

계면활성제에 의한 NAPL 오염의 정화효율 수치 모의를 위한 모델 개발

석희준¹, 손봉호^{2,*}, 박성민², 전병훈³

¹한국지질자원연구원 지질환경연구본부 지하수연구센터

34132 대전광역시 유성구 과학로 124

²(주)지엔에스엔지니어링

28395 충청북도 청주시 흥덕구 풍산로 33번길 38-7, 2층

³한양대학교 자원환경공학과

04763 서울특별시 성동구 왕십리로 222

(2019년 8월 6일 접수; 2019년 8월 29일 수정본 접수; 2019년 8월 29일 채택)

Development of Numerical Model for Simulating Remediation Efficiency Using Surfactant in a NAPL Contaminated Area

Heejun Suk¹, Bongho Son^{2,*}, Sungmin Park², and Byonghun Jeon³

¹Korea institute of geoscience and mineral resources, geologic environment research

124, Gwahang-no Yuseong-gu, Daejeon, 34132 Republic of Korea

²GNS Engineering, co. Ltd.

38-7, Pungsan-ro 33beon-gil, Heungdeok-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28395 Republic of Korea

³Hanyang University, major in earth resources and environmental engineering

222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul, 04763 Republic of Korea

(Received for review August 6, 2019; Revision received August 29, 2019; Accepted August 29, 2019)

요 약

최근에는 다양한 다상오염물 거동 흐름 모델들이 개발되었고 일부는 상용화되기도 하였으나, 대부분이 압력기저접근방식을 갖고 개발된 프로그램들이므로 다양한 수치적 어려움을 내재하고 있다. 이러한 수치적 어려움을 극복하기 위해서는 분율흐름접근방식을 따르는 기존 다상흐름거동 수치모델로 개발된 MultiPhaSe flow (MPS) 모델에 계면활성제에 의한 용해 현상을 모사할 수 있는 오염물 거동 모듈을 결합해서 MultiPhaSe flow and TranSport (MPSTS) 프로그램을 본 연구에서 개발하였다. 개발된 모델은 Clement의 해석 해를 사용하여 검증하였다. 여기서 MPSTS 프로그램은 입자추적법과 결합한 라그랑지안-올리리안 기법을 이용해서 상간물질전달 효과와 다상내 오염물 거동 기능을 결합한 계면활성제 활용 복원과정을 모사할 수 있는 프로그램이다. 본 연구에서는 개발된 모델을 이용해서 소수성 액체(non aqueous phase liquid, NAPL)로 오염된 지역의 계면활성제에 의한 오염 정화 시 층상구조를 가지는 수리지질학적 불균질성이 복원효율에 미치는 영향을 수치 모의 하였다. 수치모의 결과, 하부 층의 수리전도도가 상부 층의 수리전도도보다 10배, 20배, 50배로 큰 경우에 대해서 하부에서 물속에 용해된 디젤의 농도가 높게 나타난다. 왜냐하면 계면활성제가 하부 층을 따라서 좀 더 빨리 움직여서 하부 층에서 잔류 소수성 액체를 좀 더 많이 용해시켰기 때문이다.

주제어 : 소수성액체, 라그랑지안-올리리아 기법, 계면활성제, 수치모의, 불균질성

Abstract : Recently, various multiphase flows have been developed, and among them some models have been commercialized. However, most of them have been developed based on a pressure-based approach; therefore, various numerical difficulties were involved inherently. Accordingly, in order to overcome these numerical difficulties, a multiphase flow model, MultiPhaSe flow (MPS), following a fractional-flow based approach was developed. In this study, by combining a contaminant transport module describing an enhanced dissolution effect of a surfactant with MPS, a MultiPhaSe flow and TranSport (MPSTS) model was

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: 3057185@hanmail.net; Tel: +82-42-933-4772; Fax: +82-505-115-8497

doi: 10.7464/ksct.2019.25.3.206 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

developed. The developed model was verified using the analytical solution of Clement. The MPSTS model can simulate the process of surfactant enhanced aquifer remediation including interphase mass transfer and contaminant transport in multiphase flow by using the coupled particle tracking method and Lagrangian-Eulerian method. In this study, a surfactant was used in a non aqueous phase liquid (NAPL) contaminated area, and the effect of hydro-geological heterogeneity in the layered media on remediation efficiency was studied using the developed model. According to the numerical simulation, when hydraulic conductivity in a lower layer is 10 times, 20 times, and 50 times larger than that in an upper layer, the concentration of dissolved diesel in the lower layer is much higher than that in the upper layer because the surfactant moves faster along the lower layer owing to preferential flow; thus, the surfactant enhances dissolution of residual non aqueous phase liquid in the lower layer.

Keywords : non aqueous phase liquid (NAPL), Lagrangian-Eulerian, Surfactant, Numerical simulation, Heterogeneity

1. 서론

최근에 산업의 발달로 다양한 유기용제 및 화학물질들이 개발되고 지하저장탱크 파손 및 관로 누출 등 부적절한 관리에 의해서 종종 지하수가 오염되고 있다. 이러한 오염물질은 주로 불용용성으로 물과는 별개의 상으로 존재하여 거동하므로 단순히 단상오염거동 지하수 수치모의 프로그램인 MT3D, FEMWATER, FEFLOW, SUTRA, HYDRUS으로서 오염물 거동을 해석하기는 어렵다[1,2]. 따라서 최근에는 다양한 다상오염물거동 흐름 모델들이 개발되었고 일부는 상용화되기도 하였으나 현실에서 일어나는 다양한 다상오염물 거동 현상을 모사하기에는 아직도 적합하지 않은 점도 있다[2,3].

대부분이 압력기저접근방식을 갖고 개발된 프로그램들이므로 다양한 수치적 어려움을 내재하고 있다[1,2,4-13]. 이러한 수치적 어려움을 극복하기 위해서 최근에는 분율 흐름 접근 방식을 따르는 다상흐름거동 수치 모델이 개발되고 있는 추세이다[1,2,14-19]. 그러나 분율접근방식을 따르는 다상흐름거동 수치모델은 지하수 분야에서 자주 쓰이는 개개의 상의 경계조건이나 초기조건을 정의하기 어렵다. 왜냐하면 지하수 분야에서 경계조건은 주로 각 상의 압력이나 유량을 경계면에서 지정하나, 분율 흐름 접근 방식에서는 이런 경계 값들을 직접 수치계산식에 적용하기가 어렵기 때문이다. 따라서 이러한 한계를 극복하고자 하는 노력들이 몇몇 사람들에 의해서 수행되었다[1,2].

그러나 대부분의 분율 흐름 접근 방식을 따르는 다상흐름 모델들은 완전한 삼상 오염물을 다루지 않고 이상 오염물(물 또는 공기, 물 또는 불용용성유체)만을 다룬다[18-23]. 그 외에도 다상 흐름과 연계된 용해와 같은 상간물질 전달 과정을 포함하는 다상 오염물 거동 모델은 거의 많이 이루어지지 않았다. 특히 복원을 위한 계면활성제와 오염 종을 동시에 모사하는 프로그램은 몇몇 프로그램들로서 제한되어 있다. 대표적인 모델들이 MISER, UTCHEM, SMART, MOTRANS 프로그램들이 있다. 더군다나 계면활성제에 의한 토양으로부터 오염물의 제거하는 기작은 많이 연구가 되었지만 이에 대한 모델링 연구는 거의 없는 실정이다[24].

Rathfelder et al. [25]은 MISER 프로그램을 개발하여, 계면활성제에 의해서 용해되는 perchloroethylene (PCE)의 유출농도와 회수율을 수치모의 하였다. Finkel et al. [26]은 라그랑지안 접근 방식을 사용해서 계면활성제와 석유계 탄화수소를

각각 용질로 가정하여, 대수층의 수리적, 물리·화학적 특성에 의해서 석유계탄화수소와 계면활성제의 거동을 동시에 수치 모의하였다. 또한 Lee [27]는 2차원적인 유한요소기법에 의해서 개발된 MOTRANS에 의해서 계면활성제에 의한 오염 정화 현상을 모델링 하였고, 정화효율에 미치는 인자를 연구하였다. 또한 회수율에 대한 모델 계산 결과와 실험 측정치를 비교하였다. Brown et al. [28]은 3차원 유한차분기법으로 개발된 UTCHEM 프로그램을 사용하여 계면활성제에 의한 오염 정화 현상을 모델링하여, 전통적인 정화기법인 양수 후 수처리에 비해서 복원시간이 10배 이상 줄어들 수 있음을 보였다. Mason and Kueper [29]는 일차원적인 유한차분법에 의해서 수치모델을 개발하고, pooled non aqueous phase liquid (NAPL)에 계면활성제의 용해에 따른 거동현상을 모사하였다. 그들은 dense non-aqueous phase liquid (DNAPL)과 계면활성제 접촉에서 일어나는 물질교환을 모사하기 위해서 상간접촉면적의 변화를 고려해서 물질교환율을 계산할 수 있는 식을 적용하여 모델을 개발하였고, 실험에 의해서 얻어진 실제 유출농도와 모델링 결과를 비교하였다. Lee [30]는 UTCHEM을 이용하여 주입 유체의 배열, 유체주입 및 추출률, 계면활성제 및 폴리머 농도, 계면활성제 주입시간 등의 변화에 따른 정화 시간 및 회수량을 수치 모의하였다.

이상에서 언급한 계면활성제에 의한 복원 증진 수치모의들은 대부분 NAPL의 분포 특성, 관정의 배열 및 계면활성제의 주입강도 및 주기와 계면활성제의 화학적 특성과 비평형/평형 상간물질전달과정과 따른 정화과정의 효과를 분석하는데 초점을 두었고, 층상구조에서 매질의 불균질성의 차이에 의한 정화 효율의 차이를 분석하는데 거의 연구가 이루어져 있지 않다.

또한 Suk [31]은 위에서 열거한 모델들은 유한차분법이나 유한요소법을 이용해서 만들어져 있고, 시간 및 격자 크기에 의해서 다양한 수치진동 및 분산과 같은 다양한 수치오차가 일어날 수 있는 것을 확인하였다.

현재의 연구에서는 입자추적법과 결합한 라그랑지안-유클리안 기법을 이용해서 상간물질전달효과와 다상 내 오염물 거동 기능을 결합한 계면활성제 활용 복원과정을 모사할 수 있는 좀 더 수치효율적인 프로그램을 개발하였다. 특히 계면활성제에 의해서 용해도가 크게 높아짐에 따라서, NAPL 포화도와 액상 내 trichloroethylene (TCE) 오염종간에 비선형적으로 극심한 결합관계에 의해서 일어나는 수치적 문제를 풀

기 위해서 라그랑지안-올리리안 기법을 이용하였다. 프로그램 개발은 기존에 개발된 다상흐름모델인 MPS 모델[1,2]에 계면활성제에 의한 용해 현상을 모사할 수 있는 오염물 거동 모듈을 결합해서 MultiPhaSe flow and TranSport (MPSTS) 프로그램을 본 연구에서 개발하였고, 개발된 모델을 이용해서 NAPL로 오염된 지역에서 계면활성제에 의한 오염 정화 시 수리지질학적 불균질성이 복원효율에 미치는 영향을 수치 모의하였다.

