자발적 환원반응 유도가능 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF 개발

김주형, 최원용*(한국에너지공과대학교 환경기후기술연구소)

1. 서론: 수중에 잔존하는 오염물질들을 제거하기 위해서 흡착제, 전극형태, 광촉매, 활성멤브레인 기반 등 다양한 환경정화소재들이 개발되어지고 있다[1-3]. 공장폐수에 많이 함유되어있는 6가크롬[4], 카드뮴[5] 과같은 암을 유발할 수 있는 중금속 및 무기오염물질들을 제거하기 위해 물리적인 분리막 제거 기술로 무기오염물질들을 수중에서 분리하기에 용이한 기술이지만, 추가적으로 후속 환원공정이 필수적이다. 또한, 화학적인 제거방식에서는 중금속 및 무기오염물질들을 고도환원기술로 환원시키게 된다. 일반적으로 화학적 제거기술을 위해 과량의 환원제를 추가해 6가크롬을 3가크롬으로 환원하지만, 궁극적으로는 추가적인 에너지 (예: 전기, 빛)나 과량의 환원제가 없이도 완전제거를 가능케 하는 환경정화기술로 발전될 필요가 있다. 궁극적인 환경정화기술에 도달하기 위해 영가철 (Fe^0, nZVI)를 많이 연구하고 있다. 소재 자체가 가진 자발적인 산화과정 ($Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$)으로 환원반응을 유도하곤 한다. 하지만, 이는 비교적 낮은 재활용성, 빠른 표면 passivation과정, 필수적인 후속 분리공정과 생물체에 대한 독성 등과 같은 단점이 존재해 환경정화기술로써의 활용에 제한적이다. 그리고 다양한 탄소나노소재들도 우수한 흡착성을 기반해 관련 제거 기술들이 보고되어지고 있지만, 이처럼 단순 흡착성 제거 기술의 한계로 완전제거 불가라는 가장 큰 단점이 존재한다. 그리하여, 본 연구에서는 위와 같은 문제점들을 보완하기 위해 산화철과 CNF를 결합한 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF를 개발해 추가적인 에너지와 과량의 환원제 없이도 무기오염물질 제거가 가능한 궁극의 환경정화기술에 관해 연구하였다[6].

2. 본론

1) 중금속 및 무기오염물질 제거: 그림 a에서는 추가적인 에너지와 환원제이 없는 상태에서 Fe_2O_3/CNF의 다양한 중금속 및 무기오염물질 제거 효율을 비교하였다. 그림 a로 알 수 있듯이 Fe_2O_3/CNF에 의해 모든 중금속 및 무기오염물질들이 다양한 속도로 제거되는 것을 알 수 있었다. 무기오염물질들의 경우에는 비교적 빠른 속도로 제거되는 반면에 중금속 및 기타 금속이온의 경우에는 비교적 느린 속도로 제거되는 것을 알 수 있었다. 또한, 단순 CNF의 경우에는 대부분 미미할 정도의 흡착량을 보이는 것으로 나타났고, HSO_5^-와 $S_2O_8^{2-}$에 대해 20%의 제거율을 보이는 것으로 나타났는데, 이는 CNF와 같은 탄소나노소재들이 가지는 자발적 persulfate 활성화에 의한 것으로 확인되었다[7]. 그리하여 Fe_2O_3/CNF 복합체의 독특하고 보기 드문 자발적 환원성을 확인할 수 있었다.

2) 무기오염물질 환원제거 및 최종산물 비교: 또한, Fe_2O_3/CNF에 의한 제거가 환원성임을 보다 명확하게 확인해보고자 그림 b에서는 무기오염물질 제거 및 이의 최종산물을 확인하였다. 타겟물질인 $[Fe(CN)_6]^{3-}$, IO_3^-, ClO_3^-, BrO_3^-들이 각각의 환원산물인 $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^-, ClO_2^-, Br^-으로 최종환원되는 것을 알 수 있었다. 심지어 모든 제거된 타겟들이 1:1 비율로 최종환원산물로 전환되는 것을 보아 Fe_2O_3/CNF가 매우 독특하고 보기 드문 환원능력이 있음을 확인할 수 있었다.

