

양이온 물질로 오염된 지하수 정화를 위한 반응벽체 개발 : 제올라이트의 적용성 평가

이승환 · 이재원 · 김시현* · 박준범 · 박상권**
서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부
*한라산업주식회사
**동국대학교 공과대학 기계화학공학부
e-mail : carisma@snu.ac.kr

요 약 문

Batch test and column test were performed to develop the design factors for PRBs against the contaminated groundwater by ammonium and lead. Clinoptilolite, one of the natural zeolites having excellent cation exchange capacity(CEC), was chosen as the reactive material through the ion-exchange mechanism. In the batch test, the reactivity of Clinoptilolite to ammonium and lead was examined with varying the particle size of Clinoptilolite. The unit weight of Clinoptilolite showed removal efficiencies of 65 % against the ammonium and 98% against lead. The effect of particle size of Clinoptilolite was not noticeable. In the column test, the permeability was examined using flexible-wall permeameters with varying the particle size of Clinoptilolite. When the washed Clinoptilolite having the diameter of 0.42-0.85 mm was mixed with Jumunjin sands in 20:80 ratio (w/w), the highest permeability of 2×10^{-3} - 7×10^{-4} cm/s was achieved. The reactivity and the strength property of the mixed material were investigated using fixed wall column having 8 sampling ports on the wall and the direct shear test, respectively. Clinoptilolite was found to be a suitable material for PRBs against the contaminated groundwater with ammonium and/or heavy metals.

key word : permeable reactive barriers(PRBs), Clinoptilolite, ammonium, lead, flexible-wall permeameter, fixed wall column

1. 서론

불량 매립지 침출수에 포함된 암모늄 이온의 농도는 2000 ppm 정도로 매우 높아, 침출수가 지하수대에 도달할 경우 암모늄에 의한 지하수 오염이 심각할 것으로 우려된다. 또한 최근 전국적으로 폐광주변의 중금속 농도가 기준치의 수십 배를 초과하는 것으로 보고 되고 있어, 이에 암모늄 이온이나 중금속 등 양이온으로 오염된 지하수에 대한 정화방안이 긴급히 요구된다.

반응벽체란 현장정화기법의 하나로, 오염된 지하수가 흐르는 길목에 반응물질로 채워진 투수성 벽체를 설치하여 지하수를 정화하는 방법을 가리킨다. 반응벽체 기법은 기존의 지하수 정화기법인 양수처리법(pump-and-treat)에 대해, 지하수의 수리지질학적 특성을 이용한다는 장점이 있어 유지비용이 거의 들지 않는다. 최초의 반응벽체는 영가 철을 이용해 염화유기화합물로 오염된 지하수를 정화할 목적으로 적용되었다. 최근 국내에서도 영가 철

을 이용한 염화유기화합물의 탈염소화 기작에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 하지만 암모늄이나 중금속으로 오염된 지하수를 정화하는데 있어 반응벽체의 적용성을 검토한 연구는 거의 없었다.

이에 본 연구에서는 암모늄이나 중금속으로 오염된 지하수에 적용 가능한 반응벽체를 개발할 목적으로, 제올라이트를 반응물질로 사용하는 것에 대한 타당성을 검증하였다. 우선 회분식 실험을 통해 재료의 반응성을 확인하였고, 연성벽체투수기를 이용해 구속압이 작용하는 상태에서 반응물질의 투수계수를 평가하였으며, 칼럼을 이용해 유동상태에서의 반응성을 평가하는 한편 수침상태에서 재료에 대한 진단실험을 실시해 재료의 강도특성을 파악하였다.

2. 실험방법

2.1 회분식 실험

250 ml의 플라스크에 0-0.15, 0.42-0.85, 1-2.5 mm의 Clinoptilolite(Silver&Baryte Ores Mining Co. S. A.(Greece))를 1 g씩 넣고 80 mg NH₄⁺/L의 암모늄 용액 100 ml 씩을 주입하였다. 일정시간에 5 ml씩 시료를 채취하여 IC로 분석하였다. 납의 경우, 이온가를 고려해 초기농도를 40 mg Pb²⁺/L로 하였고 분석에는 ICP를 사용하였다. 중금속 용액은 표준 용액(standard solution, Cica-reagent, Kanto Chemical, Japan) 을 희석해 사용하였다.

2.2 투수성 평가

상재하중을 받는 조건에서 반응벽체 내 충전물의 투수계수를 평가하기 위해 연성벽체투수기(그림 1)를 사용하였다. 투수기 내 시편은 0-0.15, 0.42-0.85, 1-2.5mm의 Clinoptilolite를 주문진사와 20:80의 비율로 혼합해 지름 3 cm, 길이 7 cm로 성형되었다. 시편의 구속압은 10-11 psi로 지중 3-4 m 깊이의 구속압을 묘사하고, 유체의 주입압은 3 psi로 약 30의 동수경사를 나타낸다.

