

불포화 토양내에서 가스상 오존 이동특성에 대한 LNAPL과 토양수분의 영향

정해룡 · 최희철*

광주과학기술원 환경공학과

Influence of LNAPL and Soil Water on Migration of Gaseous Ozone in Unsaturated Soils

Haeryong Jung · Heechul Choi*

²Dept. of Environ. Sci. & Eng., Gwangju Institute of Science and Technology

ABSTRACT

Laboratory scale experiments were carried out to delineate the effects of liquid phases, such as soil water and light nonaqueous phase liquid (LNAPL) on the transport of gaseous ozone in unsaturated soil. Soil water enhanced the transport of ozone due to water film effect, which prevents direct reaction between soil particles and gaseous ozone, and increased water content reduced the breakthrough time of ozone because of increased average linear velocity and decreased air-water interface area. Diesel fuel as LNAPL 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. Ozone breakthrough time was retarded with increased diesel concentration, however, because of high reactivity of diesel fuel with ozone. In unsaturated soil containing two liquids of soil water and LNAPL, the transport of ozone was mainly influenced by nonwetting fluid, diesel fuel in this study.

Keywords: In-Situ chemical oxidation, Ozonation, LNAPL, Soil water, Unsaturated Soil.

요 약 문

불포화 토양내에서 가스상 오존의 이동특성에 대한 토양수분과 Light non-aqueous phase liquid (LNAPL)의 영향을 알아보기 토양칼럼실험을 실시하였다. 토양수분은 토양입자에 수막을 형성하여 가스상 오존과 토양입자의 직접적인 접촉을 방해하여 오존의 이동을 증가시키는 역할을 하였다. 토양수분이 증가 할수록 불포화 토양내의 기-액 접촉면적 감소와 오존의 평균선형유속증가로 인해 오존의 이동속도가 증가하였다. LNAPL로 사용된 디젤유의 경우도 토양 표면에 막(Film)을 형성하여 가스상 오존의 이동을 증가시키는 역할을 하였다. 하지만, 토양 수분과는 반대로 디젤유 농도가 증가 할수록 오존의 이동속도는 감소하였다. 토양수분과 LNAPL 성분이 동시에 존재할 경우에는 토양입자에 Non-wetting 유체로 작용하는 LNAPL에 의해 오존의 이동이 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 지중화학적산화, 오존처리, LNAPL, 토양수분, 불포화 토양.

1. 서 론

난분해성 및 비휘발성 유기화합물로 오염된 불포화토양을 복원하는 기술로서 근래에 지중오존산화기술(In-situ ozonation technology)에 대한 연구가 국내외적으로 폭넓

게 진행되고 있다(Hsu and Masten, 1997; Masten and Davis, 1997; Nam and Kukor, 2000; Choi et al. 2001; Choi et al., 2002). 지중 오존산화기술에서는 오염된 부지내로 강산화제인 오존을 주입하여 오염물질과 직접 반응시켜 빠른 시간내에 오염물질을 물과 이산화탄소

*Corresponding author : hcchoi@gist.ac.kr

원고접수일 : 2005. 8. 1 게재승인일 : 2005. 9. 12

질의 및 토의 : 2006. 2. 28 까지

혹은 비독성물질로 전환시키게 된다. 토양내로 주입된 오존은 자가분해 혹은 토양내에 존재하는 오존소모성물질(토양유기물, 토양수분, 토양금속산화물)들과 반응하여 수산화라디칼($\text{OH}\cdot$)과 같은 비선택성 자유라디칼(Free radicals)을 생성하게 된다. 토양내에 존재하는 오염물질들은 오존과의 직접반응 뿐만 아니라 오존의 분해시 생성되는 라디칼들과의 반응에 의해서 분해되게 된다(Jung et al., 2001).

