



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

탄소 및 철 함유 물질과 perborate를
이용한 페놀의 산화

Oxidation of phenol by perborate in the
presence of carbonaceous and iron-bearing
materials

울산대학교 대학원
친환경 산업·에너지 자원 융합 전공
김준환

탄소 및 철 함유 물질과 perborate를
이용한 페놀의 산화

지도교수 오석영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022년 1월

울산대학교대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
김준환

김준환의 석사학위 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 01 월

국 문 요 약

탄소 및 철 함유 물질과 perborate를 이용한 페놀의 산화

울산대학교 대학원

친환경산업·에너지자원융합전공

김 준 환

본 연구에서는 perborate를 산화제로 사용하여 페놀과 반응시킬 때, 탄소 및 철 함유 물질을 촉매제로 첨가하는 고도산화처리 공정을 연구하였다. 페놀과 반응한 perborate는 탄소 및 철 함유 물질의 첨가로 활성화 되어 radical을 형성하고 페놀의 제거율을 촉진시킨다는 가설을 세웠고, 이를 규명하기 위한 회분식 산화실험을 진행하였다.

탄소 함유 물질로는 biochar, anode carbonaceous material (ACM), granular activated carbon (GAC), graphite를 사용하였다. biochar는 벧짚을 550 °C 온도에서 4 시간 열분해로 제조하였고, ACM은 자동차 페리튬이온 배터리를 회수하여 준비하였다. Perborate와 반응시킬 철 함유 물질로는 Fe(0)와 FeSO₄를 사용하였다. 회분식 실험을 통하여 시간에 따른 페놀 제거율 데이터를 얻었으며, high-performance liquid chromatography (HPLC)를 사용하여 분석하였다. 또한 tert-butyl alcohol (TBA), 1,4-benzoquinone (para-BQ), furfuryl alcohol (FFA), NaN₃를 사용한 quenching test를 진행하여 radical을 확인하였다. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) 분석에는 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) 와 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)를 사용하였다. 촉매반응으로 유리된 radical은 spin-trap제인 DMPO와 TEMPO에 반응해서 adduct를 생성하는데 이 물질을 EPR로 측정하였다.

Perborate만 첨가한 때의 페놀 농도는 10시간 이후 약 7.3%가 감소하였다. 그리고 탄소 함유 물질만 첨가하였을 때 페놀 농도는 교반 10시간 이후 biochar 28.3%, ACM 13.4%, GAC 53.8%, graphite 46.2% 감소하였고, 철 함유 물질만 첨가하였을 때는 Fe(0) 0%, FeSO₄ 1%가 감소하였다. 반면 perborate를 첨가해 반응시켰을 때의 페놀 농도는 biochar 36.0%, ACM 69.2%, GAC 52.9%, graphite 52.3%, Fe(0) 98.6%, FeSO₄ 98.8%씩 감소하였다. 결과적으로 GAC를 제외한 나머지 물질들

은 perborate를 첨가한 이후의 페놀 농도가 첨가하기 전보다 biochar 7.8%, ACM 55.8%, graphite 6.1%, Fe(0) 98.6%, FeSO₄ 97.8%가 증가하였다. Quenching test 결과 hydroxyl radical, superoxide radical, electron transfer를 확인하였다.

이 연구에서 탄소 및 철 함유물질이 perborate에 의해 페놀 제거를 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 본 연구는 perborate가 고도산화처리 공정을 위한 유용한 대체 산화제가 될 수 있다고 보며, 탄소 및 철 함유물질이 perborate를 효과적으로 활성화시키는 촉매가 될 수 있음을 시사한다.

차 례

국문 요약

목차

1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.1.1 연구배경	1
2. 이론적 배경	3
2.1 Sodium perborate	3
2.2 Carbonaceous materials	5
2.2.1 Biochar	5
2.2.2 ACM	7
2.2.3 GAC	8
2.2.4 Graphite	9
2.3 Iron-bearing materials	10
2.3.1 Fe(0)	10
2.3.2 FeSO ₄	11
2.4 화학류 오염물질	12
2.4.1 Phenol	12
2.5 Chemical reagents	13
2.5.1 Tert-Butyl alcohol(TBA)	13
2.5.2 1,4-benzoquinone(ρBQ)	13
2.5.3 Furfuryl alcohol(FFA)	14
2.5.4 NaN ₃	14
2.6 Spin trapping	15
2.7 Spin trapping reagents	16

2.7.1	5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)	16
2.7.2	2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMP)	16
3.	실험재료 및 실험방법	17
3.1	실험재료.	17
3.2	실험방법	19
3.2.1	회분식 실험	19
3.2.2	HPLC 분석 조건	20
3.2.3	Quenching test	22
3.2.4	EPR test	24
4.	결과 및 고찰	25
4.1	Phenol 농도 감소율	25
4.1.1	Carbonaceous materials	25
4.1.2	Iron-bearing materials	25
4.2	Quenching test 결과	27
4.2.1	Tert-Butyl alcohol(TBA)	27
4.2.2	1,4-benzoquinone(ρBQ)	28
4.2.3	Furfuryl alcohol(FFA)	29
4.2.4	NaN ₃	30
4.3	EPR test 결과	32
4.3.1	DMPO 분석	32
4.3.2	TEMP 분석	46
5.	결론	53

참고문헌	55
영문요약	57

그림 목차

그림 3.1 바이오차 제조방법	17
그림 3.2 회분식 실험 방법	19
그림 3.3 Phenol의 검량선	20
그림 3.4 Phenol retention time	21
그림 3.5 Quenching 실험방법	22
그림 3.6 EPR 실험방법	25
그림 3.7 회분식 실험 결과 phenol 감소율	26
그림 3.8 TBA quenching 실험 결과 phenol 감소율	27
그림 3.9 ρBQ quenching 실험 결과 phenol 감소율	28
그림 3.10 FFA quenching 실험 결과 phenol 감소율	29
그림 3.11 NaN ₃ quenching 실험 결과 phenol 감소율	30
그림 3.12 EPR blank	32
그림 3.13 EPR perborate	33
그림 3.14 EPR biochar 550°C	34
그림 3.15 EPR biochar 550°C and perborate	35

그림 3.16 EPR (DMPO) ACM	36
그림 3.17 EPR (DMPO) ACM and perborate	37
그림 3.18 EPR (DMPO) GAC	38
그림 3.19 EPR (DMPO) GAC and perborate	39
그림 3.20 EPR (DMPO) graphite	40
그림 3.21 EPR (DMPO) graphite and perborate	41
그림 3.22 EPR (DMPO) Fe(0)	42
그림 3.23 EPR (DMPO) Fe(0) and perborate	43
그림 3.24 EPR (DMPO) FeSO ₄	44
그림 3.25 EPR (DMPO) FeSO ₄ and perborate	45
그림 3.26 EPR (TMEP) blank	46
그림 3.27 EPR (TEMP-hcl) biochar and perborate	47
그림 3.28 EPR (TEMP-hcl) ACM and perborate	48
그림 3.29 EPR (TEMP-hcl) GAC and perborate	49
그림 3.29 EPR (TEMP-hcl) graphite and perborate	50
그림 3.29 EPR (TEMP-hcl) Fe(0) and perborate	51
그림 3.29 EPR (TEMP-hcl) FeSO ₄ and perborate	52

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

1.1.1 연구배경

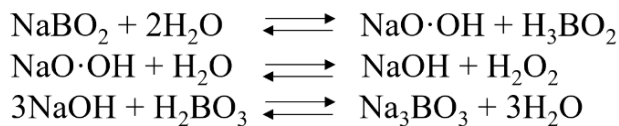
Sodium perborate는 흰색의 무취의 수용성 고체로 보관 운반이 안정적이며 다른 산소표백제, 세탁세제, 차아염소산 나트륨 및 기타 염소계 표백제보다 덜 강한 표백제로 염료, 식품의 분해가 덜하다. Sodium perborate는 물과 접촉하여 가수 분해 되어 과산화수소와 붕산염을 생성하는데, 이런 과산화물은 유럽을 비롯한 많은 지역에서 가장 많이 사용된다. 과산화수소는 초기에는 산업용 표백제로 섬유, 펄프, 제지산업에서 대규모로 사용되었으며 알칼리 매체에 의해 활성 중간체 과산화수소 음이온으로 전환된다. 이때 생성되는 산소 자유기 음이온(perhydroxyl anion)은 표백오염과 얼룩을 산화시킨다. 과산화수소의 일반적인 원천은 Sodium carbonate와 Sodium perborate로 Sodium perborate에서는 Sodium perborate · tetrahydrate ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 Sodium perborate · monohydrate ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)가 주로 사용된다. 최근 개발된 perborate은 저장 안정성을 증대시켰으며, 이들은 장기간 높은 온도의 저장에서도 분말 세제에 덩어리짐을 발생시키지 않아 대기 온도가 높은 국가의 세탁세제용 표백 성분으로 더욱 적합하다. (조완구 2008) 현재 우리나라에서는 산소표백제로써 perborate를 연간 500ton 정도를 생산하고 있으며 주로 의류용 세제로 충당하고 있다. perborate는 약 100년 전에 합성에 성공하였으나 그 용도의 개발은 20세기 중반에 이루어졌고 산업화는 용도의 수요에 따라 선진국에서만 수행되었다. 현재 미국, 캐나다 등에서는 세제용 표백제 그리고 가구의 청정제로는 Sodium perborate tetrahydrate가 주로 이용되고 있다. 이 표백제가 이들 나라에 주로 이용되고 있는 이유 중의 하나는 이 화합물의 안정성 때문이고 화합물이 안정하기 때문에 40~50°C의 온수에서 발생기 산소를 발생하여 표백 반응을 하게 된다. 이들 나라는 기온이 낮기에 일상생활에서 온수를 풍부하게 사용하는 점에서 장점이 된다. 이 화합물의 조성식이 표시

하고 있는 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에는 이론상으로 10.4%의 활성산소가 함유되어 있고 이 활성산소가 유색 물질을 산화하여 표백할 수 있게 되고 주로 섬유유질을 표백하는데 많이 이용되고 있으나 제품의 형태를 변경하여 탈취제, 청결제, 살균제, 또 각종 약품 재료의 원료로 이용되기도 한다. 이 perborate 제품이 percarbonate 표백제보다 좋은 평가를 받고있는 점은 온수에서 발생하는 활성산소의 양이 많고 그 수용액이 약한 알칼리성을 띄우고 있으며 탄산가스가 희박한 공기 중에서 매우 안전하게 지속적으로 존재할 수 있기 때문이다. 그리고 250°C 정도로 온도를 높여도 결정수 3개를 잃어버리고 무수염으로 변하나 원래의 표백능력은 잃지 않는다. (박로학 1998) 본 연구에서는 이런 perborate를 carbonaceous material인 rice-straw biochar, anode carbonaceous materials (ACM), GAC (granular activated carbon), graphite 그리고 iron-bearing materials인 Fe(0), FeSO_4 에 반응 및 활성화시켜 페놀의 농도를 줄임으로써 산화력 증감을 비교하고자 하였고, 반응으로 생긴 radical과 singlet oxygen, electron transfer를 확인하고 perborate를 이용한 AOP공법의 개량 가능성을 평가하고자 한다.

2장 이론적 배경

2.1 Sodium perborate

산소가 어떤 화합물과 반응 할 때는 그 반응물질이 무기물이든 유기물이든 간에 화학당량 이상으로 결합하여 소위 과산화물을 형성하는 경우가 매우 흔하다. 이 과산화물에 함유한 산소는 불안전하게 결합 되어 있어 쉽게 모체에서 원자 상태로 빠져 나와서 이웃에 있는 다른 물질을 공격하여 결합, 그 이웃 물질을 조성이 다른 산화물로 변화시킨다. 이 과정이 바로 산화표백이다. 대부분의 유색 물질은 불포화 상태가 많은데 이 불포화 물질에 산소가 결합하여 포화물질로 만드는 것이 바로 탈색 또는 표백의 현상이라고 할 수 있다. Sodium perborate를 합성할 때 활성산소의 발생 기구를 적어보면 다음과 같다.

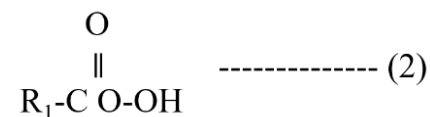


또 유기화합물에 있어서도 같은 반응 기구를 나타낸다.

에서 R1, R2는 Alkyl기이며 여기에 활성산소 화합물이 반응하면

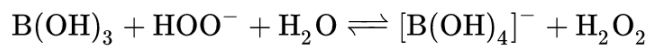
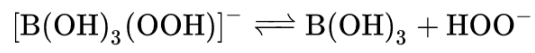
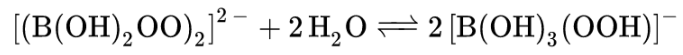


인 percarboxylic Acid (2)로 변하고 이 과산화물이 활성산소를 내놓고 다시 (1)로 변하여 간다.



Sodium perborate는 물과 접촉하면 가수분해되어 과산화수소와 borate를 생성한다. 보다 정확히 말하면, 순환 음이온은 2개의 음이온 $[\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})]^-$ 으로 수화되며, 그 음이온은 borate $\text{B}(\text{OH})_3$, 과산화수소

H₂O₂, 하이드로퍼옥실 음이온 HOO⁻, tetrahydroxyl borate 음이온 [B(OH)₄]⁻과 평형 상태가 된다.



2.2 Carbonaceous materials

2.2.1 Biochar

바이오차는 탄소를 격리하고 토양 특성을 향상시키기 위해 고의적으로 생산된 탄화 유기물이다. (Lehmann and Joseph 2009). 바이오차는 바이오매스의 탄화로부터 얻어진 고체 물질이다.

바이오차는 안정한 고정 탄소, 불안정한 탄소와 휘발성혼합물, 수분 및 재 성분 등으로 구성되었다. 바이오차의 탄소 성분은 오랜 기간 동안 안정하기에 장기간 탄소 제거에 효과적이다. 바이오차 공극의 크기와 패턴은 공급재료의 성분과 바이오차 형성과정의 온도에 좌우된다. 열분해과정에서 수소와 산소는 초기에 물에 의해 소실되고, 탄화수소, 고 타르 증기, 일산화탄소와 이산화탄소가 형성된다. 바이오매스 질소는 휘발되고, 칼리와 염소는 상대적으로 저온에서 증발된다. 축분 바이오탄은 작물잔사바이오차에 비하여 더 많은 질소가 함유되었다. 비록, 작물 바이오차 공극구조가 보다 잘 구성되었다고 하더라도, 축분 바이오차 비료성질과 중금속 흡수성이 우수하다. 박테리아, 균류 등이 공극에 들어가면 바이오차 효율이 감소된다. (홍지형 2018)

다양한 온도에서의 탄화는 무한하고 다양한 바이오차를 생성한다. 바이오차는 적은 산소 환경에서 바이오매스의 열분해(Pyrolysis)로 만들어지는데, 열분해(Pyrolysis)는 산화제가 전혀 없거나 제한된 조건으로 열·화학적으로 분해하는 것이다. 열분해 동안 바이오매스의 복잡한 탄화수소 분자는 상대적으로 작고 단순한 가스, 액체 및 숯의 분자로 분해된다. 열분해의 생산물은 고체 (주로 숯 또는 탄소), 액체 (타르 중 탄화수소 및 물), 가스 (CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 등)로 생성된다. 이들은 가열 속도와 바이오매스가 도달한 최종 온도를 포함한 여러 요인에 따라 생산 비율이 달라진다. 가열 속도에 따라, 열분해는 크게 느린 열분해와 빠른 열분해로 분류 될수 있다.

