

# 계면활성제 증진 대수층 복원 프로세스에 영향을 미치는 운영 인자들에 대한 수치 연구

## Numerical Study on Operating Factors Affecting Performance of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation Process

이 근 상  
Kun Sang Lee

경기대학교 환경에너지시스템공학과  
Department of Environmental and Energy Systems Engineering, Kyonggi University

(2010년 2월 17일 접수, 2010년 7월 19일 채택)

**Abstract :** Contamination of groundwater resources by organic chemicals has become an issue of increasing environmental concern. Surfactant-enhanced aquifer remediation (SEAR) is widely recognized as one of the most promising techniques to remediate organic contaminations in-situ. Solutions of surfactant or surfactant with polymer are used to dramatically expedite the process, which in turn, may reduce the treatment time of a site compared to use of water alone. In the design of surfactant-based technologies for remediation of organic contaminated aquifers, it is very important to have a considerable analysis using extensive numerical simulations prior to full-scale implementation. This study investigated the formation and flow of microemulsions during SEAR of organic-contaminated aquifer using the finite difference model UTCHEM, a three-dimensional, multicomponent, multiphase, compositional model. The remediation process variables considered in this study were the sequence of injection fluids, the injection and extraction rate, the concentrations of polymer in surfactant slug and chase water, and the duration of surfactant injection. For each variable, temporal changes in injection and production wells and spatial distributions of relative saturations in the organic phase were compared. Cleanup time and cumulative organic recovery were also quantified. The study would provide useful information to design strategies for the remediation of nonaqueous phase liquid-contaminated aquifers.

**Key Words :** Surfactant-enhanced Remediation, Nonaqueous Phase Liquids, Aquifer, Polymer, UTCHEM

**요약 :** 유기물에 의한 지하수 자원의 오염이 중요한 환경 문제로 대두되고 있다. 계면활성제 증진 대수층 복원(SEAR)은 유기 오염물에 대하여 가장 유망한 원위치 복원법 중 하나로 인식되고 있다. 계면활성제 또는 계면활성제/폴리머 용액은 복원 프로세스를 촉진시켜 물 세척 시보다 처리 시간을 크게 감소시킨다. 유기물로 오염된 대수층 복원을 위하여 계면활성제 기반의 처리법을 설계할 때 충분한 수치 시뮬레이션을 통한 사전 분석이 매우 중요하다. 본 연구에서는 3차원 다상 다성분 유한 차분 모델인 UTCHEM을 이용하여 유기물 오염 대수층에 대한 SEAR 과정 중 미세에멀전의 형성과 유동을 분석하였다. 본 연구에서 고려한 복원 프로세스 변수로는 주입 유체의 배열, 유체 주입 및 추출율, 계면활성제 슬러그 및 추격수 내 폴리머 농도, 계면활성제 슬러그 주입 시간 등이다. 각 변수에 대하여 주입 및 생산정에서의 변화와 유기상의 공간적 분포를 비교하였다. 이 결과로부터 정화 시간 및 누적 유기물 회수량을 검토하였다. 본 연구의 결과는 비수상 액체로 오염된 대수층의 정화 시 설계 전략을 수립하는데 중요한 정보를 제공한다.

**주제어 :** 계면활성제 증진 복원, 비수상액체, 대수층, 폴리머, UTCHEM

## 1. 서론

최근 석유계 탄화수소류, 유기 용매, 다환 방향족 탄화수소류(PAHs) 등 유기 화합물이 광범위하게 사용됨에 따라 이들 물질들의 부적절한 처분, 유출 사고 등으로 인한 지하수 오염이 중요한 환경 문제로 대두되고 있다. 이러한 화합물들은 지반 내에서 수상(aqueous phase)과는 별도로 존재하는 액체 오염물로서 비수상액체(nonaqueous phase liquids, NAPLs)라고 한다. 불포화 영역에 진입한 NAPL은 중력과 모세관력에 의하여 하부로 이동하여 지하수를 오염시킨다. 지하수위에 도달한 오염물은 지하수 유동에 의하여 유출 지점에서 멀리 떨어진 곳까지 이동할 수 있다. 지반 내에서 NAPL이 이동할 때 유기 상의 일부는 계면력에 의해 비유동성 액적으로 지반 입자 사이의 공극에 포획된다.<sup>1)</sup>

유기 화합물에 의한 지반 오염은 복잡한 프로세스로서 암석 입자로의 오염물 흡착, 저 수용성, 제한된 질량 전달률 등으로 인하여 처리하기가 매우 어렵다. 유기 화합물은 지반 내에서 별도의 상으로 존재하면서 장기간에 걸쳐 유동 지하수로 침출되므로 대수층에 오염원(plume)을 생성한다. 화합물의 유형, 지하수 조건 등에 따라 지반 내에서 NAPL은 수십-수백년간 영향을 미칠 수 있다.<sup>2)</sup>

NAPL은 지반 내에서 장기간에 걸쳐 잠재적인 독성 오염원으로 작용하므로 오염된 대수층을 복원하기 위하여 다양한 기술들이 사용되고 있다. 일반적으로 유기화합물은 물 용해도가 작고 물과의 계면장력이 커서 물 세척 등 원위치 복원 공정의 효율이 낮다.<sup>1)</sup> 이러한 경우 계면활성제 수용액으로 NAPL로 오염된 지층을 세척하면 미셀 용해(micellar solubilization)를 통하여 NAPL 구성 성분의 총 수용성을 증

가시될 수 있다. 또한 NAPL과 물간의 계면장력을 물리적인 유동화가 가능한 수준으로 저하시켜 NAPL의 제거와 대수층의 복원을 용이하게 만든다.

