

《原著》

반응존 공법 적용을 위한 나노영가철의 대수층 내 이동 특성에 관한 연구

김철용¹ · 안준영¹ · 황 뚜안¹ · 김홍석² · 전성천³ · 황인성^{1*}

¹부산대학교 사회환경시스템공학부

²한국과학기술연구원 물자원순환연구단

³(주)지오그린21

Characterization of the Transport of Zero-Valent Iron Nanoparticles in an Aquifer for Application of Reactive Zone Technology

Cheolyong Kim¹ · Jun-Young Ahn¹ · Tuan Huynh Ngoc¹ · Hong-Seok Kim²,
Seong-Chun Jun³ · Inseong Hwang^{1*}

¹School of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

²Center for Water Resource Cycle, Korea Institute of Science and Technology

³GeoGreen21 Co., Ltd., Korea

ABSTRACT

Characteristics of the transport of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in an aquifer were investigated to evaluate an application of nZVI-based reactive zone technology. Main flow direction of groundwater was north. Preferential flow paths of the groundwater identified by natural gradient tracer test were shown northeast and northwest. The highest groundwater velocity was 4.86×10^{-5} m/s toward northwest. When the breakthrough curves obtained from the gravity injection of nZVI were compared with the tracer curves, the transport of nZVI was retarded and retardation factors were 1.17 and 1.34 at monitoring wells located on the northeast and northwest, respectively. The ratios of the amount of nZVI delivered to the amount of tracer delivered at the two wells mentioned above were 24 and 28 times greater than that of the well on the main flow direction, respectively. Attachment efficiency based on a filtration theory was 4.08×10^{-2} along the northwest direction that was the main migration route of nZVI. Our results, compared to attachment efficiencies obtained in other studies, demonstrate that the mobility of nZVI was higher than that of results reported in previous studies, regardless of large iron particle sizes of the current study. Based on distribution of nZVI estimated by the attachment efficiency, it was found that nZVI present within 1.05 m from injection well could remove 99% of TCE within 6 months.

Key words : nZVI, Tracer test, Preferential flow path, Filtration theory, Radius of influence

1. 서 론

2011년 조사에 따르면 우리나라 지하수 오염우려지역 중 133개소에서 총 146항목에 대하여 수질기준을 초과한 것으로 나타났으며, 그 중 Trichloroethylene(TCE) 36건, Tetrachloroethylene(PCE) 10건으로 염소계 유기용매에 의한 오염이 31.5%에 달한다(Korean Ministry of Environment, 2012). TCE와 PCE등의 염소계 유기용매는 소수성 물질에 대한 용해성이 뛰어나고 휘발성이 높아 반도체 생

산 등 산업공정에서 세정제로 널리 사용되었으나, 노출 시 중추신경계에 장애를 일으키며, 발암성 또한 존재하는 것으로 밝혀져 오염된 지역에 대한 환경 복원이 요구된다(EPA, 2011). 염소계 유기용매에 의한 오염 처리를 위하여 지하수 복원 공법 중 가장 널리 이용되는 지상 처리 기술인 양수처리공법이 고려될 수 있으나, TCE와 같은 DNAPL(Dense Non Aqueous Phase Liquid) 형태의 오염에 적용 시 잔류 오염이 완전히 제거되지 않고 처리에 장시간이 소요되며 양수 중단 시 오염물질이 다시 검출되

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

원고접수일 : 2013. 4. 23 심사일 : 2013. 5. 21 게재승인일 : 2013. 5. 25

질의 및 토의 : 2013. 8. 31 까지

기도 하는 단점이 있다(MacDonald and Kavanaugh, 1994). 이에 따라 지중의 염소계 유기용매 처리를 위한 화학적 지중처리기술 개발을 목표로 많은 연구가 수행되었으며 그 중 나노영가철을 이용한 환원적 탈염소화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

합성 방법이나 조건에 따라 수-수십 nm의 입경을 가지는 나노영가철은 높은 비표면적으로 인하여 염소계 유기용매, 중금속 등 다양한 오염물질과의 반응성이 우수하며, 염소계 유기용매 처리에 적용할 시 유독한 중간생성물의 발생 없이 무해한 Ethane 등의 탄화수소로 완전 분해시키는 장점이 있다(Crane and Scott, 2012; Arnold and Roberts, 2000). 위와 같은 장점에도 불구하고 나노영가철은 입자간 응집이 쉽게 일어나 안정성을 잃기 쉬우며 토양 입자와의 정전기적 인력으로 인하여 여과되는 특성이 있어 실제 대수층에 응용하는데 어려움이 따른다(Kanel et al., 2007; Schrick et al., 2004). 이와 같은 결점을 보완하기 위하여 나노영가철의 이동 특성을 규명하고 토양 매질 내에서의 이동성을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 수행되었다. 나노영가철의 이동성에 영향을 미치는 인자인 콜로이드 안정성에 관한 초기 연구는 주로 침전 실험의 형태로 수행되었으며, 표면 처리가 이루어지지 않은 나노영가철의 경우 1시간 내에 90% 이상의 입자가 침전하는 것으로 보고되었다(Sakulchaicharoen et al., 2010). 나아가 콜로이드 입자간의 interaction energy에 대하여 기술한 DLVO Theory를 이용하여 나노영가철 입자의 안정성을 예측하는 연구가 수행되었으며, 입자간의 거리가 가까워질수록 자기적 인력이 우세하여 응집이 쉽게 일어난다는 것을 보고하였다(Hong et al., 2009; Phenrat et al., 2007). Phenrat et al.(2007)은 또한 자기적 인력이 나노영가철 입경의 6제곱과 입자 농도에 비례한다고 보고하여 이동성에 대한 농도와 입경의 영향을 간접적으로 밝혔다. 이처럼 순수 나노영가철 입자의 콜로이드 안정성이 떨어지므로 초기에 수행된 컬럼 실험은 주로 입자 농도가 낮은 경우에 한정되었으며, 대부분의 입자들이 토양 매질 내에 여과되어 이동성이 좋지 않은 것이 확인되었다(Berge et al., 2009).

