

암모늄으로 오염된 비위생 매립지 주변지반의 지하수 정화를 위한 반응벽체내 물질 연구

Feasibility Study on Reactive Material in Permeable Reactive Barriers Against Contaminated Groundwater with Ammonium from Unsanitary Landfill

이 승 학¹ Lee, Seung-Hak

박 준 범² Park, Jun-Boum

Abstract

Batch and column tests were performed to develop the design factors for permeable reactive barriers (PRBs) against the contaminated groundwater with ammonium from unsanitary landfill. Clinoptilolite, one of natural zeolites having excellent cation exchange capacity (CEC), was chosen as the reactive material. In batch test, the reactivity of clinoptilolite to ammonium was examined by varying the initial concentration of ammonium and the particle size of clinoptilolites. One gram of clinoptilolite showed removal efficiency about 80% against the ammonium except in very high initial concentration of 80 ppm, but the effect of particle size of clinoptilolite was not noticeable. Permeability test was performed for the specimens made of clinoptilolite and Jumunjin sand with 20 : 80 weight ratio. Flexible wall permeameter was employed for permeability test. The specimen containing the washed 0.42-0.85mm clinoptilolite showed the highest permeability of about 10^{-3} cm/s. In column test, the reactivity of mixed materials against ammonium in flowing condition was examined with the landfill leachate. With the test results, clinoptilolite was found to be a suitable material for PRBs against the contaminated groundwater with ammonium.

요 지

암모늄으로 오염된 불량 매립지의 주변지반 지하수를 정화함에 있어 반응벽체를 적용할 경우, 고려해야 할 주요 설계인자를 평가하기 위해 회분식 실험, 투수시험, 주상실험을 수행하였다. 반응물질로는 높은 양이온교환능(CEC)을 가지는, 천연 제올라이트의 일종인 Clinoptilolite를 사용하였다. 회분식 실험의 경우, 암모늄 오염액의 초기농도와 Clinoptilolite 입자크기를 변화시키며 Clinoptilolite의 암모늄에 대한 제거율을 평가하였다. 암모늄의 초기농도가 80ppm으로 고농도인 경우를 제외하고는 단위 량의 Clinoptilolite로 약 80% 암모늄을 제거할 수 있었다. Clinoptilolite의 입자크기에 의한 영향은 뚜렷하지 않았다. 투수시험은 Clinoptilolite와 주문진사를 무게비 20 : 80으로 혼합한 후 시편을 성형하여 수행하였다. 투수시험에는 연성벽체 투수기를 사용하였다. 시험결과, 세척된 0.42~0.85mm의 크기를 가지는 Clinoptilolite를 포함하는 시편이, 약 10^{-3} cm/s의 투수계수로 가장 높은 값을 보였다. 주상실험에서는 실제 매립지 침출수를 이용해, 유동 상태에서 암모늄 이온을 포함한 침출수와 Clinoptilolite 혼합토의 반응성을 검토하였다. 본 연구를 통해 Clinoptilolite는 암모늄을 정화하고자 하는 반응벽체에 적용 가능한 반응물질로 판단되었다.

Keywords : Ammonium, Clinoptilolite, Permeable Reactive Barriers (PRBs), Unsanitary landfill

1 정희원, 서울대학교 지구환경시스템공학부, 박사수료 (Member, Ph. D. student, School of Civil, Urban & Geosystem Eng., Seoul Nat'l Univ.)

2 정희원, 서울대학교 지구환경시스템공학부, 부교수 (Member, Associate Prof., School of Civil, Urban & Geosystem Eng., Seoul Nat'l Univ., junbpark@snu.ac.kr)

1. 서론

지하수는 전세계적으로 가장 큰 식수원으로 사용되고 있다. 특히 발달된 상하수도 시스템을 갖추고 있지 않은 농촌지역이나 산간지역의 경우, 지하수는 생활용수의 90% 이상을 차지하고 있다. 특히 사우디 아라비아(Saudi arabia)나 덴마크(Denmark)와 같은 국가의 경우, 지하수는 유일한 식수원으로 사용될 만큼 그 중요성을 크게 인정받고 있다(US EPA, 1998). 하지만, 산업발전과 더불어 발생한 유해 폐기물과 그 처리에 사용된 매립지, 30년대 활발히 개발되다가 버려진 폐광산, 폐기된 유류탱크와 화학공장 등은 인접지역의 토양오염을 초래하였고, 이는 지하수 오염에까지 이르게 되었다. 국내의 경우, 전국적으로 약 1240개소에 이르는 사용 종료 매립지가 존재하고, 이로부터 발생한 침출수는 매립지 인접지반과 지하수를 심각하게 오염시킨 것으로 보고되고 있다(Park et al., 2002). 매립지 침출수에는 고농도의 암모늄이 존재하는데, 이것이 지표수로 유입될 경우 하천이나 호소의 부영양화를 초래할 수 있고, 아질산성 질소와 질산성 질소로 산화되면서 청색 유아증(Blue baby syndrom)과 같은 질병을 유발할 수도 있으므로 이에 대한 적절한 대책이 필요하다(Westerhoff, 2003).