2. 실험방법

2.1. 지배방정식

2.1.1. 다상유체에서 압력방정식 전개

매질에서 다상에 대한 흐름 방정식은 각 상의 질량보존 법칙과 Darcy 법칙에 의해 정의된다. 아래의 식은 각각의 삼상에 대한 질량보존법칙과 Darcy 식을 나타낸다.

$$\frac{\partial \phi \rho_i S_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i V_i) = Q_i + \sum_j E_{ij}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

여기서

$$V_i = -\frac{k_{ri}k}{\mu_i}(\nabla p_i + \rho_i g \nabla z), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

여기서 ρ_i 는 i 번째 상의 밀도 [ML^{-3}]를, 아래첨자 i 는 유체의 상을 표시하며, $i=1$ 은 물, $i=2$ 는 불용용성 유체, $i=3$ 은 공기를 의미한다. ϕ 는 매질의 공극률[무차원]을, S_i 는 i 번째 상의 포화도[무차원]를, t 는 시간 [T]를, Q_i 는 i 번째 상의 생성/소멸 질량률 [$ML^{-3}T^{-1}$]를, V_i 는 i 번째 상의 유속 벡터 [LT^{-1}]를, k_{ri} 는 i 번째 상의 상대 투수계수[무차원]를, k 는 고유 투수계수 텐서 [L^2]를, μ_i 는 i 번째 상의 역학 점성도 [$ML^{-1}T^{-1}$]를, p_i 는 i 번째 상의 압력 [$ML^{-1}T^{-2}$]를, g 는 중력가속도 [LT^{-2}]를, z 는 고도 [L]를 의미한다. 여기서 각 상의 상대투수 k_{r1}, k_{r2}, k_{r3} 는 Parker 모델(Parker et al. [32])에서와 같이 van Genuchten 모델을 이용하였다.

$$k_{r1} = S_1^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(1 - S_1^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (3)$$

$$k_{r2} = (S_2 - S_1)^{\frac{1}{2}} \left[\left(1 - S_1^{\frac{1}{m}} \right)^m - \left(1 - S_2^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (4)$$

$$k_{r3} = (1 - S_2)^{\frac{1}{2}} \left(1 - S_2^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \quad (5)$$

또한 모세압력과 포화도의 관계는 Parker 모델을 이용하였다.

$$\bar{S}_1 = [1 + (\alpha_{21} h_{21})^n]^{-m} \quad \text{if } h_{21} > 0 \quad (6)$$

$$\bar{S}_1 = 1 \quad \text{if } h_{21} \leq 0, \quad (7)$$

$$\bar{S}_t = [1 + (\alpha_{32} h_{32})^n]^{-m} \quad \text{if } h_{32} > 0, \quad (8)$$

$$\bar{S}_t = 1 \quad \text{if } h_{32} \leq 0, \quad (9)$$

여기서 n, m, α_{ij} 는 van Genuchten 상수들이고, h_{21} 과 h_{32} 는 각각 불용용성유체-물과 공기-불용용성유체의 모세수두[cm]이다. \bar{S}_1 와 \bar{S}_t 는 각각 물과 총액상의 포화도이고, 다음과 같이 정의된다. $\bar{S}_i = \frac{S_i - S_{ir}}{1 - S_{ir}}$, $\bar{S}_t = \bar{S}_1 + \bar{S}_2$, S_{ir} 는 i 번째 상에서 최소 포화도이다. 세 가지 상의 유속을 합한 전체 유속, V_t [$ML^{-2}T^{-1}$]는 다음과 같이 정의된다.

$$V_t = V_1 + V_2 + V_3 \quad (10)$$

Equation (2)를 이용하면, Equation (10)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$V_t = -\sum_{i=1}^3 \frac{k_{ri}k}{\mu_i} (\nabla p_i + \rho_i g \nabla z) \quad (11)$$

여기서 총유동율, κ 는 다음과 같이 정의한다.

$$\kappa = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{k_{ri}}{\mu_i} \right) \quad (12)$$

그리고 i 번째 상에 대한 분율 유동율 κ_i [무차원]는 다음과 같다.

$$\kappa_i = \frac{\frac{k_{ri}}{\mu_i}}{\sum_{j=1}^3 \frac{k_{rj}}{\mu_j}} \quad (13)$$

Equation (12)와 (13)을 Equation (11)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$V_t = -\kappa \left[\frac{1}{3} \nabla (p_1 + p_2 + p_3) + \left(\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{3} \right) \nabla (p_1 - p_2) \right] - \kappa \left[\left(\frac{\kappa_2 - \kappa_3}{3} \right) \nabla (p_2 - p_3) + \left(\frac{\kappa_3 - \kappa_1}{3} \right) \nabla (p_3 - p_1) \right] - \kappa \bar{\rho} g \nabla z \quad (14)$$

여기서 유동가중액상밀도, $\bar{\rho}$ [ML^{-3}]는 다음과 같다.

$$\bar{\rho} = \kappa_1 \rho_1 + \kappa_2 \rho_2 + \kappa_3 \rho_3 \quad (15)$$

그리고 삼상의 분율 유동에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 = 1 \quad (16)$$

전역압력 P_t [$ML^{-1}T^{-2}$]를 다음과 같이 정의한 후,

$$P_t = \frac{p_1 + p_2 + p_3}{3} + \frac{1}{3} \left(\int_0^{p_1 - p_2} (\kappa_1 - \kappa_2) d\eta + \int_0^{p_2 - p_3} (\kappa_2 - \kappa_3) d\eta + \int_0^{p_3 - p_1} (\kappa_3 - \kappa_1) d\eta \right) \quad (17)$$

Equation (17)을 Equation (14)에 대입하면, 전체 흐름 유속, V_t 은 전역압력, P_t 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$V_t = -\kappa \cdot (\nabla P_t + \bar{\rho} g \nabla z) \quad (18)$$

만약 이상(물과 NAPL)에 대해 용해를 고려한다면, 최종 전역 압력식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\nabla \cdot \kappa \cdot (\nabla P_t + \bar{\rho} g \nabla z) = \frac{Q_1}{\rho_1} + \frac{Q_2}{\rho_2} + \frac{E_n^w}{\rho_1} - \frac{E_n^w}{\rho_2} \quad (19)$$

여기서 E_n^w 는 NAPL 상에 존재하는 오염종이 액상으로 상간 이동하는 항 [$ML^{-3}T^{-1}$]이다. 이 항에 대해서는 다음 절에 자세히 설명하도록 하였다. Equation (19)에서 두 개의 상은 비압축성으로 가정하였다. 여기서 총유동율, $\kappa [T]$ 는 전역 압력에 독립이기 때문에 Equation (19)는 실질적으로 선형식이라고 말할 수 있다. 따라서 이 식은 아래에 정의될 포화 거동식으로부터 실질적으로 결합이 해체될 수 있다.

2.1.2. 다상 유체에서 포화방정식 전개

다상 유체의 거동을 완전히 나타내기 위해서는 물과 총유체의 포화방정식이 필요하다. 여기서 물과 NAPL의 이상을 고려하면 각 상의 유속을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_1 = \kappa_1 V_t - \kappa_1 \kappa_2 \nabla P_{d12} - \kappa_1 \kappa (\rho_1 - \bar{\rho}) g \nabla z \quad (20)$$

$$V_2 = \kappa_2 V_t - \kappa_2 \kappa_1 \nabla P_{d21} - \kappa_2 \kappa (\rho_2 - \bar{\rho}) g \nabla z \quad (21)$$

Equation (20)을 Equation (1)의 식에 대입하면, Equation (1)은 Equation (22)로 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial \phi S_1}{\partial t} + V_t \cdot \frac{d\kappa_1}{dS_1} \nabla S_1 = \nabla \cdot \kappa_1 \kappa_2 \frac{\partial P_{d12}}{\partial S_1} \cdot \nabla S_1 - \kappa_1 \nabla \cdot V_t + \nabla \cdot \kappa_1 \kappa \cdot (\rho_1 - \bar{\rho}) g \nabla z + \frac{Q_1}{\rho_1} + \frac{E_n^w}{\rho_1} \quad (22)$$

여기서 S_1 은 물포화도이다. 이상 물과 NAPL에서 총유체포화도 $S_t = 1$ 이다. Equation (22)는 대부분의 실제 상황에서 쌍곡적으로 우세한 편미분 거동식이다. 즉 모세관압력 효과보다는 유체속도가 훨씬 큰 경우이다. 위의 비선형식계는 매우 비선형적으로 결합된 식이다.

2.1.3 오염물 및 계면활성제 거동식 전개

흡착 및 NAPL로부터의 용해를 고려하는 액상 오염종에 대한 거동식을 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial \theta_1 C_o}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial S_o}{\partial t} + \nabla \cdot (V_1 C_o) - \nabla \cdot (\theta_1 D \cdot \nabla C_o) = E_n^w \quad (23)$$

여기서 C_o 는 오염종의 액상 농도(ML^{-3}), ρ_b 는 bulk density (ML^{-3}), S_o 는 단위 부피 내 토양 질량에 대해 토양에 흡착된 오염종의 질량, θ_1 는 단위 부피당 물의 부피 체적비($L_{water}^{-3} L_{medium}^{-3}$), V_1 는 물의 Darcy 속도(LT^{-1}), $\theta_1 D$ 은 확산계수 ($L^2 T^{-1}$)이다. 확산계수 $\theta_1 D$ 는 다음과 같다.

$$\theta D = \alpha_L |\delta + (\alpha_L - \alpha_T) V_1 V_1 / |V_1| + \theta_1 a_m \tau \delta \quad (24)$$

여기서 α_L 는 횡분산계수(L)이고, α_T 는 종분산계수(L)이며, δ 는 크로니컬 델타, a_m 는 분자확산계수이고, τ 는 tortuosity이다. 이때 선형 흡착을 고려하면 다음과 같다.

$$S_o = K_{d,o} C_o \quad (25)$$

Equation (23)은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\theta_1 \frac{\partial C_o}{\partial t} + C_o \frac{\partial \theta_1}{\partial t} + \rho_b K_{d,o} \frac{\partial C_o}{\partial t} + V_1 \cdot \nabla C_o + C_o \nabla \cdot V_1 - \nabla \cdot (\theta_1 D \cdot \nabla C_o) = E_n^w \quad (26)$$

이때 액상 질량보존식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{\partial (\rho_1 \theta_1)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_1 V_1) + \rho_1^* Q_1 \quad (27)$$

Equation (27)을 Equation (26)에 대입하면, 다음과 같이 정리된다.

$$(\theta_1 + \rho_b K_{d,o}) \frac{\partial C_o}{\partial t} + V_1 \cdot \nabla C_o - \nabla \cdot (\theta_1 D \cdot \nabla C_o) + \frac{\rho_1^*}{\rho_1} Q_1 C_o = E_n^w \quad (28)$$

만약 $V_{d,o} = \frac{V_1}{\theta_1 + \rho_b K_{d,o}}$ 라면 Equation (28)은 다음과 같은 advective form으로 쓸 수 있다.

$$(\theta_1 + \rho_b K_{d,o}) \frac{D_{V_{d,o}} C_o}{Dt} - \nabla \cdot (\theta_1 D \cdot \nabla C_o) + \frac{\rho_1^*}{\rho_1} Q_1 C_o = E_n^w \quad (29)$$

여기서, NAPL상에 존재하는 오염종으로부터 액상으로 상간 이동항은 다음과 같다(Guarnaccia et al. [14]).

$$En^w = C_n^w(\bar{\rho}_n^w - \rho_n^w) \quad (30)$$

$$C_n^w = \beta_1^{wN}(\theta_2)^{\beta_2} \left| \frac{V_1}{\theta_1} \right|^{\beta_3} \quad (31)$$

$$\bar{\rho}_n^w = \bar{\rho}_{n,pure}^w + \gamma \times C_{surfactant} \quad (32)$$

여기서 C_n^w 는 NAPL과 액상 물질 전달 계수이며, $\bar{\rho}_n^w$ 는 액상에 존재하는 NAPL 오염종의 평형용해도이고, $\rho_n^w = C_o$ 이며, β_1^{wN} 는 NAPL과 물의 물질교환에 대한 비례상수이며, 마찬가지로 β_2, β_3 들도 용해 현상 시 상간 접촉면적의 크기 및 주변 지하수 유속의 크기에 대한 비례 정도를 나타내는 각각의 상수들이고, θ_2 는 단위 부피당 NAPL의 부피 체적비($L_{NAPL}^3 L_{medium}^{-3}$)이며, $\bar{\rho}_{n,pure}^w$ 는 순수한 물에서 오염종의 평형용해도이다. 그리고 $C_{surfactant}$ 는 계면활성제 수용액상 농도 [ML_{water}^{-3}]이다. 마지막으로 γ 는 경험적으로 구해진 계수이며, Equation (32)는 Pennell et al. [33]에 의해서 제안된 경험식이다. Equation (32)는 오염종의 평형용해도는 critical micelle concentration (CMC) 이상의 계면활성제 농도와 일차적으로 연관되어 있으며, 이때 상간물질식을 Equation (19), (22), (29)에 대입하면, 상간물질전달과정을 고려한 다상흐름 및 오염물 거동식이 된다. 여기서 계면활성제는 상간물질변환을 하는 물질이 아니므로, 계면활성제의 지배방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & (\theta_1 + \rho_b K_{d,surfactant}) \frac{D_{V_{d,surfactant}} C_{surfactant}}{Dt} - \nabla \cdot \\ & \cdot (\theta_1 D \cdot \nabla C_{surfactant}) + \frac{\rho_1^*}{\rho_1} Q_1 C_{surfactant} = 0 \end{aligned} \quad (33a)$$

여기서 $K_{d,surfactant}$ 는 계면활성제의 고체-액체상 분배계수를 의미하며, $V_{d,surfactant}$ 는 다음과 같다.

$$V_{d,surfactant} = \frac{V_1}{\theta_1 + \rho_b K_{d,surfactant}} \quad (33b)$$

