

승온조건의 SEAS(surfactant-enhanced air sparging) 기술을 이용한 대수층 NAPL(n-decane)의 휘발제거

송영수 · 권한준 · 김헌기*

한림대학교 환경생명공학과, 한림대학교 에너지환경 연구소

Removal of NAPL from Aquifer Using Surfactant-enhanced Air Sparging at Elevated Temperature

Young-Su Song · Han-Joon Kwon · Heonki Kim*

Dept. of Environmental Sciences and Biotechnology, Hallym University

Institute of Energy and Environment, Hallym University

ABSTRACT

Surfactant-enhanced air sparging (SEAS) was developed to suppress the surface tension of groundwater prior to air sparging resulting in higher air saturation and larger contact area between NAPL and gas during air sparging. Larger contacting interface between NAPL and gas means faster mass transfer of contaminants from NAPL to gas phase. This new technique, however, is limited to relatively volatile contaminants because vaporization is its basic mechanism of mass transfer. In this study, SEAS was tested at an elevated temperature for a semi-volatile n-decane, which is expected not to be a good candidate of SEAS application due to its low vapor pressure at ambient temperature. Three sparging experiments were conducted using 1-dimensional column (5 cm id, 80 cm length) packed with sand; (1) ambient temperature (23°C), column saturated with distilled water, (2) SEAS at ambient temperature (23°C), for n-decane contaminated sand, (3) SEAS at elevated temperature (73°C), for n-decane contaminated sand. Higher air saturation was achieved by SEAS compared to that by air sparging without surfactant application. The n-decane removal efficiency of SEAS at elevated temperature was significantly higher(> 10 times) than that of ambient SEAS. The n-decane concentrations in the gas effluent from column during SEAS at 73°C are found to be 10 times of those measured at ambient temperature. Thus, SEAS technique can be applied for removal of semi-volatile contaminants provided that an appropriate technique for elevating aquifer temperature is available.

Key words : Groundwater, Remediation, Surfactant, Sparging, NAPL, Volatilization, Temperature

요 약 문

대수층에 존재하는 휘발성 오염물질을 제거하는 새로운 공법으로서 Surfactant-enhanced air sparging(SEAS)은 지하수의 표면장력을 감소함으로써 지하수 폭기효율의 증대를 도모한다. 그러나 SEAS기술도 기본적으로 오염물질의 휘발에 의한 물질이동에 의존함으로써 휘발성이 낮은 오염물질의 제거에는 매우 제한적이다. 본 연구는 승온된 조건에서 SEAS기술을 준휘발성 물질인 n-decane에 대하여 적용함으로써 SEAS기술의 확장여부를 시험하였다. 지하수 폭기실험은 내경 5 cm, 길이 80 cm의 1차원 토양(모래)컬럼을 사용하여 실시하였다. 실험은 총 3회 실시하였으며, 상온에서 증류수로 포화된 조건에서 1회, 상온(23°C)에서 음이온계 계면활성제(sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS) 수용액으로 포화된 조건에서 1회(상온 SEAS), 그리고 승온상태(73°C)에서 SDBS수용액으로 포화된 조건에서 1회(승온 SEAS) 실시하였다. 계면활성제가 적용된 경우의 폭기에 의한 공기포화율(57%)은 증류수로 포화된 조건의

*Corresponding author : heonki@hallym.ac.kr

원고접수일 : 2009. 11. 3 심사일 : 2009. 11. 4 게재승인일 : 2009. 11. 26

질의 및 토의 : 2010. 2. 28 까지

공기포화율(10%)보다 높게 측정되었다. 승온 및 상온조건에서의 공기포화율은 거의 차이가 없었으나 n-decane의 제거속도는 현저한 차이를 나타내었다. 토양유출 기스에 포함된 n-decane의 농도는 상온조건에 비하여 승온조건에서 10배 이상 높았으며, 따라서 제거속도도 10배 이상의 차이를 나타내었다. 본 연구 결과에 따라 상온에서 휘발성이 낮으나 수 심도의 온도상승으로 증기압이 획기적으로 늘어날 수 있는 준휘발성 물질에 대하여 SEAS 기술이 효과적으로 응용될 수 있을 것으로 보인다.

