

## Mobile-Immobile 모델을 활용한 유류오염토양 내 수리분산 특성 연구 Analysis of Hydrodynamic Dispersion in Contaminated Soil based on Mobile-Immobile Model

김용성<sup>1)</sup>, Yong-Sung Kim, 우희수<sup>2)</sup>, Hee-Soo Woo, 박준범<sup>3)</sup>, Junboun Park

<sup>1)</sup> 서울대학교 건설환경공학과 박사과정, Ph.D Candidate, Dept. of Civil and Env. Eng., Seoul National University

<sup>2)</sup> 서울대학교 건설환경공학과 석사과정, Master's Course Student, Dept. of Civil and Env. Eng. Seoul National University

<sup>3)</sup> 서울대학교 건설환경공학과 교수, Professor, Dept. of Civil and Env. Eng., Seoul National University

**개요(SYNOPSIS)** : Laboratory column tests were conducted in this study using Cl<sup>-</sup> tracers on Jumunjin sand to analyze contaminant transport in mixed contaminated soils. Results obtained from clean soils and soils containing residual diesel verified heterogeneous distribution of residual diesel, and clear acceleration of solute movement. In addition, asymmetric breakthrough curves indicated development of immobile region where solute movement becomes stagnant and creates tailing phenomenon.

**주요어(Key words)** : 이류-확산, Mobile-Immobile, 잔류오염, 디젤

### 1. 서론

국내에서는 산업공단지역, 전국 각지에 산재해있는 주유소 및 지하유류 비축기지 등으로 인해 주변 토양 및 지하수가 유류로 오염되어 가고 있다. 산업공정에서의 누출과 지하 유류 저장탱크 및 송유관에서 누출, 석유화학제품 유통과정에서의 사고 등에 의하여 배출된 유류물질과 중금속은 토양 및 지하수 오염의 주요 발생원이다. 최근 국내에서 보고되고 있는 지반오염지역의 특징으로는 서로 상이한 물리화학적 특성을 갖는 두 가지 이상의 오염물질이 복합적으로 검출된다는 점을 들 수 있다. 가장 대표적으로 반환완료된 춘천의 캠프페이지를 꼽을 수 있다. 대다수의 주한미군기지에서도 토양과 지하수의 석유계 총탄화수소(TPH), BTEX, 그리고 중금속(납, 구리, 아연, 카드뮴) 수치 중 두 개 이상이 정화 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 이와 같은 복합 오염지역은 오랜 기간 동안 정화가 이루어지지 않고 다양한 물질의 누출이 반복되어 발생하였을 가능성이 높다.

지반 내 오염물질의 거동 특성 분석은 오염지역의 확산을 예측하고 정화방법을 설계하는데 매우 중요한 요소이다. 수용성 오염물질과 비수용성 오염물질이 공존하는 복합오염지역의 경우 오염지역의 확산은 매우 복잡한 모습을 띄며 복원 또한 다단계의 처리공정을 필요로 하게 된다. 우선, 유류오염물질은 대부분 소수성이어서 유출시 비교적 고농도로 토양 내에 잔류한다. 잔류된 유류오염물질은 대수층의 수리분산특성에 변화를 가져오는데, 지하수 유동을 정확히 파악하는 것은 오염지역의 범위를 예측하는데 매우 중요한 작업이다. 중장기적으로 유류오염 또한 분산 또는 풍화작용을 겪으며 지하수에 용해되며, 낮은 용해도에도 높은 독성을 지닌 물질이 존재할 수 있기 때문이다. 지하수 흐름 또는 용질의 이동 측면에

서 잔류 유류오염은 불균질성을 증가시키는 요소로 작용한다. 즉, 간극의 연결 구조를 변화시켜 투수성이 상대적으로 높고 낮은 지역이 형성되는 것이다. 미시적인 관점에서 대수층은 흐름이 정체된 Immobile 영역과, 선택적(preferential) 흐름이 발생하는 Mobile 영역으로 나누어볼 수 있다.

