

## 나노 FeS를 이용한 투과성반응벽체의 중금속 오염 지하수 처리에 관한 연구

정관주<sup>1</sup> · 최상일<sup>2</sup> · 이재영<sup>1\*</sup>

서울시립대학교 환경공학부, <sup>2</sup>광운대학교 환경공학과

### A Study on the Removal of Heavy Metals from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers Based on Nano FeS

Gwan Ju Jung<sup>1</sup> · Sang-il Choi<sup>2</sup> · Jai-Young Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, University of Seoul

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

#### ABSTRACT

The acid mine drainage (AMD) and landfill leachates released into the subsurface environment can result in serious environmental problems like soil and groundwater contamination. The AMD and the leachates of landfill were known to contain many heavy metals. In this study, the author assessed the reactivity and ability of the FeS coated-ALC for the removal of contaminants (As, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Al) in AMD and leachates in landfill. The synthetic nano-FeS and Autoclaved Lightweight Concrete (ALC) were used as reactive materials in the permeable reactive barriers (PRBs). The result of batch test indicated that synthetic nano-FeS can remove 99% of heavy metals for the 1hr of reaction time except for As and Ni (about 90%). However, the 80% of As and Ni was removed in column 1 (FeS coated-ALC). The column 2 (Ore FeS) removed more than 99% of heavy metals. The pH of the column 1 was increased from 3.51 to 6.39~6.50, and the pH with column 2 was increased from 3.51 to 9.20. As the result of this study, the author can surmise that the synthetic nano-FeS coated ALC will use as a very good reactive material of the PRBs to treat the contaminated groundwater with AMD and leachate of landfill.

**Key words** : Synthetic Nano FeS, Heavy Metal, Groundwater, Permeable Reactive Barriers

#### 요 약 문

폐금속광산과 비위생매립지로 인하여 중금속으로 오염된 지하수를 처리하기 위해 FeS를 이용한 투과성반응벽체 (Permeable Reactive Barriers; PRBs)를 이용한다면 효과적인 결과를 보일 것으로 예상되어 FeS를 PRB 매질로 사용하기 위한 연구를 수행하였다. 컬럼 실험에 앞서 반응 매질들의 중금속 제거 특성을 알아보기로자 합성 나노 FeS, 원석 FeS, 경량기포콘크리트에 대하여 96시간까지 인공중금속오염지하수와 반응을 시키는 회분식 실험을 수행하였다. 3가지 매질 모두 pH 6 이상에서 평형을 이뤘으며, 합성 나노 FeS는 반응 1시간 이후부터 평형상태에 가까워졌다. 중금속 제거효율은 합성 나노 FeS가 반응 1시간에 As와 Ni를 제외한 모든 중금속 제거율이 99% 이상으로 다른 매질에 비하여 상대적으로 빠른 제거 속도와 높은 효율을 나타내었다. 컬럼실험 결과 합성 나노 FeS로 피복된 경량기포콘크리트로 충전된 컬럼은 회분식 실험과 같은 결과로 나타났으며, 원석 FeS로 충전된 컬럼에서는 초반에 Ni를 제외한 모든 중금속이 99%이상 제거되었으나 pH는 약 9.20에서 평형을 이루었다. 본 연구에서 나타난 결과를 종합하였을 때 다양한 중금속으로 오염되어 있는 지하수를 처리하기 위한 방법으로 별도의 pH 조절이 필요 없는 합성 나노 FeS로 피복된 경량기포콘크리트를 이용한 투과성반응벽체의 적용은 매우 효과적인 것으로 판단된다.

**주제어** : 합성 나노 FeS, 중금속, 지하수, 투과성반응벽체

\*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2009. 5. 9 심사일 : 2009. 7. 6 게재승인일 : 2009. 10. 24

질의 및 토의 : 2010. 2. 28 까지

## 1. 서 론

우리나라는 용수공급을 주로 지표수에 의존하였으나, 지표수의 오염, 댐에 의한 용수공급의 한계 및 물소비량의 증가 등으로 인하여 지하수의 이용량이 증가하고 있다. 2005년 말 현재 지하수 개발·이용시설은 1,270천개에 달하며, 지하수 총 이용량은 우리나라의 연간 지하수 개발 가능량 117억 m<sup>3</sup>/년의 32.1%로 앞으로 수원으로써 지하수의 가치가 매우 높음을 알 수 있다(환경부, 2007a). 그러나 산업화와 인구 증가로 외부 오염물이 지하수 내에 유입되어 수질이 악화되는 곳이 늘어나는 실정이다. 지하수의 오염은 지표수의 오염과 연결되어 있으며, 한 번 오염되면 반영구적으로 지하환경 내에 잔존하여 오랜 기간 동안 환경적으로 영향을 미칠 뿐 아니라 오염물질의 거동 불확실성 때문에 오염된 지하수를 복원 시 오랜 정화기간과 많은 정화비용이 소요된다(한정상, 1998).

지하수의 오염원과 오염 물질은 다양하게 나타난다. 이 중 중금속 오염은 유기물과 달리 자연형태에서 분해가 어렵다. 또한 생물체에서 영양상 없어서 안되는 필수금속이 필요하나 필요량 이상으로 섭취되면 대사 작용이 일어나지 않아 일정농도 이상으로 축적되었을 때 유독작용을 일으킬 수 있다(Khan and Khan, 1983). 지하수를 중금속으로 오염시킬 수 있는 오염원 중 대표적인 곳이 폐금속 광산과 비위생매립지가 있다. 폐금속광산에서 발생하는 산성광산배수(Acid Mine Drainage; AMD)는 낮은 pH(2.5~5.0)와 고농도의 중금속을 함유하여 토양이나 지하수 및 하천수를 오염시켜 농작물 성장에 영향을 물론 궁극적으로 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 야기할 수 있다(David et al., 2002). 비위생매립지의 경우 치수 시설이 갖추어지지 않아 매립지로부터 발생하는 침출수는 주변 토양 및 지하수를 오염시키고 이를 복원하는데 상당한 시간과 노력이 요구되고 있는 실정이다(George et al., 1993). 침출수에는 매립 폐기물에 의하여 여러 가지 중금속이 존재하며, 매립지 초기 침출수의 낮은 pH도 문제가 되고 있다(Edward et al., 1995).

