

<p>(16 포인트 고딕체)</p> <p>↑ 7cm ↓</p>	<p>동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발</p> <p>한림대학교</p> <p>↑ 5cm ↓</p>	<p>↑ 7cm ↓</p> <p>동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발</p> <p>Investigation of pollutants degradation by freezing and development of basic technology for freezing-induced water treatment process</p> <p>KOPRI 극지연구소</p> <p>한림대학교</p> <p>↓ 7cm ↑</p>
--	---	---

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발” 과제의 위탁연구 “동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발” 과제의 단계보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자	:	김 기 태
위탁연구기관명	:	한림대학교
위탁연구책임자	:	김 정 원
위탁참여연구원	:	신 관 용
“	:	Nguyen Thi Thao Nguyen
“	:	Anh Quoc Khuong Nguyen
“	:	Khen Duy Tran
“	:	Hanh Thi My Truong

보고서 초록

위탁연구과제명	동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발				
위탁연구책임자	김정원	해당단계 참여연구원수	5	해당단계 연구비	155,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	한림대학교 환경생명공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 미국		상대국연구기관명 : University of California, Irvine		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<p>동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구에서는 동결하 과산화일황산염에 의한 유기 오염물질의 분해는 라디칼 반응 (radical mechanism)이 아니라, 비라디칼 반응 (non-radical mechanism)에 의해 진행됨을 증명함. 또한, 라만 분광법을 이용하여 동결하 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올의 얼음 미세구조 내 농축현상을 규명함. 동결을 이용한 과산화일황산염 활성화 및 유기 오염물질 분해의 안정성을 평가하기 위해 트립토판의 분해를 20회 반복적으로 수행한 결과, 일정 간격으로 과산화일황산염을 주입한 경우 20회의 분해 사이클 동안 분해 효율이 거의 일정하게 유지되었음. 염소이온과 과산화일황산염이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구에서는 분해 부산물 분석과 동결 시간에 따른 하이포염소산 (HOCl) 발생량 측정을 통해 하이포염소산이 주 산화제임을 증명함. 또한 다양한 카운터 양이온 (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺)의 종류에 따른 동결/염소이온/과산화일황산염 시스템의 분해 성능을 평가한 결과 카운터 양이온의 종류가 4-클로로페놀의 분해에 미치는 영향은 미미하였음. 다양한 음이온 (NO₃⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻)의 존재 역시 4-클로로페놀의 분해에 큰 영향을 주지는 않았음. 공기 동결 방법과 냉매 동결 방법에서의 동결/염소이온/과산화일황산염 시스템의 분해 효율을 비교한 결과 공냉식 동결 방법이 에탄올을 냉매로 사용하는 방법에 비해 낮은 분해 속도를 나타냈지만, 최종 분해량은 높았음. 겨울철 저온을 이용하여 동결하였을때에도 동결/염소이온/과산화일황산염 시스템의 분해 성능 및 안정성 모두 높았음. 동결시 요오드산염 (iodate)과 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구에서는 동결시 요오드산염과 반응하여 페놀을 빠르게 분해시킬 수 있는 염소이온을 발굴하고, 하이포염소산 생성을 통해 페놀이 빠르게 분해됨을 증명하였음. 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성화 평가, 분해 메커니즘 규명 연구에서는 소수성의 유기용매 (다이클로로메테인, chloromethane)와 친수성의 얼음 입자사이 계면에서의 졸-겔 반응을 통해 산화 텅스텐 (WO₃) 나노 시트를 합성하고, 과산화수소를 활성화하여 3가 비소를 5가 비소로 산화시켰음. 라디칼 제거물질 존재하 3가 비소 산화 실험과 전자 스핀 공명 분광법 (electron spin resonance spectroscopy)을 통해 하이드로퍼옥실 라디칼이 주 산화제임을 증명하였음.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	동결, 분해 기작, 과산화일황산염, 요오드산염, 얼음 템플릿 이용 합성, 수처리			
	영 어	freezing, degradation mechanism, peroxymonosulfate, iodate, ice-templated synthesis, water treatment,			

요 약 문

I. 제 목

동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

동결에 의해 일어나는 오염물질 분해의 동역학 및 메커니즘을 연구하고, 이를 바탕으로 동결 수처리 공정의 기초기술을 개발한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구
 - 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구
 - 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명
 - 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가
2. 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구
 - 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
 - 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
 - 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발
3. 동결시 요오드산염 (iodate)와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구
 - 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴
 - 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
 - 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
4. 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성화 평가, 분해 메커니즘 규명
 - 얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성
 - 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정
 - 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명

IV. 연구개발결과

1. 라디칼 제거물질 존재 여부에 따른 오염물질의 분해 동역학 조사, 전자 상자성 공명 (EPR) 분석법과 형광 (fluorescence) 분석법을 이용한 라디칼 발생 여부 조사, 라만

- (Raman) 분광법을 이용한 동결시 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음내 분포 조사, 반복적 분해 실험을 통한 동결/peroxymonosulfate 시스템의 분해 지속성 조사
2. 분해 부산물 분석을 통한 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 예측, 동결시간에 따른 하이포염소산 (HOCl) 발생량 측정을 통한 산화종 규명, 카운터 양이온 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+})의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교, 음이온 (NO_3^- , HCO_3^- , H_2PO_4^-) 존재하 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 동역학 조사, 공기 동결 방법과 냉매 동결 방법에서의 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 효율 비교, 겨울철 저온을 활용하는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 및 안정성 평가
3. 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 염소이온 발굴, 생성된 산화종을 이용한 페놀 분해 실험, UV-visible spectroscopy를 이용하여 하이포염소산 (HOCl) 생성 확인, quadrupole-Orbitrap mass spectrometer를 이용하여 분해 부산물 분석, pH, 염소이온과 iodate 농도, 동결온도에 따른 페놀 분해 kinetic 조사, 오염물질의 종류에 따른 분해 kinetic 조사
4. 얼음 입자를 이용한 산화 텅스텐 나노 시트 합성, 다양한 조건에서 얼음입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 3가 비소 산화 효율 측정, ascorbic acid (하이드로퍼옥실 라디칼 제거물질)과 tert-butyl alcohol (하이드록실 라디칼 제거물질) 존재하 3가 비소 산화 kinetic 조사, ESR spectroscopy를 이용한 라디칼 분석

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 동결을 이용한 오염물질 분해 연구 및 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성은 세계적으로도 초기 경쟁 단계에 있다. 따라서 핵심 기술 및 이론을 선점함으로써 세계적 리딩 그룹으로 자리매김
2. 저명한 국제학술지에 연구결과를 발표함으로써 수처리 공정 개발에 대한 우리나라의 역량을 국제학계에 알림
3. 기존 자연과학에 국한된 극지연구소의 연구 분야를 공학 분야까지 확장
4. 얼음 입자를 이용한 환경 소재를 개발함으로써 오염물질 분해 효율 향상을 통해 수처리 비용을 절감
5. 관련 핵심 기술 및 특허 확보, 기술 이전 등을 통해 경제적 이윤을 얻음
6. 남, 북극에서의 수처리에 활용함으로써 오염물질 수송 및 폐기에 대한 비용을 절감

S U M M A R Y

(영 문 요약 문)

I. Title

Investigation of pollutants degradation by freezing and development of basic technology for freezing-induced water treatment process

II. Purpose and Necessity of R&D

We want to investigate the degradation kinetics and mechanisms in ice and develop the basic freezing-induced water treatment system on that basis.

III. Contents and Extent of R&D

1. Study on the freezing-induced peroxymonosulfate activation and organic compound degradation mechanisms
 - Investigation of freezing-induced peroxymonosulfate activation mechanism
 - Verification of the accumulation of peroxymonosulfate and organic compounds in the ice grain boundaries
 - Evaluation of the stability of the freezing/peroxymonosulfate system
2. Study on the oxidant generation and pollutant degradation mechanisms in the presence of chloride and peroxymonosulfate in ice
 - Identification of the oxidant generated in the presence of chloride and peroxymonosulfate in ice and its reaction mechanism with pollutants
 - Investigation of the degradation kinetics of pollutants in the presence of cations and natural matters
 - Evaluation of the stability of the freezing/chloride/peroxymonosulfate system
3. Study on the oxidant generation and pollutant degradation mechanisms in the presence of iodate and halogen ion in ice
 - Finding of halogen ion which can produce an oxidant by reacting with iodate in ice
 - Identification of the oxidant generated in the presence of iodate and halogen ion in ice and its reaction mechanism with pollutants
 - Investigation of the degradation kinetics under various experimental conditions
4. Synthesis of material using ice and its application for water treatment
 - Synthesis of material using ice
 - Investigation of the catalytic activity for degradation under various

experimental conditions

- Identification of the oxidant generated by material synthesized using ice and degradation mechanism

IV. R&D Results

1. Investigation of the degradation kinetics of pollutants in the freezing/peroxymonosulfate system in the presence of radical scavengers, investigation of the radical species produced in the freezing/peroxymonosulfate system using electron paramagnetic resonance (EPR) analysis and fluorescence spectroscopy, investigation of the spatial distributions of peroxymonosulfate and pollutants in frozen solution using confocal Raman microscopy, and multiple degradation experiments in the freezing/peroxymonosulfate system
2. Estimation of the oxidant produced in the freezing/chloride/peroxymonosulfate system and degradation mechanism based on intermediates analysis, verification of the oxidant species through the time-dependent production of hypochlorous acid (HOCl), investigation of the degradation efficiency/kinetics in the freezing/chloride/peroxymonosulfate system as a function of the cation type and background anion type, comparison of degradation efficiency in the freezing/chloride/peroxymonosulfate system using a refrigerator and that using a cooling bath with ethanol as the coolant, evaluation of the degradation efficiency and stability of the freezing/chloride/peroxymonosulfate system (outdoor freezing experiments)
3. Finding of chloride ion which reacts with iodate and produces oxidant in ice, phenol degradation experiments using the oxidant produced in the iodate/chloride system, verification of the formation of hypochlorous acid (HOCl) using UV-visible spectroscopy, intermediates analysis using a quadrupole-Orbitrap mass spectrometer, investigation of the degradation kinetics as a function of pH, chloride concentration, iodate concentration, freezing temperature, and type of pollutants
4. Synthesis of tungsten oxide (WO_3) nanosheets using ice particles as templates, oxidation of arsenite using WO_3 nanosheets under various experimental conditions, investigation of the oxidation kinetics of arsenite in the presence of ascorbic acid and tert-butyl alcohol, identification of reactive oxygen species using electron spin resonance spectroscopy

V. Application Plans of R&D Results

1. Our research group can become a world leading group in the field of water treatment using freezing based on methods and theories developed through this study.
2. This study can be published in high-impact factor journal.
3. This study will extend the research topic of Korea Polar Research Institute (KOPRI) from natural science to environmental engineering.
4. This study will reduce the cost of water treatment by developing efficient environmental nanomaterials using ice particles.

5. Economic benefits through core technologies and patents securing and technology transfer.
6. This study will reduce the cost of pollutant transfer and treatment by using the developed freezing-induced water treatment method in the Arctic and Antarctic regions.



목 차

제 1 장 서론.....	9
제 1 절 연구개발의 목적.....	9
제 2 절 연구개발의 필요성.....	13
제 3 절 연구개발의 범위.....	13
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	15
제 1 절 국내 기술개발 현황.....	15
제 2 절 국외 기술개발 현황.....	17
제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치.....	18
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	19
제 1 절 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구.....	19
제 2 절 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구.....	23
제 3 절 동결시 iodate와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구.....	28
제 4 절 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명.....	33
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	39
제 1 절 연구개발목표의 달성도.....	39
제 2 절 관련분야의 기술발전예의 기여도.....	43
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	44
제 1 절 추가연구의 필요성.....	44
제 2 절 타연구에의 응용.....	44
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	45
제 7 장 참고문헌.....	47

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적

- 실제 수처리 공정은 자연에서 일어나는 물리, 화학, 생물학적 자정작용을 모방하고 있다 (그림 1). 이와 유사하게 얼음 미세구조 내 화학 반응 (동결)을 이용하여 오염물질을 제거할 수 있고, 나아가 얼음 미세구조 내 화학 반응을 수처리 공정에 적용 할 수 있을 것이다. 또한, 얼음특성을 활용하여 환경 소재를 개발하고, 이를 오염물질 분해에 적용하고자 한다. 본 연구는 본과제의 얼음 미세구조에서 일어나는 환경화학반응 이해, 산화종 생성, 오염물질 분해 기작 연구, 얼음 특성을 활용한 나노 소재 합성 및 오염물질 정화 시스템 개발과 깊은 관련성을 가지고 있다.

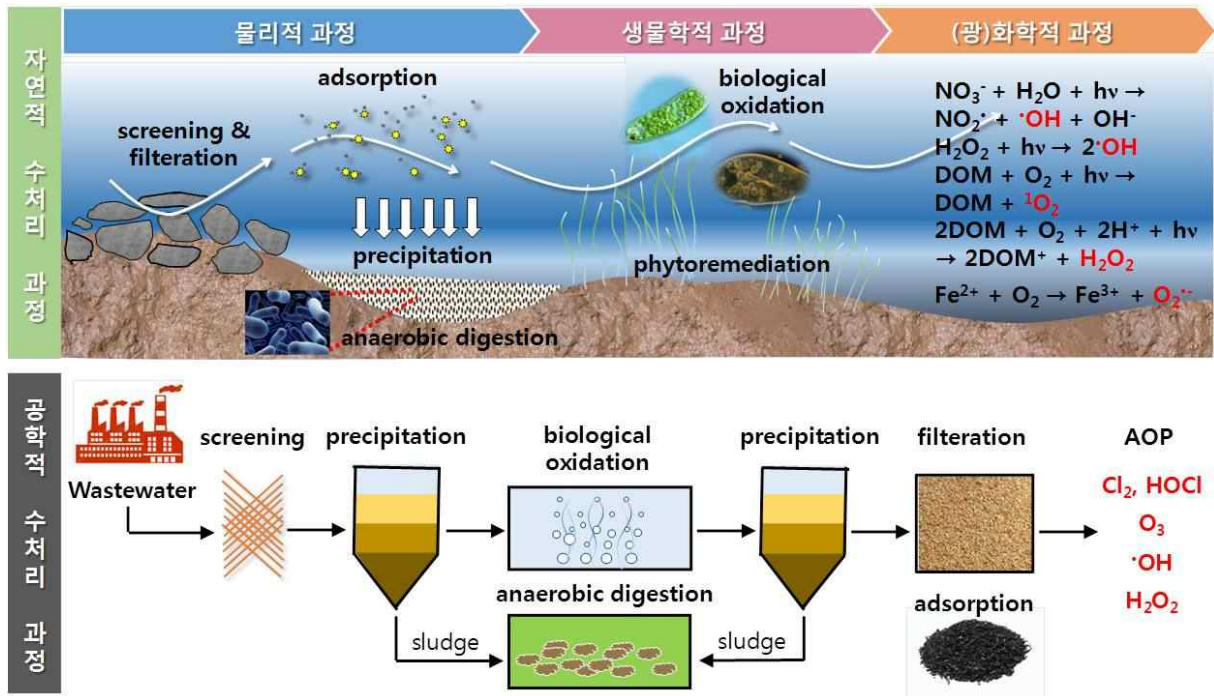


그림 1. 자연적 수처리 과정과 공학적 수처리 과정

- 본 기관의 기존 연구에 의하면 peroxymonosulfate에 의한 퍼퓨릴 알코올 (furfuryl alcohol)의 분해는 액상에서는 거의 일어나지 않았지만, 얼음상에서는 빠르게 진행되었다. 또한 peroxymonosulfate의 환원으로 생성된 물질은 환경적 영향이 거의 없는 sulfate (SO_4^{2-})였다 (그림 2a). 특히, peroxymonosulfate와 동결을 이용한 오염물질 분해는 초기 pH의 영향을 거의 받지 않았다 (그림 2b). 이는 오염물질 분해를 위한 동결 peroxymonosulfate 활성화 방법이 환경 친화적이며, 실제 공정에 적용 가능성을 나타낸다.

