

포피린-메탈 복합체를 이용한 TNT 폐수의 처리

Abatement Study of TNT Wastes by Porphyrin-Metal Complexes

조정국* · 우인성**
Jeong-Guk Cho · In-Sung Woo

ABSTRACT

Porphyrin-catalyzed reduction of TNT to triaminotoluene was performed in both batch reactions and a continuous process. Packed-bed reactors were used to study porphyrin-catalyzed reduction in a continuous process. A reactor was packed with DEAD(diethylaminoethyl)-substituted glass beads on which Co^{+3} -centered deuteroporphyrin IX, -2, 4-disulfonic acid was immobilized, and another containing only DEAE glass beads was used as a control. The porphyrin exhibited catalytic activity in its immobilized state up to 100 hours of operation. Based on the successful abatement of nitrocompounds by porphyrin-catalyzed reduction in both batch and continuous process, this process is recommended to be used as a pretreatment for biological treatment or carbon adsorption treatment of TNT wastes.

1. 서 론

TNT의 제조와 사용에 의해 생성되는 폐수에는 두가지 종류가 있다. 첫째는 "red water"이며 이는 TNT제조 공정중 저급폭발물인 비대칭 TNT를 셀라이트 수용액으로 세척제거하는 단계에서 생성된다. 또 한가지는 주로 생산된 화약의 처리(loading, assembly, packing)시 생성되는 "pink water"이다. Red water나 pink water 모두 심각한 처리문제를 안고 있으며, 현재로서는 주로 물리적인 방법

에 의해 처리되고 있다. 이들 red water나 pink water의 주요 성분이 TNT이기 때문에 만족할 만한 이들 폐수의 처리를 위해서는 TNT의 처리가 우선되어야 한다. TNT는 상온에서 물에 100mg/L정도 용해된다¹⁾. 수용액은 UV광이나 일광에 노출되어 색채를 만드는 복합체가 형성되기 전에는 무색이다. 2-3mg/L의 TNT는 어족들에 유독하며²⁾, 인간에게는 TNT가 간손상이나 빈혈증을 초래하기도 한다³⁾.

TNT는 또한 돌연변이의 유발요인이 되기도 한다⁴⁾. 일련의 보고에 의하면 화약공장 폐수 및 그와

* University of Tulsa, Center for Environmental Research & Technology

** 시립인천대학교 산업안전공학과

관련된 유해한 화학물질의 유출은 수상생물 군⁵⁾과 토양에 기생하는 미생물들⁶⁾ 등에 매우 심각한 영향을 준다. 결과적으로 TNT 폐수의 자연에의 방출은 심각한 문제를 안고 있으며 이러한 공해물질을 제거할 수 있는 방법이 긴급히 요청되고 있다. 현재 red water는 소각에 의해서 처리되며, pink water는 주로 활성탄 흡착법에 의해 처리되고 있다. 활성탄 흡착법은 TNT의 제거에 탁월한 효과를 보이거나 사용된 탄소의 재활용이 매우 어려우며 TNT의 농도가 총 흡착제 무게의 8%를 초과할 경우 사용된 탄소의 열적 재생은 폭발의 위험성마저 있다⁷⁾. 따라서, 활성탄을 거듭 사용하기 위하여는 활성탄 처리단계 이전에 흡착되는 TNT에 대한 우선조치가 필요하다.

포피린-메탈 복합체를 중재로 한 여러 공해유발물질의 처리에 관한 연구가 있었다. 포피린-메탈 복합체는 유기공해유발물질에 전자를 제공하고 다시 환원제에 의해 환원되는 중재자로서의 역할을 함으로써 환원가능한 공해유발물질의 처리에 적용될 수 있다. 포피린은 4개의 pyrrole형 고리가 methine bridge로 연결된 생체체내에 존재하는 고리형의 평면형 분자이다. 이 고리안에 질소에 연결된 두개의 중심 수소원자가 하나의 금속이온과 치환되어 포피린-메탈 복합체를 형성한다. 포피린을 중재로 한 할로젠화 지방족 탄화수소의 처리^{8,9)}가 제안되었으며, Wade 등¹⁰⁾은 알킬 할로젠화물류, 과산화물류, 퀴논류, 니트로 및 니트로소화합물 등이 Fe^{+2} -함침 듀트로포피린의 산화에 효력이 있음을 보였다. Schwarzenbach 등¹¹⁾은 Fe^{+2} -함침 포피린류에 의한 수용액상의 니트로벤젠 및 니트로페놀의 환원에 대해 연구하였으며, Co^{+3} -함침 헤마토포피린에 의한 니트로톨루엔류의 황화수소를 비롯한 여러 환원제 하에서의 환원에 대한 연구도 있었다. 그러나, 그동안의 포피린 촉매반응에 관한 연구는 모두 백치반응에만 치중하고 있으며 연속반응에 관한 연구는 없었다.

