

## 3상 거동 상대투수율 선정에 따른 불포화대 및 포화대 내 NAPL 거동 특성 연구

김태훈<sup>1</sup> · 한원식<sup>1\*</sup> · 전현정<sup>1</sup> · 양우종<sup>1</sup> · 윤원우<sup>1</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템학과

## NAPL Fate and Transport in the Saturated and Unsaturated Zones Dependent on Three-phase Relative Permeability Model

Taehoon Kim<sup>1</sup> · Weon Shik Han<sup>1\*</sup> · Hyunjeong Jeon<sup>1</sup> · Woojong Yang<sup>1</sup> · Won Woo Yoon<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul, Republic of Korea

### ABSTRACT

Differences in subsurface migration of LNAPL/DNAPL contaminants caused by a selection of 3-phase (aqueous, NAPL, and gas) relative permeability function (RPF) models in numerical modeling were investigated. Several types of RPF models developed from both experimental and theoretical backgrounds were introduced prior to conducting numerical modeling. Among the RPF models, two representative models (Stone I and Parker model) were employed to simulate subsurface LNAPLs/DNAPLs migration through numerical calculation. For each model, the spatiotemporal distribution of individual phases and the mole fractions of 6 NAPL components (4 LNAPL and 2 DNAPL components) were calculated through a multi-phase and multi-component numerical simulator. The simulation results indicated that both spilled LNAPLs and DNAPLs in the unsaturated zone migrated faster and reached the groundwater table sooner for Stone I model than Parker model while LNAPLs migrated faster on the groundwater table under Parker model. This results signified the crucial effect of 3-phase relative permeability on the prediction of NAPL contamination and suggested that RPF models should be carefully selected based on adequate verification processes for proper implementation of numerical models.

**Key words :** NAPL transport, Numerical modeling, Three-phase relative permeability, Media characteristics

### 1. 서 론

물과 잘 혼합되지 않는 액체 상 유기 오염물질인 NAPLs은 산업화와 화석 연료 사용 증가에 따라, 토양과 지하수를 오염시키는 주요 오염원으로 지적되어 왔다(Essaid et al., 2015). 지중으로 누출된 NAPL은 가솔린, 등유, 벤젠(benzene), 자일렌(xylene-p), PCE(tetra-chloro ethylene), TCE(tri-chloro ethylene)와 같은 인체에 유해한 유독 물

질로 구성되어 있기 때문에, 이들에 의한 피해를 최소화하기 위해 지중환경 내 NAPLs 거동 특성을 파악, 예측하고 적절하게 대응하는 연구가 필수적이다. 지중환경에 누출된 NAPL 오염체는 불포화대 내 공기, 지하수와 서로 혼합되지 않고 다른 상으로 존재하기 때문에 다상 유체 계(multi-phase fluid system)로 해석된다(Brennen, 2005). 그러나, 다상 유체계에서 NAPLs은 주변 지하수에 일부 용해되거나 기체 상태로 휘발되는 상변이를 일으킬 수 있다. 뿐만 아니라, NAPL 오염체는 다양한 구성 성분의 혼합체로 존재하기 때문에, 이들 성분의 물리·화학적 성질을 각각 고려하는 다성분계(multi-component system)로 해석하여야 한다(Adenekan et al., 1993, Essaid et al., 2015).

다상 유체 및 다성분계 특성을 나타내는 NAPL이 지중 매체를 확산하는 현상은 상대 투수율에 의해 크게 좌우된

주저자: 김태훈, 박사과정생

공저자: 전현정, 석사과정생; 양우종, 석사과정생; 윤원우, 석사과정생

\*교신저자: 한원식, 정교수

Email: hanw@yonsei.ac.kr (Weon Shik Han)

Received : 2022. 06. 23 Reviewed : 2022. 06. 29

Accepted : 2022. 07. 18 Discussion until : 2022. 08. 31

다(Honarpour et al., 2018). 다상 유체 거동 시 나타나는 상대 투수율의 효과는 공극 내 다상의 유체가 섞이지 않고 공존하기 때문에 생기는 현상으로, 각각의 유체는 지중 매체와의 친화성 차이에 의해 다른 유체를 포획하거나 수로형 유동 통로(flow channel)를 차단하는 것과 같이 서로 간의 유동을 저해하게 된다(Oliveira and Demond, 2003). 상대투수율은 지중 매체를 구성하는 입자의 크기 및 배열, 공극 구조 및 고결도에 따라 달라지는 지중 매체의 고유한 특성 인자로서, 오염 현상을 구성하는 지중 매체의 상대 투수율에 따라 NAPL의 거동 특성이 크게 달라질 수 있다(Bryant and Blunt, 1992). 일반적으로, 오염된 지중 매체의 상대 투수율을 산정하기 위해서는 현장 시료로부터 실험적으로 측정하거나(Buckley and Leverett, 1942, O'Meara and Lease, 1983, Richardson et al., 1952), 데이터를 바탕으로 하는 경험식(Corey and Rathjens, 1956, Honarpour et al., 1992) 혹은 이론적 배경을 지니는 수학적 함수를 통해 얻어내는 방법(Baker, 1988, Parker et al., 1987, Pope et al., 1998, Stone, 1970)을 이용한다.

그러나 세 가지 이상의 유체상이 존재하는 다상 유체계를 대상으로 상대 투수율을 실측하는 실험은 많은 시간과 비용이 소요되기 때문에, 상대적으로 간편한 산정이 가능한 경험식이나 수학적 함수 모델을 활용하여 상대투수율을 결정한다(Essaid et al., 2015, Honarpour et al., 2018). 더욱이, 경험식과 수학적 함수 모델을 간단한 알고리즘으로 변환하여 수치 연속 방정식과 함께 효과적으로 풀 수 있기 때문에, 수치 모델링 기법 활용한 NAPLs 거동 특성 해석 시에 효과적으로 활용된다. Qi et al.(2020), Sookhak Lari et al.(2016), Kim et al.(2022)에서는 지중 매체의 불균질성을 고려한 상대투수율 함수 모델(relative permeability function, RPF)을 적용하여 NAPLs의 거동 예측 및 제거 효율에 대한 최적화 분석을 수행하였다. 또한, Wipfler et al.(2004)는 서로 다른 두 가지 층으로 이루어져 있는 지중 매체에서 각 층마다 상대투수율 함수를 적용하여 LNAPL 거동을 해석하였다. 하지만 수많은 국내·외 연구들이 지중 매체 내 NAPLs 다상 유체 거동 해석에 기여하였음에도 불구하고, 연구에서 사용된 상대투수율 함수 모델의 타당성을 검증하는 것을 간과하거나 기존 다른 논문 결과를 채용하는 것에 그친 한계가 있다.

각각의 상대 투수율의 수학적 함수 모델은 서로 다른 이론적 배경과 지중 매체를 기반으로 개발되었기 때문에, 보다 정확한 NAPLs 거동특성을 모사하기 위해서는 각

상대투수율 함수 모델의 특성을 올바르게 파악하고, 해당 모델 영역에 적합한 함수임을 판단하는 것이 필수적이다. 따라서, 본 연구의 목적은 이와 같이 서로 다른 상대투수율 함수 모델의 특성과 이론적 배경을 이해하고, 수치 모델링을 통한 NAPLs 거동 예측 과정에서 상대투수율 선택에 의한 결과의 차이를 규명하는 것이다. 이를 위해서 대표적인 3상 유체 상대투수율 함수 모델 두 가지를 선정하여 각각을 삼상계 상태도(Ternary diagram)으로 도시하여 해석하였으며, LNAPLs 및 DNAPLs를 선정하여 수치 모델링을 수행한 뒤 각각의 상대투수율 함수 모델을 지정하였을 때 물분율 분포, 포화도 분포와 NAPLs 유체의 상변화하는 과정의 차이를 비교, 분석하였다.

## 2. NAPLs 거동에 대한 다상 유체 특성 인자

### 2.1. 상대 투수율의 개념적 정의 및 실험적 측정

상대 투수율이란 유체가 공극 내에 포화된 정도에 따라 매질이 지니는 투수성이 변하는 효과를 의미하며, 그 변화는 유체 포화도(saturation)에 의해 결정된다. 모세관 압력에 의한 공극 내 잔류하는 유체에 영향을 주지 않는다고 가정하는 경우, 상대투수율 값은 단일 유체가 공극을 완전히 포화시킨 경우에는 1이 되며, 반대로 유체가 전혀 존재하지 않을 경우에는 0이 된다. 혼합되지 않는 두 가지 이상의 유체가 공극 내 공존하는 경우에는 공극의 일부는 하나의 유체로 채워지고 점유 가능한 나머지 공간은 다른 유체로 채워진다. 각각의 유체는 유체와 매질 간의 친화도를 지시하는 습윤성(wettability)에 따라 습윤성 유체(wetting fluid)와 비습윤성인 유체(non-wetting fluid)로 구분될 수 있으며, 이러한 습윤성 차이로 인해 각 유체가 갖는 포화도에 대한 상대 투수율 곡선의 형태가 달라진다. 일반적인 상태에서 포화대(saturated zone)는 단일 유체인 수용 상(aqueous phase 혹은 water phase)으로 완전히 포화되어 있기 때문에 유체의 상대 투수율은 1의 값을 가진다. 반면, 불포화대(unsaturated zone)는 일반적으로 수용 상과 함께 대기 성분과 유사한 기체 상(gas phase) 유체가 공극을 점유하고 있으며, 각 유체의 존재 비율을 지시하는 상대 포화도(relative saturation)에 따라 유체의 상대 투수율 값이 결정된다.

실험을 통하여 상대 투수율 곡선을 도출하는 방법은 다섯 가지로 알려져 있다(Honarpour et al., 2018). 정상 흐름(steady-state)에서의 측정(Dana and Skoczylas, 1999, Geffen et al., 1951, Josendal et al., 1952, Morse, 1947, Richardson et al., 1952), 비정상(unsteady-state)에서의 측

