

Numerical Analysis for Contaminant Transport using a Dual Reactive Domain Model

정대인(jdi@geofluid.snu.ac.kr), 최종근(johnchoe@snu.ac.kr)

서울대학교 지구환경시스템공학부

요 약 문

Contaminant transport in porous media is characterized by solving an advection-dispersion equation(ADE). The ADE can cover equilibrium phenomena of interest, which include sorption, decay, and chemical reactions. Among these phenomena, sorption mechanism is described by several types of sorption isotherm. If we assume the sorption isotherm as linear, the solution of ADE can be easily procured. However, if we consider the sorption isotherm as non-linear isotherm like a Dual Reactive Domain Model (DRDM), the resulting differential equation becomes non-linear. In this case, the solution of ADE cannot be easily acquired by an analytic method.

In this paper, we present the numerical analysis of ADE using a DRDM. The results reveal that even if sorption data may be fitted well using linear or non-linear isotherm, the characteristics of contaminant transport of the two cases are different from each other. To be concrete, the retardation of linear isotherm has stronger effect than that of the DRDM. As the non-linearity of sorption isotherm increases, the difference of retardation effects of the two cases becomes larger. For a pulse source, the maximum concentration of the linear model is higher than that of the DRDM, but the plume of the DRDM moves faster than that of the linear model.

Behaviors of contaminant transport using the DRDM are consistent with common features of a linear model. For instance, biodegradation effect becomes larger as time goes by. The faster the seepage velocity is, the faster the plume of contaminant moves. The plume of the contaminant is distributed evenly over overall domain in the event of high dispersion coefficient.

key word: sorption, dual reactive domain model, equilibrium phenomena, advection-dispersion

1. 서론

지하 다공성 매질 내에서 발생 가능한 이송, 분산, 흡착, 미생물에 의한 오염물의 분해, 오염물의 화학적 반응 등과 같은 현상을 모두 포함하는 지배방정식은 다음과 같다.(Tindall 과 Kunkel, 1999)

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \mu_w C - \frac{\mu_s \rho_b}{\theta} S + \gamma_w + \frac{\gamma_s \rho_b}{\theta} \quad (1)$$

여기서, D: dispersion coefficient, v : seepage velocity(m/day)

μ_s, μ_w : rate constants based on first-order decay in the solid and liquid phase

γ_s, γ_w : rate constants for zero-order production in the solid and liquid phase

현재까지의 많은 연구에서 위와 같은 지배방정식을 통하여 오염물의 이동을 해석하는 데 있어서 토양에 흡착된 농도를 나타내는 S와 액상의 오염물의 농도를 나타내는 C사이의 관계를 단순히 선형의 관계로 가정하여 유동을 해석하거나 Langmuir 등은흡착곡선의 형태로 흡착의 관계를 가정하여 유동을 해석하였다. 그러나 선형의 관계는 팽창성이 좋은 매질 (rubbery matrices)로서 흡착면적에 포화가 이루어지지 않을 때와 흡착물들 간의 경쟁이 없는 이상적인 형태의 토양에서만 적용이 가능한 것으로 알려져 있다. 그리고 Langmuir 등은 흡착곡선의 경우에는 팽창성이 좋지 않은 매질(glassy matrices), 즉 흡착면적이 포화가 발생하는 경우에 흡착을 잘 설명하는 것으로 알려져 있다(Xing 등, 1996). 그러나 일반적으로 토양에는 팽창성이 좋은 부분과 좋지 않은 부분이 함께 존재하여 선형 모델이나 Langmuir 모델은 모두 흡착의 양상을 정확히 묘사하지 못함이 증명되었다(Xing 등, 1996). 이에, Xing 등(1996)은 다음의 Dual Reactive Domain Model을 제시하여 흡착의 양상을 모델링 하였다.