계면활성제를 이용한 지반 세척법 또는 계면활성제 증진 대수층 복원(surfactant enhanced aquifer remediation, SEAR)은 석유 산업에서 원유 회수를 증진하기 위하여 개발되었으며 최근 유기화합물로 오염된 지반의 정화에 사용되기 시작하였다.<sup>2-4)</sup> SEAR에서는 계면활성제 용액을 지반에 주입하여 오염물의 추출률을 증가시키고 지상으로 회수된 계면활성제-오염물 스트림(stream)은 계면활성제 용액의 재주입과 폐액류의 처분을 위하여 분리 공정을 적용한다.<sup>5,6)</sup> 국내의 경우 SEAR 기술에 관한 단편적 소개나 간단한 실험적 연구만이 수행되었으며 본격적인 연구는 수행되지 못하였다.<sup>7-9)</sup>

최근 SEAR 공법의 현장 적용성과 장점에 대하여 많은 연구 결과가 발표되고 있음에도 불구하고 실제 현장 적용은 광범위하게 확산되지 못했다. 이처럼 기술의 확산이 미흡한 원인 중 하나는 SEAR와 관련된 기술적 문제 때문이다. SEAR 적용 시 지반 내에서 나타나는 다양한 전달 현상들은 매우 복잡하며 평가와 예측은 단순 양수후 처리(pump-and-treat) 기법보다 훨씬 복잡하다. 이러한 복잡한 현상들을 예측하고 프로세스 설계에 반영하기 위하여 수치 모델링 기법을 적극적으로 활용해야 한다. 본 연구에서는 SEAR 프로세스의 수식화 과정을 소개하고 복원 메커니즘에 영향을 미치는 주요 물성들의 모델링 과정을 검토하였다. 이후 유기 오염물로 오염된 가상의 대수층을 대상으로 계면활성제와 폴리머 용액에 대한 다양한 주입 배열 설계 및 운영 변수에 대한 수치 시뮬레이션을 수행하였다. 생산정에서의 유기 오염물 회수율과 주입정에서의 압력 손실을 비교하여 SEAR 프로세스에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 수식화

SEAR 프로세스를 시뮬레이션하기 위해서는 계면활성제 및 폴리머 용액이 포함되어 있고 상간(interphase) 물질 전달을 고려한 복잡한 다상 시스템이 필요하다. 또한 계면활성제 및 폴리머 용액을 주입하면 다상 시스템의 물리화학적 거동이 영향을 받는다. SEAR 프로세스 시뮬레이터 중 University of Texas at Austin에서 개발된 UTCHEM은 다상 분 다상 이동 프로세스의 모델링에 유용하게 사용되어 왔으며<sup>10-13)</sup> 본 연구에서도 유기 오염물로 오염된 지반의 복원 프로세스에 대한 다차원 시뮬레이션에 사용되었다.

### 2.1. 전달 방정식

국부적 열역학적 평형, 비유동 고체상, 약압축성 토양 및 유체, Fick 분산, 이상 혼합, Darcy 법칙 등을 적용할 수 있다고 가정하고 성분  $\kappa$ 의 질량 연속 방정식을 단위 공극 체적 당 성분  $\kappa$ 의 전체 체적( $\tilde{C}_\kappa$ ) 항으로 표현하면

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \tilde{C}_\kappa \rho_\kappa) + \nabla \cdot \left[ \sum_{l=1}^{n_p} \rho_\kappa (C_{\kappa l} \mathbf{u}_l - \tilde{D}_{\kappa l}) \right] = R_\kappa \quad (1)$$

이 된다.<sup>14)</sup> 여기서  $l$ 은 물( $l=1$ ), 유기화합물( $l=2$ ), 미세에멀전(microemulsion)( $l=3$ ), 기체( $l=4$ )를 나타내는 상 지수,  $\kappa$ 는 물( $\kappa=1$ ), 유기화합물( $\kappa=2$ ), 계면활성제( $\kappa=3$ ), 폴리머( $\kappa=4$ )를 나타내는 성분 지수,  $\rho_\kappa$ 는 성분  $\kappa$ 의 밀도[ML<sup>-3</sup>],  $n_p$ 는 상의 수,  $C_{\kappa l}$ 은  $l$ 상 내 성분  $\kappa$ 의 농도,  $\mathbf{u}_l$ 은 상  $l$ 의 Darcy 속도[LT<sup>-1</sup>],  $D_{\kappa l}$ 은 분산 텐서,  $R_\kappa$ 는 성분  $\kappa$ 의 총 공급원/배출원 항이다. 단위 공극 체적 당 성분  $\kappa$ 의 전체 체적( $\tilde{C}_\kappa$ )은 흡착 상을 포함한 모든 상에 대한 합이다.

### 2.2. 물성 모델링

SEAR 프로세스 중 계면활성제나 폴리머를 대수층으로 주입하면 대수층 내 유체 물성이 변하며 이러한 현상을 제대로 반영하지 못하면 복원 과정이 실패로 돌아갈 수 있다.<sup>15)</sup> 본 절에서는 SEAR 프로세스에 중요한 영향을 미치는 유체 점도, 계면장력의 모델링과 포획수에 따른 잔류 포화도의 변동에 관한 수식화 과정을 검토하였다.

#### 2.2.1. 점도

유체 주입도(injectivity)에 큰 영향을 미치는 액체 점도  $\mu_l$  [ML<sup>-1</sup>T<sup>-1</sup>]은 순수 성분의 점도와 오일, 물, 폴리머, 계면활성제의 상 농도에 의해 결정된다.

$$\mu_l = C_{1l} \mu_w e^{\alpha_1(C_{2l} + C_{3l})} + C_{2l} \mu_o e^{\alpha_2(C_{1l} + C_{3l})} + C_{3l} \alpha_3 e^{\alpha_3(C_{1l} + \alpha_5 C_{2l})} \quad \text{for } l = 1, 2 \text{ or } 3 \quad (2)$$

여기서  $\alpha$ 는 실험실에서 결정하는 인자이다.

