



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

바이오차 기반 나노 망간 산화물과 주석
함유물을 이용한 유기오염물질의 환원처리

Reductive treatment of organic contaminants using
biochar-based nano manganese oxide and
tin-containing materials

울산대학교 대학원
친환경 산업·에너지 자원 융합 전공
김도겸

바이오차 기반 나노 망간 산화물과 주석
함유물을 이용한 유기오염물질의
환원처리

지도교수 오석영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022년 1월

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
김도겸

김도겸의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 이 병 규 (인)

심사위원 박 흥 석 (인)

심사위원 오 석 영 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2022 년 2 월

국 문 요 약

바이오차 기반 나노 망간 산화물과 주석 함유물을 이용한 유기오염물질의 환원처리

울산대학교 대학원
친환경산업·자원에너지융합전공
김도겸

본 연구에서는 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 주석 함유물을 이용하여 유기오염물질을 환원처리를 통해 제거하고자한다. 커피 바이오차에 나노 망간 산화물을 코팅하여 바이오차의 흡착제 역할과 나노 망간 산화물의 환원제 역할을 통해 유기오염물질을 효과적으로 제거할 수 있음을 가정하였다. 또한 리튬이온배터리에서 음극물질만 추출하여 갈아 만든 cathode powder와 주석 함유물을 이용하여 단일 또는 두 가지를 섞어 사용하여 환원제 및 흡착제로서의 사용가능성을 평가하였다.

유기오염물질로 항생물질 및 방균제로 쓰이는 triclosan, 니트로화합물인 2,4-dinitrotoluene (DNT), 할로젠화 페놀류인 2,4-dichlorophenol (DCP)과 독성 음이온물질인 셀레늄과 크롬, 총 5가지 오염물질을 선정하였다. 그리고 바이오차 기반 나노 망간 산화물로 2wt% nano MnO₂-biochar, 3wt% nano MnO₂-biochar, 그리고 주석 함유물로 tin (Sn(0)), tin(II) oxide (SnO), tin(II) chloride (SnCl₂), 그리고 음극 물질인 cathode powder, 총 6가지 시료들을 사용하여 환원제 및 흡착제로서의 사용가능성과 오염물질의 제거가능성을 평가하였다.

환원실험 결과로 triclosan의 경우, 바이오차 기반 나노 망간산화물이 커피 바이오차에 비해 제거율이 1~3% 정도 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 또한 흡착 및 환원처리, 두 가지 방법으로 제거된다는 것을 확인하였다. 주석함유물의 경우, 양을 늘려도 제거율 50~60%에 멈추었다. 이는 주석함유물 주위에 패시베이션 레이어 (passivation layer)가 생겨 더 이상 반응하지 않아 제거율이 멈춘 것으로 판단되었다.

DCP의 경우에도, 바이오차 기반 나노 망간산화물이 커피 바이오차에 비해 제거율이 20% 이상 뛰어나다는 것을 알 수 있었으며 이는 흡착 및 환원처리, 두 가지 방법으로 제거된다는 것을 확인하였다. 혼합하여 사용할 시 cathode powder와 SnCl₂의 혼합이 제거율이 45%로 가장 효

과적이었다. 주석함유물과 cathode powder의 경우, solution에 HEPES buffer를 사용하여 pH를 조절하지 않은 실험이 조절된 실험에 비해 제거율이 20% 증가하며 제거효율이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

DNT의 경우, 커피 바이오차만 이용한 실험보다 바이오차 기반 나노 망간 산화물을 사용한 실험이 제거율이 5% 정도 높다는 것을 알 수 있었다. 또한 바이오차 기반 나노 망간 산화물에 추가적으로 환원제인 DTT를 섞은 결과는 바이오차 기반 나노 망간 산화물만 사용하였을 때보다 제거율이 5~10% 증가하였다는 것을 알 수 있었다.

Selenate 및 chromate의 경우, 독성 음이온물질의 제거율은 pH와 관련이 있음을 확인하였다. 독성 음이온물질의 경우, 용액의 pH가 물질의 pzc보다 높으면 탈 양자화로 인해 물질의 표면이 음(-)이 된다. 반면 용액의 pH가 물질의 pzc보다 낮을 경우 물질의 표면이 양으로 바뀌어 제거율이 증가될 것으로 판단되었다. Solution의 pH를 4로 낮추고 실험한 결과, SnCl₂를 제외한 Sn(0), SnO와 cathode powder는 제거율이 selenate에서 1~2%, chromate에서 5% 증가하였다. 따라서 독성 음이온물질을 제거할 때, 용액의 pH와 물질의 pzc를 비교하면 제거효율을 높일 수 있다.

목 차

국문요약
목차
표 목차
그림 목차

1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
2. 이론적 배경	3
2.1 바이오차	3
2.2 커피폐기물	5
2.3 망간 (Mn)	6
2.4 주석 (Sn)	6
2.5 유기오염물질	7
2.5.1 Triclosan	7
2.5.2 DCP 2,4-dichlorophenol ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, 99%)	7
2.5.3 DNT 2,4-dinitrotoluene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, 97%)	8
2.6 독성 음이온물질	9
2.6.1 Selenate(SeO_4^{2-} , 95%)	9
2.6.2 Chromate (CrO_4^{2-} , 98%)	9
2.7 환원 및 흡착	10
2.7.1 환원	10
2.7.2 흡착	10
3. 실험재료 및 실험방법	11
3.1 실험재료	11

3.2 실험방법	12
3.2.1 바이오차 제조	12
3.2.2 바이오차 기반 나노 망간 산화물 제조	13
3.2.3 오염물질의 환원실험 방법	14
3.3 물리화학적 특성 분석 방법	15
3.4 바이오차 기반 나노 망간 산화물 물리화학적 특성 규명	16
3.4.1 FE-SEM 분석 결과	16
3.4.2 원소분석 결과	18
3.4.3 특성분석 결과	19
3.4.4 XPS 분석 결과	20
3.5 Cathode powder 물리화학적 특성 규명	23
3.6 오염물질 분석	24
4. 결과 및 고찰	25
4.1 Triclosan 환원실험 결과	25
4.2 DCP 환원실험 결과	34
4.3 DNT 환원실험 결과	43
4.4 Selenate 환원실험 결과	47
4.5 Chromate 환원실험 결과	50
5. 결론	53
6. 참고문헌	54

영문요약

표 목차

표 2.1 국내 커피류 수입 현황	5
표 3.1 Elemental analysis of biochars	18
표 3.2 Properties of biochars	19
표 3.4 Properties of cathode powder	23
표 3.5 XRF of cathode powder	23
표 4.1 Triclosan 환원실험 전후 pH 변화	27
표 4.2 바이오차 및 cathode powder의 triclosan 환원실험 후 pH 변화	29
표 4.3 Triclosan의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율	29
표 4.4 바이오차 양에 따른 triclosan 환원실험 전후 pH 변화	31
표 4.5 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 triclosan 환원실험 전후 pH 변화 (HEPES buffer 사용 유무)	32
표 4.6 주석 함유물의 triclosan 환원실험 후 pH 변화	34
표 4.7 Triclosan의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율	34
표 4.8 전체 시료의 DCP 환원실험 전후 pH 변화	37
표 4.9 바이오차 및 cathode powder의 DCP 환원실험 전후 pH 변화	39
표 4.10 DCP의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율	39
표 4.11 Cathode powder 및 주석 함유물의 혼합 DCP 환원실험 전후 pH 변화	41
표 4.12 DCP의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율	41
표 4.13 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 전후 pH 변화	42

표 4.14 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 전후 pH 변화 (HEPES buffer 사용)	43
표 4.15 전체 시료의 DNT 환원실험 전후 pH 변화	45
표 4.16 Cathode powder와 주석 함유물의 혼합 DNT 환원실험 전후 pH 변화	46
표 4.17 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 DTT의 DNT 환원실험 전후 pH 변화	47
표 4.18 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 전후 pH 변화	49
표 4.19 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 전후 pH 변화 (pH 4로 조절 후 실험)	50
표 4.20 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 전후 pH 변화	52
표 4.21 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 전후 pH 변화 (pH 4로 조절 후 실험)	53

그림 목차

그림 2.1 바이오차 생성과정 및 기능	4
그림 3.1 바이오차의 제조 방법	12
그림 3.2 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 제조 방법	13
그림 3.3 오염물질의 환원실험 방법	14
그림 3.4 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 SEM image	16
그림 3.5 2wt% nano MnO ₂ -biochar의 SEM image	17
그림 3.6 3wt% nano MnO ₂ -biochar의 SEM image	17
그림 3.7 XPS spectra of 2wt% nano MnO ₂ -biochar	21
그림 3.8 XPS spectra of 3wt% nano MnO ₂ -biochar	22
그림 4.1 전체 시료의 triclosan 환원실험 결과	27
그림 4.2 바이오차 및 cathode powder의 triclosan 환원실험 결과	28
그림 4.3 DIW + 시료들의 Cl ⁻ 생성 결과	30
그림 4.4 바이오차 양에 따른 triclosan 환원실험 결과	31
그림 4.5 바이오차 기반 나노 망간산화물의 triclosan 환원실험 결과 (HEPES buffer 사용 유무)	32
그림 4.6 주석 함유물의 triclosan 환원실험 결과	33
그림 4.7 전체 시료의 DCP 환원실험 결과	37
그림 4.8 바이오차 및 cathode powder의 DCP 환원실험 결과	38
그림 4.9 Cathode powder 및 주석 함유물의 혼합 DCP 환원실험 결과	40
그림 4.10 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 결과 ..	42

그림 4.11 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 결과 (HEPES buffer 사용)	43
그림 4.12 전체 시료의 DNT 환원실험 결과	45
그림 4.13 Cathode powder와 주석 함유물의 혼합 DNT 환원실험 결과	46
그림 4.14 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 DTT의 DNT 환원실험 결과	47
그림 4.15 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 결과	49
그림 4.16 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 결과 (pH 4로 조절 후 실험)	50
그림 4.17 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 결과	52
그림 4.18 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 결과 (pH 4로 조절 후 실험)	53

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

전 세계적으로 농업, 의료기술 및 각종 산업이 발달함에 따라 항생제와 같은 유기오염물질 (organic contaminants)들이 토양 및 잔류물에 자주 검출되고 있다. 유기오염물질은 인간의 각종 산업 활동 또는 탄소를 포함하고 있는 유기물이 불에 탈 때 주로 생성되는 유해 화학물질로서, 이 중에서 잔류성 유기 오염물질들은 자연환경으로 유입되면 쉽게 분해되지 않고 오랜 시간 남은 특성을 가지고 있다. 또한 먹이사슬 과정을 거쳐 생물의 체내에 흡수되어 암을 발생시키거나 내분비계 장애를 일으키는 것으로 알려져 있다. 이들은 환경 시스템 내에서 잔존성이 강하고 극성을 강하게 나타내며 일부는 산성, 염기성 및 양쪽성의 이온 특성을 보여 검출 및 제거가 어렵다.

니트로 방향족 화합물 (Nitroaromatics compounds, NACs)은 화학류인 trinitrotoluene (TNT)를 포함하고 있는 구조적으로 난분해성 물질이다 (신동식, 2013). 돌연변이 유발원 및 발암성 물질이며 독성이 강하여 인간에서 노출되거나 생태계에 방출될 경우 큰 피해를 입힐 수 있으며 유독 폐기물 처리장 근처에서 공기로 흡입하여 노출될 경우도 있어 매우 위험하다.

페놀 (Phenol)은 페닐기에 하이드록시기가 결합한 방향족 화합물이다. 물에 녹는 수용성 물질이며 약산성을 띤다. 페놀은 소화기, 호흡, 피부 접촉 등을 통해 인체에 흡수될 경우 심각한 장애나 사망에 이를 수 있는 맹독 물질이다.

전 세계에서 가장 많이 팔리고 있는 대표적인 기호성 음료에는 커피가 있다. 커피 수요가 꾸준히 증가하고 있는 실정이며 커피 찌꺼기의 발생량, 또한 매년 증가하고 있다. 한국 또한 연도별 국내 커피의 수입량 (관세청, 2017)을 보면 매년 갈수록 증가한다는 것을 알 수 있다. 국내 커피 시장의 규모는 최근 5년간 매년 20% 정도 꾸준히 증가하는 추세이다 (박종환, 2017). 커피 시장 규모 및 소비량이 증가함에 따라 커피 폐기물, 즉 커피 찌꺼기의 배출량이 날이 갈수록 늘어나고 있다. 커피 찌꺼기는 유기물, 탄소, 질소, 및 섬유소 등이 풍부하여 재활용 가치가 높은 자원이며 현재까지 바이오매스로써 어떻게 활용할지에 대한 연구가 끊이지 않고 있다.

현재까지 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 바이오차가 본격적으로 환경정화에 이용되지 못하고 있으며 흡착능력이 기존에 사용되는 활성탄과 비교하면 우수하지 못하고 가격경쟁력이 떨어지는 단점이 있었기 때문이다. 본 연구에서 제조된 바이오차 기반 나노 망간 산화물이 바이오차의 흡착능력을 가짐과 동시에 나노 망간 산화물의 환원제 능력까지 보유함에 따라 유기오염물질을 효과적으로 정화 및 제거하며 쉽고 저렴하게 사용될 수 있는 가능성을 평가하였다. 따라서 제조된 바이오차 기반 나노 망간 산화물은 향후 환경정화분야로의 응용으로 활용 범위를 넓힐 수 있을 것으로 전망한다.

바이오차 기반 나노 망간 산화물을 이용하여 각종 오염물질을 환원처리를 통해 제거하고자 한다. 바이오차 기반 나노 망간 산화물은 바이오차에 나노 망간 산화물을 코팅하여 바이오차의 흡착 능력과 나노 망간 산화물의 환원제 역할을 통해 각종 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있음을 가정하였다. 그리고 페리튬 이온배터리에서 음극물질들을 추출하여 갈아 만든 cathode powder와 주석 함유물을 사용하여 환원제 및 흡착제로서 유기오염물질 및 독성 음이온물질을 효과적으로 제거할 수 있음을 평가하였다.

2장 이론적 배경

2.1 바이오차 (Biochar)

바이오차 (Biochar)란, 바이오매스와 숯 (charcoal)의 합성어이다. 버려진 폐자원이 산소가 제한된 환경에서 열분해 되어 생성된 고탄소 물질로서, 형태는 숯과 비슷하지만 물리적 성질은 많이 다르다. 바이오차의 구조는 무질서한 난층 구조를 이룬다. 이러한 난층 구조는 열분해 온도가 높을수록 열적으로 안정한 6각형의 방향족 구조를 형성하며 이 구조는 용매제에 의해 추출되지도 않고 화합물에 의해 제거되지도 않는 안정적인 구조이다 (Lehmann and Joseph, 2009).

바이오차의 기능은 매우 다양하다. 기후변화에 대응할 수 있는 탄소 포집 기능과 바이오매스를 활용한 에너지 생산이 대표적이며, 이외에도 토양 개선, 환경오염저감 등이 있다. 바이오차를 토양에 넣는 방법은 진정한 탄소네거티브 방법임을 제안하였다. 바이오차는 유기물과 비슷하게 안정성이 뛰어나므로 토양에 투입하게 되면 분해가 거의 일어나지 않아 대기 중의 이산화탄소를 장기간 저장함으로써 기후변화 완화에 기여할 수 있는 친환경 물질이다. 또한 토양 산성화를 방지하는 데에도 큰 역할을 하다고 알려져 있다. 더 나아가 바이오차를 토양에 투입하면 흡착능력증가, 토양 pH 증가, 토양의 양이온교환능력의 증가 등 화학적 특성과 미생물에 서식처를 제공함에 따른 생체량 증가, 미생물 활성도 증가 등의 생물학적 특성과 토양의 통기성 증가, 토양의 수분 보유능력 증가, 토양의 용적 밀도 감소 등 물리학적 특성에 의해 농업생산성을 향상시킬 수 있다. 또한 항생물질 제거 등 다양한 유기오염물질의 제거에 광범위하게 적용될 것으로 판단되고 있다 (김미형, 2014). 최근에는 바이오차의 수질 중 trichloroethylene (TCE) 흡착제거, 토양 중 납 (Pb)의 제거, 토양 및 수질 중 납, 카드뮴 (Cd), 니켈 (Ni) 등의 중금속 흡착제거 등 유·무기 오염물질 정화에 대한 연구들이 활발하게 보고되고 있다 (Ahmad 등, 2014).

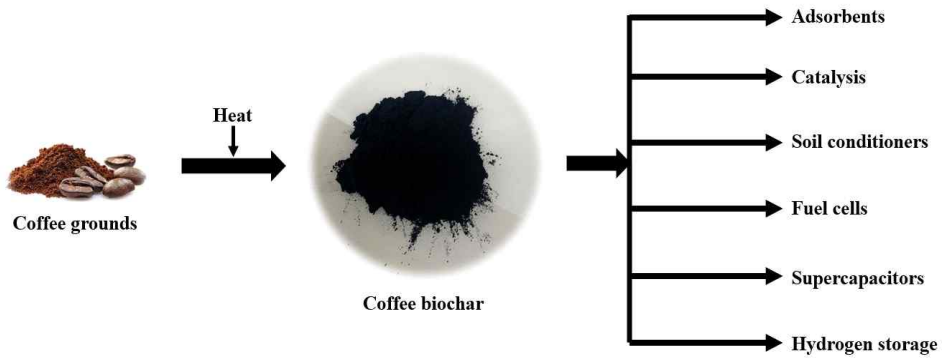


그림 2.1 바이오차 생성과정 및 기능 (The Science Times, 2020)

2.2 커피폐기물

전 세계적으로 많은 사람들이 즐겨먹는 기호식품이라 하면 커피를 빼놓을 순 없다. 세계에서 가장 인기 있는 식품이며 남녀노소 가릴 것 없이 모두가 즐겨먹는 음료이다. 그렇기 때문에 커피 소비량이 증가함에 따라 커피 찌꺼기, 커피 폐기물이 많이 배출되고 있다. 표 2.1에 제시되어있는 것처럼 국내 커피류 수입량이 매년 갈수록 증가한다는 것을 알 수 있다.

