

## 토양 내 철의 이동특성에 관한 연구

조기철 · 이경호\* · 정영현 · 조상원\*\* · 오광중<sup>†</sup>

부산대학교 환경공학과 · \*수도권매립지관리공사 · \*\*대구기능대학 환경화학과

(2005년 5월 6일 접수, 2005년 10월 20일 채택)

### A Study on Transport Characteristics of Fe in Soil

Ki-Chul Cho · Kyeong-Ho Lee\* · Young-Hean Choung · Sang-Won Cho\*\* · Kwang-Joong Oh<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Pusan National University · \*SUDOKWON Landfill Site Management Corp.

\*\*Department of Environmental Chemistry, Daegu Polytechnic College

**ABSTRACT** : In this study, adsorption and transport characteristics of Fe in the soil were investigated using convection-dispersion local equilibrium sorption model and two-site non-equilibrium sorption model. In batch experiments with different Fe concentration, characteristics of Fe adsorption was investigated using Freundlich and linear isotherm. Column experiments with different flow rate, organic matter content and Fe concentration were also carried out. We measured Fe concentrations in injection-liquid and in effluent, and then applied them to CXTFIT program. As a result of column experiments, some parameters(D, R,  $\beta$ ,  $\omega$ ) used in two-site non-equilibrium adsorption model were obtained. Characteristics of Fe transport were analyzed using the parameters(D, R,  $\beta$ ,  $\omega$ ) obtained from the CXTFIT program. Consequently, characteristics of Fe transport in the soil were predicted through two-site non-equilibrium adsorption model.

**Key Words** : Soil, Transport, Iron, Nonequilibrium Model

**요약** : 이류-확산 국부적 평형흡착모델(convection-dispersion local equilibrium sorption model)과 Two-site 비평형 흡착모델(non-equilibrium sorption model)을 이용하여 철(Fe)의 토양 내 흡착 및 이동특성을 살펴보았다. 회분실험에서는 철의 주입농도를 변화시키면서 시간에 따른 농도변화를 측정함으로써 철의 흡착특성을 선형흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선으로 살펴보았으며, 칼럼실험에서는 주입유속, 유기물함량, 철의 농도를 변화시키면서 주입액과 유출액의 철의 농도를 측정하고, CXTFIT 프로그램을 이용하여 two-site 비평형 흡착 모델에 사용된 매개변수(D, R,  $\beta$ ,  $\omega$ )를 구하였다. CXTFIT 프로그램에 의해 구하여진 매개변수들을 이용하여 철의 토양 내 이동특성을 살펴보았으며, 철과 같은 흡착성 물질의 이동특성은 two-site 비평형 흡착모델에 의해 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

**주제어** : 토양, 이동, 철, 비평형모델

## 1. 서 론

산업화에 따라 필연적으로 발생하는 유해 산업폐기물은 급격한 증가추세에 있다. 특히 제철 및 제련 산업은 개발도상국을 중심으로 막대한 설비투자가 이루어지고 있는 산업으로 대표적인 에너지 다소비 업종의 하나이며 화성, 소결, 고로 등의 다양한 생산공정에서 많은 종류의 환경오염물질을 배출하는 산업이다. 이러한 배출물질 중 슬래그는 철 1 ton 당 50~200 kg 정도가 발생하는 부산물로서, 정련과정에서 완전히 슬래그화되지 못하고 자연적으로 팽창 파괴되는 불안정한 성질이 있으므로 안정화를 위해 일반적으로 약 6개월간의 aging을 거친 후 매립되거나 재활용된다.

일반적으로 슬래그 내 철(Fe)은 토양에 비해 훨씬 높은 농도를 가지고 있으며, FeO 형태로 5~30%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태로 7~9%를 차지한다.<sup>1)</sup> 이러한 중금속은 슬래그 구조 내에 단

단히 결합하고 있어 쉽게 용출되지 않으나, 매립이나 재활용 지역에서 토양을 알칼리화시키는 문제점과 용출된 철(Fe)성분에 의해 붉은색이나 검은색의 색깔을 띠는 미관적 문제점을 가지고 있다.<sup>2)</sup>

오늘날, 대체수원으로 지하수의 사용이 증가함에 따라 이러한 매립이나 재활용된 폐기물에서 용출되는 중금속이나 오염물질의 토양 내 이동에 관한 연구는 점점 더 중요성이 더해지고 있으므로 본 연구는 중금속으로 인한 토양 및 지하수 오염 연구에 기초자료를 제시할 수 있다.

이러한 오염물질의 토양 내 이동은 이류(convection), 확산(dispersion), 흡착(adsorption), 화학반응(chemical reaction), 및 미생물 분해 등에 의해 영향을 받으며 그 중 토양입자에 오염물질의 흡착이 가장 중요한 역할을 한다. 흡착에 영향을 미치는 토양자체의 특징으로는 pH, 유기물함량, 미세입자(clay, silt 등)의 함량, CEC(cation exchange capacity), 철산화물(Fe Oxide), 알루미늄산화물(Al Oxide) 등 여러 가지가 있으나 이들 중 유기물 함량에 의한 영향이 가장 큰 것으로 보고되고 있다.<sup>3,4)</sup>

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: kjoh@pusan.ac.kr  
Tel: 051-510-2417

Fax: 051-583-0559

따라서, 본 연구는 매립이나 재활용된 폐기물에서 용출될 수 있는 오염물질의 토양내 이동 특성에 관한 연구로서, 재활용을 목적으로한 슬래그를 aging할 때 용출되는 철을 대상으로 유기물함량과 같은 토양의 조건과 주입되는 철의 유속, 농도에 따른 흡착 및 이동특성을 이류-확산 국부적 평형 흡착모델(convection-dispersion local equilibrium sorption model)과 two-site 비평형 흡착모델(non-equilibrium sorption model)에 적용시켜 살펴보고자 한다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1. 평형흡착

일반적으로 흡착되는 화합물의 양은 일정온도에서 화합물의 농도(C)의 함수로 나타내는데, 이를 흡착 등온선(sorption isotherm)이라고 한다.

