

마이크로 에멀전 상태에서 전기분해법을 이용한 독성물질 분해 연구

심성현, 전병철^{†‡}, 정용찬*

수원대학교 화학과, [†]수원대학교 신소재공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2

[‡]서울대학교 지능형 텍스타일 연구센터
151-744 서울시 관악구 관악로 599

(2008년 7월 08일 접수; 2008년 9월 6일 수정본 접수; 2008년 9월 11일 채택)

Decomposition of Toxic Chemicals in Microemulsion by Electrolytic Oxidation Method

Sung Hyun Shim, Byoung Chul Chun^{†‡}, and Yong-Chan Chung*

Department of Chemistry and [†]Department of Polymer Engineering
The University of Suwon, Hwasung-shi, Kyonggi-do 445-743, Korea

[‡]Intelligent Textile Research Center, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received for review July 8, 2008; Revision received September 6, 2008; Accepted September 11, 2008)

요 약

마이크로 에멀전 수용액에 분산된 반응성 유기화합물을 전기분해를 통하여 얻을 수 있는 수산화이온 및 수소이온을 이용하여 가수분해 시키고, 분해속도를 비교하는 실험을 수행하였다. 반응물질로 사용된 *p*-nitrophenylacetate (PNPA)의 가수분해로부터 발생하는 *p*-nitrophenoxide 농도 변화에 따른 흡광도 변화를 이용하여 분해속도를 얻을 수 있었다. 자체 조립한 전기분해 장치를 이용하여 전압, 반응온도, 반응물질 양에 따른 분해속도 변화를 관찰하였다. 마이크로 에멀전 사용으로 인하여 반응물질 용해도를 증가시킬 수 있으며, 전기분해법 사용으로 인하여 반응속도 조절이 용이하며, 유지비용이 저렴하고, 기존 화학물질 투여방법에 비해 소모되는 시약 보충 및 반응 후 부산물 처리 등의 과정이 수월하다. 유기물질 분해에 대한 메커니즘 및 수처리 분야 응용에 대하여 토의하였다.

주제어 : 전기분해, 가수분해, 유기반응물, 마이크로 에멀전, 수질 정화

Abstract : Decomposition of reactive organic compound dispersed in microemulsion media by hydroxide ions and proton ions generated during electrolysis was tried and the half-lives for decomposition were compared. Absorbance of *p*-nitrophenoxide produced from the decomposition of *p*-nitrophenylacetate (PNPA) was followed to find the rate of decomposition. The applied voltage, temperature, and the amount of substrate were changed to see the effects on the decomposition rate. The advantages of electrolysis in microemulsion system were the high solubilizing capacity of substrate, easy control of decomposition rate, low operation cost, no need for any addition of chemicals, and no byproducts. The mechanism of decomposition and the application to water purification were discussed.

Key words : Electrolysis; Hydrolysis; Reactive organic compound; Microemulsion; Water purification

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : ycchung@kornet.net

1. 서 론

전기분해법을 이용하여 농약 및 화학무기로 사용되는 인계화합물 및 에스테르계 화합물 등이 효율적으로 분해 될 수 있음이 Chung et al. [1-3]에 의해 발표되었다. 또한 염료폐수, 농약, 화학무기 등의 독성물질에 대한 효과적 분해를 위해 마이크로에멀전, 마이셀, 베시클 등의 현탁액에서 가수분해 촉매 또는 산화제를 사용한 결과들이 Yang [4-7] et al. 에 의해 보고 되었다. 한편 섬유, 인쇄, 도로 산업분야에서 발생하는 염료폐수 처리에 있어서는 Gupta and Suhas [8]가 보고한 흡착방법, Naik et al. [9]이 보고한 광분해 방법, Abdelmalek et al. [10]이 보고한 플라즈마 방법, Al-Bastaki et al. [11]이 보고한 역삼투 방법 등이 알려져 있다. 본 연구에서는 반응성 유기화합물을 마이크로에멀전에 분산시킨 후 전기분해법을 이용하여 신속하고, 효과적으로, 친환경적으로 분해시키는 방법을 시도하였다. 마이크로에멀전의 장점은 유기 화합물질의 용해도를 높일 수 있어서, 대용량 분해과정에 적합하다는 점이다. 일반적으로 전기분해법은 가수분해 및 산화과정을 동시에 진행할 수 있어서 기타 방법에 비해 처리효과가 높다. 본 연구에서 사용된 전기분해 대상물질은 분해과정을 흡광도 변화로 추적할 수 있는 *p*-nitrophenylacetate (PNPA)를 선정하였다 (Figure 1).

