

Effect of Minerals surface characteristics On Reduction Dehalogenation of chlorination solvents in water-FeS/FeS₂ system

김성국 · 허재은* · 박세환* · 장현숙* · 박상원* · 홍대일

계명대학교 화학과

*계명대학교 환경과학과

ABSTRACT

FeS/FeS₂ minerals have been known to be potentially useful reductant to the removal of common organic contaminants in groundwater and soil. This research is aimed at improving our understanding of factors affecting the pathways and rates of reductive transformation of Hexachloroethane by catalytical iron minerals in natural system. Hexachloroethane is reduced by FeS/FeS₂ minerals under anaerobic condition to tetrachloroethylene and trichloroethylene with pentachloroethyl radical as the intermediate products. The kinetics of reductive transformations of the Hexachloroethane have been investigated in aqueous solution containing FeS, FeS₂. The proposed reduction mechanism for the adsorbed nitrobenzene involves the electron donor-acceptor complex as a precursor to electron transfer. The adsorbed Hexachloroethane undergo a series of electron transfer, proton transfer and dehydration to achieve complete reduction. It can be concluded that the reductive transformation reaction takes place at surface of iron-bearing minerals and is dependent on surface area and pH. Nitrobenzene reduction kinetics is affected by reductant type, surface area, pH, the surface site density, and the surface charge. FeS/FeS₂-mediated reductive dechlorination may be an important transformation pathway in natural systems.

I. 서론

지난 수 십년 동안 공업의 발달로 할로젠계 유기화합물과 니트로계 방향족

화합물은 대량 생산하게 되었다. 그리고 사용량이 증가함에 따라 유해성 유기 화합물에 의한 하천이나 지하수에 대한 오염의 정도는 더욱 가속화되었다. 특히 Carbon Tetrachloride(CT), Hexachloroethane(HCE)과 같은 대표적인 염소계 유기 화합물은 냉매제, 마취제, 염료의 용매로 이용되고 있으며, 제약 등의 제조공정에서 공업원료로 광범위하게 이용되고 있다. 이들 화합물의 물리적/화학적 특성으로는 휘발성 유기 용매로 용해도가 매우 낮고 비중이 물보다 높은 소수성 물질로 유독성과 발암물질로서 잘 알려져 있다. 그리고 생물학적 화학적 산화 분해가 어렵기 때문에 토양이나 지하수에 오염될 경우 오염물 제거가 어렵고 장기간 동안 지하수/토양을 오염시키는 특성이 있다. 특히 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 광범위한 지역을 오염시키며 식물이나 토양 또는 지하수에 농축된다.

*In-situ*공법은 최근 선진국에서 지하수/토양오염물질 처리공법으로 크게 화학적/생물학적 분해 처리공법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다. *In-situ*공법은 혐기성 조건에서 화학적/생물학적 매개물을 이용해서 환원적 전환반응으로 유기물을 분해시켜 무독화 시키는 공법이다. 자연계에서 생성되는 풍부한 환원제는 혐기성 퇴적물이나 토양에서 생물학적 분해에 의해 자연적으로 생성된다. 이와 같은 환원제로는 Organic substances, Organic thio-compounds, Sulfides, H₂S등이 있다. 혐기성 조건에서 철을 포함하는 광물질(Fe⁰, FeS, FeS₂)은 유기오염물질의 환원적 전환 반응에서 촉매 역할을 하는 매개물로 작용한다.

본 연구는 자연계의 광물질(철을 함유한 광물질, FeS, FeS₂)을 이용해서 유독성 할로젠계 유기물의 운명(생성 전환 분해과정)과 환원적 전환 반응에 영향을 주는 인자를 규명하였다. 그리고 유기물의 환원적 분해과정에서 광물질의 촉매적 역할과 반응 속도론에 관한 연구를 하였다.

II. 실험 및 분석 방법

FeS(troilite), FeS₂(pyrite)는 Wards Natural Science Establishment것을 사용하였다. 황화철은 냉동 건조시킨 후 마른 채(sieve)를 사용하여 170~200mesh의 것을 사용하였다. 황화철은 Fe(II)에서 Fe(III)로의 산화되는 양을 최소화하기 위하여 glove box에서 N₂ gas(순도 99.99%)를 채운 후 막자사발

로 분쇄하여 제조하였다.

