

불포화 토양내 유류성분의 포화도 평가를 위한 분배추적자의 활용 방안

박기호^{1*} · 박민호¹ · 신항식² · 고석오³

¹(주)대우건설 기술연구원, ²KAIST 건설및환경공학과, ³경희대학교 토목건축
(giho@dwconst.co.kr)

요약문

Partitioning tracer tests were conducted to quantify the saturation degree of diesel and water in unsaturated soil, respectively. The use of partitioning tracers that partition into diesel, water, and air (i.e., three-phase partitioning), is an attractive alternative to traditional coring and analysis method. These gaseous partition tracers not global warming gas like CFC's are Butane, Acetylene, Ethylene, Methylene chloride, and Methane. The glass column packed with sandy soil was prepared, in which a three-phase system of air, water, and diesel was maintained. Conservative and partition gas tracers were injected into the columns and detected easily using a single GC detector(FID). For each tracer, a method of moments was used to estimate partition coefficient between water, diesel, and the air, respectively. The results from the column studies showed that the diesel/air tracer partition coefficient ranged from 8.2 to 868 and 9.2 for water/air. Saturation degree of diesel and water in the column, predicted by the partition coefficients obtained from tests, was underestimated up to 66% and 23% respectively.

1. 서론

유류 저장 시설로부터 누출되어 발생하는 NAPL은 토양과 지하수를 오염시키게 되므로 발견시 복원이 이루어지게 된다. NAPL은 불포화 토양을 통한 침투 과정동안 다공질성 매체내에 모세관 압력에 의해 고정상 NAPL 로서 갇혀 진다(Deeds, 1999). 효과적인 복원 설계, 복원 효과나 복원 과정의 평가를 위해 자세한 현장 오염농도, 종류, 분포, 수리학적 특성등이 필요하며 특히 오염의 위치와 양이 결정되어야 한다. 이들 특성을 파악하기 위한 조사는 지오프로브등을 이용한 core 시료채취나 cone penetrometer 사용법 등이 있다. 직접 토양 시료를 채취하는 것은 분석 결과가 정확하지만 부지 전체를 대표한다고 보기 어려우며 보다 높은 대표성을 위해서는 많은 수의 토양 시료가 필요 하며 이에 따라 번거로운 시료준비와 분석작업이 이루어 져야 한다. 또 복원 과정의 중간 평가를 위해서도 자주 조사되어야 하므로 비용과 시간이 많이 소요된다. 따라서 토양내 오염 성분의 농도 평가를 위해 직접 현장 토양 시료를 채취하지 않아도 되는 기술 즉, PITT(partitioning interwell tracer test) 라는 기술이 석유산업에서부터 활용되기 시작하였는데 이 방법은 1970년대 이후로 oil 이나 가스로 포화된 저장소에서 액체 포화도를 파악하기 위해 사용되어 왔다(Whitley, 1999).

원리는 간단하며 다음과 같다. 분배 추적자(partitioning tracer)는 비분배 추적자(non-partitioning tracer)와 비교하였을때 매질내 이동에서 지체현상(retardation)을 보인다. 이것은 지표하부에 이미 존재하는 액체(물, NAPL 등)와의 흡수등의 상호 작용 때문이다. 즉 비분배성 추적

자는 유동상(가스흐름)에만 존재하고 움직이는 시간은 단지 유량과 매질의 공극 부피에 의존하는 반면 분배성 추적자는 유동상과 매질에 잔존하는 고정상(water,NAPL)에 분배하게되는데 이것과 관련되어 그만큼 지체하게 된다. 그러므로 지표하부에서 이동 유체(가스)와 다른 고정 유체(물,NAPL)사이의 분배계수 (partitioning factor) 값이 알려진다면, 분배와 비분배 추적자 사이의 평균체류시간 차이는 고정 유체(물,NAPL) 존재와 부피등에대한 정량적인 정보를 제공 할 수 있다.

