

금속 철을 이용한 TNT 환원시의 동역학 산정

배 범 한

경원대학교 공과대학 토목환경공학과

Kinetics of 2, 4, 6-Trinitrotoluene reduction by zero valent iron

Bumhan Bae

Department of civil & Environmental Engineering, Kyungwon University

ABSTRACT

Reduction 2,4,6-trinitrotoluene by zero valent iron was studied in a batch reactor under anoxic conditions. Results showed that the removal of trinitrotoluene (TNT) followed a pseudo-first order reaction and the rate was linearly dependent on the available reactive surface area of the zero valent iron surface area, resulting a rate constant of $0.0981 \text{ min}^{-1} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. High concentrations of the final product, presumably triaminotoluene which needs to be treated by other means, accumulated in the solution. However, little amount of TAT was extracted from the metal surface by using acetonitrile or phosphate buffered water (pH 7.0). Other common major intermediate in biological TNT degradation, a group of aminodinitrotoluenes, was not detected in the solution. Therefore, it is postulated that the reduction of nitro group by Fe^0 occurs simultaneously in all three positions and a TNT reduction model by zero valent iron was suggested.

Key words : zero valent iron, TAT, TNT, reduction, pseudo-first-order

요 약 문

금속 철(Fe^0)에 의한 TNT의 환원실험을 회분식 반응조를 사용하여 환원 상태에서 연구하였다. 실험 결과, 환원에 의한 TNT의 농도감소는 유사 1차 반응으로 나타났고 반응상수는 반응조에 첨가한 철의 표면적에 선형적으로 비례하였으며, 교반 속도 60 rpm에서의 반응상수는 $0.0981 \text{min}^{-1} \text{m}^2 \text{L}$ 로 측정되었다. Triaminotoluene로 추정되는 최종산물이 용액내에 축적되었다. 철 표면에 흡착된 물질을 용출하기 위하여 acetonitrile 혹은 물(인산염 완충액, $\text{pH}=7.0$)로 추출을 시도하였으나 용출되는 물질은 극히 미량이었다. 또한, 용액 내에서 생물학적 분해에서의 주요 중간산물인 aminodinitrotoluenes은 검출되지 않았다. 그러므로, 철에 의한 TNT의 환원시 니트로기의 환원이 순차적으로 발생하여 아미노기를 형성하지 않고, 3개의 니트로기에 대하여 동시에 발생하는 것으로 사료된다. 이에, TNT의 환원 모델을 제시하였다.

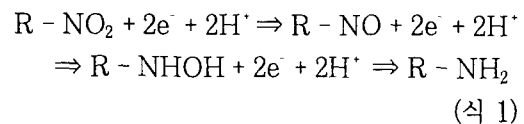
중심어 : 0가 금속 철, TAT, TNT, 환원, 유사 1차 반응

1. 서 론

2,4,6-Trinitrotoluene는 화약 및 추진제(propellents)등의 특수 목적에 사용되는 고성능 폭발물질(high explosives)이며, 대표적인 니트로 방향족화합물(nitroaromatic compounds)로서 가장 많이 산화된 형태의 니트로 방향족 화합물이다. TNT는 일반적인 유기물질에 비하여 그 사용 용도가 제한적이지만, 화약제조창 및 병기창 등에서 방출되어 지하수 및 하천을 오염시켜 자연 생태계를 파괴하고 있다. 보고된 바에 의하면 오염된 하천에서는 평균 20mg/l - 최고 60mg/l 의 TNT가 검출되고 있다.¹⁾ TNT 및 TNT의 중간분해물질의 독성은 매우 강하여 소량만 존재해도, 하천이나 호소의 수생태계에 큰 악영향을 미친다.^{2,3)} 또한, 생물적으로 잘 분해되지 않고, 용해도가 122.6mg/l 로 매우 낮아 자연환경으로 방출될 경우에 토양 및 저니에 흡착되어 오래 잔류한다.^{4,5)}

TNT는 물질의 산화도가 매우 높아 생물학적으로 처리할 경우 질산기의 아미노기로의 환원반응이 일어난다. 즉, 1몰의 니트로기를 환원하기 위해서

는 6몰의 전자가 필요하며, 각 2몰씩의 전자가 전달될 때마다 다음과 같은 반응으로 환원된다(식 1). 그러나, 환원 반응 과정에서 발생하는 hydroxylamino기 와 nitroso기의 무생물학적(abiotic) 반응에 의해 생성되는 azoxy 화합물들은 난분해성이며 독성이 매우 강하고 토양이나 생체에 흡착되어 환경 내에 오래 잔류하는 문제가 있어 이의 해결을 위한 노력이 다각도로 진행되고 있다.⁶⁾



최근에는, TNT로 오염된 토양이나 저니의 처리를 위하여 경제적이고, 자연적 제거 기작을 이용하기 때문에 2차 오염이 없는 생물학적 복원공법(bioremediation)의 적용이 많이 연구되고 있다.^{5,6)} 연구결과에 의하면, 호기성 분해에서는 TNT의 완전분해가 가능하지만 azoxy- 화합물과 dead-end product인 acetylamido 화합물들의 생성이 문제가 되며, 혐기성 분해에서는 일차적으로 생물학적 분해속도가 느리며, 완전분해가 일어나지