표 2.1 국내 커피류 수입 현황 (관세청, 2017)

(단위: 천 톤, %)

구분	'14년	전년 대비	'15년	전년 대비	'16년	전년 대비	'14년 대비	연평균 성장률
생두	126	17.7	130	2.8	143	10.3	13.4	6.5
원두	7.1	15.6	8.2	15.7	10	23.2	42.6	19.4
인스턴트 커피	4.2	△26.0	4.6	9.4	4.5	△0.8	8.6	4.2
커피조제품	1.5	14.5	1.5	△0.6	1.8	15.8	15.2	7.3
총 합계	139	15.5	144	3.6	159	10.7	14.7	7.1

커피 찌꺼기는 원두에서 커피를 추출한 성분을 제외한 나머지를 일컫는 커피 추출 폐기물이다. 커피 찌꺼기는 탄소, 유기물과 풍부한 섬유소를 포함하고 있어 재활용 가치가 높은 자원이지만 현재까지 가치를 활용하지 못하고 많은 양이 생활 쓰레기로 버려지고 있다 (홍현선, 2018). 실제 커피를 만드는 데에 원두의 0.2%밖에 사용하지 않기 때문에 사용된 원두의 대부분은 커피 찌꺼기로 배출된다. 현재 한국에서는 이러한 커피 찌꺼기가 음식물 쓰레기가 아닌 생활 쓰레기로 취급되어지고 있어 커피 폐기물의 경우 생활 폐기물과 함께 수거된 후 소각되고 있는 상황이다.

2.3 망간 (Mn)

망간은 원소기호 Mn으로 원자번호는 25이다. 철과 비슷한 모습의 회백색 금속이다. 단단하고 부서지기 쉬우며 쉽게 산화되는 특징을 가지고 있다. 자연계에서는 순수한 형태로 발견되지 않고 주로 철과 혼합된 형태로 존재한다. 망간 산화물 중 이산화망간은 전기가 잘 통하고 물에 거의 녹지 않지만 묽은 산과 함께 있을 경우 환원제에 의해 환원된다. 그리고 아연-탄소 전지와 알칼리 전지에서 음극으로 사용된다. 또한 산화제, 물감의 제조, 유리공업 등 여러 분야에서 사용된다.

2.4 주석 (Sn)

주석은 원소기호 Sn으로 주기율표의 14족, 5주기에 위치하는 금속 원소이다. 전성과 연성이 뛰어난 은백색 결정성 금속으로서 녹는점이 비교적 낮기 때문에 그 가공이 용이한 금속이다. 낮은 녹는점과 높은 가공성 때문에 인류의 역사에서 가장 오랜 기간 사용된 금속이다. 주석은 화학적으로 물에 안정하지만 산과 염기에 의해 부식되기 쉽다. 공기 중에서는 산화하여 표면에 보호막을 형성한다. 주석 함유물 중 tin(II) oxide (SnO)은 일반적으로 2가 주석 화합물 또는 염의 제조에 전구체로서이다. Tin(II) oxide는 양쪽성이며, 환원제로도 종종 사용된다. Tin(II) chloride (SnCl₂), 또한 염화 제1주석으로 알려져 있으며 백색 결정질 고체입니다. 안정한 이산화물을 형성하지만 수용액은 특히 뜨거운 경우가수분해 되는 경향이 있습니다. Tin(II) chloride는 환원제 및 주석 도금용 전해조로 사용된다.

2.5 유기오염물질

2.5.1 Triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$)

Triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$)은 가정 및 의료 제품에서 항균제 및 방균제로 사용하는 염소 처리 유기 화합물이다. 광범위한 항균성을 지니는 합성 항균제로 소독제, 비누, 세제, 치약 등과 같은 다양한 생활용품 및 주방용품의 원료로 이용되고 있으며, 그 사용량은 매년 증가하고 있어, 환경으로의 노출량 또한 증가하고 있다. 국내 수계에 분포하고 있는 triclosan의 농도는 약 17 ng/L~55 ng/L로 조사되었으며, 국제적으로 지표수에서의 triclosan의 최대 검출농도는 2.3 $\mu\text{g/L}$ 로 보고된 바 있는데, 특히 하수처리장의 유입 수에는 최대 26.8 $\mu\text{g/L}$ 의 triclosan이 검출된 바 있으며, 하수처리과정에서 완전히 처리되지 않은 triclosan의 50% 이상이 biosolid에 잔류한 채로 존재한다고 알려져 있다 (김지성 등, 2014).

2.5.2 DCP 2,4-dichlorophenol ($Cl_2C_6H_4OH$, 99%)

페놀은 무색의 결정으로 휘발성이며 향긋한 냄새가 나는 방향족 화합물이다. 약산성이지만, 화학 화상을 일으키는 경향 때문에 조심스러운 처리를 요구한다. 페놀은 의학, 석유화학, 제지, 목재 가공 등 다양한 산업 분야에서 배출되는 폐수에 포함되어 있다. 페놀은 벤젠고리를 가진 난분해성 성질을 지닌 물질로서 고농도로 존재할 경우, 기존의 생물학적 처리로는 제거가 어렵다. 이러한 페놀류는 생태계에서 생물학적으로 축적되고 지속되는 경향이 있으므로 효율적인 관리가 필요하다 (김환익 등, 2013). 페놀류 화합물은 강한 독성을 갖고 있음에도 불구하고 페놀을 함유한 제품의 제조과정에서 유출되거나 사용 후 적절히 처리되지 못하고 토양, 지하수, 지표수 등에 유입됨으로써 심각한 환경오염을 야기하고 있다. 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol은 미국 환경청 (USEPA)에서 분류한 수질 중 독성 오염 물질 (priority toxic pollutants)에 속해있는 강력한 발암성 물질이다. 백색 고체 화합물로서 약산성을 띄며 물에 대한 용해도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 기준에서 4500 ppm이며 pKa는 7.89 이다.

2.5.3 DNT 2,4-dinitrotoluene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, 97%)

2,4-Dinitrotoluene (DNT)는 니트로방향족 화합물 (Nitroaromatics compounds)로 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)의 합성 공정에서 유래하는 대표적인 난분해성 오염물질로 미국 환경청 (U.S.E.P.A)에서 분류한 주된 오염물질 중 하나이다 (강승구 등, 2009). 이는 이들 물질이 가진 생물학적인 독성과 이들의 제조과정에서 생성되는 여러 가지 형태의 오염 때문이다 (김인수 등, 2002). 하지만 일반적으로 DNT에 노출될 가능성이 현저히 적지만 장기간 또는 반복 노출되면 신체 중 특정표적장기에 손상을 일으킬 수 있다. 노란색의 고체 화합물로서 alcohol, methanol, acetone 등의 유기 용매에 잘 녹는 특성을 가지고 있으며 물에 대한 용해도는 20°C 기준에서 300 ppm 이며 pKa는 13.53 이다.

2.6 독성 음이온물질

2.6.1 Selenate (SeO_4^{2-} , 95%)

셀레늄 (Se)은 인체의 필수 영양소이며 세포 노화를 억제하는 항산화력이 매우 좋다고 알려져 있다. 셀레늄은 주로 selenite (SeO_3^{2-})와 selenate (SeO_4^{2-}) 형태로 존재한다. 무기물 형태의 셀레늄이 유기물 형태의 셀레늄보다 독성이 높고, selenate가 selenite보다 위해도가 높은 것으로 알려져 있다 (민제호 등, 2011). 예전에는 독성물질로 알려졌으나 지금은 적절한 미량은 생물의 활동에 꼭 필요한 미량원소로 알려지고 있다. 과다 섭취할 경우 몸에 이상 반응이 일어날 수 있으며 부족하게 섭취할 경우에는 신체에 면역 기능의 약화나 심장기능의 쇠퇴 등 이상이 발생할 수 있다. 셀레늄의 $\text{pKa}_1 = 7.31$, $\text{pKa}_2 = 3.0$ 이다.

2.6.2 Chromate (CrO_4^{2-} , 98%)

크롬은 주기율표의 6족에 속하는 화학 원소로 기호는 Cr이고 원자량은 52.0이며 원자번호는 24이다. 은색의 광택이 있는 단단한 전이 금속으로 부서지기 쉬우며 잘 변색되지 않고 녹는점이 높다. 산화 상태에 따라 Cr(III)와 Cr(VI)의 형태를 가지고 있는데 Cr(VI)의 경우는 chromate (CrO_4^{2-})과 dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 이온으로 존재한다. 일반적으로 6가 크롬이 3가 크롬에 비해 독성이 훨씬 큰 것으로 알려져 있으며 이동성이 높다 (Banks et al., 2006).

크롬의 3가 양이온(Cr^{3+})은 체내에 미량 존재하며 당분과 지질의 대사 과정에 필수적이라는 주장이 있으나 그에 따른 논란이 있다. 미국의 경우 크롬을 필수 영양원소로서 생각하며 1일 섭취 권장량을 0.01~0.2 mg 으로 정하고 있다. 급성중독은 6가 크롬에 의한 경우가 많으며, 피부 접촉 시 화상, 짓무름, 피부 궤양 등의 국부 증상을 일으키며, 흡입 시 기침, 호흡곤란, 구토, 복통, 신장, 간장 등에 영향을 준다 (조남훈, 2005).

2.7 환원 및 흡착

2.7.1 환원

환원 (reduction)은 분자, 원자 또는 이온이 산소를 잃거나 수소 또는 전자를 얻는 것이다. 또한 그 화합물로부터 산소가 제거되어 본래의 물질로 돌아오는 현상을 뜻하기도 한다 (김기향, 2016). 환원을 간단히 정리하면 산화수가 감소하며 전자를 얻고 산소를 잃으며 수소를 얻는 것이다. 광물의 경우에는 대부분의 광물은 자연에서 산화된 상태로 존재하기 때문에 순수한 광물을 얻기 위해 산소를 제거하는 과정을 거치게 되는데 이 과정 역시 환원과정이다 (사이언스올, 2017).

환원제 (reducing agent)란 다른 물질을 환원시키면서 자신은 산화되는 물질이다. 또한, 양의 전하를 얻거나 음의 전하를 잃는 물질이라고도 정의한다. 반대로 작용하는 것은 산화제라고 한다. 대표적인 환원제로 작용하는 물질 중 하나는 알데하이드계 물질이다. 종류로는 포름알데하이드 (HCHO), 아세트알데하이드 (CH_3CHO) 등이 존재한다.

2.7.2 흡착

흡착 (adsorption)이란, 물체의 계면에서 농도가 주위보다 증가하는 현상이다. 흡착은 경계면에서 어느 물질의 농도가 증가하는 현상으로 기상, 용액 등의 균일 상으로부터 기체 혹은 용질분자 등이 고체표면 및 액상의 계면에 머물게 되는 현상이다. 급속한 인구 증가와 농업 및 산업 활동의 강화로 인해 오염물질의 수가 증가하였다. 증가함에 따라 사람의 인체 및 자연환경에서 오염물질을 제거하기 위해 여러 가지 처리법이 대두되고 있는데 그 중 물리적 처리 방법에 흡착이 자주 사용 된다 (고경열, 2004). 흡착은 오염물질을 제거하기 위한 빠르고 저렴하며 처리성능이 우수한 방법으로 현재까지도 많이 사용되고 있다. 일반적으로 기체나 액체의 분자들이 달라붙는 고체를 흡착제라고 하며 대개 표면이 거칠거나 구멍이 많은 고체가 흡착력이 좋다. 대표적인 흡착제로는 숯, 폐목재 등으로 만든 활성탄과 바이오차 등이 존재한다.

3장 실험재료 및 실험방법

3.1 실험재료

실험에 사용된 시약들인 triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$), 2,4-dinitrotoluene ($CH_3C_6H_3(NO_2)_2$, 97%), 2,4-dichlorophenol ($Cl_2C_6H_4OH$, 99%)과 주석 함유물질 Tin (Sn(0)), Tin(II) oxide (SnO), 그리고 Tin(II) chloride ($SnCl_2$)는 SIGMA-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다. Cathode powder는 성일 하이텍(주)에서 제공받았다. 모든 용액은 Nex Power 1000 (Human, Korea)을 이용하여 제조된 초순수 (deionized water)를 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 바이오차 제조

본 연구에서 바이오매스인 커피 찌꺼기를 열분해하여 바이오차로 만들었다. 우선 울산에 있는 커피 전문점에서 커피 찌꺼기를 공급받아 연구실에 가져온 후 일광 건조하여 말렸다. 그 다음 바이오매스인 커피찌꺼기를 열분해하여 바이오차를 얻기 위해 알루미나 보트 용기에 담고 질소가스로 산소유입을 차단한 전기로 (DTF-80300-TF)에 투입하여 열분해를 개시하였다. 열분해 온도는 550 °C 조건에서 2시간 동안 1000 cc/min의 질소가스 (N₂)를 주입하여 열분해를 진행하였다. 열분해 후 얻어진 시료는 상온에서 충분히 식힌 후 200 mesh 크기의 체로 채질하여 제조하였다.

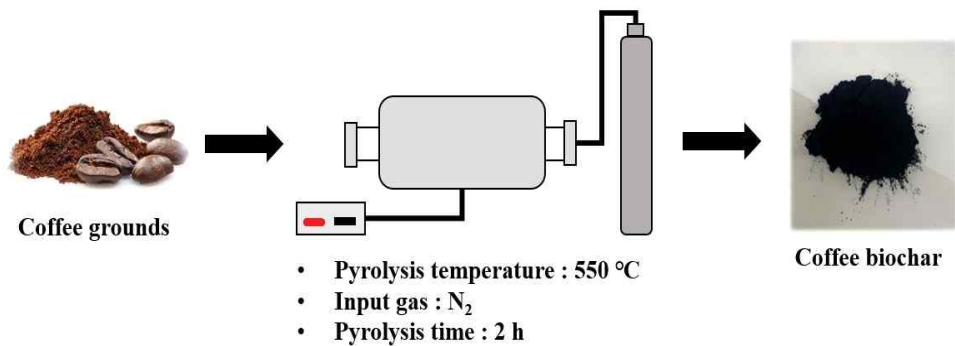


그림 3.1 바이오차의 제조 방법

3.2.2 바이오차 기반 나노 망간 산화물 제조

MnO₂를 바이오차에 코팅하는 방법은 두 가지가 있다. 첫 번째 방법은 MnO₂가 만들어지면서 바이오체 바로 코팅하는 방법, 두 번째 방법은 MnO₂를 먼저 합성 후 바이오차를 표면에 코팅하는 방법이 존재한다. 본 연구에서는 위 방법 중 두 번째 방법으로 제조하였다.

우선 300 mL의 증류수에 3.0 g의 KMnO₄를 넣고 6 mL의 HCl을 넣고 1시간 동안 교반한다. 그 후 화로에서 100 °C에서 10시간 가열 후 원심분리기로 증류수로 3회, 아세톤으로 1회 세척한 뒤 80 °C에서 건조한다. 600 mL의 증류수에 2wt% (0.024 g), 3wt% (0.036 g) MnO₂를 넣고 1시간 동안 초음파처리를 한다. 그 다음 바이오차를 1.2 g을 넣고 30분간 똑같이 초음파처리를 한다. 마지막으로 가열로에서 100 °C에서 10시간 동안 가열 후 80 °C 건조하여 바이오차 기반 나노 망간 산화물인 2wt% nano MnO₂-biochar와 3wt% nano MnO₂-biochar를 제조하였다 (Rajesh Rajagopal, 2018).

