

칼럼 확산 실험을 통한 아연 및 카드뮴의 유효확산계수에 미치는 온도영향

Temperature Effect on Effective Diffusion Coefficients of Zn and Cd through Column Diffusion Tests

도남영* · 이승래**

Dho, Nam-Young · Lee, Seung-Rae

Abstract

In this study, column diffusion tests for Cd and Zn were conducted at 15°C and 55°C to investigate a temperature effect on effective diffusion coefficient. An increase in temperature from 15°C to 55°C caused up to ten times larger diffusion coefficient for each heavy metal. Besides, it caused the increased retardation of heavy metals, and hence the effective diffusion coefficient should be overestimated as we use an overestimated retardation factor to calibrate the coefficient. The results of sequential extraction analyses showed that Zn was occluded in carbonate phase and this trend was getting prominent with the increase in temperature. As for Cd, it was partitioned mainly in the exchangeable phase(over 60%) at any temperature.

Keywords : Zinc, Cadmium, Effective diffusion coefficient, Sequential Extraction analysis, Temperature effect

요 지

본 연구에서는 아연 및 카드뮴의 확산계수에 미치는 온도영향에 대한 연구를 위해 15°C와 55°C에서 확산실험을 수행하였다. 온도변화에 따른 유효확산계수의 변화를 비교할 경우 두 금속 모두에서 55°C에서의 유효확산계수가 15°C에서의 확산계수에 비해 최대 10배까지 큰 것으로 나타났다. 그리고 온도증가에 따른 확산속도의 증가와 더불어 중금속들의 흡착량 또한 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 지연인자를 얻는 방법의 차이에 따라 비교적 흡착량을 과다하게 평가하는 흡착실험을 통해 얻은 지연인자를 이용하여 유효확산계수를 산정할 경우 확산계수를 과대평가 할 수 있다. 그리고 연속추출 실험 결과, 아연의 경우에는 탄산염 형태로의 분배경향이 가장 크게 나타났고, 카드뮴의 경우에는 이온교환형태로의 분배가 가장 크게 나타났다. 특히 실험을 수행한 온도가 증가함에 따라 아연 확산실험의 경우에는 탄산염 형태와 유기물 형태로의 분배가 증가하는 것으로 나타났다. 반면 카드뮴 확산실험의 경우에는 온도변화와 무관하게 60%이상이 이온교환 형태로 분배됨을 알 수 있었다.

주요어 : 아연, 카드뮴, 유효확산계수, 연속 추출법, 온도영향

* 한국과학기술원 토목공학과 박사과정

** 정회원 · 한국과학기술원 토목공학과 교수

1. 서론

지금까지의 매립지 차수재 설계는 점토 차수재의 투수계수($<1 \times 10^{-7} \text{cm/s}$)에만 관심을 가지고 설계가 이루어졌다. 그러나 매립지 차수재와 같이 투수계수가 10^{-7}cm/s 이하로 매우 작은 경우 오염물질의 이동 메커니즘은 대수층을 통해 이동되는 오염물질의 주요 이동 메커니즘인 이류(advection)보다는 매립지 내부와 외부의 농도의 차에 의한 확산(diffusion)과 차수재 재료와 오염물질간의 반응에 의한 지연현상(retardation)에 의해 크게 영향받는 것으로 알려져 있다(Shackelford, 1991, 1993; Freeze와 Cherry, 1979; 장과 홍, 2001).

확산에 의한 중금속 오염물질의 이동은 이류-확산 모델에 의해 설명되어질 수 있다. 그리고 이류-확산 모델에 의한 중금속 오염물질의 이동을 설명하기 위해서는 확산계수와 지연인자의 산정이 중요하다. 이중 중금속 오염물질의 확산계수 산정을 위한 실험적인 방법으로는 steady-state 방법과 transient 방법이 있다(Shackelford, 1991). 특히 steady-state 방법을 이용한 유효확산계수를 구하는 방법은 흙 칼럼(soil column)을 통한 오염물질의 농도 구배가 선형적이라는 가정 하에 Fick의 1차법칙을 이용하여 확산계수를 구할 수 있다. 하지만 실제적으로 흙 칼럼을 통한 오염물질의 이동에 따른 농도 구배는 비선형적으로 나타나고, 따라서 source reservoir와 collection reservoir에서의 농도 차에 의한 확산계수와 흙 칼럼 내부의 농도 차에 의해 구해지는 확산계수는 다른 값을 갖는다.

반면 transient 방법을 이용한 확산계수를 구하는 방법은 컬럼실험 방법, half cell 방법, reservoir 방법으로 나뉘어 지며 이들 실험 방법에 따라 수행한 실험 결과로부터 이류-확산 모델의 해를 이용해 보정함으로써 확산계수를 구할 수 있다. 확산계수를 산정하는 일반적인 방법은 steady-state한 방법보다는 transient한 방법을 이용한 확산계수의 산정이 일반적이다. 그리고 지연인자를 구하기 위한 방법으로는 중금속과 흡과의 반응에 의한 흡착평형과 이들 흡착평형을 묘사하는 현상학적 모델(phenomenological models)을 이용한 흡착평형상수 또는 분배계수의 결정이 중요한 인자이다.

한편 일반적으로 매립지내의 온도변화 양상은 대기중 온도 변화에 가장 많은 영향을 받는 매립지 표면 3m 깊이 이내에서 가장 심하게 나타난다. 하지만 매립지 중심부 온도

변화의 경우 대기 온도 변화에 민감하게 반응하지 않고 대략 70°C 까지 상승하는 것으로 관찰되었다(McBean, 1995). 그리고 Thomas와 Ferguson(1999)에 의하면 매립지 내부 온도 상승을 주도하는 것은 탄수화물, 지방, 단백질 등의 분해에 의한 것으로 언급하였고, 이들의 연구 결과에 의하면 약 1년 후 매립지 저부의 온도는 대략 45°C 를 유지하는 것으로 나타났다. 따라서 온도변화가 50°C 이상까지 변화를 보이는 환경 하에서 중금속 오염물질의 이동을 평가하기 위해서는 온도변화가 중요한 환경적인 변수로 고려해야함에도 불구하고 아직까지 온도변화가 이들 중금속의 이동에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 아연과 카드뮴의 매립지 내부 온도변화에 따른 이들 중금속들의 지연인자 및 확산계수 변화에 대한 연구를 위한 확산실험과 모델링을 수행하였다. 또한 주변환경 변화(간극수의 pH, 간극수내의 이온농도 변화, 온도 변화 등) 시 이들 중금속들의 이동성을 평가하기 위해 확산실험이 완료된 흙 시료를 연속추출법에 의한 각 흡의 구성성분별(① 이온교환형태(exchangeable phase), ② 탄산염 형태(carbonate occluded phase), ③ 망간 산화물 형태(Mn-oxide occluded phase), ④ 유기물 형태(organic occluded phase), ⑤ 철 산화물 형태(Fe-oxide occluded phase)) 분배경향을 파악하였다. 이들 실험결과로부터 온도변화에 따른 아연 및 카드뮴의 흡착 메커니즘뿐만 아니라 주변환경 변화에 따른 이들 중금속들의 이동성을 평가하는데 있어서 기초적인 자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 흙시료

실험에 사용된 시료는 목포지역에서 채취한 점토를 사용하였다. 채취한 시료를 공기 중에서 말린 후 고무망치로 파쇄하여 #40체를 통과한 시료를 사용하여 흡착실험을 수행하였다. 실험에 사용된 흙시료에 대한 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical and chemical properties of clay used in this study

