

펜톤 산화법에 의한 PCE 오염토양의 정화

이병대[†] · 김영찬^{*}

[†] 위덕대학교 보건학부

^{*} 중부대학교 화장품과학과

(2005년 2월 17일 접수 ; 2005년 4월 15일 채택)

Remediation of Perchloroethylene Contaminated Soil by Fenton Oxidation

Byung-Dae Lee[†] · Yeoung-Chan Kim^{*}

[†] Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

^{*} Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea

(Received February 17, 2005 ; Accepted April 15, 2005)

Abstract : This paper presents applicability of Fenton oxidation to perchloroethylene(PCE) contaminated soil. The initial concentration of PCE was 187mg/kg and Fenton oxidation conditions were 1.0M H₂O₂ and 0.5M Fe²⁺. More than 97% of PCE decomposition and 98% of dechlorination were obtained within 5 hrs. It was found that the decomposition of PCE by Fenton oxidation was followed pseudo first order and its reaction coefficient was 0.78 hr⁻¹. GC-MS and GC-ECD analysis of reaction intermediates confirmed only the presence of trichloroacetic acid(i.e., 1.0% of initial PCE concentration). Under Fenton oxidation conditions, it was proposed that PCE was decomposed not simultaneously but one by one.

Keywords: Perchloroethylene, Fenton oxidation, dechlorination, trichloroacetic acid.

1. 서론

Perchloroethylene(PCE)은 자연계에는 존재하지 않고 인위적으로 만들어진 화학물질이다. PCE는 화학적으로 안정하고 불연성이며, 기름 성분으로 세정력이 매우 우수하여 기계부품 제조업, 금속 가공업, 전자산업, 세탁업 등의 분야에서 세정제로 사용되어왔다[1]. 그러나 PCE의 독성, 발암성이 알려지면서 인체의 영향 및 환

경오염 문제가 대두되고 있다[2]. 또한 PCE는 토양 중에서 이동속도가 매우 느리고, 오염원으로부터 지하수 흐름에 따라 확산 하거나 이동하는 경우, PCE의 낮은 수용해성 그리고 느린 지하수 흐름 때문에 PCE가 정지된 상태로 토양 중에 존재하는 경우가 많다[3]. 이러한 PCE 오염토양의 정화방법으로는 생물학적 탈염소, 물리적 탈착, 화학적 분해 등이 최근 많이 연구되어져 왔다. 생물학적 탈염소의 경우에는 PCE의 분해 중에 발생하는 독성이 강한 vinyl chloride 생성문제[4], 토양가스 흡인법에 의한 PCE의 물

[†]주저자 (e-mail : bdlee@uu.ac.kr)

리적 탈착은 처리 후 발생하는 배기가스를 다시 처리해야 하는 문제[5] 등이 단점으로 지적되고 있다. 한편 펜톤 산화법[6-7], 광촉매 분해법[8-9] 등과 같은 화학적 처리법의 경우 처리비용이 고가이나 빠른 처리시간, 높은 처리효율, 무해한 최종 분해 생성물을 얻을 수 있어, 최근에 많이 연구되고 있다. Watts는 pentachlorophenol[10], 유류[11], 다이옥신[12]에 의해 장기간 오염된 실제 토양에 펜톤 산화법을 적용한 결과 높은 처리 효율을 얻었다. Leung 등은 유기물의 거의 없는 모래에 인위적으로 PCE를 오염시킨 후 펜톤 처리를 실시하여 dichloroacetic acid를 유일한 중간 생성물로 보고하였다[13]. 그러나 실제 오염된 토양을 대상으로 한 연구에서는 중간 생성물에 관한 보고가 없었으며, 중간 생성물을 보고한 연구도 실제 오염된 토양이 아닌 인위적으로 오염시킨 토양을 대상으로 하였다. 실제 오염된 토양은 인위적으로 오염시킨 토양과는 오염물의 토양 중 존재 형태가 다르고, 처리시 토양 중에 포함된 유기물에 의해 처리효율 뿐만 아니라 오염물의 변환과정이 다르다. 그러므로 본 연구에서는 PCE에 의해 수년간 오염된 실제 토양을 대상으로 하여 펜톤 산화법을 적용하여 PCE 분해 생성물 및 탈 염소율에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 시약으로 PCE(Cl_2CCl_2 , 99%, Wako), dichloroacetic acid (Cl_2CHCOOH , 97%, Wako), trichloroacetic acid (CCl_3COOH , 97%, Wako), H_2O_2 (97%, Kokusan), $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97%, Wako), ethyl acetate(99%, Wako), Na_2SO_4 (98%, Wako), tert-butyl methyl ether(MTBE, 99.5%, Kanto) H_2SO_4 (1+1 용액, Kanto), NaCl(99.5%, Kanto), KCl(97%, Waco)를 사용하였다. 모든 실험에 사용한 물은 증류