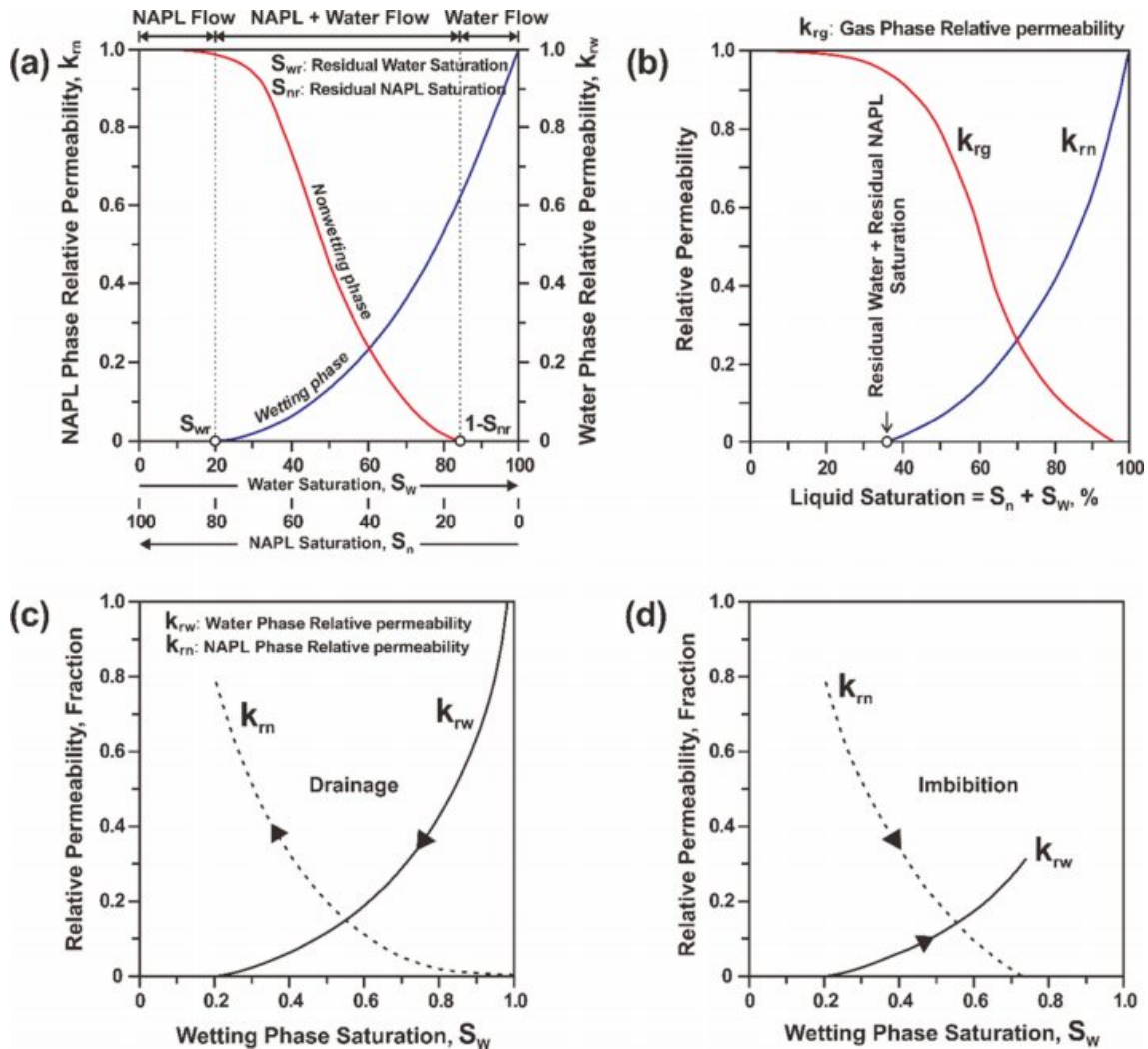


Fig. 1. Typical relative permeability curves of (a) aqueous (water)-NAPL and (b) NAPL-gas phase system, and of (c) drainage and (d) imbibition process adapted from the figures in Ahmed (2018).

정(Buckley and Leverett, 1942), 모세관 압력(capillary pressure) 측정 데이터로부터 계산하는 방법(Purcell, 1949), 원심 분리법(centrifuge method) 기반 측정(O'Meara and Lease, 1983) 그리고 현장 데이터로부터 도출하는 방법(Crichlow, 1977)으로 구분된다. 실험적 측정 결과를 기반으로 한 두 가지 유체 상의 상대투수율 곡선은 각 유체의 상대포화도의 함수로 얻어진다(Fig. 1). 이 때 상대투수율이 0이 되는 지점은 각 유체의 상대포화도가 0이 되는 지점과 동일하지 않다. 이는 매질 내 작은 공극을 통과하는 유체에 가해지는 모세관 압력에 비롯한 유체 잔류 효과에 의한 것이다(Miller et al., 1998). 또한, 상대투수율 곡선은 습윤성 유체가 지배적인 경우(e.g. 대수층과 연결된 토양층)와, 비습윤성 유체가 지배적인 경우(e.g. 석유

생산지)와 같이 자료를 매질의 습윤 특성 환경에 따라 다르게 나타난다. 본 연구에서와 같이 NAPLs 오염 물질이 지중환경으로 침투하는 상황은 일반적으로 습윤 환경으로 가정된다. 습윤 환경에서 수용 상과 NAPLs 상의 함께 존재할 경우, 습윤성이 높은 수용 상은 크기가 작은 공극까지 원활하게 유동한다. 반면 비습윤성의 NAPLs은 크기가 큰 주요 공극을 통해 유동하기 때문에 수용 상의 포화도가 작은 상태에서 상대포화도의 증가에 따라 상대투수율이 크게 증가하며 역 S자 형태의 함수로 그려진다(Fig. 1a). 그러나 기체 상과 NAPLs 상이 공존할 경우 NAPL은 기체에 비해 습윤한 특성을 보이기 때문에, 기체에 대한 NAPLs의 상대투수율 곡선은 아래로 볼록한 2차 함수 형태로 나타난다(Fig. 1b). 마지막으로, 상대투수율

곡선은 비습윤성 유체의 유입 혹은 유출 과정의 차이에 따라 달라지며, 이러한 유체 거동 특성을 이력 현상(hysteresis)이라 한다. 같은 매질 내에서 비습윤성 유체의 포화도가 증가하는 과정을 나타내는 배수(Drainage) 곡선의 경우(Fig. 1c)와 비습윤성 유체가 유출되는 침윤(imbibition) 곡선의 경우(Fig. 1d) 형태가 다르게 그려진다. 결국 실험적 측정을 통한 다상 유체의 상대투수율 곡선은 매질의 습윤 환경, 유체의 유입 혹은 유출되는 과정의 차이에 의해 다양한 형태로 나타난다.

## 2.2. 상대 투수율의 경험적/이론적 함수 모델

실험으로 측정된 상대투수율과 상대포화도의 경험적 상관식(empirical relationship), 이론적 배경 또는 수학적 추정을 근거로 개발된 상관식을 모두 넓은 범주에서 상대투수율 함수 모델이라 한다. 경험식이나 수학적 추정 방법에 근거한 자료의 신뢰도는 신중하게 평가되어야 하지만, 결과 도출 과정이 간단하고 컴퓨터를 활용한 수치 계산 측면에서 비용 대비 효율이 높다는 장점이 있다 (Honarpour et al., 2018).

2상 상대투수율 개념을 잘 나타내는 Corey 함수(Corey and Rathjens, 1956)는 경험적 상관식을 통해 얻어진 대표적인 상대 투수율 함수 모델로, Burdine(1953)의 자료를 기반으로 잔류 포화도 개념을 발전시켜 배수 곡선의 형태로 나타내었다. 수용 상과 NAPLs 상을 가정할 때 각각에 대한 상대투수율  $k_{rw}$  및  $k_{rn}$ 은 다음과 같이 표현된다.

$$k_{rw} = (S_w^*)^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \quad (1)$$

$$k_{rn} = k_r^n \left( \frac{S_m - S_w}{S_m - S_{iw}} \right)^2 \left( 1 - (S_w^*)^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right) \quad (2)$$

여기서  $\lambda$ 는 공극 크기 분포와 관련된 지수이며,  $S_m = 1 - S_{mr}$ , 즉 전체에서 NAPLs의 잔류 포화도를 뺀 값, 그리고  $S_w$ 는 물의 포화도를 의미한다.  $S_w^* (= \frac{S_w - S_{iw}}{1 - S_{iw}})$ 는 물의 정규 포화도,  $S_{iw}$ 는 초기 상태(initial condition)의 물의 포화도를 나타낸다.

**Table 1.** Three-phase relative permeability function models

Three-phase relative permeability function models		
Theory Based on	Model	Equation of $k_{rn}$
	Corey (1956)	$k_{rn} = \frac{(S_l - S_w)^3}{(1 - S_{lr})^4} (S_w + S_l - 2S_{lr})$
Bundle of Capillary Tubes Theory	Land (1968)	$k_{rn} = S_{nf}^{*2} \left[ (1 - S_{gf})^2 - (S_w^* + S_{nb}^*)^2 \right] - \frac{2}{c^2} \left\{ \ln \left[ (S_{hr(max)}^* + \frac{(1 - S_{hr(max)}) S_{gf}^*}{S_{hr(max)}^* (1 - S_{hr(max)}^*) S_{gi}^*} \right] + \frac{1}{S_{hr(max)}^* - (1 - S_{hr(max)}^*) S_{gf}^*} - \frac{1}{S_{hr(max)}^* + (1 - S_{hr(max)}^*) S_{gi}^*} \right\}$
	Lenhard and Parker (1987)	$k_{rn} = \sqrt{S_n^*} \left\{ \left( 1 - (S_w^*)^{\frac{1}{m}} \right) - \left( 1 - (S_l^*)^{\frac{1}{m}} \right) \right\}^2$
	Stone (1970)	$k_{rn} = S_n^* \left( \frac{k_{rnw}}{1 - S_w^*} \right) \left( \frac{k_{rng}}{1 - S_g^*} \right) = S_n^* \beta_w \beta_g$
Probability Distribution of Channel Flow	Aziz and Settari (1979)	$k_{rn} = k_{rncw} S_n^* \left[ \frac{k_{rnw}}{(1 - S_w^*)} \right] \left[ \frac{k_{rng}}{(1 - S_g^*)} \right] = k_{rncw} S_n^* \beta_w \beta_g$
Saturation-weighted interpolation	Baker (1988)	$k_{rn} = \left( \frac{(S_w - S_{wc}) k_{rnw} + (S_g - S_{gr}) k_{rng}}{(S_w - S_{wc}) + (S_g - S_{gr})} \right)$
Parametric interpolation	Pope (1998)	$k_{rn} = k_{rncw} \left[ a \bar{S}_n^\alpha (1 - \bar{S}_w)^\beta + (1 - a) \bar{S}_n^\gamma (1 - \bar{S}_g)^\delta \right]$

2상 유체 뿐만 아니라, Honarpour et al.(1992)은 다양한 매질에서의 3상 상대 투수율을 실험적으로 측정함 다음, 측정 자료로부터 경험적 상관식을 제시하였다. 그러나 두 가지의 상을 고려할 때와 비교하여 3상 유체 상대투수율을 실험적으로 측정하는 과정은 매우 어렵고 많은 비용이 소모된다(Essaid et al., 2015). 따라서, 수치 모델링 기법을 활용하여 오염물질 거동 예측을 목적으로 할 경우 직접 실험측정보다는 이론적/수학적 함수 모델을 활용하여 3상 오염물질 상대투수율을 추정하는 방법이 선호된다. 3상이 공존하는 다상 유체 거동계에서 상대투수율을 이론적/수학적 함수 모델로 표현하는 방법은 모세관 다발 이론으로부터 파생된 모델(Corey et al., 1956, Land, 1968, Lenhard and Parker, 1987), 채널 유동 기반 확률 표현 모델(Aziz and Settari, 1979, Dietrich and Bondor, 1976, Stone, 1970), 기타 이론을 이용한 모델(Baker, 1988, Blunt, 2000, Pope et al., 1998)로 분류된다(Table 1).

식 (1)과 식 (2)를 3상 유체식으로 확장시킨 Corey 3상 유체 상대투수율 이론식은 상대투수율과 모세관 압력 모두 모세관 다발 모델(bundle of capillary tubes model)의 이론과 개념에 근거한다. 모세관 다발 모델에 따르면 유체가 습윤한 성질을 지닐수록 상대적으로 작은 크기의 공극으로 침투한다. 이러한 경향성 때문에, 물과 기체의 중간 습윤성을 지니는 NAPLs는 공극 내에서 물과 기체 사

이에 존재한다(Fig. 2a). 공극 내 물, NAPL, 기체상의 유체가 서로 섞이지 않고 단일 상으로 존재한다고 가정함으로써 3상 상대포화도를 이용하여 상대투수율과 모세관 압을 표현할 수 있게 된다. 이 때, NAPLs 상은 중간 크기의 공극에 존재하기 때문에, 습윤성이 큰 물과 습윤성이 작은 기체와 모두 접한다. 따라서, NAPLs의 상대 투수율과 모세관압은 물, NAPLs, 기체의 상대포화도 모두에 대한 함수로 표현할 수 있다(Fig. 2b). 서술된 모세관 다발 모델 개념을 활용한 상대투수율 모델은 이후 Land(1968)와 Lenhard and Parker(1987)등의 연구를 통해 개선되었다.