본 연구에서는 포피린을 사용한 TNT의 환원을 백치반응 및 연속공정에서 수행하였다. 이로써 독성이 강하며 폭발의 위험성이 있는 TNT가 생분해 가능하고 폭발 위험성이 없는 트리아미노톨루엔으로 전환되었다.

2. 실험

2.1 실험재료

4-Nitrotoluene과 2, 4, 6-trinitrotoluene의 표준용액(50-100mg/l)은 Chem Service(West Chester, PA)로부터 구입되었다. Dithiothreitol(DTT)은 Sigma Chemical Co. (St.Louis, MO)로부터 구입되었다. Co^{+3} -함침 헤마토포피린과 Co^{+3} -함침 듀트로포피린 IX-2, 4-disulfonic acid는 Porphyrin Products Inc(Logan, UT)로부터 구입되었다. DEAE glass beads(0.0242mm 평균기공직경 : 0.96cc/g 기공부피 : 88.1m²/g 표면적 : 120-200mm 입자크기)는 Controlled Pore Glass Inc. (Fairfield, NJ)로부터 구입되었다.

2.2 실험방법

Co^{+3} -함침 헤마토포피린이 TNT의 백치반응에서의 환원에 대해 다음방법으로 사용되었다. 페하 9.0의 100mM 트리스/염산 완충용액에 대해 Co^{+3} -함침 헤마토포피린 (0.17mM)과 TNT(0.308mM)의 기준용액이 만들어졌다. TNT의 농도는 high performance liquid chromatography (HPLC)에 의한 표준용액과의 비교에 의해 결정되었다. 모든 용액은 가능한 광화학적 반응을 피하기 위해 어두운 곳에 얼음에 채워 보관하였다. 반응혼합물은 37°C 하에서 0.22mM의 TNT, 9.7mM의 DTT, 그리고 60μM의 포피린을 포함한다. 반응은 환원제를 포함하는 TNT의 용액에 포피린의 기준용액을 가함으로써 시작된다. 대조시험에 대해서는 모든 것이 포피린의 존재만을 제외하고는 정규 반응혼합물과 같다. TNT의 연속반응에서의 환원에 대해서는 포피린이 함침된 충전제가 채워진 packed-bed reactor가 다음방법으로 사용되었다.

2.3 포피린의 함침

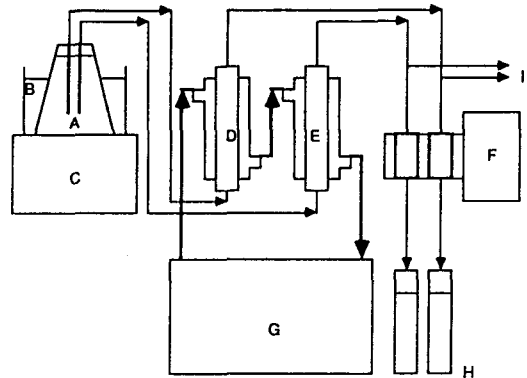
Co^{+3} -함침 듀트로포피린 IX-2, 4-disulfonic acid의 수용액에 DEAE(diethylaminoethyl)로 치환된 glass beads가 첨가되었다. 포피린의 기준용액은 상온하에서 페하 7.0의 트리스/염산의 완충용액

(100mM)으로부터 준비되었다. 충전물의 현탁액은 포피린 기준용액 200mL에 1g의 glass beads를 가한 후 5분간 잘 흔들어 4°C 하에서 하룻동안 냉장하여 만들었으며, 1g의 glass beads당 함침된 포피린의 양은 4.0mg이었다. 이 값은 첨가된 glass beads의 양, 용액의 총 부피, 액상에서의 포피린의 최초 및 최종농도로부터 계산되었다. 포피린 용액의 농도는 분광분석에 있어서 α 및 β band에 근거한 검량선의 사용¹²⁾으로 정확도를 기하였다.