수를 이용하였다. 또한 펜톤 산화에 이용된 반응기는 흡착성이 없는 경화 유리 재질이며, 밀폐가 가능하고 용량이 100 mL인 유리병을 사용하였다.

2.2. 분석 및 실험 방법

2.2.1. 토양성분 분석

토양의 pH는 25mL의 증류수 혹은 1.0N KCl 수용액을 토양 10g에 첨가한 후 pH meter (Yokogawa Co., Japan, model 82)를 사용하여 측정하였고, 토양입자, 수분 및 유기물 함량은 일본 토양분석법에 준하였다[14]. 본 연구에 사용된 토양의 특성은 Table 1에 나타내었고, 조사결과 비교적 유기물 함량이 높은 것으로 나타났다.

2.2.2. 토양 중의 PCE, 펜톤 산화 생성물 및 염소이온 분석

유리병에 오염된 토양 4g을 넣고 ethyl acetate 20mL를 유리 실린지로 유리병에 첨가한 후 200 rpm으로 교반하여 PCE를 추출한 다음 유리 실린지로 ethyl acetate을 채취한 후 멤브레인으로 여과 한 후 GC-ECD(GC-14B, Shimadzu)에 의해 분석하였다. 유리병 속의 기체(ethyl acetate 상층부)에 존재하는 PCE는 gas tight 실린지로 기체를 채취한 후 GC-ECD에 의해 분석하였다.

PCE의 펜톤 산화생성물은 그 자체로는 GC-ECD 및 GC-MS에 의한 정량, 정성분석 민감도가 낮아 디아조메탄(diazomethane)에 의해 메틸화시켜 분석하였다. 메틸화 방법은 Fig. 1에 나타내었다[15]. 그리고 GC-ECD 및 GC-MS 분석조건은 Table 2에 정리 하였다.

한편 염소이온 측정은 이온크로마토그래피(model No IC-700E Yokogawa Co. Japan, 칼럼: ICS-A23)를 사용하였다. 또한 모든 실험은 5회에 걸쳐 실시하였다.

Table 1. Properties of Soil Used to This Study

Type of Soil	Mesh size(No.)	pH	Organic content (%)	Water content (%)
Alluvial	10-20	7.6	3.4	2.3

Table 2. Analysis Conditions^a

Analysis instrument	GC-ECD ^b	GC-MS(EI) ^c
Analysis terms		
Injection mode	Splitless	Splitless
Injection amounts	1.0 μ L	1.0 μ L
Injection temperature	210 $^{\circ}$ C	210 $^{\circ}$ C
Carrier gas/pressure	N ₂ /65 kPa	He/65kPa
Detector temperature	300 $^{\circ}$ C	230 $^{\circ}$ C

^aColumn of GC-ECD and GC-MS : HP-5MS(5% diphenyl-95% dimethyl- polysiloxane), 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m.

^bColumn temperature : 40 $^{\circ}$ C(12min wait) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C(2min wait) \rightarrow end.

