

천연망간산화물을 이용한 클로로페놀류의 산화중합반응

전선영 · 고석오*

경희대학교 토목건축대학, 환경연구센터

Oxidative Coupling Reaction of Chlorophenols by Natural Manganese Dioxides

Sun-Young Jeon · Seok-Oh Ko*

Department of Civil Engineering, Environmental Research Center, Kyunghee University

ABSTRACT

Removal of 4-chlorophenol (4CP) by natural manganese dioxide (NMD) catalyzed reaction was investigated in this study. Tests were also carried out to evaluate the effects of pH and natural organic matter (NOM) on the degradative oxidation of 4CP. Experimental results proved that NMD was effective for the removal of 4CP. Extensive kinetic analysis suggests that overall oxidation of 4CP by NMD is second-order reaction, the first-order with respect to 4CP, and the first-order with respect to NMD, respectively. Also, 4CP oxidation rates on the Mn-oxide surfaces were highly dependent upon experimental conditions such as pH, initial concentration of 4CP or NMD, and existence of humic acid. As pH increased above PZC of NMD, the reaction rate of 4CP was decreased, due to the low affinity of 4CP on NMD at high pH. At pH lower than PZC of NMD, reaction rate of 4CP was also decreased. It was considered that humic acid was involved in the oxidative coupling reaction of 4CP by NMD, resulting in the enhanced degradation rate of 4CP. This study proved that natural manganese oxide can be effectively applied for the removal of chlorophenols in aqueous phase.

Key words : Oxidative coupling, Reaction kinetic, pH, Humic acid

요 약 문

본 연구에서는 천연 망간산화물에 의한 4-클로로페놀 화합물의 제거효과를 평가하였으며 자연유기물질과 용액의 pH에 의한 분해율 변화를 살펴보았다. 천연망간산화물은 4-클로로페놀 화합물의 제거에 효과적이었으며 실험결과 분석을 통하여 반응계수 및 차수에 대한 정량적인 값을 도출하였다. 그 결과, 전체적인 반응은 2차반응으로서 4-클로로페놀 화합물에 대하여 1차, 망간산화물에 대하여 1차에 비례하는 반응이었다. 망간산화물에 의한 4-클로로페놀 화합물의 산화반응은 표면에서 일어나며 pH에 큰 영향을 받았다. 용액의 pH가 망간산화물의 영가전위(PZC) 값보다 클 경우 반응율은 급격히 감소하였으며 PZC 보다 pH가 작은 경우에도 반응율은 감소하였다. 휴믹산을 첨가한 경우 4-클로로페놀 화합물의 산화중합 반응은 다소 증가하는 경향을 보여 휴믹산이 중합반응에 관여하고 있다고 평가할 수 있다. 본 연구 결과, 경제적인 비용으로서 천연망간산화물을 이용하여 페놀계 오염물의 제거에 효과적으로 사용할 수 있는 방안을 제시하였다.

주제어 : 산화중합반응, 반응율, pH, 휴믹산

1. 서 론

제조업종의 폐수에서 발견되는 클로로페놀류(Chlorophenols)

는 염료 합성의 중간 산물로서 화학산업에서 널리 사용되고 있고 목재 보존처리제와 살균제로도 자주 응용되었다. 또한 여러 농약과 산업화학물질을 미생물이 대사하

*Corresponding author : soko@khu.ac.kr

원고접수일 : 2005. 2. 25 게재승인일 : 2005. 5. 23

질의 및 토의 : 2005. 10. 31 까지

는 중에 중간 분해산물로 나타나기도 한다. 이 물질은 독성이 강하고 냄새가 강하며 토양에서 오랫동안 존속하기 때문에 환경오염물질로서 심각한 생태적 문제를 발생시키고 있다. 일반적으로 클로로페놀류의 처리대책으로서 많은 방법이 적용되어 왔으며 그 중에서도 클로로페놀류가 생물학적 효소나 금속산화물 등에 의해 상호 결합되어 고분자화(polymerization) 되어 무해화되는 반응을 이용하여 처리하는 방법에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다(Stevenson, 1994).

최근의 여러 연구에서 FeOOH나 Mn-oxides, TiO₂ (D'Oliveria et al., 1990), SnO₂-Sb₂O₃ (Zanta et al., 2003) 등의 금속산화물이 다양한 클로로페놀류의 산화반응에 효과적임을 증명하였다. 금속 산화물 중 높은 비율을 차지하는 망간산화물은 비교적 제거하기 어려운 Pentachlorophenol의 산화에도 효과적이며, 다양한 클로로페놀류 오염물의 제거에 우수한 반응매질로 평가되고 있다(Petrie et al., 2002). 이러한 망간산화물의 반응성은 pH에 따라 변화하게 되며(Stone, 1987; Stone and Ulich, 1989), 망간산화물을 이용한 페놀화합물의 제거에 휴믹물질이 영향을 줄 수도 있다(Al-degs et al., 2001; Park et al., 1999; Weber et al., 2003). 또한 망간산화물은 다양한 형태로 적용 가능하며 합성된 망간 산화물을 필터에 코팅시키거나(Merkle et al., 1997), 망간 산화물을 첨가하여 활성탄의 흡착능력이 향상되기도 하고(Semushin et al., 1984), 리튬이나 철이온의 이온교환을 이용하여 망간산화물의 성능이 향상되거나 감소하는 경향을 나타내기도 한다(Segara et al., 1989).

