

철을 포함한 광물질에 의한 염소계 유기용매의 흡착반응에 관한 연구

허재은^{*}, 김성국¹, 최규한, 윤선희, 김태우, 박정문², 김정배
 계명대학교 환경과학과, 계명대학교 화학과¹, 계명대학교 낙동강
 환경원²

1. 서론

고도의 경제성장과 함께 공업과 상업의 발달로 유독성 염소계, 브롬계 유기화합물은 지하수를 오염시키고 있다. 이들 유기화합물이 지하 환경에 누출될 경우 생물학적 화학적 분해가 어렵기 때문에 소량의 농도에도 광범위한 지역을 오염시키고 토양이나 지하수에 농축된다. 최근 염소계 유기 용매를 함유한 수용액을 처리하는데 상당한 관심을 끌고 있다. 철(iron)과 같은 0가 금속(zero-valent metal)에 의한 염소계 유기 용매의 환원반응이 하나의 접근방법으로 많은 관심을 갖게 되었다. 철(iron)을 이용한 염소계 용매의 수용액 상에서 환원반응은 Sweeny, Senzaki와 Kumagai등에 의해 연구되었다. 수용액 상에서 유기용매는 철 표면(iron surface)에 흡착하여 철 표면의 산화와 동시에 철로부터 전자를 제공받아 환원적 분해 반응이 일어나기 때문에 철 표면적에 강한 영향을 받는다. 즉 소수성 표면 자리(site)에 유기물이 흡착되기 때문에 철 표면 특성에 의해 환원반응속도가 결정된다. 표면 반응에서 반응물 분자는 고체 표면에 흡착하여 표면과 결합하여 분해반응(화학반응)을 하거나 분자가 실질적으로 남아서 그대로 흡착되어 있는 미반응(nonreactive)을 할 것이다. 화학반응이 일어날 때 환원 생성물은 site에서 반응물 용액분자와 함께 더욱 반응하기 전에 고체 표면 site로부터 탈착 반응을 한다.

본 연구의 목적은 혐기성 조건에서 Hexachloroethane(HCA), tetrachloroethene(PCE), trichloroethene(TCE)과 같은 유기용매의 흡착반응과 철 표면의 소수성 표면(hydrophobic surface)과 친수성 표면 자리(hydrophilic surface site)를 정량적으로 계산한다.

2. 재료 및 실험방법

본 실험에서 사용한 시약으로서 Hexachloroethane, tetrachloroethene, trichloroethene, Hexane, FeS, FeS₂는 Aldrich Chemical Co.,의 특급 시약을 사용하였다. FeS, FeS₂의 시료는 99% 고순도 N₂가스가 채워진 polyethylene glovebag속에서 막자사발을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 170~200 mesh sieve로 선별하여 사용하였다. 실험에 사용되는 증류수는 용액 속의 산소를 제거하기 위해서 약 20~30분 동안 N₂가스로 purging과 venting을 하여 사용한다.

본 실험의 모든 조건은 산소를 제거하기 위해서 N₂가스를 연속적으로 purging and

venting할 수 있는 glove box에서 행한다. 모든 실험에 사용한 저장 용기로는 butyl rubber stoppers가 있는 50ml 유리 vial을 사용하였다. 실험에 사용한 Hexachloroethane은 1L비이커에 1ml를 주입하여 약 1시간 동안 포화시켜 반응물질로 사용하였다.

염소계 유기용매에 대한 시간에 따른 흡착실험은 borosilicate crimp-top serum vials(35ml)에서 수행했다. FeS와 FeS₂광물질을 0.35g을 vial에 넣은 후 유기용매가 함유된 수용액을 vial에 주입하고 pH를 조절한다.

반응 시간은 5~10분 간격으로 약 2시간동안 매번 1.0ml씩 추출한다.

pH를 조절한 후 약 100rpm으로 shaking시키면서 각 시간별로 시료를 추출하여 GC로 분석하였다. pH 조절은 0.5M HNO₃와 0.5M NaOH를 사용한다.

총 표면자리를 구하기 위해서 수용액상에서 FeS/FeS₂에 대한 표면전위를 측정하기 위해서 전 pH영역에서 zeta potential을 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광물질의 표면 특성

환원제로서 FeS와 FeS₂의 주된 역할은 철 표면에 흡착하여 환원적 분해반응에 일어나기 때문에 표면 특성은 매우 중요한 역할을 한다. 표면의 소수성 자리(site)는 소수성인 유기용매의 흡착반응과 밀접한 관련이 있다. zeta potential을 측정한 data로부터 표면의 소수성과 침수성을 계산하여 흡착반응 속도를 비교분석하였다.

3.2 흡착 반응 속도론

철(iron)고체표면에서 유기용매의 흡착 반응 속도는 전 환원적 분해반 속도 결정단계가 된다. 반응 속도상수와 반응차수를 계산하였다.

참고문헌

- Ebersson, L. "Electron transfer reaction in organic chemistry." Berlin, Germany, Springer Verlag, (1987)
- Ricard, A. L., Werber, E. J. "Reaction Mechanism in Environmental Organic Chemistry." (1994): 198~199
- 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
- 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