

# 아임계수 분해를 이용한 난분해성 물질로 오염된 토양의 정화 연구 Remediation of Soil Contaminated with Persistent Organic Pollutants through Subcritical Water Degradation

최재현<sup>†</sup> · 이 환 · 이철효 · 김주엽 · 오석영\*

Jae-Heon Choi<sup>†</sup> · Hwan Lee · Cheol-Hyo Lee · Ju-Yup Kim · Seok-Young Oh\*

대일이앤씨 · \*울산대학교 건설환경공학과

Daeil Engineering and construction Co., Ltd

\*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan

(Received October 31, 2014; Revised November 20, 2014; Accepted February 26, 2015)

**Abstract :** This study examined remediation of soil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) and other persistent organic pollutants by using subcritical water. Our results showed that removal efficiency of PCBs from soil and treatment temperature were linearly proportional under subcritical conditions. The removal efficiency as increased as reacting period increased. PCBs contaminating fine particles in soil were less effectively removed than those in entire contaminated soil. Reaction of the zero-valent iron and PCBs under subcritical condition produced dechlorinated product, where most of the PCBs were oxidised while little remained as dechlorinated. Other organic pollutants, such as TPH, BTEX, TCE/PCE, and chlorpyrifos, were removed by more than 90% at 300°C. Considering removal efficiency and identification of by-products, we suggest that subcritical water treatment may be effectively applied to soils contaminated with various persistent organic pollutants.

**Key Words :** Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Subcritical Water, Soil Remediation, Persistent Organic Pollutants

**요약 :** 본 연구에서는 대표적 난분해성 유기화합물인 PCBs (Polychlorinated Biphenyls) 및 기타 난분해성 물질 오염토양을 정화하기 위하여 고온고압의 물을 이용하였다. 먼저, PCBs 오염토 적용시 반응온도에 따른 영향에서는 아임계수 조건에서 온도가 증가함에 따라 처리효율이 선형적으로 증가하였고 반응시간의 증가에 따라서도 처리효율은 증가함을 보였다. 처리입경별 실험에서는 미세토의 경우가 처리효율이 약간 낮았다. 아임계수와 영가철에 의한 PCBs 분해 기작을 예측하기 위해 Ion chromatography 및 GC-MS 분석을 한 결과 탈염화 반응산물이 생성되었으며 헤드스페이스 실험결과 PCBs 분해기작은 대부분 산화이며, 일부만이 탈염화에 의한 것임을 확인하였다. TPH, BTEX, TCE/PCE, 클로르피리포스 등의 난분해성 물질 오염토 처리를 위해 300°C 아임계수 조건을 적용한 결과 모두 90% 이상의 처리효율을 나타냈으며, 처리효율과 반응부산물 등의 검토를 통해 PCBs 오염토 외에 다른 난분해성 물질 오염토 처리분야에도 적용가능함을 확인하였다.

**주제어 :** 폴리염화비페닐, 아임계수, 토양 복원, 난분해성 물질

## 1. 서론

과학과 더불어 산업이 급속도로 발전하면서 자연계에서 분해되지 않는 새로운 신물질이 환경 중에 유입되고 있다. 이러한 신물질 중 대표적인 물질로서 잔류성 유기오염물질 (Persistent Organic Pollutants, POPs)이 있다. POPs는 매우 안정적인 물질로서 광화학적, 생물, 화학적으로 쉽게 분해되지 않고 환경 중에 축적되는 성질을 가지고 있기 때문에 생물농축현상을 나타낸다. 따라서 이러한 POPs 물질로부터 환경과 인간의 건강을 보호하기 위해 2001년 스톡홀름 협약 (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)이 체결되었다. 스톡홀름 협약은 다이옥신 및 퓨란(PCDD/Fs), PCBs 및 알드린(Aldrin), 클로르단(Chlordan)과 같은 농약 등의 POPs 물질의 사용을 금지하거나 제한하고 지속적으로 감소시켜 궁극적으로 제거하기 위한 목적으로 체결되었다. 그 중 PCBs는 다이옥신이나 폴리염화다이벤조퓨란(PCDFs)

과 함께 지구상의 유해물질 중 유독성이 가장 크고 분해가 잘되지 않으며, 인체에는 발암을 일으키는 것으로 알려져 있으며 면역, 호흡, 신경, 내분비선 등에 심각한 영향을 준다고 알려져 있다.<sup>1)</sup>

현재까지 알려진 오염토양을 처리하는 기술로는 소각, 열분해, 촉매, 미생물을 이용한 방법 등이 있다. 이 중 PCBs로 오염된 토양의 복원시에는 일반적으로 소각을 이용한다고 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 고온소각은 처리시 대부분의 PCBs가 제거됨으로써 높은 효율을 보이는 장점이 있다. 그러나 소각을 이용하여 PCBs를 처리할 경우 불완전연소나 온도가 낮아질 경우 PCDDs 또는 PCDFs 등의 소각부산물을 생성하게 된다. 이밖에 PCBs를 제거하기 위한 몇 가지 새로운 기술로서  $\gamma$ -radiolysis 및 영가철과 화합물을 사용한 탈염화 기술이 개발되고 있다.<sup>2)</sup> 일반적으로 전자공여체인 영가철에 의해 염소계 탄화수소가 철표면에서 탈할로겐화 되는 원리를 가지는 영가철에 의한 처리방법은 상온 상압에서 처리하