2.2. 수치 모의 기법

전역압력에 대한 지배방정식 (19)은 유한 요소법을 이용해 수치적으로 다음과 같은 적분형태로 표현될 수 있다.

$$\sum_{e \in M_e} \int_{R^e} N_i^e \left[\nabla \cdot \kappa \cdot (\nabla P_t + \bar{\rho} g \nabla z) + \frac{Q_1}{\rho_1} + \frac{Q_2}{\rho_2} + \frac{E_n^w}{\rho_1} - \frac{E_n^w}{\rho_2} \right] dR = 0 \quad (34)$$

Equation (34)를 행렬로 표현하면 다음과 같다.

$$[M] \{P_t\} = \{G\} + \{B\} + \{Q\} + \{E\} \quad (35a)$$

여기서

$$[M]_{i,j} = \sum_{e \in M_e} \int_{R^e} \nabla N_i^e \cdot \kappa \cdot \nabla N_j^e dR \quad (35b)$$

$$\{G\}_i = - \sum_{e \in M_e} \int_{R^e} \nabla N_i^e \cdot \kappa \cdot \bar{\rho} g \nabla z dR \quad (35c)$$

$$\begin{aligned} \{B\}_i &= \sum_{e \in M_e} \int_{B^e} N_i^e \hat{n} \cdot \kappa \cdot (\nabla P_t + \bar{\rho} g \nabla z) dB \\ &= \sum_{e \in M_e} \int_{B^e} N_i^e \hat{n} \cdot (-V_t) dB \end{aligned} \quad (35d)$$

$$\{Q\}_i = \sum_{e \in M_e} \int_{R^e} N_i^e \left[\frac{Q_1}{\rho_1} + \frac{Q_2}{\rho_2} \right] dR \quad (35e)$$

$$\{E\}_i = \sum_{e \in M_e} \int_{R^e} N_i^e \left[\frac{E_n^w}{\rho_1} - \frac{E_n^w}{\rho_2} \right] dR \quad (35f)$$

물 포화도에 대한 지배방정식 (22)은 유한 요소법을 이용해 수치적으로 다음과 같은 적분형태로 표현될 수 있다.

$$[C_1] \left\{ \frac{\partial S_1}{\partial t} \right\} + [ADW_1 + DD_1 + WW_1] \{S_1\} = \{f_1\} \quad (36)$$

여기서

$$[C_1]_{i,j} = \int_{\Omega} N_i \phi N_j dR \quad (37a)$$

$$\begin{aligned} [ADW_1]_{i,j} &= \int_{\Omega} W_i \frac{d\kappa_1}{dS_1} V_t \cdot \nabla N_j dR - \\ & \int_{\Omega} W_i \frac{d(\kappa_1 \kappa g (\rho_1 - \bar{\rho}))}{dS_1} \nabla z \cdot \nabla N_j dR \end{aligned} \quad (37b)$$

$$[DD_1]_{i,j} = \int_{\Omega} \kappa_1 \kappa (1 - \kappa_1) \frac{dP_{d2}}{dS_1} \nabla N_i \cdot \nabla N_j dR \quad (37c)$$

$$[WW_1]_{i,j} = \int_{\Omega} N_i \left(\frac{\kappa_1 \nabla \cdot V_t - Q_1 / \rho_1 - E_n^w / \rho_1}{S_1} \right) N_j dR \quad (37d)$$

$$\begin{aligned} \{f_1\}_i &= \int_B N_i \kappa_1 V_t \cdot \hat{n} dB - \int_B N_i V_t \cdot \hat{n} dB - \\ & \int_B N_i \kappa_1 \kappa (\rho_1 - \bar{\rho}) g \nabla z \cdot \hat{n} dB \end{aligned} \quad (37e)$$

여기서 Equation (36)의 시간에 대한 미분항은 수치적으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} & \frac{[C_1]}{\Delta t} \{S_1\}^{n+1} + w [ADW_1 + DD_1 + WW_1] \{S_1\}^{n+1} = \\ & \frac{[C_1]}{\Delta t} \{S_1\}^n + (w-1) [ADW_1 + DD_1 + WW_1] \{S_1\}^n + \{f_1\} \end{aligned} \quad (38)$$

여기서 위첨자 n 과 $n+1$ 은 각각 과거시간과 현재시간을 의미한다. Equation (38)에서 $w=0$ 이면, 시간미분은 explicit이고, $w=0.5$ 이면, Crank-Nicholson central difference이고, $w=1$ 이면, implicit이다.

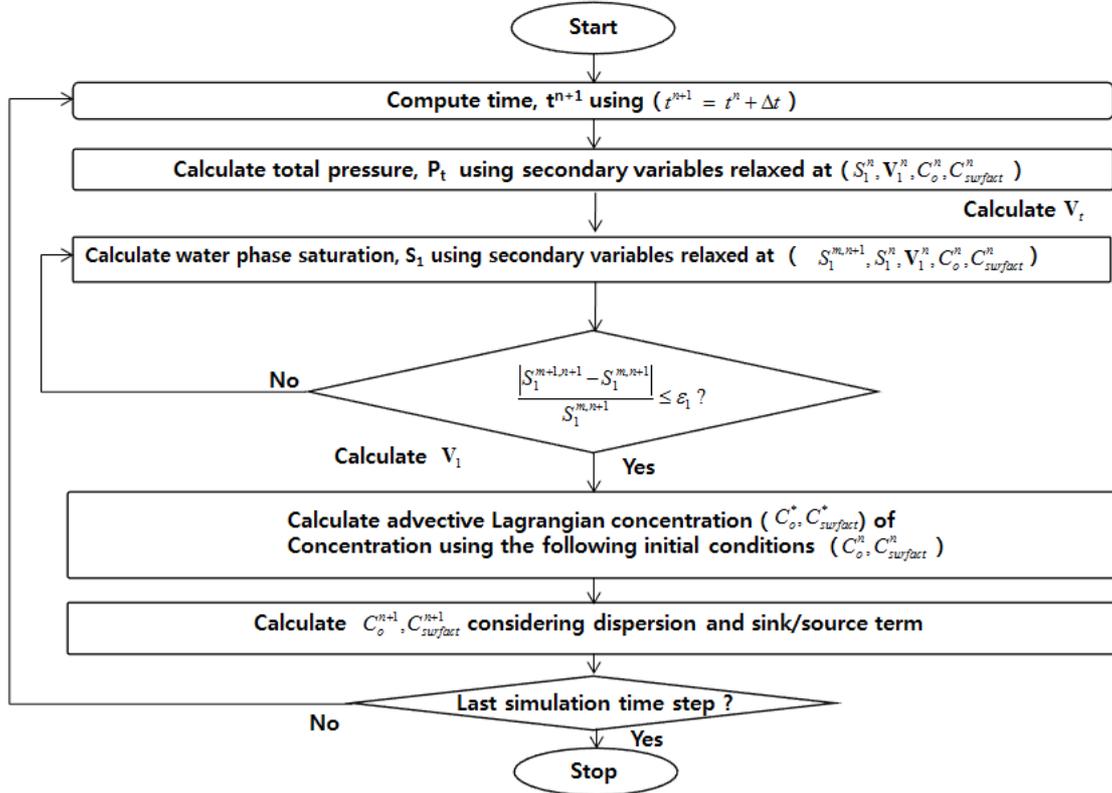


Figure 1. Computational flowchart for surfactant enhanced aquifer remediation.

마찬가지로 액상 내에 존재하는 오염 중에 거동에 대한 지배방정식(29) 및 계면활성제의 지배방정식(33a)을 유한 요소 방법으로 나타내면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$[M] \left\{ \frac{DC_j}{Dt} \right\} + ([D] + [K]) \{C_j\} = \{B\} + \{R\} \quad (39)$$

여기서

$$[M] = \sum_{e \in \mathcal{M}_e} \int_{R^e} N_\alpha^e N_\beta^e (\theta_1 + \rho_b K_{d,j}) dR \quad (40a)$$

$$[D] = \sum_{e \in \mathcal{M}_e} \int_{R^e} \nabla N_\alpha^e \cdot \theta_1 D \cdot \nabla N_\beta^e dR \quad (40b)$$

$$[K] = \sum_{e \in \mathcal{M}_e} \int_{R^e} N_\alpha^e \left\{ \frac{\rho_1^*}{\rho_1} Q_1 + C_n^w \right\} dR \quad j \neq surfactant \quad (40c)$$

$$[K] = \sum_{e \in \mathcal{M}_e} \int_{R^e} N_\alpha^e \frac{\rho_1^*}{\rho_1} Q_1 dR \quad j = surfactant \quad (40d)$$

$$\{B\} = \sum_{e \in \mathcal{M}_e} \int_{B^e} N_\alpha^e \hat{n} \cdot (\theta_1 D \cdot \nabla C_j) dB \quad (40e)$$

$$\{R\} = \sum_{e \in \mathcal{M}_e} \int_{R^e} N_\alpha^e (C_n^w \overline{\rho_n^w}) dR \quad j \neq surfactant \quad (40f)$$

$$\{R\} = 0 \quad j = surfactant \quad (40g)$$

Table 1. Input parameters for model verification (Zhong et al. [35])

변수	값(m, kg, day)
L	0.05
ϕ	0.355
θ_1	0.29039
θ_2	0.06461
v	2.85
ρ_1	1000
ρ_2	1490
ρ_b	1620
α_L	0.0011
a_m	7.52×10^{-7}
μ_1	86.4
γ	1
β_1^{wN}	32.11
β_2	1.15
β_3	1.04

여기서 Equation (40c)와 Equation (40f)에 나오는 C_n^w 와 $\overline{\rho_n^w}$ 는 Equation (30)에 나오는 용해관련 계수들이다. 계면활성제 증진 대수층 복원 기법을 고려하는 연산 흐름도는 Figure 1과 같다.

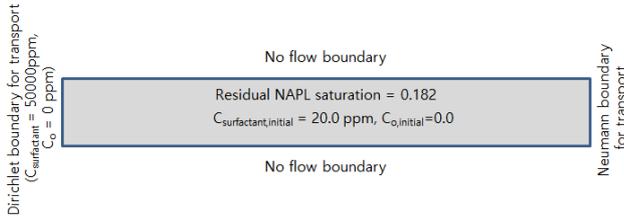


Figure 2. Initial and boundary conditions for model verification.

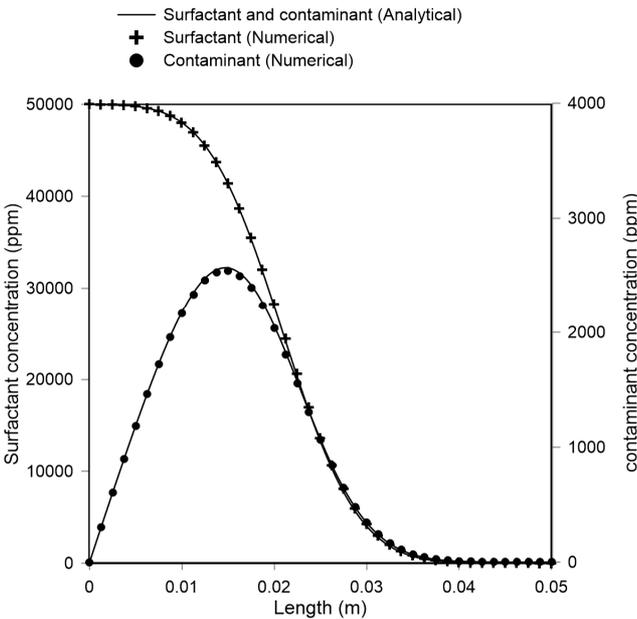


Figure 3. Comparison of distributions of surfactant and contaminant concentration against analytical solutions.

