(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월31일
(11) 등록번호 10-1944523
(24) 등록일자 2019년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 23/83* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 23/83 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0157204
(22) 출원일자 2017년11월23일
심사청구일자 2017년11월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110063745 A*
KR1020170003152 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이창하
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김학현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김준규

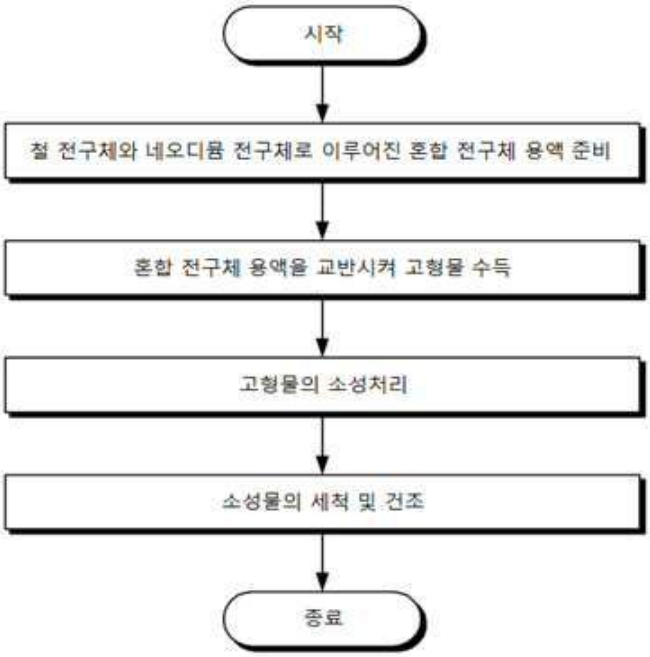
(54) 발명의 명칭 **중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용매에 철 전구체와 네오디뮴 전구체를 투입하고 교반하는 단계; 상기 교반된 혼합 전구체 용액을 교반하여 용매를 증발시켜 고형물을 수득하는 단계; 상기 고형물을 소성하여 소성물을 준비하는 단계; 및 상

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



기 소성물을 세척한 후 건조하여 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계를 포함하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따라 제조된 촉매의 경우 중성 pH 영역에서 수산화 라디칼과 같은 강력한 산화력을 가진 활성산화제를 생산하여 수중 난분해성 유기 오염물질을 효과적으로 처리할 수 있는 장점이 있다.

또한, 본 발명에 따라 제조된 촉매의 경우 자성을 띄기 때문에 수계에서 촉매의 분리가 용이하며, 불균일계 촉매는 입자의 표면에서 화학 반응이 진행되기 때문에 중성 pH 영역에서 철 슬러지 생성을 최소화 시킬 수 있어 에너지 소요 비용을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류
C02F 1/725 (2013.01)
C02F 2305/026 (2013.01)

(72) 발명자
서지원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
정형진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최재민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485014624
부처명 환경부
연구관리전문기관 한국환경산업기술원
연구사업명 환경산업선진화기술개발사업
연구과제명 생물독성 오염물질의 제어를 위한 다중금속계 펜톤촉매 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2017.04.20 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

용매에 철 전구체와 네오디뮴 전구체를 투입하고 교반하는 단계;

상기 교반된 혼합 전구체 용액을 교반하여 용매를 증발시켜 고형물을 수득하는 단계;

상기 고형물을 소성하여 소성물을 준비하는 단계; 및

상기 소성물을 세척한 후 건조하여 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계

를 포함하며,

상기 교반된 혼합 전구체 용액은,

철 전구체와 네오디뮴 전구체가 (3 ~ 6) : 1의 몰비로 포함된 것을 특징으로 하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 철 전구체는,

철(Ⅲ)아세틸아세테이트, 브롬화철(Ⅲ), 염화철(Ⅲ), 염화철(Ⅲ)·6수화물, 철(Ⅲ)페로시아니드, 불화철(Ⅲ), 불화철·3수화물, 질산철(Ⅲ)·9수화물, 옥살산 철(Ⅲ)·6수화물, 산화철(Ⅲ), 과염소산철(Ⅲ)·수화물, 인산철(Ⅲ)·2수화물, 인산철(Ⅲ)·4수화물, 철(Ⅲ)프탈로시아닌염화물, 황산철(Ⅲ)·수화물 및 철(Ⅲ)p-톨루엔술포네이트·6수화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

