

SMZ를 이용한 컬럼반응조 내 질산성 질소의 제거

박규홍^{1*} · 이동호²

¹중앙대학교 토목공학과

²지오웍스

Removal of Nitrate in Column Reactors Using Surfactant Modified Zeolite

Kyoohong Park^{1*} · Dongho Lee²

¹Department of Civil Engineering, Chung-Ang University

²Geoworks, Seoul

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the characteristics of nitrate removal by conducting the column test in order to see the performance of surfactant modified zeolite (SMZ) as a permeable reactive barrier material. The prediction of nitrate removal was tested using the one-dimensional advective-dispersive model fitted to the experimental breakthrough curve. A methodology for scaling up to in-situ permeable reactive barrier was also proposed. The breakthrough of nitrate in the column packed with SMZ was well predicted using linear equilibrium adsorption model. The breakthrough time and half-life obtained by breakthrough experiment with variation of flowrates were decreased with the increase of flowrates. When 10 m³/day of groundwater containing the 50 mg/l of nitrate is to be treated to satisfy the potable water quality criteria (10 mg/l) by SMZ reactive barrier, 300 tons of SMZ and about 6 years of breakthrough time will be required, suggesting that 165 million wons are needed as barrier material expenses in each 6 years besides the initial design and construction expenses and the minimal monitoring and maintenance expenses.

Keywords : Surfactant-modified zeolite, Permeable reactive barriers, Nitrate, Column reactors, Advection-dispersion model

요 약 문

본 연구의 목적은 반응벽체 매질로서 제올라이트의 표면특성을 계면활성제로 변화시켜 제조한 SMZ로 충전된 컬럼 시험을 수행함으로써 질산성 질소의 제거특성을 조사하는 것이다. SMZ컬럼 실험에서 얻어진 파과곡선의 해석결과를 이용하여 일차원 이류확산모델을 통해 예측되는 반응벽체의 질산성 질소(NO₃⁻-N)제거효과와 실제 소규모 반응벽체 설계의 기본 인자 도출을 통한 설계방법론을 제시하였다. SMZ충진 컬럼 내 질산성 질소의 파과에 대한 예측이 선형 평형 흡착 이동모델을 이용하여 수행될 수 있음을 알 수 있었다. 유량을 변화시키면서 수행한 파과실험을 통해 얻은 파과시간과 반감기(t_{1/2})는 유량의 크기에 반비례함을 알 수 있었다. 질산성 질소농도가 50 mg/L인 지하수를 10 m³/day의 처리용량으로 음용수 수질기준인 10 mg/L로 감소시키고자 할 경우, 300 ton의 SMZ를 사용하여 약 6년 간 (5.8년) 매질의 교체 없이 SMZ 반응벽체를 사용할 수 있을 것으로 예측되었으며, 초기 건설비용과 조사비용 등을 제외하고는 6년에 한 번씩 교체를 위한 매질비용으로 약 1억 6천 5백만 원과 주기적으로 간단한 유지관리와 모니터링 비용이 소요될 것으로 예측되었다.

주제어 : SMZ, 투수성 반응벽체, 질산성 질소, 컬럼반응조, 이류확산모델

*Corresponding author : kpark@cau.ac.kr

원고접수일 : 2003. 2. 19 게재승인일 : 2003. 5. 2

질의 및 토의 : 2003. 9. 30 까지

1. 서 론

오염된 지하수의 정화방법인 투수성 반응벽체(permeable reactive barriers; PRBs)기술은 효율적인 오염물의 차단과 제거, 저렴한 유지관리비용이라는 장점 때문에 최근에 많은 관심을 끌고 있다^{1,2)}. 반응벽체를 이용하여 지하수에 용존하는 다양한 형태의 오염물을 제거하기 위한 연구는 현재 미국과 캐나다를 중심으로 활발히 진행 중에 있으며 수십여 가지의 기술이 개발, 실용화되고 있다. 반응벽체에 있어서 매질선정에 대한 부분은 환원반응, 산화반응, 흡착 등과 같은 반응기작을 이용하여 오염물질을 제거하기 위한 가장 중요한 문제 중 하나이다. 염소계 유기용매³⁾, 중금속류⁴⁾, 방사능 물질⁵⁾, 농약류⁶⁾, 아조계 염료⁷⁾, 폭약류^{8,9)}, 질산성 질소^{10,11,12)} 등과 같은 다양한 오염물질을 지하수로부터 제거하기 위한 현장(in-situ) 적용기술로 철을 이용한 반응벽체 기술에 대하여 많이 연구가 진행되어 왔다. 또한, SMZ를 반응벽체 매질로서 사용한 경우는 실험실 규모의 실험을 통하여 크롬산염^{13,14)}, PCE¹⁵⁾, 이온화가능한 유기용질¹⁶⁾ 등을 제거하는데 효과적인 것으로 알려지고 있다. Pilot-Scale 실험의 경우 미국의 New Mexico주에 크롬산염과 PCE를 제거하기 위해 200 L(Drum) 규모의 Fe/SMZ Cubes를 사용한 결과 효과적인 크롬산염의 제거를 확인한 정도가 알려지고 있다¹⁷⁾.