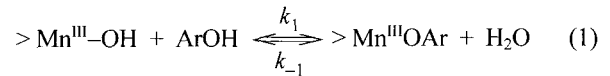
따라서 클로로페놀류의 처리를 위한 공정의 경제적 측면과 반응효율 등을 고려할 때, 자연적으로 존재하는 망간산화물과 같은 금속류를 반응재로서 활용하는 방안이 적극적으로 검토될 필요가 있다. 망간산화물은 여러 환경요소에 의해 그 형태가 매우 다양하기 때문에 오염물의 흡착용량이나 반응성에 있어서 차이를 보인다(Tipping et al., 1984; Park et al., 1999). 따라서 망간산화물에 의한 클로로페놀류의 무해화에 있어서 반응 메커니즘에 대한 기본적인 이해를 도모하며 다양한 환경조건에서의 반응을 변화를 평가할 필요가 있다. 본 연구에서는 천연 망간산화물의 실제적용에 앞서 클로로페놀에 대한 반응을 정량화와 환경인자에 대한 영향을 평가하였다.

2. 반응기작

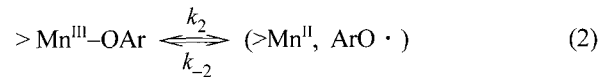
망간산화물은 지표수내 부유물 또는 퇴적토에 광범위하게 존재하며 지구상의 망간의 분포는 철의 10분의 1에

달하며, 지구 환경에서의 산화·환원반응에 중요한 역할을 한다. MnOOH [Mn(III)] 또는 MnO₂ [Mn(IV)]의 표면층으로 존재하는 망간 산화물의 표면에 클로로 페놀이 흡착되어 하나 또는 두 개의 전자전달(electron transfer)이 이루어짐으로써 비가역 페놀 생성물이 방출된다(Stone and Morgan, 1984a). 망간산화물 표면에서의 클로로페놀(ArOH)의 반응 메커니즘은 다음과 같이 간략히 나타낼 수 있으며(Stone, 1987), 보다 자세한 내용은 타 참고문헌(Musso, 1967)에 서술되어 있다.

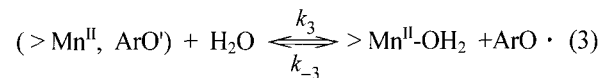
Surface complex formation:



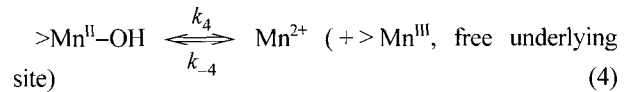
Electron transfer:



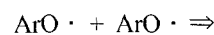
Release of phenoxy radical:



Release of reduced Mn(II):



Coupling and further oxidation:



quinones, dimers, and polymeric oxidation products (5)

금속산화물에 의한 클로로페놀의 산화에서 반응물과 생성물의 형성은 산화제의 특성과 반응물의 농도 뿐 아니라 중간생성물의 구성에도 영향을 받는다. 일반적으로 페놀 치환체(Substituted Phenols)의 반응은 페놀레이트 음이온(ArO⁻)의 산화과정을 통하여 변환된 페녹시 라디칼(phenoxy radical, ArO·)에서 시작하며(Stone and Morgan, 1984b), 발생한 변환체는 몇몇 경쟁을 거쳐 페녹시 라디칼 간의 상호반응을 통해 라디칼 결합이 이루어지며, Dimer가 형성된다. 이렇게 형성된 페놀 Dimer는 Monomer들보다 더 산화되기 쉽기 때문에 산화결합이 지속적으로 이루어지며, 최종적으로 환경적으로 무해한 중합적 산화 복합물(oxidative coupling products)을 형성하게 된다.

3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료 및 분석방법

클로로페놀류로서 본 연구에서는 4-chlorophenol (4CP,

99%+, Aldrich Co.)을 사용하였다. 천연망간산화물 (NMD, Natural Manganese Dioxide)은 한합산업에서 구입한 것을 사용하였으며, 표면적은 BET 방법으로 $21.3 \pm 0.124 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 측정되었다. NMD의 Point of Zero Charge (PZC)는 Zeta Potential 분석기인 ZetaPlus (Brookhaven Ins.)를 이용하였으며 3.39의 값을 나타내었다. 문헌상으로 보고되어지는 합성된 망간산화물인 버네사이트의 PZC 값인 1.5에서 3.0의 값 보다 큰 값을 보인다(Healy et al., 1966; Mckenzie, 1981; Murry, 1974). 입도분석기(Malvern Mastersizer S, Version 2.19, 영국)를 이용하여 분석한 NMD입자의 크기는 $15.44 \mu\text{m}$ (Volume 50%)로 측정되었다.

