

# Cosolvent와 공기 동시 주입 공정에 의한 토양 내 벤젠-NAPL 세정 증대 연구

송충현 · 정승우<sup>†</sup>

군산대학교 토목환경공학부 환경공학전공

(2008년 6월 11일 접수, 2008년 10월 27일 채택)

## Enhanced Removal of Benzene-NAPL in Soil using Concurrent Injection of Cosolvent and Air

Chung-Hyun Song · Seung-Woo Jeong<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

**ABSTRACT** : Nonaqueous phase liquids (NAPL) are the continuous source for soil and groundwater contamination. The first objective of the study was to verify the effect of co-injection of cosolvent and air on NAPL removal from soil-column system. The second objective of the study was to investigate the effect of alcohol-partitioning property on the NAPL removal by the co-injection process of cosolvent and air. Enhanced removal of benzene-NAPL by the co-injection process of ethanol and air was also verified within the soil-column system. However, the co-injection process of Tert-butanol (TBA) and air showed no enhancement of benzene-NAPL removal. This study found that the viscous pressure of TBA was so higher than the capillary pressure and TBA easily displaced the benzene-NAPL and air present in soil pores. Air of the coinjection process did not work for NAPL removal but hindered NAPL mobilization. NAPL partitioning property and viscous pressure of cosolvent should be considered for application of the co-injection process of cosolvent and air.

**Key Words** : NAPL, Cosolvent, Viscosity, Air

**요약** : 유류 및 유기용매와 같은 비수용상액체(non-aqueous phase liquids; NAPL)는 환경에 유출되어 토양 및 지하수를 지속적으로 오염시키는 오염원이 된다. 최근 새로운 NAPL 오염 정화기술로서 보고된 알코올 세정액 및 공기 동시 주입에 의한 NAPL 제거 기술을 중규모 토양칼럼시스템에서 Light NAPL(벤젠)을 대상으로 효과를 확인하는 것이 첫 번째 연구목적이며 두 번째 연구목적은 NAPL과 접촉할 경우 알코올의 분배 형태가 각기 다른 에탄올과 Tert-butanol (TBA)의 세정 효과 차이점을 평가하는 것이다. 에탄올-세정액과 공기 동시 주입 공정의 경우 중규모 칼럼 실험에서도 기존의 미세공극채널모델 실험 결과와 동일한 결과를 얻었다. 즉 에탄올 세정액과 동시 주입된 공기는 우선흐름경로에 위치하여 에탄올 세정액을 지속적으로 우선흐름경로 밖으로 밀어내었고, 이로 인하여 세정액과 NAPL의 접촉이 증대되면서 NAPL 용해를 향상시켰다. 반면 TBA에 의한 NAPL의 주요 메카니즘은 NAPL 용해보다 자유상 이동에 의해 이루어졌고 공기 동시 주입 시 NAPL 제거효과가 오히려 감소되는 것으로 나타났다. 이는 TBA의 점성력이 토양 공극 모세관 힘보다 상대적으로 커서 NAPL 및 공기를 밀어내는 정도가 큰 것으로 해석되었다. TBA는 자체의 점성력만으로 NAPL을 제거할 수 있으므로 공기에 의한 영향이 적으며 오히려 이동하는 NAPL의 진로를 공기가 방해하여 NAPL 제거효과가 적게 나타났다. 즉 알코올 세정액과 공기 동시 주입 공정의 경우 알코올의 특성에 따라 효과가 매우 다르게 나타났다.

**주제어** : 비수용상액체, 세정액, 점도, 공기

### 1. 서론

벤젠(benzene)이나 TCE(Tri-chloroethylene)와 같은 비수용상액체(Non-aqueous phase liquids, NAPL)는 유류, 금속 세척제 등으로 현대사회에서 널리 사용되면서 환경에 유출되었고 이들 물질의 위해성으로 인하여 적절한 처리의 필요성이 대두된다. 이들은 물에 대한 용해도가 낮아 토양과 지하수에 오랜 기간 동안 존재하면서 토양 공기 및 지하수를 오염시킨다. NAPL을 제거하기 위한 전통적인 방법으로 양수 후 처리방법(Pump & treat)이 널리 사용되었

지만 단순히 오염된 지하수를 지상에서 처리하는 간접적인 처리 방법으로 장기간의 운영이 필요한 단점이 있다.<sup>1)</sup> 근래 물과 알코올 혼합 세정액(cosolvent)을 이용한 원위치 세정 공정(In-situ flushing)이 대안으로 제시되고 있으며 이와 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2~4)</sup> 알코올 혼합액 세정 공정은 원위치 세정 공정으로서 현장 적용시 계면활성제(surfactant) 세정 공정에 비하여 토양 투수계수(permeability)의 영향을 적게 받으며, 잔존하는 알코올은 토양 미생물의 활성도를 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

토양은 불균질한 특성으로 인하여 물의 흐름이 용이한 우선흐름경로(preferential flow path)가 존재한다. 우선흐름 경로에 위치한 NAPL은 물 및 세정액과 접촉이 용이하므로