본 연구에서 고려하고 있는 투과성반응벽체(Permeable Reactive Barriers; PRBs)는 오염된 지하수를 복원하기 위하여 반응성의 매질로 채워진 지중벽체이다(Fig. 1). 용존성의 오염물질은 주변 지하수 흐름에 따라 투과성반응벽체로 이동하며, 반응물질이 채워진 벽체를 통과하면서 처리된다(Blowes et al., 1995). 일반적으로 지하수 흐름에 수직으로 설치되며, 독립적으로 설치되거나 Funnel and Gate 시스템의 한 부분으로 사용되어 질 수 있다.

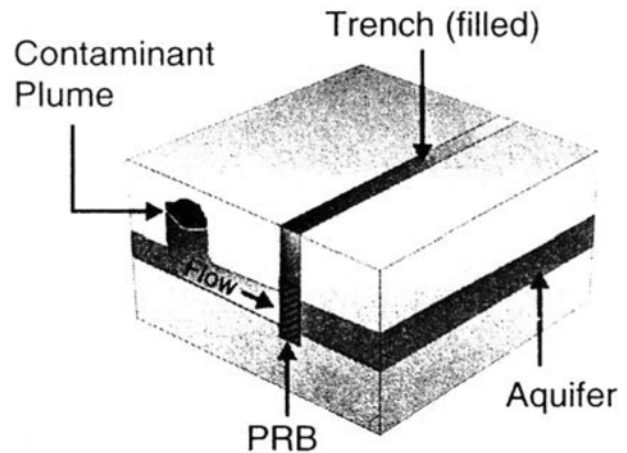
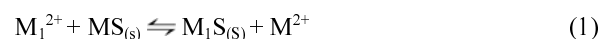


Fig. 1. Schematic of permeable reactive barriers(David et al., 2002).

지중처리(in-situ) 공법으로써 후처리과정 및 동력이 필요 없기 때문에 복원기간 동안 부지의 지상공간 사용면이나 경제적인 면에서 Pump&Treat 공법보다 유리하다고 할 수 있다(EPA, 2001).

중금속으로 오염된 지하수를 처리하기 위한 투과성반응벽체의 매질로써는 석회석(limestone), 영가 철(Zero-Valent Iron; ZVI), 산화철(iron oxide)이 주로 사용되고 있다. 그러나 석회석을 이용한 투과성반응벽체의 경우 Ni와 Zn의 제거효율이 거의 없으며(David et al., 2002) 영가 철의 경우 과량의 Mn이 용출되는 경우가 발생할 수 있다(Georgios et al., 2006; Richard and Mary, 2003) 또한 산화철로 제거한 비소는 지하환경이 환원상태로 변하면 3가철 이온의 용해와 함께 다시 수계로 유입될 수 있다(Gupta et al., 2005).

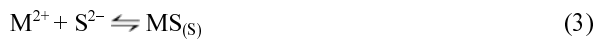
FeS는 환원환경에서 철과 황의 반응에 의해 생성되며, Sulfide와 금속이온의 반응은 몇 가지의 기작이 복합적으로 일어나는 것으로 알려져 있다(박상원 · 박병주, 1999). 대표적인 기작은 다른 황화금속을 형성하는 중금속들과 격자교환반응(lattice exchange reaction)을 일으켜 용해도가 아주 낮은 안정한 황화중금속을 형성하는 특징이 있으며, 반응기작을 Eq. (1)에 나타내었다.  $M_1^{2+}$ 는  $MS_{(s)}$ 보다 용해도가 낮은 황화중금속을 형성하는 금속이온이다(Brown et al., 1979; Gaudin et al., 1959).



다른 기작으로는 흡착과 침전반응이 있으며, Eq. (2), (3)에 나타내었다. 여기서,  $M_2^{2+}$ 는 황화중금속인  $MS_{(s)}$ 보다 용해도가 높은 황화중금속을 형성하는 금속이온이다(James and Park, 1975; Moigmard et al., 1977).

**Table 1.** Composition of synthetic heavy metal contaminated groundwater

Reagent	Element	Conc. (mg/L)
NaAsO <sub>2</sub>	As	10.0
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Cu	10.0
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Cd	10.0
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb	10.0
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Ni	10.0
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Zn	10.0
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Al	10.0
HNO <sub>3</sub>	pH	pH 3.5~4.0



이러한 기작으로 중금속과 반응하는 FeS가 혐기성 상태의 중금속오염지하수의 처리를 위해 투과성반응벽체의 매질로 사용된다면 효과적인 결과를 보일 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 합성 나노 FeS와 경량기포콘크리트를 이용하여 낮은 pH에서 존재하는 중금속오염지하수의 중화과 중금속 제거효율을 알아보고자 한다. 또한 합성 나노 FeS를 투과성반응벽체의 매질로 사용하기 위한 경량기포콘크리트에 대한 피복실험과 컬럼실험을 통해 중금속 제거효율을 확인하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

산성광산배수와 비위생매립지의 침출수는 앞서 말한바와 같이 다양한 중금속이 공존하므로 이에 준해 인공중금속오염지하수를 제조하였다. 연구는 회분식 실험, 피복 실험, 컬럼 실험으로 나누어 수행하였다. 회분식 실험에서는 초기농도와 pH를 조절하여 반응매질에(합성 나노 FeS, 원석 FeS, 경량기포콘크리트) 따른 저감경향을 살펴보고, 합성 FeS의 첨가량에 따른 중금속 제거 경향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 컬럼 실험은 지중에 매설된 투과성반응벽체를 모사한 원통형 스테인리스 스틸 컬럼을 제작하여 중금속오염지하수가 연속적으로 투과할 때 중금속들에 대한 반응성을 확인하였다. Table 1에 인공중금속오염지하수의 제조시약과 농도를 나타내었다.