채널 유동 기반 확률 표현 모델은 Stone(1970)에서 처음 제안되었다. 해당 이론에서는 공극 내 유체 유동이 가능한 채널들을 고려하며, 단 한개의 채널에는 하나의 유체만이 거동할 수 있음을 가정한다. 또한, 더 습윤한 유체일수록 공극의 크기가 보다 작은 채널에서 유동한다. 결과적으로, 수용 상, NAPLs 상, 그리고 기체 상으로 구성된, 3상이 공극내 존재할 경우, 가장 습윤한 수용 상 유체는 NAPLs 상과의 접촉만 있을 뿐 기체 상과는 접촉하지 않기 때문에 수용 상 상대투수율과 모세관압력은 이상(二相) 유체 시스템과 동일하게 해석이 가능하다. 위와 같은 가정은 가장 비습윤한 기체 상에도 동일하게 적용된다. 이 함수 모델은 Aziz and Settari(1979) 등을 거쳐 수정 및

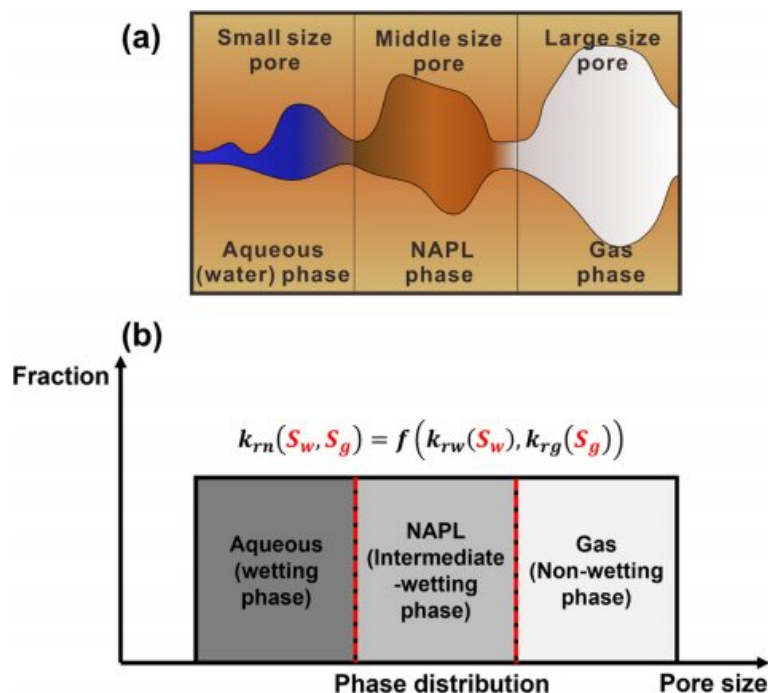


Fig. 2. Conceptual descriptions for (a) hypothetical occupancy of three-phase fluids in the porous media and (b) relative permeability function model of NAPL phase adapted from the figures in Van Dijke et al. (2001).

보완되었으며, 매질 내 오염 물질 거동을 수치 모사할 때 가장 많이 사용되는 모델 중 하나로 통용되고 있다. 이 밖에도 포화도 가중치 보간(saturation-weighted interpolation)을 이용한 방법(Baker, 1988), 공극의 프랙탈 구조를 이용한 방법(Moulu et al., 1999) 등 다양한 방법을 이용한 이론적 상대투수율 함수 모델이 연구되었다. 이 중 본 연구에서는 오염 물질의 다상 유체 거동 평가 시에 많이 사용되는 모세관 다발 모델에 기반한 Parker 상대투수율 함수 모델(Parker et al., 1987)과 채널 유동 확률 표현 모델에 기반한 Stone I 상대투수율 함수 모델(Stone, 1970)을 차용하여 3상 상대투수율 함수 모델 선정에 따른 NAPLs 거동 수치모델의 변화를 비교 분석하였다.

### 3. 3상 유체 시스템 내 NAPLs 거동 예측을 위한 수치 모듈의 경계 및 초기 조건 설정

TMVOC 시뮬레이터는 미국 에너지부 산하 국립연구소인 로렌스 버클리 국립연구소(Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL)에서 개발된 TOUGH2 범용 시뮬레이션 프로그램의 확장판으로서, 다차원의 불균질성을 보이는 다공성 매질에서 물, 토양 가스 및 휘발성 유기 화학 물질(volatile organic chemicals, VOC)의 다성분 혼합물의 3상, 비등온 흐름 예측을 위한 수치 시뮬레이터이다. TMVOC는 다상, 다성분 시스템에서 유체 흐름을 설명하는 질량 및 에너지 균형 방정식을 계산할 수 있으며, 도메인 내 NAPLs의 시간에 따른 거동을 모사할 수 있다(Pruess and Battistelli, 2002). 본 연구에서는 해당 시뮬레이터로부터 LNAPLs/DNAPLs 오염 물질의 수직-수평적 거동 특성 차이를 직관적으로 확인하기 위하여 2차원(2-dimensional, 2D) 모델을 구현하였다.

### 3.1. LNAPL/DNAPL 유기오염유체

본 연구에서는 다상 유체 유동 특성 인자 선택에 의해 변화하는 유기 오염 유체의 거동특성을 규명하기 위해 총 4개의 LNAPLs 성분과 2개의 DNAPLs 성분을 고려하였다. NAPLs이 불포화대를 지나 지하수면(groundwater table)에 도착할 때, LNAPLs과 DNAPLs은 밀도 차에 의해 LNAPLs의 경우 지하수면의 위쪽에서 이동하고, DNAPLs은 침강하며 암반대수층의 경사면을 따라 거동하는 것으로 알려져 있다. 또한, LNAPLs/DNAPLs 중 높은 휘발성의 유기오염유체는 지중 내에서 기화 후 지하수와 함께 다상 유체 거동특성을 보인다. 지중 내 다상 유체 거동을 수치적으로 구현하기 위하여, 휘발성이 높은 LNAPLs 오염 물질인 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 자일렌(xylene-p)과 DNAPLs 오염 물질인 트라이클로로에틸렌(tri-chloro ethylene, TCE), 테트라클로로에틸렌(tetra-chloro ethylene, PCE)을 특정하고, 이들 오염 물질에 대한 밀도, 점성도, 증기압력을 비롯한 물리화학적 데이터베이스를 활용하였다(Table 2).

벤젠은 대표적인 지하수 오염물질로서 국내 수질환경기준(먹는물 수질기준 0.01 mg/L)에 의해 규제받고, 토양오염물질(토양오염우려기준 80 mg/kg, 토양오염대책기준 200 mg/kg)에 해당한다. 톨루엔은 벤젠과 마찬가지로 국내 수질환경기준(먹는물기준 0.7 mg/L)에 규제받고, 토양오염물질로 지정되어 있다. 에틸벤젠 또한 국내 수질환경기준(0.3 mg/L)에 의해 규제받고, 벤젠과 동일한 우려·대책기준의 토양오염물질로 지정되어 있다. 자일렌은 메틸기의 위치에 따라 O-자일렌(Ortho-xylene), m-자일렌(meta-xylene), p-자일렌(para-xylene)으로 나눌 수 있으며, 국내 수질환경기준(먹는물기준 0.5 mg/L)에 의해 규제받고 벤젠과 동일한 우려·대책기준의 토양오염물질로 지정되어 있

**Table 2.** Chemo-physical properties of LNAPL and DNAPL components

Properties	Calculation method	LNAPL				DNAPL	
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene-m	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
Density (g/cm <sup>3</sup> , 20°C)	Rackett equation (Reid et al., 1987)	0.88	0.87	0.87	0.86	1.46	1.62
Molecular weight (g/mol)	-	78.11	92.14	106.17	106.17	131.39	165.83
Boiling Point (°C)	Chen method (Reid et al., 1987)	80.0	110.6	136.1	138.3	87.2	121.2
Saturated Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Wagner equation (Reid et al., 1987)	12523.50	3788.51	1277.48	1169.47	9234.96	2425.49
Water Solubility (g/L, 15°C)	Correlation by Prausnitz et al. (1998)	0.411	0.101	0.026	0.030	0.151	0.022
Viscosity (cP, 25°C)	Yaws equation (Reid et al., 1987)	0.61	0.55	0.64	0.61	0.53	0.84



다. 트라이클로로에틸렌은 국내 수질환경기준(먹는물기준 0.03 mg/L)에 의해 규제받고 토양오염물질(우리기준 40 mg/kg, 대책기준 100 mg/kg)로 지정되어 있다. 테트라클로로에틸렌은 국내 수질환경기준 중 먹는물기준에서 0.01 mg/L로 제한되며, 토양오염우리기준 24 mg/kg, 대책기준 60 mg/kg으로 지정되어 있다. 본 연구에서는 높은 휘발성 특성을 보이는 위해 유기오염물질이 지중환경에 누출 되었을 시 오염 물질의 농도와 오염체의 분포를 NAPLs 수치 거동 모델을 통해 예측하였다.

### 3.2. 경계 조건 및 초기 조건 설정

NAPLs 거동 예측 모델이 수행되는 영역은 가로길이 100 m, 지표로부터 50 m 심도까지로 지정하였다. 특히 심도 20.5 m – 22.5 m에 수위 구배가 있는 지하수면을 설정하였다. 불포화대와 포화대의 경계인 지하수면을 기준으로 NAPLs의 거동 특성이 달라지는 것을 고려하여 지하수면 부근에 국지적으로 조밀한(refined) 셀격자(grid-cell)를 지정하였다(Fig. 3). 모델 수행 영역의 양 측면은 수위 구배를 0.02(수평 거리 100 m 당 지하수위 2 m 하강)로 산정하였을 때의 정수압 분포를 고려한 등수위 경계(constant head boundary; Dirichlet boundary)로 설정하여 일정한 정수위면을 따라 지하수가 흘러가는 것을 모사하였다. 상부 경계의 경우 시간에 관계없이 일정한 대기압 조건( $1.01 \times 10^5$  Pa)으로 설정하였으며, 바닥면은 유체의 투수율이 매우 작아서 유체가 거의 흐르지 못하는 암반층으로 가정하여 비유동 경계(no-flow boundary)로 지정하였다. 지표면으로부터 3 m 심도에 존재하는 점오염원

에서 NAPLs의 누출이 발생하는 것으로 가정하였으며, 앞서 언급된 LNAPLs(4성분) 및 DNAPLs(2성분)이 누출되는 상황을 가정하였다. 점오염원으로터의 유출량은 1초에 1~2방울 정도가 새어 나오는 상황을 가정하여 각각의 LNAPLs과 DNAPLs 성분에 대하여  $0.8 \times 10^{-5}$  kg/s로 설정하였다. 또한, 한국 연평균 강수량에 대해 리차드 방정식(Richard equation)으로부터 산출된 침투(infiltration)량을 고려하여  $4.64 \times 10^{-6}$  kg/s·m<sup>2</sup>의 물이 표면에서 침투하도록 경계 조건을 지정하였다.

유체의 질량 및 에너지 방정식 계산을 위한 모델의 수리지질학적 조건을 설정하였다. 수평방향과 수직방향 투수율  $k_x$ ,  $k_z$ 는 각각  $4.0 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>과  $1.0 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>의 값을 부여하였다. 매질의 공극률  $\phi$ 는 0.3의 값을 균등하게 지정하였으며, 밀도,  $\rho_s$ 는 2,600 kg/m<sup>3</sup>, 열 전도도,  $C$ , 는 3,100 J/kg로 각각 지정하였다. 또한, 지하수면 상부의 불포화대 및 하부의 포화대의 초기 수분 포화도,  $S_{w0}$ 를 0.2와 0.99로 각각 설정하였다. 마지막으로, 경계 조건과 초기 조건의 설정 이후 총 8년 간의 시뮬레이션 과정을 수립하여 5년 간 NAPLs이 누출된 후 3년 간 자연적으로 재분포하는 과정을 수치 모사하였다.

### 4. 3상 유체 상대투수율 함수 모델 도식화

본 연구에서는 NAPLs 거동 변화 관측을 위해 사용한 Stone I 모델과 Parker 모델에 대하여 상대투수율의 삼상계 상태도(ternary diagram)를 작성하여 각 모델의 차이점을 분석하였다.

