

오염토양 중 잔류가솔린의 용출농도에 대한 모델링 연구

Modeling Leaching Concentrations of Gasoline Components from Residual Gasoline in Contaminated Soil

염익태* · 이상현 · 허상철 · 안규홍

한국과학기술연구원

요약문

Soil venting이 오염토양중 가솔린의 용출거동에 미치는 영향을 정량적으로 예측하기 위하여 가솔린의 휘발과 용해거동이 Raoult의 법칙에 의해 설명되어 질 수 있는지를 평가해 보았다. 먼저 순수 가솔린의 용해거동과 휘발거동에 대해 검토해 보고 이후 토양중 가솔린의 거동에 적용하여 보았다. 가솔린성분들의 용해거동은 휘발에 의한 성분조성의 변화와 상관없이 Raoult의 법칙에 의해 비교적 정확하게 예측될 수 있었으며 오차범위는 naphthalene을 제외하고는 최고 $\pm 100\%$ 이내였다. 오염토양의 형태로 가솔린이 존재하는 경우에도 Raoult의 법칙에 의해 정확히 예측될수 있었으나 토양중 농도가 초기 20,000 mg/kg에서 1,360 mg/kg로 감소한 경우에는 용출농도가 예측치의 50-70% 수준으로 낮은 경향을 보였다. 한편 soil venting시 휘발에 따른 조성변화를 Raoult의 법칙을 이용하여 산정하고 각 성분조성에 대한 개별물질들의 용출잠재성을 결정하는 모델을 이용하여 실험결과와 비교하여 보았다.

주제어: 가솔린, 오염토양, 용해거동, 유류오염, 오염물질 이동, BTEX, LNAPL

1. 서 론

가솔린 오염토양의 처리를 위해서는 흔히 토양증기추출법(soil vapor extraction)이나 soil venting등 공기의 흐름을 이용한 방법들이 많이 사용되고 있다. 이러한 처리방법들의 기본원리는 오염지역 주변의 공기흐름을 유도하여 오염되지 않은 공기를 오염지역으로 순환시켜 오염물질들을 휘발시킨후 휘발된 오염물질(오염된 공기)을 포집하여 지상에서 처리하는 것으로 가솔린과 같이 휘발성이 높을수록 그 효율이 높게 된다. 휘발에 의해 가솔린을 제거할 때 가솔린의 개별성분들이 제거되는 양상은 각성분들의 증기압차이에 의해 차등적으로 진행되게 되며 결과적으로 잔류가솔린의 성분조성이 연속적으로 변화되게 된다. 토양중

잔류가솔린의 성분조성의 변화는 오염토양으로부터 지하수 또는 빗물등의 침투수로의 침출 잠재성을 변화시키게 된다. 가솔린 오염토양의 처리목표를 오염지역으로 인한 위해성 저감이라고 한다면 오염토양으로 인한 침출잠재성의 변화는 매우 중요한 의미를 갖게 된다. 왜냐하면 가솔린에 의한 토양오염에 있어 대부분의 경우 지하수 오염이 위해성의 주요 전달 경로를 구성하고 있기 때문이다. 즉 오염토양 중 가솔린 총량의 제거보다는, 또는 토양 중 개별성분의 농도보다는 침출잠재성이 더 정확한 처리효율의 지표라고 할 수 있다.

