

영가금속에 의한 Endosulfan I 과 II 의 환원분해에 미치는 계면활성제의 영향

Effect of surfactants on reductive degradation of Endosulfan I and II by ZVM

김진영, 김영훈, 신원식**, 전영웅, 송동익*, 최상준

경북대학교 환경공학과

* 경북대학교 화학공학과

** 금오공과대학교 환경공학과

(E-mail: youngkim@knu.ac.kr)

ABSTRACT

Reductive dechlorination of endosulfans was studied with zero valent metals (ZVMs) and bimetals in aqueous batch reactors. The effect of surfactants was evaluated. Endosulfan was successfully dechlorinated with zero valent iron. However, a bimetal, palladium coated iron (Pd/Fe) showed a highly enhanced reactivity for both endosulfan I and II indicating palladium act as a dechlorination catalyst on the iron. The effect of surfactants on degradation with ZVM has been very controvertible. Variable concentration of a nonionic surfactant, Triton X-100 and an anionic surfactant, SDS were added into the reactor with ZVM. The reaction rates of endosulfan were increased with both surfactants. In the case of Triton X-100, the reaction rate was increased with the increasing surfactant concentration up to 400 mg/L. Addition of small amount of surfactant under the CMC, the reaction rate was increased. However, the enhancing effect was diminished when a higher concentration of surfactant (1,000 mg/L) was used. Current study implicate that the surfactant adsorbed on the metal surface might increase the surface concentration of endosulfan resulting in the increased reaction rate. However, partitioning of endosulfan into the micelle formed at the high concentration of surfactant diminish the enhancing effect by reducing the contact chance between target compound and the metal surface.

Key words : Endosulfan, Triton X-100, SDS, ZVMs(zero-valent metals), CMC, Pd/Fe

1. 서론

영가금속을 이용한 난분해성 염소유기화합물의 환원적 분해는 최근 10여년간 매우 집중적으로 연구되어왔다. 영가금속은 매우 높은 환원 포텐셜을 가지고 있어서 금속의 산화과정에서 나오는 전자를 환원반응에 이용한다. ZVI를 이용한 화학적 처리기술은 경제성과 적용성에서 주목을 받고 있으나 비교적 반응이 느리며 장기간 사용시 금속표면에 산화피막이 형성되어 반응성을 떨어뜨린다는 단점을 갖고 있다. 이러한 장단점을 가진 ZVI는 현재 PRB(Permeable Reactive Barrier, 반응벽체)의 형성물질로 가장 많이 사용되고 있으며, 계면활성제 또한 토양세척은 물론 고정화층 기술과 같은 지하환경의 오염처리기술에 널리 사용되고 있다. 그러나 계면활성제가 ZVI의 반응에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 계면활성제를 사용한 토양 및 지하수 복원기술이 영가철을 사용하는 PRB와 병행하여 적용될 수도 있음을 설명하기 위하여 실험을 행하였다. 영가금속에 의한 난분해성 물질인 endosulfan의 환원적 분해를 연구하고 계면활성제 첨가시 ZVI에 흡착된 계면활성제가 endosulfan의 화학적 분해에 미치는 영향을 연구하는 한편, 계면활성제의 농도에 따른 endosulfan의 환원적 분해 효과를 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 연구재료

본 연구에서는 Fisher사의 100 mesh Zero-Valent Iron(ZVI)를 사용하였다. 계면활성제는 바이온성 계면활성제인 Triton X-100을 사용하였으며, Sigma Chemical로부터 구입하였다. 난분해성 화합물로는 Chemservice에서 구입한 endosulfan(순도 99%)을 사용하였다.

2.2 실험방법

(가) endosulfan의 수용액상에서의 분해

40 ml 유리바이알에 0.5g의 철을 넣은 후 20 ml의 증류수를 첨가한다. 이때 철은 반응을 촉진시키기 위하여 0.05 N HCl로 세척하고 다시 물로 2회 세척한 다음 다시 아세톤으로 세척하여 50°C 이하의 오븐기에 약 3시간 정도 건조시킨 것을 사용하였으며, 좀 더 효과적인 반응을 알아보기 위하여 촉매제인 팔라듐을 영가철에 코팅시킨 것을 사용하였다. endosulfan은 마이크로 실린지로 주입하고 회전식교반기에서 25°C에서 200 rpm으로 교반시켰다. 시간별로 샘플을 채취하여 분석하였다. 분석은 GC-ECD (HP4890D)로 분석하였으며, 모든 실험은 세 번이상 반복하였다.

