

## 포화 지층내 영양염류 및 중금속의 제거를 위한 제올라이트의 적용인 자 도출

### Development of Nutrients and Heavy Metals Removal Technology in Saturated Zone Using Zeolite

이 승 학<sup>1)</sup>, Seung-Hak Lee, 이 재 원<sup>2)</sup>, Jae-Won Lee, 박 준 범<sup>3)</sup>, Jun-Boum Park, 전 연  
호<sup>4)</sup>, Yeon-Ho Jeon, 이 채 영<sup>4)</sup>, Chae-Young Lee

<sup>1)</sup> 서울대학교 지구환경시스템공학부 석사과정, Master student, School of Civil, Urban & Geosystem Engineering, Seoul National University

<sup>2)</sup> 서울대학교 지구환경시스템공학부 박사과정, Graduate student, School of Civil, Urban & Geosystem Engineering, Seoul National University

<sup>3)</sup> 서울대학교 지구환경시스템공학부 조교수, Assistant Professor, School of Civil, Urban & Geosystem Engineering, Seoul National University

<sup>4)</sup> 삼성건설 기술연구소, Samsung Engineering and Construction, Institute of Technology

**SYNOPSIS** : Batch test and column test were performed to develop the design factors for permeable reactive barriers(PRBs) against ammonium and heavy metals. Clinoptilolite, a kind of natural zeolites having excellent cation exchange capacity(CEC), was chosen for the reacting materials through the ion-exchange mechanism. In the batch test, the reactivity of clinoptilolite for ammonium, lead, and copper was examined varying the initial concentration of contaminants(ammonium: 20, 40, 80 ppm, heavy metals: 10, 20, 40 ppm) and the particle size of clinoptilolites(0-0.15, 0.42-0.85, 1-1.25 mm). The reactivity is increasing as the initial concentration decrease and particle size decrease. In the column test, the permeability and the reactivity of the specimens were examined using flexible-wall permeameter. Specimens were made of clinoptilolite and Jumunjin-sand with 20 : 80 weight ratio varying particle size of clinoptilolite. The maximum permeability( $1 \times 10^{-4}$ - $5 \times 10^{-5}$  cm/s) was achieved in the specimen made of 0.42-0.85 mm clinoptilolite and sand.

**Key words** : permeable reactive barriers, clinoptilolite, ion exchange, ammonium, heavy metal, flexible-wall permeameter

## 1. 서론

지하수는 전세계적으로 가장 큰 식수원으로 사용되고 있다. 특히 발달된 상하수도 시스템을 가지고 있지 않은 농촌지역이나 산간지역에서 지하수의 이용은 90 % 이상의 비중을 차지하고 있다. 사우디 아라비아(Saudi Arabia)나 덴마크(Denmark)와 같은 국가의 경우, 지하수는 유일한 식수원으로 사용될 만큼 그 중요성을 크게 인정받고 있다.<sup>4)</sup> 하지만, 산업발전과 더불어 발생한 유해 폐기물과 그 처리에 사용된 매립지, 30년대 활발히 개발되다가 버려

진 폐광산, 폐기된 유류탱크와 화학공장 등은 인접지역의 토양오염을 초래하였고, 이는 급기야 지하수 오염에까지 이르게 되었다. 국내의 경우, 불량 매립지에서 발생한 침출수는 매립지 인접지역의 토양과 지하수를 심각하게 오염시킨 것으로 여러 차례 보고되었고, 강원도 지역에 분포하는 폐광산 주변의 중금속오염은 그 수준이 상당히 심각한 것으로 조사되고 있다.<sup>2)</sup> 최근 환경관련뉴스를 통해 보고되고 있는 사례를 종합할 때, 매립지 침출수에 포함된 암모니아와 중금속에 의한 지하수 오염은 그 발생빈도나 오염정도에서 시급한 대책마련을 필요로 하고 있다.

