

Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX)의 환원적 분해를 위한 나노영가철의 성능평가: 회분식 및 칼럼 실험

이충섭¹ · 오다솜¹ · 조성희² · 이진욱³ · 장윤석^{1*}

¹포항공과대학교 환경공학부

²효림산업(주)

³GS E&C 환경해외사업부

Evaluation of Nanoscale Zero-valent Iron for Reductive Degradation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX): Batch and Column Scale Studies

Chung-Seop Lee¹ · Da-Som Oh¹ · Sung-Heui Cho² · Jin-Wook Lee³ · Yoon-Seok Chang^{1*}

¹School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

²Hyorim Industries Inc.

³GS E&C

ABSTRACT

Reductive degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) was investigated to evaluate the feasibility of using it for *in-situ* groundwater remediation. Batch experiments were conducted to quantify the kinetics and efficiency of RDX removal by nZVI, and to determine the effects of pH, dissolved oxygen (DO), and ionic strength on this process. Experimental results showed that the reduction of RDX by nZVI followed pseudo-first order kinetics with the observed rate constant (k_{obs}) in the range of 0.0056-0.0192 min⁻¹. Column tests were conducted to quantify the removal of RDX by nZVI under real groundwater conditions and evaluate the potential efficacy of nZVI for this purpose in real conditions. In column experiment, RDX removal capacity of nZVI was determined to be 82,500 mg/kg nZVI. pH, oxidation-reduction potential (ORP), and DO concentration varied significantly during the column experiments; the occurrence of these changes suggests that monitoring these quantities may be useful in evaluation of the reactivity of nZVI, because the most critical mechanisms for RDX removal are based on the chemical reduction reactions. These results revealed that nZVI can significantly degrade RDX and that use of nZVI could be an effective method for *in-situ* remediation of RDX-contaminated groundwater.

Key words : Nanoscale Zero-Valent Iron, RDX, Column, Groundwater, Reduction

1. 서 론

최근 군부대의 민간 개발로 인하여 군사활동으로부터 기인한 화약류 오염에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 특히 군 사격장에서 사용된 포탄 내 화약물질의 불완전 연소 또는 불발탄 내 화약물질의 유출은 심각한 토양 오염을 유발할 수 있다고 알려졌다. 국내 사격장 및 주변 지역 오염실태를 파악하기 위해 국방부에서 수행된 사격장 조사결과 토양에서 RDX(Hexahydro-1,3,5-trinitro-

1,3,5-triazine)와 TNT(2,4,6-Trinitrotoluene) 같은 화약류 오염이 확인되었고, 이러한 화약류 물질 중에서 RDX는 TNT와 달리 토양에 대한 흡착특성이 매우 낮아 강우나 지하수에 의해 쉽게 용출될 수 있어 토양보다는 지하수로 빠르게 확산되어 지하수 오염을 야기할 수 있다고 알려졌다(Davis et al., 2004; Brannon et al., 2005; Eisentraeger et al., 2007).

RDX는 세계적으로 널리 사용되고 있는 고성능 폭약(High explosives) 중 하나로, TNT와 비슷한 화학적 안

*Corresponding author : yschang@postech.ac.kr

Received : 2015. 10. 2 Reviewed : 2015. 11. 13 Accepted : 2015. 11. 27

Discussion until : 2016. 1. 31

정성을 갖지만, 폭발성능은 TNT보다 훨씬 높다고 알려져 있다. 연구결과 RDX는 토양 및 지하수에 존재하는 생물에 독성을 띄는 것으로 밝혀졌고(Kaplan 1992; Robidoux et al., 2000), 그 결과를 바탕으로 USEPA 미 환경청은 RDX와 TNT를 C급 발암물질로 지정하였다(U.S. EPA, 2012). 따라서 생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 RDX를 분해하기 위해 다양한 연구가 진행되었다. 주로 나노물질의 산화환원반응과 광분해 등을 이용한 화학적 분해(Oh et al., 2003; Koutsospyros et al., 2012)들이 시도되었으며, 미생물을 이용한 생물학적 분해에 관한 연구도 활발히 진행되었다(Hawari et al., 2002).

그중에서도 나노영가철(Nanoscale zero-valent iron; nZVI)은 넓은 비표면적으로 인한 뛰어난 반응성으로 인해 이를 이용한 RDX 분해연구가 활발하게 진행되고 있으며(Oh et al., 2005; Naja et al., 2008), 최근에는 나노영가철을 이중금속으로 개질하여 반응성을 높임으로써 짧은 시간에 더 많은 RDX를 처리한 연구 사례도 보고되었다(Gong et al., 2015). 나노영가철을 이용한 지중 원처리(*in-situ*) 정화는 기존의 양수처리공법(Pump and treatment) 같은 전통적인 정화방법 보다 경제적인 뿐만 아니라(Cook, 2009) 쉽게 실행 가능하다는 점에서 최근 주목받고 있다. 하지만 나노영가철을 이용한 화약류 오염물질 제거는 대부분 실험실 규모에 머물러 있으며, 특히 국내의 경우 실제 현장에 적용된 사례는 드물고 관련 연구 또한 부족한 실정이다. 따라서 나노영가철의 현장적용 가능성을 알아보기 위해서는 스케일업을 통하여 실제 환경을 모사하려는 노력과 현장 정화공정을 위한 적정운전인자의 도출이 필요하다.

이에 본 연구에서는 지하수 내 RDX를 제거하기 위해 나노영가철을 오염 대수층에 주입하여 오염물질을 제거하는 지중 원처리 공법 적용을 위한 기초연구로서 회분식 실험과 칼럼 실험을 수행하였다. 회분식 실험에서는 pH,

용존산소 농도, 이온강도와 같은 수계 내 여러 환경인자들을 통제하여 이들이 나노영가철에 의한 RDX 분해에 미치는 영향들을 파악하고, 실제 지하수를 대상으로 진행된 칼럼 실험에서는 RDX가 나노영가철에 의해 분해될 때 수반되는 지화학적 인자들의 변화를 측정하여 향후 실제 오염부지 적용을 위한 다양한 운전인자를 도출하고자 하였다.