(나) 계면활성제가 반응에 미치는 영향

계면활성제의 영향을 CMC 보다 낮은 영역과 높은 영역으로 나누어 조사하였다. CMC 보다 높은 계면활성제 농도에서 실험을 실시하여 난분해성 물질이 마이셀안에 존재 할 때의 영향을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZVI에 의한 endosulfan의 수용액상의 분해

그림 1은 ZVI가 없는 경우, ZVI만 있을 때, ZVI를 팔라듐으로 코팅했을 때, ZVI를 산 세척했을 때에 Endosulfan의 분해정도를 나타낸 것이다. Blank에서는 수용액 중의

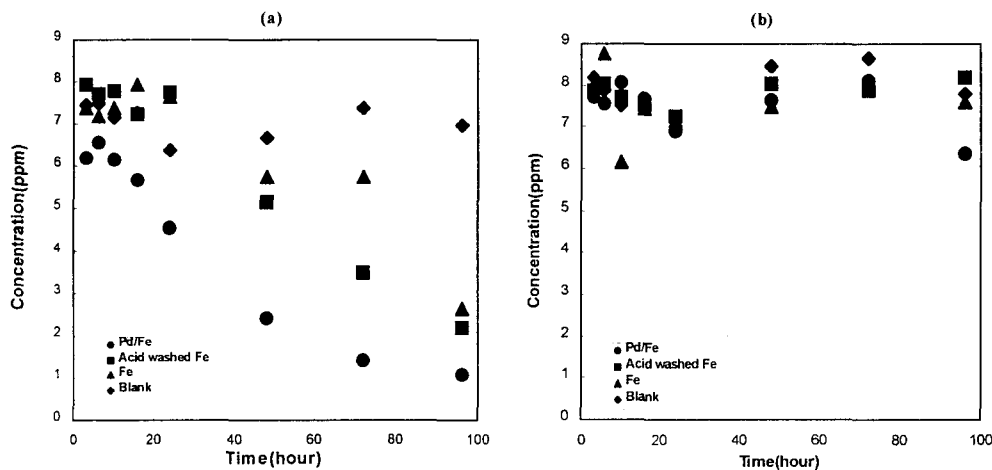


그림 1. ZVI에 의한 endosulfan의 수용액상의 분해. (a) Degradation of Endosulfan I (200 rpm) and (b) Degradation of Endosulfan I (0 rpm)

Endosulfan의 농도가 초기 농도와 별 차이가 없었지만, ZVI가 존재할 때는 Endosulfan의 농도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한 ZVI만 존재할 때보다 ZVI를 산으로 세척했을 때의 농도가 훨씬 더 감소됨을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 ZVI 표면의 산화피막이 제거되어 철의 활성도가 증가했기 때문이다. 이보다 더 빨리 농도가 감소함을 알 수 있는 경우는 팔라듐으로 코팅했을 때 임을 그림 1에서 알 수 있다. 이러한 결과는 팔라듐이 촉매제로 작용하여 철의 활성화를 돕기 때문이다. 분해속도는 교반속도에 의해 차이가 나는데, 이는 그림 1에서 보면 0 rpm에서의 농도감소는 초기농도와 거의 차이가 없었지만, 200 rpm에서의 농도감소는 초기농도의 50% 이상 차이가 남을 알 수 있다.

ZVI에 의한 Endosulfan의 반응은 일차반응속도모델로 설명할 수 있으며, 이에 따라 구해진 반응속도상수(k)는 200 rpm인 경우, Pd/Fe에서 $2.61 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$, 산 세척한 Fe에서 $1.52 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ 였으며, 0 rpm인 경우, Pd/Fe에서 $5.1 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, 산 세척한 Fe에서 $3.6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 였다. 이러한 결과에서 알 수 있듯이 같은 교반속도로 실험을 했을 경우에도 촉매제로 팔라듐으로 코팅한 ZVI에서의 분해속도가 훨씬 빠름을 알 수 있다.

3.2 Endosulfan의 분해에서의 Triton X-100의 영향

그림 2는 계면활성제로서 Triton X-100을 사용하여 endosulfan에 미치는 영향을 알아본 실험이다. CMC(160~200 ppm)이상에서 그리고 이하에서 각각 실험하였다.

