

TCE 오염 지하수의 정화를 위한 나노영가철 기반 반응존 공법의 현장 적용성 연구

안준영¹ · 김철용¹ · 황경엽¹ · 전성천² · 황인성^{1*}

¹부산대학교 사회환경시스템공학부

²(주)지오그린21

Field Study on Application of Reactive Zone Technology Using Zero-Valent Iron Nanoparticles for Remediation of TCE-Contaminated Groundwater

Jun-Young Ahn¹ · Cheolyong Kim¹ · Kyung-Yup Hwang¹ · Seong-Chun Jun² · Inseong Hwang^{1*}

¹School of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

²GeoGreen21 Co., Ltd.

ABSTRACT

The laboratory and field studies were conducted to identify an optimal injection concentration of nanoscale zero-valent iron particles (NZVI) and to evaluate the applicability of NZVI-based reactive zone technology to the site contaminated with trichloroethylene (TCE) DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid). The laboratory test found an optimal injection concentration of NZVI of 5 g/L that could remove more than 95% of 0.15 mM TCE within 20 days. Eleven test wells were installed at the aquifer that was mainly composed of alluvial and weathered soils at a strong oxic condition with dissolved oxygen concentration of 3.50 mg/L and oxidation-reduction potential of 301 mV. NZVI of total 30 kg were successfully injected using a centrifugal pump. After 60 days from the NZVI injection, 86.2% of the TCE initially present in the groundwater was removed and the mass of TCE removed was 405 g. Nonchlorinated products such as ethane and ethene were detected in the groundwater samples. Based on the increased chloride ion concentration at the site, the mass of TCE removed was estimated to be 1.52 kg. This implied the presence of DNAPL TCE which contributed to a higher estimate of TCE removal than that based on the TCE concentration change.

Key words : Nanoscale zero-valent iron, In situ chemical reduction, DNAPL, Groundwater remediation, Trichloroethylene

1. 서 론

지하수 환경은 그 특성상 오염물질 확산의 가능성이 항상 존재하고 육안으로 확인이 되지 않기 때문에 오염물질의 종류와 오염정도 및 확산의 진행방향 등을 간접 자료를 통해 예측하여야 하는 어려움이 있다. 또한, 지하수 오염현장의 복원 및 그 사후관리에는 많은 노력과 비용이 소모된다. 2011년 조사에 따르면 우리나라 지하수 오염우려지역 중 133개소에서 총 146 항목에 대하여 수질기준을 초과한 것으로 나타났으며, 그 중 Trichloroethylene (TCE)이 36건, Tetrachloroethylene(PCE)이 10건으로 염

소계 유기용매에 의한 오염이 31.5%에 달한다(Korean Ministry of Environment, 2012). 특히 DNAPL(Dense Non-Aqueous Liquid). 형태로 존재할 수 있는 TCE 등의 유기염소계 오염물질은 잔류상(residual)으로 Pool 또는 갭글리아 형태로 대수층 및 암반경계면에 존재하기 때문에 오염물질의 위치 및 범위를 파악하기가 쉽지 않아 복원이 어렵다.

국내 대부분의 DNAPL 오염지역은 산업단지로서 그 특성상 생산 활동을 중단하고 오염조사 및 정화를 수행하기가 용이하지 않다. 따라서 산업단지의 개별업체의 생산 활동에 지장을 최소화 하면서 복원작업을 진행할 수 있는

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

Received : 2014. 11. 26 Reviewed : 2014. 12. 26 Accepted : 2014. 12. 27

Discussion until : 2015. 2. 28

원위치복원공법(In-situ remediation technology)이 각광을 받고 있다. 미국환경청(EPA)이 발행한 “오염정화 지역의 처리기술 연간보고서”에 의하면 1982~2005년 기간 동안 미국의 국가주요순위(National Priority List) 오염지역 중 정화공정이 수행된 877개 지역 중 228개(26%) 지역에서 원위치(in situ) 오염 정화기술이 단독 또는 양수처리시스템(pump-and-treat technology)과 함께 적용되었으며, 최근 그 적용이 확대되고는 있으나 지상처리(ex situ) 오염 정화기술에 비해 연구사례는 부족하다. 특히 가장 광범위하게 적용된 양수처리시스템은 DNAPL 형태의 오염에 적용 시 잔류 오염이 완전히 제거되지 않고 처리에 장시간이 소요되며 양수 중단 시 오염물질이 다시 검출되기도 하는 단점이 있다(MacDonald and Kavanaugh, 1994).

원위치 처리공법 중 하나인 입자상 환원제를 이용한 반응존 공법의 경우 주입된 환원제가 이동하여 대수층내 일정구역에 분포하여 반응존을 형성함으로써 오염물과 직접적으로 접촉하여 단기간에 오염원을 처리할 수 있어 DNAPL 형태의 고농도 오염원의 처리에 적합한 장점을 가지고 있다. 이러한 입자상 환원제 중 경제적이며 환경영향을 최소화할 수 있는 나노영가철(Nanoscale Zero-Valent Iron; NZVI)은 오염물질 처리에 대한 뛰어난 효과가 검증된 이래 NZVI의 안정성, 반응성, 이동성, 반응 지속성이 현장 적용 시 개선되어야 할 기술적 과제로 부각되어 이를 해결하기 위한 연구가 활발히 수행되어 왔다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2012; Kim et al., 2014; Phenrat et al., 2007; Quinn et al., 2005; Saleh et al., 2005; Sun et al., 2007). 특히, 팔라듐, 니켈 등을 이용한 반응성의 향상(Johnson et al., 2009; Zhang et al., 2006)과 PAA(polyacrylic acid), CMC(carboxymethyl cellulose) 등의 고분자전해질 및 계면활성제 코팅을 이용한 이동성의 증진에 관한 연구(He et al., 2007; Jiemvarangkul et al., 2011; Klimkova et al., 2011; Saleh et al., 2008)가 최근 20년간 중점적으로 수행되었다. 그 결과 표면개질을 통해 상업용 NZVI가 제조되었고 기술의 상용화가 이루어져 실제 오염현장의 복원에 다수 적용되고 있다(Elliott and Zhang, 2001; Hara et al., 2006; Wei et al., 2010). 이처럼 해외에서는 나노영가철을 이용한 원위치 반응존 기술이 실용화 단계이나 국내에서는 여전히 실내 규모의 컬럼을 이용한 연구에 국한되어 있으며 지금까지 1건의 현장규모 파일럿 시험만이 수행되었을 정도로 원위치 반응존 기술에 대한 현장 적용성 연구가 부족한 실정이며, 특히 DNAPL 오염지하수 복원의 경우 그 사례가 전무하다.