오염된 지하수를 정화하는 방법으로 오래 전부터 사용된 양수처리법(pump and treat)은 단시간 내에 일정수준 이하로 오염농도를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있지만, 오염원이 완전히 제거되지 않는 이상 지하수 오염이 지속적으로 발생(tailing effect)하고 지하수를 양수하여 후처리하는데 많은 비용이 드는 등 여러 단점을 가지고 있다.<sup>4)</sup> 이에 최근 개발된 현장정화기법 중 반응벽체(Permeable Reactive Barriers, PRBs)는, 오염된 지하수를 현장정화(in-situ)하는데 있어 지속적인 오염(tailing effect)이 우려되는 지역에 효과적으로 적용할 수 있으며, 별도의 동력원을 필요로 하지 않아 유지관리 측면에서 다른 현장정화법에 비해 매우 경제적이므로 전세계적으로 각광받고 있다.<sup>4)</sup> 반응벽체란, 오염된 지하수가 흐르는 길목에 투수성의 벽체를 설치하고, 지하수가 반응성 매질로 구성된 벽체를 통과하며 그 안에 포함된 반응물질과 물리적, 화학적, 생물학적 반응을 거쳐 정화되는 기법을 가리킨다.<sup>4)</sup> 그러나 현재까지 수행된 연구내용은 영가 철(zero valent iron)을 이용한 염화유기화합물의 제거가 대부분이었고, 실제 시공사례도 이와 관련된 것으로 암모니아나 중금속 오염물을 대상정화물질로 한 반응벽체에 대한 연구는 미미한 실정이다. 본 연구는 지하수 오염성분 중 영양염류와 중금속에 적용가능한 반응벽체의 개발을 궁극적 목표로, 제올라이트를 이용해 암모니아와 중금속 제거에 대한 회분식 실험(batch test)과 주상 실험(column test)을 실시하여 반응벽체의 설계인자를 도출하는데 그 목적이 있다.

그림 1은 반응벽체의 개요도를 나타낸다.

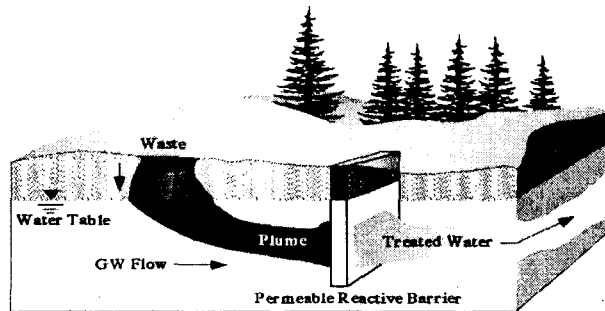


Fig.1 Permeable Reactive Barriers

## 2. 이론적 배경

### 2.1 양이온교환 (Cation exchange)

양이온교환이란 액상에 존재하는 양이온이, 고체 표면에 정전기적 인력으로 결합되어 있는 같은 전하의 양이온과 교환되는 현상으로, 일반적인 양이온교환 반응은 가역적(reversible)이다.<sup>3)</sup> 오염된 물을 정화하는 관점에서 이를 설명하면, 고체표면(흡착제, adsorbent)을 차지하고 있던 이온이 물 속에 존재하는 오염물과 교환되는 현상을 말한다.

그림 2는 이온교환반응에 대한 예로, 중금속 오염물인 구리이온( $Cu^{2+}$ )과 제올라이트 속에 포함된 치환가능 이온인 sodium 이온( $Na^+$ )의 이온교환 반응을 나타낸다.

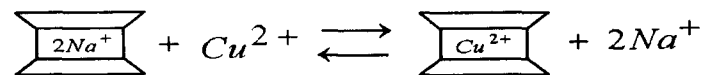
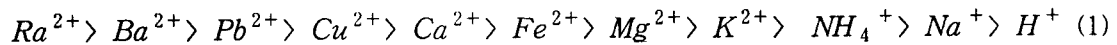


Fig.2 Ion Exchange between Sodium and Copper Ions

이온교환의 기작은 각 이온의 선택성으로 설명할 수 있다. 모든 이온은 임의의 이온교환본체에 대해 서로 다른 선호도를 가진다. 선택계수의 계산을 통하여, 서로 다른 이온이 공존하는 계(system)에서 특정이온의 이온교환에 대한 선호도를 정량적 수치로 구할 수 있지만, 특정이온의 선호도 순위를 확인함으로써 선택성을 상대적으로 파악할 수 있다. 일반적으로 이온교환의 선호도 크기는 이온가(ion valency)와 수화도(hydration degree)에 의해 식 1과 같이 표현된다.



