(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0095966
(43) 공개일자 2024년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09C 1/08 (2006.01) *C09K 17/06* (2006.01)
C09K 17/32 (2006.01) *C09K 17/40* (2006.01)
C09K 23/02 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B09C 1/08 (2013.01)
C09K 17/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0178133
(22) 출원일자 2022년12월19일
심사청구일자 2022년12월19일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
김헌기
강원도 춘천시 방송길 77(온의동, 춘천 센트럴타워 푸르지오) 105동 1002호
오민수
강원도 춘천시 안마산로 244(퇴계동, 퇴계9단지주공아파트) 904동 1104호
(74) 대리인
특허법인본

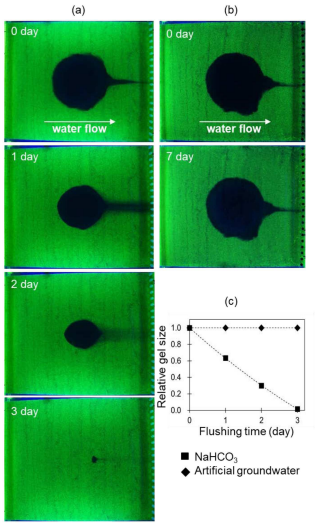
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **대수층에 형성된 알기네이트 겔을 제거하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 대수층에 형성된 알기네이트 겔을 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 다음의 단계를 포함하는, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법을 제공한다: (1) 토양 내부에 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하는 단계; 및 (2) 탄산수소나트륨 용액을 토양 내부에 유입하여 상기 알기네이트 겔을 탈겔화시키는 단계.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 17/32 (2013.01)
C09K 17/40 (2013.01)
C09K 23/02 (2022.01)
B09C 2101/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711172164
과제번호 2022R1F1A1074479
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 지반환경 내에 제거 가능한 수리학적 벽체 설치 기법 및 이를 이용한 오염토양/지하수의 고도화된 복원공정 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 한림대학교
연구기간 2022.06.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법:

(1) 토양 내부에 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하는 단계; 및

(2) 탄산수소나트륨 용액을 토양 내부에 유입하여 상기 알기네이트 겔을 탈겔화시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄산수소나트륨 용액은 5~10%(w/v)의 농도인, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 토양은 물이 흐르고, 모래를 포함하는 대수층인, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 알기네이트 겔은 칼슘-알기네이트 겔인, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 수리 장벽은, 수리 장벽을 형성하려는 토양 내부 위치의 상부에 주입구를 형성하는 단계; 상기 주입구를 통해 토양 내부에 알기네이트 용액을 첨가하고, 이어서 염화칼슘 용액을 첨가하는 단계; 및 알기네이트 용액을 겔화시키는 단계에 의해 제조되는 것인, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알기네이트 용액은 알긴산나트륨 용액인, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법.

청구항 7

다음 단계를 포함하는, 토양의 오염 복원 방법:

(1) 오염된 토양에 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하는 단계;

(2) 상기 토양에 계면활성제를 첨가하는 단계; 및

(3) 탄산수소나트륨 용액을 토양에 유입하여 상기 수리 장벽을 제거하는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 토양은 비수용성 액체(nonaqueous phase liquid; NAPL)에 의해 오염된, 토양의 오염 복원 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 비수용성 액체는 테트라클로로에텐 및 n-헥산을 포함하는, 토양의 오염 복원 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 계면활성제는 소듐 도데실 설페이트인, 토양의 오염 복원 방법.

청구항 11

토양의 오염 복원 시스템으로서,

오염된 토양에 주입구를 굴착하는 장비; 상기 주입구를 통해 알기네이트 용액, 염화칼슘 용액 및 탄산수소나트륨 용액을 주입하는 장치; 상기 오염된 토양에 계면활성제를 투입하는 장치를 포함하며,

상기 주입구를 통해 알기네이트 용액 및 염화칼슘 용액을 순차적으로 투입하여 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하고, 상기 계면활성제 투입 장치를 이용하여 토양에 계면활성제를 첨가하며, 상기 주입구를 통해 탄산수소나트륨 용액을 토양에 유입하여 상기 수리 장벽을 제거하는, 토양의 오염 복원 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 알기네이트 용액의 농도는 0.5~2.0%(w/v)인 알긴산나트륨 용액이며,

상기 염화칼슘 용액의 농도는 0.5~3.0%(w/v)인, 토양의 오염 복원 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 대수층에 형성된 알기네이트 겔을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 인공 수리 장벽은 수력지질공학 분야에서 널리 사용되고 있으며, 예를 들어 인공 수리 장벽은 독성 침출수가 경계를 벗어나지 못하도록 폐기물 처리장에 설치되었다. 수리 전도도(hydraulic conductivity)가 매우 낮은 차단벽은 지하수 흐름 제어에 일반적으로 사용되며 종종 펌프 및 처리 시스템과 결합된다. 매우 낮은 수리 전도도 차단 벽은 또한 지하수 오염 물질 플룸을 포획하여 처리 구역으로 가이드하는 깔때기 및 게이트 시스템의 필수 구성 요소로 사용되었다. 결합제와 혼합된 다공성 물질이 벽의 패킹으로 사용되었다. 불침투성 벽에 있는 패킹의 전형적인 예는 굴착으로 건설된 도랑에 부어지는 토양-벤토나이트 슬러리이다. 벤토나이트 슬러리 벽의 성능은 시멘트를 포함한 첨가제를 사용하여 향상될 수 있다. 깔때기 구조는 종종 고분자 막을 포함하여 벤토나이트 이외의 재료로 구성된다.

[0003] 수리 장벽 재료로서 실리카 겔 기반 콜로이드 용액이 널리 사용되고 있다 실리카 겔의 콜로이드 용액은 주입 우물을 통해 대수층(aquifer)에 주입될 수 있기 때문에 토양 프로파일에서의 교란이 거의 필요하지 않다. 실리카는 또한 양성(benign) 물질이기 때문에 주입 전에 지상에서 쉽게 제어할 수 있다. 콜로이드 용액의 실리카 농도 범위는 5 ~ 30%이며 실리카 농도가 낮을수록 겔화 효과가 감소한다.

[0004] 수리 장벽의 성능을 향상시키기 위해 기본 재료에 대한 첨가제로 유기 화합물이 사용되었다. 수용성 폴리머는 벤토나이트와 혼합되어 장벽의 투과성을 감소시키거나 벤토나이트의 팽창 특성을 향상시키는 데 효과적인 것으로 밝혀졌다. 유기 탄산염(예: 글리세롤 탄산염)은 벤토나이트 슬러리에 첨가제로 사용되어 장벽의 수리 전도도를 감소시켰다. 유기화합물을 함유한 점토계 물질로 불리는 유기점토는 계면활성제, 알코올, 알데하이드 등이

있으며 수압차단용으로 사용되는 생체분자는 공지 문헌에 알려져 있다.

[0005] 알긴산 나트륨, 구아 검, 크산탄 검을 포함한 바이오 폴리머도 토양의 수리 전도도를 감소시키는 잠재력에 대해 조사되었다. 알긴산 나트륨은 또한 벤토나이트 기반 수리 장벽의 성능을 향상시키기 위한 첨가제로 사용되었다. 알긴산 나트륨을 포함한 바이오폴리머가 수력 전도도를 감소시킬 수 있는 가능성에 대해 조사되었지만, 다공성 매질에 바이오폴리머 수용액을 도입하는 것과 토양 복원 등 대수층 복원 과정 동안 수리 장벽으로서의 성능에 대한 정보는 거의 없다.

[0006] 알긴산 나트륨을 대수층에 도입하여 수리 장벽을 형성하는 것 및 이를 대수층에서 장벽을 제거한 연구사례는 거의 보고되지 않았다.

선행기술문헌

[0007] Fehervari, A., Gates W.P., Patti A.F., Turney T.W., Bouazza A., Rowe R.K., 2016. Potential hydraulic barrier performance of cyclic organic carbonate modified bentonite complexes against hyper-salinity. Geotext. Geomembr. 44(5), 748-760.

[0008] Zhao, Q., Choo, H., Bhatt, A., Burns, S.E., Bate, B., 2017. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. Appl. Clay Sci. 142(15), 2-20

[0009] Bouazza, A., Gates, W.P., Ranjith, P.G., 2009. Hydraulic conductivity of biopolymer-treated silty sand. Geotechnique 59(1), 71-72.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 대수층에 형성된 알기네이트 겔을 제거하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 개시의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 개시의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 개시의 실시 예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 개시의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 다음의 단계를 포함하는, 토양에 형성된 수리 장벽(hydraulic barrier)을 제거하는 방법을 제공한다: (1) 토양 내부에 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하는 단계; 및 (2) 탄산수소나트륨 용액을 토양 내부에 유입하여 상기 알기네이트 겔을 탈겔화시키는 단계.

[0013] 상기 탄산수소나트륨 용액은 5~10%(w/v)의 농도일 수 있다.

[0014] 상기 토양은 물이 흐르고, 모래를 포함하는 대수층일 수 있다.

[0015] 상기 (1) 단계의 알기네이트 겔은 칼슘-알기네이트 겔일 수 있다.

[0016] 상기 (1) 단계의 수리 장벽은, 수리 장벽을 형성하려는 토양 내부 위치의 상부에 주입구를 형성하는 단계; 상기 주입구를 통해 토양 내부에 알기네이트 용액을 첨가하고, 이어서 염화칼슘 용액을 첨가하는 단계; 및 알기네이트 용액을 겔화시키는 단계에 의해 제조되는 것일 수 있다.

[0017] 상기 알기네이트 용액은 알긴산나트륨 용액일 수 있다.

[0018] 본 발명은 또한, 다음 단계를 포함하는, 토양의 오염 복원 방법을 제공한다: (1) 오염된 토양에 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하는 단계; (2) 상기 토양에 계면활성제를 첨가하는 단계; 및 (3) 탄산수소나트륨 용액을 토양에 유입하여 상기 수리 장벽을 제거하는 단계.

[0019] 상기 토양은 비수용성 액체(nonaqueous phase liquid; NAPL)에 의해 오염된 것일 수 있다.

[0020] 상기 비수용성 액체는 테트라클로로에텐 및 n-헥산을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 계면활성제는 소듐 도데실 설페이트일 수 있다.

[0022] 본 발명은 또한 토양의 오염 복원 시스템으로서, 오염된 토양에 주입구를 굴착하는 장비; 상기 주입구를 통해 알기네이트 용액, 염화칼슘 용액 및 탄산수소나트륨 용액을 주입하는 장치; 상기 오염된 토양에 계면활성제를 투입하는 장치를 포함하며, 상기 주입구를 통해 알기네이트 용액 및 염화칼슘 용액을 순차적으로 투입하여 알기네이트 겔 형태의 수리 장벽을 형성하고, 상기 계면활성제 투입 장치를 이용하여 토양에 계면활성제를 첨가하며, 상기 주입구를 통해 탄산수소나트륨 용액을 토양에 유입하여 상기 수리 장벽을 제거하는, 토양의 오염 복원 시스템을 제공할 수 있다.

[0023] 상기 굴착하는 장비는 오염된 토양에 주입구를 굴착할 수 있으면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 드릴, 굴착기, 구굴기, 천공기, 삽, 굴삭기 등을 들 수 있다.

[0024] 상기 주입하는 장치는 토양에 용액을 투입할 수 있는 장치이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 주사기, 급수 장비, 깔대기, 유압 주입 장치 등을 들 수 있다.