네오디뮴 전구체는,

염화네오디뮴, 질산네오디뮴, 황산네오디뮴 및 산화네오디뮴으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 고형물을 수득하는 단계는,

교반된 혼합 전구체 용액을 60 내지 80℃에서 8 내지 12시간 동안 100 내지 300 rpm으로 교반하여 용매를 증발시켜 고형물을 수득하는 것을 특징으로 하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 소성물을 준비하는 단계는,

고형물을 500 내지 600℃에서 2 내지 4시간 동안 소성하여 소성물을 준비하는 것을 특징으로 하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계는,

소성물을 세척한 후 50 내지 70℃에서 8 내지 16시간 동안 건조하여 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 것을 특징으로 하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중성 pH 영역에서 수중 난분해성 유기 오염물질을 산화 분해할 수 있고, 수처리 후 회수가 용이한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고도산화기술(Advanced Oxidation Technology; 'AOT')은 강력한 산화력(E° (·OH/OH^{-})= 2.8 V_{SHE})을 가지는 활성산화종인 수산화라디칼(·OH)을 생산하여 수중 난분해성 유기 오염물질을 비 선택적으로 빠르게 산화 분해시킬 수 있는 수처리 기술이다.

[0003] 이러한 고도산화기술 공법에는 화학제 및 촉매를 활용하는 기술, 광화학적 방법을 활용하는 기술, 전기화학적 방법을 활용하는 기술 등이 있으며, 현재 수처리 공정에 적용되고 있다.

[0004] 이러한 수처리 공정 중 2가철 염과 과산화수소를 이용하는 펜톤 산화 공정은 산성 pH 영역에서만 반응이 가능한 제한적인 수처리 공정으로써, 반응 전·후 pH 조절제를 주입해야하는 등 부대비용이 많이 발생하는 단점이 있다.

[0005] 또한, 중성 pH 영역에서는 다량의 철 슬러지($Fe(OH)_3$ 등)를 생성시키기 때문에 반응 후 철 슬러지의 처리를 위한 추가적인 비용이 필요한 실정이다.

[0006] 한편 최근 연구에 따르면 중성 pH 영역에서는 수산화라디칼(·OH) 보다 산화력이 낮은 4가철 화합물(Ferry ion)을 생성시키기 때문에 실제 폐수 처리에 적용하기에 어려움이 있다.

[0007] 따라서, 제한적인 반응 pH 영역과 철 슬러지 생성 등의 문제들을 해결할 수 있는 새로운 기술개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1746185호(2017.06.12. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 중성 pH 영역에서도 수산화라디칼을 생성할 수 있어 수처리가 가능하며, 별도의 pH 조절제를 첨가할 필요가 없고, 또한 자성을 띄고 있어 자석으로 쉽게 회수가 가능한 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 용매에 철 전구체와 네오디뮴 전구체를 투입하고 교반하는 단계; 상기

교반된 혼합 전구체 용액을 교반하여 용매를 증발시켜 고형물을 수득하는 단계; 상기 고형물을 소성하여 소성물을 준비하는 단계; 및 상기 소성물을 세척한 후 건조하여 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계를 포함하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따라 제조된 촉매의 경우 중성 pH 영역에서 수산화 라디칼과 같은 강력한 산화력을 가진 활성산화제를 생산하여 수중 난분해성 유기 오염물질을 효과적으로 처리할 수 있는 장점이 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따라 제조된 촉매의 경우 자성을 띄기 때문에 수계에서 촉매의 분리가 용이하며, 불균일계 촉매는 입자의 표면에서 화학 반응이 진행되기 때문에 중성 pH 영역에서 철 슬러지 생성을 최소화 시킬 수 있어 에너지 소요 비용을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명인 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도;

도 2는 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매의 자성력을 나타낸 도면;

도 3은 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매와 대조군(Fe_2O_3)의 메틸렌블루 분해능을 나타낸 도면; 및

