

철 광물에 의한 헥사클로에탄의 환원적 분해: 반응 속도 연구

김성국* · 박상원

계명대학교 환경대학 환경과학과

Reductive Degradation of hexachloroethane by using Iron Minerals: Kinetics studies

Sung-Kuk Kim* · Sang-Won Park

Faculty of Environmental Science and Engineering Keimyung University

ABSTRACT

Kinetic characteristics dependent on several factors such as iron mineral and organic solvents were investigated. When Fe⁰, FeS and FeS₂ were used as mediators, minerals affecting reaction rate were in the following order : Fe⁰ > FeS > FeS₂ when in contact with C₂Cl₆. The more chloride substituted, the higher reaction rate were observed. The reaction rates were dependent on pH, shaking rate, temperature and specific surface area. 1, 10-phenanthroline and EDTA degradation rates were fast, indicating that they adsorbed on the surface of the iron which makes the electron transfer reaction easy. Nitrate which has π*orbital of molecular can increase electron transfer rate because it is delocalized in its entity. The reaction rates were not affected by hydroquinone. Degradation rates were much enhanced with naturally occurring kaolinite because of the surface corrosion of Fe mineral. However, The reaction rate was not affected by Fe²⁺ or SO₄²⁻ presented in solution.

Key words : Hexachloroethane, Reductive degradation, Iron minerals(Fe⁰, FeS and FeS₂)

요 약 문

수용액상에서 철광물질과 유기 용매간의 반응 속도는 여러 반응인자에 따라 반응 속도 실험을 하였다. Fe⁰, FeS와 FeS₂를 반응 매개물로 C₂Cl₆에 대한 반응에서 Fe⁰ > FeS > FeS₂ 순으로 분해반응 속도가 빠르게 나타났다. 철 광물질에 대해서 C₂Cl₆, CHCl₃, C₂Cl₄, CHCl₃에 대한 분해 반응 속도는 염소 치환기가 적을수록 환원반응 속도는 느리게 일어난다. 환원 반응 속도는 pH, 교반 속도, 반응 온도와 비표면적에 의존적임을 확인하였다. 1,10-phenanthroline과 EDTA 화합물은 고립전자 쌍을 가진 2개의 질소 원자에 의해 형성된 두 자리 킬레이트 작용기가 철 표면에 흡착하여 전자 이동 속도를 증가시켜 분해 반응 속도를 증가시킨다. 즉 분자 π* 오비탈을 가진 질소원자는 비어있는 금속에 비편재(delocalized)되어 전자기동 속도를 증가시킨다. 그리고 hydroquinone은 반응 속도에 영향을 주지 않았다. 자연계에 존재하는 카올리나이트는 철 광물질의 부식을 유발시켜 분해 반응속도를 증가시켰다. 반면 Fe²⁺와 SO₄²⁻와 같은 이온은 반응속도에 영향을 주지 않았다.

주제어 : 헥사클로에탄, 환원적 분해, 철 광물(Fe⁰, FeS, FeS₂)

1. 서 론

하천수와 지하수는 생활환경, 공업용수 및 농업용수로 이용되는 인간에게 제공되는 매우 유용한 수자원이며, 생

활환경과 자연생태계의 환경유지에 중요한 역할을 한다. 그러나 최근 수십년간 공업의 발달로 염소계 유기화합물을 대량으로 생산하게 되었고 그 사용량이 증가함에 따라 유독성 유기화합물에 의한 하천수와 지하수의 오염으로

*Corresponding author : sk6922@detec.or.kr

원고접수일 : 2003. 12. 9 게재승인일 : 2004. 3. 2

질의 및 토의 : 2004. 9. 30 까지

생활환경 뿐만 아니라 자연생태계를 크게 위협하고 있다. 지표층 환경(subsurface environments)에서 염소계 유기 화합물이 방출될 경우 하천수 뿐만 아니라 지하수를 광범위하게 오염시킨다. 특히 공업 제조과정 과정에서 유기 화합물이 폐수와 함께 유출되고 하천이나 지하수로 유입된다¹⁾.

그리고 염소계 유기화합물이 함유된 화학물질을 불법 투기, 처분, 매립됨으로서 지하수의 오염이 더욱 심화되고 있다.

대표적인 염소계 유기화합물인 hexachloroethane, tetrachloroethylene, trichloroethylene 그리고 carbon tetrachloride 등이 자동차산업, 전자산업과 염료 가공 제조업에서 냉매제, 염료, 용매제 등 광범위하게 이용되고 있다²⁾. 염소계 유기화합물은 소수성 성질을 가지며 산화가 잘 되지 않는 난분해성 물질로 토양에 잘 흡착되지 않는다. 특히 소량의 농도에서 토양의 부식물질에 부착되어 광범위한 지역을 오염시키며 식물이나 토양 또는 지하수에 장기간 동안 축적된다³⁾.