#200 passing %	99.8%
specific gravity	2.68
Liquid limit	54
Plastic limit	26
Plastic index	28
permeability(cm/s)	$2.1 \times 10^{-7} \sim 4.8 \times 10^{-9}$
Unified Soil Classification System	CH
Soil pH (at soil:water 1: 5)	8.5
Cation Exchange Capacity (CEC, meq 100g ⁻¹)	18.7
Organic carbon content (wt. %)	0.8
FeOOH (wt. %)	0.1
MnO ₂ (wt. %)	<0.01
CaCO ₃ (wt. %)	0.95
Soil buffer capacity (mmolH ⁺ kg ⁻¹ pH ⁻¹)	62.5
Mineral composition	Quartz: 52.2%; Albite: 18.6% Illite: 17.9%; Chlorite: 6.1% Kaolin: 2.2%; Microcline: 1.8% Tremolite: 1.3%

시료의 pH는 ASTM D4972-95a, 비중, 액소성한계, #200체 통과율 실험은 각각 ASTM D854-92, D4318-95a, 그리고 D1140-92방법으로 측정하였다. 투수계수는 압밀실험을 통해 얻은 압밀계수로부터 압축성을 고려하여 계산에 의해 구해진 값이다. 흙의 완충능력 (Rowell, 1994; Yong, 1990), 흙에서의 탄산염 함량 측정 (Rowell, 1994), 철산화물(Chester와 Hughes, 1967), 망간산화물 함량 측정 (Chao, 1972)에 대한 실험 방법은 온도변화에 따른 중금속 흡착특성 변화에 관한 도와 이(2001)논문에서 자세히 언급하였다. 그리고 유기탄소량과 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 각각 Walkely Black법과 Ammonium acetate법으로 측정하였고 광물조성(mineralogical composition)은 #200체 통과시료를 2θ=3~65°범위에서 X-ray diffraction 분석을 통해 측정되었다.

Murray 등(1996)에 의하면 흙의 액성한계와 소성지수가 소성도의 A-line 아래에 위치할 경우 실트나 모래질 흙으로 큰 투수계수를 갖기 때문에 매립지 차수재로는 부적합하다. 따라서 A-line 위에 위치한 적합(suitable) 또는 최소적합(marginal) 영역에 속해야 한다. 본 연구에서 사용된 Mokpo 점토의 경우 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 적합영역에 속하는 흙으로 나타났다.

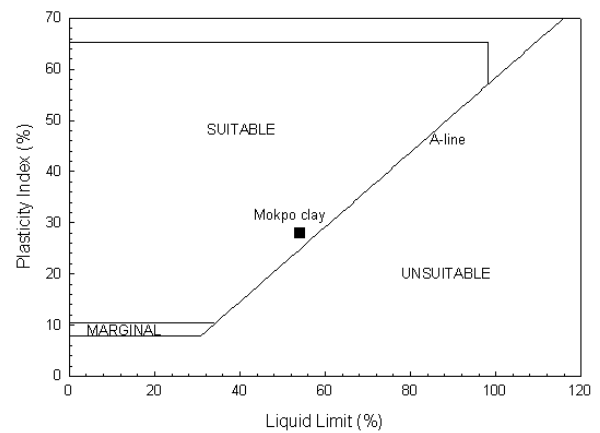


Fig. 1. Plasticity chart showing index property of Mokpo natural clay

또한 본 연구에서 사용된 점토시료는 미국 환경청 (EPA)에서 1989년에 제시한 매립지 점토 차수재의 조건을 만족하는 것으로 나타났다(Table 2).

Table 2. EPA requirements for landfill liner materials

Contents	Guideline
Hydraulic conductivity	$< 1 \times 10^{-7}$ cm/s
Fine silt and clay sized particles	> 20 %
Plasticity Index	10~30 ¹⁾ %
Gravel size particles	< 10 %
Contain % of soil particles or chunks of rock larger than 1~2 inches in diameter	0

1) PI가 30~40이상일 경우 점토의 끈적끈적한(sticky)성질 때문에 현장 시공이 어렵다.

2.2 연속추출방법

각 단계별 추출을 위해 사용된 시약의 제조방법 및 추출 방법은 다음과 같다(Salim 등, 1996).

- 1) 이온교환 형태(exchangeable phase) - 흡착실험 후 잔류된 흡시료에 20mL의 1 M $MgCl_2$ (pH=7)를 넣고 상온(20°C)에서 1시간 흔들어 준다.
- 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase) - 1) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20 mL의 1 M $NaOAc$ (pH=5)를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 5시간 흔들어 준다.
- 3) 망간 산화물 형태(Mn-Oxide occluded phase) - 2) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 0.1 M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0.01 M HNO_3 를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 30분간 흔들어 준다.
- 4) 유기물 형태(organic occluded phase) - 3) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 0.1 M $K_4P_2O_7$ 를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 24시간 흔들어 준다.
- 5) 철 산화물 형태(Fe-oxide occluded phase) - 4) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 1 M $NH_2OH-HCl$ + 25%(v/v) $HOAc$ 를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 4시간 흔들어 준다.

2.3 확산실험 방법

아연과 카드뮴의 경우 각각 합리적인 유효확산계수 산정을 위해 지름 10cm 높이 5cm의 칼럼을 제작하였다(Fig. 2). 그리고 표준다짐 래머를 이용하여 다져진 시료의 밀도가 $0.95 \times \gamma_{d_{max}}$ 가 되도록 다짐한 후 다짐 시료의 상단에 증류수를 공급하여 14일간 포화과정을 거쳤다. 포화가 완료된 시료의 포화수를 제거한 후 아연(500mg/l)과 카드뮴(300mg/l) 용액을 공급하였다. 중금속 용액 주입 후 매 7일 마다 칼럼 상부에 위치한 샘플링 포트를 이용하여 초기농도의 시간에 따른 감소를 측정하였다. 아연과 카드뮴의 확산실험은 한달 간 수행되었고, 실험이 완료된 시료를 Fig. 3과 같이 일축압축시험기를 개조한 추출기로 추출한 후 각 깊이별로 약 2g의 흡 시료를 채취하여 50ml 폴리프로필렌 튜브에 넣은 후 증류수를 이용하여 24시간 흔들어

줌으로써 깊이별 간극수 농도를 측정하였다. 그리고 확산 실험이 완료된 흡의 각 구성성분별로 흡착되어 있는 중금속들의 농도를 측정하기 위해 연속추출법을 이용하였다.

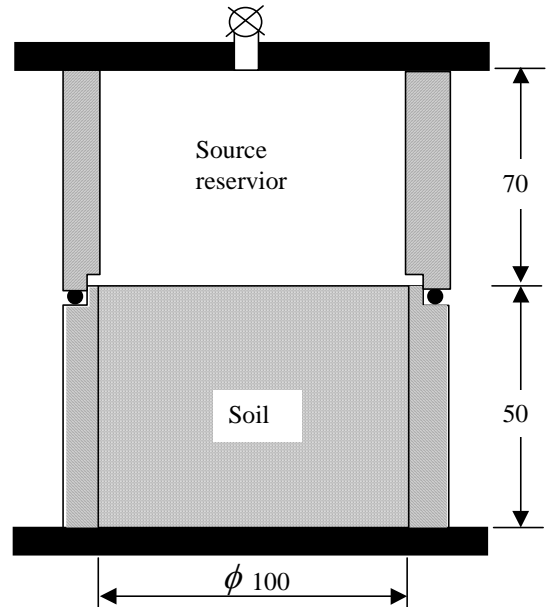


Fig. 2. Schematic drawing of diffusion cell

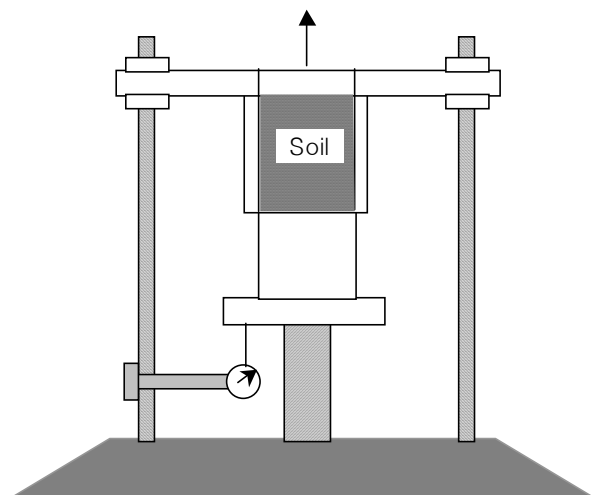


Fig. 3. Schematic drawing of modified load frame used to section soil samples

3. 유효요소법을 이용한 오염물질 이동해석

1차원 이류-확산 모델을 2차원으로 확장할 경우 지배 방정식은 식 (1)로 표현될 수 있다.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} - v_y \frac{\partial c}{\partial y} \quad (1)$$

