

산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응을 적용한
염소계화합물의 환원분해

김상민·공성호*·김용수

한양대학교 화학공학과

**Manganese Oxide Catalyzed Fenton-like Reduction
of Chlorinated Compounds**

Sang-Min Kim · Sung-Ho Kong* · Yong-Soo Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Korea

ABSTRACT

Manganese oxide/ hydrogen peroxide($\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) reactions were investigated as an alternative to Fenton-like reaction to reduce chlorinated organic compounds in groundwater. This system showed high degradation of CT with low H_2O_2 concentration($\leq 294\text{mM}$) at neutral condition, and CT degradation increased with increasing pH values. The rate of CT degradation was not so much dependent on increase in MnO_2 concentration since increase in production of oxygen during the reaction obstructed reaction of H_2O_2 on the surface of MnO_2 . These results show that MnO_2 catalyzed Fenton-like reaction could be a potential alternative method for treating chlorinated organic compounds in groundwater.

Key Words : Manganese oxide, Hydrogen peroxide, Fenton-like reaction, Reduction, Tetrachloromethane

* Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2002. 6. 3 게재승인일 : 2002. 8. 6

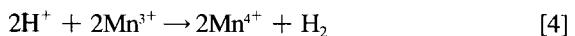
요약문

본 연구에서는 염소계화합물로 오염된 토양 및 지하수의 효율적인 처리방안으로 산화망간을 이용한 염소계화합물의 환원분해반응을 유도하였다. 기존의 펜톤반응은 산성 pH에서 효율적이며 고농도의 과산화수소를 소모하는데 비하여, 산화망간/과산화수소 시스템에서는 중성 pH에서 낮은 과산화수소 농도($\leq 294\text{mM}$)로도 효율적인 CT의 분해율을 보였으며 pH가 증가함에 따라 CT의 분해율도 증가하였다. 또한 산화망간 농도의 증가율에 비하여 CT의 분해율은 그다지 높은 증가율을 보이지 않았으며, 이는 반응시 발생하는 산소의 생성율이 증가하기 때문으로 보여지며 발생하는 산소가 산화망간표면과 과산화수소의 접촉빈도를 감소시키기 때문에 일어나는 현상으로 여겨진다. 이러한 연구결과는 난분해성물질인 염소계화합물로 오염된 토양 및 지하수의 복원 시 토양의 pH완충효과 때문에 전통적인 펜톤반응을 적용하기 어려운 반면 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응은 매우 효과적이며 경제적인 처리방안이 될 수 있음을 보여주고 있다.

주제어 : 산화망간, 과산화수소, 펜톤유사반응, 환원반응, 염소계화합물

1. 서 론

최근 들어 염소계화합물에 대한 규제가 점점 강화되고 있다. 일반적으로 염소계화합물은 용해도가 높으며 토양입자표면에 흡착이 잘 되지 않고, 자연환경내의 미생물 등에 의하여 쉽게 분해되지 않는 특성을 가지고 있다. 또한 잠재적인 발암성 물질이기도 하기 때문에 미국 등 서방 선진국의 경우 중금속에 의한 오염보다도 심각한 문제로 인식되고 있다¹⁾. 이러한 염소계화합물 처리의 중요성으로 인해 그 처리방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 그 중 펜톤반응은 철촉매와 과산화수소로부터 생성되는 hydroxyl radical의 산화작용을 이용한 방법이다^{2~4)}. 그러나 최근의 연구결과에 따르면 하나 이상의 중간생성물의 존재가 밝혀지고 있으며 특히 환원제에 의한 환원작용이 공존하는 반응으로 보고되고 있다^{5~7, 13, 15, 17)}. 철촉매를 사용하는 기존의 펜톤반응과 함께 환원제를 생성할 수 있는 또 다른 펜톤반응은 산화망간과 과산화수소로부터 생성되는 환원반응이다^{8~11)}. Hassan등은 산화망간을 이용한 과산화수소의 분해과정에서 H^+ 와 HO_2^- 가 생성됨을 보고하였으며, Kitajima등은 O_2^- 가 생성됨을 주장하였다. 아래 반응식[1~5]은 산화망간/과산화수소반응에서 생성되는 여러 가지 중간생성물질을 나타내고 있다.



