

Cement/Slag/Fe(II) 시스템에 의한 클로로포름과 메틸렌클로라이드 함유 액상폐기물의 분해성 고형화/안정화

성요셉 · 안철홍* · 최원호 · 박주양†

한양대학교 토목공학과 · *환경관리공단

(2008년 2월 18일 접수, 2008년 9월 30일 채택)

Degradative Solidification/Stabilization of Liquid Waste Containing Chloroform and Methylene Chloride by Cement/Slag/Fe(II) Systems

Joseph Seong · Cheol-Hong An* · Won-Ho Choi · Joo-Yang Park†

Department of Civil Engineering, Hanyang University · *Environmental Management Corporation

ABSTRACT : Degradative Solidification/Stabilization(DS/S) is a modification of conventional Solidification/Stabilization(S/S) that incorporates degradative processes for organic contaminant destruction with the low cost of conventional S/S. Inorganic contaminants are immobilized and chlorinated organic contaminants are destroyed by DS/S treatment. In this study, a DS/S using cement/slag/Fe(II) systems as binder was investigated to assess its effectiveness in degrading chloroform(CF) and methylene chloride(MC) contained in hazardous liquid wastes. The initial concentration of CF was 0.26 mM, 1.0 mM, 8.4 mM, 25 mM and 42 mM and Fe(II) was 200 mM. The result showed that degradation of CF in various concentration was in one kind reaction as pseudo-first-order and 95% of 0.26 mM initial concentration of CF was removed in five days. 50 mg/L of heavy metal was added in order to accelerate the rate of degradation of MC and initial concentration of MC was 3.50 mM however, degradation did not occur in system. Thus additional studies needed for degradation of MC and more studies on other reaction pathways products will help elucidate reaction mechanisms and pathways for chlorinated methanes in cement/slag/Fe(II) systems.

Key Words : DS/S, Cement/Slag/Fe(II) Systems, Liquid Waste, CF, MC

요약 : 분해성 고형화/안정화(DS/S, degradative solidification/stabilization)는 전통적인 고형화/안정화(S/S, Solidification/Stabilization)에 경제성과 유기 오염물질의 분해를 추가한 기술이다. 무기 오염물질은 고정되며 유기 오염물질은 DS/S시스템에 의해 분해된다. 본 연구에서는 액상폐기물 내의 클로로포름(CF)과 메틸렌클로라이드(MC) 분해를 위해 cement/slag/Fe(II)시스템을 바인더로 한 DS/S의 효율성을 평가 하였다. 초기 CF의 농도는 0.26 mM, 1.0 mM, 8.4 mM, 25 mM and 42 mM 그리고 Fe(II) 농도는 200 mM로 하였다. 실험결과 다양한 농도의 CF의 분해경향은 유사일차반응으로 표현할 수 있었으며 초기농도 0.26 mM에서 5일 이내에 95%가 분해되었다. MC의 분해를 촉진시키기 위하여 중금속 50 mg/L을 추가하였으나 분해는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 MC의 분해를 위해서 추가적인 고찰이 필요하다고 판단되며 다른 반응 경로의 부산물에 대한 추가적인 고찰을 통해 cement/slag/Fe(II)에서 메탄 계열의 염소계유기화합물의 명확한 분해 경로와 메카니즘을 파악할 수 있을 것이다.

주제어 : 분해성 고형화/안정화, Cement/Slag/Fe(II)시스템, 액상 폐기물, CF, MC

1. 서론

2005년 전체 지정폐기물 발생량은 총 315만톤으로 전년 도(297만톤)보다 5.9%(17만톤) 증가하였으며, 이 중 액상 폐기물은 약 74%(233만톤)에 달한다.¹⁾ 할로젠 화합물과 중금속이 혼재되어 배출되는 폐유기용제, 일부 폐유, 폐페인트 및 폐락카 등은 액상폐기물의 처리에서 가장 큰 문제이다. 할로젠족 폐유기용제 중 다량 발생되고 있는 클로로포름(CF, CHCl₃)은 공업적으로 유지·합성수지·고무·알칼로이드·페니실린 등의 용제로서 사용되고 있으

며, 드라이클리닝이나 추출용 용제로 사용되기도 하고, 메틸렌클로라이드(MC, CH₂Cl₂)는 유기화합물의 추출 및 반응용제, 냉매, 금속제품의 세정제로서 이용되고 있다.²⁾

