

토양 중 mineral에 의한 염소계 유기화합물 분해 특성 연구

최정윤¹, 심상규¹, 이우진²

¹한국과학기술연구원 수질환경 및 복원 연구 센터, ²한국과학기술원 건설 및 환경공학과
e-mail : woojin_lee@kaist.ac.kr

요약문

The reductive dechlorination of chlorinated organic compounds by soil minerals in soil and groundwater were carried out in this study. FeS, green rust, and magnetite were chosen as the representative soil minerals which were capable of degrading chlorinated compound in soil system. FeS was the most effective reductant in degradation of carbon tetrachloride. The reductive degradation of CT and 1,1,1-TCA by FeS was much faster than that of 1,2-DCB and 2,4-DCP. The reactivity of FeS was effectively improved by the addition of trace metals. The addition of Co to FeS suspension enhanced the reaction rate of 1,2-DCB by a factor of 46 compared to that by FeS without Co.

key word : reductive dechlorination, FeS, magnetite, green rust, chlorinated compounds

1. 서론

산업화의 발전으로 인해 사용량이 증가하고 있는 염소계 유기화합물과 식량 증산 목적으로 과다하게 사용되는 유기 염소계 농약 등이 지하수와 토양을 오염시키는 오염원으로 인식되기 시작했다. 산업지역 (특히 석유 화학 제품 생산 공정 및 세정산업)에서 사용되는 유기 염소계 화합물의 관리 소홀과 유기 용매 저장시설 등의 노후화 등에 의한 염소계 유기물의 유출은 대표적인 토양 및 지하수를 오염시키는 사례로 보고되었다 (박용하 2002, 박용하 2003, 정현정 2004). 그로인해, 2001년 개정된 토양환경보전법에서는, 유독물의 제조 및 저장시설이 특정토양오염유발시설로 포함되었으며, 대표적인 유기용매인 PCE (perchloroethylene) 과 TCE (trichloroethylene)을 토양오염 검사항목에 추가 시켜, 토양내의 PCE 와 TCE 농도를 측정해 왔다.

본 연구에서는 토양 중에 존재하는 환원능이 큰 광물들을 선정하여, 토양오염지역에서 쉽게 발견되는 염소계 유기 화합물을 분해하는 연구를 수행하였다. 환원능이 큰 토양광물들로는 FeS, green rust, magnetite를 선정하였으며, 이를 미네랄을 이용하여 토양오염지역의 대표적인 염소계 화합물인 carbon tetrachloride (CT), 1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCA), 1,2-dichlorobenzene (1,2-DCB), 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP)의 분해 특성을 조사 하였다. 또한 토양광물의 반응성을 향상시키기 위한 방법을 연구하여 염소계 화합물을 분해하는 반응속도를 향상시킬 수 있는 방법을 조사하였다.

2. 실험방법 및 분석방법

토양의 환원환경을 모사하기 위해서 모든 시약과 sample들의 준비는 anaerobic chamber에서 이루어졌다 (Coy Lab. Product Inc.). 모든 redox 반응에 민감한 시약들과 solution 들은 anaerobic chamber 내에서 DDIW (Deaerated deionized water)를 이용하여 제조되었고, 보관 되었다. 실험에 사용된 화학약품들은 모두 ACS 등급이나 그 이상의 등급들 이었다.

본 연구에서 사용한 환원능이 큰 토양광물(FeS, green rust, magnetite)은 실험실에서 제조하여 사용하였다. 토양광물을 제조한 후, 용액 속에 존재하는 잉여의 이온들을 제거하기 위하여 토양광물을 세척하였다. 모든 실험에서는 pH 변화의 영향을 최소화하기 위하여 biological buffer를 사용하였다. 이들 buffer용액은 마지막 세척 과정에서 DDIW 대신에 토양광물에 첨가되었다. 일반적으로 용액의 pH는 8.5로 조정되었으며, pH effect를 알아보기 위한 실험에서는 biological buffer를 사용하여 pH 7.5, 8.5 9.5, 10.5로 조절되었다.

토양광물에 의한 염소계 화합물 (CT, 1,1,1-TCA, 1,2-DCB, 2,4-DCP)의 분해반응속도를 특성화하기 위하여 회분식 반응기를 이용하여 다음같이 실험을 실시하였다. 24(± 0.1) mL 갈색 vial을 회분식 반응기로 사용하였다. 23.9 mL의 suspension 상태의 광물을 24 mL 반응기에 첨가한 후, 적당한 양의 염소계 화합물 stock solution을 첨가하였다. 이때, 초기 염소계 화합물의 농도는 1 mM이었으며, 반응기내의 광물의 농도는 다음과 같았다; FeS (30.7 g/L FeS), Magnetite (11.5 g/L Fe₃O₄), GR (9.38 g/L Fe^{II}₃Fe^{III}₁(OH)₄Cl)). 각 화합물을 반응기에 첨가 시킨 후, 반응기들은 재빠르게 3 layer (rubber septum (Kimble), PTFE film (한일하이테크), lead foil (3M))로 이루어진 cap으로 확실하게 밀봉이 되었다. 준비된 반응기는 anaerobic chamber 밖으로 옮겨진 후, tumbler 위에 장착하여 7 rpm으로 반응 기간 동안 혼합이 되었다. 모든 토양광물 sample 들은 duplicate로 준비 되었고, aqueous 상에서의 target organic compound의 농도를 각각의 sampling time에서 측정하였다.

