

## 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에 의한 NAPL TCE의 분해 특성

박정현, 강완협, 황인성\*, 박주양

한양대 토목공학과, \*부산대 환경공학과 (poohpjh799@naver.com, whkang@ihanyang.ac.kr,  
inseong\_hwang@hotmail.com\*, jooypark@hanyang.ac.kr)

### <요약문>

Batch slurry experiments were conducted to develop cement/slag/Fe(II) system that could treat hazardous liquid wastes containing halogenated organic solvents. Portland cement in combination with Fe(II) was reported to reductively dechlorinate chlorinated organics in a modified solidification/stabilization process. TCE (trichloroethylene) was used a model halogenated organic solvent. The objectives of this study were to assess the feasibility of using cement and steel converter slag amended with Fe(II) as a low cost abiotic reductive dechlorination and to investigate the kinetics of TCE dechlorination over a wide range of TCE concentration. From the result of screening experiments, cement/slag/Fe(II) system was identified as a potentially effective system to treat halogenated organic solvent. Kinetic studies were carried out to further investigate degradation reaction of TCE NAPL (Non Aqueous Phase Liquids) in cement/slag/Fe(II) systems by using batch slurry reactors. Degradation rate of TCE solution in this system can be explained by pseudo-first-order rate law because the prediction with the rate law is in good agreement with the observed data.

**key word** : cement/slag/Fe(II) system, TCE, NAPL, reductive dechlorination

### 1. 서론

산업이 가속적으로 발전함에 따라 사용되는 유기용제의 종류가 다양해졌다. 그 중 탈지·세정력이 탁월하여 다량으로 제조되어 여러 용도로 사용되고 있는 TCE (trichloroethylene)는 난분해성 DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquids) 물질이다. TCE와 같은 DNAPL 물질은 비중이 물보다 크고 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 토양 또는 지하수원에 노출되면 중력에 의해 아래로 이동하여 장기간에 걸쳐 용해되어 환경 및 인체에 심각한 영향을 끼치는 오염원으로 작용한다. 2002년 지하수 수질측정망 운영 결과 수질기준 초과항목으로 질산성 질소, TCE, PCE (tetrachloroethylene) 순으로 TCE는 많은 양이 지하수·토양에서 검출되고 있으며, 지정 폐기물 발생 현황에 따르면 TCE, PCE 등이 함유된 폐유기용제류의 발생량은 전체 지정폐기물 발생량의 19.9%를 차지하고 있으며, 매년 발생량이 증가하고 있다.<sup>1)2)3)</sup> 따라서 NAPL (Non Aqueous Phase Liquids) 상태의 TCE를 효과적이며 안정적으로 처리할 수 있는 방법 개발이 필요하다.

최근 Fe(0)의 산화를 이용하여 염소계 유기화합물을 환원시켜 유독성 유기화합물을 무독성 화합물질로 분해하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Fe(0)을 이용한 화학적처리 기술은 특히 염소계 유기 화합물을 무해한 물질로 빠르게 분해할 수 있다는 이점을 가지고 있다.<sup>4)5)</sup> 선행 연구결과에서 Fe(0)을 대체할 수 있는 환원제로서 재활용이 가능하고 가격이 저렴하여 경제적인 Fe(II)을 시멘트에 주입하여 TCE, PCE의 환원성 분해 반응을 관찰한 결과 Fe(0)의 분해 속도에 상응하는 결과를 얻었으며, 시스템 내에서 환원성 무해화 되는 것이 관찰되었다.<sup>6)7)</sup> 또한 Fe(II)로 개질된 제강슬래그 (slag/Fe(II))를 이용한 TCE의 환원성 탈염소화에 대한 연구에서도 시멘트/Fe(II) 시스템에서 관찰한 것과 비슷한 분해 속도를 얻을 수 있었다.<sup>8)</sup> 본 연구에서는 반응 매질로서 가장 적절한 시스템을 선별하기 위하여 제강 슬래그, 시멘트, Fe(II)의 적절한 조합으로 이루어진 시스템들의 TCE 분해능을 관찰하였고, 다양한 고농도 TCE를 주입하여 NAPL 상태의 TCE 분해 특성을 평가하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험 재료 및 방법

#### 2.1.1 실험 재료

시멘트는 쌍용 시멘트사의 보통 포틀랜드 시멘트 (Type I)를 사용하였고, 슬래그는 포항제철의 제강공정에서 발생한 제강슬래그를 채취하여 분쇄한 뒤 150  $\mu\text{m}$ 이하의 것을 사용하였다. Fe(II) (99.5%, ferrous sulfate)은 Acros Organic, TCE (99.5%, stabilized)는 Aldrich Chemical로부터 구입하여 사용하였다.