#### 2.2.2. 계면장력

물/오일( $\sigma_{21}$ ) 및 물/공기( $\sigma_{41}$ )간의 계면장력이 기지 상수일 때 미세에멀전/유기화합물( $\sigma_{23}$ )의 계면장력은 미세에멀전 상 내 오염물과 계면활성제 체적비와의 관계로 나타나므로 용해 인자(solubilization parameter)  $R_{23} = \frac{C_{23}}{C_{33}}$ 의 함수로 계산한다.<sup>10)</sup>

#### 2.2.3. 포획수

잔류 포화도는 다음과 같이 정의된 포획수(trapping number,  $N_T$ )의 함수이며 아래의 경험적 상관식으로 계산한다.

$$N_T = \frac{|-\mathbf{k} \cdot \nabla \Phi_l - \mathbf{k} \cdot [g(\rho_l - \rho_l) \nabla h]|}{\sigma_{ll}} \quad \text{for } l = 1, \dots, n_p \quad (3)$$

$$S_{lr} = \min \left( S_l, S_{lr}^{\text{high}} + \frac{S_{lr}^{\text{low}} - S_{lr}^{\text{high}}}{1 + T_l N_T} \right) \quad \text{for } l = 1, \dots, n_p \quad (4)$$

여기서  $l$ 은 피대체 유체(displaced fluid),  $l'$ 는 대체 유체(dis-

placing fluid)를 나타낸다. 포획인자( $T_i$ )는 잔류 포화도와 포획수 간 관계인 모세관 역포화 곡선(capillary desaturation curve)을 실험적으로 관찰하여 얻는 입력인자이다.  $S_{tr}^{low}$  와  $S_{tr}^{high}$  는 저, 고 포획수에서 상 1의 잔류 포화도이다.

### 3. 시뮬레이션 결과 및 해석

중력과 모세관력을 동시에 고려할 수 있는 3차원 대수층에 대하여 단순 세척, 계면활성제 주입, 계면활성제 및 폴리머 용액 주입 등 다양한 프로세스에 대한 수치 시뮬레이션을 수행하였다. 평면 면적은  $150 \times 150 \text{ ft}^2$ , 두께는 4 ft이며 층상 불균질 등은 대수층으로 가정하였다. 이 계산 영역을  $15 \times 15 \times 2$ 개의 격자 블록으로 분할하여 x, y, z 방향의 격자 크기  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 는 각각 10 ft, 10 ft, 2 ft이다. 시뮬레이션에 사용된 암석 및 유체의 중요한 물성은 Anderson<sup>16)</sup>과 Fiorenza et al.<sup>3)</sup>의 자료를 참고하여 결정하였으며 Table 1에 정리하였다.

수치 모델을 이용하여 SEAR 중 주입 용액과 유기화합물의 대수층 내 유동을 평가하였다. 오염 영역을 제외한 전체 대수층은 물로 포화되어 있으며 Fig. 1과 같이 상부층 중앙부의 7×7개 격자가 유기화합물로 오염되었다고 가정하였

다. 정사각형 영역 좌측 중앙부인 (1, 8) 지점의 주입점에서 700일에 걸쳐 일정 주입률로 계면활성제, 폴리머 용액 또는 물을 주입하였다. 주입 유체에 의하여 대체되는 대수층 유체는 대기압을 유지하는 우측 중앙부 지점(15, 8)의 생산점에서 추출하였다.

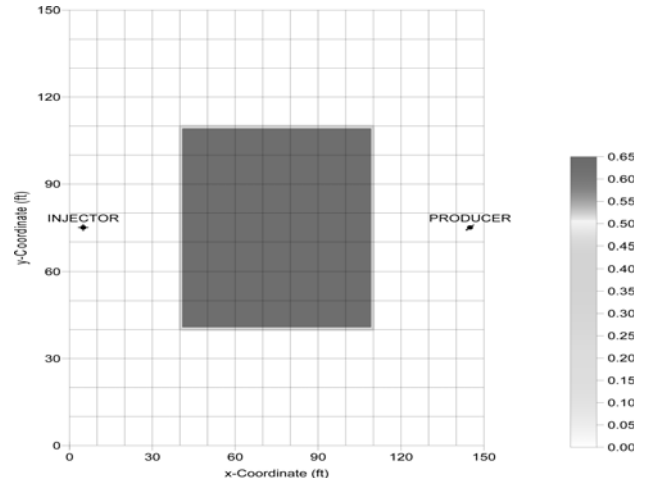


Fig. 1. Schematics of simulation domain and initial saturation of organic phase.

Table 1. Properties of rock and fluids

rock	rock compressibility, $c_r$		0 $\text{psi}^{-1}$		
	porosity, $\phi$		0.2		
	permeability, k	horizontal ( $k_h$ )	500 md, 100 md		
		vertical ( $k_v$ )	0.2 $k_h$		
fluid	interfacial tension, $\log_{10}\sigma_{ow}$		1.3 dynes/cm		
	residual saturation, relative permeability	low capillary number	residual saturation, $S_r$	water	0.37
				oil	0.35
				microemulsion	0.37
		Relative permeability endpoint, $k_r^o$	water	0.11	
			oil	0.95	
			microemulsion	0.11	
	high capillary number	residual saturation, $S_r$	water	0.	
			oil	0.	
			microemulsion	0.	
		Relative permeability endpoint, $k_r^o$	water	1.0	
			oil	1.0	
microemulsion			1.0		
viscosity, $\mu_i$	water		0.86 cp		
	organic		4.00 cp		
	Compositional phase viscosity parameters for microemulsion viscosity	$\alpha_1$	2.5		
		$\alpha_2$	2.5		
		$\alpha_3$	10.0		
		$\alpha_4$	1.0		
$\alpha_5$		1.0			
density, $\rho_i$	water		0.433 $\text{psi}/\text{ft}$		
	organic		0.368 $\text{psi}/\text{ft}$		

Table 2. Concentration of chemicals of injecting fluids

cases	1-100 days			101-200 days			201-700 days		
	water (vol. fr.)	surfactant (vol. fr.)	polymer (wt%)	water (vol. fr.)	surfactant (vol. fr.)	polymer (wt%)	water (vol. fr.)	surfactant (vol. fr.)	polymer (wt%)
(S+P)-P-P	0.97	0.03	0.05	1.0	0.0	0.05	1.0	0.0	0.05
(S+P)-P-W	0.97	0.03	0.05	1.0	0.0	0.05	1.0	0.0	0.0
S-P-P	0.97	0.03	0.0	1.0	0.0	0.05	1.0	0.0	0.05
S-P-W	0.97	0.03	0.0	1.0	0.0	0.05	1.0	0.0	0.0

### 3.1. 주입 배열

본 연구에서는 주입 유체의 배열 순서가 대수층 복원에 미치는 영향을 검토하였다. 대수층 중앙부에 위치한 오염 영역 내 유기화합물 포화도가 0.63으로 오염물이 수리 구배에 의하여 유동성을 가지는 경우 4개 프로세스를 시뮬레이션하고 결과를 비교하였다.

