



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0080527
(43) 공개일자 2020년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/8906 (2013.01)
B01J 37/0205 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0170067
(22) 출원일자 2018년12월27일
심사청구일자 2018년12월27일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
김민준
서울특별시 동작구 사당로17길 52, 1동 206호
이민우
서울특별시 금천구 금하로1가길 22
(74) 대리인
정은열

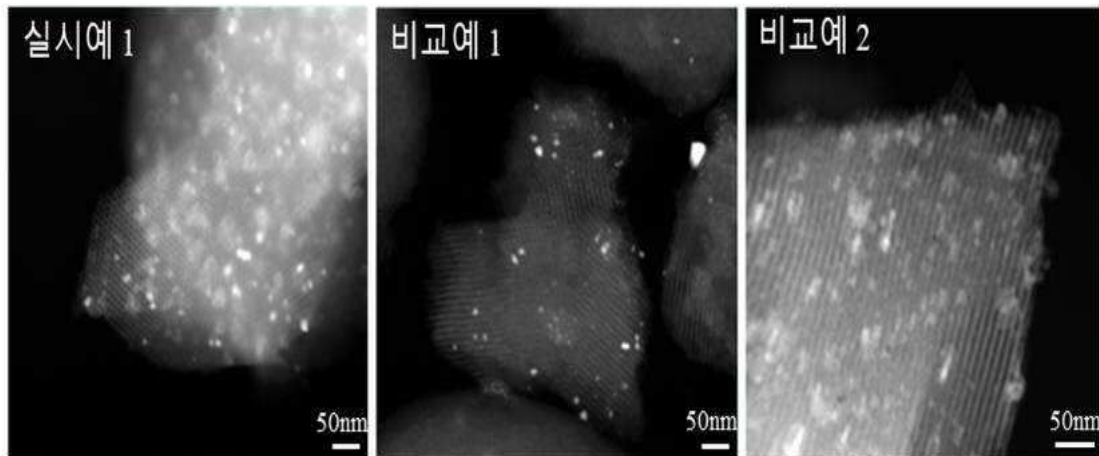
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폐수처리용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폐수처리 방법

(57) 요약

본 발명은 폐수처리용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폐수처리 방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 폐수처리용 촉매는 다공성 담체, 다공성 담체의 세공에 담지되는 철 산화물, 및 상기 세공에 상기 철 산화물과 혼재되어 담지되는 백금을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)

C02F 1/722 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 담체;

상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 철 산화물; 및

상기 세공에 상기 철 산화물과 혼재되어 담지되는 백금;을 포함하는 폐수처리용 촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 담체는,

실리카(silica), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이트드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어진 폐수처리용 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 철 산화물은, 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 1 ~ 10 중량%로 담지되는 폐수처리용 촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 백금은, 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 0.1 ~ 5 중량%로 담지되는 폐수처리용 촉매.

청구항 5

(a) 다공성 담체의 세공에 철 산화물 전구체 수용액을 담지하는 단계;

(b) 상기 철 산화물 전구체 수용액이 담지된 상기 다공성 담체를 제1차 소성하는 단계;

(c) 상기 제1차 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 수용액을 담지하는 단계; 및

(d) 상기 백금 전구체 수용액이 담지된 상기 다공성 담체를 제2차 소성하는 단계;를 포함하는 폐수처리용 촉매 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 제1차 소성은, 400 ~ 600℃ 온도에서 4 ~ 8 시간 동안 수행하는 폐수처리용 촉매 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 제2차 소성은, 400 ~ 600℃ 온도에서 4 ~ 8 시간 동안 수행하는 폐수처리용 촉매 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 (a) 단계, 및 (c) 단계는, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 담지하는 폐수처리용 촉매 제조방법.