[0025] 상기 알기네이트 용액의 농도는 0.5~2.0%(w/v)인 알긴산나트륨 용액이며, 상기 염화칼슘 용액의 농도는 0.5~3.0%(w/v)일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 대수층에 형성된 알기네이트 겔을 제거하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은, 알기네이트 겔 형성 부위의 크기 변화를 나타낸 도이다: (a) $NaHCO_3$ 용액으로 플러싱(Exp. 2-1), (b) 인공 지하수로 플러싱(Exp. 2-2), (c) 플러싱 동안 겔 형성 영역의 정규화된 크기.

도 2는, 본 발명의 실험 장치를 나타낸 도이다.

도 3은, 흐름 챔버(Exp. 1-1)에서 알기네이트 겔 형성 영역의 크기 및 위치(a), 챔버 중앙에서 알기네이트 겔이 형성된 물의 흐름 패턴(b)을 나타낸 도이다.

도 4는, 챔버의 끝에서 PFM을 사용하여 측정한 물 플럭스 분포(경사도)를 나타낸 도이다: (a) Exp. 1-1에 대해 측정된 물 플럭스(겔 없음, 대조군), (b) Exp. 1-1에 대해 측정된 물 플럭스(챔버 중앙에 형성된 겔), (c) Exp. 2-1 (겔 파괴 후)

도 5는, Exp. 1-2 동안 측정된 물 플럭스 분포를 나타낸 도이다: (a) 겔 형성 전 배경 물 플럭스(Exp. 1-2), (b) 챔버에서 겔 형성 후 측정된 물 플럭스, (c) $CaCl_2$ 용액 플러싱 동안 물 흐름 조건에서 형성된 알기네이트 겔의 크기 및 모양.

도 6은, 알긴산나트륨의 도식적 구조, 겔화/탈겔화 반응, 칼슘-알기네이트 겔의 형성 및 분해를 나타낸다. 여기서 실선은 단순화된 다당류 구조를 나타낸다.

도 7은, NAPL 제거를 위한 플러싱 실험을 나타낸 도이다(Exp. 3): (a) 챔버 내 NAPL의 위치, 빨간 점 원은 주입된 알기네이트 겔의 초기 위치와 크기를 나타낸다 (b) 알기네이트 겔이 형성되기 전에 흐름 챔버에 대한 물 플럭스 분포, (c) 알기네이트 겔 형성 후 흐름 챔버에 대한 물 플럭스 분포

도 8은, 3시간 동안 물을 플러싱하는 동안 챔버에서 제거된 PCE 질량을 나타낸 도이다(Exp. 3): 검은색과 회색 막대는 각각 겔 형성 챔버에 대한 플러싱 동안 PFM에 의해 포획된 PCE 질량과 겔이 적용되지 않은 PCE 질량을 나타낸다.

도 9는, 3시간 동안 SDS 용액을 플러싱하는 동안 챔버에서 제거된 PCE 질량을 나타낸 도이다(Exp. 4): 검은색과 회색 막대는 각각 겔 형성 챔버에 대한 플러싱 동안 PFM에 의해 포획된 PCE 질량과 겔이 적용되지 않은 PCE 질량을 나타낸다.

도 10은, 배치 실험에서 측정된 겔 형태의 모래층 두께를 나타낸 도이다: 검은색 사각형 - 가장 두꺼운 지점과 가장 얇은 지점의 평균 두께(오차 막대로 표시됨); (a) 시간 경과에 따른 겔 형성 모래층의 두께(T), (b) 다양한 $CaCl_2$ 농도에서 측정된 T, (c) 다양한 알긴산나트륨 농도에서 측정된 T

도 11의 (a)는 8.0%(w/v) $NaHCO_3$ 용액에서 시간 경과에 따라 측정된 알기네이트 겔 디스크의 표준화된 질량[m_f

= (남은 질량)/(초기 질량)]을 나타낸 것이며, (b)는 서로 다른 $NaHCO_3$ 농도, 두 가지 반응 시간 70분 및 140분에서 측정된 알기네이트 겔 디스크의 초기 질량에 대한 제거된 질량의 비율(m_r)을 나타낸 도이다.

도 12는, 겔화 배치 실험을 위한 설정 및 절차를 나타낸 도이다.

도 13은, $NaHCO_3$ 용액을 사용한 탈겔화 배치 실험을 나타낸 도이다.

도 14는, FSS 용액의 선단 흐름, 유속 10mL/분(Darcy 플럭스 2.7×10^{-5}m/s)으로 표시되는 대조군 실험(Exp. 1-1) 동안 흐름 챔버 전체의 물 플럭스 분포를 나타낸 도이다.

도 15는, 물(FSS 용액) 흐름(유량 10 mL/min) 동안 알긴산나트륨 용액[1.5 %(w/v)]의 변위 및 혼합을 나타낸 도이다: 알기네이트 용액의 부피는 195 mL, FSS(100mg/L) 용액 유속은 10.3 mL/min, 검정색 영역은 알기네이트 용액을 나타내고, 각 그림의 왼쪽 상단 모서리에 표시된 물 세척 시작 이후의 경과 시간을 나타낸다.

도 16의 (a)는 Exp. 3-2에 대한 챔버에서 형성된 알긴산 겔, (b)는 챔버내 물의 흐름 패턴을 나타내며, 파선 원은 겔화 반응 전 알기네이트 용액의 초기 위치를 나타낸다.

도 17은, PCE 액적(30 uL)이 물에서 알기네이트 겔 표면과 접촉하는 모습을 나타낸 도이다.

도 18은, 회분식 실험 중 알기네이트 겔에 의해 형성된 모래 덩어리를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이 발명의 목적은 대수층에서 형성된 알긴산나트륨 겔을 임시 수리 장벽으로 사용할 가능성을 평가하는 것이다. 알긴산나트륨은 완전히 수용성(콜로이드상이 아님)일 수 있기 때문에 알긴산나트륨 수용액은 우물을 통해 대수층으로 유입될 것으로 예상된다. 알기네이트 플룸을 칼슘 용액으로 플러싱하여 겔 형성 반응을 시도하였고, 더 중요한 것은 중탄산나트륨 수용액을 사용하여 겔 파괴 과정을 실험적으로 평가하였다. 이 발명의 핵심 목표는 알기네이트 겔의 수리 장벽을 확립하고 더 이상 필요하지 않을 때 장벽을 제거하는 것이다. 모래가 채워진 2차원 물리적 모델(흐름 챔버)을 수평으로 설정하고 겔화 및 탈겔화 실험에 사용했다. 알기네이트 겔 장벽의 성능은 물과 계면활성제 용액을 사용한 지하수 플러싱 공정의 개선 성능에 대한 장벽으로 인한 유속의 변화와 유동 영역에 설정된 장벽의 영향을 측정하여 조사되었다. 일시적인 수리 장벽으로서 고점도 수용액의 사용이 시도되었다. 그러나 이를 위해서는 지하수 흐름을 제어하는 효과를 유지하기 위해 증점제 용액을 지속적으로 주입해야 했다. 본 발명에서는 성능을 유지하기 위해 화학물질을 지속적으로 투입할 필요 없이 다공성 매질에 형성된 보다 단단한 유기 겔(예: 알기네이트 겔)이 대수층의 물 흐름을 효과적으로 제어(또는 차단)한다고 가정한다.

[0029] 이하 본원을 실시예 및 실험예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본원의 범위가 이들 실시예 및 시험예에 한정되는 것은 아니다.

[0031] **물질 및 방법**

[0033] **물질**

[0034] 300~500㎛의 입자 크기를 가진 석영 모래(Dong Ho Mining Co., Seoul, Korea)가 수평 2차원 물리적 모델에 채워진 다공성 매질로서 사용되었다. 모래는 이중 증류수로 최소 5회 세척하고 500 ℃에서 가열하여 잔류 유기탄소를 제거하였다. 알긴산나트륨(MQ 400 레벨)은 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 계면활성제는 Sigma-Aldrich사에서 수득한 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl sulfate; SDS, 약 95%)를 사용하였다. 알긴산나트륨 용액의 염색에는 Aramanth(FD&C Red Dye No. 2, $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, Dye content 85-95%, Sigma-Aldrich Co.)를 사용하였다. 시약 등급의 플루오레세인 나트륨염(fluorescein sodium salt; FSS)과 n-헥산올도 Sigma-Aldrich Co.에서 수득했으며 추적자로서 사용되었다. 테트라클로로에텐(PCE, > 99%) 및 n-헥산(> 99%)도 Sigma-Aldrich 사에서 수득했으며 NAPL(비수용성 액체; nonaqueous phase liquid) 구성 요소로 사용되었다. 메틸렌 클로라이드(HPLC 등급, >99.8%)는 J.T. Baker Co. Ltd.에서 구입하여 활성탄에서 추적자를 추출하는 데 사용했다(플럭스미터에 사용됨). 형광 염료(DFSB-K43, 2-부틸-6-(부틸아미노)-1H-벤즈[데]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온)는 Risk Reactor Inc.에서 수득했으며 NAPL을 염색하는 데 사용되었다. 염화칼슘과 중탄산나트륨(모두 ACS 시약, > 99%)은 Sigma-Aldrich 사에서 수득하였으며 각각 겔 형성 반응물, 겔 파괴제로서 사용되었다. 수동형

유속계의 흡착제로는 국내 제조사(대한민국 수원시 동양카본㈜)의 입상활성탄(GAC, 요오드가 1.06g/g)을 사용하였다. 압축된 초순수 공기와 산소(> 99%)는 (주)다니시스템(서울, 한국)에서 공급받았다. 전체 실험에서 이중 증류수(DI)를 사용했다. 모든 실험은 25±1℃에서 수행되었다.

[0035] 이 발명에서 알긴산 나트륨은 칼슘 이온 형성 겔과 즉각적으로 반응하기 때문에 이 발명에서 겔의 전구체로 선택되었다. "알기네이트"라는 용어는 주로 해조류에서 생산되는 다당류 그룹을 의미한다. 알기네이트 단량체, 전형적으로 β-D-만누론산(M-블록)과 α-L-굴루론산(G-블록)의 블록 공중합체는 양이온 결합(즉, 칼슘 이온)을 통해 겔을 형성하는 것으로 알려져 있다. G-블록은 칼슘이온을 포함하는 결합제 존재 하에 보다 단단한 겔을 형성하는 것으로 알려져 있다. 도 6은 가용화 알기네이트(Na-알기네이트)와 겔 상태 알기네이트(Ca-알기네이트) 사이의 전환을 나타낸다.

[0037] **실험 설정**

[0038] 도 2는 이 발명에 사용된 유동 실험을 위한 실험 설정을 나타낸다. 흐름 챔버(Plexiglas)의 길이, 너비 및 내부 두께는 각각 65cm, 50cm 및 1.3cm이다. 실험 중 물의 수평 흐름 패턴을 모니터링하기 위해 모델을 수평으로 설정했다. 중간에는 3개의 주입구(p1~p3)를 설치했다. 주입 포트는 12.5cm 떨어져 있다. 수리 헤드 차이(Δh)는 유동 실험 동안 일정하게 설정되었다. 모델 끝에 20개의 PFM(패시브 플럭스 미터) 카트리지가 부착되었다. 각 카트리지의 길이는 8.0cm, 너비는 2.5츠이다. 4개의 UV 램프(UV-A 방출)는 가장자리를 따라 챔버 위 약 30cm에 설치되었다. 그리고 카메라는 챔버 위 1.2m에 설치되어 형광 방출 물질(예: FSS)로 염색된 유체의 흐름을 사진으로 찍었다.

[0039] 모델은 앞서 설명한 모래를 사용하여 포장되었다. 포장은 수면 아래에서 수행되어, 포장 및 포화된 영역에 공기 포획이 없다. 포장된 영역의 벌크 밀도는 1.61(±0.03 SD)이었고, 공극률은 0.39(±0.01 SD)로 추정되었다. 유동영역의 수리전도도는 실험 중 측정된 수리 헤드 차이(23.0 cm)와 유량을 이용하여 7.36×10^{-5} (± 3.8×10^{-6} SD) m/s로 측정되었다.

