

The Reductive Dechlorination of Hexachloroethane by Fe bearing minerals

김정배, 윤선희, 허재은, 최상기, 김성국, 박세환*
계명대학교 환경과학과

1.서론

지난 수 십년 동안 공업의 발달로 할로젠계 유기화합물은 대량 생산되고있다. 따라서 그 사용량이 증가함에 따라 유해성 유독성 유기화합물에 의한 하천이나 지하수에 대한 오염의 정도는 더욱 가속화되었다. 특히 독성 화학물질의 불법 투기, 처분, 매립등으로 발생하는 침출수는 지하수를 유독성 유기화합물로 오염시키게 하므로 많은 지하수의 공급이 위협에 처해있다. 지하수는 생활용수, 공업용수와 농업용수로 이용되는 인간에게 중요한 수자원의 하나이다. 또한 수자원은 생활환경 뿐만 아니라 자연생태계에도 중요한 역할을 한다. 최근 공업지역, 상업지역과 농업 지역에서 발생하는 대부분의 유해성 할로젠계 지방족 화합물은 1개에서 3개 탄소 원자를 가진 브롬계와 염소계 알칸과 알켄계 화합물이다. 이들 화합물이 지하수를 광범위하게 오염시키고 있다. Carbon Tetrachloride(CT), Hexachloroethane(HCA)과 같은 대표적인 염소계 유기화합물은 냉매, 마취제, 염료, 솔벤트등으로 이용되고 있다. 이 화합물이 토양이나 지하수에 오염될 경우 오염물의 제거가 어렵고 장기간에 걸쳐서 지하수를 오염시킨다. 특히 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 광범위한 지역을 오염시키며 식물이나 토양 또는 지하수에 농축된다. 이들 중에서 특히 염소계 유기화합물에 의한 수질오염의 정도는 오래전에 선진국에서는 심각함을 미리 깨닫고 중앙정부차원에서 이들 오염물을 제거하기 위한 새로운 (지하수)폐수처리 또는 처리 공정을 개발하기 위해서 막대한 예산과 더불어 많은 연구가 활발히 진행중이다. 미국을 포함한 선진국에서는 Carbon Tetrachloride(CT), Hexachloroethane Chloroform, Nitrobenzene등을 이미 특정 유독산업폐기물로 지정하고있다. 이와는 반대로 우리나라의 경우 각종 화학공업의 발달과 더불어 독성 유기 화학물질의 사용량이 증가하여 지하수나 토양오염이 심각함에도 불구하고 이에 대한 제거 방법 연구는 거의 전무한 상태이다. 실제로 이들 오염물을 제거하는 처리기술에는 Air stripping과 활성탄 흡착법, 역삼투압법, 활성오니법등이 있으나 이와같은 처리 방법은 오염물질이 한 구획에서 다른 구획으로만 이동할 뿐 오염물 자체를 분해시키지는 못한다. 최근에는 생물학적 산화 기술로 할로젠계 유기화합물을 분해시키는데 이용되고 있으나 단지 용해된 할로젠계 유기화합물에 대해서는 효율적이나 저농도의 오염물에 대해서는 제한을 받는다. 수환경에서 독성 유해 화학물질의 이동경로와 제어 그리고 이들 물질의 생성, 소멸에 대한 충분한 연구가

확립되어 있지 않다. 따라서 이에 대한 계속적인 연구를 통해 유독성 유기오염물질을 제거할 수 있는 연구가 매우 필요하다. 이 연구는 자연계의 광물질(철을 함유한 광물질, FeS, FeS₂)과 점토계 토양을 이용해서 할로젠계 유기화합물의 환원적 분해 반응으로 무독화 하는 것을 궁극적 목적이다. 유독성 할로젠계 유기물의 운명(생성 전환 분해과정)과 환원적 전환 반응에 영향을 주는 인자를 규명하는데 있다. 그리고 유기물의 환원적 분해과정에서 황화철의 촉매적 역할과 반응 속도론에 관한 연구를 한다. 이를 위해서 유독성 유기화합물의 환원적 분해 반응의 Mechanism과 반응에 필요한 최적조건을 실험을 통해 설정하여야한다. 이들 유기화합물들의 환원적 전환 반응에 영향을 미치는 고체/용액간의 반응인자를 규명하고 이들 반응속도론에 관한 연구가 주된 연구목적이다.