이전 연구에서 나타난 것처럼 순수 나노영가철 입자는 안정성과 이동성이 낮아 대수층 내에 원활하게 분포시키기 어려웠으므로, 입자 안정성을 향상시키기 위한 대안으로 표면 개질한 나노영가철의 연구가 이루어졌다(Crane and Scott, 2012). 나노영가철의 표면 개질은 입자 표면을 유기물 등으로 코팅함으로써 electrosteric repulsion을 증가시켜 콜로이드 안정성을 개선하는 방법이다(He et al.,

2009). 표면 개질에 사용되는 유기물로서 PAA(poly acrylic acid), CMC(carboxymethyl cellulose) 등의 고분자 유기물이 제안되었으며, 이와 같은 유기물들이 나노영가철 입자간의 응집을 줄이고 토양입자와의 인력을 감소시켜 토양 매질 내에서 쉽게 여과되지 않도록 한다(He et al., 2007; Jiemvarangkul et al., 2011; Klimkova et al., 2011). 특히, CMC로 표면 개질된 나노영가철의 경우 일반적으로 나노영가철의 이동성을 저하시키는 요인인 양이온에 대하여도 높은 저항성을 보이는 것으로 나타났다(He et al., 2007, Saleh et al., 2008). 실제로 유기물로 표면 개질된 나노영가철을 이용하여 실내 컬럼 실험에 적용하여 본 결과 순수 나노영가철에 비하여 이동성이 현저히 개선된 것으로 보고되었다(He et al., 2009; Jiemvarangkul et al., 2011). 또한 실내 컬럼 실험 결과 콜로이드 안정성 이외에도 나노영가철 및 토양의 입경, 주입 유속, 주입 매질의 점도 등이 이동성에 영향을 미치는 주요 인자로 확인되었다(O'Carroll et al., 2012).

전술한 바와 같이 안정화된 나노영가철의 대수층 내 이동 특성을 파악하기 위한 실내 규모 연구가 국내외에서 지속적으로 진행되었으며, 해외에서는 실제 대수층에서 파일럿 규모 또는 실증 규모로 적용하여 복원에 성공한 사례가 보고되고 있다(Elliott and Zhang, 2001; Hara et al., 2006; Wei et al., 2010). 나노영가철의 현장 적용에 있어서 고려해야할 주요 환경 인자로는 지하수 유속, 공극률, 토양 입경, 용존 물질의 종류와 농도 등이 있으며, 환경 인자에 따른 나노영가철의 이동 특성을 파악한 후 적합한 설계를 함으로써 공법의 저감 효율과 경제성을 동시에 충족할 수 있을 것이다. 나노영가철의 토양 매질 내 이동 특성을 파악하기 위한 방법으로 여과 이론(filtration theory)을 기반으로 개발한 수치모델이 대표적이며, 이를 소규모 컬럼에 적용한 연구가 활발히 진행되었다(Jiemvarangkul et al., 2011; Kocur et al., 2012; Tufenkji and Elimelech, 2004; Yang et al., 2007).

이처럼 나노영가철의 이동 특성에 관한 연구가 다수 진행되었음에도 불구하고 여전히 실내 규모의 컬럼을 이용한 연구에 국한된 편이고, 특히 국내에서는 나노영가철의 현장 적용 사례가 미비한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 나노영가철 슬러리를 오염 대수층에 주입하여 일정 구역 내에 분포시킴으로써 기존 오염물질과 유입되는 오염 물질을 처리하는 방법인 반응존(reactive zone) 공법 적용을 위한 기초연구로서 실제 대수층에서의 나노영가철의 이동 특성을 평가하고자 하였다. 충분한 범위의 반응존을 형성하기 위하여 위에서 언급한 나노영가철 중 PAA로 표

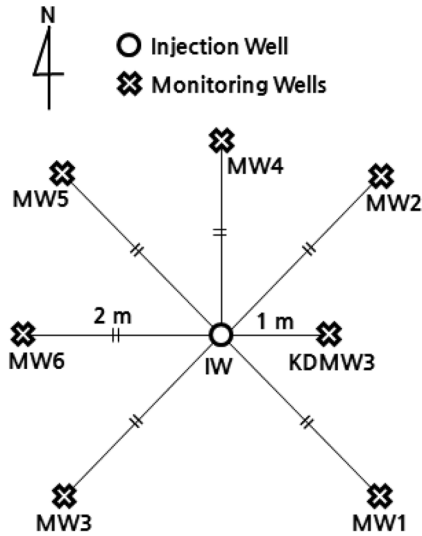


Fig. 1. Configuration of injection and monitoring wells.

면개질하여 안정성을 높인 주입 매질을 사용하였다. 나노영가철의 이동 특성을 평가하기 위한 방법으로 주입 후 농도이력곡선을 관측하여 보존성 추적자의 이동특성과 비교하였으며, 여과 이론을 통하여 도출된 토양 매질 내 부착효율을 다른 연구의 결과와 비교하였다. 마지막으로 여과 이론을 바탕으로 지중 분포 특성을 추정하여, 반응존 공법의 영향반경을 평가함으로써 오염물질을 저감할 수 있는 범위를 예측하여 보았다.

2. 연구 지역 및 방법

2.1. 연구 지역

본 연구가 수행된 지역은 국내 ○ 공단 부지 내에 소재한다. 이 지역은 퇴적층 및 충적층(심도 0.0-3.0 m)과 풍화대(심도 3.0-4.5 m)가 형성되어 있고 그 하부에 암반이 존재한다. 추적자와 나노영가철의 주입 및 모니터링을 위하여 Fig. 1과 같이 주입정(IW)을 중심으로 7개의 관측정(MW1-6, KDMW3)을 방사형으로 배치하였으며 각 관정은 상부 무공관(심도 0.0-1.5 m)과 하부 유공관(심도 1.5-6.0 m)으로 구성되었다. 관정 설치 후 지하수위와 유향, 지하수 용존물질과 수화학적 특성에 대한 모니터링이 수행되었다. 지하수위는 강우에 따라 변동이 잦았으며 우기에는 지표면 하부 50 cm까지 상승하는 한편 건기에는 지하 약 3 m까지 감소하였다. 유향은 각 관측정마다 개별적으로 유향계를 삽입하여 측정하였으며, 국지적으로는 차이가 있었으나 전반적인 흐름 방향은 북향이었다. 수리전도도의 추정을 목적으로 실시된 순간수위변화시험에서는

연구 지역 전체의 평균 수리전도도가 1.98×10^{-4} cm/s로 나타났다.

2.2. 연구 방법

2.2.1. 자연구배 추적자 시험

추적자 시험은 강우의 영향을 배제하기 위하여 건기인 2012년 4월에 수행하였다. 추적물질은 브롬 이온으로 NaBr(99%+, Junsei Chemical)을 사용하였다. 검출 한계를 상회하는 농도이력곡선을 도출할 수 있으면서 고농도로 인한 밀도효과를 최소화할 수 있는 농도라고 판단되는 1,200 mg/L를 주입 농도로 결정하여 시험 지역 인근에서 양수된 지하수로 총 65 L의 추적자 용액을 제조하였다. 추적자는 연동펌프(Peristaltic pump)를 이용하여 IW로 주입되었으며, 자연적인 동수구배의 교란이 발생하지 않는 범위 내(평균 0.87 L/min)에서 주입 유량을 조절하였다. 주입 완료시까지 75분간 총 78 g의 브롬 이온이 주입되었으며 순간 주입(pulse injection)으로 간주하였다.

