

불포화 토양내에서 가스상 오존 이동특성에 대한 Multiphase liquids의 영향

정해룡, 최희철
광주과학기술원 환경공학과

e-mail: hrjung@kjist.ac.kr

요 약 문

Laboratory scale experiments on in-situ ozonation were carried out to delineate the effects of liquid phases, such as soil water and nonaqueous phase liquid (NAPL) on the transport of gaseous ozone in unsaturated soil. Soil water enhanced the transport of ozone due to water film effect, which prevent direct reaction between soil particles and gaseous ozone, and increased water content reduced the breakthrough time of ozone because of increased average linear velocity of ozone and decreased air-water interface area. Diesel fuel as NAPL also played a similar role with water film, so the breakthrough time of ozone in diesel-contaminated soil was significantly reduced compared with uncontaminated soil. However, ozone breakthrough time was retarded with increased diesel concentration, because of high reactivity of diesel fuel with ozone. In multiphase liquid system of unsaturated soil, the ozone transport was mainly influenced by nonwetting fluid, diesel fuel in this study.

key word : Chemical oxidation, in-situ ozonation, unsaturated soil, liquid phase.

1. 서론

난분성 및 비휘발성 유기화합물로 오염된 불포화토양을 복원하는 기술로서 근래에 지중 오존산화기술(In-situ ozonation technology)에 대한 연구가 국내외적으로 폭넓게 진행되고 있다¹⁾. 지중 오존산화기술에서는 오염된 부지내로 강산화제인 오존을 주입하여 오염물질과 직접 반응시켜 빠른시간내에 오염물질을 물과 이산화탄소 혹은 비독성물질로 전환시키게 된다. 토양내로 주입된 오존은 자가분해 혹은 토양내에 존재하는 오존소모성물질(토양유기물, 토양수분, 토양금속산화물)들과 반응하여 수산화라디칼(OH·)과 같은 비선택성 자유라디칼(Free radicals)을 생성하게 된다. 토양내에 존재하는 오염물질들은 오존과의 직접반응 뿐만아니라 오존의 분해시 생성되는 라디칼들과의 반응에 의해서 분해되게 된다.

주입된 가스상 오존은 토양구성성분들과 반응하여 분해되는데, 이들 성분중 토양유기물은 오존과의 높은 반응성으로 인해 불포화토양내로 주입된 오존의 이동에 가장큰 영향을 미치는 단일인자로 알려져 있다. 하지만, 토양수분 및 NAPLs(Nonaqueous phase liquids) 성분들은 토양유기물을 포함하고 있는 토양입자와 토양내 air phase 사이에 막(film)을 형성하여 토양입자와 주입된 가스상 오존의 직접반응을 제한하는 역할을 하게 된다. 뿐만아니라, 이들 성분들 자체가 오존과 반응성을 나타내기 때문에 이들 성분들에 의해서 가스상 오존의 이동특성을 크게 영향을 받게 된다. 따라서 본 연구에서는 불포화 토양내에 토양수분과 NAPLs 성분들이 존

제한 경우에 주입된 가스상 오존의 이동특성에 대하여 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 토양유기물 농도가 각기 다른 주문진사(0.1 wt.-%)에 본촌사(0.9 wt.-%)에 대하여 실험을 실시하였다. 토양매질로 충전된 유리칼럼은 실험시스템내에 설치되었다. 그리고 불포화 토양층에 존재하는 대표적인 NAPL인 디젤유를 오염물질로 선택하였다. 불포화 토양내로 디젤유가 유입되는 것을 모사하기 위해서 초순수 여과수를 함유한 토양매질에 미리 준비한 아세톤-디젤 용액을 혼합한뒤, 후드내부에서 밀폐상태에서 48시간 방치한 후 아세톤을 상온에서 휘발하였다. 실험조건에 부합하는 함수율은 상온에서 수분을 증발시켜가며 조절하였다. 준비된 토양매질은 길이 10 cm, 내경 2.5 cm의 HPLC용 유리칼럼에 일정한 밀도를 가지도록 충전하여 Fig. 1에 나타난 실험시스템에 부착하여 실험을 실시하였다. 실험시스템은 오존발생기 (GL-1, PCI-100; NJ, USA), 유량조절기, 가스세척병, UV/VIS spectrophotometer 등으로 구성되어 있으며, 오존발생기에서 생성된 오존이 칼럼내로 주입되기 전에 UV/VIS spectrophotometer로 오존의 농도를 측정하여 균일한 농도에 도달하였을 때 칼럼내부로 주입하였다. 그리고 칼럼에서 유출되는 오존가스의 농도는 UV/VIS spectrophotometer로 실시간 측정하였다. 실험에 사용한 토양매질에서 Pressurized solvent extraction (PSE) 방법을 사용하여 디젤유를 추출하였으며, 분석은 GC-FID를 사용하여 실시하였다.

