지하수 오염물질 처리를 위한 Full Scale PUV/US Hybrid System 연구

A Study of Full Scale PUV/US Hybrid System for Contaminant Treatment in Groundwater

한종훈 · 박원석* · 이종렬* · 허지용 · 허남국*

Jonghun Han · Wonseok Park* · Jongyeol Lee* · Jiyong Heo · Namguk Her*

육군3사관학교 · *아름다운환경건설(주)

Korea Army Academy at Young-Cheon · *Beautiful Environmental Construction Co., Ltd.

(Received December 7, 2016; Revised September 18, 2017; Accepted October 17, 2017)

Abstract : Chlorinated hydrocarbons (TCE and PCE), petroleum hydrocarbons (BTEX, PAHs, and TPH), and explosive compounds (TNT, RDX, and HMX) have been detected in underground water countrywide. The overall objective of this study is to evaluate sono-catalytic degradation coupled with the use of PUV in order to understand the fate and transport of a representative selection of non-biodegradable contaminants (i.e., TCE, PCE, BTEX, PAHs, TPH, TNT, RDX, and HMX) in groundwater. Both ultraviolet (UV) and ultrasound (US) systems are used in degrading of organic contaminants and they can thus be applicable simultaneously as an UV/US hybrid system in attempts further to increase the degradation efficiency. Results indicate that synergistic effect of UV/US hybrid system is closely correlated to the enhancement of sono-chemical reactivity with the UV-US interaction of increasing the formation rate of OH by providing additional H_2O_2 production through the pyrolysis of water molecules during UV/US hybrid irradiation.

Key Words : Pulsed Ultraviolet, Ultrasound, Groundwater, Radical, Catalyst

요약 : 전 세계적으로 지하수에서 TCE, PCE, BTEX, PAH, TPH, TNT, RDX, HMX가 지속적으로 검출되고 있다. 이러한 오염물질들은 기존의 물리화학적 방법으로 제거시에는 한계가 있으며, 신속한 정화를 요구하는 현장에 적용하기에는 많은 어려움이 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 난분해성 오염물질의 제거를 위해 PUV와 US를 연계하여 적용하고자 하였다. 각 공정은 고 에너지를 주입하는 PUV 공정과 라디칼 생산을 통해 오염물을 제거하는 US 공정의 특징을 이용하였으며, 제거율 향상을 위한 촉매주입도 함께 고려하였다. 연구 결과 PUV-US 하이브리드 시스템의 상승효과는 TCE, PCE, BTEX, TNT, RDX, HMX를 처리하는데는 90% 이상의 제거율을 나타내 적용 가능한, 효과적인 공정으로 판단되었으나 PAHs 제거를 위해서는 추가적인 공정 개선이 필요한 것으로 나타났다.

주제어 : 펄스유브이, 초음파, 지하수, 라디칼, 촉매

1. 서론

지하수 오염 물질 중, 최근 문제시 되고 있는 유기염소계 화합물(TCE (trichloroethylene), PCE (tetrachloroethylene)) 및 유류(BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene), PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), TPH (Total petroleum hydrocarbon)), 화약류(TNT (2,4,6-trinitrotoluene), RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) 등의 미량 유기오염물질들은 화학적으로 안정한 형태를 띠고 있어 생물학적인 분해가 어려우며, 이러한 난분해성 물질은 기존의 수처리 공법으로 처리가 불가하다. 각 물질의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

이러한 오염 지하수를 처리 기술은 처리 방법에 따라 물리·화학적 처리, 생물학적 처리로 나눌 수 있으며, 처리 장소에 따라 Table 2와 같이 in-situ (on-site, off-site)와 ex-situ로 나눌 수 있다.

Table 1. Physicochemical properties of BTEX, TCE, PCE, explosives, and PAHs

Compounds	MW (g/mol)	Density (g/mL)	Solubility in water (mg/L)	Henry's law constant (Pa·m ³ /mol)	Log Kow ^{a)} (Log Koc ^{b)})	Vapor pressure at 25 °C (mm Hg)
Benzene	78.11	0.88	1,800 (at 15 °C)	0.2219	2.13 (1.8~1.99)	76
Toluene	92.14	0.87 (at 20 °C)	470 (at 20~25 °C)	0.2428	2.73 (1.56~2.25)	28.4
Ethylbenzene	106.17	0.87	1.5 (at 20 °C)	0.3450	3.15 (2.94)	9.53
o- —		0.88		0.0208	3.12 (1.68~1.83)	6.6
Xylene p- —	106.16	0.86	Practically insoluble	0.3139	3.15 (2.05~3.08)	8.7
m- —		0.86		0.3139	3.20 (2.04~3.08)	8.3
TCE	131.39	1.46	1280	92.51	2.05 (1.70)	74

* Corresponding author E-mail: namguk@daum.net Tel: 054-330-4760 Fax: 054-335-5790

