

Phenanthrene으로 오염된 불포화토양내에서 오존이동 모델링

정해룡, 배기진, 최희철

광주과학기술원 환경공학과

hrjung@kjist.ac.kr

요 약 문

The mathematical model was proposed to simulate ozone transport and remediation in unsaturated soils contaminated with phenanthrene. Soil column experiments were also carried out to calibrate the mathematical model. The experimental results successfully matched with the modeling results in various soil conditions. The model proposed nondimensional fraction factor to reveal reactivity between phenanthrene and gas phase ozone and liquid phase ozone. From sensitivity analysis, the fraction factor and stoichiometric coefficient decreased as water content increased. Simulation results showed increased SOM content retarded the ozone transport and the phenanthrene removal due to increased ozone consumption.

Key word: Modeling, Ozone Transport, Unsaturated Soil, Water Content, Soil Organic Matter

1. 서론

PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)는 발암성 물질로써 그 위험성이 널리 알려졌다. 특히 지하유류저장시설 및 화학저장탱크에서 누수로 인하여 PAHs의 지하수 및 토양오염은 날로 심각해지고 있다. 오존은 강한 산화제로써, 많은 연구자들이 정수공정 및 폐수분야 등에서 유기합성물질분해의 가능성을 보여주었다. 또한 최근에는 오염된 토양의 현장처리를 위하여 토양내로 기상의 오존을 주입하는 지중오존복원기술(In-situ ozonation: ISO)에도 이용되고 있다. 이 공법은 토양증기추출공법에서 공기를 오존으로 대체하여, 오존($E^\circ=2.07\text{v}$)과 오존 분해시 생성되는 비선택성 강산화제인 OH라디칼($E^\circ=3.06\text{v}$)로 PAHs를 분해함으로써 고농도로 오염된 토양의 복원기간을 혁신적으로 단축가능케 하였다^{1, 2)}.

본 연구에서는 토양내에서의 오존이동을 예측하고자 토양수분과 SOM의 영향을 중점으로 토양 컬럼실험을 수행하였고 그 결과를 바탕으로 수치모델의 시뮬레이션을 수행하였다. 또한 모델의 민감도분석을 통해 다양한 토양환경의 특성에 따른 오존거동을 예측하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

현장토양(FS)은 본촌공업단지(광주광역시)내의 지하대수층 (1.5~2 m)에서 채취하여 토양 컬럼실험을 실시하였다. 채취된 토양은 직경 425~600 μm 로 선별한 후, 105 $^\circ\text{C}$ 의 전기로에서 24시간 건조하여 준비하였다. FS의 SOM 함량은 TOC값으로 나타내었다. 그리고 대상오염물질로는 phenanthrene (Wako, 99.9%)을 선정하였으며, 본 실험에 사용한 실험장치구성을 Fig. 1에 나타내었다. 그리고 자세한 실험방법은 다른 논문에 나타내었다³⁾.

2.2 실험 결과

2.2.1 오존이동 지배방정식

Jung 등은 불포화토양내에서의 오존이동특성을 아래 식 (1)과 같이 나타내었다⁴⁾.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\left(1 + K_H \frac{S_w}{S_a} \right) n S_a C_{O_3} \right] = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_o \frac{\partial (n S_a C_{O_3})}{\partial z} \right] - v \frac{\partial (n S_a C_{O_3})}{\partial z} - K_H S_w C_{O_3} (k_w + (1 - f_{mo}) k_{mo,w} C_{mo} + (1 - f_s) k_{s,w} C_s + (1 - f_c) k_{c,w} C_c) - S_a C_{O_3} (f_{mo} k_{mo,a} C_{mo} + f_s k_{s,a} C_s + f_c k_{c,a} C_c) \quad (1)$$

여기서 K_H : 오존의 무차원 헨리상수, S_w 및 S_a : 물과 공기의 포화도, n :공극율, C_{O_3} : 기상오존농도, z :칼럼축방향 길이, v : 오존속도, k_w : 액상에서 오존의 자가분해 상수, k_{mo} , k_s 및 k_c : 오존과 금속산화물(MO), 토양유기물(SOM) 및 오염물질(C)과의 이차반응동력학 상수, $f_{mo,a}$, $f_{s,a}$ 및 $f_{c,a}$: 포화도의 함수로써 기상오존과 MO, SOM 및 오염물질과의 반응정도를 나타내는 분율계수 ($0 \leq f \leq 1$). 기상오존이동의 지배방정식 (1)은 Gerlakin finite element method를 사용하여 discretization 하였고, 수치모델의 정확성은 해석해와의 비교를 통해 검증하였다.

