

Diesel 용출에 따른 지하수 오염물질의 거동 Modeling of Dissolution Potential of Diesel Components

김낙경¹⁾, Nak-Kyung Kim, 김현성²⁾, Hyun-Sung Kim, 염익태³⁾, Ik-Tae Yeom

¹⁾ 정회원, 성균관대학교 토목환경공학과 조교수, Ass. Prof., Dept. of Civil Engrg., Sungkyunkwan Univ.

²⁾ 성균관대학교 토목환경공학과 석사과정, Graduate Student, Dept. of Civil Engrg., Sungkyunkwan Univ.

³⁾ 성균관대학교 토목환경공학과 부교수, Assoc. Prof., Dept. of Civil Engrg., Sungkyunkwan Univ.

SYNOPSIS : This study investigated the modeling of dissolution Diesel to estimate the behavior of contaminants in the ground. The modeling based on the initial concentration change considering dissolution potential of pure Diesel and Xylene was performed using VISUAL MODFLOW, and was compared with general modeling ignored the initial concentration change condition.

Key words : Diesel, Xylene, Dissolution, VISUAL MODFLOW

1. 서론

현대사회는 산업의 고도화, 다양화로 많은 종류의 화학물질들이 생성, 소비, 배출됨으로써 각각의 오염물질에 대한 종합적이고 체계적인 통제 및 관리와 처리가 요구되고 있다. 특히 토양을 매개체로 한 유류성분의 오염은 주유소, 공장 및 군부대 유류저장 시설 등을 중심으로 주변토양과 지하수에 심각한 오염을 가중시키고 있어 종합적인 현황파악과 그 정화기술의 개발이 시급한 과제로 부각되고 있다. 지금까지 연구한 모델링은 복합 물질의 거동을 단일 물질의 거동으로 농도만의 합으로 보고 오염물질의 모델링하는 경향을 보여 왔으며 생분해에 영향을 끼치는 오염물질의 초기농도의 변화를 고려하지 않는 일반적인 오염물질의 거동을 모델링하는 경향을 보였다(Hanadi et al. 2000). 오염 물질의 정확한 오염물질 거동을 모델링하기 위해서는 오염물질의 보다 정확한 용출거동을 알아야 하며 이 용출에 의한 초기 농도의 변화도 고려하여야 한다(T. Prabhakar et al. 1998). 기존의 모델링에서는 현장 오염물질의 계측 농도를 초기 오염농도로 사용하는 경우를 많이 보였다(D. R. Van. Stempvoort et al, 2002). 그러나 오염물질의 용출농도는 용출성분의 Mass에 따른 비가 변화하여 용출농도가 변화한다. 따라서 모델링에서의 초기농도는 오염물질의 용출농도를 사용하므로 초기농도는 변한다고 할 수 있다.

본 연구는 Natural Attenuation의 모델링을 모사하고 실험을 통하여 기존의 모델링의 문제점인 실제 Diesel의 성분인 Xylene의 용해거동을 고려하여 오염 물질의 초기 농도변화를 구하며 그 오염물질의 농도 변화를 보다 실제 상황에 알맞게 적용하고자 한다. 여기서 Diesel의 용해성분의 변화에 따른 초기 농도 변화를 상용 지하수 오염물질거동 프로그램인 VISUAL MODFLOW 이용하여 모델링을 구현하여 기존의 모델링과의 오염물질 거동차이를 알아보하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 Raoult's Law

복합물질이 NAPL상으로 존재할 때 개별물질들의 용해도는 개별물질들의 NAPL과 물 사이 열역학적 평형관계에 의해 설명되어 질 수 있다. 즉 개별물질이 순수한 액상으로 존재할 때를 기준으로 할 때 평형상태에서 서로 다른 상(Phase)에서 개별물질의 activity는 일정하면(Raoult's law convention) 다음과 같이 나타낼 수 있다(식 1).

