

**Black shale을 이용한 유기 오염물질인
TCE의 흡착 제거에 관한 연구**
Black shale as an effective sorbent of Trichloroethylene

민지은, 박재우
이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실
iseeiget@ewha.ac.kr

요 약 문

Black shale that has relatively high organic carbon content was tested to determine its sorption phenomena and capacity for TCE. Conventional batch sorption tests were performed at room temperature. The parameters that were thought to affect the TCE sorption were solution pH and dissolved organic matter. The effect of solution pH on TCE sorption was minimal, but the dissolved organic matter increased the amount of TCE sorbed on black shale. Thus, using black shale as sorbent for TCE in groundwater could save material costs by replacing high cost conventional activated organic carbon.

key word : black shale, organic contaminant, TCE, humic acid, sorption, TOC

1. 서론

Underground Storage Tank나 산업 환경에서 발생하기 쉬운 유기 오염물질인 TCE는 물보다 비중이 크기 때문에 지하에서 누출 될 경우 토양 뿐 아니라 대기, 지하수까지 오염시킬 수 있는 유독성 물질이다. 매립시설이나 산업 현장에서 발생하는 leachate나 산업 사고로 인해 환경으로 유출되는 이러한 유기 물질의 지하 거동을 최소화하기 위한 earthen liner로서 bentonite 등의 soil material이 이용되고 있다. 유기물의 흡착을 증대하기 위해 기존의 bentonite를 surfactant로 modify한 organoclay는 이러한 이유로 주목을 받는다. HDTMA(hexadecyltrimethylammonium bromide)는 이러한 목적의 modifier로 이용되고 유기오염 물질에 대한 흡착능이 향상되었는데 적은 농도가 토양으로 용출 되어도 화학적 특성에 따라 토양 토착 미생물에 독성을 줄 수 있다. 따라서 유기 오염물질의 거동을 최소화하면서 환경 친화적이며, 자연에 광범위하게 존재하는 새로운 대체물질의 발견과 검증이 절실하고 할 수 있다.

Shale은 silt, clay로 구성된 이차 암석으로서 permeable reactive barrier나 오염물질의 confinement로 탁월한 기능을 갖는 geosorbent이다. 본 연구에서 사용한 재료인 한국의 Black shale은 기존연구에 이용된 Ohio shale보다 유기물 함량이 높아 연구 목적에 적합한 흡착제가 될 것이다.

2. 실험재료 및 방법

(1) 실험재료

실험에 사용된 유기 화합물은 Fisher사의 Trichloroethylene를 사용하였다. 흡착제로 사용된 Black shale은 강원도 태백에 장성 광업소 지역에서 채취하였다. 이를 crushing, grinding 하여 2mm 이하의 입경으로만 실험하였으며 평균 입경은 $10\mu\text{m}$ 이었다. 표면적은 $1.1926\text{ m}^2/\text{g}$ 이고 건조한 power상 시료의 Total Organic Carbon content는 $5.72\pm 0.2\%$ 로 나타났다(Elemental Analyzer Flash EA1112series/ CE Instruments). 흡착 실험 전 흡착제에 존재할 가능성이 있는 TCE를 제거하기 위하여 200°C 에서 3일간 열처리 후 사용하였다.

(2) 실험방법

Black shale은 수용액상에서 $\text{pH}=6$ 정도의 중성을 유지하고 흡착 반응으로 인한 pH 의 변화는 없었다. 실험은 batch test로 하였으며 25ml borosilicate bottle에 black shale 0.1g 과 D.I.water를 넣고 동일한 부피의 methanol과 혼합한 TCE를 수용액으로 주입하였다.

