creative commons
COMMONS DEED

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

dCollection

공학석사 학위논문

오염물질 산화처리를 위한 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 촉매로의 평가

Evaluation of Biochar-based Nano Manganese Oxide Composties as Catalysts for oxidation of pollutants

울 산 대 학 교 대 학 원
친 환 경 산 업 · 에 너 지 자 원 융 합 전 공
이 형 우

오염물질 산화처리를 위한 바이오차 기반 나노 망간 산화물의 촉매로의 평가

지 도 교 수 오 석 영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022년 1월

울 산 대 학 교 대 학 원
친 환 경 산 업 · 에 너 지 자 원 융 합 전 공
이 형 우

이형우의 석사학위 논문을 인준함

심사위원 이 병 규 (인)

심사위원 박 홍 석 (인)

심사위원 오 석 영 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2022 년 01 월

국 문 요 약

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
이형우

본 연구에서는 오존/persulfate/nano MnO_2-biochar를 이용한 고도산화 공정을 통해 phenol과 항생제 물질인 sulfamethoxazole(SMX)의 산화 처리를 고찰하였다.

바이오차기반 나노 망간 산화물이 촉매로 사용될 때 오존/persulfate 산화 공정에서 라디칼이 발생되어 산화처리 속도가 향상 될 것을 가정하였고 라디칼 발생 규명을 위해 회분식 실험을 실시하였다. 실험 중 발생하는 라디칼의 존재를 확인하기 위하여 chemical reagents를 사용한 quenching 테스트를 진행 라디칼의 발생을 간접적으로 관찰한 뒤 EPR 분석 중 스핀 트랩 기법을 통해 라디칼의 존재를 직접적으로 관찰하였다.

산화 실험 결과는 RS biochar만 사용했을 때 SMX의 농도가 감소 되지 않았지만 RS biochar/오존을 함께 사용했을 때는 SMX의 농도가 68% 감소되었으며 RS biochar/persulfate/오존을 혼합하여 진행한 실험에서는 87%의 SMX 농도가 감소되었다. RS biochar/persulfate/MnO_2/오존을 함께 사용한 실험에서는 SMX의 농도가 80% 감소하였다. phenol의 산화 실험 결과는 persulfate 및 RS biochar의 경우 농도 감소가 일어나지 않았다. nano MnO_2-biochar의 경우 RS biochar 및 pesulfate 각각의 컨트롤 실험에서는 phenol의 농도가 감소하지 않았다. 그러나 두 가지를 혼합하여 실험한 경우 페놀의 농도가 25% 감소하였다. RS biochar/pesulfate/오존을 함께 사용한 실험에서는 phenol의 농도가 67% 감소하였다. nano MnO_2-biochar의 컨트롤 실험 결과 또한 페놀의 농도가 감소하지 않았다. nano MnO_2-biochar/persulfate/오존을 혼합하여 진행한 실험에서는 페놀의 농도를 99% 감소시켰다.

실험 중 발생하는 라디칼을 간접적으로 관찰하기 위해 Quenching 테

스트를 한 결과 기존 99% 감소하던 농도가 TBA 1 M 과 혼합했을 때 페놀의 농도가 56% 감소하였고 MeOH 1 M 과 혼합하여 실험을 진행한 결과 페놀의 농도가 22% 감소하였다. Quenching 테스트를 통해 산화 공정시 오염물질 제거에 작용하는 주요 라디칼은 $OH^{\cdot}$인 것을 확인 할 수 있다. 실험 중 발생하는 라디칼의 발생을 직접적으로 관찰하기 위하여 EPR 분석을 한 결과 오존을 이용한 산화 실험 시 $OH^{\cdot}$ 라디칼의 발생을 관찰하였다. 오존/pesulfate/nano MnO_2-biochar를 함께 사용한 결과 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼이 관찰되었다.

Phenol 및 항생제 오염물질의 제거에는 오존 기반의 고도 산화 공정에서 발생하는 라디칼의 형성으로 오염물들을 효율적으로 제거할 수 있다고 판단되며 바이오차 기반 금속산화물인 nano MnO_2-biochar는 고도산화 공정에서 촉매로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

차 례

국문요약
목차

1. 서론 ····· 1
1.1 연구배경 및 목적 ····· 1
1.1.1 연구배경 ····· 1

2. 이론적 배경 ····· 2
2.1 오염물질 ····· 2
2.1.1 페놀 ····· 2
2.1.2 SMX ····· 2
2.2 바이오차 ····· 3
2.3 MnO_2 ····· 3
2.4 nano MnO_2-biochar ····· 4
2.5 Persulfate ····· 4
2.6 오존 ····· 5
2.7 고도산화공정 ····· 6
2.8 라디칼 규명 ····· 7
2.9 EPR ····· 8

3. 실험재료 및 실험방법 ····· 9
3.1 실험재료 ····· 9
3.2 실험방법 ····· 10
3.2.1 바이오차 제조 ····· 10
3.2.2 nano Mno2-biochar 제조 ····· 10
3.2.3 바이오차 특성 ····· 10
3.2.4 산화 실험 ····· 13

3.2.5 오염물질 분석 ····· 14
3.2.6 EPR 분석 ····· 15

4. 결과 및 고찰 ····· 16
4.1 Phenol persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 결과 ····· 16
4.1.1 Phenol persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 산화 실험 ····· 17
4.1.2 Phenol persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar EPR 분석 ····· 29
4.2 SMX persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 결과 ····· 36
4.2.1 SMX persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 산화 실험 ····· 37
4.2.2 SMX persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar EPR 분석 ····· 42

5. 결론 ····· 49

6. 참고문헌 ····· 50

표 목차

표 3.1 Biochar and MnO_2-biochar characterization ····· 11

표 4.1 Phenol MnO_2/persulfate 기반 산화 실험 pH ····· 17

표 4.2 Phenol biochar/persulfate 기반 산화 실험 pH ····· 18

표 4.3 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH ····· 19

표 4.4 persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험 pH ····· 20

표 4.5 Phenol persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 pH ····· 21

표 4.6 Phenol O_3/persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 pH ····· 22

표 4.7 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH ····· 23

표 4.8 Phenol O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH ····· 24

표 4.9 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/Methanol 기반 산화 실험 pH ····· 25

표 4.10 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/Methanol 기반 산화 실험 pH ····· 26

표 4.11 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/TBA 기반 산화 실험 pH ····· 27

표 4.11 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/TBA 기반 산화 실험 pH ····· 28

그림 목차

그림 3.1 nano MnO_2-biochar FE-SEM image ····· 12

그림 3.2 산화실험 공정도 ····· 13

그림 4.1 Phenol MnO_2/persulfate 기반 산화 실험 ····· 17

그림 4.2 Phenol biochar/persulfate 기반 산화 실험 ····· 18

그림 4.3 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 ····· 19

그림 4.4 persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험 ····· 20

그림 4.5 persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 ····· 21

그림 4.6 O_3/persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 ····· 22

그림 4.7 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 ····· 23

그림 4.8 Phenol O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 ····· 24

그림 4.9 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/Methanol 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L) ····· 25

그림 4.10 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/Methanol 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L) ····· 26

그림 4.11 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/TBA 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L) ····· 27

그림 4.12 Phenol persulfate/2wt% MnO_2biochar/TBA 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L) ····· 28

그림 4.13 Phenol Blank EPR 분석 ····· 29

그림 4.14 Phenol persulfate/MnO_2 EPR 분석 ····· 29

그림 4.15 Phenol persulfate/biochar EPR 분석 ····· 30

그림 4.16 Phenol persulfate/MnO_2/biochar EPR 분석 ····· 30

그림 4.17 Phenol persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석 ····· 31

그림 4.18 Phenol O_3 EPR 분석 ····· 31

그림 4.19 Phenol O_3/MnO_2 EPR 분석 ····· 32

그림 4.20 Phenol O_3/persulfate/MnO_2 EPR 분석 ····· 32

그림 4.21 Phenol O_3/biochar EPR 분석 ····· 33

그림 4.22 Phenol O_3/persulfate/biochar EPR 분석 ····· 33

그림 4.23 Phenol O_3/MnO_2/persulfate/biochar EPR 분석 ····· 34

그림 4.24 Phenol O_3/MnO_2 - biochar EPR 분석 ····· 34

그림 4.25 Phenol O_3/persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석 ····· 35

그림 4.26 SMX O_3/persulfate/MnO_2 기반 산화 실험 ····· 37

그림 4.27 SMX O_3/persulfate/biochar 기반 산화 실험 ····· 38

그림 4.28 SMX O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 ····· 39

그림 4.29 SMX O_3/persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 ····· 40

그림 4.30 SMX O_3/persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 ····· 41

그림 4.31 SMX Blank EPR 분석 ····· 42

그림 4.32 SMX persulfate/MnO_2 EPR 분석 ····· 43

그림 4.33 SMX persulfate/biochar EPR 분석 ····· 43

그림 4.34 SMX persulfate/MnO_2/biochar EPR 분석 ····· 44

그림 4.35 SMX persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석 ····· 44

그림 4.36 SMX O_3 EPR 분석 ····· 45

그림 4.37 SMX O_3/MnO_2 EPR 분석 ····· 45

그림 4.38 SMX O_3/persulfate/MnO_2 EPR 분석 ····· 46

그림 4.39 SMX O_3/biochar EPR 분석 ····· 46

그림 4.40 O_3/persulfate/biochar EPR 분석 ····· 47

그림 4.41 O_3/MnO_2/persulfate/biochar EPR 분석 ····· 47

그림 4.42 O_3/MnO_2 - biochar EPR 분석 ····· 48

그림 4.43 O_3/persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석 ····· 48

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

1.1.1 연구배경

지속적인 산업발전과 의료기술의 발달로 증가하는 항생제 사용량과 산업 활동의 부산물로 발생하는 오염물의 증가로 인해 지구 환경에 큰 영향을 미치고 있다. 페놀은 비스페놀A와 페놀 수지의 원료로 사용되며 화학 제품 제조업, 제지, 의학 등 다양한 산업분야에서 배출되는 폐수에 포함되어 있다 (김환익 등 2013). 이처럼 다양한 산업체에서 발생하는 페놀화합물에 대한 처리 방법은 생물학적 및 화학적 처리 기술이 있다. 생물학적 처리기술은 난분해성 물질이나 독성물질이 유입되면 처리공정이 불안정하여 시설의 운용이 부담된다. 물리 화학적 처리 기술 또한 대부분의 공정에서 발생하는 부산물 처리와 낮은 효율성 으로 인하여 여러 문제점을 안고 있다. 이를 극복하기 위하여 일반 산화제보다 강력한 산화력을 가진 라디칼을 생성시켜 수중 유기 화합물을 분해하는 고도산화기술이 도입되고 있다 (김성준 등, 2010). 또한 최근 흔히 사용되고 있는 의약물질들은 인류 뿐만 아니라 가축들에게도 사용되고 있으며 전세계적으로 다양한 의약물질들의 개발과 사용량 또한 증가하고 있다 (서희정 등, 2016). 의약 물질들은 대사과정에서 완전히 분해되지 않은 상태로 배출되며 하천이나 하수처리장의 방류수에서 검출이 되고 있다. 의약물질을 포함한 폐수는 일반적인 정수처리 과정을 거치지만 처리 효율이 높지 않고 그 중 sulfonamide계 항생제의 경우 생분해성이 매우 낮기 때문에 오랜 시간 동안 배출된 환경에 잔류되어 존재하면서 슈퍼박테리아 증식 또는 생태계 오염에 대한 문제가 제기 되고 있다 sulfonamide계 항생제 중 SMX는 난분해성 물질로 일반적인 과정처리 과정으로는 한계가 있어 다양한 고도산화공정에 대한 연구가 진행되고 있다 (김둘선 등, 2018)

본 연구에서는 O_3/persulfate를 이용한 고도산화공정을 통해 오염물질인 phenol 및 항생제 물질을 산화시켜 제거하는 실험을 진행하였으며 RS biochar, MnO_2 및 바이오차 기반 금속산화물인 MnO_2-biochar를 촉매제로 하여 산화 반응 효율 증진 가능성을 실험해 보았다.

2장 이론적 배경

2.1 오염물질

2.1.1 페놀 (Phenol)

페놀은 비스페놀 A와 페놀수지의 원료로 사용되며 화학 제품 제조업, 제지, 의학, 목재가공 등 다양한 산업분야에서 배출되는 폐수에 포함되어 있다. 국내 산업폐수 중 페놀과 같은 유해유기물 등을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200만톤 이상 배출되고 있다 (김환익 등, 2013). 자연 상태에 배출된 페놀이 상수 원수에 미량이라도 유입되면 염소 소독시 주입되는 염소와 반응하여 chlorophenol을 생성시키며 심한 악취와 함께 구토를 유발시킨다 (김성준 등, 2010). 페놀류의 경우 살충제, 플라스틱, 황산화제, 목제 가죽, 방식, 등의 산업에서 광범위하게 사용되며 페놀류 화합물들은 어디에나 존재할 수 있는 화합물로 물 흙, 시료의 잔류물로부터 쉽게 찾을 수 있다. 이것들의 지속성과 독성 때문에 일차 공해물질로 분류되고 법적으로 명시되어 있다. (김석중 등, 2007)

2.1.2 Sulfamethxzole (SMX)

흔히 사용되고 있는 의약물질은 인체에 사용되는 것 많이 아니라 동물의 질병치료, 예방, 성장 촉진등 광범위하게 사용되고 있다. 전세계 적으로 다양한 종류의 의약물질들이 개발되고 있으며 생산량 또한 점점 증가하는 추세이다 (서희정 등, 2016). 최근 인간과 동물에게 사용되는 의약물질 들은 대사과정에서 완전히 흡수 혹은 분해되지 않은 상태로 배출되고 하천이나 하수처리장 방류수에서 검출이 되면서 여러 문제를 야기하고 있다. 이러한 의약물질을 포함한 오 폐수는 일반적인 정수처리 과정을 거치지만 그 처리효율은 높지 않으며 그 중 sulfonamide계 항생제의 경우 생분해성이 매우 낮기 때문에 오랜 시간 동안 배출된 환경에 잔류되어 존재하면서 슈퍼박테리아 증식 또는 생태계 오염에 대한 문제가 제기 되고 있다 sulfonamide계 항생제 중 SMX는 난분해성 물질로 일반적인 과정처리 과정으로는 한계가 있어 다양한 고도산화공정에 대한 연구가 진행되고 있다. (김둘선 등, 2018)

2.2 바이오차

바이오차는 산소가 제한된 환경에서 바이오매스를 열분해하여 syngas(H_2+CO), 메탄(CH_4), 타르 및 유기산제를 얻을 수 있는 탄소 함량이 높은 고체 물질이다. carbon sequestration을 통해 탄소를 토양에 가두는데 사용될 수 있으며 바이오차를 토양에 뿌렸을 때 토양을 비옥하게 할 뿐만 아니라 수확량을 향상시킨다 (손종길, 2012). 바이오차의 지속가능성 가치는 이미 토양 개량제로써 전과정영향평가를 기반으로 확인되었지만, 수처리 시설에서 흡착제로 평가는 미비하다 (정지현 등, 2020).

바이오차는 탄소격리, 재생 에너지, 폐기물 관리, 농업 생산성 개선 및 환경복원 관점에서의 중요한 기능으로 인해 크게 주목을 받고 있다. (우승한, 2013)

2.3 MnO_2

자연계내의 망간산화물은 독립적인 입자의 형태나 입자의 표면에 결합된 형태로 토양 내에서 광범위하게 존재하는 금속산화물로 높은 산화-환원준위를 가진다. 이들 망간산화물 종들은 양론적으로 일정한 형태를 가지고 있지 않으나 대부분 높은 산화력(E^0= 1.2 ~ 1.5)을 가지며 자연계에 존재하는 다양한 유기물에 대해 산화제로서의 역할을 한다. 대표적인 것들로는 cryptomelane, pyrolusite, nutite, birnessite, artridgeite, husmanite, feitknechitite, magnatite, todorokite, buserite 등이 있다. 특히 버네사이트는 토양 입자 중에 흔히 존재하는 망간산화물의 하나로서 기존의 반응 특성 연구에 주로 사용되고 있는 합성 망간산화물이다. 그러나 공학적인 활용성 측면에서는 자연계에서 얻어지는 천연 및 폐자원에서 얻어지는 망간원석의 이용이 친환경적이며 경제성 또한 지니고 있다. (신현상 등, 2008)

2.4 Nano MnO_2-biochar

기존 바이오차 표면에 MnO_2와 같은 금속산화물을 코팅 하여 기존 바이오차의 산화환원 능력을 최대화 할 수 있는 바이오차 기반 나노 망간 산화물을 제조하여 본 실험에 사용하였다. 제조된 바이오차 복합체는 기존 흡착제로만 사용되었던 금속-바이오차 복합체의 한계를 극복하고 산화 공정에 촉매로 사용될 수 있다는 점에 큰 의미가 있다. 그러므로 제조된 바이오차 기반 나노 망간 산화물은 산화공정에서 오염물질 분해속도를 획기적으로 증가시킬 것으로 기대한다.(오석영, 2021) 본 실험에 사용한 바이오차기반 나노 망간산화물은 바이오차 표면에 나노로드 형태의 MnO_2를 바이오차 표면에 코팅함으로써 표면적을 늘리고 산화 능력을 향상시켰다. 표 3.1을 살펴보면 기존에 사용한 coffe biochar의 비표면적이 향상된 것을 확인 할 수 있다.