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: swjeong@kunsan.ac.kr

Tel: 063-469-4767

Fax: 063-469-4964

쉽게 제거 될 수 있지만 비우선 흐름 경로에 위치 한 NAPL 은 세정액의 접촉이 원활하지 않다. 따라서 원위치 세정 공정의 제거 효율을 결정짓는 요인은 비우선흐름경로에 위치 한 오염원과 세정액의 접촉에 있다. 최근 세정액과 공기를 동시에 주입하여 NAPL과 세정액의 접촉을 증대시키고자 하는 시도가 보고되었다.<sup>5)</sup> 이 연구에서는 소규모 다공성채널모델에서 에탄올과 물 혼합 세정액과 공기를 동시 주입하여 Trichloroethylene (TCE)의 제거를 증대시키는 메커니즘을 확인하였다. 그러나 기존 연구는 소규모 다공성 모델에서 NAPL 제거 증대효과만을 확인하였으므로 보다 큰 규모 토양시스템에서 cosolvent와 공기의 동시주입 효과를 평가할 필요가 있다. 또한 TCE와 같은 Dense Nonaqueous Phase Liquid에 대한 연구만이 있을 뿐 벤젠과 같은 Light NAPL에 대한 세정 연구와 에탄올 이외 알코올의 공기 동시 주입 효과에 대한 연구는 아직 보고되지 않았다.

본 연구의 첫 번째 연구목적은 토양칼럼시스템에서 에탄올 세정액과 공기 동시 주입공정에 의한 NAPL 제거효과를 평가하는 것이며 두 번째 연구목적은 NAPL 세정 시 알코올의 분배 형태가 각기 다른 에탄올과 Tert-butanol (TBA)의 세정효과 차이점을 평가하는 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 칼럼실험

토양 칼럼으로는 원통형의 스테인리스 칼럼을 사용하였으며, 규격은 Table 1과 같다. 칼럼에 채워진 토양의 특징은 Table 2와 같다. NAPL은 벤젠(삼전화학)을 사용하였으며 시각화를 위하여 Oil-Red-O (Sigma-Aldrich Inc.)로 염색하였다. 에탄올(삼전화학)은 70% (v/v), TBA(삼전화학)는 40% (v/v)를 사용하였고 각 알코올 원액을 증류수와 혼합하였다. 에탄올은 기존 연구 결과<sup>6)</sup> 최소 70%에서, TBA는 40% (v/v) 농도<sup>7)</sup>에서 NAPL 용해 및 이동효과가 확인되었다.

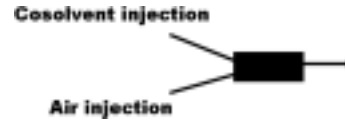
토양은 증류수로 세척 후 105℃에서 24시간 이상 건조 후 칼럼 실험에 사용하였다. 매 실험 마다 동일한 투수성

**Table 1.** Properties of column experiment

Diameter of column (cm)	Length of column (cm)	Total volume (mL)	column material
5.5	16	380	stainless

**Table 2.** Soil properties used on column experiment

Media	Grain size (μm) : (w/w)	Bulk density (g/mL)	Porosity (ratio)	Permeability k (×10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> )	Throat radius of the porous medium(cm)
Joomoonjin sand	< 250 : 0.85%	1.53±0.01	0.422±0.00	4.67±0.85	0.0392
	250 ~ 355 : 4.80%				
	355 ~ 425 : 34.33%				
	425 ~ 500 : 41.01%				
	500 ~ 600 : 19.01%				



**Fig. 1.** Scheme of making mixture of cosolvent and air.

(permeability)을 유지하기 위하여 토양 20 g을 채울 때 마다 214 g의 무게를 가진 탄성이 없는 고무롤 13 cm 높이에서 12번 씩 떨어뜨렸다. 토양이 채워진 칼럼의 하단부에 이산화탄소를 10 mL/min으로 3공극부피(Pore volume, 입자로 채워지지 않은 빈 공간의 부피) 주입하였고, 공기가 탈리된 증류수를 5 mL/min으로 2공극부피 주입하여 포화상태로 만들었다. 칼럼을 12시간 방치 한 후, 칼럼 하단부에 염색된 벤젠(0.5 g Oil-Red-O/ benzene)을 정량펌프(781100, Kd scientific)를 이용하여 0.75 mL/min의 유량으로 주입하였다. 벤젠을 고르게 분산시키기 위하여 공기가 탈리된 증류수를 8 mL/min으로 40분 동안 상향으로 주입하였다. 이 과정은 모든 칼럼 실험 마다 동일하게 적용되었으며 준비 과정 완료 후 세정액을 토양칼럼하부에서 단독 혹은 공기와 동시 주입하였다. 세정액과 공기는 Fig. 1과 같은 Y자 관을 통하여 세정액과 공기의 혼합물로 칼럼 하부에 주입되었으며, 공기의 유량은 0.75 mL/min이었다.

