

사상분진과 열연슬러지를 이용한 TCE, PCE의 제거

이용재 · 박규홍 · 박준범* · 이재원*
중앙대학교 토목공학과
*서울대학교 지구환경시스템공학부
e-mail : dragon_73@hotmail.com

요 약 문

염화유기화합물의 제거에 있어서 일반적으로 이용되는 금속분말로는 아연, 주석, 니켈, 납, 철 등이 알려져 있으며, 경제성과 반응성이 좋고, 독성을 야기하지 않는다는 측면에서 영가철이 가장 많이 연구·실용화되어 적용되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 제철부산물들의 비표면적 측정, 화학적 구성성분 분석 및 pH의 변화를 통해 TCE, PCE 제거능력 평가 및 탈염소화반응을 확인하였으며, 제철부산물인 사상분진과 열연슬러지가 TCE 및 PCE의 제거효율적인 측면이나 산업폐기물의 재활용적인 측면에서 순수철보다 우수하다는 것을 확인하였다.

key word : 탈염소화반응, 사상분진, 열연슬러지, TCE, PCE

1. 서론

TCE 및 PCE의 제거에 영가철을 이용한 화학적 처리 방법은 혐기성 조건에서 일어나는 영가철 분말에 의한 화학적 환원반응으로 오랜 잔류성을 지닌 염화유기화합물과 같은 난분해성 물질들을 효율적으로 탈염소화시켜 무해화 하는데 효과적인 것으로 알려져다. 기존에 알려진 탈염소화반응과 관련된 중요한 반응인자로는 pH, 반응물질 비표면적의 크기, 반응물질의 화학적 구성성분이 있는데^{1), 2)}, pH의 상승은 철의 가수화된 침전물의 생성을 야기시켜 금속표면의 부동태화를 유발, 부식반응을 방해하며, 이러한 현상은 혐기성 조건보다 호기성 조건에서 더욱 뚜렷이 나타나는 것으로 확인되었다^{3), 4), 5), 6)}. 따라서 본 연구에서 실험은 혐기성 조건에서 진행하였으며, 제철부산물들의 비표면적과 화학적 구성성분 분석을 통해 TCE와 PCE 제거능력을 평가하고, 이로부터 제철부산물에 대한 반응벽체 적용가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법 및 결과

2.1 대상물질 및 반응물질

본 실험에서 대상오염물질로 TCE(Trichloroethylene), PCE(Tetrachloroethylene)를 사용하였고, 실험에 사용한 초순수는 20min/L의 N₂ 가스로 탈기시킨 후 사용하였으며, 이때 DO meter를 이용하여 탈기시킨 초순수의 용존산소를 측정한 결과 0.03mg/L였다. 반응물질로 순수철은 Iron Powder(100mesh Fe)와 Cast Iron Filings(40mesh Fe)를 사용하였고, 제철부산물로는 인천의 주물공단의 주물공정에서 발생하는 사상분진(GP Dust; Grind Precipitates Dust)과 광양제철소 제강공정에서 발생하는 열연슬러지(HRM Sludge; Hot Rolling Mill Sludge)를 사용하였는데, 반응물질들의 비표면적을 측정한 결과, 100mesh Fe가 비표면적이 가장 작고, 제철부산물인 열연슬러지가 가장 큰 것으로 나타났다.

2.2 pH의 변화

100 μ M의 TCE, PCE 용액 제조와 반응물질과의 혼합과정은 혐기성 상태를 만들기 위해 모든 작업은 Glove Box 내에서 진행하였으며, 용액에 대한 철의 첨가량을 40g/L로 혼합한 Vial들은 Rotator에서 60RPM으로 교반시켰다.

