

이산화망간을 이용한 과산화수소 분해속도 연구

이정욱, 강성민¹, 문일식*
 순천대학교 화학공학과, ¹회명애쉬랜드(주)
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

Kinetic of hydrogen peroxide decomposition by manganese oxide

Jung Uk Lee, Seong Min Kang¹, li-Shik Moon*
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, Sunchin, Korea
¹Hoimyung Ashland Ltd., Korea
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

펜톤 반응(Fenton's reaction)을 이용한 유기물 산화 공정은 철 이온(Fe^{2+})이 촉매로 작용하여 과산화수소를 분해시키고 이때 발생된 수산화 라디칼이 유기물을 산화시켜 제거하는 공정으로써 일반 산업 폐수처리 분야 뿐 만 아니라 방사성 폐기물 내에 존재하는 유기물질의 제거에 까지 매우 광범위하게 활용될 수 있다. 이러한 펜톤 반응의 광범위한 응용 분야에도 불구하고 펜톤 반응에서 핵심적인 역할을 하는 과산화수소의 분해에 대해서는 연구가 매우 미흡한 실정이다[1].

본 연구에서는 폐수처리 공정에서 유기물 분해 척도로 이용되는 화학적 산소요구량 측정 과정에서 수산화라디칼의 영향을 최소화하기 위해 철 이온 대신 MnO_2 를 이용하여 과산화수소 분해연구를 수행하였으며, MnO_2 를 이용한 과산화수소 분해 반응속도를 규명하고 분해 과정에서 발생하는 O_2 측정함으로써 반응 매커니즘을 제안하고자 한다.

실험

실험에서 사용된 과산화수소 용액은 30 wt% 과산화수소 (Daejung chemicals & metals Co.)를 이용하여 일정한 농도가 되도록 증류수에 희석하였으며, 제조된 과산화수소 용액에 일정량의 MnO_2 (Daejung chemicals & metals Co.)를 첨가하여 과산화수소의 분해반응을 수행하였다.

MnO_2 의 농도가 과산화수소 분해에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 MnO_2 의 농도를 0.2 - 50 mM 범위에서 변화시켰고, 과산화수소 농도는 1 - 50 mM 범위에서 변화시켰다. 모든 실험은 상온에서 수행되었으며, 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 반응용액 중 과산화수소 농도를 측정하였다.

과산화수소 농도는 발색법을 이용하여 350 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였으며, 흡광도는 UV-Visible spectrophotometer (UV-160A, Shimazu)를 이용하여 측정하였다. 이 때 발색시약은 KI 33 g + NaOH 1 g + $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 1 g을 증류수에 용해시켜 제조한 용액 (A용액)과 Potassiumhydrogen phthalate(KHP) 10 g 을 증류수에 용해시켜 제조한 용액 (B용액)을 이용하였으며, 시료용액, A용액 그리고 B용액의 부피를 2:1:1로 혼합하여 발색하였다[2].

MnO_2 와 과산화수소 용액이 혼합된 반응기에 N_2 gas를 1 l/min의 유속으로 공급하면서 MnO_2 와 과산화수소 반응으로 발생하는 O_2 농도는 CO_2/O_2 analyzer (Anagas CD95, Environmental Instruments)를 이용하여 실시간으로 모니터링 하였다.

결과 및 토론

1. MnO₂ 농도에 따른 과산화수소 분해 영향

Fig. 1은 과산화수소 초기 농도를 20 mM로 고정한 상태에서 MnO₂ 농도를 0.2 - 50 mM 범위로 변화시켰을 때의 시간에 따른 과산화수소 농도 변화를 나타낸다. 그림과 같이 과산화수소 분해 속도는 MnO₂ 농도에 따라 크게 영향을 받는데, 이 결과는 목영선[3] 등이 제시한 과산화수소 분해 식에 의해 쉽게 설명 할 수 있다. Fig. 1 (a)의 실험 측정값에 식 (1)을 적용시키면 관찰 분해 속도 상수 $k_{MnO_2,obs}$ 가 결정될 수 있다.