[0041] **실험 절차**

[0042] **실험 1(Exp. 1): 알기네이트 겔 형성 및 플럭스 측정**

[0043] DI 수로 포화된 모래로 채워진 흐름 챔버를 수평으로 설정했다. 입구 및 출구의 물 헤드는 공기 침입으로부터 챔버를 유지하기 위해 챔버 위에 유지되었다. 겔 형성 실험 전에 모래로 채워진 유동 챔버에 대한 유동 패턴(즉, 물 흐름 분포)을 평가하기 위한 대조 실험이 수행되었다. 물을 플러싱하는 동안 물의 흐름 패턴은 패스브 플럭스 미터(PFM) 기술을 사용하여 측정되었다. PFM 카트리지는 약 10g의 GAC로 채워졌다. 배경 물이 n-헥산올 수용액(503mg/L)으로 대체되었을 때 PFM을 전개하고 챔버를 n-헥산올 용액으로 300분 동안 플러싱했다. 그런 다음 GAC를 회수하고 25mL의 메틸렌 클로라이드를 사용하여 24시간 동안 추출했다. 추출물을 GC(Model 6890 plus, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, US)로 분석했다. GC 분석을 위해 DB624 컬럼(50m, Agilent Technologies, Inc.)을 FID 검출기(240℃)와 함께 사용했다. GC 인젝터 및 오븐 온도는 각각 85℃ 및 110℃로 설정되었다. PFM 실험 중에 추적자의 완전한 포획을 확인하기 위해 유출물 샘플도 흐름 챔버의 출구에서 수집되었다.

[0044] 겔 형성 실험(Exp. 1-1, 표 1)은 알긴산나트륨 수용액[1.5%(w/v)]을 주입구(p3)를 통해 1.0 mL/min의 주입 속도로 챔버를 통해 물이 흐르지 않는 동안 챔버 중앙으로 주입하였다. 주사에는 주사기 펌프(KD Scientific Co., Model 200)를 사용하였다. 챔버에 주입된 알기네이트 용액의 총 부피는 196mL였다. 알기네이트 용액 주입이 완료되면 $CaCl_2$ 수용액[2.0%(w/v)]을 겔화 반응 챔버의 주입구를 통해 2.1 mL/min(=5.5×10^{-6}m/s, Darcy flux)의 유속으로 주입하였다. $CaCl_2$ 용액의 약 9.6 기공 부피(PVs, 14.4L)가 챔버에 도입되었다. 본 발명에 사용된 알긴산나트륨 수용액[1.5%(w/v)]의 점도 측정을 위해 Ubbelohde 점도계(Cannon Instrument Co., Model C532)를 사용하였다.

[0045] $CaCl_2$ 용액으로 플러싱을 마친 후 FSS 용액(100 mg/L)을 주입구를 통해 챔버에 10 mL/min 속도(2.7×10^{-5}m/s, Darcy flux)로 주입하여 원하는 위치에서의 겔화 반응을 확인하였다. 알기네이트 겔이 형성된 부위의 위치와 정

도를 확인하기 위해 UV 램프를 켠 상태에서 사진을 촬영하였다. 겔 형성 영역으로 인한 물 플럭스 분포의 변화를 조사하기 위해 일련의 PFM 실험(표 1에 표시된 n-헥산올의 농도)을 수행했다.

[0046] 새로 포장된 모델을 사용하여 겔 형성 영역의 크기와 모양, 그리고 물 흐름 분포에 미치는 영향을 조사하기 위해 추가 실험(Exp. 1-2, 표 1)을 수행했다. 동일한 실험 설정에서 배경 물 흐름은 20 mL/min(5.4×10^{-5}m/s, Darcy flux)의 속도로 조절한 반면, 알기네이트 용액을 Exp. 1-1과 동일한 속도로 주입했다(Exp.1-1에서는 알기네이트 용액 주입 시 물의 흐름이 없었다). 주입된 알긴산나트륨 용액[1.5%(w/v)] 부피는 450mL였다. $CaCl_2$ 용액을 이용한 겔화 반응 과정은 Exp. 1-1. PFM 실험(표 1의 n-헥산올 농도)은 모델에서 형성된 겔에 의해 영향을 받는 물 플럭스 분포에 대해 수행되었으며 대조 실험의 결과와 비교되었다. 겔 형성 영역의 경계를 추적하기 위해 FSS(100 mg/L) 용액으로 채워진 모델로 모델의 형광 방출 사진을 촬영했다.

[0047] **실험 2: 알기네이트 겔의 안정성 및 다공성 매질로부터의 제거**

[0048] 매질에 형성된 알기네이트 겔이 있는 유동 챔버에 대한 PFM 실험(Exp. 1-1, 표 1) 후, $NaHCO_3$ 수용액[8.4%(w/v), 1.0M]을 챔버에 도입하여 분해하고, 챔버에서 겔을 플러시했다. $NaHCO_3$ 용액의 유속은 10 mL/min(2.6×10^{-5}m/s, Darcy flux)으로 설정하고 플러싱을 88시간 동안 계속하였다(52.8 L, 32 PV에 해당). 플러싱 동안 용액에 FSS(100mg/L)를 첨가하고 UV 램프를 사용하여 물 흐름 패턴을 모니터링했다. PFM 실험(표 1에 표시된 n-헥산올 농도)은 겔 형성 및 겔 파괴 과정으로 인한 변화를 조사하기 위해 $NaHCO_3$ 플러싱(96시간) 후에 수행되었다.

[0049] 안정성 테스트를 위해 동일한 모래를 사용하여 챔버를 다시 채우고 위에서 설명한 바와 같이 알기네이트 겔을 형성했다. FSS 플러싱 실험으로 알기네이트 겔이 확인되면 인공적으로 제조된 지하수를 챔버에 유입시켰다. 인공지하수는 다음 조성을 함유한다: 0.075mM $CaCl_2$, 0.082mM $MgCl_2$, 0.051mM KCl, 1.5mM $NaHCO_3$, 그리고 생성된 이온 강도는 2.02mM인 것으로 추정되었다. 플러싱은 4.5 mL/min(1.2×10^{-5}m/s, Darcy flux)의 유속으로 7일 동안 계속하였으며, 전체 인공지하수의 양은 45.4 L(27.5 PVs)를 사용하였다. 플러싱 동안 FSS(100 mg/L)를 인공지하수에 첨가하고 UV 램프를 사용하여 물의 흐름 패턴을 모니터링했다.

[0050] **실험 3: 워터 플러싱 동안 NAPL 제거 - 겔 장벽 효과**

[0051] n-헥산[43%(w/w)]과 PCE[57%(w/w)]의 혼합물이 NAPL로 사용되었다. NAPL 성분의 비율은 NAPL이 중성 부력을 가지도록 선택되었으며, 이는 다공성 매질에서 NAPL을 제 위치에 유지하는 데 필요하다. NAPL은 주사기 펌프(모델 200, KD Scientific, Co.)를 사용하여 주입 포트(p1)를 통해 챔버에 도입되었다. 1g의 NAPL과 1mL의 탈이온수를 NAPL을 분산시키기 위해 최대 9.82g의 NAPL(5.59g의 PCE 포함) 주입까지 번갈아 주입하여 NAPL을 통해 물이 흐르도록 했다. 유용성(oil soluble) 형광 염료(DFSB-K43)를 NAPL(20 mg/L)에 용해시켰다. 챔버의 사진은 NAPL의 범위와 위치를 추정하기 위해 UV 램프 아래에서 촬영되었다.

[0052] NAPL로 오염된 챔버를 탈이온수로 씻어내고 일련의 PFM 실험(표 1에 표시된 n-헥산올 농도)을 300분 동안 수행했다. 챔버 끝에서 물 플럭스 분포를 측정한다(Exp. 3-1, 표 1). PFM 실험 절차는 위에서 설명한 것과 동일하다. 플럭스 트레이서(n-헥산올) 외에도 추출액을 PCE에 대해 분석하여 세척 시간 동안 소스에서 용해된 PCE의 질량을 측정했다.

[0053] 워터 플러싱 실험이 완료되면 Exp. 3-2를 위해 알긴산나트륨 수용액[1.5%(w/v)]을 주입 포트(p1 및 p3)를 통해 챔버에 주입했다. 포트 p1 및 p3을 통해 주입된 알기네이트 용액의 부피는 각각 57mL 및 62mL였다. $CaCl_2$ 용액을 사용하는 동일한 겔화 공정이 위의 실험 1 문단에 기술된 바와 같이 사용되었다. NAPL 소스 영역의 양쪽에 형성된 두 개의 알기네이트 겔 영역으로 또 다른 워터 플러싱 실험 세트를 수행하고 위에서 설명한 대로 PFM을 사용하여 NAPL 소스에서 제거된 워터 플럭스와 PCE 질량을 측정했다. Exp. 3-1 및 Exp. 3-2에 대한 동일한 실험을 반복하여, 플러싱 동안 PCE 질량 회수율을 확인하였다.

[0054] **실험 4: SDS 용액 플러싱 중 NAPL 제거 - 겔 장벽의 영향**

[0055] 계면활성제(SDS) 용액[0.37%(w/v)]을 사용한 NAPL 제거 실험은, 플러싱 용액 대신에 계면활성제 용액을 사용한 것을 제외하고 위에서 설명한 것과 동일한 실험 절차를 사용하여 수행되었다. NAPL의 총 질량은 5.56g의 PCE를 포함하는 9.75g이었다. PCE 제거는 먼저 챔버에 알기네이트를 주입하지 않은 PFM을 사용하여 측정했다(Exp. 4-1, 표 1). 위에서 설명한 것과 동일한 위치와 동일한 크기로 형성된 알기네이트 겔 영역으로 PFM 실험을 반복했

다(Exp. 4-2, 표 1). Exp. 4-2를 반복 실험하여, 챔버에 설정된 알기네이트 겔 형성 영역으로 SDS 용액 플러싱 동안 PCE 질량 회수율을 확인하였다.

[0057] **다공성 매질에서 겔화 동역학에 대한 회분식 실험**

[0058] 겔화 동역학에 대한 회분식 실험은 1L 비이커를 사용하여 수행되었다. 유리 비이커[100mL, 4.7cm(ID) × 6.0cm (깊이)]에 유동 실험에 사용된 모래를 채우고 알긴산나트륨 용액[1.5%(w/v)]으로 포화시켰다. 그런 다음 모래로 채워진 비이커를 여과지(Whatman 2, Cytiva Co.) 시트로 덮인 모래 표면이 있는 1L 비이커의 바닥에 놓았다. $CaCl_2$ 수용액[2.0%(w/v)]을 1L 비이커에 600mL까지 부드럽게 부었다. 벌크 물에 칼슘 이온 농도를 고르게 분포시키기 위해 자기 교반기를 600rpm에서 사용했다. 여과지는 모래 표면에서 겔화 반응이 일어나자마자(예를 들어, 1분 미만) 제거하였다. 소정의 반응 시간 후, 모래를 회수하고 탈이온수에서 부드럽게 흔들어 겔이 없는 모래를 제거하였다. 모래덩어리(알긴산 겔 함유)에 대한 사진을 촬영하고 원통형 모래덩어리의 가장 얇은 지점과 가장 두꺼운 지점에서 겔 형성 매질의 두께를 캘리퍼스를 사용하여 측정하였다. 실험 절차에 대한 흐름도는 도 12에 나타내었다.

