

## 염소계 화합물(TCE, PCE)로 오염된 토양 및 지하수 처리를 위한 실용적 고도산화처리시스템 개발 (II)

김상익 · 손석규 · 공성호\*

한양대학교 화학공학과

## Development of Practical Advanced Oxidation Treatment System for Decontamination of Soil and Groundwater Contaminated with Chlorinated Solvents (TCE, PCE): Phase II

Sang-yeek Kim · Seok-Gyu Sohn · Sung-Ho Kong\*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

### ABSTRACT

Advanced oxidation processes (AOPs) have advantages to reduce the processing time and mineralize contaminants dissolved in groundwater. Recently, remediation techniques for organic contamination in groundwater have been studied, and technology using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is generally accepted as one of the most powerful and reliable alternative for the remediation of groundwater contamination. In this study, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology, which generates hydroxyl radical ( $\cdot$ OH) as known for strong non-selective oxidant, was used to degrade chlorinated solvents (TCE and PCE), and it was expanded to apply continuous stirred tank reactor (CSTR) system (i.e. combinations of three CSTR). The tested parameters for CSTR system were retention time and groundwater/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection volume ratio. To find optimum parameters for CSTR system, various retention time (6 min ~ 90 min) and groundwater/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection volume ratio (5/1 ~ 119/1) were tested. Other conditions for CSTR were adapted from the batch test results, which concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV dose were 29.4 mM (0.1%) and 4.3 kWh/L, respectively. Based on the experimental results, the optimum parameters for CSTR system were 20 min for retention time and 119/1 for groundwater/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection volume ratio. Applying these optimum conditions, chlorinated solvents (TCE and PCE) were removed at 99.9% and 99.6%. Moreover, the effluent concentrations of TCE and PCE are 0.036 mg/L and 0.087 mg/L, respectively, which are satisfied the regulatory level (TCE 0.3 mg/L, PCE 0.1 mg/L). Consequently, the CSTR system using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology can achieve high removal efficiency in the event of treatment of groundwater contaminated by chlorinated solvents (TCE and PCE).

**Key words :** TCE, PCE, Advanced oxidation processes (AOPs), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Continuous stirred tank reactor (CSTR)

### 1. 서 론

염소계 화합물인 trichloroethylene(TCE) 및 perchloroethylene(PCE)는 산업단지에서 금속 세척용 및 드라이 크리닝의 용매 등으로 사용되는 대표적인 용매오염물질로서 도시 및 산업공단지역 등지에서 토양 오염을 유발할 뿐만 아니라 지하수에 의해 오염이 확산되고, 그 검출 빈도수가 점차 높아지고 있는 실정이다(Alibegic et al., 2001). 이들 물질은 인간의 생활환경 및 생태계에 널리 오염되어가고 있

으며, 인체에 대한 위해성 또한 높다(Li et al., 2007).

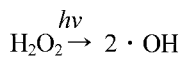
TCE와 PCE는 일반적으로 물에 대한 낮은 용해도(10-200 mg/L)를 갖고 있으며, 그 자체의 용해도를 초과하여 dense non-aqueous phase liquid(DNAPL) 상태로 수용액 상에 존재한다(Anderson et al., 1992; Kueper et al., 1993; Bedient et al., 1994). 또한, 이들 화합물은 높은 헨리상수값(Henry's constant)을 가짐으로서 토양에 대한 낮은 흡착 특성을 나타낸다. 염소계 화합물들은 생물학적 방법(biological treatment)으로 처리할 경우, 고농도 오염

\*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2009. 7. 11 심사일 : 2009. 8. 28 게재승인일 : 2009. 11. 23

질의 및 토의 : 2010. 6. 30 까지

지역의 처리에 한계를 가지며, 지하수 및 토양 복원에 있어 긴 처리시간이 소요되는 단점을 갖고 있다. 또한, 활성탄 흡착을 이용할 경우, 단순한 물리적인 상변화만을 이용함으로써 부수적인 2차 처리가 이루어져야 하며, 소각(incineration) 등의 방법을 이용할 경우 다이옥신의 생성 등과 같은 단점을 나타낸다(Gehring et al., 1988; Alibegic et al., 2001; Den et al., 2006). 따라서, 이와 같은 문제를 극복하기 위한 대안으로서 최근 짧은 처리시간 안에 완전분해가 가능한 화학적 처리방법이 염소계 화합물로 오염된 지하수 및 토양 복원 기법으로 각광 받고 있다. 염소계 화합물로 오염된 토양 및 지하수 처리를 위해 연구되고 있는 기법은 permanganate 산화(Hood et al., 2000; Huang et al., 2001), persulfate 산화(Liang et al., 2004a; 2004b; 2007; 2008) 그리고 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Processes; AOPs) 등이 있으며, 그 중 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Processes; AOPs)은 강력한 산화제인 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ )을 생성하여 유기 화합물과의 반응속도( $k_{\text{OH}} = 10^6 - 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )가 높고, 비선택적으로 공격하여 산화시킴으로써  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로의 완전분해를 가능하게 한다(Legrini et al., 1993). AOPs에는 Fenton 산화( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), 오존산화( $\text{O}_3$ ),  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , 그리고 광촉매( $\text{TiO}_2$ ) 산화법 등의 다양한 기법이 있으며, Laat et al.(1994)는 chloroethane으로 오염된 수용액 처리에 있어  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  기법이 효과적이라고 보고한 바 있다. UV light 조사에 따른  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ ) 생성 기작은 다음과 같다.



