한국환경과학회지 제11권(제12호), 1321~1326, 2002
J. of the Environmental Sciences

밀도차에 의해 발생하는 이송을 고려한 휘발성 유기화합물 가스의 거동

이 창 수 · 이 영 화*
위덕대학교 BT학부 · *경산대학교 건축·건설시스템공학부
(2002년 7월 16일 접수; 2002년 12월 5일 채택)

Behavior of Gaseous Volatile Organic Compounds Considered by Density-Dependent Gas Advection

Chang-Soo Lee and Yeong-Hwa Lee*
School of B.T., Uiduk University, Gyongju 780-713, Korea,
**Faculty of Architecture & Construction System, Kyungsan University, Kyungsan 712-240, Korea*
(Manuscript received 16 July, 2002; accepted 5 December, 2002)

A numerical model is investigated to predict a behavior of the gaseous volatile organic compounds and a subsurface contamination caused by them in the unsaturated zone. Two dimensional advective-dispersion equation caused by a density difference and two dimensional diffusion equation are computed by a finite difference method in the numerical model. A laboratory experiment is also carried out to compare the results of the numerical model. The dimensions of the experimental plume are 1.2m in length, 0.5m in height, and 0.05m in thickness. In comparing the result of 2 methods used in the numerical model with the one of the experiment respectively, the one of the advective-dispersion equation shows better than the one the diffusion equation.

Key words : Numerical model, Gaseous volatile organic compounds, Subsurface contamination, Unsaturated zone, Two dimensional advective-dispersion equation, Laboratory experiment, Two dimensional diffusion equation

1. 서 론

트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene, PCE) 등의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)에 의한 토양·지하수 오염의 발생은 VOCs의 부적절한 처분 및 지하저장 탱크로부터의 누출로 인해 VOCs원액이 불포화 다공대에 침입함으로 인해 발생한다[1]. VOCs는 비중이 물 보다 크고, 점성이 낮으며, 표면장력이 낮은 물리화학적 특징을 갖고 있어서 다공대에 침투되기 쉽다. 불포화대에 침투한 원액은 간극경(間隙徑)의 크기가 큰 즉, 모관력이 작은 간극을 선택적으로 침투해 나간다[1]. 그리고 투수계수, 지층의 변화 등에 의해 원액이 횡방향으로 이동할 수도 있으며, 또한 불포화 다공대에 체류되어 잔류오염원으로 형성되기도 한다. 이렇게 형성된 잔류오염원의 VOC는 증기압이 높고 상온 및 대기압하에서도 휘발성이 높은 특성을 갖고 있어서 상당량이 가스상태로 존재하게 된다[3].

휘발성 유기화합물에 의한 토양오염의 오염정도를 파악하고, 오염복원사업을 실시할 경우 복원 범위, 복원기술 적용 및 복원소요기간 등에 대한 판단의 기초자료를 제공하기 위해서는 오염원의 확산정도를 예측할 수 있는 VOC가스 수송모델의 개발이 필요하다. 특히, 불포화대중 잔류오염원을 형성한 액체상태의 VOC는 거의 유동성이 없기 때문에 불포화대중의 VOC의 이동은 대부분 가스상으로 확산되어간다. 지금까지 불포화대중의 가스 수송모델은 가스상의 압력을 대기압으로 가정하고, 가스상 이동메카니즘을 확산현상만으로 다루어 왔었다[4]. 그러나 불포화대중의 가스 흐름은 가스상의 공극중 밀도에 의한 가스압과 중력 포텐셜의 공간적인 차이에 의해 이송 현상이 발생하게 된다. 이 때, 불포화대의 공극구조와 가스상의 점성 등은 가스 흐름의 저항

Corresponding Author : Chang-Soo Lee, School of B.T., Uiduk University, Gyongju 780-713, Korea
Phone : +82-54-760-1701
E-mail : cslee@mail.uiduk.ac.kr

으로 작용하지만, 가스상의 점성은 무시할 수 있을 정도로 아주 작고, 일반적으로 불포화대의 공극의 크기가 크기 때문에 불포화대중의 가스흐름의 저항은 매우 작아서 공극중의 가스압 및 중력포텐셜의 공간적 차이가 아주 작더라도 상당한 이송flux를 발생시키게 된다. 이러한 이송의 중요성이 Falta 등[5] 및 Massmann과 Farrier[6]에 의하여 인식되었다. 따라서 본 연구에서는 토양중의 휘발성유기화합물 가스의 거동을 보다 정확히 예측하기 위하여 가스농도의 밀도차로 발생하는 이송을 고려한 이송-분산 방정식을 지배방정식으로 구축하였다. 또한 이의 적용가능성을 검토하기 위하여 2차원 모형실험결과와 비교하였으며, 확산방정식만을 이용했을 경우와의 차이점에 대해서도 검토하였다.

