

계면활성제가 영가철을 이용한 TCE처리에 미치는 영향 The effect of surfactant on reductive dechlorination of TCE

신민철¹ · 김도형¹ · 최현덕¹ · 서창일² · 백기태¹

¹금오공과대학교 토목환경공학부 환경공학전공, ²환경관리공단
minchaa@kumoh.ac.kr

요약문

국내의 대표적인 지하수 오염물질인 trichloroethylene(TCE)을 반응벽체의 일종인 영가철을 이용하여 처리할 때 계면활성제가 미치는 영향을 다양한 계면활성제를 이용하여 조사하였다. 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제는 TCE의 탈염소화 반응속도는 감소시켰으나 양이온성 계면활성제는 임계미셀농도(CMC) 미만에서는 반응속도를 증가시켰으나, CMC 이상의 농도에서는 반응속도를 감소시켰다. 양이온성 계면활성제는 TCE의 철 표면 흡착을 증가시켜, 철 표면에서 일어나는 TCE의 탈염소화 반응속도를 증가시키는 것으로 사료된다.

1. 서론

최근 염소계 유기화합물(Chlorinated organic compounds)이 상업적, 군사적, 사회적으로 적용되어 그 이용이 확산됨에 따라 직접 또는 간접적인 토양의 오염뿐만 아니라 지하수까지도 오염시키고 있다.

TCE(Trichloroethylene)나 PCE(perchloroethylene)등 염소계 유기화합물에 의해 형성된 NAPLs(불용성유체, Non - Aqueous Phase Liquids)의 경우, 오염된 지역의 효율적인 복원이 환경학적으로 상당히 중요한 문제로 부상되고 있다. 특히, 염소계 유기화합물은 자연환경뿐만 아니라 인간의 건강에도 상당한 유해 효과를 미칠 우려가 있다[1~3].

영가철(Zero-Valent Iron, ZVI)은 최근 수년간의 연구에서 염소계 유기화합물의 탈염소화에서 유사 일차반응식에 부합하는 우수한 제거율과 경제성을 갖는 물질로 입증되어왔다[4-17]. 영가철은 가수분해반응에서 전자를 내어놓고 TCE의 염소가 그 전자를 받아 탈염소화되면서 TCE가 분해된다. 따라서, 지하수의 가장 큰 오염원인 염소계 유기화합물을 효과적으로 분해시키기 위해 ZVI를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

계면활성제는 친수성(hydrophilic property)과 소수성(hydrophobic property)의 양친성을 갖고 있기 때문에 소수성인 TCE와 상대적으로 친수성인 ZVI의 흡착율을 극대화시켜 TCE의 탈염소화를 촉진시킬 수 있다(그림 1). 그림 1에서 보는데와 같이 계면활성제는 친수성기와 소수성기를 함께 갖고 있으며 소수성인 -CH₂- 체인부분이 TCE와 접촉하고 머리 부분은 상대적으로 친수성인 철표면과 접촉하여 ZVI와 TCE의 흡착을 극대화시킨다.[18]

계면활성제의 촉매반응은 산업적으로도 환경을 비롯한 여러 분야에 널리 적용되어오고 있다. 하지만 계면활성제를 사용하여 처리하고도 여전히 TCE가 계면활성제와 함께 잔류한다. 따라서 잔류하는 TCE를 반응벽체의 일종인 ZVI를 이용하여 처리할 때 계면활성제의 영향을 살펴보는 것이 필요하다.

이 연구에서는 대표적인 유기화합물 TCE를 효과적으로 제거하기위해 여러 가지 종류의 계면활성제를 적용하여 각각의 계면활성제가 영가철의 화학적 TCE 분해 시 흡착에 미치는 영향을 분석하고 비교하고자 한다.

