

TCE제거를 위한 반응층과 고정화층의 결합 실험

조현희 · 박재우*

이화여자대학교 환경학과

*한양대학교 토목공학과

choh2@ewha.ac.kr

요약문

Remediation of groundwater contaminated with chlorinated organics, nitro aromatics, and heavy metals using zero valent iron (ZVI) filings has paid considerable attention in recent years. When the contaminants of high concentration leaked abundantly in subsurface environment, permeable reactive barrier technology using iron filing is taken a long time for the remediation of contaminated groundwater. The problem of contaminant shock is able to be solved using surfactant (hexadecyltrimethylammonium, HDTMA) modified bentonite (SMB) as immobilizing material. Therefore, the purpose of this research was to develop the combined remediation technology using conventional permeable reactive and immobilizing barrier for the enhanced decontamination of chlorinated compounds. Four column experiments were conducted to assess the performance of the mixed reactive materials with Ottawa sand, iron filing, and HDTMA-bentonite for trichloroethylene (TCE) removal under controlled groundwater flow conditions. TCE reduction rates with sand/iron filing/HDTMA-bentonite were highest among four column due to dechlorination of TCE by iron filing and sorption of TCE by SMB.

key word : Zero-valent iron, Surfactant modified bentonite, dechlorination, sorption

I. 서론

최근 염소계 유기오염물질, 니트로 방향족 화합물과 중금속 등으로 오염된 지하수의 처리 방법으로 0가 철을 이용한 반응벽체 기술이 각광 받고 있다 (1-3). 0가 철을 이용한 화학적 처리 기술은 경제성과 적용성에서 주목을 받고 있으며, 특히 0가 철의 산화로 인해 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE)과 퍼클로클로로에틸렌 (perchloroethylene, PCE)와 같은 유기 염소계 화합물을 환원시킴으로서 무해한 물질로 분해할 수 있다는 잇점을 가지고 있다. 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 유기 오염물질이 다량으로 토양 및 지하수에 누출 되었을 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 제거

라고는 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 유기오염물질을 흡착시킬 수 있는 고정화층을 만들어서 오염원 주변에서 미리 오염물질의 이동을 막는 오염물질 방지기술이 더 효과적인 대안이라고 하겠다 (4). 고정화 방법에 쓰이는 매질로서 다양한 흡착제가 연구되어져 왔는데, 천연 점토 광물이 내부에 존재하는 금속 양이온들의 수화로 인해 입자 표면이 친수성을 띠게 되어 유기오염물질을 제거시키기에 효과적이지 못하므로 점토 내에 존재하는 교환 가능한 금속 양이온들을 양이온성 계면활성제로 대체시켜서 점토 표면을 친수성에서 소수성으로 변화시킨 점토가 개발되었으며 이러한 유기점토는 천연 점토에 비해 물 속에 존재하는 유기오염물질을 매우 효과적으로 제거시키는 것으로 연구되었다.

따라서 본 연구는 컬럼실험을 통해서 염소계 유기화합물인 TCE를 제거하기 위해 고정화층과 반응층을 적절하게 결합시켜 반응매질에 의한 TCE의 흡착/분해 기작으로 인하여 효과적인 방법을 모색하는 것에 중점을 두고 있다.

II. 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°C의 오븐에서 40시간 동안 말린다. 건조된 유기 벤토나이트는 막자사발을 이용해 곱게 갈아 사용한다.

Column Setup

실험에 사용된 유리 컬럼 (40 cm long× 3 cm i.d.)의 구조는 Fig.1에서 보여주고 있으며, chlorinated hydrocarbon의 흡착을 고려해서 teflon tubing을 사용하였다. 용액은 2 mL/min의 속도로 흘려주었으며 컬럼 앞쪽의 influent, 컬럼 끝부분의 effluent port와 컬럼 내의 10 cm 간격으로 3개의 sampling port에서 각각 sample을 추출하였다.

반응매질로는 Ottawa sand (20-40 mesh), Fisher iron filing (40 mesh)과 HDTMA- bentonite를 혼합하여 사용하였으며 구성은 Table 1에서 보여주고 있다.

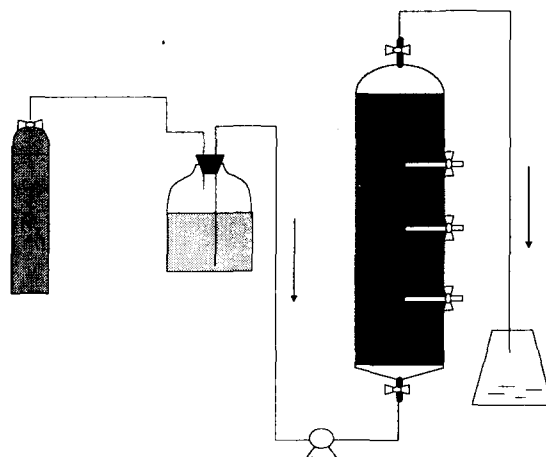


Figure 1. Experimental design of column

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)