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: jhchoi999@lycos.co.kr Tel: 031-881-4751 Fax: 031-881-4756

며, 친환경적인 기술이다. 그러나 이 방법은 반응속도가 매우 느린 것으로 알려져 있다. 탈염화 기술로서 대표적인 또 다른 기술은 BCD (Base Catalyzed Decomposition) 공정이 있다. BCD 공정은 화학적 처리방법으로서 탄산수소나트륨과 같은 염기와 반응시켜 할로젠 방향족 오염물질을 치환하여 PCBs를 탈염화하는 공법이다.<sup>12)</sup> 이러한 공법은 효율이 높다는 장점이 있으나, 다량의 화학약품이 소모되며, 2차 독성 부산물이 발생할 수 있는 단점이 있다.

또 다른 연구에서는 초임계수를 이용한 고형물로부터의 PCBs 처리기술이 개발되고 있다. 물의 유전상수는 물의 온도가 증가함에 따라 급격하게 감소하며 본래의 극성을 잃게 되어 친유기성 용매의 성질을 나타낸다. 물의 점도는 물의 온도가 증가함에 따라 감소하며 점도의 감소는 물질이동을 더욱 좋게 하고 추출률을 증가시키게 되는데, 물의 임계점이 374.2°C, 218.3 atm 이상의 초임계수에서 PCBs와 같은 비극성 물질은 매우 효율적으로 추출되는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 그러나 초임계수는 고온, 고압에서 처리를 하기 때문에 이러한 조건을 유지하기 위한 유지비와 장치 제작비가 많이 드는 단점이 있다. 최근의 문헌에서는 아임계수에서도 PCBs 및 다이옥신 추출이 효과적으로 이루어진다고 보고되고 있으며<sup>3-6)</sup> 초임계 보다 낮은 온도 및 압력조건을 유지하기 때문에 보다 경제적인 운전이 가능하다. 또한 기존의 소각 및 화학적 처리방법에 비하여 2차 독성부산물이 거의 발생하지 않는다는 장점이 있다. 그러나 아임계 공정에 의한 토양 중 난분해성 오염물질 처리에 대한 연구는 소수에 그치고 있으며, 토양정화에 적용하기 위해서는 경제성을 확보하기 위한 기술개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 난분해성 물질인 PCBs로 오염된 토양을 정화하는 아임계수 처리 공정을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 아임계수에서 영가철에 의한 PCBs 처리특성을 조사하였으며, 이 물질을 처리하기 위한 적정 처리조건을 도출하였다. 이와 더불어 PCBs 외에 토양환경오염물질로서 널리 알려진 난분해성 물질인 TCE (Trichloroethylene), PCE (Tetrachloro ethylene), BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene), TPH (Total petroleum hydrocarbon)와 대표적인 유

기인계 농약인 클로르피리포스의 처리효율을 측정하여 아임계수에 의한 난분해성물질의 응용가능성을 알아보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험실규모 반응기의 모식도를 나타내고 있다. 반응용기는 약 1 L의 용적을 가지고 있으며 재질은 sus316으로 압력 3,300 psi (231 kg/cm<sup>2</sup>)까지 견딜 수 있다. 그리고 토양을 교반할 수 있는 임펠러, 가열자켓, 온도조절장치로 구성되어 있다. 장치는 밀폐형으로 되어 있으며 반응이 완료된 후 가스 샘플링을 하는 Needle 밸브가 설치되어 있다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 오염토 제조방법

본 연구에서는 실제오염토 및 인위적으로 모사한 PCBs 모의오염토양을 사용하였다. 오염토 제조에 사용된 PCBs는 Aroclor 1248을 Chemservice로부터 구입하여 사용하였다. Aroclor 1248을 선택한 이유는 PCBs 중 가장 범용적으로 많이 사용하는 Aroclor 1242, 1254, 1260의 중간적인 특성을 지니고 있기 때문이다.<sup>7,8)</sup> 실험에 사용된 토양은 M사로부터 구입한 토양을 사용하였으며 이 토양의 물리 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 오염토는 아세톤 및 절연유에 PCBs

Table 1. Physical and Chemical characterization of M and D company soil

Specification	Results		
	M	D	
Size	> 2 mm	66.63%	43.12%
	< 2 mm	33.37%	56.88%
Water content	5.38%	22.5%	
Organic content	1.2%	5.0%	
pH	6.0~6.5	4.3~5.7	

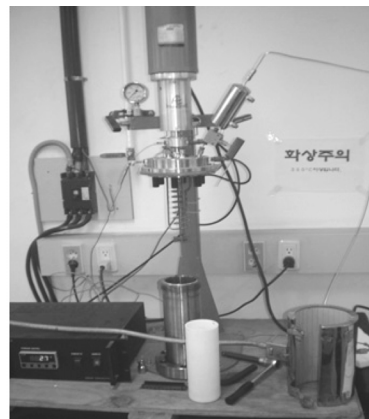
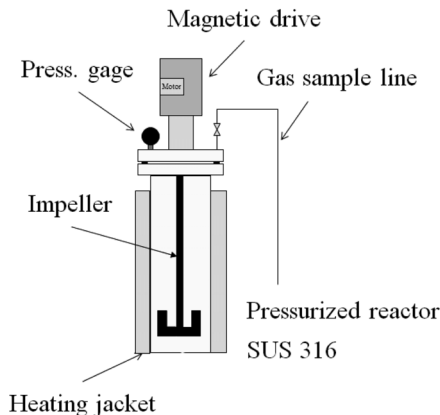


Fig. 1. Schematic diagram of Lab scale subcritical reactor.

