

토양내 불포화지대 및 포화지대에서의 DNAPL과 LNAPL의 이동현상에 대한 모사

김주형 · 이종협[†]

청정기술연구센터(ERC)

서울대학교 응용화학부

(1997년 11월 18일 접수, 1998년 9월 15일 채택)

Simulation of DNAPL and LNAPL Transport Phenomena in Unsaturated Zone and Saturated Zone

Ju-hyung Kim and Jongheop Yi[†]

Center for Clean Technologies (ERC)

School of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 18 November 1997; accepted 15 September 1998)

요 약

본 연구에서는 비중이 서로 다른 고밀도비수상액체(Denser-than-water Non-Aqueous Phase Liquids; DNAPLs) 또는 저밀도비수상액체(Lighter-than-water Non-Aqueous Phase Liquids; LNAPLs)가 지하토양에 노출되었을 때 그 이동현상을 모사하였다. 대상 시스템으로 지하수의 흐름이 부분적으로 존재하는 임의의 불균일층을 가지는 토양구조를 가정하였고 DNAPL로 1,1-dichloroacetone, LNAPL로 *n*-hexane을 선정하여 지하토양을 따라 이동하는 오염물에 대한 형태학적 변화를 관찰하기 위하여 비정상상태에 대한 모사연구를 수행하였다. 연구결과 DNAPLs와 LNAPLs의 이동현상은 불포화지대 및 포화지대에서 중력, 지하수 유동 및 부력에 의하여 영향을 받음을 보여주었다. 또한, NAPLs의 토양의 특성에 따른 영향과 DNAPL과 LNAPL간의 지하수와의 경계면에서의 거동현상의 차이를 관찰하였다. 불포화지대에서는 중력의 영향으로 DNAPLs가 2배 이상 빠르게 수직으로 이동하였고, 이때 형태학적 관찰을 통하여 DNAPLs는 첫 번째 지층 경계면에서 유동 저항 효과가 더 적음을 확인하였다. 불포화지대에서는 LNAPLs의 경우 지하수면 위에 연속적 막을 형성하며 지하수 흐름을 따라 수평으로 퍼지는 반면, DNAPLs의 경우에는 불연속적 막을 이루며 퍼지다가 지하수면 아래 몇 개의 핵을 형성하며 수직으로 확산되어 가는 양상을 나타내었다. 이때, LNAPLs의 경우 연속막은 수평 방향뿐만 아니라 수직방향으로도 연속성을 가진다는 것이 본 연구를 통해 확인되었다. 현장에서 관찰하기 어려운 비정상상태에 대한 NAPLs 확산의 가시적인 모사결과는 복잡한 DNAPLs와 LNAPLs의 거동현상을 이해하고 오염정도를 예측하며, 오염된 토양의 정화기술을 선정하고 공정설계의 기초 자료를 제공하는데 도움이 될 것이다.

Abstract—This study is to simulate the transport phenomena of LNAPLs and DNAPLs spilled in saturated and unsaturated zones. The model system consists of four heterogeneous layers with different permeabilities and groundwater flow at the bottom layer. In the study, LNAPL and DNAPL are assumed to be *n*-hexane and 1,1-dichloroacetone, respectively. Results show that the transport phenomena and morphology of the NAPLs change with the extent of water saturation, groundwater flow and buoyancy. In the unsaturated zone, the DNAPL migrates vertically two times faster than the LNAPL due to the gravity. Also, the lateral deformation of the DNAPL becomes smaller than that of the LNAPL in the interface between the layers. When the spilled NAPLs reach at the top of the water-table, the LNAPL forms the continuous film on the water table and spreads horizontally with water flow. In contrast, the DNAPL builds up the discontinuous plumes on the water-table and creates the several nuclears under the water table. Also, the profiles of volume fraction of DNAPL and LNAPL in vertical direction are estimated. Results would provide a tool to understand the transport phenomena of NAPLs spilled in the underground and provide a basis for the selection of the remediation technologies of both soils and groundwater polluted with NAPLs.

Key words : NAPLs, Underground, Soil, Simulation, Transport Phenomena, Continuity

[†]E-mail : jyiecerl@plaza.snu.ac.kr

1. 서 론

매립된 산업폐기물이나 유출된 가솔린, 디젤, 제트연료 등의 유기물은 NAPLs(nonaqueous-phase-liquids)의 형태로 존재하며 토양 및 지하수를 동시에 오염시키는 유기 독성 물질이 될 수 있다. 지하수 및 토양의 유기 오염원의 분류는 여러 가지 기준으로 이루어질 수 있으나, 크게 물의 밀도를 기준으로 하여 DNAPLs(dense nonaqueous-phase liquids)와 LNAPLs(light nonaqueous-phase liquids)로 나눌 수 있다. 휘발유, 등유, 제트 연료, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 LNAPLs는 물보다 가벼워서 지하수면 위의 불포화지대에 주로 분포하며, 트리클로로에틸렌, 디클로로벤젠, 메틸렌클로라이드 등의 DNAPLs는 포화지대(saturated zone)뿐만 아니라 지하 암반의 틈새까지 오염시킨다[1]. 많은 선진국에서는 토양 오염과 그의 정화 기술에 대한 연구가 진행되고 있으며, 특히 미국의 경우에는 유해폐기물 처분장 중 상당수의 처분장에서 인체와 생태계에 유해한 오염물질이 누출되어 하부토양 및 지하수계를 오염시키고 있다는 연구결과가 다수 발표되었다. 또한, 화학공장에서의 지하 저장 탱크의 누출, 파이프라인의 누출로 인한 토양오염, 군 기지에서 유기 용매 방출로 인한 토양 및 지하수 오염은 심각한 실정이다. 대부분의 NAPLs는 물에 대한 용해도가 매우 낮다는 특성 때문에 토양 또는 지하수에 장기간 남아 있게 되어 환경 및 인체에 심각한 영향을 끼치는 오염원으로서 작용한다. 최근 들어 토양 및 지하수에 대한 산업 및 농업의 의존도가 점차 증가하고 있는 실정이다. 따라서, 지하로 유출된 NAPLs의 이동과 분포를 예측하고 제어하는 일은 더욱 중요해지고 있다.

토양에서의 NAPLs 거동은 거시적인 관점과 미시적인 관점에서 연구되어 왔다.

미시적인 관점에서 토양 오염물질의 분포를 연구한 Hayden과 Voice[2]는 Cryo-SEM과 x-ray 분석을 이용해서 물-토양의 구조체 위에 NAPL이 연속적인 막으로 존재함을 발견하였다. 또한, Mayer와 Miller[3]는 수용액상과 NAPLs인 유기상간의 모세관압력이 매우 작은 경우에도 부가적인 점성력이 작용하지 않는 한 수용액상이 지하 토양내에서 유기액을 완전히 대체할 수 없음을, 잔류 NAPLs의 기공 단위 분포를 측정된 결과를 이용하여 설명하였다. 이러한 성질은 유기물이 한번 누출된 후 토양으로부터의 잔류 NAPLs의 제거를 어렵게 만드는 하나의 요인이 된다. Liu와 Dane[4]는 중력에 대한 NAPLs의 안정성을 연구하였는데, NAPLs는 비교적 안정되어서 작은 영역을 오염시키는 반면, 이 안정성 때문에 장기간 잔류하면서 쉽게 제거되지 않는 오염원이 된다고 밝혔다.

거시적인 관점에서의 접근 또한 이 분야를 연구하는 많은 학자들에 의하여 시도된 바 있다. Thierrin 등[5]은 자연적인 지하수의 흐름을 통하여 확산되어 가는 BTX 및 naphthalene의 거동을 관찰하였는데, 각 LNAPLs의 경로의 모양은 비슷하였으나, 그 tailing의 정도는 큰 차이를 보였다. DNAPLs가 많은 양이 유출되면 지하수면 아래까지 깊숙이 침투되어 불투수성의 렌즈나 층위에 pool을 형성하게 된다고 설명하였다. 또한, Gefell 등[6]은 실험실 규모의 실험을 통하여 지하수면 아래의 DNAPLs pool 주위에 확산되는 농도를 측정, 수직방향으로의 매우 급격한 농도분포가 이루어진다는 사실을 보였다.

