

복합오염물질 제거를 위한 철과 개량 벤토나이트의 복합층에 관한 연구

조현희 · 박재우[†]

한양대학교 토목공학과

Hybrid Barriers of Iron and Modified-bentonite for the Remediation of Multi-contaminated Water

Hyun-Hee Cho · Jae-Woo Park[†]

Department of Civil Engineering, Hanyang University
(Received 9 August 2004, Accepted 1 September 2004)

Abstract : Hybrid barriers using reduction and immobilization were tested to remediate the groundwater contaminated with multi-pollutants in this study. Iron filings and HDTMA(hexadecyltrimethylammonium)-bentonite were simulated in columns to assess the performance of hybrid barriers for remediation of trichloroethylene(TCE)-contaminated water. TCE reduction rate for the mixture of iron filings and HDTMA-bentonite was about 7 times higher than that for iron filings, only suggesting the reduction of TCE was accelerated when HDTMA-bentonite was mixed with iron filings. TCE reduction rate for the two layers of iron and HDTMA-bentonite was nearly similar to that for iron filings alone, but the partition coefficient(K_d) for the two layers was 4.5 times higher than for that iron filings only. TCE was immobilized in the first layer with HDTMA-bentonite, and then dechlorinated in the second layer with iron filings. HDTMA-bentonite may contribute to the increase in TCE concentration on iron surface so that more TCE can be reduced. Also, TCE removal in the hybrid barriers was not affected by chromate and naphthalene while the reduction rate of TCE with the co-existing contaminants by iron filings was significantly decreased. Significant TCE removal in this research indicates that the proposed hybrid barrier system has the potential to become the effective remediation alternative during the occurrence of oil shock. Also, if subsurface environments are contaminated with multi-pollutants that contain non-reducible compounds as well as reducible compounds such as TCE, the conventional reactive barriers cannot be applied to this subsurface environment, while the proposed hybrid system can be applied successfully.

keywords : Reduction, Sorption, Trichloroethylene, Iron filings, HDTMA-bentonite, Chromate, Naphthalene

1. 서론

매립지의 침출수나 산업폐수로 오염된 많은 지하수는 독성 유기오염물질과 중금속이 포함된 혼합물로 이루어져 있다. 특히, 최근 미국에서 연구된 보고서(Squillace et al., 2002)에 의하면, 지하수 샘플 70% 중에서, 최소 두 가지 화합물을 포함하는 샘플이 47%였고 최소 세 가지 화합물을 포함하는 것이 33%를 차지하고 있다고 한다. 우리나라의 경우, 최근 물 이용량 중 지하수 의존도가 12%를 차지하고 있고, 그 중 생활용수가 30%를 차지하고 있을 만큼 지하수의 중요성이 대두되고 있다. 또한 2000년 환경부 통계자료에 의하면 TCE(trichloroethylene)로 오염된 지하수 샘플 중 96%에서 질산성 질소가 검출되었다(환경부, 2001).

TCE와 PCE(perchloroethylene) 등과 같은 염소계 유기용매는 대표적인 토양 및 지하수 오염물질로서 인식되고 있

으며, 일반적으로 산업지역에서 지하수 오염을 유발하는 크롬은 잘 이동하지 않는 3가 크롬과 잘 이동하는 6가 크롬 형태인 chromate(CrO_4^{2-})나 dichromate($Cr_2O_7^{2-}$)로 나눌 수 있다. 특히 6가 크롬은 독성이 강하며 3가 크롬으로 환원되면 독성이 약해진다.

최근 염소계 유기오염물질과 중금속으로 오염된 지하수의 처리 방법으로 0가 철을 이용한 반응벽체 기술이 경제성과 적용성면에서 각광받고 있다(Gillham and O'Hannesin, 1994; Blowes et al., 1997; Gu et al., 1999). 1시간 이내의 반감기($t_{1/2}$)를 가지는 니트로 방향족 화합물과 몇몇 염소계 지방족 화합물(e.g., carbon tetrachloride, hexachloethane, 1,1,2,2,-and 1,1,1,2-tetrachloroethane)의 환원 속도가 상대적으로 빠른 반면에, 하루 혹은 그 이상의 반감기($t_{1/2}$)를 가지는 염소계 방향족과 대부분의 염소계 지방족 화합물의 환원속도는 느리다. 따라서, 고농도의 염소계 유기 오염물질이 다량으로 토양 및 지하수에 누출 되었을 경우 철을 이용한 반응벽체 기술은 처리 시간이 오래 걸릴 수 있다.

이러한 경우에는 기존에 사용되어지던 복원 방법 중의 하나인 pump & treat 기술로 처리할 수 있지만, 이 기술은

[†] To whom correspondence should be addressed.
jaewoopark@hanyang.ac.kr

오염물질을 토양으로부터 지상으로 이동시켜 처리하는 기술로서 물에 의해 오염물을 운반하여 제거하는 방법이므로 대수층의 오염원과 언제든지 접촉할 가능성이 있어 완전한 오염물질 제거가 불가능하다는 단점이 있다. 또한 이 방법은 복잡한 수문·수리학적 조건을 가진 많은 오염지역에서 비용이 비싸게 들고 비효과적임이 증명되었다. 따라서, 오염 지역 현장에서 유기오염물질을 흡착시킬 수 있는 고정화층을 만들어서 오염원 주변에서 미리 오염물질의 이동을 막는 오염물질 방지기술이 더 효과적인 대안일 수 있다(문 등, 2001; Lee et al., 2002; Lo, 2001; Yoo et al., 2004).

