

Fe(II)로 개질된 시멘트/슬래그를 이용한 NAPL TCE의 제거

Removal of NAPL TCE using Cement/Slag contained Fe(II)

이승형* · 박정현** · 최원호*** · 박주양****

Lee, Seung-Hyoung · Park, Jung-Hyun · Choi, Won-Ho · Park, Joo-Yang

Abstract

The decomposition characteristics of NAPL TCE in cement/slag/Fe(II) system were studied with various TCE concentration and amounts of binders (cement/slag) For analyses of the TCE degradation by cement/slag/Fe(II), TCE solution injected using gas-tight syringe after TCE solution dissolved a methanol. Initial concentrations of TCE are 0.42 mM, NAPL condition 11.7 mM and saturated condition 16.8 mM respectively. The result showed that the cases of 8.4 mM and 4.2 mM are decreased 88% of total TCE concentration within 18 days. NAPL condition 11.7 mM was decreased 84% within 50 days and saturated condition 16.8 mM was decreased 60% of total TCE concentration within 60 days respectively. This showed that degradations of TCE in various concentrations were in one kind reaction as pseudo-first-order. TCE was dissolved as aqueous solution before degraded. The reaction rate was increased 0.12 day^{-1} , 0.24 day^{-1} , 0.31 day^{-1} when the mass of media 0.1, 0.2, 0.3 S/L rate was increased. TCE reaction speed is affected by cement/slag surface area in this system. When HDTMA, experimental factor, was added, TCE decomposition rate was high despite the high concentration of NAPL. and The decomposition characteristics of NAPL TCE in cement/slag/Fe(II) system were studied by using modeling.

Keywords : cement/slag/Fe(II) system, TCE, NAPL, HDTMA

요 지

시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 TCE 농도에 따른 분해 특성과 매질량(시멘트/슬래그)이 TCE 분해에 미치는 영향 등을 고찰하였다. TCE 농도의 경우 TCE의 용해도 8.4 mM을 기준으로 포화농도 절반인 4.2 mM, NAPL 상태의 11.7 mM, 포화 상태의 16.8 mM로 각각 실험 하였다. 그 결과, 8.4 mM과 4.2 mM의 경우 실험 진행 18일 안에 88%의 TCE가 분해 되었고 NAPL 상태인 11.7 mM은 실험 진행 50일 후 84%, 16.8 mM의 경우 60일 후에 60%정도 분해 되는 알 수 있었다. TCE의 농도나 상태에 관계없이 pseudo-first-order의 분해속도를 보이며 NAPL 상태의 TCE가 NAPL 상태 자체로 분해되는 것이 아니라 수용액에 용해가 된 후 분해 되는 것을 알 수 있었다. 매질량의 경우 매질의 S/L비가 0.1, 0.2, 0.3으로 늘어날 수록 반응속도 상수 $k(\text{day}^{-1})$ 값은 0.12 day^{-1} , 0.24 day^{-1} , 0.31 day^{-1} 로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 본 시스템에서 TCE를 제거하는 반응속도는 시멘트 및 슬래그의 반응 표면적에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다. 실험변수로 NAPL TCE 분해시 계면활성제인 HDTMA를 주입한 결과 고농도의 NAPL 상태의 TCE임에도 불구하고 빠르게 분해되는 것을 볼 수 있었다. 또한 모델식을 이용하여 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 최적 설계인자를 도출해보고자 하였다.

핵심용어 : 시멘트/슬래그/2가 철 시스템, 트리클로로에틸렌, 비수용성 액체, 계면활성제

1. 서 론

Chlorinated ethylene 계열의 화합물인 TCE(trichloroethylene)는 탈지·세정력이 뛰어나 전자산업 및 도금산업 등 다양한 산업분야에서 주로 세척 용도로 널리 쓰이고 있으나 산업의 발전과 함께 TCE의 배출량도 증가하여 그 독성에 대한 우려가 점차 커지고 있다. 2006년도 환경통계연감(환경부, 2006)에 따르면 TCE의 수질기준 초과검출 건수는 16건에

달했으며, 특히 공단 및 도시주거 지역에서는 각각 10건, 5건에 달하는 기준초과량의 TCE가 검출되어 공단지역 뿐만 아니라 도시지역에까지 점차 그 피해의 확산이 우려되는 실정이다.