2.3. 수치 모델 검증

계면활성제를 고려한 수치모델에 대한 검증을 실시하기 위해, 해석해 계산을 위해 Clement [34]의 다중오염물 상에서의 해석 해를 사용하였다. 본 예제에서 사용된 입력변수의 값들은 Zhong et al. [35]에서 사용된 값들을 사용하였다(Table 1). 수치모델 검증을 위한 초기조건 및 경계조건은 Figure 2에 나타나 있다. 해석해와 수치모의 결과 비교는 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 개발된 수치 해와 해석해가 정확히 일치하는 것을 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수치 모의 결과 및 논의

본 장에서는 개발된 MPSTS 모델을 이용하여, Figure 4에서 보이는 바와 같이 두 개의 층으로 층상구조를 가지는 대수층을 가정하여, 균질매질과 불균질 매질에서 NAPL로 오염된 매질에서 계면활성제 주입을 통해서 정확효과가 어떻게 다르게 일어나는지 분석하기 위하여 수치 모의 하였다. 이때 오염종은 디젤이라고 가정하였고, 잔류 NAPL 포함도

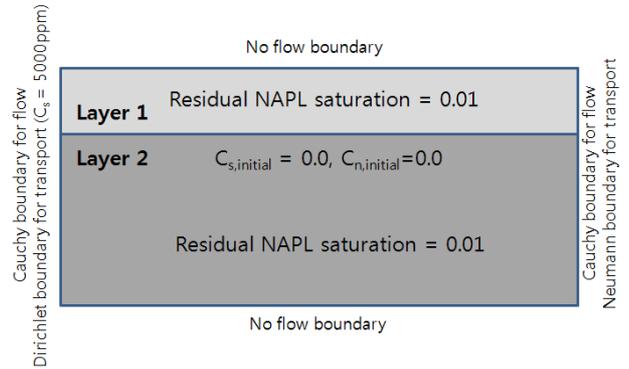


Figure 4. Conceptual model of example

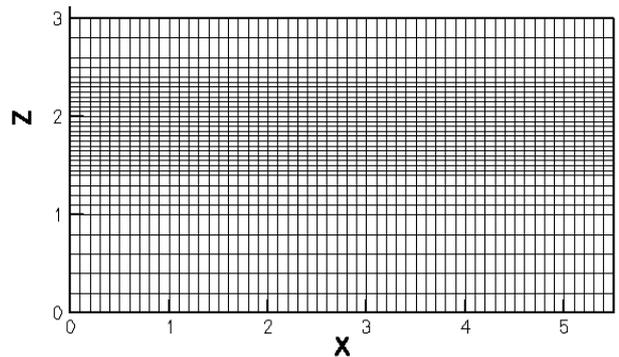


Figure 5. Domain discretization.

Table 2. Physical and chemical properties of surfactants and diesel and related parameters for numerical simulation (Brown et al. [28])

Parameters	Values	
Permeability (m ²)	Layer 1	1.0E-10
	Layer 2	1.0E-10
Bulk density (kg m ⁻³)	Layer 1	1650
	Layer 2	1650
Porosity	Layer 1	0.3
	Layer 2	0.3
Residual NAPL saturation	Layer 1	0.01
	Layer 2	0.01
Distribution coefficient of dissolved diesel (m ³ kg ⁻¹)	Layer 1	1.0E-3
	Layer 2	1.0E-3
Distribution coefficient of surfactant (m ³ kg ⁻¹)	Layer 1	1.0E-6
	Layer 2	1.0E-6
Retardation factor of dissolved diesel	Layer 1	6.56
	Layer 2	6.56
Retardation factor of surfactant	Layer 1	1.006
	Layer 2	1.006
Water density (kg m ⁻³)		1000
NAPL density (kg m ⁻³)		840
Longitudinal dispersivity (m)		0.1
Transverse dispersivity (m)		0.01
Diesel solubility (mg L ⁻¹)		0.2
Time step size (day)		1.0e-4 ~ 3.0e-2

는 전 영역에 균등하게 0.01로 퍼져 있다고 가정하였다 (Figure 4). 불균질 층상 구조에서 상부층과 하부층의 경계에서 일어날 수 있는 수치오차를 최소화하기 위하여 Figure 5에서 보이는 바와 같이 경계부근에서는 작은 격자크기로 격자를 격자화 하였다.

수치모의 시 왼쪽경계에서 일일 주입량 $0.167 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ 로, 약 10 공극부피에 해당하는 300 일 동안 일정한 농도인 5000 ppm으로 계면활성제를 주입하였고, 오른쪽은 Neumann경계 조건으로 영역에서 빠져나가도록 수치 모의하였다. 수치모의를 위해서 계면활성제와 디젤의 물리화학적 특성의 계수가 Table 2에 정리하였다. Table 2는 층상구조 대수층에서 수리전도도에 대해서 균질매질을 가정하였고, 이는 상부층과 하부층의 수리전도도의 차이에 따른 불균질성에 의한 정화효과 차이를 비교하기 위한 기준 입력 값으로 하였다. 여기서 가장 중요한 계면활성제에 의한 용해현상의 특성을 규정짓는 계수들은 Table 3에 따로 정리하였다. 일반적으로 수리지질학에서 층별 수리전도도는 지질매체에 따라서 10배내지 1000배의 차이가 나타난다[36]. 또한 첫 번째 상부층과 두 번째 하부층에서 수리전도도의 차이가 10배, 20배, 50배로 바뀔 때 따라서, 여기서는 수리전도도의 차이를 10배, 20배, 50배의 차이를 갖고 수치모사하면서 계면활성제의 오염 정화효율성을 분석하였다. 이때 50배 이상의 수리전도도는 거의 수치모의결과에 차이가 없기 때문에 본 연구에서는 50배까지 차이를 두고 수치모사를 하였다.

위에서 언급한 조건으로 우선 균질 매질을 가정하여 주입된 계면활성제의 공극부피별 잔류 NAPL 포화도 분포의 변화를 수치 모의한 후(Figure 6), 불균질 매질의 효과를 파악하기 위하여, 하부 층의 수리전도도를 상부층 수리전도도의 10배, 20배, 50배로 크게 함으로써, 계면활성제의 공극부피별 잔류 NAPL 포화도 분포가 어떻게 변하는지 수치 모의하였다. Figure 7-9에서 보는바와 같이 하부의 수리전도도가 커질수록 좀 더 빠르게 하부에서 잔류 NAPL이 용해되어서 영역 내에서 빠져나가는 것을 알 수 있었다. 하지만, 상부층은 상대적으로 하부의 수리전도도가 커질수록 좀 더 느리게 제거되는 것으로 파악되었다. 반면에 균질한 매질인 경우 시간에 따라서 왼쪽에서부터 순차적으로 잔류 NAPL이 균질하게 용해되어서 제거되는 것으로 수치 모의 되었다. 또한 계면활성제의 분포가 수리전도도의 차이에 따라서 어떻게 분포하는지 확인하기 위하여 하부 층의 수리전도도가 상부층의 수리전도도보다 10배, 20배, 50배로 큰 경우에 대한 수치 모의결과를 Figure 11-13에 각각 나타내었다. Figure 11-13에서 보는 바와 같이 수리전도도의 차이가 커질수록 하부층으로 계면활성제가 좀 더 빠르게 퍼져나가는 것을 알 수 있고, 상부층은 상대적으로 좀 더 느리게 퍼져나가는 것을 볼 수 있다. 즉 하부층의 수리전도도가 클수록 채널링 현상이 가속화되어서 계면활성제가 그냥 영역 밖으로 빠져나가는 것을 알 수 있다. 반대로 균질한 매질인 경우(Figure 10)에는 계면활성제의 농도가 시간에 따라서 왼쪽 경계에서부터 점차적으로 증가하는 경향을 잘 보여준다. 마지막으로 물속에 용해된 디젤

Table 3. Solubility related parameters used in numerical simulation (modified from Zhong et al. [35])

Parameters (units)	Values
$\beta_1^{wN} (\text{day}^{-1})$	7.42
β_2	0.98
β_3	1.52
$\bar{\rho}_n^w (\text{ppm})$	0.2
CMC (ppm)	15.7
γ	2.641

의 농도분포를 하부 층의 수리전도도가 상부층의 수리전도도보다 10배, 20배, 50배로 큰 경우에 대해서 Figure 15-17에 각각 나타내었다. 균질한 매질인 경우의 농도 분포(Figure 14)와는 다르게 하부에서만 물속에 용해된 디젤의 농도가 높게 나타난다(Figure 15-17). 이는 계면활성제의 농도가 하부에서 높게 나타나는 경우와 잔류 NAPL의 분포가 하부에서 줄어드는 것과 논리적으로 일치하는 결과이다. 즉 계면활성제가 하부로 더 잘 퍼질 수 있어서, 잔류 NAPL을 좀 더 빠르게 하부층에서 선택적으로 용해시켜서 제거됨에 따라서 하부에서 물속에 용해된 디젤농도가 커지는 것으로 설명될 수 있다. 이상의 결과에서 수리전도도가 하부에서 커지면 채널링에 의해서 계면활성제가 하부로 집중적으로 그냥 빠져나가므로 경제비용적인 측면에서 비효율적이게 된다. 따라서, 불균질성 정도에 따라서 전체영역에 남아 있는 전체 NAPL의 질량을 주입된 계면활성제의 공극부피별에 의해서 어떻게 변하는지를 알아보기 위하여 Figure 18에 수치모의 결과를 나타내었다. 균질한 경우에 가장 빠르게 줄어드는 것을 알 수 있었다. 반대로 수리전도도 차이가 50배 일때 가장 느리게 정화가 일어남을 볼 수 있다. 또한 수리전도도 차이가 10배, 20배가 날 때 공극부피가 2일 때까지는 균질 매질 차이가 없다가, 그 이후로는 천천히 정화가 일어남을 알 수 있다. 이는 이전에서 언급한 것처럼 계면활성제가 2 공극부피 이후부터 오른쪽 경계로 하부층의 채널링에 의해서 비효율적으로 빠져 나가는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 50배 차이가 있는 경우에는 1 공극부피부터 좀 더 초기에 일어남을 관찰할 수 있다. 또한 주입된 계면활성제의 5 공극 부피에서 수리전도도 차이에 따른 초기 잔류 NAPL의 질량에서 용해된 NAPL의 질량의 비율을 수치모의 결과로 확인해 보면, 균질 매질인 경우에는 약 67.3%까지 일어날 수 있지만, 10배, 20배, 50배인 경우에는 58.3%, 57.6%, 56.9% 각각 일어남을 알 수 있다(Figure 19). 10배, 20배, 50배인 경우에는 전체 초기 NAPL의 질량당 용해된 양이 균질한 경우에 줄어들었지만, 그 차이는 서로 크지 않음을 알 수 있었다. 즉 10배 이상의 불균질한 매질에서는 주입된 계면활성제에 의해서 거의 비슷하게 정화가 일어남을 알 수 있었고, 채널링에 의해서 5 공극부피이후에는 계면활성제가 하부층을 통해서 오른쪽으로 그냥 빠져나가서 소모되는 것으로 파악된다. 이는 정화과정의 비효율성을 일으키게 된다.

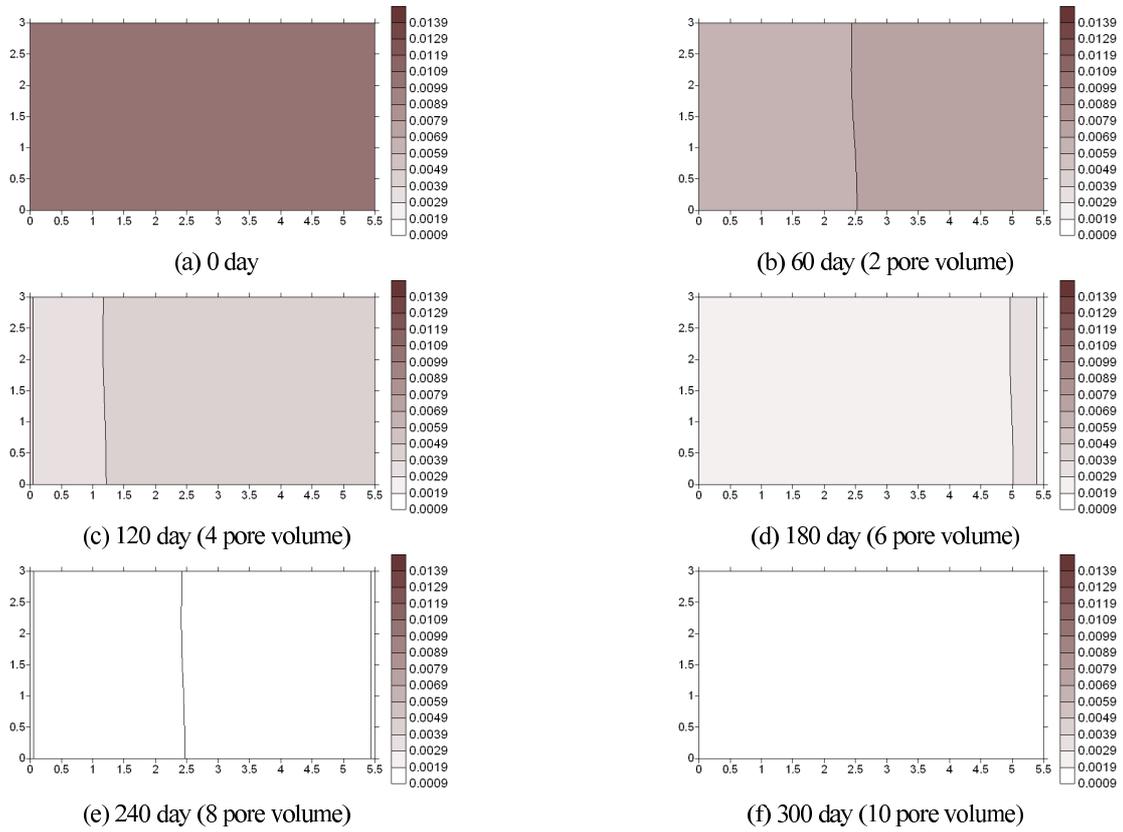


Figure 6. Distribution of residual NAPL saturation over time in the homogeneous media.

