

니켈로 코팅된 영가금속을 이용한 염소계 페놀화합물의 반응경로 및 반응을 평가

신승철 · 김영훈* · 고석오†

경희대학교 토목공학과, 환경연구센터 · *안동대학교 환경공학과

(2006년 1월 19일 접수, 2006년 4월 17일 채택)

Reductive Degradation Kinetics and Pathways of Chlorophenolic Organic Pollutants by Nickel-Coated Zero Valent Iron

Seung-Chul Shin · Young-Hun Kim* · Seok-Oh Ko†

Department of Civil Engineering, Kyunghee University · *Department of Environmental Engineering, Andong National University

ABSTRACT : Reductive dechlorination of chlorophenols by nickel coated iron was investigated to understand the feasibility of using Ni/Fe for the in situ remediation of contaminated groundwater. Zero Valent Iron(ZVI) was amended with Ni(II) ions to form bimetal(Ni/Fe). Dechlorination of five chlorophenol compounds and formation of intermediates were examined using Ni/Fe. Rate constant for each reaction pathway was quantified by the numerical integration of a series of differential rate equation. Experimental results showed that the sequence of hydrodechlorination rate constant was in the order of 2-CP > 4-CP > 2,4-DCP > 2,4,6-TCP > 2,6-DCP. The hydrodechlorination pathways for the conversion of each chlorophenol compound involves a full dechlorination to phenol via both concerted and stepwise mechanisms. Reaction pathways and corresponding kinetic rate constants were suggested based on the experiments and numerical simulations.

Key Words : Chlorophenols, Nickel Coated Iron, Dechlorination, Kinetics, Pathways

요약 : 본 연구에서는 지하수에 존재하는 다양한 클로로페놀류 화합물을 제거하기 위하여 니켈로 코팅된 영가철을 이용하여 적용 타당성을 검토하였다. 다섯가지 종류의 클로로페놀 화합물을 대상으로 처리효과를 평가하였으며 중간 생성물을 분석하였다. 실험결과를 이용하여 개질된 영가철에 의한 반응경로 및 반응을 평가하기 위하여 수치해석적 방법을 적용하였다. 개질된 영가철에 의한 오염물의 제거는 반응계수를 기준으로 2-CP > 4-CP > 2,4-DCP > 2,4,6-TCP > 2,6-DCP의 순서를 나타내었다. 수치해석 결과 각 클로로페놀 화합물의 탈염소화 반응은 연속적 단계와 평행적 단계를 거쳐 최종 생성물인 페놀화합물에 도달되는 결과를 보여주었다.

주제어 : 클로로페놀화합물, 니켈 코팅철, 탈염소화, 반응속도, 반응경로

1. 서론

지하수 내 염화유기화합물의 제거를 위하여 철, 아연, 납 등의 영가금속을 이용한 기술의 연구개발 및 실용화 노력은 90년대 초부터 진행되어 왔다. Gillham 등¹⁾은 실험실용 영가철을 이용해 15종의 지방족 염소화합물의 초기 분해속도와 반감기를 연구하여 영가철의 이용 가능성에 대해 보고하였다. Matheson과 Tratnyek²⁾은 영가철의 표면에서 직접적인 전자의 전달이 일어나는 경우, 영가철의 산화로 인해 생성된 Fe²⁺에 의한 환원적 탈염소화, H₂에 의한 환원반응을 제시하여 반응메커니즘을 구분하였다. 그리고 Robert 등³⁾은 H⁺가 탄소에 결합된 Cl⁻를 치환하는 순차적 가수분해반응과 두 개의 Cl⁻이 환원적으로 치환되어 알켄 형태의 탄소구조를 유지하는 β-제거반응을 규명하여 TCE가 DCE 및 VC를 거쳐 인체에 무해한 Ethene과 Ethane으로 분해되는 탈염소화 반응

경로를 규명하였다. 또한, Weber⁴⁾는 4-aminoazobenzene(4-AAB)를 이용, 혐기성 상태에서의 탈염반응의 반응경로는 부식반응을 일으키는 용해된 Fe²⁺ 또는 H₂와의 반응과 금속표면에서의 직접전자교환이며, 나노크기의 영가철을 이용한 염화유기화합물의 제거에서 매우 빠른 제거속도를 확인하였다. 그러나, 나노크기의 영가철은 제조과정이 상당히 까다롭고, 제조 후에도 공기중으로 노출되었을 경우 급속한 산화가 일어나 철의 본래 성질을 잃게 되고, 반응벽체에 적용하였을 때에도 나노크기의 입자가 간극을 막아 반응벽체의 적용 자체를 어렵게 하는 경우도 있으므로 전체 시스템의 효율을 크게 저하시키는 등의 단점도 보고되었다.⁵⁾