#### 2.1.2 실험 방법

본 실험에서 사용된 회분식 슬러리 반응조는 borosilicate glass 재질의 부피 24 mL vial을 사용하였다. TCE 휘발과 Fe(II)의 산화를 최소화시키기 위해 vial 마개의 silicon septum에는 lead foil tape을 붙이고, 그 위에 teflon tape을 부착하였다. 반응매질과 수용액의 비는 무게비로서 10%가 되도록 하였고, headspace는 최소화하였다. 시멘트, 제강슬래그 및 Fe(II)로 이루어진 반응 매질의 TCE 분해반응을 관찰하기 위해 슬러리 내에 TCE 원액을 methanol에 용해시킨 뒤 gas-tight syringe를 이용하여 주입하였다.

교반은 tumbler를 이용하여 8 rpm속도로 실시하였고 샘플링 시에는 DNAPL 상태인 고농도의 TCE를 고려하여 슬러리내의 TCE 농도와 수용액상의 TCE 농도를 분리하여 실시하였다. 샘플링 시 1500 rpm의 속도로 3분간 원심분리 시킨 뒤 원 sample의 상등액 중 10 mL를 다른 24 mL vial 안에 취해 hexane 5 mL를 주입하고, 원 sample의 vial에도 hexane 5 mL를 주입한 뒤 교반기에서 200 rpm의 속도로 1시간 정도 교반하였다. 1시간 교반한 sample은 다시 1500 rpm으로 3분간 원심분리 시킨 후 sample의 상등액 중 hexane 층에서 gas-tight syringe를 사용하여 추출하였다. TCE의 정량 분석은 GC-ECD (GC 17A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

### 2.2.1 시멘트, 제강슬래그 및 혼합매질의 평가

시멘트/Fe(II), 제강슬래그/Fe(II)의 조합과 이 두 가지 매질을 혼합한 시멘트(50%)/슬래그(50%)/Fe(II)의 3가지 조합에 대하여 TCE의 분해능을 비교하여 그 성능을 확인해 보았다. 반응 매질과 수용액의 비는 10% 이며, TCE 및 Fe(II)의 초기농도는 각각 0.25 mM, 100 mM로 하였다. 수용액의 pH는 시멘

트/Fe(II) 시스템과 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 반응 기간 동안 약  $12.6 \pm 0.3$ 로 일정하게 유지되었고, 슬래그/Fe(II) 시스템은 반응 초기 pH가 중성 부근이었으나, 슬래그의 잠재적 수화 특성상 지속적으로 상승하여 최종 pH는 다른 시스템과 마찬가지로 약 12.5로 나타났다.

Fig. 1은 3가지 조합에 대하여 반응시간 10일 동안의 TCE의 농도를 나타낸 것이다. 실험 결과 시멘트와 슬래그를 1:1의 비율로 하여 Fe(II)을 주입한 조합에서 가장 빠른 반응 속도를 보여 4일 이내에 TCE가 98% 이상 분해 되었다. 이러한 결과는 다른 두 시스템의 반응 속도 보다 약 2배 이상 빠른 것으로서 슬래그 첨가에 의하여 반응성이 향상된 것을 알 수 있다. 이는 TCE를 환원성 탈염소화 시킬 수 있는 철 성분이 슬래그 내에 다량 존재하고 있어 반응성을 촉진시킨 것으로 판단된다. 따라서 시멘트/슬래그/Fe(II)시스템은 시멘트의 상당 부분을 산업 부산물인 슬래그로 대체함으로써 경제성 측면에서 우수하며, 반응성도 촉진 효과를 가져올 수 있으므로, 염소계 유기화합물의 환원성 탈염소화 반응에 효과적인 시스템이라 판단된다.

