

이학석사 학위논문

매립장 주변 오염 지하수 정화를 위한
물리/화학적 공정 연구

지도교수 이 민 희

이 논 문 이 학 석 사 학 위 논 문 으 로 제 출 함



2005년 2월

부경대학교 대학원

응용지질학과

송 나 인

송나인의 이학석사 학위논문을 인준함

2004년 12월 일

주 심 이학박사 정 상 용



위 원 이학박사 박 계 헌



위 원 이학박사 이 민 희



목 차

List of Figures	iii
List of Tables	v
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 매립장 주변부 지하수의 오염	2
3. 유기오염물 및 중금속 제거 배치실험	3
3.1. Air-sparging을 이용한 지하수내 유기오염물 및 중금속 제거실험	6
3.1.1. 실험 방법	6
3.1.2. 실험 결과	8
3.1.2.1. 유기오염물 제거실험 결과	8
3.1.2.2. 중금속 제거실험 결과	10
3.2. Ozone-sparging을 이용한 지하수내 유기오염물 및 중금속 제거실험	13
3.2.1. 실험 방법	14
3.2.2. 실험 결과	14
3.2.2.1. 유기오염물의 제거실험 결과	14
3.2.2.2. 중금속 제거실험 결과	16
3.3. 무기 응집제를 이용한 지하수내 중금속 제거실험	18
3.3.1. 실험 방법	20
3.3.2. 실험 결과	23

4. 무기응집제를 이용한 중금속 제거 칼럼 반응조 실험	29
4.1. 대형 칼럼실험 방법	32
4.2. 무기응집제를 이용한 칼럼실험 및 결과	34
4.2.1. 염화제이철을 이용한 칼럼실험 및 결과	34
4.2.2. 황산제일철을 이용한 칼럼실험 및 결과	39
4.2.3. 황산제이철을 이용한 칼럼실험 및 결과	43
4.2.4. 황산알루미늄을 이용한 칼럼실험 및 결과	47
4.3. 소석회와 석회석을 이용한 중금속 제거실험	50
4.3.1. 소석회와 석회석을 이용한 중금속 제거 배치실험	50
4.3.1.1. 실험 방법	50
4.3.1.2. 실험 결과	51
4.3.2. 소석회를 이용한 칼럼실험	55
4.3.2.1. 실험 방법	55
4.3.2.2. 실험 결과	56
5. 실제 오염 지하수를 이용한 정화실험	61
5.1. 유기오염물 제거를 위한 Air-sparging 실험	63
5.1.1. 실험 방법	63
5.1.2. 실험 결과	63
5.2. 중금속 제거를 위한 응집/침전 실험	67
5.2.1. 실험 방법	67
5.2.2. 실험 결과	69
6. 결 론	72
참고문헌	74
요 약	77
첨 부	80

List of Figures

Figure 1.  waste landfill site for pumping groundwater using batch test.	5
Figure 2. Photograph of air-sparging experiment.	7
Figure 3. Results of air-sparging experiment with TCE and PCE.	9
Figure 4. Results of As, Cd, Cr and Pb removal after air-sparging.	12
Figure 5. Results of air-sparging experiment with TCE and PCE.	15
Figure 6. Results of As, Cd, Cr and Pb removal after ozone-sparging.	17
Figure 7. Flow chart of batch test to remediate contaminated groundwater.	21
Figure 8. Photograph of batch test to remediate contaminated groundwater.	22
Figure 9. Results of chemical process to remediate groundwater spiked with As, Cd, Cr and Pb.	26
Figure 10. Reaction column designed for pilot scale column experiment.	30
Figure 11. The flow chart of column experiment for heavy metal remediation.	33
Figure 12. Photograph of column experiment with FeCl_3 for Pb remediation.	36
Figure 13. Separated supernatant and sand filtration column	38

Figure 14. Photograph of column experiment with FeSO_4 for Pb remediation.	41
Figure 15. Photograph of column experiment with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ for Pb remediation.	44
Figure 16. The photograph of column experiment with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for Pb remediation.	48
Figure 17. Photograph of batch test with the addition of 0.1, 0.3, 0.5 and 1wt% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 (Amount added increases from left to right).	52
Figure 18. Photograph of column experiment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for As, Cd, Mn, Pb and Zn remediation.	58
Figure 19. $\Delta\Delta$ waste landfill site to pump contaminated groundwater.	62
Figure 20. Air-sparging experiment for TCE and PCE removal from groundwater.	64
Figure 21. Results of air-sparging experiments for TCE and PCE contaminated groundwater.	66
Figure 22. Photograph of column experiment with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for contaminated groundwater.	70

List of Tables

Table 1. Removal efficiency of air-sparging for TCE and PCE	9
Table 2. Concentration of As, Cd, Cr and Pb after air-sparging (unit: $\mu\text{g/L}$)	11
Table 3. Removal efficiency of air-sparging for TCE and PCE	15
Table 4. Concentration of TCE and PCE after ozone-sparging (unit: $\mu\text{g/L}$)	16
Table 5. Coagulants used in batch test	19
Table 6. Results of removal efficiency for chemical process in batch test (As, Cd, Cr and Pb)	25
Table 7. Coagulants used for pilot scale column experiments	31
Table 8. Water quality standards for groundwater (unit: mg/L) (Ministry of Environment, 2003)	31
Table 9. Results of column experiment for Pb remediation with FeCl_3	37
Table 10. Results of coarse sand column filtration for Pb and Fe remediation	38
Table 11. Results of column experiment for Pb remediation with FeSO_4	42
Table 12. Results of coarse sand column filtration for Pb and Fe remediation	42
Table 13. Results of column experiment for Pb remediation with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	45
Table 14. Results of coarse sand column filtration for Pb and Fe remediation	46

Table 15. Results of column experiment for Pb remediation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	49
Table 16. Results of batch test with 0.1, 0.3, 0.5 and 1wt% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	53
Table 17. Results of batch test with 0.1, 0.3, 0.5 and 1 wt% CaCO_3	54
Table 18. Results of column experiment with 1wt% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for remediation As, Cd, Mn, Pb and Zn	59
Table 19. Results of sand column filtration	60
Table 20. Concentration of leachate in $\Delta\Delta$ waste landfill (unit: mg/L)	62
Table 21. Removal efficiency of air-sparging for TCE and PCE in contaminated groundwater	65
Table 22. Results of the column experiment with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for contaminated groundwater	71

Physical/chemical process to remediate contaminated groundwater originated from landfills

Nain Song

Department of Applied Geology, Graduate School
Pukyung National University, Republic of Korea

Abstract

Physical/chemical processes were applied to remediate contaminated groundwater originated from landfills. Batch and column experiments for air-sparging and coagulation/precipitation method were performed to remove organic pollutants such as TCE and PCE, and heavy metals.

By using air-sparging method, 99% of TCE and PCE were removed from groundwater within 30 minutes. Batch test to remove heavy metals in contaminated groundwater was performed with various coagulants (aluminum sulfate, ferrous sulfate, ferric sulfate, ferric chloride, calcium hydroxide, calcium carbonate, powdered activated carbon, bentonite and zeolite). The removal efficiency of coagulation/precipitation method for each heavy metal was dependent on a kind of coagulant and the amount of coagulant used. More than 99% of As were removed by using 1.0 wt% of ferrous sulfate and about 90% of Cd and Cr were removed with the addition of 1.0 wt% of zeolite, powdered activated carbon and bentonite. Aluminum sulfate, powdered activated carbon, and ferrous sulfate removed more than 87% of Pb from contaminated water.

Pilot scale column experiments were performed using distilled water spiked with Pb. After the addition of 0.1wt% coagulant such as ferrous sulfate, ferric sulfate, ferric chloride and aluminum sulfate, contaminated groundwater was adjusted to pH7 using 5N of NaOH solution to induce precipitation. Sludge separated from supernatant was reused to investigate the feasibility of the recycling of sludge for heavy metal remediation. For all of coagulants, removal efficiencies of Pb were over 95% in the coagulation/precipitation process.

Batch tests and pilot column experiment were performed with the addition of 0.1, 0.3, 0.5 and 1wt% of calcium hydroxide and calcium carbonate. For calcium hydroxide, removal efficiencies of As, Mn and Zn were high, and removal efficiencies of Cd and Pb were high with calcium carbonate. Results of column experiment with calcium hydroxide presented 80% of heavy metal removal efficiency (As, Cd, Mn and Zn) in 1st and 2nd reusing of sludge.

The real contaminated groundwater around △△waste landfill, Ulsan city, which was contaminated by organic compounds and heavy metals, was used for the column experiment. Air-sparging using vacuum pump removed more than 99% of initial TCE and PCE within 30 minutes. As a coagulant, 0.1wt% of aluminum sulfate was added to remove heavy metals from contaminated groundwater. In case of adjustment to pH7 of groundwater, the removal efficiencies were 55% of Cd, 85% of Fe, 6% of Mn and 20% of Pb. In case of adjustment to pH10 of groundwater, the removal efficiencies increased to 55% of Cd, 94% of Fe, 95% of Mn, and 40% of Pb.

Results of batch test and pilot column experiments suggest that the

air-sparging process and the coagulation/precipitation method are available for the removal of organic compounds and heavy metals from contaminated groundwater originated from landfill.

key words : landfill, contaminated groundwater, air-sparging, coagulation, precipitation, remediation.

1. 서 론

인간은 생활과 산업 활동에 의해 필연적으로 폐기물을 생산하게 되며, 결과적으로 대도시 주변에 생활 및 산업폐기물 매립장의 크기와 수가 증가하고 있다(대전직할시, 1991). 현재 우리나라의 매립이 종료된 매립지는 1,200여개소가 있는 것으로 조사되었으며(환경부, 2003), 많은 매립지들이 차수시설을 갖추지 않고 비위생적으로 매립되어 주변 지하수 오염 및 토양오염의 주원인이 되고 있다(김동우 외, 2001). 폐기물 매립장에서 발생하는 많은 침출수는 매립장 시설의 미비와 관리 부족으로 제대로 처리되지 못하여, 매립지는 물론 인근 지역의 지하수들을 심각하게 오염시키고 있다. 지하수의 특성상 다른 오염원과 비교할 때 유동성이 커서 단시간 내에 넓은 지역을 오염시킬 수 있으나, 이미 오염된 지하수를 정화하는 데는 현실적으로 막대한 경비와 시간이 요구되며 정화효율도 매우 낮다(이재원 외, 1999; 손호웅 외, 2000; 한정상, 1998). 따라서 오염된 지하수를 빠른 시간 내에 처리하여 더 이상의 오염 확산이 일어나지 않도록 방지하는 정화체계의 확립은 매립장 주변 환경을 보존하기 위해서 필수 불가결한 과정이다.

본 연구는 매립지 주변부에서 발생하는 오염 지하수에 대한 효과적이고 경제적인 정화공정 개발을 목적으로 하고 있으며, 연구결과들은 전국에 산재해있는 매립지 주변 오염지하수 정화공정 설계에 중요한 자료를 제공하고, 저유소 및 공장지대 폐기물관리지역으로부터 유출되는 침출수에 의해 오염된 지하수의 정화에도 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

유기오염물 및 중금속으로 오염된 매립장 주변 지하수의 정화를 위해 실시된 실내실험에서, 유기오염물의 제거에는 air-sparging 공법을 이용하였고 중금속의 제거에는 무기응집제 첨가에 의한 응집/침전 공법을 이용하였다. 실내실험을 통하여 얻어진 오염된 지하수 정화를 위한 최적의 공정 제어 조건들은 실제 지하수 오염지역에서 적절하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 매립장 주변부 지하수의 오염

고도의 경제성장을 이룩하며 발전해 온 우리나라에서 환경오염문제는 경제발전 우선주의에 밀려 그 심각성이 과소평가 되어 온 것은 부인할 수 없는 사실이다. 이러한 환경오염의 폐해를 깨닫고 수질, 대기, 토양오염 등 많은 분야에 걸쳐 연구가 진행되고 있지만 현재 우리나라의 경제규모에 비해 환경복원에 대한 연구는 상당히 미흡한 실정이다(한국지질자원연구원, 2000). 인구 증가 및 산업발달로 인하여 부수적으로 발생하는 생활폐기물, 산업폐기물, 광산폐기물, 핵폐기물 및 유류, 농약등과 같은 유해물질에 의한 토양 및 지하수의 오염은 심각한 환경 문제를 야기하고 있으며, 특히 지하수 오염은 지반 내에 유입된 오염물이 비포화대를 거쳐서 포화대로 확산되어 궁극적으로는 식수원을 오염시킬 수 있다는데 그 심각성이 크다(오석영 외, 1996; 이재원 외, 1999; 정상용 외, 1997; 정찬호 외 1998; 한국지질자원연구원, 2000).

환경오염 저감대책은 크게 오염물질들 주변과 차단하고 이를 처리하는 방법과 배출량을 저감하는 방법으로 나눌 수 있으며, 매립장과 관련된 환경대책은 매립지 주변에 연직차단벽을 불투수층까지 설치하고 발생침출수를 양수 후 지상에서 처리하는 방안과, 매립지 둘레에 일정 깊이까지 트렌치를 설치하여 지하수면 부근의 농도가 높은 부분만 채집하여 처리하는 방안, 매립지 복토층의 투수계수를 낮추어서 우수 침투량을 작게 함으로써 발생 침출수량을 줄이는 하는 방안, 양수정을 설치하여 오염물 이동대(plume)가 확산되지 못하게 적극적으로 지하수를 양수하는 방안 등이 있다. 매립장 주변의 지하수 오염 저감대책은 우선 환경오염의 현황과 피해정도가 정량화되고, 환경오염을 유발시키는 침출수 발생과 지하수 이동에 따른 거동이 규명된 후에 적절한 환경개선 대책이 수행되어야 한다(구자공 외, 1993).

3. 유기오염물 및 중금속 제거 배치실험

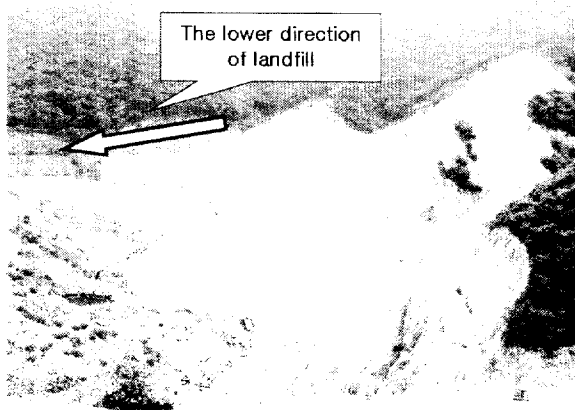
매립장에서 생성되는 침출수는 매립되는 물질과 성상에 따라 매우 다양한 물질로 나타나므로, 침출수의 성분을 크게 유기오염물과 중금속으로 나누어 오염물을 제거하는 배치실험을 실시하였다. 실험에 적용한 유기오염물은 대표적인 수계 유기오염물질인 유기용제 TCE(trichloroethylene)와 PCE(tetrachloroethylene)이며, 중금속은 실제 매립장 주변부에서 높은 농도를 나타내는 대표적 오염물질인 As, Cd, Cr, Pb이다. 유기용제인 TCE, PCE와 중금속의 제거를 위해서 air-sparging 방법과 ozone-sparging 방법을 실시하였고, 중금속의 제거를 위해서는 화학 첨가제를 이용한 화학적 처리방법을 이용하였다.

본 실험은 경상남도 양산시 ○○폐기물매립장에서 채수한 지하수를 이용하였다. ○○폐기물매립장은 1995년 9월부터 양산시와 사설 폐기물 매립회사가 생활폐기물과 사업장폐기물을 매립하여 왔으며, 침출수가 매립장구역 밖으로 유출되어 우수관 출구 하단부로 침출수가 유출되고 있었으며, 지형적으로 가장 저지인 계곡을 따라 하부로 이동되어 매립장 주변의 지하수를 오염시키고 있는 것으로 나타났다(한국지하수토양환경학회, 2003). 실험에 이용된 지하수는 침출수 처리장으로부터 약 30m 떨어진 우수배출관로 주변에 설치된 지하수관정으로부터 채수하였으며, 오염지하수 채수사진은 Figure 1에 나타내었다.

채수한 지하수내의 유기오염물 및 중금속의 농도를 분석해본 결과, 농도가 생활용 지하수 기준치 이하로 나타나 오염물 정화 실험을 실시하기에는 낮은 농도여서, 실험을 위해 유기용제인 TCE, PCE와 중금속인 As, Cd, Cr, Pb를 채수한 지하수에 일정 농도로 spike하여 실험하였다. 사용된 오염물질은 모두 Sigma-Aldrich 회사에서 구입한 고순도 표준용액을 이용하였다.

TCE와 PCE는 대표적인 염화용제이며 이에 의한 국내의 지하수 오염은 매우 심각한 수준이다(환경부, 2003). TCE와 PCE는 다른 유기오염물보다 용해도가 비교적 높으며, 호기성 미생물에 의한 분해가 어렵고 독성이 강하여 대표적 지하수 오

염물질로 여겨지고 있다(정용진 외, 2004; Shin and Lim, 1996). 이들은 휘발성이 매우 높은 물질로서 토양이나 지하수에 오염되어 있을시 정화를 위해서는 SVE(Soil Vapor Extraction)와 air-sparging 방법이 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(최의소, 2001; Riser-Roberts, 1998). 본 연구에서는 지하수로부터 유기오염물을 제거하기 위해 air-sparging을 실시하였다. 또한 지하수내 중금속 제거를 위해서는 수처리에서 사용되는 대표적 무기응집제를 이용한 응집/침전에 의한 화학적 처리 방법을 적용하였다.



(a)
Landfill site



(b)
Extraction well
for groundwater

Figure 1. (a) waste landfill site for pumping groundwater using batch test.

3.1. Air-sparging을 이용한 지하수내 유기오염물 및 중금속 제거실험

지하수로부터 TCE, PCE를 제거하는 air-sparging방법의 효율성을 규명하기 위하여, 매립장 침출수에 의해 오염되었다고 판단되는 ○○매립장의 우수관 주변 지하수관정에서 채수한 지하수에 유기오염물인 TCE와 PCE 그리고 중금속인 As, Cd, Cr, Pb를 spike한 후 air-sparging을 실시하였다(Figure 2).

3.1.1. 실험 방법

매립장에서 채수한 지하수에 TCE, PCE를 $116\mu\text{g/L}$, $125\mu\text{g/L}$ 로 spike한 오염지하수와 As, Cd, Cr, Pb를 각각 $75.50\mu\text{g/L}$, $31.98\mu\text{g/L}$, $39.25\mu\text{g/L}$, $5.77\mu\text{g/L}$ 로 spike한 오염지하수 1L를 1L용량의 유리 매스실린더에 채운 후 공기를 주입하였다. 주입한 공기는 zero-air(99.99%)였으며, graphite재질의 기포발생기를 튜브에 연결하여 0.5L/min의 유량으로 주입하였다. 공기 주입 후 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120분 간격으로 20mL씩 지하수 시료를 채수하여, purge and trap 장치가 부착된 GC(HP, agillent 6890)를 이용하여 TCE와 PCE의 농도를 분석하였으며, 부경대학교 공동실험실습관 내 ICP-MS(Perkinelmer, Elan 6100)를 이용하여 As, Cd, Cr, Pb의 농도를 분석하였다.

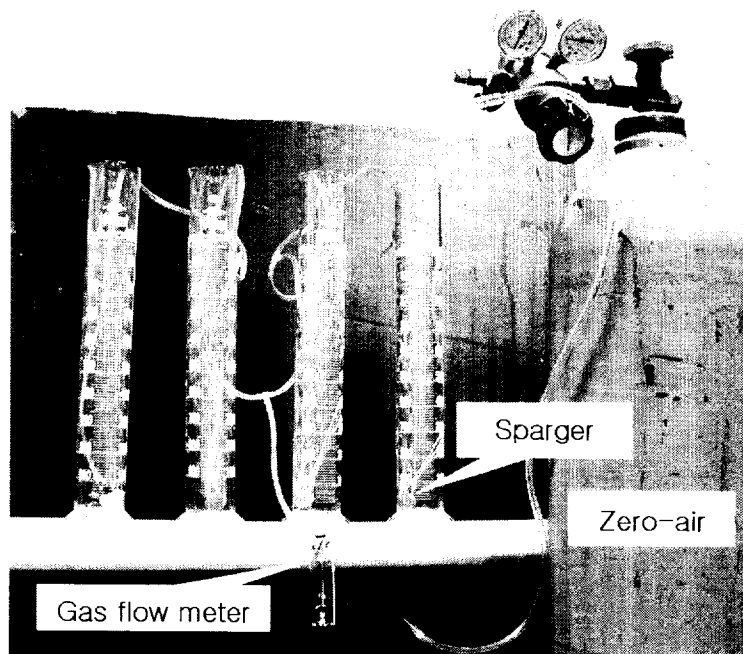


Figure 2. Photograph of air-sparging experiment.

3.1.2. 실험 결과

3.1.2.1. 유기오염물 제거실험 결과

유기오염물 제거를 위한 air-sparging 실험 결과는 Table 1과 Figure 3에 나타내었다. Air-sparging을 실시한 후 30분 내에 지하수내에 존재하던 TCE와 PCE의 99%이상이 제거되었으며, 실험 시작 후 농도 감소 변화는 지수함수 형태를 나타내었다. TCE와 PCE의 생활용 지하수의 기준치가 $30\mu\text{g/L}$, $10\mu\text{g/L}$ 인 것을 감안하면, spike한 TCE의 농도는 기준치의 약 3.9배, PCE의 농도는 12.5배로 기준치보다 매우 높은 농도이지만 TCE와 PCE 모두 air-sparging 후 5분 이내에 기준치 이하의 농도를 나타내어 air-sparging방법으로 지하수내의 휘발성 유기물을 제거할 경우 30분 이내에 유기오염물의 대부분이 제거될 수 있을 것으로 판단되었다.

본 실험결과로부터, air-sparging방법은 비용이 적게 소요되며 설치 및 관리가 용이하고, 지하수의 화학적 성분에 거의 영향을 받지 않으며, 처리 후 위해성 부산물도 거의 발생하지 않아 휘발성 유기물로 오염된 지하수 정화에 널리 이용될 수 있을 것이라 판단되었다.

Table 1. Removal efficiency of air-sparging for TCE and PCE

Air-sparging time (min)	TCE		PCE	
	Con. ($\mu\text{g/L}$)	R.E. (%)	Con. ($\mu\text{g/L}$)	R.E. (%)
0	116.52		125.02	
2	45.44	61.0	32.94	73.7
5	13.21	88.7	7.04	94.3
10	3.70	96.8	5.37	95.7
20	0.88	99.2	3.85	96.9
30	0.28	99.8	1.19	99.0

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

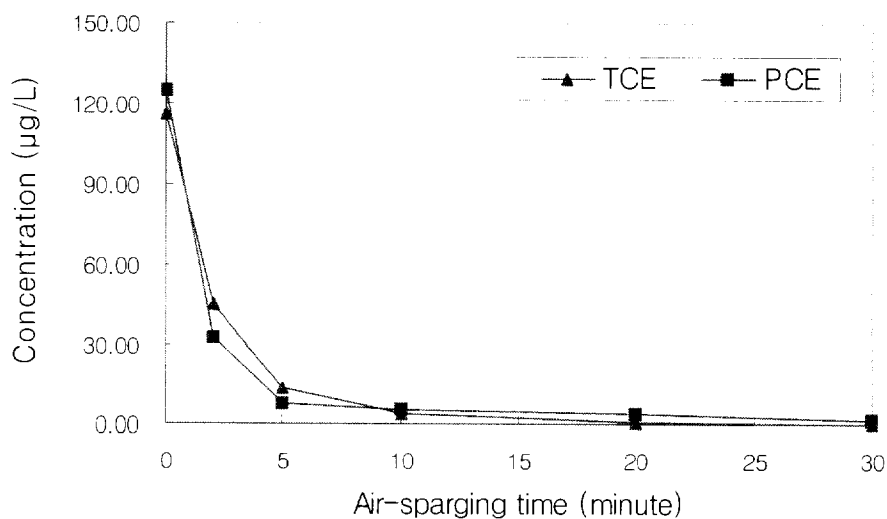


Figure 3. Results of air-sparging experiment with TCE and PCE.