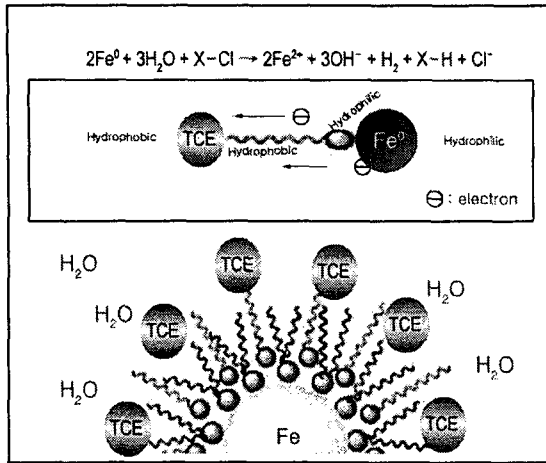


그림 1 Amphiphilic property of surfactant

표 1. Critical micelle concentration of Surfactants

Trade name	Chemical name	Type	CMC (mg/L)
DPC	1-Dodecylpyridinium chloride hydrate 98%	Cationic	4.3
DTAC	Dodecyl trimethyl ammonium chloride	Cationic	5.268
SDS	sodium dodecyl sulphate	Anionic	2.364
Brij30	PEO(4) lauryl ether	Nonionic	0.035
Brij35	PEO(23) lauryl ether	Nonionic	0.09
Brij36	PEO(10) lauryl ether	Nonionic	0.2

2. 연구내용 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용한 ZVI는 Jusei사의 제품으로 크기가 40-100 mesh의 것을 사용하였다. 이 연구에 사용한 계면활성제는 양이온 계면활성제로는 1-dodecylpyridinium chloride (DPC, Sigma aldrich), dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC, Fluka), 음이온 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate (SDS, Sigma aldrich), 비이온성 계면활성제로는 polyoxyethylene 4 dodecyl ether (Brij30, Sigma aldrich), polyoxyethylene 23 dodecyl ether (Brij35, Sigma aldrich) polyoxyethylene 10 dodecyl ether (Brij36, Sigma aldrich) 을 사용하였다. 사용된 계면활성제의 CMC는 표 1에 정리하였다.

TCE 분석에는 HPLC(Agilent 1100, USA)를 사용하였으며, 분석 조건은 다음과 같다; 컬럼 : symmetry C18 reverse (Waters), 검출기: 210 nm UV, 이동상: acetonitrile:H₂O (6:4), 유량:1 ml/min.

2.2 실험방법

ZVI에 의한 TCE의 탈염소화 반응은 20 ml vial에 철 2g, TCE (초기농도 : 40 mg/kg), 계면활성제를 head space 없이 혼합하여 20°C에서 over-end 교반기를 사용하여 교반하여 주었다. HCl을 사용하여 혼합액의 초기 pH를 3.0으로 조절하였다. 일정시간 경과 후 vial을 원심 분리하여, 철을 분리한 후 상등액을 HPLC를 이용하여 분석하였다. 모든 실험은 3회 반복하여 평균값을 사용하였다.

일반적으로 시간에 따른 ZVI에 의한 TCE 탈염소화 반응은 유사 일차 반응으로 가정되며, 식 (1) 과 같이 반응속도식을 사용할 수 있다.

$$\frac{dC_{TCE}}{dt} = -kC_{TCE} \quad \ln\left[\frac{C_{TCE}}{C_{TCE,0}}\right] = -kt \quad (1)$$

식 (1)을 사용하여 반응속도 상수를 예측하였다.

3. 결과 및 토의

계면활성제의 영향을 관찰하기 위해 공시험이 진행되었다. 그림 2에 보는 바와 같이 탈염소화 속도 상수가 0.0226 (mg/l)/h 로 계산되었다.

양이온성 계면활성제의 영향을 살펴보기 위해 DPC 와 DTAC 를 사용하여 반응속도를 예측하였다 (그림 3). 동일한 양이온성 계면활성제이나, DTAC의 첨가는 반응속도를 감소시켰으나, CMC 미만의 DPC 첨가는 반응속도가 증가되는 결과를 보여주고 있다.