본 연구에서는 비수용성 오염물질(Non Aqueous Phase Liquid, NAPL)이 잔류된 오염 포화대의 수리분산 특성을 분석하기 위해 CI 추적자를 주입하는 실내 주상실험이 수행되었다. 흡의 전기전도도 측정을 통하여 추적자의 용질의 상대농도 변화를 시간연속적으로 추정해볼 수 있었으며, 이를 Mobile-Immobile 모델로 분석하여 수리분산 인자를 구할 수 있었다.

## 2. 배경

### 2.1 유류 오염성분의 지중분포

불용성 오염물질은 주로 탄화수소계의 물질로 물에 용해도가 매우 낮은 물질을 말한다. 그림. 1에 나타난 개념도에서 볼 수 있듯이, 비수용성액체(Non-Aqueous Phase Liquid, NAPL)가 지중으로 누출되면 중력, 부력, 그리고 모관압력에 의하여 이동하게 된다. 비중이 물보다 작아서 수면위로 부상하는 LNAPL의 경우 중력과 모세관 작용에 의하여 모세관대에 도달한 뒤 더 이상의 이동 없이 저류하게 되지만, 비중이 물보다 높은 DNAPL의 경우 하부지반까지 유동한다. 불포화대에서 연직방향으로 이동하며 NAPL은 표면장력에 의하여 간극사이에 잔류하게 되는데, 잔류하는 정도는 대수층의 수리지질특성과 밀접한 연관성을 지닌다. 잔류하는 NAPL의 간극부피( $V_{Total}$ )에 대한 비를 잔류포화도( $S_r = V_{NAPL} / V_{Total}$ )라고 나타낸다.

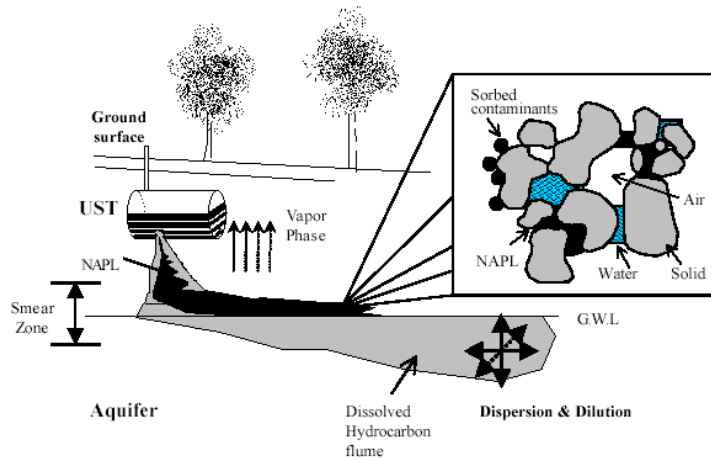


그림 1. 유류 오염성분의 지중분포 개념도 (김영웅, 2001)

### 2.2 Mobile-Immobile Model

균질한 포화 다공성매질에서 용질의 1차원 정상류 흐름은 다음과 같은 이류-확산식(convection-dispersion equation, CDE)으로 일반적으로 표현된다.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - v \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

여기서  $C$ 는 용질의 평균농도 (volume-averaged concentration),  $D$ 는 분산계수,  $R$ 은 지연계수,  $x$ 는 거리,  $v$ 는 평균간극유속,  $t$ 는 시간이다. 식(1)에 대한 해석해를 구하기 위해서는 대상흐름에 알맞는 적절한 경계조건이

요구된다. 반면, 용질이 존재할 수 있는 영역을 흐름이 발생하는 Mobile과 흐름이 정체된 Immobile로 나누는 Mobile-Immobile 모델의 경우 다음과 같은 지배방정식을 갖는다.

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} - \lambda(C_m - C_{im}) \quad (2)$$

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \lambda(C_m - C_{im}) \quad (3)$$

여기서  $m$ 과  $im$ 은 각각 mobile과 immobile 영역을 뜻하며 ( $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ ) 이들 영역 사이의 용질의 이동은 농도차에 비례한다고 가정된다. 즉,  $\lambda$ 는 First-Order Diffusive Mass Transfer Coefficient로서 영역간 용질 이동의 정도를 나타내는 계수로서 토양의 구조와 간극의 연결성에 의해 결정된다.

