

## 산화 광물에 의한 침출수중 VOCs 제거

현재혁 · 정현영 · 남인영

충남대학교 환경공학과

### 1. 서론

최근의 조사 결과에 의하면 다수의 국내 지하수에 대한 오염이 현재 진행중이거나 가까운 장래에 오염될 것으로 예견되고 있다. 미국에서는 현재 지하수를 식수원으로 사용하는 시설가운데 약 22%가 휘발성 유기화합물( Volatile Organic Compounds : 이하 VOCs)에 의해 오염된 것으로 보고 되었다( EPA, 1995 )<sup>1)</sup>. 이러한 VOCs중 테트라 클로로 에틸렌( 혹은 퍼클로 에틸렌 : PCE ), 트리 클로로 에틸렌( TCE ) 및 1,1,1-트리클로로 에탄( 1,1,1-TCA ) 등은 가장 흔히 검출되는 유기오염 물질로 인간이 어떤 형태로든 접촉하게 되면 이 화합물들은 신체의 일부분에 축적되어 분해되지 않는 상태로 남아 있게 되어, 인체에 발암물질로 규정되어 있다. 따라서, 세계보건기구와 미국, 한국 등에서는 음용수와 폐수의 방류 기준에서도 이를 규제하고 있다. 이로 인해 토양에 의한 VOCs의 제거는 많은 학자들이 연구하였는데 Pennell (1992)등은 불포화대에서 수분이 증가함에 따라 광물표면으로의 개스상태 VOCs 흡착은 점차 줄어드는 것으로 주장하였고, Ong과 Lion (1991)은 TCE의 경우 풍건된 광물보다 로건된 광물에 더 많이 흡착되는 것을 보고하였다<sup>2),3)</sup>.

본 연구에서는 오염 지하수내의 VOCs가 토양 중의 점토광물인 Na-Bentonite와 산업폐기물 중 산화광물인 Ferrite, Alumina에 의해 제거되는 율을 관찰하므로써 오염지하수에 대한 연직 차수벽 설치시 기존 점토광물과 산화광물의 혼합사용 가능성을 검토하고자 한다.

### 2. 연구방법

본 연구에서 흡착제로는 점토 광물중 각종 오염물질흡착에 가장 뛰어나다고 알려진 Na-Bentonite와 전자제품 회로판 제조시 불량품으로 발생하는 Ferrite, 그리고 강한 이온결합으로 화학적으로 안정하고 전기절연성과 물리적 성질이 탁월하기 때문에 각종 재료로 이용되고 있는 Alumina를 사용하였다. 이와 같은 시료들의 평균입도 분포 및 비표면적의 비교는 표 1과 같다.

표 1. Average Particle Size of Adsorbents for Adsorption Experiments

Sample Name	평균 입 경	Surface Area ( m <sup>2</sup> /cc )
Na-Bentonite	5.95 μm	1.9268
Ferrite-1	5.44 μm	1.9000
Ferrite-2	15.10 μm	1.0679
Alumina	56.78 μm	0.3099

실험방법은 입자크기와 성질이 다른 흡착제를 가지고 오염물질( 1.1.1-TCA, PCE, TCE )과 일정 시간 반응시킨 후 용액에 남아 있는 오염물질의 양을 측정하는 회분식 방법으로 흡착능을 시험하였다. 먼저 농도에 따른 흡착평형도달시간을 알아보기 위해 저장용액을 10 mg/l의 농도로 희석하여 0 ~ 72 시간 반응시켜 흡착평형도달시간을 알아본 후, 초기농도( 1, 5, 10, 20, 25 mg/l )를 달리하여 평형도달시간보다 긴 시간을 선정, 각각의 농도에 따른 VOCs 제거율을 살펴보았다. 본 실험에서는 초순수를 희석수로 사용하였고, NaHCO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 pH 7.0 ± 0.2 로 조정하였다. 온도 25 ± 1 °C, 140 회/분 왕복운동하는 항온 진탕기( Vision KMC-1205 SWI )에서 일정 시간 반응시킨 후 시료를 분취한 다음 원심분리하여 그 상등액을 검사액으로 취하였다. 그 다음, hexan을 이용하여 Liquid/Liquid Extraction 방법으로 검사액 중의 VOCs를 추출한 후, Gas Chromatography (MSD)에서 분석하였으며, 흡착능 평가는 Freundlich Isotherm과 Langmuir Isotherm을 이용하여 비교·분석하였다.