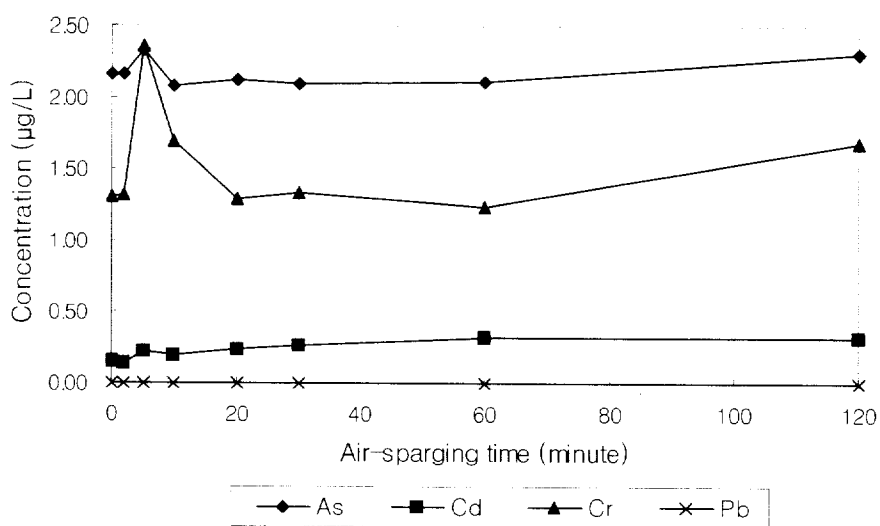
3.1.2.2. 중금속 제거실험 결과

중금속 제거실험의 경우, 채수한 지하수를 그대로 이용한 것과 지하수에 중금속을 추가로 spike한 것으로 구분하여 중금속 농도가 저농도와 고농도인 오염지하수를 이용한 정화 실험을 실시하였으며, 실험결과는 Table 2와 Figure 4에 나타내었다. 유기오염물인 TCE, PCE와 다르게 air-sparging 후의 중금속 농도의 변화는 크게 나타나지 않았으며, 지하수 원수를 이용한 것과 spike한 지하수의 제거율의 차이도 거의 없었다. As, Cd, Cr의 경우 지하수 원수와 spike한 지하수 모두 농도 변화가 거의 없었으며, Pb의 경우 원수에는 존재하지 않아 spike한 것의 농도만을 비교해보면, 실험시작 2분후 $5.77 \mu\text{g/L}$ 에서 $2.22 \mu\text{g/L}$ 로 61.5%의 농도 저감을 보였고 이후 60분까지 $1.28 \sim 1.99 \mu\text{g/L}$ 의 농도를 보였으나 120분에서는 오히려 농도가 $2.61 \mu\text{g/L}$ 로 증가하였다.

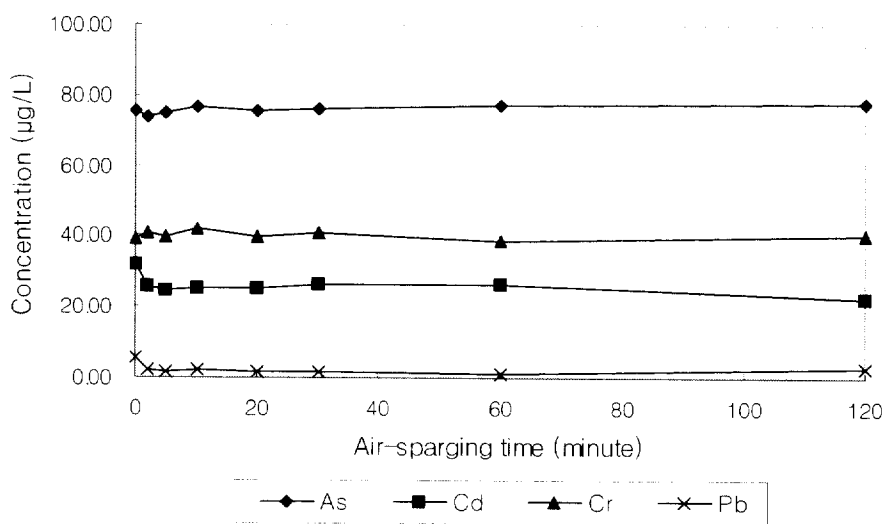
실험결과 air-sparging방법은 휘발성유기물인 TCE, PCE의 농도 저감과는 달리 중금속인 As, Cd, Cr, Pb에서는 큰 제거효과를 관찰 할 수 없었다. 따라서 air-sparging에 의한 지하수내의 중금속 제거효율은 매우 낮음을 알 수 있었다.

Table 2. Concentration of As, Cd, Cr and Pb after air-sparging(unit: $\mu\text{g/L}$)

Air-sparging time (min)	Groundwater				Groundwater spiked with As, Cd, Cr, Pb			
	As	Cd	Cr	Pb	As	Cd	Cr	Pb
0	2.16	0.15	1.30	0.00	75.50	31.98	39.25	5.77
2	2.17	0.14	1.32	0.00	74.01	25.43	41.03	2.21
5	2.33	0.22	2.36	0.00	74.90	24.70	39.67	1.67
10	2.09	0.20	1.70	0.00	76.33	25.16	41.65	1.99
20	2.13	0.24	1.29	0.00	75.14	25.19	39.64	1.40
30	2.10	0.26	1.33	0.00	76.02	26.05	41.02	1.74
60	2.11	0.32	1.24	0.00	77.05	25.99	38.40	1.28
120	2.31	0.32	1.68	0.00	77.86	22.59	40.43	2.61



(a) Groundwater



(b) Groundwater spiked with As, Cd, Cr, Pb

Figure 4. Results of As, Cd, Cr and Pb removal after air-sparging.

3.2. Ozone-sparging을 이용한 지하수내 유기오염물 및 중금속 제거실험

Ozone-sparging을 이용하여 지하수내 유기오염물은 기상으로, 중금속은 산화시켜 고상의 침전물로 제거하는 실험을 실시하였다.

오존은 산소원자 3개가 결합하여 생성된 물질로서 매우 불안정하여 산소분자와 발생기 산소로 쉽게 분해되며, 이때 생성되는 발생기 산소가 특히 강한 산화력을 나타내는 것으로 알려져 있다(김익곤, 1991). 오존을 물에 주입하면 일부는 물과 반응하지만 그 반응이 매우 느리며, 일부는 분해하여 OH radical을 생성함으로써 유기물과 중금속을 산화시킨다(Stumm, 1981). 같은 원리로 살균이외 정수과정에서도 유기물이나 중금속을 산화시키게 되며, 1906년에 France의 Nice 정수장에서 살균용으로 처음 이용되기 시작한 이후 지금까지 세계 각국의 정수장에서 살균용으로 이용되어 왔으며, 살균 외에도 응결을 일으킴으로서 탁도와 부유물의 제거효율을 향상시킬 뿐만 아니라 여과지나 활성탄 흡착조에서 호기성 생물학적 반응을 촉진시키는 효과도 있음이 알려졌다(David, 1991; Elia, 1978). 본 실험에서는 앞서의 air-sparging과 같은 방법으로 채수한 매립지 주변 지하수에 유기오염물 TCE와 PCE, 중금속 As, Cd, Cr, Pb를 spike한 후 ozone-sparging을 실시하여, 지하수내에 존재하는 유기오염물과 중금속의 제거효율을 측정하였다.

3.2.1. 실험 방법

폐기물매립장의 매립장 주변 지하수관정의 지하수를 채수하여 ozone-sparging을 실시하였다. 채수한 매립장 주변 지하수에 유기물 TCE와 PCE를 $140.29 \mu\text{g/L}$ 과 $150.51 \mu\text{g/L}$ 로 spike하고 As, Cd, Cr, Pb를 각각 $79.94 \mu\text{g/L}$, $25.32 \mu\text{g/L}$, $46.18 \mu\text{g/L}$, $1.77 \mu\text{g/L}$ 로 spike하여 실험을 실시하였다. 매립장 주변 지하수관정에서 채수한 지하수와 유기오염물을 spike한 지하수, 그리고 중금속을 spike한 지하수를 각각 1L용량의 매스실린더에 채우고 graphite 재질의 기포발생기를 튜브로 연결하여 ozone발생기로 8g/hr의 양을 발생시켜 주입하였다. Ozone을 이용하여 총 120분간 폭기하였으며 ozone주입 후 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120분 간격으로 20mL씩 시료를 채수한 후, purge and trap 장치가 부착된 GC를 이용하여 TCE와 PCE의 농도를 분석하였고, ICP-MS를 이용하여 As, Cd, Cr, Pb의 농도를 분석하였다.

3.2.2. 실험 결과

3.2.2.1. 유기오염물의 제거실험 결과

Ozone-sparging 실험을 한 결과, 실험시작 후 30분 내에 spike한 TCE, PCE의 98%이상이 제거되었으며, air-sparging의 결과와 마찬가지로 sparging 초기에 농도가 급격히 낮아졌다. 채수한 지하수에 spike한 TCE, PCE의 농도는 각각 지하수 생활용 기준농도의 약 4.7배, 15배로 매우 높은 편이지만, 실험시작 후 5분 이내에 기준치 이하의 농도를 나타내어 ozone-sparging에 의한 TCE와 PCE 제거효율은 매우 높은 것으로 나타났으며, 이 또한 air-sparging에 의한 농도저감과 거의 같은 저감 효율을 보였다. 이로써 중금속을 고상 침전시키기 위해 실시한 ozone-sparging으로 유기오염물도 함께 제거됨을 알 수 있었다. 실험 결과는 Table 3과 Figure 5에 나타내었다.

Table 3. Removal efficiency of air-sparging for TCE and PCE

Ozone-sparging time (min)	TCE		PCE	
	Con. ($\mu\text{g/L}$)	R.E. (%)	Con. ($\mu\text{g/L}$)	R.E. (%)
0	140.29		150.51	
2	35.14	74.9	21.59	85.7
5	6.37	95.5	4.61	96.9
10	1.41	90.0	4.05	97.3
20	1.03	99.3	4.14	97.2
30	0.35	99.8	2.00	98.7

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

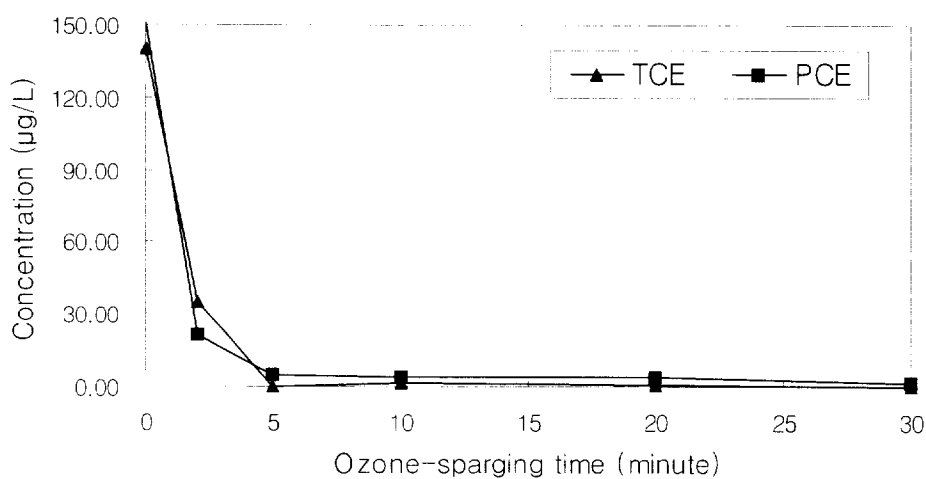


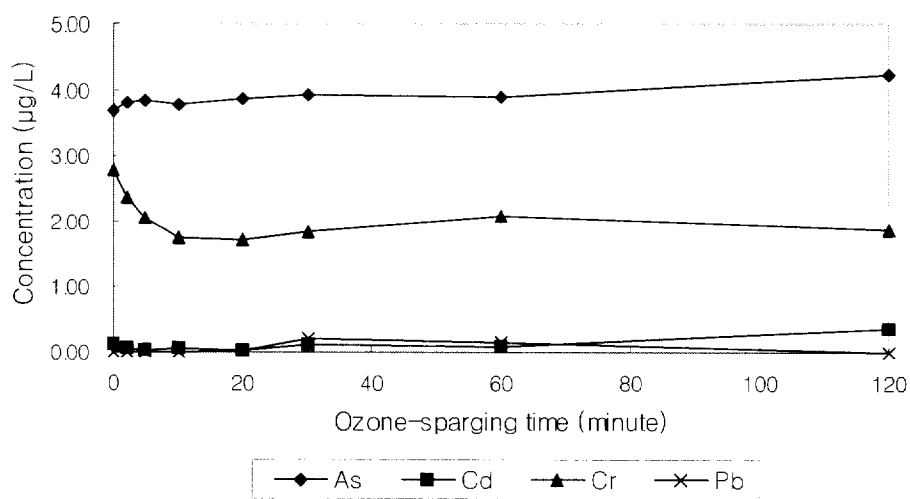
Figure 5. Results of air-sparging experiment with TCE and PCE.

3.2.2.2. 중금속 제거실험 결과

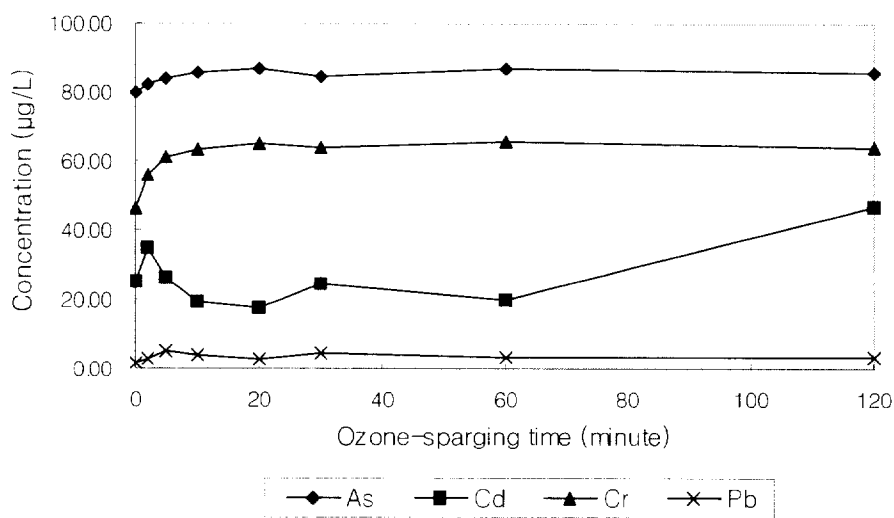
Ozone-sparging 실험은 air-sparging 실험과 마찬가지로 매립장 주변 지하수 관정에서 채수한 지하수와 지하수에 중금속을 spike한 것에 대해 실험을 하였으며, 실험결과는 Table 4와 Figure 6에 나타내었다. 실험결과 air-sparging 실험에서와 같이 유기오염물 TCE, PCE의 급격한 농도저감과 비교하여 중금속의 농도변화가 거의 나타나지 않아 ozone-sparging에 의한 중금속 제거효율은 매우 낮은 것으로 나타났다.

Table 4. Concentration of TCE and PCE after ozone-sparging(unit: $\mu\text{g/L}$)

Ozone-sparging time (min)	Groundwater				Groundwater spiked with As, Cd, Cr, Pb			
	As	Cd	Cr	Pb	As	Cd	Cr	Pb
0	3.70	0.13	2.80	0.00	79.94	25.32	46.18	1.77
2	3.81	0.06	2.37	0.00	82.40	35.13	56.03	2.98
5	3.85	0.04	2.05	0.00	84.19	26.05	61.34	5.13
10	3.80	0.05	1.76	0.00	85.79	19.35	63.41	4.18
20	3.87	0.04	1.74	0.03	86.92	17.58	65.18	2.79
30	3.93	0.12	1.84	0.20	84.54	24.50	63.73	4.44
60	3.92	0.08	2.08	0.16	87.08	19.75	65.82	3.55
120	4.25	0.37	1.88	0.00	85.88	46.87	63.77	3.32



(a) Groundwater



(b) Groundwater spiked with As, Cd, Cr, Pb

Figure 6. Results of As, Cd, Cr and Pb removal after ozone-sparging.

3.3. 무기 응집제를 이용한 지하수내 중금속 제거실험

본 실험에서는 무기응집제를 이용하여 오염지하수내 중금속을 불용성 침전물로 처리하는 실험을 실시하였으며, 폐수처리공정 등에서 중금속의 고상침전효과가 높다고 알려진(고광백 외, 1993; 정찬호 외, 2000; 최의소, 2001; 환경부, 1997) 황산알루미늄, 황산제일철, 황산제이철, 염화제이철, 소석회, 탄산칼슘, 분말활성탄, 멘토나이트 그리고 제올라이트를 응집제로 사용하였다(Table 5). 매립장 주변 지하수관정에서 채수한 지하수내의 중금속 농도는 매우 낮아 화학적 방법에 의한 중금속의 제거 효율을 측정하기에 어려웠다. 따라서 채수한 지하수에 중금속용액을 주입하여 일정한 중금속 농도를 유지하게 한 후, 응집제를 첨가하여 지하수내의 중금속을 제거하는 실험을 실시하였다. 지하수에 spike한 중금속은 As, Cd, Cr, Pb 이었으며, Sigma-Aldrich사의 ICP용 표준용액을 이용하였다.

지하수내 중금속을 제거하기 위하여, 응집제를 첨가한 후 응집제의 확산 유도과 응집제와 응집할 입자간의 접촉을 위해 급속 교반하였으며, 교반으로 인해 성장된 플록의 침전을 유도하여 상등액과 침전입자를 분리 제거함으로써 무기응집제에 의한 오염지하수내 중금속 제거효율을 측정하였다.

Table 5. Coagulants used in batch test

Name	Chemical Formular	Purchased Company
Aluminum sulfate (hydrate)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\sim 14\text{H}_2\text{O}$	Yakuri pure chemical
Ferrous sulfate (hydrate)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Yakuri pure chemical
Ferric sulfate (hydrate)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Wako pure chemical
Ferric chloride (hydrate)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kanto chemical
Calcium hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Yakuri pure chemical
Calcium carbonate	CaCO_3	Shinyo pure chemical
Powdered activated carbon		Kwang-un C&S
Bentonite	Synthetic Ca-bentonite	Korea Sud-Chemie
Zeolite	Synthetic zeolite	Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

3.3.1. 실험 방법

실험은 ○○매립장 주변 지하수관정에서 채수한 지하수에 As, Cd, Cr, Pb를 표준용액을 이용하여 1mg/L로 오염시켜, 200mL 삼각플라스크에 200mL씩 오염시킨 지하수를 정량하여 담은 후, 정해진 양만큼의 응집제를 첨가하고 자석교반기를 이용하여 10분간 급속 교반시켰다. 교반 후 5B거름종이를 이용하여 부유물을 제거한 상등액의 중금속 농도는 부경대학교 공동실험실습관 내 ICP-OES (Perkinelmer, Optima 3300XL)를 이용하여 측정하였으며, 오염시킨 지하수와 응집제 혼합용액의 pH와 Eh를 측정하였다.

첨가한 응집제의 양은 황산알루미늄, 황산제일철, 황산제이철, 염화제이철은 오염수의 0.5, 1, 2wt%를 이용하였으며, 소석회, 탄산칼슘은 오염수의 0.1, 0.3, 0.5, 1wt%, 그리고 분말활성탄, 벤토나이트, 제올라이트는 0.1, 0.5, 1wt%를 이용하였다. 응집제를 이용한 중금속 제거 실험과정은 Figure 7에 나타내었다.

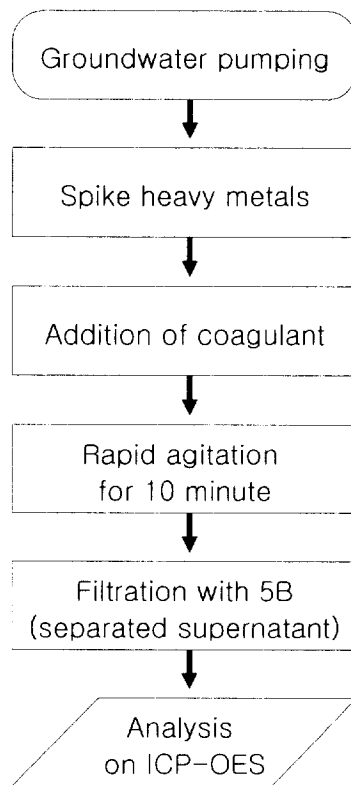
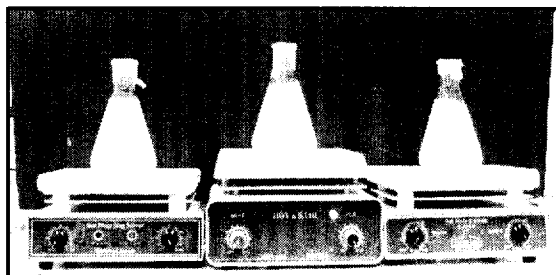
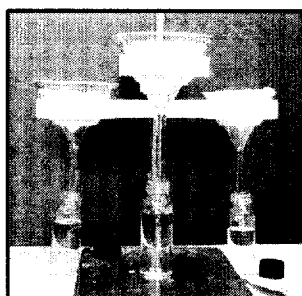


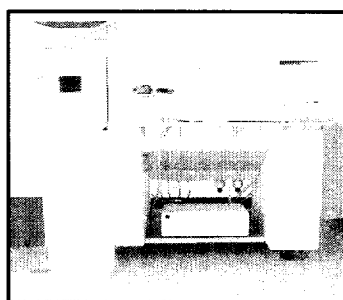
Figure 7. Flow chart of batch test to remediate contaminated groundwater.



< Addition of coagulant – rapid agitation >



< Filtration with 5B – separated supernatant >



< Analysis on ICP-OES >

Figure 8. Photograph of batch test to remediate contaminated groundwater.

3.3.2. 실험 결과

응집제를 첨가하여 중금속 제거실험을 실시한 결과, 황산제일철, 소석회, 탄산칼슘, 분말활성탄, 벤토나이트, 제올라이트는 용액 내에 완전 용해되지 않고 침전하였으나 황산알루미늄, 황산제이철, 염화제이철은 완전 용해되어 용액 내에 침전물이 생성되지 않았다. 황산알루미늄, 황산제이철, 염화제이철을 적게 첨가하는 경우 낮은 농도에서 침전물이 형성되지 않는 이유는, 오염수의 pH가 3이하로 낮아져 응집제들이 플록을 형성하는 pH 조건보다 낮기 때문으로 판단되었으며, 활발한 플록 형성과 침전을 유도하기 위해서는 용액의 pH를 플록형성 조건으로 유지시킬 필요가 있어서, 이후의 칼럼실험에서는 용액의 pH를 중성으로 유지시켜 플록형성과 침전을 유도하는 과정을 첨가하여 중금속 제거율을 증가시켰다. 각 응집제 첨가에 의한 중금속제거 효율을 Table 6과 Figure 9에 나타내었다.