대안의 기술로서 영가철과 함께 촉매를 이용하는 방법이 연구되어 왔다. 즉, 영가철을 Pd(팔라듐)와 1:0.001의 비율로 코팅하여 20 ppm의 PCB를 10분 안에 완전 탈염소화에 성공하였으나, Pd의 경우 고가의 물질이므로 경제적인 측면에서 볼 때 현장 적용에 어려움이 있다.⁶⁾ 또한 상온에서 zinc phthalocyanine 촉매로 PCB의 전기분해를 유도하는 기법을 이용해 오염된 토양의 정화방안으로 제시하였으나, 마찬가지로

† Corresponding author
E-mail: soko@khu.ac.kr
Tel: 031-201-2999

Fax: 031-202-8854

로 현장 온도조건의 유지와 전기분해시 요구되는 장비와 비용 문제로 그 적용이 어려운 실정이다. 최근에는 염화페놀계 화합물의 처리를 위하여 경제적인 니켈금속을 영가철과 함께 사용하는 노력이 최근에 시도되고 있다. 염화페놀류의 제거에 있어서 니켈 코팅된 영가철을 이용한 화학적 처리 방법은 혐기성 조건에서 일어나는 영가철 분말에 의한 화학적 환원반응으로 오랜 기간의 잔류성을 지닌 염화페놀류와 같은 난분해성 물질들을 효율적으로 탈염소화시키는데 매우 효과적이다. 염화페놀류의 제거에 있어서 탈염소화 매커니즘은 여러 연구자에 의해 규명이 되고 있는데, 먼저 영가철에서 환원반응에 사용될 전자가 니켈 금속으로 전달되며 Fe²⁺나 Fe³⁺가 철표면에서 생성되거나 수용액상에 해리된다. 여기서 전자는 니켈에 흡착된 염화페놀에 전달되고 염소는 염소이온으로 환원되어 분리된다. 염화페놀은 라디칼상태로 존재하다가 수소이온과 결합하여 반응이 마무리 된다.^{7,8)} 여기서 니켈은 수소이온이나 수소원자를 흡착하는 성질이 강하여 니켈 표면에서의 수소농도는 높게 유지된다. 최종 반응산물인 페놀은 cyclohexanone으로 더 환원되거나 니켈표면에서 탈착된다. 그러나 염화페놀류의 환원에 따른 부산물들 역시 독성을 띠는 물질로 추가적인 처리가 필요하다. 기존의 연구내용에 추가적으로 다양한 염화페놀계 오염물질의 처리에 있어서 니켈로 개질된 영가철의 효과를 평가할 필요가 있다. 또한, 각 오염물의 반응기작과 반응계수를 정량화함으로써 지하수의 복원에 필요한 설계인자를 도출할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 니켈로 코팅된 영가철을 사용한 실험을 통하여 이 이중금속의 염화페놀류에 대한 처리능력 및 적용가능성을 알아보았다. 또한, 각 오염물의 반응기작을 살펴보았으며 반응 부산물의 발생비율과 반응계수를 평가하기 위하여 수치해석적 방법을 적용하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 영가철(Kanto Chemical Co., Inc)은 전기도성 파우더(98%, electrolytic powder)를 사용하였고, 니켈은 NiCl₂ · 6H₂O(99.99%, Aldrich Co.)를 사용하였다. 니켈로 코팅된 영가철의 제조를 위하여 습식을 이용하여 코팅된 니켈의 농도가 0.595 mg-Ni/g-Fe이 되도록 하여 실험을 실시하였다. 염화페놀 화합물로는 Aldrich에서 구입한 화합물들을 사용하였으며 Table 1에 특성을 나타내었다.

2.2. 분석방법

수용액상의 염화페놀류의 종류별 분석을 위하여 주로 GC-FID(Gas Chromatography, Varian CP-3800)를 이용하였다. 수용액의 분석용 추출용매는 ethyl acetate(Junsei Chemical Co., 99.5%)를 사용하였으며 Injector와 Detector의 온도는 각 260℃, split ratio는 5로 하였다. 초기 32℃에서 15분간 유지한 후, 100℃까지 분당 8℃씩 승온시켰고, 260℃까지 분당 20℃로 하여 컬럼 내 잔류 가능성이 있는 오염물들을 제거하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of chlorophenols.

성질	Phenol	2-CP	4-CP	2,4-DCP	2,6-DCP	2,4,6-TCP
State	liquid	liquid	solid	solid	solid	solid
MW	94.11	128.56	128.56	163	163	197.45
Formular	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
Fp(°C)	79	64	121	237	-	-
bp(°C)	182	62~63	101~102	209~210	218~220	246
Density	1.071	1.241	1.306	1.383	-	1.4901
pK _a	9.98	8.53	9.43	7.85	6.8	6.15
K _{ow}	1.47	2.17	2.41	3.23	2.64	3.72
Purity	99%	99%+	99%	99%	99%	98%