### 2.2. 분석

토양 세정 실험 중 칼럼으로부터 자유상(free phase) NAPL과 알코올세정액이 유출된다. 70% 에탄올 세정액을 사용한 공정에서 유출된 자유상 NAPL은 분리하여 무게를 재었고, 40% TBA 세정액을 사용한 공정에서 유출된 자유상 NAPL은 swelling된 상태이기 때문에 농도와 부피를 측정하여 무게를 정량하였다. 알코올 세정액 내 벤젠의 농도는 SPME (Solid Phase Micro Extraction)법에 의하여 PDMS/DVB (65 μm Polydimethylsiloxane-Divinylbenzene)를 이용하여 시료를 추출 후 GC (Gas Chromatography, HP 5890 series II)에서 분석하였다. 시료의 SPME 흡착은 55℃에서 30분간 이루어졌고, 고농도의 시료는 증류수를 사용하여 희석하였다. 검출기는 FID이었으며, 칼럼은 모세관칼럼(supelco: 595 North Harrison Road, SPB-1 30 M×0.32 mm 1.0 μm Film capillary column)을 사용하였다. 오븐온도는 초기 40℃에서 3분간 유지한 후, 3℃/min으로 50℃까지 승온시켰다. Carrier gas 유량은 1~3 mL/min이었고, Air 유량은 300~350 mL/min, H<sub>2</sub> 유량은 30~40 mL/min이었다. 칼럼 내 NAPL 잔여질량은 초기 NAPL 주입 질량(12.6

mL, 10.96 g)에서 free NAPL로 유출된 질량과 유출수의 벤젠 농도와 부피를 곱하여 산정된 벤젠-NAPL의 질량을 빼어 결정하였다. 벤젠-NAPL 질량비는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{벤젠 NAPL 질량비}(m/m_o) = \frac{\text{해당시간 NAPL 잔여질량}}{\text{초기 NAPL 주입 질량}}$$

공기의 주입으로 인한 벤젠의 휘발량은 선행된 연구결과를 참고하여<sup>6)</sup> 본 연구에서는 영향이 미비하다고 판단하였기 때문에 벤젠 NAPL 질량비 산정 시 고려하지 않았다.

2.3. 미세공극채널모델 실험

본 연구에서는 알코올 세정액 및 공기의 동시 주입에 의한 NAPL 제거 메커니즘을 파악하기 위하여 Fig. 2(a)와 같은 미세공극채널모델을 사용하였다. 미세공극채널모델은 균질한 공극크기를 갖는 실험 장치로서 공극률(porosity)은 0.64이며 투수계수(permeability)는  $2.43 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ 이다. Fig. 2(b)는 현미경으로 미세공극채널모델을 관찰하기 위하여 모델을 55개의 구획으로 나눈 것으로 좌측의 A, B, C, D, E는 횡으로 5개의 구획을 구분한 것이다.

미세공극채널모델 내 벤젠을 위치시키고 알코올세정액과 공기를 동시 주입하여 시간별로 각 구획별로 이미지 분석기(Optima v.6.5, Media cybernetics Inc.)를 사용하여 알코올 세정액과 공기의 거동을 분석하였다.

2.4. 점성력(viscous pressures)과 모세관 힘(capillary pressures)의 산출

세정액에 의한 NAPL의 제거메커니즘을 보다 정량적으로 분석하기 위하여 토양공극사이에 위치한 NAPL에 미치는

점성력과 모세관힘을 분석하였다. 세정액의 점성력(viscous pressures)은 토양 공극 사이에 위치한 NAPL을 이동시키는 힘을 나타내는 반면 모세관힘은 NAPL을 공극에 잡아두려는 힘이다. 점성력은(Pv)은 식 (1)과 같이 정의된다.<sup>8)</sup>

$$P_v = \frac{\mu q L}{k k_r} \tag{1}$$

이 식에서  $\mu$ 는 세정액의 점도,  $q$ 는 Darcy 속도,  $L$ 은 칼럼의 길이,  $k_o$ 는 토양의 투수계수(permeability),  $k_r$ 은 상대 투수계수(relative permeability)를 나타낸다.

토양의 모세관 힘(capillary pressures, Pc)은 식 (2)과 같이 정의된다.<sup>8)</sup> 모세관 힘이 클수록 공극 사이에 위치한 NAPL의 이동이 어렵다.

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \tag{2}$$

이 식에서  $\sigma$ 는 계면장력(interfacial tension, IFT),  $\theta$ 는 NAPL과 세정액과의 접촉각,  $r$ 은 토양 공극의 반경을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에탄올 세정 공정의 공기 동시 주입 효과(칼럼실험)

Fig. 3은 70% 에탄올-세정액 단독 주입 시와 공기 동시 주입 시에 칼럼으로부터 유출된 자유상(free phase)과 용해된 벤젠의 양을 나타낸다. 벤젠의 대부분이 용해되어 추출되어 에탄올-세정액의 NAPL 주요 제거메커니즘은 용해임을 확인 할 수 있다. 그러나 에탄올 세정 공정 중에서도 자유상 NAPL이 유출되었다. 이들의 양은 70% 에탄올 단독 주입 공정에서는 2.5 g, 공기 동시 주입 공정에서는 1.75 g이었다.