휘발에 의한 토양중 복합성분 NAPL(multi-component nonaqueous phase liquid)의 제거와 관련하여 그동안 적지않은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 연구들은 주로 토양증기추출법의 적용과 관련하여 처리효율 결정과 정량적 예측을 위한 모델개발의 일환으로 진행되었는데 크게 두가지 접근법을 보여왔다. 먼저 가솔린 개별성분들의 차이를 무시하고 평균적인 증기압을 이용하여 가솔린 총량의 변화에만 초점을 맞춘 경우이다. 이러한 경우 가솔린 성분조성의 변화에 따른 침출성의 변화를 무시하는 결과를 낳게된다. 또 다른 접근방법은 가솔린의 모든성분에 대해 초기함량을 결정하고 각각에 대해 Raoult의 법칙을 적용함으로써 휘발농도와 제거효율을 결정하는 방법이다. 이러한 접근법은 휘발의 진행에 따른 개별성분들의 휘발농도를 비교적 정확히 예측할 수 있으며 조성변화에 따른 토양 중 가솔린 잔류량 및 조성을 예측할 수 있다는 점에서 좀 더 발전된 접근법이라고 할 수 있다. 하지만 가솔린의 모든주요성분들을(보통 100-120물질) 정량분석하고 데이터관리를 위한 추가적인 노력과 비용을 필요로 한다. 또하나의 문제점은 비록 개별성분들에 대한 제거 및 잔류량을 결정할 수는 있지만 침출농도에 대한 고려는 모델에 포함되지 않는다는 점이다. 따라서 처리의 궁극적인 목적을 토양중 가솔린농도의 저감이 아니라 지하수 오염잠재성의 저감이라고 전제할 때 이러한 모델들로는 모델 input 인자들(SVE의 설계인자들)이 처리효율 및 처리소요시간에 미치는 영향을 직접적으로 평가하기가 어렵게 된다.

본 연구은 가솔린 오염토양에 대한 기존의 multi-component 휘발모델을 개선하여 좀 더 간단하고 또 유용한 모델로 개발하고자 하였다. 먼저 가솔린 모든 성분들의 농도를 input으로 하는대신 가솔린 중 함유량이 상대적으로 높거나 일반적으로 규제대상이 되고 있는 물질들 12가지를 선정하고 기타물질들에 대해서는 비슷한 물리화학적 성질을 가지고 있는 물질군 11개로 나누어 Raoult의 법칙을 적용하였다. 또한 가솔린 잔류량으로부터의 침출농도를 예측할 수 있는 모델을 추가하여 휘발시간 또는 정도에 따른 침출성 변화를 바로 예측할 수 있는 모델로 개발하고자 하였다.

II. 실험방법

실험은 두 단계로 진행하였는데 1단계로 순수 가솔린에 대한 venting 및 용출실험을 실시하였고 2단계로 가솔린 오염토양에 대한 실험을 실시하였다. 순수가솔린에 대한 venting 실험은 유리컬럼에 일정량의 glass beads(10 mesh)와 가솔린을 넣고 충분히 혼합한 수 일정유량의 공기를 주입하였다. 적당한 시간간격으로 배출공기를 charcoal tube로 포집한 후 CS₂로 추출하여 GC-FID 시스템으로 분석하였다. 토양 칼럼 실험의 경우 건조된 토양을 채로쳐서 입자크기 2mm이하 (#10 mesh)의 토양을 사용하였다. 토양 중 유기물함량은

3.57%이며 공극율은 0.57이었다.

III. 모델 접근

복합적 오염물질이 NAPL상으로 존재할 때 개별물질들의 증기압과 용해도는 개별물질들의 NAPL-물 그리고 NAPL-공기 사이 열역학적 평형관계에 의해 설명되어 질 수 있다. 이때 NAPL중 개별성분들의 activity coefficients가 1로 근사될 수 있다면(ideal solution-Raoult's law convention) NAPL-물, NAPL-공기상에서의 분배평형, 즉 각 phase 별 농도비는 해당성분이 단일물질로 존재할때의 용해도와 증기압으로 주어질 수 있다. 가솔린을 과연 이상용액으로 간주할 수 있는가 하는점은 직접적으로 평가하기는 어렵지만 실험적으로 그 오차범위를 정하고자 하였다. Raoult의 법칙을 적용하여 휘발에 따른 용출잠재성을 예측하는 모델의 개략적 순서도는 그림 1과 같다.

