

주상실험을 통한 연속식 반응벽체에서의 복합오염물질 제거능 평가

Column Test for Evaluation on Removal Efficiency of Heavy Metal and Nutrients by Double Layered Permeable Reactive Barrier

오 명 학¹⁾ · 김 용 우²⁾ · 박 준 범³⁾ · 권 오 순[†]

Myounghak Oh · Yongwoo Kim · Junbom Park · Osoon Kwon

Received: January 29th, 2015; Revised: February 9th, 2015; Accepted: April 1st, 2015

ABSTRACT : The double sheeted permeable reactive barrier containing two different reactive materials can be applied to remediate the groundwater contaminated by nutrients and heavy metals. In this study, in order to evaluate the removal efficiency of contaminants including ammonium, cadmium and phosphate by double layered permeable reactive barrier containing zeolite and steelmaking slag, column tests were performed. In addition, nonequilibrium reaction in column tests was analyzed by two-site nonequilibrium advection-dispersion model. Column test results showed that zeolite is effective for removal of ammonium, while steelmaking slag is effective for removal of phosphate and cadmium. The sequential reaction of zeolite and steelmaking slag gave the better removal efficiency for ammonium.

Keywords : Zeolite, Steelmaking slag, Double sheeted reactive barrier, Column test

요 지 : 지하수 내에 영양염류와 중금속 등의 오염물질이 동시에 존재하는 경우 두 가지 이상의 반응성 매질을 적용한 연속식 반응벽체공법이 적용될 수 있다. 본 연구에서는 영양염류 오염물질인 암모늄과 인산염, 그리고 중금속인 카드뮴의 복합오염물질의 제거를 위해 제올라이트와 제강슬래그를 반응성 매질로 구성된 연속식 반응벽체공법의 적용성을 평가하였다. 흐름 조건을 모사한 주상실험을 수행하여 제올라이트와 제강슬래그와의 연속반응에 의한 오염물질의 제거효과를 평가하였다. 주상실험결과는 비평형 이류확산 모델을 적용하여 주상실험에서의 비평형 반응을 해석하였다. 주상실험을 통해 제올라이트는 암모늄 제거에 효과적이며 제강슬래그는 인산염과 카드뮴 제거에 효과적임을 확인하였으며, 연속식 반응벽체 구성 시 제올라이트와 제강슬래그 순서로 반응시키는 조건이 효과적인 것으로 나타났다.

주요어 : 제올라이트, 제강슬래그, 연속식 반응벽체, 주상실험

1. 서 론

투수성 반응벽체공법은 지하수 흐름 방향에 수직으로 반응성 매질로 충전된 벽체를 지중에 설치하여 오염된 지하수가 벽체를 통과하는 과정에서 반응성 매질과 오염물질이 접촉하면서 분해, 흡착 및 침전 등의 반응으로 오염물질을 제거하거나 농도를 저감시키는 공법이다. 투수성 반응벽체 공법에는 대상 오염물질의 종류에 따라 다양한 종류의 반응성 매질이 사용될 수 있다. 제올라이트는 알칼리 및 알칼리토금속의 규산알루미늄 수화물인 광물로서 반응성 매질로의 적용을 위한 많은 연구가 수행되었으며, 양이온교환에 의하여 중금속과 암모늄 등 양이온성 오염물질의 제거에 효과적이라고 보고되고 있다(Park et al., 2002). 한편 제강슬래그는 제강작업에서 나오는 부산물로서 침전 및 흡착

을 통해 중금속 제거에 효과적으로 적용될 수 있는 것으로 보고되고 있다(Dimitrova & Mehanjiev, 2000; Kim et al., 2005; Park et al., 2008; Kim et al., 2011; Lee et al., 2011).

현장의 오염사례의 경우에는 대부분 한 가지 오염물질만 존재하지 않고 여러 가지 오염물질이 동시에 존재한다. 영양염류, 중금속 등 여러 가지 오염물질이 동시에 존재할 경우 각 오염물질들을 제거하기 위한 메커니즘은 각각 다르기 때문에 한 가지의 매질만을 이용하여 모든 오염물질을 제거하는 데에는 한계가 있다. 따라서 복합오염물질의 제거를 위해서는 반응벽체에 각각의 오염물질 제거가 가능한 매질들을 혼합하거나 연속적으로 배치하여 적용함으로써 복합오염물질의 제거가 가능하다.

