.4.1 입상활성탄 흡착탑을 이용한 흡착제거 공정

SVE 박스 실험을 위하여, 국내에서 구입한 표준사를 건조하여, 미사질토층 (2 cm 두께), 조립질사질토층 (1.5 cm 두께), 세립질 사질토층 (1.5 cm 두께), 중립질의 표준사질토층 (20 cm 두께), 점토층 (2cm 두께) 순으로 다짐과 함께 충전하여, 박스 내 총 토양 두께는 27cm가 되게 하였다.

순도 99.99% 공기탱크로부터 가스유량계를 부착하여 주입정에 공기를 주입하였으며, 블로우어와 가스유량계를 추출정에 연결하여 오염된 가스가 활성탄 흡착탑을 통과하게 하여 오염된 공기의 후처리 공정 실험을 하였다. 활성탄은 직경이 6cm이고 길이가 55cm인 원형 아크릴관에 충전되었으며, 충전 부피는 1.1 L 였다. 박스내 채수정으로부터 유입된 가스는 칼럼 하부로 유입되어 상부로 유출되는 상향식을 채택하였다. 먼저 박스 상부로부터 소형 튜브 3개를 이용하여 증류수를 주입하여, 토양을 상부로부터 포화시켰으며, 증류수 주입을 정지한 후, 박스 하부 양쪽 벽면에 설치된 배출구에 의하여 중력에 의해 증류수를 배출하여, 매질인 표준사질토양의 포화도는 15.35%를 유지하였다. 염색된 가솔린 100g을 박스 내 불포화대인 표준사질토양 상부에 강철바늘이 부착된 진공 유리주사기를 이용하여, 박스 중심으로부터 약 10cm 떨어진 4개 지점에서 균등하게 주입하였다. 가솔린 주입 후 약 24시간이 지난 다음, 공기 탱크로부터 가스유량계를 이용하여 0.03 L/min. 의 속도로 두 개의 주입정에 공기를 주입하였다 (각각 0.015 L/min. 주입). 추출정과 흡착탑 사이에 실리콘 튜브와 시료 채취용 밸브를 설치하였으며, 흡착탑과 블로우어 사이에 시료 채취가 가능한 T형 밸브를 설치하였다. 블로우어는 유량계를 부착하여 추출정으로부터 추출되는 가스의 양을 0.03 L/min.으로 유지하였다. Fig. 7은 과립상 활성탄 흡착탑을 이용한 VOCs 제거 후처리공정이 포함된 SVE 박스 실험을 보여주는 사진이다. SVE 실험 후 박스 내 매질을 메탄올로 세정하여 잔존하는 가솔린의 양을 측정하였으며, 주입정과 추출정 사이의 매질을 5cm 간격의

깊이로 시료를 채취하여 잔존하는 오염물의 분포양상을 확인하였다.

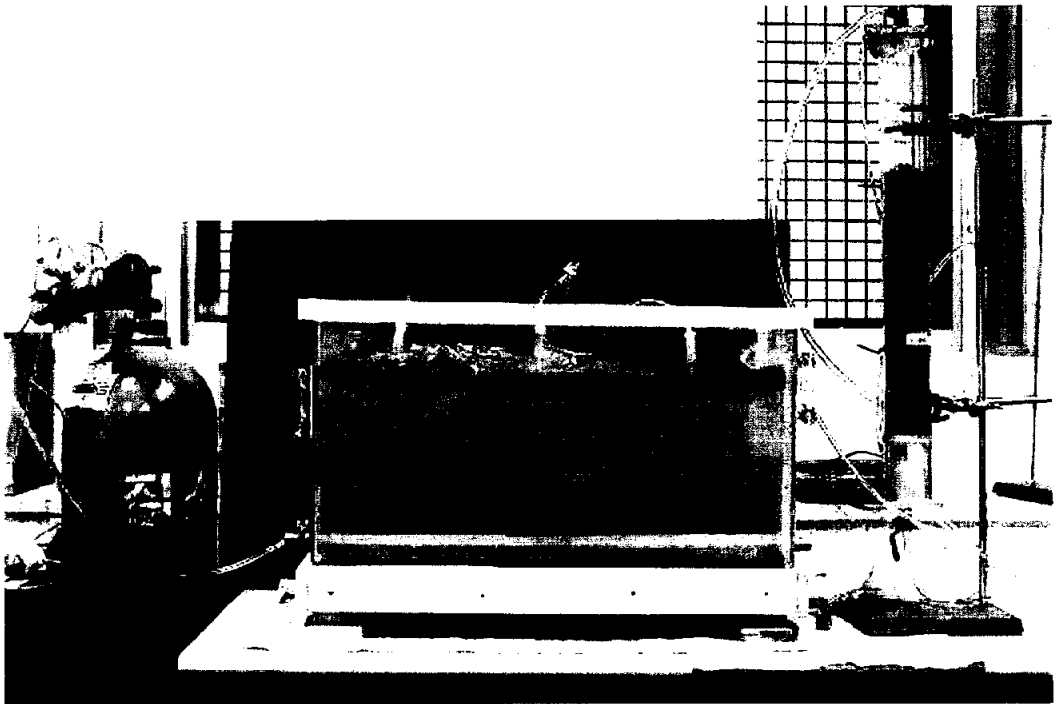


Fig. 7. Photograph of SVE box experiment system with an active carbon sorption tower.

3.4.2 바이오 필터를 이용한 SVE 배출가스 후처리 제거 공정

SVE 실험을 위한 박스는 국내 조립질 모래를 이용하여, 점토층 (1.5cm 두께), 세립질사질토층 (8.5 cm 두께), 조립질사질토층 (11cm 두께), 미사질토층 (4cm 두께), 세립질사질토층 (2cm 두께) 순으로 다짐과 함께 충전하였으며, 박스 내 총 토양 두께는 27cm 였다. 순도 99.99% 공기탱크로부터 가스유량계를 부착하여 주입정에 공기를 주입하였으며, 블로우어와 가스유량계를 추출정에 연결하여 오염된 가스를 바이오필터를 통과하게 하여 오염된 공기의 후처리 공정에 바이오 필터를 이용한 실험을 하였다. 바이오필터는 원형 아크릴관으로 구성되어있으며, 담체로 사용된 입상 활성탄의 충전 부피는 1.1 L 이고, 분해 균주인 *Bacillus* sp.를 영양물질 공급과 함께 반응기의 상부로부터 3일 동안 순환 시킴으로서 담체 표면에 접종하였다. 박스 내 설치된 SVE 채수정으로부터 배출 된 가스는 바이오필터 상부로 유입되어 하부로 유출되는 하향식을 채택하였으며, 상부 유입부에는 영양물질과 세척수 공급을 위한 분무기가 설치되어 있으며, 하부에는 드레인수의 저장 및 배출이 가능한 구조로 되어있다. 본 실험 과정동안 영양물질은 하루 1회, 세척수는 약 2-5ml/min. 의 속도로 연속적으로 순환되었다.

박스 상부로부터 소형 튜브 3개를 이용하여 증류수를 주입하여, 토양을 상부로부터 포화시켰으며, 증류수 주입을 정지한 후, 박스 하부 양쪽 벽면에 설치된 배출구에 의하여 중력에 의해 증류수를 배출하여, 포화대와 불포화대의 경계면이 하부 점토층상부에 유지하도록 하였다. 염색된 가솔린 250g을 박스 내 조립질 사질토양 상부에 강철바늘이 부착된 진공 유리주사기를 이용하여, 박스 중심으로부터 약 7cm 떨어진 8개 지점에서 균등하게 주입하였다. 가솔린 주입 후 약 12시간이 지난 다음, 공기 탱크로부터 가스유량계를 이용하여 0.2 L/min. 의 속도로 두 개의 주입정에 공기가 주입되었으며(각각 0.1 L/min. 주입), 채수정과 바이오필터 사이에 실리콘 튜브와 시료 채취용 밸브를 설치하

였으며, 바이오필터와 블로우어 사이에 시료 채취가 가능한 T형 밸브를 설치하였다. 블로우는 유량계를 부착하여 채수되는 가스의 양을 0.2 L/min 으로 유지하였다. Fig. 8은 바이오필터를 이용한 박스 실험을 보여주는 사진이다.

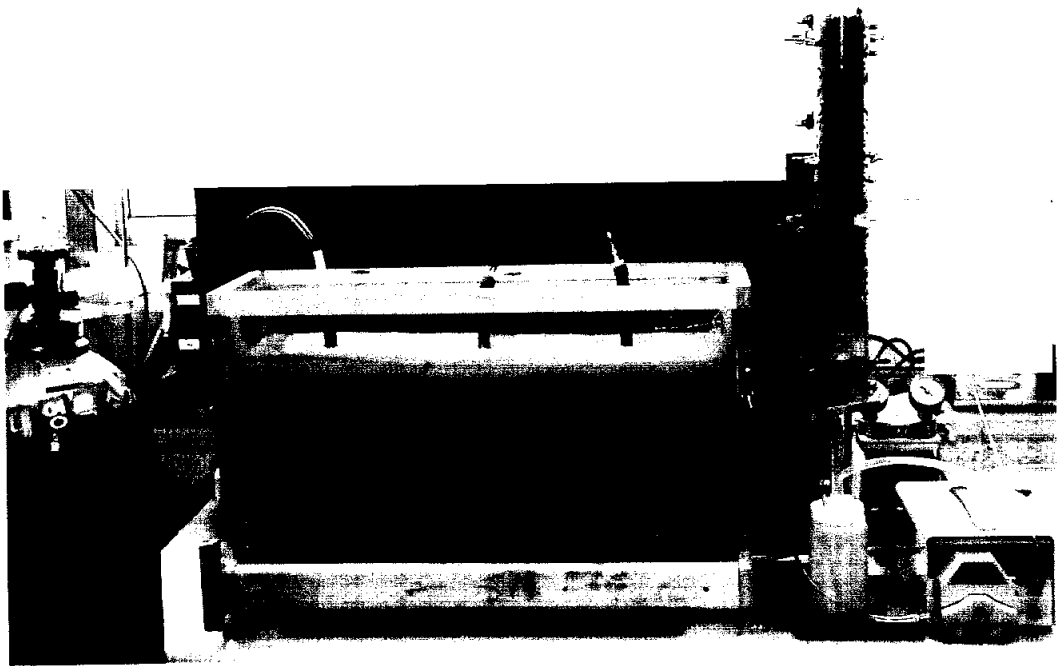


Fig. 8. Photograph of box experiment with an biofilter.

3.4 유출가스 농도 분석 QA/QC

유출가스의 농도 분석을 위해서 Agilent 회사의 6890 plus gas chromatography(검출기 : FID)와 가스 샘플링 밸브(6 port)를 사용하였다(Fig. 9). Supelco 회사 제품인 capillary VOC column(0.53mm ID, 30m in length, 3m film thickness)를 사용하였으며, Carrier gas는 N_2 (99.99% 이상 순도 : 주입속도 5psi)를 사용하였다.

TCE, toluene의 분석조건은 주입구 온도는 180℃였고, 칼럼으로부터 유출되는 가스는 0.5ml 용량의 valve loop에 포집되어 GC칼럼에 주입되었고, 오븐은 80℃에서 8분 정치한 후 4℃/분 비율로 승온하여 100℃에서 5분 유지하였다. 또한 가솔린의 분석조건은 Purge & Trap을 사용하여 분석하였으며, 오븐은 50℃에서 5분간 정치한 후 4℃/분 으로 130℃까지 승온한 뒤, 10℃/분 으로 200℃까지 승온하였다. Detector 감도는 검출 농도 한계(S/N ratio = 3)를 0.1 ng/l 이상으로 유지시켰다. TCE와 toluene의 표준 시료는 Supelco 회사제품의 가스표준시료(모두 A.C.S. grade 이상)를 이용하였고, 가솔린은 실험에 사용된 가솔린을 회석하여 표준시료로 사용하였다. 표준가스의 농도와 검출기 면적값의 상관 관계선을 작성하여, 검량선의 신뢰도가 $r^2 = 0.99$ 이상이 될 때만 검량선을 사용하였으며, 또한 매 5개의 가스 시료 분석 후 표준 가스 시료를 분석하여 새로운 검량선을 작성하여, 새로운 검량선과 이전 검량선과의 편차가 3% 이내로 일치할 경우에만 검량선을 사용하고, 그 이외의 경우 표준시료를 다시 조제하여 신뢰도 이상의 경우에만 사용하였다. Fig. 10, 11, 12는 각각 TCE, toluene, 가솔린의 GC를 이용하여 획득한 전형적인 크로마토그래피 피크이다. Fig. 13, 14, 15는 각각 TCE, toluene, 가솔린의 검량선과 관계식, R 제곱값을 나타낸다.

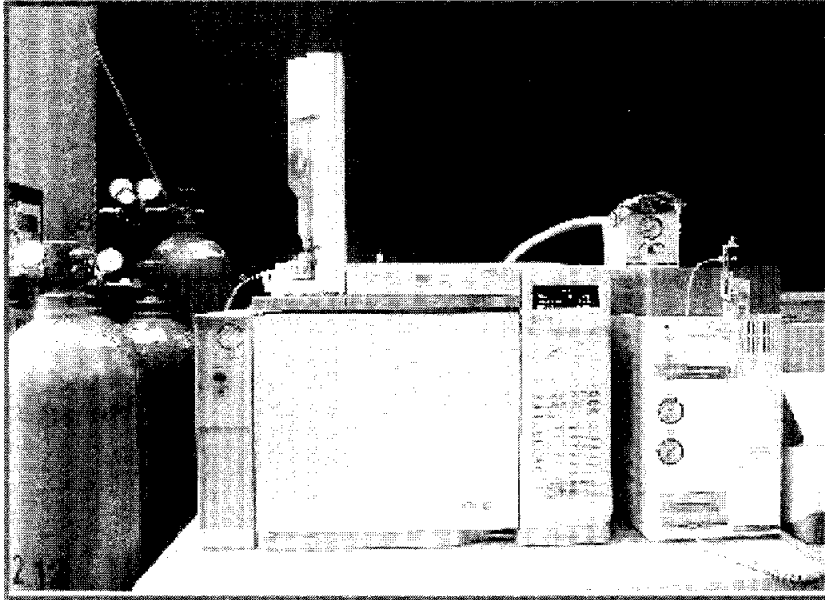


Fig. 9. Gas Chromatography with the purge and trap for VOCs concentration analysis.

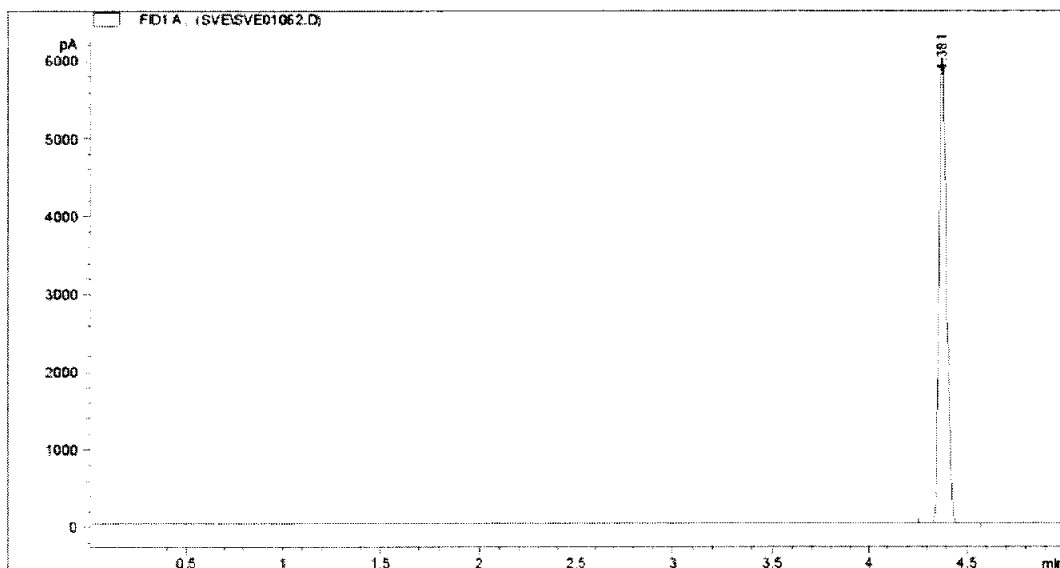


Fig. 10. TCE chromatogram on GC (capillary voc-column, length : 30m, diameter : $530\mu\text{m}$, film thickness : $3\mu\text{m}$).

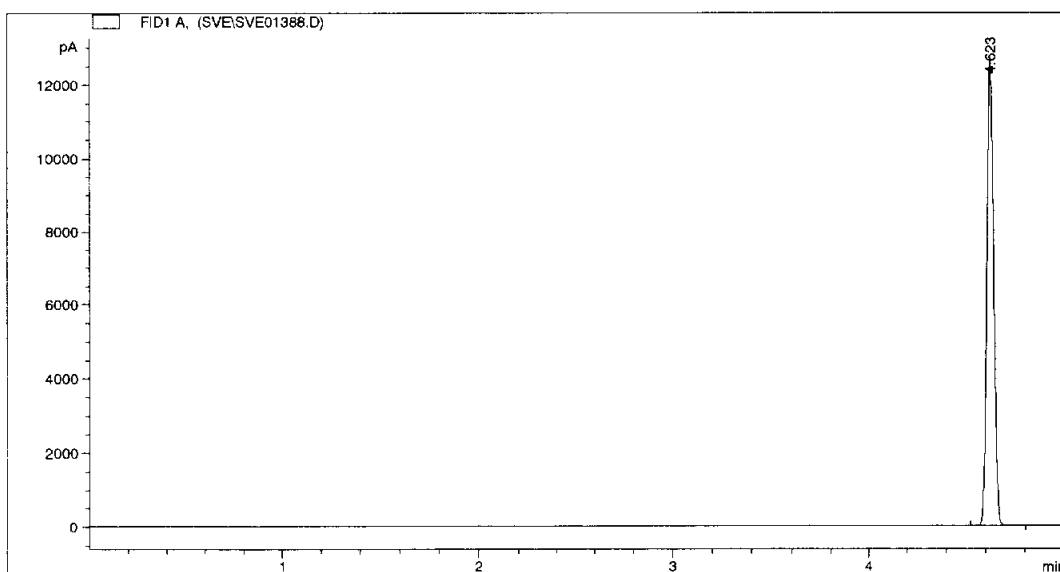


Fig. 11. Toluene chromatogram on GC (capillary voc-column, length : 30m, diameter : $530\mu\text{m}$, film thickness : $3\mu\text{m}$).

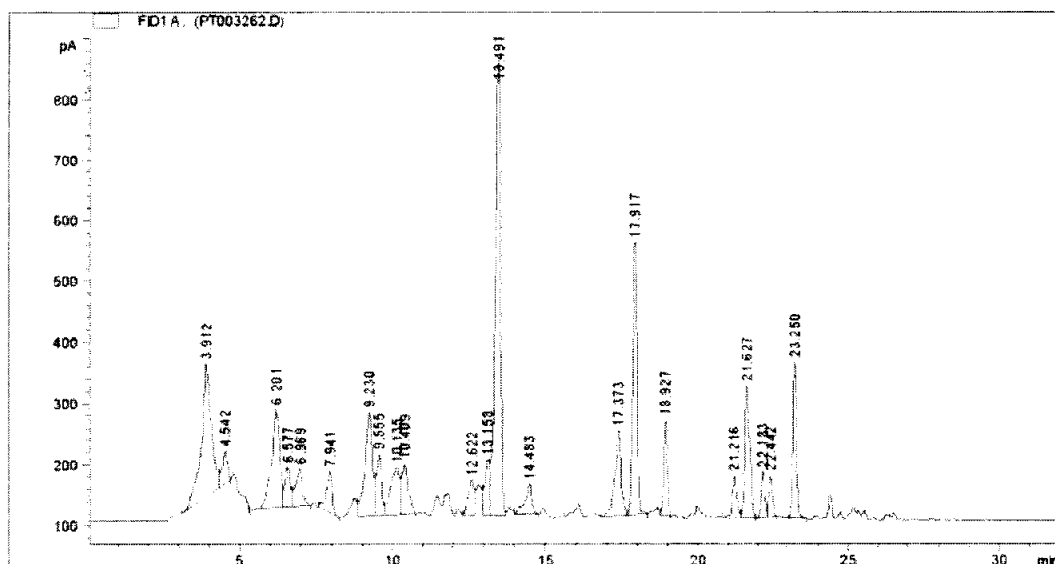


Fig. 12. Gasoline chromatogram on GC (capillary voc column, length : 30m, diameter : 530 μ m, film thickness : 3 μ m).

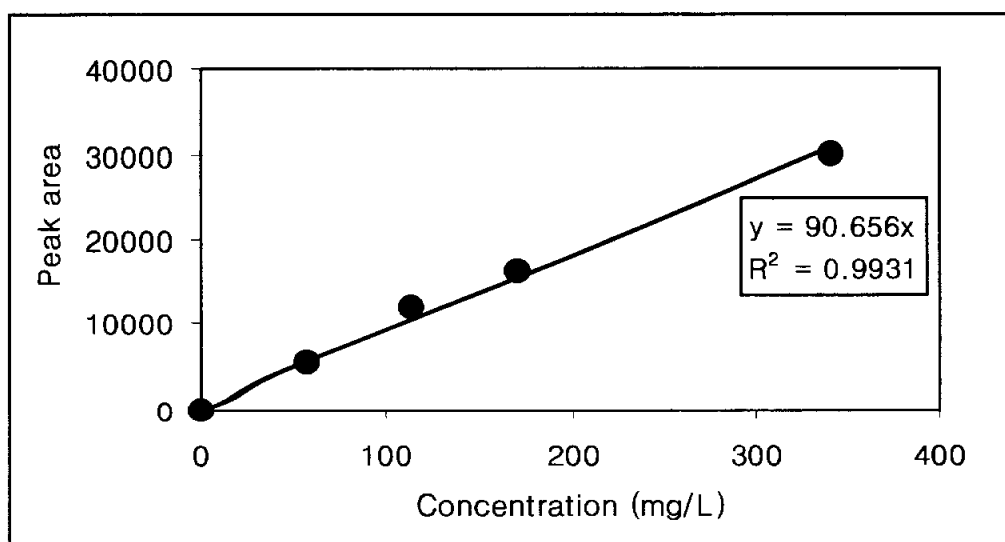


Fig. 13. Calibration curve for TCE on GC analysis.

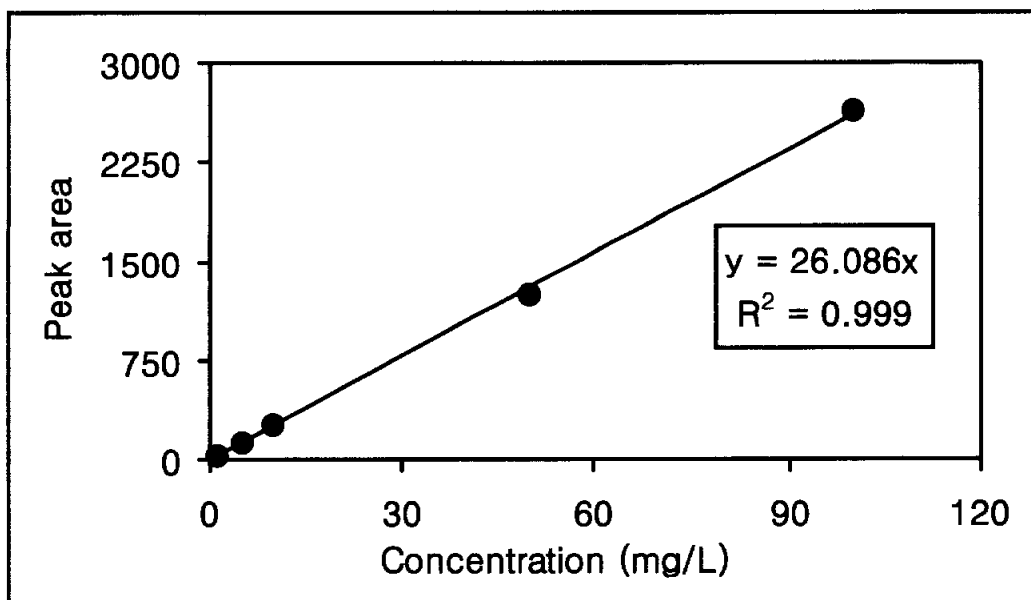


Fig. 14. Calibration curve for toluene on GC analysis.