나노영가철을 이용한 반응존 공법은 대수층 환경의 특성에 맞춰 적용 전략을 수립하는 것이 중요한데, 현장 적용에 있어서 선행되어야 할 요소로는 지하수의 흐름 및 유속, 대수층을 구성하고 있는 토양의 특성 등 적용대상 지역의 수리지질학적 특성과 지하수 용존물질의 종류 및 농도, 산화환원전위 등의 수화학적 특성을 파악하는 것이 중요하다. 예컨대 NZVI는 음이온, 용존산소(Dissolved Oxygen; DO), 용존유기물질(Dissolved Organic Matter; DOM) 등과 같은 지하수에 용존되어 있는 다양한 물질과 물리화학적 반응을 통해 나노영가철에 의한 오염물질의 처리에 긍정적 또는 부정적 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 뿐만 아니라 초기 대수층이 산화 또는 환원조건이나에 따라 나노영가철의 산화속도가 결정되기 때문에 반응존의 수명에 영향을 미칠 수 있다.

따라서 나노영가철을 이용한 반응존 공법 기술을 확보하기 위해서는 실제 대수층 환경에 적용하여 기술을 평가해 보는 것이 중요한데 국내에서는 DNAPL 오염부지 및 학술적 연구를 위한 부지를 확보하는데 어려움이 있어 기술 축적이 선진국에 비해 느리다. 그런데 1995년 원주지방환경관리청에서 수행한 지하수 수질 분석을 시작으로 토양 및 지하수의 오염조사를 위한 정밀조사 및 학술연구에서 원주시 우산공단내에 DNAPL 오염지역이 국지적으로 존재하는 것이 확인되었고 환경부의 GAIA project (Geo-Advanced Innovative Action Project)를 통해 파일럿 시험을 위한 부지를 확보할 수 있었다.

이에 본 연구에서는 실내실험을 통해 나노영가철의 주입농도에 따른 TCE 분해능을 평가하여 파일럿 시험을 위한 주입농도를 도출하고자 하였다. 다음으로 TCE로 오염된 지역의 수리지질학적 특성 및 수화학적 특성을 파악하고 현장규모의 파일럿 시험을 수행하여 나노영가철에 의한 TCE 처리효율을 평가함으로써 NZVI를 이용한 반응존 공법의 현장 적용가능성을 평가해 보고자 하였다.

2. 연구 지역 및 방법

2.1. 연구 지역

파일럿 시험이 수행된 지역은 원주시 우산공단내 위치한 강원도 도로관리사업소 내에 소재하고 있다. 본 지역은 산 중턱에 위치하고 있어 상대적으로 고도가 높아 지하수 흐름 속도가 산 아래 위치한 산업단지 부지보다 빠른 것으로 나타났다(Jo et al., 2010). 주입 및 모니터링을 위해서 Fig. 1과 같이 기존에 설치되어 있던 KDMW3 관정(무공관: 3 m, 유공관: 27 m) 주변에 총 10개의 관정

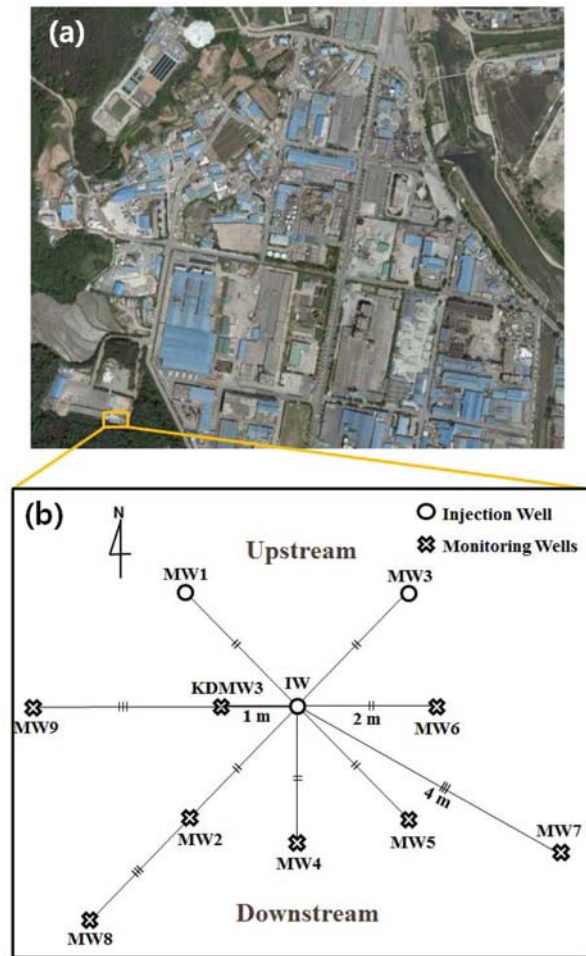


Fig. 1. (a) Satellite photograph of the pilot test area, (b) Configuration of injection and monitoring wells.

을 설치하였으며, 주입정(IW)을 중심으로 약 2와 4 m 거리에 9개의 관측정(MW1-9)을 방사형으로 배치하였다. IW 및 MW1~8의 관정은 상부 무공관(심도 0-1.5 m)과 하부 유공관(심도 1.5-6 m)으로 설치하였고, MW9는 암반층의 오염 특성을 평가하기 위해 상부 무공관(심도 0-6 m)과 하부 유공관(심도 6-30 m)으로 설치하였다.

대상지역의 주 오염물질인 TCE는 2011년 09월 25일 관정 설치 후 10일 동안 안정화 과정을 거쳐 분석한 결과 MW1 및 MW7을 제외한 전 관정에서 TCE 기준(국내 지하수 수질기준; 0.03 mg/L)을 초과하였으며, 특히 IW 관정에서 최고 66.8 mg/L가 관측되었으며, IW와 2 m 이격거리에 있는 MW3 관정에서도 11.02 mg/L의 높은 오염농도가 검출되었다. 또한 IW로부터 지하수 흐름의 하류에 위치한 MW4, MW5에서 비교적 높은 농도가 관측되었다. KDMW3 또한 IW와 가장 근접해 있어 높은 농

도를 보인다. 이로써 TCE가 IW 인근 하부에 DNAPL 형태로 존재하여 지하수의 흐름을 따라 주위로 확산되는 양상을 보이는 것으로 판단되었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 실험재료

회분식 및 파일럿 실험에 사용한 나노영가철은 체코의 Nanoiron 회사에서 상업용으로 판매되는 NANOFEER 25S (Polyacrylic acid로 코팅된 것)를 구입하여 사용하였다. 오염물질에 대한 표준물질은 TCE(99%, Acros Organics), 1,1-dichloroethylene(1,1-DCE; 99.5%, Fluka), cis-DCE (97%, Acros Organics), trans-DCE(99.7%, Acros Organics), vinyl chloride(VCl; 2.0 mg/L in methanol, Supelco), acetylene(1%, Matheson Tri-gas), ethene(1%, Matheson Tri-gas), ethane(1%, Matheson Tri-gas)을 사용하였다. 추출용액은 hexane(HPLC grade, fisher scientific)을 사용하였다. 회분식 실험에는 탈이온/탈산소 증류수를 사용하였다.