이 방법은 처음에 포화대(saturated zones)에서 NAPL 오염의 검출에 응용되었었고 실험실 (Whitley et al., 1999)과 현장에서(Annable, 1998) 좋은 결과를 보여 주었다. 그다음 연구자들은 불포화 지역(vadose zone)에서 분배 추적자 이용을 생각하게 되었고 불포화 지역에서 NAPL 의 검출과 부피 예측을 위해 분배 및 비분배 가스 추적자들을 조사하기 시작 했다(Deeds 1999).

분배 추적자 시험은 불포화는 물론 포화지역에 대해서도 NAPL 오염의 위치와 검출을 위해 사용될 수 있고 NAPL 의 부피를 예측할 수 있으며 복원 과정을 평가할 수 있는데 PITT 의 장점은 아래와 같다.

첫째, core sampling 보다 큰 부피가 시험되게 되는데 이것은 해당 지역의 신뢰도 높은 평균 오염도를 얻을 수 있다.

둘째, 시간과 비용을 절약할 수 있으므로 복원평가 목적으로 복원이 진행중일때 주기적으로 평가해 볼 수 있으므로 복원기간 예측에 도움이 된다.

이러한 분배추적자 활용기술 연구는 국내경우 실험실적 연구가 진행되고 있으며 본 연구에서는 향후 현장 적용을 대비하여 현장에서 손쉽게 측정 할 수 있도록 GC-FID 단일 장비만을 이용하는 것을 고려하고 있다. 기존 방법은 비분배 물질로서 Argon, He, CH₄등을, 분배물질로는 불소화합물(C₇F₁₄, C₁₀F₁₈등)등을 이용하므로 GC 의 검출부도 TCD, FID, ECD 등을 모두 준비하는 번거러움이 있다. 따라서 동일한 추적자의 분배원리를 바탕으로 하여 외국에서와 같이 분석이 번거로운 추적자대신 분석이 손쉬운 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 부탄가스 등과 FID 검출기만을 이용하여 NAPL 포화도 평가등이 가능한지를 연구 하였다.

2. Theory

2.1 분배계수

평형상태에서 공기와 액체상(water,NAPL)사이의 추적자 i 의 분배계수, K_i 는 다음과 같이 정의 된다. 액체상 j에서 추적자 i 의 농도(C_{i,j})와 가스상 G 의 추적자 i 의 농도(C_{i,G})의 비로서 정의 된다. 또는

$$K_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{C_{i,G}} \quad (1)$$

한편, 분배계수는 무차원 헨리상수(H) 즉 성분 I의 기상과 액상에서의 농도의 비로서 air/water 분배계수(K_{aw})라고도한다. 따라서 아래와 같은 관계가 성립한다.(Park,2004)

$$H = C_{i,G}/C_{i,j} = K_{aw} = 1/K_{i,j} \quad (2)$$

2.2 Method of moments

Jin(1995)등은 PITT의 해석에 있어서 모멘텀 방법이 다공성 매질에서 분배추적자 사이의 평

균체류시간 차이를 주는 액체포화도를 결정하기 위해 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. 유사한 방법으로 3계 분배 즉 공기/물/NAPL 의 분배에 대해서는 아래의 식과 같이 두 추적자 사이의 평균 체류시간과 토양내 잔존하는 액체 포화도 사이의 관계를 묘사하였다.

$$S_N = \frac{\overline{t_2}[S_w(K_{1,w}-1)+1] - \overline{t_1}[S_w(K_{2,w}-1)+1]}{\overline{t_1}(K_{2,N}-1) - \overline{t_2}(K_{1,N}-1)} \quad (3)$$

여기서 S_N 은 불포화토양내 NAPL 포화도; S_w 는 vadose 물 포화도 ; t_1 은 추적자 1의 평균 체류시간 ; t_2 는 추적자 2의 평균체류시간이다.

