한국지하수토양환경학회지 Vol. 11, No. 1, pp. 14~22, 2006 ≪原著≫

Fe-loaded zeolite를 이용한 칼럼 실험에서의 Cd & Cr(VI) 동시제거 반응성 평가

이아라[1] · 이승학[2] · 박준범[1]*

[1]서울대학교 지구환경시스템공학부, [2]한국과학기술연구원 수질환경및복원연구센터

Simultaneous Removal of Cd & Cr(VI) by Fe-loaded Zeolite in Column System

Ahra Lee[1] · Seunghak Lee[2] · Junboum Park[1]*

[1]Department of Civil, Urban & Geosystem Engineering, Seoul National University

[2]Water Environmental and Remediation Research Center Korea Institute of Science and Technology

ABSTRACT

Laboratory column experiment for simultaneous removal of Cd and Cr(VI) were conducted using newly developed material of Fe-loaded zeolite having both reduction ability and sorption capacity. The solution containing Cd and Cr(VI) was injected into the column and the breakthrough curves (BTCs) for the contaminants were observed at the effluent port. Cd breakthrough was not initialized until Cr(VI) breakthrough was completed. Therefore it could be concluded that overall efficiency of Fe-loaded zeolite should be determined by the reactivity for Cr(VI). The relative concentration of Cr(VI) BTC increased to the unit value while initial breakthrough was delayed and the propagation of breakthrough was slowed. In order to quantitatively describe the shape of Cr(VI) BTC, new parameters of α and β, designated to be shape parameters, were defined and applied in contaminant transport concentration. These parameters were employed to represent the degree of initial breakthrough delay and the degree of breakthrough propagation, respectively. As initial contaminant concentration increased, α decreased, which indicated the delay of BTC's initiation. And as initial contaminant flow rate increased, β decreased, which represented the faster propagation of the BTC. From these results, Fe-loaded zeolite was found to be an effective reactive material for PRBs against heavy metals having different ionic forms in groundwater. And it could be expected that as groundwater flows faster, the propagation of breakthrough would be faster and as contaminant concentration is higher, the initial point of breakthrough would appear earlier.

Key words : Fe-loaded zeolite, Simultaneous removal, Cd & Cr(VI), Column experiment

요 약 문

Cd과 Cr(VI)으로 동시에 오염된 지하수 정화에 반응벽체 공법을 적용하기 위하여 환원능과 흡착능을 동시에 가지는 새로운 반응 물질인 Fe-loaded zeolite의 반응성을 실내 주상실험을 통해 평가하였다. Cd과 Cr(VI)을 동시에 포함한 오염용액을 반응물질이 충진된 칼럼에 주입하고, 이 칼럼을 통과한 유출수에서의 Cd과 Cr(VI) 농도를 측정하여 파과곡선을 얻는 방법으로 본 주상실험을 수행하였다. 유출수의 농도 분석 결과 Cd의 파과는 Cr(VI)의 파과곡선이 완료되는 시점까지 전혀 관찰되지 않아, 반응물질의 전반적인 효율은 Cr(VI)에 대한 반응성에 의해 결정됨을 알 수 있었다. Cr(VI)의 파과곡선은 파과 시작점이 다소 지체되고 파과의 진행 속도도 느려지며 파과곡선의 상대농도 값이 1까지 증가하는 양상을 나타내었다. 이러한 Cr(VI) 파과곡선의 양상을 정량적으로 묘사하기 위하여 형상계수라고 하는 새로운 계수 α와 β를 정의하고, 이를 오염물질의 이동방정식에 적용함으로써 파과곡선의 지체 정도와 기울기 정도를 나타내었다. 초기 주입 용액의 농도가 증가할수록 α 값은 감소하였고, 이로부터 파과곡선의 시작 시점이 빨라

*Corresponding author : junbpark@snu.ac.kr

원고접수일 : 2005. 7. 19 게재승인일 : 2005. 10. 12

질의 및 토의 : 2006. 4. 30 까지

지는 것을 알 수 있었다. 또한 초기 주입 용액의 속도가 증가할수록 β 값이 감소하였으며, 이로부터 파과곡선의 기울기가 점차 가팔라지는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 Fe-loaded zeolite를 반응벽체 내 반응물질로 적용할 경우, Fe-loaded zeolite는 지하수 상에 존재하는 서로 다른 이온 형태의 중금속인 Cd과 Cr(VI)을 효과적으로 동시에 제거할 수 있음을 확인하였으며 이때, Fe-loaded zeolite를 통한 Cr(VI)의 파과는 지하수 흐름이 빠를수록 파과의 진행이 더욱 급격히 나타날 것이며 오염농도가 높은 지하수일수록 파과의 시점이 빠르게 나타나, 반응물질은 그 사용 한계에 다다르게 될 것임을 예측할 수 있었다.