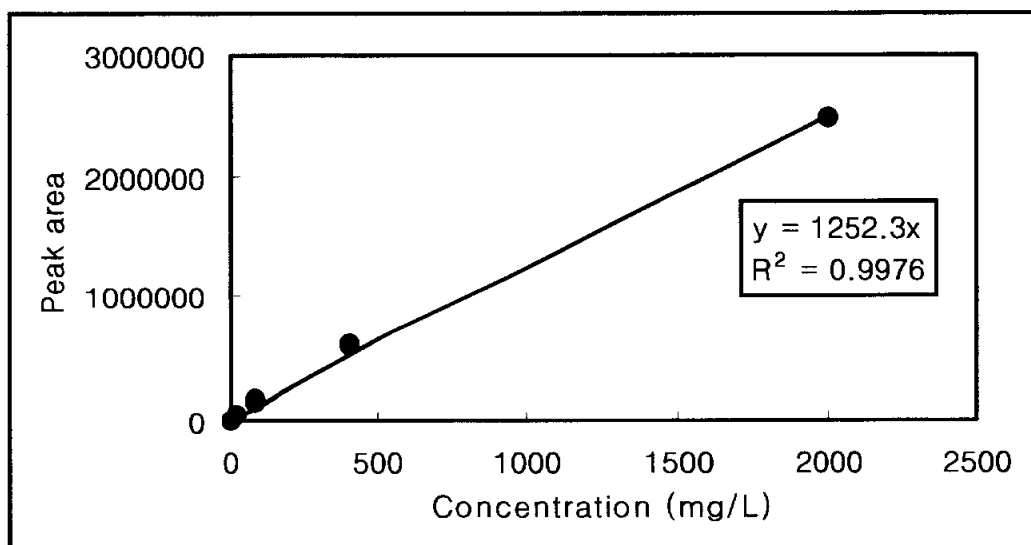


Fig. 15. Calibration curve for gasoline on GC analysis.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 칼럼 실험 결과

칼럼에서 유출되는 TCE, toluene 의 농도를 주입되어진 공기의 양에 따라 그래프로 나타내었으며, 각 실험의 최대유출농도와 유입된 총 공기 주입량과 실험 후 잔존하는 오염물의 양을 Table 4에 나타내었다. 또한 각각의 칼럼실험의 특성에 따라 매질의 입도 변화, 함수율의 변화, 오염물의 매질 내 머무름 시간 변화에 따른 SVE 정화 효율을 비교하여 나타내었으며, 가솔린의 대표 성분인 toluene 오염 토양의 SVE 정화 효율을 제시하였다.

Table 4. Summary of column experiment results.

	Maximum effluent concentration (mg/L)		Total air extration amount (Liter)	Residual amount in column after air extraction	
	TCE	toluene		Mass(mg)	%(wt)
Ottawa F-35 sand	442.1	-	199.3	-	-
Ottawa F-110 sand	337.4	-	280.4	-	-
Ottawa F-35 sand (15% water content)	384.1	-	157.8	-	-
Ottawa F-35 sand (55% water content)	364.6	-	150.9	-	-
Soil A	246.3	-	212.4	1.6	0.04
Soil B	179.1	-	225.4	-	-
Soil A with one week later air extraction	181.1	-	217.6	7.8	0.195
Ottawa F-35 sand (toluene)	-	65.7	245.2	0.007	0.000175
Soil A (toluene)	-	60.4	330.9	0.017	0.000425

4.1.1. 매질 입도 변화 실험

TCE로 오염된 조립질 Ottawa sand(F 35)와 세립질 Ottawa sand(F 110) 칼럼의 정화 효율 결과는 Fig. 16에 나타나있다. 조립질 Ottawa sand 칼럼(이하 F-35 칼럼으로 명칭)의 유출 가스 최대 농도는 $442\text{mg}/\ell$ 인 반면 세립질 Ottawa sand(이하 F-110 칼럼으로 명칭)의 최대 농도는 $337\text{mg}/\ell$ 로서 입자가 작아짐에 따라 최대 유출 농도가 감소하는 것으로 나타났으나, 두 칼럼 모두 약 20 liter 공기 추출 후에는 모두 유출 농도가 비슷하며, 40 liter 추출 후에는 모두 초기 TCE의 약 98%가 제거되었다. 이와 같은 결과로 토양 입자 크기에 따라 제거 효율이 증가하지만, 그 차이는 크지 않으며, 세립질 모래의 경우에도 높은 제거 효율을 나타내고 있음을 보여준다. Fig. 17은 F-110 칼럼 실험 결과와 오염 주유소(Soil A) 그리고 오염 군부대 토양(Soil B)칼럼 실험 결과이다. 실제 오염토양 실험들의 최대 유출 농도는 $246\text{mg}/\ell$ 와 $179\text{mg}/\ell$ 로서 F 35 나 F 110 매질 칼럼보다 약 50% 정도 감소하였으며, 농도 감소 현상도 지연되어 나타난다. 따라서 SVE 정화 효율은 토양의 입자의 크기보다는 매질의 불균질성에 더 영향을 받는 것으로 사료된다. 그러나 40 liter 공기 추출 이후에는 유출 농도가 균질한 Ottawa sand 칼럼 실험에서와 유사하게 매우 낮게 나타나며, 200 liter 공기 추출 후 칼럼 내에 남아있는 TCE의 양이 2mg (TCE 주입량의 0.05%) 이하였다. 따라서, 불균질한 입자 분포를 가지는 실제 토양으로부터 VOCs 정화하는데 SVE 방법이 매우 효율적이라는 것을 입증할 수 있었다.

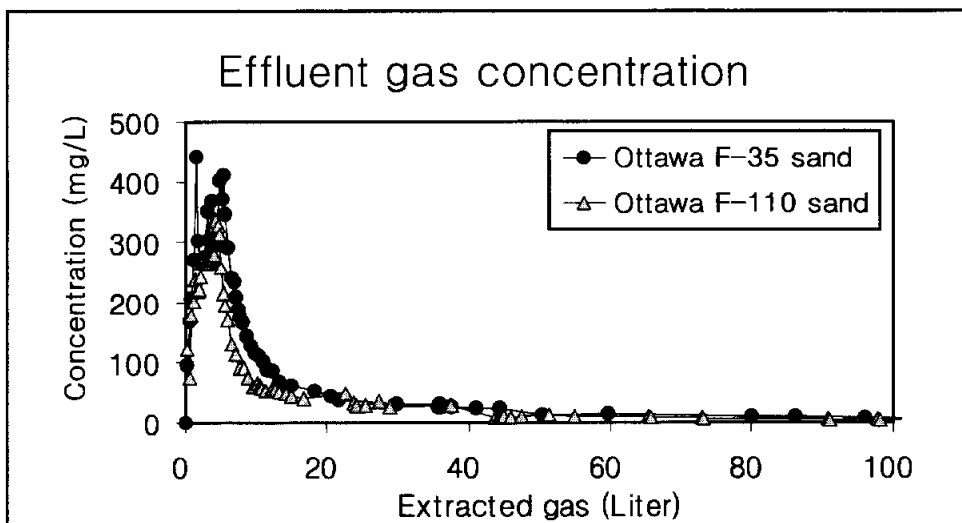


Fig. 16. Results of Ottawa sand column experiments contaminated with TCE.

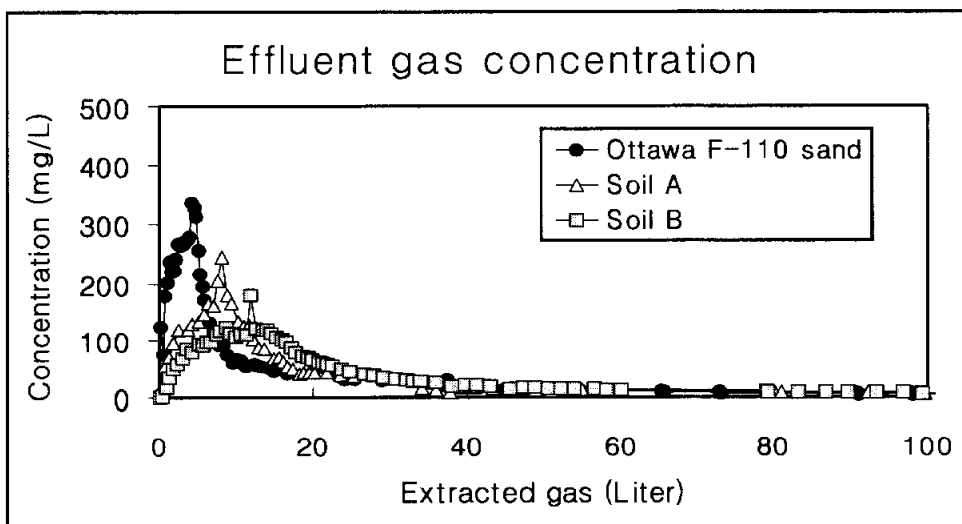


Fig. 17. Results of TCE column experiments with real soils.

4.1.2. 함수율 변화 실험

일반적으로 토양 내 함수율이 높을수록 가스가 차지하는 공극이 줄어들어 공기가 통과할 수 있는 공간이 감소하게 되어 SVE의 효율이 줄어들게 되므로, 토양의 함수율이 낮을수록 정화 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 함수율이 너무 낮을 경우, 오염물질이 토양에 오히려 강하게 흡착하여 SVE의 정화효율이 떨어진다는 연구도 있으므로, SVE 공정에서 적절한 함수율을 유지하는 것이 바람직하다고 판단되었다(환경부, 1995). F-35 sand 로 충전된 칼럼의 함수율이 15%와 55%인 SVE 정화 실험 결과들이 건조한 F-35 sand 칼럼 실험 결과와 비교되어졌다 (Fig. 18). 최대 유출 농도가 함수율의 증가에 따라 약간 감소하였으나, 예상과는 다르게 전체적으로 함수율증가에 따른 정화 효율의 감소 현상은 크게 나타나지 않았다. 이것은 공기의 칼럼 주입량 ($0.03 \ell/\text{min}$)이 칼럼 내 Ottawa sand 매질의 공극률에 비하여 낮기 때문에 함수율에 의한 공기 흐름량 변화에 크게 영향을 주지 못한 결과라고 판단되며, 공기의 흐름량을 적절하게 선택한다면 함수율이 50% 이하인 토양 매질에서의 VOCs 제거 효과는 함수율과 관계없이 최대화 할 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 본 칼럼실험에서는 TCE를 칼럼 내 오염시킨 후, 수 시간 내에 공기 추출을 실시함으로써, TCE 자유상(free phase)이 수용액상(aqueous phase)으로 충분히 전환되기 이전에, 대부분의 TCE가 기상으로 전환되어 유출되기 때문에 발생하는 현상일 수 있다. 따라서 함수율과 SVE 정화 효율과의 관계 규명을 위해서는 보다 정밀한 실험이 요구된다.

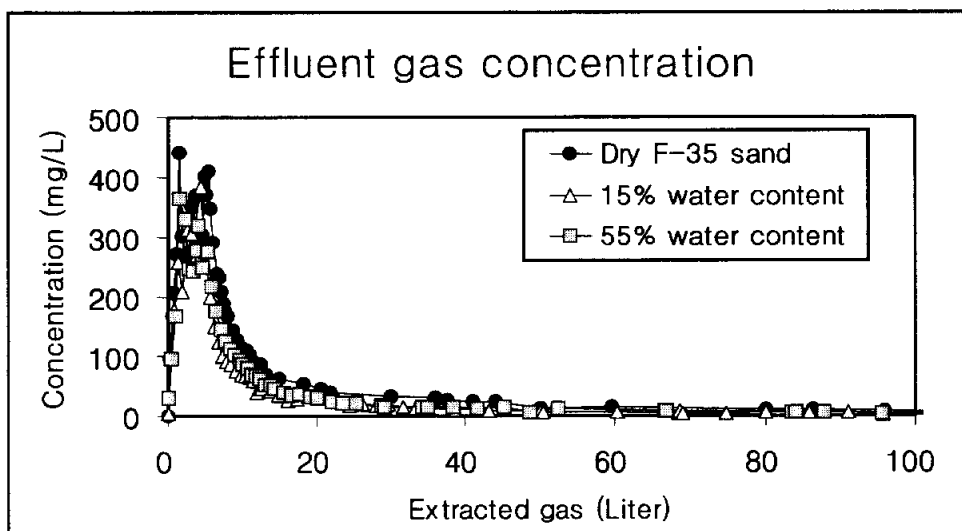


Fig. 18. Results of different water contents column experiments.

4.1.3. 오염물의 매질 내 머무름 시간 변화에 따른 실험

실제 오염 토양 칼럼에 TCE를 오염시킨 후, 칼럼 양쪽을 밀봉하여 일주일 경과시킨 다음, 공기 추출을 실시하였다. Fig. 19는 일주일 경과 후 공기 추출을 실시한 칼럼 실험 결과와 오염물 주입 후 1시간이 지난 다음 바로 공기 추출을 실시하였던 기존의 칼럼 실험 결과를 나타낸다. 일주일 경과 후 공기를 추출한 실험에서 최대 유출 농도가 약간 감소하였으나 일반적인 정화 경향은 매우 흡사하였다. 다만 250 liter 공기 추출 후 각각의 칼럼 매질을 메탄올로 세정하여 칼럼 내에 잔존하는 TCE의 양을 측정한 결과, 일주일 경과 후 공기 추출을 한 칼럼에서는 7.8 mg, 오염 즉시 공기 추출을 실시한 칼럼에서는 1.6mg이었다. 이 양은 초기 주입량(4000mg TCE)과 비교하여 볼 때, 매우 적은 양으로 일주일 경과 후 SVE를 실시한 칼럼에서도 높은 정화 효과를 나타내었으나, 일주일 동안 자유상의 TCE가 토양의 점토질과 유기물질에 흡착되어 매질 내에 소량 남아있음을 확인할 수 있었고, 이러한 흡착량은 오염물이 매질에 존재하는 시간(오염 누출 후 경과 시간)이 증가함에 따라 증가할 것으로 사료된다.

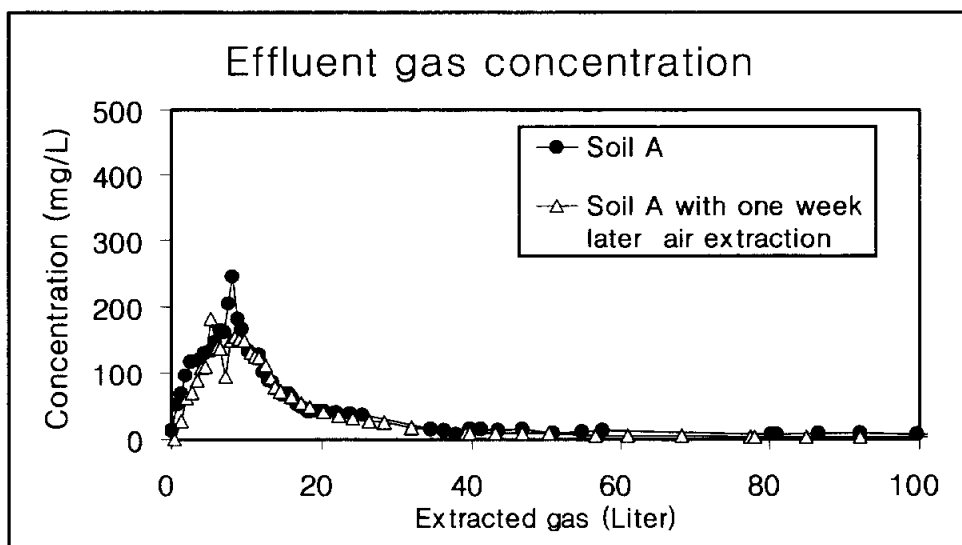


Fig. 19. Results of column experiments with different existing time of TCE.

4.1.4. toluene SVE 칼럼 실험

대부분 국내 토양의 VOCs 오염원이 유류 성분임을 감안하여, F-35 Ottawa sand와 실제 오염 주유소 토양에 toluene 4g을 주입하여 칼럼 실험을 반복하였으며, Fig. 20은 이들 칼럼 실험 결과들을 보여준다. 유출가스의 농도가 TCE 경우보다 낮고, 제거 시간도 길게 나타나는데, 이것은 toluene이 TCE보다 휘발성이 적은 결과로부터 기인하며, 따라서 오염물질의 휘발 특성이 SVE의 정화 효율에 중요한 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그러나 전체적인 제거 경향은 TCE 칼럼 실험과 유사하며, 두 칼럼 실험 모두 약 100 liter 공기 추출 시 초기 주입 toluene의 90%가 제거되고, 약 200 liter 추출 시 98% 이상이 제거되었다. 이와 같은 결과들로부터 SVE 방법에 의한 토양 내 휘발성 유류의 제거가 매우 효율적이라는 것을 검증할 수 있었다.

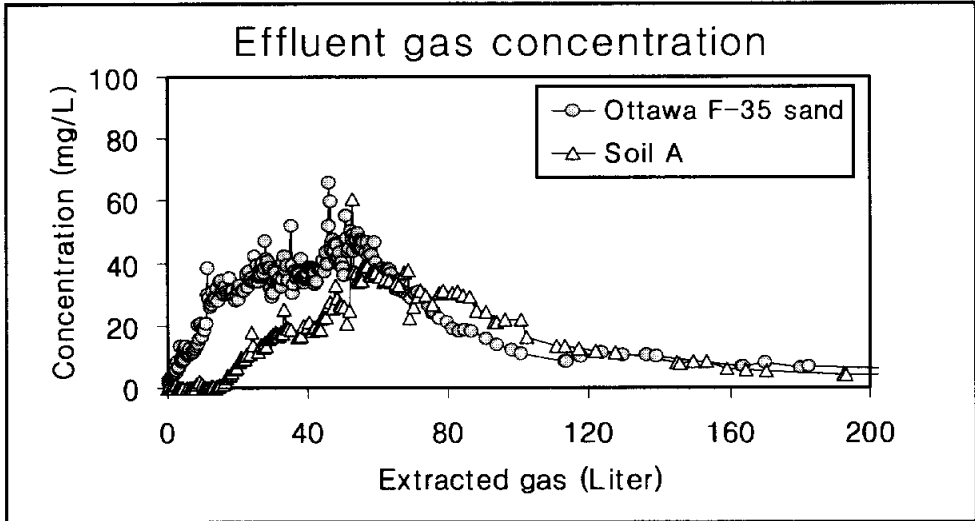


Fig. 20. Results of column experiments with toluene.

4.2 박스실험 결과

실제 유류로 오염된 지역에서 토양층의 트렌치 단면에서 훼손되지 않은 토양 블록을 채취하여, 박스 실험을 실시하였다. Fig. 21은 SVE에 의한 정화 결과를 나타내고 있다. 추출정으로부터 유출되는 최대 가솔린의 농도는 900 ppm에 이르며, 약 100 L 증기 추출 시 유출 농도는 10 ppm 이하로 낮아졌으며, 약 300 L 증기 추출 시 유출농도는 2 3 ppm 이하를 유지하였다. 약 100 L 증기 추출 시 오염물의 95% 이상이 제거되었으므로, 불균질 매질임에도 불구하고, 실제 토양층에서 대부분의 가솔린이 효과적으로 제거되었음을 확인하였다.

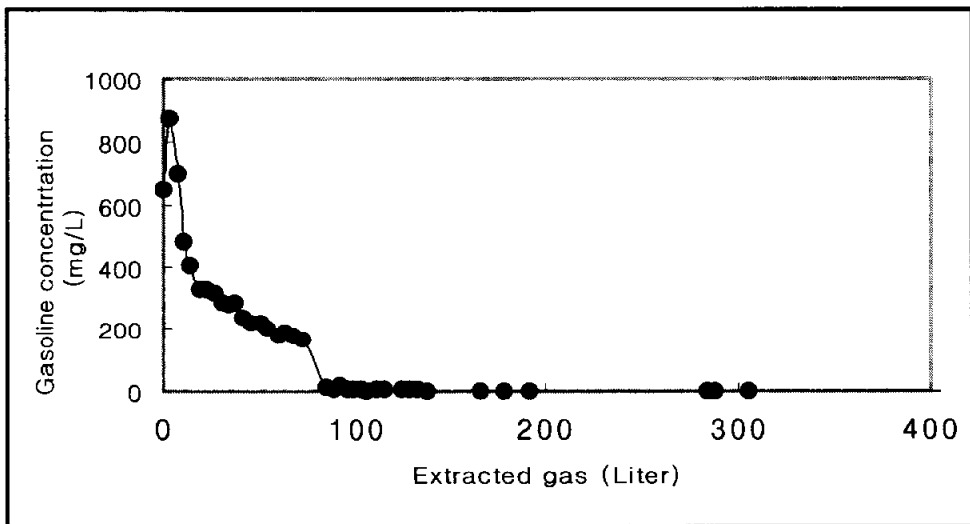


Fig. 21. Results of box experiments with real soils.

4.3 VOCs 제거 후처리 공정 실험 결과

4.3.1 과립상 활성탄 흡착탑을 이용한 흡착 제거 공정 결과

총 15일 동안 SVE를 이용한 박스 실험을 실시하였다. 0.03 L/min 의 속도로 공기를 주입하였으며 추출된 가스는 모두 활성탄 흡착탑을 통과한 후 배출하였다. Fig. 22는 토양증기추출에 의하여 추출정으로부터 배출되는 가스상의 가솔린 농도와 활성탄 흡착탑을 통과한 후 배출되는 가스상의 가솔린 농도를 공기 주입량에 따라 나타낸 것이다. 약 6시간 가스 추출 후(8.9L) 추출정으로부터 배출되는 가솔린 농도가 최고인 790ppm을 나타내었으며, 7.5일 후에는 배출가스의 가솔린 농도가 대기환경보전법의 벤젠화합물 배출기준치인 50ppm 이하를 유지하였고, 13일 후에는 초기 주입 가솔린 양(100g)의 95%이상을 제거하였으며, 최종 배출농도도 4.8 ppm을 유지하였다. 또한 활성탄 흡착탑을 통과한 배출 가스의 가솔린 농도는 10 ppm 이하로 거의 일정하게 유지되었다. 또한 실험이 끝난 후 잔존하는 가솔린의 양은 4.8g이었다. Fig. 23은 추출정 왼쪽과 오른쪽 매질을 5cm 간격의 깊이로 시료를 채취하여 오염물의 분포양상을 나타낸 것으로써, 최하부의 농도가 상부의 농도보다 높은 이유는, SVE 공정에서 주입정과 추출정의 스크린 최하부에서의 공기의 흐름이 원활하지 못하여 제거가 되지 않는 것으로 사료된다.