못하는 단점이 있다.^{7,8,9)} 이에 따라, 혐기성 공정을 사용하여 니트로기를 아미노기로 환원시킨 후, 호기성 공정에 의하여 벤젠고리를 열어 TNT를 완전 분해하는 혐기-호기 연속공정에 의한 처리가 제안 되어 많은 연구가 진행되고 있다.⁷⁾ 그러나, 두 개의 생물학적 반응조를 연속으로 사용하여 TNT를 처리할 경우, 공정의 제어가 복잡해지고 운전이 용이하지 못하여 실제 적용을 위한 기술개발에는 어려운 점이 많다. 따라서, 본 혐기성 공정을 대체할 수 있는 새로운 공정의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 금속 철(zero valent iron)을 이용하여 TNT를 환원시킨 다음, 호기성 미생물을 사용하여 완전 분해하는 화학적 환원-호기성 생물학적 분해의 연속공정의 1차 연구로 금속철에 의한 TNT의 환원 여부와 그 동역학적 모델을 설정하고 제 변수를 측정하였다.

2. 배 경

지난 십여년 간 오염된 지하수 및 토양의 복원이 뜨거운 감자가 되어 많은 연구가 진행되었다. TCE를 비롯하여 CCl_4 와 같은 염소치환 지방족 화합물 등과 같이 생물학적으로 잘 분해되지 않는 내분해성(resistant)물질에 대한 Pump & Treat 기술의 한계로 인하여 생물학적 및 물리화학적 방법에 의한 다각적인 복원 공법 연구가 진행되었다. 금속 철을 이용한 환원 및 반응벽체공법(Reactive barrier)은 최근에 개발된 신기술로, 초기에는 실험실 단계에서 염소치환 지방족화합물을 대상으로 많이 연구되었으나, 현재 알킬 할라이드 화합물들에 대해 현장 적용 및 상업화 단계로까지 발전하고 있다.¹⁰⁾ Gillham 등은 14종의 염소치환 메탄류, 에탄류 및 에텐류를 금속 철을 사용하여 환원 실험한 결과, 염소치환 방향족은 유사1차반응으로 감소하였다. 철의 표면적($1m^2/ml$)에 대하여 표준화된 반감기는 0.013-20시간으로 자연상태의 무생물적

반응에 비하여 5-15배 빠르게 분해되는 것으로 보고하였다.¹¹⁾ Matheson 등은 TCE와 CCl_4 를 처리하여 탈염소 반응이 1차 반응으로 일어나며, 탈염소 반응이 진행될수록 반응율은 감소하며, pH의 증가에 따라 탈염소 반응이 약간씩 감소되는 것으로 보고하였다. 또한, 회분식 반응조에서의 탈염소 반응은 철 표면으로의 유기물 확산에 의하여 제한된다고 하였다.¹²⁾ 이외에도 Orth 등은¹³⁾ 칼릴실험에서 금속 철로 TCE (농도 1.3 - 61 mg/L)를 처리한 결과, 탈염소반응은 초기 TCE의 농도에 크게 민감하게 반응하지 않으며, 최종 산물로는 ethane이 생성되었음을 밝혀 유독한 발암물질인 vinyl chloride의 생성에 대한 우려를 감소시켰다.

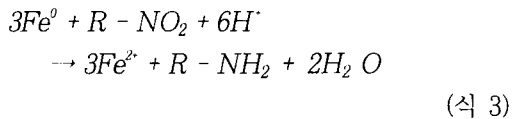
금속 철에 의한 유기물질의 환원은 PCBs 및 염소계 방향족 화합물에도 적용되고 있다. Chuang 등은¹⁴⁾ 400℃의 고온에서 금속 철을 사용하여 PCBs를 처리할 경우, 10분 이내에 biphenyl로 전환되는 것을 보고하였고, Sayles 등은 금속 철과 계면활성제 (Triton X-114)를 사용하여 유기염소계 화합물인 DDT, DDD 및 DDE를 탈염소 처리하였다.¹⁵⁾ Powell 등은 철과 6가 크롬간의 coupling reaction을 이용하여 6가 크롬이 3가 크롬으로 전환되었으며, 반응조 내 철의 양이 가장 중요한 영향요소이지만 순수한 철보다는 어느 정도의 불순물이 함유되고 부분적으로 산화된 철인 경우에 최적의 효율을 낸다고 보고하였다.¹⁶⁾

최근에는 염소계 화합물 이외에도 니트로 방향족 화합물의 처리에 금속 철을 이용하는 연구가 증가하고 있다. 처리 물질로는 nitrobenzene, chloronitrobenzenes, methyl-nitro benzenes, acetylnitrobenzenes^{17,18,19,20)} 및 azo계 염색물질까지 처리되는 것으로 보고되고 있다.²¹⁾ 이상과 같이 여러 연구에서 금속 철을 이용하여 처리할 수 있는 물질의 범위가 증대하고 있으며, 반응벽체 공법을 사용하여 처리할 경우 경제성이 매우 뛰어난 것으로 보고되고 있다.