주제어 : 지하수, 정화, 계면활성제, 폭기, 비수용성 유체, 휘발, 온도

1. 서 론

지하수 폭기법(groundwater air sparging)은 대수층에 존재하는 휘발성 오염물질을 물리화학적 기작, 즉 휘발 및 이류 또는 확산작용을 이용하여 지상으로 운반함으로써 대수층을 정화하는 지반환경복원 기술 중 하나로서, 여러 현장적용 사례를 통하여 오염물질 제거효과가 검증된 바 있다(Marley et al., 1992; Johnson et al., 1993; Lundegard and LaBrecque, 1995; Reddy et al., 1995; Reddy and Adams, 1998; Rabiduar et al., 1999; Johnston et al., 2002). 지하수 폭기 기술에 대한 기존의 연구는 주로 공학적 설계인자의 폭기효율에 대한 영향을 중심으로 이루어져 왔다. 지하수 폭기공정의 효율, 즉 지하수 폭기 영역의 크기, 폭기영역 내 도입공기의 양, 그리고 폭기에 의한 오염물질의 제거효율 등에 영향을 미치는 인자로서 대수층에 도입되는 공기의 양(유량), 도입 공기 관정의 수 및 관정간 거리, 공기 도입방식(연속식, 간헐식) 등이 주로 연구되었다. 대수층의 두께, 투수능(hydraulic conductivity), 대수층의 균일성(homogeneity) 등 대수층의 수리지질학적 특성도 지하수 폭기효율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 또한 증기압 등 오염물질의 물리화학적 성질도 폭기제거 효율에 절대적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Reddy and Adams, 1998; Adams and Reddy, 2000).

현재까지 개발되어 실시된 전통적인 지하수 폭기법의 가장 큰 문제점은 크게 두 가지로서, 첫째, 대수층으로 도입된 공기가 도입관정 근처에 매우 제한된 폭기영역을 형성하며, 둘째, 오직 증기압이 높은 휘발성 물질만 제거할 수 있다는 점이다. 기존의 지하수 폭기법의 단점을 극복할 수 있는 기술로서 SEAS(Surfactant-Enhanced Air Sparging) 기술이 개발되어 보고된 바 있으며(Kim et al., 2004; Kim and Annable, 2006; Kim et al., 2006), 이 기술은 대수층의 표면장력을 폭기 공정을 실시하기 전에 저감함으로써 대수층 도입공기의 유량이나 도입관정의 수효를 늘리지 아니하고도 폭기 영역을 획기적으로 증대할 수 있다. 그러나 SEAS 기술 역시 휘발성이 매우 강한 오염물질에만 제한적으로 응용될 수 있는 한계점을 갖는다. 상당수

의 지하수/토양 오염원으로서의 유기물질은 단일성분인 경우와 복합성분의 경우, 두 가지로 나뉘어 지는데, 군사시설 등 장기간 지상설비가 운용된 지역에서는 복합유류에 의한 오염의 가능성이 크다. 복합성분의 유류가 장기간 토양 또는 대수층에 잔류하게 되면 여러 가지 생물학적, 물리화학적 풍화과정을 거쳐 원래의 물리화학적 성질과는 다른 성질로 전환되게 되는데, 휘발성의 감소가 대표적이다. 이는 단일물질일 경우에도 유류부분과 지하수 또는 토양가스의 경계면에 생물학적, 화학적 풍화의 결과로서 얇은 막이 형성되어 전체적인 휘발성을 감소하는 경우가 빈번하게 발생한다. 또한 대수층의 오염지역에 이상적으로 공기를 도입하는 기술적 문제가 해결된다 하더라도 해당 오염물질이 해당 운전온도에서 적절한 수준 이상의 증기압을 갖고 있지 아니하면 효과적인 복원이 어렵다고 할 수 있다.

휘발성이 높은 유류(NAPL, nonaqueous phase liquid)의 경우에는 SEAS 기법을 이용하여 복원이 가능하지만 휘발성이 낮은 물질은 휘발을 주요 메커니즘으로 하는 대수층 복원기법 외에 화학적 산화 등을 기반으로 하는 보다 기술적 난이도가 높은 기법을 이용하여야 한다. 오존 등 화학적 산화제를 이용하여 화학적으로 유기오염물질을 분해하는 방법은 장치의 구조가 복잡하고 장치를 구성하는 재료의 선택도 매우 중요하여 장치의 제작 및 운전에 비교적 많은 비용이 소요된다. 미생물을 이용하는 생물학적 산화기술은 비교적 설치비용이 적지만 대체로 상당한 시일이 소요되는 단점이 있다. 상온에서 휘발성이 낮은 오염물질을 휘발제거 하기 위하여 오염물질이 존재하는 환경의 온도를 상승시켜 증기압을 올림으로써 기존의 대수층 폭기 공정을 응용할 수 있다. SEAS공정에 일반 상온 공기 대신에 고온공기를 도입함으로써 화학적 산화제 등을 사용을 배제하고 기존의 간단한 지하수 폭기 장치를 이용하면서도 증기압이 낮은 준휘발성(semivolatile) 오염물질이 보다 효과적으로 휘발 제거될 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구는 전통적인 지하수 폭기법의 단점을 극복하기 위하여 개발된 SEAS 기술을 휘발성이 낮은 유기오염물

질에 대하여 응용할 수 있는 조건을 도출하는 것을 목적으로 하였다. 휘발성을 낮은 물질의 증기압을 증대하기 위하여 SEAS 영향권의 온도를 조절하며, 상온에서 휘발성이 낮은 물질(본 연구에서는 n-decane 사용)의 제거속도의 온도상승에 따른 효과를 측정하였다.

