

직류전원과 0가 철을 이용한 지하수내 TCE 정화효율의 최적화 연구

문지원¹ · 문희수^{1*} · 노 열² · 김현기³ · 송윤구¹

¹연세대학교 지구시스템학과, ²오크릿지국립연구소, ³한림대학교 환경시스템공학과

Optimal Remediation of TCE-contaminated Groundwater using Direct Current and Fe⁰

Ji-Won Moon¹, Hi-Soo Moon^{1*}, Yul Roh², Heonki Kim³ and Yungoo Song¹

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea

²Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6038, USA

³Department of Environmental System Engineering, Hallym University, Okchon-dong 1, Chunchon, Kangwon-do, 200-702, Korea

The objective of this study was to design an optimal electro-remediation system for TCE contaminated water using zero valent iron (ZVI) and direct current (DC). A series of column experiments were conducted to evaluate the effects of electrode arrangement and the location of permeable iron barrier in the column on the TCE removal efficiency and iron corrosion process. In twelve different combinations of ZVI and/or DC application in the test columns, the rate of reductive degradation of TCE was improved with simultaneous application of both ZVI and DC compared to that used ZVI only. The most effective arrangement of electrode and ZVI for TCE removal from water was a column set with ZVI and cathode installed at the down gradient, respectively.

Key words : permeable reactive barrier, direct current, zero valent iron installation, electrode arrangement

본 연구는 직류전원(DC)과 zero valent iron(ZVI)을 이용한 실험실 규모의 투수성 반응벽의 모사를 통하여 야외규모의 반응벽 설치시 반응벽과 전원의 설치 위치에 따른 trichloroethylene(TCE)의 처리시 효율성과 반응벽 사용가능 수명을 알아보고자 하였다. 실험결과 12개의 컬럼 type 중 ZVI와 DC를 동시에 사용하는 경우, ZVI만을 사용하는 경우보다 TCE의 환원적 탈염소화는 촉진되었다. 설치된 ZVI 충전물질의 양을 고려할 경우, 하류에 ZVI를 설치하고, 전극배열은 상류에 양극을, 하류에 음극을 배열하는 것이 가장 적은 설비로 높은 처리 효율을 나타냄이 밝혀졌다.

주요어 : 투수성 반응벽, 직류전원, 반응벽 설치방법, 전극 배열

1. 서 론

염소계 유기화합물(chlorinated organic compounds, COCs)의 처리 기법 중 최근 각광받고 있는 기술 중의 하나가 ZVI(Fe⁰)를 이용한 투수성 반응벽 기술이다. 반응벽을 통과하는 과정에서, 수용액상의 염소계 유기화합물은 단순한 염소이온, 에텐, 에탄, 메탄 등으로 환원, 분해되며, 이 반응벽의 충전물질인 ZVI는 다양한

계통의 COCs 탈염소화에 사용이 용이한 물질이다(Matheson and Tratnyek, 1994; Gotpagar *et al.*, 1997).

이러한 반응벽의 수명과 TCE와 같은 유기화합물의 전기화학적 탈염소화 효율은 여러 가지 요소에 의하여 복합적인 영향을 받는다. 그 중 가장 중요한 요소는 각개 오염물의 반응성 정도와 ZVI 전체 표면 중 반응이 가능한 표면적의 농도이다(Su and Puls, 1999). 그 외의 반응속도 조절 요소로는 적용되는 지하수 내의 수리지구화학적 조건, 즉 전해질의 종류와

*Corresponding author: hsmoon@yonsei.ac.kr

농도, ZVI 표면조건, pH, 초기오염농도, 유속이나 혼합비, 또한 직류전원을 사용하는 경우, 적용된 전압/전류, 전극의 표면적 등이 있다(Johnson *et al.*, 1996; Tratnyek *et al.*, 1997; Roh, 1998). 그러나, 특정 오염 부지에서는 수리화학적 및 지화학적 조건이 고정되어 있으므로, 반응벽에 사용되는 반응물질(환원제)의 종류만이 반응벽의 수명 및 오염물질의 제거효율을 좌우하는 요소가 된다. 지난 10 여년간 실험실 규모 혹은 야외 현장 조건하에 사용될 수 있도록 다양한 종류의 반응물질들이 사용되어져 왔다. Criddle과 McCarthy (1991)의 직류전기만을 이용한 탈염소화의 시도 이후, ZVI를 충전물질로 사용한 투수성 반응벽에서 전자 및 양성자의 이동을 촉진함으로써 TCE의 환원적 탈염소화를 향상시키는 연구가 계속 이루어졌으며, 특히 투수성 반응벽에 직류 전원을 공급함으로써 오염물의 처리 효율을 증가시키고 투수성 반응벽의 수명을 연장시키고자 하는 연구가 활발하다(Roh *et al.*, 2000; 문지원 등, 2001).

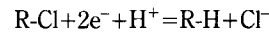
투수성 반응벽 기술의 현장 적용을 어렵게 하는 문제로서는 분해과정의 pH 조절과 금속 표면의 비활성화를 들 수 있다(Lipczynska-Kochany *et al.*, 1994). ZVI 충전물질 표면에 발생하는 광물의 침전은 반응가능한 표면적을 감소시키기 때문이다. Phillips *et al.* (2000)은 침전은 단일 투수성 반응벽의 단면에 다양하게 발생할 수 있으며, 특히 많은 부식과 이에 따른 반응벽 충전물들의 교결화 작용은 ZVI 반응벽과 지하수가 처음 만나는 부분에서 심하다는 것을 밝혔다. 또한 지하수내의 용존 산소에 의한 철의 산화를 막기 위해 Mackenzie *et al.* (1999)는 반응벽의 이중 설계를 제안하였다.