금속 철(0가 상태)은 산화될 경우, 아래의 반응에서와 같이 높은 수준의 표준 산화환원 전위 (-0.440V)를 발생한다.¹⁰⁾



이 경우, 철은 환원물질이 되어 전화친화적인 물질들인 수소이온, 탄산기, 황산기, 니트로기 및 산소 등과 반응한다. 니트로 기의 경우 식 1과 같은 연속 반응에 의하여 nitroso (-NO) 및 hydroxylamino (-NHOH)로 순차적으로 환원되어 최종 산물인 아미노기로 환원되는 반응은 식 3과 같이 된다.¹⁰⁾



대부분의 알킬 할라이드 및 니트로기의 표준산화전위가 +0.5 - 1.5V의 범위에 존재하기 때문에, 금속 철을 이용한 알킬 할라이드의 탈염소 및 니트로기의 환원 반응이 가능하다.¹⁰⁾ 상기의 반응들은 금속철과 산화물(여기서는 TNT)의 1차적인 반응만을 고려한 경우이며, 수용액 내에서 산화된 2가 철 (Fe^{2+}) 및 금속 철이 물과 반응하며 생성된 수소기체에 의한 환원도 발생할 수 있다. 그러나, 이 중에서 금속 철과 유기물질의 직접 접촉에 의한 산화환원전위의 교환이 가장 중요한 반응이 되고 있다.¹⁰⁾ 따라서, 식 3에 의하여, 1 몰의 니트로기를 아미노기로 환원시키기 위해서는 3몰의 금속 철이 필요하고, 1몰의 TNT를 Triaminotoluene로 전환하기 위해서는 9몰의 금속 철이 필요하다.

3. 실험방법

3.1 화학약품

금속 철 (Fisher Co., Electrolytic 100mesh)

은 1N 황산에 20분간 침지하여 표면의 산화물을 제거한 후, 초고순도(>99.999%) 질소로 탈산소한 (DO=0.0mg/L) 탈이온수로 5회 이상 세척하고 100℃에서 동일한 질소를 사용하여 건조하였다. 이 과정에서 철 입자들 사이의 마찰에 의하여 발생한 미분이 거의 제거되었으며, 산세척 후의 철을 탈이온수에 침지한 결과 초기의 pH는 7.05 ± 0.2 로 H^+ 이온이 잔류하지 않았다. 철 입자의 크기는 Coulter Particle Counter로 측정하였고, 철 입자의 표면적은 N_2 및 Kr의 BET 흡착법으로 측정하였다 (Micrometrics, 미국). 2,4,6-Trinitrotoluene, 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2AmDNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluene (4AmDNT)은 Standard Grade로 ChemService Co. (West Chester, PA, 미국)에서 구입하였고, 전 실험 걸쳐 HPLC grade의 용매와 ACS 규격 이상의 화학약품을 사용하였다.

3.2 회분식 실험 및 분석

동역학 상수의 측정을 위한 회분식 실험법은 다음과 같다. 50mL 용량의 serum bottle에 탈산소 탈이온수를 50mL로 채운 다음 methanol에 용해된 TNT stock 용액 (14.5g/L)을 0.2mL 첨가하고 초기의 TNT 농도 (60mg/L)를 측정하였다. 각 serum bottle에 0.1, 0.25, 0.5 및 0.75g의 산세척 Fe^0 를 첨가하고, septa 내부의 요철로 인하여 반응조 내에 발생하는 기포(약 0.2mL)를 N_2 로 채운 뒤 teflon-lined septa와 알루미늄 캡을 사용하여 밀봉하였다. 모든 실험에서 철을 첨가한 시험군과 첨가하지 않은 대조군(blank)을 함께 운용하였으며, serum bottle의 교반은 roller mixer (60rpm)를 사용하여 상온($19 \pm 2^\circ C$)에서 교반하였다. 시료의 채취시, 0.2mL의 질소가스를 주사기로 serum bottle에 주입하고, 동량의 액체 시료를 채취하여 공기의 혼입을 방지하였다. 또한, 최

중 반응 후(24hours), 용액의 pH 및 산화환원전위를 측정하고, 반응조 내의 철을 glassfiber filter (0.45 μ m)로 여과한 후, acetonitrile 5mL로 추출하여 표면에 흡착된 물질을 측정하였다. 시료는 채취 즉시, HPLC에 주입하였고, 추출 시료의 경우 대기에 노출되는 것이 불가피하여 그 시간을 최대한 단축하였다. 그러나, TNT의 경우에 대기 중에서 안정하기 때문에 대기에 대한 노출과 정량은 무관하다.

TNT 및 환원물질은 HPLC(영린기기 Model No. 9600L)와 Nova-Pak C-8 칼럼 (Waters, 3.9 \times 150mm, 4 μ m)을 사용하여 측정하였고, 유량은 1.0mL/min, 이동상의 구성은 40mM phosphate buffered H₂O(pH, 7.0) : methanol=57 : 43, 시료 주입량은 20 μ 이고, UV 230nm에서 측정하였다. 시료의 스펙트럼 분석은 Waters PDA detector로 200-690nm에서 분석하였다. 모든 시료의 측정에 앞서 100mg/L의 TNT의 표준시약을 분석하여 재현성이 99.5% 이상인 경우에 한하여 분석을 시작하였다. pH 및 산화환원전위의 측정에는 Orion model 550 meter 와 Model No. PH 81-72BN 및 Model No. 96-

78-00 probe를 각각 사용하였다.