### 3. 연구 결과 및 고찰

흡착능을 평가하기위한 예비단계로 평형도달시간을 추정하는 Equilibrium Test 결과, 각 VOCs별로 약간의 차이는 있으나, 대체로 12시간 전후로 평형이 이루어져 비교적 짧은 시간에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. 1.1.1-TCA의 경우 12시간을 기준으로하여 그 이전의 흡착제 제거율은 Na-bentonite가 23.24 %이고 ferrite, Alumina가 각각 24.80 %, 19.42 %로 나타난 반면, 12 시간 이후의 제거율은 각각 1.54 %, 2.20 %, 2.15 %로 나타났다. PCE와 TCE의 경우도 이와 유사한 경향을 보이고 있다.

한편, 오염물 흡착제거율은 1.1.1-TCA의 경우 초기농도 5 mg/l를 기준으로하여 살펴보면, Ferrite-1이 38.10 %로 가장 높은 경향을 나타내었고, Na-Bentonite가 33.30 %, Ferrite-2가 32.40 %, Alumina가 20.10 %를 보임으로서 흡착제거율의 순위는 Ferrite-1 > Na-Bentonite > Ferrite-2 > Alumina로 나타났다. PCE는 Ferrite-1에서 34.00 %, Na-Bentonite 30.49 %, Ferrite-2 31.18 %, Alumina 19.80 %로서 순위는 Ferrite-1 > Ferrite-2 > Na-Bentonite > Alumina로 나타나 1.1.1-TCA와 비교시 다소 변동은 있으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. TCE의 경우도 Ferrite-1이 30.57 %, Na-Bentonite가 30.40 %, Ferrite-2 28.43 %, Alumina 20.02 %로서 Ferrite-1 > Na-Bentonite > Ferrite-2 > Alumina의 흡착제거 경향을 나타내고 있는 것으로 파악되었다. 이러한 결과를 Freundlich 등온 흡착식을 이용하여 종합적으로 해석해 보면 상관계수 r 값이 모두 0.95 이상으로 흡착제에 의한 VOCs 물질의 제거가 흡착현상임을 알 수 있으며, 앞의 제거율과 연관시켜 고려해볼 때, 흡착제거율이 높을수록 Log K 값이 큰 것을 알 수 있다. 표 2는 각 흡착제의 제거율에 따른 등온 흡착식을 해석해 놓은 것이다.

표 2. Parameters for Freundlich and Langmuir Isotherm

Parameters		Freundlich Isotherm			Langmuir Isotherm		
		Correlation Coeff.(r)	1/n	Log K	Correlation Coeff.(r)	1/a	1/ a · b
SPEC.	1.1.1-TCA	0.9924	0.7879	- 0.2359	0.9414	0.1348	1.4417
	PCE	0.9864	0.7942	- 0.2608	0.8926	0.0952	2.1699
	TCE	0.9923	0.7970	- 0.3422	0.5196	0.0553	3.2183
Ferrite-1	1.1.1-TCA	0.9914	0.8302	- 0.3287	0.9657	0.0947	2.0747
	PCE	0.9908	0.8716	- 0.3872	0.9290	0.0807	2.3487
	TCE	0.9851	0.8820	- 0.4041	0.9280	0.1192	2.2153
Ferrite-2	1.1.1-TCA	0.9761	0.7280	- 0.2915	0.9467	0.1201	1.9821
	PCE	0.9917	0.8472	- 0.3099	0.8423	0.0969	3.4488
	TCE	0.9804	0.8468	- 0.3779	0.8935	0.1156	2.2855
Na-Bentonite	1.1.1-TCA	0.9947	0.8323	- 0.4784	0.9340	0.1191	3.0414
	PCE	0.9968	0.7946	- 0.5000	0.8423	0.0969	3.2227
	TCE	0.9650	0.9164	- 0.6293	0.1863	0.0346	6.0686