Table 1. Continued

Com-pounds	MW (g/mol)	Density (g/mL)	Solubility in water (mg/L)	Henly's law constant (Pa·m ³ /mol)	Log Kow ^{a)} (Log Koc ^{b)})	Vapor pressure at 25 °C (mm Hg)
PCE	165.84	1.622	150	1864.38	2.67 (2.19)	18.47
TNT	227.13	1.654	130	1.12E-03	1.8 (2.72)	7.21E-06
RDX	222.12	1.82	60	1.99E-06	0.86 (2.00)	4.00E-09
HMX	296.155	1.91	5	2.63E-10	0.06 (0.54)	1.70E-09
Benzo[a]pyrene	252.3	1.24	0.11	0.050	6.06 (6.74)	5.6×10 ⁻⁹

^{a)} Octanol-water partition coefficient

^{b)} Sorption coefficient normalized to organic carbon contents

Table 2. The Process for undergroundwater treatment

	Treatment process	
	In-Situ	Ex-Situ
Biological	Oxygen enhancement with As, ORC, Nitrate enhancement	Bioreactor
Physicochemical	Air sparging, PRB (Permeable reactive barrier)	Pump and treat, Air stripping
Thermal	Vitrification	Thermal desorption
Etc	Natural attention (NA), Phytoremediation	-

한편 기존 수처리 공정들의 한계점을 극복하고 보다 안정적인 지하수자원의 확보를 위해 고도산화처리(Advanced Oxidation Process, AOP) 기술이 각광받고 있는데, 최근까지 활발하게 연구되고 있는 분야는 라디칼의 강한 산화력을 이용한 초음파(Ultrasound, US)를 이용한 공정,¹⁻⁴⁾ US와

TiO₂, H₂O₂를 이용한 공정,^{5,6)} US와 TiO₂가 코팅된 mesh 및 bead를 이용한 공정,⁷⁾ 기타 US와 fenton 등을 이용한 공정과⁸⁾ 자외선(Ultraviolet, UV)/광촉매를 이용한 공정⁹⁻¹²⁾ 등 AOP 기술이다.

국내에서도 US를 이용한 BPA 및 EE2 처리공정¹³⁾과 microwave를 이용하여 WAS의 가수분해 영향을 연구¹⁴⁾하는 등 AOP를 이용한 다양한 공정들이 연구되고 있다. 다양한 수처리 공정중 본 연구에서는 강한 자외선과 열에너지를 조사하는 pulsed-UV (PUV)와 고열/고압 및 라디칼 생성에 의한 산화반응을 통해 오염물을 제거하는 US를 연계한 full scale의 공정을 통해 지하수 오염물질을 처리하고자 하였다.

2. 연구방법

Pulsed-UV 반응조는 pulsed-UV 램프가 중앙에 위치한 원형으로, 램프의 영향 반경인 40 cm를 고려하였고, 체류시간을 높이기 위해 오염 지하수가 반응조 내에서 순환이 되도록 직렬로 2기를 제작하였다. Power supply 출력은 4000 W, 주파수 20 Hz, pulse width 200 μs로 설정하여 펄스 자외선을 조사하였다. 초음파 반응조의 넓이는 300 (mm) × 200 (mm)이며, 하단에 120°의 각도를 주어 발진부가 마주 보게 2쌍 부착하였고, 단계별 배플을 설치하여 반응에 필요한 HRT를 확보하도록 제작하였다. 조사에 사용된 주파수는 580 kHz, 출력은 200 ± 3 W였다. 분석은 화약류(TNT, RDX, HMX)는 HPLC/DAD (Agilent 1200 series, USA)로 분석하였으며, C18 역상 컬럼(Eclipse XDB-C18, 15 cm × 4.6 mm, I.d. 5 μm particles, Agilent, USA)을 사용하였다. 컬럼 온도는 30℃였으며, 용리액은 아세토니트릴과 초순수를 7 : 3의 비율로 사용하였으며, 유량은 1.0 mL/min이었다.

Fig. 1. Schematic diagram for PUV/US hybrid system.

시료의 주입량은 100 μL 였으며, 201 nm의 파장에서 분석하였다. BTEX, TCE, PCE는 purge & trap (Teledyne Tekma, USA)을 이용하여 시료를 추출한 후 GC/MS (7890A GC system, 5975C with Triple-Axis Detector, Agilent)를 이용하여 분석하였으며, 칼럼(Column)은 모세관 칼럼(Capillary column) DB-5MS (J&W)를 사용하였다. 연구에 사용된 시료는 경북지역의 00화학공장 부근의 오염 지하수를 사용하였으며, 처리과정은 Fig. 1과 같이 오염된 지하수를 펌프를 이용하여 집수조로 수집 후 순환조로 이동시키고 오염물질의 분해 특성에 따라 US와 PUV 반응조를 거쳐 처리수조로 이동시킨 후 최종 방류되도록 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BTEX removal

