

0가 철분을 이용한 유기염소화합물의 환원적 탈염소화 Reductive Dechlorination of Chlorinated Organic Compounds Using Zero-Valent Iron

이 창 수*, 배 우 근**
Chang-soo Lee*, Woo-keun Bae**

<Abstract>

The purpose of study is to examine the sensitivity of the rate of degradation to initial TCE concentration and iron concentration in the solution. The batch tests were executed to assess the degradation rate at varying initial conditions. First order rate constants(k_a) were more rapid with the lower initial TCE concentration, However the correlation was not always linear between k_a and initial TCE concentration. k_a was proportionally increased as the increasing surface area. It implied that the effective reactive surface area acted as the limiting factor on the reductive dechlorination of TCE by iron.

Key words : trichloroethylene, zero-valent iron, dechlorination, groundwater contamination

1. 서 론

최근 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene, PCE) 등의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)에 의한 토양 및 지하수 오염문제가 새로운 환경문제로서 주목을 받고 있다^{1), 2)}.

지금까지 VOCs에 의한 토양 및 지하수오염에 대한 정화대책으로서 양수처리법 및 오염물질의 휘발성에 중점을 둔 토양가스 추출법 등의 처리기술이 많이 이용되고 있다³⁾. 이러한 정화기술은 비교적 단시간에 대량의 오염물질의

회수가 가능하고 특히 오염원 부근의 고농도 영역에 대해서는 효과적이다. 그러나 이들 방법은 오염이 저농도일 경우, 환경기준치를 만족시키기 위해서는 장기간의 시간이 요구되며, 오염원부근에 기존의 구조물이 있을 경우 적극적인 정화대책을 수립하기가 어려우며 추출 후 처리의 문제 등이 있다.

이러한 특성 등을 가진 오염부지에 대한 새로운 정화기술로서 반응성 정화벽(reactive barrier)을 이용한 지하수 오염 정화시스템이 최근 많은 관심을 모으고 있다^{4), 5)}. 반응성의 재료를 혼합한 투수성의 정화벽을 오염부지의 하류측

* 위덕대학교 환경과학과 전임강사, 工博
e-mail : cslee@mail.uiduk.ac.kr

** 한양대학교 토목환경공학과 부교수, 工博
e-mail : wkbae@mail.hanyang.ac.kr

* Full-time lecture, Dept. of Environ. science Uiduk University

** Associate Prof., Dept. of Civil & Environ. Eng. Hanyang University

에 설치하고 지하수 흐름을 유지하면서 지하수 중에 포함되어 있는 오염물질만을 정화하는 공법이다. 종래의 오염원 주위 차단법이나 지하수 양수처리법과 비교할 때 본 공법은 시공 후의 유지관리가 쉬우면서도 오염물질의 독성을 제거할 수 있는 장점이 있어 조기 실용화가 기대되고 있다. 반응성 정화벽의 재료로는 활성탄 등의 흡착성재료, 천이금속(遷移金屬) 및 그 화합물과 같은 화학적 재료 및 생물학적으로 오염물질을 분해하는 재료 등 오염물질의 성질에 따른 다양한 재료의 선택이 필요하다⁶⁾. 특히, 휘발성 유기염소화합물에 대해서는 0가(價)의 금속철분이 비교적 저가이고, 대량으로 입수가 가능하며, 비교적 반응속도가 빠르다는 장점이 있어 많은 관심을 모으고 있다. 0가 철분을 이용한 TCE 등의 유기염소화합물의 분해에 대한 연구는 Matheson과 Tratnyek⁷⁾이 100메쉬(mesh)의 금속철분을 이용해서 사염화탄소의 분해실험을 실시하여 사염화탄소 소실량의 70%에 해당하는 클로로포름의 생성 및 클로로포름 소실량의 50% 상당의 디클로로메탄의 생성을 확인하였으며, 유기염소화합물에 의한 철분의 직접적인 산화반응으로서 탈염소반응을 제안하고 있다. Orth와 Gillham⁸⁾은 100메쉬의 전해철분을 이용해서 TCE 처리에 관한 칼럼실험을 실시하여 분해반응의 중간생성물로서 cis-1, 2-dichloroethylene, trans-1, 2-dichloroethylene 및 염화비닐의 생성을 확인했다. Horney⁹⁾ 등은 TCE가 철분의 표면에서 분해될 때 탄소수가 최대 6까지 되는 중간생성물의 확인을 통해 탈염소화반응 외에 탄화수소분자들의 결합반응이 일어나는 것을 확인하는 등의 유기염소화합물의 철분에 의한 분해기작에 관한 연구가 진행되고 있다.

