

Trichloroethylene의 탈염소화를 위한 금속철 나노입자 합성

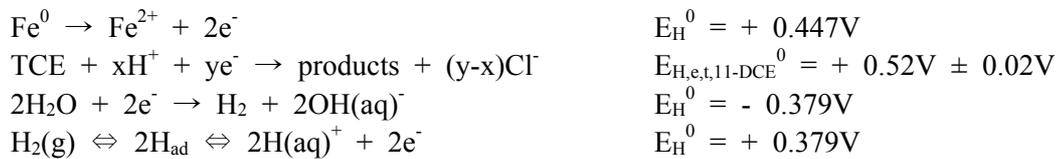
류지혜^{1,2}, 박영권², 서동진¹, 서영웅^{1,*}
¹한국과학기술연구원 청정에너지연구센터,
²서울시립대학교 환경공학과
 (ywsuh@kist.re.kr*)

Synthesis of Zero-Valent Iron Nanoparticles for Dechlorination of Trichloroethylene

Jihye Ryu^{1,2}, Young-Kwon Park², Dong Jin Suh¹, Young-Woong Suh^{1,*}
¹Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
²Department of Environmental Engineering, University of Seoul
 (ywsuh@kist.re.kr*)

1. 서론

염소계 유기 화합물중 하나인 trichloroethylene(TCE)은 자연 상태에서 토양이나 지하수에 존재한다. 이 물질은 calcinogen의 일종으로 자연에서 쉽게 분해되지 않는 안정한 화합물이기 때문에 이를 제거하기 위하여 많은 연구들이 지금까지 진행되었다. 염소계 유기화합물의 탈염소화를 위한 방법 중 금속 철(zero-valent iron; ZVI)을 사용하는 것은 지난 몇 년간 매우 효과적인 방법으로 알려져 왔다. ZVI를 이용한 TCE의 탈염소화 반응은 ZVI 표면에서의 전자 이동으로 반응이 진행되며 반응이 일어나는 과정은 다음과 같다.^[1]



ZVI와 TCE의 반응에서 x와 y값은 생성물에 따라 다르다. 철의 산화에 의해 물이 환원되면서 수소를 생성하는 반응은 TCE의 분해 반응과 경쟁 관계에 있다. 그러나 나노 크기의 철 입자는 수소를 활성화시켜 TCE 제거에 사용함으로써 TCE 탈염소화 반응의 효율을 증가시킬 수 있다.

현재 지하수 정화에 사용되고 있는 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier; PRB)의 충전재로 사용되는 철 입자의 경우 일반적으로 입자가 크기 때문에 표면 반응인 탈염소화 반응이 느리게 진행되고 독성이 있는 중간생성물질을 발생시킨다. 그러므로 반응성을 증가시키기 위하여 나노 크기의 철 입자를 사용하여 비표면적을 넓히거나 귀금속을 금속철 입자에 담지하여 사용하는 연구가 진행되었다.^[2-4]

본 논문에서는 비표면적이 넓고 기공구조를 가지는 에어로젤형 금속철(zero-valent iron; ZVI) 나노입자, 액상 환원법으로 제조한 ZVI 나노입자, Pd, Ni 등이 포함된 ZVI 입자 등의 다양한 철 입자를 제조하여 TCE의 탈염소화 반응에 적용하였다.

2. 실험재료 및 방법

전구체로 iron(III) chloride hexahydrate를 사용하였으며 propylene oxide를 사용하여 솔-겔 방법으로 습윤 젤을 합성하였다.^[5] 준비된 습윤 젤에서 용매의 제거를 위하여 이산화탄소 초임계 건조를 수행하였다. 최종적으로 금속 철을 제조하기 위하여 초임계 건조 후에 얻어진 산화철 형태의 에어로젤을 5% H₂/Ar의 분위기에서 350-400°C로 2시간 동안 환원하였다. 환원 후 상온에서 1% O₂/N₂를 흘려줌으로써 금속 철의 표면을 약하게 산화시켜

공기 중에 노출되었을 때 급격히 산화반응이 진행되는 것을 방지하였다. 환원 온도에 따라 제조된 ZVI 에어로젤의 특성을 규명하기 위하여 BET, XRD, TPR, XPS 등의 분석 기법을 이용하였다.

