

니켈로 코팅된 영가금속을 이용한 4-염화페놀의 환원제거율 평가

신승철¹ · 김영훈² · 고석오^{1*}

¹경희대학교 토목공학과, 산학협력기술연구원, ²안동대학교 환경공학과

Reductive Degradation of 4-Chlorophenol Compound by Nickel-Coated Zero Valent Iron.

Seung-Chul Shin¹ · Young-Hun Kim² · Seok-Oh Ko^{1*}

¹Department of Civil Engineering, Kyunghee University

²Department of Environmental Engineering, Andong National University

ABSTRACT

Reductive dechlorination of chlorophenols by nickel coated iron was investigated to understand the feasibility of using Ni/Fe for the in situ remediation of contaminated groundwater. Zero valent iron (ZVI) was amended with Ni(II) ions to form bimetal (Ni/Fe). Dechlorination of 4-chlorophenol and formation of intermediates was studied using Ni/Fe. Effects of initial contaminant concentration, bimetal loading, presence of humic acid, and solution chemistry were also evaluated. Experimental results showed that Ni/Fe bimetal was so effective that more than 95% of 4-CP degradation was achieved within 240 minutes. Pseudo first-order rate constant for the dechlorination reaction was well correlated with bimetal loading. Humic acid competed for the reactive sites on the nickel coated iron with chlorophenols, lowering the dechlorination efficiency. No significant changes in solution pH were observed in the dechlorination of chlorophenols with Ni/Fe in the absence of buffer, indicating that reactivity of bimetal (Ni/Fe) could be prolonged. Phenol was found as a dechlorination intermediate of the conversion of 4-chlorophenol compound by Ni/Fe.

Key words: Dechlorination, Chlorophenol, Zero valent iron, Metal Catalyst

요 약 문

본 연구에서는 지하수내의 클로로페놀 오염물을 제거하기 위하여 니켈로 코팅된 영가철을 이용한 기술의 적용 타당성을 검토하였다. 영가철을 니켈로 개질하여 4-클로로페놀을 분해하였으며 중간 생성물의 생성에 대하여 조사하였다. 또한, 초기 오염물의 농도, 이종금속의 주입량, 휴믹산의 영향 및 용액의 pH 변화에 따른 오염물의 제거 효과에 대한 영향을 분석하였다. 니켈로 개질된 영가철은 240분 이내에 4-클로로페놀의 95% 이상을 효과적으로 제거하였다. 유사 1차 반응계수에 의하여 평가된 오염물의 제거효과는 개질된 영가철의 주입량에 직접적으로 비례하는 결과를 보였다. 휴믹산의 경우 개질된 영가철의 표면에 대하여 4-클로로페놀과 경쟁관계를 보임에 따라 오염물의 제거효과를 감소하는 역할을 하였다. 영가철만을 단독으로 사용하는 경우와 다르게 개질된 영가철을 사용 시 용액의 pH는 크게 변화하지 않아 개질된 금속의 내구연한이 증가될 수 있음을 보여주었다. 4-클로로페놀의 탈염소화 분해과정을 해석한 결과 페놀회합물이 생성되었다.

주제어 : 탈염소화, 클로로페놀, 영가철, 금속촉매

1. 서 론

금속한 산업의 발달로 각종 염화유기화합물을 생성·배

*Corresponding author : soko@khu.ac.kr

원고접수일 : 2006. 1. 18 게재승인일 : 2006. 5. 24

질의 및 토의 : 2006. 8. 31 까지

출하여 환경오염문제를 가중시키고 인간과 생태계에 치명적인 위협을 주고 있다. 특히 염화페놀의 경우 구체적으로 소독제, 방부제, 농약, 화학 산업원료 등으로 이미 수십년간 광범위하게 사용되었다. 이러한 염화유기화합물의 환경유해성은 다각적으로 나타나고 있는데 대부분 생물학적으로 난분해성이며, 지용성이 높아 생체내의 지방에 축적되기 쉽고, 인체 내에서 발암물질로 작용할 수 있다. 또한 고온에 노출되었을 경우 여러 맹독성 물질이 생성될 가능성이 높고 저장 및 매립 시 차단 물질에 대한 침투성이 높아 매립지의 침출수와 지하수 등에서 자주 검출되고 있는 실정이다.

염화페놀류는 비교적 물에 대한 용해도가 높기 때문에 지표수나 지하수를 통해 쉽게 이동하여 환경에 큰 피해를 줄 수 있다. 이들 물질의 높은 독성과 안정성 때문에 이들 물질의 안전한 처리는 더욱 더 필요하다. 이러한 염화페놀류의 수계로의 배출에 대한 조사·연구를 비롯하여 염화유기화합물에 의해서 야기된 수질오염의 평가 및 이러한 배출로부터 수질오염을 저감할 수 있는 최적기술의 개발 등이 국내 뿐 아니라 전 세계적으로 국가적인 주요 관심사로 대두되고 있다(EPA, 1998).