액상폐기물의 처리에서 재활용이 되지 않는 폐액의 처리는 상당부분 소각에 의존하고 있다. 특히, 할로젠족 용제를 포함한 액상폐기물을 소각할 경우 연소시 생성된 할로젠 라디칼이 O, H, OH 등과 결합하여 연소반응을 억제하는 화염억제제 역할을 하게 된다. 또한 할로젠화합물은 연소시 유리염소(free Cl₂)를 형성하여, 비산재 표면에서 촉매작용으로 Polychlorinated dibenzo-o-dioxin (PCDD), dibenzofuran (PCDF) 등의 다이옥신류를 형성한다는 것이 문제점이다.³⁾

할로젠족 유기용제함유 폐액의 소각처리를 대신할 수 있

† Corresponding author

E-mail: jooyoungpark@hanyang.ac.kr

Tel: 02-2220-0411

Fax: 02-2220-4322

는 효과적이고 안정적인 처리 기술의 개발이 요구되고 있는 가운데 최근 국내외 연구진에 의하여 영가철 및 Fe기반의 환원제를 이용한 환원성 탈염소화(reductive dechlorination) 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Hwang과 Batchelor는 cement에 환원제로 기존의 영가철보다 저렴한 Fe(II)을 사용하여 PCE (perchloroethylene), CT (carbon tetrachloride)의 환원분해반응 연구에서 영가철의 분해속도에 상응하는 결과를 얻었으며,^{4,5)} 이에 따라 cement/Fe(II) 시스템을 바이너리로 이용하여 할로젠족 유기용제가 내부에서 무해한 물질로 분해되는 분해성 고형화/안정화(Degrading Solidification/Stabilization, 이하 DSS)기술의 개념을 제안하였다. 또한 최근 연구에서 대표적인 할로젠유기용제인 1,1,1-trichloroethane(TCA), Trichloroethylene(TCE), carbon tetrachloride 등이 cement/Fe(II) 시스템에서 빠른 속도로 분해됨이 밝혀졌으며, 산업부산물인 제강슬래그(slag/Fe(II) 시스템)를 이용하여 염소계 유기화합물인 TCE를 대상물질로 하여 cement/Fe(II) 시스템보다 빠른 분해 속도를 얻을 수 있었고, slag/Fe(II) 시스템에 cement를 첨가할 경우 반응속도가 2배 이상 증가하는 결과를 얻었다.^{6,7)} 이에 본 연구에서는 액상 폐기물로서 할로젠족 폐유기용제 중 상당량 발생하고 있는 CF와 MC를 대상으로 모의 액상 폐기물을 제조하여 그 분해동력학을 슬러리 실험을 통하여 확인하였으며, 에틸렌계열의 염소계 유기화합물에 대하여 적용성이 확인된 cement/slag/Fe(II) 시스템에 대하여 메탄 계열의 염소계 유기화합물에 대한 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구의 cement/slag/Fe(II) 시스템을 구성하기 위해 쌍용시멘트사의 보통 포틀랜드 시멘트(Type I)와 포항제철의 제철공정에서 발생한 제강 전로슬래그를 채취하여 분쇄한 후 150 μm 이하의 것을 사용하였다. Fe(II)(99.5%, ferrous sulfate)은 Acros Organics사로부터 구입하여 사용하였다. 오염물질인 CF(99.5%)와 MC(99.5%)는 Aldrich Chemical에서 구입하여 Fisher Scientific에서 구입한 메탄올(99.8%, HPLC grade)에 용해시켜 사용하였다. 추출 및 분석을 위해hexan(≥98.5%, HPLC grade, Fisher Scientific)을 사용하였다. 시멘트와 제강슬래그의 화학조성은 Table 1과 같다.

2.2. 실험방법

본 실험에서 사용된 회분식 반응조는 대략 24 mL 부피의 borosilicate glass 재질의 vial을 사용하였고 휘발과 Fe(II)

Table 1. Chemical composition of the Portland cement(Type I) and steel converter slag^{8,9)}

Components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	SO ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
Ssangyong cement(wt. %)	61.6	21.7	5.7	-	2.8	2.2	-	3.2
Steel converter slag(wt. %)	40.06	9.97	1.09	4.06	7.68	-	21.9	12.24