열분해 온도는 바이오차 특성에 영향을 미치는 필수적인 열역학적인 변수이다. 바이오차의 구조와 성질은 열분해 온도에 크게 좌우된다. 표면적, 재 성분 및 바이오차 산도 등은 온도 증가로 바이오차 수율은 감소되지만, 바이오매스에서 크게 늘어난다. 가열속도는 합성 가스와 바이오 구조에 중요한 영향을 미치는 요소이다. 보다 높은 가열속도(500°C/s)와 최적 공급재료 처리온도는 바이오오일 생산을 증대하나, 낮은 가열속도

(20°C/s)와 낮은 온도는 바이오차 생산에 좋다. 낮은 열분해 온도 (200~250°C)와 낮은 가열속도는 바이오차 생성에 좋으나, 높은 열분해 온도와 낮은 가열속도는 바이오매스를 가스화하는데 지속시간이 길어지게 된다. 열분해 중간온도(500~550°C)와 높은 가열속도 및 단기간 증기체류 시간은 바이오오일 산물 수율을 최대화한다. 본 연구에는 산소를 제거한 질소 환경에서 볏짚을 550°C 온도에서 4시간 열분해(Pyrolysis) 진행하여 biochar를 제조하였다. (최용주 2017)

2.2.2 Anode Carbonaceous Materials (ACM)

리튬 이온 배터리의 음극재로는 탄소 계 재료, 실리콘 계 재료, 주석 계 재료, 금속산화물 등이 개발되고 있다. 그리고 수년간의 개발 끝에 탄소재료가 가장 성공적인 음극재료가 되었다. 탄소 재료의 C원자에 대한 혼성화에는 일반적으로 세 가지 유형이 있다. 일반적으로 하이브리드 오비탈 기반 탄소재료(예들 들어 폴리아세틸렌, 탄화수소)는 이온의 삽입/추출이 가능한 규칙적인 구조를 형성하기 어려운 재료이므로 이온 배터리의 음극재료로는 거의 사용되지 않는다. 혼성화 탄소재료는 벌집구조의 탄소 원자의 평면시트를 기본단위로 하고 있고 이러한 기본단위로 인해 규칙적인 형성을 보이거나 무질서한 형성을 보인다. 이 오비탈 하이브리드 탄소 원자는 X-ray diffraction (XRD), Raman, Transmission electron microscopy (TEM), 질소 흡착 측정 등으로 측정되는 다양한 구조를 가진 탄소 재료를 형성한다. 이러한 다양한 구조는 에너지 저장 및 변환에 적용 할 수 있도록 한다. 이 구조적 정보는 일반적으로 리튬, 나트륨, 칼륨과 같은 알칼리 금속 이온을 특징으로 하며 이러한 물질에 가역적으로 삽입이 가능하다. (Ruida Ding 2020)

2.2.3 Granular activated carbon (GAC)

활성탄 흡착은 낮은 농도에서도 유기물 부착에 강한 친화력을 가지고 있어 유기물 제거에 널리 적용되어 왔다. 입자활성탄(Granular activated carbon)GAC은 흡착 표면적이 넓어 다양한 유기 오염 물질을 제거하는데 가장 적합한 흡착제 중 하나이다.(Nishijima et al., 1997). 따라서 GAC흡착 시스템은 다양한 목적으로 재사용하는 하수처리장에서 고품질의 폐수를 생산하는데 적용된다. 그러나 GAC는 높은 흡착력을 가지고 있더라도 유기 오염물질이 흡착되어 사용 가능한 흡착점이 소진 되면 짧은 시간동안만 GAC의 흡착을 유지 할 수 있다. (Aktas and Cecen, 2007). 활성탄의 일반적인 흡착 원리로는 용액 안에 있는 용해 물질을 흡착제의 표면에 모이도록 하는 공정으로 그 반응은 3단계로 이루어진다. 첫 번째 단계는 이동과 확산에 의하여 유기물질이 물을 통해 그 반응은 3단계로 이루어진다. 첫 번째 단계는 이동과 확산에 의하여 유기물질이 물을 통해 고액경계면까지 이동하는 것이고, 두 번째 단계는 유기물질이 흡착제의 공극을 통해 분산되는 단계이며, 세 번째 단계는 확산된 유기물질이 입자의 미세공극의 표면 위에 흡착되는 단계이다. 흡착이 가능한 표면적은 입자의 외부표면과 더불어 공극표면도 포함되어 실제로 공극 표면적이 입자의 표면적보다 훨씬 크고, 대부분의 흡착은 공극 표면적에서 일어나게 된다. (유원철 2015)

입상 활성탄은 먹는 물에서의 유기물질, 소독부산물 전구물질, 맛·냄새 물질 등의 흡착제거에 널리 사용되고 있다. 입상활성탄 세공구조는 작고 비극성 화학물질의 흡착에 유용하지만, 흡착능력의 한계가 있으므로 소각, 매립, 또는 열적으로 재생하여 이용할 수 있다.

입상활성탄 처리는 단순히 흡착능력만을 평가할 경우 매우 우수할 수 있으나 염소소독전 최종처리수로서 여과능력까지 평가할 경우에는 세균의 안전성과 밀접한 관계가 있는 탁도와 입자 수까지도 고려해야 한다. 특히 부착세균에 의해 유기물 제거효과가 탁월한 생물활성탄으로 운영될 경우 누출될 수 있는 세균균집에 대한 대책마련도 필요하다. 따라서 입상활성탄 공정을 운영하면서 주기적으로 입상활성탄의 물성특성(비표면적, 세공용적, 입도분포, 경도, 요오드 흡착력 등), 수질특성(TOC, 부착세균, 탁도, 입자 수 등)을 평가하여 입상활성탄 공정의 효율적인 운영관리방안을 마련해야 한다. 입상활성탄 공정의 주기적인 물성특성 분석결과와 수질적인 면에서의 유기물질인 TOC, 탁도, 입자, 부착세균에 대

한 결과는 입상활성탄지의 역세척에 대한 주기와 방법결정에 중요인자로 사용될 수 있으며 입상활성탄의 재생이나 교체 시 기초데이터로도 활용될 수 있다. (백영애 2011)

2.2.4 graphite

graphite는 탄소섬유, 활성탄소, 탄소나노튜브, 그래핀, 카본블랙 등 탄소소재 중에서 가장 활용도가 높은 중요한 탄소재료이다. 고온에서 생산된 탄소를 한 번 더 고온에서 가열시켜 생산한 것이 graphite 이다. 평범한 탄소에 비해 고온에서 생성되어서 열에 강한 특징이 있다. 대부분의 용융 화합물에 응착하지 않으며 자체 운환성이 뛰어나 가공성이 용이하다. 강도는 온도가 올라감에 따라 증가하며 상온에서부터 2500°C까지 강도가 2배정도 증가하는 특성을 가진다.

2.3 Iron-bearing materials

2.3.1 Zero-valent iron (Fe(0))

Fe²⁺ 또는 Fe³⁺ 형태로 쉽게 산화되어 전자를 방출하고 각종 유기 및 무기 화합물을 변형시킬 수 있는 물질이며 Fe(0)를 이용한 화학적 오염 물질 처리기술은 폐철을 재활용함으로써 친환경적이고 비교적 저렴한 가격으로 이용할 수 있기 때문에 Fe(0)를 이용한 연구가 활발히 진행 중이다. Fe(0)를 이용한 환원기술은 환경적으로도 유해한 생성물을 배출하지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 1990년대부터 환경 분야에 많이 적용되기 시작하였다. 특히 TCE나 PCE 등으로 오염된 토양 지하수처리를 위한 반응벽체 기술로 많이 활용되고 있는 상황이다. (김동욱 2014) Fe(0)은 용존 산소와의 부식 반응을 통해서 2가철 이온과 과산화수소를 생성하며, 이러한 생성물들은 펜톤반응(Fenton reaction)을 통해서 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$, $E_0[\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}] = +2.8 \text{ VNHE}$)을 발생시켜 오염물질을 산화시킬 수 있다(Buxton et al., 1988; Joo et al., 2004; Roy et al., 2003) 영가철의 산화반응을 상세히 설명하면, Fe(0)은 산소를 물로 바꾸는 4⁻전자 산화반응으로 나타낼 수 있지만, 실제적으로는 두 단계의 2⁻전자 산화반응이 단계적으로 일어난다고 제시된 바 있다(Zececic et al., 1989; Zececic et al., 1991). 이 경우 과산화수소 (H₂O₂)가 반응 중간체로 발생되는데 생성된 과산화수소는 Fe(0)와 다시 반응하지 않고 2가철(Fe²⁺)과 반응하게 되면 수산화라디칼이 발생된다. (김학현 2013)

2.3.2 FeSO₄

응집제로 널리 쓰이며 화학식은 FeSO₄·7H₂O 이고 소석회와 함께 사용하여야 하며 고탁도의 원수에 적합하므로 경제적이다. 플록은 무겁고 수온이나 pH변화에 의한 영향이 적다. 최적 pH는 8.5~11로 높다. 일반적으로 알려져 있는 것은 칠수염으로서, 녹반(綠攀)으로 산출된다. 청록색의 결정, 수용액 중에서는 알칼리와 반응하여 수산화제일철이 되고, 또 용존 산소에 의해 산화되어 황갈색의 제이철의 침전을 일으킨다. 이 응집 침전 작용을 이용하여 응집제로 쓰여 진다.

2.4 화학류 오염물질

2.4.1 Phenol

페놀은 의학, 석유화학, 제지, 목재가공 등 다양한 산업분야에서 배출되는 폐수에 포함되어 있다. 국내 산업폐수 중 페놀과 같은 유해유기물 등을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200만 톤 이상 배출되고 있다. 페놀은 벤젠고리를 가진 난분해성 성질을 지닌 물질로서 고농도로 존재할 경우 기존의 생물학적 처리로는 제거가 어렵다. 페놀은 0.005 mg/L 정도의 매우 낮은 농도에서도 불쾌감을 유발하고, 공정에 따라 다양한 화합물로 재생성 된다. (김환익 등, 2013).

페놀류의 경우 살충제, 플라스틱, 황산화제, 목재 가죽, 방식, 등의 산업에서 광범위하게 사용되며 페놀류 화합물들은 어디에나 존재할 수 있는 화합물로 물 흡, 시료의 잔류물로부터 쉽게 찾을 수 있다. 이것들의 지속성과 독성 때문에 일차 공해물질로 분류되고 법적으로 명시되어 있다 (김석중 등, 2007). 페놀의 aromatic ring의 H⁺에 Cl⁻이 치환되어 있는 형태의 클로로페놀은 펄프 및 제지분야 및 살균과정을 통해 주로 형성되며, 강한 독성을 가지는 난분해성 물질이다 (심승보, 2009). 특히 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol은 미국 환경청 (USEPA)에서 분류한 수질 중, 우선 독성 오염 물질 (priority toxic pollutants)에 속해있는 강력한 발암성 물질이다 (USEPA, 2002). 특히 페놀계 화합물 중에서 할로겐 원소인 염소가 치환되어 있는 chlorophenol은 안정적인 구조로 인해 반응성이 낮아 쉽게 분해되지 않는 것으로 알려져 있다. (Tobajaset al., 2012).

2.5 Chemical reagents

2.5.1 Tert-Butyl alcohol(TBA)

Tert-Butyl alcohol(TBA)은 일반적으로 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)을 산화가 불활성인 형태로 변환한다. 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)은 가장 반응성이 큰 자유 라디칼 중 하나이며 자연 및 공학적 환경 과정에서 유기 오염물질을 산화, 분해하고 무기 이온의 전자를 전달하는 중요한 역할을 한다. 산화 반응에 대한 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)의 기여도를 정량적으로 결정하기 위해 일반적으로 Tert-Butyl alcohol(TBA)과 같은 특정 스캐빈저를 추가하여 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)의 효과를 제거한다. (Zhenwei Gao 2021)

2.5.2 1,4-benzoquinone(ρBQ)

주로 광생성된 전자와 정공의 산화환원 반응은 반응성 종 하이드록실 라디칼($\text{HO}\cdot$) 및 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼($\text{O}_2\cdot^-$)의 형성으로 이어질 수 있다. 1,4-benzoquinone(ρBQ)은 $\text{O}_2\cdot^-$ 라디칼의 역할을 결정하는데 자주 사용되는 화합물이다. 정량적으로 1,4-하이드로퀴논(H_2Q)으로 환원되며, 그 분해는 $\text{O}_2\cdot^-$ 라디칼에 의한 것이다. (Orsolya Fonagy 2021) 일반적으로 1,4-benzoquinone(ρBQ)과 같은 특정 스캐빈저를 추가하여 하이드록실 라디칼($\text{HO}\cdot$)과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼($\text{O}_2\cdot^-$)의 효과를 제거한다.

2.5.3 Furfuryl alcohol(FFA)

광화학과 관련하여 singlet oxygen은 1977년 Zepp 의해 햇빛에 쬐인 지표수에서 잠재적으로 중요한 종으로 처음 인식되었는데, 이 singlet oxygen은 살균제 propiconazole 및 sulfonamide 그룹에 속하는 항생제와 같은 잘 알려진 미세 오염물질의 광분해 하는데 기여한다. 또한 광화학적 분해를 담당하는 주요 반응성 종인 것으로 밝혀져있다. 1984년 Haag et al. Furfuryl alcohol(FFA)의 사용을 제안했으며 그 이후로 singlet oxygen에 대한 표준 probe 분자가 되었다. FFA가 우수한 데에는 몇 가지 이유가 있다. (1) 이상적인 singlet oxygen 프로브에 대한 몇 가지 기준은 수용성이어야 한다. (2) 선택적으로 singlet oxygen과 높은 비율 상수로 반응해야 한다. (3) 작동 파장의 빛을 흡수하지 않아야 한다. (4) 물리적으로 singlet oxygen 또는 증감제 삼중항(sensitizer triplets)을 소멸시키지 않아야 한다. (5) 안정적인 제품을 형성해야 한다. (6) 어두운 조건에서 무기한 안정적이어야 한다. FFA는 이러한 모든 요구 사항을 충족한다. 또한 상업적으로 이용 가능하고 저렴하며 크로마토그래피 특성이 우수하다. (Elena Appiani 2017) 일반적으로 Furfuryl alcohol(FFA) 첨가하여 singlet oxygen 효과를 제거한다.

2.5.4 NaN₃

아지드화 나트륨(sodium azide, NaN₃)은 흰색 혹은 무색으로 맛도 없고 냄새도 없으며 매우 물에 잘 녹는 물질이다. 이 물질은 주로 실험실에서 세균발육 저지를 위한 화학 보존액으로 사용되고 있으며, 질소 가스를 생성시키는 특성이 있어 자동차 에어백의 재료로 사용된다.

일반적으로 azide 이온은 singlet oxygen의 강력한 물리적 quencher이며 산화 과정에서 singlet oxygen이 관여되었음을 나타내기 위해 자주 사용된다. Azide에 의한 singlet oxygen의 quenching에 대한 속도 상수(k(q))는 다른 기질에 의한 quenching에 대한 k(q) 값을 계산하기 위한 표준으로 일상적으로 사용된다. (M. Y. Li, C. S. Cline 2001) 본 연구에서는 singlet oxygen의 효과 제거와 electrons transfer의 방지를 위해 아지드화 나트륨(sodium azide, NaN₃)을 사용하였다.

