

대수층 지하수 철·망간 제거를 위한 현장실험에 대한 반응성 이동 모델링 적용

한 찬[‡] · 이명재 · 장호준
(주)지오그린21

요 약

본 연구의 목적은 경기도 안성천 둔치에서 수행된 현장 철·망간 지중 제거시험에 대한 결과를 바탕으로 반응성 이동 모델의 적용을 통해 대수층의 수리지구화학적 특성을 유추하고자 하는 것이다. 분석 결과 약 0.05 m의 수리분산지수를 가정하였을 때 공급부피로 환산한 양이온교환능력은 0.05~0.06 mol/L 정도로 평가되었으며 철 이온의 지연에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. 표면 흡착 사이트의 밀도는 약한 사이트는 0.8, 강한 사이트는 0.02 mol/mol HFO 정도로 산출되었으며 망간의 이온교환 선택계수와 함께 망간의 거동 양상에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 망간의 침전반응은 주요하게 진행되지 않은 것으로 보인다. 시스템의 효율은 현장실험과 모델링 결과에서 상당한 일치를 나타내었으며, 23 mg/L 및 11 mg/L의 주입 산소농도인 경우 0.4 mg/L의 철 농도에 이르기까지 회수된 양은 각각 주입수의 약 6배 및 5배 정도에 해당하는 것으로 나타났다. 본 연구는 지하수 내 철·망간 현장 제거의 지화학적 기작과 용질의 거동을 PHREEQC를 이용하여 살펴본 것으로 이와 유사한 기법의 현장실험의 해석에 있어 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

주요어: 지중 철·망간 제거 기법, 반응성 이동 모델링, 철, 망간

Chan Hahn, Myeong-Jae Yi and Ho-June Jang, 2016, Application of reactive transport modeling to an in-situ test for the removal of groundwater iron and manganese in aquifer. Journal of the Geological Society of Korea. v. 52, no. 3, p. 275-289

ABSTRACT: Using the reactive transport modeling applied to the in-situ experiment for iron and manganese removal carried out at riverbank aquifer beside Anseong River, Gyeonggi Province, we could guess the hydrogeochemical characteristics for the aquifer. As a result, assuming the dispersivity of 0.05 m, the cation exchange capacity was evaluated as 0.05~0.06 mol/L pore water, which showed strong impact to the retardation of iron concentration. The selectivity coefficient for the manganese and the surface complexation parameters had an influence on the behavior of manganese, and the evaluated values for the density of the weak and strong site were 0.8 and 0.02 mol/mol HFO, respectively. It seemed that the precipitation of manganese was not proceeded as an important reaction. The efficiencies of the system for iron removal through the in-situ experiment and the modeling were in good agreement to each other. Applying the dissolved oxygen (DO) of injected water of 23 mg/L and 11 mg/L, the volumes of withdrawal to 0.4 mg/L of Fe(II) could reach about 6 and 5 times those of injection, respectively. The geochemical mechanism of in-situ iron and manganese removal and the behavior of solutes presented in this study using PHREEQC can be applied to the analyses of similar field tests usefully.

Key words: in-situ iron-manganese removal, reactive transport modeling, iron, manganese

(Chan Hahn, Myeong-Jae Yi and Ho-June Jang, GeoGreen21 Co. Ltd., Seoul 08376, Republic of Korea)

1. 서 론

지하수와 관련된 수질문제에 있어서 철의 처리와 제거는 흔히 적용되는 과정으로서 이는 용존 철이 맞,

색깔, 세탁 시 얼룩 등의 심미적 문제와 아울러 미생물 군집의 성장과 배관의 막힘 등을 초래하기 때문이다. 통상적인 처리시설에 의한 철의 제거방식은 산화제의 투입과 모래층을 통한 여과로 이루어지는

[‡] Corresponding author: +82-2-6330-2559, E-mail: chanhahn@geogreen21.com

지표 처리이며, 이보다는 비교적 덜 알려졌지만 대비를 이루는 방법으로 철 지중 제거 또는 현장(in situ) 철 제거기법이 있다. 이는 통상적인 지표 처리법만큼 오래전부터 적용되어 왔고 신뢰성이 있는 것으로 증명되었다(van der Laan, 2008). 철의 지중 제거는 이미 20세기 초에 적용되기 시작했으며, 이 기술에 대한 첫 번째의 공식적인 특허는 1900년에 승인된 바 있다(van Halem, 2011). 1988년까지 전 세계적으로 100개소 이상의 시설에서 지중 제거기술이 적용되었으며, 주로 유럽 지역에서 유수의 음용수 공급업체들이 이 방법을 이용하여 양수시설을 운영하고 있다(Braester and Martinell, 1988; van Halem *et al.*, 2012). 철 지중 제거기술의 큰 장점은 많은 폐기물이 발생하지 않으며 대부분 어떠한 화학물질도 필요로 하지 않는다는 점이다.

대수층에 산소가 풍부한 물(aerated water, oxygenated water, 이하 산소수)을 주입하여 지하수의 철 농도를 저감시키는 방법에 대해서는 현장 실험에 의한 검증(Hallberg and Martinell, 1976; Fan, 1988), 실내 시험 및 모델에 의한 효과 평가(Appelo *et al.*, 1999; Sharma *et al.*, 2001; van der Laan, 2008; van Halem *et al.*, 2012), 장기 운영에 의한 침전 상태 평가(Mettler *et al.*, 2001; Houben, 2004) 등에 대한 연구가 대표적이다. 이 중 Appelo *et al.*(1999)의 연구는 몇 가지 반응기작의 화학적인 관계와 이송확산방정식의 결합을 통하여 철 지중 제거기술의 대수층 적용 시 반응성 용존물질의 거동을 정량적으로 밝힌 중요한 결과로 여겨지고 있다.

한편 동일한 현장기법을 이용한 망간의 제거에 관해서는 주로 철과 관련된 연구에 함께 수반되는 경우가 대부분이며 철의 제거에 비해 많은 연구가 수행되지는 않았다(Rott and Lamberth, 1993; Appelo and de Vet, 2003; El-Araby *et al.*, 2009). 망간 제거 기작에 대해서도 철의 경우와 같이 산화 및 그에 수반되는 반응에 의한 제거 이외에도 Mn(II) 탄산염의 장기적인 침전 등 다른 현상이 제시되기도 하며(Mettler *et al.*, 2001), 시스템의 효율에 대한 언급(MoST, 2007)도 상대적으로 적은 편이다. 이는 망간에 대한 현장 지중 제거가 철의 경우만큼 실질적으로 용이하지 않다는 방증이기도 하며(Hallberg and Martinell, 1976), 제거 현상이 관측된 경우에도 그 효과를 설명하는 분명한 기작은 확실하게 규명되어 있지 않아 더 많

은 연구를 요하는 분야라 할 수 있을 것이다.

국내에서는 강변여과수에 대한 관심의 증가로 양적인 개발 측면의 연구는 상대적으로 많이 수행되었으나, 철과 망간 농도가 높은 강변 충적층 지하수의 철-망간 지중 제거에 관한 연구는 비교적 최근에 일부 진행되는 등 많은 연구가 이루어지지 못한 실정이다(Kim and Lee, 2013; Yi *et al.*, 2015). Choi *et al.*(2007)는 실제 수질자료를 바탕으로 산소수 주입에 의한 질산성질소 및 철의 지중 저감시험을 가상적으로 구성하여 수리지구화학적 모델링을 실시하였으며, 현장 실험을 기반으로 한 연구로는 우물개량에 의한 효과(Kim *et al.*, 2009), 산소수의 주입기술 및 효과(Lee *et al.*, 2012) 등 철-망간 지중 제거와 관련된 연구가 수행된 바 있다. 지중 제거기법의 현장 적용을 실증하기 위하여 국내에서는 처음으로 산소수의 반복적인 주입-회수를 통한 철-망간 지중 제거에 대한 현장실험이 Yi *et al.* (2015)와 Yi (2016)에 의해 보고되기도 하였다.

