

벤토나이트와 영가 철에 의한 침출수 내의 Trichloroethylene, Cr(VI), 질산성질소의 제거

Removal of Trichloroethylene, Cr(VI) and Nitrate in Leachate by Bentonite and Zero Valent Iron

이현주* · 박재우**

Lee, Hyun-Joo · Park, Jae-Woo

Abstract

Trichloroethylene(TCE), Cr(VI), and nitrate removal efficiency of a novel reactive barrier were experimented, and the types of corrosion species that form on the surface of the iron and bentonite as a result of reaction were investigated with Raman spectrophotometer. The reactive barrier is composed of bentonite and zero valent iron(ZVI), and this can substitute conventional geosynthetic clay liners for landfill leachate. Tests were performed in batch reactors for various ZVI content (0, 3, 6, 10, 13, 16, 20, 30, 100 w/w %) and pH. The reduction rates and removal efficiencies of TCE, Cr(VI) and nitrate increase at pH 7 buffered solution. As ZVI content increases, TCE, Cr(VI) and nitrate removal efficiencies increase. From the result of analysis with Raman spectrophotometer, Fe-oxides were observed, which are strong adsorbers of contaminants. Magnetite can be also beneficial to the long term performance of the iron metal.

Keywords : Geosynthetic clay liner, Zero valent iron, Bentonite, TCE, Cr(VI), Nitrate

요 지

본 연구에서는 침출수 차수재에 Zero Valent Iron (ZVI)를 포함 시켰을 경우, ZVI 함량과 pH에 따른 TCE, 6가 크롬, 질산성질소의 제거능의 변화를 살피고, 반응이 끝난 후 철과 벤토나이트 표면의 철 산화물을 라만 분광기를 통해서 알아보고자 하였다. ZVI의 함량을 중량비로 벤토나이트의 0, 3, 6, 10, 13, 16, 20, 30, 100 w/w% 로 맞춘 9가지의 샘플을 pH 7의 완충 용액을 사용했을 경우와 완충 용액을 사용하지 않을 경우 두 가지로 나누어서 실험하였다. Kinetic test 결과, pH 7의 완충 용액을 사용하였을 때가 사용하지 않았을 때보다 TCE의 경우 330시간에서 300시간으로, 6가 크롬의 경우 20시간에서 4시간으로, 질산성질소는 140시간에서 5시간으로 제거 속도가 빨라졌다. 모든 오염물질의 경우 ZVI 함량이 증가할수록 제거 효율이 높아졌으며, pH 7의 완충 용액을 사용하였을 경우 제거 효율도 더 높아지는 것을 볼 수 있었다. 반응 후 철과 벤토나이트의 표면을 라만 분광기를 이용하여 분석한 결과 여러 가지 철산화물이 확인되었다. 이러한 철산화물은 좋은 흡착제의 역할을 할 수 있으며, 이 중 magnetite는 장기간 동안 오염물질의 제거 성능을 유지시켜 줄 수 있다.

주요어 : 차수재, 0가 철, 벤토나이트, 트리클로로에틸렌, 6가 크롬, 질산성질소

* 이화여자대학교 환경학과 석사과정

** 정회원 · 한양대학교 공과대학 토목공학과 부교수, 교신저자

1. 서론

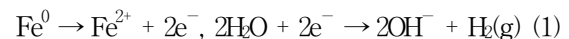
일반적으로 폐기물 매립지의 차수층에 Compacted Clay Liner(CCL)와 Geosynthetic Clay Liner(GCL)가 널리 사용되고 있다. CCL은 우리 나라 폐기물 매립지에서 널리 이용되고 있는 차수재이다. Clay liner는 현장에 존재하는 소정의 투수계수를 지닌 자연산 점토를 매립지 차수재로 사용하는 것이다. 하지만, CCL은 설치가 쉽지 않고, 해빙·결빙 및 수화작용에 의해 균열이 일어날 수 있는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하여 개발 된 것이 바로 GCL이다. GCL은 고분자합성 재료와 벤토나이트의 결합체로서 CCL에 비해서 취급이 용이하며, 벤토나이트의 팽창 및 점성에 의하여 저투수성 및 자기치유능력이 있다. 이러한 장점으로 인하여 GCL은 폐기물 매립지와 같은 환경적인 측면 외에도 지질공학적인 측면에서 도로의 보호벽 및 지하저장탱크나 운하와 연못의 차수 및 방수재로 사용되고 있다(Bouazza, 2002, Shackelford et al., 2000).

한편, 매립지 및 오염된 지하수에 포함되어 있는 오염물질 중, 대표적인 물질로 trichloroethylene(TCE)와 같은 염소계 유기화합물과 6가 크롬(Cr(VI)), 그리고 질산성질소를 들 수 있다(Gandhi et al. 2002). 이러한 오염물질은 인간의 건강과 환경에 심각한 악영향을 끼칠 수 있다. TCE는 금속산업의 비윤활용매와 드라이 크리닝의 용매제로 많이 사용되고 있으며, TCE가 축적될 경우 돌연변이 및 기형성을 유발시킬 수 있고 중추신경을 억제시켜 과량 노출시 간장에 손상을 줄 수 있다. 크롬은 3가로 있을 때는 안정할 뿐만 아니라 미량일 경우 생명체에 필수 영양소로 작용하지만, 6가 크롬은 이동성이 크고 독성이 강해서 높은 농도에 단시간 노출되는 경우 피부에 궤양이 생기게 하거나 신장과 간에 영향을 끼칠 수 있다. 또한, 질산성질소는 우리나라 지하수 오염원의 대표적인 물질로서 인체에 들어가면 혐기성 조건에서 아질산성질소로 환원되어 산소를 운반하는 적혈구내의 헤모글로빈과 결합한다. 특히 유아의 경우는 일산화탄소에 중독된 것과 같은 산소결핍증을 일으키는 원인 물질이 되고, 강력한 발암성물질인 니트로소아민류의 생성에도 관여하는 것으로 알려져 있다.