토양증기추출에 의해 추출정으로부터 배출된 가스가 활성탄 흡착탑을 통과한 후, 함유하고 있는 가솔린의 양과 활성탄 흡착탑의 처리 효율을 Table 5에 나타내었다. Fig. 24는 활성탄 흡착탑에 주입되는 가스내 가솔린의 양에 대한 운전 시간별 제거 효율을 보여주는데, 평균 98%이상의 높은 정화 효율을 보여준다. Fig. 25는 활성탄 흡착탑에 유입되는 가솔린의 부하량에 대한 제거 용량을 낸 것으로, 제거용량은 주입되는 가솔린의 농도가 높을수록 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 토양증기추출법을 사용한 경우,

단시간 내에 다량의 VOCs 자유상들이 가스상으로 전환되어 제거되기 때문에 추출된 배출 가스의 VOCs 농도를 낮추기 위해 요구되어지는 후처리과정 시간이 매우 줄어들 수 있으며, 결과적으로 많은 후처리 비용의 절감을 가져올 수 있을 것으로 사료된다. 대기환경보전법의 VOCs 배출가스 허용기준의 경우 벤젠 화합물의 농도가 50ppm 임을 감안할 때, 본 실험 결과는 토양증기추출법으로 인해서 발생하는 오염된 가스를 단순한 활성탄의 흡착 공정만으로도 충분히 제거할 수 있다는 것을 의미한다.

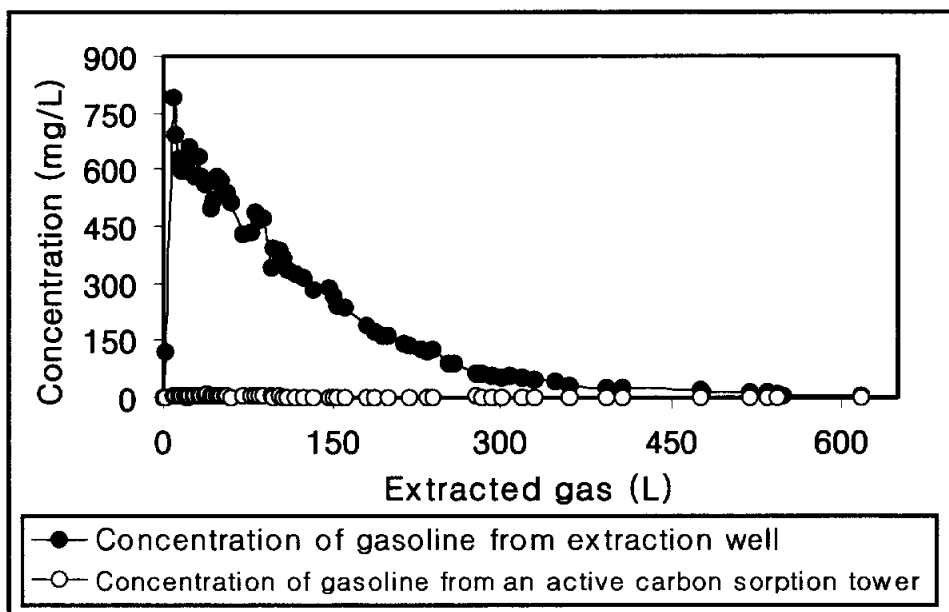


Fig. 22. Result of SVE box test with an active carbon sorption tower.

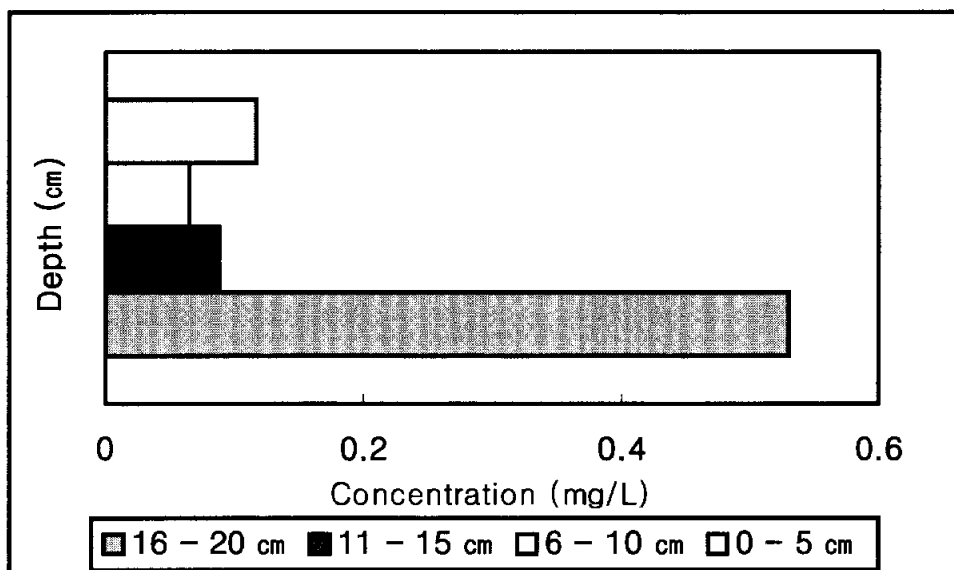


Fig. 23. Distribution of gasoline remained after box experiment.

Table 5. Removal efficiency of active carbon sorption tower

Sample No.	In flow					Outflow				
	Injection time (hr)	Injected gasoline mass (g)	accumulated mass (g)	Inflow gasoline concentration (mg/L)	Inflow gasoline loading (g/L/hr)	Extraction time (hr)	Outflow gasoline concentration (mg/L)	Outflow gasoline loading (g/L/hr)	Removal efficiency (%)	Removal capacity (g/L/hr)
1	1	0.13	0.13	122.8	0.20	1	2.07	0.00	98.3	0.20
2	5	3.11	3.23	789.8	1.29	5	5.21	0.01	99.3	1.28
3	6	1.65	4.88	692.9	1.13	6	5.36	0.01	99.2	1.13
4	7	1.50	6.38	626.3	1.02	7	4.04	0.01	99.4	1.02
5	9	1.49	7.87	597.5	0.98	9	2.73	0.00	99.5	0.97
6	10	1.70	9.57	618.4	1.01	10	4.34	0.01	99.3	1.00
7	11	1.15	10.72	598.5	0.98	11	2.54	0.00	99.6	0.98
8	13	1.38	12.10	660.9	1.08	13	4.46	0.01	99.3	1.07
9	15	1.92	14.02	631.4	1.03	15	3.70	0.01	99.4	1.03
10	16	2.00	16.01	579.7	0.95	16	3.39	0.01	99.4	0.94
11	17	1.16	17.18	633.4	0.92	17	3.31	0.01	99.5	1.03
12	18	1.33	18.51	581.4	0.93	18	3.80	0.01	99.4	0.95
13	20	1.92	20.43	560.9	0.91	20	6.31	0.01	98.9	0.91
14	22	1.42	21.85	566.2	0.95	22	8.21	0.01	98.6	0.91
15	23	1.71	23.55	497.4	0.95	23	6.61	0.01	98.7	0.80
16	25	1.11	24.67	517.0	0.94	25	6.82	0.01	98.7	0.83
17	27	1.87	26.54	578.8	0.94	27	5.97	0.01	99.0	0.94
18	28	1.06	27.59	574.3	0.88	28	4.05	0.01	99.3	0.93
19	29	1.26	28.85	572.2	0.88	29	4.05	0.01	99.3	0.93
20	30	1.30	30.15	540.3	0.84	30	3.96	0.01	99.3	0.88
21	32	1.63	31.78	537.3	0.70	32	3.73	0.01	99.3	0.87
22	34	1.85	33.63	515.1	0.71	34	2.31	0.00	99.6	0.84
23	40	4.94	38.58	429.5	0.80	40	2.81	0.00	99.4	0.70
24	43	2.53	41.10	434.5	0.76	43	2.90	0.00	99.3	0.71
25	45	1.63	42.74	488.7	0.77	45	3.21	0.01	99.3	0.79
26	47	2.06	44.80	464.8	0.55	47	5.57	0.01	98.8	0.75
27	49	1.34	46.13	472.6	0.64	49	4.61	0.01	99.0	0.77
28	53	2.92	49.05	338.7	0.63	53	4.13	0.01	98.8	0.55
29	54	0.89	49.94	391.3	0.60	54	2.47	0.00	99.4	0.64
30	56	1.57	51.51	385.1	0.55	56	3.66	0.01	99.1	0.62
31	59	1.77	53.29	367.9	0.53	59	2.15	0.00	99.4	0.60
32	61	1.39	54.68	335.8	0.51	61	1.01	0.00	99.7	0.55
33	65	2.13	56.81	322.7	0.46	65	1.76	0.00	99.5	0.53
34	69	2.19	59.01	313.0	0.47	69	2.18	0.00	99.3	0.51
35	74	2.73	61.74	282.5	0.44	74	2.27	0.00	99.2	0.46
36	82	4.07	65.81	289.1	0.40	82	1.70	0.00	99.4	0.47
37	83	0.93	66.75	266.9	0.38	83	1.58	0.00	99.4	0.43
38	86	0.98	67.72	241.1	0.31	86	2.22	0.00	99.1	0.39
39	89	1.62	69.34	234.9	0.29	89	1.69	0.00	99.3	0.38

Table 5. continued

Sample No.	In flow					Outflow				
	Injection time (hr)	Injected gasoline mass (g)	accumulated mass (g)	Inflow gasoline concentration (mg/L)	Inflow gasoline loading (g/L/hr)	Extraction time (hr)	Outflow gasoline concentration (mg/L)	Outflow gasoline loading (g/L/hr)	Removal efficiency (%)	Removal capacity (g/L/hr)
40	99	3.84	73.18	190.9	0.27	99	1.56	0.00	99.1	0.31
41	104	1.41	74.59	174.2	0.26	104	1.22	0.00	99.3	0.28
42	108	1.30	75.89	162.3	0.23	108	1.30	0.00	99.2	0.26
43	110	0.70	76.59	160.3	0.22	110	1.36	0.00	99.1	0.26
44	118	2.20	78.79	142.0	0.21	118	1.20	0.00	99.2	0.23
45	122	0.82	79.62	136.1	0.20	122	1.00	0.00	99.3	0.22
46	127	1.30	80.92	126.3	0.20	127	1.40	0.00	98.9	0.20
47	130	0.60	81.51	122.1	0.15	130	1.83	0.00	98.5	0.20
48	133	0.01	82.28	123.5	0.14	133	1.83	0.00	98.5	0.20
49	141	0.01	83.82	91.2	0.10	141	1.50	0.00	98.4	0.15
50	144	0.00	84.22	88.3	0.10	144	1.30	0.00	98.5	0.14
51	155	0.02	85.69	63.8	0.09	155	3.76	0.01	94.1	0.10
52	158	0.01	86.06	60.6	0.09	158	1.67	0.00	97.3	0.10
53	163	0.01	86.55	57.2	0.09	163	1.75	0.00	97.0	0.09
54	168	0.01	87.05	54.6	0.08	168	1.70	0.00	96.9	0.09
55	171	0.01	87.43	56.2	0.07	171	1.50	0.00	97.3	0.09
56	178	0.01	88.04	51.5	0.07	178	1.24	0.00	97.6	0.08
57	183	0.01	89.27	45.7	0.06	183	1.39	0.00	97.0	0.07
58	193	0.02	89.70	40.3	0.05	193	1.20	0.00	97.0	0.06
59	199	0.01	90.70	33.9	0.04	199	1.12	0.00	96.7	0.05
60	217	0.03	91.05	27.7	0.03	217	0.94	0.00	96.6	0.04
61	225	0.01	92.65	26.2	0.02	225	0.87	0.00	96.7	0.04
62	264	0.07	93.34	18.4	0.02	264	0.77	0.00	95.8	0.03
63	288	0.04	93.55	13.3	0.02	288	0.80	0.00	94.0	0.02
64	297	0.02	93.66	13.3	0.01	297	0.80	0.00	95.2	0.02
65	302	0.01	93.66	11.4	0.01	302	0.64	0.00	94.1	0.02
66	303	0.00	93.70	8.7	0.01	303	0.68	0.00	93.1	0.01
67	304	0.00	94.07	6.0	0.01	304	0.60	0.00	93.6	0.01
68	311	0.07	95.65	4.8	0.01	311	0.39	0.00	92.0	0.01

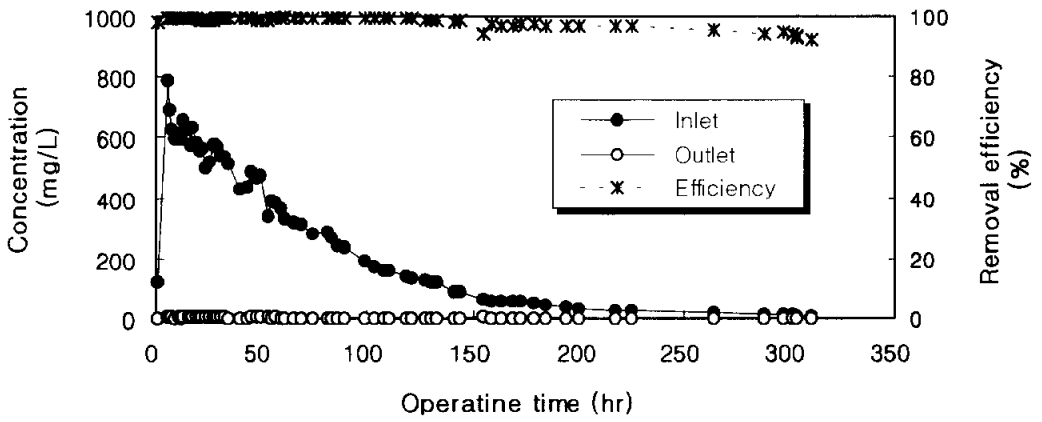


Fig. 24. Removal efficiency of gasoline under inlet concentration in active carbon sorption tower.

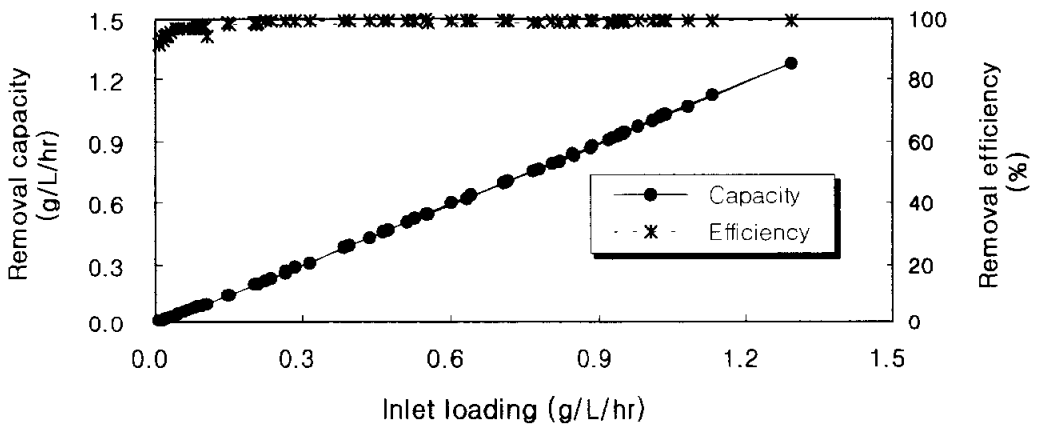


Fig. 25. Removal capacity of gasoline under inlet loading in active carbon sorption tower.

4.3.2 바이오 필터를 이용한 제거 공정 결과

총 5일 동안 토양증기추출법을 이용한 박스 실험을 실시하였으며, 활성탄 흡착탑의 SVE 공정에서 VOCs 제거 효율이 높았던 것을 감안하여, 본 실험에서는 주입 가솔린의 양을 250g으로 증가시키고, 주입 공기의 속도는 0.2 L/min로 증가하여 박스 실험을 실시하였다. 0.2 L/min (두개의 주입점에서 각각 0.1 L/min) 으로 공기를 주입하였으며, 추출된 가스는 모두 바이오필터를 통과한 후 배출하였다. Fig. 26은 염색된 가솔린이 토양 공극 내 존재하는 NAPL 형태와 SVE 공정 후 시간에 따라 공극 내 가솔린이 제거되는 것을 나타낸다. 조립질 사질토층의 하부에 가솔린의 자유상 (free phase)이 분포하고 있으며, Fig. 26 (a)의 경우 토양 공극 내 상당 부분이 가솔린으로 채워져 있는 것을 볼 수 있다 (중앙부분과 좌측부분). 그러나 5일 동안의 증기추출 후에는 자유상의 가솔린들이 공극 내에서 효과적으로 제거된 것을 확인할 수 있다 (Fig. 26(c)). Fig. 27은 토양증기추출에 의하여 추출정으로부터 배출되는 가스상의 가솔린 농도와 바이오필터를 통과한 후 배출되는 가스상의 가솔린 농도를 공기 주입량에 따라 나타내었다. 약 1.8시간 가스 추출 후 (21 L 공기 주입 후) 추출정으로부터 배출되는 가솔린 농도가 최고인 1139mg/L을 나타내었으며, 2.1일 후에는 배출 가스의 가솔린 농도가 대기환경 보전법의 벤젠화합물 배출기준치인 50ppm 이하를 유지하였고, 가스추출 4.3일 후의 가솔린 농도는 10ppm 정도를 유지하였다.

토양증기추출에 의해서 추출정으로부터 배출된 가스가 바이오필터를 통과한 후, 함유하고 있는 가솔린의 양과 바이오필터의 처리 효율을 Table 6에 나타내었다. Table 6과 Fig. 27의 결과로부터 추출정으로 배출된 가스 내 상당량의 가솔린이 바이오필터 반응기를 통과하면서 활성탄에 흡착되거나 미생물 분해에 의하여 제거되었음을 알 수 있었다.

Fig. 28은 바이오필터에 주입되는 가스내 가솔린의 양에 대한 운전 시간별 제거 효율을 보여주는데, 평균 84.1%의 높은 제거 효율을 나타낸다. Fig. 29는 바이오필터에 유입되는 가솔린의 부하량에 대한 제거 용량을 나타낸 것으로, 제거용량은 주입되는 가솔린의 농도가 높을수록 선형적으로 증가하고 있음을

알 수 있다. 이러한 결과는 토양증기추출 후 배출되는 가스의 VOCs 농도가 다양한 환경에서도 광범위하게 적용할 수 있으며, 특히 고농도의 가스상을 처리하는 데에도 매우 효과적으로 사용될 수 있음을 보여준다. Biofilter의 성능을 평가하는 인자 중 부하량에 대한 결과를 살펴보면 먼저 최대 유입부하량은 초기에 12.4 g/L/hr로 산정되었으며, 유입부하량은 0.1 g/L/hr까지 감소하였다.

최대제거용량은 최대 유입부하량인 조건에서 나타났으며, 그 값은 10.2 g/L/hr로 산정되었다. 이는 일반적인 Biofilter의 제거용량보다 최소 10배 이상 높은 결과를 나타내었다. 결론적으로 활성탄 충전 Biofilter를 이용하여 가솔린 오염 토양으로부터 토양복원시 발생하는 고농도의 VOCs 성분들을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

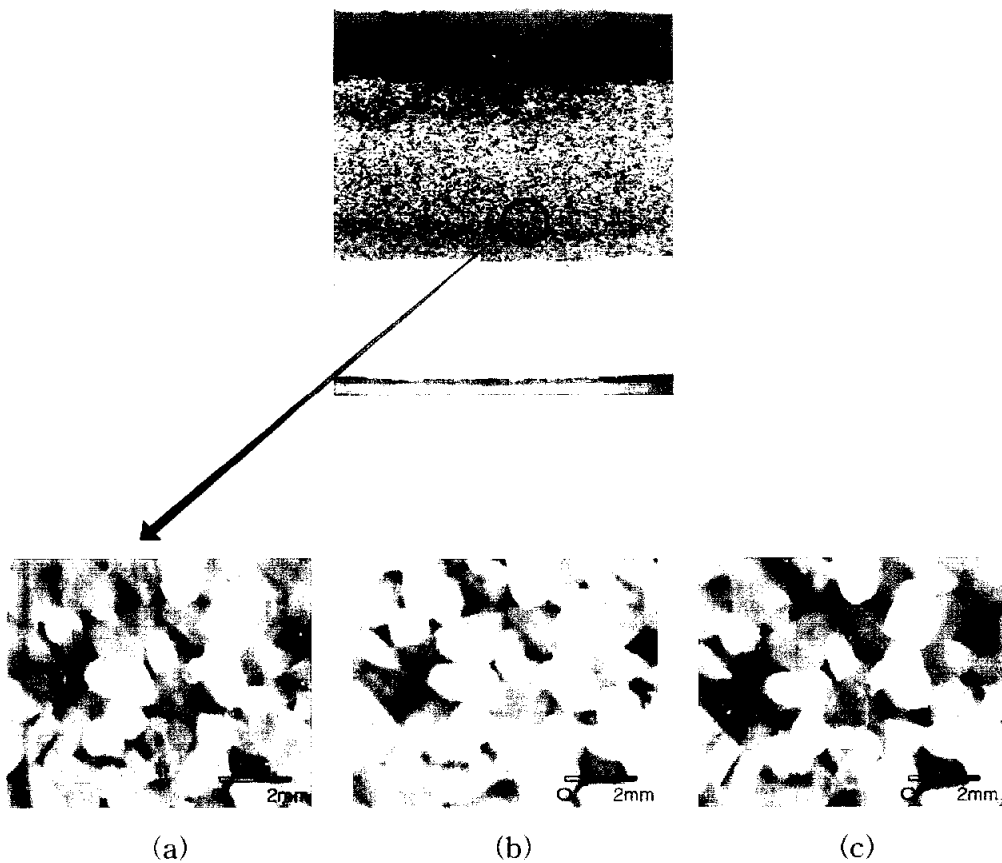


Fig. 26. Photograph of gasoline removal using SVE ((a) Distribution of gasoline before SVE, (b) Distribution of gasoline after 1.5 days of SVE, and (c) Distribution of gasoline 4.3 days of SVE).

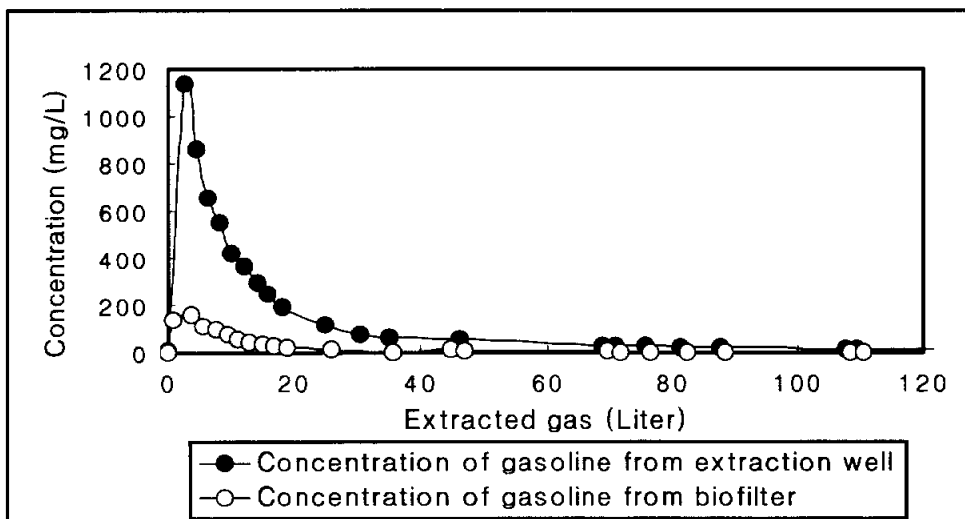


Fig. 27. Result of box test with a biofilter.