제올라이트와 제강슬래그는 각각 영양염류와 중금속을 제거하는 데 효과적으로 적용될 수 있다. 따라서 이 두 가

1) Coastal & Environmental Engineering Division, Korea Institute of Ocean Science & Technology

2) Environmental Standard Management Office, Korea Environmental Industry & Technology Institute

3) Department of Construction & Environmental Engineering, Seoul National University

† Coastal & Environmental Engineering Division, Korea Institute of Ocean Science & Technology (Corresponding Author : oskwon@kiost.ac)

지 매질을 이용하여 이중의 벽체를 형성하는 연속식 투수성 반응벽체를 적용한다면 영양염류와 중금속의 복합오염물질 정화가 가능할 것이다. Kim et al.(2014)은 제올라이트와 제강슬래그의 연속반응에 의한 복합오염물질의 제거효과를 분석한 바 있다. 각 반응성 매질에 대한 회분식실험을 순차적으로 실시하는 연속 회분식실험을 통하여 제올라이트와 제강슬래그의 연속반응에 따른 각 오염물질의 제거효과를 분석하여 복합오염물질의 제거에 효과적으로 적용될 수 있음을 제시하였다. 그러나 회분식실험은 화학적 평형 상태에서 반응성 매질과 오염물질 간의 반응성 평가이므로 연속 투수성 반응벽체의 현장 적용성을 평가하기 위해서는 흐름 조건하에서의 반응성을 분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 영양염류 오염물질인 암모늄과 인산염, 그리고 중금속인 카드뮴의 복합오염물질의 제거를 위해 제올라이트와 제강슬래그를 반응성 매질로 구성한 연속식 반응벽체공법의 적용성을 평가하기 위하여 흐름 조건을 모사한 주상실험을 수행하였다. 주상실험을 통해 흐름 조건하에서 제올라이트와 제강슬래그와의 연속 반응에 의한 암모늄, 인산염, 카드뮴에 대한 제거효과를 평가하였다. 또한 비평형 이류확산 모델을 적용하여 주상실험에서의 연속반응을 해석하였다.

2. 비평형 이류확산모델

대수층 내에서 지하수의 오염물질 체류시간이 화학적 평형상태에 도달하는 데 충분한 시간인 경우에는 평형흡착이 일어난다. 여기서 평형이란 동적상태를 단순화시킨 경우로서 대수층의 구성 물질과 오염물질 사이의 반응이 충분히 빠르고 순간적으로 일어난다는 가정에 근거한다. 그러나 지중 내에서의 오염물질은 화학·물리적으로 평형상태가 아닌 조건에서 반응이 이루어질 수 있다. 화학적 비평형은 오염물질의 동적흡착 때문에 발생하고, 물리적 비평형은 간극수의 불규칙한 흐름 때문에 발생한다. 회분식실험의 경우에는 평형상태에서의 매질의 오염물질에 대한 흡착특성을 해석할 수 있으나 주상실험의 경우에는 흐름 조건하에서 반응이 발생하므로 비평형 조건으로 해석되어야 한다.

화학적 비평형은 매질에서 흡착 가능한 공간이 두 가지 존재한다고 가정한다(Nuria et al., 2010). 즉 흡착공간(Sorption site)을 즉각적인 반응과 느린 반응(동적반응에 지배)이 일어나는 흡착공간으로 구분된다고 가정한다. 물리적 비평형은 지중에 오염물질이 이동 가능한 간극과 오염물질이 이동할 수 없는 간극의 두 가지 간극(Dual porosity)이 존재한다고 가정하여 해석하게 된다. 연속식 반응벽체를 모사한

주상실험에서 발생하는 비평형은 흐름 조건하에서 복합오염물질의 제거에 대한 것이므로 본 연구에서는 화학적 비평형 조건으로 해석하였다.

두 가지 흡착공간을 가정하는 화학적 비평형 이류-확산 방정식은 Cameron & Klute(1977)에 의해 제안되었으며, 현장에서 흐름으로 인한 반응의 불확실성에 대한 높은 정확도로 예측할 수 있는 모델로 알려져 있다. 매질의 흡착공간은 즉각적인 반응에 의하여 평형흡착반응으로 설명될 수 있는 즉시흡착공간과 느린 반응으로 인하여 시간에 따라 반응성이 변하는 동적흡착공간으로 구분된다. 두 가지 흡착공간에 대한 흡착률은 Eq. (1)과 Eq. (2)로 표현될 수 있다.

$$\frac{\partial s_1}{\partial t} = FK_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial s_2}{\partial t} = \alpha_2 [(1-F)K_d C - s_2] \quad (2)$$

여기서 s_1 은 즉시흡착공간에 흡착되는 오염물질의 농도(g/g), s_2 는 동적흡착공간에 흡착되는 오염물질의 농도(g/g)를 나타내며, C 는 지하수에서의 오염물질 농도(g/cm³), t 는 시간(hour), F 는 즉시흡착공간의 비율, α_2 는 동적흡착공간에서의 무차원의 일차동적반응계수(First-order kinetic rate coefficient), K_d 는 선형흡착 분배계수(Distribution coefficient) (cm³/g)를 나타낸다.

비평형 이류-확산 지배방정식은 Eq. (3)과 같이 표현된다.

$$\left(1 + \frac{F\rho_b K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

여기서 ρ_b 는 매질의 단위중량(g/cm³), θ 는 물의 부피 함수비, D 는 분산계수(cm²/hr), v 는 유속(cm/hr), x 는 거리(cm)를 나타낸다.