를 용해시킨 후 이것을 토양부피의 1/2 만큼 첨가하여 토양을 전체적으로 잠기게 한 후 교반기를 이용하여 교반한 다음 실온에서 24시간 건조하여 제조하였으며, 이 때의 오염토의 최종 농도는 40~130 mg/kg 범위이었다.

### 2.2.2. 아임계 실험방법

아임계 조건은 Fig. 2에 나타난 것처럼 물의 상변화에서 액체와 기체가 공존하는 임계점(critical point : 374.2°C, 218.3 atm) 이하의 온도와 압력범위를 말한다. 물은 임계점 근처의 압력(50~150 atm)과 온도(200~300°C)에서 분자간 수소결합이 끊어지면서 본래의 극성을 잃게 되어 유전상수의 급격한 감소가 일어난다. 이러한 유전상수의 감소는 물에 친유기성을 갖게 하는데 본 연구에서는 이러한 아임계수의 성질을 이용하여 PCBs 오염토양의 처리에 적용하였고 그 실험방법은 다음과 같다.

먼저 PCBs로 오염된 토양시료 500 g을 1 L의 반응용기에 주입한 후 고액비가 1:0.75가 되도록 증류수 375 mL를 주입하였다. 영가철에 의한 탈염화를 관찰하기 위해 증류수를 투입하기 전 토양시료와 충분히 혼합하였다. 그 후 반응용기를 밀폐하고 가열자켓으로 용기 주위를 감싼 후 200~300°C의 온도조건으로 고정하여 온도를 상승시켰다. 이 때 목표 온도에 도달한 시점을 0시간으로 하였으며, 반응시간은 0~4시간 유지한 후 50°C 이하로 냉각시켜 배출하였다. 반응이 진행되는 동안 압력은 포화증기압인 15~88 atm을 유지하였으며, 이는 물의 포화증기압과 거의 일치하는 값으로써 가스의 손실에 의한 압력 감소는 없어 모든 반응은 반응기 내에서 일어나는 것으로 판단되었다. 반응시간 동안 밀폐된 반응기에 설치된 자력 교반기에 의하여 100 rpm으로 교반하였다. 반응 완료 후 반응기 내부 온도가 50°C 이하로 냉각된 후 가스샘플링을 위해 Needle 밸브를 열어 헥산 100 mL가 채워진 흡수기에 3단으로 가스를 포집하여 분석하였고, 반응기를 열어 물과 토양을 샘플링하였다. 토양 및 물은 토양공정시험법 및 수질공정시험법에 따라 GC-ECD (6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. 이 때의 GC 분석조

Table 2. The analytical condition of GC-ECD for PCBs

Instrument	Agilent 6890 GC
Column	DB-5 (0.25 um×0.25 mm×30 m)
Oven temp.	100°C (2 min) → 15°C/min → 160°C(0 min) → 5°C/min → 300°C (5 min)
Detector	ECD
Inlet temp.	280°C
Detector temp.	320°C
Injection vol.	1 ul (split, 10:1)
Carrier gas, flow	N <sub>2</sub> , 1 mL/min

건은 Table 2와 같다.

기타 난분해성 물질인 TPH는 GC-FID (6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였으며, BTEX, TCE/PCE는 퍼지 트랩 GC-FID (6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. 클로로피리포스는 헥산으로 추출한 후 GC-ECD (6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 반응온도 및 시간에 따른 PCBs 처리효율

본 연구에서는 반응온도 및 시간에 따른 PCBs의 처리효율을 조사하였다. 영가철의 투입량에 대한 영향을 측정하기 위하여 당량의 5~100배까지 투입하여 영가철 투입량에 따른 처리효율을 측정한 결과 75배까지는 처리효율이 약 7% 포인트 상승하였으며 75배 이상부터는 0.1% 포인트 내에서 처리효율 상승은 거의 관찰되지 않았다. 이후 모든 실험의 영가철 투입량은 당량의 75배로 동일하게 투입하였다. Fig. 3은 토양의 반응온도에 따른 PCBs 제거효율을 나타내고 있다. 반응온도 및 시간은 다른 연구자들에 의해 아임계수 또는 영가철을 첨가한 아임계수의 조건을 참고로 하여 온도 200~300°C, 압력 15~85 atm, 0~4시간의 조건에서 실험을 수행하였다.<sup>2,3)</sup> 반응시간을 0시간으로 하여 일정하게