본 연구에서는 철-망간 지중 제거를 위한 현장실험의 결과(Yi *et al.*, 2015; Yi, 2016)에 대해 Appelo *et al.* (1999) 및 Parkhurst and Appelo (1999)에 의한 철-망간 반응기작과 PHREEQC 반응성 용질이동 모델링 기법을 적용하여 보았다. 이를 통하여 지하수 내 용존 철-망간의 거동에 영향을 미치는 대수층의 수리지구화학적 주요 인자들을 유추하고, 또한 현장 실험(in-situ test)과 수리지화학 모델링 결과에 의해 얻어진 철 제거 시스템의 효율성을 비교 평가하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 연구 방법 및 모델링

2.1 철·망간 지중 제거 기작

주입-양수에 의한 지하수 용존 철의 제거 기작에 대해서는 Appelo *et al.* (1999)에 의해 자세히 기술되어 있다. 철의 제거 기작을 간단히 정리하면 다음과 같다(Choi *et al.*, 2007). 대수층 지하수에 산소수(낮은 철 농도)를 주입하게 되면 이로 인해 대수층 구성물질(특히 점토광물 및 유기물)의 이온교환 사이트에 위치한 Fe(II) 이온과 주입수의 양이온들 간에 이온교환이 발생하면서 Fe(II)가 지하수로 나오게 된다. 이 Fe(II)은 주입수의 산소와 반응하여 Fe(III)로 산화되면서 철수산화물로 침전하게 된다. 이렇게 침전된 철수산

Table 1. Major reactions and their equilibrium constants defined in PHREEQC related to the subsurface iron/manganese removal.

Reactions	log K
Redox	
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^{-}$	-13.02
$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^{-}$	-25.51
$2 H_2O = O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-}$	-86.08
Precipitation / dissolution	
$Fe(OH)_3(a) + 3 H^{+} = Fe^{3+} + 3 H_2O$ (ferrihydrite)	4.891
$MnOOH + 3 H^{+} + e^{-} = Mn^{2+} + 2 H_2O$ (manganite)	25.34
Cation exchange	
$Fe^{2+} + 2 X^{-} = FeX_2$	0.44 (log $K_{Fe/Na}$)
$Mn^{2+} + 2 X^{-} = MnX_2$	0.52 (log $K_{Mn/Na}$)
Surface complexation	
$Hfo_sOH + Fe^{2+} = Hfo_sOFe^{+} + H^{+}$	-0.95
$Hfo_wOH + Fe^{2+} = Hfo_wOFe^{+} + H^{+}$	-2.98
$Hfo_wOH + Fe^{2+} + H_2O = Hfo_wOFeOH + 2 H^{+}$	-11.55
$Hfo_sOH + Mn^{2+} = Hfo_sOMn^{+} + H^{+}$	-0.4
$Hfo_wOH + Mn^{2+} = Hfo_wOMn^{+} + H^{+}$	-3.5

화물은 대수층의 표면 흡착(surface complexation) 능력을 증가시키는 흡착제의 역할을 하게 되며, 지하수를 양수할 때는 Fe(II) 이온이 철수산화물을 지나면서 흡착되어 제거된다. 요약하면, 대수층 내 철 이온의 제거와 관련된 주요 기작은 이온교환과 철의 산화에 따른 침전 및 표면 흡착이다. 지화학모델링에 흔히 사용되는 PHREEQC를 활용하면 이온교환과 표면 흡착, 그리고 침전반응 모두를 모델링할 수 있는데, 철수산화물을 HFO (hydrous ferric oxide 또는 ferrihydrite)로 표현하고 있다. 망간의 경우도 철과 마찬가지로 반응기작의 적용이 가능하나 침전물의 형성이 진행된다고 하더라도 그 표면에서의 흡착반응은 고려되지 않는다. PHREEQC에서 사용하는 철과 망간의 이온교환 및 이들이 관련된 침전, 흡착 반응은 표 1과 같다. 여기서 강한(strong) 흡착 사이트는 Hfo_s로, 약한(weak) 흡착 사이트는 Hfo_w로 표현된다. 한편, HFO의 표면적 및 흡착 사이트 밀도 등은 Dzombak and Morel(1990)의 자료를 활용하고 있다. PHREEQC에서는 상기 기작을 포함하는 1차원 반응성 이동 모델링이 가능하며 본 연구에는 이를 활용하여 현장실험 자료의 해석에 사용하였다.

현장에서의 철·망간 지중 제거기법은 산소수를 주

입한 후 배경 지하수보다 낮은 철 및 망간 농도를 가지는 주입수 및 지하수를 회수하는 과정을 주기적으로 반복하는 것으로 이루어진다. 즉, 일정 시간 주입된 산소수는 철·망간 농도가 높은 원래의 지하수를 부분적으로 밀어내며 나가고 그 구간 내에서 상기 기작에 의해 주입정호 주변의 지중 환경 내에 존재하는 철과 망간의 산화가 이루어진다. 이후 양수를 통해 지하수의 흐름을 역전시키면서 철·망간이 저감된 물을 회수한다. 우물에서의 철(또는 망간) 농도가 일정 기준으로 상승할 때까지 양수를 진행시키며 이후 다시 주입을 시작하는 과정을 반복해서 이어간다. 이러한 방법으로 낮은 철·망간 농도를 가진 물을 주입수의 수배에 달하는 양으로 회수할 수 있다는 것이 이 기법의 핵심이다. 주입에 사용된 물의 양(V_i)과 회수된 저농도 철(망간) 함유 지하수의 양(V_o) 사이의 부피비(V_o/V_i)로 시스템의 효율을 결정한다.

주입 및 양수는 동일한 우물에서 진행할 수도 있고, 단일 양수정 주변에 다수의 주입정을 배치하는 방식(소위 Vyredox method)으로 이루어질 수도 있다(van der Laan, 2008). 본 연구에서 대상으로 한 현장실험은 단일한 우물에서 주입 및 양수를 진행한 경우이다.

2.2 연구지역 및 철·망간 현장실험

철·망간 지중 제거기술 적용을 위한 현장실험은 경기도 평택시 유천동과 안성시 공도읍 중북리, 그리고 충청남도 천안시 서북구 성환읍 신가리의 경계 지점이 교차하는 안성천 둔치에 위치한 곳에서 수행되었다(그림 1(a)). 연구지역의 지질은 하부로부터 선캠브리아시대 평택편마암과 중생대 쥐라기 흑운모 화강암이 분포하며, 현장 실험의 대상 대수층으로 우물이 설치된 구간은 제4기 충적층으로 상부로부터 실트질 점토층, 증립질 모래층 및 하부의 자갈 섞인 모래층으로 구성된다.

현장실험에 대한 자세한 사항은 Yi *et al.* (2015)과 Yi (2016)에 기술되어 있으며, 그 과정을 요약하면 다음과 같다. 현장실험을 위한 양수·주입정(VPW)과 관측정으로 구성된 시험정들의 분포는 그림 1(b)에 나타나 있다. 현장실험은 용존산소(dissolved oxygen, DO) 농도가 낮은 강변여과수를 산소발생 및 혼합장치를 이용하여 용존산소 농도가 높은 산소수로 만든 후에 양수·주입정(VPW)을 통해 대수층 내로 재주입하는 방식으로 주입(injection)-정지(rest)-양수(extraction) 단계(stage)를 하나의 회차(cycle)로 구성하여 반복 수행하였다. 대수층 내로 주입하는 산소수는 시험정에서 약 300 m 떨어진 동일한 대수층에 설치한 관정으로부터 양수한 물을 사용하였다. 현장실험은 예비시험을 포함하여 총 56.5일(1,356시간; 2015. 5. 1 ~ 6. 27) 동안 주입 단계 18시

간, 정지단계 6시간, 양수 단계 26~140시간을 기본으로 하여 총 10회 반복 수행하였다. 양수 단계는 Fe(II) 농도가 먹는물 수질기준인 0.3 mg/L를 초과할 때 종료하는 것을 기본으로 하였으나 실제로는 주입수의 준비 여건 및 철·망간 농도 관찰의 필요에 따라 0.3~0.5 mg/L를 초과할 때 종료하였으며, 이후 다시 주입-정지-양수의 다음 회차를 반복하여 수행하였다. 표 2는 현장실험의 각 회차별 산소수 주입율 및 주입량, 양수율 및 산소수의 용존산소 농도를 나타낸 것이다.

철·망간 지중 저감시험의 결과로 VPW에서 시간별로 관측한 철, 망간, 산소의 용존농도의 변화는 그림 2에 나타내었다. 낮은 철 농도를 유지하며 양수가 가능한 시간이 2회차에서는 26시간이었으나 6~9회차까지는 114~140시간으로 점차 증가 후 안정되었다. 10회차에서 DO의 농도를 11 mg/L로 낮췄을 때는 가용한 시간이 84시간으로 감소하였다(Yi, 2016).