최근까지 여러 가지 방법의 처리기술들이 염화페놀에 오염된 토양이나, 지하수 및 폐수를 대상으로 개발되어 사용되고 있다. 현재까지는 이러한 염화유기화합물과 같은 난분해성 물질을 처리하기 위한 방법으로 화학적 산화법, 생물학적 산화법, 공기·습식산화법, 소각법 등이 이용되어 왔으나, 이들 방식들은 폐수의 성질과 농도에 따라 처리비용에 큰 차이가 있을 뿐만 아니라 몇몇 방식을 제외하고는 완전한 처리법이 되지 못하고 있는 실정이다(석종혁 등, 1993). 또한, 활성탄 흡착과 Air stripping등과 같은 물리적 처리방법이 이용되어 왔으나 기존의 처리 방법들은 오염물질의 단순한 분리공정일 뿐 추가적인 처리 공정으로 인한 경제적인 측면에서의 한계를 내포하고 있었다(Strier, 1980). 따라서 소각이나 산물학적 분해와 같은 방법으로 염화페놀류의 완전한 제거 방법이 선호되고 있다. 그러나 소각법은 소각시설 자체에 많은 비용이 소요된다는 점 이외에도 2차 오염물이 생성되는 문제점을 가지고 있다(한국과학기술연구원, 1991). 미생물에 의한 방법은 높은 농도에서 이들 염화페놀류가 미생물에 독성을 나타내며 토양이나 수중에 장기간 잔류하기 때문에 쉽게 분해가 되지 않는 단점이 있다. 대안 기술로서 최근에 영가 금속 분말을 이용한 처리기술이 주목받고 있다. 영가 금속을 이용한 처리 방법은 혐기성 조건에서 일어나는 화학적 환원반응으로 오랜 잔류성을 지닌 염화유기화합물과

같은 난분해성 물질들을 탈염소화시켜 무해화하는데 효과적인 것으로 알려지면서 활발한 연구가 진행 중이다. 일반적으로 이 처리기술에 이용되는 금속분말로는 아연, 주석, 니켈, 납, 철 등이 있으며 경제성과 반응성이 좋고, 환경에 대한 독성을 야기하지 않는다는 측면에서 철이 가장 많이 연구, 실용화되어 쓰이고 있다(Sintar et al., 1996; Agrawal and Tratnyak, 1996; Orth and Gilliam, 1996). 반면 아연과 알루미늄은 환원력을 기준으로 한 반응성에서 철보다 우수하나 가격이 비싸다. 그러나 영가철을 사용하여 염화페놀류의 처리를 위하여 영가철을 사용한 기존의 연구결과를 보면 영가철 단독으로는 염화페놀류의 제거에 있어서 매우 느린 반응속도를 가지거나, 처리가 안 되는 등의 문제가 있었다. 따라서 영가철의 반응성을 증가시키기 위한 다방면의 연구가 진행되어온 가운데 대표적인 방법으로 영가철의 크기를 나노단위로 제조하여 비표면적과 단위면적을 증가시키는 방법과(Wang and Zhang, 1997), 팔라듐 등 대표적 수소화촉매를 이용하여 영가철과 이중금속을 형성하여 반응성을 높이는 연구가 진행되었다(김영훈, 2002). 수소화 촉매 중 팔라듐이 많이 연구되어 왔으나 상대적으로 가격이 비싸 현장에의 적용성이 낮다는 단점이 있어서 경제성이 좋은 대안의 금속을 이용할 필요가 있다. 따라서 본 연구의 목적은 수소화 촉매로서 니켈을 사용하여 영가철과 함께 사용할 경우 염화페놀에 대한 적용성을 평가하는 것이다. 염화페놀을 니켈로 코팅된 영가철을 이용하여 분해할 경우의 반응율, 영향인자 및 부산물에 대한 연구를 체계적으로 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용된 영가철(Kanto Chemical Co., Inc)은 전기도성 파우더(98%, electrolytic powder)를 사용하였고, 니켈은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich Co.)를 사용하였다. HCl, NaOH는 시약급(Aldrich Co.)을 사용하였고, 3차 증류수(Aquamax-Ultra, 영린기기)로 실험을 수행하였다. 대표적인 염화페놀 화합물로는 4-chlorophenol(4-CP, 99.5%, Aldrich Co.)을 사용하였다.

오염물 분석은 HPLC(High-Performance Liquid Chromatography, ACME, 영린기기)를 이용하였다. 이동상(mobile phase)으로 Acetonitrile(Sigma Co.)와 3차 증류수의 비율을 7:3으로 혼합하여 사용하였고, 유속은 1 ml/min, 컬럼은 XTerra C-18(Agilent Inc.)을 사용하였다. UV-Detector(UV730, 영린기기)를 이용하여 224 nm에서 분석하였다.