청구항 9

청구항 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 폐수처리용 촉매, 및 과산화수소를 폐수에 첨가하여 반응시키는 폐수처리 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 폐수의 pH는 2 ~ 6인 폐수처리 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

황산, 염산, 인산, 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 상기 폐수에 첨가하여 상기 pH를 조정하는 폐수처리 방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 폐수에는, 페놀, 및 니트로페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 오염물질이 함유되는 폐수처리 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 오염물질의 농도는 1 ~ 1000 ppm인 폐수처리 방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 과산화수소의 농도는 5 ~ 5000 ppm인 폐수처리 방법.

청구항 15

청구항 9에 있어서,

상기 반응 온도는 15 ~ 40℃인 폐수처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐수처리용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폐수처리 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저온에서 과산화수소로부터 OH 라디칼을 생성하여 난분해성 폐수를 처리하는 촉매 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다양한 화학 산업으로부터 나오는 산업 폐수는 방류 전에 수처리를 통해 오염물질이 제거되어야 한다. 난분해성 산업 폐수에는 방향족 물질, 할로겐화 물질 등이 포함되어 있는데, 이들 물질은 폐수처리 기술 중 가장 일반적으로 사용되는 미생물 처리법으로 제거가 곤란하다. 이에 이러한 물질들을 제거하기 위한 방법으로서, 화학적 방법 중 하나인 고도산화공정 (Advanced oxidation process)에 대한 관심이 증대되고 있다.

[0004] 고도산화공정은 강력한 산화력을 가진 물질들을 오염물질에 적용하여 산화 반응을 통해 생분해성을 높여 미생물 폐수 처리법의 효율을 높이는 전 처리 단계 혹은 완전 산화될 경우 이산화탄소로 제거 가능한 방법이다. 산화반응을 위해서 적용 가능한 물질로는 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 고압의 공기(O_2) 등이 있는데, 특히 과산화수소로부터 생성되는 OH 라디칼은 높은 산화 전위를 가지고 있기 때문에 오염물질 산화 제거에 장점을 가지고 있다.

[0005] OH 라디칼을 생성하기 위해서 종래에는 오존, 자외선 등을 사용하고 있다. 하기 선행기술문헌의 특허문헌에서는, 오존이 고압으로 가압된 오존고압탱크 내에 유기물을 함유한 처리 대상 폐수인 원수를 분무하여 유입시킴으로써 분무된 원수에 오존을 용해시키고, 오존이 용해된 상기 원수에 UV를 투과시켜 하이드록실 라디칼을 형성함으로써 상기 원수 내의 상기 유기물을 제거하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 그러나 이러한 종래 OH 라디칼 생성 기술의 경우에는 장치 설치에 고비용이 소요되므로 경제성이 떨어진다. 이에 종래 OH 라디칼 생성 방법의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-0670891 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 다공성 담체에 철 산화물과 백금이 혼재되어 담지된 폐수처리용 촉매를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 다공성 담체 내에 철 산화물 및 백금 전구체를 순차적으로 담지한 후 소정의 온도에서 각각을 소성하여 상기 폐수처리용 촉매를 제조하는 폐수처리용 촉매 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 폐수처리용 촉매를 이용하여 과산화수소로부터 OH 라디칼을 효과적으로 생성하여 난분해성 폐수를 산화처리하는 폐수처리 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매는 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 철 산화물; 및 상기 세공에 상기 철 산화물과 혼재되어 담지되는 백금;을 포함한다.
- [0014] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매에 있어서, 상기 다공성 담체는, 실리카(silica), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이트드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매에 있어서, 상기 철 산화물은, 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 1 ~ 10 중량%로 담지될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매에 있어서, 상기 백금은, 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 0.1 ~ 5 중량%로 담지될 수 있다.
- [0017] 한편, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매 제조방법은 (a) 다공성 담체의 세공에 철 산화물 전구체 수용액을 담지하는 단계; (b) 상기 철 산화물 전구체 수용액이 담지된 상기 다공성 담체를 제1차 소성하는 단계; (c) 상기 제1차 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 수용액을 담지하는 단계; 및 (d) 상기 백금 전구체 수용액이 담지된 상기 다공성 담체를 제2차 소성하는 단계;를 포함한다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매 제조방법에 있어서, 상기 제1차 소성은, 400 ~ 600℃ 온도에서 4 ~ 8 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매 제조방법에 있어서, 상기 제2차 소성은, 400 ~ 600℃ 온도에서 4 ~ 8 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계, 및 (c) 단계는, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 담지할 수 있다.
- [0021] 한편, 본 발명에 따른 폐수처리 방법은 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매, 및 과산화수소를 폐수에 첨가하여 반응시킨다.
- [0022] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에 있어서, 상기 폐수의 pH는 2 ~ 6일 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에 있어서, 황산, 염산, 인산, 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 상기 폐수에 첨가하여 상기 pH를 조정할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에 있어서, 상기 폐수에는, 페놀, 및 니트로페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 오염물질이 함유될 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에 있어서, 상기 오염물질의 농도는 1 ~ 1000 ppm일 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에 있어서, 상기 과산화수소의 농도는 5 ~ 5000 ppm일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에 있어서, 상기 반응 온도는 15 ~ 40℃일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0030] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따르면, 다공성 담체에 철 산화물과 백금이 혼재되어 담지됨으로써, 저온에서 과산화수소로부터 OH 라디칼을 효과적으로 생성할 수 있다.
- [0033] 또한, 백금과 철 산화물의 상호작용에 의해 저온에서 과산화수소를 분해하여 생성된 OH 라디칼이 페놀 등과 같은 오염물질 제거 활성을 가지므로, 산업현장에서 발생하는 대량의 난분해성 폐수를 경제적으로 산화처리할 수