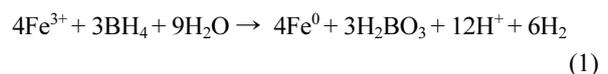
2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 고순도(Analytical grade)의 시약을 구입하여 실험에 사용하였다. 수소화붕소나트륨(Sodium borohydride), 염화 제2철(Ferric chloride hexahydrate) 시약은 Aldrich사에서 구입하였다. 실험에 사용한 RDX는 (주)한화연구소에서 제공하였으며, RDX의 구조 및 물성은 아래 Table 1에 나타내었다. RDX 표준용액은 Accustandard Inc.에서 구입하였다.

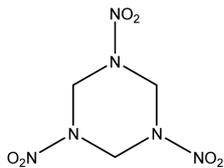
2.2. nZVI 합성

본 실험에서 사용한 nZVI는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 이용한 환원법으로 합성하였다. nZVI의 제조에 사용된 초순수(18 M Ω ·cm, Millipore)는 질소가스를 이용하여 용존산소를 탈기시킨 후 사용하였다. nZVI는 준비된 0.8 M NaBH_4 용액에 0.5 M FeCl_3 용액을 천천히 혼합하여 합성하였으며, 두 용액의 혼합에 의해 일어나는 nZVI 생성 반응은 아래 식 (1)과 같다.



합성된 nZVI는 증류수와 에탄올을 이용하여 3회 세척하고 60°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

Table 1. Structure and physicochemical properties of RDX

Structure	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Solubility (mg/L) ^a	Vapor pressure (atm) ^b	Henry's law constant (atm m ³ /mol) ^b	Log K _{ow}
	(CH ₂) ₃ N ₃ (NO ₂) ₃	222.12	1.82	38.4-38.9 (@ 20°C)	4.06 × 10 ⁻⁶ (@ 25°C)	1.96 × 10 ⁻¹¹ (@ 25°C)	0.87

^aU.S. Army, 1983

^bRosenblatt et al., 1991

nZVI의 크기 및 형상을 관찰하기 위해 투과전자현미경(Transmission electron microscopy(TEM), JEM-2200FS)을 사용하였고, 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer(XRD), Rigaku)를 40 kV, 100 mA 출력으로 발생된 Cu K α 선을 이용하여 2 θ (10-90°) 범위에서 측정하였다. nZVI의 제타전위(Zeta potential)는 pH 변화에 따른 표면전하를 Zeta potential/particle size analyzer(ELSZ-1000, Otsuka Electronics)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 회분식 실험

회분식 실험은 nZVI 농도에 따른 RDX 분해 효율을 확인하기 위해 진행되었다. 100 mL Serum bottle에 다양한 농도의 nZVI(0.2, 0.5, 0.8, 1.0 g/L)를 넣고 Septa와 알루미늄 Cap으로 밀봉한 뒤, 초기농도가 50 mg/L가 되게 RDX stock 용액을 주사기로 주입하여 반응을 시작하였다. 실험은 상온에서 진행되었으며, 15 rpm의 Roll mixer로 교반하였다. 시간에 따른 RDX 제거율을 확인하기 위해 반응시간 5, 10, 30, 60, 120분에 분석용 시료를 채취 하였으며, 채취된 시료는 즉시 0.45 μ m의 PTFE syringe 필터(Millipore)로 여과한 후 고성능 액체크로마토그래피를 이용해 RDX 농도를 분석하였다.

pH가 nZVI 반응성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 여러 pH 조건(3, 9, 11)에서 RDX 분해실험을 진행하였고, 이때의 pH는 HCl, NaOH로 조절하였다. 수계 내 용존산소가 nZVI 반응성에 미치는 영향을 확인하기 위해 질소 가스를 이용해 용액 내 산소를 탈기시킴으로써 무산소 조건(Anoxic conditions)을 조성하였다. 지하수 내에 존재하는 양이온들에 의한 이온강도(Ionic strength)가 nZVI의 RDX 분해에 미치는 영향을 평가하기 위해 지하수 내 대표적인 양이온들인 Na⁺와 Ca²⁺의 농도를 각각 1, 10 mM과 0.1, 1 mM로 설정해 이들에 의한 nZVI의 RDX 분해능 변화를 비교 및 평가하였고, 모든 실험은 3회 반복 실시하였다.

2.4. 칼럼 실험

회분식 실험결과를 토대로 nZVI에 의한 RDX 분해특성을 파악하고자 칼럼 실험을 수행하였다. 본 연구에 사

용된 칼럼은 아크릴 재질의 원통형 모양으로 내부 직경은 2.0 cm, 높이는 50 cm, 용량은 157 cm³이었다. 칼럼 내부에는 입자크기 0.45-0.7 mm의 표준사를 충전하였고, 유입수의 일정한 흐름을 위하여 칼럼 상, 하단부에 각각 2.0 cm 높이로 2.0 mm 유리구슬(Glass bead)을 충전하였다. 칼럼의 하단부에 유입구를, 상단부에 유출구를 설치하였고 칼럼 내 토양 유출을 방지하기 위하여 유입구와 유출구에 각각 200 mesh 스크린을 설치하였다. 유입수로 사용된 지하수는 포항지역에서 채취하였으며 밀봉 및 냉장하여 보관하였고, 성상은 아래 Table 2에 나타내었다. RDX 오염 지하수의 흐름을 모사하기 위해 채취한 지하수는 5.0 mg/L 농도가 되도록 RDX를 첨가하고 펌프(Masterflex L/S model 7519-25, Cole-Parmer Instrument Company)를 이용하여 칼럼 하단부에서부터 3.3 mL/min의 속도로 흘려보냈다. 충분한 양의 RDX 오염 지하수를 흘려보내 칼럼 내 충전된 모래에 의한 RDX 흡착 여부를 확인한 후에, 1.0 g/L 농도의 nZVI를 칼럼 측면에 10 cm 간격으로 설치된 4개의 주입포트 모두에 나누어 주입하였다(Fig. 4a). nZVI를 주입 후의 칼럼 유출수를 채취하여 RDX 농도뿐만 아니라 pH, ORP(Oxidation-reduction potential), DO(Dissolved oxygen) 농도를 측정하였다. 칼럼 유출수의 RDX 농도 분석을 통해 유출수 내 RDX의 농도가 다시 5.0 mg/L를 회복되면, nZVI의 반응성이 다한 것으로 판단하여 nZVI를 다시 주입하였으며, 이를 1 사이클(cycle)로 정하여 5 사이클 진행하였다.