여기서, D_x 와 D_y 는 x와 y방향에 대한 수리동역학적 분산계수이고, v_x 와 v_y 는 x와 y방향에 대한 평균 침투 속도(average pore fluid velocity)이다. 지연인자 R은 평형 상태에서 오염물질 용액상에서의 농도와 흡착된 농도와의 관계가 선형적일 경우 선형흡착모델에 의한 분배계수로 표현될 수 있고(식 (2)), 비선형적인 관계를 가질 경우에는 식 (3)과 (4)와 같이 각각 Langmuir 흡착모델과 Freundlich 흡착모델에 의한 분배계수에 의해 표현될 수 있다.

$$\text{선형흡착모델: } R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_L \quad (2)$$

$$\text{Langmuir 흡착모델: } R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{K_{ads} Q^0}{(1 + K_{ads} c)^2} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 흡착모델: } R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_F (1/n) c^{(1/n-1)} \quad (4)$$

식 (1)에 대한 근사해를 구하기 위해 Galerkin의 가중 잔여방법(weighted residual method)을 적용하였고, 시간미분을 위해 후방차분근사(backward difference approximation) 방법을 사용하였다. 이때 지연인자 R이 비선형적인 관계를 갖는 Langmuir 흡착모델이나 Freundlich 흡착모델로 표현될 경우 식 (1)에 대한 해를 구하기 위해서는 반복적인 해석방법이 적용되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 가정된 초기값을 이용하여 첫 번째 계산된 각 절점에서의 농도를 이용하여 다음 반복 계산 해를 얻는 직접 반복방법(direct iteration method 또는 Picard method)을 이용하였다(Reddy, 1993). 이 경우 전 단계 반복과정에서 얻은 해와 그 다음 단계에서 얻은 해의 차이가 오차한계(error tolerance)이하로 떨어질 때까지 반복적으로 해를 구한 후 다음 시간 단계의 해를 구한다. 유효 확산계수 산정을 위한 초기조건은 모든 절점에서의 초기농

도를 0으로 가정하였고, source reservoir에서 측정된 시간에 따른 농도 변화를 해석을 위한 경계조건으로 사용하였다.

4. 실험 결과 및 분석

지연 및 확산 현상에 의한 중금속들의 차수재를 통한 이동에 미치는 온도영향에 대한 연구를 위하여 흡착실험 결과(도와 이, 2001)로부터 점토 차수재를 통한 이동성이 다른 중금속에 비해 큰 것으로 판단되는 아연과 카드뮴에 대한 확산실험을 15°C와 55°C에서 각각 수행하였다. 그리고 확산 실험 결과로부터 아연과 카드뮴의 점토 차수재를 통한 이동 시 온도 영향에 따른 유효확산계수 및 지연인자의 변화를 살펴보았다. 또한 주변환경 변화 시 이들 중금속들의 이동성을 평가하기 위해 연속추출법을 이용하여 확산 실험이 완료된 흙 시료의 각 구성성분별 분배경향을 파악하였다. 이들 실험결과로부터 온도변화에 따른 아연 및 카드뮴의 점토 차수재를 통한 이동성을 파악할 수 있었고, 또한 이들 중금속들의 이동시의 흡착 메커니즘을 알 수 있었다.

4.1 확산실험 결과 및 분석

15°C와 55°C에서 수행한 아연과 카드뮴 확산 실험 전과 후의 함수비 대 건조단위중량을 Fig. 4에 나타내었다. 확산 실험 전 시료의 최적함수비는 약 20 %로 나타났고, 최대 건조단위 중량은 약 1.7 g/cm³로 나타났다. 55°C에서 수행한 확산 실험 후 시료의 건조단위중량과 함수비는 각각 1.52 g/cm³와 25.5 %로 나타났고, 15°C에서 수행한 확산 실험 후의 건조단위중량과 함수비는 각각 1.50 g/cm³와 27.5 %로 나타났다. Table 3은 확산실험 후 흙 시료의 물리적인 특성을 나타낸 것이다.

Table 3. Final soil properties used for effective diffusion coefficient analyses

	Temp. °C	Water content (%)	Porosity	Degree of saturation (%)	Bulk density (g/cm ³)
Zn column	15	27.5	0.43	94.7	1.50
	55	25.5	0.43	89.8	1.52
Cd column	15	27.4	0.44	94.6	1.50
	55	26.2	0.43	92.0	1.52

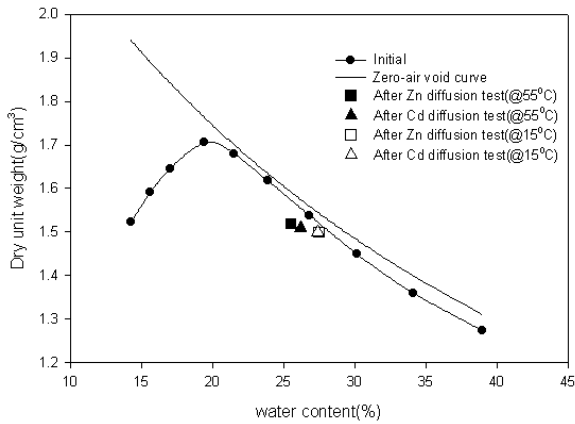
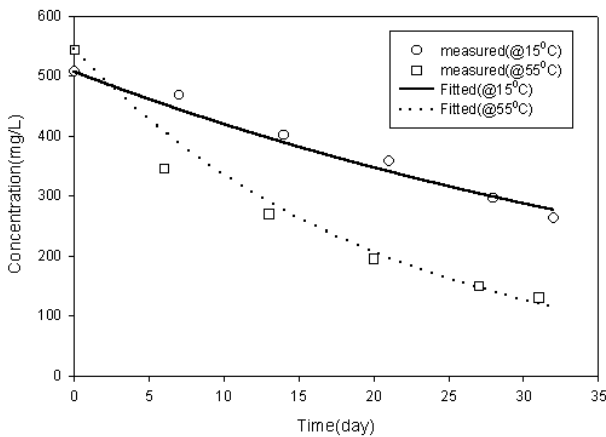
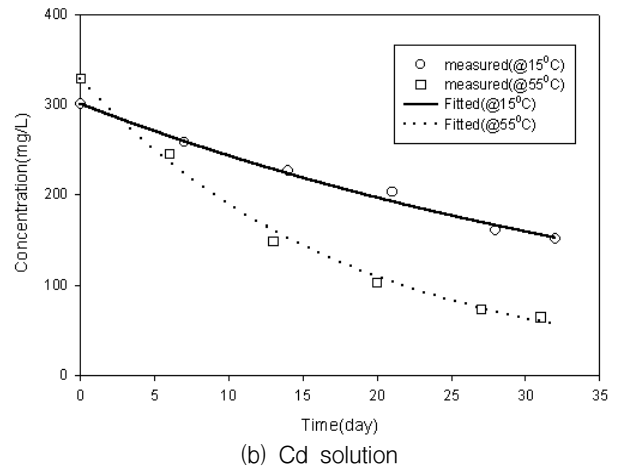


Fig. 4. Water content versus dry density for Mokpo clay

Fig. 5는 약 1달간 15°C와 55°C에서 수행한 확산실험 기간 동안 시간에 따른 source reservoir 농도감소를 보인 것이다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 두 금속 모두 15°C에서의 농도감소에 비해 55°C에서의 농도감소가 더 크게 나타나고, 그 감소 속도 또한 더 빠름을 알 수 있다. 이러한 이유는 상대적으로 고온에서 중금속 이온들의 운동이 더 활발하고, 따라서 이들 이온들의 확산 속도 및 반응 속도가 더 빨라졌기 때문으로 판단된다.

