

TNT 오염토의 염기성 가수분해 효율 향상을 위한 최적 운전인자 도출

이 환* · 최재현 · 이철호 · 김주엽

(주)대일이앤씨

Determination of Optimum Operating Parameters
for Enhanced Alkaline Hydrolysis of Soils Contaminated with TNT

Hwan Lee* · Jae-Heon Choi · Cheol-Hyo Lee · Ju-Yup Kim

Daeil Engineering and Construction Co., Ltd.

ABSTRACT

Nitro-aromatic Compounds (NACs) of explosives are structurally non-degradable materials that have an adverse effect to humans and ecosystems in case of emissions in natural due to the strong toxicity. In this study, batch test in the laboratory-scale has been conducted to find some process parameters of alkaline hydrolysis by considering the characteristics of NACs which are unstable in a base status and field application evaluation have been performed on the batch test results. Based on the experimental results of both laboratory and pilot-scale test, the optimum conditions of parameters for the alkaline hydrolysis of soils contaminated with explosives were pH 12.5, above the solid-liquid ratio 1 : 3, above the room temperature and 30 minute reaction time. In these four process parameters, the most important influencing factor was pH, and the condition of above pH 12.0 was necessary for high contaminated soils (more than 60 mg/kg). In the case of above pH 12.5, the efficiency of alkaline hydrolysis was very high regardless of the concentrations of contaminated soils. At pH 11.5, the removal efficiency of TNT was increased from 76.5% to 97.5% when the temperature in reactor was elevated from room temperature to 80°C. This result shows that it is possible to operate the alkaline hydrolysis at even pH 11.5 due to increased reaction rate depending on temperature adjustment. The results found in above experiments will be able to be used in alkaline hydrolysis for process improvement considering the economy.

Key words : Nitroaromatic compounds, TNT(2,4,6-trinitrotoluene), Alkaline hydrolysis, Contaminated soil

1. 서 론

화약류는 군 사격장, 터널 등의 건설공사, 화약 및 포탄 제조 등의 특수목적에 사용되는 물질로서 TNT(2,4,6-trinitrotoluene), RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) 및 HMX(High melting explosives)가 대표적인 고성능 폭약(High explosives)으로 분류되고 있으며(Jenkins et al., 2001), 화학적 구조는 Fig. 1과 같다.

우리나라의 경우는 군사적인 특수성으로 인하여 군수품 저장시설 및 생산시설 지역 전국적으로 널리 산재되어 있는 군부대로부터 유입되어 토양 및 지하수의 오염이 심각한 실정이다. 2002년 국방부에서 실시한 10개 사격장에

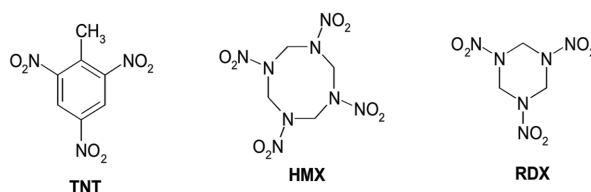


Fig. 1. Chemical structure of TNT, RDX, HMX.

대한 조사에서 포사격장 피탄지가 화약물질로 오염되었는데 주된 화약물질은 RDX 및 TNT이며 HMX가 일부 지점에서 미량으로 검출 되었다(Ministry of National Defense, 2002). 연천 다락대 사격장 피탄지에 대한 토양 정밀조사에서 RDX 오염총량은 1,008.54 kg, TNT는

*Corresponding author : hwanid@daeilenc.co.kr

Received : 2015. 10. 1 Reviewed : 2015. 11. 11 Accepted : 2015. 11. 26

Discussion until : 2016. 1. 31

590.66 kg으로 평가되었다(Korea Water Cooperation, 2002).

TNT를 포함한 니트로계 방향족 화합물(Nitroaromatic Compounds, NACs)은 구조적으로 난분해성 물질일 뿐만 아니라, 독성이 강하여 자연계로 방출될 경우 인간 및 생태계에 악영향을 준다. TNT는 가장 산화된 형태의 Nitroaromatic compounds로 화약류의 주성분으로 사용되었으며 1개의 방향족 고리를 가진 분자량 227.13인 매우 안정한 물질이다. TNT의 용해도는 130 mg/L(at 20°C)로 낮아서 토양에 오래 잔류할 수 있으며 옥탄올/물 분배계수(log K_{ow})는 1.86으로 비교적 약한 소수성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(Hwang et al., 2005). TNT는 독성이 강할 뿐만 아니라 발암성 및 돌연변이 유발물질로서 심각한 환경적인 위해성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있으며(Pennigton and Brannon, 2002), 미국환경보호청(US EPA)에서는 TNT를 priority pollutants 및 possible carcinogen(class C)로 규정하고 있다.

자연계에서 TNT의 분해는 미미하며 주된 제거기작은 토양이나 수중에서의 미생물에 의한 환원 및 환원부산물의 무생물학적 반응에 의하여 생성되는 azoxy-화합물의 토양 흡착 등이다. RDX는 휘발성이 낮고 물에 의한 용해도도 매우 낮아 자연계 내에서 오랫동안 잔류하는 것으로 알려져 있다.