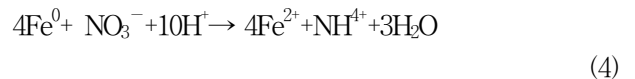
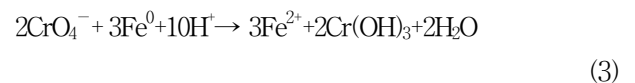
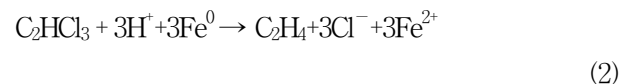
최근 Zero-Valent Iron(ZVI)을 이용한 화학적 환원반응에 의해 염소계 유기화합물과 6가 크롬 및 질산성질소를 분해시키는 연구가 활발히 진행되고 있다(Chen et al, 2001, 이태윤 등, 2002, 조현희 등, 2002, Lee et al.,

2003, Alowitz et al., 2002, 김재영 등, 2001, Cheng et al., 1997, Huang et al., 1998, Choe, 2000). 오염된 지하수 처리에 이용되는 영가 금속으로는 니켈, 아연, 주석, 팔라듐, 철 등이 있는데 이 중에서 가격이 가장 저렴하면서 독성을 야기하지 않는다는 점에서 철을 이용한 기술이 가장 많이 연구되고 있다.

혐기적 시스템에서 ZVI의 산화는 수소 가스와 OH⁻ 이온을 형성하며, 반응식은 다음 식 (1)과 같다.



이처럼 ZVI가 산화되어 전자를 내놓으면 오염물질은 그 전자를 받아서 환원될 수 있다. ZVI에 의한 TCE의 제거 반응은 식 (2), 6가 크롬의 제거반응은 식 (3), 그리고 주요 질산성질소의 제거반응은 다음 식 (4)와 같다.



혐기적 시스템에서 식 (4)와 같은 ZVI에 의한 질산성질소의 환원은 빠르게 일어날 수 있으나 암모늄이온이 생성된다는 단점이 있다.

이러한 반응들이 일어나게 되면 ZVI는 철산화물을 형성하게 된다. 자철석(magnetite), 능철석(siderite), 침철석(geotite), 적철석(hematite) 및 green rust와 같은 산화철은 오염물질의 제거에 탁월한 효과가 있다고 알려져 이에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다(Frukawa et al., 2002, Ritter et al. 2002, Lee et al. 2002, Ritter et al. 2003).

이러한 ZVI에 의한 오염물질의 처리기술은 대부분 지하수로 흘러간 이후 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier, PRB)에서 이용되고 있다. 또한, 차수재 내에 사용되는 점토로는 벤토나이트가 주로 이용되고 있는데 이러한 점토류는 오염물질을 흡착시켜서 이동을 막기만 할 뿐 근본적인 무독화에는 효과가 없다.

본 연구에서는 이러한 차수재의 단점을 보완시키면서 지하수 및 침출수의 처리에도 비용을 절감할 수 있는 방법으

로 차수재 내에 ZVI를 포함시켜서 오염물질의 이동을 막을 뿐만 아니라, ZVI의 산화를 이용하여 오염물질을 분해시키고자 한다. ZVI의 함량에 따른 TCE와 6가 크롬 및 질산성질소의 제거 효율을 비교하고자 회분식 실험을 실시하였고, 물질의 구조 및 물성을 분석하는데 효과적인 라만 분광기를 이용해서 반응 후 표면의 산화철을 분석하여, ZVI를 포함한 반응성 차수재의 적용가능성에 대하여 연구하여 보고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 벤토나이트는 granular 상태의 Na-형 벤토나이트이다. 벤토나이트는 스멕타이트군(smectite group) 점토 광물로 양이온치환능(cation exchange capacity, CEC), 점결성, 수화 및 팽윤 특성으로 인하여 다양한 용도로 사용되고 있다. 또한 ZVI는 SHOWA Chemical (Japan)에서 구입한 300mesh의 iron powder를 사용하였다.