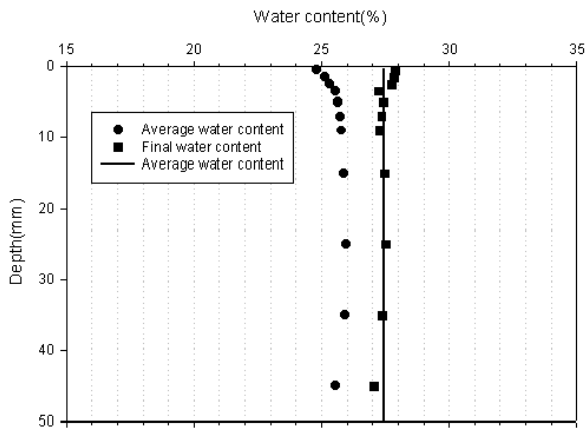


(a) Zn solution

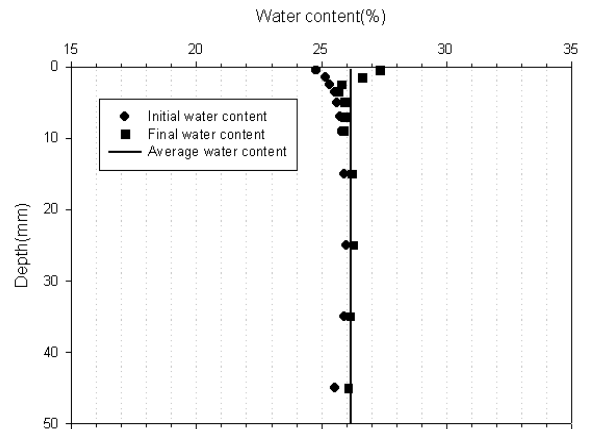


(b) Cd solution
Fig. 5. Reservoir concentration versus time for diffusion test

확산실험 전 후의 깊이별 함수비 변화는 Fig. 6과 7에 나타내었다. 15°C에서 수행한 아연과 카드뮴 확산실험 후의 깊이별 평균 함수비는 각각 27.5%와 27.4%로 거의 동일하게 나타났고, 55°C 결과의 경우에도 각각 25.5%와 26.2%로 거의 동일하게 나타났다. 그러나 15°C에서 수행한 실험의 경우 초기 평균 함수비에 비해 확산실험 완료 후 약 2%정도 평균 함수비의 증가가 발생한 반면 55°C에서 수행한 실험의 경우에는 확산실험 전 후의 평균 함수비 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 15°C 확산실험의 경우 확산실험 전의 포화과정이 55°C실험의 경우보다 약 7일간 더 길었던 데에도 원인이 있었던 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 사용한 스테인레스 스틸로 제작된 칼럼을 각각의 온도로 맞추어진 인큐베이터에 넣어 실험함으로 인해 55°C실험의 경우에는 스틸 칼럼이 주변 공기에 의해 달구어짐으로 인한 다소의 수분 손실이 발생했던 것으로 판단된다. 깊이별 함수비 변화는 상층부에서 다소의 함수비 증가가 관찰될 뿐 깊이별 함수비 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 따라서 확산실험 중 이류에 의한 오염물질의 이동은 거의 없는 것으로 판단되고, 대부분의 중금속 오염물질 이동이 확산에 의해 유발된 것으로 생각된다.

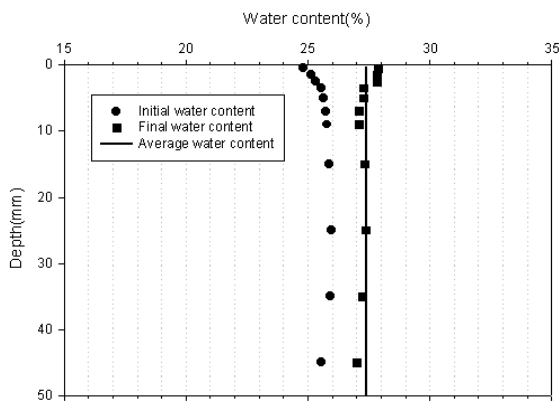


(a) Zn diffusion test



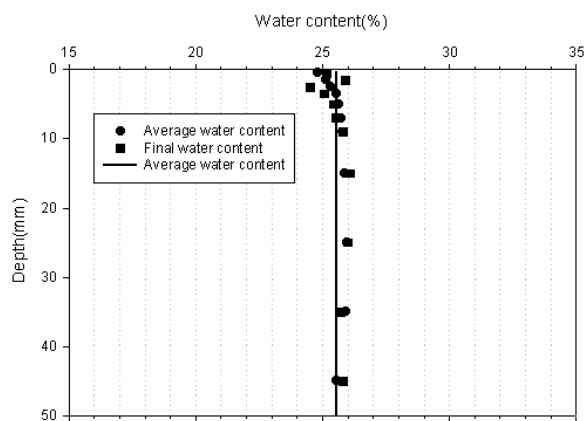
(b) Cd diffusion test

Fig. 7. Water content distributions before and after diffusion test at 55°C



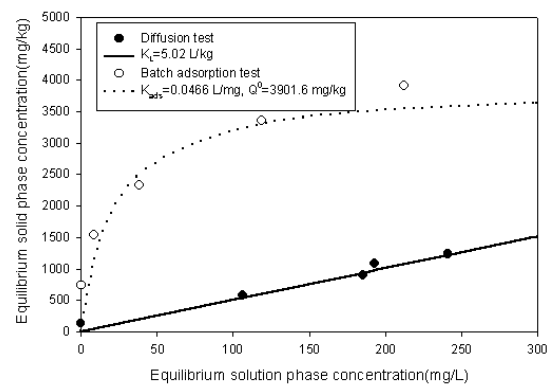
(b) Cd diffusion test

Fig. 6. Water content distributions before and after diffusion test at 15°C

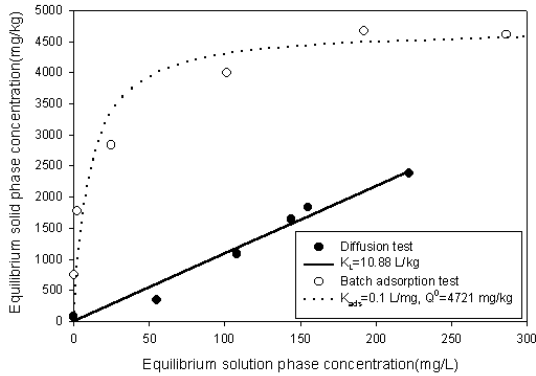


(a) Zn diffusion test

15°C와 55°C에서의 아연과 카드뮴 흡착실험 결과(도와 이, 2001)에 따르면 평형상태에서 이들 중금속의 용액 중 농도와 흡착된 농도 사이의 관계는 비선형 흡착식인 Langmuir isotherm을 따르는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서 수행한 칼럼 깊이별 간극수 농도와 흡착된 농도(연속추출법을 이용해 얻을 수 있는 각 성분별 흡착량을 더한 값)사이의 관계는 거의 선형적인 관계를 따르는 것으로 나타났다(Fig. 8과 9). 확산실험을 통해 얻은 간극수 농도와 흡착된 농도 사이의 이러한 선형적인 관계는 중금속별로 각각의 온도에서 한 달간 확산실험을 수행한 후 그때까지의 깊이별 간극수 농도와 흡착된 중금속 농도가 평형상태인 것으로 가정했을 때의 흡착평형을 도시한 것이다. 따라서 확산실험에 의한 중금속 흡착 평형상수값은 확산실험 기간이 길어지거나 짧아짐에 따라 변화될 수 있는 것으로 사료된다.