※ Aldrich, MSDS

2.3. 실험방법

니켈로 코팅하지 않은 영가철에 의한 염화페놀류의 제거 효율을 평가하기 위해 2,4,6-Trichlorophenol(2,4,6-TCP), 2,6-Dichlorophenol(2,6-DCP), 2,4-Dichlorophenol(2,4-DCP), 4-chlorophenol(4-CP), 2-chlorophenol(2-CP)의 오염물질로 실험하였다. 고농도의 오염물을 메탄올(EM Science, HPLC 등급)에 넣어 만든 후 광화학적 분해나 휘발로 인한 손실을 최소화하기 위해 적갈색 병에 4℃의 암실에 보관하였다. 모든 염화페놀류의 수용액 농도는 0.233 mM로 하였고, 250 mL의 암갈색 병을 반응기로 하여 진행하였다. 수용액과 금속의 비율은 5 : 1로 하여 복수의 반응기를 준비한 후 각 염화페놀 화합물의 일정량을 주입하였고 회전식 교반기를 이용하여 반응기를 연속적으로 교반하였다. 정해진 시간(30, 60, 90, 120, 180, 240분)에 시료를 채취하여 Ethyl Acetate와 1 : 1로 혼합 후 용매를 채취하여 GC로 분석하였다. 반응의 중간생성물의 확인을 위하여 발생 가능한 화합물들의 표준용액을 제조하여 GC로 분석하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. 염화페놀 화합물의 제거효과

개질되지 않은 순수 영가철에 의한 염화페놀 화합물의 제거효과를 Fig. 1에 나타내었다.

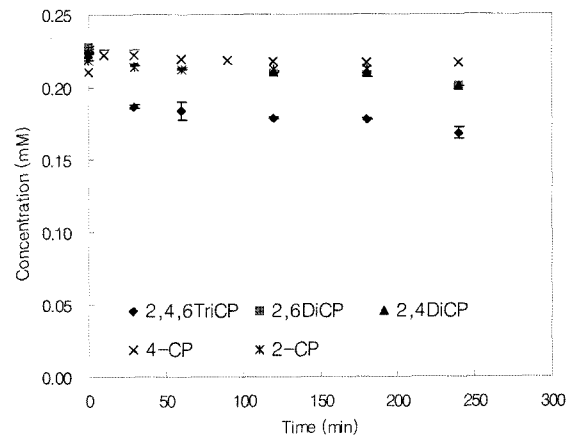


Fig. 1. Removal of chlorophenols by zero-valent iron.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 영가철에 의한 염화페놀의 분해는 약 240분 동안 거의 진행되지 않았다. 시간에 따라 농도가 약간 감소하는 경향을 보여주고 있으나 주로 화학적 분해현상의 결과가 아닌 흡착현상에 기인하는 것으로 판단된다. 이의 증명을 위하여 240분 이후의 시료에 대하여 Ethyl acetate 일정량을 넣어 금속표면에 흡착된 성분을 탈착시킨 후 총량분석을 실시하였다. 반응기로의 주입농도, 수용액상의 농도분석 및 총량분석을 이용한 물질수지 계산을 통하여 흡착량을 평가하였다. 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP, 4-CP 및 2-CP에 대하여 평균 25.1, 11.8, 10.1, 2.0, 2.9%의 흡착비율을 나타내었다. 또한, Fig. 1에서 나타난 오염물질 감소경향과 흡착을 결과를 보면, 분자량이 클수록, 소수성이 클수록 영가철 표면에 흡착되는 양이 커짐을 알 수 있다. 즉, Table 1에 나타난 화합물별 K_{ow} 값으로부터 흡착경향을 평가할 수 있다. 결과적으로 영가철 단독으로는 염화페놀의 분해반응이 아닌 흡착효과만을 기대할 수 있음을 알 수 있다. 영가철만을 사용할 경우, 반응성이 매우 강한 라디칼 형태의 H^* 출현을 기대하기 어려우므로 Cl^- 이온과 H 의 치환을 통한 염소계 페놀화합물의 제거가 용이하지 않은 것을 의미한다. 즉, 가장 경제적이고 환경적으로 무해한 영가철이 염화페놀에 대해서는 반응성이 없거나 아주 낮은 반응성을 가지고 있다.

반면에 니켈로 개질된 영가철을 이용한 염화페놀의 제거는 효과가 높은 것으로 나타났다(Fig. 2). 염소계 페놀화합물의 주된 제거기작은, 시스템 내에서 전자원이 되는 영가철에 의해 전자가 나오고 니켈표면으로 이동한 전자와 니켈에 붙어 있는 수소와 함께 작용하여 Cl^- 이온을 떼어내고 그 자리에 H 가 치환함으로써 환원적 분해가 진행되는 것이다. 제거 효과는 각 화합물별로 차이가 있으며 유사 1차반응의 경향을 나타내고 있으며 이는 기존의 다른 문헌에서와 유사하였다.^{9,10} 따라서, 화합물의 흡착에 의한 영향을 고려하여 흡착을 제외한 환원적 반응에 의하여 분해된 농도를 사용하여 반응계수를 구하면 Table 2와 같다. 이 시스템으로 인해 제거된 각 클로로페놀들의 제거 순위를 평가하면, 2-CP > 4-CP > 2,4-DCP > 2,4,6-TCP > 2,6-DCP의 순이었다. 팔라듐을 영가철에 코팅한 타 연구결과에서는 2-CP($k_{obs} = 0.208 \text{ h}^{-1}$) > 4-CP($k_{obs} = 0.127 \text{ h}^{-1}$) > 2,4-DCP($k = 0.087 \text{ h}^{-1}$)의 순으로 반응속도를 보였다.⁹

