

스팀주입에 의한 토양내 NAPL 제거 실험

NAPL Removal from Contaminated Soil Using Steam Injection

이 상 일* / 장 연 수* / 김 선 기**
Lee, Sang-Il / Jang, Yeon Su / Kim, Sun Gi

Abstract

The possibility of NAPL removal from contaminated soil was studied using the steam injection technique. Both single (octane, toluene and xylene) and composite NAPL (gasoline) were used as contaminant. Soils used in this study were Chumunjin fine sand and weathered granitic soil, both of which are commonly found in Korea. Experimental results showed that with 1 pore volume steam injection, the NAPL removal rate was in the range of 66-78% for sand and 45-73% for weathered granitic soil. The steam injection technique seems to have high potential for soil remediation with advantages of relatively short operating time and no side-effect. Rise in the background temperature led to the delay of steam condensation and the increase of NAPL mobility, which resulted in the improvement of removal efficiency. In addition, water flooding after steam injection turned out to be a very efficient way of removing NAPL residual in the soil pores.

요 지

스팀의 온도와 압력을 이용하여 불수용성 유기화합물(NAPL)로 오염된 토양의 정화 가능성을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Octane, Toluene, Xylene과 같은 단일 NAPL과 복합 NAPL인 Gasoline을 대상으로 실험을 수행하였으며, 사용된 토양은 주문진 표준사와 국내 지반에 많이 산재하는 화강토를 선택하였다. 실험결과 1 pore volume의 스팀주입으로 인한 NAPL 제거율은 모래의 경우 66~78%, 화강토의 경우는 45~73%로 나타나 상대적으로 짧은 시간에 부작용 없이 오염물을 토양으로부터 제거할 수 있는 가능성을 보였다. 배경온도가 높을수록 스팀의 응축이 지연되고 NAPL의 유동성이 증가하여 제거율이 높아짐을 확인하였다. 또한, 스팀주입 후 온수를 유입시켜 간극사이에 증기 및 액체상태로 존재하는 NAPL을 추가로 추출할 수 있었으며, 유입수의 온도에 따라 제거율이 최고 750%까지 상승함을 알 수 있었다.

Keywords: NAPL removal, soil remediation, steam injection

* 동국대학교 토목공학과 조교수
** 동국대학교 토목공학과 석사과정

1. 서 론

물과 섞이지 않는 불수용성 유기화합물(Nonaqueous Phase Liquids: NAPLs)은 쓰레기 매립장, 지하저장 탱크, 우발적 사고 등 여러 경로로 토양 및 지하수를 오염시키고 있다. 유출된 NAPL은 초기단계에는 가스나 방울 상태로 불포화 토양의 공극사이에 끼어 있다가 시간이 경과함에 따라 하부로 이동하여 밀도의 고저에 따라 지하수면 부근이나 지하수면 바닥 혹은 불투수 지층 표면에 집적되어 지하수를 오염시킨다. NAPL의 정화를 위하여는 보편적으로 사용되는 양수정화법(Pump-and-Treat Method)으로는 어려움이 있어 생화학적 처리(Biochemical Remediation), 흙세척(Soil Washing), 진공추출(Vacuum Extraction), 전기삼투(Electro Osmosis), 차폐저장법(Containment), 열적 처리법(Thermal Treatment) 등 다양한 대안들이 연구되고 있다(Grubb와 Sitar, 1994; 이상일, 1995; 환경부, 1995, 1996).

본 논문에서 연구된 스팀주입 정화 공법은 열적 처리법의 하나로서 오염된 지반에 스팀 주입-회수 시스템을 장치, 스팀의 압력과 온도를 이용하여 NAPL의 유동성을 증대시킴으로써 유해한 부산물의 생성 없이 NAPL을 제거할 수 있는 유망한 기술로 주목받고 있다.