2.5. 분석방법

RDX 농도는 고성능 액체크로마토그래피(High performance liquid chromatography(HPLC), Agilent 1100)를 사용하여 분석하였다. 분석에 사용된 칼럼은 C18 column(250 mm \times 4.6 mm)이며, 메탄올(Methanol)과 물을 50 : 50의 비율로 혼합한 용매를 이동상으로 사용하여 0.8 mL/min의 속도로 주입하면서 210 nm의 파장에서 분석하였다. 칼럼 실험 중 nZVI로부터 용출되는 철 이온은 유도결합플라즈마 분석기(Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer(ICP-OES), iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific)를 통해 분석하였다.

Table 2. Physicochemical properties of the groundwater sample

	pH	DO (mg/L)	Eh (mV)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
Groundwater	6.1	4.19	244.9	59.33	17.58	2.69	9.05	39.05	5.38

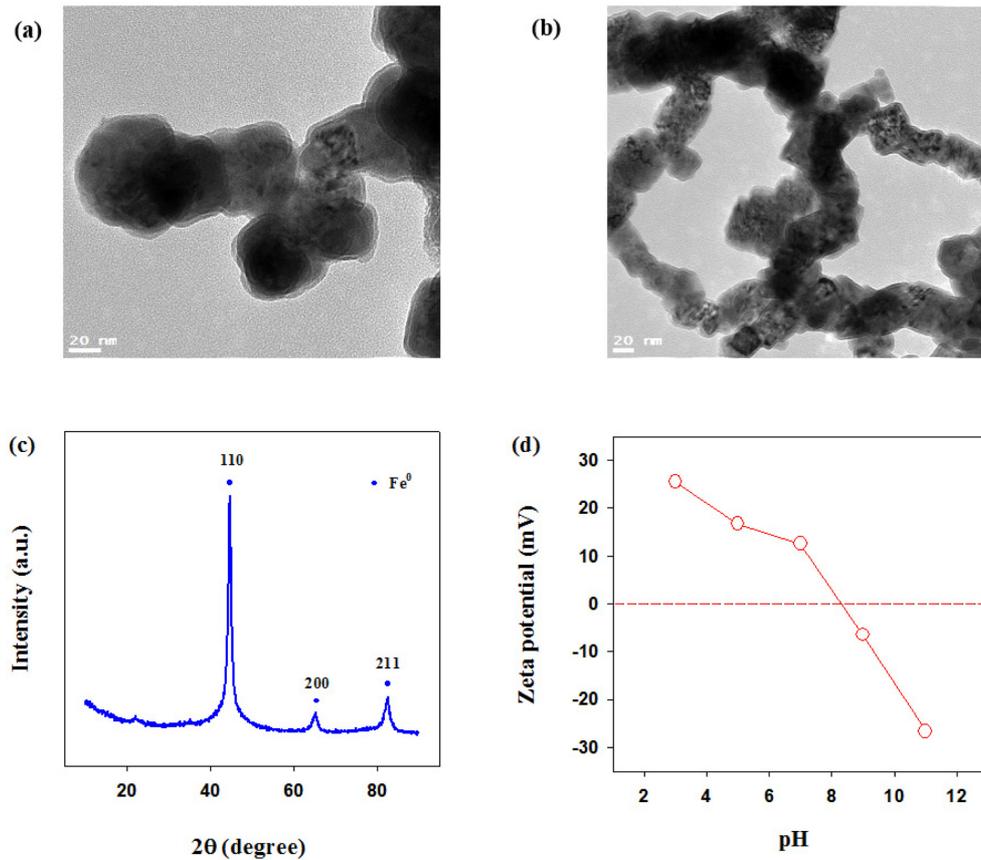


Fig. 1. TEM images of (a), (b) nZVI, (c) XRD pattern of nZVI, and (d) zeta potential of nZVI as a function of pH.

3. 결과 및 고찰

3.1. Characterization

합성된 nZVI의 형태, 크기 및 구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 투과전자현미경과 X-선 회절분석기를 이용하여 확인하였다. nZVI는 크기 50-100 nm인 구형으로, 표면에 얇은 산화막이 형성된 Core-shell 구조를 보였으며 (Fig. 1a), nZVI 고유의 자성으로 인한 사슬 형태의 응집 현상을 확인할 수 있었다(Fig. 1b).

또한, XRD 패턴에서는 $2\theta=44.8^\circ$, 65.1° , 82.4° 에서 nZVI의 주요 피크 위치가 나타났으며, 이를 통해 nZVI의 생성을 확인할 수 있었다(Fig. 1c).

합성된 nZVI의 표면 특성을 살펴보기 위해 제타전위 분석을 시행하였다. 제타전위는 nZVI의 응집현상(Agglomeration)에 영향을 주는 인자로, 제타전위가 0에 가까울수록 응집이 일어나 nZVI의 이동성과 반응성을 낮출 수 있다는 것을 의미한다(Zhang and Elliott, 2006). Fig. 1d에서 알 수 있듯이 nZVI는 중성 pH 조건에서 양전하를 띄지만, 등전점(pH=8.1) 이상의 높은 pH 범위에서는

음전하를 띄는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Zhang and Elliott(2006)에 의해 보고된 등전점(Isoelectric point) 값과 유사하며, 일반적인 지하수 환경에서 음전하를 띄고 있는 대수층 물질에 의해 양전하를 띄고 있는 nZVI가 흡착되어 nZVI의 이동성 감소가 나타날 수 있음을 의미한다(Sun et al., 2007).

3.2. 회분식 실험 결과

Fig. 2a에는 nZVI 농도에 따른 RDX의 분해특성을 나타내었다. nZVI의 농도를 각각 달리하였을 때(0.2, 0.5, 0.8, 1.0 g/L) 반응시간에 따른 RDX 분해효율을 평가한 결과, RDX 제거 반응속도는 아래 식 (2)와 같이 유사 1차 반응식(Pseudo-first order kinetics model)으로 나타낼 수 있었다.

$$-\frac{dC_{RDX}}{dt} = k_{obs}C_{RDX} \quad (2)$$

여기서 C_{RDX} 는 용액 중 RDX의 농도(mg/L), t 는 시간(min), k_{obs} 는 겉보기 유사 1차 반응상수(min^{-1})이다. 0.2