2.4 실험장치

본 실험의 연속공정에 사용된 반응기는 120mm 길이의 7mm의 내경을 가진 유리로 된 응축기이다 (Ace glass Co. Vineland, NJ). 하나의 반응기에는 포피린이 함침된 glass beads가 채워졌고, 또다른 반응기는 실험대조로 포피린 없이 glass beads만을 포함한다. 모든 반응기는 100mm의 깊이로 내용물들이 채워졌으며 이는 반응기 양쪽 끝에 밀어 넣은 유리섬유에 의해 고정되었다. 반응물의 유입속도는 0.5mL/hr나 1.5mL/hr으로 유지되었으며, 이는 3.46hr나 1.15hr의 체제시간과 일치하였다. 온도는 항온조로부터 반응기로 순환되는 물에 의해 38°C로 유지되었다. 반응물의 저장기는 2, 4, 6-트리니트로톨루엔(0.154mM 또는 0.308mM)과 6mM의 dithiothreitol(DTT)을 포함하며 이는 얼음속에 장치하였다.

Fig. 1에 보였듯이 시료는 각 반응기의 방출구에 장치된 masterflex 연동펌프에 의해 각 반응기로 상향 급송되었으며, 시료는 반응기와 펌프의 사이에서 추출되었다. 이러한 배열은 니트로체의 펌프배관에 의한 흡착 및 배관벽을 통한 누출을 막기 위하여 사용되었다. Silicon, norprene, 및 pharmed (Cole-Parmer) Instrument Co. Chicago, IL)의 배관에 대해 65-100%의 니트로체(4-니트로톨루엔 및 TNT)가 배관벽을 통해 누출되었다. PTFE teflon 배관(Cole-Parmer Instrument Co.)만이 니트로체의 누출을 막았으나, PTFE teflon 배관은 너무 단단하여 pump배관에는 사용할 수 없었다. 따라서 PTFE teflon 배관을 사용하되 펌프배관에 대해서는 pharmed를 사용했다. 정규 및 시험표준 반응기로부터의 유출물은 각각의 유속을 계산하기 위해 눈금이 매겨진 실린더에 따로따로 받았다.



→ : Flow of reaction mixtures

→ : Flow of water

- A : Feed reservoir
- B : Ice jacket : C : Stirrer
- D : Reactor(W/Prophyrin)
- E : Reactor(control)
- F : Peristaltic pump
- G : Thermostat
- H : Effluent reservoir
- I : Sample points

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

2.4 표본추출 및 분석

모든 반응혼합물은 주기적으로 추출되어 HPLC로 분석되었다. Detector로는 가변파장 diode array detector가 사용되었으며 파장은 210nm와 560nm에 고정시켰다. 유동상으로는 메탄올과 물의 1:1 혼합물을 사용하였으며, 주입량은 0.5mL, 유속은 1.5mL/min, 온도는 40°C로 고정되었다. 분석을 위해 모든 시료는 0.45mm 나일론 필터(Genex Corporation, Gaithersburg, MD)에 의해 여과되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 बै치반응에서의 TNT의 환원

Co⁺³-함침 헤마토포피린을 증재로 한 TNT의 트리아미노톨루엔으로의 환원이 dithiothreitol의 존재하에서 बै치반응으로 수행되었다. Fig. 2에 나

타내었듯이 실험조건하에서 TNT가 반응개시 후 5분 이내에 완전분해하여 미확인 중간체를 통하여 트리아미노톨루엔으로 전환되었으나 3시간의 반응 시간동안 관찰된 수율은 그리 높지 않았다. 포피린을 포함하지 않은 시험대조에서는 50%의 TNT가 2시간만에 미확인 중간체로 변환되었으나, 이러한 변환은 온도를 낮춤으로써 줄일 수 있었다. 포피린이 없는 어떤 시험대조에서도 트리아미노톨루엔은 관찰되지 않았다.