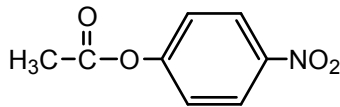


Figure 1. Structure of *p*-nitrophenylacetate (PNPA).

2. 실험

2.1. 재료 및 실험조건

전기분해 대상물질인 *p*-Nitrophenylacetate (PNPA)는 Aldrich 제품을 이용하였고, 0.12 M 농도로 Acetonitrile (CH₃CN)에 녹여 사용하였다. 증류기 (Jisico J-WD)를 통해 제조된 1차 증류수를 Water purification system (Younglin AQ-Max-Ultra 370)을 이용하여 저항 18.2 Ohm인 초순수를 제조하였다. 마이크로에멀전 용액은 초순수, Hexane (Duksan Chemical), Sodium dodecylsulfate (SDS, TCI, Japan), n-Butanol (대정화금)로 구성되어있으며, 이들의 균일한 혼합을 위해 Sonicator (새한 Cleaner)를 사용하여 투명한 용액이 되도록 하였다. 마이크로에멀전 용액의 표면장력은 표면장력계 (Fisher Tensiomat 21)를 이용하여 측정하였고, 마이크로에멀전 용액의 표면장력은 29.48 dyne/cm로서 초순수의 표면장력이 76.84 dyne/cm에 비해 매우 감소되었다. 채취용액의 희석을 위해 pH=8.0인 0.02 M phosphate buffer (Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, Duksan Chemical)를 사용하였다. 전기분해과정은 diode-array 검출기를 갖춘 UV-VIS 분광광도계 (Hewlett Packard 8453)를 이용하여 400 nm에서

검출되는 *p*-nitrophenoxide의 흡광도를 측정하여 관찰하였다.

2.2. 전기분해

전기분해 장치는 정류기 (Model JR-1110, Jeong Woo Electric), 전압계 (Model SK-103, 서광), 전류계 (Model SK-104, 서광), 코일형태의 백금전극 (간극 1 cm)으로 구성되어 있다. 음극에서 발생하는 수소, 양극에서 발생하는 산소는 배기구통을 통하여 배출되도록 하였고, 시료 채취도 할 수 있게 하였다. 전기분해가 일어나는 반응기는 250 ml 둥근바닥 플라스크로서 반응기 아래 부분은 water jacket를 갖추고 있으며 외부의 순환 항온조에 의해 25°C 또는 45°C로 유지되도록 하였다. 교반장치가 갖추어져 있으나 실제 적용에는 교반이 어려우므로 본 실험에서는 교반장치를 사용하지 않았다. 전기분해에 사용된 수용액에는 전해질로서 10 mM KNO₃이 녹아 있다. 마이크로에멀전 용액 (100 ml)을 상기 반응기에 넣고 일정온도에서 전기분해 반응이 일어나도록 하는데, 안정화를 위해 5 분간 계속 가스 발생이 일어나도록 하였다. 0.5 ml PNPA 용액을 마이크로피펫을 이용하여 마이크로에멀전 용액에 투입함으로써 반응이 시작되며, 이 시점을 기준으로 30초 간격으로 0.1 ml 씩 마이크로에멀전 용액을 채취하여 5 분간 총 10회 채취하였다. 채취된 용액은 각각 다른 test tube에 담고, 각각의 용액은 2 ml pH=8.0 phosphate buffer로 묽혔다. 묽힌 용액은 vortex mixing 후에, 400 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시간대별 흡광도 변화 그래프를 이용하여 전기분해 반응의 반감기를 결정하였다. 반응조건 변화를 위해 전압은 3, 5, 10, 20, 30 V로 각각 조절 하였고, 반응온도는 25°C 및 45°C에서 각각 측정하였으며, 마지막으로 PNPA 농도를 2 배, 4 배 증가시켰을 때 분해속도의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

