

## Pilot scale에서 2,4,6-trinitrotoluene(TNT) 및 중금속 복합오염토양의 화학적 처리를 위한 Modified Fenton 공정

이홍균, 서승원, 김민경, 이상섭<sup>1</sup>, 공성호\*

\*한양대학교 화학공학과, <sup>1</sup>경기대학교 생물학과

(shkong@hanyang.ac.kr\*)

## Modified Fenton's Process for chemical oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene(TNT) and heavy metals contaminated Soil at Pilot scale

Hong-Kyun Lee, Seung-Won Seo, Min-Kyoung Kim, Sang-Seob Lee<sup>1</sup>, Sung-Ho Kong\*

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University

<sup>1</sup>School of Natural Science, Kyonggi University

(shkong@hanyang.ac.kr\*)

### 1. 서론

대표적인 화약류인 2,4,6-trinitrotoluene(TNT)는 Nitroaromatic 화합물로서 1차 세계대전 이후 생산되어져 왔다. 우리나라의 경우 한차례의 전쟁과 군사적 특수상황으로 인한 군수품 생산 지역 또는 전국에 널리 산재하는 군부대로부터 유입되어 토양 및 지하수 오염이 심각한 실정이다. 미국 EPA(Environmental Protect Agency)에서 Class C 급으로서 돌연변이나 암유발 물질로 규명함으로써 인체에 유해한 유독성 화합물로 알려져 있다.

TNT로 오염된 지역의 복원에 있어서 친환경적인 공법을 필요로 하고 있으며, 현재까지 폭발물 즉, TNT 처리에 있어서 가장 보편적인 공정은 소각이다. 그러나 비록 소각이 효과적인 방법이기도 하나 고비용이 소요되며, 소각 시에 발생하는 부생성물로 인해 2차 오염이 우려되는 상황에서 다른 대체 공법이 요구된다[1]. 1976년 McCormick 등[2]에 의해 혐기적/호기적 미생물을 이용한 TNT의 생물학적 처리가 연구된 이래로 지속적으로 개발되었다. 하지만 생물학적 분해는 장시간의 처리기간이 소요되며, 완전분해에 대한 연구가 명확하지 않으며, 또한 고농도의 오염지역 처리의 한계성을 가지고 있다.

따라서 이에 대한 대안으로 최근 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Process; AOPs)이 부각되고 있다. 고도산화처리공정은 화학적 분해에 기초를 두고 있으며, 오염물질의 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로의 완전분해를 목적으로 하고 있다. 이 공법에는 Fenton reaction(Classic Fenton, Modified Fenton, Fenton-Like reaction), Photo assisted Fenton, Photocatalysis [3]등이 있으며, 각기 다른 반응체계를 가지고 있지만, 공통적으로 가장 강력한 산화제인 hydroxyl radical( $\cdot$ OH)을 생성하며, 다른 대부분의 유기화합물과  $10^6$ - $10^9$ M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>의 반응속도로 반응한다[4, 5].

본 연구에서는 실제 TNT 및 중금속 복합 오염토양의 복원을 위한 실증실험을 위하여

AOPs 공정 중의 하나인 Modified Fenton reaction을 적용하였다.

Modified Fenton reaction은 pH의 의존도가 높은 전통적인 Fenton reaction을 보완하여 실제 토양의 buffering 효과로 인한 중성 pH영역에서 철이온과 착제를 이용한 복합체를 형성하여 철이온의 안정성과 유동성을 높임으로서 실제 현장복원에 있어서 in-situ 적용에 적합한 공정이다[6]. 또한 Modified Fenton 공정에서의 착제의 능력은 철이온에 국한되지 않고, 중금속과의 리간드형성에 의한 복합체를 이루어 토양에 오염되어 있는 TNT와 중금속을 동시에 처리할 수 있는 Hybrid Advanced Oxidation System을 개발하였다.

## 2. Material and Method

### 2.1 Reagent

2,4,6-trinitrotoluene(TNT)는 환경부의 요청 하에 국방부의 구매승인을 얻어 (주)한화에서 구입하였고, Iron(III) sulfate n-Hydrate와 Copper(II)sulfate Pentahydrate는 Kanto Chemical. Co., Inc에서 구입하였다. 30%의 hydrogen peroxide와 Lead(II) nitrate는 Daejung Chemical에서 구입하였고, 추출제인 acetonitrile은 Junsei Chemical에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2 Experimental Procedure