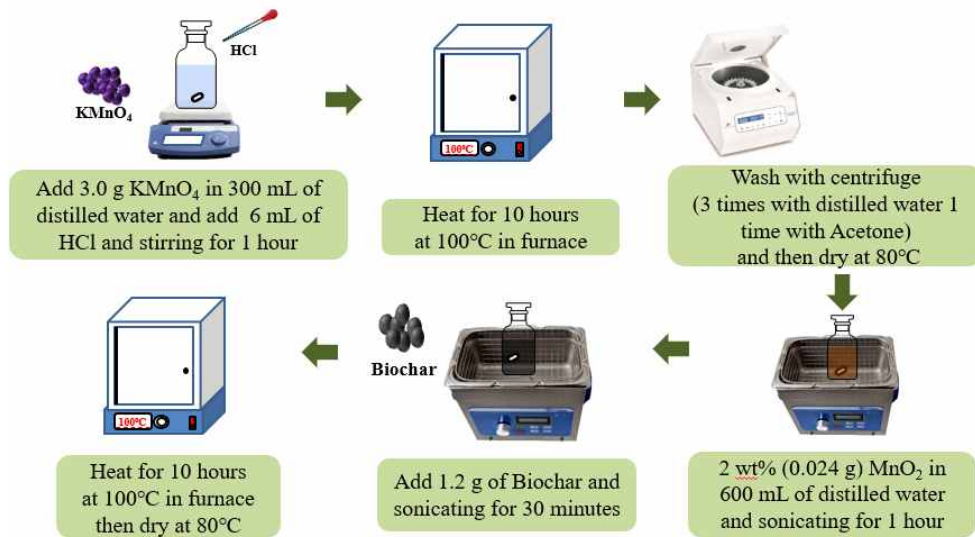


그림 3.2 바이오차 기반 나노 망간 산화물 제조 방법 (Rajesh Rajagopal, 2018)

3.2.3 오염물질의 환원실험 방법

본 연구에서의 실험방법은 다음과 같다. 일반적인 회분식 실험방법을 사용하였으며 우선 각종 유기오염물질 및 독성 음이온물질을 초순수수에 용해시켜 triclosan은 10~30 mg/L, DNT와 DCP는 40~60 mg/L, selenate와 chromate는 50 mg/L 정도의 농도로 용액을 제조한다. 바이오차 기반 나노 망간 산화물, 주석 함유물 및 cathode powder을 실험조건에 맞게 일정량을 각각의 250 mL amber vial에 투입한다. 그 후 시료가 각각 담긴 amber vial과 용해시킨 오염물질이 담긴 삼각플라스크를 글로브 박스 (glove box)에 넣은 후 용액 내에 산소 (O₂)를 제거하기 위해 질소가스 (N₂)로 30분간 퍼징 (purging)한다. 퍼징 후 글로브 박스 안에서 용해시킨 오염물질을 각각의 amber vial에 200 mL씩 넣는다. 그 후 글로브 박스 밖으로 꺼내기 전 산소 차단을 위해 mininert valve로 vial의 입구를 봉한다. 모든 작업이 마친 후 글로브 박스에서 꺼내어 shaker로 180 rpm으로 sideway shaking을 한다. 실험 시간은 1 시간, 3 시간, 6 시간, 12 시간, 그리고 24 시간으로 하였고 샘플은 시간별로 syringe를 이용하여 2 mL씩 채취하였다. 샘플링 작업 시 모든 샘플은 0.45 μm membrane filter로 filtration 후 high performance liquid chromatography (HPLC, Ultimate[®] 3000, DIONEX), ion chromatography (IC, ICS-1100, DIONEX)로 분석한다. 모든 실험은 상온에서 진행되었고 오차를 줄이기 위하여 duplicate로 실험하였다.

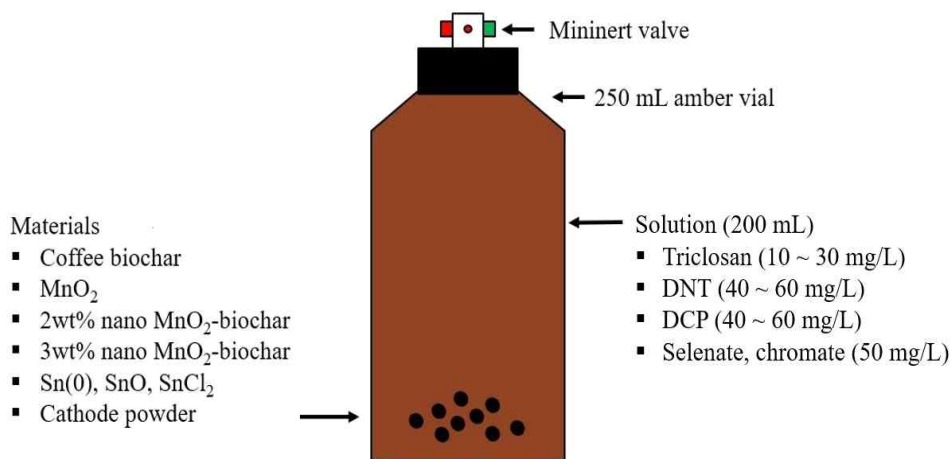


그림 3.3 오염물질의 환원실험 방법

3.3 물리화학적 특성 분석 방법

본 연구에서는 pH, PZC, BET surface area, E.A., XPS, FE-SEM, 등의 분석기기를 활용하여 실험에 사용하는 시료들의 모양 및 크기, 분자구조와 결합 분석, 결정 및 입자형태 분석 등을 알아보기 위하여 다음과 같은 분석을 실시하였다.

pH를 분석하기 위해 -10 mesh 시료 20 g과 증류수 50 mL를 혼합시켜 30 분간 shaker (HB203, HanBack, Korea)로 교반 시킨 후 pH meter (Orion 5star, Thermo Scientific, U.S.A)로 측정하였다 (Rump, Krist, 1988).

Point of zero charge (PZC)는 100 mL 플라스크에 0.01 M NaCl 50 mL를 pH 2~12로 고정한 다음 각각의 플라스크에 0.15 g의 시료를 넣고 shaker에서 48시간 동안 교반한 후 pH를 측정하였다 (Faria, Orfao, Pereira, 2004).

크기 분포, 부피를 알아보기 위해 Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface analyzer (Nano porosity-XQ, (주) 미래에스아이, Korea), 즉 BET surface area로 측정하였으며, 수분 및 불순물 제거하기 위해 10 0°C에서 12시간 동안 진공으로 배기한 후 액체질소 온도에서 질소를 흡착시켜 흡착등온선을 측정하였다.

원소의 종류와 함량을 구하는 E.A.는 elemental Analyzer (E.A., Vario-Micro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)로 분석하였다.

표면의 구성 원소, 조성비 및 화학적 결합상태나 물질간의 상호결합에 의해 형성되는 계면의 특성 분석을 위해 X-선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 수행하였고, 광전자들의 binding energy를 측정하여 분석하였다.

모양 및 크기를 관찰하기 위해 전자총을 갖는 고분석능 전계 방출 주사전자 현미경 전자를 주사하여 분석대상 시료의 미세구조, 성분을 분석할 수 있는 장치인 FE-SEM (Field Emmission Scanning Electron Microscope, JSM-6500, JEOL, Japan) 로 분석하였다.

3.4 바이오차 기반 나노 망간 산화물 물리화학적 특성 규명

실험에 사용한 커피 바이오차 및 2가지의 바이오차 기반 나노 망간 산화물 (2wt% nano MnO₂-biochar, 3wt% nano MnO₂-biochar), 각각에 대한 특성을 파악하였다.

3.4.1 FE-SEM 분석 결과

바이오차 기반 나노 망간 산화물의 FE-SEM 결과는 그림 3.4~3.6에 나타내었다. 2wt% nano MnO₂-biochar, 3wt% nano MnO₂-biochar는 biochar에 MnO₂가 침상 형태로 코팅된 것을 확인하였다.

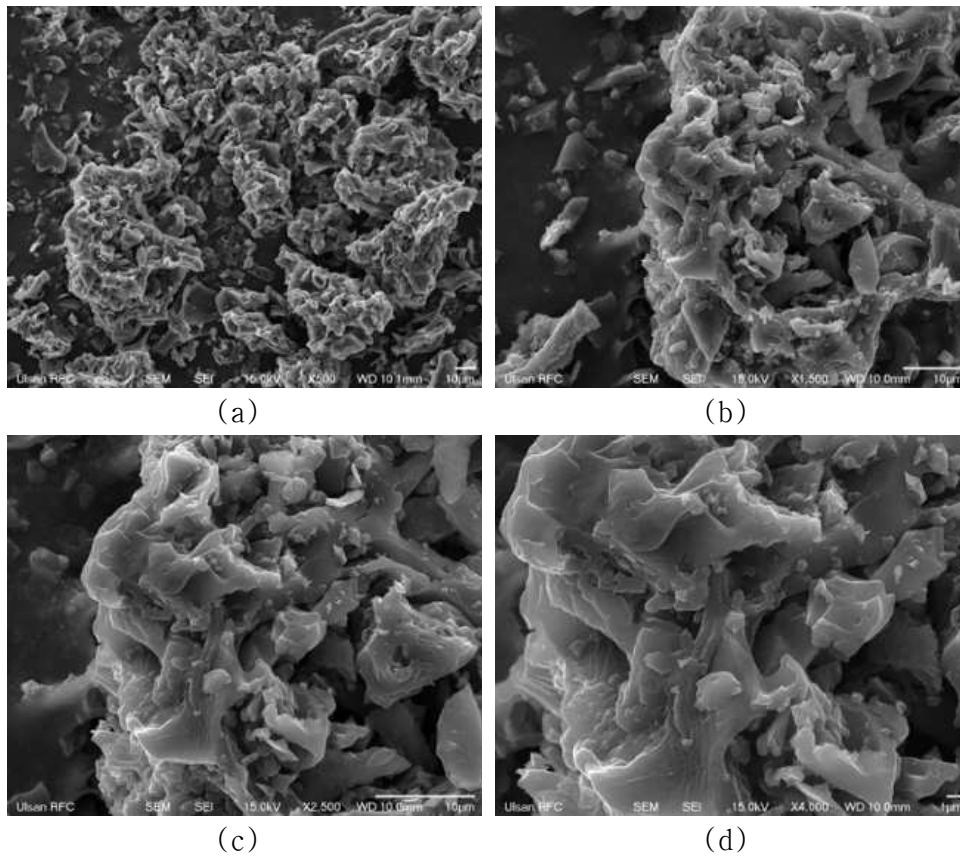


그림 3.4 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 SEM image
((a) X500, (b) X1500, (c) X2500, (d) X4000)

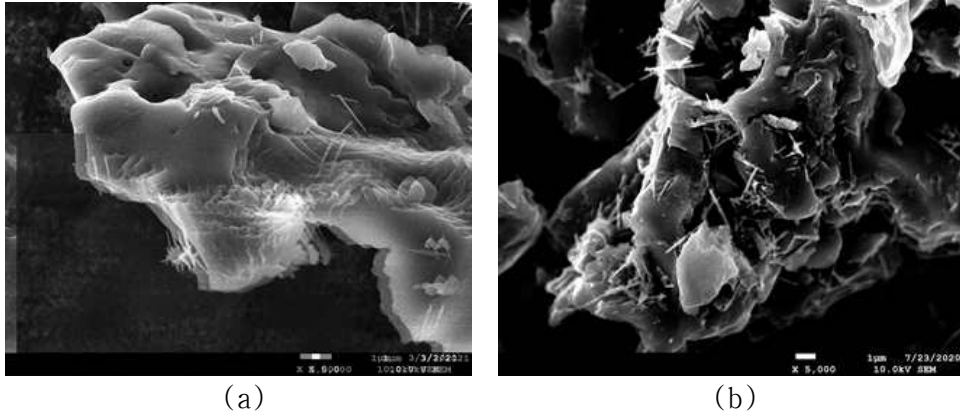


그림 3.5 2wt% nano MnO₂-biochar의 SEM image
 ((a) With 600mL distilled water (b) With 100mL distilled water)

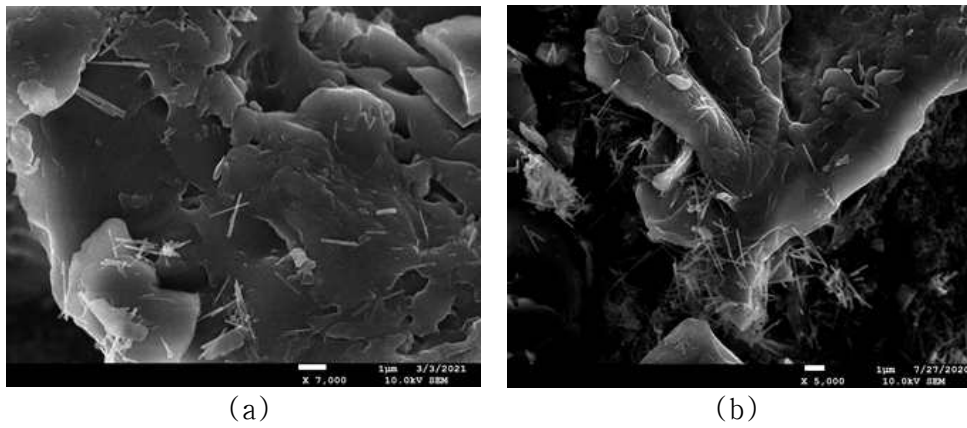


그림 3.6 3wt% nano MnO₂-biochar의 SEM image
 ((a) With 600mL distilled water (b) With 100mL distilled water)

3.4.2 원소분석 결과

원소분석의 결과는 표 3.1에 나타내었다. 바이오차의 탄소 (Carbon)의 경우에 coffee biochar (62.5 wt.%), 2wt% nano MnO₂-biochar (78.7 wt.%), 3wt% nano MnO₂-biochar (78.6 wt.%)으로 coffee biochar (62.5 wt.%)에 비해 바이오차 기반 나노 망간 산화물들의 탄소함량이 약 25% 이상 높게 지니고 있었다. 산소 (Oxygen)의 경우에는 coffee biochar (0.9 wt.%), 2wt% nano MnO₂-biochar (4.9 wt.%), 3wt% nano MnO₂-biochar (4.8 wt.%)으로 coffee biochar (0.9 wt.%)에 비해 바이오차 기반 나노 망간 산화물들의 산소함량이 약 400% 이상 높게 지니고 있었다. 질소 (Nitrogen)의 경우에는 coffee biochar (3.2 wt.%), 2wt% nano MnO₂-biochar (6.6 wt.%), 3wt% nano MnO₂-biochar (7.1 wt.%)으로 coffee biochar (3.2 wt.%)에 비해 바이오차 기반 나노 망간 산화물들의 산소함량이 약 100% 이상 높게 지니고 있었다.

표 3.1 Elemental analysis of biochars

(Unit : wt.%)

	C	H	O	N
Coffee biochar	62.5	2.3	0.9	3.2
2wt% nano MnO ₂ -biochar	63.3	2.0	4.9	6.6
3wt% nano MnO ₂ -biochar	56.2	2.2	4.9	7.1

3.4.3 특성분석 결과

바이오차 특성분석 결과로 표 3.2에 나타내었다. pH 분석 결과, coffee biochar (9.1), 2wt% nano MnO₂-biochar (9.3), 3wt% nano MnO₂-biochar (9.32)으로 모두 염기성을 띄었다. 비표면적 분석 결과, coffee biochar (3.4 m²/g), 2wt% nano MnO₂-biochar (3.61 m²/g), 3wt% nano MnO₂-biochar (3.97 m²/g)으로 나타났다.

표 3.2 Properties of biochar

	pH	BET surface area (m ² /g)
Coffee biochar	9.1	3.4
2wt% nano MnO ₂ -biochar	9.3	3.61
3wt% nano MnO ₂ -biochar	9.32	3.97

3.4.4 XPS 분석 결과

XPS 분석 결과를 그림 3.7과 3.8에 나타내었다. 2wt% nano MnO₂-biochar의 경우, 실험 전 MnO₂ : Mn³⁺의 피크가 641.6 eV로 나타나고 실험 후 MnO₂ : Mn⁴⁺의 피크가 642.3 eV로 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 실험 전 Mn³⁺가 실험 후 Mn⁴⁺로 산화되는 것을 확인하였다. 3wt% nano MnO₂-biochar의 경우, 실험 전 MnO₂ : Mn³⁺의 피크가 641.6 eV, 642.8 eV로 나타나고 실험 후 MnO₂ : Mn³⁺의 피크가 641.5 eV, MnO₂ : Mn⁴⁺의 피크가 643.3 eV로 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 실험 전 Mn³⁺ 일부가 실험 후 Mn⁴⁺로 산화되는 것을 확인하였다.