오염된 지하수를 정화하는 방법으로 오래 전부터 사용된 양수처리법(Pump and treat)은 단시간 내에 일정 수준 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. 이에 최근 개발된 현장정화기법 중 반응벽체(Permeable Reactive Barriers, PRBs)기법은, 오염된 지하수를 현장정화(In-situ)하는데 있어, 불량 매립지

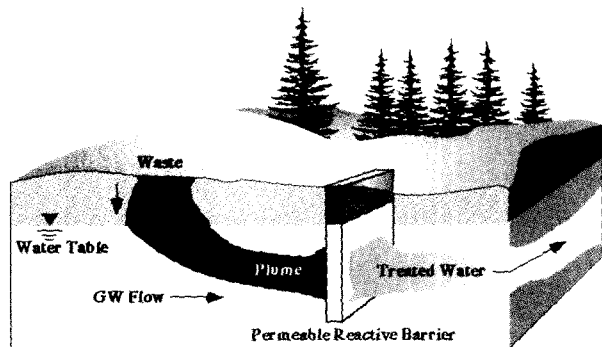


그림 1. 반응벽체 기법의 개요도(US EPA, 1998)

와 같이 지속적인 오염이 우려되는 지역에 효과적으로 적용할 수 있으며, 별도의 동력원을 필요로 하지 않아 유지관리 측면에서 다른 현장정화법에 비해 매우 경제적이므로 전세계적으로 각광받고 있다. 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(그림 1). 그러나 현재까지 수행된 반응벽체에 대한 연구내용은 영가 철(Zero valent iron)을 이용한 염화유기화합물의 제거가 대부분이었고, 실제 시공사례도 이와 관련된 것으로, 양이온성 오염물질인 암모늄을 대상정화물질로 한 반응벽체에 대한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는, 암모늄으로 오염된 지하수를 정화하는 반응벽체 개발을 위한 초기단계로, 제올라이트를 이용하여 암모늄 오염물에 대한 제거능을 평가하고, 벽체내 구성물질로 설치된 경우 적절한 투수성을 확보하는지에 대한 검토를 수행하였으며, 이를 토대로 제올라이트의 반응벽체 내 반응물질로의 적용가능성을 평가하였다.

2. 이론적 배경

2.1 양이온교환(Clifford, 1986)

양이온교환(Cation exchange)이란 수용액상에 존재하는 양이온(Cation)이, 고체표면(흡착제, Adsorbent)에 정전기적 인력으로 결합되어 있는 같은 전하의 양이온과 교환되는 반응으로, 일반적으로 가역적(reversible)이다. 오염된 지하수를 정화하는 관점에서 이를 표현하면, 흡입자표면(흡착제, Adsorbent)을 차지하고 있던 치환 가능한 이온이 지하수에 존재하는 오염이온과 교환되는 반응을 말한다.

그림 2는 이온교환반응의 예로, 지반으로 유입된 불량 매립지 침출수의 암모늄(Ammonium, NH_4^+) 오염이온과 제올라이트 속에 포함된 치환가능 이온인 나트륨이온(Sodium, Na^+)의 이온교환 반응을 나타낸다.

이온교환 반응은 각 이온의 선택성(selectivity)으로 설명할 수 있다. 모든 이온은 임의의 이온교환본체(흡착

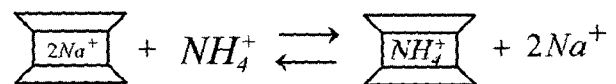


그림 2. 암모늄과 나트륨 이온의 이온교환

제, Adsorbent)에 대해 서로 다른 선호도를 가진다. 선택 계수의 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 (1)과 같이 표현된다.

$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Mg^{2+} > K^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > H^+ \quad (1)$$

이온교환 반응에 영향을 미칠 수 있는 인자는 이온교환 본체의 양이온 교환능(Cation exchange capacity, CEC), 경쟁이온의 농도, pH 등이 있다. 양이온 교환능이란, 이온교환 본체가 가지고 있는 치환 가능한 양이온(Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 등)의 당량을 나타내는 값으로 양이온 교환능이 클수록 이온교환량이 증가한다고 할 수 있다. 경쟁이온(competing ion)이란 용액 상에, 반응할 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(Zamzow and Murphy, 1992). 또한 pH가 낮을 경우 수소이온이 대상 양이온에 대해 경쟁이온으로 작용하여 반응효율을 떨어뜨린다. pH가 높을 경우 수산화 이온(OH^-)이 대상 양이온과 결합하여 침전물을 형성해 오염물 제거율을 증가시키지만 이온교환 반응정도는 줄어든다.