4. 결과 및 분석

4.1 철 입자의 표면적

본 연구에서 사용한 금속 철은 100mesh로, 입경을 Coulter counter aperture size 1000 μ m의 탐침으로 분석한 결과, 산 세척후의 철 입자는 122 μ m 90.8 \pm 0.9%, 137 μ m이 9.5 \pm 1.6%의 입경으로 매우 균일하게 구성되었다. 그러나, 금속 철의 부식에 의한 화학물질의 환원은 표면현상이기 때문에 표면적의 측정이 매우 중요하다. 표면적의 측정시, 일반적인 1g 당 표면적이 1m²이하의 시료에 대하여 질소 BET 흡착법을 이용할 경우 오차의 범위가 매우 크기 때문에²⁰⁾, 미국 Micrometrics Co.에서 Kr BET 흡착법으로 측정된 결과, 실험에 사용된 산 세척전 및 후의 Fe⁰의 표면적은 각각 0.067 \pm 0.0005 및 0.216 \pm 0.001 m²/g으로 측정되었다. 이 값은 다른 문헌에서 측정된 값들과 유사하였고 (표 1), 동역학적 상수의 산정에 기본값으로 사용되었다. 또한, 산 세척으로 인하여 반응성이 있는

표 1. 각종 철 입자의 표면적 측정값 및 측정방법

제 품	표면적 (m ² /g)	측 정 법	참 고 문 헌
Master builders (0.3mm)	0.964	BET	Devlin <i>et al.</i> , 1998
Fisher iron fillings 40mesh	1.18	BET	Deng <i>et al.</i> , 1997
Fisher 100mesh electrolytic	0.16	Kr & N ₂ BET	Fennelly <i>et al.</i> , 1998
Fisher 100 mesh electrolytic	0.287	BET	Orth <i>et al.</i> , 1996
Fisher 100 meshb	0.7	--	Matheson <i>et al.</i> , 1994
Fisher 100 mesha,b	0.057	BET	Johnson, <i>et al.</i> , 1996
Fisher 40 mesh	0.7	Kr BET	Roberts <i>et al.</i> , 1996
Fisher 100 mesh	0.287	--	Gillham <i>et al.</i> , 1991
Fisher iron fillings 40mesh	1.0	N ₂ BET	Burris <i>et al.</i> , 1995

a 산세척 이전의 철 입자

b with 325mesh fraction removed

철의 표면적이 3.2배 이상 증가한다는 것을 보여주고 있다.

4.2 TNT 환원의 회분식 실험

반응조 내의 TNT(≈ 60 mg/L)는 Fe⁰와 매우 빠른 속도로 반응하여 TNT의 농도가 급격히 감소하였다(그림 1). Fe⁰ 0.5g(10g/L)을 첨가한 반응조의 경우에는 반응이 너무 빠르게 일어나, 40분 후에는 검출한계(detection limit)이하로 TNT의 농도가 감소하였다. 금속 철이 없는 대조군의 경우, 농도의 변화가 약 1% 이내로 매우 작은 것으로 보아, TNT의 농도 변화는 Fe⁰에 기인함을 알 수 있다. 이를 유사 1차반응(pseudo-first order)로 가정하고, 식 4에 의하여 반응 상수를 산정하였다(표 2).

$$\ln\left(\frac{C_{t,TNT}}{C_{0,TNT}}\right) = k_{obs} \cdot t \quad (\text{식 4})$$

여기서, C_{t,TNT}, C_{0,TNT}=시간 t 및 초기 TNT 농도

$$k_{obs} = \text{겉보기 반응상수 (min}^{-1}\text{)}$$

표 2에서와 같이 겉보기 반응상수는 여러 문헌에서와 같이 첨가한 Fe⁰의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나, 철에 의한 유기물의 환원에서 가장 중요한 변수는 반응이 발생하는 철의 표면적이므로, 철의 표면적에 대하여 반응상수를 표준화함으로써, 타 연구와의 비교가 가능하다. 본 연구에서 사용된 철의 입경이 일정하고 산 세척으로 인

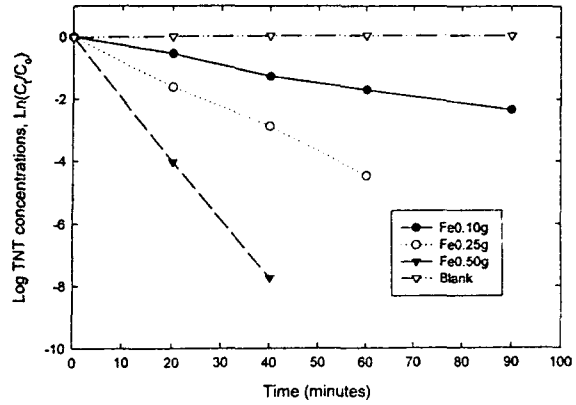


그림 1. 반응조내 Fe⁰ 첨가량에 따른 TNT 제거율의 변화. 철의 첨가량은 50mL serum bottle에 첨가된 양을 나타냄.