또한, DNAPLs는 유독성인 경우가 많고 미세한 틈새(fracture) 사이로 잘 스며들며 생분해가 어렵다는 점에서 그 처리가 매우 어렵다는 사실이 잘 알려져 있다. 이에 대하여 Imhoff와 Gleyzer 등[7]은 methanol을 첨가하여 DNAPLs의 표면장력을 감소시키고 평형조성 및 밀도를 조절하여 보다 효과적인 DNAPLs 오염물의 제거 가능성에 대하여 연구한 바 있다. Pepper와 Stephenson[8]은 FEM model을 이용하여 NAPLs의 지하토양 내에서의 이동현상을 관찰하였다. 이 연구에서는 누출된 NAPLs의 이동에 있어서 점토층의 차단효과가 매우

뛰어남을 보여주었다. 또한, Ilangasekare 등[9]은 토양 내에서의 오염원의 이동현상 규명에 대하여 실험적 접근을 시도하였다. 이 연구에서는 포화지대 및 불포화지대에서 dual-gamma system을 사용하여 LNAPLs(Soltrol 220)의 수직 및 수평으로의 거동이 균일한 토양과 불균일한 토양의 각각의 경우에 대하여 관찰되었다.

이와 같이 이 분야에서 최근 발표되는 연구들의 다수는 처리기술의 개발을 위한 수학적 모델의 개발에 그 초점을 맞추고 있다. 그러나 지하토양의 구조, 다상계의 상호작용, 그리고 다양한 수력학적 조건 등의 복잡성을 감안할 때, 타당성있는 모델링을 가능하게 할만큼 충분한 실험자료는 부족한 실정이다.

또한, 토양내 오염물의 거동을 다루는 문제에 대하여 기존의 많은 학자들의 연구에서는, darcy flow로 지하수의 유동을 고려하며 오염물은 하나의 유체상이라기보다 solute로서 확산되어 가거나 용해되어 흐른다고 가정하였다[10-13]. 최근 미시적 크기(microscopic scale)에서 토양내 다상계에서 존재하는 ganglia의 포화도와 안정도에 대한 실험들이 많이 수행됨에 따라 모세관력(capillary force)과 중력(gravity force), 그리고 점성력(viscous force)간의 힘의 역학관계를 이용하여 NAPLs의 이동경로(transfer pathway)나 잔류포화도(residual saturation)를 모사를 통하여 계산해 내려는 시도가 많이 이루어지고 있다[14-17]. 그러나 이러한 미시적 크기(microscopic scale)의 현상을 거시적 크기(macroscopic scale)로 만족할 만큼 효과적으로 확장시킨 모델은 아직 개발되지 않은 실정이다.

본 연구에서는 NAPLs, water, 그리고 air의 3개의 유체상과 soil의 1개의 고체상이 공존하는 다상계에서 이동현상 문제를 다루고자 시도하였다. 즉, 지하토양으로 누출된 NAPLs가 NAPLs의 물성, 토양의 수력학적 성질, 그리고 특히 불균일한 지층의 구조에서 어떤 형태학적 변형을 거치면서 수직 또는 수평으로 이동할 것인지를 정성적으로 예측하고자 하였다. 또한 지하수면에 도달한 후 지하수와 함께 이동하는 LNAPLs와 DNAPLs의 거동현상을 규명하고자 하였다. 이와 같은 연구결과로부터 누출된 NAPLs의 지하토양에서의 거동을 규명할 수 있고, 이를 이용하여 오염된 토양의 정화를 위한 기술의 선택과 공정설계에 대한 기초자료를 얻을 수 있을 것이다.

2. 이론 및 수치해석

본 연구에서는 모델 시스템으로 서로 다른 투과계수(permeability)를 가지는 4개의 지층구조(각 층의 두께는 약 7.5 m)로 이루어진 불균일 토양구조인 지역에 NAPLs가 누출되었을 경우를 가정하였다. 이와 함께, 지표로부터 지하 22.5 m에 지하수가 흐르는 경우를 고려하였다. 본 연구에서 설정한 모델 시스템이 Fig. 1에 나타나 있다.

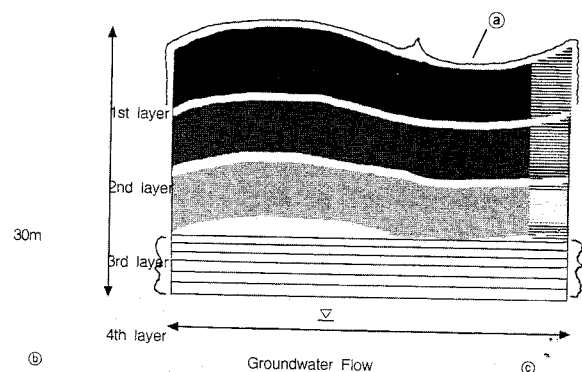


Fig. 1. Grid for 2-D underground.

Fig. 1에 나타난 바와 같은 지하토양을 통하여 이동하는 오염물에 대하여 모사를 수행하기 위해서는 일반적인 거시적 유체 역학(macroscopic fluid dynamics) 모델과 미시적 고체-액체 상호작용(microscopic solid-liquid interaction)에 대한 모델이 모두 필요하다. 미시적 고체-액체 상호작용을 고려하는 경우에 있어서 토양이라는 매체는 두 가지 성질을 가지는데, 하나는 다공성 매체(porous media)로서 압력강하를 통하여 유체의 흐름을 억제하는 성질이고, 다른 하나는 충전층(packed bed with solid particles)으로서 유체상과 고체상이 관계하는 젖음현상(wetting phenomena)이나 기공의 크기와 모양에 따라 간혀있는 분절물(ganglia) 또는 잔류물(residuals)의 포화도와 안정도의 문제를 유발하는 성질이다.

보통 지하수의 유동만을 고려할 경우에 지하수를 이상유체(ideal fluid)로 가정하여($p=\text{constant}$, $\mu=0$) potential flow로 해석할 수 있으며, 이때에는 Bernoulli equation에서 Darcy's law에 의한 압력강하항을 추가하여 계산할 수 있다. 이러한 접근방법은 solute transfer에 대하여 속도장은 지하수에 대하여 풀고 농도장을 따로 계산하는 경우에 적합할 것으로 고려된다. 그러나 NAPLs가 별도의 비수상(immiscible) 유체상을 구성하여 이동할 경우, 그 농도(부피비)가 전체 속도장 및 압력장에 영향을 줄 수 있다. 또한, 다상계가 공존하는 경우이거나, 부력의 작용과 압력강하의 효과가 이류(advection)나 확산

이 물에 녹는 현상을 NAPL상이 물상으로 전이되는 것으로 반영하더라도 질량은 감쇄나 증가없이 보존된다. 따라서, (2) 식에서 $S_m=0$ 이다. (2) 식과 (3) 식의 ρ 와 μ 는 다음과 같은 (4) 식과 (5) 식을 통해 계산될 수 있다.

$$\rho = \sum \epsilon_k \rho_k \quad (4)$$

$$\mu = \sum \epsilon_k \mu_k \quad (5)$$

여기서 ρ_k 는 k 상의 밀도이고, μ_k 는 k 상의 점도이다. 각 상 사이의 경계면 근처에서는 자유경계면에서의 계면 doner-accepter scheme을 사용하여 경계면을 통과하여 이루어지는 유체의 양을 결정하였다. 이 값의 계산은 계산제어체적내에 존재하는 경계면의 방향성에 따라 pure upwind method, pure downwinding, 또는 combination method로 풀었다. 이때 경계면의 방향성이란 경계면을 공유하는 계산제어체적들간의 특정 상에 대한 부피비의 선형 구배를 나타낸다.