2. 이 론

2.1. 증기압과 온도

어떤 화학물질이 가스상으로 전이하는 경향의 정도는 통상 증기압으로 결정된다. 증기압 P^0 는 해당 물질이 순수한 응축상태(보통 액체)로 존재할 때, 응축된 상태와 평형을 이루는 가스 상에서의 해당물질의 분압으로 정의된다. 일반적으로 물질은 특정온도에서 일정한 증기압을 나타내는데 예컨대 비등점에서는 증기압이 외부기압과 일치하는 점이라 할 수 있다. 증기압은 온도에 매우 민감하게 변화하는 물질의 물리적 특성으로서 상온근처에서도 약간의 온도변화는 수십 배의 증기압 변화를 일으킬 수 있다.

열역학적인 측면에서 단일물질계에서 상전이는 보통 압력-온도 다이어그램으로 표현된다. 만일 단일물질계가 압력-온도 평형에 도달한 후 다시 다른 평형으로 이동하였다면 (예컨대 온도가 변하였다면) 두 상에서 화학포텐셜의 변화는 동일해야 한다(식 (1)).

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (1)$$

여기에서 첨자 1과 2는 평형을 이루는 두 상(액체와 기체)을 나타내며, μ 는 화학포텐셜(kcal/mol)을 나타낸다. 온도에 대한 증기압의 변화는 위 식(1)를 기초로 하여 유도될 수 있다(Clapeyron equation, 식(2)).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{12}}{T \cdot \Delta V_{12}} \quad (2)$$

여기에서 H_{12} 는 상전이과정에서 요구되는 몰당 엔탈피의 변화(kcal/mol)이며 V_{12} 는 상전이 과정에서 수반되는 몰부피의 변화(L/mol)이다. 위 식(2)은 미분식의 꼴로서 이를 적분하여 증기압 P^0 와 온도(T)의 직접적인 함수관계로서 정리하면;

$$\ln P^0 = -\frac{B}{T+C} + A \quad (3)$$

위 식(Antoine equation, 식 (3))으로 나타낼 수 있으며, 여기에서 A, B, C는 각각 물질의 특성을 나타내는 상수

로서 여러 가지 문헌(예: CRC Handbook of Chemistry and Physics)을 통하여 얻을 수 있다. 위 식(3)은 증기압의 변화가 온도(T)에 대하여 대단히 민감하게 반응할 수 있음을 시사한다. 예컨대 n-decane의 경우, 온도가 16.7°C에서 52.3°C로 상승하면 증기압은 100 Pa에서 1 kPa로 10배 상승하며, 다시 온도가 52.3°C에서 101.1°C로 상승하면 증기압이 10 kPa로 다시 10배 상승한다(Fig. 1). 이는 상온에서 약간의 온도상승을 증기압이 현저히 증대될 수 있음을 의미한다. 증기압은 곧 가스상에서의 해당 물질의 가스상 농도를 의미하므로 휘발을 통한 물질이동을 목적으로 하는 SVE(soil vapor extraction)와 Air sparging (SEAS포함)기술의 효율을 제고하는데 있어서 온도의 상승이 대단히 효과적인 공학적 설계변수로 이용될 수 있음을 나타낸다.

2.2. 대수층 표면장력과 접촉각

대수층은 토양입자로 구성된 전형적인 다공성 매질(porous medium)이다. 토양에 공기와 물이 공존할 때, 매질에 대한 모세관 압력(p_c , dyne/cm²)은 물의 표면장력(σ , dyne/cm), 토양입자 표면에서의 물-공기 접촉각(θ), 그리고 토양공극에 형성된 물과 공기의 접촉면의 반경(r , cm)에 의하여 결정된다(식 (4)).

$$p_c = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad (4)$$

여기에서 p_c 는 토양입자에 대한 wetting fluid와 non-wetting fluid의 압력차와 같다(식 (5)).

$$p_c = p_{mw} - p_w \quad (5)$$

여기에서 p_{mw} 와 p_w 는 각각 토양입자에 대한 wetting fluid(대개 물)와 non-wetting fluid(공기 또는 NAPL)의 압력(dyne/cm²)을 나타낸다. 토양과 같은 다공성매질의 수분함량(또는 함수율 S , 토양 고형입자를 제외한 전체 부피에 대한 물 부피의 비율)은 모세관 압력과 다음과 같은 관계가 있는 것으로 알려져 있다(식 (6); Brooks and Corey, 1966).

$$S = (1 - S_r) \left(\frac{p_d}{p_c} \right)^\lambda + S_r, \text{ for } p_c > p_d \quad (6)$$

