

불포화토양에서 확산에 의한 유기오염물질의 이동

구자공 · 황종혁

한국과학기술원 토목공학과 환경시스템연구소

Organic Pollutant Transport in Unsaturated Porous Media by Atmospheric Breathing Process(II) -Dispersion Coefficient-

Ja-Kong, Koo · Jong-Hyuk, Hwang

KAIST Civil Eng. KESRL

요약문

토양내에서 오염유기물질이 불포화토양내에 유입될 때의 dispersion coefficient를 adsorption과 desorption과정에 대해 알아보았다. apparent dispersion coefficient를 추정하기 위해 일상적인 상대습도(46%)조건에서 parametric analysis를 행하였다.

실험에 사용된 토양은 fine sand와 silt-clay 혼합시료였고, 흐름방향은 상향과 하향으로 하였다. 그리고, Freon gas를 adsorbing solute로 사용하였다. 오염물질로는 DCM, TCE, DCB를 사용하였다. 분석을 위해서 linear와 probability scale의 breakthrough curve를 사용하였다.

공기에서의 diffusion coefficient의 예측을 위하여 Graham's law를 계산에 사용하였고, DCM diffusion coefficient는 $0.098\text{cm}^2/\text{s}$ 로 계산되었다.

연구결과, adsorption과 desorption의 속도는 차이가 있는 것으로 나타났으며, diffusion이 flow regime을 좌우하는 것으로 나타났다. 그리고, desorption에서의 D_a/D_o 는 1보다 클수도 있다. 또한, dispersion은 silt-clay 혼합시료에서의 속도와 함께 증가한다. dispersion은 Freon의 sorption방향에 크게 의존한다.

주제어 : dispersion coefficient, adsorption, desorption

1. 서론

토양내에서의 오염유기물질의 거동을 이해하고자 할 때, dispersion에 의한 오염물질의 이동을 이해하는 것이 중요하다. 지금까지의 연구들은 molecular diffusion이 dispersion을 지배한다고 가정하였는데, 이는 유기물질의 이동을 설명하기에는 제한적이다. 본 논문에서는 오염유기물질이 불포화토양내에 유입될 때의 dispersion coefficient를 adsorption과 desorption으로 나누어서 알아보고, 실험결과로써 dispersion이 유기물질의 이동에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

2. 재료 및 방법

1) 실험방법

apparent dispersion coefficient를 추정하기 위해 일상적인 상대습도(46%)조건에서 parametric analysis를 행하였다. 오염물질로는 DCM, TCE, DCB를 사용하였다. Freon gas는 adsorbing solute이므로, 실험에 의한 dispersion coefficient는 retarded apparent dispersion coefficient이다. 구해진 retarded coefficient는 apparent dispersion coefficient로 보정될 수 있다.

Table 1. 실험에 사용된 parameter들

Soil	fine sand & silt-clay mixture
Flow direction	upward & downward flow
Freon gas breakthrough	adsorption & desorption

각 경우마다 여러 flow rate에 대해 실험을 행하였다. GC-2A는 유출수의 농도측정과 breakthrough, Freon의 elution curve결정을 위해 사용하였다.

2) 자료분석

분석을 위해서 linear와 probability scale의 breakthrough curve를 사용하였다. 너무 신뢰도가 낮은 data들은 제외하고 best fit breakthrough curve가 얻었다. best fit breakthrough에서 t_{16} , t_{50} , t_{84} 의 solute의 breakthrough의 퍼센트의 시간값들이 얻어졌다.

D_{ra} 값은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$D_{ra} = (L^2 / 8 t_{.50}) (t_{.84} / t_{.50} - t_{.16} / t_{.50})^2$$

이 값은 $D_{ra} = D_a / R_t$ 의 retardation factor(R_t)에 의해서 D_a 로 전환될 수 있다.

지속적인 연구가 flow regime과 flow characteristics의 dispersion에의 의존성을 측정하기 위하여 행하여졌다. Fried(1975, p30)과 Perkins & Johnson의 연구에서 나온 무차원수인 dispersion coefficient비(D_a/D_o)와 Peclet 수(Ud/D_o)와의 관계와 dispersion Peclet 수(Ud/D_a)와 filtration Reynolds 수(Ud/ν)의 관계를 로그 스케일로 그렸다.

공기에서의 diffusion coefficient의 예측을 위해서 Graham's law를 사용하였다. 공기에서의 DCM diffusion coefficient는 kinetic theory equation(Bird et al, 1960)을 이용한 결과 $0.098\text{cm}^2/\text{s}$ 로 계산되었다. 그리고, 일정 온도와 압력에서 gaseous diffusion coefficient는 1830년에 Graham에 의해 발견된 바와 같이 (1/분자량)^{0.5}에 비례한다. 또한, 분자량 보정에 의해서 다른 오염물질의 diffusion coefficient의 예측도 가능하다.