선형 흡착등온선은 흡착이 평형상태에 도달한 후 화합물의 흡착량과 흡착 후 용액 중의 화합물의 평형상태 농도가 선형적 관계가 있는 경우를 말한다. 화합물의 흡착량(S)과 평형상태에서의 농도(C<sub>e</sub>)를 그래프에 그려보면 직선식이 성립하는데, 이때 이 직선의 기울기가 그 화합물의 분배계수(K<sub>p</sub>)가 된다.

$$S = K_p C_e \quad (1)$$

Freundlich 흡착등온선은 실험식으로서 흡착이 평형에 도달한 후 화합물의 흡착량과 흡착 후 용액 중의 농도가 선형적 관계가 아닌 Log 직선식을 따르는 경우를 말하며 다음과 같은 식으로 나타내며, y절편 K<sub>F</sub>가 분배계수이다.

$$S = K_F C_e^N \quad (2)$$

$$\log S = \log K_F + N \log C_e \quad (3)$$

여기서, K<sub>F</sub> : Freundlich partition coefficient((L<sup>3</sup>/M)<sup>N</sup>)  
N : Freundlich exponent coefficient(-)

본 연구에 사용된 토양내 용질 이동에 관한 개념적 모델은 일차원적 이류-확산 국부적 평형흡착모델(Convection-dispersion local Equilibrium sorption model)로서 이류-확산 방정식에 흡착을 고려한 추가항을 포함하여 이용하였다.<sup>5)</sup>

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

여기서, C : 용질의 농도(M/L<sup>3</sup>)  
D : 확산계수(L<sup>2</sup>/T)  
t : 시간(T)  
v : 평균 공극 유속(L/T)  
χ : 거리(L)

S : 흡착된 농도(M/M)

θ : 수분 함량(L<sup>3</sup>/L<sup>3</sup>)

ρ : 겉보기 밀도(M/L<sup>3</sup>)

식 (4)에 선형관계를 나타내는 식(1)을 대입하면, 아래의 지연계수(R)를 포함한 식으로 표현된다.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

$$R = 1 + \rho \frac{K_p}{\theta} \quad (6)$$

지연계수(R)는 회분실험을 통해 구할 수 있는데, 흡착평형을 이룬 토양과 용액사이의 관계가 선형의 경우 식 (6)으로 나타낼 수 있으며, Freundlich 등온식의 경우 식 (4)에 식 (2)를 대입하여, 식 (7)로 구할 수 있다.

$$R = 1 + \left(\frac{\rho}{\theta}\right) K_p \cdot N \cdot C_e^{N-1} \quad (7)$$

### 2.2. 비평형 흡착

일반적으로 흡착현상은 토양 매체와 오염물질사이에서 평형상태에 도달한다는 가정하에서 이루어졌다. 그러나 정상상태 또는 비정상상태 흐름의(실내 컬럼실험에서) 빠른 공극 유속하에서는 토양과 용액사이의 충분한 접촉이 이루어지지 않아 평형에 도달하지 않는 경우가 대부분이다.

비평형 two-site 흡착 모델(nonequilibrium two-site(bicontinuum) sorption model)은 토양의 흡착영역이 두 개의 부분으로 나누어져 있다고 가정한다. 하나의 흡착영역(type-1)은 순간적으로 발생하고 다른 하나의 영역(type-2)은 시간에 따라 발생한다. 평형을 이룰 때, 두 영역의 흡착은 선형 방정식으로 표현된다.<sup>6)</sup>

$$S_1 = k_1 C = FkC \quad (8)$$

$$S_2 = k_2 C = (1 - F)kC \quad (9)$$

여기서, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>는 type-1과 type-2의 흡착영역을 의미하며 F는 1형지역(type-1)이 차지하는 분율을 나타낸다.

비평형흡착(nonequilibrium sorption)조건에서의 two-site sorption model은 식 (5)의 평형흡착모델(equilibrium sorption model)에 속도제한적 흡착(rate-limited sorption)을 기술하는 항을 추가시킨 것이다.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} = Fk \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad (10)$$

식 (4)에 식 (10)을 대입하면, 식 (11)로 표현된다.

$$(1 + \frac{\rho}{\theta} FK_p) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha [(1 - F) K_p C - S_2] \quad (12)$$

여기서,  $\alpha$  : 일차속도계수( $T^{-1}$ )

식 (11)과 식 (12)는 식 (13)~(18)의 경계조건을 적용하여 풀 수 있다.

$$C(x, 0) = C_i \quad (13)$$

$$C(0, t) = C_0 \quad (14)$$

$$(-D \frac{\partial C}{\partial x} + v \cdot C) |_{x=0} = v \cdot C_0 \quad (15)$$

여기서,  $C_i$  : initial concentration( $ML^{-3}$ )  
 $C_0$  : input concentration( $ML^{-3}$ )

$$\frac{\partial C}{\partial x}(\infty, t) = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (17)$$

$$C_m(x, 0) = C_{im}(x, 0) = C_i \quad (18)$$

여기서,  $C_m$  : concentration in mobile liquid region( $ML^{-3}$ )  
 $C_{im}$  : concentration in immobile liquid region( $ML^{-3}$ )

식 (11)과 식 (12)에 식 (19)~(27)의 무차원 변수를 도입하면 모델해석을 위한 무차원화(dimensionless)된 식 (28)과 (29)로 정리된다.

$$T = vt/L = v_m t \Phi_m / L \quad (19)$$

$$z = x/L \quad (20)$$

$$p = v_m L / D \quad (21)$$

$$\omega = \alpha L / q = \alpha L / (\theta_m v_m) = k_2 (1 - \beta) RL / v \quad (22)$$

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho K_p}{\theta + \rho K_p} = \frac{\Phi_m R_m}{R} \quad (23)$$

$$R_m = 1 + f \rho K_p / \theta_m \quad (24)$$

$$R = 1 + \rho K_p / \theta \quad (25)$$

$$C_1 = \frac{C_m - C_i}{C_0 - C_i} \quad (26)$$

$$C_2 = \frac{C_{im} - C_i}{C_0 - C_i} \quad (27)$$

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{p} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (28)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (29)$$

여기서,  $C_1, C_2$  : dimensionless concentration(-)

비평형 two-site model을 CXTFIT code에 적용시키기 위해서는 회분실험과 염소의 이동실험으로부터 구한 지연계수(R)와 확산계수(D)를 inverse mode내 초기값으로 하여 중금속(Fe)의 파과곡선(breakthrough curves)을 식 (28)과 식 (29)의 비평형 two-site 흡착모델(two-site non-equilibrium sorption model)에 적용시켜 모델에 필요한 parameter(R,  $\beta$ ,  $\omega$ )를 각각 구한다. 이상에서 구한 parameter(D, R,  $\beta$ ,  $\omega$ )를 CXTFIT code 내 direct mode에 입력하여 예측된 값과 측정된 철의 BTCs를 비교한다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1. 실험재료 및 특성

유기물 함량에 따른 흡착 및 이동특성을 비교하기 위해 기존의 유기물을 함유하고 있는 토양과 400℃에서 1시간 회화시켜 유기물 함량을 감소시킨 토양을 실험에 사용하였으며, 기초적인 특성은 Table 1에 나타내었다.