TCE는 비중이 크고 용해도가 매우 낮음에도 불구하고 토양 또는 지하수원에 장기간 노출되면 NAPL 상태로 존재하여 환경 및 인체에 심각한 영향을 끼치는 오염원으로 작용한다. 따라서 국내외적으로 TCE를 안정적으로 처리하는 연

*한양대학교 공과대학 토목공학과 석사과정 (E-mail : marin33@hanyang.ac.kr)

**지역환경기술개발센터 연합회 (E-mail : poohpj799@hotmail.com)

***정희원 · 한양대학교 공과대학 토목공학과 박사과정 (E-mail : wono79@hanyang.ac.kr)

****정희원 · 교신저자 · 한양대학교 공과대학 토목공학과 부교수 (E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr)

구가 활발하게 진행되어 왔으며, 그 중에서도 Fe(0)을 이용한 화학적 처리기술은 염소계 유기화합물을 무해한 물질로 빠르게 분해할 수 있다는 이점을 가지고 있어 가장 널리 연구되어 왔다(Gillham and O'Hannesin, 1994; Arnold and Roberts, 2000; Roberts 등, 1996; Orth and Gillham 등, 1996). 최근에는 취급이 어려운 Fe(0) 대신 상대적으로 저렴하고 보존이 용이한 Fe(II)를 이용하는 연구가 점차 대두되고 있으며, 수용액 상태의 Fe(II)보다 철 산화물 등의 표면에 Fe(II)를 부착시켰을 경우 더욱 큰 반응성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

DS/S(degradative solidification/stabilization)는 기존의 고형화/안정화 공정에 Fe(II)를 첨가하여 유기화합물의 환원을 유도하는 기술로, S/S 매질인 시멘트를 제강슬래그와 함께 사용하는 경우 더욱 우수한 반응성을 나타내는 것으로 밝혀졌다(Hwang and batchelor, 2000). 이러한 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템을 이용해 TCE, PCE를 환원·분해하는 경우, 그 분해속도는 Fe(0)에 상응하였으며 유기 화합물이 무해화되는 것을 관찰할 수 있었다(박현진 등, 2003; Kang *et al.*, 2003). 따라서 본 연구에서는 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 반응성에 영향을 미치는 인자를 보다 세부적으로 파악하기 위해 시스템의 각 매질을 다양한 비율로 조합시켜 TCE를 제거하는 실험을 수행하였으며, NAPL 상태의 고농도 TCE 제거시 시스템의 거동도 관찰하였다.

계면활성제는 토양세척과 고정화층 제조기술 등의 오염처리 기술에 널리 사용되어져 온 물질로서, 계면활성제가 철 표면의 소수성을 증가시켜 철에 의한 유기오염물질의 제거 속도를 증가시킬 뿐만 아니라 수중에서 유기오염물질의 용해도를 증가시키는 것으로 보고되었다(조현희 와 박재우, 2002). 이에 본 연구에서는 고농도 유기오염물질이 존재하는 액상폐기물 환경과 유사한 NAPL 상태의 TCE 수용액 중에 계면활성제인 HDTMA를 첨가하였을 때 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 TCE 분해효율 변화를 관찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

시멘트는 쌍용 시멘트사의 보통 포틀랜드 시멘트(Type I)를 사용하였고, 슬래그는 국내 제철 공장에서 발생한 제강슬래그를 채취하여 분쇄한 뒤 150 이하의 것을 사용하였다. Fe(II)(99.5%, ferrous sulfate)은 Acros Organic, TCE (99.5%, stabilized)는 Aldrich Chemical 제품을 사용하였다. 계면활성제(HDTMA)는 KANTO CHEMICAL사의 제품을 사용하였다. 시멘트/슬래그/Fe(II) 혼합매질의 경우 시멘트(50%)/슬래그(50%)/Fe(II) 으로 하며 Fe(II)의 초기농도는 200 mM로 조절하였다. 또 시멘트와 슬래그의 화학조성은 Table 1과 같다. 시멘트와 제강슬래그의 주성분은 lime과 silica 성분으로 화학조성이 비슷하나, 제강슬래그에는 철 성분이 다량 존

재함을 알 수 있다.

2.2 실험 방법

2.2.1 TCE 농도에 따른 실험

본 실험의 반응조는 borosilicate glass 재질의 40 mL vial을 사용하였다. TCE의 농도는 용해도인 8.4 mM(=1,100 mg/L)을 기준으로 포화농도의 절반인 4.2 mM, 포화농도 이상의 NAPL 상태인 11.7 mM, 그리고 포화농도의 2배인 16.8 mM로 각각 만들어 주입하고 TCE 휘발과 Fe(II)의 산화를 최소화시키기 위해 vial 마개의 silicon septum에는 lead foil tape을 붙이고, 그 위에 teflon tape을 부착하였고 headspace는 최소화하였다. 또한 혼합매질의 경우 시멘트(50%)/슬래그(50%) 비율은 0.1이 되도록하고 시멘트, 제강슬래그 및 Fe(II)로 이루어진 반응 매질의 TCE 분해반응을 고찰하기 위해 슬러리 내에 TCE 원액을 methanol에 용해시킨 뒤 gas-tight syringe를 이용하여 주입하였다.