Hunt 등(1988a, b)은 스팀주입에 의한 NAPL의 제거 가능성을 실험적으로 제시한 바 있으며, 장연수 등(1997)은 모래 및 화강토 칼럼 실험을 통한 Octane, Toluene, Xylene 등의 단일 NAPL의 제거효율을 연구하였다. 본 논문에서는 1차원 칼럼을 대상으로 배경온도가 제거효율

에 미치는 영향을 알아보고, 혼합 NAPL인 Gasoline의 스팀주입에 의한 제거효율을 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 방법

실험을 위하여 제작된 장치는 그림 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 길이 50cm, 내경 5cm의 스테인레스 스틸로 된 칼럼에 간극수압 측정장치와 온도측정을 위한 Thermocouple이 스팀주입구로부터 10cm, 25cm, 40cm 거리에 부착되었으며 칼럼주위는 실험중의 열손실을 방지하기 위해 heater tape으로 단열되었다. 개 측정장치에서 일정 시간 간격으로 측정된 칼럼내 압력과 온도는 PC에 자동으로 전송되어 저장된다.

본 실험을 수행하기에 앞서 이루어진 준비 과정은 다음과 같다.

- (1) 실험에 사용될 토질시료의 기본특성 및 시료내에서의 대상 NAPL의 잔류포화도 측정.
- (2) 회수된 시료내의 NAPL량을 파악하기 위하여 사용되는 Gas Chromatography-mass 보정.
- (3) 시험기내의 온도와 조절전압의 상관성 파악.

본 실험은 다음과 같은 절차에 의해 수행되었다.

- (1) 건조밀도 $1.5t/m^3$, 간극비 0.4로 칼럼을 채운 뒤, 칼럼상부로부터 1/3지점에 NAPL을 주입한다.
- (2) 저속으로 물을 유입시켜 칼럼을 포화시킨다.
- (3) 스팀을 주입시킨다.
- (4) 출구를 통하여 추출된 용액은 냉각기를 통과시켜 응축시킨 후 집수한다.
- (5) 수집된 용액을 G.C.-Mass를 이용하여 분석한다.

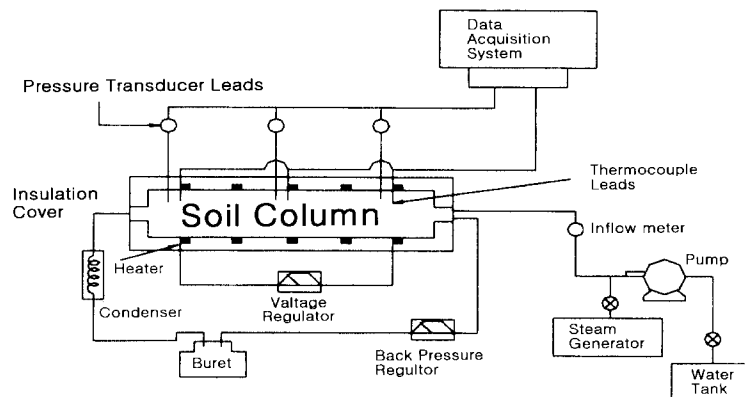


그림 1. 스팀주입 실험장치 개요도

2.2 토양시료 및 오염물 분석

그림 2와 3에는 실험에 사용된 시료의 체분석결과와 가솔린을 이용한 잔류포화도 실험결과가 나타나 있다. 그림 2에 의하면 사용된 모래(주문진 표사)는 비교적 입도가 일정하며 국내 지반에 많이 산재하는 화강토의 경우는 입도가 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 그림 3에 보인 모래와 화강토에서의 Gasoline의 잔류포화도는 두 시료 모두 10% 내외인 것으로 나타나고 있

나, 시간이 지나면 더욱 줄어들 것으로 판단된다. Schwille(1981)도 Gasoline의 잔류포화도를 0.71~12.5%로 보고한 바 있어 본 실험에서는 잔류포화도를 5%로 간주하고 주입할 오염물의 양을 결정하였다. 실험에 사용된 모래와 화강토의 물성은 표 1에 나타내었다.