2. 기초방정식

2.1. 유체이동 방정식

불포화 다공대중 VOC가스의 이동은 가스의 흐름 방정식과 물질수송 방정식으로 풀 수 있다[7]. 그리고 모델을 구성하는데 있어서 온도변화로 인한 영향은 배제하며, 화학적, 생물학적인 변화의 영향은 고려하지 않으며, 가스상, 액상, 고체상은 등온조건하에서는 비압축성으로 가정하여 모델을 구축하였다. 가스상의 비압축성과 밀도를 농도의 함수로서 고려한 경우의 불포화 다공대중의 2차원 유체의 이동방정식은 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k^* k_{xx}\frac{\rho_0 g}{\mu}\frac{\partial h^*}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k^* k_{zz}\frac{\rho_0 g}{\mu}\left(\frac{\partial h^*}{\partial z}+\rho_r\right)\right)+ Q_h = S_s\frac{\partial h^*}{\partial t} \quad (1)$$

상당수두 h^*는 Frind[8]에 의해 다음 식 (2)와 같이 표현된다.

$$h^* = \frac{P}{\rho_0 g} + z \quad (2)$$

상대밀도 ρ_r 는 식 (3)과 같이 공기의 밀도에 대한 혼합가스 밀도의 비로 나타낼 수 있다.

$$\rho_r = \left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho_v}\right) C_G \quad (3)$$

저류량의 변화는 비저류계수 S_s로 나타낼 수 있다. S_s는 수두의 변화로 인해 단위체적으로부터 유출되는 저류유체의 체적으로 표현할 수 있다.

$$S_s = \theta_D \rho_0 g\gamma \quad (4)$$

상대투과도 k^*는 Brooks와 Corey[9]에 의해 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k^* = (1-\theta_e)^2(1-\theta_e^{(2+\lambda)/\lambda}) \quad (5)$$

여기서, 유효간극율 θ_e는 다음과 같이 정의된다.

$$\theta_e = \frac{\theta_w-\theta_r}{\theta_T-\theta_r} \quad (6)$$

원액상으로부터 기상에의 휘발량에 의해 발생하는 유체의 유속은 이상기체 상태방정식에 의해, 오염원으로 부터 휘발한 물질농도로서 구할 수 있다.

$$Q = \frac{RT}{P_{atm}}F \quad (7)$$

오염원으로 부터의 휘발량 F는 Sleep와 Sykes[10]에 의해 다음 식 (8)과 같이 표현할 수 있다.

$$\theta_D\frac{\partial C}{\partial t} = k_{um}(C_{Gmax}-C_G) \quad (8)$$

2.2. 물질수송 방정식

물질보존에 의한 물질수송의 방정식은 식 (9)와 같이 표현된다.

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\theta_D D_{xx}\frac{\partial C_G}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(\theta_D D_{xz}\frac{\partial C_G}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_D D_{zz}\frac{\partial C_G}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_D D_{zx}\frac{\partial C_G}{\partial z}\right) - \theta_D v_x\frac{\partial C_G}{\partial x}-\theta_D v_z\frac{\partial C_G}{\partial z}+F = R\frac{\partial}{\partial t}(\theta_D C_G) \quad (9)$$

가스혼합물의 간극유속 v_x, v_z는 Darcy방정식에 의해 구할 수 있다.

$$v_x = -\frac{1}{\theta_D}k^* k_{xx}\frac{\rho_0 g}{\mu}\frac{\partial h^*}{\partial x} \quad (10\text{-a})$$

$$v_z = -\frac{1}{\theta_D}k^* k_{xx}\frac{\rho_0 g}{\mu}\left(\frac{\partial h^*}{\partial x}+\frac{\rho}{\rho_0}-1\right) \quad (10\text{-b})$$

불포화 다공대중의 오염물질 분산은 간극유속에 의해 표현할 수 있다[11].