화약류 오염토양의 정화 기법에는 물리적, 화학적, 생물학적 처리기법이 있으며, 일반적으로 explosives의 처리방법으로 가장 널리 이용되는 것이 소각(Incineration)이다. 그러나 소각(Incineration)은 처리에 따른 비용이 상대적으로 높고 소각처리시 폭발의 위험성을 내포하고 있다(Emmrich, 1999). 이러한 대안으로 미생물 정화기술(Bioremediation)이 연구되었으나 이 방법의 경우 니트로기(nitro group)가 가지는 높은 전자 친화력으로 인해 호기성 미생물의 산화효소에 의한 산화반응의 저해로 인해서 복원기간이 비교적 길뿐만 아니라 불완전하다는 단점을 가지고 있으며 TNT의 생물분해성에 관한 연구에서도 생물학적 분해에 대한 높은 내성이 보고되고 있다. 그 밖의 화약류 물질 처리 기술로는 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs), 화학적 환원(chemical reduction), 식물정화법(phytoremediation) 등이 존재한다(Rodgers and Bunce, 2001).

염기성 가수분해(Alkaline hydrolysis)공정은 Bajpai (2003)의 연구에 의하면 pH 11에서 20~25%, pH 12에서 95%이상의 TNT가 분해되었음을 보고하였고, Monika (1999)는 염기성 가수분해(Alkaline hydrolysis) 기법을 이용한 연구에서 pH 12에서 TNT가 완전히 분해되었음을

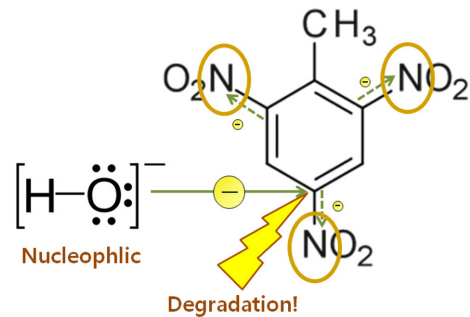


Fig. 2. Conceptual diagram of hydrolysis degradation in TNT molecules by the hydroxide ions.

보고 하였다. 해외에서는 미국의 Tetra Tech사에서 유기성 화약류로 오염된 토양의 처리를 위해 실험실 규모의 염기성 가수분해 기술을 적용하였으며 2007년 Iowa Army Ammunition Plant(IAAAP)에 현장규모의 파일럿 장치를 제작하여 76,500 m³의 RDX와 TNT로 오염된 토양을 처리했다고 보고하고 있다.

TNT는 수용액 상에서 염기성 수산화이온(Hydroxide Ion, OH⁻)과 매우 민감하게 반응한다(Emmrich, 1999; Kwon et al., 2012). Fig. 2와 같이 TNT 분자 내에 3개의 니트로기(Nitro Groups)는 강하게 전자를 당기는 물리화학적 성질이 있어서 TNT 분자의 방향족 고리(Aromatic Ring)내 전자의 밀도(Electron Density)를 감소시키게 된다. 이런 물리화학적 효과 때문에 TNT는 친핵성(nucleophile)인 염기성 수산화이온과의 반응을 통해 분해되어 중간체를 형성하는 것으로 연구되었다(Emmrich, 1999; Kwon et al., 2010).

염기성 가수분해는 다른 방법에 비해 분해 반응속도가 빠르고 유해한 2차 물질의 발생이 상대적으로 적다. 또한 처리과정 중 폭발의 위험이 적다는 특성 때문에 고농도의 화약류 농축 토양 정화에 적합하다고 알려져 있다(Emmrich, 1999). 염기성 조건에서 TNT의 가수분해 반응속도는 두가지 요인, 염기물질에 해당하는 수산화 이온의 농도와 TNT의 농도에 의해 결정된다. 따라서 TNT의 염기성 가수분해는 2차식으로 표현할 수 있다(Emmrich, 1999).

$$\frac{dC_{TNT}}{dt} = -k \cdot C_{TNT} \cdot C_{OH^-}$$

본 연구에서는 실험실 규모의 Batch 실험을 실시하여 가수분해 반응의 주요 영향인자를 도출하였고, 이를 토대로 0.2 m³의 파일럿 규모의 염기성 가수분해 장치를 제작하여 규모확장(Scale up)에 따른 TNT 오염토양의 처리효율 만족여부를 확인하였다.

