

(사)한국지하수토양환경학회
00년총계학술발표회 5.26~27

**펜톤유사반응에서 OH· (Hydroxyl Radical)과 Reductants
(Superoxide Anion, Hydroperoxide Anion)의 생성속도에 관한
연구**

공성호 · 김용수 · 손국일 · 신현주
한양대학교 화학공학과

**A study on the rate of Hydroxyl Radical and Reductants
(Superoxide Anion, Hydroperoxide Anion) production in
Fenton-like reaction.**

Kong Sung-ho, Kim Yong-soo, Son Guk-il, Shin Hyun-joo

ABSTRACT

The transformation of HCA(hexachloroethane) by Fenton-like Reaction was investigated to show that a reductive pathway in Fenton-like Reaction is responsible for enhanced contaminant degradation. In modified Fenton-like Reaction PCE, Dichloromethane, and TCE were the primary byproducts using HCA as probe. The rate of hydrogen peroxide decomposition, hydroxyl radical production, and reductants production were investigated in iron mineral solution. The degradation rate of hydrogen peroxide and hydroxyl radical and reductants production rates were grater at neutral pH than at the acidic pH.

key words: Hydroxyl radical, reductants, Iron mineral, HCA, Hydrogen Peroxide

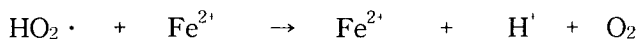
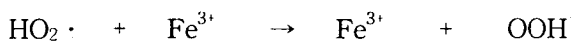
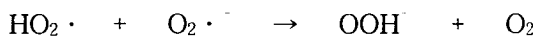
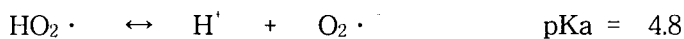
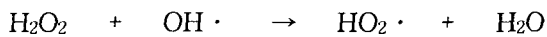
요 약 문

Fenton유사반응에서 유기물질의 환원반응이 오염물질의 분해에 미치는 영향을 알아보고자 HCA의 분해과정을 조사하였다. HCA의 환원과정을 통해서 중간생성물질로 PCE, Dichloromethane, TCE 등이 생성됨을 확인하였다. Hydroxyl radical, reductants의 생성속도 및 과산화수소의 분해속도를 pH의 변화에 따라 조사하였는데 중성의 pH에서 과산화수소의 분해율이 높으며 Hydroxyl radical과 Reductants의 생성속도가 빠름을 확인하였다.

주제어: Hydroxyl radical, 환원제, Iron mineral, HCA, 과산화수소

I. 서론

지난 몇 십년동안 오염된 지하수 및 토양을 복원하기 위한 여러 가지 처리기술이 개발되어져 왔음에도 불구하고 아직 해결하지 못한 중요한 사회적 환경적 문제로 남아있다. 기존의 개발된 지하수 복원기술 중 가장 대표적인 기술로는 Pump and Treat, *in situ* Bioremediation, *in situ* Chemical Oxidation, 등을 들 수 있는데 이러한 처리기술은 오염된 토양으로부터 오염물질의 탈착속도와 NAPLs(Nonaqueous Phase Liquids)로부터 오염물질의 용존속도에 의하여 제한을 받게된다. 따라서 Pump and Treat법을 적용할 경우 수십년동안 깨끗한 세척수를 계속 주입하여야 할 것이다. 그러나 Fenton-like Oxidation을 적용할 경우 1) 오염물질의 탈착속도 및 분해속도가 빠르기 때문에 소요되는 복원기간이 짧으며 2) 활성화된 과산화수소의 형태가 산화제(Hydroxyl radical) 및 환원제(Superoxide anion, Hydroperoxide anion)의 형태로 동시에 존재하기 때문에 산화 및 환원의 효과를 동시에 기대할 수 있는 장점이 있다. 기존의 Fenton Oxidation 및 Fenton-like Reaction은 유기물질내 C-H결합에 대하여 비선택적인 강한 공격력을 갖고있는 OH·의 산화작용으로 설명되었다. 그러나 OH·과의 반응성이 매우 낮은 Aliphatic polyhalogenated compounds ($\leq K_{OH\cdot} = 10^7 M^{-1} S^{-1}$)의 경우에도 그 분해율이 높은 것으로 보고되고 있다. 이러한 결과는 Fenton-like Reaction이 OH·에 의한 산화작용 뿐만 아니라 환원제에 의한 분해작용에 의하여 설명되어질 수 있음을 보이는 결과이며 Watts et al은 최근 연구에서 Fenton-like Reaction을 통해서 생성된 환원물질이 토양에 흡착된 유기물질의 탈착속도를 증가시킴에 따라 분해속도가 증가될 수 있음을 주장하였다. 이러한 Fenton-like Reaction을 통해서 진행되는 몇 가지의 반응 메카니즘을 나열하면 다음과 같다.