음이온 계면활성제인 SDS는 농도에 따른 TCE 제거율의 변화가 적고, TCE 분해속도상수도 절반으로 감소하였다 (그림 4).

비이온 계면활성제의 경우에는 계면활성제의 종류와 농도에 따라 다양한 TCE 제거율 변화를 보였으나 양이온 계면활성제를 사용하였을 때만큼 높은 제거율은 보이지 못했다 (그림 5).

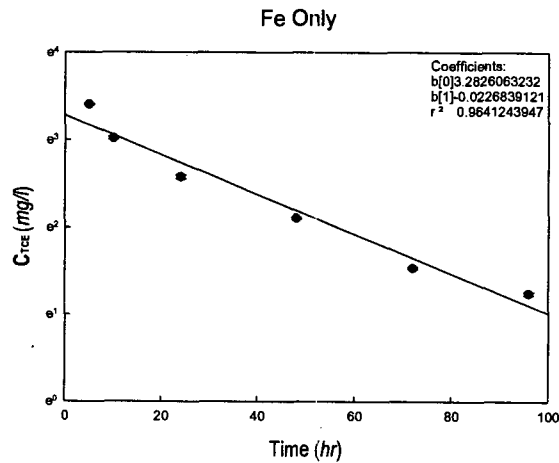


그림 2. Control (Fe Only)