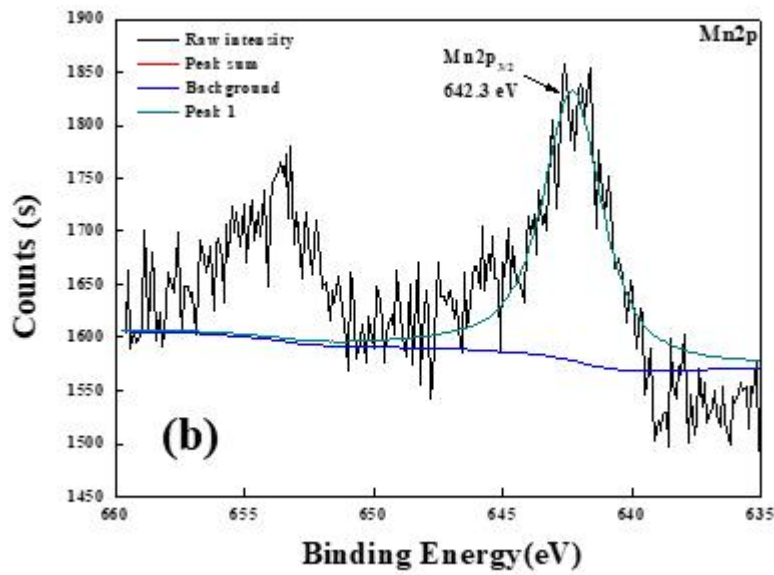
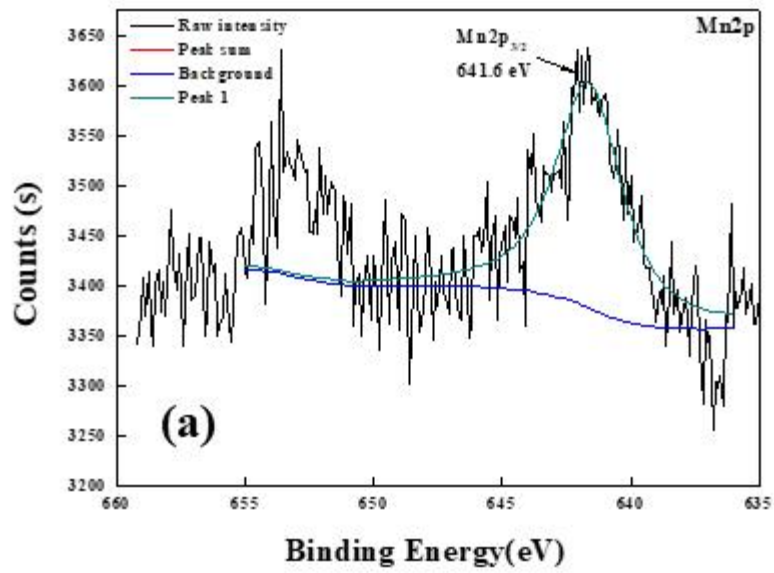


그림 3.7 XPS spectra of 2wt% nano MnO₂-biochar
 ((a) 실험 전 (b) 실험 후)

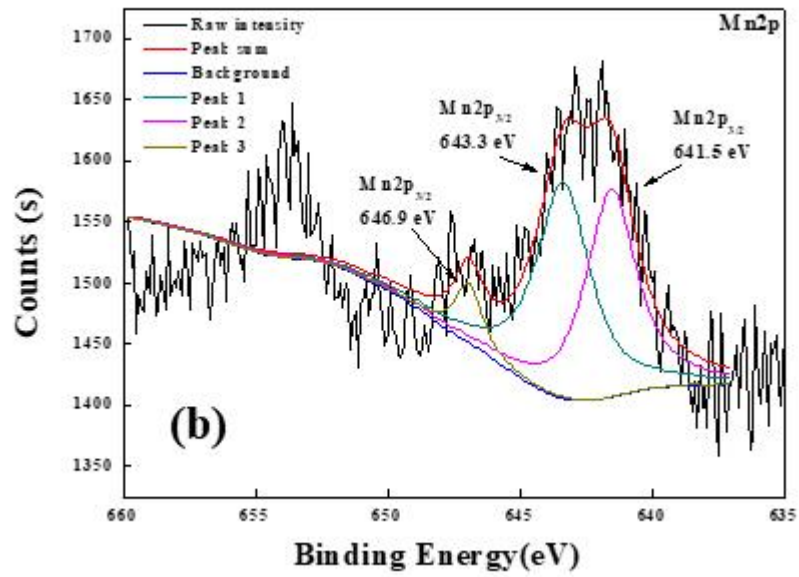
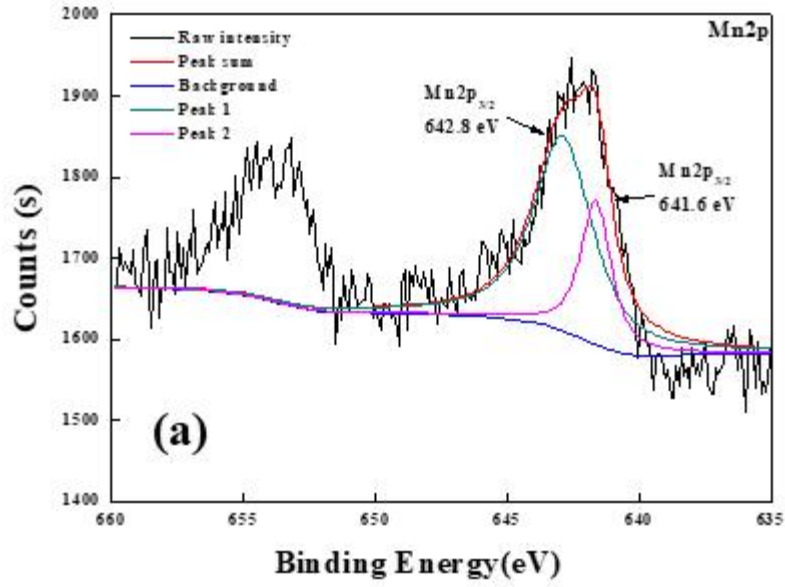


그림 3.8 XPS spectra of 3wt% nano MnO₂-biochar
 ((a) 실험 전 (b) 실험 후)

3.5 Cathode powder 물리화학적 특성 규명

Cathode powder의 특성분석 결과는 표 3.3과 3.4에 나타내었다. pH 분석 결과 cathode powder (11.53) 염기성을 띄고 있다. 비표면적 분석 결과, cathode powder는 5.29 m²/g로 나타났다. XRF 분석 결과, 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 망간 (Mn), 바륨 (Ba) 등 다양한 금속들이 존재하지만 소량이긴 하지만 염소(Cl⁻)도 존재한다는 것을 확인하였다. 니켈 (75.38%), 망간(1.23%), 철(3.01%) 등을 포함하고 있어 촉매, 혹은 환원제로서의 역할도 가능하다는 것을 확인하였다.

표 3.3 Properties of cathode powder

	pH	pzc	BET surface area (m ² /g)
Cathode powder	11.53	11.60	5.29

표 3.4 XRF of cathode powder

(%)

	Co	Ni	Mn	Ba	Cd	Cl	Fe
Cathode powder	18.17	75.38	1.23	1.45	0.24	0.29	3.01

3.6 오염물질 분석

Triclosan, DNT, DCP 분석에 사용한 기기는 DIONEX (U.S.A)사의 high-performance liquid chromatography (HPLC, Ultimate[®] 3000)이며 컬럼은 Acclaim[®] 120 C18 5 μ m 120Å (4.6 X 250 mm)를 사용하였으며 triclosan 분석조건은 254 nm에서 흡광도 측정과 acetonitrile (ACN)과 DIW을 80:20 비율로 혼합한 eluent, DNT 분석조건은 254 nm에서 흡광도 측정과 methanol과 DIW을 50:50 비율로 혼합한 eluent, DCP 분석조건은 224 nm에서 흡광도 측정과 methanol과 DIW을 60:40 비율로 혼합한 eluent를 isocratic method에 의해 1 mL/min의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 triclosan은 50 μ L, DNT, DCP는 100 μ L이며, Ultimate[®] 3000 wavelength detector를 이용하였고 Ultimate[®] column compartment의 온도는 25 $^{\circ}$ C로 맞춰 실험하였다. Triclosan, DNT, DCP의 retention time은 각각 6.89분, 18.89분, 16.7분이었다.

Chloride (Cl^-) 분석에 사용한 기기는 DIONEX (U.S.A)사의 ion chromatography (IC, DIONEX AS-DV)이며 컬럼은 Dionex IonPac[™] AS14 (4 X 250 mm), suppressor는 24 mA (AERS_4mm)를 사용하였다. 분석조건은 3.5 mM Sodium carbonate와 1.0 mM Sodium bicarbonate를 혼합한 eluent를 1.2 mL/min의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 10 μ L이며, 온도는 30 $^{\circ}$ C로 맞춰 실험하였다. Chloride의 retention time은 4.16분이었다.

CrO_4^{2-} 와 SeO_4^{2-} 분석에 사용한 기기는 DIONEX (U.S.A)사의 ion chromatography (IC, DIONEX AS-DV)이며 컬럼은 Dionex IonPac[™] AS22 (4 X 250 mm), suppressor는 40 mA (AERS_4mm)를 사용하였다. 분석조건은 4.8 mM Sodium carbonate와 1.0 mM Sodium bicarbonate를 혼합한 eluent를 1.5 mL/min의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 10 μ L이며, 온도는 30 $^{\circ}$ C로 맞춰 실험하였다. CrO_4^{2-} 와 SeO_4^{2-} 의 retention time은 각각 21분, 8.9분이었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Triclosan 환원실험 결과

바이오차 기반 나노 망간 산화물, cathode powder 그리고 주석 함유물의 triclosan 환원실험 결과는 그림 4.1~4.6 및 표 4.1~4.7에 나타내었다. 바이오차 기반 나노 망간 산화물, cathode powder 그리고 주석 함유물을 사용한 환원실험 결과는 그림 4.1에 나타내었다. 음극물질인 cathode powder와 SnCl₂를 제외한 나머지 시료의 triclosan 제거율은 40~60%, cathode powder의 제거율은 30%, SnCl₂의 제거율은 80%를 보였다. 표 4.1은 그림 4.1 실험 전후 각 시료의 pH 변화를 나타내었다.

그림 4.2는 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 cathode powder의 triclosan 환원실험 결과이다. 그림 4.2 (a)는 바이오차 기반 나노 망간 산화물 및 cathode powder의 triclosan 제거비교 그리고 (b)는 바이오차 기반 나노 망간 산화물 및 cathode powder의 triclosan 환원실험 결과에 검출된 Cl⁻ 분석 결과이고 표 4.2은 바이오차 및 cathode powder의 triclosan 환원실험 후 pH 변화이다. 그림 4.2 (a)를 보면 cathode powder의 제거율은 약 20%, 나머지 시료들의 제거율은 약 40%이다. 나머지 시료들 중 2wt% MnO₂-biochar에 비하여 3wt% MnO₂-biochar의 제거율이 1~3% 정도 높게 나타났다. 그림 4.2 (b)를 보면 환원실험 중 염소 이온 (Cl⁻)이 검출된다는 것을 나타낸다. 이는 triclosan의 분자식을 보면 C₁₂H₇Cl₃O₂ 중 Cl₃가 분해되어 검출되는 것으로 이 또한 triclosan이 환원되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 제거된 triclosan의 양과 그에 따라 생성되는 Cl⁻의 양을 각각 mmol/L (mM)로 표시하여 mass balance를 맞추어보았을 때 환원반응이 일어나지만 제거된 triclosan이 모두 환원처리가 아닌 것을 확인하였다. 그림 4.2의 결과를 토대로 제거율과 Cl⁻ 생성율을 mmol/L로 mass balance를 맞추어 계산한 결과가 표 4.3에 나타내었다. 또한 그림 4.3은 MnO₂, 2wt% MnO₂-biochar, 2wt% MnO₂-biochar와 cathode powder를 초순수수를 solution으로 실험하였을 때의 염소 이온 생성 결과이다. 계산한 결과를 살펴보면 Coffee biochar의 경우에는 전혀 환원반응이 일어나지 않으며 제거율이 전부가 흡착임을 알 수 있다. MnO₂의 경우에는 제거율 48%의 8%가 환원, 나머지 40%가 흡착이며 2wt% MnO₂-biochar의 경우, 제거율 37% 중 4%가 환원, 33%가 흡착, 3wt% MnO₂-biochar의 경우,

제거율 33% 중 7%가 환원, 26%가 흡착, 마지막으로 cathode powder는 제거율 22% 중 8%가 환원, 14%가 흡착으로 제거되었다는 것을 나타낸다.

그림 4.4은 바이오차 양에 따른 triclosan 제거율 비교이다. 흡착제의 양이 많아질수록 흡착반응이 많이 일어나기 때문에 양을 늘릴수록 제거율이 높다는 것을 알 수 있었다. 표 4.4는 바이오차 양에 따른 triclosan 환원실험 전후 pH 변화이다.

그림 4.5는 2wt% MnO₂-biochar과 3wt% MnO₂-biochar의 triclosan 환원실험 중 solution에 HEPES buffer를 사용하여 pH를 7.4로 조절 또는 사용하지 않고 그대로 환원실험을 진행한 결과이다. HEPES buffer를 사용하지 않고 환원실험을 진행하였을 경우에 2wt% MnO₂-biochar과 3wt% MnO₂-biochar의 triclosan 제거율은 60%이다. 그러나 HEPES buffer를 사용하여 환원실험을 진행하였을 경우에는 2wt% MnO₂-biochar과 3wt% MnO₂-biochar의 triclosan 제거율은 40%이다. 따라서 HEPES buffer를 사용하지 않는 것이, 즉 pH가 낮을수록 triclosan 제거능력을 더 향상시키는 것을 알 수 있다. 표 4.5는 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 triclosan 환원실험 전후 pH 변화이다.

그림 4.6는 주석 함유물을 이용하여 triclosan 환원실험을 결과이다. (a)는 주석 함유물의 양에 따른 triclosan 제거비교 그리고 (b)는 주석 함유물 양에 따른 환원실험 결과에 검출된 염소이온(Cl⁻) 분석 결과이며 표 4.6은 주석 함유물의 triclosan 환원실험 후 pH 변화이다. 그림 4.6 (a)를 보면 주석 함유물은 양의 늘어나도 제거율이 50~60%에서 더 이상 늘어나지 않는다. 이는 주석은 반응성이 작아 쉽게 산화되지 않으며 주석 원자 주위에 패시베이션 레이어 (passivation layer)가 생겨 더 이상 반응하지 않아 제거율이 늘어나지 않는다는 것, 즉 반응이 멈춘 것으로 판단된다. 마찬가지로 triclosan의 제거율과 그에 따라 생성되는 Cl⁻의 양을 mmol/L로 mass balance를 맞추어 계산한 결과가 표 4.7에 나타내었다. 각각 triclosan의 제거율이 Sn(0) 1 g (58%), Sn(0) 10 g (61%), SnO 1 g (55%), SnO 10 g (57%)이며 환원반응이 Sn(0) 1 g (6%), Sn(0) 10 g (6%), SnO 1 g (6%), SnO 10 g (8%) 나머지 Sn(0) 1 g (52%), Sn(0) 10 g (55%), SnO 1 g (49%), SnO 10 g (49%)가 흡착되었다고 볼 수 있다.

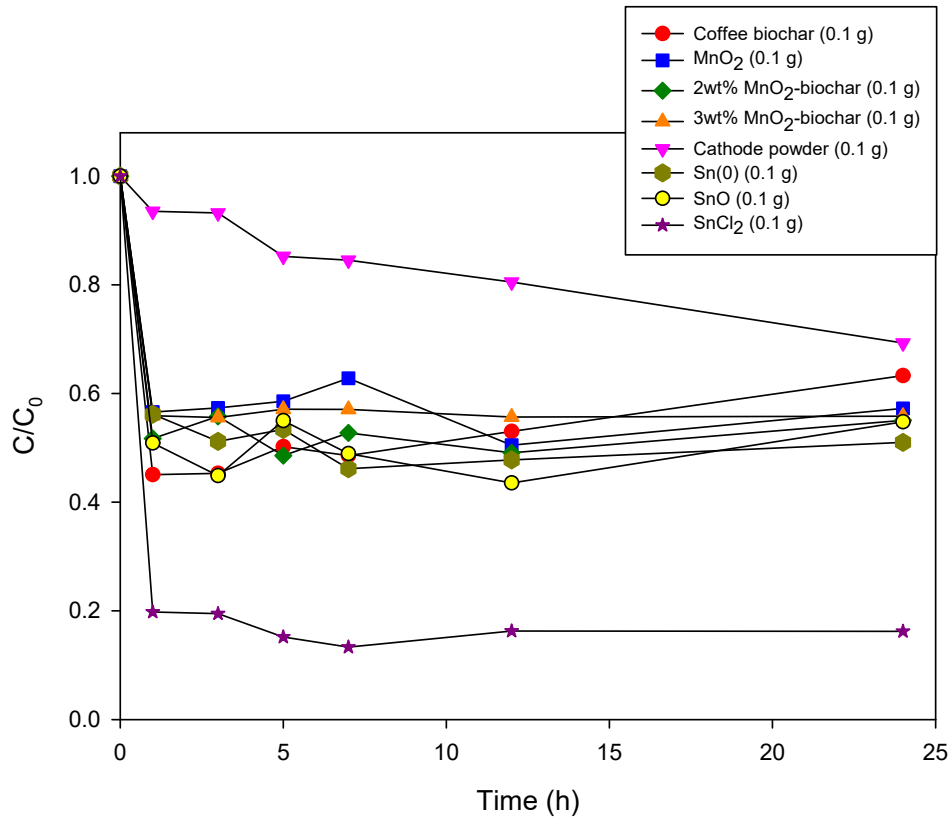


그림 4.1 전체 시료의 triclosan 환원실험 결과

표 4.1 Triclosan 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Coffee biochar	7.52	7.94
MnO ₂	7.52	6.45
2wt% MnO ₂ -biochar	7.52	6.95
3wt% MnO ₂ -biochar	7.52	6.74
Sn(0)	6.35	6.29
SnO	6.35	5.41
SnCl ₂	6.35	2.65
Cathode powder	7.52	10.60

