

칠괴 양수싱 물질을 이용한 PCE외 크롬 제거에 관한 연구

조현희, 천병식, 박재우

한양대학교 토목공학과 (choh22@empal.com)

<요약문>

Effects of surfactants and natural organic matter (NOM) on the sorption and reduction of tetrachloroethylene (PCE) and chromate with iron were examined in this study. PCE and chromate reduction by iron depended on the ionic type of the surfactants in this study. The apparent reaction rate constants of PCE with Triton X-100 and hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA) at one half and two times of the critical micelle concentration (CMC) were relatively higher than without surfactants because of the enhanced PCE partitioning and surface concentration. In the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDDBS) at 2000 mg/L and NOM at 50 mg/L, the apparent reaction rate constants of PCE increased, but TCE production decreased. The enhanced removal rate of PCE was not due to the dechlorination, and the sorption was dominant iron with SDDBS and NOM. The apparent reaction rate constants of chromate by iron with Triton X-100 and NOM were 1.4-3.1 times lower than without surfactants while that with HDTMA was two times higher than without HDTMA. When the sorbed HDTMA molecules form admicelles, negatively-charged chromate has an affinity for the positively-charged HDTMA head group.

key word : surfactant, natural organic matter, tetrachloroethylene, chromate, iron, sorption, reduction

1. 서론

퍼클로로에틸렌 (perchloroethylene, PCE), 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE) 등과 같은 염소계 유기용매는 누출사고나 부적절한 폐기물 처리물질의 결과로 야기되는 대표적인 토양 및 지하수 오염물질로서 인식되고 있다 (1). 또한, 일반적으로 산업지역에서 지하수 오염을 유발하는 크롬은 잘 이동하지 않는 3가 크롬과 잘 이동하는 6가 크롬 형태인 chromate (CrO_4^{2-})나 dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)로 나눌 수 있다. 특히 6가 크롬은 독성이 강하며 3가 크롬으로 환원되면 독성이 약해진다 (2).

계면활성제 (surfactant)는 마이셀 상태에서 유기 오염물질을 효과적으로 용해시키고 다공성 매질에서 난용성 액체의 이동에 이용되어 질 수 있다 (3). 또한 계면활성제는 chromate와 같은 무기성 음이온 물질을 제거하는데도 사용되어진다 (4). 자연용존유기물 (natural organic matter)은 수환경에 존재하여 오염물질의 거동에 중요한 영향을 미침이 보고되어져 있다 (5). NOM을 구성하는 주요 성분으로서 휴믹산과 펄빅산을 들 수 있는데, 이들은 특히, 산화물 표면에 강하게 흡착되기 때문에 토양이나 지하수에

서 이온, 영양염류와 오염물질의 이동과 speciation을 조절하는데 중요한 역할을 하게 된다.

최근 염소계 유기오염물질과 중금속으로 오염된 지하수의 처리 방법으로 0가 철을 이용한 반응벽체 기술이 경제성과 적용성에서 각광 받고 있다 (1). 1시간 이내의 반감기($t_{1/2}$)를 가지는 니트로 방향족 화합물과 몇몇 염소계 지방족 화합물 (carbon tetrachloride, hexachloethane)의 환원 속도가 상대적으로 빠른 반면에, 하루 혹은 그 이상의 반감기($t_{1/2}$)를 가지는 염소계 방향족과 대부분의 염소계 지방족 화합물의 환원속도는 느리다.

이러한 경우, 반응벽체 기술의 효과를 높이기 위해 여러가지 노력이 시도되어져 왔는데, 그 중 계면활성제와 NOM과 같은 환경적 양수성 물질과 철을 이용하여 염소계 유기화합물을 제거하는 하는 것이다. 따라서, 본 연구의 목적은 i) 철에 의한 PCE와 크롬의 제거에 있어 계면활성제와 NOM의 영향을 보고자 하는 것이며, 또한 ii) 철과 계면활성제를 이용하여 PCE와 크롬을 제거할 때 세 가지 이온형태의 계면활성제 중 가장 적절한 것을 선택하는 것이다.