이는 산화망간/과산화수소 시스템에서 환원성물질이 생성될 수 있음을 보이는 결과이다. 전통적인 펜톤반응은 hydroxyl radical과 환원제가 공존하는 반응이며 효과적으로 유기물질을 산화 및 환원분해 시킬 수 있지만 과량의 과산화수소가 소비된다는 단점을 가지고 있다^{12, 13)}. 따라서 본 연구에서는 산화망간/과산화수소 시스템에서 hydroxyl radical이 아닌 환원제가 생성됨을 확인하였으며, CT의 환원분해반응에 대하여 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약

Tetrachloromethane(CT:99.9%)($k_{\text{e}}=1.6 \times 10^{10}\text{LM}^{-1}\text{s}^{-1}$), 2-methyl-2-propanol(99.5%), Iso-propanol(99%), Nitro blue tetrazolium(NBT:98%), NaOH(98%)은 Aldrich Co.

(Milwaukee, USA)에서 구입하였고, MnO_2 (85%), Chloroform(99.8%), H_2O_2 (35%), H_2SO_4 (95%)은 Junsei Co. (Tokyo, Japan)에서 구입하였으며, Hexane(95%)은 Kanto Co. (Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 모든 용액은 Millipore 시스템을 사용하여 18mΩ-cm까지 정화된 증류수를 사용하였다. 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응의 환원 반응을 확인하기 위하여 여러가지 scavenger가 사용되었다. 2-methyl-2-propanol($k_{\text{OH}} = 6.0 \times 10^8 \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)과 iso-propanol($k_{\text{OH}} = 1.9 \times 10^9 \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)은 hydroxyl radical scavenger로 사용되었으며, nitro blue tetrazolium($k_{\text{e}} = 7.3 \times 10^{10} \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$), chloroform($k_{\text{e}} = 3.0 \times 10^{10} \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)은 환원제 scavenger로 사용되었다.

2.2 실험방법

모든 실험은 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 40ml 유리병을 사용하여 진행되었다. 오염물질로 사용된 CT의 초기농도는 각각 $250\mu\text{M}$ 과 $50\mu\text{M}$ 이었으며 과산화수소의 농도는 0.294mM ~ 294mM 로 변화를 두어 실시하였다. 또한 촉매로 사용된 이산화망간의 농도는 1mM ~ 4mM 로 하였으며 pH는 3, 5, 7, 9, 11로 변화를 두어 실시하였다. 정해진 시간에 $200\mu\text{l}$ 의 고농도 황산용액을 주입하여 반응을 멈춘 후 5ml의 헥산을 주입하여 잔존하는 오염물질을 진탕기를 이용하여 추출하였다. 추출율은 약 80% 정도였다. 추출액은 기체 크로마토그래프법(GC)를 통해서 분석되었다. 모든 sample은 triplicate sample로 하여 진행하였으며 결과는 평균값을 취하였다.

2.3 분석방법

추출액내 잔존하는 CT의 농도를 분석하기 위해서 0.53mm(i.d.)×30m HP-5 capillary column과 전자 포착 검출기(electron capture detector)가 장착된 HP-6890 GC를 사용하여 분석하였다. 주입구의 온도는 260°C 로 검출기의 온도는 300°C 로 유지시켰으며 초기 오븐의 온도는 50°C , 승온속도는 $15^\circ\text{C}/\text{min}$

그리고 최종온도는 280°C 로 조정하였다. 또한 pH의 측정은 Orion pH meter 600A (Orion Co., USA)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 산화망간/과산화수소 시스템에서 pH의 변화에 따른 scavenger를 이용한 환원제의 생성 확인