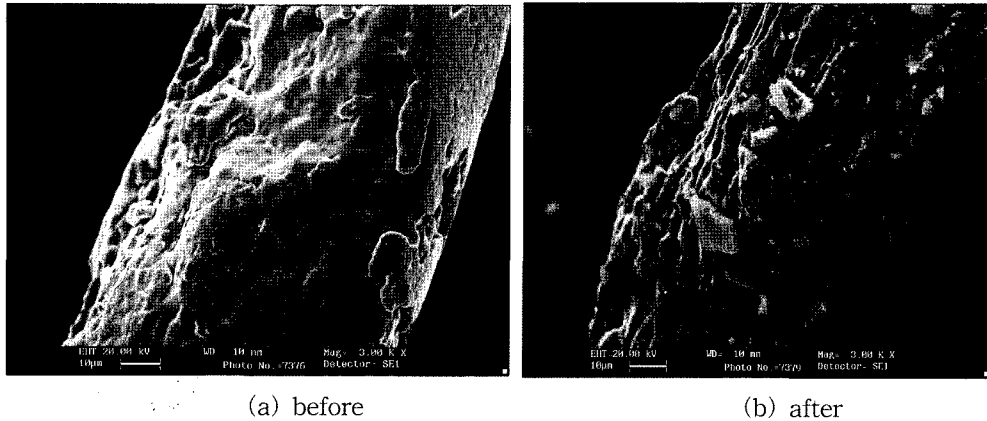


Fig. 1. SEM image of Fe⁰ particles before and after coating of Ni solution.

2.1. 니켈 코팅된 영가철의 제조

본 연구에서는 니켈로 코팅된 영가철의 제조를 위하여 습식을 이용하였다. 건식의 경우 코팅된 영가철(Ni/Fe)의 건조과정 동안 Ni/Fe 금속이 산화되거나 반응성의 변화가 있을 가능성 때문에 실험에 사용할 반응기(200 ml bottle)에 처음부터 만들어서 제조 과정을 거친 후 건조 없이 바로 실험을 진행하였다. 즉, 200 ml 병에 철을 100 g을 넣은 후 HCl 0.05 N 용액을 넣고 20분간 흔들어 영가철 표면을 세척하였다. 이후 질소로 퍼징한 3차 증류수를 넣고 10회 이상 세척 후 미리 준비된 니켈 수용액(5% 수용액)을 주입하고 1시간 가량 교반 후 질소로 퍼징된 3차 증류수로 10회 이상 세척 후 실험에 사용하였다. 니켈의 물질수지(주입량, 세척 후 철에 코팅되어 있는 니켈 양, 수용액상의 니켈 양)를 파악하기 위해 필요한 과정마다 샘플링하여 ICP-AES 장비로 분석하였다. 최종 단계에서 코팅된 니켈의 농도는 니켈을 0.9717 mg, 26.1509 mg, 50.7709 mg 주입한 경우, 각각 0.3551 mg-Ni/g-Fe, 0.5953 mg-Ni/g-Fe, 0.9717 mg-Ni/g-Fe였다. 또한 실험 종료 후 수용액에 포함된 니켈의 농도는 아주 미미한 값을 보임에 따라 영가철에서의 탈착은 없는 것으로 판단되며 수용액에서의 중금속으로 인한 독성은 무시하여도 된다는 결론을 낼 수 있다. 아래의 Fig. 1에 코팅 이전의 영가철과 코팅 이후의 영가철 표면에 대한 SEM 분석결과를 나타내었다.

Fig. 1의 (a), (b)를 비교해보면, 코팅되기 전의 영가철 표면은 매끈하고 균열이 거의 없는 모습이나 코팅 후의 모습은 영가철 표면의 균열이 보이며, 니켈 입자들이 영가철 표면에 코팅되어 있음을 관찰할 수 있다. 여기서 영가철의 표면균열은 니켈이 코팅되는 과정에서 영가철이 니켈에게 전자를 주는 전자공여체의 역할을 하므로 이 과

정의 결과에 따른 영가철의 산화과정 때문인 것으로 판단된다.

2.2. 4-Chlorophenol 제거 실험

니켈의 양은 철 100 g당 니켈 5%용액 6 ml(0.5953 mg-Ni/g-Fe)를 주입하여 습식에 의하여 니켈로 개질된 영가철을 사용하여 실험하였다. 용량 250 ml의 암갈색 병을 반응기로 하였으며, 수용액과 Ni/Fe 비율을 3:1, 5:1, 10:1로 하여 실험하였다. 고농도로 제조된 4-chlorophenol 용액의 일정량을 주입한 후 반응기를 교반하였다. 정해진 시간(30, 60, 90, 120, 180, 240분)에 시료를 채취하여 glass wool로 충전된 pasteur pipette(Volac Co.)으로 여과한 후 HPLC의 auto sampler(Midas Co.)용 2 ml vial에 담아 분석하였다. 또한, 코팅되지 않은 순수 영가철에 의한 4-CP의 제거효율을 평가하기 위해 동일한 방법으로 실험을 실시하였다.