2.2 제올라이트

제올라이트(Zeolite)라는 광물이 알려진 것은 18세기 무렵으로, 1756년 Baron Von Cronsted는 어떤 광물을 가열하여 동시에 녹고 끓는 것을 관찰하여 희랍어의 “Zeo(끓는다, ζ ε ι υ)”와 “litos(돌, λ ι θ ο σ)”를 합성해 Zeolite라는 말을 처음으로 사용하였다. 천연 제올라이트(natural zeolite)는 발생과정에 따라 크게 4가지 종류, 즉, 퇴적과정을 통해 형성되는 것, 화산암의 공동에서 발생하는 것, 변성과정을 거친 심성암에서 발생하는 것과 열수체제(Hydrothermal system)에 의해 생성되는 것으로 나눌 수 있다. 최근에는 임의의 목적에 부합되는 특성을 가지는 제올라이트를 인위적으로 합성하기도 하지만, 이러한 합성 제올라이트는 천연 제올라이트에 비해 훨씬 고가인 것으로 알려지고 있다. 국내의

경우 천연 제올라이트는 경북 포항시 구룡포 일대를 중심으로 다량 산출되고 있다.

천연 제올라이트는 aluminosilicate 광물로 나트륨(Sodium, Na^+), 칼슘(Calcium, Ca^{2+}), 칼륨(Potassium, K^+)과 같은 치환가능 이온을 물분자와 함께 다공질의 입자골격구조(Internal structure)에 함유하고 있다. 이러한 구조로 인해 높은 양이온교환능력(Cation exchange capacity, CEC)을 가지는 천연 제올라이트는, 폐수처리 분야에서 이온교환반응을 통해 양이온성 오염물을 정화하는데 그 적용성이 평가되어 왔다. 1992년 미국 광산국(U.S. Bureau of Mine)은 엄격해진 EPA나 자치주의 수질기준에 대비하기 위해, 오염수 내 중금속을 처리하는데 있어 천연 제올라이트의 적용성을 검토하였고(Zamzow and Murphy, 1992), 천연 제올라이트가 다량 산출되는 멕시코에서도 납(Lead, Pb^{2+})과 카드뮴(Cadmium, Cd^{2+})를 제거하는데 천연 제올라이트의 일종인 Clinoptilolite를 적용한 바 있다(Curkovic et al., 1997; Mier et al., 2001). 천연 제올라이트의 일종인 Clinoptilolite는 내부에 치환가능이온을 다량 포함하고 있고, 특히 암모늄에 대한 이온교환이 뛰어난 것으로 알려져 암모니아와 중금속의 제거에 그 적용성이 높게 평가되고 있다. 또 다른 종류의 천연 제올라이트인 Pillipsite는 Clinoptilolite에 비해 70%나 높은 이온교환능을 보이지만 물리적 강도나 고가의 비용으로 인해 그 적용성을 인정받지 못하고 있다.

3. 실험방법 및 내용

암모늄으로 오염된 지하수를 정화하기 위한 반응벽체를 개발하는 준비단계로, 본 연구에서는 천연 제올라이트의 일종인 Clinoptilolite를 벽체 내 반응물질로 사용할 경우, 그 적용 가능성을 검토하기 위하여 몇 가지 실험을 수행하였다. 실험은 크게, Clinoptilolite의 암모늄에 대한 반응성을 확인하기 위한 회분식 실험(Batch test)과, 실제 벽체를 충전할 혼합토로 구성된 시편에 대한 투수시험, 반응물질을 포함한 혼합토와 흐름상태(Flowing condition)에 있는 오염용액과의 반응성을 검토한 주상실험(Column test)으로 구분된다.

3.1 실험재료

실험에 사용한 Clinoptilolite는 Silver & Baryte Ores

표 1. clinoptilolite의 물리화학적 특성

Property	Measurement
Color	greenish-ivory
Hardness	3.5-4 Mohs
Humidity	8% max
Pore Volume	0.34%
Specific Density	2.16 g/cm ³
Apparent Bulk Density	0.85-1.1 g/cm ³
Thermal Stability	up to 500°C
Alkaline Stability	7-11pH
Acidic Stability	2-7pH
CEC	150 meq/100g

Mining Co. S. A.(Greece)에서 구입한 시료로 Clinoptilolite(85%), Feldspar(5%), Montmorillonite(4%)으로 구성 되어있고, 입자의 크기는 0-0.15, 0.42-0.85, 1-2.5mm였다. 재료의 물리화학적 특성은 표 1에 나타내었다.

3.2 회분식 실험

회분식 실험(Batch test)은 Clinoptilolite의 암모늄에 대한 반응성을 확인하기 위하여 수행되었다. 250ml 삼각 플라스크에 Clinoptilolite를 1g씩 넣고 1000ppm의 암모늄 표준용액(NH₄⁺ standard solution, Cica-reagent, Kanto Chemical Co. Inc., Japan)을 20, 40, 80ppm으로 희석하여 100ml씩 주입하였다. 용액의 희석에는, 경쟁이온 효과를 최소화하기 위하여 탈이온수(deionized water, 18.2 MΩ, Milli-pore, USA)를 이용하였다. 반응물질과 암모늄 용액을 담은 용기를 교반기(Dual Action Shaker, Polyscience, USA)위에 정치시키고 176 cycle/min 으로 20시간 동안 교반하며 일정시간 간격에 용액을 추출하여 암모늄의 농도변화를 관찰하였다. 입자크기에 의한 영향을 확인하기 위해, 암모늄 초기농도를 80ppm으로 고정하고 clinoptilolite의 크기를 0-0.15, 0.42-0.85, 1-1.25mm로 변화시켜가며 같은 방법으로 실험을 수행하여 암모늄에 대한 제거효율을 평가하였다. 암모늄의 분석에는 IC(Ion Chromatography, DX500, Dionex, USA)를 이용하였다.