여기에서 S_r 은 잔류 함수율(매우 높은 모세관 압력에서도

남아있는 물에 대한 함수율), p_d 는 air entry pressure (dyne/cm^2)이며 λ 는 토양입자의 크기분포를 나타내는 무차원 변수이다. Air entry pressure, p_d 는 특정 표면장력에서는 상수를 나타내므로, 식(6)은 모세관 압력이 증가하면 함수율이 감소한다는 사실을 나타낸다. 물로 포화된 토양에 공기를 도입하기 위해 필요한 최소압력의 의미를 갖는 p_d 도 역시 표면장력에 영향을 받는다. 즉 표면장력이 낮아지면 이에 비례하여 p_d 값도 작아진다(식 (7)).

$$p_d' = p_d \frac{\sigma'}{\sigma} \quad (7)$$

여기에서 p_d' 는 새로운 표면장력에서의 air entry pressure를 나타낸다. 위 식(7)은 인위적으로 지하수 표면장력을 감소하게 되면 대수층에 공기를 도입하기가 수월해지는 것을 의미한다(Brooks and Corey, 1966).

3. 재료 및 실험방법

3.1. 재료

충진된 토양은 주문진 표준사로서 직경 300~500 μm 범위를 갖는 석영질 모래이며, 수돗물을 이용하여 수회 세척하여 점토 입자와 같은 콜로이드 성분을 제거한 후 사용하였다. 오염된 토양의 조제에 사용된 오염물질은 준휘발성 NAPL에 속하는 순도 99% 이상의 n-decane(Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다. SEAS실험을 위하여 계면활성제로 SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate, Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd., Reagent grade)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 모든 수용액은 Double distilled water를 사용하여 제조하였으며, 폭기실험에는 고순도 공기를 사용하였다.

3.2. 실험장치

토양 내 준휘발성 NAPL인 decane 폭기 제거 실험에 사용한 1차원 원형 컬럼은 투명한 PMMA(polymethylmetacrylate) 재질로 제작되었다. 컬럼의 내경은 4.96 cm, 길이는 80 cm이며, n-decane으로 오염된 모래를 건식 충전하였다. 컬럼에 충전된 오염모래는 일정량의 n-decane과 모래를 미리 혼합하여 제조하였다. 컬럼의 바닥에서 3 cm까지는 직경 1~2 mm의 모래로 충전하고, 나머지 78 cm는 300~500 μm 모래로 충전하였다. 컬럼바닥에 굵은 모래를 충전한 이유는 폭기과정에서 공기유입구가 모래로 막히는 현상을 방지하고 도입공기를 컬럼단면에 골고루 퍼지도록 하기 위함이다. 모래 충전에 직경 1~2 mm, 300~500 μm 모래는

각각 약 100 g, 2200~2300 g이 소모되었다. 오염된 모래로 충전된 컬럼은 Fig. 2의 장치에 연결되었다. 충전된 토양 컬럼에 약 15 cm의 균등한 간격으로 온도측정을 위한 thermocouple이 설치되었으며, PMMA 재질의 튜브(직경 15 cm, 길이 100 cm)내부에 설치되었다. 컬럼이 들어있는 PMMA 튜브는 고온공기발생장치(WEH-203, 3kW, Wooryee Electric Co.)와 튜브로 연결되었으며 고온공기발생장치에서 발생한 뜨거운 공기가 충전된 컬럼주위를 지속적으로 흐르며 일정한 온도를 유지하도록 하였다. 컬럼으로 도입되는 공기는 오븐에 설치된 5 m 길이의 동관을 통과하도록 하여 컬럼내부로 도입되는 공기도 컬럼내부와 같은 온도를 유지하도록 하였다. 컬럼내부로 도입되는 공기는 미리 물이 들어있는 가스 세척병을 통과하여 수증기로 포화되어 컬럼내부의 토양의 함수율에 영향을 주지 않도록 하였다. 실험과정에서 폭기에 의하여 유출된 물을 포집하기 위하여 플라스크를 설치하였다. 컬럼에서 유출된 가스는 가스 크로마토그래피(GC, Model M600D, Younglin Inc. Co.)에 연결되어 컬럼으로부터 제거되는 n-decane을 분석하였다. GC분석에는 packed column[10% OV-101 CW-HP 80/100, 6 feet \times 1/8inch(Alltech co.)]을 사용하였으며 분석온도는 sample inlet 180°C, oven 180°C, FID(flame ionization detector) 250°C로 설정하였다.

