

다양한 경계조건을 가진 일차 반응 네트워크로 결합된 다종 오염물 거동 해석해

석희준* · 채병곤

한국지질자원연구원

Analytical Solution of Multi-species Transport Equations Coupled with a First-order Reaction Network Under Various Boundary Conditions

Heejun Suk* · Byung-Gon Chae

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

ABSTRACT

In this study, analytical solution of multi-species transport equations coupled with a first-order reaction network under constant concentration boundary condition or total flux boundary condition is obtained using similarity transformation approach of Clement et al. (2000). The study shows the schematic process about how multi-species transport equations with first-order sequential reaction network is transformed through the similarity transformation approach into independent and uncoupled single species transport equations with first-order reaction. The analytical solution was verified through the comparison with popular commercial programs such as 2DFATMIC and RT3D. The analytical solution can be utilized in nuclear waste sites where radioactive contaminants and their daughter products occur and in industrial complex cities where chlorinated solvent such as PCE, TCE, and its biodegradation products produces. In addition, it can help the verification of the developed numerical code.

Key words : Analytical solution, Multi-species reactive transport

1. 서 론

해석하는 지하수 오염물 거동을 예측하고 분석하는데 유용하게 쓰일 뿐만 아니라, 개발된 수치해를 검증하는데 매우 유용하게 사용될 수 있다. 그러나 다양한 많은 해석하는 주로 단종 오염물 거동을 푸는 데에 제약되어 있을 뿐만 아니라(Domenico, 1987; Bear, 1979; Domenico and Robbins, 1985; Chilakapati and Yabusaki, 1999; Manoranjan and Stauffer, 1996), 복잡한 현장 상황에 의해서도 그 활용이 제약되어 있다. 그러나 실제 현장 상황은 다종의 오염물 거동과 연관되어 있는 경우도 종종 존재한다. 그 예로서, 방사성 물질과 붕괴된 자핵종으로 오염된 핵폐기물 부지 및 PCE, TCE와 그들의 생분해 부산물과 같은 염화유기용제로 오염된 현장들을 들 수 있다.

오염된 현장이나 실험실 규모의 컬럼 실험에서 오염물 거동 특성을 연구하기 위해서 오염원을 고정 농도 경계조건으로 가정하고, 오염물 농도분포 특성을 규명하거나 오염물 거동 관련 각종 변수나 모수를 구하기도 한다. 그러나 오염원이 시간에 따라서 크기나 모양이 변할 뿐만 아니라, 농도가 가변 하는 상황일 때 이에 대한 수학적 접근을 고정농도경계조건으로 해석하는 것은 현장 상황이나 실험 조건을 잘못 분석 및 해석할 소지가 크다. 특히, 잔류 NAPL로 이루어진 오염원이 존재할 때 강우나 지하수의 흐름에 의한 용해에 의해서 NAPL의 크기 및 모양이 변함에 따라서 용존 농도가 변하는 경우가 발생할 수 있다. 이런 경우 연구 대상 현장 및 실험실 규모의 컬럼을 질량 측면에서 보존 시스템으로 간주하고, 오염원에서 용출되는 총 질량을 근사함으로써 오염물 거동 특성을 규명

*Corresponding author : sxh60@kigam.re.kr

원고접수일 : 2011. 9.21 심사일 : 2011. 10.23 게재승인일 : 2011. 10.23
질의 및 토의 : 2012. 2.29 까지

하는 것이 종종 필요할 수도 있다. 그 외에도 개발된 오염물 거동 수치 프로그램의 검증 차원에서 고정 농도경계 조건뿐만 아니라 총질량유속경계조건을 포함하는 해석해를 구하는 것이 필요하다.

다중의 오염종에 대한 해석해는 순차적인 일차 반응식을 가진 삼중 또는 사중의 오염물 거동식에 라플라스 변환방식 또는 푸리에 변환방식을 적용하여 구한 바 있다 (Van Genuchten, 1985; Lunn et al., 1996). Sun et al. (1999a, 1999b)은 순차적인 일차 분해 반응식을 가진 어떠한 숫자의 오염 반응종에 대해서 해석해를 구할 수 있는 방법을 유도하였다. 그러나, 실제 현실에서는 오염종간의 반응은 반드시 순차적인 반응으로만 설명할 수는 없다. 즉 순차적인 또는 평행 반응과 같은 복잡한 반응 네트워크에 의해서도 일어날 수 있다. 이를 위해서 Sun and Clement(1999)와 Clement et al.(2000)는 평행 또는 순차적인 반응에 의해서 다양한 오염종간의 결합되어 있는 편미분방정식을 일반적인 변환방식을 통해서 각각의 단종에 대한 독립적인 식으로 변환하였고, 각각의 독립된 편미분방정식은 단종의 일차 반응 오염식과 형태에 있어서 동일하다. 그러나 Sun and Clement(1999)와 Clement et al. (2000)의 해석해에 대한 접근은 각각의 오염종에 대한 고정경계조건에 대해서만 적용되었고, 총질량유속경계조건에 대해서는 구체적인 언급을 하지 않았다. 그리고 해석해의 검증을 위해서 사용한 예제도 고정경계조건에 대해서만 나타내었다. 그러나 Rabideau et al.(2005)은 PRB 시스템에서 MCL 기준을 만족시키는 최소 두께를 선정하기 위해서 일차 반응 네트워크로 결합된 다중 오염물 거동 해석해를 제시하였다. 이 해석해는 고정농도경계조건뿐만 아니라, 총질량유속경계조건에 대해서도 제시하였으나, 정류상태의 해에 국한되었다. Clement(2001a)는 순차적 뿐만 아니라 평행적으로 일어나는 다양한 일차 반응 네트워크를 가진 다중 오염물 거동식을 푸는 방법을 좀 더 수학적인 체계를 갖고 일반화하여 유도하였다. Clement(2001a)은 Sun et al.(1999b)이 유도하였던 해석해가 어떻게 체계적인 수학적 틀에서 얻어질 수 있는지 상세하게 나타 내었고, 왜 다른 지연계수를 가질 때 해석해가 구해질 수 없는지 보였다. 그러나 Clement(2001a)에 의해서 구해진 해석해도 고정농도경계조건에 대해서만 구체적으로 나타내었고, 총질량유속경계조건에 대한 해석 해는 제시하지 못했다.

현재의 연구는 기존의 연구가 고정경계조건에만 국한되었거나(Sun and Clement, 1999; Clement et al., 2000; Clement, 2001a), 정류상태만의 해석해(Rabideau et al.,

2005)를 구하였던 것의 제약점을 극복하고, 고정농도경계 조건뿐만 아니라 총질량유속경계조건인 경우에도 해석해를 구하는 방법을 나타내었다. 이를 위해서 Clement et al. (2000)에 의한 상사변환방식에 의해서 순차적인 반응을 가진 다중의 결합된 오염물 거동식을 푸는 방법을 자세히 유도하였고, 또한 해석해 검증을 위해서 2DFATMIC (Yeh et al., 1997)과 RT3D(Clement, 2001b)와 같은 범용적이고 상업적인 수치해와 비교를 수행하였다.

2. 해석해 개발

현재의 연구는 일차 반응 네트워크로 결합된 다중 오염물 거동 해석해를 Clement et al.(2000)에 의한 상사변환 방식에 의해서 순차적인 반응을 가진 다중의 결합된 오염물 거동식을 각각의 독립된 편미분방정식인 단종의 일차 반응 오염식으로 변환하여 풀고자 하므로, 우선 단종 오염물 거동에 대한 해석해를 소개하고자 한다. 여기서 해석해는 고정농도경계조건뿐만 아니라 총질량유속경계조건에 대해서도 나타내었다. 그리고 상사변환방식에 의해서 순차적인 반응을 가진 다중의 결합된 오염물 거동식을 어떻게 각각 독립된 식으로 변환하는지에 대해서 그 다음에 설명하고자 한다.