목표 오염 물질로는 Aldrich Chemical(USA)에서 구입한 TCE와 크롬산칼륨(K_2CrO_4), 그리고 SHOWA Chemical (Japan)의 질산칼륨(KNO_3)을 사용하였다. 또한, 완충 용액으로는 3-(N-morpholino) propanesulfonic acid(MOPS)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 pH에 따른 kinetic 실험

회분식 제거 실험에 앞서 필요한 반응 시간과 현상을 규명하기 위해 kinetic 실험을 실시하였다. TCE의 kinetic 실험에서는 30mL glass vial에 0.5g의 혼합재(벤토나이트:ZVI = 100:30, 70:30 (w/w %))를 넣은 후 headspace가 최소화되도록 증류수를 담은 후 메탄올에 제조한 TCE stock solution 30ppm을 주입하였다. 질산성질소의 경우도 같은 방법으로 30mL glass vial에 0.5g의 혼합재를 넣은 후 50ppm의 질산성질소 용액으로 채워 주었다. 6가 크롬의 kinetic 실험은 40mL 폴리프로필렌 원심분리용 병에 혼합재 0.5g씩 담고 30ppm 6가 크롬 용액을 주입하였다. Rotary shaker에 상온에서 20rpm으

로 교반시켜 시간별로 목표 물질의 농도를 측정하였다.

pH 7에서의 실험은 위와 같은 방법으로 증류수 대신 MOPS를 이용한 완충용액을 사용했으며 모든 실험은 세 번 이상 반복하였다.

2.2.2 pH와 ZVI 함량에 따른 회분식 제거 실험

TCE는 30mL glass vial에 30ppm의 용액을 주입하고, 6가 크롬은 40mL 폴리프로필렌 원심분리병에 30ppm의 용액을 주입하였으며 질산성질소는 30mL glass vial에 50ppm 용액을 주입하였다. 사용한 혼합재는 다양한 함량비(벤토나이트:ZVI = 100:0, 97:3, 94:6, 90:10, 87:13, 84:16, 80:20, 70:30, 0:100 (w/w %))로 0.5g을 넣어 주었다. 시료는 kinetic 실험 결과 나온 반응 시간동안 rotary shaker에서 20rpm으로 교반시킨 후 제거능을 평가하였다.

위의 kinetic 실험에서의와 같이 완충용액을 사용하지 않을 때와 완충용액을 사용할 때로 나누어 실험을 행하였다. 모든 실험은 세 번 이상 반복하였다.

2.2.3 분석 방법

모든 시료는 교반기에서 꺼낸 후 5000rpm의 속도로 20°C에서 10분 동안 원심분리시켜 상등액을 추출하여 사용하였다. TCE는 헥산으로 추출하여 GC-ECD로 분석하였다(Shimadzu GC-17A). Oven온도는 100°C, injector 온도는 250°C, detector온도는 280°C로 분석 조건을 맞추었다. 6가 크롬의 분석은 USEPA Method 7196 A에 따라 1,5-diphenylcarbazide를 첨가하여 발색시키고 UV-VIS Spectrophotometer로 파장 540nm에서 분석하였다(Shimadzu UV mini). 질산성질소는 ion chromatography(Waters 717 plus autosampler)를 이용하여 분석하였다.

회분식 실험이 끝난 후 시료를 꺼내 혼합재를 벤토나이트와 철로 분리하였다. 벤토나이트와 철은 Raman Spectrophotometer(Jasco NR1100)를 이용하여 표면을 분석하였다. 라만분광기는 시료에 쏜 단색가시광을 쪼여 산란되어 나오는 복사선을 고분해능의 이중 회절분광기로 파장의 변화량을 측정하여 물질구조 및 물성을 분석하는 장치로서 넓은 범위의 파장 내에서 표면의 여러 가지 물질을 분석하는데 매우 효과적이다. Hematite(αFe_2O_3)

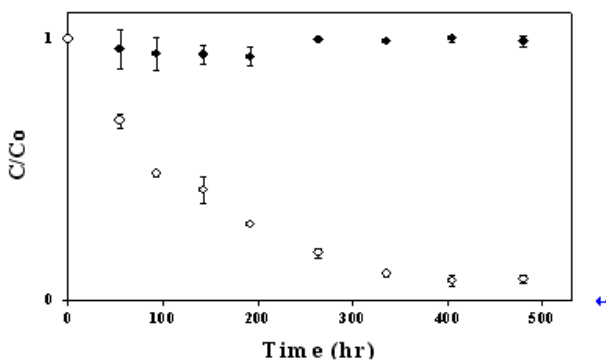
의 peak은 225cm^{-1} 와 295cm^{-1} 에서 확인하였으며, maghemite($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)의 peak은 670cm^{-1} 에서 715cm^{-1} 에서 확인할 수 있으나, 다른 peak과 겹칠 수 있어서, 715cm^{-1} 에서 어깨 peak으로 확인하도록 하였다. 또한, magnetite(Fe_3O_4)의 peak은 670cm^{-1} 에서 확인하였고, green rust의 peak은 435cm^{-1} 와 497cm^{-1} 에서 확인하였다(Ritter et al., 2002, Ritter et al. 2003).

3. 결과 및 고찰

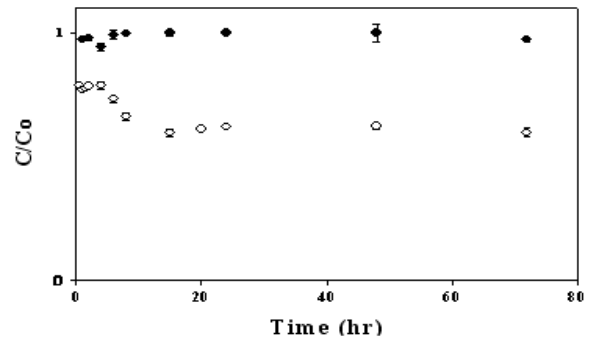
3.1 pH에 따른 kinetic 실험

pH에 따른 오염물질의 제거 반응 시간을 살펴보기 위해 pH 7의 완충용액을 사용한 경우와 완충용액을 사용하지 않은 경우의 kinetic 실험을 수행하였다. 본 실험에서는 벤토나이트와 철에 따른 반응 경향도 함께 비교하기 위해 철을 넣지 않은 경우와 철이 30% 들어갔을 때의 2가지 경우를 실험하였다.