그러나 철분에 의한 유기염소화합물의 환원에서 탈염소화 반응의 메카니즘이 아직 명쾌히 규명되어 있지 않고 반응성 정화벽에 의한 정화시스템의 설계시에 철분의 유기염소화합물 환원능력 및 지하수 수질 등의 영향에 대한 검토가 아직까지 충분치 못한 실정이다. 특히 국내의 지하수 수질조건 및 토양여건에 대한 적용 가능성 검토는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 휘발성 유기염소화합물에

의한 지하수 오염 정화를 위해 반응성 정화벽을 설계할 때, 정화벽의 규모 및 반응제 투입량 산정 등에 필요한 반응계수에 대해 연구하고자 하며 이를 위하여 휘발성 유기염소화합물의 분해에 영향을 미치는 요인으로서 대상 지하수의 유기염소화합물 농도, 철분의 반응면적, 용액의 초기 DO 및 pH 등을 선정하여 그 상관관계를 검토하였다.

2. 0가(價) 철분에 의한 탈염소화 반응의 화학적 배경

0가의 철이 수중에 있을 경우 철입자의 표면에 양극과 음극으로 분극이 발생하고, Fig.1 과 같은 산화환원 반응으로 탈염소화가 진행된다.

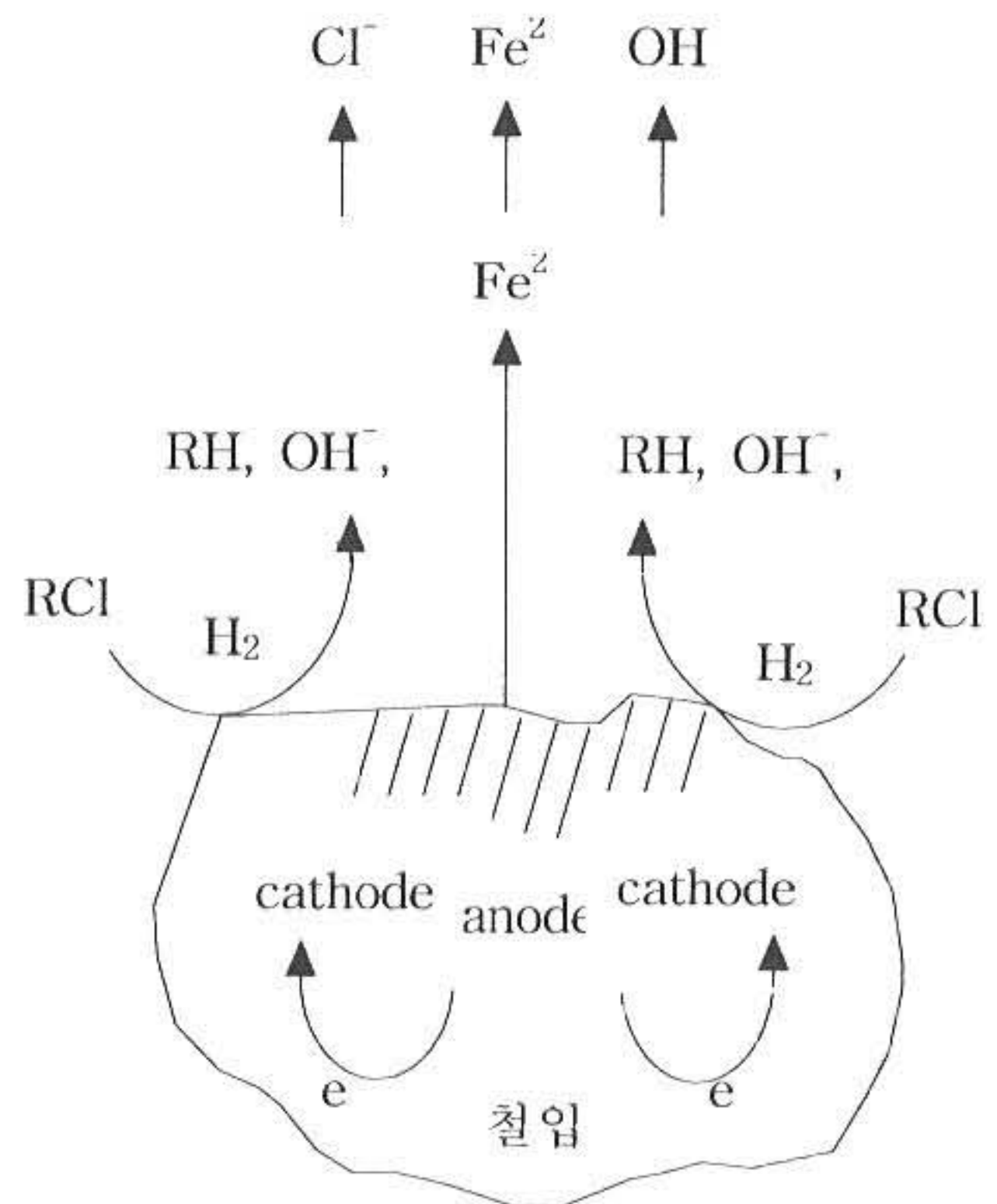
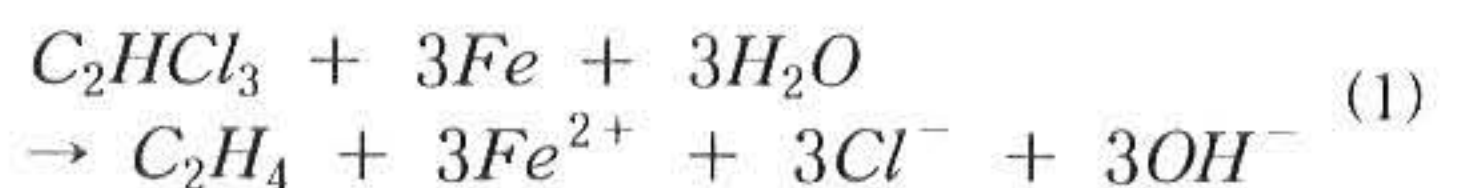
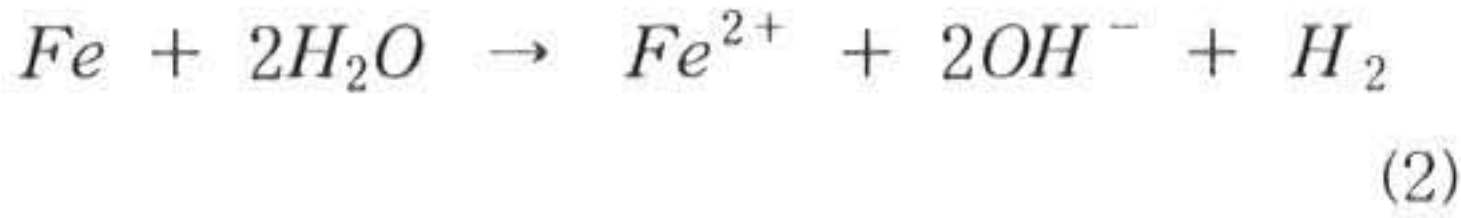