TCE의 경우 UV가 장착된 HPLC (515-HPLC pump, Waters사)로 220 nm에서 분석하였으며, 사용된 컬럼은 μ -bondapak C18 reverse phase 컬럼 (3.9×300 mm) 이었으며, 이동상은 100 % 아세트 나이트릴 (CH₃CN)로 흘려주었으며 유속은 1.0 ml/min으로 5분 동안 흘려주었다. TCE 분해로 인해 생긴 염화이온은 IC (Dionix 사)를 이용해서 분석하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

Figure 1은 column1에서의 길이에 따른 TCE 파과곡선을 보여주고 있다. 컬럼 10 cm에서 샘플링한 결과 40시간에서 평형에 도달함을 알 수 있다. 샘플링한 각각의 길이와 평형에 도달한 TCE C/C₀의 평균값을 그래프로 나타낸 결과 길이에 따른 TCE의 제거율은 1차-decay 모델을 만족한다.

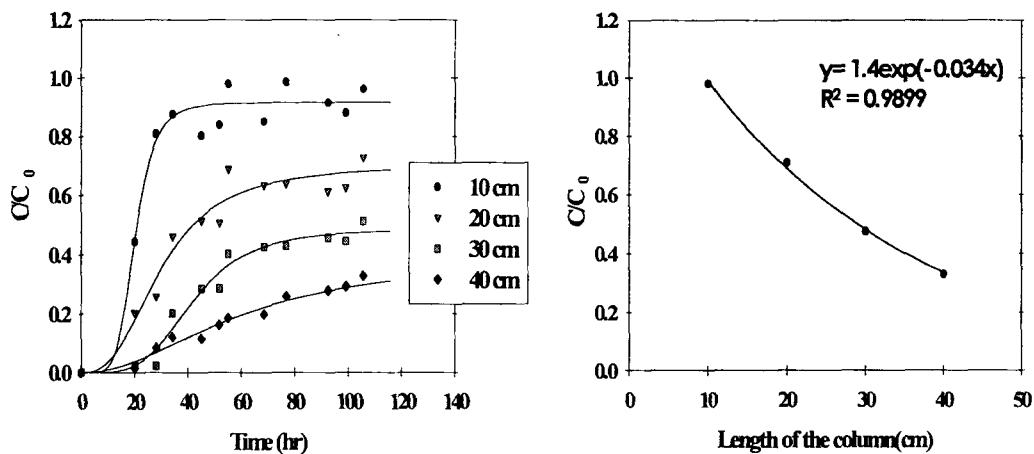


Figure 2. Breakthrough curve for TCE by the iron filing/sand mixture depending the length of column.

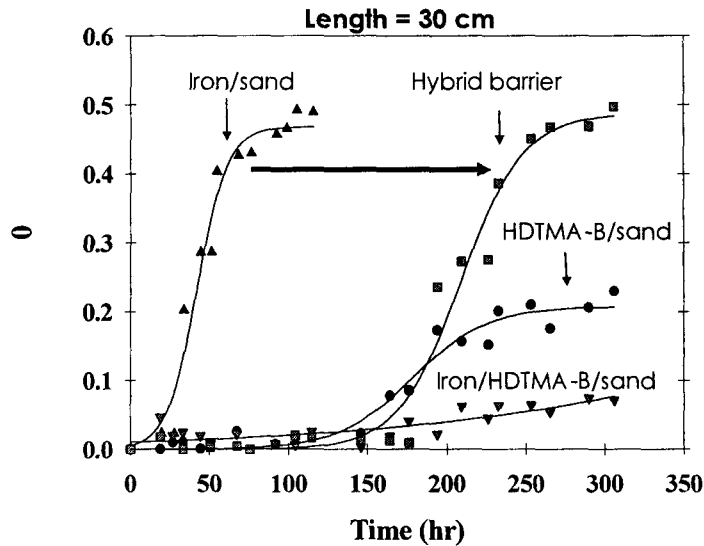


Figure 3. Breakthrough curve for TCE using the various barriers.

Figure 3은 4가지 컬럼 (길이 30cm)에서의 TCE 제거율을 나타낸다. 300시간 이상이 지났을 때 0가 철과 유기벤토나이트의 혼합매질인 column 3에서 TCE 제거율이 가장 좋았다. 이 컬럼에서는 유기벤토나이트에 의한 흡착과 철에 의한 분해 기작이 동시에 일어났기 때문에 분해만 일어나는 column 1과 흡착만 일어나는 column 2에 비해 TCE 제거 효율이 월등함을 알 수 있다.

4. 참고문헌

1. Gillham, R. W. and O'Hannesin, S. F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, Vol. 6, 958-967.
2. Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., and Campbell, T. J. (1996) Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 2654-2659.
3. Gu, B., Phelps, T. J., Liang, L., Dickey, M. J., Roh, Y., Kinsall, B. L., Palumbo, A. V., and Jacobs, G. K. (1999) Biogeochemical dynamics in zero-valent iron columns: Implications for permeable reactive barriers, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, 2170-2177.
4. Lo, I.M.-C., (2001) Organoclay with soil-bentonite admixture as waste contaminant barriers. *J. Environ. Eng.* Vol. 127, 756-759.