

오염 토양/지하수 복원을 위한 나노 기술 응용

류안나 · 최희철[†]

광주과학기술원 환경공학과

Application of Nano-Technology to Contaminated Soil/Groundwater Remediation

Anna Ryu · Heechul Choi[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

1. 서론

나노 기술은 최근 모든 연구 분야에 걸쳐 가장 큰 관심을 받으며 집중되고 있는 연구분야이다. 환경 분야에서 역시 나노 기술은 기존 처리 기술들의 향상을 크게 가져 올 수 있는 분야로 많은 연구자들이 환경 나노 기술 개발을 위해 노력하고 있다. 그 중에서도 나노 영가철(Nano scale zero-valent iron, NZVI)을 이용한 토양/지하수 내 오염 물질 제거는 환경 분야에 적용 되고 있는 대표적인 나노 기술중의 하나이다. 나노 영가철은 나노 스케일의 사이즈로 인해 표면적과 반응성이 매우 증대 된다. 이러한 높은 반응성으로 할로젠화 유기용제, 금속/비금속 등의 다양한 오염 물질들을 효과적으로 제거할 수 있으며 기존의 처리 기술들에 비해 경제적이란 장점이 있다.¹⁻⁶⁾ 그리고 토양/지하수 복원 현장에 투입하여 오염원을 직접 처리 할 수 있다는 장점도 가지고 있다. 나노 영가철의 개발 이후 나노 영가철의 반응성을 높이며, 토양 내에서 낮은 이동성과 같은 현장 적용에서의 단점들을 보완하려는 시도들이 진행되어 왔다. Pd과 같은 촉매로 나노 영가철의 표면을 코팅하거나⁷⁾ Ni 등의 물질과 혼합된 나노 입자를 제조 하여 나노 영가철의 반응성을 높이는가 하면,⁸⁾ 나노 영가철의 표면을 polymer나 carbon 등으로 코팅하여 토양 매질 내에서의 이동성을 높이는 연구들이 진행되어 왔다.^{6,9)} 녹말을 이용하여 나노 영가철의 수용액 내에서의 분산되는 능력을 증진 시키거나,¹⁰⁾ triblock polymer 등을 이용하여 비수성 오염물질에의 접근성을 높이는¹¹⁾ 연구들 역시 이러한 시도의 한 예이다. 본고에서는 이러한 나노 영가철을 이용한 토양/지하수 복원 기술에 대해 소개하고 그 동향을 알아보 고자 한다.

2. 나노 영가철 제조

나노 영가철의 제조 방법은 화학적 제조법, sol-gel법, 그

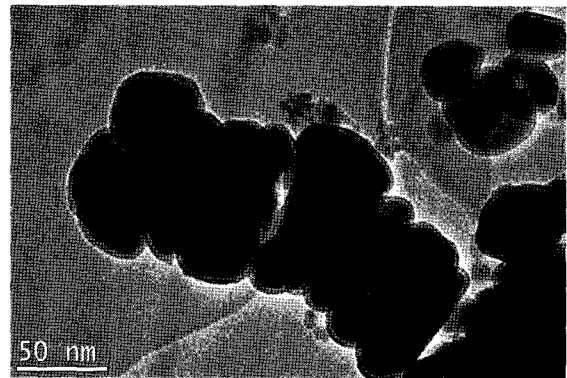


Fig. 1. TEM image of NZVI.

리고 마이크로 에멀전법 등의 여러 방법이 있다. 그 중에서도 화학적 방법은 제조법이 간편하며 가장 많이 이용되고 있는 방법이다. FeCl₃와 NaBH₄를 이용한 나노 영가철의 화학적 제조 메커니즘은 다음과 같다.¹²⁾

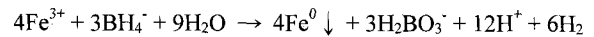


Fig. 1은 화학적 방법을 통해 제조한 나노 영가철의 Transmission electron microscope(TEM) 이미지이다. 그림에서 보는 것과 같이 나노 영가철은 입자의 표면이 산화철 층으로 둘러싸이고 내부는 영가철 상태인 core-shell 구조를 가진다. 제조된 나노 영가철은 1~100 nm의 사이즈로 개개의 입자가 응집되어 chain과 같은 형태를 지니며, 마이크로 사이즈의 영가철의 표면적이 1 m²/g 보다 작은 것에 반해 나노 영가철의 경우 33.5 m²/g 정도로 표면적이 크게 증가 된다.