4-CP의 초기 농도별 제거효율 평가를 위하여 농도를 0.078, 0.156, 0.233, 0.311, 0.389, 0.778 mM로 하여 이에 따른 제거효율을 평가하였다. 또한, 영가철 100 g을 기준으로 하여 니켈 코팅농도가 각각 0.355 mg-Ni/g-Fe, 0.595 mg-Ni/g-Fe, 0.972 mg-Ni/g-Fe인 경우의 4-CP 제거효율을 평가하였다.

환원분해에 미치는 용액의 pH 영향을 평가하기 위하여 완충용액으로 HEPES(N-[2-Hydroxyethyl] piperazine-N'-[2-ethanesulfonic acid], C₈H₁₈N₂O₄S)와 인산 완충용액을 사용하여 pH 영향을 살펴보았다. 용액의 pH는 Orion사의 920A 모델을 사용하였으며, 매 샘플링시마다 측정하였다. 또한, 휴믹산의 영향을 살펴보기 위하여 Aldrich 휴믹산을 정제한 후 주입농도를 0, 10, 30 mg/L으로 하여 4-CP의 분해영향을 평가하였다.

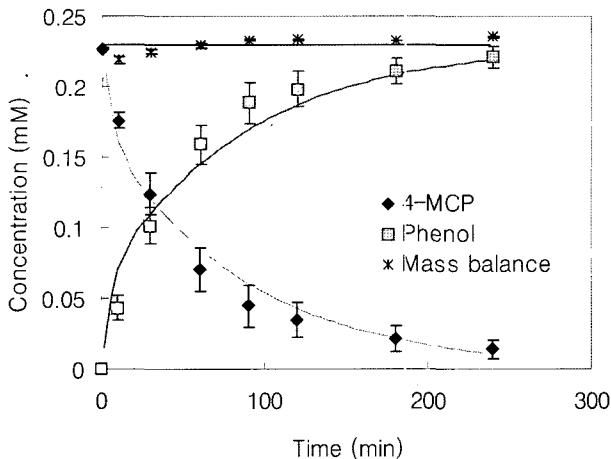


Fig. 2. Reductive dechlorination of 4-CP by Ni/Fe. Nickel coating and bimetal loading was 0.5953 mg-Ni/g-Fe and 200 g/L, respectively.

3. 실험결과 및 토의

3.1. Ni/Fe에 의한 클로로페놀류의 제거효율

예비실험에서 순수한 영가철에 의한 4-CP의 분해는 미미하였으며 영가철 만을 사용할 경우 반응성이 매우 강한 H⁺의 출현을 기대하기 어려워 Cl⁻이온과 H의 치환을 통한 4-CP의 제거가 용이하지 않았다. 즉, 가장 경제적이고 환경적으로 무해한 영가철이 염화페놀에 대해서는 반응성이 없거나 아주 낮은 반응성을 가지고 있음을 의미하고 있다.

반면에 Ni/Fe에 의한 4-CP의 분해는 효과적으로 일어남을 Fig. 2을 통하여 알 수 있다. 즉, 250분 이내에 95% 이상의 제거율을 나타내었다. Ni/Fe를 이용한 염화페놀의 제거기간은, 시스템 내에서 전자원이 되는 영가철에서 전자가 나오고 니켈표면으로 이동한 전자와 니켈에 붙어있는 수소와 함께 작용하여 Cl⁻이온을 떼어내고 그 자리에 H가 치환함으로써 환원적 분해 기작이 진행되는 것이다. 이 과정에서 전자를 내어준 철은 수중의 OH와 결합하여 FeOH류의 침전물들을 생성하여 시스템상의 pH를 높이는 역할을 하게 된다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 4-CP의 분해과정에서 페놀이 검출되었다. 페놀의 벤젠고리가 환원된 형태인 Cyclohexanone과 더 환원이 진행된 상태인 Cyclohexanol의 발생을 지속적으로 분석하였으나 발생되지 않았다. 즉, 페놀의 분해산물인 Cyclohexanone과 Cyclohexanol의 경우 기존에 탈염소반응에 의한 제거가 아닌 벤젠고리의 파괴에 의한 생성물이고 chlorophenol류와 마찬가지로 독성을 띄고 있기 때문에 향후 이 물질의 처리 또한 연구되어야

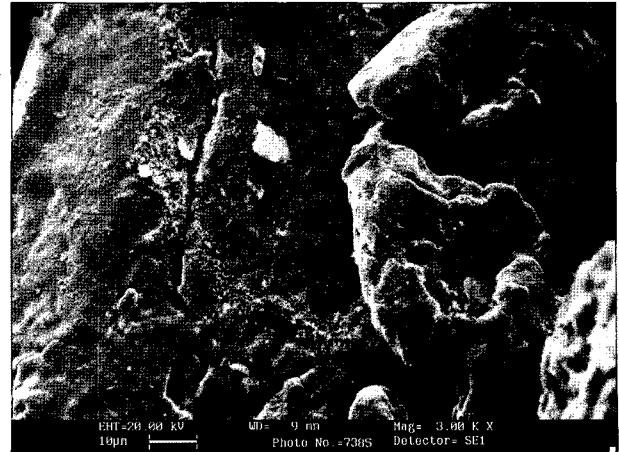


Fig. 3. SEM image of Ni/Fe bimetallic particles after 4 chlorophenol dechlorination ($\times 3000$).