예비실험 및 1~4회차는 VPW의 주변 관정으로부터 주입을 실시하거나 주입량을 변화시킴으로써 실질적 실험의 조건을 구성하기 위한 사전 단계의 성격이 강하다. 특히 예비실험 단계는 많은 양의 산소수의 주입과정으로 구성하였으므로 이 영향이 어느 정도 제거된 후의 실험결과에 대해 주입-양수 반복에 의한 철·망간 저감 모델링을 적용하는 것이 타당하다. 따라서 본 연구에서는 주입량과 농도가 일정

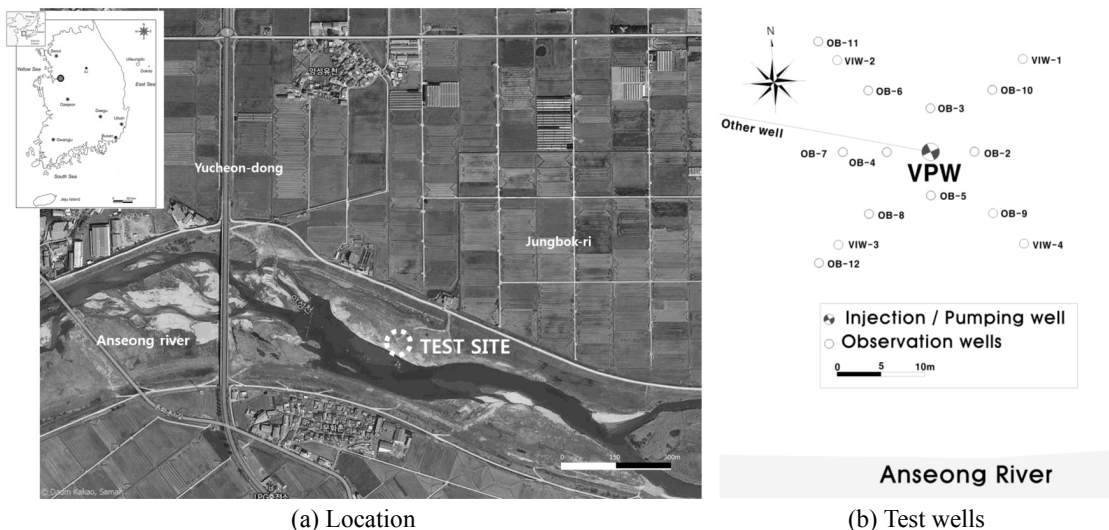


Fig. 1. Location map and distribution of test wells of the in-situ test (Yi *et al.*, 2015).

하게 유지된 5회차 이후의 자료에 대해 모델링을 적용하였다. 10회차의 낮은 산소 농도를 적용한 결과도 모델링에서 다루었다(표 2; 그림 2).

현장실험에서 정지단계의 도입은 주입에 의한 산소수의 전개과정 및 그 이후에 대수층 내에서 각종 반응기작이 진행될 시간을 주기 위함이다. 즉, 산화를 포함한 실제 반응과정은 반응속도론적으로 진행되는 것이 일반적이므로 정지단계를 두게 되면 어느 정도 평형에 가까운 상태에 도달하게 되어 철의 제

거를 진행시킨 후 회수단계에서 낮은 철 농도의 지하수를 양수하는데 유리하게 작용할 수 있다. 그러나 PHREEQC를 이용한 본 모델링에서는 화학적인 국소적 평형(local equilibrium)을 가정하였으므로 흐름이 없는 정지단계의 설정은 단순히 확산에 의한 농도분포 변화만을 반영하게 되고 실제 모델링의 결과에 거의 영향을 미치지 않는다. 그럼에도 불구하고 최대한 현장실험과의 시간적 일치를 기하기 위해 6시간의 정지단계 역시 모델링에 포함하였다.

Table 2. Rate, volume and dissolved oxygen concentration of injection and extraction stages for each cycle (modified from Yi, 2016).

Cycle	Injection rate (m ³ /day)	Injection volume (m ³)	Extraction rate (m ³ /day)	DO of injected water (mg/L)	Comment
Preliminary	200	1,600	500	30	
1	200	150	500	30	
2	200	150	500	30	
3	300	225	500	30	
4	300	225	500	30	
5	500	375	500	23	
6	500	375	500	23	
7	500	375	500	23	
8	500	375	500	23	modeling applied
9	500	375	500	23	
10	500	375	500	23	
	500	375	500	11	

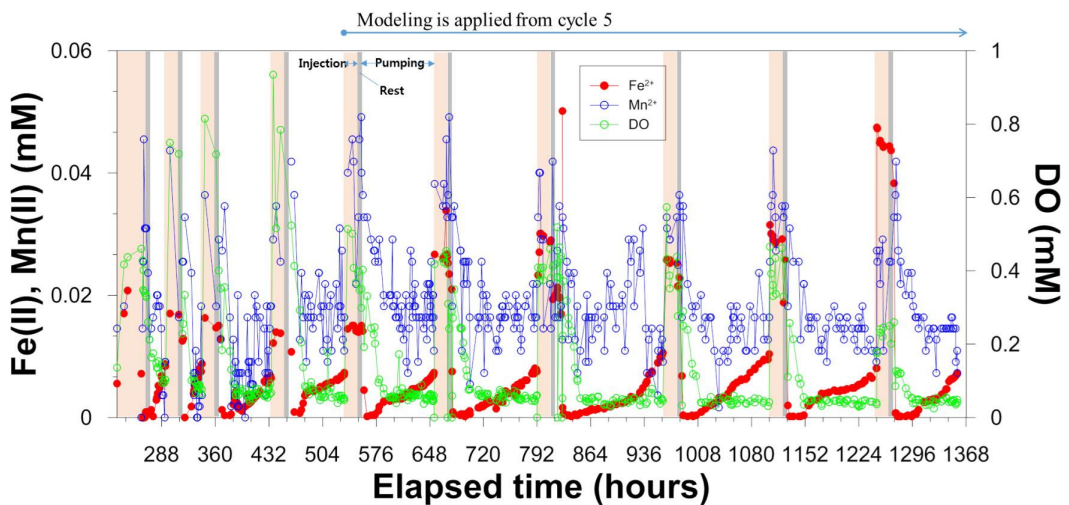


Fig. 2. Observed concentrations of iron, manganese and dissolved oxygen in total cycles of the in-situ test (modified from Yi, 2016).

Table 3. Input parameters for PHREEQC transport model.

	Cells: assume radial flow, radius 9.4 m, 40 cells
Transport model conditions	Shifts: 30 (forward), 10 (diffusion_only), variable (backward) Time step: 2,160 sec (0.6 hr) Dispersivity: 0.05 m
Equilibrium phases	Ferrihydrite (pe control) Manganite (if necessary)
Cation exchange properties	X ⁻ 0.05~0.06 mol/L pore water log K _{Mn/Na} 0.052~0.52
Surface properties of hydroxide (ferrihydrite)	- Weak site Hfo_wOH 0.2~0.8 mol/mol HFO surface area 53,000 m ² /mol - Strong site Hfo_sOH 0.005~0.02 mol/mol HFO
Schedules	(cycle 5) 18 hr injection (30 steps) → 6 hr rest (10 steps) → pumping to Fe 0.4 mg/L →
	(cycle 6) same as above
	(repeat to next cycles 7, 8, 9 and 10) [end]
	(cycle I [*]) 18 hr injection (30 steps) → 6 hr rest (10 steps) → pumping to native Fe conc. →
	(cycle II [*]) same as above [end]

* cycle numbers in roman expression: pumping to the background concentration of Fe(II) in withdrawal of groundwater for the purpose of model analyses.

2.3 모델 적용기법

단일 우물에서 주입과 양수를 반복하는 상황을 PHREEQC의 1차원 반응성 이동 모델로 모의하기 위하여 방사형 형태로 셀을 구성하였다. 하나의 셀에서 다음 셀까지 공통의 시간 간격(time step) 동안 이동한 거리로 계산을 하기 때문에 1번 셀의 길이가 가장 길고, 다음번 셀부터 작아지면서 방사형의 흐름을 계산할 수 있다(Parkhurst and Appelo, 1999). 식(1)은 첫번째 셀의 길이를 나타낸 것으로, 여기서 n_{total} 은 전체 셀의 개수이고, $total_length$ 는 모델에 사용한 셀의 총 길이이다. 본 모의에서는 9.4 m에 40개의 셀을 이용하였다. 이어지는 일련의 셀의 길이는 식(2)로 계산할 수 있다.

$$length(1) = \frac{total_length}{\sqrt{n_{total}}} \quad (1)$$

$$length(n) = length(1) \cdot (\sqrt{n} - \sqrt{n-1}) \quad (2)$$

먼저 산소수를 현장시험과 같이 18시간 주입 후, (6시간의 정지단계를 거쳐) Fe(II)의 농도가 목표값

에 도달할 때까지 양수를 하고, 다시 18시간 주입을 하는 방식으로 반복하여 수행하였다. 이에 따른 모델의 주요한 구성은 표 3과 같다.