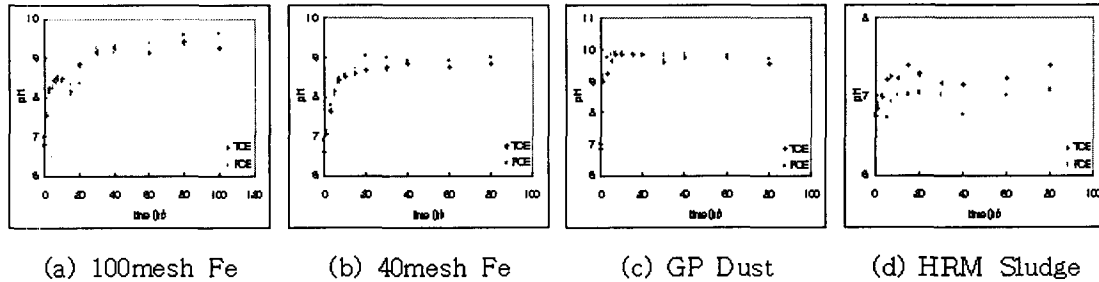


Figure 1. pH Variation during Reaction

위와 같은 현상은 반응계 내에서 금속의 부식과정에서 일어나는 H^+ 와 TCE, PCE의 탈염소화 과정에서 발생하는 OH^- 에 의하여 pH 값의 변화가 일어나는 것으로 pH 값이 8이상으로 변화할 시 금속에 부동태화를 유발, 표면에 침전물을 침적시키거나, 부식반응이 일어나지 않게 함으로 pH 값의 변화는 금속의 부식반응에 의한 염화유기화합물의 탈염소화에 있어 매우 중요한 인자라 할 수 있다. 그러므로 열연슬러지를 제외한 모든 물질에 대해 pH 값의 상승을 막고 약산성 내지는 중성의 조건으로 조정하기 위한 완충용액의 사용은 TCE와 PCE의 탈염소화 반응을 향상시키는 하나의 방법이라 할 수 있다^{3), 4), 5)}.

2.3 TCE와 PCE의 제거

본 실험에서는 TCE와 PCE 용액에 대한 철의 첨가량을 40g/L, 80g/L, 120g/L로 변화시켜 60RPM으로 교반시키고, 각각의 시간간격마다 측정하였다. 이 때 추출과정에서 생길 수 있는 휘발을 방지하기 위해 즉석에서 Gas Chromatography를 이용하여 분석하였다.

Figure 2, 3는 순수철과 제철부산물의 TCE, PCE 용액에 대한 철의 첨가량 120g/L에 대한 제거율을 나타내었다.

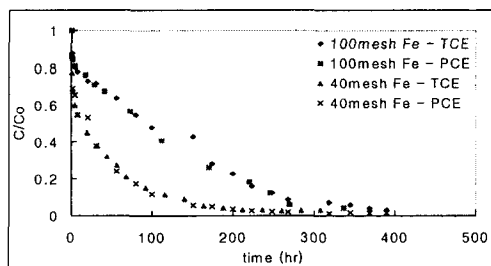


Figure 2. Removal of TCE and PCE by Chemical Iron(C/C_0)

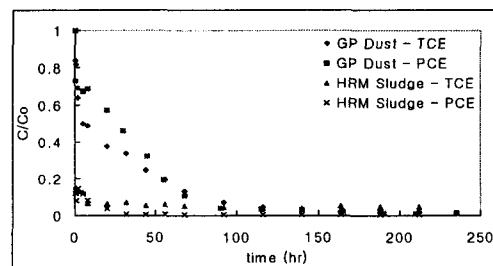


Figure 3. Removal of TCE and PCE by Waste Iron(C/C_0)

Figure 2, 3를 살펴보면 순수철과 제철부산물을 다음과 같이 비교할 수 있다.

반감기인 $t_{1/2}$ 개념에서 비교하면, 100mesh Fe의 경우에 TCE가 90hr, PCE는 55hr로 나타났고, 40mesh Fe의 경우 TCE가 15hr, PCE는 20hr로 나타났다. 제철부산물인 사상분진은 TCE가 8hr, PCE가 25hr이며, 열연슬러지의 경우 TCE와 PCE 모두에 대해 0.5hr에도 미치지 못

했다. 이로 인해 열연슬러지> 사상분진=40mesh Fe> 100mesh Fe 순으로 나타낼 수 있지만, 반응시작 후 20hr까지 흡착 및 탈착이 심해 제거율 변화의 폭이 심한 것을 고려할 때 거의 차이가 없는 사상분진과 40mesh Fe에 대해서는 적용할 수 없는 것으로 판단된다.

TCE와 PCE가 95%이상 제거되기까지의 시간을 비교하면, 순수철인 100mesh Fe의 경우에 TCE가 350hr, PCE는 320hr로 나타났고, 40mesh Fe의 경우 TCE가 180hr, PCE는 170hr로 나타났다. 제철부산물인 사상분진의 경우에는 TCE가 100hr, PCE가 80hr이며, 열연슬러지의 경우 TCE가 40hr, PCE는 8hr로 나타났다. 이는 반감기의 경우와는 달리 그 차이가 뚜렷해 반응물질별 반응속도가 열연슬러지> 사상분진> 40mesh Fe> 100mesh Fe의 순이라고 할 수 있다.

Table 1. Apparent Reaction Rate Constant(K_{obs}) & Surface Area Rate Constant(K_{sa})