사전 조사되었던 수리전도도와 동수구배를 고려하였을 때, IW에서 주입된 추적물질이 지하수 흐름 하류에 위치하는 관정에 최초 도달하는 시간이 24시간으로 예측되었으며, 이에 따라 주입완료 17시간 후를 시점으로 7개의 관측정에서 동시에 모니터링을 시작하여 약 200시간이 경과될 때까지 브롬 이온의 농도 변화를 관측하였다. 지하수 시료는 연동펌프를 이용하여 저유량 시료 채취법(low flow sampling method)에 따라 채취하였고, 브롬 이온 농도는 이온선택전극(Orion 9435BN, ThermoScientific)으로 채취와 동시에 정량하였다.

자연구배 추적자시험에 적용하기 위하여 제안된 순간주입용질 이송방정식의 2차원 해를 이용하여 모니터링에서 도출된 브롬이온의 농도이력곡선을 해석하였다(Sauty et al., 1992). 상기 해는 다음 식 (1)로 표현된다.

$$c(x,y,t) = \frac{\Delta M}{4\pi mn_f \sqrt{D_L D_T t}} \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t}\right) \quad (1)$$

여기서, ΔM = 추적자 질량, m = 대수층두께, n_f = 공극률, D_L = 종분산계수, D_T = 횡분산계수, u = 지하수유속이며, 농도이력곡선과 곡선접합(curve fitting)하여 공극률, 분산계수, 지하수유속 등을 추정할 수 있다. 식 (1)을 적용하기 위한 상수로 추적자 시험 당시 현장의 수위를 고려하여 대수층 두께 3 m, 기 측정된 공극률인 0.3을 각각 입력하였으며, IW를 기준으로 각 관측정의 상대적인 위치를 좌표로 환산하여 x , y 에 입력하였다. 추적자 시험 해석 프로그램인 CATTI(Sauty et al., 1992)를 사용하여 시행착

오(trial and error) 방식으로 최적의 곡선접합을 도출하였고 그에 따른 분산도(dispersivity, $a = D/u$)와 지하수유속을 결과로 제시하였다.

2.2.2. 나노영가철 주입 시험

나노영가철 주입 시험은 추적자 시험 시 주입된 고농도의 이온에 영향을 받지 않기 위하여 추적자 시험 완료 1개월 후 동일 연구 지역에서 수행하였다. 사용된 나노영가철은 상업용으로 판매되는 Nanofe25S(Nanoiron, Czech)이며, 주입 직전 제조한 것을 구매하여 시효의 영향을 최소화하였다. 연구 지역의 지하수와 토양을 사용하여 기 수행한 실내 컬럼 실험에서 5 g/L의 나노영가철을 주입하였을 때 이송이 원활함을 확인하였으므로, 실제 대수층임을 감안하여 2.5 g/L를 주입하여 이동특성을 파악하고자 하였다(Le, 2012). 연구 지역 인근의 상수도에서 300 L의 시험용수를 확보하였으며 저장조 하부에 설치된 산기관을 통해 질소가스를 주입함으로써 용수 내 용존산소를 제거하였다. 시험용수의 용존산소를 0.5 mg/L 이하로 감소시킨 후 건조량 750 g의 나노영가철을 혼합하여 주입 매질을 제조하였으며 주입이 완료될 때까지 지속적으로 질소가스를 주입하여 산소와의 접촉을 최소화함으로써 나노영가철의 산화를 방지하였다.

나노영가철 슬러리의 주입은 추적자와 동일하게 연동펌프를 이용하여 초기 약 0.87 L/min의 속도로 수행되었으며, 주입완료까지 지하수위를 주기적으로 관측하여 자연 동수구배의 변동이 크지 않도록 주입 속도를 조절하였다. 기존에 준비하였던 300 L의 나노영가철 슬러리를 전량 주입하였으며 주입완료까지 총 17시간이 소요되었다. 주입시점부터 1일간 약 5시간의 간격으로 7개 관측점에서 지하수 시료를 채취하였고 이후 관측된 철 농도 변화에 따라 모니터링 간격을 조절하면서 280시간까지 진행하였다. 채취된 지하수 시료는 총 철농도 분석을 위하여 채취 직후 질산(특급, 60%, Matsunoen Chemicals)을 가하여 pH를 2로 맞추었으며, polypropylene conical tube에 중박시료로 보관하였다. 보관된 지하수 시료는 2% 질산으로 희석하여 불꽃원자흡광광도계(flame atomic absorption spectrometer, AAnalyst 200, Perkin Elmer, USA)를 이용해 철 농도를 정량하였다. 정량한 철 농도의 이력곡선은 다공질 매체 내 콜로이드 입자의 이동을 기술하기 위하여 제안된 여과이론을 적용하여 해석하였다(Tufenkji and Elimelech, 2004). 이 이론은 먼저 콜로이드 입자가 다공질 매체에 충돌할 확률(collector efficiency)을 아래 식 (2)로 추정하며,

Table 1. Description of dimensionless parameters for estimating collector efficiency

Parameter	Description
A_s	Porosity-dependent parameter
N_A	Attraction number
N_G	Gravity number
N_{Pe}	Peclet number
N_R	Aspect ratio
N_{vdW}	Van der Waals number

Table 2. Applied parameters for calculating attachment efficiency and travel length

Parameter	Unit	Value
Hamaker constant	J	1×10^{-20}
Porosity	N_o	0.3
Diameter of spherical collector	m	5.0×10^{-4}
Diameter of particle	m	5.6×10^{-7}
Absolute temperature	K	283
Approach (superficial) velocity of fluid	m/s	4.86×10^{-5}
Filter medium packed length	m	2
Absolute viscosity of fluid	Pa · s	1.00×10^{-3}
Density of fluid	kg/m ³	1,000
Density of particle	kg/m ³	7,870
Gravitational acceleration	m/s ²	9.81
Boltzmann constant	J/K	1.38×10^{-23}

$$\eta_0 = 2.4A_s^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{udW}^{-0.052} + 0.55A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24} N_{Pe}^{1.11} N_{udW}^{0.053} \tag{2}$$

여기서 도출한 여재효율(collector efficiency)를 이용하여 다음 식 (3)으로 입자와 다공질 매체간의 부착효율(attachment efficiency)을 산정한다.