^cColumn temperature : 35 $^{\circ}$ C(12min wait) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 150 $^{\circ}$ C(2min wait) \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C(1min wait) \rightarrow end.

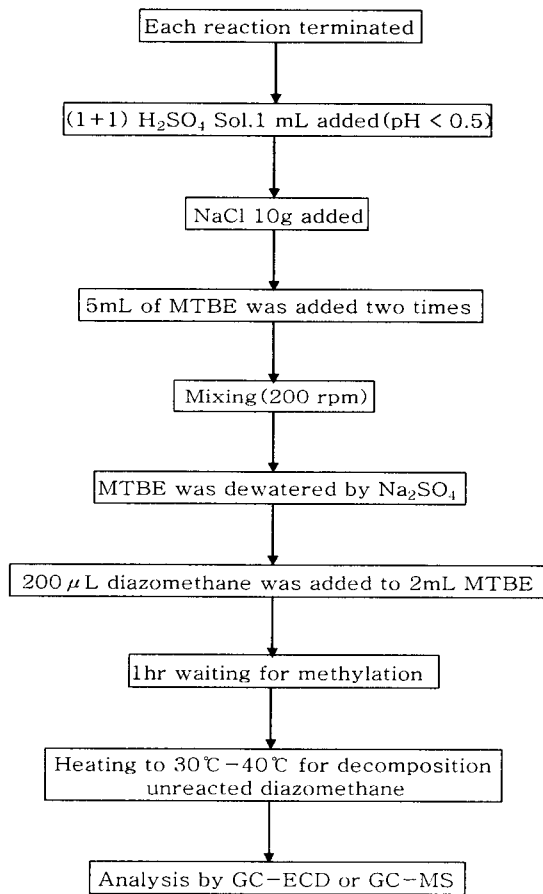


Fig. 1. Procedure of methylation for identification of Fenton oxidation products.

2.2.3. 펜톤 산화 실험

유리병에 오염된 토양 5g을 넣은 후 증류수 5mL를 첨가하였다. 증류수 첨가는 토양의 균질화, 그리고 PCE와 펜톤 산화 반응에 의해 생성되는 OH 라디칼과의 접촉빈도를 높이기 위함이다. 다음은 1.0M FeSO₄와 30% H₂O₂ 적당량을 첨가하여 총 반응용액 10mL 중 FeSO₄ 농도가 0.5M 그리고 H₂O₂ 농도가 0.5M, 1M, 2M이 되도록 조정하여 반응을 개시하였다. 펜톤 반응에서 pH는 가장 중요한 인자중의 하나로 통상 pH 3-4 범위가 최적 조건으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 FeSO₄ 첨가 후(즉 H₂O₂ 첨가 전) pH가 3.4-4.1범위로 조사 되어, pH 조절은 별도로 실시하지 않았다. PCE의 분해 속도를 계산하기 위해 반응시간을 15분, 30분, 1시간, 3시간, 5시간으로 하였다. 반응시간은 Leung 등 [13]의 연구에 의하면 반응이 3시간 정도에 완료하는 것으로 알려져 있어 최장 5시간으로 하였다. 또한 일반적으로 펜톤 반응을 정지시키기 위해 황산을 첨가하여 pH를 1정도 낮추는 경우도 있으나, 본 연구는 황산 첨가에 의해 SO₄²⁻ 이온 농도가 너무 높게 나타나 이온 크로마토그램에서 염소이온 피크를 덮어버려 염소이온 측정이 불가능 하였다. 따라서 본 연구는 H₂O₂ 소거제인 무수 황산나트륨을 첨가하여 펜톤 반응을 정지시켰다[16].