따라서 본 연구에서는 일정한 지구화학적, 수리화학적 조건의 TCE에 의한 오염현장을 가정하여 직류전원과 ZVI를 이용한 투수성 반응벽을 동시에 설치할 때, ZVI의 설치위치와 전극의 배열조건에 따른 TCE의 분해효율을 알아보고 가장 이상적인 혼합시스템의 설치 조건을 제시하고자 하였다. 이는 기존의 연구들(Roh *et al.*, 2000; 문지원 등, 2001)을 통해 알려진 단일반응벽에 대한 직류전원 공급의 유무 뿐만 아니라 현장 적용시 수리경사도를 고려하고, 이중 반응벽에 의한 시너지 효과를 알아보는 보다 다양한 조건의 실험이다. 따라서 본 연구결과는 실제 오염현장에 설치하고자 하는 직류전원을 이용한 투수성 반응벽의 설계시 중요한 기초자료로서 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

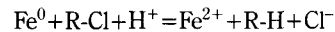
2. 이론적 배경

TCE의 ZVI에 의한 분해 기작은 대표적인 환원적 탈염소화 과정이며(Matheson and Tratnyek, 1994), 이때, 철은 전자의 공급원으로 작용하나, 전체 반응기작이 아직 정확히 규명되지 못하고 있다. 이러한 반응에서 환원제로 작용하는 물질은 모두 반응 경로에서 발생하는 것들로 :1) ZVI의 표면에서 흡착된 alkylhalide로의 직접적인 전자의 이동, 2) 철의 1단계 산화를 통해 수용액 상으로 이동한 Fe^{2+} , 3) 물의 가수분해에서 발생한 수소 가스 등이다(Matheson and Tratnyek, 1994).

지하수 내에 존재하는 염화유기물(R-Cl)의 경우, 불과 같은 양성자주체가 존재하면 다음과 같은 반응이 발생한다(Matheson and Tratnyek, 1994).



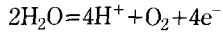
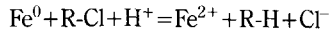
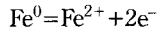
이러한 반응을 겪는 TCE가 3가지의 DCE 이성질체로 분해되는 반쪽반응에서 측정된 표준환원전위는 +0.50~+0.52 V(Vogel *et al.*, 1987) 이다. 이때 0가 철이 반응에 참여하면 환원적 탈염소화의 총량은 산화제로 작용되는 철의 부식량과 동일하다(Matheson and Tratnyek, 1994).



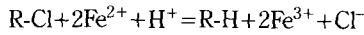
투수성 반응벽의 가장 중요한 변수는 반응벽이 실제 역할을 하는 사용기간과 환원적 탈염소화 반응을 통한 반응속도이다. ZVI를 사용하는 기술에 있어서 잠재적인 제한요소는 ZVI의 산화를 통한 부식산물의 생성, 침전으로 반응벽이 오염되는 것이며, 이는 반응벽 내에 교결물질을 침전시켜 투수성을 감소시킨다. 그러나 실제 현장 적용시 부식산물의 침전으로 인한 투수성 반응벽내 지하수 이동의 제한은 특정한 생지화학적 조건에서만 발생하는 것으로도 보고되고 있다(Liang *et al.*, 1997).

투수성 반응벽의 효율을 향상시키기 위해 ZVI에 외부 직류전원을 이용한 전자 공급이 효과가 있는 것으로 확인되었다(Roh *et al.*, 2000). 이 경우, 탈염소화의 기작은 철의 산화와 외부전원에 의한 전자의 공급으로 발생한 환원적 탈염소화 작용이다. 직류전원을 이용한 TCE의 분해제거 기작은 크게 철의 산화과정과 전기분해과정에서 이루어지며, 컬럼에 설치된 각 전극에서 발생하는 반응은 다음과 같다.

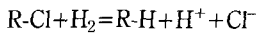
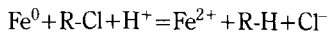
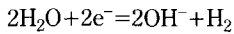
Anode



Buffer area



Cathode



음극에서는 TCE의 탈염소화를 야기하는 환원 환경을 만들고, 반면 양극에서는 더 많은 수소 가스를 발생시킨다(Pourbaix, 1976; Schreier and Reinhard, 1995).

3. 반응물질 및 연구방법

3.1. 반응물질

탈염소화 실험을 위해 오염된 지하수는 실내에서 증류수를 이용해 제작하였고, 이에 대한 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 사용된 TCE는 ACS reagent grade의 고순도이며(99.5%, Sigma-Aldrich), 다른 여과 없이 사용하였다. TCE로 오염된 가상의 지하수는 TCE의 휘발 및 내부 표면에 흡착되는 것을 방지하기 위해 10 L 용량의 collapsible Tedlar sample bag (231-08 model, SKC inc., PA)에 담아 컬럼 실험 동안 사용하였으며, 일정한 농도를 유지하기 위해 micro magnet을 bag안에 담아 magnetic stirrer를 이용, 실험기간 내내 운전하였다. 오염된 모사 지하수는 collapsible bag으로부터 peristaltic pump(Digi-Staltic,

Table 1. Physical characteristics and chemical composition of filing materials and simulated waters.

Filing materials		Simulated waters			
		Minimum	Maximum	Used source materials	
Peerless Fe ⁰		pH	5.51	6.91	
Fe	Fe ⁰ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe ₂ O ₄	Eh (mV)	612.1	957.9	
C (%)	<4	EC (μS/cm)	91.3	196.2	
Pb (mg/L)	58.46	DO (mg/L)	3.62	5.60	
Ni (mg/L)	256.8	Temperature (°C)	18.8	26.9	
Co (mg/L)	946.5	Alkalinity as HCO ₃ (mg/L)	7.52	14.98	NaHCO ₃ 0.2 mM
Mn (mg/L)	5105	Chloride (mg/L)	6.20	8.62	NaCl 0.2 mM
Mg (mg/L)	41.48	Nitrate (mg/L)	12.02	12.70	NaNO ₃ 0.2 mM
Cu (mg/L)	3823	Phosphate (mg/L)	8.94	9.49	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O 0.1 mM
Ca (mg/L)	803.4	Sulfate (mg/L)	8.99	9.73	Na ₂ SO ₄ 0.1 mM
Al (mg/L)	61.1	Sodium (mg/L)			0.9 mM
Na (mg/L)	298	Ferrous iron (mg/L)	< 0.01	< 0.01	
Specific surface area	1.2125 m ² /g	Total iron (mg/L)	< 0.01	< 0.01	
CEC	0.56 meq/mol	MES Biological Buffer			C ₆ H ₁₃ NO ₄ S 0.2 mM
Porosity	65.00%	TCE (μg/L)	597.4	2485	
Quartz sand					
Porosity	45.00%				

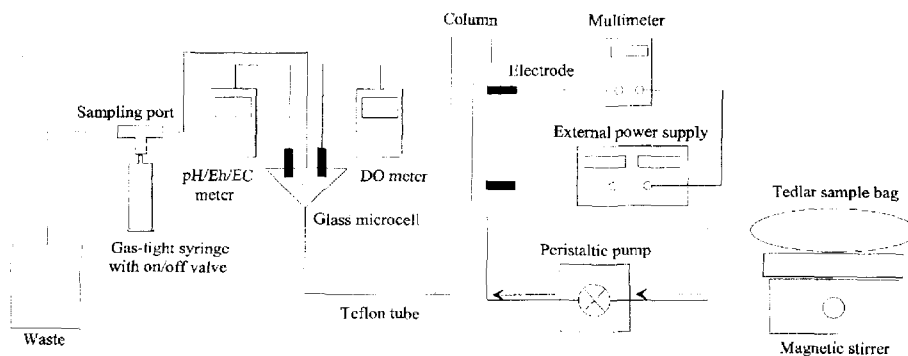


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up.