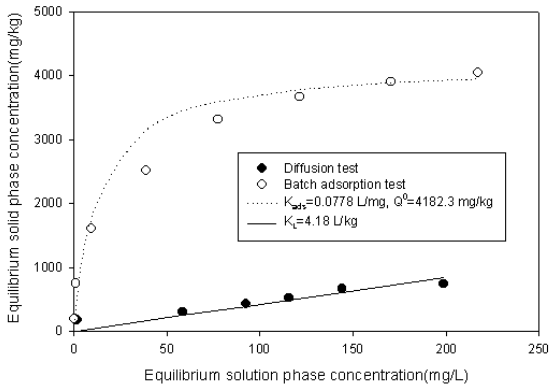


(a) Adsorption isotherm for Zn at 15°C

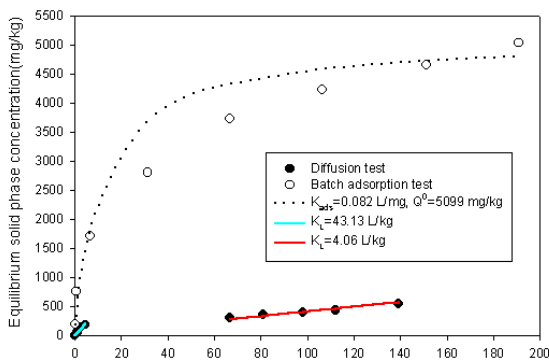


(b) Adsorption isotherm for Zn at 55°C

Fig. 8. Adsorption isotherm obtained from the batch adsorption and the diffusion test for Zn



(a) Adsorption isotherm for Cd at 15°C



(b) Adsorption isotherm for Cd at 55°C

Fig. 9. Adsorption isotherm obtained from the batch adsorption and the diffusion test for Cd

55°C에서 아연 확산실험을 통해 얻은 선형흡착상수(K_L) 값은 10.88 L/kg으로 15°C 실험을 통해 얻은 5.02 L/kg

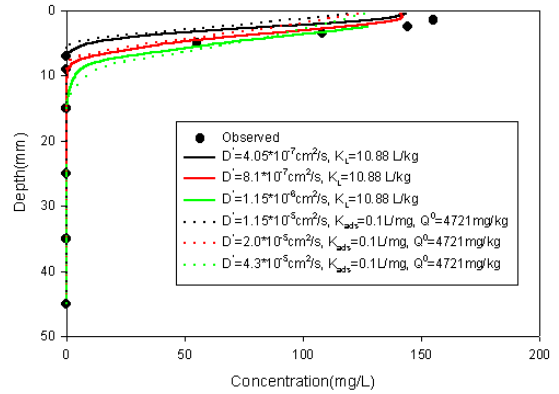
에 비해 약 2배정도 큰 값을 갖는 것으로 나타났다(Fig. 8). 이러한 온도증가에 따른 흡착상수의 증가는 흡착실험을 통해 나타나는 Langmuir 흡착 평형 상수(K_{ads})의 온도에 따른 증가 경향과 일치하는 결과이다. 하지만 카드뮴 확산실험을 통해 얻은 선형흡착상수의 온도 증가에 따른 변화는 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 15°C에서 4.18 L/kg과 55°C에서 4.06 L/kg으로 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 카드뮴 흡착실험 결과에서도 Langmuir 흡착 평형 상수의 온도에 따른 변화가 거의 없는 것과 일치하는 결과이다. 이러한 결과는 카드뮴 흡착의 경우에는 온도변화에 따른 영향이 거의 없는 이온교환형태로의 흡착이 대부분을 차지하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 55°C에서 수행한 확산실험을 통해 얻은 카드뮴 흡착평형상수의 경우에는 상대적으로 저농도일 경우와 고농도일 경우 선형 흡착 상수 값이 약 10배정도(저농도일 경우 $K_L=43.13$ L/kg, 고농도일 경우 $K_L=4.06$ L/kg)차이가 나는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 점토 차수재를 통한 카드뮴 이동 시 농도부하에 따른 거동 양상이 크게 달라질 수 있다는 것을 의미한다.

한편 확산실험과 흡착실험으로부터 구한 흡착량을 비교할 경우에는 흡착실험으로부터 구한 흡착량이 확산실험으로부터 구한 흡착량보다 과대평가 됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 확산실험의 경우 특정한 흐름경로를 통한 중금속의 이동만이 이루어지고 반응에 참여하는 흡입자의 표면적이 산화광물에 의해 코팅되거나, 흡 입자들 간의 패드(peds)의 형성 그리고 다른 미세구조(micro-structure)의 변화에 의해 반응에 참여하는 흡입자의 표면적이 흡착실험에 비해 상대적으로 매우 작기 때문인 것으로 사료되고 (Yong, 2001) 또한 약 한달 간에 걸쳐 수행된 확산실험의 경우에 간극수의 농도와 흡착된 농도 사이에 완전한 평형 상태에 도달되었다고는 볼 수 없고, 따라서 칼럼 확산실험으로부터 구한 흡착량의 크기는 흡착실험으로부터 얻어진 흡착량에 비해 매우 작게 산정되는 것으로 판단된다.

Fig. 10과 11은 각각의 온도에서 구한 중금속들의 깊이 별 확산농도를 유한요소해석을 통한 근사해를 이용하여 보정함으로써 각 중금속별 유효확산계수를 구한 것이다. 이때 해석에 사용되는 자연인자로는 흡착실험 결과 얻어지는 Langmuir 흡착상수(점선부분)와 확산실험에서 얻어진 선형흡착상수(실선부분)를 각각 이용하였다. 15°C에서 수

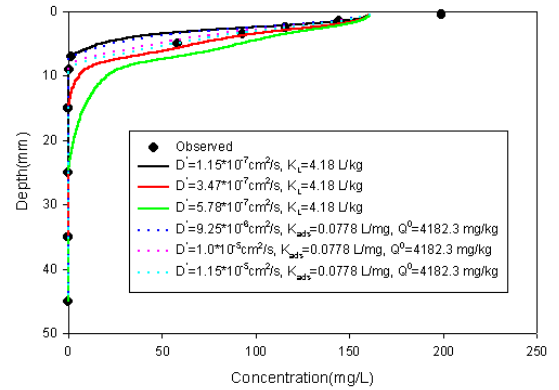
행한 이연확산실험의 경우, 유효확산계수의 범위는 확산실험에서 얻어진 흡착상수를 이용할 때 $1.15 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} \sim 4.63 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 얻어졌고, 비선형 흡착상수를 이용할 경우에는 $5.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} \sim 8.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 선형흡착상수를 이용할 때보다 다소 큰 확산계수 값이 얻어졌다. 이러한 경향은 앞서 언급한 바와 같이 흡착실험에서 얻은 흡착상수를 이용해 유효확산계수를 구할 경우 흡착량의 과대평가가 유효확산계수에도 영향을 미치는 것으로 판단된다. 카드뮴 확산실험의 경우도 이연 확산실험 결과와 마찬가지로 확산실험에서 얻어진 흡착상수를 이용할 경우 $1.15 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} \sim 5.78 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, 비선형 흡착식을 이용할 경우 $9.25 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} \sim 1.15 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 비선형흡착식을 이용할 경우 큰 확산계수 값이 산정되었다.