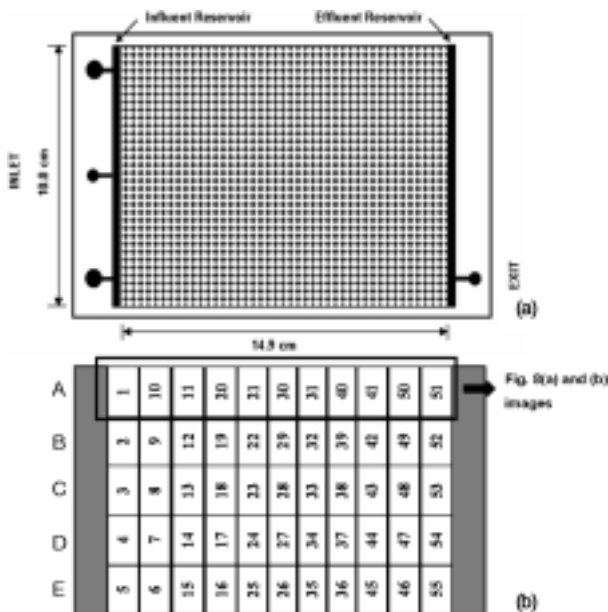


Fig. 2. (a) Porous media pattern of micromodel used in the study. (b) Numbers of investigation cells for image analysis.

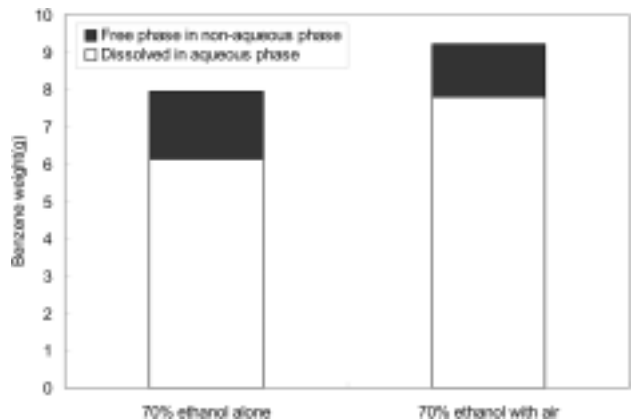


Fig. 3. Comparison of dissolved benzene and free phase of benzene discharged from the soil column; 70% ethanol alone: 70% ethanol-cosolvent (0.25 mL/min) flooding; 70% ethanol with air: 70% ethanol-cosolvent (0.25 mL/min) flooding with air (0.75 mL/min).

자유상 NAPL은 칼럼의 출구 가까이 위치한 자유상액체가 세정액의 주입으로 인한 압력의 증가와 계면장력의 감소로 인하여 실험초기에 유출된 것이다. 칼럼에 세정액 및 공기가 주입되기 시작하면서 토양 칼럼 내 압력이 증가하였고,<sup>9)</sup> 이로 인하여 토양 칼럼의 유출구 가까이 위치한 NAPL이 유출되었다. 또한 토양 공극 사이에 위치한 NAPL은 에탄올과 접촉 할 경우 계면장력이 감소하면서 모세관 힘이 작아서 NAPL의 이동이 이루어진다.<sup>10)</sup>

용해된 벤젠의 양은 70% 에탄올 단독 주입 시와 공기 동시 주입 시에 차이를 나타낸다. 이는 기존 문헌<sup>5)</sup>에서 보고한 바와 같이 공기가 우선흐름경로를 통과하면서 우선흐름경로에 위치한 70% 에탄올-세정액을 우선흐름경로 밖으로 밀어내어, 벤젠-NAPL과의 접촉을 증대시켜 벤젠 용해를 향상시켰기 때문이다. 또한 세정액과 동시에 주입된 공기는 NAPL을 잘게 부수어<sup>5)</sup> 세정액과 NAPL의 혼합을 향상시켜 제거를 용이하게 한다. 본 연구에서는 중규모 토양 칼럼시스템에서도 70% 에탄올과 공기동시주입에 의한 LNAPL 제거 증대효과를 확인하였다.

Fig. 4는 토양 칼럼 세정 공정 운용 중 칼럼 내 잔존하는 벤젠-NAPL의 질량비를 나타낸 것이다. 이 질량비는 초기 벤젠-NAPL 주입 질량(12.6 mL,  $m_0 = 10.96$  g)에서 유출수 내 벤젠 농도와 부피를 곱하여 산정된 벤젠의 유출 질량과 자유상 벤젠의 유출 질량을 차감하여 결정하였다. 70% 에탄올 세정액은 공기를 동시 주입 할 경우 NAPL 오염원의 제거효율이 향상된 것으로 나타났다.

3.2. TBA 세정 공정의 공기 주입 효과(칼럼실험)

본 연구의 두 번째 연구목적인 NAPL 세정 시 알코올의 분배 형태가 에탄올과 다른 Tert-butanol(TBA)의 세정효과 차이점을 평가한 결과 에탄올-세정액 주입 시와 다른 양상으로 NAPL제거가 이루어졌다. 에탄올은 NAPL과 접촉 시 알코올성분이 NAPL에 흡수되지 않지만 TBA는 알코올성분이 NAPL에 흡수되는 특성이 있다.