이온교환의 적용에 영향을 미칠 수 있는 요소에는 이온교환 본체의 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC), 경쟁이온의 농도, pH 등이 있다. 양이온 교환능이란, 이온교환 본체가 가지고 있는 치환 가능한 양이온( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  등)의 당량을 나타내는 값으로 양이온 교환능이 클수록 이온교환 반응물이 증가한다. 경쟁이온(competing ion)이란 용액 상에, 대상이온과 공존하면서 대상이온의 이온교환 반응을 방해하는 이온을 가리킨다. 즉, 주변 이온들에 비해 이온교환 선호도가 큰 양이온이라 할지라도 경쟁이온(competing ion)의 농도가 높으면 이온교환 효과가 떨어진다.<sup>6)</sup> pH도 이온교환반응에 중요한 역할을 한다. pH가 낮을 경우 수소이온이 대상 양이온에 대해 경쟁이온으로 작용하여 반응물을 떨어뜨리고, pH가 높을 경우 수산화 이온이 대상 양이온과 결합하여 수산화물을 형성해 반응물을 떨어뜨린다.

## 2.2 제올라이트 (Zeolite)

제올라이트는 다른 천연시료에 비해 매우 높은 양이온치환능력(Cation exchange capacity, CEC)를 가지고 있어 이온교환반응을 이용해 중금속이나 암모니아로 오염된 물을 정화하는데 널리 사용되었다.

1992년 미국 광산국(U.S. Bureau of Mine)는 수질기준에 대해 점점 더 엄격해 지는 EPA나 자치주 규약에 대비하기 위해 천연 제올라이트를 중금속에 대한 이온교환흡착제로 사용하는 문제를 검토하였다.<sup>6)</sup> 제올라이트의 경우 이온교환능력이 매우 뛰어날 뿐 아니라 일회용 이온교환체로 사용이 가능할 만큼 값이 저렴하기 때문에 그 적용성이 매우 높다고 할 수 있다. 천연에서 산출되는 제올라이트가 알려진 것은 18세기 무렵으로 1756년 Baron Von Cronsted는 어떤 광물을 가열하여 동시에 녹고 끓는 것을 관찰하였다. 이 현상을 보고 그는 희랍어의 “Zeo(끓는다, ζεῖν)”와 “litos(돌, λιθός)”를 합성해 Zeolite라는 말을 처음으로 사용하였다.<sup>5)</sup> 천연 제올라이트가 생성되는 과정은 크게 퇴적 과정을 통해 형성되는 것, 화산암의 공동에서 발생하는 것, 변성과정을 거친 심성암에서 발생하는 것과 열수체제(hydrothermal system)에 의해 생성되는 것으로 나뉜다. 1984년까지 자연 발생적으로 발생하는 25가지의 서로 다른 구조를 가지는 제올라이트는 약 41종에 달한다고 보고되어 있는데<sup>5)</sup> 이들 대부분은 화산석(volcanic rocks)의 공동(cavity)에 존재하는 것으로 알려져 있다. 제올라이트는 aluminosilicate 광물로 sodium, calcium, potassium과 같은 alkali와 alkaline earth metal을 물과 함께 입자골격구조(internal structure)에 함유하고 있다. 물리적 구조는 다공질로, 서로 연결된 공동(cavity)의 내부에 상기 치환이온과 물분자를 함유하고 있다. 제올라이트의 기본적인 구조 요소는 사면체로 그 중앙에 실리콘(silicon)이나 알루미늄(aluminum) 원자를 가지고 있고 사면체의 꼭지점에 4개의 산소원자(oxygen atom)를 가지고 있는 형태로 이루어져 있다. 결국, 제올라이트의 구조는 이 실리콘 사면체와 알루미늄 사면체가 각 꼭지점의 산소원자를 공유하며 얽혀 있는 형태가 된다.<sup>5)</sup>

그림 3은 제올라이트의 일반적인 구조를 보여준다.