Nkedi-Kizza et al.(1984)은 위의 식에서 균질한 토양에서 발생하는 유체의 흐름이 정류상태라고 가정하고 무차원계수를 이용하여 Eq. (3)과 Eq. (2)를 다음과 같이 정리하였다.

$$\beta R_f \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-\beta) R_f \frac{\partial C_2}{\partial T} = \left(\frac{1}{P}\right) \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2}\right) - \frac{\partial C_1}{\partial X} \quad (4)$$

$$(1-\beta) R_f \left(\frac{\partial C_2}{\partial T}\right) = \omega (C_1 - C_2) \quad (5)$$

여기서 Eq. (4)와 Eq. (5)의 무차원계수는 다음과 같이 정의된다.

$$X = \frac{x}{L} \quad (6)$$

$$P = \frac{vL}{D} \quad (7)$$

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (8)$$

$$C_1 = \frac{C}{C_0} \quad (9)$$

$$C_2 = \frac{s_2}{(1-F)K_d C_0} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{\theta + F \rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d} \quad (11)$$

$$w = \frac{\alpha_2(1-\beta) R_f L}{v} \quad (12)$$

여기서 L은 주상실험에서의 컬럼 길이(cm), P는 Peclet number, R_f 는 지연계수(Retardation factor), C_1 은 즉시흡착 공간에 흡착된 오염물질 농도의 비, C_2 는 동적흡착공간에 흡착된 오염물질 농도의 비를 나타낸다. β 는 무차원의 분배계수(Partition coefficient)로 즉시흡착공간을 의미하며, w 는 무차원 물질전달계수(Mass transfer coefficient)를 의미한다.

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

본 연구에서는 반응성 매질로 제올라이트와 제강슬래그를 사용하였다. 제올라이트는 경상북도 포항에서 생산된 인공 제올라이트(왕표화학)이며 제강슬래그는 국내 제철소에서 발생한 슬래그를 이용하였다. 제올라이트와 제강슬래그의 성분은 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu, XRF-1700)를 통해 분석하였으며 그 결과는 Table 1과 같다. 또한 pH와 CEC를 측정하여 Table 2에 정리하였다. 구성성분 및 기본물성을 비교하면 제올라이트와 제강슬래그의 pH는 크게 다른데, 제강슬래그에는 산화칼슘(CaO)이 풍부하여 높은 pH를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 이는 제강슬래그에서는 침전 및 흡착에 의하여 중금속이 제거될 수 있음을 나타낸다. 반면 제올라이트의 양이온 교환능(CEC, Cation Exchange Capacity)은 100cmol/100g으로 제강슬래그의 1.33cmol/100g에 비해 상당히 큰 값을 보여주고 있다.

이러한 특성은 제올라이트에서는 양이온 교환에 의해 오염물질의 제거가 지배적으로 발생할 수 있음을 나타낸다.

제올라이트와 슬래그는 투수성을 확보하기 위해 체가름하여 20번체를 통과하고 40번체에 남는 부분(입자직경 0.425~0.85mm)을 사용하였다. 반응벽체 현장적용 시 반응성 매질은 2차 오염이 우려되거나 특수한 목적의 반응성을 확보하기 위한 목적 이외에는 전처리 공정 없이 원재료를 그대로 활용하는 것이 우선시되므로 본 연구에서는 제올라이트와 제강슬래그에 대해 별도의 전처리 과정을 거치지 않고 실험에 사용하였다.

본 연구에서의 대상오염물질인 암모늄(NH_4^+), 인산염(PO_4^{3-}), 카드뮴(Cd^{2+})은 각각 NH_4Cl , PO_4 , Cd 표준용액을 이용하여 초기농도가 100mg/L가 되도록 용액을 제조하여 사용하였다.

3.2 주상실험

본 연구에서 사용한 컬럼의 규격은 지름 12mm, 길이 120mm이며 컬럼의 벽면에 오염물질이 흡착되는 것을 방지하고자 컬럼은 유리로 제작하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 주상실험 시스템의 개요를 나타낸 것이다. 흐름 조건에서 연속식 반응벽체의 반응성을 평가하기 위하여 순차적 반응 조건으로 반응성 매질을 컬럼에 충전하여 주상실험을 수행하였다. 본 연구에서는 Fig. 2와 같이 제강슬래그와 제올라이트의 충전 순서를 각각 다르게 구성하여 실험을 수행하였다.