2.2.2 모델 calibration

수치모델에 사용되는 반응상수는 Jung 등(2001)⁴⁾으로부터 구하였으며, 이 값들은 토양칼럼실험과의 비교를 통하여 수정되었다. SOM이 제거된 현장토양에서의 오존이동실험결과와 수치모델의 결과로부터 토양내 산화광물에 의한 오존이동은 무시할 만큼 작았다. 토양유기물을 함유한 토양수분에 대한 액상에서의 오존분해상수 (k_w)와 SOM의 기상과 액상에서의 반응비 (f_s)는 토양칼럼실험과 수치모델의 시뮬레이션결과와의 비교를 통하여 결정되었다. Fig. 2는 phenanthrene으로 오염된 불포화 토양내에서의 함수비에 따른 오존이동특성과 수치모델과의 비교를 보여주고 있다. 토양칼럼실험결과에서 보여주듯이 함수비가 6.5%에서 13.1% 및 20.0%로 증가함에 따라 초기 오존의 파괴시간은 점차 빨라짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 함수량증가에 따른 토양표면의 수막층의 두께가 점차로 증가하고 이로 인한 SOM과 기상오존과의 반응성이 감소하기 때문으로 사료된다. 수치모델에서 f_s 와 $y_{o,s}$ 값을 변화시켜가며, 칼럼실험결과와 가장 잘 일치하는 값을 선정하였다.

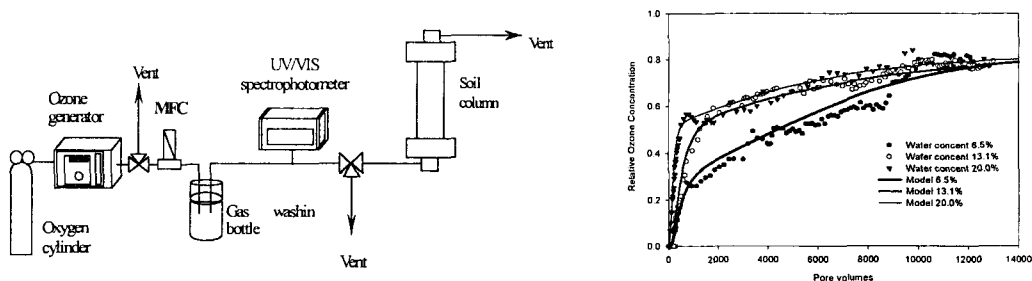


Figure 1. Schematics of experimental system. Figure 2. Comparison of model results with experimental results.

2.2.3 시뮬레이션 및 민감도 분석

현장에서의 오존이동특성을 예측하기 위하여 2 m길이의 오염된 불포화토양을 가정하여 앞장에서 획득된 요소들로 수치모델을 시뮬레이션하였다. 또한 다양한 토양환경에서의 오존이동과

오염물질제거경향을 살펴보기 위해 수치모델에 대한 민감도분석을 수행하였다.

오존이동 시뮬레이션 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 오존은 길이방향으로 차츰 이동하며 그 농도가 점차로 증가함을 알 수 있다. 이러한 오존농도분포로 인하여 오존농도가 높은 주입구에서는 SOM과 phenanthrene의 농도가 배출구 쪽보다 상대적으로 빨리 감소하는 것으로 나타났다.

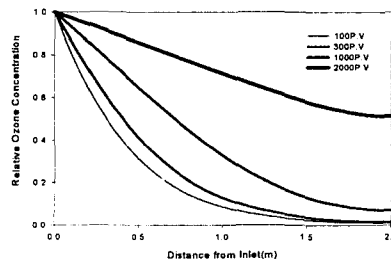


Figure 3. Change of ozone concentration at different pore volume

3. 결론

다양한 조건의 토양내에서의 오존이동특성을 예측하기 위하여 수치모델 시뮬레이션과 민감도 분석이 수행되었다. 컬럼실험 결과와 수치모델 시뮬레이션 결과로 부터 토양내 함수비가 증가함에 따라 기상오존과 SOM의 반응성이 감소하고 화학량론 계수 값 또한 감소함을 알 수 있었다. 민감도 분석을 통하여 토양유기물은 오존의 주요 소모원으로써 오존이동과 오염물질 제거를 지체함을 알 수 있었다. 또한 기상오존과 오염물질의 접촉기회가 많을수록 phenanthrene의 제거속도가 빨라지는 것으로 나타났다.

4. 참고문헌

- [1] U.S. ESTCD (1999) Technology Status Review, *In Situ* Oxidation, DAC39-99-C-002.
- [2] U.S. EPA (1998) *In Situ* Remediation Technology: *In Situ* Chemical Oxidation, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. EPA 542-R-98-008.
- [3] Choi, H.C., Lim, H.L., 2000. Ozone Enhanced Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soil, *Proceedings of The 2nd International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, California, U.S.A.
- [4] Jung, H., Pae, G., Kim, J., Cho, J., Choi, H. (2001) Mechanism and kinetic modeling of ozone degradation in unsaturated soils contaminated with phenanthrene, *Proceedings of the first international conference on oxidation and reduction technologies for in-situ treatment of soil and groundwater*, Niagara Falls, Ontario, Canada, pp. 111-114.