국내의 많은 연구자들에 의해서도 미세 철입자를 이용한 질산오염수의 고속탈질효과 제시¹⁸⁾, 제강분진을 이용한 유기염소계화합물과 질소치환방향족화합물의 제거¹⁹⁾, 제강분진의 산화촉매반응을 이용한 염색폐수 처리²⁰⁾ 등이 제철부산물과 나노 철 입자를 이용하여 실험실 규모의 기초연구가 시행되었지만, 반응벽체를 실규모의 반응벽체 설치 및 운영 사례는 보고되지 않고 있으며, 반응매질로 SMZ(Surfactant Modified Zeolite)를 이용한 사례는 없는 듯하다. 흡착제의 표면특성 개량의 경우 카드뮴과 납의 흡착 제거와 클로로벤젠과 납의 동시 제거를 위한 흡착제로서의 유기벤토나이트에 관한 연구^{21,22)} 등이 천연점토의 표면특성을 HDTMA를 이용하여 변화시켜 계면활성제의 최적주입량을 산정하는 기초연구가 시행되었고, 반응벽체 매질로서 천연제올라이트와 SMZ를 사용하여 질산성 질소 제거가능성을 알아본 기초적인 연구가 시행된 바 있다^{23, 24)}.

자연계 내에서의 질소는 생태계의 필수 영양소이지만 과량 방출될 경우 부영양화를 발생시킴으로 수질오염을 유발하게 되고 질산화 과정에서 용존산소를 고갈시키는 등 수중 생태계 교란으로 자연환경에 영향을 미치게 된다. 질산성 질소(NO_3^- -N)는 유아 청색증(Methemoglobinemia)

의 원인물질로 밝혀짐에 따라 세계 여러 나라는 WHO가 권장하는 수질기준인 10 mg/L이하로 채택하고 있으며, 체내의 타액효소에 의해 아질산성 질소로 환원되어 사람의 위속의 Nitroso화합물과 반응하여 발암물질로 알려진 Nitrosoamine을 생성할 가능성에 대해서도 보고되고 있다. 우리나라 상수원 주변에 산재하고 있는 소규모 축산농가 지역의 지하수에서 다량으로 검출되고 있는 질산성 질소(NO_3^- -N)를 효율적으로 처리할 수 있는 투수성 반응벽체 (PRB; Permeable Reactive Barriers) 기술의 적용가능성을 타진함에 있어 이 등²³⁾과 Lee *et al.*²⁴⁾은 반응매질로 SMZ의 사용가능성을 회분식 실험을 수행한 결과를 통하여 제시한 바 있다.

본 연구의 목적은 질소제거를 목적으로 하는 반응벽체 기술의 적용가능성을 타진함에 있어서 반응벽체 매질로서 SMZ를 이용하여 컬럼시험을 수행함으로써 질산성 질소의 제거특성을 조사하였다. 회분실험과 컬럼실험에서 얻어진 실험결과비교와 일차원 이류확산모델을 통해 예측되는 반응벽체의 질산성 질소(NO_3^- -N) 제거효과와 실제 소규모 반응벽체 설계의 기본 인자 도출을 통한 설계방법론을 제시하고, 개략적인 경제성 평가결과를 제시하고자 한다. 제올라이트의 표면특성을 변화시키기 위한 양이온 계면활성제로는 HDTMA(hexadecyltrimethylammonium)-Br를 사용하였다.

SMZ의 기본적인 원리는 계면활성제에 의한 제올라이트의 표면처리를 통해 염소계 탄화수소와 같은 비이온성 오염물이나 크롬산염, 비산염 또는 질산성 질소와 같은 음이온성 오염물의 흡착능력을 증가시키는 것이다. 양이온 계면활성제는 제올라이트표면에서 강한 친화력을 보이며 이온교환이 가능한 양이온 대신 제올라이트표면에 층을 형성한다. 크기가 큰 계면활성제 분자는 제올라이트 외부 표면으로의 접근은 가능하지만, 내부의 작은 공간이나 터널구조로는 접근할 수 없다. 예를 들면, 네 개의 기를 갖고 있는 긴 사슬모양의 암모늄(long chain quaternary ammonium)과 같은 이온은 제올라이트 내부표면으로 들어가기에 너무 크기 때문에 이온교환장소에 도달할 수 없다. 이런 이유로 4개의 기를 갖는 암모늄이온은 제올라이트입자의 외부표면에 대해서만 흡착이 가능하다. 이와는 반대로 제올라이트 내부표면은 여전히 양이온 교환체로서 존재하면서, 외부표면은 단일층(monolayer)이나 이중층(bilayer)에서 계면활성제의 양에 따라 정전기적으로 중립이거나 양전하를 띠게 된다.