$$\gamma_i^N X_i^N = \gamma_i^W X_i^W \quad (1)$$

여기서 γ 는 activity coefficient를, X는 몰분율을 각각 나타내며 i는 개별성분을, N과 W는 각각 NAPL과 물을 나타낸다. 포화상태에서 디젤 성분들의 물에 용해도는 상대적으로 낮기 때문에 γ_i 가 같이 녹아있는 다른 성분들에 의해 영향을 받지 않는다고 가정했을 때 γ_i^W 는 해당물질이 단일물질로 존재할 때의 몰비 용해도(X_i^*)에 의해 다음과 같이 구할 수 있다(식 2-3).

$$\gamma_i^W X_i^* = \gamma_i^{X_i^P} = 1 \quad (2)$$

$$\gamma_i^W = \frac{1}{X_i^*} \quad (3)$$

윗첨자 p는 단일물질로 존재하는 상태를 나타낸다. NAPL상에서 성분 i의 거동을 이상용액에서의 거동으로 볼 때 γ_i^N 은 1이 되고 위 식에 의해 다음과 같이 구할 수 있다(식 4).

$$X_i^W = X_i^* X_i^N \quad (4)$$

용해도의 단위를 일반적인 농도단위(mol/L)로 바꾸면(식 5);

$$C_i^W = C_i^* f_i^N \frac{MW_N}{MW_i} \approx C_i^* K = C_i^* / K_d \quad (5)$$

여기서 C는 몰농도를, f_i^N 은 NAPL중 i의 무게 비를 나타내며, MW_i , MW_N 은 i의 분자량과 NAPL의 평균분자량을 각각 나타낸다. 그리고 K_d 는 Partition Coefficient를 나타낸다. 디젤에서 개별성분의 용해양상이 식 5와 같이 Raoult의 법칙을 적용하여 나타낼 수 있다(염익태 등, 1998).

3. 실험 방법 및 결과

Diesel의 용해도 측정 : 디젤의 성분을 분석하기 위하여 1000ml의 비이커에 물 500ml과 디젤 100ml을 혼합하여 그림 1의 실험장치를 이용하여 용해된 Diesel을 3일, 5일, 7일 및 31일 등으로 나누어 추출한다. 이때 디젤의 휘발을 막기 위하여 비이커의 위쪽을 밀봉하고 용해된 디젤을 추출하기 위해서 Tenax 0.15g을 사용하여 용해된 Diesel만 흡착시켰다. 흡착한 Tenax는 20ml의 vial에 넣어 Aceton 2ml로 추출하였다. Aceton에 녹은 Diesel의 성분을 다시 표 1의 GC 성분내용을 사용하여 분석하였다.

그림 2-3의 실험결과는 Diesel의 용해 성분의 초기 농도 변화를 나타낸 것이다. 초기에는 Diesel 성분 중 용출이 잘되는 Linear Alkane 계열이 대부분 용해되는데(염익태 등, 1998) 이 중 대표되는 Xylene을 이용하여 초기 농도에 대한 변화를 보고 그 Xylene의 Partition Coefficient(sorption)를 구하고자 한다. 초기 농도의 변화를 구하기 위하여 40ml의 vial에 물 20ml과 각각 1, 3, 5, 10ml를 넣어 1, 3, 7, 14, 21, 30일 후 Diesel의 성분을 분석하여 Diesel 용해 성분 실험에서의 대표 Peak에 대한 비례농도

를 구하여 그 Peak에 대한 시간의 용출농도를 구한다. 그 용출농도는 지하수 오염의 초기 농도가 된다.

표 1 GC 성분 내용

Item	Condition
GC model	Shimadzu G - 17A
Column	Supelco Fused silica Capillary Column Length : 30m Diameter : 0.25mm
Detector	FID detector
Carrier gas	Nitrogen
Flow rate	1ml/min
Oven Parameter	40°C (1min) at 10°C/min to 100°C (2min) at 20°C /min to 280°C (15min)
Injection Temp.	300°C
Detection Temp.	300°C
Injection volume	1 μ l