Metal to solution ratio			$K_{obs} (h^{-1})$	$R^2 (%)$	$K_{sa} (L/[h \cdot m^2])$	
100mesh Iron Powder	TCE	40g/L	0.0021	92.03	7.24×10^{-5}	$(7.96 \pm 1.24) \times 10^{-5}$
		80g/L	0.0039	96.40	6.72×10^{-5}	
		120g/L	0.0080	97.38	9.19×10^{-5}	
	PCE	40g/L	0.0022	91.71	7.59×10^{-5}	$(8.85 \pm 1.2) \times 10^{-5}$
		80g/L	0.0044	97.57	7.59×10^{-5}	
		120g/L	0.0088	97.37	1.01×10^{-4}	
40mesh Cast Iron Filings	TCE	40g/L	0.0075	98.01	1.76×10^{-4}	$(1.41 \pm 0.35) \times 10^{-4}$
		80g/L	0.0106	98.28	1.24×10^{-4}	
		120g/L	0.0135	98.26	1.06×10^{-4}	
	PCE	40g/L	0.0079	97.60	1.85×10^{-4}	$(1.46 \pm 0.39) \times 10^{-4}$
		80g/L	0.0109	97.73	1.28×10^{-4}	
		120g/L	0.0137	97.70	1.07×10^{-4}	
GP dust	TCE	40g/L	0.0109	94.43	3.18×10^{-4}	$(2.52 \pm 0.66) \times 10^{-4}$
		80g/L	0.0177	96.42	2.58×10^{-4}	
		120g/L	0.0191	95.01	1.86×10^{-4}	
	PCE	40g/L	0.0188	98.39	5.49×10^{-4}	$(3.90 \pm 1.59) \times 10^{-4}$
		80g/L	0.0219	97.89	3.20×10^{-4}	
		120g/L	0.0237	96.00	2.31×10^{-4}	
HRM sludge	TCE	40 g/L	0.0023	84.98	8.53×10^{-6}	$(6.77 \pm 1.76) \times 10^{-6}$
		80 g/L	0.0027	81.99	5.01×10^{-6}	
		120 g/L	0.0044	88.51	5.44×10^{-6}	
	PCE	40 g/L	0.0157	89.63	5.83×10^{-5}	$(4.34 \pm 1.48) \times 10^{-5}$
		80 g/L	0.0222	91.92	4.12×10^{-5}	
		120 g/L	0.0231	64.39	2.86×10^{-5}	

Table 1은 TCE와 PCE 용액에 대한 철의 첨가량비 변화에 따른 겉보기 반응속도상수(K_{obs})와 표면적에 대한 반응속도상수(K_{sa})를 비교하여 나타내었다. 여기서, 100mesh Fe, 40mesh Fe 그리고 사상분진(GP Dust)의 용액에 대한 첨가량비에 따른 변화는 첨가량이 높을수록 제거율이 커짐을 뚜렷이 구별할 수 있었으며, TCE보다 PCE의 제거율이 더 높음을 확인할 수 있었다. 또한 반응물질별 반응속도상수가 사상분진> 40mesh Fe> 100mesh Fe 순으로 나타난 것을 확인하였다.

3. 결론

순수철과 제철부산물을 이용한 TCE와 PCE의 제거는 다음과 같이 정리할 수 있다.

- 1) 순수철인 100mesh Fe, 40mesh Fe와 제철부산물인 사상분진의 pH 변화결과에서 10~20hr 경과 후 9~10의 pH 값으로 나타났는데 이때부터 약간 제거율이 감소하는 경향을 보임으로서 pH의 값이 제거율에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 열연슬러지의 경우에는 6.7~7.3의 pH 값을 보임으로서 탈염소화반응이 좋을 것으로 예상됐으나 반응 시작 후 5hr에 90%이상이 제거된 후 제거속도가 급격히 저하된 것으로 보아 흡착으로 인해 반응표면적이 줄어든 것으로 사료된다.
- 2) 철의 표면에 대해 표준화된 반응속도상수(K_{sa})를 비교했을 때 비표면적이 상대적으로 작고 탄소함유량 및 불순물질이 적은 순수철이 제철부산물인 사상분진에 비해 낮은 값을 나타냄으로서 K_{sa} 는 반응물질의 비표면적에 영향을 받는다는 사실을 확인할 수 있었다.
- 3) 순수철과 제철부산물 모두의 경우에서 PCE가 TCE보다 빠른 제거를 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) TCE와 PCE가 95%이상 제거되는데 순수철인 100mesh Fe와 40mesh Fe는 200~350hr가 걸린 반면 제철부산물인 사상분진은 100hr, 열연슬러지는 불과 8hr라는 점에서 제거효율이 순수철보다 좋았다. 또한, 제철부산물은 철강회사에서 나오는 산업폐기물의 재활용측면에서 의미가 있다고 할 수 있다.

4. 참고문헌

1. Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G., Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 28, 2045-2053 (1994).
2. Weber, E. J., Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 30, No. 2, 716-719 (1996).
3. Burris, D. R., Campbell, T. J., and Manoranjan, V. S., Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Batch Reactive Metallic Iron-Water System, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 29, No. 11 (1995).
4. Johnson, T. L., Scherer, M. M., and Tratnyek, P. G., Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 30, 2634-2640 (1996).
5. Arnold, W. A. and Roberts, A. L., Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 34, 1794-1805 (2000).
6. Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., and Cambell, T. J., Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metal, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 30, No. 8, 2654-2659 (1996).