주제어 : Fe-loaded zeolite, 동시제거, Cd & Cr(VI), 주상실험

1. 서 론

Cd과 Cr(VI)은 모두 금속 제련과 같은 산업 공정에서 발생하는 지하수 오염 물질로 미 환경청(U.S. EPA)은 인체에 미치는 이들의 유해성을 고려해 먹는 물 수질기준을 각각 5 μg/L, 100 μg/L로 규정하였다. 이 두 중금속은 비슷한 오염원을 가지고 있기 때문에 동시 오염 가능성이 매우 높으며 실제 이들의 동시 오염 사례가 심각하게 보고된 바 있다(Perlmutter et al., 1963). 하지만 Cd과 Cr(VI)은 지하수 내에서 각각 서로 다른 이온 상태(Cd^{2+}, CrO_4^{2-} 또는 $Cr_2O_7^{2-}$)로 존재하므로 이들의 제거를 위해서는 서로 다른 기작의 처리 기법이 요구되고 있다(Eary and Rai, 1988; Mier et al., 2001; Ćurković et al., 1997; Astrup et al., 2000).

반응벽체기술(permeable reactive barriers, PRBs)은 최근 전세계적으로 크게 각광받고 있는 현장 지하수 정화 공법으로(Li et al., 1999), 이 기술의 성공적인 적용을 위해서는 지하수 내 오염물질의 특성을 고려하여 이에 적합한 반응성을 가지는 반응 물질을 선정하는 것이 필수적이다. Cd과 Cr(VI)으로 동시에 오염된 지하수 정화에 반응벽체기술을 적용하기 위해서는 각 중금속에 적합한 반응성을 가지는 반응물질을 선택하여 이들을 연속해서 배열하거나 혹은 함께 섞어 사용해야 한다. 하지만 이러한 기존의 방법들은 시공비를 증가시키거나 시공 절차를 까다롭게 하고, 반응물질 타설 과정 중 각 물질들 사이의 비중차에 의해 재료분리가 발생하는 등의 문제가 있는 것으로 보고되고 있다. 이에 Lee et al. (2004)은 흡착능과 환원능을 동시에 가지는 Fe-loaded zeolite라는 새로운 반응물질을 개발하여, 양이온 형태의 Pb과 음이온 형태의 Cr(VI)을 제거하는 회분식 실험을 수행함으로써 그 동시 제거 가능성을 제시한 바 있다. Lee et al. (2004)의 연구결과에서 Pb은 Fe-loaded zeolite가 가지는 양이온 교환능에 의해 90% 이상의 제거 되었으며, Cr(VI)은 Fe-loaded zeolite 구조에 포함된 Fe의 환원능에 의해 빠르게 검출 한계 이하로 제거되었다.

그러나 반응벽체와 같이 흐름상에서 오염물질을 처리하는 기법의 경우, 정적인 상태에서 반응성을 평가하는 회분식 실험만으로는 반응물질의 적용 가능성을 적절히 제시할 수 없다. 오염물질이 매질을 통과할 때 발생하는 이류와 확산 현상을 고려하여 흐름 상태에서 물질이 가지는 반응성을 평가하고, 이를 통해 Fe-loaded zeolite의 벽체 내 충진물질로서의 적용 가능성을 타진하기 위해서는 주상실험(column experiment)을 통한 반응성 평가가 추가적으로 이루어져야 한다. 영가철을 이용한 반응벽체 연구의 주상실험에서, Orth et al. (1996)은 칼럼 길이방향의 각 지점에서 일정한 시점의 순간 농도를 측정하고 이로부터 물질의 일차 반응 상수(rate constant or half-life)를 계산함으로써 흐름 상에서 일어나는 반응물질의 반응성을 평가하였다. 하지만 이러한 방법은 흐름상에서 발생하는 이류와 확산의 영향을 적절히 반영할 수 없어 최근에는 유출구에서 오염물질의 농도를 측정하여 반응물질을 통한 오염물질의 파과곡선을 얻고 이를 해석하여 반응 물질의 반응성을 평가하는 방법이 활용되고 있다(Casey et al., 2000; Zhang et al., 2002). Zhang et al. (2002)은 surfactant-modified zeolite (SMZ)와 zero-valent iron (ZVI)을 물리적인 방법으로 결합한 pellets의 perchloroethylene (PCE)에 대한 흡착능과 환원능을 평가하기 위한 실내 주상실험에서 이와 같은 방법으로 파과곡선을 얻어 반응성 평가를 수행하였다.

본 연구에서는 흡착능과 환원능을 동시에 가지는 새로운 반응물질인 Fe-loaded zeolite의 반응벽체 내 적용성을 평가하기 위하여, 유동상에서 Cd과 Cr(VI)에 대한 동시 제거 반응성을 평가하는 실내 주상실험을 실시하였다. 이를 통해 주입되는 오염물질의 초기 농도와 주입 속도가 각 중금속의 파과곡선에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 Fe-loaded zeolite를 통해 나오는 오염물질의 파과곡선을 묘사하는데 적합한 일차원 이동 방정식을 도출하고 이를 통해 각 변수가 파과양상에 미치는 영향을 정량적으로 해석하였다.

