

황화철(FeS, FeS₂)을 이용한 헥사클로로에탄의 환원적 분해반응과 표면특성에 관한 연구

박상원* · 김성국 · 허재은

계명대학교 환경학부

A Study for Reductive Degradation and Surface Characteristics of Hexachloroethane by Iron Sulfide (FeS, FeS₂)

Sang-Won Park* · Sung-Kuk Kim · Jae-Eun Heo

Faculty of Environmental Science and Engineering, Keimyung University

ABSTRACT

The following results were obtained in the reductive degradation of hexachloroethane (HCA), and surface characteristics by using iron sulfide (FeS, FeS₂) mediators. HCA was degraded to pentachloroethane (PCA), tetrachloroethylene (PCE), trichloroethylene (TCE) and *cis*-1,2-dichloroethylene (*cis*-1,2-DCE) by complicated pathways such as hydrogenolysis, dehaloelimination and dehydrohalogenation. FeS had more rapid degradation rates of organic solvent than FeS₂. In liquid-solid reaction, the reaction rates of organic solvents were investigated to explain surface characteristics of FeS and FeS₂. To determine surface characteristics of FeS and FeS₂, the specific surface area and surface potential of each mineral was determined and the hydrophilic site (N_s) was calculated. The specific surface area (107.0470 m²/g and 92.6374 m²/g) and the pH_{ZPC} of minerals (FeS pH_{ZPC} = 7.42, FeS₂ pH_{ZPC} = 7.80) were measured. The results showed that the N_s of FeS and FeS₂ were 0.053 site/mm² and 0.205 site/mm², respectively. FeS₂ had more hydrophilic surface than FeS. In other words, FeS have more hydrophobic surface site than FeS₂.

Key words : Reductive degradation, Chlorinated compounds, Iron sulfide, Hydrophilic & phobic site

요 약 문

본 논문에서는 황화철(FeS, FeS₂)의 유기 용매의 환원적 분해 반응과의 표면특성의 관계에 대해서 다음과 같은 결과를 얻었다. hexachloroethane(HCA)은 수소첨가반응, 탈염소제거반응과 탈수소탈염소화반응으로 pentachloroethane (PCA), tetrachloroethylene(PCE), trichloroethylene(TCE)와 *cis*-1,2-dichloroethylene(*cis*-1,2-DCE)로 분해되었다. FeS와 FeS₂를 반응 매개물로 HCA에 대한 반응에서 FeS는 FeS₂보다 분해반응 속도가 빠르게 나타났다. FeS와 FeS₂의 표면 특성 연구에서 각 광물질에 대한 친수성 표면 자리(N_s)를 정량적으로 계산하기 위해서 비표면적 값(107.0470 m²/g와 92.6374 m²/g)과 표면 전위를 측정에 측정된 pH_{ZPC}(FeS, pH_{ZPC} = 7.42, FeS₂, pH_{ZPC} = 7.80) 값을 이용해서 계산한 결과 FeS와 FeS₂의 N_s값은 각각 0.053 site/nm², 0.205 site/nm²으로 나타났다. 그리고 0.2 g/L Fe광물질에 대한 실질적인 친수성 표면 농도는 각각 3.303×10⁻⁶ mol/L와 1.102×10⁻⁵ mol/L 나타났다. FeS₂는 FeS에 비해 훨씬 친수성 표면임을 실험 결과 확인하였다. FeS와 FeS₂의 두 광물질 중에서 유기 용매의 환원 반응 속도는 FeS가 훨씬 빠르게 나타났다.

주제어 : 환원적 분해반응, 염소계 유기오염물질, 황화철, 친수 & 소수성 표면자리

*Corresponding author : swpark@kmu.ac.kr

원고접수일 : 2006. 6. 10 게재승인일 : 2006. 9. 22

질의 및 토의 : 2006. 12. 31 까지

1. 서 론

공업화의 발달로 염소계 또는 니트로계 방향족 유기 화합물이 유기용매로서 대량생산하게 되었으며, 그 사용량이 매년 증가함에 따라 토양과 지하수를 광범위하게 오염시키고 있다. 이들 화합물은 휘발성 유기 용매로 비중이 물보다 큰 소수성 물질이며, 맹독성, 돌연변이 유도체 물질로서 생물학적 및 화학적 분해가 매우 어렵고 반감기가 대단히 긴 특성이 있다(Fan, 1988). 특히 토양이나 지하수에 유입 될 경우 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 지하수의 광범위한 지역을 오염시키며, 장기간 동안 지하수와 토양에 농축된다. 인간의 건강을 해치는 이들 화학물질의 대부분은 공업지역, 상업지역과 농업지역에서 유출되며, 그 외 불법투기, 처분, 매립으로 발생하는 침출수 등에서 고농도의 할로겐계 유기용매가 지하수로 유입되어 오염시키고 있다(Barbash and Roberts, 1986).

이들 화합물 중에서 염소 치환기를 가진 대표적인 유기 화합물 종류는 tetrachloromethane, hexachloroethane(HCA), pentachloroethane(PCA), tetrachloroethylene(PCE)와 1,1,1-trichloroethane(1,1,1-TCA) 등이며, 이들 화합물 대부분이 토양이나 지하수를 오염시키는 주된 물질들이다. 최근 환경분야에서 주요한 연구대상은 지하수의 오염물인 유기용매를 분해시키는 연구가 많이 이루어지고 있다.