3.2 결과 및 고찰

불포화 토양내에서 가스상 오존의 이동특성에 대한 토양수분의 영향을 살펴보기 위해서 토양유기물을 0.01 wt.-% 함유하고 있는 주문진사로 충전된 토양칼럼에 대해서 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 함수율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과의 이유로는 먼저, 주입된 가스상 오존의 평균선형유속(Average linear velocity)의 증가에 있다. 일반적으로 함수율이 증가하게 되면 토양내의 공극부피가 감소하게 되어 주입된 가스상 오존의 평균선형유속이 증가하게 된다. 따라서 함수율이 증가할 수록 가스상 오존이동속도가 증가하게 된다. 두 번째로, 토양표면에 형성되는 수막(water film)의 영향을 들 수 있다. 토양표면에 형성된 수막은 토양입자와 가스상 오존의 직접반응을 제한하는 역할을 하기 때문에 수막의 두께가 두꺼워 질수록 가스상 오존이 토양수분에 용해되어 토양입자와 반응하기 위해서는 더 많은 시간이 소요된다. 따라서 수막의 두께가 두꺼워질수록 가스상 오존의 이동속도가 빨라지게 된다. 그리고 마지막으로 불포화 토양내의 air-water interface는 함수율이 증가할 수록 감소하게 되고 이로인해 주입된 가스상 오존의 반응기회가 줄어들기 때문에 함수율의 증가와 함께 오존의 이동속도가 빨라지는 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 디젤유로 오염된 주문진사와 본촌사로 충전된 토양칼럼에서 오존이동특성을 나타내었다. 본 논문에서는 나타내지 않았지만 유기물 농도가 높은 본촌사의 경우에는 디젤유로 오염된 토양에서 오염되지 않은 경우에 비해 오존이동속도가 아주 빨라지는 것을 알 수 있었다. 디젤유는 불포화 토양내에서 NAPL상태로 존재하기 때문에 토양수분과 같이 토양표면에 막(film)을 형성하여 토양표면과 가스상 오존의 직접반응을 제어하기 때문에 디젤유로 오염된 본촌사에서 오존의 이동속도가 빨라진 것으로 판단된다. 하지만, 토양수분과는 달리 오존과 반응성이 있는 NAPL(디젤유)의 경우에는 농도가 증가할 수록 가스상 오존의 이동속도가 지체되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 디젤유는 200 개 이상의 성분으로 이루어져 있으며, 대부분은 normal alkane 성분으로 이루어져 있다. 그리고 다핵방향족탄화수소화합물(Polycyclic aromatic hydrocarbons:

PAHs)은 총 중량의 약 1.1%를 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 디젤유의 농도가 높아질수록 오존과 반응성을 나타내는 성분들의 농도도 함께 증가하기 때문에 디젤유의 농도가 높아질수록 오존의 이동속도가 지체되는 것으로 판단된다. 그리고 디젤유로 오염된 토양에서는 오존이 동특성에 대해 토양유기물의 농도가 영향을 미치는 양은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 토양수분과는 달리 디젤유의 경우에는 가스상 오존이 디젤유내부로 용해 혹은 분배(partitioning)되는 성분이 매우 적기 때문에 일어난 것으로 판단된다. 따라서 디젤유로 오염된 토양에서는 가스상 오존과 토양표면과의 직접반응이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

토양수분과 디젤유를 동시에 함유하는 multiphase liquids 시스템의 경우에는 토양수분이 wetting fluid로 작용하여 토양표면에 존재하게 되고 디젤유는 토양수분과의 밀도차이에 의해 토양수분의 표면에 존재하게 된다. 따라서 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 가스상 오존이 디젤유와 반응한다는 것을 알 수 있다.