Table 1. Chemical composition of pure zeolite and Fe-loaded zeolite estimated by XRF analysis

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	LOI	Total
Pure zeolite	66.51	12.93	0.25	1.50	0.68	1.75	2.93	2.55	0.04	0.05	11.27	100.46
Fe-loaded zeolite	66.07	12.85	0.23	2.77	0.59	1.60	3.01	2.39	0.06	0.05	11.11	100.72
Iron filing	0.15	0.01	0	98.26	0.01	0	0	0	0.01	0		

LOI: Loss on ignition

2. 실험방법

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용한 반응 물질인 Fe-loaded zeolite는 다음의 과정을 통해 제작되었다. 500 g의 제올라이트를 증류수(18.2 MΩ, Milli-Q Water, Milli Pore, USA)로 5회 세척한 후 350 mM(Lee et al., 2005)의 $FeCl_2$ 용액(ferrous chloride, 99%, Wako, Japan) 5 L와 실온에서 24시간 동안 교반 시켰다. 사용된 천연 제올라이트는 국내 W사에서 구입한 시료로 입경은 0.5-1 mm, 비표면적은 24 m^2/g이며 X선 형광분석(X-ray Fluorescence, XRF, XRF-1700, Shimadzu, Japan) 결과 60%의 clinoptilolite 외 feldspar, quartz, calcite, illite 등으로 구성되어 있음을 알 수 있었다(Table 1). 교반 후, Fe(II)이 흡착된 제올라이트를 증류수로 3회 세척하고 5 L의 20 mM $NaBH_4$(sodium borohydride, 98%, Sigma, USA)와 20분간 교반시켜 2가 형태로 흡착된 철 이온을 영가 상태(zero valent iron)로 환원시켰다. 이 후 이를 증류수로 3회 세척하고 90°C의 진공 상태에서 건조 후 보관하였다.

2.2. 주상실험

본 실험에서는 길이 40 cm, 내경 4 cm의 유리 칼럼을 사용하였다. 칼럼의 양쪽에는 다공석이 포함된 테프론(Teflon) 재질의 마개를 부착하였으며 칼럼과 오염물질이 담긴 컬렙서블백(4L-collapsible Teflon bag, Supelco, Bellefonte, PA, USA)은 타이곤 튜브(Tygon tube, Masterflex, USA)로 연결하였다. 칼럼을 통과한 유출수는 분액 수집기(fraction collector, FC 205, Gilson, USA)를 이용하여 채취하였다. 오염용액은 연동식 펌프(peristaltic pump, Masterflex L/S, Coleparmer, USA)를 이용하여 주입하였고 이때 흐름은 상향류(up-flow)가 되도록 하였다. 모든 실험은 상온에서 실시하였으며 주상실험의 전체적인 개략도는 Fig. 1과 같다.

본 실험에서는 적절한 실험기간 내에 오염물질의 파과곡선을 얻기 위해 반응물질인 Fe-loaded zeolite와 주문진 사를 무게비 20 : 80으로 섞어서 사용하였다. 칼럼 충진

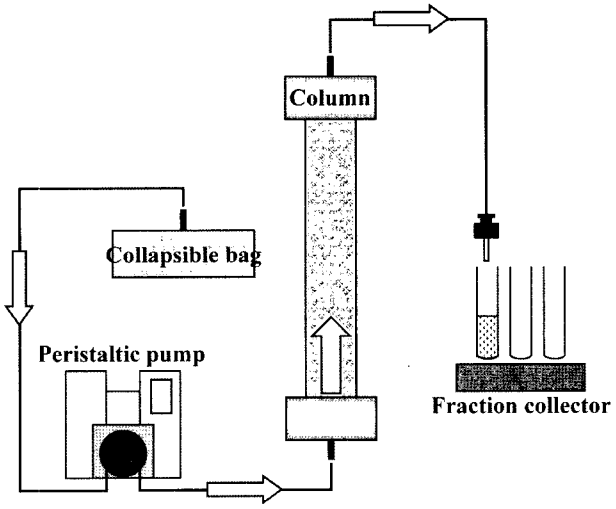

Fig. 1. Conceptual diagram of column system used.

후, 칼럼의 포화를 용이하게 하기 위해 CO_2 가스를 한 시간 동안 통과시킨 후 인공 지하수 용액으로 포화시켰다. 인공 지하수 용액은 $CaCl_2$ (Calcium Chloride, 96%, Aldrich Chemical Co., Inc., USA) 0.09 mM, $NaHCO_3$ (Sodium Hydrate Carbonate, 99%, Kanto chemical Co., Inc., Japan) 0.08 mm로 조성한 후, Ar 가스로 30분간 퍼징(purging)하여 사용하였다. 24시간 포화 후, 100 ppm의 Cl^- 용액(Cl standard solution, Kanto chemical Co., INC., Japan)을 이용해 트레이서 테스트(tracer test)를 실시하고 이를 통해 칼럼 내 침투속도(seepage velocity)와 분산계수(dispersivity)를 구하였다. 이 후 Cd과 Cr(VI)을 포함하는 오염용액을 주입하며 오염물질의 파과곡선을 관찰하였다. 오염용액은 $CdCl_2$ (Cadmium Chloride, 98%, Junsei chemical Co., Ltd., Japan)와 K_2CrO_4 (Potassium Chromate, 98.5%, Junsei chemical Co., Ltd., Japan)를 인공지하수에 용해시켜 사용하였다. 각 주상실험의 조건은 Table 2에 정리하였다.