중금속의 제거율은 As의 경우 황산제일철을 0.5~2wt% 첨가한 실험에서 약 99%의 제거율을 보였으며, 소석회의 경우도 0.1~1wt% 첨가의 경우 약 92%의 제거율을 나타내었다. Cd의 지하수내 제거율은 소석회, 탄산칼슘과 제올라이트의 0.1~1wt% 첨가시 약 99%의 높은 제거율을 나타내었고, 1wt%의 벤토나이트의 경우도 92%의 제거율, 그리고 그 외의 응집제에서도 50% 이상의 높은 제거율을 얻을 수 있었다. Cr의 경우는 탄산칼슘, 소석회, 벤토나이트, 제올라이트, 분말활성탄을 첨가한 것에서 약 95% 이상의 높은 제거율을 나타냈으며, 그 외 황산제일철의 경우에 2wt% 첨가한 것에서 약 87%의 제거율을 보였다. Pb의 경우에는 0.1~1wt%의 탄산칼슘, 제올라이트, 분말활성탄, 벤토나이트, 소석회를 첨가한 것에서 90%이상의 높은 제거율을 보였으며, 그 외 응집제의 첨가한 것은 20~60%의 제거율을 나타내었다. 결과적으로 중금속별 높은 제거율을 나타내는 응집제들은 As는 황산제일철과 소석회, Cd는 소석회, 제올라이트, 탄산칼슘, Cr은 탄산칼슘, 소석회, 제올라이트와 벤토나이트, Pb는 탄산칼슘, 제올라이트와 소석회인 것으로 나타나 소석회가 대상 중금속 모두에 대하여 제거효율이 높았다.

본 실험에서 얻어진 응집제별 지하수내 중금속의 제거효율을 바탕으로 하여 오염

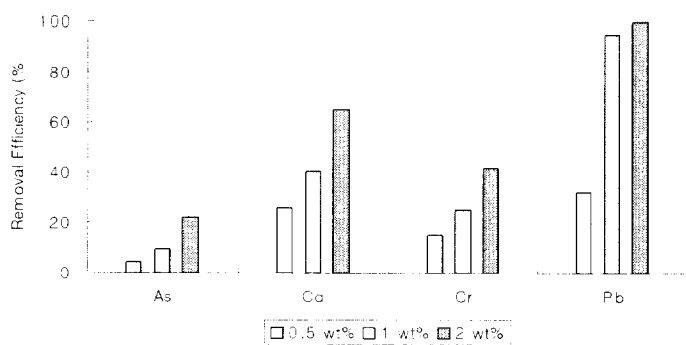
지하수의 주요염분에 따라 중금속 제거에 이용할 응집제와 응집제 첨가량을 산출할 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 6. Results of removal efficiency for chemical process in batch test
(As, Cd, Cr and Pb)

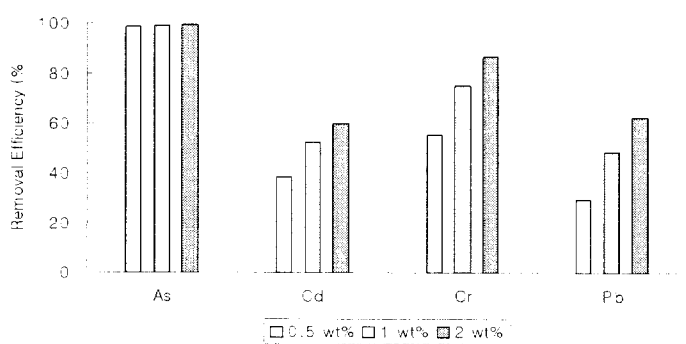
Coagulant added (wt%)		As		Cd		Cr		Pb		pH	Eh
		Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)		
groundwater		0.05		0.00		0.01		0.02		6.46	284.0
spiked groundwater		1.62		0.86		0.93		0.72		3.84	424.6
Al (SO ₄) ₃	0.5	1.55	4.4	0.63	26.3	0.79	15.2	0.49	32.2	3.57	534.5
	1	1.46	9.7	0.51	40.5	0.69	25.1	0.23	94.8	3.49	506.5
	3	1.26	22.0	0.30	65.3	0.54	41.9	0.00	100.0	3.36	487.0
FeSO ₄	0.5	0.02	98.6	0.53	38.5	0.41	55.6	0.51	29.5	3.84	272.3
	1	0.02	99.1	0.41	52.4	0.23	75.3	0.37	48.7	3.82	279.9
	2	0.01	99.5	0.35	59.8	0.12	86.9	0.27	62.5	3.76	281.2
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.5	1.12	30.6	0.52	39.3	0.70	24.2	0.57	20.7	2.17	715.7
	1	0.75	53.7	0.40	53.7	0.57	38.7	0.39	46.6	1.95	705.3
	2	0.60	63.1	0.35	59.9	0.47	49.5	0.29	60.2	1.77	703.5
spiked groundwater		1.69		0.85		0.91		0.78		3.86	508.0
FeCl ₃	0.5	1.02	39.4	0.52	38.5	0.89	2.4	0.57	26.8	2.10	764.0
	1	0.64	61.8	0.40	53.2	0.83	9.1	0.40	49.3	1.94	767.1
	2	0.59	65.2	0.33	60.6	0.76	16.6	0.28	64.5	1.72	794.0
spiked groundwater		0.95		0.44		0.45		0.25			
Ca(OH) ₂	0.1	0.07	92.2	0.00	99.3	0.02	96.6	0.02	93.3	13.30	11.3
	0.3	0.08	92.1	0.00	99.5	0.02	96.4	0.02	93.3	13.57	15.2
	0.5	0.09	91.0	0.00	99.5	0.02	96.2	0.02	93.3	13.60	10.9
	1	0.08	91.1	0.00	99.5	0.02	95.7	0.02	93.3	13.67	8.2
spiked groundwater		1.72		0.86		0.93		0.85		3.98	493.3
Ca(CO ₃) ₂	0.1	1.18	31.4	0.14	83.2	0.07	92.3	0.02	97.8	6.98	304.9
	0.3	1.15	33.2	0.02	98.3	0.06	93.7	0.02	97.6	4.58	292.8
	0.5	1.19	30.7	0.01	99.1	0.03	96.6	0.02	97.6	7.81	291.9
	1	1.06	38.3	0.01	99.4	0.02	98.1	0.02	97.8	8.04	303.1
spiked groundwater		1.68		0.85		0.92		0.77		3.92	461.3
Powder active carbon	0.1	1.44	14.4	0.78	8.2	0.67	26.6	0.13	83.2	5.59	232.4
	0.5	1.18	29.6	0.35	59.3	0.13	86.2	0.02	97.4	7.05	257.2
	1	0.86	49.3	0.02	97.6	0.02	97.5	0.02	97.4	8.97	163.4
	0.1	1.59	5.2	0.67	21.4	0.11	88.0	0.31	60.1	4.37	411.9
Bentonite	0.5	1.37	18.6	0.26	69.4	0.03	96.3	0.03	96.5	5.70	341.5
	1	1.34	20.6	0.07	92.4	0.02	97.9	0.02	97.4	6.16	325.9
Zeolite	0.1	1.27	24.4	0.02	97.6	0.06	93.1	0.03	96.6	9.03	254.1
	0.5	1.21	28.1	0.01	99.4	0.04	95.6	0.03	96.7	10.82	168.8
	1	1.27	24.6	0.02	98.2	0.05	94.4	0.03	96.7	11.34	137.3

* Con. : Concentration

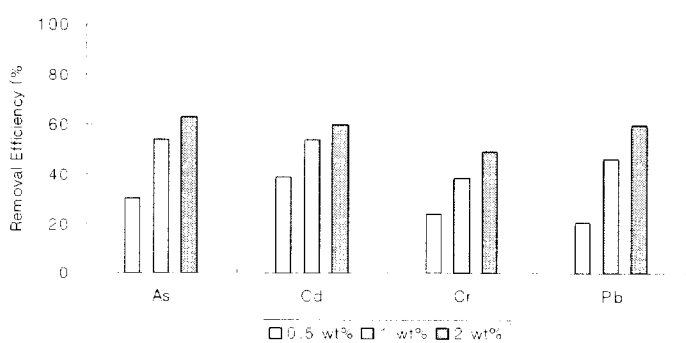
** R.E. : Removal Efficiency



(1) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for coagulant

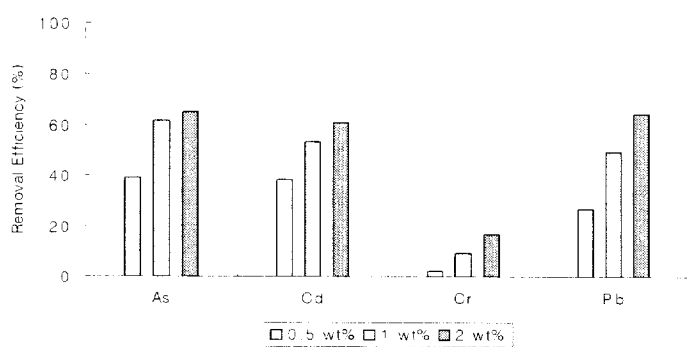


(2) FeSO_4 for coagulant

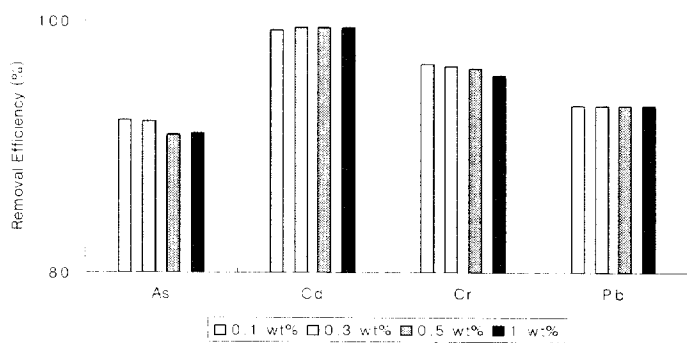


(3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ for coagulant

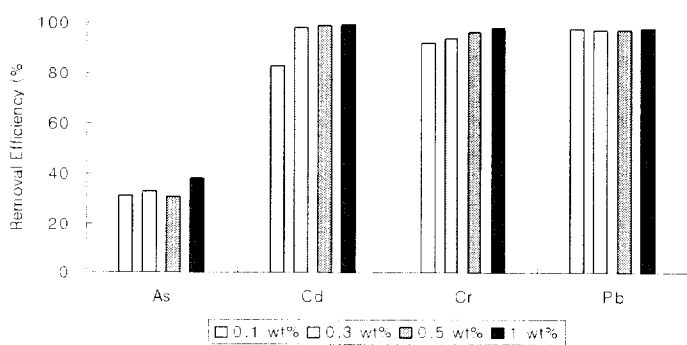
Figure 9. Results of chemical process to remediate groundwater spiked with As, Cd, Cr and Pb.



(4) FeCl₃ for coagulant

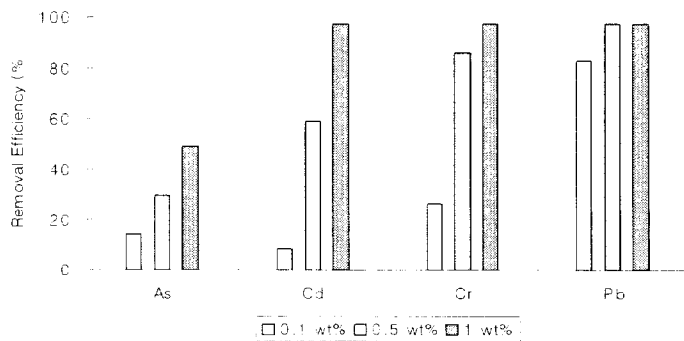


(5) Ca(OH)₂ for coagulant

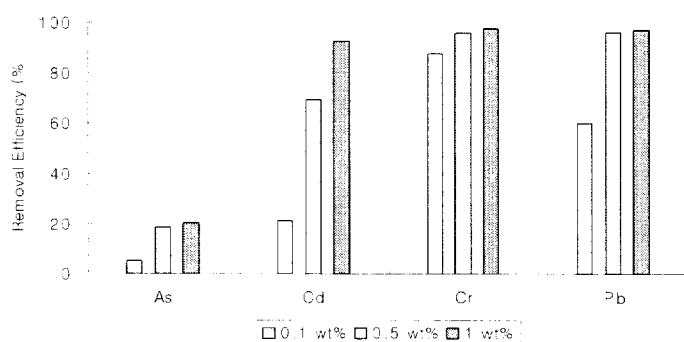


(6) Ca(CO₃)₂ for coagulant

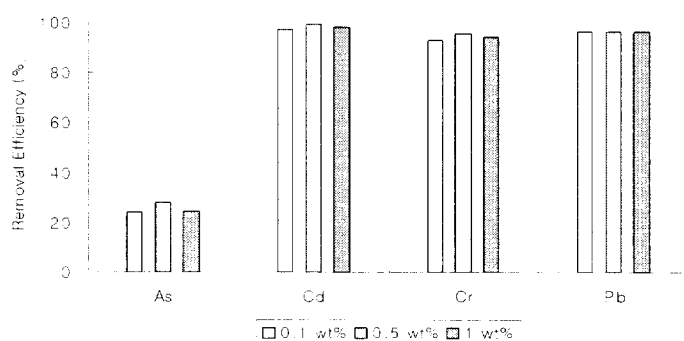
Figure 9. (continued)



(7) Powder active carbon for coagulant



(8) Bentonite for coagulant



(9) Zeolite for coagulant

Figure 9. (continued)

4. 무기응집제를 이용한 중금속 제거 칼럼 반응조 실험

앞서 실시한 무기응집제를 이용한 배치실험을 바탕으로 하여 pilot 규모의 실내 칼럼실험을 실시하였다. Pilot 규모의 실험을 위해 대형 칼럼 반응조를 제작하였으며, Figure 10은 본 실험에 이용한 반응조의 규격을 나타내고 있다. 실험에 이용한 반응조는 자동교반을 위한 회전모터, 교반축, 측면의 시료채취용 밸브, 하부 슬러지 침전을 위한 경사 장치와 슬러지 배출용 밸브를 장착한 아크릴 원통으로 제작되었으며, 지름은 240mm이고 높이는 345mm로 처리용량은 약 16.8L이다.

중금속으로 오염된 지하수를 응집/침전을 이용한 물리/화학적인 방법으로 정화하기 위한 대형 칼럼실험을 위해, 증류수에 다양한 중금속 오염물을 spike한 인공오염수를 이용하였다. 앞서 배치실험에서 제거효율이 입증된 염화제이철, 황산제이철, 황산제이철, 황산알루미늄, 소석회 그리고 탄산칼슘을 무기응집제로 이용하였다. 실제 오염 지하수의 대표적 오염 중금속인 Pb를 증류수에 spike한 오염수를 이용하였으며, 소석회와 탄산칼슘을 이용한 실험의 경우에는 As, Cd, Mn, Pb, Zn을 추가로 spike하여 이용하였다. Spike한 오염물질은 (주)아나팩스의 AAS용 표준물질이며 3M의 HNO₃에 용해된 것을 이용하였다. Spike한 농도는 생활용 지하수 기준치 농도를 기준으로 As는 10배, Cd은 10배, Mn은 10배, Pb은 20배, Zn은 1배에 해당되는 0.5mg/L(As), 0.1mg/L(Cd), 3mg/L(Mn), 2mg/L(Pb), 1.5mg/L(Zn)이었다.

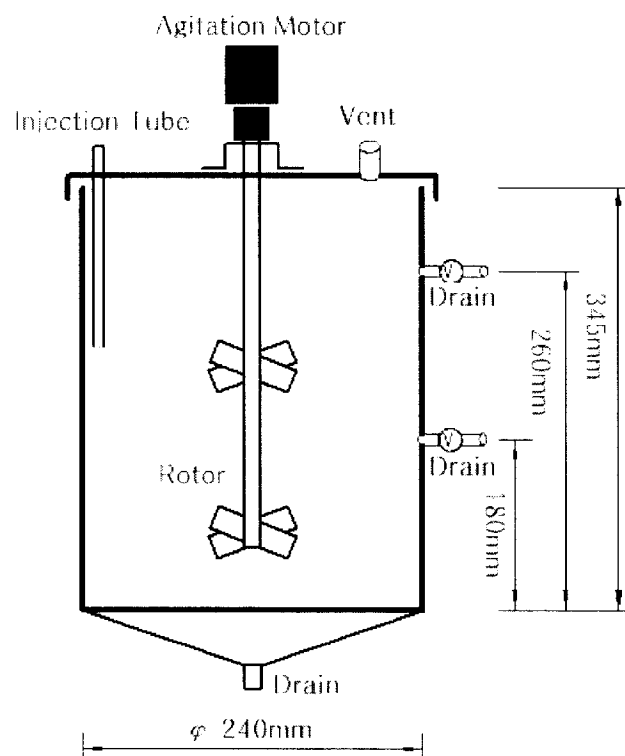


Figure 10. Reaction column designed for pilot scale column experiment.

Table 7. Coagulants used for pilot scale column experiments

Name	Chemical Formular	Purchased Company
Ferric chloride (hydrate)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kanto chemical
Ferrous sulfate (hydrate)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Yakuri pure chemical
Ferric sulfate (hydrate)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Wako pure chemical
Aluminum sulfate (hydrate)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\sim 14\text{H}_2\text{O}$	Yakuri pure chemical
Calcium hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Yakuri pure chemical
Calcium carbonate	CaCO_3	Shinyo pure chemical

Table 8. Water quality standards for groundwater(unit: mg/L)

(Ministry of Environment, 2003)

Item	For drinking water	For living water	For industrial water	For landfill leachate discharged limit
As	0.05	0.05	0.1	0.5
Cd	0.005	0.01	0.02	0.1
Mn	0.3	0.3	—	10
Pb	0.05	0.1	0.2	1
Zn	1	1.5	5	5
Fe	0.3	0.3	0.3	10

4.1. 대형 칼럼실험 방법

본 실험에 이용한 증류수는 1차 멤브레인필터를 거친 후 증류기에 의해 증류된 증류수를 이용하였으며, 오염수 용량은 교반하였을 때의 반응조 용량을 고려하여 배 실험당 15L씩 이용하였다. 실험은 반응조에 증류수 15L를 채운 후 오염물을 적정 농도가 되게 주입하고, 균일한 혼합을 위해 110rpm으로 10분간 교반을 한 후, 배치실험에 의해 결정된 적정량의 무기응집제를 반응조에 첨가하였다. 첨가한 응집제와 오염수가 균일하고 완전한 혼합을 이루어 플록을 형성시키기 위해, 소량의 오염수를 이용하여 용해시킨 용액상의 응집제를 반응조에 주입하였다. 응집제를 주입한 후 110rpm으로 10분간 교반을 실시하였다. 형성된 플록의 침전을 유도하기 위해 위해 오염수를 정지시킨 후 30분, 60분의 간격으로 상등액을 채수하였다.

중금속을 spike한 오염수의 pH는 2.7~2.9이므로 응집제의 종류에 따라 플록형성을 위한 적정 pH로 오염수를 유지하기 위하여 응집제를 혼합한 후 5N NaOH용액을 주입하였다. NaOH를 추가한 응집제는 황산제일철, 황산제이철, 염화제이철, 황산알루미늄이며 이들 응집제가 최적의 플록을 형성하는 오염수의 pH는 5~10인 것과 생활용 지하수의 pH기준이 5.8~8.5인 것을 감안하여 오염수를 균일하게 pH7로 조정하였다.

침전 후 상등액을 채수한 다음 반응조 하부에 침전된 슬러지를 상등액과 분리시켜 새로운 오염수에 재 주입함으로써 중금속 제거를 위한 슬러지의 재활용 효율을 측정하였다. 또한 채수한 상등액의 탁도 제거를 위해 조립질 모래여과칼럼을 이용한 급속여과공정을 실시하였다. 여과에 이용한 모래는 US Silica Company의 F-35 ottawa sand(평균입경 0.5mm)를 체가름하여 0.425mm이상의 조립질 모래만을 이용하였으며, 체가름 후의 조립질 모래를 약산으로 세척하여 건조한 후 직경 50mm인 유리칼럼(Kimble/Kontes, Chromaflex column)에 80mm 높이로 충전하여 이용하였다. 대형 칼럼실험 과정은 Figure 11에 나타내었다.

실험과정에서 spike한 오염수, 응집제를 첨가한 오염수, 5N NaOH용액을 추가하여 플록을 형성시킨 시료, 침전 후 30분과 60분의 상등액 그리고 모래여과칼럼을

통과한 용액들의 중금속 농도를 AAS(Perkinelmer, AAnalyst 200)을 이용하여 분석하였고 상등액의 pH와 TDS(Isteck, 815PDC)도 측정하였다.

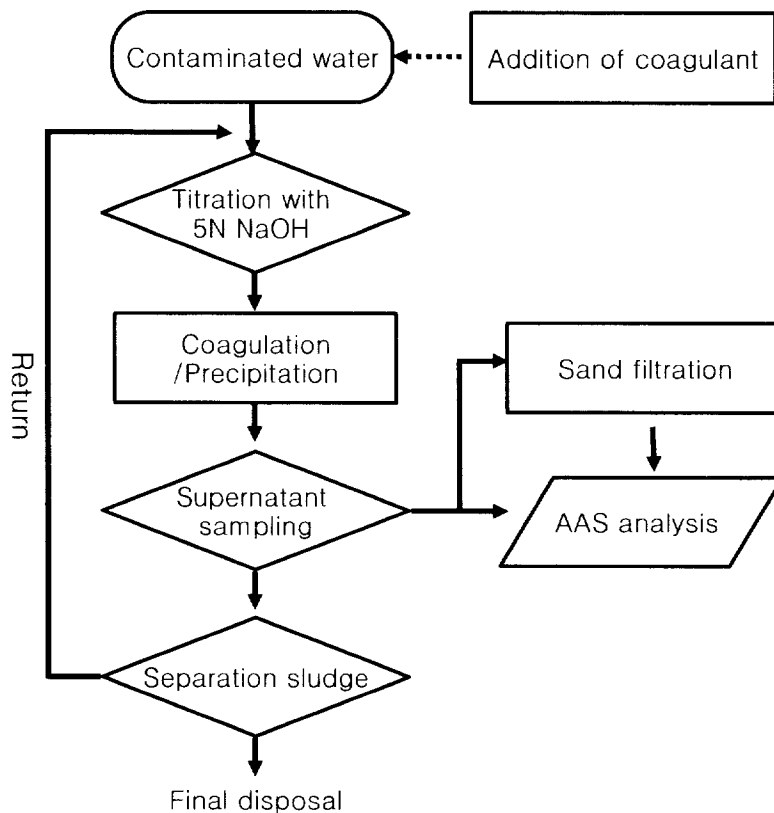


Figure 11. The flow chart of column experiment for heavy metal remediation.