Fig. 1 Schematic model of reductive reaction^{10), 11)}

先崎 등^{12), 13), 14)}은 TCE의 분해실험을 실시하여 다음과 같은 탈염소반응을 제안하고 있다. 다음의 반응속도는 반응계내의 환원분위기 형성여하에 크게 영향을 받는다.



동시에 철분의 일부는 다음 식(2)와 같이 물과 반응해서 수소가스를 발생시킨다.



3. 재료 및 실험

3.1 재료

본 실험에 사용한 시약용 철분(순정화학)은 입자의 균질성을 도모하기 위하여 100 mesh의 철분을 325 mesh체로 가름하여 사용하였다. 또한 표면의 산화물을 제거하기 위하여 1N HCl 용액으로 세척한 후, 질소로 탈산소한 탈이온수로 3회 정도 세척한 후 질소 분위기의 건조로에서 건조시켰다.

3.2 Batch 시험

용량 120 mL의 바이알에 1N의 HCl용액으로 전처리한 시약용 입상 철분(100mesh)을 적당량 넣은 후 농도를 조정된 TCE 용액을 넣고, 바이알 내부에 기상부분이 생성되지 않도록 신속히 테프론 라이너가 부착된 고무 septa와 알미늄 캡으로써 밀봉한 후 바이알을 20°C 항온에서 250rpm 정도로 교반하여 반응시간별 TCE농도를 측정하였다.

TCE 농도분석은 Hexane 추출법을 이용하였으며, 농도분석을 위한 장비로서 Varian사의 star 3400GC 모델을 이용하였다. 검출기는 ECD를 사용하였으며, 사용칼럼은 내경 0.53mm인 RTX-502.2칼럼을 이용하였다. 분석 칼럼조건은 40°C에서 2분간 정지, 100°C까지 8°C/min 승온, 그리고 100°C에서 0.5 min 고정하였다. 실시한 실험 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Experimental Conditions

Factors	Condition	Remarks
concentration (mg/L)	0.44, 2.45, 11.24	DO, pH, Reactive area : Fix
DO(mg/L)	2, 5	Co., pH, Reactive Area : Fix
pH	6, 8, 10	Con., DO, Reactive Area : Fix
Reactive Area(m ²)	2.5, 7.5, 25	Con., DO, pH : Fix

4. 실험결과 및 고찰

TCE 농도감소에 대한 각 인자들의 영향을 살펴보기 위하여 식 (3)과 같은 유사 1차반응식을 이용하여 1차 반응상수를 산정하였다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_a C \quad (3)$$

여기서, C 는 TCE 농도(mg/L), t 는 시간 (hr), and k_a 는 1차반응상수 (1/hr) 이다.