$$D_{xx} = \alpha_L\frac{v_x^2}{|V|}+\alpha_T\frac{v_z^2}{|V|}+D_a\tau \quad (11\text{-a})$$

$$D_{zz} = \alpha_T\frac{v_x^2}{|V|}+\alpha_L\frac{v_z^2}{|V|}+D_a\tau \quad (11\text{-b})$$

$$D_{xz} = D_{zx} = (\alpha_L-\alpha_L)\frac{v_x v_z}{|V|} \quad (11\text{-c})$$

$$V = \sqrt{v_x^2+v_z^2}$$

불포화 다공대중의 굴곡율 τ는 Millington과 Quirk[12]에 의해 식 (12)와 같이 정의되었다.

$$\tau = \theta_D^{7/3} / \theta_T^{2} \tag{12}$$

불포화 다공체중 유기염소 화합물 가스의 토양간극수에의 용해, 그 용해된 수용액으로 부터 토양입자에의 흡착, 그리고 가스의 토양입자에의 직접적인 흡착을 고려한 지연현상은 식 (13)과 같이 정의되었다[13].

$$R = 1 + \rho_w \frac{(\theta_T - \theta_D)}{\theta_D} K_w + \rho_s \frac{(\theta_T - \theta_D)}{\theta_D} K_d + \rho_s \frac{(1 - \theta_T - \theta_D)}{\theta_w} K_d \tag{13}$$

식 (13)의 우변 제 2항은 Henry의 법칙에 의한 토양간극수와 TCE가스의 분배, 제 3항은 토양수와 토양간의 TCE분배, 제 4항은 TCE가스와 토양간의 분배에 의한 영향을 표현했다.

2.3. 수치해석

수치해석은 불포화 다공대중에 체류하고 있는 TCE원액의 잔류오염원으로 부터 휘발로 인해 TCE가스가 확산되어가는 것을 모델화 하였다. 수치해는 IADI법을 이용하여 식 (1)과 식 (9)를 커플링함으로써 구했다. 계산영역은 길이 1.2m, 높이 0.5m의 2차원 단면이며, 경계조건은 Fig. 1과 같이 설정하였다. 격자간격 Δx, Δz는 1.5cm의 등간격 격자(80 X 33)를 이용하였다. 여기서, 격자간격은 이산화로 인해 발생하는 수치분산을 억제하기 위해서, Courant기준($v_x \Delta_x/2 \le Dxx$)과 Peclet기준($Pex=(u_x\Delta x/D_{xx}<1$, $Pex=(u_z\Delta z/D_{zz}<1)$[14]을 만족하는 Δx, Δz를 선택하였으며, 시간간격 Δt는 10sec를 선택하였다. 수치계산에 이용된 각 변수들의 값은 Table 1과 같다.

2.4. 실내실험

휘발성 유기염소 화합물 가스의 불포화 다공대중의 이동을 파악하기 위해서 구축한 2차원 가스수송 모델의 적용가능성을 검토하기 위하여 실내실험을 실시하였다.

실험은 수치계산과 마찬가지로 불투수층위에 체류하고 있는 원액상의 휘발로 인해 발생한 TCE가스가 불포화 다공대중을 확산해 나가는 현상을 재현하였다. 실험장치는 Fig. 2와 같이 길이1.2m, 높이 0.5m, 폭 0.05m의 2차원 수조를 이용하였다. 실험장치의 재질은 TCE 가스의 흡착 등의 영향을 배제하기 위해서 황동제를 사용하였으며, 실험장치의 전면에는 Fig. 3과 같이 샘플링을 하기 위해서 가스 채집공을 설치하였다. 실험에 사용된 모델토양은 입경 1mm의 완전건조상태의 글래스 비즈(glass beads)

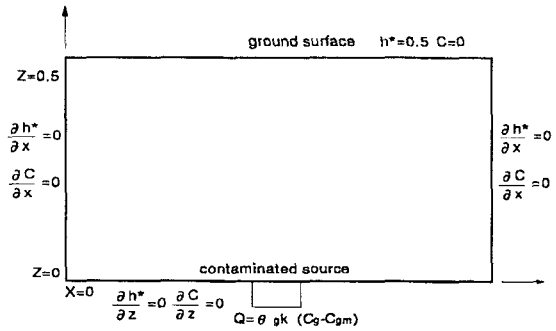


Fig. 1. Model domain and boundary condition.