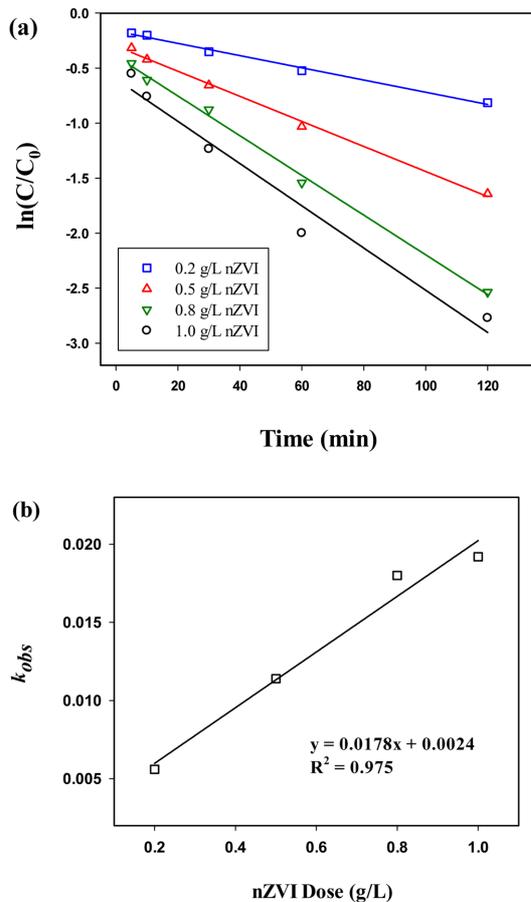


Fig. 2. (a) Effect of nZVI dose on the reduction of RDX (b) Linear relationship between k_{obs} and nZVI dose (Batch tests, $[RDX]_0 = 50 \text{ mg/L}$; temperature = 25°C ; pH = 6.0).

g/L의 nZVI 농도에서 120분 이후 RDX 분해효율은 55.24%였으며, nZVI의 농도가 0.5 g/L에서 1.0 g/L로 증가하자 RDX 분해효율은 80.44%에서 93.68%까지 증가하였다. 겉보기 유사 1차 반응상수(k_{obs})는 nZVI 농도가 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 g/L일 때 각각 0.0056, 0.0114, 0.018, 0.0192 min^{-1} 으로 나타나(Fig. 2a), nZVI의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 2b는 RDX 분해에 사용된 nZVI의 농도와 이때의 k_{obs} 값의 상관관계를 나타낸 것으로, k_{obs} 값은 반응에 사용된 nZVI 농도가 증가할수록 k_{obs} 값도 비례해서 증가한 것을 확인할 수 있다($r^2=0.975$). 더 나아가 단위 면적당 RDX 분해 능력을 확인하기 위해 k_{obs} 값을 nZVI 표면에 대하여 표준화하여 아래 식 (3)과 같이 표면적 비반응상수(Surface area normalized rate constant)로 나타내었다.

$$k_{SA} = \frac{k_{obs}}{\alpha_s \rho_i} \quad (3)$$

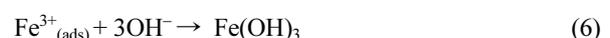
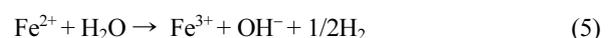
여기서 ρ_i 는 용액 중 nZVI 농도(g/L), α_s 는 단위중량당 표면적(m^2/g), k_{SA} 는 표면적 비반응상수($\text{L/h} \cdot \text{m}^2$)이다. 과량의 nZVI 농도(1.0 g/L)가 RDX 분해에 사용되었을 때의 k_{obs} 값은 0.0192 min^{-1} 로, 이에 해당하는 k_{SA} 값은 0.0462 $\text{L/h} \cdot \text{m}^2$ 로 나타났다. 이는 기존 연구에서 초기 농도가 0.176 mM인 RDX 용액을 L당 표면적이 25.8 m^2 인 철을 사용하여 반응시킨 결과 얻어진 표면적 비반응상수 0.036 $\text{L/h} \cdot \text{m}^2$ (Oh et al., 2005)와 유사한 값을 갖는다는 것을 알 수 있다.

HPLC 크로마토그램 분석 결과로부터 RDX의 부산물인 MNX(Hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine), DNX(Hexahydro-1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-triazine), TNX(Hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine)들이 검출되었다. 이들 니트로소 유도체(nitroso derivatives)들은 반응 초기에 나타났다 시간이 지나자 사라졌다(Data not shown). 이를 통해 RDX가 MNX, DNX, TNX로 순차적으로 환원되었음을 확인하였고(Cho et al., 2012), 이는 RDX가 니트로소 유도체들로 환원되는 것이 nZVI에 의한 RDX 분해의 첫 번째 과정이라는 기존 연구결과와도 일치했다(Wanaratna et al., 2006).

3.3. Influence of physicochemical solution parameters

3.3.1. Effect of pH

Fig. 3a는 일정한 초기 pH 조건에서 RDX가 nZVI에 의해 환원 분해될 때, 반응시간에 따른 RDX 농도를 측정된 결과이다. 실험결과, RDX의 반응속도는 pH에 매우 의존적이며 낮은 초기 pH 조건에서 반응속도가 증가하였다. 용액의 초기 pH가 3, 9 및 11일 때 k_{obs} 값은 각각 0.0181, 0.0131, 0.0088 min^{-1} 로 pH가 증가할수록 점진적으로 감소하였으며, 이런 현상은 Atrazine, Nitrite와 같은 다른 오염물질들이 nZVI에 의해 분해될 때에도 동일하게 나타났다(Dombek et al., 2001; Alowitz and Scherer, 2002). 용액의 초기 pH 값이 감소함에 따라 RDX 분해 속도가 증가하는 이유는 아래 식들에서처럼 높은 pH 조건에서는 철 수산화물(iron hydroxide) 생성에 의한 표면 침전 반응이 표면 부식을 방해하기 때문으로 알려졌다(Liu and Lowry, 2006).



수계에서 nZVI는 식 (4)와 같은 반응을 통해 생성된

Fe²⁺ 이온이 식 (5)의 반응에 의해 Fe³⁺로 산화되며, 생성된 Fe³⁺은 OH⁻(Hydroxyl ions) 또는 물과 반응하여 수산화물을 형성한다(식 6). 생성된 Fe(OH)₃는 탈수(Dehydration) 반응을 통해 FeOOH(Ferric oxyhydroxide)을 생성한다(식 7).