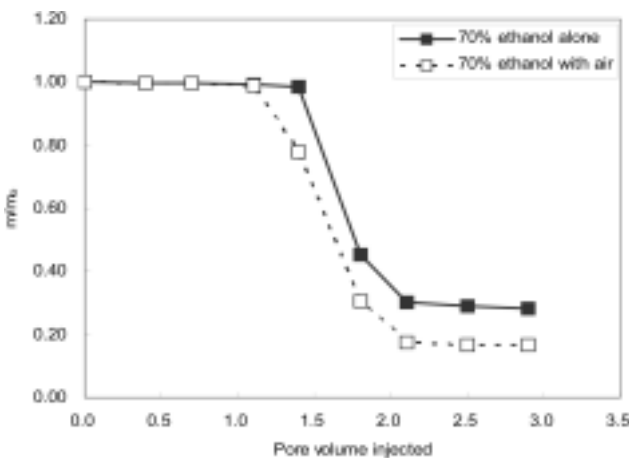


Fig. 4. Effect of co-injection of air on 70% ethanol-cosolvent (0.25 mL/min); m/m0 is the ratio of mass of NAPL to the initial mass; cosolvent : air = 1 : 3.

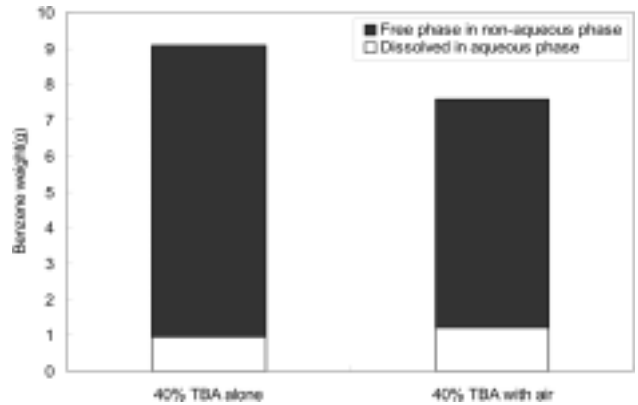


Fig. 5. Comparison of dissolved benzene and free phase of benzene discharged from the soil column; 40% TBA alone: 40% TBA-cosolvent (0.25 mL/min) flooding; 40% TBA with air: 40% TBA-cosolvent (0.25 mL/min) flooding with air (0.75 mL/min).

Fig. 5는 40% TBA-세정액 단독 주입 시와 공기 동시 주입 시에 칼럼으로부터 유출된 자유상과 용해된 벤젠의 양을 나타낸 것이다. 40% TBA-세정 공정에서는 벤젠의 대부분이 자유상 NAPL 형태로 유출되었다. 이는 TBA가 NAPL 층으로 흡수되어,<sup>11)</sup> swelling되면서 계면장력을 줄여 모세관 힘(capillary constriction)을 감소시켜 공극 사이 NAPL의 이동이 용이하였기 때문이다.<sup>12)</sup> 공기 동시 주입으로 인하여 용해형태로 유출되는 벤젠의 양은 약간 증가하지만, 자유상 NAPL로 유출되는 벤젠의 양은 감소하였다. NAPL의 제거효율 측면에서는 이동이 주요 NAPL 제거메카니즘인 TBA공정이 용해가 주요 NAPL 제거메카니즘인 에탄올보다 보다 효율적이다. 그러나 TBA에 의한 독성영향이 논란의 소지가 될 수 있으므로 세정후 충분한 물세정이 필요하다.

3.3. 알코올의 특성이 공극 내 공기의 거동에 미치는 영향

Fig. 6은 실험 중 칼럼 내 잔존하는 벤젠의 질량비를 나타낸다. 40% TBA 세정 공정에는 공기가 동시 주입되어도 NAPL의 제거율이 오히려 감소하였다. 이는 70% 에탄올-세정액 결과와 큰 차이를 보인다. 이러한 차이는 40% TBA와 70% 에탄올의 점성력(viscous pressure) 차이 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 칼럼 실험에 사용된 세정액의 점성력을 나타낸다. 40% TBA의 점성력은 1,887~1,997 dyne/cm<sup>2</sup>이었으며, 70% 에탄올은 1,123~1,203 dyne/cm<sup>2</sup>이었다. 반면 토양공극간의 모세관 힘은 1,112 dyne/cm<sup>2</sup>이었다. 40% TBA의 점성력이 70% 에탄올보다 컸으며 이들 점성력의 크기는 토양공극에 위치한 NAPL과 공기의 이동에 영향을 미칠 것이다. 즉 점성력이 모세관 힘보다 훨씬 큰 40% TBA 세정 시 NAPL과 공기의 이동이 훨씬 용이하게 이루어졌고 NAPL의 이동이 용이하므로 공기의 역할이 크지 않은 것으로 판단된다. 이들 원인 메커니즘을 세밀히 연구하기