1) 초기농도의 영향

TCE의 초기농도가 반응속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 초기농도를 표 1과 같이 조정하여 실험한 결과는 Fig. 3와 같다. 이 때 1차 반응상수 k는 0.076, 0.052 및 0.032(1/hr)로 나타났다. 0가 철분에 의한 TCE의 환원분해속도는 반드시 TCE농도에 대한 1차 반응으로 나타나지 않으며, 고농도에서 반응에 영향을 미치는 다른 원인이 있음을 시사해 주고 있다.

2) 반응면적의 영향

철분의 반응면적이 반응속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 철분의 양을 1, 5, 10 g으로 하여 실험을 실시한 결과는 Fig. 4와 같다. 이 때, 1차 반응상수 k는 0.014, 0.052 및 0.179(1/hr)로 나타났다. TCE의 분해속도는 반응면적에 거의 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 철분의 유효표면적이 TCE 환원분해의 limiting factor로 작용하고 있다는 것을 시사하고 있다.

3) 초기 pH의 영향

0가 철분에 의한 탈염화 반응시 1M의 TCE 분해시 3M의 알카리가 생성되므로 pH가 높을 경우에는 철표면에 산화침전물이 생성되기 쉬운 환경을 조성한다. 따라서, 초기 pH가 반응속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 NaOH용액을 첨가하여 pH를 6, 8, 10으로 조정하여 실험을 실시한 결과는 Fig. 5와 같다. 이 때, 1차 반응속도는 0.052, 0.043, 0.045(1/hr)로 pH가 반응속도에 미치는 영향은 거의 없었다. 이는 본 실험이 250rpm의 교반속도로 반응을 진행시켰기 때문에 철분표면의 산화침전물 생성을 억제 한 것으로 판단된다.