2.5 Persulfate

Persulfate 산화기법은 persulfate 음이온($S_2O_8^{2-}$)을 발생시켜 각종 유·무기물질들을 처리하는 기법이다. Persulfate 음이온은 물에 대한 용해도가 상당히 높고 넓은 pH 범위에 대해서도 적용이 가능하다. Persulfate 음이온의 반쪽전지 산화환원전위 (half-cell oxidation-reduction potential. E^0)의 값은 2.01 V로, 오존(E^0=2.07 V)와 과산화수소(E^0= 1.78 V), 그리고 permanganate(E^0= 1.70 V)와 비슷한 값을 가지며, 활성화과정을 통해 보다 강한 산화제인 sulfate 라디칼($SO_4^{\cdot-}$, E^0 ~ 2.6 V)을 생성시킨다. (송경호 등, 2009) 최근 들어 점차 단시간에 효과적으로 처리 가능하며 2차 오염이 적은 고도 산화 기술(과산화수소(H2O2), 과망간산(permanganate), 오존(O_3), 과항산(persulfate) 등에 대한 처리 방법이 연구되고 있다. 이 가운데 과황산(persulfate)이 기존의 산화제(과산화수소, 과망간산, 오존 등)와 비교하여 효과적인 산화제로 주목받고 있다. 과황산 산화제는 활성화시 과황산염 라디칼(sulfate radical, $SO_4^{\cdot-}$)과 수산화 라디칼(hydroxyl radical, $OH^{\cdot}$)을 발생시키면서 펜톤 못지않은 산화력을 지니며, 산화 지속시간이 펜톤에 비해 길기 때문에 지하수내 오염물질 처리를 위한 산화제로 적합하다. 과항산은 전이금속과 반응하면 활성화되어 $SO_4^{\cdot-}$ 라디칼을 생성하여 높은 산화력을 보인다. (최지연 등, 2021)

2.6 Ozone

오존을 수처리에 이용할 경우 액상에 용해시켜 사용하면 산소보다 약 10배 높은 용해도를 가진다. 오존은 강력한 산화력을 지니고 있어 많은 유기 및 무기 화합물을 산화시킨다. 오존의 특성으로는 전력과 공기만 있으면 현장에서 쉽게 필요량을 얻을 수 있으며, 전압과 주파수 변화로 필요한 오존을 합성할 수 있으므로 주입량 제어나 자동화가 용이하다. 또한 산화환원전위가 불소 다음으로 높아 수중의 처리 대상물 분해 시간이 짧으며 처리 후에도 무기물 농도의 상승, 슬러지 발생, 유기 염소화합물의 생성과 같은 2차 오염이 없다. 오존의 강한 산화력(전위차 : 2.07V)은 모든 유기물을 CO_2와 H_2O로 완전 분해할 수 있는 이론적 특성에도 불구하고 실제로는 대다수의 유기물과 반응이 느리거나, 혹은 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 경우가 있다. 반면에 오존의 분해 부산물인 OH radical은 오존 자체보다 높은 전위차(3.08V)를 가지며 거의 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 반응한다 (이병호 등, 2005). 이처럼 오존은 오존분자에 의하여 직접적으로 제거 될 수 있는 직접경로와 $OH^{\cdot}$ radical에 의하여 분해되는 간접경로로 구분된다.따라서 오염물질과 오존 반응이 상대적으로 느릴 경우 간접 경로의 특성을 살려 $OH^{\cdot}$ radical의 생성을 증가시킬 수 있도록 조건을 조성하는 것이 효율적이다. (강준원, 1999)

2.7 고도산화공정

산소는 가장 많이 사용하는 저렴한 산화제이지만, 상온 상압 하에서는 그 반응 속도가 너무 느려 난분해성 유기물의 산화에는 부출붕한다. 그리고, 고온 고압 하에서 반응속도를 증가시키는 습식 산화 방법(WAO: wet air oxidation)은 고비용 때문에 경제성을 고려한다면 많은 제한점이 있다. 따라서, 효과적인 산화방법이란 상온 상압 하에서 경제적으로 유해물질을 제거할 수 있어야 하며, 폭넓은 적용을 할 수 있어야 한다. 고도산화공정시 발생하는 $OH^{\cdot}$ 라디칼은 산화력이 가장 높아 화학적 산화처리에 중요한 작용이 기대되는 물질이다. $OH^{\cdot}$ 라디칼은 다른 산화제와 달리 미리 만들어 보관 할 수 없고, 현장에서 직접 생성시켜야 한다. 이런 $OH^{\cdot}$ 라디칼을 이용하여 유해물질을 제거하는 기술을 고급산화공정이라 하며 가능한 $OH^{\cdot}$ 라디칼을 많이 생성할수록 처리 효율이 높아 지게 된다. $OH^{\cdot}$ 라디칼은 불포화 탄화수소 및 방향족 화합물을 쉽게 공략하며, 할로겐족 화합물의 경우는 할로겐 원소를 치환하는 경로를 통하여 분해에 관여하기도 한다.(강준원, 1999) 이 논문 에서는 O_3/Persulfate 산화 공정에 nano MnO_2-biochar를 촉매제로 한 산화 실험을 진행한다.

2.8 라디칼 규명

오존은 높은 산화전위력($E^{0=}$2.08V)을 가지고 있고 오존 분해시 생성되는 수산화라디칼($OH^{\cdot}$)은 오존 보다 더욱 강한 산화력(E^0=3.06V)을 갖는다. 특히 수산화라디칼은 대부분의 유기오염물질을 쉽게 산화시킬 수 있는 반응성이 좋은 산화제이다. 오존산화공정에서 수산화라디칼이 발생 메커니즘은 아래와 같다. (권충일 등, 2001)

$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$ (1)

$HO_2^{\cdot} \leftrightarrow O2^- + H^+$ (2)

$O_3 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ (3)

$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3\cdot$ (4)

$HO_3\cdot \rightarrow OH\cdot + O_2$ (5)

persulfate는 과산화수소와 오존보다 안정한 물질이며, 전이금속 및 열 혹은 빛이 촉매 역할을 해 SO4·- 라디칼을 형성시킨다. $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼 발생 메커니즘은 아래와 같다. (윤여복 등, 2009)

Persulfate oxidation

$S_2O_8^{2-} + 2e^- \Rightarrow 2\ SO_4^{2-}$ (6)

Sulfate free radical formation by transition metal (7)

$S_2O_8^{2-} + Me^{n+} \Rightarrow Me^{(n+1)+} + SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-}$

Sulfate free radical formation by heat or hv (8)

$S_2O_8^{2-} \Rightarrow 2\ SO_4^{\bullet}$

오존과 persulfate를 이용한 산화공정에서 발생하는 라디칼을 규명하기 위해 메탄올과 TBA를 scavenger로 사용하여 실험을 수행하였다. 메탄올은 $OH^{\cdot}$ (1.2 – 2.8 × 10^9 $M^{-1}s^{-1}$)과 $SO_4^{\cdot -}$(1.6 – 7.7 × 10^9 $M^{-1}s^{-1)}$과의 반응에서 비슷한 반응속도상수를 가지는 반면, TBA는 $OH^{\cdot}$과의 반응속도상수(3.9.-7..6 × 10^8 $M^{-1}s^{-1}$)가 $SO_4^{\cdot -}$의 반응속도상수(4.0-9.1 × 10^5

$M^{-1}s^{-1}$)보다 훨씬 높게 나타난다.(현영환 등, 2021)

본 실험에서는 메탄올을 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot-}$의 scavenger로 사용하였으며, TBA는 $OH^{\cdot}$의 scavenger로 사용하였다.

2.9 EPR

EPR은 가장 널리 사용 되어지는 분석 기기의 하나인 NMR과 같은 원리로 상자기성 물질을 연구하는데 있어서는 다른 분광학적 방법으로는 얻을 수 없는 유일한 정보를 제공하는 분광법이다. EPR은 자기장에서 전자 스핀과의 상호 작용에 의해 에너지 준위가 갈라지게 되면 이때 마이크로파를 조사하여 해당 하는 에너지가 같을 때 마이크로파의 흡수를 스펙트럼으로 얻는 것이다. EPR 스펙트렁믜 특징은 마이크로파의 흡수가 작기 때문에 field modulation을 이용하여 스펙트럼의 차이를 극대화시킨 것으로 다른 분광학과는 구별되는 점이다. EPR은 크게 CW와 펄스로 나눌 수 있다. NMR인 경우 CW는 거의 사용되어지지 않으나 EPR인 경우 CW-EPR은 아직도 유용하게 사용되어지고 있다. 본 연구에서는 CW-EPR 중에 스핀 트랩 기법을 사용하였다. 스핀트랩은 EPR 실험 중 유용하게 쓰이는 기법으로 매우 반응성이 커서 짧은 시간만 존재하는 활성산소종을 검출하는 방법이다. 스핀트랩 EPR은 히드록시기(hydroxyl) 라디칼과 같이 특정한 라디칼종을 스핀트랩 물질과 반응하게 하여 안정한 라디칼을 생성함으로써 EPR로 쉽게 검출하는 방법이다 (김선희, 2014)

3. 실험재료 및 실험방법

3.1 실험재료

실험에 사용된 시약 sulfamethoxazole 은 SIGMA-ALDRICH (U.S.A) 에서 구입하였다. phenol (C_6H_6OH)은 대정화금(Korea)에서 구입하였다. 5,5 oimethyl-1-pynoline n-oxide (DMPO)는 TCI (Japan) 에서 구입하였다. Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$, 95.0%)는 OCI Company Ltd (Korea)에서 구입하였다. Manganese(IV) oxide (MnO_2, 99%)는 SIGMa-ALDRICH (U.S.A)에서 구입하였다. 모든 용액은 Nex Power 1000 (Human, korea)을 이용하여 제조돈 초순수수 (deionized water)를 사용하였다.

3.2 실험 방법

3.2.1 바이오차 제조

바이오차를 제조하기 위해 볏짚을 알루미나 보트 용기에 담고 질소가스로 산소유입을 찬단한 전기로에 투입하여 열분해를 하였다. 열분해 온도는 550 ℃ 조건에서 4시간동안 1000 cc/min의 질소가스를 주입하여 열분해를 진행하였다. 커피바이오차는 550 ℃ 조건에서 2시간동안 1000 cc/min의 질소가를 주입하여 열분해를 진행하였다.

3.2.2 nano MnO_2-biochar 제조

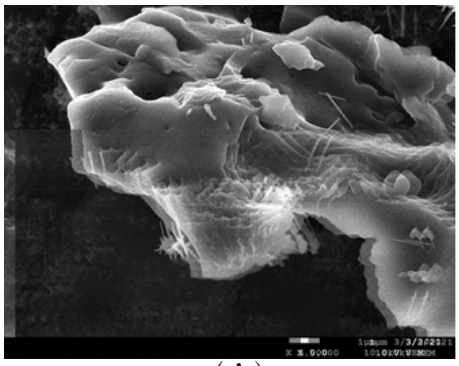
nano MnO_2-biochar를 제조하기 위해 DIW 300 mL에 $KMnO_4$ 3.0g과 HCl 6 mL를 넣어 1시간동안 교반시킨뒤 열처리 장치에 넣어 100 ℃에 10시간 동안 가열하였다. 가열한뒤 증류수로 3회 아세톤으로 1회 원심분리기를 이용하여 세척후 80 ℃ 건조하였다. 건조한 시료는 600 mL DIW에 넣고 1시간 sonicating 한 뒤 추가 로 커피 바이오차 1.2 g 넣어 30분 더 sonicating 하였다. 초종적으로 100 ℃에 10시간 동안 가열한 뒤 80 ℃에서 건조하였다 (Rajesh Rajagopal, 2018)

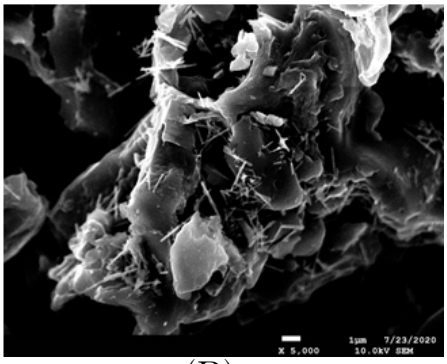
3.2.3 바이오차 특성

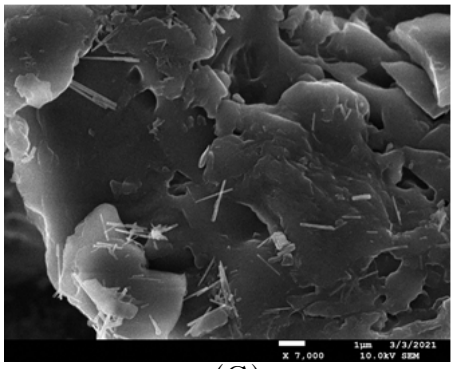
촉매제로 쓰인 coffee biochar, RS biochar, 2wt% nano MnO_2-biochar, 3wt% nano MnO_2-biochar의 기초물성 분석 결과로는 pH는 각각 9.1, 10.9, 9.3, 9.32로 모두 염기성을 띄었다. 비표면적은 각각 3.4 m^2/g, 16.7 m^2/g, 3.61 m^2/g, 3.97 m^2/g으로 바이오차 나노 망간 산화물의 비표면 적이 합성되기 전 coffee biochar 보다 0.21 - 0.57 m^2/g 큰 것을 확인하였다. 그림 3.1 FE-SEM 촬영 결과 바이오차 표면에 나노로드 형태의 MnO_2가 코팅되어 있는 모습을 볼 수 있다. nano MnO_2-biochar FE-SEM 촬영은 울산대학교 화학과 류광선 교수님 연구실에서 진행하였다.

표 3.1 Biochar and MnO_2-biochar characterization (서용득, 2015)

Type of biochar	pH	BET S.A. (m^2/g)
RS biochar	10.9	16.7
Coffee biochar	9.1	3.4
2wt% MnO_2-biochar	9.3	3.61
3wt% MnO_2-biochar	9.32	3.97


(A)


(B)


(C)

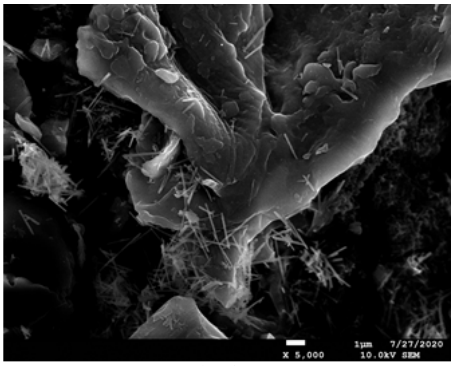

(D)

그림 3.1 nano MnO_2-biochar FE-SEM image

(A) and (B) : nano 2wt% MnO2-biochar

(C) and (D) : nano 3wt% MnO2-biochar

3.2.4 오염물질 산화 실험

산화실험시 반응용액 용량은 250 - 20 L로 하였고 persulfate 농도는 모든 실험 조건에서 동일하게 250 mg/L로 하였다. 오염물질로 사용한 phenol의 농도는 10 - 100 mg/L SMX는 10 - 20 mg/L로 하였다. 오존은 발생장치를 이용해 반응용액 20 L 기준 반응시간 0 - 10 h 동안 1.85 - 4.42 mg/L 발생시킨뒤 반응시간별로 1 mL 샘플링한 뒤 HPLC로 오염물질의 농도를 분석하였다.

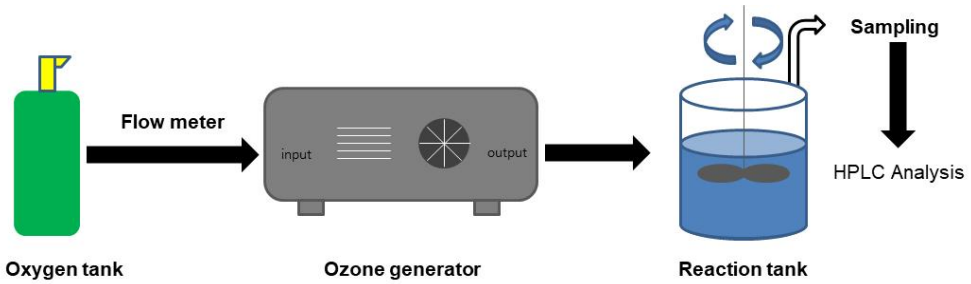


그림3.2 산화 실험 공정도

3.2.5 오염물질 분석

Phenol 과 SMX 분석에 사용한 기기는 DIONEX (U.S.A)사의 HPLC(Ultimate®3000)이며 컬럼은 supersil사의 120 ODS-I 4.6 x 250, 5㎛를 사용하였다. phenol의 분석조건은 220 nm에서 흡광도 측정과 DIW와 methanol을 40:60 비율로 혼합한 eluent를 사용하였다. SMX의 분석조거은 260 nm에서 흡광도 측정과 methanol과 25 mM KH_2PO_4(pH 3)를 40:60 비율로 혼합한 eluent를 사용하였다. 혼합된 eluent를 isocratic method에 의해 1 ml/min의 속도로 흘려주었다. 시료의 주입량은 100 ㎕로 하였다. Ultimate® 3000 wavelength detector를 이용하였고 Ultimate® column compartment의 온도는 25 ℃로 설정 였다.

3.2.6 EPR 분석

EPR 분석 실험방법은 다음과 같다. 라디칼 분석을 위해 스핀 트랩기법을 사용하였으며 분석용액인 DMPO는 20 mM로 하였다. 반응 용액은 40 mL로 하였고 persulfate 농도는 250 mg/L 오존의 농도는 6 - 10 mg/L로 하였다. 촉매제로 쓰인 바이오차, MnO_2 그리고 MnO_2-biochar는 0.008 g을 넣었고 반응 시간은 20 - 40s로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Phenol persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 결과

phenol의 산화 실험 결과는 persulfate 및 RS biochar의 경우 농도 감소가 일어나지 않았다. nano MnO_2-biochar의 경우 RS biochar/pesulfate 각 컨트롤 실험에서는 phenol의 농도가 감소하지 않았다. 그러나 두 가지를 혼합하여 실험한 경우 페놀의 농도가 25% 감소하였다. RS biochar/pesulfate/오존을 함께 사용한 실험에서는 phenol의 농도가 67% 감소하였다. nano MnO_2-biochar의 컨트롤 실험 결과는 18% 페놀의 농도를 감소시켰으며 nano MnO_2-biochar/persulfate/오존을 혼합하여 진행한 실험에서는 페놀의 농도를 99% 감소시켰다. 실험 중 발생하는 라디칼의 발생을 간접적으로 관찰하기 위해 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼을 소거하기 위해 메탄올을 $OH^{\cdot}$ 라디칼만을 소거하기위해 TBA를 사용하였다. 기존 nano MnO_2-biochar/persulfate/오존을 혼합하여 실험한 결과 페놀의 농도가 99% 감소 되었지만 TBA 1 M을 사용한 경우 페놀의 농도 감소가 56%로 나타났고 MeOH 1 M을 사용한 경우는 22% 페놀 농도가 감소하였다. 각각 43% 와 67% 페놀농도 감소가 억제 되었으며 오염물질 분해에는 $OH^{\cdot}$ 라디칼이 주요라디칼임을 확인 할 수 있다.