4.2. 무기응집제를 이용한 칼럼실험 및 결과

4.2.1. 염화제이철을 이용한 칼럼실험 및 결과

염화제이철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)은 조해성이 강한 황갈색의 결정으로 물에 잘 용해되며 수용액은 가수분해하여 강산성을 보인다. 또한 pH5~11에서는 침전성이 좋은 무거운 플록을 형성하고 알칼리 영역에서도 침전이 유효하여 높은 pH의 폐수처리 등에 이용되는 응집제이다(고광백 외, 1993; 환경부, 1997).

실험은 15L의 증류수에 Pb를 2mg/L로 spike한 후 염화제이철을 오염수의 0.1wt%로 첨가하였다. 오염수는 AAS용 표준용액을 이용한 Pb의 spike로 pH가 2.9가 되었고 염화제이철의 첨가로 pH는 2.33으로 더 낮아져 염화제이철의 플록이 생성되는 pH조건으로 조정해줄 필요가 있어 5N NaOH용액을 주입하여 용액의 pH를 7로 조정하였다. 이때 주입한 5N NaOH용액은 약 38mL이었으며, 응집제 첨가 후 투명한 황색을 띠던 용액에 NaOH를 주입함으로써 적갈색의 플록이 형성되었다. 응집제 주입과 5N NaOH 주입 후 혼합을 위해 110rpm으로 10분씩 교반해 주었으며 플록형성으로 생성된 슬러지를 용액과 분리시키기 위한 침전을 유도하였다. 침전 후 30분, 60분에 상등액을 1L씩 채수하였고 60분 이후 슬러지를 상등액과 분리시켰다. 분리된 슬러지는 다시 새로운 오염수에 첨가하여 슬러지재활용실험을 하였다.

1차 실험에서 생성된 슬러지의 양은 약 730g이며 이 1차 슬러지를 새로운 오염수에 주입한 후의 pH는 2.98이었다. 따라서 플록형성을 위해 5N NaOH용액을 약 4mL주입하여 pH7로 조정하였다. 플록 형성 후 1차 실험과 마찬가지로 침전 후 30분, 60분 후에 상등액 1L를 채수하였으며, 이후 슬러지를 분리하여 다시 슬러지재활용실험을 하였다. 이 슬러지재활용과정은 4회에 걸쳐 반복 실시하였으며 4회 슬러지재활용실험부터는 슬러지의 침강성이 좋지 않았다. Figure 12는 염화제이철을 이용한 칼럼실험의 과정을 나타내고 있으며, 침전 사진은 침전 후 30분의 사진이다.

채수한 상등액내의 Pb농도는 AAS를 이용하여 분석하였으며, 응집제가 철염인 것을 감안하여 Fe의 농도를 추가적으로 측정하였다. 염화제이철을 응집제로 이용한 칼럼실험 결과는 Table 9에 나타내었다.

염화제이철을 첨가하여 응집/침전 시킨 첫 번째 실험의 상등액에서 Pb는 검출되지 않았다. 또한 침전 후 상등액과 분리된 슬러지의 재활용실험에서는 Pb는 재활용 2회 실험까지 처리수에서 검출되지 않았고, 슬러지재활용 3회와 4회 실험에서는 지하수 생활용수 기준치인 0.1mg/L로 나타났다. 슬러지를 재활용하는 경우, 응집/침전 공정만으로 오염수로부터 Pb를 제거하여 지하수 생활용수 기준치를 만족시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 슬러지의 재활용이 반복되면서 상등액 내 부유물의 양이 늘어나 처리된 상등액의 색은 무색에서 갈색으로 변하였고, 결국 응집/침전에 의한 Pb제거 효과는 감소하는 것으로 나타났다.

Pb이외에 추가적으로 분석한 Fe의 농도는 침전 후 30분, 60분에 따라 농도차이가 났으나 모든 상등액에서 지하수 기준치 0.3mg/L 이상의 농도를 나타내었다. 상등액내의 Pb제거 이외에 Fe의 제거를 위한 추가 공정이 필요할 것으로 판단되어 본 실험에서는 조립질모래를 이용한 여과공정을 추가하여 실시하였다. 침전 후 30분, 60분에 채수한 1L의 상등액을 여과칼럼 상부에 채워 하향류 방식으로 여과하였고 여과속도는 약 44mL/min이었다. 여과칼럼을 통과한 용액은 100mL씩 연속적으로 채수하여 농도를 분석함으로써 여과사에 의한 중금속 제거효율을 측정하였다. Figure 13은 실험에 사용한 여과칼럼 사진이다. 그리고 Table 10은 염화제이철을 이용한 응집/침전 처리후의 상등액을 조립질 모래여과칼럼을 이용하여 여과한 후 Pb, Fe의 농도이며, AAS 농도분석결과 Pb, Fe 모두 검출되지 않았다.

실험결과 염화제이철 첨가에 의한 응집/침전 공정 후에 모래여과공정을 추가하는 것만으로도 유출수내의 Pb와 Fe의 농도를 매우 효과적으로 저감할 수 있으며, 모래여과를 추가함으로써 슬러지의 재활용 효율도 크게 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

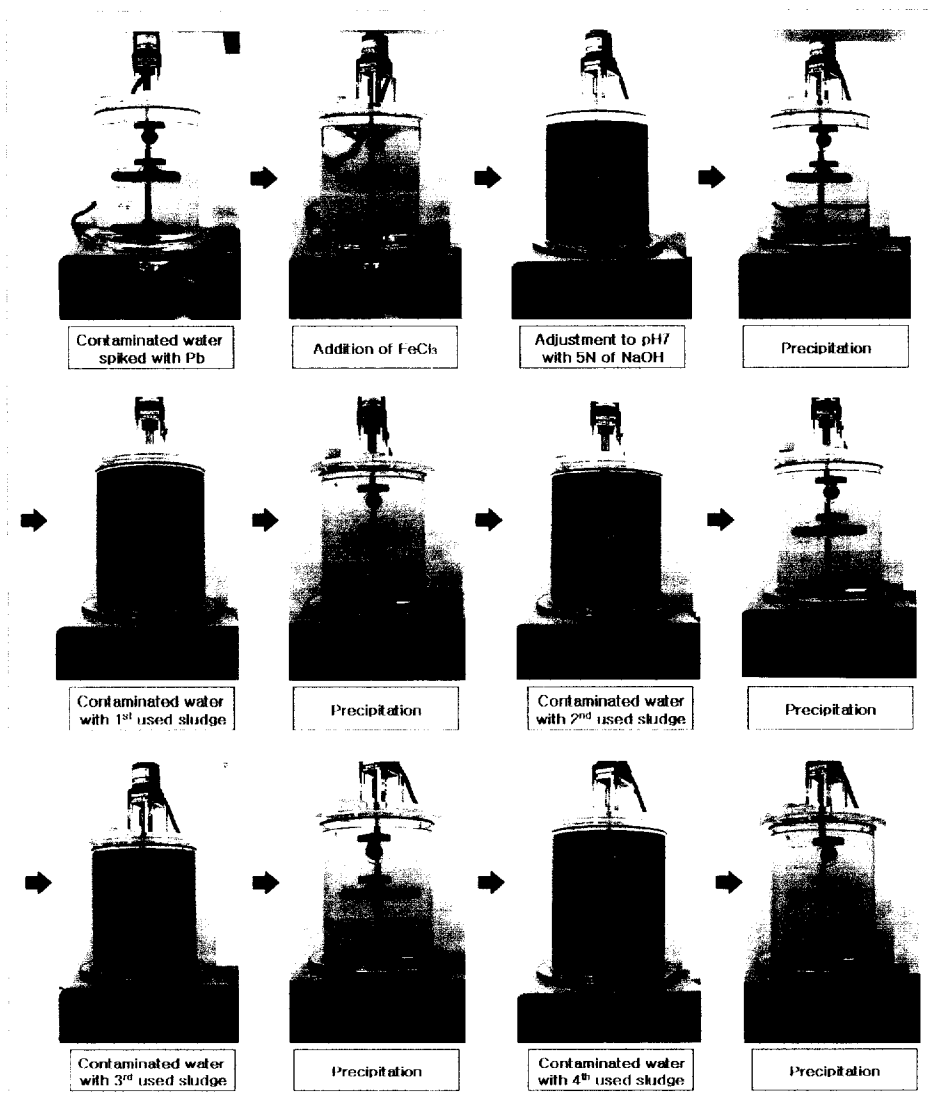


Figure 12. Photograph of column experiment with FeCl_3 for Pb remediation.

Table 9. Results of column experiment for Pb remediation with FeCl₃

Sample		Pb		Fe (mg/L)	pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)			
0.1wt% FeCl ₃ addition	Pb Spike	1.98		0.00	2.9	471
	FeCl ₃	1.98		39.30	2.33	2560
	NaOH → pH7	2.40		39.67	7.65	992
	30min	0.00	100.0	0.47	7.54	1062
	60min	0.00	100.0	0.33	6.8	1070
1st sludge recycle	Pb Spike	1.88		0.00	2.8	455
	1st sludge	3.85		39.35	2.98	322
	NaOH → pH7	4.38		39.81	7.53	169
	30min	0.00	100.0	1.95	6.46	174
	60min	0.00	100.0	0.61	6.34	185
2nd sludge recycle	Pb Spike	1.98		0.00	2.85	467
	2nd sludge	5.63		39.30	3.03	290
	NaOH → pH7	6.98		39.58	7.37	126
	30min	0.00	100.0	1.40	6.51	133
	60min	0.00	100.0	0.37	6.55	131
3rd sludge recycle	Pb Spike	1.98		0.00	2.81	445
	3rd sludge	7.08		39.16	2.99	290
	NaOH → pH7	8.23		39.44	7.2	126
	30min	0.10	94.7	2.05	6.3	130
	60min	0.10	94.7	0.88	6.34	126
4th sludge recycle	Pb Spike	1.98		0.00	2.82	471
	4th sludge	8.65		39.16	3.02	280
	NaOH → pH7	10.52		39.35	7.57	138
	30min	0.10	94.7	1.77	6.44	132
	60min	0.10	94.7	1.02	5.93	129

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

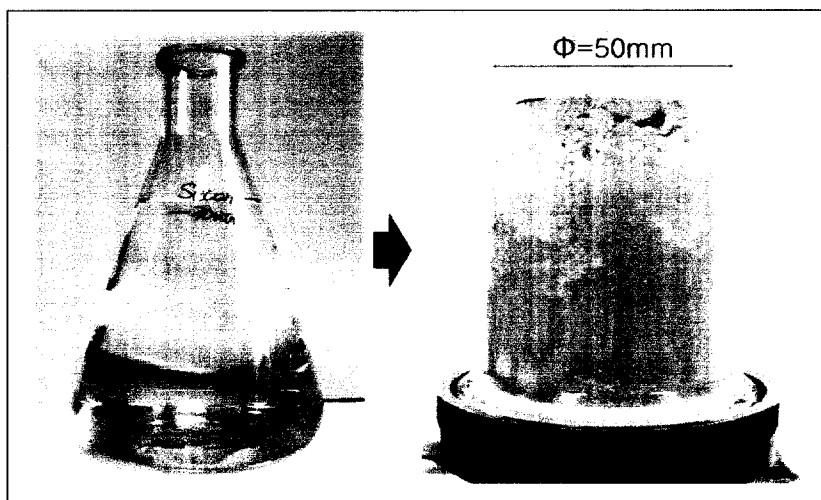


Figure 13. Separated supernatant and sand filtration column.

Table 10. Results of coarse sand column filtration for Pb and Fe remediation

Sand column filtration concentration (mg/L)	30min		60min	
	Pb	Fe	Pb	Fe
0.1wt% FeCl ₃ addition	0.00	0.00	0.00	0.00
1st sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.00
2nd sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.00
3rd sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.00
4th sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.06

4.2.2. 황산제일철을 이용한 칼럼실험 및 결과

황산제일철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)은 녹색의 결정으로 pH9~11의 알칼리 영역에서 플럭이 형성되어 폐수처리에서 적용성이 한정된 무기응집제이다(고광백 외, 1993; 환경부, 1997).

칼럼실험 조건은 앞의 염화제이철을 이용한 실험과 같다. Pb 2mg/L로 spike한 오염수 15L에 0.1wt%의 황산제일철을 첨가(pH2.77)한 후, 5N NaOH용액을 주입하여 오염수를 pH7로 조정하여 플럭을 형성시킨 후 침전을 유도하였다. 침전 후 30분과 60분에 상등액을 1L씩 채수하여 AAS를 이용해 Pb, Fe의 농도를 측정하였다. 또한 60분 침전 후 상등액과 분리한 슬러지를 다시 새로운 오염수에 첨가하여 오염수내의 Pb를 제거하는 슬러지재활용실험을 2회 반복 실시하였다. 오염수에 0.1wt%의 황산제일철을 첨가한 후 pH7로 조정하는데 이용된 5N NaOH용액은 24mL이며 이후 슬러지 재활용에서는 5.5mL, 4.5mL가 이용되었다. 황산제일철을 이용한 칼럼실험과정은 Figure 14에, 실험결과는 Table 11과 Table 12에 나타내었다.

황산제일철은 염화제이철과 달리 침전 후 30분, 60분의 상등액에서도 부유물질이 많이 존재하였으며 상등액내의 Pb, Fe농도 또한 높았다. 2회 재활용 실험부터는 상등액과 슬러지의 분리가 잘 일어나지 않아 실험은 2회 재활용까지만 실시하였다. 채수한 상등액을 모래여과를 한 후에도 여과전보다 Pb농도는 낮아졌지만, 그 제거율은 염화제이철에서보다 많이 낮게 나타났다. 황산제일철을 첨가한 실험에서는 슬러지와 분리된 상등액의 색이 거의 투명한 무색이었으나, 슬러지 재활용 1회 실험부터는 부유물을 많이 함유되어 아주 진한 색의 부유입자들이 60분이 지나도 상등액으로부터 분리가 되지 않았으며, 슬러지의 침전도 충분히 일어나지 않았다. 황산제일철을 이용하여 pH를 조정한 후 응집/침전을 유도하는 중금속의 제거실험은 상등액과 슬러지의 분리시간이 길어 투명한 상등액을 얻기에는 오랜 시간이 소요되었다. 슬러지 재활용 1회 실험까지는 상등액에서 Pb가 검출되지 않았으나, 재활용 2회부터는 제거효율이 떨어져 기준치 이상의 농도를 나타내었다. 상등액의 Fe

농도는 모두 기준치 이상을 나타내어 Fe제거를 위한 후처리 공정이 필요하였다. 상등액으로부터 Fe를 제거하기위한 모래여과칼럼 실험에서, 여과칼럼 통과 후 Pb는 감소하였으나 재활용 2회 실험에서는 검출되었다. 모래여과후의 Fe의 농도는 모두 수질기준치인 0.3mg/L이상이 검출되어 황산제일철을 응집제로 사용하는 경우 모래여과만으로는 처리수의 Fe의 제거가 어려운 것으로 나타났다. 결과적으로 pH7영역에서 황산제일철의 경우 염화제이철보다 응집/침전에 의한 중금속 제거효율은 낮은 것으로 나타났으며, 처리수의 Fe제거를 위한 다른 후처리 공정이 필요할 것으로 판단되었다.

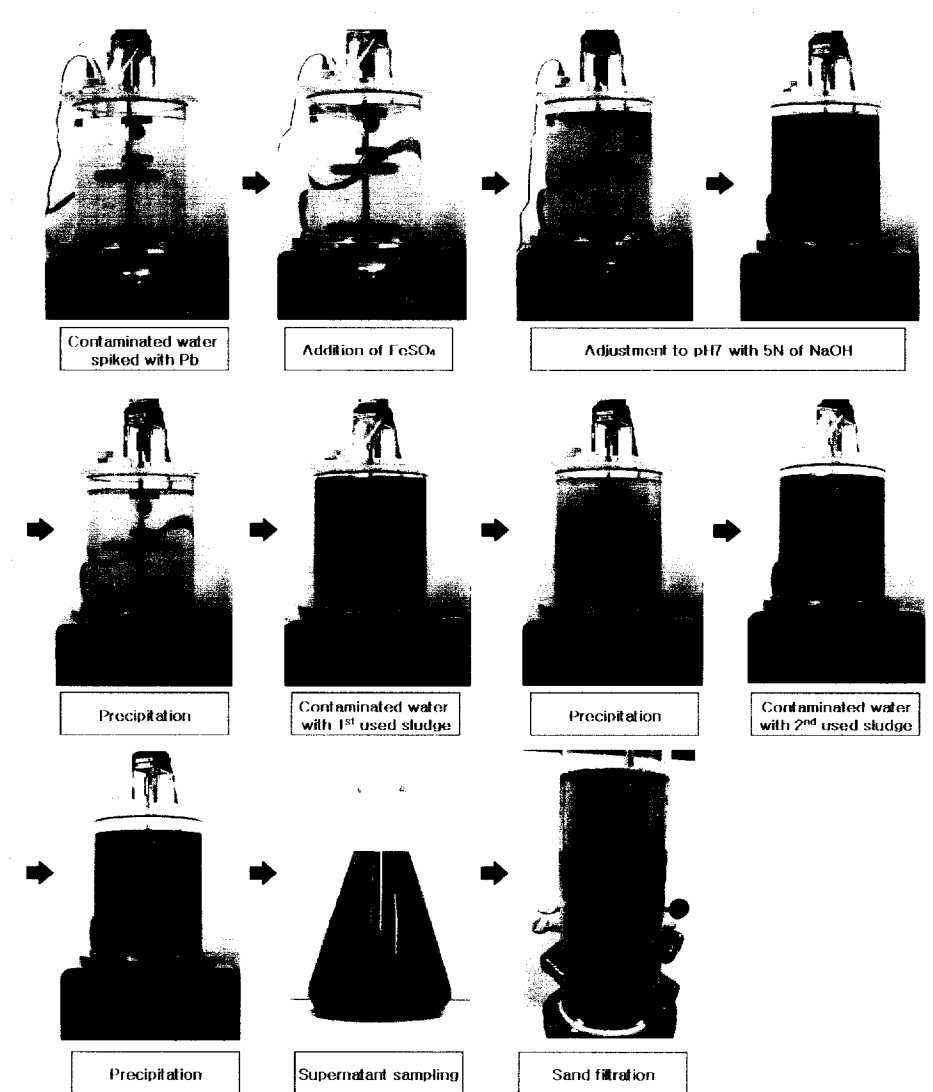


Figure 14. Photograph of column experiment with FeSO_4 for Pb remediation

Table 11. Results of column experiment for Pb remediation with FeSO_4

Sample		Pb		Fe (mg/L)	pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)			
0.1wt% Ca(OH)_2 addition	Pb Spike	1.98		0.09	2.76	370
	FeSO_4	2.08		39.59	2.77	796
	$\text{NaOH} \rightarrow \text{pH}7$	0.00		5.14	7.15	709
	30min	0.00	100.0	4.86	6.14	698
	60min	0.00	100.0	3.99	6.14	725
1st sludge recycle	Pb Spike	2.08		0.00	2.8	350
	1st sludge	0.42		32.62	5.35	206
	$\text{NaOH} \rightarrow \text{pH}7$	0.00		5.73	7.64	207
	30min	0.00	100.0	0.32	6.49	193
	60min	0.00	100.0	0.78	6.19	195
2nd sludge recycle	Pb Spike	2.19		0.05	2.75	437
	2nd sludge	3.02		22.66	2.87	207
	$\text{NaOH} \rightarrow \text{pH}7$	0.10		1.79	8.95	138
	30min	0.52	76.2	8.72	8.7	136
	60min	0.31	85.7	9.22	8.62	139

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

Table 12. Results of coarse sand column filtration for Pb and Fe remediation

Sand column filtration concentration (mg/L)	30min		60min	
	Pb	Fe	Pb	Fe
0.1wt% FeSO_4 addition	0.00	3.49	0.00	3.08
1st sludge recycle	0.00	0.96	0.00	1.06
2nd sludge recycle	0.51	0.96	0.10	4.03

4.2.3. 황산제이철을 이용한 칼럼실험 및 결과

황산제이철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)은 백색내지 담백색의 분말로 물에 녹아 갈색을 나타내나, pH4~12에서 적갈색의 침전물을 형성한다. 응집 pH의 범위가 넓고 플러이 부거워 폐수처리의 전반에 걸쳐 널리 이용되는 응집제이다(고광백 외, 1993; 환경부, 1997).

Pb 2mg/L로 spike한 오염용액에 0.1wt% 황산제이철을 첨가하고 5N NaOH용액을 이용하여 오염수의 pH가 7이 되게 조정하여 생성되는 플러의 응집/침전에 의해 오염용액으로부터 Pb를 제거하는 칼럼반응조 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 반응조와 기타 실험방법은 앞의 염화제이철과 같으며, 슬러지 재활용 실험은 4회 반복 실시하였다. 황산제이철 실험 역시 채수한 상등액에서 Fe의 농도가 높아 모래여과를 실시하였다. 실험과정은 Figure 15에 나타내었다.

오염수에 황산제이철 0.1wt%를 첨가하면 오염수의 색은 갈색으로 변하였으나, 황산제이철은 모두 용해되어 플러를 형성하지 않았다. 5N NaOH용액을 약 46mL 주입하여 pH를 7이 되게 조정하고 충분한 반응을 위해 10분간 110rpm으로 교반하면 적갈색의 플러이 형성되며, 교반정지 후 빠른 속도로 침전되어 슬러지를 형성하였다. 슬러지재활용실험에서는 재활용 횟수가 증가할수록 슬러지 침강속도는 느려졌으며, 상등액내 존재하는 부유물의 양은 증가하였다. Table 13은 0.1wt% 황산제이철을 이용하여 오염용액내의 Pb를 응집/침전으로 제거한 반응조 실험결과이고, Table 14는 모래여과칼럼을 통과한 유출수의 Pb, Fe 농도분석 결과이다.

상등액의 Pb와 Fe의 농도분석결과 슬러지 재활용 실험 3회까지는 Pb가 검출되지 않아 Pb제거 효율이 높게 나타났으나, Fe농도는 지하수 수질기준치 0.3 mg/L 이상을 유지하였다. Fe제거를 위해 상등액을 모래 여과시킨 유출수에서 Fe은 거의 검출되지 않아 대부분이 제거되어 매우 높은 제거효율을 나타내었다. 결과적으로 pH7의 영역에서 황산제이철의 중금속 제거효율은 황산제이철 보다는 높고 염화제이철과는 비슷한 것으로 나타났으며, 모래여과공정이 첨가되는 경우 오염수내 Pb의 제거에 황산제이철을 4회 이상 재활용하여 이용할 수 있을 것으로 판단되었다.