이러한 고도산화처리기법을 실제 상업화된 공정에 적용하기 위하여 많은 노력을 기울여 왔다. 최초로 상업화된 광산화공정(photo-oxidation process)은 1970년대에 수용성 유해물질을 처리하기 위하여 ozone/UV 공정이 개발되었으며, 대다수의 상업용 산업폐수처리에 적용된 사례가 있다(Mauk et al., 1976; Prengle et al., 1980; Prengle, 1983; Belhatche and Symons, 1991). 1997년 Shimoda et al.은 수용성 유해물질을 처리하기 위하여 VIS·UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  광산화공정을 이용하여 반응기작 확인과 반응속도 측정 및 tubular flow과 flow stirred tank reactors에서의 결과를 보고하였다. 또한, 2006년 Zhang et al.은 Fenton reagent's를 이용한 연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)를 적용하여 매립지 침출수를 처리한 사례가 있다. 이러한 기존 연구들은 학문적인 관점에 초

점이 맞추어져 있거나 특정 오염물질의 분해효율 등에 관한 결과만 도출되어 있을 뿐, 실제로 연속교반탱크반응기를 현장에 적용할 수 있도록 운전인자를 도출한 사례를 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구의 목적은 TCE 및 PCE로 오염된 지하수의 효과적인 처리를 위하여 ex-situ 공법으로 pump and treat 공정에 연계가 가능하고, 효과적인  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  기법을 적용한 연속처리공정 시스템을 개발하였다. 연속처리공정 시스템을 개발하기 위하여 연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)의 형태의 공정을 적용하였으며, TCE 및 PCE로 복합 오염된 지하수의 처리를 위한 중요 운전인자인 최적의 반응시간 및 오염용액과  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 최적 주입비율을 도출하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 인공오염을 시키기 위한 trichloroethylene (TCE, 99+%)와 perchloroethylene(PCE, 99+%)는 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였으며, 산화제인 hydrogen peroxide(35%)는 Junsei사의 제품을 사용하였다. TCE와 PCE의 액-액추출(liquid-liquid extraction)하기 위한 용매로 J.T. baker사의 n-hexane(95%)를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 수용액은 AquaMax system(Young-Lin instrument co. Korea)를 이용하여 제조된 18 mΩ-cm deionized water를 사용하였다.

### 2.2. 실험기구

본 연속처리시스템을 평가하기 위하여 시스템에 적합하도록 반응기를 설계하였으며, 주문·제작하였다. 시스템은 총 반응기 3개로 구성되어 있으며, 3개의 반응기는 순차적인 처리가 되도록 직렬로 연결하였다. 각 반응기의 규격은 높이 24.8 cm, 지름 6.5 cm로서 부피는 0.8 L로 제작되었다. 반응기의 몸체 및 덮개는 stainless steel로 제작되었으며, 덮개 안쪽은 오염물질의 휘발에 의한 손실을 최소화하기 위한 Teflon 재질로 제작하였다. 처리용액의 시료 채취를 위하여 3개의 시료 채취구를 장착하였으며, 하단에는 산화제의 주입을 위한 4개의 주입구를 장착하였다. 또한, 상단에는 1개의 배출구 및 반응 시 반응기내의 압력을 조절하기 위한 가스 배출구를 장착하였다.

#### 2.2.1. UV lamp

모든 실험에 사용된 UV lamp의 용량은 0.008 kW이며,

파장은 254 nm로 담지식으로 제작된 것으로서 이전연구에서와 동일한 UV lamp를 사용하였다(손석규 외, 2007). 또한, 실험에서의 UV 조사량은 UV dose로 나타내었으며, UV dose는 UV 조사시간과 조사량에 대한 값으로 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다(Salari et al., 2005).

$$UV\ dose = \frac{1000 \times lamp\ power\ (kw) \times time\ (hr)}{treated\ volume\ (L)} \quad (1)$$

### 2.3. 실험절차

인공오염용액 저장 탱크에 염소계 화합물(TCE 80 mg/L, PCE 30 mg/L)로 복합 오염된 인공오염용액을 제조한 후 정량펌프를 통해 과산화수소와 오염용액을 동시에 연속교반탱크반응기로 주입하였다. 첫 번째 반응기로 각 용액이 주입됨과 동시에 UV light를 점등시킴으로써 반응을 개시하였다.