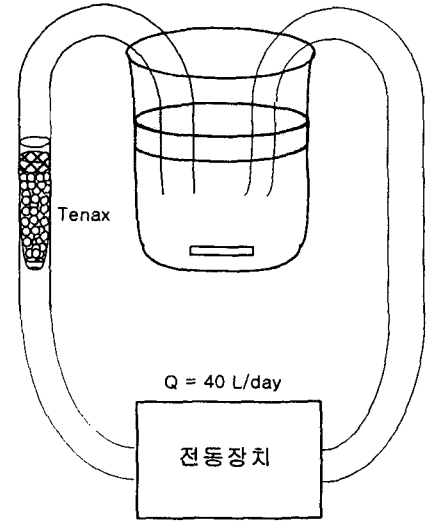


그림 1 Diesel 용해도 측정 실험장치

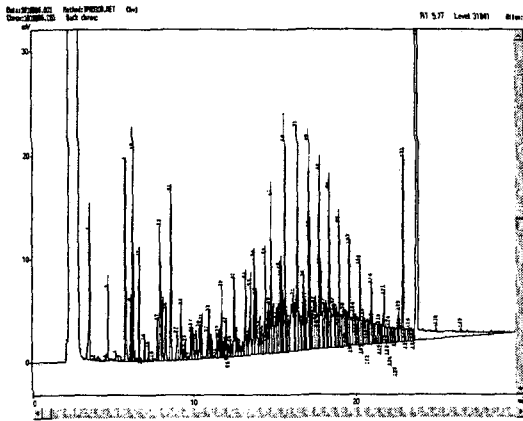


그림 2 용출 전 Diesel의 성분

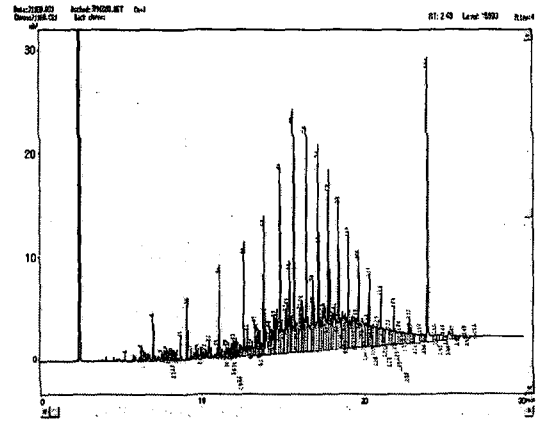


그림 3 용출 30일 후 Diesel 성분

여기서 오염의 성분은 최대 오염으로 보기 위해 그 시간 동안 흔들어 주어 구한다. 그림 4-5의 실험결과는 Xylene의 농도를 GC면적에 따른 농도의 Standard 곡선을 이용하여 구한 것이다.

Xylene은 Diesel의 용출 성분을 대표하는 물질이다. 이 물질에서의 초기 Xylene의 용출농도가 변화하는 것은 초기의 Diesel 용출농도가 변화하는 것이라 할 수 있으며 이것은 모델링에서 초기 농도의 변화를 구현하여야 한다고 볼 수 있다. 따라서 그림 4-5의 실험결과를 이용하여 초기 Diesel의 용출농도를 결정할 수 있다. 30일의 오염물질의 거동은 초기 1일까지는 처음 측정 초기농도로 하고 1일부터 5일까지는 60%정도의 농도를 표현하고 5일부터 10일까지는 30%정도를 초기농도로 하며 10일에서 20일까지는 6%정도를 가지고 초기농도로 구현할 수 있다.

그림 6은 시간에 따른 Xylene의 partition coefficient를 나타낸 것으로 Xylene의 용출농도비는 시간이 지남에 따라 일정하게 진행됨을 알 수 있었으며 그림 7의 실험결과는 Xylene mass 백분율에 따른 partition coefficient의 변화를 나타낸 것이다.