제강슬래그와 제올라이트를 주상에 균질하게 충전하기

Table 1. Constituent and concentration of zeolite and steelmaking slag

Constituents	Zeolite (% by wt.)	Steelmaking slag (% by wt.)
SiO ₂	77.14	15.21
Al ₂ O ₃	12.97	5.59
FeO ₃	2.31	38.13
MgO	0.89	3.15
CaO	1.72	37.32
Na ₂ O	2.00	0.33
K ₂ O	2.97	0.16
Total	100	100

Table 2. Basic properties of zeolite and steelmaking slag

Parameters	Zeolite	Steelmaking slag
Specific surface area (m ² /g)	27.0	5.74
Cation exchange capacity (cmol/100 g)	100	1.33
pH	6.6	12.6

위해 3층으로 동다집하였고, 연동펌프(Peristaltic pump)를 통해 증류수를 주입하여 충분히 포화시켰다. 분산계수(D)를 구하기 위해 초기농도가 100mg/L인 비반응성 추적자로서 염소(CI) 용액을 주입하였고, 분액수집기(Fraction collector)를 이용해 수집된 유출액은 이온크로마토그래피(IC Waters 432 conductivity detector, Waters)를 이용하여 농도를 분석하였다. 다시 증류수로 포화시킨 후 1.0mL/min의 속도로 오염용액을 주입하였다. 이때 오염물질의 초기농도는 암모늄(NH_4^+), 인산염(PO_4^{3-})과 카드뮴(Cd^{2+})을 각각 100mg/L로 고정하였다. 주상을 통과하여 유출되는 용액은 분액수집기(Fraction collector)를 이용하여 일정한 시간 간격으로 수집하여 농도를 분석하였다. 암모늄은 이온크로마토그래피(Ion Chromatograph), 인산염은 유도결합플라즈마-원자방출분광기(ICP-AES, Optima-4300 DV), 카드뮴은 원자흡광분석기(AAS novAA 300, Analytik Jena AG)를 이용하여 각각 농도를 측정하였다.

농도 분석결과에 따른 파과곡선에 대하여 CXTFIT 프로그램 Version 2.0(Toride et al., 1995)을 이용하여 비평형 이류확산 방정식의 계수를 도출하였으며, 비반응성 물질(CI)과 오염물질의 유출속도의 차이를 통해서 지연계수(R_f)를 산정하였다.

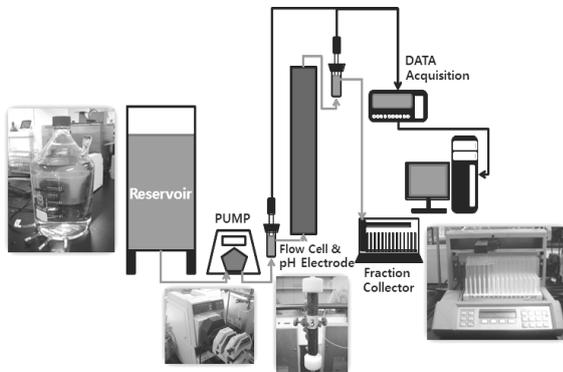


Fig. 1. Schematic diagram of column test

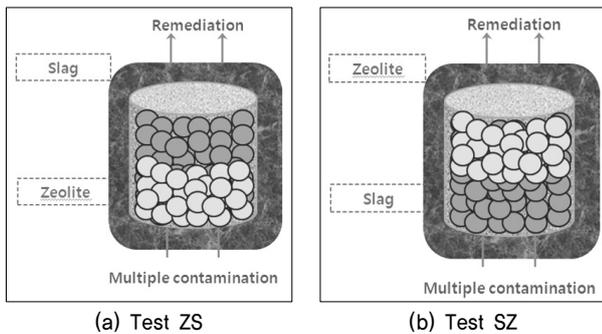


Fig. 2. Two types of double sheeted permeable reactive barrier with zeolite and steelmaking slag as reactive materials

4. 결과 및 분석

4.1 매질의 반응순서에 따른 영향

흐름 상태에서 반응성 매질과의 반응순서에 따른 오염물질 제거능을 비교하기 위하여 제올라이트와 먼저 반응하고 슬래그와 반응하는 조건(Test ZS)과 슬래그와 먼저 반응하고 제올라이트가 반응하는 조건(Test SZ)에 대한 주상실험을 수행하였다. Kim et al.(2014)이 연속 회분식실험을 통해 암모늄, 인산염, 카드뮴의 복합오염물질에서 제올라이트와 제강슬래그의 연속반응 시 반응순서에 따라 제거율에 가장 큰 차이를 나타내는 것으로 제시된 암모늄을 본 연구에서는 분석대상으로 선정하였다.

주상실험결과는 Fig. 3에 도시하였다. 주상의 간극 형상 및 배열에 따른 흐름의 유속 및 분산특성의 차이는 오염물질의 제거에 영향을 줄 수 있다. Test ZS와 Test SZ의 흐름 특성에 차이가 있는지를 확인하기 위하여 비반응성 추적자 물질인 염소(CI)를 주입한 추적자실험을 수행한 결과 Fig. 3(a)에 제시된 바와 같이 두 조건의 주상실험에서 흐름의 유속 및 분산특성은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.