하여 표면에 금속성 광채가 나며, 형태가 각이 진 사각형으로 균일하기 때문에, 철의 표면적은 중량에 비례하는 것으로 가정할 수 있다. 이에 철의 표면적과 반응 상수의 상관관계를 그래프로 나타낸 결과(그림 2), 겉보기 반응상수는 표면적이 증가함에 따라 증가하였고 회귀분석 결과식은 식 5와 같았다.

$$k_{obs} = 0.0981 \times \text{표면적}, r^2 = 0.989, n = 3 \quad (\text{식 5})$$

Agrawal 등(1996)은 이 기울기를 겉보기 반응상수가 철 표면적 1m²/L에 대하여 평균화된 비반응상수(K, specific reaction rate constant)라고 정의하였고 TNT를 포함한 6종의 니트로 방향족 화합물에 대하여 Fe⁰에 대한 비반응상수를 측정하여 K=0.039 (rpm=10)으로 보고하였다.¹⁰⁾ 또한,

표 2. 회분식 실험에서 결정된 금속 철에 의한 TNT 환원의 1차 반응 상수

Fe ⁰ 첨가량 (g/L)	k _{obs} (min ⁻¹ L/g)	t ^{1/2} (min)	r ²
2.0	0.026	26.2	0.988
5.0	0.073	9.44	0.998
10.0	0.193	3.58	0.999

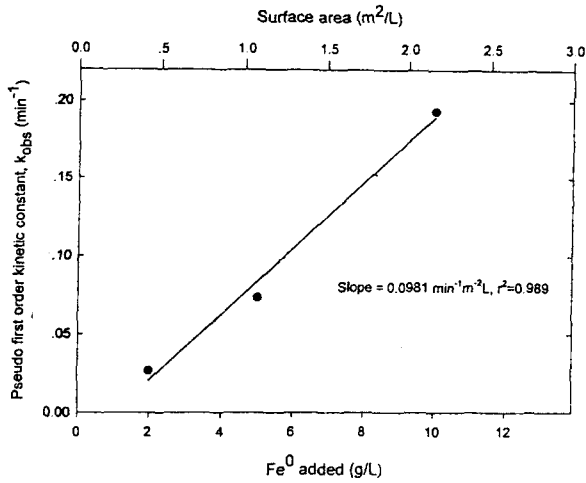


그림 2. 반응조내 Fe⁰의 표면적 및 첨가량과 겔보기 유사 1차 반응상수사이의 상관관계

반응상수는 Mixer의 교반속도(rpm)의 1/2승에 비례한다고 보고하였다. 이에 본 연구에서 구한 비 반응상수를 반응조 교반속도(60rpm)에 대하여 10rpm으로보정 한 결과, $K=0.040$ 으로 Agrawal 등의 결과와 거의 동일하였다. 이는 온도, pH, 완충액 및 처리물질의 확산성 등의 다른 변수가 반응상수에 큰 영향을 주지는 않으므로, Fe⁰를 사용한 니트로기의 환원에 있어 사용된 Fe⁰의 종류, 입자크기에 관계없이 반응성이 있는 표면적이 가장 큰 변수임을 의미하고 있다. 또한, 1m²/L의 철 표면적에 대한 60rpm에서의 니트로기의 1차반응상수는 0.0981이 된다.

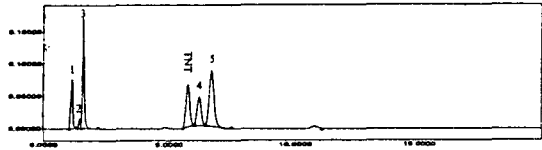
반응 24시간후, serum bottle내 용액의 pH와 산화환원전위는 각각 8.4 ± 0.3 , -122.5 ± 28.7 mV로 측정되었다. 그러나, 타 문헌에서 보고된 바와 같이 9.0 이상의 높은 pH가 검출되지는 않았다. 이는, 시료 채취 후의 공기의 혼입 가능성, OH⁻와 철의 침전물 형성 혹은 OH⁻와 TNT 중간산물과의 반응의 가능성이 있는 것으로 사료된다. 여과 후, acetonitrile로 추출한 철의 표면에 흡착된 물

질의 양은 많지 않았다. 특히, 본 실험과 같이 TNT의 전환이 매우 빠른 경우, TNT는 거의 검출되지 않고 체류시간 1.2~1.5분에 해당하는 극성의 물질만 소량 검출되었다.

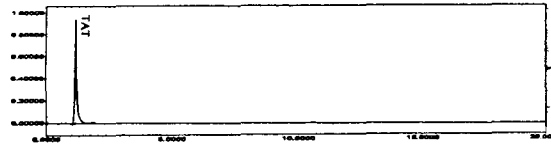
4.3 중간산물의 거동

시료를 HPLC로 분석한 결과, 다수의 특징적인 극성이 매우 강한 물질들(peak 1-3)과 TNT 및 후면에 발생하는 물질들(peak 4-5)이 검출되었다(그림3a). 또한, 각 물질의 농도변화는 그림 4와 같이 변화하였다. 그림 4에서 보면 TNT의 농도가 감소함과 동시에 peak 4와 5의 농도 변화가 동일한 형태를 보이고 있다. 또한, peak 5의 면적은 peak 4의 면적의 약 2배로 측정되었다. 이 물질들의 감소와 더불어 peak 2와 3의 농도가 최고점에 이르며, 역시 동일한 형태의 증감을 보이고 있다. 최종적으로 peak 1이 지속적으로 축적되어 이 물질이 반응의 최종산물(TAT)임을 알 수 있다. 반응이 끝난 24시간 후 TNT의 최종산물인 TAT의 크로마토그램은 그림 3b와 같고, 그림 4에서와 같이 시간이 경과함에 따라 선형적으로 증가하였다. 보고된 연구 결과와는 달리 다량의 TAT가 철의 표면에 흡착되어 있지 않고 수용액 중에 존재하였다. 그러나, TAT의 표준물질을 구하지 못하여 흡착 및 용액 중의 농도에 대한 물질수지를 계산하지는 못하였다. 그림 3c-d는 2AmDNT 및 4AmDNT를 동일한 실험방법으로 처리한 분석결과이다. 그림 3a에서 관찰되는 극성의 물질들과 유사한 용리 시간을 갖는 peak들은 관찰되나, peak 4-5번이 측정되지 않는 것으로 보아 이들은 TNT와 NH₂-DNTs 중간단계의 물질로 추론할 수 있다.