단일층이나 이중층의 형성은 계면활성제의 형태나 교환 대상이온(counter-ion)에 따라 달라진다. 제올라이트의 표면은 점토광물의 표면특성과 거의 비슷하며, 최근에 들어

서는 양이온 계면활성제를 흡착하기 위한 기질로서의 연구가 활발히 진행 중에 있다. 이렇게 변형된제올라이트는 PCE, TCE, BTX같은 유기성 오염물뿐만 아니라, 크롬산염, 황산염, 셀렌산염과 같은 무기 음이온의 흡착능력을 가지고 있다²⁵⁾.

2. 흡착을 고려한 이류확산모델

균질한 매질에서 오염물질의 1차원 이동현상에 대한 선형 평형 흡착을 고려한 이류확산 방정식(advective-dispersive equation with linear equilibrium adsorption)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \tag{1}$$

- 여기서, c : 용액 내 오염물질의 농도(ML⁻³)
- D : 분산 계수(L²T⁻¹)
- R : 지체 계수
- v : 간극 유속(LT⁻¹)
- x : 거리(L)
- t : 시간(T)
- ρ : 다공성 매질의 건조밀도 (ML⁻³)
- K_d : 선형흡착에 대한 분배계수 (M⁻¹L³)
- θ : 체적 함수율(L⁰)

이 때, 지체계수 R 은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \tag{2}$$

지하수오염문제를 해석하는데 있어서 가장 중요한 점은 오염원의 거동에 가장 적합한 모델을 적용하여 묘사하는데 있다. 많은 이동모델들은 균질한 매질상태에서 순간적인 평형상태에 도달하고 흡착은 선형적이며 가역적이라는 간단한 사항을 기본으로 하고 있다. 이러한 가정들은 오염물의 이동이 간단하고 이상적인 상태에서 적용될 수 있으며, 흡착이 수리학적 체류시간보다 짧은 시간에 일어나는 경우에 해당한다^{26,27)}. 한편 비정상상태의 이동현상은 물리적 비평형 과정(매질의 비균질성, 지하수 흐름의 비균일성, 유속 확산)이나 화학적 비평형 과정(유속 흡착과 유속 이온교환, hysteretic sorption)에 의해 발생할 수 있으며, 비평형 이동현상은 질량이동시간이 수리학적 체류 시간보다 짧거나, 표면매개반응이 용질의 질량이동과정보다 빨리 일어나는 경우에 발생한다. 화학적 비평형 모델은 흡착표면의 일부(또는 전혀 없을 수도 있음)에 흡착이 순간적으로 발생하며, 나머지 표면에 대한 흡착은 일차반

응속도식에 의해 발생하는 것으로 가정하여 제안된 바 있다^{26,27)}. 비평형 이중표면 흡착 모델(Two-site nonequilibrium sorption model)은 제1형태(평형)의 흡착표면과 제2형태(일차반응속도에 의한 흡착)의 흡착표면을 구분한 모델이다³⁰⁾. 균질한 토양을 흐르는 정상상태의 지하수 흐름에 대해, 선형 흡착 용질의 이동은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\left(1 + \frac{f\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\alpha \rho}{\theta} [(1-f)K_d c - s] \tag{3}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \alpha [(1-f)K_d c - s] \tag{4}$$

- 여기서, s : 흡착된 오염물질의 농도 [MM⁻¹]
- α : 1차 흡착 속도상수 [T⁻¹]
- f : 항상 평형상태인 흡착 또는 이온교환 표면의 비율

이에 대한 해는 여러 연구자들에 의해 제시된 바, 본 연구에서는 CXTFIT 2.1의 User's Guide³¹⁾에서 제시된 방법으로 구하였다.

CXTFIT은 평형 이동모델과 화학적·물리적 비평형 이동모델 모두를 포함하고 있으며 본 연구에서는 두 가지 모델을 모두 적용하여 보았다. 또한 CXTFIT은 실험실이나 현장의 데이터에 매개변수를 적합화(fitting)함으로써 비선형 최소제곱법에 의한 매개변수를 추정하는 데에 사용될 수 있다. SMZ 컬럼에 대해 각각 0.25, 0.5, 1 ml/min의 유량조건에 대한 실험을 진행하였으며 실험에서 얻어진 결과값을 이용하여 질산성 질소 제거예측에 필요한 매개변수들을 구하고 CXTFIT을 이용한 시뮬레이션 결과값과 비교하였다. 또한, 실험결과로부터 얻어진 매개변수들을 이용하여 실제 소규모 반응벽체의 설계인자를 도출하였다.