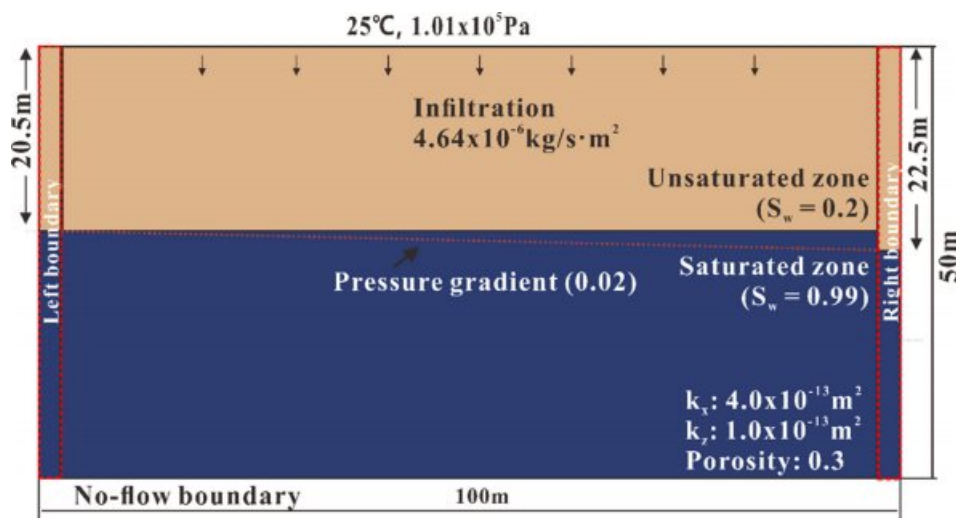


Fig. 3. Initial and boundary conditions of the NAPL transport model.

#### 4.1. Stone I 상대투수율 함수 모델

단일 매질내 유체의 잔류 포화도 자료가 있는 경우 Stone I 모델을 통하여 3상 유체 상대 투수율을 구할 수 있다.  $S_{wr}$ ,  $S_{nr}$ ,  $S_{gr}$ 이 각각 수용 상, NAPLs 상, 기체 상 유체의 잔류 포화도 값이라고 할 때, 상응하는 각 유체상에 대한 상대 투수율 값  $k_{rw}$ ,  $k_{rn}$ ,  $k_{rg}$ 는 다음과 같이 구해진다(Pruess and Battistelli, 2002).

$$k_{rw} = \left[ \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right]^n \quad (3)$$

$$k_{rn} = \left[ \frac{1 - S_g - S_w - S_{nr}}{1 - S_g - S_{wr} - S_{nr}} \right] \left[ \frac{1 - S_{wr} - S_{nr}}{1 - S_w - S_{nr}} \right] \left[ \frac{(1 - S_g - S_{wr} - S_{nr})(1 - S_w)}{(1 - S_{wr})} \right]^n \quad (4)$$

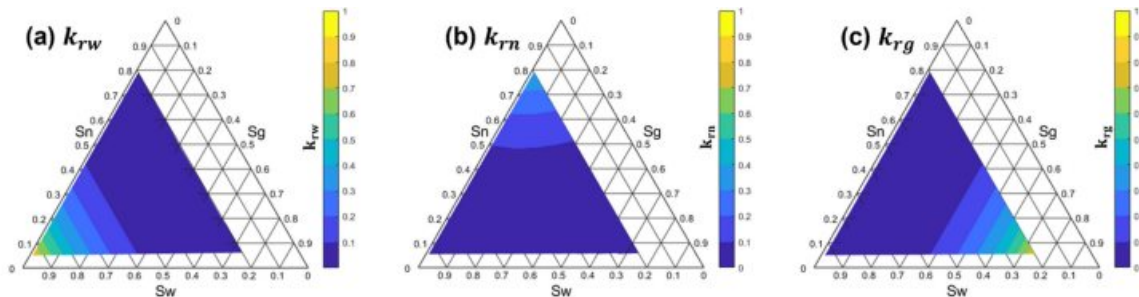
$$k_{rg} = \left[ \frac{S_g - S_{gr}}{1 - S_{wr}} \right]^n \quad (5)$$

이 때,  $n$ 은 상대 투수율 함수 곡선의 경사도를 결정하는 기하학적 매개변수이다.  $S_{wr}$ ,  $S_{nr}$ ,  $S_{gr}$ ,  $n$  값에 각각 0.2, 0.05, 0.01, 3으로 부여할 때 각 유체상에 대한 상대 투수율의 삼상계 상태도는 Fig. 4와 같이 도시된다. Stone I 모델의 기본 가정으로부터  $k_{rw}$  값은 오로지  $S_w$  값에 의

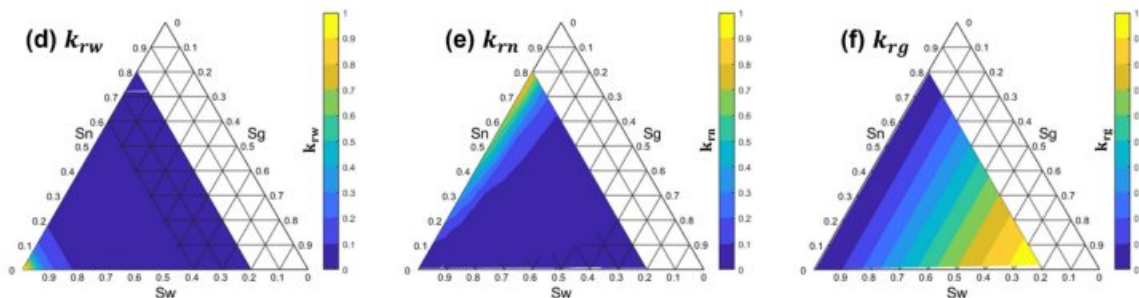
해 결정된다. 따라서 삼상계 상태도에서  $k_{rw}$  값은  $S_w$  선에 평행한 등척도선으로 도시된다(Fig. 4a). 이 모델에서  $S_w$ 의 최대치인 0.94(i.e.  $1 - S_{nr} - S_{gr}$ 에서 최대  $k_{rw}$  값이 약 0.79로 계산되어진다. 즉, 공극 내 수용 상 유체로 가득 차 있다고 하더라도, 잔류 포화도만큼 존재하는 NAPLs 상과 기체 상의 영향으로 물의 상대투수율은 1의 값을 가지지 못하게 된다.  $k_{rn}$ 의 값은  $S_n$  값과 함께  $S_w$ 과  $S_g$ 의 영향을 동시에 받기 때문에 부채꼴 형태의 등척도선이 나타난다(Fig. 4b). 이 모델에 의하면 NAPLs 상이 가질 수 있는 최대 포화도인  $S_n = 0.79(1 - S_{wr} - S_{gr})$ 에서  $k_{rn}$ 의 최대값은 약 0.40으로 나타난다. 즉, 매질 내 수용 상이나 기체 상이 잔류 포화도만큼 존재한다 하더라도, NAPLs상의 투수성은 매질 내 NAPL 상만이 거동하는 경우에 비해 약 0.40배 만큼의 저하가 일어나는 것을 의미한다.  $k_{rg}$ 의 값은  $k_{rw}$ 의 경우와 마찬가지로  $S_g$  값에만 의존한다(Fig. 4c).  $k_{rg}$ 의 값은  $S_g$ 의 최대치인  $0.75(1 - S_{wr} - S_{nr})$ 에서 약 0.78의 값을 갖는다.

#### 4.2. Parker 상대투수율 함수 모델

Parker 3상 유체 상대 투수율 함수 모델을 적용한 경우 수용 상, NAPL 상, 기체 상의 상대투수율 값은 다음식에 의해 결정된다(Pruess and Battistelli, 2002).



1. Stone I 3-phase relative permeability model



2. Parker 3-phase relative permeability model

**Fig. 4.** (a)-(c) Ternary diagrams of Stone I relative permeability function model for water ( $k_{rw}$ ), NAPL ( $k_{rn}$ ), and gas ( $k_{rg}$ ) phase, and (d)-(f) of the Parker relative permeability function model.



$$k_{rw} = \sqrt{S_w^*} \left\{ 1 - \left[ 1 - (S_w^*)^{\frac{1}{m}} \right]^m \right\}^2 \quad (6)$$

$$k_{rn} = \sqrt{S_n^*} \left\{ \left( 1 - (S_w^*)^{\frac{1}{m}} \right) - \left( 1 - (S_l^*)^{\frac{1}{m}} \right) \right\}^2 \quad (7)$$

$$k_{rg} = \sqrt{S_g^*} \left[ 1 - (S_l^*)^{\frac{1}{m}} \right]^{2m} \quad (8)$$

여기서  $S_w^*$ ,  $S_n^*$ ,  $S_g^*$ 은 각 유체상의 정규화(normalized)된 상대포화도를 의미하며, 매질 내 존재하는 습윤성 유체의 잔류포화도  $S_m$ 에 대하여 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$S_w^* = (S_w - S_m) / (1 - S_m) \quad (9)$$

$$S_g^* = S_g / (1 - S_m) \quad (10)$$

$$S_l^* = (S_w + S_n - S_m) / (1 - S_m) \quad (11)$$

또한, 매질의 특성을 구분 짓는 경험적 매개변수인  $m$ 을 고려하였다. 위와 같이 정의된 Parker 함수 모델을 이용하여  $S_m$ 과  $m$  값을 각각 0.2와 0.46으로 지정하였을 때, 각 유체의 상대투수율의 3상계 상태도를 도시하였다(Fig. 4d, 4e, and 4f).  $k_{rw}$ 의 값이  $S_w$ 에 평행하게 나타나며,  $S_w$ 의 최대치인 1에서  $k_{rw}$  1값을 갖는다.  $k_{rn}$  값은  $S_w$ ,  $S_n$ ,  $S_g$ 에 변화에 영향을 받는다. 또한, 습윤성이 높은 수용 상 유체가 많을수록  $S_m$ 에 따른  $k_{rn}$  값이 가파르게 상승한다.  $k_{rg}$  값은  $S_g$ 에 평행하게 나타나며,  $S_g$ 의 최대치인 0.8에서 1 값을 갖는다.

Stone I 모델과 Parker 모델의 3상 상대투수율 곡선은 수용 상과 기체 상에서는 오로지 각 상 자체의 포화도만 영향을 받으며, NAPL 상에서는 세 가지 상 모두의 포화도에 관계되어있는 함수라는 점에서 유사하다. 그러나 Parker 모델에서는 NAPL과 기체 상의 잔류 포화도가 고려되지 않았다는 점, 이에 따라 Parker 모델에서 최대로 가질 수 있는 상대투수율이 Stone I 모델보다 높게 나타나는 차이를 보인다.