클로로기의 수에도 영향을 받지만, 같은 수의 클로로기를 가지더라도 그 위치에 따라라도 영향을 받는다. 예를 들어 mono-chlorophenol의 경우 ortho-, para-, meta-의 세 가지 이성체(isomer)로 존재하는데, 이들 이성체는 유사한 독성을 보이지만, 탈염소반응에서는 chlorine 원자의 위치에 영향을 받는다. 치환기의 영향은 반응물질의 특성에 기인하게 되는데, 일반적으로 더 산화되었고 지방화되어 있는 클로로페놀이 혐기성 환경에서 더 빨리 탈염소화된다. 중금속에 의한 환원적 탈염소화의 경우 hydroxyl group에 인접한 위치에서 chlorine의 제거가 더 잘 이루어진다고 보고되었으며,¹¹ Boyd와 Shelton¹², Sharak 등¹³은 mono-CPs에 대해서 ortho > meta > para의 순서로 제거되어지는 것을 관찰하였고, Hale 등¹⁴은 ortho > para > meta의 순서로 환원적 탈염소화가 이루어

진다고 보고하였다.¹⁴ 반면, 금속산화물에 의한 산화반응에서의 탈염소화는 para 위치에서 전자교환이 유리하게 되어 chlorine이 para 위치에 있을 때 가장 제거가 쉽다고 하였으며,¹⁴ Petric¹⁵는 망간산화물에 의한 펜타클로로페놀(PCP)의 산화반응에서 산화생성물의 형성으로 보여지는 결과에 의하면 표면에서의 클로로페놀화 망간 복합물은 전자가 이동하는 동안 ortho의 위치에서는 공간적으로 접근이 불가능하며, para의 위치로 제한되어진다고 보고하였다. 즉 클로로기를 제거하기가 어려워짐과 동시에 산화시키기도 어려워진다. 치환기의 위치에 대한 영향을 규명하기는 어렵지만 염화페놀류의 반응속도는 반응물질의 종, 농도, 그리고 클로로치환기의 수와 위치 등에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다.

3.2. 염소계 페놀화합물의 분해에 따른 생성물

각 염소계 페놀화합물의 시스템내 환원적 분해의 과정 중

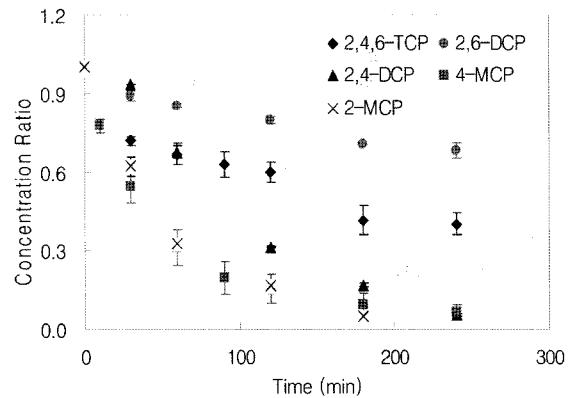


Fig. 2. Removal of various types of chlorophenols.

Table 2. The pseudo-first-order rate constant for chlorophenol compound by Ni/Fe bimetal particles

Compound	$k_{obs}(\text{hr}^{-1})$	Half-life(hr)	R^2
2,4,6-TCP	0.198 ± 0.006	3.50	0.96
2,6-DCP	0.078 ± 0.006	8.89	0.91
2,4-DCP	0.636 ± 0.18	1.09	0.95
4-MCP	0.816 ± 0.15	0.85	0.96
2-MCP	0.978 ± 0.054	0.71	0.99

Table 3. Expected by-products from the degradation of chlorophenol compound

Compound	Product
2,4,6-Trichlorophenol	2,4-Dichlorophenol, 2,6-Dichlorophenol, 4-Chlorophenol, 2-chlorophenol, phenol, Cyclohexanone, Cyclohexanol
2,6-Dichlorophenol	2-chlorophenol, phenol, Cyclohexanone, Cyclohexanol
2,4-Dichlorophenol	4-Chlorophenol, 2-chlorophenol, phenol, Cyclohexanone, Cyclohexanol
4-Chlorophenol	phenol, Cyclohexanone, Cyclohexanol
2-Chlorophenol	phenol, Cyclohexanone, Cyclohexanol
Phenol	Cyclohexanone, Cyclohexanol

에 생성되는 생성물(by-product)에 대한 평가를 위하여 초기의 화합물과 각 반응생성물의 농도분석뿐 아니라 물질수지 분석을 실시하였다. 각 오염물 별 예상 가능한 반응 생성물에 대한 것을 Table 3에 나타내었다.