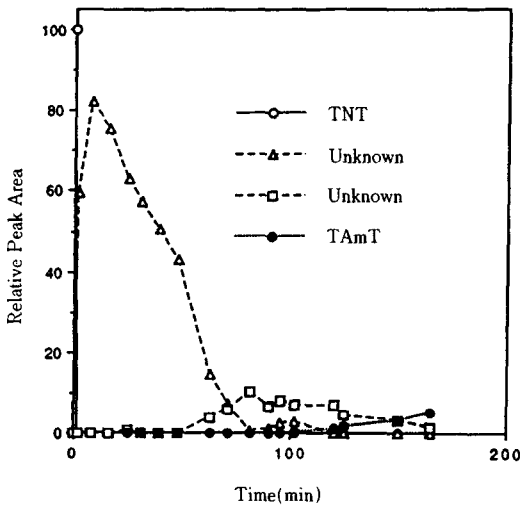


Fig. 2 Co^{+3} -centered hematoporphyrin catalyzed reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene : Temp. 38°C : pH 9.0 : 9.73mM dithiothreitol : 0.22mM initial [TNT]

3.2 연속공정에서의 TNT의 환원

포피린을 촉매로 한 TNT의 연속공정에서의 환원은 Co^{+3} -함침 헤마토포피린 대신 Co^{+3} -함침 듀트로포피린 IX-2, 4-disulfonic acid를 이용하였는데, 이는 음전하된 술폰산 유도체가 정전기력에 의해 패하 7.0하에서 양전기를 띄는 DEAE glass beads에 흡착될 수 있기 때문이다. 전기적 기능을 갖지 않는 Co^{+3} -함침 헤마토포피린에 대해서도 glass beads에의 함침이 시도되었으나, 대부분의 포피린이 하루안에 반응기로부터 씻겨나갔다. 그러나, Co^{+3} -함침 듀트로포피린 IX-2, 4-disulfonic

acid는 그 촉매활성을 glass beads에 함침된 상태로 100시간이상 유지함이 관찰되었다. Co^{+3} -함침 듀트로포피린 IX-2, 4-disulfonic acid는 Co^{+3} -함침 헤마토포피린과 그 물리적 및 촉매성질에 있어서 매우 유사하다. 이들의 분자구조를 그림 3에 나타내었으며, 니트로체와의 반응에 대한 촉매성질을 비교하기 위하여 동일한 반응조건하에서 Co^{+3} -함침 듀트로포피린 IX-2, 4-disulfonic acid 및 Co^{+3} -함침 헤마토포피린에 의한 4-introtoluene의 환원

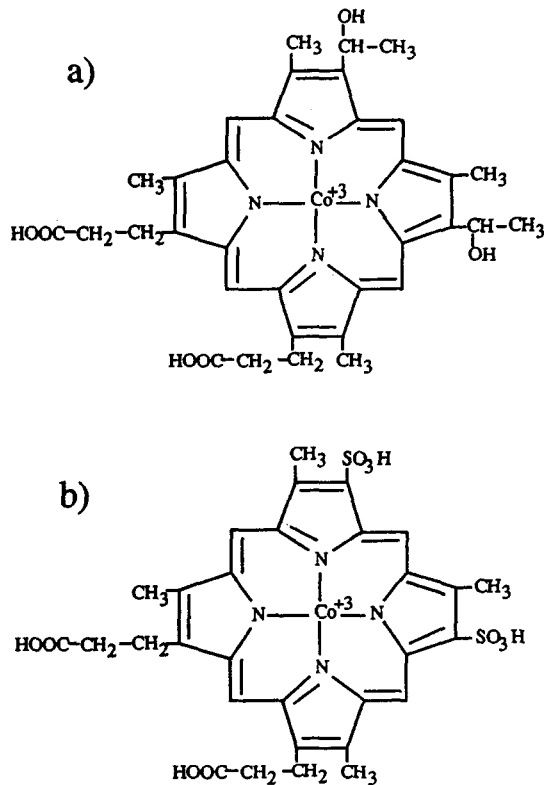


Fig. 3 Molecular structures of (a) : Co^{+3} -centered hematoporphyrin and (b) : Co^{+3} -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid

을 관찰하였다. Fig. 4에서 나타내었듯이 4-intro-toluene은 Co^{+3} -함침 헤마토포피린에 의해서 느린 분해 및 빠른 아미노톨루엔의 생성을 보였으나 큰 차이는 없었다.