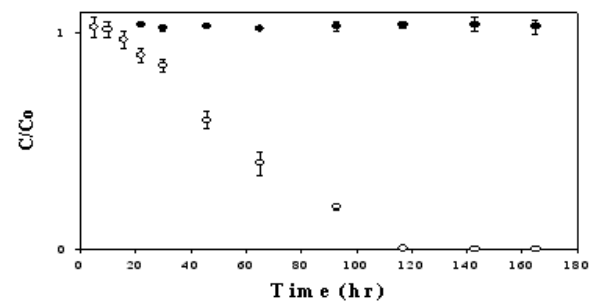
완충 용액을 사용하지 않은 TCE 용액, 질산성질소 용액, 그리고 6가 크롬 용액의 kinetic 실험 결과는 다음 Figure 1에 나타내었다. 각 그래프에서 TCE는 330시간 이후에 평형 상태에 도달하는 것을 볼 수가 있고, 6가 크롬은 20시간 이후, 질산성질소는 140시간 이후에 평형상태에 도달하는 것을 알 수 있었다.



(a) TCE



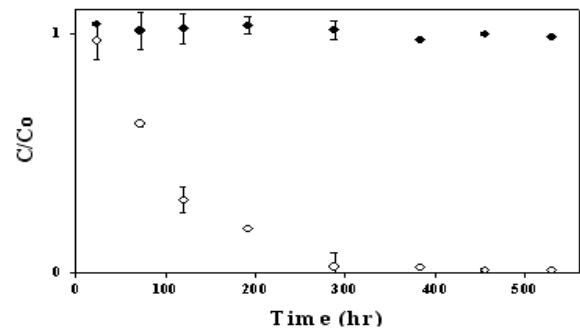
(b) Cr(VI)



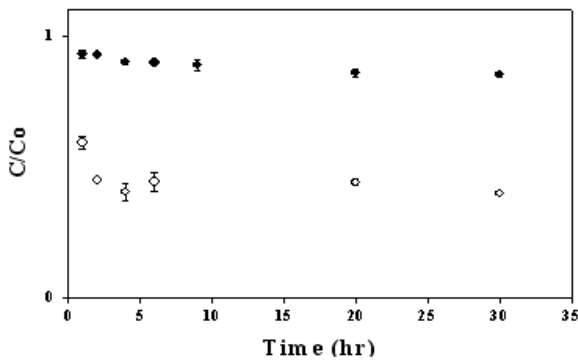
(c) nitrate

Figure 1. Kinetic removal of contaminants in unbuffered solution : (a) TCE, (b) Cr(VI), (c) nitrate

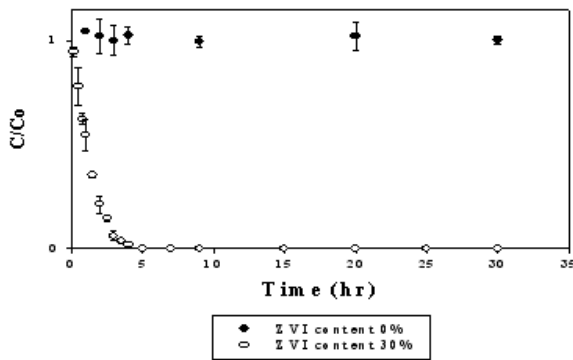
또한, 완충 용액을 사용하여 pH 7로 조정해준 TCE, 질산성질소, 6가 크롬 용액의 kinetic 실험 결과는 다음 Figure 2와 같다. TCE는 완충 용액을 사용하지 않은 것과 비슷하게 300시간 이후에 평형 상태에 도달하였다. 질산성질소와 6가 크롬의 경우에는 완충 용액을 사용하지 않았을 때보다 더 빠른 반응 경향을 나타내서 6가 크롬은 4시간 이후, 질산성질소는 5시간 이후에 평형 상태에 도달하는 것을 볼 수 있었다.



(a) TCE



(b) Cr(VI)



(c) nitrate

Figure 2. Kinetic removal of contaminants in buffered solution: (a) TCE, (b) Cr(VI), and (c) nitrate

완충 용액을 사용하지 않은 용액의 pH는 pH 9정도의 값을 갖으며 완충 용액을 사용하였을 경우 반응 속도가 더 빨라지는 것을 볼 수 있었는데, 이것은 Su 등(1999), Chen 등(2001), 그리고 Alowitz 등(2002)의 연구 결과와 유사하다. 완충 용액을 사용하지 않을 경우 철의 산화 작용에 의해 pH가 상승하고, 수소 이온의 소비로 인하여 식 (2), (3), 및 (4)와 같은 반응이 일어나기 어려워진다. 또한 높은 pH에서는 철산화물이 ZVI의 reactive site 들을 막아서 반응이 일어나는 것을 방해 할 수 있기 때문에 TCE, 6가 크롬 그리고 질산성질소의 반응 속도가 느려진다.