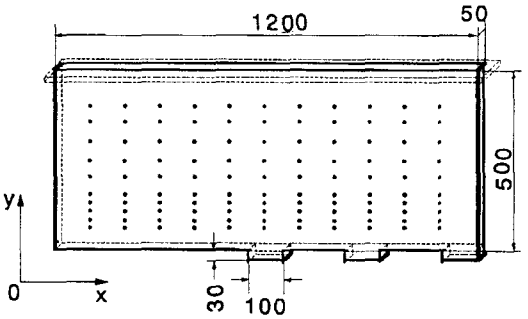


Fig. 2. Experimental apparatus.

Table 1. Simulation parameters

Parameter	Value
Permeability, k	1 X 10^{-10} m^2
Porosity, θ_D	40%
Diffusion Coefficient, D_a	9 X 10^{-6} m^2/sec
Viscosity, μ	1 X 10^{-5} Pa s
Longitudinal dispersion constant, α_L	0.15 m
Transverse dispersion constant, α_T	0.075 m
Volatilization coefficient, k_{un}	0.012 sec^{-1}
Saturation concentration, C_{Gmax}, 20°C	0.415 kg/m^3

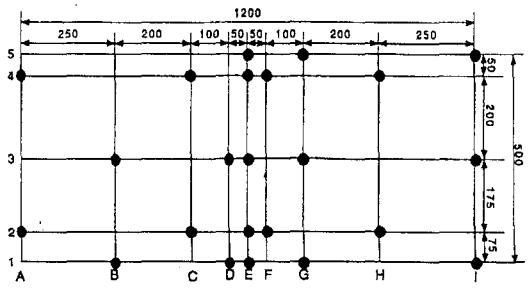
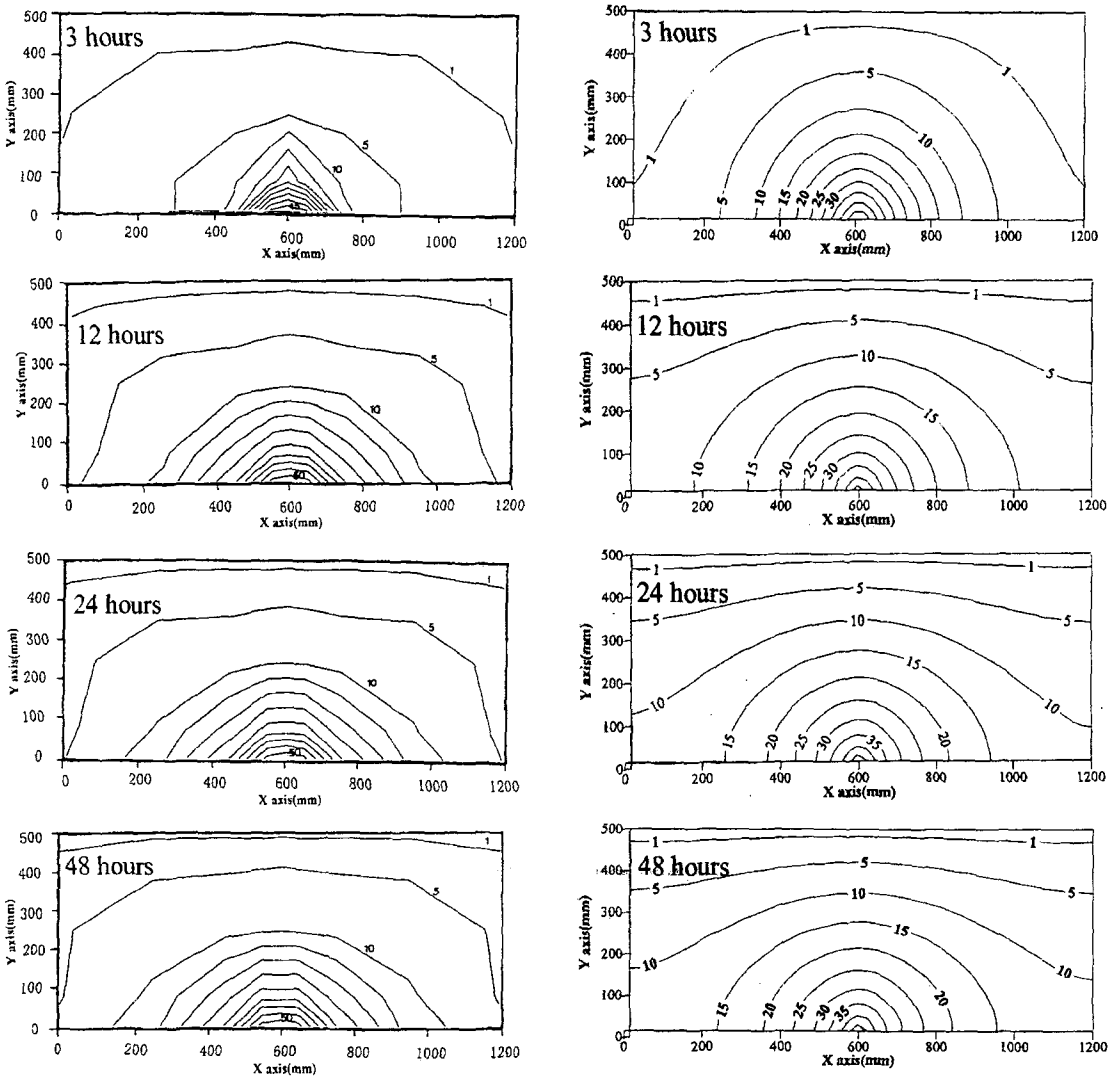