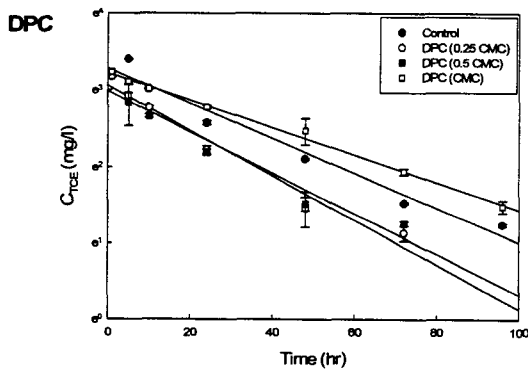


그림 3A. Cationic surfactants (DPC) + Fe

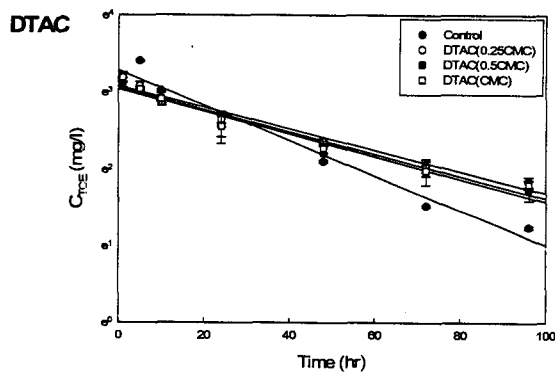


그림 3B. Cationic surfactants (DTAC) + Fe

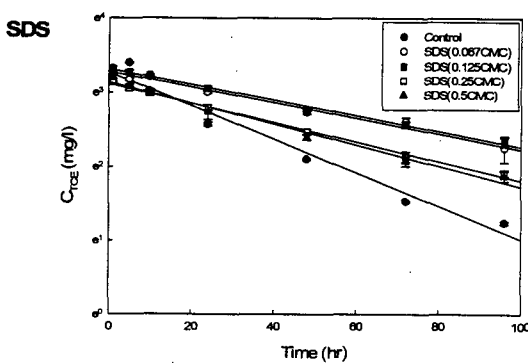


그림 4. Anionic surfactants + Fe

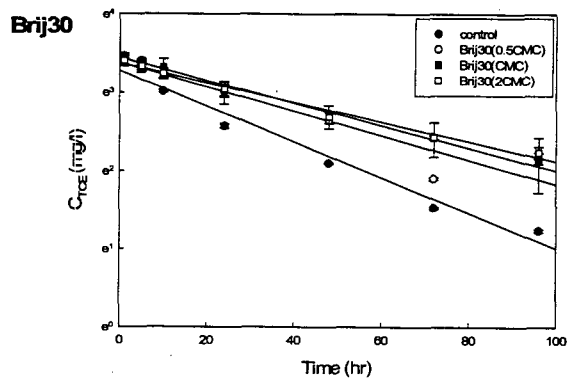


그림 5A. Nonionic surfactants (Brij30) + Fe

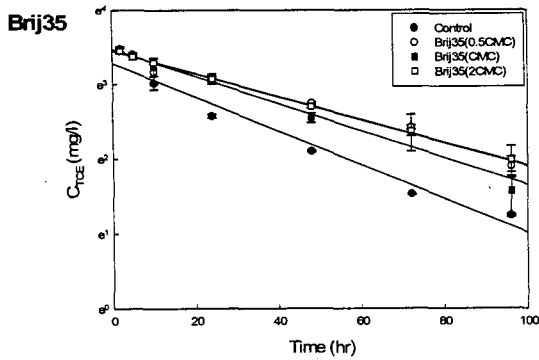


그림 5B. Nonionic surfactants (Brij35) + Fe

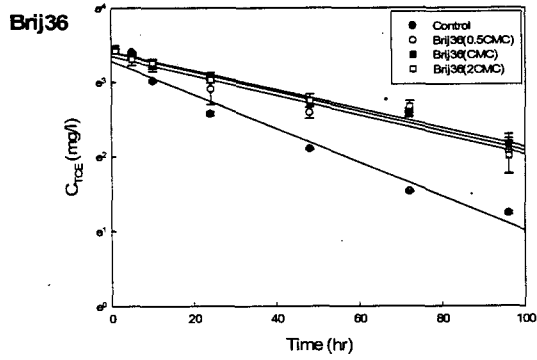


그림 5C. Nonionic surfactants (Brij36) + Fe

실험 결과를 반응속도 상수의 측면에서 정리하여 표 2 에 나타내었다. TCE 제거율의 수치적 비교를 통해 DPC 0.25 CMC 일 때 가장 높은 제거율을 갖게 됨을 알 수 있다. (표 2) 이 실험에서 공시험 값이 0.0226 인 것에 비해 DPC 0.25 CMC의 경우, 0.0293이므로 제거율이 증가하였음을 알 수 있다. 이 수치는 계면활성제가 ZVI와 TCE의 흡착에 상당한 도움을 주었기 때문으로 사료된다. 또한 CMC이상의 농도에서 0.0178로 제거율이 급격히 떨어진 것은 계면활성제가 미셀을 형성하기 시작하면서 오히려 ZVI와 TCE의 흡착에 방해가 된 것으로 보인다.

표 2. Rate constant summary (/h)

Conditions		Rate constant	Conditions		Rate constant
Control		0.0206	Control		0.0206
DPC Cationic	0.25 CMC	0.0293	Brij30 Nonionic	0.5 CMC	0.0132
	0.5 CMC	0.0267		CMC	0.0143
	CMC	0.0178		2 CMC	0.0128
DTAC Cationic	0.25 CMC	0.0138	Brij35 Nonionic	0.5 CMC	0.0155
	0.5 CMC	0.0145		CMC	0.0182
	CMC	0.0143		2 CMC	0.0154
SDS Anionic	0.125CMC	0.0105	Brij36 Nonionic	0.5 CMC	0.0132
	0.25 CMC	0.0133		CMC	0.0128
	0.5 CMC	0.0144		2 CMC	0.0132