의 산화에 의한 영향을 최대한 줄이기 위하여 vial 마개의 silicon septum에 lead foil tape를 붙이고, 그 위에 teflon tape를 부착하여 손실을 최소화 하였다. 슬러리의 고액비는 0.1로 하였고, 고형물 내의 시멘트와 슬래그의 양은 1 : 1로 동일하게 고정하였으며, 반응조의 headspace를 최소화 하였다. Fe(II)는 탈이온수에 용해한 후 용액상태로 주입 하였다. 시멘트와 슬래그, Fe(II) 조합으로 이루어진 반응 매질에서 초기 농도별 CF 분해반응을 관찰하기 위하여 슬러리 내의 초기 농도를 0.26 mM, 1.0 mM, 8.4 mM, 25 mM, 42 mM로 다양하게 주입하였다. MC의 경우 초기 농도를 3.5 mM으로 고정하였다. 대조군(control) 시료는 탈이온수와 CF 또는 MC만으로 만들었으며 control은 duplicate sample, 반응 시료는 triplicate sample로 제작되었다. Tumbler를 이용하여 8 rpm속도로 교반하였으며, 샘플링시에는 3분간 1,000 rpm의 속도로 원심분리한 샘플의 상등액을 채취하여 분석하였다.

2.3. 분석방법

외부 표준법을 적용한 CF 및 MC의 정량 분석은 GC-ECD(GC-17A, Shimadzu, Japan) 를 이용하여 실시하였다. GC-ECD에 사용된 column으로는 capillary column(30 m × 0.25 mm i.d., Alltech)을 사용하였으며, split ratio는 25 : 1로 고정하고 이동상 가스는 분당 3.0 mL의 유량을 유지시켰다. Column 오븐 내부 온도는 100℃에서 1분간 유지 후 150℃까지 분당 10℃씩 승온 시킨 후 2분간 유지하였고, injector는 260℃, detector는 280℃로 분석 조건을 맞추었다. GC-FID에 사용된 column은 GS-Alumina column(50 m × 0.53 mm i.d., J&W Scientific)을 사용하였으며, split ratio는 10 : 1로 고정하고, 이동상 가스는 분당 2.7 mL의 유량을 유지시켰다. 오븐 온도는 80℃에서 1분간 유지 후 100℃까지 분당 5℃씩 승온시킨 뒤 2분간 유지시키고, injector는 250℃, detector는 320℃로 분석 조건을 맞추었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분해경로

메탄계열의 염소계유기화합물의 분해 경로는 Fig. 1에서와 같이 hydrogenolysis와 coupling 그리고 formate와 CO의

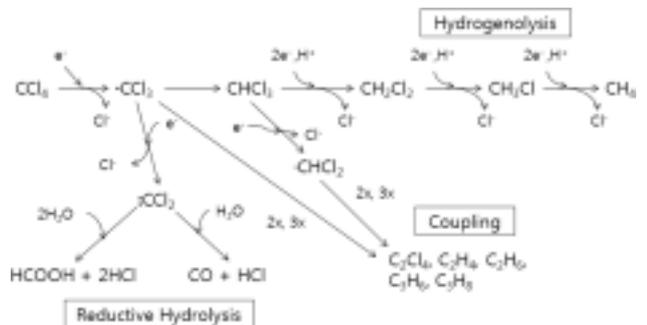


Fig. 1. Reaction pathways for transformation of CT.^{11,12)}

생성을 설명하기 위해 Lewis¹¹⁾ 등이 제안한 reductive hydrolysis이다. 그러나 Fe(II)/cement 시스템에서는 대부분의 CT가 CF로 전환되어⁵⁾ hydrogenolysis 분해 경로를 따르는 것으로 판단된다.

한편 C₂와 C₃는 coupling reaction의 trichloromethyl 라디칼에 의해 생성된다고 제안되었으며¹²⁾ 이는 일반적으로 CT의 전자 이동 반응을 통한 부산물로 여겨진다.¹³⁾ Fe(II)/cement 시스템에서는 대부분의 CT가 CF로 전환되는 것을 바탕으로 CF가 환원되면서 생성되는 dichloromethyl 라디칼을 통한 coupling 부산물의 전구물질로서의 가능성이 제안되었다.⁵⁾

3.2. CF 분해 특성

CF의 환원성 분해특성을 확인하기 위한 액상 슬러리 실험에서 고액비는 0.1로 하였다. CF의 초기농도는 0.25 mM에서 고농도의 42 mM로 다양하게 변화시켰으며 Fe(II)의 농도는 200 mM으로 고정하였다.