본 연구에서 토양을 각 층에 대하여 균일한 공극률과 투과계수를 가지는 다공성 매체로 가정하였다. 따라서 (3) 식의 F_i 를 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\frac{\mu}{\alpha} u_i + \beta \left(\frac{1}{2} \rho |u_i| u_i \right) \quad (6)$$

성에 있어서의 불균일성 때문인데, 즉 한 channel을 통과한 유체는 다음 channel에서 다른 streamline을 통하여 들어온 유체와 합쳐질 수도 있고 다시 다른 streamline을 가지며 분리될 수도 있다. 본 연구에서는 미시적인 기공구조를 통과하는 유체의 평균속도를 계산하기 위하여 통계적으로 Darcy's law를 이용하였으며, 기공구조의 복잡성에 의한 dispersion 효과는 설명하지 못하였다.

지하토양내에서 오염물질의 거동에 관한 지배방정식인 식 (1)-(6)의 해를 해석으로 얻기는 거의 불가능하다. (6) 식을 (3) 식에 대입하고 (3) 식을 전개하면, (2) 식을 (3) 식에 대입할 수 있다. 다시 (4) 식과 (5) 식을 (3) 식에 대입하면 전체 식은 (1) 식과 (3) 식으로 정리된다. 온도장 해석을 무시하였기 때문에, 이 두 개의 중첩된 방정식(coupled equation)을 time step에 따라 풀어 해를 구할 수 있다. 본 연구에서는 중첩된 미분방정식의 해를 구하기 위한 이산화 수치 해석 기법 중 유한체적법(Finite Volume Method: FVM)을 사용하는 상용 전산 유체 역학(Computational Fluid Dynamics: CFD) 코드인 FLUENT Version 4.3을 이용하여 계산을 수행하였다. Code의 선택에 있어서, 토양계 안에 기-액-고체상이 공존하고 있으며 표면 반응 및 미시적 역학관계가 복잡하여 비정상상태 모사를 통하여 복잡한 영향을 계산하기 위하여, 다양한 기능을 제공하고 수렴속도가 현저히 빠른 상용 code를 이용하였으며, 그 중에서도 대표적인 범용 유체역학 시뮬레이터이면서 다상계 유체, 특히 섞이지 않는 유체간의 계면현상을 반영할 수 있는 기능이 있는 Fluent ver. 4.3을 이용하였다. Fluent를 이용한 계산에서 지하수의 주입 흐름은 층류로 가정하였고, 공기층의 자유경계가 Fig. 1에 나타나 있다. 또한, 압력과 속도의 관계는 SIMPLE 알고리즘을 사용하였다. 비정상상태 모사를 위하여 time step을 10-100초 정도로 설정하여 전체시간에 비해 매우 조밀한 간격으로 계산을 수행하였으며, 계산에 소요된 시간은 HP735-125 workstation을 사용하여 1 case당 1주일 정도가 소요되었다.

지하토양내에서 오염물질의 이동을 해석하기 위한 본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 연구대상 토양을 102×62개의 cell로 구분하여, 경계면을 제외한 100×60개의 각 cell에 대하여 시간에 따른 각 상(air phase, water phase, and NAPL phase)의 부피비와 속도 등을 계산하였다. 부피비에 대한 계산의 초기조건으로서 $i=24-30$, $j=50-56$ 의 위치에 NAPL상이 100% 차지하고, $j=2-16$ 의 위치에 water상이 100%를 차지하며, 경계를 제외한 나머지의 위치에 air상이 100%를 차지한다고 가정하였다. 즉, 오염물은 초기에 지하수면으로부터 18 m 위쪽(바닥으로부터 25 m 위쪽)에 위치한다고 가정하여 이 물질의 시간에 따른 형태변화와 이동현상을 계산하였다. 속도장은 초기에 0으로 두었고, 이 값은 지하수 흐름에 대한 경계조건과 NAPL상의 중력이동에 의하여 전개되었다. 본 연구에서 적용된 경계조건으로서 Fig. 1의 ㉑와 ㉒는 압력주입 경계조건, ㉓는 속도주입 경계조건이며, ㉔는 공기상에 대하여 대기압인 10^5 Pa, 그리고 ㉕는 지하수 흐름 속도인 0.003 m/day, ㉖는 지하수의 출구에서 흐름을 일정하게 유지시켜 주기 위한 임의의 압력인 9.99×10^4 Pa로 설정하였다. 또, 본 연구에서 적용된 대상 토양은 서로 다른 투과계수(permeability)를 갖는 4개의 지층구조로 가정하였으며, 이에 대한 물성은 Table 1에 나타나 있다.

Fig. 1은 50×60 m의 크기로 2차원의 지형을 가정하였으며, 표면층부터 투수계수가 각각 1000, 100, 10, 1 darcy로서, 이상적인 완전충전을 가정하여 각 지층은 모두 0.5의 공극률(porosity)을 가진다고 설정하였다. 이상적인 충전에 있어서는 porosity가 일정할 경우에도 permeability가 다르게 나타날 수 있다. 예를 들어 같은 크기의 구형충진재를 hexahedral 또는 octahedral packing시킬 경우 porosity는 일정하지만 구형충진재의 지름이 작아짐에 따라 tortuosity가 증가하여 permeability값이 작아지게 된다.

Table 2. Typical value of permeability(after Marsily[18])

Medium	K(Permeability, darcy)
Unconsolidated material	
Coarse gravels	10^3-10^2
Sands and gravels	10^2-10^{-1}
Fine sands, silts, and loess	$10^{-1}-10^{-5}$
Clay, shale, glacial till	$10^{-5}-10^{-9}$
Unfractured rocks	
Dolomitic limestones	10^1-10^{-1}
Weathered chalk	10^1-10^{-1}
Unweathered chalk	$10^{-2}-10^{-5}$
Limestone	$10^{-1}-10^{-5}$
Sandstone	10^0-10^{-6}
Granite, gneiss, compact basalt	$10^{-5}-10^{-9}$

Table 3. Chemical properties and dynamic conditions

Properties	Parameters	Values	Note
Density	LNAPL	0.67 g/cm ³	0.659 g/cm ³ for n-Hexane at 20 °C
	DNAPL	1.30 g/cm ³	1.305 g/cm ³ for 1,1-dichloroacetone at 20 °C
Viscosity	LNAPL	5.664E-4	9.000E-4 kg/m.s
	DNAPL	kg/m.s	for water
Ground-water velocity		0.003 m/day	-

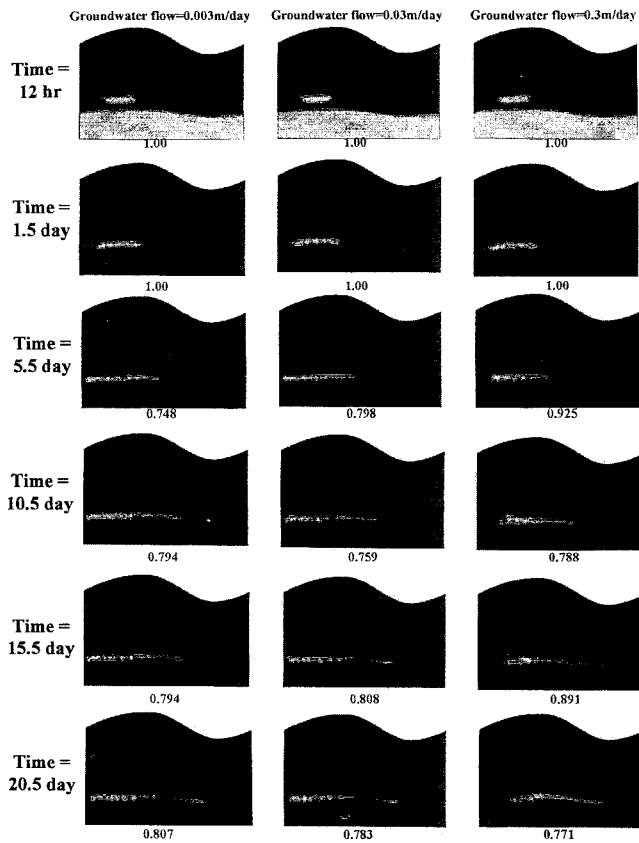
실제 토양의 경우 Table 2와 같은 permeability값을 가진다는 사실이 알려져 있다.