4CP의 농도분석은 자동분석기가 장착된 HPLC (영린기기)를 이용하였다. HPLC의 이동상은 acetonitrile (Sigma Co.)과 증류수를 70:30으로 하였고, 유속은 $1.5 \text{ mL}/\text{min}$, 컬럼은 XTerra C-18 column (Waters Inc.)을 사용하였다. 컬럼온도는 CTS30 (영린기기)이며, 30°C 로 일정하게 유지하였다. 분석 파장은 Ultraviolet (UV) detector (UV730D)로 224 nm 로 설정하여 측정하였다.

3.2. 4CP 및 천연망간산화물 농도에 따른 4CP 제거율

4CP 농도별 영향을 평가하기 위하여 갈색 시료병(250 mL)에 망간산화물과 용액을 1:10($\approx 1,150 \text{ mM}$ NMD)의 비율로 넣은 후, 고농도의 4CP 용액을 적정량 주입하여 4CP 농도가 $50 \text{ mg}/\text{L}$, $100 \text{ mg}/\text{L}$, $200 \text{ mg}/\text{L}$, $1,000 \text{ mg}/\text{L}$ 이 되도록 하였다. 시료의 pH는 6.9, 실내온도는 25°C 로 일정하였다. 반응시간 동안 시료를 교반기(MS300, MTOPS)에 넣고 magnetic bar를 이용하여 균일하게 섞어 주면서 반응시간별로 10mL의 시료를 채취하여 유리 바이알에 옮긴 후 2500 rpm으로 10분간 원심 분리하였다. 분리된 상등액은 HPLC용 2 mL-sample vial에 옮겨 담아 즉시 분석하였다.

망간산화물 농도에 따른 4CP 제거율의 변화를 알아보기 위하여 갈색 시료병(250 mL)에 증류수를 채우고 망간산화물을 5 g, 10 g, 25 g, 40 g씩 넣어 각각의 시료에서 수용액과 망간산화물의 비율이 1:50($\approx 230\text{mM}$ NMD), 1:25($\approx 460\text{mM}$ NMD), 1:10($\approx 1,150\text{mM}$ NMD), 1:6.25($\approx 1,840\text{mM}$ NMD)가 되도록 하였다. 4CP 농도는 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 로 동일하게 하였으며, magnetic bar를 이용하여 균일하게 섞어주면서 반응시간별로 10 mL의 시료를 채취하여 분석하였다.

3.3. pH 변화에 따른 4CP 제거율

pH의 영향을 알아보기 위하여 모든 시료는 갈색 시료

병(250 mL)에 망간산화물과 증류수를 1:10의 비율로 넣고, HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 3.1~10의 범위로 조정 후 4CP를 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 의 농도로 하여 실험하였다. 시료를 혼합하고 반응 시작 후 30분, 60분, 100분, 180분에 시료 10 mL를 취하여 $0.45 \mu\text{L}$ (PVDF) 필터로 필터링 후 HPLC로 검량하였다. 반응전과 반응후의 pH는 거의 동일하였으며, 이는 반응물과 생성물의 복잡한 관계에 의해 pH가 생성·소멸하였기 때문이라 판단된다.

3.4. 휴믹물질의 공존으로 인한 4CP 제거율

클로로페놀류의 산화결합반응에 의한 중합화(oxidative coupling) 과정에 휴믹물질이 어떠한 영향을 주는지에 대해 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 휴믹물질은 Aldrich 사의 휴믹산을 다음과 같이 정제하여 사용하였다. 휴믹산 입자를 초순수에 넣고 5N HCl 용액으로 pH를 2이하로 조정하여 6000 rpm에서 15분 동안 원심분리하면 침전물(humin과 ash)이 분리되어진다. 다음으로 상등액을 5N NaOH 용액으로 pH를 8로 조정하여 원심분리하면 여과액으로 펠빅산이 분리된다. 여과후 남은 침전물에 대해 이러한 과정을 수회 반복하여 여과액이 254 nm의 UV absorbance 에서 초순수와 같은 값을 나타내면 fulvic이 모두 제거되었는 것이며, 순수한 휴믹산을 얻을 수 있다. 정제한 휴믹산을 초순수에 용해시킨 용액의 농도는 TOC 기준으로 $31.02 \text{ mg}/\text{L}$ 로 측정되었다.

각각의 시료에 대해 휴믹산의 농도가 $0 \text{ mg}/\text{L}$, $5 \text{ mg}/\text{L}$, $15 \text{ mg}/\text{L}$, $30 \text{ mg}/\text{L}$ 가 되도록 한 후, 망간산화물과 용액을 1:10의 비율로 넣고, 각각의 시료에 4CP를 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 의 농도로 동일하게 주입하여 실험하였다. 시료를 혼합하며 반응시간별로 시료 10 mL를 채취하여 $0.45 \mu\text{L}$ (PVDF) filter로 필터링한 후 HPLC로 분석하였다. 반응 초기의 일정량의 시료를 채취하여 2500 rpm에서 10분간 원심 분리해 본 결과 휴믹산이 첨가되지 않은 시료에 비해 상등액이 혼탁해져 있는 것이 관측되었으며, 주된 이유는 주입한 휴믹산과 중합반응의 생성물과의 상호반응에 의한 것이라 사료되나 보다 구체적인 추가연구가 필요하다고 판단된다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 4CP 및 천연망간산화물 농도에 따른 4CP 제거율