본 연구에서는 복합오염물질을 제거하기 위한 현장 반응층으로서 반응층과 고정화층의 결합된 형태인 복합층(hybrid barriers)을 제안하였다. 철과 유기벤토나이트의 결합 사용은 혼합된 형태와 두 가지 분리된 층으로 구분하였으며 이 두 가지 경우 모두 복합층에 해당된다. 본 연구에서 제안된 복합층은 Fig. 1에서 보여주고 있으며, 복합층은 매질과 오염물질 간의 상호작용의 형태로서 유기벤토나이트를 매질로 하는 고정화(수착)와 0가 철을 매질로 하는 환원기작을 기본으로 하고 있다. 염소계유기오염물질을 위한 흡착과 환원의 두 가지 결합사용은 몇몇 사이트에서는 더 바람직할 수 있다. 이런 예로서, 계면활성제로 개량된 제올라이트와 0가 철 펠렛은 PCE의 환원속도를 증가시키기 위해 사용되었다(Li et al., 1999; Zhang, et. al., 2002). 하지만, 제안된 현장반응층 공정은 두 가지 매질을 이용하여 펠렛을 만들어 사용하는 것보다 비용면과 설치면에서 잇점이 있다고 할 수 있다(Zhang et al., 2002).

따라서, 본 연구는 컬럼 실험을 통해서 염소계 유기화합물인 TCE 제거를 위해 현장 반응층을 이용하여 TCE의 흡착/분해 기작으로 인하여 효과적인 방법을 모색하는 것에 중점을 두고 있으며 1차원적 transport 모델을 이용하여 transport 매개변수를 구하고자 하였다. 또한, 실제 지하 환경의 오염물질은 하나가 아닌 둘 이상의 복합오염물질로 존재할 가능성이 많기 때문에 공존하는 오염물질을 환원성 물질인 6가 크롬과 비환원성 물질인 나프탈렌 두 가지의 경우로 나누어, 복합층에서 TCE의 환원속도에 미치는 영향에 대해 알아보하고자 하였다.

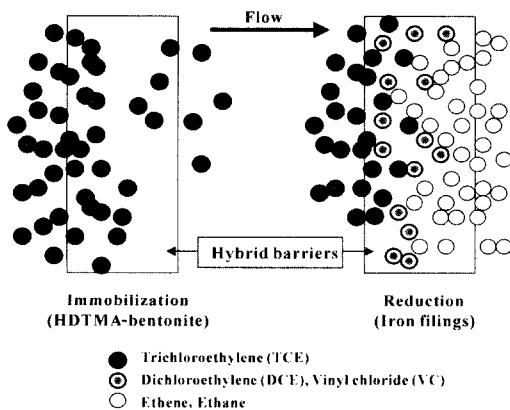


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid barriers for the removal of trichloroethylene (TCE).

2. 실험 방법 및 분석

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 철은 Fisher사에서 구입한 iron filings(40 mesh)이었으며, BET N₂ 법을 사용하여 측정된 철의 비표면적은 1.06 m²/g이었다. 총유기탄소 함량(Total organic carbon, TOC)은 1.94%였으며, 철 함량은 92.46%였다. 실험에 사용된 모래는 Ottawa sand(20-40 mesh)로서 Fisher사에서 구입하였다. 유기오염물질로는 Fisher사에서 구입한 TCE와 Aldrich사에서 구입한 나프탈렌이 사용되었으며, 중금속오염물질인 6가 크롬은 Aldrich사에서 구입한 크롬산 칼륨(K₂CrO₄)을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 벤토나이트는 국내 광산에서 채취한 것으로 동해 화학에서 제조한 상업용 벤토나이트였으며, 실험에 사용한 벤토나이트의 특성은 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서는 양이온 계면활성제로 HDTMA(hexadecyl-trimethylammonium) bromide (Aldrich사)를 사용하였으며, 이것은 벤토나이트에 매우 강하게 흡착하고 높은 소수성과 낮은 용해도를 지니서 유기물을 제거하기에 용이하다.

Table 1. Properties of Natural Bentonite used in this study

Properties	Measured Values
CEC (meq./100g)	63.9
Organic carbon content (w/w)	0.54
Specific surface area (m ² /g)-BET method	42.7
Swelling (mL/g dry-bentonite)	6.5
pH	9.8

2.2. 유기벤토나이트(organobentonite)의 합성

유기벤토나이트의 합성을 위해 CEC의 100%에 해당하는 농도의 양이온성 계면활성제인 0.016M의 HDTMA 용액을 준비한 후 1L 메스플라스크에 20g의 Na-벤토나이트를 넣고 미리 100 mL의 증류수로 적신 후, HDTMA 용액을 총 부피가 800 mL가 되게 섞어서 벤토나이트와 혼합하였다. 24시간 동안 실내온도에서 교반기로 교반시킨 후, 증류수로 3번 세척한다. 80°C의 오븐에서 40시간 동안 말린 후 한시간 동안 110°C에서 활성화시켰다. 건조된 유기벤토나이트는 막자사발을 이용해 곱게 갈아 사용하였다.

2.3. 컬럼실험 준비

실험에 사용된 유리 컬럼의 크기는 40 cm long × 5 cm I.D.였으며 Fig. 2에서는 컬럼실험 개략도를 보여주고 있다. 유기오염물질의 흡착을 고려해서 컬럼의 마개와 tubing은 모두 teflon[®] 재질을 사용하였다. 컬럼은 여러 개의 채널을 가진 peristaltic 펌프를 사용하기 위해 viton tubings으로 연결하였으며 용액의 유속은 480 mL/d 의 속도로 흘려주었으며, 컬럼 앞쪽의 유입(influent), 컬럼 끝부분의 유출(effluent)과 컬럼 내의 10 cm 간격으로 3개의 샘플링 포트에서 각각 샘플을 추출하였다. 실험은 20±2°C로 맞추어진

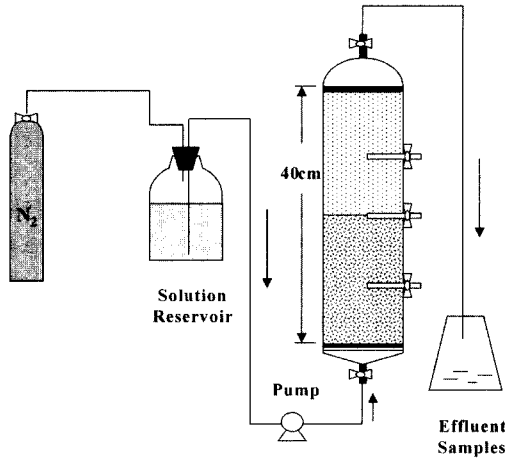


Fig. 2. Experimental design of column set-up.