2.6 Spin trapping

Spin trapping은 electron paramagnetic resonance (EPR)을 사용하여 수명이 짧은 자유 라디칼을 검출하고 식별하기 위해 사용되는 분석 기술이다. Electron paramagnetic resonance (EPR)은 자유 라디칼의 짝을 이루지 않은 전자와 같은 paramagnetic 종을 감지한다. 그러나 라디칼의 반감기가 짧아서 EPR로 감지할 수 없는 경우 Spin trap으로 알려진 화합물을 사용하여 라디칼 생성물과 반응하여 안정적인 부가물 (adduct)을 형성한다. 그 부가물(adduct)은 EPR 분광법으로 검출할 수 있는 paramagnetic resonance 스펙트럼을 가진다.

2.7 Spin trapping reagents

짧은 반감기를 가진 라디칼을 검출하기 위해 사용되는 화합물로 라디칼과 반응하여 electron paramagnetic resonance (EPR)이 감지할 수 있는 adduct를 형성한다.

2.7.1 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)

5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide는 5,5-Dimethyl-1-pyrroline의 N-oxidation에서 생성되는 5,5-dimethyl-1-pyrroline 부류이다. Enzymatic acetaldehyde 산화에 의해 형성된 라디칼 연구를 위한 스핀 트랩으로 사용된다. 신경 보호제 및 스핀 트래핑 시약의 역할을 한다. 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide는 $\cdot\text{OH}$, O_2 과 반응하여 electron paramagnetic resonance (EPR)로 검출될 부가물(adduct)을 생성한다.

2.7.2 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone (TEMP-Hcl)

2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone는 singlet oxygen과 반응했을 때 electron paramagnetic resonance (EPR)로 검출된 부가물(adduct)은 TEMPO의 스펙트럼을 보인다.

3. 실험재료 및 실험방법

3.1 실험재료

실험에 사용된 재료는 바이오매스를 열분해하여 바이오차 (biochar)를 제조하기 위해 볏짚을 알루미나 보트 (alumina boat) 용기에 담고 질소 가스로 산소유입을 차단한 전기로 (DTF-80300-TF)에 투입하여 열분해를 개시하였다. 열분해 온도는 550 °C 조건에서 2시간 동안 1000 cc/min 의 질소 가스를 주입하여 열분해를 진행하였다. 열분해 후 얻어진 시료는 상온에서 식힌 후 준비하였다. (손정인 2021)

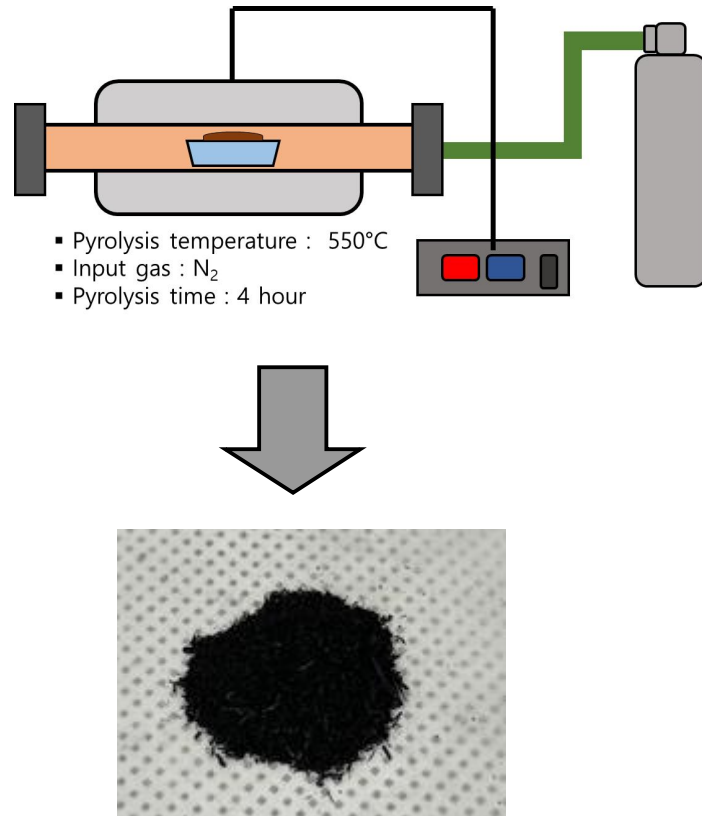


그림 3.1 바이오차 제조 방법

Anode carbonaceous materials (ACM)은 자동차 페리튬이온배터리에
서 회수하여 준비하였고, Granular activated carbon (GAC)는
CHARCOAL ACTIVATED , GRANULAR CP 500G OCI 제품으로 구입
하였다. Phenol (C_6H_5OH 99%) Iron(II) sulfate heptahydrate
($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)는 DAEJUNG에서 구입하였고, Iron 99% powder, -70
mesh (<212 μm)(Fe(0))는 ACROS에서 구입하였다.

Sodium perborate tetrahydrate (purum p.a. $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 96%),
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidone hydrochloride (TEMP)
($C_9H_{17}NO \cdot HCl$ 98%)와 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)
($C_6H_{11}NO \geq 97\%$)는 SIGMA-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 회분식 실험

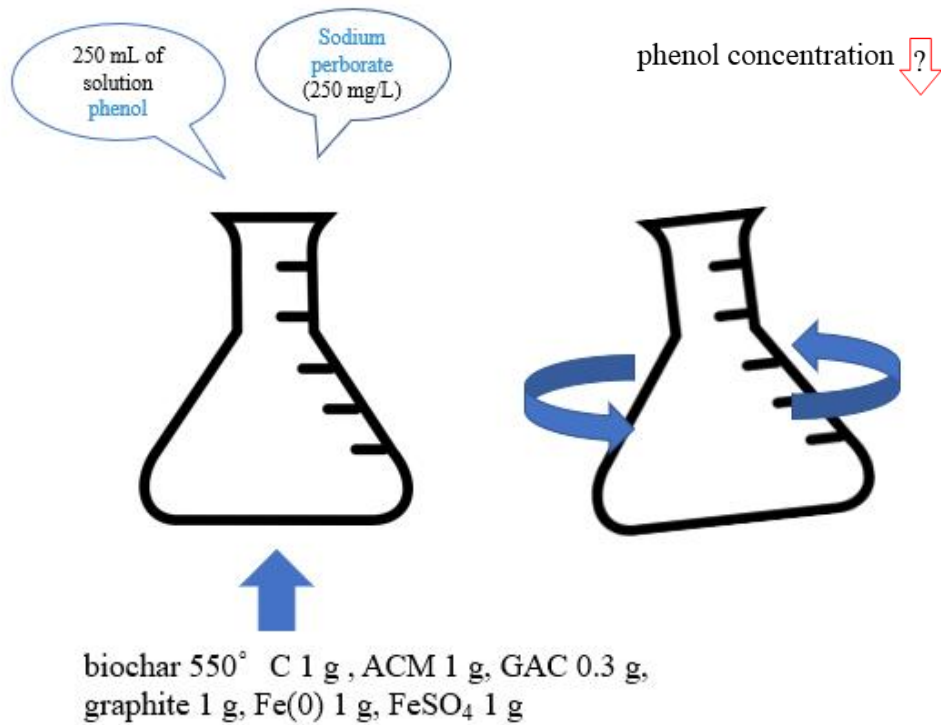


그림 3.2 회분식 실험방법

Erlenmeyer flask 500 mL을 실험에 사용될 Carbonaceous materials 과 Iron-bearing materials 샘플 수만큼 준비하고 phenol (C_6H_5OH 99%) 250 mg/L를 준비한다. 각 플라스크에 phenol 250 mL, biochar 550°C 1 g, Anode carbonaceous materials (ACM) 1 g, granular activated carbon (GAC) 0.3 g, graphite 1 g, Fe(0) 1 g, FeSO₄ 1 g을 넣고 sodium perborate tetrahydrate (purum p.a. NaBO₃·4H₂O 96%) 250 mg/L를 첨가하였다. 반면 sodium perborate를 첨가하지 않은 대조군도 동시에 실험을 진행하였다. 컨트롤 샘플로 sodium perborate만을 첨가한 용액도 준비하였다. 실험 진행은 산소가 있는 실온 환경에서 교

반기로 각 샘플들을 180 rpm으로 최대 10시간 교반시켜 진행하였다. 1시간, 3시간, 5시간, 7시간, 10시간 마다 각 샘플을 1 mL 씩 채취하여 HPLC Thermo Scientific UltiMate 3000 HPLC로 (224nm) 분석을 하였다.

3.2.2 HPLC 분석조건

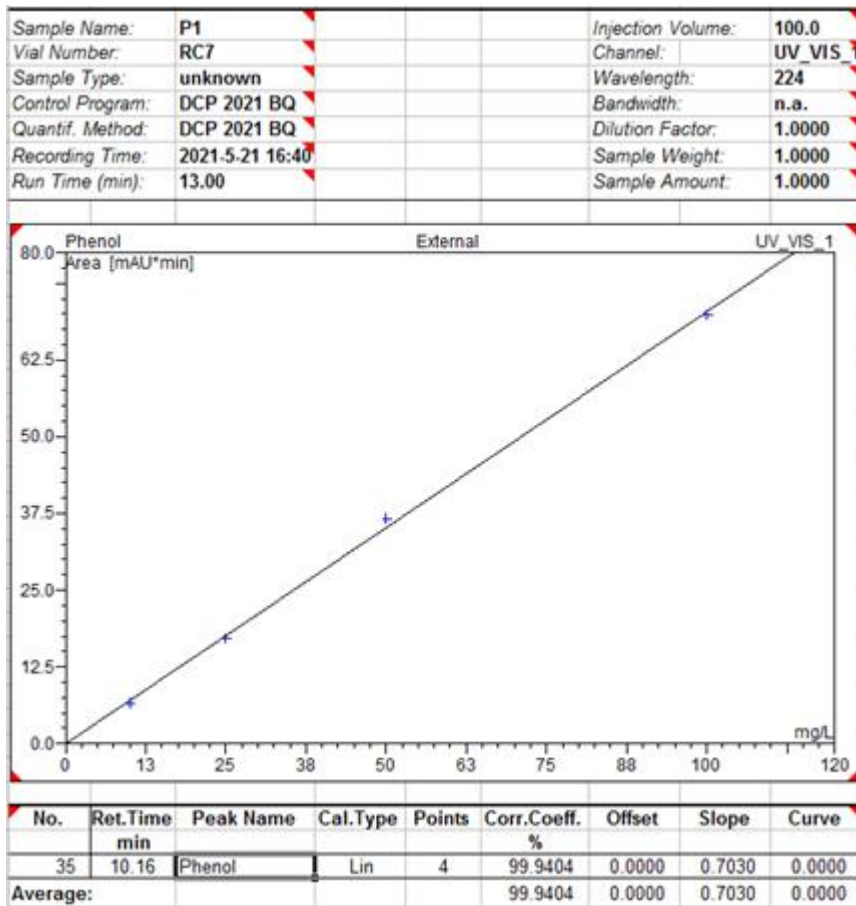


그림 3.3 Phenol의 검량선

실험 전 측정된 phenol의 검량선은 retention time 10.16 min에 99.9404% 로 하였다.

Sample Name:	P1	Sample No.:	467
Sequence Name:	Phenol 20210419	Injection vol.:	100.0
Method Name:	DCP 2021 BQ	Dilution factor:	1.0000
Date Collected:	##### 4:40 PM	Sample Amt.:	1.0000
System Operator:	황강복원		

No.	Peak Name	Ret. Time min	Area mAU*min	Height mAU	Width min	Width 5%	Width 10%	Width 50%	Resolution (USP)	Asymmetry (USP)	Plates (USP)	Skewness
35	Phenol	10.16	45.441	192.121	0.33	0.66	0.46	0.19	n.a.	1.88	15430	1.50

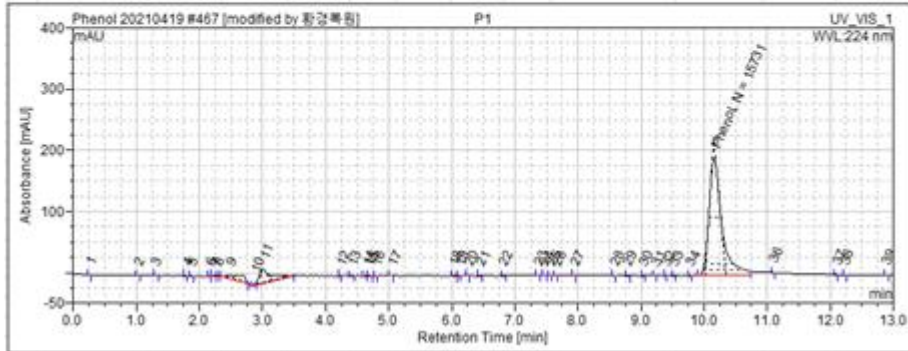
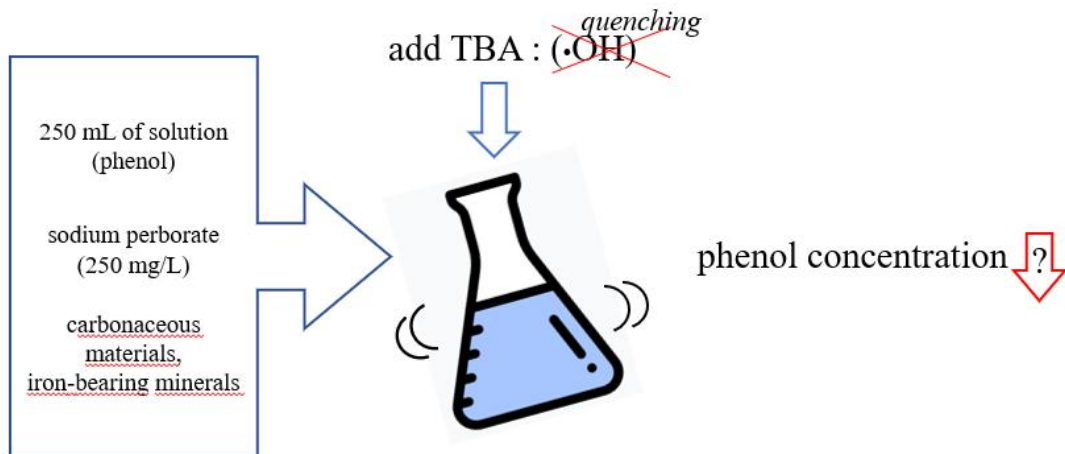


그림 3.4 Phenol retention time

분석조건으로 칼럼은 Dalian Elite Analytical Instruments Co. Ltd 사의 COLUMN : SUPERSIL 120 ODS-I 4.6×250, 5 um을 사용하였고, injection volume 100 ul, wavelength 224nm, Eluent : DIW 60%, methanol 40%, retention time 10.16 min 조건으로 분석을 진행하였다.