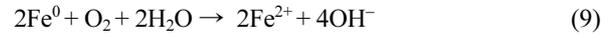
반면, 낮은 pH 조건에서는 에칭(Etching)과 피팅(Pitting)같은 철 표면의 부식 반응들에 의해 표면적이 증가하며, 표면 부식이 많이 일어날수록 불록면(Steos), 모서리(Edges), 오목면(Kinks)이 형성되어 반응표면밀도를 증가시켜 철 표면의 부식 반응(식 8)을 빠르게 진행하게 하는 것으로 알려졌다(Agrawal and Tratnyek 1996).



따라서 낮은 pH 조건은 철 표면의 수산화물의 제거와 nZVI의 부식반응을 가속함으로써 철 표면에서 RDX로의 전자전달을 도와주며, 이를 통해 nZVI에 의한 RDX 분해 효율을 높일 수 있다.

3.3.2. Effect of DO

Fig. 3b은 용존산소 농도를 달리하여 호기성 또는 무산소 조건에서 nZVI를 이용하여 RDX를 분해할 때, 반응시간에 따른 RDX 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험결과, 용존산소 농도가 낮을 때 RDX 농도 감소가 상대적으로 크게 나타났으며, 이는 수계 내 용존산소가 nZVI에 의한 RDX 분해에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 일반적으로 무산소 조건에서 물은 전자를 받아들이는 산화제(Oxidant)로 작용해 식 (4)의 반응과 같이 철의 부식을 일으켜 OH⁻와 H₂를 생성하는 반면, 호기성 조건에서는 용존산소가 주된 산화제로 작용해 식 (9)의 반응과 같이 철의 부식을 일으키며, 무산소 조건(식 4)에서와 달리 OH⁻만을 생성한다고 알려졌다.



식 (9)의 반응에서처럼 수계 내 용존산소는 오염물질인 RDX와 철 표면에서 발생한 전자를 두고 경쟁할 수 있으며, 이론적으로 수계 내 용존산소와 같은 전자 수용체의 존재는 nZVI의 환원력을 낮출 수 있다. 따라서 nZVI에

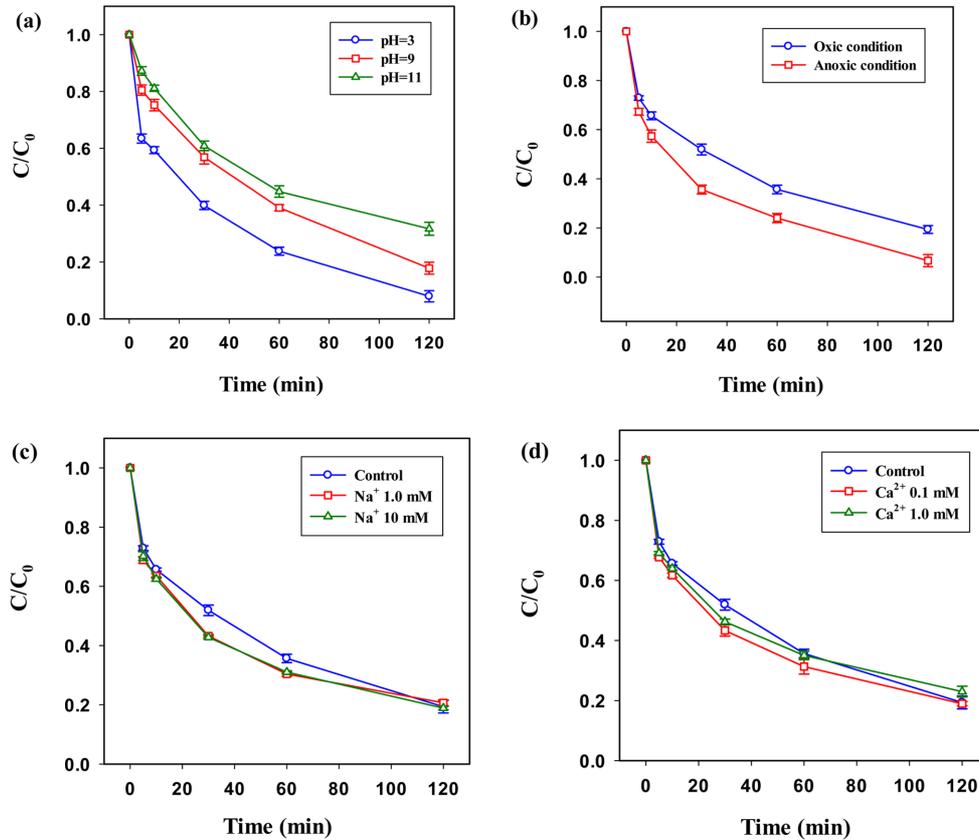


Fig. 3. Effect of (a) initial pH, (b) DO concentration, (c, d) ionic strength on RDX removal efficiency (Batch tests, [RDX]₀ = 50 mg/L; [nZVI] = 0.5 g/L).

의한 RDX의 환원 분해를 위해서는 용존산소 농도가 낮은 환경이 적합하다는 것을 알 수 있다.

3.3.3. Effect of cations

매질의 이온강도(Ionic strength)는 nZVI의 응집현상뿐만 아니라 nZVI와 오염물질 외의 이온, 흙 입자와의 인력을 유발할 수 있는 중요한 인자이다. 일반적으로 지하수 내 1가 양이온(e.g., Na^+ , K^+)의 농도 범위는 1-10 mM, 2가 양이온(e.g., Ca^{2+} , Mg^{2+})의 농도 범위는 0.1-2 mM이며, 수계 내 이들 양이온의 농도가 증가하면 제타전위의 값이 0으로 근접하게 되어 nZVI의 응집현상을 일으킬 수 있다고 보고되었다(Saleh et al., 2008). 이에 nZVI에 의한 RDX 분해 시 양이온의 영향을 평가하기 위해 지하수에서 가장 흔히 발견되는 양이온인 Na^+ 와 Ca^{2+} 를 첨가해 그때의 RDX 분해 효율을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3c, d에 나타내었다.