라디칼의 발생을 직접적으로 관찰하기 위하여 EPR 분석을 한 결과 오존/pesulfate/nano MnO_2-biochar를 함께 사용하였을때 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 라 스펙트럼이 관찰되었다. MnO_2/persulfate/오존의 경우 DMPOX가 나타났다. 이 경우 EPR 분석시 스핀트랩제로 사용한 DMPO가 산화되어 DMPOX 스펙트럼이 관찰되었다.

4.1.1 phenol persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 산화 실험

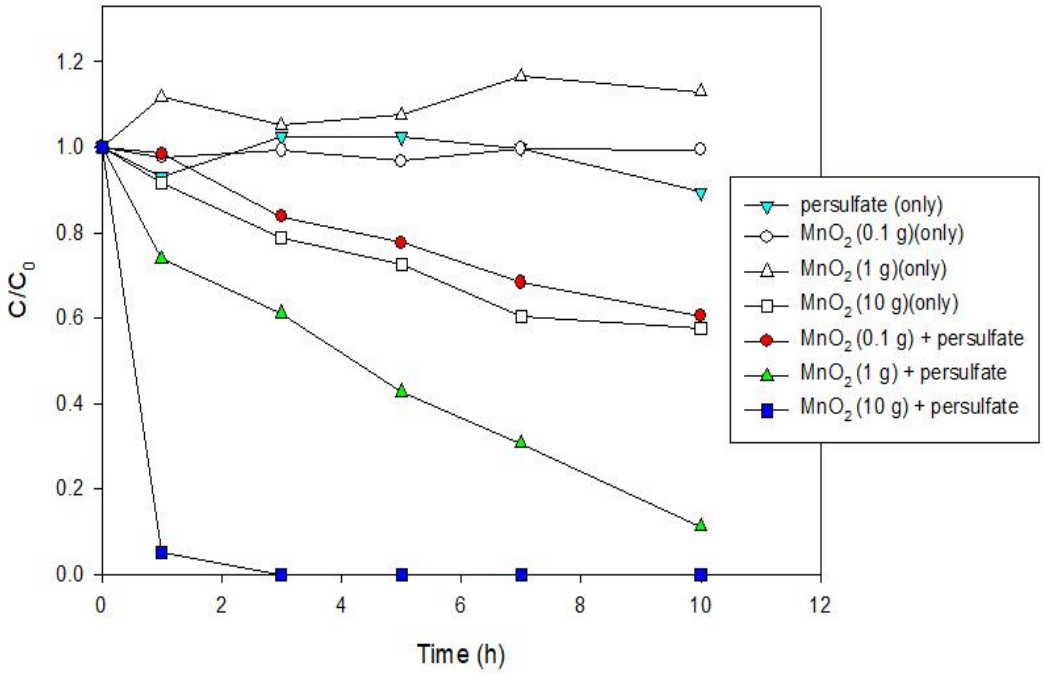


그림 4.1 Phenol MnO_2/persulfate 기반 산화 실험(V = 250 mL)

표 4.1 Phenol MnO_2/persulfate 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate (only)	6.19	5.97
MnO_2 (0.1 g)(only)	4.94	5.42
MnO_2 (1 g)(only)	4.61	5.46
MnO_2 (10 g)(only)	4.34	5.19
MnO_2 (0.1 g) +persulfate	4.56	3.53
MnO_2 (1 g) + persulfate	3.57	3.24
MnO_2 (10 g) + persulfate	3.13	2.97

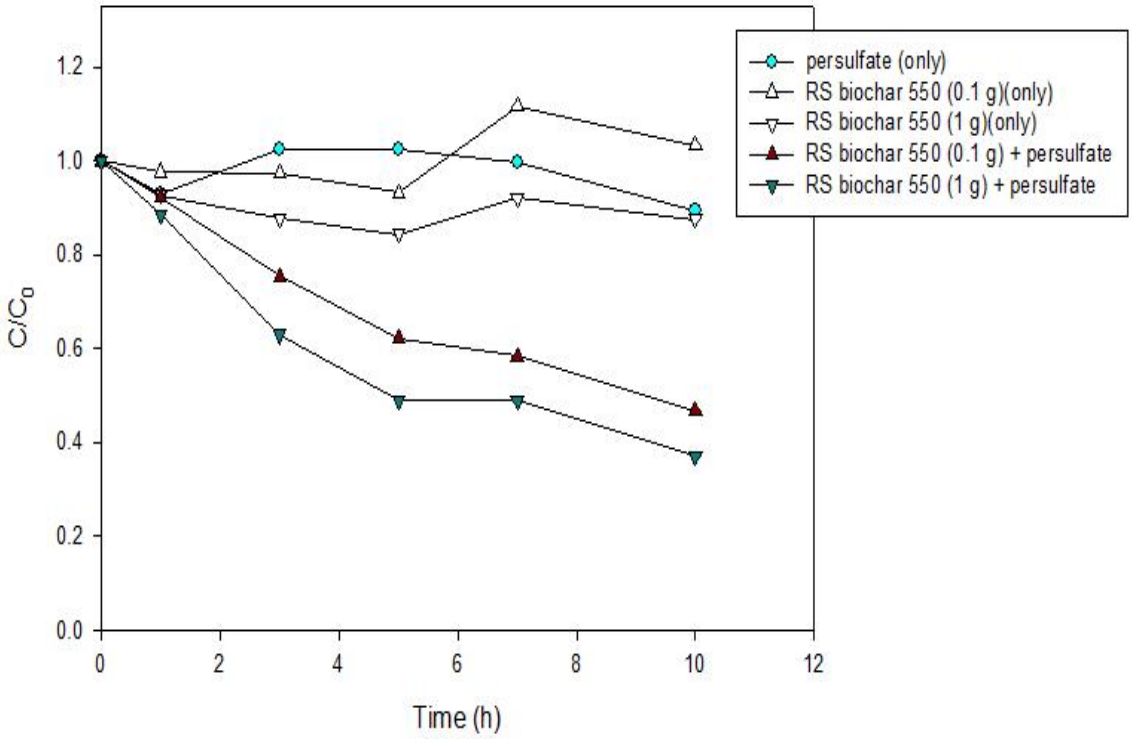


그림 4.2 Phenol biochar/persulfate 기반 산화 실험(V = 250 mL)

표 4.2 Phenol biochar/persulfate 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate (only)	6.19	5.97
RS biochar 550 (0.1 g)(only)	8.47	7.37
RS biochar 550 (1 g)(only)	9.67	9.54
RS biochar 550 (0.1 g) + persulfate	8.74	7.32
RS biochar 550 (1 g) + persulfate	9.64	8.72

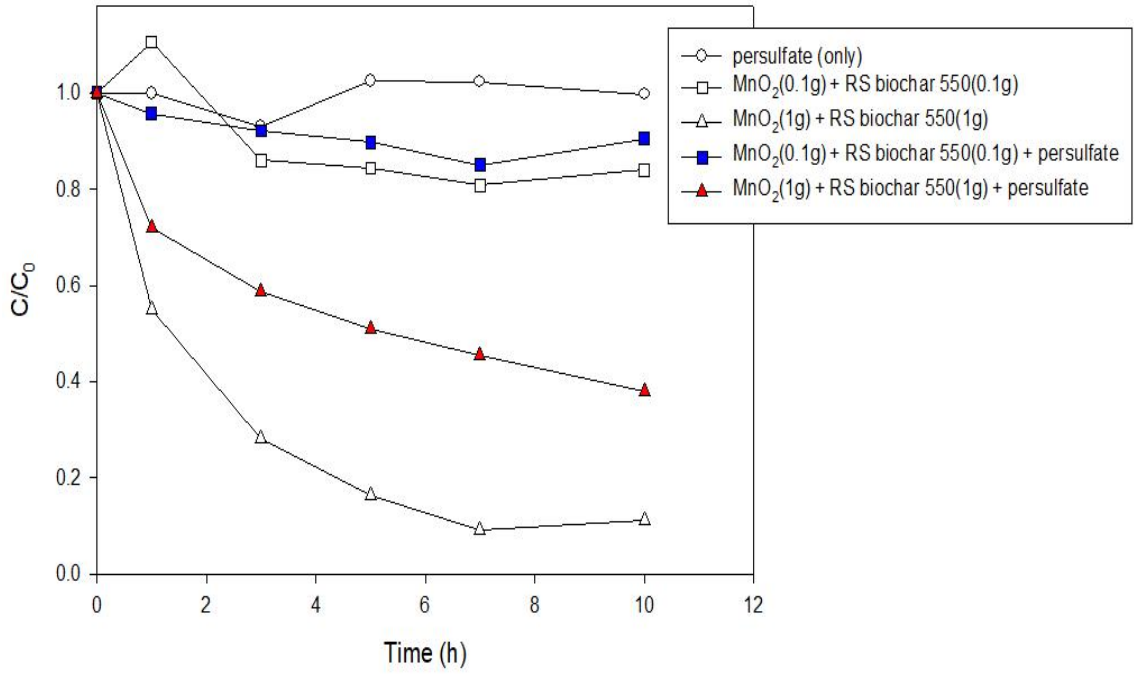


그림 4.3 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험(V = 250 mL)

표 4.3 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
Persulfate (only)	6.19	5.97
MnO_2(0.1 g) + RS biochar 550(0.1 g)	6.19	5.97
MnO_2(1 g) + RS biochar 550(1 g)	4.94	5.42
MnO_2 (0.1g) + RS biochar 550 (0.1 g) + persulfate	4.61	5.46
MnO_2 (1 g) + RS biochar 550 (1 g) + persulfate	4.34	5.19

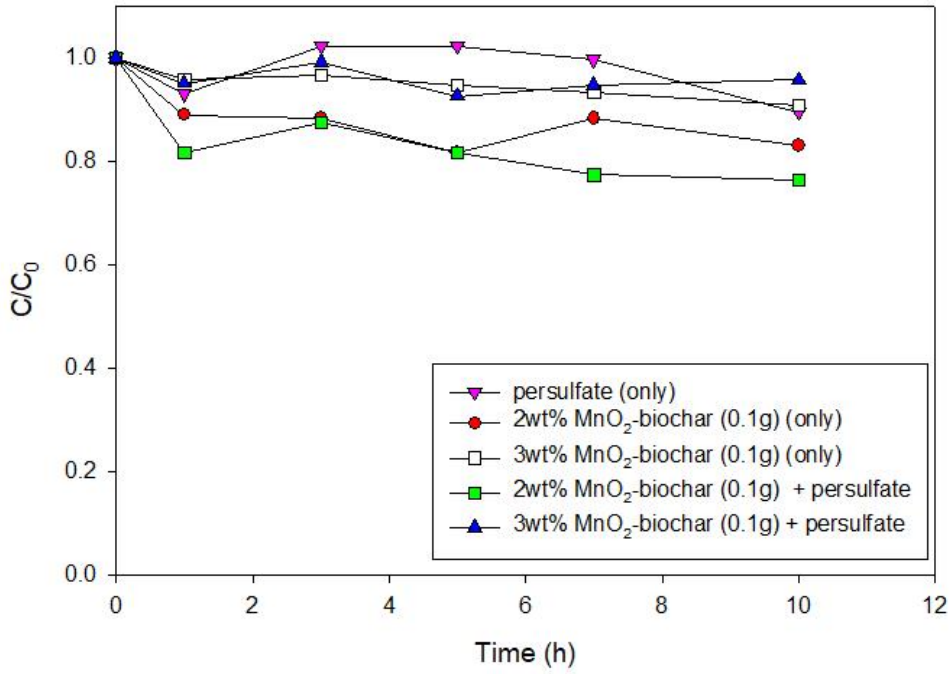


그림 4.4 persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험(V = 250 mL)

표 4.4 persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate (only)	6.19	5.97
2wt% MnO_2-biochar(only)	8.24	7.05
3wt% MnO_2-biochar(only	7.75	6.18
2wt% MnO_2-biochar + persulfate	6.31	4.34
3wt% MnO_2-biochar + persulfate	6.38	5.73

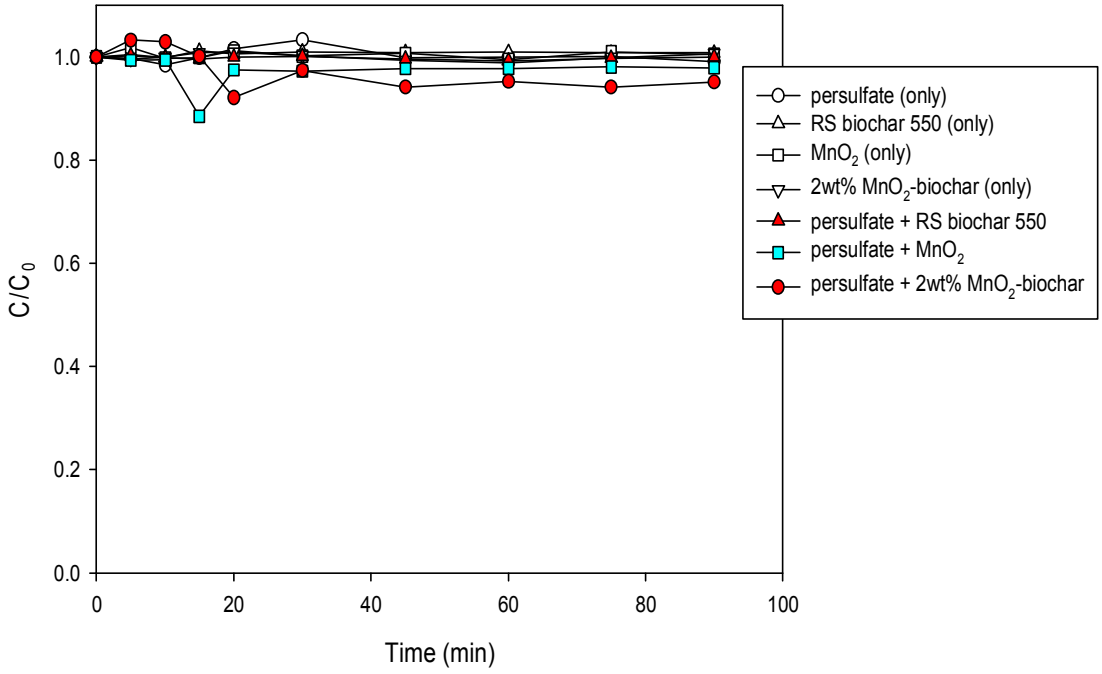


그림 4.5 Phenol persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4.5 Phenol persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate (only)	7.76	7.56
RS biochar 550 (only)	8.63	8.48
MnO_2 (only)	8.21	8.11
2wt% MnO_2-biochar	7.58	8.40
persulfate + RS biochar 550	6.40	6.53
persulfate + MnO_2	5.74	4.85
persulfate + 2wt% MnO_2-biochar	6.54	6.66

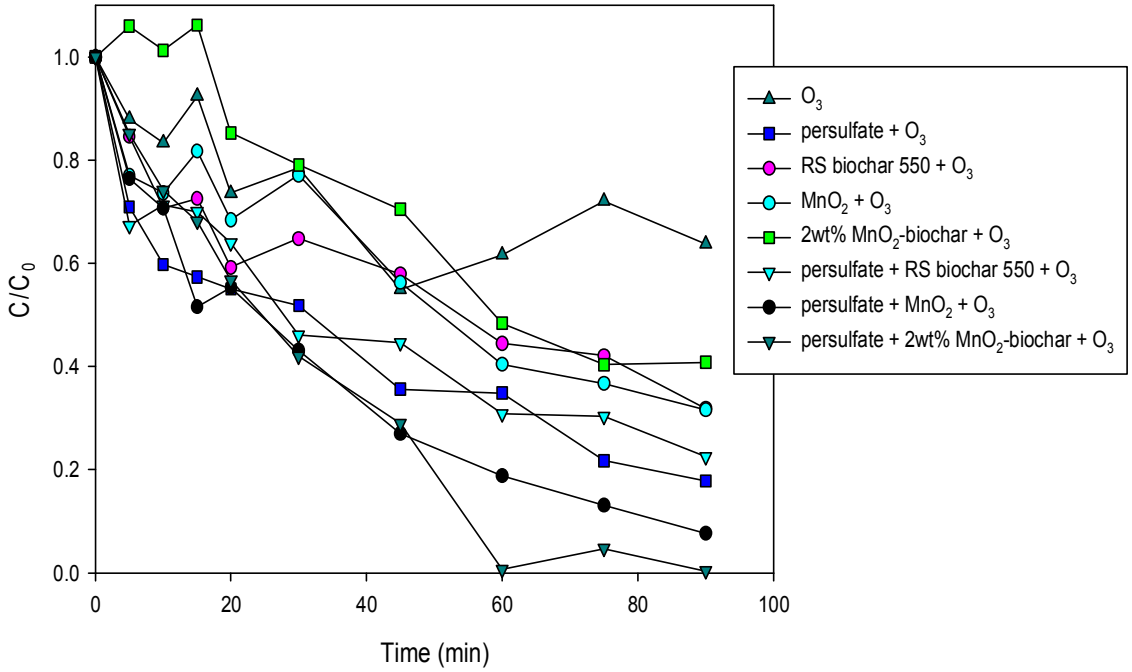


그림 4.6 Phenol O_3/persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4.6 Phenol O_3/persulfate/MnO_2-biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
O_3	7.14	3.42
persulfate + O_3	8.18	3.02
RS biochar 550 + O_3	8.22	3.17
MnO_2 + O_3	9.05	3.46
2wt% MnO2-biochar + O_3	7.84	4.18
persulfate + RS biochar 550 + O_3	5.43	3.41
persulfate + MnO_2 + O_3	4.71	3.25
Persulfate + 2wt% MnO2-biochar + O_3	6.79	3.18