Dual Reactive Domain Model (DRDM)

$$S = K_d C + \frac{\alpha \beta C}{1 + \beta C} \quad , \quad (2)$$

여기서, K_d : 분배계수, α :흡착 상수, β : 최대흡착농도

Leboeuf와 Weber(1997)는 이 모델이 지하환경내에서의 오염물의 거동을 좀 더 정확하게 묘사하는 데 유용하게 이용될 수 있다고 결론을 내렸다. Huang 등(1997)은 27개의 다른 토양에 대해서 선형 모델, Freundlich 모델, DRDM을 이용하여 흡착 데이터를 맞춰본 결과 선형 모델은 대부분의 토양에 대해서 흡착 데이터를 잘 맞추지 못하였지만 Freundlich 모델과 DRDM은 흡착 데이터를 잘 맞추는 것을 보였다. Leboeuf와 Weber(2000)는 전체 흡착 중에서 adsorption과 absorption이 차지하는 비중의 파악에도 위의 모델이 이용될 수 있음을 언급함으로써 위의 모델의 유용성을 증명하였다. 따라서 본 연구에서는 DRDM을 이용하여 흡착을 모델링하고 이로부터 오염물의 이동을 시뮬레이션하여 선형모델을 적용하였을 경우와 비교함으로써 오염물의 이동을 더욱 정확히 묘사하고자 하였다.

2. 본론

1) 연구 내용

이 연구에서는 오염물의 이동을 더 정확히 묘사하기 위하여 흡착 모델로서 DRDM을 적용하여 앞의 지배방정식을 유한 차분법을 이용하여 풀었다. DRDM의 식을 지배방정식에 대입하면 다음의 식이 얻어진다.

$$\left\{ \left(\frac{\rho_b K_d}{\theta} + 1 \right) (1 + \beta C)^2 + \alpha \beta \frac{\rho_b}{\theta} \right\} \frac{\partial C}{\partial t} = D (1 + \beta C)^2 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v (1 + \beta C)^2 \frac{\partial C}{\partial z} - \left\{ \mu_w C (1 + \beta C)^2 + \frac{\mu_s \rho_b K_d}{\theta} C (1 + \beta C)^2 + \frac{\mu_s \rho_b}{\theta} \alpha \beta C (1 + \beta C) \right\} + (\gamma_w + \frac{\gamma_s \rho_b}{\theta}) (1 + \beta C)^2 \quad (3)$$

위의 식의 각 비선형 인자를 Lagging Mehtod를 이용하여 차분화하면 다음과 같은 유한 차분식이 얻어진다.

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \frac{D(1+2\beta C_i^n + \beta^2 (C_i^n)^2)}{(\Delta z)^2} - \frac{v(1+2\beta C_i^n + \beta^2 (C_i^n)^2)}{\Delta z} \right\} C_i^{n+1} \\
 & - \left\{ \frac{A+R+2R\beta C_i^n + R\beta^2 (C_i^n)^2}{\Delta t} + \frac{2D(1+2\beta C_i^n + \beta^2 (C_i^n)^2)}{(\Delta z)^2} - \frac{v(1+2\beta C_i^n + \beta^2 (C_i^n)^2)}{\Delta z} \right\} C_i^{n+1} \\
 & + \frac{D(1+2\beta C_i^n + \beta^2 (C_i^n)^2)}{(\Delta z)^2} C_{i-1}^{n+1} = - \frac{A+R+2R\beta C_i^n + R\beta^2 (C_i^n)^2}{\Delta t} C_i^n \\
 & + \{ T\beta^2 (C_i^n)^3 + (2\beta T + G\beta - F\beta^2)(C_i^n)^2 + (T + G - 2\beta F)(C_i^n) - F \}
 \end{aligned} \tag{4}$$

여기서, $R = \frac{\rho_b K_d}{\theta} + 1$, $T = \frac{\mu_s \rho_b K_d}{\theta} + \mu_w$, $F = \frac{\gamma_s \rho_b}{\theta} + \gamma_w$, $G = \frac{\mu_s \rho_b \alpha \beta}{\theta}$, $A = \frac{\alpha \beta \rho_b}{\theta}$

2) 연구 결과 및 고찰

선형 모델과 DRDM이 오염물의 이동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 데이터를 임의로 생성하였다. 그림 1은 DRDM의 식에 $K_d=0.004, \alpha=0.0001, \beta=500$ 을 대