### 5. 상대투수율 함수 모델 선택에 따른 LNAPLs 과 DNAPLs 거동 특성

LNAPLs 및 DNAPLs의 불포화대 및 포화대 거동 예

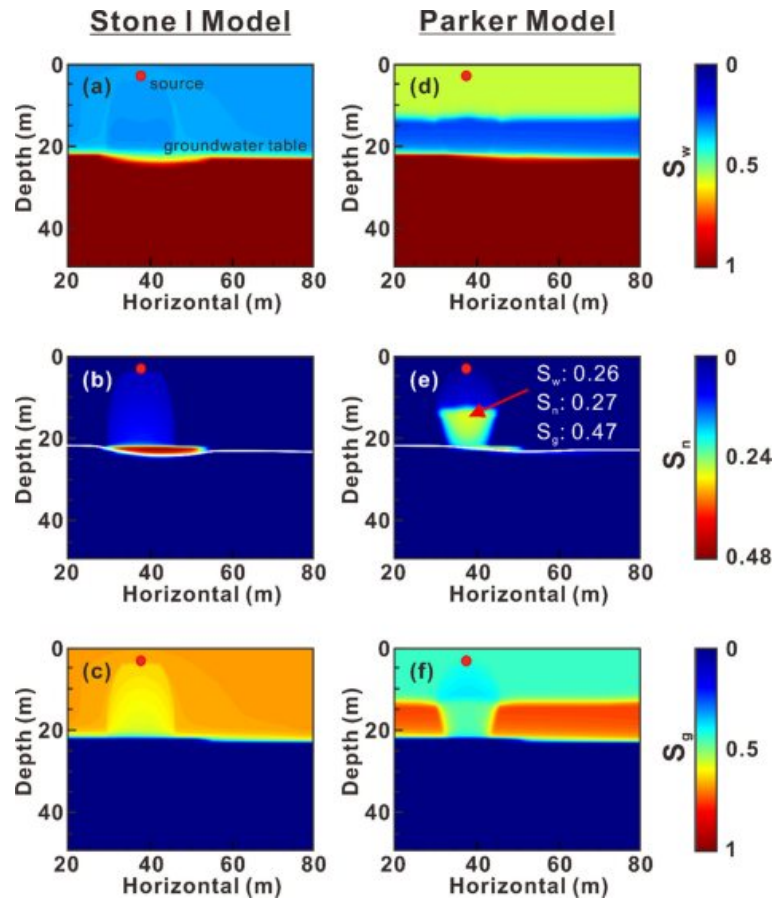
측과 구성 오염성분의 거동 특성 차이를 규명하기 위해 다상 다종 거동 시뮬레이션을 통해 이들의 거동을 모사하고 결과를 분석하였다.

#### 5.1. LNAPLs 거동 후 다상 유체의 포화도 분포

Stone I 함수와 Parker 함수를 적용한 수치 모델에서, LNAPLs이 지중 환경 내로 확산 및 분포 후, 각 유체별 포화도를 계산한 결과를 도시하였다(Fig. 5). LNAPL은 빨간색으로 표시된 점오염원에서 5년동안 누출되었으며 누출 종료 후 3년동안의 재확산 및 재분포가 이루어졌다. Fig. 5a, 5b, 5c에서는 Stone I 함수를 적용한 수치 모델의 수용 상 유체의 포화도, NAPL 포화도, 기체 상 포화도를 도시하였으며, Fig. 5d, 5e, 5f에서는 Parker 함수를 적용한 수치 모델의 각 상별 포화도 분포 결과를 도시하였다.

Stone I 모델과 Parker 모델의 수용 상 포화도 분포 차이는 불포화대에서 두드러지게 나타났다(Fig. 5a, and 5d). Stone I 모델의 경우 지표면에서 지하수면까지 물이 효과적으로 침투하면서, 불포화대 전체에 수용 상 포화도가 평균 약 0.30 수준으로 고르게 분포하는 것으로 나타났다(Fig. 5a). 반면 Parker 모델의 경우 지표수의 침투가 천천히 일어나면서, 불포화대 심도 약 13m까지만 0.51의 높은  $S_w$ 를 보이며, 상부 불포화대에 집중해서 수용 상이 공극을 포화시키는 양상을 나타내었다(Fig. 5d). 이러한 수용 상 포화도의 분포 차이는 Stone I 과 Parker 모델로 계산된  $k_{rw}$  함수 차이로 발생한다. Stone I 모델의 경우 작은 수용 상 포화도 조건에서부터 상대투수율이 빠르게 증가하였다(Fig. 4a). 불포화대 내 수용 상 포화도가 0.30인 조건에서 Stone I 함수로 계산된  $k_{rw}$  값은 약 0.06 정도로 나타났다. 반면, Parker 모델의 경우 동일한 조건에서  $k_{rw}$  값은 약  $1 \times 10^{-5}$  정도로 매우 작게 나타났다(Fig. 4d). 결과적으로, 이러한 차이는 지표면으로부터 침투하는 물이 불포화대 전반에 투수되는 상태를 크게 좌우하였다.

LNAPLs 상의 상대투수율은 수용 상 포화도와 기체 상의 상대 포화도에 동시에 영향을 받기 때문에, LNAPLs의 거동이 보다 복잡해진다. Fig 5b와 5e를 비교할 때, 불포화대에서 LNAPLs의 거동은 Stone I 모델에서 더 빠른 것으로 나타났다. Stone I 모델에서 LNAPLs상 유체는 불포화대를 빠르게 통과한 후, 이미 지하수면 상부에 도달하였다. 그리고 일부 LNAPLs은 잔류 포화도 이하의 포화도를 가지면서 불포화대 내에 잔류하는 양상을 보였다(Fig. 5b). 반면, Parker 모델에서는 LNAPL의 하강이



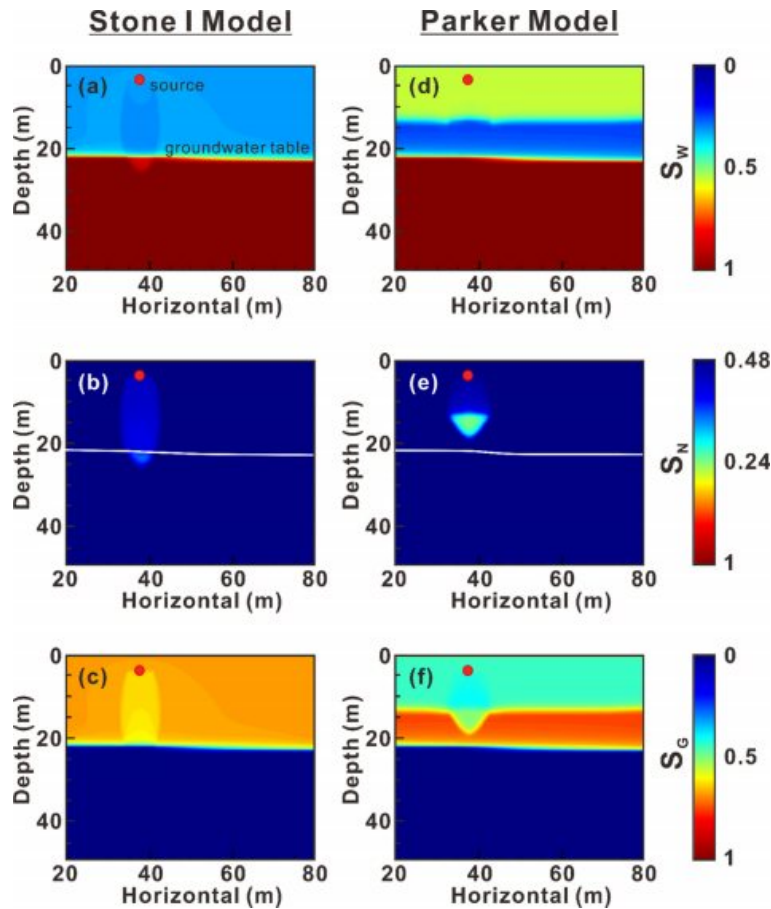
**Fig. 5.** Distribution of (a) water, (b) LNAPL, and (c) gas saturations resulted from Stone I model and of (d) water, (e) LNAPL, and (f) gas saturations resulted from Parker model at the end of the simulation.

상대적으로 천천히 일어나면서, 지표로부터 수용 상의 침투에 의해 지하수면에 도달할 때까지 LNAPLs이 연직방향으로 밀려나는 현상이 나타났다. 불포화대 하부에 존재하는 LNAPLs의 평균  $S_w, S_n, S_g$ 의 값은 0.26, 0.27, 0.47으로 나타나며, 이 때의 Parker 함수로부터 계산되는  $k_m$  값은 대략 0.003이다. LNAPLs 유체는 불룩한 맵그릇 형태로 지하수면에 도달하는데, 이는 지하수, LNAPLs, 그리고 공기가 공존하는 불포화대에서 유체간 습윤성 차이로 기인한 모세관 압력에 의한 효과로 해석된다. 기체 상은 수용 상 혹은 NAPLs 상에 비해 상대적으로 큰 유동성을 갖고 있기 때문에, LNAPLs이 침투할 때 기체 상이 존재하던 공간을 선택적으로 점유하게 된다. 특히, 불포화대 내 LNAPLs이 존재하는 공간에서 기체 상의 상대포화도가 주위에 비하여 현저히 감소하는 모습을 보였다 (Fig. 5c, and 5f). Stone I 모델에서 주변부의 기체 상 포화도가 약 0.66으로 나타나는데 비해, LNAPLs이 잔류하는 불포화대 구간에서는 약 0.61로 저하되었으며,

Parker 모델의 경우 주변부의 기체 상 포화도는 0.74로 나타나는데 비해, LNAPLs 거동 구간에서 약 0.47로 저하되었다.

## 5.2. DNAPLs 거동 후 다상 유체의 포화도 분포

DNAPLs의 거동은 LNAPLs과 동일하게 불포화대에서 연직방향의 흐름을 지배적으로 보인다. Fig. 5와 유사하게, 불포화대 내 수용 상의 포화도 분포는 Stone I과 Parker 모델에서 큰 차이를 보인다 (Fig. 6a and 6d). DNAPLs 누출 시작 후 8년의 시간이 흐른 시점에서 Stone I 모델에서는 DNAPLs이 지하수면에 도달하였으며 (Fig. 6b), Parker 모델에서는 DNAPLs이 지하수면에 도달하지 못하였다 (Fig. 6e). Stone I 모델에서 지하수면에 도달한 DNAPLs은 LNAPLs과 다르게 지하수면을 통과 후 연직방향의 흐름을 지속하는 양상을 보인다. Parker 모델에서는 상대적으로 DNAPLs이 느리게 이동하며 지표면으로부터 침투하는 물의 침투속도에 맞추어 하강하였다. 또한,



**Fig. 6.** Distribution of (a) water, (b) DNAPL, and (c) gas saturations resulted from Stone I model and of (d) water, (e) DNAPL, and (f) gas saturations resulted from Parker model at the end of the simulation.

LNAPLs의 거동과 마찬가지로, DNAPLs이 거동하면서 불포화대내 기체 상이 존재하던 공극을 치환하였다(Fig 6c and 6f).

지하수면을 통과한 후 DNAPLs은 지하수에 용해되어 확산이 가속화되기 때문에, DNAPLs이 지하수면에 도달하는 시기를 예측하는 것은 매우 중요하다. Fig. 6에서 보이는 DNAPLs 거동 특성의 차이는 상대투수율 함수 모델에 따라 DNAPLs 거동 예측에 큰 차이가 발생할 수 있음을 암시한다. 따라서 오염 거동 모델링 시에 각 매질의 특성에 맞는 적절한 상대 투수율 함수 모델을 선정하여 예측하는 작업이 신중하게 이루어져야 한다.

### 5.3. 유체상 별 LNAPLs 구성 성분의 물분율 분포

본 연구에서 고려한 LNAPLs의 구성 성분인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(i.e. BTEX)은 포화수증기압, 용해도, 점성도를 비롯한 물리화학적 특성이 서로 다르기 때문에, 지중환경에서 유동 형태가 상이하다. 이들은 각각의

물리화학적 특성에 따라 상변이를 일으키며, 지하수에 용해되거나, 휘발된 기체 상태로 존재할 수 있다. Fig. 7에서는 Stone I 함수 적용 시 이들이 각각 수용 상( $X_{aq}$ ), NAPLs 상( $X_{NAPL}$ ), 그리고 기체 상( $X_{gas}$ )으로 존재할 때, 각 유체 상에서 차지하고 있는 물분율( $X$ )의 분포를 도시하였다.  $X_{aq}$ 의 경우 BTEX 성분 중 용해도가 가장 큰 벤젠(0.411 g/L, Table 2)이 가장 큰  $1.2 \times 10^{-4}$  평균 물분율 값을 보였다. 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의  $X_{aq}$ 은 각각  $2.6 \times 10^{-5}$ ,  $5.7 \times 10^{-6}$ ,  $6.5 \times 10^{-6}$  수준으로, 벤젠의 약 0.2 배 이하 수준으로 존재하는 것으로 확인되었다. LNAPLs 상으로 존재하는 BTEX 성분의 평균 물분율( $X_{NAPL}$ )은 물질량 차이에 의해 각각 0.30, 0.26, 0.22, 0.22로 나타났다. 또한,  $X_{gas}$ 의 경우  $X_{aq}$ 의 경우와 같이 벤젠이 가장 높은 평균 물분율( $3.7 \times 10^{-2}$ )을 나타냈으며, 이는 벤젠의 큰 포화수증기압(12523.5 Pa)의 효과로 설명된다. 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 경우 순서대로  $9.6 \times 10^{-3}$ ,  $2.8 \times 10^{-3}$ ,  $2.6 \times 10^{-3}$ 의 값으로 산출되었다.