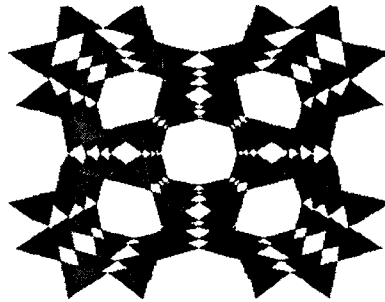


Fig.3 Structure of the Zeolite

여러 가지 제올라이트 중 clinoptilolite는 내부에 sodium, calcium, potassium 이온을 다량 포함하고 있고, 특히 암모니아에 대한 이온교환이 뛰어난 것으로 알려져 암모니아와 중금속의 제거에 그 적용성이 뛰어나다.

### 3. 실험방법 및 내용

본 실험은 크게 회분식 실험(Batch test)과 주상실험(Column test)으로 구분된다. 회분식 실험에서는 제올라이트의 일종인 Clinoptilolite를 이용하여 암모니아, 납, 구리에 대한 제거율 평가를 수행하였고, 주상실험에서는 반응물질로 채워진 반응벽체의 일부분을 모사하기 위해, 반응물질인 Clinoptilolite와 주문진 표준사를 섞은 혼합토로 시편(specimen)을 만들어 적정 투수계수 평가, 암모니아와 중금속에 대한 제거율 평가를 실시하였다. 상기 실험에서는 반응벽체의 현장응력상태를 모사하기 위해 연성벽체 투수기(flexible-wall permeameter)를

사용하였다. 또한 상재하중에 대한 반응벽체의 안정성을 확인하기 위해 삼축압축시험기를 이용해 강도특성을 파악하였다. 실험에 사용한 Clinoptilolite는 Silver & Baryte Ores Mining Co. S. A.(Greece)에서 상용화하고 있는 제품으로 성분은 Clinoptilolite(85%), Feldspar(5%), Montmorillonite(4%)이다.

### 3.1 회분식 실험(Batch test)

본 실험에서는 250ml 삼각 플라스크에 Clinoptilolite를 1g씩 넣고 1000ppm의 ammonium standard solution 용액을 20, 40, 80 ppm으로 희석하여 넣어 교반기를 이용(Dual Action Shaker, Polyscience, USA), 176 cycle/min 으로 20시간 동안 교반하며 치환이온인  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ 의 농도와 함께  $NH_4^+$ 의 농도변화를 관찰하였다. sample 추출은 교반 후 30분, 1, 2, 5, 10, 18시간에 실시하였다. 또한, 입자크기에 의한 영향을 확인하기 위해 Clinoptilolite의 크기를 0-0.15, 0.42-0.85, 1-1.25 mm로 변화시켜가며 제거효율을 검토하였다. 이때 0.42-0.85, 1-1.25 mm의 크기를 가지는 입자에 대해서는 입자 주변의 먼지 등을 제거하기 위하여 deionized water(18.2 MΩ, milli-Q water, milli pore, USA)로 5회 세척한 후 사용하였다. 중금속 오염물로는 납과 구리를 선정하였고, 암모늄 제거 시험과 같은 방법으로 시험하였다. 단, 중금속의 이온가(2+)를 고려해 초기농도 값은 10, 20, 40 ppm으로 하였다. 암모니아의 분석에는 IC(Ion Chromatography, DX500, Dionex, USA)를, 치환이온과 중금속의 분석에는 ICP(Inductive Coupled Plasma, ICPS-1000IV, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

### 3.2 주상시험(Column test)

연성벽체투수기는 시료를 둘러싸고 있는 멤브레인(membrane)을 통해 구속압을 가함으로써 시료의 현장 응력 상태를 효과적으로 모사할 수 있고, 고정벽체 투수기에서 결과에 많은 오차를 가져올 수 있는 유로현상(side wall flow effect)를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있다. 주상실험에서는 0-0.15, 0.42-0.85, 1-1.25 mm의 크기를 가지는 Clinoptilolite를 주문진 표준사와 무게비 20 : 80으로 섞어 혼합토를 만들고, 이 혼합토로 직경 3 cm, 높이 7 cm의 시편을 만들어 연성벽체투수기를 이용해 투수시험 및 제거율 시험을 수행하였다. 시험시 시편 주변의 구속압은 지중 2-4 m 깊이의 응력상태를 모사할 수 있도록 10 psi로 했으며 주입압은 5 psi(동수경사 약 50)으로 하였다.

그림 4는 연성벽체투수기의 구조를 보여주고 있다.