4CP의 주입농도에 따른 4CP의 제거율에 대한 실험의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 4CP의 초기 농도가 증가할 수록 전체 시간에 대한 반응속도는 감소하는 것으로 나타

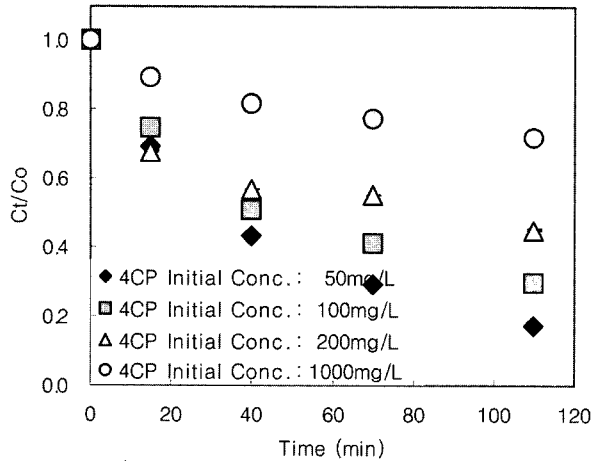


Fig. 1. Changes in 4-chlorophenol concentration as a function of initial 4CP concentration (NMD 1150 mM, pH 6.9, 25°C).

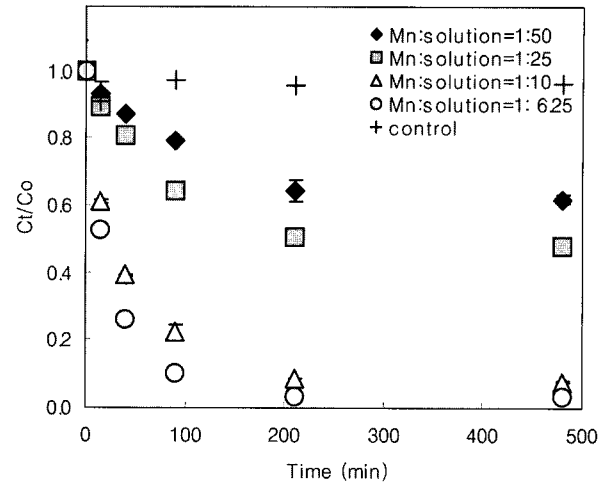


Fig. 2. Changes in 4-chlorophenol concentration as a function of NMD concentration.

났다. 이와 같은 실험결과는 4CP의 반응이 산화물 표면에 대한 흡착에서부터 시작되는 것에 원인이 있다. 일반적으로 망간산화물을 수반하는 반응에서 오염물 분자와 산화표면영역에서의 상호작용이 매우 중요하기 때문에, 전체적인 반응율이 크게 변화될 수도 있다고 알려져 있다 (Stone and Morgan 1984b). 따라서 망간산화물과 4CP의 반응은 표면 화학 반응으로서 좌우되며, 전자의 이동이나 금속이온의 유리가 일어나기 전에 우선적으로 오염물의 분자와 표면영역 사이의 밀접한 결합이 요구되어진다.

기존 연구에 의하면 클로로페놀의 표면산화 반응은 지속적으로 증가되다가 일정시간이 흐르면 증가율이 감소되는 경향을 나타내며 이것은 Mn(II)와 표면에 대한 경쟁이 일어나 탈착되었을 것으로 추정된다(Scott, 1991). 즉, 망간산화물의 환원과정에서 발생된 망간이온(Mn(II) 또는 Mn(III))은 재흡착되어, MnO₂ 표면에 의한 페놀류의 산화를 제한하는 작용을 한다(Pitrie et al., 2002). 따라서 망간이온의 강한 흡착에 의해 표면에서 클로로페놀이 떨어져 나갈 수 있으며, 경쟁적 표면화학반응에서의 우열 관계는 가릴 수 없으나, 반응은 표면영역이 포화됨에 따라 줄어들게 될 것이다. 결과적으로 4CP의 주입량이 증가하게 되면 산화표면이 포화되기 전까지는 반응율이 증가하겠지만, 표면산화반응으로 인해 망간이온 및 기타 생성물들이 발생하면서 망간산화물의 표면영역에 대해 경쟁하기 때문에 일정시간이 지나면 반응율은 점차 감소하게 된다.

각각의 천연망간산화물(NMD)의 농도에 따른 4CP의 시간별 농도변화율 (Ct/Co)은 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과 망간산화물 농도가 증가할수록 4CP의 제거율이 증가하였는데, 이러한 결과 역시 표면산화반응에 기인하는 것으로,

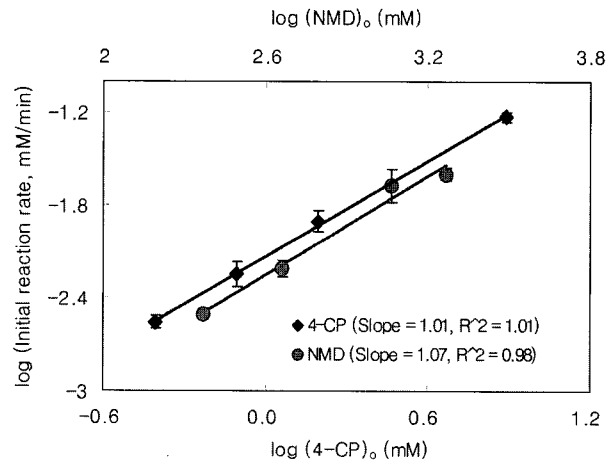


Fig. 3. Estimation of the order of initial reaction rate with respect to 4-CP and NMD concentration.