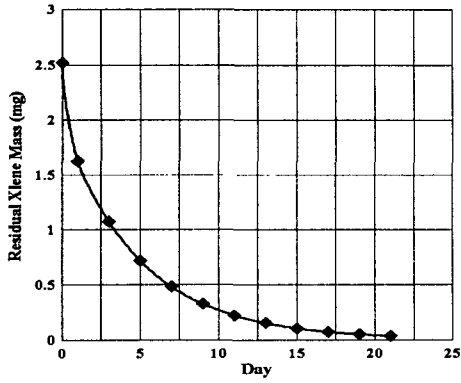


그림 4 Residual Xylene Mass

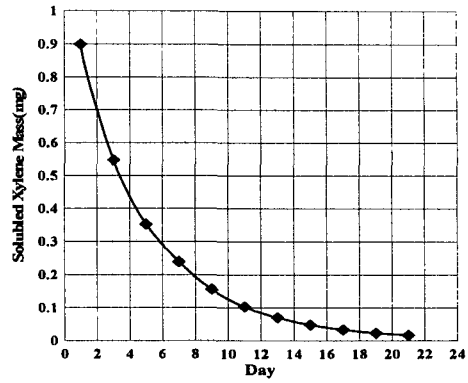


그림 5 용출 Xylene Mass

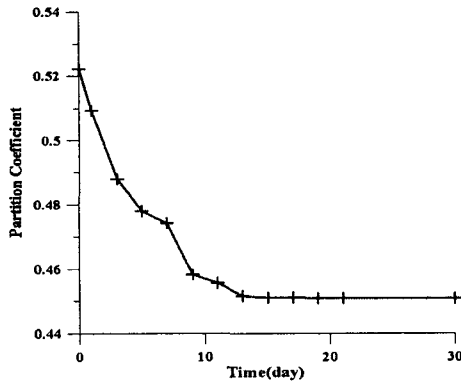


그림 6 Partition Coefficient vs Time

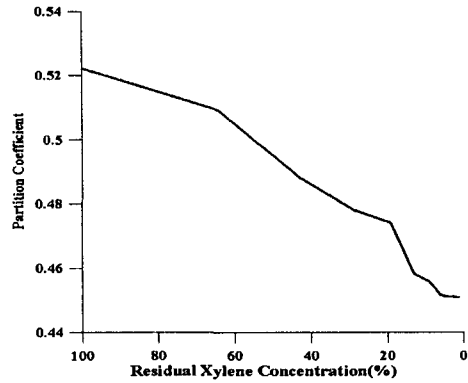


그림 7 Partition Coe. vs 잔존 백분율

4. 실험 결과 및 분석

그림 5의 실험 결과에서와 같이 Diesel을 대표하는 Xylene의 용출농도는 시간이 지남에 따라 변화하여 어느 일정시간에서 일정한 비율을 유지하는 것을 알 수 있었다. 이것은 오염물질의 용출되는 농도가 시간에 따라 변화한다고 볼 수 있으며 오염물질의 용출농도는 Raoult's의 법칙을 이용하여 그 시간에 따른 용출농도는 식 6-8로 농도 백분율에 따른 Partition Coefficient(그림 7)로서 오염물질의 용출농도를 추정할 수 있다. 표 2와 그림 8은 Xylene의 초기농도를 이상화시킨 결과를 나타낸 것이다.

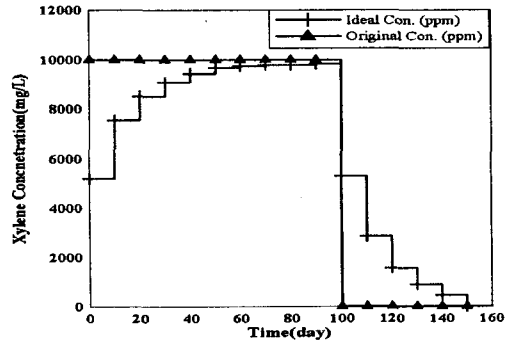


그림 8 기존초기농도와 제안초기농도 비교

$$\text{용출 농도} = \text{구간 유출 농도} \times \text{전 단계 잔류 Partition Coef.} \quad (6)$$

$$\text{잔류오염물질의 농도} = (\text{농도(구간 유출 농도)} + \text{남은 농도}) - \text{용출 오염물질의 농도} \quad (7)$$

$$\text{잔류 Partition Coe.(\%)} = (\text{잔류 농도} \times \text{구간 일수}) / (\text{경과 시간당 총 mass}) \times 100 \quad (8)$$