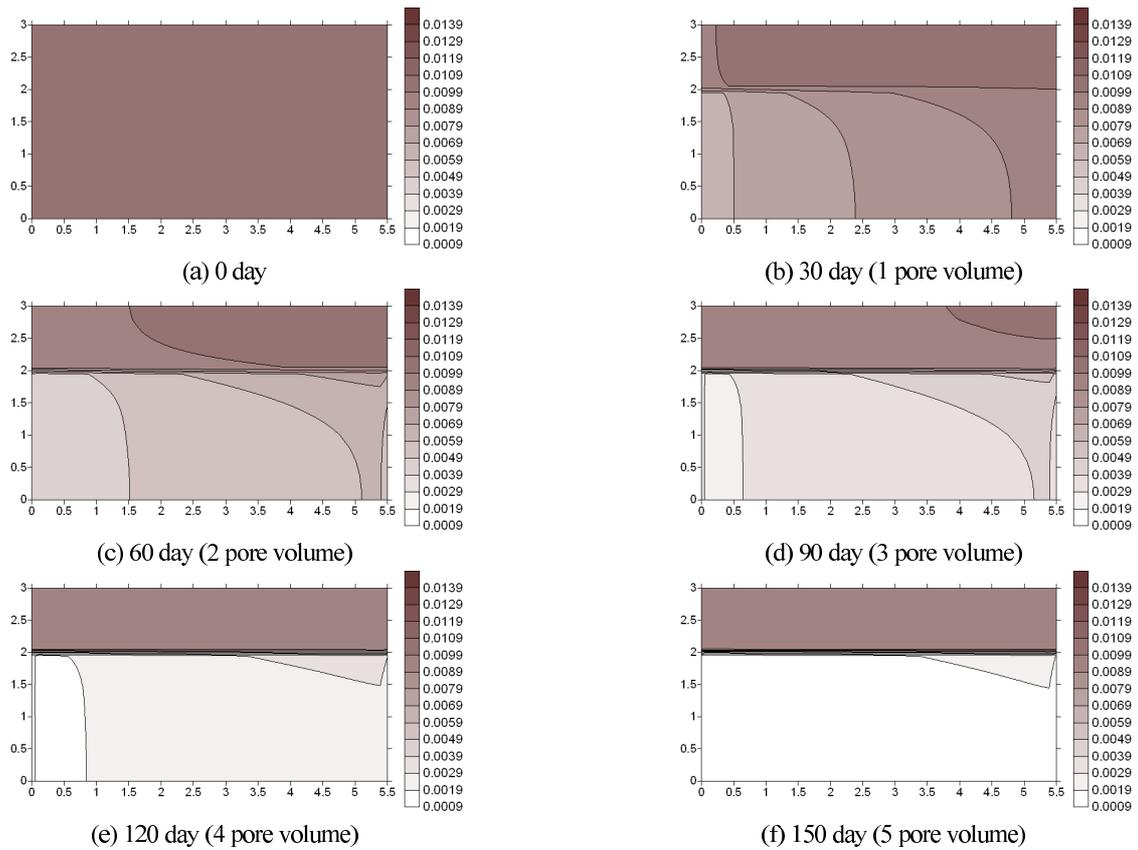


Figure 7. Distribution of residual NAPL saturation over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 10 times larger than the that of layer 1.

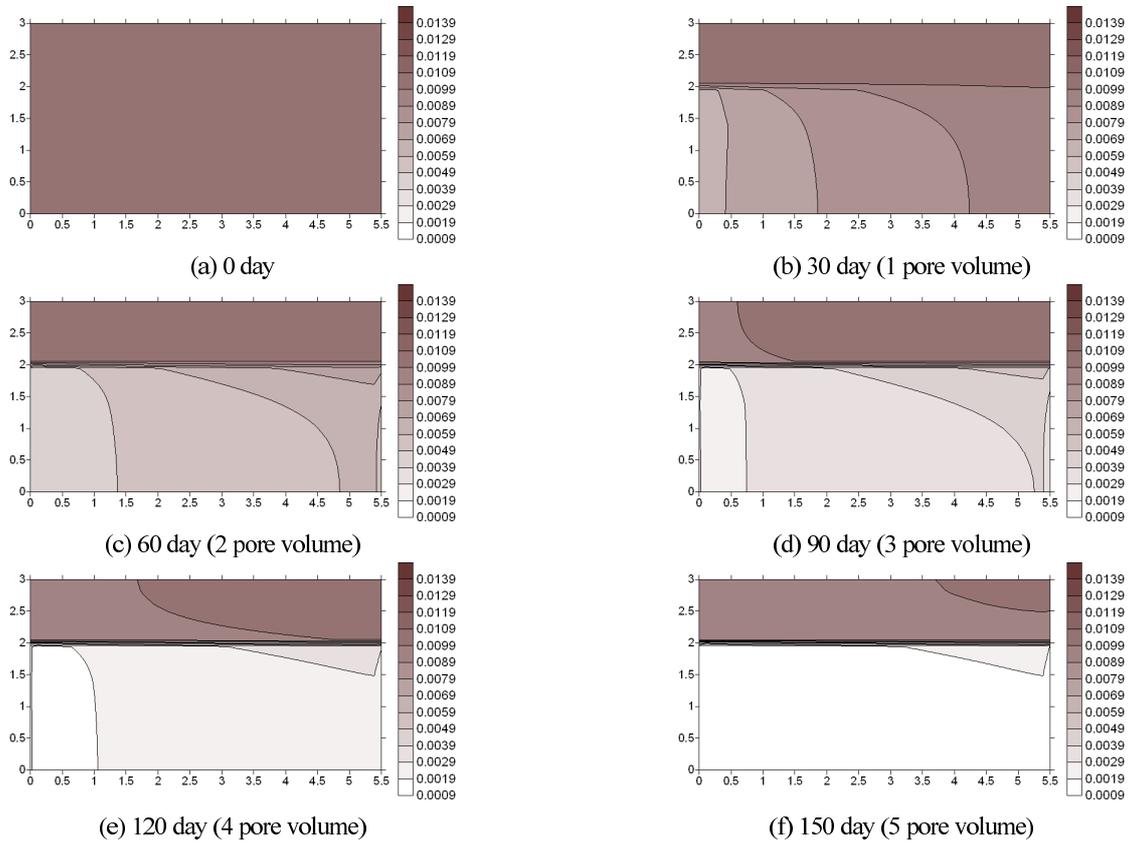


Figure 8. Distribution of residual NAPL saturation over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 20 times larger than the that of layer 1.

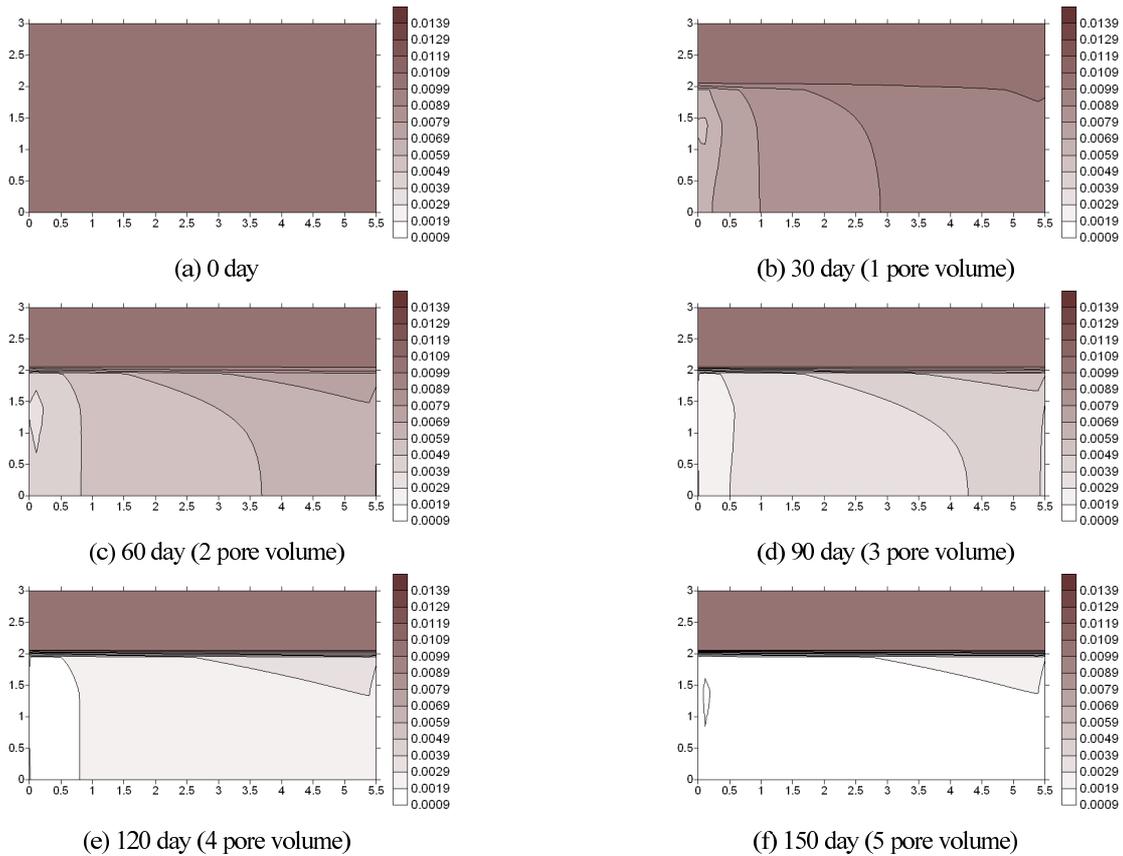


Figure 9. Distribution of residual NAPL saturation over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 50 times larger than that of layer 1.

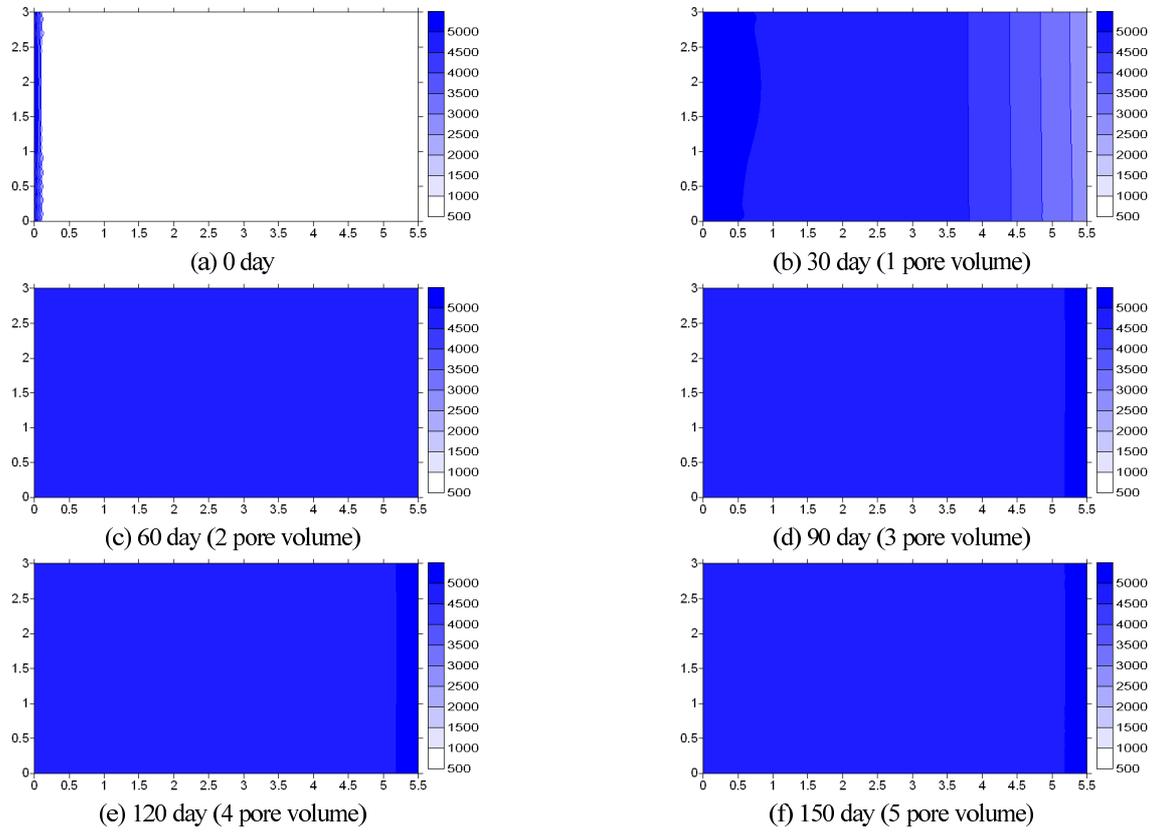


Figure 10. Distributions of surfactant concentration over time in the homogeneous media.