염소계 유기용매 또는 방향족유기용매와 같은 오염물을 제거하는 기술에는 air stripping과 활성탄 흡착법, 역삼투압법 등이 있으나 이와 같은 처리법은 물리적 처리법으로 오염물질을 지역적으로만 이동시킬 뿐 오염물 자체를 분해 시키지는 못한다. 최근 염소계 유기화합물이 함유된 수용액을 처리하는 연구에 많은 관심을 끌고 있다. 이와 같은 연구의 접근 방식은 철(iron)광물질과 같은 전이금속을 이용한 환원적 분해반응으로 염소계 유기화합물을 제거하는 방법이다. Sweeny는 환경공학분야에서 철 금속(iron metal)과 같은 전이금속을 이용하여 수용액상에 함유된 저농도 염소계 유기화합물을 환원적 분해반응을 통한 제거 기술을 제안하였다⁴⁾. 그리고 염소계 유기화합물로 오염된 지하수를 철광물질을 이용한 환원적 분해반응을 현장(in situ)에 적용시키는 새로운 처리기술이 Gillham과 O'Hannesin에 의하여 보고되었다⁵⁾. Hexachloroethane과 같은 염소계 유기용매는 대표적인 극성 소수성 물질로 산화반응이 잘 일어나지 않는 난분해성 물질로 전이금속과 같은 매개물을 이용하여 쉽게 산화될 수 있도록 1단계로 환원적 분해반응을 통하여 최종 무해한 물질로 완전 분해 제거될 것이다. Hexachloroethane과 같은 염소계 유기용매의 반감기를 줄이기 위해선 반응매개물의 반응 인자에 따라 환원적 분해 반응속도에 영향을 주는 인자 연구는 매우 중요하다. 수용액상에서 철광물질과 유기용매간의 반응속도가 여러 반응인자에 따라 다르기 때문에 예측하기는 매우 어렵다. 환원적 분해반응 속도는 여러 물리적 및

화학적 반응 인자에 영향을 받는다. 환원적 분해 반응에 영향을 주는 주된 인자는 유기용매의 종류와 광물질의 종류, 광물질의 농도, 그 외 다른 인자로는 용액상에 존재하는 여러 화학 종의 농도, pH, 혼합속도, 온도 등에 영향을 받는다.

혐기성 조건의 수용액상에서 철광물질을 이용한 환원적 분해반응의 주된 목적은 지하수 또는 토양에 오염된 난분해성 유기용매의 반감기를 줄여 최종 무해한 성분으로 분해 시키는 것이다. 유기 용매로 오염된 지하수에는 서로 다른 pH, 온도와 여러 종류의 유기 또는 무기 화합물이 존재하기 때문에 이들에 의한 반응속도의 영향을 고려해야 한다.

본 논문에서는 철광물질과 유기용매간의 분해반응 속도에 영향을 주는 여러 가지 물리적 및 화학적 반응 인자에 대해서 실험을 통하여 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 용액의 제조 및 방법

전 실험과정은 산소가 없는 혐기성 조건을 만들기 위해 N₂ 가스로 연속적으로 주입 세척과 배출 장치가 가능한 글로브(glove)에서 수행하였다. 시료의 표준 원액(stock solution)은 증류수 1 L에 약 10 ml C₂Cl₆를 넣고 약 12 시간 동안 자석 젓개를 사용하여 충분히 포화시킨 후 2배 희석한 것을 사용하였다. 제조된 표준 원액의 초기 농도는 C₂Cl₆(170~160 μM), C₂HCl₅(140~130 μM), C₂Cl₄(130~120 μM), C₂HCl₃(180~160 μM)을 사용하였다. 실험에 사용되는 모든 앰플(ampule, 45 ml)은 실리콘 마개가 있는 빛이 차단되는 갈색 앰플을 사용하였다. 추출용 앰플(5 ml)은 실리콘 마개가 있는 투명한 유리 앰플을 사용하였다. 그리고 앰플 과 추출용 앰플은 10%-질산(HNO₃) 용액으로 1차 세척한 다음 탈염 된 3차 증류수로 세척한 후 약 110°C의 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. 45 ml 앰플에 철 광물질(Fe⁰, FeS, FeS₂)을 각각 0.35 g 씩 넣고 제조된 표준원액을 약 43 ml 넣고 밀봉한다. 밀봉된 앰플은 약 50 rpm의 일정한 속도로 교반시켜 준다. 반응 용액은 일정한 시간마다 시료를 취하여 지용성 0.45 μm 멤브레인 필터(Aldrich Chemical Co.)를 이용하여 여과한 후 GC 분석을 한다. pH 조절은 HNO₃, NaOH와 tris(hydroxymethyl)aminomethane을 각각 0.1 M과 1 M의 용액으로 제조하여 사용하였다. 철광물질은 수용액상에서 부식의 영향으로 pH가 변하기 때문에 pH 조절용 완충용액으로 조절한다.

2.2 분석 방법

GC의 분석을 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 흔들어 준 후 24시간 5°C 냉장 보관한 후 GC 분석하였다. GC 분석은 염소화 유기 화합물에 따라 A과 B 2가지 분석 조건에서 수행되었다.