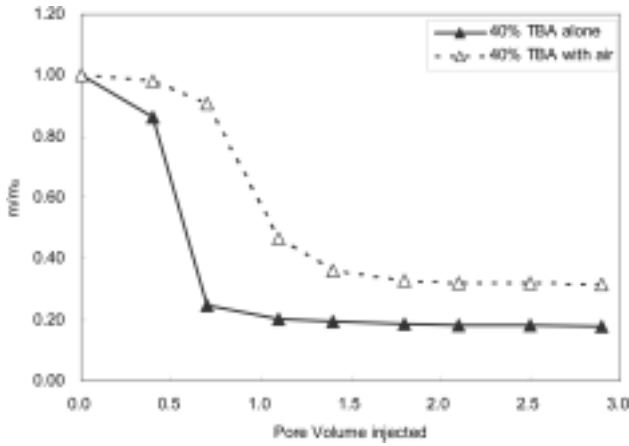


Fig. 6. Effect of co-injection of air on 40% TBA-cosolvent (0.25 mL/min); m/m<sub>0</sub> is the ratio of mass of NAPL to the initial mass; cosolvent : air = 1 : 3.

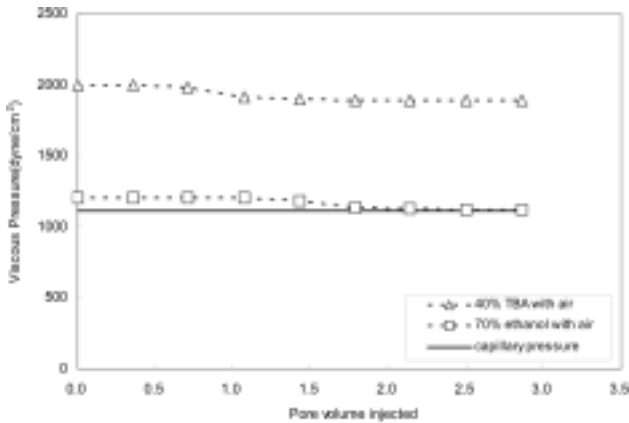


Fig. 7. Change in the viscous pressure of the displacing fluid on benzene-NAPL desaturation. The viscous pressure and capillary pressure were calculated by Eq. (2) and (3), respectively.

위하여 미세 공극 내 시각화가 가능한 미세공극채널모델 실험을 실시하였다.

미세공극채널 모델로의 세정액 주입은 Fig. 2(a)의 좌측에 위치하는 3곳의 주입구 중 가운데 주입구를 통하여 이루어졌으며, 유출은 오른쪽 하단에 위치한 유출구를 통하여 이루어졌다. Fig. 8은 세정액과 공기 동시 주입 공정의 미세공극채널모델 실험 도중 Fig. 2(b)에 도시한 수평 A 라인에 위치하는 1번에서부터 51번까지의 이미지를 촬영한 것이다. A 라인은 주입구와 추출구의 직선상에서 가장 멀리 위치해 있다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 30% TBA와 공기 동시 주입 공정의 이미지는 다수의 공기를 관찰할 수 있지만, (b)의 70% 에탄올과 공기 동시 주입 공정의 이미지는 적은 수의 공기를 확인할 수 있다. 70% 에탄올 세정액과 동시에 주입된 공기는 미세공극채널모델 내에서의 분포가 잘되지 않았지만, 30% TBA 세정액과 동시에 주입된 공기는 분포가 잘 되었다. 이는 Fig. 9와 10의 공기 방울 숫자에서도 확연히 관찰되었다.

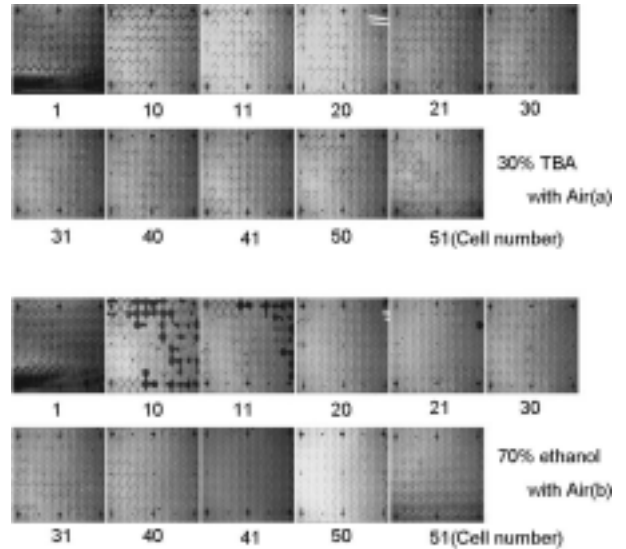


Fig. 8. Captured microscopic images during micromodel experiment; (a) At 4.1 PV injected with 30% TBA and air, (b) At 6.1 PV injected with 70% ethanol and air.