2.2.2. 회분식 분해 실험

나노영가철의 농도는 20 mL 반응조(borosilicate clear vial)에 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 g/L로 제조하였다. TCE 초기 농도는 0.1 mM로 고정하고 반응조 마개에 납 테이프와 테프론 필름, 셉타를 부착하여 3중 밀봉하였으며 교반은 회전교반기를 이용하여 상하왕복 20 rpm의 속도로 진행하였다. 분석은 hexane 추출 후 전자포획검출기(ECD, Electron capture detector)가 장착된 가스크로마토그래프(Agilent 7890A, Agilent, USA)를 이용하였다. 일련의 보관 및 제조 과정은 혐기성 챔버(Type B Vinyl Chamber, Coy Laboratory, USA) 내에서 수행되었다.

2.2.3. 파일럿 실험

나노영가철 슬러리를 효과적으로 주입하기 위한 전체적인 슬러리 제조 및 주입 장치를 Fig. 2와 같이 설계하였다. 주입장치는 크게 일정농도의 나노영가철 슬러리를 제조 및 저장하고 교반·탈기하기 위한 저장조, 주입을 위한 원심펌프(20 kW 출력) 및 제어장치, 주입 시 관정 내 압력 유지 및 나노영가철 슬러리의 관정 외 유출을 막기 위한 팩커(72 mm 구경)로 구성하였다. 저장조 하부에는 산소유입을 차단하기 위한 질소가스를 주입하기 위하여 통기량 100 L/min의 멤브레인 산기관을 8개씩 설치하였다.

NZVI는 주입 직전에 제조한 것을 구매하여 시효의 영향을 최소화하였다. NZVI 주입 전 대수층 내 용존산소

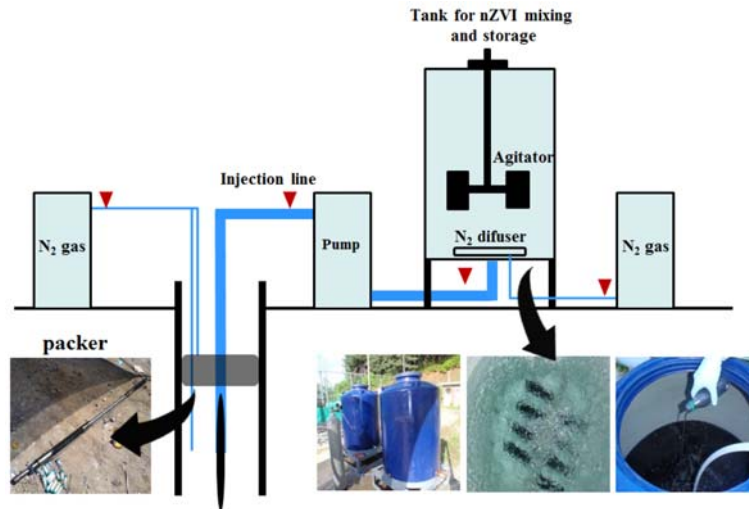


Fig. 2. Schematic diagram for injection of nanoscale zero-valent iron particles.

농도를 감소시키기 위하여 질소가스와 탈산소수를 주입함으로써 용존산소 농도(2 mg/L 이하로 저감)에 의한 반응성 감소를 최소화하는 전처리 공정을 수행하였다. NZVI 슬러리는 0.5-1.5 L/min의 속도와 5-12 g/L의 농도로 1W, MW1, MW3의 3관정을 통해 건중량 기준 총 30 kg을 주입하였다.

본 실험에 앞서 더블팩커를 이용한 구간별 지하수 모니터링 결과, TCE 및 음이온 농도와 DO, pH, ORP 값의 구간별 차가 크지 않았기에 본 실험에서는 지표면으로부터 깊이 3 m 지점(관정 깊이의 중간 지점)에서 지하수공체적의 약 3~5배를 배출시킨 다음(Barcelona et al., 1985) 지하수를 채취하여 대표시료로 사용하였다. DO, pH, ORP 값은 현장에서 즉시 측정하였으며, TCE 및 분해부산물(1,1-DCE, cis-DCE, trans-DCE, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄) 분석용 시료는 20 mL 용기(borosilicate clear vial)에 중복시료로 보관하였고 TCE 및 분해부산물의 농도를 보정 및 검증하기 위해 20 mL 용기에 동일한 방법으로 지하수 시료를 추가로 확보하였다. 염소이온 농도 분석용 시료는 60 mL HDPE(high density polyethylene) 시료병에 보관하였고 모든 시료는 보냉(0~6°C)이 가능한 상자에 보관하여 실험실로 운반하였다. TCE 및 DCEs는 핵산을 이용한 액상-액상 추출법으로 추출하여 ECD가 장착된 가스크로마토그래프로 정량하였고, VC, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄의 기상 물질은 headspace를 둔 vial에 시료를 옮겨서 기상-액상 평형상태를 만든 후 기상의 시료를 불꽃이온화검출기(FID, flame ionization detector)가 장착된 가스크로마토그래프로 정량하였다. 염소이온 농도는 이

온크로마토그래피(Dionex ICS-5000, ThermoFisher, USA)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험에 의한 나노영가철의 TCE 분해능 평가

NZVI를 이용한 반응존 공법 설계 시 반응제의 주입량이나 주입농도 등의 주요 인자를 결정하는데 있어서 가장 중요하게 고려하여야 할 인자중 하나는 NZVI의 오염물질 분해능이다. 이에 상업용 NZVI인 NANOFER 25S의 농도에 따른 TCE 분해능을 평가하기 위해 회분식 실험을 수행하였으며, 각 NZVI의 주입량에 따른 유사일차반응속도상수(k)의 변화를 평가하였다.

0.15 mM의 TCE 농도에 대해 NANOFER 25S를 10, 25, 50 g/L으로 첨가하였을 때 주입량에 따른 TCE 분해능을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 그 결과 NZVI 농도가 25 g/L과 50 g/L의 경우 각각 2일, 1일 이내에 0.1 mM의 TCE가 약 95% 이상 분해되는 것으로 나타났으며, 가장 낮은 10 g/L의 경우에도 6일 이내에 95% 이상의 TCE를 분해할 수 있는 것으로 확인되었다. 그러나 TCE로 오염된 지하수에 NZVI를 주입할 경우 회석에 의해 NZVI의 농도가 감소하게 되어 반응성이 감소하게 된다. 일반적인 외국의 NZVI 이용 현장복원 사례를 조사하여 비교해 보면 주입되는 NZVI의 농도는 5~30 g/L이며, 오염현장에 주입하여 반응 후 펌프를 이용하여 회수한 NZVI 슬러리의 농도는 주입농도 대비 10~100배 회석되는 것으로 알려져 있다. 따라서 저농도 NZVI에 의한 TCE 분해능을

