

수질-P4 FeS/FeS₂에 의한 유기화합물의 환원적 분해반응

홍대일, 김성국*, 허재은¹, 신용일, 박상원¹
계명대학교 화학과, ¹환경과학과

1. 서론

고도화된 산업사회에서 할로젠계 지방족화합물과 니트로계 방향족 화합물이 대량생산하게 되었으며, 그 사용량이 매년 증가함에 따라 토양과 지하수를 광범위하게 오염시켰다. 이들 화합물은 휘발성 유기 용매로 비중이 물보다 높은 소수성 물질이며, 맹독성, 돌연변이 유도체 물질로서 생물학적/화학적 분해가 매우 어렵기 때문에 토양이나 지하 자연환경에서의 반감기가 매우 길다. 특히 토양이나 지하수에 유입 될 경우 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 지하수의 광범위한 지역을 오염시키며 장기간 동안 지하수/토양을 오염시키며 지하수에 농축된다.

이러한 주요 염소계 화합물로는 Carbon Tetrachloride(CT), Hexachloroethane(HCE), Pentachloroethane(PCE), Tetrachlorethene(TCE) 및 1,1,1-Trichloroethane(TCA)등이 있다. 이들 화합물들은 생물/화학적 반응에 의해 Chloroform(CF), Methylene chloride(MC), cis-,trans-1,2-dichloroethene(cis-DCE, trans-DCE), vinyl chloride(VC), 1,1-dichloroethane (DCA)등의 또 다른 염소계 화합물의 형태로 변환하게 된다.

대표적인 다중 염소계 유기 용매인 CT는 냉매제, 마취제, 염료 등의 제조공정에서 공업용 용매로 광범위하게 많이 이용되고 있다. 고체 광물질(Fe⁰, FeCO₃, FeS, FeS₂, Biotite, Vermiculite)은 자연계 널리 분포하고 있으며, 유기물을 환원시키는 매개물질로서 전자주개(Electron donor)로 작용하며 연쇄적으로 산화 환원반응이 일어난다.

본 연구에서는 자연계에 존재하는 고체 광물질(FeS, FeS₂)을 이용해서 할로젠계 치환기를 가진 유기화합물을 환원적 탈할로젠화 반응으로 치환기를 제거하는 것을 연구 목적으로 한다. 이와 같은 연구를 위해서는 환원반응속도에 영향을 주는 pH, 온도, 유기물의 영향에 대한 연구를 하였다.

2. 실험방법

전 실험과정은 산소가 없는 혐기성 조건을 만들기 위해 N₂가스로 연속적으로 주입 세척과 배출 장치가 가능한 글로브에서 수행하였다. 시료의 표준 원액(stock solution)은 증류수 1 L에 약 10 ml CCl₄를 넣고 약 12시간 동안 자석 젓개를 사용하여 충분히 포화시킨 후 2 배 희석한 것을 사용하였다.

제조된 표준 원액의 초기 농도는 각각 CCl₄(220~210 μM), C₂Cl₆(170~160 μM), C₂HCl₅(140~130 μM), C₂Cl₄(130~120 μM), C₂HCl₃(180~160 μM)을 사용하였다. 45 ml

앰플에 철 광물질(Fe^0 , FeS , FeS_2)을 각각 0.35 g씩 넣고 제조된 표준원액을 약 43 ml 넣고 밀봉한다. 밀봉된 앰플은 약 50 rpm의 일정한 속도로 교반 시켜 준다.

GC, IC와 ICP의 분석을 위해서 다음과 같은 방법으로 시료의 추출과 보관을 하였다. 반응 용액이 들어있는 앰플로부터 5 ml 1회용 주사기를 이용해서 용액을 추출한 후 멤브레인 필터로 여과한 1.5 ml 여액을 5 ml 추출용 앰플에 넣고 1.5 ml 펜탄(pentane)을 첨가하여 추출한다. 그리고 약 200 rpm의 일정한 속도로 약 20분 동안 흔들어 준 후 24 시간 5 °C 냉장 보관한 후 GC 분석을 한다.

3. 결과 및 고찰

3-1 pH의 영향

CCl_4 의 환원반응 속도에 pH의 영향을 알아보기 위해서 일정한 온도에서 pH 4에서 10영역에서 조사되었다. 높은 pH영역에서 FeS 와 FeS_2 두 광물질에 대해서 CCl_4 의 탈염소화반응 속도가 감소됨을 알 수 있다. pH의 증가는 수용액상에서 Fe광물질 표면에 수산화철이 쉽게 형성되기 때문이다. 광물질 표면에 수산화철이 많이 형성될수록 소수성 유기 용매가 반응 할 수 있는 자리(site)가 감소된다. 반면 낮은 pH영역에서는 탈염소화반응 속도가 증가하였다. 이와 같은 이유는 낮은 pH에서 광물질 표면 산화가 쉽고, 광물질 표면으로부터 Fe^{2+} 의 용해속도가 증가 됨에 따라 소수성 유기 용매가 반응 할 수 있는 자리(site)가 증가되기 때문이다.

3-2 온도의 영향

온도 의존성은 실험조건 하에서 Arrhenius활성화에너지(E_a)와 pre-exponential(A)을 계산함으로써 온도의 영향을 비교 분석할 수 있다.

다른 온도에서 얻어진 반응 속도상수는 Arrhenius활성화에너지(E_a)로서 얻을 수 있다.

$$\ln K_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

3-3 유기/무기용액 성분의 영향

수용액상에서 FeS/FeS_2 광물질은 탈염소화반응에서 Fe(II) 와 S(-II) 표면작용기에 대해서 서로 다른 친화력을 가지고 있으며, 여러 유기물과 무기물질은 자연수에 존재한다. 작용기를 가진 여러 유기/무기물질은 CCl_4 와함께 FeS 광물질에 첨가한다.

FeS 존재하에서 2,2-bipyridine과 1,10-phenanthroline은 유사한 반응 속도를 나타내며, 이들 화합물은 FeS 표면 착물을 형성하여 비편재화된 분자 π^* 오비탈에서의 전자 이동으로 CCl_4 의 환원반응에 대한 활성화 에너지가 낮아진다. 결국 FeS/CCl_4 시스템에서 쉽게 전자 이동을 함으로서 탈 염소화 반응 속도가 증가하게 된다.

참고문헌

- Fan, A. M., 1998, *Trichloroethylene : water contamination and health risk assessment*, pp. 55-92. In Ware, G. W., *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Spronger-Verlag, New York.
- Barbash, J., and Roberts, P. V., 1986, *Volatile organic chemical contamination of ground water resources in the U. S.*, *J. Water Poll. Control Feder.*, 58, 343-348.
- Verschueren, K., 1983, *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Van Nostrand Reinhold Co., New York.