그리고, 매립이나 재활용된 슬래그로부터 용출될 수 있는 철의 농도를 파악하기 위해 국내 폐기물 용출시험방법에 따라 aging 전·후 슬래그의 Fe의 농도와 pH를 분석하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료로 사용한 슬래그는 포항제철소의 제강공정에서 발생하는 것을 사용하였다.

**Table 1.** Physico-chemical characteristics of soils used

Characteristics	Original soil	Burned soil
Organic Contents (%)	4.2	2.52
Particle Density ( $g/cm^3$ )	2.42	
Soil Texture	Loamy sand	
Sand (%)	79.6	
Silt (%)	18.6	
Clay (%)	1.8	
Fe contents (%)	0.15	

**Table 2.** Fe concentration and pH in the solutions extracted from slag before and after aging

Slag before aging		Slag after aging	
Fe Conc.(ppm)	pH	Fe Conc.(ppm)	pH
2.41	10.65	2.19	10.65

**3.2. 실험방법**

회분식 흡착실험은 유기물 함량이 다른 두 토양을 대상으로 수행하였다. 각 농도에 따른 흡착량과 평형농도간의 관계를 선형 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선으로 나타내어 각 등온선으로부터 얻은 분배계수를 이류-확산 국부적 평형 흡착 모델과 비평형 two-site 모델에 적용시킬 초기 입력값인 지연계수(R)를 구하는 것과 유기물 함량이 다른 두 토양의 흡착특성을 파악하는 것이 목적이다.

각 토양에 대한 흡착실험을 하기 전에 유기물 함량이 4.2%인 토양을 사용하여 토양과 반응시킨 철용액이 평형에 도달하는 시간을 파악하기 위해 0.005 M CaSO<sub>4</sub> 전해질 용액을 배경용액으로 하였으며, 100 mg/L Fe 용액을 토양 : 용액(5 g : 25 mL)의 비로 30, 60, 120, 240, 480, 960 min 동안 교반기를 사용하여 혼합시킨 후 각 샘플을 여과시킨 후 여액의 농도를 측정하여 평형에 도달하는 시간을 파악하였다.

그리고, 농도에 따른 흡착실험에는 유기물 함량이 다른 두 토양을 대상으로 하였으며, 0.005 M CaSO<sub>4</sub>를 배경용액으로 하고 Fe의 농도를 0, 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800 mg/L로 한 용액을 만들어, 토양:용액(5 g : 25 mL)의 비로 30°C에서 4시간 교반시킨 후 토양에 흡착된 Fe의 양을 유도결합플라즈마 발광광도계(Inductively coupled Plasma Emission Spectroscopy, Vista-Pro, Varian, Australia)로 분석하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$S = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \tag{30}$$

여기서, S : 토양 단위 질량 당 흡착된 Fe의 양(mg/kg)  
 C<sub>i</sub>, C<sub>e</sub> : 용액내 Fe의 초기농도와 평형농도(mg/L)  
 V : 토양에 가해진 용액의 양(L)  
 M : 건조 토양의 질량(Kg)

칼럼실험에서는 비흡착성 물질인 염소(Cl)를 사용하여 각 유속(33 cm/day, 100 cm/day)에 대한 확산계수를 구하였으며, 여기서 얻은 확산계수(D)는 이류-확산 국부적 평형 흡착모델과 비평형 two-site 모델의 매개변수로 사용하였다. 그리고 흡착성물질인 철(Fe)을 사용한 실험에서는 주입되는 유속을 33, 100 cm/day로 하였을 때, 유기물 함량이 4.2%와 2.52%인 토양에 철을 주입하였을 때, 주입되는 철의 농도를 10 ppm과 50 ppm으로 하였을 때 철의 이동특성을 이류-확산 국부적 평형 흡착모델과 비평형 two-site 모델에 적용시켜 파악하였다.

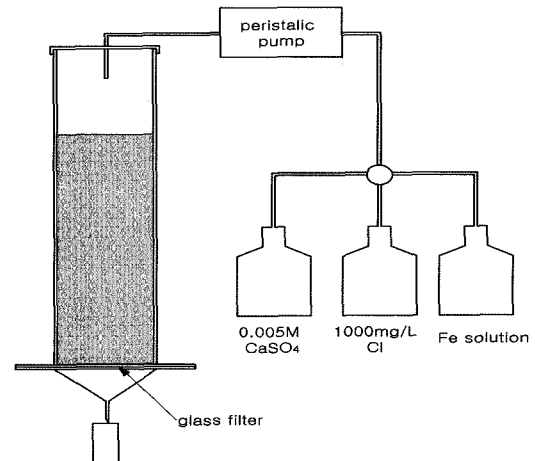
실험에 사용한 칼럼은 Fig. 1에 나타난 것처럼 직경 5 cm, 높이 20 cm인 유리채질의 칼럼으로 하부는 유리필터를 사용하여 토양의 유출을 방지하도록 하였다.

실험에서는 대상 토양을 칼럼에 넣은 후 큰 공극(pore)이 생기지 않도록 밀이 평평한 둥근관으로 일정한 압력을 가하여 다짐(packing)을 하였고 각 용액은 미세정량펌프(Masterflex, USA)를 사용하여 일정한 유속으로 주입하였다. 먼저, 칼럼 내가 정상상태(steady-state)가 되도록 철(Fe)이 없는 전해질 용액(0.005 M CaSO<sub>4</sub>)을 일정한 공극유속(pore-water velocity)으로 공급하여, 초기토양에 존재하는 철 성분이 전해질 용액에 용해되어 유출되는 농도가 일정해지는 시점을 파악하였다. 그리고 각 조건에서의 칼럼실험은 철의 농도가 일정해지는 시점까지 전해질 용액만을 주입한 후 비흡착성 물질인 염소와 흡착성 물질인 철을 주입하여 유출수내 각 물질의 농도를 파악하였다.