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용한 나노 FeS의 합성은 Butler and Hayes(1998)에 의해 개발된 방법을 사용하였다. 방법은 다음과 같다. 나노 FeS의 합성은 자연 환원환경을 모사하

기 위해서 고순도(99.999%)의 질소가스로 채워진 폴리에틸렌 챔버 (PLAS-LABS, US)에서 이루어 졌으며, 챔버 안의 산소농도는 GA 2000 Plus(Geotechnical Instruments, UK) 가스측정기를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 증류수는 redox 상태가 낮은 용액으로 제조하기 위하여 18.2 MΩ 탈이온된 증류수를 고순도 질소(99.999%)로 최소 2시간 폭기 한 뒤 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 모두 일급(Extra Pure)이상의 등급을 사용하였다. 나노 FeS 합성은 1.1 M의 Na<sub>2</sub>S · 5H<sub>2</sub>O 600 mL를 0.57 M의 FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 1000 mL에 천천히 부어주며 2 L의 DURAN® 병에서 합성하였다. 그리고 반응으로 생긴 검정색 슬러리를 폴리에틸렌 챔버 안에서 자석젓개로 3일 동안 mixing하였다. 합성이 완료된 후 4000 rpm으로 10분 동안 원심분리 한 뒤 상등액을 버리고 증류수로 다시 채운 후 흔들어 원심분리하였다. 위와 같은 세척과정을 3번 반복하여 합성 후 남아있는 불필요한 양이온과 음이온을 제거하였다. 합성한 나노 FeS의 일부는 시료의 변화를 최소화 하면서 수분을 건조시키는 동결건조기(Bondiro, Korea)를 이용하여 건조한 후 나노 FeS의 입자를 High Resolution-Transmission Electron Microscope (JEM-3010 JEOL, Japan)으로 확인하였다.

원석 FeS는 KANTO CHEMICAL Co.의 일급(Extra Pure) 시약을 이용하였으며, 질소로 채워진 폴리에틸렌 챔버 안에서 막자시발을 이용하여 파쇄 하였다. 파쇄된 FeS는 체(sieve)로 4.75~9.50 mM 입자를 선별하여 사용하였다.

경량기포콘크리트(ALC, Autoclaved Lightweight Concrete)는 비교적 손쉽게 구할 수 있으며, 비표면적이 넓어 합성 나노 FeS를 피복한 뒤 투과성반응벽체의 매질로써 사용하기에 적합하다고 판단된다. 본 연구에 사용된 투과성반응벽체 S사의 경량기포콘크리트 블록으로 부피는 24,000 cm<sup>3</sup>(600 × 400 × 100 mm), 무게는 16.6 kg, 겉보기 밀도는 0.692 g/cm<sup>3</sup>이었다. 경량기포콘크리트의 표면적을 측정하기 위해서 77 K BELSORP-MINI(BEL Japan, Inc.)로 질소 흡·탈착법에 의해 측정하였다. 질소 흡·탈착 등은 곡선을 얻고 이로부터 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)법을 사용하여 측정 하였다. 측정 결과, 표면적은 23.88 m<sup>2</sup>/g 으로 측정되어 입자크기 250 μm 이하의 토양 비표면적 14.9~23.6 m<sup>2</sup>/g 보다 크게 나타났다(환경부, 2007b). 실험에는 블록형태의 경량기포콘크리트를 파쇄 후 체(sieve)를 이용하여 4.75~9.50 mM의 크기로 분류하여 사용하였다. 또한 경량기포콘크리트에 다량으로 존재하는 미세공극 불순물을 제거하기 위하여 질소로 폭기된 증류수로 세척한 후 건조하여 실험에 사용하였다.

## 2.2. 회분식 실험

반응매질에 따른 중금속 제거율과 합성 나노 FeS의 첨가량에 따른 중금속 제거율을 알아보기 위하여 회분식 실험을 수행하였으며, 실험 준비는 고순도 질소가스로 채워진 폴리에틸렌 챔버에서 이루어 졌다.

반응매질에 따른 중금속 제거 실험의 반응매질은 합성 나노 FeS, 원석 FeS, 경량기포콘크리트를 대상으로 실험하였다. 제조한 중금속 용액은 HNO<sub>3</sub>를 사용하여 pH 3.70로 조절하였으며, 혐기성 상태를 유지하기 위해 고순도 질소(99.999%)로 30분 이상 폭기하였다. 100 mL serum bottle에 반응매질을 각각 1 g씩 취한 후 인공중금속오염지하수를 빈 공간 없이 채웠다. 또한 반응 중에 공기가 들어가는 것을 방지하기 위하여 Teflon® septum과 알루미늄 seal을 이용하여 밀봉하였다. 반응시간과 반응매질별로 각각 제조된 serum bottle을 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48, 96시간동안 수평진탕기(JEIOTECH SK-71, Korea)에서 180 rpm으로 반응시켰다.

합성 나노 FeS의 첨가량에 따른 중금속 제거율을 알아보기 위한 실험은 인공지하수의 중금속농도, 반응시간(24 시간)과 반응조건(180 rpm)을 고정시키고 슬러리 상태의 합성 나노 FeS를 0.0024 g, 0.005 g, 0.01 g, 0.05 g, 0.1 g, 0.25 g, 0.5 g, 1 g, 5 g 으로 변화시켜 실험하였다. 반응이 완료된 시료는 0.45 µm membrane filter(ADVANTEC, Japan)로 여과하여 pH meter(Istek 730P, Korea)로 pH를 측정하였다. pH측정 후 시료 45 mL에 HNO<sub>3</sub> 5 mL를 첨가하여 유도결합플라즈마(SPECTRO GENESIS, Germany)를 이용하여 중금속을 정량하였다.

## 2.3. 피복 실험

컬럼 실험에 앞서 본 연구에서 합성한 FeS는 나노크기의 입자로서 그 자체로는 투과성반응벽체의 반응매질로 사용하기 어렵다. 따라서 합성 나노 FeS를 일정크기 이상의 매질에 피복하는 과정이 필요하다.

본 연구에서는 비교적 손쉽게 구할 수 있으며, 비표면적이 넓은 경량기포콘크리트에 합성 나노 FeS를 피복하는 실험을 수행하였다. 피복실험은 일정량의 합성 나노 FeS와 경량기포콘크리트를 혼합 후 회전진공농축기(EYELA, Japan)를 이용하여 합성 나노 FeS의 농축에 따른 경량기포콘크리트 표면으로의 피복이 일어날 수 있도록 하였다. 실험은 슬러리 상태의 합성 나노 FeS와 경량기포콘크리트를 무게비로 1:10이 되도록 한 후 질소로 폭기된 증류수를 적당량 첨가하여 혼합하였다. 혼합된 시료를 회전진공농축기에 넣고 수조온도 40°C, 감압조건에

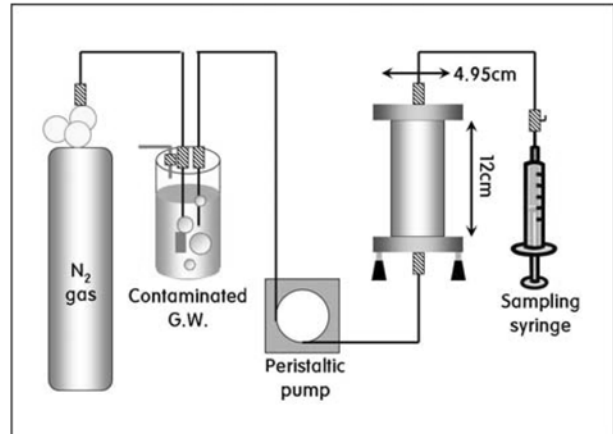


Fig. 2. Schematic diagram of column apparatus.