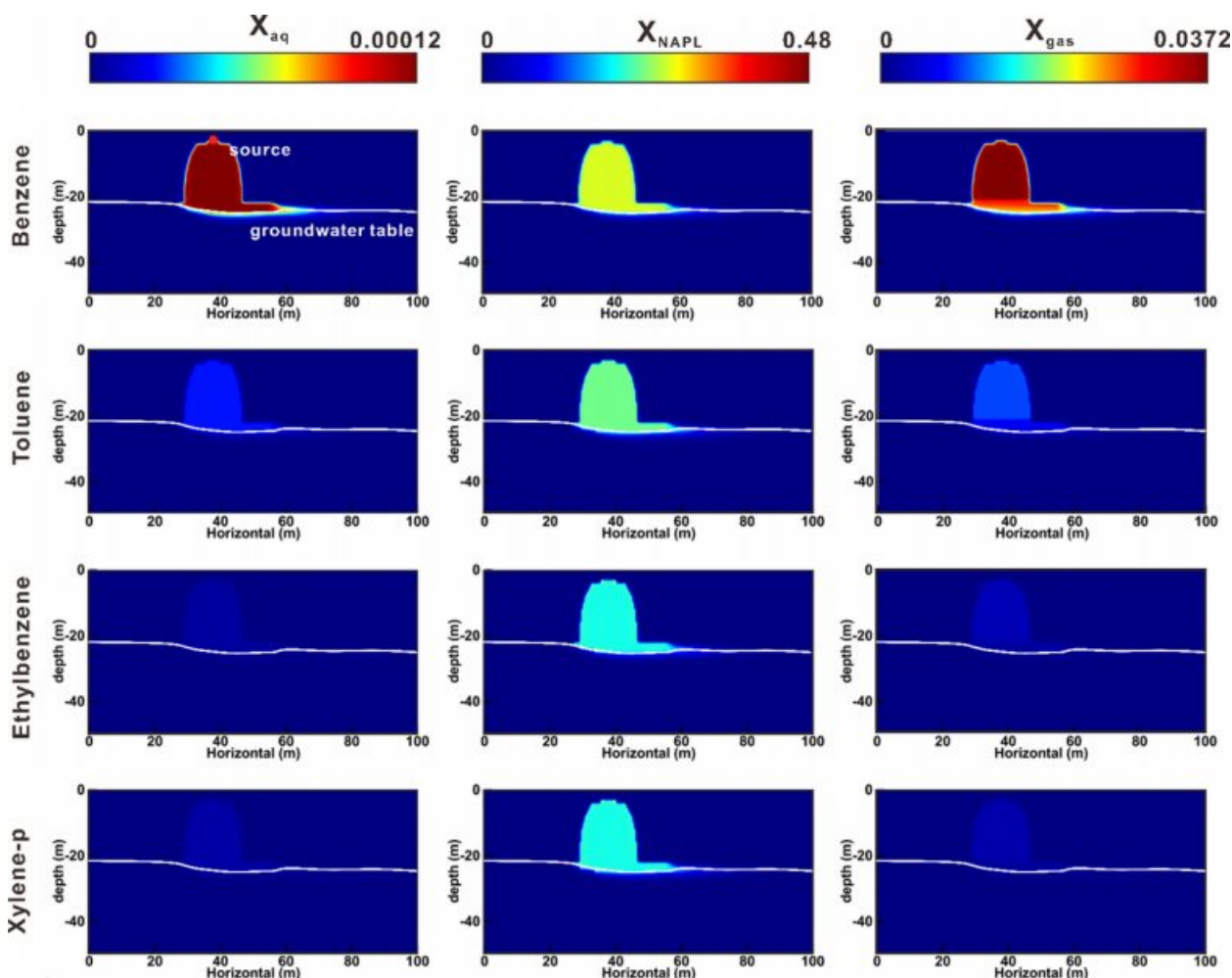


Fig. 7. Distribution of aqueous (water), NAPL, and gas phase mole fractions of LNAPL components (BTEX) resulted from Stone I model.

Fig. 8에서는 Parker 함수 적용 시의 BTEX 성분의  $X_{aq}$ ,  $X_{NAPL}$ ,  $X_{gas}$  분포를 도시하였다. Stone I 모델에서와 마찬가지로 각 성분의 물리화학적 성질에 따라 다른 물분을 분포를 보이는 것으로 확인하였다. 평균적인 BTEX 성분의  $X_{aq}$  값은 순서대로  $1.2 \times 10^{-4}$ ,  $2.6 \times 10^{-5}$ ,  $5.7 \times 10^{-6}$ ,  $6.5 \times 10^{-5}$ 로, Stone I 모델 결과와 유사한 값으로 계산되었다. BTEX의  $X_{NAPL}$ 은 평균 약 0.30, 0.26, 0.22, 0.22로 나타났으며, 마지막으로 BTEX의  $X_{gas}$ 는 평균 약  $3.7 \times 10^{-2}$ ,  $9.6 \times 10^{-3}$ ,  $2.8 \times 10^{-3}$ ,  $2.6 \times 10^{-3}$ 로 나타났다. Stone I 모델과 Parker 모델에서의 물분을 비교 결과, 평균 물분 분포 수치가 유사하게 나타나는 것으로 확인되었다. 그러나 Parker 모델 결과는 Stone I 모델 결과에 비하여 LNAPLs 성분이 지하수면 위에서 수평방향으로 보다 멀리 유동하고 있음이 확인되었다. 불포화대에서 LNAPL의 유동이 지체되었던 Parker 모델에서 지하수면

상부에 LNAPLs 축적될 경우 증가된 포화도에 의해 상대 투수율이 크게 증가하며(Fig. 4e), 따라서 Stone I 모델에 비하여 지하수면을 상부에서 더 빠르게 거동하는 것으로 해석된다. 위와 같은 결과는, 지중환경 내 LNAPLs 거동 모사 시 Parker의 상대투수율 함수 모델을 반영하는 경우, 불포화대에서 느리게 거동하던 오염물질이 지하수면에 접한 후 급격히 빠르게 확산되어 오염 물질 거동 예측과 대응에 어려움을 줄 수 있다는 가능성을 시사한다.

#### 5.4. 유체상 별 DNAPLs 구성 성분의 물분을 분포

DNAPLs를 구성하는 성분(TCE, PCE)에 대해서 Stone I 모델과 Parker 모델로 예측된 물분 분포를 평가하였다(Fig. 9). Stone I 모델에서 TCE와 PCE는 각각 물에 대한 용해도, 물질량, 포화수증기압 등의 물리화학적 특성 차이에 의해 서로 다른 물분 분포를 나타냈다. TCE는



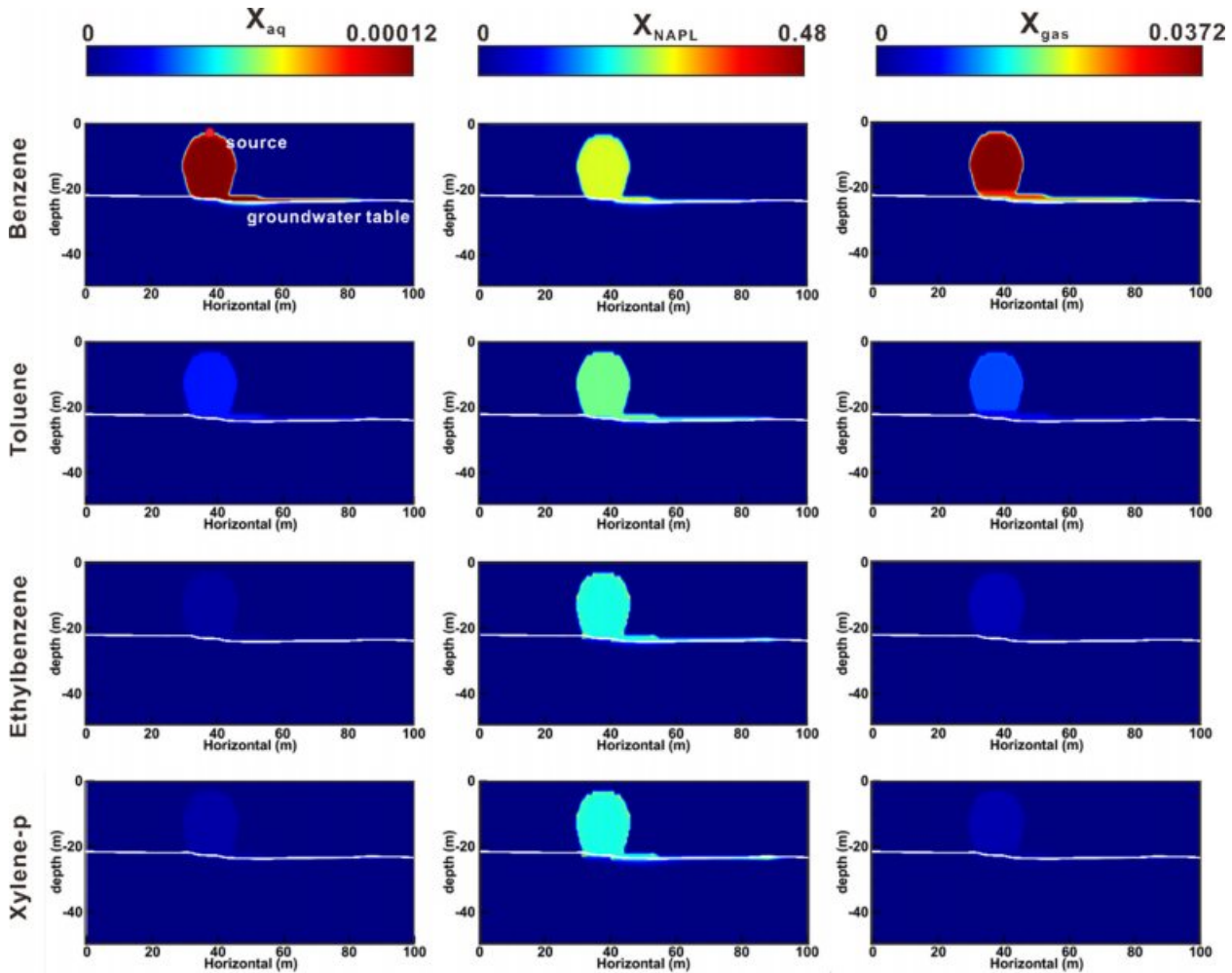


Fig. 8. Distribution of aqueous (water), NAPL, and gas phase mole fractions of LNAPL components (BTEX) resulted from Parker model.

평균 약  $8.4 \times 10^{-5}$  정도의  $X_{aq}$  값을 나타내며, PCE의 경우 TCE의 약 0.12배로 평균 약  $9.6 \times 10^{-6}$ 의 수치를 나타냈다.  $X_{NAPL}$ 는 물질량 차이에 의하여 TCE의 경우 약 0.56, PCE의 경우 약 0.44의 수치를 나타냈다. 마지막으로  $X_{gas}$ 는 포화 수증기압 및 휘발성 차이에 의해 TCE에서 평균 약 0.051, PCE에서 약 0.2배인 0.011의 값을 나타냈다. Parker 모델에서 각 상에서의 물분율 분포는 Stone I 모델과 큰 차이가 나지 않았다. TCE와 PCE의  $X_{aq}$  값은  $8.4 \times 10^{-5}$ 와  $9.6 \times 10^{-6}$ 으로 Stone I 모델에서와 유사하게 나타났으며, 또한  $X_{NAPL}$ , 그리고  $X_{gas}$ 에 대해서도 Stone I 모델 모사 값과 유사한 평균 물분율 분포를 나타내었다.