있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 폐수처리용 촉매의 주사 투과 전자현미경(STEM) 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 폐수처리용 촉매의 과산화수소 분해 활성을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 폐수처리용 촉매의 페놀 제거 활성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.
- [0039] 본 발명의 실시예에 따른 폐수처리용 촉매는 다공성 담체, 다공성 담체의 세공에 담지되는 철 산화물, 및 상기 세공에 상기 철 산화물과 혼재되어 담지되는 백금을 포함한다.
- [0040] 본 발명은 과산화수소로부터 OH 라디칼을 생성하여 난분해성 폐수를 처리하는 폐수처리용 촉매에 관한 것으로, 종래의 오존, 자외선 등을 사용하여 OH 라디칼을 생성하는 경우에는 장치 설치에 고비용이 소요되고, 촉매를 사용하는 경우에는 고온에서 과산화수소를 분해하여 OH 라디칼을 생성하므로 경제성이 떨어지는 문제가 있는바, 이에 대한 해결수단으로서 안출되었다.
- [0042] 구체적으로, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매는 다공성 담체, 철 산화물, 및 백금을 포함한다.
- [0043] 다공성 담체는 표면에 다수의 세공을 구비한 다공성 부재로서, 철 산화물, 및 백금을 수용한다. 세공은 마이크로포어(micropore), 또는 메조포어(mesopore) 크기로 형성될 수 있다. 일반적으로, 마이크로포어는 2 nm 이하, 메조포어는 2 nm 초과 50 nm 미만 정도의 크기로 정의되는데, 본 발명에서는 반드시 이에 한정되는 것은 아니고 철 산화물 및 백금이 혼재되어 담지될 수 있는 크기이면 족하다. 일례로, 다공성 담체는 메조포러스(mesoporous) 실리카 담체를 사용할 수 있다. 다만, 그 재료가 반드시 실리카(silica)에 한정되는 것은 아니고, 실리카, 제올라이트(zeolite), 및 액티베이트드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어질 수도 있다.
- [0045] 철 산화물은 상기 다공성 담체의 세공에 담지된다. 이때, 철 산화물은 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 1 ~ 10 중량%로 담지될 수 있다. 또한, 세공 내에서 철 산화물은 입자 형태로 배치될 수 있다. 철 이온 촉매의 경우에는 철 2가 이온과 3가 이온이 과산화수소와 반응하는 산화 환원 반응을 통하여 OH 라디칼을 생성하지만 폐수 처리 공정 후에 그 철 이온이 제거되어야 하고, 이때 다량의 슬러지가 발생하여 재사용이 불가능한 문제가 있는 반면, 철 산화물을 촉매로 사용하면 유사한 원리로 OH 라디칼을 생성할 수 있다. 다만, 철 산화물 촉매는 저온에서 낮은 활성을 보이기 때문에 약 20℃ 전후, 예를 들어 15 ~ 40℃의 반응조건에서는 페놀과 같은 유기성 오염물질을 제거하기 곤란하다. 이에 본 발명에서는 철 산화물과 함께 백금이 세공에 담지된다.
- [0047] 백금은 다공성 담체 내에 담지되는데, 이때 철 산화물과 혼재된다. 이때, 백금은 다공성 담체의 총 중량에 대하여 0.1 ~ 5 중량%로 담지될 수 있는데, 바람직하게는 0.1 ~ 1 중량%이 적합하다. 세공 내에서 백금도 입자 형태

