

복합오염물질 처리를 위한 Hybrid PRB System

김상태, 강완협*, 문희선**, 민지은*, 조종수, 박주양*, 김제영**, 박재우*

(주)이엔쓰리, *한양대학교, **서울대학교 (skim@en3.co.kr)

<요약문>

A hybrid permeable reactive barriers(hybrid PRBs) composed of Fe(II) PRB, biological PRB and sorptive PRB was investigated to treat groundwater with multiple contaminations. We performed batch, column and pilot tests to determine removal rates and design parameters of each PRB media, and operated two hybrid PRB systems with pilot-scale barriers in series. The pilot test of the hybrid PRB system with the combination of Fe(II), biological media and black shale showed multiple contaminations could be removed in ground water. Nitrate could be treated below 20 mg/L and Cr(VI) was treated down to 0.05 mg/L. TCE was degraded below 0.001 mg/L in system. The hybrid PRB system with a proper combination of PRBs could remediate ground water with multiple contaminations.

key word : hybrid PRB, TCE, nitrate, Fe(II), Cr(VI).

1. 서론

2003년 환경부의 지하수 수질측정망 운영결과에서 주요 기준 초과항목은 TCE, PCE, 질산성질소, 대장균 등으로, 우리나라 지하수는 크게 발암성 유기 염소계 화합물, 유해 무기화합물 등으로 오염되어 있다. 특히 이러한 오염물질들은 단일 물질로 존재하는 경우보다는 두 개 이상의 물질이 복합적으로 존재하는 경우가 많다. 따라서, 복합오염이 많은 국내 상황을 고려할 때, 여러 가지 오염물질로 오염된 지하수층을 효율적으로 복원할 수 있는 통합적인 복원기술의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 통합형 복원시스템으로서 오염된 지하수를 처리하여 하류로의 영향을 최소화하는 하이브리드 투수성반응벽체 기술(hybrid permeable reactive barrier)을 제안하게 되었다.

복합 오염된 지하수를 처리하기 위한 hybrid PRB를 개발하기 위해 Fe(II) PRB(Fe(II)로 개질된 제강 슬래그¹⁾), 생물학적 PRB(황, 석회석 매질²⁾), 수착성 PRB(black shale³⁾)의 반응매질을 개발하고 이들의 제거효율과 최적 운전조건을 도출하기 위한 회분식·칼럼·pilot 실험을 실시하였다. 이 결과를 바탕으로 본 연구에서는 복합 오염된 지하수를 처리하기 위한 hybrid PRB의 실제 현장적용에 앞서 현장 조건을 모사할 수 있는 두 가지의 pilot 실험을 실시하였다. 첫 번째는 먼저 생물학적 매질과 수착성 매질을 이용해서 질산성질소와 Cr(VI)을 제거한다. 그리고 다음은 환원능이 우수한 Fe(II) PRB 매질을 앞부분에 두고, 그 뒤를 수착성 PRB 매질을 설치하여 질산성질소, Cr(VI), TCE를 환원성 분해와 흡착으

로서 동시에 제거하는 방법이다. 후자의 방법은 pilot에 덮개를 설치하여 TCE의 휘발에 의한 손실을 최소화하고자 하였다.

2. 본론

첫 번째 pilot은 생물학적 PRB와 수착성 PRB를 이용하여 질산성질소와 Cr(VI)을 제거하는 방법이다. pilot의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 칸막이를 이용하여 매질과 왕사를 주입하고 주입이 끝나면 칸막이를 제거하여 수직적으로 경계를 이루도록 하였다. pilot의 앞쪽과 뒤쪽에 reservoir를 설치하여 물이 균일하게 들어가고 배출될 수 있도록 하였다. 유출밸브를 아래에서 50 cm 지점에 설치하여 지하수위를 50 cm로 유지하도록 하였다. pilot의 두께는 30 cm이고 유속은 실제 지하수의 흐름속도를 고려하여 0.3 m/d(1.25 cm/hr)로 하여 유입되는 유량은 17 L/d이다. 그림에서 보는 것과 같이 생물학적 PRB의 폭은 37.5 cm로 수리학적 체류시간은 30 hr이다. 수착성 PRB는 폭이 30 cm이고 수리학적 체류시간은 24 hr이다. 유입 오염원은 질산성질소와 Cr(VI)으로 그 농도는 질산성질소가 60 mg/L이고 Cr(VI)은 2 mg/L이다. 지하수의 흐름에 따라 두 가지의 매질을 통과할 때에 각각의 매질의 반응의 결과를 알 수 있도록 sampling port를 설치하였다. 여기에 사용된 sampler는 길이 10 cm의 다공성매질로 된 Rhizon soil moisture sampler를 사용하였다.