3. 나노 영가철을 이용한 토양/지하수 내 오염물 제거

3.1. 나노 영가철을 이용한 할로젠화 유기용제 제거

나노 영가철을 이용한 토양/지하수 복원 중 가장 대표적인 것은 할로젠화 유기용제 제거이다. 이는 기존의 Pump and

E-mail: hcchoi@gist.ac.kr

Tel: 062-970-2441

Fax: 062-970-2434

treat이나 Soil vapor extraction 공법에 비교해 매우 경제적이며 효과적인 것으로 나타났다. 토양/지하수 내의 할로젠화 유기용제는 Dense non aqueous phase liquid(DNAPL)의 형태로 존재하는 경우가 많은데, 이는 토양/지하수 내에서 대수층 깊은 곳에 잔류하며 낮은 용해도로 인해 지속적인 오염원이 된다. 이러한 DNAPL은 기존의 공법으로는 오염원의 완전한 제거가 어렵고 막대한 비용이 요구 된다.^{13,14)} 나노 영가철을 이용할 경우 나노 영가철을 오염원에 직접 주입하고 토양 매질을 따라 오염원에 도달시켜 할로젠화 유기용제 잔류상들을 분해 할 수 있다.

할로젠화 유기용제의 예로는 trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane 등이 있다. 이러한 오염물들은 주로 산업용 세정제 등으로 많이 사용이 되고 있으며, 그 사용량이 매우 방대하다. 이들이 나노 영가철과 반응하게 되면 나노 영가철로부터 전자를 공급받아 α -elimination, β -elimination, hydrogenolysis, hydrogenation 등의 경로를 통해 dechlorination이 일어나게 되며, 최종적으로는 ethene 등과 같은 무해한 물질로 분해된다. 나노 영가철 특히 촉매로 코팅된 나노 영가철은 이러한 dechlorination에 탁월한 성능을 지닌 것으로 여러 연구들을 통해 증명 되었다. 예를 들면, Wang and Zhang은 주어진 조건의 회분식 실험에서 2 g/100 mL 나노 영가철을 이용하여 20 ppm의 trichloroethylene(TCE)를 두 시간 이내에, Pd로 코팅된 나노 영가철의 경우 30분 이내에 제거 할 수 있음을 보고 하였다. 또 Schrick et al.은⁸⁾ Ni-Fe 나노 입자 0.1 g/40 mL을 이용하여 24 ppm의 TCE를 120분 이내에 제거 할 수 있음을 보고 하였다.

3.2. 나노 영가철을 이용한 중금속/비금속 제거

나노 영가철을 이용한 토양/지하수 복원의 또 다른 예는 중금속/비금속 제거이다. 최근 영가철을 이용한 다양한 중금속 제거에 관한 여러 연구가 수행 되어 왔었다. 이들 중금속 중 Cr(VI)과 Pb(II)는 먹는 물 중에서 발견될 수 있고, 각각 이타이이타이병이나 신체에 통증과 마비 등의 증독을 일으키는 독성을 가지고 있다. Ponder et al.은⁵⁾ 나노 영가철을 이용한 Cr(VI)과 Pb(II) 제거에 대해 발표 하였는데, 레진을 이용하여 개질한 나노 영가철을 이용하여 Cr(VI)과 Pb(II)를 제거하는 회분식 실험을 수행하였다. 10~30 nm의 사이즈로 제조가 된 나노 영가철은 Cr(VI)를 Cr(III)으로 Pb(II)를 Pb(0)

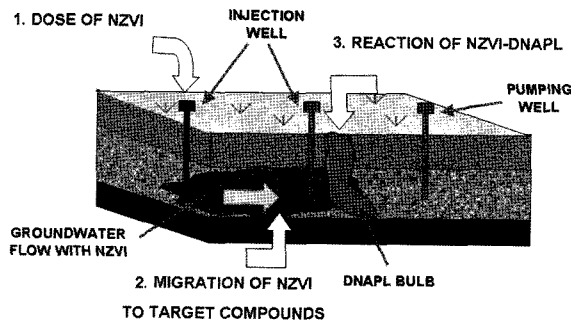


Fig. 2. Schematic of NZVI application for the remediation of soil/groundwater contaminated by DNAPL.