또한 본 연구에 적용된 유기오염물의 물성과 지하수의 유속, 중력 등이 Table 3에 나타나 있다.

3. Sensitivity Analysis

본 연구에서 사용된 물성과 경계조건이 계산의 결과에 큰 영향을 미칠 것으로 고려되는데, 특히 밀도와 지하수의 유속, 그리고 다공성 매체(porous media)의 투과계수(permeability)의 값이 주요 인자로 판단된다. 이러한 인자들의 기여도를 계산하기 위하여 sensitivity analysis를 두 가지 방법으로 실시하였는데, 첫 번째 방법으로 인자의 값을 변화시켜 가면서 다른 인자들의 영향은 그대로 고정시켜 두고 본 연구와 똑같이 모사를 수행하여 그 결과를 비교하였다. 두 번째 방법으로는 지배방정식을 이산화하여 전개한 후, 계산 결과에 의한 변수의 값들을 각 항에 대입하여 각 항들이 같은 단위에서 가지는 크기를 비교하여 그 항에 포함된 인자의 값의 변화가 결과에 미치는 영향을 예측하였다.

첫 번째 방법을 이용하여 지하수의 유속이 본문과 같이 0.003 m/day일 때와 지하수의 유속이 0.03 m/day, 0.3 m/day로 보다 빠른 경우를 비교하기 위하여 각각의 3가지 경우에 대하여 비정상상태 모사를 수행하였다. DNAPL이 지하수면에 닿기 직전인 시간이 0.5 day 지났을 때부터 각각의 지하수 유속에 대하여 계산을 시작하여, DNAPL이 지하수면 위에 안정된 분포를 이루어 출구에 접근하는 과정인 20.5 day까지 모사를 수행하였다. 각각의 경우에 대하여 2000 번의 iteration이 계산되었으며, time step은 0.01 day였다. 계산의 수행 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 이 결과에서 나타나듯이, 지하수의 유속이 10배, 100배까지 증가하여도 DNAPL의 수평이동 속도는 큰 차이를 보이지 않았다. 다만, 지하수의 유속이 0.003 m/day, 0.03 m/day일 때는 DNAPL이 부력에 의하여 system의 지하수 입구방향(원



The numbers below the figures are Maximum volume fraction of DNAPL.

Fig. 2. Results of the simulation for sensibility analysis for each different groundwater flow rate.

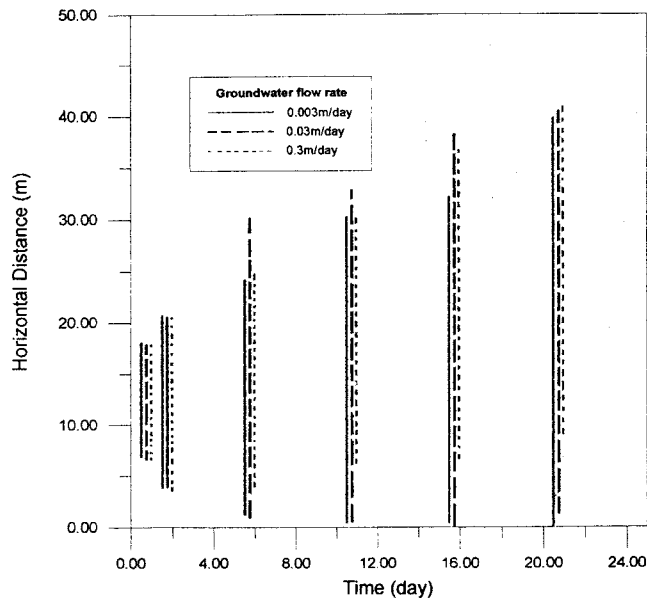


Fig. 3. DNAPL's horizontal distribution for each different groundwater flow rate.

쪽 아래 경계)으로 역류(backflow)되는 현상이 보였으나, 지하수의 유속이 0.3 m/day일 때는 역류현상이 일어나지 않았다.

즉, 지하수의 유속의 변화에 의한 이류(advection)에 의한 효과에 비하여 부력에 의한 효과가 훨씬 크게 작용함을 알 수 있었다.

화학공학 제36권 제6호 1998년 12월

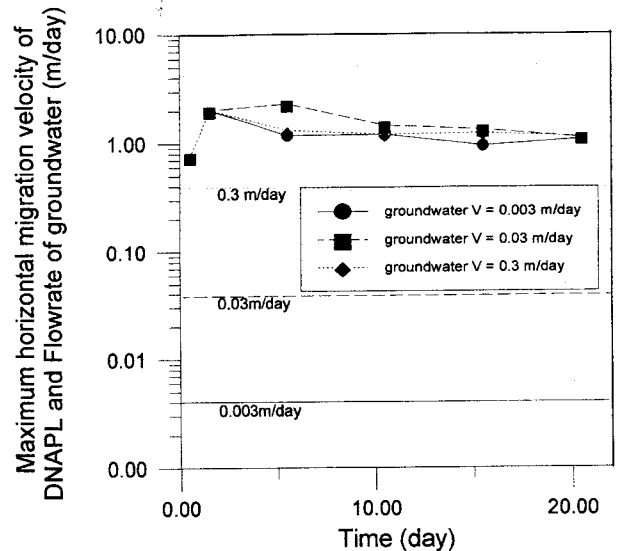


Fig. 4. Maximum horizontal migration velocity of DNAPL for each different groundwater flow rate.

이러한 사실을 효과적으로 비교하기 위하여, Fig. 3에 시간에 따른 DNAPL layer의 수평분포를 각각의 지하수 유속에 대하여 도시하여 비교하였으며, Fig. 4에 DNAPL의 수평방향으로의 최대이동속도(maximum migration velocity)를 각각의 지하수 유속에 대하여 계산하여 지하수의 유속과 함께 log-normal scale로 시간에 따라 도시하여 비교하였다. Fig. 3을 보면 지하수의 유속이 0.3 m/day일 때 DNAPL의 수평분포 길이가 가장 짧고, 지하수의 유속이 0.03 m/day일 때 수평분포길이가 가장 긴 것을 알 수 있으나, 지하수 유속의 차이에 비하여 DNAPL의 수평 분포 경향의 차이는 크지 않음을 알 수 있다. 또한, Fig. 4에서 각각의 지하수 유속에 대한 DNAPL의 최대수평이동속도는 지하수의 유속에 비하여 2배에서 400배까지 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

따라서, 본 연구의 system에서 포화지대에서의 NAPLs의 이동현상은 지하수의 유속에 의한 이류의 영향보다 경계층에서의 밀도차에 의한 부력의 효과가 매우 크게 작용함을 확인할 수 있었다.