TCE의 탈염소화 반응은 20°C의 회분식 반응기에서 진행하였다. 이때 사용된 증류수는 2시간 동안 질소를 통과시켜 산소를 제거하였다. 5개의 2 mL septum vial에 각각 0.2 g의 ZVI 입자를 넣고 증류수를 넣어 headspace가 없게 하였다. 여기에 2000 mg/L의 TCE stock solution 5 mL를 넣어 초기 TCE 농도를 5 mg/L로 하였고, shaking incubator를 사용하여 20°C, 200 rpm에서 탈염소화반응을 수행하였다. TCE 초기 농도는 철 입자 없이 같은 조건으로 반응 30분 후에 얻은 값으로 결정하였으며, 비교 실험을 위하여 Alfa에서 마이크로 크기의 철 입자를 구입하여 실험을 수행하였다. 일정시간 마다 자석을 이용하여 철 에어로젤을 분리하고 1 mL의 상등액을 3 mL의 *n*-hexane으로 추출하여 ECD 검출기와 HP-1 컬럼이 장착된 GC로 남아있는 TCE의 양을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

초임계 건조 후의 산화철 에어로젤의 환원 온도를 결정하기 위하여 TPR 분석을 수행하였다. 환원 온도가 높을수록 영가철로 존재하는 비율이 증가하지만 비표면적이 감소하여 탈염소화 반응속도를 감소시킬 수 있다. 그러므로 높은 비표면적의 ZVI 에어로젤을 제조하기 위하여 환원 온도를 산화철 에어로젤의 환원이 끝나는 450°C 이하로 결정하였다(Fig. 1).

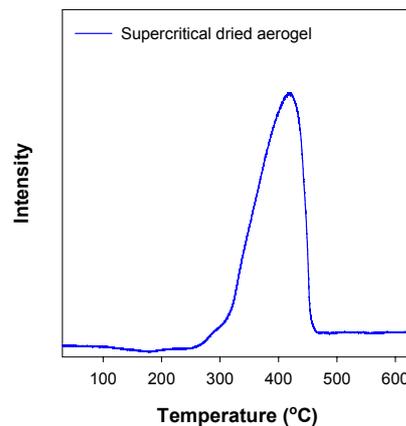


Fig. 1. TPR patterns of iron oxide aerogel after supercritical drying.

Table 1에 다른 온도에서 환원된 ZVI 에어로젤의 물성과 TCE 탈염소화 반응 실험의 결과를 나타내었다. 환원 온도가 높아짐에 따라 에어로젤 구조가 무너지면서 비표면적과 총 기공 부피가 감소하고 입자의 크기가 증가하였다.

다양한 온도에서 환원된 ZVI 에어로젤을 이용하여 TCE의 탈염소화 반응을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시료 E는 Alfa사에서 구입한 철 분말로서, 130°C의 환원분위기에서 1시간 동안 처리한 후 반응실험에 사용하였다. TCE의 탈염소화 반응 결과, 시료 B는 반응 10시간 후 95% 이상의 TCE를 분해하여 반응속도가 가장 높았다. 시료 A의 비표면적은 30 m²/g 으로 시료 B보다 크지만 XRD 분석 결과 58%만 환원되었음을 확인하였다(Table 1). 이때 존재하는 산화철은 충분히 환원되지 못한 것과 환원 후의 산소처리로 인해 표면이 산화된 것으로서 TCE의 분해 반응을 저해하여 반응실험에서 더 우수한 결과를 보이지 않았다고 판단된다. TCE의 탈염소화 반응에 활성을 나타내는 영가 철이 표면에 더 많이 존재하지만 비표면적이 작은 시료 C도 시료 B에 비해 반응성이 좋지

않았다. 표면적이 반응속도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 시료 D(500°C 환원)와 시료 E를 사용하였다. 시료 D를 사용하였을 때 표면적의 차이에 비해 반응성의 차이가 적은 것은 환원 온도가 증가함에 따라 표면에 존재하는 영가철의 양이 증가했기 때문으로 판단된다. 한편 마이크로 크기의 철 입자인 시료 E는 25시간 동안 반응을 수행하였을 때 TCE가 거의 제거되지 않았다.

Table 1. Characteristics of commercial Fe⁰ and ZVI aerogels

Sample	Reduction temperature (°C)	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Fe ⁰ ^a (mol%)	TCE conversion ^b (mol%)
A	350	30	0.104	58	-
B	370	25	0.074	72	96.5 ^d
C	400	19	0.037	96	55.4 ^d
D	500	6	0.012	98	-
E	130	0.13-0.19 ^c	0.034	-	4.3

^a The content of Fe⁰ in the samples was calculated from XRD peak areas. ^b Obtained after reaction for 10 h. ^c Obtained from Alfa. ^d % Error < 5%

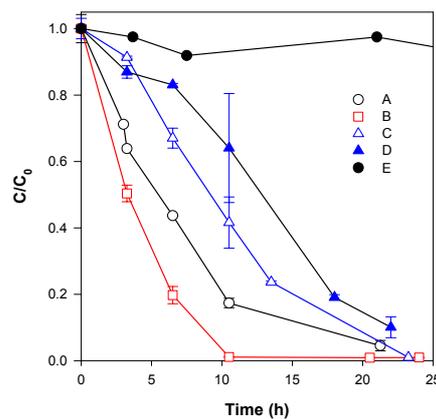


Fig. 2. Normalized TCE concentration as a function of time with ZVI aerogels reduced at temperatures of 350°C(sample A), 370°C(sample B), 400°C(sample C), and 500°C(sample D), and commercial ZVI(sample E).