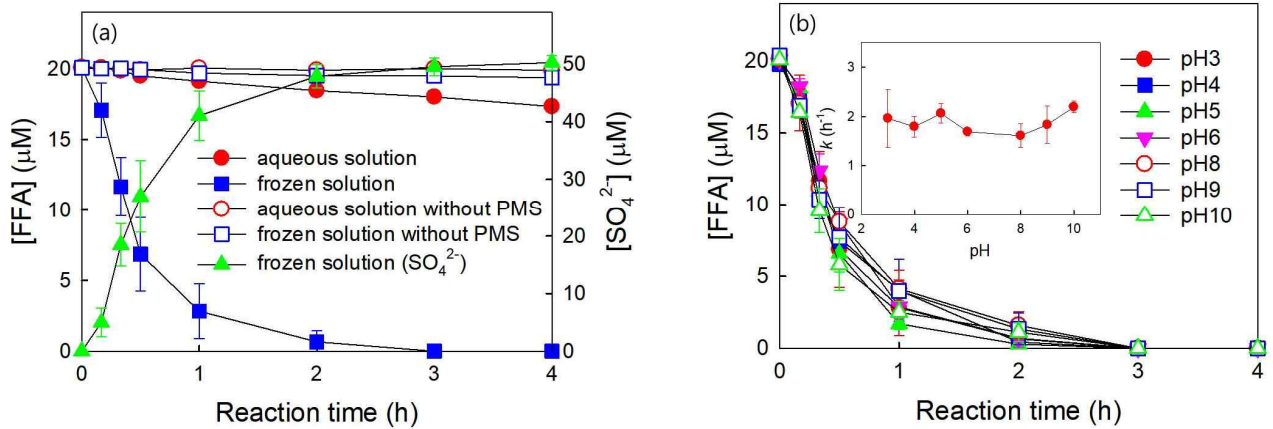


그림 2. (a) peroxymonosulfate와 퍼프릴 알코올이 동시에 존재하는 조건에서 얼음상과 액상에서의 퍼프릴 알코올 분해 및 peroxymonosulfate의 환원 생성물 분석, (b) peroxymonosulfate/동결 시스템에서 pH에 따른 퍼프릴 알코올 분해 동역학 측정 결과 (실험조건: [peroxymonosulfate] = 100 μM, [퍼프릴 알코올] = 20 μM, pH = 3.0 for (a), 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

- 하지만, 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘에 대한 구체적인 연구는 진행되지 않았다. 본 연구에서는 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘을 구체적으로 연구한다. 즉, peroxymonosulfate가 동결에 의해 sulfate radical 또는 hydroxyl radical을 생성하여 radical 메커니즘을 통해 오염물질을 분해하는지, peroxymonosulfate와 오염물질간의 직접적 전자 전달 반응에 의해 오염물질이 분해되는 non-radical 메커니즘을 따르는지 규명하고자 한다. 또한 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상을 confocal Raman microscope를 이용하여 규명하고, 다양한 오염물질을 반복적으로 분해 시킴으로써 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 방법의 안정성을 평가하고자 한다.
- 기존 연구에 의하면 peroxymonosulfate (Oxone)와 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 경우, 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 진행되었다. 하지만, peroxymonosulfate, 염소이온, 동결 중 한 가지 조건이라도 없는 경우에는 4-클로로페놀의 분해가 미미하였다 (그림 3). 약물질을 대상으로 peroxymonosulfate/염소이온 시스템의 분해 효율을 조사한 결과 액상에서는 분해가 거의 일어나지 않았지만, 동결시 모든 약물질의 분해가 급격히 증가하였다. 페놀계 오염물질 역시 액상에서는 분해가 거의 진행되지 않았고, 동결시 분해가 빠르게 진행되었다. (그림 4). 이는 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템을 실제 폐수처리 공정에 적용할 수 있음을 나타낸다.

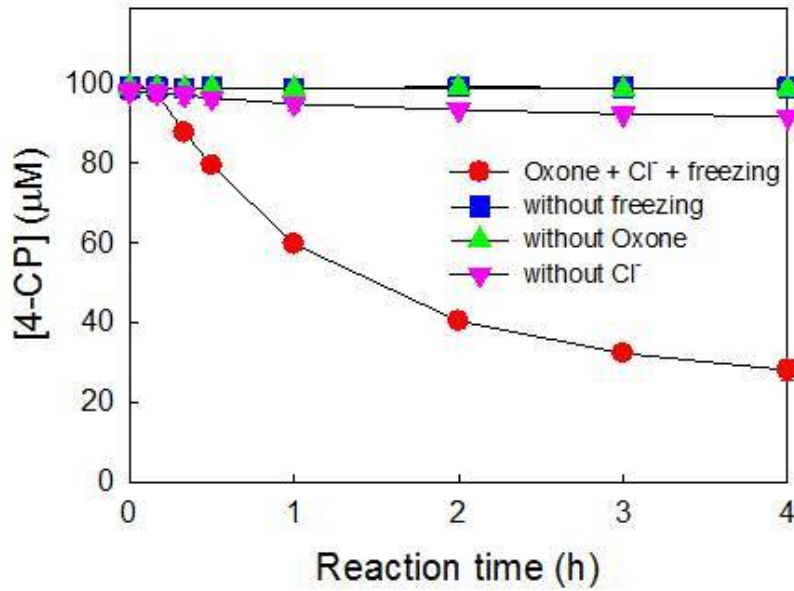


그림 3. 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템을 이용한 4-클로로페놀 분해 (실험조건: [peroxymonosulfate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, [4-클로로페놀] = 100 μM, pH = 4.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

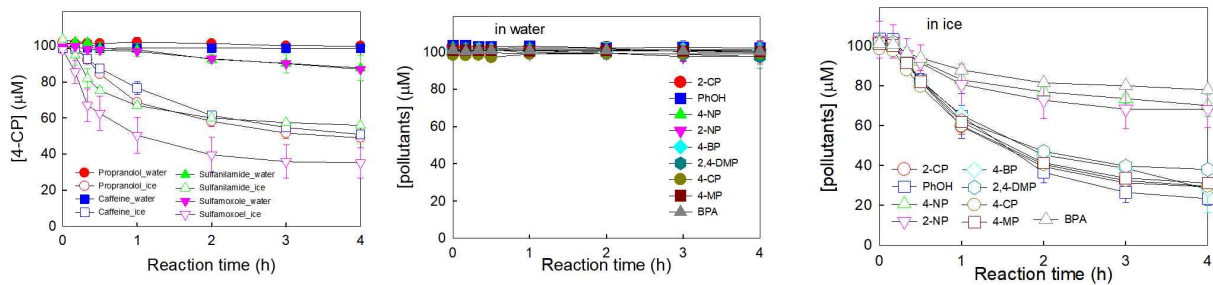


그림 4. 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 오염물질 종류에 따른 분해 효율 (실험조건: [peroxymonosulfate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, [오염물질] = 100 μM, pH = 4.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

- 하지만, 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템에서의 구체적인 분해 메커니즘 연구 및 실제 환경에서의 분해 동역학 조사는 진행되지 않았다. 본 연구에서는 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종이 무엇인지, 그리고 얼마나 생성되는지를 조사하고, 이를 바탕으로 오염물질 분해 메커니즘을 규명하고자 한다. 또한 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학을 조사하고, 나아가 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성을 평가하여 안정성이 낮다면 그 안정성을 향상시키는 방법을 개발하고자 한다.
- 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온을 발굴하고자 한다. iodate는 자연

계에 존재하는 가장 풍부한 요오드 물질이고, 할로젠 이온 역시 자연계에 많이 존재하고 있다. 즉, 자연계에 풍부한 물질들간의 산화, 환원 반응을 통한 산화종 생성을 발굴하고, 이를 오염물질 분해에 적용함으로써, 경제적인 수처리 공정을 개발하고자 한다. 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종의 종류 및 양을 측정하고, 이를 바탕으로 오염물질 분해 메커니즘을 규명한다. 또한, 다양한 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)하 오염물질의 분해 동역학을 조사하고자 한다.

- 얼음표면 또는 얼음의 미세구조내의 좁은 공간에서 환경 소재를 합성함으로써 두께가 얇은 2차원 구조의 환경 소재를 만들 수 있다. 얼음을 템플릿으로 사용한 경우 템플릿의 제거가 매우 용이하다는 장점이 있다. 오염물질의 분해 반응 및 산화종 생성 반응은 환경 소재의 표면에서 일어나기 때문에 2차원 구조의 환경 소재는 분해 효율을 크게 증가시킬 수 있을 것이다 (그림 5와 6) [1-2]. 이렇게 합성한 2차원 구조의 환경 소재를 오염물질 분해에 적용하고자 한다. 다양한 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)하 오염물질의 분해 동역학을 조사하고, 또한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘을 체계적으로 연구하고자 한다.

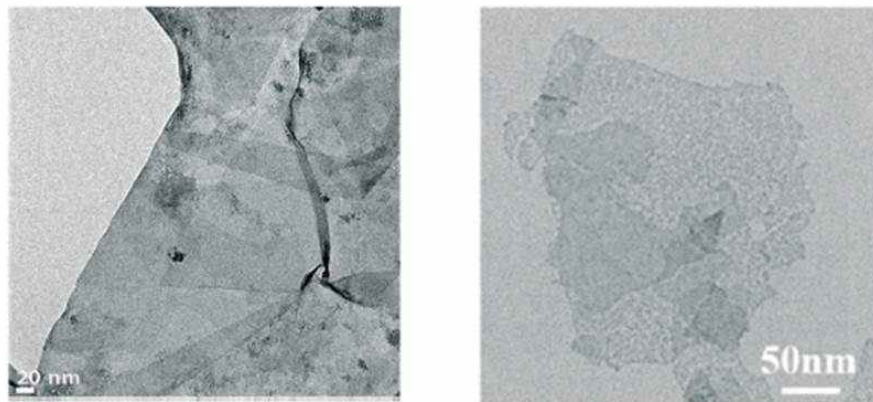


그림 5. 2차원 구조로 만들어진 RuO₂와 CuO의 TEM 이미지

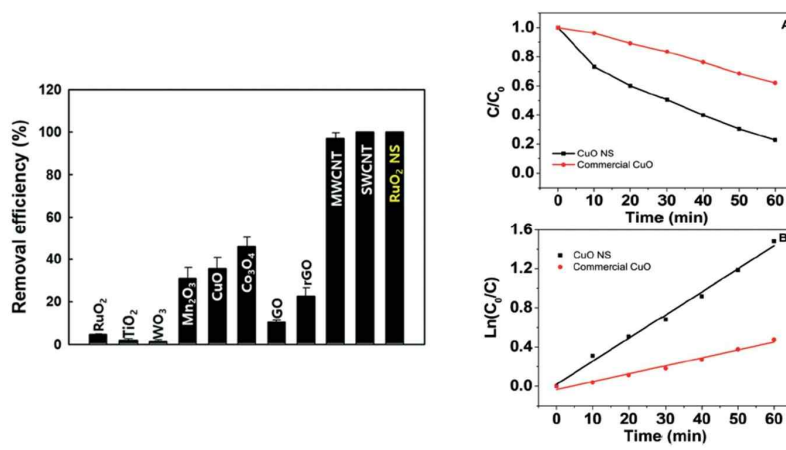


그림 6. 2차원 구조로 만들어진 RuO₂와 CuO를 이용한 오염물질 분해

제 2 절 연구개발의 필요성

- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용은 무궁무진하다. 하지만, 이를 연구하는 그룹은 세계적으로도 10개 내외로 현재 초기 연구 단계에 있다. 얼음에서 일어나는 자정작용을 수처리 공정에 적용할 수 있고, 이를 남, 북극에서의 수처리에 활용함으로써 오염물질 수송 및 폐기에 대한 비용을 절감시킬 수 있다.
- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용의 메커니즘 연구는 향후 새로운 얼음내 화학적 자정작용 발굴 및 이를 이용한 수처리 공정 개발에 중요한 정보를 제공할 수 있다.
- 새로운 수처리 공정 및 환경 신소재 개발을 통해 관련 핵심 기술 및 특허를 확보하고, 이를 바탕으로 기술 이전을 함으로써 경제적 이윤을 얻을 수 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

- 본 연구는 “동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구 (1차년도)”, “염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구 (2차년도)”, “동결시 요오드산염 (iodate)와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구 (3차년도)” 와 “얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성화 평가, 분해 메커니즘 규명 (1~3차년도)”으로 구성되어 있다.
- “동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.
 - 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구
 - 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명
 - 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가
- “염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.
 - 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
 - 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
 - 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발
- “동결시 iodate와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴
 - 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
 - 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
- “얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명”의 연구개발 범위는 다음과 같다.
- 얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성
 - 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정
 - 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명

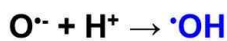
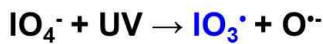


제 2 장 국내외 기술개발 현황

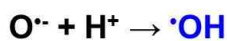
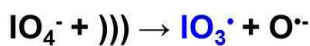
제 1 절 국내 기술개발 현황

- 한국, 한림대학교, 김정원 교수 그룹, 과요오드산염 (periodate)을 이용한 수중 오염물질 분해는 예전부터 많이 시도되었다. 하지만 과요오드산염은 산화력이 크지 않아 이를 수중 오염물질 분해에 적용하기 위해서는 자외선, 메탈, 초음파 등을 이용하여 과요오드산염을 활성화시켜야 한다 (그림 7). 본 연구 그룹에서는 기존의 방법과 다르게 동결을 이용하여 과요오드산염을 활성화시켰다. 과요오드산염에 의한 유기 오염물질의 분해는 액상에서는 거의 일어나지 않았지만, 얼음상에서는 빠르게 진행되었다 (그림 8) [3].

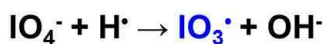
1) UV activation



2) Ultrasound activation



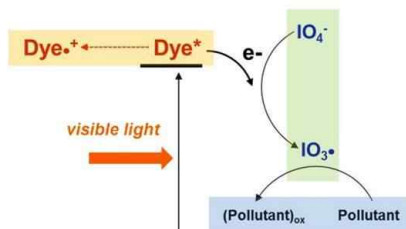
3) ZVI activation



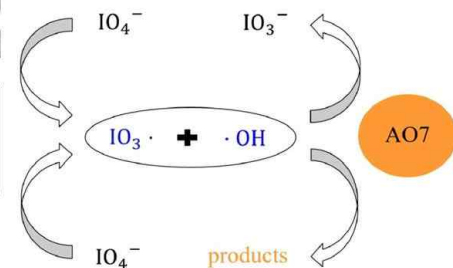
4) Base activation



Self-sensitized decolorization and oxidative degradation of organics



Appl. Catal. B, 2017, 203, 475



J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2016, 68, 211

그림 7. 기존에 보고된 과요오드산염 활성화 방법

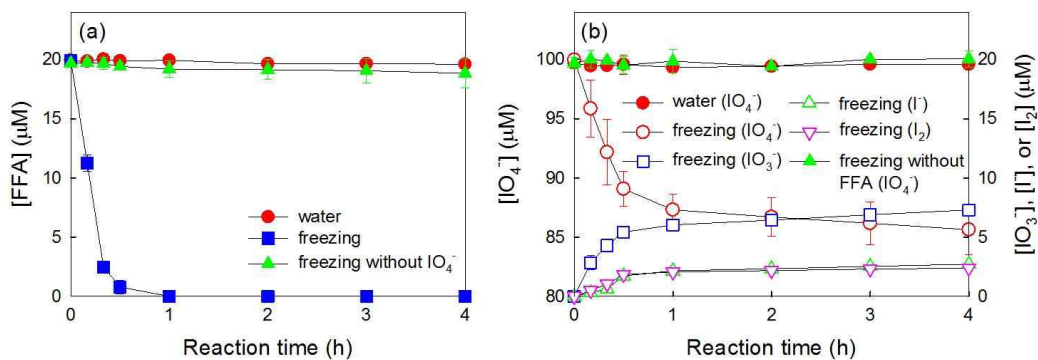


그림 8. 동결을 이용한 과요오드산염 활성화 및 이를 이용한 유기 오염물질 분해

- 분자성 요오드 (I_2)는 오존층 파괴와 구름의 응결핵 형성에 관여하는 물질로서 그 생성 메커니즘의 규명은 환경적으로 매우 중요하다. 본 연구 그룹에서는 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의해 분자성 요오드가 생성되는 현상을 발견하고, 그 메커니즘을 규명하였다 [4]. 동결하였을 경우 요오드산염은 아질산염에 의해 환원되어 요오드 이온과 분자성 요오드로 전환되었으며, 아질산염은 요오드산염에 의해 산화되어 질산염 (nitrate)으로 전환되었다. 하지만, 액상에서는 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응이 진행되지 않았다 (그림 9).

