한국지하수토양환경학회 추계학술대회
2001년 9월 21-22일 전 주 대 학 교

석회계 고화재에 대한 중금속의 흡착 반응에서의 등온식의 적용성

류정훈 · 김용인 · 박정순 · 장연수
동국대학교 토목환경공학과(jhunryu@hanmail.net)

요 약 문

오염물 이동에 영향을 미치는 지연계수는 용질과 시료의 흡착특성을 나타낸다. 흡착특성을 표현하는 데에는 Freundlich등온식, Langmuir등온식 또는 선형등온식등을 사용할 수 있는 데, 본 연구에서는 상관계수를 이용하여 각등온식의 적용성을 평가하고 용질이동 수치해석을 하여 농도가 10ppm 이하로 낮을 경우의 용질이동정도를 상호비교하였다.

아연, 크롬, 납에 대한 등온식의 상관계수에 따른 적용성 평가결과 Freundlich 등온식이 보편적으로 적용 가능한 것으로 나타났고, 수치해석 결과 농도가 10ppm 이하일 경우는 용질이동성이 동일하게 나타났다.

key word : 흡착, 지연계수, Freundlich 등온식, Langmuir 등온식, 선형등온식, 편행계수.

1. 서 론

폐기물 매립지에 설치된 차수층은 과도한 적재하중이나 지반침하로 인하여 손상을 받을 수 있다. 이러한 경우를 대비하여 손상된 차수층을 본래의 투수성과 강도 특성을 복원시키는 능력을 가진 고화차수층이 제안되어(Van der Sloot et al., 1995) 사용되고 있다. 본 연구에서는 실리카계 고화재 PA와 반응하여 매립지의 고화차수층을 형성하는 석회계 고화재 PB에 대한 기존의 중금속 흡착 실험결과(동국대학교, 1999)의 자료를 이용하여 세 가지 등온선의 적용성을 평가하였다. 또한 일반폐기물 매립지의 경우는 중금속의 농도가 낮고 이 경우 선형등온식과 비선형등온식의 형태가 비슷한 것을 고려하여 10ppm이하의 영역을 중심으로 용질이동 수치해석을 통해 그 결과를 상호 비교하였다.

2. 흡착등온모델

흡착 등온선이 선형일 경우 흡착농도 S와 지연계수 R은 다음과 같이 표현된다.

$$S = K_d C \ , \quad R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \tag{1}$$

여기서, ρ_b = 건조단위 중량, θ = 간극율이다.

Freundlich 흡착등온선 모델은 흡착관계가 비선형으로 log-log paper에서 직선으로 도시되는 경우에 사용하고 다음 식에 의해 흡착농도 S와 지연계수 R이 표시된다.

$$S = K_f C^n \quad , \quad R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial C} = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_f C^{n-1} \tag{2}$$

여기서, K_f : Freundlich 상수이다. 식 2의 n은 1일 경우에 S와 C는 선형 비례관계에 있게 되며, S와 C의 그래프에서 직선의 기울기가 선형 분배계수(K_d)가 된다.

Langmuir 흡착등온식은 C/S와 C가 선형관계에 있는 경우로 이 모델은 이온이 토양표면에 한 층으로만 흡착된다는 것으로 토양이 이온을 흡착할 수 있는 최대 흡착량이 존재한다는 개념이다. Langmuir 등온식의 흡착농도 S와 지연계수 R은 다음과 같이 표시된다.

$$S = \frac{K_l S C}{1 + K_l C} \quad , \quad R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta}\frac{\partial S}{\partial C} = 1 + \frac{\rho_b}{\theta}\left[\frac{K_l S}{(1 + K_l C)^2}\right] \tag{3}$$

여기서, K_l : Langmuir 상수, $\overline{S}$: 최대흡착가능량이다.

3. 침출수의 중금속 함량

일반 폐기물 매립지인 난지도 쓰레기 매립장, 삼산동과 여천동 매립장, 수도권매립지와 미국 위스콘신의 도시폐기물 매립장의 자료를 이용하여 침출수의 중금속 농도를 표 1에 나타내었다. 이 표에 의하면 아연은 난지도의 경우에 0.16ppm으로 미소량이 존재하지만 위스콘신의 경우는 이보다 많은 54ppm까지 존재하는 것으로 나타났다. 크롬은 조사지역 모두 1ppm 미만으로 나타났다. 납은 삼산동과 여천동은 모두 0.03ppm이하로 낮게 나타났고 난지도, 수도권 매립지, 위스콘신의 경우도 1.11ppm 이하로 나타났다.