C₂Cl₆, CHC₂Cl₅와 C₂Cl₄의 GC분석 조건으로는 오븐 온도를 50°C에서 분당 25°C에서 250°C 까지 승온하여 1분간 등온을 유지시킨 후 300°C 까지 승온시켰다. 주입구 온도는 250°C, 검출부 온도는 300°C로 설정하여 분석하였다(A 분석방법).

C₂HCl₃와 *cis*-1,2-C₂H₂Cl₂의 GC분석 조건으로는 오븐 온도를 1분 동안 75°C에서 등온으로 유지시킨 후 분당 15°C에서 250°C 까지 승온하여 다시 1분간 등온을 유지시킨 후 300°C 까지 승온시켰다. 주입구 온도는 250°C, 검출부 온도는 300°C로 설정하여 분석하였다(B 분석방법).

운반가스(carrier gas)는 99.99% 고순도 N₂ 가스를 사용하였으며, 시료 주입량은 1 μl로 하였다.

광물질에 따른 반응 속도실험에서 Fe⁰, FeS와 FeS₂를 각각 45 ml 앰플에 0.35 g 넣고 반응 용액을 43 ml를 넣은 다음 일정 시간의 변화에 따른 반응 용액의 농도를 GC로 정량 분석한다. 온도의 영향에 따른 실험에서는 온도의 증가에 따른 휘발에 의한 소모를 방지하기 위해서 headspace의 공간이 생기지 않도록 반응 용액을 채워 넣고 실험한다. 광물질의 농도 변화에 따른 실험에서는 일정한 반응 용액과 pH의 조건에서 FeS를 45 ml 앰플에 각각 0.15, 0.25, 0.35, 0.55와 0.85 g을 넣고 위와 동일한 방법으로 실험을 하였다. pH의 변화에 따른 반응 속도 실험은 각 광물질에 대해서 45 ml 앰플에 0.35 g을 넣고 pH 3.20, 6.50, 7.50, 9.00으로 각각 조절한 후 위와 동일한 방법으로 실험한다.

카올리나이트와 같은 점토계 광물질을 첨가시킬 경우 광물질로부터의 흡착량을 고려해서 같은 조건에서 Fe가 없는 0.1 g/45 ml의 공시험 앰플 용액을 제조한 후 농도를 보정해 준다. 준비된 앰플에 0.35 g Fe와 0.1 g 카올리나이트를 45 ml 앰플에 넣고 위와 동일한 방법으로 실험을 한다. 1,10-phenanthroline과 EDTA, hydroquinone에 대해서도 미리 준비된 공시험 앰플 용액을 제조한 후 10 mM 용액을 넣고 위와 동일한 방법으로 실험을 한다.

0.5 M Na₂SO₄와 0.5 M FeCl₂ 용액을 제조한 후 반응 용액 앰플에 10⁻³ M의 농도를 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광물질과 유기 용매의 영향

염소계 화합물(C₂Cl₆, C₂HCl₃, C₂Cl₄ 및 C₂HCl₃)을 여러 반응인자에 대한 분해반응 속도실험을 하였다. 철 광물질에 의한 분해반응 속도는 유사 1차 반응(pseudo first order reaction)으로 나타났다. Fe(II)가 과량으로 함유된 토양 광물질에 의한 유기 화합물의 분해 반응 속도상수는 유사 1차 반응으로 나타내며, 다음과 같은 식으로 표현된다⁶⁾.

$$\frac{d[RX]}{dt} = -K_{obs}[RX] \quad (1)$$

여기서 K_{obs}는 유사 1차 반응속도 상수이다. 반응 속도식을 다시 표현하면 식 (2)와 같다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_{obs}t \quad (2)$$

C는 반응 시간 t에서의 농도이며, C₀는 초기농도이다. t는 반응 시간을 나타낸다. 유사 1차 반응속도 상수(K_{obs}) 값의 결정은 시간의 변화에 따른 수용액상 농도의 측정값의 계산치를 선형 관계식을 플롯(plot)하여 최소자승 회귀선(least squares regression)으로 나타낸다. 선형관계에서 기울기는 탈염소화반응 속도상수이다. 유사 1차 반응 속도 상수에 대한 반감기(t_{1/2})는 식 (3)으로 표현된다.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{obs}} \quad (3)$$

철 광물질(Fe⁰, FeS, FeS₂)에 의한 여러 유기 용매의 반응 시간에 따른 분해 반응 속도 상수(K_{obs})를 나타내었다. 속도 상수(K_{obs})는 철(Fe) 광물질에 의한 환원적 분해로 제거되는 속도를 나타낸다. 유기 용매는 대부분 환원 생성물로 변환 반응을 하고 광물질 표면 흡착물질로 존재하지는 않는다. 광물질 표면에 흡착된 유기용매는 빠른 속도로 탈착 반응을 하기 때문이다. Fig. 1은 3종류의 광물질에 대한 시간의 변화에 따른 수용액상에 남아 있는 C₂Cl₆의 농도 측정값을 최적하여 분해 반응 속도(K_{obs})를 나타낸 것이다. Fe⁰, FeS 및 FeS₂에 대해서 반응 속도 상수를 비교해 보면 Fe⁰와 FeS의 속도상수 값은 각각 K_{obs} = 0.0578과 K_{obs} = 0.0518이며, FeS₂(K_{obs} = 0.0207)보