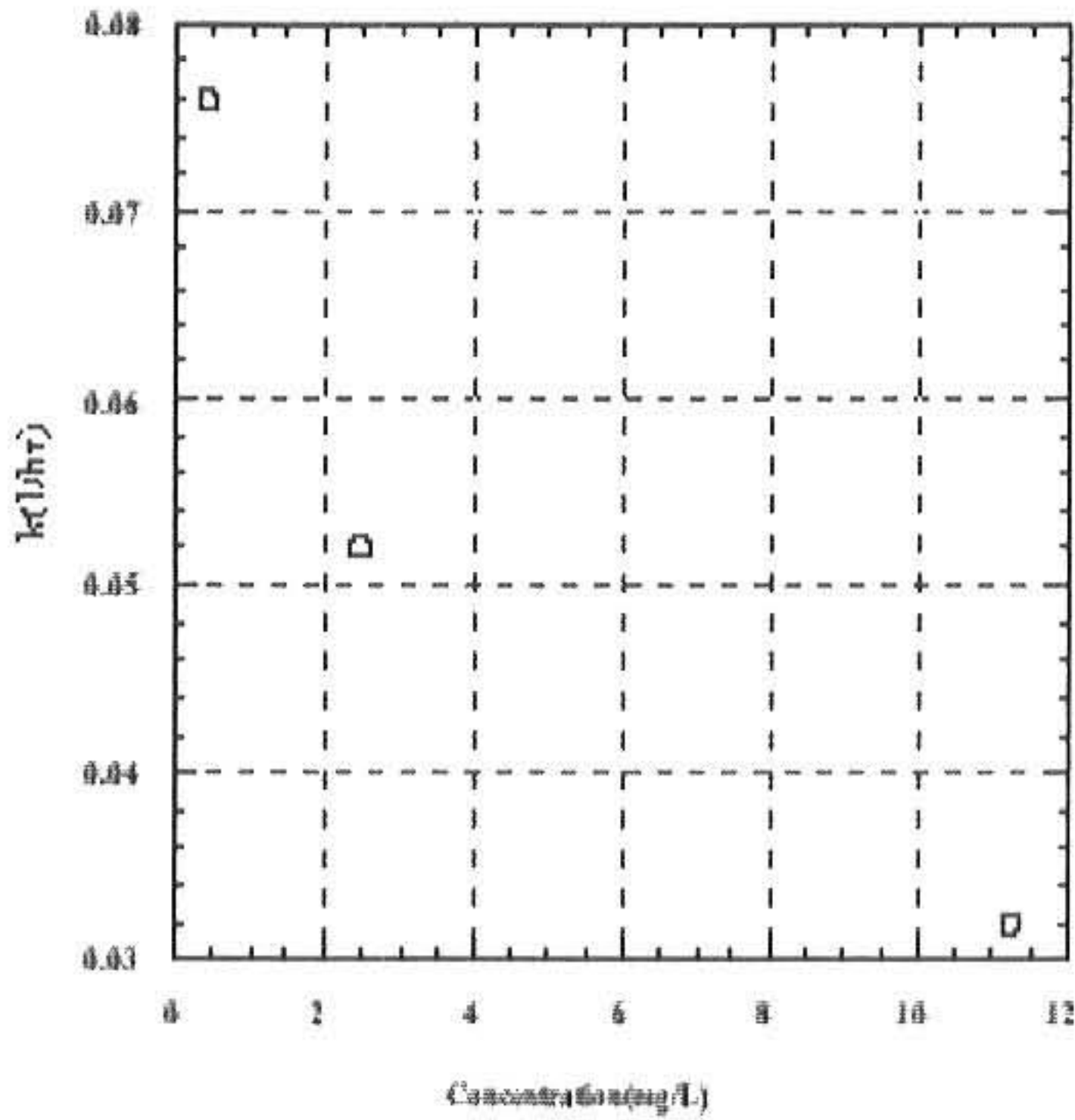


Fig. 3 Effect of initial TCE concentration upon the pseudo-first-order rate constant, k , of TCE dehalogenation by iron metal

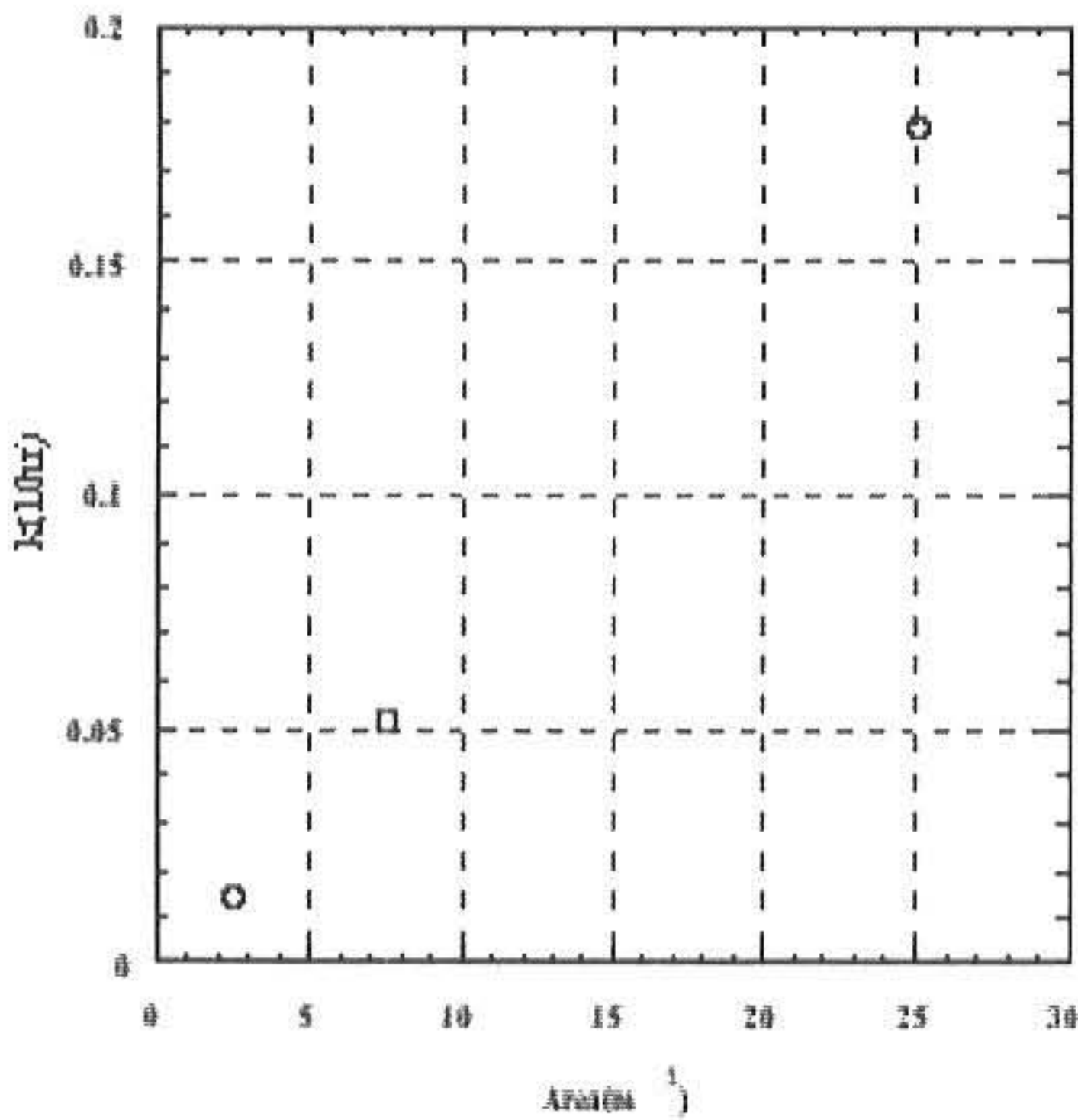


Fig. 4 Effect of surface area of iron upon the pseudo-first-order rate constant, k , of TCE dehalogenation by iron metal