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)L\eta_0} \ln(C/C_0) \tag{3}$$

식 (2) 우변의 세 항은 각각 확산(diffusion), 차단(interception), 침전(sedimentation)을 고려하며, 식 (3)에서 α 는 부착효율, d_c 는 다공질 매체의 입경, f 는 공극률, C/C_0 는 주입 농도에 대하여 정규화한 유출 농도를 의미한다. 식 (2)의 각 무차원 상수를 Table 1에서 설명하였으며, 여과이론을 이용하여 부착효율과 이동거리를 도출하는 데 있어 입력한 매개변수를 Table 2에 나타내었다(Tufenkji and Elimelech, 2004). 여재와 입자의 입경은 부착효율의 계산에서 중요한 변수로 작용하며, 현장의 조건과 유사한 값을 사용하기 위하여 다공질 매체의 입경은 현장토양의

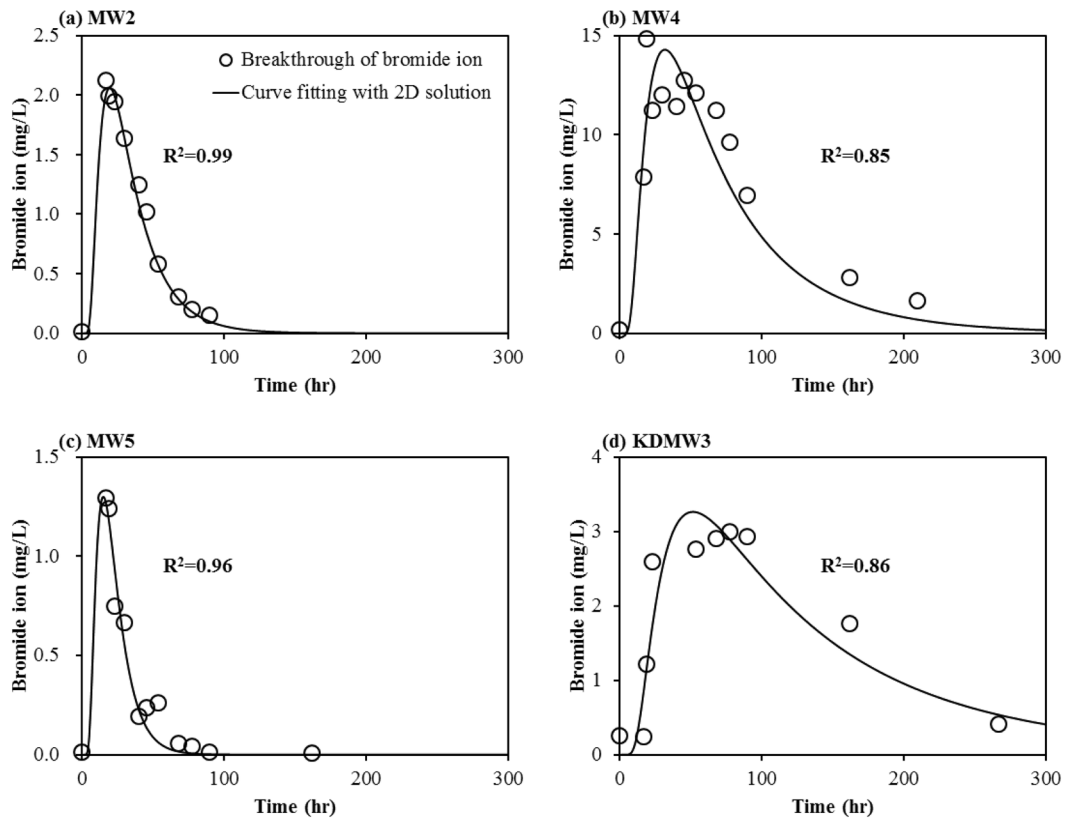


Fig. 2. Observed Br^- concentration at (a) MW2, (b) MW4, (c) MW5, (d) KDMW3, and their fitted curve for 2D solution.

입도분석을 수행하여 d_{50} 를 구하였으며 나노영가철의 입경은 본 연구지역의 현장지하수 조건에서 레이저 광산란 장치로 측정된 Nanofer25S의 입경을 참조하였다(Le, 2012).

3. 실험결과 및 고찰

자연구배 추적자시험에서 도출한 브롬이온의 농도이력 곡선과 2차원 해석해 곡선을 Fig. 2에 제시하였으며, 제외된 3개 관측정(MW1, MW3, MW6)에서는 브롬이온농도의 유의한 변화가 관측되지 않았다. 그림에서 나타난 바와 같이 브롬이온의 최고농도는 IW로부터 지하수 흐름 하류에 위치한 MW2, MW4, MW5에서 17-19시간에 관측되었으며, KDMW3에서는 78시간에 관측되었다. 이는 개황조사에서 밝혀진 바와 같이 지하수의 주 유동 방향이 북쪽을 향하고 있으며 이송에 비하여 확산은 크지 않은 것을 나타낸다. 또한, IW로부터 정북쪽 2m에 위치한 MW4보다 MW2와 MW5에서 이른 시간에 최고농도가 검출된 것으로 보아 국지적으로 다양한 소규모의 지하수 흐름이 북동-북서방향으로 발달하여 있음을 추측할 수 있다. 각 관정별로 관측된 브롬이온의 최고농도와 2차원 해

의 곡선접합을 통하여 도출한 지하수 유속 및 분산계수를 Table 3에 제시하였다. 결과에 나타난 것처럼 주 흐름 방향으로 예측하였던 MW4에서 가장 높은 최고농도가 검출되었으나, 지하수 유속은 오히려 MW5에서 가장 빠르게 나타났다. 이는 지하수의 흐름이 북향으로 일정한 것이 아니라 preferential flow path의 존재로 인하여 국지적으로 불균일함을 시사한다. 중분산도(a_T)는 IW로부터 거리가 가까운 KDMW3에서 가장 낮게 나타났으며 이외의 관정에서는 지하수 유속이 가장 빨랐던 MW5에서 낮은 값을 보였다. 주입정과 관측정 사이의 거리가 멀수록 중분산도가 증가하는 현상은 이전 연구에서도 보고된 바 있다(Gelhar et al., 1992). 횡분산도(a_T)의 경우 MW5를 제외한 세 관정에서 비슷하게 나타났으며, MW5 방향의 중분산도와 횡분산도가 모두 다른 관정에 비해 낮게 나타난 것은 대수층 매질의 굴곡(tortuosity)에 의한 역학적 분산(mechanical dispersion)이 다른 곳보다 적었다는 것을 의미한다. 이것은 위에서 언급한 preferential flow path의 존재와 관련이 있는 것으로, 지하수 흐름이 여러 경로를 거치지 않고 한정된 경로로 이동하였음을 의미한다. 여기서 도출한 관정별 지하수 유속은 이후 나노영가철의 대수