5. 초기농도 변화 모델링

5.1 모델의 현황 및 경계조건

표 2 Mass Balance 비교

Day	이상적 농도	체적(Kg)	기존농도	체적(Kg)
10	5200	218.4	10000	420
20	7548	317.016	10000	420
30	8510	357.42	10000	420
40	9119	382.998	10000	420
50	9461	397.362	10000	420
60	9677	406.434	10000	420
70	9746	409.332	10000	420
80	9781	410.802	10000	420
90	9791	411.222	10000	420
100	9836	413.112	10000	420
110	5296.6	222.4572		
120	2855	119.91		
130	1564	65.688		
140	900	37.8		
150	450	18.9		
Mass Balance		4198.8532		4200

모사지역은 도시 개발이 활발히 진행된 지역으로서 공원, 학교, 병원 및 전자제품과 같은 경공업공장들이 위치하고 있다(그림 9). 영역의 동쪽은 Blue water 보호지역으로 지정된 대규모 수체(water body)가 소재하며 Oxford River가 북쪽에서 남향으로 흘러들어 Harper수로로 유입된다. 그리고 Harper 수로는 담수로인 동쪽의 Allaby Intel로 흐른다. 모사된 영역에는 인근주민의 휴양지인 Clearwater creek(협곡)가 존재하고 있다. 이 협곡은 Blue water 보호경계선에서부터 시발한다. Clearwater creek으로부터 북서쪽으로 800m 떨어진 지역에서 Oxford강을 따라 Maryvale 전자회사가 소재하고 있으며 이 회사 남쪽으로 약 800m 지점에 소규모 공공급수용 우물장이 위치하고 있다. 지질 분포의 특성은 아래 그림10과 같이 사력대수층이 2층에 존재하며 지하수는 동쪽으로 흘러 Clearwater와 협곡으로 배출된다. 분산지수는 일반적인 연구결과를 사용하였다. 이 연구결과는 표 3과 같으며 표 4는 그 지역의 지반조건을 나타낸 것이다.

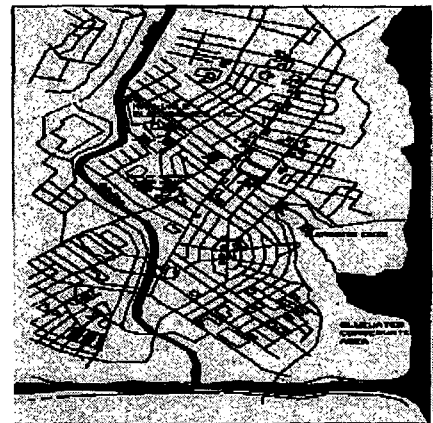


그림 9 모델의 모식도

표 3 연구자들의 분산 제한값

연구자	제시한 결과
Gelhar 등(1991)	대상구역의 규모에 따라 $\alpha_L = 0.03 \sim 4800 \text{ m}$
USGS, Cape Cod (Garadebian et all, 1991)	$\alpha_T = \alpha_L/50$ $\alpha_Z = \alpha_L/600$
Borden site (Sudicky et all, 1996)	위와 유사함