3.3 Clinoptilolite와 주문진사의 혼합토에 대한 연성벽체(Flexible-wall) 투수시험

미국이나 유럽에 설치된 반응벽체의 시공사례에 의하면, 벽체의 투수성을 확보하기 위해 자갈이나 모래를

반응물질과 혼합하여 사용한 것으로 보고되고 있다. 이때, 현장시공에서 가장 보편적으로 사용된 반응물질과 혼합물질(자갈 또는 모래)의 혼합비는 무게비 20 : 80 (반응물질 : 자갈 또는 모래)으로(US EPA, 1999), 본 실험에서는 기존 반응벽체의 시공상황을 고려하여, 반응물질인 Clinoptilolite와 주문진 표준사를 무게비 20 : 80으로 혼합하여 시편을 제작하고 이에 대한 투수능을 평가하였다. 투수시험은 지중 내에 설치될 벽체가 받는 상재압을 고려하기 위하여 연성벽체투수기(flexible wall permeameter)를 이용하였다(ASTM D 5084-90). 연성벽체투수기는 시편을 둘러싸고 있는 멤브레인(Membrane)을 통해 구속압을 가함으로써 시료의 현장 응력 상태를 효과적으로 모사할 수 있고, 고정벽체 투수기(Rigid wall permeameter)에서 시험결과에 많은 오차를 가져올 수 있는, 시료와 몰드의 접촉면에서 발생하는 누수영향(Side-wall flow effect)을 최소화할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그림 3은 연성벽체투수기의 모식도를 보여주고 있다. 반응물질의 크기에 따른 투수계수 변화를 확인하기 위해 Clinoptilolite의 크기를 0~0.15, 0.42~0.85, 1~1.25mm로 변화시켜가며 실험을 수행하였고, 혼합토 시편의 직경은 3cm, 높이는 7cm로 하였다. 혼합토를 구성하는 주문진 표준사와 제올라이트는 점착력을 거의 나타내지 않았으므로, 연성벽체 투수기의 시편 제작에 일반적으로 사용하는, 하버드 다짐기를 이용한 시편의 성형이 불가능하였다. 따라서, 혼합토의 제작은 그림 4에 나타낸 바와 같이, 몰드에 거치된 멤브레인을 진공펌프로 흡입하여 벽면에 밀착시키고, 각 시험부품을 차례로 거치한 다음, 혼합시료를 적당량(1~2g) 채우고 몰드주변을 고무망치로 동다짐하여 제작하였다. 동