일반적으로 독성물질 이나 화학무기는 실험실에서 직접 분해 시험하기에는 위험이 따르기 때문에 이와 유사한 구조를 갖고면서, 분해과정을 흡광도를 이용하여 쉽게 추적할 수 있는 대체물질들을 이용하여 새로운 조건에서의 분해과정을 평가 한다. 전기분해 방법은 기존의 화학적 방법이나 미생물 처리 방법에 비해 온도 의존성, 설치 및 유지, 부산물 발생 등의 측면에서 유리하다. 수용액 상에 독성물질의 용해도를 높이기 위해서는 마이크로에멀전을 이용하는 방법이 알려져 있기 때문에 전기분해 방법에 마이크로에멀전을 적용하기로 하였다 [12]. 전기분해 장치는 아래 Figure 2와 같이 구성되어있다. 즉 직류 전원을 공급하는 부분, 전하량을 조절하는 부분, 그리고 수용액에서 이온을 생성하는 부분으로 나뉠 수 있다. 수용액 전기분해 과정 중에는 아래 화학반응식과 같이 음극에서 수산화이온 (OH⁻)이 발생하고 (반응식 (1)), 양극에서는 수소이온 (H⁺)이 생성되는데 (반응식 (2)), 결국 두 이온은 중화되어 수용액은 중성을 유지하게 된다 (반응식 (3)). 따라서 음극 부근에서는 전류가 공급되는 동안만 수산화이온에 의해 PNPA가 가수분해 되고, 전류 공급이 차단되면 수산화이온은 중화되어 수용액 pH는 중성이 된다. 또한 양극 주변에서 발생하는 수소이온에 의해서도 PNPA가 가수분해될 수 있으며

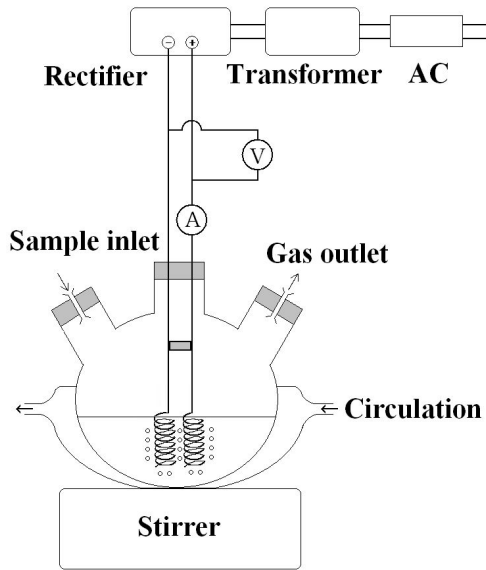
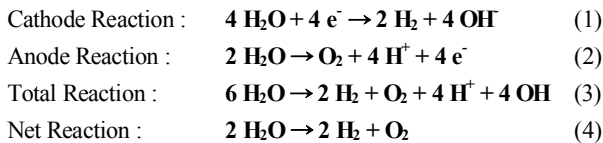


Figure 2. Schematic of electrolytic decomposition system.

로, 양 전극 주변에서 동시에 PNPA 가수분해가 일어날 수 있다. 가수분해 과정에 대한 메커니즘은 Figure 3에 나타내었다. 또한 전기분해시 발생하는 부산물인 수소와 산소는 분리하여 포집한다면 에너지원으로 사용할 수도 있다.



마이크로에멀전 수용액의 조성은 증류수, Hexane, Sodium dodecylsulfate (SDS), 그리고 Butanol로 구성되어 있다. 상기 조성 외 양이온성 계면활성제를 포함하는 90% Borate buffer, 4.5 % Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), 4.5 % N-Methylpyrrolidone (NMP), 1 % Toluene 으로 구성된 양이