2.3. 분석방법

Cl의 농도 분석은 4.6 mm×5 cm IC-PAK anion column을 갖춘 이온크로마토그래프(ion chromatograph,

Table 2. Column experiment conditions

Contaminated solution concentration variation (Fe-loaded zeolite content 20%, flow rate 1 ml/min)	0.3 mM of Cd & Cr(VI) each 0.5 mM of Cd & Cr(VI) each 0.8 mM of Cd & Cr(VI) each 1 mM of Cd & Cr(VI) each
Flow rate variation (Fe-loaded zeolite content 20%, contaminated solution concentration 1 mM)	0.5 ml/min 0.7 ml/min 1 ml/min 1.5 ml/min

IC, Waters 432)를 이용해 수행하였으며, 이때 이동상으로는 sodium borate/gluconate 희석 용액을 사용하였다. 1.2 ml/min의 flow rate 조건에서의 Cl은 2.4분경에 검출되었다. Cd과 Cr은 원자흡광광도계(Atom Adsorption Spectrometer, AAs, novAA300, Analytic Jena AG, Germany)를 이용하여 분석하였다.

2.4. 오염물질 이동방정식

지하수대에서 발생하는 오염물질의 이류-확산 방정식은 다음의 Eq. 1과 같이 나타낼 수 있다. 오염물질의 농도 변화는 1) 지하수 유속에 영향을 받는 이류에 의한 농도 변화 항, 2) 분산 및 확산에 의해 영향을 받는 농도변화 항, 그리고 3) 오염물질이 지하수대를 이동해 가면서 발생하는 흡착과 환원과 같은 다양한 반응에 의한 농도변화 항 ($\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{rxn}$)으로 나누어 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} - \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{rxn} \quad \text{(Eq. 1)}$$

여기서 C는 오염물질의 농도, t는 시간, D는 분산계수(distribution coefficient), x는 오염원으로부터의 거리 그리고 v는 침투속도를 나타낸다.

Zhang et al. (2002)은 환원능과 흡착능을 동시에 가지는 반응물질을 통과하는 오염물질의 거동을 해석하기 위하여 Eq. 1에서의 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{rxn}$ 항을 아래의 Eq. 2에서와 같이 정의하였다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} - \left[\mu_1 C + \left(1 + \frac{\rho}{\theta}K_d\right)\frac{\partial C}{\partial t}\right] \quad \text{(Eq. 2)}$$

여기서 μ_1는 일차 반응률 계수(overall first-order reaction rate constant), ρ는 매질의 밀도(bulk density), θ는 간극률(porosity) 그리고 K_d는 선형 흡착 계수(linear partition coefficient)를 나타낸다.

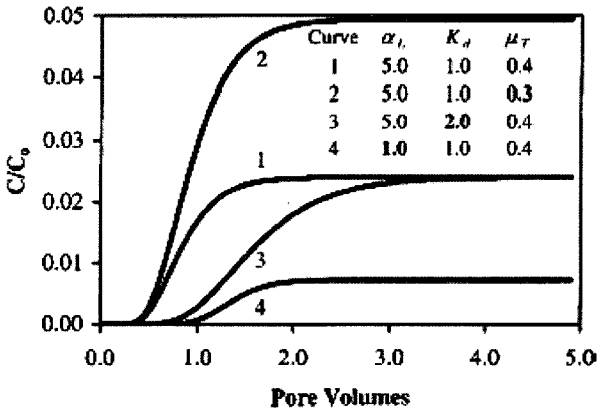

Fig. 2. Simulations showing the effects of parameters of μ_1 and K_d (Zhang et al., 2002). Where $\alpha_L(=D/v)$ is the longitudinal dispersivity from the tracer test.

Zhang et al. (2002)은 이를 통해, 환원 반응에 의해 오염물질이 제거되는 경우 파과곡선의 평형 농도가 감소하는 양상을 나타내고(Fig. 2, curve 1과 curve 2), 흡착 반응에 의해 오염물질이 제거되는 경우에는 파과곡선의 시각점이 지체되어 나타나 파과가 완료되는데 걸리는 시간이 증가함을 보였다(Fig. 2, curve 1과 curve 3).

3. 결과 및 토의

3.1. Fe-loaded zeolite의 물질 분석

XRF 분석을 통해 Fe-loaded zeolite에 존재하는 철의 함량이 천연 제올라이트에 비해 1.85배 증가하였음을 확인할 수 있었다(Table 1). 또한 Fe-loaded zeolite의 임의 지점에 대한 표면 성분분석을 FESEM-EDX (field emission scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 실시한 결과, 철의 함량이 30.53%(weight %)까지 존재함을 확인할 수 있었다(Table 3).

Table 3. Elemental composition in arbitrary surface fraction of pure zeolite and Fe-loaded zeolite by FESEM-EDS analysis

		O	Al	Si	K	Fe	Total
Pure zeolite	Weight %	49.23	6.67	37.17	3.92	3.02	100
	Atomic %	64.08	5.14	27.56	2.09	1.13	
Fe-loaded zeolite	Weight %	34.98	5.25	28.17	1.07	30.53	100
	Atomic %	55.24	4.92	25.34	0.69	13.81	