한다. 4-CP의 제거 경향은 예상한 바와 같이 유사 1차반응의 경향을 나타내고 있으며 이는 기존의 다른 문헌에서와 같이 영가철과 유기염소계 화합물과의 결과를 통해서도 증명되었다(Kim, 1999; Helland et al., 1995). 또한, Fig. 2에 표시된 바와 같이 4-CP에 대한 물질수지를 보면 95% 이상을 유지하여 촉매를 이용한 탈염소반응이 주된 반응을 알 수 있다. Fig. 3은 4-chlorophenol을 환원적 분해실험 종료 후의 Ni/Fe의 SEM사진이다. 니켈로 코팅한 직후의 영가철 표면상황에 비해, 환원적 분해실험에 참여한 영가철의 표면의 니켈 코팅량이 작아졌고 상당부분 줄어든 것을 볼 수 있다.

3.2. 영가철 부하량 및 니켈코팅 비율에 따른 4-CP 제거 효율

코팅된 영가철의 부하량에 따른 4-CP 분해율을 평가하였으며 이때, 사용한 수용액과 Ni/Fe의 비율은 각각 3:1, 5:1, 10:1이었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 부하량에 따른 240분 후의 제거율을 보면 3:1의 경우 90.5% 정도의 제거율을 보였고, 5:1의 경우 93.4%의 제거효율을 보였다. 10:1의 경우는 약 50% 정도의 제거효율을 보여 시스템 내에서 전자원이 되는 영가철의 양이 매우 부족할 경우 이에 따른 환원적 제거가 일어나기 어렵다는 것을 알 수 있다. 3:1과 5:1의 비율에 따른 제거율의 차이는 거의 없었으며 이에 따라 일정부하 이상의 수용액의 Ni/Fe 비율에서는 4-CP의 제거에 제한인자가 되지 않음을 알 수 있다.

영가철에 코팅된 니켈의 양을 다르게 하여 각각 0.355 mg-Ni/g-Fe, 0.596 mg-Ni/g-Fe, 0.971 mg-Ni/g-Fe의 농

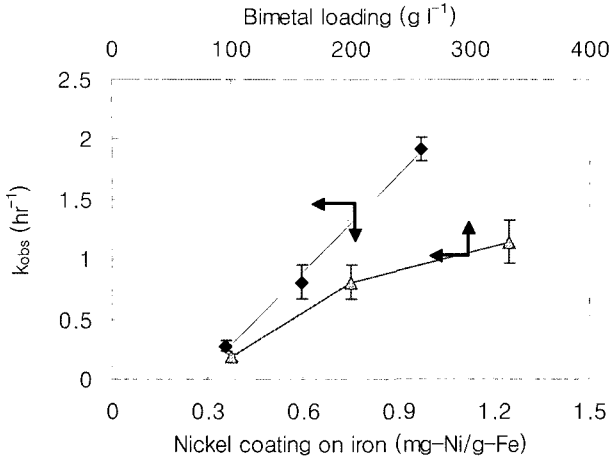


Fig. 4. Effect of nickel coating on iron and bimetal loading on the pseudo-first-order rate constant for 4-chlorophenol. Error bars represent 95% confidence limits.

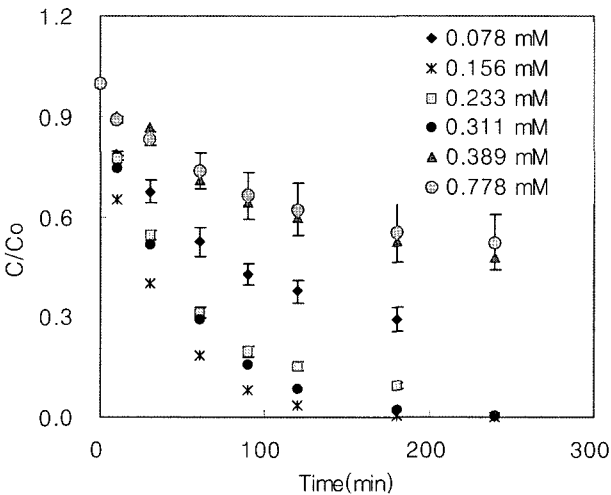


Fig. 5. Removal of variable concentration of 4-CP by Ni/Fe.