비 분배 추적자는 일반적으로 PITT에서 기준추적자로서 포함된다. 만약 추적자 1 이 비 분배 추적자($K_{1,N} = 0, K_{1,w} = 0$) 이고 추적자 2 가 물에 분배되지 않는다면 $K_w=0$ 그리고 식 (2)는 간단해 질 수 있다.

$$S_N = \frac{(\overline{t_2} - \overline{t_1})(1 - S_w)}{\overline{t_1}(K_N - 1) + \overline{t_2}} \quad (4)$$

한편, NAPL의 부피는 NAPL 포화도와 공기가 흐르는 공극 부피와의 곱으로 얻어진다.

$$V_N = S_N V_P \quad (5)$$

이 식과 $(1-S_w)=(S_G+S_N)$ 을 이용하면 아래와 같다.

$$V_N = \frac{(\overline{t_2} - \overline{t_1})Q}{K_N} \quad (6)$$

여기서 K_N 은 실험실에서 결정되어야 할 변수 이다. 여기서 retardation factor, R_F 는 아래와 같이 정의 되며 Jin(1995)등은 $1.2 < R_F < 3.0$ 아래 범위에 있다고 하였다.

$$R_F = \frac{\overline{t_2}}{\overline{t_1}} \quad (7)$$

이 값이 1.2 보다 낮은 숫자에 대해서는 평균체류시간측정에서 작은 차이는 포화도 예측에 매우 큰 에러 요인이 된다. 3 보다 큰 숫자의 경우 매우 긴 시간동안 추적자 농도를 분석해야 하는 문제점이 있다.

2.3 평균 체류시간

응답곡선에서 평균체류시간 $\overline{t_1}$ 를 구하기 위해서는 아래와 같은 식을 이용하게된다.

$$\overline{t} = \frac{\int_0^t t \cdot C_i \cdot dt}{\int_0^t C_i \cdot dt} \quad (8)$$

여기서 t 는 응답곡선 상의 시간(min)을 나타내고, C_i 는 추적자의 농도를 나타낸다. 응답곡선의 세로축은 응답곡선의 상의 최대 농도에 대한 상대 농도로 나타 내었다. 가로축은 시간을 표시 하나 연구자에 따라서 공극부피로 나타내기도 한다.

실제 칼럼 출구에서의 추적자농도는 분배특성에 따라서 오랜 시간동안 저농도로 측정되는 것을 관찰 할 수 있는데 매번 상당히 긴 시간을 두고 측정하기 곤란하므로 응답곡선의 나머지 부분은 응답곡선의 반대수 그래프상의 기울기를 이용하여 예측하여 활용하는 방법이 Jin(1995)등에 의해 제안 되기도 하였다. 그러나 본연구에서는 응답곡선의 꼬리부분에서 반대수 기울기 또한 변화 하였으므로 일단 반대수 상의 그래프에서 기울기가 일정한 부분의 시간까지만 적분하여 평균체류 시간을 구하였다.

3. 재료 및 방법

3.1 추적자

Whitley(1999) 등은 분배 추적자가 가져야 할 몇몇 중요한 특성으로는 아래 사항을 들었다.

- 화학적 안정성
- 수분있는 토양에 흡착은 무시할만한
- 공기에서 물 분배가 무시할 만한 즉 $K_w = 0$

그래서 비분배 물질로 Argon을 이용하거나 Deeds(1999) 등은 위의 조건을 만족 하는 물질로서 CH_4 (비분배물질), CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , 그리고 C_3F_8 등을 이용하여 좋은 결과를 도출 하였고 대부분의 선진 연구자들은 이러한 불화탄소 물질을 이용한다. 그러나 이러한 물질은 지구온난화 물질이고 국내에서 손쉽게 구할 수 없을 뿐만 아니라 분석 또한 가스크로마토그래피(GC)와 TCD, FID, ECD 검출기를 이용하여야 하므로 현장에서 연속적으로 측정하기가 번거롭고 분석에 어려움이 예상된다. 따라서 본연구에서는 흔히 이용되는 FID 검출기가 설치된 GC 를 활용하기 위해 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 부탄, 메틸렌클로라이드 등을 활용하고자 하였으며 이들은 모두 FID 검출기에서 분석되는 장점이 있다. 다만 메틸렌클로라이드를 비롯하여 대부분의 물질이 NAPL 뿐만 아니라 물에 대한 분배특성이(partitioning) 있으므로 계산식이 다소 복잡하게 되어 식(4)이나 식(6)을 직접 활용하기가 어렵게 된다.