평균적인 물분율 수치가 비슷하더라도, Stone I 모델과 Parker 모델에서 DNAPL 성분의 거동 양상은 큰 차이를 나타내었다. 예로 Stone I 모델에서 DNAPLs은 8년후 지

하수면에 도달한다. DNAPLs일부는 밀도가 물보다 무거운 특성에 의해 지하수면 아래로 침투 지하수 흐름 방향으로 거동하는 양상을 나타내었다. 반면 Parker 모델에서 DNAPLs은 동일 기간동안 지하수면에 도달하지 못하고 불포화대에 머물러 있었다.

지하수면 하부 포화대를 통해 넓게 확산되는 DNAPLs의 거동 특성으로 인해 DNAPLs은 LNAPLs과 비교하여 정화대책 방안이 더욱 까다로우며, 가장 효과적인 DNAPLs 오염 대응은 DNAPLs이 지하수면에 도달하기 전에 이루어져야 한다. 따라서, 이러한 모델링 예측 결과 차이를 해석하는 것은 오염 정화 및 대책 방안 결정에 있어 매우 중요한 요소로 작용할 것이다.

### 5.5. LNAPLs/DNAPLs 구성 성분의 상변화

Stone I 모델과 Parker 모델 선택에 따른 LNAPLs과



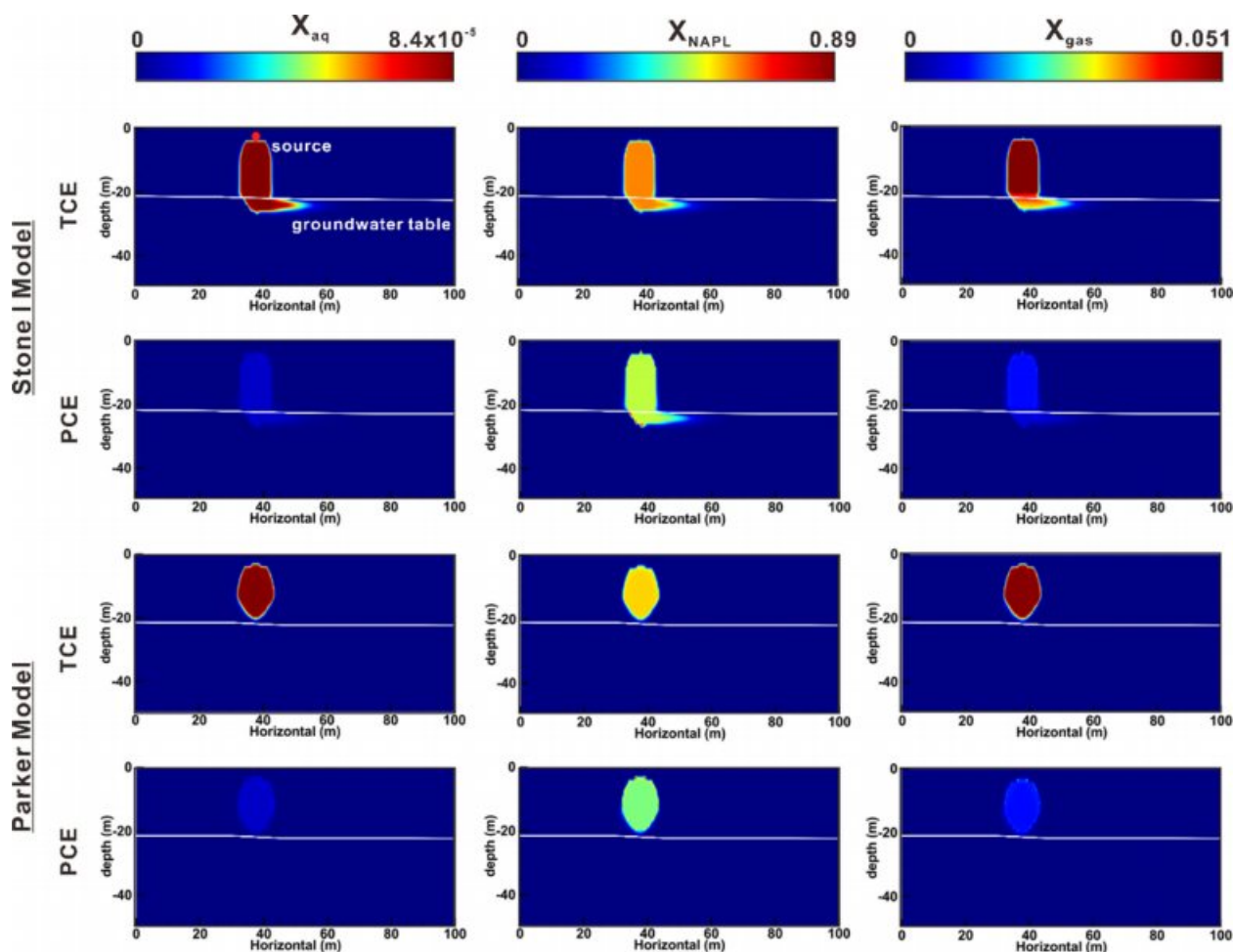


Fig. 9. Distribution of aqueous, NAPL, and gas phase mole fractions of DNAPL components (TCE and PCE) resulted from both Stone I and Parker model.

DNAPLs의 포화도 및 물분율 분포 결과와 오염물질의 직관적인 거동 형태를 알아보았다. 그 후, LNAPLs과 DNAPLs를 구성하는 화학성분은 높은 휘발성과 용해도 특성을 보임을 고려하여, 각 성분이 수용 상 혹은 기체 상으로 상변화하여 존재하는 정도를 수치적으로 계산하고 상대투수를 함수 모델 간의 차이를 비교 분석하였다(Fig. 10). 모델 영역 내에 존재하는 총 LNAPLs과 DNAPLs의 질량은 Stone I과 Parker 모델에서 거의 동일하게 10413.8 kg과 5206.9 kg으로 각각 산출되었다. 그러나 각각의 화학 성분이 수용 상 혹은 기체 상으로 상변화하는 정도는 Stone I과 Parker 모델에서 차이를 보였다. 계산 결과, 거의 모든 화학 성분에 대해서 Stone I이 Parker 모델보다 물에 용해되거나 기화하는 양이 같거나 큰 것으로 나타났으나, 자일렌과 에틸벤젠의 수용 상 상변이 수치는 Parker 모델에서 약간 더 높은 값을 나타냈다. 가장

큰 변화를 나타내는 LNAPLs 성분인 벤젠이 물에 용해된 양은 Stone I 모델과 Parker 모델에서 각각 30.9 kg 그리고 27.9 kg이었으며, 톨루엔(각 8.0 kg, 7.6 kg), 자일렌(각 2.4 kg, 2.4 kg), 에틸벤젠(각 2.1 kg, 2.2 kg) 순으로 작아지는 값을 나타냈다(Fig. 10a). DNAPLs의 경우 LNAPLs에 비해 Stone I과 Parker 모델에서 큰 수용 상 상변이 수치 차이를 나타냈다. LNAPLs과 DNAPLs를 통틀어 가장 큰 변화값을 보인 TCE는 Stone I 모델과 Parker 모델에서 각각 21.4 kg과 12.1 kg으로 나타나 약 0.56배로 감소하는 변화를 보였다. PCE는 각각 3.3, 1.9 kg으로 나타났다. DNAPL에서 두드러지는 Stone I과 Parker 모델에서의 수용 상 상변이 수치의 차이는 오염체의 지하수면 도달 여부에 의해 야기된 것으로 해석할 수 있다. 지하수와 맞닿는 표면적이 넓은 Stone I의 모델 결과에서 더 많은 유기오염물질이 용해된 것으로 나타났다.

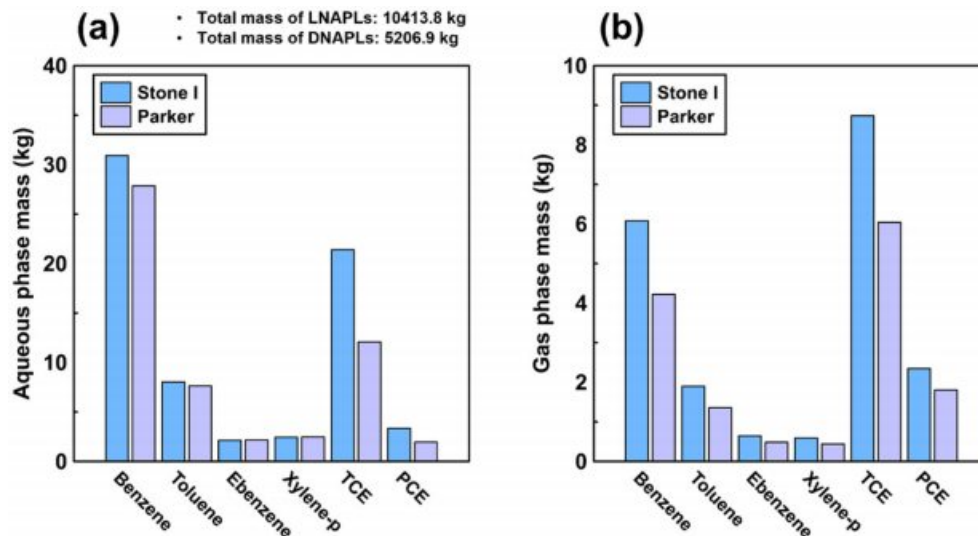


Fig. 10. Mass of LNAPL and DNAPL components in Stone I and Parker models that phase-transformed to (a) aqueous phase and (b) gas phase.

전체 누출된 오염물질의 질량에 비하여 기체 상으로 상변이하여 존재하는 양은 약 0.1% 수준으로 적으나, 지중 환경에서 유동성이 매우 크기 때문에 이러한 NAPL체를 기화시켜 추출하거나 제거하는 방법이 NAPLs의 주요 오염 정화 방법으로 고려되고 있다. 물에 용해된 질량의 결과와 마찬가지로 LNAPLs 중 벤젠, 그리고 DNAPLs 중 TCE이 Stone I 모델과 Parker 모델에서 큰 차이를 보였다(Fig. 10b). 벤젠이 기체 상으로 기화한 양은 Stone I 모델과 Parker 모델에서 각각 6.1 kg과 4.2 kg이었다. TCE의 경우 8.7 kg에서 6.0 kg으로 약 0.68배 수준으로 감소하였다. 나머지 성분, 톨루엔(각 1.9, 1.4 kg), 에틸벤젠(각 0.6, 0.5 kg), 자일렌(각 0.6, 0.4 kg) 그리고 PCE(각 2.3 kg, 1.8 kg)은 모두 Parker 모델에서 상대적으로 작은 기화량을 나타냈다. 이와 같은 수치 해석 결과는 상대 투수율 함수 모델 선택이 LNAPLs/DNAPLs 오염 물질의 거동에 미치는 영향을 정량적으로 보여주었다.

## 6. 결론 및 제언

본 연구는 3상 유체 상대투수율에 대한 다양한 수학적 함수 모델을 설명하고, 불포화대 및 포화대에서 NAPLs이 거동할 때 3상 유체 투수율 함수 모델 선정에 따른 수치 모델 결과의 차이를 비교, 분석하였다. 먼저, 비교에 사용된 Stone I 모델과 Parker 모델에 대한 삼상계 상태를 작성하여 차이를 분석하였다. Stone I 모델 사용 시 매체 내 작은 공극에 잔류하는 유체 효과에 의하여 수용 상의

상대 투수율( $k_{rw}$ )은 포화도가 최대일 때 약 0.79의 값을 나타냈다. 또한, 기체 상에 대한 상대 투수율( $k_{rg}$ )의 최대 값과 NAPL에 대한 상대 투수율( $k_{rn}$ )의 최대값은 각각 그보다 작은 약 0.78과 0.40의 값을 가졌다. 반면, Parker 모델의 경우 모든 상에 대해 포화도가 최대일 경우 최대 상대 투수율값 1을 나타냈다.