2. 실험 방법

모든 실험에 사용된 시약은 다음과 같다.

Hexachloroethane(99%), Tetrachloroethylene(99.9%), Trichloroethylene(99.5%), Disodium sulfide nonahydrate(98%), Hexane(GC analysis(96%)), pentane(GC analysis(99%)),은 Aldrich Chemical Co.,의 특급시약을 사용하였고 철을 포함한 광물질(FeS, FeS₂)(Wards Natural Science)도 모두 특급시약으로 사용하였다.

광물질시료는 N₂가스(순도 99%)가 채워진 polyethylene glovebox 속에서 막자 사발에서 분쇄하였다. 광물질시료는 170~200 mesh sieve로 선별한후 분쇄하여 사용하였다. 실험에 사용되는 증류수는 약 30분 동안 N₂가스(순도 99%)로 purging과 venting을 하여 용액 속의 산소를 제거한후 사용한다. 본 실험의 모든 조건은 산소를 제거하기 위해서 N₂가스를 연속적으로 purging 과 venting할 수 있는 glove box에서 행한다. 모든 실험에 사용한 저장 용기로는 butyl rubber stoppers가 있는 50ml 유리 vial을 사용하였다. sample시료는 유기용매를 각각 1L 비이커에 3~5ml를 주입하고 약 1시간 동안 포화시켜 반응물질로 사용한다. 균일계 수용액 시스템(Homogeneous Aqueous System)과 불균일계 수용액 시스템(Heterogeneous Aqueous System)에서 환원적 전환 반응에 대한 실험은 다음과 같다. 균일계 수용액의 실험으로는 50ml vial에 포화된 유기용매 약36ml 주입하고 0.1M Na₂S용액(tris buffer0.5M함유) 4ml를 주입하고 pH를 조절한다. 그리고 약 100rpm으로 shaking시킨 후 GC를 이용해서 정량분석을 한다. 이와 같은 방법으로 pH와 반응시간을 변수로 환원 반응 실험을 하였다. 불균일계 수용액의 실험으로는 50ml vial에 minerals을 각각 0.2g, 0.35g, 0.5g, 의 변수로 주입하고, 포화된 유기용매 36ml 주입하고 pH를 조절한 후 약 100rpm으로 shaking시키면서 각 시간별로 시료를 추출하여 GC를 이용해서 정량 분석한다. pH 조절은 HNO₃와 NaOH를 사용하였다.

GC분석을 위해서 반응시킨 시료는 0.2 μ m filter로 전처리한 후 시료2ml를 5ml vial에 주입하고 용매 2ml를 주입한 다음 약 1분 동안 격렬히 shaking시킨 후 2~3시간 방치시킨 후 분석을 한다. 여기서 pentane, Hexane는 유기용매 추출용 용매로

사용된다. gas chromatograph(GC)는 HP6890(Hewlett Packard, USA)를 사용한다. GC분석에 사용되는 column으로는 type HP-5 capillary column(30m×0.25mm, 0.25 μ m film thickness ; Hewlett Packard)을 사용하고 검출기는 ECD(Electronic Captured Detector)를 사용한다.

분석조건으로는 column, injector, detector온도를 각각 50℃에서250도 까지 승온으로 분당25도, 250도, 300도로 한다. carrier gas는 N₂를 사용한다. 시료 주입량은 1 μ l를 주입하였다.

참고문헌

- Rene P. Schwarzenbach and Philip M. Gschwend, 1990, In *Aquatic Chemical Kinetics*.;Stumm,W.,Ed.;John Wiley & Sons,Inc;New York ; pp 224-225
- Gilles, E. J and Michael, G. B., .1986, "Heavy Metal Adsorption by Sulfide Mineral Surface"; *Geochem*, ; pp 1455-1463
- Andrews, R. I., 1975, "*Environmental Consequences and Controls Proc Int Conf Heavy Metal in Environment*"Toronto ; pp 645-675
- C.A.J. Appelo and D.Postma 1994, *Geochemistry Grounwaterand Pollution* ; A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands ; pp 263-264
- 한동석, 1992. 2., Detoxification of Chlorinated Chemicals by The Reductive Dehalogenation Process, 계명대학교 석사학위논문.