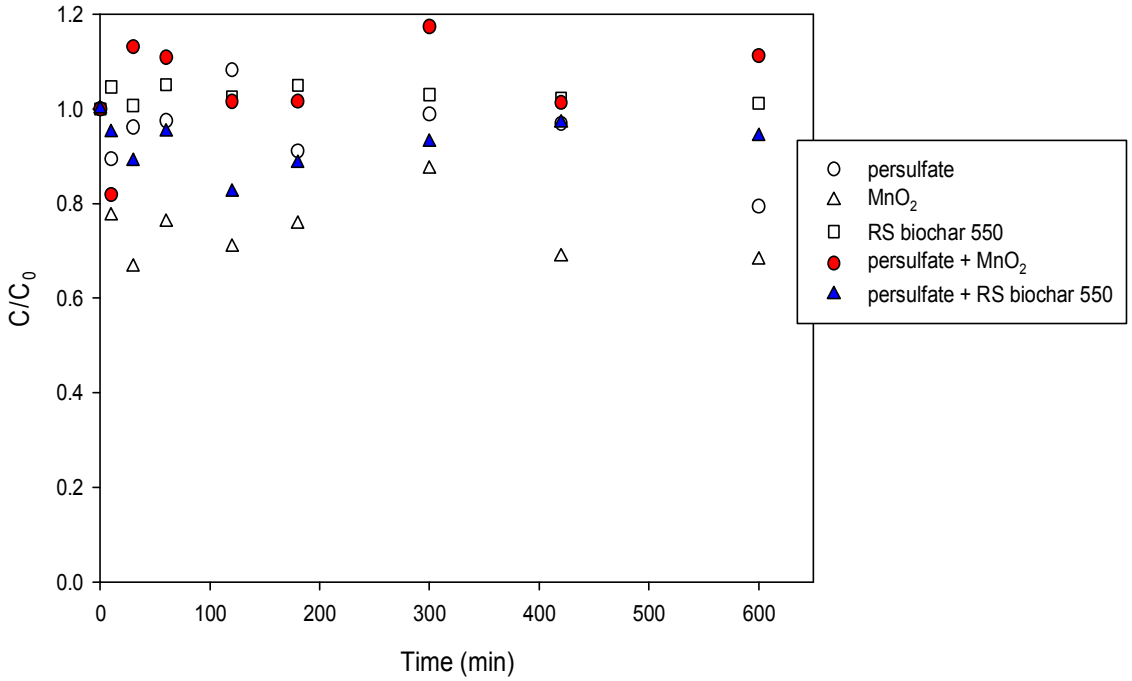


그림 4.7 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험(V = 30 L)

표 4.7 Phenol persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate	7.70	5.10
MnO_2	8.31	4.33
RS biochar 550	6.43	6.80
persulfate + MnO_2	7.15	4.29
Persulfate + RS biochar 550	8.92	6.84

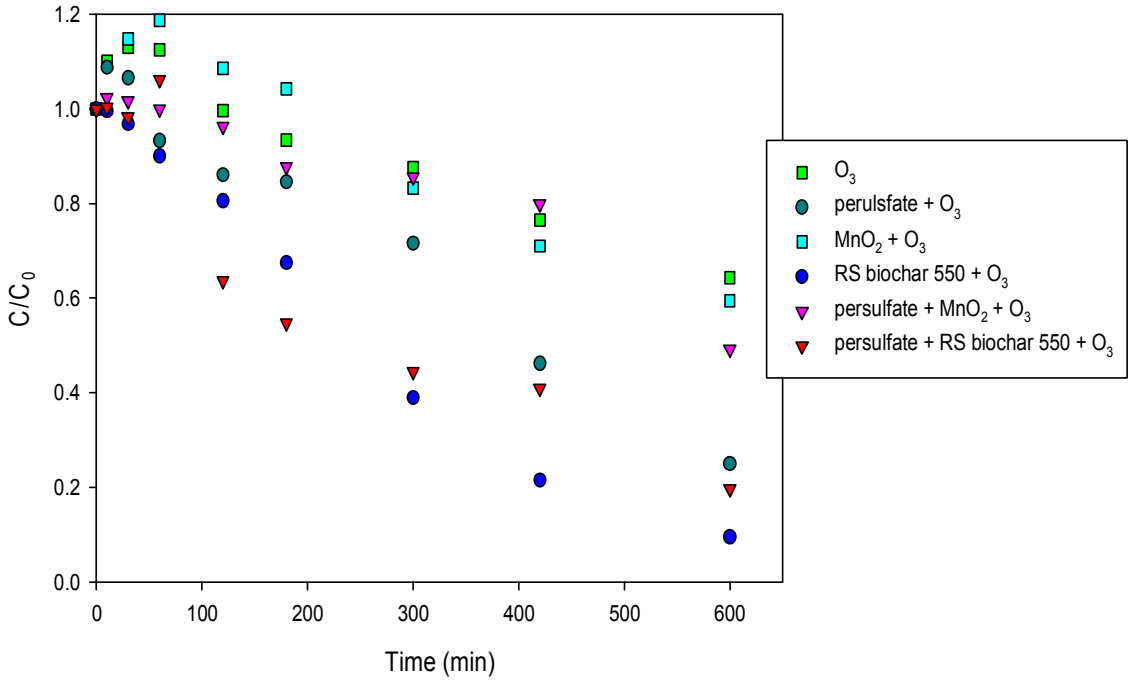


그림 4.8 Phenol O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험(V = 30 L)

표 4.8 Phenol O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
O_3	7.54	3.48
persulfate + O_3	7.24	3.55
MnO_2 + O_3	6.30	4.99
RS biochar 550 + O_3	8.15	3.22
persulfate + MnO_2 + O_3	8.16	3.89
persulfate + RS biochar 550 + O_3	6.83	3.59

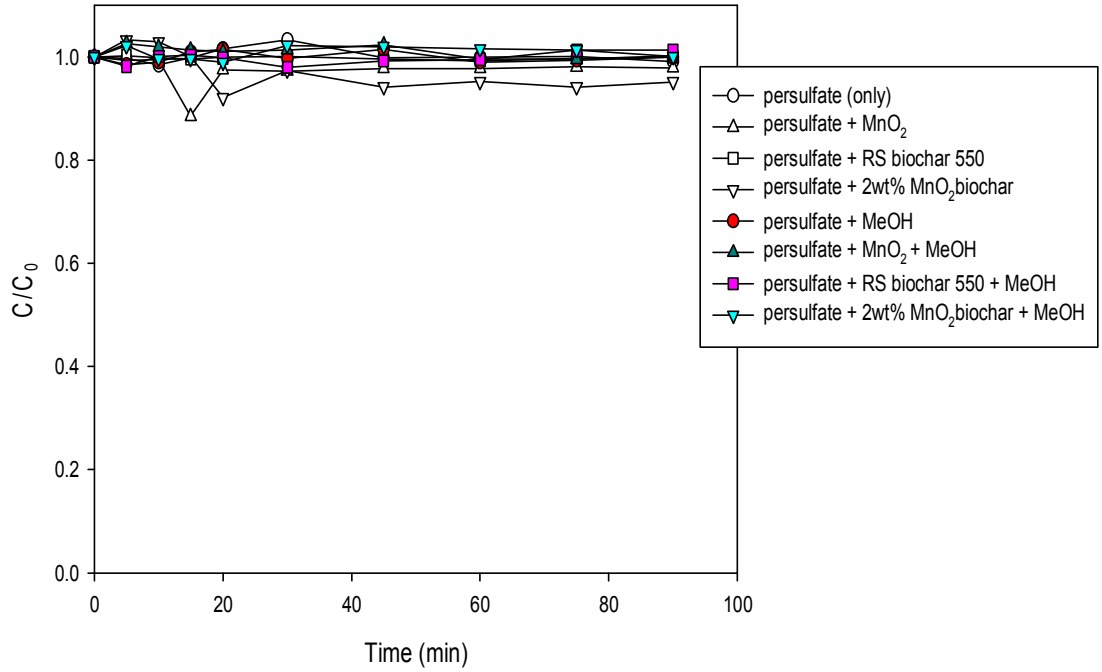


그림 4.9 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/Methanol 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L)

표 4.9 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/Methanol 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate (only)	7.86	4.67
Persulfate + MnO_2	8.63	8.48
Persulfate + RS biochar 550	8.31	4.33
Persulfate + 2wt% MnO_2-biochar	7.58	8.40
persulfate + MeOH	8.47	7.67
persulfate + MnO_2 + MeOH	8.13	7.45
persulfate + biochar 550 + MeOH	7.47	8.41
persulfate + 2wt% MnO_2-biochar + MeOH	4.60	5.81

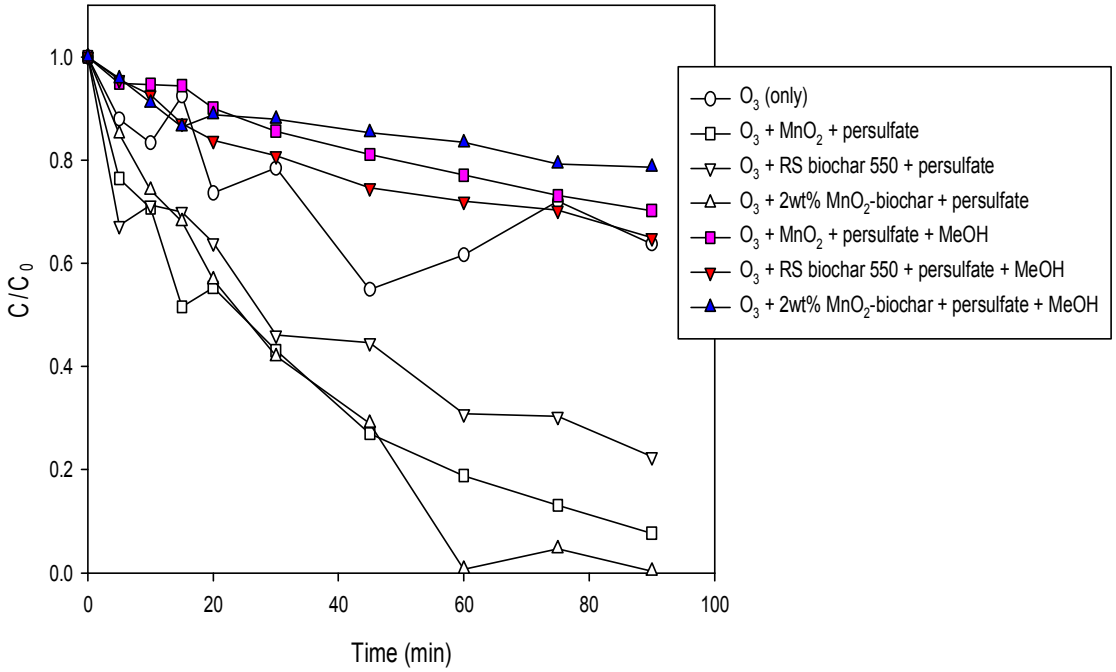


그림 4.10 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/Methanol 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L)

표 4.10 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/Methanol 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
O_3	7.14	3.42
O_3 + MnO_2 + persulfate	8.18	3.02
O_3 + RS biochar 550 +persulfate	8.22	3.17
O_3 + 2wt% MnO_2-biochar + persulfate	9.05	3.46
O_3 + MnO_2 + persulfate + MeOH	7.59	3.01
O_3 + RS biochar 550 +persulfate + MeOH	5.69	3.09
O_3 + 2wt% MnO_2-biochar + persulfate + MeOH	4.63	3.08

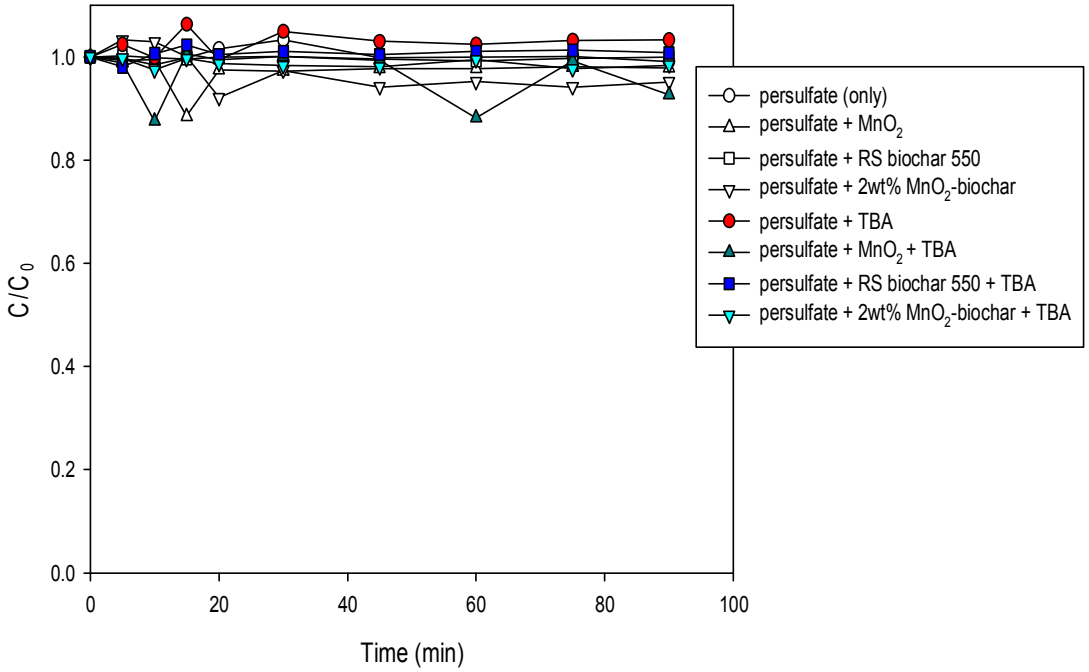


그림 4.11 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/TBA 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L)

표 4.11 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/TBA 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
persulfate (only)	7.86	4.67
Persulfate + MnO_2	8.63	8.48
Persulfate + RS biochar 550	8.31	4.33
Persulfate + 2wt% MnO_2-biochar	7.58	8.40
persulfate + TBA	5.88	7.12
persulfate + MnO_2 + TBA	8.09	8.50
persulfate + RS biochar 550 + TBA	9.10	8.48
persulfate + 2wt% MnO_2-biochar + TBA	4.90	5.74

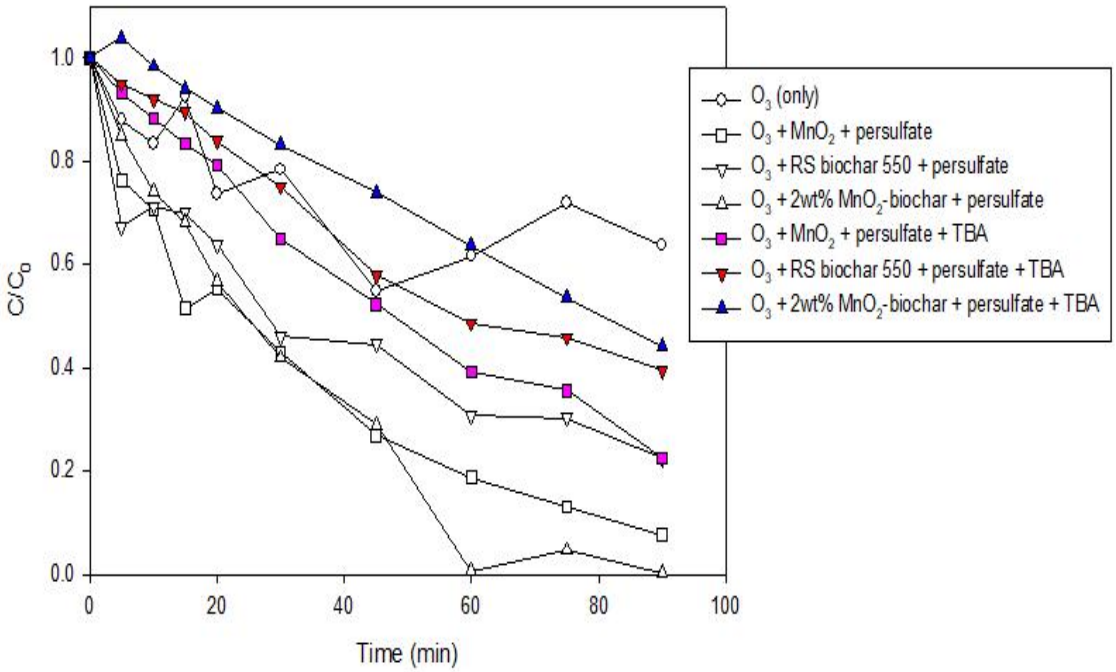


그림 4.12 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/TBA 기반 라디칼 소거 실험 결과(V = 1 L)

표 4.12 Phenol persulfate/2wt% MnO_2-biochar/TBA 기반 산화 실험 pH

pH	실험 전	실험 후
O_3	7.14	3.42
O_3 + MnO_2 + persulfate	8.18	3.02
O_3 + RS biochar 550 +persulfate	8.22	3.17
O_3 + 2wt% MnO_2-biochar + persulfate	9.05	3.46
O_3 + MnO_2 + persulfate + TBA	8.05	3.38
O_3 + RS biochar 550 +persulfate + TBA	9.14	3.93
O_3 + 2wt% MnO_2-biochar + persulfate + TBA	4.95	3.70

