



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0101602
(43) 공개일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 1/72 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) C02F 1/32 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01) C02F 101/10 (2006.01)
C02F 101/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C02F 1/725 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0024522

(22) 출원일자 2015년02월17일

심사청구일자 2015년02월17일

(71) 출원인

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

(72) 발명자

김정원

강원도 춘천시 칠전서길 45, 103동 1102호 (칠전동, 칠전부영아파트)

김재성

서울특별시 강북구 도봉로53길 24-4 (미아동)

(74) 대리인

유미특허법인

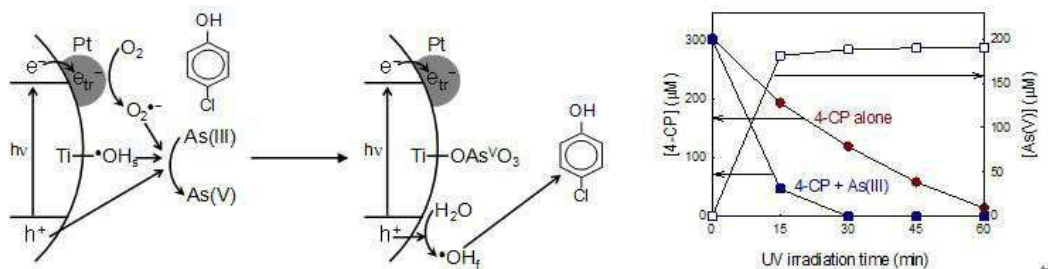
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 폐수 내 폐놀계 오염물질과 비소 3가를 동시에 산화시키는 광촉매 방법

(57) 요약

본 발명은 폐수 내 폐놀계 오염물질을 효과적으로 처리하기 위하여, 비소 3가의 존재 하에서 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매를 주입하고 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 폐수 처리 방법; 비소 3가 및 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 폐놀계 오염물질이 함유된 폐수 처리용 조성물; 및 비소 3가 및 폐놀계 오염물질이 함유된 폐수를 포함하는 폐수 저장부, 이산화티타늄 광촉매, 및 자외선 조사용 광원을 포함하는, 폐수 처리 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

C02F 1/32 (2013.01)

C02F 1/58 (2013.01)

C02F 2101/103 (2013.01)

C02F 2101/345 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A1A1007312

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 폐수처리와 수소생산의 동시 달성을 위한 광활성 나노소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014M1A3A3A02034875

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 우주핵심기술개발사업

연구과제명 국제우주정거장에서 물 재이용을 위한 태양광 기반 하이브리드 수처리 장치 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2014.07.01 ~ 2019.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

비소 3가의 존재 하에서,
페놀계 오염물질이 함유된 폐수에 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매를 주입하고 자외선을 조사하는 단계를 포함하는,
폐수 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 이산화티타늄 광촉매는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄(Pt/TiO_2) 광촉매인, 폐수 처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비소 3가가 이산화티타늄 광촉매에 의한 폐수 내 페놀계 오염물질의 분해를 향상시키는 것을 특징으로 하는, 폐수 처리 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 비소 3가의 공급원은 비소 3가로 오염된 하천수, 호소수, 지하수, 또는 공장 폐수인, 폐수 처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 페놀계 오염물질은 페놀(phenol), 크레졸(cresol), 4-클로로페놀(4-chlorophenol), 비스페놀 A(Bisphenol A) 및 2,4-다이클로로페녹시아세트 에시드 (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질인, 폐수 처리 방법.

청구항 6

제1항에서 있어서, 상기 이산화티타늄 광촉매는 물에 분산된 것인, 폐수 처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폐수 처리 방법은 pH 3 내지 10.5 조건에서 수행되는 것인, 폐수 처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폐수 내 존재하는 비소 3가의 농도는 10 μM 내지 10 mM인, 폐수 처리 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 페놀계 오염물질이 함유된 폐수에 주입하는 이산화티타늄 광촉매의 농도는 0.01 내지 10 g/L 인, 폐수 처리 방법.

청구항 10

비소 3가, 페놀계 오염물질 및 이산화티타늄 광촉매를 포함하는, 폐수 처리용 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 이산화티타늄 광촉매는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매인, 폐수 처리용 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 비소 3가가 이산화티타늄 광촉매에 의한 폐수 내 페놀계 오염물질의 분해를 향상시키는 것을 특징으로 하는, 폐수 처리용 조성물.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 비소 3가의 공급원은 비소 3가로 오염된 하천수, 호소수, 지하수, 또는 공장 폐수인, 폐수 처리용 조성물.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 페놀계 오염물질은 페놀(phenol), 크레졸(cresol), 4-클로로페놀(4-chlorophenol), 비스페놀 A(Bisphenol A) 및 2,4-다이클로로페녹시아세트 에시드 (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질인, 폐수 처리용 조성물.

청구항 15

제10항에서 있어서, 상기 이산화티타늄 광촉매는 물에 분산된 것인, 폐수 처리용 조성물.

청구항 16

비소 3가 및 페놀계 오염물질이 함유된 폐수를 포함하는 폐수 저장부, 이산화티타늄 광촉매, 및 자외선 조사용 광원을 포함하는, 폐수 처리 장치.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 이산화티타늄 광촉매는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매인, 폐수 처리 장치.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 비소 3가가 이산화티타늄 광촉매에 의한 폐수 내 페놀계 오염물질의 분해를 향상시키는 것을 특징으로 하는, 폐수 처리 장치.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 비소 3가의 공급원은 비소 3가로 오염된 하천수, 호소수, 지하수, 또는 공장 폐수인, 폐수 처리 장치.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 페놀계 오염물질은 페놀(phenol), 크레졸(cresol), 4-클로로페놀(4-chlorophenol), 비스페놀 A(Bisphenol A) 및 2,4-다이클로로페녹시아세트 에시드 (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질인, 폐수 처리 장치.

청구항 21

제16항에서 있어서, 상기 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매는 물에 분산된 것인, 폐수 처리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐수 내 페놀계 오염물질을 효과적으로 처리하기 위하여, 비소 3가의 존재 하에서, 페놀계 오염물질이 함유된 폐수에 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매를 주입하고 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 폐수 처리 방법; 비소 3가 및 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 페놀계 오염물질이 함유된 폐수 처리용 조성물; 및 비소 3가 및 페놀계 오염물질이 함유된 폐수를 포함하는 폐수 저장부, 이산화티타늄 광촉매, 및 자외선 조사용 광원을 포함하는, 폐수 처리 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화티타늄 광촉매는, 수중 오염물질을 산화를 통하여 분해한다. 산화과정에서는 가전자대 정공(valence band hole, h_{VB}^+), OH 라디칼($\cdot\text{OH}$), 슈퍼옥사이드 라디칼 음이온(O_2^-)과 같은 산화종이 관여한다. 자외선하 이산화티타늄에서는 다양한 종류의 산화종이 발생하지만, 두 가지 이상의 오염물질을 동시에 산화하는 것은 비효율적이다. 왜냐하면, 오염물질들은 같은 산화종에 대해 서로 경쟁을 하기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 하나의 오염물질을 산화시킬 때 다른 오염물질의 산화가 빨라진다면 통합하여 처리하는 것이 경제적, 효율적이다.

[0003] 다양한 공장에서 발생하는 폐수들은 고농도의 독성 유기물질들을 함유하고 있으며, 이들 폐수 처리에 많은 관심이 모아지고 있다. 특히, 이들 독성 유기물질 중에서, 페놀계 오염물질은 가장 흔한 오염물질 중 하나이며, 매우 낮은 농도에서도 환경에 극한 독성을 가지고 있기 때문에 중요한 환경 규제물질로 지정되었다.

[0004] 페놀계 오염물질들을 함유한 폐수의 안전한 처리를 위해서 법률과 규제가 날로 엄격해지고 있으며, 이러한 법률과 규제들의 요구를 만족시키기 위해, 지금까지 생물학적 처리 공정이 보편적으로 사용되어 왔다. 그러나, 페놀계 오염물질은 생물학적 처리에 적용되는 미생물에 치명적인 영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라, 생물학적 처리 효율이 매우 낮다.

[0005] 한편, 수중 비소(As)는 주로 3가와 5가로 존재하는데, 이는 천연수와 폐수에서 중요한 오염물질 중 하나이다. 비소 3가(arsenite, As(III))는 비소 5가(arsenate, As(V))에 비해 독성이 강하고, 이동성이 좋으며, 흡착제에

덜 흡착되기 때문에, 우선 비소 3가를 비소 5가로 산화시킨 후 흡착제를 이용하여 제거하는 것이 바람직하다.

[0006] 이산화티타늄 표면에 백금(platinum, Pt)을 담지하는 방법은 이산화티타늄의 광촉매 활성을 높여주기 때문에 알킬아민(alkylamine), 레소시놀(resorcinol), 약물질(pharmaceutical) 등의 분해를 위해 빈번히 사용되었다. 이산화티타늄 표면에 담지된 백금은 전도대의 전자(conduction band electron, e_{CB}^-)가 산소 분자로 전달되는 것을 촉진시켜 전도대의 전자(conduction band electron, e_{CB}^-)와 가전자대의 정공(valence band hole, h_{VB}^+)간의 재결합을 방지함으로써 산화종의 생성을 촉진한다. 또한, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄은 특히 비소 3가를 비소 5가로 빠르게 산화시킨다고 보고되었다. 백금이 표면에 담지되지 않은 이산화티타늄에서는 비소 3가가 비소 5가로 산화되는 과정에서 전도대의 전자와 비소 4가(비소 3가의 산화로 생성된 중간 생성물)가 반응하여 다시 비소 3가로 쉽게 돌아오는 반면, 이산화티타늄 표면에 백금을 담지할 경우, 표면 백금에 의해 비소 4가가 환원되어 비소 3가로 돌아오는 반응이 감소된다. 선행기술로는, 한국공개특허 2001-0111037에서 폐수로부터 유기물질의 광촉매 제거 방법과 한국공개특허 2009-0090194에서 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폐수 처리 방법이 있지만, 비소 3가와 함께 적용되는 방법은 전혀 개시되어 있지 않다.