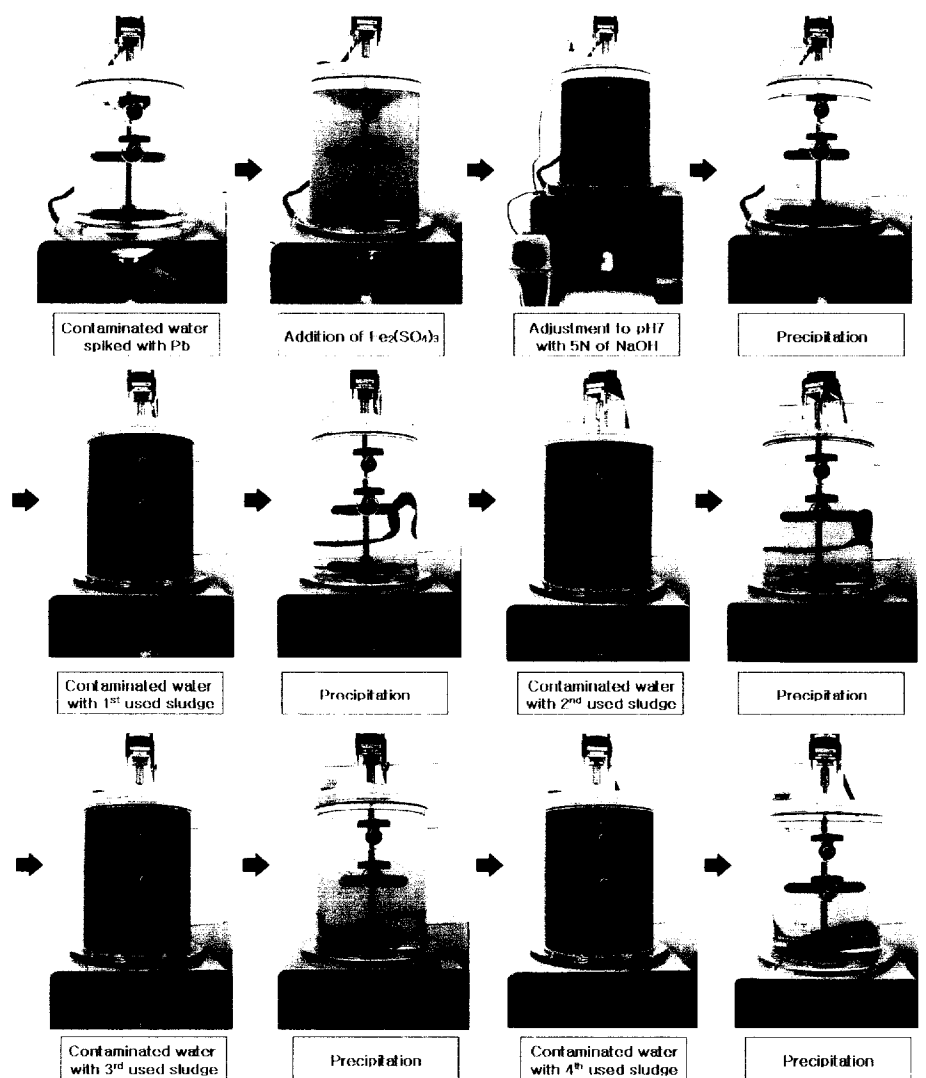


Figure 15. Photograph of column experiment with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ for Pb remediation.

Table 13. Results of column experiment for Pb remediation with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Sample		Pb		Fe (mg/L)	pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)			
0.1wt% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ addition	Pb Spike	2.11		0.00	2.76	386
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2.11		36.39	2.39	1395
	NaOH→pH7	2.32		36.52	6.99	
	30min	0.00	100.0	0.87	6.56	1055
	60min	0.00	100.0	0.42	6.54	1028
1st sludge recycle	Pb Spike	2.00		0.00	2.82	470
	1st sludge	3.58		36.43	3.01	
	NaOH→pH7	4.74		36.52	6.78	210
	30min	0.00	100.0	0.54	6.4	210
	60min	0.00	100.0	0.42	6.31	213
2nd sludge recycle	Pb Spike	2.00		0.00	2.78	476
	2nd sludge	5.68		36.52	3	315
	NaOH→pH7	6.84		36.60	7.21	136
	30min	0.00	100.0	1.49	6.67	136
	60min	0.00	100.0	1.16	6.65	139
3rd sludge recycle	Pb Spike	2.00		0.00	2.8	470
	3rd sludge	8.53		36.56	2.91	125
	NaOH→pH7	8.32		36.22	8.45	146
	30min	0.00	100.0	1.00	8.12	146
	60min	0.00	100.0	0.71	8.1	115
4th sludge recycle	Pb Spike	2.00		0.08	2.78	343
	4th sludge	9.05		36.18	3.02	250
	NaOH→pH7	10.11		36.22	7.4	132
	30min	0.11	94.7	1.70	6.13	129
	60min	0.11	94.7	0.91	6.1	128

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

Table 14. Results of coarse sand column filtration for Pb and Fe remediation

Sand column filtration concentration (mg/L)	30min		60min	
	Pb	Fe	Pb	Fe
0.1wt% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ addition	0.00	0.00	0.00	0.00
1st sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.00
2nd sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.00
3rd sludge recycle	0.00	0.00	0.00	0.00
4th sludge recycle	0.00	0.06	0.00	0.06

4.2.4. 황산알루미늄을 이용한 칼럼실험 및 결과

황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\sim 14\text{H}_2\text{O}$)은 폐수처리 전반에 걸쳐 널리 이용되는 무기응집제로써 안전성이 높고 부식성이 적으며, 생성되는 플록은 가볍고 발생량이 많은 편이다. 플록의 생성을 위한 적정 pH는 5~7.5이다(고광백 외, 1993; 방미란 외, 1998; 환경부, 1997).

Pb 2mg/L로 오염시킨 오염수에 황산알루미늄 0.1wt%를 첨가하여 오염수로부터 Pb를 제거하는 반응조 실험을 실시하였다. 오염수에 황산알루미늄을 첨가하면 pH가 약2~4가 되어, 응집/침전을 유도하기 위해 앞서의 실험들과 마찬가지로 오염수의 pH를 7로 조정하기 위해 5N NaOH용액을 약 32mL를 주입한 후, 110rpm으로 10분 동안 교반을 실시하여 반응조 내에서 혼합이 충분히 일어나도록 하였다. 교반 후 정치시킨 오염용액에서 흰색의 슬러지가 침전되었고 상등액을 채수하여 Pb 농도를 분석하였다. 슬러지 재활용 실험은 4회에 걸쳐 반복 실시하였으며, 슬러지와 분리된 상등액에서 Fe이 검출되지 않았으며, 상등액이 슬러지 재활용 실험에서도 부유물이 거의 함유되지 않은 상태로 유지됨으로 모래여과 후처리 공정은 실시하지 않았다. 실험 과정은 Figure 16에 나타내었다.

황산알루미늄을 0.1wt% 첨가한 오염수의 상태는 응집제 첨가전과 차이점이 관찰되지 않았고, 5N NaOH용액을 추가한 후에는 플록의 형성이 관찰되었다. 플록의 응집/침전에 의해 형성된 슬러지는 흰색의 반투명상태였으며, 상등액과의 분리가 비교적 잘 일어나서 분리하기 용이하였다. 침전 후 30분, 60분에 채수한 상등액은 깨끗하고 맑은 상태였으며 채수한 후 오랜 시간이 경과한 후에도 상등액내에서 부유입자들의 추가 침전은 관찰되지 않았다.

황산알루미늄을 응집제로 이용한 반응조 실험결과는 Table 15에 나타내었다. 슬러지와 분리된 상등액에서 Pb는 검출되지 않았으며, 슬러지의 재활용이 반복됨에 따라 상등액의 Pb농도는 증가하였다. 슬러지재활용실험 2회까지 Pb농도는 생활용지하수 기준치 이하로 나타났으나, 슬러지재활용실험 3회부터는 상등액의 Pb농도가 기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 응집제의 재활용 효율이 황산제이철이나 염화

제이철보다는 떨어지나, 철염응집제의 경우와는 다르게 처리수내의 Fe와 색도를 추가적으로 제거할 필요가 없다는 장점을 가지고 있어 오염수내의 중금속 제거를 위해 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단되었다.

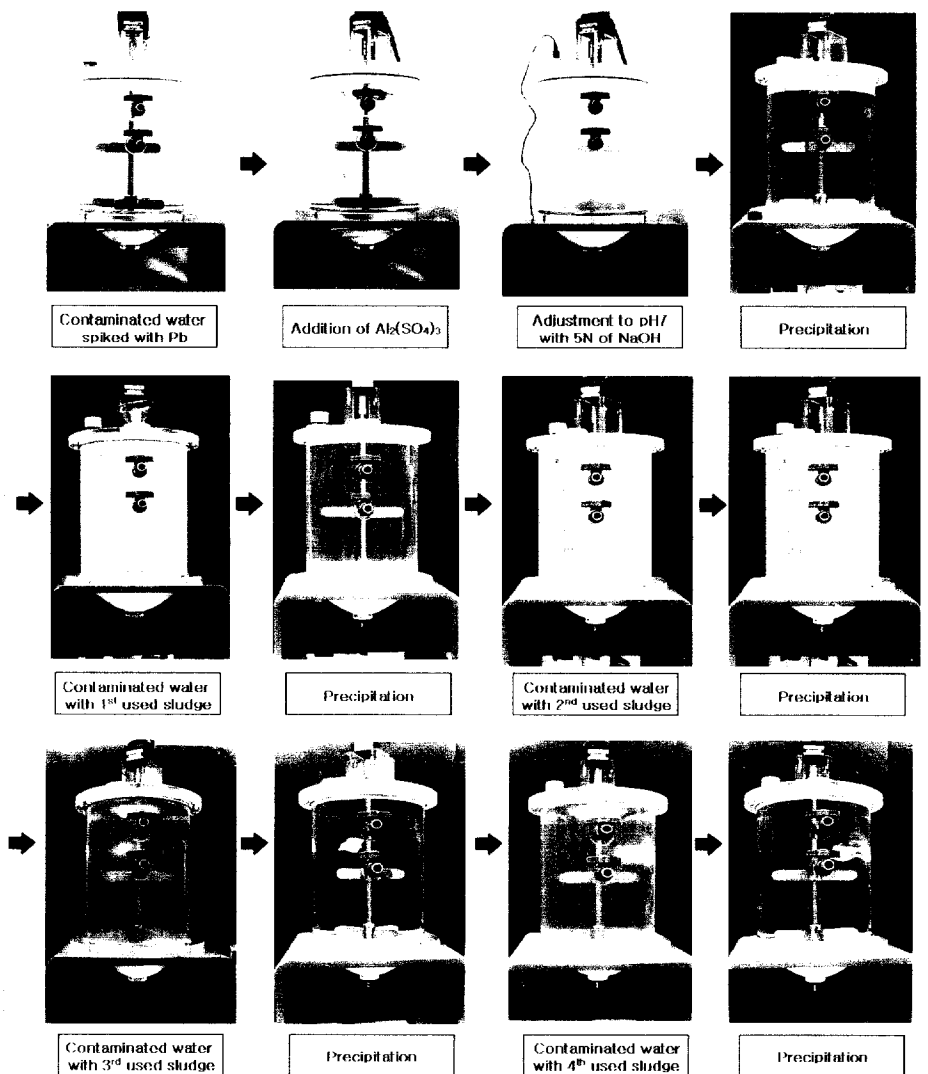


Figure 16. The photograph of column experiment with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for Pb remediation.

Table 15. Results of column experiment for Pb remediation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Sample		Pb		pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)		
0.1wt% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition	Pb Spike	2.04		2.90	476
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.04		2.78	
	NaOH→pH7	0.00		7.15	840
	30min	0.00	100.0	6.99	873
	60min	0.00	100.0	7.00	859
1st sludge recycle	Pb Spike	2.04		2.98	479
	1st sludge	3.06		3.48	152
	NaOH→pH7	0.00		7.19	215
	30min	0.00	100.0	6.86	207
	60min	0.00	100.0	5.35	222
2nd sludge recycle	Pb Spike	2.01		2.74	465
	2nd sludge	4.18		4.10	131
	NaOH→pH7	0.00		7.02	145
	30min	0.00	100.0	6.46	140
	60min	0.10	95.0	6.33	138
3rd sludge recycle	Pb Spike	1.98		2.87	—
	3rd sludge	5.10		3.01	—
	NaOH→pH7	0.31		6.69	—
	30min	0.21	89.5	6.37	137
	60min	0.31	84.2	6.21	142
4th sludge recycle	Pb Spike	1.98		2.87	463
	4th sludge	6.01		2.90	135
	NaOH→pH7	0.52		7.47	138
	30min	0.31	84.2	6.41	136
	60min	0.42	78.9	6.28	137

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

4.3. 소석회와 석회석을 이용한 중금속 제거실험

4.3.1. 소석회와 석회석을 이용한 중금속 제거 배치실험

Ca계열 응집제로 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 석회석(CaCO_3)을 이용한 중금속 제거 배치 실험을 실시하여, 오염수내의 중금속 제거에 필요한 소석회와 석회석의 첨가량, 시간별 침전효율과 농도변화를 측정하였다. 오염수에 시약용 소석회와 석회석을 첨가하고 침전 후 시간별로 상등액을 채수하여 중금속 농도, pH와 TDS의 변화를 측정하였다.

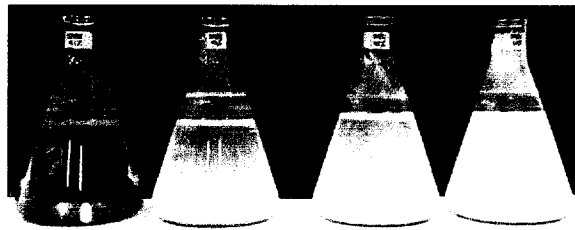
4.3.1.1. 실험 방법

오염수는 증류수에 표준용액((주)아나팩스, AAS 표준용액)을 이용하여 As, Cd, Mn, Pb, Zn을 각각 0.5, 0.1, 3, 2, 1mg/L로 spike하여 이용하였다. 오염수 1L를 1L용량의 삼각플라스크에 담은 후 시약용 소석회(순도 95%)와 석회석(순도 99%)을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1wt%씩 첨가하고 자석교반기를 이용하여 10분간 급속교반을 한 후 침전이 일어나게 하였다. 침전 후 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 8, 12시간에 상부 1.5cm 위치에서 유리피펫을 이용하여 상등액을 20mL씩 채수하였다. 채수한 용액은 AAS를 이용하여 중금속 농도를 분석하였고, pH와 TDS를 측정하였다. 침전 12시간 후의 상등액을 조립질 모래여과칼럼을 이용하여 급속여과를 실시하였고 이때의 모래여과칼럼 통과유속은 58.8mL/min이었다. 모래여과후 최종배출용액은 AAS를 이용하여 중금속 농도분석을 하였다. Figure 17은 석회와 소석회를 이용한 중금속 제거 배치실험을 나타낸다.

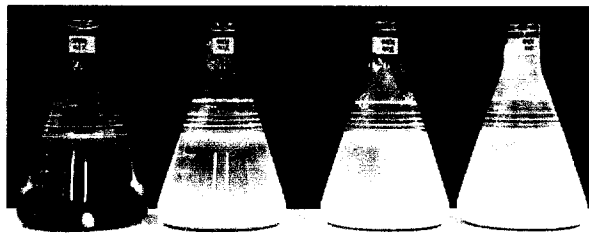
4.3.1.2. 실험 결과

중금속 제거 배치실험 결과는 Table 16과 Table 17에 나타내었다. 소석회를 첨가한 경우 As, Mn 그리고 Zn의 제거율이 높았다. 대부분 침전 5시간 이후부터는 거의 동일한 제거율이 나타났으며, 소석회의 첨가량이 많을수록 각 중금속별 제거율은 높았다. 1wt%의 소석회 첨가시 As는 99%, Cd는 74%, Mn은 99%, Pb는 44%, Zn은 93%의 제거율을 보였다. 그러나 침전 12시간 후 모래여과칼럼을 통과 시킴으로써 잔류했던 As, Mn, Pb의 대부분이 제거됨을 알 수 있었다. 소석회 0.1wt% 첨가만으로도 오염수의 pH는 11이상이었고, TDS도 높은 값을 나타내었다.

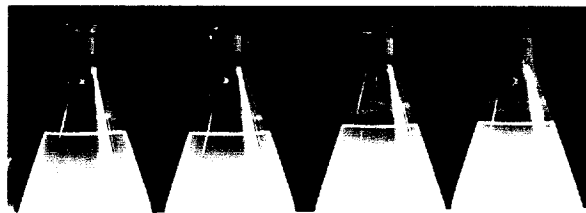
석회석을 첨가한 경우 소석회 첨가에서 제거율이 비교적 낮았던 Cd과 Pb의 제거율이 높게 나타났다. 석회석 첨가 후 용액의 pH는 7.7~8.0을 유지하였으며, TDS 또한 300 정도의 낮은 값을 나타내었다. 침전 3시간 이후부터 거의 동일한 제거율을 보였으며, 첨가량이 많을수록 제거율이 높게 나타났다. 1wt% 석회석 첨가한 경우 As는 32%, Cd는 93%, Mn은 56%, Pb는 100%, Zn은 77%의 제거율을 나타내었다. 모래여과칼럼을 통과한 용액에서는 Zn의 경우에만 약 60%의 제거율을 나타내었고 다른 중금속에서는 석회석과 같은 높은 제거효율은 볼 수 없었다.



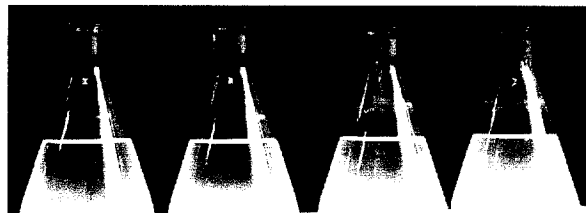
(a) 1 hour precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$



(b) 5 hours precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$



(c) 1 hour precipitation with CaCO_3



(d) 5 hours precipitation with CaCO_3

Figure 17. Photograph of batch test with the addition of 0.1, 0.3, 0.5 and 1wt% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 (Amount added increases from left to right).

Table 16. Results of batch test with 0.1, 0.3, 0.5 and 1wt% Ca(OH)₂

Ca(OH) ₂ (wt%)	Settlement time (hr)	As		Cd		Mn		Pb		Zn		pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)		
Spike		0.42		0.10		2.95		2.11		0.80		3.96	
0.1	0	0.49	—	0.10	0.0	2.64	10.5	2.05	2.9	0.68	14.7	11.39	1009.9
	0.5	0.30	29.3	0.07	33.3	1.56	47.1	1.74	17.6	0.28	64.7	11.37	1.5 x 10 ³
	1	0.21	50.6	0.05	48.1	1.04	64.6	1.74	17.6	0.34	57.6	11.36	998.9
	2	0.14	67.7	0.05	55.6	0.74	74.9	1.68	20.6	0.33	59.1	11.34	1.42 x 10 ³
	3	0.17	59.6	0.03	66.7	0.67	77.2	1.74	17.6	0.27	66.5	11.31	1094.7
	5	0.13	68.2	0.03	70.4	0.52	82.5	1.55	26.5	0.13	84.1	11.28	698.7
	8	0.16	61.4	0.03	66.7	0.48	83.6	1.55	26.5	0.24	69.4	11.28	448.3
	12	0.20	52.1	0.03	66.7	0.45	84.8	1.55	26.5	0.24	70.0	11.23	3.03 x 10 ³
filtration		0.00	99.9	0.01	87.8	0.00	100.0	0.00	100.0	0.00	99.4		
0.3	0	0.50	—	0.11	—	2.74	7.0	1.93	8.8	0.77	3.8	11.81	6.68 x 10 ³
	0.5	0.05	88.2	0.03	66.7	0.26	91.2	1.80	14.7	0.20	75.3	11.74	6.38 x 10 ³
	1	0.04	91.0	0.03	70.4	0.20	93.3	1.86	11.8	0.21	73.8	11.64	5.55 x 10 ³
	2	N.D.	N.D.	0.03	70.4	0.17	94.2	1.80	14.7	0.21	73.6	11.62	6.12 x 10 ³
	3	0.03	94.0	0.03	70.4	0.20	93.3	1.86	11.8	0.19	76.8	11.57	5.96 x 10 ³
	5	0.02	94.6	0.03	74.1	0.17	94.2	1.61	23.5	0.18	77.1	11.56	6.40 x 10 ³
	8	0.02	95.5	0.03	74.1	0.13	95.6	1.86	11.8	0.20	75.6	11.54	5.37 x 10 ³
	12	0.02	95.3	0.03	74.1	0.16	94.7	1.86	11.8	0.19	76.5	11.55	3.84 x 10 ³
filtration		0.00	99.9	0.02	78.0	0.01	99.7	0.00	100.0	0.11	85.9		
0.5	0	0.47	—	0.11	—	1.02	65.5	1.86	11.8	0.74	7.6	12.05	6.91 x 10 ³
	0.5	0.02	95.1	0.03	70.4	0.07	97.7	1.24	41.2	0.07	91.5	12.08	6.59 x 10 ³
	1	0.02	94.9	0.03	74.1	0.15	95.0	1.55	26.5	0.11	86.8	11.99	5.92 x 10 ³
	2	0.02	96.0	0.03	74.1	0.11	96.2	1.49	29.4	0.10	87.6	11.96	5.89 x 10 ³
	3	0.02	95.9	0.03	74.1	0.12	95.9	1.61	23.5	0.12	85.0	11.99	6.34 x 10 ³
	5	0.01	96.6	0.03	74.1	0.12	95.9	1.55	26.5	0.08	89.7	11.98	6.11 x 10 ³
	8	0.01	96.7	0.03	74.1	0.11	96.2	1.68	20.6	0.13	83.2	12.00	5.95 x 10 ³
	12	0.01	97.6	0.02	77.8	0.10	96.5	1.68	20.6	0.14	82.4	11.99	6.15 x 10 ³
filtration		0.00	100.0	0.02	76.8	0.01	99.7	0.00	100.0	0.11	85.8		
1	0	0.36	14.6	0.07	33.3	1.20	59.4	1.49	29.4	0.74	7.6	12.06	6.56 x 10 ³
	0.5	0.03	92.1	0.03	66.7	0.19	93.6	1.80	14.7	0.09	89.1	12.02	4.61 x 10 ³
	1	0.02	96.1	0.03	70.4	0.03	98.8	1.24	41.2	0.04	94.7	12.05	5.77 x 10 ³
	2	0.01	97.8	0.03	66.7	0.02	99.4	1.18	44.1	0.07	91.5	12.05	6.35 x 10 ³
	3	0.01	96.3	0.03	70.4	0.02	99.4	1.18	44.1	0.06	92.6	12.09	4.73 x 10 ³
	5	0.00	99.6	0.03	74.1	0.02	99.4	1.18	44.1	0.06	92.9	12.07	5.62 x 10 ³
	8	0.00	99.5	0.03	74.1	0.02	99.4	1.12	47.1	0.05	93.5	12.07	3.84 x 10 ³
	12	0.00	99.4	0.03	74.1	0.02	99.4	1.18	44.1	0.06	92.6	12.07	4.37 x 10 ³
filtration		0.00	100.0	0.03	74.3	0.01	99.7	0.00	100.0	0.11	86.3		