[0059] 알기네이트 겔 형성 모래의 두께도 다양한 $CaCl_2$ 농도(1.5%의 고정된 알긴산나트륨 농도에서)에 대해 측정되었다. $CaCl_2$ 농도는 3.0%(w/v)까지 포함된다. 그리고 다른 알긴산나트륨 농도에 대한 것은 고정된 $CaCl_2$ 농도(2.0%)에서 측정되었다. 알기네이트 농도는 2.0%(w/v)까지 포함되었다. 실험 절차는 알기네이트-겔 형성 모래의 시간 의존적 두께에 대해 위에서 설명한 것과 동일하다.

[0060] $NaHCO_3$ 수용액에서 알긴산칼슘 겔의 용해율도 칼슘-알기네이트 겔 디스크를 포함하는 배치를 제조하여 사용하여 측정했다(도 13). 구체적인 칼슘-알기네이트 겔 디스크 제조 방법은 다음과 같다: (1) 2.0% 염화칼슘 용액으로 10L 물 탱크를 채운다; (2) 160um 간격의 체(20cm ID, 5.0cm 높이)를 물 표면에 위치시킨다; (3) 염화칼슘 용액에 의해 체가 젖게 둔다; (4) 200ml의 알긴산나트륨 용액(1.5%)을 체에 붓는다; (5) 천천히 체를 염화칼슘 용액으로 침지시킨다(체는 물 테이블 약간 아래에 위치하게 된다); (6) 겔화가 완성되면, 체 전체를 침지시키고, 추가 고화를 위해 24시간 이상 염화칼슘 수용액 내에 둔다.

[0061] 제조된 알기네이트 겔 원형 디스크(3.4g, 4.07cm ID, 0.32cm 두께)를 1-L $NaHCO_3$ 용액[(8.0%(w/v)]에 담그고, 완전히 사라질 때까지 시간에 따라 알기네이트 겔 디스크의 질량을 측정하였다. 다른 $NaHCO_3$ 농도의 영향도 조사되었다. 알긴산 겔 디스크를 다양한 농도[0.5 - 10 %(w/v)]의 1-L $NaHCO_3$ 수용액에 침지시킨다. 디스크의 질량은 70분 및 140분에서 두 번 측정되었다.

[0063] **결과 및 논의**

[0064] **실험 1(Exp. 1): 알기네이트 겔 형성 및 플럭스 측정**

[0065] 도 3은 FSS 용액을 플러싱하는 동안 챔버에서 방출되는 형광의 사진을 나타낸다. 형광 방출이 감지되지 않은 어두운 원형 영역에서 볼 수 있듯이 모델 중앙에서 칼슘 이온과의 반응에 의해 알기네이트 겔이 성공적으로 형성되었다(실험 1-1). 도 3a에 도시된 겔 형성 영역의 직경은 약 24cm였다. 모델 중앙의 겔 형태 원의 예상 직경은 22cm로 측정된 것보다 약간 작았으며, 이는 주입된 알기네이트 용액이 주입 중에 물을 완전히 대체하지 않았음을 의미한다. 도 3은 유동챔버에서 2차원 겔 형성 영역을 나타내지만 대수층과 같은 3차원 공간에서는 원통형 기둥으로 해석되어야 한다. 내부에 알긴산 겔이 형성된 단일 토양 기둥 또는 배열 토양 기둥은 토양 기둥 또는 기둥 배열 주위에 물이 흐르기 때문에 지하수 흐름을 제어(또는 차단)하는 장벽으로 사용할 수 있다.

[0066] 알기네이트 용액 주입시 배경수는 흐르지 않았기 때문에, 도 3a에 나타낸 바와 같이 주입 완료시 주입된 용액은 완전한 원을 형성하였다(알긴산나트륨 용액에 첨가된 아마란스의 붉은 색을 기준으로 함). 알기네이트 용액의 모양은 꼬리가 아래로 향하는 경사로 $CaCl_2$ 플러싱 동안 약간 왜곡되었다(도 3a). 겔화 반응이 순간적으로 일어나기 때문에 $CaCl_2$ 플러싱 동안 알기네이트 용액의 움직임은 최소화되었다. 알기네이트 용액(33.6 ± 0.8 cP)의 점성 특성도 플룸의 움직임에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

[0067] 도 3b는 중앙에 원형 알기네이트 겔이 형성된 모델의 물 흐름 패턴을 상당히 잘 나타낸다. 알기네이트 겔이 형

성될 것으로 예상되는 영역을 통한 물 흐름은 관찰되지 않았다. 이는 알기네이트 겔이 겔 형성 영역을 통한 물의 흐름을 완전히 차단했음을 의미한다. 다공성 매질[다공질 매질에 미리 혼합된 겔 전구체(예: 알기네이트)]의 겔이 수리 전도도를 억제한다는 배치 실험을 기반으로 알려져 있다. 본 발명에서는 모래로 채워진 모델을 통과하는 물의 흐름에 물 헤드 차이($23cmH_2O$)를 적용하여 겔 형성 영역을 통한 물의 흐름이 7일 동안 관찰되지 않았다.

[0068] 물 플럭스와 물 플럭스 분포는 PFM을 사용하여 측정되었다. 카트리지에 포장된 GAC에 의해 포착된 질량(M_{hex}, g)을 사용하여 물 플럭스(Jw, cm/min)를 다음과 같이 계산했다.

[0069] $$J_w = \frac{M_{hex}}{AC_0 t}$$

[0070] 여기서 A(m^2)는 카트리지의 단면적, C_o(g/L)는 추적자의 농도, t(h)는 배치된 PFM의 지속 시간이다. 도 4a는 알긴산 겔이 적용되지 않은 모래로 채워진 챔버를 사용한 제어 실험의 물 플럭스를 나타낸다. 물 플럭스 분포는 패킹된 챔버의 수리학적 특성을 반영하는 한쪽(더 높은 번호의 플럭스미터)으로 약간 치우쳤다. 전반적으로 물 플럭스는 챔버의 물 출구 쪽에서 상당히 고르게 측정되었다. 제어 실험을 위해 FSS 용액을 사용하여 물 흐름 패턴을 시각화했다(도 14). 대조군 실험을 위한 PFM 실험을 위한 n-헥산올의 질량 회수율은 PFM이 포착한 추적자의 총 질량, 모델에 도입된 추적자 용액의 부피 및 추적자의 유입된 농도를 기준으로 추정하여 96%로 추정되었다. 이 발명에서 수행된 모든 PFM 실험에 대한 PFM 추적자(n-헥산올)의 전체 질량 회수율은 93.8%(± 6.1% SD, n = 9)였다.

[0071] 도 3b에서 예상한 바와 같이, 챔버 중앙에 형성된 수리 장벽(알긴산 겔)으로 인해 챔버 중앙 유선에서의 물 흐름(도 4b)이 알긴산 겔이 적용되지 않은 대조군(도 4a)에 비해 감소하였다. Exp. 1-1를 위해 중간에 배치된 PFM(PFM 번호 10~12)에서 추정된 물 플럭스는 0.108cm/min으로 측정된 플럭스 평균보다 18% 낮은 반면 챔버 양쪽에서 더 높은 물 플럭스가 관찰되었다(즉, PFM 3번 및 19번).

[0072] 챔버에서 형성된 겔의 크기와 모양은 알기네이트 용액의 부피와 배경 물의 흐름에 영향을 받았다. 알기네이트 용액 주입 시 역지하수가 흐르고 있을 때, 알기네이트 용액 플룸이 하향 구배 쪽으로 뻗어나가고, 알기네이트 용액이 450 mL까지 지속적으로 주입됨에 따라 알기네이트 용액의 폭도 증가하였고(실험 1-2), 이는 Exp 1-1.에 사용된 것보다 약 2.3배이다. 물 플럭스는 더 넓은 범위의 PFM 근처에 형성되기 때문에 수리 장벽의 영향을 더 많이 받았다. 도 4b와 비교하여 Exp 1-2.에 대한 물 플럭스 분포(도 5b)는 대조군(도 5a)과 크게 다르다. 중간에 있는 PFM(PFM 번호 11)에서 측정된 가장 낮은 물 플럭스는 측정된 평균 플럭스(0.151cm/min)의 54%에 불과했다. 따라서, 챔버에서 형성된 알기네이트 겔은 다공성 매질에서 물의 흐름을 차단하는 효과적인 수압 장벽으로 작용했다.

[0073] **실험 2(Exp. 2): 알기네이트 겔 제거 및 안정성**

[0074] 알기네이트 겔을 포함하는 생체고분자 사용의 이점 중 하나는 반응을 역전시켜 겔을 용해시킬 수 있다는 점이다. 대부분의 경우 지하 환경에 설치된 물리적 수리 장벽은 추가 제거 공정 없이 현장에 그대로 두거나 제거를 위해 굴착 공정을 사용한다. 수리 장벽의 대부분의 재료(즉, 벤토나이트)는 무해한 것으로 알려져 있으므로 굴착이 필요하지 않을 수 있다. 다만, 상황에 따라 지하환경을 원상태로 복원할 필요가 있을 수 있다. 알긴산염의 겔화 반응은 중탄산나트륨을 사용하여 되돌릴 수 있다. 과량의 나트륨 이온을 사용하면 칼슘 이온(바인더)에 의한 알기네이트의 가교결합이 분리되어 알기네이트 겔이 다시 용해된다(도 2)

[0075] 도 1a는 1.0M $NaHCO_3$ 수용액을 사용하여 챔버를 세척하는 동안 알기네이트 겔 형성 영역의 크기 변화를 나타낸다(Exp. 2-1). 겔 형성 영역(도 1a에서 형광 방출이 없는 영역)의 크기는 시간이 지남에 따라 지속적으로 줄어들었다(도 1c). 초기 겔 형성 영역의 2% 미만이 $NaHCO_3$ 용액 플러싱 72시간 후에 남아 있었다. 이 관찰은 위(실험 1-1)에서 설명한 것처럼 다공성 매질에 형성된 알기네이트 겔은 나트륨이 풍부한 수용성 화합물(즉, $NaHCO_3$)을 사용하여 매질에서 성공적으로 제거될 수 있음을 입증했다.

[0076] 알기네이트 겔 제거 후 다공성 매질의 수문학적 특성 회복도 평가하였다. 검정색 영역이 완전히 사라지면(88시간의 $NaHCO_3$ 용액 세척 후) PFM 실험을 수행했다. 도 4c는 챔버 끝에서 측정된 물 플럭스와 그 분포를 나타낸다. 이는 알기네이트 용액을 도입하기 전에 측정된 것과 비슷하다(도 4a). 도 4c에 표시된 물 플럭스 분

포의 전체적인 패턴(높은 번호의 PFM에서 더 높은 물 플럭스)은 Exp. 1-1의 패턴과 유사하다(도 4a).

[0077] PFM 실험이 완료된 후 겔이 제거된 챔버의 포장을 풀고 이전 겔 형성 영역과 주변 영역의 매질을 검사한 결과 탈겔화(de-gelation) 지역에서 매질에 대해 관찰할 수 있는 물리적 구조(예: 덩어리 또는 응집)가 발견되지 않았다. 탈겔화 영역과 주변 영역의 두 매질은 본질적으로 동일했다.