국내 폐기물 관리법의 중금속 및 그 화합물에 대한 지정폐기물 분류 기준을 보면 납의 경우는 3ppm 이상, 크롬의 경우는 1.5ppm이상으로 규정하고 있어 일반 폐기물 매립지의 납이나 크롬의 농도는 이보다 낮은 것으로 사료된다.

표 1 일반 폐기물매립장 침출수의 중금속함량

중금속 / 매립지	아연(ppm)	크롬(ppm)	납(ppm)
난지도(장, 1995)	0.160	0.492	0.162
삼산동(전, 1998)	-	0.001-0.008	ND-0.022
여천동(전, 1998)	-	0.065-0.676	ND-0.029
수도권 매립지 (동국대학교, 1999)	ND	ND	0.04-0.50
위스콘신 (장연수 외, 2000)	ND-54.0	ND-1.0	ND-1.11

4. 상관계수에 의한 적용성 검토

4.1 상관계수(correlation coefficient)

상관계수 r은 0에서 1 사이의 값으로 1에 가까운 값일수록 추세선에 대한 추정 값이 대응하는 실제 데이터에 근사하는 것을 나타낸다. 따라서 각 등온식의 상관계수가 1에 가까운 값을 나타내는 등온식이 적용성이 좋을 것이다. 상관계수를 구하는 공식은 다음과 같다.

$$r = \sqrt{1 - \{\Sigma(Y_i - \hat{Y}_i)^2\} / \{\Sigma(Y_i - \overline{Y})^2\}} \tag{4}$$

여기서, Y_i= 데이터의 y값, $\hat{Y}_i$= 회귀분석된 y값, $\overline{Y}$ = y값의 평균이다.

4.2 실험결과에 따른 각 중금속별 등온식 계수 및 상관계수

표 2의 실험결과(동국대학교, 1999)를 이용하여 아연, 크롬 납에 대한 Freundlich 및 선형, Langmuir등온식에 따른 각 등온식의 계수와 상관계수를 구하여 표 3에 나타내었다.

아연은 세 등온식 모두 상관계수가 1에 가까우므로 등온선과 흡착 데이터간의 오차가 적어 흡착특성을 잘 표현하고 있다. 크롬은 표 3에 나타낸 바와 같이 선형일 경우 상관계수값이 0.7922에서 0.8819로 오차가 커서 흡착특성이 잘 표현되지 않는 것을 알 수 있다. Freundlich등온식은 상관계수가 0.9642에

표 2 석회계 고화재의 아연, 크롬, 납의 흡착실험결과

중금속 종류	고화재 양(g)	첨가농도 C(ppm) 2		4		8		20		40	
		흡착량 및 농도									
		mg	ppm	mg	ppm	mg	ppm	mg	ppm	mg	ppm
아연 (Zn^{2+})	0.1	850	1.70	1085	2.17	8310	6.62	8500	17.00	-	-
	0.5	200	2.00	154	1.54	628	6.28	1508	15.08	-	-
	1.0	100	2.00	200	4.00	380	7.61	770	15.43	-	-
크롬 (Cr^{6+})	0.1	660	1.31	770	1.54	660	1.31	770	1.54	2350	4.69
	0.5	200	2.00	292	2.92	424	4.23	708	7.08	1000	10.0
	1.0	100	2.00	173	3.46	240	4.85	430	10.00	1269	25.38
납 (Pb^{2+})	0.1	790	1.59	1400	2.79	2500	4.93	7100	14.26	17300	34.53
	0.5	106	1.06	280	2.79	520	5.19	1580	15.86	2860	28.66
	1.0	67	1.33	140	2.80	330	6.53	820	16.40	1550	31.06

서 0.9998로 흡착특성을 잘 표현하고 있으나 Langmuir등온식의 경우 0.4662에서 0.9864로 고화재량에 따른 상관계수의 차이가 크게 나타났다. 납은 Freundlich이나 선형등온식 모두 상관계수 값이 0.9938에서 0.9993으로 선형이나 Freundlich등온식 모두 흡착특성을 표현하는 것으로 나타나나 Langmuir등온식은 상관계수가 모두 0.3이하로 흡착특성 표현 에 적합하지 않는 것으로 나타났다. 선형 분배계수 K_d값을 보면 고화재량이 증가할수록 작아지는 것을 알 수 있는 데, 이것은 고화재량이 증가할수록 고화재 입자간의 접촉으로 인하여 흡착에 사용되는 고화재의 표면적이 줄어들었기 때문으로 보여진다.