Fig. 3. Profile of the sampling hole.

를 사용하였으며, 실험장치 바닥에는 TCE원액의 오염원을 설정하였다. 그리고, TCE 원액의 모관상승에 의한 영향을 배제하기 위해서 오염원과 불포화 다공대사이에 스테인레스제의 스크린을 삽입하였다. 실험측정 시간은 오염원에 TCE원액을 주입하는 시점으로부터, 1, 3, 6, 12, 24, 36, 48시간 후에 TCE가스를 가스타이트 시린지를 이용하여 포집하였으며, 이를 normal hexane에 추출시킨 후 ECD 및 FID 가스크로마토그래프(shimadzu 14A)를 이용하여 농도분석을 실시하였다. 또한 TCE특성이 온도변화에 따른 영향이 크므로 이를 배제하기 위하여 전 실험조작은 20°C의 항온실에서 실시하였다.

3. 결 과

Fig. 4의 (a)는 실내실험 결과를 (b)는 수치해석 결과 중 3시간, 12시간, 24시간, 48시간 후의 TCE 가스 농도분포를 나타내고 있다. 도면에서 숫자는 각 측정지점의 농도를 20°C의 TCE가스 포화농도 (0.415kg/m^3)로 무차원화 한 값을 나타내고 있다. Fig. 4 (a), (b)에서, 3시간 후의 실험결과의 저농도(5~10) 분포가 다소 적은 지역으로 분포되어 있는 것을 제외하고는, 3시간 후의 오염원 부근의 농도분포 및 12시간, 24시간, 48시간 후의 농도분포는 거의 비슷한 경향으로 TCE 가스의 농도가 확산되어 가고 있음을 보여주고 있다. 결과로 부터, 불포화 다



(a) Experiment (b) Calculated

Fig. 4. Results of experiment and simulation.