로 환원 시키며 자신은 goethite(α -FeOOH)로 산화가 된다. 이들은 회분식 실험 결과를 통해서 나노 영가철이 마이크로 사이즈의 영가철이나 과립형태의 영가철 보다 30배 우수한 흡착 능력을 보인다고 보고 하였다.

나노 영가철을 이용하여 제거 할 수 있는 대표적 비금속은 비소이다. 비소는 신경 마비, 피부 발진 등을 일으키는 독성 물질이다. 이는 많은 국가들에서 나타나는데 특히 동남아 지역과 미국 등의 국가들의 지하수에서 발견되며 만성 증독을 일으키고 있는 물질이다. 본 연구실에서는 나노 영가철을 이용하여 지하수 중에 포함되어 있는 As(III)와 As(V)를 제거 하는 실험을 수행하였다.^{2,15)} 나노 영가철을 사용한 비소 제거는 흡착에 의해 이루어지는데 본 연구실에서 수행한 회분식 실험 결과에서 As(III)는 $0.07 \sim 1.3 \text{ min}^{-1}$ 그리고 As(V)의 경우는 $0.02 \sim 0.71 \text{ min}^{-1}$ 의 pseudo first order observed reaction rate constant(k_{ob}) 값을 얻었다. 이는 마이크로 영가철에 비해 약 1,000 배 정도의 높은 수치로 나노 영가철을 이용하였을 때 비소의 처리 효율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 나노 영가철의 비소 흡착은 pH의 영향을 받는데, 이온 강도 0.01 M NaCl의 용액에서 pH 변화에 따른 흡착력을 테스트 한 결과 As(III)의 경우는 pH 4~10에서 1.0 mg/L의 As(III)가 1.0 g/L의 나노 영가철에 88.6~99.9% 흡착되는 결과를 보였고, pH 10 이상에서는 급격히 흡착력이 감소하는 것을 보였다.^{2,15)} As(V)의 경우도 pH 3~9의 범위에서 1.0 mg/L의 As(III)가 0.1 g/L의 나노 영가철에 84.7~100% 흡착이 되고 그 이상에서는 흡착이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 나노 영가철이 현장 적용에서 지하수의 pH 범위 내에서 pH의 변화에도 효과적으로 비소를 제거 할 수 있는 능력을 가지고 있다는 것을 보여준다고 할 수 있겠다. 또한 경쟁 이온으로써 HCO_3^- , H_4SiO_4^0 , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 가 지하수 내에 존재하게 될 경우 나노 영가철에의 비소 흡착반응이 저하 될 수 있음을 발견 하였다.^{2,15)}

그 밖에도 나노 영가철은 멤브레인 표면에 고정시켜 TCE를 제거 하거나, NO_3^- 를 제거하는 등 다양한 연구 분야에의 적용을 위해 연구 되고 있다.

4. 나노 영가철의 표면 개질

나노 영가철은 뛰어난 오염물 제거 능력을 가지고 있지만 할로젠화 유기용제와의 반응 시 느린 반응 속도로 인한 부산물의 생성, 토양 매질 내에서 이동성의 한계 등의 현장 적용을 위해 개선해야 할 점들을 가지고 있다. 이러한 한계들을 극복하기 위해 다양한 나노 영가철의 표면 개질이 시도 되었다.^{6,10,12)}

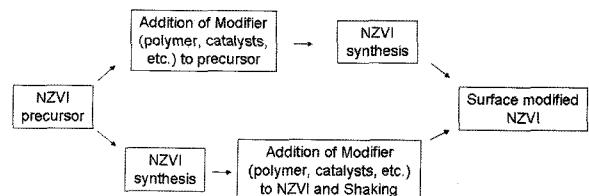


Fig. 3. Schematic diagram of surface modification method of NZVI.

