

## 복합오염물질제거를 위한 현장반응층 이용에 관한 연구

조현희, 박재우\*

이화여자대학교 환경학과 · \*한양대학교 토목공학과 (choh2@ewha.ac.kr)

### <요약문>

This research was conducted to assess the performance of the mixed reactive materials with sand, iron filings, and HDTMA-bentonite for trichloroethylene (TCE) and chromate removal under controlled groundwater flow conditions. TCE and chromate removal rates with the mixtures of iron filing/HDTMA-bentonite were highest among four columns due to reduction by iron filings and sorption by HDTMA-bentonite. The greater capacity of the mixed iron filing/HDTMA-bentonite compared HDTMA-bentonite was due to an enhanced chromate reduction in addition to chromate sorption. The presence of chromate caused greater inhibition of TCE removal in the column with iron filings, while the presence of TCE caused less inhibition of TCE. Also, nitrate caused the decrease in TCE removal relative to chloride. Nitrate ions may also significantly affect TCE reduction rates by competing for electrons with the chlorinated compounds. The anion and co-existed contaminants competing effects should be considered when designed permeable reactive barriers (PRBs) composed of zero valent iron for field applications to remediate TCE and chromate.

**key word** : iron filings, HDTMA-bentonite, reduction, sorption, anion

### 1. 서론

매립지의 침출수나 산업폐수로 오염된 지하수는 많은 독성 유기오염물질과 중금속이 포함된 매우 복잡한 혼합물로 이루어져있다. 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE), 퍼클로클로로에틸렌 (perchloroethylene, PCE) 등과 같은 염소계 유기용매는 대표적인 토양 및 지하수 오염물질로서 인식되고 있으며, 일반적으로 산업지역에서 지하수 오염을 유발하는 크롬은 잘 이동하지 않는 3가 크롬과 잘 이동하는 6가 크롬 형태인 chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )나 dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )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 적용성에서 각광 받고 있다 (1-2). 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 유기오염물질이 다량으로 토양 및 지하수에 누출되었을 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 오염물질을 토양으로부터 지상으로 이동시킬 뿐 궁극적인 의미의 제거라고는 볼 수 없으며 더군다나 물에 의해 오염물을 운반하여 제거하는 방법이므로 대수층의 오염원과 언제든지 접촉할 가능성이 있어 완전한 오염물질 제거가 불가능하다는 단점이 있다. 따라서, 오염 지역 현장에서 유기 오염물질을 흡착시킬 수 있는 고정화층을 만들어서 오염원 주변에서 미리 오염물질의 이동을 막는 오염물질 방지기술이 더 효과적인 대안이라고 하겠다(3).

따라서, 본 연구는 컬럼 실험을 통해서 염소계 유기화합물인 TCE와 중금속 6가 크롬 제거를 위해 현 장반응층에 의한 TCE의 흡착/분해 기작으로 인하여 효과적인 방법을 모색하는 것에 중점을 두고 있다. 또한, 실제 지하 환경의 오염물질은 하나가 아닌 둘 이상의 복합오염물질로 존재할 가능성이 많기 때문에 공존하는 오염물질과 음이온이 TCE의 환원속도에 미치는 영향에 대해 알아보려고 한다.

## 2. 실험 방법

### Synthesis of Organo-Bentonite

유기벤토나이트의 합성을 위해 CEC의 100%에 해당하는 농도의 양이온성 계면활성제인 HDTMA (hexadecyltrimethylammonium) 0.016M 용액을 벤토나이트에 혼합하여 24시간 동안 교반시킨 후, 증류수로 3번 세척한다. 80℃의 오븐에서 40시간 동안 말린다. 건조된 유기 벤토나이트는 막자사발을 이용해 곱게 갈아 사용한다.

### Column Setup

실험에 사용된 유리 컬럼의 크기는 40 cm long × 3 cm i.d. 였으며, chlorinated hydrocarbon의 흡착을 고려해서 teflon tubing을 사용하였다. 용액은 2 mL/min 의 속도로 흘러주었으며 컬럼 앞쪽의 influent, 컬럼 끝부분의 effluent port와 컬럼 내의 10 cm 간격으로 3개의 sampling port에서 각각 sample을 추출하였다. 반응층의 물질은 Fisher iron filing (40 mesh), Ottawa sand (20-40 mesh)와 HDTMA-bentonite를 혼합함으로써 준비되어졌으며, 구성은 Table 1에서 보여주고 있다.