할로겐계 지방족 화합물(halogenated aliphatic compound)은 화학적 및 생물학적 매개물이 없는 수용액상에서 치환반응과 탈수소할로겐화반응(dehydrohalogenation)을 한다면 일반적으로 이들 반응은 매우 느리게 일어나며, 수개월(months)에서 수십 년(decades)의 반감기(half-lives)를 가진다. 일반적으로 단일 염소계 또는 브롬계 알칸 화합물은 25°C에서 가수분해되는 반감기는 약 1개월 정도 된다(Vogel et al, 1987). 그러나 다중 염소계 또는 브롬계 알칸 화합물은 거의 가수분해 반응이 일어나지 않기 때문에 분해되는 반감기는 수십 년이 된다. 이들 할로젠 화합물의 탈할로겐화 반응 속도는 할로젠 치환기의 종류와 수에 따라 상당히 영향을 많이 받는다.

수용액상에서 철 광물질에 의한 염소기 또는 니트로기를 가진 유기 화합물은 광물질 표면에서의 흡착 반응과 표면 환원반응에 의해 새로운 환원 생성물로 분해된다. Matheson and Tratnyek(1994)는 염소계 메탄(chlorinated methanes)에 대한 연구에서 환원 반응은 금속 표면에 직접 표면 접촉 반응하여 전이이동반응이 일어난다고 하였다.

Fe⁰, FeS와 FeS₂에 대한 분해반응 속도를 이해하기 위해서 광물질의 표면 특성 규명은 매우 중요하다. 친수성

표면과 소수성 표면은 광물질의 표면 특성에 따라 다르다. 광물질 표면은 수용액상에서 부분적으로 수화반응을 하여 친수성 표면을 형성하며, 일부 수화된 표면은 수산기(hydroxyl)를 형성함으로써 양쪽성 거동을 나타낸다(Silverman and Dodson, 1952).

단위 표면적 당 총 표면 수산기 자리(total surface hydroxyl site)를 결정함으로써 총 친수성 표면 농도를 구할 수 있다. 광물질의 친수성표면은 pH의 변화에 따라 표면 전위 값이 달라진다. 전 pH 영역에서 측정된 광물질의 표면전위 데이터로부터 표면 수산기 자리 밀도(surface hydroxyl site density, N_s)를 계산할 수 있다.

N_s값은 광물질 표면에서의 유기물의 흡착정도를 간접적으로 알 수 있고, 표면 반응이 유기물의 분해반응 속도와 관계를 설명 할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

염소계 유기 화합물의 환원적 분해반응 실험에 사용된 시약은 HCA(99.5% Aldrich), PCA(99.9% Sigma), PCE(99.9% Aldrich), TCE(99.5% Sigma), cis-DCE(99.5% Sigma), sodium sulfide 9-hydrate, crystal, (J.T. Baker), pentane(GC analysis, 99.9% Aldrich)을 사용하였다.

pH조절을 위해 HNO₃와 NaOH(특급시약, 일산)을 사용하였으며, pH조절 buffer 시약으로는 Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Sigma)를 사용하였다.

황화철(FeS, FeS₂)은 순도 99%의 Wards Natural Science Establishment사의 원석(原石)을 사용하였다. FeS와 FeS₂ 광물질은 공기 중 산화를 최소화하기 위해서 99.9% 고순도 N₂가스가 채워진 폴리에틸렌 글로브(polyethene glove)에서 막자사발을 이용하여 분쇄하였다.

분쇄한 시료는 170~200 mesh체로 선별하여 N₂가스가 충전된 50 mL 앰플에 밀봉시켜 사용하였다. 실험에 사용되는 증류수는 탈염된 3차 증류수를 N₂가스로 2시간 이상 환류(bubbling)하여 용존 산소를 제거시킨 후 사용하였다(< 10⁻⁵ M, O₂).

염소화 유기 화합물의 분석에 사용된 기기는 GC/ECD (HP 6890 gas chromatography/electron capture detector, Hewlett Packard, USA)를 사용하였다.

수용액상에서의 제타(ζ) 전위는 zeta master(Malvern Instruments, 영국)를 이용해서 측정하였다. 제타전위 측정은 실온에서 증류수 1 L에 200 mesh Fe광물질 0.2 g을 주입하고 입자의 균일한 분산을 위해서 교반 시켜주면서

pH를 조절한다. 제타전위는 pH 3~11 범위에서 각각 조절된 pH에서 측정한다. 제타전위 측정 과정에 산소로부터 표면 산화를 막아 주기 위해서 N₂ 가스로 환류 시켜준다. pH는 각각 0.1 N, 1 N HNO₃와 NaOH로 조절하였으며, 완충 용액으로는 10 mM tris(hydroxymethyl)aminomethane을 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