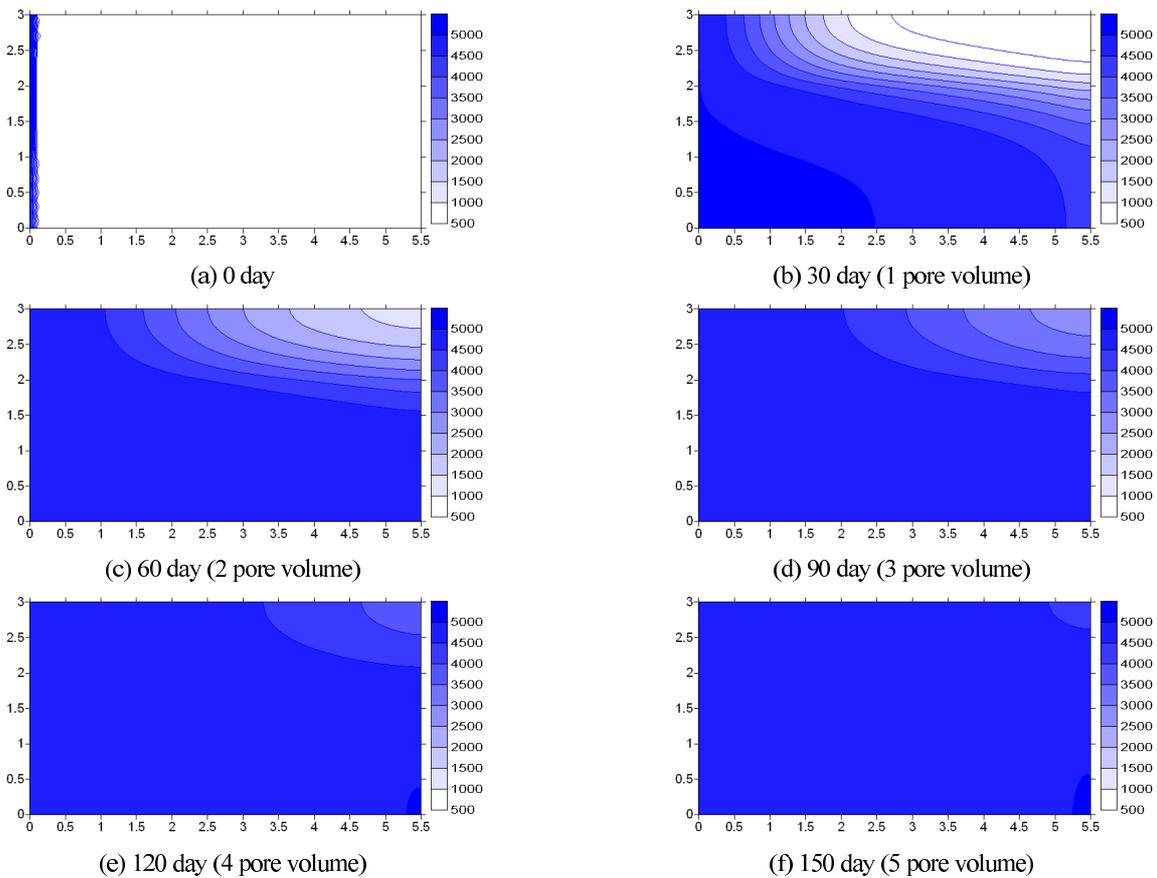


Figure 11. Distributions of surfactant concentration over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 10 times larger than that of layer 1.

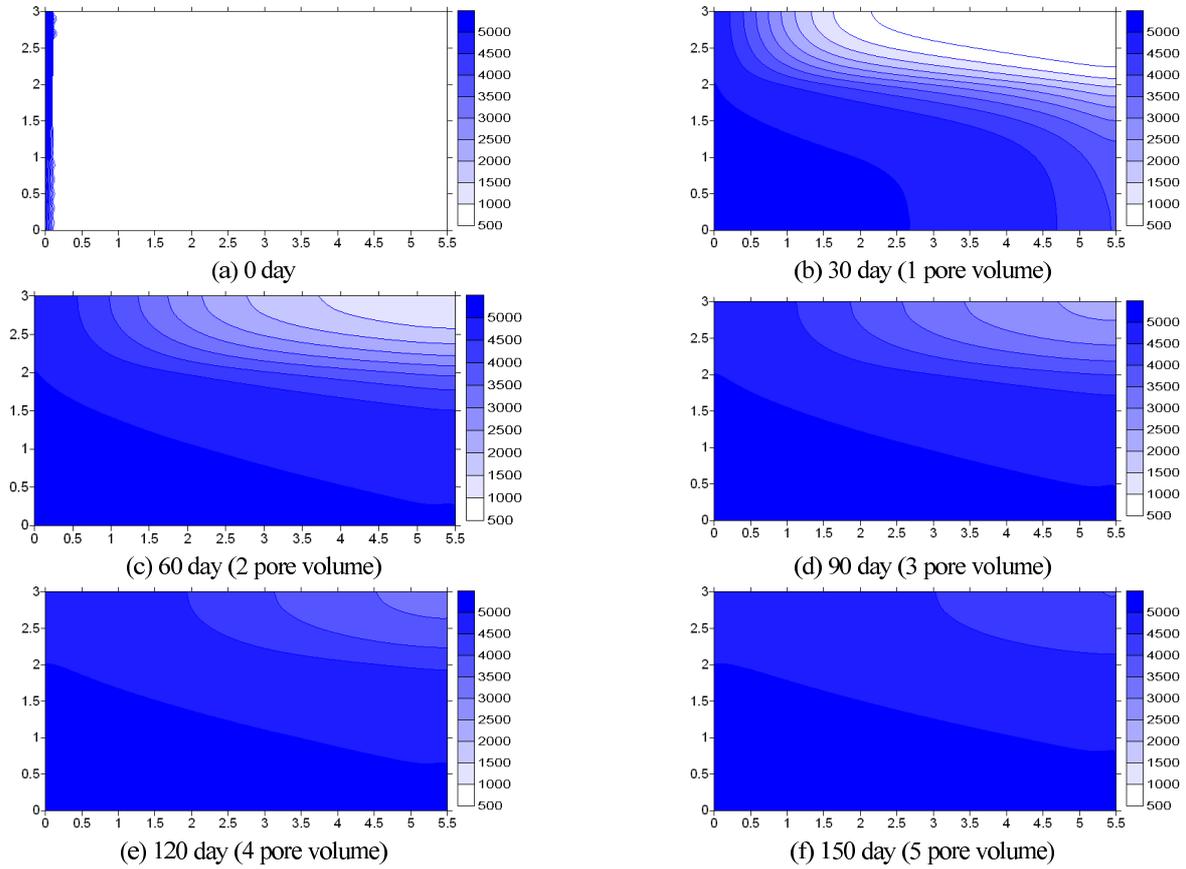


Figure 12. Distributions of surfactant concentration over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 20 times larger than the that of layer 1.

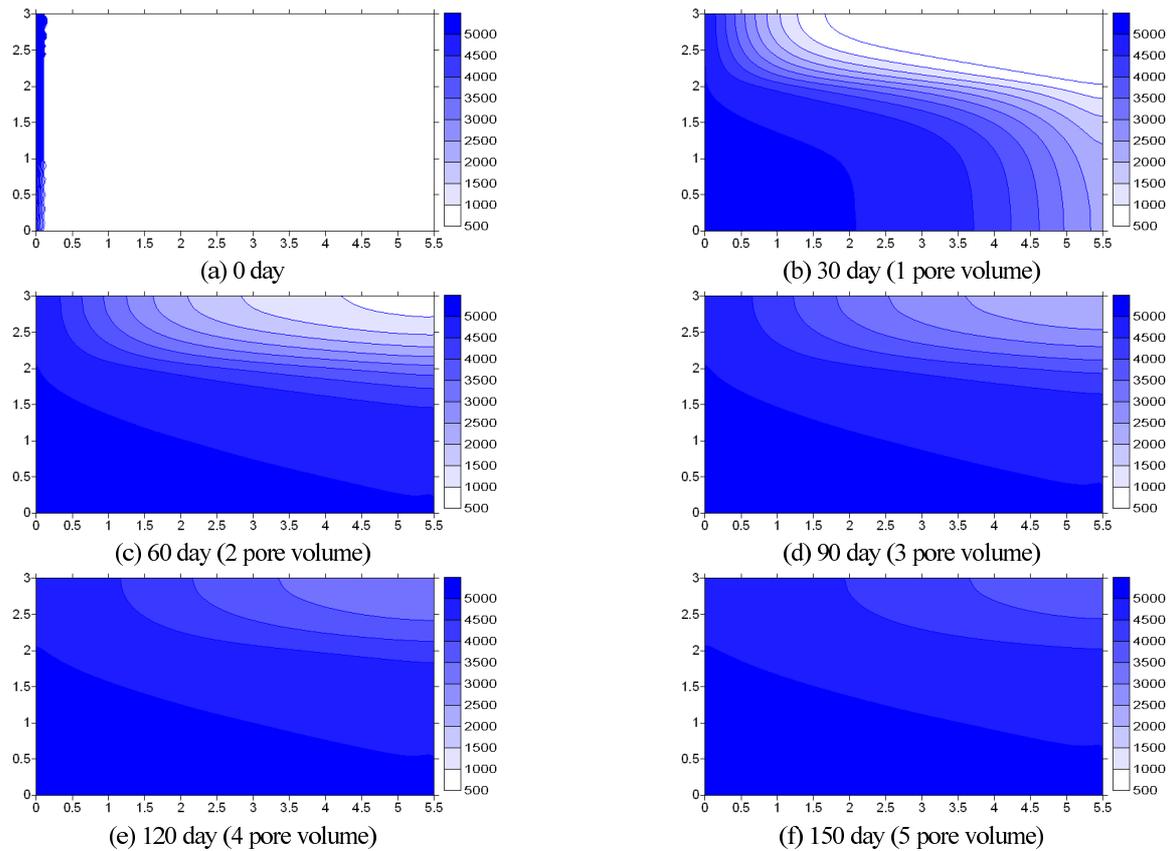


Figure 13. Distributions of surfactants concentration over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 50 times larger than the that of layer 1.