제올라이트와 제강슬래그의 반응순서에 따른 암모늄 제

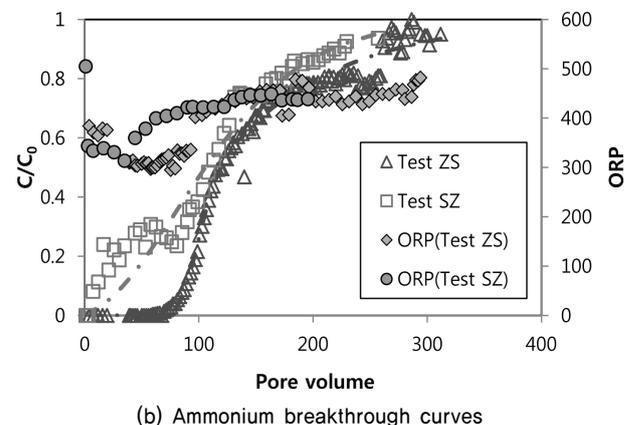
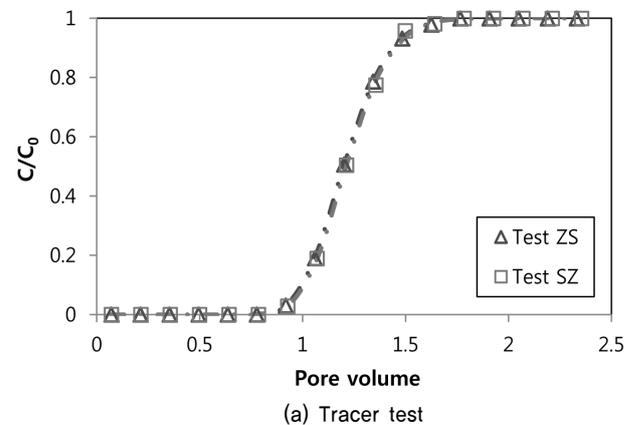


Fig. 3. Column test with zeolite and steelmaking slag

거효과를 비교하기 위하여 수행된 주상실험의 결과는 Fig. 3(b)와 같다. 주상실험에서 반응성 매질을 통과한 암모늄이 먼저 검출되기 시작하는 pore volume은 Test ZS에서 58 pore volume, Test SZ에서 7 pore volume으로써 암모늄 제거 시에 Test ZS가 더욱 좋은 성능을 보이는 것으로 나타났다. 제강슬래그는 산화환원전위를 감소시키고 pH를 증가시키는 것으로 알려져 있다. Fig. 3(b)에는 주상실험 시 산화환원전위(ORP)를 측정된 결과를 함께 도시하였다. 본 실험에서도 초기에는 산화환원전위가 680정도이고 pH가 6.6인 오염물질 용액이 제강슬래그 층을 지나고 나서 산화환원전위는 390~580으로 감소하고 pH는 7.9~8.9로 증가한 것으로 나타났다. 수계에서 산화환원전위가 감소하고 pH가 증가하게 되면 암모늄의 기화가 일어나게 된다(Naoto, 2005). Koon & Kaufman(2010)은 이온 상태로 존재하던 암모늄이 염기상태에서는 이온 상태가 아닌 암모니아 가스형태로 상이 변하여 양이온 교환에 의한 반응이 저하될 것이라고 보고한 바 있다. 따라서 제강슬래그로 인한 알칼리성에서는 소량의 암모늄이온이 암모니아 가스형태로 변하여 공기 중으로 배출되는 탈기현상이 일어날 수 있으므로 암모늄 이온의 제거율이 낮아질 수 있다. 따라서 제강슬래그와 먼저 반응하는 Test SZ의 경우에는 초기에 제강슬래그에 의하여 pH의 상승이 나타나기 때문에 암모늄의 상변화가 발생하는 등 암모늄 제거에 제약이 되는 조건이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

주상실험의 결과를 정량적으로 분석하기 위하여 CXTFIT (ver 2.0)를 이용하였다. 먼저 추적자 실험을 통해 얻어진 파과곡선(Breakthrough curve) 결과를 CXTFIT에 피팅하여 분산계수를 도출하였다. 이때 유속은 실험조건인 1.0mL/min을 적용하였다. 화학적 비평형 모델(Two-site nonequilibrium model)을 적용한 CXTFIT에 추적자 파과곡선으로부터 도출된 분산계수 값을 적용하고 암모늄의 파과곡선을 피팅하여 비평형 모델의 계수를 도출하였으며 그 결과를 Table 3에 정리하였다.