4) 초기 용존산소량의 영향

초기의 용존산소량이 철분에 의한 TCE의 환원적 탈염소화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 초기 DO를 2와 5로 조정하여 실시한 결과는 Fig. 6과 같다. 실험전과정에 대한 분해상

수는 용존산소량과 큰 관계가 없었으나, 반응초기의 TCE 분해속도는 DO가 낮을 경우가 훨씬 빨랐다.

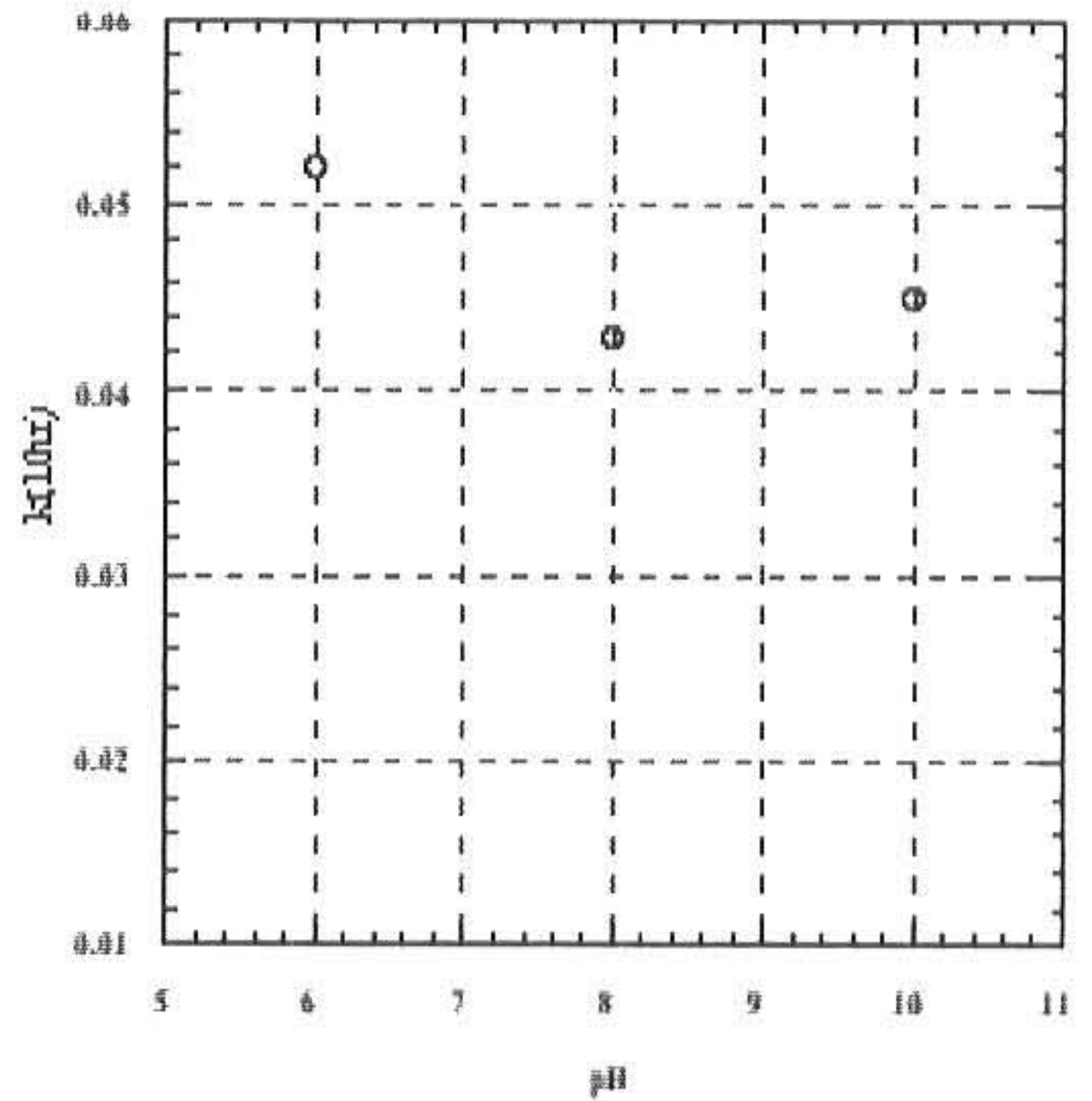


Fig. 5 Effect of pH in the solution upon the pseudo-first-order rate constant, k , of TCE dehalogenation by iron metal