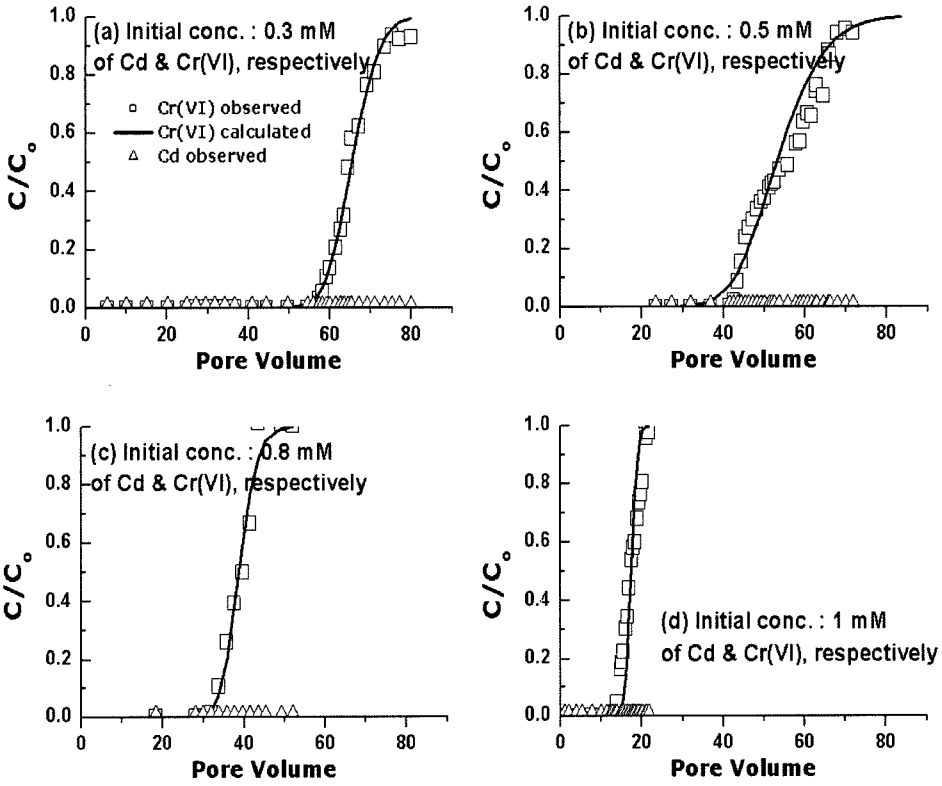

Fig. 3. Contaminant breakthrough curves at different initial concentrations of (a) 0.3 mM, (b) 0.5 mM, (c) 0.8 mM and (d) 1 mM of Cd & Cr(VI) each.

3.2. 주상실험 결과 및 해석

Fe-loaded zeolite를 통과한 오염물질의 파과 곡선은 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 나타난다. 여기서 Fig. 3은 초기 오염물질의 주입 농도를 달리한 경우이며, Fig. 4는 오염용액의 주입 속도를 달리한 경우의 파과곡선이다. 모든 경우 Cd의 파과는 Cr(VI)의 파과가 완료될 때까지 전혀 관찰되지 않았다. 이를 통해 Fe-loaded zeolite를 이용한 Cd과 Cr(VI)의 동시오염 제거의 경우, Fe-loaded zeolite의 사용연한 및 피로점 등 전반적인 반응물질의 효율은 Cd이 아닌 Cr(VI)에 대한 반응성에 근거하여 결정되어야 함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Cr(VI)의 파과곡선을 중심으로 결과해석을 수행하였다.

기존의 회분식 실험을 통해, Fe-loaded zeolite의 Cr(VI) 제거는 환원반응에 의해 일어남을 확인하였음에도 불구하고(Lee et al., 2004), 주상실험에서의 Fe-loaded zeolite에 의한 Cr(VI)의 제거는 Zhang et al. (2002)이 제시한 파과곡선의 양상(Fig. 2, curve 1과 curve 2)과는 다르게 C/C_0 값이 1까지 꾸준히 증가하여 환원에 의한 Cr(VI)의 제거가 전혀 이루어지지 않은 듯 나타났다(Fig. 3, Fig. 4). 반면 Fe-loaded zeolite에 의한 Cr(VI)의 파과곡선은 파과가 시작되는 시점이 현저히 지연되어 나타나고 또한 파과가 진행되는 구간의 기울기가 완만해지는 형상을 나타내었다. 이러한 결과는 Fe-loaded zeolite 내에 포함된 Fe의 양이 제한적이어서 반응 물질이 가지는 환원능이 시간에 따라 점차 소진되기 때문인 것으로 판단된다 (Lee et al., 2005). 이는 Fe-loaded zeolite를 통과하는