기존 연구자들은 비분배 추적자로서 Argon, 메탄(CH_4)을 이용하는 사례가 있으나 argon의 경우 TCD 검출기를 이용해야 하는 단점이 있고 메탄의 경우 실제 오염 현장 토양내 존재하는 경우가 있다. 즉 유류로 오염된 현장의 불포화지역은 산소가 부족한 상황하에 혐기성 분해로 인한 CH_4 발생이 관측된다. 따라서 본연구에서는 CH_4 은 실험실내에서만 추적자 물질의 분배 계수 측정에만 이용하고 현장에서는 에틸렌이나 아세틸렌등 새로운 물질이 필요하리라 판단되어 현재 연구 중이다.

표1에는 여기 실험에 사용되어진 화학물질을 요약하였다. 여기서 무차원 헨리상수 H 또는 k_{aw} 는 air/water 분배계수 이므로 본연구에서의 분배계수 K_w 와는 역비례이다.

Table 1. Summary of tracers used in experiments

Tracer	Chemical Formula	Henry's Constant(logH)	Molecular mass
Methane	CH ₄		16
Acetylene	C ₂ H ₂	-0.05	26
Ethylene	C ₂ H ₄	0.97	28
Butane	C ₄ H ₁₀	1.59	58
Methylene Chloride	CH ₂ Cl ₂	-1.05 ~ -0.88	85

(Park,2004)

3.2 충전 토양 칼럼

오염된 토양은 인근 야산의 사질토인 흙과 이용하고 디젤유(diesel)를 인위적으로 오염시켜 얻었다. 유리칼럼은 용량 1050 ml 이고 지름은 5cm 정도 이다. 통과 공기는 시판되고 있는 air bomb 를 이용하여 3~10 ml/min 로 변화시키며 수행하였다. 유량이 작을수록 충분히 분배 특성이 반영될 수 있으나 실험시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 아래 표 2에는 각각의 추적자의 물과 NAPL 에 대한 분배계수를 측정하기 위한 실험 구성을 나타내었다.

분배 계수의 계산은 식(2)을 이용하게 되는데 추적자가 완벽히 물이나 디젤에 분배하지 않는 성질을 가진 것을 선택하기가 쉽지 않으므로 표에서와 같이 물이나 diesel 이 없는 칼럼을 준비 즉 S_n 이나 S_w 가 zero 가되는 칼럼을 준비하여 응답곡선을 그리면 각 추적자의 K_n 나 K_w 을 계산할 수 있을 것이다. 분배계수는 온도와 압력등 조건에 따라 서로 다르고 일반적으로 측정하기가 까다로우므로 실제 토양칼럼을 이용하여 측정하는 것이 필요 하다. 이들 결과로부터 도출된 각 추적자의 물과 NAPL 에 대한 분배계수를 이용하여 미지 시료의 NAPL 이나 물의 포화도를 평가할 수 있게 된다.

Table 2. Column setup for partition coefficient test

Test Column	Porosity	Saturation	Pore volume(ml)
Water 0% + Diesel 0.5%	0.529	0.011(S_n)	552.7
Water 0% + Diesel 1.5%	0.537	0.033(S_n)	512.6
Water 7% + Diesel 0%	0.526	0.161(S_w)	555.8
Water 15% + Diesel 0%	0.488	0.403(S_w)	563.7

3.3 장치 준비

그림 2에는 실험 장치도를 나타내었다. 주입공기는 공기압축bomb 로 유량조절기를 통해 공급된다. 원 공기에서 수분은 측정하지 않았는데 유량이 매우 작아 무시할 만하다 판단했다. 추적자 주입 밸브는 Agilent 6890N GC에 적합한 Supelco 사의 6-port(model:G1530N) 이고 자동 스위칭 형태의 밸브가 단일 0.5ml 주입 루프에 연결되었다.