2.1. 단종 반응 오염물 거동에 대한 해석해

단종 반응 오염물 거동 지배방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + kC = 0 \tag{1a}$$

여기서 C 는 오염종의 농도 [ML^{-3}], u 는 유속 [LT^{-1}], D 는 분산계수 [L^2T^{-1}], k 는 일차 오염물 반응률 [T^{-1}], x 는 공간 좌표 [L], t 는 시간 [T]이다. 단종 반응 오염물 거동 지배방정식에 대한 해석해를 구하기 위한 초기조건은 다음과 같다.

$$C(x, 0) = 0 \tag{1b}$$

여기서 다음과 같은 총질량유속경계조건이 주어진다면,

$$\left[uC - D \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = uC_0 \tag{2}$$

여기서 C_0 는 주입수의 농도 [ML^{-3}]이다. 지배방정식(식 (1a))의 초기조건(식 (1b)), 총질량유속경계조건(식 (2))에 대한 해석해는 다음과 같다(Bear, 1979).

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \exp\left\{\frac{xu}{2D}\left[1 - \left(1 + \frac{4kD}{u^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\} \times \operatorname{erfc}\left\{\frac{x - ut(1 + 4kD/u^2)^{\frac{1}{2}}}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right\} \quad (3)$$

반면 다음과 같은 고정농도경계조건이 주어진다면,

$$C(0, t) = C_0, C(\infty, t) = 0 \quad (4)$$

지배방적식(식 (1a))의 초기조건(식 (1b)), 고정농도경계 조건(식 (4))에 대한 해석해는 다음과 같다(Bear, 1979).

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \exp\left\{\frac{ux}{2D}\right\} \times \left[\exp(-x\beta) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x - [u^2 + 4kD]^{\frac{1}{2}}t}{2[Dt]^{\frac{1}{2}}}\right) + \exp(\beta x) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x + [u^2 + 4kD]^{\frac{1}{2}}t}{2[Dt]^{\frac{1}{2}}}\right) \right] \quad (5)$$

여기서 $\beta = \sqrt{\frac{u^2}{4D^2} + \frac{k}{D}}$ 이다.

2.2. 다종 반응 오염물 거동에 대한 해석해 개발

만약 다종 연속 반응 오염물 거동 시스템 (예를 들어, PCE → TCE → DCE → VC)과 같은 순차 반응이 일어난다면, 오염물 거동 방정식은 다음과 같이 표현될 수 있다 (Sun et al., 1999b).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = y_i k_{i-1} C_{i-1} - k_i C_i, \quad \forall i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

여기서 아래첨자 i 는 i 번째 오염종을 나타내고, y_i 는 오염종 $i-1$ 으로부터 오염종 i 가 생성되는 양을 의미한다. 식 (6)은 다음과 같이 행렬로 표현할 수 있다.

$$\hat{C}' + u\hat{C}^1 - D\hat{C}^2 = K\hat{C} \quad (7a)$$

여기서 각각의 벡터 및 행렬은 다음과 같다.

$$\hat{C}' = \begin{pmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} \end{pmatrix}, \hat{C}^1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x} \end{pmatrix}, \hat{C}^2 = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} \end{pmatrix}, \hat{C} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$$

$$K = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ y_2 k_1 & -k_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & y_3 k_2 & -k_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & y_n k_{n-1} & -k_n \end{bmatrix} \quad (7b)$$

여기서 \hat{C} 는 오염종 농도 벡터, \hat{C}' 는 오염종 농도 벡터를 시간에 대해 미분한 벡터, \hat{C}^1 는 오염종 농도 벡터를 공간에 대해 일차 미분한 벡터, \hat{C}^2 는 오염종 농도 벡터를 공간에 대해 이차 미분한 벡터, K 는 반응계수 행렬이다. 만약 4가지 오염종 연속 반응 오염물 거동 시스템(즉, PCE → TCE → DCE → VC)이 고려된다면, 식 (7a), (7b)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} u \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ u \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ u \frac{\partial C_3}{\partial t} \\ u \frac{\partial C_4}{\partial t} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \\ D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \\ D \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} \\ D \frac{\partial^2 C_4}{\partial x^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 & 0 \\ y_2 k_1 & -k_2 & 0 & 0 \\ 0 & y_3 k_2 & -k_3 & 0 \\ 0 & 0 & y_4 k_3 & -k_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} \quad (8)$$

여기서 C_1, C_2, C_3, C_4 는 각각 오염종 1(PCE), 오염종 2(TCE), 오염종 3(DCE), 오염종 4(VC)의 농도에 해당한다. 여기서 주의할 점은 식 (8)에서 행렬 K 가 대각행렬이 아니기 때문에, 식 (8)의 편미분 방정식들은 서로 결합되어 있다는 점이다. 만약 식 (8)에서 행렬 K 가 대각행렬로 표현될 수 있다면, 식 (8)의 편미분방정식들은 서로 결합되지 않은 형태로 표현될 것이며, 즉 식 (8)의 편미분방정식들은 각각 독립적으로 나타낼 수 있다. 즉 식 (8)의 다종 오염물 거동 방정식들이 각각 독립적인 형태로 표현될 수 있다면, 식 (3)이나 (5)를 이용하여 해석해를 구할 수 있게 된다. 본 연구에서는 행렬 K 가 대각행렬이 되도록 식 (8)을 선형 변환하여 독립적인 편미분방정식들로 변환한 후, 각각의 독립적인 편미분방정식들에 대해 해석해를 적용할 수 있도록 하였다.

상사변환방식을 설명하기 위하여 우선 임의의 $n \times n$ 변환 행렬 S 를 가정한 후, 역행렬 S^{-1} 을 사용하여 다음과 같은 선형 변환을 수행하도록 한다.

$$\hat{b} = S^{-1} \hat{C} \quad (9)$$

여기서 $\hat{b} = (b_1 \ b_2 \ b_3 \ b_4)^T$ 이다. 식 (9)는 식 (10)으로 바꾸어 표현될 수 있다.

$$\hat{C} = S\hat{b} \quad (10)$$

여기서 변환 행렬 S^{-1} 는 원래의 농도 벡터(\hat{C})으로부터 변환된 농도 벡터 (\hat{b})으로 변환하는데 사용되며, 행렬 S 는 변환된 농도 벡터 (\hat{b})를 원래의 농도벡터 (\hat{C})로 변환하는데 사용된다. 마찬가지로 선형 변환의 원리를 이용하면, \hat{C} 를 시간에 대해 미분한 벡터(\hat{C}')와 \hat{b} 를 시간에 대해 미분한 벡터(\hat{b}') 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\hat{b}' = S^{-1}\hat{C}' \quad (11)$$

여기서 $\hat{b}' = \left(\frac{\partial b_1}{\partial t} \ \frac{\partial b_2}{\partial t} \ \frac{\partial b_3}{\partial t} \ \frac{\partial b_4}{\partial t}\right)^T$ 이다. 또한 원래의 농도벡터 \hat{C} 를 공간에 대해 이차 미분한 벡터(\hat{C}^2)와 \hat{b} 를 공간에 대해 이차 미분한 벡터(\hat{b}^2) 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\hat{b}^2 = S^{-1}\hat{C}^2 \quad (12)$$

여기서 $\hat{b}^2 = \left(\frac{\partial^2 b_1}{\partial x^2} \ \frac{\partial^2 b_2}{\partial x^2} \ \frac{\partial^2 b_3}{\partial x^2} \ \frac{\partial^2 b_4}{\partial x^2}\right)^T$ 이다. 식 (9)-(12)를 이용

하면 식 (7a)는 다음과 같이 변환될 수 있다.

$$S\hat{b}' + uS\hat{b}^1 - DS\hat{b}^2 = KS\hat{b} \quad (13)$$

여기서 $\hat{b}^1 = \left(\frac{\partial b_1}{\partial x} \ \frac{\partial b_2}{\partial x} \ \frac{\partial b_3}{\partial x} \ \frac{\partial b_4}{\partial x}\right)^T$ 이다. 식 (13)의 모든 항에 역행렬 S^{-1} 을 곱하면, 식 (13)은 다음과 같다.