지연계수(R_f)는 오염물질이 반응성 매질을 통과할 때 비반응성 추적자 물질에 비해 지연되는 정도를 나타내는 계수로서 반응성 매질에 의한 오염물질의 제거능을 나타내는

Table 3. Parameters of two-site nonequilibrium model obtain from column tests

	Test ZS	Test SZ
R_f	109.1	96.4
β	0.59	0.01
ω	0.07	0.44
R^2	0.98	0.94

지표이다. 제올라이트와 먼저 반응하고 제강슬래그와 반응하는 Test ZS에서 지연계수는 109.1로써 제강슬래그와 먼저 반응하고 제올라이트와 반응하는 Test SZ의 96.4보다 높은 것으로 나타났다. 이는 Test ZS의 암모늄 제거능이 좋은 것을 정량적으로 나타내는 것이다.

화학적 비평형 이류확산 모델의 계수 중 β 는 즉시흡착이 일어나는 비율을 나타내는 계수로서 제올라이트가 먼저 반응하고 슬래그가 반응하는 Test ZS에서는 0.59로써 즉시흡착과 동적흡착이 크게 차이가 없음을 나타낸다. 그러나 제강슬래그와 먼저 반응하고 제올라이트와 반응하는 Test SZ에서 β 는 0.01로써 즉시흡착에 비해 동적흡착의 비율이 매우 높은 것으로 나타났으며, 동적흡착공간의 반응성을 의미하는 물질전달계수 ω 도 Test ZS에 비해 큰 것으로 나타났다. 이는 암모늄이 제강슬래그와 먼저 반응함으로써 Koon & Kaufman(2010)이 제시한 바와 같이 암모늄의 가스형태로의 상변화로 인하여 암모늄의 즉시흡착률이 감소하게 되어 암모늄 제거능이 상대적으로 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

4.2 이종 반응성 매질의 상대적 두께 영향

제올라이트와 제강슬래그의 반응순서에 따른 영향에서 암모늄의 제거에 효과적인 것으로 나타난 제올라이트-제강슬래그 순서로 반응하는 조건(Test ZS)에 대하여 각 매질의 상대적 두께 비가 변할 때 복합오염물질의 제거능을 분석하기 위한 주상실험을 수행하였다. 본 주상실험에서는 제올라이트와 제강슬래그의 두께 비율이 각각 8:2, 5:5, 3:7인 조건에 대해 실험을 수행하였다.

제올라이트와 제강슬래그 두께 비율을 다르게 적용하여 준비된 시료에 대해 비반응성 추적자 물질인 염소(Cl)를 1mL/min의 유량으로 주입하여 수행된 추적자실험의 결과는 Fig. 4와 같다. 추적자실험결과에 의하면 모든 주상실험

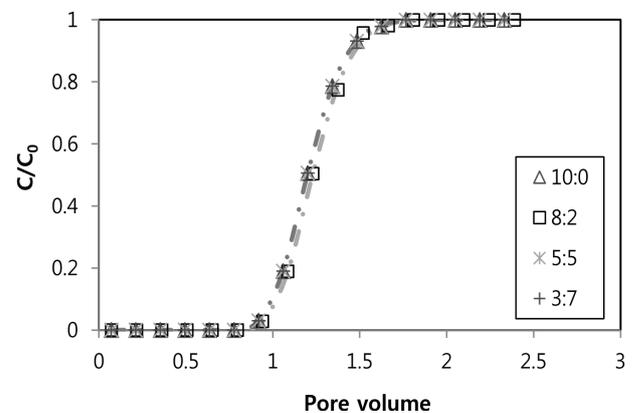


Fig. 4. Tracer test results on the different thickness ratios of zeolite and steelmaking slag

에서 거의 동일한 파과곡선을 얻을 수 있었다. 이는 주상의 유속 및 분산계수에 큰 차이가 없으므로 흐름 조건은 거의 동일한 것으로 간주될 수 있다.

복합오염물질의 제거능을 평가하기 위하여 각각 100mg/L 농도의 암모늄, 인산염, 카드뮴 용액을 동일한 비율로 혼합하여 준비된 복합오염물질을 1mL/min의 유량으로 주입하