위와 같은 사실은 두 번째 방법인 지배방정식을 이산화 전개하여 각 항들이 같은 단위에서 가지는 크기를 비교하는 방법을 통해서도 확인할 수 있었다. 본문의 (3) 식 운동량보존식을 (4)-(6) 식을 고려하여 전개한 후 이산화하였다. 편의를 위하여 1차원으로 전개하였고, explicit method를 이용하였다. 시간에 대하여 forward로, 공간에 대하여 2nd forward로 전개하였는데, (4) 식의 각 항을 term 1에서 term 7까지 나누어 전개하였으며, 이를 (7) 식에 나타내었고, 각 항에 대한 이산화 결과를 (8) 식에 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \rho u_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \rho u_i u_j \\
 & \quad \text{term 1} \quad \text{term 2} \\
 & = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \\
 & \quad \text{term 3} \quad \text{term 4} \\
 & + \rho g_i + F_i \\
 & \quad \text{term 5} \quad \text{term 6} \\
 & \text{term 1 + term 2} :
 \end{aligned} \tag{7}$$

$$\left(\sum_k \varepsilon_{ki}^n \rho_k \right) \frac{(u_i^{n+1} - u_i^n)}{\Delta t} + \left(\sum_k \varepsilon_{ki}^n \rho_k \right) u_i^n \frac{(u_{i+1}^n - u_i^n)}{\Delta x}$$

$$\begin{aligned}
 &\text{term 3} : \frac{(P_{i+1}^n - P_i^n)}{\Delta x} \\
 &\text{term 4} : \left(\sum_k \epsilon_{ki}^n \mu_k \right) \frac{(u_{i+2}^n - 2u_{i+1}^n + u_i^n)}{(\Delta x)^2} \\
 &\text{term 5} : \left(\sum_k \epsilon_{ki}^n \rho_k \right) (g_i^n) \\
 &\text{term 6} : \frac{\left(\sum_k \epsilon_{ki}^n \mu_k \right)}{\alpha} u_i^n + \beta \left[\frac{1}{2} \left(\sum_k \epsilon_{ki}^n \rho_k \right) |u_i^n| u_i^n \right]
 \end{aligned} \quad (8)$$

(8) 식에 필요한 계산 결과에 의한 변수값을 대입하기 위하여, 시간과 공간을 지정해 주어야 하는데, 본 연구에서는 DNAPL이 불포화지대에서 중력에 의하여 수직으로 이동할 때와 지하수면을 따라

Table 4. Calculation conditions for applying variables to the discretized equation

Contaminant	: DNAPL	($\rho=1.3 \text{ g/cm}^3$)
Delta t(time interval)	: 0.01 day	
Delta x(space interval)	: 0.5 m	
Groundwater velocity	: 0.003 m/day	
	Iteration no.	Time Space(i, j)
CASE 1: for the gravitational migration in vertical direction	700	30150s i=20
	701	31020s j=26,27,28
		(0.359 day)
CASE 2: for the advection induced migration in horizontal direction	3000	1687000s i=14,15,16
		(19.525 day) j=17
	3001	1688000s
		(19.535 day)

Table 5. Calculated data of variables in each cell for both CASE 1 and CASE 2

			Values							
	Time	Space	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$\mu(\text{kg/m-s})$	P(pa)	VorU(m/day)	$\alpha(\text{m}^2)$	ϵ_{DNAPL}	ϵ_{water}	ϵ_{air}
CASE 1	0.349 day	(20,26)	1.300E+03	5.660E-04	1.015E+05	- 1.065E-04	1.000E-11	1.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.349 day	(20,27)	5.994E+02	2.700E-04	1.014E+05	- 1.030E-04	1.000E-11	4.606E-01	0.000E+00	5.039E+04
	0.349 day	(20,28)				- 1.193E-04				
	0.359 day	(20,26)	1.300E+03	5.660E-04	1.014E+05	- 2.140E-04	1.000E-11	1.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
CASE 2	0.359 day	(20,27)	3.874E+02	1.804E-04	1.013E+05	- 1.031E-04	1.000E-11	2.973E-01	0.000E+00	7.027E+00
	19.525 day	(14,17)	1.273E+03	5.958E-04	1.067E+05	9.661E-09	1.000E-12	9.108E-01	8.917E-02	0.000E+00
	19.525 day	(15,17)	1.229E+03	5.362E-04	1.063E+05	6.257E-07	1.000E-12	9.453E-01	2.403E-04	5.444E-02
	19.525 day	(16,17)				3.065E-07				
	19.535 day	(14,17)	1.273E+03	5.958E-04	1.067E+05	8.586E-09	1.000E-12	9.107E-01	8.926E-02	0.000E+00
	19.535 day	(15,17)	1.229E+03	5.362E-04	1.063E+05	6.222E-07	1.000E-12	9.453E-01	2.416E-04	5.444E-02

Table 6. The same dimensional scale of each terms calculated from Table 4

Cases	Term 1+2	Term 3	Term 4	Term 5	Term 6
	Time derivative and convection term	Pressure gradient term	Diffusion term	Body force term	Pressure drop term with Darcy's law
CASE 1 (for the vertical migration)	-1.7810E-4	2.0000E+2	-1.0334E-1	1.2740E+4	1.2060E+4
CASE 2 (for the lateral migration)	-1.5698E-9	7.0000E+2	-4.7631E-3	1.2477E+4	1.1512E+1

수평으로 이동할 때의 두 가지 경우에 대하여 각각의 계산 결과값을 (8) 식에 대입하여 각 항의 크기를 비교하였다. 적용 시점의 계산 조건은 Table 4와 같다.

(8) 식의 이산화전개를 1차원으로 하였기 때문에 DNAPL이 수직으로 이동하는 CASE 1의 경우에는 DNAPL이 집중적으로 분포하는 부분의 수직방향으로 (20,26), (20,27), (20,28)의 연속된 3개의 cell에 대한 변수들의 결과값을 취하였고, CASE 2의 경우에는 DNAPL layer가 위치하는 부분의 수평방향으로 (14,17), (15,17), (16,17)의 연속된 3개의 cell에 대한 변수들의 결과값을 취하였다. 두 가지 CASE에 대하여 각 cell에서 계산된 변수들의 결과값을 Table 5에 정리하였다.

Table 5에 정리된 결과값을 (8) 식에 대입하여 각 항의 크기를 비교하였다. CASE 1과 CASE 2에 대하여 따로 계산하였으며, 각 항의 단위는 $\text{kg/m}^2\text{-s}^2$ 이다. 각 항에 대한 계산 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6의 결과로부터, 불포화지대에서 DNAPL이 수직으로 이동하는 CASE 1의 경우 body force term과 압력강하항(pressure drop term)이 경쟁적으로 지배하고 있음을 알 수 있다. DNAPL이 포화지대에서 지하수와 계면을 이루면서 수평방향으로 이동하는 CASE 2의 경우에는 body force term이 지배적임을 알 수 있다. 두 경우에서 점도(μ)가 관여하는 확산항(diffusion term)이나 primary phase의 유속의 영향을 받는 대류항(convection term)이 무시할 만한 크기임을 확인하였고, body force term에 의하여 대변되는 중력(gravity force)과 부력(buoyancy force)의 영향이 지배적이고, 수직이동(vertical migration)의 경우 다공성 매체의 투과계수값이 큰 영향을 끼칠 수 있음을 확인하였다. 즉, 본 연구에서 지배적인 변수는 DNAPL의 투과비에 의한 밀도의 변화와 투과계수 α 의 변화임을 알 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

지하토양으로 누출된 NAPLs이 불균일한 지층구조에서 어떤 형태학적 변형을 거치면서 지하수면까지 이동할 것인지를 나타낸 결과가 Fig. 5(LNAPLs)와 Fig. 6(DNAPLs)에 나타나 있다. 본 계산은 DNAPL과 LNAPL의 이동현상에 대하여 각각 독립적으로 행하여졌다.