TCE와 chromate의 농도 분석은 UV가 장착된 HPLC (515-HPLC pump, Waters사)로 각각 220 nm와 365nm에서 분석하였으며, 사용된 컬럼은  $\mu$ -bondapak C18 reverse phase 컬럼 (3.9×300 mm) 이었다. TCE의 경우, 이동상으로서 100 % 아세토나이트릴 (CH<sub>3</sub>CN)을 사용하여 1.0 ml/min으로 흘러주었으며, chromate의 경우에는 아세토나이트릴 : 물 = 20 : 80을 사용하여 6 ml/분 속도로 흘러주었다. 음이온의 농도는 ionic chromatography (Dionix사)를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Compositions of Reactive Materials Used in Dynamic Column Experiments

column	reactive mixture composition (mass %)	
	layer 1	layer 2
1	80 % sand, 20 % iron filing (40 cm)	
2	80 % sand, 20 % HDTMA-bentonite (40 cm)	
3	60 % sand, 20 % iron filing, 20 % HDTMA-bentonite (40 cm)	
4	80 % sand, 20 % HDTMA-bentonite (20 cm)	80 % sand, 20 % iron filing (20 cm)

### 3. 실험 결과 및 고찰

데이터 분석은 ADRE (advection-dispersion-reaction equation) 모델을 사용하여 parameter를 구하였다 (4). Figure 1은 해사와 Ottawa sand를 포함한 iron filings (column I)에 의한 TCE의 파괴를 보여주고 있다. Ottawa sand에 비해 해사는 다량의 염소이온을 포함하고 있었으며, cosolute로서 염소이온은 0가 철에 의한 TCE의 환원을 가속화시킴을 알 수 있다. 해사를 포함한 iron filing에 의한 TCE의 환원속도는 Ottawa sand에 비해 약 두 배 증가하였다.

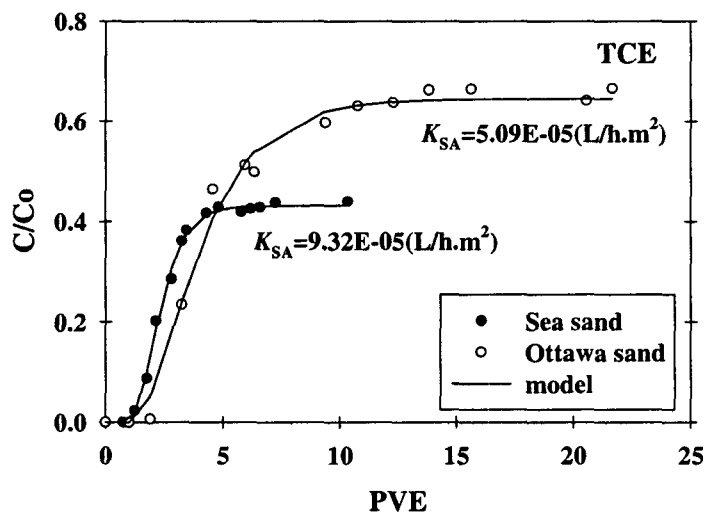


Figure 1. Breakthrough of TCE in column I with sea sand and Ottawa sand.

Figure 2은 iron filing을 포함하고 있는 column1 에서 chromate와 TCE가 공존할 때 TCE의 환원속도를 보여주고 있다. 크롬 6가와 TCE는 둘 다 철에 의해 환원되는 물질로서 공존하게 되면 환원에 필요한 전자를 얻기 위해 서로 경쟁하게 된다. 상대적으로 크롬에 비해 철에 의한 환원속도가 느린 TCE는 chromate에 의해 환원속도가 감소하게 된다. 반면, chromate의 환원속도는 TCE의 존재가 거의 영향을 미치지 못했음을 알 수 있다(Figure 3).

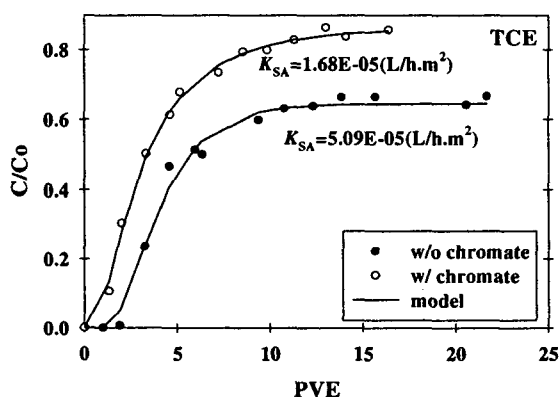


Figure 2. Breakthrough of TCE with chromate in column I.

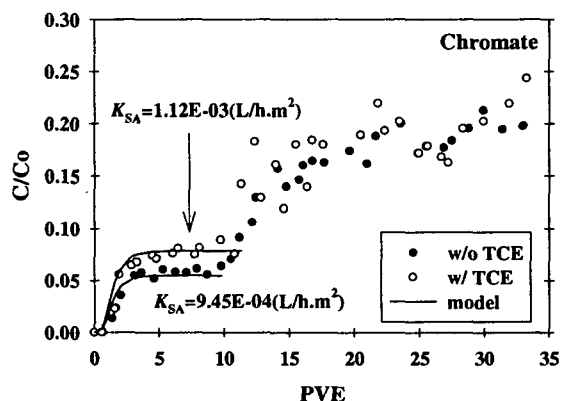


Figure 3. Breakthrough of chromate with TCE in column I.

#### 4. 참고문헌

1. Gillham, R. W. and O'Hannesin, S. F., Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, **1994**, 6, 958-967.
2. 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.*, **1999**, 33, 2170-2177.
3. Lo, I.M.-C., Organoclay with soil-bentonite admixture as waste contaminant barriers. *J. Environ. Eng.*, **2001**, 7, 756-759.
4. van Genuchten, M., Analytical solution for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-valent production, and first-order decay, *J. Hydrology*, **1981**, 49, 213-233