

Removal of TCE using zero valent iron (ZVI) with other contaminants

조현희 · 박재우

이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실

choh2@ewha.ac.kr

요약문

An alternative to pump and treat groundwater remediation is the use of reactive barriers. Zero valent iron (ZVI) is particularly useful as a reductant of chlorinated hydrocarbons because of its low cost and lack of toxicity. ZVI can drive the dechlorination of chlorinated organic compounds and the reduction of chromium from the Cr(VI) to the Cr(III) state. The contaminants in subsurface environment usually exist as the mixed compounds. Therefore, the objective of this research is to study the effect of the other compounds on TCE removal by ZVI. The removal mechanism of TCE by ZVI is separated the dechlorination and sorption. TCE removal by ZVI slightly increased in presence of naphthalene as the non-reduced compound. TCE removal by ZVI remarkable decreased in presence of carbon tetrachloride, nitrate, and chromate as the reduced compounds. This research suggests that the effect of the coexisted compounds on the removal chlorinated compounds by reactive barrier technology should be considered for practical application.

key word : Zero-valent iron, chlorinated hydrocarbons, dechlorination, chromium

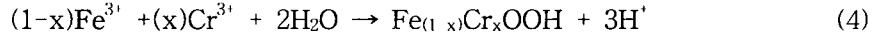
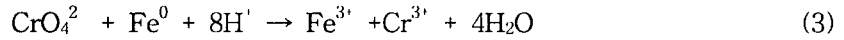
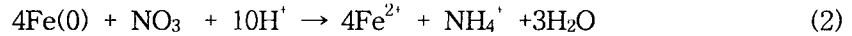
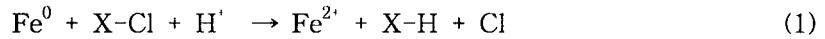
I. 서론

트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE), 퍼클로로에틸렌 (perchloroethylene, PCE), 카본테트라클로라이드(carbon tetrachloride, CT) 등과 같은 염소계 유기용매는 대표적인 토양 및 지하수 오염물질로서 인식되고 있다. 이러한 유독성 오염물질은 특히, 인간에게 위해성이 큰 것으로 알려져 있다 (1-2). 크롬은 일반적으로 산업지역에서 지하수 오염을 유발하는데, 잘 이동하지 않는 3가 크롬과 chromate(CrO_4^{2-})나 dichromate($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)의 형태로서 잘 이동하는 6가 크롬으로 나눌 수 있다. 특히 6가 크롬은 독성이 강하며 3가 크롬으로 환원되면 독성이 약해진다.

최근 지하수에 오염된 염소계 화합물을 처리하는 방법으로 ZVI의 산화를 이용하여 염소계 유기화합물을 환원시켜 유독성 유기 화합물을 무독성 화합물질로 분해시키는 연구가 활발히 진행되고 있다 (1-4). ZVI를 이용한 화학적 처리 기술은 경제성과 적용성에서 주목을 받고 있으며, 특히 유기 염소계 화합물을 무해한 물질로 빠르게 분해할 수 있다는 잇점을 가지고 있다. ZVI에 의한 염소계 화합물의 환원적인 탈염소화 반응은 순차적으로 일어나며 hydrogenolysis와 reductive-elimination이 주요한 경로이다. 반응속도는 할로겐의 수

가 많은 유기 화합물일수록 크고 물이 존재할 때 반응속도가 가속된다고 알려져 있다.

철이 산화되어 전자를 내 놓고 화합물은 그 전자를 받아서 환원될 수 있는데, 화합물과 철의 반응은 다음과 같다.



Burris (1995)도 ZVI에 의한 TCE와 PCE의 흡착에 의한 제거에 대해 연구하였다. 철의 표면의 reactive site에서는 화학적 반응과 흡착이 일어나며, nonreactive site에서는 반응물질의 흡착만이 일어난다 (1). ZVI에 의한 TCE의 탈염소화 반응이 일어나기 위해서는 먼저, TCE 분자가 철 표면에 흡착되어야 한다. 이 때 TCE는 철 표면의 reactive site에서는 탈염소화 반응이 일어나게 되고 nonreactive site에서는 단순한 흡착만이 일어난다. 따라서 본 연구는 ZVI에 의한 TCE 제거에 있어서 이 두 가지 메카니즘을 규명하고 나아가서 TCE 이외의 다른 오염물질이 공존할 때 TCE 제거 기작에 오염물질이 미치는 영향에 대해 알아보하고자 하는 것이다.