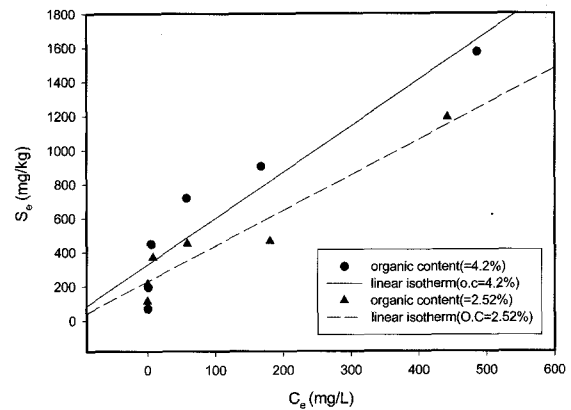
**4. 결과 및 고찰**

**4.1. 회분식 실험**

유기물함량이 4.2%인 토양과 비교토양으로 제조한 유기물함량 2.52%인 토양을 대상으로 철의 농도에 따른 흡착특성을 Fig. 2의 선형흡착등온선으로 나타내었으며, 각 등온선으로부터 구한 분배계수를 이용하여 모델에 적용될 지연계수(R)를 구하였다.



**Fig. 1.** Experimental column to determine the BTCs.



**Fig. 2.** Linear sorption isotherm of Fe in soils with different organic content.

**Table 3.** Linear sorption isotherm parameters of Fe for soils with different organic contents

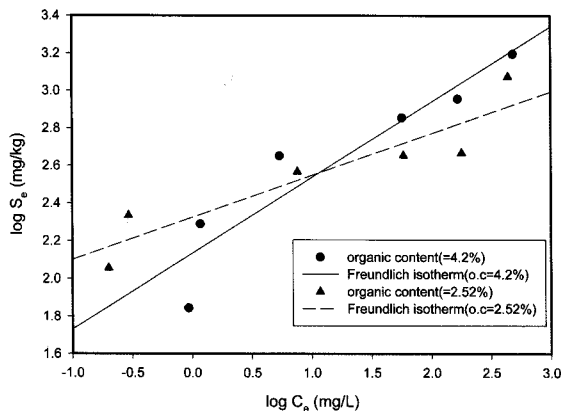
Organic content = 4.2%			Organic content = 2.52%		
$K_D(L/kg)$	$R^2$	Retardation factor (R)	$K_D(L/kg)$	$R^2$	Retardation factor (R)
2.711	0.8849	8.2	2.0822	0.9157	6.89

Fig. 2에 나타난 것처럼, 유기물 함량 4.2%인 토양이 유기물 함량 2.52%인 토양보다 흡착된 철의 양이 많고 기울기도 크다는 것을 알 수 있으며, 이는 유기물 함량이 많을수록 흡착력이 더 커짐을 나타낸다. 각 토양의 흡착특성을 Table 3에 나타내었다.

선형 흡착등온선에서 분배계수( $K_D$ )는 액상내 금속의 토양으로 흡착 및 이동의 정도를 나타내는데 사용되는데, 낮은  $K_D$  값은 용액내 더 많은 금속이 존재하여 이동성이 크다는 것을 나타내고 높은  $K_D$  값은 금속이 토양에 흡착되려는 경향이 커 이동성이 적다는 것을 나타낸다. Table 3에서 볼 수 있듯이, 토양내 유기물 함량이 많을수록  $K_D$  값이 높게 나타났으며, 지연계수도 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 토양내 유기물이 중금속의 흡착에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 유기물 함량이 다른 두 토양에 대한 철의 흡착특성을 Freundlich 흡착등온선으로 나타내었는데, 선형 흡착등온선에 비해 유기물 함량에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 대체로 절편은 비슷한 값을, 기울기는 유기물 함량 4.2%인 토양이 큰 값을 나타내었다.

Table 4는 각 토양에 대한 흡착특성을 Freundlich 등온식과 지연계수를 나타내었는데, 일반적으로  $K_F$ 는 토양의 용질 보유능력을 나타내고, N은 토양의 용질에 대한 흡착친화도



**Fig. 3.** Freundlich sorption isotherm of Fe in soils with different organic content.

**Table 4.** Freundlich isotherm parameters of Fe for soils with different organic contents

Organic content = 4.2%				Organic content = 2.52%			
$\log K_F$	N	$R^2$	Retardation factor (R)	$\log K_F$	N	$R^2$	Retardation factor (R)
2.133	0.4027	0.8774	15.07	2.3238	0.2235	0.8521	7.39

(sorption affinity)를 나타낸다.

토양의 용질 보유능력을 나타내는  $\log K_F$ 의 경우는, 유기물 함량 4.2%인 토양에서 2.1330으로 유기물 함량 2.52%인 토양의 2.3238과 비슷한 값을 나타내나, 토양의 용질에 대한 친화도(affinity)를 나타내는 N 값의 경우는, 유기물 함량 4.2%인 토양이 0.4027로 유기물 함량 2.42%인 토양의 0.2235 보다 큰 값을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 차이는 유기물 함량이 감소됨에 따라 토양의 흡착영역(sorption site)이 제한되어, 용질의 부하율(loading rate)이 증가하고 결국 용질과 토양의 선호도가 감소되기 때문이다.

선형흡착등온선이나 Freundlich 흡착등온선으로부터 구한 지연계수는 흡착량과 평형농도와와의 관계를 나타내는 각 등온선의 평형농도의 범위에 따라 달라졌으며 이를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 나타낸 것처럼, 지연계수 값은 fitting을 통해 얻은 것에 비해, 저농도범위에서는 높은 값을 나타내었고 농도범위가 고농도까지 포함할수록 지연계수값이 낮아졌다. 회분식 실험으로 구한 지연계수는 평형농도범위에 따라 그 값이 달라지므로 칼럼실험의 결과를 적용하여 구하는 것이 바람직하며 회분실험으로는 철에 대한 흡착특성을 파악하는데 그 의미를 가진다고 판단된다.