Fig. 5와 6에 나타난 바와 같이 NAPLs이 지하토양으로 이동할 경

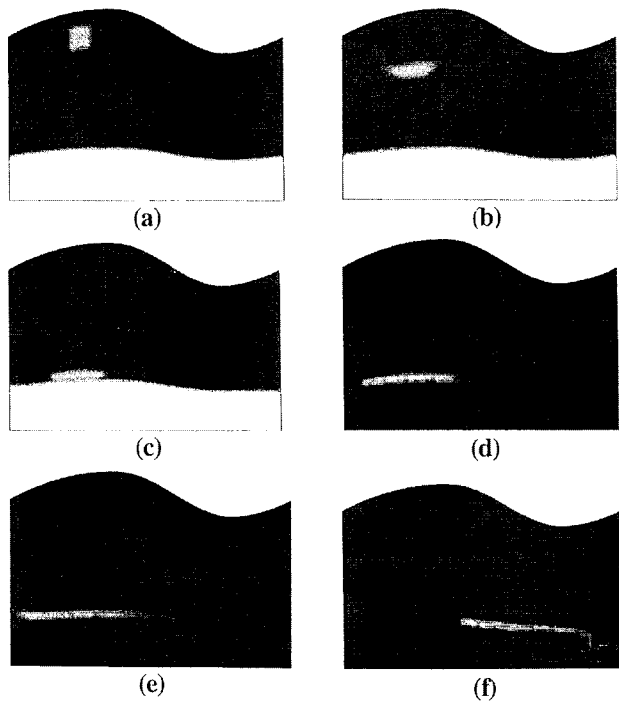


Fig. 5. (a) LNAPL's distribution in initial state. (b) LNAPL's distribution in 1 hour. (c) LNAPL's distribution in 1.6 days. (d) LNAPL's distribution in 2.5 days. (e) LNAPL's distribution in 6 days. (f) LNAPL's distribution in 57 days.

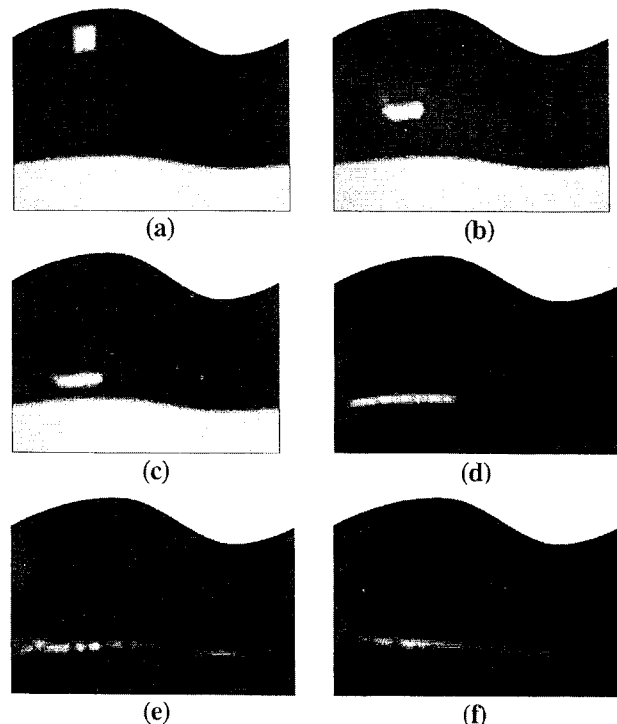


Fig. 6. (a) DNAPL's distribution in initial state. (b) DNAPL's distribution in 24 hours. (c) DNAPL's distribution in 14 hours. (d) DNAPL's distribution in 4 days. (e) DNAPL's distribution in 25 days. (f) DNAPL's distribution in 70 days.

우 정사각형 모양의 초기 오염물의 형태가 수직방향으로 일그러지기 시작하여, 첫 번째 층과 두 번째 층 사이의 경계에 다다르자, 수평방향

으로 모양이 퍼지는 현상이 DNAPL과 LNAPL 모두에 대하여 두드러지게 나타났고, 특히 DNAPL(Fig. 6)에 대하여 심하였다. 불포화지대에서 중력에 의하여 이동할 때의 모양은 전반적으로 LNAPL이 DNAPL에 비하여 보다 넓직한 형태를 띠면서 아래로 확산되었으며, 공기층과의 경계층이 다소 보호하였다. 또, 본 연구에서 설정한 조건에서는 지하수면까지의 시간은 DNAPL이 18시간, LNAPL이 1.6일 정도로 불포화지대에서의 중력확산은 본 연구에 사용된 DNAPL이 2배 가까이 빨리 일어났다. 그 결과가 LNAPL인 경우에 대해서는 Fig. 5-a부터 Fig. 5-c까지, DNAPL에 대한 결과는 Fig. 6-a부터 Fig. 6-c까지 나타나 있다.

포화지대에서의 DNAPL과 LNAPL의 거동현상의 차이는 더욱 두드러졌다. 오염물질이 지하수면에 접촉하는 순간, 초기에는 볼록렌즈의 모양을 보이다가 시간이 경과할수록 비교적 고르게 수면 위로 퍼져 나갔다. 접촉 순간의 교란은 LNAPLs의 경우보다 DNAPLs의 경우보다 심하였다. 이러한 결과가 Fig. 5-d(LNAPLs)와 Fig. 6-d(DNAPLs)에 나타나 있다.

DNAPL은 물보다 밀도가 높음에도 불구하고 수면에 닿은 후 경계면으로 어느 정도 퍼지면서 이동하였는데, 이는 물과 DNAPL의 비교적 작은 밀도차와 상 경계면에서의 충격에 의하여 일어나는 현상으로 보여진다. 또, LNAPL은 연속된 막을 이루며 지하수 흐름을 따라 이동하는 반면 DNAPL은 군데군데에서 막이 끊어지는 현상을 보였으며, 수면 아래로 몇 개의 혹처럼 보이는 핵을 형성하는 경향이 큰 것으로 보인다. 이 결과가 Fig. 5-e(LNAPLs)와 Fig. 6-e(DNAPLs)에 나타나 있다.

불포화지대에서는 달리 포화지대에서는 LNAPL이 DNAPL보다 빠른 속도로 횡방향으로 이동하였는데, 이것은 물에 의한 부력을 더 크게 받아서 일어나는 현상으로, 지하수면 위에 형성된 막의 연속성과 관련되는 것으로 고려된다. 특이한 결과로, NAPLs plume의 지하수면 위에서의 확산속도는 0.7 m/day에서 최대 2 m/day 정도로, 지하수의 속도(0.003 m/day)보다 훨씬 빠른 것으로 나타났으며, 이는 오염물의 점도를 비교적 낮게 가정하여서(5.66×10^{-4} kg/m.s) 상 경계면에서의 부력에 의한 퍼짐 효과가 두드러지게 나타난 결과로 보인다. 본 연구의 system에서 포화지대에서의 NAPLs의 이동현상은 지하수의 유속에 의한 advection에 의한 영향보다 경계층에서의 밀도차에 의한 부력의 효과가 더 지배적으로 작용함을 별도의 sensitivity analysis를 통하여 확인할 수 있었다.

이렇게 지하수면에 도달한 NAPLs이 지하수면을 따라 이동하면서 지하수뿐만 아니라 넓은 지역의 토양오염을 유발할 수 있다. 따라서, 지하수에 도달하지 않고 토양에 남아있는 오염물질인 NAPLs의 분포와 지하수와 섞인 채 이동하는 NAPLs의 분포를 살펴 볼 필요가 있다. LNAPL과 DNAPL이 지하수면에 닿은 직후, 볼록렌즈 모양으로 분포하는 순간(Fig. 5-d와 Fig. 6-d)에 수직적으로 LNAPL과 water, 그리고 DNAPL과 water의 saturation distribution을 Fig. 7과 8에 비교하였다. 각 그림에서 X축은 LNAPL과 water의 saturation을 나타내며, Y축은 바닥으로부터의 수직위치를 m단위로 나타낸 것이다. LNAPLs의 경우는 Fig. 7에 나타난 것과 같이 누출된 후 2.5일 후 지하수면에 닿자마자 지하수의 경계면 위에 연속막(continuous film)을 형성함을 알 수 있다. 그러나 DNAPLs의 경우에는 Fig. 8에 나타난 것과 같이 DNAPLs가 누출된 지 4일이 지난 후 지하수면에 도달하여 지하수면의 아랫부분까지 침투하는 현상을 보였다.

이와 같이 일단 지하수와 접촉하게 되면 NAPLs는 지하수의 흐름을 따라 이동하게 된다. 시간이 충분히 지난 후 지하수를 따라 이동하는 LNAPLs와 DNAPLs의 거동현상규명은 토양오염정화시 필수적으로 동반되는 지하수 처리를 위한 기본적인 자료를 제공할 수 있다.