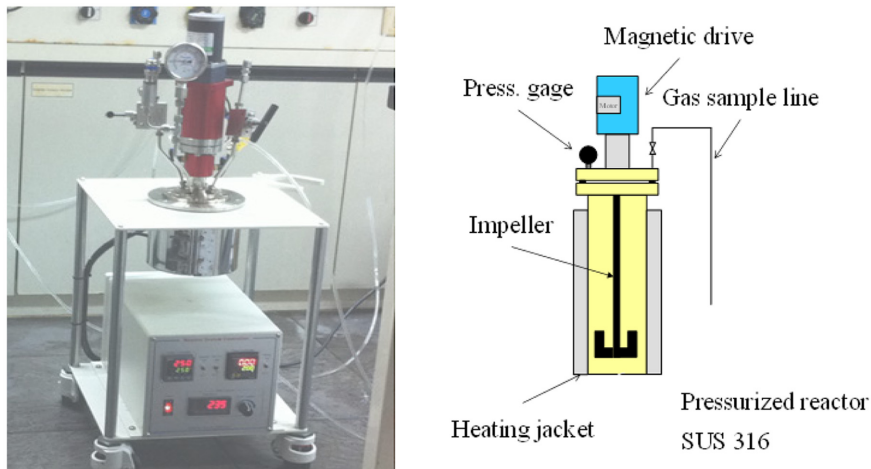


Fig. 3. Bench-scale experiment equipment for alkaline hydrolysis of explosives using in this study (Left) and schematic diagram (Right).

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 시약은 TNT standard(1,000 mg/L, AccuStandard, USA) 및 NaOH(98%, OCI, Korea)를 사용하였다. HPLC 분석시 eluent로 사용한 methanol (MeOH)는 HPLC grade(99.9+%)로 Burdick & Jackson (SK Chemical, Korea)을, 토양추출을 위한 hexene는 Burdick & Jackson(SK Chemical, Korea)을, acetonitrile (ACN)는 Burdick & Jackson(SK chemical, Korea)을 각각 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 실내실험

TNT 오염토는 오염되지 않은 토양에 TNT 시약을 spiking 하여 제조하였으며, 3개월 간 암실에서 정치시킨 후 분석한 TNT농도를 초기농도로 하여 실험에 사용하였다. 각각의 농도로 오염시킨 TNT 오염토를 Fig. 3의 실험실 규모의 500 ml 반응기에 넣고 수산화나트륨(NaOH)으로 pH를 조정된 가수분해액을 주입하고 약 1분간 교반한 후 상등액의 초기 pH를 측정하였다. 그 후 교반기에서 300 rpm으로 교반하였으며 0.5~2.0시간 동안 반응 후 0.1 N HCl을 투입하여 반응을 정지시켰다. 이후 토양과 상등액을 원심분리관에 넣고 1000 × g, 20분간 원심분리한 후 5C 여과지로 필터링하여 분리하였으며 상등액과 토양을 아세토나이트릴(acetonitrile)로 추출하여 HPLC를 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 파일럿 실험

화약류는 오염물질이므로 실증에 필요한 양 만큼만 제조하였고, 외부로 누출되지 않도록 제조토양은 밀폐하여 보관하였다. 오염토는 20 mm 건식선별을 한 40 kg의 부지 오염토를 토양 교반장치에 넣고 아세톤 2 L에 화약류를 용해시킨 후 토양에 투입하여 교반하여 혼합하였다. 오염토는 현장실험 7일전에 미리 제조하여 충분히 아세톤이 휘발되도록 하였다.

파일럿 규모의 실험장치는 Fig. 4와 같이 인공 조제한 오염토양은 혼합탱크로 투입되며, 여기에 물 저장탱크로부터 물을 공급한다. 혼합탱크에서는 토양과 물을 적절한 고액비로 맞춘 후 교반기에 의해 교반하면서 반응기로 투입이 원활하도록 한다. 슬러리펌프에 의해 반응기로 적절한 용량만큼 투입한 후 로터리킬른 형식의 반응기를 적절한 13 rpm으로 회전하여 교반한다. 염기성 가수분해 반응은 NaOH와 HCl 저장탱크로부터 연속적으로 공급되는 정량펌프와 반응기 내부에 설치된 pH 미터에 의해 토양 슬러리의 pH가 조절되며 pH의 변동은 패널에서 실시간으로 모니터링 하게 된다. 반응기 내부 온도는 보일러에서 발생된 스팀을 보온자켓으로 감싸진 반응기의 외면을 통과함으로써 증가시킨다. pH, 고액비, 반응시간, 온도를 변화시켜 운전하였으며, 반응이 끝난 후 반응기 내에 HCl을 공급하여 토양 슬러리를 중화시킨 후 반응기로부터 슬러리를 고액분리기를 거쳐 반응기 투입전과 반응 후 배출된 토양의 화약류 농도 측정을 통해 처리효율을 평가하였다.

파일럿 장치의 실용량은 0.2 m³이며 배치당 처리토양은 40 kg로 설계하였다. 교반속도는 12 rpm으로 운전하였으며, 반응기의 온도 조절을 통하여 반응속도를 증대시킴으



Fig. 4. Pilot scale experiment equipment for alkaline hydrolysis of explosives using in this study (Left) and the schematic diagram of process flow (Right).

로서 처리효율을 증가시킬 수 있도록 하였다.