Cyclohexanone과 Cyclohexanol의 경우는 페놀의 벤젠고리까지 환원되어야만 생성 가능한 오염물질이다. 즉, 페놀의 경우까지는 예측이 가능한 생성물이나 이 두물질은 탈염소반응에 의한 제거가 아닌 벤젠고리의 파괴에 의한 생성물이므로 물질의 생성여부를 조사하기 위하여 7일에 걸쳐 실험을 수행하였으나 검출되지 않았다.

Fig. 3부터 Fig. 7까지 각 염소계 페놀화합물의 환원적 분해과정을 거치면서 생성되는 중간생성물들을 나타내었다. 본 실험에서 최종적으로 검출된 분해 생성물은 페놀이다. 영가 금속을 이용한 많은 연구에서 안정한 방향족 고리인 벤젠고리가 환원되었다고 보고된 적은 없었으나, 니켈이나 팔라듐과 같은 수소화 촉매를 사용한 경우는 Cyclohexanone이 검출되었다.⁸⁾ 이러한 특이한 반응은 catalytic hydrodehalogenation 반응으로 사료된다. 니켈과 같은 대표적 수소화촉매인 팔라듐을 촉매로 사용한 경우 이중결합을 환원시킨 결과도 보고된 바 있다.¹⁶⁾

4-CP와 2-CP의 경우 환원적 제거반응이 효과적으로 일어나 반감기는 각각 51.3분과 42.5분이었으며 반응 생성물로서 페놀이 생성되었다. 2,4-DCP의 경우도 2-CP, 4-CP 및 페놀이 동시에 검출됨에 따라 주로 환원반응이 평행적(parallel) 경로와 연속적(sequential) 경로를 통해 발생됨을 알 수 있다. 2,6-DCP에서는 2-CP와 페놀이 검출되었으며 분해경향은 2,4-DCP와 유사하였다. 2,4,6-TCP의 경우에도 모든 물질들이 생성되었으며 페놀을 제외한 나머지 염소계 페놀화합물은 시간이 경과함에 따라 서서히 농도가 감소하여 페놀로 분해되는 경향을 보여주고 있다. 각 오염물 별 물질수지를 보면 모든 경우에 95% 이상을 유지하여 촉매를 이용한 탈염소반응이 본 실험의 주된 반응임을 알 수 있다. 앞서 반응속도(k)를 다루었는데 그 결과와 마찬가지로 4-CP와 2-CP, 2,4-DCP의 경우 제거 속도가 빠름을 알 수 있다. 이는 전자전달 과정에서 라디칼이 생성되고 생성된 라디칼의 안정성에 그 원인이 있다.⁹⁾

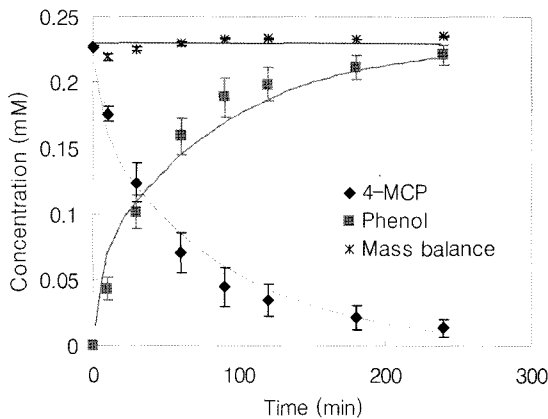


Fig. 3. Reductive dechlorination of 4-CP by Ni/Fe.

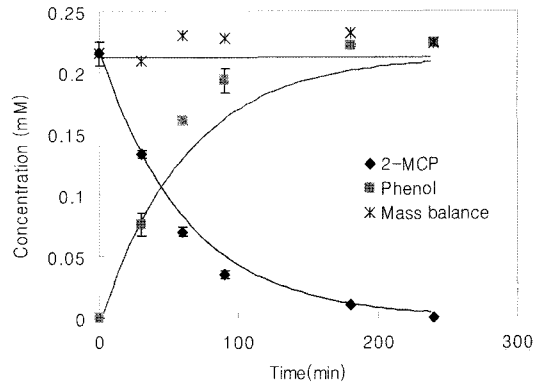


Fig. 4. Reductive dechlorination of 2-CP by Ni/Fe.

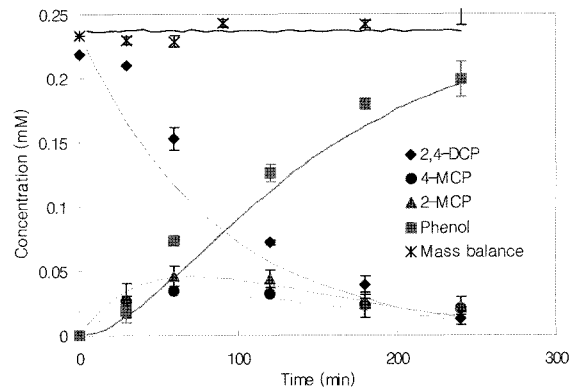


Fig. 5. Reductive dechlorination of 2,4-DCP by Ni/Fe.