[0007] 이러한 배경하에서, 본 발명자들은 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄을 이용한 폐놀계 오염물질의 광촉매 분해에서 비소 3가의 긍정적 효과를 발견하였다. 폐놀계 오염물질은 비소 3가가 존재하는 경우 현저히 빠르게 분해되었고, 동시에 비소 3가도 비소 5가로 산화됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 비소 3가의 존재 하에서, 폐놀계 오염물질이 함유된 폐수에 이산화티타늄 광촉매를 주입하고 자외선을 조사하는 단계를 포함하는, 폐수 처리 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은, 비소 3가 및 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 폐놀계 오염물질이 함유된 폐수 처리용 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은, 비소 3가 및 폐놀계 오염물질이 함유된 폐수를 포함하는 폐수 저장부, 이산화티타늄 광촉매, 및 자외선 조사용 광원을 포함하는, 폐수 처리 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명의 구체적인 실시예에서는, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄(Pt/TiO₂) 광촉매를 제조하였고(실시예 1), 폐놀계 오염물질과 비소 3가의 존재 하에서, 상기 제조한 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매를 주입하고, 자외선을 조사하여 폐놀계 오염물질인 4-클로로페놀(4-chlorophenol, 4-CP)과 비스페놀 A(bisphenol A, BPA)의 분해 및 비소 3가가 비소 5가로 산화되는 결과를 확인하였다(실험예 1).

[0012] 그 결과, 비소 3가가 있는 조건에서 4-클로로페놀의 분해 속도가 크게 향상되는 것을 확인하였고, 동시에 비소 3가가 비소 5가로 산화되었음을 확인하였다(실험결과 1). 또한, 비스페놀 A의 분해에 있어서도 비소 3가가 존재할 때 그 분해 속도가 현저히 증가하였으며, 비소 3가가 비소 5가로 산화되는 것을 확인하였다(실험결과 1).

[0013] 비소 3가의 농도에 따라 4-클로로페놀이 분해되는 결과를 비교하였는데, 4-클로로페놀의 농도가 300 μ M일 경우 최적의 비소 3가의 농도는 250 μ M로 확인되었다(실험결과 3).

[0014] 이외에도, pH에 따라 4-클로로페놀이 분해되는 결과를 비교하였는데, 산성 조건뿐만 아니라, 염기성 조건에서도 비소 3가가 존재할 경우 4-클로로페놀의 분해가 더욱 효율적으로 이루어지는 것을 확인하였다. 구체적으로 pH가 3.0부터 10.5까지의 범위에서 4-클로로페놀의 분해가 더욱 효율적으로 이루어지는 것을 확인하였다(실험결과 3).

[0015] 이와 같이, 본 발명은 비소 3가의 존재 하에서 폐놀계 오염물질이 함유된 폐수에 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매를 주입하고 자외선을 조사할 경우, 효과적으로 폐놀계 오염물질을 분해시킬 수 있으며, 동시에 비소 3가가 비소 5가로 산화되었다. 결국 폐놀계 오염물질과 비소 3가를 동시에 산화시키는 것이 폐놀계 오염물

질을 단독으로 산화시키는 것보다 경제적임을 입증하였다.

- [0016] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명의 하나의 양태는, 비소 3가의 존재 하에서 페놀계 오염물질이 함유된 폐수에 이산화티타늄 광촉매를 주입하고 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 폐수 처리 방법에 관한 것이다.
- [0018] 바람직하게, 본 발명에서 이산화티타늄 광촉매는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매일 수 있다. 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매에서는 백금이 표면에 담지되지 않은 이산화티타늄 광촉매에 비해 고농도의 비소가 존재할 경우에도 페놀계 오염물질 분해에 대한 비소 3가의 긍정적 효과가 나타났다.
- [0019] 본 발명은 비소 3가의 존재 하에서 페놀계 오염물질이 함유된 폐수를 효과적으로 처리하는 것이 기술적 특징에 해당한다. 본 발명의 페놀계 오염물질 처리 방법을 따르는 경우 폐수 내 페놀계 오염물질의 처리가 효과적으로 이루어질 뿐만 아니라, 비소 3가가 비소 5가로 산화되어 비소를 제거하는데 용이해진다는 장점이 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예로, 상기 비소 3가 및 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매를 이용하여 폐수 내 페놀계 오염물질을 효과적으로 분해할 수 있을 뿐만 아니라 비소 3가를 비소 5가로 산화시킴으로써 흡착제를 이용한 비소 처리 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 비소 3가의 공급원은 비소 3가로 오염된 하천수, 호소수, 지하수, 또는 공장 폐수 등 일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 페놀계 오염물질은 벤젠 고리의 수소 원자가 하이드록시기(-OH)로 치환된 물질들을 총칭할 수 있고, 예를 들어, 페놀(phenol), 크레졸(cresol), 4-클로로페놀(4-chlorophenol), 비스페놀 에이(bisphenol A), 2,4-다이클로로페녹시아세트 에시드 (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) 등 일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0021] 본 발명의 폐수 처리 방법에 있어서, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매는 물에 분산된 상태 또는 유리나 플라스틱에 코팅된 형태로 적용될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 폐수 내 페놀계 오염물질과 비소 3가의 동시 산화 방법은 비소 3가가 비소 5가로 산화된 후에 비소 5가가 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄에 흡착되어 자유 OH 라디칼(free OH radical, $\cdot\text{OH}_f$)을 발생함으로써 페놀계 오염물질을 더욱 효과적으로 분해할 수 있다. 이 과정에서 비소 5가 음이온의 효과적인 흡착을 위해 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 표면 전하가 양전하를 띄게 될수록 용이하다.
- [0023] 따라서, 본 발명의 폐수 처리 방법에 따라 페놀계 오염물질을 효과적으로 처리하기 위해서는 pH의 조절이 중요하고, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 표면 전하는 pH가 감소할수록 더 큰 양전하를 띄게 되므로, 낮은 pH 범위에서 페놀계 오염물질이 효율적으로 분해될 수 있다.
- [0024] 구체적인 일례로, 본 발명의 폐수 처리 방법은 pH 3.0 내지 10.5 조건에서 수행될 수 있다. 바람직하게, pH 4.5 내지 9.0 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 pH 3.0 미만에서는 중성 형태의 비소 5가(H_3AsO_4) 비율이 증가하여 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착할 수 있는 비소 5가 음이온이 적을 수 있고, pH 10.5 초과 범위에서는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 표면 전하가 강한 음전하를 띄게 되므로 비소 5가 음이온이 흡착되기 어려울 수 있다.
- [0025] 본 발명의 폐수 처리 방법에 있어, 비소 3가가 비소 5가로 산화되어 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착되면 표면 결합 OH 라디칼 (surface-bound OH radical, $\cdot\text{OH}_s$)보다 페놀계 오염물질과의 반응성이 높은 자유 OH 라디칼(free OH radical, $\cdot\text{OH}_f$)의 생성이 증가되는 것을 확인하였고, 이를 통하여 비소 3가와 페놀계 오염물질이 동시에 존재할 경우 페놀계 오염물질의 분해가 빨라질 수 있게 되었다.
- [0026] 한편, 종래 이산화티타늄 광촉매를 이용한 폐수 처리 방법에 있어서, 여러 오염물질들을 동시에 처리하는 경우 오염물질들이 같은 산화종(가전자대 정공(h_{VB}^+), OH 라디칼($\cdot\text{OH}$), 슈퍼옥사이드 라디칼 음이온($\text{O}_2^{\cdot-}$))에 대해 경쟁하는 문제가 있었고, 본 발명의 폐수 처리 방법에 있어서도 비소 3가와 페놀계 오염물질이 같은 산화종과 경쟁하기 때문에 비소 3가의 농도가 중요하다. 따라서, 비소 3가의 농도는 10 μM 내지 10 mM 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 비소 3가의 농도가 10 μM 미만인 경우, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착될 수 있는 비소 5가의 양이 적어 페놀계 오염물질의 분해를 촉진시키는 자유 OH 라디칼의 생성이 충분히 이루어지지 않아 페놀계 오염물질의 분해 효율이 증가하지 않을 수 있다. 반면, 비소 3가의 농도가 10 mM을 초과하는 경우 비소 3가가 페놀계 오염물질과 산화종에 대해 지속적으로 경쟁함으로써 페놀계 오염물질의 분해가 비소 3가

에 의해 감소될 수 있다.