2.3. 분석방법

분석기기는 DIONEX(U.S.A)사의 HPLC(High Performance Liquid Chromatography(Ultimate®3000))로, 컬럼은 Acclaim®120C185 μm 120Å(4.6 × 250 mm)이었으며 분석조건은 메탄올(Methanol)과 증류수(DIW)를 60 : 40(v/v)의 비율로 혼합한 용리액(eluent)을 등용매 용리방식(isocratic method)에 의해 1 ml/min으로 흘려주었다. 시료의 주입량은 100 μl 로 하였으며, 파장검출기(ultimate®3000 wavelength detector)를 이용하여 254, 224 nm에서 흡광도를 측정하였으며 트리니트로톨루엔(trinitrotoluene, TNT)의 retention time은 6.71 min이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실내실험

3.1.1. pH에 따른 처리효율 변화

Fig. 5는 pH에 따른 TNT로 오염된 토양의 염기성 가수분해 실험결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 TNT 초기 농도는 120 mg/kg, 고액비 1 : 3, 반응시간은 30 min, 상온의 조건에서 pH를 11.0~12.5로 변화시켜 운전하였다. pH를 조절하지 않고 고액비 1 : 3을 맞추었을 때 초기 pH는 6.5이었다. 실험결과 pH가 증가함에 따라 처리효율이 상승하였으며, pH 12.5의 경우 처리토 오염농도가 1.88 mg/kg, 처리효율 98.4%로서 가장 높은 효율을 나타냈다. pH 12.0의 경우 처리토 오염농도가 7.8 mg/kg, 처리효율 93.5%, pH 11.0의 경우 처리토 오염농도가 23.5 mg/kg, 처리효율 80.4%로서 pH는 염기성가수분해의 주요 영향인자로서 작용하였다. 즉 상온에서는 처리효율을 90% 이상 유지하기 위하여 최소한 pH 12.0 이상 유지시키는 것이 필요하며, pH 11.0에서 상대적으로 처리효율이 낮게 나타났다.

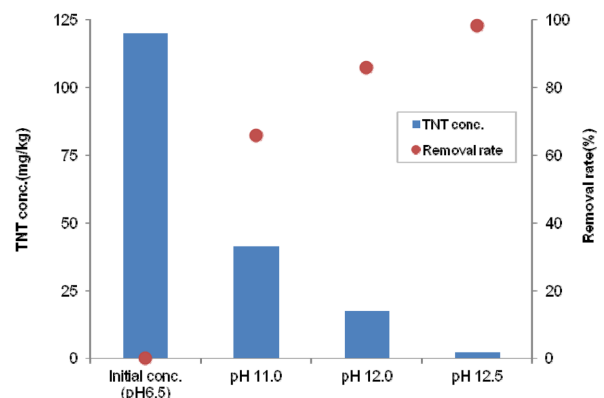


Fig. 5. Effect of pH on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT conc. 120 mg/kg, Soil : Liquid 1 : 3, Reaction time 30 min, Room temperature).

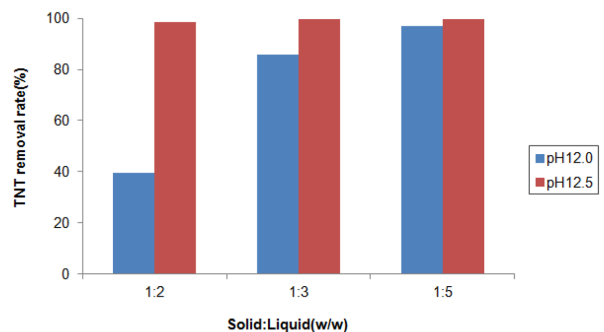


Fig. 6. Effect of Soil : Liquid ratio on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT conc. 120 mg/kg, Room temperature).

3.1.2. 고액비에 따른 처리효율 변화

Fig. 6은 고액비에 따른 TNT 오염토의 염기성 가수분해율을 나타내고 있으며, 고액비(Soil : Liquid)가 증가함에 따라 분해율은 증가하였으며 pH 12.0, 1 : 2의 경우 39.5%에서 1 : 5까지 증가했을 때 97.0%까지 증가하였다. pH 12에서 OH^- 의 양(mol/kg · soil)을 환산해보면 1 : 2~1 : 5는 0.01~0.05(mol/kg · soil)에 상당하며, pH 12.5에서 OH^- 의 양(mol/kg · soil)은 1 : 2~1 : 5에서 0.032~

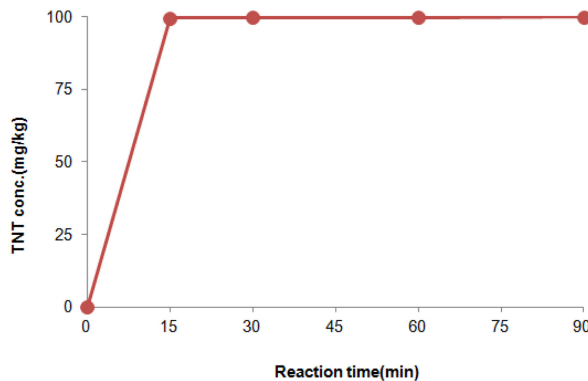


Fig. 7. Effect of reaction time on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT con. 120 mg/kg, Soil : Liquid 1 : 3, Room temperature).