이러한 kinetic 실험의 결과를 바탕으로 ZVI의 함량에 따른 오염물질의 제거 실험시에는 완충 용액을 사용하지 않을 경우에 TCE는 330시간 이상, 6가 크롬은 20시간 이상, 질산성질소는 140시간 이상 동안 반응시킨 후 농도를 측정하였고, 완충 용액을 사용하였을 경우에는 TCE는 300시간 이상, 6가 크롬은 4시간 이상, 질산성질소는 5시간 이상 동안 반응시킨 후 농도를 측정하였다.

3.2 pH와 ZVI 함량에 따른 회분식 제거 실험

일반적인 침출수의 pH는 6에서 8정도로 중성영역에 해당한다. 본 연구에서는 이러한 침출수가 흘러들었을 경우, 완충 용액의 사용여부와 ZVI 함량에 따른 오염물질의 제거 효율 차이를 알아보기 위하여 각기 다른 ZVI 함량을 가진 시료를 완충 용액을 사용했을 경우와 사용하지 않았을 경우의 두 가지로 나누어 살펴보았다. Figure 3은 TCE의 회분식 제거 실험 결과 그래프이다. TCE의 제거 효율은 ZVI가 들어가지 않은 경우에 3% 정도로 거의 제거되지 않는 것을 알 수 있고, ZVI 함량이 증가함에 따라 차츰 증가하여 ZVI 함량이 20%일 때는 80% 이상이며, 30%일 때는 90% 이상의 제거 효율을 보여서 ZVI 함량이 100%일 때와 비슷한 값을 갖는 것을 알 수 있었다. pH 7의 완충 용액을 사용한 경우, 완충 용액을 사용하지 않은 경우에 비해서 전체적으로 모든 경우에 제거 효율이 낮은 것을 볼 수 있으며, ZVI 함량 10% 미만에서는 제거 효율의 차이가 뚜렷하게 나타났다.

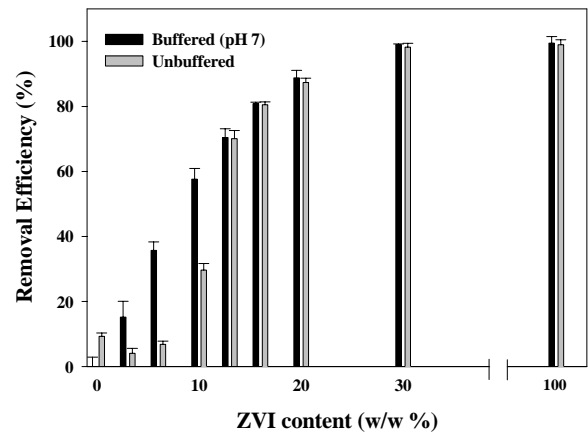


Figure 3. Removal efficiencies of TCE with different ZVI contents

6가 크롬의 회분식 제거 실험 결과 그래프는 다음 Figure 4에 나타내었다. 완충 용액을 사용하지 않은 경우, 철의 함량이 30%까지 커져도 제거 효율이 40% 정도로 철 함량이 3%일 때 제거 효율이 17%인 것에 비해 제거 효율이 크게 향상되지는 않는 것으로 나타났다. pH 7의 완충 용액을 사용한 경우, 완충 용액을 사용하지 않을 때보다 전체적으로 제거 효율이 증가한 것을 알 수 있었으며 철이 30% 첨가 될 경우에는 제거 효율이 70% 정도로 완

충 용액을 사용하지 않을 때에 비해 효율이 1.5배 이상 향상됨을 알 수 있었다.

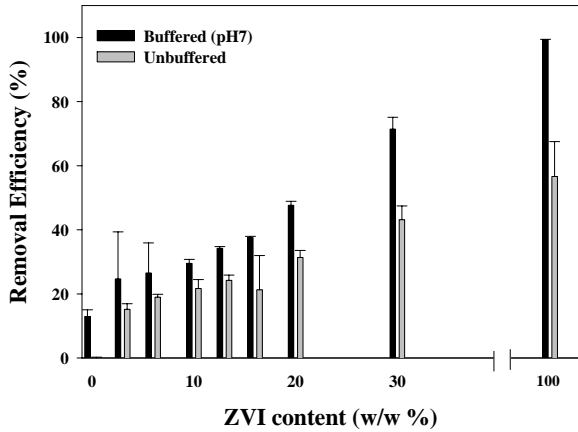


Figure 4. Removal efficiencies of Cr(VI) with different ZVI contents

Figure 5는 질산성질소의 회분식 제거 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 다른 물질과 마찬가지로 질산성질소의 경우도 ZVI가 10% 이하일 때 pH 7의 완충 용액을 사용하지 않았을 경우와 사용하였을 경우 제거 효율에 큰 차이를 나타내는 것을 볼 수 있었다. ZVI 함량이 3%일 때 완충 용액을 사용하지 않았을 경우 거의 제거가 되지 않았지만, 완충 용액을 사용할 경우에는 40%에 가까운 제거 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 완충 용액의 사용 여부에 상관없이, ZVI 함량이 20%일 때는 80% 이상의 제거 효율을 보였으며, ZVI 함량이 30%일 경우에는 ZVI 함량이 100%일 때와 같은 거의 100%에 가까운 제거 효율을 보이는 것을 알 수 있었다.