3.3. 실험방법

충진이 완료된 컬럼에 충분한 양의 이산화탄소를 도입하여 공기가 이산화탄소로 완전히 치환되었다고 판단되면 탈기된 증류수를 컬럼내부(컬럼의 아랫부분으로)로 도입하여 모든 공극이 증류수로 포화 되도록 한다. 물로 포화된 컬럼에 SDBS 수용액(200 mg/L)을 주입하여 컬럼내부가 SDBS 수용액으로 포화되도록 한다. SDBS수용액으로 포화된 컬럼을 PMMA 튜브내부에 장치한 후 고온공기발생장치를 가동하여 모래로 충전된 컬럼내부가 일정한 온도에 도달하도록 한다(상온 실험은 고온발생장치 가동하지 않음). 오븐의 온도도 컬럼내부의 온도와 동일하게 유지한다. 컬럼내부와 오븐의 온도가 일정하게 유지되면 압축공기실린더와 연결된 밸브와 컬럼 유출부에 장치된 유량계를 이용하여 일정한 유속(10 mL/min)으로 컬럼내부로 공기를 도입한다. 컬럼에서 유출된 물은 플라스크에 포집하여 공기포화도를 측정하도록 한다. 물의 유출이 멈추면 밸브(v_2 , v_3)를 조작하여 컬럼유출공기가 GC로 도입되도록 하여 컬럼으로부터 유출되는 n-decane을 분석한다(3.2. 실험장치 참조). 실험은 총 3회 실시되었다. 상온조건에서 컬럼이 증류수로 포화되었을 때의 함수율측정실험을 1회

실시하였으며(n-decane은 도입되지 않음), 상온조건에서 컬럼이 SDBS 200 mg/L 수용액으로 포화된 조건에서 SEAS실험을 1회, 그리고 고온조건에서 컬럼이 SDBS 200 mg/L 수용액으로 포화된 조건에서 SEAS실험을 1회 실시하여 공기포화율의 변화와 온도변화에 따른 n-decane의 휘발제거 속도를 측정하였다. 컬럼에 도입된 n-decane의 질량을 포함하는 본 실험의 제반 조건을 Table 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서 NAPL로 사용된 n-decane의 증기압과 온도와의 상관관계를 나타내는 Fig. 1를 이용하여 추정한 n-decane의 증기압은 상온조건인 23°C와 고온조건인 70°C에서 각각 144 Pa와 2182 Pa이었다. 상온조건에 비하여 고온조건의 온도가 약 50°C 높게 유지됨으로써 n-decane의 증기압이 15배 정도 증가하는 것으로 나타났다. 이 계산 결과는 약간의 온도상승으로 휘발성이 약한 유기오염물질의 증기압을 현저히 증대할 수 있으며, 따라서 휘발에 의한 오염물질의 제거효율을 획기적으로 개선할 수 있음을 의미한다.

계면활성제를 도입하여 폭기한 결과 계면활성제가 도입되지 않았을 때보다 공기포화율의 획기적으로 증대되는 것으로 나타났다. 계면활성제가 도입되지 않았을 때에는 컬럼으로부터 제거된 물의 부피가 71 mL로서 공기포화율(공기부피/컬럼전체부피/공극율 × 100)이 약 10%로 측정되었다. 그러나 동일한 폭기조건(공기 유속 10 mL/min)에서 SDBS 200 mg/L 수용액으로 포화된 조건에서 컬럼에서 제거된 물의 부피는 상온 및 고온조건에서 각각 380, 375 mL로서 공기포화율이 약 57%로 나타났다. 공기포화율이 증대되면 공기와 NAPL의 직접 접촉면적이 증대하는 효과를 기대할 수 있으므로 NAPL로부터 가스상으로 직접 휘발하는 총괄물질이동 속도의 증대를 역시 기대할 수 있다(Kim et al., 2007, 2009). NAPL이 공기와 직접 접촉할 수 없는 조건, 즉 NAPL과 가스상이 물에 의하여 물리적으로 분리된 경우(공기포화도가 낮은 경우) 오염물

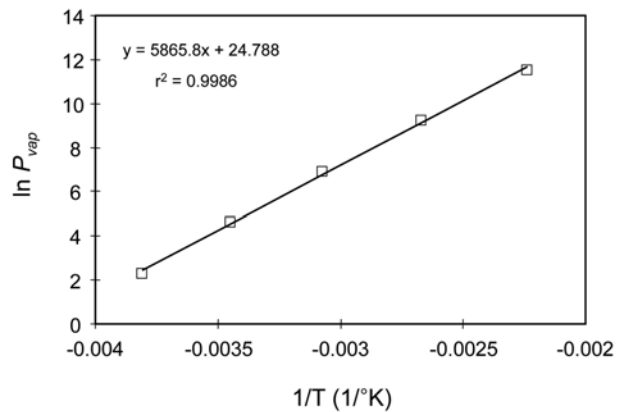


Fig. 1. Vapor pressure - temperature relationship for n-decane (from CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2000-2001).

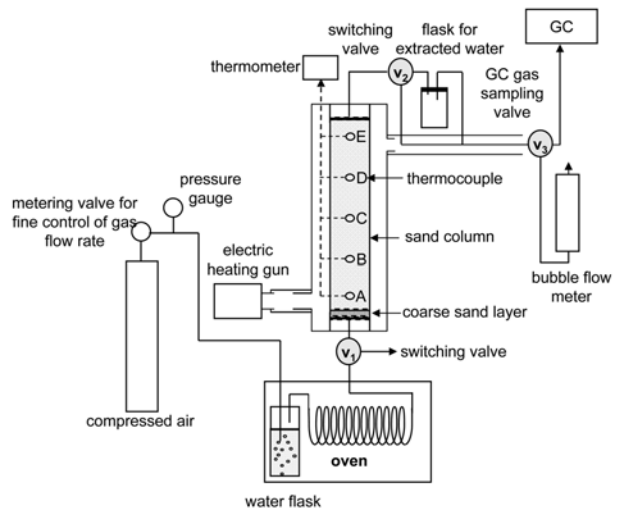


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental set-up used in this study.