4.1. 이중 금속 표면 개질에 의한 나노 영가철의 반응성 향상

Wang and Zhang은¹²⁾ 나노 영가철의 반응성을 증대시키기 위하여 Pd를 나노 영가철 표면에 코팅시켜 TCE 분해 반응을 테스트 한 결과 Pd 코팅을 하지 않은 경우 보다 Surface-area-normalized rate constants(k_{SA}) 값이 30배 향상 되는 것을 보고 하였다. Lin et al.은¹⁶⁾ Pd 외에도 Pt, Ru, Au와 같은 촉매들이 TCE의 dechlorination에 미치는 영향에 대해서 연구 하였는데, 실험을 통해 0.3 g의 1.5% Ru/Fe가 100 μ L TCE를 80분 이내에 제거 할 수 있는 것을 발견하였다. 이를 통해 그들은 Ru가 비싼 Pd를 대신 할 수 있는 촉매로 사용될 수 있다고 말했다. 이외에도 다양한 촉매들도 여러 연구자들에 의해 연구가 되었다. 나노 영가철의 반응성 증진을 위해 영가철의 표면을 촉매로 코팅하는 것뿐 아니라, Ni 등과 같은 금속을 나노 영가철 제조시 함께 환원 시키는 나노 입자들도 제조되었다. Schrick et al.은⁶⁾ 25%에 이르는 Ni를 Fe와 동시에 환원시켜 나노 입자를 제조하였는데, Ni-Fe 입자는 TCE 분해에 있어서 나노 영가철과 비교해 k_{SA} 값이 50 배 정도 증가 하는 효과를 보였다.

4.2. 폴리머를 이용한 나노 영가철의 표면 특성 변화

나노 영가철을 현장에 적용하기 위해서는, 나노 영가철이 토양 매질을 효과적으로 통과해 오염물에 도달하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 나노 영가철의 분산성이나 이동성, 오염물에의 접근성 등을 높히려는 시도들도 있었다. He and Zhao는¹⁰⁾ 나노 영가철이 높은 반응성으로 인하여 주변 물질들과 반응하거나 또는 응집 되는 현상을 막기 위하여 녹말로 표면을 코팅한 나노 영가철을 제조 하였다. 이 결과 녹말로 개질된 나노 영가철은 응집현상이 줄어드는 것을 발견하였다. 평균 입자 사이즈가 14.1 nm, 표면적이 55 m^2/g 으로 증가하였고, 수용액 내에서 응집으로 인해 가라앉는 현상이 역시 감소하여 수일간 분산된 상태를 유지 할 수 있었을 뿐만 아니라 TCE 등의 dechlorination 증진 효과 역시 있음을 발견 하였다.

Schrack et al.은⁶⁾ 나노 영가철의 토양/지하수 내에서의 이동성을 증진시키기 위해 친수성 탄소(C)와 poly-acrylic acid(PAA)를 이용하여 나노 영가철의 표면을 개질하였고, 개질 여부에 따른 토양 매질 내에서의 이동성을 비교하였다. Fe/C와 Fe/PAA의 경우 diffusion을 통해 토양 컬럼을 통과하였지만, 표면을 개질하지 않은 나노 영가철의 경우 clay를 많이 포함한 토양을 제외한 모든 토양을 통과하지 못하였다. Schrick et al.은 표면 개질 물질의 음전하가 토양 매질 내에서의 나노 영가철의 이동을 증진시킨다고 결론 내렸다. 본 연구실에서 비이온 계면활성제인 Tween 20를 이용하여 수행한 나노 영가철의 이동과 비소 흡착에 관한 연구¹⁷⁾에서 역시 표면 개질을 하지 않은 나노 영가철은 모래로 충전된 컬럼 상층부에 응집되어 컬럼을 통과하기 어려운 반면 표면 개질된 나노 영가철은 컬럼을 통과하며 이동성이 증진되는 것을 보여주었다. 또한 Tween 20을 이용한 나노 영가철의 표면 개질

이 As(III)의 흡착능을 증진 시키는 것을 알 수 있었다.

