

LNAPL을 이용한 지중 산소전달 향상: (I) Abiotic Condition

Effect of pH and Iron/Manganese Ion on TiO₂ Mediated Photocatalytic Inactivation of Index Microorganisms

하정협¹ · 강선홍^{2,*}

Ha, Jeong-Hyub¹ · Kang, Seon-Hong^{2,*}

¹ Department of Civil, Construction, and Environmental Engineering,
Iowa State University, Ames, IA, U.S.A

² 광운대학교 환경공학과

(2004년 1월 10일 접수, 2004년 5월 27일 최종수정논문 채택)

Abstract

The objective of this work is to evaluate the hypothesis that a good technique for supplying oxygen to the saturated zone in the presence of light nonaqueous phase liquid (LNAPL) pool contamination at the water table is to pass air through the unsaturated zone above the pool. This hypothesis was evaluated in experimental studies performed using a bench-scale, sand-tank reactor. Steady-state abiotic experiments in the sand-tank reactor with air flowing through the reactor headspace demonstrated that oxygen supply through the water table interface into the saturated zone was enhanced when an LNAPL (dodecane) pool was present at the water table. These experimental results confirmed the hypothesis that an LNAPL pool can serve as a high concentration oxygen source to the oxygen-limited area beneath the pool and, as a result, enhance the in situ biodegradation rate.

Key words: *in situ*, oxygen transfer, saturated zone, bioremediation, oxygen solubility

주제어: 지중, 산소전달, 포화지역, 생물학적 복원, 산소용해도

1. 서론

NAPLs(Nonaqueous phase liquids)로 오염된 지역을 효율적으로 처리하는 기법의 하나로써 최근 생물학적 복원(Bioremediation)이 크게 각광을 받고 있다. 예를 들면, 석유류 중 LNAPL에 포함되어 있는 탄화수소들은 일반적으로 생화학적 분해가 가능하고 따라서

생물학적 복원 기법을 이용하여 제거할 수 있다(Rittmann et al., 1994). 그 결과 1970년대 초반부터 생물학적 지중복원(in situ bioremediation)이 오염 토양 및 지하수 복원에 많이 사용되고 있다(Lee et al., 1988). 생물학적 지중복원을 적용함에 있어, 지중에 토착해 있는 미생물들의 활성을 증진시키기 위해 다양한 방법으로, 미생물들에게 제한된 인자(영양염류

*Corresponding author Tel: +82-2-940-5075, Fax: +82-2-911-2033, E-mail: seonhong@kw.ac.kr (Kang, S.H.)

나 산소 등)가 공급된다. 석유류에 포함된 탄화수소의 경우, 일반적으로 호기성 상태에서 가장 빨리 생화학적 분해가 일어난다. 그러므로 토착 미생물들에게 공급해 주어야 할 가장 중요한 인자의 하나가 산소이고, 어떻게 산소를 가장 효율적으로 미생물들에게 제공하느냐에 엔지니어적 노력이 기울여지고 있다. 물을 산소원으로 하는 경우에는, 공기로부터 전달되는 산소의 수중 농도가 낮은(8~10mg/L) 것이 단점이고, 이를 보완하기 위해 액체 산소, 과산화수소, 산소 방출 화합물(oxygen release compound) 등을 이용하는 방안들도 연구되었으나 이러한 기법들도 단점을 갖고 있다(Chapelle, 1999). 산소를 수중에 공급하고자 하는 이러한 기법들의 경우, 지하수 내에서의 혼합이 어렵고, 또한 비균일하고 복잡한 지표 밑의 환경 내에서, 원하는 지점에 산소를 정확히 공급해야 하는 어려움이 있다. Air sparging을 통해 산소를 지표 밑의 포화지역에 공급하는 방안도 많이 연구되었으나 이 경우에는 주입된 공기의 이동 방향을 정확히 예측하기가 어렵고 따라서 예기치 않은 지역으로의 오염원의 확산 가능성이 있다(Brown, 1994).