질의 물에 대한 용해도가 큰 경우에는 수용액으로부터 가스상으로의 물질이동을 기대해 볼 수 있으나 대체로 용해도가 큰 물질은 헨리상수가 작은 경향을 가지므로 높은 제거효율을 기대하기 어렵다.

컬럼의 온도에 따른 SEAS의 n-decane 제거효율을 비교하기 위하여 설정된 온도는 승온조건이 64~83°C였고

Table 1. Experimental conditions used in this study

Experiment	Mass of soil (g)	Initial volume of water (mL)	Temperature during sparging (average) (°C)	Volume of water extracted due to sparging (mL)	Air saturation after sparging (%)	Total mass of n-decane (g)	Surface tension of water* (dyne/cm)
1	2300	727	20-26(23)	71	10	0.0	72
2	2334	666	20-26(23)	380	57	15.3	42
3	2482	673	64-83(73)	375	56	18.6	42

*measured at ambient temperature (25°C), using Fisher Tensiomat 21

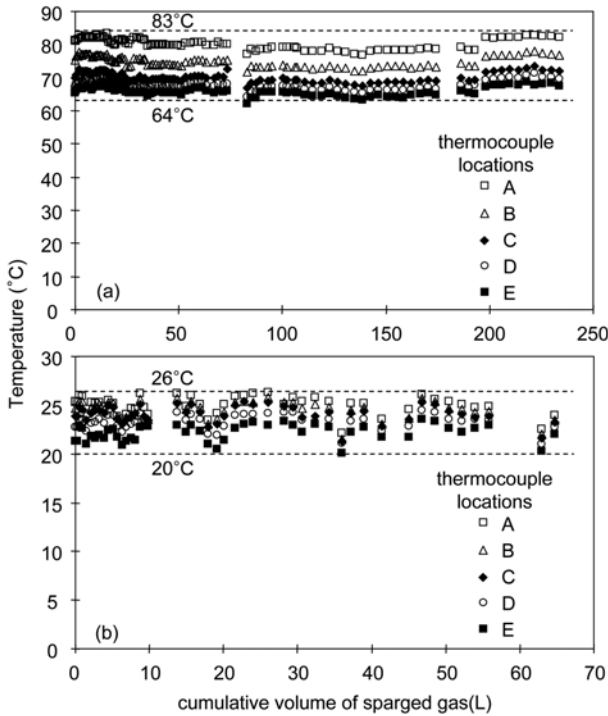


Fig. 3. Temperature of soil (sand) column during SEAS; (a) experiment at elevated temperature, (b) experiment at ambient temperature

상온조건이 20~26°C였다(Fig. 3). 컬럼의 하단부분, 즉 고온공기발생장치로부터 고온공기가 도입되는 부분(thermocouple A)의 온도가 다른 부분보다 높았으며 컬럼의 상단으로 갈수록 온도가 낮아지는 경향을 보였다. 승온조건과 상온조건에서 컬럼으로부터 휘발, 제거되는 n-decane의 유출가스 중 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 상온조건에 비하여 승온조건에서 SEAS가 실시될 때, n-decane의 농도가 현저히 높은 것으로 관찰되었다. 실험초기에 상온 및 승온조건 모두 n-decane의 농도가 가장 높았으며, 시간이 경과하면서 일정한 수준의 농도가 유지되었다. 승온조건에서는 초기 50 Liter의 공기가 폭기되는 동안 컬럼유출가스중에 약 100 mg/L의 n-decane농도가 유지되는 반면, 상온조건에서는 10 mg/L 이하의 낮은 농도로 유지되었다. 이는 앞서 설명한 대로 본 실험에서 설정된 고온과 상온과의 온도차에 따른 증기압의 차이가 n-decane의 휘발 제거속도에 직접적인 영향을 미친 것으로 판단된다.