항온실에서 수행되어졌다.

준비된 4개의 컬럼은 반응층 물질로 채운 후 인공지하수 (8×10^{-5} M NaHCO_3)로 흘려 포화시켰다. 본 연구에 사용된 컬럼의 충전물질은 iron filings(40 mesh), Ottawa sand(20-40 mesh)와 HDTMA-벤토나이트로 준비되어졌으며, 매질의 조성은 Table 2에서 보여주고 있다. 컬럼 1(C1)은 sand와 iron filings으로 채워졌으며, 컬럼 2(C2)는 sand와 HDTMA-bentonite로 채워졌다. 컬럼 3과 4 (C3과 C4)는 반응물질과 흡착물질 두 가지로 구성되어졌다. 특히, 컬럼 C3은 HDTMA-벤토나이트와 iron filings의 혼합물로 구성되어 있으며, C4는 각각의 물질의 두 개의 구별된 층으로 구성되어 있다. 컬럼 C4의 두층 중 하층은 고정화층으로서 HDTMA-벤토나이트와 sand로 채워졌으며, 상층은 반응층으로서 iron filings과 sand를 포함하고 있다. 모든 주입은 상향식으로 이루어졌으며, 초기 유입 용액은 질소가스로 탈기시킨 증류수를 이용하여 100 mg/L의 TCE 용액, 50 mg/L 크롬(VI) 용액과 10 mg/L 나프탈렌 용액으로 준비되어졌다. 유출수 농도를 모니터링하기 위하여 유출수를 샘플링하여 분석하였다.

TCE, 크롬산과 나프탈렌의 농도 분석은 UV가 장착된 HPLC(515-HPLC pump, Waters사)로 각각 220nm, 365nm과 254nm에서 분석하였으며, 컬럼은 μ -bondapak C18 reverse phase 컬럼(3.9×300 mm)을 사용하였다. TCE와 나프탈렌의 경우, 이동상으로서 100% 아세토나이트릴(CH_3CN)을 사용하여 1.0 mL/min으로 흘려주었으며, 크롬산의 경우

Table 2. Compositions of Reactive Materials Used in Dynamic Column Experiments

Column	reactive mixture composition (mass %)
C1	80 % sand, 20 % iron filings (from 0 to 40 cm)
C2	80 % sand, 20 % HDTMA-bentonite (from 0 to 40 cm)
C3	60 % sand, 20 % iron filings, 20 % HDTMA-bentonite (from 0 to 40 cm)
C4	80 % sand, 20 % HDTMA-bentonite (from 0 to 20 cm) 80 % sand, 20 % iron filings (from 20 to 40 cm)

에는 80% 아세토나이트릴과 20% 물을 사용하여 0.6 mL/min 속도로 흘려주었다.

2.4. 실험 데이터 분석

공극이 있는 매질에서 흡착과 1차 decay를 포함하는 1차원 transport 모델을 이용하였다(Zhang et al., 2002).

$$\frac{\partial C}{\partial t} (1 + K_d \frac{\rho}{\theta}) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C \quad (1)$$

여기서, C 는 수용액상에서 용질의 농도, S 는 고체상에서 용질의 농도, D 는 분산계수(dispersion coefficient), ρ 는 공극매질의 bulk density, θ 는 공극률, t 는 시간, x 는 컬럼 길이, v 는 seepage velocity, K_d 는 흡착상수(partition coefficient)이고 μ 는 전체 1차 반응속도상수이다. 초기농도는 0이고 경계조건이 $x=0$ 에서 유입농도가 일정하고 $x=\infty$ 에서 농도구배가 0일 때 식 (1)을 위한 분석해는 다음과 같다.

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{(\nu-u)x}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx-ut}{2(DRt)^{1/2}}\right] + \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{(\nu+u)x}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx+ut}{2(DRt)^{1/2}}\right] \quad (2)$$

여기서, $C(x,t)$ 는 주어진 거리와 시간이고, C_0 는 유입농도이며, retardation factor인 R 은 다음과 같이 정의된다.

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (3)$$

또한, 변수 u 는 다음과 같이 정의된다.

$$u = \nu \left[1 + \frac{4\mu D}{\nu^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

매개변수는 최소 좌승법을 이용하여 식 (2)로부터 얻어졌다. tracer test는 bromide tracer를 이용하여 수행되어졌으며, 이 실험으로부터 반응매질의 분산계수, D 와 seepage velocity, v 와 공극률, θ 가 얻어졌다. bromide tracer를 위하여, 식 (4)에서 $\mu=0$ ($u=v$)으로 두었으며, 각 컬럼을 위한 longitudinal dispersivity ($\alpha_L = D/v$)도 계산되어졌다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 현장 반응층을 이용한 단일오염물질 제거

3.1.1. 반응층 길이에 따른 TCE의 제거

TCE의 유입 농도는 컬럼실험이 수행된 동안 98 ± 1 mg/L로 일정하게 유지되었다. 이 농도는 reservoir에서 농도(100 mg/L) 보다 약간 낮았는데 이는 tubing과 fitting에서 TCE의 손실로서 생각된다. 또한 실험에 앞서 본 연구에서 사용되어진 Ottawa sand에 의한 TCE 농도 변화 실험을 한 결과 아무런 변화가 없었으므로 sand에 의한 TCE의 흡착

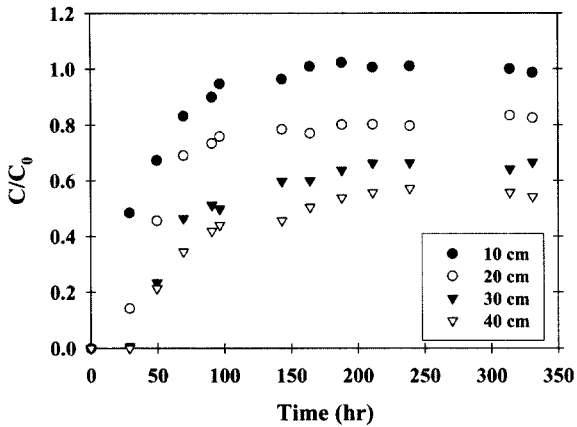


Fig. 3. Effluent concentrations of TCE in C1 (iron filings + sand) at various sampling points.