앞서 수행한 회분식 반응기를 이용한 실험에서 최적의 조건으로 결정된 반응시간 90 min, UV dose 8.6 kWh/L, 과산화수소 농도 29.4 mM(0.1%)를 기본적인 반응조건으로 사용하였다(손석규 외, 2007). 체류시간(retention time)을 기준으로 일정한 시간 간격으로 시료채취 하였으며, 시료채취 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 μL를 이용하여 시료의 pH를 2 이하로 조정하여 과산화수소를 용액 내에서 안정화시킴으로써 과산화수소의 분해 반응이 중지되도록 하였다. 시료 1 mL와 추출제인 n-hexane 15 mL를 사용하여 1:15 부피비로 희석한 후 2분간 vortex meter를 이용하여 추출을 하였다. 모든 실험은 상온과 대기압 하에서 수행되었다.

#### 2.3.1. 최적 처리시간 도출 실험

최적 처리시간을 도출하기 위한 실험을 하기 위해 첫 번째 반응기 내의 과산화수소 농도는 29.4 mM(0.1%)가 유지되도록 과산화수소의 초기주입농도를 294 mM, 오염용액/과산화수소 주입비율을 9:1로 고정하였으며, 체류시간을 각각 6, 12, 20, 33, 40, 48, 60, 81 min으로 변화를 주어 실험을 수행하였다.

#### 2.3.2. 오염용액/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 최적 주입부피비율 도출 실험

TCE와 PCE로 복합 오염된 지하수와 과산화수소의 최적 주입부피비율을 도출하기 위해 체류시간을 20 min으로 고정하고, 주입부피비율을 각각 5:1, 9:1, 29:1, 59:1, 119:1로 변화를 주어 실험을 수행하였다. 각 실험에서 과산화수소 농도는 첫 번째 반응기 기준 29.4 mM(0.1%)이 되도록 초기주입농도를 각각 176.4, 294, 882, 1764, 3528 mM 주입하였다.

### 2.4. 분석

TCE 및 PCE는 잔존농도는 Agilent Technology 사의 6890N Gas Chromatograph의 electron capture detector (GC-ECD)를 이용하여 분석되었으며, 분석에 사용된 capillary column은 J&W scientific 사의 HP-5(30.0 m × 530 μm, 0.88 μm)을 사용하였다. 오븐조건은 초기온도를 45°C로 설정한 후, 분당 15°C로 100°C까지 상승하여 유지하였다. 그 후, 분당 10°C의 속도로 150°C까지 상승하였으며, 최종적으로 분당 30°C의 속도로 270°C까지 상승하는 것으로 설정하였다. Injector의 온도는 250°C, detector의 온도는 280°C로 설정하였으며, carrier gas로 사용된 N<sub>2</sub>의 flow rate은 6.3 mL/min으로 하였다. 또한, injector의 split ratio는 1.6:1로 설정하였다. 반응용액의 pH 설정 및 측정은 Orion Research, Inc.(Ma, USA)사의 pH meter를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이전 연구에서의 회분식 반응기를 이용한 실험에서 최적의 조건으로 도출된 반응시간 90 min, UV dose 8.6 kWh/L, 과산화수소 농도 29.4 mM(0.1%)를 기초로 하여 실험을 수행하였다(손석규 외, 2007).

### 3.1. 최적 처리시간 도출실험

연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)의 적용성 평가 실험에서 가장 주요한 인자로 고려되는 것은 반응기를 통과하는 반응체류시간이다. 연속교반탱크반응기의 효율을 극대화하기 위해서는 단시간에 많은 양의 오염수가 처리되어야 하며, 그 처리 수 내의 오염화합물의 제거효율 또한 높아야 한다. 따라서, 최적 처리시간을 도출하기 위한 실험조건은 Table 1과 같다.