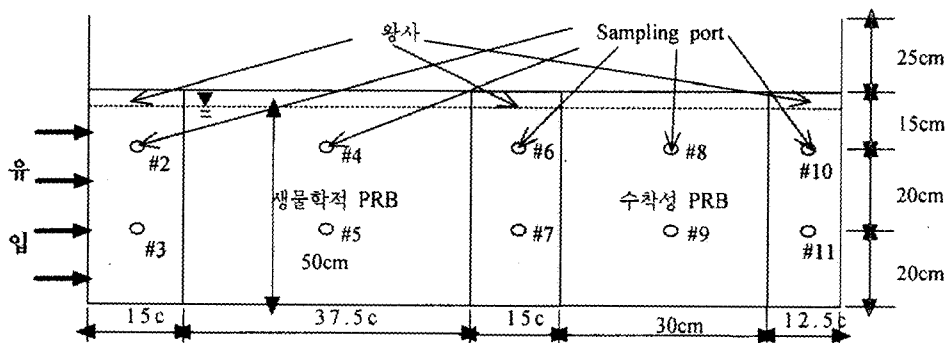


Fig. 1. 1st pilot system for hybrid permeable reactive barrier studies

두 번째 pilot은 Fe(II) PRB와 수착성 PRB를 이용하여 TCE, 질산성질소, Cr(VI)을 제거하는 방법이다. 실험 방법이나 조건은 첫 번째 pilot과 유사하며, TCE의 흡착을 방지하기 위해서 매질 사이에는 유리조각을 넣어서 매질 사이를 분리하였다. 매질의 폭이 작아서 유량을 줄여서 매질에서의 체류시간을 조절하였다. 유속은 0.158 m/d(0.658 cm/hr)이고, Fe(II) PRB와 수착성 PRB에서의 수리학적 체류시간은 모두 24 hr이다. 오염물의 농도는 TCE와 Cr(VI)은 2 mg/L이고 질산성질소는 60 mg/L이다. 휘발성 물질인 TCE를 주입하므로 덮개를 만들어서 외부로 TCE가 휘발되지 않도록 하였고 최종 유출구에 활성탄 필터를 연결하여 혹시 배출될 가능성이 있는 TCE를 제거하도록 하였다. 샘플링은 첫 번째 pilot과 동일한 sampler를 사용하여 실시하였다. pilot 운전기간은 pilot 내에서의 유속이 느리기 때문에 시스템이 안정화 단계에 이르는데 시간이 많이 소요되어 약 3개월간 운전을 하였다.

3. 결론

첫 번째 pilot은 질산성질소와 Cr(VI)의 오염원을 주입하였는데 질산성질소는 혐기성 조건에서 제거

(denitrification)가 일어나므로 위쪽 sampling port에서는 제거가 제대로 일어나지 않았다. 아래쪽 sampling port의 경우는 Fig. 2, 3에서 보듯이 제거율이 높은 것을 볼 수 있다. 여기서 sample #5는 pilot내의 첫 번째 매질 내에 있는 sampling port이고 sample #7은 첫 번째 매질과 두 번째 매질 사이에 있는 sampling port이다. 그리고 sample #9는 두 번째 매질 내에 있는 sampling port이고 sample #11은 두 번째 매질 뒤에 있는 sampling port이다. 이 sample 번호는 전체 pilot 실험에 있어서 동일한 위치를 나타낸다.

질산성질소는 생물학적 PRB를 통과하면서 농도가 10 mg/L 이하로 감소하며 이후 모래층을 지나면서 농도가 증가하였다. 그리고 수착성 PRB를 지나면서 농도가 약간 감소되나 다시 모래층을 지나면서 증가되었다. 이는 모래층에서 투수계수가 높아서 질산성질소의 농도가 높은 모래층 윗부분의 물과 섞여서 농도가 약간 증가한 것으로 판단된다. Cr(VI)은 생물학적 PRB를 통과하면서 0.2 mg/L의 농도가 검출된 적도 있었지만 대부분이 0.05 mg/L 이하로 검출되어, 그 제거효율도 매우 좋은 것을 알 수 있다. 그리고 Cr(VI)은 수착성 PRB를 통과하면서도 농도가 변화하지 않았지만 모래층에서는 윗부분과 섞여서 약간의 농도가 증가되었다.

