

Pyrolusite으로 촉매화된 펜톤유사반응에서 pH변화에 따른 사염화탄소(CT)의 환원분해

김상민, 공성호, 김용수, 허정욱
한양대학교 화학공학과

Reduction of Carbon Tetrachloride at Different pHs in Pyrolusite Catalyzed Fenton-like reduction

"Sang-min Kim", Sung-ho Kong, Yong-soo Kim and Jung-uk Heo
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

Abstracts

According to recent investigations regarding Fenton-like reaction, it was reported that there was a key factor to decompose organic materials by not only the hydroxyl radical but also several reductants which were superoxide anion and hydroperoxide anion. This research was focused on an investigation of the decomposition of carbon tetrachloride(CT) by reductants which were generated by pyrolusite with hydrogen peroxide. Generally, CT decomposition rate increased with raising pH values. Especially, CT was decomposed over 60 percent by 10,000 ppm of hydrogen peroxide within 10 minutes in neutral condition. In addition, the decomposition of chlorinated compounds would be accelerated in alkaline condition, even with low concentration of hydrogen peroxide.

서론

최근 들어 염소계화합물에 대한 규제가 점점 엄격해 지고 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 있다. 이러한 염소계화합물 처리의 중요성으로 인해 그 처리방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 그 중 펜톤반응은 철촉매와 과산화수소로부터 생성되는 hydroxyl radical의 산화작용을 이용한 방법이다. 그러나 최근의 연구결과에 따르면 하나 이상의 중간생성물의 존재가 밝혀지고 있으며 특히 환원제에 의한 환원작용이 공존하는 반응으로 보고되고 있다. 가장 효과적으로 환원제를 생성하는 펜톤반응은 산화망간과 과산화수소로부터 생성되는 환원반응이다. 전통적인 펜톤반응은 hydroxyl radical과 환원제가 공존하는 반응이며 효과적으로 유기물질을 산화 및 환원분해시킬 수 있지만 고농도의 과산화수소가 소비된다는 단점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 자연계에 존재하는 산화망간인 Pyrolusite를 사용하여 산화망간표면에서의 과산화수소 분해반응을 조사하였으며 carbon tetrachloride(CT)의 환원분해반응에 대하여 조사하였다.

실험

본 연구에 사용된 시약은 carbon tetrachloride(CT;99.9%), tetrachloroethene(PCE;99%), 2-methyl-2-propanol(99.5%), 1-octanol(99%), potassium superoxide(KO₂), Goethite(α -FeOOH), nitro blue tetrazolium(NBT;98%)는 Aldrich Co.(Milwaukee, USA)에서 구입하였고, hydrogen peroxide(35%), hexane(95%), 1-hexanol(98.5%)는 Junsei Co.(Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 또한 자연계에 존재하는 산화망간인 Pyrolusite를 사용하였다. 모든 용액은 millipore system을 사용하여 18m Ω -cm까지 정화된 증류수를 사용하였다. pH의 조절은 H₂SO₄와 NaOH를 사용하였으며, 모든 실험은 22 \pm 1 $^{\circ}$ C에서 40ml vial을 사용하여 진행되었다. 오염물질로 사용된 carbon tetrachloride(CT)의 초기농도는 250 μ M로 하였고, pH는 3, 5, 7, 9로 변화를 두었다. 반응시간은 0~60min으로 하였다.

CT의 농도분석은 HP-6890 GC를 사용하였으며, detector는 전자포획 검출기(ECD)를 사용하였다. 컬럼은 0.53 μ m(i.d.)-30m HP-5를 사용하였으며, Oven의 초기온도는 50 $^{\circ}$ C로 하였고, 승온속도는 15 $^{\circ}$ C/min으로 하였으며 최종온도는 280 $^{\circ}$ C로 하였다.