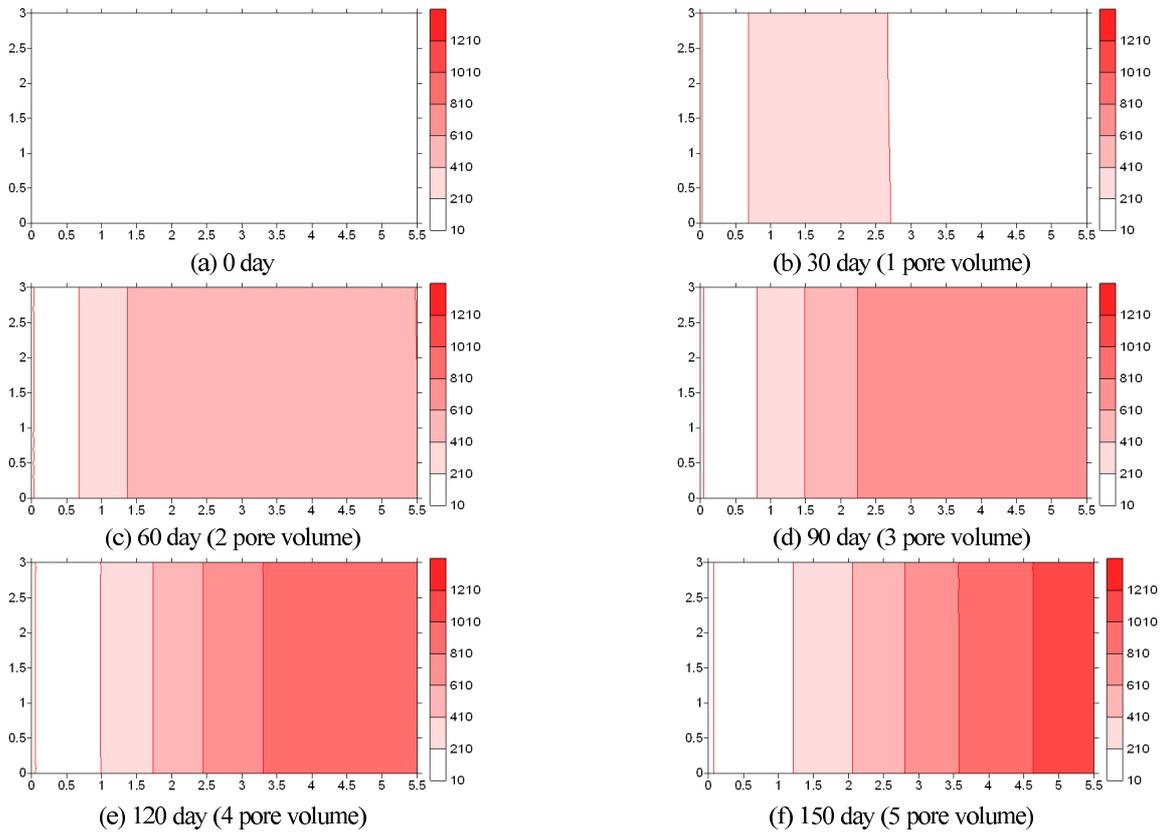


Figure 14. Concentration distributions of dissolved diesel over time in the homogeneous media.

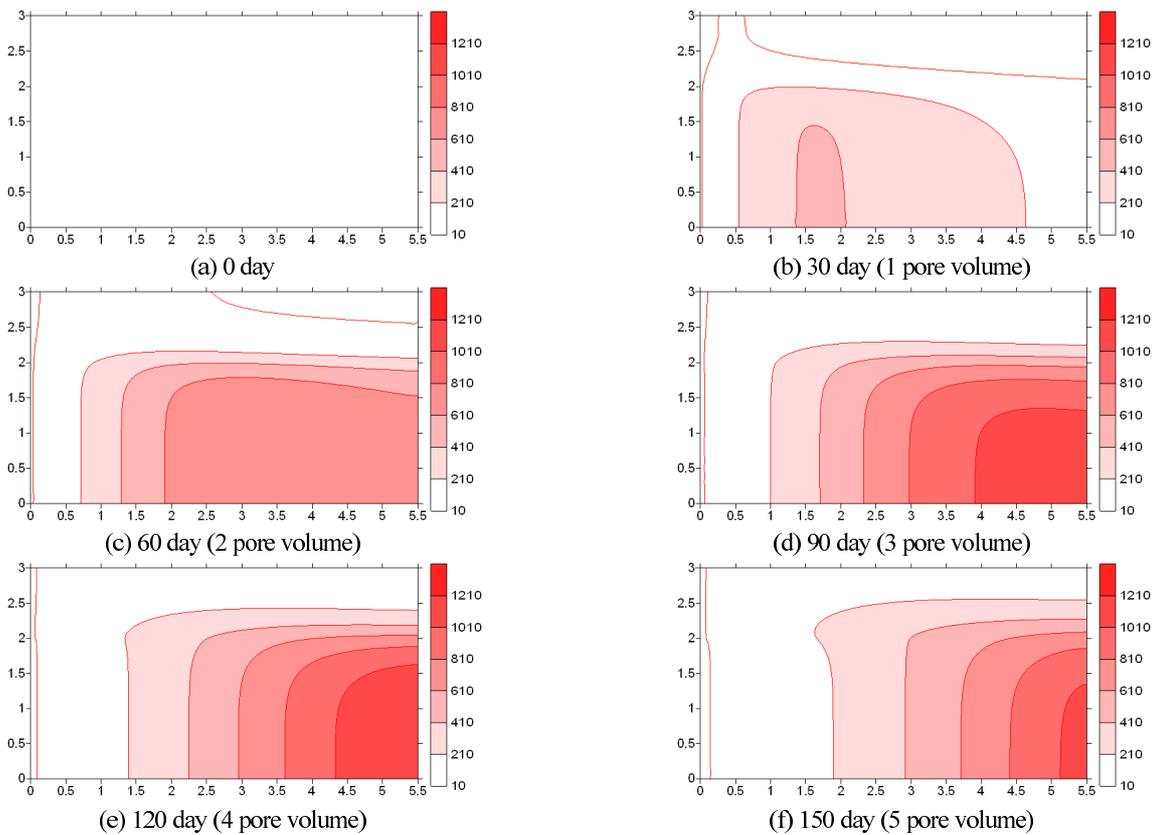


Figure 15. Concentration distributions of dissolved diesel over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 10 times larger than that of layer 1.

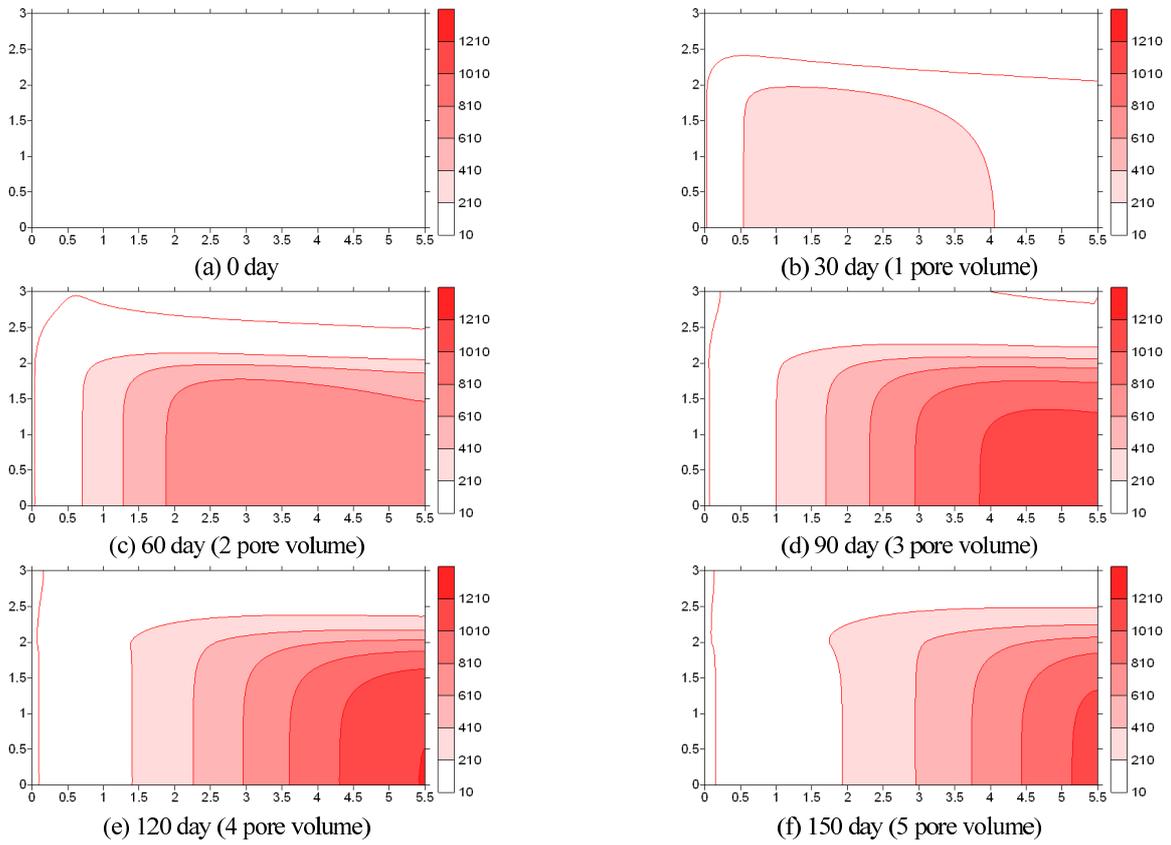


Figure 16. Concentration distributions of dissolved diesel over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 20 times larger than that of layer 1.

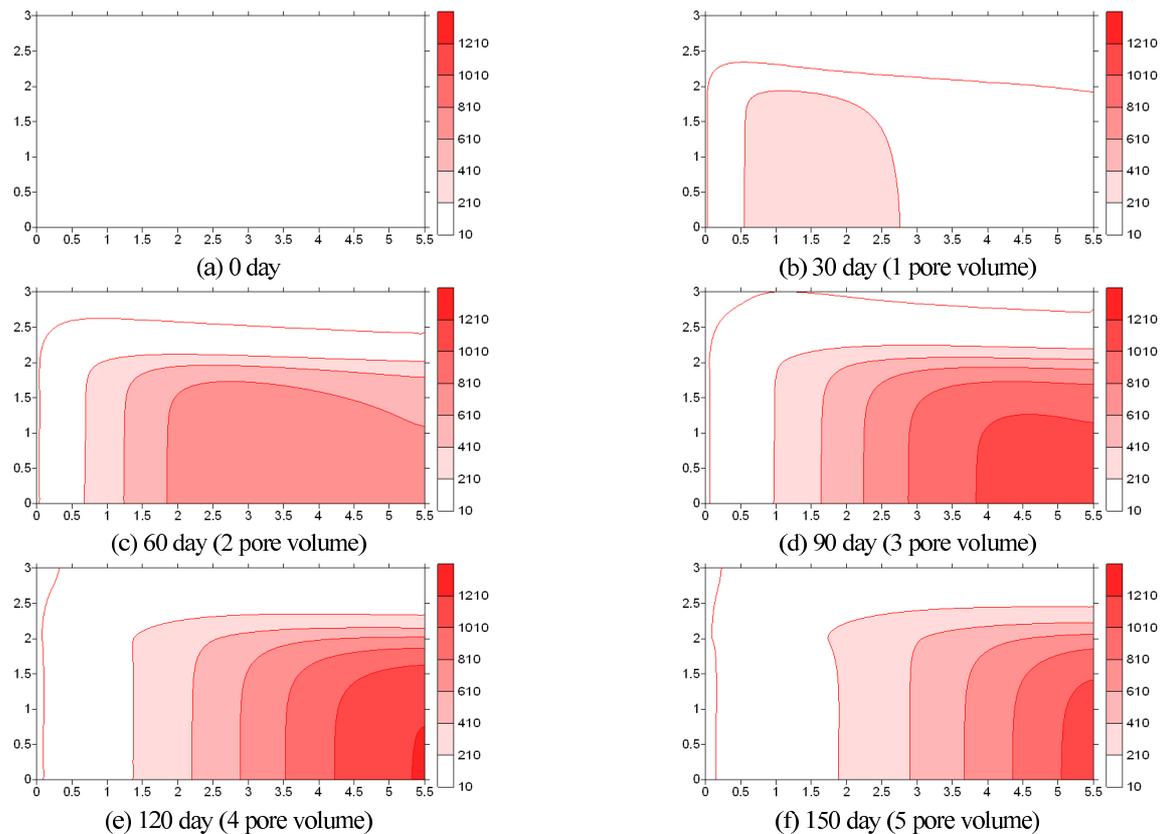


Figure 17. Concentration distributions of dissolved diesel over time when the hydraulic conductivity of layer 2 is 50 times larger than that of layer 1.

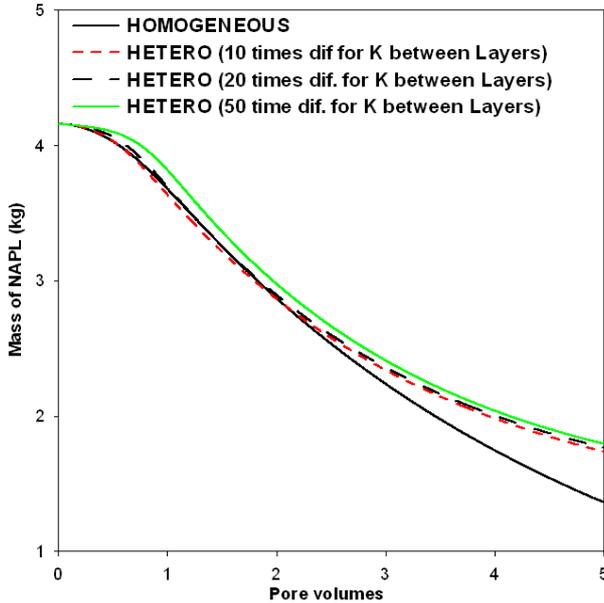


Figure 18. Residual NAPL mass in the simulated domain with injected pore volume of surfactant.