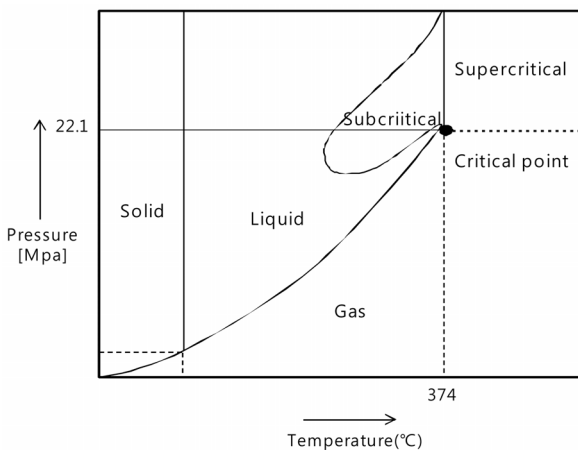


Fig. 2. Vapor-liquid critical point of water in an pressure-temperature phase diagram (9).

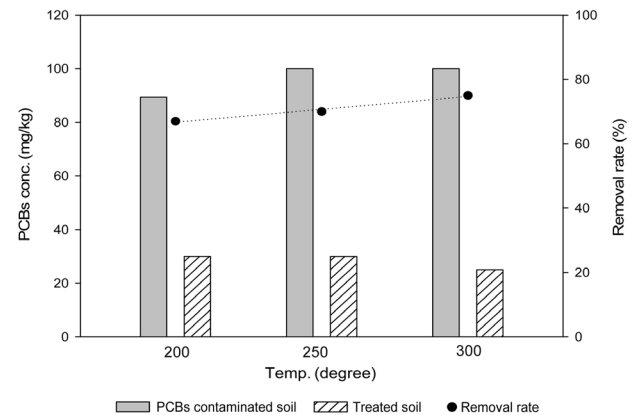


Fig. 3. Effect of PCBs removal rate by temperature (Reaction time 0 hr, PCBs concentration 100 mg/kg, zero-valent iron 77 mg/kg).

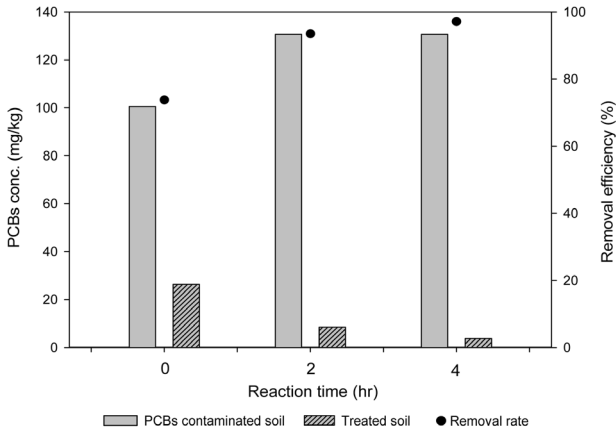


Fig. 4. Effect of PCBs removal rate by reaction time (Reaction temp. 300°C, PCBs 100 mg/kg, zero-valent iron 77 mg/kg).

한 후 온도를 200°C, 250°C, 300°C로 변화를 주어 비교하였을 때 300°C에서 75%로서 처리효율이 가장 높았고 온도가 증가함에 따라 처리효율이 증가하였다.

Fig. 4는 반응시간에 따른 PCBs 제거효율을 나타내고 있다. 반응온도 및 압력 300°C, 87 atm 조건에서 반응시간을 0, 2, 4시간으로 달리하여 실험한 결과 4시간의 반응시간에서 약 97%의 제거효율을 보임으로써 상대적으로 높은 효율을 확인할 수 있었다. 0시간에서도 약 70% 정도 제거효율을 나타냈는데 이는 목표온도인 300°C까지 도달하는 시간 동안 PCBs가 분해되었기 때문으로 판단된다. 실험결과 반응시간이 길어짐에 따라 효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며 2시간 및 4시간은 각각 93.5%, 97.1%로서 약 3.6%의 효율이 증가했으나 증가폭은 크지 않았다. 이와 같은 결과는 영가철의 존재에서 반응시간 2시간, 98 atm 압력, 200~300°C의 온도범위에서 PCBs 이성질체 207번의 처리효율이 96~98%로 보고한 Yak 등<sup>2)</sup>과 거의 유사한 결과를 나

타냈다.<sup>3)</sup> 처리 후 물의 PCBs 농도는 0.06~1.5 mg/L이었으며, 가스에서는 검출되지 않았다.

### 3.2. 토양입경에 따른 PCBs 처리효율

D사로부터 입수한 실제 PCBs 오염토양의 입경분포를 조사한 결과가 Fig. 5에 나타나있다. 2 mm 이하의 토양은 전체 무게의 43%를 차지하였으며 2~20 mm는 49%, 20 mm 이상은 8%를 차지하였다. 토양 입경별 PCBs 농도는 2 mm 이하의 토양이 전체 PCBs의 45%를 차지하여 가장 많았고, 18 mm 이상의 토양에서는 PCBs가 거의 존재하지 않았다. 따라서 토양 중 PCBs의 대부분을 차지하는 2 mm 이하(very coarse, 극조사)보다 한 단계 더 미세한 입경인 1 mm (coarse, 조사) 이하의 토양을 대상으로 실험하였다. 초기농도를 동일하게 하기 위해 D사 토양을 입경 1 mm 이하로 분리한 후 이와 유사한 모의오염토양을 제조하여 아임계(300°C, 87 atm, 2 hr) 처리하였고 이것을 체질 전 D사 토양과 유사한 입경