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -k_{MnO_2,obs} t \quad \text{----- (1)}$$

Fig. 1 (b)는 Fig. 1 (a)로부터 얻어진 관찰 분해 속도 상수이다. Fig. 1 (b)의 관찰 분해 속도 상수는 일정한 MnO₂ 초기 농도에서 얻어진 모든 실험 측정값을 식 (1)에 적용한 다음 평균한 값이다. Fig. 1 (b)와 같이 관찰 분해 속도 상수는 초기 MnO₂의 농도에 비례하여 증가하였으며, 선형적인 관계를 보여주었다. 관찰 분해 속도 상수는 MnO₂ 농도의 1차 함수로 다음과 같이 표현된다.

$$k_{MnO_2,obs} (\text{min}^{-1}) = -0.0976 + 0.0577[MnO_2]_0 \quad \text{----- (2)}$$

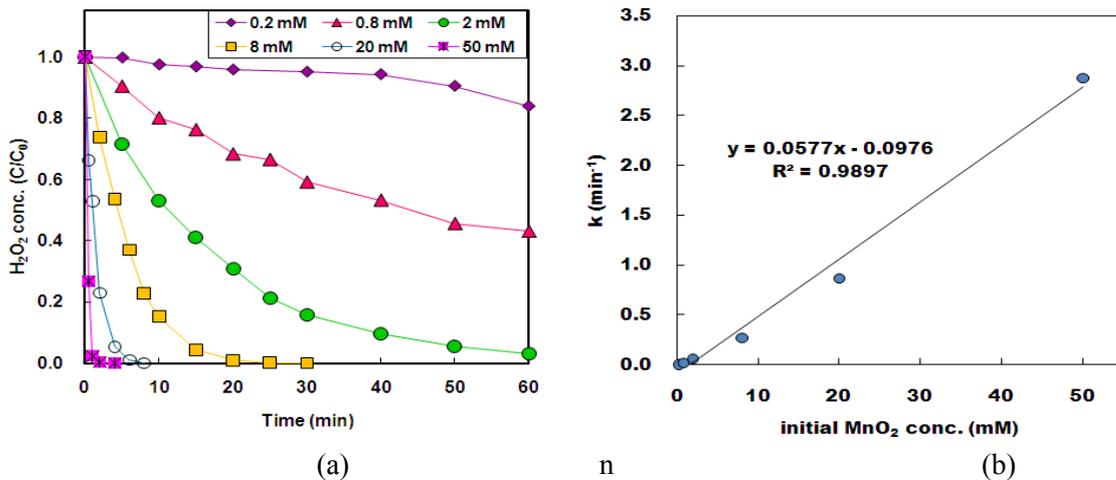


Fig. 1. (a) Effect of MnO₂ concentration on the decomposition of H₂O₂ with reaction time. (b) Observed H₂O₂ decomposition rate constant (k) for initial MnO₂ concentration.

2. H₂O₂ 농도에 따른 과산화수소 분해 영향

Fig 2.는 MnO₂ 초기 농도를 20mM로 고정한 상태에서 과산화수소 농도를 1 - 50 mM 범위로 변화시켰을 때의 시간에 따른 과산화수소 농도 변화를 나타낸다. 그림과 같이 과산화수소 농도가 감소함에 따라 MnO₂와 반응에 의한 과산화수소의 분해 속도가 증가하나 20mM 이하에서는 큰 차이를 보이지 않는다.

3. MnO₂ 농도에 따른 O₂ 발생 영향

Fig. 3은 반응기에 N₂ gas를 1 l/min의 유속으로 공급하면서 과산화수소 초기 농도를 50mM로 고정한 상태에서 MnO₂ 농도를 1 - 100 mM 범위로 변화시켰을 때 반응으로 발생하는 O₂ 농도를 Anagas CD95를 이용하여 실시간으로 모니터링 한 것을 나타낸다.