전형적인 SEAR 공법에서 주입 배열은 계면활성제 용액, 유동도 제어를 위한 폴리머 용액, 추격수(chase water) 또는 추진수(drive water)로 구성되어 있다. Table 2는 본 연구에서 고려하는 (1) 계면활성제와 폴리머 동시 주입 후 폴리머 용액 주입((S+P)-P-P), (2) 계면활성제와 폴리머 동시 주입 후 폴리머 용액, 물의 순차 주입((S+P)-P-W), (3) 계면활성제 주입 후 폴리머 용액 주입(S-P-P), (4) 계면활성제, 폴리머 용액, 물의 순차 주입(S-P-W) 등 4개 프로세스에 대하여 각 성분 농도를 나타낸 것이다.

Fig. 2(a)와 (b)는 주입률이 50 ft<sup>3</sup>/day일 때 주입 배열 별로 생산정에서의 유기화합물 누적 회수량과 총 농도(체적비)의 변동을 나타낸다. 계면활성제 용액에 폴리머가 포함된 경우((S+P)-P-P와 (S+P)-P-W) 240일까지는 유기물 회수가 이루어지지 않았으며 이 기간 동안 약 0.70 공극체적(pore volume, PV)의 유체가 주입되어 대수층 내 충전(fillup)이 완료되었다. 최초 계면활성제 용액에 폴리머가 포함되지 않은 경우(S-P-P와 S-P-W) 최초 유기물 회수까지 290일이 소

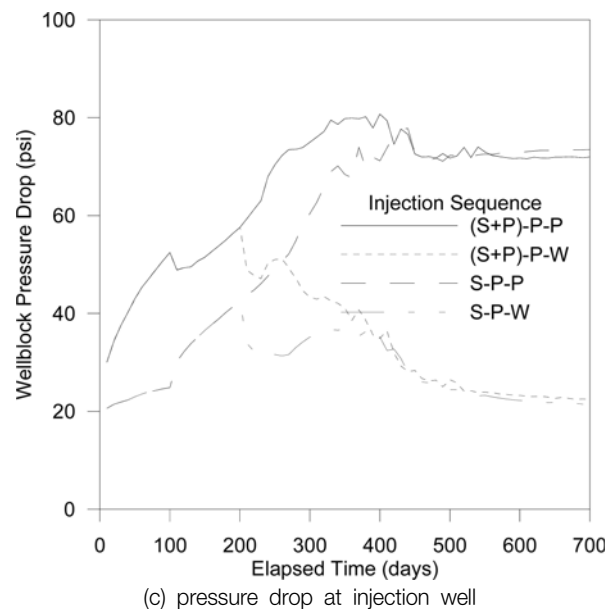
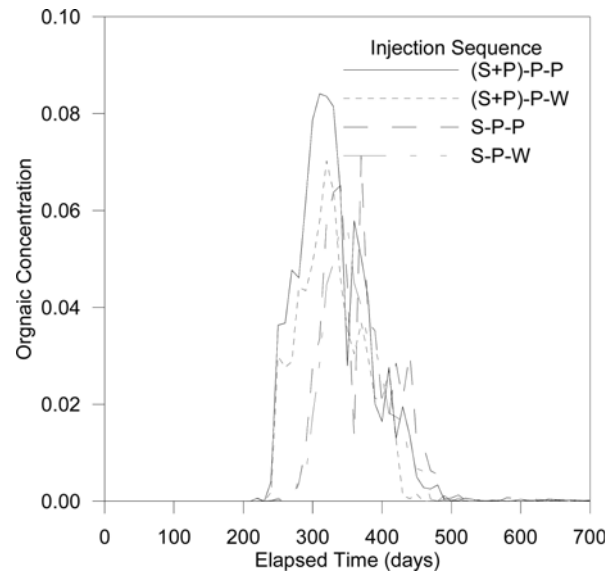
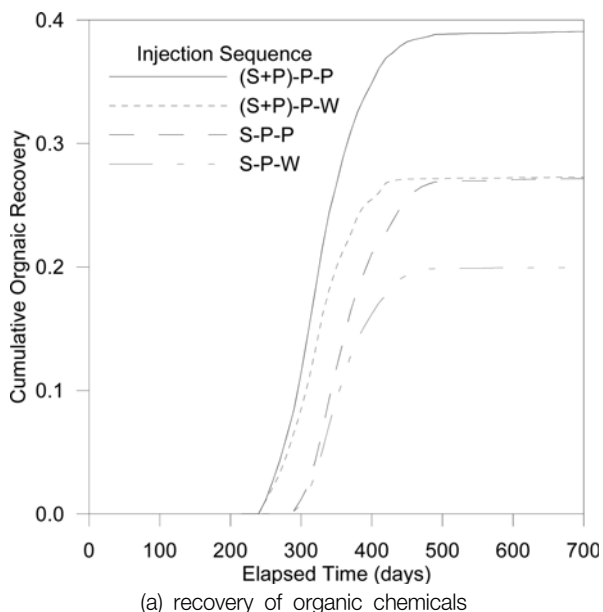


Fig. 2. History of injection and production wells obtained from simulations with different injection sequences.

요되었으며 약 0.81 PV의 유체가 주입되었다. 이후 주입 유체의 유형에 따라 유기화합물 회수량에 큰 차이가 발생함을 보여 준다. 700일 동안 약 1.94 공극체적의 유체가 주입됨에 따라 유기화합물의 회수율은 각각 0.39, 0.27, 0.27, 0.20 정도의 수준을 유지하고 있다. 본 결과는 유기화합물로 오