Table 6. Removal efficiency of biofilter

Sample No.	Inflow					Outflow				
	Injection time (hr)	Injected gasoline mass (g)	accumulated mass (g)	Inflow gasoline concentration (mg/L)	Inflow gasoline loading (g/L/hr)	Extraction time (hr)	Outflow gasoline concentration (mg/L)	Outflow gasoline loading (g/L/hr)	Removal efficiency (%)	Removal capacity (g/L/hr)
1	1	9.4	9	1124	12.3	2	291	3.2	74.1	9.1
2	2	14.6	24	1139	12.4	4	204	2.2	82.1	10.2
3	5	37.5	62	1090	11.9	5	182	2.0	83.3	9.9
4	6	13.6	75	933	10.2	6	145	1.6	84.5	8.6
5	7	14.5	90	945	10.3	7	96	1.0	89.9	9.3
6	8	11.4	101	804	8.8	9	72	0.8	91.1	8.0
7	10	12.1	113	788	8.6	10	65	0.7	91.8	7.9
8	12	18.4	132	578	6.3	11	56	0.6	92.9	5.7
9	14	12.8	144	543	5.9	13	32	0.4	94.4	5.6
10	20	14.7	159	205	2.2	17	23	0.3	95.7	2.0
11	26	14.0	173	201	2.2	24	3	0.0	98.6	2.2
12	43	10.8	184	53	0.6	30	24	0.3	97.9	0.3
13	44	1.0	185	67	0.7	31	16	0.2	92.0	0.6
14	50	2.6	188	39	0.4	46	10	0.1	95.5	0.3
15	53	1.1	189	30	0.3	48	4	0.0	94.1	0.3
16	56	2.5	191	58	0.6	51	6	0.1	93.9	0.6
17	59	0.7	192	25	0.3	55	5	0.1	94.7	0.2
18	62	1.0	193	24	0.3	59	5	0.1	78.8	0.2
19	68	1.7	195	24	0.3	72	5	0.1	79.3	0.2
20	78	1.9	196	16	0.2	74	4	0.0	81.2	0.1
21	79	0.1	197	10	0.1	83	3	0.0	68.4	0.1
22	83	0.6	197	14	0.2	99	6	0.1	58.5	0.1
23	103	2.6	200	11	0.1	106	4	0.0	62.6	0.1

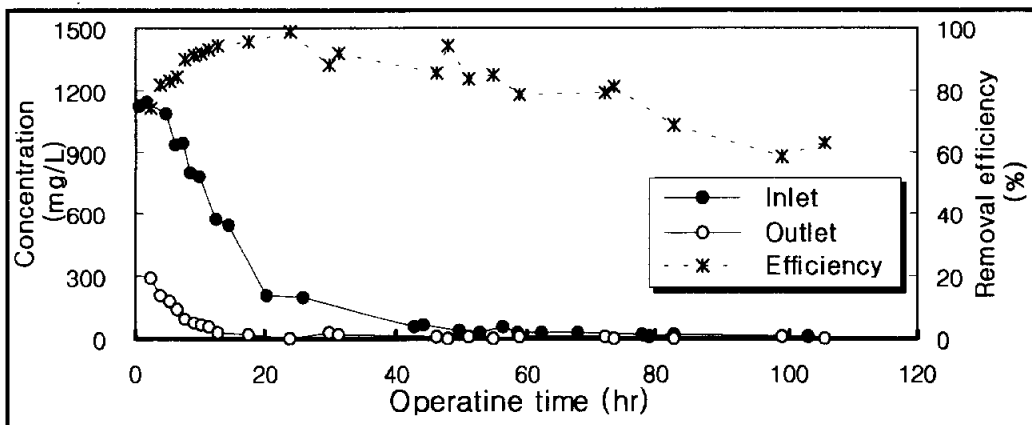


Fig. 28. Removal efficiency of gasoline under inlet concentration in biofilter.

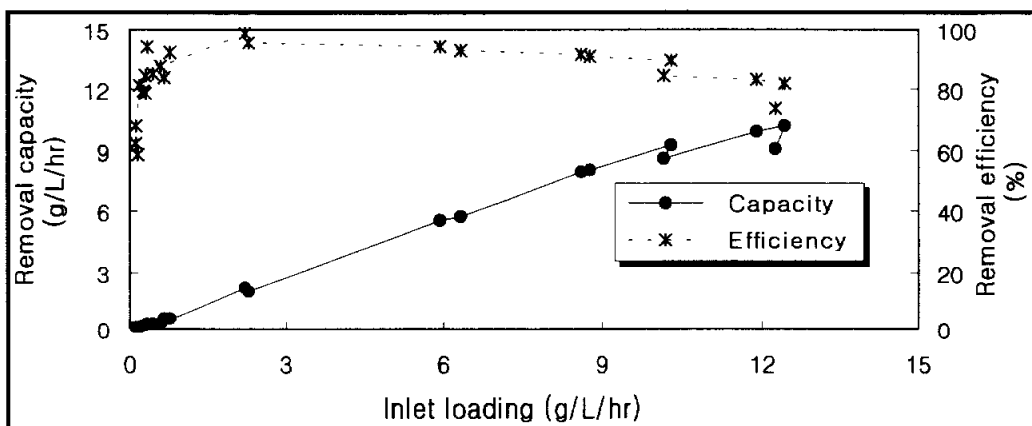


Fig. 29. Removal capacity of gasoline under inlet loading in biofilter.

5. 결 론

본 연구를 통하여 SVE의 정화 효율에 대한 각각의 토양 특성들에 따른 변화 양상을 규명하였으며, 오염 토양 내에서 VOCs를 정화함에 있어서 토양증기추출법이 매우 효율적인 방법이라는 것을 확인하였다. 논문의 세부적인 결론은 다음과 같다.

- (1) SVE 칼럼 실험을 통하여, VOCs 에 대한 SVE 효율은 토양의 입자 크기 자체나, 함수율보다는 매질의 불균질성에 의해서 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.
- (2) 실제 오염 토양을 교란되지 않은 상태로 유지하여 SVE 박스 실험을 수행함으로써, 실제 오염지역에서도 VOCs 제거 효율이 높다는 것을 입증하였다.
- (3) 과립상 활성탄 흡착탑을 이용한 흡착 제거 공정과 바이오필터를 이용한 제거 공정에서는 각각 평균 98%, 87.5% 의 높은 제거 효율을 보여주었으며, SVE 공정시 배출가스의 농도를 10ppm 이하로 대부분 제거하였다.
- (4) SVE 공정시 발생하는 배출가스로부터 VOCs를 효과적으로 제거할 수 있는 후처리 공정으로 활성탄 흡착탑과 바이오 필터의 제거 효율을 규명함으로써, 이러한 후처리 공정이 SVE 공정과 연결되어 종합적인 토양 내 VOCs 제거 공정으로 설계될 수 있는 학문적, 기술적 자료를 제공하였다.

참고문헌

이민희, 강현민, 2002, 토양증기추출(Soil Vapor Extraction)을 이용한 토양 내 Trichloroethylene(TCE)과 Toluene 정화 실험, 자원환경지질학회지, 35(3), pp.221-227

환경부, 1995, 오염토양 정화기술 개발, 선도기술개발사업 “유해폐기물 처리기술 사업” 1차년도보고서, 삼성건설 기술연구소, pp. 558.

환경부, 2002, 대기환경보전법(법률 제6826호), 시행규칙 별표8호.

한국도로공사, 1998, 고속도로주변과 주유소의 토양오염에 관한 연구, pp. 45-165.

이혜경, 백승훈, 1999, “바이오필터의 기본이론 및 이용전망,” 첨단환경기술, pp. 68-73.

엄혜경, 2001, “Bacillus sp.을 이용한 하수처리에 있어서 질소제거의 특성”, 부경대학교 석사학위논문, pp. 4-5.

민정인, 2002, “Biofilter를 이용한 생물학적 탈취기술에 관한 연구”, 부경대학교 석사학위논문.

Yoon, H., Kim, J.H., Liljestrand, H.M. and Khim, J., 2002, Journal of Contaminant Hydrology, v. 54, pp. 1-18.

EPA, 1991, AWD Technologies integrated AquaDetox/SVE Technology: Applications Analysis Report. EPA/540/A5 91/002, pp. 60.

EPA, 1995, Subsurface volatilization and ventilation system (SVVS). EPA/540/R 94/529, pp. 91.

EPA, 1995, How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. EPA/510/B-95/007, Chap. II.

EPA, 1999 UVB (Vacuum Vaporization Well) system for treatment of VOC-contaminated soils: Innovative technology evaluation report. EPA/R-99/001, pp. 47.

Fischer, U., Hinz, C., Schulin, R. and Stauffer, F., 1998, Assessment of nonequilibrium in gas-water mass transfer during advective gas-phase transport in soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, pp. 133-148.

Frank, U. and Barkley, N., 1995, Remediation of low permeability subsurface formations by fracturing enhancement of soil vapor extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 40, pp. 191-201.

Johnson, P.C., Stanely, C.C., Kemblowski, M.W., Byers, D.L. and Colthart, J.D., 1990, A practical approach to the design, operation, and monitoring of in situ soil-venting systems. *Groundwater Monitoring Review*, v. 10, pp. 159-178.

Kaleris, V. and Croise, J., 1997, Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction. *Journal of Hydrology*, v. 194, pp. 330-356.

Montgomery, J.H. and Welkom, L.M., 1990, Groundwater chemicals desk reference. Lewis Publishers, Michigan, pp. 640.

Kirtland, B.C. and Aelion, C.M., 2000, Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 41, pp. 367-383.

Poppendieck, D.G., Lochr, R.C. and Webster, M.T., 1999, Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems 2. Field study. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 95 109.

Sawyer, C.S. and Kamakoti, M., 1998, Optimal flow rates and well locations for soil vapor extraction design. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 32, pp. 63 76.

Wilkins, M.D., Abriola, L.M. and Pennell, K.D., 1995, An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: Steady state mass transfer. *Water Resources Research*, v. 31, pp. 2159-2172.

요 약

토양증기추출(Soil Vapor Extraction)법을 이용하여 대표적 휘발성 오염물질(VOCs)인 TCE (trichloroethylene), toluene, 가솔린을 토양으로부터 제거하는 칼럼 실험과 실제 오염지역의 불교란된 토양을 이용한 SVE 박스실험을 실시하였다. SVE 추출정으로부터 배출되는 오염된 공기를 정화하는 후처리공정으로 과립상 활성탄 흡착탑과 바이오 필터를 이용한 제거 실험을 실시하여, SVE에 의해 발생하는 VOCs 에 대한 효율적인 제거 공정을 제시하였다. 칼럼 실험에서는 균질한 Ottawa sand와 실제 오염지역의 토양들이 사용되었으며, 토양특성 및 증기추출 조건들이 정화효율에 미치는 영향을 규명하였다. 직경 2.5 cm, 길이 30 cm인 유리 칼럼이 사용되었고, 붉은색으로 염색된 TCE 또는 toluene 4 gram 이 주입되었다. 주입 공기가 일정한 속도로 칼럼 내에 주입될 수 있도록 공기 유량계를 설치하여 0.03L/min의 일정한 속도로 공기가 주입되도록 하고, 퍼지 장치를 설치하여 주입 공기의 습윤도를 99% 이상으로 유지하였다. 칼럼으로부터 유출되는 가스는 자동 가스시료주입 밸브장치를 이용하여 가스크로마토그래피 칼럼 내로 주입되게 하여, FID 검출기로 유출 가스 농도를 분석하였다. Ottawa sand로 충전된 칼럼실험에서는 매질의 입자크기, 함수율, 토양 내 오염물 체류시간 등을 변화시켜 실험을 반복하였다. TCE로 오염된 세립질 Ottawa sand 칼럼실험에서 유출 공기의 최대 농도는 조립질 Ottawa sand 칼럼의 유출 농도보다 약 20% 정도 감소하였고, 오염지역의 실제토양 칼럼실험에서는 최대유출농도가 조립질 Ottawa sand 칼럼의 농도보다 약 50% 감소하였으나, 20 liter 공기 주입 후부터는 모두 비슷한 농도감소 현상을 나타내었으며 초기 주입량의 90 % 이상이 제거되었다. 함수율증가에 따른 유출공기의 농도 감소는 거의 나타나지 않았으며, TCE 주입 후 7일 동안 방지하였다가 SVE를 실시한 칼럼 실험에서도 잔류하는 TCE의 양이 약간 증가하였지만 20 liter 공기 추출 후에는 초기 주입량의 90% 가, 40 liter 공기

추출 후에는 98% 이상이 제거되었다. Toluene 으로 오염된 칼럼 실험에서도 TCE와 비슷한 제거 경향을 나타냈으며 200 liter 공기 추출 후에는 오염물 초기 주입량의 98% 이상이 제거되었다. 또한 박스 실험에서 약 100 L 의 증기 추출만으로도 불교란된 토양 내 존재하는 오염물의 95% 이상을 제거함으로써, 실제 오염토양에서의 SVE 법의 적용가능성을 확인할 수 있었다. 가솔린으로 오염된 토양에서 SVE 공정으로부터 배출되는 가스를 과립상 활성탄 흡착탑과 바이오필터를 이용하여, 제거하는 실험을 실시하였다. 실험 결과 배출된 가스의 후처리 공정으로 활성탄의 흡착탑을 이용한 제거 공정과 바이오필터를 이용한 제거 공정은 각각 98%, 84.1%의 높은 제거효율을 나타냈으며, 추출정으로부터 배출되는 가스를 10 ppm 이하로 효과적으로 제거함으로써, 실제 오염지역에서 토양증기추출법과 결합 된 하나의 VOCs 제거공정으로서 효과적으로 적용될 수 있음을 검증하였다.

주제어: VOCs, SVE, 바이오필터, 활성탄, 토양증기추출법

토양증기추출(Soil Vapor Extraction)을 이용한 토양 내 Trichloroethylene (TCE)과 Toluene 정화 실험

이민희* · 강현민

부경대학교 환경지질학과

Laboratory Tests for Trichloroethylene (TCE) and Toluene Remediation in Soil Using Soil Vapor Extraction

Minhee Lee* and Hyunmin Kang

Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, 599-1 Daeyondong, Namgu, Pusan 608-737, Korea

Column experiments were performed to evaluate the removal efficiency of soil vapor extraction (SVE) for TCE (trichloroethylene) and toluene in soil. Homogeneous Ottawa sands and real soils collected from contaminated area were used to investigate the effect of soil properties and SVE operation conditions on the removal efficiency. In column tests with two different sizes of Ottawa sand, the maximum effluent TCE concentration in a coarse sand column was 442 mg/L and 337 mg/L in a fine sand column. However, after 20 liter gas flushing, the effluent concentrations were very similar and more than 90% of initial TCE mass were removed from the column. For two real contaminated soil columns, the maximum effluent concentration decreased 50% compared with that in the homogeneous Ottawa coarse sand column, but 99% of initial TCE mass were extracted from the column within 40 liter air flushing, suggesting that SVE is very available to remove volatile NAPLs in the contaminated soil. To investigate the effect of contaminant existing time on the removal efficiency, an Ottawa sand column was left stable for one week after TCE was injected and the gas extraction was applied into the column. Its effluent concentration trend was very similar to those for other Ottawa sand columns except that the residual TCE after the air flushing showed relatively high. Column tests with different water contents were performed and results showed high removal efficiency even in a high water content sand column. Toluene as one of BTEX compounds was used in an Ottawa sand column and a real soil column. Removal trends were similar to those in TCE contaminated columns and more than 98% of initial toluene mass were removed with SVE in both column.

Key words : SVE, TCE, Toluene, NAPL, Soil remediation

토양증기추출(Soil Vapor Extraction)법을 이용하여 대표적 휘발성 NAPL(Non-aqueous phase liquid)인 TCE (trichloroethylene)와 toluene을 토양으로부터 제거하는 칼럼 실험을 실시하였다. 균질한 Ottawa sand와 실제 오염지역의 토양들이 사용되었으며, 토양특성 및 증기추출 조건들이 정화효율에 미치는 영향을 규명하였다. 직경 2.5 cm, 길이 30 cm인 유리 칼럼이 사용되었고, 붉은색으로 염색된 TCE 또는 toluene 4 gram이 주입되었다. 주입 공기가 일정한 속도로 칼럼 내에 주입될 수 있도록 공기 유량계를 설치하여 0.03 L/min의 일정한 속도로 공기가 주입되도록 하고, 폐지 장치를 설치하여 주입 공기의 습윤도를 99% 이상으로 유지하였다. 칼럼으로부터 유출되는 가스는 자동 가스시료주입 밸브장치를 이용하여 가스크로마토그래피 칼럼 내로 주입되게 하여, FID 검출기로 유출 가스 농도를 분석하였다. Ottawa sand로 충전된 칼럼실험에서는 매질의 입자크기, 함수율, 토양 내 오염물 체류시간 등을 변화시켜 실험을 반복하였다. TCE로 오염된 세립질 Ottawa sand 칼럼실험에서 유출 공기의 최대 농도는 조립질 Ottawa sand 칼럼의 유출 농도보다 약 20% 정도 감소하였고, 오염지역의 실제토양 칼럼실험에서는 최대유출농도가 조립질 Ottawa sand 칼럼의 농도보다 약 50% 감소하였으나, 20 liter 공기 주입 후부터는 모두 비슷한 농도감소 현상을 나타내었다.

*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

며 초기 주입량의 90 % 이상이 제거되었다. 함수율증가에 따른 유출공기의 농도 감소는 거의 나타나지 않았으며, TCE 주입 후 7일 동안 방치하였다가 SVE를 실시한 칼럼 실험에서도 잔류하는 TCE의 양이 약간 증가하였지만 20 liter 공기 추출 후에는 초기 주입량의 90% 가, 40 liter 공기 추출 후에는 98% 이상이 제거되었다. Toluene 으로 오염된 칼럼 실험에서도 TCE와 비슷한 제거 경향을 나타냈으며 200 liter 공기 추출 후에는 오염물 초기 주입량의 98% 이상이 제거되었다. 본 실험 결과로부터 증기추출법을 이용한 TCE, toluene 정화 효율성이 규명되었으며, 휘발성 NAPL로 오염된 실제 토양을 복원하기위한 SVE법의 적용가능성을 확인할 수 있었다.

주요어 : TCE, toluene, SVE, NAPL, 오염정화, 토양, 증기추출법

1. 서 론

토양증기추출법(SVE: Soil Vapor Extraction)은 토양 내 공기흐름을 유도하여, 토양으로부터 휘발성 유기 오염 물질(VOCs: volatile organic compounds)을 가스 상으로 추출하는 방법으로, 불포화대에서 VOCs를 제거하는데 적합한 방법으로 사용되고 있다(EPA, 1991; EPA, 1995; EPA, 1999). 국외에서는 특히 주유소를 포함한 UST(underground storage tank) 주변의 VOCs 누출에 의한 토양오염정화에 널리 이용되고 있으며, 다른 정화 방법에 비해 소요 비용이 저렴하고, 설치가 용이하며, 토양 특성 상 발생하는 제한 요인들이 적기 때문에 유류나 염화용제들로 오염된 국내 토양오염 정화 방법의 하나로 고려되고 있다(Johnson *et al.*, 1990; Frank and Barkley, 1995; Poppendieck *et al.*, 1999; Kirtland and Aelion, 2000). 특정 오염 지역에서 SVE 정화 효율을 최대로 높이기 위해서는 토양 내에서 오염물질을 포함하는 기체의 거동에 영향을 주는 토양의 특성들과 이들이 SVE 정화 효율에 미치는 영향에 대한 정량적인 연구가 필요하다(Wilkins, 1995; Kaleris and Croise, 1997; Fischer *et al.*, 1998; Sawyer and Kamakoti, 1998; Yoon *et al.*, 2002). 국외에서는 90년대에 이미 SVE의 현장 적용성 시험을 끝내고 이들 자료를 근거로 하여 실제 오염지역에서 이용되고 있으나, 국내에서는 아직 이러한 적용성 실험에 관한 학문적인 연구가 부족한 실정이다(환경부, 1995). 본 논문은 토양 특성에 따른 SVE의 정화 효율의 변화를 실내 칼럼 실험을 통하여 규명함으로써 실제 오염토양에 SVE를 적용할 때 최대의 정

화 성과를 높일 수 있는 정화 방법의 설계 과정에 학문적인 정보를 제공함에 그 목적이 있다.

2. 실험방법

SVE 정화 실험을 위하여, 초순도의 TCE(Trichloroethylene: Sigma-Adrich Company 제품)와 toluene (Sigma-Adrich Company 제품)이 오염물질로 이용되었으며, Ottawa sand(US Silica Company 제품), 주유소와 군부대 실제 오염 토양이 직경 2.5 cm, 길이 30 cm인 유리 칼럼에 충전되었다. TCE나 Toluene은 오염 토양에서 발견되는 대표적인 VOCs 오염물질들로, 모두 헨리 상수가 $0.0001 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 보다 훨씬 높다(Montgomery and Welkom, 1990). 오염물질로 사용된 TCE와 Toluene의 물리/화학적 특징들이 Table 1에 나타나있다. Sudan IV로 붉은색으로 염색된 TCE나 toluene이 진공주사기를 이용하여 칼럼 내에 4 g 씩 주입되었다(Fig. 1). 제로 에어(순도 99.9% 이상)가 일정한 속도로 칼럼 내에 주입될 수 있도록 공기 유량계(air flow meter: Cole-Parmer Company 제품)를 설치하여 0.03 L/min의 일정한 속도로 공기가 주입되도록 하고, 주입 공기의 습윤도(Humidity)를 99% 이상으로 유지하기 위하여 퍼지 장치를 설치하였다. 칼럼으로부터 유출되는 가스는 자동 가스시료 주입밸브 장치를 이용하여 가스스크로마토그래피(GC: Agilent 6890 Plus with FID)의 칼럼 내로 주입하여 유출 가스 농도를 분석하였다(Fig. 2). 각각의 칼럼 실험마다 주입 공기량에 따른 유출 가스 농도 변화를 도시하여 정화 효율을 측정하였다. SVE 실험 후 칼럼을 메탄올

Table 1. Properties of TCE and Toluene (Montgomery and Welkom, 1990).

	Molecular formula	Molecular weight	Specific density	Aqueous solubility (mg/l)	Henry's constant ($\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$)
TCE	C_2HCl_3	131.39	1.46	1100	0.0099
Toluene	C_7H_8	92.14	0.87	515	0.0067

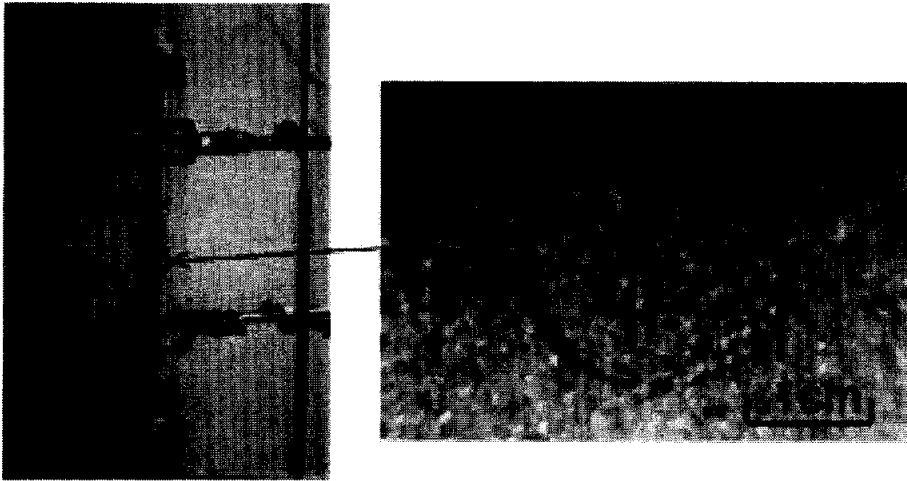


Fig. 1. Photograph of TCE contaminated column.