$$\hat{b}' + u\hat{b}^1 - D\hat{b}^2 = S^{-1}KS\hat{b} \quad (14)$$

여기서 $S^{-1}KS = \tilde{K}$ 라면, 식 (14)는 다음과 같이 표현된다.

$$\hat{b}' + u\hat{b}^1 - D\hat{b}^2 = \tilde{K}\hat{b} \quad (15)$$

여기서 주목할 점은 식 (15)에서의 행렬 \tilde{K} 가 대각행렬이라면, 식 (15)는 변환된 농도벡터 $\hat{b} = (b_1 \ b_2 \ b_3 \ b_4)^T$ 에 대해 독립적인 오염물 거동 방정식들로 표현될 수 있다. 만약 행렬 K 가 triangular matrix라면, 행렬 K 의 고유치들은 대각선에 위치한다. 예를 들어 4가지 오염종 연속 반응 오염물 거동 시스템(즉, PCE → TCE → DCE → VC)이 고려된다면 행렬의 고유치들은 $-k_1, -k_2, -k_3, -k_4$ 이 되고, 행렬 \tilde{K} 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\tilde{K} = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k_4 \end{bmatrix} \quad (16)$$

고유치들이 $-k_1, -k_2, -k_3, -k_4$ 일 때, 식 (8)로부터 고유벡터들을 계산하여 행렬 S 를 유도하면, 다음과 같이 정리된다.

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} & 1 & 0 & 0 \\ \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} & \frac{-y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} & 1 & 0 \\ \frac{-y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)(k_1 - k_4)} & \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_2 - k_3)(k_2 - k_4)} & \frac{-y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} & 1 \end{bmatrix} \quad (17)$$

행렬 S 의 역행렬 S^{-1} 은 해석적으로 계산되며, 다음과 같다.

$$S^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} & 1 & 0 & 0 \\ \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} & \frac{y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} & 1 & 0 \\ \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} & \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} & \frac{y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} & 1 \end{bmatrix} \quad (18)$$

결과적으로 행렬 \tilde{K} 가 식 (16)과 같은 대각행렬로 표현된다면, 식 (15)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial b_i}{\partial t} + u \frac{\partial b_i}{\partial x} - D \frac{\partial^2 b_i}{\partial x^2} = -k_i b_i, \quad \forall i = 1, 2, \dots, n \quad (19)$$

식 (19)에서 보는 바와 같이 변환된 농도 b_i 는 각 오염종에 대해 독립된 식으로 표현되었으므로, 식 (3)이나 (5)를 이용하여 변환된 농도 b_i 에 대한 해석해를 구할 수 있게 되었다. 이때 변환된 농도 b_i 에 대한 해석해를 구하기 위해서는 반드시 농도 b_i 에 대한 초기조건과 경계조건이 필요하다. 이때 각 오염종의 농도 (C_1, C_2, C_3, C_4)에 대한 초기조건은 식 (9)을 이용하여 다음과 같이 변환된 농도(b_1, b_2, b_3, b_4)에 대한 초기 조건으로 변환될 수 있다.

$$b_1(x, 0) = C_1(x, 0) = 0 \tag{20a}$$

$$b_2(x, 0) = \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} C_1(x, 0) + C_2(x, 0) = 0 \tag{20b}$$

$$b_3(x, 0) = \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} C_1(x, 0) + \frac{y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} C_2(x, 0) + C_3(x, 0) = 0 \tag{20c}$$

$$b_4(x, 0) = \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} C_1(x, 0) + \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} C_2(x, 0) +$$

$$\frac{y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} C_3(x, 0) + C_4(x, 0) = 0 \tag{20d}$$

여기서 원래의 농도 C_1, C_2, C_3, C_4 에 대한 초기 조건은 다음과 같이 가정하였다.

$$C_1(x, 0) = 0, C_2(x, 0) = 0, C_3(x, 0) = 0, C_4(x, 0) = 0 \tag{21}$$

마찬가지로 경계조건도 식 (9)을 이용하여 변환시켜줘야 하는데, 여기서는 고정농도경계조건과 총질량유속경계조건에 대해서 각각 변환하는 방법을 아래와 같이 나타내었다. 우선 고정농도경계조건은 다음과 같이 변환된 농도 (b_1, b_2, b_3, b_4)에 대한 고정경계조건으로 변환될 수 있다.

$$b_1(0, t) = C_1(0, t) = C_0, \quad b_1(\infty, t) = C_1(\infty, t) = 0 \tag{22a}$$

$$b_2(0, t) = C_2(0, t) + \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} C_1(0, t) = \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} C_0$$

$$b_2(\infty, t) = C_2(\infty, t) + \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} C_1(\infty, t) = 0 \tag{22b}$$

$$b_3(0, t) = C_3(0, t) + \frac{y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} C_2(0, t) + \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} C_1(0, t) = \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} C_0$$

$$b_3(\infty, t) = C_3(\infty, t) + \frac{y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} C_2(\infty, t) + \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} C_1(\infty, t) = 0 \tag{22c}$$

$$b_4(0, t) = C_4(0, t) + \frac{y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} C_3(0, t) + \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} C_2(0, t) + \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} C_1(0, t) = \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} C_0$$

$$b_4(\infty, t) = C_4(\infty, t) + \frac{y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} C_3(\infty, t) + \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} C_2(\infty, t) + \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} C_1(\infty, t) = 0 \tag{22d}$$

여기서 원래 농도 C_1, C_2, C_3, C_4 에 대한 고정경계조건은 다음과 같이 가정하였다.

$$C_1(0, t) = C_0, C_1(\infty, t) = 0, C_2(0, t) = 0, C_2(\infty, t) = 0$$

$$C_3(0, t) = 0, C_3(\infty, t) = 0, C_4(0, t) = 0, C_4(\infty, t) = 0 \tag{23}$$

고정경계조건과 비슷하게 총질량유속경계조건은 원래의 총질량유속경계조건식 (24)와 식 (9)을 이용하여 아래와 같이 식 (25)로 나타낼 수 있다.

$$\left[uC_1 - D \frac{\partial C_1}{\partial x} \right]_{x=0} = uC_0, \quad \left[uC_2 - D \frac{\partial C_2}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

$$\left[uC_3 - D \frac{\partial C_3}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \quad \left[uC_4 - D \frac{\partial C_4}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \tag{24}$$

$$\left[ub_1 - D \frac{\partial b_1}{\partial x} \right]_{x=0} = \left[uC_1 - D \frac{\partial C_1}{\partial x} \right]_{x=0} = uC_0 \tag{25a}$$

$$\left[ub_2 - D \frac{\partial b_2}{\partial x} \right]_{x=0} = \left[uC_2 - D \frac{\partial C_2}{\partial x} \right]_{x=0} + \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} \left[uC_1 - D \frac{\partial C_1}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} uC_0 \tag{25b}$$

$$\left[ub_3 - D \frac{\partial b_3}{\partial x} \right]_{x=0} = \left[uC_3 - D \frac{\partial C_3}{\partial x} \right]_{x=0} + \frac{y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} \left[uC_2 - D \frac{\partial C_2}{\partial x} \right]_{x=0} + \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \left[uC_1 - D \frac{\partial C_1}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} uC_0 \tag{25c}$$

$$\left[ub_4 - D \frac{\partial b_4}{\partial x} \right]_{x=0} = \left[uC_4 - D \frac{\partial C_4}{\partial x} \right]_{x=0} + \frac{y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} \left[uC_3 - D \frac{\partial C_3}{\partial x} \right]_{x=0} + \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} \left[uC_2 - D \frac{\partial C_2}{\partial x} \right]_{x=0} + \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} \left[uC_1 - D \frac{\partial C_1}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} uC_0 \tag{25d}$$