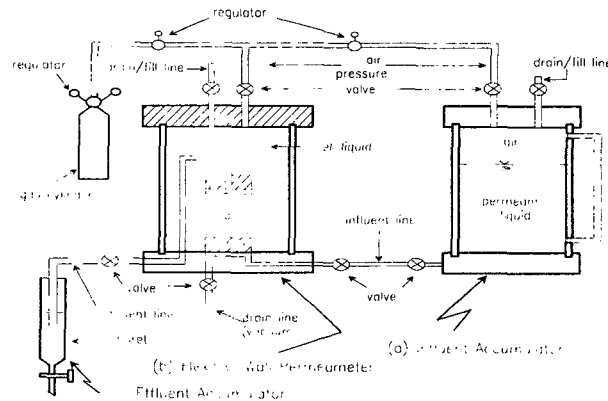


Fig.4 Schematic Diagram of the Flexible-wall Permeameter

## 4. 실험결과

### 4.1 회분식 실험

그림 5, 6, 7은 암모늄, 납, 구리에 대한 Clinoptilolite의 초기농도별 제거율을 보여주고 있다.

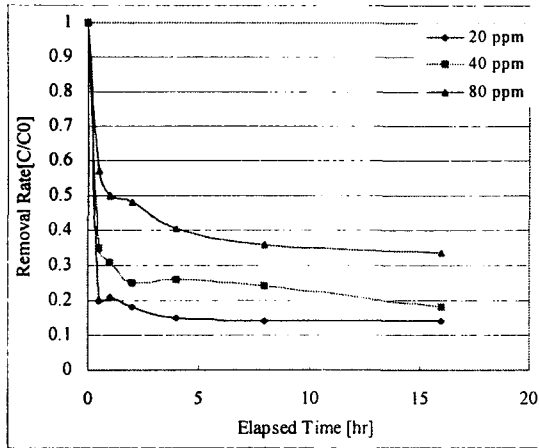


Fig.5 Ammonium Removals for Different Initial Concentration

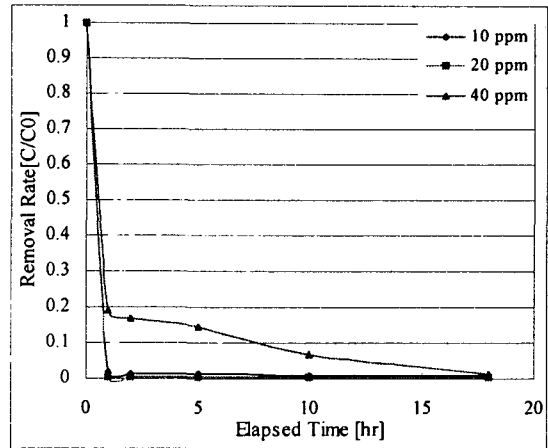


Fig.6 Lead Removals for Different Initial Concentration

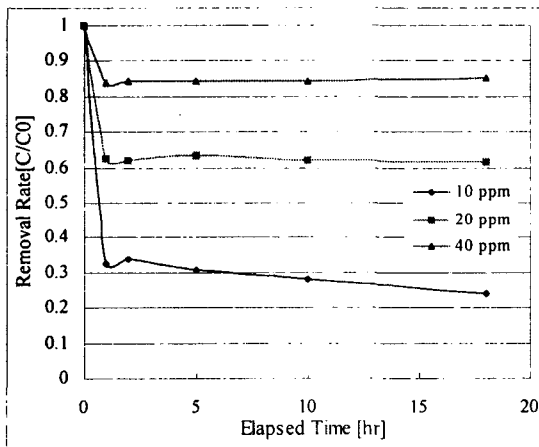


Fig.7 Copper Removals for Different Initial Concentration

그림 5, 6, 7에서 초기농도가 증가함에 따라 오염물에 대한 제거율이 떨어지는 이유는 용액 상에 존재하는 오염이온이 이온교환되려는 다른 이온에 대해 경쟁이온으로 작용하기 때문이다. 암모늄, 납, 구리이온 중, 납의 제거율이 가장 뛰어나게 나타나는 이유는 식 1에서와 같이 납의 선택성이 가장 뛰어나기 때문이다. 구리의 경우, 암모늄 이온보다 높은 선택성을 가짐에도 불구하고 제거율이 떨어지는 이유는 구리이온의 크기가 Clinoptilolite의 평균적인 pore 크기( $4.4\text{\AA} \times 3.0\text{\AA}$ ,  $7.9\text{\AA} \times 3.5\text{\AA}$ )보다 크기 때문에 일정 수준이상으로는 이온교환이 일어나지 않아 나타난 현상으로 판단된다.