결과 및 토론

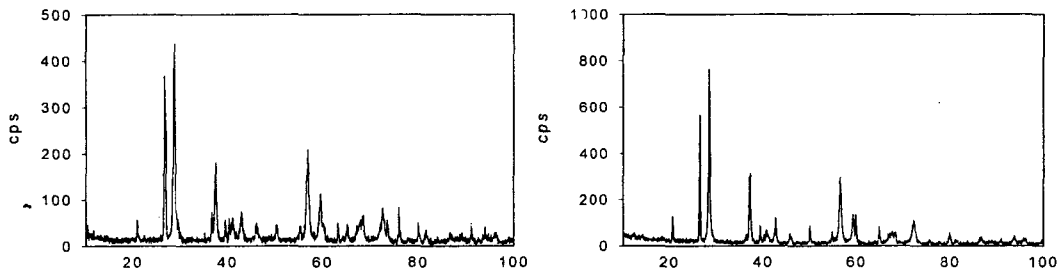


Fig. 1 X-ray diffraction line spectra of pyrolusite at 0min. Fig. 2 X-ray diffraction line spectra of pyrolusite after 120min.

Fig. 1, 2는 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서 pH의 변화에 따른 pyrolusite의 표면물성변화를 나타낸 것이다. Fig. 1은 과산화수소와 반응하기 이전의 XRD결과이며 Fig. 2는 pH7에서 10000ppm의 과산화수소를 주입한 후 약 120분이 경과된 후의 XRD결과이다. 두 결과에서 큰 차이가 보이지 않았으며 이는 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서 pyrolusite의 물리·화학적 구조 변화가 진행되지 않음을 나타내는 결과이다. pH3, 5, 7, 9에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용되는 pyrolusite가 물리·화학적으로 매우 안정하며 촉매활성이 지속적으로 유지될 수 있음을 나타내는 결과이다.

다음으로 Fig. 3, 4는 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서 OH· 및 환원성물질의 생성여부를 알아보기 위하여 OH·과 반응성이 높은 물질과 환원성이 강한 염소계화합물의 분해반응을 유도하였다. 그 결과 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서는 OH·과 같은 산화제가 아닌 환원제가 생성되고 있음을 알 수 있었다.

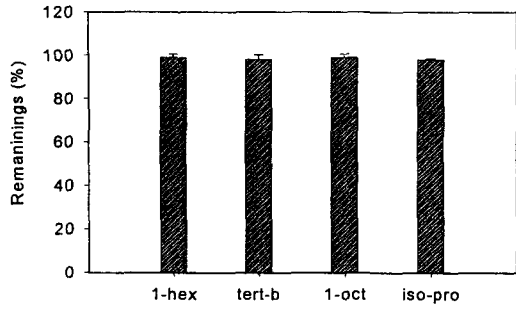


Fig. 3 Remaining % of normal aliphatics in Pyrolusite/H₂O₂ system.

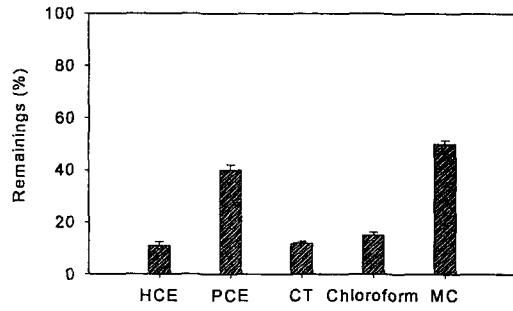


Fig. 4 Remaining % of chlorinated aliphatics in Pyrolusite/H₂O₂ system.

Fig. 5는 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서 생성되는 주된 환원제를 확인하기 위해서 superoxide radical(O₂^{·-})과 반응성이 강한 NBT의 환원분해를 통하여 중간생성물질인 MF'의 생성여부를 확인한 것이다. 산화칼륨(KO₂)를 이용하여 임의로 O₂^{·-}이 존재하는 상태를 만든 후 NBT가 MF'+로 환원분해되는 것을 UV spectrometry로 측정하는 것이다. 그러나 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서는 MF'+의 생성을 확인할 수 없었다. 이는 환원제가 perhydroxyl radical(OOH^{·-})일 가능성이 높음을 나타내고 있다.

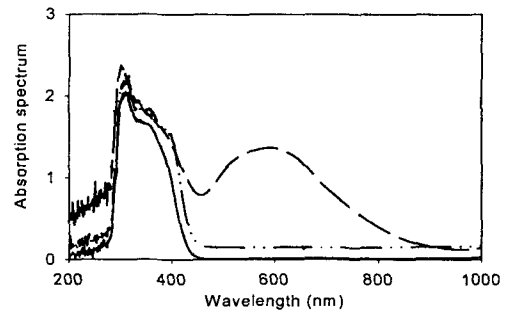


Fig. 5 Absorption spectra of NBT and MF' in Fenton-like reaction; KO₂, Pyrolusite/H₂O₂ system.