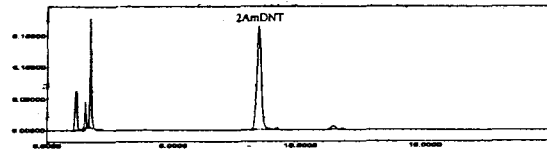
TNT의 환원물질인 NO-dinitrotoluenes은 극성이 강하여 크로마토그램 상에서 빨리 검출되며, NHOH-dinitrotoluene은 역상(reversed-phase)



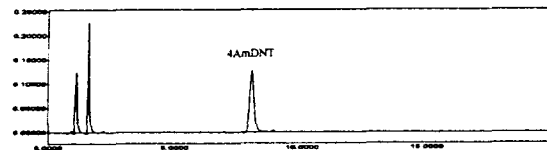
(a) Fe⁰ 5g/L 및 TNT 60 mg/L 첨가 반응조 (t=20분)



(b) Fe⁰ 5g/L 및 TNT 60 mg/L 첨가 반응조 (t=24시간)



(c) Fe⁰ 2g/L 및 2AmDNT 39 mg/L 첨가 반응조 (t=20분)



(d) Fe⁰ 2g/L 및 4AmDNT 37 mg/L 첨가 반응조 (t=20분)

그림 3. Fe⁰에 의한 니트로 방향족 화합물의 환원시 용액내 니트로 방향족 화합물의 농도변화를 분석한 HPLC chromatogram. :

의 유사한 HPLC 분석조건에서 TNT의 전후로 검출된다.²³⁾ Agrawal 등은 Fe⁰에 의한 nitrobenzene의 환원시 생성되는 NO-화합물은 철 표면에

빠른 속도로 흡착되어 수용액 중에서는 거의 검출되지 않고 NHOH-화합물만 검출된다고 하였다.¹⁰⁾ NHOH-보다 한 단계 더 환원된 물질인 2AmDNT와 4AmDNT를 동일한 조건에서 실험한 경우, peak 4-5번은 검출되지 않았다. 따라서, 이상의 결과들로부터 peak4-5는 NHOH-DNTs로 사료된다. 이에 대한 보다 많은 자료를 얻기 위해, 이 물질들의 흡광도 스펙트럼을 분석한 결과는 그림 5와 같다. 분석 결과, 두 물질의 스펙트럼이 매우 흡사하고 흡광도의 정점도 각각 233.3nm 및 228.6으로 매우 유사하였다. 이러한 스펙트럼의 유사성은 2AmDNT와 4AmDNT, 2,4DamNT와 2,6DamNT 등의 다른 이성질체에서도 발견된다.

4.4 Fe⁰에 의한 TNT의 환원기작 및 모델

Fe⁰에 의한 TNT의 환원에서, 초기에는 TNT의 농도감소를 유사 1차 반응으로 해석할 수 있으나, 시간이 경과함에 따라 철의 표면에 화학물질의 흡착, 산화물의 침전 등으로 반응성이 있는 표면적이 감소하게 되며, TNT와 같이 중간산물이 많은 경우 각각의 물질에 의한 경쟁적 반응(competitive reaction)으로 반응모델이 변화하게된다. 그러므

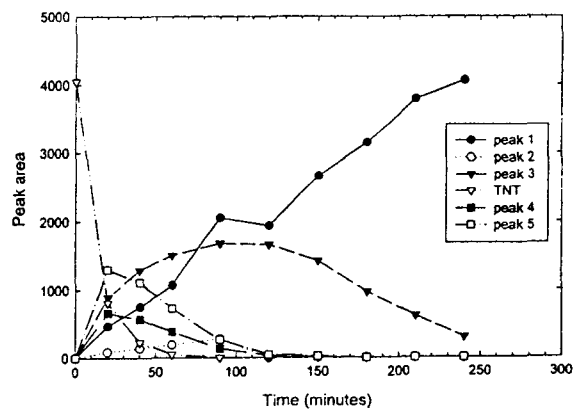
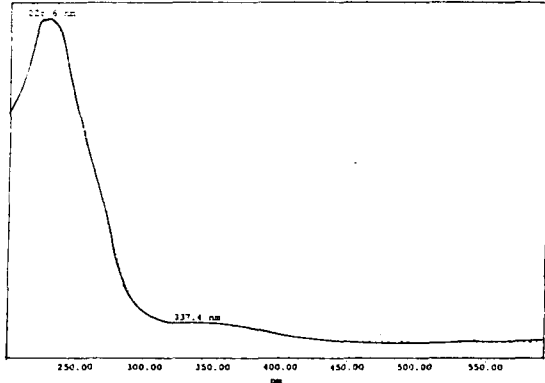
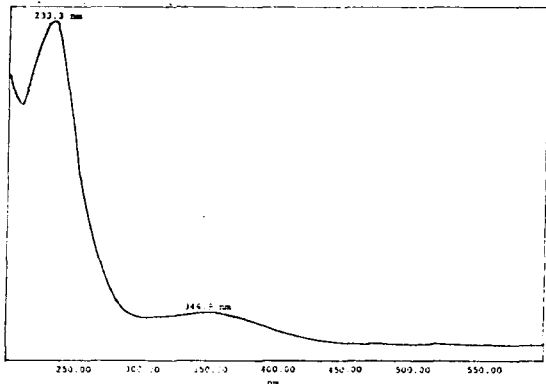