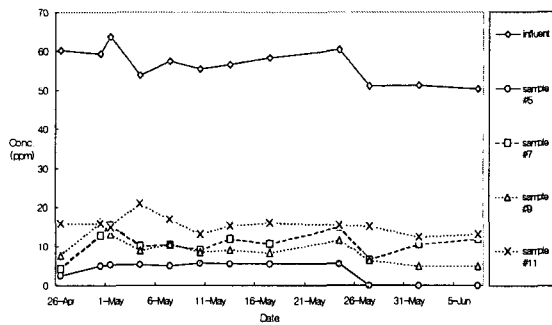


Fig. 2. Variation of nitrate concentrations in the 1st pilot with time

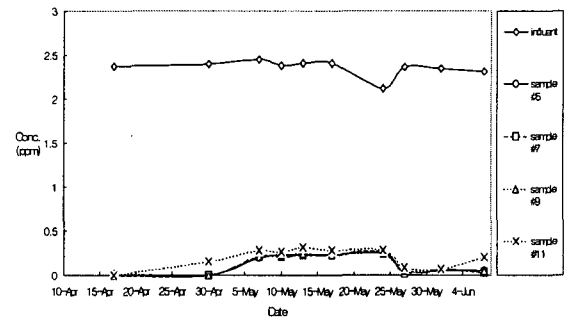


Fig. 3. Variation of chromate concentrations in the 1st pilot with time

두 번째 pilot에서도 질산성질소는 비슷한 경향을 보이고 있으며, 질산성질소의 농도는 Fe(II) PRB에서 제거되어 20 mg/L 이하로 감소되었고 수착성 PRB를 지나면서는 약간 증가되었다. Cr(VI)은 대부분이 Fe(II) PRB를 지나면서 제거가 되고 수착성 PRB를 지나면서 좀더 제거가 이루어져서 상당부분 0.05 mg/L 이하로 농도가 떨어졌다. TCE는 Fe(II) PRB에서 모두 환원성 분해(reductive dechlorination) 되어 sample #5 이후로는 TCE가 모두 검출되지 않았다.

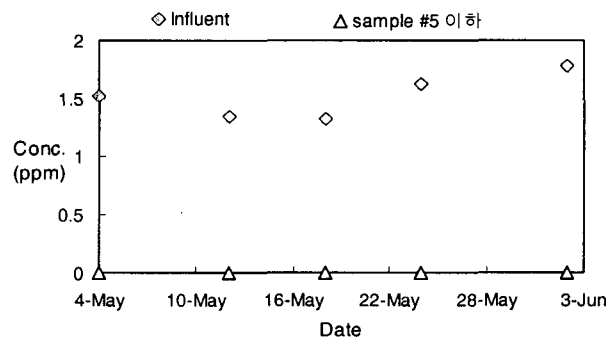


Fig. 4. Variation of TCE concentrations in the 2nd pilot with time

Hybrid PRB 공정을 위한 pilot test 결과 복합 오염된 지하수도 성공적으로 처리할 수 있음을 확인하였다. 그리고 매질 서로간의 저해효과도 크게 없음을 알 수 있었다. 대부분의 오염물질이 앞부분에 사용한 Fe(II) PRB와 생물학적 PRB에서 제거가 일어났고 수탁성 PRB의 경우 질산성질소의 제거에는 효과적이지 않았지만, 다른 물질을 흡착 제거하는 데에는 효과적이었다. 따라서 향후 적절한 PRB의 조합에 의한 보다 효과적인 복합오염물질 제거 연구가 필요하다고 판단된다. 또한, Hybrid PRB를 적용하기 위해서는 적용성 시험을 실시하여 적절한 제거효율을 얻기 위한 각 매질의 구성을 결정하고, 각각의 매질 간에 서로 저해효과가 없는지를 조사하는 것이 필요하다.

4. 참고문헌

- 1) Kang, W.-H., Hwang, I., Park, J.-Y., Kinetics of Trichloroethylene Degradation by Steel Converter Slag Amended with Fe(II), 225th ACS National Meeting, 43(1), 2003.
- 2) 김재영, 박준범, 문희선, 문세흠, 지하수 내 질산성질소의 처리 방안, 한국수자원학회지, Vol.34, No.5, pp.112-119, 2001.
- 3) 민지은, 흑색 세일을 이용한 크롬과 트리클로로에틸렌의 제거, 이화여자대학교 석사학위논문, 2002.

5. 감사의 글

본 연구는 2001 차세대 핵심환경기술개발사업(과제번호 : 2001-22001-0009)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.