서 회전교반속도 약 17 rpm으로 증류수가 증발될 때까지 반응을 진행하였다. 반응 완료 후에는 경량기포콘크리트의 표면에 남아있는 잉여 수분을 제거하기 위해 질소로 채워진 폴리에틸렌 챔버 안에서 일정시간 건조 후 실험에 이용하였다. 또한 FeS가 피복된 경량기포콘크리트의 표면을 비교·분석하기 위하여 Energy Dispersive Spectrometer가 장착된 Field-Emission Scanning Electron Microscope (Carl Zeiss SUPRA 55VP, Germany)을 이용하였다.

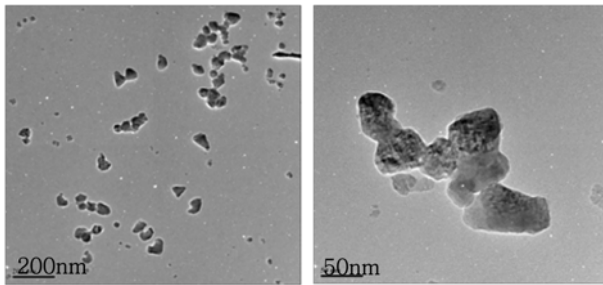
## 2.4. 컬럼 실험

본 연구에서는 세 개의 컬럼을 운영하였다. 컬럼은 내부 직경 4.95 cm, 높이 12 cm인 스테인리스 스틸 재질로 제작하였다. 인공지하수가 컬럼의 벽면을 타고 내려오는 현상을 방지하기 위해 상향류식으로 운영하였으며, 혐기성 상태로 유지하기 위하여 인공중금속오염지하수가 컬럼으로 유입되기 전에 질소가스를 지속적으로 폭기하여 운영하였다. 또한 컬럼의 모든 연결 튜브는 Teflon® 재질의 1/8 inch 크기를 사용하였고 빠져나온 유출수를 혐기성 상태로 채취하기 위해 유출(outlet)되는 부분에 3-way valve (HVP3-3 valve, Hamilton)를 설치하여 60 mL 주사기에 능동적인 샘플링이 가능하도록 하였다. 컬럼실험 장치를 Fig. 2에 나타내었다.

컬럼 1은 합성 나노 FeS가 피복된 경량기포콘크리트로 충전하였으며, 컬럼 2는 원석 FeS를 충전하였다. 컬럼 3은 반응성이 없는 유리구슬(glass beads)을 충전하여 대조군으로 사용하였다. 컬럼 1과 컬럼 2에 충전된 매질의 입경은 모두 4.75~9.50 mm 로 선별하였으며, 컬럼의 바닥 부분과 상부에 분산판을 설치하고 유리구슬(glass beads) 층을 각각 0.5 cm 충전하여 반응매질이 컬럼의 유입구와 유출구를 막는 현상을 방지하였다.

**Table 2.** Operating conditions and characteristics of the columns

Element	Col. 1	Col. 2	Col. 3
Flow (mL/hr)	3.65	3.73	3.99
HRT (hr)	28.27	21.38	-
Pore volume	103.18	79.73	-
Porosity	0.45	0.35	-



**Fig. 3.** HR-TEM image of synthetic nano-FeS.

또한 인공중금속오염지하수는 정량펌프(Gilson, France)를 이용하여 컬럼 1을 기준으로 수리학적 체류시간이 24시간 이상 되도록 주입하였다. Table 2에 컬럼의 특성과 유량을 나타내었다. 컬럼실험의 샘플링은 시료분석에 필요한 시료를 얻기 위해 다소 많은 시간이 소요되기 때문에 약 12시간 단위로 이루어졌다.

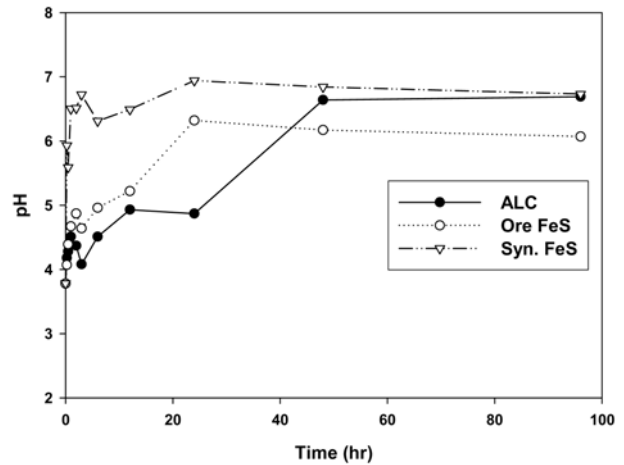
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성 나노 FeS

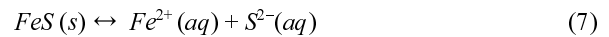
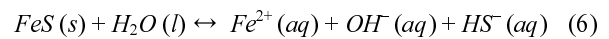
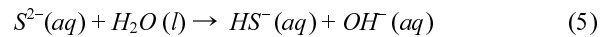
Butler and Hayes(1998)에 의해 개발된 방법을 이용하여 합성한 나노 FeS를 High Resolution-Transmission Electron Microscope를 이용하여 입자의 크기를 확인하였다(Fig. 3). 대부분의 입자 크기가 수십 nM 정도로 나타나 합성 FeS가 나노 입자임을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 회분식 실험 결과

반응매질에 따른 인공중금속오염지하수의 pH변화를 Fig. 4에 나타내었다. 96시간 반응 후 각 매질별 평형 pH는 경량기포콘크리트가 pH 6.69, 원석 FeS pH 6.07, 합성 나노 FeS pH 6.73 으로 초기 pH 3.70 보다 높게 나타났다. 특히 슬러리 상태의 합성 나노 FeS는 반응 1시간 이후 pH가 평형에 가깝게 도달하여 다른 매질보다 상대적으로 빠른 반응 속도를 나타내었다. pH의 변화는 경량기포콘크리트의 경우 구성성분인 CaO성분이 pH에 영향을 미치는 것으로 판단되며, FeS는 혐기성 조건에서 Eq. (6)과 같은 반응에 의해 pH가 변화된 것으로 사료된다.