산소를 포화지역으로 제공하기 위한 새로운 대안으로 NAPL 내에 포함된 탄화수소의 특성을 이용할 수 있다. 즉, 탄화수소에서의 산소 용해도가 물에서의 산소 용해도보다 훨씬 높다. 예로써, *n*-hexadecane에서의 산소 용해도가 순수한 물에서의 용해도보다 8

배 높은 것으로 관측되었다(Ju and Ho, 1989). 따라서, 지표 밑의 LNAPL 오염 지역에 산소가 공급된다면, 더 많은 산소가 물보다는 LNAPL에 용해될 것이고, 그 결과 지하수와 LNAPL의 경계면에서 LNAPL이 고농도의 산소원으로 작용할 것이다.

본 연구의 목적은 LNAPL로 오염된 지역에서 LNAPL 상부의 불포화지역에 산소를 공급함으로써 LNAPL 하부의 포화지역까지 산소 전달이 효율적으로 수행될 수 있다는 가설을 검증해 보는 것이다.

2. 실험 방법 및 재료

모래 충전 반응조(Sand-Tank Reactor) 산소 공급 실험을 위해 길이 50cm, 폭 10cm, 깊이 20cm의 모래 충전 반응조를 제작하였다. 실험장치 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 수면 높이에서 반응조로 유입된 물질들이 용해된 후, 길이 방향과 수직 방향으로의 2차원 흐름만 고려하도록 반응조의 길이들을 선택하였다.

반응조는 유리로 제작하였고 모래 충전층 위로 공기가 흐르도록 하였다. Voudrias와 Yeh (1994)이 제시한 방식으로 모래(Mystic White II, U.S. Silica, $d_{50} = 0.74\text{mm}$)를 충전하여 모래의 층화(stratification)를 최소화하였다. 모래 충전조 양단에 설치된 정류벽(clear wall)을 통하여 유체가 흐르도록 하였다. 유입수는 peristaltic pump (Cole-Parmer Instrument Co.

Table 1. Summary of experimental conditions for oxygen-supply studies Performed in the sand-tank reactor

Experiment Number*	Feed Solution	Air Flow	LNAP
1	Deaerated deionized water with HgCl ₂	no	no
2	Deaerated deionized water with HgC ₂	yes	no
3	Deaerated deionized water with HgCl ₂	yes	yes

*The experiments are numbered in the same order as they were performed.

7553-30)를 이용하여 유량을 일정하게 유지하였고 모래 충전조의 수위가 일정하도록 하였다. LNAPL pool은 Voudrias와 Yeh (1994)이 제시한 다음의 방식에 따라 모래 충전층에 거치하였다. (1) 물 표면 위의 깊이가 5cm, 폭 10cm, 길이 40cm의 모래 층을 파내고, (2) 250mL의 LNAPL을 평평한 공기/물/모래 접촉면에 수평이 되도록 살포한 후, (3) 소량의 건조 모래를 LNAPL 위에 뿌린 후, (4) 미리 젖은 상태로 만들어 놓은 모래 층을 조심스럽게 LNAPL pool 위에 덮었다.

2.1. 실험용 수용액과 Model LNAPL

실험용 수용액으로는, 미생물들의 작용을 억제하기 위해 HgCl₂를 0.4mg/L의 농도로 증류수에 주입한 혼합액을 사용하였다. 모든 실험용 수용액은 N₂ 가스를 이용하여 하루동안 탈기하였고, 다음의 산소 공급 실험을 위한 유입수로 사용하기 위해 용존 산소가 없음을 확인하였다. LNAPL 층이 산소 공급에 미치는 영향을 잘 파악하기 위하여 산소 용해도(Hesse et al., 1996)가 크고 산소 전달 계수(Kowert and Dang, 1999)가 큰 LNAPL로서, dodecane(Aldrich, Cat. No. D22. 110-4, 99+%)을 선택하였다. LNAPL의 흐름을 수층 및 모래 층에서 보다 잘 관측하기 위하여, 0.1g/L의 소수성 Oil Red O(Fisher Scientific, Cat. No. BP 112-10)로 dodecane을 착색시켰다.