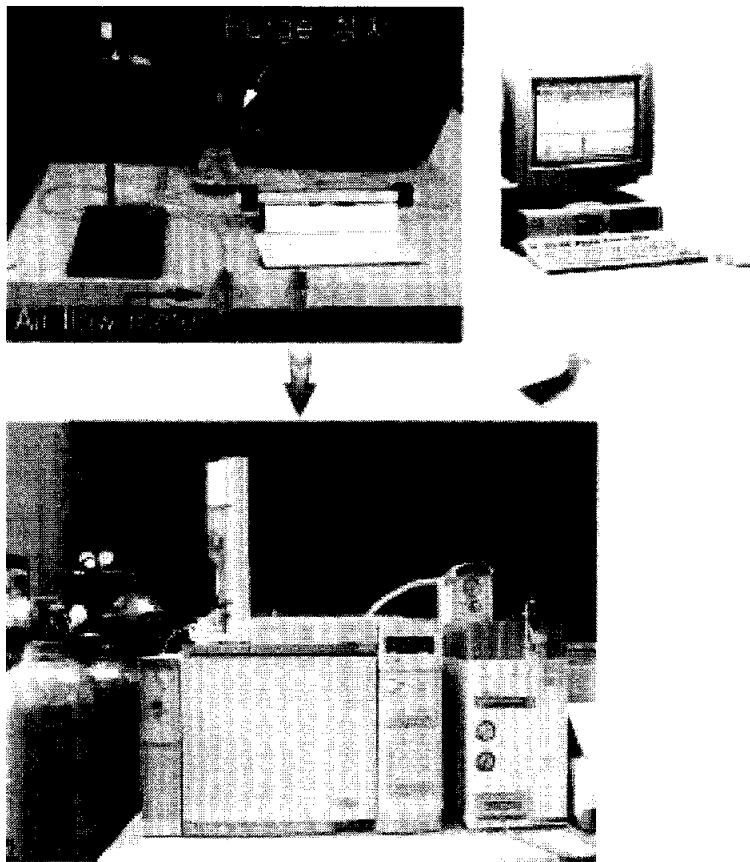


Fig. 2. Photograph of column experiment system.

로 세정(flushing)하여 GC로 분석함으로써 실험 후에 남아있는 오염물질의 양을 측정하였다.

매질의 입도가 정화 효율에 미치는 영향을 규명하기

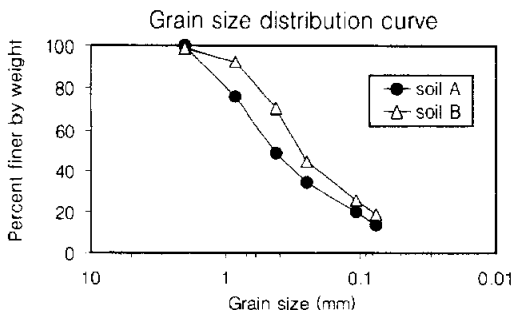
위하여 조립질과 세립질 Ottawa sand, 오염토양으로 각각 충전하여 칼럼 실험을 반복하였다. 조립질 Ottawa sand(F-35)는 체 가름을 하여 입자의 직경이

Table 2. Composition of Soil A and Soil B from XRF analysis (weight %).

Material name	Soil A-1 (1/3)	Soil A-2 (2/3)	Soil A-3 (3/3)	Soil A (average)	S.D.	Soil B-1 (1/3)	Soil B-1 (2/3)	Soil B-1 (3/3)	Soil B (average)	S.D.
SiO ₂	60.72	60.66	60.68	60.69	0.0346	65.80	65.79	65.81	65.80	0.0115
Al ₂ O ₃	17.94	17.95	17.95	17.95	0.0038	16.20	16.18	16.18	16.19	0.0096
TiO ₂	0.55	0.56	0.55	0.55	0.0015	0.82	0.82	0.82	0.82	0.0022
Fe ₂ O ₃	5.43	5.43	5.43	5.43	0.0047	4.40	4.41	4.41	4.41	0.0027
MnO	0.11	0.11	0.11	0.11	0.0003	0.09	0.09	0.09	0.09	0.0004
MgO	0.86	0.85	0.85	0.85	0.0055	0.99	1.00	1.00	1.00	0.0099
CaO	1.06	1.07	1.06	1.06	0.0043	0.91	0.91	0.91	0.91	0.0022
Na ₂ O	1.68	1.69	1.67	1.68	0.0093	1.18	1.17	1.18	1.18	0.0031
K ₂ O	2.82	2.82	2.82	2.82	0.0023	2.89	2.89	2.89	2.89	0.0022
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.09	0.09	0.0003	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0003
LOI	7.12	7.12	7.12	7.12		5.05	5.05	5.05	5.05	
Total	98.39	98.34	98.33	98.35		98.35	98.34	98.36	98.35	

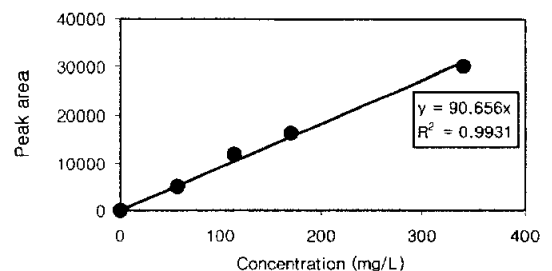
*S.D. : standard deviation.

0.85 mm 미만 0.425 mm 이상인 조립질 모래만을 이용하였고, 오염 토양들은 주유소 및 군부대 오염지역 (이하 “Soil A”와 “Soil B”로 명명)에서 상부 표층을 10~30 cm 제거한 후 500 ml 유리 용기(Teflon 마개)에 headspace가 없도록 채취한 후, 바로 4°C 이하 냉장 보관하였으며, 칼럼 실험을 위해 70°C 오븐에서 6 시간 동안 건조한 후 2 mm 체로 걸러 사용하였다. 오염 토양들은 실트질을 약 20%, 점토질을 약 10%, 유기물질을 5% 정도 포함하고 있는 사질토들이다. Table 2는 오염 토양의 XRF 주 원소 분석결과이고, Fig. 3은 오염 토양 매질의 입도 분포 곡선이다. 또한 매질 내 함수율을 변화하며 실험을 반복하여 함수율 변화에 따른 정화효율을 비교하였으며, 오염물의 칼럼 내 존재 시간의 변화가 SVE 정화 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 국내 대부분의 VOCs들이 유류 성분임을 감안하여, BTEX 성분의 하나인 toluene을 Ottawa sand와 오염 주유소 토양에 오염시켜 칼럼 실험을 반복 실시하였다.

**Fig. 3.** Grain size distribution curves of real soils.

3. QA/QC (QUALITY ASSURANCE AND QUALITY CONTROL) FOR ANALYSIS

TCE와 toluene 농도 분석을 위하여 Agilent 회사의 6890 plus gas chromatography(검출기 : FID)와 가스 샘플링 밸브(6 port)를 사용하였다. Supelco 회사 제품인 capillary VOC-column(0.53 mm ID, 30 m in length, 3 m Film thickness)를 사용하였으며, Carrier gas는 N₂(99.99% 이상 순도 : 주입속도 5 psi.), 주입구 온도는 180°C였다. 칼럼으로부터 유출되는 가스는 0.5 ml 용량의 valve loop에 포집되어 GC칼럼에 주입되었고, 오븐은 80°C에서 8분 정치한 후 4°C/분 비율로 승온하여 100°C에서 5분 유지하였다. Detector 감도는 검출 농도 한계(S/N ratio=3)를 0.1 ng/l 이상으로 유지시켰다. 표준 시료는 Supelco 회사제품의 가스 표준 시료(모두 A.C.S. grade 이상)를 이용하였다. 표준가스의 농도와 검출기 면적 값의 상관 관계선을 작성하여, 검량선의 신뢰도가 $r^2=0.99$ 이상이 될 때만 검량선을 사용하였으며, 또한 매 5개의 가스 시료 분석 후 표준

**Fig. 4.** Calibration curve for TCE on GC analysis.

가스 시료를 분석하여 새로운 검량선을 작성하여, 새로운 검량선과 이전 검량선과의 편차가 3% 이내로 일치할 경우에만 검량선을 사용하고, 그 이외의 경우 표준시료를 다시 조제하여 신뢰도 이상의 경우에만 사용하였다. TCE의 표준 검량선의 한 예가 Fig. 4에 나타났다.

4. 결과 및 토의

4.1. 매질 입도 변화 실험

Fig. 5는 TCE로 오염된 조립질 Ottawa sand(F-35)와 세립질 Ottawa sand(F-110) 칼럼의 SVE 정화 효율을 보여준다. 조립질 Ottawa sand 칼럼(이하 F-35 칼럼으로 명칭)의 유출 가스 최대 농도는 442 mg/l인 반면 세립질 Ottawa sand 칼럼(이하 F-110 칼럼으로 명칭)의 최대 농도는 337 mg/l로서 입자가 작아짐에 따라 최대 유출 농도가 감소하는 것으로 나타났으나, 두 칼럼 모두 약 20 liter 공기 추출 후에는 유출 농도가 비슷하며, 40 liter 추출 후에는 모두 초기 TCE의 약 98%가 제거되었다. Fig. 6은 F-110 칼럼 실험 결과와 오염 주유소(Soil A) 그리고 오염 군부대 토양(Soil B) 칼럼 실험들의 정화 효율을 나타낸다. 실제 오염토양 실험들의 최대 유출 농도는 246 mg/l와 179 mg/l로서

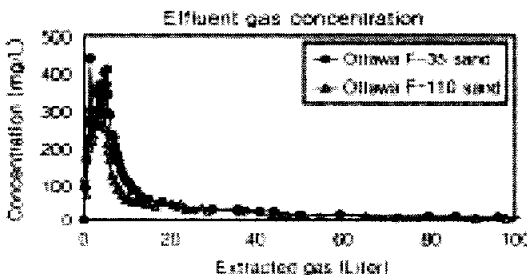


Fig. 5. Results of Ottawa sand column experiments contaminated with TCE.

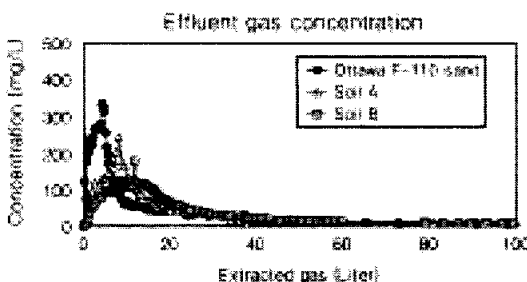


Fig. 6. Results of TCE column experiments with real soils.

F-35 칼럼보다 약 50% 정도 감소하였으며, 농도 감소 현상도 지연되어 나타난다. 따라서 SVE 정화 효율은 입자의 크기보다는 입자의 불 균질성에 더 영향을 받는 것으로 사료된다. 그러나 40 liter 공기 추출 이후에는 유출 농도가 균질한 Ottawa sand 칼럼 실험에서와 유사하게 매우 낮게 나타나며, 200 liter 공기 추출 후 칼럼 내에 남아있는 TCE의 양이 2 mg(TCE 주입량의 0.05%) 이하였다. 오염 토양 칼럼 결과들은 SVE 방법이 실제 오염 토양에서 VOCs 정화에 적합하다는 것을 입증한다.

4.2. 함수율 변화 실험

일반적으로 토양에서 함수율이 높을수록 토양 내 가스가 차지하는 공극이 줄어들어 공기가 통과할 수 있는 공간이 감소하게 되어 SVE의 효율이 줄어들게 되므로, 토양의 함수율이 낮을수록 정화 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 함수율이 너무 낮을 경우, 오염물질이 토양에 오히려 강하게 흡착하여 SVE의 정화효율이 떨어진다는 연구도 있으므로, 적절한 함수율을 유지하는 것이 바람직하다. 함수율이 15%와 55%인 F-35 sand로 충전된 칼럼 실험 결과들이 건조한 F-35 sand 칼럼 실험 결과와 비교되어졌다(Fig. 7). 최대 유출 농도가 함수율의 증가에 따라 약간 감소하였으나, 예상과는 다르게 전체적으로 함수율증가에 따른 정화 효율의 감소 현상은 크게 나타나지 않았다. 이것은 공기의 칼럼 주입량(0.03 l/min)이 칼럼 내 Ottawa sand 매질의 공극률에 비하여 낮기 때문에, 함수율에 의한 공기 흐름량의 변화에 크게 영향을 주지 못한 결과라고 판단되며, 만약 공기의 흐름을 크게 증가시키면 정화 효율은 감소할 것으로 사료된다. 또한 TCE를 칼럼 내 오염시킨 후, 수 시간 내에 공기 추출을 함으로써, TCE 자유상(free phase)이 수용액상(aqueous phase)으로 충분히 전환되기 이전에, 대부분의 TCE가

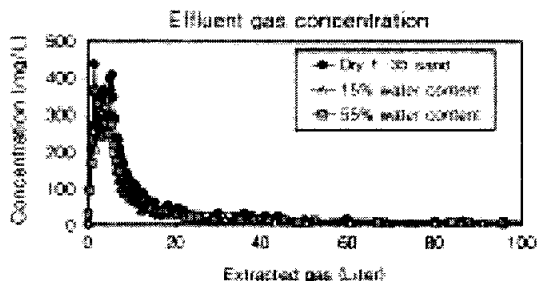


Fig. 7. Results of different water contents column experiments.

기상으로 전환되어 유출되기 때문에 발생하는 현상일 수 있다. 따라서 함수율과 SVE 정화 효율과의 관계 규명을 위해서는 보다 정밀한 실험이 요구된다.

4.3. 오염물의 매질 내 머무름 시간 변화에 따른 실험

실제 오염 토양 칼럼에 TCE를 오염시킨 후, 칼럼 양쪽을 밀봉하여 일주일 경과시킨 다음, 공기 추출을 실시하였다. Fig. 8은 일주일 경과 후 공기 추출을 실시한 칼럼 실험 결과와 오염물 주입 후 1시간이 지난 다음 바로 공기 추출을 실시하였던 기존의 칼럼 실험 결과를 나타낸다. 일주일 경과 후 공기를 추출한 실험에서 최대 유출 농도가 약간 감소하였으나 일반적인 정화 경향은 매우 흡사하였다. 다만 250 liter 공기 추출 후 각각의 칼럼 매질을 메탄올로 세정하여 칼럼 내에 잔존하는 TCE의 양을 측정한 결과, 일주일 경과 후 공기 추출을 한 칼럼에서는 7.8 mg, 오염 즉시 공기 추출을 실시한 칼럼에서는 0.35 mg이었다. 이 양은 초기 주입량(4000 mg TCE)과 비교하여 볼 때, 매우 적은 양으로 일 주일 경과 후 SVE를 실시한 칼럼에서도 높은 정화 효과를 나타내었으나, 일주일 동안 자

유상의 TCE가 토양의 점토질과 유기물질에 흡착되어 매질 내에 소량 남아있음을 추측할 수 있었고, 이러한 흡착량은 오염물이 매질에 존재하는 시간(오염 누출 후 경과 시간)이 증가함에 따라 증가할 것으로 사료된다.

4.4. 유류 오염물질의 대표성을 가지는 toluene 오염 정화 실험

대부분의 국내 토양의 VOCs 오염원이 유류 성분임을 감안하여, F-35 Ottawa sand와 주유소 토양에 toluene 4 g을 주입하여 칼럼 실험을 반복하였으며, Fig. 9는 이들 칼럼 실험 결과들을 보여준다. 유출 가스의 농도가 TCE 경우보다 낮고, 제거 시간도 길게 나타나는데, 이것은 toluene이 TCE 보다 휘발성이 적은 결과로부터 기인하며, 따라서 오염물질의 휘발 특성이 SVE의 정화 효율에 중요한 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그러나 전체적인 제거 경향은 TCE 칼럼 실험과 유사하며, 두 칼럼 실험 모두 약 100 liter 공기 추출 시 초기 주입 toluene의 90%가 제거되고, 약 200 liter 추출 시 98% 이상이 제거되었다. 이와 같은 결과들로부터 SVE 방법에 의한 토양 내 VOCs를 제거가 매우 효율적이라는 것을 검증할 수 있었다.

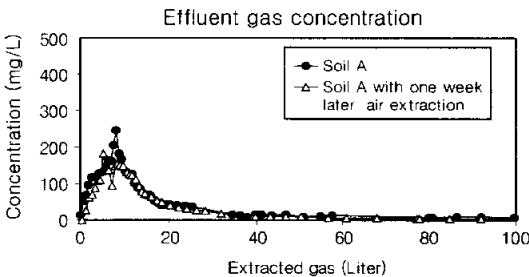


Fig. 8. Results of column experiments with different existing time of TCE.

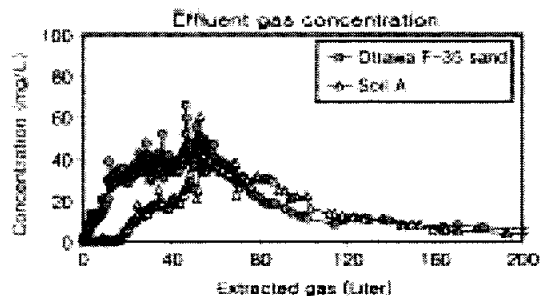


Fig. 9. Results of column experiments with toluene.

Table 3. Summary of column test results.

	Maximum effluent concentration (mg/l)		Total air extraction amount (liter)	Residual amount in column after air extraction	
	TCE	toluene		mass	%
Ottawa F-35 sand	442.1	-	199.3	-	-
Ottawa F-110 sand	337.4	-	280.4	-	-
Ottawa F-35 sand (15% water content)	384.1	-	157.8	-	-
Ottawa F-35 sand (55% water content)	364.6	-	150.9	-	-
Soil A	246.3	-	212.4	1.6	0.04
Soil B	179.1	-	225.4	-	-
Soil A with one week later air extraction	181.1	-	217.6	7.8	0.195
Ottawa F-35 sand (toluene)	-	65.7	245.2	0.007	1.75×10^{-4}
Soil A (toluene)	-	60.4	330.9	0.017	4.25×10^{-4}

5. 결 론

칼럼 실험 결과들이 Table 3에 요약되어있다. 본 실험을 통하여 토양의 특성들에 따른 SVE 정화 효율의 변화를 규명하였다. 본 실험에서는 토양의 입자 크기 자체나 토양의 함수율보다는 매질의 불 균질성에 의해, 그리고 오염물질의 특성에 의해 정화 효율이 변화하였다. 다양한 토양 조건에서의 칼럼 실험을 통하여 SVE 정화 방법은 VOCs를 정화하는데 매우 효율적이라는 사실을 확인할 수 있었다. 향후 SVE 방법의 보다 구체적인 설계와 정량적인 정화 효율 정보를 얻기 위해서는 2차원 실험이나 pilot 규모의 연구, 그리고 토양 변수 특성에 따른 정화 효율의 예측을 위한 수치 모델링 작업들이 필요하다고 사료된다.

사 사

이 논문은 2001년도 한국 학술진흥재단의 지원(KRF-2001-041-D00261)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

환경부 (1995) 오염토양 정화기술 개발, 선도기술개발사업 “유해폐기물 처리기술 사업” 1차년도보고서. 삼성건설 기술연구소, 558p.

EPA (1991) AWD Technologies integrated AquaDetox/SVE Technology: Applications Analysis Report. EPA/540/A5-91/002, 60p.

EPA (1995) Subsurface volatilization and ventilation system (SVVS). EPA/540/R-94/529, 91p.

EPA (1999) UVB (Vacuum Vaporization Well) system for treatment of VOC-contaminated soils: Innovative technology evaluation report. EPA/R-99/001, 47p.

Fischer, U., Hinz, C., Schulin, R. and Stauffer, F. (1998) Assessment of nonequilibrium in gas-water mass transfer during advective gas-phase transport in soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, p. 133-148.

Frank, U. and Barkley, N. (1995) Remediation of low permeability subsurface formations by fracturing enhancement of soil vapor extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 40, p. 191-201.

Johnson, P.C., Stanely, C.C., Kemblowski, M.W., Byers, D.L. and Colthart, J.D. (1990) A practical approach to the design, operation, and monitoring of in situ soil-venting systems. *Groundwater Monitoring Review*, v. 10, p. 159-178.

Kaleris, V. and Croise, J. (1997) Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction. *Journal of Hydrology*, v. 194, p. 330-356.

Kirtland, B.C. and Aelion, C.M. (2000) Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 41, p. 367-383.

Montgomery, J.H. and Welkom, L.M. (1990) Groundwater chemicals desk reference. Lewis Publishers, Michigan, 640p.

Poppendieck, D.G., Loehr, R.C. and Webster, M.T. (1999) Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems 2. Field study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 69, p. 95-109.

Sawyer, C.S. and Kamakoti, M. (1998) Optimal flow rates and well locations for soil vapor extraction design. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 32, p. 63-76.

Wilkins, M.D., Abriola, L.M. and Pennell, K.D. (1995) An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: Steady state mass transfer. *Water Resources Research*, v. 31, p. 2159-2172.

Yoon, H., Kim, J.H., Liljestrand, H.M. and Khim, J. (2002) Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL-gas mass transfer during soil vapor extraction. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 54, p. 1-18.

2002년 3월 28일 접수, 2002년 6월 14일 게재승인.

용존공기가압부상장치가 포함된 화학적 처리공정에 의한 오염 지하수 정화

손주형¹ · 이상화¹ · 강현민² · 이민희^{2*} · 정상용²

¹부산시 남구 농업기반공사 문현지구환경복원사업소, ²부경대학교 환경지질학과

Remediation System Using the Chemical Treatment Process Including DAF (Dissolved air Flotation) for a Contaminated Groundwater

Joohyeong Son¹, Sanghwa Lee¹, Hyunmin Kang², Minhee Lee^{2*} and SangYong Chung²

¹Munhyun District Environmental Remediation Site, Korea Agricultural & Rural Infrastructure Corporation, Pusan, 608-040, Republic of Korea

²Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, 599-1 Daeyondong, Namgu, Pusan, 608-737, Republic of Korea

1. 서 론

화학적 처리 공정은 수처리 분야, 특히 폐수 처리 분야에서 널리 사용되고 있는 수처리 공정으로, 주로 화학적 응집/침전법에 의한 중금속 처리 및 BOD제거, 수질의 pH를 조절하는 중화처리법, 시안(CN⁻), 6가 크롬(Cr⁶⁺), 철, 망간처리를 위한 산화/환원법 등을 포함한다(환경부, 1995; 양상현, 1998). 이러한 화학적 처리 공정은 국외에서는 이미 1980년대 말부터 폐수처리분야를 넘어 침출수 처리 및 지하수 처리에 사용되고 있다(Domenico and Schwartz, 1990). 화학적 처리공정과 달리, 용존공기가압부상법(DAF: Dissolved air flotation)은 주로 기름으로 오염된 수질의 정화를 위해 사용하는 물리적 처리 방법으로, 비중이 큰 물과 비중이 작은 기름(유분)이 고압상태에서 물에 과포화된 공기를 대기압에 노출시켜 미세한 공기방울을 형성시키는 시스템을 통과하면서, 비중이 낮은 오염물이 수표면으로 상승하는 원리를 이용하여 물과 기름을 분리시켜 정화하는 방법이다(그린엔텍, 2001; 이규성 등, 2000). 용존공기가압부상법은 주로 석유 정제 공장 폐수, 윤활유/기름을 사용하는 공장 폐수, 엔진 공장 폐수 처리에 이용되어왔다.

국내에서 지하수와 관련된 물리/화학적 처리 공정의 적용은 대부분 실험실에서 이루어진 배치 및 칼럼 실험

단계로서, 중금속의 흡착/탈착 처리, 광산 폐수나 광산 주변 침출수 처리를 위한 중화 및 응집/침전 처리에 대한 정화 효율에 관한 연구가 대부분이며(오근창 등, 2001; 정예진 등, 2001; 이민희 등, 1999), 실제 오염 지역에서 오염 지하수를 정화하는 처리 공정의 설계 및 적용은 토양 오염 처리 공정의 현장 적용 사례에 비하여 매우 부족하다. 실제적인 지하수 처리 공정의 현장 적용 사례가 거의 없는 국내 형편에서, 유류와 중금속(특히 납)으로 오염된 오염 지역의 오염 지하수를 용존공기가압부상 장치를 첨가한 화학적 처리 공정 시스템에 의해 정화함으로써, 오염 지하수 정화를 위한 처리 공정의 향후 연구에 중요하게 사용될 현장 정화 자료 및 기술적 정보를 제공하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 오염 부지의 지하수 특성

지하수 정화를 위해 선정된 오염 부지는 부산시에 위치하며, 부지 정밀 조사 결과, 주 오염원은 오염 지역에 불규칙적으로 존재하는 유류(특히 디젤과 윤활유)와 납(Pb)으로 오염된 토양이며, 토양 구성 상태는 최상부로부터 매립층, 모래층과 실트층이 교호되어 나타나는 복합 토양층(주 오염 토양층), 하상 점토층, 안산암질 풍화 기반암으로 이루어져있다(국방부, 1999). 오염 지역의 지하수 성분과 분포를 조사하기 위하여 총 18개의 관측공을 설치하였다. 3개의 관측공에서 유류의

*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

Table 1. Concentration of TPH and Pb in groundwater at the contaminated site.