승온조건에서 n-decane의 누적제거율은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 87.1%(225 Liter의 공기폭기, 약 354시간 소요)에 이른다. 이 제거율은 공기포화율 57%보다 높으며 공기포화율보다 많은 비율의 n-decane이 공기에 노출

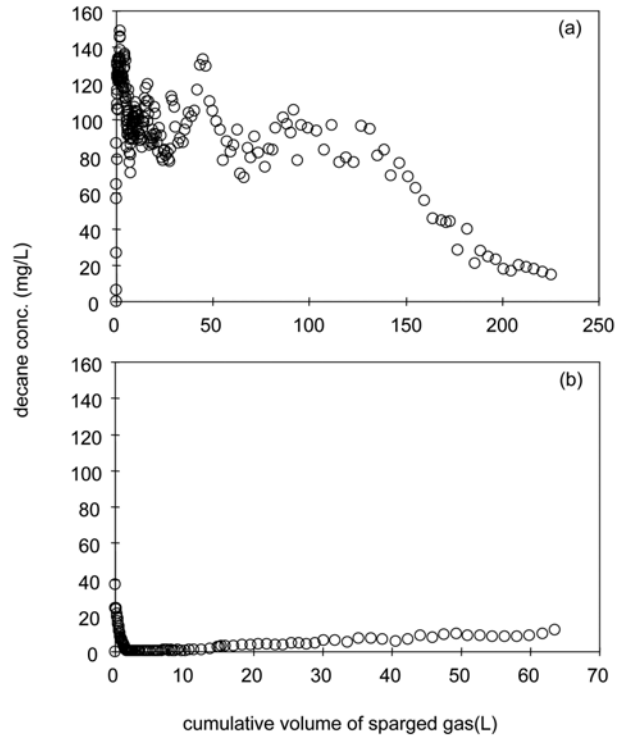


Fig. 4. Concentration of n-decane in the column gas effluent during SEAS; (a) experiment at elevated temperature, (b) experiment at ambient temperature

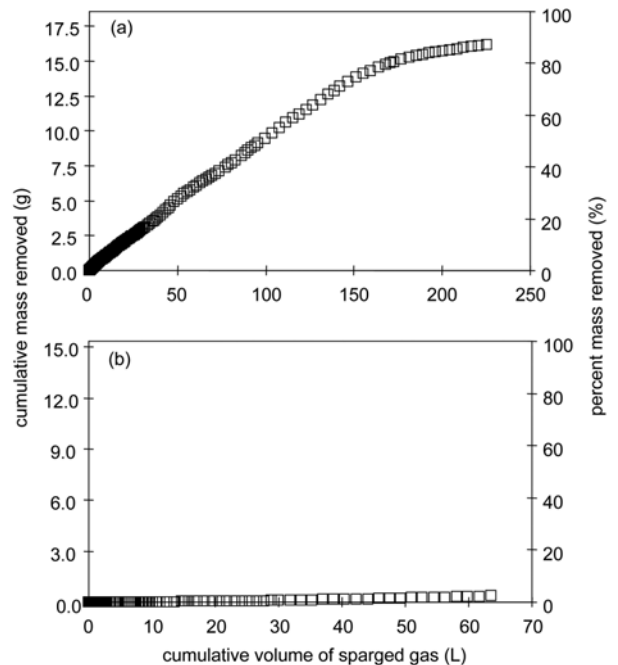


Fig. 5. Cumulative n-decane mass removed from the column during SEAS; both mass and percentile scale are used for comparison; (a) experiment at elevated temperature, (b) experiment at ambient temperature

되었기 때문에 해석된다. 공기와 n-decane, 물을 비교했을 때, 공기와 n-decane은 모두 물에 비하여 사용된 다공성 매질(즉 모래, silica)에 대하여 non-wetting fluid에 해당하므로 공기포화율보다 많은 n-decane이 공기에 노출되었을 가능성이 크다. 즉, 다공성 매질의 표면으로부터 물, n-decane, 공기의 순으로 배열될 가능성이 크므로 57% 정도의 공기포화율에서는 대부분의 n-decane이 공기와 접촉하고 있다고 보아도 무방할 것이다. 물론 공기포화율이 매우 낮을 경우 공기의 통로(channel)만 존재하게 되므로 공기에 노출된 NAPL은 공기포화율에 비례하게 될 것이다. 고온조건의 실험결과에 비하여 상온조건에서는 비록 공기포화율은 차이를 보이지 않았으나 제거율에서는 현저한 차이를 보였다(Fig. 5(b)). 누적 폭기공기 부피 63.6 Liter(108시간 폭기)까지 제거된 n-decane은 전체 도입량의 2.3%로서 고온공기의 해당 누적폭기부피에서의 제거율 36.6%에 비해 미미하였다. 이와 같은 차이는 물론 온도차에 따른 증기압의 차이에서 비롯되었다고 하겠다.