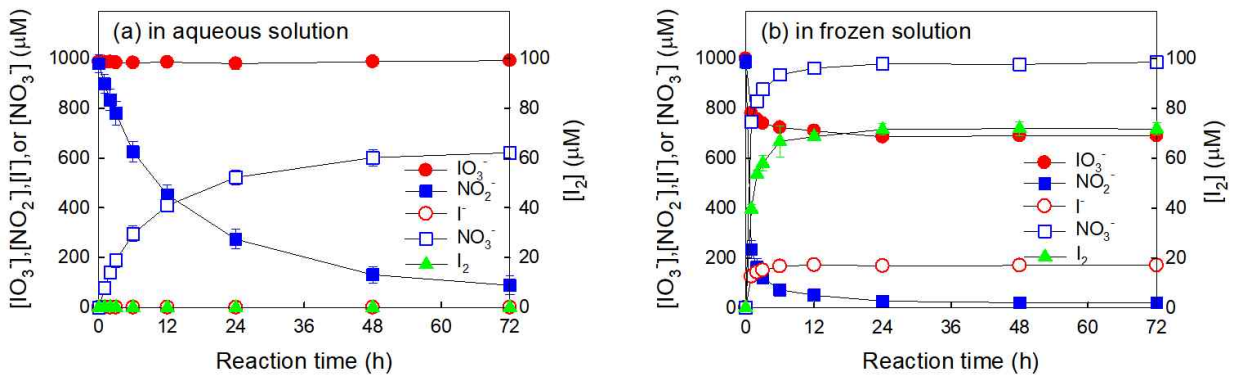


그림 9. (a) 액상과 (b) 얼음상에서 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응에 의한 요오드 이온과 분자성 요오드 생성

- 한국, 포항공과대학교, 최원용 교수 그룹, 요오드 이온과 3가 철이온 (또는 산화철), 유기물 존재하 동결과 해동에 의한 활성 요오드 (reactive iodine) 및 유기 요오드 화합물 (organic iodine)의 형성을 보고하였다 (그림 10) [5]. 본 연구는 환경적으로 중요한 활성 요오드 및 유기 요오드 화합물 생성의 새로운 메커니즘을 제시하였다는 측면에서 의미있는 연구 결과라 할 수 있다.

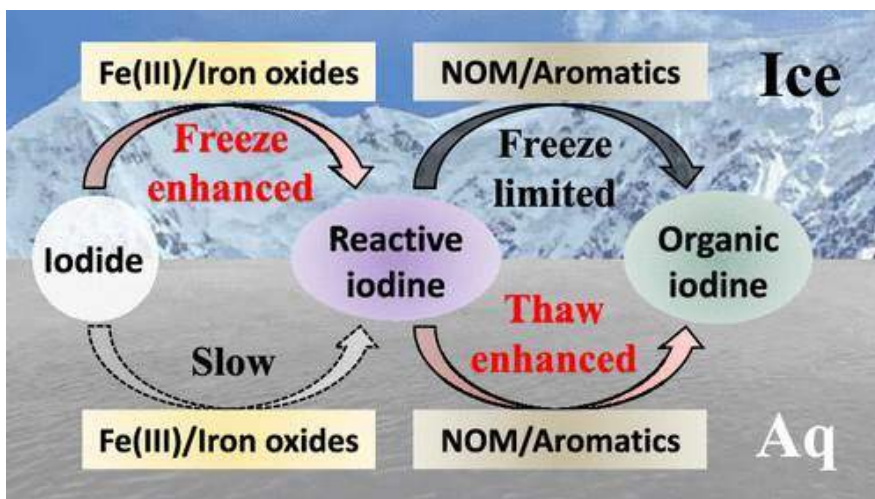


그림 10. 요오드 이온과 3가 철이온 (또는 산화철), 유기물 존재하 동결과 해동에 의한 활성 요오드 및 유기 요오드 화합물의 형성

제 2 절 국외 기술개발 현황

- 중국, Chinese Academy of Sciences, Jingfu Liu 교수 그룹, 동결시 휴믹 물질에 의한 bromate의 환원이 급속히 빨라진다는 것을 보고하였다. 이는 용액이 어는 과정에서 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 화학물질 (휴믹 물질, 수소 이온, bromate)들이 농축되게 되고 (동결농축효과), 이를 통해 휴믹 물질과 bromate간의 산화, 환원 반응 속도가 급격히 증가하기 때문이다. (그림 11) [6]. 하지만 본 연구에서는 bromate의 환원으로 독성이 약한 bromide 뿐만 아니라 독성이 강한 유기 브롬 화합물이 생성되었다.

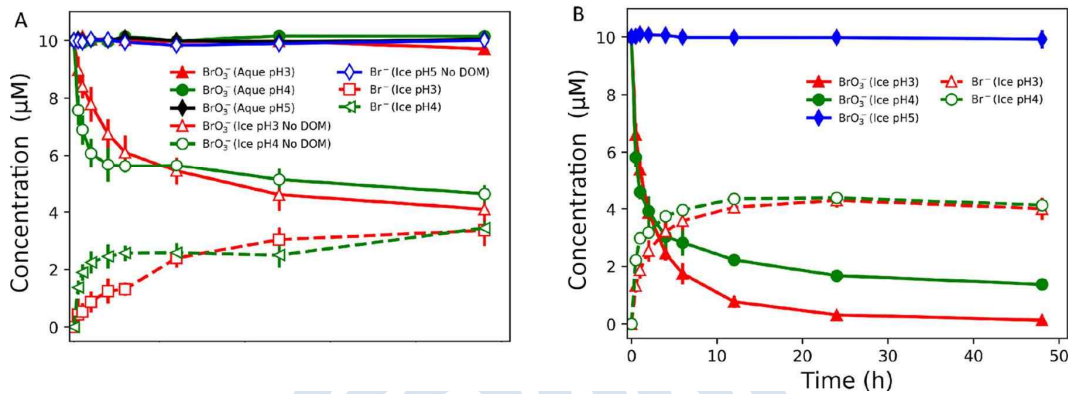


그림 11. (A) 휴믹 물질이 없는 경우와 (B) 휴믹 물질이 있는 경우 액상과 얼음상에서의 bromate 환원 및 bromide 생성

- 중국, Hunan University, Dongbo Wangs 교수 그룹, 활성 슬러지 폐기물을 nitrite 존재하 동결 처리한 경우 활성 슬러지 폐기물의 혐기성 소화 효율이 향상되었다. 이는 동결하 nitrite에 의해 활성 슬러지 폐기물 내 난분해성 유기물들이 생물학적으로 분해될 수 있는 물질로 전환되기 때문이다. 동결/nitrite 시스템은 혐기성 소화를 통한 메탄 생산 효율 (30.6%)과 탈수율을 향상시켰고, 또한 활성 슬러지 폐기물 내 병원균을 감소시켰다 (그림 12) [7].

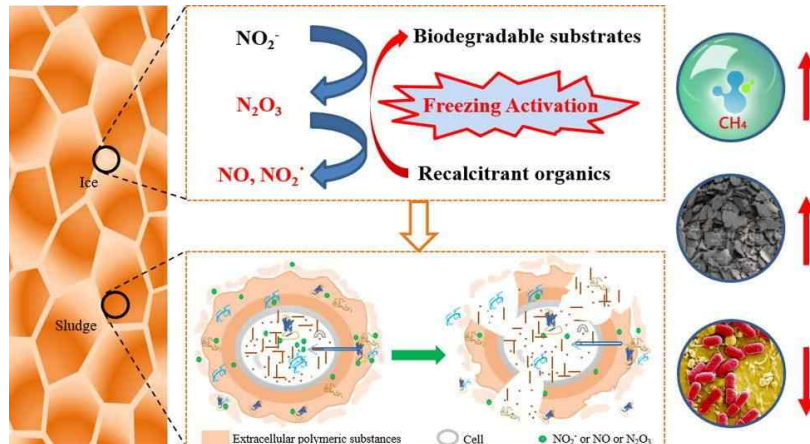


그림 12. 동결/nitrite 시스템을 이용한 활성 슬러지 폐기물의 혐기성 소화 효율이 향상

제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치

- 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구를 수행하였다. 본 연구는 과산화일황산염 활성화를 위한 새로운 방법을 제시하였으며, 극지방에서의 환경 오염물질 제거에 적용 가능하다. 또한 과산화일황산염과 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명은 새로운 동결 수처리 시스템 발굴에 실마리를 제공한다.
- 본 연구에서는 염소이온과 과산화일황산염이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구를 수행하였다. 다양한 환경 조건별 분해 동역학 조사를 통해 실제 환경에서도 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템은 매우 효과적으로 다양한 유기 오염물질을 분해시킬 수 있음을 증명하였다. 다양한 환경 조건하 여러 유기 오염물질을 분해시킬 수 있는 특성은 일반 폐수 및 하수처리에도 본 동결 수처리 시스템을 적용할 수 있음을 나타낸다.
- 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (HOCl) 생성 및 오염물질 분해 기작 연구를 수행하였다. 동결/요오드산염/염소이온 시스템을 이용하여 극지방에서 최근 빈번히 발견되고 있는 약물질을 효과적으로 분해시켰다는 측면에서 본 연구는 극지방 수처리에 응용 가능성이 높다고 할 수 있다.
- 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 2차원 구조의 산화 텅스텐 나노시트를 합성하고, 이를 3가 비소 산화에 적용하였다. 또한, 다양한 조건에서 과산화수소 존재 시 산화 텅스텐 나노시트에 의한 3가 비소 산화 효율을 측정하였으며, 3가 비소 산화와 관련된 주 산화종을 규명하였다. 본 연구는 얼음입자를 템플릿으로 사용하였다는 측면에서 기존의 2차원 구조 나노소재 합성법과 다르며, 얼음입자를 이용한 본 합성 방법은 다양한 2차원 구조의 환경, 에너지 소재 합성에 응용 가능하다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구

1. 실험적 접근 방법

- 얼음 화학 반응기 (ice reaction model system)를 사용하여 동결에 의한 오염물질간의 산화·환원 반응을 유도한다. 적정 농도의 오염물질과 peroxymonosulfate가 담긴 수용액을 플라 스틱 코니칼 튜브에 넣고 에탄올을 냉매로 사용하는 순환형 저온 냉각 수조 (-30 °C - +30 °C)를 이용하여 얼린 후 일정 시간동안 반응시킨다. 액상에서의 실험은 순환형 저온 냉각 수조의 온도를 상온 (25 °C)으로 고정시킨 후, 동일한 방법으로 실험을 수행한다. 폐놀계 오염 물질 및 분해 부산물의 농도는 UV-visible detector가 장착된 high-performance liquid chromatography (HPLC, Agilent 1220)를 사용하여 측정한다. 유기 오염물질의 분해로 생성된 CO₂의 양은 gas chromatography (Agilent 7820B)를 사용하여 측정한다. 수중 총 유기탄소 (total organic carbon, TOC)의 농도는 nondispersive infrared sensor (NDIR)가 장착된 TOC analyzer (Shimadzu TOC-V_{CSH})를 이용하여 측정한다. 이온의 농도는 ion chromatography (IC, Dionex ICS-1100)를 사용하여 측정한다. 중금속의 농도는 발색법에 기반하여 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-2600)로 측정하거나 inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Thermo iCAP 6300 Duo)를 사용하여 측정한다 (그림 13).



그림 13. 얼음화학 반응 실험 및 분석 방법

2. 연구 내용 및 결과

가. 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구

- 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해의 메커니즘을 파악하기 위해 sulfate radical과 다른 반응성을 가진 다양한 물질들의 유기 오염물질 분해에 대한 영향을 조사하였다 (그림 14). 사용한 sulfate radical 제거물질과 sulfate radical과의 반응성 (bimolecular rate constant)은 다음과 같다. 메탄올 ($k = 1.0 - 1.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 2-프로판올 ($k = 7.9 - 8.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 벤조산 ($k = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 그리고 벤젠 ($k = 2.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 전체적으로 sulfate radical 제거물질의 농도 (1 mM)가 유기 오염물질인 퍼퓨릴 알코올의 농도 (20 μM)보다 훨씬 높음에도 불구하고, sulfate radical 제거물질이 퍼퓨릴 알코올의 분해에 미치는 영향은 적었다. 메탄올과 2-프로판올 존재 시 퍼퓨릴 알코올의 분해가 약간 감소한 것은 동결 하 과산화일황산염과 메탄올 또는 2-프로판올이 직접적으로 반응하여 감소한 것으로 판단된다. 또한 sulfate radical에 대한 sulfate radical 제거물질의 반응성 (벤젠 > 벤조산 > 2-프로판올 > 메탄올) 과 sulfate radical 제거물질에 의한 퍼퓨릴 알코올의 분해 저감 정도 (2-프로판올 > 메탄올 > 벤젠 \approx 벤조산)가 일치하지 않았다. 이는 동결 하 과산화일황산염에서 sulfate radical이 생성되더라도 sulfate radical은 분해에 거의 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 즉, 동결 하 유기 오염물질에서 과산화일황산염으로의 직접적 전자 전달 반응에 의해 유기 오염물질이 분해된다.

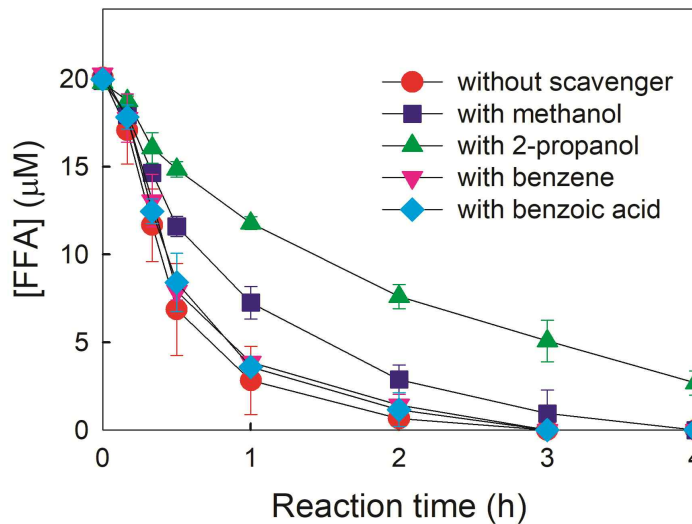


그림 14. 과산화일황산염과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해에 있어 다양한 sulfate radical 제거물질의 영향

- 이를 보다 직접적으로 증명하기 위해 동결 하 과산화일황산염에서 sulfate radical이 발생하는지를 전자 상자성 공명 (EPR) 분석을 통해 조사하였다. 비교 실험으로 실시한 액상에서의 철 2가 이온/과산화일황산염 시스템에서는 sulfate radical의 발생이 관찰되었지만, 동결/과산화일황산염 시스템에서는 sulfate radical이 발생하지 않았다. (그림 15). 또한 형광 분석법 (fluorescence technique)을 이용하여 hydroxyl radical의 발생을 측정된 결과 비교 실험으로

실시한 액상에서의 코발트 2가 이온/과산화일황산염 시스템에서는 hydroxyl radical이 발생하였지만, 동결/과산화일황산염 시스템에서는 hydroxyl radical이 생성되지 않았다 (그림 16). 이러한 결과를 통해 동결 하 과산화일황산염에 의한 유기 오염물질의 분해는 라디칼 반응 (radical mechanism)이 아니라, 비라디칼 반응 (non-radical mechanism)에 의해 진행됨을 알 수 있다.