로 배치될 수 있다. 한편, 백금만 단독으로 담지되는 경우, 저온에서의 과산화수소 분해 능력은 뛰어나지만, 페놀 등에 대한 제거 활성은 떨어진다. 이는, 과산화수소로부터 형성된 OH 라디칼이 페놀 등과 반응해야 하는데, 담체 내에서 백금이 금속 상태로 대부분 존재하므로, OH 라디칼이 H₂O 또는 O₂로 바로 전환되기 때문이다. 이에 반해, 백금이 철 산화물과 혼재되어 담지된 본 발명은 저온(예를 들어, 15 ~ 40℃)에서도 과산화수소를 분해하여 효과적으로 OH 라디칼을 생성할 뿐만 아니라, 담지된 백금이 철 산화물에 영향을 받아 산화물 상태에 가까운 성질을 가지므로, 형성된 OH 라디칼이 H₂O 또는 O₂로 전환되지 않고 최종적으로 페놀 제거 활성을 갖게 된다.

[0049] 종합적으로, 본 발명은 다공성 담체 내에 철 산화물과 백금이 혼재되어 담지됨으로써, 백금과 철 산화물의 상호 작용에 의해 저온에서 과산화수소로부터 OH 라디칼을 효과적으로 생성하고, 생성된 OH 라디칼이 페놀 등과 같은 오염물질 제거 활성을 가지므로, 산업현장에서 발생하는 대량의 난분해성 폐수를 경제적으로 산화처리할 수 있다.

[0051] 이하에서는 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매 제조방법에 대해 설명한다. 여기서, 폐수처리용 촉매에 관한 내용은 상술하였는바, 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.

[0052] 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매 제조방법은 (a) 다공성 담체의 세공에 철 산화물 전구체 수용액을 담지하는 단계, (b) 상기 철 산화물 전구체 수용액이 담지된 상기 다공성 담체를 제1차 소성하는 단계, (c) 상기 1차 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 수용액을 담지하는 단계, 및 (d) 상기 백금 전구체 수용액이 담지된 상기 다공성 담체를 제2차 소성하는 단계를 포함한다.