Monitoring Well	TPH concentration (mg/L)	Pb concentration (mg/L)
W1	7.2	4.3
W2	8.0	4.0
W3	9.0	4.0

자유상(free phase)이 검출되었으며, 나머지 일부 관측 공에서도 납과 유류성분인 TPH(Total petroleum hydrocarbon)가 폐수처리배출 기준을 초과함으로서, 오염 토양 주변 지하수가 오염되어 있음을 알 수 있었다. Table 1은 오염 지역 지하수의 성분 분석 결과이다.

3. 지하수 처리 공정

수처리에 사용되는 대부분의 물리/화학적처리는 단독 처리 공정보다는 오염물 특성이나 수질 특성에 따라 처리 공정을 병용해서 사용하는 하나의 복합 처리 공정 시스템으로 운영된다. 본 연구 지역의 오염물 특성과 주변 환경을 고려하여, 오염 지하수를 폐수처리배출허용기준 이하로 처리하고자 하였으며, 용존공기가압부상조, 반응조, 응집조, pH조정조를 결합한 하나의 처리 공정 시스템을 운영하여, 주 오염물질인 지하수내 자유상 및 용해된 유류오염물과 중금속(특히 납)을 제거하였다. Fig. 1은 본 연구에 적용된 지하수 처리 공정 시

스템의 사진이며, 각 단위 공정의 특성은 다음과 같다.

3.1. 집수조

집수조는 수처리 장치를 가동하기 위한 원수(지하수)를 모으는 곳으로, 20 m×50 m×5 m의 크기의 콘크리트 구조물로 설치되어 있으며 집수용량은 약 50 ton 이다. 상부 및 하부에 칸막이가 설치되어 있으며, 하부 칸막이는 현장에서 지하수와 함께 유입되는 토사 및 비중이 큰 물질들을 1차적으로 침전시키는 역할을 하며 상부 칸막이는 부유물질 및 유류의 이동을 제어하는 역할을 한다. 본 오염 지역의 지하수는 지하수 주 흐름 방향인 서쪽의 하천 경계부를 중심으로 폭 2 m, 깊이 4 m, 길이 50 m 규모의 지하수 채수용 트렌치를 설치하여 차집한 후, 양수 펌프를 이용하여 시간당 10 m³의 지하수를 집수조에 유입시켰다. 집수조에 모인 지하수는 집수조 수면위에 설치된 Floating Oil Skimmer를 사용하여 처리된 후, 상부층의 물이 반응조로 이동되어졌다.

3.2. 반응조

응집 과정은 응집(coagulation)과 응결(flocculation)의 두 단계로 구분되는데, 응집은 단일 전해질 혹은 염(salt)에 의한 입자들의 불안정화과정(destabilization)으로서 불안정화 된 입자들이 최초로 서로 부착하게 되는 조작이며, 응결은 염기성의 다량 금속염에 의해 불안정화된 입자들을 서로 엉키게 하기 위해 서서히 뒤섞거나 저어주어 빨리 침전하는 플럭(floc)을 형성하는 조작

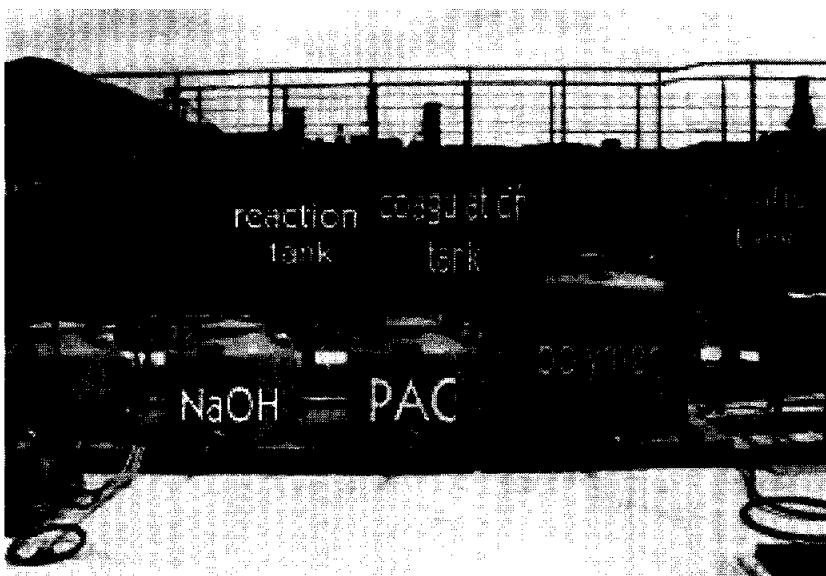


Fig. 1. A unit treatment system to remediate contaminated groundwater at the site.

이다. 본 처리 공정의 반응조는 오염 지하수 중에 함유되어 있는 콜로이드 상태의 불순물을 NaOH를 첨가하여 pH를 염기 상태로 조정한 다음, 응집제인 PAC (polychloro aluminum: 폴리염화알루미늄)를 첨가하여 입자를 크게 뭉치게 함으로서 침전을 용이하게 하였다. 일정한 시간 간격으로 유입되는 지하수의 부유물질(SS: suspended solid)의 농도와 양, pH를 분석하여, 변화하는 지하수 수질 조건에서 Jar Test를 실시하여 적절한 반응조 운영 방법을 선택함으로써, 응집 효율을 극대화 할 수 있도록 하였다.

3.3. 응집조

응집조는 응집보조제를 첨가하여 응집조에서 형성된 입자끼리 결합하여 크고 무거운 플록으로 성장시켜 침강 시간을 단축하기 위한 장치로서, 생성된 플록이 깨어지지 않도록 하기 위하여 교반기의 회전속도를 저속으로 하여 운전하며, 지하수 유입 중에 약품 정량 주입장치에 의해 일정량의 응집보조제가 계속적으로 주입되도록 하였다. 응집보조제는 응집제의 응집효율을 증가시키기 위하여 사용하는 것으로 본 연구에서는 폴리머(Polymer)를 사용하였는데, 폴리머는 전하에 따라 음성, 양성 그리고 양쪽성(Polyamphoteric)으로 구분되며 분자량이 큰 유기성 합성체로서 물에 용해하면 고도로 이온화되고, 따라서 콜로이드 전하는 폴리머 전하에 의해 중화되어 고분자인 폴리머가 콜로이드간에 가교작용을 해서 콜로이드 응결을 촉진하게 한다. 혼합시 pH와 응집제의 양을 최적화하기 위하여 Jar test를 실시하여 운전 최적 조건을 선택하여 정화 장치에 적용하였다. 실제 오염 부지에서 채취한 오염 지하수 원수 중에서 최고 농도에 해당되는 원수를 Jar test 시험 원수로 사용하였다. 500 ml 비이커에 원수 시료 500 ml를 채운 후, PAC 주입 후 150 rpm으로 1분간 급속 교반하였으며, 고분자 응집제(polymer) 투입 후 150 rpm으로 1분간 교반한 후 다시 50rpm으로 3분간 교반하였다. 시료를 정지시킨 후 응집성 및 오염물 제거 효율을 측정하였다. Table 2는 시험 원수의 성상을 나타내며, Table 3는 반응조에 투입된 PAC의 최적 투입량

Table 2. Properties of contaminated groundwater used in Jar test.

	pH	Conductivity (μs/cm)	Turbidity (Degree)	COD (ppm)
Tested groundwater	7.75	1,780	1,660	266

Table 3. Results for PAC injection amount decision in Jar test.

Test item	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Injected concentration of PAC (ppm)	60	80	100	120
Injected concentration of polymer (ppm) (model: A-101)	1	1	1	1
Reaction rate order	3	2	1	1
Floc size (D)	D ₄	D ₅	D ₅	D ₅₋₆
Turbidity of treated water	5.5	4.2	3.8	3.6
COD (ppm) of treated water	15.6	14.2	14.2	10.2

Table 4. Results for the best polymer type decision in Jar test.

Test item	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
PAC (ppm)	100	100	100	100
Polymer type	PA-333A	PA-300	PA-600	A-101
Polymer injection concentration (ppm)	1	1	1	1
Floc creation order	3	2	1	2
Floc size (D)	D _{4.5}	D _{4.5}	D ₅	D ₅
Turbidity of treated water	2.5	3.2	1.0	3.8
COD (ppm) of treated water	12.4	12.4	10.2	14.2

산정을 위한 Jar test 실험 결과이고, Table 4는 응집조에 투입된 고분자 응집제의 종류를 선택하기 위한 실험 결과를 나타낸다. 위와 같은 Jar test 실험의 반복을 통하여 응집제인 PAC과 Polymer의 투입량을 선정하였으며, 이러한 결과에 기초하여 운영된 반응조와 응집조의 최적 프로그램과 처리 효율을 Table 5에 나타내었다. 실제로 현장에서는 이들 Jar test 양을 기준으로 하여 환경에 따라 조금씩 조정하면서 연속적인 정화 처리를 실시하였다.

Table 5. Results for the best operation program and removal efficiency.

Selected program	Injection concentration (ppm)	Floc size (D _{mm})	Removal efficiency of turbidity	Removal efficiency of COD (ppm)
PAC	80~100	D ₅	99.9%	96.2%
polymer (PA-600)	1~2		(1,660→1.0)	(2261→0.2)

3.4. 용존공기가압부상조

용존공기가압부상은 공기에 압력을 가하게 되면 공기가 물에 과포화 되며, 이들이 대기압으로 환원 시 열역학 법칙에 따라 자유에너지의 변화를 최소화 하기 위해 미세한 공기방울을 형성하는 원리를 이용한 것으로, 수처리의 경우 폐수 내 오염물질인 유분에 부착될 수 있는 미세한 기포를 형성시킨다. 본 처리 공정에서는 STOKES'S 법칙에 의하여 유입 지하수 내 미세한 기포를 발생시켜, 오염물질(주로 유류 성분)에 기포가 부착되게 하고, 결과적으로 부상되는 기포의 유효 비중이 감소되어 상승속도를 증가시키므로 오염물인 유분이 수표면으로 떠올라 분리되는 과정을 이용하였다. 유입된 오염 지하수를 반응조와 응집조를 통과시키면서 플록을 형성한 후, 부상조 하부의 압력탱크에서 과포화시킨 공기를 개방 부상조로 보내어 대기압에 노출시킴으로서 고형물과 액체 입자 주변에 미세한 기포가 형성되도록 하여 고형물을 수표면으로 부상시키며 이를 SKIMMER로 제거하였다. 오염 지하수의 슬러지 침전을 원활하게 하고, 지하수의 상층면에 형성된 스컴(SCUM)의 제거 효율을 향상시킬 수 있도록 하기위하여, 부상조의 상층면에 형성되는 스컴을 보다 큰힘으로 밀어내도록 스컴 스키머의 설치 각도를 회전축의 법선 방향과 소정 각도로 틀어지게 함으로서 스컴의 배출효율을 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 가압수가 거품통에 공급될 때 폐수와는 별도로 유입됨과 아울러 노즐의 충돌판에 충돌하면서 공기 방울을 발생시키게 함으로서 공기 방울의 형성 효율을 향상시키도록 제작되었다.

3.5. 농축조 및 탈수기

농축조는 가압부상조에서 건어내어진 스컴 및 하부에서 인발한 슬러지를 저장하는 장치로서 스컴은 탈수기를 이용해 탈수 케이크로 만들어서 폐기하였다. Fig. 2는 슬러지 농축조와 탈수 장치를 보여준다.

3.6. pH 조정조

pH조정조는 알칼리성의 폐수를 pH 7정도의 중성으로 조정하는 탱크로서, 반응조와 응집조를 거치면서 증가된 처리수의 pH가 중성으로 처리되어 배출된다. 본 연구에 설치된 pH조정조는 알칼리성인 원수를 중화시키기 위하여 부식방지 펌프로부터 황산이 공급될 수 있는 관이 설치되어 있으며, 황산이 충분히 혼합될 수 있도록 탱크상부에는 교반기가 설치되어 있다. 유입된

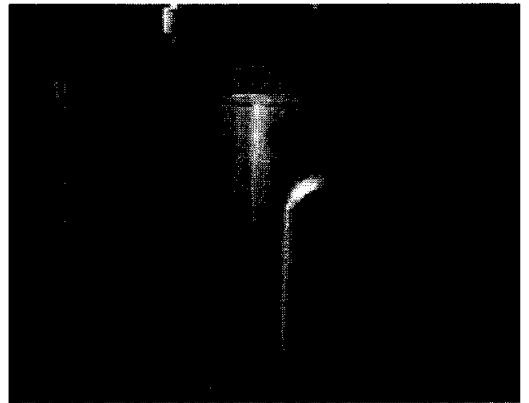


Fig 2. Sludge concentration tank (right) and dewatering filter press (left).

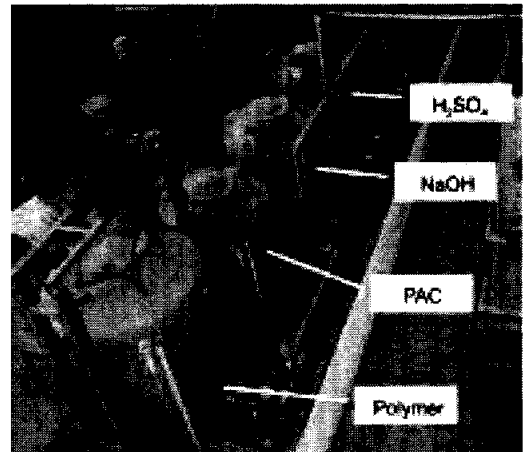


Fig. 3. Injection tanks containing each treatment material.

오염 지하수는 중금속 처리효율을 높이기 위해 pH 9로 조정하여 반응조, 응집조, 가압부상조를 거쳐 나오기 때문에 처리수의 pH를 다시 중성으로 만들어 주는 역할이 반드시 필요하다. Fig. 3은 각 처리 탱크에 주입되는 약품 탱크의 모습을 보여준다.

3.7. 처리 공정별 정량적 조건과 운전 사양

현장에서 오염 지하수를 처리하기 위해 사용된 용존공기가압부상 장치를 첨가한 화학적 처리 공정 시스템의 운전 사양을 정량적으로 서술하면 다음과 같다. 이러한 운전 조건을 기본 사양으로 하여 실제로 현장에서는 오염 특성에 따라 약간의 공정상의 부분적인 변형을 실시하여, 오염 부지의 지하수를 연속적으로 처리하였다. 보다 자세한 공정 시스템의 운전 사

양은 그린엔텍(2001)에서 얻을 수 있다.

(1) 공정 시스템의 처리 용량

반응조, 응집조, pH 조정조의 용량은 모두 1.5 m × 1.5 m × 1.5 m (3.4 m³)으로 유효 용적은 2.9 m³이며, 부상조는 7.2 m³ 이고, 유효 용적은 5.7 m³ 이다. 유입 수량은 5-10 m³/hr 이며, 반송수량(가압수량)은 유입수량의 약 20-40%를 유지하였다.

(2) 체류 시간

각 공정 시스템의 체류 시간은 반응조, 응집조, pH 조정조의 경우 보통 17.4-34.8 min(일반적으로 15-30 min 유지)이었으며, 부상조의 경우 24.2-56.2 min(일반

적으로 15-40 min)을 유지하였다. 부상조의 수면적 부하량은 46-107 m³/m² · day 이었다.

(3) 약품 투입량과 교반 조건

PAC의 투입량은 보통 50-200 ppm(평균 100 ppm)이었으며, polymer는 0.5-1.5 ppm(평균 1.0 ppm)을 투입하였다. 가성소다(NaOH)와 황산(H₂SO₄)은 pH에 따라 자동적으로 투입되므로 투입량은 원수에 따라 가변적이었으며, 반응조에서는 가성소다 및 PAC 투입하면서 180 rpm의 급속교반이 이루어졌으며, 응집조에서는 polymer가 투입되면서 60 rpm의 완속교반이 이루어졌다.

Table 6. Wastewater discharge concentration limit (WWDL) (Water Quality Preservation Regulation, 2001).

Item	pH	SS (mg/L)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	n-hexane extraction concentration (mg/L)	Pb (mg/L)
Limit range or concentration	5.88.5	120	120	130	5	1

Table 7. Concentration of pollutants in groundwater before and after the treatment system (IW: original groundwater, TW: treated groundwater).

Item Date (Y/M/D)	pH		SS (mg/L)		BOD (mg/L)		COD (mg/L)		n-hexane extraction (mg/L)		Pb (mg/L)	
	IW	TW	IW	TW	IW	TW	IW	TW	IW	TW	IW	TW
(01/9/20)	7.09	6.69	299.5	31.9	6.6	1.6	12.6	7.2	4.2	0.4	0.99	0.17
(01/9/22)	6.94	6.89	364.2	32.3	7.4	2.6	14.4	10.1	6.9	0.8	1.26	0.14
(01/9/24)	6.84	6.62	521.4	39.2	4.2	1.4	10.6	6.8	5.1	0.7	1.22	0.24
(01/9/26)	6.91	6.53	344.2	41.4	5.1	1.1	8.8	5.1	3.5	0.6	0.87	0.26
(01/9/28)	6.82	6.56	326.4	44.5	5.8	1.6	16.3	8.4	4.7	1.0	0.98	0.19
(01/10/4)	6.77	6.62	333.4	39.2	6.9	1.2	16.4	7.8	5.8	1.0	1.23	0.12
(01/10/6)	6.88	6.89	402.1	35.1	5.4	0.9	11.1	6.6	3.6	0.8	1.54	0.25
(01/10/9)	6.74	6.74	266.9	29.4	4.1	1.3	11.9	7.0	3.7	0.9	0.45	0.09
(01/10/11)	6.67	7.01	308.4	36.4	7.3	1.3	14.5	7.9	4.9	0.8	0.69	0.18
(01/10/13)	6.86	7.12	388.4	39.1	5.4	1.8	12.6	9.1	5.8	0.8	0.96	0.22
(01/10/22)	7.01	6.78	413.2	41.2	6.4	1.6	13.9	8.4	6.4	0.9	0.87	0.21
(01/10/27)	6.93	6.81	302.6	22.5	7.2	1.7	16.9	9.6	3.9	0.4	1.65	0.28
(01/10/29)	6.84	6.98	266.4	30.4	6.9	0.9	15.2	5.4	4.1	0.3	0.98	0.21
(01/10/31)	7.09	6.95	520.3	84.0	7.1	1.4	14.8	8.4	0.7	0.5	1.77	0.24
(01/11/2)	6.88	6.74	483.7	37.8	5.7	2.2	12.4	10.1	5.1	0.5	0.87	0.14
(01/11/5)	6.98	7.11	325.7	41.3	6.4	0.9	13.5	5.6	3.6	0.4	1.23	0.17
(01/11/7)	7.13	6.62	421.6	40.5	7.3	2.1	13.9	7.7	0.7	0.3	1.33	0.11
(01/11/9)	6.88	7.10	355.8	33.3	4.4	2.0	8.8	4.9	1.2	0.6	1.45	0.26
(01/11/12)	6.24	6.19	205.4	31.2	3.4	1.5	7.2	5.0	2.3	0.5	0.69	0.14
(01/11/14)	6.72	6.23	619.3	32.9	4.1	1.3	7.8	6.1	6.2	0.9	0.85	0.07
(01/11/16)	6.74	6.64	378.4	42.9	6.2	1.7	13.9	8.4	6.6	0.7	1.77	0.23
(01/11/19)	6.87	6.33	320.8	43.7	6.9	2.2	13.4	6.9	5.1	0.9	2.11	0.13
(01/11/21)	6.91	6.54	344.5	35.4	6.7	1.6	13.5	7.8	4.8	0.7	1.31	0.24
(01/11/23)	6.76	6.55	266.8	36.2	4.6	1.1	10.1	5.6	3.9	0.5	1.05	0.08
(01/11/26)	6.88	7.00	288.4	33.6	4.7	1.6	9.2	6.1	4.1	0.4	0.87	0.15
(01/11/28)	6.86	6.77	315.8	33.7	6.9	2.3	14.5	8.9	5.2	0.3	1.52	0.17
(01/11/30)	6.88	6.74	344.7	34.8	5.9	1.4	13.2	7.6	5.3	0.4	1.24	0.21
(01/12/3)	6.98	6.88	304.7	26.8	4.8	1.8	10.6	6.1	6.4	1.2	1.45	0.32
(01/12/5)	6.89	6.76	369.7	29.8	6.4	2.2	14.7	7.9	8.8	2.1	2.31	0.24
(01/12/7)	7.01	6.84	321.6	29.6	6.1	1.9	12.3	7.6	6.3	1.1	2.14	0.44

Table 7. Continued.