이렇게 변환된 지배방정식 (19)와 변환된 초기조건 (20)과 경계조건 (22) 및 (25)를 이용하여 변환된 농도 b_i 에 대한 해석해를 구할 수 있다. 즉 구체적으로 말하면 식 (19)에서 변환된 농도(b_i)의 해석해는 초기조건 (20a), 경계조건 ((22a) 혹은 (25a))을 이용하여 계산할 수 있다. 이때 가정된 경계조건에 따라서 해석해 식 (3) 혹은 식 (5)가 사용되어진다. 마찬가지로 변환된 농도(b_2)의 해석해는 초기조건 (20b), 경계조건 ((22b) 혹은 (25b))을 이용하고, 변환된 농도(b_3)의 해석해는 초기조건 (20c), 경계조건 ((22c) 혹은 (25c))을 이용하며, 마지막으로 변환된 농도(b_4)의 해석해는 초기조건 (20d), 경계조건 ((22d) 혹은 (25d))을 이용하여 계산할 수 있다. 마지막으로 변환된 농도 b_i 에 대한 해석해를 구한 후 변환된 농도 b_i 로부터 원래 농도 C_i 를 구하는 과정은 식 (10)과 식 (17)을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-y_2 k_1}{(k_1 - k_2)} & 1 & 0 & 0 \\ \frac{y_2 y_3 k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} & \frac{-y_3 k_2}{(k_2 - k_3)} & 1 & 0 \\ \frac{-y_2 y_3 y_4 k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)(k_1 - k_4)} & \frac{y_3 y_4 k_2 k_3}{(k_2 - k_3)(k_2 - k_4)} & \frac{-y_4 k_3}{(k_3 - k_4)} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix} \tag{26}$$

3. 해석해 검증: 해석해와 수치해 비교

토하고자 하였다.

현재의 연구는 일차 반응 네트워크로 결합된 다중 오염물 거동 해석해를 Clement et al.(2000)에 의한 상사변환 방식에 의해서 푸는 절차를 제시할 뿐만 아니라, 다중 오염물의 고정농도경계조건과 총질량유속경계조건과 같은 다양한 경계조건을 포함하는 해석해를 구하는 것이 목적 이므로, 우선 기존에 개발된 단중오염물 거동에 대한 해석해와 기존 상용프로그램인 MT3DMS(Zheng and Wang, 1999)의 비교를 통해서 MT3DMS의 경계조건의 적용 가능성에 대해서 간단히 살펴보았다. 그 이후에 궁극적으로 다중 오염물 거동 해석해와 RT3D와 2DFATMIC를 이용하여 얻은 수치해와 비교함으로써 개발된 해석해를 검증하고자 하였다. 이때 MT3DMS를 기존의 단중 오염물 거동 해석해와 비교하는 이유는 RT3D가 MT3DMS의 기존 알고리즘 틀 위에서 생화학반응 모듈을 추가하여 개발되었으므로, 우선 MT3DMS를 단중 오염물 거동식의 다양한 경계조건을 가진 해석해와 비교함으로써 근원적으로 RT3D의 다양한 경계조건의 적용 가능성을 사전적으로 검

3.1. 단중 반응 오염물 거동

단중 반응 오염물 거동을 수치모의하기 위해 MT3DMS를 사용하였으며, 이송항을 계산하기 위해서는 MMOC를 사용하여 계산하였으며, 확산항과 반응항은 GCG solver를 사용하여 풀었다. 이에 대한 자세한 수치전략은 Table 1에 나타내었다. MT3DMS를 위한 입력조건은 Table 2에 나타내었고, 고정경계조건에 대한 수치모의 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는바와 같이 수치모의결과가 식 (5)의 해석해 결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 총질량유속경계조건에 대한 MT3DMS 수치모의 구현을 위해서 Table 2와 같은 입력조건을 사용하였다. 이때 MT3DMS에서 총질량유속경계조건을 구현하기 위해 Recharge concentration 경계조건을 적용하였다. 총질량유속경계조건에 대한 수치모의결과와 식(3)의 해석해 결과의 비교는 Fig. 2에 나타나 있으며 비교적 잘 일치한다.

Table 1. Input condition of MT3DMS

MT3DMS	Input condition
Transport engine	DoD MT3DMS v5.2
Solution method for advection	Modified MOC (MMOC)
Solution method for dispersion, reaction and source/sink	Implicitly (using GCG solver)
Particle options for MMOC	
Particle tracking method	Fourth-order Runge-Kutta for sinks and sources; Euler, elsewhere
Concentration weighting factor	0.5
Maximum number of particles	100,000
Minimum number of particles per cell	2
Maximum number of particles per cell	30

Table 2. Input condition of MT3DMS in Dirichlet boundary condition and Cauchy boundary condition problems

Input condition	Dirichlet boundary condition	Cauchy boundary condition
Flow rate (m/day)	0.4	1.0
Initial concentration (kg/m ³)	0.0	0.0
Boundary condition	1.0 kg/m ³	1.0 kg/m ² /day
Dispersivity coefficient (m)	0.2	0.5
Reaction rate k_1 (1/day)	0.075	0.075
Domain length (m)	40	80
Grid size(m)	0.1	0.4
Simulation times (days)	50	50
Time step size (days)	0.1875	0.01
Peclet number	0.5	0.8
Courant number	0.75	0.025

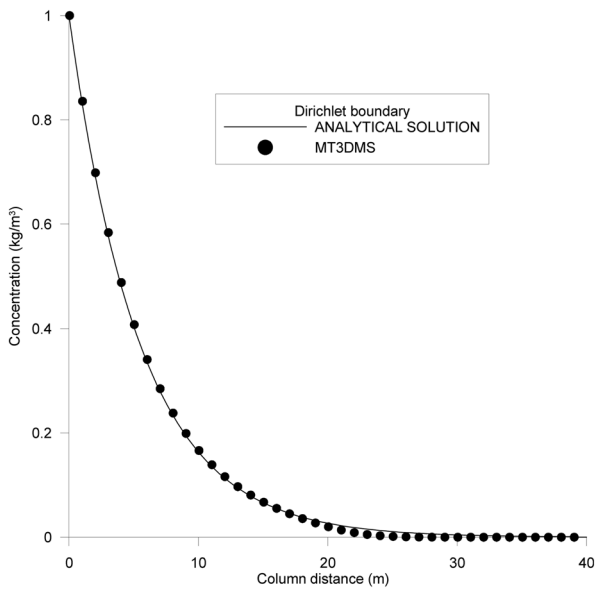


Fig. 1. Concentration distributions with the Dirichlet boundary condition at t = 50 days.

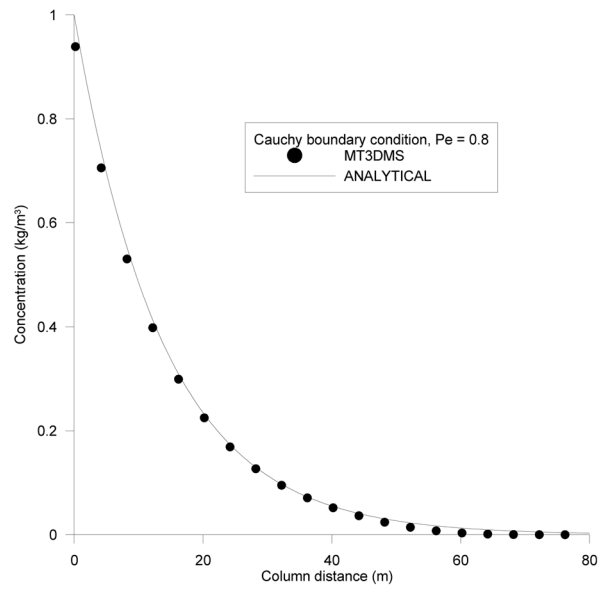


Fig. 2. Concentration distributions with the Cauchy boundary condition at t = 50 days.