## 4.2. 칼럼 실험

### 4.2.1. Cl<sup>-</sup> 파과곡선

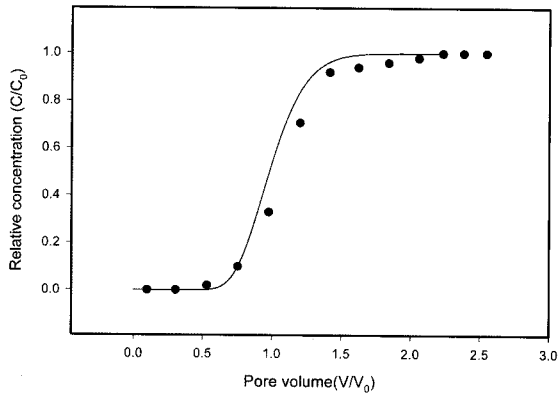
확산계수(D)를 추정하기 위해 비흡착성물질인 염소(Cl<sup>-</sup>)의 이동실험을 각 유속에 대하여 실시하였으며, 공극내 유속을 33 cm/day와 100 cm/day로 하였을 때, 측정된 염소의 농도를 이류-확산 국부적 평형 모델에 곡선맞춤(curve-fitting)한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

측정된 염소의 BTCs는 매우 대칭적이었고, 이류-확산 국부적 평형모델에 의해 잘 표현되었다. 이와 같이 측정된 값들이 대칭적인 평형 모델로 잘 표현된다는 것은 이동시 수리역학적 평형을 이루는 것을 의미한다. 즉, 토양의 미세공극 구조 내로 주입되고 유출되는 염소의 질량전달이 칼럼내 토양과 용질이 평형을 이루는 체류시간에 비해 상대적으로 매우 빨리 발생한다는 것이다.<sup>7)</sup>

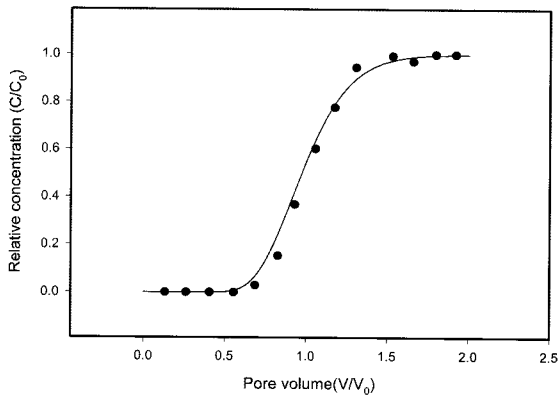
Table 6에는 공극내 유속을 33 cm/day와 100 cm/day로 하여 비흡착성 물질인 염소(Cl<sup>-</sup>)를 주입하였을 때 측정된 BTCs를 CXTFIT code의 inverse mode에 적용시켜 구한 확산계수(D)를 나타내었다.

**Table 5.** Retardation factors at different concentration ranges

Concentration range (ppm)		0-50	0-100	0-200	0-500	fitted
Linear isotherm	organic content (4.2%)	197.2	25.3	12.2	8.2	37.45
	organic content (2.52%)	80.08	13	4.96	6.89	20.54
Freundlich isotherm	organic content (4.2%)	155.68	22.09	15.66	15.07	37.45
	organic content (2.52%)	10	6.69	5.087	7.39	20.54



**Fig. 4.** Comparison of measured and predicted values at the pore water velocity of 33 cm/day(BTC curve of  $Cl^-$  is value measured by experiment and solid line indicates value predicted by convection-dispersion local equilibrium sorption model).



**Fig. 5.** Comparison of measured and predicted values at the pore water velocity of 100 cm/day(BTC curve of  $Cl^-$  is value measured by experiment and solid line indicates value predicted by convection-dispersion local equilibrium sorption model).

**Table 6.** Comparison of parameters for columns at different pore-water velocities

Parameter	Pore water velocity(cm/day)	
	33	100
Volumetric water content ( $cm^3/cm$ )	0.447	0.510
Bulk density ( $g/cm^3$ )	1.19	1.15
Dispersion coefficient ( $D, cm^2/day$ )	17.85	28.56

유속이 33 cm/day일 경우 확산계수(D)는  $17.85 cm^2/day$ 로 나타났으며, 100 cm/day일 경우,  $28.56 cm^2/day$ 로 나타나 유속이 증가할수록 확산계수(D)가 증가함을 알 수 있으며, 이는 Tran 등(1998)에 의한 연구결과와도 일치하였다.<sup>8)</sup>

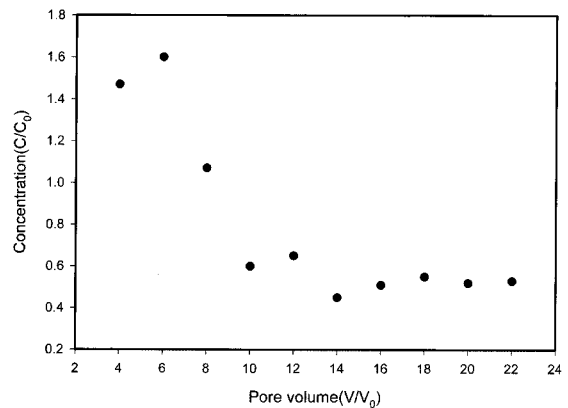
#### 4.2.2. 유속에 따른 철의 이동특성

철용액을 함유하지 않은 0.005 M  $CaSO_4$  전해질 용액을 주입하여 토양내 존재하는 철이 유출되어 안정화되는 시점을

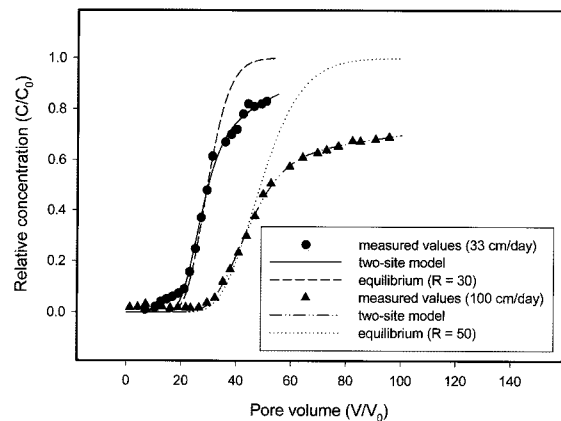
파악하기 위한 실험을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 초기에는 높은 농도로 불안정하였으나, pore volume 10 이상에서는 약 0.5 ppm으로 일정한 값을 나타내었다. 이하의 칼럼실험에서는 전해질 용액을 최소 20 pore volume 이상을 공급하여 토양 자체에서 유출되는 철의 농도를 안정화시킨 후 흡착성 물질인 Fe 용액을 주입하였고 유출수에서 파악된 철의 농도를 0.5 ppm으로 보정하였다.