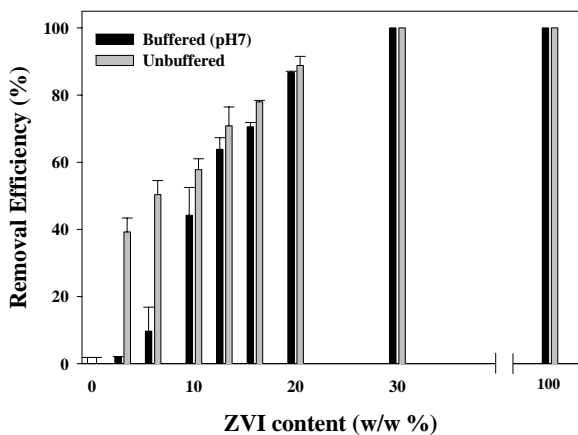


Figure 5. Removal efficiencies of nitrate with different ZVI contents

이처럼 모든 오염 물질에서 영가 철의 함량이 증가할수록 제거 효율이 높아지고, 벤토나이트만 있을 경우 제거 효율이 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 천연 점토 광물 내부에 존재하는 금속 양이온들의 수화물 인해 입자 표면이 친수성을 띠게 되어 TCE와 같은 유기오염물질을 제거시키기에 효과적이지 못하기 때문이다. 크롬은 용액의 pH에 따라 형태를 달리 하는데 염기성 상태에서는 크롬의 대부분은 6가형태인 $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ 와 같이 음이온 형태로 존재하게 되어서 일반적으로 음전하를 갖는 점토의 표면에서 흡착으로 쉽게 제거되지 않게 된다. pH 7의 완충 용액을 사용해 주었을 경우에는 약간의 흡착이 일어나지만, 완충 용액을 사용하지 않았을 경우에는 반응이 끝난 후의 pH가 9 정도로 염기성 상태를 나타내므로 거의 흡착되지 않고 6가 형태로 남아 있는 것을 알 수 있다. 질산성질소의 경우도 물에 대한 용해도가 매우 높다. 또한, 흡과의 반응성도 적어서 점토 입자에 거의 흡착되지 않는다. 따라서, 모든 오염 물질이 흡착의 가능성이 매우 낮아서 반응할 수 있는 영가 철의 함량이 높아질수록 제거 효율도 높아지게 된다.

3.3 리만 분광기를 이용한 철과 벤토나이트의 표면 분석

완충 용액을 사용한 오염물질 제거 반응 후의 철과 벤토나이트의 표면을 리만 분광기를 이용하여 분석한 결과를 다음 Figure 6, Figure 7, Figure 8, Figure 9에 나타내었다.

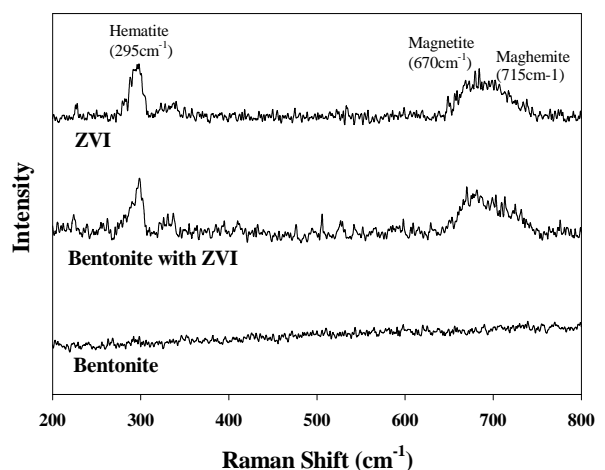


Figure 6. Surface conditions of ZVI, bentonite and bentonite with ZVI in pH 7 buffered water by Raman spectrophotometer

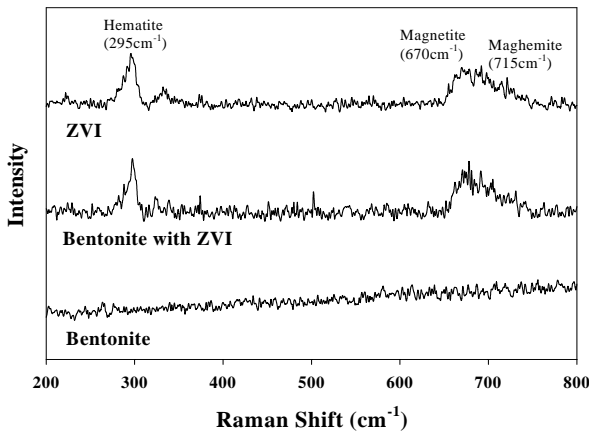


Figure 7. Surface conditions of ZVI, bentonite and bentonite with ZVI in TCE solution by Raman spectrophotometer