토양내로 주입된 산화제 성분은 토양유기물(Soil organic matter: SOM), 토양금속산화물(Soil metal oxides: MO), 토양수분(Soil water) 등과 같은 토양구성 성분들과 반응하여 분해되게 된다. 따라서 이들 성분들에 의해 소모되는 산화제의 양을 자연산화제소모량(Natural oxidant demand: NOD)이라고 하며, NOD가 높을 경우에는 오염물질을 분해시키는 것 이외의 많은 산화제소모량이 요구되기 때문에 복원비용이 증가하게 된다(Hood, 2000; Siegrist et al., 2000; Mumford et al., in press; Kim et al., 2001). 특히 SOM은 산화제와의 높은 반응특성으로 인해 자유 라디칼을 생성하여 오염물질의 제거율을 증가시키기도 하지만, 산화제 성분과의 높은 반응성으로 NOD의 대부분을 결정하는 인자로 알려져 있다. 하지만, 불포화 토양내로 주입된 가스상 오존의 소모량은 SOM 뿐만 아니라 토양수분에 의해서도 큰 영향을 받게 된다. 즉, 토양수분이 토양입자 표면에 수막(Water film)을 형성하여 토양입자와 가스상 오존의 직접적인 반응을 제어하는 역할을 하며, 토양수분량이 증가할 수록 기-액 접촉면적이 감소하기 때문에 가스상 오존의 반응성이 감소하게 된다(Jung et al., 2001; Kim et al., 2001). 이와 같이 불포화 토양내에서 가스상 오존의 반응성은 액상으로 존재하는 성분에 의해 크게 지배되는 특성을 가지고 있다. Light nonaqueous phase liquids (LNAPL)성분으로 오염된 불포화 토양은 기상, 액상(토양수분), LNAPL phase, 고상(토양입자)이 동시에 존재하는 복잡한 구성을 이루게 된다. 그리고 LNAPL 성분의 물리적 특성(밀도, 접촉각 등)에 따라서 토양입자의 wetting fluid가 결정되게 된다.

불포화 토양내에서 토양표면에 입자형태로 흡착되어 있는 오염물질과 주입된 가스상 오존의 반응 메커니즘 및 동력학에 대한 연구는 여러 차례 보고되고 있지만(Hsu and Masten, 1997; Jung et al., 2004), LNAPL 형태로 존재하는 오염물질과의 반응 메커니즘에 대한 연구는 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 LNAPL과 토양수분이 동시에 존재하는 시스템 내에서 가스상 오존의 반응경로를 설명하고자 하였다.

Table 1. Characteristics of JS and BS

Soil properties	BS	JS
SOM (wt.-%)	0.9	0.1
Porosity	0.43	0.48
Bulk density	1.32	1.42
Water content	0-19.7	0.8-20
pH	5.4	6.1
Particle size	425-600 μm	

2. 실험 방법

본 연구에서는 토양유기물 농도가 각기 다른 주문진사(JS, 0.1 wt.-%)와 본촌사(BS, 0.9 wt.-%)에 대하여 실험을 실시하였으며, Table 1에 입지특성을 나타내었다. 불포화 토양층에 존재하는 대표적인 LNAPL인 디젤유를 오염물질로 선택하였다. 불포화 토양내로 디젤유가 유입되는 것을 모사하기 위해서 초순수 여과수를 함유한 토양매질에 미리 준비한 아세톤-디젤 용액을 혼합한 뒤, 후드내부의 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(Langlais, 1991). 그리고 칼럼에서 유출되는 오존가스의 농도는 UV/VIS spectrophotometer로 실시간 측정하였다. 실험에 사용한 토양매질에서 Pressurized solvent extraction(PSE) 방법을 사용하여 디젤유를 추출하였으며, 아세톤과 메틸렌클로라이드를 50:50의 비율로 섞은 용매를 추출에 사용하였으며, PSE에서 온도는 100°C, 추출압력은 100 bar로 하였다. 그리고 정체시간은 15분으로 하였다. PSE를 이용한 TPH 회수율은 98 ± 4%로 나타났다.