그림 4. Fe⁰ 5g/L 첨가 반응조에서의 TNT 및 중간산물의 거동



(a) 4-hydroxylamino-2,6-dinitrotoluene 추정 물질의 스펙트럼

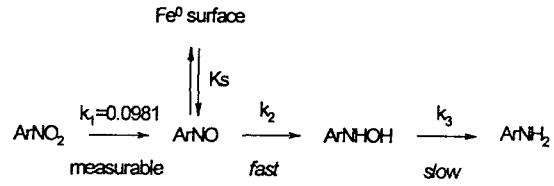


(b) 2-hydroxylamino-4,6-dinitrotoluene 추정 물질의 스펙트럼

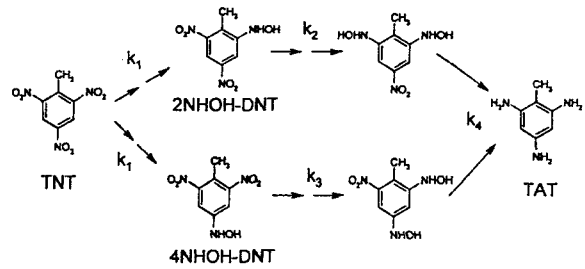
그림 5. TNT 중간산물의 흡광도 스펙트럼.

로, 정확한 환원 반응을 연구하기 위해서는 반응의 중간산물을 규명하고 각각의 물질에 대한 반응상수와 반응모델을 결정하는 것이 중요하다.

본 연구의 실험 결과에 의하면(그림 4), TNT의 분해는 연속반응에 의한 것임을 쉽게 알 수 있다. 우선 TNT는 매우 빠르게 NO-DNTs로 환원되나 이 물질은 철의 표면에 강하게 흡착되어 수용액상에서는 존재하지 않는다. 환원이 더욱 진행되면서



(a)



(b)

그림 6. 실험 결과에 의하여 작성된 Fe⁰에 의한 TNT의 환원 모델 (a) 니트로기의 환원 및 철 표면에서의 흡착 (b) 용액 내 TNT 및 중간산물들의 TAT 환원 모델

NHOH-DNTs가 생성되어 수용액으로 방출된다. 이 때, TNT의 ortho- 와 para- 위치에 니트로기가 2 : 1의 비율로 존재하기 때문에 니트로기의 환원반응에 의한 이성질체의 농도도 2 : 1의 비율로 존재하게 된다. 이는 그림 4에서의 NHOH-DNTs의 농도비가 2 : 1인 것으로 잘 알 수 있다. 이렇게 수용액 중으로 방출된 NHOH-DNTs는 4amDNT 혹은 2AmDNT로 환원되지 않고 다른 니트로기에서의 환원이 일어난다. 그리하여, 용액 중에 2amDNT 및 4amDNT가 존재하지 않는다. 이상의 반응 모델을 도식하면 그림 6a의 그림과 같고 두 번째 및 세 번째의 니트로기에도 동일한 반응이 발생한다고 가정하고 그림 4의 실험 결과에서 측정된 물질들에 대한 반응경로를 도식하면 그림

6b와 같다.

Fe⁰에 의한 TNT의 환원은 철의 표면에서 발생하는 표면반응(surface reaction)이다.^{12,13)} 그러므로, 반응이 일어나기 위해 용액내의 TNT가 철의 표면으로 확산전달되고, 철의 산화에 의하여 발생하는 전자가 철의 표면으로 방출되어 TNT와 반응하여 물질을 환원시키고, 환원된 물질의 물리화학적 특성에 의하여 표면에 흡착된 상태로 계속 환원되거나 수용액 중으로 방출되는 반응이 연속적으로 일어나야 한다.^{10,24)} 따라서, 상기의 과정에서 가장 속도가 느린 단계가 전체 반응을 결정하는데, 전체 반응이 물질 전달에 의하여 제한 받게 되는지 혹은 철 표면에서의 환원반응이 전체 반응을 제한하는지에 대한 의문이 많이 제기되고 있다. 본 연구의 실험결과에 의하면, TNT의 유사 1차 반응상수는 첨가된 표면적에 비례하여 증가하고, 교반속도(rpm)에 대한 보정을 할 경우, Agrawal 등의 실험결과와 일치하여 전체 반응은 물질 전달에 의하여 제한되는 것으로 사료된다. 또한, 본 연구에서 수행하지 못한 반응성을 잃어버린 표면적에 대한 보정 및 이에 흡착되는 화합물을 고려한 모델의 개발 등을 고려한 종합적인 연구가 지속되어야 할 것으로 사료된다.