도 4는 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매와 대조군(Fe_2O_3)의 수중 난분해성 유기 오염물질에 대한 산화반응 메커니즘을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명인 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명의 발명자들은 종래 산성 pH 영역에서 폐수 처리시 발생하는 문제점을 해결하기 위해 연구 개발 하던 중, 철 전구체와 네오디뮴 전구체를 이용하여 펜톤 산화처리용 촉매를 제조할 경우 수계에서 촉매의 분리가 용이하고 중성 pH 영역에서 수산화 라디칼과 같은 강력한 산화력을 가진 활성산화제를 생산하여 수중 난분해성 유기 오염물질을 효과적으로 처리할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0016] 본 발명은 용매에 철 전구체와 네오디뮴 전구체를 투입하고 교반하는 단계; 상기 교반된 혼합 전구체 용액을 교반하여 용매를 증발시켜 고형물을 수득하는 단계; 상기 고형물을 소성하여 소성물을 준비하는 단계; 및 상기 소성물을 세척한 후 건조하여 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계를 포함하는, 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 철 전구체는 철(Ⅲ)아세틸아세테이트, 브롬화철(Ⅲ), 염화철(Ⅲ), 염화철(Ⅲ)·6수화물, 철(Ⅲ)페로시아니드, 불화철(Ⅲ), 불화철·3수화물, 질산철(Ⅲ)·9수화물, 옥살산 철(Ⅲ)·6수화물, 산화철(Ⅲ), 과염소산철(Ⅲ)·수화물, 인산철(Ⅲ)·2수화물, 인산철(Ⅲ)·4수화물, 철(Ⅲ)프탈로시아닌염화물, 황산철(Ⅲ)·수화물 및 철(Ⅲ)p-톨루엔술포네이트·6수화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 네오디뮴 전구체는 염화네오디뮴, 질산네오디뮴, 황산네오디뮴 및 산화네오디뮴으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상기 교반된 혼합 전구체 용액은 철 전구체와 네오디뮴 전구체가 (3 ~ 6) : 1의 몰비로 포함된 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 구체적으로, 교반된 혼합 전구체 용액에 철 전구체와 네오디뮴 전구체가 3 : 1 미만의 몰비로 포함될 경우 중성 영역 pH에서의 촉매 활성이 감소하는 문제점이 있으며, 교반된 혼합 전구체 용액에 철 전구체와 네오디뮴 전구체가 6 : 1을 초과하는 몰비로 포함될 경우 자성이 감소하여 회수가 용이하지 못한 문제점이 있는 바 철 전구체와 네오디뮴 전구체가 (3 ~ 6) : 1의 몰비로 포함되는 것이 바람직하며, 특히 중성 영역 pH에서의 촉매 활성과 자성이 높아 반응 효율이 높으며, 회수가 용이한 점을 고려하였을 때 철 전구체와 네오디뮴 전구체가 5 : 1의

몰비로 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0021] 상기 고형물을 수득하는 단계는 교반된 혼합 전구체 용액을 60 내지 80℃에서 8 내지 12시간 동안 100 내지 300 rpm으로 교반하여 용매를 증발시켜 고형물을 수득하는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 상기 소성물을 준비하는 단계는 고형물을 500 내지 600℃에서 2 내지 4시간 동안 소성하여 소성물을 준비하는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 상기 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계는 소성물을 세척한 후 50 내지 70℃에서 8 내지 16시간 동안 건조하여 철·네오디뮴 산화물을 제조하는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 상기 철·네오디뮴 산화물은 $FeNdO_X$로 표시할 수 있으며, x는 3 내지 4의 정수이다.

[0025] 상기 철·네오디뮴 산화물은 자성체이므로 수처리 후 촉매의 회수가 용이하다(도 2 참조).

[0026] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명인 중성 pH 영역에서 활성화 가능한 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매 제조방법을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0027] **<실시예 1> 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매의 합성**

[0028] 메탄올 용매에 질산철(Ⅲ)·9수화물($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)과 질산네오디뮴·6수화물($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)을 각각 0.5 M와 0.1 M의 농도(몰비, 5 : 1)로 투입하여 500 rpm으로 교반하여 혼합 전구체 용액을 준비하였다.

[0029] 혼합 전구체 용액을 70℃에서 12시간 동안 200 rpm으로 가열 자석 교반기로 교반하여 메탄올 용매를 완전히 증발시키고 고형물을 얻었다.