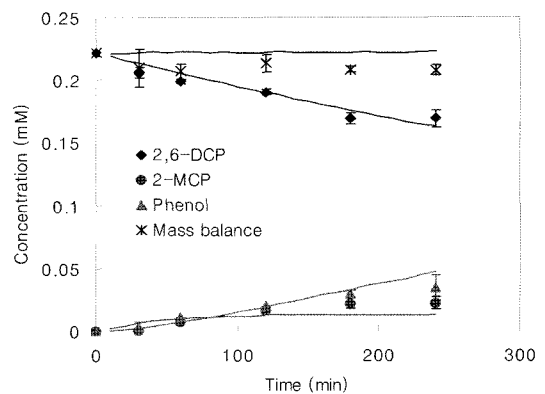


Fig. 6. Reductive dechlorination of 2,6-DCP by Ni/Fe.

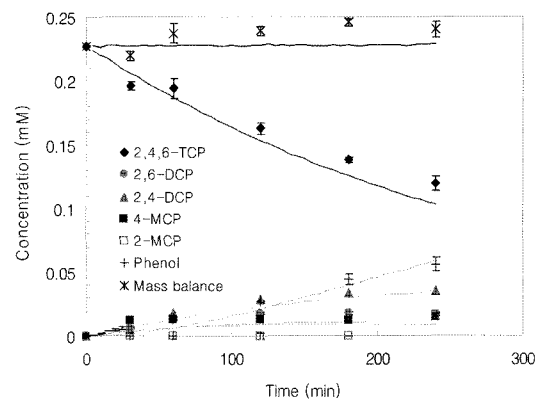


Fig. 7. Reductive dechlorination of 2,4,6-TCP by Ni/Fe.

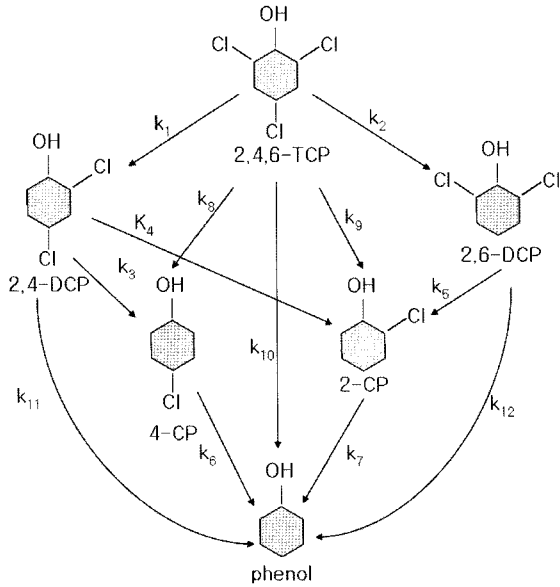


Fig. 8. Possible reaction pathways for reduction of 2,4,6-Trichlorophenol by Ni/Fe.

선행 연구자의 경우 2,3-DCP가 2,4-DCP보다 더욱 빠른 분해속도를 보여준다. 일염화페놀과 이염화페놀의 비교에서는 일염화페놀이 이염화페놀에 비해 높은 반응속도를 가진 것으로 나타났다. 이러한 경향은 염화 에틸렌의 분해 연구에서도 나타났다. 염소치환도가 낮은 vinyl chloride와 dichloroethylene이 PCE나 이중금속표면에서 높은 반응속도를 보였다.⁹⁾ 반면 낮은 염소치환을 가지는 유기물은 촉매로 개질되지 않은 일반금속에 의해서는 높은 염소치환의 PCE나 TCE에 비해 낮은 분해속도를 가진다. 이러한 차이점은 수소화촉매의 사용에 따른 작용으로 생각된다.

3.3. 염소계 페놀화합물의 분해경로 평가

니켈로 개질된 영가철에 의하여 분해되는 염소계 페놀화합물의 분해경로를 해석하며 각 중간생성물에 대한 반응율 평가를 위하여 실험결과를 바탕으로 하여 수치해석을 실시하였다. Fig. 8에 2,4,6-TCP의 환원적 분해과정에서 발생하는 중간생성물의 반응경로를 나타내었다. 2-CP와 4-CP의 경우, 실험을 통해 직접적으로 반응계수(k, min^{-1}) 값을 구할 수 있으나 나머지 화합물에 대한 계수 값들은 수치해석을 통하여 구하였다.

반응계수를 평가하기 위하여 각 오염물의 반응식을 아래 식과 같이 나타내었다.