표 1. 모래와 화강토의 토양특성

	잔류포화도(%)	비중	투수계수(cm/s)
모래	5	2.62	~10 ⁻²
화강토	5	2.63	~10 ⁻⁵

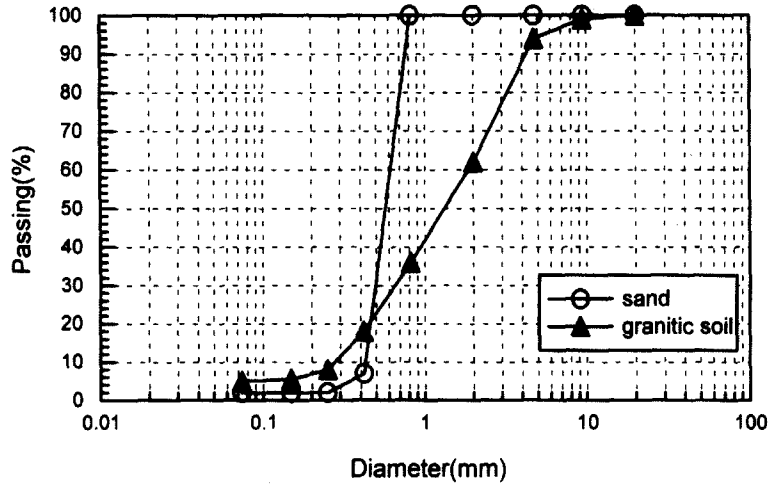


그림 2. 시료의 체분석 결과

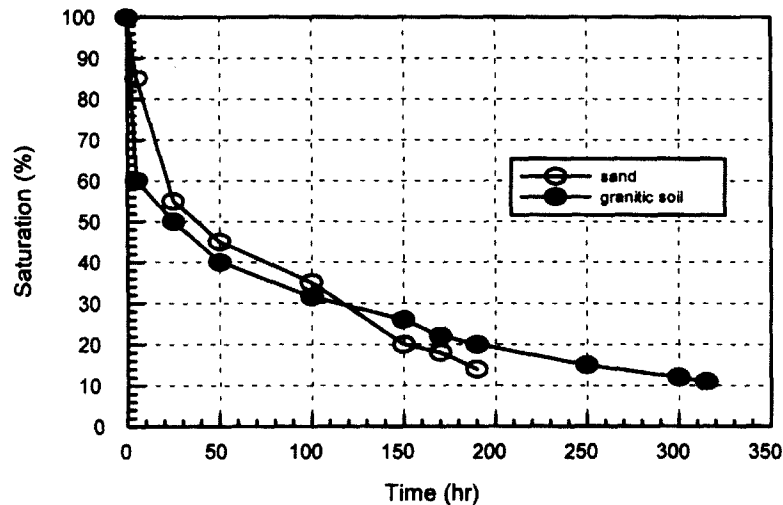


그림 3. Gasoline의 모래와 화강토에서의 잔류포화도

표 2. 실험에 사용된 NAPL 및 용매의 특성

	Molecular Formula	Molecular Weight	Boiling Point(°C)	Melting Point(°C)	Density ^a (g/cm ³)	Refractive Index at 20°C	Solubility ^b (g)	Viscosity (cp)
n-Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	114.23	125.7	-56.8	0.7025 ^{20/4}	1.3974	0.002	0.52
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	110.6	-95.0	0.8669 ^{20/4}	1.4961	0.05	0.59
o-Xylene	1,2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	106.17	144.4	-25.2	0.8802 ^{10/4}	1.5055	0.0185	0.85
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	80.1	5.5	0.8736 ²⁵	1.5011	0.07	0.61

a : density^{20/4} means density of liquid at 20°C relative to the density of water at 4°C.

b : Solubility in 100g Water (g)

칼럼을 통하여 유출되는 단일 NAPL의 액상 농도는액-액추출법(Liquid-liquid extraction)에 의하여 측정하였으며, 용매로는 Benzene을 사용하였다. 실험에서 오염물로 사용한 n-Octane, Toluene, o-Xylene 및 용매로 사용한 Benzene의 물리적 성질을 표 2에 나타내었다.