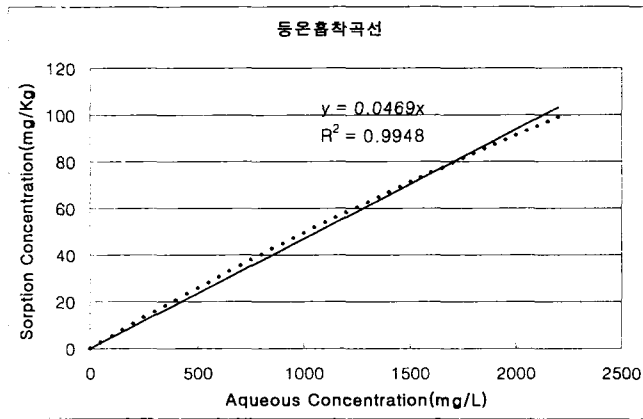


그림 1 Sorption isotherm

입하여 생성한 데이터를 x축을 액상의 오염물의 농도로 하고 y축을 흡착된 농도로 하여 그린 흡착등온곡선이다. 그림 1에서 주어진 데이터를 선형으로 가정하여 직선회귀하면 선형 모델의 분배계수의 값을 구할 수 있는데 이 경우에는 $K_d=0.0469$ 이고 직선회귀를 했을 때의 R-제곱값은 0.9948의 값을 가진다. 이 데이터를 이용하여 선형 모델로 가정하여 시뮬레이션 한 결과와 DRDM을 가정하여 시뮬레이션

한 결과를 비교하였다.

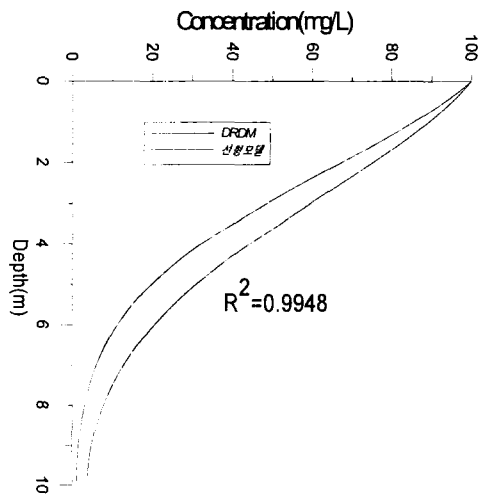


그림 2 Continuous Source

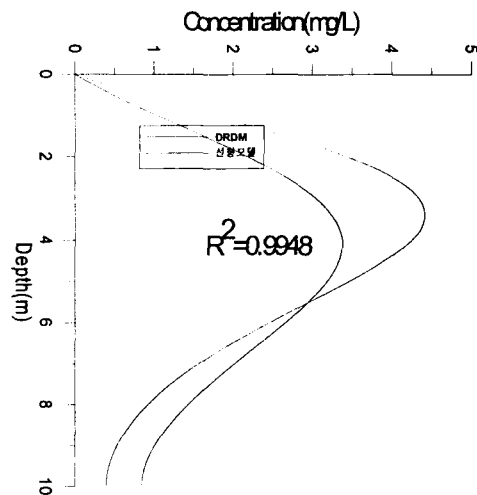


그림 3 Pulse source

그림 2와 3에서 볼 수 있듯이 하나의 흡착등온곡선을 어떤 모델로서 해석하여 시뮬레이션 하느냐에 따라 같은 시간과 위치에서의 오염물의 농도가 상당히 차이가 남을 알 수 있다. 연속 오염원의 경우에는 선형 모델을 적용했을 경우의 오염물의 이동이 DRDM을 적용했을 경우의 오염물의 이동보다 작게 나타남을 알 수 있다. 이것은 선형 모델의 오염물 이동에 대한 지연 효과가 DRDM보다 더 크게 나타남을 의미한다. 순간적인 오염원의 경우에는 같은 시간의 경과 후에 전체 영역에 분포하는 오염물의 농도 중 최대의 값은 선형 모델의 경우가 더 높게 나타나며 오염의 진행은 DRDM의 경우가 더 빠르게 나타남을 알 수 있다.