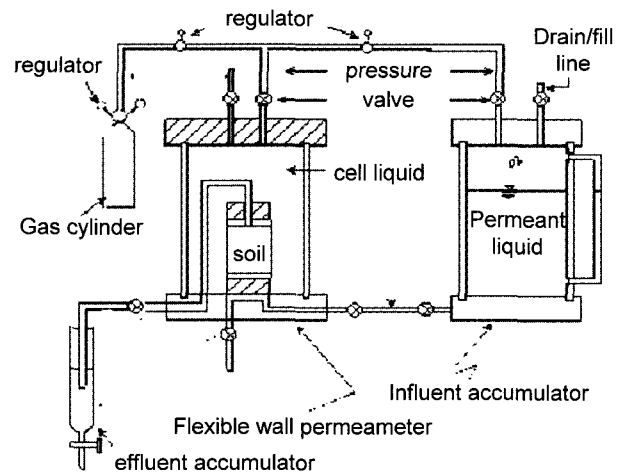


그림 3. 연성벽체투수시험기의 모식도

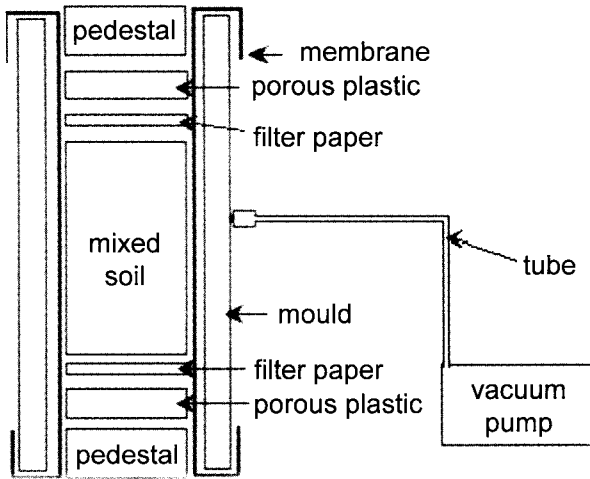


그림 4. 투수시험의 제작과정

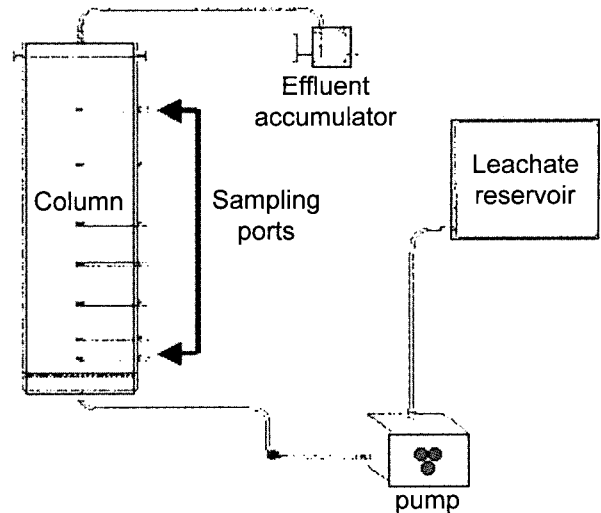


그림 5. 칼럼시험기의 개요도

다짐의 경우, 몰드 단면을 4등분하는 각 위치를 각각 20회씩 타격하여, 투수시험시 간극수의 흐름이나 구속압에 의한 시료변형이 최소화되도록, 최대한 밀한(dense) 상태를 유지하게 하였다.

그림 3에서 보여지는 바와 같이 투수기(Permeameter) 내에 있는 셀 용액(Cell liquid)에 기압을 가함으로써 멤브레인으로 둘러싸인 시편이 구속압을 받게 하고, 저류조(Accumulator)의 물을 일정한 압력으로 시편에 주입하면서 유출수량을 측정해 시편의 투수계수를 계산한다. 본 실험에서는 구속압 0.70kgf/cm^2 와 주입압 0.35kgf/cm^2 를 사용하였는데, 이는 각각 지중 2~4m 깊이의 응력상태를 모사하는 구속압과 약 50의 동수경사를 보이는 주입압에 해당하는 값이다.

3.4 주상시험

암모늄으로 오염된 지하수가 Clinoptilolite와 주문진 사로 구성된 반응벽체를 통과하면서 암모늄이 제거되는 양상을 확인하기 위해 주상시험(Column test)을 수행하였다. 본 실험에 사용한 칼럼은 직경 3.5cm, 높이 80cm의 유리관으로, 벽면에 8개의 sampling port를 가지고 있다. 그림 5는 주상시험에 사용한 칼럼시험기의 개요도이다.

칼럼은 미리 세척된 0.42-0.85mm의 크기를 가지는 clinoptilolite와 주문진사를 무게비 20 : 80으로 혼합하여 충진하였고, 투수시험에 사용한 방법과 같은 방법으로 다짐하였다. 일반적인 반응벽체 시공의 경우, 트렌치(Trench)를 굴착하고, 형성된 트렌치에 모래나 자갈크기의 반응물질을 포설한 후, 추가적인 다짐없이 벽체를 형

성하므로, 충진물의 다짐상태와 간극비에 따라 반응성과 투수성이 변할 수 있다. 본 실험에서는 투수시험과 같은 다짐방법으로 혼합토를 다짐함으로써, 충진물을 최대한 밀하게(dense) 배치한 제한적인 조건에서 실험을 수행하였으므로, 다짐도 및 간극비 변화에 따른 제거 효율을 평가하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 암모늄 오염액은 김포수도권 매립지에서 채취한 침출수 원액을 사용하였다. 침출수의 초기 암모늄 농도는 약 2400ppm이었다. 오염액은 연동식 펌프(peristaltic pump, Master Flex, Cole-parmer Co., USA)를 이용해 4ml/min의 속도로 주입하였고, 주입후 24, 47, 100시간째 각 sampling port와 유출구에서 용액을 채취하여 암모늄 농도를 분석하였다.

4. 실험결과

4.1 회분식 실험 결과

그림 6은 암모늄 초기농도 변화에 따른, Clinoptilolite의 암모늄에 대한 제거율을 보여주고 있다. 초기농도가 80ppm인 경우를 제외하고는 초기농도의 약 80%에 해당하는 암모늄이 2시간 안에 제거됨을 알 수 있다. 암모늄에 대한 Clinoptilolite의 빠른 제거는 반응벽체의 두께를 줄여 시공비를 절감하는 효과를 가져올 수 있으므로, Clinoptilolite는 반응벽체내 충진물로 유리한 물질임을 확인할 수 있었다. 그림 6에 나타난 결과에서, 암모늄의 초기농도가 증가함에 따라 단위 량의 Clinoptilolite에 의한 암모늄 제거율이 88.6%에서 66.3%로 감소하는 것을

알 수 있는데, 이는 용액 상에 존재하는 암모늄 이온이 이온교환 되려는 다른 암모늄 이온에 대해 경쟁이온으로 작용하고, 초기농도가 증가함에 따라 이러한 경쟁효과가 심해지기 때문이다. 따라서 암모늄으로 오염된 지하수를 적절히 처리하기 위해서는 오염된 현장 지하수의 초기 농도를 파악하고, 그 초기농도에서 Clinoptilolite의 암모늄에 대한 제거효율을 평가한 후 반응물질인 Clinoptilolite의 양을 결정해야 한다.