실험시 칼럼에서 액화되어 나오는 액상은 Oil-rich의 상과 Water-rich의 상으로 분리되었다. Oil-rich 상에 포함되어 있는 오염물의 양은 Benzene과 교반시킨 후 G.C.-mass로 분석함으로써 결정하였다. 한편, Water-rich상에 포함되어 있는 오염물의 분석은 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 G.C.-mass로 분석하는 것이 불가능하였다. 따라서 용매의 사용 없이 수용성 시료에 포함되어 있는 ppb 이하의 유기화합물을 직접 추출하여 검출할 수 있는 Purge and Trap Method, Distillation Method, SPME(Solid-phase Microextraction) 등이 고려될 수 있는데(American Public Health Association, 1992; Wittkamp와 Tilotta, 1995) 본 실험에서는 이 방법들 중 비교적 적은 비용으로 15분 이내에 분석이 가능한 SPME를 사용하였다. 혼합 NAPL인 Gasoline의 경우는 용매로 Hexane을 사용하여 주요 Hydrocarbon인 Benzene, Toluene, Total-Xylene의 양을 측정하는 방식을 취하였다.

3. 결 과

3.1 단일 NAPL 제거실험

그림 4는 Octane을 오염물로 사용한 실험에 대하여 세 개의 칼럼 내부의 Port에서 기록된 온도와 압력의 시간에 따른 변화이다. 그림 4(a)에 의하면 각 Port에 스팀이 통과할 때마다 모래의 경우 배경온도 20°C로부터 급속한 온도의 상승이 이루어 졌으며, 스팀을 주입한 후 약 7분 경과시 칼럼 출구로 스팀이 추출됨을 알 수 있다. 화강토의 경우는 투수계수가 모래에 비해 상대적으로 낮아 스팀이 칼럼내에 오랜 시간 머무르며 이로 인해 스팀 주입구 부근에서 스팀이 식어 물로 변화

기 때문에 순수한 스팀상태로의 주입이 되지 않았다. 따라서 본 실험에서는 칼럼 주변의 온도를 30~50°C 정도로 예열한 후 스팀을 주입하였다. 스팀이 각 Port를 통과하는 시간은 시간에 따른 칼럼내 온도 변화를 보아 스팀 주입 후 5분, 16분, 25분 경이었으며 스팀이 칼럼을 통과하는데 걸린 시간은 약 40분이 소요되었다.

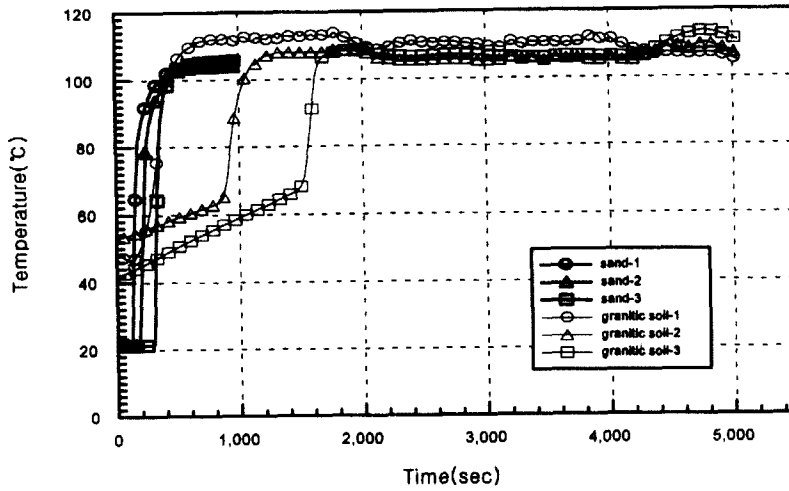
그림 4(b)에 의하면 모래의 경우 각 Port에 스팀이 통과하는 시점에서 압력의 상승이 이루어지며 각 Port에서의 최종스팀압은 모래의 경우는 0.8 kg/cm², 0.65 kg/cm², 0.55 kg/cm²로서 주입구의 스팀압 1 kg/cm²로부터 거리에 따라 압력강하가 선형적으로 이루어지고 있음을 알 수 있다. 화강토는 스팀을 주입함과 동시에 전구간에서 압력이 증대하는 현상을 보여주고 있다. 이는 모래에 비해 상대적으로 낮은 화강토의 투수성으로 인해 스팀압이 초기에 칼럼 전체에 전달되기 때문으로 설명될 수 있다. 각 Port에 가해진 스팀압의 최종값은 스팀 주입구에 가까운 지점으로부터 0.95 kg/cm², 0.55 kg/cm², 0.4 kg/cm²로서 스팀 주입구에서 멀어질수록 스팀압력의 강하가 모래의 경우보다 급하게 이루어지는 것을 나타내고 있다.