Fig. 7은 공극유속이 33 cm/day 경우와 100 cm/day 경우일 때, 칼럼 유출수내 철(Fe)의 BTCs를 나타내었으며, 각 유속에 대한 측정값은 이류-확산 국부적 평형흡착모델과 비평형 two-site model을 사용하여 예측한 경우와 비교해 보았다.

유속에 대한 흡착은 서로 상반된 견해를 보이는데, Akrtanakul 등(1983)<sup>9)</sup>에 의하면 유속이 증가할수록 흡착량도 커진다고 밝혔지만, Bajracharya(1989)<sup>10)</sup>는 반대의 경향을 나타낸다고 밝혔다. 본 연구에서 BTCs는 유속이 33 cm/day일 경우 약 20 pore volume에서 발생하였고, 100 cm/day인 경우에는 약 25 pore volume에서 발생하여 유속이 클수록 BTCs가 늦게 발생함을 알 수 있었으며, 지연계수도 37.45와 122.30을 각각 나타내어 유속이 클수록 흡착이 증가한다는 것을 지연계수를 통해 알 수 있었다.



**Fig. 6.** Fe concentration in the effluent from soil column.



**Fig. 7.** Comparison of Fe BTCs at the different velocities and measured Fe BTCs and predicted BTCs(CXTFIT) for equilibrium and non-equilibrium(two-site) model at two pore-water velocities(33 cm/day and 100 cm/day).

유속이 클수록 용질의 토양내 체류시간은 감소하여 흡착율이 감소하는 것은 일반적인 가정(postulation)이나 본 실험에서는 반대의 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 유속이 증가함에 따라, 염소의 이동실험으로부터 파악된 것처럼 확산계수(D)가 증가하고, 이것이 토양과 용질의 반응을 더욱 빨리 진행시키며, 결국 확산율의 증가가 토양과의 반응을 증가시켜 유속이 클수록 흡착율이 증가하여 BTCs 발생이 늦게 나타난 것으로 사료된다.

각 유속에서 유출된 철의 BTCs를 평형 흡착모델과 비평형 two-site 모델의 예측치와 비교해 보았을 때, 비평형 two-site 모델이 훨씬 잘 일치하였다. 이류-확산 국부적 평형흡착모델은 비흡착성 물질인 염소의 실험으로 관측된 BTCs를 잘 표현하였으나, 흡착성물질인 철의 BTCs를 나타내는 데에는 상당한 편차를 나타내었다. 이러한 원인은 철의 이동에 비평형이 영향을 주었기 때문으로, two-site 비평형 흡착모델을 적용시켜 얻은 parameter 중 평형흡착이 발생하는 분율을 나타내는  $\beta$ 값을 보면, 유속이 33 cm/day과 100 cm/day일 때, 각각 0.730과 0.375로 파악되었고, 철의 BTCs에서 상대농도의 최대값은 0.83, 0.69를 나타내어, 유속이 증가함에 따라 순간적인 흡착평형이 발생하는 분율이 감소함을 BTCs의 상대농도 값으로 알 수 있었다.

Fesch(1998)<sup>11)</sup>에 의하면 회분식 실험시 용질은 혼합(shaking)과 마찰(abrasion)작용에 의해 점도표면으로의 접근이 쉬워 칼럼실험에서 보다 더 많은 흡착을 하기 때문에 회분실험에 의한 지연계수(R)가 크다고 하나, 본 실험에서는 칼럼실험에 의한 지연계수(R)가 더 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과에 대해 Liping Pang(1997)<sup>12)</sup>은 칼럼실험보다 회분식 실험이 더 많은 체류시간을 가지므로 철(Fe)과 같은 중금속의 침전된 양을 감(subtraction)하게 됨에 따라 지연계수(R)는 감소한다고 설명하였다.

Two-site 모델에서  $\beta$ 는 이동시 순간적인 지연(retardation)에 의해 발생하는 흡착(sorption)영역 분율을  $\omega$ 는 질량 전달 계수를 나타내며, 이 두 매개변수들은 비평형의 정도를 나타낸다. 공극유속이 33 cm/day와 100 cm/day일 때,  $\beta$ 는 각각 0.730, 0.375로 나타났으며, 이것은 순간적인 흡착이 토양 흡착영역의 73%, 37.5%에서만 발생하였다는 것을 의미한다.  $\omega$  값이 1보다 큰 것은 흡착이 평형에 가깝다는 것이며, 1보다 적은 것은 비평형이 우세하다는 것을 나타낸다. 본 실험에서 구한  $\omega$  값은 1보다 작았고 이것은 토양내 철의 이동시 비평형 흡착이 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

최적화 프로그램으로부터 구한  $\beta$ 와  $\omega$ 를 이용하여, 동력학 속도상수(kinetic rate constant,  $k_2$ ) 값을 구할 수 있다. 계산된  $k_2$  값은 33 cm/day의 경우는 0.0957 day<sup>-1</sup>이고, 100 cm/day의 경우는 0.0444 day<sup>-1</sup>이었으며, 이것은 33 cm/day의 경우와 100 cm/day보다 빨리 BTCs가 발생한다는 것을 의미한다.

4.2.3. 유기물 함량에 따른 철의 이동특성

Table 7은 칼럼에 채운 토양의 유기물함량에 따른 철의 이동특성을 파악하기 위한 각 칼럼의 특성을 나타내었으며,

확산 계수(D)는 유속에 대한 변수이므로 유속 33 cm/day 일 때, 17.85 cm<sup>2</sup>/day 값을 그대로 사용하였다.