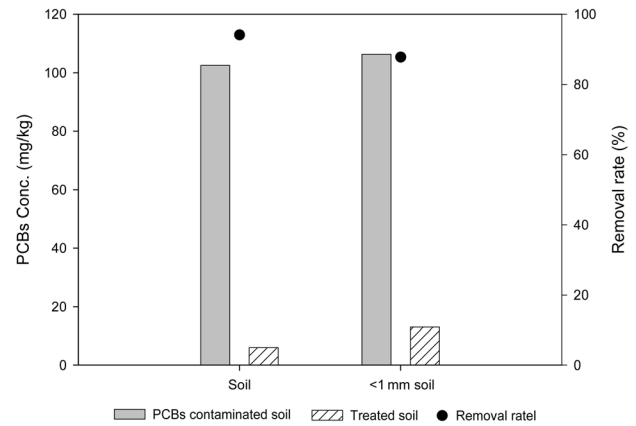


Fig. 6. PCBs removal rate of soil and below 1 mm soil (Reaction temp. 300°C, Reaction time 2 hr, PCBs 100 mg/kg, zero-valent iron 77 mg/kg).

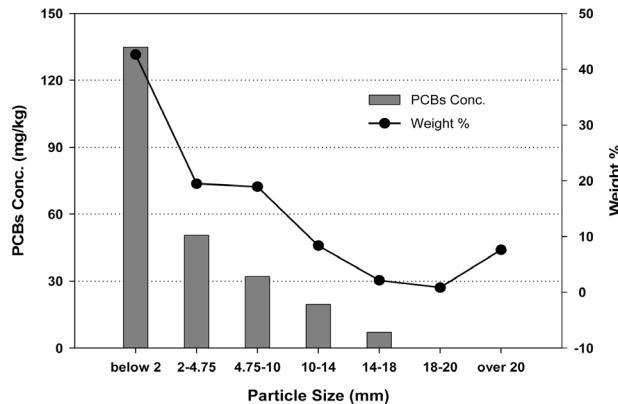
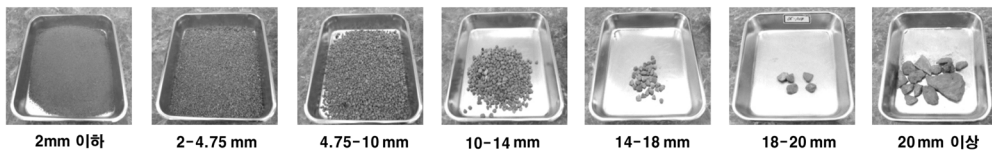


Fig. 5. PCBs concentration and soil weight according to soil particle size.

비율을 갖는 모의오염 토양을 제조하여 아임계 처리 후 비교하였다. 초기농도는 두 토양 모두 약 100 mg/kg이었고 300 °C, 87 atm, 2시간으로 동일한 조건에서 아임계 처리하였을 때 체질 전 토양은 94%, 1 mm 이하 토양은 90%로서 1 mm 이하 토양이 약간 처리효율이 낮았다. 이는 입경이 작을수록 PCBs 처리효율이 감소되었음을 나타내었지만 큰 차이를 나타내지는 않았다.

### 3.3. PCBs 분해산물 및 분해기작 예측

아임계수와 영가철에 의한 PCBs의 분해기작은 아직 명확하게 밝혀진 바 없지만 일부 문헌에 의하면 영가철 표면의 전자이동과 함께 아임계수에서 생성된 H<sup>+</sup>이온이 PCBs의 Cl과 치환되면서 일어나는 환원적 탈염화라고 추정되고 있다. 예를 들면 PCBs 52번과 77번 이성질체는 영가철에 의해 단계적으로 탈염화되어 바이페닐로 탈염화된 것으로 보고되었다.<sup>3)</sup> 이 때 실험한 장치는 영가철에 의한 환원조건을 형성하기 위하여 장치 내 헤드스페이스는 배제하여, 아임계수와 영가철에 의한 PCBs의 환원을 측정하였다.