Table 3. Results of natural gradient tracer test

	MW2	MW4	MW5	KDMW3
Darcy velocity (m/s)	3.09×10^{-5}	9.52×10^{-6}	4.86×10^{-5}	2.55×10^{-6}
Longitudinal dispersivity (m)	0.669	0.649	0.491	0.411
Transversal dispersivity (m)	0.158	0.168	0.099	0.183
Peak concentration (mg/L)	2.12	14.8	1.29	2.99

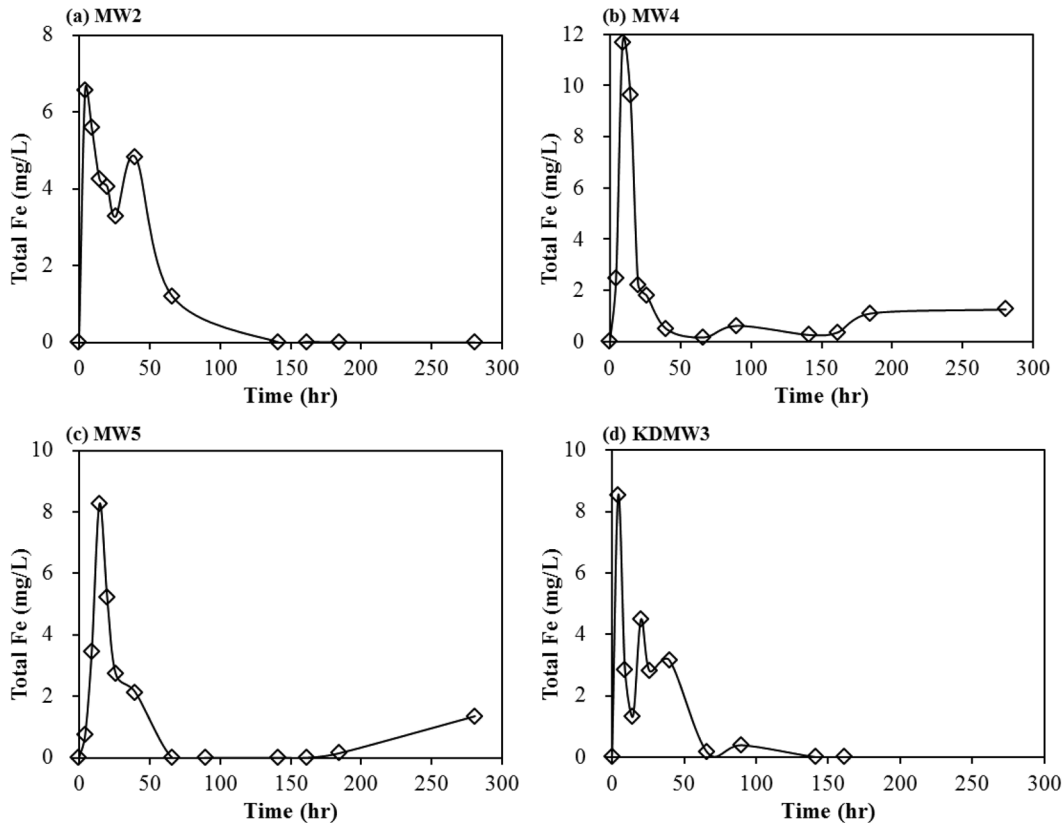


Fig. 3. Observed total iron concentration at (a) MW2, (b) MW4, (c) MW5, (d) KDMW3.

층 내 부착효율을 산출할 때 주요 인자로 적용할 것이다.

나노영가철 주입 시 관측된 총 철 농도의 이력곡선을 Fig. 3에 제시하였다. 추적자시험에서와 같이 MW1, MW3, MW6에서는 철 농도의 유의한 변화가 관측되지 않았다. Fig. 3을 보면 나노영가철의 농도이력곡선이 용존성 물질인 브롬이온과 비슷한 정규분포를 이루고 있다는 것을 확인할 수 있으며, 이것을 바탕으로 각각의 농도무게중심 도달시간과 농도곡선면적을 비교함으로써 나노영가철이 대수층에서 이동하면서 지연되거나 여과되는 정도를 간접적으로 유추해 볼 수 있을 것이다(Roberts et al., 1980; Priddle and Jackson, 1991). Table 4에 제시한 각 관정에서의 나노영가철의 농도무게중심 도달시간을 살펴보면, MW2와 MW5에서 추적자보다 늦게 도달하였고 MW4와 KDMW3에서 추적자보다 빠르게 도달하였다. 지

연상수(Retardation factor)를 보면 MW4와 KDMW3에서 나노영가철이 추적자보다 약 4배 빠르게 도달하였음을 알 수 있는데 이것은 나노영가철 주입시험 이전에 내린 비의 영향으로 동수구배가 증가하여 지하수 유속이 일시적으로 증가한 것이 원인으로 추측되며, 따라서 상기 2개의 관정 뿐만 아니라 MW2와 MW5에서도 나노영가철의 이동속도가 상향평가되었을 가능성이 존재한다. 또한 Fig. 2에서 나타난 것처럼 MW2와 MW5에서의 추적자 최고 농도가 최초 관측시점보다 이른 시간에 도달하였을 가능성을 고려하면, 두 관측정에서의 나노영가철 지연계수가 다소 하향평가 되었을 수 있다. 추적자 시험 시 도출한 MW2와 MW5에서의 지하수 유속이 다른 곳에 비하여 상대적으로 빨랐음에도 불구하고 두 관정에서 지연이 많이 일어난 것은 대수층의 국지적 특성에 따른 입자상 철과 용존성 철

Table 4. Comparison of mobility of tracer and nZVI

	MW2	MW4	MW5	KDMW3
Arrival time of center of tracermass (hr)	29	66	23	103
Arrival time of center of nZVI mass (hr)	34	16	31	26
Retardation factor	1.17	0.24	1.34	0.25
Area of nZVI concentration curve / Area of tracer concentration curve	3.65	0.15	7.16	0.40

의 이동 특성 차이에 기인한다. 용존성 철의 경우 공극의 크기에 상관없이 지하수의 주 유동방향으로 이동하는 반면, 입자상 철은 공극이 미세한 매질에서는 여과되어 이동하지 못하고 공극이 주변보다 확장된 소규모의 국지적인 이동 경로를 따라 이동하는 경향이 있다. 나노영가철의 대수층 내 이동에 관한 이전 연구에서 입자상 철이 용존성 철에 비하여 지연되어 도달하는 것이 확인되었으며, MW2와 MW5의 경우 입자상 철의 도달량이 다른 관정보다 상대적으로 많아 총 철 농도곡선의 무게중심 지연율이 높은 것으로 볼 수 있다(Johnson et al., 2013). 반면, 지하수의 주 유동방향인 MW4로는 나노영가철이 통과하기 힘든 미세한 매질로 이루어져 있어 용존 철이 도달한 이후 입자상 철이 거의 도달하지 않았고, 따라서 입자상 철에 의한 지연이 발생하지 않은 것으로 설명할 수 있다. 본 연구에서는 입자상 나노철과 용존성 철 각각의 이동 경향을 파악하는 수준이었으므로, 보다 명확한 이동 특성 차이를 확인하기 위해서는 나노철을 지하수 시료에서 분리하여 정량할 수 있는 기법이 확립되어야 할 것이다.