**Fig. 4.** Variation of pH at batch test.



반응매질에 따른 인공오염지하수의 중금속 변화경향은 중금속에 따라 다르게 나타났다(Fig. 5). 합성 나노 FeS와 반응시킨 경우 Cd, Cu, Pb, Al은 반응 15분 이내에 99%이상 제거되는 경향을 보였으며, As, Ni, Zn 다른 매질보다 상대적으로 빠른 시간에 제거되는 경향을 보여 모든 중금속의 제거율이 다른 매질에 비해 빠르고 높게 나타났다. 원석 FeS의 경우 Cu와 Pb가 빠른 시간에 제거되는 경향을 나타내었으나 As, Ni, Zn에서는 제거율과 제거시간이 합성 나노 FeS보다 불리하게 나타났다. Mn은 반응 96시간에 합성 나노 FeS 0.28 mg/L, 원석 FeS 0.14 mg/L, 경량기포콘크리트 불검출로 영가 철을 매질로 사용 시 발생할 수 있는 망간의 과량(10~25 mg/L) 용출(Georgios et al., 2006; Richard, 2003)은 일어나지 않았다(Fig. 5).

중금속으로 오염된 지하수를 합성 나노 FeS로 처리하기 위한 최소량을 산정하기 위하여 실험을 수행하여 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반응 경향을 알아보기 쉽게 하기 위해 합성 나노 FeS의 첨가량 변화를 상용로그로 변환하여 나타내었다. 합성 나노 FeS를 이용하여 모든 중금속을 효율적으로 제거하기 위해서는 인공중금속오염지하수 100 mL당 0.25 g의 합성 나노 FeS가 필요한 것으로 나타났다. 0.25 g의 FeS가 반응하였을 때 As의 제거율이 89%, Ni의 제거율이 94%였으며, 나머지 중금속들은 99% 이상의 제거율을 보였다. pH 변화는 0.25 g 부터 1 g 을

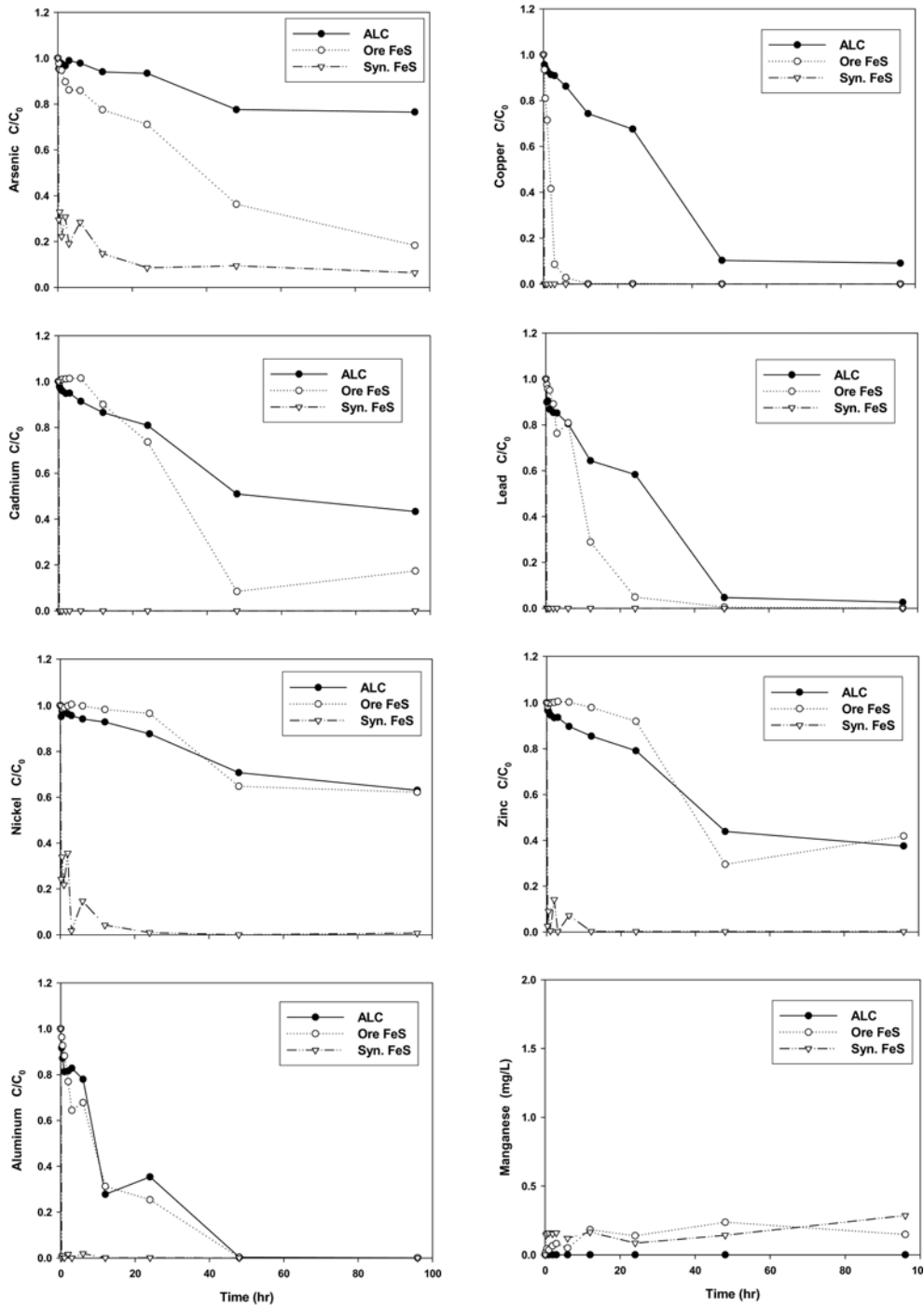


Fig. 5. Removal of heavy metal by reactive materials.