그림 8, 9는 암모늄, 납에 대한 Clinoptilolite의 입자 크기별 반응률을 보여준다.

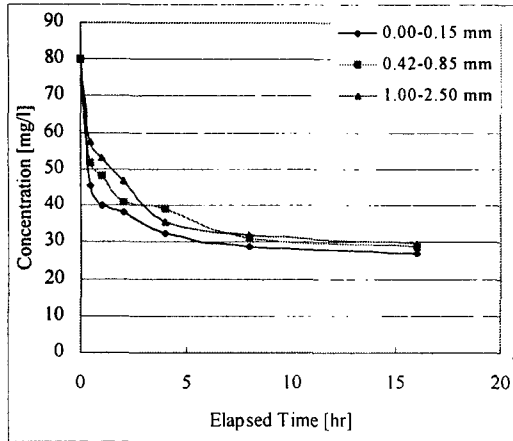


Fig.8 Ammonium Removals for Different Particle Sizes

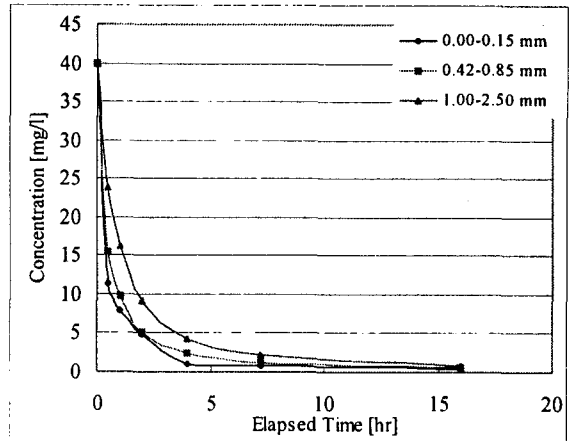


Fig.9 Lead Removals for Different Particle Sizes

그림 8, 9에서 입자크기가 작아짐에 따라 반응률이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 입자크기가 작아지면 입자의 비표면적이 커져서 Clinoptilolite와 접촉할 수 있는 이온의 수가 증가하고 입자 직경이 감소하여 Clinoptilolite 내부로의 확산거리가 짧아지기 때문으로 판단된다. 그러나 전반적으로 입자크기에 의한 제거율의 영향은 2 - 8 % 정도로 크지 않은데, 그 이유는 Clinoptilolite에 의한 암모늄, 중금속 제거과정이, 흡착제(adsorbent)의 비표면적에 큰 영향을 받는 표면흡착과정이 아닌 이온교환에 의한 교환적 흡착과정에 의해 이루어지기 때문으로 판단된다.

#### 4.2 주상실험

그림 10, 11, 12는 서로 다른 크기의 Clinoptilolite를 주문진 표준사와 섞어 성형한 시편의 투수계수를 보여준다.