나노영가철의 이동량을 상대적으로 평가하기 위하여 Table 4에 나타난 각 관정별 추적자 농도곡선면적에 대한 나노영가철 농도곡선면적의 비를 비교하였다. 농도곡선면적은 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 농도값을 시간에 대하여 적분한 값으로서 수치적분을 통하여 근사하였으며, 나노영가철과 추적자의 농도곡선면적의 비는 곧 각 관정에서의 추적자 도달량에 대한 나노영가철 도달량의 비에 상당한다. 상기 수치를 관정별로 살펴보면, MW2와 MW5에서 추적자 도달량에 대비하여 다른 관측정보보다 나노영가철이 상대적으로 많이 도달한 것을 확인할 수 있으며 주 흐름방향에 위치한 MW4에서는 낮은 상대값을 보인다. 이는 MW4의 추적자 도달량이 다른 관측정보보다 상대적으로 높았던 이유도 있지만, 입자상 철 입자가 지하수 주 유동 방향을 따라 MW4에 도달하지 못하고 국지적 경로를 따라 MW2 또는 MW5로 주로 이동함에 따라 MW4에는 소량의 용존성 철만이 도달한 것을 원인으로 볼 수 있다. 이와 같은 가설은 앞에서 나노영가철의 지연현상을 설명할 때 제시한 바와 일치하므로, 실제 대수층 내 나노영가

철과 추적자의 이동 특성 차이를 설명하는데 있어서 타당한 것으로 볼 수 있다.

전술한 바와 같이 나노영가철을 용존성 물질인 추적자와 동일한 대수층에 주입하여 이동속도와 이동량을 비교함으로써 나노영가철의 이동 특성을 평가하는 방법은 결과가 비교적 명료하면서 복잡한 이론이 요구되지 않으므로, 세부적인 매개변수를 조사하기 힘든 현장에서 쉽게 적용할 수 있다. 반면, 추적물질에 포함되는 고농도 양이온이 나노영가철의 이동성에 영향을 미칠 수 있으므로 둘의 동시 주입 실험이 어렵고, 본 연구에서와 같이 따로 주입 실험을 수행하였을 때 시간별 수리특성의 변동으로 인하여 정확히 같은 조건에서의 이동 특성 비교가 어려운 단점이 있다. 그러므로 위 방법의 신뢰도를 높이기 위해서는 나노영가철의 이동성에 영향을 주지 않는 추적물질과 적정농도를 실내 실험을 통하여 확인한 다음 동시 주입 실험을 수행할 필요가 있다.

추적자와 나노영가철의 농도이력곡선을 비교하는 방법과 더불어 나노영가철의 이동특성을 평가하는 방법으로 앞에서 제시한 여과이론을 적용해 보았다. 여과이론이 1차원의 이류를 입자의 주요 이송요인으로 고려하여 이동 특성을 기술하기 때문에 이류에 의한 나노영가철의 이동이 가장 큰 것으로 관측되었던 MW5의 자료를 해석하였다. IW와 MW5를 잇는 직선을 하나의 컬럼으로 가정하고 Table 2의 매개변수를 바탕으로 부착효율을 산정하였으며 그 결과를 여러 컬럼 실험의 결과와 함께 Table 5에 제시하였다. 제시한 참고문헌의 실험은 서로 다른 조건에서 수행되었으며 각 매개변수의 변화에 따른 부착효율의 값을 본 연구의 결과와 비교하였다. 먼저 Yang et al.(2007)의 결과를 보면, 본 연구와 비교하여 유체의 유속이 빠르고 나노영가철의 입경이 10배 가까이 작았음에도 불구하고 높은 부착효율을 보이는데, 여재의 입경이 작아 공극의 크기가 미세하여 나노영가철의 여과가 많이 일어난 것이 그 원인으로 추측된다. 또한 Kocur et al. (2012)의 결과에서는 입경이 5배 차이를 보였지만 부착효율이 본 연구 결과의 약 2배이며, 이것은 유속과 여재 입경의 차이로 인하여 나타난 결과로 볼 수 있다. 세 번

Table 5. Comparison of input parameter and attachment efficiency between this study and others

Reference	This study	Yang et al.	Kocur et al.	Jiemvarangkul et al.
Porosity	0.3	0.38	0.35	0.4
Particle diameter (nm)	560	50-80	110	50-60
Diameter of spherical collector (mm)	0.5	0.3	0.46	0.6-0.85
Groundwater Velocity (m/s)	4.86×10^{-5}	7.71×10^{-4}	2.89×10^{-6}	1.00×10^{-4}
Attachment efficiency	4.08×10^{-2}	1.71×10^{-1}	6.70×10^{-2}	$4.70E \times 10^{-4}$