#### 2.2.1 현장부지조성

인공오염부지는 8m<sup>3</sup>(2m×2m×2m)의 크기로 오염원의 유출을 방지하기 위하여 콘크리트 구조물로 제작하였다. 원활한 배수를 위해 바닥에 30cm 가량의 자갈을 덮어주었으며, 사선으로 배출구를 설치하였다. 주입장치로서 표토위에 15개의 sprinkler를 설치하였으며, 또한 150cm의 일정한 깊이로 15개의 injection well을 수직으로 설치한 다음 표토의 well 주변을 cement와 bentonite를 이용하여 packing하였다. 또한 추출장치로서 75cm, 150cm, 200cm의 각각의 깊이로 casing된 well을 가로로 세 곳에 설치하였으며, 주입수의 원활한 확산과 유출수의 배출을 용이하게 하기 위하여 Soil Vacuum Extraction(SVE)장치를 설치하였다. 용액의 주입을 위한 2개의 자동펌프와 배출을 위한 1개의 자동펌프가 자동화 시스템에 의하여 운영되었다. 현장실증부지의 구조도는 <Fig.1>과 같다.

#### 2.2.2 인공오염토양 제조

2,4,6-trinitrotoluene은 ethanol에 Stock Solution을 제조하여 골고루 살포하였으며, ethanol에 용해도가 낮은 중금속(Cu, Pb)의 경우 H<sub>2</sub>O에 Stock Solution을 제조하여 살포하였다. 따라서 인공오염부지의 초기농도는 TNT 300mg/kg, 구리와 납은 각각 400mg/kg, 800mg/kg으로 설정하였다.

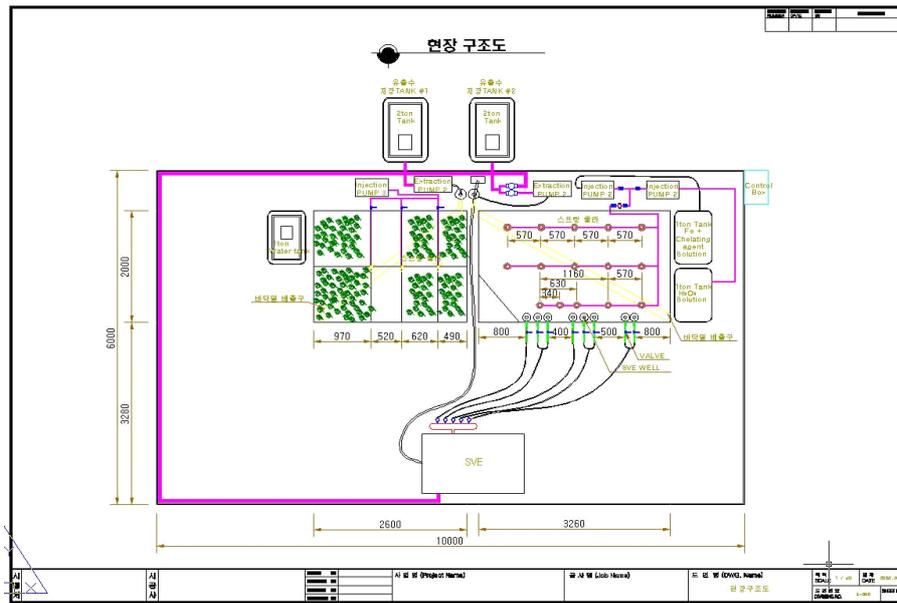
#### 2.2.2 Modified Fenton 용액 제조

본 연구의 Modified Fenton 용액의 제조는 허정욱 등(2005)[7]의 연구를 기초하였다. Modified Fenton 용액은 두개의 1m<sup>3</sup> Tank에 제조되었으며, 한개의 PVC tank에는 중금속 동시제거를 위한 과량의 착제가 배합된 철이온과 착제의 몰비는 1:7로서 12mM:84mM의 복합체를 형성한 용액을 제조하였고, 또다른 PVC tank에는 6%의 과산화수소수를 제

조하여, 용액주입 시 최종농도 즉, 철과 착제는 각각 6mM, 42mM, 과산화수소수는 3%가 되도록 설정하였다. 착제의 경우 인체에 무해하고, 자연에서의 생분해도가 높은 Sodium Oxalate를 선정하였으며, 이러한 착제의 선정은 Pignentallo의 연구를 기초로 하였다[8].

2.2.3 분석

TNT는 US EPA Method 8095에 의거하여 ECD detector가 부착된 Gas Chromatography(Agilent 6890N)에 의거하여 분석되었으며, 중금속의 경우 토양공정시험법에 의거하여 ICP로 분석되어졌다.