본 연구에서도 마찬가지로 아임계수와 영가철에 의한 PCBs 분해기작을 예측하기 위해 Aroclor1248 오염토양을 300 °C, 87 atm, 2시간 아임계 처리후 분해산물을 Ion chromatography (761 Compact IC, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 Cl<sup>-</sup>농도를 측정하였을 때 5.9 mg/L이 증가하여 탈염화에 의해 발생되었을 것이라 예측되는 Cl<sup>-</sup>가 관찰되었다(Fig. 7). 이에 대해 보다 정밀한 분석을 수행하기 위해 단일 이성질체인 2,3,4,5-tetrachloro biphenyl을 대상으로 300 °C, 87 atm, 2 hr에서 아임계 처리후 분해산물을 GC-MS (5975C, Agilent, USA)를 이용하여 정성분석하여 영가철을 넣은 시료와 넣지 않은 시료를 비교하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과 영가철이 존재할 때 di-, tri-chlorobiphenyl이 생성되었으며 영가철에 의한 환원반응이 일부 일어난 것으로 판단된다. 그러나 영가철의 존재 여부와 관계없이 PCBs의 분해율은 거의 유사한 것으로 나타났다. 따라서 영가철에 의한 환원반응 외에 산화반응<sup>5)</sup> 및 고온고압에서의 ring cleavage<sup>10)</sup>에 의한 분해일 것이라고 예측되었다. 이를 확인하기 위하여 아임계 반응시 기존의 공기로 채워진 헤드스페이스를 아르곤 및 산소로 퍼징하여 실험하였으며 그 결과는 Fig. 8에 나타나있다. 그 결과 아르곤 퍼징 후 300 °C, 87 atm, 2시간 처리했을 때 처리효율이 7.4%였으며, 영가철을

Table 3. Degradation products of 2,3,4,5-tetrachloro biphenyl by subcritical treatment

Identified compounds without Fe (0)	Identified compounds with Fe (0)
2-ethyl-1-hexanol	2-ethyl-1-hexanol
-	octanoic acid, methyl ester
-	hexanoic acid, 2-ethyl
-	2-methylethyl phenol
-	3-methyl-4-ethyl phenol
-	biphenyl
-	2,4-di-t-butylphenol
-	2,5-dichloro biphenyl
-	2,3-dichloro biphenyl
-	2,3,4-trichloro biphenyl
-	3,5-di-tert-Buyl-4-hydrobenzaldehyde
3,5-di-tert-Buyl-4-hydroxyacetophenone	3,5-di-tert-Buyl-4-hydroxyacetophenone
-	2,3,5-trichloro biphenyl
-	2,4,5-trichloro biphenyl
2,3,4,5,-tetrachloro biphenyl	2,3,4,5-tetrachloro biphenyl

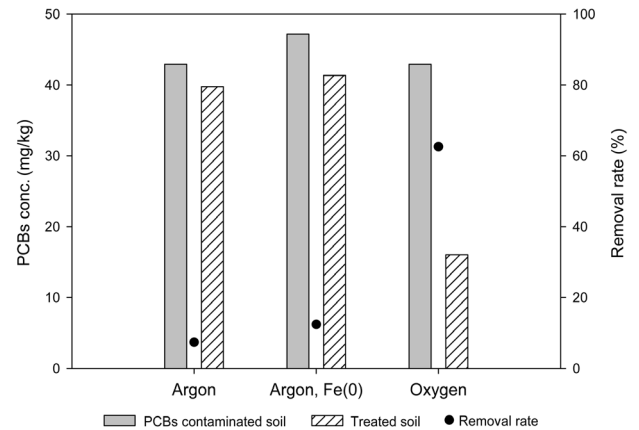


Fig. 8. PCBs removal rate according to gas purging.

당량의 75배 넣고 아르곤 퍼징한 후의 경우 12.4%로 약 5% 포인트가 상승했다. 반면에 산소 퍼징 후 250 °C, 41 atm, 2시간 처리한 경우 처리효율은 62.6%로서 처리온도가 50 °C 낮은 조건에서도 아르곤에 비해 크게 상승하였다. 이는 Yak 등<sup>3)</sup>이 보고한 영가철의 존재 하에서 환원에 의한 PCBs 분해기작과는 달리, 본 연구에서의 아임계수와 영가철에 의한

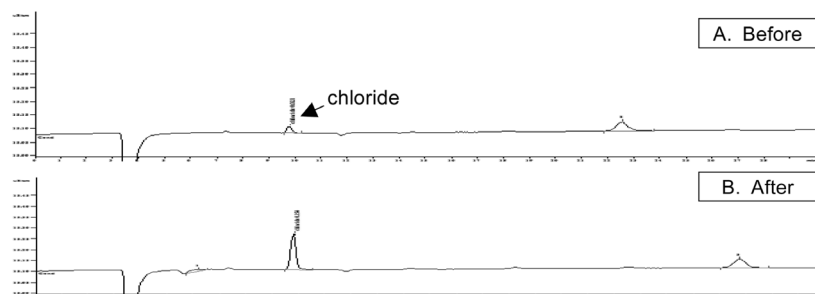


Fig. 7. Ion chromatography analytical results of soil sample after subcritical reaction.

PCBs 분해기작의 대부분은 산화반응에 의한 분해에 따르며 일부 반응은 열분해에 의한 탈염화에 의한 것으로 판단된다. 그 이유는 Yak 등<sup>3)</sup>의 환원조건을 형성한 장치에서의 실험과는 달리 본 연구에서의 장치내부에 헤드스페이스가 존재함으로써 환원조건보다는 산화조건에서 산화반응에 의한 분해반응이 우세하게 나타난 것으로 판단된다.