피흡착물질 1.1.1-TCA, PCE, 그리고 TCE의 흡착 제거 경향을 살펴보면 1.1.1-TCA 가 가장 우수하고, PCE, TCE 순으로 나타났다. 일반적으로 흡착에 영향을 주는 인자로는 비표면적, 흡착 물질 및 흡착제의 특성, pH, 온도 등을 들 수 있는데, 그 중에서 피흡착물질이 유기물질인 경우에는 용해도( Solubility )가 흡착에 절대적인 영향을 주는 것으로 문헌에서 밝혀진 바가 있다<sup>4)</sup>. 본 실험에서 이용된 피흡착물질의 용해도는 TCE( 1.07 g/ℓ ), PCE( 0.15 g/ℓ ), 1.1.1-TCA( 0.095 g/ℓ )이며 흡착제거 경향은 용해도의 역순인 1.1.1-TCA > PCE > TCE 순으로 우수하게 나타나 용해도가 작을수록 흡착이 잘 일어남을 알 수 있으며 또한, 각 흡착제별 VOCs 제거경향을 살펴 보면 Ferrite-1과 Ferrite-2의 비교시 같은 흡착제일지라도 입자 크기가 작은 Ferrite-1이 훨씬 흡착에 우수함을 알 수 있다. 따라서 입경이 작을수록 단위 무게당 흡착제의 표면적 증가와 더불어 비례적으로 오염물질 제거율이 상승함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

산업 폐기물로 배출되는 시료 Ferrite, Alumina와 국내산 점토인 Na-Bentonite를 이용하여 대표적 휘발성 유기오염물질인 1.1.1-TCA, PCE, TCE의 흡착제거 가능성을 연구한 결과, 다음의 몇 가지 결론을 얻었다.

첫째, 본 연구에서 사용된 광물시료들에 대한 평형도달실험 결과, 모든 흡착제들의 VOCs 평형 도달 시간이 12시간 전후로 나타나 비교적 빠르게 진행되는 것으로 나타났다.

둘째, 흡착은 표면 현상이고, 특히 유기물질의 흡착에 대한 경우에는 흡착제거율이 피흡착물질의 용해도에 상당히 의존하게 된다. 본 연구결과에 의하면 각 VOC의 용해도 역순에 따라 흡착경향이 1.1.1-TCA > PCE > TCE 순으로 파악되었다.

셋째, 흡착제의 입경이 작아짐에 따라 단위 무게당 흡착제의 표면적 증가와 더불어 비례적으로 오염물질의 제거율이 상승함을 입증할 수 있다.

넷째, Freundlich 등온흡착식의 상관계수  $r$  값을 살펴보면, 0.9 이상으로 상당한 신뢰도를 보여 주고 있으며,  $\log k$  값에 따른 흡착제거율을 고려할 때, 양호한 흡착제일수록  $\log K$  값이 커짐을 파악할 수 있다.

다섯째, 본 연구에 사용된 흡착제들의 VOCs 흡착경향을 살펴볼 때, 최고 38.10 %의 제거율을 보임으로서 이들 흡착제중 일부는 양호한 흡착제로 평가될 수 있으며 또한 다량의 폐기물로 배출되는 광물의 재활용이라는 측면을 감안한다면 경제적 이용 측면에서도 많은 장점을 가지고 있다고 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. EPA, " Abstracts of Remediation Case Studies " , Federal Remediation Technologies Roundtable, EPA-542-R-95-001 (1995).
2. Pennell, R.K. ; Rhue, R.D. ; Suresh, P. ; Rao, C. ; Johnston, C.T., " Vapor-Phase Sorption of p-Xylene and Water on Soils and Clay Minerals ", Environ. Sci. Tech. 26(4), pp 756~763 (1992).
3. Ong, S.K. ; L.W. Lion, " Effects of Soil Properties and Moisture on the Sorption of TCE Vapor ", Water Research 25(1), pp 29~36 (1991).
4. Chiou, C.T. ; T.D Shoup, " Soil Sorption of Organic Vapors and Effects of Humidity on Sorptive Mechanism and Capping ", Environ. Sci. Tech, 19(12), pp 1196~1200 (1985).