

망간산화물을 이용한 1-Naphthol의 산화-공유결합 반응 속도 연구

임동민, 신현상, 전병우, 강기훈*

서울산업대학교 환경공학과

*대림산업(주) 기술연구소

e-mail : 0117635769@hanmail.net

요약문

In this study, abiotic transformation of 1-naphthol via oxidative-coupling reaction was evaluated using Mn oxide which is ubiquitous in natural soils. The transformation of 1-naphthol catalyzed by synthetic birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) followed pseudo-1st order reaction, and the rate constants was in the range of $0.053\sim0.13\text{ min}^{-1}$ with birnessite loadings of 12.5~50 mg/20 mL. Since the oxidation of 1-naphthol was occurred on the reactive surface of the oxide particles, the rate constants with various birnessite loadings were correlated with birnessite surface area concentration. The correlation showed a strong linearity, which confirms the supposition of the surface reaction. From the correlation, therefore, the surface area normalized rate constant, k_{surf} , was determined to be $0.032\text{ L/m}^2 \cdot \text{min}$.

key word : 1-Naphthol, birnessite, manganese oxide, oxidative-coupling reaction,

1. 서 론

PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons)은 두 개 이상의 벤젠고리를 가지는 방향족 탄화수소로서 담배 연기에서부터 화석연료의 불완전 연소 및 오일정제, 화학물질 제조 공정, 석탄의 타르와 중유 전환 과정 등의 각종 산업현장에 이르기까지 다양한 오염원에 의해 환경 중으로 방출되어 토양, 수계 및 대기에 광범위하게 분포하고 있다. 이들 PAHs는 비극성을 띠는 소수성 유기화합물로써 그들의 분해부산물들과 함께 낮은 농도에서도 강한 독성을 지니고 있다. PAHs 중 일부 화학물질은 발암물질로 알려져 있으며, 미국 EPA에 의해 주요 토양 오염물질로 분류되고 있다. 또한 IPCS(International Programme on Chemical safety)에서는 33개의 개별화합물(PAHs : 31종, alkyl 유도체 : 2종)을 독성학적 영향 및 노출 관련 연구의 유효성 평가 자료로 활용하기 위한 자료로 선정하고 있다.

1-Naphthol은 naphthalene의 주요 분해부산물로써 염료, 의학, 플라스틱, 합성고무 및 석면 공업 등에서 배출되고 있다. 최근 발표된 연구에 따르면 1-naphthol은 폐놀 및 폐놀 유도체 등과 마찬가지로 방향족 고리에 치환되어 있는 -OH에서의 laccase와 peroxidase 등과 같은 생물학적인 산화-환원효소에 의한 산화-공유결합 반응(oxidative-coupling reaction)에 의해 중합체(polymer)를 형성하며, 생성된 중합체들은 주물 합성수지, 연마제, 접착제등으로 제조되어 공업용으로 사용되어진다. 그러

므로 폐수처리에서 1-naphthol의 중합체 형성 과정을 통한 제거 기법은 오염물질의 제거 및 생성된 중합체들의 재이용이라는 측면에서 유용한 기법이라 할 수 있다.

망간산화물(manganese oxide)은 토양 중에 흔히 존재하는 금속산화물로서 폐놀이나 아닐린 화합물과 반응하여 산화-공유결합반응(oxidative-coupling reaction)을 유발함으로써 비생물학적인 환경 하에서 이를 독성물질을 휴믹물질(humic substances, HS)과 같은 고분자 유기물질로 변환 가능하다는 것이 Shindo와 Huang(1982)에 의해 밝혀진 바 있다. 예를 들어 폐놀의 산화-공유결합반응에 의한 중합체 형성은 폐놀의 전자공여기(electron donor)인 -OH가 산화에 의한 전자 이동으로 라디칼로 전환되면서 다양한 경로의 결합 반응이 시작된다. 그 결과로 중합체가 형성되면서 휴믹물질과 같은 고분자성 유기물질로 전환되며 고유의 독성이 사라지게 된다.