3.2.3 Quenching test



tert-Butyl alcohol (TBA) ⇒ hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)
 1,4-Benzoquinone (ρBQ) ⇒ $\text{O}_2\cdot^-$ radical
 Furfuryl alcohol (FFA) ⇒ singlet oxygen ($^1\text{O}_2$)
 NaN_3 ⇒ singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), electron transfer

그림 3.5 Quenching 실험방법

Hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)을 quenching 하기 위한 실험 방법을 기술하면 Erlenmeyer flask 500 mL을 실험 진행에 사용될 Carbonaceous materials와 Iron-bearing materials를 샘플 수만큼 준비하고 phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 99%) 250 mg/L를 준비한다. 각 플라스크에 phenol 250 mL, biochar 550°C 1 g, Anode carbonaceous materials (ACM) 1 g, granular activated carbon (GAC) 0.3 g, graphite 1 g, Fe(0) 1 g, FeSO_4 1 g을 넣고 sodium perborate tetrahydrate (pulum p.a. $\text{NaBO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 96%) 250 mg/L를 첨가하였다. hydroxyl radical (OH)을

quenching 하기 위해 tert-Butyl alcohol (TBA) (0.4 M) 7.41 g을 각 시료에 첨가하였다. 실험 진행은 산소가 있는 실온 환경에서 교반기로 시료들을 180 rpm으로 최대 10시간 교반 시켜 진행하였다. 1시간, 3시간, 5시간, 7시간, 10시간 마다 각 샘플을 1 mL 씩 채취하여 HPLCThermo Scientific UltiMate 3000 HPLC로 분석을 하였다.

O_2^- radical을 quenching 하기 위해 1-4 benzoquinone(ρ BQ) (0.05 M) 1.35 g을 각 샘플에 첨가하였다. 실험 진행은 산소가 있는 실온 환경에서 교반기로 각 샘플들을 180 rpm으로 최대 10시간 교반시켜 진행하였다. 1시간, 3시간, 5시간, 7시간, 10시간 마다 각 샘플을 1 mL 씩 채취하여 HPLCThermo Scientific UltiMate 3000 HPLC로 분석을 하였다.

singlet oxygen (1O_2)을 quenching 하기 위해 Furfuryl alcohol (FFA) (0.2 M) 4.35 ml을 각 샘플에 첨가하였다. 실험 진행은 산소가 있는 실온 환경에서 교반기로 각 샘플들을 180 rpm으로 최대 10시간 교반 시켜 진행하였다. 1시간, 3시간, 5시간, 7시간, 10시간 마다 각 샘플을 1 mL 씩 채취하여 HPLCThermo Scientific UltiMate 3000 HPLC로 분석을 하였다.

singlet oxygen (1O_2)과 electron transfer을 quenching 하기 위해 NaN_3 (0.2 M) 3.20 g을 각 샘플에 첨가하였다. 실험 진행은 산소가 있는 실온 환경에서 교반기로 각 샘플들을 180 rpm으로 최대 10시간 교반 시켜 진행하였다. 1시간, 3시간, 5시간, 7시간, 10시간 마다 각 샘플을 1 mL 씩 채취하여 HPLCThermo Scientific UltiMate 3000 HPLC로 분석을 하였다.

3.2.4 EPR test

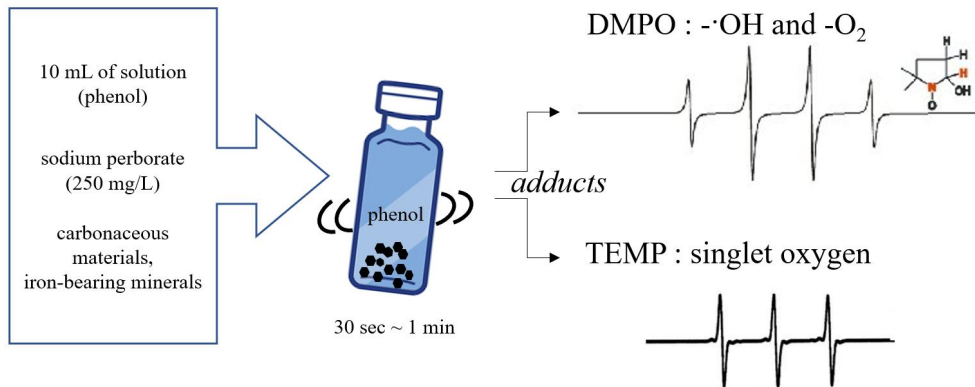


그림 3.6 EPR 실험방법

40 mL vial에 실험에 사용될 Carbonaceous materials과 Iron-bearing materials 샘플 수만큼 준비하고 phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 99%) 250 mg/L를 준비한다. 각 플라스크에 phenol 10 mL, biochar 550°C 0.04 g, Anode carbonaceous materials (ACM) 0.04 g, granular activated carbon (GAC) 0.012 g, graphite 0.04 g, Fe(0) 0.04 g, FeSO_4 0.04 g을 넣고 sodium perborate tetrahydrate (purum p.a. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 96%) 250 mg/L를 첨가하였다. 그리고 perborate를 첨가하지 않은 샘플들을 대조군으로 준비하였다. 40 sec ~ 60 sec 반응시킨 후 JEOL 사의 EPR spectrometer: JEOL JES-X310로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Phenol 농도 감소율

4.1.1 Carbonaceous materials

4.1.2 Iron-bearing materials

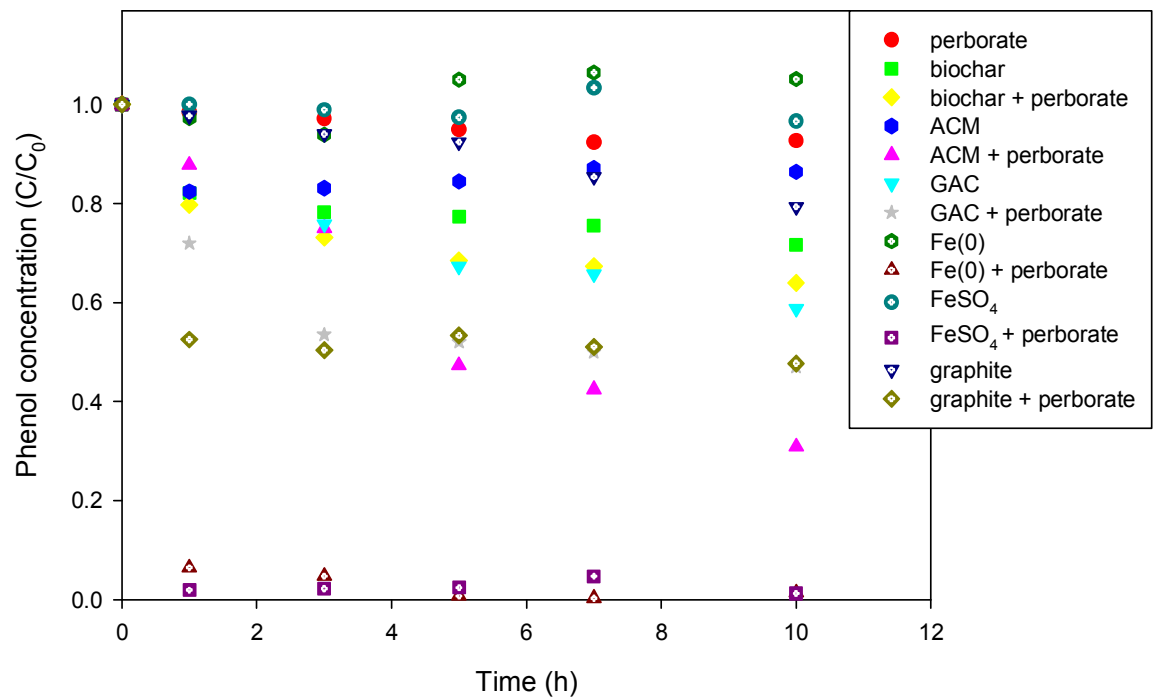


그림 3.7 회분식 실험 결과 phenol 감소율

Carbonaceous materials 혹은 iron-bearing materials를 넣은 phenol에 sodium perborate를 넣어 활성화를 시켰을 때의 데이터 결과를 그림 3.7에 나타내었다. sodium perborate를 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 실험시간 10시간이 지난 후의 결과로 비교해 보면 우선 phenol에 biochar만 들어간 용액의 경우 28.4%가 감소하는 반면 biochar에 sodium perborate까지 첨가한 용액은 37.1%가 감소하였고 추가적인 감소율은 약 7.7%로 계산된다. ACM 경우 13.4%가 감소하고 sodium perborate를 첨가했을 때는 69.2%가 감소한다. GAC 경우 42.2%가 감소하고 sodium perborate를 첨가했을 때는 53.0%가 감소한다. graphite 경우 20.7%가 감소하고 sodium perborate를 첨가했을 때는 68.4%가 감소한다. Fe(0) 경우 감소율이 없지만, sodium perborate를 첨가했을 때는 98.7%가 감소한다. FeSO₄의 경우 3.4%가 감소하고 sodium perborate를 첨가했을 때는 98.8% 감소한다. perborate의 첨가로 인한 추가적인 감소율은, 적게는 7%에서 크게는 90% 이상 감소율을 보이고 sodium perborate의 첨가로 인한 radical의 발생이 촉진된 것으로 판단된다. 다만 회분식 실험만으로는 radical의 종류까지 판단할 수 없기에 추가적인 실험이 필요하다고 판단하였고 chemical reagents를 사용한 quenching test를 진행하였다.

4.2 Quenching test 결과

4.2.1 Tert-Butyl alcohol(TBA)

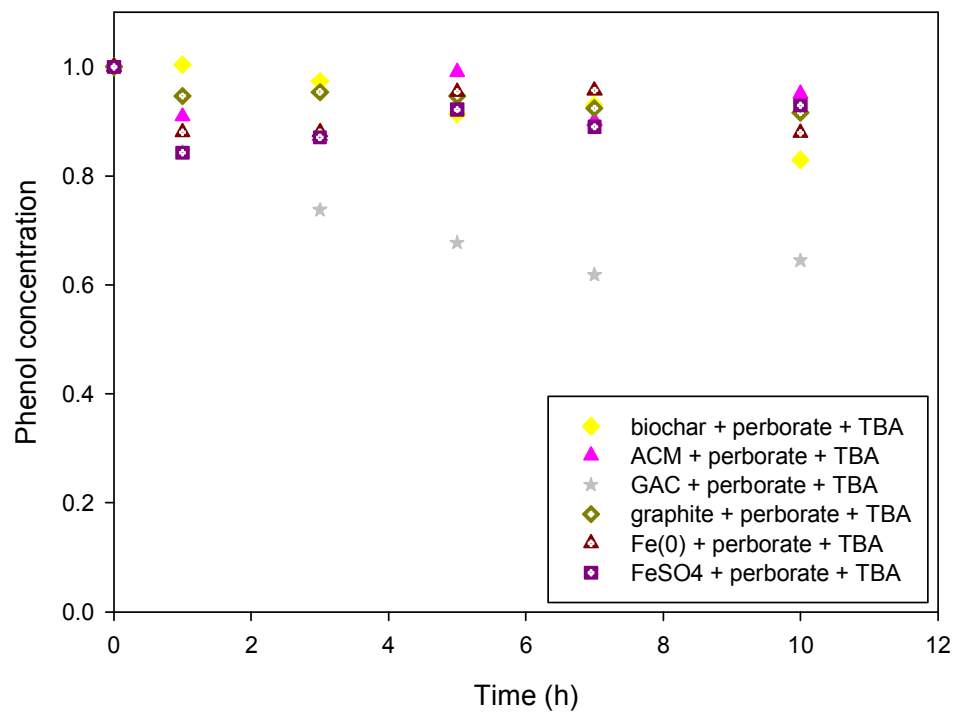


그림 3.8 TBA quenching 실험 결과 phenol 감소율

4.2.2 1,4-benzoquinone(ρ BQ)