산화표면이 많이 제공될수록 반응의 기회가 증가하기 때문으로 사료된다.

4.2. 천연망간산화물과 4CP의 반응을

천연망간산화물(NMD)과 4CP의 반응에 대한 반응율을 정량화하기 위하여 실험결과를 이용하여 반응상수와 반응차수를 도출하였다. 실험 데이터에 의한 반응율은 이상적인 유사 1차반응을 보이고 있지 않는 결과를 나타내며 이는, 반응이 진행됨에 따라 NMD 표면에서의 반응성이 바뀌는 것에 기인한다. 그러므로 반응차수를 해석하기 위하여 초기 반응율에 대한 결과치를 이용하여 반응차수를 구하였으며 Fig. 3에 결과를 나타내었다. 즉, 초기반응율은 4-CP의 농도에 직선적으로 비례하였으며 1.01의 기울기를

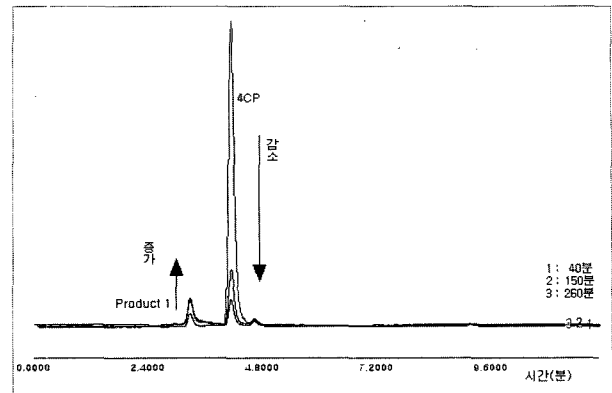
가져 1차의 반응치수를 보임을 알 수 있다. 유사한 방법으로 NMD에 의한 반응치수를 구하기 위하여 NMD 농도를 변화시켰으며 Fig. 3에 나타난 바와 같이 기울기가 1.0의 값을 보여 4-CP의 분해에 있어서 NMD는 1차의 반응치수를 가지는 것으로 판단된다. 이 결과를 이용하여 수용액 상태에서 천연 망간산화물을 이용한 4CP의 제거 공정의 크기와 체류시간 등의 인자를 설계할 수 있다.

4.3. 반응생성물

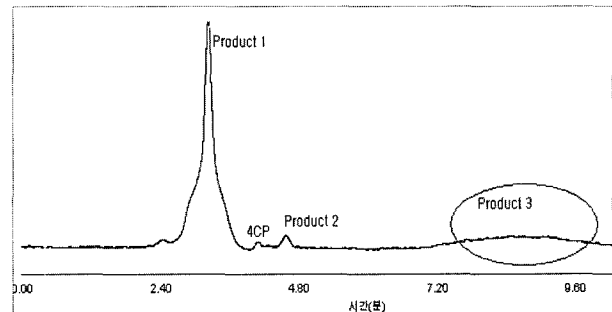
망간산화물에 의한 4CP의 산화결합반응으로 생성되는 결합생성물을 확인하기 위해 HPLC의 조건을 바꾸어 가며 분석해 보았는데, 224 nm의 파장에서 시간이 지남에 따라 몇가지 다른 피크가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 보유하고 있는 HPLC로는 정확한 성분을 알 수 없었으며, 반응물이 동시에 존재하기 때문에 FT-IR Spectrometer, Polarimeter등의 다른 정성분석방법의 적용도 불가능하였다. LC-MS (liquid chromatography-mass spectrometer)를 통해 생성물을 분석한 결과 생성물의 성분확인이 불가능한 몇가지 피크가 검출되었고, 각 피크의 분자량이 300 이상으로 나타나 4CP의 연속적인 중합반응의 결과로 발생된 불특정의 고분자 화합물로 판단된다. 반응시간에 따른 생성물의 변화 양상을 보기 위하여 Fig. 4 과 같이 100 mg/L의 4CP를 반응시킨 후 수 시간 및 3 일 후의 크로마토그램을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 4CP는 산화되어 아주 낮은 값을 나타내었다. product 1, 2의 경우는 반응 초기부터 지속적으로 증가하다가 3일 후에 시간이 경과할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에 초기에는 나타나지 않았던 product 3의 경우 시간이 경과할수록 증가하는 경향을 나타내었고 피크의 형태는 그다지 뚜렷하게 나타나지 않고 완만한 모양을 보여주었다. 이는 시간이 경과할수록 단분자인 4CP의 분해 산물인 중합체들간의 상호반응이 지속됨에 따라 고분자의 중합체 화합물이 발생함에 기인한다고 판단된다. 즉, NMD에 의하여 4CP의 분해가 시작되고 지속적인 휴믹화 반응(humification)이 일어나 무해화의 과정이 진행된다고 판단된다. 망간산화물에 의한 클로로페놀의 반응은 라디칼의 형성에 따른 다양한 경로의 중간결합체의 생성이 진행되며 지속적인 반응으로 인한 휴믹화 과정이 일어난다는 많은 보고가 있다(Petrie et al., 2002; Bollag, 1992; Da Silva et al., 2003).