Fig. 8은 각 토양에서 유출된 철(Fe)의 BTCs와 이류-확산 국부적 평형 흡착모델과 비평형 two-site model을 사용하여 예측한 값들과 비교한 것으로, 철의 BTCs는 유기물 함량이 2.52%인 토양에서는 약 10 pore volume에서, 4.2%에서는 약 20 pore volume에서 발생하여, 유기물 함량이 적은 토양에서 BTCs가 빨리 발생함을 지연계수 값으로도 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 회분식 실험에서도 알 수 있듯이 유기물 함량이 적을수록, 흡착영역(sorption site)이 감소하여 철(Fe)의 BTCs가 빨리 발생하고 결국, 철(Fe)의 이동이 빨라졌기 때문이다.

지연계수(R)는 회분식 실험보다 칼럼실험에서 구한 값이 더 큰 값을 나타내며, 유기물 함량이 적을수록 지연계수 값이 작았다. 이동시 순간적인 지연에 의해 발생하는 흡착영역 분율을 나타내는  $\beta$  값은 비슷하였으며, 질량 전달계수인  $\omega$ 도 1보다 적게 나타나 비평형 흡착이 중요한 작용을 함을 알 수 있었다. Baskaran 등(1996)에 의하면, 이러한  $\beta$ ,  $\omega$  값들은 토양과 용질의 특성 뿐만 아니라 공극수의 흐름조건에 의해서도 영향을 받는다고 하였다.<sup>13)</sup>

동력학 상수(kinetic rate constant,  $k_2$ )의 경우, 유기물 함량이 적은 토양에서 0.1630으로 유기물이 많은 토양의 0.0957보다 높은 값을 나타내며, 유기물이 작은 토양의 BTCs가 빨리 나타남을 수치적으로 알 수 있었다.

Table 7. Comparison of parameters for soil columns at different organic contents

Parameter	Organic content(%)	
	4.2	2.52
Pore-water velocity (cm/day)	33	33
Volumetric water content (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.447	0.47
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.19	1.33
Dispersion coefficient (D, cm <sup>2</sup> /day)	17.85	17.85

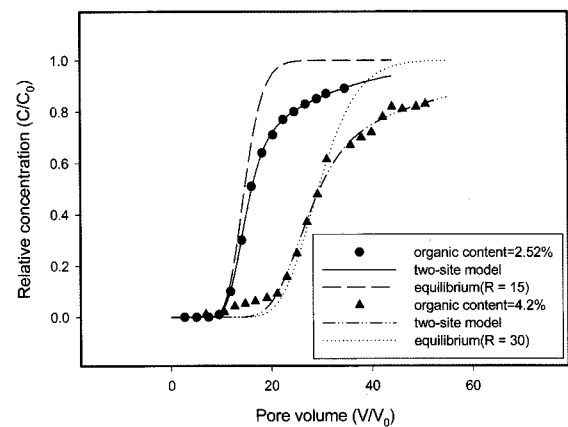


Fig. 8. Comparison of Fe BTCs from soil columns with different organic content at pore-water velocity of 33 cm/day(Measured Fe BTCs and predicted BTCs(CXTFIT) for equilibrium and non-equilibrium(two-site) model were shown together).

4.2.4. 농도에 따른 철의 이동특성

본 실험에서는 칼럼에 주입되는 철의 농도를 10 ppm과 50 ppm으로 하였을 때 철의 이동특성을 파악하였다. Table 8 에는 주입되는 철의 농도에 따른 이동특성을 파악하기 위한 각 칼럼의 특성을 나타내었다. 동일한 조건에서 실험을 수행하기 위해 공극 유속, 수분함량, 겔보기 밀도를 비슷하게 맞추었고, 이때 확산계수(D)는 유속에 대한 변수이므로 이전의 값을 그대로 사용하였다.

Fig. 9에는 철의 농도변화에 따른 이동특성을 실측값과 예측값으로 나타내었다. 실험결과 농도가 높을수록 BTCs가 빨리 발생하는 것을 알 수 있었는데, 이것은 높은 농도일수록 토양 흡착 영역에서 포화(saturation)가 빨리 발생하여 유출수 내 BTCs가 빨리 발생한 것으로 사료되며, Fesch 등(1998)에 의하면,<sup>11)</sup> 주입되는 농도가 감소함에 따라 확산의 정도(extent)가 증가하여 낮은 농도에서 더 강한 흡착을 나타낸다고 한다.

Table 9는 실험변수에 따른 비평형 two-site 모델의 매개변수를 나타내었다. 칼럼실험을 통해 얻은 지연계수(R)값은 50 ppm에서 37.45에 비해 10 ppm에서 66.31로, 농도가 낮을수록 이동시 지연이 더 큼을 알 수 있다. 토양내 순간적인 흡착영역의 분율인  $\beta$  값은 10 ppm에서 0.6956으로 50 ppm의 0.73보다 적은 값을 나타내었으며, 비평형 흡착의 정도를 나타내는  $\omega$ 는 10 ppm에서 0.016으로 50 ppm의 0.44에 비해 낮은 값을 나타내어 저농도일 때 더 큰 비평형 흡착

Table 8. Comparison of parameters for column with different injection concentration of Fe

Parameter	Injection concentration of Fe	
	10 ppm	50 ppm
Pore-water velocity (cm/day)	33	33
Vol water content (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.458	0.447
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.17	1.19
Dispersion coefficient (D, cm <sup>2</sup> /day)	17.85	17.85

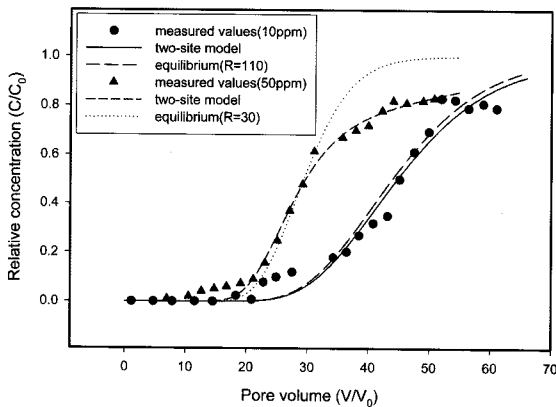


Fig. 9. Comparison of Fe BTCs at different injection concentration of Fe(Measured Fe BTCs and predicted BTCs (CXTFIT) for equilibrium and non-equilibrium (two-site) model were shown together).