4.1.2 phenol persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar EPR 분석

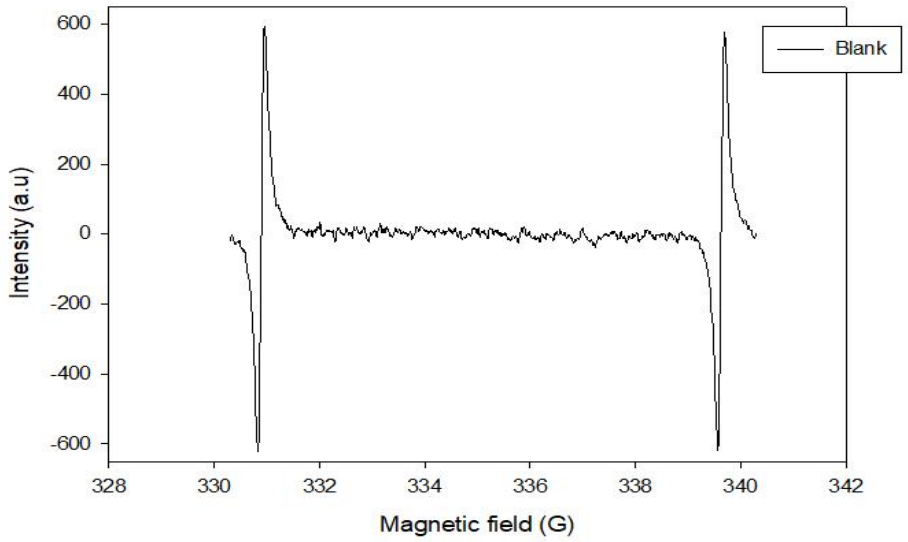


그림 4.13 Phenol Blank EPR 분석

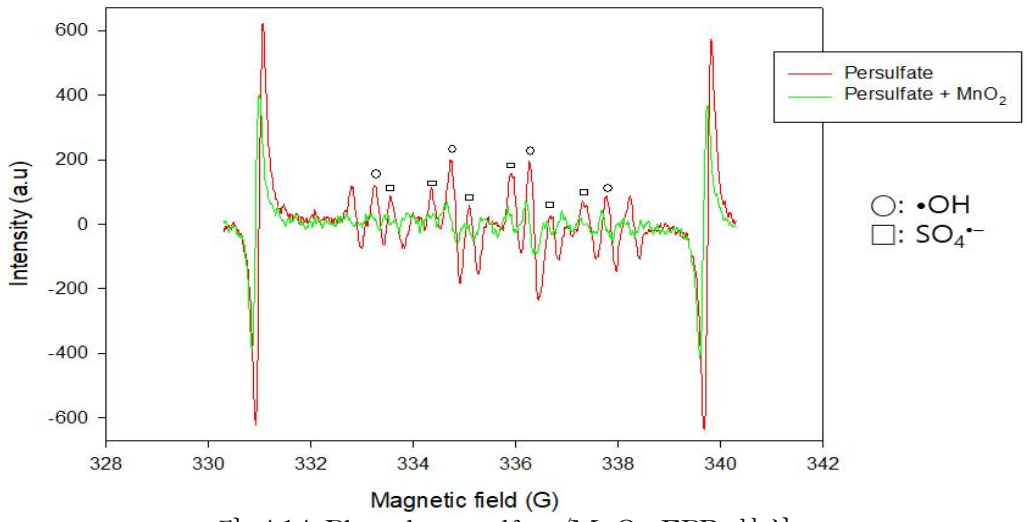


그림 4.14 Phenol persulfate/MnO_2 EPR 분석

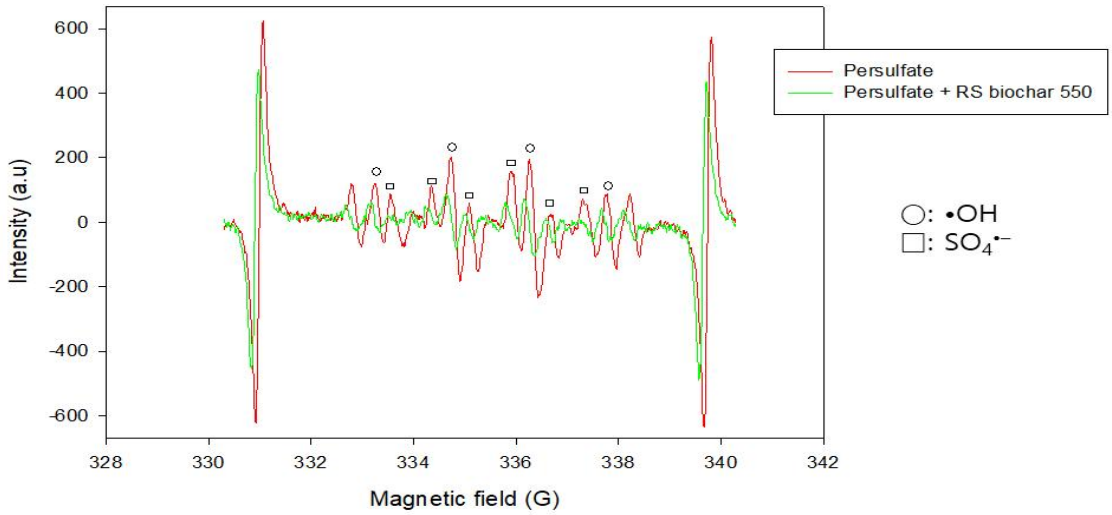


그림 4.15 Phenol persulfate/RS biochar 550 EPR 분석

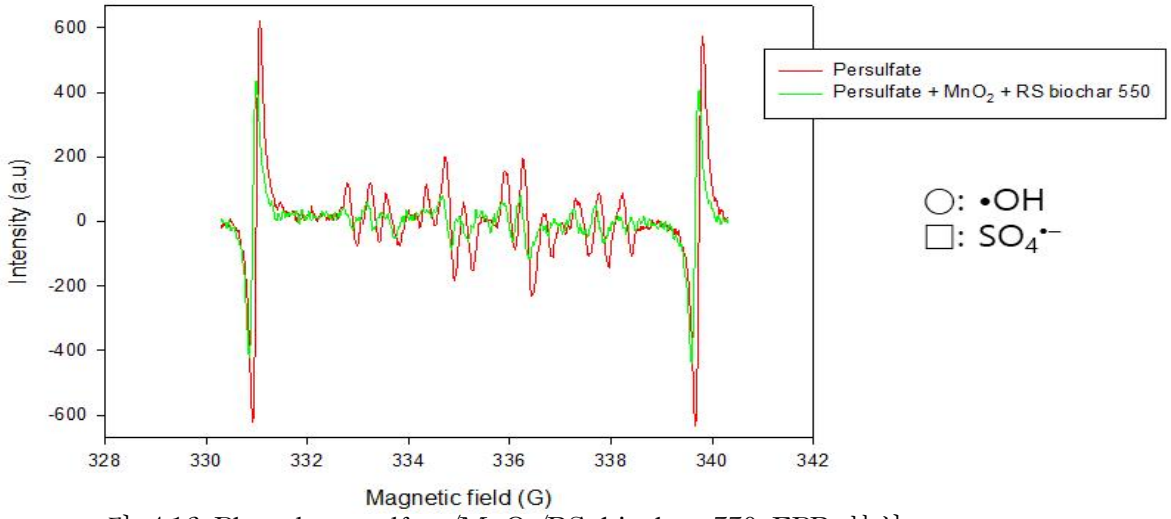


그림 4.16 Phenol persulfate/MnO_2/RS biochar 550 EPR 분석

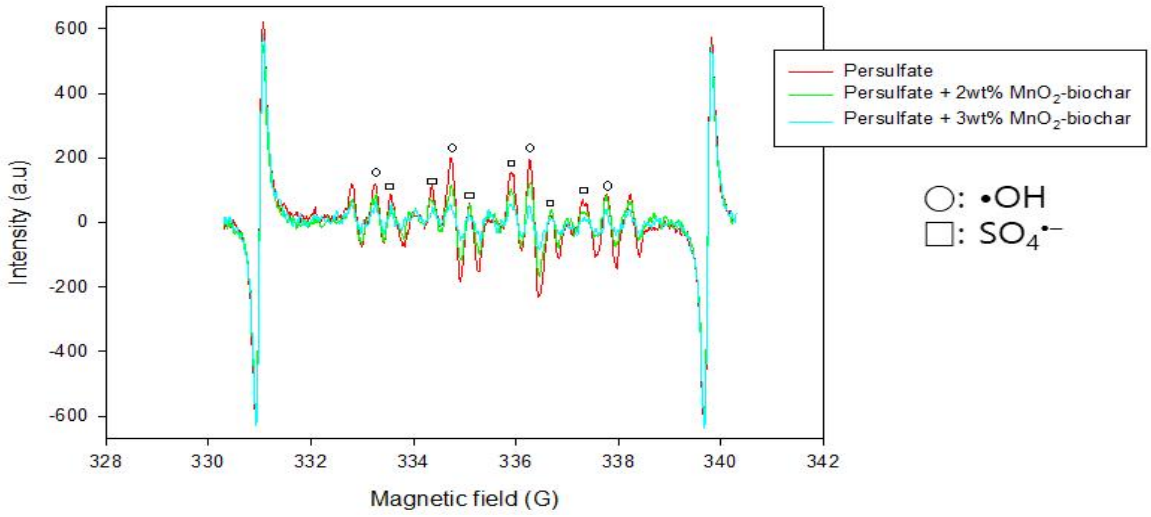


그림 4.17 Phenol persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석

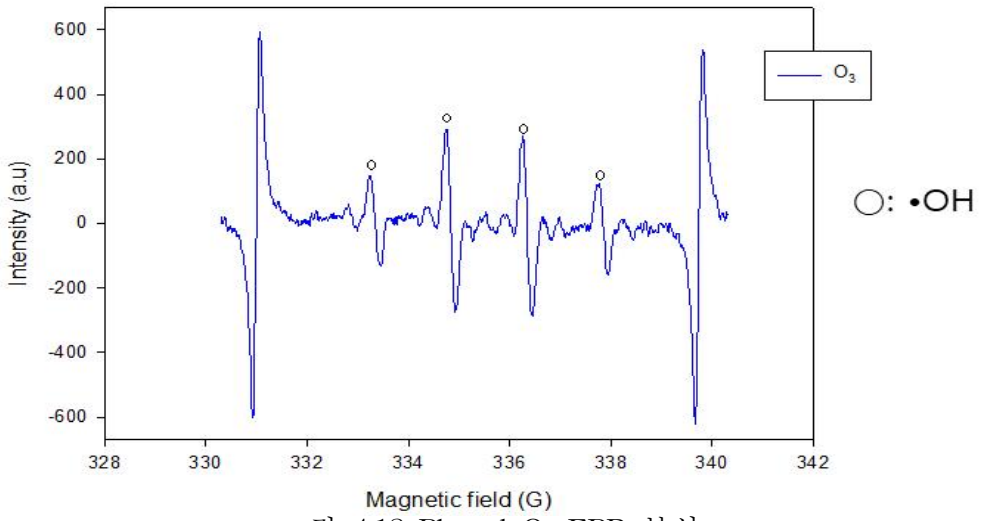


그림 4.18 Phenol O_3 EPR 분석

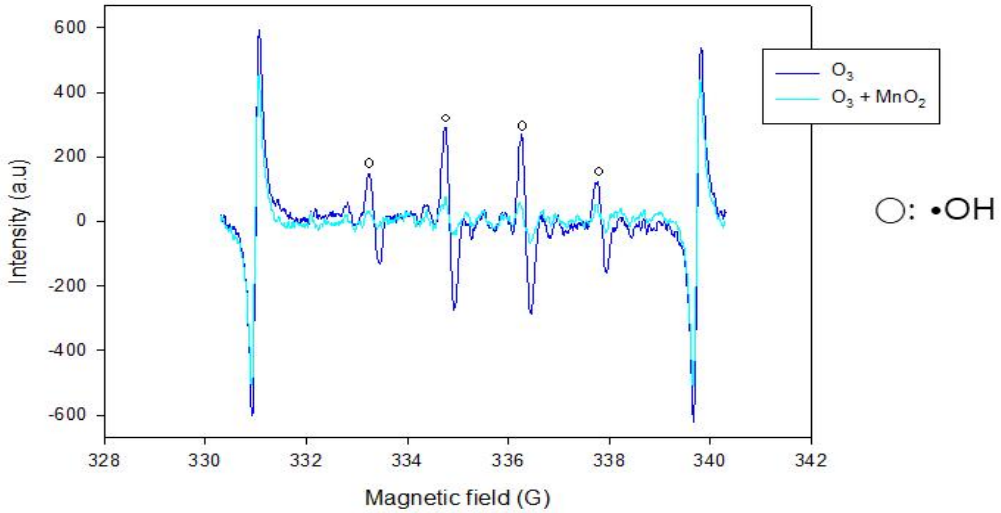


그림 4.19 Phenol O_3/MnO_2 EPR 분석

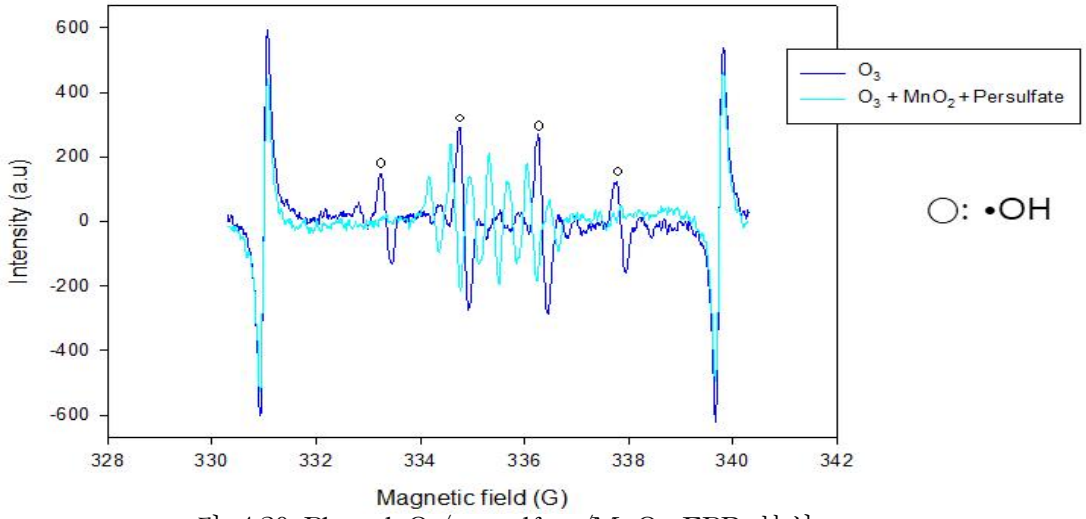


그림 4.20 Phenol O_3/persulfate/MnO_2 EPR 분석

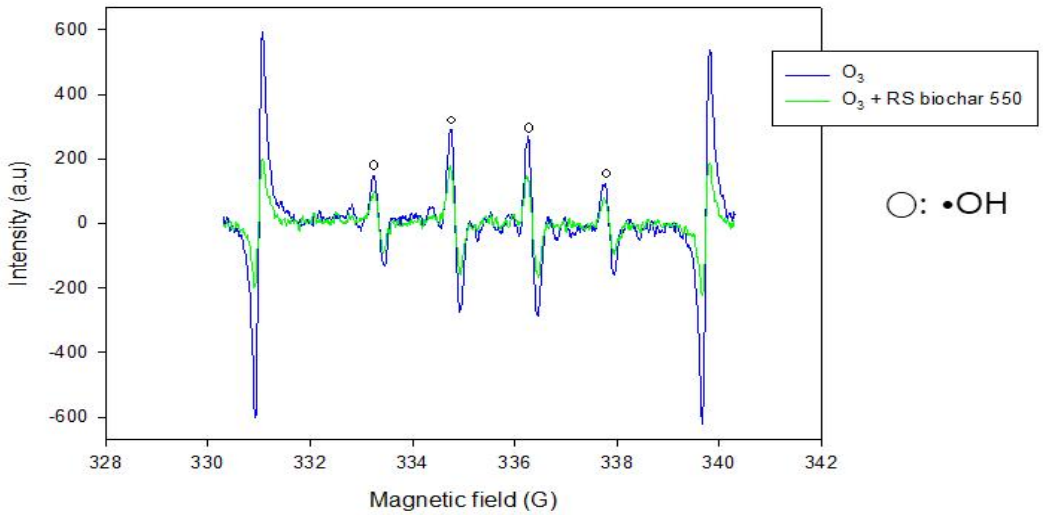


그림 4.21 Phenol O_3/biochar EPR 분석

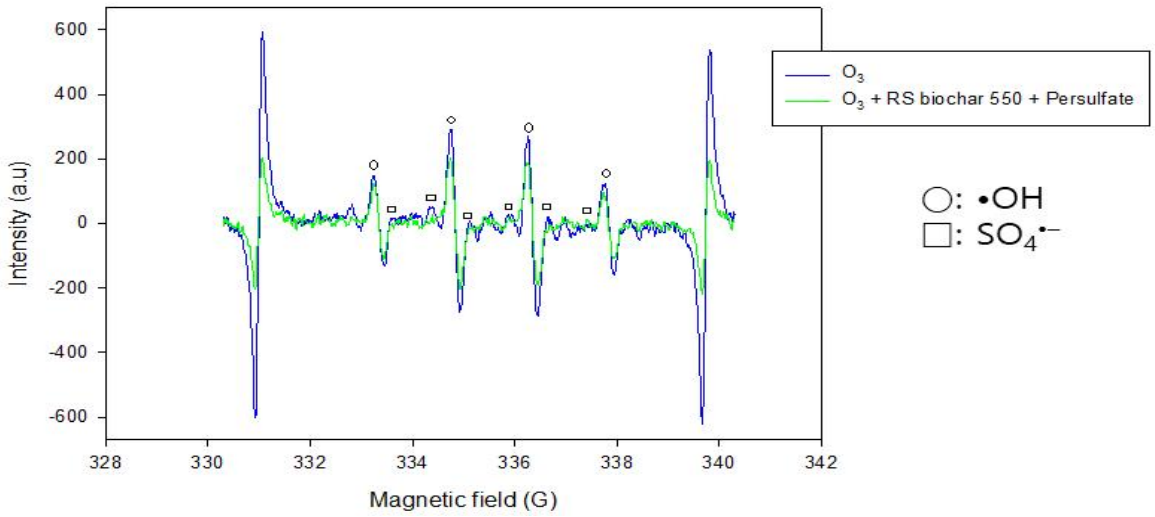


그림 4.22 Phenol O_3/persulfate/biochar EPR 분석

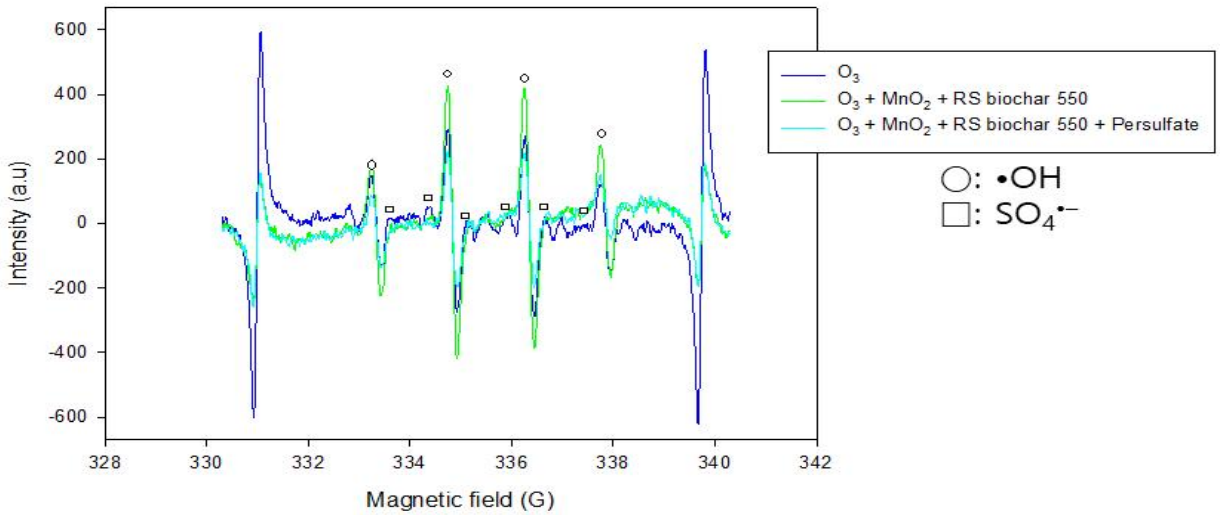


그림 4.23 Phenol O_3/MnO_2/biochar EPR 분석

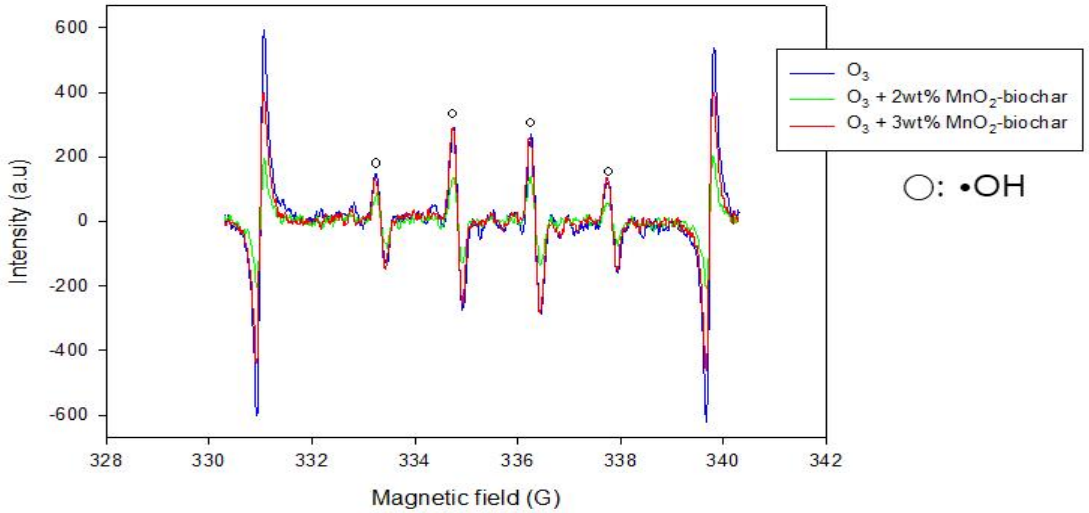


그림 4.24 Phenol O_3/MnO_2-biochar EPR 분석

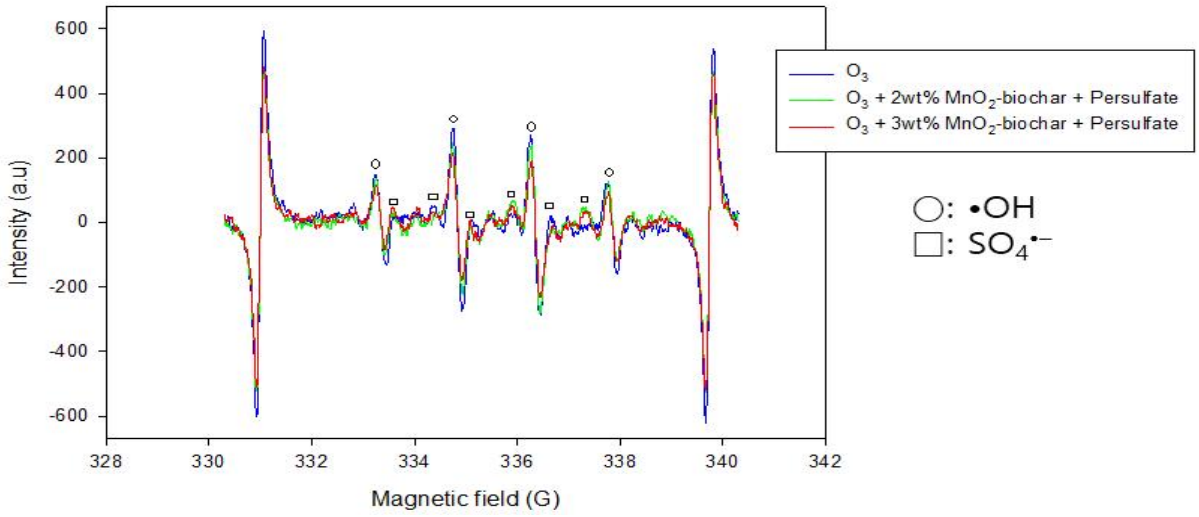


그림 4.25 Phenol O_3/persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석

4.2 SMX persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 결과

SMX 산화 실험 결과 합성 하기전 RS biochar만 사용했을 때 SMX의 농도가 감소 되지 않았지만 RS biochar/오존을 함께 사용했을 때는 SMX의 농도가 68% 감소 되었으며 RS biochar/persulfate/오존을 혼합하여 진행한 실험에서는 87%의 SMX 농도가 감소되었다. RS biochar/persulfate/MnO_2/오존을 함께 사용한 실험에서는 SMX의 농도가 80% 감소하였다. 합성 하기전 MnO2만 사용했을 때 SMX 농도가 감소하지 않았다 MnO2/오존을 함께 사용했을때는 SMX 농도가 67% 감소되었으며 MnO2/pesulfate/오존을 사용한 공정에서는 SMX 농도가 75% 감소되었다.nano MnO_2-biochar/persulfate/오존을 함께 사용한 실험에서는 SMX의 농도가 77% 감소하였다. SMX 산화 실험시 농도 감소에 기여하는 주요인자는 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$로 실험중 발생하는 라디칼을 규명하기 위하여 EPR 분석을 진행한 결과 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 두 라디칼이 관찰되었다. O3/MnO2/persulfate를 함께 사용한 실험에서는 스핀트랩제로 사용한 DMPO가 산화되어 DMPOX 스펙트럼이 관찰되었다.