제 실험 결과(Jiemvarangkul et al., 2007)의 경우 유속과 여재 입경 값이 높아 다른 실험에 비하여 월등히 낮은 부착효율을 보인다. 이 비교 결과에서 주목할 점은 나노영가철의 입경이 다른 매개변수에 비하여 부착효율에 큰 영향을 주지 않는다는 점이다. 본 연구를 제외한 3개의 연구에서 제시한 나노영가철의 입경은 모두 제조 당시 또는 제조 후 단시간 안에 측정된 값이며, 상기 나노영가철이 수환경에서 일정시간 시효될 경우 서로 응집되어 입경이 증가할 수 있음을 고려하여야 한다. 실제로 본 연구에서 사용한 Nanofer25S의 경우 제조 직후 입경이 50 nm 이하로 측정되지만, 수환경에서 시효된 이후 측정하였을 때 분산매의 종류에 따라 입경이 4-10배 증가하는 것이 확인되었다(Le, 2012). 즉, 상기 참고문헌에서 사용한 나노영가철 또한 컬럼에 주입되었을 시점 또는 주입 이후에 입경이 초기에 비하여 증가하였을 가능성이 크며, 그로 인하여 다른 매개변수에 비해 나노영가철의 입경이 부착효율에 미치는 영향이 크지 않은 것으로 보인다. 여기서 또 하나 고려하여야 할 매개변수는 여재인 토양의 입경이다. 일반적으로 토양입경과 공극률은 상관성이 높고 공극률이 높을수록 큰 공극이 발달되어 있을 가능성이 높지만, 상기 결과에서는 공극률보다 토양입경이 부착효율에 더 직접적으로 관련이 되어 있다. 이 결과는 토양의 불균질성에서 그 원인을 고찰하여 볼 수 있는데, 공극률이 높지만 균일하게 배열되어 있는 토양보다는 공극률이 전체적으로 낮지만 국지적으로 큰 공극이 발달한 토양이 나노영가철의 이동에 더 유리하다는 설명이 가능하다. 이와 같은 해석은 나노영가철과 추적자의 농도이력곡선 비교 평가에서 언급하였던 가정과 부합하며, 나노영가철의 이동에 있어서 대수층의 preferential flow path의 역할을 재차 확인할 수 있다. 이 결과를 볼 때 나노영가철의 실제 대수층 적용 시 기압·수압 파쇄법으로 기존 공극을 넓히거나 새로운 파쇄대를 형성함으로써 나노영가철의 이송을 원하는 대로 제어할 수 있을 것으로 보인다.

앞에서 다루었던 부착효율 이외에 여과이론을 통하여 도출할 수 있는 중요한 인자는 이동거리(travel length)이

다. 일반적으로 여과이론에서 말하는 이동거리는 입자가 다공체 내에서 이동하여 99%가 여과되어 제거되는 거리를 의미하며 본 연구에서 IW-MW5간의 이동거리를 산출하면 1.78 m로 나타난다. 이것은 IW로 주입된 나노영가철의 1%만이 1.78 m를 이동할 수 있다는 의미이며, 본 연구에서 적용한 주입 농도의 1%인 25 mg/L는 오염물질을 원활하게 제거할 수 없는 농도이다. 그러므로 반응존 공법의 영향반경을 평가하는데 있어서 여과이론에서 제시하는 이동거리를 고려하는 것은 적합하지 않다고 판단되었다. 반응존 공법의 영향반경을 평가하기 위해서는 연구 지역의 각 지점에 나노영가철이 얼마나 존재하는지 추정하여 오염물질 저감에 충분한 농도가 어느 거리까지 분포되어 있는지 알아볼 필요가 있다. IW와 MW5사이의 나노영가철 분포를 파악하기 위하여 식 (3)을 이용하여 IW를 기준으로 0-1.4 m 사이의 나노영가철 농도를 추정하였으며 그 값을 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4에서 확인할 수 있는 것처럼 여과 이론으로 추정된 바에 따르면 주입된 나노영가철은 IW 근처에서 급격히 여과되어 50%가 0.28 m 이내에 머무르게 되며 농도가 감소함에 따라 점차 여과되는 양이 줄어든다.

나노영가철의 농도 분포 자료를 바탕으로 영향반경을 평가하기 위해서는 나노영가철의 반응성을 고려할 필요가 있다. 본 연구 지역의 지하수 용존 물질 조성을 모사하여 실험한 TCE 분해실험 결과에서 나노영가철의 농도가 각각 2.5, 5, 10, 25, 50 g/L일 때 TCE의 유사1차반응 분해속도상수가 0.013, 0.034, 0.044, 0.15, 0.34 hr⁻¹로 관측되었다(Kim et al., 2011). 상기 참고문헌의 실험결과를 외삽하여 각 나노영가철 농도에서의 분해속도상수를 도출하였으며, 이것을 바탕으로 IW로부터 0-1.4 m 사이의 지점에 대하여 TCE 분해시간을 산출하였고 그 값을 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 TCE를 한정반응물로 가정하였고 분해율은 99%로 계산하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 TCE의 분해에 요구되는 시간은 IW로부터의 거리가 멀어질수록 길어지며, 나노영가철이 제거되어 농도가 0에 가까워짐에 따라 거의 분해가 일어나지 않는 것이 확인된다.

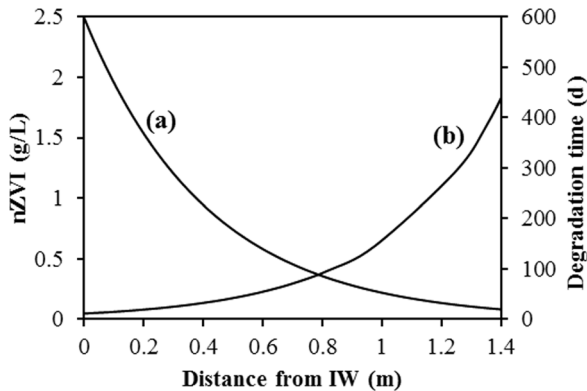


Fig. 4. (a) Estimated nZVI concentration distribution between IW and MW5, (b) Estimated time for degrading 99% of TCE at each point.

Nanoferr25S로 수행되었던 파일럿 및 실증 규모 연구에서 나노영가철 주입 후 6개월 이상 반응성이 지속되었음을 고려하면, 6개월(180일)에 TCE의 99%를 처리할 수 있는 1.05 m를 본 실험의 영향반경으로 산정할 수 있을 것이다. 상기 영향반경은 자연구배식 주입에 의하여 형성되어 지하수 흐름 하류 방향에 한정된 것으로, 주입점을 중심으로 모든 방향으로 나노영가철을 분포시킴과 동시에 영향반경을 확장시키기 위한 기압파쇄, 기압식 주입 등의 추가적인 공정의 적용이 고려될 필요가 있다.

여과이론을 적용하여 나노영가철의 이동 특성을 평가하는 방법은 위 결과에서 나타난 바와 같이 나노영가철 주입의 영향반경을 비교적 정확하게 판단하는 수단이다. 하지만 주입 농도와 유출 농도만을 이용하여 경험적으로 나노영가철의 농도 분포를 추정하므로 현장의 수리지질학적·수화학적 특성에 따라 실제 농도 분포와 차이를 보일 가능성이 있으며, 따라서 실제 현장에서 여과이론의 적용성을 평가한다면 여과이론과 실제 농도 분포의 관계를 보다 명확히 할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노영가철의 자연 대수층 내 이동 특성을 평가하기 위하여 추적자 시험과 나노영가철 주입 실험을 동일 연구지역에서 수행하였고, 두 결과를 비교하여 용존 물질에 대한 나노영가철의 이동 특성 차이를 규명하고자 하였다. 또한 여과이론을 적용하여 나노영가철의 이동 특성을 평가함으로써 실제 오염 대수층의 지중처리 공법 적용 시 오염물질 저감이 가능한 영향반경을 산정하였다.