각 공정별 benzene 처리결과 C/C_0 값은 US 0.90, PUV 0, US + GB 0.90, US + H_2O_2 0.54, US-PUV 0, US-PUV (H_2O_2) 0, PUV-US (H_2O_2) 0으로 나타나 적용 가능한 최적 공정은

PUV 공정으로 판단되었고, toluene은 US 1, PUV 0.84, US + GB 1, US + H_2O_2 0.86, US-PUV 0.52, US-PUV (H_2O_2) 0.05, PUV-US (H_2O_2) 0.16으로 나타나 적용 가능한 최적 공정은 US-PUV (H_2O_2) 공정으로 판단되었다. ethylbenzene의 경우 C/C_0 값은 US 0.99, PUV 0.81, US + GB 0.99, US + H_2O_2 0.88, US-PUV 0.37, US-PUV (H_2O_2) 0.04, PUV-US (H_2O_2) 0.16으로 나타나 적용 가능한 최적 공정은 US-PUV (H_2O_2) 공정으로, xylene 은 US 0.99, PUV 0.81, US + GB 0.99, US + H_2O_2 0.88, US-PUV 0.37, US-PUV (H_2O_2) 0.04, PUV-US (H_2O_2) 0.16으로 나타나 적용 가능한 최적 공정은 US-PUV (H_2O_2) 공정으로 판단되었다.

3.2. TCE and PCE removal

각 공정별 TCE 처리결과 C/C_0 값은 US 0.51, PUV 0.59, US + GB 0.66, US + H_2O_2 0.35, PUV-US 0.14, PUV-US (H_2O_2) 0으로, PCE는 US 0.55, PUV 0.25, US + GB 0.74, US + H_2O_2 0.92, PUV-US 0.08, PUV-US (H_2O_2) 0.06으로 나타나 적용 가능한 최적 공정은 PUV-US (H_2O_2) 공정으로 판단된다.

Fig. 2. Removal of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) in hybrid reaction system (PUV, US, US+GB, US+ H_2O_2 , US+PUV, US+PUV (H_2O_2), PUV+US (H_2O_2)).

Fig. 3. Removal of TCE and PCE in hybrid reaction system (PUV, US, US+GB, US+H₂O₂, PUV+US, PUV+US (H₂O₂)).

3.3. Explosives 및 PAHs (Benzo[a]pyrene) 처리 결과

각 공정별 explosives 처리결과 TNT의 C/C₀ 값은 US 1, PUV 0.08, US + GB 1, US + H₂O₂ 0.89, PUV-US 0으로 나타났으며, RDX는 US 0.99, PUV 0.18, US + GB 0.50, US + H₂O₂ 0.88, PUV-US 0.06으로, HMX는 US 0.99, PUV 0.21, US + GB 0.86, US + H₂O₂ 0.88, PUV-US 0.07으로 나타나

적용 가능한 최적 공정은 PUV-US 공정으로 판단된다.

한편 benzo[a]pyrene 처리결과 C/C₀ 값은 US 0.80, PUV 0.86, US + GB 0.88, US + H₂O₂ 0.98, PUV-US 0.87, PUV-US (H₂O₂ + GB) 0.83으로 나타나 본 공정들로 benzo[a]pyrene 처리는 약 20% 이상은 힘든 것으로 나타났다.

Target 오염물질별 제거 효율을 고려한 최적 공정을 Table

Fig. 4. Removal of explosives and PAHs(Benzo[a]pyrene) in hybrid reaction system (PUV, US, US+GB, US+H₂O₂, PUV+US, PUV+US(H₂O₂)).

Table 3. Optimum process for each substance

Process	Applicability (removal, %)									
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	PCE	TCE	TNT	RDX	HMX	benzo[a]pyrene
US	9.81	0	0.54	0.01	48.89	45.34	0	0.74	0	19.51
PUV	100	16.09	19.18	22.89	41.47	75.45	91.91	82.24	78.62	13.60
US+GB	9.81	0	0.54	0.01	34.09	26.42	0	49.99	14.17	11.53
US+H ₂ O ₂	45.75	13.688	11.73	12.57	64.85	7.50	11.29	12.37	11.73	1.62
US-PUV	100	48.231	63.48	62.21	-	-	100	93.97	92.90	-
US-PUV (H ₂ O ₂)	100	95.09	96.03	94.70	-	-	-	-	-	-
PUV-US (H ₂ O ₂)	100	83.847	84.36	84.85	100	93.59	-	-	-	-
PUV-US	-	-	-	-	86.32	92.31	100	93.97	92.90	13.30
US-PUV (H ₂ O ₂ +GB)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.37

3에 나타내었다. BTEX의 경우는 US-PUV (H₂O₂) 공정을 적용하면 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene 모두 처리 가능한 것으로 나타났고, TCE 및 PCE는 PUV-US (H₂O₂) 공정이, 화약류의 경우 TNT, RDX, HMX 모두 PUV-US 공정이 최적 공정으로 나타났다.