0.158(mol/kg · soil)에 상당한다. pH 12.0, 1:3과 pH 12.5, 1:2을 비교하면 OH^- (mol/kg · soil)는 각각 0.030, 0.032(mol/kg · soil)로 거의 유사하지만 pH 12.5, 1:2의 경우가 분해율은 약 13%가 더 높게 나타났다. 따라서 pH가 TNT 오염토 처리에 있어 주요한 영향인자이며, pH 조절을 통해서 고액비의 감소가 가능함을 확인하였다.

pH 12.5의 경우 고액비 1:2~1:5의 분해율은 98.5~99.8%로 큰 차이가 없었다. 이는 고액비와 상관없이 충분한 양의 OH^- 의 접촉이 이루어진다는 것을 의미한다.

3.1.3. 반응시간에 따른 처리효율 변화

Fig. 7은 반응시간에 따른 TNT 염기성 가수분해 효율을 나타내고 있으며 반응조건은 TNT 초기농도 120 mg/kg, pH 12.5, Soil : Liquid 1 : 3, 상온, 반응속도 300 rpm의 조건에서 수행하였다. 실험결과 처리후 농도는 0.23~0.65 mg/kg, 처리율은 99.5~99.8%로 거의 차이를 나타내지 않았다. 이는 충분한 교반을 통해 용액 중으로 탈착된 TNT는 용액 중에 존재하는 OH^- 에 의해 급격하게 분해되며 OH^- 농도가 전체 반응속도를 결정하는 요소임을 나타낸다(Emmrich, 1999; Bajpai et al., 2003).

3.1.4. 온도와 pH에 따른 TNT 처리효율 평가

본 실험에서는 다양한 pH 조건(pH 6.5~13.0) 및 온도 조건(5°C~80°C) 별 TNT 초기농도 120 mg/kg, 고액비 1:3, 반응시간 30 min, 교반속도 300 rpm의 조건에서 실험하였으며, 온도와 pH에 따른 TNT 처리효율 평가결과치를 Fig. 8과 같이 도식화하였다. 그 결과 온도 및 pH가 증가함에 따라 처리효율은 증가하였으며, 온도를 15°C에서 80°C로 증가하는 경우 pH는 12.7에서 11.5로 낮추어도 98% 이상의 처리효율을 만족하였다. 특히 pH 12.5

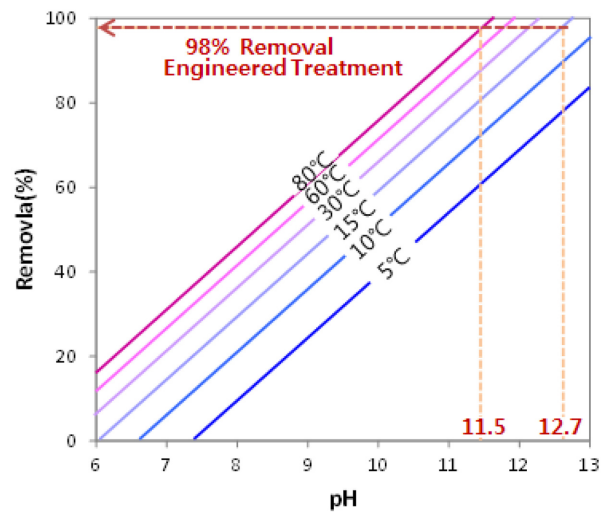


Fig. 8. Correlation degree of temperature and pH for the TNT removal rate evaluation (TNT conc. 120 mg/kg, Soil : Liquid 1 : 3, Reaction time 30 min).

동일조건에서 5°C에서는 약 76%의 처리효율을 보인 반면 15°C로 온도를 상승시킬 경우 약 20%의 처리효율의 증가를 가져옴에 따라, 동절기시 온도 상승이 절대적으로 필요함을 알 수 있었다.

VanEngelen(2010)은 용액상의 TNT 45 mg/L를 20°C에서 염기성 가수분해 하였을 때 pH 10에서 약 10%의 처리효율을 보였지만, 60°C에서는 10분 내에 99% 이상 완전히 분해되었음을 보고하고 있다. 이는 온도가 상승함에 따라 염기성 가수분해의 반응속도가 증가하였기 때문이다(Emmrich, 2001; Mills et al., 2003).

그러나 실규모 운전에서는 온도상승을 위한 에너지 비용과약품절감에 따른 약품비용 등의 경제성 평가를 실시하여 최적의 운전조건을 찾아야 할 것으로 판단된다.

3.1.5. 처리전 토양과 pH에 따른 정화도의 등고선 플롯
효율적인 현장적용을 위해 상온 15°C, 고액비 1:3, 반응시간 30 min에서, 20~140 mg/kg의 초기 TNT 오염토와 pH 11.0~12.5 범위에서 다양한 조건을 설정하여 정화효율을 분석하였다. pH의 범위는 기존문헌(Bajpai et al. (2004), Monika(1999))의 염기성 가수분해시 pH는 11.0~12.0에서 최적분해 효과를 보였으나, 상기 실내실험결과 및 경제성을 고려하여 12.5까지만 실험을 실시하였다.

결과치는 Minitab 프로그램을 이용하여 처리전 TNT 오염토 농도와 pH에 따른 처리후 토양 TNT 잔류농도의 등고선 플롯으로 나타냈다(Fig. 9).