사용할 때 pH 6.4~6.7 정도로 나타났다. 따라서 중금속 제거율과 pH를 고려할 때 합성 나노 FeS 사용량은 0.25 g부터 1 g 정도가 가장 알맞은 사용량이라고 판단된다.

반응매질에 따른 중금속의 제거 효율과 FeS 농도에 따른 중금속 제거 효율을 비교해 보면 중금속 종류에 따라

효율이 비슷하게 나타났다. 이러한 중금속의 제거 속도가 다른 결과는 FeS의 중금속 제거가 황화광물의 용해도에 따라 선택적으로 반응 한다는 것으로 사료된다. FeS의 농도 변화에 따른 실험에서 중금속 제거 우선순위는 Cu > Cd ≥ Pb > As > Al > Zn > Ni로 나타났다. 이러한 경

향은 황화광물의 용해도적(Donald, 1994, Gaspar, 2006)과 비슷한 경향을 보이고 있다.

3.3. 피복실험 결과

회전진공농축기를 이용하여 경량기포콘크리트에 합성 나노 FeS를 피복하였다. Fig. 7에 경량기포콘크리트의 나노 FeS 피복 전과 피복 후의 표면을 Field-Emission Scanning Electron Microscope와 Energy Dispersive

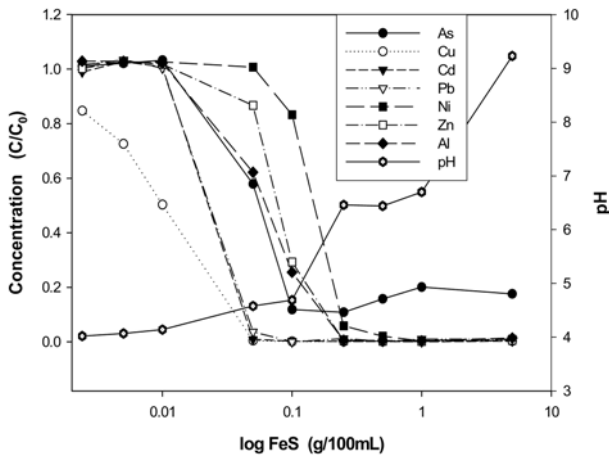


Fig. 6. Variation of pH and heavy metal with amount of synthetic nano-FeS.

Spectrometer를 이용하여 비교하였다. 경량기포콘크리트 표면에 존재하는 구조물들이 피복된 나노 FeS로 인해 보이지 않는 것을 확인 할 수 있었으며, 경량기포콘크리트 표면에 피복된 물질을 확인하기 위해 Energy Dispersive Spectrometer로 표면 분석을 실시한 결과 피복 후 Fe와 S의 피크가 나타나 FeS가 피복된 것을 확인하였다. 합성 나노 FeS의 피복량을 산출하기 위해 수분을 완전히 제거한 경량기포콘크리트의 무게를 정확히 달고 피복실험을 수행하였다. 피복실험 후 FeS가 피복된 경량기포콘크리트를 105°C의 dry oven(Daihan Labtech, Korea)에서 24 시간 이상 건조하여 무게를 정확히 달아 피복실험이 수행되기 전과 후의 무게치를 피복된 FeS의 양으로 산출하였다. 슬러리 상태의 합성 나노 FeS와 경량기포콘크리트를 무게비로 1 : 10의 비율로 넣고 피복실험한 결과 건조된 FeS의 피복량은 무게비로 0.246 : 10으로 나타났다. 그러나 피복실험을 슬러리 상태의 FeS 무게비로 했기 때문에 이 부분은 고려하여야 할 부분이다.

3.4. 컬럼실험 결과

본 연구에서 컬럼 내에 유입되는 인공중금속오염지하수의 농도를 약 500시간 동안 컬럼을 운영하면서 분석을 실시하였다. 컬럼 1의 유량은 3.65 mL/hr, 컬럼 2의 유량

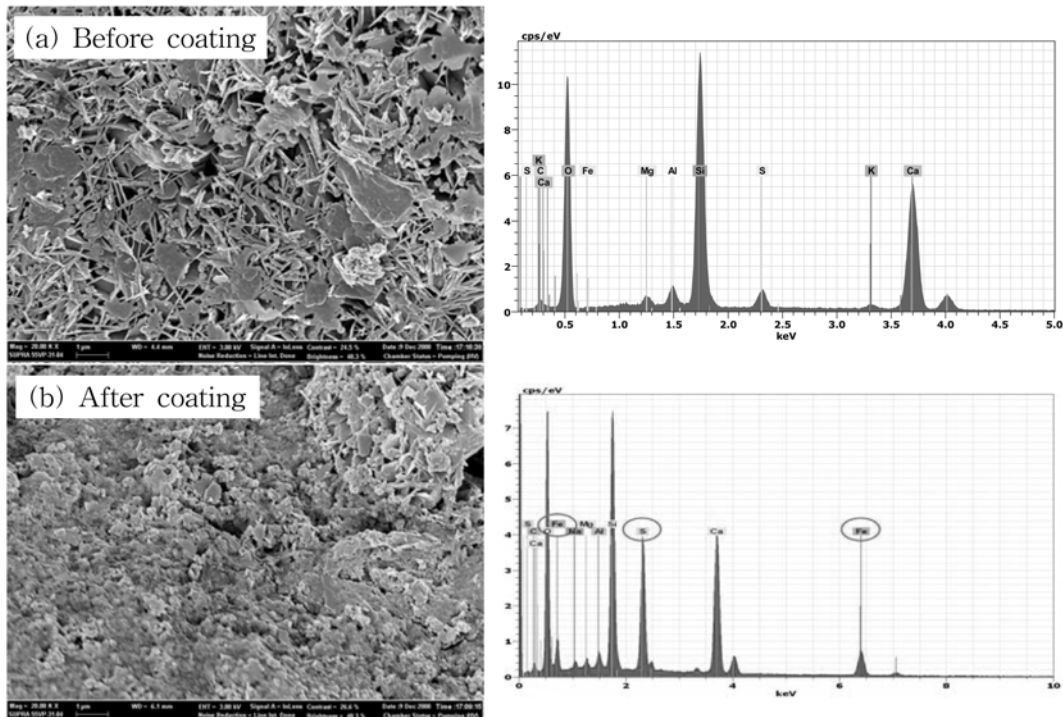


Fig. 7. FE-SEM image and EDS of synthetic nano-FeS coated ALC.