그리고 추출된 TPH의 분석은 Capillary column(Altech ECONO-CAP EC1, 30 m length, 0.32 mm ID, 0.25 μm film thickness)을 장착한 GC-FID(5890 series, Hewlett-Packard; Palo Alto, CA)를 사용하여 실시하였다. 헬륨가스를 운반가스로 사용하였으며, 유속은 10.0 cm/sec으로 하였다. 주입부와 검출부의 온도는 각각 270°C와 280°C

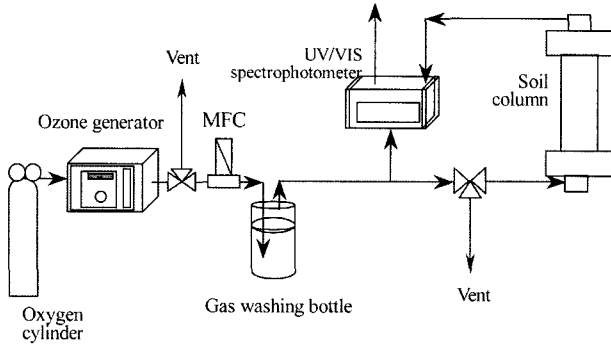


Fig. 1. Schematics of experimental system.

로 하였으며, 오븐온도는 초기 40°C(10분) 그리고 분당 8°C의 속도로 280°C까지 증가시켰으며 280°C에서 10분간 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존이동에 대한 토양수분의 영향

불포화 토양내에서 가스상 오존의 이동특성에 대한 토양수분의 영향을 살펴보기 위해서 토양유기물을 각각 다른 농도로 함유하고 있는 주문진사(JS)와 본촌사(BS)로 충전된 토양칼럼에서 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 함수율이 증가할수록 오존의 이동속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 주입된 가스상 오존의 평균선형유속(Average linear velocity)이 증가하였기 때문으로 판단된다. 일반적으로 함수율이 증가하게 되면 토양내의 공극부피가 감소하게 되어 주입된 가스상 오존의 평균선형유속이 증가하게 된다. 따라서 함수율이 증가할수록 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 이동기회가 커지게 된다. 그리고 마지막으로 불포화 토양내의 기-액 경계면(air-water interface)은 함수율이 증가할수록 감소하게 되고 이로 인해 주입된 가스상 오존의 반응기회가 줄어들기 때문에 함수율의 증가와 함께 오존의 이동기회가 커지는 것으로 판단된다. 그러나, 토양유기물농도가 JS에 비해 9배 높은 BS에서는 가스상 오존의 이동이 JS에 비해 훨씬 지체된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 비록 토양수분

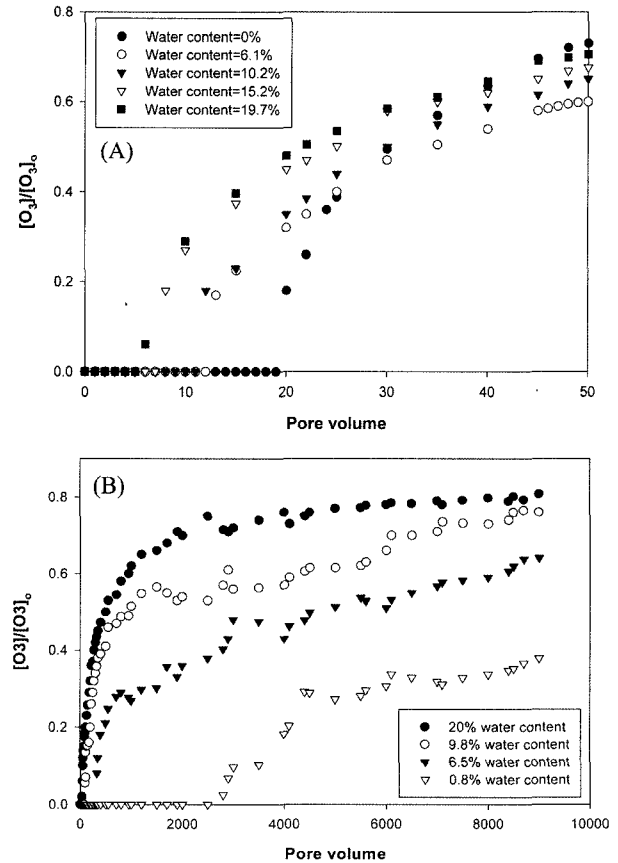


Fig. 2. Effect of water content on ozone transport (A) JS-packed column and (B) BS-packed column.