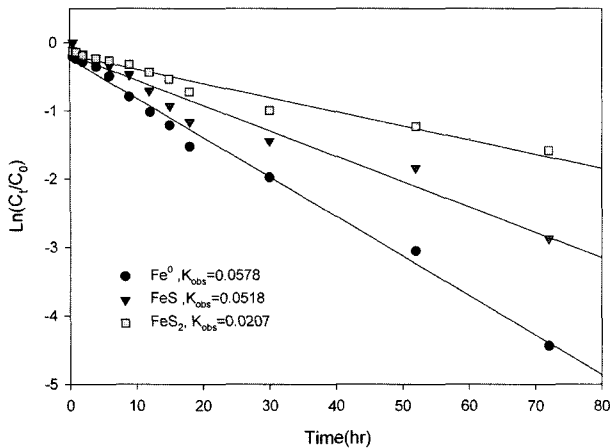


Fig. 1. Reaction rate constants of disappearance of C_2Cl_6 in the presence of Fe minerals at pH 6.50.

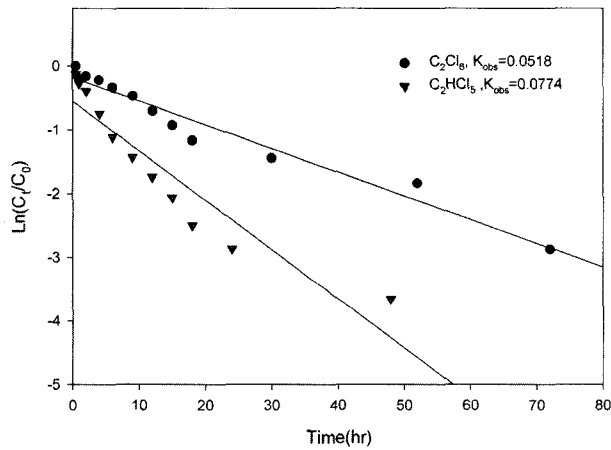


Fig. 2. Reaction rate constants of disappearance of C_2Cl_6 and C_2HCl_5 in the presence of FeS at pH 6.50.

다 훨씬 빠른 반응속도상수 값을 나타내었다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 Fe^0 , FeS와 FeS_2 에 대한 유기용매의 분해반응 속도 실험에서 Fe^0 와 FeS가 FeS_2 보다 환원적 분해 반응 속도가 빠른 것은 FeS_2 보다 소수성 표면자리(site)를 더 많이 가지고 있기 때문이다. 이는 FeS와 FeS_2 에 대한 표면수화밀도(surface hydroxyls site density, N_s)가 각각 0.053 site/nm^2 , 0.205 site/nm^2 로 FeS_2 가 더욱 친수성 표면을 가진다⁷⁾.

Fig. 2는 FeS에 대해서 C_2Cl_6 와 C_2HCl_5 의 분해 반응 속도상수를 비교한 결과 C_2HCl_5 ($K_{obs}=0.0774$)는 C_2Cl_6 ($K_{obs}=0.0518$)보다 빠른 반응속도 상수값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Butler⁸⁾ 등의 철(Fe)광물을 이용한 분해 반응 실험에서 C_2HCl_5 는 C_2Cl_6 보다 분해 반응 속도가 빠르다고 보고하였다. 그리고 FeS 없이 단지 pH 8.3의

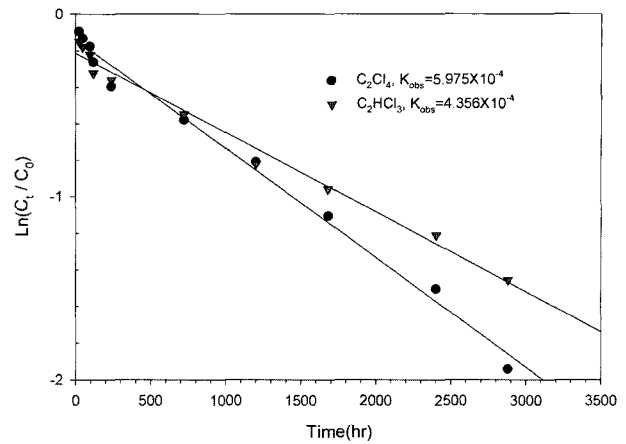


Fig. 3. Rate of disappearance of C_2Cl_4 and C_2HCl_3 in the presence of FeS at pH 6.50.

실험 조건에서 가수분해 반응으로 92%의 환원생성물인 C_2Cl_4 로 매우 느린 분해 반응이 일어났고, 철 광물이 있을 경우에는 매우 빠른 분해 반응 속도를 나타내었다. Vogel⁹⁾ 등은 약알칼리 영역에서 수산기와 같은 반응 매개물에 의해 C_2HCl_5 는 탈수소염소화반응으로 C_2Cl_4 로 분해된다고 보고하였다. Fig. 3에 나타난 C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 에 대한 환원적 분해반응 속도실험에서 각각 $K_{obs}=5.975 \times 10^{-4}$ 과 $K_{obs}=4.356 \times 10^{-4}$ 으로 C_2Cl_6 화합물에 비해 환원 반응 속도가 매우 느리게 나타났다. 이는 염소 치환기가 제거될수록 환원반응이 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 환원반응에 의한 1차 또는 2차 분해생성물인 C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 는 자연계의 산화물이나 미생물에 의한 산화적 분해반응이 쉬워진다.