Masterflex, Vernon Hills, IL)를 이용, 12개의 실험용 컬럼으로 공히 평균 1 mL/min의 유속으로 공급하였다 (Fig. 1).

ZVI 충전물질은 Peerless Metal Powders and Abrasives(Detroit, Michigan)에서 구입하여 사용하였으며, 기본적인 성질은 다음과 같다: (1) 입도분포는 8~50 mesh(2.38~0.30 mm); (2) 86% Fe⁰, 3~4% carbon, <3% silicon and other trace metals; (3) X-선회절분석 결과, 대부분 Fe⁰이며, 소량의 마그네타이트를 함유하고 있다(Table 1). 철 이외의 충전 물질에 대한 미량원소 분석은 한국기초과학지원연구원 서울분소의 ICP-AES(Jobin Yvon 138 Ultrace)를 이용하여 분석하였다(Table 1).

모사된 오염된 지하수의 화학적 조성을 매 컬럼마다 비교적 동일한 값을 가지도록 하였으며, 유속 또한 평균 1 mL/min의 동일한 조건으로 실험을 실시하였다 (Table 1). 본 실험에서는 제작된 각 컬럼이 소량의 부피 차이를 가지므로, Type A의 경우 들어가는 석영사의 양 또한 일정하지가 않다. 따라서 Aa~Ac 컬럼은 각각 27.93, 26.95, 28.13 mL의 공극을 가지며, Ba~Cc 컬럼까지는 ZVI가 설치된 부분은 동일 질량으로 충전하였으므로 ZVI 충전 부분에 대해서 8.1 mL의 공극을 가지나 Da~Dc 컬럼 역시 ZVI 설치부분이 Ba~Cc 컬럼에 비해 2배의 ZVI가 충전되었으므로 공극이 16.25 mL로 각기 다르므로 대부분의 컬럼실험에서와 같이 결과를 공극부피에 대해 표현하여 비교할 수 없다. 따라서 본 실험결과는 처리된 지하수의 부피로 통일하였다(Fig. 2).

3.2. 반응컬럼 및 운전

실험에 사용된 반응컬럼(Ace Glass, Vineland, NJ)은 plexiglass 재질의 길이 35 cm, 내경 1.5 cm로 하부 주입구로부터 8과 27 cm 지점에 thread port를 이용하여 전극을 연결하였다. 전극의 재질은 iridium 코팅된 titanium oxide로 외부 직류전원에 연결하였다 (Fig. 1). 컬럼의 양끝은 Teflon end fitting과 O-링을 이용하여 밀폐하였다.

본 실험은 전극과 ZVI의 배열에 따른 상관관계를 알아보기 위한 것이므로 Fig. 2와 같이 12개의 컬럼 set를 마련하였다. Type-A(Aa, Ab, Ac)는 ZVI의 설치 없이 직류전원 공급의 유무와 배열만을 비교한 것이며, Type-B(Ba, Bb, Bc)는 ZVI가 hydraulic upper-gradient, 즉 현장에서 상류에 설치된 후 control(reference)과 전극의 배열을 고려한 것이다. Type-C(Ca, Cb, Cc)는 Type B의 반대 경우로 ZVI가 하류에 설치된 경우이며, Type-D(Da, Db, Dc)는 상, 하류에 동시에 설치된 경우를 모사한 것이며, Type D는 상류와 하류에만 각각 설치한 것에 비해 시너지 효과가 있는지를 알아보기 위한 컬럼이다. 각각의 Type에서 type-a는 직류전원의 공급이 없는 control 컬럼이며, type-b와 -c는 상류에 해당하는 부분에 외경 3 mm의 전극이 음극 혹은 양극이 설치된 경우를 모사한 것이다. 각각의 전극은 5 mm 두께의 carbon pad와 접하게 하였으며, 이때 ZVI 설치부분을 제외한 공간은 석영사(15~20 mesh, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)로 충전하였다.

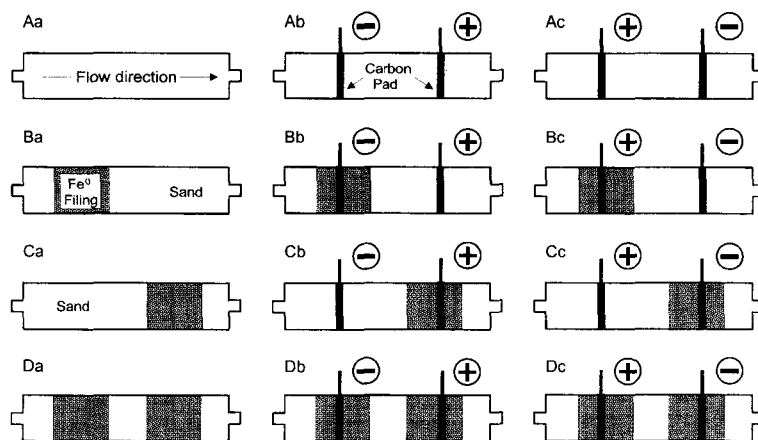


Fig. 2. Schematic diagram of columns with different ZVI installation and electrode arrangement. The left side of each column is inlet of artificial groundwater.

3.3. 시료채취 및 분석

밀폐 상태에서 용액의 특성을 측정하기 위해 micro cell을 제작하여 in-line으로 pH, Eh, 전기전도도(EC), 용존산소(DO) 값을 측정하였다. pH, Eh, EC 측정은 Pentrode가 장착된 MMS phuture pH/conductivity meter(Thermo Orion, Boston, MA)를 이용하였고, 각각 보정후 측정하였다. DO는 Orion 830A DO meter(Orion, Berverly, MA)를 이용하였다.