은 일어나지 않았다. Fig. 3은 sand와 iron filings으로 채워진 컬럼 C1의 각 샘플링 포트에서 TCE 파과곡선을 보여주고 있다. 유출수 농도는 샘플링 지점의 위치에 따라 달라졌으며, 반응층의 두께가 감소가 유출수의 TCE 농도를 매우 증가시켰음을 알 수 있다. 컬럼의 길이가 증가할수록 평형상태의 TCE의 상대적 농도는 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서, 오염된 지하수의 투과층(permeable barrier)을 위한 반응매질의 두께는 비용과 효과를 적절하게 고려하여 결정되어야 할 것이다.

3.1.2. 현장 반응층을 이용한 TCE의 제거

Fig. 4는 4가지 컬럼의 10cm에서 TCE 파과곡선을 보여주고 있다. TCE의 농도 변화는 iron filings에 의한 환원과 HDTMA-벤토나이트의 흡착 두 가지 기작에 의해 야기되었다. transport 모델을 이용하여 매개변수를 구하였으며 식 (2)를 이용하여 최소자승법으로서 fit하였으며, 식 (3)과 (4)로부터 흡착상수(K_d)와 반응속도상수 (μ)를 얻을 수 있었으며, 또한 매질로 사용된 iron filings의 비표면적으로 나누어진 반응속도 상수(K_{SA})를 얻을 수 있었다. Table 3은 실험 결과 값을 모델에 이용하여 구한 transport 매개변수를 나타내었다. 컬럼 C1, C2와 C3에서 10cm에서 실험 결과를 사용한 반면에, 두 개의 분리된 층으로 되어 있는 컬럼 C4의 경우에는 20cm와 40cm 사이가 iron filings과 sand로 채워져 있기 때문에 30cm에서의 실험 결과를 사용하였다.

HDTMA-벤토나이트를 가진 컬럼 C2, C3와 C4에서의

Table 3. Transport Parameter Values Determined by Modeling with Experimental Results

parameter	C1 (10cm)	C2 (10cm)	C3 (10cm)	C4 (30cm)
D (cm^2/sec) $\times 10^{-3}$	2.04	2.14	2.42	4.92
α_L (cm)	4.22	4.40	5.95	5.73
K_d (L/kg)	0.83	3.24	2.38	3.71
K_{SA} ($\text{L/h} \cdot \text{m}^2$) $\times 10^{-5}$	1.16	-	8.45	1.05

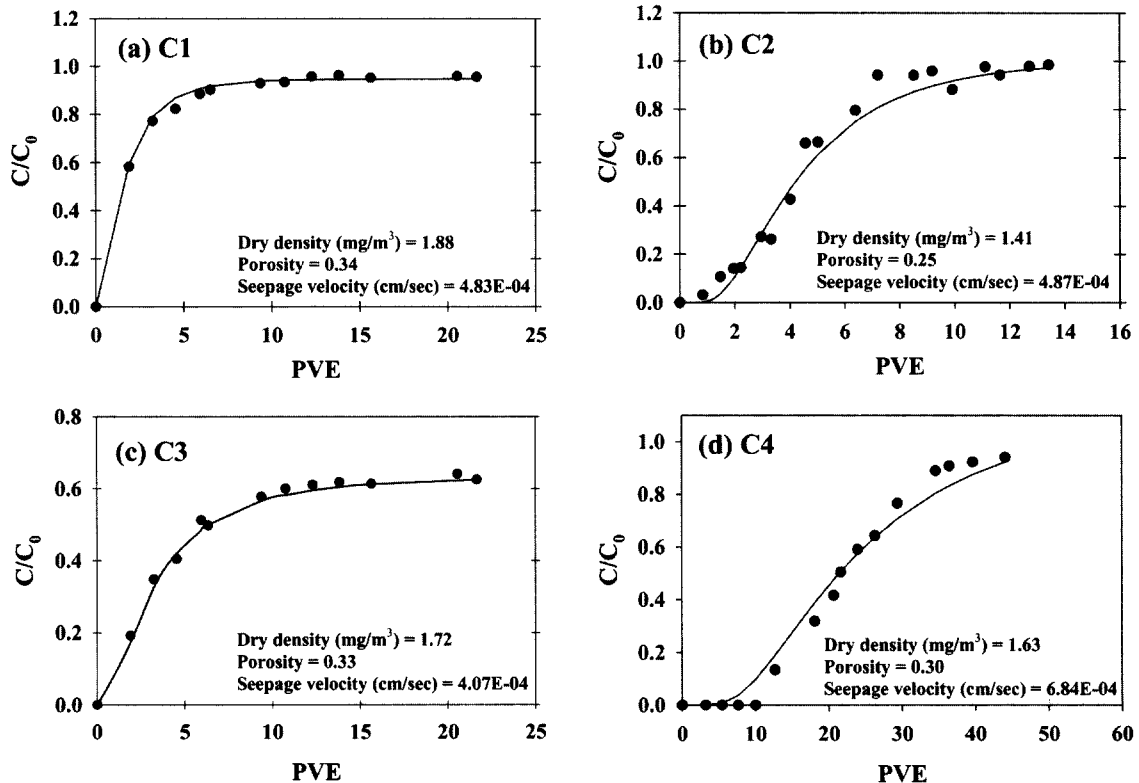


Fig. 4. Effluent concentrations of TCE in various columns. (a) C1 (iron filings + sand), (b) C2 (HDTMA - bentonite + sand), (c) C3 (mixed iron filings + HDTMA - bentonite + sand), and (d) C4 (two layers: HDTMA - bentonite + sand and iron filings + sand).