- [0027] 또 다른 구현예로, 본 발명은 페놀계 오염물질 및 비소 3가가 함유된 폐수에 이산화티타늄 광촉매를 0.01 g/L 내지 10 g/L로 처리할 수 있다.
- [0028] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 비소 3가 및 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 페놀계 오염물질이 함유된 폐수 처리용 조성물에 관한 것이다.
- [0029] 또 다른 양태로서, 본 발명은 비소 3가 및 페놀계 오염물질이 함유된 폐수를 포함하는 폐수 저장부, 이산화티타늄 광촉매, 및 자외선 조사용 광원을 포함하는, 폐수 처리 장치에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명에 따른 폐수 처리용 조성물, 및 폐수 처리 장치에 있어서 사용되는 비소 3가의 공급원, 페놀계 오염물질, 이산화티타늄 광촉매, 및 폐수 처리 조건 등에 대해서는 상술한 폐수 처리 방법과 같다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명은 폐수 처리에 있어서, 효율적으로 페놀계 오염물질을 분해함과 동시에 비소 3가를 비소 5가로 산화시킬 수 있는 폐수 처리 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르는 폐수 처리 방법을 이용할 경우 폐수 내 페놀계 오염물질과 비소 3가를 동시에 효과적으로 산화할 수 있어, 경제적이고 산업상 이용 가능성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1a는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄을 이용한 4-클로로페놀의 분해에서 비소 3가의 효과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹, [4-클로로페놀] = 300 μM, [비소 3가] = 250 μM, pH_i = 3.0, and λ > 320 nm.
- 도 1b는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄을 이용한 비스페놀 A의 분해에서 비소 3가의 효과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹, [비스페놀 A] = 300 μM, [비소 3가] = 250 μM, pH_i = 3.0, and λ > 320 nm.
- 도 2a는 4-클로로페놀과 비소 3가의 존재 하에서 15분간 자외선 조사 후 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy) 표면 분석 결과이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹, [4-클로로페놀] = 300 μM, [비소 3가] = 250 μM, pH_i = 3.0, and λ > 320 nm.
- 도 2b는 4-클로로페놀과 비소 3가의 존재 하에서 15분간 자외선 조사 후 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscope) 표면 분석 결과이다. (a)는 TEM(transmission electron microscope) 이미지이고; (b)는 Ti, (c)는 O, (d)는 비소의 원소 지도(elemental mapping) 결과를 나타낸다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹, [4-클로로페놀] = 300 μM, [비소 3가] = 250 μM, pH_i = 3.0, and λ > 320 nm.
- 도 3a는 비소 5가의 존재 유무에 따른 쿠마린-OH 부가물(coumarin-OH adduct)인 7-하이드록시쿠마린(7-hydroxycoumarin)의 생성량을 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹, [쿠마린] = 1 mM, [비소 5가] = 250 μM, pH_i = 3.0, and λ > 320 nm.
- 도 3b는 비소 5가의 존재 유무에 따른 4-클로로페놀의 분해 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹, [4-클로로페놀] = 300 μM, [비소 5가] = 250 μM, pH_i = 3.0, and λ > 320 nm.
- 도 4는 비소 5가의 농도에 따른 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착된 비소 5가의 양을 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L⁻¹ and pH_i = 3.0.

도 5a는 pH에 따른 이산화티타늄의 표면 형태(speciation)를 나타낸 것이다. 이산화티타늄 표면(surface): $pK_{a1} = 3.90$ and $pK_{a2} = 8.70$.

도 5b는 pH에 따른 비소 3가 및 비소 5가의 형태(speciation)를 나타낸 것이다. 비소 3가(arsenite): $pK_{a1} = 9.23$, $pK_{a2} = 12.13$, and $pK_{a3} = 12.71$; 비소 5가(arsenate): $pK_{a1} = 2.24$, $pK_{a2} = 6.94$, and $pK_{a3} = 11.50$.

도 6a는 백금이 표면에 담지되지 않은 이산화티타늄을 이용한 비소 3가의 농도에 따른 4-클로로페놀의 분해 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [이산화티타늄] = 0.5 g L^{-1} , [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 6b는 백금이 표면에 담지되지 않은 이산화티타늄을 이용한 비소 3가의 농도에 따른 비소 3가의 산화 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [이산화티타늄] = 0.5 g L^{-1} , [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 7는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄을 이용한 비소 3가의 농도에 따른 비소 3가의 산화 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄] = 0.5 g L^{-1} , [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 8a는 비소 3가가 없는 조건에서 4-클로로페놀을 각 사이클마다 반복 주입함에 따른 4-클로로페놀의 분해 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매] = 0.5 g L^{-1} , 초기 또는 주입 [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 8b는 4-클로로페놀을 각 사이클마다 반복 주입하지만 비소 3가는 첫 사이클에만 주입했을때의 4-클로로페놀의 분해 및 비소 3가의 산화를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매] = 0.5 g L^{-1} , 초기 또는 주입 [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, 초기 [비소 3가] = $250 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 8c는 각 사이클마다 4-클로로페놀과 고농도의 비소 3가를 함께 주입함에 따른 4-클로로페놀의 분해 및 비소 3가의 산화를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매] = 0.5 g L^{-1} , 초기 또는 주입 [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, 초기 또는 주입 [비소 3가] = $250 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 8d는 각 사이클마다 4-클로로페놀과 저농도의 비소 3가를 함께 주입함에 따른 4-클로로페놀의 분해 및 비소 3가의 산화를 나타낸 것이다. 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매] = 0.5 g L^{-1} , 초기 또는 주입 [4-클로로페놀] = $300 \text{ }\mu\text{M}$, 초기 또는 주입 [비소 3가] = $30 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH}_i = 3.0$, and $\lambda > 320 \text{ nm}$.

도 9는 본 발명에 따른 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매에서 비소와 페놀계 오염물질이 산화되는 모식도(좌) 및 비소 3가의 존재 여부에 따른 4-클로로페놀의 분해 효과 차이를 확인한 그래프(우)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0034] 재료 및 화학약품

[0035] 본 발명에서 사용한 재료 및 화학 약품의 입수처 및 순도는 아래와 같다.

[0036] 이산화티타늄(TiO_2 , Degussa P25), 4-클로로페놀(4-chlorophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$, 4-CP, Aldrich, $\geq 99\%$), 비스페놀 A(bisphenol A, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, BPA, Aldrich, $\geq 99\%$), 비소 3가(sodium (meta) arsenite, NaAsO_2 , As(III), Sigma, 100%), 비소 5가(sodium arsenate dibasic heptahydrate, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, As(V), Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), 염화 백금산 수화물(chloroplatinic acid hydrate, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, $\geq 99.8\%$), 메탄올(methanol, CH_4O ,

Wako, $\geq 99.8\%$), 쿠마린(coumarin, $C_9H_6O_2$, Sigma, $\geq 99\%$), 몰리브덴산염 시약(molybdate reagent solution) (hexaammonium heptamolybdate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), 황산(sulfuric acid, H_2SO_4), potassium antimony(III) oxide tartrate($K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O$), Fluka), 아스코르브산(ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, Junsei, $\geq 99.6\%$). 이온이 제거된 초고순수($18.3 \Omega \cdot cm$)가 사용되었고, 이는 Human-Power I+ 초고순수 제조 장치(Human corporation)에 의해 제조되었다.

[0037] 실시예 1. 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매 제조

[0038] 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매는 광환원법(photodeposition method)을 이용해 제조하였다. 백금 전구체인 염화백금산 수화물(chloroplatinic acid hydrate, $24.4 \mu M$)과 전자 공여체인 메탄올(methanol, 2 M)이 존재하는 수용액에 이산화티타늄($0.5 g/500 mL$)을 넣어 분산시키고, 300-W 제논 아크 램프 (Xe arc lamp, $\lambda > 300 nm$, Oriel)를 이용하여 빛을 조사하였다. 빛을 3시간 조사한 후 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매는 $0.45 \mu m$ PVDF 디스크 필터(Pall)를 이용하여 수집하였고, 증류수로 씻어준 뒤, $70^\circ C$ 오븐에서 건조시켰다. 필터링 후 남아있는 염화백금산 수화물의 농도를 유도 결합형 플라즈마 원자 방출 분광기(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES, Spectro)를 이용하여 분석한 결과 이산화티타늄 표면에 담지된 백금은 약 0.5wt%인 것으로 확인되었다.

[0039] 실험예 1. 광촉매 실험

[0040] 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 또는 백금이 담지되지 않은 이산화티타늄 15 mg을 증류수에 넣고, 초음파 발생장치에서 1분간 초음파 처리하여 분산시켰다. 고농도의 오염물질(4-클로로페놀, 비스페놀 A, 비소 3가) 용액을 증류수로 희석하여 초기 농도를 설정하였다. 4-클로로페놀과 비스페놀 A의 초기 농도는 $300 \mu M$ 였고, 비소 3가의 초기 농도는 $31.25 \mu M$ 내지 1 mM이 되게 하였다. 초기 pH는 과염소산($HClO_4$) 또는 수산화나트륨($NaOH$)를 이용하여 조절하였다. 최종적으로 만들어진 용액의 부피는 30 mL로 하였다. 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 오염물질들이 흡착 평형을 이룰 때까지 빛이 차단된 상태에서 30분간 교반시켰다. 300-W 제논 아크 램프 (Xe arc lamp, Oriel)를 광원으로 사용하였다. 광원에서 발생한 빛은 5 cm의 적외선 물 필터(IR water filter)에 의해 열을 발생하는 적외선이 차단되었으며, 빛 차단 필터(cutoff filter)를 이용하여 320 nm이상의 빛($\lambda > 320 nm$)만을 투과시켰다. 투과된 빛의 초점이 원통형의 유리 반응기(부피 = 55.5 mL, 지름 = 3.5 cm)로 향하게 하였다. 빛이 조사되는 중 계속 교반하였고, 산소가 고갈되지 않도록 반응기의 뚜껑을 열어두었다.