Item Date (Y/M/D)	pH		SS (mg/L)		BOD (mg/L)		COD (mg/L)		n-hexane extraction (mg/L)		Pb (mg/L)	
	IW	TW	IW	TW	IW	TW	IW	TW	IW	TW	IW	TW
(01/12/10)	7.06	7.23	383.5	23.6	6.1	5.4	7.8	7.2	3.7	3.3	2.19	0.32
(01/12/12)	7.04	7.12	269.4	21.4	6.1	5.2	8.2	6.9	3.7	2.1	2.22	0.21
(01/12/14)	7.01	7.24	344.2	18.8	6.2	5.2	8.0	5.2	4.1	2.2	2.24	0.41
(01/12/17)	7.02	6.98	326.7	20.1	6.4	5.3	7.8	4.8	4.3	2.9	2.36	0.31
(01/12/19)	6.99	7.21	256.3	19.2	5.9	4.9	8.3	6.0	4.0	2.4	2.44	0.39
(01/12/21)	6.98	7.01	368.9	23.6	6.2	4.8	8.4	5.8	3.9	3.0	2.31	0.24
(01/12/24)	6.97	7.11	344.5	16.2	6.1	5.6	8.9	6.1	3.9	2.0	2.26	0.21
(01/12/26)	7.06	7.05	289.4	18.4	5.8	4.4	7.8	6.2	3.8	2.4	2.14	0.29
(01/12/28)	6.99	7.03	280.3	21.3	6.2	5.1	8.1	5.6	3.7	1.9	2.18	0.16
(02/1/2)	6.94	6.88	364.8	20.6	6.6	5.9	3.9	2.2	8.4	2.5	2.37	0.21
(02/1/4)	6.98	7.11	344.9	18.4	6.3	5.2	8.2	5.6	4.2	2.4	2.44	0.28
(02/1/7)	7.04	6.98	312.6	22.9	6.4	5.0	8.8	5.4	4.1	2.1	2.42	0.19
(02/1/10)	6.92	6.99	266.4	18.5	6.2	4.6	8.6	5.3	4.3	2.2	2.39	0.21
(02/1/14)	6.88	7.12	344.2	22.4	6.3	4.8	8.8	5.6	5.5	2.6	2.54	0.19
(02/1/17)	7.05	7.74	253.6	33.7	1.9	1.4	20.6	15.6	1.2	1.0	0.74	0.08
(02/1/21)	7.33	6.86	141.2	22.6	1.3	0.9	10.3	7.2	0.3	0.2	0.88	0.10
(02/1/24)	7.25	7.05	334.1	40.5	2.4	2.1	25.4	9.8	1.6	0.6	1.05	0.33
(02/1/28)	7.19	7.14	300.2	38.8	2.3	1.8	24.1	8.1	1.4	0.4	0.84	0.12
(02/1/31)	7.15	7.32	349.8	42.5	2.8	2.2	29.3	10.3	1.8	0.7	0.69	0.09
(02/2/4)	7.09	7.35	702.3	79.9	4.6	3.8	48.2	23.5	5.2	1.4	0.77	0.10
(02/2/7)	7.13	7.76	409.2	50.2	3.3	2.8	34.6	16.4	2.1	1.1	0.66	0.08
(02/2/14)	7.27	6.99	402.4	47.8	3.5	2.9	35.4	17.6	2.3	1.2	0.84	0.12
(02/2/18)	7.33	7.04	356.4	43.4	2.6	2.3	27.6	15.4	1.8	1.0	1.18	0.21
(02/2/21)	7.15	7.22	334.8	41.9	2.4	2.1	25.7	11.2	1.6	0.8	0.64	0.09
(02/2/25)	7.20	7.34	405.1	48.5	3.0	2.7	33.4	13.4	1.9	1.0	0.88	0.12
(02/2/28)	7.20	7.05	692.8	78.2	4.8	3.7	52.4	21.5	5.4	1.2	0.74	0.08
(02/3/11)	7.18	7.01	339.6	42.1	2.9	2.4	29.4	18.4	1.8	1.2	0.86	0.13
(02/3/14)	7.26	7.55	189.7	26.7	1.5	0.9	18.4	11.9	1.2	0.8	0.81	0.13
(02/3/18)	7.47	7.50	304.0	38.8	2.2	1.8	24.8	13.8	1.2	0.9	0.61	0.05
(02/3/4)	7.21	7.22	351.4	41.5	2.9	2.4	30.5	17.0	1.9	1.1	0.68	0.09
(02/3/7)	7.25	7.15	326.9	39.9	2.7	2.5	28.6	10.4	1.4	0.7	0.75	0.06
(02/3/21)	7.19	7.37	321.4	39.1	2.3	1.7	25.6	11.5	1.1	0.8	1.13	0.39
(02/3/25)	7.15	7.00	284.6	35.9	2.0	1.5	22.4	10.4	1.0	0.7	0.87	0.11
(02/3/28)	7.32	7.46	398.4	45.9	2.6	2.1	31.2	16.5	1.8	1.2	0.68	0.09
(02/4/3)	7.74	7.23	55.8	23.7	-	-	13.4	8.1	0.6	0.4	0.08	0.07
(02/4/6)	7.96	7.09	124.6	36.6	-	-	10.2	8.2	0.8	0.5	0.10	0.09
(02/4/9)	8.24	7.23	43.2	22.3	-	-	16.7	9.2	0.7	0.5	0.08	0.08
(02/4/12)	6.96	7.38	32.9	26.4	-	-	11.5	7.6	0.4	0.2	0.07	0.04
(02/4/17)	5.44	7.13	103.6	17.8	-	-	10.8	8.6	0.2	0.1	0.00	0.00
(02/4/20)	7.65	7.35	28.6	18.4	-	-	12.6	7.4	0.5	0.3	0.12	0.10
(02/4/24)	7.75	7.11	94.3	31.7	-	-	14.2	8.3	0.8	0.4	0.10	0.09
(02/4/27)	7.84	7.26	24.2	18.8	-	-	16.2	8.2	0.6	0.3	0.11	0.10
(02/5/03)	7.72	7.24	650.4	39.1	-	-	16.8	5.4	0.5	0.3	0.18	0.03
(02/5/7)	7.26	7.83	92.8	3.7	-	-	12.8	7.6	0.4	0.6	0.02	0.03
(02/5/10)	8.78	7.35	50.1	22.4	-	-	12.4	9.0	0.7	0.6	0.07	0.09
(02/5/13)	7.62	6.80	45.8	19.8	-	-	12.4	8.6	0.3	0.3	0.07	0.06
(02/5/20)	7.72	7.58	34.3	10.2	-	-	14.0	8.6	0.7	0.2	0.07	0.06
(02/5/24)	9.07	7.37	54.7	31.1	-	-	16.0	8.6	0.4	0.3	0.08	0.07
(02/5/30)	9.15	7.85	80.5	26.6	-	-	14.6	8.2	0.4	0.4	0.08	0.09
(02/6/4)	8.62	6.82	24.9	22.3	-	-	10.4	8.4	1.2	0.4	0.08	0.09
(02/6/12)	7.21	7.22	32.5	29.1	-	-	32.8	30.0	0.6	0.7	0.08	0.10
(02/6/25)	6.73	6.63	38.8	24.5	-	-	1480	86.2	76.4	3.9	0.04	0.06
(02/6/28)	7.61	6.97	42.4	25.6	-	-	844	78.8	54.5	3.2	0.08	0.06

4. 결과 및 토의

본 오염 지역의 지하수는 오염 지역 동쪽에 위치한 하천으로 흐르고 있는데, 지하수 주 이동 방향에 존재하는 하천의 수질이 심하게 오염되어 폐수배출허용기준을 초과하므로, 오염지역의 지하수를 본 정화 장치를 이용하여 폐수배출허용기준 이하로 처리한 후 동쪽의 하천으로 배출하였다. Table 6은 정밀 조사 결과 연구 지역 지하수 내 고농도로 존재할 가능성이 높은 오염 물질의 폐수처리배출 허용치를 나타내며, 현장 지하수 분석 결과 이러한 항목 중에서 부유물질(SS: Suspended solid), *n*-헥산 추출물질, 납이 배출 허용 기준치를 초과하는 것으로 나타났다.

DAF를 포함하는 화학적 정화 처리 공정 시스템으로 오염 지역 지하수를 처리하였으며, 처리 효율은 오염 현장의 트렌치에서 침수조로 유입되는 지하수 원수와 처리 공정 시스템을 거쳐 처리된 처리수를 주 2회 분석하여 2001년 9월부터 2002년 6월까지 수처리 모니터링을 실시하였다. 모니터링 기간 동안 분석되어진 원수와 처리 지하수의 항목별 농도는 Table 7에 나타나있다.

본 오염 지역 지하수의 pH는 대부분 배출허용 기준(5.8-8.5) 이하로 나타났으며, 정화 장치 처리 후 처리수의 pH는 6.0과 8.0사이를 나타냄으로서 적정한 pH를 유지 시킬 수 있는 것으로 나타났다. 오염 지하수의 부유물질 농도는 폐수배출허용기준치를 최고 5배 이상 초과하였으나, 정화 처리 후 약 50 ppm 이하의 낮은 농도를 유지함으로써 효과적으로 처리되었음을 확인 할 수 있었다(Fig. 4). 본 오염지역과 같이 대규모의 균등조 설치가 불가능한 곳에서는 유입되는 원수의 부유물질의 양적 변동이 클 수 있으므로, 시스템운영자가 수처리 현황을 지속적으로 감시하여 SS의 처리 효율 변

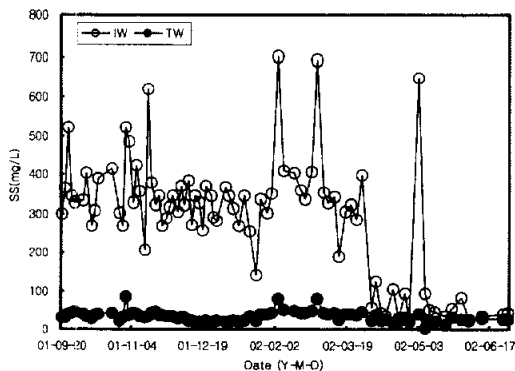


Fig. 4. Comparison of SS (Suspended solid) concentration of treated water (TW) and original groundwater (IW).

동에 적극적으로 대처할 수 있도록 하였다. 지하수의 BOD와 COD는 배출 허용 기준(120 ppm과 130 ppm)보다 훨씬 낮은 10-50 ppm 범위를 나타내었고, 처리 후 농도는 최고 20 ppm 이하(대부분 10 ppm 이하)로 배출허용기준에 비해 매우 낮은 농도를 유지할 수 있었다. BOD와 COD는 모두 유기물을 나타내는 지표로서 원수의 성질에 따라 변동이 있을 수 있으나, 본 오염 지하수의 경우 기준치 보다 매우 낮은 값에서 변동이 일어나고 있음 알 수 있었다. 오염 지하수의 *n*-헥산 추출 물질은 폐수 배출 허용 기준치인 5 ppm을 약간 넘는 것으로 나타나 처리가 필요한 것으로 나타났다. 정화 장치를 거쳐 처리된 처리수는 대부분의 경우 2 ppm 이하를 나타내었다(Fig. 5). 따라서 오염 지하수 내 용해된 유류성분을 제거하는 제거 효율은, 유입되는 원수의 초기 *n*-헥산 물질 농도 자체가 낮아서 처리 효율면에서 큰 효과를 보이지 못하고 있는 것으로 나타났다. 본 오염지역과 같이 오염 지하수의 유류 오

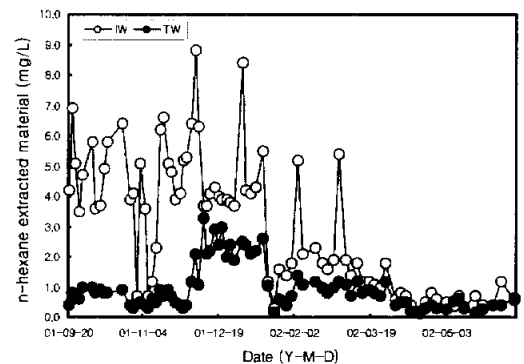


Fig. 5. Comparison of n-hexane extracted material concentration of treated water (TW) and original groundwater (IW).

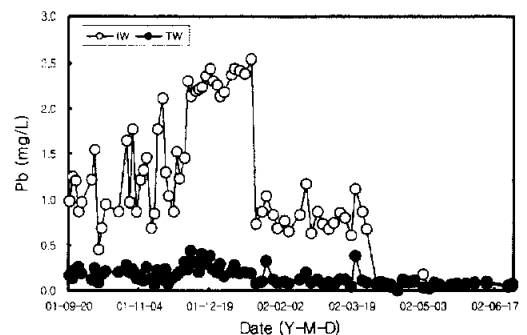


Fig. 6. Comparison of Pb concentration of treated water (TW) and original groundwater (IW).

염 농도가 높지 않은 곳에서는 n -헥산 추출물질의 농도를 낮추기 위한 후처리 장치가 필요하지 않으나, 향후 고농도의 n -헥산 추출물질을 포함하는 지하수의 유입시에는 활성탄 장치 및 모래 여과 시설 등의 후처리 장치를 설치하는, 처리 공정 시스템의 변형이 필요할 것으로 판단된다. 오염 지하수의 납 농도는 최고치가 폐수배출기준 허용치의 약 2.5배 정도를 보여주며, 전반적으로 허용치를 넘었으나, 정화 장치 처리 후 농도를 0.3 ppm 이하로 유지시킬 수 있어서 중금속, 특히 납에 대한 수처리 효율은 매우 높은 것으로 나타났다(Fig. 6). 납을 제외한 기타 주요 중금속에 대한 원수와 처리수 농도 비교 결과, 처리 효율은 납에서와 같이 매우 효과적인 것으로 나타났다.

5. 결 론

DAF장치를 포함한 화학적 처리 공정을 이용하여 유류와 납으로 오염된 현장 오염 지하수를 폐수처리배출 허용 기준으로 이하로 적합하게 처리할 수 있음을 검증하였다. 본 연구는 각각의 수처리 단위 공정을 효율적으로 결합하여, 실제로 다량의 오염 지하수를 처리하는 하나의 복합적인 수처리 공정을 운영하여, 오염 지하수를 현장에서 효과적으로 처리하였다는데 큰 의미가 있으며, 앞으로 오염 지하수 처리 공정의 설계와 운영에 실질적인 자료를 제공할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-

2001-041-D00261)에 의하여 연구되었음. 유수분리기장치를 지원한 농업기반공사 문헌지구환경복원사업소와 익명의 심사자들에게 감사드린다.

참고문헌

- 국방부 (1999) 군 오염토양 효율적 복원을 위한 최적방안 연구. 한국토양환경학회, p. 417.
- 그린엔텍 (2001) 수처리 시스템 준공도서 및 운전요령서. p. 1-17.
- 수질환경보전법 (2001) 수질환경보전법시행규칙 제8조 제1항 별표 5. 환경부.
- 양상현 (1998) 수질공학개론, 동화기술, 499p.
- 오근창, 윤정환, 김경웅, 박천영, 김정빈, 양동운, 김주용, 이광래 (2001) 광주광역시 운정동위생매립장주변 지하수와 하천수의 환경지구화학적 오염특성. 자원환경지질, 34권, 573p.
- 이규성, 권영두, 김성수, 이성홍, 이한섭, 임영묵, 전종남, 조용현, 홍종순 (2000) 수질오염방지기술. 신평문화사, 573p.
- 이찬희, 이현구, 조애란 (1999) 공주제일광산 수계에 분포하는 지하수, 지표수, 토양 및 퇴적물의 환경지구화학적 특성과 중금속 오염. 자원환경지질, 32권, p. 611-631.
- 정예진, 이상훈 (2001) 폐광산복구지역 잔류광미로 인한 주변 지하수/토양 오염 가능성 시흥광산사례. 자원환경지질, 34권, p. 461-470.
- 환경부 (1995) 오염토양 정화기술 개발, 선도기술개발사업 “유해폐기물 처리기술 사업” 1차년도보고서, 삼성건설 기술연구소, p. 558.
- Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R. (1995) Metal speciation and contamination of soil. Lewis Publishers, 375p.
- Domenico, P.A. and Schwartz, F.W. (1990) Physical and chemical hydrogeology. John Wiley & Sons, Inc., 824p.

2002년 11월 8일 원고접수, 2002년 12월 19일 게재승인.

토양의 특성에 따른 토양증기추출법 (Soil Vapor Extraction)의 Trichloroethylene (TCE)과 Toluene 정화 효율 실험

강현민, 이민희, 정상용

부경대학교 환경해양대학 환경지질학과

napi1004@empal.com

요 약 문

토양증기추출(Soil Vapor Extraction)법을 이용하여 대표적 휘발성 NAPL (Non-aqueous phase liquid)인 TCE (trichloroethylene)와 toluene을 토양으로부터 제거하는 칼럼 실험을 실시하였다. 토양특성 및 증기추출 조건들이 정화효율에 미치는 영향을 규명하는데, 균질한 Ottawa sand와 실제 오염지역의 토양들을 직경 2.5 cm, 길이 30 cm인 유리 칼럼이 충전시켰으며, 빨강계 염색된 TCE 또는 toluene 4 g이 주입되었다. 공기 유량계를 설치하여 0.03L/min의 일정한 속도로 공기가 주입되도록 하고, 퍼지 장치를 설치하여 주입 공기의 습윤도를 99% 이상으로 유지하였다. 가스크로마토그래피로 유출 가스 농도를 분석하였다. Ottawa sand로 충전된 칼럼실험에서는 매질의 입자크기, 함수율, 토양 내 오염물 체류 시간 등을 변화시켜 실험을 반복하였다. TCE로 오염된 세립질 Ottawa sand 칼럼실험에서 유출 공기의 최대 농도는 조립질 Ottawa sand 칼럼의 유출 농도보다 약 20% 정도 감소하였고, 오염지역의 실제토양 칼럼실험에서는 최대유출농도가 조립질 Ottawa sand 칼럼의 농도보다 약 50% 감소하였으나, 20 liter 공기 주입 후부터는 모두 비슷한 농도감소 현상을 나타내었으며, 초기 주입량의 90 % 이상이 제거되었다. 함수율증가에 따른 유출공기의 농도 감소는 거의 나타나지 않았으며, TCE 주입 후 7일 동안 방치하였다가 SVE를 실시한 칼럼 실험에서도 잔류하는 TCE의 양이 약간 증가하였지만 20 liter 공기 추출 후에는 초기 주입량의 90% 가, 40 liter 공기 추출 후에는 98% 이상이 제거되었다. Toluene 으로 오염된 칼럼 실험에서도 TCE와 비슷한 제거 경향을 나타냈으며 200 liter 공기 추출 후에는 오염물 초기 주입량의 98% 이상이 제거되었다. 본 실험 결과로부터 증기추출법을 이용한 TCE, toluene 정화 효율성이 규명되었으며, 휘발성 NAPL로 오염된 실제 토양을 복원하기 위한 SVE법의 적용가능성을 확인할 수 있었다.

key word : TCE, toluene, SVE, NAPL, 오염정화, 토양, 증기추출법

1. 서론

토양증기추출법(SVE : Soil Vapor Extraction)은 토양 내 공기흐름을 유도하여, 토양내의 휘발성 유기 오염 물질들(VOCs : volatile organic compounds)을 기체상으로 추출하는 방법이다(EPA, 1991; EPA, 1995; EPA, 1999). 국외에서는 특히 주유소를 포함한 UST (underground storage tank) 주변의 VOCs 누출에 의한 토양오염정화에 널리 이용되고 있으며, 다른 정화방법보다 소요비용이 저렴하고, 설치가 간편하며, 토양 특성상 발생할 수 있는 제한요인들이 적기 때문에 휘발성 유기오염물질로 오염된 국내 토양오염 정화 방법의 하나로 고려되고 있다(Johnson, et. al., 1990; Frank and Barkley, 1995; Poppendieck, et al., 1999; Kirtland and Aelion, 2000).

특정 오염지역에서 SVE 정화 효율을 최대로 높이기 위해서는 토양 내에서 오염물질을 포함하는 기체의 거동에 영향을 주는 토양의 특성들과 이들이 SVE 정화 효율에 미치는 영향에 대한 정량적인 연구가 필요하다 (Wilkins, 1995; Kaleris and Croise, 1997; Fischer, et al., 1998; Sawyer and Kamakoti, 1998; Yoon, et al., 2002). 국외에서는 90년대 이미 SVE의 현장 적용성 시험을 끝내고 이들 자료를 근거로 하여 실제 오염지역에서 이용되고 있으나, 국내에서는 아직 이러한 적용성 실험에 관한 학문적인 연구가 부족한 실정이다. (환경부, 1995). 본 연구에서는 토양 특성에 따른 SVE의 TCE,

toluene의 정화 효율의 변화를 실내 칼럼 실험을 통하여 규명하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

SVE 정화 실험을 위하여, Ottawa sand (US Silica Company 제품), 주유소 및 군부대 실제 오염지역 토양이 사용되었으며, 초순도의 TCE (Trichloroethylene : Sigma-Adrich Company 제품)와 toluene (Sigma-Adrich Company 제품)이 오염물질로 이용되었다. 직경 2.5 cm, 길이 30 cm인 유리 칼럼에 토양을 충전시킨 후, Sudan IV로 염색된 TCE나 toluene을 진공주사기를 이용하여 4g씩 주입되었다. 제로 에어 (순도 99.9%이상)가 일정한 속도로 칼럼 내에 주입될 수 있도록 Air flow meter(Cole-Parmer Company 제품)를 설치하여 0.03L/min으로 주입하였으며, 주입 공기의 습윤도 (Humidity)를 99%이상으로 유지하기 위하여 Purge 장치를 설치하였다. 매질의 입도가 정화 효율에 미치는 영향을 규명하기 위하여 조립질과 세립질 Ottawa sand, 오염토양으로 각각 충전하여 칼럼 실험을 반복하였다. 조립질 Ottawa sand (F-35)는 체 가름을 하여 입자의 직경이 0.85 mm 미만 0.425mm 이상인 조립질 모래만을 이용하였고, 오염 토양들은 주유소 및 군부대 오염지역 (이하 "Soil A" 와 "Soil B"로 명명)에서 상부 표층을 10 - 30 cm 제거한 후 500 ml 유리 용기 (Teflon 마개)에 headspace가 없도록 채취한 후, 바로 4 °C 이하 냉장 보관하였으며, 칼럼 실험을 위해 70 °C 오븐에서 6시간 동안 건조한 후 2mm 체로 걸러 사용하였다. 또한 매질 내 함수율을 변화하며 실험을 반복하여 함수율 변화에 따른 정화효율을 비교하였으며, 오염물의 칼럼 내 존재 시간의 변화가 SVE 정화 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 국내 대부분의 VOCs들이 유류 성분임을 감안하여, BTEX 성분의 하나인 toluene을 Ottawa sand와 오염 주유소 토양에 오염시켜 칼럼 실험을 반복 실시하였다. 칼럼으로부터 유출되는 가스는 자동 가스시료 주입밸브장치를 이용하여 가스크로마토그래피 (GC : Agilent 6890 Plus with FID)의 칼럼 내로 주입하여 농도를 분석했으며, SVE 실험 후 칼럼을 메탄올로 세정 (flushing)하여 실험 후에 남아있는 오염 물질의 양도 GC로 분석하였다.

2.2 결과 및 토의

2.2.1. 매질 입도 변화 실험

Fig. 1은 TCE로 오염된 조립질 Ottawa sand (F-35)와 세립질 Ottawa sand (F-110) 칼럼의 SVE 정화 효율을 보여준다. 입자가 작아짐에 따라 최대 유출 농도가 감소하는 것으로 나타났으나, 두 칼럼 모두 약 20 liter 공기 추출 후에는 유출 농도가 비슷하며, 40 liter 추출 후에는 모두 초기 TCE의 약 98%가 제거되었다. Fig. 2은 F-110 칼럼 실험 결과와 오염 주유소 (Soil A) 그리고 오염 군부대 토양 (Soil B)칼럼 실험들의 정화 효율을 보여준다. 실제 오염토양 실험들은 F-35 칼럼보다 최대 유출 농도가 약 50% 정도 감소하였으며, 농도 감소 현상도 지연되어 나타난다. 따라서 SVE 정화 효율은 입자의 크기보다는 입자의 불균질성에 더 영향을 받는 것으로 사료된다.

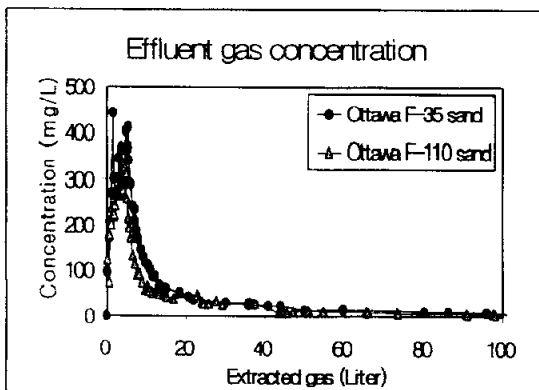


Fig. 1. Results of Ottawa sand column experiments contaminated with TCE.

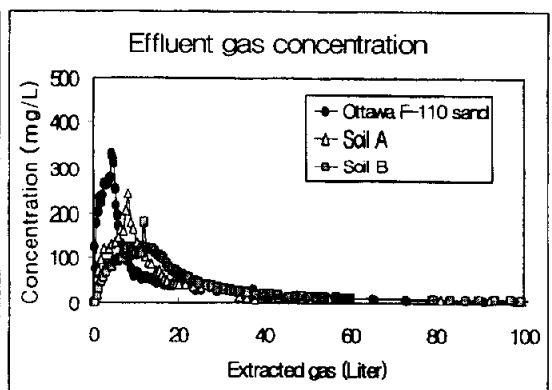


Fig.2. Results of TCE column experiments with real soils.

그러나 40 liter 공기 추출 이후에는 유출 농도가 균질한 Ottawa sand 칼럼 실험에서와 유사하게 매우

낮게 나타나며, 200 liter 공기 추출 후 칼럼 내에 남아있는 TCE의 양이 2mg (TCE 주입량의 0.05%) 이하였다.