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

Table 17. Results of batch test with 0.1, 0.3, 0.5 and 1wt% CaCO₃

CaCO ₃ (wt%)	Settlement time (hr)	As		Cd		Mn		Pb		Zn		pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)		
Spike		0.42	0.4	0.10	0.4	2.95	3.4	2.11	0.4	0.94	0.4	3.96	
0.1	0	0.41	3.1	0.08	22.2	2.45	16.7	1.24	41.2	0.68	27.7	7.99	355.7
	0.5	0.31	27.1	0.09	14.8	2.64	10.2	0.25	88.2	0.84	10.3	7.84	356.8
	1	0.30	28.2	0.08	18.5	2.65	9.9	0.12	94.1	0.84	10.6	7.94	330.5
	2	0.29	31.8	0.08	22.2	2.63	10.8	0.00	100.0	0.84	10.6	7.84	335.0
	3	0.24	42.1	0.08	22.2	2.62	11.1	0.00	100.0	0.84	11.2	7.83	327.9
	5	0.25	41.6	0.08	22.2	2.59	12.0	0.00	100.0	0.81	13.5	7.87	337.2
	8	N.D.	N.D.	0.08	25.9	2.58	12.3	0.00	100.0	0.75	20.6	7.92	337.6
	12	0.24	43.8	0.06	37.0	2.53	14.0	0.00	100.0	0.70	25.3	8.16	300.3
	filtration	0.20	51.8	0.03	67.0	2.53	14.3	0.00	100.0	0.25	73.8		
0.3	0	0.40	4.5	0.06	37.0	2.17	26.3	1.06	50.0	0.56	40.7	7.94	372.4
	0.5	0.30	28.2	0.03	74.1	2.32	21.3	0.12	94.1	0.52	45.0	8.27	375.7
	1	0.39	6.4	0.02	77.8	2.37	19.6	0.00	100.0	0.66	29.7	8.07	378.9
	2	0.37	11.2	0.02	81.5	2.33	20.8	0.00	100.0	0.68	27.4	7.94	367.2
	3	0.31	25.4	0.02	81.5	2.30	21.9	0.00	100.0	0.60	36.5	8.07	351.2
	5	0.31	26.8	0.02	81.5	2.28	22.5	0.00	100.0	0.59	37.6	8.21	375.0
	8	0.27	35.4	0.02	81.5	2.32	21.3	0.00	100.0	0.57	39.7	7.85	382.7
	12	0.29	31.5	0.02	81.5	2.31	21.6	0.00	100.0	0.62	33.8	8.03	374.4
	filtration	0.29	31.0	0.03	75.6	2.26	23.3	0.00	100.0	0.21	78.2		
0.5	0	0.56	—	0.08	25.9	1.79	39.2	1.49	29.4	0.68	27.4	7.66	429.8
	0.5	0.44	—	0.02	85.2	2.02	31.3	0.12	94.1	0.48	48.8	7.71	370.4
	1	0.34	18.7	0.01	88.9	2.06	30.1	0.06	97.1	0.51	45.3	7.77	375.2
	2	0.29	31.8	0.01	88.9	2.02	31.3	0.00	100.0	0.48	49.4	7.69	378.8
	3	0.29	30.7	0.01	92.6	1.96	33.3	0.00	100.0	0.37	61.2	8.00	378.6
	5	0.28	32.6	0.01	88.9	1.97	33.0	0.00	100.0	0.51	45.6	7.71	369.5
	8	0.29	32.3	0.01	88.9	1.95	33.9	0.00	100.0	0.47	50.0	7.74	379.7
	12	0.30	28.7	0.01	88.9	1.93	34.5	0.00	100.0	0.45	51.8	7.83	387.7
	filtration	0.29	31.8	0.01	87.8	1.97	33.1	0.00	100.0	0.16	82.5		
1	0	0.43	—	0.05	51.9	0.90	69.6	0.75	64.7	0.37	60.4	7.72	359.9
	0.5	0.28	33.5	0.01	88.9	1.34	54.7	0.00	100.0	0.27	71.8	7.67	412.7
	1	0.31	26.8	0.01	92.6	1.33	55.0	0.00	100.0	0.25	73.5	7.86	359.2
	2	0.26	38.2	0.01	92.6	1.33	55.0	0.00	100.0	0.23	75.6	7.74	372.5
	3	0.24	42.4	0.00	96.3	1.32	55.3	0.00	100.0	0.21	77.6	7.75	386.5
	5	0.31	25.9	0.01	92.6	1.28	56.4	0.00	100.0	0.22	76.2	7.81	391.7
	8	0.26	34.3	0.01	92.6	1.29	56.1	0.00	100.0	0.21	77.6	7.76	386.3
	12	0.31	25.7	0.01	92.6	1.27	57.0	0.00	100.0	0.20	78.8	7.75	381.9
	filtration	0.29	30.2	0.01	95.1	1.33	54.7	0.00	100.0	0.10	89.0		

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

4.3.2. 소석회를 이용한 칼럼실험

아크릴 칼럼 반응조를 이용하여 소석회를 이용한 중금속 제거 실험을 하였다. 이 실험에서는 Pb이외에 As, Cd, Mn, Zn을 추가로 spike한 용액을 이용하였다. 소석회를 이용한 배치실험의 결과를 바탕으로 제거효율이 가장 높았던 1wt%를 오염용액에 첨가하였다.

4.3.2.1. 실험 방법

실험조건은 4.2의 무기응집제를 이용한 칼럼실험과 동일하며 반응조에 spike한 오염수 15L를 담고, 오염수의 1wt%인 150g의 소석회를 소량의 오염용액에 자석 교반기를 이용해 충분히 용해시킨 후, 용액상의 소석회를 반응조에 첨가하였다. 소석회 첨가 후 110rpm으로 10분간 교반시켜 충분한 혼합을 유도한 후 정지시켜 소석회 입자를 침전시켰다. 다른 무기응집제과 같이 침전 후 30, 60분에 상등액을 채수하였으나 상등액과 슬러지의 분리가 잘되지 않고 부유물이 많아서 추가적으로 침전 후 120분의 상등액을 채수하였으며, 상등액은 1L씩 채수하여 조립질 모래여과칼럼을 통과시켰다. 침전 120분 후의 상등액을 채수한 다음 반응조내의 용액과 슬러지를 분리하여, 분리한 슬러지를 새로운 오염수에 다시 첨가하는 슬러지 재활용 실험을 4회 실시하였다. 채수한 상등액은 조립질 모래여과칼럼을 이용하여 여과를 하였다. 칼럼실험에서 채수한 시간별 상등액과 상등액을 모래여과한 후의 용액내의 중금속 농도를 AAS를 이용하여 분석하였고, pH와 TDS를 측정하였다.

4.3.2.2. 실험 결과

소석회 실험은 Figure 18에서 보이는 것처럼 상등액에 부유물이 많이 존재하여 높은 TDS를 나타내고 있다. 앞서의 다른 응집제들의 플러킹형성 기작과는 다르게 소석회를 첨가한 이번 실험은 오염수에 첨가한 소석회의 물리적인 혼합/침전과정에서 발생하는 공침현상에 의해 오염수내 중금속들이 오염수로부터 분리된 것으로 판단된다. 따라서 침전후의 상등액내 존재하는 부유물에 의해 침전 후 30분, 60분, 120분에 채수한 상등액내 중금속의 농도는 다른 응집/침전 실험보다 높게 나타나 낮은 제거효율 나타내고 있다.

소석회의 첨가로 오염수의 pH가 2.26에서 약 12까지 상승하였으며 TDS 또한 7,000이상의 높은 값을 나타내었다. 재활용실험 1회, 2회에서 pH는 12를 계속 유지하였으나 재활용 3회에서는 약 7이었고 재활용 4회에서는 약 pH3을 나타내었다. TDS도 pH와 같이 재활용 1회, 2회에서는 약 7,000과 약 5,000으로 나타났으나 재활용 3회, 4회에서는 약 300의 값을 나타내었다.

소석회를 첨가한 반응실험의 경우, 앞서의 배치실험의 결과와 같이 Pb의 제거효율은 낮게 나타났으나 As, Cd, Mn, Zn의 제거효율은 80%이상의 높은 값으로 나타났다(Table 18). 그러나 80%이상의 제거율을 갖는 Cd의 침전 후 농도는 지하수 생활용 기준치 0.01mg/L이상으로 나타났다.

슬러지재활용실험에서는 재활용 1회, 2회 실험은 소석회를 첨가하여 실시한 초기 실험과 비슷한 제거효율을 보이고 있다. 그러나 재활용 3회 실험은 As의 제거율은 60%로 낮아졌으나, Pb의 제거율은 80% 이상으로 높아졌다. 이는 Figure 18에 나타난 것처럼 상등액의 상태에 의해 제거율이 달라지는 것으로 판단된다. 첨가된 소석회에 의해 형성된 슬러지의 상태가 소석회를 첨가한 경우와 슬러지재활용 1, 2회의 실험에서 생성된 슬러지는 비슷한 형상을 보이지만, 재활용 3회에서 생성된 슬러지는 부피가 크게 감소하고 짙은 갈색의 작은 입자들의 형태를 하고 있었다. 그리고 재활용 4회 실험에서는 Pb만이 약 20%의 제거율을 가지고 이외의 다른 중금속들은 전혀 제거되지 않고, 오히려 pH가 낮은 오염용액에 용출되어진 것을 볼 수

있었다.

침전 후 30, 60, 120분에 채수한 상등액 1L를 조립질 모래여과칼럼을 이용하여 여과를 실시하였다. 소석회 첨가실험과 재활용 1, 2회의 경우, 모래여과를 한 후 Mn의 제거율이 비교적 높았다. 또한 재활용 실험 3, 4회의 경우, 모래여과후의 경우에는 Cd와 Pb의 여과효율이 높게 나타났다(Table 19). 이는 앞서 언급한 것과 같이 슬러지의 형태의 변화가 일어나면서 나타난 변화인 것으로 판단된다.

소석회 1wt%를 첨가하여 오염수와 반응한 소석회가 물리적 공침에 의해 중금속을 제거하는 실험을 한 결과, 중금속별 제거율이 다를 뿐만이 아니라 소석회의 첨가량이 다르게 나타났다. 이를 위해서는 다양한 응집조건을 적용한 보다 단계적이고 체계적인 공정실험이 필요할 것이라 판단된다.

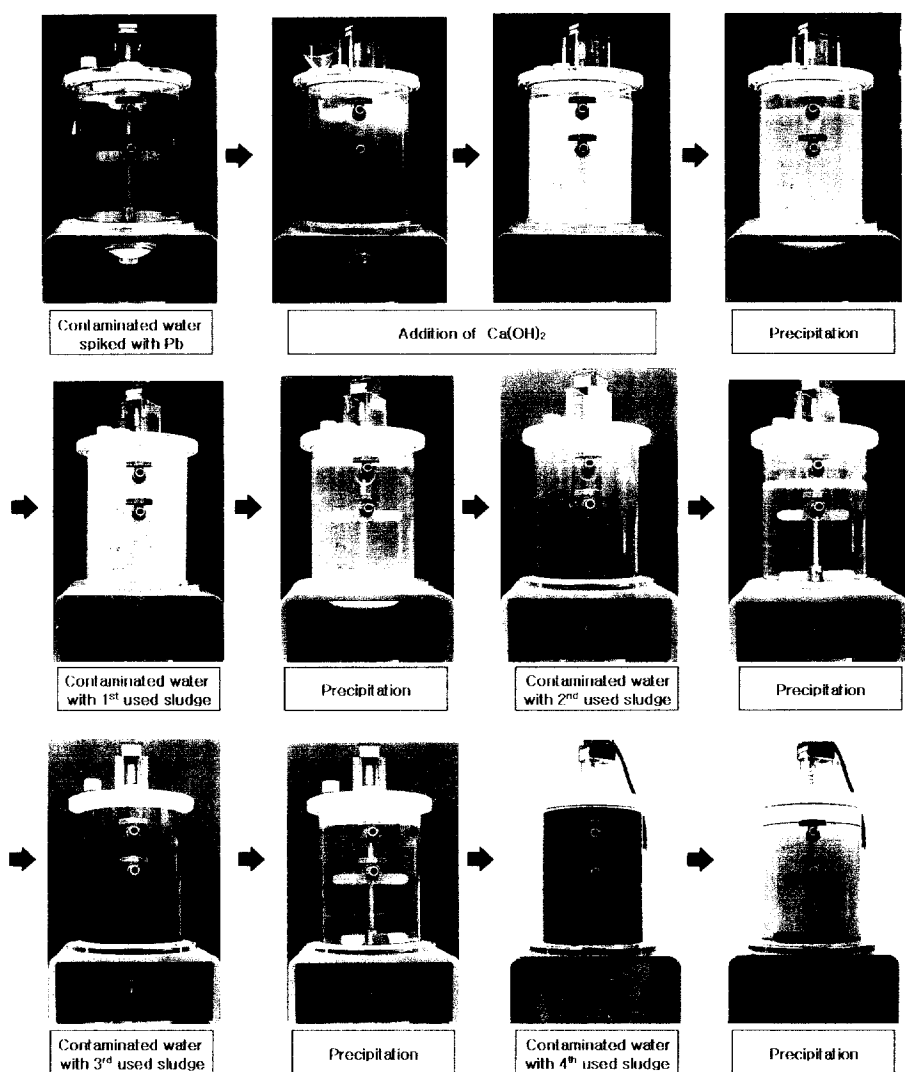


Figure 18. Photograph of column experiment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for As, Cd, Mn, Pb and Zn remediation.

Table 18. Results of column experiment with 1wt% Ca(OH)_2 for remediation As, Cd, Mn, Pb and Zn

Sample		As		Cd		Mn		Pb		Zn		pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)		
1wt% Ca(OH)_2 addition	Spike	0.44		0.11		3.30		2.10		1.14		2.26	865
	Ca(OH)_2	0.00		0.03		2.26		2.10		0.66		11.94	7.43×10^2
	30min	0.00	99.3	0.02	80.6	0.61	81.4	1.15	45.5	0.18	84.4	12.03	7.43×10^2
	60min	0.00	99.3	0.02	83.9	0.60	81.9	1.34	36.4	0.15	86.5	12.23	7.31×10^2
	120min	0.00	99.3	0.02	83.9	0.61	81.4	1.40	33.3	0.17	85.5	11.98	7.36×10^2
1st sludge recycle	Spike	0.38		0.12		3.26		2.17		1.15		2.19	810
	1st sludge	0.02		0.15		3.97		2.29		1.44		11.78	7.12×10^2
	30min	0.00	99.5	0.00	97.0	0.12	96.4	1.34	38.2	0.23	79.9	11.93	7.09×10^2
	60min	0.00	99.7	0.01	90.9	0.14	95.7	1.66	23.5	0.33	71.7	12.42	7.08×10^2
	120min	0.00	99.7	0.01	87.9	0.12	96.4	1.46	32.4	0.19	83.7	12.44	7.1×10^2
2nd sludge recycle	Spike	0.37		0.11		3.32		2.10		1.14		2.32	810
	2nd sludge	0.04		0.25		5.87		2.10		1.69		12.35	4.91×10^2
	30min	0.01	97.3	0.02	84.4	0.41	87.6	1.53	27.3	0.47	59.0	12.35	5.48×10^2
	60min	0.00	99.5	0.01	87.5	0.29	91.4	1.34	36.4	0.34	70.7	12.34	5.30×10^2
	120min	0.00	99.7	0.01	93.8	0.10	96.8	1.46	30.3	0.38	66.5	12.20	5.30×10^2
3th sludge recycle	Spike	0.40		0.11		3.26		2.29		1.17		2.19	830
	3rd sludge	0.35		0.31		7.53		2.71		2.04		8.13	295
	30min	0.16	60.7	0.03	74.2	1.21	63.0	0.51	77.8	0.22	81.3	7.50	279
	60min	0.16	60.4	0.02	83.9	0.89	72.6	0.38	83.3	0.18	84.8	7.62	285
	120min	0.16	61.2	0.02	83.9	0.91	72.0	0.38	83.3	0.20	83.1	7.98	285
4th sludge recycle	Spike	0.36		0.11		3.25		2.23		1.16		2.19	827
	4th sludge	1.05		0.40		8.09		4.33		2.69		2.85	340
	30min	0.85	—	0.40	—	5.99	—	1.59	28.6	2.68	—	2.88	387
	60min	0.87	—	0.40	—	5.53	—	1.21	45.7	2.67	—	2.87	382
	120min	0.85	—	0.40	—	5.26	—	1.15	48.6	2.68	—	2.92	360

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

Table 19. Results of sand column filtration

		As		Cd		Mn		Pb		Zn	
		Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)
1wt% Ca(OH) ₂ addition	30min	0.00	100.0	0.01	94.6	0.02	99.3	0.32	84.7	0.05	95.5
	60min	0.00	100.0	0.00	96.4	0.03	99.2	0.66	68.5	0.10	91.1
	120min	0.00	100.0	0.01	94.6	0.04	98.8	0.58	72.5	0.02	98.5
1st sludge recycle	30min	0.00	100.0	0.01	95.2	0.02	99.6	1.50	34.8	0.28	80.8
	60min	0.00	100.0	0.01	93.2	0.02	99.5	1.39	39.4	0.38	73.9
	120min	0.00	100.0	0.01	93.2	0.02	99.5	1.50	34.8	0.49	66.2
2nd sludge recycle	30min	0.00	100.0	0.00	96.5	0.03	99.0	1.07	49.2	0.34	69.9
	60min	0.00	99.7	0.00	96.5	0.02	99.5	1.30	38.0	0.51	55.7
	120min	0.00	100.0	0.01	93.9	0.01	99.6	1.56	25.8	0.61	46.6
3rd sludge recycle	30min	0.12	69.4	0.00	100.0	0.04	98.8	0.00	100.0	0.00	99.7
	60min	0.10	74.9	0.00	100.0	0.03	99.1	0.00	100.0	0.00	99.9
	120min	0.11	73.6	0.00	100.0	0.04	98.7	0.00	100.0	0.00	99.8
4th sludge recycle	30min	0.15	—	0.12	—	4.24	—	0.00	100.0	1.17	—
	60min	0.54	—	0.26	—	4.12	—	0.00	100.0	2.02	—
	120min	0.73	—	0.36	—	3.79	—	0.00	100.0	2.73	—

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

5. 실제 오염 지하수를 이용한 정화실험

인공적인 오염수를 이용한 오염수내의 유기오염물 및 중금속 제거를 위해 실시한 물리/화학적 제거실험의 결과를 바탕으로, 실제 매립장에서 오염된 지하수를 채수하여 유기오염물 및 중금속의 제거 실험을 실시하였다.

실험에 이용된 실제 지하수는 울산광역시 울주군 온산화학단지내에 위치한 △△폐기물매립장에서 채수하였다. △△매립장은 총 매립용량 185,922m³으로, 반입된 폐기물을 1차 소각처리한 후 매립하는 방식으로 폐기물을 처리하는 지정폐기물매립장이다. 본 실험에 이용한 지하수는 지대가 낮은 매립장 바닥부의 지하수를 배제할 수 있도록 설치한 매립장 바닥부 차수층 하면의 지하수배제관에서 채수하였으며, 매립장에서 발생하는 침출수 및 배제수를 처리하기 위해 설치된 매립장내 처리시설로 이동시키는 펌프시설을 이용하여 채수하였다. 채수한 지하수(배제수)의 색도, 악취, 중금속 농도로 판단할 때, 채수한 지하수는 매립장 주변의 우수 또는 지하수가 지하침투과정에서 매립물과 접촉하여 매립물의 오염물을 함유하고 알 수 있었다 (Table 20). Figure 19는 지하수를 채수한 매립장과 채수과정을 나타낸다.

본 연구에서는 △△매립장의 지하수 배제시설에서 채수한 지하수를 이용하여 지하수 내에 존재하는 유기오염물 및 무기오염물을 물리/화학적 공정으로 제거하는 실험을 실시하였다. 실험방법은 2, 3, 4장에서 연구되어진 실험을 바탕으로 하여 유기오염물의 제거에는 air-sparging 공법을 이용하였고, 무기오염물의 제거를 위해서는 응집제 첨가를 통한 응집/침전의 공법을 이용하였다.

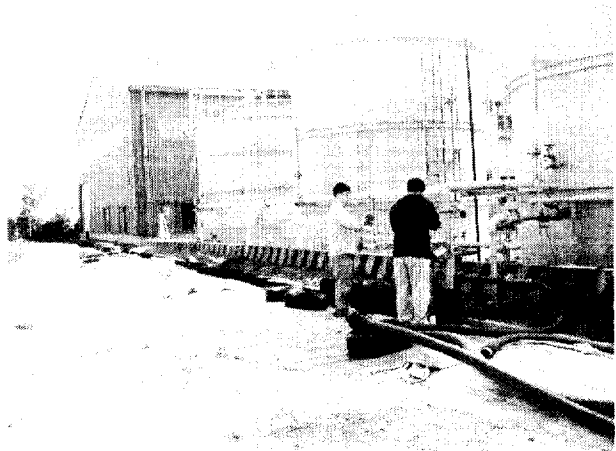
Table 20. Concentration of leachate in $\Delta\Delta$ waste landfill(unit: mg/L)

	Cd	Mn	Pb	Zn
Leachate A	1.89	1.17	17.17	7.03
Leachate B	1.78	12.56	9.93	17.28



(a)

Conduct to collect
groundwater.



(b)

Pipe line to move the excluded
groundwater to the leachate.

Figure 19. $\Delta\Delta$ waste landfill site to pump contaminated groundwater.

5.1. 유기오염물 제거를 위한 Air-sparging 실험

5.1.1. 실험 방법

채수한 지하수내의 TCE와 PCE 농도를 측정한 결과 $2.37\mu\text{g/L}$ 와 $6.35\mu\text{g/L}$ 이었으며, 이는 생활용 지하수 기준치인 $30\mu\text{g/L}$, $10\mu\text{g/L}$ 이하로 나타나 실험을 실시하여 air-sparging공법의 제거효율을 측정하기에는 부적절하였다. 따라서 본 실험에서는 TCE와 PCE를 채수한 지하수에 spike하여 실험에 이용하였으며, spike한 농도는 TCE $852.8\mu\text{g/L}$ 와 PCE $686\mu\text{g/L}$ 이었다.

실험은 pilot 반응조에 채수한 지하수 15L를 채우고 TCE와 PCE를 spike하여 반응조의 교반축을 이용하여 혼합한 다음, 진공펌프를 이용하여 약 6psi의 공기를 발생시켰고, graphite 재질의 폭기발생기 4개를 튜브에 연결하여 반응조 중앙하단부에 위치시켜 폭기하였다(Figure 20). 실험을 시작하면서 0, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60분 간격으로 오염수를 채수하였으며, 채수한 용액은 purge and trap 장치가 부착된 GC의 $\mu\text{-ECD}$ 검출기를 이용하여 농도를 측정하였다.

5.1.2. 실험 결과

색도가 높고 부유물질이 많은 상태의 실제 매립장에서 채수한 오염지하수를 이용하여 TCE, PCE를 air-sparging 공법으로 제거한 본 실험 결과, 3.1의 실험 결과와 비슷한 높은 TCE와 PCE 제거율을 나타내었다. 지하수 생활용 기준치의 농도가 TCE는 $30\mu\text{g/L}$ 이고 PCE는 $10\mu\text{g/L}$ 이므로, air-sparging 후 30분 이후에 TCE와 PCE가 각각 15.90 , $5.85\mu\text{g/L}$ 가 되어 air-sparging 시작 후 30분 이내에 생활용 기준치 이하의 농도를 얻을 수 있었다(Table 21). 따라서 오염용액내에 TCE와 PCE 종류의 유기오염물이 존재할 때에 air-sparging을 30분 정도 해주는 간단한 처리만으로도 오염물의 농도를 기준치 이하로 낮출 수 있을 것으로 판단된다. 또한 채수한 지하수의 색이 채수한 시점에는 옅은 황색이었는데 시간이 지난이후 검은색 부유물질들이 생기면서 채수용액의 색이 검게 변하였었는데, Figure 20에 나타난

것처럼 air-sparging에 이후 지하수의 색이 채수한 시점의 색처럼 다시 옅은 황색으로 변한 것을 관찰할 수 있었다.