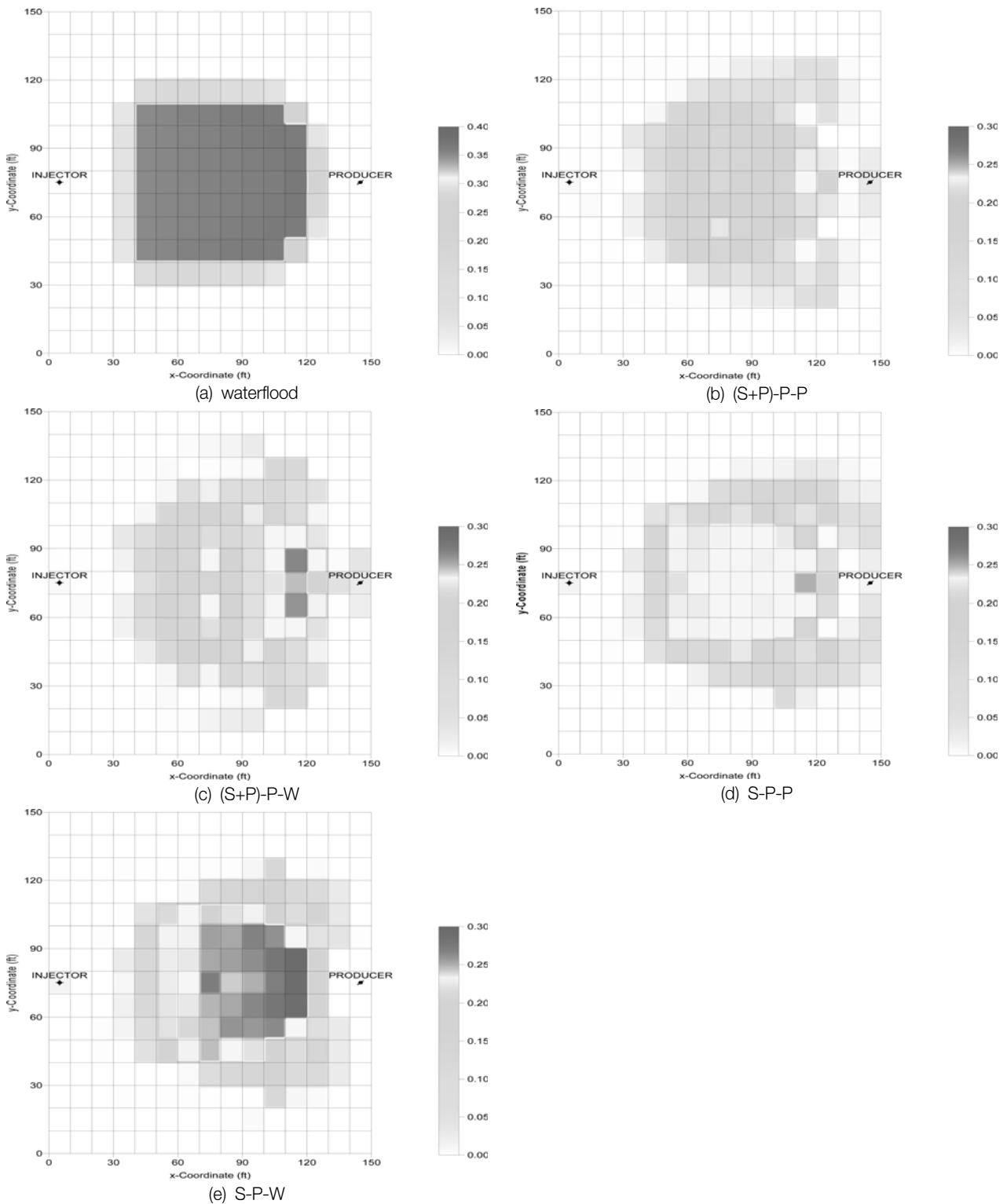


Fig. 3. Saturations of organic phase at the end of simulation.

염된 대수층에 대하여 적절한 배열로 설계된 계면활성제 또는 계면활성제-폴리머 용액을 주입할 경우 작은 주입률로도 비교적 양호한 오염물 제거 효과를 얻을 수 있음을 보여 주고 있다. 최종 회수율의 90%에 도달하는 시점은 약 400, 390, 440, 420일로 나타나 각 프로세스 간 최대 10% 이상

의 차이를 나타냈다.

유기화합물 점도가  $\mu_o = 4.0$  cp이므로 주입수 점도  $\mu_w = 0.86$  cp를 고려할 때 자연 상태에서 다음 식으로 정의된 유동도 비(mobility ratio)  $M$ 이 1 이하이므로 불리한(unfavorable) 상태를 유지하고 있다.<sup>17)</sup>

$$M = \frac{\left(\frac{k_{rl}}{\mu_l}\right)_S}{\left(\frac{k_{rl}}{\mu_l}\right)_s} \quad (6)$$

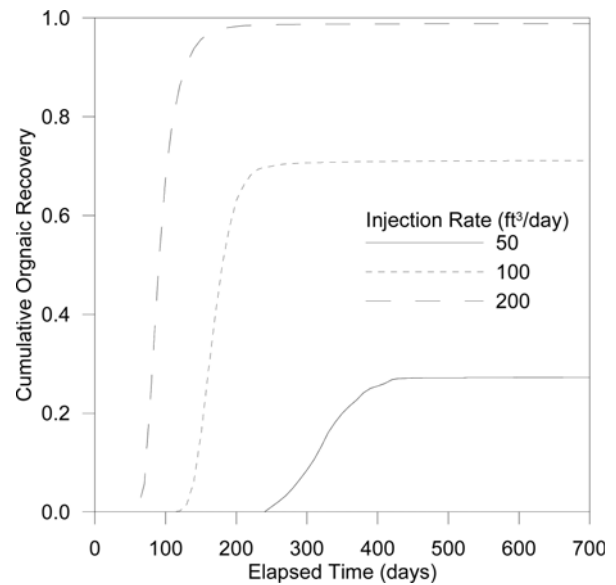
일반적으로 피대체 유체의 물성( $k_{rl}$ ,  $\mu_l$ )을 크게 바꾸는 것은 불가능하기 때문에 유동도 제어를 위하여 주입 유체에 폴리머를 첨가한다. 계면활성제 용액 및 용액 후면에 폴리머를 추가하여 주입 용액의 점도( $\mu_l$ )를 증가시키면 유동도 비가 개선되어 계면활성제 프로세스와 비교할 때 회수율의 증진 효과가 약 2배가량 크게 나타남을 보여 준다.

주입 용액에 폴리머를 추가할 경우 식 (2)에 따라 점도가 증가하므로 주입정에서의 압력 강하량이 크게 나타나 주입도가 저하하는 역 효과를 나타내게 된다. Fig. 2(c)에 제시된 결과에 따르면 총 주입 기간 중 주입정에서의 평균 압력 강하량이 각각 66, 37, 57, 29 psi로 나타났다. 주입 용액에 첨가된 저농도의 계면활성제는 점도와 밀도에 큰 영향을 미치지 않지만 폴리머는 점도에 큰 영향을 미치므로 주입정에서의 압력 강하를 2배 이상 증가시킨다.