[0041] 실험예 2. 결과 분석 방법

[0042] 2-1. 4-클로로페놀과 비스페놀 A의 농도 분석

[0043] 분석 샘플은 빛이 조사되고 있는 반응기에서 뽑아내어 $0.45 \mu m$ PTFE 주사기 필터(Millipore)를 이용하여 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 또는 백금이 담지되지 않은 이산화티타늄 입자를 제거하였다. 4-클로로페놀과 비스페놀 A의 농도는 고속 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC, Agilent 1120)를 이용하여 분석하였다. 이때 자외선-가시광선 검출기(UV-visible detector)가 사용되었으며, 4-클로로페놀은 228 nm, 비스페놀 A는 230 nm에서의 흡광도를 측정하여 농도를 산정하였다. 컬럼은 ZORBAX 300SB C-18 컬럼($4.6 mm \times 150 mm$)을 이용하였으며, 용리액은 0.1% 인산 용액(phosphoric acid solution)과 아세토나이트릴(acetonitrile) 혼합 용액을 사용하였다 (4-클로로페놀 분석 시 80:20 (부피비), 비스페놀 A 분석 시 70:30 (부피비)).

[0044] 2-2. 비소 5가 분석

[0045] 비소 3가로부터 산화되어 생성된 비소 5가의 농도는 몰리브덴 블루 발색법(molybdene blue method)을 이용하여 측정하였다. 몰리브덴산염 시약(molybdate reagent solution, 200 μL)과 아스코르브산(ascorbic acid, 100 μL , 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.

[0046] 2-3. 자유 OH 라디칼 측정

[0047] 광촉매 반응에 의해 생성된 자유 OH 라디칼의 생성량은 자유 OH 라디칼과 쿠마린(coumarin)이 반응하여 생성된 쿠마린-OH 부가물(coumarin-OH adduct)인 7-하이드록시쿠마린(7-hydroxycoumarin)의 형광 방출 강도(fluorescence emission intensity)를 측정함으로써 산정되었다. 분광형광계(spectrofluorometer, Shimadzu RF-5301)를 통하여 입사되는 332 nm의 단파장을 받은 7-하이드록시쿠마린(7-hydroxycoumarin)의 형광 방출 강도는 460 nm에서 측정되었다.

[0048] 2-4. 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면 분석

[0049] 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 표면 분석을 위해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, Kratos XSAM 800pci)과 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscope, JEM-2100F)이 사용되었다. X선 광전자 분광법에서는 Mg K α line(1253.6 eV)이 여기 에너지원(excitation source)으로 사용되었고, 고해상도 투과 전자 현미경은 200 kV의 가속 전압하에서 측정되었다.

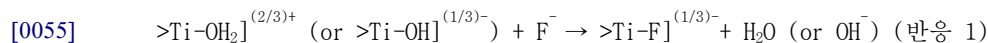
[0050] 실험결과

[0051] 1. 페놀계 오염물질 분해에서 비소 3가의 효과 확인

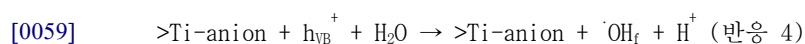
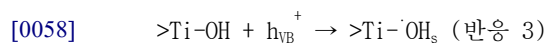
[0052] 도 1a 및 1b에서 알 수 있는 바와 같이, 4-클로로페놀과 비스페놀 A는 비소 3가가 존재할 때 분해 속도가 크게 증가하였다. 또한, 도 1a 및 1b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비소 3가의 존재 하에서 4-클로로페놀과 비스페놀 A의 분해 속도가 증가하였을 뿐만 아니라, 비소 3가도 비소 5가로 완전히 산화되었다.

[0053] 2. 4-클로로페놀 분해에서 비소 3가의 산화로 생성된 비소 5가의 효과 확인

[0054] 산성의 pH에서 양전하를 띠는 이산화티타늄 표면에 음이온(인산염(PO_4^{3-}) 또는 불소 이온(F^-))이 흡착됨으로써 이산화티타늄 표면의 OH기 또는 OH_2 기가 제거된다(반응 1과 2).



[0057] 그 결과, 가전자대의 정공(h_{VB}^+)과 표면의 OH기가 반응하여 생성되는 표면 결합 OH 라디칼(surface-bound OH radical, OH_s)의 생성(반응 3)이 저해되고, 가전자대의 정공(h_{VB}^+)과 물 분자간의 반응이 향상되어 페놀계 오염물질에 대해 반응성이 큰 자유 OH 라디칼(free OH radical, OH_f)의 생성이 촉진된다(반응 4).



[0060] 따라서, 페놀계 오염물질은 이산화티타늄 표면에 음이온이 흡착됨으로써 분해가 향상될 수 있다.

[0061] 불소 이온(F^-)이나 인산염(PO_4^{3-})과 유사하게, 중성인 비소 3가($\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$)의 산화로 생성된 비소 5가 음이온($\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$)은 이산화티타늄 표면에 흡착되어 이산화티타늄 표면의 OH기 또는 OH_2 기를 제거할 수 있다(반응 5).

[0062] $>\text{Ti}-\text{OH}_2^{(2/3)+}$ (or $>\text{Ti}-\text{OH}^{(1/3)-}$ + $\text{H}_2\text{AsO}_4^{\text{V}-}$ $\rightarrow$ $>\text{Ti}-\text{OAsO}_3^{\text{V}(7/3)-}$ + H_2O + 2H^+ (or H^+) (반응 5)

[0063] 이와 같은 조건에서, 가전자대의 정공은 물 분자와 주로 반응하여 자유 OH 라디칼을 생성한다. 따라서 비소 3가 가 있는 조건에서 자유 OH 라디칼에 대해 반응성이 큰 페놀계 오염물질의 분해가 빨라지게 된다.

[0064] 비소 3가가 존재하는 경우, 4-클로로페놀이 분해되는 과정에서 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 비소 3가의 산화로 생성된 비소 5가의 흡착을 확인하기 위하여 X선 광전자 분광법과 고해상도 투과 전자 현미경으로 표면을 분석하였다(도 2). 분석 결과, 도 2a에서와 같이, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착된 비소 5가를 나타내는 45.1 eV의 결합 에너지에서 피크(peak)가 나타났다. 또한 비소 5가가 흡착된 부분을 확인하기 위하여 고해상도 투과 전자 현미경을 이용하여 표면 분석을 한 결과 비소 5가는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 특정 부분이 아닌 전체적으로 고르게 흡착되어 있음을 확인하였다(도 2b).

[0065] 자유 OH 라디칼의 생성과 4-클로로페놀의 분해에 있어 비소 3가가 산화되어 생성된 비소 5가의 흡착 효과를 직접적으로 확인하기 위해, 비소 5가의 존재 유무에 따른 자유 OH 라디칼의 생성과 4-클로로페놀의 분해를 비교하였다(도 3). 자유 OH 라디칼 발생량은 쿠마린(coumarin)과 자유 OH 라디칼이 반응하여 생성된 쿠마린-OH 부가물(coumarin-OH adduct)인 7-하이드록시쿠마린(7-hydroxycoumarin)의 형광 방출 강도와 직접적으로 비례하는데, 도 3a에서 알 수 있는 바와 같이, 비소 5가가 존재할 때 7-하이드록시쿠마린의 형광 방출 강도가 증가하였다. 이는 비소 5가가 존재하는 조건에서 페놀계 오염물질에 대해 반응성이 큰 자유 OH 라디칼이 더 많이 발생한다는 것을 뜻한다. 또한, 도 3b에서 알 수 있는 바와 같이, 4-클로로페놀의 분해 역시 비소 5가가 존재할 때 증가하였고, 비소 3가를 넣었을 때와 비슷한 정도로 4-클로로페놀의 분해 속도가 증가하였다. 따라서, 비소 3가가 존재할 경우 4-클로로페놀의 분해가 향상되는 것은, 비소 3가가 산화되어 생성된 비소 5가가 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착됨으로써 자유 OH 라디칼의 생성이 촉진되었기 때문이다.

[0066] 3. 다양한 조건하 4-클로로페놀 분해에서의 비소 3가의 효과 확인

[0067] 비소 3가의 농도와 초기 pH(pH_i)에 따른 4-클로로페놀 분해 속도를 비교하였고, 실험 결과는 4-클로로페놀 분해에 대해 비소 3가가 있을 때의 유사일차속도상수(k) 값과 비소 3가가 없을 때의 유사일차속도상수 값의 상대적 비율(k_{rel})로 나타내어 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

pH _i	[As(III)](μm)	k without As(III)(min ⁻¹)	k with As(III)(min ⁻¹)	k _{rel} ^a
3.0	31.25	0.051(±0.004)	0.093(±0.001)	1.82
3.0	62.5	0.051(±0.004)	0.106(±0.007)	2.08
3.0	125	0.051(±0.004)	0.120(±0.013)	2.35
3.0	250	0.051(±0.004)	0.144(±0.009)	2.82
3.0	500	0.051(±0.004)	0.118(±0.008)	2.31
3.0	1000	0.051(±0.004)	0.086(±0.003)	1.69
4.5	250	0.035(±0.003)	0.127(±0.009)	3.63
6.0	250	0.035(±0.002)	0.107(±0.003)	3.06
9.0	250	0.040(±0.006)	0.117(±0.004)	2.93
10.5	250	0.055(±0.002)	0.074(±0.002)	1.35

[0069] ^ak_{rel} = (비소 3가가 있을 때의 k 값)/(비소 3가가 없을 때의 k 값). 실험 조건: [백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 광촉매] = 0.5 g L⁻¹, [4-클로로페놀] = 300 μM, and λ > 320 nm.