T-자형 sampling port에서 주사기로 채취된 20 mL의 시료는 즉시 headspace 없이 각각 병되어 다음의 분석에 이용되었다. 시료채취시 휘발성 유기화합물의 휘발과 용존 철 이온의 산화를 막기 위해 retro-fit syringe valve(Alltech, Deerfield, IL)가 달린 주사기를 사용하였다. 각 시료 채취 후 메탄올과 증류수로 각각 5, 10 회씩 세척하였다.

먼저, TCE와 분해산물의 농도는 시료 채취 즉시, EPA Method 5035 purge-and-trap system(SRI, Torrance, CA)을 이용해 농축하여 용존 반응산물을 FID와 DB-624 capillary column(30 m×0.53 mm×2.0 μm, Alltech, Bellefonte, PA)이 장착된 가스 크

로마토그래피(GC, SRI 8610B, Torrance, CA)를 이용해 분석하였다. TCE와 분해산물에 대한 MDL (method detection limit)은 0.01 mg/L이다. 최종분해 산물인 에틸렌과 에탄에 대해서는 FID와 HP-5 컬럼 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 이 장착된 Agilent 6850 으로 분석하였으나, ethylene의 경우 이미 실험중에 실내 온도에 의해 컬럼 내에서 기체로 존재했을 것이며, 용액처리시 휘발되어 검출하지 못했다.

4. 결 과

실험결과, ZVI를 설치하지 않은 컬럼을 제외한 모든 컬럼이 C/C₀=0.8~1.0에 도달하는데 약 1,000~1,500 mL를 통과시킨 후, 거의 일정한 농도를 보여준다 (Fig. 3). Type A의 경우에는 C/C₀=1에 도달하는 부피가 현저히 낮다. 실험중 Tedlar sample bag 안에서 비중차에 의한 농도변화를 줄이기 위해 micro magnet 을 이용해 계속적으로 혼합하였으나 C₀ 농도의 변화가 감지되어 이상적인 파과곡선을 얻지는 못하였다. 투수성 반응벽은 수동적 정화방법 중에 대표적인 자연저감

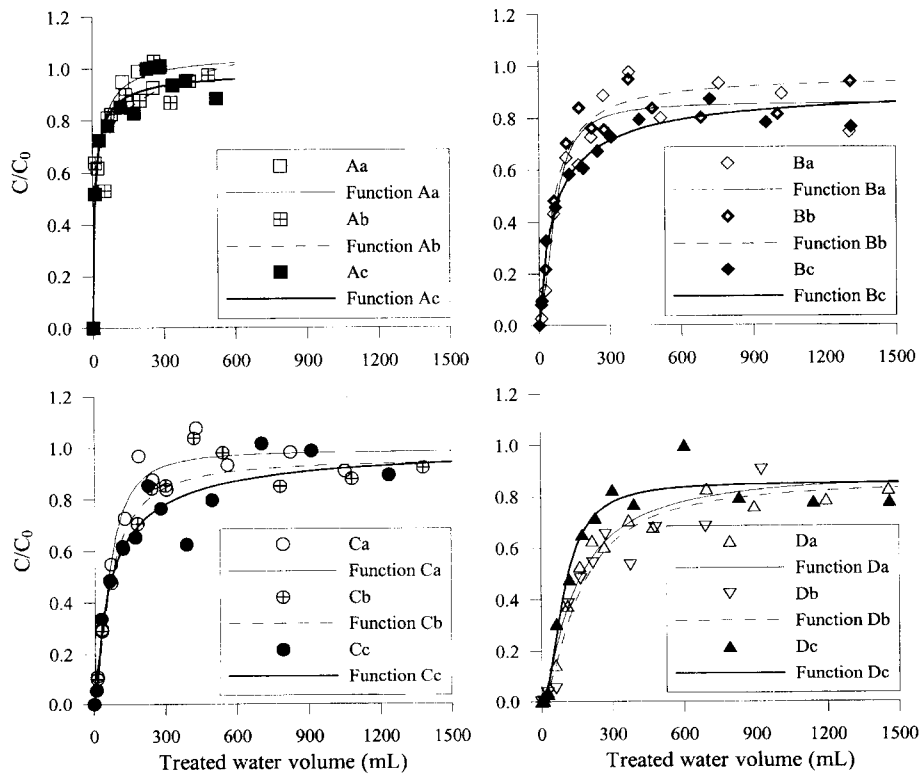


Fig. 3. Breakthrough curves of TCE through columns packed with different ZVI installation and electrode arrangement.

Table 2. MMF function coefficients and regression results for columnal experiments.

	Coefficients of MMF function					C/C ₀			r	Integrated C/C ₀ 1000*	Treatment effect (%)	C ₀ /2 (mL)	C ₀ (ppb)	Measured normalized effect ^a	Combination	Calculated normalized effect ^b	Synergic effect ^(a/b)
	a	b	c	d	e	100*	500*	1000*									
Aa	0.0002258	11.25983	1.060246	0.8960395	0.9964	0.897	1.017	1.036	979.548	2.045	13.1273	1256	2568				
Ab	0.0012047	9.301505	4.205710	0.1694200	0.9583	0.800	0.992	1.083	958.424	4.158	3.7679	1209	5028				
Ac	0.0003298	5.481229	0.9984507	0.7678002	0.9814	0.861	0.954	0.972	925.915	7.409	9.1989	1126	8340				
Ba	0.0058437	2186.477	0.8590021	1.841723	0.9759	0.593	0.840	0.853	770.023	22.998	77.3975	597	13738				
Bb	-0.0108940	146.1777	0.9551469	1.221579	0.9788	0.622	0.889	0.926	819.854	18.015	65.0545	1654	29794	Ab+Ba	18766	1.59	
Bc	-0.0120400	36.26596	0.9216668	0.8487296	0.9688	0.528	0.775	0.834	719.147	28.085	86.4601	1126	31617	Ac+Ba	22078	1.43	
Ca	0.0970142	1600.629	0.9882349	1.764508	0.9249	0.702	0.964	0.981	891.503	10.850	58.7135	866	9395				
Cb	0.0245094	293.9793	0.9618962	1.341551	0.9644	0.608	0.897	0.932	823.569	17.643	70.4853	709	12510	Ab+Ca	14423	0.87	
Cc	-0.0249040	37.69200	1.009547	0.8586752	0.9665	0.576	0.851	0.915	787.819	21.218	70.9080	2273	48239	Ac+Ca	17735	2.72	
Da	-0.0209966	672.5574	0.8944265	1.320458	0.9852	0.340	0.752	0.832	664.745	33.526	171.0060	1299	43543	Ba+Ca	23133	1.88	
Db	-0.0191107	2187.649	0.8587402	1.521042	0.9586	0.275	0.730	0.809	634.647	36.535	200.1495	1475	53904	Ab+Da	48570	1.11	
De	-0.0088223	9284.693	0.8547326	2.010142	0.9812	0.449	0.826	0.847	735.147	26.485	112.6049	2485	65814	Bb+Cb	42304	1.27	
														Ac+Da	51883	1.27	
														Bc+Cc	79855	0.82	

*Integration of treated water volume (mL).