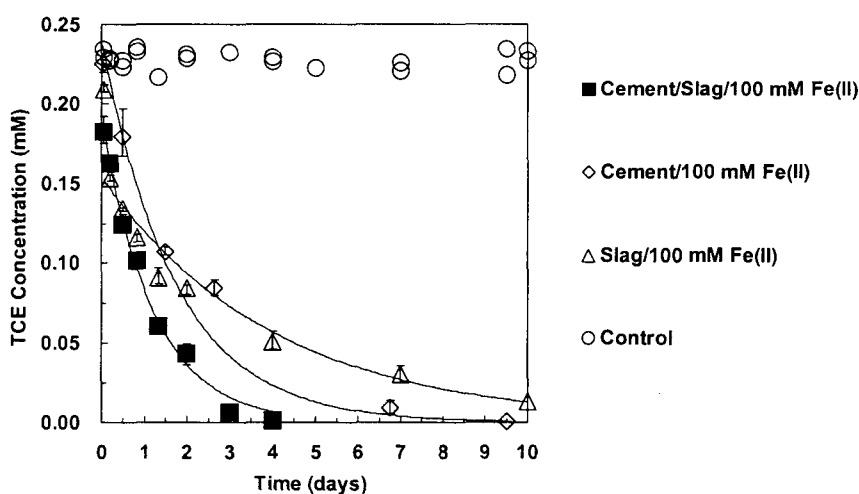


Fig. 1. Performances of cement/Fe(II), slag/Fe(II) and cement/slag/Fe(II) systems in dechlorinating TCE.

### 2.2.2 NAPL TCE의 분해 특성

가장 반응성이 뛰어난 반응 매질로 선별된 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템에서 TCE의 분해 성능을 고찰하기 위하여 다양한 TCE 농도에 대하여 분해 특성을 관찰하였다. Fig. 2는 TCE의 용해도 (water solubility) 1100 ppm (8.4 mM)으로서 포화 농도인 8.4 mM, 그 이하의 농도인 4.2 mM, 포화농도 이상의 NAPL 상태의 농도인 11.7 mM과 16.7 mM로 주입하였을 때 시스템의 TCE 분해능을 나타낸 것이다. TCE 용해도 이하의 농도인 4.2 mM과 포화 농도 8.4 mM은 실험 진행 16일 안에 88% 이상의 TCE가 분해 되었고, NAPL 상태인 11.7 mM과 16.7 mM은 20일 안에 50% 정도만이 분해 되었다. 분해경향은 pseudo-first-order 반응으로서 분해되고 있음을 알 수 있다. 고농도의 NAPL TCE의 경우 포화농도 이하의 TCE 보다 반응속도가 느린 것은 NAPL 상태의 TCE는 포화 농도 이상이고 물보다 비중이 크기 때문에 수용액상으로 용해되기 어렵고 반응조에서 안정적으로 장기간 잔류하는 특성이 있어 분해 속도가 느리게 나타난 것으로 판단된다.

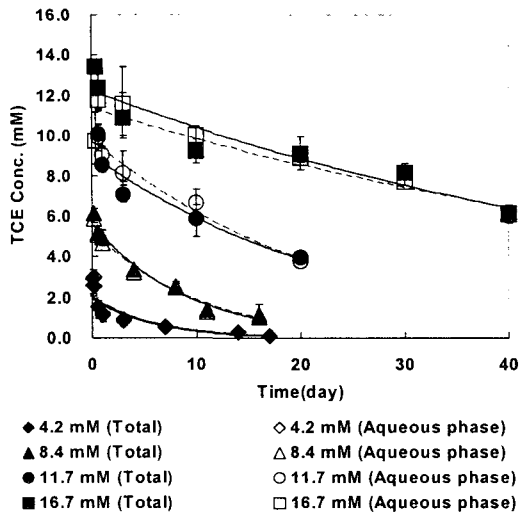


Fig. 2. Effect of initial TCE concentration on TCE degradation kinetics.

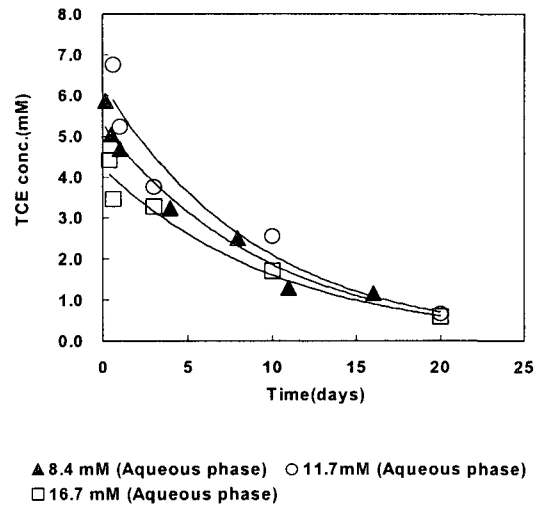


Fig. 3. Degradation of TCE NAPL by cement/slag/ Fe(II) in aqueous phase.