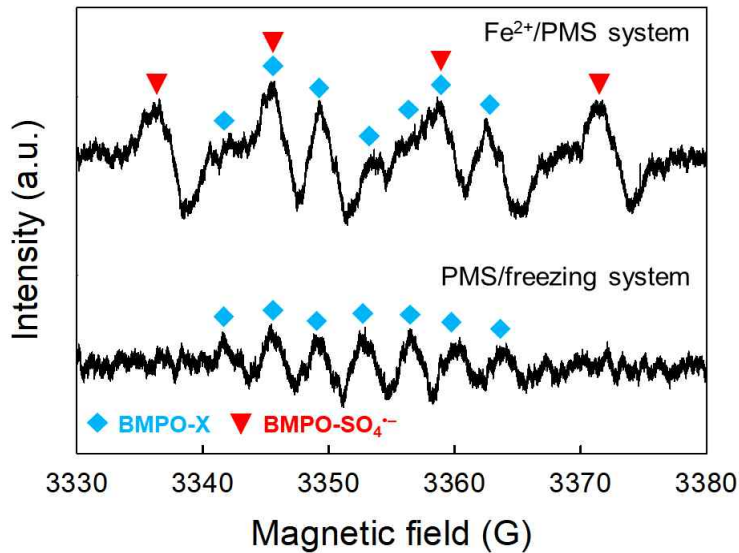


그림 15. 철 2가 이온/과산화일황산염 시스템 (액상)과 동결/과산화일황산염 시스템에서의 sulfate radical이 생성 여부 조사 결과

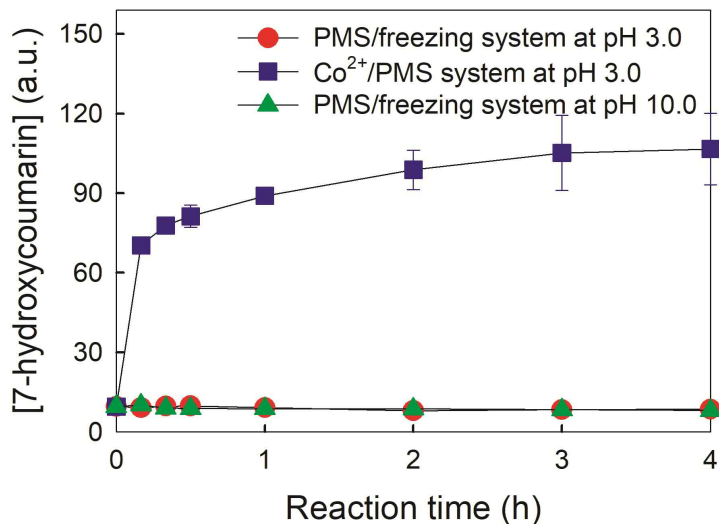


그림 16. 코발트 2가 이온/과산화일황산염 시스템 (액상)과 동결/과산화일황산염 시스템에서의 hydroxyl radical이 생성 여부 조사 결과

나. 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명

- 동결에 의한 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올의 얼음 미세구조 내 농축현상을 라만 분광법을 이용하여 규명하였다. (그림 17). 과산화일황산염 수용액을 얼렸을 경우 얼음 미세구조와 얼음 결정이 뚜렷이 분리되었다 (그림 17a). 얼음 미세구조와 얼음 결정에서의 라만 emission 강도를 측정된 결과 얼음 미세구조에서는 과산화일황산염의 라만 스펙트럼이 뚜렷이 관찰되었지만, 얼음 결정에서는 거의 발견되지 않았다 (그림 17b). 942 cm^{-1} 에서의 라만 emission 강도를 기반으로 과산화일황산염의 상대 농도를 측정된 결과 얼음 미세구조에서는 고농도의 과산화일황산염 (붉은색)이 관찰되었고, 얼음 결정에서는 과산화일황산염이 거의 관찰되지 않았다 (검은색 또는 보라색) (그림 17c). 1504 cm^{-1} 에서의 라만 emission 강도를 기반으로 퍼퓨릴 알코올의 상대 농도를 측정된 결과 과산화일황산염의 경우와 마찬가지로 얼음 미세구조에서는 고농도의 퍼퓨릴 알코올 (붉은색)이 관찰되었고, 얼음 결정에서는 퍼퓨릴 알코올이 거의 관찰되지 않았다 (검은색 또는 보라색) (그림 17d). 이는 동결에 의해 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올 모두 얼음 미세구조에 축적됨을 나타낸다.

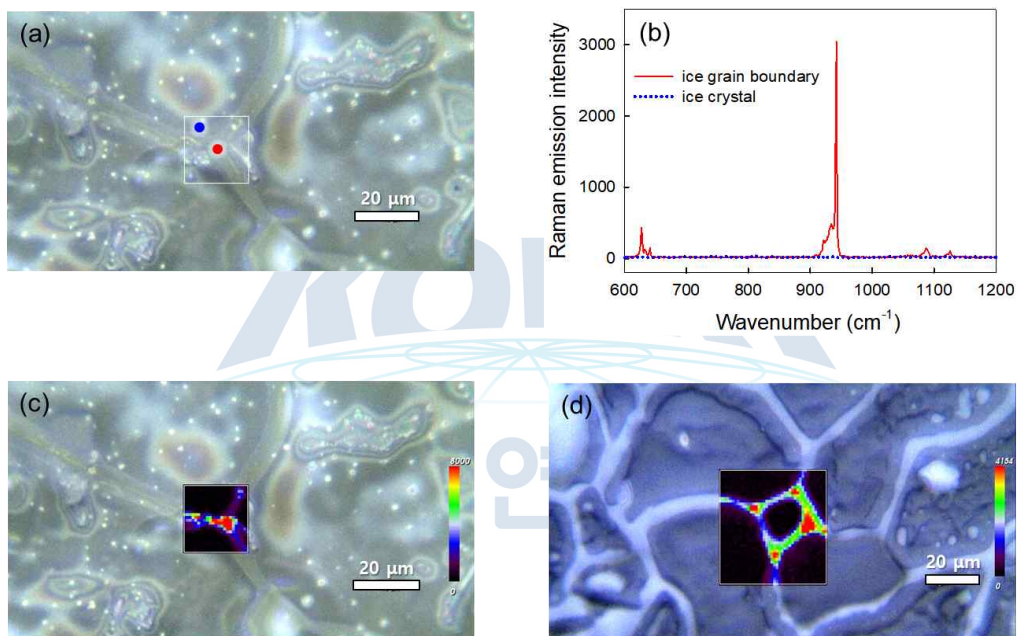


그림 17. 라만 분광법을 이용한 동결 하 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명

다. 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가

- 동결을 이용한 과산화일황산염 활성화 및 유기 오염물질 분해의 안정성을 평가하기 위해 트립토판의 분해를 20회 반복적으로 수행하였다 (그림 18). 과산화일황산염을 첫 분해 사이클 시작전에만 주입한 경우 트립토판의 분해 효율은 분해 사이클의 횟수가 증가할수록 감소하였다 (그림 18a). 이는 과산화일황산염과 트립토판간의 직접적 전자 전달 반응에 의해 과산화일황산염이 점차 고갈되기 때문이다. 그러나, 홀수 분해 사이클 시작 시 과산화일황산염을 주입한 경우 20회의 분해 사이클 동안 분해 효율이 거의 일정하게 유지되었다 (그림 18b). 즉, 과산화일황산염의 주기적 주입을 통해 동결/과산화일황산염 시스템의 분해 효율을 일정하게 유지시킬 수 있고, 이는 동결/과산화일황산염 시스템이 실제 폐수처리 공정에 적용 가능하다는 것을 나타낸다.

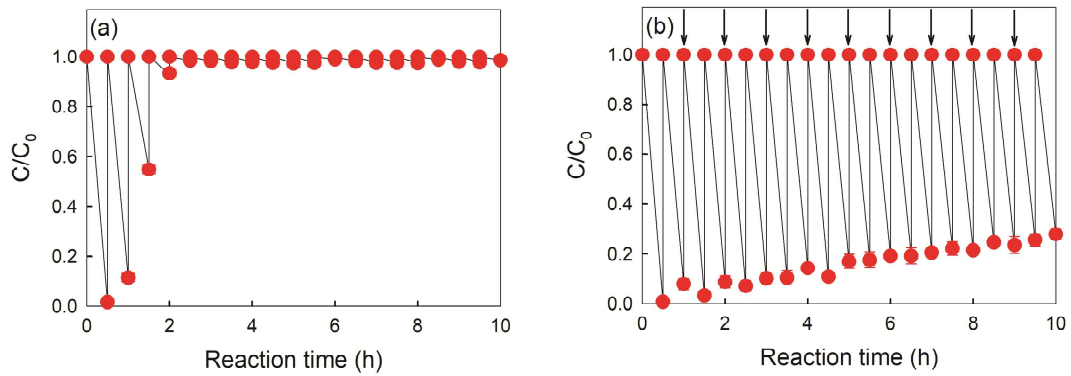


그림 18. 동결/과산화일황산염 시스템을 이용한 트립토판의 반복적 분해: (a) 과산화일황산염을 초기 한번만 주입한 경우, (b) 과산화일황산염을 주기적으로 주입한 경우

제 2 절 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사

2. 연구 내용 및 결과

가. 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구

- 동결/과산화일황산염 (peroxymonosulfate)/염소이온 (chloride) 시스템에 의한 4-클로로페놀의 분해 부산물을 조사한 결과 하이포염소산 (HOCl)에 의한 페놀계 유기물 분해시 발생하는 부산물 (dichlorophenol, chlorodihydroxybenzoquinone, dichlorobenzenediol, trichlorophenol, trichlorohydroxybenzoquinone, trichlorobiphenyldiol, tetrachlorobiphenyldiol) 과 상당히 유사하였다 (그림 19). 이는 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서 발생하는 주 산화제가 하이포염소산임을 간접적으로 나타낸다. 또한, 이들 분해 부산물들은 반응 초기에는 그 농도가 증가하였으나, 일정 시간이 지난후에는 감소하였다. 이는 오염물질 자체 (parent compounds) 뿐만 아니라 분해 부산물도 지속적인 하이포염소산과의 반응에 의해 산화된다는 것을 나타낸다.

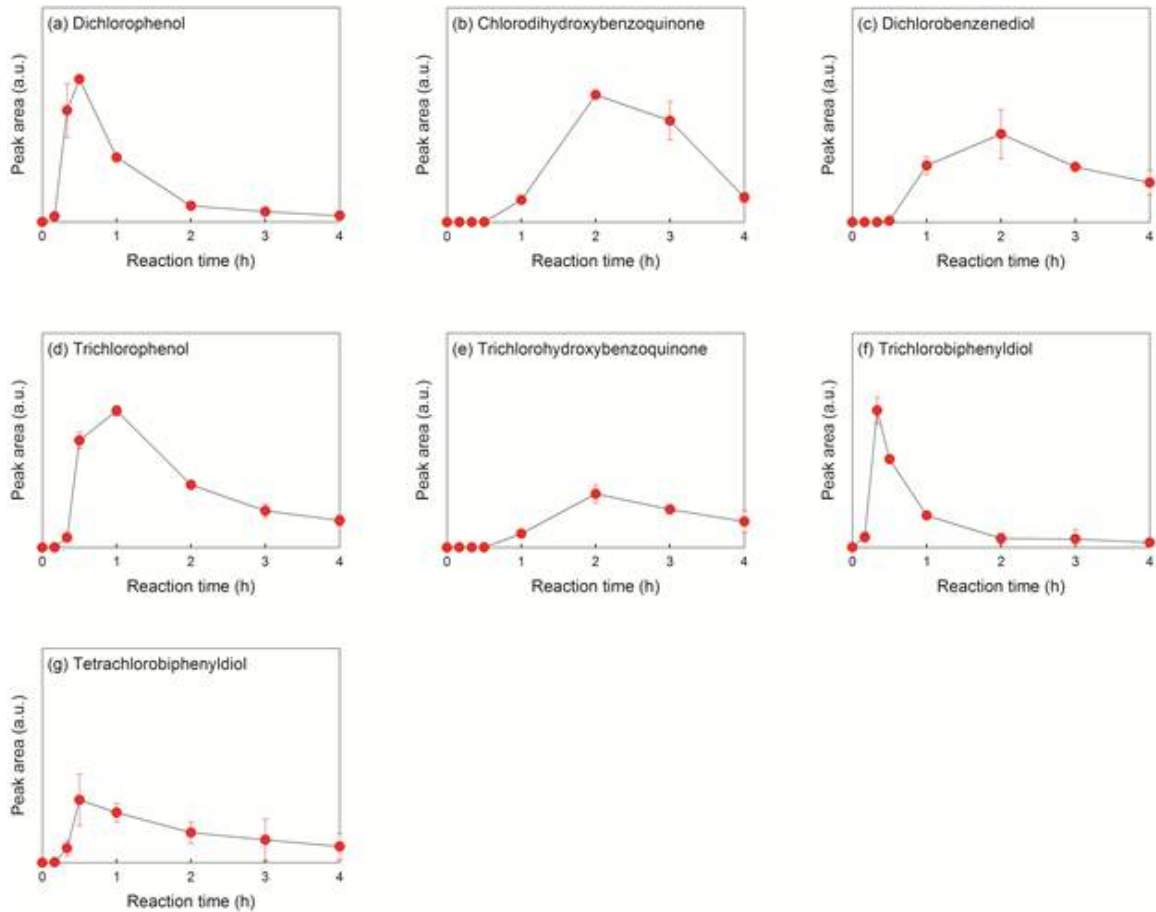


그림 19. 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템을 이용하여 4-클로로페놀 분해시 발생하는 분해 부산물

극지연구소

- 과산화일황산염과 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 때 발생하는 하이포염소산의 생성량을 분광광도법을 이용하여 측정하였다 (그림 20). 과산화일황산염 또는 염소이온이 없거나 동결하지 않았을 때에는 하이포염소산이 발생하지 않았지만 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서는 시간에 따라 하이포염소산의 농도가 증가하였다. 또한, 1,3,5-trimethoxybenzene (trapping agent)가 있는 조건에서 생성되는 1-chloro-2,4,6-trimethoxybenzene의 농도를 바탕으로 하이포염소산의 생성량을 측정한 결과 분광광도법을 이용하여 얻은 결과와 일치하였다 (그림 21). 이는 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서는 주산화제로 하이포염소산이 발생하며, 이렇게 생성된 하이포염소산에 의해 오염물질 및 분해 부산물들이 산화됨을 나타낸다.