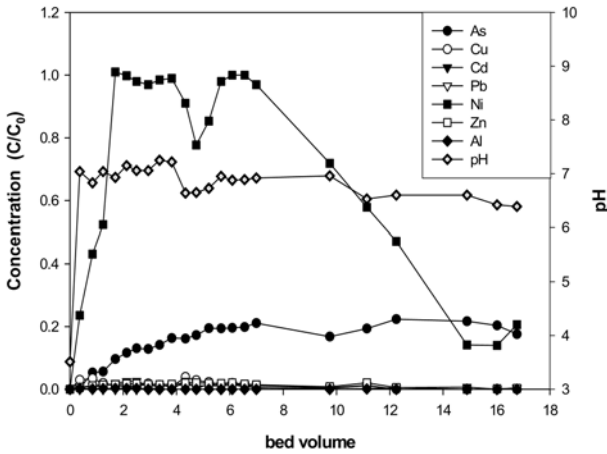


Fig. 8. Variation of heavy metal concentration and pH in column 1.

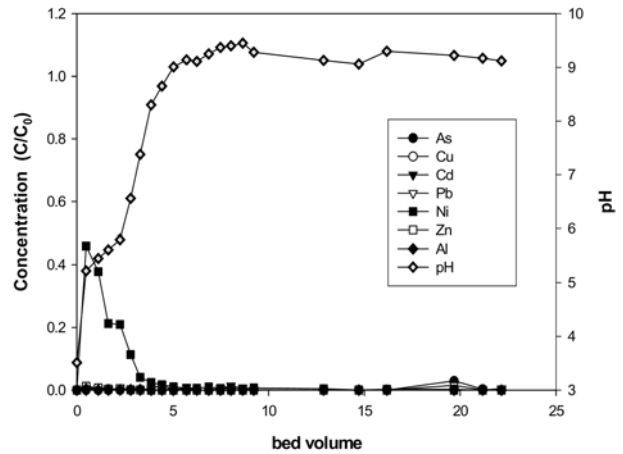


Fig. 9. Variation of heavy metal concentration and pH in column 2.

은 3.73 mL/hr, 대조군의 유량은 3.99 mL/hr로 운영되었으며, 1 bed volume은 컬럼 1이 28.26시간, 컬럼 2가 21.39시간 이었다.

합성 나노 FeS로 피복된 경량기포콘크리트로 충전된 컬럼 1의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 컬럼 운영기간 동안 As와 Ni을 제외한 Cd, Cu, Pb, Zn, Al은 99% 이상 제거되어 나타났다. As는 약 80%의 제거율로 회분식 실험 결과(약 90%)보다 다소 낮은 효율을 보였으며, Ni은 거의 제거되지 않다가 200시간 이후부터 감소를 나타내어 회분식 실험과 같이 다른 중금속에 비해 상대적으로 느린 반응속도와 제거율을 나타내었다. pH는 초기 pH 3.51보다 높아져 평형 pH는 6.39~6.50로 나타났다.

원석 FeS로 충전된 컬럼 2의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 컬럼 2에서는 초반 Ni을 제외한 모든 중금속이 99% 이상 제거되었다. Ni의 농도는 초반에 검출되다가 60시간 이후부터 99% 이상 제거되었으며, pH는 약 9.20에서 평형을 이루었다. 회분식 실험과 달리 컬럼실험에서 원석 FeS가 더 높은 중금속 제거율을 나타낸 이유는 사용된 매질의 양 때문인 것으로 판단된다. 평형 pH 또한 회분식 실험 결과의 pH 6.07보다 높게 나타나 회분식 실험에서 보다 상대적으로 많은 양의 원석 FeS가 컬럼실험에 사용된 결과라고 판단된다. 따라서 실제적으로 적용 시에는 원석 FeS만 사용하지 않고 일반 토양 등과 같은 매질과 혼합하여 사용해야 할 것으로 판단된다.

Fig. 10은 비활성의 유리구슬(glass-beads)로 충전된 대조군 컬럼의 결과를 나타낸 것이다. pH의 경우 초반에 pH가 7까지 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 컬럼이 운영되기 전에 질소 폭기된 증류수가 채워져 있다가 컬럼이 운영되면서 나오는 증류수의 영향 때문인 것으로 판단된

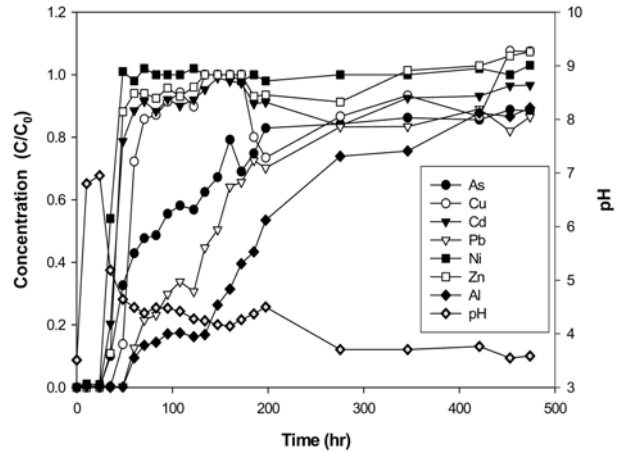


Fig. 10. Variation of heavy metal concentration and pH in column 3.

다. As, Pb, Al의 농도는 다른 중금속에 비하여 다소 낮게 나타났다. 이는 중성을 띄고 있는 증류수 때문에 수산화물 침전이 쉬운 중금속들이 초기에 농도가 낮게 나타나다가 점점 증가하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산성광산배수와 비위생매립지의 침출수로 인해 낮은 pH와 중금속으로 오염된 지하수처리를 위한 투과성반응벽체의 매질에 대하여 연구하였다. 반응 매질로서 다른 황화금속을 형성하는 중금속들과 반응을 일으켜 용해도가 아주 낮은 안정한 화합물의 황화중금속을 형성하는 FeS와 합성 나노 FeS의 지지체로서 경량기포콘크리트를 이용하기 위한 실험을 수행하였다.