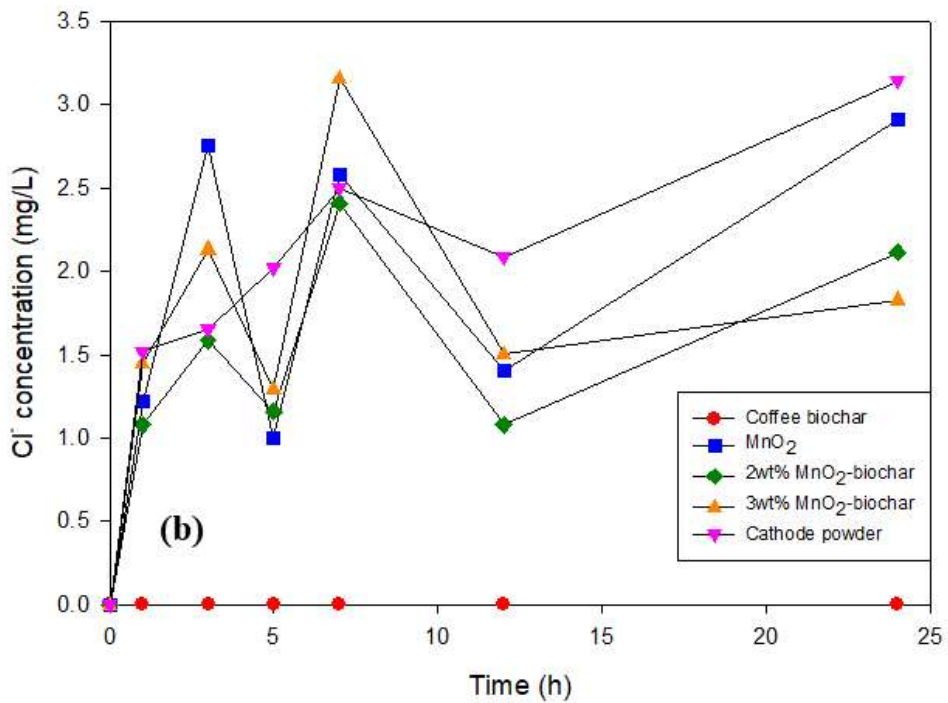
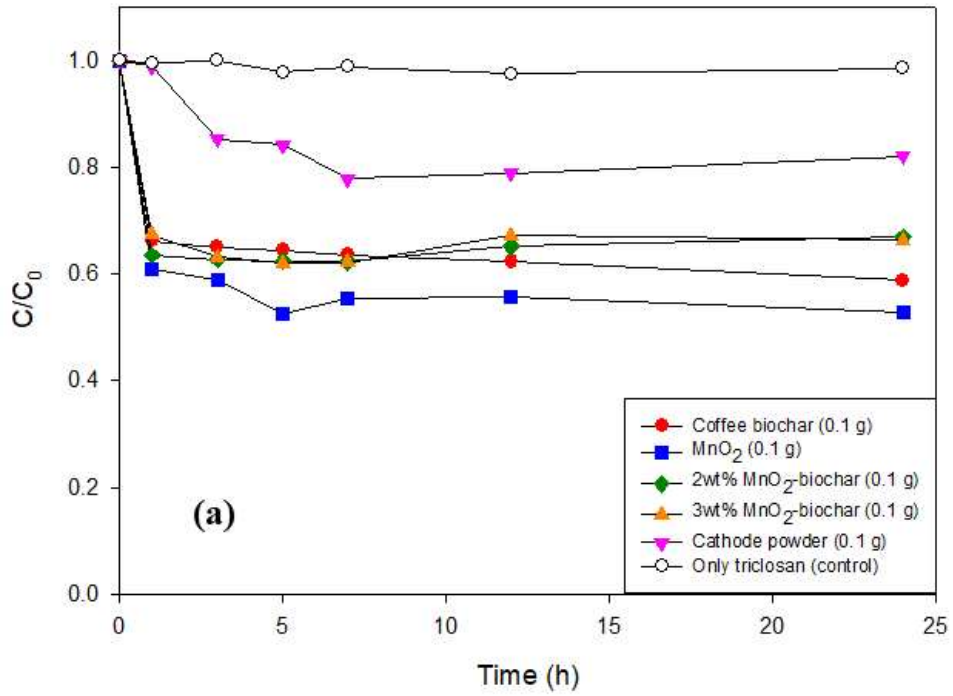


그림 4.2 바이오차 및 cathode powder의 triclosan 환원실험 결과
 ((a) Triclosan 제거 비교 (b) Cl⁻ 생성 비교)

표 4.2 바이오차 및 cathode powder의 triclosan 환원실험 후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Coffee biochar	7.23	7.46
MnO ₂	7.23	7.18
2wt% MnO ₂ -biochar	7.23	6.47
3wt% MnO ₂ -biochar	7.23	6.55
Cathode powder	7.23	9.97

표 4.3 Triclosan의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율 (그림 4.2)

	Triclosan의 제거율 (%)	환원 (%)	흡착 (%)
MnO ₂	48	8	40
2wt% MnO ₂ -biochar	37	4	33
3wt% MnO ₂ -biochar	33	7	26
Cathode powder	22	8	14

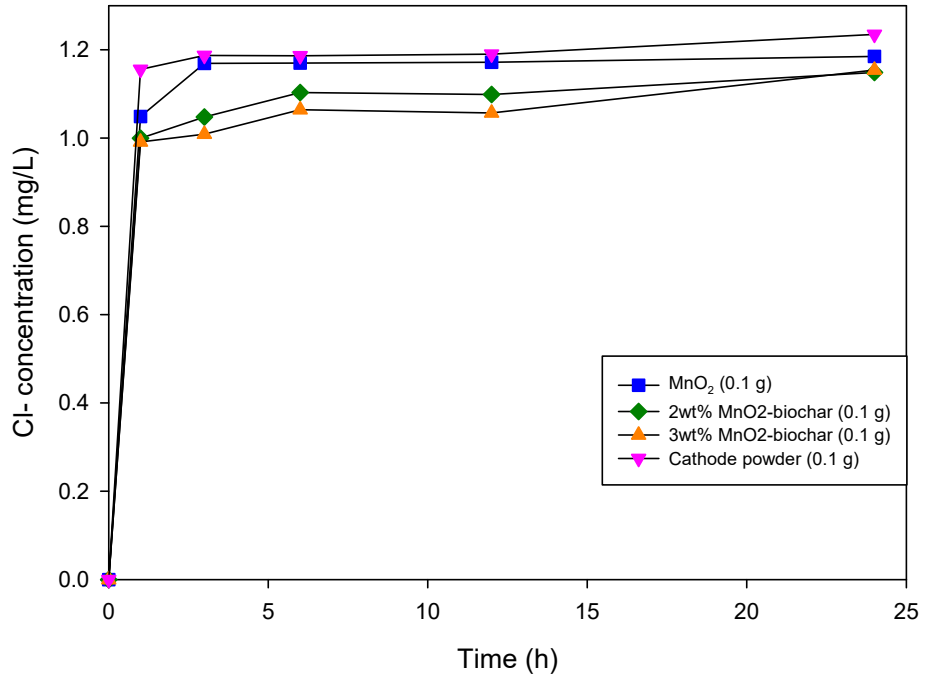


그림 4.3 DIW + 시료들의 Cl⁻ 생성 결과

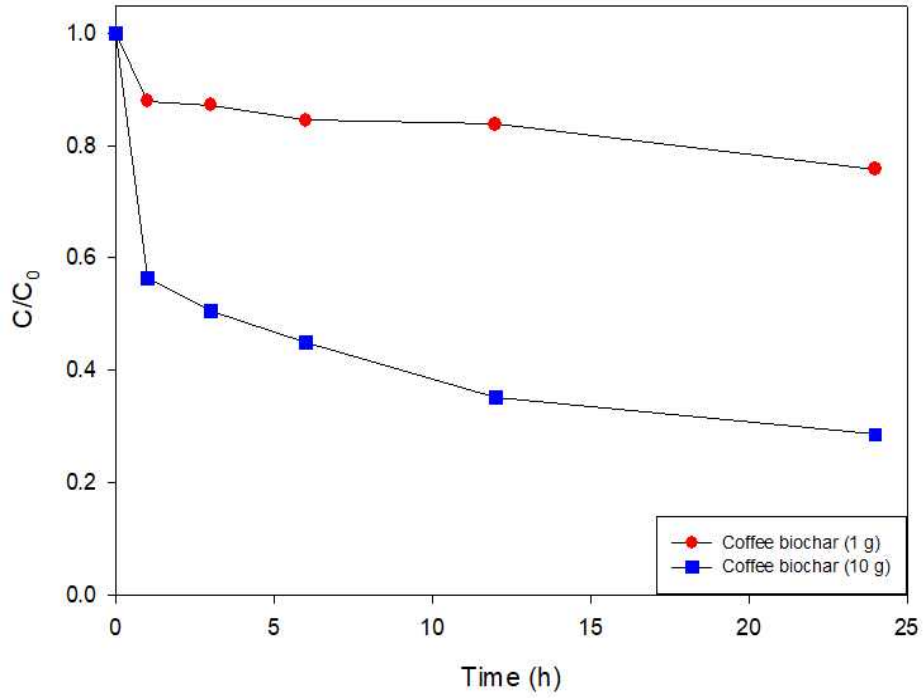


그림 4.4 바이오차 양에 따른 triclosan 환원실험 결과

표 4.4 바이오차 양에 따른 triclosan 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Coffee biochar (1 g)	6.59	10.20
Coffee biochar (10 g)	6.59	10.36

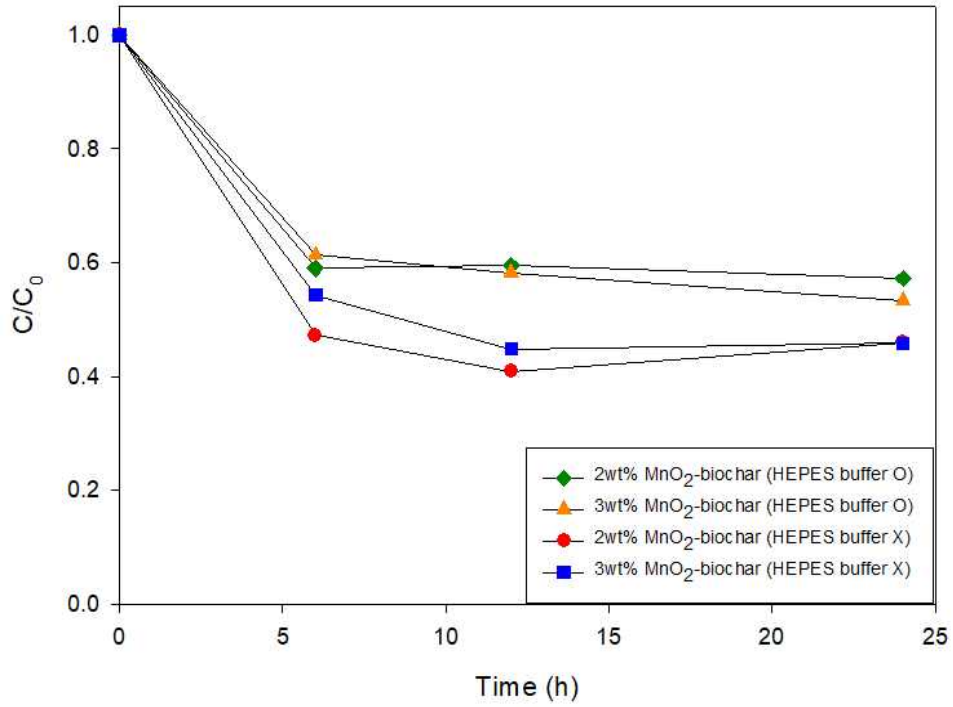


그림 4.5 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 triclosan 환원실험 결과 (HEPES buffer 사용 유무)

표 4.5 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 triclosan 환원실험 전후 pH 변화 (HEPES buffer 사용 유무)

	실험 전	실험 후
2wt% MnO ₂ -biochar (HEPES buffer O)	7.47	7.38
3wt% MnO ₂ -biochar (HEPES buffer O)	7.47	7.39
2wt% MnO ₂ -biochar (HEPES buffer X)	5.90	6.87
3wt% MnO ₂ -biochar (HEPES buffer X)	5.90	6.73

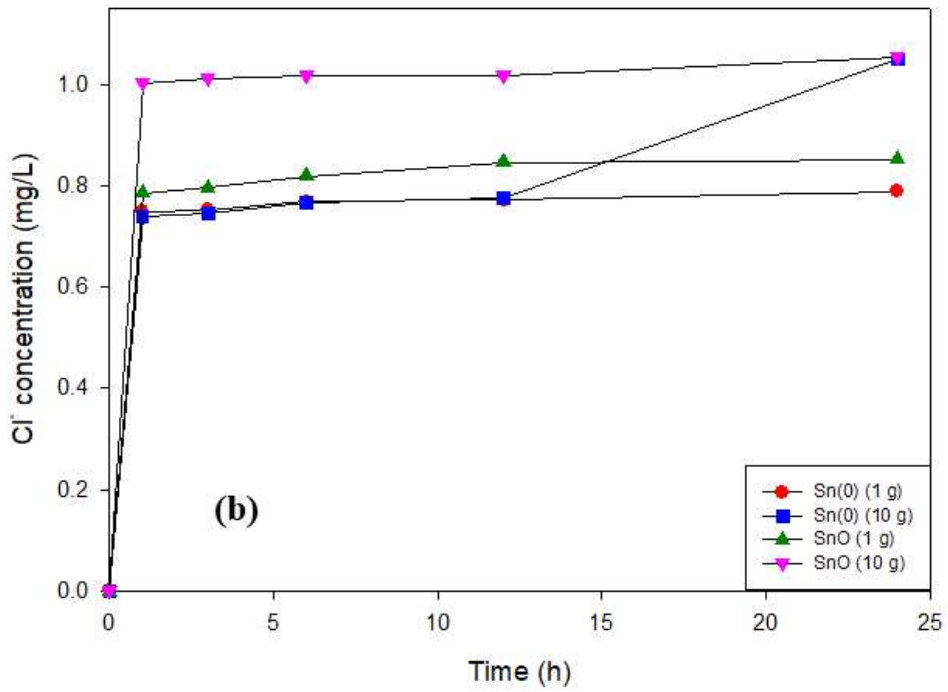
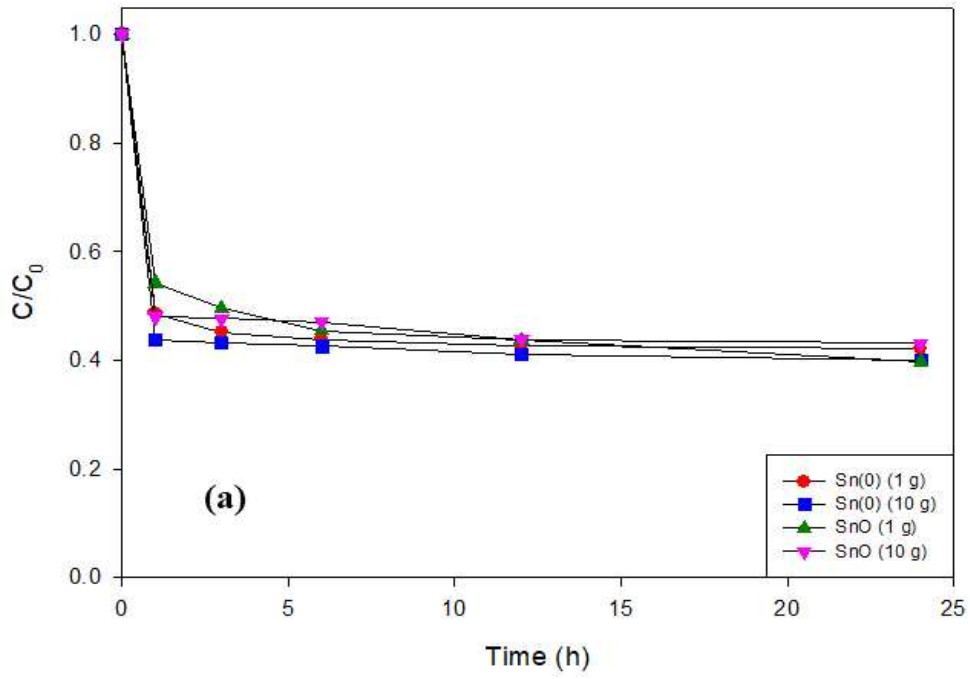


그림 4.6 주석 함유물의 triclosan 환원실험 결과
 ((a) Triclosan 제거 비교 (b) Cl⁻ 생성 비교)

표 4.6 주석 함유물의 triclosan 환원실험 후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Sn(0) (1 g)	6.32	6.74
Sn(0) (10 g)	6.32	6.47
SnO (1 g)	6.32	6.41
SnO (10 g)	6.32	6.20

표 4.7 Triclosan의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율 (그림 4.6)

	Triclosan의 제거율 (%)	환원 (%)	흡착 (%)
Sn(0) (1 g)	58	6	52
Sn(0) (10 g)	61	6	55
SnO (1 g)	55	6	49
SnO (10 g)	57	8	49

4.2 DCP 환원실험 결과

바이오차 기반 나노 망간 산화물, cathode powder 그리고 주석 함유물의 DCP 환원실험 결과는 그림 4.7~4.11 및 표 4.8~4.14를 통하여 나타내었다. 그림 4.7과 표 4.8은 전체 시료의 DCP 환원실험 결과와 실험 전후 샘플들의 pH 변화이다. DCP 제거율을 보면 coffee biochar, MnO_2 그리고 Sn(0)가 30%, cathode powder는 50%, 2wt% MnO_2 -biochar, 3wt% MnO_2 -biochar, SnO, SnCl_2 가 60%이다. 전체 시료들의 결과를 상세히 알아보기 위해 추가적으로 환원실험을 진행한 결과는 그림 4.8~4.10 및 표 4.7~4.14에서 나타내었다.