실험 결과 양이온의 존재하에서 RDX의 분해속도는 오히려 조금 빨라졌으며, 양이온의 농도와 분해속도와의 상관관계는 낮은 것으로 나타났다. Na^+ 의 경우 저농도(1.0 mM)와 고농도(10 mM)에서 RDX 분해속도는 거의 동일하였으며(Fig. 3c), Ca^{2+} 의 경우 오히려 저농도(0.1 mM)의 분해속도가 고농도(1.0 mM)에서의 분해속도보다 빨랐다(Fig. 3d).

nZVI를 기반으로 한 기존의 Trichloroethylene(TCE) 분해 연구에서, Na^+ , Ca^{2+} 같은 양이온들에 의해 나노입자가 응집된다는 것이 보고되었으며(Kim et al., 2013), Dynamic light scattering(DLS) 측정 결과 양이온 농도 증가에 따라 입자의 크기 증가가 확인되었다. 입자의 응집은 영가철의 비표면적을 감소시켜 반응성을 감소시키기 때문에, nZVI에 의한 RDX 분해효율은 양이온 농도 증가

로 인해 영향을 받을 것으로 예상하였으나, 실제 실험 결과는 양이온 농도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이런 현상은 영가철-과그네타이트 나노 복합체를 이용하여 이온강도에 따른 6가 크롬의 제거 속도를 확인한 연구(Lv et al., 2013)에서도 보고되었으며, 연구결과 이온강도가 증가함에도 크롬의 흡착속도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 본 연구에서도 마찬가지로 이온강도가 nZVI의 응집현상에 의한 반응성 감소에 큰 영향을 주지 못해 RDX 분해에는 큰 영향을 주지 못하였고, 따라서 실제 지하수 내 양이온들이 nZVI 반응성에 미치는 영향은 적을 것으로 사료되었다.

3.4. 칼럼 실험 결과

칼럼 실험을 통해 nZVI 주입 후 RDX의 농도 변화 관찰과 유출수의 DO, pH, ORP와 같은 지화학적 인자들(Geochemical parameters)의 측정을 통해 nZVI에 의한 RDX 제거가 수계에 어떤 변화를 일으키는 지 확인하였다(Fig. 4, 5). nZVI를 주입하기 전, RDX 오염 지하수를 흘려보내 칼럼 내 충전된 모래에 의한 RDX 흡착량을 확인한 결과, 모래에 의한 RDX 흡착은 미미하였다(Data not shown). Fig. 4b은 칼럼을 통과하는 RDX의 농도 변화를 나타내며, nZVI의 주입과 동시에 RDX 농도는 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 주입된 nZVI는 칼럼 내에 잔류하여 계속해서 유입되는 지하수 내 RDX를 분해하였으며, 평균 22 PV(Pore volume) 이후에는 RDX를 분해하지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 계산된 한 사이클에서의 nZVI의 평균 RDX 분해능력은 약 82,500 mg/kg nZVI으로 실제 지하수 내 RDX를 분해하는 데 충분하다는 것을 확인할 수 있었다.

칼럼 유출수의 pH, DO, ORP의 변화를 살펴본 결과를

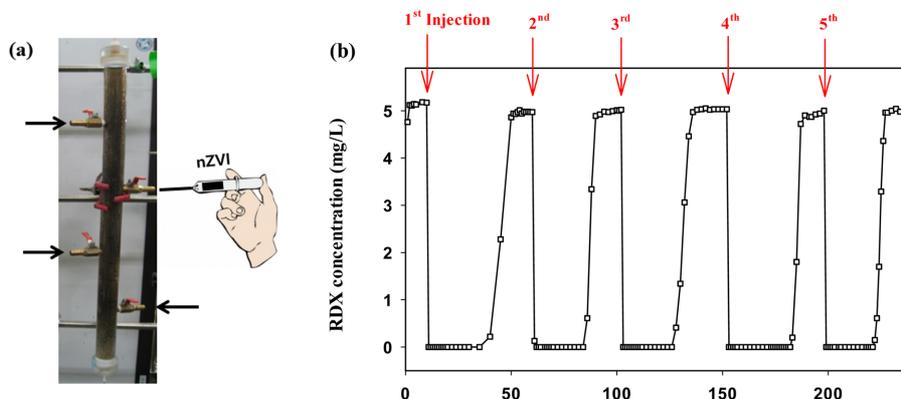


Fig. 4. (a) A schematic diagram of nZVI injection process and (b) degradation of RDX (Column tests, $[\text{RDX}]_0 = 5.0 \text{ mg/L}$; $[\text{nZVI}] = 1.0 \text{ g/L/Cycle}$).

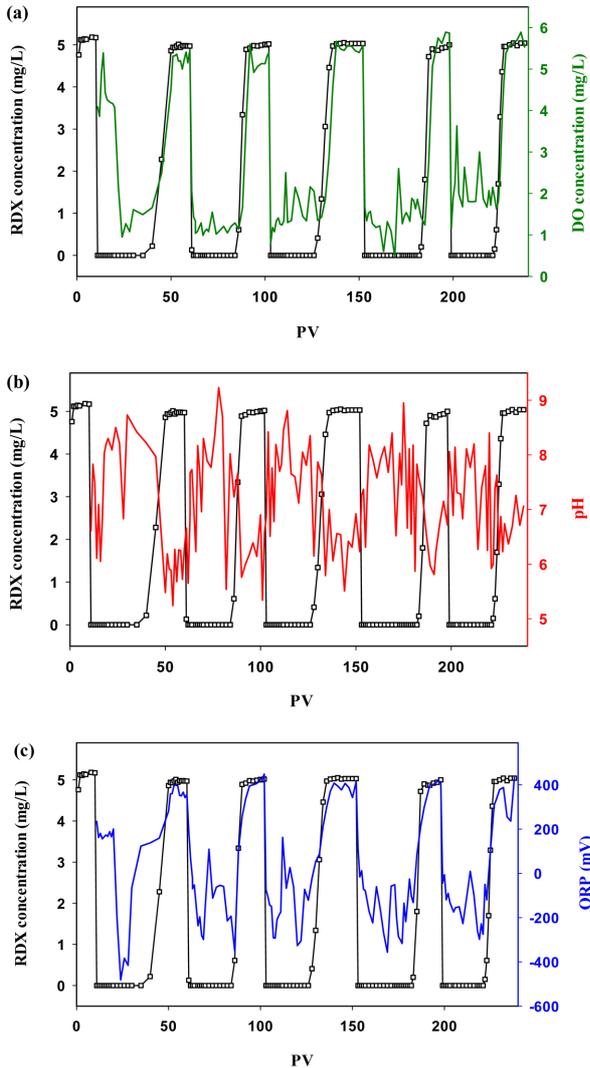


Fig. 5. Comparison of RDX concentration and (a) DO concentration, (b) pH and (c) ORP as a function of PV (Column tests, [RDX]₀ = 5.0 mg/L; [nZVI] = 1.0 g/L/Cycle).