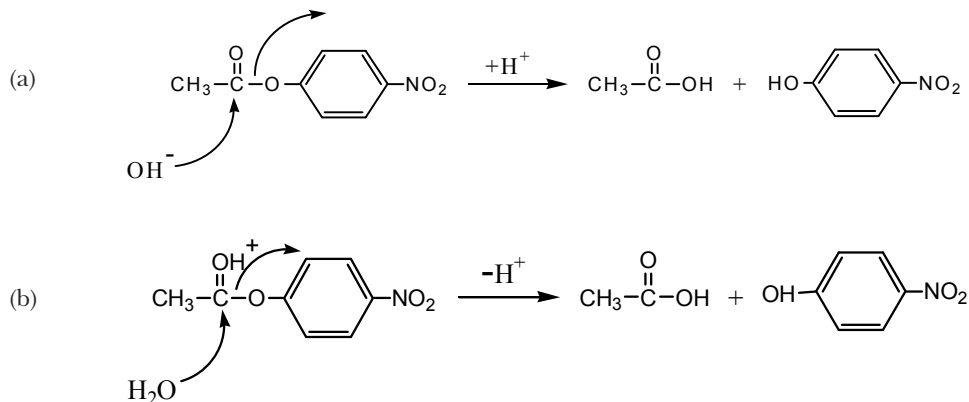


Figure 3. Hydrolysis mechanism of PNPA : (a) hydrolysis at cathode, and (b) hydrolysis at anode.

Table 1. Composition of the microemulsion for electrolysis

Entry	Water ¹	Hexane	SDS ²	Butanol
1	90	2	2	6
2	82	3	5	10
3	60	4	18	18
4	43.2	10.4	14.8	31.6

¹ The compositions are shown in weight %.

² Sodium dodecylsulfate.

온성 마이크로에멀전, 그리고 25 % 증류수, 50 % Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), 2.5 % Isooctane을 포함하는 중성 마이크로에멀전을 시도하였으나, 분해 반응속도가 낮아서 선정하지 않았다. 음이온성 계면활성제를 포함한 아래 조성에서는, 특정 성분비에 따라 균일한 혼합 용액을 얻을 수 있으므로, Table 1에 나타난 바와 같은 대표 조성을 일단 찾아내었다. 이 중에서 PNPA 용해시 균일한 수용액을 얻을 수 있는 2 번 조성을 선정하여 분해반응에 이용하였다.

마이크로에멀전 상태에서 PNPA 분해시 일단 온도를 25°C로 반감기는 30 초 (25°C)에서 75 초 (45°C)로 다소 증가하였고, 20 고정하고, 전압을 3, 5, 10, 20, 30 V 로 증가함에 따라 분해속도 변화를 관찰하였다. 이 중에서 대표적으로 5, 10, 20 V를 가해주었을 때 분해과정을 Figure 4에 나타내었다. 전압을 5 V에서 10 V로 증가함에 따라 반감기가 60 초에서 30 초로 감소되었으나, 20 V로 증가시키면 반감기가 80 초로서 반감기가 다소 증가하였다. 전압을 증가시키면 전류도 상승하여 전극 주위에 수산화이온 및 수소이온 발생량이 비례하여 증가하므로 분해속도가 빨라지리라 예상된다. 그러나 일정 전압이상에서는 이미 과량의 수산화이온 및 수소이온이 존재하므로 더 이상 전압을 증가시키더라도 반감기에는 큰 변화가 없다. 그러므로 적정전압인 10 V에 도달하면 충분한 분해속도가 발휘되었다.

같은 조건에서 반응온도를 45°C로 올렸을 때 반응속도 변화를 관찰하였다 (Figure 5). 반응온도가 20°C 증가되었으나 25°C 같은 전압에 비해 반감기는 큰 변화가 없었다. 예를 들면, 10 V에서