[0030] 수득한 고형물에 남아있는 유기물을 제거하기 위하여 3시간 동안 전기로로 550℃에서 소성시켰다.

[0031] 소성물을 증류수로 촉매를 세 번 세척하였고, 60℃ 건조기에서 12시간 동안 건조시켰다. 이 과정을 통하여 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매인 철·네오디뮴 산화물을 제조하였다.

[0032] **<실험예 1> 수중 난분해성 유기 오염물질의 분해능 평가**

[0033] 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매의 수중 난분해성 유기 오염물질에 대한 분해능력을 평가하기 위해 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매/과산화수소 시스템을 도입하여 메틸렌블루(Methylene blue; 이하 'MB')의 분해능을 평가하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0034] 구체적으로, 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매/과산화수소 시스템의 조건은 하기와 같다.

[0035] - 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매와 대조군(Fe_2O_3)의 주입농도: 3.0 g/ℓ

[0036] - 과산화수소(H_2O_2)의 주입농도: 10 mM

[0037] -MB의 초기농도: 0.5 mg/ℓ

[0038] - 반응시간: 120분

[0039] -pH 영역: 중성(pH = 7)

[0040] 도 3을 참조하면, 중성 pH 영역에서 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매($FeNdO_X$, 실시예)는 120분이 경과하였을 때 거의 대부분의 MB가 분해됨을 알 수 있으나, 대조군(Fe_2O_3)의 경우 MB의 분해가 거의 이루어지지 않았는 바, 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매($FeNdO_X$, 실시예)는 대조군(Fe_2O_3)에 비해 MB를 쉽게 분해하는 것으로 나타났다.

[0041] 구체적으로, 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매($FeNdO_X$, 실시예)에는 30분이 경과하였을 때 MB의 흡광도 변화율인 C/C_0(시간이 지남에 따른 MB의 농도/초기 MB의 농도)의 값이 0.4를 나타내었고, 120분이 경과하였을 때 거의 대부분의 MB가 분해되어 C/C_0 값이 0에 가까움으로써 중성 pH 영역에서도 대부분의 MB가 분해되었음을 확인할 수 있었다. 이는, 대조군(Fe_2O_3)에 비해 강한 수산화라디칼(·OH)이 발생되어 중성 pH 영역에서도 MB에 대한 우수한 분해능을 나타낼 수 있음을 시사한다.

[0042] **<실험예 2> 반응메카니즘 분석**

[0043] 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매의 수중 난분해성 유기 오염물질의 산화반응 메커니즘을 분석하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

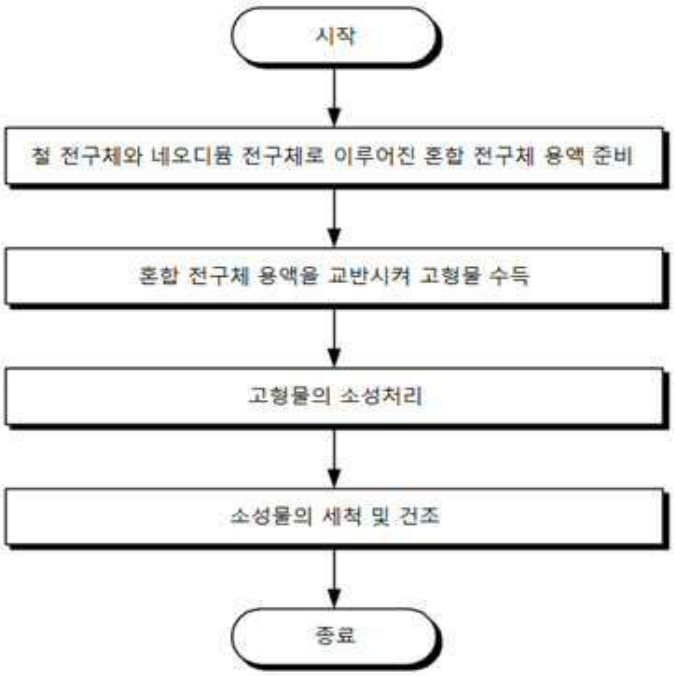
[0044] 구체적으로, 도 4를 참조하면, 대조군(Fe_2O_3)과 같은 일반적인 산화철 촉매의 경우 중성 pH 영역에서는 2전자 전달 반응에 의해 과산화수소가 분해되어 물과 산소를 만들기 때문에 수중 난분해성 유기 오염물질들을 산화 분해시키지 못함을 메카니즘을 통해 확인할 수 있다.