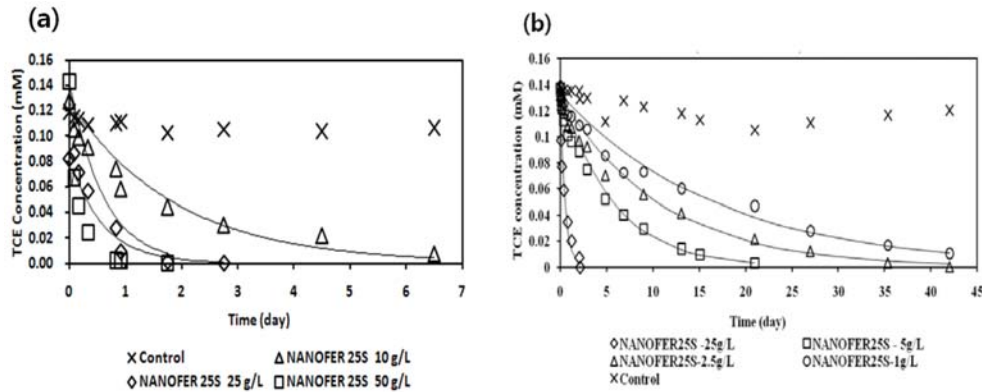


Fig. 3. Effects of NZVI concentration on TCE degradation kinetics (a) high NZVI concentrations (10, 25, 50 g/L), (b) low NZVI concentrations (1, 2.5, 5 g/L).

평가하기 위해 앞서 고농도 실험의 중간농도였던 25 g/L를 최고 농도로 하여 5, 2.5, 1 g/L까지 농도를 희석시켜 실험을 진행하였으며 결과는 아래의 Fig. 3(b)에 나타내었다. 그 결과 5 g/L의 기준으로 0.15 mM의 TCE를 약 20일 내 분해할 수 있는 것으로 확인되었으며, 가장 낮은 농도인 1 g/L의 경우 95% 이상의 TCE 분해에 약 42일이 소요되는 것으로 나타났다. 하지만 실제 오염현장의 평균 TCE 농도는 4.52 mg/L으로 현재 수행된 희분식 실험에서의 TCE 농도보다 약 4.4배 낮은 농도를 보였기에 실제 오염현장에 적용 시 이보다 TCE 분해에 소요되는 기간은 짧은 것으로 판단되었다.

NZVI의 각 주입량에 따른 유사일차반응속도상수(k)를 Matlab을 이용한 비선형회귀분석을 실시하여 구한 후 비교한 결과 슬러리내 NZVI의 농도가 증가함에 따라 반응속도상수 역시 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 특히 반응속도상수는 저농도 보다 고농도 범위에서 증가량이 높아 NZVI의 농도와 반응속도상수의 증가가 선형의 관계를 보이지는 않는 것으로 확인되었다. Kim et al. (2011)에서는 NZVI 제조 시 polyacrylic acid를 첨가하지 않은 NANOfer 25의 농도가 증가할수록 TCE에 대한 반응속도상수가 증가하지만 NZVI의 농도가 증가할수록 입자가 응집으로 인해 반응속도상수의 증가율은 감소하였다고 보고하였는데 Nanofer 25S의 경우 제조 시 사용된 polyacrylic acid의 영향으로 NANOfer 25S를 저농도로 주입한 경우보다 고농도로 주입하였을 때 polyacrylic acid의 농도 또한 고농도로 존재하여 반응조내 NZVI의 분상성이 크게 향상되어 나노영가철과 TCE의 접촉이 향상되었기 때문으로 판단된다.

NZVI는 DNAPL 형태의 고농도 오염지역에 적용하거나 용존산소 등의 전자수용체로 작용할 수 있는 지하수

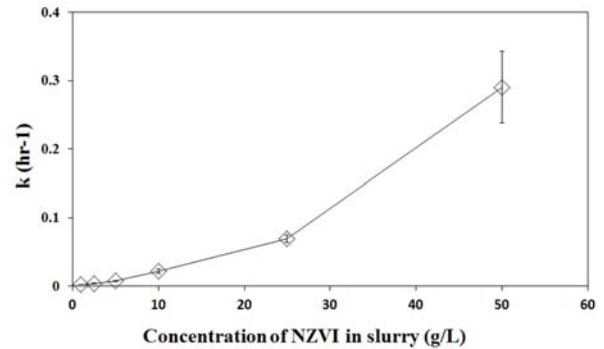


Fig. 4. Pseudo-first-order rate constants (k) for TCE degradation at various NZVI concentrations. Uncertainties represent 95% confidence limits to estimates for rate constants.

용존물질이 존재하는 지역에 적용할 경우 수명이 단축되기에 용존산소가 계속적으로 유입되는 지역에 적용할 경우에는 단기간에 오염물질을 처리하는 것이 유리하다. 그러나 반응성 측면에서는 Nanofer 25S를 고농도로 주입하는 것이 유리하나 공극막힘현상 등의 문제를 야기하지 않고 일정거리의 이동성을 확보할 수 있는 범위 내에서 고농도로 주입하는 것이 필요하다. 본 연구에 앞서 수행된 파일럿 적용 대상지역의 대수층 토양을 이용한 실내 컬럼 시험에서 NZVI의 농도를 5 g/L로 하였을 때 공극막힘현상이 발생하지 않았고 최대 3.3 m까지 NZVI가 이동할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 파일럿 시험에 적용할 NZVI의 주입농도는 NZVI의 반응성과 이동성을 고려하여 5 g/L를 기본으로 하였고, 주입과정에서 공극막힘현상과 같은 문제가 발생하지 않을 경우 점차 농도를 높이면서 주입하는 것으로 결정하였다.

3.2. 오염지역의 수화학 및 수리지질학적 특성

관정 설치 시 조사된 지질학적 구조는 지표로부터 3 m

Table 1. The results of measurements for pH, DO, and ORP values in the groundwater on October 06, 2011

Wells	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)
IW	7.08	5.74	339
MW1	7.35	2.56	301
MW2	7.03	2.30	310
MW3	7.44	4.27	325
MW4	7.48	3.60	307
MW5	7.33	4.45	323
MW6	7.34	3.18	300
MW7	7.54	4.42	328
MW8	7.36	2.98	310
MW9	9.38	3.00	201
KDMW3	7.53	2.42	295
Mean ^a	7.62	3.50	301

^a The average values were calculated by numerical integration using the trapezoidal rule of Surfer program

구간까지 층적층이 형성되어 있고 3~5 m 구간은 풍화대와 흑운모 화강암이 풍화되어 혼재되어 있는 풍화대가 형성되어 있으며 그 하부에 암반이 존재하는 것으로 조사되었다. 지하수위는 강우 및 계절에 따라 유동적이었으나 파일럿 시험이 수행되기 직전 측정된 결과 0.50~0.79 m 범위인 것으로 확인되었으며, 평균 0.69 m로 조사되었다. 이에 지하수위 및 지질학적 특성을 고려할 때 나노영가철 주입 시 약 1~5 m의 층적층 및 풍화대가 반응존의 형성이 가능한 구간으로 확인되었다. 이에 본 연구에서는 파일럿 시험 적용지역을 8 m(W) × 8 m(L) × 4 m(H)로 설정하였다. 수리전도도 값은 순간수위변화시험 결과 1.98×10^{-4} cm/sec(기하평균)로 나타났으며, 자연구배 추적자 시험 결과 지하수의 흐름은 국지적으로 우선적 유동 경로(preferential flow path)가 있으나 남고북저의 지형을 따라 전반적으로 남쪽에서 북북동 방향인 것으로 나타났으며 지하수 유속은 3.736×10^{-6} m/sec(기하평균)로 나타났다(Kim et al., 2013). 수화학적 특성 파악을 위해 pH, 산화환원전위(ORP), 용존산소 농도(DO)를 조사한 결과 pH 값은 평균 7.62로 MW9 관정을 제외하고 전반적으로 중성이었으며, ORP와 DO 값은 각각 301 mV, 3.50 mg/L로 강한 산화조건을 보였다(Table 1).