### 3. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 사용된 주상실험기는 그림2와 같이 대상시료에 대한 전기저항 측정이 가능하도록 제작되었다. 총 3조의 4-electrode 비저항센서(E1, E2, E3)가 컬럼의 내면에 부착되어 있으며, 유출구를 기준으로 5.85cm, 20.0cm, 34.15cm의 거리에서 시간연속적인 전기저항 측정이 가능하다. 일차원 흐름을 발생시키고 유입 및 유출 경계면에서 흐름의 방해가 최소화될 수 있도록 컬럼과 동일한지름을 갖는 원형 다공판(diffuser)이 사용되었다. 시간연속적인 전기저항의 측정을 통하여 전극의 위치에서 용질의 파과곡선을 얻을 수 있으며, 분석을 통하여 컬럼 내 위치별 용질의 이동특성이 파악 가능하다(김용성 외., 2008).

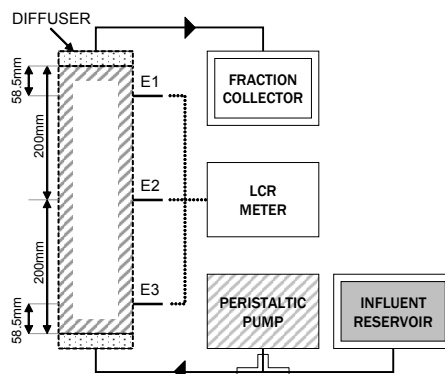


그림 2. 저항센서가 부착된 주상실험기 (김용성 외. 2008)

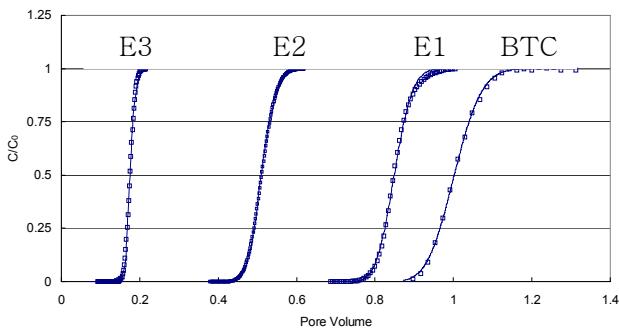
균질한 용질의 흐름을 발생시키기 위해 주문진사가 사용되었으며, 컬럼 내에서 일정한 다짐상태를 갖도록 다짐봉을 이용하여 채워졌다. 완전포화를 유도하기 위하여 증류수의 주입 이전에 건조시료에 높은 용해도를 갖는  $CO_{2(g)}$ 가 2시간 이상 주입되었다. 증류수로 완전포화 된 시료의 간극률 산정은 질량 측정을 통하여 이루어졌다. 본 연구에서 사용된 유류오염물질은 디젤유로서 주입 후 그 잔류정도를 파악하기 위한 목적으로 Sudan IV로 염색한 후 멤브레인 필터로 걸러서 전처리하였다. 컬럼의 하단부에서 0.3ml/min의 유량으로 디젤 주입이 이루어졌으며, 이 후 잔류화를 위하여 같은 유량으로 증류수가 재주입되었다. 디젤유의 비중값을 바탕으로 단계별 컬럼의 질량차를 측정하여 시료 내 디젤유의 잔류포화도를 산정할 수 있었다.