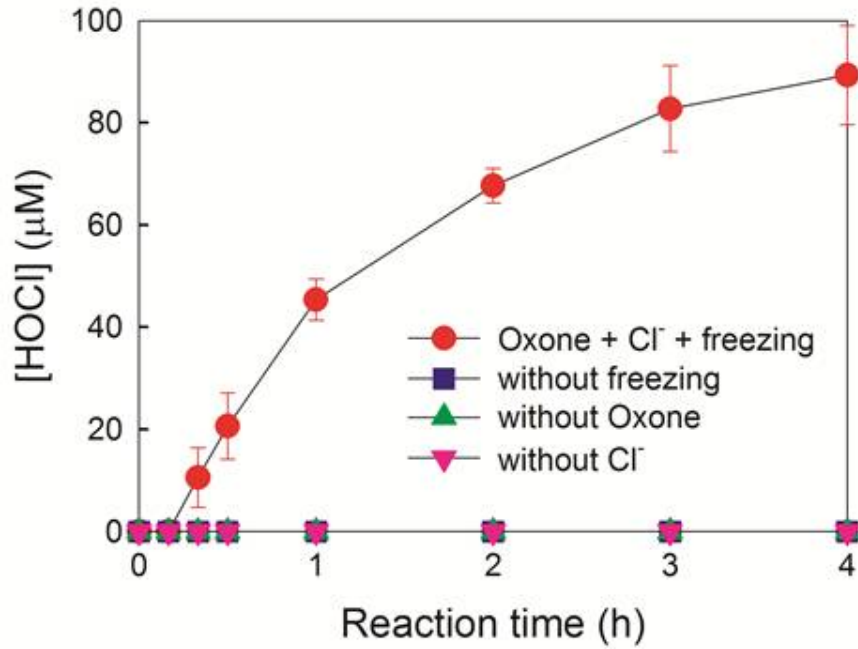


그림 20. 반응시간에 따른 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서 발생하는 하이포염소산의 농도 (분광광도법을 이용하여 측정)

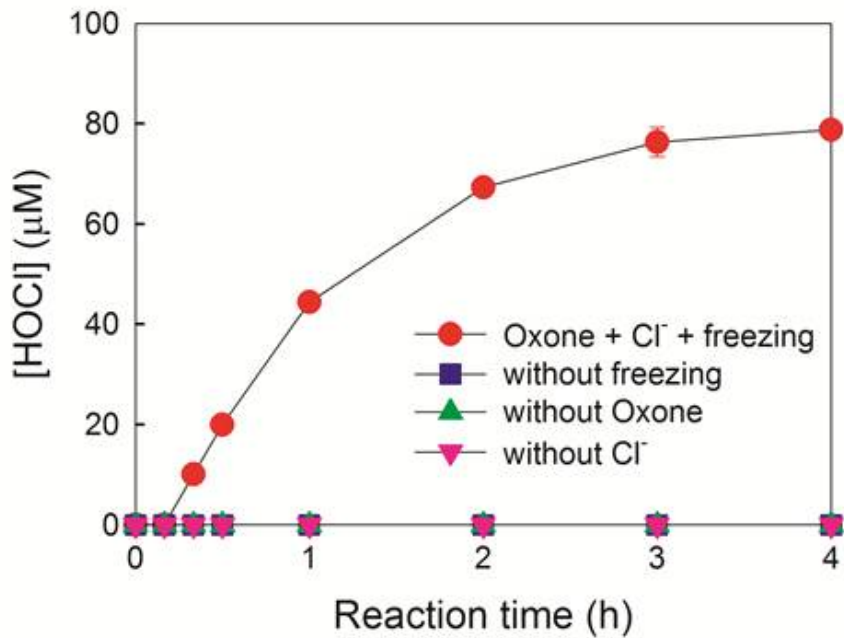


그림 21. 반응시간에 따른 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서 발생하는 하이포염소산의 농도 (생성되는 1-chloro-2,4,6-trimethoxybenzene의 농도를 이용하여 측정)

나. 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사

- 카운터 양이온 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+})의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능을 비교하였다 (그림 22). 그 결과 카운터 양이온

종류가 4-클로로페놀의 분해에 미치는 영향은 미미하였다. 이는 염소이온을 함유한 다양한 염을 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 염소이온의 물질로 사용할 수 있음을 나타낸다.

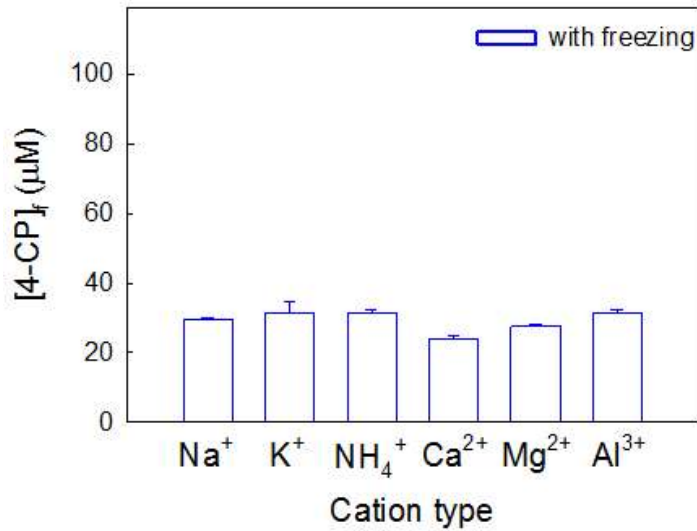


그림 22. 카운터 양이온의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교 결과

- 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 다른 음이온 (NO_3^- , HCO_3^- , H_2PO_4^-)의 존재가 4-클로로페놀의 분해에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 조사하였다 (그림 23). 음이온의 존재는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능을 약간 감소시켰다. 이는 음이온이 하이포염소산과 반응을 함으로써 하이포염소산에 의한 4-클로로페놀의 산화를 방해하였거나, 음이온이 (특히 HCO_3^- 와 H_2PO_4^-) pH 완충물질로 작용함으로써 동결에 의한 pH 감소를 저해하였기 때문이다. 하지만, 이러한 음이온의 분해 저감 효과는 크게 않았기 때문에 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템을 실제 수처리에 충분히 적용할 수 있을 것이다.

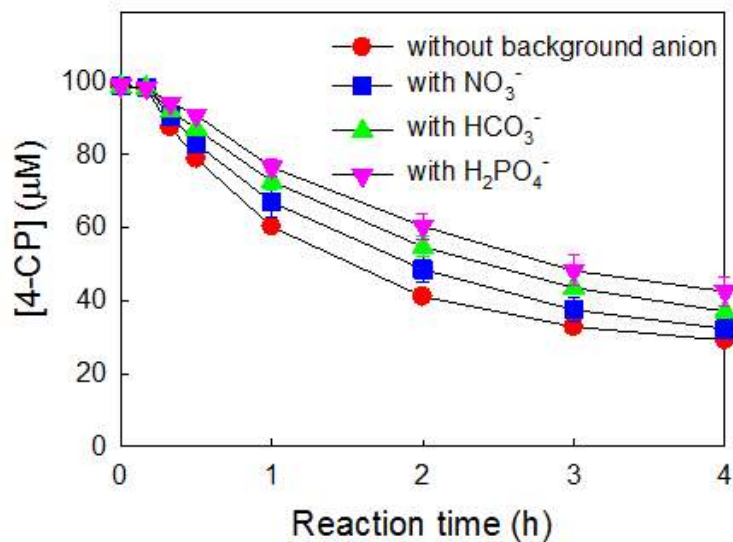


그림 23. 음이온의 존재가 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능에 미치는 영향

다. 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발

- 공기를 이용한 동결 방법이 에탄올 냉매를 이용하여 동결하는 방법보다 동결을 이용한 수처리보다 효율적, 가성비가 높다. 따라서 공냉식 동결 방법과 에탄올을 냉매로 사용하는 방법에 있어 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능을 비교하였다 (그림 24). 비록, 공냉식 동결 방법이 에탄올을 냉매로 사용하는 방법에 비해 낮은 분해 속도를 나타냈지만, 최종 분해량은 높았다. 이는 공냉식 동결 방법이 더욱 천천히 물을 얼리고, 따라서 물이 완전히 동결되는데까지 더 오래 걸리기 때문이다. 다시 말해, 반응이 일어날 수 있는 기간이 더 길기 때문이다. 이는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 공냉식 동결 방법을 적용할 수 있음을 나타낸다.

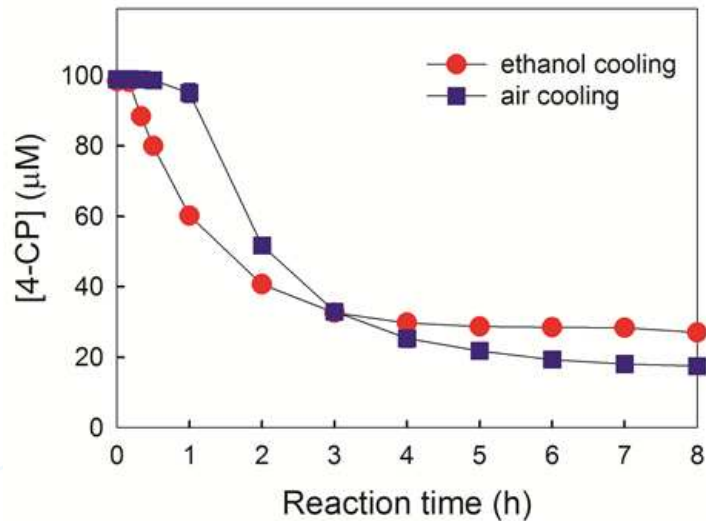


그림 24. 동결 방식에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교 결과

- 겨울철 저온을 이용하여 동결하였을 때 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 및 안정성을 평가하였다. 용액을 알루미늄 호일로 감싼 PET 병에 주입하고, 실외에 설치된 테이블에 놓아두었다 (그림 25). 강원도 춘천 한림대학교에서 야외 실험을 실시하였으며, 디지털 온도계를 이용하여 온도를 측정 한 결과 실험이 진행되는 동안의 온도는 -15 ~ -19.5 °C였다. 야외 실험시 분해가 시작되는 시점은 용액의 용량이 증가할수록 느려졌다. 이는 용액의 용량이 증가할수록 얼음 결정의 형성 및 성장이 느리다는 것에 기인한다. 야외 실험에 있어 용액의 용량이 10~500 mL일 때 모두 4-클로로페놀의 분해가 안정적, 효과적으로 진행되었다 (그림 26).



그림 25. 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 야외 실험 사진

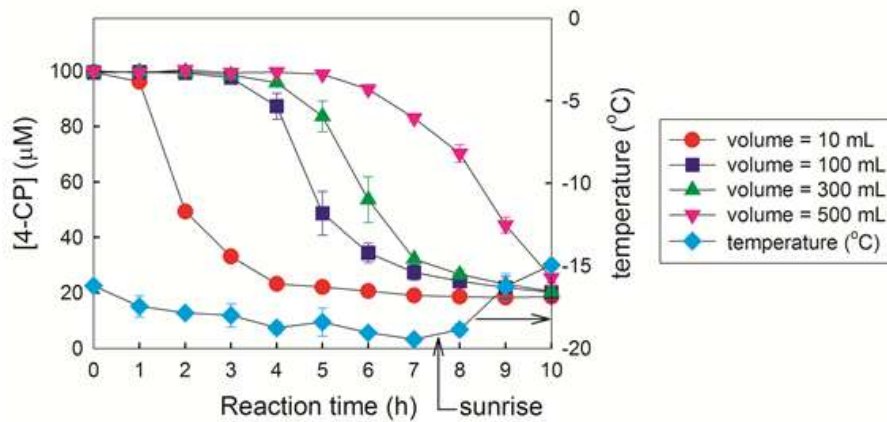


그림 26. 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템을 이용한 4-클로로페놀 분해: 야외 실험

제 3 절 동결시 iodate와 할로겐 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사, 분자성 요오드의 농도는 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-2600)를 사용하여 460 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 구하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴

- iodate와 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 경우, 페놀의 분해가 빠르게 진행되었다. 하지만, iodate, 염소이온, 동결 중 한 가지 물질/조건이라도 없는 경우에는 페놀의 분해가 미미하였다 (그림 27). iodate와 염소이온은 실제 환경에서 흔히 존재하는 물질이기 때문에 본 연구는 실제 환경에서 동결에 의한 유기 오염물질 분해의 새로운 메커니즘을 제공할 뿐만 아니라, iodate/염소이온/동결 시스템을 실제 폐수처리 공정에 적용할 수 있음을 나타낸다.

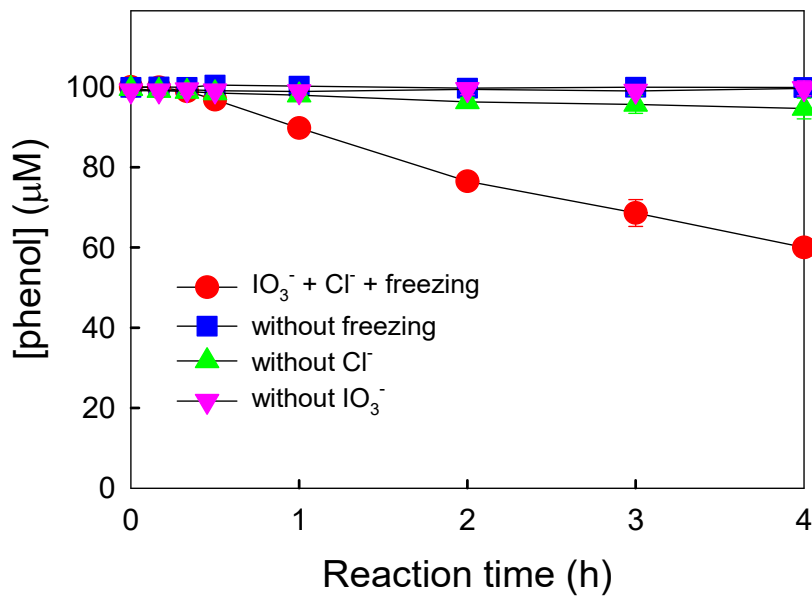
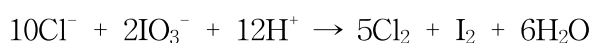
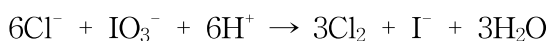


그림 27. iodate/염소이온/동결 시스템을 이용한 페놀 분해 (실험조건: [iodate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, [페놀] = 100 μM, pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

나. 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명

- 아래 식과 같이 얼음상에서 iodate와 염소이온간의 산화, 환원 반응에 의해 HOCl이 발생할 수 있다. 동결에 의해 증가된 iodate와 염소이온의 농도 및 감소한 pH는 Cl₂ 및 하이포염소산 (HOCl)의 생성을 촉진시킬 수 있다.



UV-visible spectroscopy을 이용하여 하이포염소산의 생성을 측정 한 결과 동결/iodate/염소이온 시스템에서는 HOCl의 생성이 뚜렷이 관측되었으나, iodate, 염소이온, 동결 중 한 가지

물질/조건이라도 없는 경우에는 HOCl이 거의 생성되지 않았다 (그림 28).

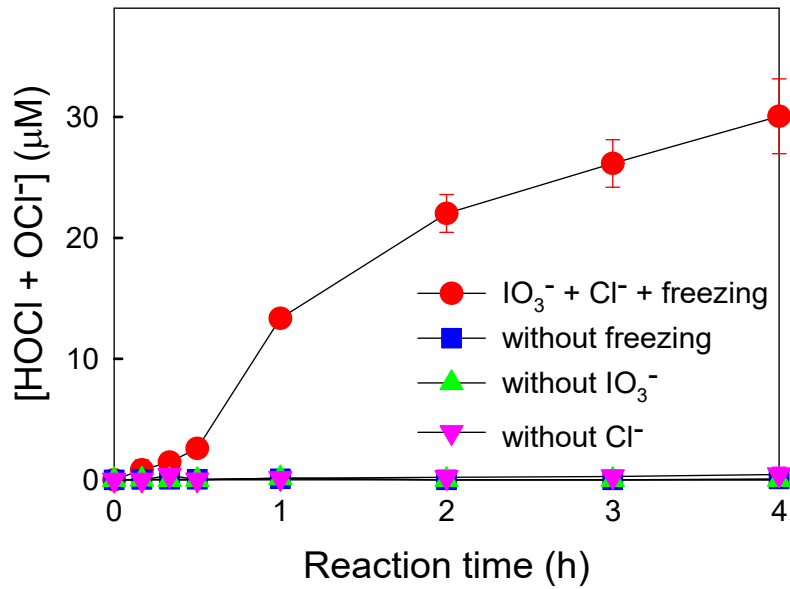


그림 28. iodate/염소이온/동결 시스템에서의 HOCl 생성 (실험조건: [iodate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

- quadrupole-Orbitrap mass spectrometer를 이용하여 iodate/염소이온/동결 시스템을 이용한 페놀 분해시 발생하는 부산물을 측정하였다. 염소가 붙은 부산물의 생성 (그림 29 (b), (c), (h))은 HOCl에 의해 페놀이 분해되었음을 나타낸다. 뿐만 아니라 요오드가 붙은 부산물도 발견되었는데 (그림 29 (i)), 이는 HOCl과 I⁻가 반응하여 생성된 HOI가 페놀과 반응한 결과라 할 수 있다. 또한, 분해 부산물의 농도 역시 처음에는 증가하다가 반응이 진행됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 분해 부산물 역시 HOCl에 의해 더욱 더 산화될 수 있음을 나타낸다.