II. 실험 방법

30 mL glass vial에 1g의 Fisher 0가 철(40, 100 mesh)을 넣은 후 완충용액으로 가득 채운다. 완충용액은 초기 pH를 7로 맞춘 20 mM의 MOPS를 사용하였다. 유기오염물질은 메탄올로 stock solution을 만들어 마이크로 실린지로 주입하였다. 준비된 샘플은 rotary shaker에서 25 rpm으로 14일 동안 교반시켰다. 이 샘플은 5000 rpm, 15 분, 20℃에서 원심분리 하여 상등액은 GC-FID와 HPLC를 이용하여 분석하였고 고체는 헥산으로 추출하여 다시 GC-FID로 분석하였다.

TCE의 경우 GC-FID (Agilent 6850)로 분석하였으며, HP-5 컬럼을 사용하였으며 oven 온도 50℃, injector 온도 180℃, detector 온도 220℃로 분석 조건을 맞추었다. 나프탈렌의 경우 UV가 장착된 HPLC (515-HPLC pump, Waters사)로 254 nm에서 분석하였으며, 사용된 컬럼은 μ -bondapak C18 reverse phase 컬럼 (3.9×300 mm) 이었으며, 이동상은 아세트나이트릴 (CH₃CN) : 물(H₂O) = 80 : 20 으로 하였으며 유속은 1.8 ml/분으로 10분 동안 흘려 주었다. CT의 분석 또한 HPLC를 이용하였으며 파장은 270 nm이며, 유속은 1.5 ml/분이었으며, 이동상은 아세트나이트릴 (CH₃CN) 100 %로 8분간 흘려 주었다. Chromate의 분석은 HPLC를 이용하였으며 365 nm 파장, 0.6 ml/분의 유속으로 이동상을 아세트나이트릴 : 물 = 20 : 80 으로 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1. ZVI에 의해 환원되지 않는 물질이 TCE 제거에 미치는 영향에 관한 연구

염소계 화합물인 TCE와 방향족 유기 화합물인 나프탈렌이 혼합되어 있을 때 ZVI에 의해 TCE와 나프탈렌의 제거에 관한 실험을 하였다 (Fig. 1). ZVI에 의한 TCE의 제거

된 양이 sorption과 dechlorination으로 나누기 위해 반응이 일어난 후의 철을 핵산으로 추출하여 GC로 분석해본 결과 TCE의 제거율 중 13.7 %는 sorption에 의해 제거된 것이고 나머지 81.3 %가 dechlorination에 의해 제거된 것임을 알 수 있었다. 유기 염소계 화합물인 TCE와 방향족 유기화합물인 나프탈렌이 함께 있는 경우는 앞서서의 결과와 다른 양상을 보여주고 있다. TCE만 있을 때 ZVI에 의한 제거율보다 4 % 정도가 증가하였으며, sorption된 비율은 4 % 감소로 거의 비슷하지만 dechlorination된 비율은 22.1 %나 감소하였다. 이러한 결과로 살펴볼 때 흡착제와 흡착질간의 site 경쟁간의 sorption 기작에서의 변화는 거의 없었지만, 0가 철의 산화에 의한 염소계 유기오염물질의 환원에는 다른 오염물질의 존재가 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 ZVI에 의한 나프탈렌의 제거에 관한 결과는 보여주고 있다. 0가 철에 나프탈렌이 32 %가 제거됨을 볼 수 있는데, 나프탈렌은 환원이 일어나지 않으므로 이것은 sorption에 의한 결과이다. ZVI에 의한 나프탈렌의 제거율은 나프탈렌만 있을 때 보다 TCE와 CT가 각각 함께 있을 때 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 흡착질인 ZVI에 대해 흡착제간의 site 경쟁에 의한 결과임을 알 수 있다.