[0070] 비소 3가의 농도와 초기 pH에 따라 비소 3가의 긍정적 효과 정도에는 차이가 있었지만 진행한 모든 실험에서 비소 3가는 4-클로로페놀의 분해에 긍정적 효과를 나타내었다 (k_{rel} > 1). k_{rel} 값은 초기 pH가 같을 때, 비소 3가의 농도가 250 μM일 때까지 비소 3가의 농도가 증가할수록 증가하다가 그 후로는 감소하였다. 이는 비소 3가의 농도가 높아질수록 비소 3가와 4-클로로페놀이 같은 산화종과 경쟁하는 부정적인 효과가 증가하는 반면, 비소 3가의 산화로 생성된 비소 5가의 흡착(자유 OH 라디칼 생성)은 비소 5가의 농도가 250 μM 이상에서는 농도가 높

아지더라도 증가하지 않기 때문이다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 비소 5가의 흡착량은 비소 5가의 양이 증가할수록 증가하다가 250 μM 이상부터는 포화되는 것을 확인하였다. 따라서, 비소 3가의 농도는 4-클로로페놀의 분해에 있어 매우 중요한 요소이고, 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 4-클로로페놀의 농도가 300 μM 일 때 비소 3가의 최적의 농도는 250 μM 로 확인되었다.

[0071] 같은 농도의 비소 3가의 조건하에서 용액의 pH 또한 k_{rel} 값에 영향을 미치는데, 비소 3가가 산화되어 생성되는 비소 5가의 흡착은 pH에 따라 달라지는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 표면 전하와 비소 5가의 형태(speciation)에 영향을 받기 때문이다. 초기 pH 4.5에서 10.5까지는 초기 pH가 증가할수록 k_{rel} 값은 점차 감소하였다. 도 5a에서 알 수 있는 바와 같이, pH가 증가할수록 이산화티타늄의 표면 양전하는 감소하게 된다(반응 6과 7). 따라서 pH가 증가할수록 비소 3가가 산화되어 생성된 비소 5가 음이온의 흡착이 감소하게 되어, 자유 OH 라디칼의 생성이 감소하고, 결과적으로 4-클로로페놀에 대한 비소 3가의 긍정적 효과 정도(k_{rel})가 감소한다.

[0072]
$$>\text{Ti-OH}_2^{(2/3)+} \rightarrow >\text{Ti-OH}^{(1/3)-} + \text{H}^+ \quad (\text{pK}_{\text{a1}} = 3.9) \quad (\text{반응 } 6)$$

[0073]
$$>\text{Ti-OH}^{(1/3)-} \rightarrow >\text{Ti-O}^{(4/3)-} + \text{H}^+ \quad (\text{pK}_{\text{a2}} = 8.7) \quad (\text{반응 } 7)$$

[0074] 초기 pH가 4.5부터 10.5에서 얻어진 결과와는 대조적으로, 낮은 pH(백금이 표면에 담지된 이산화티타늄의 표면 전하가 더 양전하인 상태)가 비소 5가 음이온을 흡착하는데 더 나은 조건이지만, 초기 pH가 3.0인 경우에는 초기 pH가 4.5인 경우에 비해 k_{rel} 값이 더 작은 것을 확인하였다. 이는 pH에 따른 비소 5가의 형태(speciation) 때문이다. 비소 5가는 pH가 4 이상일 때 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{V-}$, HAsO_4^{V2-} 및 AsO_4^{V3-} 같은 음이온 형태로 존재하지만, pH가 4 이하에서는 중성 형태인 H_3AsO_4^V 로 존재할 수 있고, 그 비율은 pH가 낮아짐에 따라 증가한다(도 5b). 중성의 전하를 띄는 비소 5가(H_3AsO_4^V)는 pH 3에서 양전하를 띄는 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 잘 흡착되지 않기 때문에 초기 pH 3에서의 4-클로로페놀 분해에 대한 비소 3가의 긍정적 효과 정도(k_{rel})는 초기 pH 4.5에서 보다 낮았다.

[0075] 또한, 백금이 담지되지 않은 이산화티타늄을 이용한 4-클로로페놀 분해에 있어 비소 3가의 효과를 비소 3가의 농도에 따라 확인하였다(도 6a). 도 6a에서 알 수 있는 바와 같이, 백금이 담지되지 않은 이산화티타늄에서도 4-클로로페놀의 분해에 대한 비소 3가의 긍정적인 효과는 나타났지만 비소 3가의 농도가 낮을 경우로 제한되었다($[\text{As(III)}] \leq 250 \mu\text{M}$). 비소 3가의 농도가 500 μM 이상일 때에는 4-클로로페놀의 분해가 비소 3가에 의해 저해되는 것을 확인하였다. 백금이 담지되지 않은 이산화티타늄에서 비소 3가의 농도가 500 μM 이상일 때 4-클로로페놀의 분해에 대한 비소 3가의 저해 효과는, 백금이 담지되지 않은 이산화티타늄의 낮은 비소 산화 활성 때문이라는 것을 확인하였다. 도 6b에서 알 수 있는 바와 같이, 비소 3가의 농도가 낮은 경우(250 μM 이하) 15분 안에 비소 3가가 완전히 산화되었지만, 500 μM 이상일 때에는 15분 안에 비소 3가가 완전히 산화되지 않았고 상당한 양의 비소 3가가 남아있는 것을 확인하였다. 이 경우 잔류하는 비소 3가가 4-클로로페놀과 산화종을 두고 지속적으로 경쟁을 하기 때문에 500 μM 이상의 비소 3가가 있는 경우 4-클로로페놀의 분해가 저해되었다. 반면, 도 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄에서는 비소 3가의 농도가 1 mM일 때에도 15분 이내에 모든 비소 3가가 비소 5가로 산화되는 것을 확인할 수 있다. 이산화티타늄 표면에 담지된 백금은 전도대의 전자(e_{CB}^-)와 가전자대의 정공(h_{VB}^+)간의 재결합을 막아 전도대의 전자를 산소 분자로 빠르게 전달시킬 수 있다. 따라서, 백금이 표면에 담지되지 않은 이산화티타늄보다 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄에서 더 많은 산화종이 생성될 수 있다. 뿐만 아니라, 이산화티타늄 표면에 담지된 백금은 비소 4가(비소 3가의 산화로 생성된 중간 생성물)와 전도대의 전자(e_{CB}^-)간의 반응, 즉 비소 4가가 비소 3가로 다시 환원되는 반응을 방지함으로써 빠르게 비소 3가를 비소 5가로 산화시킬 수 있다. 이러한 두 가지의 백금 효과에 의해 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄에서 비소 3가가 비소 5가로 빠르게 산화될 수 있다. 이는 자유 OH 라디칼의 발생을 유도하는 비소 3가의 산화(비소 5가의 표면 흡착)를 빠르게 할 뿐만 아니라 비소 3가가 4-클로로페놀과 산화종에 대해 경쟁하는 시간을 감소시킴으로써 고농도의 비소 3가가 있는 조건에서도 비소 3가가 4-클로로페놀의 분해에 긍정적 영향을 미칠 수 있다.

[0076]

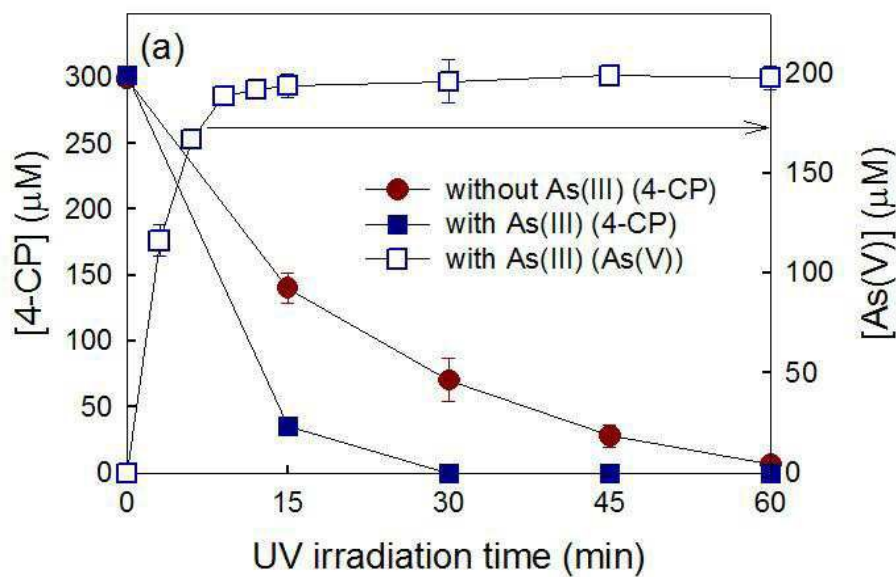
4. 지속적인 4-클로로페놀과 비소 3가의 동시 산화 확인

[0077]