3.3. 파일럿 시험을 통한 나노영가철의 TCE 제거 특성 평가

NZVI를 이용한 반응존 공법의 현장 적용가능성을 평가하기 위해 총 30 kg의 NZVI를 대수층에 주입한 후 TCE의 농도 변화를 관찰하여 시간에 따른 TCE 농도의

Table 2. Monitored TCE concentrations in the groundwater and removal efficiencies

Well ID	TCE concentration (mg/L)		Removal efficiency ^b
	7 days before injection	60 days after injection	
IW	33.5	0.21	99.4
MW1	0.12	0.20	-
MW2	0.077	0.23	-
MW3	0.36	0.21	41.7
MW4	0.71	0.25	64.8
MW5	2.36	0.51	78.4
MW6	0.80	0.38	52.5
MW7	0.02	0.19	-
MW8	0.20	0.29	-
MW9	0.21	0.28	-
KDMW3	4.32	0.72	83.3
Mean ^a	1.84	0.25	86.2

^a The average concentrations for TCE were calculated by numerical integration using the trapezoidal rule of Surfer program
^b % = [(initial concentration - final concentration)/initial concentration] × 100.

감소 경향 및 처리효율을 평가하였고, TCE의 분해로 발생하는 에탄, 에틸렌의 가스상 부산물 및 염소이온 농도 변화를 평가하여 NZVI에 의한 TCE의 처리량을 평가하였다.

오염물질은 지하수의 흐름을 따라 이루어지거나 확산을 통해 각 관정별로 시간에 따른 TCE 농도의 변동 또는 농도의 편차가 다양하게 나타날 수 있다. 따라서 파일럿 시험 대상 지역의 TCE 감소 경향을 포괄적으로 고려하기 위해 컴퓨터 프로그램(surfer 10)을 이용하여 파일럿 시험 기간 동안 TCE 농도 변화를 등농도곡선으로 표현하였으며 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 주입 전인 2012년 10월 31일에 조사된 바에 따르면 최초 관정설치 후 조사 결과와 동일하게 여전히 IW에서 33 mg/L를 초과하는 최고농도가 검출되었으며, IW에서 가장 가까운 KDMW3과 IW를 중심으로 지하수 흐름 하류 방향으로 고농도의 TCE가 존재하였다. IW에서 TCE 농도가 최초 66.7 mg/L에서 33.5 mg/L로 저감된 것은 NZVI의 이동성을 테스트하기 위해 수행된 선행연구에서 주입된 750 g의 NZVI에 의한 영향으로 판단된다. 프로그램에서 예측한 바에 따르면 NZVI 주입 전에는 중심 농도뿐만 아니라 주변 지역의 농도도 높은 것을 알 수 있었는데 특히, IW를 중심으로 약 2 m 반경 내에는 10 mg/L 이상의 고농도로 오염되어 있는 것으로 추정되었다. IW, MW1, MW3을 통해 주입이 최종적으로 완료된 후 3일이 경과한 11월 26일에 MW-

5에서 일시적인 농도의 증가가 나타났는데 이는 IW에 주입된 NZVI에 의해 TCE가 분해되었으며, 주입에 따른 일부 TCE가 하류로 이동하여 TCE 농도의 중심이 MW-5와 KDMW-3 인근으로 옮겨간 것으로 판단된다. 이후 MW-5와 KDMW3에 위치하던 TCE도 점차 분해가 진행되어 공법 적용을 시작한 이래 60일이 경과된 시점인 1월 8일에는 KDMW3(0.72 mg/L)을 제외하고 0.5 mg/L 이하로 TCE 농도가 저감되어 전체 시험 지역에서 NZVI에 의해 TCE가 분해된 것을 확인할 수 있었다.

NZVI에 의한 TCE 처리율을 주입 전 후 각 관정별 TCE 농도변화를 통해 계산해 본 결과 IW의 경우 99.4%의 가장 높은 처리율을 보였으며 MW3, MW4, MW5, MW6, KDMW3에서는 41.7%~83.3% 범위의 처리율을 보였다. 적용지역의 전체로는 약 86.2%의 처리율을 보였다(Table 2). 반면 MW1, MW2, MW7, MW8의 경우 주입전과 비교하여 TCE 농도변화가 없거나 약간 증가한 경향을 보였는데 이러한 결과의 원인을 유추해보면, 주입된 나노영가철이 대상 지역에 고르게 분포하지 못하여 4개의 관정으로는 TCE 분해에 충분한 나노영가철이 이동하지 못하였거나 이동은 하였으나 높은 TCE 처리율을 보이는 관정에 비해 상대적으로 대수층 공극내 잔류하는 NZVI의 농도가 낮아 용존산소에 의해 반응성을 일찍 소모하였을 가능성이 있다. 본 연구결과에는 나타나지 않았으나 관정별 총철 농도를 모니터링한 결과를 고려했을 때 후자일 가능성이 큰 것으로 판단된다. NZVI의 주입 7일 전의 등농도곡선(Fig. 5 (a))와 주입 후 60일의 등농도곡선(Fig. 5 (c))를 이용하여 NZVI에 의해 60일 동안 처리된 TCE의 질량을 계산하였다. 파일럿 시험 적용지역의 부피는 256 m³로 설정하였고, Surfer 10 프로그램의 Trapezoidal rule을 이용하여 지역 내 TCE의 질량을 근사하였다. 그 결과 NZVI 주입 전 지하수에 존재하는 TCE의 질량은 470 g이며, 반응존 공법 적용 후 65 g인 것으로 나타났다. 전체 시스템을 회분식 반응기로 근사하면 반응존 공법으로 처리된 TCE의 질량은 405 g으로 계산되었다.

