

P-18 FeS/FeS₂에 의한 Hexachloroethane의 환원적 분해 반응 속도론과 반응메카니즘에 관한 연구

김성국^{1*} · 허재은 · 신용일 · 장현숙 · 최상기 · 박상원 · 홍대일¹
계명대학교 환경과학과, 계명대학교 화학과¹

1. 서론

지난 수 십년 동안 공업의 발달로 할로젠계 유기화합물과 니트로계 방향족 화합물은 대량 생산하게 되었다. 그리고 사용량이 증가함에 따라 유해성 유독성 유기화합물에 의한 하천이나 지하수에 대한 오염의 정도는 더욱 가속화되었다. 특히 독성 화학물질의 불법 투기, 처분, 매립으로 발생하는 침출수로 인하여 많은 지하수 공급에 유독성 유기화합물 오염으로부터 위협을 받고 있다. 공업지역, 상업지역과 농업지역에서 발생하는 대부분의 유해성 할로젠계 지방족 화합물은 1개에서 3개 탄소 원자를 가진 브롬계와 염소계 알칸과 알켄계 화합물이다. 이들 화합물에 의해 지하수를 광범위하게 오염시키고 있다.

Carbon Tetrachloride(CT), Hexachloroethane(HCE)과 같은 대표적인 염소계 유기 화합물은 냉매제, 마취제, 염료의 용매로 이용되고 있다.

이들 화합물의 물리적/화학적 특성으로는 휘발성 유기 용매로 용해도가 낮은(CT ; $5 \times 10^{-3} M/l$, HCA ; $2.1 \times 10^{-4} M/l$) 소수성 물질로 유독성과 발암물질로서 잘 알려져 있다. 그리고 생물학적 화학적 분해가 어렵기 때문에 토양이나 지하수에 오염될 경우 오염물 제거가 어렵고 장기간 동안 지하수를 오염시키는 특성이 있다. 특히 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 광범위한 지역을 오염시키며 식물이나 토양 또는 지하수에 농축된다.

실제로 이들 오염물을 제거하는 기술에는 Air stripping과 활성탄 흡착법 등이 있으나 이와같은 처리 방법은 오염물질이 한 구획에서 다른 구획 단지 이동만 할 뿐 오염물 자체를 분해시키지는 못한다. 최근에는 생물학적 산화 기술로 할로젠계 유기화합물을 분해시키는데 이용되고 있으나 저농도의 오염물에 대해서는 처리에 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.

본 연구는 자연계의 광물질(철을 함유한 광물질, FeS, FeS₂)이용해서 염소계 유기화합물의 환원적 분해반응으로 분해시키는 것이 궁극적 목적이며 유독성 염소계 유기화합물의 운명(생성, 전환, 분해과정)과 환원적 전환 반응에 영향을 미치는 고체/용액간의 반응 인자를 규명하는데 있다.

2. 재료 및 실험방법

본 실험에서 사용한 시약으로서 Hexachloroethane, 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.

환원적 변환 반응에 대한 실험으로는 50ml vial에 철을 포함한 광물질을 각각 0.2g, 0.35g, 0.5g, 0.8g의 변수로 주입하고, 포화된 염소계 유기용매를 30ml 주입하고 pH를 조절한 후 약 100rpm으로 shaking시키면서 각 시간별로 시료를 추출하여 GC로 분석하였다. pH 조절은 0.5MHNO₃와 0.5M NaOH를 사용한다.

수용액상에서 환원적 전환 반응 실험과 같은 조건에서 FeS, FeS₂에 대한 환원전위 값을 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FeS, FeS₂에 의한 C₂Cl₆ 환원적 분해반응과 환원생성물의 반응 경로

혐기성조건에서 FeS와 FeS₂에 의한 HCA의 반응에서 중간 반응 생성물로서 PCA와 함께 PCE와 TCE로 환원적 변환 반응 생성물을 나타내었다.

3.2. 광물질의 표면특성에 따라 환원적 분해 반응

환원적 탈염소화 반응은 광물질 표면의 수화되지 않은 부분에서 일어난다. 즉, 친수성 자리의 존재 정도의 차이가 소수성 물질의 환원적 반응에 미치는 영향은 크다.

3.3. 환원적 분해반응 속도론

반응속도론(kinetics)은 환원적 분해반응을 설명하는데 있어 중요한 factor이다. Heterogeneous한 반응에서의 속도론은 pH와 광물질의 표면적에 큰 영향을 받는다.

3.4 C₂Cl₆ 환원적 분해반응에 대한 FeS, FeS₂ 환원전위

분해 Mechanism을 결정함에 있어 표면특성이외에도 광물질의 환원전위를 측정해 봄으로써 광물질의 특성에 따른 결과를 검증해 볼 수 있다.

참고문헌

- Gilles, E. J and Michael, G. B., 1986, "Heavy Metal Adsorption by Sulfide Mineral Surface", *Geochem*, 50, pp 1455-1463
- C.A.J. Appelo and D.Postma 1994, *Geochemistry Groundwater and Pollution*, A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands, pp 263-264
- Werner Stumm, 1992, *Chemistry of the Solid-Water Interface* .; John Wiley & Sons, Inc., New York, pp 313-314

Eberson, L. 1987, *Electron Transfer Reaction in Organic Chemistry.*, Berlin, Germany
, Springer Verlag

Richard A. Larson, Eric J, Weber., 1994, *Reaction Mechanism in Environmental Organic Chemistry*, pp 198-199