Table 3. Input condition of RT3D v2.5

RT3D v2.5	Input condition
Transport engine	RT3D v2.5
Solution method for advection	Modified MOC (MMOC)
Solution method for dispersion, reaction and source/sink	Implicitly (using GCG solver)
Particle options for MMOC	
Particle tracking method	Fourth-order Runge-Kutta for sinks and sources; Euler, elsewhere
Concentration weighting factor	0.5
Maximum number of particles	100,000
Minimum number of particles per cell	2
Maximum number of particles per cell	30

3.2. 다중 반응 오염물 거동

다중 연쇄 반응 오염물 거동을 수치모의하기 위해 RT3D v2.5와 2DFATMIC을 사용하여 수치모의 결과와 해석해의 결과를 비교하였다. RT3D v2.5에서 이송항은 MMOC를 사용하였으며, 확산항 및 반응항은 GCG solver를 활용하였다. 자세한 수치전략은 Table 3에 잘 나타나 있다. 또한 RT3D v2.5와 2DFATMIC에 대한 오염물 반응 입력상수들은 각각 Tables 4와 5에 나타내었다. 여기서 주의할 점은 2DFATMIC은 원래 Monod kinetics를 이용한 생분해 과정 및 오염물 거동을 수치모의하기 위한 상용 프로그램이기 때문에, 2DFATMIC을 이용하여 순차적인 일차 반응 네트워크를 가진 다중 반응 오염물 거동을 수치모의하기 위해서는 Monod Kinetics 항을 일차 분해 반응항으로 적당히 변환하도록 입력상수들을 적

Table 4. Input condition related to reaction of RT3D v2.5

Input condition	Values
Reaction rate of k_1 (1/day)	0.075
Reaction rate of k_2 (1/day)	0.05
Reaction rate of k_3 (1/day)	0.02
Reaction rate of k_4 (1/day)	0.01
Yield coefficient Y_1	1.0
Yield coefficient Y_2	1.0
Yield coefficient Y_3	1.0

절히 결정하여야 한다. 이를 자세히 설명하기 위하여 2DFATMIC 프로그램에 사용된 지배방정식을 살펴보면 아래와 같다.

Table 5. Input condition of 2DFATMIC

Input condition	Values
Distribution coefficient of microbe 1, 2, and 3 k_{d1}, k_{d2}, k_{d3} (m^3/kg)	$k_{d1} = k_{d2} = k_{d3} = 0.0$
Distribution coefficient of C_o, C_s, C_n, C_p , respectively, $k_{do}, k_{ds}, k_{dn}, k_{dp}$ (m^3/kg)	$k_{do} = k_{ds} = k_{dn} = k_{dp} = 0.0$
Transformation rate of microbe 1, 2, and 3, respectively, $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ (1/day)	$\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda_3 = 0.0$
Transformation rate of C_o, C_s, C_n, C_p , respectively, $\Lambda_o, \Lambda_s, \Lambda_n, \Lambda_p$ (1/day)	$\Lambda_o = \Lambda_s = \Lambda_n = \Lambda_p = 0.0$
Retarded substrate saturation constant of microbe 1 in aerobic respiration, $K_{s_o}^{(1)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded substrate saturation constant of microbe 2 in anaerobic respiration, $K_{s_n}^{(2)}$ (kg/m^3)	10,000
Retarded substrate saturation constant of microbe 3 in aerobic respiration, $K_{s_o}^{(3)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded substrate saturation constant of microbe 3 in anaerobic respiration, $K_{s_n}^{(3)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded dissolved oxygen saturation constant of microbe 1 in aerobic respiration, $K_o^{(1)}$ (kg/m^3)	10,000
Retarded dissolved nitrate saturation constant of microbe 2 in anaerobic respiration, $K_n^{(2)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded dissolved oxygen saturation constant of microbe 3 in aerobic respiration, $K_o^{(3)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded dissolved nitrate saturation constant of microbe 3 in anaerobic respiration, $K_n^{(3)}$ (kg/m^3)	10,000
Retarded dissolved nutrient saturation constant of microbe 1 in aerobic respiration, $K_{p_o}^{(1)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded dissolved nutrient saturation constant of microbe 2 in anaerobic respiration, $K_{p_n}^{(2)}$ (kg/m^3)	0.0
Retarded dissolved nutrient saturation constant of microbe 3 in aerobic respiration, $K_{p_o}^{(3)}$ (kg/m^3)	10,000
Retarded dissolved nutrient saturation constant of microbe 3 in anaerobic respiration, $K_{p_n}^{(3)}$ (kg/m^3)	10,000
Maximum specific oxygen-based growth rate for microbe 1 $\mu_o^{(1)}$, (1/day)	-0.001
Maximum specific nitrate-based growth rate for microbe 2 $\mu_n^{(2)}$, (1/day)	-0.001
Maximum specific oxygen-based growth rate for microbe 3 $\mu_o^{(3)}$, (1/day)	-0.001
Maximum specific nitrate-based growth rate for microbe 3 $\mu_n^{(3)}$, (1/day)	-0.001
Yield coefficient for microbe 1 utilizing oxygen, $Y_o^{(1)}$	1.333E-6
Yield coefficient for microbe 2 utilizing nitrate, $Y_n^{(2)}$	-2.0E-6
Yield coefficient for microbe 3 utilizing oxygen, $Y_o^{(3)}$	1.0
Yield coefficient for microbe 3 utilizing nitrate, $Y_n^{(3)}$	1.0
Oxygen-use or nitrate-use for syntheses by microbe 1, microbe 2, or microbe 3, respectively, $\gamma_o^{(1)}, \gamma_o^{(3)}, \gamma_n^{(2)}, \gamma_n^{(3)}$	$\gamma_o^{(1)} = -750,000, \gamma_o^{(3)} = 0.0$ $\gamma_n^{(2)} = 500,000, \gamma_n^{(3)} = -200,000$
Oxygen-use or nitrate-use coefficient for energy by microbe 1, microbe 2, or microbe 3, respectively, $\alpha_o^{(1)}, \alpha_o^{(3)}, \alpha_n^{(2)}, \alpha_n^{(3)}$	$\alpha_o^{(1)}, \alpha_o^{(3)}, \alpha_n^{(2)}, \alpha_n^{(3)} = 0.0$
Oxygen or nitrate saturation constants for decay with respect to microbe 1, 2, or 3, respectively, $I_o^{(1)}, I_o^{(3)}, I_n^{(2)}, I_n^{(3)}$	$I_o^{(1)}, I_o^{(3)}, I_n^{(2)}, I_n^{(3)} = 0.0$
Nutrient-use coefficients for the production of microbe 1, 2, or 3, respectively, $\epsilon_o^{(1)}, \epsilon_o^{(3)}, \epsilon_n^{(2)}, \epsilon_n^{(3)}$	$\epsilon_o^{(1)} = \epsilon_n^{(2)} = 0.0$ $\epsilon_o^{(3)} = -100,000, \epsilon_n^{(3)} = 200,000$
Inhibition coefficient, K_c	1.0E8

$$\begin{aligned}
 & (\theta + \rho_b K_{do}) \frac{\partial C_o}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_o = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_o - \Lambda_o (\theta + \rho_b K_{do}) C_o \\
 & - [(\theta + \rho_b K_{d1}) C_{b1}] \left\{ \gamma_o^{(1)} \mu_o^{(1)} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(1)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_o^{(1)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(1)} + C_p} \right] + \alpha_o^{(1)} \lambda_o^{(1)} \left[\frac{C_o}{K_o^{(1)} + C_o} \right] \right\} \\
 & - [(\theta + \rho_b K_{d3}) C_{b3}] \left\{ \gamma_o^{(3)} \mu_o^{(3)} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_o^{(3)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(3)} + C_p} \right] + \alpha_o^{(3)} \lambda_o^{(3)} \left[\frac{C_o}{K_o^{(3)} + C_o} \right] \right\} \\
 & (\theta + \rho_b K_{ds}) \frac{\partial C_s}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_s = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_s - \Lambda_s (\theta + \rho_b K_{ds}) C_s \\
 & - [(\theta + \rho_b K_{d1}) C_{b1}] \left\{ \frac{\mu_o^{(1)}}{Y_o^{(1)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(1)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_o^{(1)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(1)} + C_p} \right] \right\} \\
 & - [(\theta + \rho_b K_{d2}) C_{b2}] \left\{ \frac{\mu_n^{(2)}}{Y_n^{(2)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_n}^{(2)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_n^{(2)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(2)} + C_p} \right] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{27a}$$