흡착에 의한 용질의 지연을 배제할 수 있는 조건을 모사하기 위해 비반응성 추적자로서 염소이온( $Cl^-$ )이 주상시험에 사용되었다. 모든 주상시험은 지하수 흐름을 모사하기 위해 0.3ml/min의 유량 하에서 이루어졌으며, 추적자

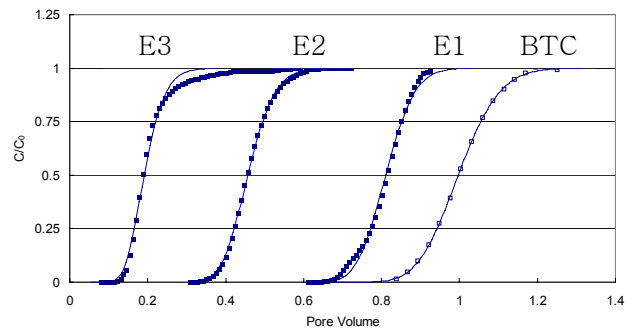
를 연속적으로 주입하는 Continuous Input Test와 초기 90분 동안 주입후 증류수를 유입하는 Pulse Test가 수행되었다. 그림 2의 E1, E2, E3의 전극은 LCR meter(4263B, Agilent사)와 연결되었으며, 측정되는 저항 값은 용질의 상대적인 농도값으로 환산되었다. 또한, 일정한 시간간격으로 컬럼의 상단부에서 유출수 샘플링이 이루어졌으며, 샘플은 IC(Ion Chromatography) 분석기기를 사용하여 분석하였다. 이와 같이 얻은 파과곡선은 최적 역산법에 근거한 CXTFIT코드(Toride et al., 1995)를 이용하여 분석되었으며, 평균간극유속( $v_x$ , average pore-water velocity)과 종분산계수(longitudinal dispersion coefficient)가 추정되었다.

#### 4. 결과 및 분석

유입조건에 따라 나타나는 전기전도도 파과곡선(E1, E2, E3)과 추적자 농도 파과곡선(Breakthrough Curve, BTC)를 그림 3과 그림 4에 나타내었다. 용질의 상대농도 변화를  $PV$ (Pore Volume,  $PV = v_x t / L$ ) 시간 개념으로 나타냈으며 E1, E2, E3 전극은  $0.85375PV$ ,  $0.5PV$ ,  $0.14625PV$ 에 해당하는 위치에 있다고 이해할 수 있다(그림 2 참고). 전기전도도 측정을 통해 얻은 농도이력은 샘플링을 통해 얻은 유출수의 농도이력과 같이 용질이 겪게 되는 역학적인 분산과 분자확산 작용에 의하여 매끄러운 곡선의 형태로 나타난다. 용질의 파과는 전극의 배치순서로 나타났으며(E3→E2→E1) Pulse 주입의 경우(그림 3(c)) 세 전극 모두 상대농도치가 1 이하로 발생하였다. 이러한 경향은 Soil A와 Soil B에서도 나타났으며 이를 통하여 모든 흡에서 역학적인 분산이 용질의 흐름에 지배적인 영향을 미쳤음을 알 수 있었다 (김용성 외., 2008). 디젤유의 비중 값을 바탕으로 산정된 잔류포화도는 23%였다.

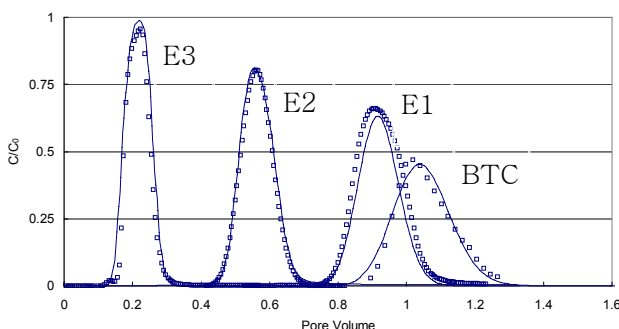


(a) 잔류 디젤유가 없는 깨끗한 시료에서의 파과곡선  
(1 PV = 1,056 minutes)

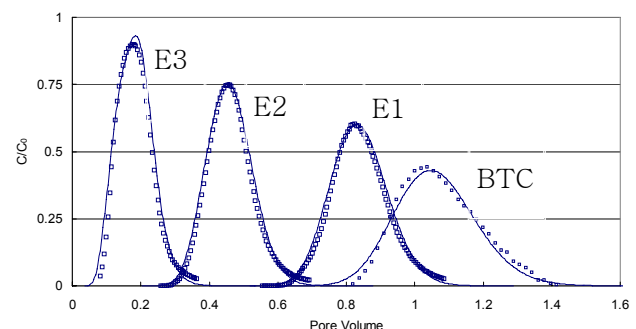


(b) 잔류 디젤유가 존재하는 시료에서의 파과곡선  
(1PV = 802 minutes)