3. 결론

불포화 토양내로 주입된 가스상 오존의 반응 및 이동특성에 대한 액상으로 존재하는 토양수분과 NAPL의 영향을 알아보기 위해서 토양칼럼실험을 실시하였다. 토양수분은 토양표면에 수막(water film)을 형성하여 가스상 오존과 토양입자와의 직접반응을 제한하기 때문에 오존의 이동을 증가시키는 역할을 하였다. 그리고 함수율이 증가할수록 칼럼내의 공극이 감소하여 가스상 오존의 선형유속이 증가하고, air-water interface 면적이 감소하기 때문에 함수율, 오존의 이동속도와 반응성이 감소하여 과과도달시간이 단축된다는 것을 알 수 있었다. 디젤유도 토양표면에서 막을 형성하여 토양수분의 수막효과와 유사하게 오존의 이동 속도를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 그러나 디젤유는 오존과의 반응성을 나타내어 디젤유의 농도가 증가할수록 오존이동이 지체되었다. 토양수분과 NAPL이 같이 존재할 경우에는 토양수분이 wetting fluid의 역할을 하기 때문에 가스상 오존의 이동에는 nonwetting fluid인 디젤유의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

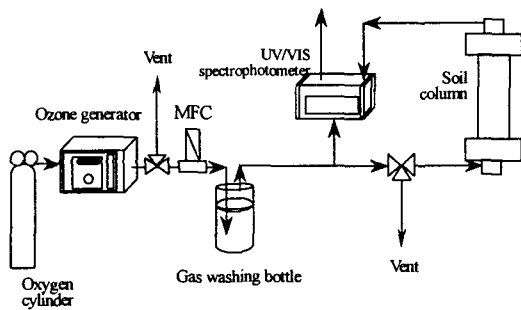


Fig. 1. Schematic of experimental system.

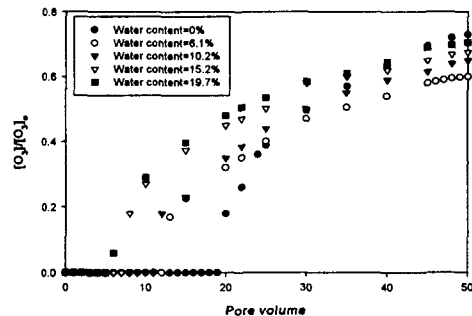


Fig. 2. Effect of water content on ozone transport in JS-packed column.

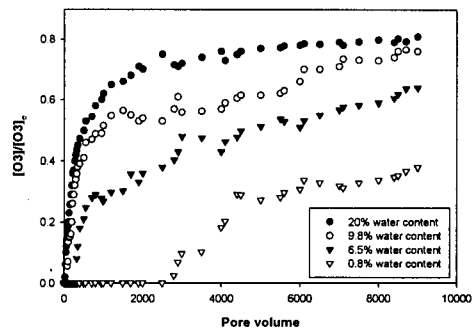


Fig. 3. Effect of water content on ozone transport in BS-packed column.

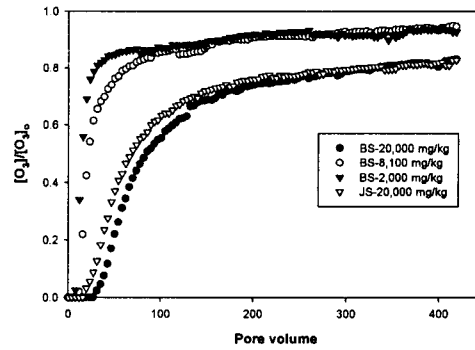


Fig. 4. Effect of NAPL on ozone transport.

4. 참고문헌

1. Hsu, I. and Masten, S. J. "The kinetics of the reaction of ozone with phenanthrene in unsaturated soils", *Environmental Engineering Science*, 14(4), pp. 207-217(1997).