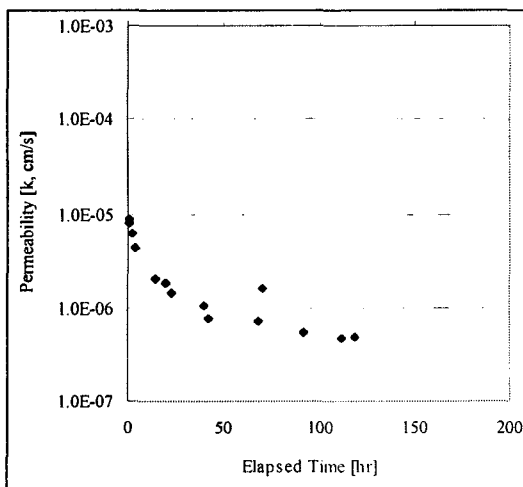


Fig.10 Permeability in the specimen made of 0-0.15 mm clinoptilolite and sand

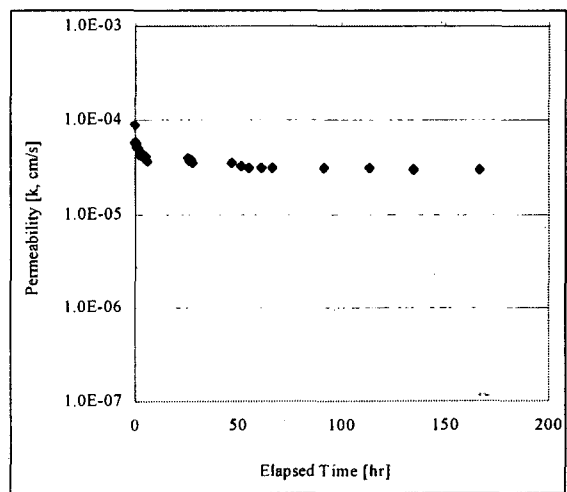


Fig.11 Permeability in the specimen made of 0.42-0.85 mm clinoptilolite and sand

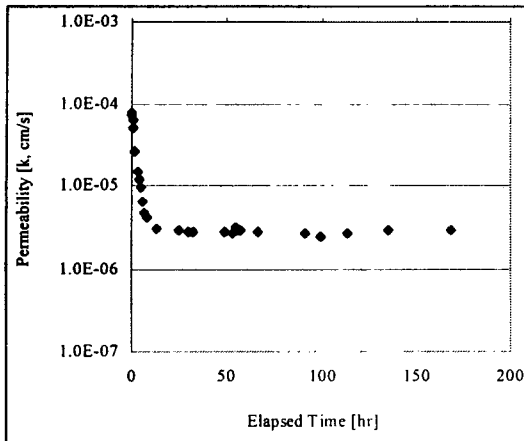


Fig.12 Permeability in the specimen made of 1-1.25 mm clinoptilolite and sand

그림 10, 11, 12 로 부터 0.42-0.85 mm의 크기를 가지는 Clinoptilolite를 주문진 표준사와 혼합한 경우 가장 큰 투수계수를 가지는 것을 알 수 있다. 이는 0.42-0.85 mm의 크기가 주문진 표준사의 크기와 비슷하여 혼합토가 빈입도분포를 가지게 되고 이로 인하여 큰 간극비를 얻을 수 있기 때문이다. 0-0.15, 1-1.25 mm로 성형한 경우에서 나타나는 시간에 따른 투수계수의 감소현상도 현격히 줄어들었다. 시간에 따른 투수계수 감소현상은 시편 내 유체흐름에 의한 입자의 침식현상(erosion)과 제올라이트 입자의 수화현상에 의한 간극감소와 이온교환되지 않고 입자표면에 침전된 암모늄, 중금속 화합물에 의한 폐색현상 때문으로 판단된다.

## 5. 결론

오염물질의 농도가 높아짐에 따라 clinoptilolite의 오염물질 제거율이 떨어짐을 확인했다. 하지만 clinoptilolite의 입자크기에 의한 영향은 2-8 % 정도로 작게 나타났다. clinoptilolite를 주문진 표준사와 혼합해 실시한 투수시험의 경우 0.42-0.85 mm의 크기를 가지는 clinoptilolite와 혼합한 경우 가장 큰 투수계수를 나타내었다.

### 참고문헌

1. 서울대학교 환경안전연구소(1995) 용역보고서, 기존 하수처리장의 개조를 통한 질소, 인 제거기술 개발 (최종보고서), 삼성건설(주) 기술연구소
2. 조선일보 환경관련기사(2000년 1월 8일자, [환경부] 폐광지역 토양오염도 심각한 수준, 1999년 12월 4일자, [환경부] 휴-폐금속광산 복원사업 본격추진)
3. D. A. Clifford, " Ion exchange and inorganic adsorption", **Water quality and treatment**, fourth edition, McGraw-Hill, Inc
4. EPA(1998), Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation,
5. J. R. Boles, "Occurrences and genesis of sedimentary zeolites", **ZEOLITE conference '89**
6. M. J. Zamzow and J. E. Murphy(1992), "Removal of metal cations from water using zeolites". **Separation Science and Technology**, 27(14), pp. 1969-1984