3. 실험결과 및 고찰

최종결과가 표 2과 3, 그리고 그림 1과 2에 나와있다. 각각의 표는 측정된 Freon의 retarded apparent dispersion coefficient와 보정된 apparent dispersion coefficient에 대한 것이고, 각각의 그림은 위에서 소개된 무차원수의 관계를 나타낸다.

Table 2 Measured dispersion coefficient(D_{ra}) of Freon [$10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$]

Soil type	adsorbing Freon		desorbing Freon	
	upward	downward	upward	downward
fine sand	9.72	12.1	201	121
	9.94	12.5	165	123
silt+clay	1.58	0.84	566	229
	0.65	1.39	333	582

Table 3 Apparent dispersion coefficient ($D_a = D_{ra} \cdot R_t$) of Freon [$10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$]

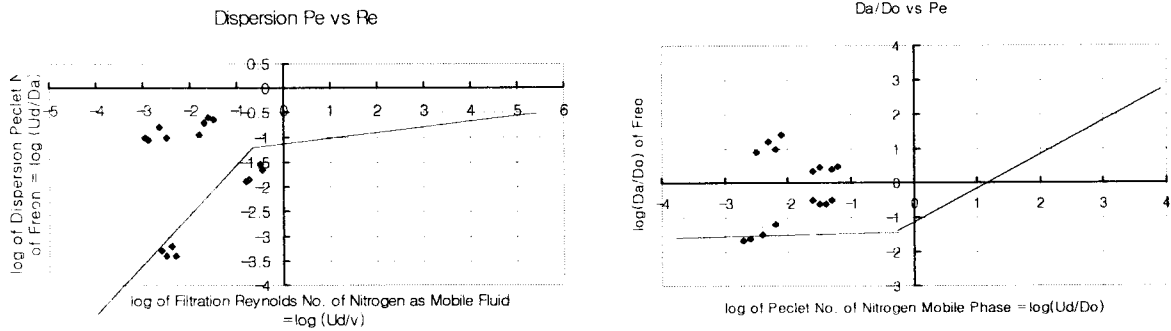
Soil type	adsorbing Freon		desorbing Freon	
	upward	downward	upward	downward
fine sand	17.2	21.7	264	204
	16.7	21.8	219	178
silt+clay	4.20	2.20	1720	538
	1.70	1.90	833	1188

다음장의 표에서도 알 수 있듯이, adsorption 과정에서 partition coefficient가 높은 곳에서는 adsorption과 desorption과정에는 차이가 있다. adsorption과정과 비교하여 desorption과정에서의 Freon의 retardation factor의 감소를 살펴보면, 모래에서는 18%(1.75과 1.44)이고, silt-clay혼합에서는 6%(2.64과 2.48)였다.

그림 1 $\log(\text{dispersion Peclet number} = Ud/D_a)$ 그림 2 Apparent dispersion coefficient corrected

vs $\log(\text{Reynolds number} = Ud/\nu)$

for retardation effects/Reference free molecular diffusion coefficient(D_a/D_o) vs Peclet number of the mobile phase on a log-log scale



Diffusion이 flow regime을 좌우한다. 그림 1에서도 볼 수 있듯이, 이번 연구에서의 flow regime 은 diffusion control region내에서 나타났다. filtration Reynolds 수는 0.1보다 작게 나타났다. 물 ($\nu = 0.0092\text{cm}^2/\text{s}$ at 20°C)에 비해서 gas의 kinematic viscosity(air $\nu = 0.16\text{cm}^2/\text{s}$ at 20°C)가 높기 때문에, diffusion control region이외에서의 조건은 불규칙적이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 data 들은 4개의 group을 이루고 있다. adsorption은 이전의 연구자들에 의한 선 위에 위치해 있고, desorption은 아래에 위치해 있다. adsorption과정에서 partition coefficient가 커질수록, retardation coefficient는 커질 것이다. 모래는 입자가 커서 같은 압력조건에서 더 높은 속도를 나타내기 때문에, 모래에서의 filtration Reynolds number는 실트-점토의 혼합에서보다 크다. 그러므로, 모래에서의 결과는 실트-점토 혼합에서의 결과의 오른쪽에 위치한다.

그림 2에 의하면, diffusion control과 결과가 그려진다. 모든 data point가 Peclet수가 0.1보다 작은 그래프의 왼쪽편에 위치하였다. 높은 분자속도와 확산 속도(거의 $0.1\text{cm}^2/\text{sec}$) 때문에, pollutant vapor의 Peclet 수는 매우 작을 것이다. 그러므로, 거의 모든 기체상태의 이동은 기계적인 dispersion 보다는 분자상의 diffusion에 더 많은 영향을 받을 것이다.