[0054] 본 발명에 따라 상기 폐수처리용 촉매를 제조하기 위해서는, 먼저 다공성 담체의 세공에 철 산화물 전구체 수용액을 담지한다. 이때, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation method) 등을 이용해 철 산화물 전구체 수용액을 다공성 담체의 세공에 담지할 수 있다. 초기 젖음 담지법에 따른 담지의 경우에는 철 산화물 전구체 수용액이 충분히 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 과정을 거칠 수 있다. 여기서, 다공성 담체는 실리카(silica), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이트드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어진 메조포러스 담체를 사용할 수 있다. 이때, 철 산화물의 중량이 다공성 담체 총 중량에 대하여 1 ~ 10 중량%이 되도록 철 산화물 수용액을 담지할 수 있다. 철 산화물 전구체는 철염으로서, 철을 제공할 수 있는 염이기만 하면 특별히 한정되지 않고, 일례로는 질산철을 사용할 수 있다. 초기 젖음 담지법을 이용한 담지의 경우에는, 철 산화물 전구체 수용액이 담지된 다공성 담체를 80 ~ 120℃에서 12 ~ 24 시간 동안 건조할 수 있다.

[0056] 다음으로, 철 산화물 전구체 수용액이 담지된 다공성 담체에 대한 제1차 소성(calcination) 공정을 진행한다. 이때, 소성 공정은 400 ~ 600℃ 온도에서 4 ~ 8 시간 동안 수행할 수 있다. 이 과정에서, 철 산화물이 얻어지게 된다.

[0058] 다음으로, 제1차 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 수용액을 담지한다. 이때, 백금은 다공성 담체의 총 중량에 대하여 0.1 ~ 5 중량%로 담지될 수 있고, 바람직하게는 0.1 ~ 1 중량%로 담지된다. 백금 전구체는 백금염으로, 백금을 제공할 수 있는 염이면 충분하고 특별히 한정되지 않으며, 일례로 질산사아민백금, 질산백금 등을 사용할 수 있다. 이때에도, 초기 젖음 담지법 등을 이용할 수 있는데, 초기 젖음 담지법의 경우에는 담지 후 80 ~ 120℃에서 12 ~ 24 시간 동안 건조할 수 있다.

[0060] 마지막으로, 백금 전구체 수용액이 담지된 다공성 담체를 제2차 소성한다. 이때, 소성 공정은 400 ~ 600℃ 온도에서 4 ~ 8 시간 동안 수행할 수 있다. 이러한 공정을 통해, 백금이 얻어지고, 결국 다공성 담체의 세공 내에 철 산화물과 백금이 혼재되어 담지되게 된다.