의 한 방법이므로 실험에 사용된 TCE의 농도는 현장에서 흔히 발견되는 1,000 µg/L를 유지하고자 하였으나, 실험이 진행됨에 따라 농도 변화를 보이므로 파과 곡선 상의 특정지점에서 계수를 구해내는 것은 바람직하지 않다. 따라서 여러 개의 분석결과에 가장 적합한 curve fitting을 실시하였다. 대부분 Sigmoidal Family의 MMF function이 가장 높은 상관관계를 보여주었다.

$$\text{MMF Model : } Y = \frac{ab+cx^d}{(b+x^d)}$$

100, 500, 1,000 mL 통과시점까지의 C/C₀는 각 Type에서 전극의 배열 및 ZVI의 설치위치에 따라 변화가 관찰되나, 특히 Ac, Bc, Cc, Db 컬럼이 동일 type 내에서 가장 낮은 유출농도를 보인다. 그러나, 오

염물의 반응정도를 고려할 때, 1 mg/L 내외의 초기농도를 가지므로 반응정도의 차이는 동일하다고 볼 수 있다. ZVI에 의한 탈염소화 반응에 가장 중요한 변수인 오염물질의 농도 및 반응물질의 표면적을 고려할 때, 컬럼마다 초기 농도에 차이가 있으며, 또한 충전된 ZVI의 양도 각각 다르므로, 처리된 총량(초기농도와 제거된 비율을 곱한 값)으로 살펴보면 각 Type별로 Ac, Bc, Cc, Dc 컬럼이 가장 처리효율이 높은 것으로 나타난다(Measured normalized effect in Table 2).

정화되지 않고 배출되는 TCE의 농도는 유속의 증가에 따라 증가됨을 보이는데(Roh *et al.*, 2000), 이는 높은 유속 때문에 TCE가 제거되는 반응시간의 부족에서 기인된 것으로서 본 실험에서는 유속을 peristaltic pump를 이용해 일정하게 고정시켜 가동하였으나, 초기 유속에 대한 유속변화의 비율을 백분율로 관찰해 보면

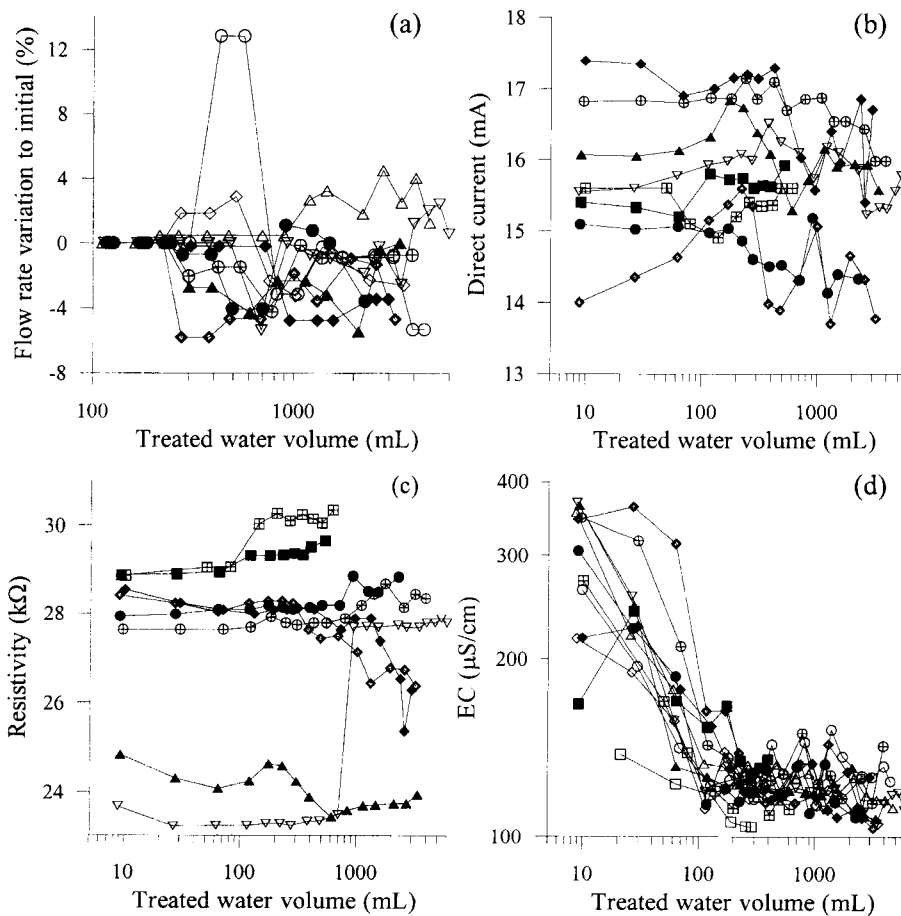


Fig. 4. Changes in physical properties of column effluent as the function of treated water volume: (a) flow rates; (b) direct current (mA); (c) resistivity (kΩ); (d) electric conductivity (µS/cm). Symbols are same in Fig. 3.