3.2 pH, 온도, 교반 속도와 표면농도 변화의 영향

본 논문에서는 산화적 용해반응과 함께 유기 용매의 환원반응으로 철에 의한 탈염소화반응 속도를 이해하기 위해서 pH와 교반(shaking) 속도의 영향에 대해서 실험하였다. 염소계 유기용매의 환원적 분해반응 속도는 광물질의 표면특성에 의존적이며, 수용액상에서 광물질의 표면은 pH에 상당히 의존적이다. 즉 낮은 pH에서는 표면 부식 반응 속도가 증가하고, 높은 pH에서는 철 수화물에 의한 표면 침전을 형성하여 표면 부식을 방해한다. 낮은 pH에서의 표면 부식반응은 에칭(etching)과 피팅(pitting)에 의해 비표면적을 증가시킨다. 즉 표면 부식이 많이 일어날수록 볼록면(steps), 모서리(edges)와 오목면(kinks)을 형성하여 표면 자리밀도를 증가시킨다. 반대로 표면에 수산화 착물이 형성될 경우 광물질의 표면 자리 밀도를 감소시킨다.

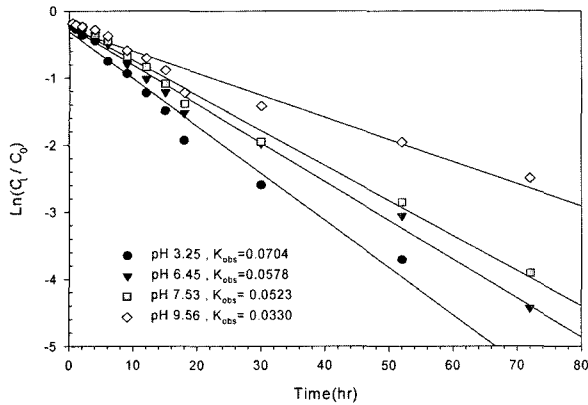


Fig. 4. Reaction rate constants of disappearance of C₂Cl₆ in the presence Fe⁰ as a function of pH.

Stumm¹⁰⁾은 철(Fe)광물질의 용해 속도는 pH에 의존적이며 pH가 증가하면 용해 반응 속도는 감소한다 하였다.

- 1) H⁺의 증가는 Fe²⁺의 용해(dissolution)가 쉬워진다. 광물질 표면상에서 Fe²⁺에서 Fe⁰로 전하(charge)의 환원은 고체 표면에 전하 결핍이 야기되며 용액상의 전하의 균형을 이루기 위해서 H⁺ 의존성을 가진다.
- 2) 철(Fe) 광물질의 표면 흡착 반응은 pH의 증가에 따라 표면 반응 자리가 줄어든다.
- 3) 열역학적으로 철 광물질 표면에서 유기용매의 흡착 반응은 pH 의존성이 크다. 결국 pH의 증가에 따라 전자 이동 반응의 자유 에너지(Gibbs free energy)는 감소한다.

Fig. 4는 Fe⁰ 광물질에 의한 pH 변화에 따른 C₂Cl₆의 환원적 분해반응 속도 실험 결과를 나타내었다. pH가 증가할수록 속도상수(K_{obs}) 값은 감소하였다.

Table 1은 철(Fe)광물질에 대한 여러 유기 화합물에 대한 pH변화에 따른 K_{obs} 값과 반감기(t_{1/2})을 나타내었다. FeS의 경우 pH 3.20에서 C₂Cl₆의 분해 반응 속도는 0.0704 hr⁻¹으로 나타났으며, pH 9.0에서는 0.0330 hr⁻¹로 반응 속도는 감소하였다. Fe⁰와 FeS₂에 대해서도 pH의 증가에 따라 C₂Cl₆의 분해 반응 속도는 감소하였다.

서로 다른 온도에서 분해 반응속도 상수(K_{obs})와 활성화 에너지(E_a)는 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$K_{obs} = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

$$\ln K_{obs} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

A와 E_a는 lnK_{obs}와 1/T를 플롯하여 구한다.

Table 1. Effect of pH on rate constants and half-lives for dechlorination of chlorinated compounds by Fe minerals

Compound	Minerals	pH ^a	K _{obs} (hr ⁻¹) ^b	t _{1/2} (hr) ^c
C ₂ Cl ₆	Fe ⁰	3.20	0.0704	9.80
		6.50	0.0578	11.9
		7.50	0.0523	13.2
		9.00	0.0330	21.0
C ₂ Cl ₆	FeS	3.20	0.0581	11.9
		6.50	0.0518	13.3
		7.50	0.0484	14.3
		9.00	0.0309	22.4
C ₂ Cl ₆	FeS ₂	3.20	0.0252	27.5
		6.50	0.0207	33.4
		7.50	0.0202	34.2
		9.00	0.0154	45.0

^aSolution pH were established using HNO₃, NaOH.