2.2.2. 함수율 변화 실험

Fig. 3은 함수율이 15%와 55%인 F-35 sand로 충전된 칼럼 실험 결과들이 건조한 F-35 sand 칼럼 실험 결과와 비교되어졌다. 최대 유출 농도가 함수율의 증가에 따라 약간 감소하였으나, 예상과는 달리 전체적으로 함수율 증가에 따른 정화 효율의 감소 현상은 크게 나타나지 않았다. 이것은 공기의 칼럼 주입량 (0.03 L/min)이 칼럼 내 Ottawa sand 매질의 공극률에 비하여 낮기 때문에, 함수율에 의한 공기 흐름량의 변화에 크게 영향을 주지 못한 결과라고 판단되며, 만약 공기의 흐름을 크게 증가시키면 정화 효율은 감소할 것으로 사료된다.

2.2.3. 오염물의 매질 내 머무름 시간 변화 실험

실제 오염 토양 칼럼에 TCE를 오염시킨 후, 칼럼 양쪽을 밀봉하여 일주일 경과시킨 다음, 공기 추출을 실시하였다. Fig.4는 일주일 경과 후 공기 추출을 실시한 칼럼 실험 결과와 오염물 주입 후 1시간이 지난 다음 바로 공기 추출을 실시하였던 기존의 칼럼 실험 결과를 나타낸다. 일주일 경과 후 공기를 추출한 실험에서 최대 유출 농도가 약간 감소하였으나 일반적인 정화 경향은 매우 흡사하였다. 다만 250 liter 공기 추출 후 각각의 칼럼 매질을 매탄올로 세정하여 칼럼 내에 잔존하는 TCE의 양을 측정할 결과, 일주일 경과 후 공기 추출을 한 칼럼에서는 7.8 mg, 오염 즉시 공기 추출을 실시한 칼럼에서는 1.6 mg 이었다.

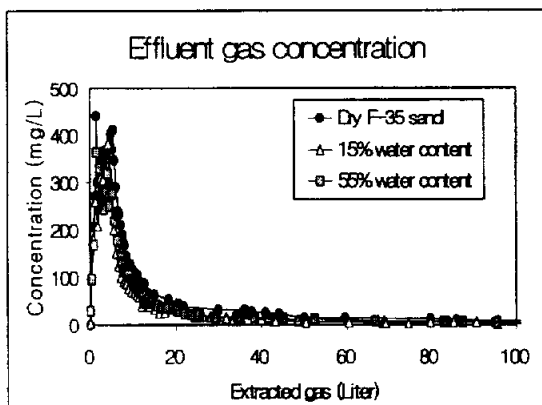


Fig.3. Results of different water contents column experiments.

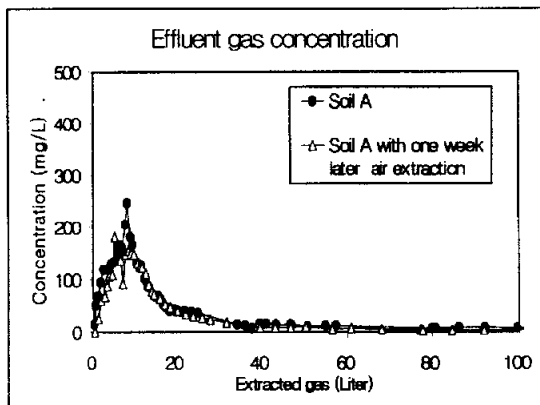


Fig.4. Results of column experiments with different existing time of TCE.

2.2.4 toluene 정화 실험

Fig.5는 F-35 Ottawa sand와 주유소 토양에 toluene 4 g을 주입하여 칼럼 실험한 결과들을 보여준다. 전체적인 제거 경향은 TCE 칼럼 실험과 유사하며, 두 칼럼 실험 모두 약 100 liter 공기 추출 시 초기 주입 toluene의 90%가 제거되고, 약 200 liter 추출 시 98% 이상이 제거되었다. 이와 같은 결과들로부터 SVE 방법에 의한 토양 내 VOCs를 제거가 매우 효율적이라는 것을 검증할 수 있었다.

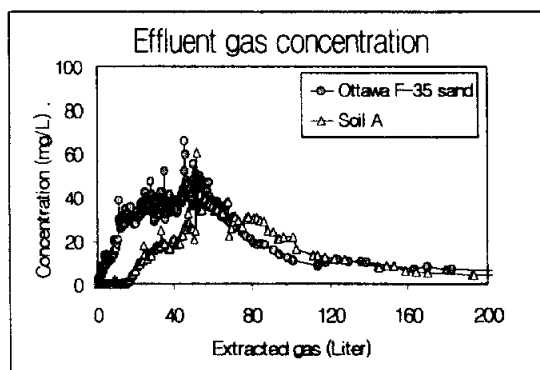


Fig.5. Results of column experiments with toluene.

3. 결론

본 실험을 통하여 토양의 특성들에 따른 SVE 정화 효율의 변화를 규명하였다. 본 실험에서는 토양의 입자 크기 자체나 토양의 함수율보다는 매질의 불균질성에 의해, 그리고 오염물질의 특성에 의해 정화 효율이 변화하였다. 다양한 토양 조건에서의 칼럼 실험을 통하여 SVE 정화 방법은 VOCs를 정화하는데 매우 효율적이라는 사실을 확인할 수 있었다. 향후 SVE 방법이 실제 오염현장에서 최대의 정화 성과를 거둘 수 있는 정보를 얻기 위해서는 2-차원 실험이나 pilot 규모의 연구, 그리고 토양 변수 특성에 따른 정화 효율의 예측을 위한 수치 모델링 작업들이 필요하다고 사료된다.

4. 참고문헌

- 환경부 (1995) 오염토양 정화기술 개발, 선도기술개발사업 “유해폐기물 처리기술 사업” 1차년도보고서, 삼성건설 기술연구소, pp. 558 (1995).
- EPA (1991) AWD Technologies integrated AquaDetox/SVE Technology: Applications Analysis Report. EPA/540/A5-91/002, pp. 60.
- EPA (1995) Subsurface volatilization and ventilation system (SVVS). EPA/540/R-94/529, pp. 91.
- EPA (1999) UVB (Vacuum Vaporization Well) system for treatment of VOC-contaminated soils: Innovative technology evaluation report. EPA/R-99/001, pp. 47.
- Fischer, U., Hinz, C., Schulin, R. and Stauffer, F. (1998) Assessment of nonequilibrium in gas-water mass transfer during advective gas-phase transport in soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, p. 133-148.
- Frank, U. and Barkley, N. (1995) Remediation of low permeability subsurface formations by fracturing enhancement of soil vapor extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 40, p. 191-201.
- Johnson, P.C., Stanely, C.C., Kembrowski, M.W., Byers, D.L. and Colthart, J.D. (1990) A practical approach to the design, operation, and monitoring of in situ soil-venting systems. *Groundwater Monitoring Review*, v. 10, p. 159-178.
- Kaleris, V. and Croise, J. (1997) Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction. *Journal of Hydrology*, v. 194, p. 330-356.
- Kirtland, B.C. and Aelion, C.M. (2000) Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 41, p. 367-383.
- Montgomery, J.H. and Welkom, L.M. (1990) *Groundwater chemicals desk reference*. Lewis Publishers, Michigan, pp. 640.
- Poppendieck, D.G., Loehr, R.C. and Webster, M.T. (1999) Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems 2. Field study. *Journal of Hazardous Materials*, p. 95-109.
- Sawyer, C.S. and Kamakoti, M. (1998) Optimal flow rates and well locations for soil vapor extraction design. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 32, p. 63-76.
- Wilkins, M.D., Abriola, L.M. and Pennell, K.D. (1995) An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: Steady state mass transfer. *Water Resources Research*, v. 31, p. 2159-2172.
- Yoon, H., Kim, J.H., Liljestrand, H.M. and Khim, J. (2002) *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 54, p. 1-18.

토양 세정법을 이용한 실제 유류 오염 토양 및 지하수 정화

강현민 · 이민희 · 정상용 · 강동환

부산광역시 남구 대연 3동 599-1 부경대학교 환경해양대학 환경지질학과

napi1004@empal.com

요 약 문

Surfactant enhanced in-situ soil flushing was performed to remediate the soil and groundwater at an oil contaminated site, and the effluent solution was treated by the chemical treatment process including DAF(Dissolved Air Flotation). A section from the contaminated site(4.5m×4.5m×6.0m) was selected for the research, which was composed of heterogeneous sandy and silt-sandy soils with average Hydraulic conductivity of 2.0×10^{-4} cm/sec. Two percent of sorbitan monooleate(POE 20) and 0.07% of iso-propyl alcohol were mixed for the surfactant solution and 3 pore volumes of surfactant solution were injected to remove oil from the contaminant section. Four injection wells and two extraction wells were built in the section to flush surfactant solution. Water samples taken from extraction wells and the storage tank were analyzed by GC(gas-chromatography) for TPH concentration with different time. Five pore volumes of solution were extracted while TPH concentration in soil and groundwater at the section were below the Waste Water Discharge Limit(WWDL). Total 18.5kg of oil (TPH) was removed from the section. The concentration of heavy metals in the effluent solution also increased with the increase of TPH concentration, suggesting that the surfactant enhanced in-situ flushing be available to remove not only oil but heavy metals from contaminated sites. Results suggest that in-situ soil flushing and chemical treatment process including DAF could be a successful process to remediate contaminated sites distributed in Korea.

key word : surfactant, soil flushing, TPH, DAF

1. 서론

최근 국내의 많은 지역에서 유류와 관련된 토양 및 지하수 오염이 중요한 환경 문제로 대두되면서, 오염 지역에서 유류 오염물의 분포와 이들을 정화하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다.^{1, 2)} 이러한 정화방법들 중에서 원위치 토양 세정법(In-Situ soil flushing)은 유류로 오염된 토양과 지하수를 동시에 정화하는 방법으로서, 기존의 채수주입법(pump and treat method) 형태를 그대로 유지하면서 오염지역의 주변 환경을 변화시키지 않고 토양과 지하수를 함께 처리할 수 있다는 장점을 가지고 있어서, 외국의 토양/지하수 정화 사업에 이미 활발히 사용되어져 왔으며, 특히 계면활성제를 이용한 원위치 토양 세정법은 다양한 실내 실험과 현장 적용 시험들로부터 그 효용성을 인정받아 국외에서는 실제 현장 오염 토양과 지하수를 정화하는데 사용되고 있다.³⁾ 본 연구에서는 계면활성제 용액을 이용한 원위치 토양 세정법으로 부산시에 위치한 유류 오염 지역의 토양과 지하수를 정화함으로써 아직까지 국내 오염 현장에서 거의 실시되지 않았던 계면활성제 원위치 토양 세정법의 현장 정화 효율을 규명하고자 하였으며, 또한 용존공기가압부상장치가 포함된 화학적 처리공정을 사용함으로써, 실제적인 지하수 처리 공정의 현장 적용 사례가 거의 없는 국내 형편에서 유류와 중금속(특히 납)으로 오염된 오염지역의 오염

지하수를 정화함으로서, 오염 지하수 정화를 위한 처리공정의 향후 연구에 중요하게 사용될 현장 자료 및 기술적 정보를 제공하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 정화 시험 준비 실험

본 오염 현장에서 토양 세정법에 가장 적합하다고 판단되는 계면활성제를 선택하기 위하여, 비이온 계면활성제인 sorbitan monooleate 국내산 2개 제품과, 미국 Akzo noble 회사제품의 Oleamide를 이용하여, 대상 오염물을 가솔린, 등유, 경유로 세분하여 각각에 대한 3종류의 계면활성제 용액의 용해도 증가 실험을 실시하여, 점도가 낮고, 가격이 싸고, 독성이 없는 Celnon 회사 제품의 sorbitan monooleate를 사용하되, Oleamide와 비슷한 용해도 효과를 얻기 위하여 2% 농도를 이용하고, 추적자로서 사용이 가능하고 점도를 줄일 수 있는 이소프로필 알콜 0.07%를 혼합하여 최종 세정 용액으로 사용하였다.

오염 정화 부지의 토양 특성과 오염물 분포 양상을 파악하기 위하여, Geoprobe 장치를 이용하여 연속적인 토양 시료를 4개의 지점에서 심도 6m 까지 채취하였으며, 토양 내 TPH 와 BTEX 성분분석을 하였으며, 토양입도분석을 실시하여 토양 주상도를 작성하였다(Fig 1).

이 중 S-1 하부와 S-2 층이 가장 많이 오염되어 있었으며, 이러한 특징으로서 정화 시험 부지를 4.5m×4.5m×6.0m 로 선정하였으며, 정화 부지 내에 주입정 6개와 채수정 3개의 시스템을 설치하였다(Fig. 2).

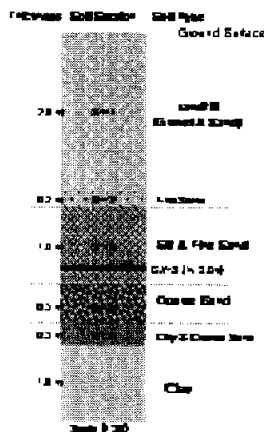


Fig. 1. Soil cross section of the remediation site (scale 1 : 30)



Fig. 2. In-situ soil flushing system in the remediation site

3 원위치 토양 세정공정 시스템

토양 세정법 적용시 주입량과 채수량을 정확하게 파악하고, 세정 기간동안 제거된 오염물의 양을 정량적으로 계산하며, 세정 기간을 줄이기 위하여 오염 정화 부지 주변에 차수막을 설치하였으며, 오염 정화 부지 내 토양 세정 시스템을 설치하였다.

주입 시스템은 처리된 오염 부지 지역의 지하수를 사용하여 계면활성제와 이소프로필 알콜을 혼합하여 세정용액을 만들어 주입하였고, 일정한 주입률(1.8~0.5l/min)로 4개의 주입공에 주간(8시간)에 연속 주입되었다. 채수 시스템은 2개의 채수정을 이용하여, 야간-1시간, 주간-30분 간격으로 양수 펌프를 이용하여 채수하였으며, 매일 09시, 17시에 각각의 채수정으로부터 시료(200ml 이상)를 채취하였다. 채취된 시료들은 가스크로마토그래피(GC)로 분석하여 세정시간에 제거된 유류(TPH)의 양을 계산하여 오염처리 효율을 산출하였다. 또한 분석시료에 대하여 무작위 등간격으로 시료를 선택하여 중금속 농도를 측정하였다.

4. 용존공기가압부상장치가 포함된 화학적 처리공정

본 연구에서는 오염된 지하수를 폐수처리배출허용기준 이하로 처리하기 위하여 용존공기가압부상조, 반응조, 응집조, pH 조정조를 결합한 하나의 처리공정 시스템을 운영하였다. 반응조에서는 NaOH를 첨가하여 pH를 염기상태로 조정한 다음, 응집제인 PAC(Poly Aluminum Chloride)를 첨가하여 입자를 크게 뭉치게 함으로써 침전을 용이하게 하였다. 혼합시 pH와 응집제의 양을 최적화 하기 위하여 Jar Test를 실시하여 적절한 반응조 운영 방법을 선택하여, 응집효율을 극대화 하였다. 응집조는 폴리머(Polymer)를 응집보조제로 첨가하였으며, Jar Test 실험의 반복을 통하여 응집제인 PAC와 응집보조제인 Polymer의 투입량을 선정하여, 최적의 프로그램과 처리효율로 정화 처리를 실시하였다. pH 조정조에서 황산을 공급해서 처리수의 pH를 다시 중성으로 맞추어 배출하였다.

5. 결과 및 토의

Fig 3.는 채수정 P2와 P3로부터 채수된 채수량을 오염 정화 부지의 공극체적으로 나타내어, 채수 시간에 따른 각 채수정의 TPH 농도를 나타낸 그래프로서, 최대 유출 농도는 P3가 1761ppm이고 P2가 364ppm으로서 약 4.8배 차이를 보이며, 세정 기간 동안 채수정 P3에서 채수된 TPH 농도가 P2보다 훨씬 높게 나타났다. 그 이유는 오염 부지에 유류오염물이 매우 불규칙하게 분포하고 있기 때문으로 사료된다. Fig 4.는 본 토양 세정 정화 시험에서 처리 지하수만을 이용한 세정의 경우와 계면활성제를 이용한 경우 시간별 누적 채수 용액의 농도를 비교한 것이다. 계면활성제를 이용하였을 경우에 지하수만을 이용한 세정보다 농도가 최고 150배 이상 높았으며, 총 제거 유류의 양은 80배 이상이었다. 즉 이 결과는 실제 오염 지역에서 계면활성제를 이용한 원위치 토양세정법이 짧은 시간에 고농도의 유류 오염토양을 정화하는데 매우 효과적이라는 것을 의미한다. 채수된 채수액과 농도를 기초로 하여 세정기간 동안 제거된 총 TPH의 양을 계산하였을 때 총 18.5kg의 유류(TPH)가 제거되었다.

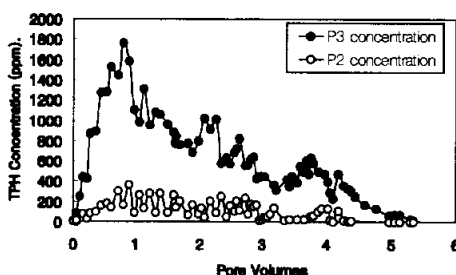


Fig. 3. Effluent TPH concentration from extraction wells (P2 and P3) during soil flushing

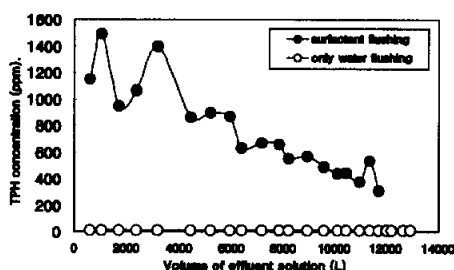


Fig. 4. Comparison of effluent concentration between surfactant solution flushing and only water flushing

Table 1. Comparison of heavy metals concentration between injection solution and effluent solution during soil flushing (unit:ppb)

	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	As	Pb
Injection solution (pretreated groundwater)	0.1	8.0	19.3	1564.3	10.3	3.0	0.5
Effluent solution WB 1	0.5	30.5	142.8	4952.1	22.8	76.6	50.4
Effluent solution WB-10	0.6	43.2	319.2	4763.4	19.6	152.3	121.5
Effluent solution WB 16	0.5	26.2	339.3	6494.5	25.3	134.5	60.2

토양세정 기간동안 주입용액과 채수용액의 중금속 농도를 비교하여 계면활성제 용액 세정에 의한 중금속의 제거 효과를 측정하였는데, 처리지하수 주입 용액의 중금속 농도와 계면활성제 용액 세정 후 채수액의 중금속 농도가 Table 1에 나타나 있다. 대표적인 7개의 중금속에 대하여, 계면활성제 용액 세정 시, 채수액은 유류 뿐 아니라 중금속 농도도 함께 증가하고 있으며, 이는 계면활성제 분자들이 형성한 micelle 구조에 중금속들이 흡착되어 함께 수용액상으로 나타나는 것으

로 사료되며, 이러한 현상은 중금속 오염 토양을 정화하는데 매우 유리하게 사용될 수 있음을 나타낸다.

용존공기가압부상장치가 포함된 화학적 처리공정으로 처리시 오염지하수의 부유물질 농도는 폐수배출허용기준치를 최고 5배 이상 초과하였으나, 정화 처리 후 약 50ppm 이하의 낮은 농도를 유지하였으며, n-헥산 추출물질 농도와 Pb의 경우에도 모두 배출허용 기준치 이하로 효과적으로 처리하였다(Fig 5과 Fig 6).

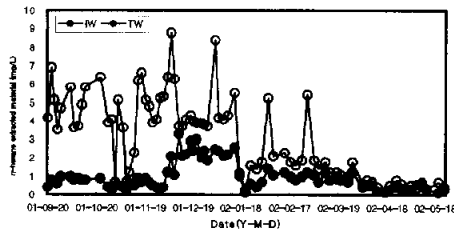


Fig. 5. Comparison of n-hexane extracted material concentration of treated water(TW) and original groundwater(IW)

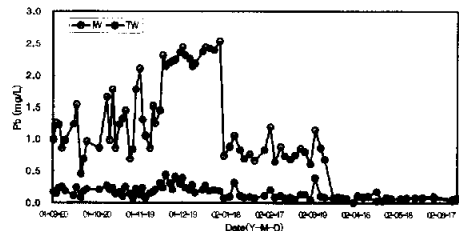


Fig. 6. Comparison of Pb concentration of treated water(TW) and original groundwater(IW)

6. 결론

계면활성제를 이용한 원위치 토양 세정법으로 실제 유류오염 지역을 정화함으로써, 원위치 토양 세정방법의 정화 작업 공정을 확립하였으며, 국내 유류 오염 농도가 심한 지역의 토양/지하수 정화에 효과적으로 적용될 수 있음을 입증하였다. 또한 DAF 장치를 포함한 화학적 처리공정을 이용하여 유류와 납으로 오염된 현장 오염 지하수를 폐수처리배출 허용 기준 이하로 처리함으로써, 향후 오염 지하수 처리 공정의 설계와 운영에 실질적인 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Lowe, D. F. and Oubre, C. L. and Ward C. H., surfactant and cosolvents for NAPL remediation, Lewis Publishers, New youk, 403pp, 1999.
2. Anderson, W.C., Innovative site remediation technology: Soil Washing/Soil Flushing, volume 3., American Academy of Environmental Engineers, pp. 1-57, 1993.
3. 환경부, 오염토양정화 기술 개발, 삼성건설(주) 기술 연구소, 558pp, 1995.
4. 농업기반공사, 육군구2정비창오염부지정화사업공법실증시험, 한국지하수토양환경학회, 833pp, 2002.
5. 이민희, "계면활성제 원위치토양세정법을 이용한 유류 오염지역 토양·지하수정화실증시험, 한국지하수토양환경학회지, Vol. 7, No.4, pp.77-86, 2002.
6. 그린엔텍, 수처리 시스템 준공도서 및 운전요령서, pp 1-17, 2001.
7. 손주형, 용존공기가압부상장치가 포함된 화학적 처리공정에 의한 오염 지하수 정화, 자원환경지질 Vol.35, No.6, pp 581-588, 2002.

감사의 글

2년의 대학원 생활과 논문이 완성되기까지 저에게 학문의 길을 올바르게 인도해 주시고, 항상 부족한 저에게 아낌없는 가르침과 도움을 주신 이민희 교수님께 진심으로 감사드립니다. 논문 심사를 맡아 많은 조언을 해주신 정상용 교수님과 박맹언 교수님 정말 감사드립니다. 또한 학부와 석사과정 동안 지질학의 폭넓은 지식을 가르쳐 주신 백인성 교수님, 송용선 교수님, 박계현 교수님, 최정찬 교수님, 김희준 교수님, 공영세 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

지금까지 학교생활을 하면서 항상 많은 도움과 격려를 주었던 영교 형, 동환 형, 현주 누나, 선옥 누나, 병우 형, 남훈 형, 자현 형, 호선 누나, 태형 형께 감사의 말을 전합니다. 실험실에서 항상 같이 실험하고, 공부한 형기 형, 정산 형, 종철, 원홍, 현정, 나인, 경화, 다른 연구실 후배들에게도 고마운 마음을 전합니다. 그리고 항상 힘이 되어준 동기 필근, 기한, 민우, 수정이는 물론 환경지질과학과 후배들과 대학원 선배님들 고맙습니다.

떨어져 계시지만 항상 끊임없는 사랑과 믿음으로 응원해주시는 부모님께 무한한 감사와 존경을 표하며 이 논문을 드립니다. 그리고 사랑하는 두 동생들과 친지 분들, 친구들에게 고마움을 전합니다.

제게 도움을 주신 모든 분들께 다시 한번 감사드리며, 항상 건강하시고, 무궁한 발전이 함께 하시기를 바랍니다.