시료는 시료 루프로부터 GC로 직접 주입되었고 FID 로 분석 되었다. 분석 칼럼은 BTEX나 TPH 분석에 흔히 이용되는 capillary column 인 HP5(30m 0.32mm 0.25um)을 사용하였고, 유량관측은 볼 유량계(Model RK1600R, Kofloc co. max 30 ml/min)와 함께 MFC(EL-FLOW[®] Bronkhorst Hi-TEC max 50 sccm Air)를 통해 관측 및 제어 하였다.

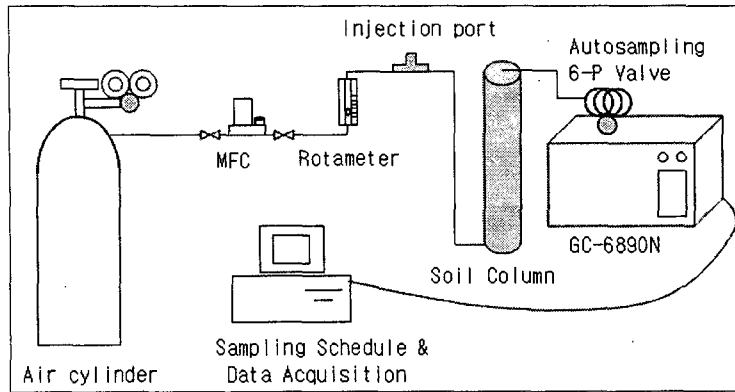


Fig. 1 Schematic diagram of tracer test

4. 결과 및 고찰

그림 2 는 water7% + diesel 0% 칼럼의 응답곡선과 그림 3 는 water15% + diesel 0%의 응답곡선을 나타내었고 수분이 증가할수록 물에 대한 용해도가 어느정도 있는 메틸렌클로라이드의 응답곡선의 지체가 확연히 나타나고 있음을 알 수 있다. Diesel 에 대한 응답곡선의 경우 추가적인 실험이 진행중이며 한경우의 예를 들면 그림 4 와 5와 같으며 NAPL 즉 여기서는 디젤에 대해 확연히 지체된 결과를 보여 주고 있다.

이들 축적된 실험결과를 이용하여 미지의 오염도에 대한 PITT 실험을 수행하여 NAPL 과 water 의 포화도를 평가 하였다.