[0078] 다공성 매질에서 형성된 알기네이트 겔의 화학적/물리적 안정성을 평가하기 위해 플러싱 실험(Exp. 2-2)을 수행하였다. 이전(겔 제거) 실험(Exp. 2-1)에서 사용한 $NaHCO_3$ 용액 대신 인공 지하수(이온강도 2.02mM)를 사용하여 유속 4.50mL/min [1.15×10^{-5} m/s(Darcy flux), 2.56m/d(공극 물 속도)] (Exp. 2-1). 도 1b는 겔화 반응 직후(0d)와 7일 이후에 찍은 겔 형성 영역 사진을 나타낸다. 챔버에서 겔 형성 영역의 크기나 모양에는 눈에 띄는 변화가 없었다(도 1c). PFM 실험에서는 더 높은 유속(10 mL/min, 공극 수속 5.7 m/d)을 적용하였으며, 실험 후 겔 형성 영역의 위치 변화는 관찰되지 않았다. 이 관찰은 본 발명에서 사용된 겔화 조건 하에서 매질에서 형성된 알기네이트 겔이 적어도 7일 동안 안정하다는 것을 입증하였다. 일반적으로 대수층에서 지하수의 침투유량(1 m/d 이하)은 본 발명에서 사용된 것보다 상당히 낮기 때문에 본 발명에서 사용된 동일한 방법을 사용하면 실제 대수층 매질에서 알기네이트 겔이 형성되고, 더 오랫동안 안정적일 수 있다. Exp 2-2.에 대한 레이놀즈 수(Re)는 5×10^{-3}으로 Darcial 흐름의 하한(Re = 1)보다 낮은 차수로 층류 조건에서 물이 흐르고 있음을 확인하였다. 겔화 반응이 없으면 알긴산나트륨 용액 플룸은 정체되지 않고 초기 위치에서 플러시(또는 확산에 의해 주변 물과 혼합)되어 수리 장벽으로서의 특성을 잃게 된다. 간단한 추가 실험에서 알긴산 용액 플룸이 배경 물 흐름 조건에서 하루 만에 무결성을 상실한 것으로 나타났다(도 15).

[0080] **실험 3(Exp. 3): 물 플러싱 동안 NAPL 제거**

[0081] NAPL로 오염된 대수층의 정화를 위해 funnel-and-gate 시스템을 위해 안정한 겔 형성 영역이 사용될 수 있다. 이 발명에 사용된 NAPL은 중성 부력을 갖도록 선택된 PCE와 n-헥산의 혼합물이었다. n-헥산의 수용성은 무시할 수 있기 때문에 플러싱 실험 동안 PFM을 사용하여 PCE만 모니터링했다.

[0082] 도 7a는 염료 첨가제(DFSB-K43)의 형광 방출로 식별되는 챔버에 주입된 NAPL의 정도를 나타낸다. NAPL 주입 동안(이류성 물 흐름 없음), NAPL 대체된 잔류 물은 불규칙한 모양이었으며 공극률 및 포화 가정을 기반으로 예상한 것보다 더 큰 공간을 차지했으며, 이는 비혼화성 유체 사이의 핑거링 변위를 의미한다. NAPL 플룸의 너비(물 흐름 방향에 수직)는 약 12cm였다. NAPL이 주입된 지역의 수분 포화도 감소로 인해 수리 전도도가 억제되었다. 수리 전도도의 이산적 변화는 PFM(도 7b)에 의해 측정된 물 플럭스 분포에 반영된 바와 같이 NAPL 소스 영역을 통한 물의 흐름을 감소시키는 반면 NAPL 주변의 물을 더 많이 우회하는 결과를 가져왔다(도 7b)(Exp. 3-1). 중앙의 물 플럭스는 감소한 반면, NAPL 플룸의 가장자리에 해당하는 하류에서 측정된 것(즉, 플럭스미터 번호 7 및 17)은 평균 물 플럭스보다 상당히 높았다.

[0083] 알기네이트 겔은 두 위치에서 형성되어 물의 흐름이 NAPL 기둥 쪽으로 수렴되었다(Exp. 3-2). 겔 형성 영역의 크기는 각각 약 12cm였다. 알긴산 용액의 완전한 원형 플룸은 주입 직후에 관찰되었으며 겔 형성 영역의 모양은 약간 왜곡되었다(도 16). NAPL과 겔 형성 영역 사이의 접촉이 관찰되지 않았다는 점에 유의해야 한다. 알기네이트 겔은 대부분의 비수용성 유기 액체에 대해 비습윤 표면을 생성하는 매우 친수성인 것으로 알려져 있다. 도 17은 접촉각이 매우 큰 물에서 알긴산 겔 표면의 PCE 접촉을 나타낸다. 겔 형성 영역은 전형적인 funnel-and-gate 구조로, 겔 형성 영역은 funnel 부분에 해당한다. PFM 데이터(도 7c)는 알기네이트 겔이 없는 데이터(그림 7b)와 분명한 대조를 이룬다. 겔 형성 영역이 유동 챔버에 설정된 경우, 겔 형성 영역(즉, 플럭스미터 번호 5 및 15)의 하류에서 PFM을 기준으로 물 플럭스가 감소한 반면, NAPL이 주입된 겔 형석 영역 사이에서 PFM 세트에 대해 상당히 증가된 물 플럭스가 측정되었다. 깔대기 구조(겔 형성 영역)로 인해 NAPL 오염 구역을 통한 빠른 물 흐름으로, 소스로부터 PCE의 용해 속도가 향상될 것으로 예상되었다.

[0084] 겔이 도포되지 않은 6시간의 플러싱 기간 동안(Exp. 3-1), PFM에 의해 포착된 PCE의 총 질량은 0.053g이었으며, 이는 챔버에 도입된 PCE의 초기 질량의 0.94%이다. NAPL 오염 구역을 통과하는 물 플럭스가 증가하도록 알기네이트 겔을 적용한 경우, 동일한 기간 동안 회수된 PCE의 질량은 적용된 초기 질량의 2.1%에 해당하는 0.11g이었다. 워터 플러싱 중 용해에 의한 PCE 회수율은 장벽으로 인한 물 플럭스 변화로 인해 2.2배 크게 증가했다.

[0085] PFM에 의해 캡처된 PCE 질량은 도 8에 나와 있다. Exp. 3-1(겔 적용 안 함)에 대한 질량 분포는 번호가 높은 PFM 쪽으로 치우쳤는데, 이는 챔버 내 NAPL의 불규칙한 분포 때문일 수 있다. 한편, Exp. 3-2을 위해 PFM에 의

해 포착된 PCE 질량은 전형적인 가우시안 분포를 나타낸다. 강화된 질량 회수율은 챔버 중앙에서 가장 크게 나타났으나, PCE 질량 제거율의 증가는 챔버 측면에 배치된 PFM에서 미미했다. 이것은 물의 흐름이 알기네이트 겔 형성 영역 사이에 집중되어 NAPL에서 PCE의 빠른 용해를 유도한다는 것을 의미한다.

[0086] **실험 4(Exp. 4): 계면활성제 플러싱 중 NAPL 제거**

[0087] 수용성 계면활성제(예: SDS)를 사용하여 NAPL로 오염된 대수층을 세척하는 것은 오염 복원 과정이다. 알기네이트 겔을 적용하지 않고 6시간 동안 SDS 용액[0.37%(w/v)]으로 플러싱하는 동안 총 PCE 질량 회수율(실험 4-1)은 0.17g이었으며, 이는 챔버에 주입된 초기 질량의 2.97%였다. Exp. 4-2에서와 같이 알기네이트 겔을 적용했을 때, 훨씬 더 많은 PCE(0.41g)가 소스에서 제거되어 PFM에 의해 캡처되었다. 이 질량은 챔버에 도입된 총 PCE 질량의 7.95%에 해당한다. 대조군(Exp. 4-1)에 비해 겔을 도포한 경우 회복율이 2.7배 증가하였다.

[0088] 도 9는 PFM에서 캡처한 PCE 질량 분포를 나타낸다. 질량 분포의 전체적인 패턴은 물 플러싱 사례(실험 3)와 유사하지만 SDS 용액을 사용하여 더 많은 질량이 제거되었다. 챔버 중앙에 포획된 PCE 질량의 극적인 증가가 관찰되었다. 증가된 용액 플럭스(따라서 더 빠른 유속)는 NAPL 동원 및 가용화를 모두 촉진하는 것으로 간주된다.

[0089] PFM 및 NAPL 제거 실험 동안 시스템의 배출구에서 물 샘플을 채취하여 추적자와 PCE에 대해 분석했다. 유출액에서 추적자가 검출되지 않았다(분석 절차의 검출 한계 미만). PCE도 마찬가지였다. PCE 제거 실험(Exp. 3 및 Exp. 4)은 반복되었으며 실험 결과는 Exp. 3 및 Exp. 4에 대해 설명된 것과 상당히 일치했다.

표 1

[0090]

Exp code	Flushing solution	1st Exp.	Replicate Exp.
Exp. 3-1	DI water	0.053 g	0.057 g
		0.95 %	1.0 %
Exp. 3-2		0.11 g	0.091 g
		2.1 %	1.7 %
Exp. 4-1	SDS solution	0.17 g	N/A
		2.9 %	N/A
Exp. 4-2		0.41 g	0.47 g
		8.0 %	8.7 %

[0091] **다공성 매질에서 겔화 및 겔화 동역학에 대한 배치 실험**

[0092] 상당히 높은 농도의 칼슘과 알기네이트가 모델 실험에 사용되었지만 다른 조건에서 알기네이트 겔 형성 매질의 두께를 조사할 가치가 있다. 딱딱한 모래 단일체(도 18)와 알기네이트 겔인 겔 형태의 모래 영역은 시간이 지남에 따라 증가했다(도 10a). 알기네이트와 2가 이온 형성 알기네이트 겔의 반응은 순간적인 것으로 알려져 있으며, 겔의 성장은 칼슘 이온과 알기네이트 분자가 겔화 영역으로 상대적으로 확산되는 속도에 따라 달라진다. 따라서 알기네이트 겔 형성 매질의 시간 의존적 거동(도 10a)은 확산 제한 반응을 명확하게 반영한다. 겔 형성 영역이 알기네이트 용액 내부로 갈수록 칼슘 이온의 이동 거리가 증가하여 겔 형성 영역의 두께 증가 속도가 느려진다. 겔 형성 영역의 두께는 시간의 제곱근($time^{0.53}$, 도 10a)에 비례하며, 이는 확산 거리와 시간 사이의 전형적인 함수 관계이다. 도 10a에 표시된 피팅은 또한 매질에서 겔 형성 두께(T, cm)의 성장 속도가 두께에 반비례한다는 것을 확인한다.

[0093] $$\frac{dT}{dt} = kT^{-0.89}$$

[0094] 여기서 k는 속도 상수($m^{1.89}$/h)이고 t는 시간(h)이다. k 값은 2.87×10^{-5} $m^{1.89}$/h로 추정되었지만 본 발명에서 사용된 칼슘 이온과 알기네이트의 특정 농도에서만 유지된다.

[0095] 칼슘 농도[고정된 알기네이트 농도, 1.5%(w/v)]는 매질의 겔화 반응에 영향을 미치는 것으로 나타났다. $CaCl_2$ 농도가 증가함에 따라 겔 형태의 매질의 두께가 급격히 증가하였다(도 10b). 2%(w/v) 초과의 $CaCl_2$ 농도에서 겔 형성 두께의 약간의 향상만이 관찰되었기 때문에 다공성 매질에서 겔화 테스트를 위해 2%(w/v)의 $CaCl_2$ 용액을 사용하는 것을 고려하는 것이 좋다. $CaCl_2$ 농도를 2.0%(w/v)로 고정한 상태에서, 알긴산나트륨의 수용액 농도가 증가함에 따라 알기네이트 겔 형성 영역의 두께가 증가하였다(도 10c). 겔 형성 두께는 약 1%(w/v)의 알긴산나트륨 농도에서 일정해졌다. 그러나 겔 형성 영역의 강성은 알기네이트 농도에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0096] 다공성 매질에서 알기네이트 겔의 탈겔화를 감지하는 것과 관련된 어려움으로 인해 알기네이트 겔 시트를 대신 사용했다. 모델 실험에 사용된 재료를 사용한 알기네이트 겔의 제조 절차는 도 13에 기재되어 있다. 알긴산 겔의 표준화된 질량[m_f = (남은 질량)/(초기 질량)]은 8.0%(w/v) $NaHCO_3$ 용액에서 시간이 지남에 따라 감소했다(도 11a). 디스크(초기 질량 3.4g)는 93분에 완전히 용해되었다. 탈겔화 속도는 초기 단계에서 상대적으로 느렸으나, 질량을 잃으면서 빨라졌다. 질량 손실률의 이러한 변화는 알기네이트 겔의 물리적 강성과 관련이 있는 것으로 간주된다. 겔이 용해됨에 따라 겔의 구조가 느슨해져 이온 교환 반응이 더 빨라졌다. 제거된 정규화된 겔 질량[m_r = (제거된 질량)/(초기 질량)]은 다양한 반응 시간(70분, 140분)에 대해 표시된다(도 11b). 용해 속도는 시간이 지남에 따라 가속되기 때문에 반응 시간이 약간 증가하면 용해되는 겔의 비율이 더 증가한다. $NaHCO_3$의 농도와 반응 시간은 매질에서 형성되는 알기네이트 겔의 두께에 따라 신중하게 결정되어야 한다.