4.5. pH 변화에 따른 4CP 제거율

본 실험에서 pH의 영향을 실험한 결과 Fig. 5에 나타



(a) Chromatogram at initial stage (4CP concentration=100mg/L).



(b) Chromatogram after 3 days (4CP concentration=100mg/L).

Fig. 4. Chromatograms of 4-chlorophenol and byproducts with time.

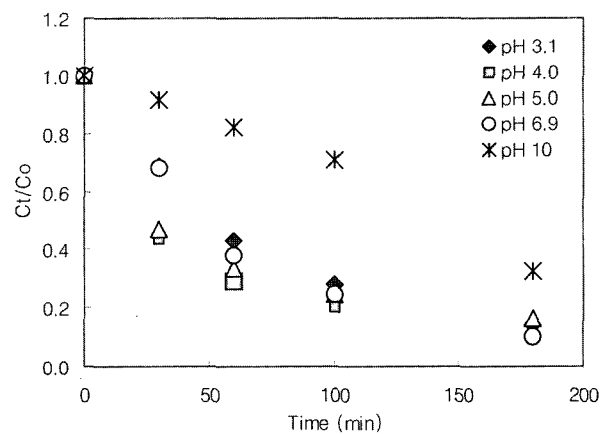


Fig. 5. Effect of pH on the changes in 4-chlorophenol concentration with time.

난 바와 같이 제거율에 있어서 많은 차이를 나타내었다. 수용액의 pH가 4-6의 범위에서는 유사한 분해율을 나타내었으나 보다 높은 pH에서는 4CP의 제거율이 현저하게 감소되었고, NMD의 PZC인 pH 3.39 이하의 pH에서도 반응율이 미미하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 타 연구결과와 유사함을 나타내고 있다. Nico와

Zasoski (2000)는 Hausmannite와 Birnessite를 이용한 Cr(III)의 산화반응에 대한 연구에서 Birnessite의 경우 pH가 증가함에 따라 동일 조건에서 반응률이 9배 감소하는 것으로 나타났다. Petrie (2002)는 manganese (IV) oxide (MnO₂)에 의한 pentachlorophenol (PCP)의 산화에 대한 연구에서 용존 PCP의 감소율은 pH에 따라 크게 달라지며 pH5.0에서 최대임을 보여주었다. 이것은 최대 PCP 흡착이 Mn(II)의 최고 용존 pH와 같은 범위인 pH 5.0미만 일 때로 관찰된 것과는 연관이 있다고 보고하였다. Stone (1987)의 금속산화물에 의한 클로로페놀류의 제거실험에서는 반응율이 pH가 낮아짐에 따라 극선적으로 증가하였고, 낮은 pH에서 반응은 균일화되는 결과를 얻었다.

이러한 pH의 영향은 몇몇 복합인자와 더불어 일어나게 된다. 망간산화물의 표면 그룹은 >Mn^{III}OH₂⁺, >Mn^{III}OH, >Mn^{III}O⁻로 나눌수 있으며 양성화된 영역인 >Mn^{III}OH₂⁺이 양성화되지 않은 영역(>Mn^{III}O⁻) 보다 우세할 때 산화 표면은 양성을 띠게 되며, 반대의 경우 (-)를 띠게 된다(Balistreri and Murray, 1987). PZC 이상인 pH에서는 산화표면이 음전하를 띠게 되므로 4CP의 클로로기의 영향으로 pH가 증가할수록 산화표면에 흡착되어지는 4CP의 양이 줄어들게 되어 추후 발생하는 산화반응 또한 줄어들 것이다. 또한, 망간산화물의 환원산물로 발생된 망간이온 (Mn(II), Mn(III))은 높은 pH에서는 산화 표면에 대한 Mn(II)의 흡착이 증가하기 때문에 (Stone and Ulrich, 1989), 산화표면에서 이루어지는 4CP의 탈착에 의하여 반응이 억제된다. 따라서 낮은 pH에서는 오염물이 처음에는 빠르게 증가하다가 시간이 지남에 따라 반응이 줄어들게 되며, 높은 pH에서는 선형에 가까운 일정한 반응속도를 나타낸다. 실험의 결과에서도 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 망간산화물에 의한 4CP의 반응은 pH가 높아지면서 선형의 반응성 감소를 보이는 것으로 나타났으며, pH가 5이하일 때에는 4CP 농도가 대수적으로 감소하는 반응으로 나타났다.