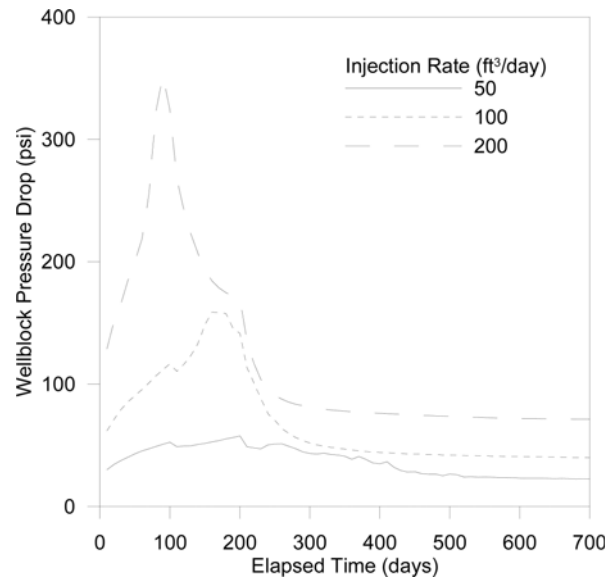
불리한 유동도 비를 갖는 유기화합물로 오염된 대수층에 대하여 주입 유체의 배열에 따른 유기화합물의 회수 효과를 가시화하기 위하여 시뮬레이션 개시 및 종료 시점에서 대수층 내 유기화합물의 포화도를 비교하였다. 초기 상태 (Fig. 1)와 비교할 때 단순 물 주입 적용된 경우(Fig. 3(a)) 유체 주입에 따른 압력 구배로 인하여 유기화합물이 생산정 방향으로 약간 이동하였으나 선단이 생산정에 도달하지 못하여 오염물 회수율이 전무하다. 계면활성제를 추가한 용액이 주입된 경우(Fig. 3(b)~(e)) 계면장력 감소와 미셀 형성에 따라 유기화합물의 유동성이 증가하여 유기화합물 일부가 생산정에 도달하여 회수되었다. 계면활성제-폴리머를 추가한 용액이 주입된 경우(Fig. 3(b),(c)) 유기화합물의 유동성 증가와 함께 피대체-대체 유체간 유동도 비가 개선되어 계면활성제 슬러그 후면에만 폴리머 수용액을 추가한 경우보다 유기화합물의 회수율이 증가함을 확인할 수 있다.

### 3.2. 주입률

오염 복원 효율에 영향을 미칠 수 있는 다양한 인자 중 유체 주입률이 오염물 회수에 미치는 영향을 검토하였다. (S+P)-P-W 프로세스에 대하여 유체 주입률을 50~200 ft<sup>3</sup>/day로 변화시키면서 유기화합물의 누적 회수율을 비교하였다. Fig. 4에 제시된 결과에 따르면 유체 주입률이 증가함에 따라 최종 누적 회수율이 크게 증가하고 최종 회수율 도달 시점도 단축되었다. 계면활성제 용액 주입 시 최종 회수율은 0.27에서 0.99로 증가하여 거의 모든 오염물을 회수할 수 있었고 최종 회수율의 90%에 도달하는 시점은 380일에서 130일로 크게 단축되었다. 별도로 수행된 보충 계산 결과에 따르면 물만을 주입할 경우 동일 기간 동안 약 1,000 ft<sup>3</sup>/day의 주입률을 700일 동안 지속적으로 유지해야



(a) organic recovery



(b) pressure drop at injection well

Fig. 4. History of injection and production wells obtained from simulations of (S+P)-P-W processes with different injection rates.

오염 유기화합물의 극히 일부만을 회수할 수 있을 정도로 복원 효율이 낮은 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에 제시된 결과에 따르면 주입률이 증가함에 따라 총 주입 기간 중 주입정에서의 평균 압력 강하량도 각각 37, 68, 188 psi로 증가하였다. 주입 용액에 첨가된 저농도의 계면활성제는 점도와 밀도에 큰 영향을 미치지 않지만 폴리머는 점도에 큰 영향을 미치므로 200일까지 주입정에서의 압력 강하를 크게 증가시킨다. 이후 물 주입이 시작되면서 각 경우간 차이가 줄어든다.

### 3.3. 폴리머 농도

대체-피대체 유체간 유동도 비의 중요성을 검토하기 위해

여 주입 유체 내 폴리머 농도가 오염 복원 효율에 미치는 영향을 분석하였다. (S+P)-P-W 프로세스에 대하여 주입률을 50 ft<sup>3</sup>/day로 유지하면서 주입 용액 내 폴리머 농도( $C_{41}$ )를 0.0, 0.05, 0.1%로 변화시킬 때 유기화합물의 누적 회수율과 주입도를 비교하였다. Fig. 5에 제시된 결과에 따르면 주입 유체 내 폴리머 농도가 증가함에 따라 유동도 비가 개선되므로 최종 누적 회수율이 증가하고 최종 회수율 도달 시점도 단축되었다. 계면활성제 용액만을 주입하는 경우( $C_{41} = 0$ )와 비교할 때 최종 회수율은 0.13에서 0.37로 약 3배 증가하였다. 누적 회수율이 0.01에 도달한 시점으로 평가한 오염물 회수 개시 시점은 340일에서 240일로, 최종 회수율의 90%에 도달하는 시점은 460일에서 330일로 크게 단축되었다.