천연환원제의 반응성을 향상시키기 위한 연구에서는 trace metal이 토양광물의 반응성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 사용한 trace metal로는 FeCl₂, CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂를 선정하여 사용하였으며, 각 trace metal을 FeS에 각각 첨가 시켜, 향상된 탈염소 반응속도를 조사하였다. 각 trace metal은 DDIW를 사용하여 500 mM의 stock solution으로 준비 된 후, 세척이 완료된 토양광물에 적당한 양의 stock solution을 첨가하여, 1 mM의 trace metal을 함유한 토양광물 suspension을 제조하였다.

본 연구에 사용된 유기 염소계 화합물은 gas chromatography (영린 기기, Acem 6000M GC)를 이용하여 분석하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 미네랄을 이용한 유기 염소계 화합물 분해 연구

Fig. 1은 염소계 화합물을 제거하기 위한 반응성이 좋은 토양광물을 찾기 위한 실험 결과를 보여준다. 세 가지 토양광물 (FeS, green rust, magnetite)을 사용하였으며, 각각의 광물을 이용하여 대표적인 염소계 화합물인 CT를 분해하는 실험을 실시하였다. 가장 반응성이 좋은 미네랄은 FeS이었으며, green rust, magnetite의 순이었다.

본 연구에서 사용한 미네랄 농도는 염소계 화합물의 농도보다 과잉으로 존재하도록 실험을 준비하였기 때문에, 미네랄에 의한 CT 분해 속도는 아래의 유사일차 속도 반응식으로 표현할 수 있었다.

$$\frac{dC_{\text{chlorinated compound}}}{dt} = k \cdot C_{\text{chlorinated compound}}$$

반응속도상수를 얻기 위하여, MATLAB® (MathWorks Inc.)을 이용하여 non-linear regression 을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 1에 실선으로 나타내었다. 세 가지 경우 모두 1차 반응모델에 의해 실험결과가 잘 표현되었다. 하지만, CT분해에 사용한 토양광물의 양이 다르기 때문에, 이를 보정해주기 위하여 구해진 유사일차 반응속도 상수를 토양광물의 양으로 나누어서 계산한 결과, FeS에 의한 CT 분해가 GR에 의한 분해보다 약 6배 빨랐으며, magnetite에 의한 분해보다는 28 배 빠른 것으로 조사되었다.

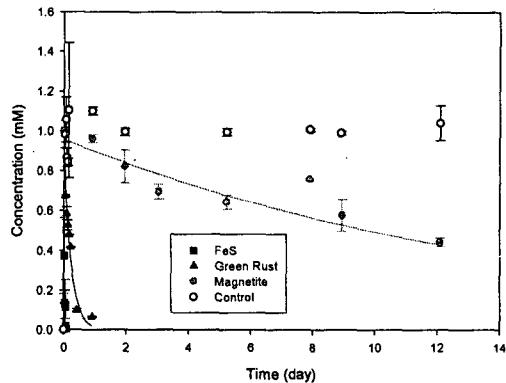


Figure 1. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride by FeS, green rust, and magnetite

Fig. 2는 가장 환원능이 좋은 FeS를 이용하여 CT, 1,1,1-TCA, 1,2-DCB, 2,4-DCP를 분해한 실험결과를 보여준다. 지방족 화합물인 CT와 1,1,1-TCA의 분해속도는 상대적으로 방향족 화합물인 1,2-DCB와 2,4-DCP의 분해속도보다 빠른 것으로 조사 되었다. CT는 2.4 시간 안에 95%가, 1,1,1-TCA는 1.9 일 안에 90%가 제거 되는 것으로 조사 되었다. 반면, 1,2-DCB와 2,4-DCP는 약 50일 동안 15%정도만 분해 된 것으로 관측되었다.