3) 브론산염 제거 및 브로민 생성: Fe_2O_3/CNF의 우수한 환원성을 확인하기 위해 그림 c에서는 브론산염의 제거 및 브로민 생성 정도를 확인하였다. 단순 CNF의 경우에는 브론산염의 제거와 브로민의 생성이 매우 미미하지만, Fe_2O_3/CNF는 시간의 흐름에 따라 브론산염이 제거됨과 동시에 거의 동일 양의 브로민이 생성됨을 알 수 있었다. 이에 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF가 다양한 중금속 및 무기오염물질에 대해 환원성을 나타내며, 타겟물질을 1:1로 정량적으로 환원시킬 수 있는 독특하고 보기 드문 환원력임을 알 수 있었다.

3. 결론: 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF가 수중의 중금속 및 무기오염물질을 추가적인 에너지나 과량의 환원제 없이도 정량적으로 환원적 제거를 할 수 있는 것으로 확인되었다. 이는 산화철 기반 탄소나노소재 시스템에서도 굉장히 보기 드문 현상으로, 아래와 같은 탄소나노소재의 단점인 1) 단순 흡착성 제거, 2) 필수적인 후속 분리공정, 3) 필수적인 추가적 에너지 및 과량의 환원제 사용 등을 산화철과의 결합으로 극복해내었다. 이는 Fe_2O_3와 CNF의 조합에 의한 표면전자분포도 차이에 의해 유도되며, CNF 표면에 위치한 oxygen-containing functional group (C-OH)이 효과적인 전자주개로 작용해 C-OH 작용기에서 전자를 Fe_2O_3에 존재한 Fe^{3+}에 저장하고, 중금속 및 무기오염물질들이 Fe_2O_3 표면에서 환원되는 것임을 확인할 수 있었다. 그리하여, 다른 단순 탄소나노소재에서는 보기 드물게 산화철과의 결합으로 환원성 제거 성능을 발현시킬 수 있으며, Fe_2O_3/CNF는 시트형태로 제조되어 손쉽게 반응기에서 분리해낼 수 있어 기존 파우더 타입의 환경정화시스템과 독보적인 차별성을 가진다. 종합적으로 Fe_2O_3/CNF는 추가적인 에너지와 환원제가 없는 조건에서도 자발적인 환원반응을 유도할 수 있어 Fe_2O_3/CNF를 대면적화해 수조 내부에 얇게 코팅하거나 장착해 개발도상국이나 농촌지역과 같이 에너지를 조달받기 어려운 지역에서도 지속적인 중금속 및 무기오염물질을 손쉽게 제거할 것으로 판단된다.

참고문헌:

1: Shuang Liu, Zhe Wang, Yuexiang Lu, Hongpeng Li, Xianjie Chen, Guoyu Wei, Tong Wu, Daniel-James Maguire, Gang Ye, Jing Chen, 2021, Sunlight-induced uranium extraction with triazine-based carbon nitride as both photocatalyst and adsorbent, Applied Catalysis B: Environmental, 282, 119523, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119523.

2: Jiří Tuček, Kingsley Christian Kemp, Kwang Soo Kim, Radek Zbořil, 2014, Iron-oxide supported nanocarbon in lithium-ion batteries, medical, catalytic, and environmental applications, ACS Nano, 8, 7571-7612, https://doi.org/10.1021/nn501836x

3: Min Seok Koo, Hyejin Kim, Kyoung Eun Lee, Wonyong Choi, 2021, Photoconversion of cyanide to dinitrogen using the durable electrode of a TaON overlayer-deposited WO_3 film and visible light, ACS ES&T Engineering, 1, 228-238, https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00070.

4: Le Phuong Hoang, Huu Tap Van, Lan Huong Nguyen, Duy-Hung Mac, Thuy Trang Vu, L. T. Ha, X. C. Nguyen, 2019, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using magnetic modified biochar derived from raw corncob, New Journal of Chemistry, 43, 18663-18672, https://doi.org/10.1039/C9NJ02661D.

5: Liqiang Cui, Matt R. Noerpel, Kirk G. Scheckel, James A. Ippolito, 2019, Wheat straw biochar reduces environmental cadmium bioavailability, Environment International, 126, 69-75, https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.022.

6: Chuhyung Kim, Jonghun Lim, Soonhyun Kim, Yiseul Park, Wonyong Choi, 2022, Fe_2O_3 nanorods on carbon nanofibers induce spontaneous reductive transformation of inorganic contaminants in ambient aerated water, Chemical Engineering Journal, 429, 132108, https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132108.

7: Eun-Tae Yun, Jeong Hoon Lee, Jaesung Kim, Hee-Deung Park, Jaesang Lee, 2018, Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: Singlet oxygenation versus mediated electron transfer, Environmental Science and Technology, 52, 7032-7042, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00959.