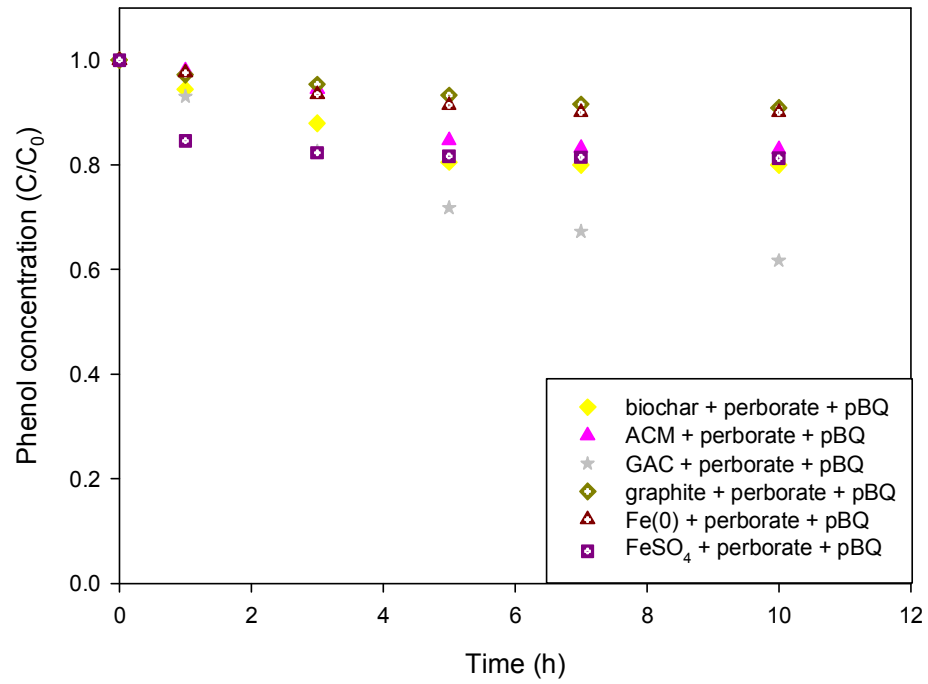


그림 3.9 ρ BQ quenching 실험 결과 phenol 감소율

4.2.3 Furfuryl alcohol(FFA)

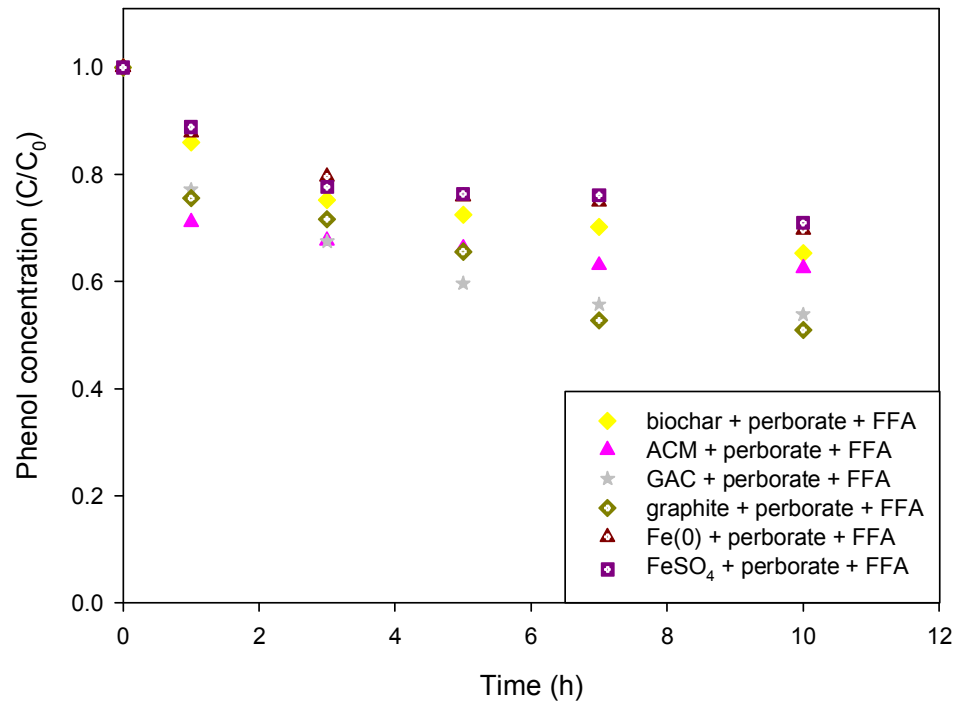


그림 3.10 FFA quenching 실험 결과 phenol 감소율

4.2.4 NaN_3

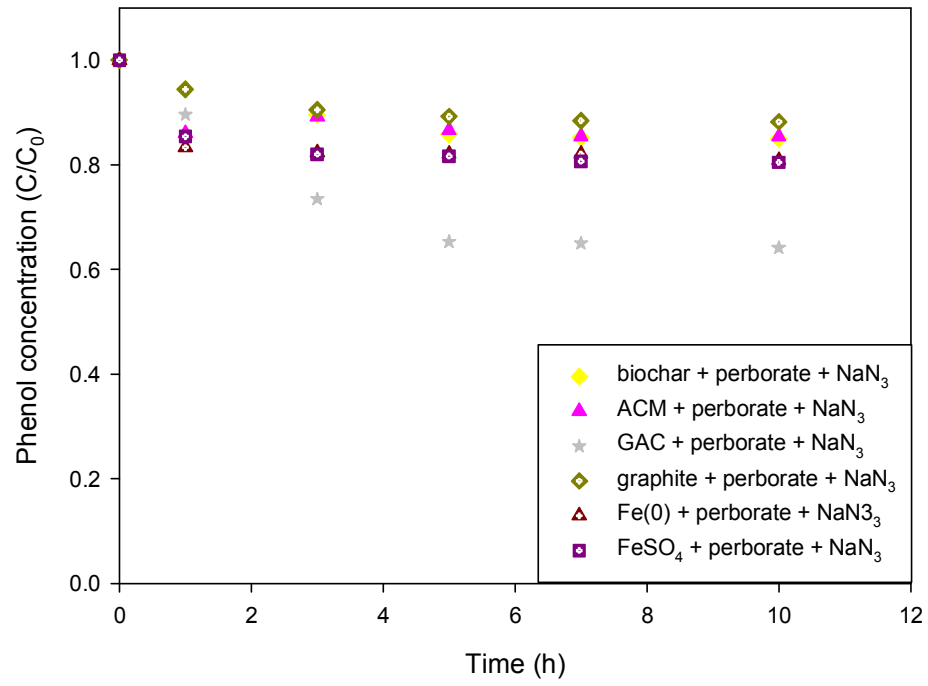


그림 3.11 NaN_3 quenching 실험 결과 phenol 감소율

Chemical reagents를 사용한 quenching test에서는 hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), $\text{O}_2\cdot^-$ radical, singlet oxygen, electron transfer를 확인하기 위한 실험을 네 가지로 분류해 분석하였다. phenol 250 mL, biochar 1 g, ACM 1 g, GAC 0.3 g, graphite 1 g, Fe(0) 1 g, FeSO_4 1 g, FFA (0.2 M), sodium perborate 250 mg/L를 initial phenol concentration 100 mg/L, 180 rpm shaking, Sampling time : 1, 3, 5, 7, 10 h, Sampling volume 1 mL, Analysis : phenol using HPLC, wavelength 224 nm로 분석하였다.

Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)을 확인하기 위한 Tert-Butyl alcohol(TBA) 실험 결과는 위 그림 3.8에 나타내었다. biochar의 경우 17.1%가 감소함을 보였다. Quenching 하지 않은 경우가 36.1% 감소한 것에 비해 (그림 3.7) 약 19.0% 적게 감소한 것을 확인할 수 있다. ACM는 5.0% 감소하였고 GAC의 경우 35.6% graphite는 8.4% 감소, Fe(0)는 12.2%, FeSO_4 는 7.1% 감소하였다.

pBQ는 $\text{O}_2\cdot^-$ radical을 확인하기 위한 reagents로 사용하였고 실험의 결과는 그림 3.9에 나타내었다. biochar 20.0%, ACM 17.0%, GAC 38.3%, graphite 9.2%, Fe(0) 10.0%, FeSO_4 18.8% 감소하였다.

FFA는 singlet oxygen을 확인하기 위한 reagents로 사용하였고, biochar 34.6%, ACM 37.4%, GAC 46.2%, graphite 49.0%, Fe(0) 30.3%, FeSO_4 29.1% 감소하였다.

NaN_3 는 biochar 17.1%, ACM 5.0%, GAC 35.6%, graphite 8.4%, Fe(0) 12.2%, FeSO_4 7.1% 감소하였다.

4.3 EPR test 결과

EPR 분석결과 DMPO를 이용한 실험 경우 hydroxyl radical, $O_2^{\cdot-}$ radical을 나타내는 스펙트럼이 검출되었으나 (그림 3.12~3.25) TEMP-Hcl 이용한 실험의 경우 singlet oxygen을 나타내는 스펙트럼이 검출되지 않았다. (그림 3.26~3.32)

4.3.1 DMPO 분석

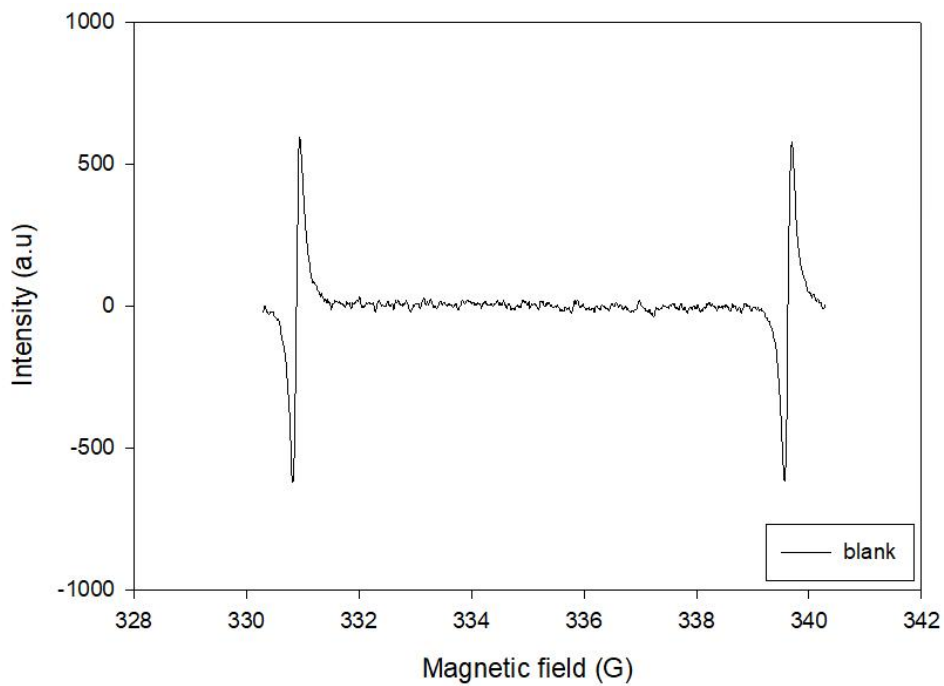
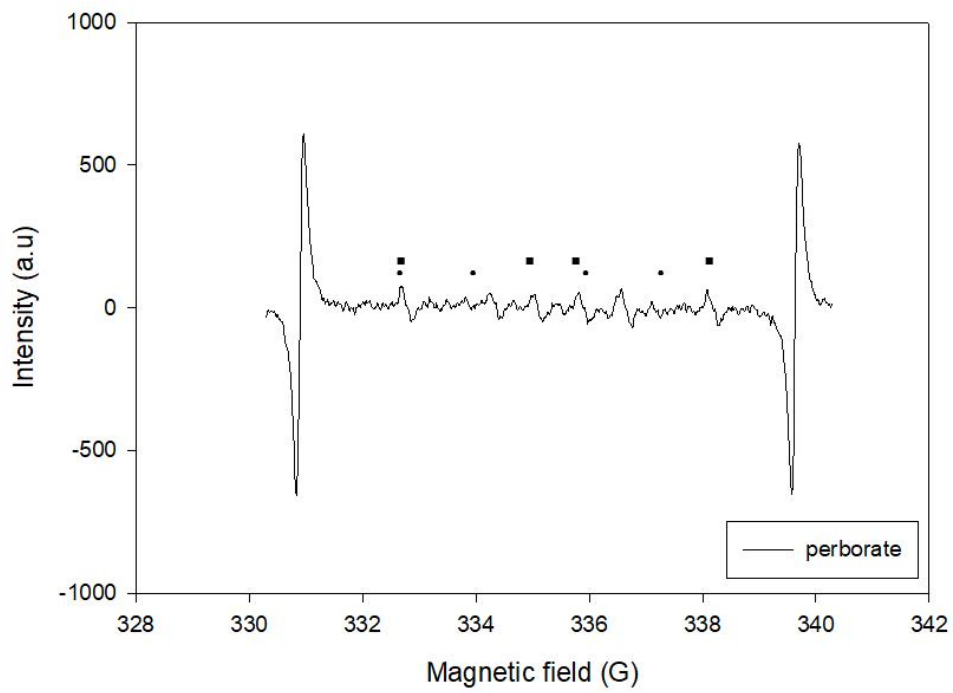
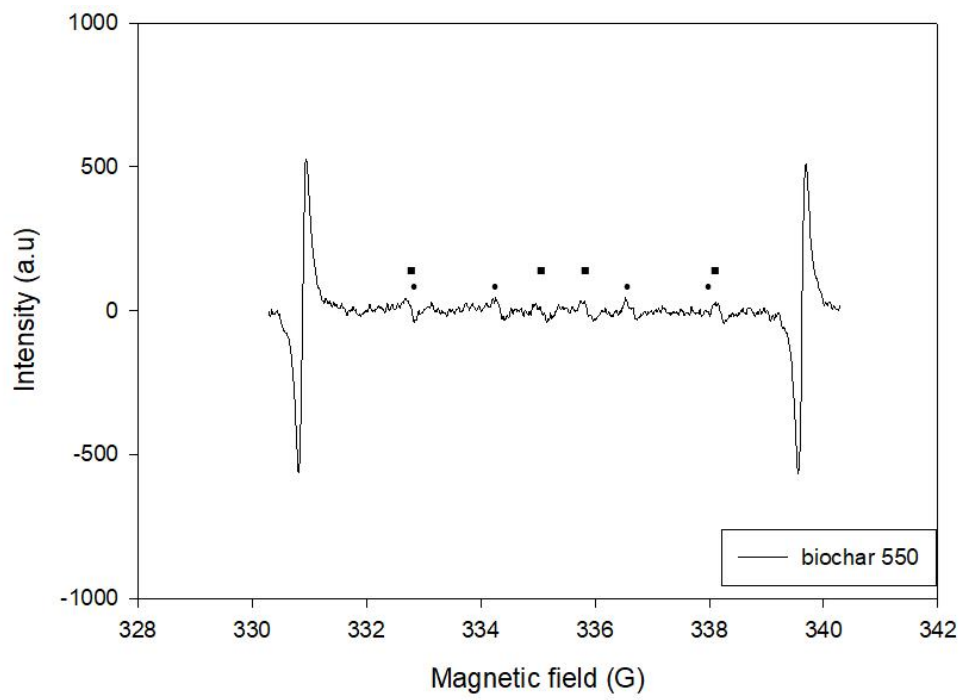


그림 3.12 EPR (DMPO) blank



Note: •: DMPO- \cdot OH; ■: DMPO- O_2

그림 3.13 EPR (DMPO) perborate



Note: •: DMPO-·OH; ■: DMPO-O₂

그림 3.14 EPR (DMPO) biochar 550°C

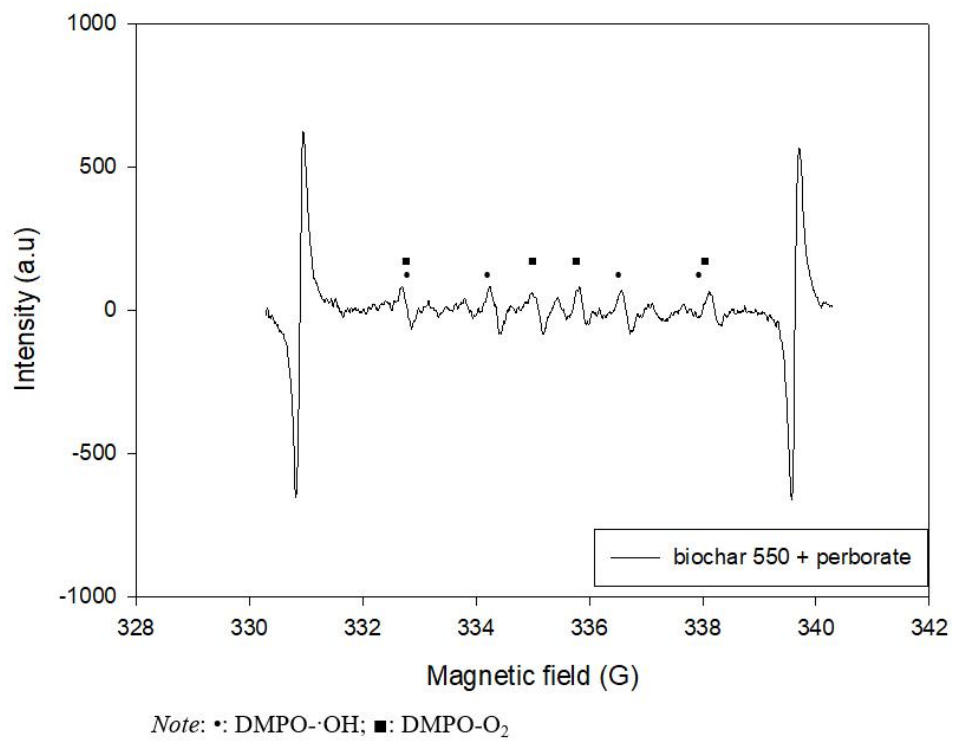
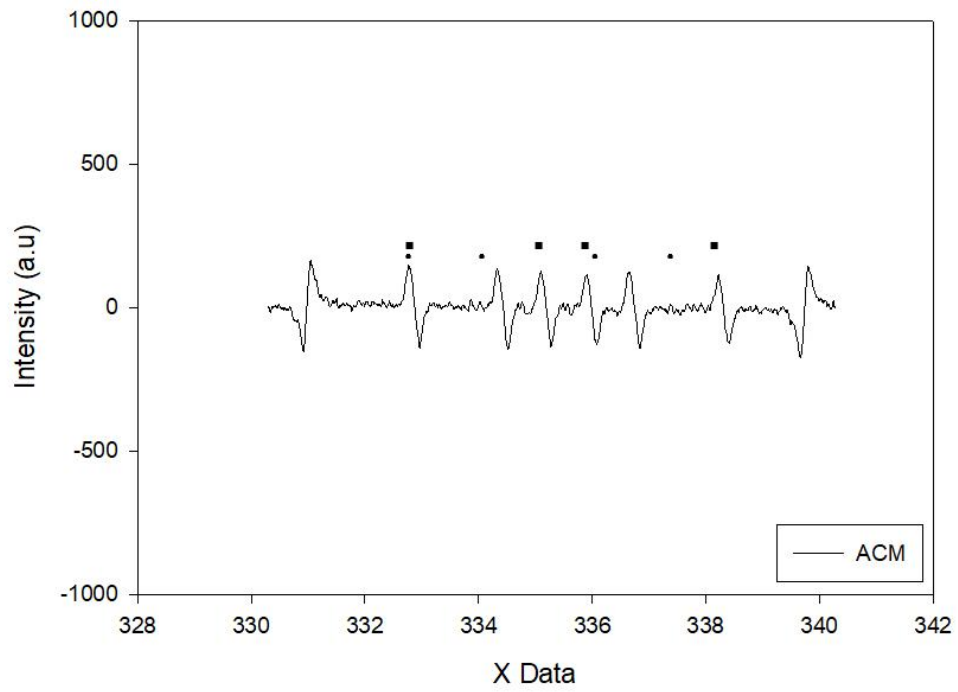
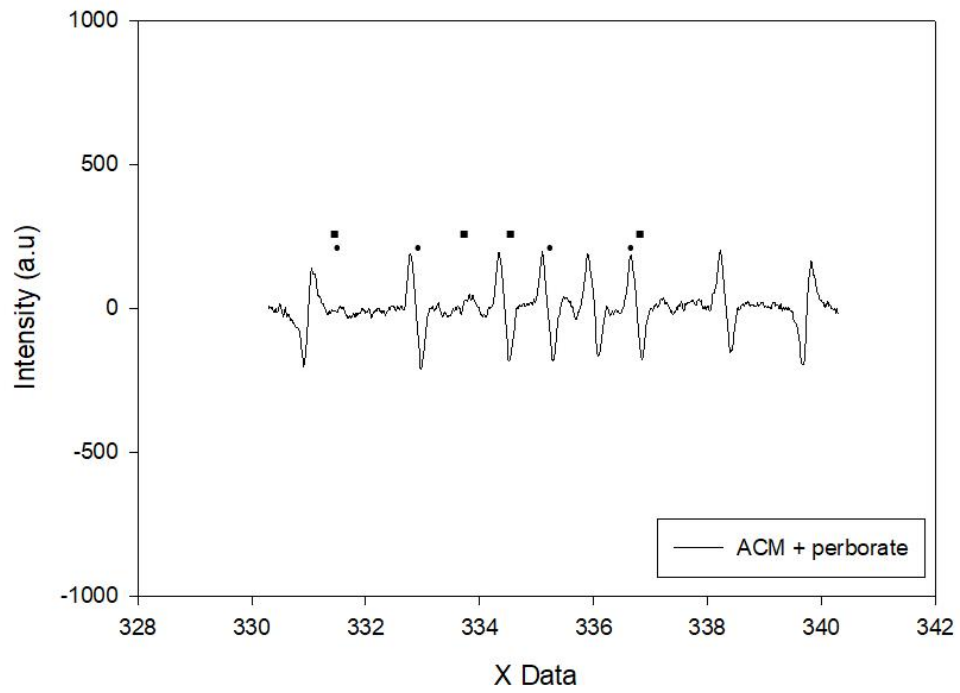