[0097] 환경 영향

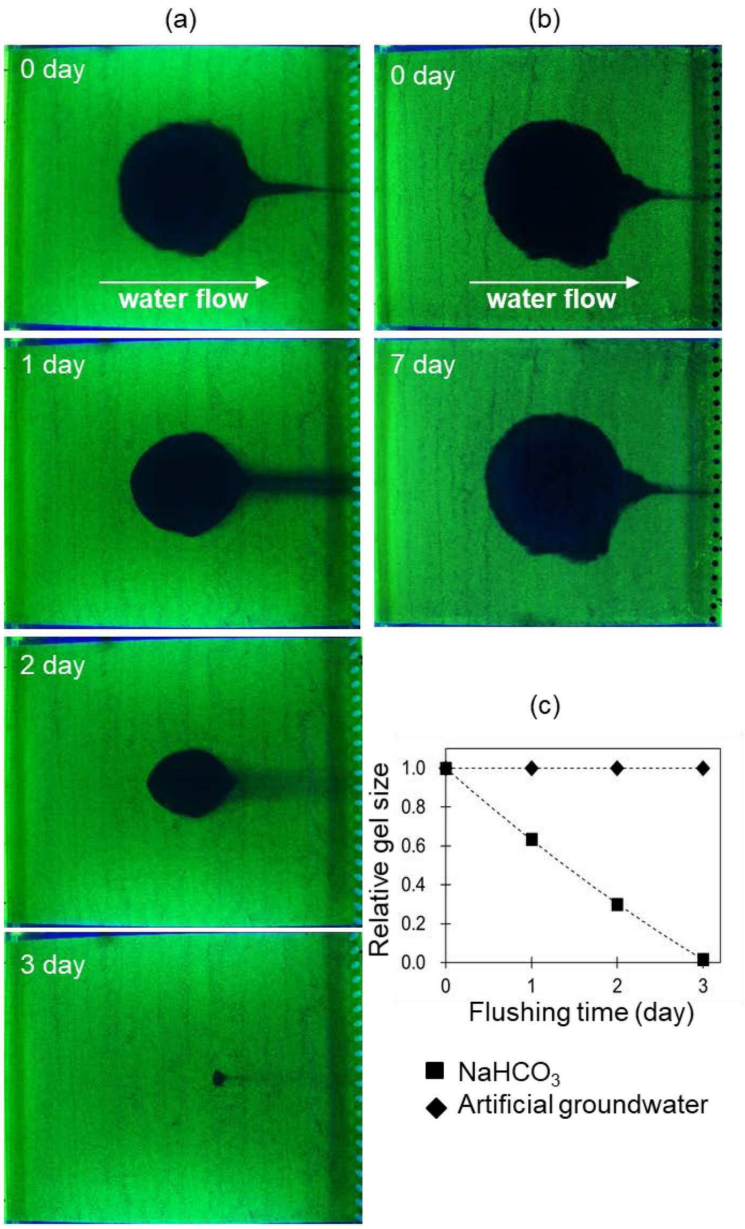
[0098] 본 발명에서 제안한 임시 수리 장벽은 많은 환경 응용 분야에서 활용될 수 있다. 대수층의 오염원은 바이오폴리머 장벽을 사용하여 일시적으로 제한될 수 있다. 지하수에서 오염 물질 플룸의 이동 속도와 방향은 적절한 장벽 세트로 제어할 수 있으며 사용이 끝나면 제거할 수 있다. 투과성 반응 장벽 시스템에는 불침투성 라이너(또는 낮은 수리 전도율의 장벽)가 필요하며 임시 수리 장벽으로 대체될 수 있다. 수용액 기반 지하수 정화 공정(즉, 계면활성제 플러싱, 공용매 플러딩)의 성능은 지하를 굴착하지 않고 수력 장벽을 사용하여 활성 용액의 흐름 경로를 소스 영역에 집중시킴으로써 개선될 수 있다. 가스 흐름 경로를 제어하는 공기 절약 공정 전에 대수층에 임시 수리 장벽을 설치하여 공기 살포 공정의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0100] 결론

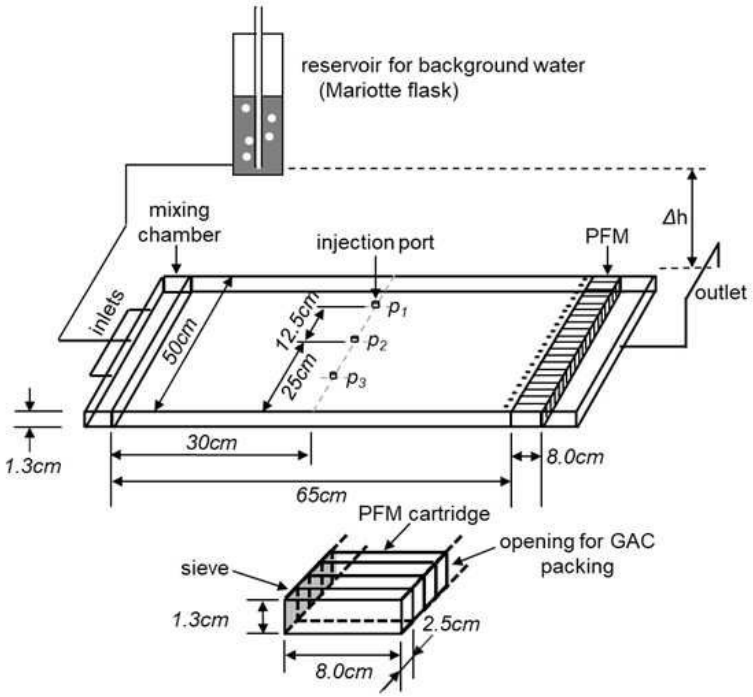
[0101] 다공성 매질(모래)에 알긴산나트륨 용액을 주입한 후 $CaCl_2$ 용액을 이용한 겔화 반응을 통해 다공성 매질에 알기네이트 겔 영역을 성공적으로 설정하여 수리 장벽으로서의 물리적/화학적 안정성을 확인하였다. 대수층에 설정된 알기네이트 겔을 이용한 수리 장벽은 간단한 화학약품 주입으로 분해하여 지하 환경을 원래 상태로 복원할 수 있다. 나트륨 이온이 풍부한 수용액(예: 본 발명에서 사용된 $NaHCO_3$)을 사용하여 겔을 용해에 의해 효과적으로 제거하고 실험적 플럭스 측정을 기반으로 물 흐름 패턴을 복원했다. 대수층의 겔 형태 영역은 NAPL 소스 영역을 통해 물의 흐름을 제어하여 용해 과정을 용이하게 하는 funnel and gate 유형 시스템을 만들었다. 이 작업은 대수층에 임시 수리 장벽을 건설하기 위한 실행 가능한 프로세스를 제시하며, 이는 설치를 위해 지상 굴착이 필요한 물리적 장벽, 특히 개선을 위해 사용 후 제거해야 하는 물리적 장벽에 대한 유용한 대안을 제공할 수 있다.

도면

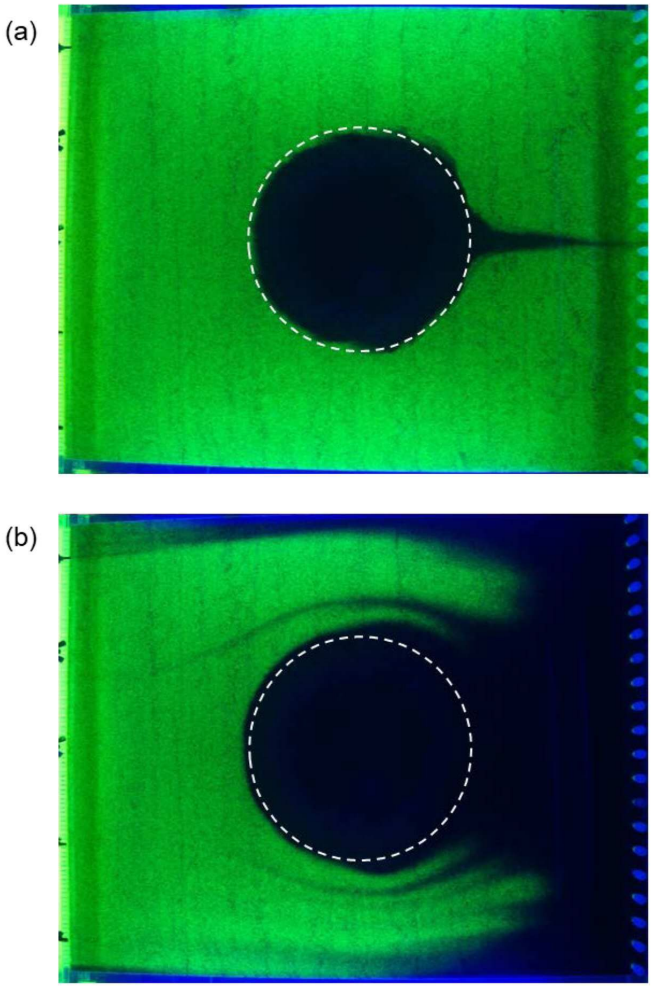
도면1


(a)
(b)
0 day
water flow
0 day
water flow
1 day
7 day
2 day
3 day
(c)
Relative gel size
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
1
2
3
Flushing time (day)
NaHCO3
Artificial groundwater