4.2.1 SMX persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar 산화실험

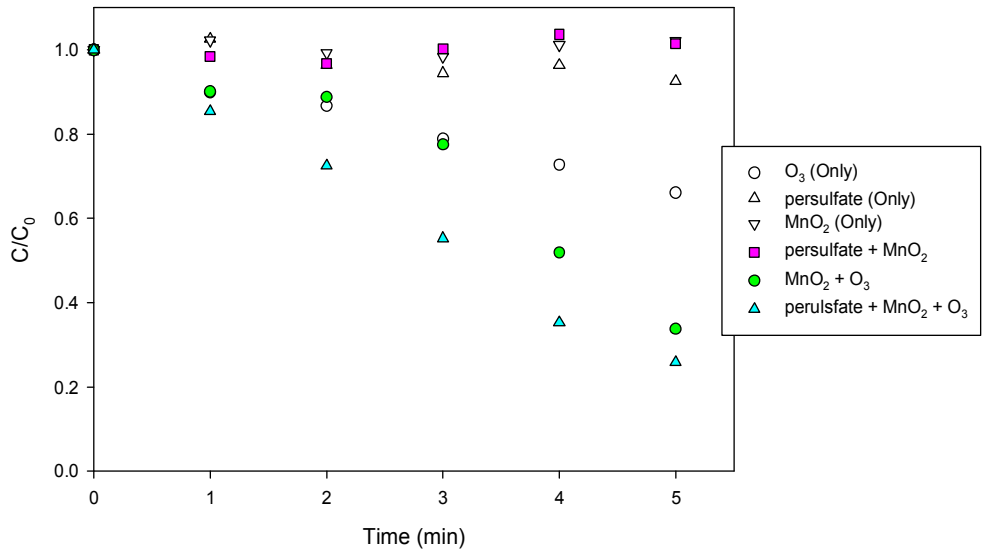


그림 4.26 SMX O_3/persulfate/MnO_2 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4,22 SMX O_3/persulfate/MnO_2 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
O_3 (Only)	5.38	3.85
persulfate (Only)	5.01	4.93
MnO_2	5.76	5.83
persulfate +MnO_2	5.19	4.92
MnO_2 + O_3	5.02	3.80
MnO_2 + persulfate + O_3	5.20	3.97

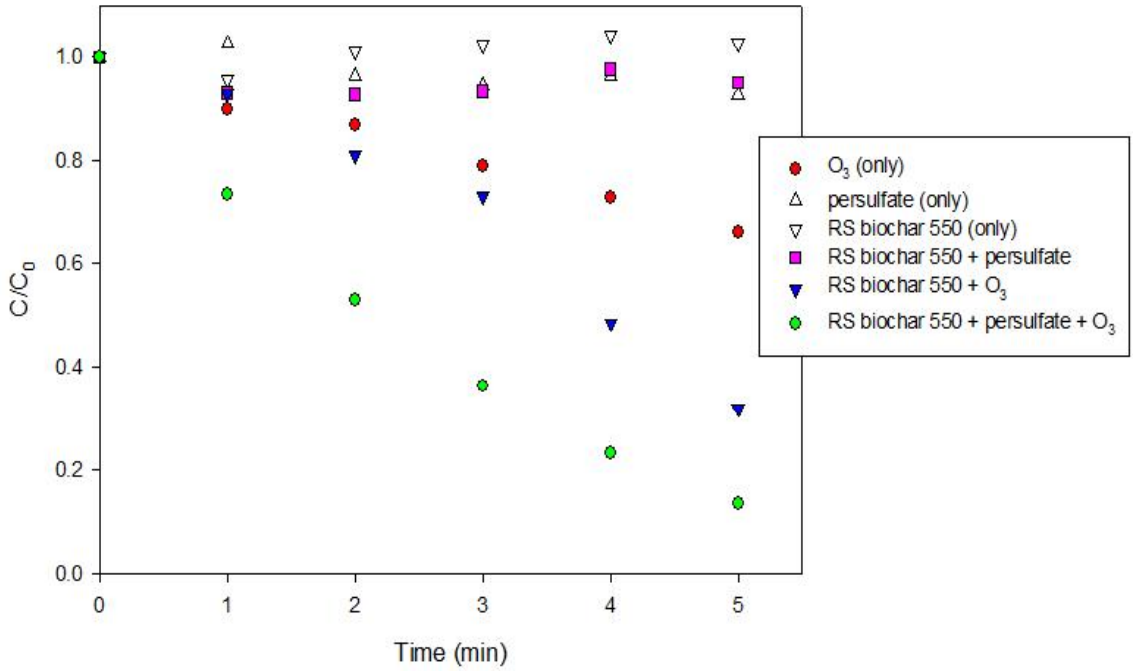


그림 4.27 SMX O_3/persulfate/biochar 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4.23 SMX O_3/persulfate/biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
O_3 (Only)	5.38	3.85
persulfate (Only)	5.01	4.93
RS biochar 550 (Only)	5.46	5.59
RS biochar 550 + Persulfate	5.76	5.83
RS biochar 550 + O_3	5.41	4.49
RS biochar 550 + persulfate + O_3	5.47	4.18

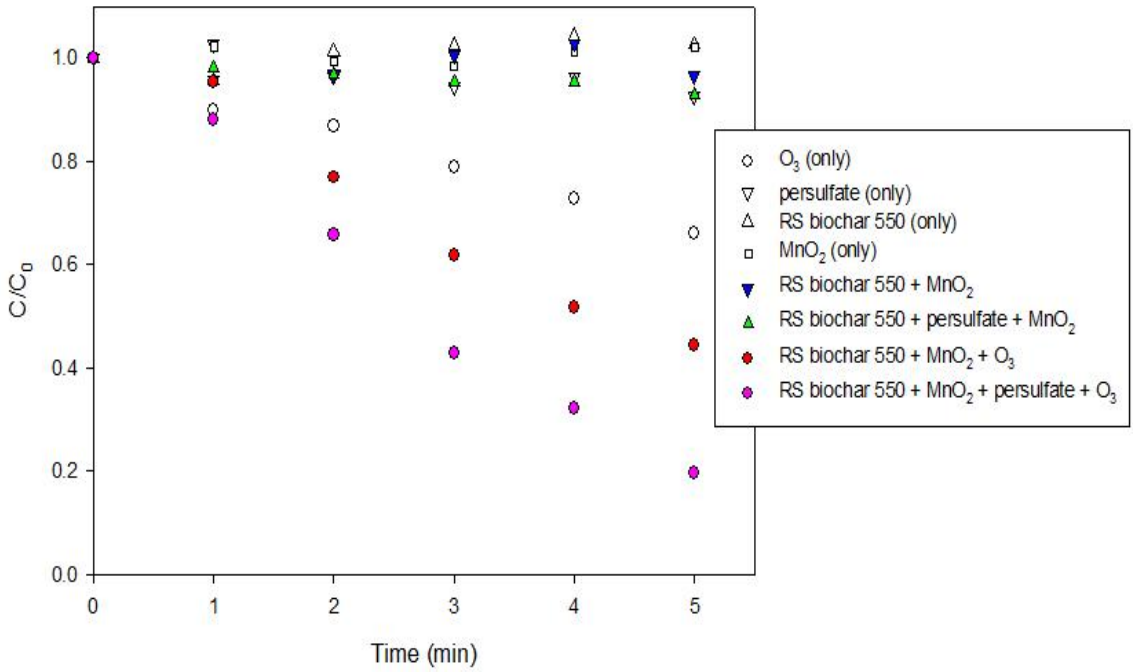


그림 4.28 SMX O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4.24 SMX O_3/persulfate/MnO_2/biochar 기반 산화 실험 pH

pH	실험전	실험후
O_3 (Only)	5.38	3.85
persulfate (Only)	5.01	4.93
RS biochar 550 (Only)	5.46	5.59
MnO_2 (Only)	5.76	5.83
RS biochar 550 + MnO_2	7.09	6.52
RS biochar 550 + Persulfate + MnO_2	5.70	6.06
RS biochar 550 + MnO_2 + O_3	7.16	5.65
RS biochar 550 + MnO_2 + persulfate + O_3	5.75	4.66

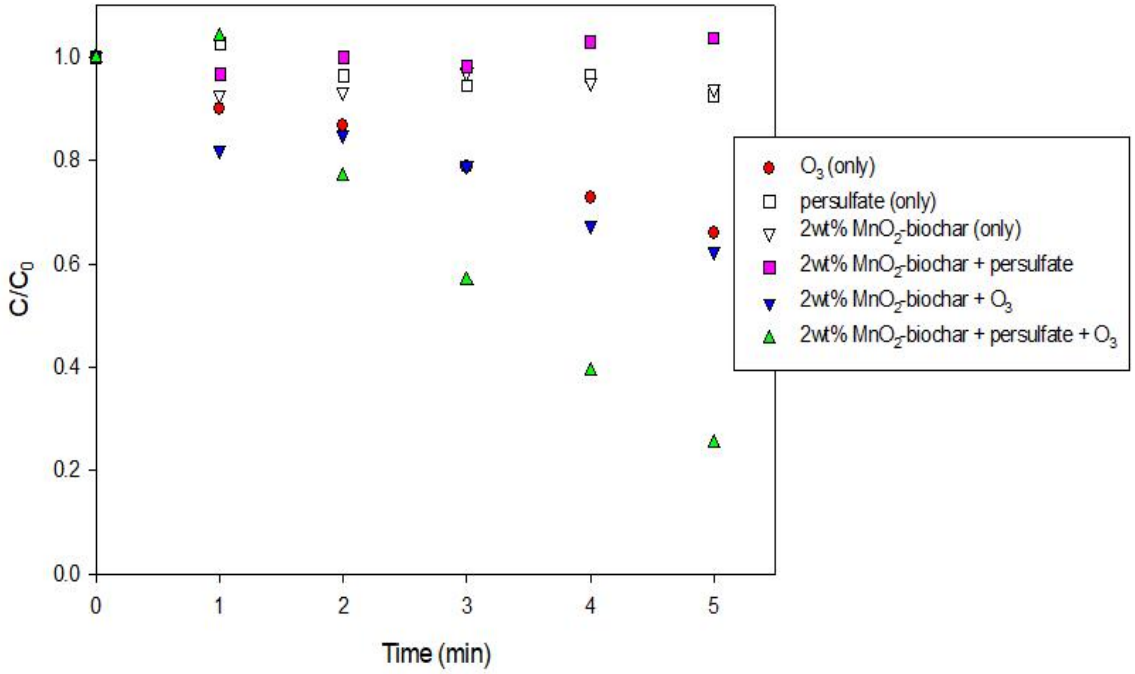


그림 4.29 SMX O_3/persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4.25 SMX O_3/persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험

pH	실험전	실험후
O_3 (Only)	5.38	3.85
persulfate (Only)	5.01	4.93
2wt% MnO_2-biochar (Only)	5.24	5.35
2wt% MnO_2-biochar + persulfate	5.16	5.18
2wt% MnO_2-biochar + O_3	5.22	4.64
2wt% MnO_2-biochar + persulfate + O_3	5.17	4.18