그림 3.15 EPR (DMPO) biochar 550°C and perborate



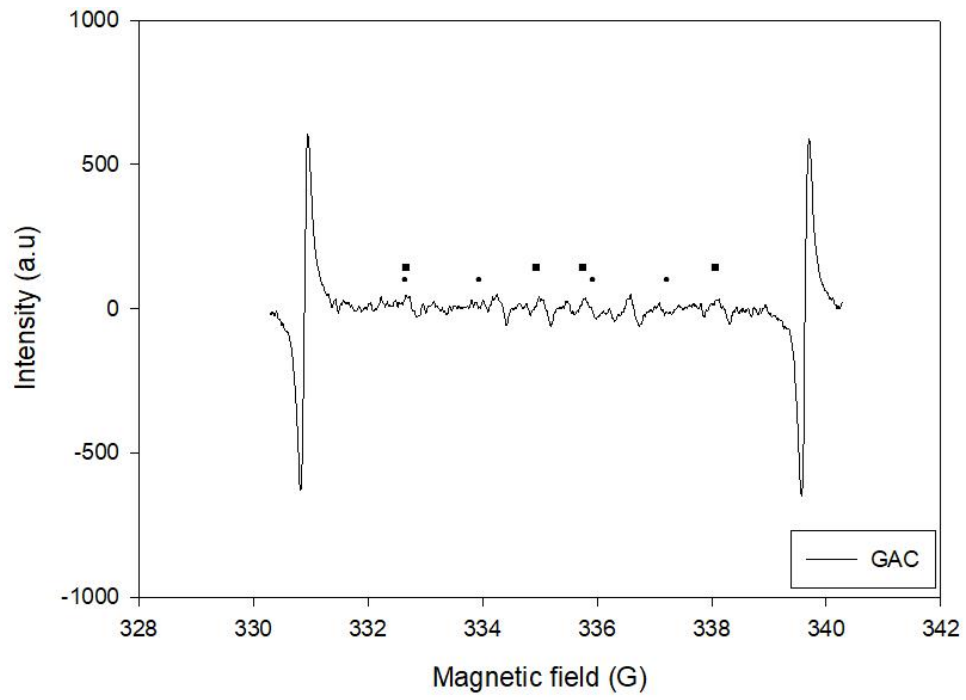
Note: ◐: DMPO-OH; ◑: DMPO-O₂

그림 3.16 EPR (DMPO) ACM



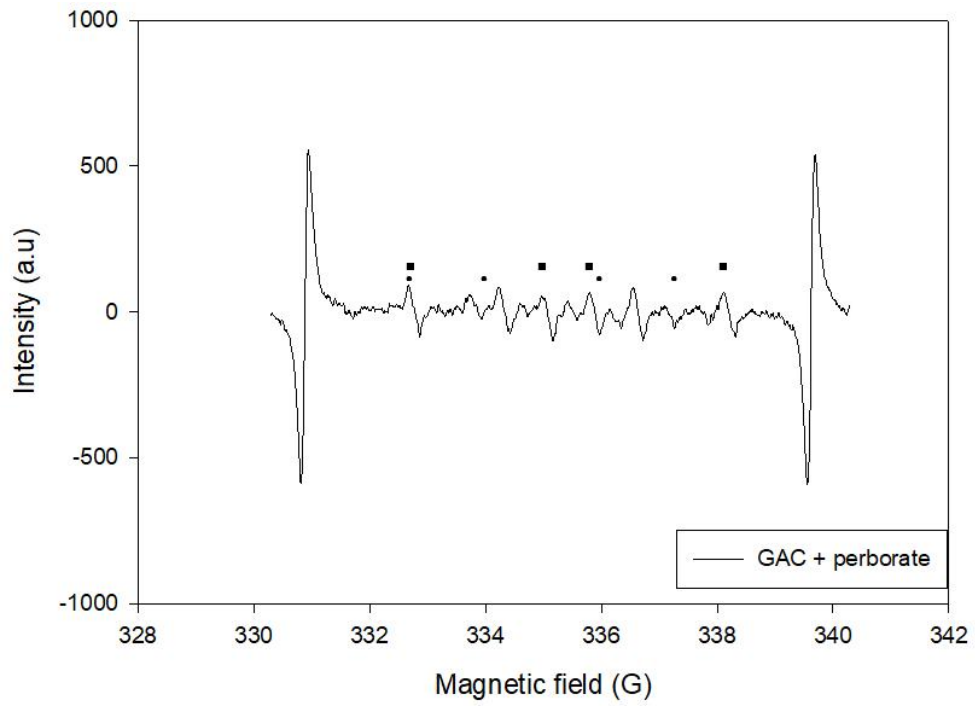
Note: ●: DMPO-·OH; ■: DMPO-O₂

그림 3.17 EPR (DMPO) ACM and perborate



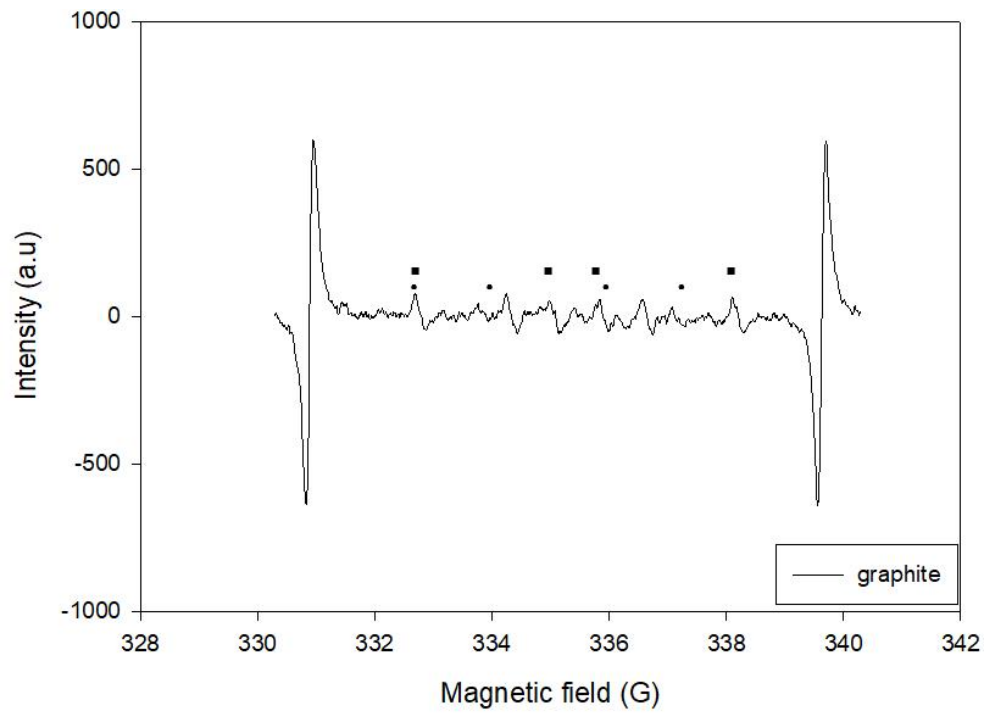
Note: ◦: DMPO-OH; ◼: DMPO-O₂

그림 3.18 EPR (DMPO) GAC



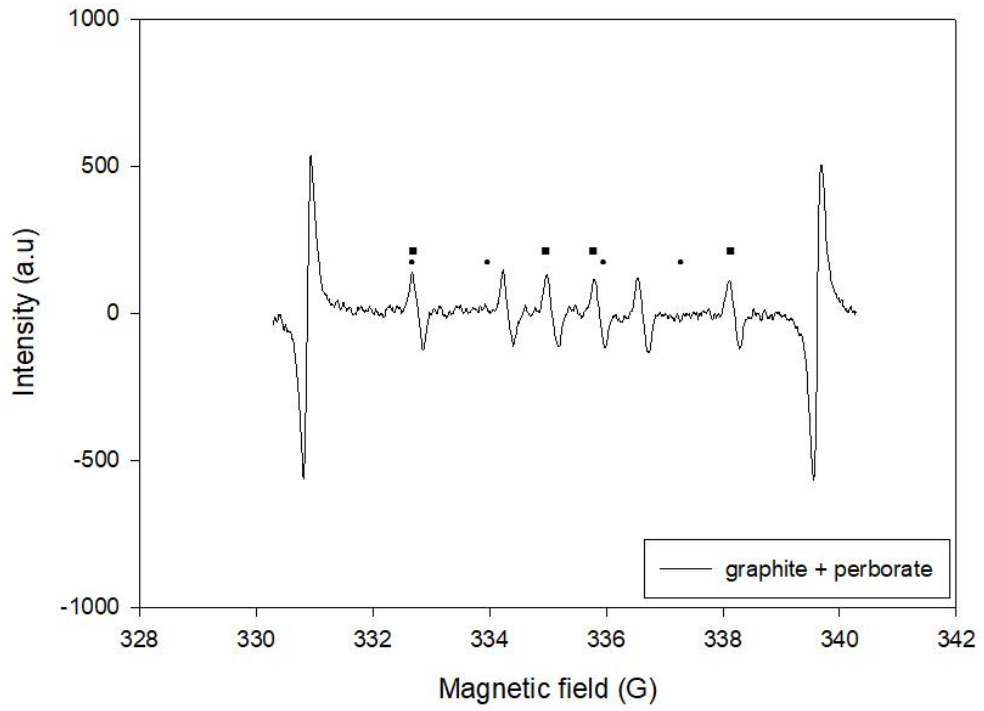
Note: •: DMPO- \cdot OH; ■: DMPO- O_2

그림 3.19 EPR (DMPO) GAC and perborate



Note: •: DMPO-OH; ■: DMPO-O₂

그림 3.20 EPR (DMPO) graphite



Note: •: DMPO-•OH; ■: DMPO-O₂

그림 3.21 EPR (DMPO) graphite and perborate

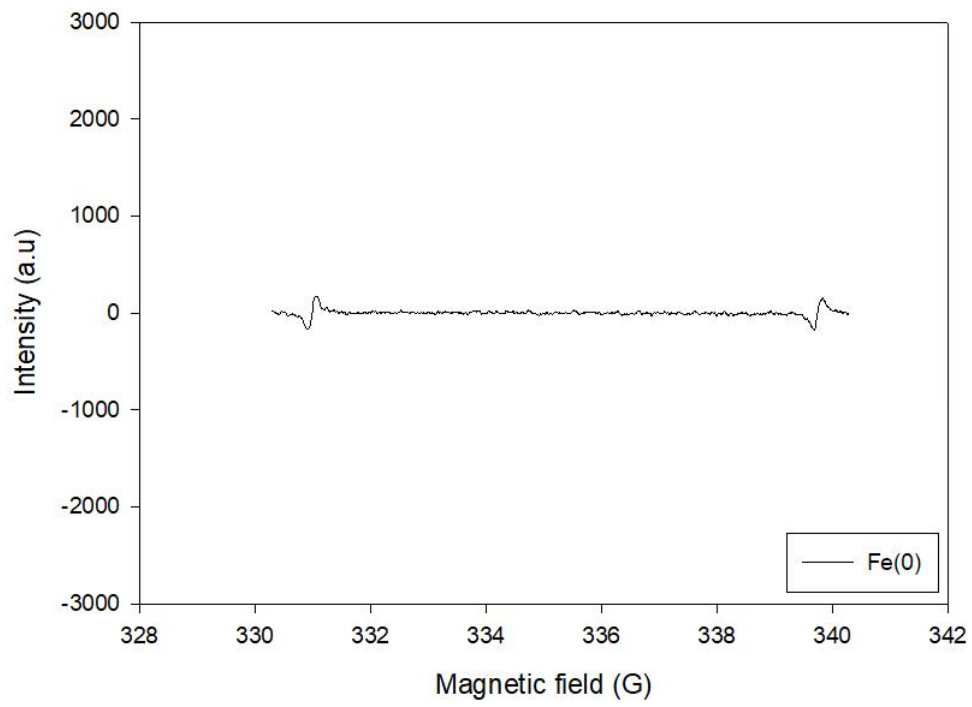
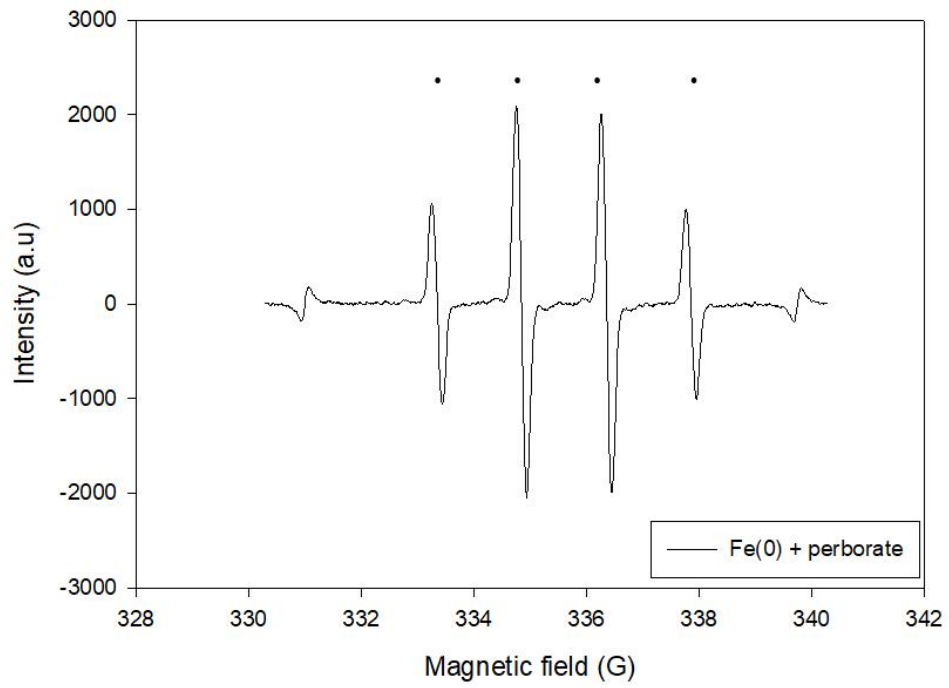
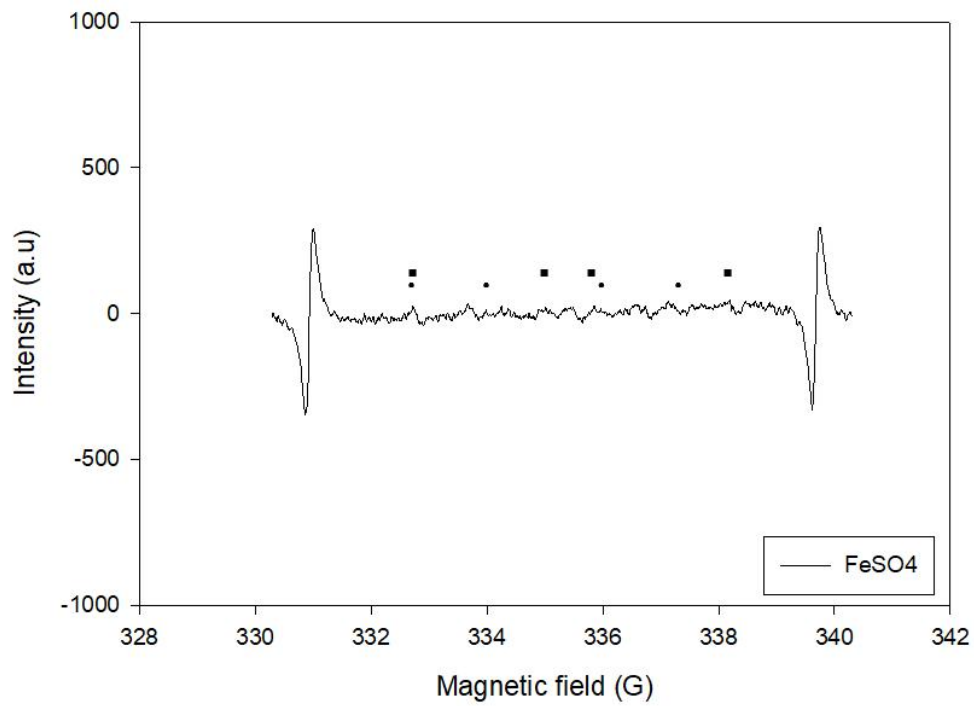


그림 3.22 (DMPO) EPR Fe(0)