3. 실험

본 실험에서 사용된 제올라이트는 국내 경상북도 포항 구룡포에서 생산되는 제올라이트(왕표화학)를 사용하였다. 물리화학적 특징은 Table 1에 나타내었다.

제올라이트는 40번체에 남은 부분(0.42-0.83 mm)을 초순수(18.2 MΩ·cm, 5~10 ppb TOC, Millipore Corp.)를 이용하여 세척, 1일 건조하고 상온에서 보관하였다. SMZ는 양이온 계면활성제인 HDTMA-Br(>99% 순도, Aldrich, USA)를 사용하여, 500 ml 병에 50g의 제올라이트와 HDTMA용액 250 ml(200 mmol/kg)를 넣고 25°C에서 150 rpm으로 8시간동안 교반 후 29100 g에서 15분 동안 원심 분리 한 후 초순수를 이용하여 세척하며, 세척 후 공기 중

Table 1. The Characteristics of Zeolite

Physical Components	Particle Size (0.5-1 mm)	91.5%
	CEC	114meq/100g
	Moisture Content	8.3%
Chemical Components	Al ₂ O ₃	12.21%
	SiO ₂	72.60%
	Fe ₂ O ₃	2.17%
	CaO	1.62%
	MgO	0.84%
	K ₂ O	2.80%
	Na ₂ O	1.88%

에서 건조시켜 제조하였다. 질산성 질소 용액은 질산나트륨(NaNO₃, 99%, SIGMA, USA)을 이용하여 제조, 희석하여 사용하였다. 본 실험에서 질산성 질소(NO₃⁻-N)의 분석에는 IC(Ion Chromatography; Metrohm 761 Compact IC, Switzerland)를 사용하였다. IC(Metrohm 761 Compact IC, Switzerland)의 분석조건은 이 등²³에 제시한 바와 동일하다.

본 실험에서 사용된 컬럼은 비반응성과 제올라이트의 수화작용에 의한 압력조건을 고려하여 스테인레스 스틸의 재질로 제작하였다. 컬럼의 규격은 지름 2.5 cm × 길이 25 cm로서 상부와 하부에 유리필터를 갖추고 있으며, 유입구와 유출구에서 시료채취가 가능하도록 제작되었다. 질산성 질소 오염시료의 초기 농도는 50 mg/L 기준으로 6 L용량의 파이렉스 재질의 시료통에 보관하였으며 주입방법은 상향류(upflow)방식으로 진행하였다. 컬럼 내부에 충전된 SMZ는 제조 후, 건조·상온에서 보관하였으며 충전 시 함수율 10%의 상태로 소형 다짐봉을 이용하여 균열이나 유로 발생현상(channelling)이 생기지 않도록 다짐하였다. SMZ 컬럼에 대해 각각 0.25, 0.5, 1 ml/min의 유량조건에 대한 실험을 진행하였으며 미세 유량 조절을 위해 디지털 펌프(Masterflex L/S, Digital Standard Drive, U.S.A)를 이용하여 조절하였다. 유량조건이 변할 때마다 각각의 컬럼에 대한 간극체적(PV; Pore Volume)을 측정하였으며 시료의 채취는 매 간극체적의 통과 시에 실시하면서 파과가 진행되는 과정에서는 임의의 일정한 간격으로 실시하였다.

4. 결과와 고찰

4.1 CXTFIT 모델을 이용한 컬럼실험에서의 질산성 질소 제거 예측

SMZ 컬럼의 실험결과에 대해 CXTFIT 모델을 적용하

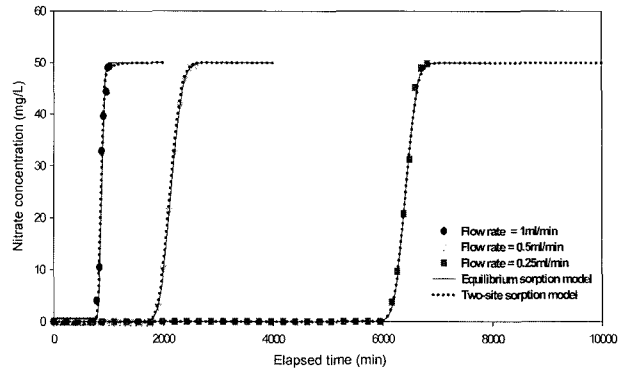


Fig. 1. Experimental data and Simulated Breakthrough curves of Nitrate in SMZ Column.