2,4,6-TCP :

$$\frac{dC_{2,4,6-TCP}}{dt} = -(k_1+k_2+k_8+k_9+k_{10})C_{2,4,6-TCP} \quad (1)$$

2,4-DCP :

$$\frac{dC_{2,4-DCP}}{dt} = k_1C_{2,4,6-TCP} - (k_3+k_4+k_{11})C_{2,4-DCP} \quad (2)$$

2,6-DCP :

$$\frac{dC_{2,6-DCP}}{dt} = k_2C_{2,4,6-TCP} - (k_5+k_{12})C_{2,6-DCP} \quad (3)$$

4-CP :

$$\frac{dC_{4-MCP}}{dt} = k_3C_{2,4-DCP} - k_6C_{4-MCP} + k_8C_{2,4,6-TCP} \quad (4)$$

2-CP :

$$\frac{dC_{2-MCP}}{dt} = k_4C_{2,4-DCP} + k_5C_{2,6-DCP} - k_7C_{2-MCP} + k_9C_{2,4,6-TCP} \quad (5)$$

Phenol :

$$\frac{dC_P}{dt} = k_6C_{4-MCP} + k_7C_{2-MCP} + k_{10}C_{2,4,6-TCP} + k_{11}C_{2,4-DCP} + k_{12}C_{2,6-DCP} \quad (6)$$

여기서, $C_{2,4,6-TCP}$, $C_{2,4-DCP}$, $C_{2,6-DCP}$, C_{4-MCP} , C_{2-MCP} 와 C_P 는 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP, 4-MCP, 2-MCP와 페놀의 농도 (mol m^{-3})이며 k_1 에서 k_{12} 까지는 Fig. 8에 나타난 각 반응의 유사 1차 반응계수이다. 총 12개의 계수값중에서 k_6 k_7 값은 2-CP, 4-CP 실험결과에서 직접적으로 구하며 나머지는 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP에 대한 실험으로부터 아래의 관계식을 이용하여 구할 수 있다.

$$k_{2,4,6-TCP} = k_1 + k_2 + k_8 + k_9 + k_{10} \quad (7)$$

$$k_{2,4-DCP} = k_3 + k_4 + k_{11} \quad (8)$$

$$k_{2,6-DCP} = k_5 + k_{12} \quad (9)$$

여기서 $k_{2,4,6-TCP}$, $k_{2,4-DCP}$, $k_{2,6-DCP}$ 는 실험에서 구한 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP의 반응계수이다. 여기서 $kC_{2,4-DCP}$ 의 값을 구하기 위해, $C_{2,4,6-TCP} = 0$, $C_{2,6-DCP} = 0$ 으로 가정하고 연립미분방정식을 풀어(sum of error estimation) 원하는 값을 구할 수 있다. $kC_{2,6-DCP}$ 의 경우에도 $C_{2,4,6-TCP}$ 과 $kC_{2,4-DCP}$ 를 0으로 가정하여 마찬가지로 구한다. $kC_{2,4,6-TCP}$ 의 값은 앞서 구한 $kC_{2,4-DCP}$ 와 $kC_{2,6-DCP}$ 의 값을 구한 후 나머지 계수들간의 연립미분방정식을 풀어 구한다. 즉, 연립미분방정식을 풀기 위하여 Runge-Kutta-Verner 방법을 적용하여 각 계수값들의 수치해석적 계산을 할 수 있는 IMSL의 서브루틴인 IVPAG을 이용하였다.

Fig. 5에 나타난 선은 초기조건이 $C_{2,4,6-TCP} = 0$, $C_{2,6-DCP} = 0$ 인 경우, 2,4-DCP와 반응 중간생성물에 대하여 모델해석을 통하여 구한 농도값을 나타낸다. 계산값은 실험치와 잘 일치하고 있으며 연속적(sequential) 반응뿐만 아니라 평행적(parallel) 반응도 동시에 발생함을 알 수 있다. 또한, 초기조건이 $C_{2,4,6-TCP} = 0$, $C_{2,4-DCP} = 0$ 인 경우 2,6-DCP와 반응산물에 대한 실험결과 및 수치계산 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 2,6-

Table 4. Reaction rate constants of each reaction pathway calculated by the numerical model simulation

Reaction pathway	Rate constant	Value(hr ⁻¹)
2,4,6-TCP → 2,4-DCP	k_1	0.06
2,4,6-TCP → 2,6-DCP	k_2	0.07
2,4-DCP → 4-MCP	k_3	0.21
2,4-DCP → 2-MCP	k_4	0.44
2,6-DCP → 2-MCP	k_5	0.07
4-MCP → Phenol	k_6	0.81
2-MCP → Phenol	k_7	0.98
2,4,6-TCP → 4-MCP	k_8	0.039
2,4,6-TCP → 2-MCP	k_9	0.033
2,4,6-TCP → Phenol	k_{10}	0.0003
2,4-DCP → Phenol	k_{11}	0.06
2,6-DCP → Phenol	k_{12}	0.006