Desorption과정에서 D_a/D_o 비는 1보다 클수 있다. 그림 2에는 4개의 group이 나와있다. desorption은 apparent dispersion coefficient가 크기 때문에 이전의 연구자들에 의한 선보다 위에 위치해 있고, 반면에 adsorption은 아래에 위치해 있다. 이것은 porous media에서 desorption과정에 의한 apparent dispersion coefficient는 자유공기에서의 diffusion coefficient보다 크다는 것을 의미한다.

sorption time에 비해 느린 transport time을 가지게 되는 자연 상태에서의 이런 현상은 non-linear adsorption isotherm을 나타낼 것이다. sorption time보다 더 빠른 transport time을 가지는 laboratory system에서는 kinetics가 free diffusion region에서의 apparent dispersion을 지배할 것이다.

apparent dispersion coefficient과 desorption process에서의 molecular diffusion coefficient의 비 (D_a/D_o)의 평균값은 모래에서는 2.60이고, 실트-점토 혼합에서는 13.0이다. absorbing process와 관련된 경우에는, 모래에서는 비가 0.23이었고, 실트-점토 혼합에서는 0.03이다. 전체적인 평균값을 살펴보면, 모래에서는 1.4이고, 실트-점토 혼합에서는 6.45이다.

dispersion은 실트-점토 혼합에서의 속도와 함께 증가한다. 가장 왼쪽편에 위치한 group은 실트-점토 혼합의 경우이다. seepage 속도가 증가할수록, apparent dispersion은 both sorption processes에서 증가한다. 이러한 현상은 Peclet 수가 1보다 크거나 $\log Pe$ 가 양수인 mechanical

dispersion의 지역에서 나타난다고 알려져 있다.

dispersion은 Freon의 sorption 방향에 크게 의존한다. corresponding adsorption과정에서보다 Freon desorption의 경우에서의 apparent dispersion에서 높은 값들이 지속적으로 관찰되었다. 이러한 현상은 실트-점토 혼합에서는 명백히 나타났다. 여러 가능한 원인들이 아래에 나와있다.

a) non-linear isotherms

표 3을 작성함에 있어서, constant partition coefficient가 가정되었다. 앞에서도 설명되었듯이, B.E.T 등의 unfavorable displacement의 isotherms가 하나의 partition coefficient로는 표현될 수 없는 추가적인 dispersive effect를 일으킬 수 있다.

b) Surface-phenomena effects

Christian & Tucker(1981)의 micropore distribution analysis에서의 composite model에서도 언급되었듯이, solute의 adsorbed와 vapor사이의 interface의 curvature에서 일어나는 desorption에의 extra resistance는 desorption stage에서 Freon의 dispersion에 기여를 할 수 있다.

c) Higher adsorption energy for the first monolayer of the adsorbate

이것은 Brunauer-Emmett-Teller isotherm의 유도 주요 가정사항이다. 이것은 higher desorption-stage dispersion에 영향을 끼칠 수 있다.

d) Slower desorption kinetics

위의 글들에 덧붙여서, limiting stage에서 slow diffusive mass transport는 apparent dispersion의 증가의 해답이 될 수 있다.

sorption kinetics의 중요성은 gas seepage 속도를 변화시킴으로서 결정될 수 있다. flow-through system이 자연상태에서보다 느린 seepage 속도를 사용하는 경우, adsorption과 desorption 시간은 kinetics가 감소하기 때문에, transport time과 dispersive effects에 비하여 빠를 것이다. 이러한 실험을 완료시키기에는 수일이 필요하다. 속도가 증가한다면(그림 1과 2에서 나온 것처럼 Peclet 수와 Reynolds 수가 1보다 작은 이내에서), apparent dispersion에서 sorption kinetics의 영향은 증가할 것이다. seepage velocity가 apparent dispersion에 아무 영향을 끼치지 않는다면, chemical kinetics는 중요한 영향을 끼치지 않을 것이다. 그러나, 위의 실험에서 보면 실트-점토 혼합에서 속도에 따라 dispersion은 증가한다고 보여진다.

이번 실험에서 결정된 apparent dispersion(D_a)는 flow-through 실험에서의 soil-columns에서 적절하다. Freon의 dispersion은 effective dispersion(D_e , apparent dispersion + atmospheric breathing에 의한 부가적 효과)을 결정하기 위한 atmospheric breathing 실험에 의해서도 결정될 수 있다.

4. 결론

토양내에서의 오염물질의 확산에 대한 실험에서 얻은 위의 결과들로 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) adsorption과 desorption의 속도는 차이가 있다.
- 2) diffusion이 flow regime을 좌우한다.
- 3) desorption에서 D_a/D_o 는 1보다 클 수 있다.
- 4) dispersion은 실트-점토 혼합에서의 속도와 함께 증가한다.
- 5) dispersion은 Freon의 sorption 방향에 크게 의존한다.