hexachloroethane은 1L 비이커에 약2ml을 주입하고 약 12시간 동안 포화시켜 반응물질로 사용한다. 50ml vial에 황화철을 각각 0.2g, 0.3g, 0.4g의 변수로 주입하고, 포화된 유기용매 36ml와 0.1M Na_2S 용액 4ml(10mM)를 주입하여 pH를 조절한 후 약 100rpm으로 shaking시키면서 각 시간대별로 시료를 추출하여 GC를 이용해서 정량 분석하였다. Buffer 용액은 0.5N-tris buffer 용액을 사용하였고 0.5M HNO_3 와 0.5M NaOH 를 사용하여 pH를 조절하였다. GC분석을 위해서 시료를 pore 0.2 μm 인 membrane filter로 여과한 후 시료를 5ml ampule에 주입한 다음 약 1분 동안 격렬히 shaking시킨 후 4~5시간 방치시킨 후 pentane을 유기용매로 사용하여 시료를 추출한 후 분석을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. FeS/FeS₂에 의한 Hexachloroethane 환원반응 경로

혐기성조건에서 FeS에 의한 HCA의 반응에서 중간 반응 생성물로서 PCA(검출되지 않은 물질)와 함께 PCE와 TCE로 환원적 변환 반응 생성물이 나타났다. 30시간의 반응시간에 대해서 HCA는 거의 완전 소멸되었으며, 반면 반응시간 30분을 경과하면서 PCE와 TCE의 새로운 유기물이 생성되었음을 알 수 있었다. 18시간의 반응시간을 경과하면서 38.3 μM 의 TCE 생성물질이 생성되었다가 다시 감소됨을 확인할 수 있었다. 그리고 TCE도 역시 반응시간 30시간을 경과하면서 감소하였다. 이는 HCA의 환원반응으로 생성된 PCE는 다시 FeS표면에서 계속 환원반응을 해서 TCE로 환원되었음을 알 수 있다.

2. 환원적 변환반응의 속도론(Kinetics)

철을 포함하는 광물질의 산화적 용해반응과 HCA의 환원반응에서 pH의 영향은 탈염소화 반응속도에 강한 영향을 준다. 표 1은 FeS - FeS₂의 농도변화와 pH변화에 따른 HCA에 대한 환원적 탈할로겐화 1차 반응속도상수를 나타내었다. 그리고 환원적 탈염소화 반응에서 광물질의 수화되지 않은 표면에서 HCA의 흡착반응을 통해 일어나기 때문에 수용액상에서 광물질 표면에 젖지 않은 표면(수소성 표면)특성은 탈염소화 반응에 중요한 역할을 한다. 실험적 결과를 토대로 친수성 자리를 결정한 결과를 표 2에서 나타내었다. 표 2에서

보는바와 같이 FeS₂는 FeS보다 더 친수성 자리표면을 많이 가짐을 알 수 있다. 즉 FeS가 더 소수성 표면임을 알 수 있다.

표 1 HCA에 대한 환원적 탈할로젠화 반응속도상수

pH	FeS	k_{obs}	FeS ₂	k_{obs}
3.02	0.2g	0.1593	0.2g	0.0147
6.5		0.9256		0.00957
7.5		0.3530		0.00725
9.0		0.0277		0.00787
3.02	0.3g	0.1953	0.3g	0.01496
6.5		0.1615		0.0158
7.5		0.0333		0.01607
9.0		0.0303		0.00929
3.02	0.4g	0.2065	0.4g	0.0207
6.5		0.1685		0.0181
7.5		0.03568		0.0179
9.0		0.0345		0.0129

표 2 FeS와 FeS₂에 대한 친수성 표면자리 계산 결과

parameters	FeS	FeS ₂
Ns	1.537sites/nm ²	3.245sites/nm ²
[SOH]	1.4045 × 10 ⁻⁶ mole/L	2.0477 × 10 ⁻⁶ mole/L
Asp	0.55m ² /g	0.38m ² /g
K _{a1} ^{int}	6.07 × 10 ⁻⁷	5 × 10 ⁻⁸
pK _{a1} ^{int}	6.2188	7.301
K _{a2} ^{int}	1.663 × 10 ⁻⁸	3.178 × 10 ⁻¹⁰
pK _{a2} ^{int}	7.787	9.4979
pH _{ZPC}	7.00	8.40

참고문헌

1. Stumm, W. "Chemistry of the Solid-Water Interface." *John Willy and Sons, Inc.*: New York, (1992): 313~314
2. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. "Chemical transformation of organic pollutants in the aquatic environment, In Aquatic Chemical Kinetics." Stumm, W. Ed., *John Willy and Sons, Inc.*, New York, (1992): 21~30
3. Butler, E. C., Hayes, K. F. "Effects of Solution Composition and pH on the Reductive Dechlorination of Hexachloroethane by Iron Sulfide." *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998): 1276~1284