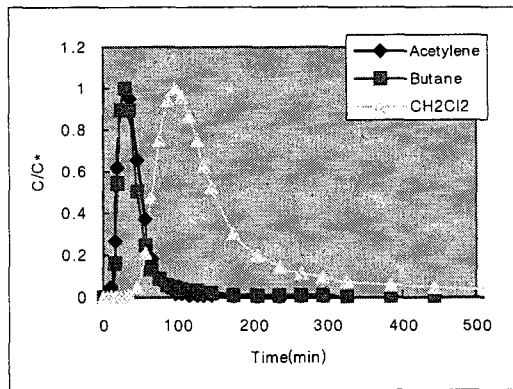


Fig.2 Water7%+diesel 0% response curve

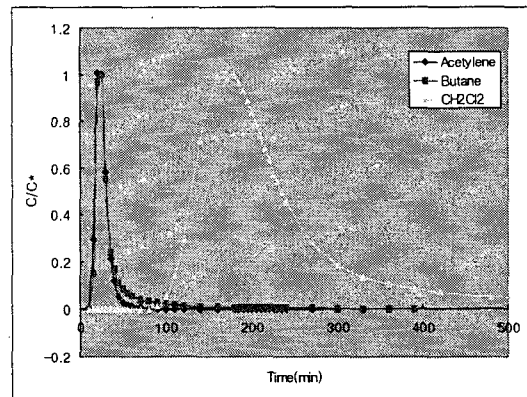


Fig.3 Water15%+diesel 0% response curve

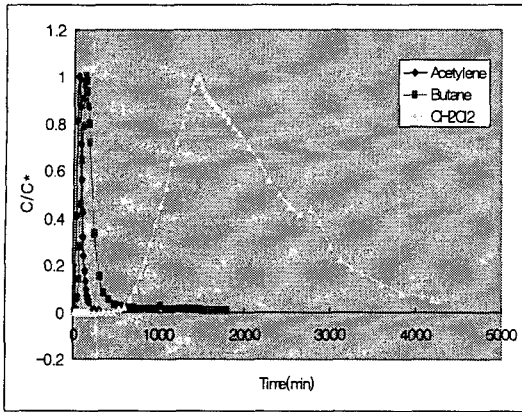


Fig.4 Water 0%+diesel 0.5% Response curve

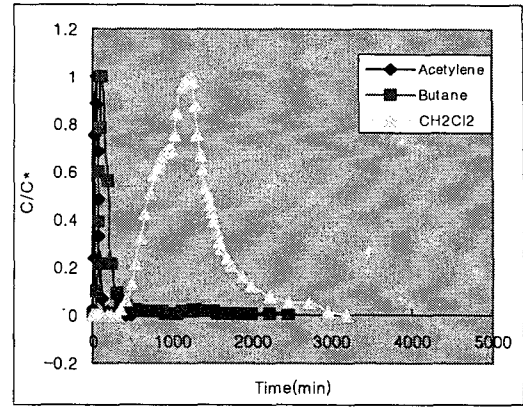


Fig.5 Water 0%+diesel 1.5% Response curve

위 그림 2 ~ 5 에 대해서 각각 체류시간을 파악하고 각각의 K_w 와 K_N 을 구하였다. 식(3)을 이용하여 여기에 $S_n=0$, $S_w=0$ 경우에 대한 평균체류시간을 대입하면 각각의 분배계수를 계산 할 수 있다. 준비된 칼럼을 이용하여 수차례 반복하여 실험 한 결과 표 3 와 같은 결과가 도출 되었다.

Table 3. summary of tracer results for water

Tracer	Q(ml/min)	Vp(ml)	\bar{t} (min)	K_w
Acetylene	6(@16.3°C)	555.8	76.8	0
Butane			87.3	0
Methylene Chloride			225.9	9.2

물에 대한 분배계수는 헨리상수와 연관되므로 비교적 축적된 자료가 많은편이나 diesel 에 대한 분배계수 값은 직접 실험을 통해 구하여야 한다. 따라서 분배 추적자가 선정되면 현장에 적용되기 전에 칼럼 실험을 통해 직접 구하여야 한다. 또한 분배계수 값을 구하기 위한 칼럼실험에 있어서 공기 흐름 속도에 따라 분배계수 값이 달라지므로 최대한 공기속도를 낮추는 것이 필요하다고 알려져 있는데 Whitley(1999) 에 따르면 평균체류시간이 최소 1,000 min 을 추천 하였다.

Table 4. summary of tracer results for diesel

Tracer	Q(ml/min)	Vp(ml)	\bar{t} (min)	K_N
Acetylene	4.2 (@23.1°C)	563.7	162.9	8.2
Butane			469.6	89.5
Methylene Chloride			3407.7	868.0

한편 water 포화도와 diesel 포화도 검증을 위해 인위적 농도로 제조한 칼럼을 대상으로 실험을 수행하여 응답곡선을 그림 6과 같이 얻었다. 이것은 상기에서 구한 각각의 추적자에 대한 분배계수 값 즉 K_w 와 K_N 및 평균체류시간을 이용하여 오염도를 평가해보기 위함이다.

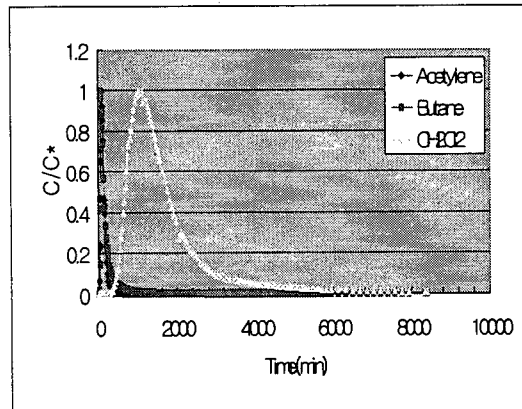


Fig.6 Response curve for sample column

식(3)에서 평균체류시간이나 분배계수 값을 대입하여 보면 물의 포화도와 NAPL 의 포화도 값 2 개가 미지의 값으로 남는다. 따라서 동시에 이 값들을 얻기 위해서는 추적자를 최소 3개 주입하여 응답곡선을 구하고 미지의 값인 SW 와 SN 에 대해 연립방정식으로 풀면 해를 동시에 구할 수 있다. 이렇게 구하여진 결과 값들을 표5 에 나타 내었다.