pH는 반응초기 중성부근이었으나, 시멘트와 슬래그의 잠재적 수화 특성상 지속적으로 상승하여 최종 pH는 약 12.5로 나타났다. Table 1에 나타난 시멘트와 제강슬래그는 lime과 silica 성분이 주성분으로서 비교적 화학조성이 유사하나, 제강슬래그에는 철 성분이 다량 존재함을 알 수 있다. 이는 탈염소화 시킬 수 있는 철 성분이 슬래그 내에 다량 존재하고 있음을 단적으로 보여주고 있으며 시멘트의 상당 부분을 슬래그로 대체함으로써 액상 폐기물의 분해성 고형화/안정화 기술 적용 시 시스템의 경제성을 높일 수 있을 것이라 판단된다. Fig. 2는 5가지 CF 초기 농도에 대하여 5일 동안의 CF의 농도변화를 나타낸 것이

다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 실험 결과 초기농도 0.26 mM에서 가장 빠른 반응속도를 나타내었으며 5일 이내에 95% 이상의 CF가 분해되었다. 또한 고농도(25 mM, 42 mM 등)의 CF도 5일 이내에 50% 이상의 우수한 분해능을 보여주고 있으며, 오염물질 주입량에 관계없이 일차반응으로서 CF를 분해시키는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 기존의 cement/Fe(II) 시스템에서의 CF 분해경향과 비교할 때 대등하거나 좀더 빠른 반응속도를 가진 것으로 판단된다.⁵⁾ 따라서 cement/slag/Fe(II) 시스템은 중, 저농도 뿐만 아니라 고농도까지 다양한 농도의 CF를 지속적으로 분해시키는 것으로 판단된다. 이러한 분해경향은 pseudo-first-order로 표현할 수 있으며 그 반응속도는 Fig. 3과 같다. 또한 CF의 탈염소화반응은 초기농도가 높을수록 반응속도가 낮은 것을 확인할 수 있으나 반응에 참여하는 Fe(II) 농도가 각 초기농도에서 200 mM으로 일정한 것을 고려할 때 CF의 농도와 당량의 비고가 필요하다. 여기서 당량은 CF를 완전 무해화하기 위하여 필요한 전자수 3개를 1당량으로 한 것이다(1 equivalent, 3 mol Fe(II)/1 mol CF). 따라서 CF 0.26 mM에 대한 Fe(II) 200 mM의 당량은 256당량으로서 이를 기준으로 각각의 초기농도는 66, 8, 2.6, 1.6당량으로 표현될 수 있다. 반응 속도 상수(k)로 그 분해 속도를 비교했을 때 CF의 초기농도가 커질수록 계속 감소하는 경향을 보이고 있지만 분해 속도는 상대적인 Fe(II) 농도에 비례하기 때문에 본 반응매질 시스템에서 고농도의 CF의 분해도 가능할 것으로 판단된다. Hwang 등의 선행연구에 따르면 saturation kinetic을 통해 Fe(II)/cement 시스템에서의 탈염소화는 Fe(II) 표면에서 일어나며 이를 통해 일반적인 CF의 분해 특성을 파악할 수 있을 것으로 판단된다.

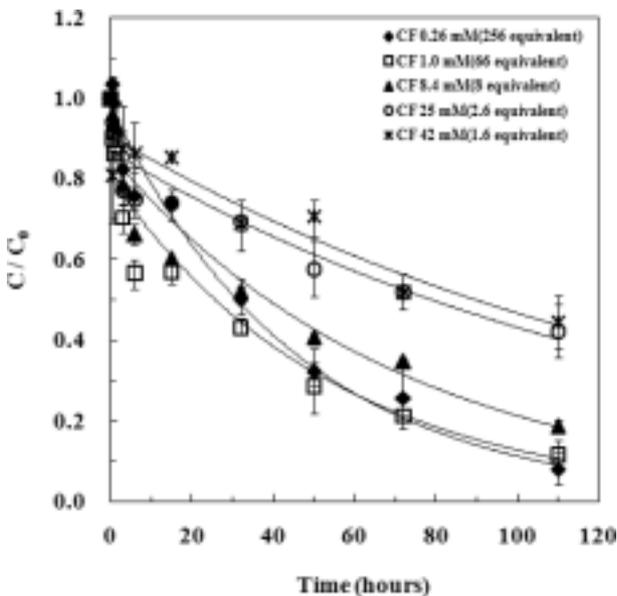


Fig. 2. Kinetics of CF degradation in cement/slag/Fe(II) systems with various initial concentration of CF(C/C₀ = Recovered/Spiked).