^bValues of K_{obs} were calculated by iterative solution of the first-order rate law for C₂Cl₆ disappearance. i.e., [C₂Cl₆]_t = [C₂Cl₆]₀e^{-kt}

^chalf-lives

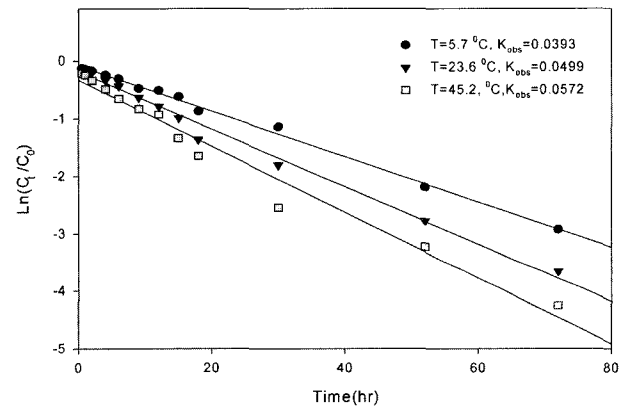


Fig. 5. Reaction rate constants of disappearance of C₂Cl₆ as a function of temperature in the presence of FeS.

Fig. 5는 FeS에 의한 C₂Cl₆의 환원적 분해반응에서 온도의 변화와 시간의 변화에 따른 K_{obs} 값을 나타내었다. 온도의 변화는 5.7°C, 23.6°C와 45.2°C에 대해서 실험을 했으며, 온도가 높을수록 K_{obs} 값이 증가하였다. 각 광물질에 대한 온도 의존성은 분해 반응속도 상수(K_{obs})와 활성화 에너지(E_a)의 관계식으로부터 설명할 수 있다. 3종류의 광물질에 대해서 온도의 영향을 조사하기 위해서 FeS와 같은 온도의 실험 조건에서 Fe⁰와 FeS₂의 K_{obs} 값을 결정한 후 Fig. 6과 같이 lnK_{obs}와 1/T에 대해서 플롯하여 기울기로부터 E_a를 구하였다. Fe⁰, FeS와 FeS₂에 대한 E_a 값은 각각 6127.08 KJ/mol, 6954.16 KJ/mol과 12,769 KJ/mol로 나타났다. Fe⁰와 FeS의 활성화에너지는 FeS₂ 보

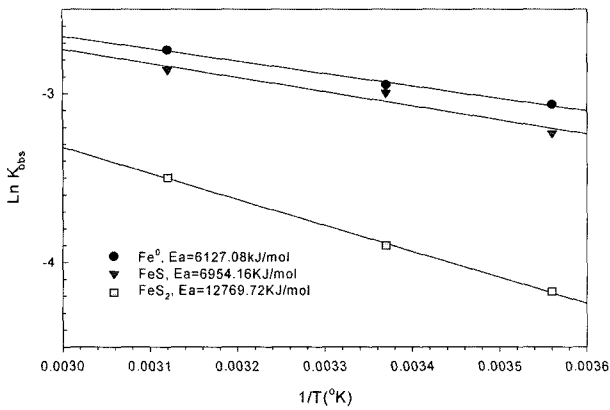


Fig. 6. Plots of $\ln K_{obs}$ vs. $1/T$ using value of K_{obs} obtained for each C_2Cl_6 at pH 6.5.

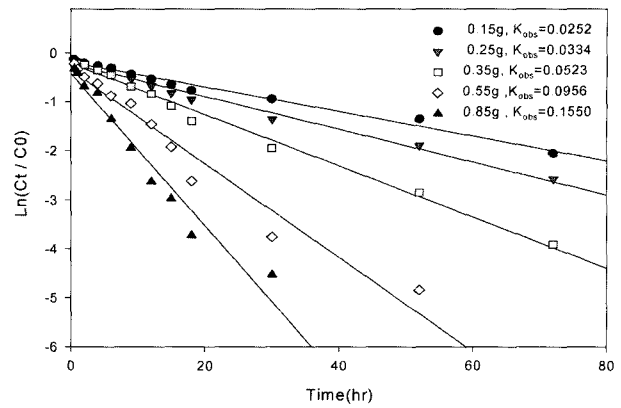


Fig. 8. Rate of disappearance of C_2Cl_6 in the presence FeS as a function of surface concentration.

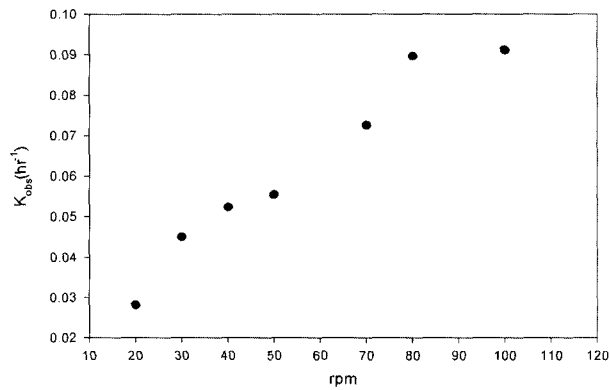


Fig. 7. Effect of shaking rate on rate constants for C_2Cl_6 in the presence of FeS.