온도변화에 따른 유효확산계수의 변화를 비교할 경우 두 금속 모두에서 55°C에서의 유효확산계수가 15°C에서의 확산계수에 비해 최대 10배까지 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 온도증가에 따라 이온들의 운동이 활발해지고 따라서 이들 이온들의 확산속도가 빨라지기 때문으로 판단된다. 하지만 온도증가에 따른 확산속도의 증가와 더불어 중금속들의 흡착량 또한 증가하기 때문에 실제 현장에서의 차수재를 통한 중금속 오염물질의 합리적인 이동을 예측하기 위해서는 이들 두 파라미터의 온도변화에 따른 적절한 고려가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

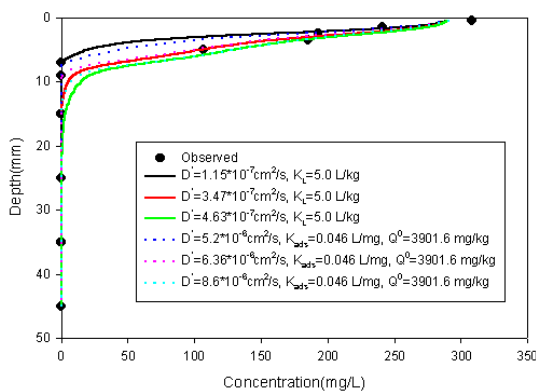


(b) Zn diffusion at 55°C

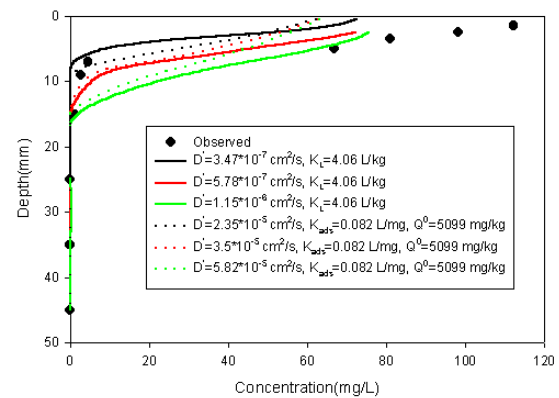
Fig. 10. Concentration versus depth profiles for determination of effective diffusion coefficient for Zn



(a) Cd diffusion at 15°C



(a) Zn diffusion at 15°C



(b) Cd diffusion at 55°C

Fig. 11. Concentration versus depth profiles for determination of effective diffusion coefficient for Cd

Table 4는 Fig. 10과 11에서 구한 유효확산계수와 다른 연구자들에 의해 제시된 다양한 흙에서의 유효확산계수를 비교한 것이다. Shackelford(1988)의 연구에서는 Freundlich isotherm으로부터 흡착상수를 구하고 식 (4)를 이용하여 지연인자를 산정하였고, 이때 구해진 지연인자를 이용하여 아연과 카드뮴의 유효확산계수를 산정하였다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 Langmuir isotherm을 이용하여 구한 지연인자를 이용하여 산정한 유효확산계수(@15°C)와 Shackelford(1988)의 연구에서 구해진 확산계수(@23°C)를 비교해 볼 때 두 값이 거의 유사한 범위에 들어옴을 알 수 있다. 하지만 확산실험에서

구한 선형적인 지연인자를 이용하여 구한 유효확산계수와는 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 따라서 지연인자(R)와 유효확산계수(D*)는 서로 독립적인 파라미터로 간주될 수 없고 서로 종속적인 관계를 갖는다는 것을 알 수 있다.

이러한 관계를 정리해보면 지연인자를 얻는 방법의 차이에 따라 비교적 흡착량을 과다하게 평가하는 흡착실험을 통해 얻은 지연인자를 이용하여 유효확산계수를 산정할 경우 확산계수를 과대평가 할 수 있다. 따라서 차수제 설계를 위해 사용되는 확산계수의 경우 지연인자와 연계하여 고려해야 보다 합리적인 확산계수를 산정 할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 4. Summary of effective diffusion coefficient and retardation factor

Chemical species	soil(s)	System of measurement ^{*1}	Method of obtaining retardation factor	Diffusion coefficient		Temp. °C	Reference
				Form	Value(s) cm ² /s		
Zn ²⁺	Kaolinite	SRDC	Batch test, R=3.15	$D_0\tau$ ²	3.5~10×10 ⁻⁶	23	Shackelford(1988)
	Clay soils	SRDC	Batch test, R=22.8	$D_0\tau$	1.5~25×10 ⁻⁶	23	Shackelford(1988)
	Clay soils	SRDC	Column test, R=39.45	$D_0\tau$	4.05×10 ⁻⁷ ~1.15×10 ⁻⁶	55	This study
	Clay soils	SRDC	Column test, R=18.51	$D_0\tau$	1.15×10 ⁻⁷ ~4.63×10 ⁻⁷	15	This study
	Clay soils	SRDC	Batch test, non-linear sorption isotherm, K _{ads} =0.1 L/mg, Q ⁰ =4721 mg/kg	$D_0\tau$	1.15×10 ⁻⁵ ~4.3×10 ⁻⁵	55	This study
	Clay soils	SRDC	Batch test, non-linear sorption isotherm, K _{ads} =0.046 L/mg, Q ⁰ =3901 mg/kg	$D_0\tau$	5.2×10 ⁻⁶ ~8.6×10 ⁻⁶	15	This study
	Kaolinite	SRDC	Batch test, R=2.04	$D_0\tau$	3.2~7.6×10 ⁻⁶	23	Shackelford(1988)
	Clay soils	SRDC	Batch test, R=10.8	$D_0\tau$	3.0~10×10 ⁻⁶	23	Shackelford(1988)
	Clay soils	SRDC	Column test, R=15.35	$D_0\tau$	3.47×10 ⁻⁷ ~1.15×10 ⁻⁶	55	This study
	Clay soils	SRDC	Column test, R=15.61	$D_0\tau$	1.15×10 ⁻⁷ ~5.78×10 ⁻⁷	15	This study
	Clay soils	SRDC	Batch test, non-linear sorption isotherm, K _{ads} =0.082 L/mg, Q ⁰ =5099 mg/kg	$D_0\tau$	2.35×10 ⁻⁵ ~5.82×10 ⁻⁵	55	This study
	Clay soils	SRDC	Batch test, non-linear sorption isotherm, K _{ads} =0.077 L/mg, Q ⁰ =4182 mg/kg	$D_0\tau$	9.25×10 ⁻⁶ ~1.15×10 ⁻⁵	15	This study
	Weathered soil	CCC	Column test, R=8.44	$D(= \alpha \bar{V})$ ³	8.0×10 ⁻⁵	room	Jang et al. (1997)

^{*1} SRDC=single reservoir with decreasing source concentration, CCC=column with constant source concentration

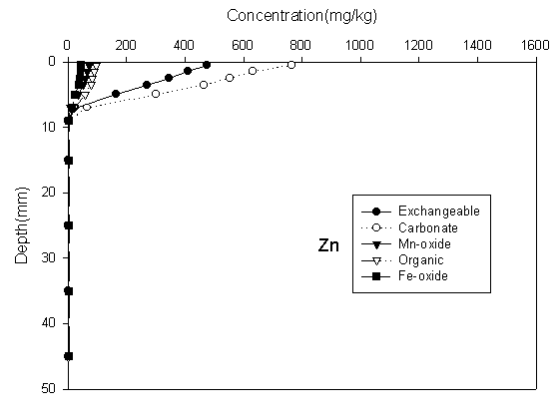
^{*2} $D_0\tau$ =effective diffusion coefficient, D_0 =free solution diffusion coefficient, τ =tortuosity factor