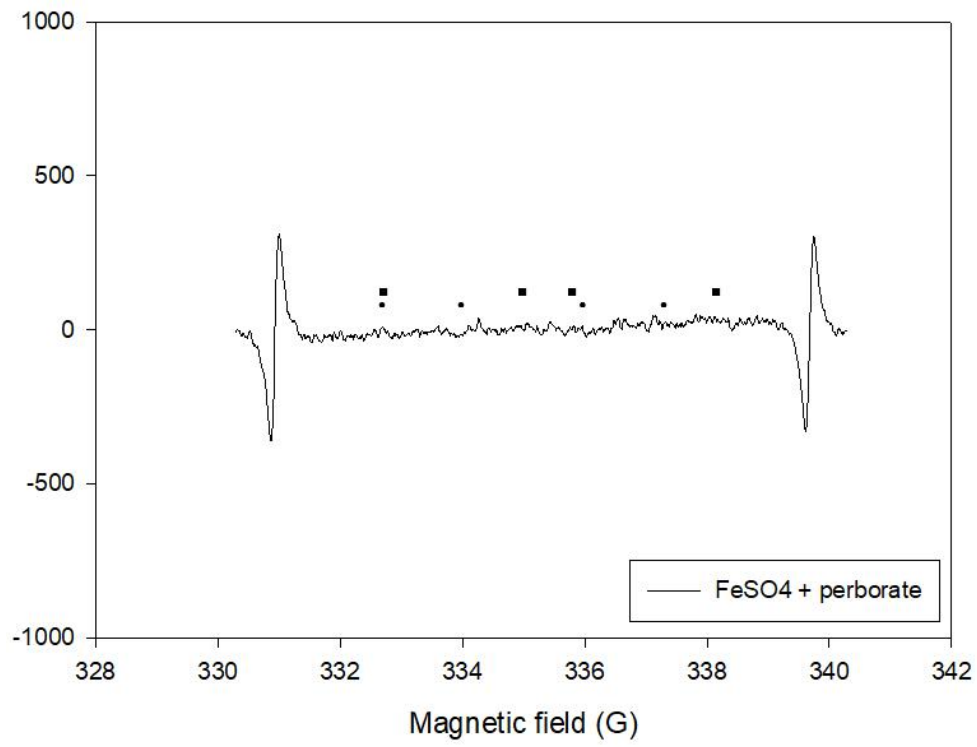
Note: •: DMPO- \cdot OH

그림 3.23 EPR (DMPO) Fe(0) and perborate



Note: •: DMPO-OH; ■: DMPO-O₂

그림 3.24 EPR (DMPO) FeSO₄



Note: •: DMPO-OH; ■: DMPO-O₂

그림 3.25 EPR (DMPO) FeSO₄ and perborate

4.3.2 TEMP 분석

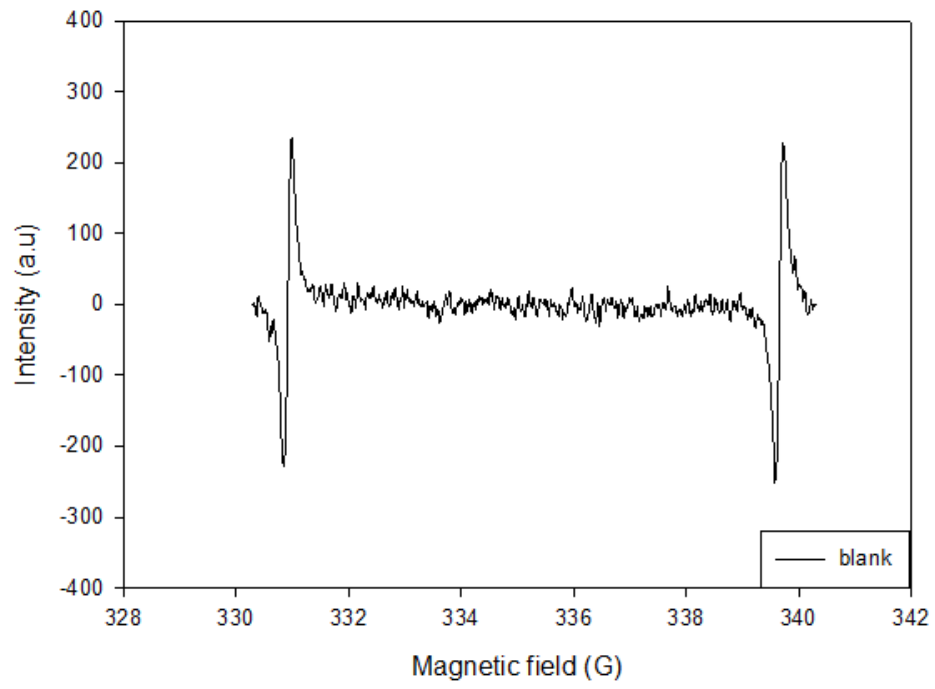


그림 3.26 EPR (TEMP-Hcl) blank

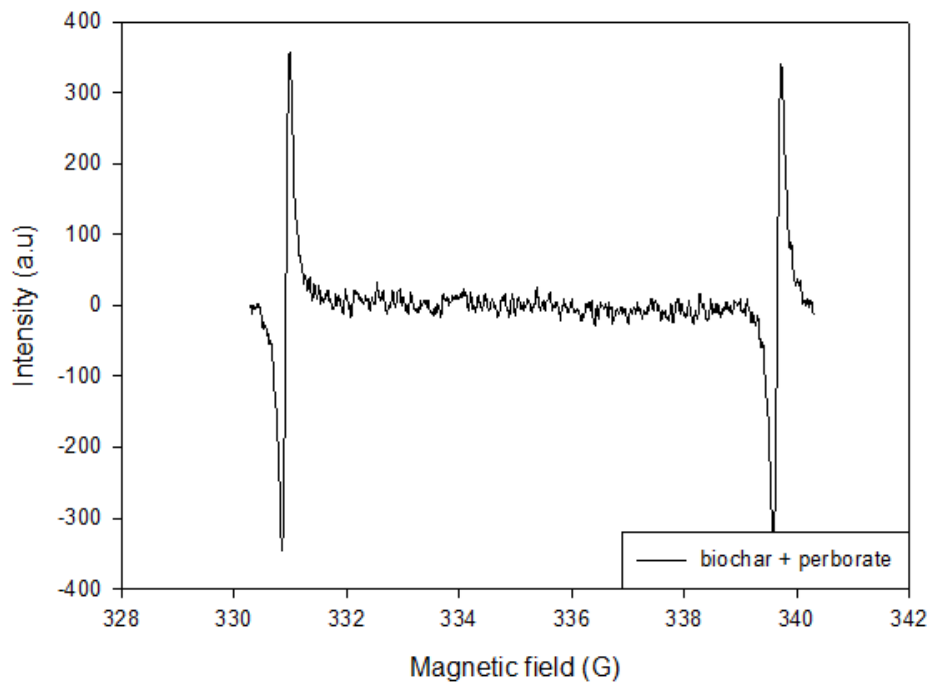


그림 3.27 EPR (TEMP-Hcl) biochar and perborate

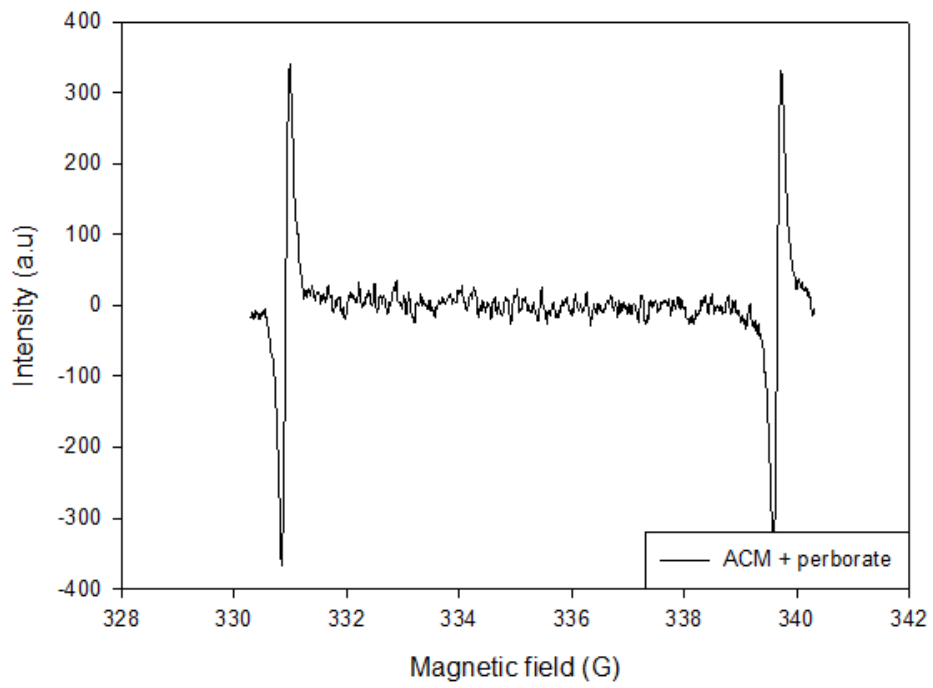


그림 3.28 EPR (TEMP-Hcl) ACM and perborate

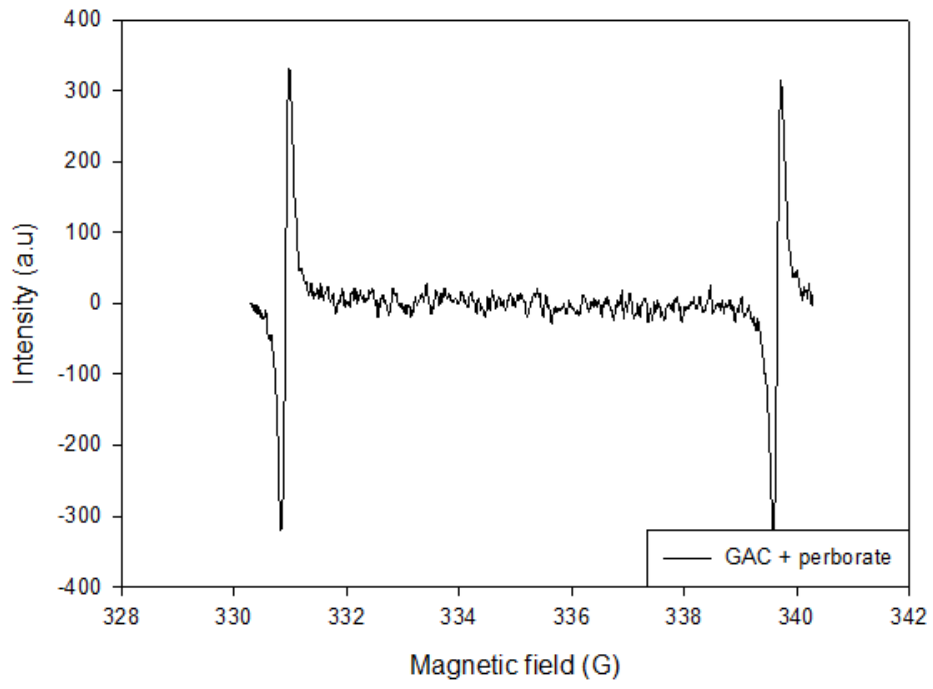


그림 3.29 EPR (TEMP-Hcl) GAC and perborate

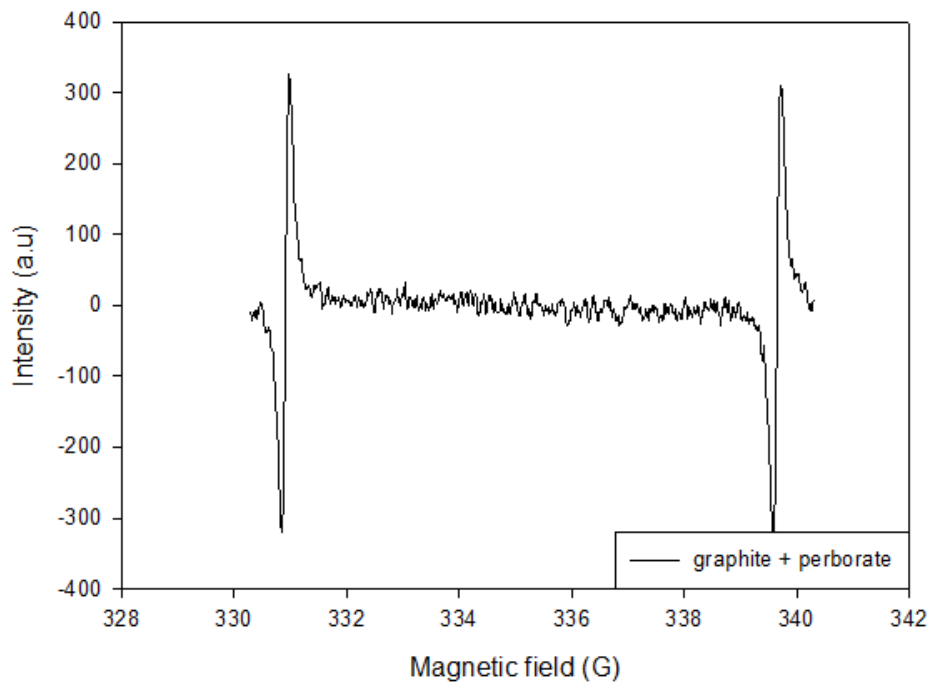


그림 3.30 EPR (TEMP-Hcl) graphite and perborate

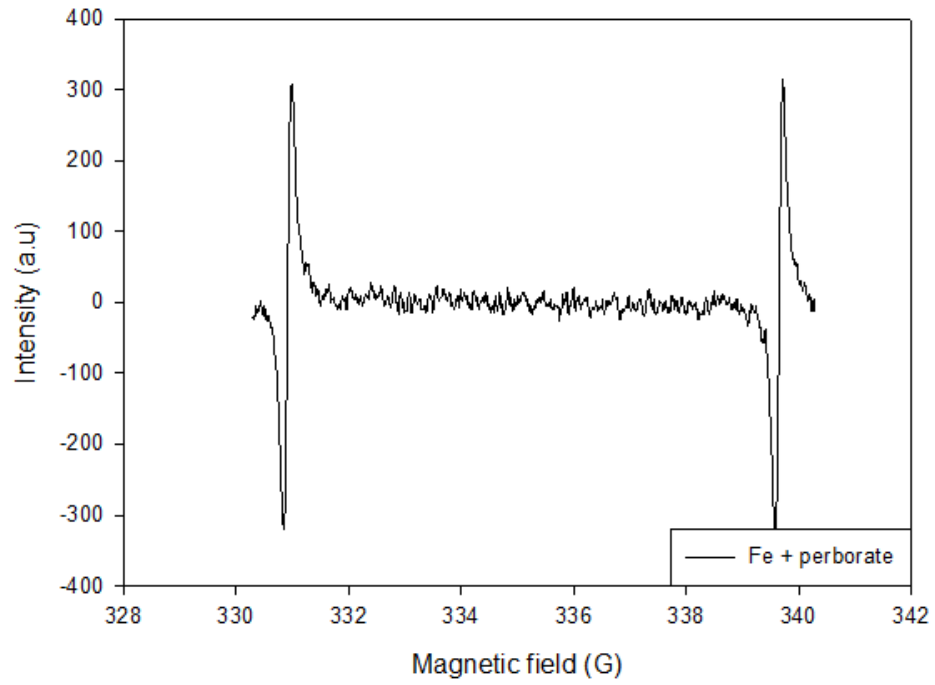


그림 3.31 EPR (TEMP-Hcl) Fe(0) and perborate

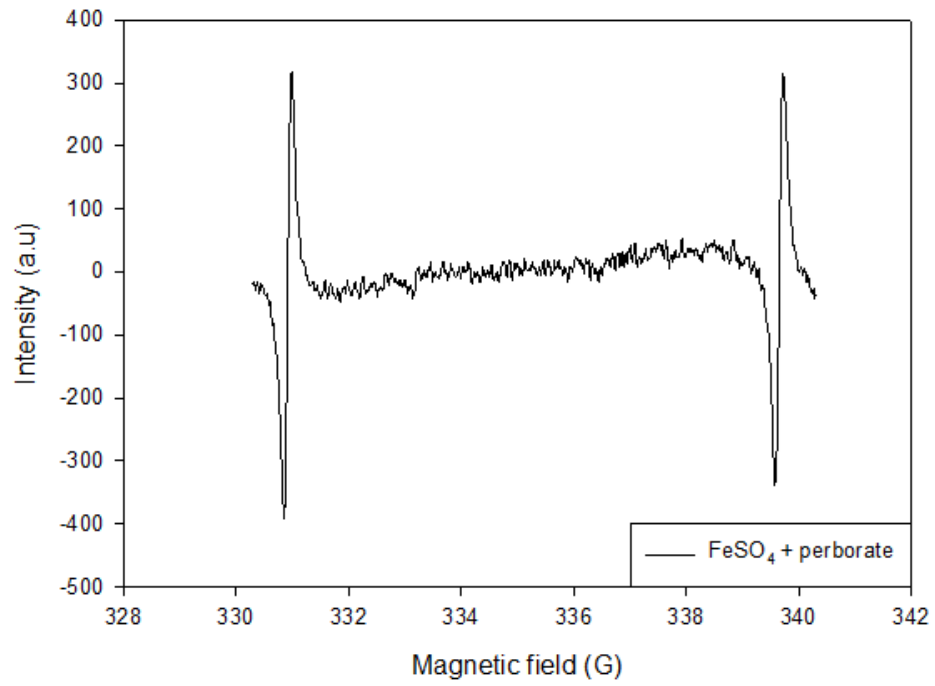


그림 3.32 EPR (TEMP-Hcl) FeSO₄ and perborate

5. 결론

페놀에 perborate를 사용하고 carbonaceous materials와 iron-bearing materials를 촉매로 활성화를 시도한 연구로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) Carbonaceous materials에 perborate를 첨가하여 활성화시킨 경우 페놀의 감소가 첨가 전과 비교해 biochar 7.3%, ACM 55.8%, GAC 0.9%, graphite 6.1%가 더 감소하였다.

2) Iron-bearing materials에 perborate를 첨가하여 활성화시킨 경우 페놀의 감소가 첨가 전과 비교해 Fe(0) 98.6%, FeSO₄ 97.8% 더 감소하였다.

3) Quenching test에서 TBA를 hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)의 제거를 위해 사용한 결과 페놀은 biochar 17.1%, ACM 4.9%, GAC 23.9% graphite 8.4%, Fe(0) 12.2%, FeSO₄ 7.1%가 감소되었고, TBA를 첨가하지 않았을 경우보다 biochar 18.9%, ACM 64.3%, GAC 29.0% graphite 43.9%, Fe(0) 86.4%, FeSO₄ 91.7% 페놀이 덜 감소 되었다.

4) Quenching test에서 p-BQ를 O₂⁻ radical의 제거를 위해 사용한 결과 페놀은 biochar 20.0%, ACM 16.9%, GAC 38.3% graphite 9.1%, Fe(0) 10.0%, FeSO₄ 18.8%가 감소되었고, p-BQ를 첨가하지 않았을 경우보다 biochar 16.1%, ACM 52.2%, GAC 14.7% graphite 43.2%, Fe(0) 88.7%, FeSO₄ 80.0% 페놀이 덜 감소 되었다.

5) Quenching test에서 FFA를 singlet oxygen의 제거를 위해 사용한 결과 페놀은 biochar 34.7%, ACM 37.5%, GAC 46.2% graphite 49.0%, Fe(0) 30.3%, FeSO₄ 29.1%가 감소되었고, FFA를 첨가하지 않았을 경우보다 biochar 1.4%, ACM 31.7%, GAC 6.8% graphite 3.3%, Fe(0) 68.3%, FeSO₄ 69.7% 페놀이 덜 감소 되었다.

6) Quenching test에서 NaN₃를 singlet oxygen, electron transfer의 제

거를 위해 사용한 결과 페놀은 biochar 15.0%, ACM 14.6%, GAC 35.9% graphite 11.8%, Fe(0) 19.2%, FeSO₄ 19.5%가 감소 되었고, FFA를 첨가하지 않았을 경우보다 biochar 21.1%, ACM 54.6%, GAC 17.1% graphite 40.5%, Fe(0) 79.5%, FeSO₄ 79.3% 페놀이 덜 감소 되었다.

7) EPR test 결과 DMPO 실험으로 hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)와 $\text{O}_2\cdot^-$ radicals의 adduct는 발견할 수 있었으나 TEMP 실험에서 singlet oxygen의 adduct가 발생시키는 스펙트럼은 확인하기가 어렵다고 판단하였다.

8) hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)와 $\text{O}_2\cdot^-$ radical의 존재는 quenching test와 EPR test에서 확인할 수 있었으나 singlet oxygen은 EPR test에서 확인할 수 없었다. 다만 Furfuryl alcohol 실험의 결과 산화력이 다소 억제된 것으로 보아 singlet oxygen이 아닌 다른 요인이 산화력에 영향을 준다고 고려해 볼 수 있다. 따라서 singlet oxygen에 electron transfer 효과도 제거하는 NaN_3 Quenching 결과가 산화력이 다소 억제된 것을 고려해보면 electron transfer의 발생이 그 요인이라고 판단할 수 있다.

9) 위 결과를 정리하면 sodium perborate의 첨가가 hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)과 $\text{O}_2\cdot^-$ radical의 발생을 촉진하고 산화력을 증가시킨 것으로 판단할 수 있다.

10) Sodium perborate의 첨가가 singlet oxygen의 발생에는 영향을 주지 않으나 electron transfer의 발생에는 영향을 주며, 그것이 산화력을 증가시키는 작용을 하고 있다고 결론 내릴 수 있다.

6. 참고문헌

박로학, 이강현, 분자수준 과학의 응용기술 개발사업 과봉산소다 4수염 제조, 한국화학연구소, 1998

최용주, 환경분야 사용용도에 따른 맞춤형 바이오차 생산기술, 코네틱 리포트, 환경부, 한국환경산업기술원, 2017

홍지형, 바이오차 성질 및 이용, 코네틱 리포트, 환경부, 한국환경산업기술원, 2018

유원철, 김희수, 박우정, 이규영, 안산시 정수시설 고도처리 효율 개선을 위한 고흡착능 흡착제 개발, 안산녹색환경지원센터, 2015

백영애. 고도정수처리에서 입상활성탄의 운영인자 및 재생연구, 국내박사학위논문 서울시립대학교, 2011

김동욱, 영가철에 의한 염색폐수 처리 및 폐산화철의 흡착특성을 이용한 인처리에 관한 연구, 건설환경연구소 논문집 제9권 제2호, 청운대학교, 2014, 211-220

Wan Goo Cho, Chang Woo Lee, and Kyung Hee Oh, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 2, April 2008, 168-172

Ruida Ding, Yalan Huang^{2,3}, Guangxing Li¹, Qin Liao¹, Tao Wei¹, Yu Liu¹, Yanjie Huang¹ and Hao He¹*"Carbon Anode Materials for Rechargeable Alkali Metal Ion Batteries and in-situ Characterization Techniques", *frontiers in Chemistry* 2020