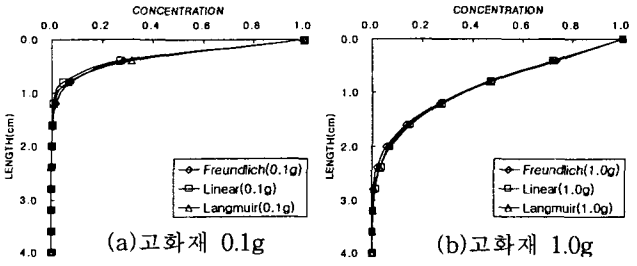
표 3 아연, 크롬, 납의 각 등온식별 계수 및 편행계수

중금속 종류	고화재 양(g)	선형흡착 등온식		Freundlich 흡착등온식			Langmuir 흡착등온식		
		K_d	r	Kd_f	n	r	K_l	$\overline{S}$	r
아연 (Zinc)	0.1	501.1	0.9952	363.1	1.15	0.9019	0.002	200000	0.9393
	0.5	74.80	0.9895	70.80	0.99	0.9821	0.019	5000	0.8453
	1.0	40.20	0.9875	33.90	0.89	0.9981	0.016	3333	0.9873
크롬 (Chromium)	0.1	57.10	0.7922	436.5	0.33	0.9642	0.058	2500	0.6620
	0.5	29.60	0.8361	138.0	0.54	0.9998	0.073	1250	0.9864
	1.0	28.40	0.8819	45.70	0.80	0.9760	0.011	3333	0.4662
납 (Lead)	0.1	413.2	0.9938	346.7	1.03	0.9954	0.003	125000	0.2236
	0.5	72.70	0.9981	58.40	1.08	0.9974	0.002	33333	0.2415
	1.0	39.20	0.9993	33.88	1.05	0.9988	0.001	50000	0.1308

5. 수치해석에의한 용질의 이동 비교

5.1 아연의 수치해석 결과

아연은 상관계수 검토결과 세가지 등온식 모두 적용 가능한 것으로 나타났는데, 상관계수에 따른 적용성 검토 결과를 검증하기 위해 고화재 0.1g과 1.0g에 대하여 표 3의 등온식에 따른 계수 값을 이용한 수치해석결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 수치해석결과를 보면 세가지 등온식 모두 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 상관계수 검토 결과 선형이나 비선형등온식 모두 적용성이 좋을 경우는 수치해석을 통한 해석결과도 일치하게 나타나는 것을 알 수 있다.

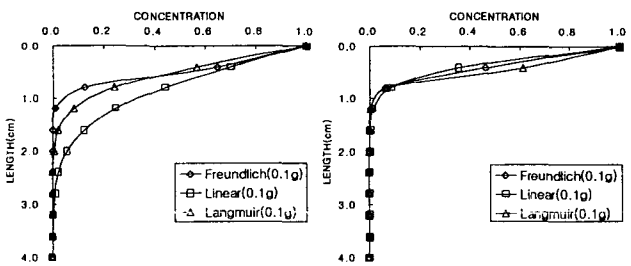


(a)고화재 0.1g (b)고화재 1.0g

그림 1 아연의 전체데이터를 이용한 수치해석결과

5.2 크롬의 수치해석 결과

상관계수 검토결과 등온식에 따른 오차가 큰 고화재 0.1g에 대하여 표 3의 전체 데이터에 의해 얻어진 등온식의 계수를 이용한 수치해석 결과를 그림 2(a)에 나타내었다. 그림 2(a)의 용질이동 수치해석결과를 보면 상관계수 검토결과 오차가 적은 Freundlich등온식을 기준으로 할 때 Langmuir등온식과 선형등온식은 용질의 이동 깊이를 과대평가하고 있다. 표 2의 흡착실험 결과 중 약 10ppm이하의 데이터에 의해 구해진 등온식의 계수를 이용한 수치해석결과를 그림 2(b)에 나타내었는데, 10ppm이하의 데이터를 이용하여 등온선을 작도한 경우 데이터가 모두 각등온선의 초기선형구간에 분포하여