TNT를 반응물질로 0.5mL/hr의 유속에 대해서

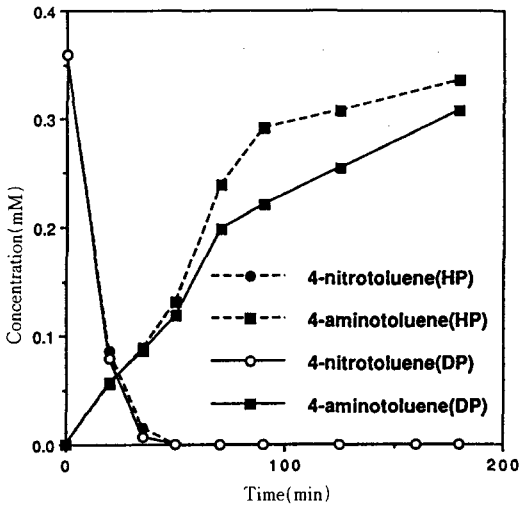


Fig. 4 Comparison of Co^{3+} -centered hematoporphyrin (HP) and Co^{3+} -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid (DP) catalyzed reduction of 4-nitrotoluene : Temp. 38°C : 9.73mM DTT : 0.36mM initial [4NT] : 0.17mM initial Co^{3+} -HP : 0.17mM initial Co^{3+} -DP

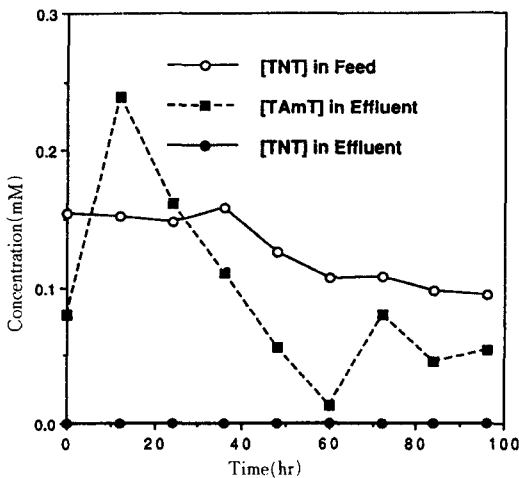


Fig. 5a Reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene catalyzed by Co^{3+} -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid in a packed-bed reactor containing DEAD-glass beads : Temp. 38°C : 6.0mM DTT : 0.5mL/hr flowrate (0.154mM initial [TNT])

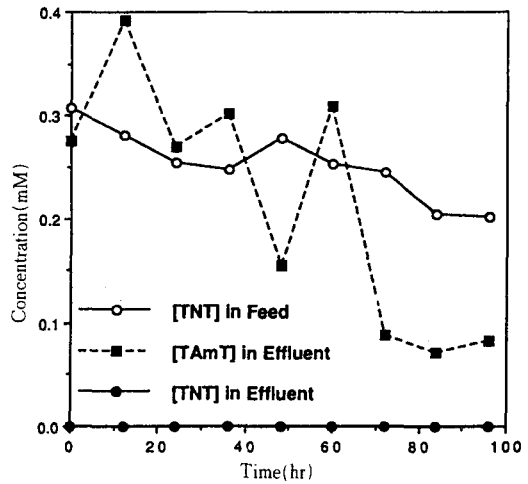


Fig. 5b Reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene catalyzed by Co^{3+} -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid in a packed-bed reactor containing DEAD-glass beads : Temp. 38°C : 6.0mM DTT : 0.5mL/hr flowrate (0.308mM initial [TNT])

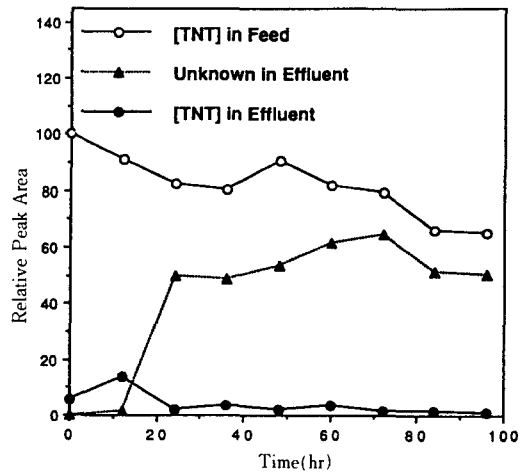


Fig. 6 Losses of 2, 4, 6-trinitrotoluene in a packed bed reactor containing DEAD glass beads : Temp. 38°C : 0.308mM initial [TNT] : 6.0mM dithiothreitol : 0.5mL/hr flowrate