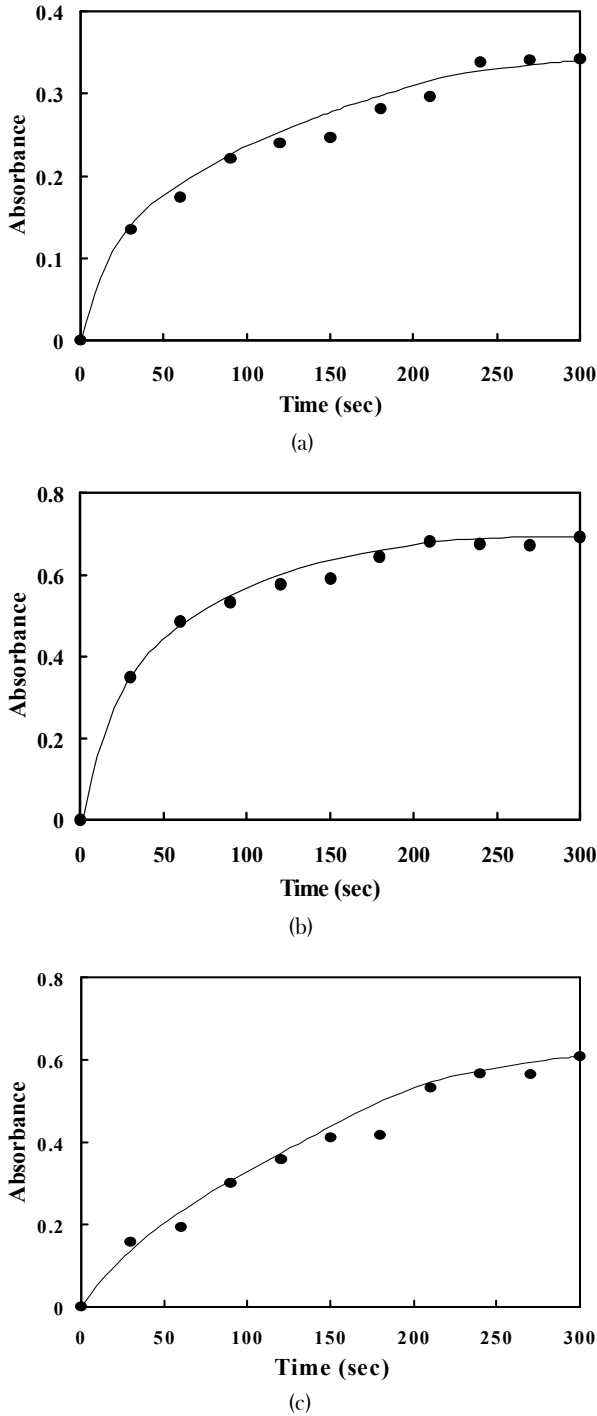


Figure 4. Electrolytic decomposition profiles of PNPA at 25°C: (a) 5 V, (b) 10 V, and (c) 20 V.

V에서는 80 초 (25°C)에서 80초 (45°C)로 변화가 없었다. 같은 온도 (45°C)에서는 반감기가 10 V에서 75 초, 20 V에서 80 초, 30 V에서 20 초로 감소되었다. 일반적인 화학반응에서는 10°C 증가에 따라 반응속도가 2 배 정도 증가한다고 알려져 있으나, 전기분해 반응에서는 온도가 증가하더라도 이미 과량의 수산화이온 및 수소이온 등이 존재하므로 일반화하기가 곤란하다. 45°C

에서는 30 V에서 반감기가 크게 감소되었으나, 과량의 수산화이온 및 수소이온으로 인하여 전압에 비례한 반감기 감소는 관찰되지 않았다. 전체적으로 2개 온도 (25°C 및 45°C) 에서 반감기는 크게 차이가 없는 것으로 관찰되었다.

마지막으로 온도 (25°C)와 전압 (10 V)을 고정하고, PNPA 양을 4 배 증가시켰을 때 반응속도 변화를 관찰 하였다 (Figure 6). PNPA 양이 증가하더라도, 과량의 수산화이온 및 수소이온이 존