첨가물질이 된 Humic acid는 Aldrich.사에서 구입하였으며 그 용액을 filtering없이 사용하였다. 각 sample은 TCE의 휘발에 의한 손실을 최소화하기 위해 headspace를 없게 했으며 TCE와 반응이 적은 lead를 사용해 밀봉하였다. 흡착 평형에 도달하도록 rotary shaker를 이용하여 교반 후(24rpm/min) 원심분리한 상등액을 hexane 추출 후 GC-FID로 분석하였다. pH 는 HCl, NaOH를 사용하여 조정했다. 실험 수행된 온도는 20°C 를 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

0.1g의 black shale에 대한 TCE의 흡착 평형에 이르는 시간은 약 40시간 정도였다 (Fig.1 참조). 처리를 하지 않은 Black shale은 자체가 수용액에서 $\text{pH}=6.0\pm 0.5$ 정도를 나타낸다. 이러한 경우의 TCE에 대한 흡착 등온선은 다음과 같았다.

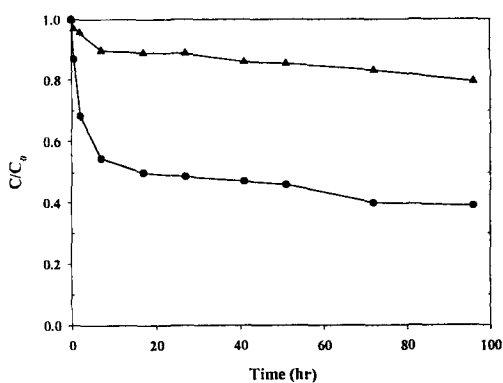


Fig.1. Kinetic of TCE sorption on black shale

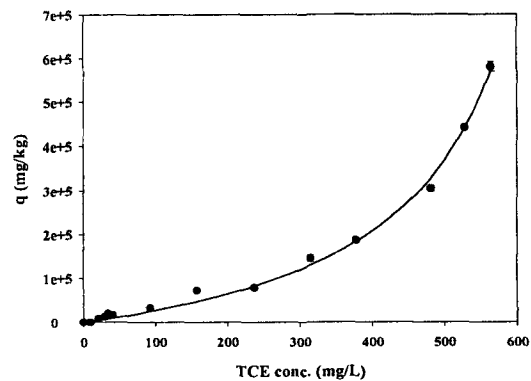


Fig.2. Isotherm of TCE sorption at $\text{pH}=6.4$

Fig.2에서 TCE의 흡착 평형농도가 수용액에서 500ppm이하에서는 등온식이 선형을 보이지만($r^2=0.973$) 그 이상의 농도에서는 기울기가 급격하게 증가하는 경향을 나타낸다. 이

는 TCE가 물보다 비중이 크기 때문에 수중의 TCE의 농도가 높아지면 자체의 용해라기 보다는 주입한 mass가 sorbent로 흡착되는 경향이 훨씬 크기 때문이라고 보인다.

pH의 변화에 따른 TCE 흡착곡선들은 다음과 같이 나타났다(Fig.3 참조)

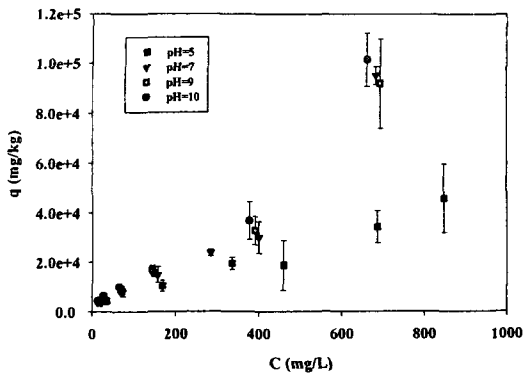


Fig.3. Isotherm on the basis of various pH

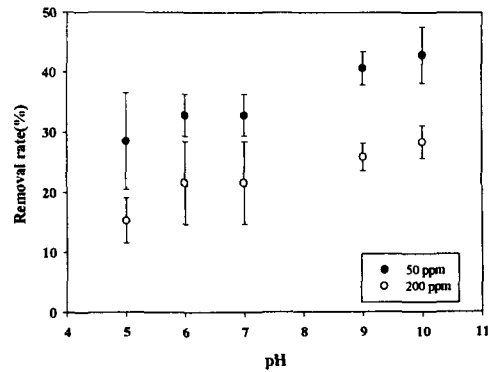


Fig.4. Comparison of TCE removal rate at different initial conc.