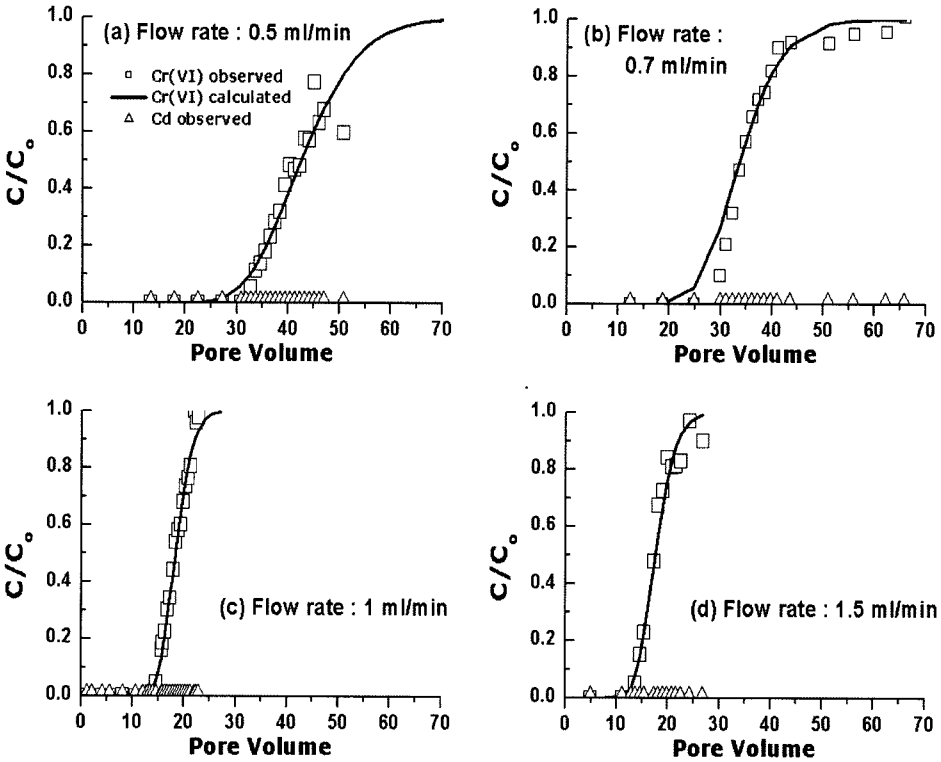

Fig. 4. Contaminant breakthrough curves at different initial flow rates of (a) 0.5 ml/min, (b) 0.7 ml/min, (c) 1 ml/min and (d) 1.5 ml/min.

Cr(VI)의 환원 반응이 기존에 제시된 파과곡선 형상의 변화(Fig. 2)를 따르지 않으며, Fe-loaded zeolite를 통과하는 Cr(VI)의 환원반응을 환원제(Fe)의 농도가 충분하다는 가정조건을 갖는 유사일차반응으로 규정하여 표현한 μ_t (Eq. 2)를 통해 나타낼 수 없음을 의미한다. 이때 Fig. 3과 Fig. 4와 같이 나타나는 Fe-loaded zeolite에 의한 Cr(VI)의 파과 양상을 적절히 묘사하기 위해서는 Eq. 1의 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{rxn}$ 항을 Fe의 환원능 변화를 고려할 수 있는 이차 반응식으로 표현하거나 유사일차반응상수 μ_t를 시간에 따라 감소하는 함수로 표현하여야 한다. 하지만 이차반응식이나 시간에 따라 감소하는 일차반응상수를 포함하는 미분방정식의 해를 구하는 것은 매우 복잡하고 까다롭다. 따라서 본 연구에서는 Fe-loaded zeolite에 의한 Cr(VI)의 환원에 의한 파과 양상을 묘사하기 위하여 형상계수(shape parameter)라고 하는 새로운 계수를 도입하여 본 파과 양상을 설명하였다. Eq. 1의 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{rxn}$ 항에 파과 곡선이 지체되어 나타나는 정도를 나타내는 계수 α와 파과곡선의 기울기 정도를 보정하는 계수 β를 적용하여(Fig. 5), Fe-loaded zeolite에 의한 Cr(VI)의 파과곡선을 묘사하는 식을 다음과 같은 식으로 나타내었다. :

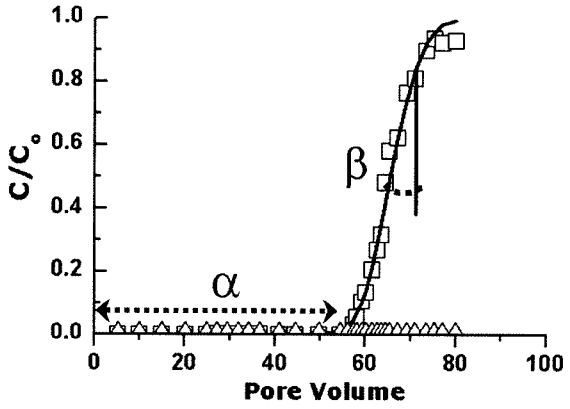

Fig. 5. Shape parameters of α and β.

$$\frac{\partial C}{\partial t}\left(1+\frac{\rho}{\theta}a\right)=\beta\cdot D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-v\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Eq. 3은 기존의 이류확산방정식과는 전혀 다른 의미를 가지는 식으로, Fe-loaded zeolite를 통과한 Cr(VI)의 파과곡선 형상을 효과적으로 설명하기 위해 제시된 식이다. 또한 형상계수 α 및 β는 Fe-loaded zeolite가 가지는 실제

환원력 정도를 정량화하여 나타내는 물리-화학적인 의미의 계수가 아니라, Fe-loaded zeolite를 통과한 Cr(VI) 파과곡선의 형상 변화를 정량화한 값이다. Eq. 3과 이들 형상계수는 반응벽체의 사용 연한과 가장 밀접한 관계를 가지는 변수인 오염물질의 주입 농도 및 주입 속도와의 상관관계 도출을 통해, 이후 임의의 초기 Cr(VI) 농도 및 지하수 이동 속도 조건을 갖는 반응벽체에서의 사용 연한 평가에 효과적으로 적용할 수 있으리라 판단된다.