이 오존의 반응성에 영향을 미치지만 가스상 오존이 가지는 높은 용해도로 토양입자와 오존간의 반응성을 완전히 무시할 수 없다는 것을 나타내고 있다. 불포화 토양내의 오존 자연오존소모물질 성분 중에서 90% 이상을 토양유기물질이 나타내는 것으로 알려져 있다(Jung et al., 2004).

3.2. 오존이동에 대한 LNAPL의 영향

Fig. 3에는 디젤유로 오염된 JS와 BS로 충전된 토양칼럼에서 오존이동특성을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 디젤농도가 증가 할수록 BS에서는 디젤이 존재함에 따라 오존의 이동이 디젤로 오염되지 않은 토양에 비해 아주 빨라지는 것을 알 수 있다. 디젤유는 불포화 토양내에서 LNAPL상태로 존재하기 때문에 토양수분과 같이 토양표면에 막(film)을 형성하여 토양표면과 가스상 오존의 직접반응을 제어하게 된다. 이로 인해 디젤유로 오염된 BS의 경우 디젤유로 오염되지 않은 BS에 비해 오존의 이동속도가 빨라진 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로 볼 때, SOM의 오존과의 반응성은 디젤유에 비해 월등히 높

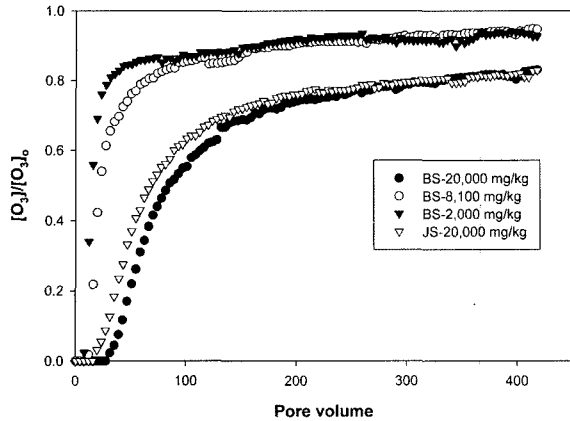


Fig. 3. Effect of LNAPL on ozone transport (0% water content).

은 것으로 판단된다. 하지만, 토양수분과는 달리 LNAPL (디젤유)의 경우에는 농도가 증가 할수록 가스상 오존의 이동속도가 지체되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 디젤 유는 200 개 이상의 성분으로 이루어져 있으며, 대부분은 normal alkane 성분으로 이루어져 있다. 그리고 다핵방향족 탄화수소화합물(Polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)은 총 중량의 약 1.1%를 나타내는 것으로 알려져 있다(US EPA, 1982). 따라서 디젤유의 농도가 높아질수록 오존과 반응성을 나타내는 성분들의 농도도 함께 증가하기 때문에 디젤유의 농도가 높아질수록 오존의 이동속도가 지체되는 것으로 판단된다. 그리고 디젤유로 오염된 토양에서는 오존이동특성에 대해 토양유기물의 농도가 오존의 이동에 영향을 미치는 않는다는 것을 알 수 있다. 즉, 디젤유 20,000 mg/kg의 농도로 오염된 JS와 BS로 충전된 토양칼럼들이 거의 유사한 형태의 오존파괴곡선을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 토양수분과는 달리 디젤유의 경우에는 가스상 오존이 디젤유 내부로 용해 혹은 분배(partitioning)되는 성분이 매우 적거나 혹은 없기 때문으로 판단된다. 따라서 디젤유로 오염된 토양에서는 가스상 오존과 토양표면과의 직접반응이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 4에는 오존주입시간에 따른 TPH 감소특성을 나타내었다. 초기 TPH 농도가 낮을수록 높은 TPH 제거율을 나타내고 있으며, JS와 BS에서는 비슷한 TPH 제거특성을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 디젤유로 오염된 토양에서 오존의 반응성은 토양입자의 특성에 의해 영향을 받지 않는 것을 증명하고 있다.