도로 실시한 4-CP 제거 실험 결과를 마찬가지로 Fig. 4에 나타내었다. 니켈 농도가 증가할수록 4-CP의 제거효율이 매우 커짐을 보여준다. 구체적으로 4-CP의 제거율은 240분 후 각각 61.4%, 93.7% 및 96.6%을 나타내었다. 시스템 내에서 4-CP의 탈염소기작이 일어나기 위해서는 수소화 촉매인 니켈에 흡착돼있던 수소가 영가철에서 나온 전자와 결합하여 매우 강한 반응성을 지닌 H*를 생성하여야 하며(Graham et al., 2000; 김영훈, 2002), 이 때 발생된 H*는 4-CP의 탈염반응에 기여하게 되는데, 니켈의 양이 많아짐에 따라 그 기작이 매우 활발해짐을 알 수 있다.

Table 1. Pseudo first order reaction rate constant as a function of initial concentration of 4-CP

concentration (mM)	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²
0.0778	0.0066 ± 0.0006	0.9482
0.1556	0.0265 ± 0.0000	0.9942
0.2333	0.0136 ± 0.0025	0.9601
0.3111	0.0211 ± 0.0000	0.9990
0.3889	0.0030 ± 0.0000	0.9379
0.7778	0.0027 ± 0.0008	0.9248

3.4. 4-CP 초기농도에 따른 제거효율

4-CP의 농도를 각 0.078 mM, 0.156 mM, 0.233 mM, 0.311 mM, 0.389 mM, 0.778 mM로 하여 이에 따른 제거효율을 Fig. 5에 나타내었고 그에 따른 1차 반응계수 k_{obs}값을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 5와 Table 1의 결과에서 4-CP의 농도별 제거 순위를 보면 0.156 mM, 0.311 mM, 0.233 mM, 0.078 mM, 0.389 mM, 0.778 mM의 순이었다. 일반적으로 분해율(k_{obs}값)은 초기농도가 작을수록 큰 효과를 보인다고 알려져 있으나 vinyl chloride나 ethylene을 영가철로 환원분해하는 경우에는 초기 오염물 농도와 분해율(k_{obs}값)의 관계는 일정하지 않은 관계를 보이는 경우도 보고되었다(Arnold and Roberts, 2000).

3.5. Humic acid의 첨가에 따른 영향

Fig. 6의 결과를 보면 Humic acid의 주입농도가 클수록 4-CP의 제거효율이 눈에 띄게 줄어들음을 볼 수 있다. Humic acid의 농도가 총유기탄소 기준으로 0, 10, 30 mg/L의 농도를 주입할 경우 4-CP의 1차 반응 상수값은 각각 0.0136, 0.0035, 0.0012 min⁻¹의 값을 나타내고 있다. 시스템 내에 Humic acid의 주입으로 인해 철표면이 Humic 물질들로 덮이게 되므로 4-CP의 효과적 제거에 방해가 된다. 영가철에 의한 환원적 제거반응의 효율을 극대화하기 위해서 일반적으로 산 세척을 실시한 후 이용한다. 즉, 영가철의 표면에서 오염물의 환원반응에 사용될 전자가 나와 니켈로 전달되고 Fe(OH)류의 물질들이 철 표면에서 생성된다. 시간이 흐를수록 철 표면에 Fe(II)나 Fe(III)등의 물질들이 침적되므로 반응이 일어나는 철 표면이 환원적 제거반응에 전자원으로서의 역할을 하지 못하므로 반응이 더디게 일어나게 된다. 이러한 관점에서 Humic acid의 첨가로 인해 반응초기부터 철표면에 Humic 물질들의 침적으로 인해 chlorophenol의 환원적

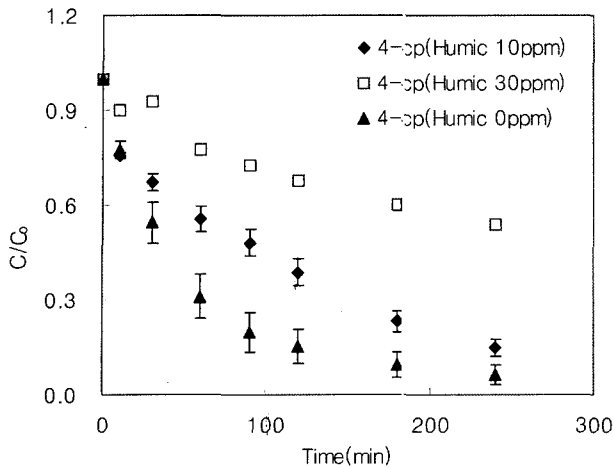


Fig. 6. Removal of 4-chlorophenol with Humic acid.

제거반응에 방해할 하는 것으로 판단된다.

또 다른 영향을 살펴보면, Juhani 등(2002)의 연구에서도 Pentachlorophenol, 2,3,4,6-Tetrachlorophenol, 2,4,6-Trichlorophenol, 2,4-Dichlorophenol의 경우, 한 가지 종류의 Humic acid solution에 각각의 성분을 주입하였을 경우 1차 분해상수(k)값이 작아짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 분자량 및 표면적이 매우 큰 Humic acid가 시스템 내에 존재하면서 클로로페놀류를 구속하고 있으므로, 즉 불규칙하지만 Humic acid의 결합영역(binding site)의 존재로 인해 클로로페놀류가 환원적 분해과정에 참여하지 못하게 하기 때문이다. 또한 시스템 속에 한 가지 이상의 Humic acid가 존재하면 그 1차 분해상수(k_{obs})값은 더욱 작아지게 된다고 보고되고 있다.