전 실험과정은 산소가 없는 혐기성 조건을 만들기 위해 N₂가스로 연속적으로 주입 세척과 배출 장치가 가능한 글로브(glove)에서 수행하였다. 시료의 표준 원액(stock solution)은 증류수 1 L에 약 10 mL HCA를 넣고 약 12시간 동안 자석 젓게를 사용하여 충분히 포화시킨 후 2배 희석한 것을 사용하였다. 제조된 표준 원액의 초기 농도는 각각 HCA(170~160 μM)를 사용하였다. 실험에 사용되는 모든 앰플(ampule, 45 mL)은 실리콘 마개가 있는 빛이 차단되는 갈색 앰플을 사용하였다. 추출용 앰플(5 mL)은 고무 마개가 있는 투명한 유리 앰플을 사용하였다. 그리고 앰플 과 추출용 앰플은 10%-질산(HNO₃) 용액으로 1차 세척한 다음 탈염 된 3차 증류수로 세척한다. 그리고 세척된 앰플은 약 110°C의 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. 45 mL 앰플에 황화철(FeS, FeS₂)은 각각 0.35 g씩 넣고 제조된 표준원액을 약 43 mL 넣고 밀봉한다. 밀봉된 앰플은 약 50 rpm의 일정한 속도로 교반 시켜준다. 반응 용액은 일정한 시간마다 시료를 취하여 지용성 0.45 μm 멤브레인 필터(Aldrich Chemical Co.,)를 이용하여 여과한 후 GC 분석을 한다.

pH조절은 HNO₃, NaOH와 tris(hydroxymethyl)aminomethane을 각각 0.1 M과 1 M의 용액으로 제조하여 사용하였다. 황화철은 수용액상에서 부식의 영향으로 pH가 변하기 때문에 pH 조절용 완충용액으로 조절한다.

GC분석을 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 흔들여 준 후 24시간 5°C 냉장 보관한 후 GC 분석을 한다.

GC분석은 HCA, PCA,와 PCE의 GC분석 조건으로는 오븐온도를 50°C에서 분당 25°C에서 250°C까지 승온 하여 1분간 등온을 유지시킨 후 300°C까지 승온 시켰다. 주입구 온도는 250°C, 검출부 온도는 300°C로 설정하여 분석하였다. 그리고 TCE와 DCE의 GC분석 조건으로는

오븐온도를 1분 동안 75°C에서 등온으로 유지시킨 후 분당 15°C에서 250°C까지 승온 하여 다시 1분간 등온을 유지시킨 후 300°C까지 승온 시켰다. 주입구 온도는 250°C, 검출부 온도는 300°C로 설정하여 분석하였다.

운반가스(carrier gas)는 99.99% 고순도 N₂ 가스를 사용하였으며, 시료 주입량은 1 μL로 하였다. HCA, PCA, PCE, TCE와 DCE의 농도는 각각의 표준 시약에 대해서 4개점의 검량선을 작성하여 비교 정량 분석하였다. 그리고 주어진 GC의 분석 조건에서 각각의 표준시약에 대해 머무르는 시간(retention time)을 비교 분석하여 반응 생성물과 비교 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 헥사클로로에탄(hexachloroethane)의 환원적 분해반응

HCA에 대한 분해 반응 경로는 환원적 β-제거반응과 수소첨가 반응으로 PCE와 PCA으로 탈염소화 반응을 한다. 그리고 PCA는 탈수소염소화반응과 환원적 β-제거반응으로 PCE와 TCE로 분해된다. PCE와 TCE는 2가지 반응 경로로 최종 methane의 분해반응을 Fig. 1과 같이 가정 할 수 있다. 첫째 PCE는 TCE와 acetylene의 두 가지 경로의 분해반응을 가정할 수 있고, 둘째 TCE는 *trans*-1,2-DCE, *cis*-1,2-DCE와 1,1-DCE의 3가지 화합물로 분해되는 경로와 chloroacetylene으로 분해되는 것을 가정 할 수 있다. 이와 같은 환원적 분해 반응 가정은 혐기성 조건에서 황화철에 의한 HCA의 모든 분해 가능한 반응 메커니즘을 나타낸 것이다(William et al, 1999).

Fig. 2는 혐기성 조건에서 0.35 g/43 mL FeS에 의한 150.3 μM HCA 초기 농도에 대해서 반응 시간의 변화에 따른 환원적 분해 반응 결과이다. 반응 시간에 따라 HCA의 초기 농도는 감소되었으며, 분해반응 생성물로 PCA, PCE, TCE와 *cis*-DCE가 생성되었다. PCA는 반응 시간 초기에 소량의 환원 생성물로 생성되었으며 5시간 반응 이후에서는 완전히 사라졌다.

환원 생성물인 PCA는 탈수소염소화반응과 수소첨가 반응으로 PCE와 TCE로 분해된 것으로 사료된다. 반응 시간의 경과에 따라 PCE 생성물이 증가하였으며, 대부분 PCE 생성물로 분해되었다. 그리고 15시간 반응에서 TCE와 18시간 반응에서 *cis*-1,2-DCE 화합물이 소량의 농도로 생성되었으며, PCE와 TCE의 환원적 분해반응 생성물이다.