3.3. 다액상에서의 오존이동 특성

Fig. 5에 토양수분과 디젤유가 동시에 존재할 경우에 오존의 이동특성을 나타내었다. 동일한 디젤유 농도에서 토

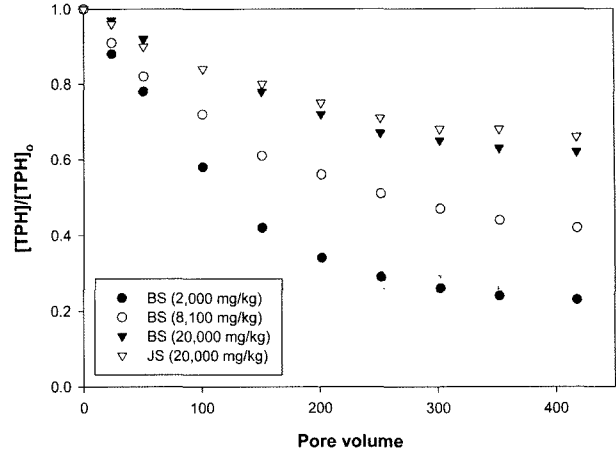


Fig. 4. Decomposition of diesel fuel as a function of ozonation time.

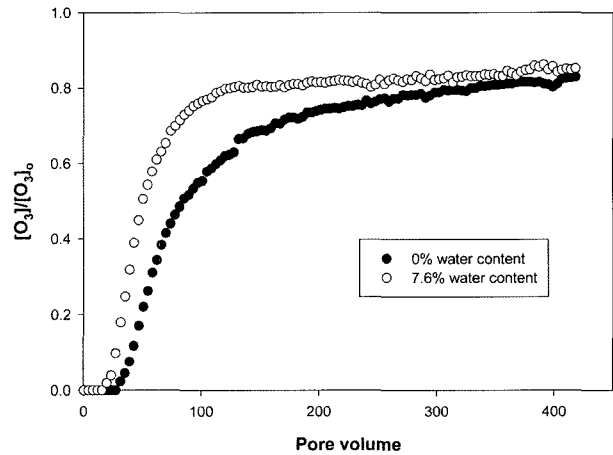


Fig. 5. Transport of ozone under two-liquid phase system (BS, TPH conc.-20,000 mg/kg).

양수분이 증가할수록 이종의 파괴시작 시간이 증가하였다. 이와 같은 결과는 토양수분이 증가하면서 가스상 오존의 선행유속이 증가하고 기-액 경계면이 감소하였기 때문으로 판단된다. 하지만 파괴곡선의 형태는 오존과 디젤유와의 반응특성을 나타내고 있다. 토양수분과 디젤유를 동시에 함유하는 시스템의 경우에는 토양수분이 wetting fluid로 작용하여 토양표면에 존재하게 된다. 그리고 디젤유는 토양수분과의 밀도차이에 의해 토양수분의 표면에 존재하기 때문에 디젤유가 기-액 경계면을 형성하게 된다. 즉, 오존과의 반응은 nonwetting fluid로 작용하는 LNAPL의 특성에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 공학적인 측면에서는 상당히 중요한 의미를 내포하고 있다. 지중화학적산화기술(In-Situ Chemical Oxidation: ISCO)의 오염부지 현장적용에 있어서 경제성을 결정하는 인자로는 NOD를 언급할 수 있다.