Fig. 5에 나타내었다. 용존산소의 경우 nZVI의 주입과 동시에 농도가 감소하는 것을 확인하였으며(Fig. 5a), 이는 수계 내 용존산소가 nZVI의 부식반응으로 발생하는 전자를 받아들일 수 있는 가장 일반적인 산화제로서, 식 (9)의 반응을 통해 수계 내 용존산소의 농도를 낮추었기 때문이다. 그 결과, nZVI가 칼럼에 주입되면 식 (9)의 반응에 의해 수계 내 용존산소 농도가 급격히 감소하며, nZVI의 반응성이 다해 식 (9)의 반응이 제한되면 용존산소 농도가 유입되는 지하수의 용존산소 농도로 회복되는 것을 알 수 있다(Fig. 5a). 이러한 용존산소 농도변화 곡선은 nZVI에 의한 RDX 분해 곡선과 경향성이 일치하였으며, 이를 통해 nZVI의 부식으로 발생한 전자는 RDX뿐만 아

니라 식 (9)와 같이 수계 내 용존산소와도 반응한다는 것을 확인하였다.

nZVI는 식 (9)의 반응과 같이 수계 내 용존산소뿐만 아니라 물 분자(식 4)와도 반응할 수 있으며, 실제 지하수에서는 일반적으로 용존산소 농도가 낮기 때문에 주요 전자 수용체는 물이다. 그 결과 식 (4)의 반응을 통한 OH⁻ 생성으로 인해 pH가 증가할 수 있다. 지하수 내 오염물질 역시 전자 수용체의 역할을 할 수 있지만, 이들 오염물질은 일반적으로 낮은 농도로 존재하기 때문에 이들에 의한 pH 변화는 미미한 것으로 알려졌다(Wei et al., 2010). 따라서 nZVI가 칼럼에 주입되면 식 (4), (9)의 반응에 의해 pH가 8 이상까지 증가하며, 주입된 영가철의 반응성이 다하면 식 (4), (9)의 반응이 제한되어 다시 pH가 감소하는 것을 확인할 수 있다(Fig. 5b). 시간에 따른 pH 변화 곡선은 용존산소 농도변화 곡선과는 달리 nZVI에 의한 RDX 분해 곡선과 반대의 경향성을 나타내었으며(Fig. 5b), 이를 통해 nZVI의 산화가 발생해 OH⁻을 발생시켰다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

따라서 nZVI의 주입은 식 (8), (9)의 반응에 의한 pH의 증가와 용존산소 농도의 감소를 야기하며, nZVI의 반응성이 다하면, 식 (8), (9)의 반응이 억제되어 pH가 감소하며 용존산소 농도를 증가시킨다. 일반적으로 많은 양의 nZVI가 사용될수록 용존산소 농도의 감소와 pH 증가가 더 두드러진다고 알려졌다(Yu et al., 2014).

ORP는 전자 전달과 관계돼 있으며, ORP의 절대값 보다는 수용액 내 ORP 변화가 지하 환경에서 일어나는 반응을 알 수 있는 중요한 인자로서 고려되어왔다. Fig. 5c에서 nZVI가 주입됨에 따라 ORP 값은 200 mV에서 -400 mV 이하로 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 RDX 환원반응이 일어나기 충분한 정도의 강한 환원 분위기가 칼럼 내에 조성되었음을 확인할 수 있다. nZVI 주입 이후 ORP 값은 일정 시간 동안 계속해서 낮게 유지되었으며, 이는 주입된 nZVI가 여전히 반응성을 띄고 있음을 나타낸다. 이러한 환원 분위기는 수계 내 용존산소를 비롯한 다른 산화제들의 급격한 소모와 수소의 발생에 의한 것으로(식 4, 9), nZVI의 반응성이 다하면 RDX 농도가 반등 됨에 따라 ORP 값도 nZVI 주입 이전의 값으로 회복되는 것을 확인할 수 있다. 칼럼 실험에서 RDX의 분해효율과 ORP 값의 변화를 살펴보면, RDX 분해정도가 증가하면 ORP 값은 감소하였으며(Fig. 5c), 이러한 상관관계는 nZVI에 의한 Vinyl chloride와 같은 염소계 화합물 분해에서도 나타났다(Wei et al., 2010). 따라서 ORP 값의 변화를 관찰함으로써 주입된

nZVI의 반응성을 간접적으로 확인할 수 있다는 것을 알 수 있다. 실제로 현장 정화에 nZVI를 적용할 때는 오염 물질 대비 필요한 화학양론적 nZVI의 양보다는 지중으로 주입되었을 때 ORP 값을 -400 mV 이하로 감소시킬 수 있는 충분한 양의 nZVI를 설정하는 것이 더 중요하다는 연구결과도 보고되었다(Gavaskar et al., 2005).

용존 철 이온($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)은 nZVI의 부식반응에 의한 생성물로, 칼럼 실험동안 주입된 nZVI에 의한 반응으로 생성된 용존 철 이온의 농도를 측정할 결과 매우 낮은 농도를 보였다(Data not shown). 1 사이클마다 1.0 g/L 의 nZVI에서 평균 1.134 mg 의 철 이온이 용출되었으며, 이는 pH가 증가함에 따라 철 수산화물(e.g., $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) 또는 산화철(e.g., Fe_3O_4 , green rust)이 nZVI 표면에 생성되었음을 의미한다.

위 칼럼 실험 결과 nZVI는 빠른 시간 내에 RDX를 분해 할 수 있었고, 실제 nZVI의 반응성을 알아보기 위해 성능지표로서 pH, DO, ORP와 같은 지화학적 인자들을 평가한 결과 이들은 nZVI에 의한 RDX 분해반응과 밀접한 상관관계를 나타내었다. 이는 nZVI에 의한 RDX 제거 기작이 화학적 환원반응을 기반으로 하기 때문이며, 따라서 이러한 지화학적 인자들의 모니터링은 실제 nZVI가 오염 대수층에 주입되었을 때 nZVI의 반응성, 수명을 손쉽게 예측할 수 있게 해주며, 더 나아가 nZVI의 이동 경로를 추적할 수 있는 중요한 인자로도 활용될 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구는 나노영가철을 이용한 RDX 분해효율과 수계 내 여러 환경인자들(DO, pH, Ionic strength)이 RDX 분해에 미치는 영향을 확인하고, 더 나아가 칼럼 실험을 통해 향후 현장 적용을 위한 다양한 운전인자를 도출하기 위해 시행되었다. 칼럼 실험을 통해 nZVI가 적용되었을 때 실제 지하수 조건에서의 반응성을 평가하였으며, nZVI 주입으로 인한 지하수의 pH, DO, ORP같은 지화학적 인자 변화를 관찰하였다. 실험결과 이들은 nZVI의 반응성, 수명, nZVI의 주입 시기 등을 간접적으로 알려 줄 수 있는 인자로서 실제 nZVI 주입을 통한 정화현장에서 유용하게 사용될 수 있음이 증명되었다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수 오염방지기술개발사업

(GAIA Project)”의 지원을 받아 수행되었습니다(173-111-038).