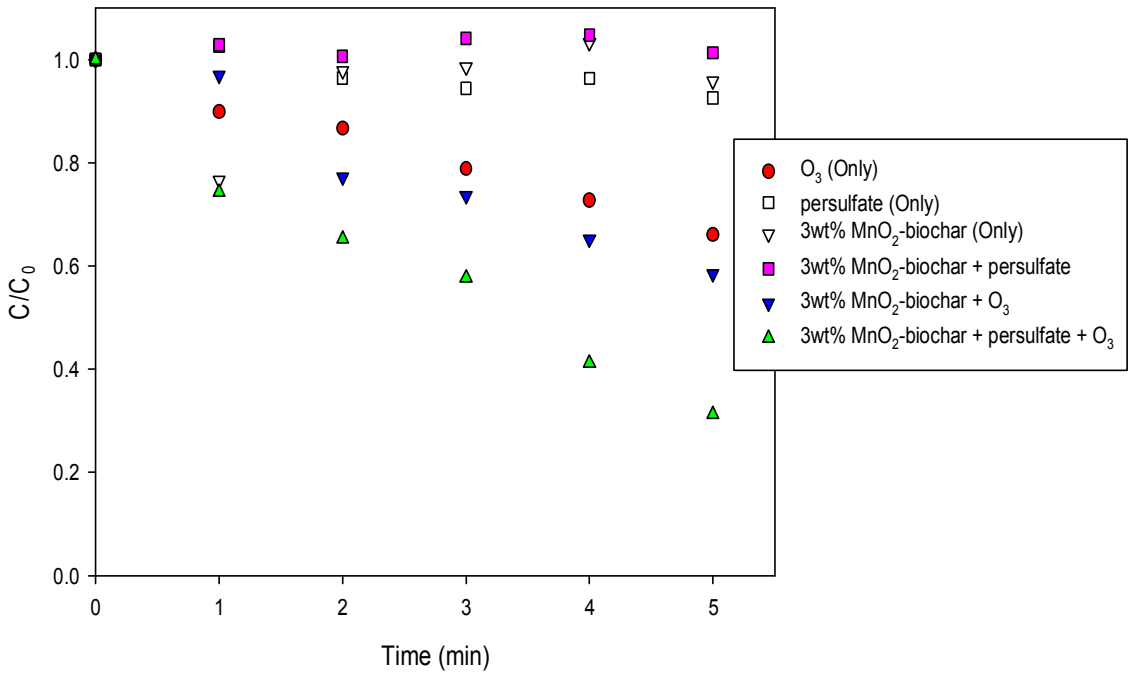


그림 4.30 SMX O_3/persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험(V = 1 L)

표 4.26 SMX O_3/persulfate/nano MnO_2-biochar 기반 산화 실험

pH	실험전	실험후
O_3 (only)	5.38	3.85
persulfate (only)	5.01	4.93
3wt% MnO_2-biochar (only)	5.10	5.13
3wt% MnO_2-biochar + Persulfate	5.09	5.22
3wt% MnO_2-biochar + O_3	5.65	4.64
3wt% MnO_2-biochar + Persulfate + O_3	5.71	4.51