선형모델과 DRDM의 시뮬레이션 결과의 차이는 등온흡착곡선의 비선형성이 증가함에 따라 예상한 대로 증가하였다. 그림 4는 선형모델과 DRDM의 시뮬레이션 결과의 차이를 전체 영역에 대해 평균의 값을 R-제곱값에 대해서 도시한 그래프이다. 그림 4에서와 같이 일반적으로 선형 모델에 상당히 잘 맞는 등온흡착곡선에 대해서도 두 모델에 따른 농도의 차이가 상당히 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 선형모델로 가정하였을 경우에는 흡착으로 인한 오염물 이동의 지연효과가 상대적으로 크게 나타나게 되며 이로 인하여 선형모델을 이용한 시뮬레이션의 결과가 실제 농도보다 낮은 값을 제시하게 된다. 따라서 등온흡착곡선을 가능한 다양한 농도에 대해서 구해야 하며 그 곡선의 회귀모델을 여러 가지로 하여 가장 잘 일치하는 모델을 선택하여 이를 흡착의 모델로 사용하여 오염물 이동 시뮬레이션을 수행하여야 할 것이다.

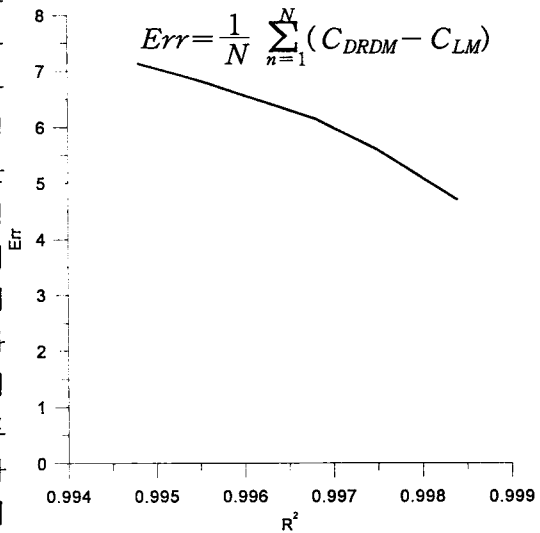


그림 4 R²값에 따른 오차의 변화

3. 결론

1. 오염물이 연속 오염원인 경우에는 DRDM을 적용한 경우의 오염물 이동의 지연 효과가 선형 모델의 경우보다 더 작게 나타났다. 즉, DRDM을 적용한 경우의 오염물의 이동이 선형모델보다 빨리 일어나게 되며 이로 인하여 같은 시간에 대해서 지하수로 유입되는 오염물의 농도 역시 더 크게 된다.
2. 오염물의 형태가 순간 오염원인 경우에는 오염물의 최대 농도는 선형 모델의 경우가 더 높게 나타났으며 오염물의 plume은 DRDM의 경우가 더 빠르게 이동하였다.
3. 등온흡착곡선의 비선형성이 증가할수록 선형모델과 DRDM을 적용했을 경우의 오염물 이동 시뮬레이션의 결과가 더 크게 차이가 나타났다.

4. 사사

이 연구는 한국과학재단의 특정기초연구비(R01-2000-00058)에 의해 지원되었습니다.

5. 참고문헌

1. Huang, W. and Weber, W.J., 1997, A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 10. Relationships between Desorption, Hysteresis, and the Chemical

- Characteristics of Organic Domains, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 2562-2569.
2. Huang, W., Young, T.M., Schlautman, M.A., Yu, H. and Weber W.J., 1997, A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the Dual Reactive Domain Model, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 1703-1710.
 3. Leboeuf, E.J. and Weber, W.J., 1997, A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 8. Sorbent Organic Domains: Discovery of a Humic Acid Glass Transition and an Argument for a Polymer-Based Model, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 1697-1702.
 4. Leboeuf, E.J. and Weber, W.J., 2000, Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior, *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp. 3632-3640.
 5. Tindall, J.A. and Kunkel, J.R., 1999 "Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers", pp. 301-303, Prentice Hall.
 6. Xing, B., Pignatello, J.J., and Gigliotti, B., 1996, Competitive Sorption between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents, *Environ. Sci. Technol.*, 30, pp. 2432-2440.