TCE의 탈염소화 반응은 영가철의 산화에 의해 발생하는 전자의 이동에 의하여 진행되는 반응으로 입자의 표면에서 반응이 일어난다. 그러나 시료 B의 경우 표면에 존재하는 영가철의 비율이 시료 C나 D에 비해 적고 비표면적이 시료 A보다 작음에도 불구하고 더 뛰어난 반응성을 나타내었다. 이것은 시료 B의 표면에 존재하는 산화철의 영향이라고 판단된다. Fig. 3(b)의 XRD pattern에서 보는 것처럼 ZVI 에어로젤의 산화철은 magnetite (Fe₃O₄) 또는 maghemite(γ-Fe₂O₃) 또는 두 가지 산화철의 혼합물이라고 고려할 수 있다. Magnetite는 2가와 3가 철이 공존하며 2가 철에 의하여 반도체 특성을 가지므로 전자의 이동이 가능한 반면, maghemite는 3가 철로만 이루어져 있기 때문에 전자의 이동이 불가능하여 TCE의 탈염소화 반응을 저해한다.^[6]

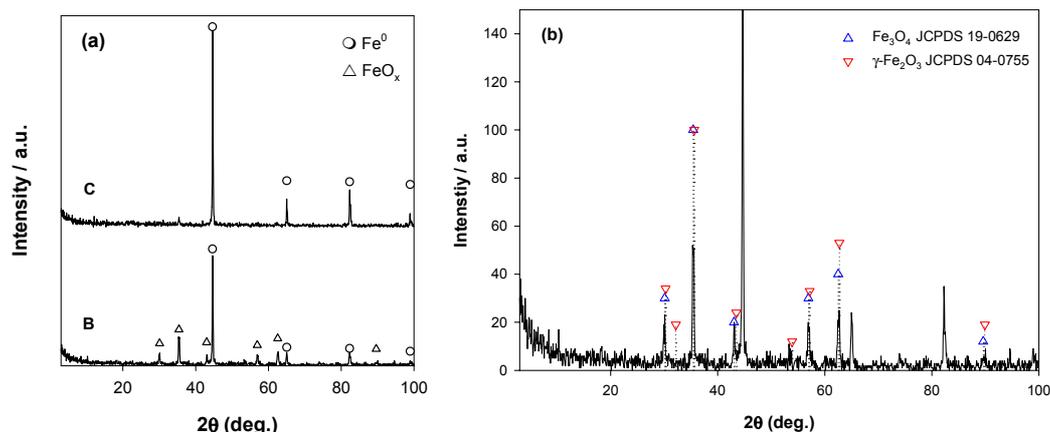


Figure 3. (a) XRD patterns of ZVI aerogel samples reduced at temperatures of 370°C (sample B) and 400°C (sample C), and (b) enlarged XRD pattern of sample B compared to JCPDS data of iron oxides.

솔-젤 방법으로 제조한 Pd-ZVI, Ni-ZVI 입자와 액상 환원 방법으로 제조한 일정한 크기의 ZVI 나노입자로 TCE의 탈염소화 반응 실험을 수행하여 Pd, Ni 등이 반응에 미치는 영향을 살펴보고 ZVI 나노입자의 크기에 따른 반응속도를 비교할 계획이다.

4. 참고문헌

- [1] Liu, Y., Choi, H., Dionysiou, D., and Lowry, G. V., "Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron," *Chem. Mater.*, **17**, 5315-5322 (2005).
- [2] Wang, C. B. and Zhang, W. X., "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(7), 2154-2156 (1997).
- [3] Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., and Driessen, M. D., "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), 1221-1230 (2005).
- [4] He, F. and Zhao, D., "Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(9), 3314-3320 (2005).
- [5] Gash, A. E., Tillotson, T. M., Satcher, J. H., Poco, J. F., Hrubesh, L. W., and Simpson, R. L., "Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts," *Chem. Mater.*, **13**, 999-1007 (2001).
- [6] Liu, C. C., Tseng, D. H., and Wang, C. Y., "Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron," *J. Hazard. Mater. B*, **136**, 706-713 (2006).