본 연구의 목적은 토양 금속산화물 중의 하나인 Mn 산화물을 이용하여 산화-공유결합 반응을 통한 1-Naphthol의 중합체 변환 과정에서의 동역학 인자를 산정하기 위하여 연구를 실시하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 실험에서 사용한 1-naphthol은 Sigma-Aldrich사(순도 99% 이상)에서 구입하여 사용하였다. 산화-공유결합 반응을 위한 망간산화물(birnessite, $\delta\text{-MnO}_2$)은 McKenzie(1971)에 의해 제시된 방법에 준하여 직접 제조하여 사용하였으며, BET- N_2 가스 흡착법을 이용한 표면적 분석을 실시하여 망간산화물의 비표면적을 측정하였다. 1-naphthol 200 mg/L의 모용액을 이용하여 40 mg/L 표준용액을 준비하고, 준비된 표준용액을 즉시 HPLC로 초기 농도 분석을 실시하였다.

산화-공유결합 반응에 의한 동역학 산정을 위한 회분식 실험은 1-naphthol 표준용액(40mg/L) 20 mL를 serum bottle에 준비된 birnessite의 양을 12.5, 25, 50 mg로 변화 시켜가며 첨가한 후 테프론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉하여 회전교반기에서 30 rpm의 교반속도로 회전시켜 반응시키고, 시간에 따라 주사기를 사용하여 0.5 mL의 시료를 취한 후 GHP 0.45 μm 멤브레인 필터(PALL. Co. Ltd)를 사용하여 여과하였으며, Mn 산화물에 흡착된 물질들을 제거하기 위해 여과된 필터를 다시 시료와 같은 양의 acetonitrile을 사용하여 여과(세척) 후 이를 시료의 여과액과 합하여 HPLC로 분석하였다.

HPLC 분석시 이동상은 50:50의 비율의 acetonitrile과 물로 제조하여 사용하였으며, Supelcosil LC-18DB 컬럼(15 cm x 4.5 cm, 5- μm particle size)을 이용하여 254 nm 파장에서 UV 검출기를 이용하여 분석하였으며, 모든 실험은 3회 반복 수행하였다..

3. 결과 및 토의

망간산화물의 첨가량을 12.5, 25, 50 mg으로 변화시켜가며, 망간산화물과 1-naphthol과의 시간의 따른 변환 효율을 평가하기 위한 실험의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 반응 시간에 따른 HPLC 크로마토그램을 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 1-naphthol에 의한 peak은 머무름 시간(retention time) 약 5.00분에서 나타나고 있으며, 시간이 지남에 따라 망간산화물과 반응하여 완전 변환되는 것을 볼 수 있다. 반응 부산물들의 peak은 약 4.00분과 2.55분에 나타나고 있으며, 산화-공유결합 반응에 의한 중합체로 추정되는 물질에 의한 peak이 약 1.00분에 나타나고 있다. Fig 1(b)는 시간에 따른 변환 효율을 나타낸 것이다. 망간산화물의 첨가량 12.5 ~ 50 mg/20 mL로 증가하면서 99% 이상으로 완전 변환되는 반응 시간도 약 80분에서 30분으로 단축되고 있다.

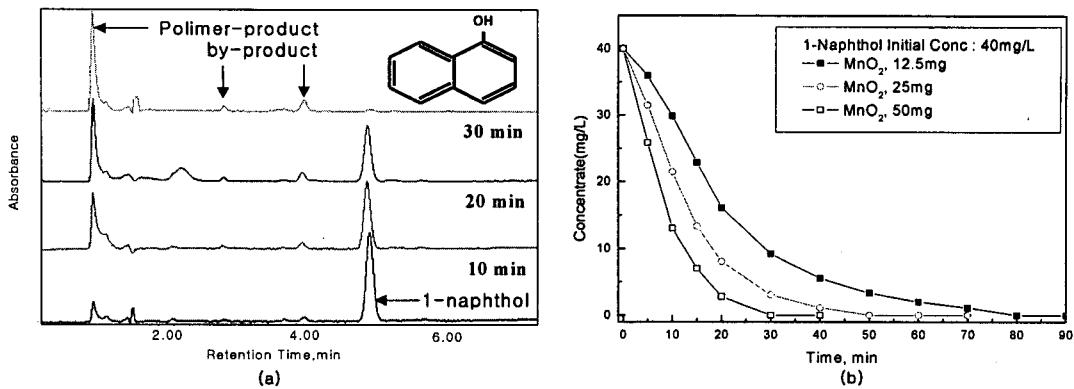


Figure 1. Oxidative-coupling reaction of 1-naphthol by birnessite with respect to time:(a) HPLC chromatograms (b) Transformation of 1-naphthol under varying initial concentration of birnessite.