3. 결과 및 고찰

3.1. PCE 초기농도 및 분율

오염토양을 대상으로 추출 실험한 결과, PCE 초기 농도가 187±24.4mg/kg인 것으로 조사되었다. 또한 추출과정에서 PCE의 용매로부터 기상으로의 휘발 손실량을 조사하기 위해 추출 후 용매와 기체(용매 상층부)에 존재 하는 PCE 분율을 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. PCE Percent in Gas and Solvent

Phase	PCE Percent(%)
Gas	1.8±3.4
Solvent	98.2±9.1
Total	100

Table 3의 결과로부터 추출 조작의해 용매로부터 기체로 휘발하는 PCE량은 PCE 전체량의 1.8%에 지나지 않아, 추출 조작에 의한 PCE 손실은 무시 가능한 범위인 것으로 나타났다.

3.2. 펜톤 산화에 의한 PCE 제거율 및 탈 염소 화율

펜톤 반응에 의한 OH 라디칼 생성에 중요한 영향을 미치는 H₂O₂ 농도를 결정하기 위해 Leung 등[9]의 결과를 참고로 하여 H₂O₂ 농도 변화를 0.5M, 1.0M, 2.0M로 설정한 후 PCE 분해 속도를 조사한 결과 각각 0.65h⁻¹, 0.78h⁻¹, 0.75h⁻¹로 나타났다. 본 연구에서는 H₂O₂ 농도를 1.0M로 설정 하였다. Fig. 2에 초기 PCE 농도가 187mg/kg 오염토양을 대상으로 Fe²⁺ 0.5M 그리고 H₂O₂ 1.0M로 하여 펜톤 산화시킨 결과

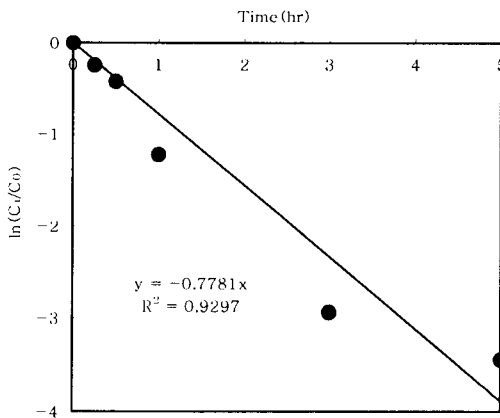


Fig. 2. Decomposition of PCE by Fenton oxidation.

를 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 PCE의 분해 속도가 1차 반응을 따르는 것으로 부터, 펜톤 산화에 의한 PCE의 제거율은 매 시간당 분해율이 항상 일정함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2로부터 PCE는 펜톤 산화에 의해 효율적으로 분해됨 알 수 있었고, 5hr 반응 후 대부분의 PCE가 분해되어 분해율 97%로 조사되었다.

Fig. 3은 각 반응 시간에 따른 PCE 분해율과 탈 염소율을 나타내고 있다. 이 결과로부터 반응이 진행됨과 동시에 탈 염소반응이 일어남을 의미한다. 즉 PCE 한 분자가 펜톤 산화에 의해 완전히 탈 염소가 일어난 후 다른 PCE 한 분자의 탈염소반응이 일어남을 시사하고 있다. 반응 시간 5hr 후에 98%의 탈 염소율이 얻어져 초기 PCE에 포함된 거의 대부분의 염소 mass balance가 확인되었다.