다음으로, 다상 유체 및 다성분계 수치 모델링 기법을 활용하여 LNAPLs 및 DNAPLs의 확산과 분포를 Stone I과 Parker 상대투수율 함수 모델을 적용하는 각 경우에 대해 도시하여 차이를 직관적으로 해석하였다. 수용 상, NAPLs, 기체 상으로 존재하는 유체의 포화도를 비교한 결과, 두 모델 선택에 의한 결과 차이는 불포화대의 포화도 분포에서 두드러졌다. Stone I 모델 사용 시 표면에서 침투하는 침투수가 평균 수용 상 포화도( $S_w$ )를 0.30으로 증가시키며 불포화대 전체에 고르게 확산한 반면, Parker 모델 사용 시 침투수는 상부 불포화대에 높은(0.51) 값을 나타내며 유동이 제한되는 양상을 보였다. 이는 Parker 모델에서는 사용된 함수 인자 중 매질의 특성을 구분짓는 경험적 매개변수  $m$ 의 값이 점토질 토양 수준인 0.46으로 지정됨에 따라 다상 유체의 급격한 투수율 저하( $k_{rw} = 1 \times 10^{-5}$ ,  $k_{rn} = 0.003$ )가 나타났기 때문이다. 이러한 해석 결과는 모델 영역 내 전체에 초기조건으로 지정한 높은 투수율( $k_s = 4 \times 10^{-13}$ )에도 불구하고 상대투수율 함수 모델의 적용 여부에 따라 NAPLs 또는 수용 상 유체의 유속을 크게 과소평가할 수 있다는 가능성을 시사한다.

추가적으로, 연구에서 사용된 LNAPLs과 DNAPLs를

구성하는 6가지 성분(i.e. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, TCE, PCE)에 대한 물리화학적 특성 데이터베이스를 활용하여 이들이 각각의 상으로 존재하는 정도를 정량적으로 분석하였다. 그 결과, LNAPLs과 DNAPLs 각각의 구성 성분 중 용해도와 포화증기압 특성이 가장 높은 벤젠과 TCE에서 기체 상과 수용 상으로 변화하는 양이 가장 높게 나타났다. 또한 LNAPLs 성분인 벤젠의 경우 지하수면을 만날 시에 Stone I 모델에 비해 Parker 모델에서 수평적으로 빠르게 이동하는 양상을 나타냈다. 이는 지하수면 상부에 LNAPLs 유체가 축적될 경우 증가된 포화도 대비 상대 투수율의 증가 수준이 다르기 때문에 나타나는 결과로 해석된다. 이러한 결과는 Parker의 상대투수율 함수 모델을 반영하는 지중 매체에 대해 불포화대에서 천천히 확산되던 오염물질이 지하수면을 따라 급격하게 확산되어 거동의 예측과 대응이 어려워질 수 있음을 암시한다.

본 연구에서는 상대투수율 함수 모델 선정에 따라 NAPLs 수치 거동 모델의 예측과 해석이 크게 달라질 수 있음을 보였다. NAPLs 거동 예측의 신뢰도를 더욱 높이기 위해서는 상대투수율 함수 모델의 특성을 바르게 이해하고, 주어진 현장 조사 결과와 상황에 적합한 모델을 선정하여야만 할 것이다. 예를 들어, Stone I 모델 선정 시에는 세 가지 상의 상대 포화도에 따른 상대투수율의 변화가 상대적으로 완만하였으며, 함수 인자 선택에 의한 결과의 차이가 상대적으로 적게 나타났다. 따라서, Stone I 모델은 균질하고 보편적인 토질의 불포화대의 모사에 적합할 것으로 판단된다. 반면, Parker 모델의 경우 NAPL과 수용 상 포화도에 의한 상대투수율 변화가 크기 때문에 NAPL체와 지하수가 공존하는 지하수면 부근 모세관대(capillary zone)의 모사에 적합할 것으로 판단된다. 또한, 함수 인자 선택에 따른 영향이 크기 때문에 모델 영역 내 지역적으로 함수 인자를 변화시켜 모래, 실트, 점토 등이 협재된 불균질한 토질을 모사하기에 용이할 것이다. 이처럼, 향후 다양한 함수 모델에 대한 확장된 연구를 통하여 다양한 오염지 조건에 적합한 상대투수율 함수 모델을 체계적으로 판단하고 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 이 과정에서는 각 함수 모델의 인자 선택에 따른 NAPL 오염 거동 변화에 대한 체계적인 분석과 이해가 수반되어야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 환경부 “지중환경오염·위해관리기술개발사업(과제번호 2018002440003)”으로부터 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

## References

- Adenekan, A., Patzek, T.W., and Pruess, K., 1993, Modeling of multiphase transport of multicomponent organic contaminants and heat in the subsurface: Numerical model formulation, *Water Resources Research*, **29**(11), 3727-3740. <https://doi.org/10.1029/93WR01957>
- Ahmed, T., 2018, *Reservoir Engineering Handbook*, 5th ed., Cambridge: Gulf professional publishing.
- Aziz, K. and Settari, A., 1979, Petroleum reservoir simulation. 1979, *Applied Science Publ. Ltd., London, UK*.
- Baker, L., 1988, *Three-phase relative permeability correlations*, paper presented at SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma.
- Blunt, M.J., 2000, An empirical model for three-phase relative permeability, *SPE J.*, **5**(04), 435-445. <https://doi.org/10.2118/67950-PA>
- Brennen, C.E., 2005, *Fundamentals of Multiphase Flow*, Pasadena, CA: Cambridge University Press.
- Bryant, S. and Blunt, M., 1992, Prediction of relative permeability in simple porous media, *Phys. Rev. A*, **46**(4), 2004.
- Buckley, S.E. and Leverett, M.C., 1942, Mechanism of fluid displacement in sands, *Trans.*, **146**(01), 107-116.
- Burdine, N.T., 1953, Relative permeability calculations from pore size distribution data, *J Pet Technol.*, **5**(03), 71-78.
- Corey, A.T. and Rathjens, C.H., 1956, Effect of stratification on relative permeability, *J Pet Technol.*, **8**(12), 69-71.
- Corey, A.T., Rathjens, C.H., Henderson, J.H., and Wyllie, M.R.J., 1956, Three-phase relative permeability, *J Pet Technol.*, **8**(11), 63-65.
- Crichlow, H.B., 1977, *Modern reservoir engineering: a simulation approach*: Prentice hall.
- Dana, E. and Skoczylas, F., 1999, Gas relative permeability and pore structure of sandstones, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **36**(5), 613-625.
- Dietrich, J.K. and Bondor, P.L., 1976, *Three-phase oil relative permeability models*, paper presented at SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition, OnePetro.
- Essaid, H.I., Bekins, B.A., and Cozzarelli, I.M., 2015, Organic contaminant transport and fate in the subsurface: Evolution of knowledge and understanding, *Water Resources Research*, **51**(7), 4861-4902. <https://doi.org/10.1002/2015WR017121>
- Geffen, T.M., Owens, W.W., Parrish, D.R., and Morse, R.A., 1951, Experimental investigation of factors affecting laboratory relative permeability measurements, *J Pet Technol.*, **3**(04), 99-110.

- Honarpour, M., Chilingarian, G., and Mazzullo, S., 1992, Permeability and relative permeability of carbonate reservoirs, in *Developments in Petroleum Science*, edited, pp. 399-416, Elsevier.
- Honarpour, M., Koederitz, L., and Harvey, A.H., 2018, *Relative Permeability of Petroleum Reservoirs*, first ed., Boca Raton: CRC press.
- Josendal, V.A., Sandiford, B.B., and Wilson, J.W., 1952, Improved multiphase flow studies employing radioactive tracers, *J Pet Technol.*, **4**(03), 65-76.
- Kim, T., Han, W.S., Piao, J., Kang, P.K., and Shin, J., 2022, Predicting remediation efficiency of LNAPLs using surrogate polynomial chaos expansion model and global sensitivity analysis, *Advances in Water Resources*, **163**, 104179.
- Land, C.S., 1968, Calculation of imbibition relative permeability for two-and three-phase flow from rock properties, *SPE J.*, **8**(02), 149-156.
- Lenhard, R.J. and Parker, J.C., 1987, Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1**(4), 407-424. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(87\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(87)90017-9)
- Miller, C.T., Christakos, G., Imhoff, P.T., McBride, J.F., Pedit, J.A., and Trangenstein, J.A., 1998, Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches, *Advances in Water Resources*, **21**(2), 77-120. [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(96\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(96)00036-X)
- Morse, R., 1947, *Relative permeability measurements on small core samples*: Mineral Industries Experiment Station.
- Moulu, J., Vizika, O., Egermann, P., and Kalaydjian, F., 1999, *A new three-phase relative permeability model for various wettability conditions*, paper presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro.
- O'Meara, D.J. and Lease, W.O., 1983, *Multiphase relative permeability measurements using an automated centrifuge*, paper presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro.
- Oliveira, L.I. and Demond, A.H., 2003, Estimation of primary drainage three-phase relative permeability for organic liquid transport in the vadose zone, *Journal of Contaminant Hydrology*, **66**(3-4), 261-285.
- Parker, J.C., Lenhard, R.J., and Kuppusamy, T., 1987, A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media, *Water Resources Research*, **23**(4), 618-624.
- Pope, G.A., Wu, W., Narayanaswamy, G., Delshad, M., Sharma, M., and Wang, P., 1998, *Modeling relative permeability effects in gas-condensate reservoirs*, paper presented at SPE annual technical conference and exhibition, OnePetro.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and De Azevedo, E.G., 1998, *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, 3rd ed., New Jersey: Pearson Education.
- Pruess, K. and Battistelli, A., 2002, TMVOC, a numerical simulator for three-phase non-isothermal flows of multicomponent hydrocarbon mixtures in saturated-unsaturated heterogeneous media (Report LBNL-49375) Berkeley, CA: Lawrence Berkeley National Laboratory. Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/73m7d7c4> Google Scholar
- Purcell, W.R., 1949, Capillary pressures-their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom, *J Pet Technol.*, **1**(02), 39-48.
- Qi, S., Luo, J., O'Connor, D., Wang, Y., and Hou, D., 2020, A numerical model to optimize LNAPL remediation by multiphase extraction, *Science of the Total Environment*, **718**, 137309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137309>
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, New York, NY: McGraw Hill Book Co.
- Richardson, J.G., Kerver, J.K., Hafford, J.S., and Osoba, J.S., 1952, Laboratory determination of relative permeability, *J Pet Technol.*, **4**(08), 187-196.
- Sookhak Lari, K., Davis, G.B., and Johnston, C.D., 2016, Incorporating hysteresis in a multi-phase multi-component NAPL modelling framework; a multi-component LNAPL gasoline example, *Advances in Water Resources*, **96**, 190-201. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.07.012>
- Stone, H.L., 1970, Probability model for estimating three-phase relative permeability, *J Pet Technol.*, **22**(02), 214-218. <https://doi.org/10.2118/2116-PA>
- Van Dijke, M.I.J., McDougall, S.R., and Sorbie, K.S., 2001, Three-phase capillary pressure and relative permeability relationships in mixed-wet systems, *Transport in Porous Media*, **44**(1), 1-32.
- Wipfler, E.L., Ness, M., Breedveld, G.O., Marsman, A., and Van Der Zee, S.E.A.T.M., 2004, Infiltration and redistribution of LNAPL into unsaturated layered porous media, *Journal of Contaminant Hydrology*, **71**(1-4), 47-66. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2003.09.004>