모델링에 사용한 지하수와 주입수의 화학적 특성은 현장에서 측정된 값을 바탕으로 하여 모델링에 적합하게 단순화 하였으며, 상세한 내용은 표 4에 나타내었다. 배경 지하수의 수질을 기반으로 철 농도와 산소 농도를 제외한 나머지는 주입수에서도 같도록 구성하였다. 실제로 현장실험에서 주입수에 사용된 철의 농도는 1.5 mg/L 수준이었지만 모델에서는 철 함량이 없는 것으로 구성하였다. 평형상태에 기반한 모델링에서는 주입수 내 철 이온은 주입 즉시 침전하도록 취급되므로 결과에 거의 영향을 미치지 않는다. 현장 수질의 망간을 비롯한 기타 화학적 특성은 공간적, 시간적인 변동이 있었지만 시험기간 동안 측정된 바로는 평균적인 값을 적용해도 무리가 없다고 판단하였다(Yi, 2016). 질산염은 NO₃ 기준 0.9 mg/L 정도의 수준으로 지하수 내에 존재하였으나 산화환원 반응에 미치는 영향과 낮은 농도를 고려하여 모델링에서는 제외하였다.

Table 4. Mean values of chemical concentrations of groundwater and injected water used in the modeling.

	Groundwater ^a	Injected water ^b
Solution number	1~40	0
Temp (°C)	16.2	16.2
pH	6.56	6.56
pe	2.54 ^c	14.7~14.9 ^d
DO	-	0.3438 (11), 0.7188 (23)
Ca	0.8126 (32.57)	0.8126 (32.57)
Mg	0.2332 (5.67)	0.2332 (5.67)
Na	0.5833 (13.41)	0.5833 (13.41)
K	0.0491 (1.92)	0.0491 (1.92)
Cl	0.471 (16.7)	0.471 (16.7)
SO ₄	0.0781 (7.5)	0.0781 (7.5)
C*	~3.9 (~140.9 as HCO ₃)	~3.9 (~140.9 as HCO ₃)
Fe ²⁺	0.1182 (6.6)	-
Mn ²⁺	0.02 (1.1)	0.02 (1.1)

Unit of concentration in mM except for pe and pH (in mg/L in parenthesis)

*Carbon used for the charge balance

^aFe/Mn-rich groundwater

^bGroundwater^a equilibrated with oxygen (assume no Fe content)

^cCalculated values equilibrated with ferrihydrite and adjusted to redox equilibrium

^dCalculated values adjusted to redox equilibrium with oxygen

지하수 내에서는 철수산화물에 의해 산화환원 전위가 결정되는 것으로 하였고, 주입수의 pe는 산소농도에 의해 결정되도록 하였다. 모든 수질에 대해 알칼리도, 즉 탄소 농도의 조절을 통해 이온균형을 맞추도록 설정하였다.

해당 현장실험은 철·망간의 지중 저감 효과를 현장규모에서 실현하려는 실증시험의 목적으로 진행되었으며, 각종 운영인자에 따른 효율을 평가하기 위해 수행되었다(Yi *et al.*, 2015). 따라서 본 연구의 주요 수단인 반응성 용질이동 모델링에 입력인자로 필요한 대수층의 실질적인 수리지구화학적 인자들(이온교환능력, 표면흡착 특성, 분산지수 등)에 대한 독립적인 규명은 실험의 목적에서 다소 벗어나 있었다. 이러한 관계로 대수성 시험과 입도분석, 수질분석 등을 통해 얻을 수 있는 기본적인 특성 이외에 본 모델링에 적용한 인자들은 대체로 기존의 연구 결과로부터 값의 범위를 참고하고 실험 결과의 해석을 통해 가정하여 적용하는 한계를 지니고 있음을 밝혀둔다.

3. 연구 결과

3.1 철·망간 지중 제거 특성 모의

현장실험에 의한 양수단계의 철 농도 변화는 회차별로 매우 낮은 농도에서 출발해서 점차 목표 농도에 이르는 체계적인 양상을 반복적으로 나타내고 있는 반면 망간의 농도는 배경 농도를 기준으로 짧은 주기의 변동을 보이고 있어 대조를 이룬다(그림 2). 이러한 전체적인 특징을 단서로 실험 현장 대수층의 수리지구화학적 특성을 모델링을 통해 유추해 보았다. 특성 파악을 위한 모델링에서는 철의 목표 농도까지만 양수하는 실제 상황과는 달리 배경 농도에 이르기까지 충분히 양수를 진행하는 것으로 2개의 회차(cycle I 및 II)에 대해 모의하였는데 이는 서로 다른 조건의 모델링 결과들에 대해 전체적인 변동을 비교하기 위한 것이다. 주입수의 산소농도는 현장실험과 동일하게 23 mg/L으로 설정하였으며 기타 지구화학적·수질적 특성은 표 3 및 표 4와 같다. 이온교환에 관련된 인자로 양이온교환능력(cation

exchange capacity, CEC)의 공극 부피 대비 환산 농도($[X^-]$)는 0.06 mol/L pore water, 망간의 이온 교환 선택계수(selectivity coefficient)의 로그값($\log K_{Mn/Na}$)은 0.52를 기본으로 하였으며, 표면 흡착에 관련된 인자인 약한 표면 흡착 및 강한 표면 흡착의 사이트 밀도는 각각 0.2 mol/mol HFO와 0.005 mol/mol HFO로, 비표면적은 53,000 m²/mol HFO를 기본값으로 하였다.

우선 현장실험 이전 대수층은 지하수 내의 높은 철 농도가 지시하듯이 환원 환경이다. 철수산화물에 대해 포화조건에 놓여 있는 수질 모델링의 결과 산출된 pe는 2.54 (표 4)로 현장실험 직전 실측된 지하수의 pe 값인 2.05 (Yi, 2016)와 유사하다. 이는 철수산화물에 의해 대수층의 산화환원조건이 지배되고 있다는 모델의 가정을 뒷받침하는 것이며, 철-망간의 지중 저감에 필수적으로 요구되는 철 침전물의 형성이 이루어지고 있음을 지시한다. 이와 더불어 주입단계의 대수층 조건에서 망간 침전물의 생성 여부도 실질적으로 중요한데 이는 이러한 침전반응이 망간 농도의 저감에 역할을 할 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 이를 파악하기 위하여 산소수의 주입 및 회수에 따른 농도변화를 망간 침전물이 생성되는 경우와 그렇지 않은 경우로 나누어 모델링을 하였다. 이때 망간 침전물은 망가나이트(MnOOH)

로 가정하였다. 배경 지하수(표 4)에서 이 광물에 대한 포화지수는 -8.0으로 침전반응은 진행되지 않지만, 산소수의 주입 후 용존 산소의 농도 전단이 도달하는 구간에서는 침전 조건이 만족된다.

그림 3은 망간 침전물이 형성되는 경우와 그렇지 않은 경우에 대한 모의 결과를 양수정(모델의 첫 번째 셀)에서의 시간별 농도 변화곡선으로 나타낸 것이다. 망가나이트가 침전으로 형성되는 경우, Mn(II)의 농도는 주입량만큼 회수가 진행되었을 즈음부터 ($V/V_i \approx 1$) 급격히 증가하여 배경 농도(0.02 mM)의 두 배 가까운 침투를 형성한 후 빠르게 감소한다. 이 감소 시점에서부터 특징적으로 Fe(II) 농도의 가파른 증가가 시작된다. Mn(II)이 배경 농도로 되돌아가는 시점까지 Fe(II) 농도의 증가와 Mn(II) 농도의 감소는 거의 대칭적인 반비례 관계를 형성한다. 주입수 내에는 배경 농도와 동일한 수준의 용존 망간이 존재하며 이는 주입정 위치 주변 대수층 내에 많은 망간광물의 침전을 유발하고, 주입정에서 먼 지점까지도 용존 산소의 농도 전단이 도달하는 구간까지 이온교환 및 탈착으로 배출된 망간에 의해 침전물이 형성되는 것으로 모의되었다. 주입단계에서 침전된 망가나이트는 양수단계에서 배경 지하수와 만날 때 다시 용해됨에 따라 Mn(II)은 양수정으로 배출되는데 특히 높은 침투 농도 및 Fe(II)과의 대칭적