실험결과 정화효율을 만족시키기 위해서는 처리전 토양

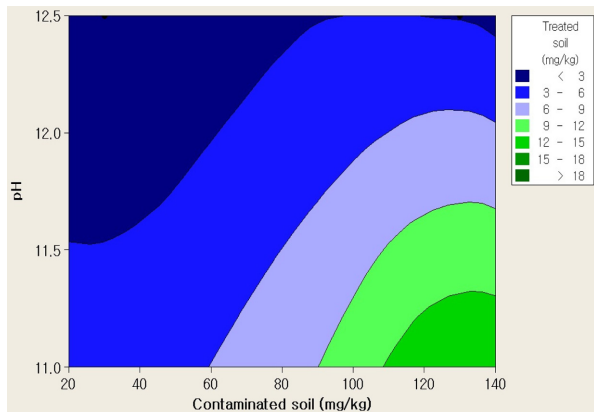


Fig. 9. Predicted contour plots of treated soil concentration according to correlation of pH and pre-treated soil concentration (Soil : Liquid 1 : 3, Reaction time 30 min)

의 오염농도가 증가할수록 pH가 높아져야 함을 나타냈다. 미국과 캐나다의 화학물질로 오염된 군사기지에 대한 인체위해성에 근거한 토양환경기준 설정을 기반으로 한 생태 환경지속성지수(Ecological Environmental Sustainability indices) 기준인 TNT 3.7 mg/kg을 목표로 가정할 때, 100 mg/kg의 TNT 오염도는 pH 12.5, 60 mg/kg의 오염도는 pH 12.0의 조건이 필요하였다. 또한 pH 12.5 이상의 조건에서는 오염도 농도 20~140 mg/kg의 범위에서 모두 기준 이내로 처리가 가능하였다. 그러나 이러한 결과는 실험실 규모의 반응기를 통해 측정된 값이므로 실 규모의 반응기에서는 고액상태의 접촉효율에 따른 분해정도의 차이가 발생할 수 있으므로 추가적인 확인이 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 파일럿 실험

3.2.1. pH에 따른 처리효율 변화

Fig. 10은 pH에 따른 TNT로 오염된 토양의 염기성 가수분해 실험결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 TNT 초기농도는 120 mg/kg, 토양 투입량을 40 kg으로 하여 고액비, 1 : 3, 반응시간은 30 min, 상온의 조건에서 pH를 11.0~12.5로 변화시켜 운전하였다. 실험결과 pH가 증가함에 따라 처리효율이 상승하였으며, pH 12.5의 경우 처리토 오염농도가 2.14 mg/kg, 처리효율 98.2%로서 가장 높은 효율을 나타냈다. pH 12.0의 경우 처리토 오염농도가 17.2 mg/kg, 처리효율 85.7%, pH 11.0의 경우 처리토 오염농도가 41.2 mg/kg, 처리효율 65.7%로서 pH는 염기성 가수분해의 주요 영향인자로서 작용하였다. 즉 상온에서는 처리효율을 90% 이상 유지하기 위하여 최소한 pH 12.5로 유지시키는 것이 필요함을 나타냈다.

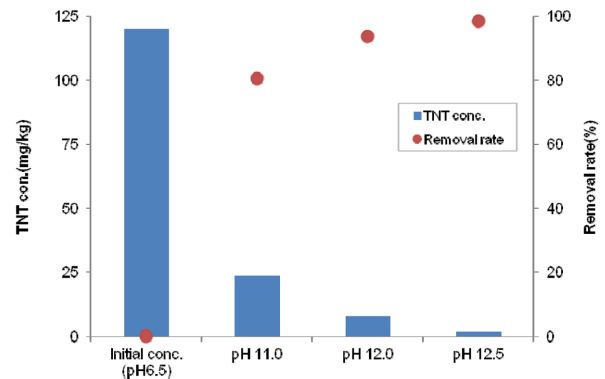


Fig. 10. Effect of pH on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT conc. 120 mg/kg, Soil : Liquid 1 : 3, Reaction time 30 min, Room temperature).

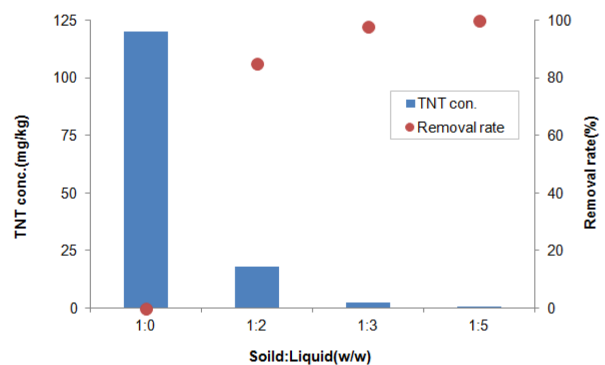


Fig. 11. Effect of Soil : Liquid ratio on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT conc. 120 mg/kg, pH 12.5, Reaction time 30 min, Room temperature).