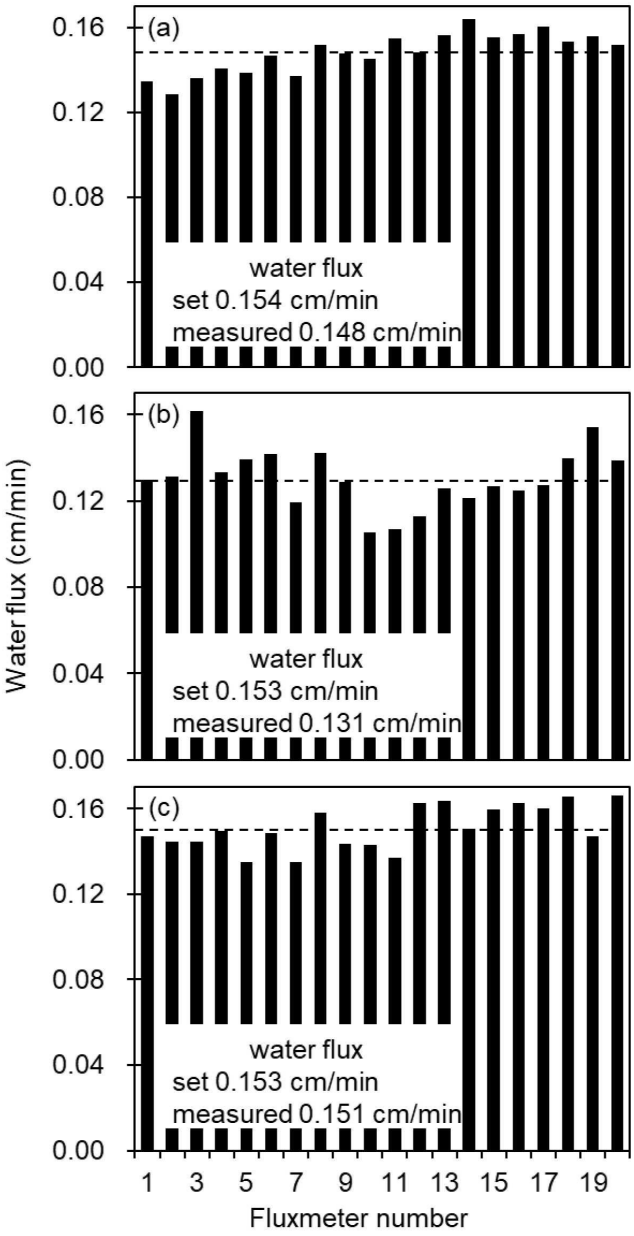
도면2


reservoir for background water
(Mariotte flask)
mixing
chamber
injection port
PFM
Δh
outlet
inlets
50cm
12.5cm
25cm
p_1
p_2
p_3
1.3cm
30cm
65cm
8.0cm
PFM cartridge
opening for GAC
packing
sieve
1.3cm
2.5cm
8.0cm

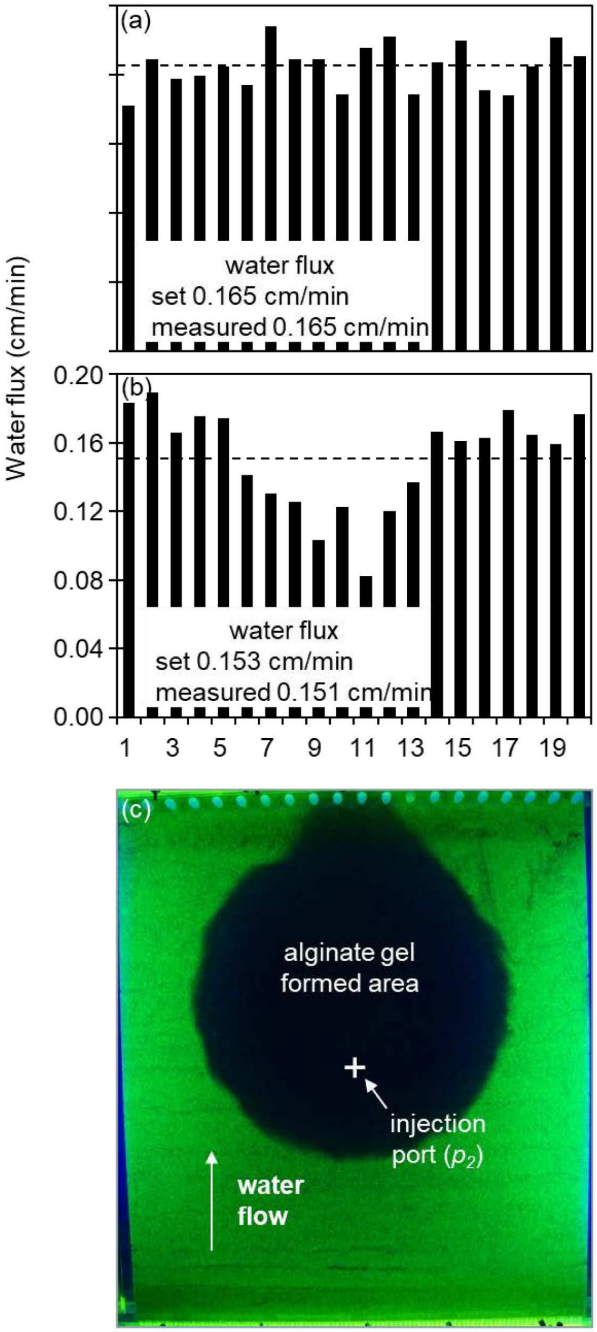
도면3


(a)
(b)

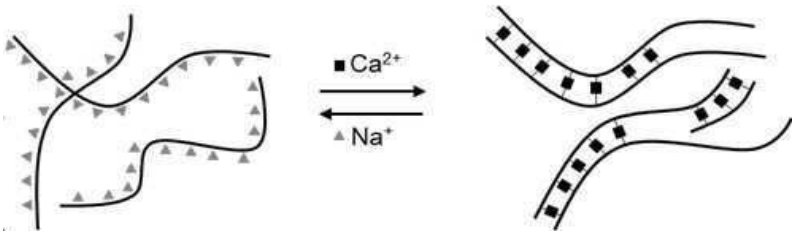
도면4


(a)
water flux
set 0.154 cm/min
measured 0.148 cm/min
(b)
water flux
set 0.153 cm/min
measured 0.131 cm/min
(c)
water flux
set 0.153 cm/min
measured 0.151 cm/min
Water flux (cm/min)
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16
1 3 5 7 9 11 13 15 17 19
Fluxmeter number

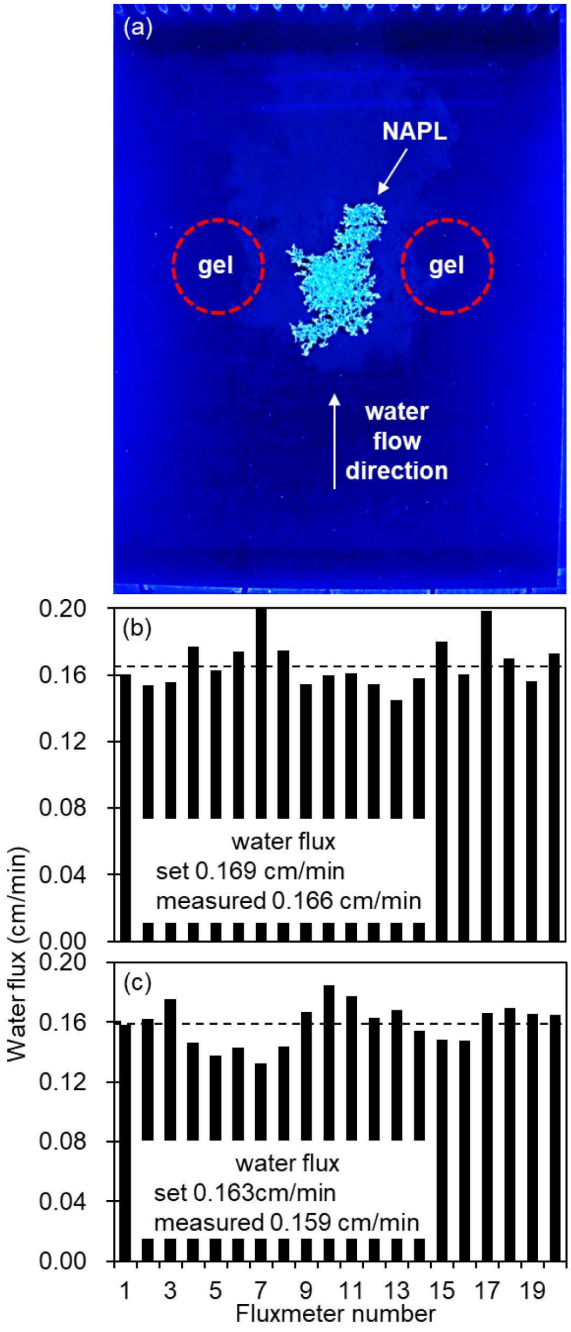
도면5


(a)
water flux
set 0.165 cm/min
measured 0.165 cm/min
Water flux (cm/min)
0.20
0.16
0.12
0.08
0.04
0.00
(b)
water flux
set 0.153 cm/min
measured 0.151 cm/min
1 3 5 7 9 11 13 15 17 19
(c)
alginate gel
formed area
injection
port (p_2)
water
flow

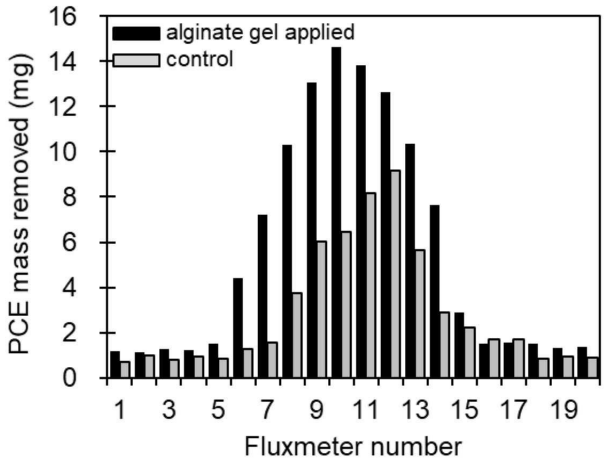
도면6


Ca^{2+}
Na^{+}

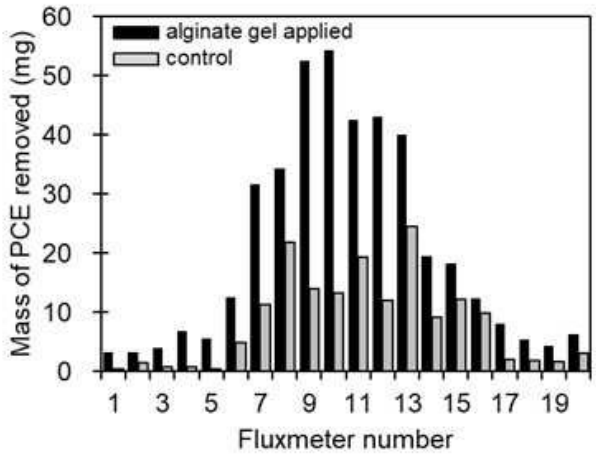
도면7


(a)
NAPL
gel
gel
water
flow
direction
(b)
water flux
set 0.169 cm/min
measured 0.166 cm/min
(c)
water flux
set 0.163cm/min
measured 0.159 cm/min
Water flux (cm/min)
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16
0.20
1 3 5 7 9 11 13 15 17 19
Fluxmeter number

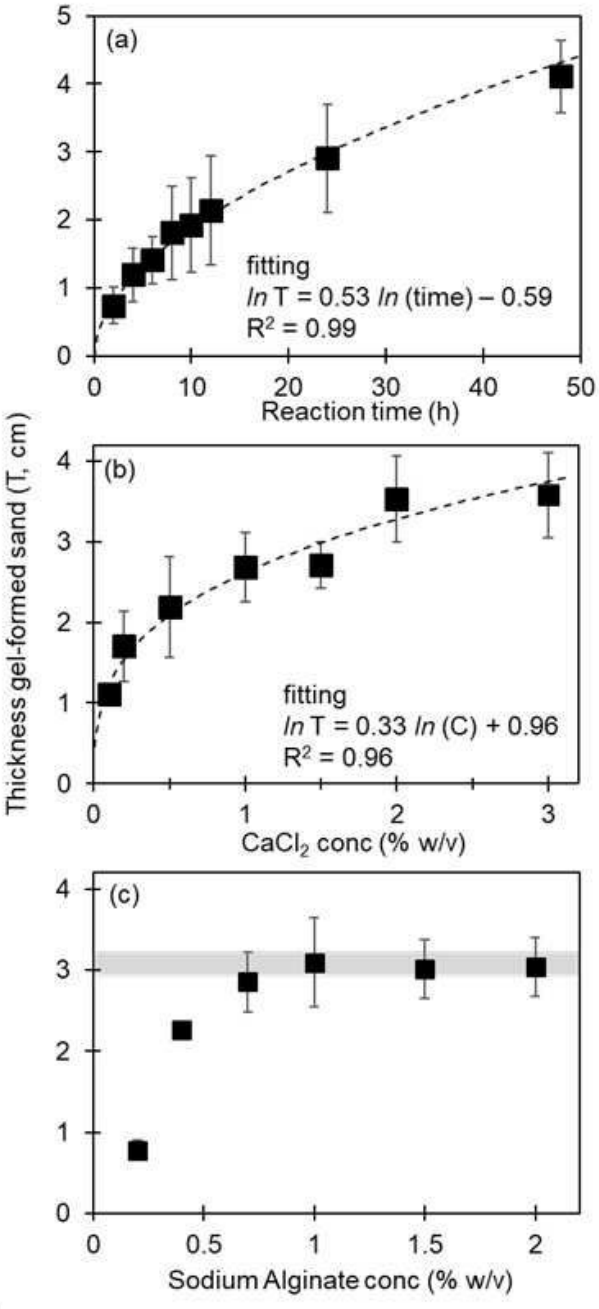
도면8


alginate gel applied
control
PCE mass removed (mg)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
Fluxmeter number