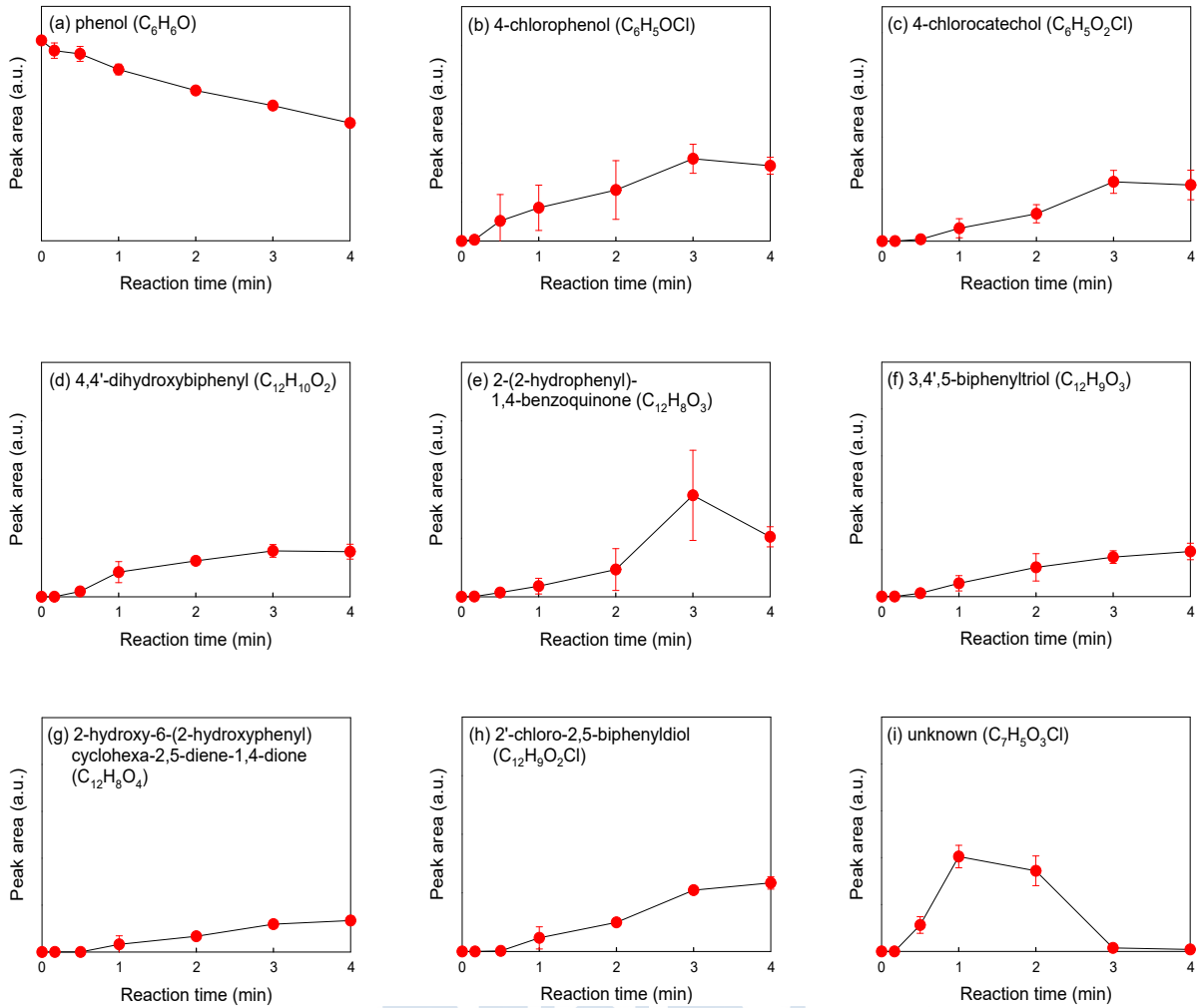


그림 29. iodate/염소이온/동결 시스템에 의한 페놀 분해시 발생하는 부산물 (실험조건: [iodate] = 100 μ M, [염소이온] = 500 μ M, [페놀] = 100 μ M, pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 $^{\circ}$ C)

다. 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사

- 동결/iodate/염소이온 시스템에서 pH, 염소이온의 농도, iodate의 농도 및 동결 온도에 따른 페놀의 분해를 측정된 결과, pH가 낮을수록, 염소이온과 iodate의 농도가 높을수록, 그리고 동결 온도가 낮을수록 분해가 빠르게 진행되었다 (그림 30). 염소이온과 iodate간의 산화, 환원 반응에 의한 HOCl 생성식을 보면 proton이 많을수록, 염소이온과 iodate의 농도가 높을수록 HOCl의 생성에 유리한 조건이 된다. 또한, 낮은 온도에서 반응할수록 얼음 결정의 성장이 빠르고, 동결 농축효과가 강화되기 때문에 HOCl의 생성 및 페놀의 분해가 향상되었다.

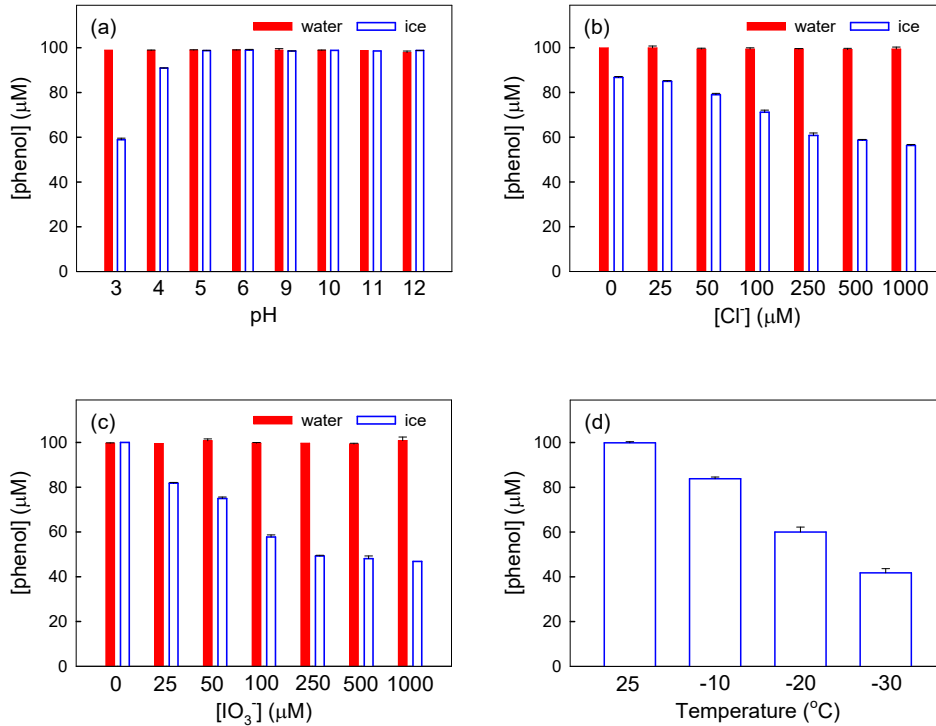


그림 30. (a) pH, (b) 염소이온의 농도, (c) iodate의 농도 및 (d) 동결 온도에 따른 페놀의 분해 (실험조건: [iodate] = 100 μM for (a), (b), and (d), [염소이온] = 500 μM for (a), (c), and (d), [페놀] = 100 μM , pH = 3.0 for (b), (c), and (d), 얼음상 온도 = $-20\text{ }^\circ\text{C}$ for (a), (b), and (c), 액상 온도 = $25\text{ }^\circ\text{C}$)

- furfuryl alcohol (FFA), 2-chlorophenol (2-CP), 4-chlorophenol (4-CP), 4-bromophenol (4-BP), 4-nitrophenol (4-NP), bisphenol A (BPA), 4-methylphenol (4-MP), 2,4-dimethylphenol (2,4-DMP)를 대상으로 액상과 얼음상에서의 분해 kinetic을 조사하였다. 액상에서는 실험에 사용된 모든 오염물질의 분해가 일어나지 않았다. 반면, 얼음상에서는 분해가 진행되었고, 특히 FFA, 4-MP, 2,4-DMP의 분해가 빠르게 진행되었다. 오염물질의 분해 속도 상수와 Hammett constant를 비교한 결과 Hammett constant가 작은, 즉 전자가 풍부한 오염물질의 분해가 빠르게 일어나는 것을 확인하였다 (그림 31).

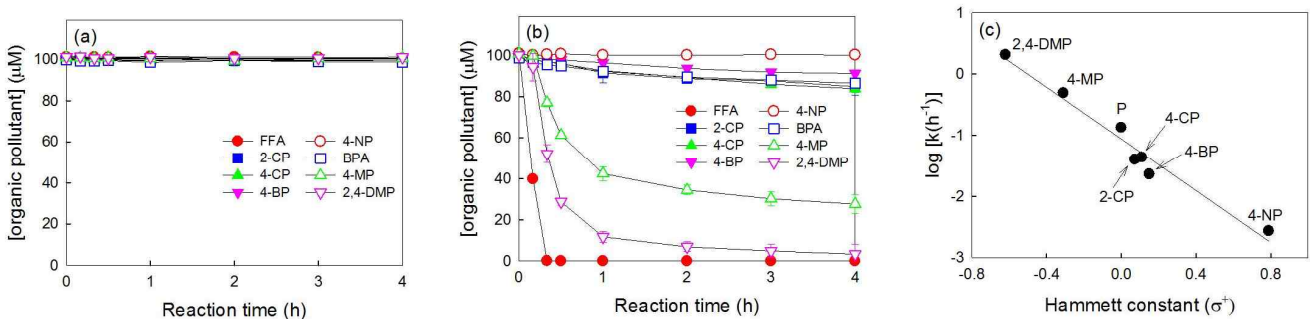


그림 31. 오염물질의 종류에 따른 (a) 액상과 (b) 얼음상에서의 분해 kinetic, (c) 오염물질의 분해 속도 상수와 Hammett constant의 비교 결과 (실험조건: [iodate] = 100 μM , [염소이온] = 500 μM , [오염물질] = 100 μM , pH = 3.0, 얼음상 온도 = $-20\text{ }^\circ\text{C}$)

제 4 절 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명

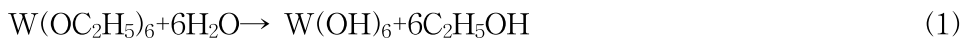
1. 실험적 접근 방법

- 얼음입자를 템플릿으로 사용하는 습식화학합성법 (wet chemical synthesis)은 템플릿을 쉽게 제거할 수 있다는 측면에서 2차원 구조의 물질을 합성하는 좋은 방법이다. 얼음의 표면에는 15 nm이하의 준액체층 (quasi-liquid layer)이라 불리는 얇은 물 층이 존재하고 화학반응은 이 준액체층에서만 일어나기 때문에 얼음입자를 템플릿으로 사용함으로써 매우 얇은 2차원 구조의 물질을 만들 수 있다. 기존에 얼음 입자를 템플릿으로 사용하여 다양한 2차원 구조의 전도성 고분자와 이산화티타늄이 개발되었다 [8-11]. 하지만 현재까지 얼음입자를 이용하여 합성한 물질은 슈퍼커패시터와 배터리와 같은 에너지 저장 분야에 응용되었다.
- 비소 3가로부터 산화되어 생성된 비소 5가의 농도는 몰리브덴 블루 발색법 (molybdene blue method)을 이용하여 측정하였다. 몰리브덴산염 시약 (molybdate reagent solution, 200 μ L) 과 아스코르브산 (ascorbic acid, 100 μ L, 10 g/100 mL)을 8배 희석된 샘플 (4 mL)에 넣은 후 강하게 섞고, 1시간 후 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 870 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 비소 5가의 농도를 산정하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성

- 소수성의 유기용매 (DCM, dichloromethane)와 친수성의 얼음 입자사이 계면에서의 졸-겔 반응을 통해 산화 텅스텐 (WO_3) 나노 시트를 합성하였다 (그림 32). tungsten(VI) ethoxide 를 산화 텅스텐 전구체로 사용하였다. tungsten(VI) ethoxide를 DCM에 넣은 후 얼음 입자를 잘게 부수어 혼합 용액에 첨가하여 가수분해와 응축 반응을 유도하였다 (반응식 1과 2).



- 가수분해와 응축 반응이 완결된 후, dichloromethane을 비이커에서 따라 버리고, 에탄올을 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트 표면에 남은 dichloromethane을 완전히 제거하였다. 이후 진공 필터를 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트를 회수하고, 증류수를 이용하여 나노 시트 표면을 여러번 세척하였으며, 50 $^{\circ}$ C에서 10시간 건조하였다.

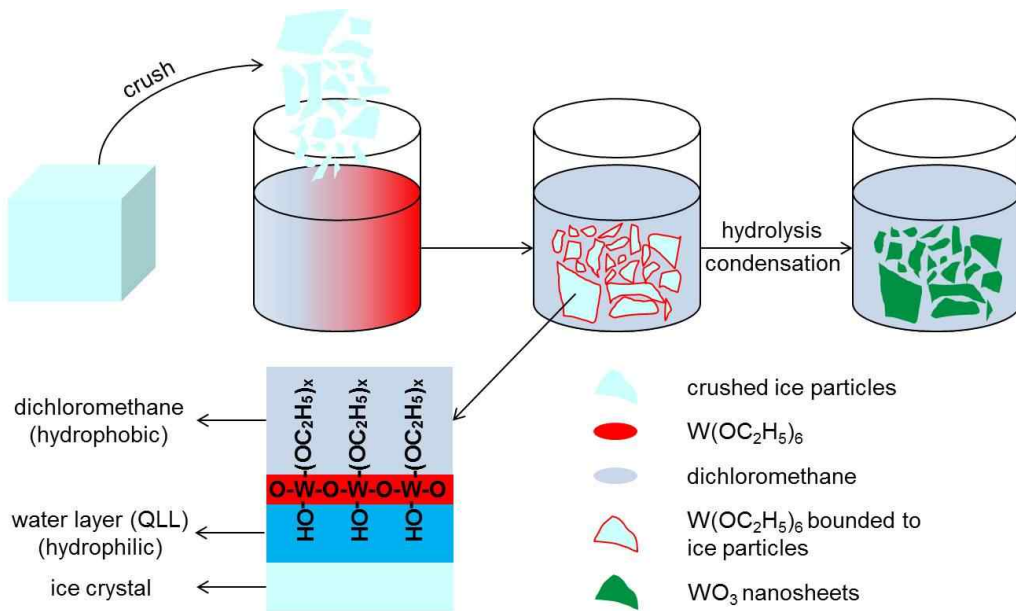


그림 32. 얼음 입자를 이용한 산화 텅스텐 나노 시트 합성 방법

- 다양한 분석 방법 (XRD (그림 33), AFM (그림 34), TEM (그림 35))을 통해 합성된 입자가 산화 텅스텐이라는 것, 두께는 4-10 nm라는 것, 그리고 시트 모양의 2차원 구조를 갖는다는 것을 확인하였다.