Fig. 9와 10에서는 LNAPL과 DNAPL이 지하로 누출된 지 25일 후

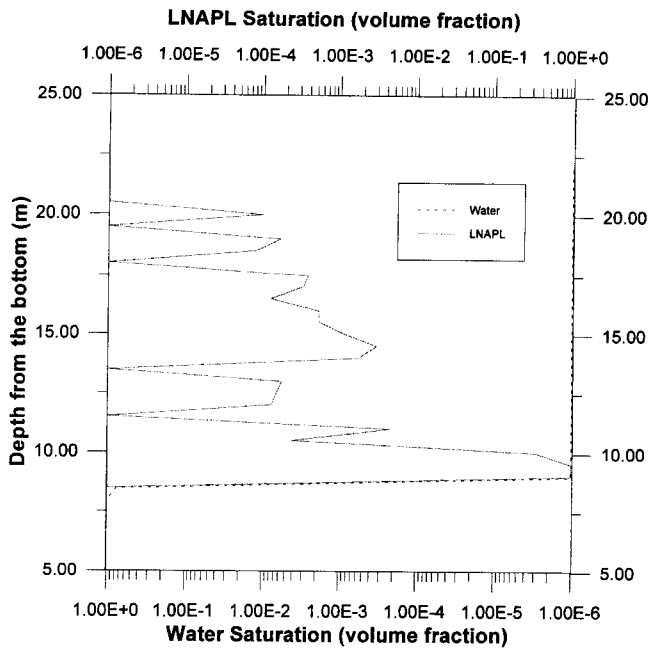


Fig. 7. Saturation of LNAPL and water across the convex-type plume in 2.5 days.

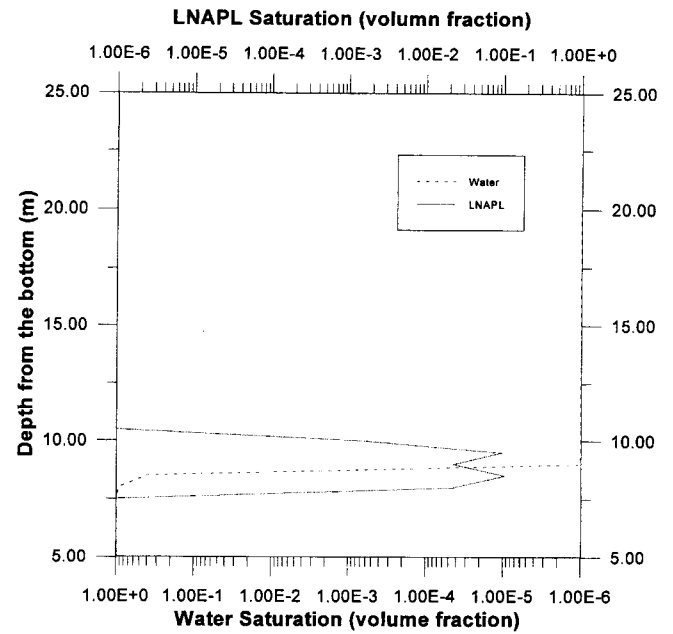


Fig. 9. Saturation of LNAPL and water across the continuous film in 25 days.

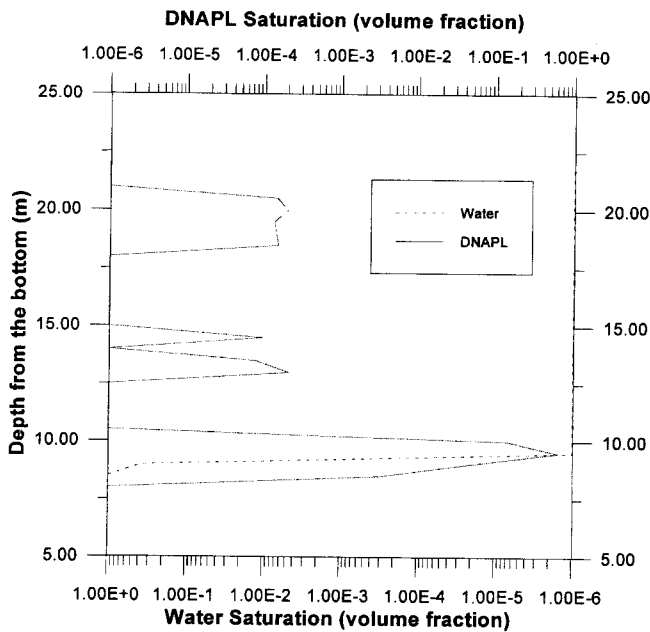


Fig. 8. Saturation of DNAPL and water across the convex-type plume in 4 days.

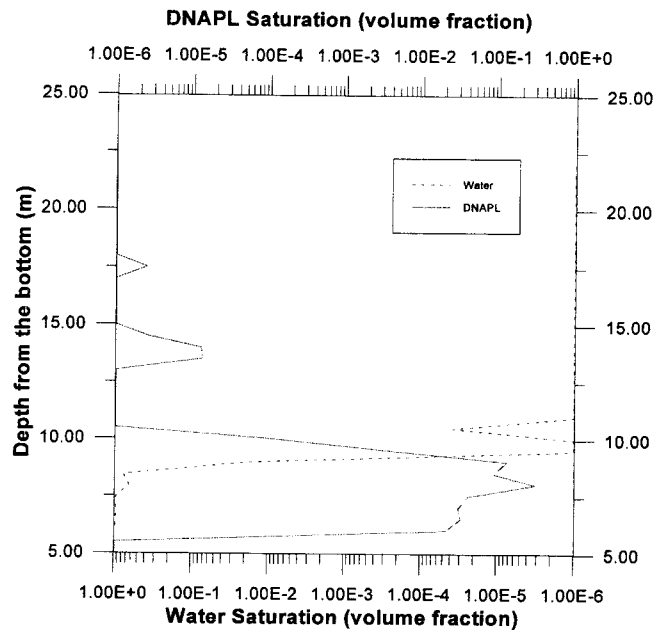


Fig. 10. Saturation of DNAPL and water across the nuclears below the water table in 25 days.

지하수면을 따라 흘러가면서 안정된 막 형태를 유지할 때 수직적으로 LNAPL과 water, 그리고 DNAPL과 water의 saturation distribution을 비교하였다. LNAPLs인 경우 Fig. 9에 나타난 바와 같이 누출된 지 비교적 오랜 시간(25일)이 지나면 LNAPLs는 지하수면을 따라 지하수와 안정된 경계면을 이루며 지하수 상단을 따라 이동되는 것으로 보인다. 즉, 경계면 위의 LNAPLs의 연속막은 수평의 흐름방향으로 연속성을 유지할 뿐 아니라, 지하수의 액상 및 토양내 공기상과의 경계면에서 수직적으로도 연속적 분포를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 DNAPLs의 경우에는 25일이 지난 후에 지하수면 아래로 10m 이상까지 침투한 상태로 지하수와 혼합된 채로 이동함을

보여주었는데, 이 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. 즉, 이때 DNAPLs는 LNAPLs와는 반대로 수평적으로 불연속적 분포를 보일 뿐 아니라, 지하수와와의 경계면 근처에서 수직적으로도 더 두껍고 불연속적인 분포를 이루고 있음을 알 수 있었다. Fig. 7과 9에서 LNAPL saturation은 수직적으로 비교적 단절되지 않고 지하수면 위에 연속적으로 분포하였으며, 이에 반하여 Fig. 8과 10에서 DNAPL은 수직적으로 불안정하게 단절된 분포를 보였다. 특히 Fig. 10의 경우 DNAPL이 지하수면 아래까지 깊숙이 침투하려는 성질을 보임을 확인할 수 있었다.

따라서, LNAPLs가 토양에 누출된 경우 시간이 오래되면 대부분의 오염물질은 지하수면 위에 분포하며 지하수 흐름을 따라 연속막

을 이루며 이동하고, DNAPLs의 경우에는 상대적으로 지하수와 잘 혼합된 채로 지하수의 깊은 부분까지 오염시키며 이동하는 것으로 보인다.