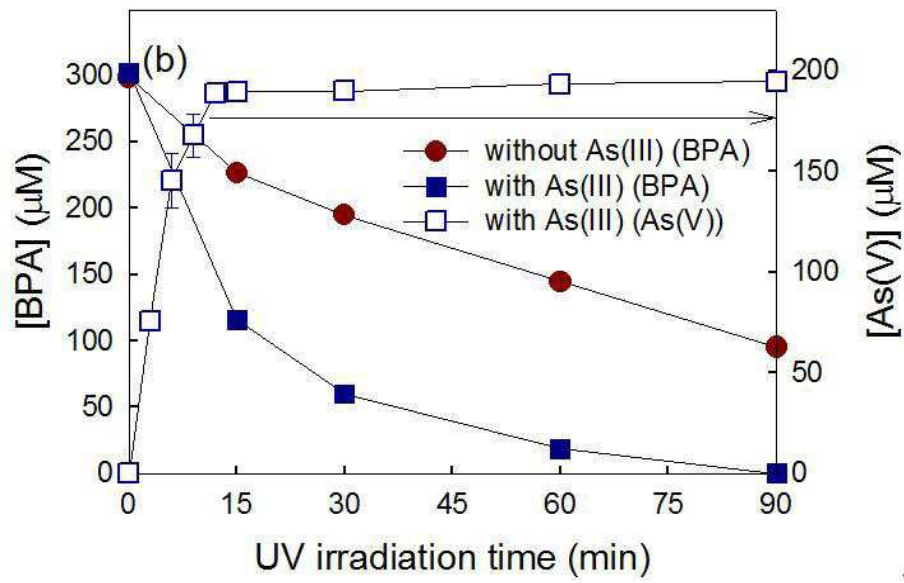
4-클로로페놀과 비소 3가의 동시 산화 프로세스의 현장 적용성을 확인하기 위해, 30분마다 4-클로로페놀만 주입하거나 4-클로로페놀과 비소 3가를 함께 반응기에 반복 주입하였다. 도 8a에서 알 수 있는 바와 같이, 비소 3가가 존재하지 않을 때에는 4-클로로페놀의 분해 효율이 사이클이 진행될수록 점차 감소하였다(초기 효율은 72%, 5사이클 후 효율은 18%). 이는, 4-클로로페놀의 산화로 생성된 분해 부산물이 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착됨으로써 산화종에 의해 추가적으로 산화되더라도, 전도대의 전자(e_{CB}^-)에 의해 쉽게 환원됨으로써 더 분해되지 않고 산화종을 지속적으로 소모하기 때문이다. 그러나, 도 8b에서 알 수 있는 바와 같이, 첫 사이클에 250 μ M의 비소 3가를 주입한 경우 4-클로로페놀은 모든 사이클에서 거의 완전히 분해가 되었고, 비소 3가 또한 첫 사이클에서 완전히 산화되었음을 확인하였다. 더욱이, 도 8c 및 도 8d에서 알 수 있는 바와 같이, 각 사이클마다 4-클로로페놀과 비소 3가를 모두 주입한 경우, 비소 3가 주입량이 고농도(250 μ M, 산업폐수에 존재하는 수준의 농도, 도 8c)일 때뿐만 아니라 저농도(30 μ M, 자연수에 존재하는 수준의 농도, 도 8d)일 때에도 4-클로로페놀과 비소 3가가 각 사이클마다 거의 모두 동시에 산화됨을 확인하였다. 이는, 백금이 표면에 담지된 이산화티타늄 표면에 흡착한 비소 5가가 4-클로로페놀의 산화로 생성된 분해 부산물들의 흡착을 막아 분해 부산물에 의한 산화종 소모를 방지하였기 때문이다. 따라서, 비소 3가를 주입한 경우, 각 사이클 내내 안정적인 4-클로로페놀의 분해 효율을 나타내었다.