trans-1,2-DCE와 1,1-DCE는 분해 생성물로 나타나지 않았다. 50시간 이상의 반응에서 PCE의 생성물은 조금 감소

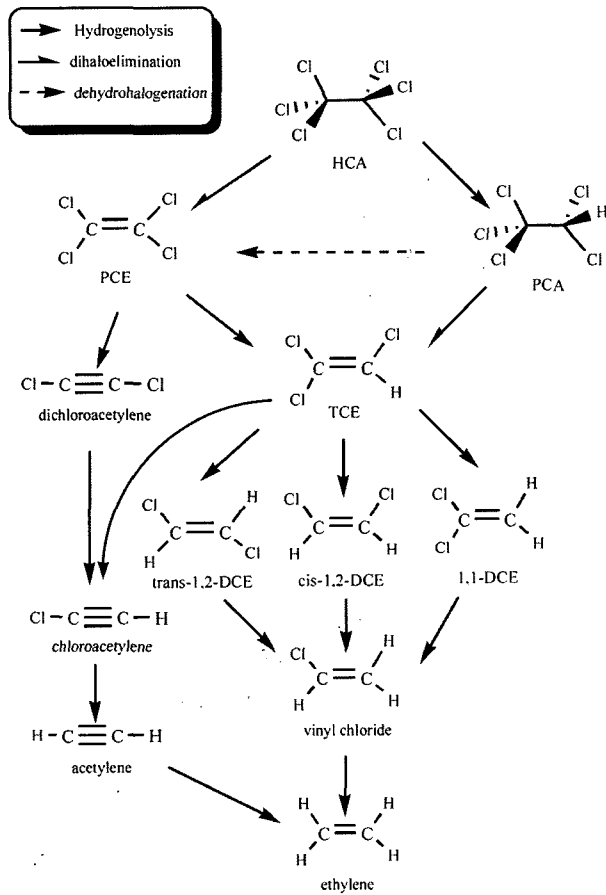


Fig. 1. Observed pathways for reaction of HCA with Fe minerals (William et al, 1999).

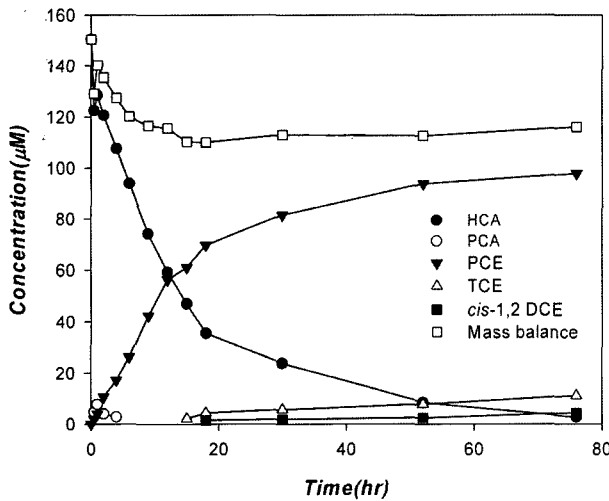


Fig. 2. Reductive degradation of HCA in the presence of FeS at pH 6.50.

되는 반면 TCE와 cis-1,2-DCE의 생성물은 증가하였다.

Fig. 3은 0.35 g/43 mL FeS₂ 존재하에서 Fig. 2와 같은 실험 조건으로 실험한 결과 FeS보다 반응이 매우 느

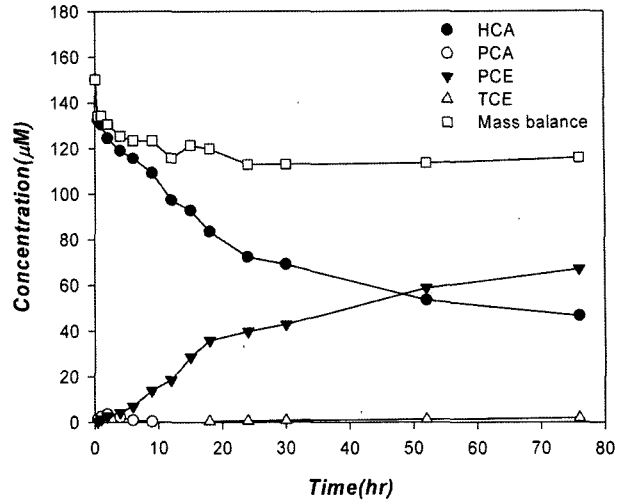


Fig. 3. Reductive degradation of HCA in the presence of FeS₂ at pH 6.50.

Table 1. Observed pseudo-first-order rate constants, product and mass recoveries for HCA dechlorination by iron sulfides (김성국&박상원, 2004).

Iron sulfides	k_{obs} (hr ⁻¹) ^a	product ^b	$t_{1/2}$ (hr) ^c
FeS	0.0518	PCA	11.9
		PCE	
		TCE	
FeS ₂	0.0207	cis-1,2-DCE	
		PCA	27.5
		PCE	
		TCE	

^aUncertainties are 95% confidence intervals.

^bValues of K_{obs} were calculated by iterative solution of the first-order rate law for HCA disappearance. i.e., $[C_2Cl_6]_t = [C_2Cl_6]_0 e^{-k t}$

^cHalf-lives

리게 일어났다. 초기 농도는 72시간 반응에서 약 60% 감소되었다. 그리고 TCE와 cis-1,2-DCE는 분해 생성물은 나타나지 않았다. Sivavec et al.(1995)는 FeS와 약 2000시간 반응에서 TCE는 acetylene, cis-1,2-DCE와 vinyl chloride의 생성물로 분해된다고 보고하였다. Butler and Hayes(1999)는 적철광, FeS, titanium(III) citrate를 함유한 cobalamins의 반응에서 TCE는 cis-1,2-DCE로 분해반응한다고 보고하였다. 본 논문에서는 vinyl chloride는 분해생성물로 나타나지 않았지만 cis-1,2-DCE는 나타났다.