그림 4.8, 표 4.9와 4.10는 바이오차 및 cathode powder의 DCP 환원 실험 결과, 실험 전후 샘플들의 pH 변화 및 DCP의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율이다. 그림 4.8 (a)는 바이오차 및 cathode powder의 DCP 제거 비교이며 (b)는 실험 결과, 염소 이온 (Cl^-)이 생성되는 것을 비교한 것이다. (a)를 보면 각 샘플의 DCP 제거율을 알 수 있으며 coffee biochar (30%), MnO_2 (34%), 2wt% MnO_2 -biochar (53%), 3wt% MnO_2 -biochar (56%), cathode powder (44%)이다. Coffee biochar만 이용하는 것보다 바이오차 기반 나노 망간 산화물을 사용하는 것이 제거율이 20% 정도 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. (b)를 보면 염소 이온이 생성된다는 것을 알 수 있으며 이는 DCP의 분자식을 보면 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ 중 Cl_2 가 분해되어 검출되는 것으로 이 또한 DCP이 환원되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 제거된 DCP의 양과 그에 따라 생성되는 Cl^- 의 양을 각각 mmol/L (mM)로 표시하여 mass balance를 맞추었을 때 환원반응이 일어나지만 제거된 DCP, 모두 환원처리가 아닌 것을 확인하였다. 그림 4.8의 결과를 토대로 제거율과 Cl^- 생성율을 mmol/L로 mass balance를 맞추어 계산한 결과가 표 4.10에 나타내었다. 또한 triclosan과 같이 그림 4.3은 MnO_2 , 2wt% MnO_2 -biochar, 2wt% MnO_2 -biochar와 cathode powder를 초순수를 solution으로 실험하였을 때의 염소 이온 생성 결과를 참고하였다. Coffee biochar의 경우에는 전혀 환원반응이 없으며 제거방법이 흡착임을 알 수 있다. 그 외에 MnO_2 의 경우에는 제거율 34%의 4%가 환원, 나머지 30%가 흡착이며 2wt% MnO_2 -biochar의 경우, 제거율 53% 중 3%가 환원, 50%가 흡착, 3wt% MnO_2 -biochar의 경우, 제거율 56% 중 5%가 환원, 51%가 흡착, 마지막으로 cathode powder는 제거율 44% 중 6%가 환원, 38%가 흡착으로 제거된다는 것

을 알 수 있었다.

그림 4.9, 표 4.11과 4.12는 cathode powder 및 주석함유물들의 혼합 실험 결과, 실험 전후 샘플들의 pH 변화 및 DCP의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율이다. 그림 4.9 (a)는 cathode powder 및 주석함유물들의 DCP 제거 비교이며 (b)는 실험 결과, 염소 이온 (Cl^-)이 생성되는 것을 비교한 것이다. (a)를 보면 각 샘플의 DCP 제거율을 알 수 있으며 cathode powder + Sn(0) (15%), cathode powder + SnO (16%), cathode powder + SnCl₂ (45%)이다. (b)를 보면 그림 4.9의 결과를 토대로 제거율과 Cl^- 생성율을 mmol/L로 mass balance를 맞추어 계산한 결과가 표 4.12에 나타내었다. Cathode powder + Sn(0)는 제거율 15% 중 3%가 환원, 12%가 흡착, cathode powder + SnO는 제거율 16% 중 3%가 환원, 13%가 흡착, cathode powder + SnCl₂는 제거율 45% 중 150% 정도 환원으로 solution에 있어야할 염소이온 (Cl^-)의 최대 양보다 초과하였는데 이는 cathode powder와 SnCl₂, 두 시료 모두 염소 (Cl)을 포함하고 있어 정확한 환원 및 흡착 비율을 알아내려면 추가적인 실험이 필요할 것이다.

그림 4.10는 cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 결과이며 그림 4.11은 cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험에 solution을 HEPES buffer로 pH를 7.4로 조절하고 실험에 임하였다. 실험 결과, 그림 4.10와 그림 4.11을 비교해보면 전체적으로 DCP 환원실험 시 HEPES buffer를 사용하지 않는 경우가 제거율이 20% 정도 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 pH가 낮을수록 또는 SnCl₂가 포함되어 있으면 DCP 제거가 잘 된다는 것이다.

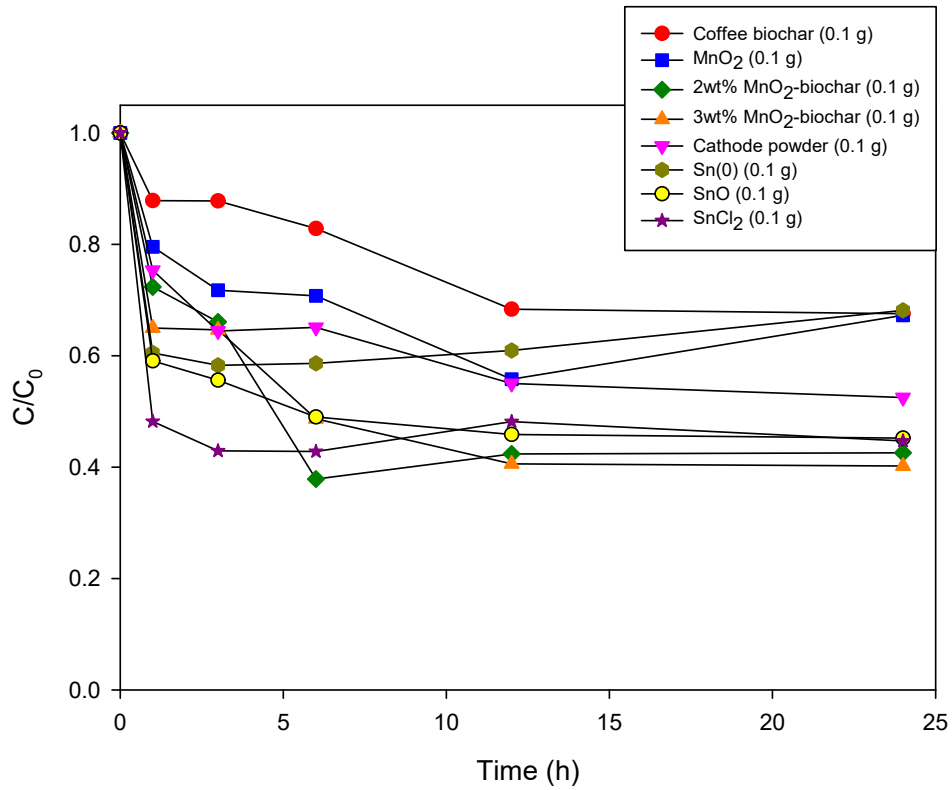


그림 4.7 전체 시료의 DCP 환원실험 결과

표 4.8 전체 시료의 DCP 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Coffee biochar	7.05	6.71
MnO ₂	7.05	6.39
2wt% MnO ₂ -biochar	7.05	6.23
3wt% MnO ₂ -biochar	7.05	6.07
Sn(0)	6.49	5.72
SnO	6.49	5.64
SnCl ₂	6.49	1.78
Cathode powder	6.49	11.03

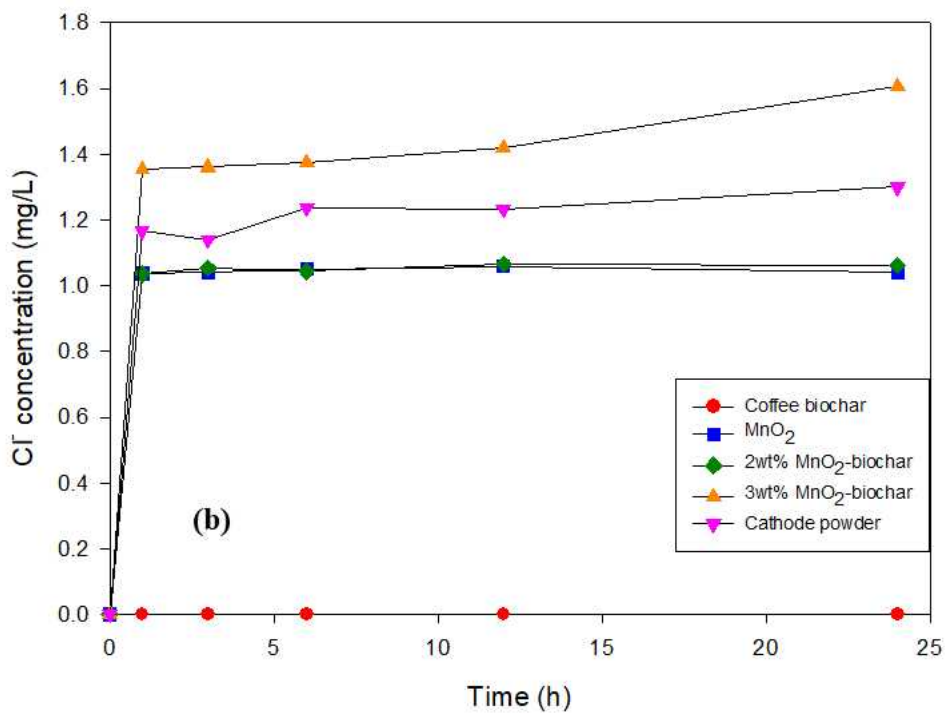
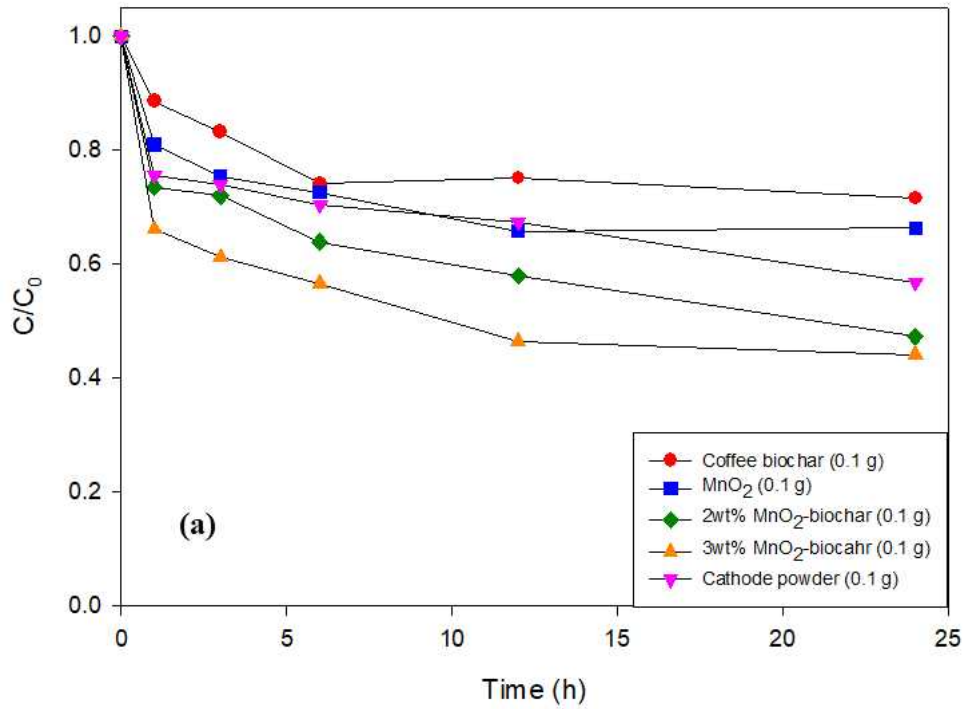


그림 4.8 바이오차 및 cathode powder의 DCP 환원실험 결과
 ((a) DCP 제거 비교 (b) Cl⁻ 생성 비교)

표 4.9 바이오차 및 cathode powder의 DCP 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Coffee biochar	7.74	7.83
MnO ₂	7.74	7.48
2wt% MnO ₂ -biochar	7.74	7.29
3wt% MnO ₂ -biochar	7.74	6.76
Cathode powder	7.74	10.21

표 4.10 DCP의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율 (그림 4.8)

	DCP의 제거율 (%)	환원 (%)	흡착 (%)
MnO ₂	34	4	30
2wt% MnO ₂ -biochar	53	3	50
3wt% MnO ₂ -biochar	56	5	51
Cathode powder	44	6	38

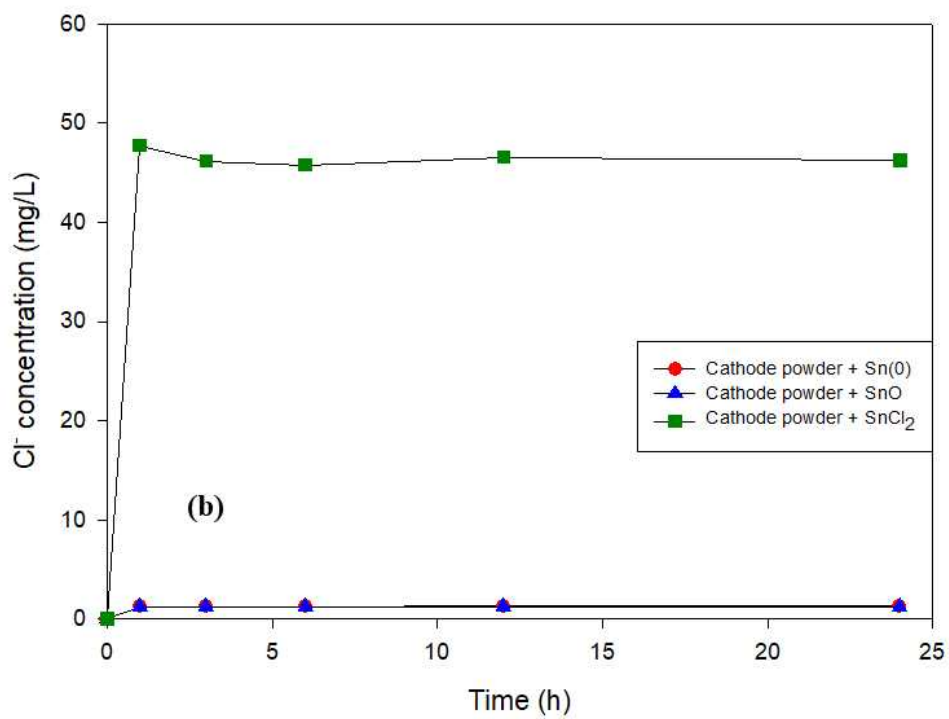
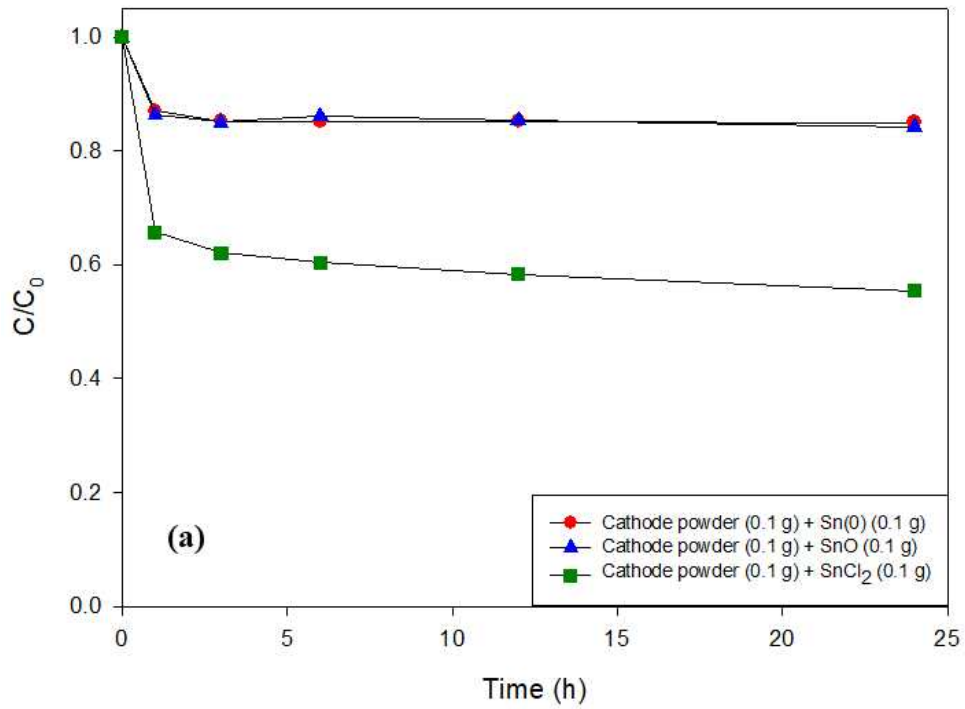


그림 4.9 Cathode powder 및 주석 함유물의 혼합 DCP 환원실험 결과
 ((a) DCP 제거 비교 (b) Cl⁻ 생성 비교)

표 4.11 Cathode powder 및 주석 함유물의 혼합 DCP 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Cathode powder + Sn(0)	8.75	9.99
Cathode powder + SnO	8.75	9.98
Cathode powder + SnCl ₂	8.75	6.26

표 4.12 DCP의 제거율에 따른 환원 및 흡착 비율 (그림 4.9)

	DCP의 제거율 (%)	환원 (%)	흡착 (%)
Cathode powder + Sn(0)	15	3	12
Cathode powder + SnO	16	3	13
Cathode powder + SnCl ₂	45	—	—