한편, 페놀화합물(ArOH)의 표면 전위는 pH의 함수이기 때문에, pH에 따라 망간산화물과 페놀화합물간의 반응은 크게 다른 복합체를 형성하는 것으로 알려져 있으며 양전하를 띠는 경우 ArOH의 흡착에 이어서 형성되는 복합체의 경우 반응율이 아주 느리다고 알려져 있다(Stone, 1987; Balistreri and Murray, 1987). 따라서 NMD의 PZC 이하의 pH로 갈수록 4CP의 반응율이 낮아지는 결과를 나타낸다. 이와 같이 표면전하로부터 전기적인 상호작용이 발생되어 선형 복합체의 형성과 경쟁적으로 표면산화 반응을 일으키게 되므로 용액의 pH와 밀접한 관련을 갖게

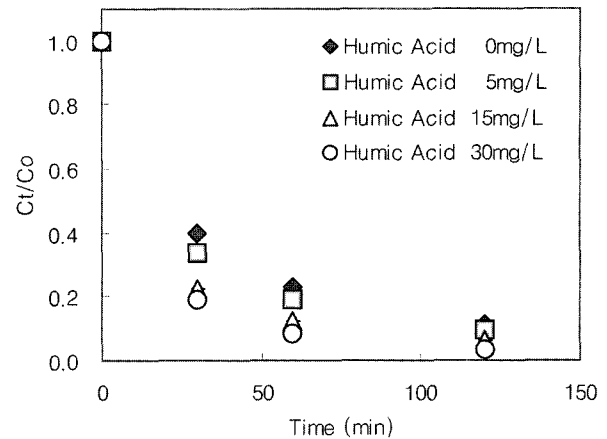


Fig. 6. Effect of humic acid on the changes in 4-chlorophenol concentration with time.

되며, 결과적으로 천연망간산화물 또한 pH4~7의 중성환경에서 효과적인 반응매질이 될 것으로 기대된다.

4.6. 휴믹물질의 공존으로 인한 4CP 제거율 평가

본 연구에서는 휴믹물질의 영향을 알아보기 위해 정제된 휴믹산을 0 mg/L, 5 mg/L, 15 mg/L, 30 mg/L의 농도로 하여, 망간산화물에 의한 4CP의 반응을 검토하였다. 실험 결과 Fig. 6와 같이 휴믹산(humic acid)이 첨가되었을 때 향상된 반응성을 보였으며, 휴믹물질의 농도가 증가할수록 반응성은 더욱 향상되었다. 휴믹물질에 의한 반응성의 향상은 서서히 진행되던 4CP free radical의 형성이 휴믹물질로 인해 더 빠르게 진행되며, 각각에서 같은 형태로 된 산화생성물들이 재출현되면서 서로 다른 것에 결합하여 cross-coupling 되었기 때문이라 판단된다. 즉, 망간산화물에 의한 4CP의 제거반응은 산화결합반응에 의한 휴믹화과정으로서 자연계의 휴믹형성과정과 유사하다. 따라서 자연계에 존재하는 휴믹물질에 의해 영향을 받을 수 있다(Bollag, 1992; Fossey et al., 1995). 일반적으로 반응성이 적은 오염물과 함께 높은 활성을 띠는 휴믹성분이 배양된다면 더욱 향상된 반응을 얻게 된다(Dec and Bollag, 1990). Fossey (1995)의 연구에서는 laccase, peroxidase, 또는 birnessite와의 반응에 의한 4CP의 변환율이 40% 정도에서 syringaldehyde를 첨가하였을 때에 반응물들의 cross-coupling에 의하여 100%까지 향상되었으며, Bollag (1992)의 연구에서는 chlorinated phenol (CP)과 aniline을 기질로 하여 산화환원 효소 또는 birnessite에 의한 산화결합반응의 결과 catechol을 제외하고는 휴믹성분의 농도가 증가함에 따라 4CP의 변환도 증가하는 것으로 나타났으며, 이러한 휴믹 성분에 의

한 4CP의 변환 증대는 친핵성이거나 free radical coupling을 포함하는 기질일 경우에 적용되며, 그 외의 경우에는 coupling 되어도 반응의 향상이 없을 수 있다고 보고하였다.

그러나 보다 명확한 메커니즘의 규명을 위하여 추가 연구를 통하여 망간산화물에 흡착되는 휴믹산의 양을 정량화할 필요가 있고 각 수용액상과 고체상에 존재하는 휴믹산에 흡수(absorption)되는 4CP의 농도분석을 통한 분배계수를 도출할 필요가 있다.

5. 결 론

천연 금속산화물 중의 하나인 망간 산화물을 이용하여 4-Chlorophenol (4CP)의 무해화를 위한 연구를 실시하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 자연계에 존재하는 천연망간산화물을 이용한 실험 결과는 4CP의 제거에 효과적이었으며 망간산화물에 의해 클로로페놀은 산화반응으로 제거된다. 이러한 제거와 함께 고분자의 반응생성물이 발견되었는데, 이것으로 미루어 망간산화물에 의한 클로로페놀의 반응은 산화중합(휴믹화) 과정이라 할 수 있다.