References

- Agrawal, A. and Tratnyek, P.G., 1996, Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 153-160.
- Brannon, J.M., Price, C.B., Yost, S.L., Hayes, C., and Porter, B., 2005, Comparison of environmental fate and transport process descriptors of explosives in saline and freshwater systems, *Mar. Pollut. Bull.*, **50**(3), 247-251.
- Cho, C.-H., Bae, S.-J., and Lee, W.-J., 2012, Enhanced Degradation of TNT and RDX by Bio-reduced Iron Bearing Soil Minerals, *Adv. Environ. Res.*, **1**(1), 1-14
- Cook, S.M., 2009, Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites, US Environmental Protection Agency.
- Davis, J.L., Wani, A.H., O'Neal, B.R., and Hansen, L.D., 2004, RDX biodegradation column study: comparison of electron donors for biologically induced reductive transformation in groundwater, *J. Hazard. Mater.*, **112**(1-2), 45-54.
- Dombek, T., Dolan, E., Schultz, J., and Klarup, D., 2001, Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions, *Environ. Pollut.*, **111**(1), 21-27.
- Eisentraeger, A., Reifferscheid, G., Dardenne, F., Blust, R., and Schofer, A., 2007, Hazard characterization and identification of a former ammunition site using microarrays, bioassays, and chemical analysis, *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**(4), 634-646.
- Gavaskar, A., Tatar, L., and Condit W., 2005, Cost and Performance Report Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation, Cost and Performance Report: Naval Facilities Engineering Service Center: Port Hueneme, CA, 2005.
- Gong, J., Lee, C.-S., Chang, Y.-Y., and Chang, Y.-S., 2015, Novel self-assembled bimetallic structure of Bi/Fe^0 : the oxidative and reductive degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), *J. Hazard. Mater.*, **286**, 107-117.
- Hawari, J., Halasz, A., Groom, C., Deschamps, S., Paquet, L., Beaulieu, C., and Corriveau, A., 2002, Photodegradation of RDX in aqueous solution: A mechanistic probe for biodegradation with *Rhodococcus* sp., *Environ. Sci. Technol.*, **36**(23), 5117-5123.
- Kaplan, D.L., 1992, Biological degradation of explosives and chemical agents, *Curr. Opin. Biotech.*, **3**(3), 253-260.
- Kim, E.-J., Murugesan, K., Kim, J.-H., Tratnyek, P.G., and Chang, Y.-S., 2013, Remediation of Trichloroethylene by FeS-Coated Iron Nanoparticles in Simulated and Real Groundwater:

- Effects of Water Chemistry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(27), 9343-9350.
- Koutsospyros, A., Pavlov, J., Fawcett, J., Strickland, D., Smolinski, B., and Braida, W., 2012, Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction, *J. Hazard. Mater.*, 219-220, 75-81.
- Liu, Y. and Lowry, G.V., 2006, Effect of particle age (Fe^0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(19), 6085-6090.
- Lv, X., Hu, Y., Tang, J., Sheng, T., Jiang, G., and Xu, X., 2013, Effects of co-existing ions and natural organic matter on removal of chromium (VI) from aqueous solution by nanoscale zero valent iron (nZVI)- Fe_3O_4 nanocomposites, *Chem. Eng. J.*, **218**, 55-64.
- Naja, G., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., and Hawari, J., 2008, Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(12), 4364-4370.
- Oh, S.-Y., Cha, D.-K., Kim, B.-J., and Chiu, P.C., 2005, Reductive transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, and methylenedinitramine with elemental iron, *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**(11), 2812-2819.
- Oh, S.-Y., Chiu, P.C., Kim, B.-J., and Cha, D.-K., 2003, Enhancing Fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron, *Water Res.*, **37**(17), 4275-4283.
- Robidoux, P.Y., Svendsen, C., Caumartin, J., Hawari, J., Ampleman, G., Thiboutot, S., Weeks, J.M., and Sunahara, G.I., 2000, Chronic toxicity of energetic compounds in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**(7), 1764-1773.
- Rosenblatt, D.H., Burrows, E.P., Mitchell, W.R., and Parmer, D.L., 1991, Organic Explosives and Related Compounds, The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3, Part G, Hutzinger, O. (Ed.), Springer-Verlag, Berlin.
- Saleh, N., Kim, H.J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2008, Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe^0 nanoparticles in water-saturated sand columns, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(9), 3349-3355.
- Sun, Y.-P., Li, X.-Q., Zhang, W.-X., and Wang, H.P., 2007, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **308**(1-3), 60-66.
- U.S. Army, 1983, Environmental fate studies on certain munitions wastewater constituents: Phase IV-Lagoon model studies.
- USEPA, 2012, Drinking Water Standards and Health Advisories.
- Wanaratna, P., Christodoulatos, C., and Sidhoum, M., 2006, Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron (ZVI), *J. Hazard. Mater.*, **136**(1), 68-74.
- Wei, Y.-T., Wu, S.-C., Chou, C.-M., Che, C.-H., Tsai, S.-M., and Lien, H.-L., 2010, Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study, *Water Res.*, **44**(1), 131-140.
- Yu, R.-F., Chi, F.-H., Cheng, W.-P., and Chang, J.-C., 2014, Application of pH, ORP, and DO monitoring to evaluate chromium(VI) removal from wastewater by the nanoscale zero-valent iron (nZVI) process, *Chem. Eng. J.*, **255**, 568-576.
- Zhang, W.-X. and Elliott, D.W., 2006, Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation, *Remediati. J.*, **16**(2), 7-21.