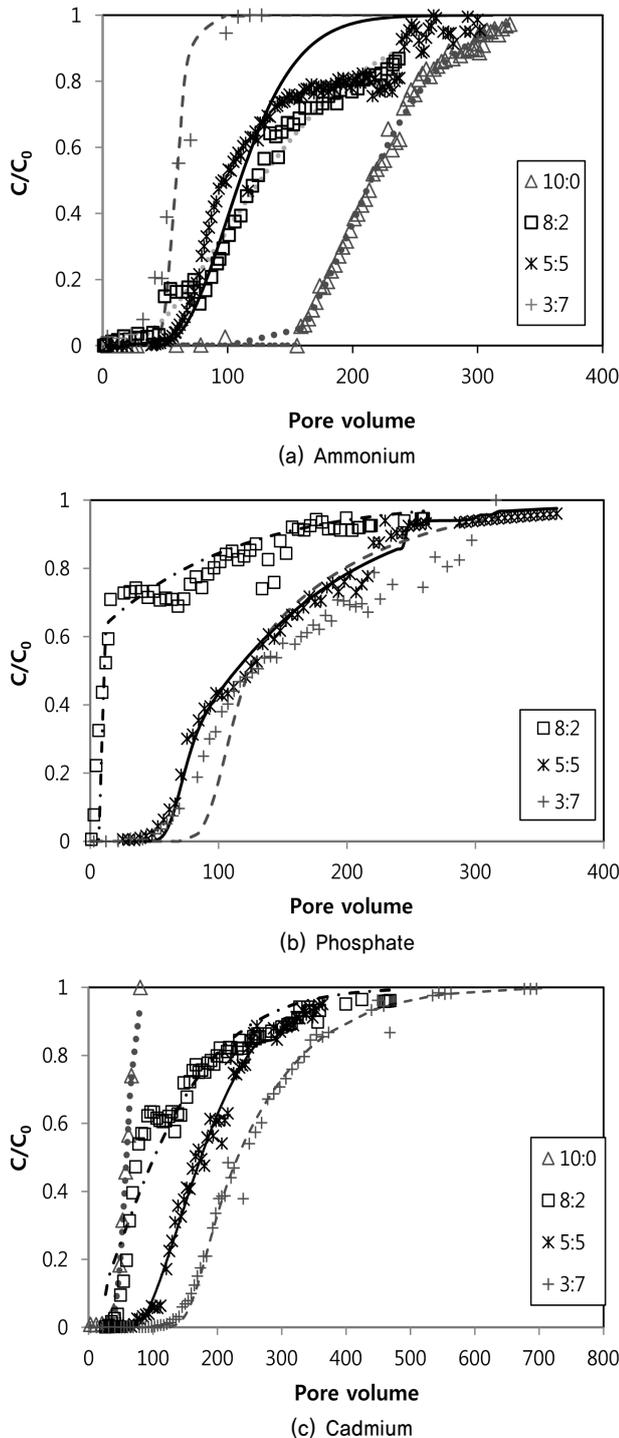


Fig. 5. Breakthrough curves of ammonium, phosphate and cadmium with the different thickness ratios of zeolite and steelmaking slag

였으며, 유출수에 대해 각 오염물질별 농도를 분석하여 오염물질별로 파과곡선을 도출하였다. 주상실험을 통해 구해진 암모늄, 인산염, 카드뮴에 대한 파과곡선을 Fig. 5에 제시하였다. 또한 실험으로 구해진 파과곡선에 CXTFIT 프로그램의 화학적 비평형 이류확산 모델을 적용하여 도출된 지연계수를 Table 4에 정리하였다.

암모늄의 경우 반응물질의 두께에서 제올라이트와 제강슬래그의 비율이 10:0, 8:2, 5:5, 3:7로 변함에 따라서 지연계수(R_f)는 각각 185.9, 111.2, 109.1, 67.3으로 감소하는 것으로 나타났다. 반면 카드뮴의 경우에는 지연계수가 48.95, 101.3, 156.1, 207.1로 증가하였으며, 인산염의 경우에는 제올라이트와 제강슬래그의 비율이 8:2, 5:5, 3:7로 변함에 따라 지연계수가 38.25, 120, 122.4로 나타났다. 즉 제올라이트의 양이 많을수록 암모늄 제거에는 효과적이었으나 인산염과 카드뮴의 경우에는 반응매질 중에서 제강슬래그의 양이 증가함에 따라 제거능이 향상되는 것으로 나타났다. 제강슬래그에 의한 카드뮴 제거는 제강슬래그의 높은 중금속 친화도와 높은 pH로 인하여 중금속의 흡착과 침전이 동시에 일어나기 때문이며, 인산염의 경우에는 제강슬래그에서 용해된 다량의 칼슘(Ca^{2+}) 성분으로 인하여 침전반응이 발생하여 인산염이 제거되기 때문이다(Kim et al., 2014).

본 연구에서는 암모늄, 인산염, 카드뮴이 동일한 농도로 혼합된 복합오염물질 조건에 대해서 평가하였다. 제올라이트와 제강슬래그로 구성된 연속식 반응벽체에서 제올라이트의 양이 많아지면 암모늄 제거에는 효과적이지만 인산염과 카드뮴의 제거에는 불리한 것으로 나타났으며, 제강슬래그의 양이 많아지면 인산염과 카드뮴의 제거에는 효과적이지만 암모늄 제거능은 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 복합오염물질이 존재하는 현장에 적용하는 경우 각 오염물질별 농도조건에 따라 제올라이트와 제강슬래그의 적정 비율을 산정해야 할 필요가 있다.