교반은 tumbler를 이용하여 8 rpm속도로 실시하였고 샘플링 시에는 DNAPL 상태인 고농도의 TCE를 고려하여 슬러리내의 TCE 농도와 수용액상의 TCE 농도를 분리하여 실시하였다. 샘플링 시 1500 rpm의 속도로 3분간 원심분리시킨 뒤 원 시료의 상등액 중 10 mL를 다른 24 mL vial 안에 취해 hexane 5 mL를 주입하고, 원 시료의 vial에도 hexane 5 mL를 주입한 뒤 교반기에서 200 rpm의 속도로 1시간 동안 교반하였다. 1시간 교반한 시료는 다시 1500 rpm으로 3분간 원심분리시킨 후 시료의 상등액 중 hexane 층에서 gas-tight syringe를 사용하여 추출하였다. TCE의 정량 분석은 GC-ECD(GC 17A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2 NAPL TCE 및 매질량에 의한 실험

NAPL TCE 실험은 반응 매질 선별 실험과 동일한 방법으로 실시하였으나 샘플링 시에는 DNAPL 상태인 고농도의 TCE를 고려하여 다르게 실시하였다. 매질량에 대한 영향을 보기 위한 실험은 동일한 방법으로 혼합매질 시멘트(50%)/슬래그(50%) ratio를 0.1에서 0.3까지 변화시켜 실험하였고 모든 샘플의 샘플링시에는 1500 rpm의 속도로 3분간 원심분리시킨 뒤 원 sample의 상등액 중 10 mL를 다른 24 mL vial 안에 취해 hexane 5 mL를 주입하였다. 원 sample의 vial에도 hexane 5 mL를 주입한 뒤 교반기에서 200 rpm의 속도로 1시간 이상 교반하였다. 이 교반 sample은 다시 1500 rpm으로 3분간 원심분리시킨 후 sample의 상등액 중 hexane 층에서 gas-tight syringe를 사용하여 추출하였다.

2.3 분석방법

내부 표준법을 적용한 TCE 및 DCE isomers의 정량 분석은 GC-ECD(GC-17A, Shimadzu, Japan), TCE의 분해 부산물중 가스상 분석은 GC-FID(M600D, Younglin, Korea)를

Table 1. Chemical compositions of the Portland cement(type I) and the steel converter slag

Component	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO
Ssangyong cement (wt%)	61.6	21.7	5.7	2.2	2.8	-	3.2	-
Steel converter slag (wt%)	40.06	9.97	1.09	-	7.68	4.06	12.24	21.9

이용하여 실시하였다. GC-ECD에 사용된 column으로는 capillary column(30 m×0.25 mm i.d., Alltech)을 사용하였으며, split ratio는 25:1로 고정하고 이동상 가스는 분당 3.0 mL의 유량을 유지시켰다. 온도 프로그램은 column 오븐 내부 온도를 100°C에서 1분간 유지 후 150°C까지 분당 10°C씩 승온시키고 2분간 유지시키고 injector는 260°C, detector는 280°C로 분석 조건을 맞추었다. GC-FID에 사용된 column으로는 GS-Alumina column(50 m×0.53 mm i.d., J&W Scientific)을 사용하였으며, Split ratio는 10:1로 고정하고 이동상 가스는 분당 2.7 mL의 유량을 유지시켰다. 온도 프로그램은 오븐 온도를 80°C에서 1분간 유지 후 100°C까지 분당 5°C씩 승온시키고 2분간 유지시키고 injector는 250°C, detector는 320°C로 분석 조건을 맞추었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 농도별 TCE 분해 특성

시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 TCE의 분해 특성을 보다 상세히 알아보기 위해 다양한 농도의 TCE를 주입한 후 분해되는 과정을 관찰하였고 시멘트(50%)/슬래그(50%)/Fe(II)와 solution의 비율은 0.1이 되도록 하였다. Fig. 1은 TCE의 용해도 1,100 mg/L(8.4 mM)을 기준으로 포화농도의 절반인 4.2 mM, 포화농도 이상의 NAPL 상태인 11.7 mM, 그리고 포화농도의 2배인 16.8 mM 등의 TCE를 주입하고 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서의 농도 변화를 나타낸 그림이다. TCE 포화농도인 8.4 mM와 그 절반인 4.2 mM의 경우 실험 진행 후 18일 안에 88% 이상의 TCE가 분해되는 것을 관찰할 수 있었고, NAPL 상태인 11.7 mM은 실험 진행 50일 후 84%가 분해되었으며 16.8 mM은 60일 후에 60%만이 분해 되는 것을 볼 수 있다.