Zecevic, S., Drazic, D.M., and Gojkovic, S. , Oxygen reduction on iron. Part III. An analysis of the rotating disk-ring electrode measurements in near neutral solutions, J. Electroanal. Chem., 265(1-2), 1989, 179-193

Zecevic, S., Drazic, D.M., and Gojkovic, S. , Oxygen reduction on iron. Part IV. The reduction of hydrogen peroxide as the intermediate in oxygen reduction reaction in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 36(1), 1991, 5–14

Hak-Hyeon Kim, Oxidative Degradation of Phenol Using Zero-Valent Iron-Based Fenton-Like Systems, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, Volume 18 Issue 4, 50–57, 2013

Zhenwei Gao, Dandan Zhang, and Young-Shin Jun*, Does Tert-Butyl Alcohol Really Terminate the Oxidative Activity of $\cdot\text{OH}$ in Inorganic Redox Chemistry?, *Environ. Sci. Technol.* 2021, 55, 15, 10442–10450

Orsolya Fonagy ´ , Erzs´ebet Szabo-B ´ ardos ´ , Otto ´ Horv´ ath*, 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Volume 407, 15 February 2021, 113057

Elena Appiani, Rachele Ossola, Douglas E. Latch, Paul R. Erickson and Kristopher McNeill, Aqueous singlet oxygen reaction kinetics of furfuryl alcohol: effect of temperature, pH, and salt content, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2017,19, 507–516

M. Y. Li,C. S. Cline,E. B. Koker,H. H. Carmichael,C. F. Chignell,P. Bilski, Quenching of Singlet Molecular Oxygen ($^1\text{O}_2$) by Azide Anion in Solvent Mixtures, *photochemistry and photobiology* Volume74, Issue6 December 2001, 760–764

ABSTRACT

Oxidation of phenol by perborate in the presence of carbonaceous and iron-bearing materials

Jun-Hwan Kim

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

In this study, when perborate was used as an oxidizing agent and reacted with phenol, an advanced oxidation treatment process in which carbonaceous and iron-containing materials were added as catalysts was studied. It was hypothesized that perborate can be activated by adding carbon and iron-containing materials to enhance the removal of phenol.

Biochar, anode carbonaceous material (ACM), granular activated carbon (GAC), and graphite were used as carbonaceous materials. Biochar was prepared via pyrolysis of rice straw at 550 °C for 4 h, and ACM was prepared by recovering waste lithium-ion batteries from Electric vehicles. Fe(0) and FeSO₄ were also evaluated as catalysts to activate perborate. The removal of phenol by perborate activated with carbonaceous and iron-containing materials was assessed through batch experiments and chemical analysis by high-performance liquid chromatography (HPLC). To identify radicals, quenching tests were conducted using tert-butyl alcohol (TBA), 1,4-benzoquinone (para-BQ), furfuryl alcohol (FFA), and NaN₃. 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) were used for electron paramagnetic resonance (EPR) analysis. Radicals liberated by the catalytic reaction react with DMPO and TEMPO, which are spin-trap agents, to form adducts, and EPR measured this material.

The phenol concentration decreased by about 7.3% after 10 hours

in the presence of perborate. When the carbon-containing materials were added, the phenol concentration decreased by 28.3% for biochar, 13.4% for ACM, 53.8% for GAC, and 46.2% for graphite in 10 h. In the presence of Fe(0) and FeSO₄, less than 1% of phenol was removed. On the other hand, when perborate was added, the phenol concentration was decreased by 36.0% for biochar, 69.2% for ACM, 52.9% for GAC, 52.3% for graphite, 98.6% for Fe(0), and 98.8% for FeSO₄. According to the results of the quenching test, It was found that hydroxyl radical, superoxide radical, and electron transfer reactions were responsible for the enhancement of phenol removal.

In this study, it was revealed that carbonaceous and iron-containing significantly enhanced the removal of phenol by perborate. Our study suggest that perborate can be a promising alternative oxidant for advanced oxidation processes and that the carbonaceous and iron-containing materials can be catalysts to effectively activate perborate.