$$\begin{aligned}
 & -[(\theta + \rho_b K_{db})C_{b3}] \left\{ \frac{\mu_o^{(3)}}{Y_o^{(3)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_{o_o}^{(3)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(3)} + C_p} \right] \right\} \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{db})C_{b3}] \left\{ \frac{\mu_n^{(3)}}{Y_n^{(3)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_n}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(3)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(3)} + C_p} \right] I(C_o) \right\} \quad (27b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (\theta + \rho_b K_{dn}) \frac{\partial C_n}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_n = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_n - A_n (\theta + \rho_b K_{dn}) C_n \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{d2})C_{b2}] \left\{ \gamma_o^{(2)} \frac{\mu_o^{(2)}}{Y_o^{(2)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(2)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(2)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(2)} + C_p} \right] + \alpha_n^{(2)} \lambda_n^{(2)} \left[\frac{C_n}{\Gamma_n^{(2)} + C_n} \right] \right\} \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{d3})C_{b3}] \left\{ \gamma_o^{(3)} \frac{\mu_o^{(3)}}{Y_o^{(3)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(3)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(3)} + C_p} \right] + \alpha_n^{(3)} \lambda_n^{(3)} \left[\frac{C_n}{\Gamma_n^{(3)} + C_n} \right] \right\} \quad (27c)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (\theta + \rho_b K_{dp}) \frac{\partial C_p}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_p = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_p - A_p (\theta + \rho_b K_{dp}) C_p \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{d1})C_{b1}] \left\{ \varepsilon_o^{(1)} \frac{\mu_o^{(1)}}{Y_o^{(1)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(1)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_{o_o}^{(1)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(1)} + C_p} \right] \right\} \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{d2})C_{b2}] \left\{ \varepsilon_n^{(2)} \frac{\mu_n^{(2)}}{Y_n^{(2)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_n}^{(2)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(2)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(2)} + C_p} \right] \right\} \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{d3})C_{b3}] \left\{ \varepsilon_o^{(3)} \frac{\mu_o^{(3)}}{Y_o^{(3)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_{o_o}^{(3)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(3)} + C_p} \right] \right\} \\
 & -[(\theta + \rho_b K_{d3})C_{b3}] \left\{ \varepsilon_n^{(3)} \frac{\mu_n^{(3)}}{Y_n^{(3)}} \left[\frac{C_s}{K_{s_n}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(3)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(3)} + C_p} \right] I(C_o) \right\} \quad (27d)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (\theta + \rho_b K_{d1}) \frac{\partial C_{b1}}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_{b1} = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_{b1} - A_1 (\theta + \rho_b K_{d1}) C_{b1} \\
 & + [(\theta + \rho_b K_{d1})C_{b1}] \left\{ \lambda_o^{(1)} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(1)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_{o_o}^{(1)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(1)} + C_p} \right] - \lambda_n^{(1)} \right\} \quad (27e)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (\theta + \rho_b K_{d2}) \frac{\partial C_{b2}}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_{b2} = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_{b2} - A_2 (\theta + \rho_b K_{d2}) C_{b2} \\
 & + [(\theta + \rho_b K_{d2})C_{b2}] \left\{ \lambda_n^{(2)} \left[\frac{C_s}{K_{s_n}^{(2)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(2)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(2)} + C_p} \right] - \lambda_o^{(2)} \right\} \quad (27f)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (\theta + \rho_b K_{d3}) \frac{\partial C_{b3}}{\partial t} + \theta u \cdot \nabla C_{b3} = \nabla \cdot \theta D \cdot \nabla C_{b3} - A_3 (\theta + \rho_b K_{d3}) C_{b3} \\
 & + [(\theta + \rho_b K_{d3})C_{b3}] \left\{ \mu_o^{(3)} \left[\frac{C_s}{K_{s_o}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_o}{K_{o_o}^{(3)} + C_o} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_o}^{(3)} + C_p} \right] - \lambda_o^{(3)} \right\} \\
 & + [(\theta + \rho_b K_{d3})C_{b3}] \left\{ \mu_n^{(3)} \left[\frac{C_s}{K_{s_n}^{(3)} + C_s} \right] \left[\frac{C_n}{K_{n_n}^{(3)} + C_n} \right] \left[\frac{C_p}{K_{p_n}^{(3)} + C_p} \right] I(C_o) - \lambda_n^{(3)} I(C_o) \right\} \quad (27g)
 \end{aligned}$$

여기서 $C_o, C_s, C_n, C_p [ML^{-3}]$ 는 각각 용존산소, 기질, 질산성질소, 영양분의 농도들이고, $C_{b1}, C_{b2}, C_{b3} [ML^{-3}]$ 는 각각 미생물 1, 2, 3의 농도들이다. $\rho_b [ML^{-3}]$ 는 토양의 체적용량, $A_s, A_o, A_n, A_p [T^{-1}]$ 와 $K_{ds}, K_{do}, K_{dn}, K_{dp} [ML^{-3}]$ 는 각각 용존 기질, 산소, 질산성질소, 영양분들의 변형속도

계수와 분배계수들이다. 그리고 $I(C_o) = \left[1 + \frac{C_o}{K_c} \right]^{-1}$ 은 억제 함수이다. 이것은 탈질화 효소 억제가 가역적이고 제한적이지 않는다는 가정 하에서 만들어진 함수로서, $K_c [ML^{-3}]$ 는 억제계수이다. $\mu_o^{(1)}, \mu_n^{(2)}, \mu_o^{(3)}, \mu_n^{(4)} [T^{-1}]$ 는 각각 미생물 1의 최대 산소 기준 성장률, 미생물 2의 최대 질산성질소 기준 성장률, 미생물 3의 최대 산소 기준 성장률, 미생물 3의 최대 질산성질소 기준 성장률이다. 또한 $Y_o^{(1)}, Y_n^{(2)}, Y_o^{(3)}, Y_n^{(3)}$ 은 산소를 이용하는 미생물 1의 생성계수, 질산성질소를 이용하는 미생물 2의 생성계수, 산소와 질산성질소를 이용하는 미생물 3의 생성계수로서 이것들은 기질의 단위 질량당 미생물의 질량으로 표현된다. $K_{s_o}^{(1)}, K_{s_o}^{(3)}, K_{s_n}^{(2)}, K_{s_n}^{(3)}, K_{p_o}^{(1)}, K_{p_o}^{(3)}, K_{p_n}^{(2)}, K_{p_n}^{(3)} [ML^{-3}]$ 는 미생물 1과 3의 호기성 환경 하에서 자연기질포화상수, 미생물 2와 3의 혐기성 환경 하에서 자연기질포화상수, 미생물 1과 3의 호기성 환경 하에서 자연영양분 포화 상수이며, 미생물 2와 3의 혐기성 환경 하에서 자연영양분 포화상수이다. $K_{o_o}^{(1)}, K_{o_o}^{(3)}, K_{n_n}^{(2)}, K_{n_n}^{(3)} [ML^{-3}]$ 는 각각 호기성 환경하에서 미생물 1과 3의 자연산소 포화상수들, 혐기성 환경하에서 미생물 2와 3의 자연 질산성질소 포화상수들이다. $\gamma_o^{(1)}, \gamma_o^{(3)}, \gamma_n^{(2)}, \gamma_n^{(3)}$ 은 각각 미생물 1, 2, 또는 3에 의한 합성을 위한 산소 소비 및 질산성질소 소비 계수들이다. $\alpha_o^{(1)}, \alpha_o^{(3)}, \alpha_n^{(2)}, \alpha_n^{(3)}$ 은 미생물 1, 2, 3에 의한 에너지 생성을 위한 산소 또는 질산성질소 사용 계수들이다. $\Gamma_o^{(1)}, \Gamma_o^{(3)}, \Gamma_n^{(2)}, \Gamma_n^{(3)} [ML^{-3}]$ 은 미생물 1, 2, 3에 대해서 감쇄를 위한 산소 또는 질산성질소 포화 상수들이다. 마지막으로 $\varepsilon_o^{(1)}, \varepsilon_o^{(3)}, \varepsilon_n^{(2)}, \varepsilon_n^{(3)}$ 는 호기성 및 혐기성 호흡에 따른 미생물 1, 2, 3의 생성을 위한 영양분 사용 계수들이다. $\lambda_o^{(1)}, \lambda_o^{(3)}, \lambda_n^{(2)}, \lambda_n^{(3)} [T^{-1}]$ 는 각각 미생물 1과 3의 호기성 호흡의 미생물 감쇄 상수들이고, 미생물 2와 3의 혐기성 호흡의 미생물 감쇄 상수들이다.