따라서 낮은 pH의 중화와 여러 중금속으로 오염된 지



하수의 중금속 제거특성을 파악하기 위한 매질에 따른 회분식 실험, 합성 나노 FeS를 투과성반응벽체 매질로 사용하기 위한 피복실험, 인공중금속오염지하수와 반응성을 확인하기 위한 컬럼실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻고자 한다.

1) 반응매질의 중금속 제거효율은 합성 나노 FeS > 원석 FeS > 경량기포콘크리트의 순으로 나타났다. 반응 1시간 일 때 합성 나노 FeS의 중금속 제거율은 As 78%, Ni 78%, Cd, Cu, Pb, Zn, Al의 제거율은 99.5% 이상으로 나타나 평형 pH에 도달하는 시간과 중금속제거 속도와 제거율이 상대적으로 유리하여 중금속 처리에 적당한 매질이라고 판단된다.

2) 중금속 제거에 필요한 합성 나노 FeS의 양을 알아보기 위한 실험을 수행한 결과 모든 중금속이 90% 이상 양은 0.25 g/100mL 이상으로 나타났다. 그러나 과량의 사용은 오히려 pH가 높아지기 때문에 pH와 중금속 제거율을 고려할 때 적당한 FeS의 양은 인공중금속오염지하수 100 mL당 0.25~1 g 이라고 판단된다.

3) 컬럼 운영결과 컬럼 1(합성 나노 FeS로 피복된 경량기포콘크리트)은 As와 Ni를 제외한 Cd, Cu, Pb, Zn, Al은 99% 이상 제거되었다. As는 약 80%의 제거율을 나타내었으며, Ni은 200시간 이후부터 감소를 보였다. pH는 초기 pH 3.51에서 pH 6.50로 증가하였다. 컬럼 2(원석 FeS)는 초기에 Ni을 제외한 모든 중금속이 99% 이상 제거되었다. Ni은 60시간 이후부터 99% 이상 제거되었다. pH는 약 9.20에서 평형을 이루었다.

4) 원석 FeS의 평형 pH는 회분식 실험과 달리 높게 나타난 이유는 상대적으로 많은 양의 원석 FeS가 컬럼실험에 사용된 결과라고 판단됨에 따라 현장 적용 시에는 원석 FeS만 사용하지 않고 일반 토양 등과 같은 매질과 혼합하여 사용해야 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서 나타난 결과를 종합하였을 때 다양한 중금속으로 오염되어 있는 지하수를 처리하기 위한 방법으로 별도의 pH 조절이 필요 없는 합성 나노 FeS로 피복된 경량기포콘크리트를 이용한 투과성반응벽체의 적용은 매우 효과적인 것으로 판단된다. 또한 향후 합성 나노 FeS 피복의 내구성과 중·장기 실험을 위한 컬럼 및 파일럿 실험을 수행하여 현장 적용성을 갖게 하는 연구가 필요하다고 판단된다.

## 참 고 문 헌

박상원, 박병주, 1999, 유기 리간드 존재하에서 FeS(S)의 중금속

제거 특성 연구, 한국환경과학회지, 8(3), 411-417.

한정상, 1998, 오염지하수 · 토양의 자연정화와 위해성 평가, 한림원, 서울, 3-42.

환경부, 2007a, 환경백서 2007, 환경부, 과천, 648-658.

환경부, 2007b, 천연환원제에 의한 유해 화학물질 오염 토양과 지하수의 자연복원, 환경부, 과천, 46-56.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Cherry, J.A., Gillham, R.W., and Robertson, W.D., 1995, Passive Remediation of Groundwater Using In Situ Treatment Curtains, *Geotechnical Special Publication*, 46(2), 1588-1607.

Brown, J.R., Bancroft, G.M., Fyfe, W.S., and McLean, R.A.N., 1979, Mercury Removal from Water by Iron Sulfide Minerals. An ESCA Study, *Environmental Science and Technology*, 13(9), 1142-1144.

Butler, E.C. and Hayes, K.F., 1998, Effects of Solution Composition and pH on the Reductive Dechlorination of Hexachloroethane by Iron Sulfite, *Environmental Science and Technology*, 32(9), 1276-1284.

David, L.N., Stan, J.M., Christopher, C.F., and James, A.D., 2002, Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers, *Elsevier Science*, USA, 19-37.

Donald, M.K., 1994, Applied Wetland Science and Technology, *Lewis Publishers*, USA, 241-280.

Edward, A.M., Feank, A.R., and Crahame, J.F., 1995, Solid Waste Landfill Engineering And Design, *Prentice Hall PTR*, USA, 293-354.

EPA, 2001, Cost analyses for selected groundwater cleanup projects : Pump and Treat system and Permeable Reactive Barriers, Soild Waste and Emergency Response (5102G), *United States Environmental Protection Agency*, 542-R-00-013.

Gaspar, B., 2006, Removal of insoluble heavy metal sulfides from water, *Chemosphere*, 63(7), 1231-1234.

Gaudin, A.M., Fuerstenau, D.W., and Turkanis, M.M., 1957, Activation and Deactivation of Sphalerite with Ag and CN Ions, *AIME Transactions*, 203, 65-69.

George, T., Hilary, T., and Vigil, S.A., 1993, Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues, *McGRAW HILL*, USA, 3-22.

Georgios, B., Kostas, K., and Ioannis, P., 2006, Laboratory evaluation of Fe<sup>0</sup> barriers to treat acidic leachates, *Minerals Engineering*, 19(5), 505-514.

Gupta, V.K., Saini, V.K., and Neeraj, J., 2005, Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(1), 55-60.

James, R.O. and Park, G.A., 1975, Adsorption of Zinc(II) at the Cinnabar (HgS)/H<sub>2</sub>O Interface, *Inst. Chem. Eng. Symp.*, Ser. 71, USA, 157-164.

Khan, S. and Khan, N.N., 1983, Influence of lead and cadmium on the growth and nutrient concentration of tomato (*Lycopersicon esculentum*) and egg-plant (*Solanum melongena*), *Plant and Soil*, **74**(3), 387-394.

Moigmard, M.S., James, R.O., and Healy, T.W., 1977, Adsorp-

tion of calcium at the zinc sulphide-water interface, *Australian Journal of Chemistry*, **30**(4), 733-740.

Richard T.W. and Mary S.M., 2003, Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage, *Chemosphere*, **53**(7), 715-725.