Fig. 2와 3에 나타난 탈 염소화 반응을 바탕으로 Table 1에 황화철의 종류에 따른 환원적 분해반응 속도를 실험적으로 계산하여 나타내었다(김성국&박상원, 2004). FeS의 경우 분해속도가 0.0578 hr⁻¹로 나타나 FeS₂(0.0207 hr⁻¹)의 경우보다 더 크고 반감기 또한 2배 이상 FeS가 나타났다.

3.2. 황화철의 소수성 표면 자리 영향

FeS와 FeS₂와 같은 금속광물질은 수용액상에서 표면 전체가 친수성이기도 않고 소수성이기도 않다. 수용액상에서 금속광물질은 서로 다른 반응성의 표면자리(surface site)를 가진다. 즉 친수성 자리(hydrophilic site)표면과 소수성 자리(hydrophobic site)표면이 형성된다. 유기용매는 소수성 특성을 가지는 화합물로 수화되지 않은 소수성 표면에 흡착 반응을 하기 때문에 소수성 표면적의 크기에 따라 환원적 분해 반응 속도가 결정된다. 유기화합물의 환원적 분해 반응은 고체 금속 광물질의 표면 흡착 반응을 하기 때문에 환원 반응 속도를 이해하는데 수용액상에서 친수성 자리 표면과 소수성 자리 표면을 결정하는 것은 매우 중요하다.

수용액상에서 광물질 표면은 ≡FeOH₂⁺, ≡FeOH, ≡FeO⁻ 종의 형태로 수화된 부분을 친수성 표면이라 하며, 수화되지 않은 나머지 부분을 소수성 표면이라 한다. 이렇게 H⁺와 OH⁻와 같이 고-액체 계면을 자유롭게 이동할 수 있는 능력을 가진 이온 종을 전위결정이온(potential determining ions, PDI)이라 한다. H⁺와 OH⁻는 pH의존성을 가진다. 낮은 pH영역에서는 양으로 하전된 표면 즉 ≡FeOH₂⁺ 이온종이 우세하고, 높은 pH영역에서는 음으로 하전된 표면 ≡FeO⁻ 이온종이 형성된다. 등전점(isoelectric point) pH에서의 표면전위는 0(zero)이다. 이때의 pH를 전하의 영점(zero point of charge, ZPC)라 한다. 이러한 반응은 수용액상에서 산화된 광물질(oxide mineral)의 표면 수화반응(surface hydrolysis)과 유사하다(Wehrli, 1990). 광물질에 대한 표면 전위 측정 데이터를 이용해서 표면 수산기 자리 밀도를 계산하여 수화된 표면을 정량적으로 계산할 수 있다.

제타 전위 값을 이용한 여러 고체 광물질에 대한 수산기 자리 밀도(hydroxyl site density)는 많은 연구자에 의해 보고되었다. Fe(OH)₃; 9.8 site/nm²(Davis et al 1978), FeOOH; 10 site/nm²(Day and Parfitt, 1967), SiO₂; 3~6 site/nm², γ-Al₂O₃; 8 site/nm²에 대한 표면 수화 자리 밀도를 계산하였다(Benjamin and Leckie, 1989). 일반적으로 황화철광(FeS, FeS₂)은 산화물(oxide)보다 훨씬 덜 수화되는 것으로 알려져 있다(Park and Huang, 1989).

고체 광물질의 친수성 표면 자리를 결정하기 위해서는 제타 전위 측정 데이터를 이용해서 pH_{ZPC}, K_{a1}^{int}, K_{a2}^{int}와 N_s값을 계산한다(Haim, 1983). 친수성 표면에서 수산기(hydroxyl group)는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 양쪽성 성질을 가진다. FeS 광물질은 가수분해 반응으로 형성된 수산기는 pH_{ZPC} 이하의 pH영역에서는 양성자 반응(pro-

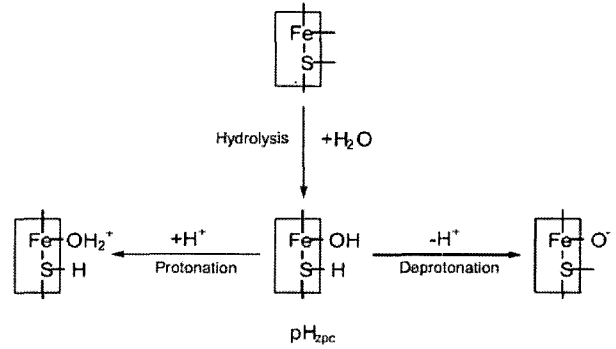


Fig. 4. FeS surface hydrolysis and amphoteric reaction. Boxes represent the FeS surface.

tonation)으로 양전하의 표면이 형성되고 pH_{ZPC} 이상의 pH영역에서는 탈양성자 반응(deprotonation)으로 음전하의 표면이 형성된다. 이들의 표면 전하는 pH에 강한 의존성을 가진다(Sun et al., 1991).