그림 7은 Clinoptilolite 입자크기에 따른 Clinoptilolite의 암모늄에 대한 제거율을 보여주고 있다. 제올라이트의 입자크기가 작아짐에 따라 반응효율이 증가한다고 보고한 기존의 연구결과(Zamzow and Murphy, 1992)와는 달리, 본 실험에서는 입자크기에 따른 암모늄 제거율의 변화율은 8% 미만으로, 입자크기에 의한 영향이 뚜렷이 나타나지 않았다. 즉, 서로 다른 크기의 Clinoptilolite라 할지라도 암모늄에 대한 제거효율은 비슷하므로, 반응벽체 내 반응물질로 사용할 Clinoptilolite의 적절한 입자크기는 암모늄에 대한 제거율보다는 투수성에 근거하

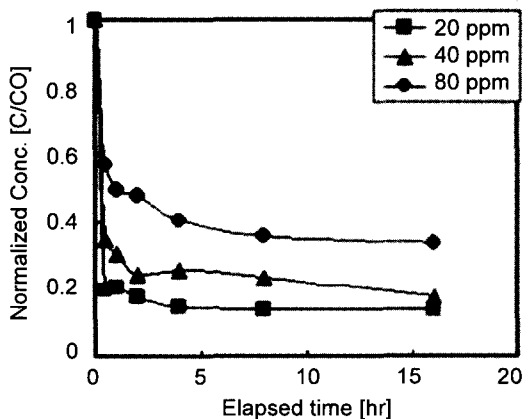


그림 6. 암모늄 초기농도에 따른 clinoptilolite의 암모늄 제거율

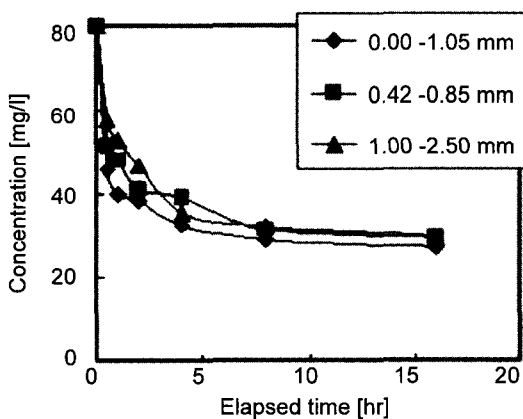
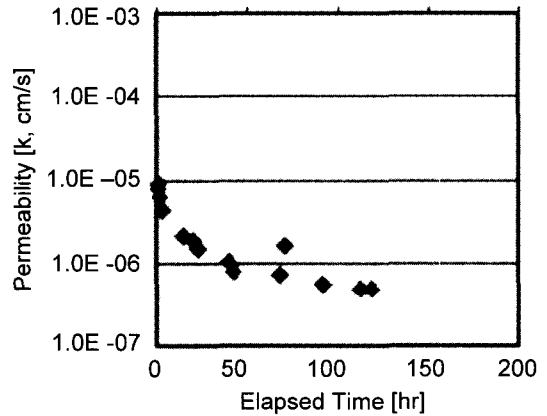


그림 7. clinoptilolite 입자크기에 따른 clinoptilolite의 암모늄 제거율

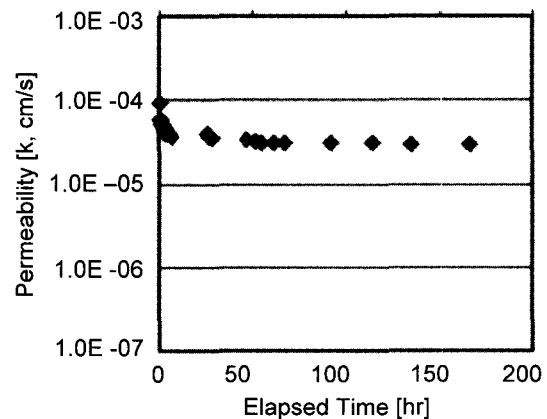
여 결정하는 것이 타당하다는 결론을 도출할 수 있다.