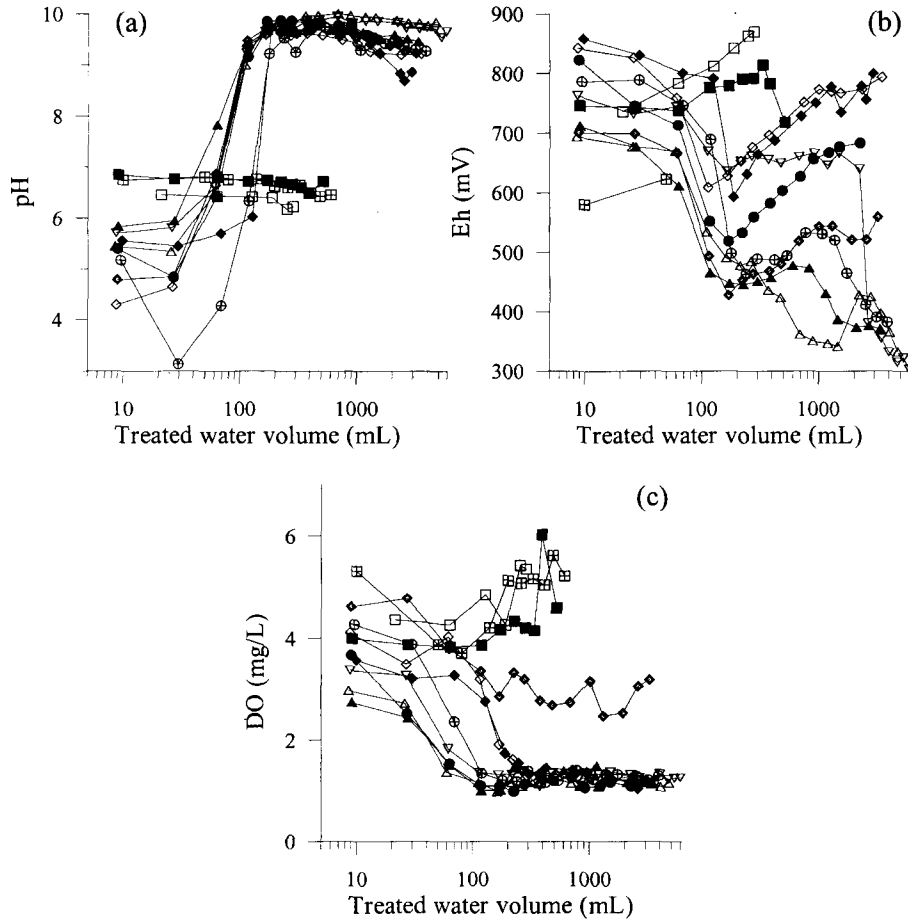


Fig. 5. Variations in chemical characteristics (pH, Eh, and DO) for each column. Symbols are same in Fig. 3.

(Fig. 4a), 전반적으로 유속이 감소되는 경향을 띤다.

반면 측정된 전기저항값(Fig. 4c)을 살펴보면, ZVI 충전물의 양이 상대적으로 많은 D-Type 컬럼이 가장 저항이 적게 나타났으나 그 다음으로는 C-Type의 저항이 작은 것으로 나타난다. B-Type의 컬럼은 초기에 C-Type보다 저항이 컸으나 처리기간이 길어지면서 점차 증가하는 경향을 보인다. 또한 전기전도도값(Fig. 4d) 역시 초기에는 D-type 모두가, 그리고 반응이 점차 진행되면서 Bb, Bc, Cc 컬럼이 타 컬럼에 비해 높게 유지된다.

ZVI 충전물질이 없는 A-Type 컬럼에서는 모두 pH 변화가 관찰되지 않았다(Fig. 5a). 반면 ZVI 충전물이 있는 컬럼들(B, C, D-Type)에서 용출 용액은 실험 초기(누적 용출유량, 약 100 mL) 부터 pH 범위 9~10에 이르는 현저한 pH 증가가 관찰된다. Cb 컬럼에서는 다른 컬럼에서와 유사성이 전혀 없는 일시적인 pH

하강이 발생했다.

또한 산화환원전위(Fig. 5b)는 시간에 따라 감소하나, 더 이상 분해가 일어나지 않는 시점부터 C_0 용액이 공급되므로 다시 증가하는 경향이 잘 나타난다. 그러나 실험 종료시까지 초기 +800 mV에서 +300 mV 내의 지속적인 감소가 나타나는 컬럼은 Bb, Cb, Da, Db, Dc 컬럼이다. 용존 산소량(Fig. 5c) 역시 초기 3~5 mg/L이었으나 Bb 컬럼을 제외한 ZVI 충전물이 설치된 컬럼에서는 실험 종료 때까지 대부분 1 mg/L 내외로 안정화되었다.

5. 토 의

5.1. ICE의 제거 효율

전기를 이용하지 않는 control 컬럼만 비교해 보면 (Table 2), 상류와 하류에 각각 설치 한 Ba, Ca 컬럼

의 처리효율을 더한 값에 비해 상, 하류에 동시에 설치하는 Da(Ba+Ca 효과)컬럼의 경우, 처리된 총량기준으로 약 1.88배로 처리 효과가 크다. 그러나 직류전원을 이용하는 경우 Db(Bb+Cb 효과) 컬럼은 1.27배로 약간의 처리 효과 상승을 가져온 반면, Dc(Bc+Cc 효과) 컬럼은 0.82배로 오히려 처리효과가 떨어짐을 알 수 있다. 이는 ZVI 만을 이용한 경우와 직류전원을 동시에 이용하는 경우, TCE의 탈염소화에 이용되는 전자가 ZVI의 산화에 의해 방출되는 전자와 DC에 의해 공급되는 전자간에 경쟁효과가 발생함을 지시한다. 또한 B와 C-Type의 컬럼에서와 같은 방식에 의한 조합으로 살펴보다라도 Db(Ab+Da) 컬럼은 1.11배, Dc(Ac+Da) 컬럼은 1.27배로 계산되나 Bb, Cc, Da 컬럼에서와 같은 시너지 효과는 나타나지 않는다.

또한 ZVI와 직류전원을 동시에 이용한 처리 결과를 이용하여 시너지 효과(ZVI 혹은 직류전원을 각각 독립적으로 사용하여 처리하는 경우 보다 동시 사용으로 각각에 의해 처리되는 처리총량의 합 이상으로 처리되는 상승효과)를 계산해 보면, 실제 측정된 결과와 각각의 조합을 이용하여 계산한 결과를 비교했을 때, Cc 컬럼이 가장 우수하며, Bb, Bc, Dc 컬럼의 순이다. 특히 Dc 컬럼의 경우 충전된 ZVI의 양이 Bc, Cc 컬럼에 비해 두 배나 많음에도 불구하고 이러한 결과를 나타낸것은 오히려 처리 효율이 떨어진다고 볼 수 있다.