추적자 시험에서 나타난 지하수 유속은 주 유동 방향으로 추정하였던 MW4에서 9.52×10^{-6} m/s로 나타났고 주

유동 방향에서 벗어난 MW2, MW5에서 더 빠른 것으로 나타났다. 그 원인은 국지적 소규모 유동 경로인 preferential flow path의 영향일 것으로 추측되며, 유속이 가장 빠른 곳은 MW5로 4.86×10^{-5} m/s였다.

나노영가철 주입 실험에서 도출한 농도이력곡선과 추적자의 농도이력곡선을 비교하여 본 결과 MW2, MW5에서 나노영가철의 도달 지연이 관측되었으며 다른 관정에 비하여 추적자 도달량 대비 나노영가철 도달량이 높은 것으로 나타났다. 이는 주 유동 방향으로 나노영가철의 이동이 가능한 공극이 발달하지 않아 MW4로는 용존성 철이 주로 도달한 반면, preferential flow path가 발달한 MW2, MW5 방향으로 입자상 철이 많이 이동하여 나타난 현상으로 보인다.

IW-MW5 구간에 여과이론을 적용하여 산정한 부착효율은 4.08×10^{-2} 이며, 타 실험결과와 비교한 결과 지하수 유속과 토양 입경이 부착효율에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 특히 토양 입경에 따라 나노영가철이 이동 가능한 공극의 발달 정도가 달라지는 것으로 추측된다.

여과이론을 이용하여 도출한 이동거리(99%의 나노영가철 입자 제거)는 1.78 m로 나타났으며, 위치에 따른 나노영가철의 분포도와 나노영가철의 반응성을 고려하여 6개월 내에 TCE의 99%를 제거할 수 있는 영향반경을 산정하였으며 그 거리는 IW로부터 지하수 유동 하류방향으로 1.05 m였다.

영향반경 확대를 위하여 자연구배식 주입 이외에 추가적인 공법을 수행하면 향상된 이동성을 기대할 수 있으며, 여과이론과 자연 대수층에서의 나노영가철의 이동 특성간의 관계를 보다 명확히 하기 위하여 여과이론의 현장 적용성 평가를 위한 연구가 추가로 진행되어야 한다.

사 사

본 연구는 한국연구재단의 일반연구지원사업(NRF-2010-0012992)의 지원을 받아 수행되었음

참 고 문 헌

- Arnold, W.A. and Roberts, A.L., 2000, Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(9), 1794-1805.
- Berge, N.D. and Ramsburg, C.A., 2009, Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(13), 5060-5066.

- Crane, R. and Scott, T., 2012, Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *J. Hazard. Mater.*, **211-212**, 112-115.
- Elliott, D.W. and Zhang, W., 2001, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(24), 4922-4926.
- EPA, 2011, Toxicological Review of Trichloroethylene
- Gelhar, L.W., Welty, C., and Rehfeldt, K.R., 1992, A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, *Water Resour. Res.*, **28**(7), 1955-1974.
- Hara, S.O., Krug, T., Quinn, J., Clausen, C., and Geiger, C., 2006, Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zerovalent iron, *Remediation Journal*, **16**(2), 35-56.
- He, F., Zhang, M., Qian, T., and Zhao, D., 2009, Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, **334**(1), 96-102.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., and Roberts, C.B., 2007, Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(1), 29-34.
- Hong, Y., Honda, R.J., Myung, N.V., and Walker, S.L., 2009, Transport of iron-based nanoparticles: role of magnetic properties, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(23), 8834-8839.
- Jiemvarangkul, P., Zhang, W., and Lien, H., 2011, Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media, *Chem. Eng. J.*, **170**(2), 482-491.
- Johnson, R.L., Nurmi, J.T., O'Brien Johnson, G.S., Fan, D., O'Brien Johnson, R.L., Shi, Z., Salter-Blanc, A.J., Tratnyek, P.G., and Lowry, G.V., 2013, Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose-stabilized nano zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(3), 1573-1580.
- Kanel, S., Goswami, R., Clement, T., Barnett, M., and Zhao, D., 2007, Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(3), 896-900.
- Kim, T., Kim, H., Lee, J., Cheon, J., Lee, K., and Hwang, I., 2011, Effects of Dissolved Compounds in Groundwater on TCE Degradations Reaction by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Journal of KSEE*, **33**(6), 413-419.
- Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., and Zboril, R., 2011, Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere*, **82**(8), 1178-1184.
- Kocur, C.M., O'Carroll, D.M. and Sleep, B.E., 2012, Impact of nZVI stability on mobility in porous media, *J. Contam. Hydrol.*, **145**, 17-25.
- Korean Ministry of Environment, 2012, Operating report of groundwater monitoring system in 2011.
- Le, D.T., 2012, Mobility of organic-coated nanoscale zero-valent iron particles in aquifer media, master dissertation, Pusan National University, Busan, Korea
- MacDonald, J.A. and Kavanaugh, M.C., 1994, Restoring contaminated groundwater: an achievable goal?, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(8), 362A-368A.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., and Kocur, C., 2012, Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.*, **51**, 104-122.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2007, Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(1), 284-290.
- Priddle, M. and Jackson, R., 1991, Laboratory column measurement of VOC retardation factors and comparison with field values, *Groundwater*, **29**(2), 260-266.
- Roberts, P.V., McCarty, P.L., Reinhard, M., and Schreiner, J., 1980, Organic contaminant behavior during groundwater recharge, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, **52**(1), 161-172.
- Sakulchaicharoen, N., O'Carroll, D.M., and Herrera, J.E., 2010, Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles, *J. Contam. Hydrol.*, **118**(3), 117-127.
- Saleh, N., Kim, H., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2008, Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe₀ nanoparticles in water-saturated sand columns, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(9), 3349-3355.
- Sauty, J., Kinzelbach, W., and Voss, A., 1992, CATTI: computer aided tracer test interpretation, BRGM, Orlans.
- Schrack, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., and Mallouk, T.E., 2004, Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater, *Chemistry of Materials*, **16**(11), 2187-2193.
- Tufenkji, N. and Elimelech, M., 2004, Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(2), 529-536.
- Wei, Y., Wu, S., Chou, C., Che, C., Tsai, S., and Lien, H., 2010, Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study, *Water Res.*, **44**(1), 131-140.
- Yang, G.C., Tu, H., and Hung, C., 2007, Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment, *Separation and Purification Technology*, **58**(1), 166-172.