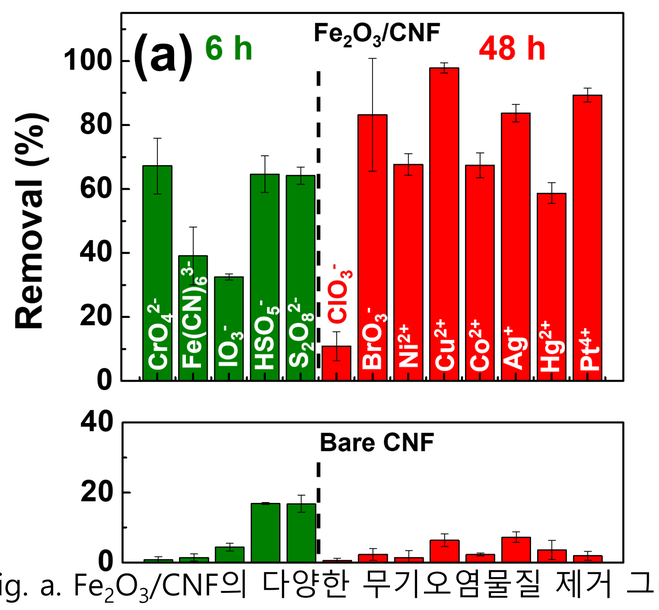


Fig. a. Fe_2O_3/CNF의 다양한 무기오염물질 제거 그래프

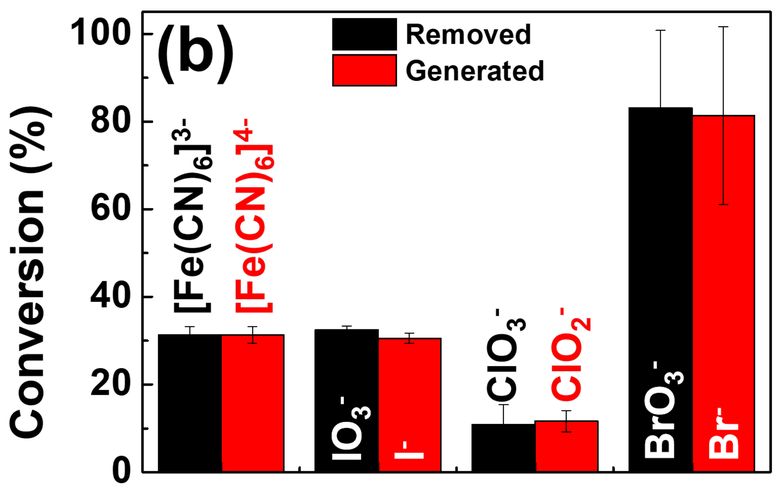


Fig. b. Fe_2O_3/CNF의 무기오염물질 제거 및 최종산물 비교 그래프

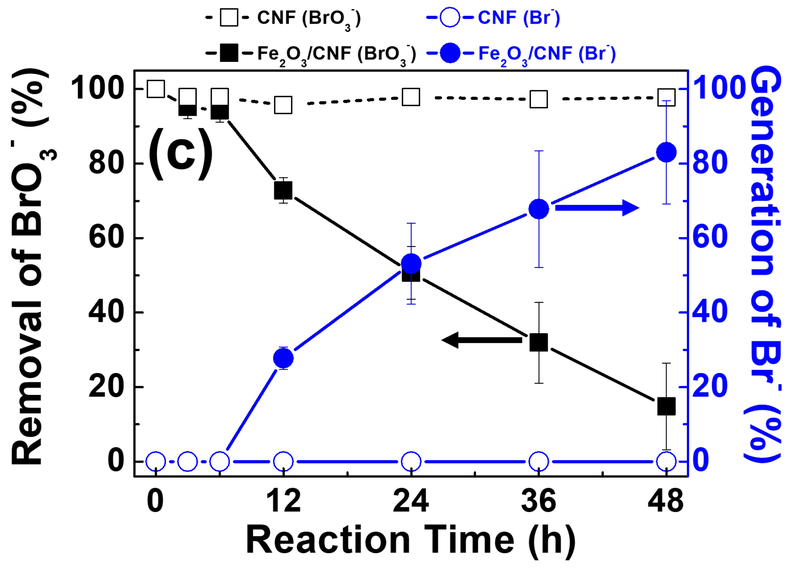


Fig. c. Fe_2O_3/CNF의 브론산염 제거 및 브로민 생성 그래프