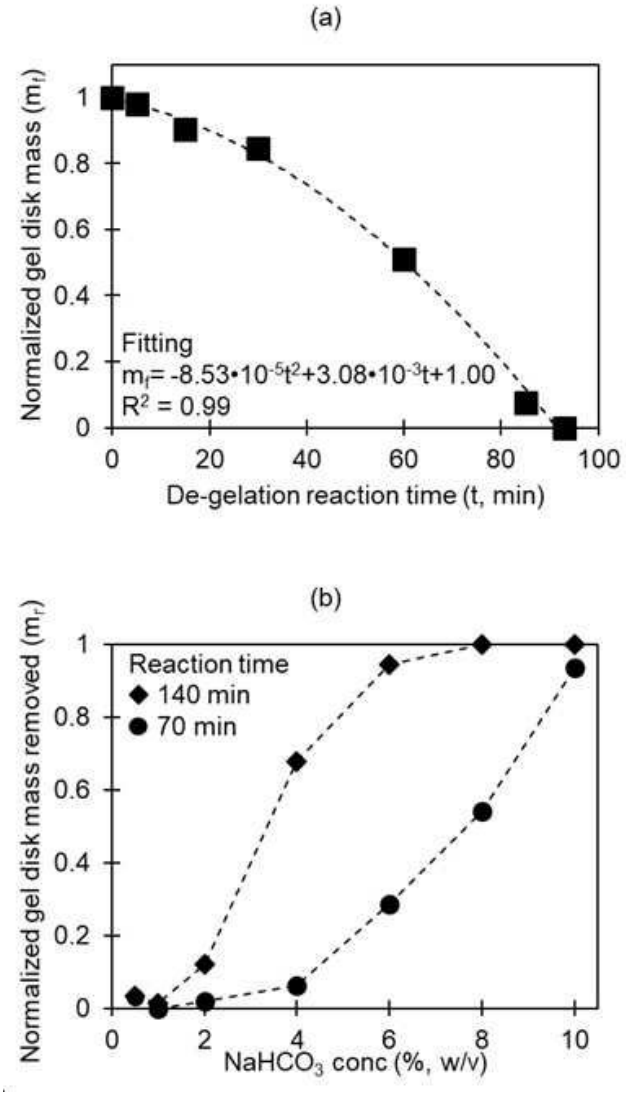
도면9


alginate gel applied
control
Mass of PCE removed (mg)
0
10
20
30
40
50
60
1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
Fluxmeter number

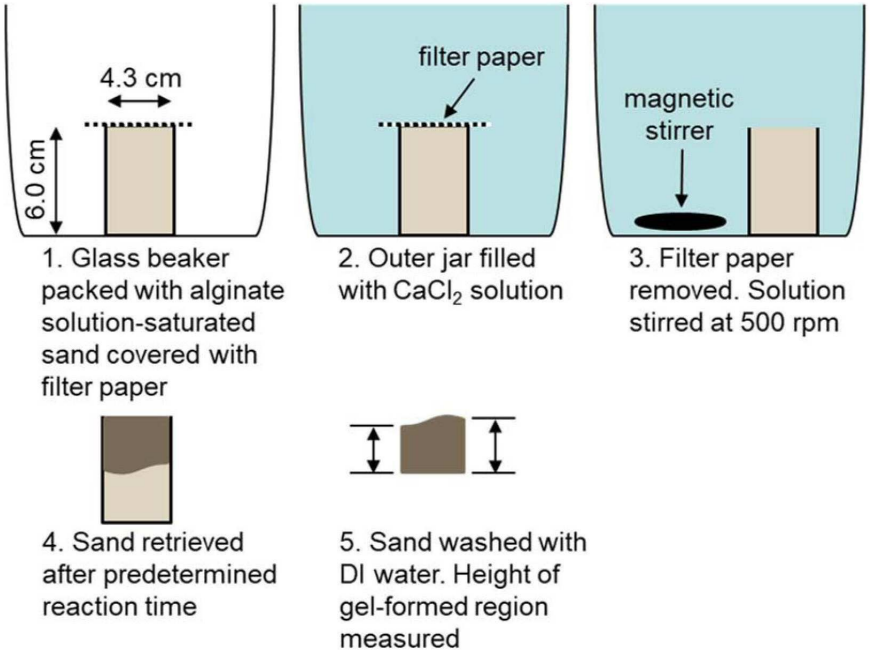
도면10


(a)
fitting
ln T = 0.53 ln (time) – 0.59
R² = 0.99
Reaction time (h)
(b)
fitting
ln T = 0.33 ln (C) + 0.96
R² = 0.96
CaCl2 conc (% w/v)
Thickness gel-formed sand (T, cm)
(c)
Sodium Alginate conc (% w/v)

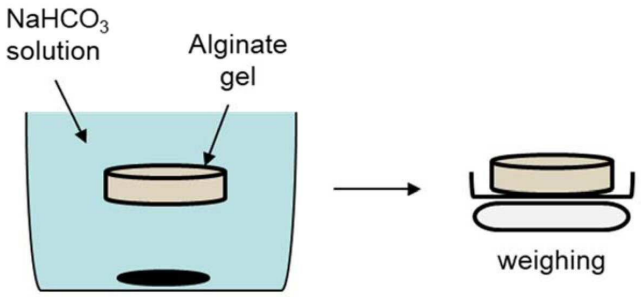
도면11


(a)
Normalized gel disk mass (m_f)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Fitting
m_f= -8.53•10^{-5}t^2+3.08•10^{-3}t+1.00
R^2 = 0.99
0
20
40
60
80
100
De-gelation reaction time (t, min)
(b)
Normalized gel disk mass removed (m_r)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Reaction time
140 min
70 min
0
2
4
6
8
10
$NaHCO_3$ conc (%, w/v)

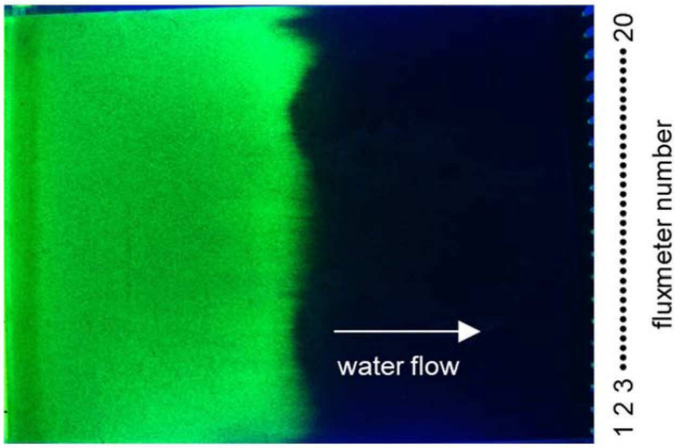
도면12



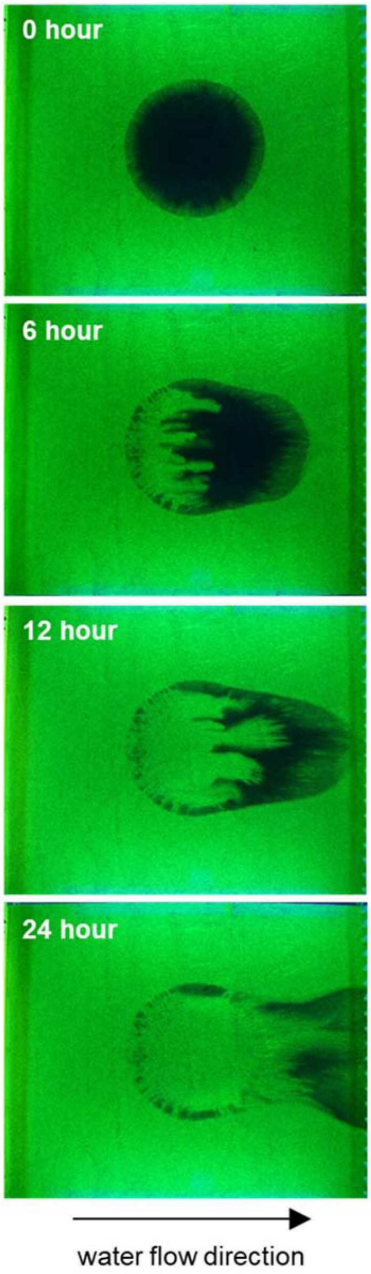
도면13



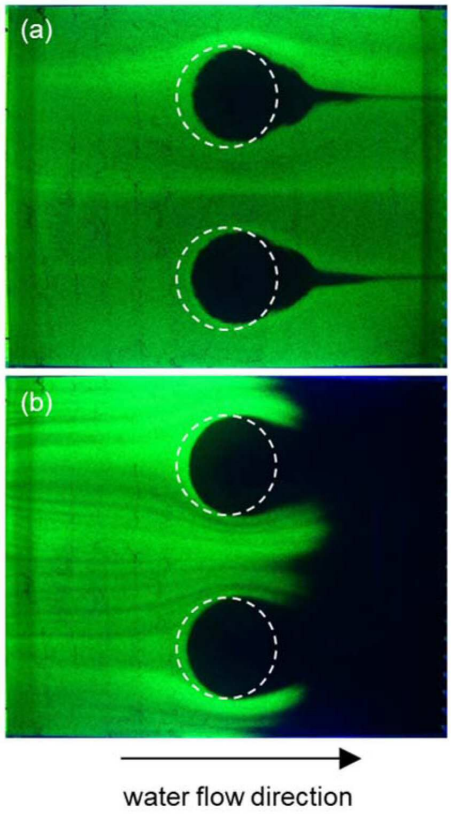
도면14



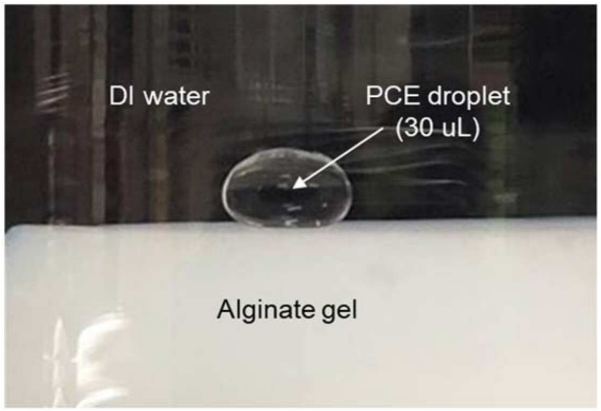
도면15



도면16


(a)
(b)
water flow direction

도면17


DI water
PCE droplet
(30 uL)
Alginate gel

도면18