본 연구에서는 누출된 NAPLs의 불균일한 지하토양에서의 거동을 규명하기 위한 모사가 시도되었다. 이러한 결과는 오염된 토양 및 지하수 정화를 위한 기술선택과 공정설계를 위한 기초자료로 활용될 수 있음을 보여주었다.

5. 결 론

본 연구에서는 지하에 유출된 LNAPLs와 DNAPLs이 불포화지대와 포화지대를 통과하여 이동해 갈 때 각각의 경우에서 어떠한 거동을 보이는지 알아보기 위하여 유한체적법을 사용하는 상용 전산 유체 역학 코드인 FLUENT Version 4.3을 사용하여 비정상상태 모사를 수행하였다. 그 결과로서, 물질이 다른 오염물이 어떻게 서로 다른 경로를 통하여 오염분포를 보이는 지에 대한 결과를 얻을 수 있었는데, DNAPLs와 LNAPLs는 포화지대 및 불포화지대에서 중력과 지하수의 유동에 의하여 이동하는 경향이 많은 차이를 보였으며, 지하수면 근처에서의 분포상태와 부력에 의한 지하수와의 상호작용 또한 서로 다른 경향을 보여주었다.

이상의 결과를 통하여 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 형태학적인 관점에서, 불포화지대의 층간의 경계를 만나기 전까지는, LNAPL은 모양이 서서히 변하고 비교적 넓게 퍼지는 반면, DNAPL은 모양이 좁고 길게 빠른 속도로 변하며 그 차지하는 부피도 LNAPL에 비해 다소 작다. 또한 LNAPL이 불포화지대에서 공기와의 경계층이 더 모호함을 알 수 있다. 층간의 경계에서는 DNAPL과 LNAPL 모두 횡방향으로의 확산이 두드러졌다. 이때, 오염물의 횡방향의 형태학적 변화가 각 층간의 경계에서 두드러지게 나타난 사실은 본 연구가 가정한 토양계에서 permeability가 지하로 내려갈수록 작은 값을 가지도록 배치하였다는 계의 특수성에 의한 영향이 크며, 만일 하층에 permeability값이 큰 층이 존재한다면 횡방향으로의 형태학적인 변화는 두드러지게 나타나지 않을 수도 있다.

(2) 이동속도의 관점에서, 불포화지대에서는 전적으로 중력에 의한 확산과정으로 DNAPL이 훨씬 더 빠르게 떨어지나, 지하수면에 닿고 나서는 횡적 확산은 LNAPL쪽이 다소 빠름을 관찰할 수 있었다. 이는 횡적 확산의 구동력이 지하수의 유속에 의해서라기 보다 부력의 영향을 더 많이 받고 있음을 설명한다.

(3) LNAPL에서는 지하수 표면에 접촉한 후 그 모양이 변형되어 횡방향으로 코르게 분포되어가며 지하수 흐름을 따라 이동한다. 그러나, DNAPL의 경우에는 지하수 표면에 닿아 지하수와 섞인 후 지하수면의 아래부분에 여러 개의 핵을 형성하는 것을 알 수 있다. 이 핵의 형성은 DNAPL의 분포에 큰 영향을 미치는 것으로 보여지며, 만일 지하수 흐름이 안정되어 있다면, DNAPL은 시간이 경과됨에 따라 이 핵을 중심으로 응집되어 가는 경향을 보일 것이며, 결국 지하 암반이나 불투수층 위에 pool을 형성할 수 있다고 판단된다.

(4) LNAPL은 물 층과 명확한 경계를 이루며 연속막을 이루어 이동하는 반면, DNAPL의 경우 비교적 두꺼운 불연속적인 막을 형성하다가 지하수면 아래로 핵을 형성하여 그 불균일한 분포가 그대로 전개되어 감을 알 수 있다.

위와 같은 결론은, 특히 오염물이 횡방향으로 두드러지게 변형되는 현상과 지하수면과의 상호작용에 의한 수평 분포 현상에 대하여 일반적인 경향이 아니라 본 연구에서 설정한 계에서 나타난 수치해의 특수성에 기인할 수 있음을 고려하여야 한다.

본 연구에서와 같이 현장에서 관찰하기 어려운 비정상상태에 대한 NAPLs 확산의 가시적인 모사결과는 복잡한 DNAPLs와 LNAPLs의 거동현상을 이해하고 예측하며, 오염된 토양의 정화기술을 선정하고 공정설계의 기초 자료를 제공하는데 도움이 될 것으로 보인다.

감 사

익명의 심사위원분의 유익한 조언에 감사드립니다. 또, 본 연구를 지원하여 준 서울대 청정기술연구센터(ERC)와 한국과학재단(KOSEF)에 감사드립니다.

사용기호

- F_i : general source term for momentum equation, the momentum sink term in the given equation [$\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^2$]
 g : external acceleration in i-direction, acceleration of gravity in the given equation [m/s^2]
 u_i : velocity in i-direction [m/s]
 u_j : velocity in j-direction [m/s]
 p : partial pressure [N/m^2]
 S_{k*} : source term for the volume fraction of k phase [sec^{-1}]
 S_m : source term for mass balances [$\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$]
 α : permeability [m^2]
 β : inertial resistance [m^{-1}]
 ϵ_k : volume fraction of k phase [dimensionless]
 μ : viscosity [$\text{kg/m} \cdot \text{s}$]
 μ_k : viscosity of k phase [$\text{kg/m} \cdot \text{s}$]
 ρ : density [kg/m^3]
 ρ_k : density of k phase [kg/m^3]
 Φ : porosity [dimensionless]

참고문헌

- Gwasso, D.: "Hazardous Waste Site Remediation-Source Control", Lewis Publishers, London(1995).
- Hayden, N.H. and Voice, T.C.: *J. of Contaminant Hydrology*, **12**, 217(1993).
- Mayer, A.S. and Miller, C.T.: *J. of Contaminant Hydrology*, **11**, 189(1992).
- Liu, H.H. and Dane, J.H.: *J. of Contaminant Hydrology*, **23**, 233(1996).
- Thierrin, J., Davis, G.B. and Barber, C.: *Ground Water*, **33**(3), 469(1995).
- Whelan, P.M., Voudrias, A.E. and Pearce, A.: *Ground Water*, **15**, 223(1994).
- Imhoff, T.P., Gleyzer, N.S., McBride, F.J., Vanco, F.L., Okuda, I. and Miller, T.C.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**(8), 1966(1995).
- Pepper, D.W. and Stephenson, D.E.: *Ground Water*, **33**(3), 486(1995).
- Illangasekare, T.H., Member, ASCE, Armbruster III E.J. and Yates, D.N.: *J. of Environ. Eng.*, **Aug.**, 571(1995).
- Kong, D. and Harmon, T.C.: *J. of Contaminant Hydrology*, **23**, 285(1996).
- Demon, A.H., Rathfelder, K. and Abriola, L.M.: *J. of Contaminant Hydrology*, **22**, 223(1996).

12. Zou, S. and Parr, A.: *Ground Water*, **33**(2), 319(1995).
13. Pepper, D. W. and Stephenson, D. E.: *Ground Water*, **33**(3), 486 (1995).
14. Chatzis, I. and Dullein, F. A.: *J. of Colloid and Interface Science*, **91**(1), 199(1983).
15. Gwo, J. P., Jardine, P. M., Wilson, G. V. and Yeh, G. T.: *J. of Hydrology*, **164**, 217(1995).
16. Reyes, S. and Jensen, K. F.: *Chemical Engineering Science*, **40** (9), 1723(1985).
17. Mayer, A. S. and Miller, C. T.: *J. of Contaminant Hydrology*, **11**, 189(1992).
18. Marsily, G.: "Quantitative Hydrogeology : Groundwater Hydrology for Engineers", Academic Press, Orlando(1986).