TCE는 분해되면서 dichloroethenes(1,1 DCE, cis-DCE, trans-DCE), vinyl chloride(VC) 아세틸렌, 에틸렌, 에탄과 같은 분해부산물을 주로 발생시킨다. 이에 TCE가 NZVI에 의해 효과적으로 분해되었는지를 확인하기 위해 분해부산물의 농도 변화를 평가하였다. 먼저 DCEs, VC의 경우 NZVI를 주입하기 전후 모두 지하수에서 검출되지 않았다. TCE 이외의 독성 부산물이 검출되지 않은 사실로 보아 NZVI를 주입하기 전 대수층의 산화조건으로 인하여 TCE 자연적 분해의 주요기작인 환원성 탈염소 반응이

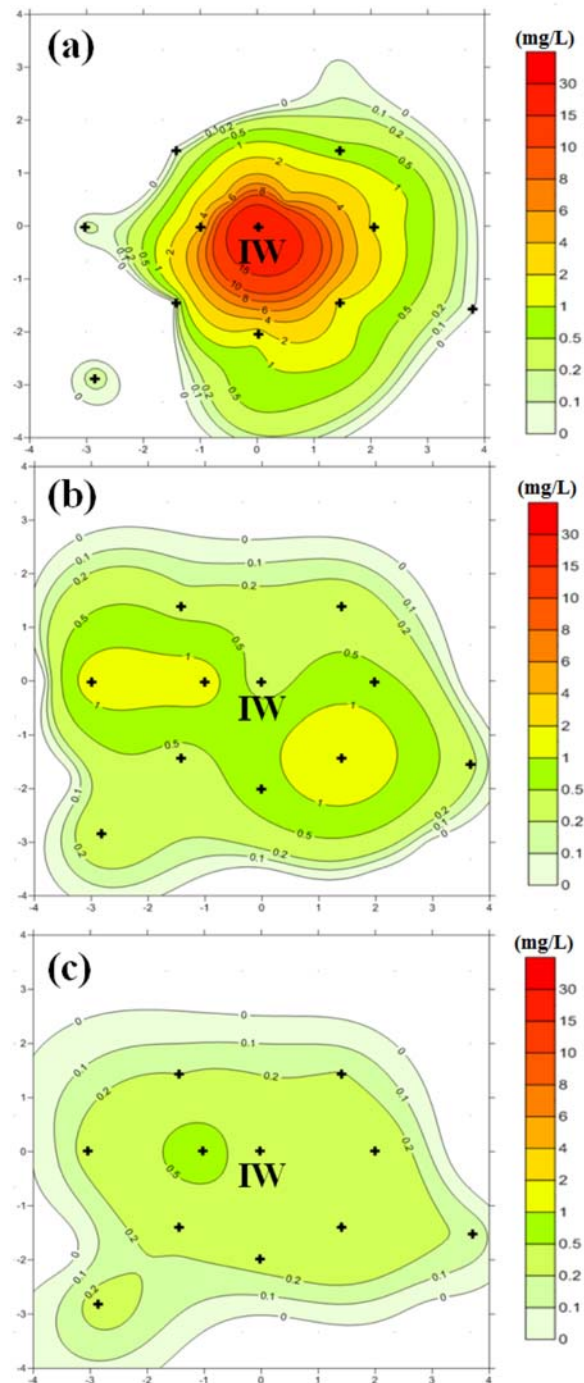


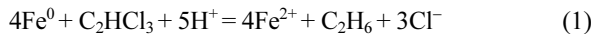
Fig. 5. TCE concentration distribution in the pilot test area on (a) Day 7 before injection of NZVI, (b) Day 30 after injection, (c) Day 60 after injection.

거의 일어나지 않는 것으로 판단된다. 그리고 주입 후에도 NZVI에 의해 대수층의 환경이 환원조건으로 변화되었지만 미생물에 의한 혐기성분해는 거의 일어나지 않는 것으로 판단된다. NZVI에 의해 TCE가 분해될 경우

DCEs, VC의 독성 부산물은 거의 생성되지 않는 것으로 알려져 있는데 본 연구결과 역시 일반적으로 알려진 연구 결과를 벗어나지는 않았다. 또한 비염소계 부산물 중 NZVI의 농도 등에 따라 아세틸렌, 에틸렌, 에탄의 세 가지 물질이 각기 다른 농도로 나타나는 것으로 알려져 있는데 본 연구결과에서는 아세틸렌 또한 주입 전 후 모두 검출되지 않았다. 나머지 에틸렌, 에탄의 가스상 물질은 발생량을 합산하여 등농도곡선으로 표현하였으며 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6 (a)와 같이 NZVI를 주입하기 전 에틸렌 및 에탄의 배경농도를 보면 미량이기는 하나 검출이 되었는데 이는 앞서 언급한 것처럼 사전 이동성 테스트를 위해 주입된 NZVI에 의한 영향으로 판단된다. NZVI 주입 후 IW를 중심으로 전반적으로 에틸렌 및 에탄의 농도가 증가한 것으로 나타났으나 농도는 최고 115 µg/L로 낮았다 (Fig. 6 (c)). TCE가 분해되어서 발생하는 가스상의 물질인 에탄과 에틸렌은 1 mg/L의 TCE가 모두 해당 물질로 전환된다고 가정할 때 각각 0.213, 0.198 mg/L가 발생하는 것을 고려하면 이러한 농도 IW에서 줄어든 TCE의 농도보다 검출된 에탄과 에틸렌은 현저하게 낮은 농도이다. TCE 농도가 낮아졌음에도 그에 준하는 농도의 에탄과 에틸렌을 검출하지 못한 것에는 다음과 같은 이유를 들 수 있다. 첫째, TCE의 분해로 발생한 에탄과 에틸렌이 지하수의 흐름을 따라 시험 지역 밖으로 이동된 경우, 둘째, 에틸렌과 에탄은 물에 대한 용해도가 낮고 상온·상압에서 대부분 가스상으로 존재하기 때문에 채취된 지하수 시료내에 실제 대수층에서 발생한 농도에 준하는 가스상 물질이 포집되지 않았기 때문으로 판단된다. 보다 정확한 분석을 위해 가스포집을 통한 분석이 수행되어야 하나 현장 여건이 여의치 않아 수행되지 못하였다.

TCE는 NZVI가 산화하며 방출하는 전자를 받아 NZVI 표면에서 직접 환원(식 (1))하는 탈염소화 반응을 통해 분해되며 반응식은 다음과 같다.



이에 지하수내 염소이온의 농도 변화를 평가하여 NZVI에 의한 TCE의 분해를 검증하고 TCE의 처리량을 간접적으로 평가하였다.