### 3.4. 아임계수에 의한 난분해성 물질 오염토 처리

아임계수에 의한 강력한 산화반응을 PCBs 외의 난분해성 물질에 적용 가능한지 알아보기 위하여 TPH, BTEX, TCE/PCE, 클로르피리포스 등의 난분해성 물질에 대한 처리효율을 조사하였다. TPH 오염토양 시료는 실제 TPH로 오염된 토양이며 초기 농도는 각각 7545.1, 7876.0, 251.5, 7300.4 mg/kg이었다. 이 토양을 300℃, 87 atm, 2시간 동안 아임계수에서 반응시킨 후 GC-FID (6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석했으며 그 결과는 Fig. 9에 나타나있다. 반응결과 모든 오염토양 및 물에서 90% 이상의 처리효율을 얻었으며, 물과 배출가스에서는 검출되지 않았다. BTEX는 휘발성이 강한 물질로 반응기에 주입후 즉시 밀폐하여 최대한 손실을 감소시켰다. BTEX의 초기농도는 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene이 각각 200 mg/kg이었으며 300℃, 87 atm, 2시간 동안 아임계수에서 반응시킨 후 GC-FID (6890, Agilent, USA)로 분석했으며 그 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 처리결과 BTEX는 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene이 각각 3.58, 4.55, 2.87, 4.17 mg/kg으로서 처리효율은 모두 97% 이상을 나타냈으며, 배출가스에서는 각각 0.8, 0.29, 0.14, 0.24 mg/m<sup>3</sup>이 검출되었고, 물에서는 각각 8.8, 8.4, 3.7, 4.4 mg/L가 검출되었다.

난분해성 오염물질 중 하나인 TCE 및 PCE로 오염된 토양에 대해 300℃, 87 atm, 2시간 동안 아임계수 처리한 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 아임계 처리결과 TCE 및 PCE는 99.9% 이상의 처리효율을 나타냈으며 배출가스에서는 모두 검출되지 않았으며, 물에서는 TCE는 검출되지 않았고, PCE는 0.15 mg/L가 검출되었다. 각 물질의 물 및 가스의 농도는 Table 4에 나타냈다.

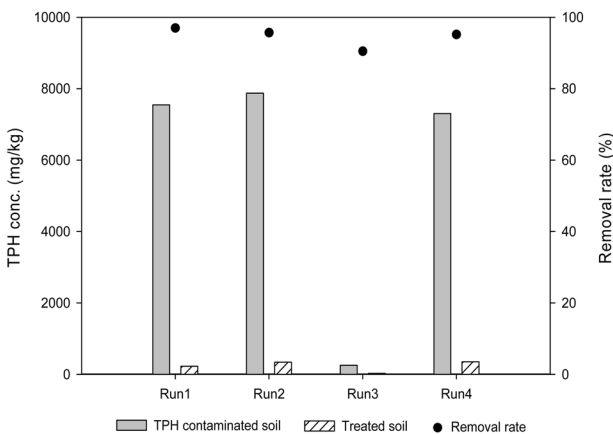


Fig. 9. Removal rate and concentration of TPH after subcritical reaction.

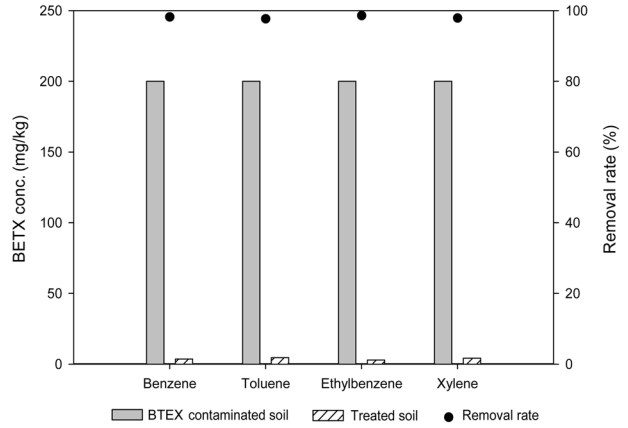


Fig. 10. Removal rate and concentration of BTEX after subcritical reaction.

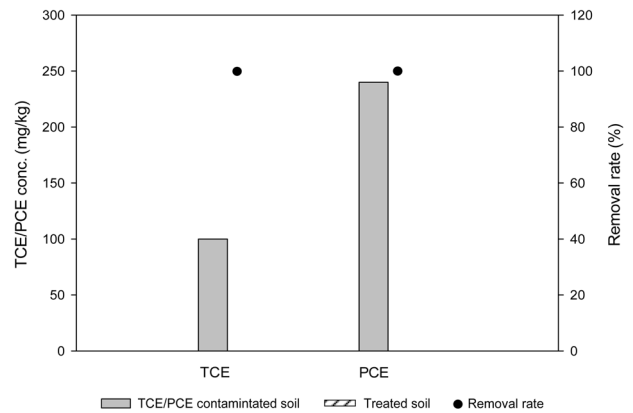


Fig. 11. Removal rate and concentration of TCE/PCE after subcritical reaction.