[0045] 반면에, 본 발명에 따라 제조된 자성체 불균일계 펜톤 산화처리용 촉매($FeNdO_X$, 실시예)의 경우 중성 pH 영역에서 1전자 전달 반응에 의한 과산화수소의 분해반응을 통하여 수산화라디칼(·OH)를 생성시킬 수 있고, 생성된 수산화라디칼(·OH)은 수중 난분해성 유기 오염물질과 반응하여 산화 분해 산물을 만들어 낼 수 있어, 중성 pH 영역에서도 효율적으로 수중 난분해성 유기 오염물질을 분해할 수 있음을 메커니즘을 통해 확인하였다.

[0046] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

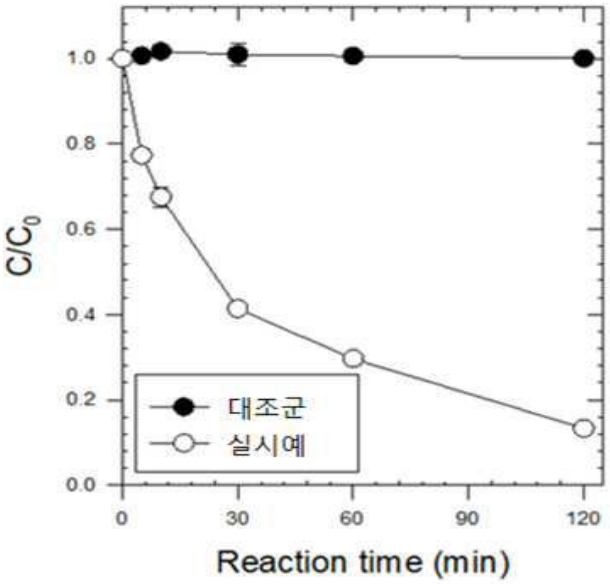
도면1



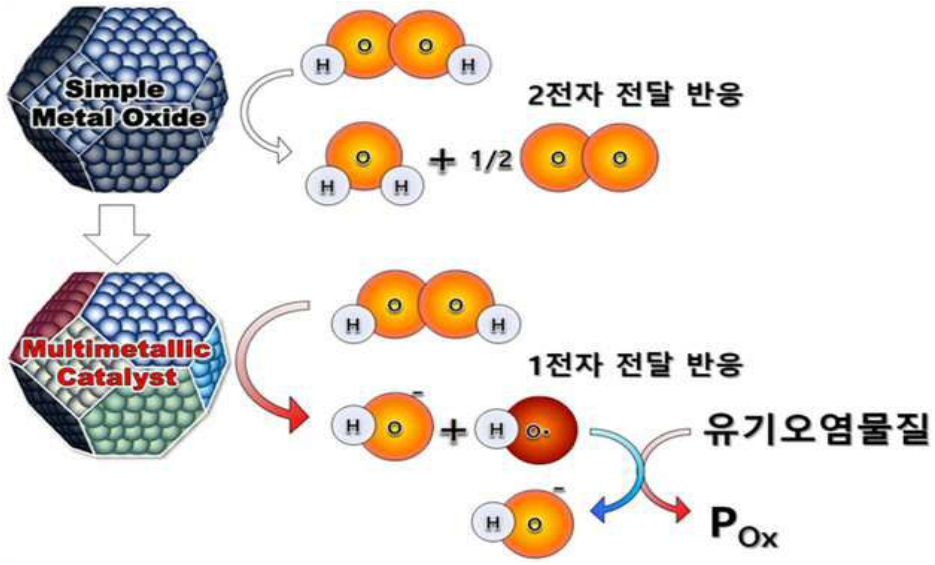
도면2



도면3


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
C/C0
0
30
60
90
120
Reaction time (min)
대조군
실시예

도면4


Simple Metal Oxide
2전자 전달 반응
+ 1/2
Multimetallic Catalyst
1전자 전달 반응
유기오염물질
POx