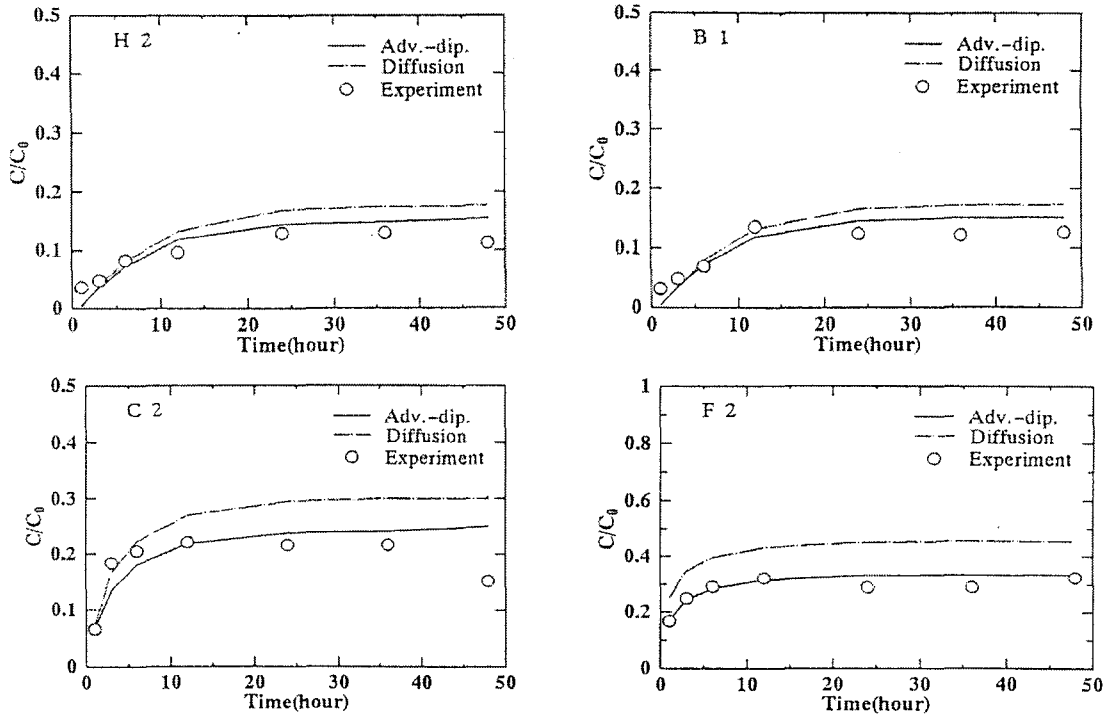


Fig. 5. Comparison of the results of experiment and simulation at the selected points.

공대중의 TCE가스의 농도는 시간의 경과와 함께 확산되어 나가, 실험시작후 약 24시간후에는 농도분포의 변화가 거의 보이지 않았다. 이는 유입 플럭스와 유출 플럭스의 양이 거의 같아짐으로 인해 정상상태에 도달한 것으로 생각된다. Fig. 5는 각 측정점 농도를 2차원 확산방정식만을 이용하여 구한 값과 TCE 가스의 밀도차에 의해 발생하는 이송을 고려한 2차원 이송-분산방정식을 이용하여 구한 값을 실내실험 결과와 비교하였다. 그림에서 X축은 시간변화를 Y축은 각 측정지점에서의 각 시간별 농도를 C_0 즉, 20°C의 TCE가스 포화농도(0.415kg/m^3)로 나눈 값이다. Fig. 5 로부터 각 측정점의 농도는 최초 실험개시 시작 후 약 12시간까지는 2개의 방정식으로 구한 해가 모두 실험결과를 잘

재현하고 있으나, 시간이 경과할수록 확산만을 고려하여 구한 값이 가스의 밀도차에 의한 이송을 고려하여 구한 값과 실험에 의해 구한 값보다도 전반적으로 더 큰 값을 나타내고 있는데 이는 2차원 이송-분산방정식을 이용하여 구한 값이 실험결과를 더욱 잘 재현하고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

불포화 다공대중에서의 휘발성 유기염소 화합물 가스이동을 파악하기 위해서, 고농도의 밀도차에 의해 발생하는 2차원 이송-분산방정식을 이용하여 수치모델을 개발했다. 그리고, 수치모델의 타당성을 검토하기 위해 실내실험을 실시하였다. 본 연구에서 구한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 3시간 후의 실험결과의 저농도(5~10) 분포가 다소 적은 지역으로 분포되어 있는 것을 제외하고는, 3시간 후의 오염원 부근의 농도 분포 및 12시간, 24시간, 48시간 후의 농도분포는 거의 비슷한 경향으로 TCE 가스의 농도가 확산되어 가고 있음을 보여주고 있다.
2) 실험영역내의 농도분포는 실험시작후 약 24시간후에는 농도분포의 변화가 거의 보이지 않았는데 이는 유입 플럭스와 유출 플럭스의 양이 거의 같아짐으로 인해 정상상태에 도달한 것으로 생각된다.
3) 각 측정점의 최초농도는 2개의 방정식으로 구한 해가 모두 실험결과를 잘 재현하고 있으나, 시간이 경과할수록 확산만을 고려하여 구한 값이 가스의 밀도차에 의한 이송을 고려하여 구한 값과 실험에 의해 구한 값보다도 전반적으로 더 큰 값을 나타내고 있는데, 이는 확산방정식만으로는 농도의 연직방향에 대한 중력의 영향이 고려되지 않았음을 표현하는 결과이다.