실험 결과, TCE의 분해경향은 TCE의 농도나 상태와 관

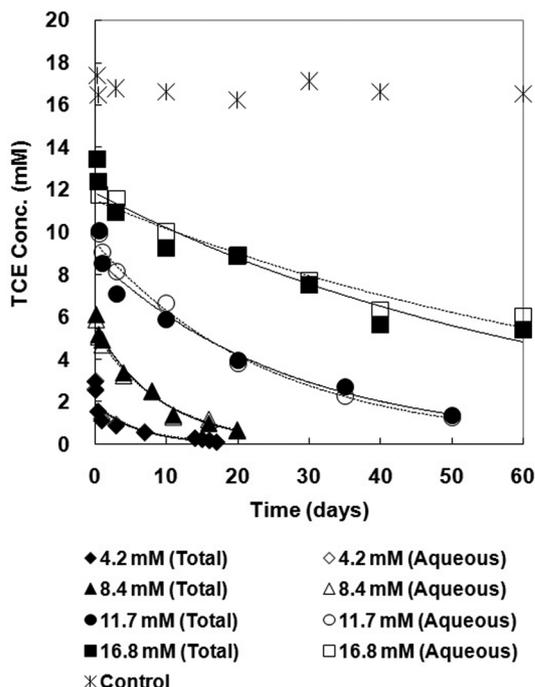


Fig. 1 Effects of initial TCE concentrations on TCE degradation kinetics

계없이 저농도 및 고농도에서 비슷한 경향을 나타내었으며, 그 분해속도는 pseudo-first-order 반응임을 알 수 있었는데, 이는 NAPL 상태의 TCE가 NAPL 상태에서 분해되는 것이 아니라 수용액상으로 용해된 후 분해되기 때문으로 판단된다. NAPL 상태인 11.7 mM과 16.8 mM이 실험 진행 20일 후에 약 50% 정도만이 분해가 된 이유는 주입 농도가 포화 농도 이상일 뿐만 아니라, NAPL 상태의 TCE가 물보다 비중이 크기 때문에 대부분이 수용액상으로 용해되지 않고 안정적으로 장기간 잔류하였기 때문으로 판단된다. Fig. 1에서 11.7 mM과 16.8 mM의 total 및 aqueous 농도가 거의 일치하는데 이는 aqueous 상태의 TCE가 total TCE임을 알 수 있다. 특히 시료를 채취하는 경우 NAPL 상태의 시료는 실험초기 탈이온수와 TCE만으로 구성된 Control의 TCE 농도가 낮게 측정되었다가 5시간 동안 반응한 이후부터 주입량과 비슷하게 측정되었는데, 이는 TCE가 NAPL 상태로 주입된 경우 매질 내부의 공극으로 TCE가 침투되어 불투수성의 pool을 형성한 후 잔류 포화상태로 지체됨으로 인하여 수용액상으로 용해되기까지 시간이 소모되기 때문으로 판단된다. 또한 수용액 상태의 TCE 분해 경향이 저농도 TCE 분해 경향과 같게 나타났는데, 이는 NAPL 상태의 TCE가 NAPL 상태에서 분해되는 것이 아니라 blob 상태로 주입되어 수용액 상으로 용해된 후 분해되기 때문으로 판단된다.

3.2 매질량에 의한 TCE 제거 영향

시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 매질(시멘트 50%/슬래그 50%)W/W% 량이 TCE의 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 매질(시멘트/슬래그)량을 조절한 S/L 비 변화에 따른 TCE 농도 변화를 관찰하였다. Fig. 2는 S/L 비를 0.1, 0.2 및 0.3 등으로 조절한 후 초기 TCE 초기농도를 8.4 mM, 16.8 mM로 주입하였을 때 반응시간별 TCE 농도 변화를 나타낸 그림이다. 초기 TCE 주입농도가 8.4 mM일 때는 매질의 S/L 비가 0.1, 0.2, 0.3으로 점차 늘어남에 따라 반응속도 상수 $k(\text{day}^{-1})$ 값도 0.12 day^{-1} , 0.24 day^{-1} ,

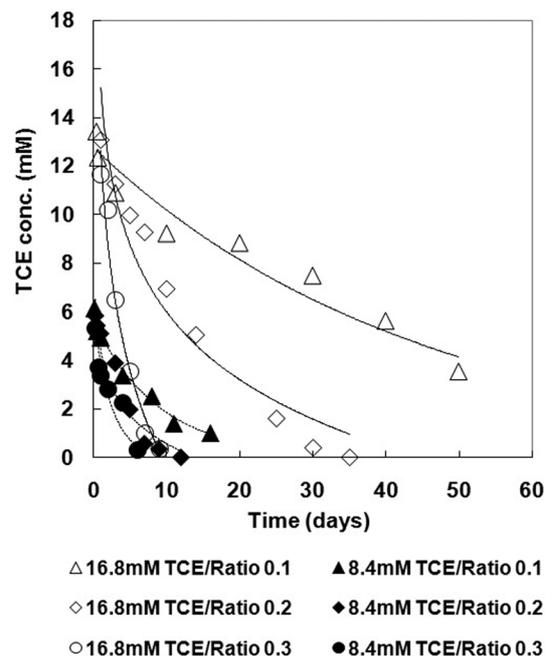


Fig. 2 Effects of ratios on TCE degradation kinetics

0.31day⁻¹로 증가하였으며, 초기 TCE 주입농도가 16.8 mM 인 경우에도 앞선 경우처럼 S/L가 증가함에 따라 분해속도가 빨라졌으나 그 경향은 다르게 나타났다. 초기 TCE 주입 농도가 16.8 mM인 경우 매질의 S/L비가 0.1일 때에는 분해속도 상수 k(day⁻¹)값이 0.02로서 TCE의 분해가 한계점 가까이 도달하였으나, 매질량을 S/L 비 0.3 까지 증가시키자 반응속도 상수 k(day⁻¹)값은 0.02 day⁻¹, 0.07 day⁻¹, 0.32 day⁻¹로 비약적으로 증가하여 고농도 NAPL 상태인 TCE가 실험 진행 10일 안에 90% 이상 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 실험 결과, TCE의 주입량이 8.4 mM에서 16.8 mM로 2배 증가하더라도 매질의 S/L 비를 증가하면 저농도의 TCE 분해 경향과 유사한 분해속도를 얻을 수 있었으며, 이를 통해 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 TCE를 제거하는 반응 속도는 TCE의 함유량 보다는 매질량 즉, TCE와 반응하는 시멘트 및 슬래그의 반응 표면에 의해 가장 큰 영향을 받는다고 유추 할 수 있다.