그림 3. Continuous Input 시험에서 얻은 추적자( $Cl^-$ ) 파과곡선(BTC)과 전기전도도 파과곡선 (E1, E2, E3)



(a) 잔류 디젤유가 없는 깨끗한 시료에서의 파과곡선  
(1 PV = 1,013 minutes)



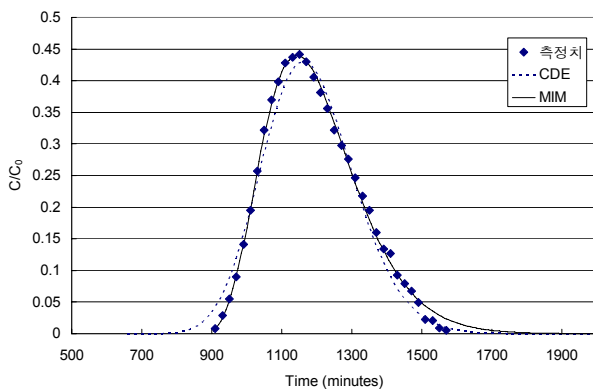
(b) 잔류 디젤유가 존재하는 시료에서의 파과곡선  
(1PV = 801 minutes)

그림 4. Pulse Input 시험에서 얻은 추적자( $Cl^-$ ) 파과곡선(BTC)과 전기전도도 파과곡선 (E1, E2, E3)

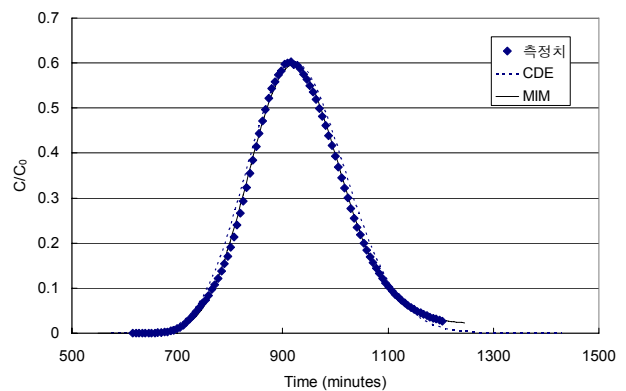
그림 3과 4에 나타난 측정치의 비교를 통하여 잔류오염물질이 용질의 이동에 미치는 영향을 직접적으로 분석해볼 수 있다. 상대농도이력을 해석해에 대입함으로써 추정된 평균간극유속과 종분산계수를 바탕으로 얻은 결과는 다음과 같다.

- 잔류유류오염은 전기전도도 파과곡선이 나타나는 시점에 변화를 가져옴을 확인하였다. 동일한 유량이 유지될 때 깨끗한 시료의 경우 컬럼 상부에서 파과가 일어나는데 필요한 시간( $PV$ )이 1,013-1,056분인 반면, 잔류디젤이 존재할 경우 801-802분이 필요한 것으로 나타났다. 이는 간극에 잔류하는 유류오염물질로 인하여 용질이 이동할 수 있는 부피가 줄어들게 됨을 뜻하며, 복합오염지역의 경우 잔류유류오염으로 인하여 수용성 오염물질의 거동이 가속화되어 일어날 수 있음을 보여준다.
- 잔류유류오염으로 인한 종분산계수 증가가 나타났다. 잔류 디젤유가 존재하는 시료의 종분산계수는 깨끗한 시료에서 추정된 종분산계수에 비해 1.83-15.1배에 이르는 값을 보였다. 이와 같은 경향은 상대적으로 넓게 퍼져서 나타나는 파과곡선의 형상(그림 3b, 4b)에서도 확인할 수 있으며, 잔류 디젤유는 간극의 연결성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, 간극의 Tortuosity를 증가시켜 이류에 의한 용질의 퍼짐현상이 더욱 뚜렷하게 나타난다.
- 잔류디젤이 존재하지 않는 깨끗한 시료에서 파과곡선의 중심점( $C/C_0 = 0.5$ )은 일정하게 나타난다. 즉, 전극 E1, E2, E3 사이의 간격이 일정한 만큼, 이들 파과곡선의 중심점 사이의 시간차 또한 거의 동일하게 발생하는 것이다. 그러나, 잔류디젤이 존재하는 시료의 경우 이와 같은 중심점 사이의 시간차는 불규칙적임을 알 수 있다. 이는, 컬럼 내 모든 위치에서 용질의 흐름, 또는 유속이 일정하지 않다는 것이다. 파과 경향을 보아 컬럼의 중심지역 보다는 상하단부 주변에 상대적으로 많은 디젤유가 잔류하고 있는 것으로 보이며, 특히 E2→E1에 이르는 용질의 파과시간이 긴 것으로 보아 이 구간에는 디젤의 잔류 정도가 상당히 낮은 것으로 파악된다.