2DFATMIC의 수치해와 본 연구에서 제시한 다중 오염물 거동 해석해를 비교 검증하기 위하여, 2DFATMIC의 식 (27)의 지배방정식의 정의를 다음과 같이 변경시킬 수 있다. 여기서 용존 산소의 농도(C_o)는 오염종 1의 농도 C_1 을, 기질의 농도(C_s)는 오염종 2의 농도 C_2 를, 질산성질소의 농도(C_n)은 오염종 3의 농도 C_3 을, 영양분의 농도(C_p)는 오염종 4의 농도 C_4 로 나타내도록 하였고, 미생물 1, 2, 3의 농도(C_{b1}, C_{b2}, C_{b3})는 항상 '1'이 되도록 하였다.

2DFATMIC의 용존산소(C_o) 지배방정식 (27a)을 다중 반응 오염물 거동식 (6)에서 오염물 1(C_1)에 대한 지배방정식과 상사 일치시키기 위해서 식 (27a)는 다음과 같이

표현되어야 한다.

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} + u \cdot \nabla C_o = \nabla \cdot D \cdot \nabla C_o - k_1 C_o \quad (28a)$$

$$k_1 \approx \gamma_o^{(1)} \mu_o^{(1)} \left[\frac{1}{K_o^{(1)} + C_o} \right] \quad (28b)$$

여기서 식 (27a)를 식 (28a)와 같은 형태가 되도록 하기 위해 $\theta = 1$, $C_{b1} = C_{b3} = 1$, $K_{d1} = K_{d3} = 0$, $K_{do} = 0$, $A_o = 0$, $K_{so}^{(1)} = K_{po}^{(1)} = 0$, $\alpha_o^{(1)} = \alpha_o^{(3)} = 0$, $\gamma_o^{(3)} = 0$ 으로 설정하였다. 이 때 일차 분해항은 식 (28b)와 같이 표현할 수 있다. 여기서 검증으로서 사용되는 예제의 일차 분해계수인 $k_1 = 0.075$ 와 식 (28b)을 일치시키기 위해서 $\gamma_o^{(1)} = -750,000$, $\mu_o^{(1)} = -0.001$, $K_o^{(1)} = 10,000$ 로 설정하였다. 마찬가지로 2DFATMIC의 기질(C_s), 질산성질소(C_n), 영양분

(C_p)에 대한 지배방정식 (27b), (27c), (27d)에 대해서도 다종 반응 오염물 거동식 (6)의 오염물 2(C_2), 오염물 3(C_3), 오염물 4(C_4)에 대한 지배방정식들과 상사 일치시키기 위해서 2DFATMIC의 Monod Kinetics에서 사용되는 입력상수들을 적절히 조정하였다. 이에 대한 자세한 입력값들은 Table 5에 나타나 있다. 2DFATMIC과는 반대로 RT3D의 경우는 일차순차반응을 위한 과정이 내부 서브프로그램으로 기본적으로 장착되어 있으므로 직접 일차 분해 상수들을 입력하였다. 마지막으로 다양한 경계조건을 일차분해반응 네트워크를 가진 다종 오염물 거동 해석을 2DFATMIC과 RT3D의 상용프로그램들과 비교 검증하는 것이 주요 목적이므로 고정농도경계조건과 총질량유속경계조건 각각을 위한 2DFATMIC와 RT3D의 주요 입력조건들이 Tables 6과 7에 각각 나타내었다. 위에서 언

Table 6. Input condition of RT3D and 2DFATMIC in multispecies transport of Dirichlet boundary condition

Input condition	RT3D	2DFATMIC
Flow rate (m/day)	0.4	0.4
Initial concentration (kg/m ³)	$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 0$	$C_{b1} = C_{b2} = C_{b3} = 1$ $C_o = C_s = C_n = C_p = 0$
Dirichlet boundary condition (kg/m ³)	$C_1 = 1$ $C_2 = C_3 = C_4 = 0$	$C_{b1} = C_{b2} = C_{b3} = 1$ $C_o = 1$ $C_s = C_n = C_p = 0$
Dispersivity coefficient (m)	2.0	2.0
Domain length (m)	80	80
Grid size (m)	0.2	0.4
Simulation time (days)	50	50
Time step size (days)	0.0375	0.01
Peclet number	0.1	0.2
Courant number	0.075	0.01

Table 7. Input condition of RT3D and 2DFATMIC in multispecies transport of Cauchy boundary condition

Input condition	RT3D	2DFATMIC
Flow rate (m/day)	1.0	1.0
Initial concentration (kg/m ³)	$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 0$	$C_{b1} = C_{b2} = C_{b3} = 1$ $C_o = C_s = C_n = C_p = 0$
Cauchy boundary condition (kg/m ² /day)	$C_1 = 1$ $C_2 = C_3 = C_4 = 0$	$C_{b1} = C_{b2} = C_{b3} = 1$ $C_o = 1$ $C_s = C_n = C_p = 0$
Dispersivity coefficient (m)	1.0	1.0
Domain length (m)	80	80
Grid size (m)	0.4	0.4
Simulation times (days)	50	50
Time step size (days)	0.012	0.01
Peclet number	0.4	0.4
Courant number	0.03	0.025

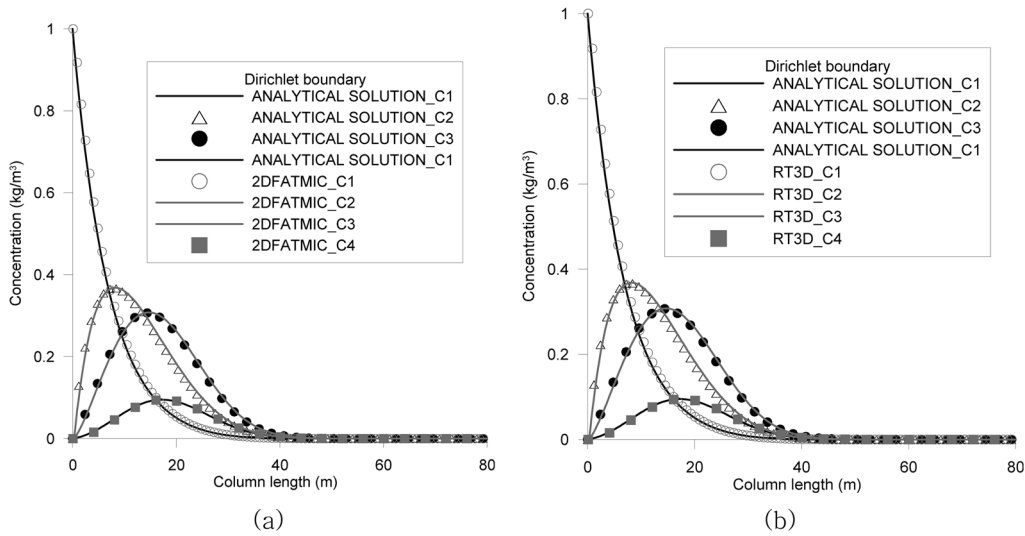


Fig. 3. Comparison of analytical solutions and numerical solutions of multispecies transport in the Dirichlet boundary condition at $t = 50$ days, (a) 2DFATMIC and (b) RT3D.