앞선 S/L 비 실험결과를 바탕으로, 주입량 대비 가장 효과적인 Fe(II)주입량과 매질의 주입량을 찾기 위하여 동일한 당량(equivalent) 비를 적용하여 그 비율별로 k값을 비교하여 보았다. 여기서 당량이란 TCE를 완전 무해화 하기 위하여 필요한 전자수 6개를 1당량으로 한 것이다(1 eq, 6 mol Fe(II)/1 mol TCE). Fig. 3은 반응 속도 상수(k)와 단위 Fe(II) 주입량 당 반응 속도 상수(k/Fe(II))로 분해 속도를 비교하여 나타낸 그림이며, 이 때의 실험조건은 Table 2에 나타내었다. 반응속도 상수 k는 매질량이 늘어남에 따라 조금씩 증가하였으나, Table 2에 나타난 것과 같이 단위 Fe(II) 주입량 당 반응 속도 상수(k/Fe(II))는 S/L비 0.2까지 증가하다가, 그 이후 S/L비가 0.3 이상일 경우부터는 더 이상 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 TCE를 분해하는데 최적의 매질의 양은 S/L비 0.3 이하로 결론내릴 수 있다.

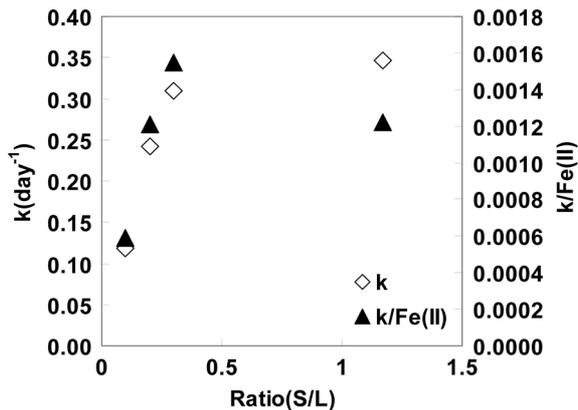


Fig. 3 Dependence of pseudo-first-order rate constant (k) & iron-normalized pseudo-first-order rate constants (k/Fe(II)) on ratio(S/L)

3.3 NAPL TCE 분해시 계면활성제(HDTMA)에 의한 영향
계면활성제는 철 표면의 소수성을 증가시켜 철에 의한 유기 오염 물질의 제거 속도를 증가시키며, 수용액 상에서는 유기오염물질의 용해도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 이에 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 계면활성제를 첨가함으로써 TCE의 용해도가 증가되었을 때 그 분해효율을 살펴보았다.

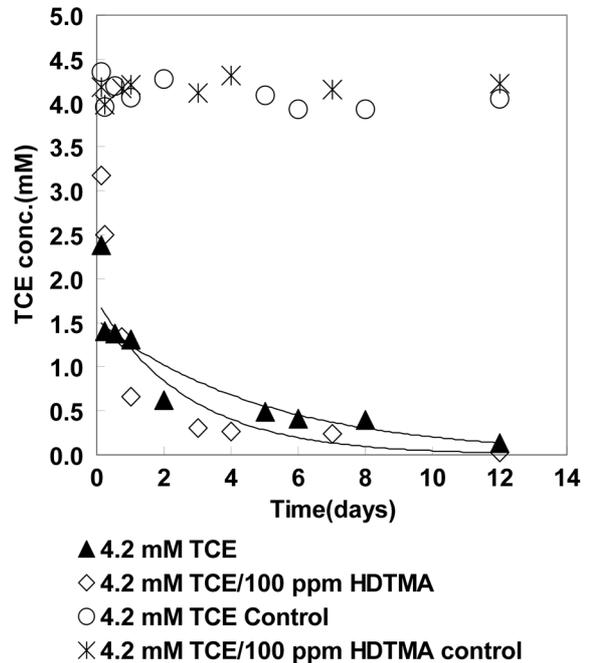


Fig. 4 Degradation of TCE by cement/slag/Fe(II) with HDTMA (Initial TCE Concentration.=4.2 mM)