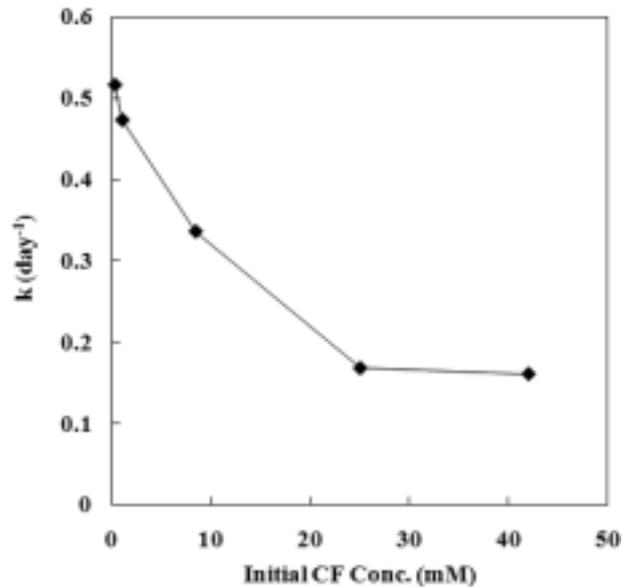


Fig. 3. The pseudo-first-order rate constants for CF in cement/slag/Fe(II) systems at various initial concentration of CF(k).

3.3. MC 분해 특성

MC의 환원성 분해특성을 확인하기 위하여 앞선 CF의 실험과 동일하게 액상슬러리실험을 수행하였다. MC의 초기농도는 저농도인 0.26 mM과 고농도인 6.96 mM을 주입하였으며, Fe(II)농도는 200 mM로 고정하였다. 실험결과 MC의 경우 메탄계열의 다른 염소계 유기화합물인 CT, CF와 달리 거의 반응성을 보이지 않았다. 이러한 MC의 거동은 각각 영가철과 Pd/Al을 이용한 MC의 분해실험^{10,11)}에서 보고된 MC의 매우 낮은 반응성과 유사하며, cement/slag/Fe(II) 시스템만을 이용한 MC의 탈염소화 공정은 어려울 것으로 판단된다. TCE의 경우 본 시스템에 Fe(II)이외의 중금속을 추가하였을 경우 높은 환원능을 제공하여 더 빠른 분해속도를 보이는 경향을 확인한 바 있고, 영가철 표면에서 촉매로 작용하는 Pd는 액상에서 탈염소화 효과가 우수하고^{14,15)} 마치 갈바니 전지의 음극과 같이 전자를 제공함으로써 탈염소화를 촉진하는 작용을 한다는 선행연구에 따라¹⁶⁾ MC의 분해를 촉진시키기 위하여 촉매로써 Fe(II)이외에 Cr, Ni, Pb, Zn, Cd 5종류의 중금속을 추가하여 슬러리실험을 진행하였다.

중금속은 각각 50 mg/L로 주입되었으며 MC 초기농도는 3.50 mM로 고정하였다. 중금속을 포함한 슬러리실험 결과는 Fig. 4와 같다. 실험결과 추가적인 중금속 함유에도 MC의 분해는 거의 이루어지지 않았다. 중금속 첨가에 따른 pH의 영향과 중금속의 상호간의 방해작용과 중금속 첨가 농도에 따른 추가적인 고찰이 필요할 것으로 판단된다. 선행연구⁵⁾에서 pH 13 이상의 조건에서도 분해는 거의 되지 않았으며, MC는 메탄계열의 염소계 유기화합물 중 본 시스템에서 환원성 탈염소화 하기 힘든 난분해성 물질로서 MC에 대한 본 시스템의 적용에는 추가적인 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

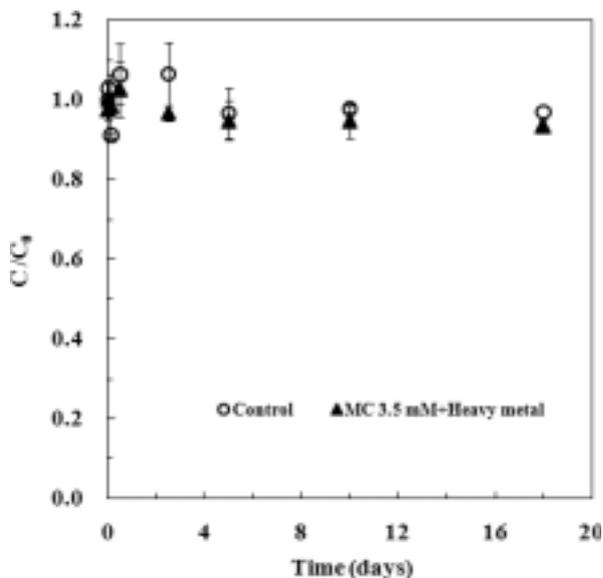


Fig. 4. Kinetics of MC degradation in cement/slag/Fe(II) systems with heavy metal ($C/C_0 = \text{Recovered/Spiked}$).