^{*3} D=dispersion coefficient

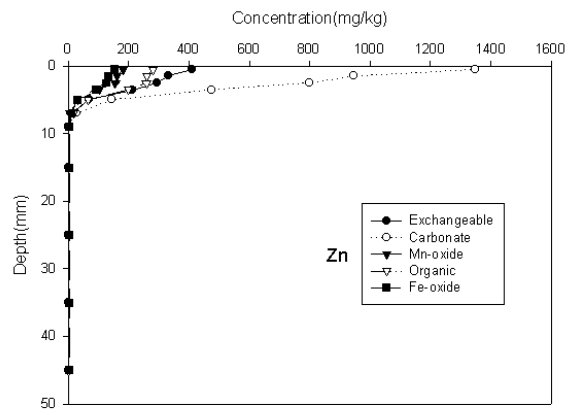
Fig. 12와 13은 중금속들의 각 phase별 흡착량을 도시하였고, Fig. 14와 15는 연속추출법을 통해 얻은 각 phase별 총 흡착량에 대한 각각의 phase별 흡착량 %를 도시한 것이다. Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 아연의 경우에는 탄산염 형태로의 분배경향이 가장 크게 나타났고, 다음으로 이온교환 형태로의 분배경향이 큰 것으로 나타났다(Yong 등, 2001). 그리고 확산실험을 수행한 온도가 15°C에서 55°C로 증가함에 따라 농도 변화가 가장 심한 칼럼의 상층부에서 이온교환 형태로의 분배는 거의 변화가 없는 반면 탄산염 형태로의 분배가 급격히 증가함을 볼 수 있고, 또한 유기물과 산화물 형태로의 분배도 온도 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

카드뮴의 경우에는 Fig. 13에서 알 수 있는 바와 같이 이온교환 형태로의 분배가 60%이상을 차지하고 다음으로 탄산염 형태로의 분배가 지배적인 것으로 나타났다. 하지만 카드뮴 확산실험의 경우 탄산염 형태로의 분배 경향이 온도증가에 따라 큰 변화가 없는 반면에 오히려 이온교환 형태로의 분배가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 Table 5의 mass balance error에서 알 수 있는 바와 같이 55°C에서 수행한 카드뮴 확산실험의 경우 오차가 55.8%로 크게 나타났고, 이러한 큰 오차는 카드뮴의 이온교환 형태의 회수율이 크게 떨어졌기 때문으로 판단된다.

Fig. 14와 15의 깊이별 확산농도차이에 따른 분배 경향을 보면 농도 부하에 따른 분배경향이 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 즉 칼럼의 상단부와 같이 상대적으로 고농도의 중금속이 확산된 지역의 분배 경향은 주로 이온교환 형태와 탄산염 형태로 나타난 반면 저농도 지역에서는 아연의 경우 철산화물과 유기물 형태로의 분배가 주로 나타났고(Fig. 14), 카드뮴의 경우 철 산화물로의 분배가 주로 나타났다(Fig. 15). 결과적으로 이러한 결과는 중금속들의 분배경향은 중금속의 농도부하와 밀접한 관계가 있다는 것을 의미한다.

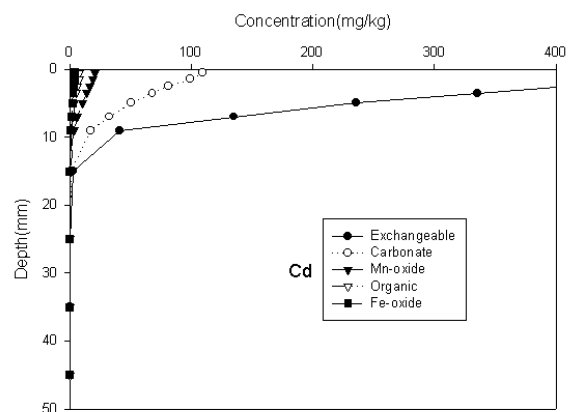


(a) At 15°C

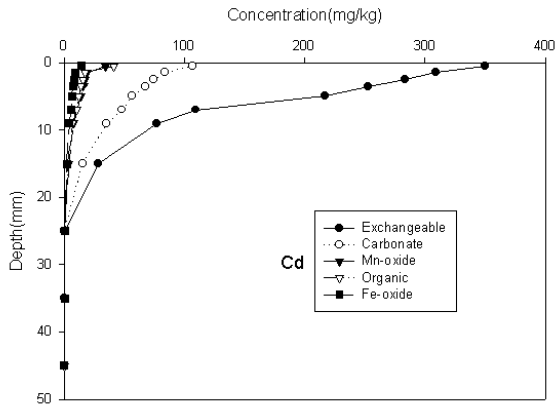


(b) At 55°C

Fig. 12. Depth profiles of Zn partitioning for each soil constituent

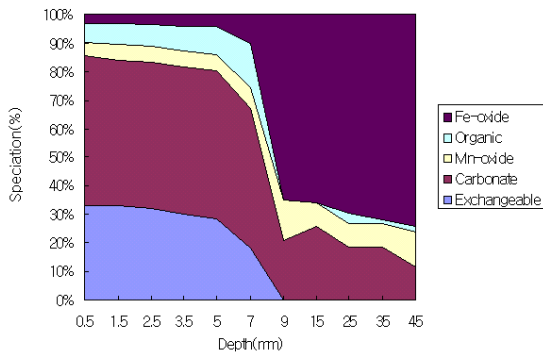


(a) At 15°C

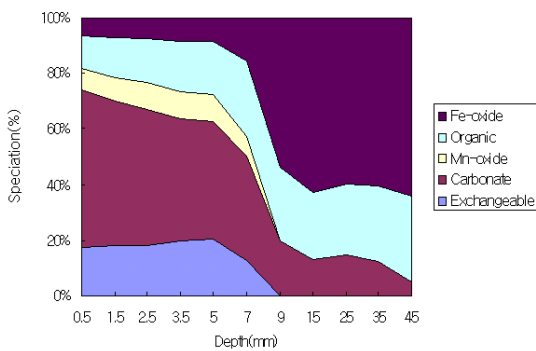


(b) At 55°C

Fig. 13. Depth profiles of Cd partitioning for each soil constituent

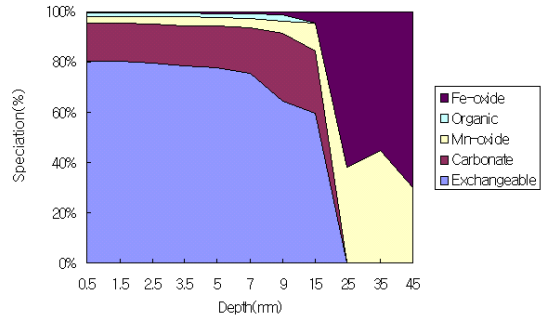


(a) At 15°C

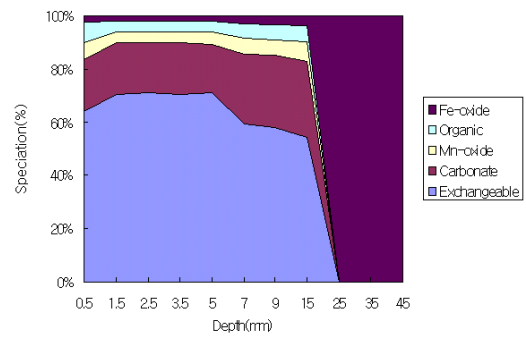


(b) At 55°C

Fig. 14. Zn partitioning % after diffusion experiment



(a) At 15°C



(b) At 55°C

Fig. 15. Cd partitioning % after diffusion experiment

Table 5. Mass balance error

Temp. °C	Percent difference in mass ^{*1}	
	Zn	Cd
15	12.7	25.7
55	36.0	55.8

^{*1} Percent difference = (MR-MS)/MR × 100%, where MR = mass diffused from reservoir, and MS = mass in soil at end of test