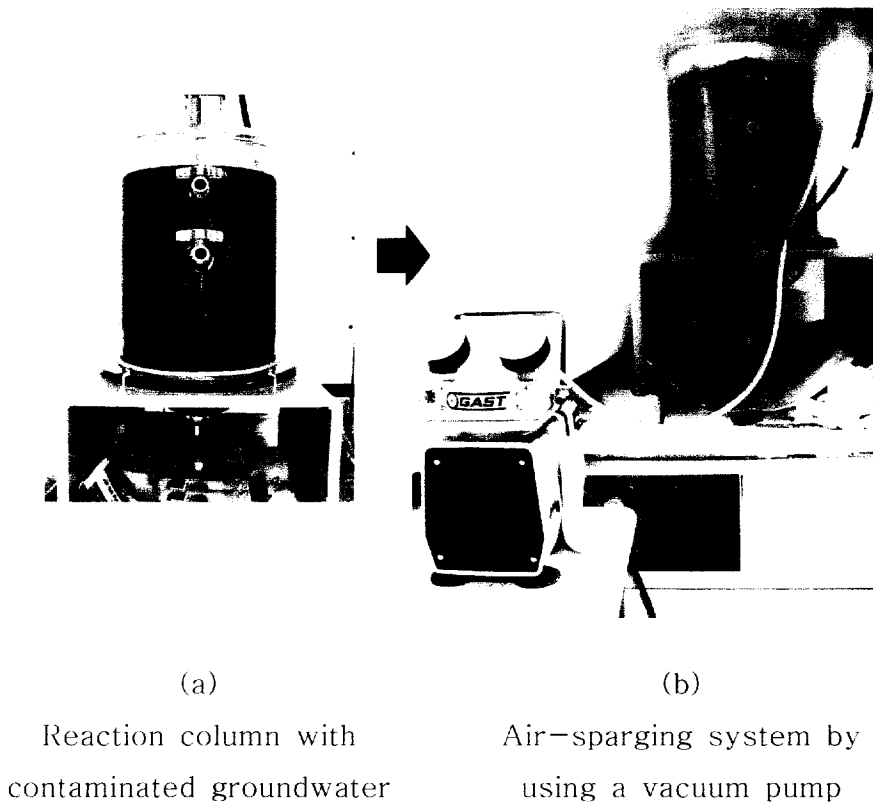


Figure 20. Air-sparging experiment for TCE and PCE removal from groundwater.

Table 21. Removal efficiency of air-sparging for TCE and PCE in contaminated groundwater

Air-sparging time (min)	TCE		PCE	
	Con. ($\mu\text{g/L}$)	R.E. (%)	Con. ($\mu\text{g/L}$)	R.E. (%)
0	852.84		686.44	
2	623.95	26.8	461.60	32.8
5	427.94	49.8	244.81	64.3
10	168.23	80.3	64.56	90.6
20	53.15	93.8	14.19	97.9
30	15.90	98.1	5.85	99.1
40	2.34	99.7	3.54	99.5
60	2.34	99.7	3.22	99.5

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

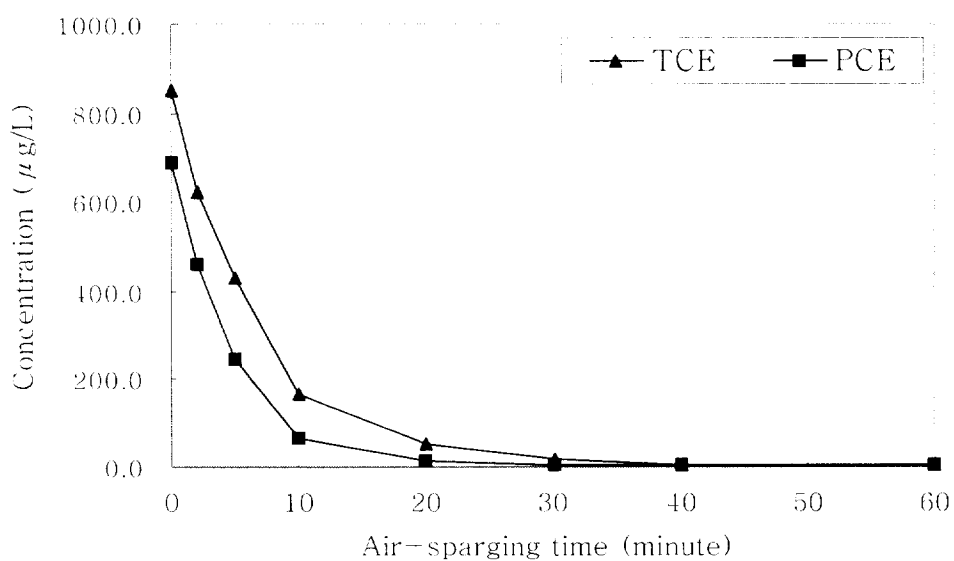


Figure 21. Results of air-sparging experiments for TCE and PCE contaminated groundwater.

5.2. 중금속 제거를 위한 응집/침전 실험

5.2.1. 실험 방법

오염 지하수내에 존재하는 중금속 제거를 위한 연속 실험을 위해, 응집제 첨가에 의해 응집/침전의 방법으로 중금속을 제거하는 본 실험을 실시하였다. 반응조 내에서 air-sparging에 의해 유기오염물이 제거된 오염수에 응집제를 첨가하여 오염수 내의 중금속을 제거실험을 하였다. 칼럼실험 방법은 앞서 Pb를 spike한 오염수에 응집제를 첨가하여 슬러지를 형성시켜 응집/침전 제거하는 칼럼실험 방법과 동일하다.

△△매립장 지하수 배제시설에서 채수한 지하수의 중금속의 농도를 분석해본 결과, Cd은 0.02mg/L, Fe은 34.76mg/L, Mn은 22.53mg/L 그리고 Pb은 0.63mg/L이었으며, Zn은 0.9mg/L로 지하수 생활용 기준치 이하로 나타났다. 오염 지하수 내 Fe와 Mn의 농도가 지하수 생활용 기준치의 약 116배와 75배로 나타나 Fe와 Mn을 제거하기위한 칼럼실험을 실시하였다. 앞서 4절에서 실험했던 응집제 중에서 제거효율이 높았던 황산알루미늄을 이용하여 제거 실험을 실시하였다. 사용하였던 응집제 중에서 철염은 본 실험에 이용한 오염지하수내의 Fe의 농도가 매우 높은 이유로 제외하였다.

실험에 이용한 황산알루미늄은 정수처리에 사용된 응집제중 응집효과가 좋고 가격에서도 경제적으로 종래 가장 많이 사용되어온 응집제이다. 황산알루미늄의 경우 최상의 탁도 제거를 위한 pH는 6.0~7.5범위이며 유기물 제거를 위한 pH는 5.5~6.5범위이다. 황산알루미늄은 단위 Al에 비해 pH의 감소 폭이 크고 pH 변화에 민감하다(방미란 외, 1998). 따라서 본 실험에서는 앞서의 spike한 오염용액을 이용한 실험과 마찬가지로 황산알루미늄을 첨가한 후 pH를 7로 조정하여 응집/침전시키는 실험을 하였다. 칼럼실험과정은 Figure 22에 나타내었다.

실험은 15L의 오염지하수를 반응조에 채운 후 유기오염물의 제거에 충분하다고 판단된 6psi로 vacuum pump를 작동하여 60분간 air-sparging시킨 후 중금속 제

거실험을 하였다. Air-sparging을 마친 오염용액에 0.1wt%의 황산알루미늄을 첨가하고 110rpm으로 10분간 교반한 후 5N NaOH 24mL를 주입하여 pH를 약 7로 조정하였다. pH를 조정한 후 110rpm으로 10분간 교반을 하여 오염용액내의 충분한 반응이 일어나게 한 후 형성된 슬러지의 침전을 유도하였다. 황산알루미늄 슬러지는 교반을 정지한 후 빠른 속도로 침전하기 시작하여 약 30분 후에는 Figure 22와 같은 상태가 되었다. 슬러지 침전 후 반응조 측면에 위치한 시료채취밸브 중 첫 번째 밸브에 튜브를 연결하여 상등액이 연속적으로 유출되어 모래여과 칼럼을 지나도록 하였다. 반응조의 상등액은 140sec/100mL의 속도로 유출되었으며, ottawa #35 sand를 유리칼럼(직경 50mm)에 150mm 높이로 채워 이용한 모래여과칼럼은 135sec/100mL의 속도였다.

또한 실험은 0.1wt% 황산알루미늄을 첨가한 후 5N NaOH용액을 이용하여 pH를 7로 조정한 실험이외에 추가적으로 pH10으로 조정하는 실험을 실시하였다. pH를 7로 조정한 경우 오염수내에 높은 농도로 존재한 Fe는 제거가 많이 되어진 반면 Mn은 거의 제거되지 않아 5N NaOH용액을 추가적으로 첨가하여 pH10으로 조정하는 실험을 실시하였다.

5.2.2. 실험 결과

악취가 매우 강했던 오염지하수는 60분간의 air-sparging 후에 악취는 조금 약해졌으며, 오염지하수의 색은 air-sparging 후에 옅어졌으나 불투명한 상태였다. 황산알루미늄과 NaOH 첨가로 생성된 플러이 침전한 후의 상등액은 부유물질이 많이 제거되어 색은 띄지만 투명한 상태가 되었다. 슬러지 침전후의 상등액과 모래여과칼럼 통과후의 용액은 눈으로 관찰하기에는 투명도에서 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 중금속 제거 결과는 Table 22에 나타내었다.

오염지하수를 60분간 air-sparging 하는 것과 0.1wt%의 황산알루미늄 첨가만으로 중금속의 농도변화는 거의 없었다. 황산알루미늄 첨가후 5N NaOH용액 24mL 주입으로 pH를 약 6에서 7로 조정할 수 있었으며 pH의 조정으로 황산알루미늄의 슬러지가 형성되었다. 슬러지의 침전으로 상등액의 Cd는 약 55%, Fe은 84%, Mn은 약 6% 그리고 Pb은 20%의 제거율을 얻을 수 있었다. 제거효율이 낮은 Mn의 제거를 위해 5N NaOH용액 30mL 추가 주입하여 pH를 약 9.7로 조정한 결과, 슬러지는 더욱 많이 생성되었으며 상등액의 중금속 제거율은 초기와 비교하여 Fe는 약 94%, Mn은 약 95% 그리고 Pb는 약 40%의 제거율을 나타내었다.

칼럼실험 결과 △△매립장의 지하수 배제시설에서 채수한 지하수에 0.1wt%의 황산알루미늄을 첨가하여 pH7로 조정할 경우에는 초기 중금속 농도대비 55%의 Cd, 85%의 Fe, 5%의 Mn 그리고 20%의 Pb를 제거할 수 있었으나, pH10으로 조정할 경우에는 94%의 Fe, 95%의 Mn 그리고 40%의 Pb를 제거할 수 있었다. 상등액을 유출시켜 모래여과칼럼을 이용하여 여과 시킨 결과, 중금속의 제거효율은 크게 변화하지 않았다. 결과적으로 오염지하수내의 중금속 제거하고자 하는 경우에는, 오염지하수의 물리화화적인 특성과 주 오염물질과 그 농도에 따라 첨가하여야할 응집제, 응집보조물질 그리고 응집/침전 처리 이후의 추가 처리공정을 선택하여야 할 것으로 판단되었다.

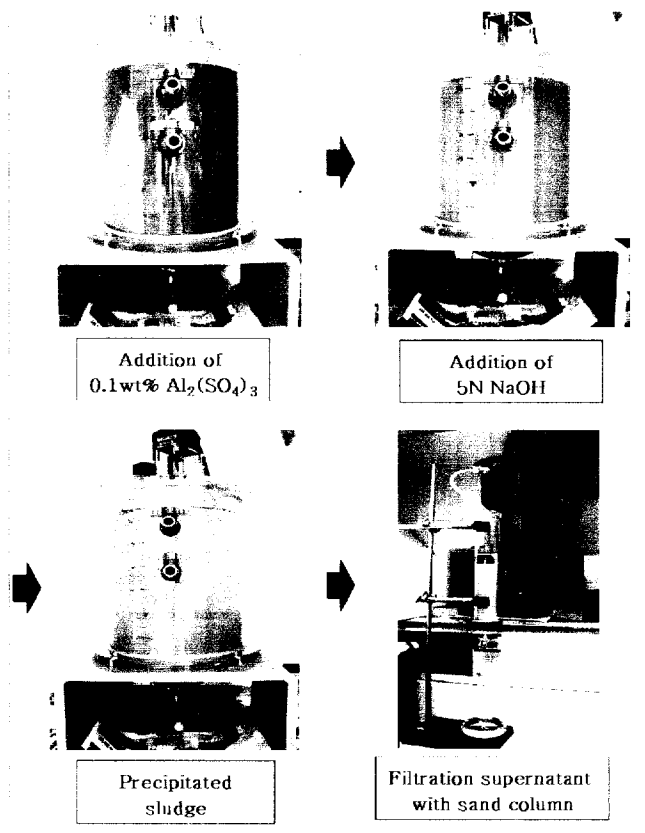


Figure 22. Photograph of column experiment with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for contaminated groundwater.

Table 22. Results of the column experiment with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for contaminated groundwater

		Cd		Fe		Mn		Pb		pH	TDS (mg/L)
		Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)	Con. (mg/L)	R.E. (%)		
Real groundwater		0.02		34.76		22.53		0.63		6.73	1.26×10^4
after air-sparging		0.02		34.76		19.71		0.63		7.49	1.08×10^4
0.1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		0.02		36.95		22.58		0.63		6.16	1.10×10^4
pH7	NaOH-pH7	0.02		6.76		22.15		0.63		7.36	1.24×10^4
	supernatant	0.01	55.6	5.49	84.2	21.20	5.9	0.51	20.0	7.67	1.09×10^4
	filtration	0.01	55.6	4.70	86.5	21.19	5.9	0.51	20.0	7.32	1.28×10^4
pH10	NaOH-pH10	0.02		46.76		22.26		0.40		9.71	1.09×10^4
	supernatant	0.01	42.7	2.05	94.1	1.09	95.2	0.38	40.0	9.43	1.08×10^4
	filtration	0.01	55.6	1.87	94.6	0.99	95.6	0.38	40.0	9.57	1.26×10^4

* Con. : Concentration

** R.E. : Removal Efficiency

6. 결 론

매립지에서 유출되는 침출수 등에 의해 유기오염물 및 중금속으로 오염된 매립지 주변 오염지하수의 정화를 위한 물리/화학적 제거공정 효율실험 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 오염되지 않은 매립장 주변 지하수와 오염된 매립장 주변 지하수에 TCE, PCE를 spike하여 air-sparging 처리를 한 결과, 30분 이내에 생활용 기준치 이하의 농도를 얻을 수 있었다.

(2) 오염되지 않은 매립장 주변 지하수에 중금속 As, Cd, Cr, Pb를 spike한 후 응집제를 첨가한 배치실험 결과, 오염 중금속에 따라 높은 제거율을 갖는 응집제와 응집제 첨가량을 얻을 수 있었다.

(3) 중류수에 Pb를 spike한 인공오염수에 응집제를 첨가하여 형성된 플럭의 응집/침전으로 중금속 제거를 실시한 칼럼실험결과, Pb의 제거효율은 황산제이철, 염화제이철, 황산알루미늄, 황산제일철의 순으로 높게 나타났다. 슬러지재활용실험의 결과, 황산제이철은 재활용 3회, 염화제이철과 황산알루미늄은 재활용 2회, 황산제일철은 재활용 1회까지 생활용 지하수 기준치 이하의 농도를 얻을 수 있었다. 또한 상등액의 상태는 황산알루미늄, 염화제이철, 황산제이철, 황산제일철의 순으로 좋았다. 상등액을 모래여과 시킨 결과, 황산제이철, 염화제이철의 Pb와 Fe는 거의 모두 제거되었으나 황산제일철은 Fe가 지하수 생활용 기준치 이상으로 검출되었다.

(4) 중금속에 As, Cd, Mn, Pb, Zn을 spike한 인공오염수에 소석회, 석회석을 첨가하여 중금속 제거실험을 실시하였다.

① 소석회와 석회석의 첨가량을 달리한 배치실험 결과, 소석회를 첨가한 것은 As, Mn, Zn의 제거율이 높으며, 석회석을 첨가한 것은 Cd와 Pb의 제거율이 높게 나타났다.

② 소석회 1wt%를 이용한 칼럼실험 결과, 소석회 첨가와 재활용 2회 실험까지 As, Cd, Mn의 제거율이 높게 나타났으며, pH는 약 12, TDS 또한 5,000~7,000의 높은 값을 가졌다. 그러나 재활용 3회 실험이후, pH와 TDS가 매우 낮아졌으며 중금속 제거율 또한 매우 낮게 나타났다. 이를 바탕으로 중금속 종류와 농도에 따라 적절한 소석회의 첨가량을 예측할 수 있으리라 판단된다.

(5) △△매립장에서 채수한 실제 오염 지하수에 황산알루미늄 0.1wt%를 첨가하여 중금속 제거실험을 한 결과, 플럭의 응집/침전에 의한 중금속의 제거와 동시에 부유물질을 제거할 수 있었다. 황산알루미늄 첨가후 pH7.4로 조정한 결과 Cd는 55%, Fe는 85%, Mn은 6%, Pb는 20%의 제거율을 보였으나, pH9.7로 조정한 결과 제거율은 크게 증가하여 Fe는 94%, Mn은 95%, Pb는 40%의 제거율을 나타내었다.

(6) 본 연구에서 얻어진 결과를 바탕으로 실제 지하수 오염지역의 대단위 공정을 운영하는데 필요한 공정의 최적조건들을 도출해 낼 수 있으리라 판단되며, 매립장 침출수에 의해 오염된 지하수만이 아닌 유기오염물과 중금속으로 오염된 지하수의 정화를 위한 자료로도 이용될 수 있으리라 판단된다. 향후 오염 지하수에 함유된 중금속에 따라 높은 제거율을 얻을 수 있는 응집제의 선택과 첨가량을 얻기 위한 세부적인 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

- 강정우 · 김성용 · 장운영 · 배범한 · 장운석, 2002, 제강분진을 이용한 매립지 침출수의 산화처리, 한국지하수토양환경학회지, Vol.7, No.1, 25~31.
- 고광백, 김영관, 윤주환, 이병현, 임봉수, 임재명, 한무영, 1993, 폐수처리공학, 동화기술, 723 p.
- 구자공 · 윤석표, 1993, 불량매립지에서의 지하수 오염 특성과 환경오염 방지 방안, KGS '93 Conference of Environmental Geotechniques and Reclamation, 28~44.
- 김경웅 · 손호웅, 1994, 대전시 신대동 폐기물매립지 주변지역에서의 지하수 및 토양의 중금속오염, 한국지하수토양환경학회지, Vol.1, No.2, pp.85~89.
- 김동우 · 박성원 · 이재영 · 이평구, 2001, 불량폐기물 매립지의 오염에 관한 고찰, 한국지하수토양환경학회지, Vol.6, No.2, 31~38.
- 김익곤, 1991, 환경산업 분야에서의 오존 이용 기술, 화학공업과 기술, Vol.9, No.1, 8~17.
- 대전직할시, 1991, 대전직할시 쓰레기 장기위생 매립장 조성사업 타당성 조사보고서, 대전직할시, p.370.
- 박영구, 2002, 폐광지 갭내 산성폐수 처리 기술개발, 강원지역환경기술개발센터.
- 박영구 · 박준석 · 홍성주, 2004, 소석회를 이용한 광산폐수 처리, 한국폐기물학회, 춘계학술연구회 발표논문집, 531~534.
- 방미란 · 임봉수 · 배병욱, 1998, 고탁도시 소석회 투입방법에 따른 정수장 응집제의 효율 평가, 대한상하수도학회지, Vol.12, No.3, 107~117.
- 손호웅 · 우남철 · 김지수 · 성익환 · 이대하 · 정교철 · 함세영 · 이희석, 2000, 응용지하수학, 시그마프레스.
- 오석영 · 전효택, 1996, 폐기물 매립지 주변의 지하수 오염과 오염물질의 자연 특

- 성, 한국지하수토양환경학회지, Vol.3, No.1, pp.37~49.
- 왕창근 · 홍성수, 1992, 오존에 의한 비량무기오염물질의 산화 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, Vol1, No.3, pp.203~209.
- 이정식 · 변종각 · 조광명, 1994, 도시쓰레기 매립지 침출수의 오존 처리, 한국물환경학회, 1994년도 학술연구발표회 요지집, p.49~55.
- 이준석 · 김민호 · 김영규, 1993, 물리, 화학적 처리방법에 의한 염색폐수의 색도 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, Vol.19, No.3, pp.29~35.
- 이재영, 1996, 불량폐기물 매립지 처리 방안 및 현황, 한국토지공사.
- 이재원, 김재영, 박준범, 1999, 매립장 침출수로 오염된 지반 정화를 위한 반응벽체 기법 소개, 대한토목학회지, Vol.47, No.3, 33~47.
- 이평구 · 변종각 · 조광명, 1994, 도시쓰레기 매립지 침출수의 오존 처리, 한국물환경학회, 1994년도 학술연구발표회 요지집, p.49~55.
- 정상용 · 권해우 · 이강근 · 김윤영, 1997, 부산 석대 폐기물 매립지 일원의 수질 환경, 한국지하수토양환경학회, Vol.4, No.4, pp.175~184.
- 정용진 · 강완협 · 황인성 · 박주양, 2004, Ferrous Cement Paste와 Slag를 이용한 TCE 제거 PRB 매질의 개발, 대한환경공학회지, Vol.26, No.9, 994~1000.
- 정찬호, 정기영, 2000, 벤토나이트의 중금속 흡착제거에 대한 pH와 지하수 음이온의 영향, 자원환경지질학회지, Vol.33, No.1, 31~40.
- 정찬호 · 황정 · 박충화, 1998, 공주시 유구읍 명곡리지역 천부 및 심부지하수의 지화학적 수질특성과 오염, 자원환경지질학회지, Vol.31, No.6, p.485~498.
- 정하익 · 김상근, 2000, 폐기물매립지 주변 토양 및 지하수 오염도 조사 및 분석, 한국지하수토양환경학회, 2000년 춘계학술발표회, 116~119.
- 최의소, 2001, 폐기물처리와 자원화, 청문각.
- 한국지질자원연구원, 2000, 지표환경의 중금속과 유기물질 오염특성 및 저감화 연구.
- 한국지하수토양환경학회, 2003, 유산폐기물매립장 침출수 누출원인조사 연구용역

보고서.

한정상, 1998, 지하수환경과 오염, 박영사.

현재혁 · 김민길 · 백정선 · 조미영, 1998, 도금폐수중의 유해물질(중금속 및 시안) 처리를 위한 제철폐기물의 효율적 이용방법(II), 한국지하수토양환경학회, 추계 학술대회 논문집, 240~244.

환경부, 1997, 수처리제 개발(국내수질에 적합한 고분자 응집제).

환경부, 2003, 사용종료 매립지 현황.

환경부, 2003, 지하수의 수질 보전 등에 관한 규칙.

환경부, 2003, 2003년 환경통계연감, 13호, pp.318.

David, B.L.A., et al., 1991, Ozone in water treatment : Application and engineering, Lewis Publishers, 1~138.

Dorth L.J. · Anna L. · Thomas H.C., 1999, Speciation of heavy metals in landfill-leachate pollute groundwater, Water Research, Vol.33, No.11, pp.2642~2650.

Elia, V.J., et al., 1978, Ozonation in a wastewater reuse system : Examination of products formed, J. WPCF, Vol.7, 1727~1732.