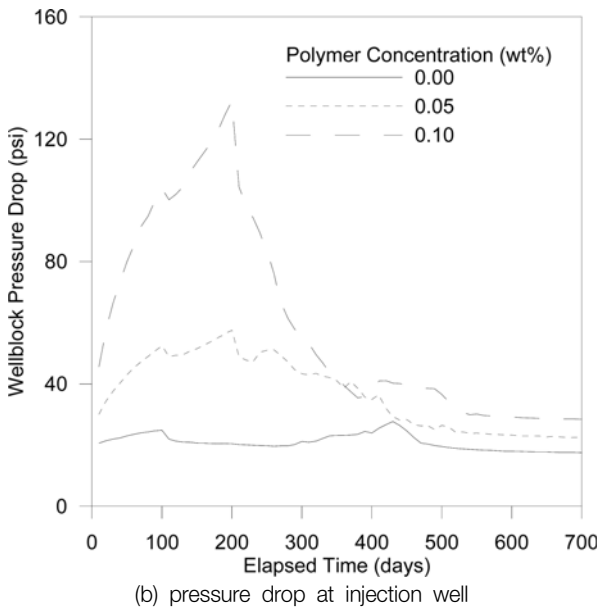
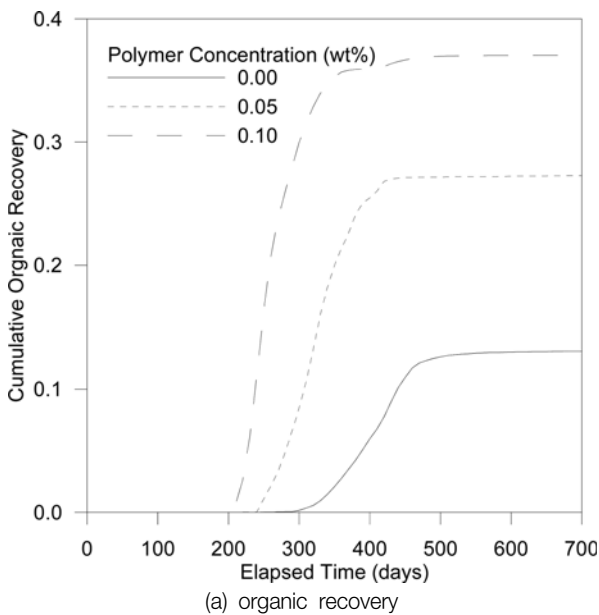


Fig. 5. History of injection and production wells obtained from simulations of (S+P)-P-W processes with different polymer concentrations.

Fig. 5(b)에 제시된 결과에 따르면 폴리머 농도가 증가함에 따라 총 주입 기간 중 주입정에서의 평균 압력 강하량도 각각 21, 37, 59 psi로 2.8배 증가하였다. 폴리머는 점도에 큰 영향을 미치므로  $C_{41} = 0.1$ 의 경우 200일까지 주입정에서의 압력 강하가 크게 증가한 후 물 주입이 시작되면서 급격히 감소한다.

### 3.4. 계면활성제 슬러그 크기

계면활성제의 적정한 투입 시간을 검토하기 위하여 슬러그의 크기가 오염 복원의 효율에 미치는 영향을 분석하였다. (S+P)-P-W 프로세스에 대하여 주입률을 100 ft<sup>3</sup>/day로 유지하면서 계면활성제 용액의 주입 시간을 50, 100, 150

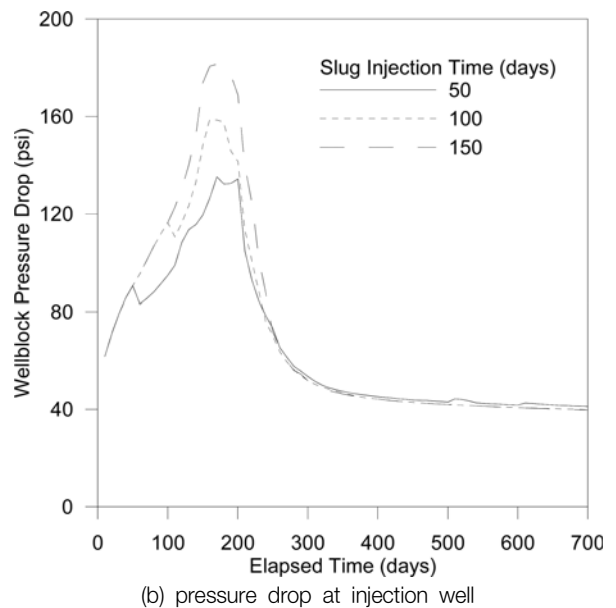
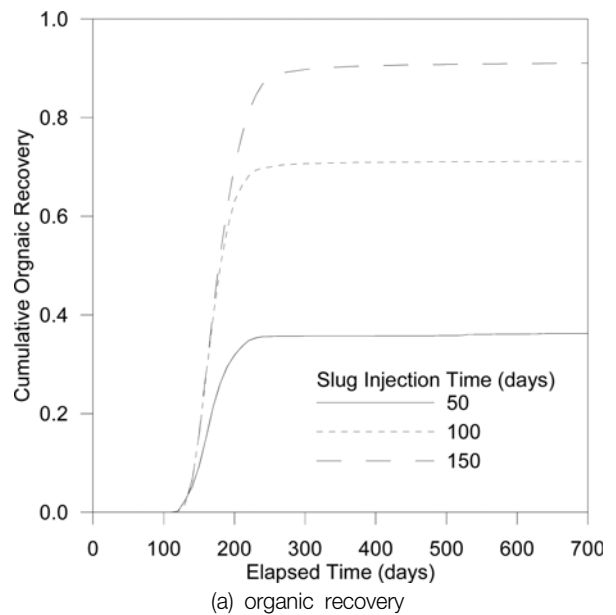


Fig. 6. History of injection and production wells obtained from simulations of (S+P)-P-W processes with different surfactant slug size.

일로 변화시키면서 유기화합물의 누적 회수율과 주입정에서의 압력 강하를 비교하였다.

Fig. 6(a)는 주입률이 100 ft<sup>3</sup>/day일 때 계면활성제 용액의 주입 시간 별로 유기화합물의 누적 회수율과 주입정에서의 압력 강하량 변동을 나타낸다. 제시된 결과에 따르면 계면활성제 용액의 주입 시간이 증가함에 따라 유기물의 미셀 용해량이 증가하므로 최종 누적 회수율이 증가하였다. 50일간 계면활성제 용액을 주입한 경우와 비교할 때 100, 150일간 주입의 경우 최종 회수율은 0.36에서 각각 0.71, 0.91로 약 2.0, 2.5배 증가하였다. 즉 누적 회수율이 슬러그 크기에 정비례하지는 않으므로 계면활성제 비용 및 목표 정화 수준을 고려하여 적절한 슬러그 크기를 설계할 필요가 있다. 각 경우에 최종 회수율의 90%에 도달하는 시점은 약 210일 전후로 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 6(b)에 제시된 결과에 따르면 계면활성제 슬러그 크기가 증가함에 따라 총 주입 시간 중 주입정에서의 평균 압력 강하량은 각각 65, 68, 72 psi로 약간 증가하였다. 주입 용액에 첨가된 저농도의 계면활성제는 점도와 밀도에 큰 영향을 미치지 않으므로 주입정에서의 압력 강하를 크게 증가시키지 않는다. 계면활성제 용액 주입의 효과가 사라지는 240일 이후 각 경우 간 차이는 무시할 수 있을 정도로 감소하였다.