3.2.2. 고액비에 따른 처리효율 변화

Fig. 11은 고액비에 따른 TNT로 오염된 토양의 염기성 가수분해 실험결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 토양 투입량을 40 kg으로 하여 고액비 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5의 조건에서 실험하였으며, 반응시간은 30 min, pH는 12.5, 온도는 상온으로 하여 운전하였다. 실험결과 고액비가 증가함에 따라 처리효율이 상승하였으며, 고액비 1:5의 경우 처리토 오염농도가 0.01 mg/kg, 처리효율 99.9%로서 가장 높은 효율을 나타냈고, 고액비 1 : 3의 경우에도 98.0% 이상의 처리효율을 나타냈다. 그러나 고액비 1 : 2의 경우 처리토 오염농도가 18.14 mg/kg, 처리효율 84.9%로서 1 : 5에 비해 약 15%가 감소했다. 이는 실험실 규모의 pH 12.5에서는 고액비에 큰 영향을 받지 않은 결과를 봤을 때 파일럿 실험에서는 실험실 규모의 장치와 달리 고액비가 pH 12.5에서도 중요한 영향인자로서 작용함을 나타낸다. 이는 실내실험과 달리 파일럿 실험에서는 작은 고액비에서 고액간 교반(혼합)이 불안전했기 때문으로 사료된

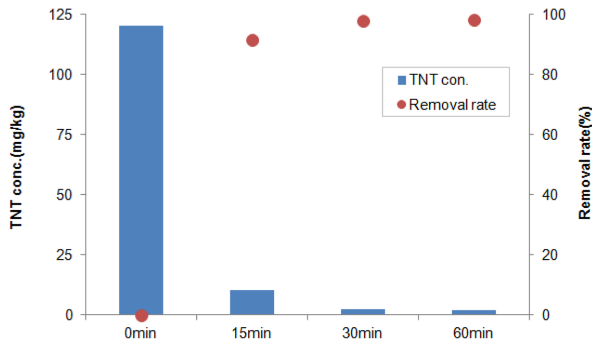


Fig. 12. Effect of reaction time on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT conc. 120 mg/kg, pH 12.5, Room temperature).

다. 실험규모의 반응기에서는 고액상태의 접촉효율에 따른 분해정도의 차이가 발생하므로 고액비 및 교반방식이 중요한 영향인자로 작용하는 것으로 판단된다.

3.2.3. 반응시간에 따른 처리효율 변화

Fig. 12는 반응시간에 따른 TNT로 오염된 토양의 염기성 가수분해 실험결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 반응시간 15 min, 30 min, 60 min에서 TNT 초기농도 120 mg/kg, 고액비 1 : 3, pH는 12.5, 온도는 상온으로 하여 운전하였다. 실험결과 반응시간이 증가함에 따라 처리효율이 상승하였으며, 반응시간 15 min의 경우 처리토 오염농도가 10.15 mg/kg, 처리효율 91.5%인 반면 반응시간 30 min인 경우 처리토 오염농도가 2.35 mg/kg, 처리효율 98.0%로서 약 6%가 상승하였다. 또한 60 min에서는 30 min과 처리효율에서 큰 차이를 보이지 않았다. 실험실 규모의 반응시간에 따른 실험에서 15 min에서도 처리효율이 큰 변화가 없었다는 점을 고려할 때 파일럿 플랜트에서는 충분한 교반이 공정에 미치는 중요한 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

3.2.4. 온도에 따른 처리효율 변화

Fig. 13은 온도에 따른 TNT로 오염된 토양의 염기성 가수분해 실험결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 토양 투입량을 40 kg으로 하여 TNT 초기농도 120 mg/kg, 고액비, 1 : 3, 반응시간은 30 min, pH 11.5의 조건에서 온도를 15°C와 30°C, 80°C로 승온시켜 처리효율을 비교하였다. 실험결과 온도를 80°C로 증가시켰을 때 처리토 오염농도가 2.25 mg/kg, 처리효율 98.1%로서 상온에서 처리했을 때의 76.5% 보다 약 21%의 효율이 상승하였다. 이는 온도에 의하여 염기성가수분해에 의한 반응속도가 빨라졌기 때문으로 판단되며(Emmerich, 2001; Mills et al.,

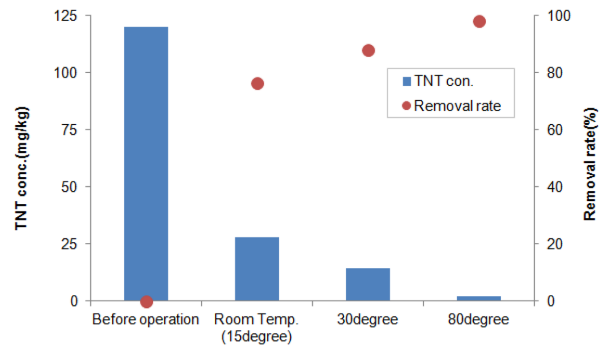


Fig. 13. Effect of reaction temperature on alkaline hydrolysis of TNT contaminated soil (TNT conc. 120 mg/kg, pH 11.5, Soil : Liquid 1 : 3, Reaction time 30 min).