HCl과 NaOH로 pH를 조정하였을 경우 고유의 pH인 6.5에서 염기성인 pH=10까지에서는 TCE의 흡착량이 크게 변하지 않았으나 약간의 산을 첨가하였을 때 단위 흡착량이 크게 감소함을 알 수 있었다. pH와 TCE의 초기농도에 대한 제거 효율의 차이는 다음과 같았다(Fig.4 참조).

저농도일수록 약 10%정도 제거효율이 컸으며 앞의 데이터와 마찬가지로 염기성 영역에서 약간 제거효율이 높았으며 pH 조정 전보다 5~6% 정도 증가했다. 산성에서는 약간 제거효율이 감소하였다.

기존 연구된 바 있는 HDTMA-organoclay와의 TCE제거 효율을 동일한 수용액 환경(pH=9)에서 비교했을 때 아무런 전처리를 거치지 않은 black shale의 경우, 유기물의 흡착 양상은 비슷하고 효율면에서도 그 차이가 적은 것을 볼 수 있었다(Fig.5 참조).

그리고 실제 환경에서는 토양 유기물과 휴믹산 등이 공존하므로 이에 대한 영향을 알아보았다. 휴믹산이 없을 때와 비교할 경우 30ppm만 존재해도 이는 유기 오염물인 TCE의 black shale로 흡착을 많이 증가시킴을 알 수 있었다(Fig.6 참조).

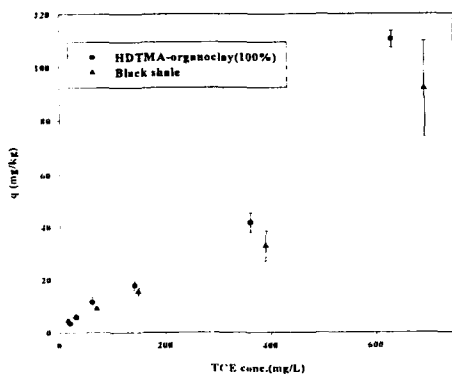


Fig.5. Comparison of sorbent between Organoclay and Black shale

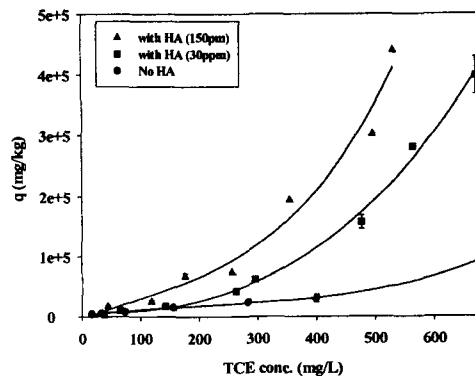


Fig.6. Effect of Humic acid on TCE sorption

현재 진행되고 있는 기타 오염 물질의 특성에 따른 보충실험과 본 실험의 결과에 따라서, 태백 지방의 black shale은 유기 오염물질의 흡착·제거제로서 그 효율과 경제적 측면에서 실제 환경에 적용 가능성이 높다고 볼 수 있다.

4. 참고문헌

- 1) Sparks, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, U.S.A.1995.
- 2) Weber, R.G., Weber, W.Jr., (2001) Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil contaminant barriers, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, pp.1523-1530
- 3) Vasudevan, D.,Cooper, E.M., Exem, O.L., (2002) Sorption-desorption of ionogenic compounds at the minerl-water interface, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp.501-511
- 4) Kim, J.Y., Park, J.K., Edil, T.B., (1997) Sorption of organic compounds in the aqueous phase onto tire rubber., *Journal of Environmental Engineering.*, Sep., pp.827-834