우선 오염용액 : 과산화수소의 주입부피비율은 9:1로 고정하였으며, 3개의 반응기를 모두 통과하는 반응체류시간을 6 min(R8), 12 min(R7), 20 min(R6), 33 min(R5), 40 min(R4), 48 min(R3), 60 min(R2) 그리고 81 min(R1)으로 다양하게 변화를 주어 반응시간에 따른 분해효율을 비교하는 실험을 수행하였다. 반응체류시간이 가장 긴 실험 조건 81 min(R1)을 적용하였을 때의 결과를 살펴보면, 오염수의 유속은 분당 27 mL, 산화제인 과산화수소의 유속은 분당 3 mL로 오염용액 : 과산화수소의 주입부피비율은 9:1이며, 총 1분당 30 mL의 유속으로 반응기를 통과한다. 이때 각각의 0.8 L의 반응기 3개를 통과하는 시간이 81 min이며, 3개의 반응기를 통과하는 동안 혼합용액이 반응

**Table 1.** Various experimental conditions according to optimum retention time

No.	$v_T$	$v_W$	$v_{H_2O_2}$	Retention Time (min)	UV dose (kWh/L)	Treated total volume (L)
R1	30	27	3	81	4.5	2.43
R2	40	36	4	60	3.3	2.40
R3	50	45	5	48	2.7	2.40
R4	60	54	6	40	2.2	2.40
R5	70	63	7	33	1.8	2.31
R6	120	108	12	20	1.1	2.4
R7	200	180	20	12	0.7	2.4
R8	400	360	40	6	0.3	2.4

**Table 2.** The results of removal efficiency, standard deviation and residual concentration of effluent with various retention times

Components	Experimental conditions	Removal efficiency of each reactor (%)			Residual concentration of effluent (mg/L)
		1st reactor	2nd reactor	3rd reactor	
Trichloroethylene (TCE)	R1	99.4	71.2	0.4	0.197
	R2	97.2	83.8	7.9	0.176
	R3	97.2	90.2	16.5	0.138
	R4	95.1	91.5	29.0	0.208
	R5	93.4	92.5	51.6	0.165
	R6	85.5	90.3	76.7	0.161
	R7	83.1	80.2	85.3	0.453
	R8	70.8	50.9	57.1	5.569
Perchloroethylene (PCE)	R1	99.0	91.4	2.8	0.023
	R2	96.7	89.0	72.9	0.030
	R3	95.1	95.3	69.1	0.033
	R4	91.9	93.0	68.2	0.048
	R5	81.9	91.9	84.5	0.038
	R6	81.2	86.0	80.8	0.054
	R7	74.7	68.2	80.9	0.543
	R8	61.3	33.4	41.4	6.595

UV 조사량은 식 1에 의거하여 4.5 kWh/L가 된다. 이때, 첫 번째 반응기에서의 TCE의 처리효율은 99.4%이고, 첫 번째 반응기에서 처리된 용액의 농도를 기준으로 두 번째 반응기에서의 처리효율은 71.2% 그리고 두 번째 반응기에서 처리된 용액의 농도를 기준으로 0.4%의 처리효율을 보임으로서, 3개의 반응기의 평균 처리효율은 57.0%로 나타났다(Table 2). 각각의 반응기에서 고른 처리효율을 보이지 못하고 첫 번째 반응기에의 높은 의존도를 보임으로서, 3개의 반응기를 효율적으로 이용하지 못하는 현상을 확인하였다. 하지만, 긴 반응체류시간으로 인하여 최종 처리수에서 TCE의 농도는 0.197 mg/L로 산업폐수 배출 허용기준치 이하인 0.3 mg/L를 만족하는 결과를 나타내었다(Table 2). 이후, 점차 반응체류시간을 단축하기 위하여 60 min(R2), 48 min(R3), 40 min(R4), 33 min(R5) 그리

고 20 min(R6)으로 조건을 변화하여 실험한 결과, TCE의 평균 처리효율은 각각 63.0%, 68.0%, 71.9%, 79.2% 그리고 84.2%로 반응체류시간이 단축될수록 평균 TCE의 처리효율이 증가되는 것을 확인하였다(Fig. 1). R2에서 R6의 조건범위에서도 R1과 마찬가지로 0.3 mg/L 이하의 농도를 만족하였다. 이는 시간이 단축됨에 따른 UV의 조사량은 감소되지만, 반응체류시간이 단축될수록 3개의 반응기에서 고른 처리효율을 나타내는데 기인하는 것으로 사료된다(Table 2).

하지만, 반응체류시간이 단축될수록 처리효율이 특정범위 이후에는 증가되지는 않는 것을 확인하였다(Fig. 1). Table 2의 결과를 살펴보면, R7과 R8의 조건에서는 평균 처리효율이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 또한 0.3 mg/L의 목표기준치 이하를 만족하지 못하는 것을 알