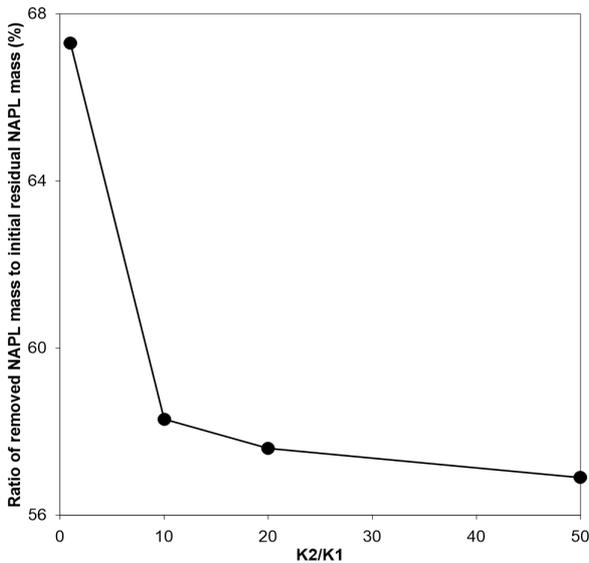


Figure 19. Ratio of removed NAPL mass due to dissolution to initial residual NAPL at injected 5 pore volume of surfactant.

4. 결론

현재의 연구에서는 기존에 개발된 다상흐름모델인 MPS 모델[1, 2]에 계면활성제에 의한 용해 현상을 모사할 수 있는 오염물 거동 모듈을 결합해서 MultiPhaSe flow and TranSport (MPSTS) 프로그램을 개발하였다. 입자추적법과 결합한 라그랑지안-윌러리안 기법을 이용해서 상간물질전달효과와 다상 내 오염물 거동 기능을 결합한 계면활성제 활용 복원과정을 모사할 수 있는 좀 더 수치효율적인 프로그램을 개발하였다. 이 때 비평형 상간물질전달 고려에 따른 강한 비선형식 문제를 풀기 위해서 새로운 수학적 지배방정식을 개발하여 풀었

다. 특히 계면활성제에 의해서 용해도가 크게 높아짐에 따라서, NAPL 포화도와 액상 내 TCE 오염종간에 비선형적으로 극심한 결합관계에 의해서 일어나는 수치적 문제를 풀기 위해서 라그랑지안-윌러리안 기법을 이용하였다.

개발된 모델을 이용해서 NAPL로 오염된 지역에서 계면활성제에 의한 오염 정화 시 수리지질학적 불균질성이 복원효율에 미치는 영향을 수치 모의하기 위하여, 층상구조의 대수층을 가정하여 수리전도도의 차이에 의해서 일어나는 복원효율성을 수치 모의하였다. 하부 층의 수리전도도가 상부층의 수리전도도보다 10배, 20배, 50배로 큰 경우에 대해서 하부에서만 물속에 용해된 디젤의 농도가 높게 나타난다. 이는 계면활성제의 농도가 하부에서 높게 나타나는 경우와 잔류 NAPL의 분포가 하부에서 줄어드는 것과 논리적으로 일치하는 결과이다. 즉 계면활성제가 하부로 더 잘 퍼질 수 있어서, 잔류 NAPL을 좀 더 빠르게 하부층에서 선택적으로 용해시켜서 제거됨에 따라서 하부에서 물속에 용해된 디젤농도가 커지는 것으로 설명될 수 있다. 이상의 결과에서 수리전도도가 하부에서 커지면 채널링에 의해서 계면활성제가 하부로 집중적으로 그냥 빠져나가므로 경제비용적인 측면에서 비효율적이게 된다. 이는 정화과정의 비효율성을 일으키게 된다. 따라서, 층상구조의 불균질 매질에서 계면활성제에 의한 오염 정화시 경제적으로 비효율성을 줄이기 위해서 사전에 수치모의를 통해서 계면활성제의 채널링에 의한 효과를 분석하고, 이에 대한 대책으로 주입 구간 및 주입량과 속도를 적절하게 변경하여 적절한 정화설계인자를 고려하여야 한다.

감사

본 연구는 환경부, 한국환경산업기술원의 지중환경오염위해관리기술개발사업(과제번호: 2018002480007)에 의해 지원을 받은 과제입니다.

References

1. Suk, H., and Yeh, G. T., "3D, Three-Phase Flow Simulations Using the Lagrangian-Eulerian Approach with Adaptively Zooming and Peak/Valley Capturing Scheme." *J. Hydrol. Eng.*, **12**(1), 14-32 (2007).
2. Suk, H., and Yeh, G. T., "Multiphase Flow Modeling with General Boundary Conditions and Automatic Phase-configuration Changes using a Fractional-Flow Approach." *Comput. Geosci.*, **12**(4), 541-571 (2008).
3. Suk, H., Yeo, I., and Lee, K., "Development of Multiphase Flow Simulator Using the Fractional Flow Based Approach for Wettability Dependent NAPL Migration." *Econ. Environ. Geol.*, **44**(2), 161-170 (2011).
4. Bastian, P., and Helmig, R., "Efficient Fully-Coupled Solution Techniques for Two-Phase Flow in Porous Media Parallel Multigrid Solution and Large Scale Computations." *Adv. Water. Resour.*, **23**(3), 199-216 (1999).

5. Bradford, S. A., Abriola, L. M., and Rathfelder, K. M., "Flow and Entrapment of Dense Nonaqueous Phase Liquids in Physically and Chemically Heterogeneous Aquifer Formations." *Adv. Water. Resour.*, **22**(2), 117-132 (1998).
6. Celia, M.A., and Binning, P., "A Mass Conservative Numerical Solution for Two-phase Flow in Porous Media with Application to Unsaturated Flow." *Water Resour. Res.*, **28**(10), 2819-2828 (1992).
7. Dekker, T. J., and Abriola, L. M., "The Influence of Field-Scale Heterogeneity on the Infiltration and Entrapment of Dense Nonaqueous Phase Liquid in Saturated Formulations." *J. Contam. Hydrol.*, **42**(2), 187-218 (2000).
8. Kaluarachchi, J. J., and Parker, J. C., "An Efficient Finite Element Method for Modeling Multiphase Flow." *Water Resour. Res.*, **25**(1), 43-54 (1989).
9. Kueper, B. H., and Frind, E. O., "Two-Phase Flow in Heterogeneous Porous Media: 1. Model Development." *Water Resour. Res.*, **27**(6), 1049-1057 (1991).
10. Pinder, G. F., and Abriola, L. M., "On the Simulation of Nonaqueous Phase Organic Compounds in the Subsurface." *Water Resour. Res.*, **22**(9S), 109S-119S (1986).
11. Sleep, B. E., and Sykes, J. F., "Modeling the Transport of Volatile Organics in Variably Saturated Media." *Water Resour. Res.*, **25**(1), 81-92 (1989).
12. White, M. D., and Oostrom, M., STOMP, subsurface transport over multiple phases, theory guide. PNL-XXXX, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Wash. (1995).
13. Class, H., Helmig, R., and Bastian, P., "Numerical Simulation of Non-Isothermal Multiphase Multicomponent Processes in Porous Media. 1: An Efficient Solution Technique." *Adv. Water. Resour.*, **25**(5), 533-550 (2002).
14. Guarnaccia, J. F., and Pinder, G. F., "NAPL: A Mathematical Model for the Study of NAPL Contamination in Granular Soils, Equation Development and Simulator Documentation" RCGRD #95-22, The Univ. of Vermont, Burlington, Vt. (1997).
15. Wendland, E., and Flensburg, D., "A hybrid numerical scheme for multi-phase flow in heterogeneous media." Proc., XIV Int. Conf. on Computational Methods in Water Resources, Delft, The Netherlands, p. 297-304 (2002).
16. Spivak, A., Price, H. S., and Settari, A., "Solution of the Equations for Multidimensional, Two Phase, Immiscible Flow by Variational Methods." *Soc. Petrol. Eng. J.*, **17**(1), 27-41 (1977).
17. Gallo, C., and Manzini, G., "A Fully Coupled Numerical Model for Two-Phase Flow with Contaminant Transport and Biodegradation Kinetics." *Commun. Numer. Methods. Eng.*, **17**(5), 325-336 (2001).
18. Binning, P., and Celia, M. A., "Practical Implementation of the Fractional Flow Approach to Multi-Phase Flow Simulation." *Adv. Water. Resour.*, **22**(5), 461-478 (1999).
19. Chen, Z., Qin, G., and Ewing, R. E., "Analysis of a Compositional Model for Fluid Flow in Porous Media." *SIAM J. Appl. Math.*, **60**(3), 747-777 (2000).
20. Hoteit, H., and Firoozabadi, A., "Numerical Modeling of Two-Phase Flow in Heterogeneous Permeable Media with Different Capillarity Pressures." *Adv. Water. Resour.*, **31**(1), 56-73 (2008).
21. Hoteit, H., and Firoozabadi, A., "An Efficient Numerical Model for Incompressible Two-Phase Flow in Fractured Media." *Adv. Water. Resour.*, **31**(6), 891-905 (2008).
22. Pope G. A., Sepehrmoori, K., Sharma, M. M., McKinney, D. C., Speitel, G. E., and Jackson, R. E., Three-Dimensional NAPL fate and transport model. EPA/600R-99/011 (February 1999).
23. Jackson, R. E., Dwarakanath, V., Ewing, J. E., and Avis J., "Migration of Viscous Non-Aqueous Phase Liquids (NAPLs) in Alluvium, Fraser River lowlands, British Columbia." *Can. Geotech. J.*, **43**(7), 694-703 (2006).
24. Lee, K. S., Kim, Y. H., Kim, C. U., Lee, J. M., and Koo, K. K., "Removal of Oil from Soil Using Nonionic Surfactant: The Effects of Middle Phase Formation and Dynamic Interfacial Tension" *Clean Technol.*, **60**(1), 51-60 (2000).
25. Rathfelder, K. M., Abriola, L. M., Taylor, T. P., and Pennell, K. D., "Surfactant-Enhanced Recovery of Tetrachloroethylene from a Porous Medium Containing Low Permeability Lenses: 2. Numerical simulations." *J. Contam. Hydrol.*, **48**(3-4), 351-374 (2001).
26. Finkel, M., Liedl, R., and Teutsch, G., "Modelling Surfactant-Enhanced Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Environ. Model. Softw.*, **14**(2-3), 203-211 (1999).
27. Lee, M., "A Numerical Study of Surfactant Flushing to Remediate NAPL (Non-Aqueous Phase Liquid)." *Water Air Soil Pollut.*, **121**(1-4), 289-307 (2000).
28. Brown, C. L., Pope, G. A., Abriola, L. M., and Sepehrmoori, K., "Simulation of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation." *Water Resour. Res.*, **30**(11), 2959-2977 (1994).
29. Mason, A. R., and Kueper, B. H., "Numerical Simulation of Surfactant-Enhanced Solubilization of Pooled DNAPL." *Environ. Sci. Technol.*, **30**(11), 3205-3215 (1996).
30. Lee, K. S., "Numerical Study on Operating Factors Affecting Performance of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation Process." *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(7), 690-698 (2010).
31. Suk, H., "Modified Mixed Lagrangian-Eulerian Method Based on Numerical Framework of MT3DMS on Cauchy Boundary." *Ground Water*, **54**(4), 508-520 (2016).
32. Parker, J. C., Lenhard, R. J., and Kuppusamy, T., "A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous media." *Water Resour. Res.*, **23**(4), 618-624 (1987).
33. Pennell, K. D., Jin, M., Abriola, L. M., and Pope, G. A.,

- “Surfactant-Enhanced Remediation of Soil Columns Contaminated by Residual Tetrachloroethylene.” *J. Contam. Hydrol.*, **16**(1), 35-53 (1994).
34. Clement, T. P., “Generalized Solution to Multispecies Transport Equations Coupled with a First-Order reaction network.” *Water Resour. Res.*, **37**(1), 157-163 (2001).
35. Zhong, L., Mayer, A. S., and Pope, G. A. “The Effects of Surfactant Formulation on Nonequilibrium NAPL Solubilization.” *J. Contam. Hydrol.*, **60**(1-2), 55-75 (2003).
36. Domenico, P. A., and Schwartz, F. W., Physical and chemical hydrogeology, 2nd, John Wiley & Sons, inc. 1990.