먼저 Fig. 7 (a)의 NZVI를 주입하기 7일전 적용지역 내 염소이온의 등농도곡선을 살펴보면 염소이온의 농도가 최초 관정설치 시 3 mg/L 내외였던 것과 비교하여 다소 높은 것을 알 수 있는데, 이는 역시 선행시험에서 주입된 NZVI의 영향에 따른 결과이다. 반응존 공법 적용 후 30

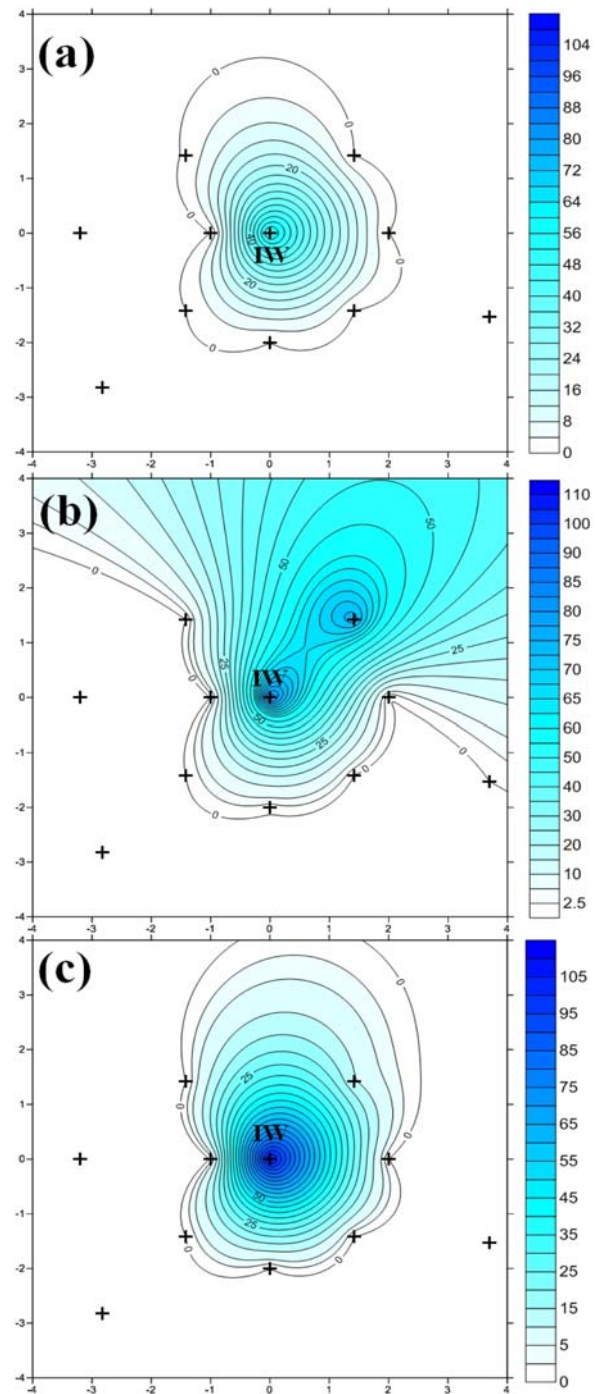


Fig. 6. Concentration distribution of ethene and ethane in the pilot test area on (a) Day 7 before injection of NZVI, (b) Day 30 after injection, (c) Day 60 after injection.

일째의 결과에서 TCE 농도가 높았던 IW, KDMW3, MW5 주변과 MW5의 하류 쪽에서 염소이온의 농도가 높게 관측되었으며(Fig. 7 (b)), 60일이 경과한 시점에서 TCE의 농도가 IW를 중심으로 전반적으로 주입전 대비

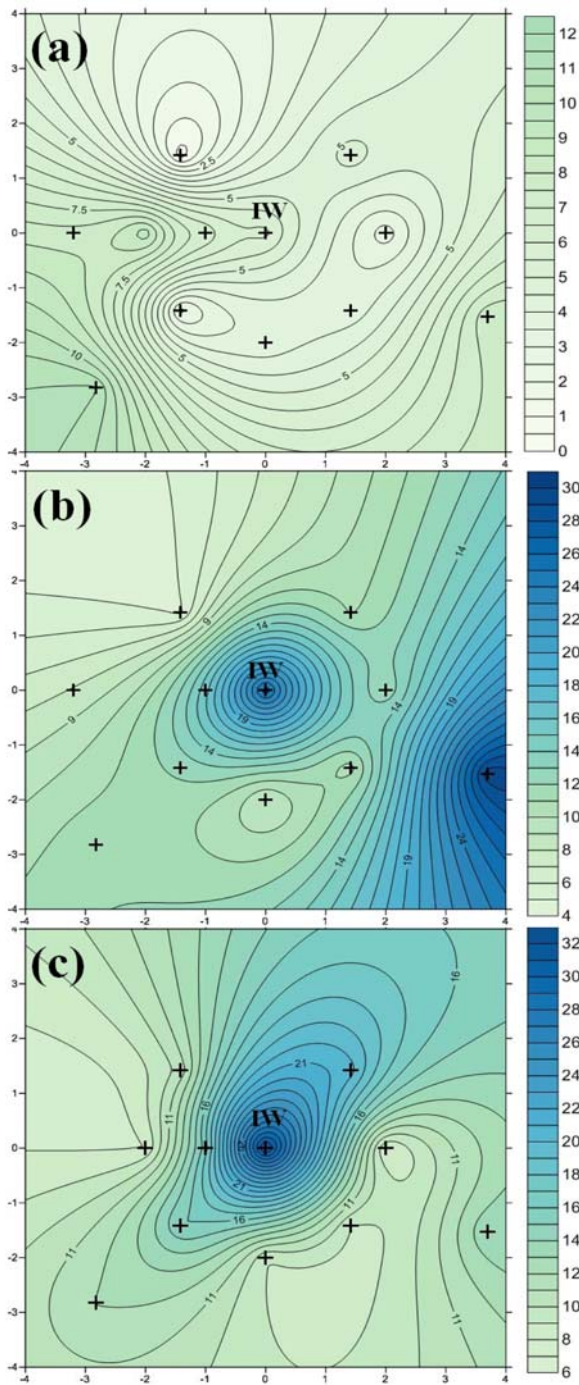


Fig. 7. Concentration distribution of chloride ion in the pilot test area on (a) Day 7 before injection of NZVI, (b) Day 30 after injection, (c) Day 60 after injection.

크게 증가하였다(Fig. 7 (c)). 이는 NZVI에 의해 TCE가 분해되었음을 보여주는 결과이다. 작성된 염소이온 등농도곡선을 바탕으로 염소이온농도를 TCE 농도로 환산한 후 TCE의 경우와 같은 방법을 이용하여 TCE 제거량을

계산한 결과 1.52 kg이 제거된 것으로 나타났다. 계산한 TCE 제거량은 앞서 용존상 TCE 농도에 근거한 제거량과 비교하여 약 1.12 kg이 높게 계산되었는데 이는 용존상 TCE 뿐만 아니라 대수층내 DNAPL 형태로 존재하는 TCE가 분해된 결과라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 DNAPL 오염지역에 반응존 공법을 적용하기에 앞서 나노영가철의 농도에 따른 TCE의 분해능을 실내실험을 통해 평가하였으며, 그 결과를 바탕으로 파일럿 시험을 위한 주입농도를 도출하였다. 조사된 수리지질학적 특성 및 수화학적 특성을 고려하여 나노영가철을 TCE 오염지역에 주입한 후 시간에 따른 TCE 및 분해부산물의 변화를 모니터링하여 TCE 처리효율을 평가함으로써 NZVI를 이용한 반응존 공법의 현장 적용가능성에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

NZVI(Nanofer 25S)를 저농도(1, 2.5, 5 g/L)와 고농도(10, 25, 50 g/L)로 첨가하였을 때 주입량에 따른 TCE 분해능은 저농도의 경우 각각 0.0025, 0.0039, 0.0073 hr⁻¹, 고농도의 경우 각각 0.0180, 0.1540, 0.2490 hr⁻¹이었으며, 분해능 증가율이 저농도 보다 고농도에서 높았다. 분해에 소요되는 시간을 보면 5 g/L에서 0.15 mM(오염현장보다 4.4배 높음)의 TCE를 약 20일 내에 95% 이상 분해할 수 있는 것으로 확인되었다. 이에 본 실내실험 결과 및 NZVI의 이동성에 대한 선행연구결과를 종합하여 파일럿 시험에 적용할 NZVI의 주입농도는 5 g/L를 최소 시작농도로 설정하였고, 반응존 공법 적용 시 공극막힘현상 등 현장 상황을 고려하여 최종 12 g/L까지 증가시켜 주입을 완료하였다.