2. 실험 방법

2.1. 연구재료

본 연구에서 사용된 Fisher사의 100 mesh electrolytic iron powder (99 % + total iron)의 비표면적은 $0.725 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다. 오염물질로는 Fisher사에서 구입한 PCE와 K_2CrO_4 를 사용하였다. 비이온성과 양이온성 계면활성제는 Sigma사에서 구입한 Triton X-100과 hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA)를 사용하였으며, 음이온성 계면활성제Aldrich사에서 구입한 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDDBS)를 사용하였다. 자연용존 유기물은 미국 International Humic Substance Society (IHSS)에서 구입한 Suwannee river NOM을 사용하였다. 완충용액으로는 초기 pH를 7로 맞추는 20 mM의 3-(N-morpholino) propanesulfonic acid (MOPS)를 사용하였다.

2.2. 철에 양수성 물질의 흡착 실험

계면활성제와 NOM의 흡착을 알아보기 위하여, 30 mL glass vial에 2g의 철을 넣은 후 각각의 용액을 채운다. 이것을 rotary shaker에서 $20 \pm 5^\circ\text{C}$, 25 rpm으로 교반한 다음 원심분리하여 상등액은 Shimadzu사의 총 유기 탄소 분석기 (TOC-500A)를 이용하여 계면활성제와 NOM의 농도를 측정한다. 흡착된 계면활성제의 양은 초기농도와 평형의 수용액상 농도 차에 의해 결정되어진다. 모든 실험은 두 번 이상 반복하였다.

2.3. 철과 양수성 물질을 이용하여 PCE와 크롬의 제거 실험

철 2g과 15 mL 완충용액과 양수성 물질 (계면활성제, NOM)을 각각 15 mL 씩 채운 후, PCE stock solution을 마이크로 실린지로 주입한다. Rotary shaker에서 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 25 rpm으로 교반시켰다. 시간 별로 샘플은 5000 rpm, 20°C 에서 15분간 원심 분리하여 상등액만 취한 다음 $0.1 \mu\text{m}$ inorganic filter로 여과한 후 분석하였다. PCE의 농도는 HPLC (Water사)로 분석하였으며, UV detector를 사용하여 210nm 파장에서 1.0 mL/min의 유속으로 흘러주었으며 이동상은 아세트나이트릴과 물을 1:1로 혼합된 용액이 사용되었다. PCE와 TCE의 retention time은 각각 3.2분과 1.8분이었다.

철과 양수성 물질을 이용하여 크롬 제거에 관해 알아보기 위해서, 30 mL vial에 철 2g과 10 mL 완충용액과 계면활성제와 NOM을 각각 10 mL 씩 넣은 후, chromate 용액 10 mL를 채운다. PCE 실험과 같은 조건으로 교반하고 원심분리하였으며, 상등액은 $0.22 \mu\text{m}$ cellulose acetate membrane filter를 사

용하여 여과하였다. chromate의 농도 분석은 HPLC로 하였으며 365nm 파장에서, 유속: 0.6 mL/min, 이동상은 아세트나이트릴과 물을 2:8로 혼합된 용액을 사용하였다. chromate의 retention time은 2.5분이었으며 이 모든 실험은 두 번 이상 반복하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 철에 양수성 물질의 흡착

철에 계면활성제와 NOM의 흡착을 알아보기 위해 24시간 교반 후 분석되어졌다. 두 가지 계면활성제 Triton X-100, HDTMA와 자연용존유기물의 흡착 형태는 Langmuir 식을 만족하였다. Langmuir 등온 흡착식은 다음의 식으로 표현되어지는데,

$$C_s = \frac{MK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

여기서, C_s 는 계면활성제/NOM의 흡착된 농도, C_e 는 용액에 존재하는 계면활성제/NOM의 평형농도이며, M 은 남의 최대 흡착량이고 K_L 은 상수이다.