3.6. 수용액 pH의 영향

이론적으로 시스템상의 pH가 낮으면 클로로페놀류의 환원적 제거반응의 효율이 좋아진다. 환원적 제거 반응에 수소이온이 반응물로서 사용되기 때문인데 즉, 시스템내의 높은 수소이온농도가 선호된다. 반대로 시스템내의 pH가 높은 경우 영가철 표면에 수산화피막이 형성되어 영가철의 표면에서의 반응을 방해하여 그 반응성을 저해할 수 있다. 그러므로 낮은 pH에서 환원적 탈염소반응이 잘 일어난다. 반응에서 수소이온이 소비되어서 pH가 올라가는 경향이 일반적이지만 물의 환원분해에 의해서도 수소가 생성된다.

완충용액의 사용없이 pH 약 6정도에서 실험을 실시하였고, 240분후 약 0.5정도의 차이가 있었다. 이론적으로는 영가철이 Ni/Fe와 클로로페놀류의 반응에 전자를 내어주면서 부식이 일어나는데 이때 발생하는 OH⁻의 영향으로 pH가 계속 상승하게 되며 대략 pH값이 8이 넘어가게 되

면서, 영가철에 부동태화를 유발하여 금속의 표면에 Fe(OH)₃류의 물질들이 침적되고, 더 이상의 부식반응이 일어나지 않게 하는 작용이 더욱 심화되는데, 본 실험의 경우 초기 pH와 실험이 끝난 후인 240분에서의 pH의 차이가 거의 없었다. 컨트롤과 비교 시에도 거의 차이가 없는 것으로 결론내릴 수 있다. 이러한 현상에 대해서 여러 가지 요인이 있을 수 있다. 먼저 시스템내의 영가철의 양에 비해 제거할 클로로페놀류의 양이 훨씬 적기 때문에 즉, 영가철이 환원적 제거 반응을 일으키면서 발생하는(사용되는 영가철의 양이 적으므로) 부식의 정도가 적게 일어나므로(OH⁻의 발생이 매우 적음) pH의 상승이 240분 내로는 거의 일어나지 않은 것으로 생각할 수 있으나 모든 경우에 맞는 경우는 아닌 것으로 생각된다. pH가 변하지 않는 다른 경우를 생각해 보면 시스템내의 물과 Ni/Fe과의 상호작용에 의해 완충용액을 사용하지 않고도 금속의 침식을 막을 수 있는 완충작용이 존재한다고 추론할 수 있다. 또한, 니켈의 촉매작용에 의한 물분자의 분해로 H⁺의 생성이 증가하는 가능성도 있다고 판단된다.

다음 단계로서 낮은 pH에서 더욱 빠른 제거효율을 얻기 위하여 pH 완충제의 한 종류인 HEPES를 사용하여 실험을 수행하였다. 그러나, 4-CP의 분해반응은 아주 느린 결과를 나타내었다. HEPES를 사용하여 용액의 pH를 6.0으로 유지한 경우 4-CP의 k_{obs} 값(min^{-1})은 0.0008 ($R^2=0.932$)로서 기존의 HEPES를 첨가하지 않은 실험에서의 k_{obs} 값인 0.0135와 비교해 보았을 때 약 5.9%의 효율을 보였다. 제거된 양도 시스템내의 water를 HEPES 0.01로 하였을 경우 240분간의 총 제거율은 약 16.1%로 HEPES를 첨가하지 않은 실험의 경우의 제거율인 93.7%에 훨씬 못 미치는 효율을 나타내었다. 이러한 원인은 HEPES는 분자량이 매우 큰 물질로서 철표면에 흡착되어 철표면이 전자원으로서의 역할을 하지 못하도록 방해한 것으로 이해할 수 있다. 시스템내에서 HEPES의 정확한 반응 메커니즘을 알 수는 없으나 chlorophenol과 Ni/Fe가 공존하는 시스템에서 반응을 통해 발생하는 OH⁻의 초기생성을 억제시키는 효과를 기대하기 어려웠다.