TCE 흡착을 위한 K_d 값은 HDTMA-벤토나이트가 없는 C1에 비해 약 3-5배 컸다. 또한, 컬럼 C2에서의 K_d (3.24 L/kg) 값은 HDTMA-벤토나이트 뿐만 아니라 iron filings을 가진 컬럼 C4에서의 K_d (2.38 L/kg) 값보다 다소 작았으며, 이것은 iron filings과 sand로 채워진 컬럼 C1에서 K_d 값 (0.83 L/kg)이 보여주듯이 iron filings에 TCE의 흡착으로 설명되어진다. 하지만, HDTMA-벤토나이트와 sand로 채워진 컬럼 C2에서 K_d (3.24 L/kg) 보다 iron filings, HDTMA-벤토나이트와 sand로 채워진 컬럼 C3에서의 값 (2.38 L/kg)이 더 컸는데, 이것은 iron filings의 산화물로부터 철산화물(iron oxide) 형태의 침전물이 형성되었기 때문이다. 이러한 침전물의 미세한 입자들은 HDTMA-벤토나이트에 TCE의 접근을 방해할 수 있기 때문에 TCE의 흡착이 감소하였을 것으로 판단된다.

4가지 컬럼에서 TCE의 주입농도, 유출수의 pH (8.9 ± 0.2), 반응매질의 양 (1500 ± 50 g)이 일정했으며, Fig. 4에서 보여주듯이 공극률 (porosity)과 건조비중 (dry density)도 매우 비슷했다. 따라서, 컬럼 C3에서 TCE 환원 속도가 증가한 것은 HDTMA-벤토나이트의 존재때문임이 명백하다. HDTMA-벤토나이트가 iron filings과 함께 존재하게 되면, HDTMA-벤토나이트에 의해 철 표면에 TCE의 mass transfer가 촉진되고 TCE의 흡착에 기인하여 TCE는 철 표면의 근처로 쉽게 접근할 수 있게 된다. iron filings 근처에 HDTMA-벤토나이트는 TCE 흡착을 위한 소수성 환경을 제공하여 반응 site에서 TCE의 표면 농도를 증가시켰다. Zhang(2002) 논문에서 의하면, 반응속도는 유기오염물질의 표면 농도와 비례함이 보고되어져 있는데, 철 표면의 소수성 증가로 인해 TCE의 표면농도가 증가하여 TCE의 반응속도가 증가한 것으로 판단된다. 또한, iron filings과 HDTMA-벤토나이트에 의한 TCE 환원 증가는 HDTMA-벤토나이트로부터 나온 HDTMA에 의해 철 표면이 코팅되어져 소수성 부분이 강화되고 철 표면에 TCE가 직접적으로 흡착이 가능했기 때문이다. 이전 연구(조 등, 2002a)에서 0가 철에 의한 염소계 유기오염물질이 제거될 때 양이온성 계면활성제의 영향을 살펴보았는데, 철 표면의 소수성 부분이 증가하면 TCE의 제거속도가 증가하였다.

Fig. 4(a)와 (d)에서 평형상태에서 컬럼 C1과 C4에서의 TCE 농도로 환산해 보면, 각각 50과 48 mg/L 으로 나타낼 수 있다. TCE의 환원속도인 K_{SA} 값은 컬럼 C1과 C4에서 비슷했지만, 흡착상수인 K_d 값은 컬럼 C4가 C1에 비해 4.5배 증가하였다(Table 3). 컬럼 C4에서, TCE는 흡착에 기인된 HDTMA-벤토나이트 층에서 먼저 고정화되고, 그 다음 환원에 기인된 iron filings 층에서 탈염소화가 일어나게 된다. K_d 의 증가는 평형상태일 때의 TCE 농도에는 영향을 미치지 않았지만, 과과점을 지연시키는 역할을 하였다.

철 표면의 소수성 증가가 TCE의 반응속도에 상승효과를 미치는 것을 확인해 보기 위해 자연용존유기물(natural organic matter, NOM)의 영향을 살펴보았다. 자연용존 유기물은 자연수 널리 퍼져 있으며, 계면활성제와 같이 양수성

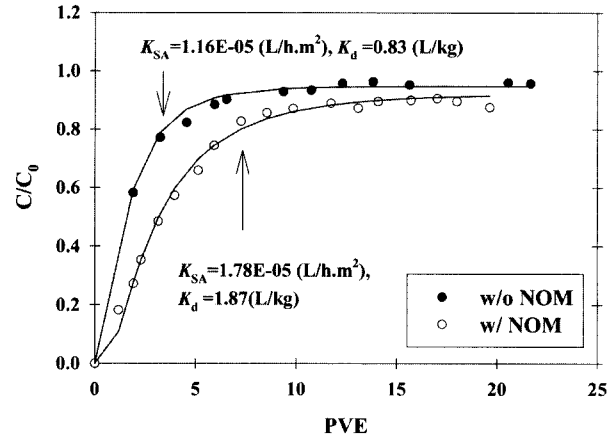


Fig. 5. Breakthrough of TCE with natural organic matter (NOM) in C1 (iron filings + sand).

물질로서 소수성 유기오염물질을 수착시킴이 알려져 있으며(Cho et al., 2002), 이전연구(조 등, 2002a)에서 자연용존 유기물이 0가 철에 Langmuir 형태로 흡착양상이 나타남을 보고 하였다. iron filings과 sand로 채워진 컬럼 C1을 인공 지하수로 포화시킨 후 자연용존유기물을 2 pore volume 만큼 흘려주어 철의 표면에 자연용존 유기물을 흡착시켜 소수성 성질을 띠게 하였다. Fig. 5는 자연용존유기물이 있을 때 컬럼 C1에서의 TCE 과과곡선을 보여주고 있다. 자연용존유기물이 있을 때 TCE의 반응속도가 1.5배 증가하였으며, 흡착상수 또한 증가하였다(t value=6.267, two tailed t-test). 이 결과는 HDTMA-벤토나이트와 iron filings의 혼합물 형태인 컬럼 C3에서의 결과와 유사하였는데, 이로서 철 표면의 소수성이 증가하게 되면 철 표면의 TCE 농도 증가로 인해 반응속도가 빨라진다는 것을 뒷받침해 주었다.

3.2. 현장 반응층을 이용한 복합오염물질 제거

3.2.1. 현장 반응층을 이용한 TCE와 크롬의 제거

지하 환경이 단일오염물질이 아닌 두 가지 이상의 복합오염물질로 오염되어 있을 때, 본 연구에서 제안한 복합층의 효과를 살펴보기 위해 두 가지 경우로 나누어 실험이 수행되어졌다.