Eve Riser-Roberts, 1998, Remediation of petroleum contaminated soils Biological, physical, and chemical processes, Lewis publishers, p.89~95.

Shin, H.-S. and Lim, J.-L., 1996, Performance of packed-bed bioreactors for the cometabolic degradation of trichloroethylene by phenol-oxidizing microorganism, Envir. Tech., Vol.17, 1351~1359.

Stumm, W., and J.J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons.

요 약

매립장에서 유출되는 침출수에 의해 오염된 매립지 주변 오염 지하수를 정화하기 위한 물리/화학적 공정을 연구하였다. 지하수에 유입된 유기오염물은 air-sparging 방법을 이용하여 오염물을 기상으로 제거하였으며, 중금속은 응집제 첨가에 의한 응집/침전의 실험을 실시하였다. 본 연구에서는 인위적으로 오염시킨 오염수와 실제 생활 및 폐기물 매립장의 주변 지하수공에서 채수한 오염지하수를 이용하여 오염물의 제거율을 측정하였다.

양산시의 매립장에서 채수한 지하수에 유기오염물인 염화용제 TCE, PCE를 spike하여 air-sparging을 실시한 결과, 30분 이내에 오염수내의 99%가 제거되는 것으로 나타났다. 그리고 중금속인 As, Cd, Cr, Pb를 spike한 후 응집제(황산알루미늄, 황산제일철, 황산제이철, 염화제이철, 소석회, 석회석, 분말활성탄, 벤토나이트, 제올라이트)를 첨가하여 응집/침전을 한 결과, 중금속에 따른 응집제별 제거율과 첨가량을 측정할 수 있었다.

Pb를 spike한 인공 오염수에 응집제를 이용한 대형칼럼실험을 실시하였다. 염화제이철, 황산제일철, 황산제이철, 황산알루미늄을 오염수의 0.1wt%씩 첨가하고 플럭형성의 적정 pH로의 조정을 위해 NaOH를 첨가하여 중금속 Pb를 제거하였다. Pb의 제거효율은 황산제이철, 염화제이철, 황산알루미늄, 황산제일철의 순으로 높게 나타났다. 그리고 생성된 슬러지를 상등액과 분리하여 새로운 오염수와 반응시킴으로써 슬러지의 재활용효율을 측정한 결과, 황산제이철은 재활용 3회, 염화제이철과 황산알루미늄은 재활용 2회, 황산제일철은 재활용 1회의 실험까지 상등액내의 Pb의 농도를 생활용 지하수 기준치 이하로 정화시킬 수 있었다. 또한 상등액을 채수하여 모래여과시킨 결과, Pb와 철염응집제에 의한 Fe을 추가적으로 제거할 수 있었으며, 그 효율은 염화제이철과 황산제이철의 경우 높았으나, 황산제일철의 경우 상등액에서 존재하였던 플럭이 여과 후에도 용액 내에 존재하여 제거효율이 높게 나타나지 않았다.

As, Cd, Mn, Pb, Zn을 spike한 인공 오염수 1L에 소석회와 석회석을 0.1, 0.3, 0.5, 1wt% 첨가하여 첨가량과 침전시간에 따른 중금속의 제거효율을 측정한 결과, 소석회는 As, Mn, Zn의 그리고 석회석은 Cd, Pb의 제거율이 높게 나타났다. 또한 첨가 후 오염수의 pH는 소석회는 11, 석회석은 7이상으로 나타났다. 또한 대형 칼럼반응조에 1wt% 소석회를 첨가한 인공오염수 정화실험의 결과, 소석회 첨가실험과 슬러지재활용 2회 실험까지 spike한 As, Cd, Mn, Zn의 80%이상을 제거할 수 있었으며, pH는 약 12, TDS는 5000~7000의 값을 나타내었다. 그러나 재활용 3회이후의 실험에서는 pH와 TDS뿐만이 아니라 중금속의 제거율도 크게 감소하였다.

실제 매립장에서 채수한 오염지하수를 이용하여 정화실험을 실시하였다. 울산광역시 △△폐기물 매립장에서 채수한 오염지하수를 이용하여 실험하였으며, 중금속의 경우는 채수한 지하수내에 Cd, Fe, Mn, Pb의 농도가 기준치 이상의 높은 값을 나타내어 spike하지 않고 이용하였고, 유기오염물은 농도가 낮아 TCE와 PCE를 spike하여 실험에 이용하였다. 진공펌프를 이용하여 6psi의 공기를 주입한 결과, 30분 이내에 기준치 이하의 TCE, PCE의 농도 얻을 수 있었다. 0.1wt%의 황산알루미늄 첨가와 pH조정으로 생성된 플록의 응집/침전에 의해 중금속제거뿐 아니라 부유물질도 제거할 수 있었다. 황산알루미늄의 첨가 후 5N NaOH를 첨가하여 pH7로 조정된 경우, Cd은 55%, Fe은 85%, Mn은 6%, Pb은 20% 그리고 pH10으로 조정된 경우, Cd은 55%, Fe은 94%, Mn은 95%, Pb은 40%의 제거율을 얻을 수 있었다. 또한 침전 30분 이후부터 모래여과칼럼을 이용하여 상등액을 여과시켰으나 추가적인 중금속 제거는 얻을 수 없었다.

인공오염수와 매립장에서 채수한 실제 오염 지하수를 이용하여 유기오염물과 중금속을 제거하는 실험을 실시한 결과, air-sparging방법으로 실험 시작 후 30분 이내에 유기오염물의 농도를 생활용 기준치 이하로 정화할 수 있었으며, 또한 응집제 첨가에 의한 응집/침전의 결과 응집제 0.1wt%의 첨가만으로도 중금속의 대부분 제거할 수 있었다. 실험을 통하여 얻어진 결과를 바탕으로 실제 지하수 오염지역의

정화를 위한 대단위 공정을 운영하는데 필요한 공정의 최적 조건들을 도출해 낼 수 있었으며, 이러한 공정조건들은 매립장에 의해 오염된 지하수만이 아닌 유기오염물과 중금속등으로 오염된 지역의 오염지하수를 효과적으로 정화할 수 있을 것으로 사료된다.

매립장 침출수에 의한 오염지하수 정화 방법 연구

송나인, 노원홍, 이민희

부경대학교 환경지질학과

9-nice@hanmail.net

요 약 문

매립장 침출수로 인해 오염된 매립장 주변 지하수 정화를 위한 실내실험을 실시하였다. 오염물로는 대표적 염화용제인 TCE와 PCE, 그리고 중금속인 As, Cd, Cr, Pb에 대하여 Air-sparging, 오존 산화법, 화학적 처리방법에 의한 정화효율 실험을 실시하였다. Air-sparging은 TCE, PCE에서 높은 제거효율을 가졌으며, 오존 산화법은 Cr, Pb에서 제거효율이 좋았다. 반응제를 첨가한 공침방법의 경우, 모든 중금속에 대하여 소석회 첨가시 매우 높은 제거효율을 보였으며, As는 황산제일철에서, Cd, Cr, Pb는 탄산칼슘과 제올라이트 첨가시 높은 제거효율을 나타내었다. 실험결과로부터, 유기오염물과 중금속이 혼합되어 나타나는 매립장 주변 오염 지하수의 경우 휘발성 유기오염물의 제거를 위해서는 폭기방법이, 중금속의 경우에는 공침방법에 의해 수산화물, 탄산염으로 만들어 고형물로 처리하는 방법이 제거효과가 좋은 것으로 나타났다.

주요어 : 매립장, 지하수 오염, Air-sparging, 오존 산화, 화학적 처리.

1. 서론

인간은 생활과 산업활동에 의해 필연적으로 폐기물을 생산하게 되며, 결과적으로 대도시 주변에는 도시 및 산업폐기물 매립장의 크기와 수가 늘어가고 있는 실정이다(대전직할시, 1991). 우리나라에서는 700여개의 불량 폐기물 매립지가 전국에 산재해 있으며, 그 폐기물 매립장에서 발생하는 많은 침출수는 매립장 시설의 미비와 관리 부족으로 제대로 처리되지 못하여, 매립지는 물론 인근 지역의 지하수들을 심각하게 오염시키고 있는 실정이다. 지하수의 특성상 다른 오염원과 비교할 때 유동성이 커서, 단시간 내에 넓은 지역을 오염시킬 수 있으나 이미 오염된 지하수를 정화하는 데는 현실적으로 막대한 경비와 시간이 요구되며 그 정화효율은 매우 낮다. 따라서 오염된 지하수를 빠른 시간 내에 처리하여 더 이상의 오염 확산이 일어나지 않도록 방지하는 정화 체계의 확립은 매립장 주변의 환경을 보존하기 위해서 필수 불가결한 과성이다.

본 실험에 이용된 지하수를 채취한 매립장은 경남 양산시에 위치한 OO폐기물 매립장으로 매립용량은 약 3285220m³ 이고 1994년 3월부터 양산시와 사설 폐기물 매립 회사가 생활폐기

물과 사업장폐기물을 약 1:1의 비율로 매립하여 왔다. 또한 위 매립장은 침출수가 매립장구역 바깥으로 유출되어 우수관 출구 하단부에서 침출수 유출이 확인되고 있으며 지형적으로 가장 저지인 이동경로를 따라 하류로 흘러 매립장구역 바깥으로 유출되어 지하수를 오염시키고 있는 것으로 나타났다. 실험에 이용된 지하수는 침출수 처리장으로부터 약 30m 떨어진 우수 배출 관로 주변에 설치된 관정으로부터 채취하였다. 본 실험에서는 매립장 주변의 침출수 및 지하수 오염의 대표적 염화용제인 TCE, PCE와 채수한 매립장 주변 지하수에서 상대적으로 높은 농도를 나타내는 As, Cd, Cr, Pb를 제거하는 기작들의 효율성 실험을 위해서 각 오염물질의 일정량을 인위적으로 지하수에 주입한 후 정화 효율을 측정하였다.

중금속	지하수 1 (ppb)	지하수 2 (ppb)		누출된 침출수 (ppb)	
	관정 1 (매립장내)	우수관 외부에 설치된 관정 2		우수관 측면으로 누출된 침출수	
As	7.68	1.31			11.33
Cd	0.06	0.22			0.26
Cr	23.77	3.57			47.28
Pb	0.30	0.08			0.95

표 1. 매립장 지하수와 누출되어 매립장 밖으로 배출되는 중금속 농도.

2. 실험

2-1. Air-sparging을 이용한 TCE, PCE 제거 실험

표 1의 우수관 외부에 설치된 관정 2에서 지하수를 채취하여 TCE와 PCE를 각각 117ppb, 124ppb 주입한 후 1L용량의 유리 매실린더에 기포발생기를 테플론 튜브에 연결하여 실험을 실시하였다. Air-sparging을 하는 약 2시간 동안 연속적으로 시료를 채취하여, purge and trap 장치가 부착된 GC (agilent 6890)로 농도를 측정하였다. TCE, PCE의 농도는 지수함수 형태로 급격하게 감소하고 있으며, 폭기 후 약 30분 후에 대부분이 제거되어, Air-sparging 방법은 오염물을 기상으로 제거함으로 지하수의 화학적 성분에 거의 영향을 받지 않아 휘발성 유기물로 오염된 지하수 정화에 널리 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

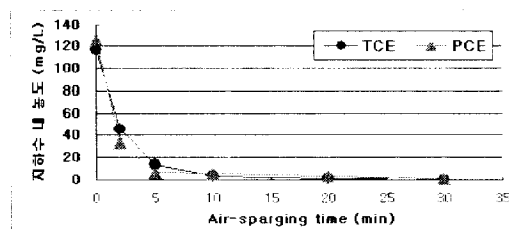


그림 1. Air-sparging에 의한 지하수내 TCE와 PCE의 제거 효율.

2-2. 오존 산화법을 이용한 중금속의 제거 실험

용액을 채운 1L의 유리 매스실린더에, 오존발생장치로 8g/hr의 오존을 발생시켜, 기포발생기를 테플론 튜브에 연결하여 폭기하였다. 오존 폭기 후, 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60분 간격으로 용액 시료를 채취하여 ICP/MS로 As, Cd, Cr, Pb 농도를 측정하였다. 그림2는 오존폭기법에 의한 중금속 제거 결과를 나타낸다.

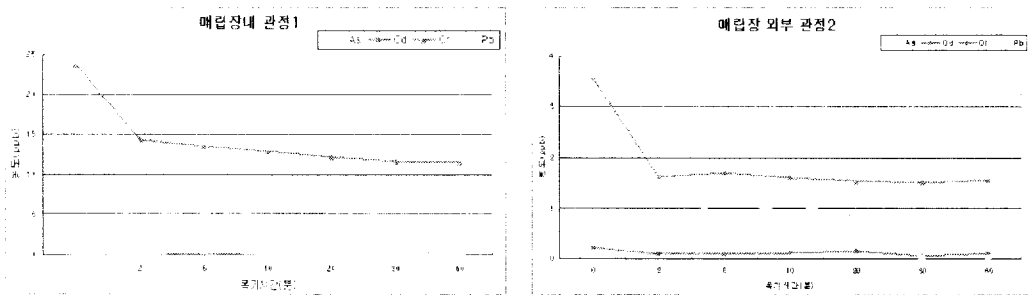


그림 2. 오존 산화법에 의한 지하수내 중금속 오염 제거 결과.

실험 결과 Cr과 Pb의 제거 효율이 좋았으나, As과 Cd는 제거 효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 오존 폭기 후 10분 이내에 제거되는 중금속 양의 대부분이 제거되어서, 제거를 위한 폭기 시간은 길지 않은 것으로 나타났다.

2-3. 화학적 처리방법을 이용한 중금속 제거 실험

실제 매립장 주변 지하수의 중금속 농도가 낮아서 화학적 방법에 의한 제거 효율을 규명하기 어려웠다. 따라서 먼저 지하수에 중금속을 일정량 주입하여 일정한 중금속 농도를 유지하게 한 후, 화학적 제거 방법을 이용하여 실험을 실시하였다. As, Cd, Cr, Pb를 Sigma-aldrich의 표준용액을 이용하여, 지하수에 1mg/L 농도로 오염시켜 실험을 하였다. 폐수처리과정에서 중금속의 고상침전효과가 좋은 황산알루미늄, 황산제일철, 황산제이철, 염화제이철, 철, 소석회, 탄산칼슘, 입상 활성탄, 벤토나이트, 제올라이트를 이용하여, 공침방법에 의한 지하수내 중금속 제거 효율을 규명하였다.

지하수 200mL에 각각의 정해진 양의 화학 반응제를 넣어 10분간 자석교반기로 반응시킨 후, 거름종이(5B)로 거른 용액의 상등액을 ICP/OES로 분석하였다. 그림3은 중금속 제거에 사용된 반응제에 대한 중금속의 제거효율을 나타내고 있다.

소석회는 As, Cd, Cr, Pb에서 모두 높은 효율을 보였으며, 탄산칼슘과 제올라이트는 As를 제외한 중금속에서 높은 효율을 보였다. 특히 As가 가장 높은 효율을 보인 것은 화학적 수처리 방법에서 가장 널리 사용되는 무기 응집제인 황산제일철이었다. 소석회의 경우 반응후의 pH가 13보다 높은 강알칼리성을 띠고 있었으며, As를 제외한 나머지에서 비슷한 효율을 가지는 탄산칼슘은 반응 후 pH 7~8로 거의 중성을 띠고, 제올라이트는 pH 10~11이 되었다.

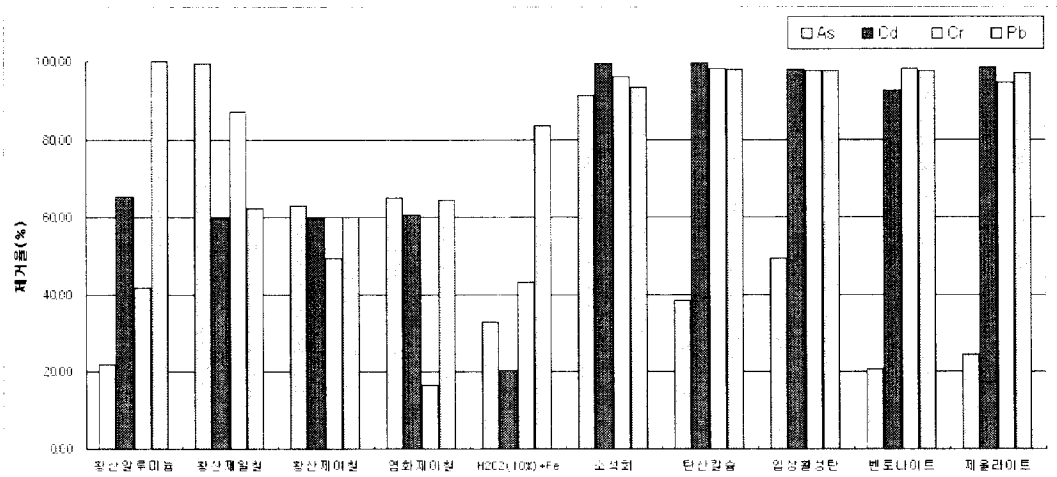


그림 3. 화학 반응물별 중금속의 제거율.

3. 결론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- (1) 오염된 지하수로부터 Air-sparging에 의한 휘발성 유기오염물, 특히 TCE와 PCE의 제거는 매우 효율적으로 나타나, 다른 화학/생물학적 제거 방법보다 Air-sparging에 의한 방법이 지하수 정화에 효과적인 것으로 나타났다.
- (2) 오존 폭기에 의한 지하수내 중금속 제거에서 Cr과 Pb의 제거효율은 좋았으나, As와 Cd의 효율은 떨어지는 것으로 나타났다.
- (3) 반응제를 첨가하여 공침방법으로 중금속을 지하수로부터 제거하는 실험결과, As는 황산제일철에 대해서 제거효율이 높았으며 Cd, Cr, Pb에 대해서는 탄산칼슘, 제올라이트가 효율이 높았다. 소석회는 질량비 0.1%의 양만으로도 As, Cd, Cr, Pb에서 높은 제거효율을 가지는 것으로 나타났다.

4. 참고문헌

- 김경웅, 손호웅, 1994, 대전시 신대동 폐기물매립지 주변 지역에서의 지하수 및 토양의 중금속오염, 지하수환경, 1, 85-89.
- 성찬호, 황정, 박충화, 1998, 공주시 유구읍 명곡리지역 천부 및 심부지하수의 지화학적 수질특성과 오염, 자원환경지질, 31(6), 485-498.
- 한국지하수도양환경학회, 2003, 유산폐기물매립장 침출수 누출원인 조사 연구 용역 보고서, pp. 217.

무기용 집제를 이용한 중금속으로 오염된 지하수 정화방법 연구

송나인^{1*} · 도원홍¹ · 이민희¹ · 김상태²¹부경대학교 환경지질학과, 9-nice@hanmail.net,²(주)이엔쓰리

매립장의 침출수나 폐광산 갯내수의 유출 등에 의해 중금속으로 오염된 지하수를 정화하기 위한 실내실험을 실시하여 무기용 집제를 이용한 용집/침전과 pH 조정을 이용한 화학적 처리방법에 의한 오염지하수 내 중금속 제거 효율을 규명하였다. 실험에 사용된 용집제는 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\sim 14\text{H}_2\text{O}$), 황산제일철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 황산제이철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 염화제이철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 석회석(CaCO_3)이며, 각각 오염수의 0.1wt%를 첨가하여 제거 실험을 실시하였다. 실험을 pilot 규모로 실시하기 위해 직경 24cm, 깊이가 40cm(15L 용량)인 아크릴 원통형 반응조에 교반을 위한 회전축과 교반모터를 장착하고 하부에 슬러지 배출장치를 설치하였다. 오염수는 증류수에 Pb를 2ppm의 농도로 인위적으로 오염시켜 사용하였다. 실험과정은 Pb 2ppm의 오염수를 실험반응조에 채운 후, 용집제를 주입하고 플럭형성을 위해 5M의 NaOH 용액을 일정량 주입하여 pH7을 유지시킴으로서 플럭형성에 의한 용집을 유도하였으며, 약 10분간 110rpm으로 교반을 실시하였다. 교반 후, 플럭의 침전에 의해 분리된 상등수를 30분, 60분 간격으로 채수하였으며, 하부에 침전된 슬러지는 상등수와 분리한 후, 새로운 오염수와 혼합하여 용집/침전시키는 과정을 3회 이상 반복 실시함으로써, 재활용된 용집제의 제거효율을 측정하였다. 채취한 상등액과 슬러지는 AAS(PerkinElmer, AAnalyst200)를 이용하여 Pb, Fe의 농도를 분석하였다.

실험 결과 모든 용집제에서 95%이상의 Pb가 제거됨으로써, 지하수의 생활용수 기준치인 0.1ppm이하를 나타내었다. 황산알루미늄과 황산제일철은 2회 재활용까지, 황산제이철과 염화제이철은 4회 재활용까지 처리수의 Pb농도가 0.1ppm이하를 유지하였다. 용집제가 철염인 황산제일철, 황산제이철, 염화제이철은 처리수의 Fe농도가 높아져서 이를 제거하기 위해 조립질 모래를 이용한 여과를 실시하였으며, 그 결과 처리수 내 대부분의 Fe가 제거됨을 확인하였다. 본 실험을 통하여, 중금속으로 오염된 지하수를 소량의 무기용 집제와 pH 조정에 의해 효과적으로 정화할 수 있음을 규명할 수 있었다.

감사의 글

무엇하나 끝까지 해내지 못했던 제가 논문을 완성하는 결실을 맺을 수 있게 늘 큰 믿음과 끊임없는 격려를 주시며 인내와 열정을 가르쳐주신 이민희교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 또 다른 배움의 기회와 도움을 주신 박계현교수님께 깊은 감사를 드립니다. 학문의 배움을 주신 정상용교수님, 최정찬교수님, 박맹언교수님, 백인성교수님, 송용선교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

4호관 생활을 하며 늘 애정을 주셨던 동환선배, 원진선배, 병우선배, 태형선배, 용준선배, 민이선배, 남훈선배, 호선언니, 현주언니, 선옥언니, 승균선배, 규열선배, 필근선배, 윤환선배, 희석이, 혜진이, 정운이에게 감사드리며, 지질학과에 대한 애정과 많은 배움을 주신 호정선배님께 진심으로 감사드립니다. 학부과정과 대학원과정을 함께하며 가족보다 더 든든한 힘이 되는 우리방의 형기선배, 정산선배, 현민선배, 종철선배, 현정, 경화에게 감사드립니다. 그리고 2년간의 대학원생활을 함께한 찬수선배와 나의 부족함까지 채워주며 늘 든든한 힘이 되어준 원홍이에게 정말 감사하며... 우린 잘 해낼 수 있을 거야. 그리고 함께하며 나의 생활의 거의 전부가 되어주었던 고마운 우리방의 인수, 남호, 예선, 영재, 지혜... 너희들이 있어 정말 즐겁고 행복하게 지낼 수 있었어 고마워. 그 외에도 항상 함께 하지 않아도 관심과 격려를 주셨던 모든 분들께 마음 깊은 감사를 드립니다.

마지막으로 다정하지 못한 딸을 세상 누구보다 믿어주시며 세상에서 제일 큰 버팀목이 되어주시는 어머니와 아버지께 가장 큰 감사를 드립니다. 그리고 떨어져 지내지만 항상 큰 힘이 되는 오빠와 새언니, 가장 가까운 친구가 되어주는 동생에게 고마움을 전합니다.