도면

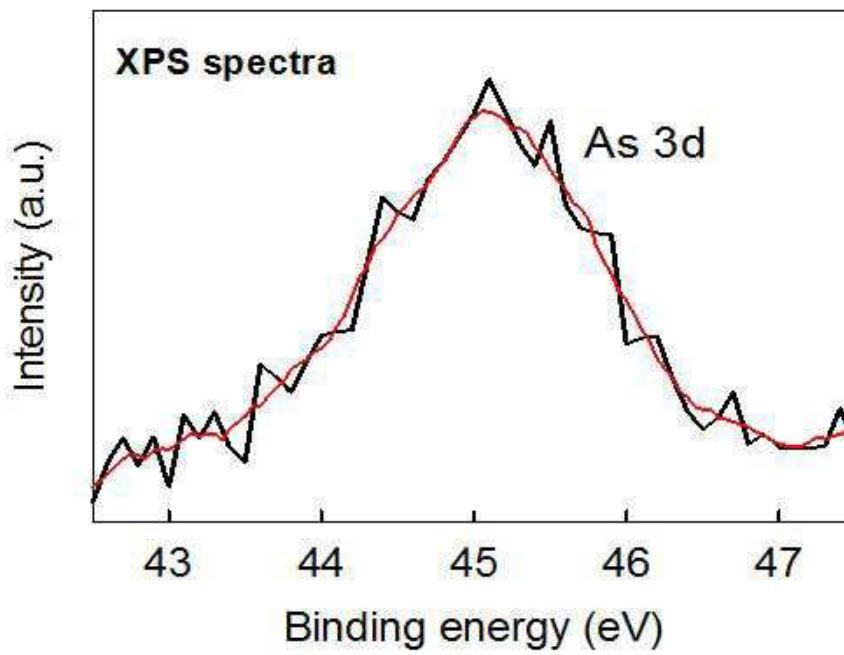
도면1a



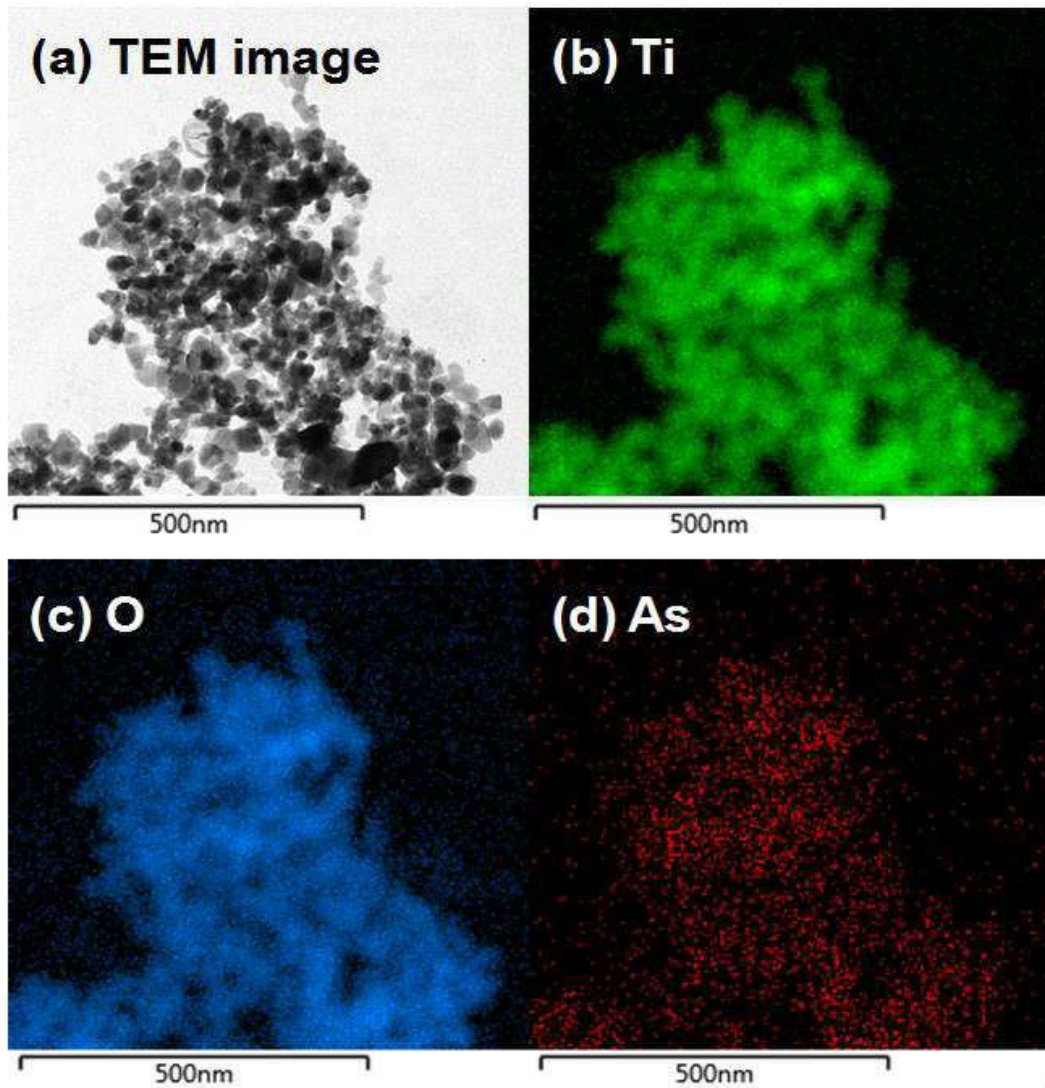
도면1b



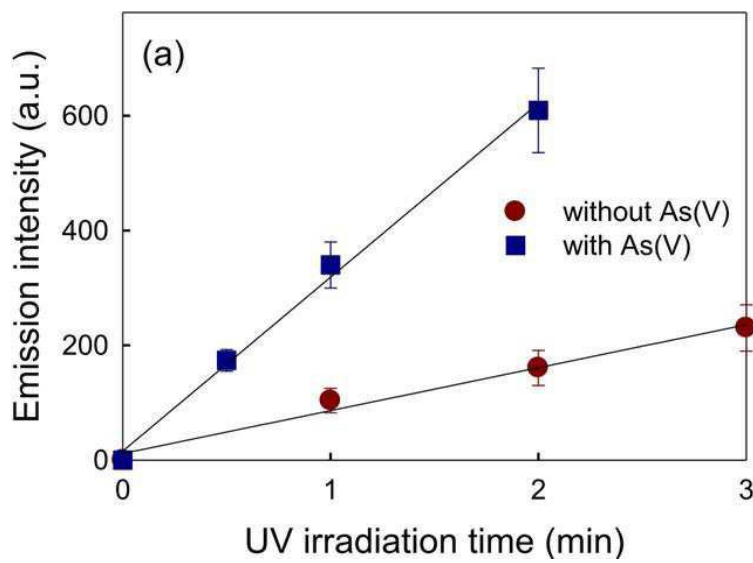
도면2a



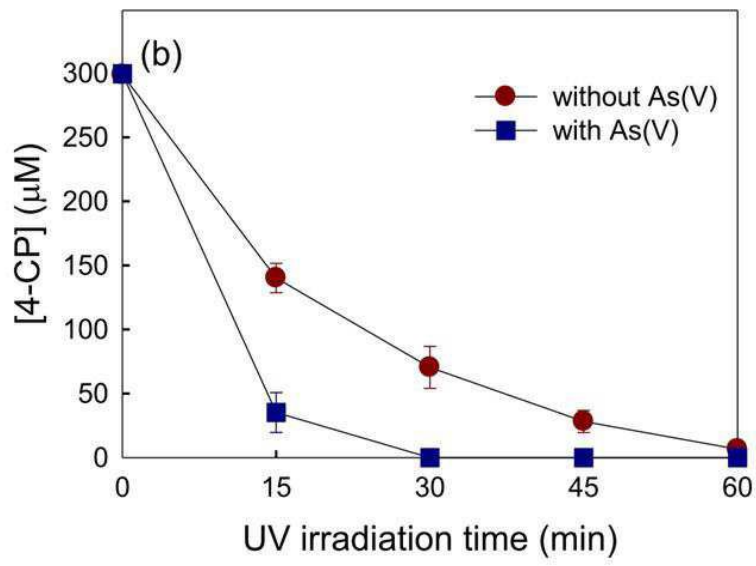
도면2b



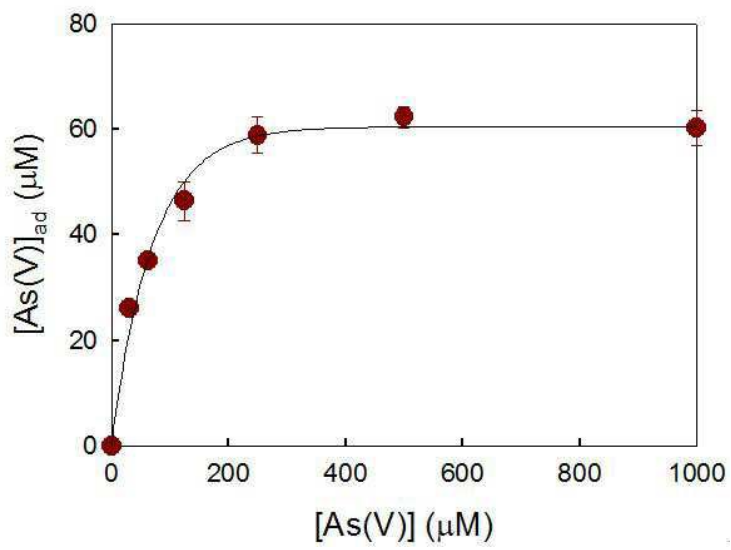
도면3a



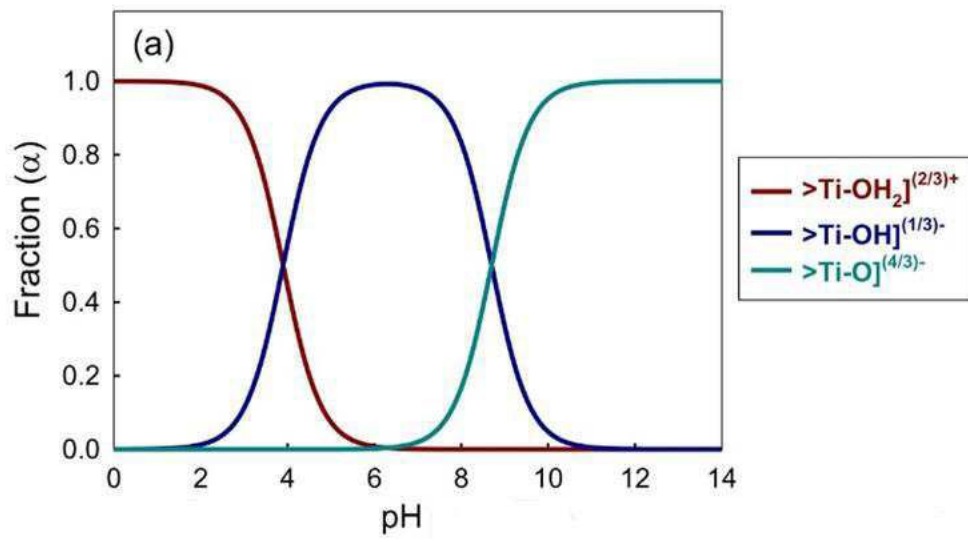
도면3b



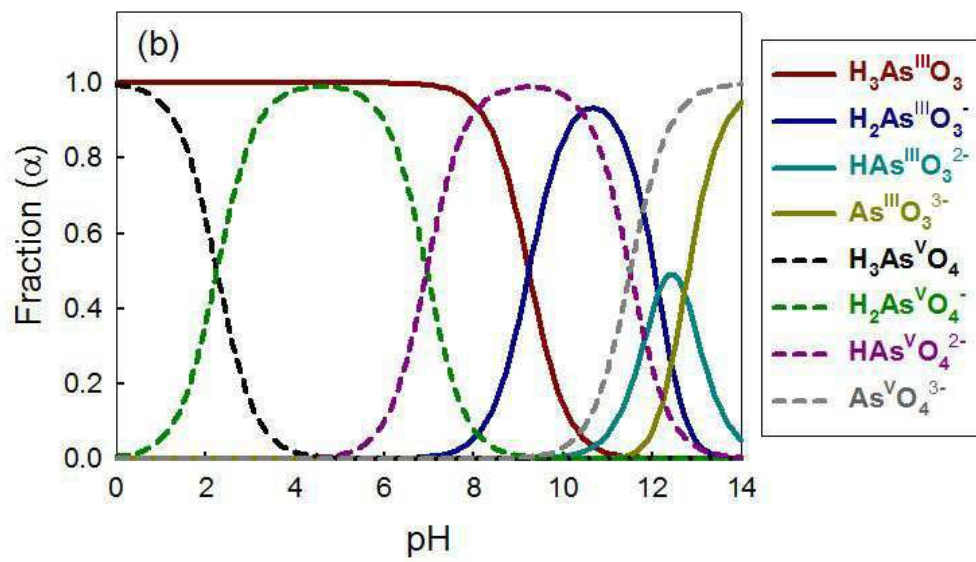
도면4