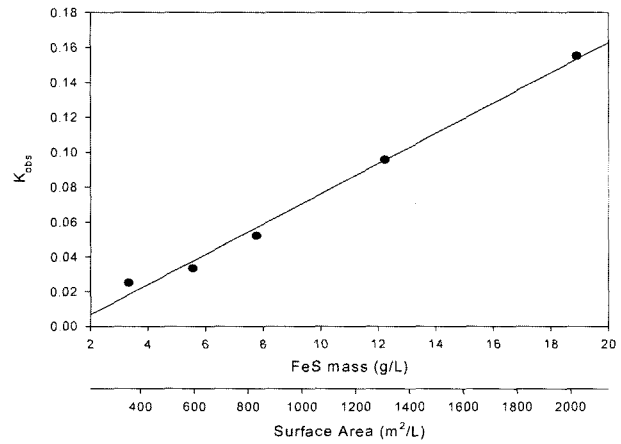


Fig. 9. Effect of surface area on rate constants for C_2Cl_6 reductive degradation in the presence FeS.

다 낮게 나타났다.

염소계 유기화합물의 환원적 분해반응은 Fe/H₂O 계면에서 일어나기 때문에 교반 속도는 Fe 표면으로 반응물의 이동 속도를 증가시키는 물리적인 인자로 작용한다. 반응물이 Fe 표면에 이동하는 속도는 교반 속도에 의해 결정된다. 즉 교반 속도는 Fe 표면으로 반응물의 확산 속도를 증가시킨다. Fig. 7은 FeS에 의한 C_2Cl_6 의 분해반응에서 교반 속도를 20 rpm에서 100 rpm으로 증가시켰을 때 K_{obs} 값은 교반 속도의 증가에 따라 증가하였으며, 약 80 rpm 이상의 교반 속도에서 반응 속도는 크게 증가하지 않았다.

그리고 유기 화합물의 분해반응 속도가 표면반응에 대한 의존성을 조사하기 위해서 철 광물질의 표면적의 변화에 따른 반응 속도 실험을 하였다.

Fig. 8은 FeS의 표면 농도 변화에 따른 C_2Cl_6 의 환원적 분해 반응 속도의 영향을 조사하였다. 0.15 g/43 ml FeS의 표면 농도에 대해서 K_{obs} 는 0.0252 hr⁻¹로 나타났지

만 0.85 g/43 ml FeS의 표면농도를 증가시켰을 경우 K_{obs} 는 0.1550 hr⁻¹로 반응 속도가 증가하였다. FeS의 균일한 평균 입자 크기에 대해서 광물질의 농도 증가는 비표면적이 증가하기 때문에 반응 속도가 증가하였다는 것은 표면반응에 상당히 의존적임을 확인하였다. Fig. 9는 광물질의 농도와 K_{obs} 의 선형 관계식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{obs} = 8.667[\text{surface area}] - 0.0105$$

여기서 n=5에 대해서 $K_{obs} = 0.99$ 이다. 기울기는 광물질의 표면 농도 변화에 따른 분해반응 속도상수(K_{obs})이다.

3.3 용액 유기/무기물의 영향

유기오염물질의 분해반응 과 오염물질의 이동에 대해서 이해하기 위해서는 지질 화학적인 영향은 매우 중요하다.

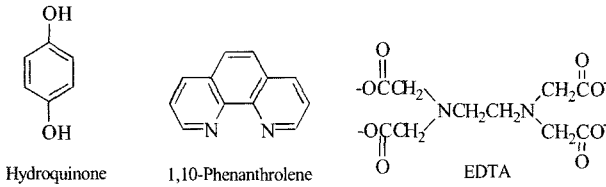


Fig. 10. Various organic compounds used for Fe⁰ experimental.

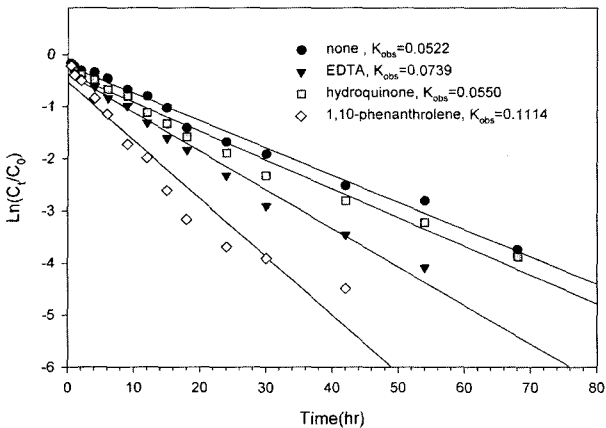


Fig. 11. Effect of organic compounds on rate constants for C₂Cl₆ in the presence of Fe⁰ at pH 6.50.