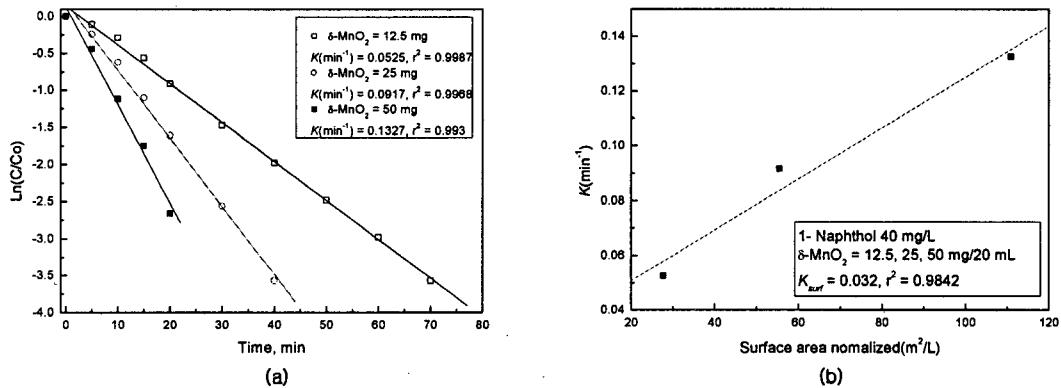


Figure 2. (a) Pseudo-1st order disappearance of 1-naphthol by birnessite
(b) Effect of birnessite surface area concentration on the
pseudo-1st order rate constant for 1-naphthol

Figure 2(a)는 망간산화물과 1-naphthol과의 시간의 따른 변환 실험 결과를 유사 1차 반응식(pseudo-1st order)에 적용하여 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 상관계수 r^2 값이 0.993 ~ 0.999로 유사 1차 반응식에 잘 부합하는 것을 볼 수 있다. 1-naphthol의 산화반응이 birnessite의 표면에서 일어난다는 점에서 베네사이트 입자의 표면적은 중요한 요소라 할 수 있다. 베네사이트의 첨가량 변화 실험 결과로부터 구한 유사 1차 반응상수와 BET-N₂ 흡착법으로 측정한 망간산화물의 표면적으로부터 유사 1차 반응상수를 1 m²/L의 베네사이트의 표면적으로 표준화(normalized) 시킴으로써 망간산화물의 비표면적에 대해 표준화된 반응 상수(K_{surf})를 구할 수 있다. 다음의 Table 1은 실험에서 얻은 각각의 반응상수 값의 결과를 요약한 것이다.

Table 1. Summary of experimental parameter for oxidative-coupling reaction of 1-naphthol by birnessite

Birnessite	1-Naphthol (40 mg/L)		
	0.625 g/L	1.25 g/L	2.5 g/L
Pseudo 1st order rate constant (min^{-1})	0.053	0.094	0.13
r^2	0.999	0.996	0.993
half-life (min)	13.2	7.4	5.3
Birnessite surface area (m^2/L)	27.27	55.21	108.43
Surface area-normalized rate constant ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)	0.032		

1-naphthol은 망간산화물에 의해 산화-공유결합 반응으로 변환되어 제거되어질 수 있음을 확인하였으며, 이러한 반응은 동역학적으로 유사 1차 반응식에 의하여 해석되어질 수 있음을 확인하였다. 또한 망간산화물과 1-naphthol의 반응성은 망간산화물의 표면적에 대해 선형적인 상관관계를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 참고문헌

1. Borraccino, R. Kharoune, M. Giot, R. Agathos, S. N. Nyens, E-J. Naveau, H. P and Pauss, A. "Abiotic Transformation of Catechol and 1-Naphthol in Aqueous Solution-Influence of Environmental Factors." *Wat. Res.* Vol. 35, No 15. 3729-3737 (2001)
2. 강기훈, 임동민, 신현상, "망간산화물을 이용한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응." 대한환경공학회지 *submitted* (2005. 2).
3. Shindo, H. and Huang, P. M., "Role of Mn(IV) Oxide in Abiotic Formation of Humic Substances in the Environment." *Nature (London)*, 298, 363-365 (1982)