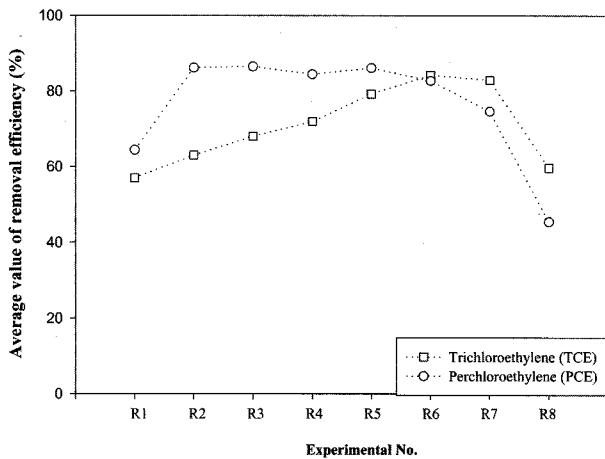
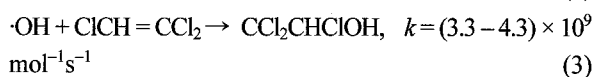
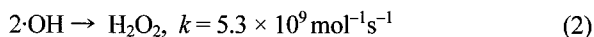
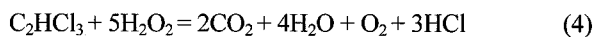


Fig. 1. Average value of removal efficiency of three reactors using various experimental conditions by retention time.

수 있다. 이러한 결과는 유입유량 속도의 증가에 따른 반응체류시간이 너무 단축되어 충분한 UV 조사를 받지 못함에 따라 UV 조사와 과산화수소에 의한  $\cdot\text{OH}$  발생과 이렇게 발생된  $\cdot\text{OH}$ 과 TCE의 반응이 완결되지 못하는 현상으로 설명될 수 있다. 1 mol의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 2 mol의  $\cdot\text{OH}$ 를 발생하며 (식 2), 이렇게 발생된  $\cdot\text{OH}$ 는 식 3과 같이 TCE와 반응한다(Chen et al., 2001).



더하여, TCE와  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 반응하여  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  및 HCl을 발생하며 화학양론식은 다음 식 4와 같다(Shimoda et al., 1997).



TCE와 함께 존재하고 있는 PCE의 경우, TCE의 처리결과와 유사한 경향을 나타나고 있다. 실험조건 R1에서 R6로 반응체류시간이 점차 감소할수록 3개의 반응기에서 평균효율은 R1 조건에서 61.4%의 처리효율을 나타낸 것을 제외하고는 모든 조건에서 80.0%의 높은 처리효율을 보이고 있다. 또한, R6 조건까지 반응체류시간이 감소할수록 3개의 반응기에서 점차 고른 효율을 보이는 것을 관찰할 수 있었으며, R7과 R8에서는 점차 처리효율이 감소하는 것을 확인하였다(Fig. 1). PCE의 처리에 있어서 최적은 R5 조건으로서 최종 처리수의 PCE의 잔존농도는 0.038 mg/L로 반응체류시간을 최대로 단축하였을 때의 최저농도이다(Table 2). 하지만, TCE와 PCE 동시처리에 있

어 두 가지 화합물 분해를 동시에 만족할 수 있는 조건을 도출해야 할 경우를 감안하였을 때, Fig. 1에 나타난 것과 같이 두 화합물의 평균처리효율의 교차점인 R6 조건이 최적의 반응체류시간임을 확인할 수 있었다. PCE 처리에 있어 R6 조건의 경우, 평균 처리효율이 87.2%이며, 최종 처리수 내의 PCE의 잔존농도가 0.054 mg/L를 나타냄으로써 목표 처리기준치 이하 및 평균처리효율을 만족함과 동시에 R5 조건보다 반응체류시간을 13 min을 단축하는 이점을 가지고 있다. 따라서, 본 결과를 기초로 하여 TCE와 PCE로 복합 오염된 수용액 처리에 있어 CSTR 시스템을 적용할 경우, 최적 반응체류시간은 20 min(UV dose 1.1 kWh/L)인 R6 조건으로 도출되었다.

### 3.2. 오염용액/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 최적 주입부피비율 도출 실험

최적 반응체류시간과 더불어 CSTR 시스템에서 주요한 인자는 반응기내로 유입되는 용액 중 오염수와 과산화수소의 주입부피 비율이다. 반응기 내부의 용액의 특정 농도의 과산화수소를 조절하기 위하여 35%의 고농도의 과산화수소부터 저농도로 희석된 과산화수소수를 주입할 수 있다. 하지만, 짧은 반응체류시간 내에 많은 양의 오염수를 처리할 때 보다 효율적인 공정이 될 것으로 판단됨에 따라 오염수 : 과산화수소의 최적 주입부피 비율의 도출이 필수적이다. 따라서, 앞서 도출된 실험에서 TCE와 PCE로 복합 오염된 수용액 처리에 있어 도출된 최적의 반응체류시간을 20 min(R6)로 고정하고, 주입부피비율을 각각 5:1(I1), 9:1(I2), 29:1(I3), 59:1(I4), 119:1(I5)로 변화를 주어 실험을 수행하였다. 각 실험의 조건은 Table 3과 같다.