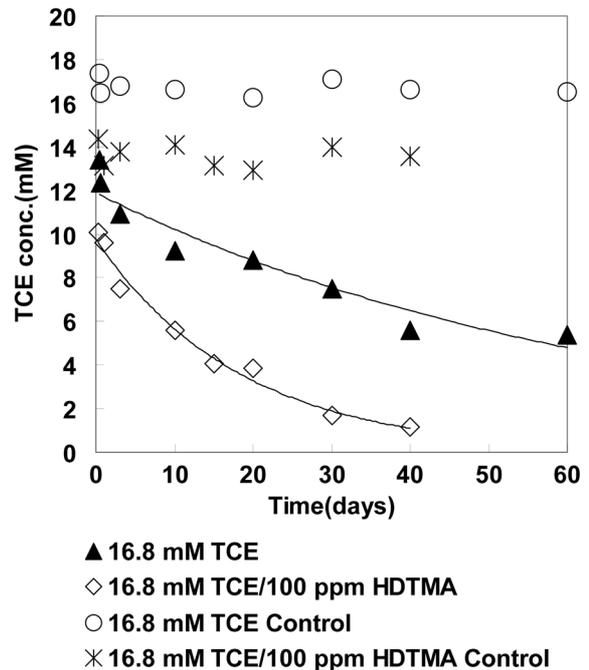


Fig. 5 Degradation of TCE by cement/slag/Fe(II) with HDTMA (Initial TCE Concentration.=16.8 mM)

Table 2. Experimental Conditions

Ratio (Solid/Liquid)	TCE conc.(mM)	eq	Fe(II) conc.(mM)	k(day ⁻¹)	k/Fe(II)
0.1	8.4	4	200	0.12	0.0005
0.2	8.4	4	200	0.24	0.0012
0.3	8.4	4	200	0.31	0.0015

Fig. 4와 Fig. 5는 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에 HDTMA 100 ppm을 첨가한 후 각각 포화농도 이하인 4.2 mM과 NAPL 상태인 16.8 mM을 주입시켰을 때의 TCE 농도변화를 나타낸 것이다. 4.2 mM의 TCE를 주입하였을 경우에는 초기에는 계면활성제를 첨가한 것의 TCE가 더 빨리 분해되었으나 반응한지 12일 후에는 HDTMA의 첨가 여부와 관계없이 95% 이상의 TCE가 분해되는 것으로 나타났다. 이는 초기에는 HDTMA에 의해 용해도가 높아진 TCE가 다량 용해되어 분해가 빠르게 되었으나, 저농도의 TCE만이 주입되었으므로 시간이 지남에 따라 계면활성제 없이도 TCE가 수용액상으로 모두 용해되었기 때문으로 판단된다.

그러나 TCE 초기 주입농도를 NAPL 상태인 16.8 mM로 주입하였을 경우에는 다른 경향을 확인할 수 있었는데(Fig. 5), TCE만 주입한 경우는 반응 진행 60일 후에도 약 60% 정도의 TCE 제거율을 보인 반면, HDTMA를 첨가한 경우에는 40일 안에 90% 이상의 TCE가 분해되는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 본 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템내에 계면활성제를 첨가시키면 16.8 mM 이상 NAPL 상태의 고농도

TCE 분해도 가능하다고 판단된다.

3.4 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 NAPL TCE 제거 모델링

수용액 내에 NAPL TCE가 존재할 때 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템이 TCE를 분해하는 과정을 모델링으로 표현하고자 하였다. 특히 본 모델식은 NAPL 상태의 TCE가 분해될 때는 먼저 TCE가 수용액상으로 용해된 후 매질과 Fe(II)에 의해 1차 반응으로 분해된다는 가정을 바탕으로 하였다. 반응조 내의 TCE 농도를 $C(\text{mM})$, TCE의 분해속도 상수를 $k(\text{day}^{-1})$ 라 할 때, TCE가 분해되는 속도(r)는 식 (1)과 같다.

$$r = kC \quad (1)$$

여기서 반응조 내의 TCE 농도(C)는

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

(C_0 : 반응조의 초기 TCE 농도(mM), t : 반응시간(day))