Fig. 6은 복합오염물질로서 철에 의해 환원이 일어나는 TCE와 6가 크롬이 공존할 경우 4가지 컬럼에서 TCE의 과과곡선을 보여주고 있다. 컬럼 C1에서는 6가 크롬이 있을 경우 반응속도가 2배 감소하였다(Fig. 6(a)). 이는 상대적으로 철에 의한 환원속도가 빠른 크롬산의 존재가 TCE의 환원반응에 있어서 경쟁적으로 작용하였음을 알 수 있다. 이전 연구(조 등, 2002b)에서도 0가 철에 의해 TCE가 제거될 때 환원성 물질인 사염화탄소, 질산염, 6가 크롬이 존재할 경우 TCE의 제거율이 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 특히 TCE와 같이 탈염소화되는 사염화탄소가 존재할 때에 비해 질산염과 6가 크롬이 존재할 때 TCE의 반응속도가 더욱 감소하였는데, 이는 질산염과 크롬산에 의해 철 표면의 패시베이션(passivation)의 가속화에 의한 경쟁적 환원과 철 부식 속도의 감소에 기인된 것이라 할 수 있다.

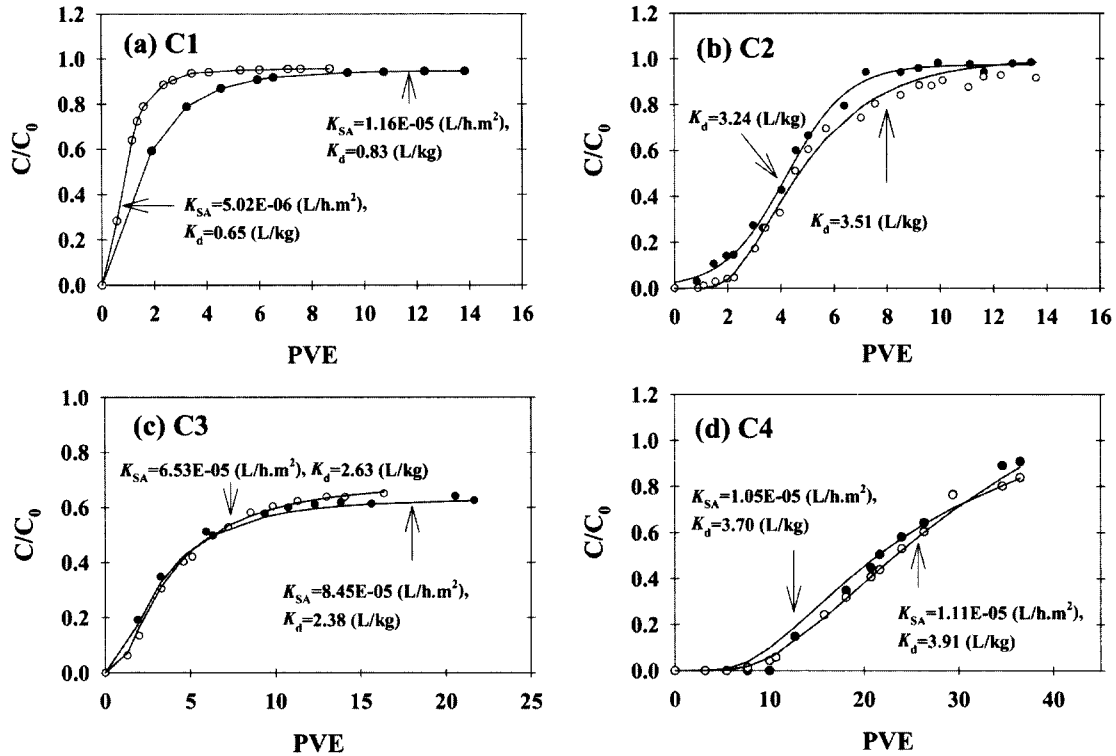


Fig. 6. Effluent concentrations of TCE with chromate in various columns. (a) C1 (iron filings + sand), (b) C2 (HDTMA - bentonite + sand), (c) C3 (mixed iron filings + HDTMA - bentonite + sand), and (d) C4 (two layers: HDTMA - bentonite + sand and iron filings + sand). Close and open symbols are TCE concentration without and with chromate.

Fig. 6(b)는 컬럼 C2에서 TCE의 제거에 6가 크롬의 영향을 보여주고 있다. 컬럼 C2의 매질은 유기벤토나이트로서 음전하를 띠는 크롬산에 비해 유기화합물인 TCE의 흡착이 유리하게 되므로(Lee et al., 2002; Yoo et al., 2004), HDTMA-벤토나이트에 의한 TCE 제거에 있어 크롬산의 존재가 거의 영향을 주지 않았다(t value=-2.672, two tailed t-test). Fig. 6(c)는 TCE와 6가 크롬이 같이 있을 경우, 컬럼 C3에서의 TCE의 파과곡선을 보여주고 있다. 컬럼 C1에서 TCE의 반응속도가 2배 감소한 것에 비해, C3에서는 크롬산이 존재 여부에 관계없이 TCE의 반응속도가 거의 비슷함을 알 수 있는데(t value=2.544, two tailed t-test), 이는 공존하고 있는 6가 크롬의 영향을 거의 받지 않은 것으로 판단된다. 컬럼 C3는 iron filings과 HDTMA-벤토나이트의 혼합물로서 HDTMA-벤토나이트로 인해 TCE의 반응속도가 훨씬 증가하였기 때문에 차이가 적게 나타난 것으로 판단된다. Fig. 6(d)는 HDTMA-벤토나이트와 iron filings의 두 층으로 구성된 컬럼 C4에서의 TCE 파과곡선을 보여주고 있다. 6가 크롬이 있을 때 철에 의한 TCE의 환원속도는 차이가 없음을 볼 수 있다(t value=1.444, two tailed t-test). HDTMA-벤토나이트로 구성된 첫 번째 층에서 먼저 TCE가 고정화되고 그 다음 iron filings으로 구성된 두 번째 층에서 환원반응에 일어나게 되므로 크롬산에 의한 철 표면의 패시베이션 영향을 적게 받음을 알 수 있다.