4. 결론

Cement/slag/Fe(II) 시스템에서의 CF와 MC의 환원성 탈염소화 반응에 대한 적용 가능성을 판단하기 위하여 실험이 진행 되었으며 결과는 다음과 같다.

본 시스템에서는 PCE, TCE 뿐만 아니라 메탄계열인 CF의 환원성 탈염소화 반응에서도 효과적인 시스템으로 나타났다. CF의 경우 초기농도의 변화에 따른 분해특성에 대한 환원성 탈염소화 반응은 pseudo-first-order로 표현 가능하며, 상대적인 Fe(II) 농도가 높을수록 더 빠른 반응속도를 보였다. CF의 최고농도(42 mM)에 대하여 약 1.6당량의 Fe(II)을 주입하여 5일 이내에 50% 이상 분해가 되었으며 실제 배출되는 고농도의 할로젠족 폐유기용제에 대한 처리 가능성을 확인하였다.

MC의 환원성 탈염소화 반응의 경우 저농도(0.26 mM)와 고농도(6.96 mM) 모두 매우 낮은 반응성을 보였으며, 본 시스템만을 이용한 MC의 탈염소화는 어려울 것으로 판단되어 Fe(II)이외에 중금속을 추가하고 초기농도를 3.50 mM로 고정하여 실험을 진행하였다. 그러나 중금속의 추가에도 본 시스템을 적용한 MC의 분해는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 MC의 명확한 분해 특성을 파악하기 위해 추가적인 고찰이 필요하다고 판단되며 본 시스템에서 메탄계열의 염소계유기화합물의 명확한 분해 경로와 메카니즘 파악을 위해 반응 다른 경로의 부산물에 대한 추가적인 고찰도 필요하다고 사료된다.

참고문헌

1. 환경부, 2005년 지정폐기물 발생 및 처리 현황(2006).
2. 김준환, 신선경, 김상돈, 김혜진, 김진경, 양상용, 국립환경연구원보, **24**, 375~388(2002).
3. 김상국, 김동한, 신대현, 정수현, 우제경, 노남선, 한국에너지기술연구소, KIER-951125(1997).
4. Hwang, I. and Batchelor, B., "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by Fe(II) in cement slurries," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5017~5022(2000).
5. Hwang, I. and Batchelor, B., "Reductive dechlorination of chlorinated methanes in cement slurries containing Fe(II)," *Chemosphere*, **48**, 1019~1027(2002).
6. 박현진, 황인성, 손석일, 박주양, "시멘트/Fe(II)에 의한 TCE의 환원적 탈염소화 반응의 최적 조건," *대한환경공학회지*, **25**(7), 838~845(2003).
7. Kang, W. H., Park, J. Y., Hwang, I., Hwang, B. C., Lee, S. W., Kim, S., and Cho, J. S., "Reductive Detoxification of Trichloroethylene by Steel Slag Amended With Fe(II)," *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 4th International Conference, Battelle*(2004).
8. 쌍용시멘트, 시멘트 시험 성적(2003).
9. POSCO, 제강슬래그 시험 성적(2003).
10. Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G., "Reductive dehaloge-

- nation of chlorinated methanes by iron metal,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**(12), 2045~2052(1994).
11. Lewis, T. A., Morra, M. J., Brown, P. D., “Comparative product analysis of carbon tetrachloride dehalogenation catalyzed by cobalt corrins in the presence of thiol of titanium(III) reducing agent,” *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 292~300(1996).
 12. Lowry, G. V. and Reinhard, M., “Hydrodehalogenation of Halogenated Groundwater Contaminants with Pd Catalysts and H₂,” *Environ. Remediation Sci. Technol.*, 109~118 (1999).
 13. Vogel, T. M., Criddle, C. S., McCarty, P. L., “Transformation of halogenated aliphatic compounds,” *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 722~736(1987).
 14. Wei, J., X., Liu, Y., Wang, D., “Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe : reaction pathway and some experimental parameters,” *Water Res.*, **40**, 348~354(2006).
 15. Zhang, W. X., Wang, C. B., Lien, H. L., “Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles,” *Catal. Today*, **40**, 387~395(1998).
 16. Elliot, D. W., Zhang, W., “Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4922~4926(2001).