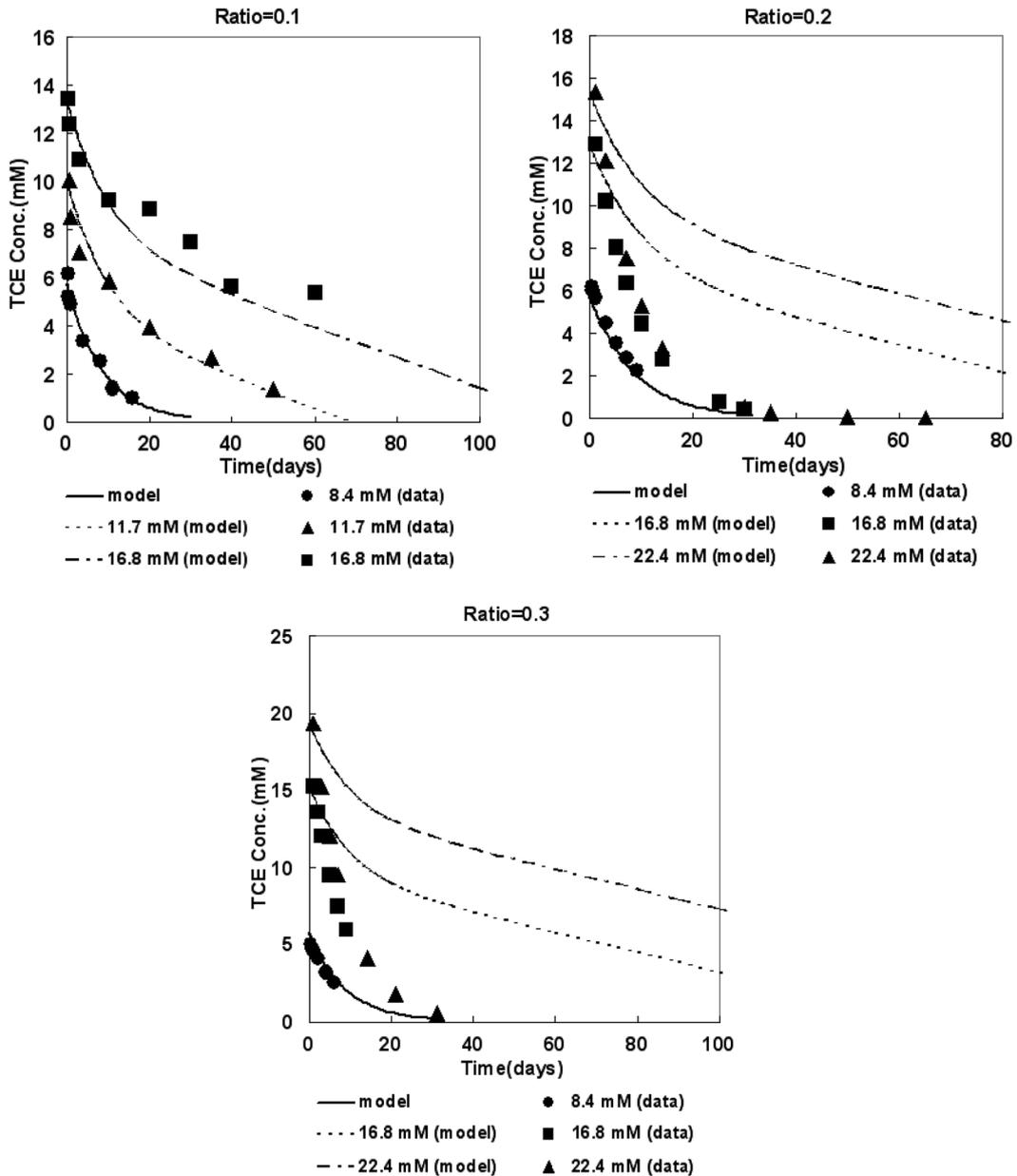


Fig. 6 Modeling of TCE degradation kinetics

로 표현할 수 있으며, NAPL TCE가 존재할 때 초기 수용액 내의 TCE 농도(C_0)는 TCE의 용해도(C_s)와 동일하다고 가정한다면($C_0=C_s$), 식 (2)는 다음 식 (3)과 같다.

$$C = C_s e^{-kt} \quad (3)$$

NAPL TCE가 수용액 상에 용해되는 속도(r_d)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_d = \frac{dC}{dt} = k_d(C_s - C) \quad (4)$$

(k_d : NAPL TCE가 용해되는 속도)

따라서 반응기 내에 존재하는 TCE의 속도는 NAPL TCE가 수용액 상에 용해되는 속도(r_d)와 용해된 TCE가 분해되는 속도(r)의 차로 표현되며,

$$\frac{dc}{dt} = r_d - r \quad (5)$$

여기에 식 (1)과 (4)를 대입하면 다음과 같은 식을 세울 수 있다.

$$\frac{dc}{dt} = k_d(C_s - C) - kC \quad (6)$$

따라서, 물질수지에 의해 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 반응기 내의 총 TCE 생성속도를 식 (7)과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_s \left(1 - \frac{k_d}{k_d+k}\right) e^{-(k_d+k)t} - k \frac{k_d}{k_d+k} C_s \quad (7)$$

Fig. 6은 식 (7)의 모델식을 이용하였을 때 각 S/L 비에 따른 모델식 값과 실제 실험값을 비교한 그림이다. 매질의 비가 0.1일 경우 저농도와 고농도 TCE의 경우 모델식 값은 0.64 mM, 1.35 mM, 5.3 mM로 각각 실제 실험값과 모델식으로부터 구한 경향이 거의 동일하게 나타났으나, 매질의 비가 0.2, 0.3일 때의 모델식 값은 실험값에 비해 약 2배 정도 높은 결과를 나타내어 잘 일치하고 있지 않는 현상을 볼 수 있다. 이는 본 모델의 변수인 k , k_d 및 C_s 등의 값이 실제 실험시의 상황과 정확히 일치하지 못하기 때문으로 판단된다. 즉, 본 시스템은 포화농도 이상일 경우 TCE가 1 차반응 속도로 분해된다는 가정하에 모델링시 값을 매질의 비가 0.1일 경우의 앞선 실험에서 얻어진 0.12 day⁻¹ 값으로 고정시키고 k_d 값을 이상적인 상태로 적용하였으나, 실제 실험 시에는 방해인자 등의 다양한 영향에 의해 값이 이상적인 경우와 다를 것으로 추측된다. 또한 C_s 값을 5.77 mM로 적용하였는데, 실제 실험 시에는 매질의 양이 증가함에 따라 C_s 의 값도 변하게 되므로 매질의 비가 0.2, 0.3일 때의 C_s 값이 정확하게 반영되지 못한 것으로 추측된다.