MnO₂의 농도가 증가 할수록 발생하는 O₂의 농도가 증가 하였으며, 과산화수소 농도가 감소하면, O₂의 농도도 감소함을 확인하였다. 이것은 Si-Hyun Do[4] 등이 제시한 MnO₂와 과산화수소 반응 메커니즘과 일치함을 보여주고 있다. 즉, MnO₂와 과산화수소 반응으로 hydroperoxide anion (OOH⁻)과 superoxide anion (O₂⁻)과 같은 중간물질을 생성하고, 생성된 중간물질들의 반응을 통해 최종적으로 O₂가 발생됨을 확인할 수 있었다. 이러한 MnO₂와 과산화수소 반응으로 O₂가 발생하는 반응 메커니즘을 규명하기 위해 중간 생성물인 hydroperoxide anion과 superoxide anion의 정량 분석을 위한 연구를 진행하고 있다.

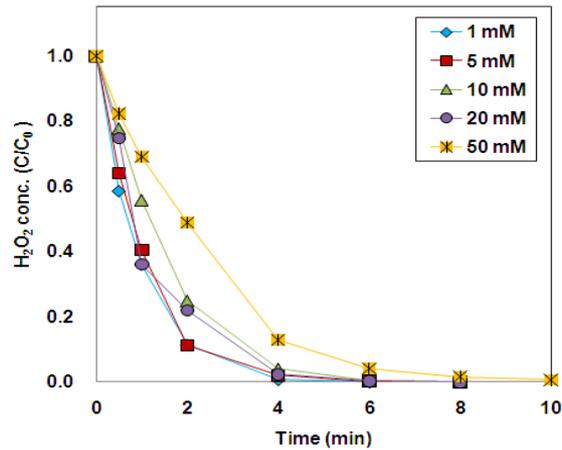


Fig. 2. Effect of initial H₂O₂ concentration on decomposition of H₂O₂ in the presence of 20mM MnO₂ with reaction time.

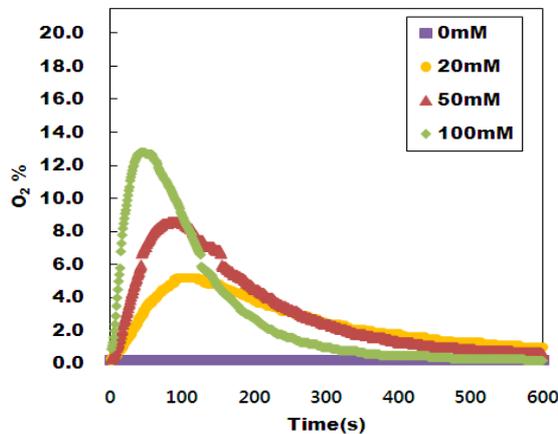


Fig. 3. Effect of initial MnO₂ concentration on production of O₂ in the presence of 50mM H₂O₂ with reaction time.

결론

본 연구는 COD 측정을 위한 전처리 연구로 MnO₂에 의한 과산화수소의 분해 거동에 대해 살펴보았다. MnO₂의 농도가 과산화수소 분해에 미치는 영향은 컸으며, 과산화수소 분해 속도상수는 다음과 같이 함수로 나타낼 수 있었다.

$$k_{MnO_2, bos} (\text{min}^{-1}) = -0.0976 + 0.0577[MnO_2]_0$$

또한 MnO_2 와 과산화수소 반응에서 MnO_2 농도가 증가할수록 과산화수소 분해 속도가 증가하며, 발생하는 O_2 의 농도 또한 증가함을 확인하였다. MnO_2 와 과산화수소의 반응 과정에서 생성되는 hydroperoxide anion과 superoxide anion 같은 중간물질을 분석함으로써 반응 메커니즘을 규명할 수 있었다.

사사

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 수행한 차세대소재퓨전그린테크놀로지 지역혁신센터사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. Y.O. Kim, H.U. Nam, Y.R. Park, J.H. Lee, T.J. Park, T.H. Lee, Korean J. Chem. Eng., 21(4), 801~805 (2004).
2. K.W. Kim, D.S. Rhee, Analytical science & Technology, 5, 659~665 (2000).
3. Y.S. Mok, J.O. Jo, S.T. Kim, W.T. Jeong, D.W. Kang, B.H. Rhee, J.K. Kim, 韓國環境工學會誌論文, 66~73 (2007).
4. S.D., B.B, H.K. Lee, S.H. Kong, Chemosphere 75, 8~12 (2009).