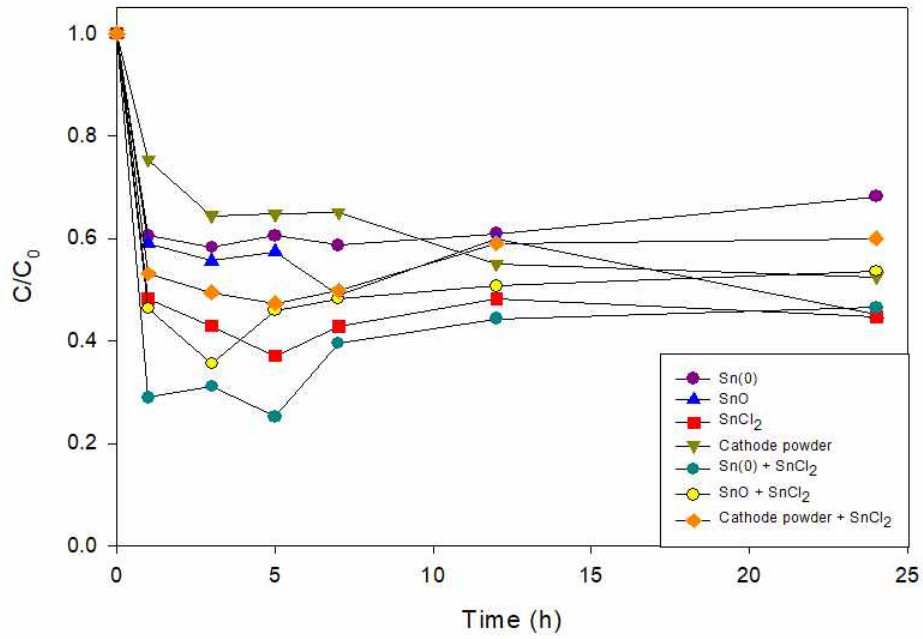


그림 4.10 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 결과

표 4.13 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Sn(0)	6.49	5.72
SnO	6.49	5.64
SnCl₂	6.49	1.78
Cathode powder	6.49	11.03
Sn(0) + SnCl₂	6.49	1.95
SnO + SnCl₂	6.49	1.90
Cathode powder + SnCl₂	6.49	2.19

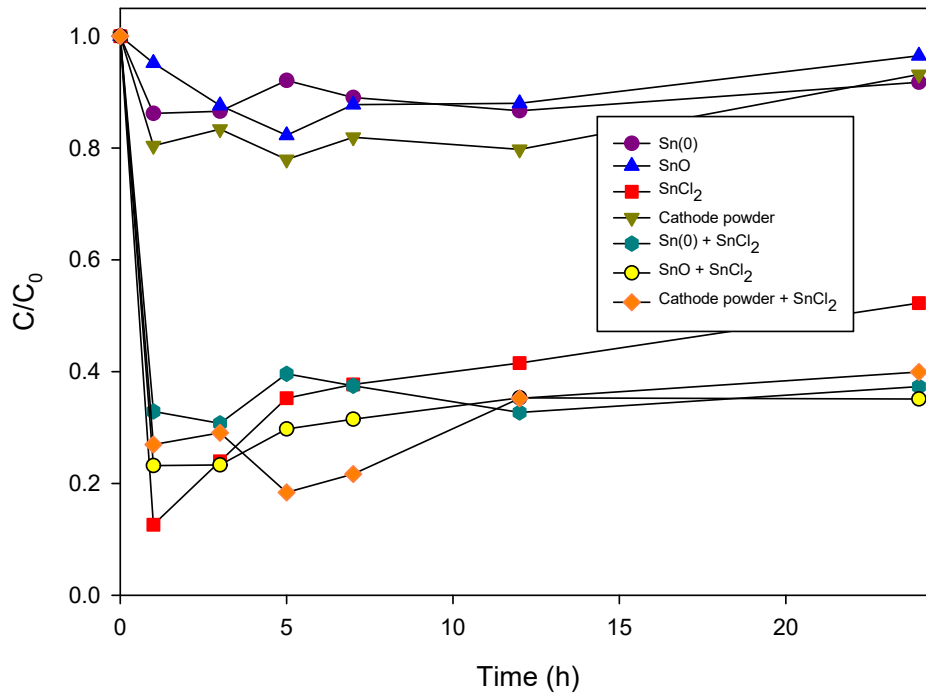


그림 4.11 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 결과 (HEPES buffer 사용)

표 4.14 Cathode powder 및 주석 함유물의 DCP 환원실험 전후 pH 변화 (HEPES buffer 사용)

	실험 전	실험 후
Sn(0)	7.56	7.67
SnO	7.56	7.67
SnCl₂	7.56	7.36
Cathode powder	7.56	7.74
Sn(0) + SnCl₂	7.56	7.37
SnO + SnCl₂	7.56	7.39
Cathode powder + SnCl₂	7.56	7.46

4.3 DNT 환원실험 결과

바이오차 기반 나노 망간 산화물, cathode powder 그리고 주석 함유물의 DNT 환원실험 결과는 그림 4.12~4.14 및 표 4.15~4.17을 통하여 나타내었다. 그림 4.12와 표 4.15는 전체 시료의 DNT 환원실험 결과 및 실험 전후 샘플들의 pH 변화이다. 실험 결과로 주석함유물을 제외한 coffee biochar, MnO_2 , 2wt% MnO_2 -biochar, 3wt% MnO_2 -biochar, cathode powder는 10~15%, Sn(0)와 SnO는 30%, SnCl_2 는 80%의 DNT 제거율을 나타내었다. Coffee biochar에 비해 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 제거율이 5% 정도 높은 것을 알 수 있다.

그림 4.13과 표 4.16은 cathode powder와 주석함유물의 혼합 DNT 환원실험 결과 및 실험 전후 샘플들의 pH 변화이다. Cathode powder와 Sn(0), cathode powder와 SnO의 혼합실험의 제거율은 20~30%로 그림 4.12에서의 cathode powder의 제거율과 같다. 그러나 Sn(0), SnO는 5% 정도 제거율이 떨어지는 것을 나타내었다. 따라서 Cathode powder와 Sn(0), SnO는 개별적으로 사용하는 것이 제거효율이 효과적이다. 반면에 cathode powder와 SnCl_2 는 거의 80%의 제거율을 보이고 있었다. 따라서 cathode powder와 SnCl_2 를 혼합하여 사용하는 것이 오염물질의 제거효율이 뛰어나다고 판단된다.

그림 4.14와 표 4.17은 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 환원제인 dithiothreitol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$, DTT)를 추가적으로 투입하여 DNT 환원실험의 결과 및 실험 전후 샘플들의 pH 변화를 나타내었다. 또한 본 실험에서는 HEPES buffer를 사용하여 solution의 pH를 7.4로 조절하고 진행하였다. 실험 결과, 추가적으로 환원제인 DTT를 첨가한 바이오차 기반 나노 망간 산화물들의 제거율이 기존 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 DNT 제거율보다 5~10% 정도 효과적으로 나타내었다.

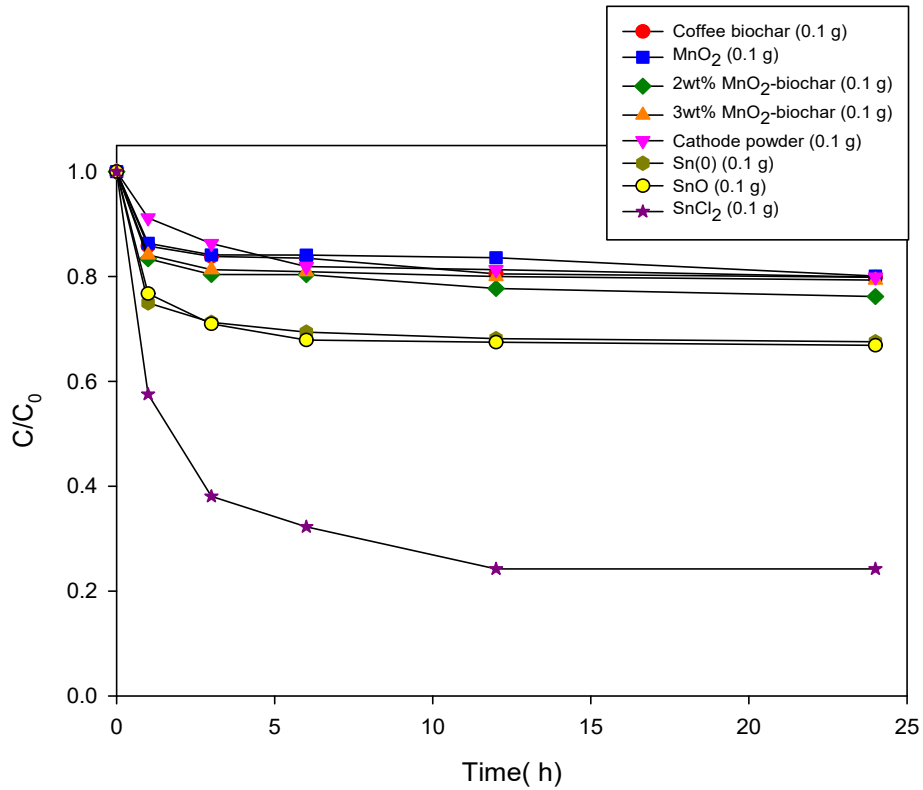


그림 4.12 전체 시료의 DNT 환원실험 결과

표 4.15 전체 시료의 DNT 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Coffee biochar	8.78	7.68
MnO ₂	8.78	7.84
2wt% MnO ₂ -biochar	8.78	7.68
3wt% MnO ₂ -biochar	8.78	7.60
Cathode powder	8.78	10.03
Sn(0)	8.78	7.56
SnO	8.78	7.50
SnCl ₂	8.78	2.44

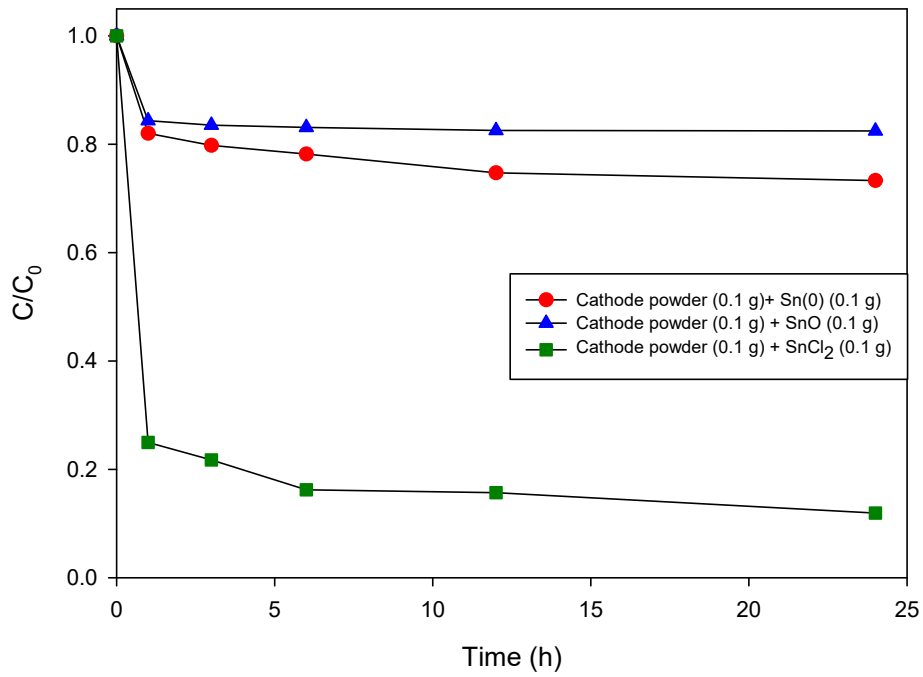


그림 4.13 Cathode powder와 주석 함유물의 혼합 DNT 환원실험 결과

표 4.16 Cathode powder와 주석 함유물의 혼합 DNT 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Cathode powder + Sn(0)	8.78	9.95
Cathode powder + SnO	8.78	9.87
Cathode powder + SnCl₂	8.78	5.16

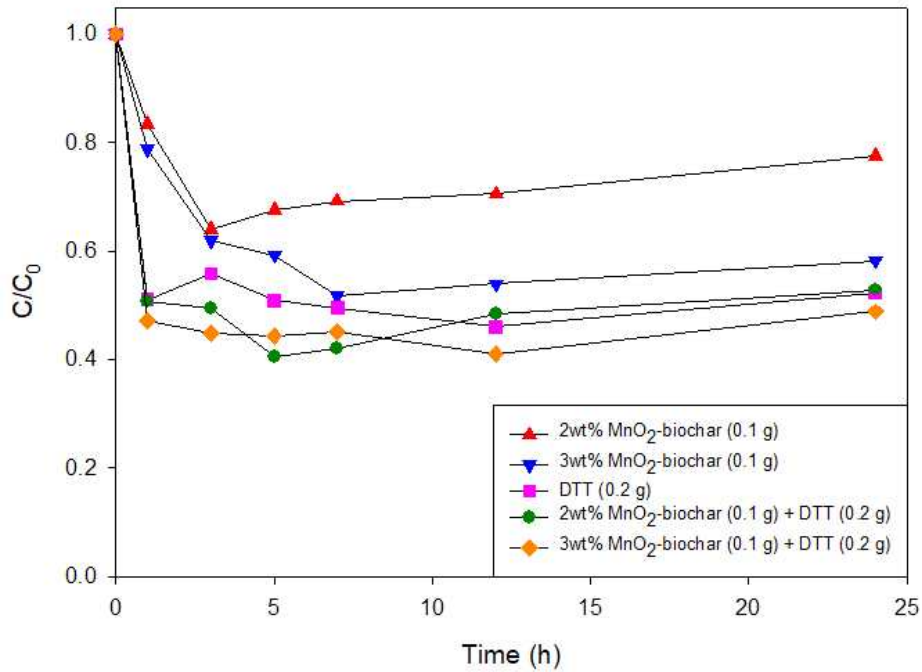


그림 4.14 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 DTT의 DNT 환원실험 결과 (HEPES buffer 사용)

표 4.17 바이오차 기반 나노 망간 산화물과 DTT의 DNT 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
2wt% MnO ₂ -biochar	7.38	7.52
3wt% MnO ₂ -biochar	7.46	7.49
DTT	7.46	7.46
2wt% MnO ₂ -biochar + DTT	7.46	7.43
3wt% MnO ₂ -biochar + DTT	7.46	7.45

4.4 Selenate 환원실험 결과

Selenate 환원실험은 총 2가지 실험방법을 사용하였다. 첫 번째는 solution인 selenate를 pH 조정 없이 그대로 사용한 것과 두 번째로는 selenate의 초기 pH를 4로 조정하고 환원실험을 진행하였다. 그림 4.15와 4.16에는 시간에 따른 selenate의 제거 결과를 보여주며 표 4.18과 4.19에는 실험 전과 실험 후의 샘플들의 pH 변화를 나타내었다.

실험결과, pH를 조정하지 않았을 때에는 cathode powder는 약 20%, Sn(0)는 약 5%, SnO는 약 7%, 그리고 SnCl₂는 완전히 제거되었다. 그에 반해 pH를 4로 조정하고 실험한 결과, cathode powder는 약 20%, Sn(0)는 약 7%, SnO는 약 8%, 그리고 SnCl₂는 pH 조절하지 않고 실험결과와 똑같이 완전히 제거되었다. SnCl₂과 cathode powder를 제외한 나머지 Sn(0), SnO는 pH가 낮을수록 제거율 1~2% 높다는 것을 알 수 있었다. 용액의 pH가 물질의 pzc보다 높으면 탈 양자화로 인해 음(-)이 된다. 대조적으로 용액의 pH가 pzc보다 낮으면 양(+)을 띄게 된다. 독성 음이온물질인 selenate는 이러한 특성으로 인해 pH가 pzc보다 낮게 되면 물질의 표면이 양(+)으로 바뀌기 때문에 음이온들이 더 효과적으로 흡착되어 제거된다는 것이다. 이러한 특징 때문에 제거율이 더 높아야하지만 변화가 없는 이유는 selenate의 pKa₁ = 7.31, pKa₂ = 3.0 이기 때문이다. 따라서 solution의 pH를 4보다 더 낮추어 실험을 하였을 시 제거율이 높을 것이다.