다음으로 Fig. 6, 7에서 기존의 개발된 펜톤유사반응(Goethite/H₂O₂ 시스템)과 비교하고자 pH 7에서 CT의 분해율을 측정하였다. Fig. 6, 7에서 알 수 있듯이 기존의 펜톤유사반응에 비하여 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템에서는 상대적으로 높은 분해율을 얻을 수 있었으며, 또한 1000ppm이하의 낮은 과산화수소 농도에서도 효율적인 분해율을 확인할 수 있었다.

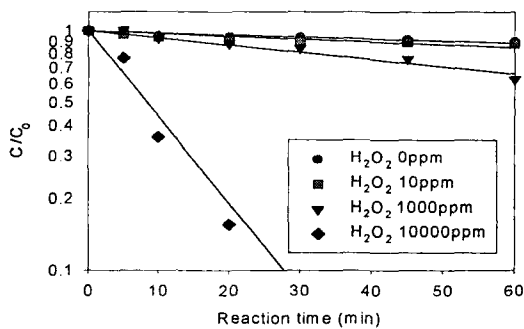


Fig. 6 Decomposition rates of CT in Pyrolusite/H₂O₂ system at pH 7 under different H₂O₂ concentrations.

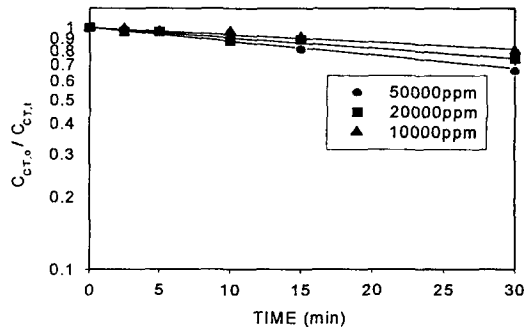


Fig. 7 Decomposition rates of CT in Goethite/H₂O₂ system at pH 7 under different H₂O₂ concentrations.

결론

자연계에 존재하는 산화망간인 pyrolusite를 이용한 유사펜톤반응(Pyrolusite/H₂O₂ 시스템)에서 pyrolusite가 물리·화학적으로 안정함을 확인 하였으며 촉매활성이 지속적으로 유지될 수 있음을 확인하였다. 또한 Pyrolusite/H₂O₂ 시스템이 OH·에 의한 산화작용을 이용한 산화반응이 아닌 환원제를 생성하는 환원반응임을 확인하였다. 그리고 이 시스템에서 생성되는 중간 생성물인 환원제가 O₂·가 아닌 OOH·일 가능성을 확인하였다. 기존의 펜톤유사반응과 비교하였을 경우 pH 7에서 1000ppm 이하의 매우 낮은 과산화수소 농도로도 효율적인 CT분해율을 얻을 수 있었으며 이는 환원성이 강한 오염물질의 분해에 있어서는 기존의 펜톤유사반응보다 매우 효과적으로 적용할 수 있음을 나타내고 있다.

참고 문헌

1. Matthews, J. E., "Handbook of Bioremediation," Lewis, Boca Raton, 87 (1994).
2. R. J. Watts, B. C. Bottenberg, T. F. Hess, M. D. Jensen, and A. L. Teel, Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reaction, Environ. Sci. Technol., 33, 3432-3437 (1999).
3. H. Zhou, Y. F. Shen, J. Y. Wang, and X. Chen, Studies of Decomposition of H₂O₂ over Manganese oxide Octahedral Molecular Sieve Materials, J. Catalysis 176: 321-328 (1998)
4. Alan T. Stone, and James J. Morgan, Reduction of Manganese(III) and Manganese(IV) Oxides by Organics, Environ. Sci. Technol., 18, 450-456 (1984)
7. M. A. Hasan, M. I. Zaki, L. Pasupulety, and K. Kumari, *Applied Catalysis A: General*, 181, 171, 1999.