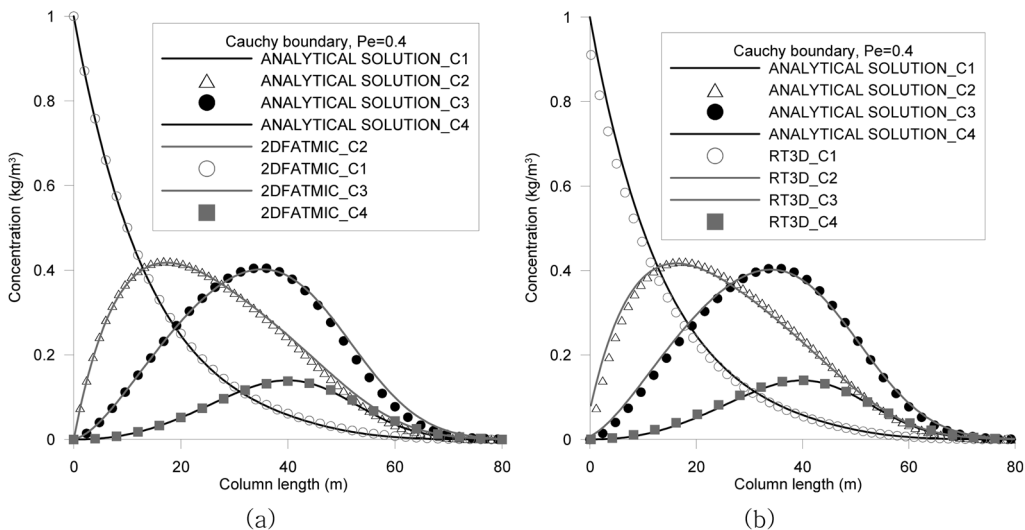


Fig. 4. Comparison of analytical solutions and numerical solutions of multispecies transport in the Cauchy boundary condition at $t = 50$ days, (a) 2DFATMIC and (b) RT3D.

급한 모든 경계조건에 대한 RT3D v2.5와 2DFATMIC의 수치모의 결과들과 해석해를 비교하면 Figs. 3과 4에서 보이는 바와 같이 정확히 일치하는 것을 볼 수 있다. Figs. 3과 4에서 보이는 바와 같이 농도 C_1 이 경계에서 각각 주입되어 이송과 확산에 의해서 이동하면서 퍼져나감과 동시에 분해반응이 일어나고, 이로 인해서 농도 C_2 가 점점 생성된다. 이때 생성된 농도 C_2 도 마찬가지로 이송과 확산에 의해서 이동하면서 분해반응이 동시에 일어남으로써, 새로운 오염종의 C_3 를 생성시킨다. 이렇게 생성된 농도 C_3 도 C_1 , C_2 와 마찬가지로 똑같은 기작에 의해서

비슷한 거동을 보이며 새로운 오염종의 C_4 를 생성시킨다. 따라서 농도 최고치가 나타나는 시점은 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 순으로 체계적이며 순차적으로 나타난다. 이는 물리적으로 옳다. 왜냐하면 각각 오염종의 이송속도와 확산계수 및 지연효과가 서로 같기 때문이다.

4. 결 론

현재의 연구는 일차 반응 네트워크로 결합된 다중 오염물 거동 해석해를 Clement et al.(2000)에 의한 상사변환

방식에 의해서 푸는 절차를 제시 할 뿐만 아니라, 다중 오염물의 고정농도경계조건과 총질량유속경계조건과 같은 다양한 경계조건을 포함하는 해석해를 구하는 것이 목적이다. 해석해를 구하는 절차는 우선 상사변환방식에 의해서 순차적인 일차분해 반응을 가진 다중의 결합된 오염물 거동식을 각각의 독립된 편미분방정식인 단종의 일차 반응 오염식으로 변환한다. 각각의 독립된 단종 오염물 거동에 대한 해석하는 지배방정식뿐만 아니라, 초기조건 및 경계조건을 포함하여 식 (9)에 의해서 변환시킨 후 고정농도경계조건과 총질량유속경계조건을 가진 기존의 해석해(Bear, 1979)를 이용하여 구한다. 이렇게 변환된 영역에서 해석해를 구한 후 최종적으로 식 (10)와 같은 역변환을 통하여 최종적으로 해석해를 구한다. 따라서 최종적으로 얻어진 해는 고정농도경계조건 및 총질량유속경계조건을 가진 일차 반응 네트워크로 결합된 다중 오염물 거동의 해석해가 된다. 이렇게 얻어진 해석해를 검증하기 위해서 기존에 범용적으로 널리 사용되어 온 상용프로그램인 2DFATMIC과 RT3D를 사용하여 비교 검증하였다. 비교 검증 결과, 모든 경계조건에 대해서 두 프로그램의 수치해들과 본 연구에서 제시한 해석해가 잘 일치하였다. 이로서 본 연구에서 개발된 해석해는 다중의 오염물 거동과 연관되어 있는 방사성 물질과 붕괴된 자핵종으로 오염된 핵폐기물 부지 및 PCE, TCE와 그들의 생분해 부산물과 같은 염화유기용제로 오염된 현장들에 널리 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 그밖에도 개발된 수치프로그램의 검증에도 널리 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 ‘토양 지하수 오염 방지 기술 개발 사업’(과제 번호 173-092-009)의 지원과 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)(201017102002B)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참 고 문 헌

Bear, J., 1979, *Hydraulics of Groundwater*, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 268-269.

Chilakapati, A. and Yabisaki, S., 1999, Nonlinear reactions and nonuniform flows, *Water Resour. Res.*, **35**(8), 2427-2438.

Clement, T.P., 2001a, Generalized solution to multispecies transport equations coupled with a first-order reaction network, *Water*

Resour. Res., **37**(1), 157-163.

Clement, T.P., 2001b, RT3D v2.5: A Modular Computer code for Simulating Reactive Multi-species Transport in 3-Dimensional groundwater systems. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA, PNNL-SA-11720, Found online at <http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm>.

Clement, T.P., Johnson, C.D., Sun, Y., Klecka, G.M., and Bartlett, C., 2000, Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application, *J. Contam. Hydrol.*, **42**, 113-140.

Domenico, P.A., 1987, An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species, *J. Hydrol.*, **91**, 49-58.

Domenico, P.A. and Robbins, G.A., 1985, A new method of contaminant plume analysis, *Groundwater*, **23**, 476-485

Lunn, M., Lunn, R.J., and Mackay, R., 1996, Determining analytical solution of multiple species contaminant transport, with sorption and decay, *J. Hydrol.*, **180**, 195-210.

Manoranjan, V. and Stauffer, T., 1996, Exact solution for contaminant transport with kinetic Langmuir sorption, *Water Resour. Res.*, **32**, 749-752.

Rabideau, A.J., Suribhatla, R., and Craig, J.R., 2005, Analytical models for the design of iron-based permeable reactive barriers, *J. Environ. Eng.*, **131**(11), 1589-1597.

Sun, Y. and Clement, T.P., 1999, A generalized decomposition method for solving coupled multi-species reactive transport problems, *Transp. Porous Media*, **37**(3), 327-346.

Sun, Y., Petersen, J.N., and Clement, T.P., 1999a, Analytical solution for multiple species reactive transport in multiple dimensions, *J. Com. Hydrol.* **35**(4), 429-440.

Sun, Y., Petersen, J.N., and Clement, T.P., 1999b, Development of analytical solutions for multiple-species transport with serial and parallel reactions, *Water Resour. Res.*, **35**(1), 185-190.

van Genuchten, M.T., 1985, Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions, *Comput. Geosci.*, **11**(2), 129-147.

Yeh, G-T., Cheng, J.-R., and Short, T.E., 1997, 2DFATMIC: User's manual of a two-dimensional subsurface flow, fate and transport of microbes and chemical model version 1.0, EPA/600/R-97/052, US EPA.

Zheng, C. and Wang, P.P., 1999, MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; Documentation and User's Guide, Contract Report SERDP-99-1, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.