처음 100시간의 반응기 조작 중 트리야미노톨루엔이 반응기 유출물에 축적됨이 관찰되었으며 초기농도에 관계없이 중간체가 검출되지 않았다. TNT의

초기농도(0.514mL 또는 0.308mM)에 따른 결과를 그림 5a 및 5b에 나타내었다. 트리아미노톨루엔의 유출물에서의 농도는 60-100시간의 반응기 조작 후 시간이 지남에 따라 감소하였는데, 이러한 감소는 포피린의 촉매로서의 활동도가 포피린 자체의 비활 동성화 뿐만 아니라 반응기로부터의 포피린의 누출 에 의해 감소하였다는 사실에서 비롯된다. 그러나, 빠른 유속(1.5mL/hr)에 대해서는 최종산물로서 트리아미노톨루엔 대신 중간체가 관찰되었다. DEAE glass beads만을 포함하는 시험대조에서는 90%의 TNT가 분해하는 많은 양의 중간체가 축적 됨을 Fig. 6에 나타내었다. 축적된 중간체는 벨치 반응에서의 시험대조에서 관찰되었던 것과 같음이 간주되지만 증명되지는 않았으며, 포피린-메탈 복합체의 중재 없이는 트리아미노톨루엔이 관찰되지 않았다.

4. 결 론

연속공정에 있어서의 포피린-메탈 복합체의 촉 매작용에 의한 TNT의 아미노치환체로의 환원은 이 공정이 TNT폐수의 처리에 사용될 수 있음을 보여준다. 매우 유독하며 생분해가 힘든 TNT가 포 피린을 촉매로 한 환원에 의해 덜 유독하며 생분해 가능한 폭발의 위험성이 없는 아미노 치환체로 전 환되었다. 따라서, 이 공정은 TNT폐수의 생물학 적 처리나 활성탄 흡착법에 대한 우선 조치로 사용 될 것이 권하여진다.

참 고 문 헌

- 1) Urbanski, T., Chemistry and Technology of Explosives, Pergamon Press Ltd., Elmsford, New York, 1984.
- 2) Smock, L. A., Stoneburner, D. L., and Clark, J. R., "The toxic effects of TNT and its primary degradation products on two species of algae and the fathead minnow." *Water Research*, 10, 557, 1976.

- 3) Sax, N. I., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 2nd Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.
- 4) Dilley, J. V., Tyson, C. A., and Newell, G. W., *Mammalian Toxicological Evaluation of TNT Wastewaters*, SRI International, Menlo Park, CA, 1979.
- 5) Jerger, D. E., Simon, P. B., Weitzel, R. L., and Schenk, J. E., *Aquatic field surveys at Iowa, Radford, and Joliet Army Ammunition Plants*, Ann Arbor, MI, Environmental Control Technology Corp. Contract No. DAMD 17-75-C-5046, 1977.
- 6) Klausmeier, R. E., Osmon, J. L., and Walls, D. R., "The effect of trinitrotoluene on microorganisms." *Dev. Ind. Microbiol.*, 15, 309, 1974.
- 7) Walsh, J. T., Chalk, R. C., and Merritt, C., "Application of liquid chromatography to pollution abatement studies of munition wastes." *Anal Chem.*, 45, 7, 1215, 1973.
- 8) Holmstead, R. L., "Studies of the degradation of Mirex with an iron(II) porphyrin model system," *J. Agric. Food Chem.*, 24, 3, 620, 1976.
- 9) Klecka, G. M. and Gonsior, S. J., "Reductive dechlorination of chlorinated methanes and ethanes by reduced iron(II) porphyrins," *Chemosphere*, 13, 391, 1984.
- 10) Wade, R. S., Havlin, and Castro, C. E., "The oxidation of iron(II) porphyrin by organic molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7530, 1969.
- 11) Schwarzenbach, R. P., Stierli, R., Lanz, K., and Zeyer, J., "Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous solution," *Env. Sci. Tech.*, 24, 10, 1566, 1990.
- 12) Smith, K. M., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975.