TCE와 PCE로 복합 오염된 용액 처리에 있어서 TCE의 처리결과는 다음과 같다. Table 4에서의 TCE의 최종 잔존농도를 살펴보면, I1 조건(5:1)으로 적용하였을 때, 0.313 mg/L로 TCE 목표기준치인 0.3 mg/L를 초과하는 결과를 보여주고 있다. 또한, I2 조건(9:1)으로 적용하였을 경우, 0.265 mg/L로 목표기준치 이하를 만족하고 있으나, TCE의 최종 잔존 농도가 0.083 mg/L인 I3 조건과 대략 3배정도가 높음을 확인하였다. 더하여, I4 조건에서 I5 조건으로 오염수의 주입비율이 과산화수소의 주입비율보다 증가할수록 TCE의 최종 잔존농도가 점차 감소하는 경향을 보였다.

PCE의 처리결과를 살펴보면, I1 조건에서 I5 조건으로 점차 오염수의 주입부피 비율이 증가할수록 PCE의 최종 잔존농도는 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 하지만, I1 조건과 I4 조건 범위에서의 PCE의 최종 잔존농도 범

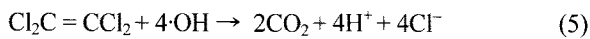
**Table 3.** Various experimental conditions according to optimum injection volume ratio of contaminated water and hydrogen peroxide

No.	$v_r$	$v_w$	$v_{H_2O_2}$	Retention Time (min)	UV dose (kWh/L)	Treated total volume (L)
I1	120	100	20	20	1.1	2.40
I2	120	108	12	20	1.1	2.40
I3	120	116	4	20	1.1	2.40
I4	120	118	2	20	1.1	2.40
I5	120	119	1	20	1.1	2.40

**Table 4.** The results of removal efficiency, standard deviation and residual concentration of effluent with injection volume ratio of contaminated water and hydrogen peroxide

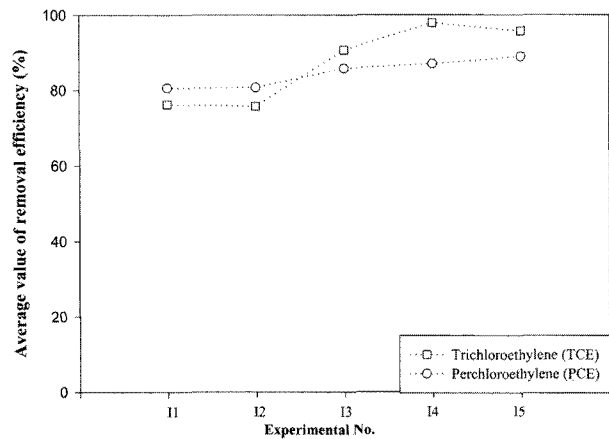
Components	Experimental conditions	Removal efficiency of each reactor (%)			Residual concentration of effluent (mg/L)
		1st reactor	2nd reactor	3rd reactor	
Trichloroethylene (TCE)	I1	86.6	89.4	76.3	0.313
	I2	85.5	90.3	75.7	0.265
	I3	85.4	91.7	90.7	0.083
	I4	83.8	87.3	98.0	0.071
	I5	84.8	91.3	95.8	0.036
Perchloroethylene (PCE)	I1	80.8	82.2	80.6	0.254
	I2	81.2	86.0	80.8	0.172
	I3	79.8	84.0	85.8	0.151
	I4	75.5	79.4	87.0	0.133
	I5	76.9	83.9	88.9	0.087

위는 0.254 - 0.133 mg/L로 PCE 목표처리농도인 0.1 mg/L을 만족하지 못하며, 단지 I5 조건에서만 0.087 mg/L로 0.1 mg/L이하를 만족하였다. 이는 Fig. 2의 결과로 설명될 수 있다. TCE의 처리효율은 오염수의 비율이 점차 증가함에 따라 평균 처리효율의 증가가 확연하게 보이는 반면, PCE의 경우 완만한 증가가 보이는데 이는 ·OH에 의한 TCE의 분해속도보다 PCE의 분해속도가 느리다고 보고된 기존의 결과로 설명될 수 있다( $k_{TCE} = 4.0 - 4.3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ ,  $k_{PCE} = 2.3 - 2.8 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ )(Buxton et al., 1988). ·OH의 공격에 의한 PCE의 완전산화 반응식 (식 5)은 다음과 같다(Kang et al., 2006).



또한, I5조건으로 갈수록 각각 반응기에서 처리효율이 고르게 분포하는 경향을 확일 할 수 있다. 각 반응기의 분해효율을 보면 실험 I1과 I5를 비교했을 때, 주입부피비율이 약 20배 늘어남에 따라 첫 번째, 두 번째 반응기에서의 분해효율은 차이가 나지 않지만, 세 번째 반응기에서의 각 화합물당 분해효율의 차이는 TCE의 경우 19.5%, PCE의 경우 8.3%로 나타났다.