#### 4. 결론

유기화합물로 오염된 대수층에 대하여 계면활성제 증진 공법을 적용하면 계면장력 저하와 미셀 형성을 통하여 복원 속도를 증가시킬 수 있다. 계면활성제 증진 복원법에 영향을 미칠 수 있는 중요 인자들의 효과를 평가하고 최적 설계를 개발하기 위하여 광범위한 수치 시뮬레이션을 통한 사전 분석이 필요하다. 본 연구에서는 유체 유동과 질량 이동에 대한 3차원 다상 다성분 수치 모델인 UTCHEM을 사용하여 물, 계면활성제 용액, 계면활성제 및 폴리머 용액 등 주입 유체의 다양한 배열 유형에 따른 유기 오염물 회수에 대하여 수치 연구를 수행하였다. 오염 대수층의 복원 프로세스는 생산정에서의 누적 유기화합물 회수와 주입정에서의 압력 강하량으로 비교하였으며 대수층 내 오염물 농도 분포를 검토하였다.

수치 계산의 결과에 따르면 주입 유체의 배열 유형에 따라 오염물 회수에 큰 차이를 나타냈다. 계면활성제-폴리머를 추가한 용액이 주입된 경우 유기화합물의 유동성 증가와 함께 피대체-대체 유체간 유동도 비가 개선되어 계면활성제 슬러그 후면에만 폴리머 수용액을 추가한 경우보다 유기화합물의 회수량이 증가하였다. 또한 주입률과 폴리머 농도가 증가할수록 회수율도 증가하고 최종 회수율 도달 시점도 단축되어 복원 효율을 개선할 수 있음을 보여주었으나 주입 압력도 함께 증가하므로 유의해야 한다. 계면활성제 비용 및 목표 정화 수준을 고려하여 적절한 슬러그

크기를 설계하면 주입정의 압력 강하를 최소화하면서 오염물 회수율을 증가시킬 수 있다.

KSEE

#### 사 사

본 연구는 2009-2010년 에너지기술혁신사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### SI 환산인자

$$\begin{aligned} \text{ft} \times 3.048\text{E-}01 &= \text{m} \\ \text{cp} \times 1.0\text{E-}03 &= \text{Pa}\cdot\text{s} \\ \text{psi} \times 6.894757\text{E+}03 &= \text{Pa} \\ \text{md} \times 9.86923\text{E-}16 &= \text{m}^2 \end{aligned}$$

#### 참고문헌

1. Paria, S., "Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **138**(1), 24~58(2008).
2. Lowe, D. F., Oubre, C. L. and Ward, C. H., *Surfactants and Cosolvents for NAPL Removal*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL(1999).
3. Fiorenza, S., Miller, C. A., Oubre, C. L. and Ward, C. H., *NAPL Removal: Surfactants, Foams, and Microemulsions*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL(2000).
4. Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F., "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review," *Eng. Geol.*, **60**(1-4), 371~380(2001).
5. Saba, T., Illangasekare, T.H., and Ewing, J., "Investigation of surfactant-enhanced dissolution of entrapped nonaqueous phase liquid chemicals in a two-dimensional groundwater flow field," *J. Contam. Hydrol.*, **51**(1-2), 63~82(2001).
6. Intera Inc. and Naval Facilities Engineering Service Center, *Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Implementation Manual*, Naval Facilities Engineering Command, Washington, DC(2003).
7. 송태을, 강주명, "계면활성제를 이용한 불포화 지층에 포집된 저비중 비수용성 유기용매 제거에 관한 실험적 연구," *한국자원공학회지*, **35**(2), 165~176(1998).
8. 임경희, "계면활성제를 이용한 토양 복원 및 지하수 정화," *공업화학전망*, **5**(6), 7~15(2002).
9. 백기태, 양지원, "계면활성제 미셀과 한외여과를 이용한 지하환경 복원," *공업화학*, **15**(2), 153~162(2004).
10. Center for Petroleum and Geosystems Engineering, *UTCHEM-9.0 A Three-Dimensional Chemical Flood Simulator*, U. of Texas at Austin, Austin, TX(2000).
11. Ying, O., Cho, J. S. and Mansell, R. S., "Simulated formation and flow of microemulsions during surfactant flushing



- of contaminated soil," *Water Res.*, **36**(1), 33~40(2002).
12. Schaerlaekens, J., Mertens, J., Linden, J. V., Vermeiren, G., Carmeliet, J. and Feyen, J., "A multi-objective optimization framework for surfactant-enhanced remediation of DNAPL contaminations," *J. Contam. Hydrol.*, **86**(3-4), 176~194(2006).
  13. Qin, X. S., Huang, G. H., Chakma, A., Chen, B. and Zeng, G. M., "Simulation-based process optimization for surfactant-enhanced aquifer remediation at heterogeneous DNAPL-contaminated sites," *Sci. Total Environ.*, **381**(1-3), 17~37(2007).
  14. Delshad, M., Pope, G. A. and Sepehrnoori, K., "A compositional simulator for modeling surfactant enhanced aquifer remediation, 1 formulation," *J. Contam. Hydrol.*, **23**(4), 303~327(1996).
  15. Jain, V. and Demond, A. H., "Impact of surfactants for aquifer remediation on physical properties of the aqueous phase," *J. Contam. Hydrol.*, **40**(1), 25~35(1999).
  16. Anderson, G. A., Simulation of Chemical Flood Enhanced Oil Recovery Processes Including the Effects of Reservoir Wettability, M. S. Thesis, U. of Texas at Austin, Austin, TX (2006).
  17. Littmann, W., Polymer Flooding, Elsevier, Amsterdam, Netherlands(1988).