Table 5. Estimation of water and diesel saturation

Item	Actual	Estimated
S _w	0.531	0.41
S _N	0.038	0.0075
V _P (ml)	501.9	883.9
V _N (ml)	19	6.63
Diesel(mg/Kg dry)	11,300	3,953

5. 결론

칼럼 실험을 통해 실제 디젤 오염토 경우에 대해 Ethylene, Butane 등의 tracer 물질의 분배계수를 얻을 수 있었다. 물에 대한 분배계수 값들은 문헌을 통해 구할 수 있으나 디젤에 대한 분배계수는 얻기가 쉽지 않으므로 직접 실험을 통해 도출 하였다. 미지 농도의 칼럼을 대상으로 추적자 실험을 수행하고 여기서의 체류시간과 상기의 분배계수를 대입하여 계산함으로써 오염도가 어느정도 평가되는지 검증이 가능한데 검증 결과를 보면 물의 포화도예측 경우는 실제값에 비해 비교적 비슷하게 평가 되어 졌으나 diesel 의 포화도 예측은 실제값대비 1/5 정도로서 축소 예측되었고 오염농도로 환산 하였을 경우 실제 제조된 디젤농도 11,300 mg/kg 이 3,953 mg/kg 으로 계산되어 1/3 정도로 축소 평가되어 졌다.

정확도를 높이는 추가 실험이 수행 중이며 추적자 선정시 확실한 비분배 추적자의 선정과 물 혹은 NAPL에 대해 어느 한쪽에만 확실히 분배 하는 특성을 가진 추적자의 선정이 필요하나 어려움이 있다. 향후 현장에서 포화도예측의 정확도 증진을 위한 다양한 추적자의 선정과 분배특성에 대한 추가 실험이 필요하리라 판단되며, 현장 적용시 실제 토양 시료 채취에의한 오염농도의 값을 예측 하기보다는 복원의 진행과정의 평가처럼 시간 경과에 따른 경향 평가에 활용한다면 보다 편리하고 또한 경제적인 방법이 되리라 판단된다.

참 고 문 헌

- Deeds, N. E., Pope, G. A., and McKinney, D. C. "Laboratory characterization of NAPL/tracer interaction in support of a vadose zone partitioning interwell tracer test." J. Contaminant Hydro, 2000, 41, 193-204
- Deeds, N.E., Pope, G.A., McKinney, D.C., Whitley, G.A. "Difluoromethane as a partitioning tracer to estimate vadose water saturations." J. Environ. Engin., 1999, 125(7), 630-633
- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D.C., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., Tilburg, C.E., "Partitioning tracer test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids." Water Resour. Res. 1995, 31(5), 1201
- Kim, H., Rao, P.S., Annable, M.D. "Gaseous Tracer Technique for Estimating Air-Water Interfacial Areas and Interface Mobility" Soil Sci. Soc. Am. J. 1999, 63, 1554-1560
- Noordman, W.N., Boer, G.J., Wietzes. P., Volkering. F., and Janssen D.B., "Assessment of the Use of Partitioning and Interfacial Tracers To Determine the Content and Mass Removal Rates of Nonaqueous Phase Liquids" Envir. Sci. and Technol., 2000, 30(9), 4301-4306
- Park, S. J., Park, S., "Comparison of Estimation Methods for Henry's Law Constant of VOCs" J. Korean Ind. ENg. Chem., 2004, 15(8), 967-975
- Whitley, G.A., McKinney, D.C., Pope, G.A., Rouse, B.A., Deeds, N.E. "Contaminated vadose zone characterization using partitioning gas tracers." J. Environ. Engin., 1999 125(6), 574-582