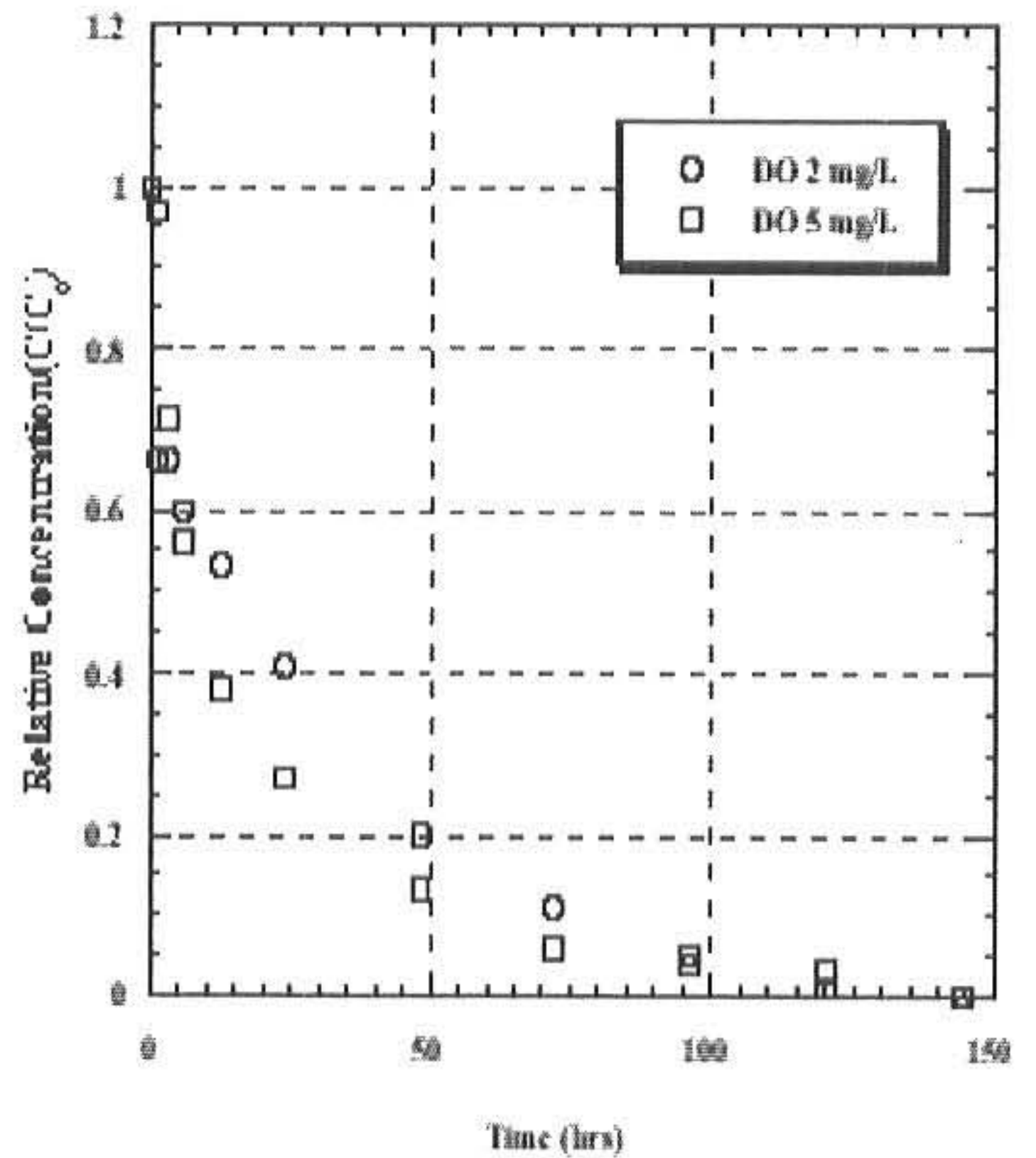


Fig. 6 Effect of initial DO in the solution upon the pseudo-first-order rate constant, k , of TCE dehalogenation by iron metal

5. 반응면적을 고려한 반응모델의 적용

Fig. 2와 Fig. 3에서 0가 철분에 의한 TCE의 환원분해속도는 반드시 TCE농도에 의한 1차 반응만으로 나타나지 않았으며 반응면적에 거의 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 반응면적을 고려한 반응상수를 구하기 위하여 식 (3)에 반응면적을 고려하여 식 (4)와 같이 정리하였다.