5. 결론

본 연구에서는 아연과 카드뮴을 대상으로 온도변화에 따른 유효확산계수의 변화를 알아보기 위해 15°C와 55°C에서 각각 확산실험을 수행하였다. 또한 이들 중금속의 확산 깊이별로 흙의 구성성분에 대한 분배경향을 알아보기 위해 연속추출법을 이용하였다. 본 연구결과로부터 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 온도변화에 따른 유효확산계수의 변화를 비교할 경우 두 금속 모두 55°C에서의 유효확산계수가 15°C에서의 확산계수에 비해 최대 10배까지 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 온도증가에 따라 이온들의 운동이 활발해지고 따라서 이들 이온들의 확산속도가 빨라지기 때문으로 판단된다. 하지만 온도증가에 따른 확산속도의 증가와 더불어 중금속들의 흡착량 또한 증가하는 것으로 나타났고, 지연인자를 얻는 방법의 차이에 따라 비교적 흡착량을 과다하게 평가하는 흡착실험을 통해 얻은 지연인자를 이용하여 유효확산계수를 산정 할 경우 확산계수를 과대평가 할 수 있다. 이러한 결과로부터 지연인자(R)와 유효확산계수(D*)는 서로 독립적인 파라미터로 간주될 수 없고 서로 종속적인 관계를 갖는다는 것을 알 수 있다. 따라서 실제 현장에서의 차수재를 통한 중금속 오염물질의 합리적인 이동을 예측하기 위해서는 이들 두 파라미터의 온도변화에 따른 적절한 고려가 이루어져야 한다. 즉 차수재 설계를 위해 사용되는 확산계수의 경우 지연인자와 연계하여 고려해야 보다 합리적인 확산계수를 산정할 수 있을 것으로 사료된다.
2. 연속추출 실험 결과 아연의 경우에는 탄산염 형태로의 분배경향이 가장 크게 나타났고, 카드뮴의 경우에는 이온교환형태로의 분배가 가장 크게 나타났다. 그리고 실험을 수행한 온도가 증가함에 따라 아연 확산실험의 경우에는 탄산염 형태와 유기물 형태로의 분배가 증가하는 것으로 나타났다. 반면 카드뮴 확산실험의 경우에는 온도변화와는 무관하게 60%이상이 이온교환 형태로 분배됨을 알 수 있다.
3. 확산에 의한 카드뮴의 이동거리는 15°C에서 한 달간 7mm를 이동한 반면 55°C에서의 이동 거리는 1.5cm로 온도의 증가에 따라 중금속 이온의 이동 거리가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 아연의 경우에는 실험

온도의 증가와는 무관하게 7mm를 이동한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 온도의 증가에 따른 흡착량 증가가 아연의 흙 칼럼 내에서의 확산에 영향을 미쳤기 때문으로 판단된다.

4. 지연인자 산정을 위해서는 실제 매립지 차수재로 이용할 재료를 이용한 흡착실험을 통해 얻을 수도 있고, 본 연구에서 사용한 방법과 같이 확산실험이 완료된 후 깊이별 간극수 농도와 흡착된 농도와의 관계로부터도 얻을 수 있다. 하지만 후자의 방법을 이용할 경우 흡착실험에 의한 흡착상수 보다는 과소 평가된 값을 얻게된다.
5. 확산계수를 구하기 위한 방법은 실제 매립지의 경계 조건과 유사한 조건과 환경하에서 대상 오염물에 대한 칼럼실험을 수행한 후 칼럼 깊이별 간극수 농도를 구하고 본 연구에서 사용한 유한 요소법을 이용한 모델링이나 적절한 경계 조건과 초기조건에서 얻어진 해석해를 이용한 보정을 통해 합리적인 유효확산계수를 구할 수 있다. 그러나 유효확산계수 산정 시 어떤 방법으로 얻어진 지연인자를 사용했느냐에 따라 산정되는 유효확산계수 값이 크게 달라 질 수 있다. 따라서 확산실험 후 칼럼 내 간극수 농도와 흡착된 농도와의 관계로부터 구한 지연인자를 이용해 확산계수를 산정할 경우 본 연구에서 수행한 것보다 장기간의 실험을 통한 시간에 따른 지연인자 변화와 그에 따른 확산계수의 변화를 살펴봄으로써 본 연구에서 수행한 방법에 대한 검증이 요구되어진다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

(접수일자 : 2001. 10. 30)

참 고 문 헌

1. 도남영 · 이승래(2001), "혼합 흡착-연속추출법을 이용한 자연 점토의 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 흡착 시 온도 영향", 한국지반환경공학회 논문집, Vol.2(3), pp. 17~35.
2. 장연수 · 홍경택(2001), "고화차수재의 무기화합물에 대한 확산특성", 대한토목학회논문집, Vol. 21(1-C), pp. 27~37.
3. Angove, M.J., Johnson, B.B., and Wells, J.D.(1998), "The influence of temperature on the adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on kaolinite", J. of Colloid and Interface Science, Vol. 204, pp. 93~103.
4. Chao, T. T.(1972), "Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride", Soil. Sci. Soc. Am. Proc., Vol. 36, pp. 764~768.
5. Chester, R., and Hughes, M. J.(1967), "A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals, and adsorbed trace elements for pelagic sediments", Chem. Geol, Vol. 2, pp. 249~262.
6. EPA/625/4-89/022(1989), Requirements for hazardous waste landfill design, construction, and closure.
7. Freeze, R.A. and Cherry, J.A.(1979), Groundwater, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
8. McBean, E. A., Rovers, F. A., and Farquhar, G. J.(1995), Solid waste landfill engineering and design. Prentice-Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey.
9. Murray, E.J., Rix, D.W., Humphrey, R.D.(1996), "Evaluation of clays as linings to landfill In: Bentley, S.P. (ED.)", Engineering Geology Waste Disposal, Geological society engineering geology special publication No. 11, London.
10. Roehl, K.E., and Czurda, K.(1998), "Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners", Applied Clay Science, Vol. 12, pp. 387~402.
11. Rowell, D. L.(1994), Soil science: Methods and applications, Longman Scientific & Technical
12. Salim, I.A., Miller, C.J., and Howard, J.L.(1996), "Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners", Soil Science Soc. Am. J. Vol. 60, pp. 107~114.
13. Shackelford, C.D.(1988), "Diffusion of inorganic chemical wastes in compacted clay", The Univ. of Texas at Austin, PhD thesis.
14. Shackelford, C.D.(1991), "Laboratory diffusion testing for waste disposal-a review", J. of contaminant hydrology, Vol. 7, pp. 177~217.
15. Shackelford, C.D.(1993), "Contaminant transport, Geotechnical Practice for Waste Disposal", Edited by David E. Daniel, Chapman & Hall, London, pp. 33~66.
16. Thomas, H.R. and Ferguson, W.J.(1999), "A fully coupled heat and mass transfer model incorporating contaminant gas transfer in an unsaturated porous medium", Computers and Geotechnics, Vol. 24, pp. 65~87.
17. Yong, R. N. Mohamed, A. M. O., and Warkentin, B. P.(1992), Principles of contaminant transport in soils. Elsevier., p. 327
18. Yong R. N., and Phadungchewit, Y.(1993), "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils", Canadian Geotechnical Journal, Vol. 30, pp. 821~823.
19. Reddy, J.N.(1993), An introduction to the finite element method, McGraw-Hill, Inc.
20. Yong, R.N.(2001), "Geoenvironmental Engineering: Contaminated soils, Polluted fate, and Migration", CRC press, p. 307
21. Yong, R.N., Yaacob, W.Z.W., Bentley, S.P., Harris, C., Tan, B.K.(2001), "Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests", Engineering Geology, Vol. 60, pp. 307~322.