DCP의 경우 주로 2-CP로 변환 후 페놀로 분해된다. Fig. 7은 2,4,6-TCP의 실험 및 모델해석 결과로서 유사한 경향을 보이고 있다. 또한, 연속적 반응이 보다 중요한 비중을 차지하고 있음을 알 수 있다. 수치해석적 모델링에 의하여 최적의 반응계수 값을 도출하였으며 Table 4에 나타내었다. 이 값들을 이용하고 파일럿 규모의 시험을 통하여 실제 지하수내의 폐놀화합물의 처리에 있어서 반응벽 재료를 니켈로 개질된 영가철을 이용할 경우 벽체의 두께, 깊이, 교환주기 등에 대한 설계자료로 활용할 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통하여 염화페놀이 순수한 영가철로는 환원적 분해반응이 일어나지 않지만 니켈로 개질된 Ni/Fe조합에 의해서는 염화페놀류의 물질들이 쉽게 촉매에 의한 환원적 탈염소반응이 일어남을 확인하였다. 실험에 사용하였던 모든 염화페놀류들 중에서 일반적으로 2,4-DCP, 4-MCP, 2-MCP 등의 물질들이 높은 반응속도를 보였다. 4-MCP와 2-MCP, 2,4-DCP와 2,6-DCP 등의 이성질체 등에서 반응속도에 있어서 약간 차이가 나는 것은 특이한 결과이나 전자전달과정에서 라디칼이 생성되고 생성된 라디칼의 안정성에 그 원인이 있다고 판단된다.

반응 생성물로는 예상 가능한 물질들이 검출되었다. 2,4,6-TCP의 경우 2,6-DCP, 2,4-DCP, 4-MCP, 2-MCP, phenol의 물질이 생성되었고, 2,6-DCP의 부산물로는 2-MCP, phenol이 검출되었다. 2,4-DCP의 반응 생성물로는 4-MCP, 2-MCP, phenol이 관찰되었고, 4-MCP, 2-MCP의 경우에는 phenol이 생성되었다. 그러나 Cyclohexanone과 Cyclohexanone이 검출되지 않았으며 이는 시스템 내의 니켈 코팅량을 증가시켜 실험 시 물질의 검출 가능성을 예상해 볼 수 있다. 또한, 각 반응산물에 대한 계수값을 도출하였으며 주된 반응 경로를 해석하였다. 결과적으로 소량의 대표적 수소화 촉매이며 상대적으로 경제적인 니켈 금속으로 영가철을 개질시킬 경우 자연계에서 반응성이 낮은 염소계 폐놀화합물에 대해서 환원적 분해반응이 가능하다는 것을 증명하였다.

사 사

본 논문은 경희대학교 자체연구과제의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Gillham, R. W. and O'Hannesin, S. F., "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron," *Ground Water*, **32**, 958~967(1994).
- Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G., "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2045~2053(1994).
- Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., and Cambell, T. J., "Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metal," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(8), 2654~2659(1996).
- Weber, E. J., "Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(2), 716~719(1996).
- 최승희, 장윤영, 황경엽, 김지형, "나노크기 철 분말을 이용한 난분해성 유해 화합물 질의 처리," *한국지하수 토양환경학회지*, **4**(3), 85~93(1999).
- Grinniti, C., Malcomson, M., Fernado, Q., and Korte, N., "Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(11), 393~401(1995).
- Graham, L. J. and Jovanovic, G., "Dechlorination of p-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized bed; Implications for sludge and liquid remediation," *Chemical Eng. Sci.*, **54**, 3085~3093(2000).
- 김영훈, "팔라듐으로 코팅된 영가철을 이용한 염화페놀류의 환원적 분해," *J. Korean Society of Waste Management*, **19**(5), 623~629(2002).
- Kim, Y-H., *Reductive dechlorination of chlorinated aliphatic and compounds using zero valent metals: modified metals and electron mediators*, Ph. D. Dissertation. Texas A&M Univ, College Station(1999).
- Helland, B. R., Alvarez, P. J., and Schnoor, J. L., "Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron," *J. Hazard. Mater.*, **41**, 205~216(1995).
- Woods, S. L., Ferguson, J. F., and Benjamin, M. M., "Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 62~68(1989).
- Boyd, S. A. and Shelton, C. R., "Anaerobic biodegradation of chlorophenol in fresh and acclimated sludge," *Appl. Environ. Microbiol.*, **47**, 262~271(1984).
- Sharak, G., Genthner B. R., Pricell, W. A., and Pritchard,

- P. H., "Anaerobic degradation of chloroaromatic compounds in aquatic sediments under a variety of enrichment conditions," *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 1466~1471(1989).
14. Hale, D. D., Rogers, J. E., and Wiegler, J., "Environmental factors correlated to dichlorophenol dechlorination in anoxic freshwater sediments," *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 1255~1265(1991).
15. Petrie, R. A., Paula, G., and Ronald, C. S., "Oxidation of pentachlorophenol in manganese oxide suspensions under controlled Eh and pH environments," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3744~3748(2002).
16. March, J., *Advanced Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York(1985)