표면 수화반응(surface hydrolysis reaction)과 각각의 평형상수 값을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\equiv\text{SOH} \xrightleftharpoons{K_{a1}} \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+; K_{a1}^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}]} \quad (1)$$

$$\equiv\text{SOH}_2^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} \equiv\text{SOH} + \text{H}^+; K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}_2^+]} \quad (2)$$

금속 광물질 표면에서 수산기를 간단하게 나타내기 위해서 ≡SOH로 나타낼 수 있다. ≡는 표면 자리(site)를 간단히 설명하기 위해 광물질의 표면자리를 기호화 하여 나타내었다.

수화된 표면에서의 표면수화밀도(N_s)는 3개의 hydroxo 작용기의 합으로 표현된다.

$$N_s = [\equiv\text{SOH}_2^+] + [\equiv\text{SOH}] + [\equiv\text{SO}^-] \quad (3)$$

이때 N_s는 pH_{ZPC}를 기준으로 2가지의 경우로 나타낼 수 있다. pH가 고체 입자 표면의 ZPC보다 낮을 경우 표면은 양전하를 띄게되고 N_s는 다음과 같이 표현된다.

$$N_s = [\equiv\text{SOH}_2^+] + [\equiv\text{SOH}] \quad (4)$$

pH가 고체 입자 표면의 ZPC보다 높을 경우 표면은 음전하를 띄게되고 N_s는 다음과 같이 표현된다.

$$N_s = [\equiv\text{SOH}] + [\equiv\text{SO}^-] \quad (5)$$

[≡SOH₂⁺], [≡SOH]와 [≡SO⁻]는 알칼리 적정법으로 결정되며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\equiv \text{SOH}_2^+] = \frac{\sigma_+}{B}, [\equiv \text{SOH}] = \frac{(N_S - \sigma_+)}{B}, [\equiv \text{SO}^-] = \frac{\sigma_-}{B} \quad (6)$$

여기서 σ 는 표면전하밀도(surface charge density)이며, B는 Faraday 상수를 고체입자의 표면적으로 나눈 값이다. 이 값을 식 (1)과 (2)에 각각 대입하여 전개하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있으며, pH_{ZPC} 를 기준으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

● $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ 일 경우(양전하 표면)

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} = K_{a2}^{\text{int}} \cdot N_S \cdot \frac{1}{\sigma_+} - K_{a2}^{\text{int}} \quad (7)$$

● $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ 일 경우(음전하 표면)

$$[\text{H}^+] = K_{a1}^{\text{int}} \cdot N_S \cdot \frac{1}{\sigma_-} - K_{a1}^{\text{int}} \quad (8)$$

양성자 $[\text{H}^+]$ 의 표면 농도는 Boltzmann 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+] \cdot \exp\left(-\frac{F \cdot \Psi_0}{R \cdot T}\right) \quad (9)$$

여기서 F, Ψ_0 , R, T는 각각 Faraday 상수, 표면전위, 기체상수, 절대온도를 나타낸다. 특이흡착이 없을 경우 표면 전위는 전기이중층의 Gouy-Chapman 이론식으로 계산할 수 있다(Chern, 1987).

$$\Psi_0 = \frac{2R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{\sigma_0^2 \cdot \pi}{2R \cdot T \cdot \epsilon \cdot I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

이를 표면전하밀도(σ_0)에 대해서 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\sigma_0 = \left(-\frac{2R \cdot T \cdot \epsilon \cdot I}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh\left(\frac{Z \cdot F \cdot \Psi_0}{2R \cdot T}\right) \quad (11)$$

여기서, Z는 이온 전해질의 원자가, I는 이온세기이며, 실험에 이용된 전해질은 NaCl용액을 사용하였다.

양전하의 표면에 대해서 $1/[\text{H}^+]$ 대 $1/\sigma_+$ 로, 음전하의 표면에 대해서 $[\text{H}^+]$ 대 $1/\sigma_-$ 로 플롯 하여 기울기와 y절편을 구할 수 있으며 이로부터 N_S 와 K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} 값을 구할 수 있다. 표면전하밀도(N_S)가 수화된 광물질의 표면으로 친수성 표면이 된다. 따라서 광물질의 균일한 입자의 비표면적에 대해서 친수성 표면을 정량적으로 계산함으로써 광물질의 소수성 표면의 크기를 비교할 수 있다. 이 방법

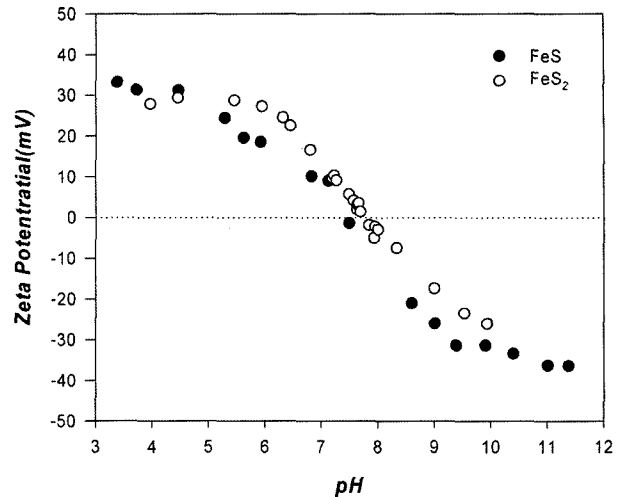


Fig. 5. The Zeta potential of FeS and FeS₂ as a function of pH in 0.01 M NaCl solution.