샘플링 시 NAPL 샘플에서만 TCE 농도가 초기에 낮게 측정되었다가 반응시간 5시간 이후부터 주입량과 비슷하게 측정되었다. 이는 NAPL 상태가 아닌 샘플의 경우에는 TCE가 주입 되면서 물에 용해되어 분해가 빠르게 되는 반면 NAPL 상태일 경우는 TCE가 주입 되면서 매질 안에 있는 공극 사이로 침투되어 불투수성의 pool을 형성하여 잔류 포화상태로 매질 안에 지체하고 있어 수용액상으로 용해되기까지 지체시간이 필요한 것으로 판단된다. 또한 NAPL 상태의 샘플을 5시간 후 TCE 농도를 측정했을 때 TCE의 포화농도인 8.4 mM 이상이 측정되었는데, 이는 NAPL 상태의 TCE가 NAPL 상태에서 분해 되는 것이 아니라 수용액에 용해가 된 후 분해 되는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 TCE 포화 농도인 8.4 mM 이상 주입 하였을 때 포화 농도 이상의 TCE는 매질 안에 pool을 형성하여 존재 할 것이라는 가정을 하고 수용액상에 용해되어 있는 TCE 농도를 나타낸 것이다. 각 농도에 대하여 반응속도를 비교한 결과 8.4 mM, 11.7 mM, 16.7 mM 모두  $0.09 \text{ day}^{-1}$ 로서 반응속도가 같음으로 분해 경향이 매우 비슷함을 알 수 있다. 따라서 NAPL 상태의 고농도 TCE는 NAPL 상태에서 곧바로 분해되는 것이 아니라 수용액상으로 용해되고 난 후, 시스템 내에서 환원성 탈염소화 된다고 판단된다.

### 3. 결론

본 연구에서는 시멘트, 제강슬래그 및 Fe(II)로 구성된 조합에 대하여 염소계 유기화합물의 환원성 탈염소화 반응에 효과적인 시스템을 선별하고, NAPL 상태의 TCE 분해 경향을 관찰하였다.

- 1) 시멘트/슬래그/Fe(II) 시스템은 시멘트/Fe(II), 제강슬래그/Fe(II) 시스템과 비교 하였을 때 2배 이상의 빠른 반응 속도를 보이고 있어 NAPL TCE의 환원성 탈염소화 반응에 효과적인 시스템으로 선별되었다.
- 2) NAPL 상태의 TCE와 저농도 TCE의 분해 경향을 비교 했을 때 NAPL 상태의 TCE가 분해 속도는 느렸으나, 수용액상으로 용해되어 저농도 TCE와 pseudo-first-order로서, 같은 경향으로 분해 되는 것을 볼 수 있었다.

- 3) 다양한 고농도의 TCE를 변화시켜 반응성을 고찰한 결과, NAPL 상태의 TCE는 수용액상에서 분해 되는 반응 속도가 거의 비슷하여, 초기 주입 시 매질 안에 불투성의 pool 형태로 지체하다 수용액상으로 용해된 후 분해 되는 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 1) 환경부, (2003), 2002 전국 지하수 수질측정망 운영 결과
- 2) 환경부, (2003), 2002 전국 지정폐기물의 발생 및 처리현황
- 3) 국립환경연구원, (2002), 폐유기용제의 배출특성 및 적정관리 방안에 관한 연구(II)
- 4) Gillham, R. W. and O'Hannesin, S. F., *Ground Water*, 32, 958-967, (1994)
- 5) Arnold, W. A. and Roberts, A. L., *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1794-1805, (2000)
- 6) Hwang, I. and Batchelor, B., *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5017-5022, (2000)
- 7) 박현진, 황인성, 박주양, *대한환경공학회지*, 25, 838-845, (2003)
- 8) Kang, W.-H. et al., *225th ACS National Meeting*, 43(1), (2003)