최적 조건인 I5의 각 반응기별 분해효율은 TCE는 첫



**Fig. 2.** Average value of removal efficiency of three reactors using various experimental conditions by various injection volume ratio of contaminated water and hydrogen peroxide.

번째 반응기 84.8%, 두 번째 반응기 91.3%, 세 번째 반응기 95.8%이고, PCE는 첫 번째 반응기 76.9%, 두 번째 반응기 83.9%, 세 번째 반응기 88.9%였으며, 최종 처리효율은 TCE 99.9%, PCE 99.6%로 나타났다. 잔류농도 또한 TCE 0.036 mg/L, PCE 0.087 mg/L로 산업폐수 배출허용 기준치 이하의 농도를 만족하였다(Table 4).

주입부피비율이 늘어날수록 첫 번째 반응기에서 분해효율이 다소 떨어지지만 거의 동일한 최종 처리효율을 보였다. 회분식 시스템의 경우 고농도의 과산화수소 주입 시 처리효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 반면, 연속처리시스템의 경우 주입부피비율이 늘어날수록 오염용액의 주입 부피는 늘어나고, 과산화수소의 주입부피는 줄어들지만 고농도의 과산화수소가 연속적으로 주입됨에 따라 반응기로 유입 시 오염용액에 의해 희석되어 최적의 반응조건으로 반응함에 따라 위와 같은 결과가 나타나는 것으로 판단된다. 따라서, 체류시간이 일정할 때 고농도의 과산화수소를 소량 주입하여 오염용액의 주입부피비율을 늘릴수록 효율적이며 경제적인 처리가 가능한 것으로 판단되며, 본 연구에서는 TCE와 PCE로 복합 오염된 지하수 처리를 위한 연속처리시스템에서의 오염용액/과산화수소의 최적 주입부피비율(119/1, 15)을 도출하였다.

#### 4. 결 론

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 기법을 연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor, CSTR)에 효과적으로 적용하기 위한 운전인자들이 평가되었다. 더하여, Lab-scale의 시스템의 성능을 평가한 결과, TCE 및 PCE로 오염된 인공오염수용액을 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 연속교반탱크반응기를 이용하여 성공적으로 목표기준치 이하로 제거할 수 있는 것을 확인하였다. 연속처리시스템은 기존에 연구되었던 회분식 시스템(batch reactor)과 그 성능을 비교하였을 때, TCE 및 PCE의 분해시간이 1/9 정도 단축되었으며, 동일한 시간 내에 처리할 수 있는 용량이 월등한 것을 확인할 수 있었다.

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 연속교반탱크반응기의 도출된 결과는 다음과 같다. 체류 시간이 같을 때, 반응기로 유입되는 과산화수소의 부피유량은 고농도의 과산화수소를 소량 주입하는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 또한, 체류 시간이 길어질수록 처리효율은 증가하는 경향을 나타내었으나, 최단 시간에 높은 효율을 나타낼 수 있는 최적 체류 시간을 도출하였다. 따라서, 연속처리시스템의 최적운전조건은 체류시간 20 min, UV 1.1 kWh/L, 오염지하수/과산화수소 주입부피비율 119/1, 과산화수소 29.4 mM(0.1%)으로 도출하였으며, TCE, PCE의 최종 처리효율은 각각 99.9%, 99.6%, 잔류농도 0.036 mg/L, 0.087 mg/L로 산업폐수배출 허용 기준치 이하의 농도(TCE: 0.3 mg/L, PCE: 0.1 mg/L)를 만족하였다.

본 연구를 통해 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 기법을 적용한 연속처리시스템의 최적운전 조건을 도출하였으며, 회분식 시스템과 비

교했을 때 경제적 효율이 우수함을 보였다. 또한, 본 연구에서는 첫 번째 반응기에만 산화제제를 주입하였지만, 두 번째, 세 번째 반응기로의 추가적인 산화제 주입이 가능한 연속처리시스템으로써 실제 현장적용에 있어서 다양한 농도로 오염된 지하수의 처리에 있어서 시스템을 유동적으로 변경 적용 가능하여 각 반응기별 효율을 극대화 할 수 있는 시스템을 개발하였다.

## 사 사

본 연구는 BK21 및 대한민국 환경부 산하 한국환경산업기술원(KIETI)의 차세대 핵심환경기술사업에 의한 지원으로 수행되었습니다.