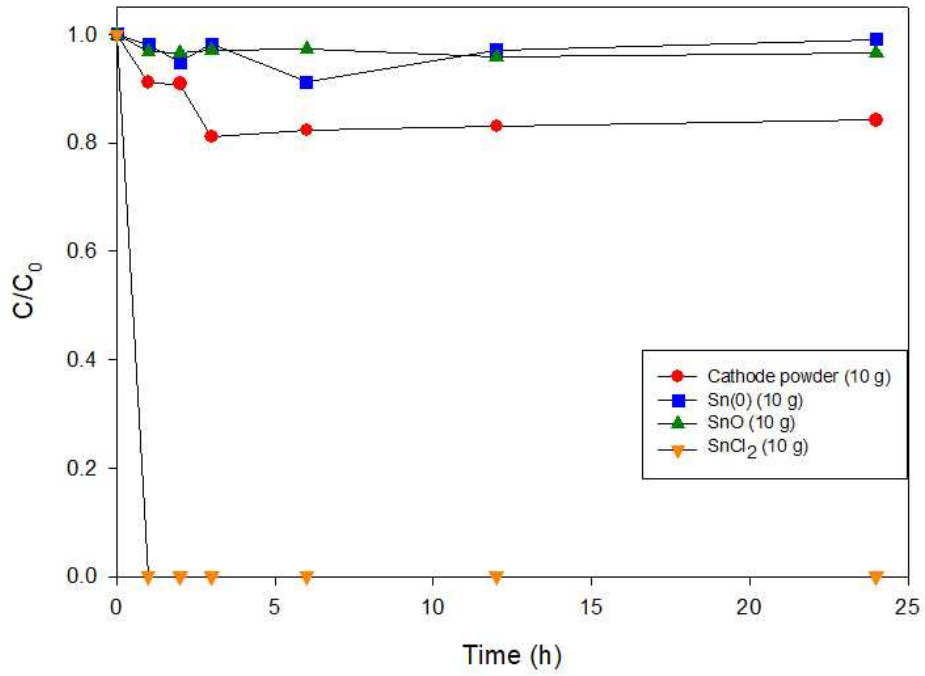


그림 4.15 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 결과

표 4.18 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Cathode powder	7.80	11.94
Sn(0)	7.80	8.31
SnO	7.80	7.89
SnCl₂	7.80	1.47

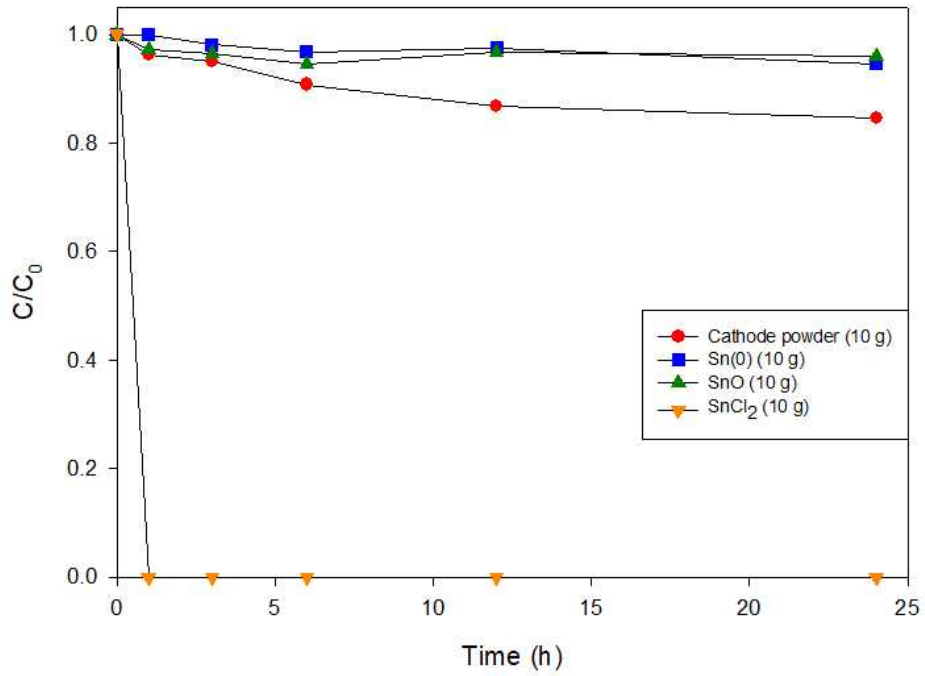


그림 4.16 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 결과 (pH 4로 조절 후 실험)

표 4.19 Cathode powder와 주석 함유물의 selenate 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Cathode powder	4.05	11.81
Sn(0)	4.05	5.47
SnO	4.05	5.52
SnCl₂	4.05	1.32

4.5 Chromate 환원실험 결과

Chromate 환원실험은 총 2가지 실험방법을 사용하였다. 첫 번째는 solution인 chromate를 pH 조정 없이 그대로 사용한 것과 두 번째로는 chromate의 초기 pH를 4로 조정하고 환원실험을 진행하였다. 그림 4.17과 4.18에는 시간에 따른 chromate의 제거 결과를 보여주며 표 4.20과 4.21에는 실험 전과 실험 후의 샘플들의 pH 변화를 나타내었다.

실험결과, pH를 조정하지 않았을 때에는 cathode powder는 약 40%, Sn(0)는 약 20%, SnO는 약 30%, 그리고 SnCl₂는 완전히 제거되었다. 그에 반해 pH를 4로 조정하고 실험한 결과, cathode powder는 약 40%, Sn(0)는 약 60%, SnO는 약 40%, 그리고 SnCl₂는 pH 조절하지 않고 실험결과와 똑같이 완전히 제거되었다. SnCl₂을 제외한 나머지 Sn(0), SnO, cathode powder는 pH가 낮을수록 제거가 5% 정도 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 그 이유는 selenate와 똑같이 용액의 pH가 물질의 pzc보다 높으면 탈 양자화로 인해 음 (-)이 된다. 대조적으로 용액의 pH가 pzc보다 낮으면 양 (+)을 띄게 된다. 독성 음이온물질인 chromate는 이러한 특성으로 인해 pH가 pzc보다 낮게 되면 물질의 표면이 양 (+)으로 바뀌기 때문에 음이온들이 더 효과적으로 흡착되어 제거된다는 것이다. Chromate의 pKa는 pKa1 = 5.9, pKa2 = 1.8이므로 pH를 4로 조정 한 실험의 결과가 pH 조정 없이 실험한 결과보다 제거율이 5% 정도 높게 나왔다는 것을 알 수 있다.

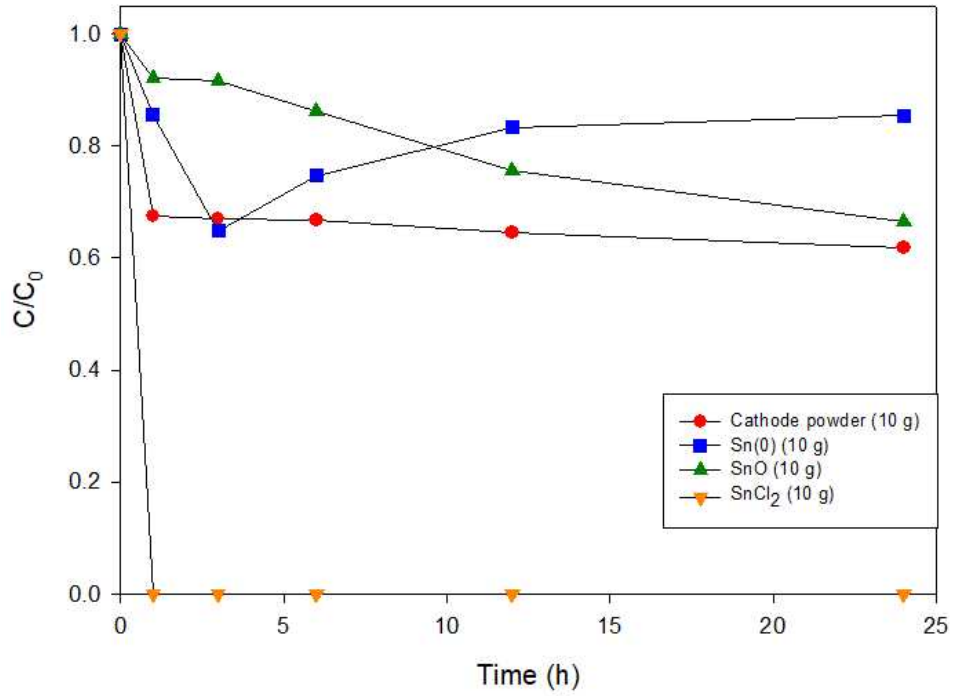


그림 4.17 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 결과

표 4.20 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 전후 pH 변화

	실험 전	실험 후
Cathode powder	7.68	11.86
Sn(0)	7.68	7.67
SnO	7.68	7.55
SnCl₂	7.68	1.47

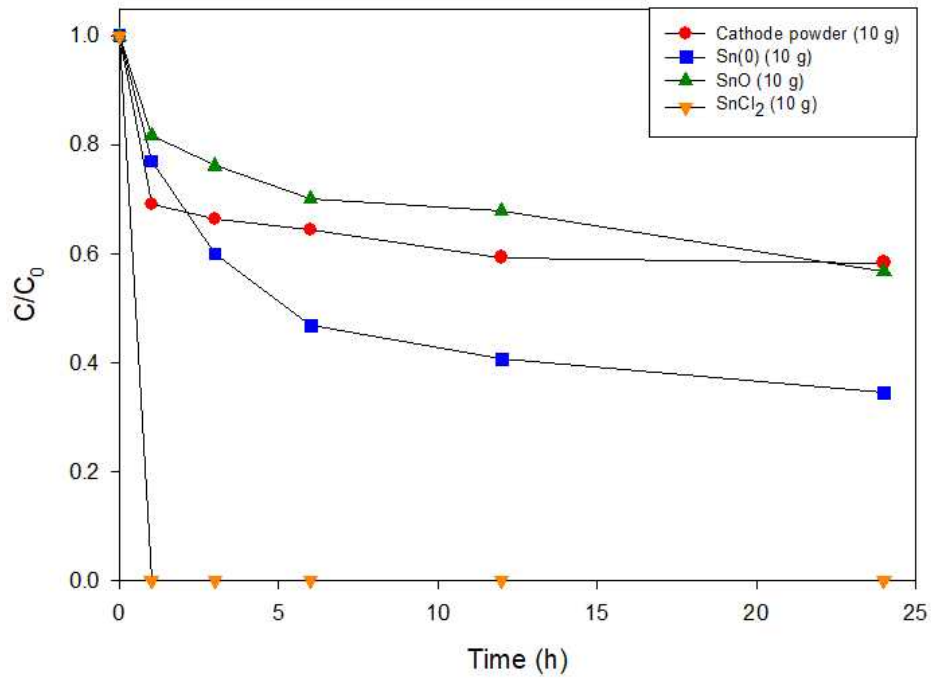


그림 4.18 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 결과 (pH 4로 조절 후 실험)

표 4.21 Cathode powder와 주석 함유물의 chromate 환원실험 전후 pH 변화 (pH 4로 조절 후 실험)

	실험 전	실험 후
Cathode powder	4.02	11.84
Sn(0)	4.02	5.84
SnO	4.02	5.61
SnCl₂	4.02	1.47

5. 결론

바이오차 기반 나노 망간 산화물과 주석함유물을 통해 유기오염물질 및 독성 음이온물질을 효과적으로 제거하기 위한 실험 및 연구한 결과, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. Triclosan 환원실험 결과, 커피 바이오차만 사용하는 거보다 바이오차 기반 나노 망간산화물이 제거율이 1~3% 뛰어나다는 것을 알 수 있으며 흡착 및 환원반응, 두 가지 방법으로 제거된다는 것을 확인하였다. 주석함유물의 경우, 양을 늘려도 제거율이 50~60%에서 늘어나지 않는 것을 보아 주석함유물 주위에 패시베이션 레이어가 생겨 더 이상 반응하지 않는다는 것으로 판단된다.
2. DCP 환원실험 결과, 커피 바이오차만 사용하는 거보다 바이오차 기반 나노 망간산화물이 제거율이 20% 이상 뛰어나다는 것을 알 수 있으며 흡착 및 환원반응, 두 가지 방법으로 제거된다는 것을 확인하였다. 혼합하여 사용했을 경우, cathode powder와 SnCl₂가 제거율이 45%로 가장 뛰어났으며 주석함유물과 cathode powder의 경우, HEPES buffer를 사용하지 않는 것이 제거율이 20% 정도 높다는 것을 알 수 있었다.
3. DNT 환원실험 결과, 커피 바이오차만 이용한 실험보다 바이오차 기반 나노 망간 산화물을 사용한 실험이 제거율이 5% 정도 향상된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 바이오차 기반 나노 망간 산화물에 환원제인 DTT를 섞으며 기존 바이오차 기반 나노 망간 산화물만 사용하였을 때에 비해 5~10% 정도 높게 제거된다는 것을 알 수 있었다.
4. Selenate 및 chromate 환원실험 결과, 독성 음이온물질의 제거율은 pH와 관련이 있다. 독성 음이온 물질의 경우, 용액의 pH가 물질의 pzc보다 높으면 탈 양자화로 인해 물질의 표면이 음(-)이 된다. 반면에 용액의 pH가 물질의 pzc보다 낮을 경우 물질의 표면이 양으로 바뀌어 제거율이 증가될 것으로 판단되었다. 따라서 solution의 pH를 낮추고 실험한 결과, SnCl₂를 제외한 Sn(0), SnO와 cathode powder는 제거율이 selenate에서 1~2%, chromate에서 5% 증가하였다.

6. 참고문헌

박종환, 김홍출, 김영진, 김성현, 서동철, “커피찌꺼기 biochar를 활용한 구리의 흡착특성”, 한국환경농화학학회지, 36(1), 22-28, 2017

김미형, 김건하, “폐목재를 이용한 바이오차 생산 및 토양적용의 환경평가”, 대한환경공학학회지, 36(7), 461-468, 2014

김인수, 이수진, 현승훈, “혐기성 조건에서 2,4-dinitrotoluene (DNT)의 생물학적 분해”, 대한환경공학회, 24(7), 1291-1299, 2002

김환익, 이명은, 강석태, 정재우, “활성탄에 의한 페놀 흡착의 열역학적 연구”, 대한환경공학회, 35(3), 220-225, 2013

서양곤, 김창준, 김대혁, “페타이어 열분해에 의한 카본블랙을 이용한 황화수소와 암모니아 제거를 위한 흡착제 개발”, 경상대학교 화학공학과/공학연구원, 한국청정기술학회, 21(2), 108-116, 2015

강기훈, 신현상, 남경필, “망간산화물에 의한 방향족 유기화합물의 산화-공유결합반응 및 이를 이용한 오염토양 정화기법”, 한국지하수토양환경학회지, 12(5), 115-123, 2007

김지성, 김일호, 이우미, 이혜인, 김석구, “Triclosan의 독성에 중금속이 미치는 영향-V.fischeri Assay 관련 내용 중심으로-”, 대한환경공학회지, 36(3), 153-161, 2014

최정학, 김영훈, “영가철 및 개질 영가철을 이용한 triclosan의 환원분해 특성”, 국제 환경 과학 저널, 26(7), 859-868, 2017

김기향, “산화-환원 개념과 정의에 관한 연구”, 한국교원대학교 교육대학원 석사학위 논문, 2016

손종길, “환경복원기술을 위한 흡착제와 촉매제로의 black carbon 연구”, 울산대학교 대학원 건설환경공학과 석사학위 논문, 2012

강승구, “함철물질(Fe-bearing materials)과 Persulfate($S_2O_8^{2-}$)를 이용한 2,4-Dinitrotoluene의 분해”, 울산대학교 대학원 건설환경공학과 석사학위 논문, 2009

손정인, “커피찌꺼기 및 폐플라스틱을 이용한 바이오차 제조 및 에너지 회수”, 울산대학교 대학원 건설환경공학과 석사학위 논문, 2021

고경열, “액상에서 오존처리 된 활성탄소섬유의 표면특성과 그의 크롬, 구리 흡착”. 충남대학교 화학공학과 박사학위논문, 2004

신동식, “염기성 가수분해와 아임계수 추출을 이용한 화약류 오염 토양의 처리”, 울산대학교 대학원 건설환경공학과 석사학위 논문, 2013

Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J. and Joseph, S., “Sustainable biochar to mitigate global climate change,” Nat. Commun., 1(56), 1-9, 2010

Lehmann, J., “A handful of carbon,” Nature, 447(10), 143-144, 2007

Rajesh Rajagopal, Kwang-Sun Ruy, “Influence of rare earth elements on porosity controlled synthesis of MnO_2 nanostructures for supercapacitor applications”, Electrochimica Acta, 265(1), 532-546, 2018

Leah J. Matheson, Paul G. Tratnyek, “Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal”, Environmental Science and Technology, 28(12), 2045-2053, 1994

ABSTRACT

Reductive treatment of organic contaminants using biochar-based nano manganese oxide and tin-containing materials

Do-gyeom Kim

Department of Civil & Environmental Engineering
Graduate School, University of Ulsan

This study aimed to remove organic contaminants using biochar-based nano-manganese oxide and tin-containing materials. It was assumed that organic contaminants could be effectively removed through the adsorption of biochar and the reduction by nano-manganese oxides-biochar composites. Two types of biochar-based nano-manganese oxides (2wt% nano MnO_2 -biochar and 3wt% nano MnO_2 -biochar), 3 types of tin-containing materials ($\text{Sn}(0)$, SnO , and SnCl_2), and cathode power were evaluated for the removal of triclosan, 2,4-dinitrotoluene (DNT), 2,4-dichlorophenol (DCP), and toxic anions (selenate and chromate).

The removal rate of triclosan by biochar-based nano manganese oxides was 1 to 3 percent higher than that of coffee biochar. It was found that the removal was due to adsorption and reduction reactions. Even if the amount of tin-containing materials increases, the removal rate was 50~60%. The removal rate was stopped due to the formation of passivation layers on the surface of tin-containing materials.

In the case of DCP, biochar-based nano manganese oxides had a higher removal rate than coffee biochar by about 20%. It could also be found that adsorption and reductive reactions were responsible for the removal of DCP. The removal rate of DCP by the mixture of cathode powder and SnCl_2 was the most effective showing 45%. In the case of mixture of tin-containing materials and cathode powder, the removal rate was about 20 percent higher than that of tin-containing materials.

The removal rate of DNT by biochar-based nano manganese oxides was about 5 percent more effective than that of coffee biochar. In addition, the results of the reductive experiment with biochar-based nano manganese oxides and reducing agent (DTT) were found to be 5~10% more effective than those without DTT.

In the case of selenate and chromate, the removal rate was related to pH. When the pH of the solution was reduced from neutral pH to 4, the removal of selenate and chromate was enhanced by 1~2% and 5%, respectively. Our results suggest that biochar-based nano manganese oxide and tin-containing materials could may effectively remove contaminants via sorption and reduction reactions.