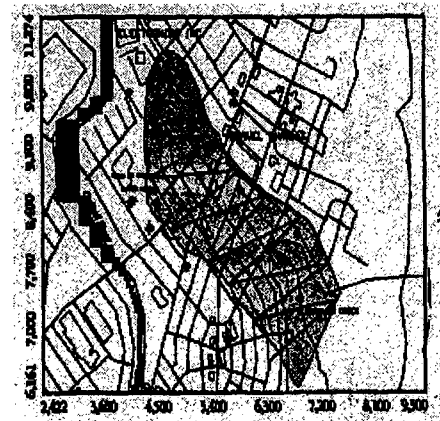


그림 10 사력 대수층 분포도

5.2 모델의 결과 비교

표 4 지반의 물성치 및 생분해 계수

	층 수	방향	Property	내 용	층 수	Property	
	투수 계수	1층 (Silty sand)	K_x	0.04 m/day	저유계수	모든층	1×10^{-4}
K_y			0.04 m/day				
K_z			0.04 m/day	공극률			
2층 (사력 대수층)		K_x		8 m/day	Bulk Density & Distribution Coe.	1층	$16.68(\text{kN/m}^{-3})$
				80 m/day(수로형사력층)			2.312×10^{-3}
		K_y		8 m/day		2층	$16.68(\text{kN/m}^{-3})$
				80 m/day(수로형사력층)			2.312×10^{-3}
		K_z		8 m/day		3층	$25.54(\text{kN/m}^{-3})$
				80 m/day(수로형사력층)			2.312×10^{-3}
3층 (저투수층)		K_x		8×10^{-4} m/day	생분해 계수	1층	0.00173
		K_y		8×10^{-4} m/day			
		K_z		8×10^{-3} m/day		2층	0.00173

모델의 지반 조건을 가지고 기존 개념에 의한 모델링 방법(즉 초기농도를 고려하지 않은 방법으로 사용한 방법)을 가지고 모델링과 초기농도를 변화한 모델링을 구현하였으며 그 결과를 그림 11-18로 나타냈었다. 그리고 300m 떨어진 곳에서의 농도를 구현하여 그 결과의 차이를 비교하였다. 기존 개념에 의한 모델링 방법을 이용한 지반 DATA를 활용하여 현재 가장 많이 사용되어지는 VISUAL MODFLOW를 이용하여 모델링한 결과를 그림 11-14로 나타낸 것이다. 기존 개념에 의한 모델링 방법과 같은 조건에 초기 농도를 변화시켜 모델링하였다. 초기 농도를 변화시키기 위하여 Ideal Xylene의 용출곡선(그림 8)을 이용하여 초기농도를 산정하였다. 그림 11-18의 모델링 결과를 가지고 300m 떨어진 obj2 지점(협곡의 입구 부분)에서의 오염물질의 농도를 그래프로 나타내었다(그림 19).

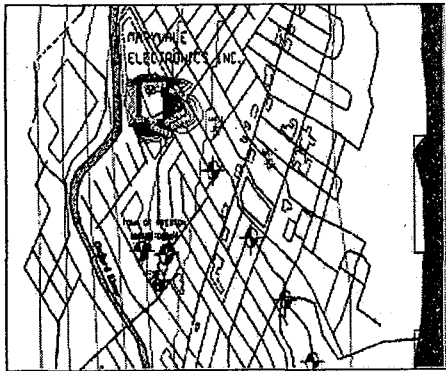


그림 11 기존모델의 농도 분포(0일)

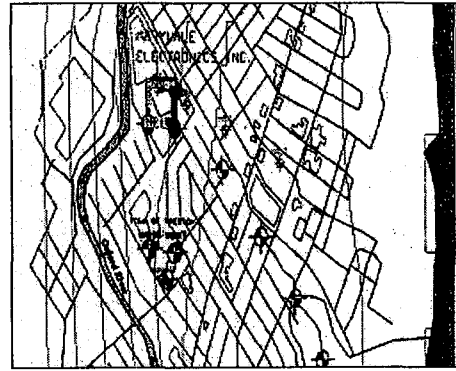


그림 12 기존모델의 농도분포(50일 후)

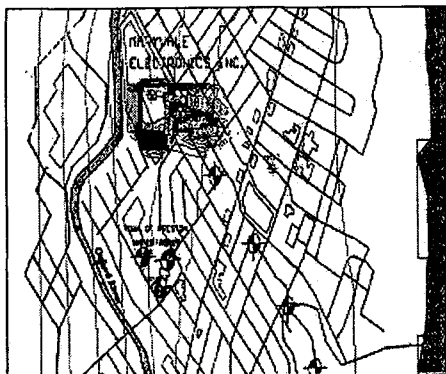


그림 13 기존모델의 농도 분포(200일 후)

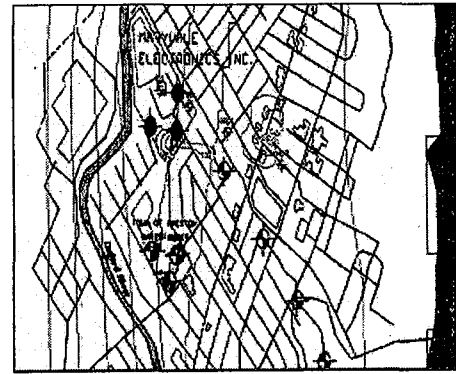


그림 14 기존모델의 농도 분포(5년 후)