칼럼내에서의 압력강하는 Darcy의 법칙에 의하여 식 (1)으로 표시된다.

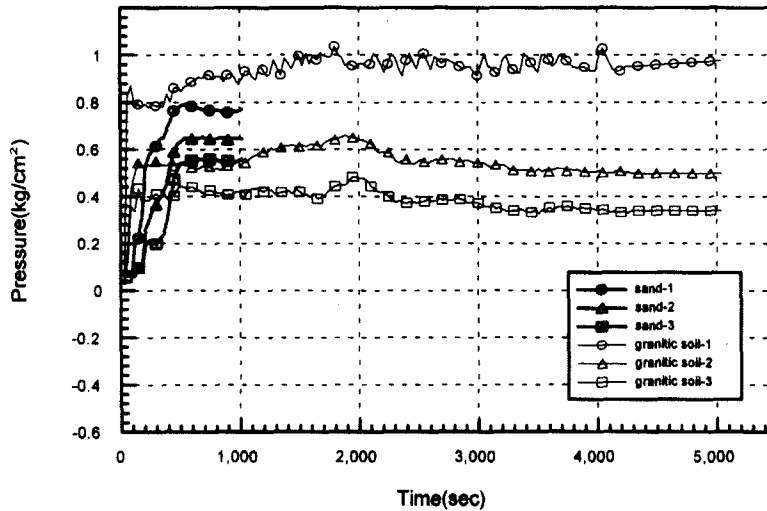
$$\Delta P = \frac{\mu}{k} U \Delta L \quad (1)$$

여기서 ΔP 는 압력강하, μ 는 점성, k 는 칼럼내 매질의 고유투수계수(Permeability), U 는 Darcy 유속, ΔL 은 통과거리를 나타낸다. 따라서 화강토에서의 모래에서보다 급한 압력강하는 낮은 투수계수와 느린 유속에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

그림 5는 동일 실험에 대한 칼럼 상부에 위치한 Port 1-2 사이와 칼럼 하부에 있는 Port 2-3 사이의 스팀주입으로 인한 모래시료에 대한 압력경사($\nabla P1$, $\nabla P2$)의 변화를 도시한 것이다. 압력경사는 급격한 상승 후 감소하여 일정한 값을 갖는 경향을 보



(a) 온도변화



(b) 압력변화

그림 4. Octane 제거실험에서의 칼럼내 온도 및 압력변화

이는데, 이는 스팀 전면이 이동함에 따라 압력계가 측정하는 압력이 초기의 수압에서 스팀압으로 전환되면서 액상의 물과 스팀 경계에 발생하는 모세관압 4kPa(Manegus와 Udell, 1985)에 기인하는 것으로 파악된다. 스팀 주입구에 가까운 두 Port 간의 압력경사(∇P_1)의 최대값은 190kPa/m, 하부 두 Port 간의 압력경사(∇P_2)의 최대값은 130kPa/m이었으며 약 1분간의 시차를 두고 동일한 양상으로 변화

함을 알 수 있다. Hunt 등(1988b)도 유사한 압력구배의 거동을 보고한 바 있다.

모래와 화강토를 이용한 Steam injection 실험에서 오염물로 n-Octane, Toluene, o-Xylene을 각각 사용하여 얻은 제거효율을 표 3에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 대상으로 한 LNAPL에 대한 실험조건하에서의 제거율은 모래의 경우 67~74%, 화강토의 경우 45~73%에 달하였다.