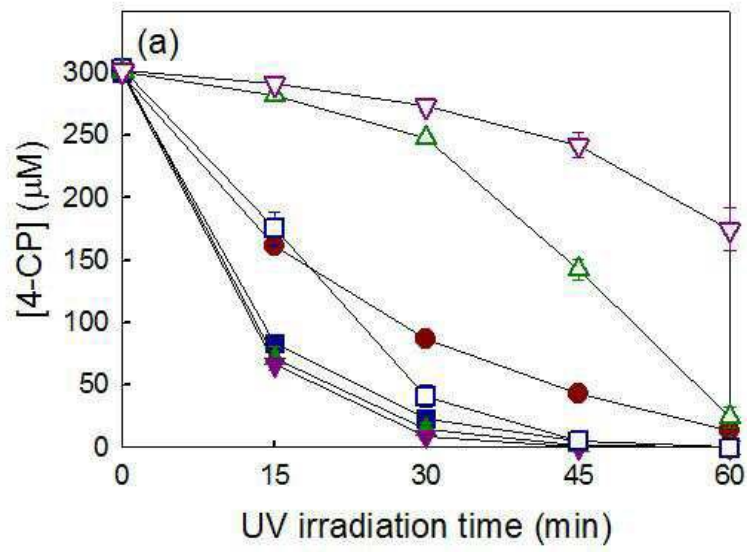
도면5a



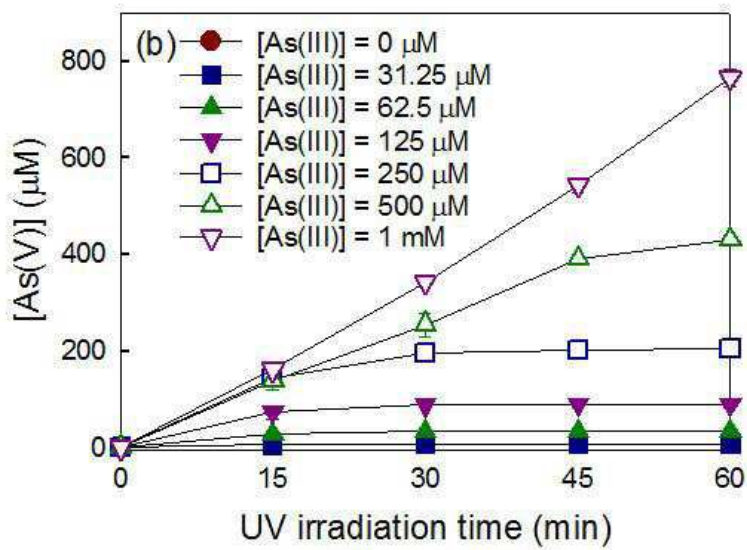
도면5b



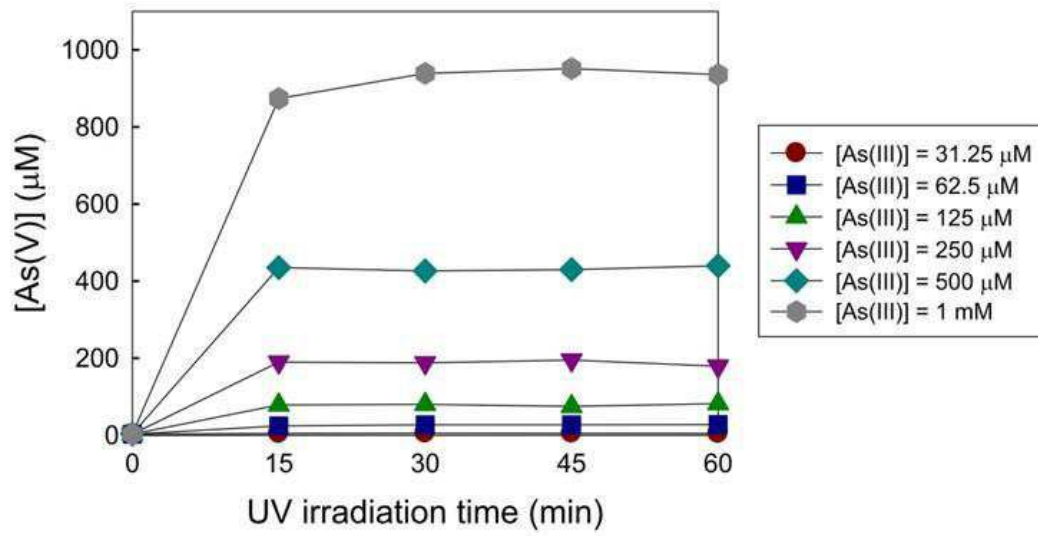
도면6a



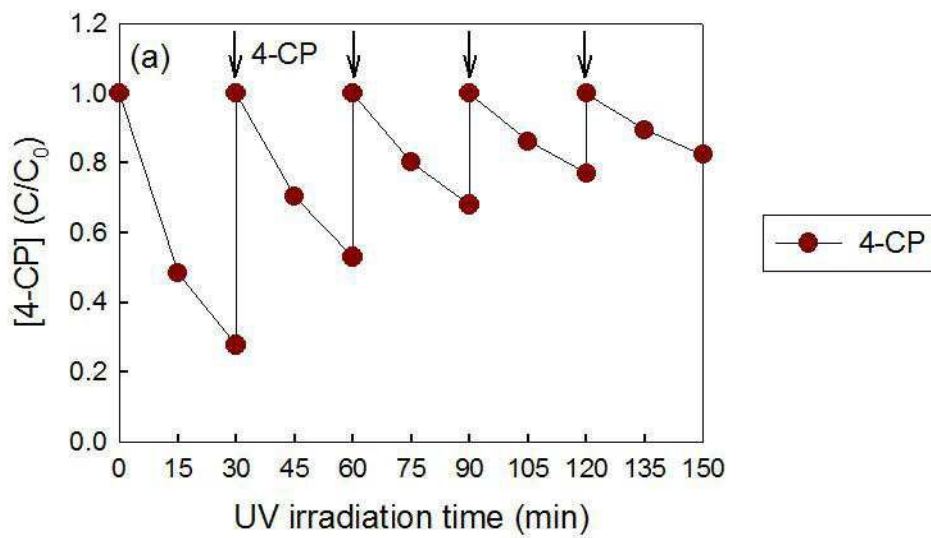
도면6b



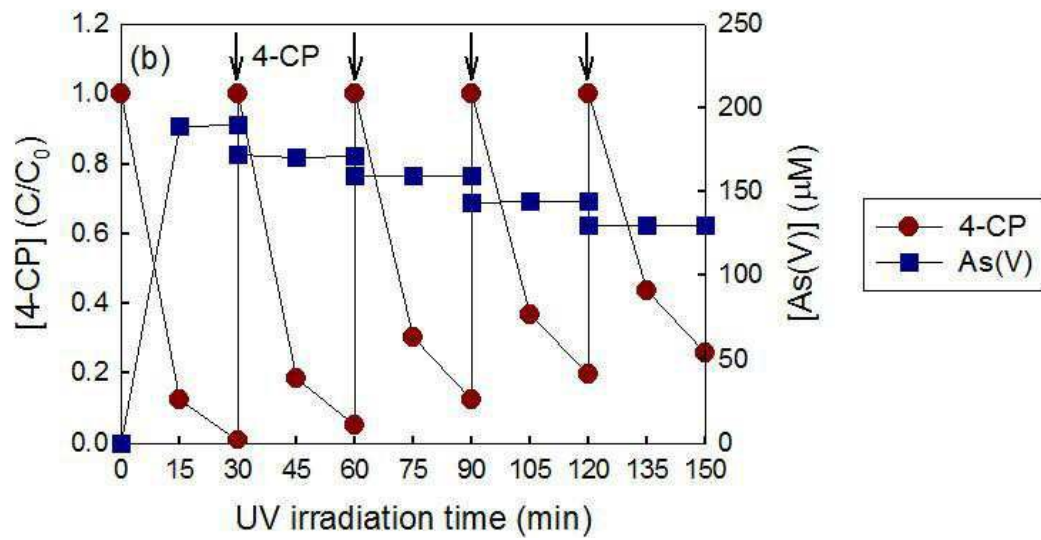
도면7



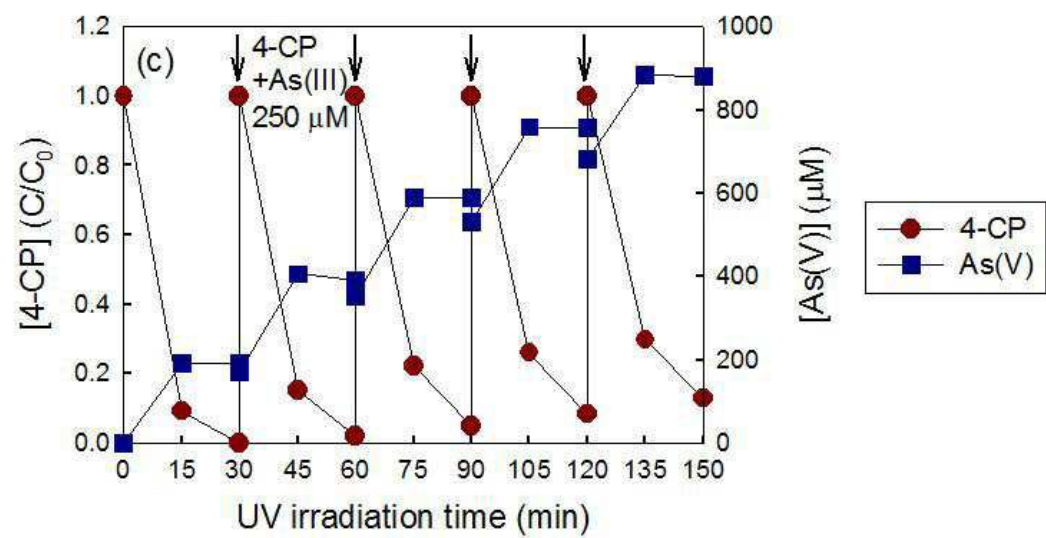
도면8a



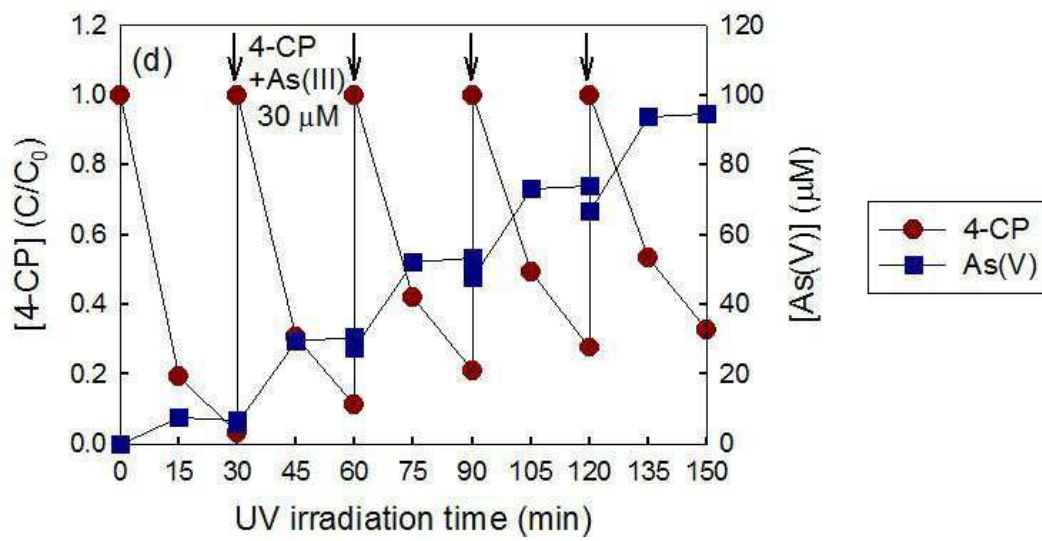
도면8b



도면8c



도면8d



도면9