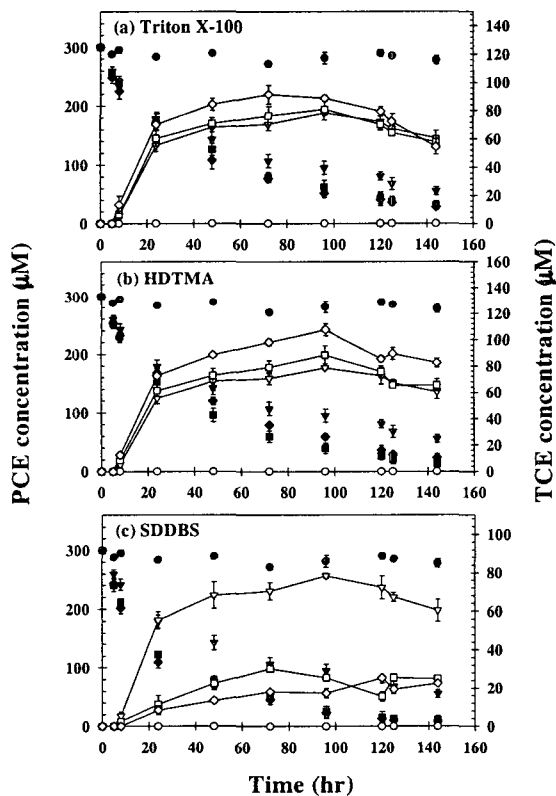


Fig. 1. Effect of the surfactants on PCE reduction and TCE production by the iron. Close and open symbols are PCE and TCE concentration; iron only (▼), CMC/2 (■), and 2CMC (◆).

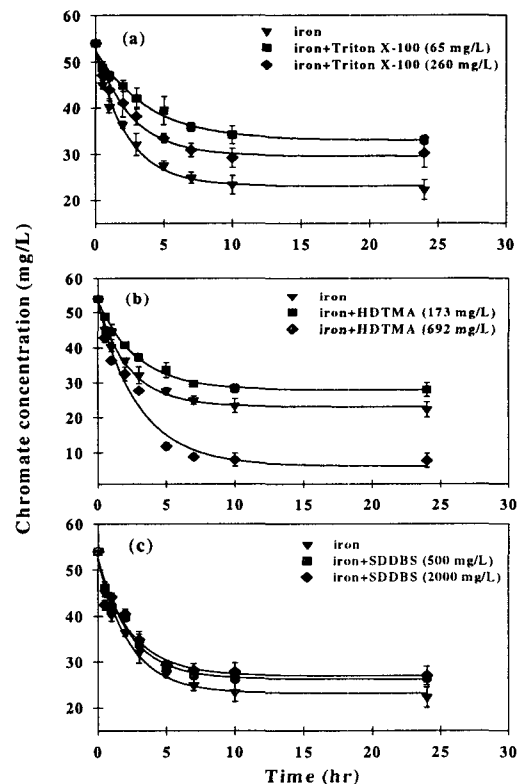


Fig. 2. Chromate removal by iron with surfactant. (a) Triton X-100, (b) HDTMA, and (c) SDDBS.

3.2. 철과 양수성 물질에 의한 PCE와 크롬 제거

Fig. 1은 철과 세 가지 계면활성제에 의한 PCE 제거와 TCE 생성을 보여주고 있으며, 철만 있을 때에 비해 계면활성제가 존재할 때 PCE의 제거율이 증가하였다. Fig. 2는 철과 세 가지 계면활성제에 의한 chromate의 제거를 보여주고 있으며, 양이온성 계면활성제인 HDTMA가 2CMC 농도로 존재할 때 chromate의 제거율 증가한 반면, 다른 두 가지 계면활성제의 존재는 chromate의 제거율을 오히려 감소 시킴을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

1. Orth, W.S. and Gillham, R.W., "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 ", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 66-71(1996).
2. Pratt, A.R., Blowes, D.W., and Pracek, C.J., "Products of chromate reduction on proposed remediation materials", *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2492-2498 (1997).
3. Neupane, D. and Park, J.W., "Binding of dialylated disulfonated diphenyl oxide surfactant onto alumina in the aqueous phase", *Chemosphere*, **38**, 1-12 (1999).
4. Plus R.W., Clark, D.A., Paul, C.J., and Vardy, J., "Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into groundwater" *J. Soil Contam.*, **3**, 203-224 (1994).
5. Cho, H.H. Choi, J., Goltz, M.N., and Park, J.W., "combined effect of natural organic matter and surfactants on the apparent of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Environ. Qual.* **31**, 275-280 (2002).