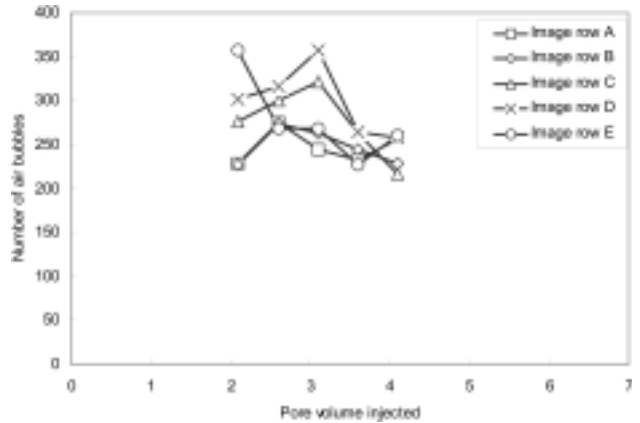


Fig. 9. Variation in the number of air bubbles entrapped in the micromodel; The images were divided into five horizontal rows shown in Fig. 1, The experiment condition: 30% TBA (0.5 mL/h) flooding with air (1.5 mL/h).

토양에는 투수성(permeability)이 우수하여 물이 잘 흐르는 부분과 상대적으로 투수성이 낮아 물이 잘 흐르지 않는 부분이 존재한다. 이들이 절대적인 기준으로 분류되는 것은 아니며 유체가 흐르는 지역의 범위 내에서 상대적인 투수성의 차이에 의하여 결정된다. 마이크로모델 실험장치의 경우 투수성이 가장 좋은 부분은 유출구 주변이다. 때문에 주입구에서 유출구 사이를 일직선으로 연결하는 부분이 우선흐름경로가 된다. Fig. 9는 30% TBA와 공기 동시 주입 실험 중 Fig. 2의 A, B, C, D, E 라인의 공극에 존재하는 공기 방울수의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 공기의 수가 비슷하며 각 라인 간 뚜렷한 차이가 없다. Fig. 10은 70% 에탄올과 공기 동시 주입 실험 도중 A, B, C, D, E 각 라인의 공기 수의 변화를 나타낸 것이다. 에탄올의 경우는 역시 우선흐름경로를 통하여서만 공기의

흐름이 발생하고 있음이 확인되었다. 에탄올에서는 우선 흐름경로를 통한 공기의 흐름이 에탄올의 이동에 지대한 영향을 미치지만 TBA는 점성력이 커 공기를 넓은 지역까지 분포시키기 때문에 공기의 역할이 크지 않은 것으로 확인되었다.

Table 3에서와 같이 실험에 사용된 에탄올과 TBA 세정액은 점도에서 차이를 보인다. 점도의 차이는 Fig. 7에서와 같은 점성력의 차이로 이어진다. 70% 에탄올은 점성력이 크지 않아 공극 사이에 위치한 공기를 이동시킬 수 없기 때문에 Fig. 10과 같이 공기가 고르게 분포하지 않는다. 이와 반대로 40% TBA는 점성력이 커서 공극 사이에 위치한 공기를 이동시킬 수 있기 때문에 Fig. 9에서와 같이 각 라인으로 공기의 이동이 활발히 이루어져 공기가 고르게 분포한다.

칼럼과 미세공극모델의 실험 결과로부터 세정액이 갖는 점성의 세기가 실험 장치 안에서 배수(drainage)와 흡수(imbibition)를 결정짓는 인자로 작용하는 것으로 판단된다. 70% 에탄올과 주입된 공기는 우선흐름경로에 위치하여 배수(공기->에탄올)작용을 통하여 에탄올을 우선흐름경로 밖으로 밀어내고 이로 인하여 세정액과 NAPL 오염원간의 접촉이 증대 되어 제거효율이 향상되었다.<sup>5)</sup> 하지만 TBA-세정액은 강한 점성력으로 인하여 공기 뿐 아니라 NAPL을 밀어낼 수 있는 힘을 가지며 TBA자체의 점성력만으로 NAPL를

제거할 수 있으므로 공기에 의한 영향이 적으며 오히려 이동하는 NAPL의 진로를 공기가 방해하므로 NAPL 제거 효과가 적게 나타난 것이다.

### 4. 결론

본 연구의 첫 번째 연구목적인 토양칼럼시스템에서 에탄올 세정액과 공기 동시 주입공정에 의한 NAPL 제거효과 평가와 두 번째 연구목적인 NAPL 세정 시 알코올의 분배 형태가 각기 다른 에탄올과 Tert-butanol(TBA)의 세정효과 차이점을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

에탄올-세정액과 공기 동시 주입 공정의 경우 중규모 칼럼 실험에서도 기존의 미세공극채널모델 실험 결과와 동일한 결과를 얻었다. 즉 에탄올 세정액과 동시 주입된 공기는 우선흐름경로에 위치하여 에탄올 세정액을 지속적으로 비우선흐름경로 쪽으로 밀어내었고, 이로 인하여 세정액과 NAPL의 접촉이 증대되면서 NAPL 용해를 향상시켰다.

에탄올과 알코올 분배 특성이 다른 TBA-세정액과 공기 동시 주입 공정은 에탄올 세정공정과 상이한 결과를 도출하였다. TBA에 의한 NAPL의 주요 제거 메커니즘은 NAPL 용해보다 자유상 이동에 의해 이루어 졌으며 공기 동시 주입 시 오히려 NAPL 제거효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 TBA의 점성력이 토양 공극 모세관 힘보다 상대적으로 커서 NAPL 및 공기를 밀어내어 이동시키는 정도가 큰 것으로 해석되었다. TBA는 자체의 점성력만으로 NAPL를 제거할 수 있으므로 공기에 의한 영향이 적으며 오히려 이동하는 NAPL의 진로를 공기가 방해하므로 NAPL 제거 효과가 적게 나타난 것이다. 따라서 알코올 세정액과 공기 동시 주입 공정의 경우 알코올의 특성에 따라 효과가 매우 다르게 나타남을 알 수 있다.