4.2 clinoptilolite와 주문진사의 혼합토에 대한 연성벽체 투수시험결과

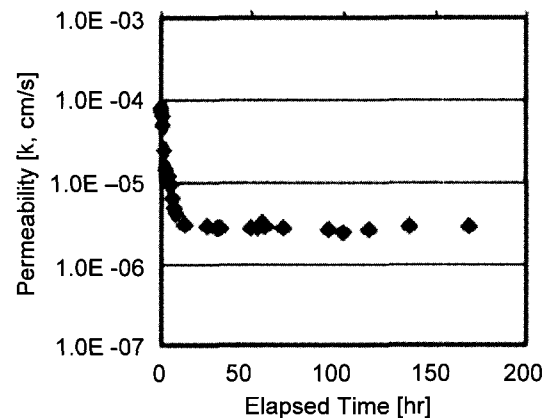
그림 8은 Clinoptilolite의 크기를 0-0.15, 0.42-0.85, 1-1.25 mm로 변화시키며, 주문진사와 무게비 20 : 80으로 혼합하여 성형한 시편에 대해, 약 200시간에 걸쳐 투



(a) 0-0.15mm



(b) 0.42-0.85mm



(c) 1-2.5mm

그림 8. clinoptilolite 입자크기에 따른 혼합토의 투수계수변화

수계수 변화를 평가한 결과를 보여준다. 그림 8에서 알 수 있듯이 서로 다른 크기의 Clinoptilolite를 포함한 시편 중, 0.42-0.85mm의 Clinoptilolite를 포함한 시편의 투수계수(k)가 1×10^{-4} - 1×10^{-5} cm/s로 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 그림 9에 나타낸 바와 같이, 0.42-0.85mm Clinoptilolite와 주문진사 혼합토의 입도분포가 다른 혼합토에 비해 나쁘기(Poorly graded) 때문이다. 즉, 나쁜 입도분포가 큰 간극비를 유도하여 높은 투수계수를 나타낸 것으로 판단할 수 있다.

그림 8에 나타난 투수시험 초기의 투수계수 감소는 시편의 포화(Saturation)와 Clinoptilolite 표면에 존재하는 미세입자의 침식(Erosion)에 의한 간극폐색(Pore clogging)에 기인한 것으로 판단된다. 이에 미세입자에 의한 간극폐색 현상을 최소화하기 위해 0.42-0.85mm Clinoptilolite를 수회 세척하여 미세분진을 제거한 후 주문진사와 혼합해 투수시험을 다시 실시하였다. 그림 10

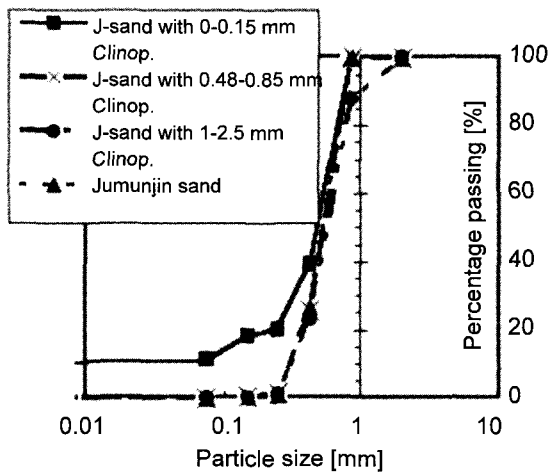


그림 9. clinoptilolite와 주문진사 혼합토의 입도분포곡선

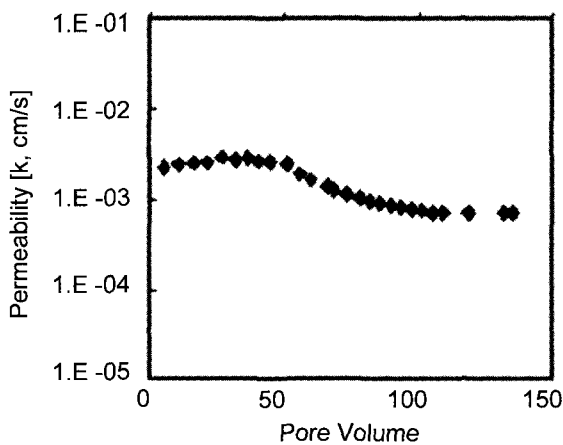


그림 10. 세척된 0.42-0.85 mm clinoptilolite와 주문진사 혼합시편의 투수계수변화

은 세척된 0.42-0.85mm Clinoptilolite와 주문진사 혼합토에 대한 투수시험결과이다. 그림 10에서 알 수 있듯이 세척된 Clinoptilolite를 포함한 시편은 세척하지 않은 것에 비해 약 10배 큰 투수계수(2×10^{-3} - 7×10^{-4} cm/s)를 나타냈다.