공통적인 특징은 음극을 하류에 설치하는 것이 비교적 처리효과가 높은 것으로 나타나는데 이는 수리구배에 의한 지하수의 이동방향과 전자의 이동방향이 반대인 경우 전자의 이동속도가 미약하나마 떨어지면서 반응시간이 연장되었기 때문으로 생각된다. 하지만 B-Type의 경우, 상류쪽에 음극이 설치(Bb Type) 되더라도 ZVI와 연결되어 있으므로 직류전기를 걸어줄 경우, 하류 쪽에 음극이 설치(Bc Type) 된 경우보다 처리된 총량은 떨어지나, ZVI와 직류전원을 동시에 이용하는 경우 각각 이용하는 경우보다 처리효율의 시너지효과는 크다. 양극을 ZVI에 설치한 경우, ZVI의 부식이 발생하여 방사성 핵종이나 그 외 중금속들을 고정화시키는 경향이 있으며, 이때 좀더 corrosive condition을 만드는 반면, 음극을 ZVI에 설치한 경우, 외부 직류전원으로부터 원활히 공급되는 전자에 의해 TCE 등의 탈염소화를 촉진하게 되며, ZVI는 산화되지 않고 유지될 수 있다는 cathodic protection의 원리가 잘 적용되고 있음을 보여준다(Morgan, 1993).

그리고 직류전원을 이용하지 않는 Da type의 이중 반응벽에 의한 처리효과가 높기는 하지만, Cc type의

컬럼은 ZVI 충전물질의 절대량이 1/2인데 비해 시너지 효과도 2.78배로 가장 높고, 처리총량에 있어서도 다소 앞서므로 Cc type의 처리 효율이 가장 높다고 볼 수 있다.

5.2. 유출수의 물리적 성질

초기 유속에 대한 변화량을 백분율로 살펴볼 때, 전반적인 감소 경향은 컬럼마다 peristaltic pump를 이용해 일정한 압력으로 지하수를 공급하였다 하더라도, 컬럼 내에서 미세한 공극의 변화에 따른 컬럼 내 유체 이동에 저항이 나타나는 것으로 보인다. 이러한 유속의 증감은 초기 컬럼 내 충전물인 ZVI가 부식되어 밀도가 낮은 철수산화물을 침전시키면서 공극을 감소시키기 때문이며, 이러한 침전물의 교결화 작용은 컬럼의 수명과 직결된다.

반면 측정된 전기저항값이 D-Type, C-Type, B-Type의 컬럼 순으로 전기저항값이 증가하는데 적은 저항은 원활한 전류의 흐름을 의미하며, 또한 유출수 내 용존 이온성분들의 함량이 높은 것을 의미한다. 이는 전기전도도값이 타 컬럼에 비해 높게 유지되는 것으로 뒷받침된다. B-Type의 컬럼은 초기에 C-Type보다 저항이 컸으나 처리기간이 길어지면서 점차 증가하는 경향을 보이는데, 초기에 침전물들이 Semiconductor 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 이는 B-type의 컬럼이 좋은 처리 효율을 보이는 이유가 될 가능성이 크다.

5.3. 수리화학

A-Type 컬럼에서 pH 변화가 관찰되지 않은 것은 반응이 초기에 중단된 것 뿐만 아니라 모사된 지하수 내에 전해질의 양이 비교적 적기(100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 때문에 활발한 전기분해 및 철의 용해가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 반면 ZVI 충전물이 있는 모든 조합의 컬럼들에서 용출 용액은 실험 초기부터 철의 용해에 따른 용존이온의 증가로 전기분해도 훨씬 원활히 발생하여, 음극에서 발생하는 OH^- 이온에 의해 현저한 pH 증가가 관찰된다. Cb 컬럼에서의 반응시작 20분정도에서 발생한 pH의 하강은 다른 컬럼에서의 유사성이 전혀 발견되지 않으므로 이전 컬럼의 사용 후 질산처리시 충분히 세척되지 않은 end-fitting, 컬럼, micro-cell 등에 기인한 일시적 현상으로 생각된다. A Type 컬럼(Aa, Ab, Ac)에서 공통적으로 pH 증가가 관찰되지 않은 것은 사용된 모사 지하수의 조성을 가질 경우, 단순히 전기분해에 의한 물의 환원(OH^- 의 발생)만으로 pH의 증가가 발생하기는 어려움을 보여주는 것이다. 이

는 자연상태에서 충분히 평형을 이룬 오염수가 아닌 모사된 지하수를 사용한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 모사된 지하수의 제작 시 사용된 시약들의 수용액 내 pH가 대개 알칼리성을 띠기 때문에(e.g. matrix solution내 해당 mM에서 pH는; NaHCO_3 , 8.86; NaNO_3 , 8.45; Na_2SO_4 , 8.39; NaCl , 8.38), 이를 산성 MES biological buffer를 이용해 pH 조절을 하였는데, 반응이 진행됨에 따라 완충 기능이 상실된 것도 pH 상승을 일부 유도하였을 것으로 판단된다.

처리용량이 5,000 mL를 초과해도 지속적인 산화환원전위의 감소가 나타나는 D-Type의 컬럼은 ZVI의 양이 많기 때문에, 처리효율을 고려하지 않고 반응벽의 수명만을 평가한다면 Cb 컬럼이 장기간 사용가능한 반응벽의 설치형태이다. 이는 Cb 컬럼의 경우 유입된 오염물의 처리효과는 떨어지지만, 반응력이 약한 만큼 장시간에 걸쳐 ZVI 충전물이 산화되면서 지속적인 염소계 유기화합물의 탈염소화를 일으키는 역할을 하였음을 지시한다.