2.2. 산소 공급 실험(Oxygen-Supply Experiments)

LNAPL 층이 산소 공급에 미치는 영향을 파악하기 위해 상온 (21°C)에서 다음과 같은 실험을 행하였다. 유일한 산소원으로서 공기를 불포화모래층 위를 통과시켰고, 탈기된 수용액이 모래층을 수평 방향으로 흐르도록 펌핑하였다. 이 때 공기의 유량을 작게 하여 모래층 위에 압력이 축적되는 것을 방지하였다. 이를 위해 유출부 정류벽의 수위를 상시 측정하였고, 모래

층 위에 압력계를 설치하였다. 공기의 유량은 Q_{air} = 11ml/min로 고정하였고, 그 결과 모래 상층부의 압력은 대기압과 동일하게 유지되었다. 유량은 Q_{water} = 3.2ml/min이었고, 이는 0.5m/d의 평균 공극부피속도(average pore volume velocity), V_x에 해당되었다. 이 경우 물 1 공극부피가 모래반응조를 통과하는데 1일 소요되었다. 유량은 상시 측정되었고 매일 3차례 이상 보정되었다.

LNAPL 층의 유무에 따른, 탈기 유입수로의 산소의 전달 효과를 파악하기 위해 Table 1에 나타난 바와 같이 3종류의 실험을 비교하였다. 실험동안 유입수와 유출수의 DO를 측정하였다.

분석방법 용존산소(DO)는 Standard Method 4500-06, Membrane Electrode Method(APHA et al., 1995)에 따라 측정하였고, YSI Model 5730 probe와 Model 57 DO meter를 사용하였다. DO probe 와 DO meter는 air calibration method를 이용하여 보정하였다.

2.3. 실험 결과 및 고찰

모래 충전 반응조에서 물질이동 매개 변수를 예측하기 위해 non-reactive tracer 실험이 Schicke(1996)에 의해 수행되었다. 세가지의 Chloride breakthrough curves을 이용한 absolute-least-squares regression분석으로 가장 알맞는 V_x와 D_x의 매개변수 값이 얻어졌고

Table 2. Summary of nonreactive tracer study results (Schicke, 1996).

Parameter	Value
V _x (m/s) x 10 ⁶	9.35 - 9.57
Porosity, n	0.459 ± 0.00551 ¹
D _x (m ² /s) x 10 ⁶	2.59 - 4.99
a _x (cm)	0.0367 ± 0.0132 ¹
D _z (m ² /s) x 10 ⁶	31.94 - 40.44
a _z (cm)	0.0362 ± 0.00528 ¹

¹Average ± standard deviation

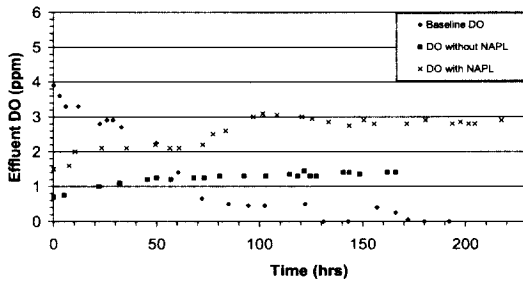


Fig. 2. Effluent DO data for baseline experiment, abiotic experiment with and without NAPL.

또한 공극률(n)과 수평축에 분산도(α_x)와 수직축의 분산도(α_z) 매개변수 값도 얻어졌다. 이 모든 예측되어진 매개변수 값들은 Table 2에 요약 되었고 본 실험 결과들을 평가하는데 사용 되었다.

본 실험에서 얻어진 유출수의 용존 산소의 농도 (C_{avg})를 Fig. 2에 나타 내었다. 실험에 사용된 공기의 유량(Q_{air}), 축방향으로의 실험용 수용액의 유량(Q_x) 과 실험에서 얻어진 용존 산소의 농도(C_{avg})는 Table 2와 같다. 안정된 용존 산소의 농도를 계산하기 위하여, LNAPL 층이 없이 실험한 경우에는 72시간(약 3 일 또는 3 Pore volume)이후의 자료들을 사용하였고, LNAPL 층이 있는 경우에는 96시간(약 4일 또는 4 Pore volume)이후의 자료들을 사용하였다.