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k_b \rho_a C \quad (4)$$

여기서, k_b 는 비반응 속도상수 ($L/hr \cdot m^3$), and ρ_a 는 철분 표면적 농도 (m^2/L)이다. 식 (4)를 이용하여 구한 반응면적별에 대한 k_b 값은 6.73×10^{-4} , 7.50×10^{-4} 과 8.57×10^{-4} 로 산정되어 식 (3)을 이용하여 구한 k_a 값보다는 속도상수 값의 이산도가 훨씬 작은 것을 알 수 있었다.

6. 결론

0가의 철분을 이용하여 휘발성 유기염소화합물에 의해 오염된 지하수의 정화를 실시할 때, 철분의 환원능력에 영향을 끼치는 인자로서 유기염소화합물 초기농도, pH, 용존산소 농도 및 반응면적 등을 선정하여 반응계수와와의 관계를 규명하기 위하여 batch test를 실시하여 평가해보았다. 그 결과, 유사 1차반응 속도상수는 TCE의 초기 농도가 낮을수록, 반응면적이 클수록 증가하였으며, 특히 반응면적과는 선형적인 관계를 나타내어 0가 철분에 의한 TCE의 환원분해는 반응면적이 가장 중요한 영향인자임을 알 수 있었다. 초기 DO의 영향은 반응초기에는 DO가 낮을 경우 반응속도가 빨라지는 경향이 있었으나 전체 반응속도는 거의 차이가 없었다. 이는 0가 철분에 의한 TCE의 환원분해반응에서는 용액의 초기 DO 농도는 반응속도에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 0가 철분에 의한 TCE의 환원적 탈염소화반응에 대한 일반적인 모델의 개발을 위하여 면적 농도를 고려한 반응모델을 적용하여 반응속도를 산정해 본 결과, 속도상수 값들이 유사 1차반응 모델을 이용하여 구한 속도상수 값보

다는 이산도가 작아졌지만 반응에 대한 대표값으로 표현하기에는 다소 무리가 있었다. 따라서 0가 철분에 의한 TCE의 환원적 탈염소화반응은 반응면적을 포함하는 다른 영향인자들을 고려하여 반응모델을 개발하여야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) 村岡浩爾 : 最近の地下水汚染について, 日本土木學會論文集, 405/II-11, pp. 282-288, (1985)
- 2) 한정상 : 국내 지하수의 문제점과 현행 지하수법 개정의 당위성, 지하수환경학회 한국토양환경학회 춘계공동 발표회, pp. 111-148, (1999)
- 3) Shan C., Falta R. W. and Javandel I., : Analytical Solutions for Steady State Gas Flow to a Soil Vapor Extraction Well, *Water Resour. Res.*, 25, pp. 1105-1120, (1992)
- 4) Starr R. C. and Cherry A. C., : In Situ Remediation of Contaminated Groundwater-the Funnel-and-Gate System, *Ground Water*, 32, pp. 465-476, (1994)
- 5) Gillham R. W., Blowes D. W., Ptacek C. J. and O'Hannesin S. F., : Use of Zero-Valent Metals in In-Situ Remediation of Contaminated Ground Water, *Proceedings of the Thirty-third Hanford Symposium on Health and the Environment, In-Situ Remediation : Scientific Basis and Future Technologies*, pp. 913-930, Richland, Washington, (1994)
- 6) Gillham R. W. and O'Hannesin S. F., : Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron, *Ground Water*, 32, pp. 958-967, (1994)
- 7) Matheson L. J. and Tratnyek P. G., : Reductive dehalogantion of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp. 2045-2053, (1994)
- 8) Orth S. W. and Gillham R. W., : Dechlorination of Trichloroethylene in Aqueous Solution Using Fe, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30 (No. 1), pp. 66-71 (1994)

- 9) Horney D. P., Mackenzie P. D., Salvo J. J. and Sivavec T. M., : Zero-Valent Iron Treatability Study for Groundwater Contamination with Chlorinated Organic Solvents at the Paduach, KY GDP Site, GE Corporate Research & Development, final report, pp. 1-9, (1995)
- 10) 先崎哲夫, : 有機鹽素化合物汚染地下水を低溫で無害處理, 高壓ガス, **32**, pp. 30-34, (1995)
- 11) 先崎哲夫, : 有機鹽素化合物汚染地下水の處理—金屬鐵付着活性炭による低溫下處での理技術—, *PPM*, **32**, pp. 64-70, (1995)
- 12) 先崎哲夫、雄谷裕男, : 還元處理による有機鹽素化合物除去, 工業用水, **357**, pp. 2-7, (1988)
- 13) 先崎哲夫、雄谷裕男, : 還元處理による有機鹽素化合物除去(第2報), 工業用水, **369**, pp. 19-29, (1989)
- 14) 先崎哲夫、雄谷裕男, : 還元處理による有機鹽素化合物除去(第3報), 工業用水, **391**, pp. 29-35, (1989)

(2001년7월 23일 접수, 2001년 11월 26일 채택)