2003), 온도를 상승시키는 경우 pH를 12.5에서 pH 11.5로 낮추어 운전하는 것이 가능함을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 실험실 규모의 가수분해 Batch 실험을 통하여 주요 영향인자를 도출하고 최적 운전조건을 얻고자 하였다. 또한 파일럿 규모의 실험장비 제작하여 규모확장시 현장적용가능성을 평가하였으며, 최종적으로 얻은 결론은 아래와 같다.

1. 실내 및 파일럿 실험결과를 토대로 볼 때, 화학류로 오염된 토양의 염기성 가수분해를 통한 정화효율을 높이기 위한 주요 영향인자의 최적조건은 pH 12.5, 고액비 1 : 3 이상, 실온이상 유지, 반응시간 30분 이상 유지해야 하는 것으로 확인되었다.
2. 실내실험결과, 온도 및 pH가 증가함에 따라 처리효율은 증가하였으며, 온도를 15°C에서 80°C로 증가하는 경우 pH는 12.7에서 11.5로 낮추어도 98% 이상의 처리효율을 만족하였다. 이는 온도가 상승함에 따라 염기성 가수분해의 반응속도가 증가하였기 때문으로 사료된다.
3. 실내실험결과, 정화효율을 만족시키기 위해서 필요한 pH는 처리전 토양의 오염농도가 증가할수록 높아졌으며, 본 실험결과 오염농도 60 mg/kg 이상의 고농도 화학류 오염토양의 가수 분해를 위해서는 pH 12.0 이상의 조건이 필요하며, 140 mg/kg 미만의 오염토의 농도에서 TNT 오염토의 농도에 관계없이 pH 12.5 이상의 조건에서는 가수분해 효율이 매우 높게 나타났다.
4. 파일럿 실험결과, 고액비 1 : 2의 경우 처리효율 84.9%로서 1 : 5에 비해 약 15%가 감소했는데 이는 실험실 규모의 pH 12.5에서는 고액비에 큰 영향을 받지 않은 결과와 달리, 실험규모의 반응기에서는 고액상태의 접촉효

율에 따른 분해정도의 차이가 발생하므로 고액비 및 교환 방식이 중요한 영향인자로 작용하는 것으로 판단된다.

5. 파일럿 실험결과 pH 11.5에서 80°C로 반응기 온도를 증가시켰을 때 15°C에서 처리했을 때의 76.5% 보다 약 21%의 효율이 상승하였으며, 이러한 결과는 온도에 의한 염기성가수분해에 의한 반응속도가 빨라져서 pH를 12.5에서 pH 11.5로 낮추어 운전하는 것이 가능함을 확인하였다.

상기의 결과를 토대로 실제 현장적용 시 장치비 및 운영비에 대한 경제성을 고려하면 낮은 고액비, 짧은 반응시간이 요구되므로 pH 12.5로 운영하는 것이 바람직할 것으로 판단되며, 다만, 동절기에 염기성 가수분해 장치 운영시에는 약 15°C의 적정 온도를 유지하여 약품비 절감 및 처리효율 증가 효과를 가져 올 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업 (GAIA Project, 과제번호 173-111-037)”의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Bajpai, R., Parekh, D., Herrmann, S., Popovic, M., Paca, J., and Qasim, M., 2004, A Kinetic model of aqueous-phase alkali hydrolysis of 2,4,6 trinitrotoluene, *J. Hazard. Mater.*, 55-66.
- Emmrich, M., 1999, Kinetics of alkaline hydrolysis of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution and highly contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3802-3805.
- Emmrich, M., 2001, Kinetic of the alkaline hydrolysis of important nitroaromatic Cocontaminants of 2,4,6-Trinitrotoluene in highly contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, 874-877.
- Hwang, S.C. and Ruff, J.T., Bouwer, J.E., Larson, L.S., and Davis, L.J., 2005, Applicability of alkaline hydrolysis for remediation of TNT- contaminated water, *Water Res.*, 4503-4511.
- Korea Water Cooperation, 2002, Prediction of water quality of Hantan river and remediation technology selection through remedial investigation of Darakdae shooting range.
- Kwon, B.G., Choi, W.Y., and Yoon, J.Y., 2010, Photo-decomposition Characteristics of 2,4,6-Trinitrotoluene, *J. Sci. Water. Waste.*, 775-788.
- Mills, A., Seth, A., and Peters, G., 2003, Alkaline hydrolysis of trinitrotoluene, TNT. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3921-3927.
- Ministry of National Defense, 2002, A study on the investigation of contaminated soil and the prevention of soil contamination dispersion of a firearms shooting range.
- Monika E., 1999, Kinetics of the alkaline hydrolysis of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution and highly contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3802-3805.
- Pennington, J.C. and Brannon, J.M., 2002, Environmental fate of explosives, *Thermochim. Acta.*, **384**(1), 163-172.
- Rodgers, J.D. and Bunce, J.N., 2001, Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives, *Water Res.*, 2101-2111.
- VanEngelen, C.E., 2010, Alkaline Hydrolysis of Explosives, Phd Dissertation, Montana State University, USA.