공극부피속도(V_x)와 평균 산소용해플럭스(average oxygen dissolution flux; J_{avg}) 값들 또한 Table 2에 제시하였다. V_x 와 J_{avg} 는 실험 관측 값을 이용하여 다음 식으로부터 구하였다.

$$v_x = \frac{Q_x}{nA} \quad (1)$$

$$J_{avg} = \frac{Q_x C_{avg}}{L_x L_y} \quad (2)$$

여기서, L_x 와 L_y 는 각각 포화지역과 불포화지역 경계 단면적의 길이와 폭을 나타낸다. Fig. 2의 base line Experiment 1에서 나타난 바와 같이, 포화지역으로의 산소 공급은 수 경계면을 통해서만 이루어지기 때문에 Eq. (2)는 정상상태에서의 산소의 포화지역으로의 플럭스를 계산하는 데 사용될 수 있다. 따라서 정상 상태에서, 단위 시간당 산소가 수 경계면을 통과하여 포화지역으로 전달되는 질량은 단위 시간당 산소가 반응조를 빠져 나가는 질량과 같다. 반응조를 빠져 나가는 단위 시간당 산소질량 ($= Q_x \times C_{avg}$)을 구하고 이것을 수 경계면의 단면적으로 나누면 수 경계면을 통과하는 정상상태의 산소플럭스를 구할 수 있다 ($M/L^2/T$).

Table 3에 있는 세가지의 C_{avg} 값들에 대한 통계학적 차이를 알아보기 위해 Student's t test가 사용되었다. 이 통계적 분석은 각각 두 쌍의 값들을 비교해서 수행 되었다. 하나는 공기흐름이 있는 두 실험의 C_{avg} 값들을 비교하는 것과(i.e., experimental 2 and 3) 다른 하나는 NAPL Pool 이 없는 두 실험의 C_{avg} 값들이 비교되었다(i.e, experimental 1 and 2). 이 통계분석에서 null hypothesis ($\mu_1 - \mu_2 = D_o = 0$)는 alternative hypothesis ($\mu_1 - \mu_2 \neq D_o = 0$)에 대하여 테스트 되었다(Mendenhall and Sincich, 1984).

$$t = \frac{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - D_o}{s\sqrt{(1/n_1 + 1/n_2)}} \quad (3)$$

Table 3. Summary of measured and calculated values determined in abiotic O₂ supply experiments

Expt	Temp°C (Avg ± Std dev)	Q_{air} (Avg) (ml/min)	Q_x (Avg) (min/min)	v_x (m/d)	C_{avg} (Avg ± Std dev) (mg/l)	J_{avg} (gO ₂ /m ² /d)
1	21.1 ± 0.6	0	3.2	0.5	0.2 ± 0.03 ¹	0.02
2	21.0 ± 0.8	11	3.2	0.5	1.4 ± 0.052	0.13
3	21.4 ± 0.5	11	3.2	0.5	2.8 ± 0.063	0.33

¹ $n = 12$ data points used to calculated C_{avg}

² $n = 13$ data points used to calculated C_{avg}

³ $n = 12$ data points used to calculated C_{avg}

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (4)$$

위의 식에서 degree of freedom 은 $(n_1 + n_2 - 2)$ 이다. Null hypothesis는 만약 $t \geq t_{\alpha/2}$ 이거나 또는 $t \leq -t_{\alpha/2}$ 인 경우에는 받아들여지지 않았다. 위의 통계학적 비교에서 각각 두쌍의 실험 결과들은 중요한 통계학적 차이를 나타내었다.