여 적합화(fitting)한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 컬럼실험 결과를 이용하여 이중표면흡착모델에 의해 추정된 매개변수와 이에 관련된 값들을 Table 2에 나타내었다.

SMZ 컬럼 실험결과에 대한 CXTFIT의 매개변수 추정 결과 세 가지 유량조건 모두 상관계수가 0.99이상으로 높은 신뢰도를 나타내고 있으며, 여기서 구한 매개변수를 이용한 CXTFIT의 시뮬레이션의 결과 역시 실험결과와 매우 일치하는 파과곡선을 나타내고 있다. 실험에서 사용한 매질의 건조밀도 1.47 kg/L를 사용하여 식 (2)를 이용하여 분배계수(K_d)를 계산하면, 약 4.5~8.3 L/kg의 범위를 나타내고 있다. 유량이 1 ml/min인 경우에 비해 0.5 ml/min일 때 분산계수가 약간 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 분산계수의 증가는 파과곡선의 초기변화부분에서 곡선이 수평방향으로 퍼지는 효과를 야기시켜 파과 발생시간이 조기에 발생하도록 하는 효과가 있으며, Fig. 2에서도 이와 비슷한 형태를 나타내고 있다. 낮은 비평형 이중표면 흡착 모델의 적용 시에 흡착이 순간적으로 발생하여 평형에

Table 2. Model Parameters of SMZ Column

Flow rate (ml/min)	1	0.5	0.25
ε	0.49	0.41	0.45
v (cm/min)	0.42	0.25	0.11
D (cm ² /min)	0.013 ± 0.005	0.0182 ± 0.0004	0.0009 ± 0.00007
R	14.6 ± 0.1	21.39 ± 0.03	28.24 ± 0.02
r ²	0.99	0.99	0.99
λ (D/v)	0.03	0.073	0.008
K _d (L/kg)	4.5	5.69	8.3
f	0.9878	0.9999	0.9631

ε = Porosity; v = Pore velocity; D = Dispersion coefficient; R = Retardation factor; λ = longitudinal dispersivity; K_d = Distribution coefficient; f = Fraction of equilibrium sorption sites.

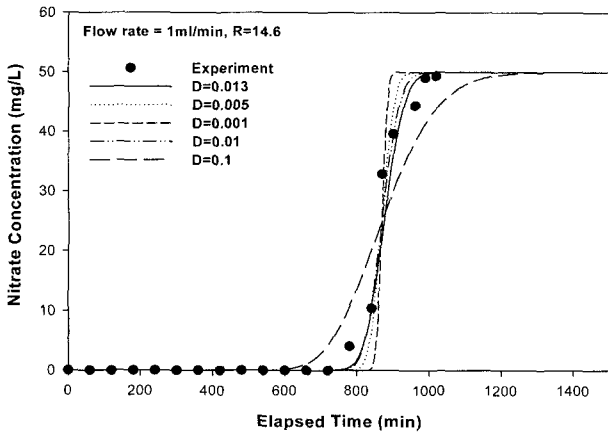


Fig. 2. Experimental data and Simulated Breakthrough curves for Dispersion coefficient (D) variation.

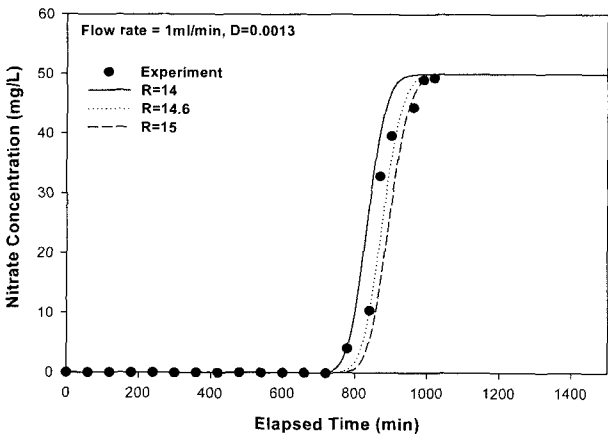


Fig. 3. Experimental data and Simulated Breakthrough curves for Retardation factor (R) variation.

도달되는 흡착표면의 전체표면에 대한 비율을 나타낸 값으로서 세 가지 유량조건에서 모두 1에 근접한 값을 보이고 있으므로 SMZ를 이용한 질산성 질소의 제거 예측 시, 평형흡착 모델을 적용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

Fig. 2와 Fig. 3은 유량 1 ml/min에 대해서 D와 R값을 고정 또는 변화시켜 가면서 컬럼 내에서의 오염물질의 거동 및 그에 따르는 파과곡선을 평형흡착모델을 이용하여 예측한 결과로서 Fig. 2는 R값을 고정시킨 후, D값 변화에 의한 예측결과이며, Fig. 3은 D값을 고정시킨 후, R값 변화에 의한 예측결과를 나타낸 것이다.