그러나 PAHs인 benzo[a]pyrene의 경우 본 연구에서 제시한 공정으로는 약 20% 정도의 제거율을 나타내 적용이 힘들 것으로 판단된다. 한편, PUV 단일공정으로 처리효율이 달성되는 BTEX 등에 대해서도 US-PUV, PUV-US의 hybrid 공정에 대한 추가 실험을 진행한 결과 의미 있는 실험 결과는 도출할 수 없었다.

4. 결론

US/UV hybrid 공정에 촉매를 추가하여 BTEX, TCE, PCE, explosives 및 benzo[a]pyrene를 처리하는 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) PUV-US 연계 공정을 이용한 다양한 지하수 오염물질 처리시, 각 공정의 처리 기작에 따른 공정 순서 변경 및 catalyst를 주입시 94%~100%의 높은 처리효율을 확인할 수 있었다.
- 2) BTEX의 경우 PUV를 이용한 공정의 경우 공정 순서 및 추가 catalyst의 유무에 관계없이 높은 제거율을 확보할 수 있었다.
- 3) TCE 및 PCE의 경우 PUV-US에 H₂O₂를 추가한 경우 가장 높은 제거율을 확보했으며, PUV-US 공정만으로도 86%~92%의 제거율을 얻을 수 있었다.
- 4) TNT, RDX, HMX의 경우 PUV를 이용한 공정에서는 모두 높은 제거율을 나타냈다.
- 5) 치환기가 없는 benzo[a]pyrene은 상대적으로 낮은 제거율을 나타냈는데, 제거율 확보를 위해서는 효과적인 반응을 유도하는 catalyst 등에 대한 추가연구가 필요할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원을 받아(과제명 : 수계 PPCPs 분석 및 PUV/US를 이용한 처리에 대한 연구) 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Hua, I. and Hoffmann, M. R., "Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(8), 2237~2243(1997).
2. Kim, I. K., Huang, C. P. and Chiu, P. C., "Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution," *Water Res.*, **35**(18), 4370~4378(2001).
3. Naddeo, V., Belgiomo, V., Kassinos, D., Mantzavinos, D. and Meric, S., "Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: optimization of operating parameters," *Ultrason. Sonochem.*, **17**(1), 179~185(2010).
4. Park, J. S., Her, N. G. and Yoon, Y., "Sonochemical degradation of chlorinated phenolic compounds in water: effects of physicochemical properties of the compounds on degradation," *Water, Air, Soil Pollut.*, **215**(1), 585~593(2011).
5. Abbasi, M. and Asl, N. R., "Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nano TiO₂ and H₂O₂," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 942~947(2008).
6. Pang, Y. L., Bhatia, S. and Abdullah, A. Z., "Process behavior of TiO₂ nanotube - enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution," *Sep. Purif. Technol.*, **77**, 331~338(2011).
7. Her, N., Park, J. S. and Yoon, Y., "Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO₂-coated glass beads in water," *Chem. Eng. J.*, **166**(1), 184~190(2010).
8. Ma, Y. S., Sung, C. F. and Lin, J. G., "Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: effect of system parameters and kinetic study," *J.*

- Hazard. Mater.*, **178**, 320~325(2010).
9. Bai, L.-X., Xu, W.-L., Tian, Z. and Li, N.-W., "A high-speed photographic study of ultrasonic cavitation near rigid boundary," *J. Hydrodynamics, Ser. B.*, **20**(5), 637~644(2008).
 10. De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. and Pulgarin, C., "Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge," *Water Res.*, **46**(6), 1947~1957(2012).
 11. Wang, W., Serp, P., Kalck, P. and Faria, J. L., "Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method," *Appl. Catal. B*, **56**(4), 305~312(2005).
 12. Yu, Y., Yu, J. C., Chan, C. Y., Che, Y. K., Zhao, J. C., Ding, L., Ge, W. K. and Wong, P. K., "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO_2 by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye," *Appl. Catal. B*, **61**(1-2), 1~11(2005).
 13. Park, S., Park, J., Lee, H., Heo, J., Yoon, Y., Choi, K. and Her, N., "Ultrasonic Degradation of Endocrine Disrupting Compounds in Seawater and Brackish Water," *Environ. Eng. Res.*, **16**(3), 137~148(2011).
 14. Byun, I., Lee, J., Lim, J., Lee, J. and Park, T., "Impact of Irradiation Time on the Hydrolysis of Waste Activated Sludge by the Dielectric Heating of Microwave," *Environ. Eng. Res.*, **19**(1), 83~89(2014).