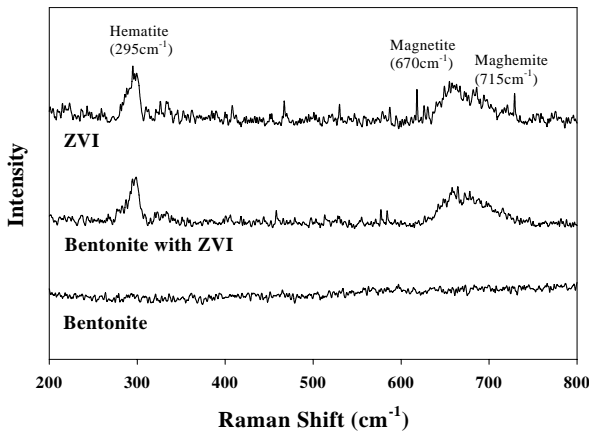


Figure 8. Surface conditions of ZVI, bentonite and bentonite with ZVI in Cr(VI) solution by Raman spectrophotometer

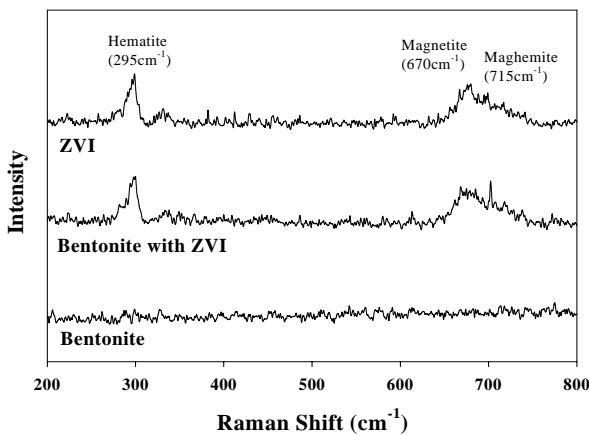


Figure 9. Surface conditions of ZVI, bentonite and bentonite with ZVI in nitrate solution by Raman spectrophotometer

모든 용액이 비슷한 경향성을 보이는 것을 알 수 있는데, 용액 내에 벤토나이트만 있을 경우 peak은 발견되지 않고, ZVI와 함께 반응시킨 벤토나이트와 ZVI는 같은 곳에서 peak이 나타나는 것을 알 수 있었다. 295cm^{-1} 에서 나타나는 peak은 hematite이고, 670cm^{-1} 에서 나타나는 peak은 magnetite이다. 715cm^{-1} 에서 어깨 peak으로 나타나는 것은 maghemite이며, green rust는 발견되지 않았다. 이처럼 ZVI와 벤토나이트를 함께 반응을 시키면 산화철들이 벤토나이트의 표면에 철산화물의 필름을 형성하게 된다.

철산화물들이 AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} (Ding et al., 2000) 및 Cr(VI) (Kendelewicz et al., 1999) 등의 흡착제로 성능이 좋다는 것은 잘 알려져 있다. 따라서, 벤토나이트만으로는 Figure 4, 5, 6에서 보았듯이 거의 흡착능력을 가지고 있지 않지만, 표면의 철산화물로 인하여 벤토나이트 부분도 흡착제의 역할을 할 수 있게 된다는 것을 알 수 있다. 철산화물 중 magnetite는 전자 전달을 용이하게 하고, catalytic hydrogenation이 일어나게 하여서 장기간 동안 오염물질의 제거 반응이 일어날 수 있게 해 준다 (Ritter et al., 2002).

차수재에서 흔히 사용하고 있는 벤토나이트는 granular 형태의 벤토나이트로 20-30mesh 정도이지만, 본 연구에서 제시한 ZVI는 powder 형태로 약 300mesh 이하의 크기를 갖기 때문에, 침출수가 흘러들어가기 전에도 ZVI가 벤토나이트의 공극 사이로 들어가서 공극을 감소시킬 뿐만 아니라, 반응이 진행됨에 따라 형성된 철산화물들이 벤토나이트에 필름을 형성함으로써 ZVI 사이의 공극을 더욱 감소시키게 된다. 이러한 공극 감소효과로 인하여 투수계수는 감소하고, 오염물질의 이동을 막아줄 수 있게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 침출수 차수재 내 벤토나이트와 함께 ZVI를 혼합하여 효과적으로 오염물질을 제거하는 반응성을 갖는 차수재를 개발하고자, 철의 함량에 따른 오염물질(TCE, Cr(VI), nitrate)의 제거효율을 비교하고 반응 후의 철과 벤토나이트의 표면 성분을 분석하여 적용 가능성에 대하여 살펴보았다. ZVI 함량에 따른 오염물질의 제거 효율을 살펴보는 데 앞서서 실시한 kinetic 실험 결과, pH 7의 완충 용액을 사용하였을 경우에 완충 용액을

사용하지 않았을 경우보다 저감 속도가 TCE의 경우 30시간, 6가 크롬의 경우 14시간, 질산성질소의 경우 125시간 정도 빨라졌다.

ZVI 함량에 따른 오염물질의 회분식 제거 실험에서는 모든 오염물질의 경우 ZVI 함량이 증가할수록 제거 효율이 증가하는 것을 알 수 있었다. TCE와 질산성질소의 경우 완충 용액의 사용 여부에 상관없이 ZVI 함량이 0%일 때는 제거 효율이 0%인데 반해, ZVI 함량이 30%일 때 90% 이상의 제거 효율을 보여주었으며, 6가 크롬의 경우에도 ZVI 함량이 30%이고 완충 용액을 사용하였을 경우 70% 이상의 제거 효율을 보여주었다. 침출수가 유입될 때 pH는 약 7정도이고, 반응 후에는 9정도의 값을 갖지만, ZVI 함량이 30%일 때는 완충용액의 사용여부와 관계없이 모두 높은 효율을 보이므로, 차수재에 실제 적용할 때에도 특별한 pH 완충 시설을 사용할 필요가 없음을 알 수 있다. 또한, 본 연구에서는 기존의 차수재 내에 ZVI를 첨가 하였을 경우의 오염물질 제거 효율을 살펴인데 그 의의가 있으

로, 오염물질이 분해됨으로써 발생할 수 있는 gas의 처리는 별도의 gas 처리 장치를 설치하여야 할 것으로 사료된다.