본 연구의 실험값에서 반감기($t_{1/2}$)를 구하면 유량이 1 ml/min의 경우 $t_{1/2}=875$ min, 유량이 0.5 ml/min의 경우 $t_{1/2} = 2,140$ min, 0.25 ml/min의 경우 $t_{1/2}=6,420$ min으로, 일반적으로 $t_{1/2}$ 가 파과시간값과 거의 유사하게 나타나고 있다. 이는 분산계수에 따라 $t_{1/2}$ 를 중심으로 파과곡선이 곧게 서

거나, 누운 형태로 표현되지만, $t_{1/2}$ 의 위치는 유속에 의한 영향을 받아도 분산계수의 영향은 받지 않는 것으로 확인 되었으며, 파과시간과 반감기($t_{1/2}$)는 유량의 크기에 반비례하는 것으로 나타났다.

4.2. 설계규모 확대(Scale-up)를 위한 방법

SMZ반응벽체를 실제현장에 적용하기 위한 기본 설계인자들은 Fornwalt와 Hutchins³²에 의해 제안된 확대접근법(Scale-up Approach)을 이용하여 설계기본인자들을 계산할 수 있다. 계산에 필요한 기초자료는 컬럼실험결과에서 얻어진 파과곡선을 사용하였으며, 반응벽체 내에서의 체류시간은 간극율이 같고 실제 설계적용지역의 지하수와 동일한 유량으로 실험한다면 컬럼실험과 동일한 체류시간을 갖는다고 가정할 수 있다. 즉 체류시간이 같기 때문에 컬럼실험에서 나타나는 파과점에 대한 SMZ단위질량 당 처리된 오염시료의 체적을 실제 반응벽체에서의 SMZ단위질량 당 처리한 지하수체적과 같은 값으로 간주할 수 있으며, 컬럼실험에 사용된 간극체적을 이용하여 파과점에 도달할 때까지 요구되는 체적과 실제 처리할 수 있는 지하수의 체적까지도 설계가 가능하다.

반응벽체 설계체적 V 는,

$$V = \frac{Q}{Q_b} \tag{5}$$

여기서, Q = 오염된 지하수의 처리설계유량, Q_b = 단위시간당 단위흡착상체적이다. 또한, 반응벽체에 요구되는 매질(SMZ)의 질량 M 은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$M = V \times \rho_s \tag{6}$$

여기서, ρ_s = SMZ 밀도이다.

컬럼실험으로부터 구한 파과곡선으로부터 파과점에 도달할 때까지의 처리수 체적 V_b 는 실제 반응벽체 설계 시 설계기준을 만족하는 농도 C_a 에 따라 결정된다. 따라서, SMZ 단위질량 당 처리한 지하수 체적 V_A 는 다음 식으로 구해진다.

$$V_A = \frac{V_b}{M} \tag{7}$$

여기서, M 은 컬럼실험에서의 SMZ질량이다.

반응벽체 설계를 위한 시간당 소모된 SMZ의 질량 M_t 는 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$M_t = \frac{Q}{V_A} \tag{8}$$

설계 반응벽체의 파과점 도달시간 T 는

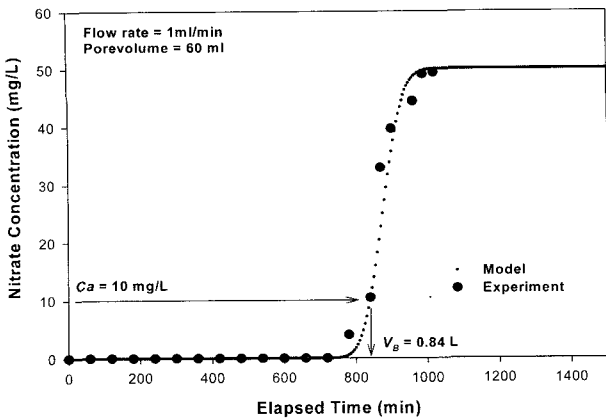


Fig. 4. Breakthrough curves of Nitrate in SMZ Column

$$T = \frac{M}{M_T} \tag{9}$$

반응벽체가 파괴점에 도달할 때까지의 처리한 지하수 체적 V_C 는

$$V_C = QT \tag{10}$$

와 같이 계산할 수 있다.

이러한 설계방법과 컬럼실험에서 얻어진 자료를 이용하여 SMZ를 이용한 실제 소규모 반응벽체의 설계인자들을 추정할 수 있다. 유량 1 ml/min에 대한 실험결과값을 바탕으로 Fig. 4와 식 (5)~식 (10)을 이용하여 실제 소규모 반응벽체의 설계인자들을 도출하였으며 그 결과값은 Table 2에 나타내었다. 적용된 조건은 지하수내의 질산성 질소 오염농도가 50 mg/L일 때, 이 오염농도를 음용수 수질기준인 10 mg/L로 감소시키는 것으로 가정하였으며, 처리하고자 하는 지하수 체적은 10 m³, 반응벽체 내 지하수의 체류시간 T_c 는 10 day로 설정하였다.