$O_2\cdot^-$ (Superoxide anion)에 의한 Quinones의 환원분해, Chlorofom의 환원분해 등의 연구사례가 보고되고 있으며 또한 OOH^- (Hydroperoxide anion)에 의한 Benzo-

quinones의 환원분해작용에 대한 연구 등이 보고되었다. 이처럼 Fenton-like Reaction을 통해서 생성될 수 있는 환원제의 종류는 pH의 변화에 따라서 변화될 수 있으며 또한 환원제의 생성량은 반응물질인 과산화수소와 철광석의 종류 및 주입량에 따라서 변화되어질 수 있다. 그러나 이러한 부분에 대한 명확한 규명이 아직 없는 상태이다. 따라서 본 연구에서는 Fenton-like Reaction을 통해서 환원제의 생성을 확인하고자 하며 또한 과산화수소와 철광석의 농도변화에 따른 Hydroxyl radical 및 환원제의 생성량을 측정하고자한다.

II. 실험 방법 및 재료

Hexachloroethane(99%), Chloroform(Reductants scavenger), n-pentane, FeO(OH), Fe₂O₃, Hydrogen peroxide (35%), Toluene (99%), Nitrobenzene (99%), Iso-propanol (Hydroxyl radical scavenger), n-hexane, H₂SO₄가 사용되었다. Fenton-like Reaction은 40ml vial에 철광석의 농도를 10mM, 5mM, 2.5mM, 1mM로 변화를 두었으며 과산화수소의 농도는 10000, 5000, 2500, 1000, 500ppm으로 구분하여 실험을 실시하였다.

반응이 완료된 vial에 1N H₂SO₄용액 200 μ l를 주입하여 반응을 중단시킨 후 n-pentane 혹은 n-hexane을 사용하여 24시간 동안 Shaker로 추출하였다. 추출이 완료된 후 HP-6890 GC ECD, FID를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 토의

1. Fenton-like Reaction에 의한 HCA, PCE와 Chloroform의 환원

KO₂와 Ether를 DMSO(Dimethyl sulfoxide)상에서 반응시켜 순수한 Superoxide anion(O₂^{·-})을 생성시킨 후 HCA, PCE와 Chloroform을 반응시켜 환원과정중에 생성되는 중간생성물질을 측정하였으며 또한 Fenton-like Reaction에 의한 HCA, PCE와 Chloroform의 분해생성물을 분석하여 비교하였다. 두 반응을 통해서 생성된 중간생성물질의 비교를 통해서 Fenton-like Reaction에 의한 환원작용을 확인할 수 있었다. Fenton-like Reaction은 매우 복잡한 반응이며 중간생성물질이 다시 산화됨에 따라 다른 많은 형태의 산화생성물질이 동시에 측정되었다.

2. 철광석 주입량 및 과산화수소 농도 변화에 따른 HCA의 분해경향

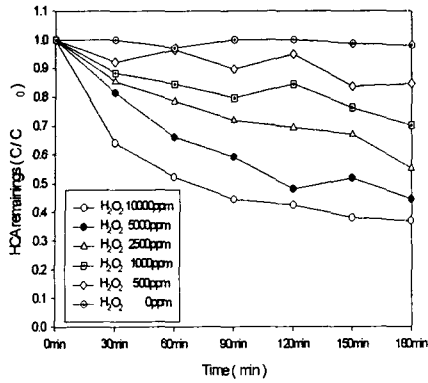


Fig1. Fenton-like degradation of HCA at 1%, 5000, 2500, 1000, 500ppm H₂O₂.

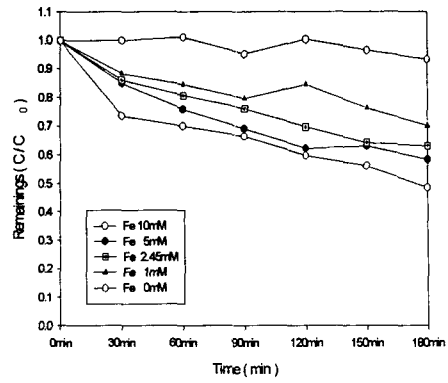


Fig2. Fenton-like degradation of HCA at 10, 5, 2.5, 1mM Iron mineral.

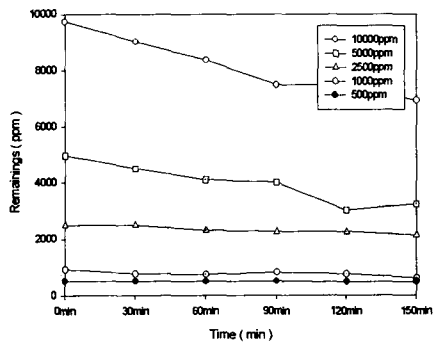


Fig3. Decomposition of Hydrogen peroxide at five H₂O₂ concentrations

IV. 참고문헌

1. Watts, R.J.; Stanton, P.C. *Water Res.* 1999, 33, 1405
2. Peyton, G.R.; Bell, O.J.; *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 1710
3. Walling, C.; Johnson, R.A. *Jour. Amer. Chem. Soc.* 1975, 97, 363