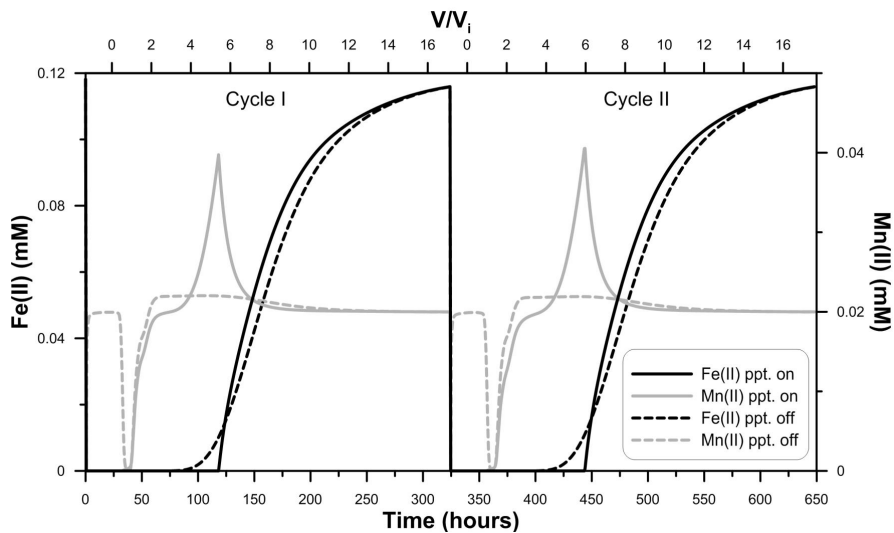


Fig. 3. Changes of the concentrations of dissolved iron and manganese as a result of simulation under the presence (ppt. on) and absence (ppt. off) of precipitation of manganite for cycles I and II ($[X^-]$ 0.06 mol/L pore water; $\log K_{Mn/Na}$ 0.52; weak site density 0.2 mol/mol HFO; strong site density 0.005 mol/mol HFO).

변화는 주입정 인근에 많이 침전된 망가나이트의 재용해에 기인한다. 그러나 그림 2의 현장실험 결과에서는 배경 농도를 기준으로 빠르게 증감하는 망간 농도의 침투는 관찰되지만 양수단계 개시 이후 농도의 지연이나 철과 망간의 대칭적 반비례 관계는 찾아볼 수 없다. 이는 현장실험이 진행되는 동안 대수층 내에서 망간의 침전이 주요하게 작용하지 않았음을 지시하는 것으로 판단된다.

한편, 망간의 침전물이 형성되지 않는 경우에 대한 모의 결과에서는 Fe(II)의 농도 증가가 다소 완만하게 시작된다. Mn(II)은 양수 개시 후 일정 농도를 유지하다가 최저값을 급하게 형성한 다음 배경 농도를 약간 상회하도록 회복되며 이후 배경 농도로 서서히 수렴한다. 즉, 배경 농도 하방으로의 침투는 형성되지만 높은 농도에서는 완만한 변화를 보인다. Mn(II)의 농도가 전체적으로 특별한 지연을 보이지 않고 Fe(II) 농도 역시 Mn(II)과 대칭적이지 않은 변화를 보이면서 비교적 완만하게 시작하는 점 등은 망간 침전물이 형성되는 경우와 차이가 나며 보다 현장실험 결과에 가까운 특성이다. 그러나 전반적인 농도 변화, 특히 Mn(II)의 변동 양상은 배경 농도로의 회복 이후 다소 평탄하게 나타나 현장 결과와는 잘 부합하지 않지만, 후술할 이온교환 및 표면 흡착 특성의 변화를 통해 어느 정도 극복이 가능하므로, 이후에 다룰 모델링에서는 망간 침전물의 형성이 이루어지지 않는 경우로 설정하였다.

3.2 양이온교환 및 표면 흡착 특성

대수층 구성물질의 양이온교환능력(CEC)은 용존 철을 교환 사이트 내에 저장 또는 방출함으로써 철 침전물의 양을 결정하고 철의 이동을 지연시키는 작용을 한다. CEC가 클수록 양수단계에서 Fe(II)의 지연효과가 크게 나타나는데, 0.015, 0.06 및 0.24 mol/L의 [X]에 대해 배경 철 농도의 1/2을 기준으로 산출한 지연계수는 각각 4.1, 7.8, 11.1 정도였다(그림 4). 이는 CEC가 지중 제거 시스템의 효율을 결정하는 중요한 요소임을 나타낸다. 한편 [X]가 0.015 및 0.06 mol/L인 경우 첫 번째 회차(cycle I)에서 주입량의 25배에 해당하도록 충분히 양수하는 것으로 설정한 결과 대수층이 초기 조건을 회복하므로 두 번째 회차(cycle II)의 농도변화 곡선이 첫 번째 회차와 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 0.24 mol/L인 경우는 첫 번째 회차에서 동일한 양수량에 대해 Fe(II) 이온이 배경 농도까지 회복되지 않는다. 이로 인해 cycle I의 종료 시점에서 주입-양수정 인근 대수층의 이온교환 사이트 내에는 FeX_2 의 농도가 이전 보다 낮아지고, cycle II에서 주입된 산소수는 이전 회차보다 적은 양의 철만을 산화시키며 더 멀리 전개될 수 있기 때문에 저장 능력이 증가하는 것이다. 이는 실제 현장실험처럼 낮은 목표의 철 농도가 만족되었을 때 산소수를 재주입하는 경우 회차를 거듭할수록 지속적인 효율의 증가가 발생하는 이론적 근거가 된다(Appelo *et al.*, 1999). 현장실험의 철 제거 시

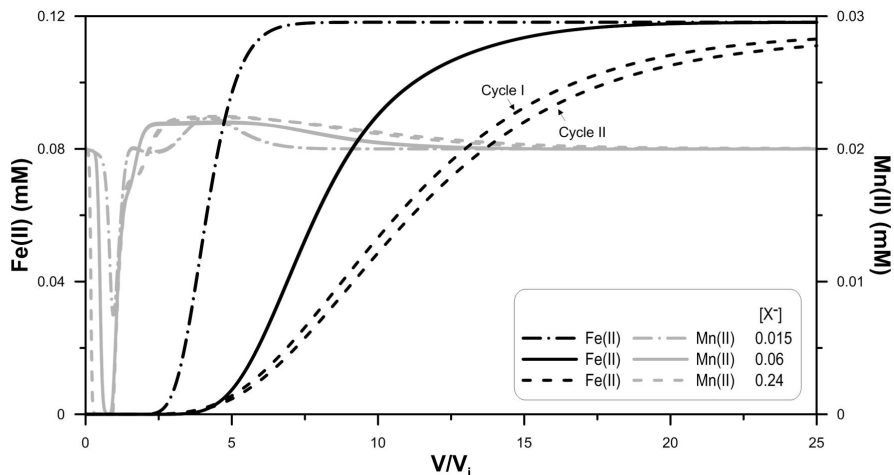


Fig. 4. Calculated concentrations of dissolved iron and manganese in cycles I and II showing the influence of cation exchange capacity (Unit in the legend is mol/L pore water).

스텝 효율을 감안했을 때 0.06 mol/L 정도의 CEC가 적합한 것으로 판단되며 이 값을 기준으로 이후의 모델링에 적용하였다.

Mn(II)의 농도는 CEC의 크기에 따라 초기에 감소하는 시기의 차이가 있으나 배경 농도로 회복되는 시점과 변화 양상은 서로 유사한 것으로 나타났다. 이는 전절에서 언급한 바와 같이 현장실험 결과와는 차이가 있는 것으로 CEC의 크기 변화만으로는 현장 실험의 망간 농도 변동을 잘 설명할 수 없다. 한편 0.06 mol/L의 [X]를 설정하였을 때, Na, K, Ca, Mg 등 다른 양이온의 변동을 살펴본 결과, Ca²⁺ 및 Mg²⁺와 같은 2가의 양이온은 모델링에 의한 Mn(II)과 비슷한 거동을 보였으나, Na⁺ 및 K⁺와 같은 1가의 양이온은 상대적으로 가파르고 큰 폭의 변동을 나타내었다(그림 5). 만약 Mn(II)이 1가 양이온과 유사한 변동을 나타낼 수 있다면, 현장실험의 망간 거동에 좀 더 부합하는 설명이 가능하다. 모델링 결과로서 양이온의 변동은 하나의 회차 내에서 1회의 최대 및 최소값을 나타낸 후 배경 농도로 수렴하는 특성을 보이지만, 실제 현장실험의 조건에서는 대수층의 불균질성에 의해 다양한 유동 경로가 존재할 수 있으며 각 경로마다 개별적인 농도의 이력이 나타나는데 경우 양수정에서의 변화는 이들의 결과가 중첩되어 다수의 극치를 갖는 형태로 나타날 수도 있다. 일반적으로 1가의 양이온은 2가의 양이온에 비해 교환사이트에 참여하려는 경향이 작기 때문에 이러한 특성을 망간의 교환반응에 반영하려면 이온교환 선택계

수의 감소를 고려할 수 있다. Appelo and Postma (2005)에서 인용한 Wiklander (1955)의 실험결과에 따르면 양이온의 선택계수는 토양 내 점토광물 조성과 용액의 농도 등에 따라 다르게 산출될 수 있으며, 조건에 따라 3배 가까운 차이를 나타내었다. 이를 토대로 PHREEQC의 데이터베이스에 설정된 log K_{Mn\Na} 값인 0.52 (표 1)를 1/10로 감소시켰을 때(K_{Mn\Na}의 변화로는 약 1/3 수준) Mn(II) 농도의 변동 폭은 증가하였으며, 이때 Fe(II)의 농도변화 곡선에는 거의 변화가 없었다(그림 6). 그러나 아직 현장실험의 Mn(II)의 변동 결과와 대비하면 차이가 있다.