Saleh et al.은¹¹⁾ triblock copolymer를 이용하여 나노 입자의 표면 특성을 변형시켜 수용액 내에서의 안정적 분산성을 증진시키고, non aqueous phase liquid(NAPL) 표면에서의 흡착을 유도하고자 하였다. Copolymer의 poly(methacrylic acid) block은 영가철 표면에 강하게 흡착하고, poly(methyl methacrylate) block은 친유성 그룹으로 NAPL에 대한 강한 친화력을 가지며, 마지막으로 poly(styrenesulfonate) block은 강한 정전기적 척력을 제공하여 나노 영가철의 콜로이드 안정성을 제공한다. 이렇게 표면 개질된 나노 영가철은 분산성이 향상되고, 이를 이용하여 수용액 내에서 TCE와 dodecane의 에멀전 효과적으로 생성함으로써 NAPL에서의 흡착력이 증진되는 것을 보여주었다.¹¹⁾

4.3. 생분해성 계면활성제 이용 나노 영가철 표면 개질

본 연구실에서는 생분해성 계면활성제인 Tween 80(polyoxyethylenesorbitan monooleatesolution)을 이용하여 나노 영가철을 표면 개질하여 토양/지하수 내의 잔류상으로 존재하는 TCE등의 할로젠화 유기 용제를 제거하는 연구를 수행하고 있다. 표면 개질 물질은 나노 영가철의 제조 전 또는 후에 첨가가 가능한데(Fig. 3) 본 연구에서는 나노 영가철 제조 후 Tween 80을 첨가하여 나노 영가철의 표면을 코팅하였다. Fig. 4는 Tween 80을 이용한 나노 영가철의 표면 개질 모식도를 나타내고 있다. Tween 80은 비이온성 계면활성제로써 단량체에 친수성과 친유성 구조를 함께 가지고 있다. 따라서 나노 영가철에 흡착된 Tween 80은 위에서 언급되었던 표면 개질 물질들과 같이 친수성 구조를 통해 나노 영가철 입자들 간의 정전기적 척력을 증가 시키며 친유성 구조를 통해 DNAPL에서의 접근성을 증가 시킬 수 있다. 또한 Tween 80을 사용했을 때의 이점은 Tween 80이 식품에 사용되는 등급의 계면활성제로써, 토양/지하수 환경 내에서 영향이 평가되지 않은 다른 폴리머들과는 달리 생물학적 분해가 가능하다는 것이다. 그리고 DNAPL의 분해에 있어서 나노 영가철에 의한 dechlorination 이외에도 Tween 80로 인한 생물학적 분해 유도를 기대 할 수 있다는 것이다. 본 실험에서는 나노 영가철을 0.1 mM, 1 mM, 10 mM의 각각 다른 농도의 Tween 80 용액에서 코팅시켜 TCE 분해를 위한 회분식 실험을 수행하였다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 Tween 80로 코팅한 나노 영가철의 경우 20 ppm의 TCE를 2시간 이내에 20~90% 분해 할 수 있는 반면 표면을 개질 하지 않은 나노 영가철의 경우 동일한 조건에서 15% 정도만의 분해율을 보였다. 이 결과를 통해 Tween 80을 이용한 나노 영가철의 표면 개질이 TCE 분해에 증진 효과를 가져 올 수 있었다. 이는 흡착된 Tween 80이 나노 영가철 표면상의 TCE 농도를 높여 주어 나노 영가철 reactive site에서의 TCE 분해를 촉진시키기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험에서 나노 영가철 표면 개질을 위해 사용된 Tween 80은 TCE 분해 증진 효과 뿐 아니라 음전하를 띠는 친수성 구조의 기능기들로 인한 분산성의 증가와 토양 매질내에서의 이동성의 증가 역시 가져 올 수 있을 것으로 기대된다.

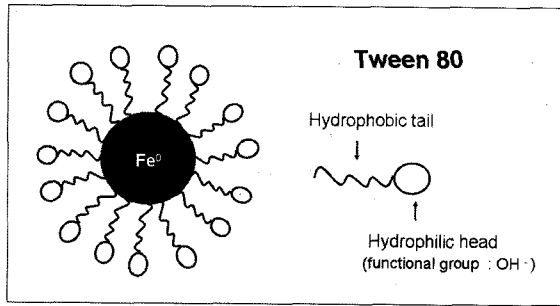


Fig. 4. Surface modification of NZVI by nonionic surfactant, Tween 80.