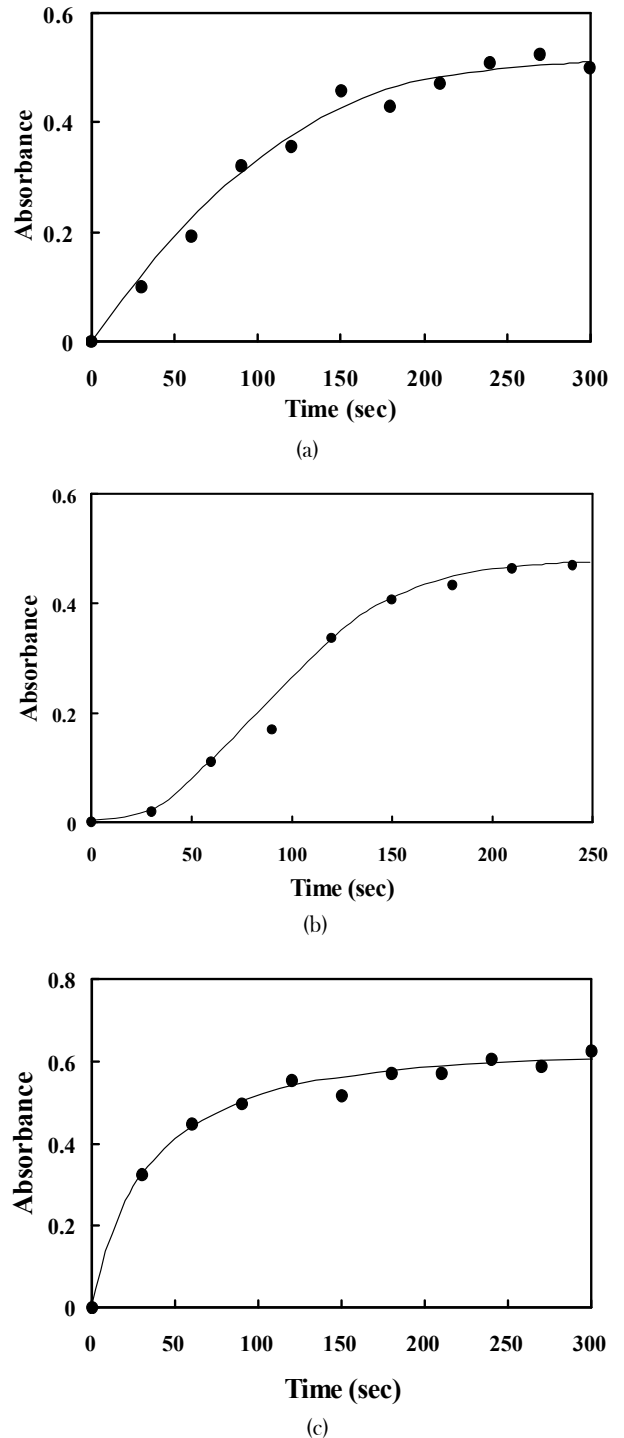


Figure 5. Electrolytic decomposition profiles of PNPA at 45°C: (a) 10 V, (b) 20 V, and (c) 30 V.

Table 2. Comparison of the half-life for decomposition

Voltage (V)	Temperature (°C)	Half-life (sec)	Substrate (times)
5	25	60	1
10	25	30	1
20	25	80	1
10	45	75	1
20	45	80	1
30	45	20	1
10	25	20	4

재하므로 반응속도가 크게 줄지는 않으나, 일반적으로 PNPA가 과량인 경우 PNPA가 전극 주변으로 이동하는 속도가 제한적이므로 이에 영향을 받아 초기에는 전극 주변의 PNPA가 바로 분해되어 흡광도 증가가 급격히 일어나고 이후에는 PNPA가 전극 주위로 이동하는 시간이 소요되므로 흡광도 증가가 서서히 관찰된다. 결론적으로 분해 대상물인 PNPA를 과량 투입하더라도 분해 속도의 뚜렷한 감소 없이 신속한 분해가 가능함을 알 수 있다.

Table 2에서는 상기 온도 및 전압 하에서 반감기 (half-life)를 비교하였고, 상기 언급한 결과가 요약되어 있다.

마이크로에멀전 상태에서 PNPA를 대상으로 한 실험 결과, 온도 및 전압을 크게 늘리지 않더라도 25°C 및 10 V 조건에서 빠르게 분해가 진행됨을 알 수 있으며, 마이크로에멀전의 장점인 높은 용해도를 활용하여 PNPA 투입량을 늘려도 분해속도는 영향을 받지 않았다. 따라서 상온에서 낮은 전압을 이용하여 과량의 PNPA 분해가 가능함을 알 수 있으므로 이와 유사한 구조를 갖는 농약, 화학무기 등의 분해에 적용이 가능하다고 판단된다. 실용적인 측면에서 전기분해 방법은 외부 조건에 크게 영향을 받지 않으므로, 독성물질 및 폐수 처리에 많은 기여를 할 수 있으리라 예상된다.