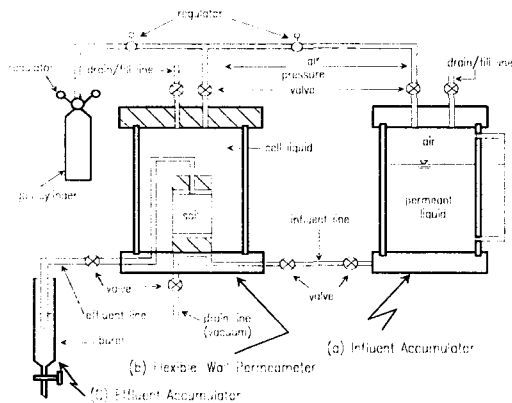


Figure 1. Flexible-wall permeameter

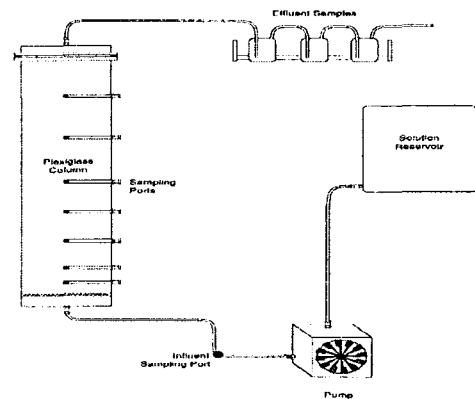


Figure 2. Fixed wall Column

2.3 침출수를 이용한 칼럼시험

벽면에 8개의 샘플링포트를 가진 칼럼을 이용해 주문진사와 혼합된 Clinoptilolite의 반응성을 평가하였다. 칼럼(그림 2)의 직경은 3.5 cm이고 길이는 80 cm이며 pyrex[®] 재질로 이루어져 있다. 김포 수도권 매립장에서 발생한 침출수를 4 ml/min의 속도로 주입하며 각 위치(주입구, 2, 8, 13, 18, 24, 32, 42, 56 cm, 유출구)에서 200 μ l씩 추출해 암모늄의 농도를

분석하였다. 침출수에 포함된 암모늄이온의 초기농도는 2002 mg NH₄⁺/L였다.

2.4 직접전단시험(Direct shear test)

반응벽체의 구조적 파괴에서 비롯된 절리나 틈은 오염된 지하수의 흐름을 편향시킬 수 있고 궁극적으로 오염물 정화를 불가하게 할 수 있다. 이에 혼합시료에 대한 직접전단시험을 수행해 반응물질의 강도특성을 확인하였다. 시험법은 ASTM D3080을 참조하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 회분식 실험

그림 3, 4는 각각 암모늄과 납의 회분식 실험결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 Clinoptilolite는 암모늄이온과 납이온에 대해 각각 65%와 98%의 높은 제거율을 보였고, 입자크기에 의한 제거율의 차이는 8%미만으로 뚜렷하지 않았다.

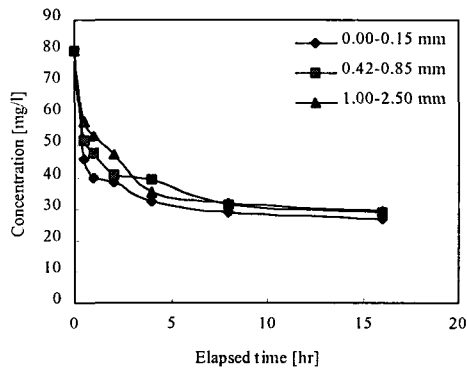


Figure 3. Batch test results for ammonium

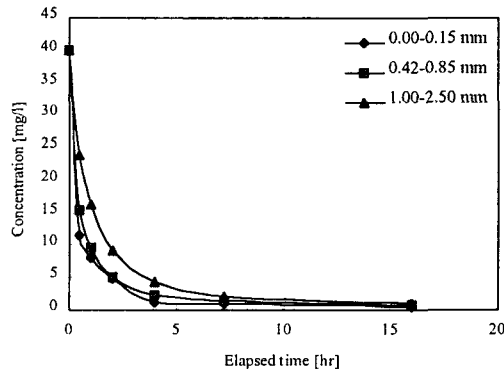


Figure 4. Batch test results for lead

3.2 투수성 평가

그림5는 연성벽체 투수시험의 결과를 보여준다. 0.42-0.85 mm의 Clinoptilolite를 혼합하여 성형한 시편에서 가장 큰 투수계수($2 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-4}$ cm/s)가 발현되었으며, 이는 이 혼합토가 가장 균일한 입도분포를 띠게 되어, 결국 가장 큰 간극률을 가지기 때문이다. 초기의 투수계수 감소현상은 시편의 포화과정, Clinoptilolite의 수화에 의한 간극축소현상, 미세분진의 침전에 의한 간극 폐색 등으로 설명할 수 있다.