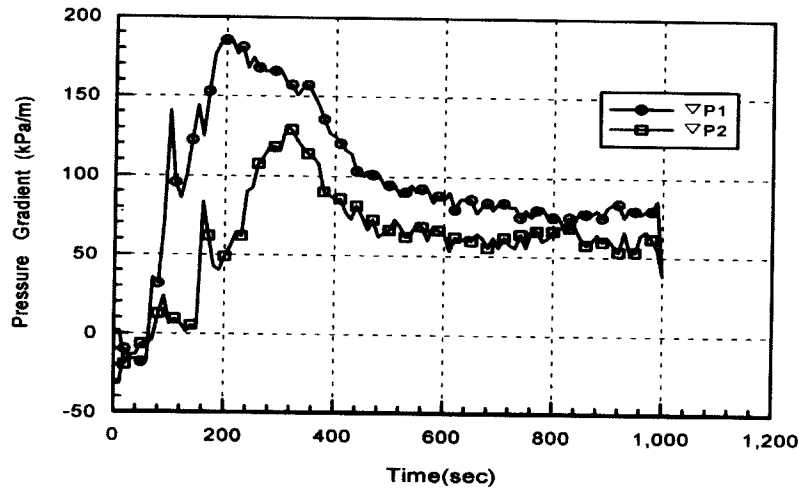


그림 5. 모래칼럼에서의 압력경사 변화

표 3. 모래와 화강토에서의 LNAPL 제거효율 *

화확물질	모래 (%)	화강토 (%)
n-Octane	66.61	45.44
Toluene	78.09	73.27
o-Xylene	74.34	50.00

*실험조건 : 스팀(1kg/cm², 110℃), 배경온도(모래: 20℃, 화강토: 30~50℃) 1 pore volume 스팀주입

3.2 배경온도의 영향

토양의 온도가 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 화강토에 Octane을 주입하여 실험을 수행하였다. Voltage regulator를 조절하여 칼럼내 토양의 온도를 실험조건까지 상승시킨 후 스팀을 주입하였으며, 이때 주입스팀의 온도는 150℃, 압력은 1 kg/cm²로 일정하게 유지하였다.

예상한 바와 같이, 배경온도가 높을수록 NAPL의 제거효율이 높아지는 결과를 얻었다. 이는 주변온도가 높게 유지되면 스팀의 응축이 지연되고 따라서 간극에 존재하는 NAPL의 점도가 낮아져 유동성이 향상되며, 증발이 가속되는데 기인하는 것으로 해석할 수 있다. Hunt 등(1988a, b)은 스팀과 주변의 온도차가 80℃인 상태에서 스팀 1 pore volume 주입에 의한 Benzene-Toluene 혼합물의 제거율을 50%로 보고한 바 있어 본 실험결과(No. 2의 56.7%)를 뒷받침해 주고 있다. 이와 같은 결과에 근거하여 스팀주입법의 현장적용시 스팀이동경로 주변에 Electrode를 삽입하여 전극에 의해 배경온도를 높여주

표 4. 배경온도 변화에 따른 Octane 제거효율

실험 No.	주변온도 (℃)	Octane 주입량(g)	Octane 추출량(g)	제거효율 (%)
1	50	14	6.36	45.44
2	80	14.7	8.3	56.7
3	100	14	8.24	58.9

는 시스템의 타당성을 확인할 수 있다.

3.3 Gasoline 제거 실험

복합 NAPL인 상업용 무연가솔린 20ml를 화강토 칼럼에 주입하고 스팀에 의해 제거되는 효율을 살펴보았다. 1 pore volume의 스팀주입결과 Benzene 28.7%, Toluene 5.8%, 그리고 Xylene 14.7%가 제거되었다(표 5). 제거된 양을 질량으로 환산하면 각각 0.008g, 0.130g, 0.263g에 해당하는데, 가솔린 중 Benzene, Toluene, Total-Xylene 그리고 기타 Hydrocarbon 이 차지하는 비율을 각각 2.3%, 6.9%, 12.2%, 78.6%로 보면 기타 Hydrocarbon 1.874g이 함께 추출된 것으로 볼 수 있다. 따라서 총 Hydrocarbon 제거효율은 12.8%가 된다.