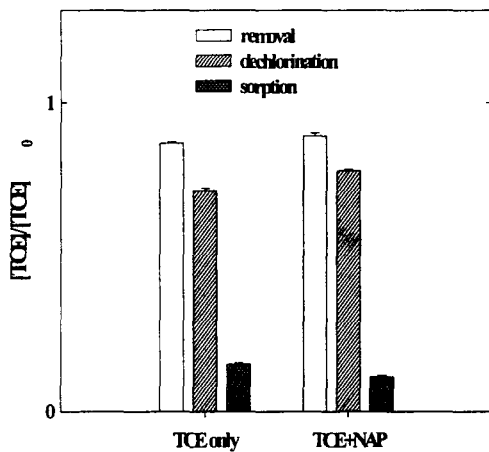


Figure 1. Removal of TCE with naphthalene by ZVI (100 mesh).

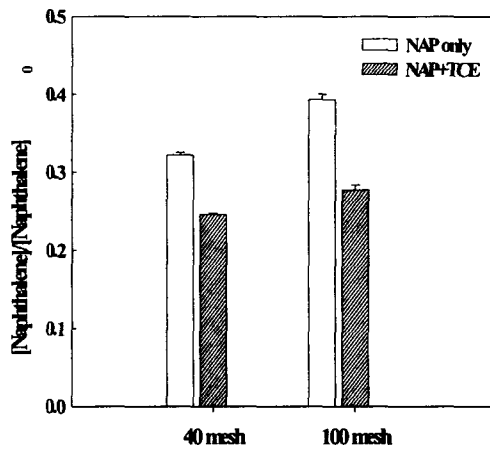


Figure 3. Sorption of naphthalene with TCE by ZVI.

3.2. ZVI에 의해 환원되는 물질이 TCE 제거에 미치는 영향에 관한 연구

유기 염소계 화합물인 TCE와 CT가 함께 존재하는 경우 ZVI에 의한 TCE의 제거율 TCE 만 있을 때보다 21.4 %나 감소하였으며 dechlorination의 경우는 22.2 % 감소하였다. 하지만, sorption의 경우는 거의 변화가 없었다 (Fig. 3). Fig. 4는 TCE와 chromate가 공존할 때 ZVI에 의한 TCE제거가 상당히 감소함을 보여준다. ZVI에 의한 chromate의 환원은 빠른 시간에 일어나고 철표면이 크롬으로 코팅되어지면서 TCE의 탈염소화를 감소하게 된다.

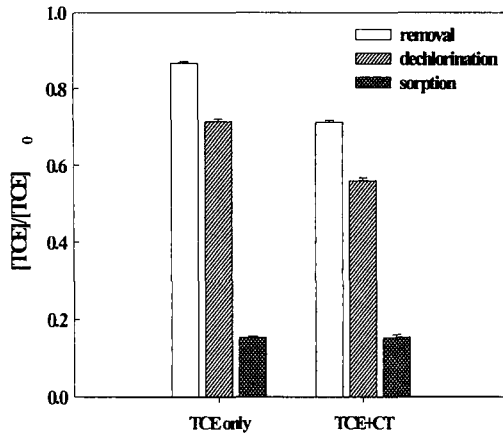


Figure 4. Removal of TCE with CCl₄ by ZVI.

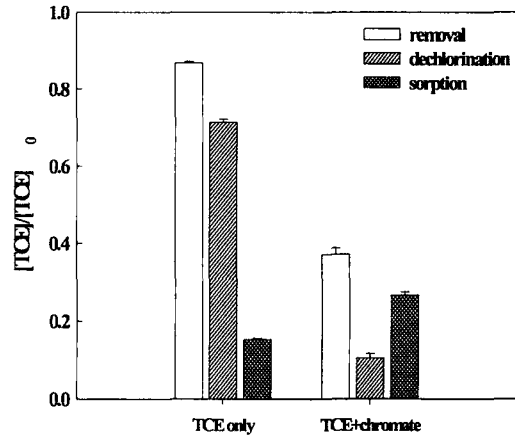


Figure 4. Removal of TCE with chromate by ZVI.

4. 참고문헌

1. Burris, D. R., Campbell, T. J., and Manoranjan, V. S. (1995) Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, 2850-2855.
2. Gillham, R. W. and O'Hannesin, S. F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, Vol. 6, 958-967.
3. 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, pp.2654-2659.
4. Orth, W. S. and Gillham, R. W. (1996) Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, pp.66-71.