4.3 주상실험 결과

그림 11은 일정농도의 암모늄을 포함한 침출수를 연속적으로 주입하면서, 칼럼하단으로부터 각 위치에서, 주입 시작 후 24, 47, 100 시간의 암모늄 농도를 보여주고 있다. 암모늄을 포함한 침출수의 지속적인 유입을 확인하기 위하여 칼럼 상단에서의 유출량을 지속적으로 측정된 결과 3.5~4.0ml/min의 값을 보였다. 그림 11의 실험결과를 통해, 초기농도 2400ppm의 고농도 암모늄이 지속적으로 유입되고 있음에도 불구하고, 80cm의 칼럼반응을 통해 대부분의 암모늄이 제거되고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 암모늄의 농도저감 현상을 정확하게 나타내기 위해서는 염소나 브롬과 같은 비반응성 물질(Conservative element)을 유입수에 포함하여, 비반응성 물질이 일정한 농도를 보임을 확인하고 그에 비해 대상 오염물의 농도가 감소하고 있음을 도시해야 한다. 하지만 본 실험에서 대상으로 하고 있는 양이온성 오염물질인 암모늄의 경우, 이온교환 반응을 제외한 다른 종류의 흡착이나 미생물의 대사반응에 의한 농도저감 효과가 매우 작을 것으로 판단되어, 염소나 브롬을 이용한 비교 실험은 생략하였다. 그림 11에서 알 수 있듯이, 암모늄 이온의 농도는 칼럼의 유출구(effluent port) 쪽으로 갈수록

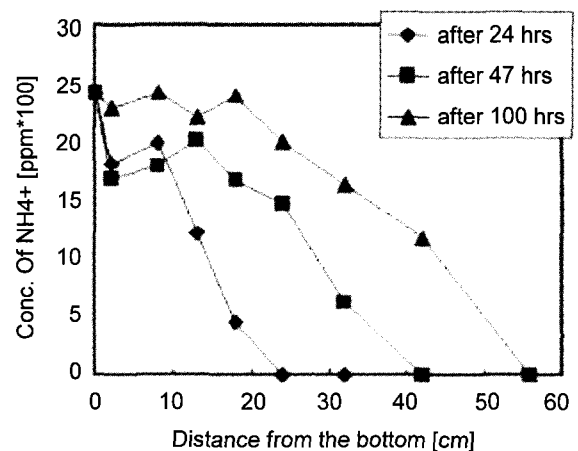


그림 11. 매립지 침출수를 이용한 주상실험 결과

록 감소하는데, 이는 침출수 용액이 칼럼을 통과하면서, 용액 내 암모늄이 칼럼을 충전하고 있는 Clinoptilolite와 반응하여 제거되었기 때문이다. 또한 시간이 지남에 따라 칼럼 유입구(influent port)에서의 암모늄 제거율이 떨어지고, 이러한 제거율 감소현상이 칼럼의 후반부로 전이되는 것을 알 수 있는데, 이는 고농도(약 2400ppm)의 암모늄 이온과 지속적으로 반응하면서 Clinoptilolite의 이온교환능이 감소하였기 때문이다. 대상지반의 수리지학적 자료를 근거로 반응벽체의 규모를 결정했다면, 이와 같은 주상실험을 통해 구한 혼합토의 반응한계시간(Exhausting point)과 현장지하수 유속 및 지하수 내에 포함된 암모늄의 초기농도값 등을 이용해 반응벽체의 내구성을 계산할 수 있다.

5. 결론

본 연구를 통해 Clinoptilolite는 암모늄에 대해 높은 반응효율(초기농도 40ppm 이하인 경우 단위량의 Clinoptilolite로 80%의 암모늄 제거)을 가지고, 주문진 표준사와 혼합할 경우 약 10^{-3} cm/s 적정 투수계수를 확보하며, 유동상(flowing condition)에서도 고농도의 암모늄을 포함한 용액에 대해 뛰어난 제거효율을 보임을 확인하였다. 이를 통해, 현장모형실험(pilot scale test)등의 현장적용 평가가 선행적으로 수행되어야 하지만, Clinoptilolite는 암모늄으로 오염된 지하수를 정화하기 위해 반응벽체를 설치할 경우, 높은 효율성이 기대되는 반응물질이라는 결론을 도출하였다.

참고 문헌

1. ASTM (1990), Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter, D 5084-90.
2. Clifford, D. A. (1986), "Ion exchange and inorganic adsorption", Water quality and treatment, Fourth edition, McGraw-Hill, Inc.
3. Curkovic, L., Cerjan-stefanovic, S., and Filipan, T. (1997), "Metal ion exchange by natural and modified zeolites", *Water Research*, Vol.31, No.6, pp.1379-13825.
4. Hedstrom, A. (2001), "Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.127, No.8, pp.673-681.
5. Mier, M. V., Callejas, R. L., Gehr, R., Cisneros, B. E. J., and Alvarez, P. J. J. (2001), "Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite multi-component ionic exchange", *Water Research*, Vol.35, No.2, pp.373-3786.
6. Park, J. B., Lee, S. H., Lee, J. W., and Lee, C. Y. (2002), "Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B)", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.95, No.1-2, pp.65-79.
7. US EPA (1998), Permeable reactive barrier technologies for Contaminant Remediation.
8. US EPA (1999), EPA-542-R-99-002, Field application of in-situ remediation technologies: Permeable reactive barriers.
9. Westerhoff, P. (2003), "Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe^0)", *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, Vol.29, No.1, pp.10-162.
10. Zamzow, M. J. and Murphy, J. E. (1992), "Removal of metal cations from water using zeolites", *Separation Science and Technology*, 27(14), pp.1969-1984.

(접수일자 2003. 8. 14, 심사완료일 2003. 12. 17)