Eq. 3을 푼 해석해(analytical solution)는 기존에 활용되었던 초기조건($C(x, 0)=0$)과 경계조건($C(0, t)=C_0$, $C(\infty, t)=0$) (Bedient et al., 1994)을 응용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{C(x,t)}{C_0}=\frac{1}{2}\left[erfc\left(\frac{Rx-vt}{2\sqrt{D^*Rt}}\right)+\exp\left(\frac{vx}{D^*}\right)erfc\left(\frac{Rx+vt}{2\sqrt{D^*Rt}}\right)\right] \quad \text{(Eq. 4)}$$

여기서, $C(x, t)$는 주어진 거리와 시간에서의 오염물질의 농도를 나타내며, C_0는 주입되는 오염물질의 초기농도이다. 또한 계수 R과 D^*는 다음과 같이 정의된다;

$$R=1+\frac{\rho}{\theta}a \quad \text{(Eq. 5)}$$

$$D^*=\beta\cdot D \quad \text{(Eq. 6)}$$

실험을 통해 얻은 다양한 초기 조건에서의 α 및 β 값은 Table 4에 나타내었다. 이 값들은 최소자승법(least-square parameter optimization)을 이용하여 실험을 통해 얻은 값과 해석해를 이용하여 계산된 값의 평균제곱근오차(root mean square error) 값이 10^{-2}보다 작은 범위 내에서 산정하였다.

Fe-loaded zeolite 칼럼을 통한 Cr(VI) 파과곡선의 경우, 초기 주입농도가 증가함에 따라 α 값은 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내었다(Table 4, Fig. 6 (a)). 이는 초기 농도가 증가할수록 오염물질의 파과 시작점이 점차 빨라짐을 의미하는 것으로, 고농도의 Cr(VI) 주입 시 제한된 철의 양으로 인해 더욱 빠른 파과가 발생하기 때문인 것으로 판단된다. 이에 반해 β 값은 초기 농도의 변화에 일정한 상관성을 보이지 않았다. 즉, 초기 농도가 증가하더라도 반응 물질의 파과가 더 급격히 일어나지 않음을 알 수 있었다.

오염용액의 주입 속도가 증가함에 따라 즉, 오염용액의 간극 내 침투유속이 증가함에 따라, α 값은 특정한 상관관계를 나타내지 않는 반면 β 값은 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내었다(Table 4, Fig. 6(b)). 여기서 β 값의 감소는 곧 파과곡선의 기울기 증가를 의미하는 것으로, 이는 칼럼 내부에서의 오염물질 이동속도 증가로 인해 반응 물질과 오염물질이 반응할 수 있는 접촉시간이 감소하여 파과가 완료되기까지의 시간이 단축되었기 때문인 것으로 생각된다.

이를 정리하면, α 값은 파과곡선의 지체 정도를 나타내

Table 4. Values of shape parameter at each condition

		α (L/Kg)	β
Contaminated solution concentration variation	0.3 mM	47.81	0.73
	0.5 mM	22.29	2.23
	0.8 mM	19.04	0.48
	1 mM	12.15	2.38
Flow rate variation	0.5 ml/min	14.87	11.23
	0.7 ml/min	21.16	2.98
	1 ml/min	12.15	2.38
	1.5 ml/min	15.86	0.85

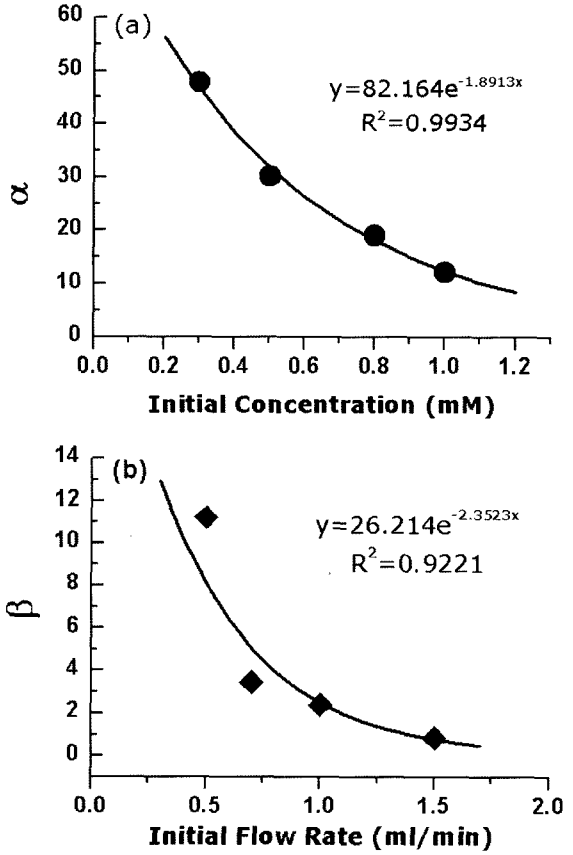

Fig. 6. Relationship between (a) shape parameter α and initial concentration, and (b) shape parameter β and initial flow rate.