3.2.2. 현장 반응층을 이용한 TCE와 나프탈렌의 제거

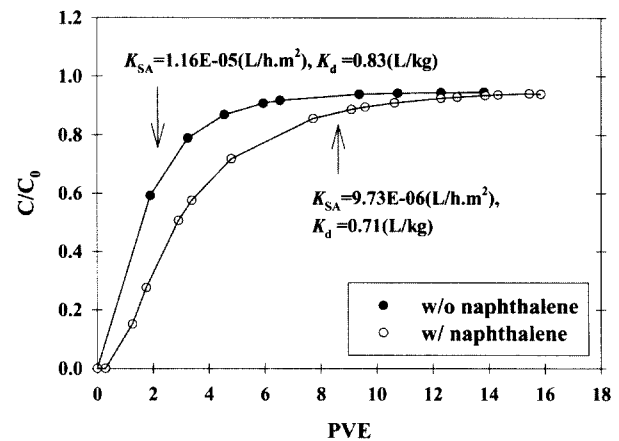


Fig. 7. Breakthrough of TCE with naphthalene in C1 (iron filings + sand).

Fig. 7은 복합오염물질로서 TCE와 철에 의해 환원되지 않는 나프탈렌이 공존하는 경우, 컬럼 C1에서 TCE의 파과곡선을 보여주고 있으며, TCE의 반응속도는 거의 변화가 없음을 알 수 있다(t value=2.546, two tailed t-test). 이는 나프탈렌은 철에 의해 환원되지 않는 화합물이므로 철에 의해 TCE가 환원반응이 일어나더라도 전자의 경쟁이 일어나지 않기 때문이다. 반면, 나프탈렌이 존재하게 되면, TCE의 흡착상수인 K_d 값은 다소 감소함을 알 수 있다. $\log K_{ow}$ (octanol-water partition coefficient) 값이 3.37로서 TCE의 $\log K_{ow}$ 값 2.42보다 훨씬 높기 때문에 나프탈렌은 TCE

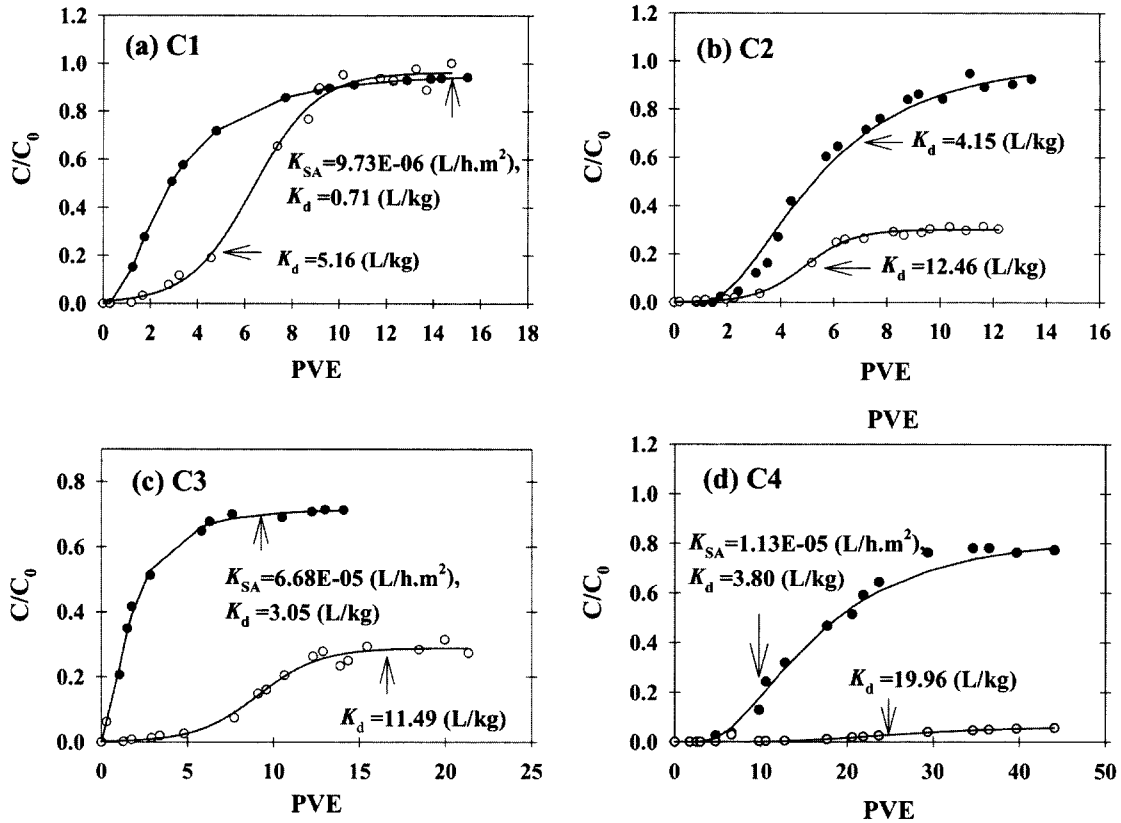


Fig. 8. Effluent concentrations of TCE and naphthalene in various columns. (a) C1 (iron filings + sand), (b) C2 (HDTMA - bentonite + sand), (c) C3 (mixed iron filings + HDTMA-bentonite + sand), and (d) C4 (two layers: HDTMA - bentonite + sand and iron filings + sand). Close and open symbols are TCE and naphthalene concentrations.

보다 더 잘 흡착될 수 있다. 또한, " K_{oc} (organic carbon partition coefficient) = $0.41 K_{ow}$ "와 같은 간단한 경험식을 사용하여 대입해보면, 나프탈렌의 K_{oc} 값이 961.04로서 TCE의 K_{oc} 값인 107.83 보다 훨씬 큼을 알 수 있다.