2) 천연망간산화물에 의한 4CP의 반응차수는 4CP에 대해 1차, 망간산화물에 대하여 1차 반응으로 나타났다.

3) 망간 산화물에 의한 페놀계 화합물의 반응은 표면에 흡착에 수반된 표면산화반응이다. 따라서 산화표면의 전위에 따라 반응물과 생성물들이 경쟁적으로 흡착되어지기 때문에 산화결합반응은 반응물의 농도나 pH등에 영향을 받는다. 실험 결과 4CP의 주입농도가 증가할수록 반응율은 감소하였으며, 망간산화물의 농도가 증가할수록 반응율은 증가하였다. 또한 천연망간산화물의 PZC인 pH 3.39에 근접하였을 때 가장 큰 반응성을 나타내었으며, PZC 이상에서는 pH가 증가할수록 반응율이 감소하였다.

4) 휴믹산이 동시에 존재하는 경우 망간산화물에 의한 4CP의 제거율은 증가하는 경향을 나타내었으며 4CP의 산화중합반응에 휴믹산이 간여하는 것으로 판단된다.

이와 같은 결과로 고농도로 분포하는 페놀화합물의 제거에 망간산화물이 매우 효과적인 반응재이며, 천연의 것을 이용함으로써 경제적인 반응재가 될 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 2004년도 한국과학재단 특정기초과제(과제번호 R01-2003-000-10593-0)에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 전선영, 2005, 독성 유기물로 오염된 퇴적토의 현장처리를 위한 Reactive Capping 재료의 반응성 평가, 경희대학교 석사학위논문.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M. and Tutunji, M.F., 2001, Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite, *Water Res.*, **35**(15), 3724-3728.
- Bollag, J.M., 1992, Decontaminating soil with enzymes. An in situ method using phenolic and anilinic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876-1881.
- Da Silva, J.P., Vieira Ferreira, L.F., Da Silva, A.M., and Oliveira, A.S., 2003, Photochemistry of 4-Chlorophenol on Cellulose and Silica, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4798-4803.
- Dec, J., and Bollag, J.M., 1990, Detoxification of substituted phenols by oxidoreductive enzymes through polymerization reactions, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 543-550.
- D'Oliveira, J.C., Al-Sayyed, G and Pichat, P., 1990, Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, **24**(7), 990-996.
- Fossey, J., Lefort, D., and Sorba, J., 1995, Free Radicals in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- Healy, T.W., Herring, A.P., and Fuerstenau, D.W., 1966, The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides, *J. Colloid Interf. Sci.*, **21**, 435-444.
- Mckenzie, R.M., 1981, The surface charge on manganese dioxides, *Aust. J. Soil. Res.*, **19**, 41-50.
- Merkle, P.B., Knocke, W.R., and Gallagher, D.L., 1997, Method for coating filter media with synthetic manganese oxide, *J. Environ. Eng-ASCE.*, **123**(7), 642-649.
- Musso H., 1967, In Oxidative Coupling of Phenols; Taylor W.L., Battersby A.R., Ed; Dekker: New York.
- Murray, J.W., 1974, The surface chemistry of hydrous manganese dioxide, *J. Colloid Interf. Sci.*, **46**, 357-371.
- Nico, P.S. and Zasoski, R.J., 2000, Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on delta-MnO₂, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(16), 3363-3367.
- Park, J.W., Dec, J., Kim, J.E., and Bollag, J.M., 1999, Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(12), 2028-2034.
- Petrie, R.A., Grossl, P.R. and Sims, R.C., 2002, Oxidation of pentachlorophenol in manganese oxide suspensions under controlled eh and pH environments, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(17), 3744-3748.
- Sagara, F., Ning, W.B., Yoshida, I. and Ueno, K., 1989, Preparation and adsorption properties of l-MnO₂-cellulose hybrid-type

- ion-exchanger for lithium ion Application to the enrichment of lithium ion from seawater, *Separ. Sci. Tehnol.*, **24**, 1227-1243.
- Scott, M.J. Ph. D. Thesis, 1991, California Institute of Technology, Pasadena.
- Semushin, A.M., 1984, Modification of active carbons with manganese dioxide, *J. Appl. Chem.* **57**, 2411-2412.
- Stevenson, F.J., 1994, Humus chemistry: genesis, composition, reactions, John Wiley & Sons, New York, p. 453-471
- Stone, A.T. and Morgan, J.J., 1984a, Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(6), 450-456.
- Stone, A.T. and Morgan, J.J., 1984b, Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 2. Survey of the reactivity of organics, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(8), 617-624.
- Stone, A.T., 1987, Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(10), 979-988.
- Stone, A.T. and Ulrich, H.J., 1989, Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, **23**(4), 421-428.
- Tipping, E., Thompson, D.W. and Davison, W., 1984, Oxidation products of Mn (II) in lake waters, *Chem. Geol.*, **44**(4), 359-383.
- Weber, Jr.W.J. and Huang, Q., 2003, Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(18), 4221-4227.
- Zanta, C.L.P.S., Michaud, P.A., Comminellis, C., Andrade, A.R.D. and Boodts, J.F.C., 2003, Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* **33**(12), 1211-1215.