- [0062] 이하에서는 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매를 이용한 폐수처리 방법에 대해 설명한다.
- [0063] 본 발명에 따른 폐수처리는, 다공성 담체의 세공 내에 철 산화물과 백금이 함께 담지된 폐수처리용 촉매를 이용하여 하는데, 처리하고자 하는 피처리 폐수에 상기 폐수처리용 촉매, 및 과산화수소를 첨가한다.
- [0064] 여기서, 피처리 폐수는 소정의 반응기에 수용될 수 있고, 페놀, 및 니트로페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 오염물질을 함유하는 난분해성 폐수일 수 있으며, 이때 오염물질의 농도는 1 ~ 1000 ppm일 수 있다. 다만, 폐수 내에 반드시 상기 오염물질이 함유되어야 하는 것은 아니다.
- [0065] 폐수 내에서, 폐수처리용 촉매는 과산화수소를 분해하여 OH 라디칼을 생성하게 되고, 강력한 산화력을 갖는 OH 라디칼이 오염물질을 산화 제거한다. 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폐수처리용 촉매는 저온에서도 오염물질 제거 활성을 가지는데, 15 ~ 40℃의 반응 온도를 유지하면 족하다. 바람직하게는 반응 온도가 20 ~ 25℃일 수 있다.
- [0066] 첨가되는 과산화수소는 OH 라디칼을 제공하여 오염물질이 산화되도록 유도하는 반응물질이다. 여기서, 과산화수소의 농도는 5 ~ 5000 ppm일 수 있다. 과산화수소의 농도가 5 ppm보다 낮을 때에는 OH 라디칼의 제공 속도가 감소하고, 그 농도가 5000 ppm보다 높을 때에는 OH 라디칼 생성 후 용액 속의 과산화수소와 자체적인 반응으로 산화에 관여하지 못한다. 따라서 과산화수소의 농도는 적절한 범위로 정해져야 한다.
- [0068] 한편, 수용액 상에서 과산화수소의 분해는 산화력이 있는 OH 라디칼로의 분해와 산화력이 없는 물과 산소로의 분해 반응 두 가지로 나뉜다. 과산화수소를 이용하는 난분해성 폐수의 산화 처리 반응에서는 OH 라디칼의 생성이 중요한데, 산성도에 따라 위의 두 반응의 선택성이 달라진다. 일반적으로 산성일 때 OH 라디칼의 생성 반응의 선택성이 높아지므로, 본 발명에 따른 폐수처리 방법에서는 폐수의 pH가 2 ~ 6으로, 바람직하게는 3 ~ 4로 유지될 수 있다. 이러한 pH는 산을 폐수에 첨가하여 조절할 수 있는데, 황산, 염산, 인산, 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 폐수에 첨가할 수 있다. 다만, 산의 종류는 상기 황산, 염산, 인산, 질산 등에 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 이하에서는 구체적인 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0072] **실시예 1: Pt-Fe₂O₃/SBA-15촉매 제조**
- [0073] 메조포러스 실리카인 SBA-15 (Sigma-Aldrich)을 담지 전 100℃에서 24시간 건조한다. 건조된 SBA-15에 질산철 하이드레이트(Fe(NO₃)₃·9H₂O, Sigma-Aldrich) 전구체 수용액을 초기 젖음 담지법으로 담지한다. 담지 중량은 SBA-15 중량 대비 철의 중량이 5 중량%가 되도록 한다. 다음, 담체를 100℃에서 12시간 건조한다. 상기 담체를 1℃/min으로 승온하여, 500℃에서 6시간 동안 소성한다. 상기 철 산화물/SBA-15 촉매에 질산사아민백금(Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Sigma-Aldrich) 전구체 수용액을 초기 젖음 담지법으로 담지한다. 담지 중량은 SBA-15 중량 대비 백금의 중량이 1 중량%가 되도록 한다. 다음, 담체를 100℃에서 12시간 건조한다. 마지막으로, 담체를 1℃/min으로 승온하여, 500℃에서 6시간 동안 소성한다.
- [0075] **비교예 1:Pt/SBA-15**
- [0076] 철 산화물을 담지하는 공정을 제외하고, 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.
- [0078] **비교예 2. Fe₂O₃/SBA-15**
- [0079] 백금을 담지하는 공정을 제외하고, 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.
- [0081] **실험예 1: 주사 투과 전자현미경 관찰(Scanning Transmission Electron Microscope)**

[0082] 실시예 1, 및 비교예 1, 2의 촉매를 주사 투과 전자현미경(STEM)으로 관찰하고, 그 이미지를 도 1에 나타내었다. 주사 투과 전자현미경으로 관찰된 이미지에서 메조포러스 실리카에 백금과 철 산화물이 함께 담지된 모습을 확인하였다. 백금과 철 산화물이 같이 담지된 촉매 (실시예 1)는 백금만 담지된 촉매 (비교예 1)에 비하여 백금이 균일하게 담지된 것을 확인할 수 있다.

[0084] **실험예 2: 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)를 이용한 백금, 철 함량측정**

[0085] ICP-OES분석을 통하여 실시예 1, 및 비교예 1, 2의 촉매의 백금, 철 함량을 측정하였고 그 결과를 아래 [표 1]에 나타내었다.

표 1

구분	백금 (wt.%)	철 (wt.%)
실시예 1	1.0	5.2
비교예 1	1.1	-
비교예 2	-	5.0

[0087] 상기 표 1을 살펴보면, 실시예 1, 및 비교예 1, 2에 따라 제조된 촉매들이 목적하였던 백금과 철의 함량으로 담지가 된 것을 확인할 수 있다.