오염된 토양이나 지하수에는 여러 유기 또는 무기물질이 존재하기 때문에 이들에 의한 반응 속도에 미치는 영향을 고려해야 하기 때문이다. Fig. 10은 hydroquinone, 1,10-phenanthroline, EDTA 같은 유기물이 환원적 분해 반응 속도에 미치는 영향을 조사하기 위해서 첨가된 유기물질이다. Fig. 11과 12는 EDTA와 같은 유기물질과 점토계 지하 광물질인 aluminosilicate 그리고 Fe²⁺와 HS⁻ 이온이 반응 속도에 미치는 영향에 대해서 실험한 결과이다.

Fig. 11은 Fe⁰ 존재 하에서 10 mM hydroquinone, 10 mM 1,10-phenanthroline과 10 mM EDTA가 함유된 C₂Cl₆에 대해서 분해반응 속도에 미치는 영향을 조사하였다. 단지 Fe⁰만 존재할 경우 반응 속도(K_{obs})는 0.052인 반면 10 mM EDTA를 첨가했을 경우 반응 속도는 0.0739로 증가하였다. 그리고 10 mM 1,10-phenanthroline을 첨가했을 경우 반응속도는 0.1114로 상당히 증가하였다.

EDTA과 1,10-phenanthroline이 분해반응 속도를 증가시키는 이유는 이들 화합물의 인접한 탄소원자에 고립전자(lone pairs)를 가진 2개의 질소원자로부터 두 자리(bidentate) 킬레이트 착물을 형성한다. 킬레이틀 착물은 철(Fe) 광물질 표면에 흡착하여 전이이동 속도를 증가시킨다. 이들 화합물은 분자 π* 오비탈이 존재하며, 이들 오비탈은 비어 있는 분자에 비편재 된다. 오비탈에서의 전

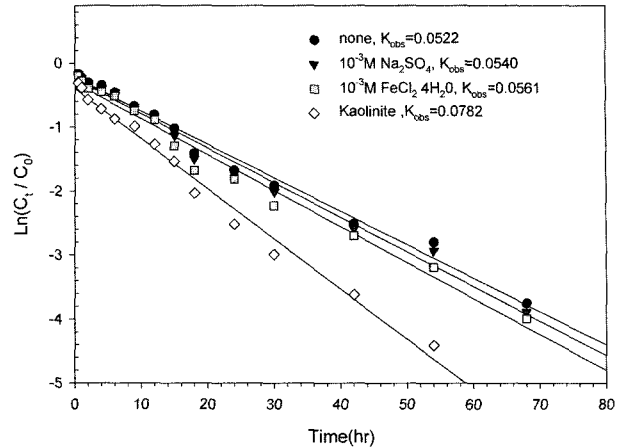


Fig. 12. Effect of various inorganic compound on rate constants for C₂Cl₆ in the presence of Fe⁰ at pH 6.50.

이이동은 금속 원자에 편재된 오비탈에서 일어난다. 그리고 결합길이의 분자구조를 약화시키고 전이이동에 대한 활성화에너지를 낮추어 준다.

10 mM hydroquinone을 첨가 시켰을 경우 반응 속도에 영향을 주지 않았다.

Fe⁰ 광물질에 10⁻³ M SO₄²⁻, 10⁻³ M Fe²⁺ 이온을 첨가 시켰을 경우 C₂Cl₆에 대해서 분해반응 속도에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 SO₄²⁻와 Fe²⁺ 이온을 첨가시켰을 경우 반응 속도를 조금 증가시켰을 뿐 큰 영향을 주지 않았다. SO₄²⁻의 영향은 FeS와 FeS₂의 반응 속도 실험 결과에서 Fe⁰ 광물질과 유사한 결과를 나타내었다. 이는 황화철에서 용해된 S²⁻ 또는 HS⁻와 같은 이온은 열역학적으로 유기물을 환원시킬 수 있는 환원전위를 가지고 있지만 소수성 유기물과 전구 착물을 형성할 수 있는 매개물이 존재하지 않기 때문이다. Fe²⁺ 이온의 경우에도 친수성 작용기로 소수성 유기물과 전구 착물을 형성하지 않기 때문에 유기물의 환원반응 속도에 영향을 주지 않는다. 0.1 g/43 ml 카올리나이트를 첨가시켰을 경우 반응 속도가 증가하였다.

Aluminosilicate를 함유한 카올리나이트 광물질이 존재할 경우 환원적 분해 반응속도를 증가시키거나 충분한 반응 속도를 유지시킬 수 있는 전자 수용체인 양성자를 생성시킨다. 카올리나이트는 수용액상에서 silicic acid와 gibbsite로 용해 반응을 하면서 3개 양성자를 생성시켜 철(Fe)광물질 표면에서 전자 수용체 역할을 하여 광물질 표면을 부식을 증가시킨다. 표면 부식 속도의 증가는 분해 반응 속도를 증가시킨다는 것은 이미 pH의 영향에서 언급되었다. 수용액상에서 카올리나이트에 의한 양성자의 생