본 실험 결과, LNAPL 층이 그 밑의 포화지역으로의 산소 전달을 향상시킨다는 가설이 명확히 입증됨을 알 수 있었다. LNAPL 층이 존재할 경우 (Experiment 3), 유출수의 평균 산소농도가 LNAPL 층이 없을 경우 (Experiment 2)의 2배 가량 높았고, 또한 LNAPL 층이 존재할 경우의 평균 산소용해플릭스가 없을 경우보다 2배 높았다 (Table 2). LNAPL 층이 존재하는 경우에 산소 공급이 향상되었다는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 공기와 접촉하고 있는 dodecane에서의 산소 용해도가, 공기와 접촉하고 있는 물에서의 용해도보다 크고, 따라서 공기중의 산소가 물 위의 dodecane으로 partitioning하는 비율이, 물로 직접 partitioning하는 비율보다 큼을 의미한다. 이것은 또한 dodecane이 고농도의 산소원으로 작용할 수 있음을 뜻한다.

3. 결 론

본 실험의 결과에 의하면, LNAPL 내의 탄화수소들이 고농도의 산소원으로 작용할 수 있음을 알 수 있었다. 이는 LNAPL 층이 그 밑의 포화지역으로의 산소 전달을 향상시킨다는 가설이 타당함을 증명할 것으로서, LNAPL 층이 존재할 경우, 유출수의 평균 산소농도가 LNAPL 층이 없을 경우 보다 2배 가량 높았고, 또한 LNAPL 층이 존재할 경우의 평균 산소용해플릭스가 없을 경우보다 2배 높았다. 이 실험적 결과는 생물학적 복원과 관련하여 큰 의미를 가진다. 즉, LNAPL 층 밑에 존재하는 오염원을 산소를 공급하여 생물학적으로 복원하고자 할 때 불포화지역을 통과하여 LNAPL 층 위로 공기를 주입한다면 LNAPL 층의 높은 산소 용해율로 인해 LNAPL 층이 고농도의 산소원으로 작용하고 그 밑의 포화지역으로

서서히 산소를 공급함으로써 포화지역내의 토착 미생물에 필요한 산소를 적절히 제공하여 지중 생물학적 복원 효율을 크게 향상시킬 것으로 판단된다.

참고문헌

- APHA, AWWA, and WEF. 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, D.C.
- Brown, R. 1994. "Treatment of Petroleum Hydrocarbons in Ground Water by Air Sparging." In R.D. Norris et al. (Eds.), *Handbook of Bioremediation*, pp. 61-85. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Chapelle, F.H. 1999. "Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Ground Water: The Perspectives of History and Hydrology." *Ground Water*. 37(1): 122-132.
- Hesse, P.J., R. Battino, P. Scharlin, and E. Wilhelm. 1996. "Solubility of Gases in Liquids. 20. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in n-Alkanes n-C_iH_{2i+2} (6 ≤ i ≤ 16) at 298.15 K." *J. Chem. Eng. Data*. 41(2): 195-201.
- Ju, L-K., and C.S. Ho. 1989. "Oxygen Diffusion Coefficient and Solubility in n-Hexadecane." *Biotechnology and Bioengineering*. 34: 1221-1224.
- Kowert, B. A., and N.C. Dang. 1999. "Diffusion of Dioxygen in n-Alkanes." *The Journal of Physical Chemistry A*. 103(7): 779-781.
- Lee, M.D., J.M. Thomas, R.C. Borden, P.B. Bedient, C.H. Ward, and J.T. Wilson. 1988. "Bioremediation of Aquifers Contaminated with Organic Compounds." *CRC Crit. Rev. Environ. Control*. 18: 29-89.
- Mendenhall, W., and T. Sincich. *Statistics for the Engineering and Computer Sciences*. Dellen Publishing Co., San Francisco and Clara, California.
- Rittmann, B.E., E. Seagren, B.A. Wrenn, A.J. Valocchi, C. Ray, and L. Raskin. 1994. *In Situ Bioremediation*, 2nd ed. Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
- Schicke, C. 1996. *Innovative methods for Bioremediation: Flow-cell Construction and Tracer Analyses*. Department of Civil Engineering, Northwestern University.
- Voudrias, E.A., and M.-F. Yeh. 1994. "Dissolution of a Toluene Pool Under Constant and Variable Hydraulic Gradients with Implications for Aquifer Remediation." *Ground Water*. 32: 305-311.