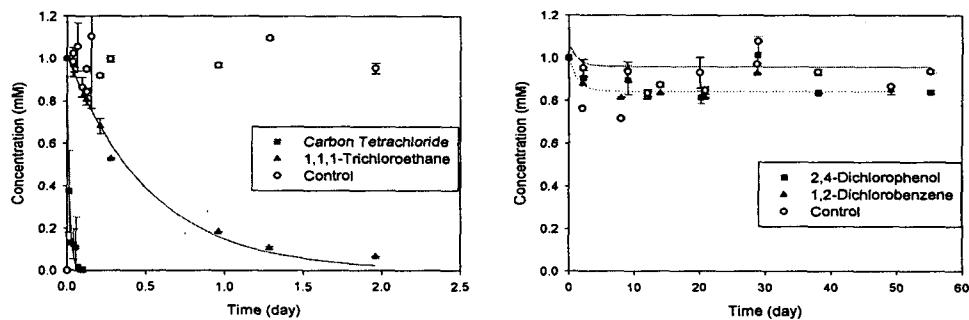


Figure 2. Reductive dechlorination of CT, 1,1,1-TCA, 1,2-DCB, and 2,4-DCP by FeS

3.2. 미네랄의 반응성을 향상시키기 위한 처리기법 개발 연구

난분해성 물질인 1,2-DCB와 2,4-DCP를 효율적으로 분해시키기 위하여 FeS의 반응성을 향상시키는 실험을 실시하였다. FeS의 반응성을 향상시키기 위하여 trace metal (Co, Cu, Ni, Fe)을 첨가시켜서 반응속도 향상에 미치는 영향을 조사한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 본 실험에서는, 일정 시간이 지난 후의 DCB와 DCP 농도를 측정하여, 그 결과를 1차 반응상수로 표현하였다.

$$k = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$$

여기에서, k 는 1차 반응상수 (day^{-1}), t 는 경과시간 (day), C 는 t 시간 경과 후 오염물의 농도 (mM), C_0 은 오염물의 초기농도 (mM)를 나타낸다.

FeS를 이용하여 DCP를 제거하는 반응에서는 Co, Cu, Ni, Fe 모두 효과적인 trace metal로 조사되었다. Co, Cu, Ni, Fe가 첨가된 경우의 반응 상수는 각각 0.14, 0.089, 0.056, 0.065 (day^{-1})로, trace metal이 첨가되지 않은 반응보다 46배, 30배, 19배, 22배 큰 것으로 조사되었다. DCB의 분해에서는 Co, Ni, Fe가 효과적인 trace metal로 조사 되었다. Co는 Co를 넣지 않은 경우보다 6.9배 빠른 반응속도를 보여주었으며, Ni는 6.2배, 그리고 Fe는 6배 빠른 것으로 조사되었다.

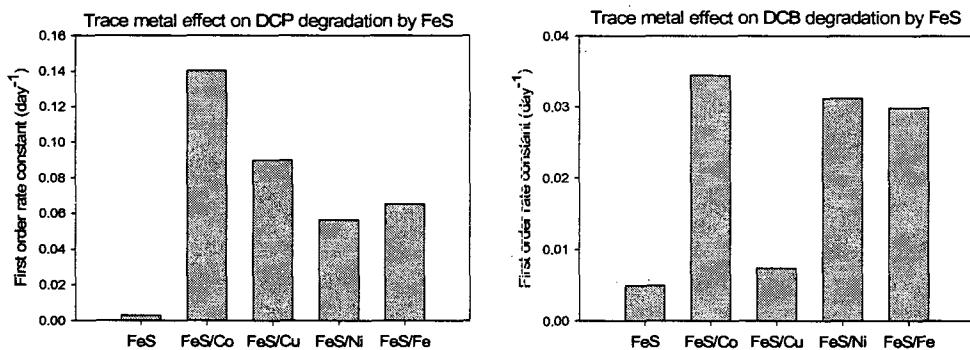


Figure 3. Effect of trace metals on improving the reactivity of FeS in degradation of 1,2-DCB and 2,4-DCP

4. 결론

본 연구 결과 토양에 존재하는 반응성 높은 광물들 중에 FeS가 유기 염소계 화합물을 가장 효율적으로 제거 시킬 수 있는 것으로 조사 되었다. 일반적으로 지방족 염소계 화합물의 탈염소 반응이 방향족 염소계 화합물의 탈염소 반응보다 빠른 것으로 조사 되었다. FeS의 반응성은 trace metal을 첨가시킴으로써 향상될 수 있으며, Co가 가장 효율적으로 2,4-DCP와 1,2-DCB의 탈염소화 반응속도를 향상시키는 것으로 관측되었다.

5. 참고문헌

- 박용하 외, 토양오염지역의 관리 및 복원방안 연구 I, 한국환경정책·평가연구원, 2002.
- 박용하 외, 토양오염지역의 관리 및 복원방안 연구 II, 한국환경정책·평가연구원, 2003.
- 정현정, 도원홍, 이민희, 옥곤, 토양 특성에 따른 benzene, TCE, 1,2-dichlorobenzene, lindane의 흡착 특성 연구, 지질학회지, 40(2), 241-254, 2004.