4.2.2 SMX persulfate/O_3/nano MnO_2-biochar EPR 분석

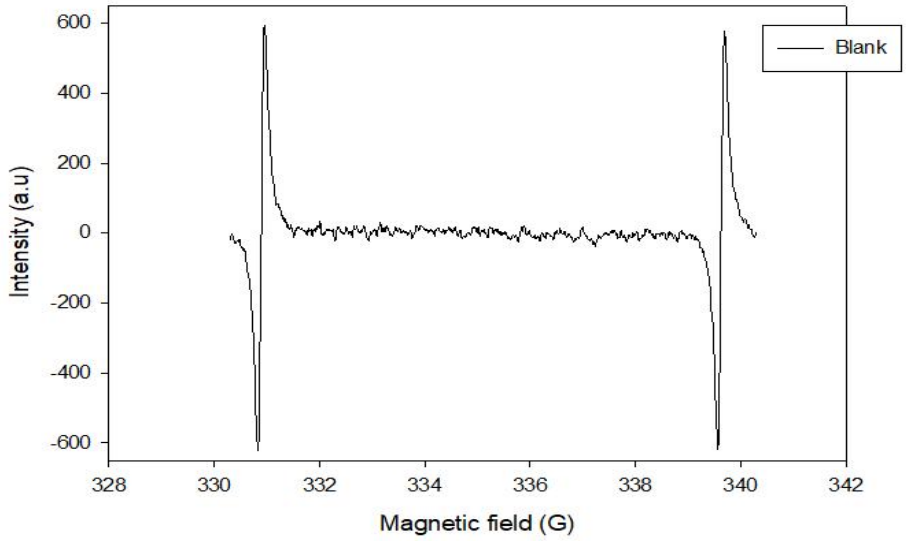


그림 4.31 SMX Blank EPR 분석

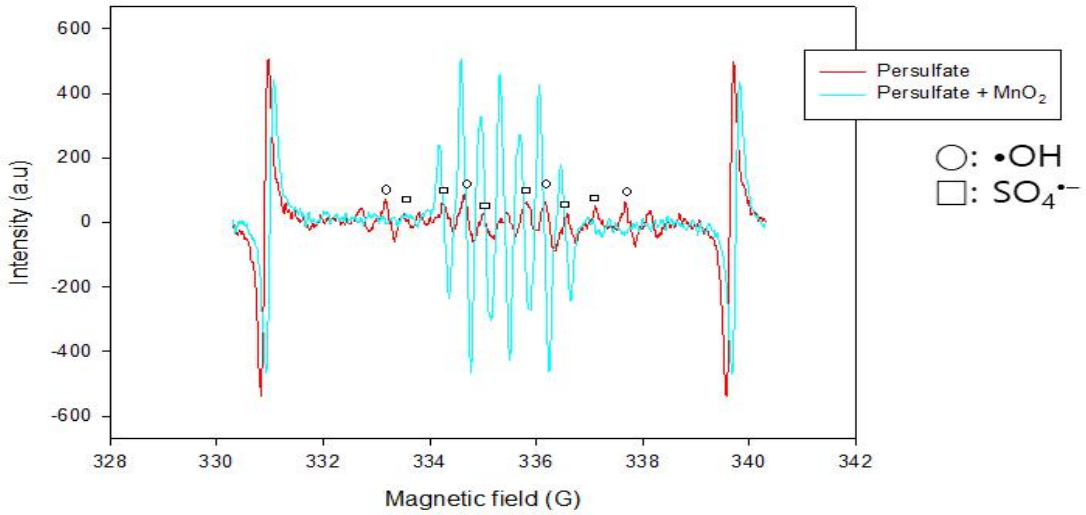


그림 4.32 SMX persulfate/MnO_2 EPR 분석

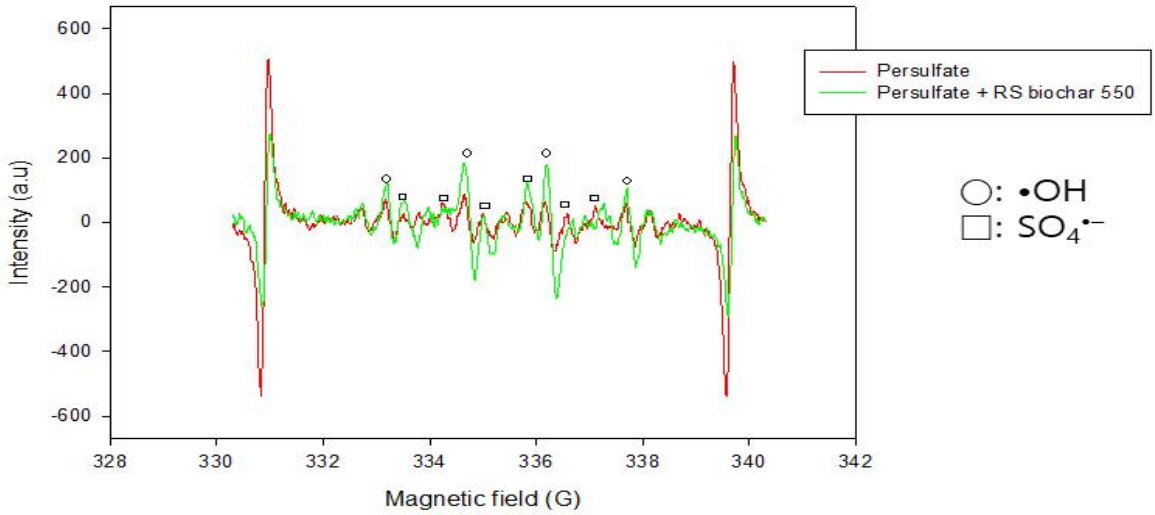


그림 4.33 SMX persulfate/RS biochar 550 EPR 분석

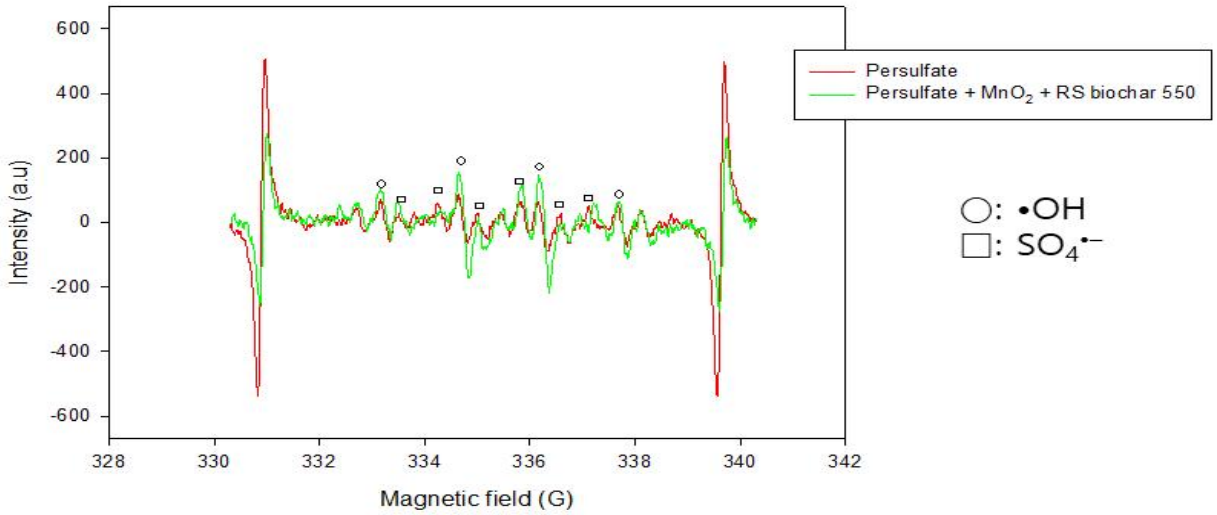


그림 4.34 SMX persulfate/MnO_2/RS biochar 550 EPR 분석

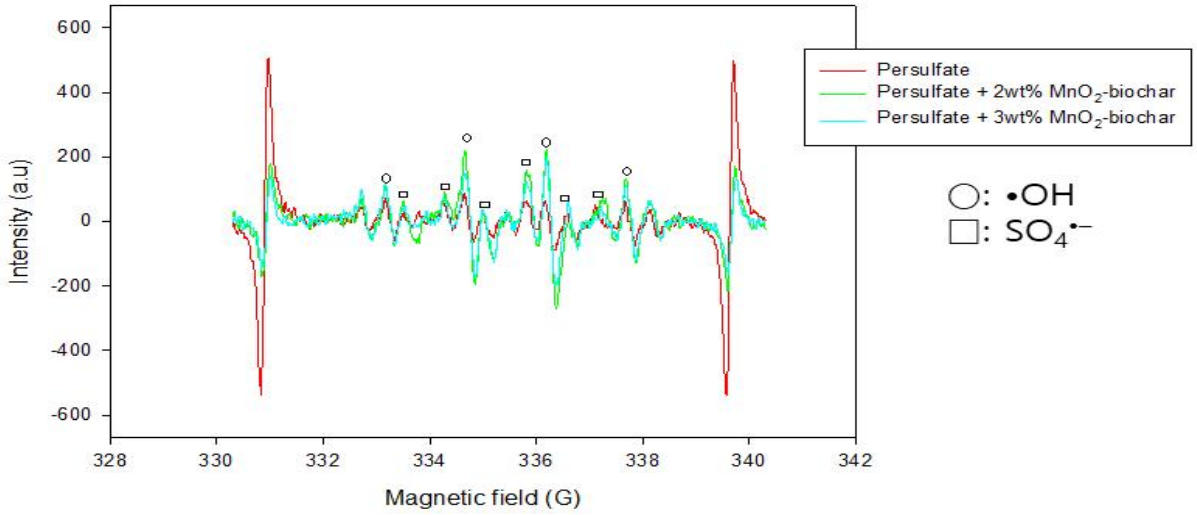


그림 4.35 SMX persulfate/MnO_2-biochar EPR 분석

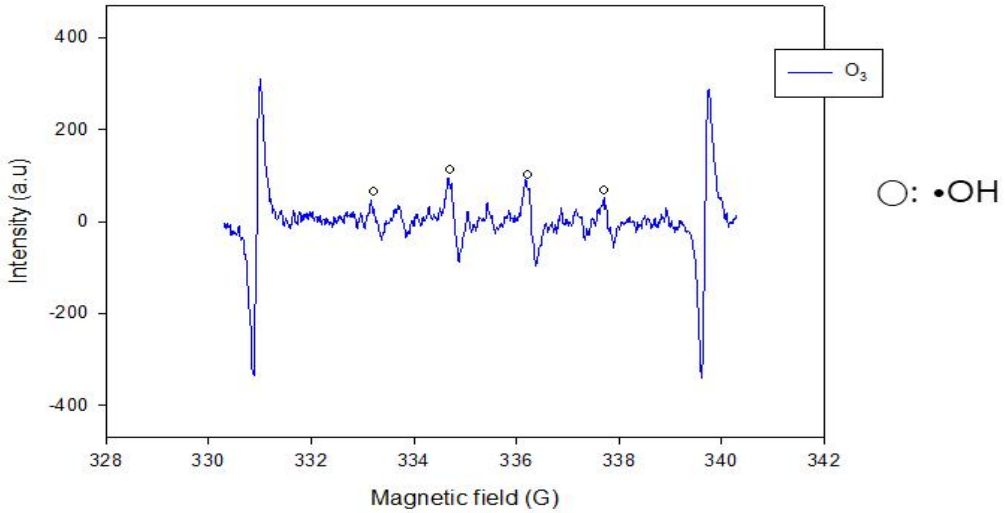


그림 4.36 SMX O_3 EPR 분석

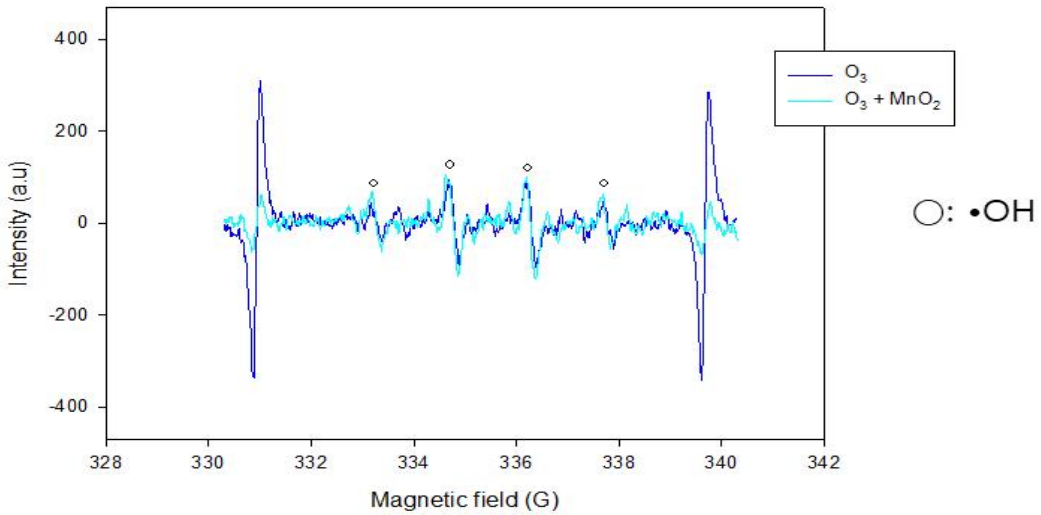


그림 4.37 SMX O_3/MnO_2 EPR 분석

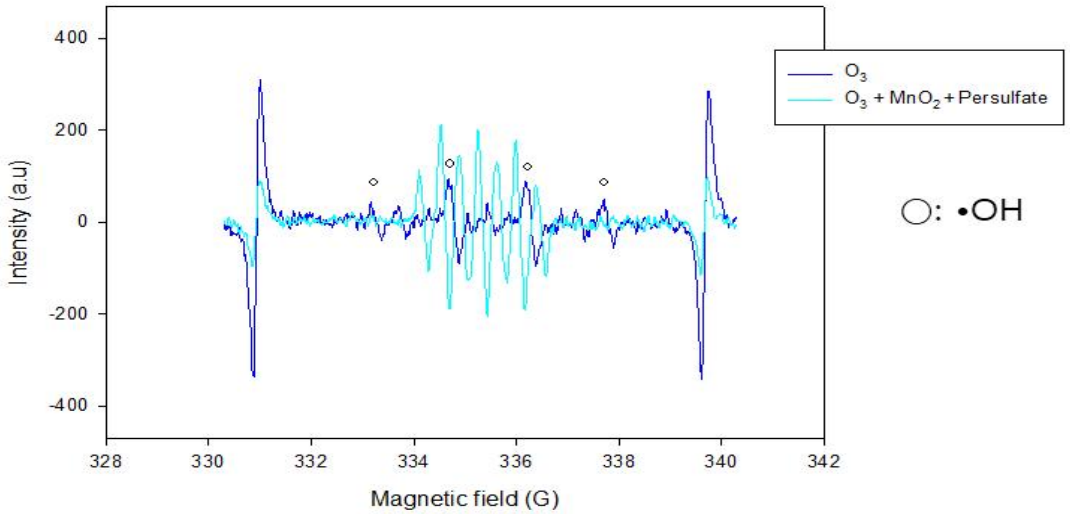


그림 4.38 SMX O_3/MnO_2/persulfate EPR 분석

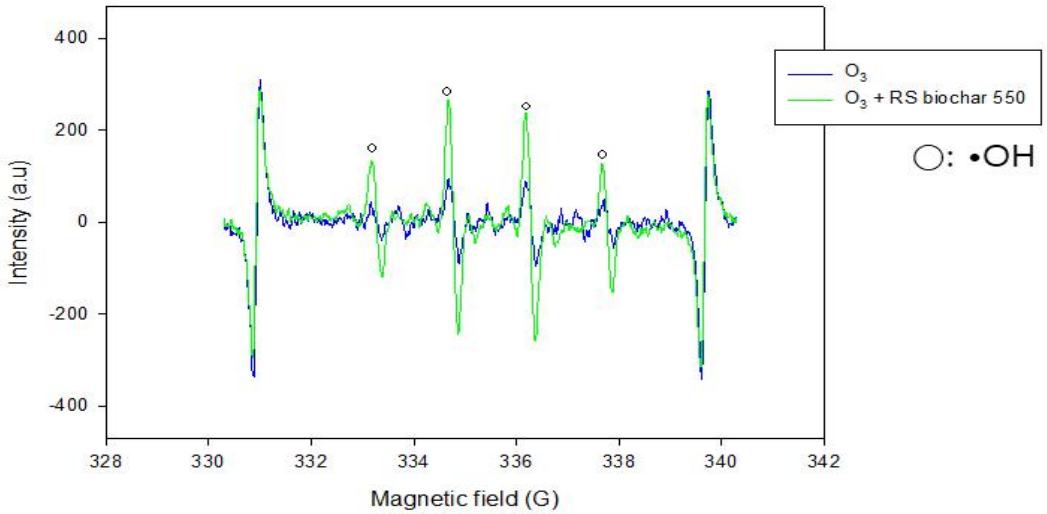


그림 4.39 SMX O_3/RS biochar 550 EPR 분석

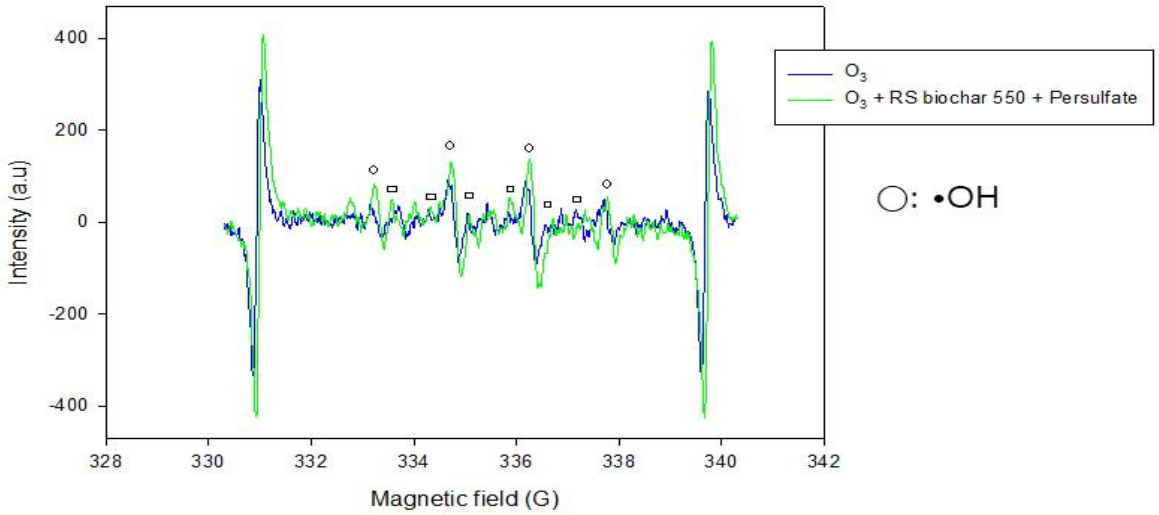


그림 4.40 SMX O_3/RS biochar 550/persulfate EPR 분석

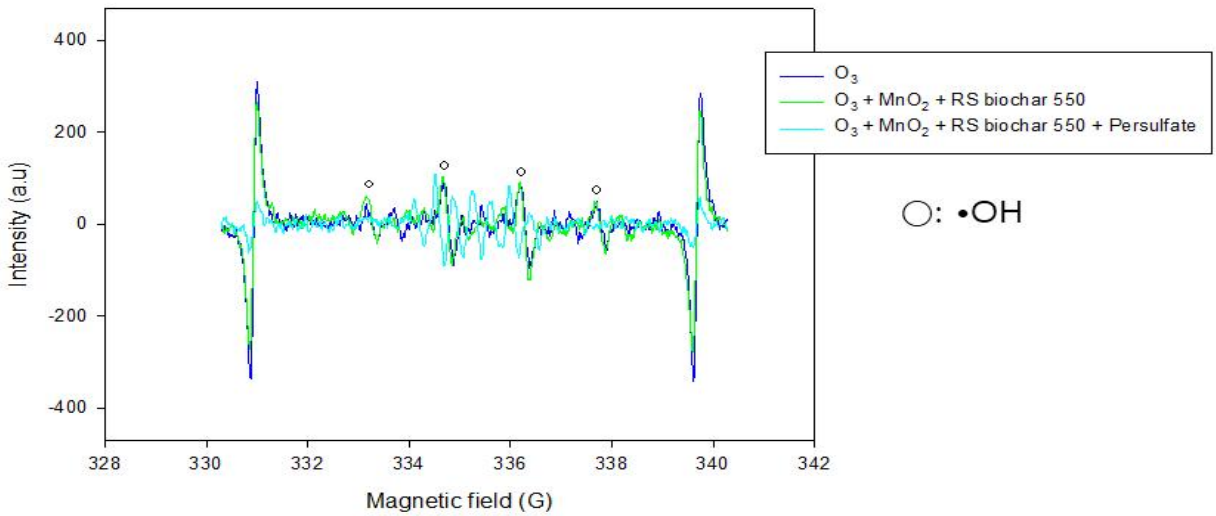


그림 4.41 SMX O_3/MnO_2/RS biochar 550/persulfate EPR 분석

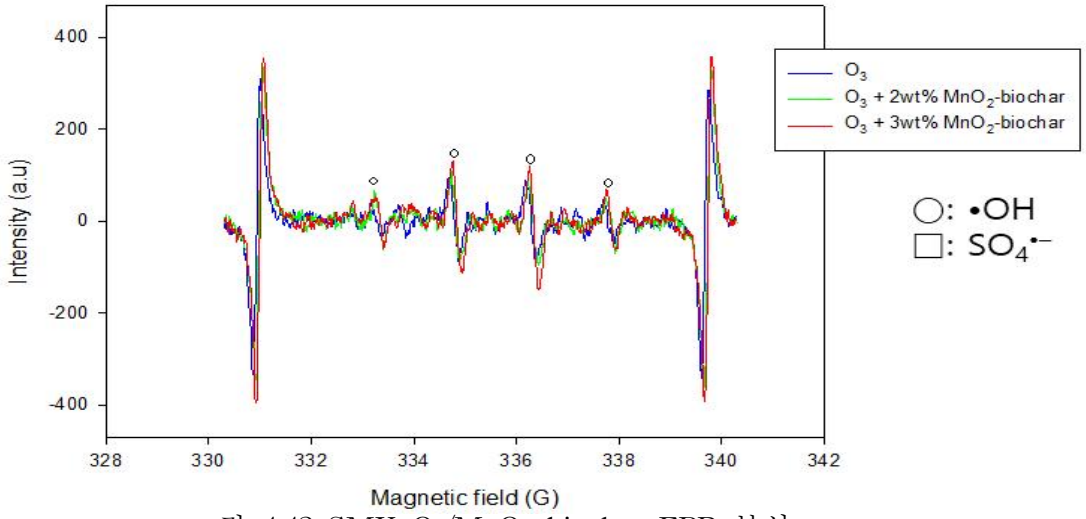


그림 4.42 SMX O_3/MnO_2-biochar EPR 분석

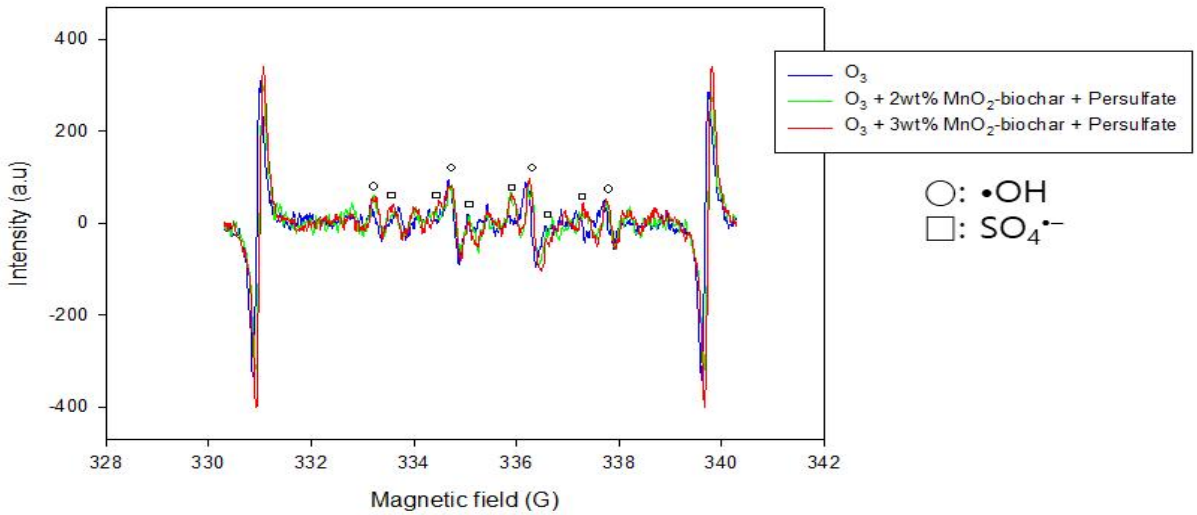


그림 4.43 SMX O_3/MnO_2-biochar/persulfate EPR 분석

5. 결론

Phenol 과 SMX 모두 오존을 사용하지 않았을 때 보다 사용했을 때 농도 감소가 더 크게 일어났다.

Phenol의 경우 nano MnO_2-biochar/persulfate/O_3을 함께 사용한 실험에서 Phenol의 농도가 99% 감소하였다.

SMX의 경우 nano MnO_2-biochar/persulfate/O_3을 함께 사용한 실험에서 SMX의 농도가 76% 감소하였다.

산화 실험 결과 Phenol의 분해에 작용하는 주요인자는 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼이라 추측하였으며 라디칼의 존재를 규명하기 위해 Quenching 테스트를 진행하였다. Quenching 테스트는 페놀 산화 실험으로 진행하였다. 페 놀의 농도가 99% 감소하던 nano MnO_2-biochar/persulfate/O_3의 경우 TBA 1 M과 함께 사용한 결과 Phenol의 농도가 56% 감소하였고 MeOH 1 M과 함께 사용한 경우 페놀의 농도가 22% 감소하였다.

Quenching 테스트 결과 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼과 반응성이 좋은 TBA 와 MeOH를 scavenger로 이용한 결과 페놀 농도 감소가 현저히 줄어들었으며 산화실험시 라디칼이 발생한다는 것을 간접적으로 확인 할 수 있었다.

발생하는 라디칼을 직접적으로 확인하기 위해 EPR분석을 진행한 결과 페놀과 SMX에서 모두 $OH^{\cdot}$ 과 $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼 스펙트럼이 관찰되었다.

실험 결과 산화공정에서 nano MnO_2-biochar는 바이오차 기반의 망간 산화물로서, 산화 공정에서 촉매로서 활용될 수 있다.

6. 참고 문헌

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

김성준, 곽규동, 원찬희, “고도산화기술 공정을 이용한 페놀 제거 특성 연구”, 한국물환경학회지“, 26(2), 303-310, 2010.

김석중, 조현우, 명승운, “자동화된 Liquid Phase Micoextraction(LPME)를 이용한 폐수중 12종의 클로로페놀 분석”, 한국분석과학회, 20(1). 70-77, 2007.

서희정,박용훈,강인숙,명화봉,송양석,강영주, “Evaluation on the removal efficiency of pharmaccutieal compounds in conventional drinking water treatment processes”, 분석과학, 29(3), 216-135, 2016.

김둘선, 이동근, 김진솔, “촉매습식과산화(CWPO)를 이용한 설파메톡사졸의 분해”, 한국청정기술학회, 24(4), 293-300, 2018.

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

정지현,정효빈,김지희,김혜진,이재환,최용주. “수처리 시설에서 바이오차와 활성탄의 흡착제 적용시 환경적/경제적 전과정영향평가”, 대한토목학회 정기학술대회, 2020.

우승한, ”토양탄소격리를 위한 바이오차“, 한국청정기술학회, 19(3), 201-211, 2013.

강준원, ”고도산화기술(AOT: Advanced Oxidation Technology)의 수처리 응용“, 연중기획/환경, 39(6), 35-50, 1999.

김선희, “EPR의 원리, 기법 그리고 이의 응용”, 한국기초과학연구원, 화학세계, 2014.

송경호,도시현,이홍균,조영훈,공성호. ”과황산(persulfate) 산화반응을 이용한 염소계 화합물(TCE, PCE) 분해에 관한 연구 A study on Persulfate Oxidation to Remove Chlorinated Solvents (TCE/PCE)“, 대한환경공학회지, 31(7), 2009.

신현상, 한윤이, 오세진, 우성호, 홍종팔, 강혜련. “천연망간산화물에 의한 산화공유결합-안정화 반응을 이용한 방향족 토양오염물질의 정화에 대한 연구”, 서울산업대학교 산학협력단, 2008.

최지연,윤나경,신원식. ”과황산을 이용한 2,4-D의 산화: 하이드록실아민, 킬레이트제의 영향“, 한국지하수토양환경학회지, 26(1), 54-64, 2021.

이병호, ”하 폐수 고도처리 및 핵심요소 기술 DOF(Dissolved Ozone Flotation)을 이용한 하 폐수 방류수 살균 및 고도처리 기술 개발“, 울산지역환경기술개발센터. 2005.

오석영, ”이머징 오염물질 환경정화를 위한 탄소기반 나노 전이 이중금속 산화물/황화물 합성과 적용에 관한 연구“, 과학기술정보통신부, 2021.

서용득, ”Biochar를 이용한 중금속 및 유기오염물질의 흡착처리 Sorptive treatment of heavy metals and organic contaminants using biochar“, 울산대학교 공학석사학위논문, 2015.

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

Dinh Viet Cuong, Po-Chang Wu, Lo-I chen and Chia-Hung Hou, “Active MnO_2-biochar compostie for efficient As(III) removal: insight into the mechanisms of redox transformation and adsorption”, Water Res, 188, 01-11, ELSEVIER(2021).

Guodong Fang, Cun Liu, Juan Gao, Dionysios D. Dionysiou, and Dongmei Zhou, “manipulation of persistent free radicals in biochar to activat persulfate for contaminant degradation”, Environ

Science&Technology, 49, 5645-5653, 2015.

Guodong Fang, Juan Gao, Dionysios D. Dionysiou, Cun Liu, and Dongmei Zhou, “Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and lmplication for the degradation of PCBs”, Enviro. Science&Technology, 47, 4605-4611, 2013.

Michael J. Davies, Bruce C. Gilbert, the late Jonathan K. Stell and Adrian C. Whitwood, “Nucleophilic substitution reactions of spin adducts. lmplications for the correct identification of reaction intermediates by EPR/spin trapping”. ‚journal of The Chemical Society Perkin Trans, 2, 333-335, 1992.

Young Hwan Hyun, Jiyeon Choi and Won sik shin. “Removal of 2,4-D by an Fe(II)/persulfate/Electrochemical Oxidation process”, Soil Groundwater Environ. 26, 45-53, 2021.

Yin Xu, Heng, Yukun Li and hui Zhang, “The mechanism and efficiency of MnO_2 activated persulfate process coupled with electrolysis”, Science of the Total Environment, 609, 644-654, 2017.

Choong-ll Kwon, Sung-ho Kong and Sung-Ryul Bae, “The estimation of Hydroxyl radical generation rate in Ozonation“, Journal of KoSSGE, 6, 3-12, 2001.

Salem S. Abu Amr, Hamidi Abdul Aziz, Mohd Nordin Adlan, and Jaber M.A. Alkassh, “Effect of Ozone and Ozone/Persulfate Processes on Biodegradable and Soluble Characteristics of Semiaerobic Stabilized Leachate”, Environmental Progress&Sustainable Energy, 33, 2013.

Shuai Luo, Weizhou jiao, Weizhou jiao, Peizhen Yang, “Degradation of Nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers”, 99, 1-8, 2019.

Ying Yang, Hongguang and Yongli Zhang, “Degradation of Bisphenol A Using Ozone/Persulfate Process: Kinetics and Mechanism”, Water Air Soil Pollut, 53, 227, 2016.

Suding Yan, Xinping Zhang, hui Zhang, “Persulfate activation by Fe(III) with bioelectricity at acidic and near-neutral pH regimes: Homogeneous versus heterogeneous mechanism”, Journal of Hazardous Materials 374, 2019.

ABSTRACT

Evaluation of Biochar-based nano Manganese Oxide Composites as Catalysts for Oxidation of Pollutnats

HyungWoo Lee
Department of Civil & Environmental Engineering
Graduate School. University of Ulsan

In this study, the removal of phenol and sulfamethoxazole (SMX) were investigated via advanced oxidation processes using ozone/persulfate/nano MnO_2-biochar.

The biochar-based nanomanganese oxides was evaluated to improve the oxidation of the contaminants by the generation of radicals in ozone/persulfate oxidation processes. We observed the formation of radicals indirectly by conducting a quenching test using chemical agents, and directly identified the radicals through spin trap technique during EPR analysis.

The results of oxidation experiments showed the SMX concentration did not decrease in the presence of RS biochar. However, the SMX concentration decreased by 68% and 87% in the RS biochar/ozone system and the RS biochar/persulfate/ozone system, respectively. In the RS biochar/persulfate/MnO_2/ozone system, the concentration of SMX decreased by 80%. The phenol did not show a decrease in concentration in either persulfate, RS biochar, or nano MnO_2-biochar. However, when the phenol was removed by 25% in the presencce of persuflate and RS biochar. In the experiment using RS biochar/pesulfate/ozone, the concentration of phenol decreased by 67%. In the nano MnO_2-biochar/persulfate/ozone system, the concentration of phenol was reduced by 99%.

Quenching test was conducted to observe radicals generated during the experiment. The concentration of phenol decreased by 56% with

TBA 1 M, and the concentration of phenol decreased by 22% with MeOH 1 M. Quenching test shows that the main radical responsible for the removal of pollutants during oxidation process are $OH^{\cdot}$. EPR analysis showed that $OH^{\cdot}$ radicals were generated during the oxidation experiment using ozone. $OH^{\cdot}$ and $SO_4^{\cdot -}$ radicals were observed in the ozone/pesulfate/nano MnO_2-biochar system.

The removal of phenol and antibiotic pollutants can be efficiently removed by the formation of radicals generated in ozone-based advanced oxidation processes. Our results suggest that the nano MnO_2-biochar, a biochar-based metal oxide, can be used as a catalyst in the advanced oxidation process.