표 5에는 스팀주입 후 60℃ 1 pore volume의 온수를 주입(flooding)하여 칼럼내에 증기 및 액상상태로 존재하는 가솔린이 제거되는 양을 측정할 결과도 나타내고 있다. 즉, Benzene과 Toluene이 0.0039g 및 0.0072g 추가로 제거되고 Total-xylene은 검출되지 않음으로써 이들 물질에 대한 전 과정 제거효율은 각각 42.5%, 6.1%, 14.7%로 나타났다. 또한, 100℃ 온수를

표 5. Gasoline 제거 실험결과

물질	조건	1 pore volume 스팀주입 후 60°C 온수 1 pore volume 주입	스팀주입 후 100°C 온수 1 pore volume 주입
Benzene		28.7%	42.5%
Toluene		5.8%	6.1%
Total-Xylene		14.7%	14.7%
			59.53%

주입하였을 때는 Benzene의 경우 제거효율에 큰 변화가 없었으나, Toluene과 Total-Xylene의 경우는 각각 49.3%와 59.6%로 크게 증가하여 제거효율이 온수의 온도에 민감함을 알 수 있었다.

4. 결 론

스팀주입 방법을 이용하여 토양에 포함된 불용성 유기 화합물의 제거효율을 알아보았으며 1차원 실험장치를 제작하여 실험을 수행한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) 1 pore volume의 스팀주입으로 얻어진 NAPL 제거율은 모래의 경우 약 66~78%, 화강토의 경우 45~73%로 나타나 스팀주입법이 양수정화법 등을 비롯한 다른 정화기법에 비해 상대적으로 짧은 시간에 높은 제거효율을 가지는 효율적인 방법으로 나타났다.

(2) 토양 배경온도를 높일수록 스팀의 응축이 지연되고 NAPL의 유동성이 증가하여 제거율은 향상되었다.

(3) 스팀을 통과시킨 후 온수를 유입시켰을 때 제거율이 스팀만을 주입할 때보다 물질에 따라 최고 75%까지 향상되어 스팀과 온수주입을 병행한 방법이 매우 효율적인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

이상일 (1995). "지하수 오염정화: 절차와 기술." 한국수자원학회지, 한국수자원학회, 제28권, 제4호, pp. 45-49.
 장연수, 이상일, 임종주 (1997). "스팀주입을 이용한 토양에서의 NAPL 제거에 관한 1차원 실험." 대한환경공학학회지 대한환경공학회. (인쇄중).

환경부 (1995). 오염토양 정화기술 개발, 유해폐기물 처리기술 개발. 제1단계 1차년도 연차보고서.
 환경부 (1996). 오염토양 정화기술 개발, 유해폐기물 처리기술 개발. 제1단계 2차년도 연차보고서.

American Public Health Association (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed. Washington, D.C.

Grubb, D.G., and Sitar, N. (1994). *Evaluation of technologies for in-situ clean up of DNAPL contaminated sites*. USEPA/600/R-94/120.

Hunt, J., Sitar, N., and Udell, K. (1988a). "Non-aqueous phase liquid transport and clean up: 1. Analysis of mechanisms." *Water Resources Research*, Vol. 24, No. 8, pp. 1247-1258.

Hunt, J., Sitar, N., and Udell, K. (1988b). "Non-aqueous phase liquid transport and clean up: 2. Experimental studies." *Water Resources Research*, Vol. 24, No. 8, pp. 1259-1269.

Manegus, D.K., and Udell, K. (1985). "A study of steam injection into water saturated capillary porous media." *Heat Transfer in Porous Media and Particulate Flows*, Vol. 46, pp. 151-157.

Schwille, F. (1981). "Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water." *Stud. Environ. Sci.*, Vol. 17, pp. 451-463.

Wittkamp, B.L., and Tilotta, D.C. (1995). "Determination of BTEX compounds in water by solid-phase microextraction and raman spectroscopy." *Analytical*, Vol. 67, No. 3, pp. 600-605.

〈최종본 접수일 : 1997년 8월 21일〉