표면 흡착 특성을 결정하는 흡착 사이트 밀도의 기본값은 Dzombak and Morel (1990)의 자료를 PHREEQC에 반영한 것이다. 그러나 이는 실험실 조건에서 유효한 값으로 실제 현장에서는 더 큰 값으로 산출될 수 있다(Appelo and de Vet, 2003). Appelo and de Vet (2003)은 네덜란드의 Schuwacht 시설에서의 현장 철 저감 실험 결과를 통해 1.4 mol/mol HFO의 약한 흡착 사이트 밀도를 산출했으나 이는 실내 실험 값에 비해 너무 큰 결과이므로 다른 복합적인 고체상의 존재 가능성으로 파악한 바 있고, van der Laan (2008)은 같은 현장에 대한 연장된 실험의 분석 결과 0.8 mol/mol HFO의 약한 사이트 밀도를 적용하였다. 0.8의 밀도는 9.02 sites/nm²에 해당하는 것으로 페리하이드라이트에 대한 기존의 흡착 밀도 자료의 범위에 드는 것이다(표 5). 또한 그는 Dzombak and Morel의 실험자료에서 제시된 밀도의 값은 바뀔 수

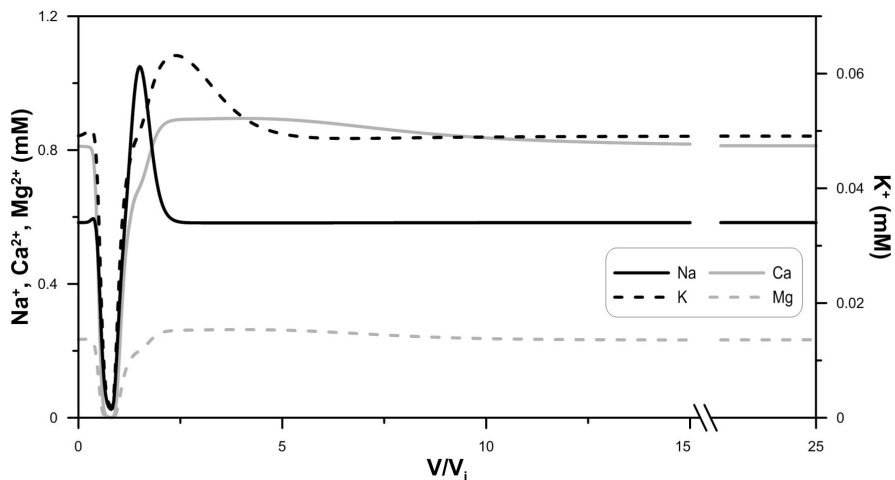


Fig. 5. Calculated concentrations of monovalent (Na⁺ and K⁺) and divalent cations (Ca²⁺ and Mg²⁺).

있지만 약한 사이트와 강한 사이트 밀도 사이의 비율은 40:1로 유지되어야 한다고 주장하였다. 이에 따르면 강한 사이트의 밀도를 0.02 mol/mol HFO로 증가시킬 수 있다.

모의 결과, 흡착 사이트 밀도의 증가는 철 침전물의 증가를 동반하지만 Fe(II) 농도곡선의 지연은 오히려 감소시키는 것으로 나타났다(그림 6). 이는 기대했던 것과는 반대의 결과로 표면 흡착 사이트의 밀도와 이온교환 사이에 복잡한 상호작용이 발생하기 때문으로 판단된다. 침전에 의한 흡착 사이트의 양적인 증가는 Fe(II) 농도변화의 지연을 초래하지만 밀도의 증가는 주입단계에서 산소 농도의 전단을 넘어서는 지점에서 이온교환 사이트 내 FeX₂의 농도를 배경수준보다 높임으로써 양수단계에서 Fe(II) 이온의 빠른 도달을 가능하게 하는 것으로 보인다.

이러한 정(+)와 부(-)의 총체적 효과에 대해서는 좀 더 면밀한 연구가 필요하다. 망간에 대해서는 흡착 사이트 밀도가 주입 및 양수단계를 통해 탈착 및 재흡착되는 양을 결정하므로 Mn(II)의 농도 변동폭이 커지도록 하는 효과가 있으며 이는 그림 6에서도 확인할 수 있다. 약한 사이트의 밀도를 1.8까지 증가시켰을 때 현장자료와 더욱 부합하는 Mn(II)의 변동이 모의되었으나 이는 기존의 자료를 참고해 보았을 때 과도하게 크다. 따라서 약한 흡착 및 강한 흡착 사이트 밀도는 기본값의 4배인 각각 0.8 및 0.02 mol/mol HFO로 적용하였다. Fe(II)의 변화는 기본값을 적용했을 때와 비교해 큰 차이를 보이지 않는 것으로 모의되었는데, 이는 CEC에서 4배의 변화를 주었을 때 지연계수가 상대적으로 크게 달라지는 것과 대비된다. 따라서 본 연구의 현장실험 조건에서는 철 제거

Table 5. Experimentally determined density of OH groups on ferrihydrite (modified from van der Laan, 2008).

Oxide	No. of OH groups (nm ⁻²)	Method of determination	Source
Ferrihydrite	1.8	at pH 7.5	Dixit and Hering (2006)
	12.75	at pH 8.63	Johnston (2008)
	11.4	isotope exchange	Yates (1975)
	1.97	acid/base titration	Charlet and Manceau (1992)

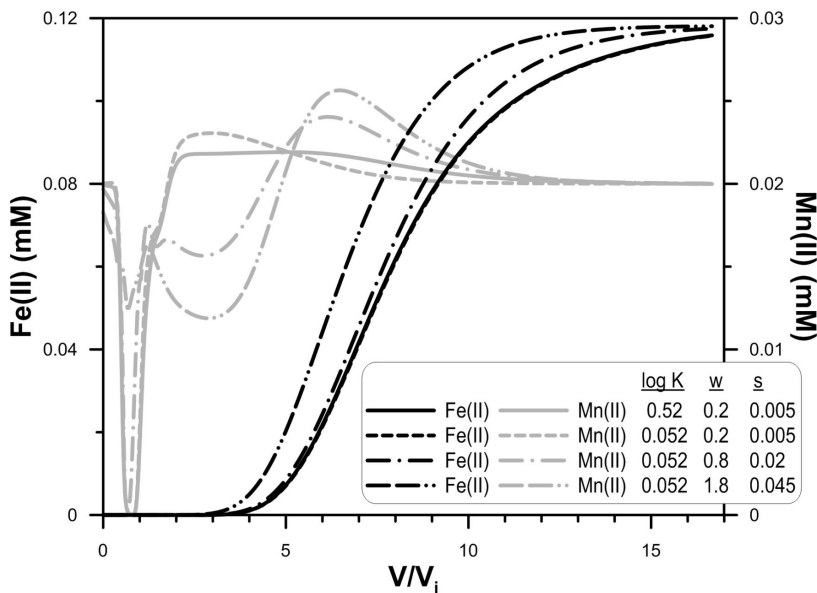


Fig. 6. Calculated concentrations of dissolved iron and manganese in cycle II showing the influence of selectivity coefficient and surface complexation site density (In the legend, log K means the log of selectivity coefficient for Mn(II), $K_{Mn/Na}$, and w and s stand for the weak and strong site density in unit of mol/mol HFO, respectively).

시스템의 효율에 미치는 영향은 CEC가 더 큼을 알 수 있다. 흡착 사이트의 표면적에 대한 농도 변화곡선의 민감도는 미미한 것으로 알려져 있어(van der Laan, 2008) 기본값인 53,000 m²/mol을 변함없이 적용하였다.