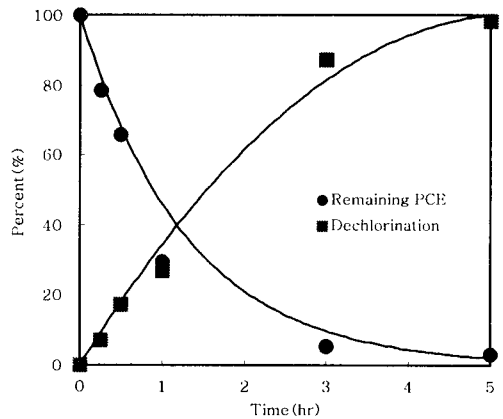
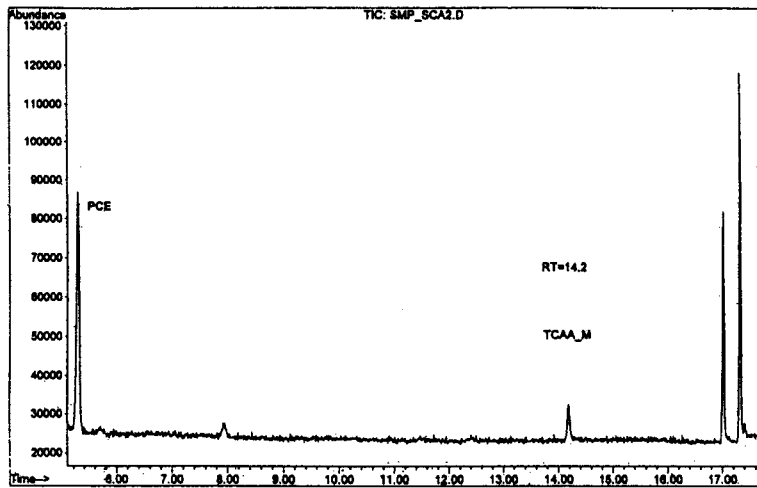


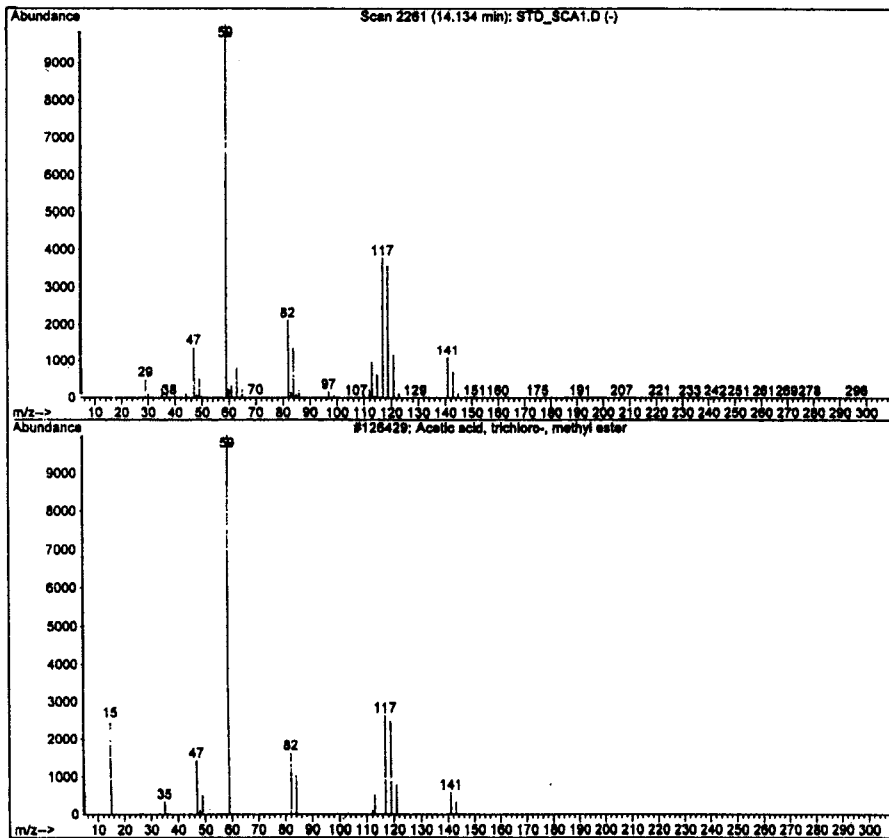
Fig. 3. Remaining PCE and dechlorination percent by Fenton oxidation.