## 기호설명

- No. Rx: 체류시간 변화에 따른 실험, 주입부피비율 고정  
 No. Ix: 오염용액/과산화수소 주입부피비율 변화에 따른 실험, 체류시간 고정  
 $v_T$ : 총 유입 유속 (mL/min)  
 $v_w$ : 오염용액 유입 유속 (mL/min)  
 $v_{H_2O_2}$ : 과산화수소 유입 유속 (mL/min)  
 UV dose: 반응기 3개의 총 UV dose (kWh/L)  
 Retention time: 반응기에서의 체류시간 (min)

## 참 고 문 헌

- Alibegic, D., Tsuneda, S., and Hirata, A., 2001, Kinetics of tetrachloroethylene (PCE) gas degradation and byproducts formation during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment in UV-bubble column reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 6195-6203.
- Anderson, M.R., Johnson, R.L., and Pankow, J.F., 1992, Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. I. Dissociation from a well-defined residual source, *Ground Water*, **30**, 250-256.
- Bedient, P.B., Rifai, H.S., and Newell, C.J., 1994, Ground water contamination: Transport and remediation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Belhateche, D. and Simons, J.M., 1991, Using cobalt-ultraviolet spectrophotometry to measure hydrogen peroxide concentration in organically laden groundwater, *J. Am. Water Works Assoc.*, **83**(8), 70.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals(-OH/O-) in

- aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 752-755.
- Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody B.A., and Dobbs, G.M., 2001, The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent, *J. Hazard. Mar.*, **B87**, 171-186.
- Den, W., Ravindran, V., and Pirbazari, M., 2006, Photooxidation and biotrickling filtration for controlling industrial emissions of trichloroethylene and perchloroethylene, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 7909-7923.
- Gehring, P., Proksch, E., Szinovatz, W., and Eschweiler, H., 1988, Decomposition of trichloroethylene and tetrachloroethylene in drinking water by a combined radiation/ozone treatment, *Water Res.*, **22**(5), 645-646.
- Hood, E.D., Thomson, N.R., Grossi, D., and Farquhar, G.J., 2000, Experimental determination of the kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate, *Chemosphere*, **40**, 1383.
- Huang, K.C., Hoag, G.E., Chhedda, P., Woody, B.A., and Dobbs, G.M., 2001, Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetic study, *J. Hazard. Mar.*, **B87**, 155-169.
- Kang, N., Hua, L., and Rao, P.S.C., 2006, Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil system, *Chemosphere*, **63**, 1685-1698.
- Kueper, B.H., Redman, D., Starr, R.C., Reitsma, S., and Mah, M., 1993, A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water-table spatial distribution of residual and pooled DNAPL, *Ground Water*, **31**(5), 756-766.
- Laat, J., Tace, E., and Dore, M., 1994, Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solutions by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, *Water Res.*, **56**, 6195-6203.
- Lerini, O., Oliveros, E., and Braun, A.M., 1993, Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, **93**, 671-698.
- Li, K., Stefan, M.I., and Crittenden, J.C., 2007, Trichloroethylene degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process: Product Study and Kinetic Modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1696-1703.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004a, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by Ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere*, **55**, 1213-1223.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004b, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere*, **55**, 1225-1233.
- Liang, C., Wang, Z.S., and Bruell, C.J., 2007, Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, **66**, 106-113.
- Liang, C., Lee, I., Hsu, Y., Liang, C.P., and Lin, Y., 2008, Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*, **70**, 426-435.
- Mauk, C.E., Prengle, H.W. Jr., and Legan, R.W., 1976, Chemical oxidation of cyanide species by ozone with irradiation from ultraviolet light, *Trans. Soc. Mining Engineers AIME*, **20**, 297-300.
- Prengle, H.W. Jr., Nall, A.E., and Jodhi, D.S., 1980, Oxidation of Water Supply Refractory Species by Ozone with Ultraviolet Radiation, EPA-600/2-80-110. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- Prengle, H.W. Jr., 1983, Experimental rate constants and reactor considerations for the destruction of micropollutants and trihalomethane precursors by ozone with UV radiation, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 743-747.
- Salari, D., Daneshvar, N., Aghazadeh, F., and Khataee, A.R., 2005, Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *J. Hazard. Mar.*, **125**, 205-210.
- Shimoda, S., Prengle, H.W. Jr., and Symons, J.M., 1997, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/VISUV photo-oxidation process for treatment of waterborne hazardous substances - Reaction mechanism, rate model, and data for tubular flow and flow stirred tank reactors, *Waste Management*, **17**(8), 507-515.
- Zhang, H., Choi, H.J., and Huang, C.P., 2006, Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor, *J. Hazard. Mar.*, **136**, 618-623.
- 손석규, 이종열, 정재성, 이홍균, 공성호, 2007, 염소계 화합물 (TCE, PCE)로 오염된 토양 및 지하수 처리를 위한 실용적 고도산화처리시스템 개발 (I), *지하수토양환경*, **12**(5), 105-114.