NOD가 클수록 더욱 많은 산화제와 복원시간이 요구되기 때문에 ISCO 기술의 경제성이 감소하게 된다. 대부분의 LNAPL이 nonwetting fluid로 작용하기 때문에 LNAPL로 오염된 불포화 토양의 경우에는 주입된 산화제(오존가스가 NOD를 야기하는 토양성분(SOM, MO)이 아니라 오염물질(LNAPL)과 직접 반응하기 때문에 NOD에 의한 산화제 소모를 피할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

불포화 토양내로 주입된 가스상 오존의 반응 및 이동특성에 대한 액상으로 존재하는 토양수분과 LNAPL의 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, 기-액 경계면이 감소하기 때문에 오존의 이동속도가 증가하고 토양입자와의 반응성이 감소한다는 것을 알 수 있었다. 하지만 가스상 오존이 가지는 높은 용해도로 인해 가스상 오존의 이동에 토양입자가 영향을 미치는 것으로 나타났다.

LNAPL(디젤유)의 경우에도 토양표면에 막을 형성하여 토양수분의 수막효과와 유사하게 오존의 이동 속도를 증가시켰다. 그러나 디젤유는 오존과의 반응성을 나타내어 디젤유의 농도가 증가 할수록 오존이동이 지체되었다. 토양수분과 LNAPL이 같이 존재할 경우에는 토양수분이 wetting fluid의 역할을 하기 때문에 가스상 오존의 이동에는 nonwetting fluid인 디젤유의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 그리고 이와 같은 결과는 LNAPL로 오염된 불포화 토양에 적용되는 지중산화기술에 있어서 자연산화제소모물질(NOD)에 의한 여분의 산화제 주입이 요구되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 핵심환경기술 개발사업의 일환으로 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Choi, H., Lim, H. N., Kim, J. Y. and Cho, J., 2001, Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of

sand, *Water Sci. Technol.*, **43**, 349-356.

Choi, H., Lim, H. N., Kim, J., Hwang, T. M. and Kang, J. W., 2002, Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation, *Jour. of Contaminant Hydrology*, **57**, 81-98.

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

Hood, E.D., 2000, Permanganate Flushing of DNAPL Source Zone: Experimental and Numerical Investigation. Ph.D. Thesis, University of Waterloo, Dept. of Civil Engineering, Waterloo, Ontario.

Jung, H., Pae, G., Kim, J. Cho, J., and 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, p. 111-114.

Jung, H., Kim, J., and Choi, H., 2004, Reaction Kinetics of Ozone in Variably Saturated Porous Media, *ASCE, J. Env. Eng.*, **130**(4), 432-441.

Kim, J. and Choi, H., 2002, Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils, *Jour. of Contaminant Hydrology*, **55**, 261-285.

Kim, H., Annable, M.D., and Rao, P.S.C., 2001, Gaseous Transport of Volatile Organic Chemicals in Unsaturated Porous Media: Effect of Water-Partitioning and Air-Water Interfacial Adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(22), 4457-4462.

Langlais, B., Reckhow, D.A., and Barink, D.R., 1991, Ozone in water treatment, Application and Engineering, Lewis Publisher.

Masten, S.J. and Davies, S.H.R., 1997, Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH-contaminated soils, *Jour. of Contaminant Hydrology*, **28**, 327-335.

Mumford, K.G., Lamarche, C., and Thomson, N.R. Natural oxidant demand of aquifer materials using the push-pull technique with permanganate, *ASCE J. Env. Eng.*, in press.

Nam, K. and Kukor, J.J., 2000, Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Biodegradation*, **11**, 1-9.

Siegrist, R.L., Urynowicz, M.A., West, O.R., Crimi, M.L., and Lowe, K.S., 2001, Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate, Battelle Press, Columbus, Ohio.

US Environmental Protection Agency (EPA), 1982, Compendium of reported physical and chemical characterization data for petroleum and synthetic fuel products, petroleum and shale oil products. US Environmental Protection Agency, prepared by TRW Energy Systems Group, Redondo Beach, CA.