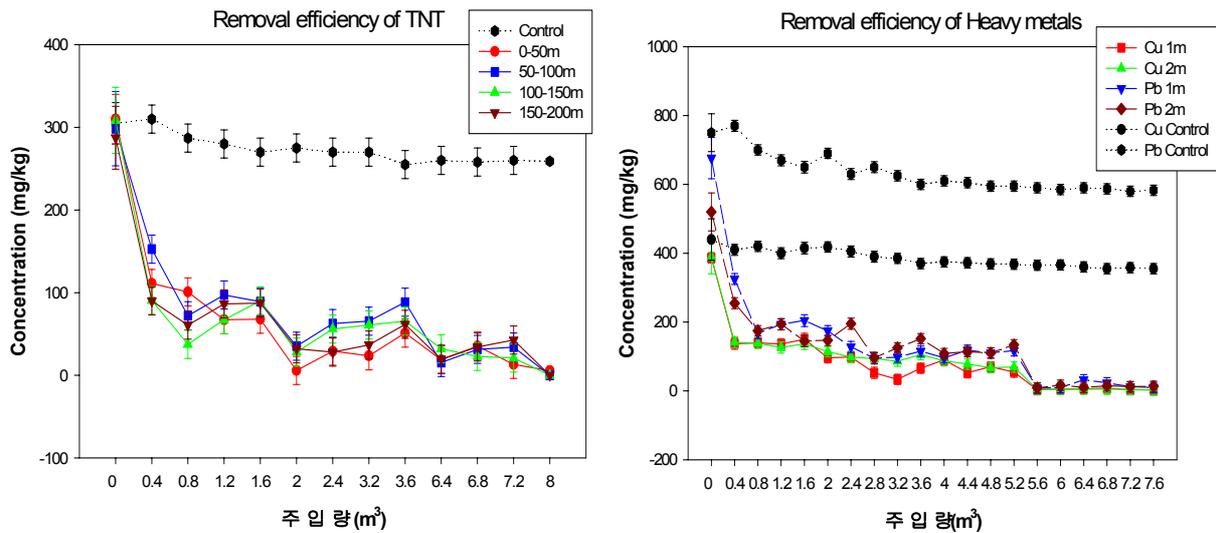


<Fig.1> 현장 실증실험 부지조성 구조도

3. Result and Discussion

Modified Fenton reaction을 이용한 실제현장에서의 TNT 및 중금속 복합오염토양 처리효율 결과는 <Fig.2 >, <Fig.3>과 같다.

TNT 와 중금속 모두 초기의 빠른 반응으로 인하여 급격한 제거효율을 보이고 있으며, 점차 완만해 지는 것을 관찰 할 수 있다. 처리액을 1일에 1회 총 0.4m<sup>3</sup>의 양을 총 20회 주입 후, TNT의 제거효율은 99%로 평균 토양 잔존량이 1.43mg/kg으로 US EPA의 기준치인 17.2mg/kg미만으로 목표 처리 기준을 달성하였다. 또한 중금속의 경우, 18회 주입 후 처리효율은 구리와 납 각각 99.2%, 98.5%, 처리 후 평균 잔존량이 구리와 납 각각 2.99mg/kg, 11.72mg/kg으로서 국내 토양오염우려기준치 이하를 나타냄으로서 높은 제거율의 결과를 도출하였다. 본 실증실험에서의 Control의 감소현상은 물에 의한 약간의 washing 효과로 판단된다.



<Fig.2> Removal Efficiency of TNT in multiple contaminated soil using Modified Fenton Reaction      <Fig.3> Removal Efficiency of heavy metals in multiple contaminated soil using Modified Fenton Reaction with Sodium Oxalate

#### 4. References

1. Li, Z.M., Comfort, S.D., Shea, P.J. "Destruction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Fenton Oxidation" J. Environ. Qual. 26(2), 480-487 (1997)
2. McCormick, N.G., F.E. Feeherry, and H.S. Levinson. "Microbial transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds" Appl. Environ. Microbiol. 31, 949-958 (1976)
3. Roberto Andreatti, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta. "Advanced oxidation processes(AOP) for water purification and recovery" Catalysis Today. 53, 51-59 (1999)
4. Farhataziz, A.B Ross. "Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solution. Part III. Hydroxy radical and perhydroxyl radical and their radical ions" Natl. Stand. Ref. Data Ser., (USA Natl. Bur. Stand.), 59 (1977)
5. J. Hiogne, H. Bader. "Rate Constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compound, Water Res. 17, 185 (1983)
6. Prasad K. Kakarla, Thomas Andrews, Richard S. Greenberg, David S. Zervas. "Modified Fenton's Processes for Effective In-situ Chemical Oxidation-Laboratory and Field Evaluation" Remediation Journal, 12(4), 23-36 (2002)
7. 허정욱, 서승원, 김민경, 공성호. "Modified Fenton Reaction과 Fenton-like Reaction을 이용한 화약류 오염 토양/지하수의 처리에 관한 연구" Korean Chem. Eng. Res. 43(1), 153-160 (2005)
8. Sun, Y. and Pignatello, J.J. "Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral," J. Agric. Food. chem. 40(2), 322-327 (1992)