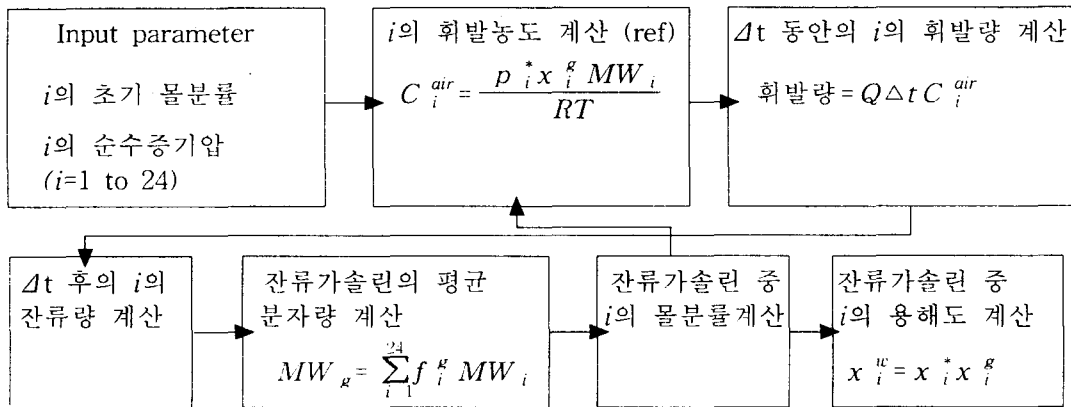


그림 1. 휘발에 따른 용출잠재농도예측을 위한 모델계산의 개략적 흐름도

모델을 적용하는데 이용된 입력 데이터는 가솔린 중 함유량이 5%이상이거나 주요 규제 대상물질들 13개를 선택하여 개별적으로 입력하고 GC 크로마토그램상에 이들물질 중간중간에 elute되는 물질들은 retention time에 따라 11개의 물질군으로 나누어 입력하였다 (그림 2). 모델 적용결과와 실험값을 그림 3, 4, 5에 나타내었다. 그림 3은 토양컬럼의 venting 시간에 따른 가솔린 휘발농도 변화를 나타내며 그림 4는 토양 중 잔류 가솔린의 농도를, 그림 5는 용출농도를 각각 나타낸다. 이 그림들에서 실험값은 독립적으로 진행된 4개의 칼럼 실험결과로서 모델에 포함된 여러 가지 가정과 가스분석상의 오차범위를 고려할 때 venting 초기에는 모델예측값과 비교적 잘 일치하는 것으로 볼 수 있다. 하지만 시간이 지나면서 실험값이 모델 예측값보다 크게 되며 모델값이 아주 작아지면서 상대적인 오차도 커지고 있다. 전체적으로 볼 때 초기에는 모델값이 실험값보다 크고 시간이 지날수록 실험값이 모델값보다 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향의 원인으로서는 soil venting에 있어서의

국지평형(local equilibrium)의 가정으로 인한 오차에 기인한 것으로 보인다. 즉 가솔린 성분 i 의 휘발농도는 i 보다 증기압이 높은 물질들이 빠르게 감소하면서 점차로 증가하다가 증기압이 낮은 물질들의 비중이 높아지면서 점근적으로 감소하는 포물선형의 농도변화를 보이고 있는데 실제 휘발거동이 국지평형의 가정에서 벗어날수록 포물선의 최고점은 낮아지고 포물선이 경사는 완만해 지는 경향을 나타내게 될 것이기 때문이다. 이러한 비평형 정도는 venting이 오래 진행될수록, 즉 잔류량이 적을수록 심화될것으로 예상된다. 그림 4에 보인 잔류가솔린 중 개별성분들의 농도에 대한 모델값과 실험값을 비교해 보면 이러한 경향이 확인된다. 비슷한 경향이 그림 5의 용출농도에 있어서도 보여진다.

결론적으로 Raoult의 법칙에 근거한 가솔린 휘발 및 용출농도 예측모델은 가솔린 오염 토양의 휘발에 따른 용출잠재성을 비교적 정확히 예측할 수 있었으나 venting시간이 지날수록 비평형 조건으로 인한 오차의 비중이 커지면서 실험값과의 편차의 경향을 보이고 있다. 추후 연구는 비평형 물질전이를 정량적으로 설명할 수 있는 접근방법 및 메커니즘 규명에 초점을 맞추는 한편 본 모델을 기존의 hydrological 유체흐름모델과 결합하여 토양 증기추출법에 적용가능한 모델로 확장하고자 한다.