본 연구는 SEAS기술이 상온보다 온도가 높은 조건에서 효과적으로 준휘발성물질의 제거에 응용될 수 있는 가능성을 증명한 것으로서 폭기과정에서 대수층의 온도를 조절하는 기술을 개발하려는 목적은 포함되지 않았다. 공기의 열용량이 지하수나 토양 미네랄에 비하여 매우 작으므로 폭기 공기를 가열하여 영향권의 온도를 40~50°C 상승하는 데에는 상당한 어려움이 따를 것으로 판단된다. 오염물질이 포함된 토양이나 대수층을 대상으로 전기, 마이크로웨이브(microwave) 또는 스팀을 이용하여 오염물질의 열탈착 및 휘발제거를 시도한 결과(예: Heron et al., 1998; Kawala and Atamanczuk, 1998; Tse et al., 2006)가 보고되어 있으므로 대수층을 승온하여 폭기하는 공학적 기법은 가능할 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구는 대수층에 존재하는 준휘발성 유류를 보다 효과적으로 휘발제거하기 위한 새로운 시도로서 SEAS기술을 승온조건(평균 73°C)에서 시험하였다. 상온에서는 휘발성이 낮은 n-decane을 준휘발성 유류로서 선정하여 실험하였다. 폭기에 따른 공기포화율은 승온조건에서도 상온조건에서와 같이, SEAS를 사용하였을 때의 공기포화도(57%)가 계면활성제를 사용하지 않은 전통적 공기폭기에 의한 포화도(약 10%)보다 현저히 높게 나타났다. 공기포화도가 NAPL의 휘발제거속도에 비례한다는 기존의 연구 결과를 고려하면 고온조건에서도 SEAS기법이 NAPL을

휘발 제거하는 데 유용할 것으로 기대된다. 상온조건에서의 SEAS 실험과 비교하였을 때, 승온조건에서 SEAS에 의한 n-decane의 제거효율이 높았으며 이는 온도상승에 따른 증기압의 상승 때문으로 풀이된다. 본 연구는 상온에서 휘발성이 낮으나 수습도의 온도상승으로 증기압이 획기적으로 늘어날 수 있는 준휘발성 물질의 제거에 유용하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

참 고 문 헌

Adams, J.A. and Reddy, K.R., 2000, Removal of dissolved- and free-phase benzene pools from ground water using in situ air sparging, *J. Envir. Engrg.*, **126**, 697-707.

Brooks, R.H. and Corey, A.T., 1966, Properties of porous media affecting fluid flow, *J. Irrig. Drain.*, **92**, 61-68.

Lide, D.R., 2000, Vapor pressure, In: Lide, D. R(ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 81st Edition*, CRC Press, Washington D.C., p. 6-88.

Heron, G., van Zutphen, M., Christensen, T.H., and Enfield, C.G., 1998, Soil heating for enhanced remediation of chlorinated solvents: A laboratory study on resistive heating and vapor extraction in a silty, low-permeable soil contaminated with trichloroethylene, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1474-1481.

Johnson, R.L., Johnson, P.C., McWhorter, D.B., Hinchey, R.E., and Goodman, I., 1993, An overview of in situ air sparging, *Ground Water Monit. Rev.*, **13**, 127-135.

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

Kawala, Z. and Atamanczuk, T., 1998, Microvave-enhanced thermal decontamination of soil, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2602-2607.

Kim, H. and Annable, M.D., 2006, Effect of surface reduction on VOC removal during surfactant-enhanced air sparging, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **41**, 2799-2811.

Kim, H., Annable, M.D., Rao, P.S.C., and Cho, J., 2009, Laboratory Evaluation of Surfactant-Enhanced Air Sparging for Perchloroethene Source Mass Depletion from sand, *J. Environmental Sci. Health, Part A*, **44**, 406-413.

- Kim, H., Choi, K.-M., Moon, J.-W., and Annable, M.D., 2006, Changes in air saturation and air-water interfacial area during surfactant-enhanced air sparging in saturated sand, *J. Contam. Hydrol.*, **88**, 23-35.
- Kim, H., Choi, K.-M., and Rao, P.S.C., 2007, Measurement of gas-accessible NAPL saturation in soil using gaseous tracers, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 235-241.
- Kim, H., Soh, H.-E., Annable, M.D., and Kim, D.-J., 2004, Surfactant-enhanced air sparging in saturated sand, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1170-1175.
- Lundegard, P.D. and LaBrecque, D., 1995, Air sparging in a sandy aquifer (Florence, Oregon, USA): Actual and apparent radius of influence, *J. Contam. Hydrol.*, **19**, 1-27.
- Marley, M.C., Hazebrouck, D.J., and Walch, M.T., 1992, The application of in situ air sparging as an innovative soils and ground water remediation technology, *Ground Water Monit. Rev.* **12**, 137-145.
- Rabiduar, A.J., Blyden, J.M., and Ganguly, C., 1999, Field performance of air-sparging system for removing TCE from groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 157-162.
- Reddy, K.R. and Adams, J.A., 1998, System effect on benzene removal from saturated soils and groundwater using air sparging, *J. Environ. Engrg.*, **124**, 288-299.
- Reddy, K.R., Kosgi, S., and Zhou, J., 1995, A review of in-situ air sparging for the remediation of VOC-contaminated saturated soils and groundwater, *Haz. Waste and Haz. Mat.*, **12**, 97-118.
- Tse, K.K.C., Liou, T.-S., and Lo, S.-L., 2006, Numerical simulation of steam injection pilot study for a PCE-contaminated aquifer, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4292-4299.