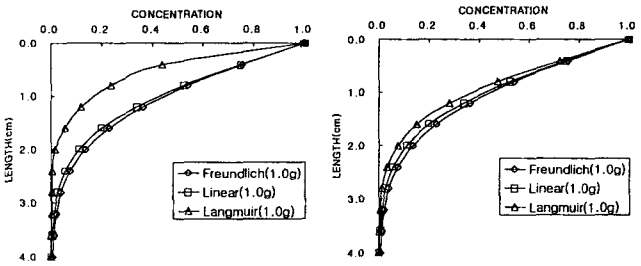
(a)전체데이터이용 (b)10ppm이하의 데이터이용

그림 2 크롬의 각등온식에 따른 깊이별 농도변화

상관계수가 1에 가깝게 나타났으며 그림 2(b)의 수치해석 결과를 보면 세가지 등온식이 용질의 이동거리를 비슷하게 나타내는 것으로 나타났다.

5.3 납의 수치해석 결과

표 3에서 상관계수가 가장 작게 나타난 고화재 1.0g에 대하여 전체데이터에 따른 등온식의 계수를 이용한 수치해석 결과와 10ppm이하의 데이터를 중심으로 재산정한 등온식의 계수를 적용한 수치해석 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)를 보면 상관계수가 적은 Langmuir등온식에 의한 해석은 선형 및 Freundlich등온식에 의한 해석과 비교할 때 농도를 과소 평가하고 있다. 그림 3(b)의 10ppm이하의 흡착실험 데이터를 중심으로 얻은 계수에 따른 수치해석 결과를 보면 Langmuir등온식에 의한 해석 결과가 그림 3(a)의 전체데이터에 의한 수치해석 결과에 비해 상당히 접근하여 비슷한 형태를 나타내고 있다.



(a)전체데이터이용 (b)10ppm이하의 데이터이용

그림 3 납의 각등온식에 따른 깊이별 농도변화

6. 결론

1. Freundlich 등온식은 실험대상인 아연, 크롬, 납 모두의 흡착특성을 잘 모사하는 것으로 나타났다. 이온이 토양표면에 한 층으로만 흡착된다는 것으로 가정하여 토양이 이온을 흡착할 수 있는 최대 흡착량이 있는 것으로 보는 Langmuir 등온식의 경우 아연을 제외한 크롬과 납의 흡착특성을 잘 나타내지 못하였다.
2. 용질의 농도를 10ppm 이하로 하여 흡착실험을 수행한 경우 세가지 등온식 모두 상관계수는 1에 가까왔으며 이 경우에 산출된 흡착특성계수를 용질이동 수치해석에 적용한 결과 세 등온식의 경우 모두 오염물이동 해석결과가 상호 근접하는 것으로 나타났다. 즉 중금속농도가 10ppm이하로 낮은 일반 폐기물 매립지에서는 세 가지 등온식 모두 흡착특성을 잘 모사하는 것으로 보여진다.
3. 고화재량이 증가할수록 분배계수 K_d값이 작아졌으며 이는 고화재량의 증가에 따른 고화재 입자간의 접촉으로 인하여 흡착할 수 있는 표면적이 줄어들기 때문이다.

참고문헌

1. 동국대학교 산업기술 연구원(1999), 수도권매립지 제 3공구 기반시설공사 고화재흡착 및 기반점토의 확산특성에 관한 연구 최종보고서.
2. 장연수, 이광열(2000), 지반 환경 공학, 구미서관.
3. 장지아(1995), "고농도 매립지 침출수가 도시하수의 생물학적 처리에 미치는 영향", 강원대학교 석사학위 논문, pp. 18-22.
4. 전옥수(1998), "단순투기형 폐기물매립장에서 하부토양의 특성과 중금속의 이동", 울산대학교 공학 석사학위 논문, pp. 27-30.
5. Van Der Sloot, H.A., Pereboom, D., McGregor, R., Stegemanmn, J. and Taat, J.(1995), "Properties of Self-Forming and Self-Repairing Seals", *SARDINIA '95.*