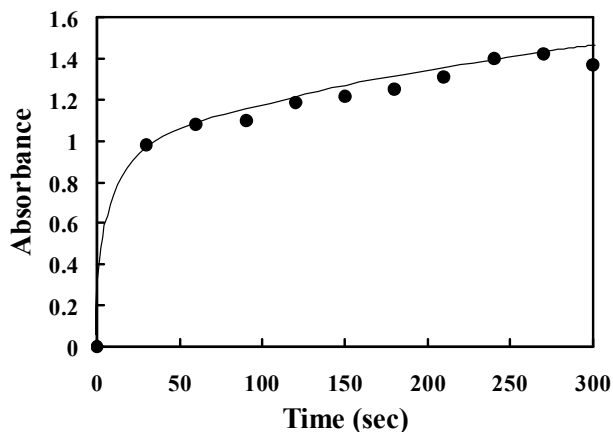


Figure 6. Electrolytic decomposition profiles of excess PNPA (x4) under the conditions of 10 V and 25°C.

4. 결 론

전기분해 중 발생하는 수산화이온 및 수소이온을 이용하여 독성물질과 유사한 구조를 갖는 PNPA를 대상으로 분해실험을 진행한 결과, 전극 주위에서 빠른 분해가 일어남을 확인하였다. 분해과정은 외부 온도, 인가 전압, 투입 PNPA 양에 크게 의존하지 않고 빠른 속도로 진행되었는데, 이는 전극 주변에 항상 과량의 수산화이온 및 수소이온이 발생하므로 가수분해가 신속하게 일어나기 때문이다. 전기분해 방법이 갖고 있는 장점들 예를 들면 온도 비의존성, 높은 반응성 및 연속적인 분해, 시료 보충 불필요성, 독성 부산물 미발생, 설치 및 운영 용이 등을 고려할 때 독성 물질이나 폐수 처리에 매우 효율적이라고 판단된다. 이러한 전기분해 시스템은 소규모로 염색폐수 또는 하수에 의해 오염된 수자원 정화에 사용될 수 있다. 현재도 본 실험실에서는 수처리 분야에 적용할 수 있는 전기분해 시스템에 대한 연구가 계속 진행 중이다.

감 사

본 연구는 과학재단의 SRC/ERC 연구프로그램(R11-2005-065) 및 특정기초연구(No. R01-2007-000-20385-0)지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, T. J., Chun, B. C., and Chung, Y. C., "Decomposition of dye chemicals by electrolytic oxidation method," *Clean Technol.*, **12**(3), 145-150 (2006).
2. Chung, M. H., Park M. J., and Chung, Y. C., "Enhanced deactivation of toxic chemicals by combination of catalytic and electrolytic hydrolysis," *J. Korean Soc. Water Quality*, **18**(1), 87-94 (2002).
3. Chung, Y. C., and Chung, M. H., "Deactivation of toxic chemicals including pesticides by electrolytic hydrolysis of aqueous solution," *J. Korean Soc. Water Quality*, **17**(1), 53-61 (2001).
4. Yang, Y. C., "Chemical detoxification of nerve agent VX," *Accounts Chem. Res.*, **32**, 109-115 (1999).
5. Chung, Y. C., and Chung, M. H., "Convenient method of deactivating reactive esters under micellar media," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 271-273 (2000).
6. Moss, R. A., Fujiyama, R., Zhang, H., Chung, Y. C., and McSorley, K., "Iodosobenzoate-microemulsion reagent for the cleavage of a reactive phosphate," *Langmuir*, **9**, 2902-2906 (1993).
7. Lee, T. J., Chun, B. C., and Chung, Y. C., "Detoxification of reactive compounds by a cyclic electrolytic system with surface-modified ion-exchange resin," *React. Funct. Polym.*, **56**, 37-44 (2003).

8. Gupta, V. K., and Suhas, I. A., "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents," *J. Colloid Interf. Sci.*, **265**, 257-264 (2003).
9. Naik, D. B., Sureshkumar, M. K., and Raleshit, S. K., "Studies on photo-degradation of thionine in the presence of uranyl ion and H₂O₂," *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **167**, 11-16 (2004).
10. Abdelmalek, F., Gharibi, S., Benstaali, B., Addou, A., and Brisset, J. L., "Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: yellow supranol 4 GL, scarlet red nylosan F3 GL and industrial waste," *Water Research*, **38**, 2339-2347 (2004).
11. Al-Bastaki, N., "Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis," *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 1561-1567 (2004).
12. Tafesse, F., and Eguzozi, K., "Efficient hydrolysis of 4-nitrophenylphosphate catalyzed by copper bipyridyl in microemulsion," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, in press (2008).