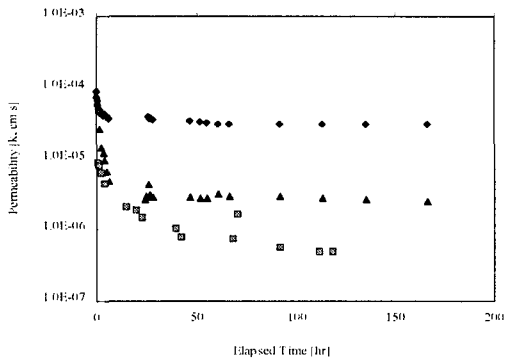


Figure 5. Permeability results

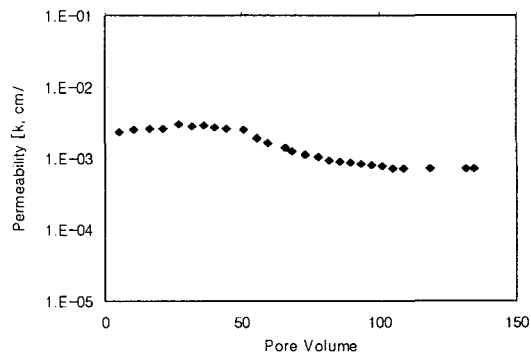


Figure 6. Permeability result after washing

이에 미세입자에 의한 간극폐색현상을 최소화하기 위해 증류수를 이용해 0.42-0.85

mm Clinoptilolite를 세척한 후 투수시험을 실시하였다(그림 6). 결과에서 알 수 있듯이 약 10 배 정도 투수계수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 침출수를 이용한 칼럼시험

그림 7은 칼럼시험의 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 유입구쪽에 가까이 갈수록 제올라이트의 이온교환율이 떨어지게 되어 암모늄이온의 농도가 증가하고, 이 현상은 시간이 지남에 따라 칼럼의 뒷부분으로 천이된다.

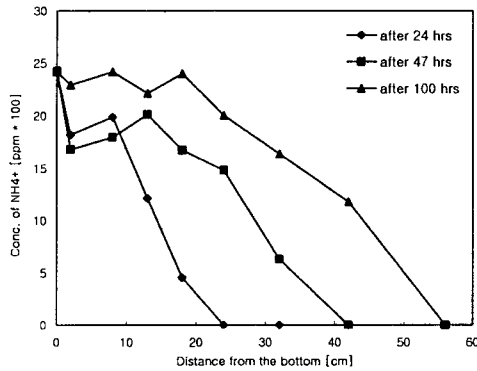


Figure 7. Column test results

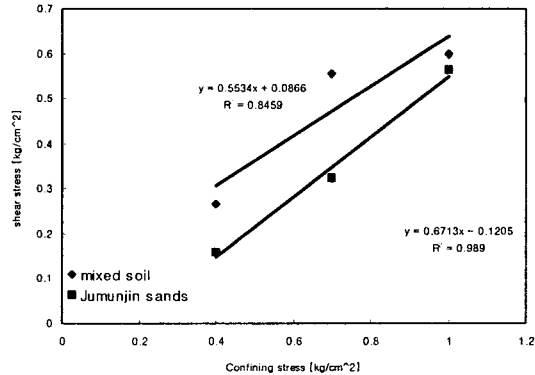


Figure 8. Direct shear test results

3.4 직접전단시험

그림 8은 직접전단시험의 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이, 대수층 토양을 묘사하는 주문진사에 비해 혼합토의 강도특성(내부마찰각, 직선의 기울기)이 크게 떨어지지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 반응벽체의 강도는 상부하중에 크게 영향받지 않는다.

4. 결론

Clinoptilolite는 양이온성 오염물질에 대해 뛰어난 반응성을 가지고 있고, 세척한 후 모래와 적정비율로 혼합한다면 충분한 투수계수를 확보할 수 있으며, 지중에서 적정강도를 발휘할 수 있으므로 양이온 오염물을 제거하기 위한 반응벽체의 충전물로 적용가능하다.

5. 사사

본 연구는 한라산업개발의 현장정화기법 개발 프로그램 일환으로 수행되었으며, 연구에 도움을 주신 한라산업개발 관계자 분들께 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. M. J. Zamzow and J. E. Murphy, "Removal of metal cations from water using zeolites". *Separation Science and Technology*, 27(14), pp. 1969-1984 (1992)
2. L. Curkovic, S. Cerjan-stef Anovic, "Metal ion exchange by natural and modified zeolite", *Wat. Res.*, 31(6), pp. 1379-1382 (1997)
3. A. D. Gusmao, T. M. P. Campos, M. M. M. Nobre, "Evaluation of some factors affecting the design of reactive barriers", *Environmental Geotechnics conference* (1998)
4. U. S. Environmental Protection Agency, *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*, (1998)