이러한 탈염소화 반응의 정도가 약간씩 차이를 보이는데는 여러 가지 가능성이 있다. 이는 반응속도가 산화환원과 관련된 매개변수들, 즉 pH, 용존산소량, 용존 유기물 함량, 지하수 내의 음이온의 species 등에 매우 민감하기 때문이다. 지하수 내의 음이온들은 ZVI 표면을 보호할 수 있는 산화광물 층을 교란함으로써 ZVI의 부식을 조장한다(Gui and Devine, 1994). 따라서 계속적으로 철의 anodic dissolution과 수소 생성을 발생시킨다(Phelps *et al.*, 1991; Reardon, 1995). 특히 HCO_3^- 와 수소는 철의 부식을 야기할 수 있는 미생물 활동의 에너지원으로 작용한다(Weathers *et al.*, 1997). 따라서 본 실험결과를 바탕으로 추후에 미생물을 첨가한 컬럼을 이용한 장기간의 운전 결과가 보충된다면 더 현장에 접근한 실험결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

6. 결 론

12개의 컬럼 Type 중 ZVI 와 직류전원을 동시에 사용하는 경우 TCE의 환원적 탈염소화를 촉진함이 확인되었으며, 이중 설치된 ZVI 충전물질의 양을 고려해 볼 때, 하류에 ZVI를 설치하고, 전극 배열은 상류에 양극을, 하류의 ZVI에는 음극을 설치하는 Cc-type의 컬럼이 가장 높은 처리 효율을 나타내었다. 이는 전자의 운동 방향과 수리구배가 반대가 되는 경우로서, 미약하나마 전자의 이동속도가 느려지면서 분해반응에 주

어지는 시간이 길어지기 때문으로 생각된다.

반면, 컬럼의 효율을 고려하지 않고 반응벽의 수명만을 고려한다면, ZVI 충전량이 적음에도 불구하고 5,000 mL까지 산화환원전위의 감소가 연속적으로 발생한 Cb-type의 컬럼이 가장 장시간 사용 가능한 투수성 반응벽의 설치 형태이다.

이 연구를 통해 지하수 내 오염물질(TCE)이 투수성 반응벽 혹은 직류전원을 사용하는 경우 처리되는 양보다 직류전원을 동시에 이용하는 경우, 처리용량이 증대될 수 있으며, 전극 배열과 ZVI 설치 위치에 따른 특징이 확인되었다. 그러므로, ZVI의 설치 비용이나 구조물 설치에 물리적인 제한이 가해지는 경우, 다른 기술과의 복합운영체계를 활용하여 처리 효율을 극대화시킬 수 있음을 보여주는 중요한 기초자료를 제시한 것으로 생각된다.

사 사

본 논문의 심사를 세심하게 하여주신 두 분의 심사 위원께 진심으로 감사 드립니다. 본 연구는 한국과학기술재단 목적기초연구(과제번호: 2000-2-13100-004-3) 연구비에 의해 수행되었음을 밝힙니다. 실내실험에 협력해준 연세대학교 지구시스템과학과의 김연태 양에게 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 문지원, 문희수, 노열, 이석영, 송윤구 (2001) 0가 철과 직류전원을 이용한 TCE 오염 지하수의 정화기법 예비조사. *자원환경지질*, v. 34, p. 307-313.
- Criddle, C.S. and McCarthy, P.L. (1991) Electrolytic model system for reductive dehalogenation in aqueous environments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 973-978.
- Gottpagar, J., Grulke, E., Tsang, T. and Bhattacharyya, D. (1997) Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron. *Environ. Prog.*, v. 16, p. 137-143.
- Gui, J. and Devine, T.M. (1994) The influence of sulfate ions on the surface enhanced Raman spectra of passive films formed on iron. *Corros. Sci.*, v. 36, p. 441-462.
- Johnson, T.J., Scherer, M.M. and Tratnyek, P.G. (1996) Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 2634-2640.
- Liang, L., West, O.R., Korte, N.E., Goodlaxson, J.D., Pickering, D.A., Zutman, J.L., Anderson, F.J., Welch, C.A., Pelfrey, M.J. and Dickey, M.J. (1997) A field-scale test of trichloroethylene dechlorination using iron filings for the X-120/X749 groundwater plume; ORNL/

- TM-13217; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- Lipczynska-Kochany, E., Harms, S., Milburn, R., Sprah, G. and Nadarajah, N. (1994) Degradation of carbon tetrachloride in the presence of iron and sulphur containing compounds. *Chemosphere*, v. 29, p. 1477-1489.
- Mackenzie, P.D., Horney, D.P. and Sivavec, T.M. (1999) Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *J. Hazard. Mater.*, v. 68, p. 1-17.
- Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, v. 28, p. 2045-2053.
- Morgan, J. (1993) *Cathodic Protection*. 2nd (ed), National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 519p.
- Phelps, T.J., Niedzielski, J.J., Malachowsky, K.J., Schram, R.M., Herbes, S.E. and White, D.C. (1991) Biodegradation of mixed-organic wastes by microbial consortia in continuous-recycle expanded-bed bioreactors. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 1461-1465.
- Phillips, D.H., Gu, B., Watson, D.B., Roh, Y., Liang, L. and Lee, S.Y. (2000) Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: Mineralogical characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 4169-4176.
- Pourbaix, M. (1976) *Atlas of electrochemical equilibria*. Pergamon Press, Oxford. p. 664.
- Reardon, E.J. (1995) Anaerobic corrosion of granular iron: Measurement and interpretation of hydrogen evolution rate. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 2936-2945.
- Roh, Y. (1998) Electrochemical remediation of radionuclide and trichloroethene-contaminated groundwater using zero valent iron/iron oxide and mineral characterization of iron hydroxides formed from zero valent iron. Ph.D Thesis, University of Tennessee, 173p.
- Roh, Y., Lee, S.Y., Elless, M.P. and Moon, H.-S. (2000) Electro-enhanced remediation of trichloroethene-contaminated groundwater using zero-valent iron. *J. Environ. Sci. Heal. A*, v. 35, no. 7, p. 1061-1076.
- Schreier, C.G. and Reinhard, M. (1995) Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water. *Chemosphere*, v. 31, no. 6, p. 3475-3487.
- Su, C. and Puls, R.W. (1999) Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 163-168.
- Tratnyek, P.G., Johnson, T.L., Scherer, M.M. and Eykholt, G.R. (1997) Remediating ground water with zero valent metals: Chemical considerations in barrier design. *Ground Water Monit. Remed.*, v. 17, no. 4, p. 108-114.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S. and McCarty, P.L. (1987) Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, v. 28, p. 722-736.
- Weathers, L.J., Parkin, G.F. and Alvarez, P.J. (1997) Utilization of cathodic hydrogen as electron donor for chloroform cometabolism by a mixed, methanogenic culture. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 880-885.

2002년 5월 29일 원고 접수, 2002년 6월 25일 게재승인.