Table 4. Concentration of TPH, BTEX, TCE/PCE in water and gas after subcritical reaction

Substance	Water after conc. (mg/L)	Gas after conc. (mg/m <sup>3</sup> )
TPH	Run 1	ND <sup>1)</sup>
	Run 2	ND
	Run 3	ND
	Run 4	ND
BTEX	Benzene	8.80
	Toluene	8.49
	Ethylbenzene	3.69
	Xylene	4.41
TCE	ND <sup>2)</sup>	ND <sup>2)</sup>
PCE	0.15	ND <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>TPH detection limit 10 mg/kg; <sup>2)</sup>TCE/PCE detection limit 0.1 mg/kg

Table 5. Removal rate and concentration of chlorpyrifos after subcritical reaction

Soil	Water	Gas	Efficiency (%)	
Before conc. mg/kg	After conc. mg/kg	after conc. (mg/L)		after conc. (mg/m <sup>3</sup> )
712.5	1.31	ND <sup>1)</sup>	ND <sup>1)</sup>	99.8

<sup>1)</sup>chlorpyrifos detection limit 1 mg/kg

가장 폭넓게 사용되는 유기인 살충제 중 하나인 클로르피리포스의 농도를 712.5 mg/kg이 되도록 오염토를 제조한 다음 300℃, 87 atm, 2시간 동안 아임계 처리하여 GC-ECD로 분석한 결과를 Table 5에 나타냈다. 정화처리결과 클로르피리포스는 1.31 mg/kg으로 감소하여 총 처리효율은 99.8%를 나타냈으며, 배출가스에서는 검출되지 않았으며, 물에서는 0.06 mg/L가 검출되었다.

본 실험결과 아임계수에 의한 강력한 산화반응에 의하여 PCBs외에도 난분해성 물질의 처리효율이 90% 이상인 것으로 나타났다. 따라서 아임계수 처리는 PCBs 뿐만 아니라 다양한 난분해성 유기물질의 효율적인 정화처리에 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

PCBs를 비롯한 난분해성 유기화합물질 오염토양을 정화하기 위해 영가철과 고온고압의 물을 이용한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응온도에 따른 영향에서는 온도증가에 따라 처리효율이 증가하였으며, 300℃, 87 atm에서 처리효율이 가장 높았다.
- 2) 반응시간에 따른 영향에서는 0, 2, 4시간에서 각각 75.0, 93.5%, 97.1%의 처리효율을 나타냈으며 2 hr 이후는 증가율이 둔화되었다.
- 3) 처리입경별 실험에서는 1 mm 이하의 토양인 경우 처리효율이 90%로서 실제오염토양 보다 약간 처리효율이 낮았다.
- 4) PCBs 분해 기작을 예측하기 위해 Ion chromatography 및 GC-MS 분석을 한 결과 탈염화 반응산물이 생성되었으며, 헤드스페이스 실험결과에서 PCBs 분해기작은 대부분 산화이며 일부는 탈염화에 의한 것임을 확인하였다.
- 5) 300℃, 87 atm, 2시간 조건에서 아임계수에 의한 난분해성 물질 오염토 처리결과 TPH, BTEX, TCE/PCE, 클로르피리포스 모두 90% 이상의 처리효율을 나타냈으며 PCBs 외에도 난분해성물질 처리 분야에 적용 가능함을 확인하였다.

#### Acknowledgement

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

#### References

1. U.S. Environmental Protection Agency Home page. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pubs/effects.htm>, June (2013).
2. Yak, H. K., Wenclawiak, B. W., Cheng, I. F., Doyle, J. G. and Wai, C. M., “Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Zerovalent Iron in Subcritical Water,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**(8), 1307~1310(1999).
3. Yak, H. K., Lang, Q. and Wai, C. M., “Relative Resistance of Positional Isomers of Polychlorinated Biphenyls toward Reductive Dechlorination by Zerovalent Iron in Subcritical Water,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2792~2798(2000).
4. Weber, R., Yoshida, S. and Miwa, K., “PCBs destruction in subcritical and supercritical water-Evaluation of PCDF Formation and initial steps of degradation mechanisms,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**(8), 1839~1844(2002).
5. Kluyev, N., Cheleptchikov, A., Brodsky, E., Soyfer, V. and Zhilnikov, V., “Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by zerovalent iron in subcritical water,” *Chemosphere*, **46**(9-10), 1293~1296(2002).
6. Hashimoto, S., Watanabe, K., Nose, K. and Morita, M., “Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction,” *Chemosphere*, **54**(1), 89~96(2004).
7. Erickson, M. D., Analytical Chemistry of PCBs, 2nd ed., Lewis Publishers, pp. 18~19(1992).
8. National Institute of Environmental Research, Managements and Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) containing Waste and soil (Educational Resources), Ministry of Environment, pp.14~15(2006).
9. Cengel, Y. A. and Boles, M. A., Thermodynamics: an engineering approach, 4th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 91~93(2002).
10. Siskin, M. and Brons, G., “Aqueous Organic Chemistry. 1. Aquathermolysis: Comparison with Thermolysis in the Reactivity of Aliphatic Compounds,” *Energy & Fuels*, **4**(5), 475~482(1990).
11. Anitescu, G. and Tavlarides, L. L., “Oxidation of Aroclor 1248 in supercritical water: A global kinetic study,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 583~591(2000).
12. Taniguchi, S., Miyamura, A., Ebihara, A., Hosomi, M. and Murakami, A., “Treatment of PCB-contaminated soil in pilot-scale continuous decomposition system,” *Chemosphere*, **37**(9-12), 2315~2326(1998).