본 연구의 컬럼시험에서는 실험의 여건상 파괴시간에 빨리 도달할 수 있도록 실제 지하수 유속보다 상당히 빠른 유속으로 실험을 수행하였다. 즉 위에 제시된 계산은 컬럼 실험의 유속 약 3 m/day(= 1 ml/min)를 이용한 설계방법으로 실제 일반적인 지하수 유속(0.2 m/day)으로 환산할 경우, 반응벽체의 체류시간과 그에 따른 파괴점 도달시간은 약 15배 정도 증가하여 반응벽체의 운전시간은 약 6년 간(5.8년) 매질의 교체 없이 사용할 수 있을 것으로 예상된다.

Table 2. Parameters of SMZ Barriers

V (m ³)	V_A (m ³ /kg)	V_B (m ³)	M (ton)	T (day)	V_C (m ³)
200.4	4.67×10^{-5}	8.4×10^{-4}	300	141	1410

또한, 일반적인 지하수 내의 질산성질소의 최대치 평균농도가 33 mg/L(최중대 등, 2000)인 것에 비해 본 연구에서는 50 mg/L의 초기농도를 사용하였으므로, SMZ의 질산성 질소의 제거를 위한 흡착능에 상당한 여유분이 남아 있을 것으로 판단되므로, 다른 이온의 방해효과가 없다면 반응벽체의 사용가능기간이 훨씬 더 증가할 것으로 판단된다.

5. 결 론

SMZ 컬럼내에서 질산성 질소의 거동을 예측하였으며, CXTFIT Model을 이용하여 파괴곡선을 해석하고, 실제 반응벽체의 설계방법론과 설계인자들을 제시하였다.

1) SMZ 컬럼실험결과를 이용한 CXTFIT Model의 Simulation결과, 매우 일치하는 파괴곡선을 나타내고 있으며 SMZ를 이용한 질산성 질소의 제거 예측 시, 비평형 이중표면 흡착모델보다는 평형흡착모델을 적용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

2) 본 연구의 실험값에서 반감기($t_{1/2}$)는 파괴시간값과 거의 유사하게 나타나고 있으며, 이는 분산계수에 따라 $t_{1/2}$ 를 중심으로 파괴곡선이 크게 서거나, 누운 형태로 표현되지만, $t_{1/2}$ 의 위치는 유속에 의한 영향을 받아도 분산계수의 영향은 받지 않는 것으로 확인되었다. 파괴시간과 반감기($t_{1/2}$)는 유량의 크기에 반비례하였다.

3) 컬럼시험의 파괴곡선의 결과를 기초로 반응벽체로의 설계규모의 확대 방법론을 제시하였으며, 질산성 질소농도가 50 mg/L인 지하수 10 m³를 음용수 수질기준인 10 mg/L로 감소시키고자 할 경우, 300 ton의 SMZ를 사용하여 약 6년 간(5.8년) 매질의 교체 없이 SMZ반응벽체를 사용할 수 있는 것으로 예측되었다.

감사의 글

본 연구는 경기지역환경기술개발센터의 지원을 받아 연구가 수행되었으며, 연구비 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- USEPA (1998), *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*, EPA/600/R-98/125.
- USEPA (1998), *Metal-Enhanced Dechlorination of Volatile Organic Compounds Using an In-Situ Reactive Iron Wall*, EPA/540/R-98/501.
- Powell, R. M., Puls, R. W., Blowes, D. W., Vogan, J. L., Gillham, R.W., Powell, P.D, Schultz, D, Landis, R., and Sivavec, T, (1998) *Permeable Reactive Barrier Technolo-*