는 계수로 오염물질의 초기 농도가 증가함에 따라 감소하며 β 값은 파과곡선의 기울기 정도를 보정하는 계수로 오염물질의 초기 주입 속도가 증가함에 따라 감소한다. 이를 Fe-loaded zeolite로 충진된 반응벽체의 관점에서 해석하면, 지하수의 침투유속이 같다고 할지라도 초기 농도가 높다면 반응물질의 파과 시작점이 빨라져 더 일찍 피로점에 도달하게 되며(α 값과 관계), 초기 농도가 같은 조건에서는 지하수의 침투유속이 빠를 때 더 급격하게 피로점에 도달할 것으로(β 값과 관계) 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 환원능과 흡착능을 동시에 가지는 새로운 반응물질인 Fe-loaded zeolite를 이용하여 Cd과 Cr(VI)의 동시 제거 주상실험을 실시하고 이를 수치적으로 해석하였다. 이를 통해 도출된 결론을 정리하면 다음과 같다.

1. Fe-loaded zeolite에 의한 Cd과 Cr(VI) 동시 제거의 경우, Cr(VI)의 파과가 완료되는 시점까지 Cd의 파과는 나타나지 않는 것으로 보아 새로운 반응 물질인 Fe-loaded zeolite의 전반적인 효율은 Cd이 아닌 Cr(VI)에 의해 결정되어야 함을 알 수 있었다.

2. Fe-loaded zeolite에 의한 Cr(VI)의 반응은 Fe-loaded zeolite에 포함된 제한된 철의 함량으로 인해 환원능이 시간이 지남에 따라 감소하므로 유사일차반응을 따르지 않는다.

3. 본 연구에서는 Fe-loaded zeolite를 통과한 Cr(VI)의 파과 곡선을 설명하기 위하여 형상계수(α, β)라고 하는 계수를 정의하여 오염물질의 이동 방정식으로

$$\frac{\partial C}{\partial t}\left(1+\frac{\rho_a}{\theta}\right) = \beta \cdot D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x}$$

을 제시하였다. 이때, α와 β는 파과의 지체 정도를 반영하는 계수와 파과의 기울기 정도를 보정하는 계수를 나타낸다.

4. 칼럼으로 주입되는 오염물질의 초기 농도가 증가할 경우, α 값은 점차 감소하는 것으로 나타났으며 이는 Cr(VI) 파과곡선의 시작점이 빨라짐을 의미하는 것이다. 또한 오염용액의 초기 주입 속도가 증가할 경우, β 값이 점차 감소하는 것으로 나타났으며 이는 Cr(VI)의 파과 진행이 급격해짐을 의미하는 것이다.

5. 본 주상실험을 통하여 Fe-loaded zeolite는 유동상에서 Cd과 Cr(VI)을 효과적으로 동시 제거함을 확인하였고, 이를 통해 반응벽체의 반응물질로 사용될 수 있는 새로운 물질임을 확인하였다.

6. Fe-loaded zeolite를 반응 물질로 채운 반응벽체의 경우, 지하수의 침투유속이 같다면 오염농도가 높을수록 반응 벽체는 더 빨리 사용한계에 도달할 것이며 지하수의 오염농도가 같다면 지하수의 침투유속이 빠를수록 파과의 진행이 급격해질 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-2002-B-257) 주관으로 수행된 과제임을 밝히며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

Astrup, T., Stipp, S.L.S., and Christensen, T.H., 2000, Immobilization of Chromate from Coal Fly Ash Leachate Using an Attenuating Barrier Containing Zero-valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(19), 4163-4168.

Bedient, P.B., Rifai, H.S., and Newell, C.J., 1994, Ground Water Contamination: Transport and Remediation, Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey, p. 131.

Casey, F.X.M., Ong, S.K., and Horton, R., 2000, Degradation and transportation of trichloroethylene in miscible-displacement experiments through zerovalent metals, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(23), 5023-5029.

Ćurković, L., Cerjan-Stefannoviæ, Š., and Filipan, T., 1997, Metal ion exchange by natural and modified zeolite, *Wat. Res.*, **31**(6), 1379-1382.

Eary, L.E. and Rai, D, 1988, Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron, *Environ. Sci. Technol.*, **22**(8), 972-977.

Lee, S., Lee, K., and Park, J., 2004, Pb and Cr (VI) removal using Fe-loaded zeolite, *Environ. Eng. Res., KSEE*, **9**(6), 249-255.

Lee, S., Lee, K., and Park, J., 2005, Nitrate reduction without ammonium release using Fe-loaded zeolite, *Journal of KoSSGE,* **10**(1), 1-5.

Lee, S., Lee, K., Rhee, S., Lee, A., and Park, J., 2005, Nitrate reduction without ammonium release at circum-neutral pH, In G.A. Boshoff, B.D. Bone (Eds.), Permeable Reactive Barriers, IAHS publication 298, IAHS press, Wallingford, UK, 93-96.

Li, Z., Jones, H.K., Bowman, R.S., and Helferich, R., 1999, Enhanced reduction of chromate and PCE by Pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(23), 4326-4330.

Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., and Alvarez, P.J.J., 2001, Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange, *Wat. Res.*, **35**(2), 373-378.

Orth, W.S. and Gillham, R.W., 1996, Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe0, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 66-71.

Perlmutter, N.M., Lieber, M., and Frauenthal, H.L., 1963, Movement of waterborne cadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island, *U. S. Geological Survey Professional Paper 475C*, C170-C184.

Zhang, P., Tao, X., Li, Z., and Bowman, R.S., 2002, Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(16), 3597-3603.