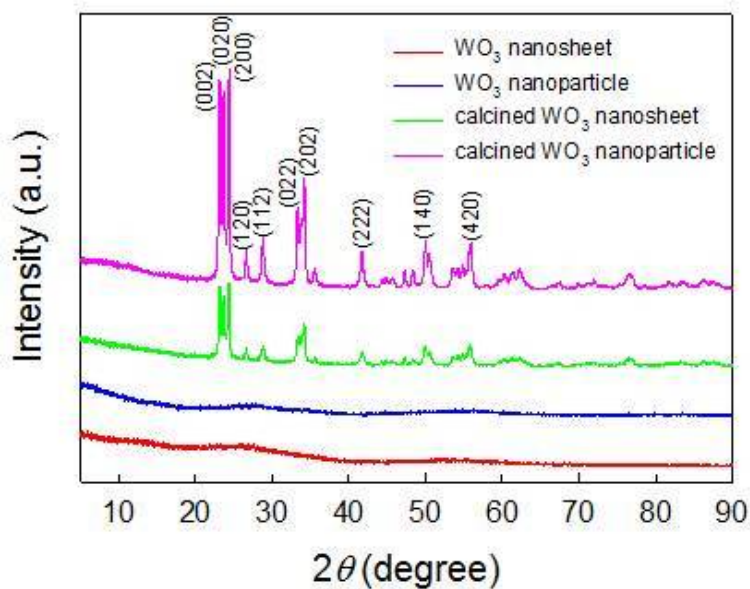


그림 33. 얼음 입자를 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 XRD 분석 결과

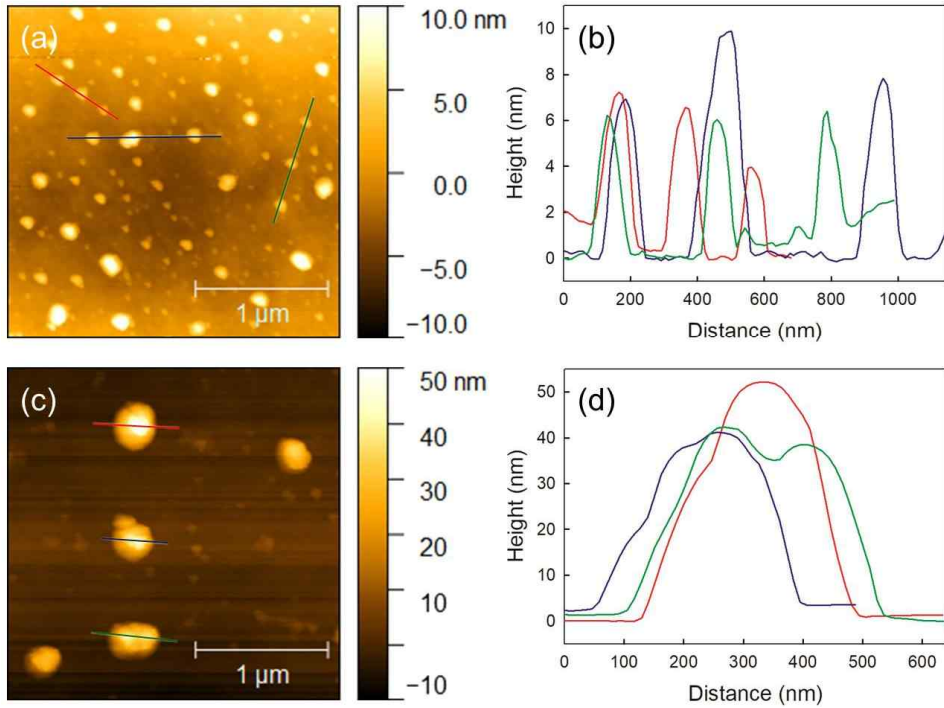


그림 34. 얼음 입자를 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 시트와 acidification 방법을 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 입자의 AFM 분석 결과

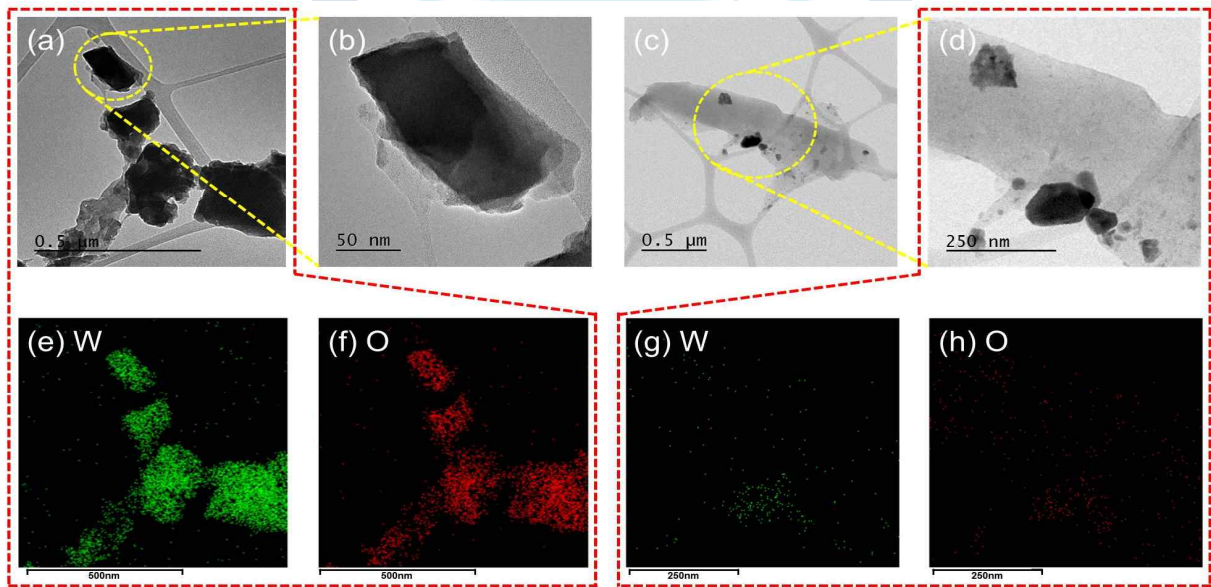


그림 35. 얼음 입자를 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 TEM 분석 결과

나. 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정

- 얼음 입자를 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트를 합성하고 이를 환경오염물질인 비소 산화에 적용하였다 (그림 36). 산화 텅스텐 나노 시트는 과산화수소를 활성화하여 산화종을 생산하고, 이 산화종에 의해 독성이 높은 비소 3가는 독성이 낮은 비소 5가로 산화되었다. 반면 산

화 텅스텐 나노 시트 또는 과산화수소가 없는 조건에서는 비소 3가 산화되지 않았다. 또한, 다양한 음이온 존재하 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템의 비소 산화 효율을 측정한 결과, 주입한 음이온들은 비소 산화 효율에 영향을 주지 않았다 (그림 37). 이는 기존의 이산화티타늄/과산화수소 시스템은 음이온에 의해 비소 산화 효율이 급격히 저하된다는 사실과 대조된다.

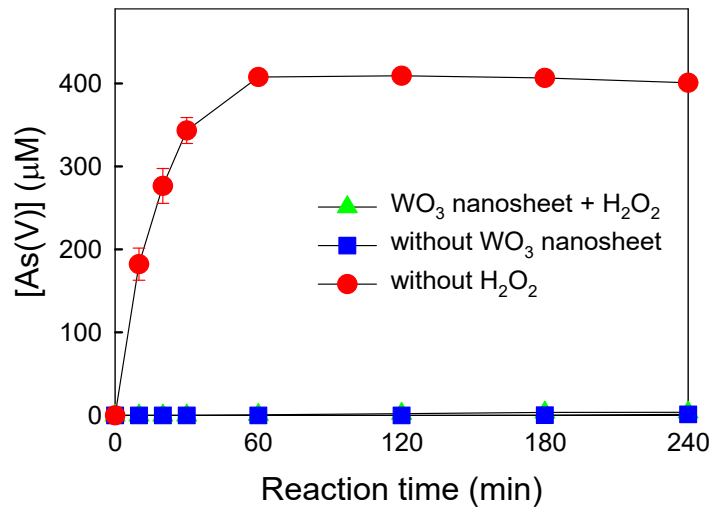


그림 36. 과산화수소 존재하 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트에 의한 비소 산화

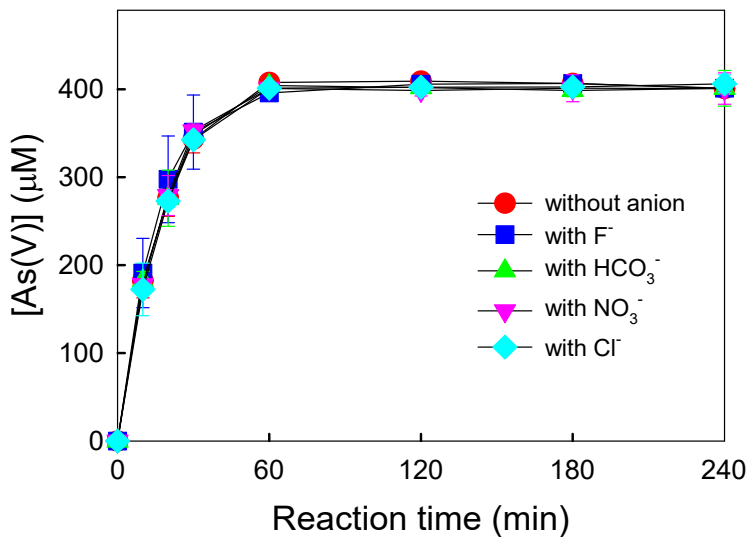


그림 37. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용한 비소 산화에 대한 다양한 음이온의 영향

- 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용하여 비소를 반복적으로 산화시켰다. 과산화수소를 초기 한번만 주입한 경우 비소 산화 효율이 지속적으로 감소하였다. 이는 과산화수소가 점차 고갈되었기 때문이다. 과산화수소를 주기적으로 주입한 경우 비소 산화 효율이 지속적으로 높게 유지되었다 (그림 38). 이는 얼음 입자를 이용

하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트가 매우 안정적인 물질이고, 촉매로서 반복 사용이 가능함을 나타낸다.

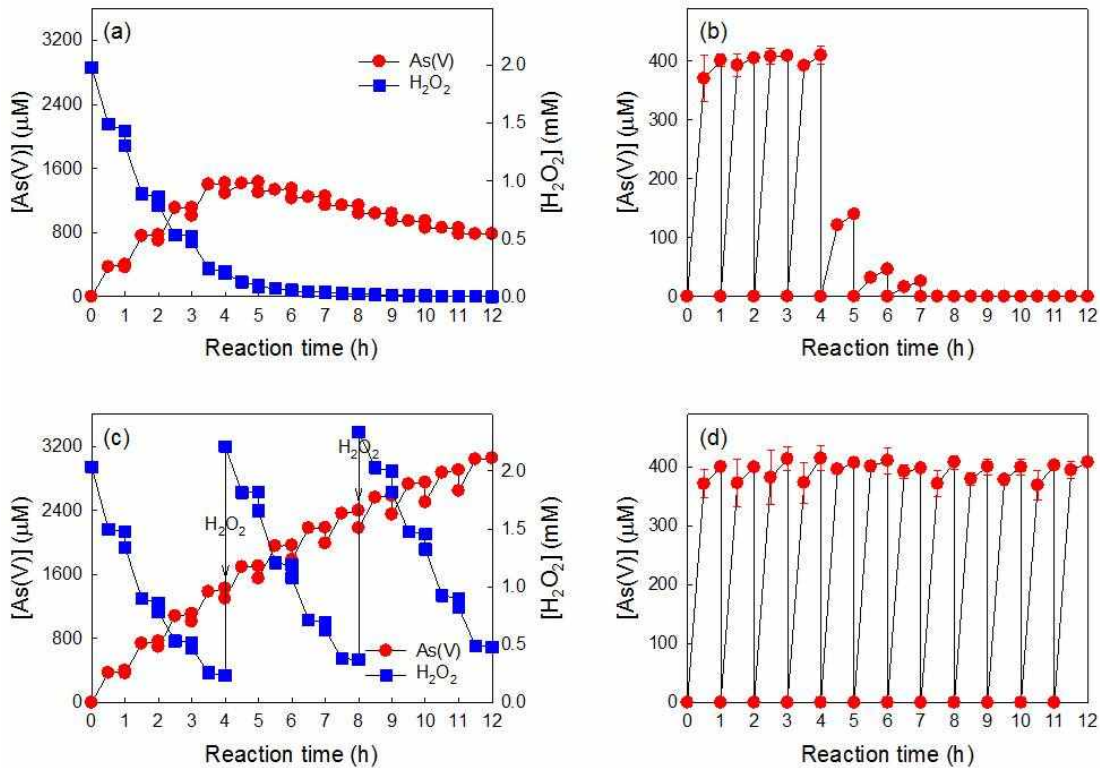


그림 38. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용한 비소의 반복적 산화: (a) 과산화수소를 초기 한번만 주입한 경우, (b) 과산화수소를 주기적으로 주입한 경우

다. 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명

- 하이드로퍼옥실 라디칼 제거물질인 ascorbic acid와 하이드록실 라디칼 제거물질인 tert-butyl alcohol을 첨가한 후 얼음입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트와 과산화수소에 의한 3가 비소 산화를 측정하였다. ascorbic acid가 있을 때에는 3가 비소가 산화되지 않았고, tert-butyl alcohol은 3가 비소 산화에 거의 영향을 주지 않았다 (그림 39). 이는 과산화수소 존재하 산화 텅스텐 나노 시트에 의한 3가 비소의 산화가 주로 하이드로퍼옥실 라디칼에 의한 것임을 나타낸다.

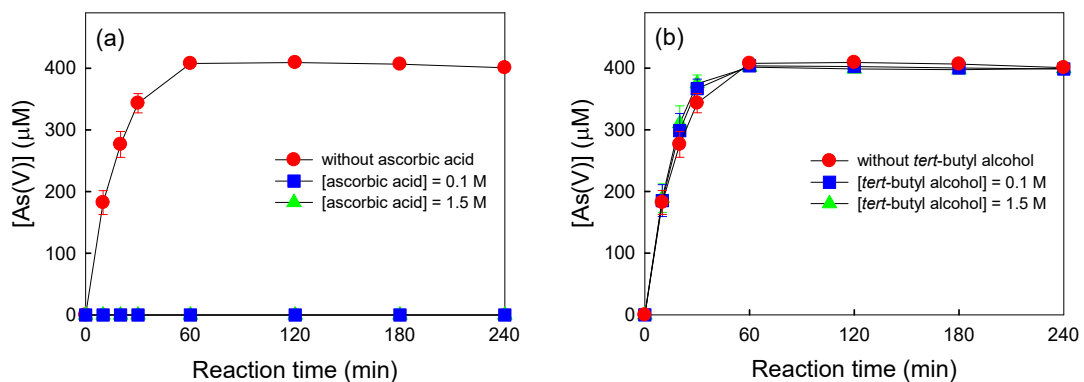


그림 39. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용한 3가 비소 산화에 대한 (a) ascorbic acid와 (b) tert-butyl alcohol의 영향 (실험조건: [catalyst] = 0.5 g/L, [As(III)] = 400 μ M, [H₂O₂] = 2 mM, [ascorbicacid] for (a) = [tert-butyl alcohol] for (b) = 0.1 or 1.5 M, and pH = 2.5)

- ESR spectroscopy를 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템에서 발생하는 라디칼 종을 측정된 결과 하이드록실 라디칼은 생성되지 않았으나, 하이드로퍼옥실 라디칼의 생성은 뚜렷이 관측되었다 (그림 40). 이는 라디칼 제거 물질의 영향 결과와 일치한다.