Table 9. Model parameters for simulation of the BTCs of Fe using non-equilibrium two-site model

Parameter	Pore water velocity		Organic content		Injection concentration(Fe)	
	33 cm/day	100 cm/day	4.2%	2.52%	10 ppm	50 ppm
Peclet number(Pe)	27.73	52.52	27.73	27.73	27.73	27.73
R <sub>batch</sub>	8.2	8.2	8.2	6.89	8.2	8.2
R <sub>fitting</sub>	37.45	122.30	37.45	20.54	66.31	37.45
$\beta$	0.730	0.375	0.730	0.720	0.696	0.730
$\omega$	0.440	0.510	0.440	0.410	0.016	0.440
Kinetic rate constant (k <sub>2</sub> , day <sup>-1</sup> )	0.0957	0.0444	0.0957	0.1630	0.0017	0.0957
R <sup>2</sup>	0.993	0.999	0.993	0.999	0.975	0.993

이 발생함을 알 수 있었다. 그리고 동력학 상수, k<sub>2</sub>는 10 ppm의 0.00174보다 50 ppm의 0.0957가 큰 값을 나타내므로 BTCs가 더 빨리 발생함을 알 수 있다.

5. 결론

토양내 철의 흡착 및 이동특성 특성을 살펴보기 위해 회분식 실험에서는 토양내 유기물함량에 따른 철(Fe)의 흡착 특성을, 칼럼실험에서는 주입되는 철용액의 유속 및 농도변화와 유기물함량이 다른 토양을 사용하였을 때의 철의 이동특성에 관한 연구를 행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 회분식 실험의 결과로부터 선형 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 얻을 수 있었으며, 각 등온선으로부터 구한 지연계수는 유기물 함량이 2.52%인 토양의 경우 6.89, 7.39이었고 유기물 함량이 4.2%인 토양의 경우 8.2, 15.07로 나타났다. 그리고 칼럼실험으로부터 얻은 철의 BTCs를 통해 얻은 지연계수는 유기물 함량이 2.52%에서 20.45, 4.2%에서 37.45로 나타나 유기물 함량이 많을수록 지연계수가 큰 값을 나타내어, 유기물에 의한 흡착 및 이동에 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

2) 비흡착성 물질인 염소의 BTCs는 대칭적인 모양으로 나타나 이동시 평형을 나타내어 국부적 평형흡착모델로 잘 나타낼 수 있었으며, 염소의 BTCs로부터 파악된 확산계수는 유속 33 cm/day에서 17.85 cm<sup>2</sup>/day, 유속 100 cm/day에서 28.56 cm<sup>2</sup>/day을 나타내어 확산계수는 유속이 증가함에 따라 큰 값을 나타냄을 알 수 있었다.

3) 유속에 따른 철의 BTCs에서 상대농도 최대값은 유속이 33 cm/day에서 0.83, 100 cm/day에서 0.69를 나타내었고, 이는 순간적 흡착영역( $\beta$ )이 33 cm/day에서 0.73, 100 cm/day에서 0.375로 나타나, 유속이 증가할수록 순간적 흡착영역( $\beta$ )이 감소함을 BTCs로 확인할 수 있었다. 그리고, 물질전달계수( $\omega$ )는 33 cm/day에서 0.44, 100 cm/day에서 0.51로 1보다 적은 값으로 나타나, 비평형 흡착이 발생하였음을 알



수 있었으며, 철과 같은 흡착성 물질의 이동특성은 비평형 two-site 흡착모델에 적용시킴으로써 파악할 수 있었다.

4) 유속 33 cm/day에서, 주입되는 철의 농도의 농도를 10 ppm과 50 ppm로 하였을 때, 철의 BTCs는 10 ppm에서 16.8 day에서, 50 ppm에서 9.09 day에서 발생하였고, 지연계수는 10 ppm에서 66.31, 50 ppm에서 37.45로 농도가 낮을수록 지연계수가 높게 나타났고 BTCs도 늦게 나타나, 오염물질의 농도가 이동시 지연계수의 변화에 큰 요인으로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

### 참고 문헌

- Meadowcroft, T. R., Ionescu, D., Barr, P. V., and Murphy, J. N., "Physical Chemistry of Some Slag and Glass Systems Useful in Recycling," *Materials Transactions JIM*, **37**(3), 532~539(1996).
- 김정배, "혐기성 조건에서 FeS의 흡착거동연구," *한국환경과학회지*, **6**, 505~512(1997).
- Lei Guo, Robert J. Wagenet and John I., "Nonequilibrium transport of reactive solutes through layered soil profiles with depth-dependent adsorption," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2331~2338(1997).
- Bouchard, D. C., "Sorption kinetics of PAHs in methanol-water system," *J. Contam. Hydrol.*, **34**, 107~120(1998).
- Toride, N., Leij, F. J., Van Genuchten, M. Th., "The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory and field tracer experiments," Version 2.0 US Salinity Lab Research Report No. 137(1995).
- Rao, P. S. C., Jessup, R. E., Rolston, D. E., Davidson, J. M., and Kilcrease, D. P., "Experimental and mathematical description of non-adsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 684~688(1980).
- Dermont C. Bouchard, "Sorption of vinclozolin and atrazine on four geosorbents," *Pestic. Sci.*, **55**, 1095~1102 (1999).
- Tran, Y. T., Bajracharya, K., and Barry, D. A., "Anomalous cadmium adsorption in flow interruption experiments," *Geoderma*, **84**, 169~184(1998).
- Akratanakul, S., Boersma, L., and Klock, G. O., "Sorption process in soils as influenced by pore water velocity : II. Experimental results," *Soil Sci.*, **135**, 331~341(1983).
- Bajracharya, K., "Transport of Cadmium in Soil," Ph. D. thesis, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand, 183~198(1989).
- Claudia Fesch, Werner Simon, Stefan B. Haderlein, Peter Reichert and Rene P. Schwarzenbach, "Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media : Experiments, process identification and modeling," *J. Contam. Hydrol.*, **31**, 373~407(1998).
- Liping Pang, Murray E. Close, "Non-equilibrium transport of Cd in alluvial gravels," *J. Contam. Hydrol.*, **36**, 185~206(1999).
- Baskaran, S., Bolan, N. S., Rahman, A., and Tillman, R. W., "Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils," *Pestic. Sci.*, **46**, 333~343(1996).