다음으로 pH 완충제의 또 다른 종류인 KH₂PO₄를 사용하여 실험하였다. 이번 실험의 경우에도 앞서 HEPES의 경우와 4-CP의 분해반응은 거의 일어나지 않았다. 그럼 4.22는 시스템 내 KH₂PO₄를 0.01M로 하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 수용액의 pH를 각각 3.09, 6.79, 9.06로 하여 실험을 수행한 결과, pH 3.06인 경우 4-CP의 제거효과는 pH 6.79, pH 9.06의 경우보다 제거효율은 좋았으나 마찬가지로 KH₂PO₄를 사용하지 않은 실험에 비

해 효율이 그다지 좋지 못하였다. 즉, pH 3.06, 6.79, 9.06 각각의 경우 240분간의 제거효율이 16.6%, 15.5%, 11.8%였으므로 KH_2PO_4 를 사용하지 않은 경우의 제거율인 93.7%에 비해 효율이 매우 떨어졌다. KH_2PO_4 가 완충제로서의 기능 보다는 오히려 니켈이 얇게 코팅되어있는 영가철의 표면에 흡착되므로 시스템 내에서의 4-CP와 Ni/Fe의 반응을 방해하는 역할을 한다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 4-CP 오염물이 순수한 영가철로는 환원적 분해반응이 일어나지 않지만 니켈로 개질된 Ni/Fe의 이중금속에 의해서는 4-CP의 물질들이 쉽게 촉매에 의한 환원적 탈염소반응(catalytic dehalogenation)이 일어남을 확인하였다. 4-CP의 분해는 240분 이내에 95% 이상의 제거효과를 나타내었다. 시스템 내에 존재하는 Ni/Fe의 양이 많을수록, 특히 순수한 영가철 양의 증가보다는 영가철에 코팅된 니켈의 양이 많을수록 분해반응의 속도는 선형적으로 증가함을 보였다. 본 연구에서는 세 가지 경우의 니켈의 양에 따른 실험을 실시하였으나, 다양한 니켈 : 영가철 비율을 도출하여 클로로페놀류의 분해에 있어서 보다 효율이 높은 시스템을 만들 필요가 있다. 또한 4-CP의 초기농도에 따라 반응상수가 달라지므로 지하수내의 오염물 농도에 따른 제거효과의 예측에 이의 영향을 고려할 필요가 있다. 지하수내의 용존된 유기물질이 많이 포함되어 있는 경우 개질된 영가철 표면에 흡착되어 반응성이 낮아지도록 하는 역할을 하게 되므로 클로로페놀이 포함된 지하수내의 용존유기물의 농도를 고려하여야 한다. 반면, 단독 영가철과는 달리 니켈로 개질된 영가철의 경우 수용액의 pH가 초기상태로 지속적으로 유지됨에 따라 반응벽체의 수명이 길게되는 효과를 기대할 수 있다. 이상의 실험결과에서 소량의 대표적 수소화 촉매인 니켈로 영가철을 개질시킬 경우 자연계에서 반응성이 낮은 편인 chlorophenol류에 대해서 환원적 분해반응이 가능하다는 것을 증명하였다. 그러나 위에서 살펴본바와 같이 chlorophenol류의 분해 과정에서 생성된 물질들 외에 Cyclohexanone과 Cyclohexanol 에 대한 추가적 분해에 대한 연구가 필요하다.

사 사

본 논문은 경희대학교 자체연구과제의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김영훈, 2002, 팔라듐으로 코팅된 영가철을 이용한 염화페놀류의 환원적 분해, *J. Korean Society of Waste Management*, **19**(5), 623-629.

석종혁, 선용호, 황경엽, 1993, APEG 공정에 의한 유기염소계 유해폐기물의 탈염소화, *한국폐기물학회지*, **10**(1), 1-8.

한국과학기술연구원, 효율적인 유해폐기물 관리시스템 개발에 관한 연구-I (1991).

Agrawal, A. and Tratnyek, P.G., 1996, Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal, *Environ. Sci. & Technol.*, **30**, 153-160.

Arnold, W.A. and Roberts, A.L., 2000, Pathways and Kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, *Environ. Sci. Technol.* **34**(9), 1794-1805.

Graham, L.J. and Jovanovic, G., 2000, Dechlorination of p-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized bed, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3085-3093.

Helland, B.R., Alvarez, P.J., and Schnoor, J.L., 1995, Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron, *J. Hazard. Mater.*, **41**, p. 205-216.

Juhani Peuravuori., Nina Paaso., Kalevi Pihlaja., 2002, Sorption behaviour of some chlorophenols in lake aquatic humic matter. *Talanta* **56**, 523-538.

Kim Y-H, 1999, Reductive dechlorination of chlorinated aliphatic and compounds using zero valent metals: modified metals and electron mediators. Ph. D. Dissertation. Texas A&M Univ, College Station.

March, J. 1985, *Advanced Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York.

Orth, W.S. and Gilliam, R.W., 1996, Dechlorination of Trichloroethylene in Aqueous Solution Using Fe_0 , *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 66-71.

Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, EPA/600/R-98/125, September (1998).

Sintar, D.P., Schreier, C., Chou, C., and Reinhard, M., 1996, Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and Nitrate-Contaminated Water with Zero-valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts, *Water. Res.* **30**(10), 1215.

Strier, M.P., 1980, Pollutant Treatability; A Molecular Engineering Approach, *Environ. Sci. Technol.*, **14**(1), 28.

Wang, C.B. and Zhang, W.X., 1997, Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2154-2156.