향후, 모델의 변수인 k_d 값과 C_s 값이 각각의 조건에 따라 결정된다면 본 모델을 이용하여 시스템 내에서 각 농도별 NAPL TCE의 분해속도를 알 수 있고, 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 최적 설계인자 도출이 가능하여 NAPL TCE의 최대 처리량 산정이 가능하리라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 NAPL 상태를 비롯한 다양한 농도의 TCE가 분해되는 특성과 계면활

성제 첨가시 분해 특성, 그리고 모델식을 수립하는 실험 등을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다양한 고농도의 TCE를 변화시켜 반응성을 고찰한 결과, NAPL 상태의 TCE는 수용액상에서 분해 되는 반응 속도가 거의 비슷하여, 초기 주입 시 매질 안에 불투성의 pool 형태로 지체하다 수용액상으로 용해된 후 분해 되는 것으로 판단된다.
2. 시멘트 및 슬래그 등의 매질량을 증가시킬수록 분해 속도는 증가하였으며, 이는 반응하는 매질과 TCE가 반응하는 표면적이 증가하기 때문이라 판단된다. 동일한 당량비를 적용하였을 때에는 S/L비가 0.3 이상일 경우부터는 반응 속도가 더 이상 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다.
3. 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 NAPL 상태의 TCE는 NAPL 상태로 분해되는 것이 아니라, 수용액 상으로 용해된 후 pseudo-first-order 경향으로 저농도 TCE와 같은 경향으로 분해된다.
4. 계면활성제를 첨가하였을 때 TCE 분해속도가 빨라지는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 계면활성제가 TCE의 용해도를 높였기 때문으로 판단되며 장차 NAPL 상태의 고농도 TCE 제거시 효과적일 것이라 기대된다.
5. NAPL 상태의 TCE가 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템 내에서 분해될 때 모델식을 적용해본 결과 TCE 포화농도인 8.4 mM의 경우 S/L 비가 0.1일 경우 실험 값과 모델에 의해 구해진 값이 거의 동일 하였지만 0.2, 0.3의 경우 모델값에 비해 빠르게 분해되는 것을 알 수 있었다. 이는 매질량에 따른 k_d 값과 C_s 값이 각각 다르기 때문으로 추측되므로 향후 각 조건에 맞는 변수값을 산정하여 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템의 최적 설계인자 도출이 가능하리라 예상된다.

참고문헌

박현진, 황인성, 박주양(2003) 시멘트/Fe(2)에 의한 TCE의 환원적 탈염소화 반응의 최적 조건, **대한환경공학회논문집**, 대한환경공학회, 제25권, 제7호, pp. 838-845.

조현희, 박재우(1999) Zero-Valent Iron (ZVI)에 의한 TCE의 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연유존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구, **대한환경공학회논문집**, 대한환경공학회, 제24권, 제4호, pp. 689-696.

환경부(2006) **전국 지하수 수질측정망 운영 결과**.

Adamson, D.T., Lyon, D.Y., and Hughes, J.B. (2004) Flux and Product Distribution during Biological Treatment of Tetrachloroethene Dense Non-Aqueous-Phase Liquid, *Environ. Sci. Technol.*, ACS, Vol. 38, No. 7, pp. 2021-2028.

Arnold, W.A. and Roberts, A.L. (2000) Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 1794-1805.

Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water, Water Well Journal*, Vol. 32, No. 6, pp. 958-967.

Hwang, I. and Batchelor, B. (2000) Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by Fe(II) in cement slurries, *Environ. Sci. Technol.*, ACS, Vol. 34, No. 23, pp. 5017-5022.

Kang, W.H., Hwang, I., and Park, J.Y. (2003) Kinetics of trichloroethylene degradation by steel converter slag amended with Fe(II), 225th ACS National Meeting, pp. 117-122.

Orth, W.S. and Gillham, R.W. (1996) Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution using Fe⁰, Environ. Sci. Technol., Vol. 30. No. 1, pp. 66-71.

Roberts, A.L., Totten, L.A., Arnold, W.A., Burris, D.R., and Campbell, T.J. (1996) Reductive elimination of chlorinated ethyl-

enes by zero-valent metals, Environ. Sci. Technol., Vol. 30, No. 8, pp. 2654-2659.

(접수일: 2008.9.9/심사일: 2008.11.24/심사완료일: 2008.11.24)