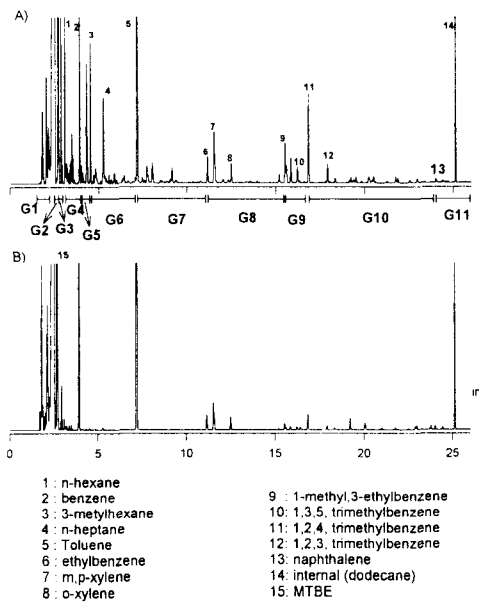


그림2. 가솔린 정량 및 모델입력 가솔린 조성
A) 오염토양 B) 가솔린침출수

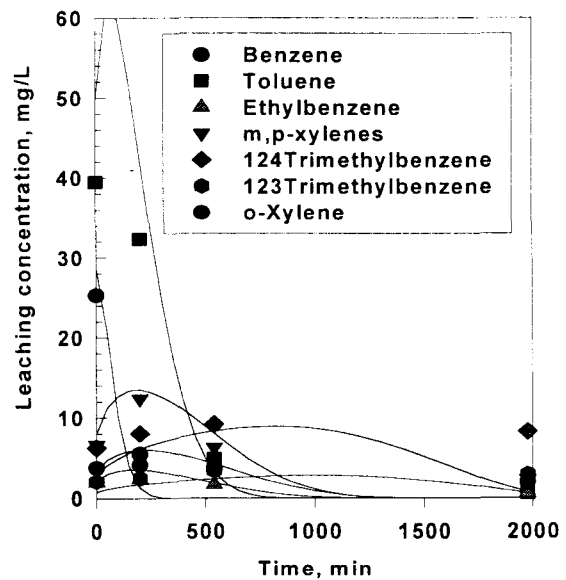


그림3. Soil venting에 의한 토양컬럼 중 가솔린성분들의 휘발농도

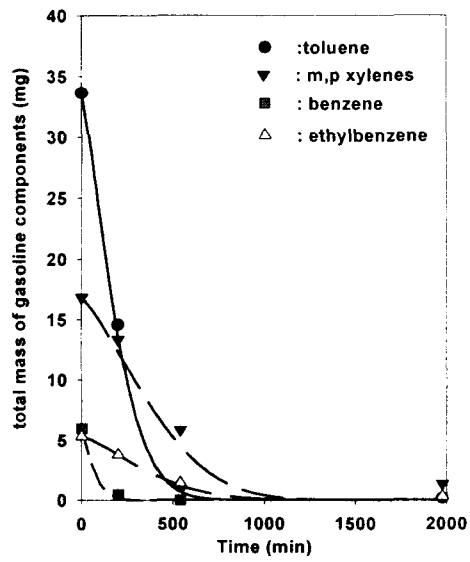


그림4. Soil venting에 의한 토양킬럼 중 잔류 가솔린의 성분조성 변화

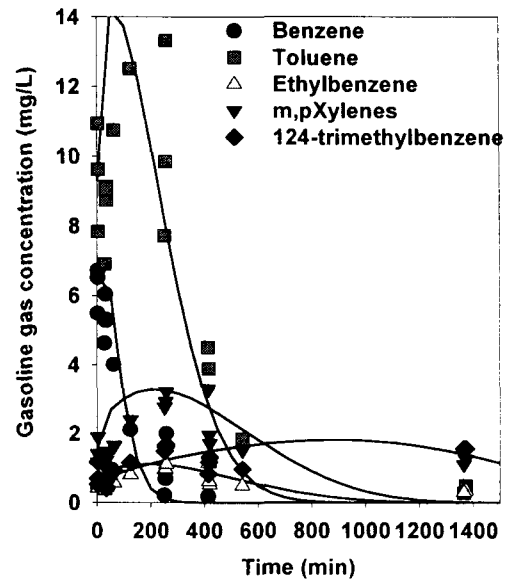


그림5. Soil venting에 의한 오염토양으로부터의 용출농도변화