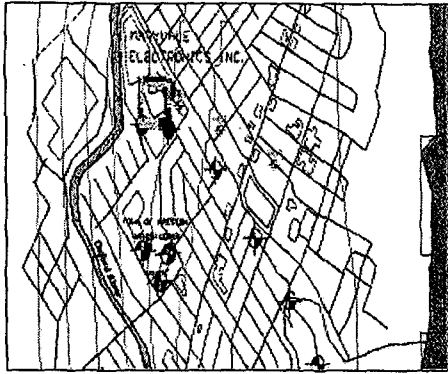


그림 15 초기농도변화 농도분포 결과(0일)

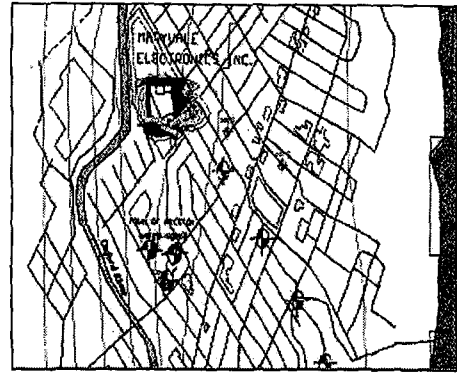


그림 16 초기농도변화 농도분포 결과(50일 후)

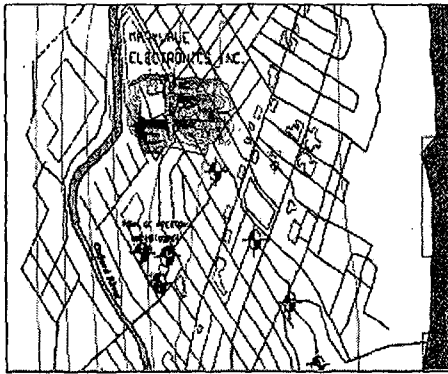


그림 17 초기농도변화 농도분포 결과(200일 후)

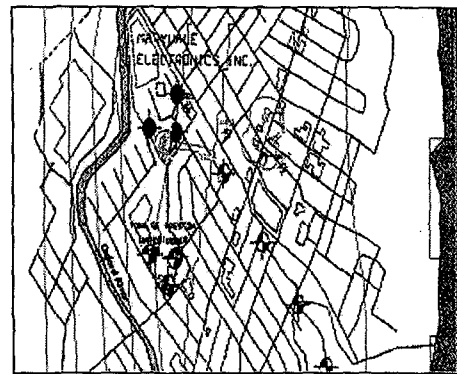


그림 18 초기농도변화 농도분포 결과(5년 후)

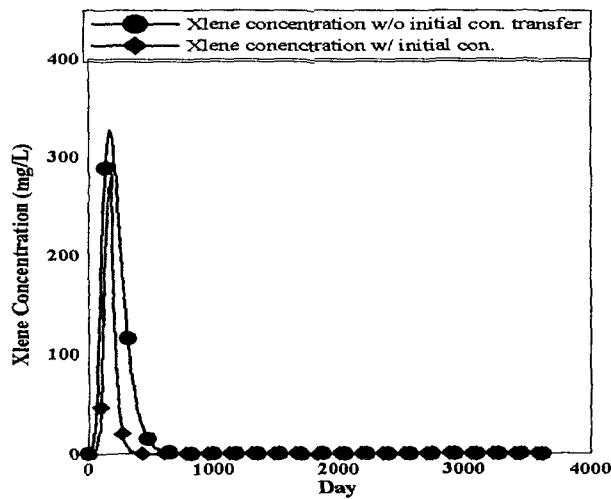


그림 19 초기농도에 따른 결과 비교

그림 19와 같이 초기농도의 변화를 300m 떨어진 곳에서 관측했을 때 10~50%의 관측 농도차이를 나타낸다. 이와 같이 Xylene 오염물질의 초기농도 거동을 고려하지 않는 모델링은 과대평가가 나올 수 있다. 표 5에서와 같이 Obj 2에서 비교한 결과에서와 같이 오염물질의 초기농도 변화가 오염물질의 거동에 많은 영향을 주고 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 오염물질의 거동을 보다 정확히 알기 위해서는 그 물질의 용출농도를 알아 초기농도에 반영해야 한다고 할 수 있다.