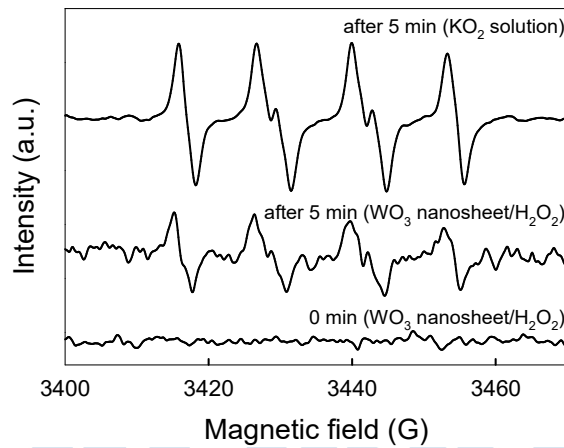


그림 40. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템에서 발생하는 라디칼 측정 결과 (실험조건: [catalyst] = 0.5 g/L, [H₂O₂] = 2 mM, [KO₂] = 2 g/L, [BMPO] = 5 mM, and pH = 2.5)

극지연구소

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 정성적 성과

성과목표	세부목표	평가지표(핵심성과 스펙)	가중치 (%)	달성도 (%)
동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구	1-1 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구	- 라디칼 제거물질 존재 여부에 따른 오염물질의 분해 동역학 조사 - 전자 상자성 공명 (EPR) 분석법과 형광 (fluorescence) 분석법을 이용한 라디칼 발생 여부 조사	10	100
	1-2 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명	- 라만 (Raman) 분광법을 이용한 동결시 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음내 분포 조사	6.7	100
	1-3 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가	- 반복적 분해 실험을 통한 동결/peroxymonosulfate 시스템의 분해 지속성 조사	10	100
염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구	2-1 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명	- 분해 부산물 분석을 통한 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 예측 - 동결시간에 따른 하이포염소산 (HOCl) 발생량 측정을 통한 산화종 규명	10	100

	2-2	카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사	<ul style="list-style-type: none"> - 카운터 양이온 (Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+})의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교 - 음이온 (NO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-) 존재하 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 동역학 조사 	6.7	100
	2-3	염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 공기 동결 방법과 냉매 동결 방법에서의 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 효율 비교 - 겨울철 저온을 활용하는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 및 안정성 평가 	10	100
동결시 iodate와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구	3-1	동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴	<ul style="list-style-type: none"> - 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 염소이온 발굴 - 생성된 산화종을 이용한 폐놀 분해 실험 	10	100
	3-2	할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명	<ul style="list-style-type: none"> - UV-visible spectroscopy를 이용하여 하이포염소산 (HOCl) 생성 확인 - quadrupole-Orbitrap mass spectrometer를 이용하여 분해 부산물 분석 	6.7	100

	3-3	실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 염소이온과 iodate 농도, 동결온도에 따른 페놀 분해 kinetic 조사 - 오염물질의 종류에 따른 분해 kinetic 조사 	10	100
얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명	4-1	얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성	<ul style="list-style-type: none"> - 얼음 입자를 이용한 산화 텅스텐 나노 시트 합성 	6.7	100
	4-2	얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정	<ul style="list-style-type: none"> - 다양한 조건에서 얼음입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 비소 산화 효율 측정 	6.6	100
	4-3	얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명	<ul style="list-style-type: none"> - ascorbic acid (하이드로퍼옥실 라디칼 제거물질)과 tert-butyl alcohol (하이드록실 라디칼 제거물질) 존재하 비소 산화 kinetic 조사 - ESR spectroscopy를 이용한 라디칼 분석 	6.6	100

2. 정량적 성과

구분	계획	성과	달성도 (%)
논문	국외 SCI 논문 3편	<p><u>국외 SCI 논문 5편 게재</u></p> <p>논문명: Freezing-enhanced non-radical oxidation of organic pollutants by peroxymonosulfate 저널명: Chemical Engineering Journal 년, 볼륨, 페이지 번호: 2020, 388, 124226 저자명: Nhat Thi Hong Le, Jinjung Ju, Bomi Kim, Min Sik Kim, Changha Lee, Saewung Kim, Wonyong Choi, Kitae Kim, Jungwon Kim</p> <p>논문명: Freezing-induced simultaneous reduction of chromate and production of molecular iodine: mechanism, kinetics, and practical implications 저널명: Environmental Science & Technology 년, 볼륨, 페이지 번호: 2020, 54, 16204-16211 저자명: Kitae Kim, Hyun Young Chung, Bomi Kim, Gracie Wong, Anh Quoc Khuong Nguyen, Saewung Kim, Jungwon Kim</p> <p>논문명: Reductive transformation of hexavalent chromium by ferrous ions in a frozen environment: mechanism, kinetics, and environmental implications 저널명: Ecotoxicology and Environmental Safety 년, 볼륨, 페이지 번호: 2021, 208, 111735 저자명: Quoc Anh Nguyen, Bomi Kim, Hyun Young Chung, Anh Quoc Khuong Nguyen, Jungwon Kim, Kitae Kim</p> <p>논문명: Freezing-induced activation of the binary chloride-Oxone system to free chlorine and its application in water treatment 저널명: Chemical Engineering Journal 년, 볼륨, 페이지 번호: 2022, 428, 131134 저자명: Kitae Kim, Nhat Thi Hong Le, Anh Quoc Khuong Nguyen, Yong-Yoon Ahn, Bomi Kim, Gwanyong Shin, Wonyong Choi, Jungwon Kim</p>	100

		<p>논문명: Ice-templated synthesis of tungsten oxide nanosheets and their application in arsenite oxidation</p> <p>저널명: Science of the Total Environment</p> <p>년, 볼륨, 페이지 번호: 2023, 865, 161104</p> <p>저자명: Anh Quoc Khuong Nguyen, Kitae Kim, Yong-Yoon Ahn, Minsun Kim, Gonu Kim, Jeong Tae Lee, Soonhyun Kim, Jungwon Kim</p>	100
특허 출원	1건	<p>국내 특허 1건 출원</p> <p>특허명: 옥손 및 염화 이온과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법</p> <p>출원일자: 2021.06.04</p> <p>출원번호: 10-2021-0072688</p> <p>발명자명: 김기태, 김정원</p> <p>국내 특허 1건 등록</p> <p>특허명: 과산화일황산과 동결을 이용한 유기 오염물질 처리방법</p> <p>출원일자: 2020.02.28</p> <p>출원번호: 10-2020-0025060</p> <p>등록일자: 2021.08.25.</p> <p>등록번호: 10-2296111</p> <p>발명자명: 김기태, 김정원</p>	100

제 2 절 관련분야의 기술발전의 기여도

- 물에서 일어나는 화학적 정화작용에 대한 연구는 많이 되었으나, 얼음에서 일어나는 화학적 정화작용 연구는 거의 실시되지 않았다. 본 연구를 통해 얼음에서 일어나는 물질들간의 산화, 환원 반응에 대한 메커니즘을 구체적으로 규명하였으며, 이를 통해 다양한 얼음내 산화, 환원 반응 결과를 예측할 수 있다. 나아가 본 연구결과를 바탕으로 특정 오염물질에 대한 동결 수처리 공정을 개발할 수 있을 것이다.
- 기존에 다양한 방법을 통해 2차원 구조의 나노소재들이 개발되었다. 이러한 방법 중 습식화학합성법이 가장 효과적이지만, 템플릿 제거가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 고효율의 2차원 구조의 산화 텅스텐 나노시트를 개발하였으며, 템플릿으로 사용한 얼음입자는 그냥 녹임으로써 쉽게 제거할 수 있다는 것을 보여주었다. 본 연구에서 제시한 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 2차원 구조의 나노소재를 합성하는 방법은 앞으로 다양한 종류의 2차원 구조의 환경, 에너지 신소재 개발에 적용 될 수 있을 것이다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

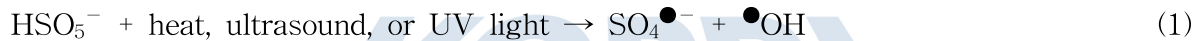
- 얼음 미세구조 내 화학 반응 (동결)을 이용하여 오염물질을 제거할 수 있고, 나아가 얼음 미세구조 내 화학 반응을 다양한 수처리 공정에 적용 할 수 있을 것이다. 최근 극지방에서 다양한 약물질들이 발견되고 있고, 이들은 극지방 생태계에 큰 영향을 미치고 있다 [12]. 또한 비소는 전세계적으로 2억명 이상이 기준치 이상으로 노출되어 있어 그 심각성이 가장 큰 오염물질이라 할 수 있다 [13]. 이와 같이 환경적으로 영향력이 큰 오염물질을 대상으로 동결 수처리 공정의 적용 가능성을 테스트 할 필요성이 있다. 약물질과 3가 비소를 효과적으로 제거할 수 있는 동결 수처리 공정을 개발하고, 다양한 환경 조건에서의 분해 또는 산화 동역학을 조사하며, 나아가 개발한 동결 수처리 공정의 실용화 가능성을 평가할 필요가 있다.
- 동결 수처리 공정을 스케일 업 (scale-up)하여 파일럿 반응기에서의 분해 효율을 조사할 필요가 있다. 실험실 스케일에서와 파일럿 스케일에서의 동결 속도, 분해 속도 및 분해 효율의 차이가 있기 때문이다. 효과적으로 동결 시킬 수 있는 (에너지 효율이 높은) 파일럿 반응기를 개발하고, 개발한 파일럿 반응기에 대한 최적의 운전 조건을 선정하며, 나아가 야외실험 (자연 동결)을 통해 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성을 평가할 필요가 있다.

제 2 절 타연구에의 응용

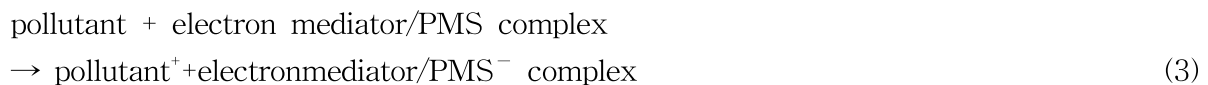
- 본 연구에서는 얼음에서 일어나는 화학적 정화작용에 대한 메커니즘, 즉 산화, 환원 반응 메커니즘, 산화종 생성 메커니즘 및 환경 오염물질 분해 메커니즘을 규명하였다. 이는 다양한 수처리 시스템의 효율 향상 및 메커니즘 규명에 응용 가능할 뿐만 아니라, 동결 수처리 공정 이외 새로운 수처리 시스템 개발에 중요한 정보를 제공한다.
- 본 연구에서는 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 고효율의 2차원 구조의 산화 텅스텐 나노시트를 개발하였다. 이러한 합성 방법은 산화 텅스텐 나노시트 뿐만 아니라 다양한 2차원 구조의 환경, 에너지 소재 개발에 응용 가능하다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 다양한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화를 통한 수처리 방법
- Peroxymonosulfate (PMS) has a thermodynamically high oxidation power with a reduction potential of 1.19 V_{NHE} for one-electron transfer ($E^0(\text{HSO}_5^-/\text{SO}_4^{\bullet-})$) and 1.75 V_{NHE} for two-electron transfer ($E^0(\text{HSO}_5^-/\text{SO}_4^{2-})$). However, the reaction of PMS with aquatic pollutants is kinetically very slow, which limits the practical applications of PMS as a chemical oxidant for water treatment. To overcome the drawback of PMS-mediated oxidation (i.e., the low reactivity of PMS toward aquatic pollutants), a variety of techniques have been employed to convert PMS to more reactive species such as hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$, $E^0(\bullet\text{OH}/\text{OH}^-) = 1.77 V_{\text{NHE}}$) and sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E^0(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.43 V_{\text{NHE}}$), including heat, ultrasound, UV light (reaction 1), transition metal ion, and metal oxide-induced activation of PMS (reaction 2). The oxidative degradation of aquatic pollutants rapidly proceeds by $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and/or $\bullet\text{OH}$ generated from PMS activation (radical mechanism).



It has also been reported that PMS can rapidly oxidize aquatic pollutants in the presence of noble metals, carbon nanotubes, and graphitized nanodiamonds as electron mediators through a non-radical mechanism. The complexation between PMS and electron mediators enhances pollutant degradation without radical involvement by facilitating electron transfer from pollutants to electron mediator/PMS complexes (reaction 3).

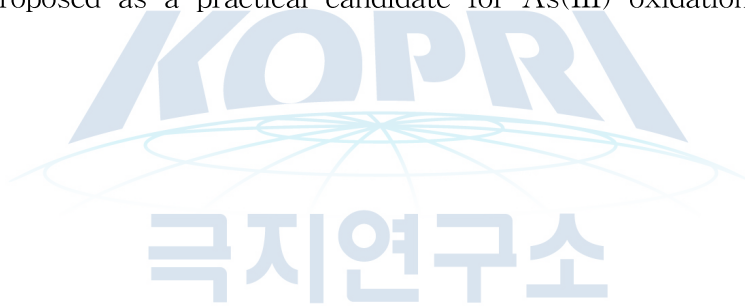


- 다양한 2차원 구조의 금속 산화물 합성 방법
- As 2D metal oxides often display superior catalytic activities compared to those of spherical metal oxides, various techniques have been developed to synthesize 2D metal oxides, including physical exfoliation, chemical vapor deposition, and wet chemical synthesis. However, each method has its advantages and disadvantages. The exfoliation method, using scotch tape, a ball-milling machine, or an ultrasonicator, is low-cost and scalable, but a suitable layered metal oxide is required as a precursor, and the products synthesized using this method are not uniform. The vapor deposition method can control the thicknesses of the 2D metal oxides, but its large-scale application is limited by its low productivity and the required high temperature and inert atmosphere. Wet chemical

methods, including hydrothermal, solvothermal, and template syntheses, can produce high-quality 2D metal oxides in large quantities at low costs, but removing the surfactants or templates used in the synthetic process is challenging.

- 비소의 환경적 문제점 및 처리 방법

- Arsenic (As) pollution is one of the most severe environmental issues worldwide. More than 200 million people are exposed to water containing high levels of As, with many affected by As-related diseases, such as cancers, skin and cardiovascular diseases, neurological disorders, and diabetes. Most As species exist as arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)) in aqueous environments; As(III) is more harmful and challenging to remove than As(V). As removal processes typically comprise two successive steps, i.e., chemical oxidation of As(III) to As(V) and physical removal of As(V) via adsorption, coagulation, and precipitation. Various oxidants and catalysts, including ozone, hypochlorite, permanganate, peroxymonosulfate, manganese oxide, iron (hydro)oxides, and iron-manganese oxides, have been employed in As(III) oxidation. Recently, a catalytic method using a metal oxide (e.g., TiO_2 , CeO_2 , $\text{Ce}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, Fe-Ce oxide, or Fe-Mn oxide) and H_2O_2 was proposed as a practical candidate for As(III) oxidation based on its high efficiency



제 7 장 참고문헌

1. Lim, J., Lee, J. M., Kim, C., Hwang, S.-J., Lee, J., Choi, W. Two-dimensional RuO₂ nanosheets as robust catalysts for peroxymonosulfate activation. *Environ. Sci.: Nano* 2019, 6, 2084 - 2093.
2. Fang, M., Zheng, R., Wu, Y., Yue, D., Qian, X., Zhao, Y., Bian, Z. CuO nanosheet as a recyclable Fenton-like catalyst prepared from simulated Cu(II) waste effluents by alkaline H₂O₂ reaction. *Environ. Sci.: Nano* 2019, 6, 105 - 114.
3. Choi, Y., Yoon, H.-I., Lee, C., Vetráková, Ľ., Heger, D., Kim, K., Kim, J. Activation of periodate by freezing for the degradation of aqueous organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 5378-5385.
4. Kim, K., Ju, J., Kim, B., Chung, H. Y., Vetráková, Ľ., Heger, D., Saiz-Lopez, A., Choi, W., Kim, J. Nitrite-induced activation of iodate into molecular iodine in frozen solution. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 4892-4900.
5. Du, J., Kim, K., Min, D. W., Choi, W. Freeze-thaw cycle-enhanced transformation of iodide to organoiodine compounds in the presence of natural organic matter and Fe(III). *Environ. Sci. Technol.* 2022, 56, 1007-1016.
6. Hao, Z., Shi, F., Cao, D., Liu, J., Jiang, G. Freezing-induced bromate reduction by dissolved organic matter and the formation of organobromine compounds. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 1668-1676.
7. Liu, X., Huang, X., Wu, Y., Xu, Q., Du, M., Wang, D., Yang, Q., Liu, Y., Ni, B.-J., Yang, G., Yang, F., Wang, Q. Activation of nitrite by freezing process for anaerobic digestion enhancement of waste activated sludge: performance and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2020, 387, 124147.
8. Choi, I. Y., Lee, J., Ahn, H., Lee, J., Choi, H. C., Park, M. J. High-conductivity two-dimensional polyaniline nanosheets developed on ice surfaces. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2015, 54, 10497 - 10501.
9. Barpuzary, D., Kim, K., Park, M. J. Two-dimensional growth of large-area conjugated polymers on ice surfaces: high conductivity and photoelectrochemical applications. *ACS Nano* 2019, 13, 3953 - 3963.
10. Bai, N., Xu, Z., Tian, Y., Gai, L., Jiang, H., Marcus, K., Liang, K. Tailorable polypyrrole nanofilms with exceptional electrochemical performance for all-solid-state flexible supercapacitors. *Electrochim. Acta* 2017, 249, 360 - 368.
11. Kim, G., Jo, C., Kim, W., Chun, J., Yoon, S., Lee, J., Choi, W. TiO₂ nanodisks designed for Li-ion batteries: a novel strategy for obtaining an ultrathin and high surface area anode material at the ice interface. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 2932 - 2938.
12. Choi, Y., Kim, K., Kim, D., Moon, H.-b., Jeon, J. Ny-Ålesund-oriented organic pollutants in sewage effluent and receiving seawater in the Arctic region of Kongsfjorden. *Environ. Pollut.* 2020, 258, 113792.
13. Naujokas, M. F., Anderson, B., Ahsan, H., Aposhian, H. V., Graziano, J. H., Thompson, C., Suk, W. A. The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: update on

a worldwide public health problem. Environ. Health Perspect. 2013, 121, 295 - 302.



주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.