

영가금속 및 촉매를 이용한 방향족 유기오염물의 환원

김영훈, 도혜현*, 신원식**, 하태욱***, 최상준*

부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부, 경북대학교 환경공학과*, 금오공과대학교 토목환경공학부**,
대구과학대학 보건환경과*** (youngkim@cup.ac.kr)

<요약문>

The objective of this study was to investigate reductive dechlorination of aromatic hydrocarbons using zero valent metals (ZVMs) and catalysts as reactive materials for permeable reactive barriers (PRBs). A group of small aromatic hydrocarbons such as monochlorophenols, phenol, benzene were readily reduced with palladium catalyst and zero valent iron. Poly-aromatic hydrocarbons (PAHs) were also tested with the catalysts and zero valent metal combinations. The aromatic rings were reduced and partly reduced PAHs were found as the daughter compounds. Current preliminary study implicate that ZVMs and modified catalysts can be successfully applied for PRBs which currently applicable for halogenated organic compounds and some inorganic contaminants including chromium(VI) and nitrate.

key word: PRB (permeable reactive barrier), ZVM (zero valent metal), reduction, catalyst, PAHs, Palladium

1. 서론

최근 지하수 및 토양오염복원의 주목 받는 기술로 투수성 반응벽체공법이 연구개발되고 있다. 선진국에서는 최근 지하에 반응벽체를 설치하여 장기간에 걸쳐 지하수 및 토양에 포함되어 있는 유기물 또는 무기물을 처리하는 기술이 활발히 연구되어 실제 사용하기 시작하였다.[1] 투수성반응벽체는 오염물을 흡착하거나 흡착분해하여 오염물이 현장에서 처리하는 기술로서 비교적 다양한 오염물질에 적용이 가능하며 설치 후 장기간에 걸쳐 사용이 되며 지상을 다른 목적으로 사용할 수 있는 등의 여러 가지 장점이 있다.[2] 반응벽체에 사용되는 물질로서는 영가금속, 유기점토, 제올라이트 등 다양하나 영가금속은 오염물을 환원분해 하는 반응성을 갖고 있으므로 현장처리에 장점이 있다. 영가금속을 이용한 반응벽체는 다양한 염소계 화합물과 중금속 및 우라늄과 같은 방사능 물질을 성공적으로 환원 처리하는 하는 것으로 알려져 있다. 지금까지 성공적으로 연구되고 가능성이 보이는 처리 가능한 오염물질은 대부분 염소계 유기물질 및 중금속으로서 다음 표에 정리하였다.

Table 1. 반응벽체용 영가금속에 의한 환원처리가 가능한 오염물질

구분	연구 및 적용된 오염물질	참고문헌
Organic contaminants	Carbon tetrachloride, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Hexachloroethane, Pentachlorophenol, hexachlorobenzene, DDT, Pesticides, Chlorophenols, Explosives, PCBs	[3-6]
Inorganic contaminants	Nitrate, Uranium, Chromium (VI), Lead	[7-10]

영가금속은 화학적 반응성이 있어서 오염물질의 독성을 제거 할 수 있는 반응벽체 물질이며 처리가능한 물질도 위에서 보는 바와 같이 쉽게 환원분해가 가능한 유기물질이거나 환원 시 용해도 및 독성이 감소하는 무기물질이다. 그 외 오염물질을 처리하기 위해서는 흡착하여 고정화하거나 안정화하는 물질들이 사용된다. 유기물에 대한 흡착능을 향상시킨 유기점토, peat, 활성탄, 제올라이트 등이 이러한 목적으로 연구된 물질 등이다. 그러나 이러한 물리적인 고정화 및 안정화는 오염물질로 포화되는 경우 안정성을 확보하기 힘들며 일정주기별로 교체하여 주어야 된다.

유기독성오염물질은 크게 염소계유기물질과 방향족 유기물질로 구분할 수 있다. 반응벽체 특히 영가금속을 이용한 반응벽체기술은 석유계 탄화수소 등의 고농도 오염물질을 대상으로 하기보다는 고독성의 물질이 장기간에 걸쳐 유출되는 경우에 적합하다. 그러한 의미에서 영가금속은 염소계유기물질에는 매우 적합하나 독성방향족 유기물질에 대한 분해능은 없다고 여겨진다. 방향족 오염물질은 환원분해가 어려우며 대부분 높은 독성을 갖고 있다. 독성 방향족 유기물질에는 benzene, chlorophenol, PCBs, PAHs 등이 있다. 한편 방향족유기물질의 경우 aromaticity가 없어질 경우 대체로 독성이 저하되는 경향이 있다. 예를 들면 benzene 은 cyclohexane 보다 높은 독성을 갖고 있으며 미생물 등에 의한 분해도 어렵다.

본 연구에서는 반응벽체 물질로서 영가철과 촉매를 사용하여 대표적인 방향족 유기물질인 PAHs 와 biphenyl 등을 환원분해 하여 독성을 저하시키기 위한 연구를 진행하였다.

2. 실험 및 재료

사용된 영가철은 Fisher사의 100mesh 이하의 철분말을 사용하였다. 팔라듐촉매는 Aldrich사에서 판매하는 0.5무게%의 알루미늄에 코팅된 촉매를 사용하였다. 팔라듐코팅된 영가철은 PdCl₂ 용액에 산세된 영가철을 가하여 환원적 코팅이 되게 하여 만든 이중금속으로 코팅된 양은 남은 팔라듐용액을 AA를 이용하여 분석하였다. 코팅된 팔라듐의 양을 0.1%-3%로 하여 팔라듐의 양의 영향을 관찰하였다. 회분식 실험의 반응기로는 40mL VOC 샘플용 갈색바이얼을 사용하였다. PTFE/silicone septa를 사용하였다. 실험에 사용된 영가철 및 Pd/Fe의 양은 1g 이었으며 촉매의 양도 1g 이었다. 실험에 사용된 방향족유기물질은 벤젠, 페놀, 염화페놀, 나프탈렌, 바이페닐, 페난트린, 안트라센, 크라이센, 파이렌 등이었다. 준비된 바이얼은 교반기 위에서 150rpm으로 교반 되었으며 일정시간 경과후 헥산으로 추출하여 GC-FID 및 GC-MS를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 영가철 및 Pd/Fe에 의한 PAH의 환원분해

영가철 및 Pd/Fe을 이용하여 naphthalene과 biphenyl의 환원분해결과 반응시간 4일 및 2일에 1,2,3,4-

5. Roberts, A.L., et al., Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2654-2659 (1996).
6. Kim, Y.-H. and E.R. Carraway, Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2014-2017 (2000).
7. Gu, B., L. Liang, et al. (1998). Reductive precipitation of uranium(VI) by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 32(21): 3366-3373, (1998).
8. Gui, L., R. W. Gillham, et al. Reduction of N-nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 1. Pathways and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 34(16): 3489-3494, (2000).
9. Blowes, D. W., C. J. Ptacek, et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* 45(1-2): 123-137, (2000).
10. Ludwig, R. D., R. G. McGregor, et al. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Ground Water* 40(1): 59-66, (2002).