Fig. 8은 TCE와 나프탈렌이 공존할 경우 4가지 컬럼에서 각각의 파괴곡선을 보여주고 있다. 나프탈렌의 존재가 TCE의 반응속도에 크게 영향을 미치지 못했음을 알 수 있었으며, 특히 철만 있는 컬럼 C1에 비해 복합층인 컬럼 C3과 C4에서 TCE와 나프탈렌 모두 제거율이 높았다. 특히, C3에서는 TCE의 반응속도가 가장 컸으며, C4에서는 TCE와 나프탈렌의 흡착상수가 가장 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 유기오염물질인 TCE와 나프탈렌의 제거에 있어 유기 흡착제인 HDMA- bentonite가 상승효과(synergic effect)를 일으켰기 때문으로 판단된다.

4. 결론

지하 환경은 TCE와 같은 유기오염물질과 6가 크롬과 같은 중금속 물질의 혼합물 형태로 존재할 가능성이 높다. 본 연구는 다양한 성질을 가진 복합오염물질을 처리하기 위해 효과적인 현장 반응층의 적용을 모색해보고자 컬럼 실험으로서 수행되어졌다. 본 연구에서 사용되어진 컬럼 매질로는 환원기작에 기인된 iron filings과 흡착기작에 기인

된 HDTMA-벤토나이트를 기본으로 하였으며 복합층으로서 두 가지의 혼합물 형태와 두 가지 분리된 층을 가진 형태로 나누었다.

먼저 단일혼합물로서, TCE의 제거 효율은 iron filings과 HDTMA-벤토나이트로 채워진 복합층에서 가장 좋았으며, 특히 혼합물 형태의 복합층인 컬럼 C3에서는 HDTMA-벤토나이트가 철 표면의 소수성 부분을 증가시키는 효과가 나타났다. 또한 자연용존유기물이 있을 때 TCE의 반응속도와 흡착상수 둘 다 증가하였는데, 이것은 HDTMA-벤토나이트와 마찬가지로 철 표면의 소수성을 증가시키는 역할을 증명해주었다. 고정화층과 반응층 두 가지로 분리된 복합층인 컬럼 C4에서는 TCE 반응속도의 차이는 나타나지 않았지만, 상당히 지연시켰음을 알 수 있었는데, 이 층은 오염물질이 고농도로 누출되었을 경우에 적용한다면 좋은 효과를 기대해 볼 수 있다.

복합오염물질로서 TCE와 같이 환원성 중금속인 6가 크롬의 공존 영향을 살펴보았는데, iron filings만 있는 컬럼 C1에서는 TCE의 반응속도가 감소한 반면에, 복합층인 컬럼 C3과 C4에서는 별 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한, 복합오염물질로서 TCE와 비환원성 유기오염물질인 나프탈렌의 공존했을 때도 복합층에서 제거효율이 가장 높았다. 컬럼 C3는 iron filings과 HDTMA-벤토나이트의 혼합물로서 유기벤토나이트로 인해 TCE의 반응속도가 증가하였기

때문에 차이가 적게 나타난 것이며, HDTMA-벤토나이트와 iron filings의 두 층으로 구성된 컬럼 C4에서의 HDTMA-벤토나이트로 구성된 첫 번째 층에서 먼저 TCE가 고정화 되고 그 다음 낮은 농도로서 iron filings으로 구성된 두 번째 층에서 환원반응에 일어나게 되므로 다른 오염물질의 경쟁이 적게 나타났기 때문이다.

본 연구에서 제안된 복합층은 단일 오염물질의 고농도 누출뿐만 아니라, 여러 가지 복합물질로 오염된 지하 환경에서의 적용도 효과적일 것으로 생각되며, 실제 환경에 적용할 때는 오염물질의 종류와 특성, 지질의 특성, 비용 등을 고려하여 두 가지 매질의 조성을 달리하면서 시공한다면 더 좋은 효과를 기대할 수 있으리라 예상된다.

참고문헌

- 문정원, 박재우, 고정화층에서 휘산트렌흡착에 대한 용존 유기물의 영향, *대한환경공학회지*, **23**(9), pp. 1501-1513 (2001).
- 조현희, 박재우, Zero-Valent Iron (ZVI)에 의한 TCE의 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연용존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **24**(4), pp. 689-696 (2002a).
- 조현희, 박재우, Removal of TCE with other contaminants by zero valent iron, 한국지하수토양환경학회 춘계 학술연구 발표회 논문초록집, pp. 58-61 (2002b).
- 환경부, 지하수질 측정망 보고서 (2001).
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., and Jambor, J. L., In-Situ remediation of Cr(VI) -contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(12), pp. 3348-3357 (1997).
- Cho, H.-H., Choi, J.-Y., Goltz, M. N., and Park, J.-W., Combined effect of natural organic matter and surfactants on the apparent solubility of PAHs, *J. Environ. Qual.*, **31**, pp. 275-280 (2002).
- Gillham, R. W. and O'Hannesin, S. F., Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, **6**, pp. 958-967 (1994).
- Gu, B., Phelps, T. J., Liang, L., Dickey, M. J., Roh, Y., Kinsall, B. L., Palumbo, A. V., and Jacobs, G. K., Biogeochemical dynamics in zero-valent iron columns: Implications for permeable reactive barriers, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(13), pp. 2170-2177 (1999).
- Lee, J. J., Choi, J., and Park, J.-W., Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite, *Chemosphere*, **49**(10), pp. 1309-1315 (2002).
- Li, Z., Jones, H. K., Bowman, R. S., and Helferich, R., Enhanced reduction of chromate and PCE by palletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(23), 4326-4330 (1999).
- Lo, I.M.-C., Organoclay with soil-bentonite admixture as waste contaminant barriers, *J. Environ. Eng.*, **127**, pp. 756-759 (2001).
- Squillace P. J., Scott J. C., Moran, M. J., Nolan, B. T., and Kolpin, D. W., VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(9), pp. 1923-1930 (2002).
- Yoo, J.-Y., Choi, J., Lee, T., and Park, J.-W., "Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavy metals," *Water, Air and Soil Pollution*, **154**(1-4), pp. 225-237 (2004).
- Zhang, P. Tao, X., Li, Z., and Bowman, R. S., Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(16), pp. 3597-3503 (2002).