5. 결 론

금속 철에 의한 2,4,6-trinitrotoluene의 triaminotoluene로의 반응 기작 및 반응속도의 산정을 위하여 회분식 실험을 실시하였다. TNT의 TAT로의 환원반응은 화학적 반응외에도 혐기성 미생물들에 의해서도 발생할 수 있다. 그러나, 생물학적 환원은 시간이 오래 걸리고 미생물을 유지하기가 어려운 점이 있는 반면, 금속 철을 이용할 경우, 효율적으로 TNT를 환원시킬 수 있으며, 환원된 TAT 및 중간산물들을 생물학적으로 처리할 경우 보다 경제적인 in-situ treatment wall 혹은

on-site tank reactor를 이용한 공법의 개발이 가능하다.

실험결과, TNT의 환원은 매우 빠르게 진행되어 철의 농도 10g/L의 경우 60mg/L의 TNT가 40분 이내에 99.9%이상이 환원되었다. 또한, TNT의 환원은 유사 1차 반응으로 표현 가능하였고, 반응속도는 첨가된 Fe⁰의 표면적에 비례하였으며, 이때의 반응상수는 교반속도 60rpm에서 0.0981min⁻¹ mL로 측정되었다.

표준물질의 부족으로 인하여 물질수지를 산정하지는 못하였으나, HPLC 및 specturm 측정에 의하여 분석된 TNT의 중간 산물로는 hydroxylamino-dinitrotoluenes 및 triaminotoluene으로 사료되며, 2-amino-4,6-dinitrotoluene 및 4-amino-2,6-dinitrotoluene 화합물은 검출되지 않았다. 반응 24시간 후 용액과 철입자에 흡착된 TNT의 최종 환원 산물인 triaminotoluene을 분석한 결과, TAT는 철 입자에 흡착되기도 하지만 다량이 용액 내에 잔존하여 이의 처리가 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 국산연구기기 활용연구비의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한, 철 입자의 표면적 산정에 기꺼이 조언과 협조를 해주신 한국에너지 기술연구소 에너지환경연구부 박종수 박사님과 프로텍코리아의 윤진섭 차장님께 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) Roberts, W.C., "Data Summary for Trinitrotoluene", US Army Medical Bioengineering Research and Development Laboratory, Technical Report 8611, (1986).

- (2) Smock, L.A., Stoneburner, D.L., and Clark, J.R., "The toxic effects of trinitrotoluene (TNT) and its primary degradation products on two Species of algae and the fathead minnow", *Water Research*, 10, pp. 537-543 (1982).
- (3) Won, W.D, Disalvo, L.H., and Ng. J. "Toxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its microbial metabolites" , *Appl. Environ. Microbiol.*, 31, pp. 576-580 (1976).
- (4) Spanggord, R.J., Mills, T., Chou, T.-W., Maybe, W.R., Smith, J.H., and Lee S. *Environmental Fate Studies on Certain Munition Wastewater Constituents : Final Report, Phase I-Literature Review*, SRI international project No. LSU-7934. (1980).
- (5) Pennington, J.C., "Adsorption and Desorption of 2,4,6-trinitrotoluene by Soils". U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station. WESTREL8717, (1987)
- (6) Kaplan, D.L. and Kaplan, A.M. "Thermophilic transformation of 2,4,6-trinitrotoluene under simulated composting conditions", *Appl. Environ. Microbiol.*, 44, pp. 757-760 (1982).
- (7) Funk, S.B., Roberts, D.J., Crawford, D.L., and Crawford, R.L. "Initial-phase optimization for bioremediation of munition compound-contaminated soils", *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, pp. 2171-2177 (1993).
- (8) Boopathy, R. and Kulpa, C.F. "Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a *Methanococcus* sp. (strain B) isolated from a lake sediment", *Can. J. Microbiol.*, 40, pp. 273-278 (1994).
- (9) Bumhan Bae, Robin L. Autenrieth, and James S. Bonner, *In-situ and on-site Bioremediation*, "Aerobic biotransformation and mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene", 3(7), pp.231-236 (1995).
- (10) Agrawal, A., and Tratnyek, P. G. "Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-valent Iron Metal" *Environmental Science & Technology*, 30(1), pp.153-160 (1996).
- (11) Gillham, R. W. and O' Hannesin, S. F. "Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron". *Ground Water*, 32, pp.958-967 (1994).
- (12) Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G. "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal", *Environmental Science & Technology*, 28(12), pp. 2045-2053 (1994).
- (13) Orth W. S. and Gillham, R. W. "Dechlorination of Trichloroethane in Aqueous Solution Using Fe⁰", *Environmental Science & Technology*, 30(1), pp. 66-71. (1996).
- (14) Chuang, F.-W., Larson, R. A., and Wessman, M. S. "Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls", *Environmental Science & Technology*, 29(9), pp. 2460-2463 (1995).
- (15) Sayles, G.D., You, G.m Wang, M., and Kupferle, M. J. " DDT, DDD, DDE Dechlorination by zero valent iron" , *Environmental Science & Technology*, 31(12), pp. 3448-3454 (1997).
- (16) Powell, R., Puls, R. W., Hightower, S. K., and Sabatini, D. A. "Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction : Mechanisms for Subsurface Remediation", *Environmental Science & Technology*, 29, pp.1913-1922 (1995).
- (17) Dunnivant, F. M., Schwarzenbach, R. P., and Macalady, D. L. "Reduction of Substituted Nitrobenzenes in Aqueous Solutions Containing