3.3. PCE 펜톤 산화 생성물의 정성 및 정량

PCE의 펜톤 산화 생성물을 정성하기위해 펜톤 산화 후의 시료를 메틸화 시킨 후 GC-MS에 의해 분석하였다. 그 결과 기존 문헌에서 보고된 dichloroacetic acid(DCAC)은 확인 하지 못하였고, PCE 농도의 약 1% 범위에서 trichloroacetic acid(TCAC)만이 확인 되었다. Fig. 4는 GC-MS scan mode로 크로마토그램을 나타내었다. 이 결과는 3.2에서 표현한 것처럼 펜톤 산화에 의해 PCE가 한 분자씩 탈 염소화가 일어나기 때문에 중간생성물로서 DCAC나 높은 농도의 TCAC가 검출되지 않은 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 4. Total ion chromatograph of GC-MS after Fenton oxidation of (a) TCAC and (b) library comparison.

4. 결론

PCE에 의해 수년간 오염된 토양을 대상으로 펜톤 산화법을 적용하여 실험 한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. PCE 초기농도가 187mg/kg인 토양에 Fe^{2+} 0.5M 그리고 H_2O_2 1.0M로 하여 펜톤 산화시킨 결과 반응시간이 5hrs 후 97% PCE가 분해되었고, 탈 염소화율은 98%로 조사되었다.
2. 펜톤 산화에 의한 PCE의 반응은 1차 반응을 나타내는 것으로 조사되었고, 반응속도는 $0.78hr^{-1}$ 이었다.
3. PCE의 펜톤 산화에 의해 중간 생성물로서 dichloroacetic acid은 검출 되지 않았고, 초기 PCE농도의 약 1%에 해당하는 trichloroacetic acid만 검출 되었다.
4. 본 연구에서의 펜톤 산화 조건에서는 PCE가 한 분자씩 탈 염소화가 일어나는 것으로 추정되었다.

참고문헌

1. 山添文雄, 先端技術産業關聯主要化學物質 데이터表(II), 公害と對策, **21**, pp. 62-63 (1985).
2. 구자공, 한국지하수 토양환경학회, "토양환경공학", pp. 77-78, 향문사 (2001).
3. 大場榮次, 有機鹽素化合物で汚染された井戸水の吸着淨化, 水環境學會誌, **20**, 77 (1997).
4. J. Sims, Reductive Dechlorination of Organic Contaminants in Soils and Groundwater, EPA/504/4-90/054 (1991).
5. 西川孝一, 土壤汚染の現狀と今後の課題, 環境技術, **25**, 37 (1996).
6. G. Cohen, The Fenton Reaction, Handbook of Methods for Oxygen Radical Research, pp. 55-64, CRC Press (1985).
7. H. Raques, Chemical Water Treatment: Principles and Practice, Handbook of Methods for Oxygen Radical Research, pp. 500-516, CRC Press (1985).
8. W. Glaze, J. Kenneke, and J. Ferry, Chlorinated Byproducts from the TiO_2 -Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Water, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 177 (1993).
9. D. Ollis, C-Y Hsiao, L. Budiman, and C-L Lee, Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversions, of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids, and Chlorobenzenes, *J. Catalysis*, **88**, 89 (1984).
10. R. Watts, P. Rauch, S. Leung, and M. Udell, Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent, *Haz. Waste Haz. Mater.*, **7**, 335 (1990).
11. R. Watts, Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils, *Remediation, Autumn*, 25 (1992).
12. R. Watts, B. Smith, and G. Miller, Treatment of Octachlorodibenzo-*p*-Dioxin in Surface Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide, *Chemosphere*, **23**, 949 (1991).
13. S. Leung, R. Watts, and G. Miller, Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation and Pathway, *J. Environ. Qual.*, **21**, 377 (1992).
14. 鬼鞍 豊, 土壤標準分析測定法委員會, "土壤標準分析測定法", pp. 70-71, 博友社, 東京 (1986).
15. 日本水道協會, "土水試驗方法" pp. 380-383, 日本水道協會出版部, 東京 (1993).
16. M. Yoshida, B-D Lee, and M. Hosomi, Decomposition of Aqueous Tetrachloroethylene by Fenton Oxidation Treatment, *Water Sci. Technol.*, **42**, 203 (2000).