일반적으로 펜톤반응은 hydroxyl radical의 산화력을 이용한 산화분해반응으로 설명되어져왔다. 따라서 산화망간을 이용한 펜톤반응에서 hydroxyl radical의 생성여부를 확인하기 위해서 hydroxyl radical scavenger (2-methyl-2-propanol, iso-propanol)을 주입한 후 pH 7에서 CT의 분해율을 측정하였다¹⁴⁾. (Fig. 1) 일반적으로 CT는 $k_{\text{e}} = 1.6 \times 10^{10} \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로써 쉽게 환원될 수 있는 반면 hydroxyl radical과의 반응성이 매우 낮은 것으로 보고되고 있다($k_{\text{OH}} = 2 \times 10^6 \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$). Figure 1에서 보여지는 것처럼 hydroxyl radical과의 반응성이 매우 큰 iso-propanol ($k_{\text{OH}} = 1.9 \times 10^9 \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)과 2-methyl-2-propanol ($k_{\text{OH}} = 6.0 \times 10^8 \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)을 주입한 경우 CT 분해율에 변화가 없었다. 이러한 결과는 CT의 분해반응이 hydroxyl radical에 의한 산

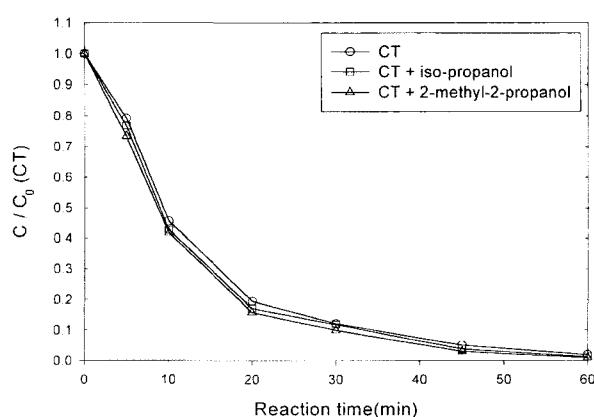


Fig. 1. Decomposition rates of CT with hydroxyl radical scavengers in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 7.

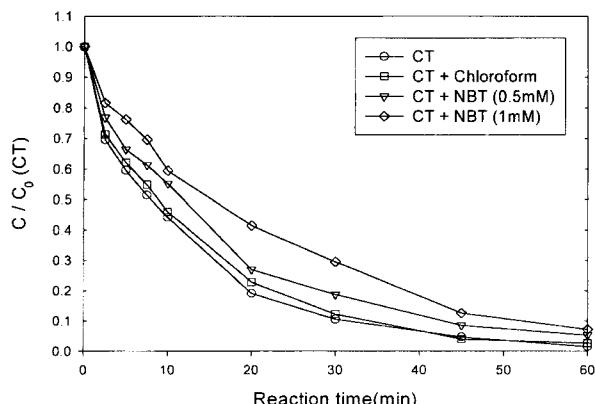


Fig. 2. Decomposition rates of CT with reductant scavengers in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 7.

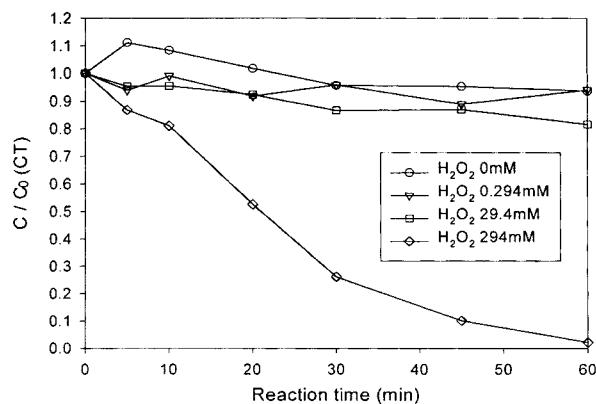


Fig. 4. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 5 under different H_2O_2 concentrations.

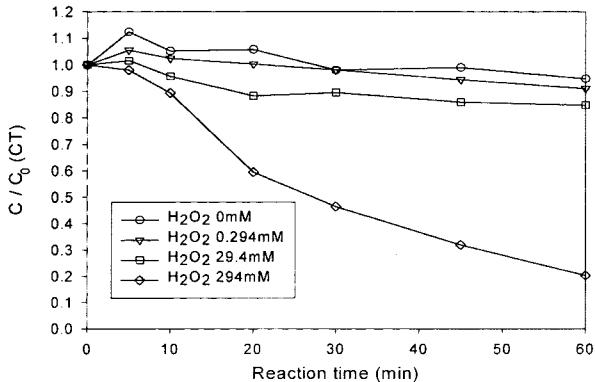


Fig. 3. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 3 under different H_2O_2 concentrations.