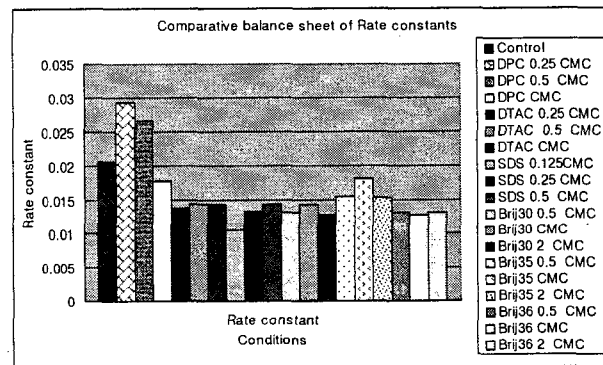


그림 6. Comparative balance sheet of Rate constants

그림 6 에서는 DPC 가 다른 계면활성제에 비해 얼마나 높은 반응속도상수를 갖는지를 간단히 도식화하여 보여주고 있다.

4. 결론

이 연구에서는 ZVI를 사용하여 TCE를 제거할 때 어떠한 계면활성제를 사용하는 것이 제거율이 높은가를 알아보기 위해 종류별, 농도별 계면활성제의 변화를 주고 그에 따른 제거율의 차이를 비교하고 분석하였다. 양이온 계면활성제 DPC 0.25 CMC 첨가했을 때에 가장 높은 TCE 제거율을 보여주었고, 음이온성 계면활성제 SDS 혹은 비이온성 계면활성제 Brij series는 거의 모두가 ZVI 단독으로 반응할 때보다 상당히 낮은 수치를 보여주고 있었다. 이는 양이온성 계면활성제의 경우 TCE와 ZVI간의 흡착을 극대화 시켜서 TCE의 탈염소화반응을 촉진시킨 것으로 사료된다. 그러나, 양이온 계면활성제는 음이온, 비이온 계면활성제보다 독성이 강하며, 양이 많을 경우에는 자연계나 인체에 위험할 수 있으며 구성 성분이 환경적으로 불리한 면이 많기 때문에 음이온성 혹은 비이온성 계면활성제와의 혼합이나 전환으로의 추가적인 연구가 필요하다.

5. 참고문헌

- [1] P.D. Hooker.; K.J. Klabunde, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1243-1247, 1994.
- [2] B.J. Butler, J.F.; Barker, in.; J.F. Pankow, J.A. Cherry (Eds.), *Waterloo Press*, Portland, OR, 1996.
- [3] I. Hua, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 864-871, 1996.
- [4] Matheson, L.; J. Tratnyek, P.G. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045-2053, 1994.
- [5] Schreier, C. G.; Reinhard, M. *Chemosphere*, **29**, 1743-1753, 1994
- [6] Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F. *Ground Water* **32**, 958-967, 1994.
- [7] Johnson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2634-2640, 1996.
- [8] Bizzigotti, G. O.; Reynolds, D. A.; Kueper, B. H. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 472-478, 1997.
- [9] Arnold, W. A.; Roberts, A. L. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1794-1805, 2000.
- [10] Burris, D. R.; Campbell, T. J.; Manoranjan, V. S. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2850-2855, 1995.
- [11] Liang, L.; Korte, N.; Goodlaxson, J. D.; Clausen, J.; Fernando, Q.; Muftikian, R. *Ground Water Monit. Rem.* **17**, 122-127, 1997.
- [12] Wang, C.; Zhang, W. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2154-2156, 1997.
- [13] Cheng, S.; Wu, S. *Chemosphere* **41**, 1263- 1270, 2000.
- [14] Li, Z. *Adv. Environ. Res.* **2**, 244-250, 1998.
- [15] Kim, Y.; Carraway, E. R. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2014-2017, 2000.
- [16] Johnson, T. L.; Fish, W.; Gorby, Y. A.; Tratnyek, P. G. *J. Contam. Hydrol.* **29**, 377-396, 1998.
- [17] Broxton, T. J.; Cox, R. A. *Can. J. Chem.* **71**, 670-673, 1993.
- [18] Daniels, A., Li, Z., *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3713-3717, 2001