그림 5은 디젤이 잔류되어 있는 시료에 대해 수행된 Pulse Test에서 얻은 전극 E1의 전기전도도 파과곡선과 유출수 파과곡선을 보여주고 있다. 측정치는 비대칭 곡선의 형상을 띄는데, 이와 같이 초기의 상대농도가 급하게 오르고 이후 농도감소가 상대적으로 넓은 구역에서 일어나는 Tailing 경향은 immobile 영역이 존재하는 토양에서 자주 확인된다. 이류-확산에 의하여 immobile 영역에 갇혀있는 용질이 mobile 영역으로 이동하는데 상대적으로 긴 시간이 필요한 것이다. MIM 모델로 해석해본결과, 디젤의 잔류되어 있는 토양의 Immobile Fraction  $\theta_{im}$ 은 0.1051-0.1969에 이르는 것으로 확인되었다. 이와 같은 Immobile 영역은 모든 전기전도도 파과곡선과 유출수 BTC에서 확인되었다.



(a) 유출수 샘플 분석 결과 (그림 4b의 BTC)



(b) 전극 E1의 전기전도도 파과곡선 결과 (그림 4b)

그림 5. 잔류유류가 존재하는 시료에 대해 수행된 Pulse Test 결과의 MIM 모델 분석

## 5. 결 론

서로 다른 특성을 갖는 오염물질이 공존하는 복합오염지역에서 오염물질의 거동을 예측하기 위해선, 다양한 인자에 대한 고려가 이루어져야한다. 무엇보다 비수용성으로 잔류하게 되는 오염물질의 분포 양상을 파악해야하며 이것이 수용성 오염물질의 거동 특성에 미치는 영향을 판단해야한다. 본 연구에서는 실내주상실험을 통하여 비교적 균질한 토양에서도 비수용성 오염물질인 디젤유의 잔류정도가 불규칙적으로 나타나며, 이로 인하여 수용성 오염물질의 이동이 가속화 될 수 있음을 볼 수 있었다. 또한, 잔류된 유류오염은 간극의 연결성에 큰 영향을 미치며, 이로 인하여 이류-확산 효과가 더욱 뚜렷하게 발생함을 확인하였다. 이와 같은 간극 구조의 변화는 흐름이 정체된 immobile 영역을 발생 시키며, 이로 인하여 용질의 tailing 현상이 나타날 수 있음을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 산학협동재단 학술연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

## 참고문헌

1. 김영웅, 2001, “유류오염 토양/지하수 환경복원 조사 및 설계 사례”, 한국지구물리탐사학회 제3회 특별 심포지움, pp. 57-74.
2. 김용성, 김재진, 박준범, 2008 “전기저항센서가 부착된 주상실험기에서 측정된 전기저항값을 이용한 용질의 이동해석”, 대한토목공학회지, Vol. 28, No. 4C, pp. 231-238.
3. Toride N., Leij F. J., and van Genuchten M. Th. (1995) *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments*. Research Report No. 137, US Salinity Laboratory, USDA, CA