### 사사

본 연구는 환경부 “토양·지하수 오염 확산 방지기술개발 사업”의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. U. S. EPA, Treatment Technologies for Site Cleanup: annual status report, 11th ed., U. S. EPA, pp. 4~8(2004).
2. Imhoff, Paul T., Gleyzer, Simon N., McBride, John F., Vancho, Laura A., Okuda, Itaru, and Miller, Cass T., “Cosolvent-enhanced remediation of residual dense nonaqueous phase liquids: experimental investigation,” *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1966~1976(1995).
3. Lunn, Stuard R. D. and Kueper, Bernard H., “Removal of pooled dense, nonaqueous phase liquid from saturated porous media using upward gradient alcohol floods,” *Water Resour. Res.*, **33**, 2207~2219(1997).
4. Jawitz, James W., Sillan, Randall K., Annable, Michael

Table 3. Properties of aqueous phase

Aqueous phase	Density (g/ml)	Viscosity (cP)	Benzene IFT (dyne/cm)	Benzene contact angle (°)
water	1.002±0.000	1.01±0.06	32.58±0.110 <sup>13)</sup>	48 <sup>13)</sup>
benzene (0.5 g/L Oil-Red dyed)	0.86±0.01	0.65±0.01		
70%(v/v) ethanol	0.862±0.012	1.85±0.12		
40%(v/v) TBA	0.917±0.016	3.07±0.19		

21±1°C

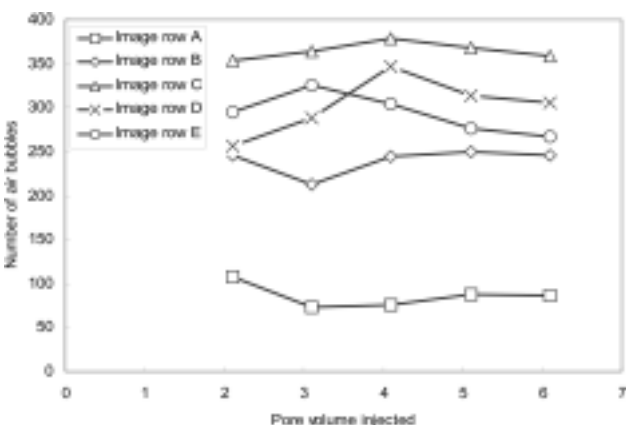


Fig. 10. Variation in the number of air bubbles entrapped in the micromodel; The images were divided into five horizontal rows shown in Fig. 1, The experiment condition: 70% ethanol (0.5 mL/h) flooding with air (1.5 mL/h).

- D., Rao, P. Suresh C., and Warner, Kevin, "In-situ alcohol flushing of a DNAPL source zone at a dry cleaner site," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3722~3729(2000).
5. Jeong, S. W., Wood, A. Lynn, and Lee, Tony R., "Enhanced contact of cosolvent and DNAPL in porous media by concurrent injection of cosolvent and air," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5238~5244(2002).
  6. Jeong, S. W., Wood, A. Lynn, and Lee, Tony R., "Enhanced removal of DNAPL trapped in porous media using simultaneous injection of cosolvent with air: influencing factors and removal mechanisms," *J. Hazard. Mater.*, **101**, 109~122(2003).
  7. 송충현, 정승우, 이병진, 고성환, "Cosolvent에 의한 토양 내 Benzene-NAPL 세정 연구," *지하수토양환경*, **13**(3), 45~51(2008).
  8. Jeong, S. W. and Corapcioglu, M. Yavuz, "Force analysis visualization of NAPL removal during surfactant-related floods in a porous medium," *J. Hazard. Mater.*, **A126**, 8~13(2005).
  9. Hofstee, C., Ziegler, C. Gutierrez, Trotschler, O., and Braun, J., "Removal of DNAPL contamination from the saturated zone by the combined effect of vertical upward flushing and density reduction," *J. Contam. Hydrol.*, **67**, 61~78(2003).
  10. Hayden, N. J., Diebold, J., and Noyes, G., "Phase behavior of chlorinated solvent + water + alcohol mixtures with application to alcohol flushing," *J. Chem. Eng. Data.*, **44**, 1085~1090(1999).
  11. Ali, S. M. Farouq and Stahl, C. D., "Application of ternary phase diagrams to miscible displacement," *Prod. Mon.*, **17**, 2~8(1963).
  12. Brandes, David and Farley, Kevin J., "Importance of phase behavior on the removal of residual DNAPLs from porous media by alcohol flooding," *Water Environ. Res.*, **65**, 869~878(1993).
  13. Ayirala, Subhash C. and Rao, Danina N., "Solubility, miscibility and their relation to interfacial tension in ternary liquid systems," *Fluid Phase Equilibria*, **249**, 82~91(2006).