기 호 설 명

h^* : 상당수두(equivalent head)
k_* : 상대투과도(relative permeability)
k_{xx}, k_{zz} : x, z방향의 고유투과도(intrinsic permeability, m^2)
ρ_0 : 토양중의 기체 밀도(kg/m^3)
ρ_r : 혼합가스의 상대밀도
μ : 가스혼합물의 점성계수(kg/m/sec)
g : 중력가속도(m/sec^2)
Q_h : 오염원으로부터 기상에의 휘발량 또는 가스추출에 의해 발생하는 유체유속(fluid flux, 1/sec)
S_s : 비저류계수(m^{-1})
P : 가스의 압력(Pa)
Z : 기준면으로 부터의 높이(m)
ρ_v : 유기염소화합물 가스의 밀도(pure organic vapor density, kg/m^3)
C_G : 유기염소화합물 가스의 농도(kg/m^3)
θ_D : 가스상의 간극율(gas-filled porosity)
γ : 가스상의 압축성(Pa^{-1})
θ_w : 토양간극수의 간극율(water-filled porosity)
θ_r : 잔류수분 간극율
θ_T : 총간극율($\theta_T = \theta_w + \theta_D$)
R : 기체상수(N·m/kg/K)
T : 절대온도(K)
F : 오염원으로 부터의 휘발량($kg/m^3/sec$)
P_{atm} : 대기압(N/m^2)
C : 체적농도(mass/volume of porous media, kg/m^3)
K_{un} : 원액상에서 다공체 기상으로의 휘발계수(1/sec)
C_{Gmax} : VOC가스의 포화농도(kg/m^3)
v_x, v_z : TCE가스의 간극유속(m/sec)
D_{xx}, D_{xz}, D_{zx}, D_{zz} : TCE가스의 분산계수(m^2/sec)
R : 지연계수
α_L, α_T : 종방향 및 횡방향의 분산능(m)
D_a : TCE가스의 공기중 분자확산계수(m^2/sec)
τ : 굴곡율(tortousity)
ρ_w : 물의 비중(kg/m^3)
ρ_s : 토양의 비중(kg/m^3)
K_d : 수용액으로부터 토양에의 흡착계수(ml/g)
K_d' : 가스에서 토양입자에의 흡착계수(ml/g)
K_w : 무차원 Henry 정수의 역수

참 고 문 헌

1) 村岡浩爾, 1990, 最近の地下水汚染について, 日本土木學會論文集, 405/II-11, 282-288.
2) Kueper, B and E. Frind, 1985, An overview of immiscible fingering in porous media, Jour. Contam. Hydrol., 2, 95-110.
3) Lenhard, R. J., M. Oostrom, C. S. Simmons, and M. D. White, 1995, Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene : experiment and model validation exercise, Jour. of Contam. Hydrol., 19, 47-67.
4) Abriola, L. M. and G. F. Pinder, 1985, A multiphase approach to the mideling of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development, Water Resour. Res., 21-1, 11-18.
5) Falta, R. W., I. Javandel, K. Pruess, and P. A. Witherspoon, 1989, Density-Driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds, Water Resour. Res., 25-10, 2159-2169.
6) Massmann, J. and D. F. Farrier, 1992, Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone, Water Resour. Res., 28-3, 777-791.
7) Bear, J., 1972, Dynamics of fluids in porous media, Elservier, New York, 764pp.
8) Frind, E. O., 1982, Seawater intrusion in continuous coastal aquifer-aquitard system, Adv. Water Resources, 18-5, 89-97.
9) Brooks, R. H. and A. T. Corey, 1964, Hydraulic properties of porous media, Hydrol. Pap. 3, Colo. State Univ., Fort Collins, 27pp.
10) Sleep, B. E. and J. F. Sykes, 1989, Modeling of transport of volatile organics in variably saturated media, Water Resour. Res., 25-1, 81-92.
11) Bear, J., 1979, Hydraulics of groundwater, McGraw-Hill, New York, 567pp.
12) Millington, R. J., and J. P. Quirk, 1961, Permeability of porous solids, Trans. Faraday Soc., 57, 1200-1207.
13) 李昌洙, 石井義裕, 村岡浩爾, 1997, 有機鹽素化合物ガスの不飽和土壤に對する吸着を考慮した遲延現象について, 水工學論文集, 第41卷, 563-568.
14) W. キンツェルバッハ[上田年比古監譯], 1990, パソコンによる地下水解析, 森北出版, 286pp.