표 5 Xylene농도에 대한 결과 비교(obj2에서 관측)

경과시간 \ 내용	기존 방식에 의한 모델링 농도 결과(mg/l)	초기농도 변화에 따른 모델링 농도 결과(mg/l)
200일 후	318.67	152.55
365일 후	59.63	1.2807
10년	0.003	0.001

6. 결론

본 논문에서는 주요 토양 및 지하수 오염물질인 Diesel에 대해 순수한 액상으로 존재할 경우 물에 대한 용출거동을 살펴보았다. 특히 Diesel 용출농도의 변화가 Diesel 오염물질의 용출거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 Diesel의 초기 용출거동에 영향을 미치는 대표적인 성분(Xylene)을 가지고 시간에 따른 Diesel의 초기농도 변화를 계산하였다. 또 시간에 따른 초기농도의 변화는 오염물질의 지하수 오염 확산 범위를 변화시키는 것을 알아보았다. 이러한 Xylene에 의한 초기농도 변화는 지하수 모델링에서 기존의 구현 결과 보다 적은 범위와 농도를 시키는 것을 알 수 있었다(10%-50%의 오염농도 감소). 오염 물질의 정확한 오염물질 거동을 모델링하기 위해서는 오염물질의 보다 정확한 용출거동을 알아야 하며 용출에 의한 초기농도의 변화도 고려하여야 한다(T. Prabhakar et al. 1998)고 할 수 있다.

- (1) 실험을 통하여 Diesel을 분석한 결과 오염물질의 대표성분은 Xylene으로 결정되었으며, Diesel과 Xylene의 용출 거동은 시간에 따라 변화하는 것을 알게 되었으며 따라서 Xylene과 Diesel의 초기농도가 시간에 따라 변화하는 것을 알 수 있었다.
- (2) 모델링에서 오염물질의 거동은 초기농도 변화에 많은 영향을 받고 있다. 오염물질의 초기농도 변화는 그 물질의 용출농도에 의해 결정할 수 있으며, 그 용출 농도에 따라 초기농도가 변한다. 따라서, 기존의 모델링에서 초기농도를 고려하지 않은 모델들은 모델의 평가에서 과대한 결과를 얻을 수 있다. 초기농도의 변화에 따라 30일정도의 오염이 지속되었을 때 1000ft 떨어진 곳에서의 오염물질의 농도는 기존의 모델에서의 오염농도에 10%-50%까지 감소하였으며 확장 범위도 현저히 줄어들었다.

참고문헌

1. 염익태, 이상현, 염혜정, 안규홍 (1998), "취발에 의한 가솔린 성분의 조성 및 용해고 변화 특성", *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, Vol. 5, No1, pp. 37-43.
2. 염익태, 이상현, 허상철, 안규홍 (1998), "Soil Venting이 미치는 오염토양 중 가솔린 성분의 용출성에 미치는 영향", *한국토양환경학회지*, Vol. 3, No. 3, pp. 11-20.
3. D.R. Van Stempvoort, S. Lesage, K. S. Novakowski, K. Millar, S. Brown, J.R. Lawrence (2002), Homic acid enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol 54. pp. 249-276.
4. Hanadi S. Rifai, P.E. Charles J. Newell, P.E., Members, ASCE, James R. Gonzales and John T. Wilson (2000), Modeling Natural Attenuation of Fuels With Bioplume III, *Journal of environmental engineering*, Vol. 126, no.5, pp. 428-438.
5. T. Prabhakar Clement, Yunwei Sun, Brian S. Hooker, James N. Peterson (1998), Modeling Natural Attenuation of Contaminants IN Staturated Groundwater, *In Situ and On-Situ Bioremediation*, Vol 1, pp. 36-43.