Table 4. Retardation factors obtained from column tests

Thickness ratio of zeolite and slag	Retardation factor (R_f)		
	Ammonium	Phosphate	Cadmium
10:0	185.9 ($R^2=0.99$)	-	48.95 ($R^2=0.99$)
8:2	111.2 ($R^2=0.98$)	38.25 ($R^2=0.98$)	101.3 ($R^2=0.92$)
5:5	109.1 ($R^2=0.98$)	120 ($R^2=0.99$)	156.1 ($R^2=0.99$)
3:7	67.3 ($R^2=0.94$)	122.4 ($R^2=0.86$)	207.1 ($R^2=0.98$)

5. 결 론

본 연구에서는 제올라이트와 제강슬래그를 반응매질로 사용한 연속식 반응벽체의 암모늄, 인산염, 카드뮴의 복합 오염물질에 대한 제거능을 평가하기 위하여 주상실험을 통해 흐름 조건하에서의 반응성을 평가하였으며, 이를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

- (1) 제올라이트와 제강슬래그 반응순서에 따른 제거능을 비교하면 제올라이트와 먼저 반응하는 조건에서 제강슬래그와 먼저 반응하는 경우보다 지연계수가 15% 정도 크게 나타나 암모늄 제거효과가 더 큰 것으로 나타났다.
- (2) 비평형 이류확산 모델에 적용하여 해석한 결과, 제올라이트가 먼저 반응하고 슬래그가 반응하는 경우에는 즉시흡착과 동적흡착이 크게 차이가 없는 것으로 나타났으나 제강슬래그와 먼저 반응하고 제올라이트와 반응하는 경우에는 즉시흡착에 비해 동적흡착의 비율이 매우 높은 것으로 나타났다. 이는 암모늄이 제강슬래그와 먼저 반응할 때 암모늄 기화에 의한 즉시흡착률 감소 때문인 것으로 해석된다.
- (3) 암모늄, 인산염, 카드뮴의 복합오염물질에 대해서 제올라이트는 암모늄 제거에 효과적이며 제강슬래그는 인산염과 카드뮴 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 현장 적용 시에는 정화대상 오염물질의 양과 농도에 따라 연속식 반응벽체에서 두 가지 반응매질의 두께를 각각 결정하여야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국해양과학기술원 주요사업(PE99324)으로 수행되었습니다.

References

1. Cameron, D. A. and Klute, A. (1977), Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model, *Water Resources Research*, Vol. 13, pp. 197~199.
2. Dimitrova, S. and Mehanjiev, D. (2000), Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions, *Water research*, Vol. 34, No. 6, pp. 1957~1961.
3. Kim, E. H., Rhee, S. S., Lee, G. H., Kim, Y. W., Park, J. B. and Oh, M. H. (2011), Assessment of the sorption characteristics of cadmium onto steel-making slag in simulated sea water using batch experiment, *Journal of the Korean Geotechnical Society*, Vol. 27, No. 4, pp. 43~50 (in Korean).
4. Kim, S. K., Chung, H. I., Yu, J. and Chang, W. S. (2005), Study on absorption of heavy-metals and organic-materials for utilizing atomizing-slag to media of reactive barrier, the proceedings of Korean Society of Civil Engineers Conference 2005, Jeju, Korea, pp. 2816~2819 (in Korean).
5. Kim, Y. W., Oh, M. H., Park, J. B. and Kwon, O. S. (2014), Removal efficiency of heavy metals and nutrients by zeolite and basic oxygen furnace slag, *Journal of the Korean Geo-Environmental Society*, Vol. 15, No. 11, pp. 13~19 (in Korean).
6. Koon, J. and Kaufman, W. (2010), Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange, *Water Environmental Federation*, Vol. 47, No. 3, Part 1, pp. 448~465.
7. Lee, G. H., Kim, E. H., Park, J. B. and Oh, M. H. (2011), Estimation of the removal capacity for cadmium and calculation of minimum reaction time of BOF slag, *Journal of the Korean Geotechnical Society*, Vol. 27, No. 10, pp. 5~12 (in Korean).
8. Naoto, T. (2005), Atals of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases, *Geological Survey of Japan Open File Report No. 419*, pp. 154~155.
9. Nkedi-Kizza, P., Biggar, J. W., Selim, H. M., van Genuchten, M. Th., Wierenga, P. J., Davidson, J. M. and Nielsen, D. R. (1984), On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol, *Water Resources Research*, Vol. 20, No. 8, pp. 1123~1130.
10. Nuria, M., Cesar, V., Ignasi, C., Maria, M. and Antonio, F. (2010), Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk waste: modeling of a fixed-bed column, *Journal of Chemical Engineering*, Vol. 55, pp. 3548~3554.
11. Park, D. H., Lim, S. R., Lee, H. W. and Park, J. M. (2008), Mechanism and kinetics of Cr(VI) reduction by waste slag generated from iron making industry, *Hydrometallurgy*, Vol. 93, No. 1-2, pp. 72~75.
12. Park, J. B., Lee, S. H. and Lee, C. Y. (2002), Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 95, No. 1~2, pp. 65~79.
13. Toride, N., Leij, F. J. and van Genuchten, M. T. (1995), The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0, California, U.S. Salinity Laboratory ARS USDA Riverside, Research Report No. 137, pp. 59~84.