3.3 현장실험 조건의 적용과 Fe(II) 제거 시스템의 효율

Fe(II) 및 Mn(II) 농도 변화곡선의 특성을 통해 파악한 지구화학적 인자를 입력 자료로 하여 실제 현장실험과 유사한 운영 계획에 따라 양수단계에서 목표 농도가 달성되었을 때 회차를 증가시키는 방법으로 모의를 진행하였다. 목표 농도는 Fe(II)을 기준으로 0.4 mg/L (0.007 mM)로 하였으며 현장실험과 마찬가지로 5~9회차의 주입수의 DO는 23 mg/L (0.72 mM)으로 하였고 마지막 10회차에는 11 mg/L (0.34 mM)로 설정하였다. 그 결과 각 회차별로 Fe(II)의 농도는 주입 대비 양수 비율(V/V_i)이 3~4 정도 경과하였을 때부터 농도가 증가하기 시작하여 약 6 정도의 비율에서 목표 농도에 도달하였다(그림 7). Mn(II)의 변화는 양수 개시 이후 빠르게 감소하였다가 상승한 후 배경 농도를 기준으로 요동을 나타내었다. 변동 특성 파악을 위한 모델링에서 보였던 최고 농도(그림 6)는 나타나지 않는데 이는 그 농도에 도달하기 전에 Fe(II)의 목표 농도가 만족되어 다음 회차로 진행되기 때문이다. 용존산소는 대수층 내에서 철을 산화시키는데 일부가 소모되므로 양수 개시

후 V/V_i가 1 미만인 시점에서 모두 회수된다.

모델링에서 5회차 종료 시 양수단계에 소요되는 시간은 87.6시간으로 6~9회차 보다 짧다. 이는 모델링의 시작 시점인 5회차의 대수층 내 지구화학적 환경의 초기 조건을 산소수 주입의 영향이 없는 자연 상태로 설정하였으므로 이온교환 사이트 내 높은 FeX₂ 농도로 철 이온을 받아들일 여유가 가장 적으며 표면 흡착을 유도할 철산화물의 양도 가장 적은 상태이기 때문이다. 6회차에서는 5회차의 양수단계가 대수층의 초기 상태로 회복되기 전에 중단되고 새로운 산소수 주입이 이루어지므로 산소수가 더 멀리 전달되고 철 침전물의 양도 증가되어 약 110시간의 저농도 철을 함유한 양수가 가능하게 된다. 이후 7~9회차에서 양수 가능 시간은 114~115시간으로 서서히 증가하다가 10회차에서는 주입수의 낮은 DO로 인해 90시간으로 줄어든다.

현장실험 및 모델링 결과에 의해 산정한 철 제거 시스템의 효율(V_o/V_i)을 함께 도시하면 그림 8과 같다. 현장실험에서 시스템 효율은 전반적으로 회차가 진행됨에 따라 증가하여 5~6.5 정도의 효율을 보였으며 낮은 산소 농도로 주입한 10회차에서 4.7 정도로 감소하였다. 8회차에서는 철 농도의 상승이 비교적 빨라(그림 2) 낮은 효율로 산정되었는데 이에 대한 원인은 확실하지 않다. 한편 모델링 결과에서 시스템 효율은 6회차에서 비교적 빠른 상승을 보인 이후 9회차까지 꾸준한 증가를 나타내었다. 이는 앞서 양수 가능시간의 증가 요인에서 설명한 바와 같다.

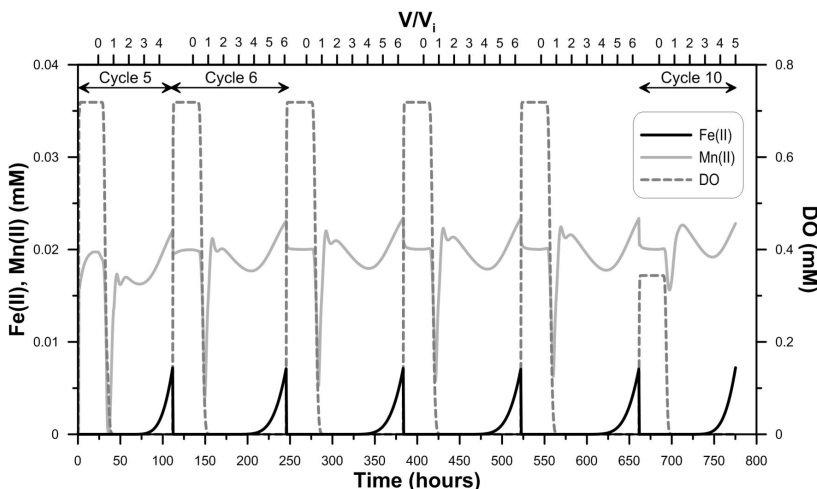


Fig. 7. Modeled concentrations of iron, manganese and dissolved oxygen in cycles 5 through 10.

현장실험과 모델링 분석에서 서로 다른 조건에 놓인 5회차와 현장실험에서 원인 미상의 이유로 낮은 효율을 보인 8회차를 제외하면 두 결과 간에는 상당한 일치를 나타내었다. 특히 낮은 산소 농도로 주입한 10회차의 효율 감소 양상은 현장실험과 모델링에서 높은 일치를 보였다. 환산 CEC인 [X]를 0.05 mol/L로 약간 낮추어 모델링한 결과 10회차의 현장실험에 의한 시스템 효율에는 더 가까운 결과를 나타내었지만 다른 회차에서는 다소 낮게 나타났다. 이로써 현장실험이 진행된 대수층의 CEC는 0.05~0.06 mol/L 정도임을 유추할 수 있었다.

4. 결론 및 토의

산소수의 반복적인 주입 및 양수에 의한 철·망간 지중 제거기법을 현장에 적용하여 실험한 결과는 각종 화학종의 시간적, 공간적 변화를 통해 대수층의 지하화에 대한 정보를 제공할 수 있다. 특히 관심 대상인 Fe(II)와 Mn(II)의 농도변화를 반응성 이동 모델인 PHREEQC를 이용하여 모의해 봄으로써 이러한 정보들을 유추해 볼 수 있었다. 양수단계에서 Fe(II) 및 Mn(II) 농도의 시간적 변동 특성을 단서로 현장실험 결과와 모델링 결과를 비교한 바, 양이온 교환능력은 공극부피 대비 환산농도로 0.05~0.06 mol/L 정도로 보이며 Fe(II)의 지연에 가장 중요한 영향을 미치는 것으로 파악되었다. 산소수의 주입에

의한 망간 침전물의 형성은 용해 평형적으로 가능한 조건이지만 현장실험이 진행된 대수층 내에서는 진행되지 않는 것으로 보인다. 망간의 이온교환 선택 계수의 로그값은 0.052, 약한 표면 흡착과 강한 표면 흡착의 사이트 밀도는 각각 0.8 및 0.02 mol/mol HFO를 모델에 적용하였을 때 현장실험에 나타난 Mn(II)의 복잡한 거동 양상을 부분적으로 설명할 수 있었다. 특히 철 제거 시스템의 효율에 대해 현장실험과 모델링 결과를 서로 비교하였을 때 상당한 일치를 나타내어 상기 인자들에 대한 유추가 타당함을 알 수 있었다.

그러나 현장실험 결과와 모델링을 통한 농도변화 곡선을 직접 비교해 보았을 때 여전히 많은 차이를 보이고 있음을 알 수 있다(그림 2, 7). 우선 Fe(II)의 농도가 시간에 따라 단조증가하는 현상은 일치하지만, 현장실험 결과에서는 모델링 결과보다 이른 시간에 나타나기 시작하며 증가 양상도 위로 블록하거나 직선적으로 변하는 등 회차별로 차이를 나타내었다. 이른 시간의 Fe(II) 증가는 주입수 및 지하수 내에 존재하는 철 이온의 일부가 비평형상태로 대수층 내에 존재하다가 양수와 함께 배출되었을 가능성을 시사한다(해당 pH 조건에서 산소수 내에 존재하는 철 이온이 이미 비평형상태임을 나타낸다). 그러나 이는 국소적 평형을 가정한 모델링에서는 반영되지 않는 현상이므로 둘 사이의 차이가 발생하는 것으로 보인다. 위로 블록한 형태의 Fe(II) 농도 증가는 공극 내

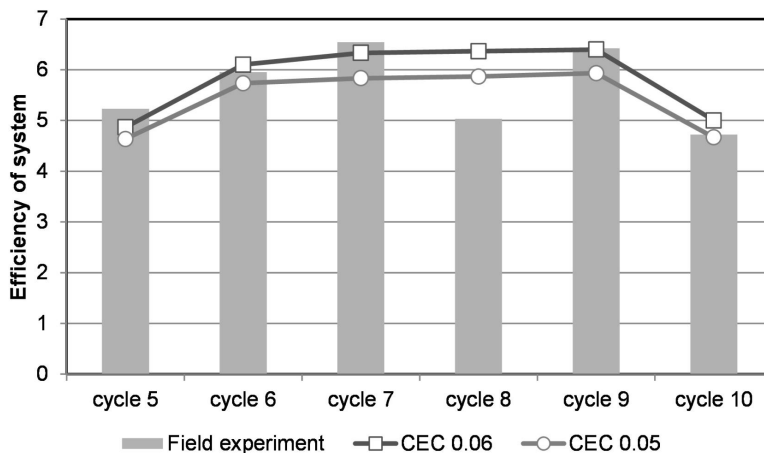


Fig. 8. Efficiency of system for iron removal from field experiment (bar) and model results of 0.05 and 0.06 mol/L pore water of CEC (lines) for cycles 5 through 10.