화반응이 아닌 환원제에 의한 환원반응에 의해서 유도되고 있음을 보여주는 결과이다.

다음으로 산화망간/과산화수소 시스템에서 환원제가 생성되는 것을 확인하기 위하여 환원제 scavenger로써 NBT ($k_{e^-} = 7.3 \times 10^{10} \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$) 와 chloroform ($k_{e^-} = 3 \times 10^{10} \text{ LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)을 이용하여 pH 7에서 CT의 분해율을 측정하였다. Figure 2는 환원제 scavenger를 주입하였을 경우와 주입하지 않았을 경우 CT의 분해율을 나타내고 있는데, CT의 분해율이 현저히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 산화망간

/과산화수소 시스템에서 CT의 환원분해반응을 유도하는 환원제가 효과적으로 생성되고 있음을 나타내는 결과로 보여진다.

3.2 산화망간/과산화수소 시스템에서 CT의 환원분해 반응에서 과산화수소의 농도가 주는 영향

산화망간/과산화수소 시스템에서 염소계화합물의 분해율에 대한 과산화수소 농도의 영향을 알아보기 위하여 pH 3, 5, 7, 9, 11에서 과산화수소 농도에 변화를 두어 CT의 분해율을 측정하였다. (Fig. 3~Fig. 7) 모든 실험에서 CT의 초기농도는 $250 \mu\text{M}$ 로 하였고 산화망간의 농도는 1mM 로 고정하였으며 반응시간은 0~60분으로 하였다. Figure 3~Fig. 7에서 알 수 있듯이 모든 pH에서 CT의 분해율은 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 특히 중성 pH에서는 반응시간 60분에서 29.4mM 의 과산화수소를 주입하였을 경우에는 37.5%의 CT분해율을 보였으며, 294mM 의 과산화수소를 주입하였을 경우에는 99.9%의 CT분해율을 보였다. 기존의 펜톤반응에서는 중성 pH에서 반응시간 90분에서 147mM 의 과산화수소를 주입하였을 경우 30%의 CT분해율을 보고하였으며, 1470mM 의 과산화수소를 주입하였을 경우에는 75%의 CT분해율을 보고하고 있다¹⁵⁾. 이는 고농도의 과산

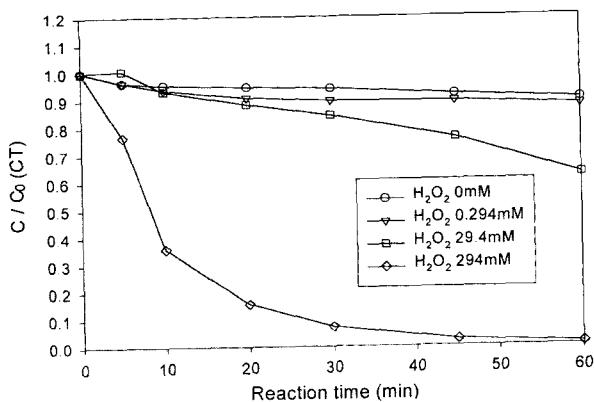


Fig. 5. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 7 under different H_2O_2 concentrations.

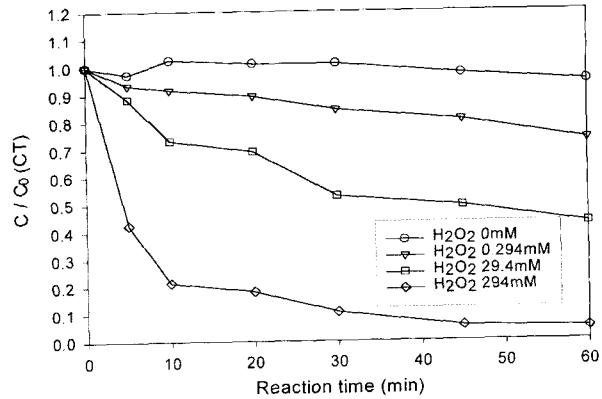


Fig. 7. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 11 under different H_2O_2 concentrations.