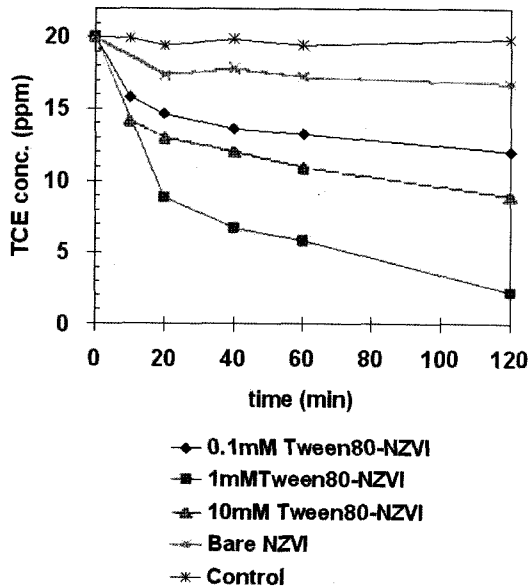


Fig. 5. TCE degradation by Tween 80 coated NZVI. (conditions: Initial TCE conc.: 20 ppm, INP dose: 10 g/L at pH 7, concentration of surfactant coating solution: 0.1, 1 and 10 mM Tween80).

5. 맺음말

나노 영가철은 할로젠화 유기용제, 금속/비금속 등으로 오염된 토양/지하수 복원을 위한 탁월한 물질로써 최근 이를 이용한 토양/지하수 복원을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 나노 영가철의 현장 적용에 어려움을 가지는 요소들을 극복하기 위한 다양한 노력들이 시도되고 있다. 특별히 이러한 나노 영가철의 표면 개질을 위해서는 토양/지하수 환경에 독성을 가질 수 있는 촉매들의 사용을 최소화시키고 생물학적 분해가 가능한 폴리머 사용하여 2차 오염을 방지하는 것이 중요하다고 하겠다. 나노 영가철은 뛰어난 오염물 제거 능력으로 인해 향후 토양/지하수 분야뿐 아니라, 다양한 분야의 처리 기술에 이용되며 기존의 수처리 기술의 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대 된다.

참고문헌

1. Joo, S. H., Feitz, A. J., Waite, T. D., "Oxidative de-

gradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(7), 2242~2247(2004).

2. Kanel, S. R., Grenèche, J. M., and Choi, H., "Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2045~2050(2006).

3. Lien, H. and Zhang, W., "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **191**, 97~105(2001).

4. Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., Driessen, M. D., "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), 1221~1230(2005).

5. Ponder, S. M., Darab, J. C., Mallouk, T. E., "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(13), 2564~2569(2000).

6. Schrick, B., Hydutsky, B., Blough, J., and Mallouk, T., "Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater," *Chem. Mater.*, **16**, 2187~2193(2004).

7. Lien, H. and Zhang, W., "Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles," *J. Environ. Eng.-ASCE.*, 1042~1047(1997).

8. Schrick, B., Blough, J. L., Jones, A. D., and Mallouk, T. E., "Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles," *Chem. Mater.*, **14**, 5140~5147(2002).

9. Zhang, W., Quan, X., Wang, J., Zhang, Z., Chen, S., "Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni-Fe nanoparticles under assistance of ultrasound," *Chemosphere*, **65**, 58~64(2006).

10. He, F. and Zhao, D., "Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(10) 3314~3320(2005).

11. Saleh, N., Phenrat, T., Sirk, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R. D., and Lowry, G. V., "Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface," *Nano letters*, **5**(13), 2489~2494(2005).

12. Wang, C. and Zhang, W., "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2154~2156(1997).

13. Arnold, W. A. and Roberts, A. L., "Pathways and kinetics of Chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles," *Environ. Sci. Technol.*, **34**,

- 1794~1805(2000).
14. Janda, V., Vasek, P., Bizova, J., and Belohlav, Z., "Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron," *Chemosphere*, **54**, 917~925 (2004).
 15. Kanel, S. R., Bruce, M., Laurent, C., and Choi, H., "Removal of Arsenic(III) from groundwater by nano scale zero-valent iron," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), 1291~1298(2005).
 16. Lin, C. J., Lo, S. L., and Liou, Y. H., "Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron," *J. Hazard Mater.*, **B116**, 219~228(2004).
 17. Kanel, S. R., Nepal, D., Bruce, M., and Choi, H., "Transport of Surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation," *J. Nanopart. Res.*, inpress.