회분식 실험이 끝난 후 라만 분광기로 확인한 ZVI와 함께 반응시킨 벤토나이트 표면의 magnetite는 오염물질의 제거에 탁월한 효과가 있는 것으로 알려져 있는 물질로써 차수재에 ZVI를 적용 시에 장기간 동안 오염물질의 제거에 도움을 줄 수 있다. 또한, 벤토나이트 표면에 film을 형성함으로써 흡착능을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 이러한 철산화물들이 벤토나이트 사이의 간극을 채움으로써 투수계수를 낮출 수 있게 되어 침출수의 이동을 막는 데로 효과적일 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 ZVI 함량이 30%일 때 오염물질의 제거 효율이 ZVI 함량이 100%일 때와 유사한 결과를 보이며, ZVI의 무게 당 가격이 벤토나이트에 비해 비싼 점을 고려할 때 차수재에 ZVI 함량이 30%을 적용할 때 오염물질 제거에도 가장 효과적이며 경제적일 것으로 사료된다.

(접수일자 : 2003년 12월 15일)

참 고 문 헌

1. 김재영, 박준범, 문희선, 문세흠 (2001), 지하수 내 질산성질소의 처리방안, 한국수자원학회지, 34(5), pp.112-119.
2. 이태윤, 박재우 (2002), 주물사의 TCE 제거 메커니즘과 반응벽체에의 적용가능성, 한국지반공학회논문집, 18(5), pp.143-157.
3. 조현희, 박재우 (2002), Zero-valent Iron(ZVI)에 의한 TCE의 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연용존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구, 대한환경공학회지, 24(4), pp.689-696.
4. Alowitz, M. J. and Scherer, M. M. (2002). Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal, Environ. Sci. Technol, 36(3), pp.299-306.
5. Bouazza, A. (2002), Geosynthetic Clay Liners, Geotextiles and Geomembranes, 20, pp.3-17.
6. Chen, J-L., Al-Abed, S. R., Ryan, J. A., and Li, Z. (2001), Effects of pH in dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, J. of Hazardous Materials, B83, pp.243-254.
7. Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., and Korte, N. (1997), Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-valent Iron, Chemosphere. 35(11), pp.2689-2695.
8. Choe, S., Chang, Y.-Y., Hwang, K.-Y., and Khim, J. (2000), Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, Chemosphere, 41, pp.1307-1311.
9. Ding, M., de Jong, B. H. W. S., Roosendaal, S. J. and Vredenberg, A. (2000), XPS studies on the electronic structure of bonding between solid and solutes: Adsorption of arsenate chromate, phosphate, Pb^{2+} and Zn^{2+} ions on amorphous black ferric oxyhydroxide, Geochim. Cosmochim. Acta, 65, pp. 1209-1219.

10. Furukawa, Y., Kim, J.-W., Watkins, J., and Wilkin, R. T. (2002), Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.* 36(24), pp.5469-5475.
11. Gandhi, S., Oh, B.-T., Schnoor, J. L., and Alvarez, P. J.J. (2002), Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixtures by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions, *Water Research*, 36, pp.1973-1982.
12. Huang, C.-P., Wang, H.-W., and Chiu, P.-C. (1998), Nitrate Reduction by Metallic Iron, *Water Research*, 32(8), pp.2257-2264.
13. Kendelewicz, T. Liu, P., Doyle, C. S., Brown, Jr, G. E., Nelson, E. J. , Chambers, S. A., (1999), X-ray absorption and photoemission study of the adsorption of aqueous Cr(VI) on single crystal hematite and magnetite surfaces, *Surface Science*, 424, pp.219-231.
14. Lee, T., Lim, H., Lee, Y., and Park, J.-W. (2003), Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water, *Chemosphere*, 53(5), pp.479-485.
15. Lee, W., and Batchelor, B. (2002), Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust, *Environ. Sci. Technol.* 36(24), pp.5348-5354.
16. Ritter, K., Odeziemkowski, M.S., and Gillham, R. W. (2002), An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology, *J. of Contaminant Hydrology*, 55, pp.87-111.
17. Ritter, K., Odeziemkowski, M.S., Simpraga, R. Gillham, R. W., and Irish, D.E. (2003), An in situ study of the effect of nitrate on the reduction of trichloroethylene by granular iron, *J. of Contaminant Hydrology*, 65, pp.121-136.
18. Shackelford, C. D., Benson, C. H., Katsumi, T., Edil, T. B., and Lin, L. (2000), Evaluating the hydraulic conductivity GCLs permeated with non-standard liquids, *Geotextiles and Geomembranes*, 18, pp.133-161.
19. Su, C. and Puls R. W. (1999), Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin : Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products, *Environ. Sci. Technol.* 33, pp.163-168.