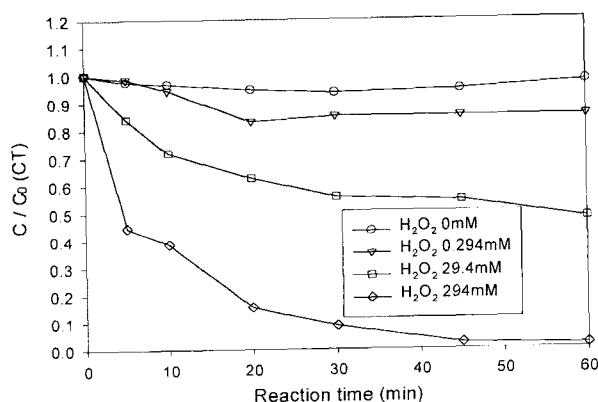


Fig. 6. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 9 under different H_2O_2 concentrations.

화수소를 소모하는 기존의 펜톤반응에 비하여 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응에서는 저농도($\leq 294\text{mM}$)의 과산화수소로도 염소계화합물을 효율적으로 처리할 수 있음을 보여주고 있는 결과라 하겠다.

3.3 산화망간/과산화수소 시스템에서 산화망간의 농도 변화에 따른 CT의 환원분해반응

산화망간/과산화수소 시스템에서 염소계화합물의 분해율에 대한 산화망간 농도의 영향을 알아보기 위하여

pH 5, 7, 9에서 과산화수소 농도와 산화망간 농도에 변화를 두어 CT의 분해율을 측정하였다.(Fig. 8~Fig. 10) CT의 초기농도는 $250\mu\text{M}$ 로 하였으며 반응시간은 60분으로 하였다. 모든 pH에서 CT의 분해율은 산화망간 농도가 증가함에 따라 증가하였으나, 산화망간 농도 증가율과 비례적으로 증가하지는 않았다. 이는 반응중에 발생하는 산소가 산화망간표면과 과산화수소의 접촉빈도를 감소시키기 때문에 일어나는 현상으로 보여진다.

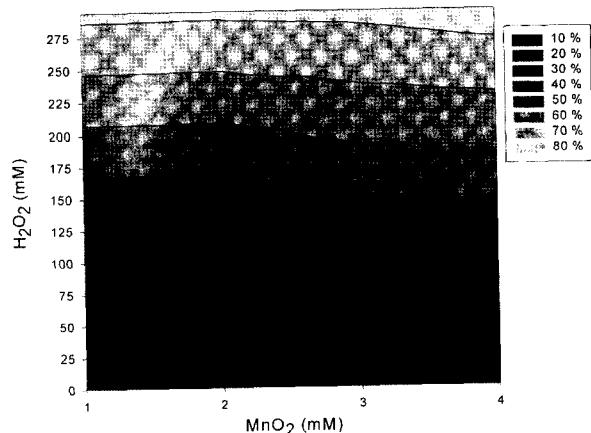


Fig. 8. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 5 under different MnO_2 and H_2O_2 concentrations.

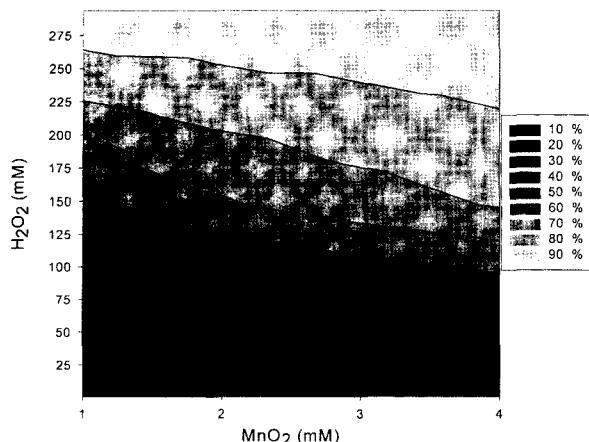


Fig. 9. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 7 under different MnO_2 and H_2O_2 concentrations.