에 비유동 구간(stagnant zone)의 존재 시 가능하며 반응속도론적 현상과의 구분이 어려운 것으로 알려져 있다(van der Laan, 2008; van Halem, 2012). 그러나 이러한 현상이 지속적으로 나타나지 않고 회차별로 다르게 나타나는 점은 현재로서는 해석하기 어려운 부분이다.

Mn(II)의 복잡한 거동 역시 모델링 결과와 차이가 있다. 이온교환 선택계수와 표면 흡착 특성의 조정으로 이러한 특성을 최대한 반영하려 하였으나 여러 개의 침투를 갖는 짧은 주기의 특성을 재현하기는 어렵다. 이러한 현상은 대수층의 불균질성에서 기인하는 다양한 유동경로, 그리고 경로별 화학적 특성의 차이가 양수 시에 중첩적으로 반영된 것으로 추론해 볼 수 있다. Appelo and de Vet (2003)은 서로 다른 수리지질 특성을 갖는 2개의 층을 관통한 시험정에서 수행한 철망간 저감실험 결과를 해석하기 위해 개별 층에서의 결과를 따로 모의하고 이를 층 두께에 따른 가중치를 두어 농도를 평균하는 방식으로 수직적 불균질성을 반영한 1차원 모델링을 적용한 바 있다. 그러나 수평적인 불균질성을 고려하기 위해서는 적어도 2차원의 유동-반응성 이동 결합 모델의 적용이 필요할 것이다. 열역학적 평형을 가정한 모델링에서는 망간의 침전 가능성을 배제하였으나 반응속도론적으로 진행되는 침전반응의 존재 가능성은 본 연구에서 다루지 않았으며 이에 대해서는 추가적인 연구를 진행할 가치가 있다. 망간 농도는 6개 회차의 진행을 모의하는 과정에서는 평균적으로 감소되는 양상을 파악할 수 없었으나 그 특징적인 변동 양상은 대수층의 수리지구화학적 특성을 파악하는데 유용한 단서를 제공하였다. 뚜렷하지는 않으나 현장실험에서는 회차에 따른 망간 농도의 저감이 미세하게 진행되는 것으로 보이며 이는 망간의 침전 기작이 역할을 하고 있을 가능성을 열어두는 것이기도 하다.

수리분산은 주입수의 농도 전단에서 혼합 과정을 지배하므로 주입된 산소와 배경 지하수 내 철 이온의 직접적인 접촉을 가능하게 한다. 이는 확실히 철의 저감을 확대하는 역할을 하지만 동시에 양수정에서의 시간-농도 곡선 상에서 화학적 기작에 의한 영향의 구분을 모호하게 하기도 한다. 본 연구에서는 화학적 기작의 분별을 위해 0.05 m의 비교적 작은 수리분산지수를 적용하였으나 이에 대한 영향은 분

산현상 파악을 위한 별도의 현장실험을 통해 보다 구체적인 값이 적용되었을 때 의미를 가질 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국토교통부가 출연하고 국토교통과학기술진흥원에서 위탁시행한 물관리연구사업(11기술혁신C05)에 의한 '수변지하수활용고도화'연구단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이 논문의 심사위원으로 세심한 검토와 유익한 조언을 해 주신 한국지질자원연구원 고경석 박사님과 전북대학교 진성욱 교수님께 깊이 감사드립니다.

REFERENCES

- Appelo, C.A.J. and de Vet, W.W.J.M., 2003, Modeling in situ iron removal from groundwater with trace elements such as As, Arsenic in groundwater. A.H. Welch, K.G. Stollenwerk, Boston, Kluwer Academic, Boston, 381-401.
- Appelo, C.A.J., Drijver, B., Hekkenberg, R. and de Jonge, M., 1999, Modeling in situ iron removal from groundwater. *Ground Water*, 37, 811-817.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2005, *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Leiden, 2nd edition, 649 p.
- Braester, C. and Martinell, R., 1988, The Vyredox and Nitredox methods of in situ treatment of groundwater. *Water Science and Technology*, 20, 149-163.
- Choi, B.Y., Yoon, S.T., Kim, K.H., Koh, Y.K. and Kim, K.J., 2007, Removal of dissolved iron in groundwater by injection-and-pumping technique: application of reactive transport modeling. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 12, 29-37 (in Korean with English abstract).
- Dzombak, D. and Morel, F., 1990, *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. New York, Wiley, 393 p.
- El-Araby, R., Hawash, S. and El-Diwani, G., 2009, Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology. *Desalination*, 249, 1345-1349.
- Fan, M., 1988, The application of vyredox method regarding iron removal from ground water in China. *Ground Water*, 26, 647-648.
- Hallberg, R.O. and Martinell, R., 1976, Vyredox - in situ purification of ground water. *Ground Water*, 14, 88-93.
- Houben, G., 2004, Modeling the buildup of iron oxide encrustations in wells. *Ground Water*, 42, 78-82.
- Kim, G.B., Kim, B.W., Shin, S.H. and Park, J.H., 2009, Iron

- and manganese removal through well development at river bank filtration site. *The Journal of Engineering Geology*, 19, 385-396 (in Korean with English abstract).
- Kim, G.B. and Lee, M.J., 2013, Optimum design of oxygenized water injection wells for an in-situ removal of iron and manganese in groundwater. *Journal of the Geological Society of Korea*, 49, 579-586 (in Korean with English abstract).
- Lee, M.J., Park, J.H. and Kim, G.B., 2012, In situ iron-manganese removal by the oxygenized water injection at the river bank filtration site. *Journal of the Geological Society of Korea*, 48, 503-519 (in Korean with English abstract).
- Mettler, S., Abdelmoula, M., Hoehn, E., Schoenenberger, R., Weidler, P. and von Gunten, U., 2001, Characterization of iron and manganese precipitates from an in situ groundwater treatment plant. *Ground Water*, 39, 921-930.
- MoST (Ministry of Science and Technology), 2007, Development of water supply system using sustainable aquifer management. Sustainable Water Resources Research Program, 21st Century Frontier R&D Program, 1373 p (in Korean with English summary).
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999, User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259. 312 p.
- Rott, U. and Lamberth, B., 1993, Groundwater clean up by in-situ treatment of nitrate, iron and manganese. *Water Supply*, 11, 143-156.
- Sharma, S.K., Kappelhof, J., Groenendijk, M. and Schippers, J.C., 2001, Comparison of physicochemical iron removal mechanisms in filters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 50, 187-198.
- van der Laan, H., 2008, Modeling subsurface iron removal - application of a geochemical model to describe subsurface aeration at pumping station Schuwacht. Additional MSc thesis, Delft Univ. of Technology, Delft, Netherlands, 91 p.
- van Halem, D., 2011, Subsurface iron and arsenic removal for drinking water treatment in Bangladesh. Ph.D. thesis, Delft Univ. of Technology, Delft, Netherlands, 148 p.
- van Halem, D., Moed, H.D., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L. and van Dijk, J.C., 2012, Cation exchange during subsurface iron removal. *Water Research*, 46, 307-315.
- Yi, M.J., 2016, In situ iron and manganese removal from groundwater. Ph.D. thesis, Kangwon National Univ., Wonju, Korea, 166 p (in Korean with English abstract).
- Yi, M.J., Cha, J.H., Jang, H.J., Ahn, H.S., Hahn, C. and Kim, Y.S., 2015, In-situ iron-manganese removal by an oxygenated water injection-and-extraction technique in a riverbank filtration system. *The Journal of Engineering Geology*, 25, 339-347 (in Korean with English abstract).

Received : June 2, 2016

Revised : June 23, 2016

Accepted : June 24, 2016