- gies for Contaminant Remediation; EPA/600/R-98/125; U. S. Environmental Protection Agency.
4. Lackovic, J. A., Nikolaidis, N. P., and Dobbs, G. M. (2000), "Inorganic Arsenic Removal by Zero-Valent Iron", *Environ. Sci. Technol.*, **17**, pp. 29-39.
 5. Farrel, J, Bostick, W. D., Jarabek, R. J, Fiedor, J. N. (1999), "Electrosorption and Reduction of Pertechnate by Anodically Polarized Magnetite", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, pp. 1244-1249.
 6. Eykholt, G. R. and Davenport, D. T. (1998), "Dechlorination of the Chloroacetanilide Herbicides Alachlor and Metolachlor by Iron Metal", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp.1482-1487.
 7. Nam, S and Tratnyek, P. G. (2000), "Reduction of Azo Dyes with Zero-valent Iron" *Water Research*, **34**, 1837-1845.
 8. Devlin, J. F., Klausen, J. and Schwarzenbach, R. P. (1998), "Kinetics of Nitroaromatic Reduction on Granular Iron in Recirculating Batch Experiments", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 1941-1947.
 9. Agrawal, A. and Tratnyek, P. G. (1996), "Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 153-160.
 10. Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C. (1998), "Nitrate Reduction by Metallic Iron", *Wat. Res.*, **32**, pp. 2257-2264.
 11. 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.
 12. Alowitz, M. J. and Scherer, M. M. (2002), "Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal", *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 299-306.
 13. Li, Z. and Bowman, R. S. (1997), "Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 1948-1955.
 14. Li, Z., Stephen, J. R., Zou, Y., and Bowman, R. S. (1998), "Long-Term Chemical and Biological Stability of Surfactant-Modified Zeolite", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 2628-2632.
 15. Li, Z. and Jones, H. K., Bowman, R. S., and Richard, H. (1999), "Enhanced Reduction of Chromate and PCE by Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerovalent Iron", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, pp.4326-4330.
 16. Li, Z., Burt, T., and Bowman, R. S. (2000), "Sorption of Ionized Organic Solutes by Surfactant-Modified Zeolite", *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 3756-3760.
 17. Johnson, R. (2001) "Summary of Pilot-scale Modeling of A Permeable Reactive Barrier Filled with Fe/SMZ Cubes", <http://cgr.es.eog.edu/leap/#pubs>.
 18. 최승희, 김지형, 장윤영, 황경엽. (1999), "나노크기 Fe₀분말을 이용한 질산성 질소의 환원 탈질 반응의 반응속도론", *한국물환경학회지*, **15**(2), pp. 257-264.
 19. 배범한 (1999), "금속 철을 이용한 TNT 환원시의 동역학 산정", *한국토양환경학회지*. **4**(1), pp. 97-107.
 20. 장윤영, 장윤석, 배범한, 강정우, 지원현. (2001), "제강분진의 산화촉매반응을 이용한 염색폐수처리", *한국물환경학회지*, **17**(5), pp. 565-571.
 21. 박재우, 이정주(2001), "유기오염물질과 중금속의 동시 제거를 위한 흡착제로서의 Organobentonite에 관한 연구", *대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집(II)*, pp. 111-112.
 22. 이정주, 박재우, 김일규(2001), "클로로벤젠과 납의 동시 제거를 위한 흡착제로서의 유기 벤토나이트에 관한 연구", *한국지하수토양환경학회지*, **6**(4), pp. 41-50.
 23. 이동호, 이웅, 박규홍, 이승학, 박준범(2002), "질소제거를 위한 반응벽체 매질로서의 천연 Zeolite와 SMZ(Surfactant Modified Zeolite)의 적용성 평가", *한국물환경학회지* **18**(5), pp. 483-492.
 24. Lee, D., Lee, W., Lee, J. H., and Park, K. (2002), "Enhanced Sorption of Nitrogen Compounds Using Natural and Surfactant-modified Zeolite as A Permeable Reactive Material", *The 6th International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development.*, July 2-5, Chung-Ang University, Korea.
 25. Haggerty, G. M., Bowman, R. S. (1994), "Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 452-458.
 26. Brusseau, M. L. (1992), "Non-equilibrium Transport of Organic Chemicals: the Impact of Pore-water Velocity", *J. Contam. Hydrol.*, **9**, pp.354-368.
 27. Kookana, R. S., Schuller, R. D. and Aylmore, L. A. G. (1993), "Simulation of Simazine Transport through Soil Columns Using Time-dependent Sorption Data Measured under Flow Conditions", *J. Contam. Hydrol.*, **14**, pp. 93-115.
 28. Selim, H. M., Davidson, J. M., and Mansell, R. S. (1976) "Evaluation of A Two-site Adsorption-desorption Model for Describing Solute Transport in Soils", *In Proc. Summer Computer Simulation Conf.*, Washington, D. D.
 29. Cameron, D. A. and Klute, A. (1977), "Convective-dispersive Solute Transport with A Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model", *Water Resour. Res.*, **19**, pp. 718-724.
 30. van Genuchten, M. Th. and Wagenet, R. J., (1989), "Two-site/two-region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, pp. 1303-1310.
 31. Toride, N., Leji, F. J. and van Genuchten, M. T. (1999), The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Research Report No. 137, U. S. Salinity Lab., U. S. Department of Agriculture.
 32. Fornwalt, J. J. and Hutchins, R. A. (1966), "Purifying Liquids with Activated Carbon", *Chem. Eng.* (11 April): 1979; (9 May): 155.