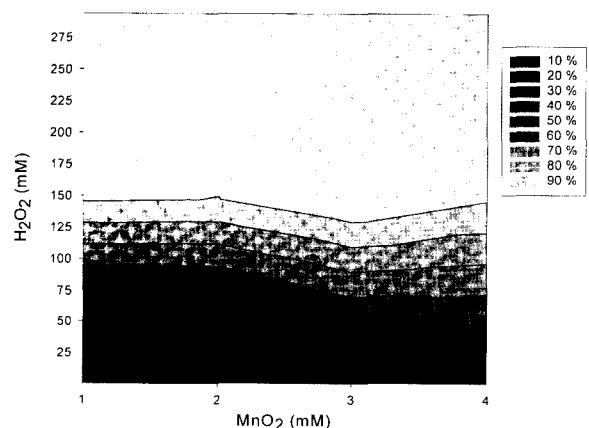


Fig. 10. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system at pH 9 under different MnO_2 and H_2O_2 concentrations.

3.4 산화망간/과산화수소 시스템에서 CT의 환원분해 반응에 대한 pH가 주는 영향

산화망간/과산화수소 시스템에서 염소계화합물의 분해율에 대한 pH의 영향을 알아보기 위하여 29.4mM과 294mM의 과산화수소를 주입하여 pH에 변화를 두어 CT의 분해율을 측정하였다. (Fig. 11) CT의 초기농도는 $250\mu\text{M}$ 로 하였고 산화망간의 농도는 1mM로 고

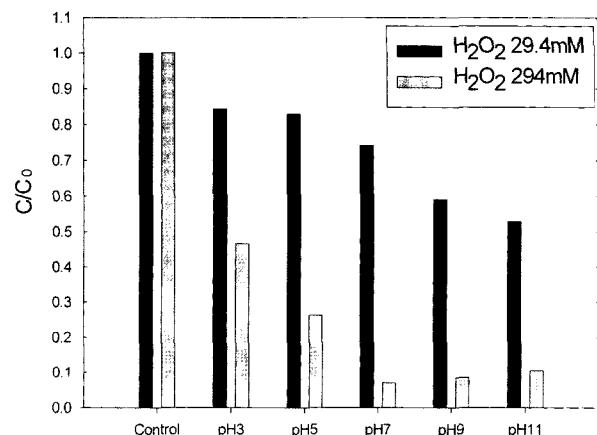


Fig. 11. Decomposition rates of CT in $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system with 29.4mM and 294mM H_2O_2 at different pHs.

정하였으며 반응시간은 30분으로 하였다. 전체적으로 CT의 분해율은 알카리성으로 갈수록 좋은 분해율을 나타내었으며, 기존의 펜톤반응이 산성 pH에서 가장 효과적인 분해율을 보인 것에 비해^[16] 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응에서는 중성 pH에서도 효과적인 분해율을 보였다. 특히 Fig. 11에서 294mM의 과산화수소를 주입하였을 경우에는 중성 pH에서 반응시간 30분에 92.9%의 분해율을 보여줌으로서 짧은 시간 내에서도 효과적인 분해가 이루어짐을 확인할 수 있었다. 일반적인 펜톤반응에서 pH가 4이상으로 증가할 경우 철촉매가 침전제거됨으로써 펜톤반응효율이 급격하게 감소하는반면, 산화망간/과산화수소 시스템은 고상의 산화망간표면에서 과산화수소의 분해반응이 유도되고 pH증가에 따라 과산화수소의 안정화도가 감소하기 때문에 과산화수소 분해에 따른 환원성물질의 생성이 보다 효율적으로 진행되는 것으로 보여진다. 이러한 연구결과는 난분해성물질인 염소계화합물로 오염된 토양 및 지하수의 복원 시 토양의 pH완충효과 때문에 전통적인 펜톤반응을 적용하기가 어려운 반면^[16] 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응은 매우 효과적인 처리방안이 될 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응을 적용하여 사염화탄소의 환원분해에 관하여 조사하였다.