은 Stumm(1980)과 Huang(1981)에 의해 수화된 산화물(hydrous oxide)의 흡착특성 연구를 통해 보고되었다. 그리고 표면전위는 기존의 적정(titration) 방법이 아닌 제타 전위 데이터로부터 측정되었다(Park, 1987).

본 논문에서는 전이금속 광물질에 따른 분해 반응 속도를 설명하기 위해서 광물질의 친수성 표면과 전위를 측정하였다. 수용액상에서 광물질은 친수성 표면과 소수성 표면이 형성된다. 광물질 표면은 $[\equiv \text{FeOH}_2^+]$ 와 $[\equiv \text{FeOH}]$, $[\equiv \text{FeO}^-]$ 의 형태로 수화되는데 친수성 표면을 실제로 정량적으로 측정하기는 어렵다. 그러나 수화된 표면은 (+) 또는 (-) 하전(charge)을 띠기 때문에 표면 전위(surface potential)를 측정하여 수화된 표면 자리 밀도(N_S) 값을 계산하여 친수성 표면을 정량적으로 계산할 수 있다. 각 철 광물질에 대한 표면의 수화 정도를 알아보기 위해서 표면 전위를 측정하였다. 여기서 표면 전위는 제타전위(ζ) 값으로 표현된다.

Fig. 5는 FeS와 FeS₂에 대해서 pH변화에 따른 제타 전위를 측정된 결과이다. FeS의 pH_{ZPC} 는 7.15으로 pH 변화에 따라 +43.2 mV에서 -46.4 mV의 제타 전위를 나타내었다. 그러나 FeS₂의 경우 pH_{ZPC} 7.92을 기준으로 pH 변화에 따라 +31.2 mV~-28.6 mV의 제타 전위 값을 나타내었다. FeS는 FeS₂보다 높은 제타 전위 값의 범위를 나타내었다.

제타 전위 측정값으로부터 표면수화밀도(surface hydroxyls site density, N_S)를 계산하였다. 표면수화밀도는 pH변화에 따른 제타전위 값을 Boltzmann식과 Gouy-Chapmann식으로부터 계산된 표면전하밀도(σ_0)와 $[\text{H}^+]$ 의 관계식으로부터 계산된다. 즉 pH_{ZPC} 를 기준으로 양전하 표면에 대해서

Table 2. The data associated with hydrophilic site for various minerals

Parameters	FeS	FeS ₂
N _s ^a	0.053 site/nm ²	0.205 site/nm ²
Asp ^b	107.0470 m ² /g	92.6374 m ² /g
pK _{a1} ^{int}	8.097	9.636
pK _{a2} ^{int}	6.799	6.086
≡SOH ^c	3.303×10 ⁻⁶ mol/L	1.102×10 ⁻⁵ mol/L
pH _{ZPC}	7.15	7.92

^asurface hydroxyls sites, surface charge density^bspecific surface area^c≡SOH : hydrophilic concentration at surface

1/[H⁺] 대 1/σ²로, 음전하 표면에 대해서 [H⁺] 대 1/σ²로 플롯 하여 N_s값을 구한다. 각 광물질에 대한 표면 수화 밀도(N_s)를 정량적으로 계산하기 위해서 비표면적 값 (107.0470 m²/g와 92.6374 m²/g)과 제타 전위를 측정으로 얻어진 pH_{ZPC}(FeS, pH_{ZPC}=7.15, FeS₂, pH_{ZPC}=7.92) 값을 이용해서 계산한 결과 FeS와 FeS₂의 N_s값은 각각 0.053 site/nm², 0.205 site/nm²으로 나타났다. 이들에 대한 계산은 Mathcad를 이용해서 표면 수화 밀도를 계산하였다.

Table 2는 실험적으로 측정된 제타 전위 값과 비표면적을 이용해서 N_s 값을 구하고, 단위 질량 당 친수성 표면 농도를 계산한 값을 나타내었다. 여기서 N_s 값이 크다는 것은 친수성 표면이 많다는 것을 의미하고, 광물질 표면이 많이 수화되었음을 나타낸다. FeS의 N_s 값은 FeS₂보다 약 3.8배 정도 많은 친수성 표면을 가지고 있다. 광물질에 대한 N_s 값을 이용해서 단위 질량당 표면 친수성기의 농도는 다음과 같이 계산하였다. 제타 전위 측정에 이용된 광물질의 농도, 비표면적과 N_s 값에 대해서 아보가드로 수(N_A)로 나누어주면 수용액상에서 표면에 형성된 실질적인 친수성기의 농도가 계산된다. 0.2 g/L Fe 광물질에 대한 실질적인 친수성 표면 농도는 각각 3.303×10⁻⁶ mol/L와 1.102×10⁻⁵ mol/L 나타났다. FeS₂는 FeS에 비해 훨씬 친수성 표면임을 실험 결과 확인하였다. 즉 FeS가 FeS₂보다 총 표면에 대해서 소수성 표면을 많이 가지고 있음을 의미한다.