그림 2에서 반응속도상수의 값을 보면, 200 rpm일 경우, Triton X-100의 농도가 50 ppm일 때 $1.6 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$, 400 ppm일 때 $5.01 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$, 1,000 ppm일 때 $4.24 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ 이었다. 이러한 결과는 Triton X-100의 농도가 CMC와 비교적 가까운 농도에서 Endosulfan의 분해에 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, CMC 보다 훨씬 큰 농도(1,000 mg/l)에서는 다소 감소함을 알 수 있다. 또한 Triton X-100의 농도가 0 ppm일 때($k = 1.52 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$)와 비교할 때 Triton X-100의 농도가 50 ppm일 때는 반응속도에 큰 영향을 미치지 않지만 CMC 이상일 경우엔 반응속도에

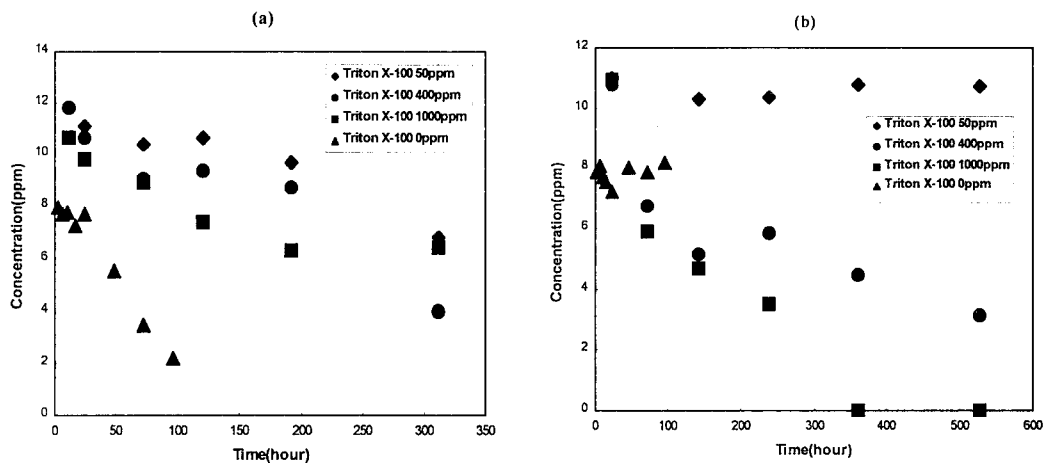


그림 2. Triton X-100이 endosulfan에 미치는 영향. (a) Degradation of Endosulfan I using Acid washed Fe(0) with Triton X-100(200 rpm) and (b) Degradation of Endosulfan I using Acid washed Fe(0) with Triton X-100(0 rpm)

큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 0 rpm일 경우, k 값은 Triton X-100의 농도가 50 ppm일 때 $4.9 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, 400 ppm일 때 $4.1 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$, 1,000 ppm일 때 $5.2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 이었다. 이러한 결과는 200 rpm에서의 결과와 같이 Triton X-100의 농도가 CMC 부근에서 Endosulfan의 분해에 영향

을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한, 수용액상에서는 그림 1에서와 같이 0 rpm인 경우에 농도감소가 거의 없는 반면 Triton X-100에서는 0 rpm에서 농도감소가 50% 이상인 것으로 나타났다.

이상의 결과에서, 교반속도 그리고 ZVI와 계면활성제의 병행은 endosulfan의 분해에 매우 긍정적인 영향이 있다고 사료된다. 현재 비이온성 계면활성제 외에 SDS와 같은 이온성을 가진 계면활성제를 ZVI에 병행하는 실험을 행하고 있으며 ZVI에 계면활성제의 흡착정도를 알아보기 위한 실험도 행하고 있다.

4. 참고문헌

1. Kim, Y. H. and Caraway, E. R., "Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons," Environ. Sci. Technol., 34(10), 2014~2017 (2000)
2. Gregory A. Loraine, "Effects of Alcohols, Anionic and Nonionic Surfactants on The of PCE and TCE by Zero-valent Iron," Wat. Res. 35(6), 1453-1460 (2001)
3. 조현희, 박재우, "Zero-valent Iron에 의한 TCE의 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연용존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구", J. KSEE. 24(4), 689-696(2002)
4. Bizzigotti, G. O., Reynolds, D. A., and Kueper, B. H., "Enhanced solubilization and destruction of tetrachloroethylene by hydroxypropyl- β -cyclodextrin and iron," Environ. Sci. Technol., 31(2), 472~478 (1997)