[0089] **실험예 3: 페놀 산화처리 반응**

[0090] 이중 자켓 반응기에 물 100 mL에 페놀을 100 ppm으로 희석시킨 후 0.1 N 황산 용액을 첨가하여 pH 3으로 조정한다. 이 후 실시예, 및 비교예 1, 2의 촉매를 50 mg 분산시키고 35 wt.% H₂O₂를 첨가하여 과산화수소의 농도를 500 ppm으로 설정하였다. 반응 온도는 서클레이터를 사용하여 20℃로 설정하였다. 이후 15분, 30분, 60분, 120분에 샘플링을 하여 과산화수소의 농도와 페놀의 농도를 UV-vis 장비와 HPLC 장비를 통해 측정하였다.

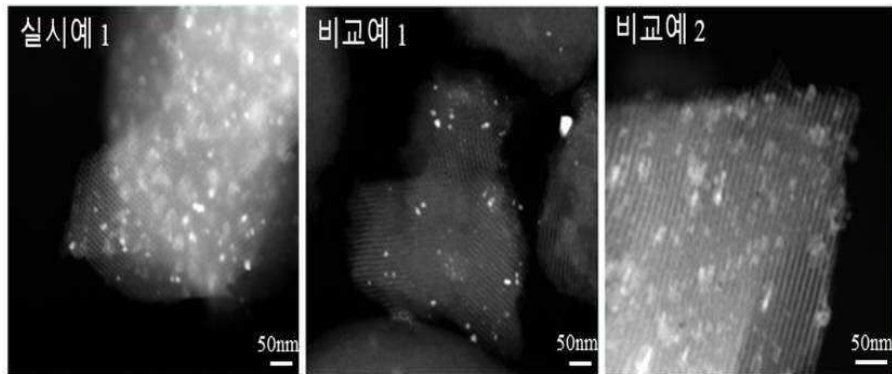
[0091] 과산화수소의 농도 변화와 페놀의 농도 변화는 도 2, 및 도 3과 같이 측정되었다. 도 2를 참고로, 비교예 2의 촉매는 철 산화물의 낮은 활성으로 인하여 과산화수소의 농도 변화가 거의 일어나지 않았다. 도 3을 참고로, 페놀의 농도 변화를 측정하였을 때, 실시예 1의 촉매는 2시간 반응 후 약 70%의 페놀 제거율을 보이는바, 비교예 1, 2 대비 페수의 산화처리용 촉매로서 적합한 것을 확인하였다.

[0093] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

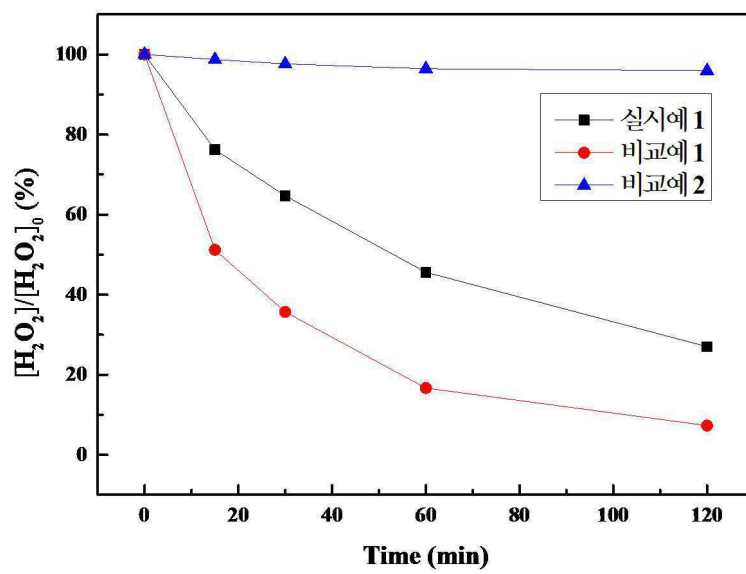
[0094] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