반응존 공법 적용 대상지역의 지질학적 구조는 지표로부터 5m에 흑운모 화강암의 암반이 존재하는 얇은 자유면대수층 형태를 보였으며, 지표에서 5m 구간에 층적층과 풍화대가 형성되어 있었다. 지하수위 및 지질학적 특성을 고려할 때 나노영가철 주입 시 약 1~5m의 층적층 및 풍화대가 반응존의 형성이 가능한 구간으로 파악되었다. 수리전도도 값은 1.98×10^{-4} cm/sec이었으며, 지하수의 흐름은 남고북저의 지형을 따라 전반적으로 남쪽에서 북북동 방향이었다. 산화환원전위 값과 용존산소 농도는 각각 301 mV, 3.50 mg/L로 강한 산화조건을 보여 나노영가철의 수명을 고려할 때 단기간에 오염물질을 복원할 수 있도록 충분한 양의 나노영가철 주입이 요구되었다.

총 30 kg의 NZVI를 대수층에 주입한 후 TCE 및 분

해부산물의 농도 변화를 관찰한 결과 주입 후 60일 내에 용존상 TCE 농도가 약 86.2% 저감되었으며, 약 405 g의 용존상 TCE가 처리되었다. 나노영가철에 의한 TCE 분해 여부를 확인하기 위해 분해부산물을 모니터링 한 결과 나노영가철 주입 후 DCEs, VC, 아세틸렌은 검출되지 않았고, 에틸렌 및 에탄은 IW를 중심으로 전반적으로 농도가 증가한 것으로 나타났으나 농도는 높지 않았다. 반면 염소이온농도는 60일 경과 후 주입전 대비 2.4배 증가하여 NZVI에 의해 TCE가 분해된 것을 확인할 수 있었다. 염소이온 발생량에 근거한 TCE 제거량은 1.52 kg으로 용존상 TCE 농도에 근거한 제거량에 비해 1.12 kg이 높았으며 이는 용존상 TCE 뿐만 아니라 대수층내 DNAPL 형태로 존재하는 TCE가 분해된 결과라 판단되었다.

본 연구를 통해 용존상 및 DNAPL 형태의 TCE를 효과적으로 처리함으로써 산화조건을 띄며 DNAPL 형태의 TCE가 존재하는 오염지역과 같은 단기간내 복원이 요구되는 지하수 오염환경에 나노영가철을 이용한 반응존 공법은 충분히 적용가능하다고 판단된다.

사 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- Bacelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A., and Garske, E.E., 1985, Practical guide for ground-water sampling, SWS Contract Report 374, 94 p.
- Elliott, D.W. and Zhang, W., 2001, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(24), 4922-4926.
- Hara, S.O., Krug, T., Quinn, J., Clausen, C., and Geiger, C., 2006, Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zerovalent iron, *Remed. J.*, **16**(2), 35-56.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., and Roberts, C.B., 2007, Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(1), 29-34.
- Jiemvarangkul, P., Zhang, W., and Lien, H., 2011, Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (NZVI) in porous media, *Chem. Eng. J.*, **170**(2), 482-491.
- Jo, Y.J., Lee, J.Y., Jun, S.C., Cheon, J.Y., and Kwon, H.P., 2010, Estimation of hydraulic parameters from slug, single well pumping and step-drawdown tests, *J. Eng. Geol.*, **20**(2), 203-212.
- Johnson, R.L., Johnson, G.O., Nurmi, J.T., and Tratnyet, P.G., 2009, Natural organic matter enhanced mobility of nano zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5455-5460.
- Kim, C., Ahn, J.Y., Ngoc, T.H., Kim, H.S., Jun, S.C., and Hwang, I., 2013, Characterization of the transport of zero-valent iron nanoparticles in an aquifer for application of reactive zone technology, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(3), 109-118.
- Kim, H.S., Ahn, J.Y., Hwang, K.Y., Kim, I.K., and Hwang I., 2010, Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact: characteristics and reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1760-1766.
- Kim, H.S., Ahn, J.Y., Kim, C., Lee, S., and Hwang, I., 2014, Effect of anions and humic acid on the performance of nanoscale zero-valent iron particles coated with polyacrylic acid, *Chemosphere*. **113**, 93-100.
- Kim, H.S., Kim, T., Ahn, J.Y., Hwang, K.Y., Park, J.Y., Lim, T.T., and Hwang I., 2012, Aging characteristics reactivity of two types of nanoscale zero-valent iron particles (Fe^{BH} and Fe^{H2}) in nitrate reduction, *Chem. Eng. J.*, **197**, 16-23.
- Kim, T., Kim, H., Lee, J., Cheon, J., Lee, K., and Hwang, I., 2011, Effect of dissolved compounds in groundwater on TCE degradations reaction by nanoscale Zero-valent iron, *Kor. Soc. Econ. Environ. Geol.*, **33**(6), 413-419.
- Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., and Zboril, R., 2011, Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere*, **82**(8), 1178-1184.
- Korean Ministry of Environment, 2012, Operating report of groundwater monitoring system in 2011.
- MacDonald, J.A. and Kavanaugh, M.C., 1994, Restoring contaminated groundwater: an achievable goal?, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(8), 362A-368A.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2007, Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(1), 284-290.
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., O'hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.S., and Holdsworth, T., 2005, Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1309-1318.
- Saleh, N., Kim, H., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2008, Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(9), 3349-3355.
- Saleh, N., Phenrat, T., Sirl, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T.,

Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2005, Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface, *Nano Lett.*, **5**(12), 2489-2494.

Sun, Y.P., Li, X.Q., Zhang, W.X. and Wang, H.P., 2007, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids Surf., A*, **308**, 60-66.

Wei, Y., Wu, S., Chou, C., Che, C., Tsai, S., and Lien, H., 2010,

Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study, *Water Res.*, **44**(1), 131-140.

Zhang, W., Quan, W., Wang, J., Zhang, Z., and Chen, S., 2006, Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni-Fe nanoparticles under assistance of ultrasound, *Chemosphere*, **65**, 58-64.