1. 산화망간/과산화수소 시스템에 hydroxyl radical scavenger와 환원체 scavenger를 주입한 실험에서 산화망간으로 촉매화된 펜톤반응은 환원제를 생성하는 환원반응으로 보여진다.
2. 산화망간/과산화수소 시스템에서 CT의 분해율을 측정한 결과, 고농도의 과산화수소를 소모하는 기존의 펜톤반응에 비하여 산화망간/과산화수소 시스템에서는 저농도($\leq 294\text{mM}$)의 과산화수소로도 염소계화합물을 효율적으로 처리할 수 있음을 확인하였다.
3. 산화망간/과산화수소 시스템에서 CT의 분해율은 산화망간 농도의 증가율에 비례적으로 증가하지는 않았으며, 이는 반응 시 발생하는 산소가 산화망간표면과 과산화수소의 접촉빈도를 감소시키기 때문에 일어나는 현상으로 보여진다.
4. 산화망간/과산화수소 시스템에서는 pH가 증가함에 따라 CT의 분해율이 증가하였으며, 기존의 펜톤반응이 산성 pH에서 효율적인 분해율을 보인 것에 비하여 중성 pH에서도 반응시간 60분에서 294mM 의 과산화수소를 주입하였을 경우에 99.9%의 높은 CT분해율을 보였다.
5. 이러한 연구결과는 난분해성물질인 염소계화합물로 오염된 토양 및 지하수의 복원 시 토양의 pH 완충효과 때문에 전통적인 펜톤반응을 적용하기가 어려운 반면 산화망간으로 촉매화된 펜톤유사반응은 매우 효과적이며 경제적인 처리방안이 될 수 있음을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

1. Matthews, J. E., "Handbook of Bioremediation," Lewis, Boca Raton, 87 (1994).
2. Leung, S. W., Watts, R. J. and Miller, G. C., *J. Environ. Qual.*, 21, 377 (1992).
3. Xu, Y., *Chemosphere*, 43, 1103 (2001).
4. Michele, E. L. and Matthew, A. T., *Chemosphere*, 41, 409 (2000).
5. Watts, R. J., Bottnerberg, B. C., Hess, T. F., Jensen, M. D. and Teel, A. L., "Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions," *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp3432~3437 (1999).
6. Peyton, G. R., Bell, O. J., Girin, E. and Lefavre, M. H., "Reductive destruction of water contaminants during treatment with hydroxyl radical process," *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp1710~1712 (1995).
7. Glaze, W. H., Kenneke, J. F. and Ferry, J. L., "Chlorinated Byproducts from the TiO_2 -mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water," *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp177~184 (1993).
8. Stone, A. T. and Morgan, J. J., "Reduction and Dissolution of Manganese(III) and Manganese(IV) Oxides by Organics. 1. Reaction with Hydroquinone," *Environ. Sci. Technol.*, 18, pp450~456 (1984).
9. Stone, A. T. and Morgan, J. J., "Reduction and Dissolution of Manganese(III) and Manganese(IV) Oxides by Organics. 2. Survey of the Reactivity of Organics," *Environ. Sci. Technol.*, 18, pp617~624 (1984).
10. Stone, A. T., "Reduction of Manganese(III/IV) Oxides by Substituted Phenols," *Environ. Sci. Technol.*, 21, pp979~988 (1987).
11. Cabelli, D. E. and Bielski, B. H. J., "Pulse Radiolysis Study of the Kinetics and Mechanisms of the Reactions between Manganese(II) Complexes and HO_2/O_2^- Radicals. 1. Sulfate, Formate, and Pyrophosphate Complexes," *J. Phys. Chem.*, 88, pp3111~3115 (1984).
12. Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P. and Hargrave, R., *Trans Faraday Soc.*, 47, 591 (1951).

13. 김용수, 공성호, 배성렬, 황규철 “펜톤반응에서 pH의 변화에 따른 산화 및 환원반응 메커니즘,” 한국공업화학회지, 12(7), pp755~760 (2001).
14. Zepp, R. G., Faust, B. C. and Hoigne, J., “Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo- Fenton Reaction,” *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp313~319 (1992).
15. 김용수, 공성호 “Fe(Ⅲ)-NTA로 촉매화된 유사펜톤반응을 이용한 1-헥산올과 사염화탄소의 분해,” 한국공업화학회지, 12 (7), pp787~792 (2001).
16. Walling, C., *Acc. Chem. Res.*, 8, pp125~131 (1975).
17. 김용수, 공성호, 김재호 “펜톤반응에서 pH변화에 따른 superoxide radical의 생성”, 한국지하수토양환경학회지, 7(2), pp73~81 (2002)