유기 용매와 같은 소수성 화합물은 철광물질의 소수성 표면에 흡착하여 전자 이동 반응으로 환원적 분해반응을 한다. FeS와 FeS₂에 의한 유기물의 분해반응 속도가 다른 것은 표면반응에 의존적이기 때문이다. 즉 분해 반응 속도가 다르게 나타난 것은 광물질의 표면 특성과 표면 전위가 다르기 때문이다. 전술한 바와 같이 유기 용매의 주된 분해 반응은 광물질의 표면 반응으로 일어나기 때문에

표면에서의 친수성 표면의 농도에 따른 분해 반응 속도의 변화를 예측할 수 있다. 즉 소수성 표면이 많을수록 유기 용매가 소수성 표면에 흡착하여 전구체 착물을 형성할 수 있는 반응 자리가 많아지기 때문에 반응 속도가 증가하고 반면 수산기에 의해 수화된 친수성 표면에는 유기 용매와 전구체 착물을 형성하지 않는다.

이와 같은 결과를 Table 1의 환원적 분해반응 반응속도와 비교하여 보아도 유기 용매인 HCA가 소수성 표면이 더 많은 FeS와의 반응속도가 더 빠름을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 황화철(FeS, FeS₂)의 유기 용매의 환원적 분해 반응과의 표면특성의 관계에 대해서 다음과 같은 결과를 얻었다.

HCA는 수소첨가반응, 탈염소제거반응과 탈수소탈염소화반응으로 PCA, PCE, TCE와 cis-1,2-DCE로 분해되었다. FeS와 FeS₂를 반응 매개물로 HCA에 대한 반응에서 FeS는 FeS₂보다 분해반응 속도가 빠르게 나타났다.

FeS와 FeS₂의 표면 특성 연구에서 각 광물질에 대한 친수성 표면 자리(N_s)를 정량적으로 계산하기 위해서 비표면적 값(107.0470 m²/g와 92.6374 m²/g)과 표면 전위를 측정에 측정된 pH_{ZPC}(FeS, pH_{ZPC}=7.42, FeS₂, pH_{ZPC}=7.80) 값을 이용해서 계산한 결과 FeS와 FeS₂의 N_s값은 각각 0.053 site/nm², 0.205 site/nm²으로 나타났다. 그리고 0.2 g/L Fe광물질에 대한 실질적인 친수성 표면 농도는 각각 3.303×10⁻⁶ mol/L와 1.102×10⁻⁵ mol/L 나타났다. FeS₂는 FeS에 비해 훨씬 친수성 표면임을 실험 결과 확인하였다. FeS와 FeS₂의 두 광물질 중에서 유기 용매의 환원적 분해 반응 속도는 FeS가 훨씬 빠르게 나타났다.

참 고 문 헌

- 김성국, 박상원, 2004, 철 광물에 의한 헥사클로로에탄의 환원적 분해, 반응속도 연구, 한국지하수토양환경, 9(2), 20-27.
- 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.
- Benjamin, M.M. and Leckie, J.O., 1989, Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Intf. Sci.*, 79, 209.
- Butler, E.C. and Kim, F.H., 1999, Kinetics of the transformation of trichloroethene and tetrachloroethylene by iron sulfide, *Envi-*

- ron. Sci. Technol.*, **33**, 2021-2027
- Chem, J.M., 1987, Simulation of colloidal destabilization with metal coagulants, Ph. D Thesis, University of Delaware.
- Davis, J.A.R., James, O., and Leckie, J.O., 1978, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Intf. Sci.*, **63**, 480.
- Day, R.E. and Parfitt, G.D., 1967, Adsorption at the solid-liquid interface. *J. Phys. Chem.*, **71**, 3073.
- Fan, A.M., 1988, Trichloroethylene : water contamination and health risk assessment, In: G. W. Ware, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Spronger-Verlag, New York, NY., p. 55-92.
- Haim A., 1983, Mechanisms of electron transfer reaction, The bridged activated complex, *Progr. Inorg. Chem.*, **30**, 273-357.
- Huang, C.P., 1981, The surface acidity of hydrous solide, adsorption of inorganics at solid-liquid interface, Ed., Anderson, M. A. and Rubin, A. J., *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, Mich.
- Matheson, L.J. and Trathnyek, G., 1994, Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, **28**(12), 2045-2053.
- Park, S.W. and Huang, C.P., 1989, Chemical substitution reaction between Cu(II) and Hg(II) and Hydrous CdS(s), *Water Research*, **23**, 1527.
- Park, S.W., 1987, Specific chemical reaction at the cadmium sulfide-water interface. Ph. D. Thesis, University of Delaware.
- Silverman J. and Dodson, R.W., 1952, The exchange reaction between the two oxidation states of iron in acid solution, *J. Phys. Chem.*, **56**, 846-852.
- Sivavec, T.M., Horney, D.P., Baghel, S.S., 1995, Emerging technologies in hazardous waste management VII, ACS Special Symposium, September, 17-20
- Stumm, W., Kummert, R., and Sigg, L., 1980, A liquid exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interference, *Croat. Chim. Acta.*, **52**, 291-302.
- Sun, Z., Forsling, W., Ronngren, L., and Sjoberg, S., 1991, *J. miner. Process*, **33**, 83-93.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S., and McCarty, P.L., 1987, Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **21**(8), 1023-1030.
- Wehrli, B., 1990, Redox reactions of metal ions at mineral surfaces, Aquatic chemical kinetics : Reaction rates of processes in natural waters, Ed., Stumm, M., John Wiley & Sons, Inc., p. 311-336.
- William, A.A., William, P.B., and Roberts, L., 1999, Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc, pathways and rate control, *J. Contaminant Hydrology*, **40**, 183-200.