(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0011470
(43) 공개일자 2015년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/58 (2006.01) *C02F 1/70* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0086423
(22) 출원일자 2013년07월23일
심사청구일자 2013년07월23일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
고장면
대전광역시 유성구 덕명로 63 (덕명동, 하우스토리네오미아아파트) 101동 1802호
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

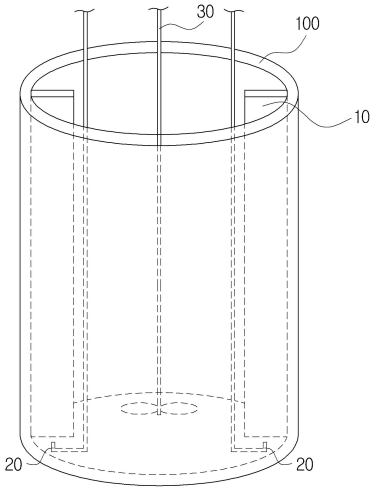
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **수중 질산성 이온 제거용 처리장치**

(57) 요 약

본 발명은 수중 질산성 이온의 제거를 위한 수처리 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012-0323
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 한밭대학교
연구사업명 산학연공동기술개발콘소시엄
연구과제명 수중 질산성 이온제거를 위한 다면적 복합 금속 촉매 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한밭대학교
연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

폐수처리 반응조와, 상기 폐수처리 반응조의 내주면에 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체로 이루어진 방해판이 구비되며, 상기 방해판의 하부에 수소를 주입하기 위한 수소주입구를 포함하고, 상기 방해판에서 와류가 형성되면서 질산성 이온과 반응되도록 폐수를 교반하기 위한 교반기를 구비하는 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 방해판은 2 ~ 10개가 구비되는 것인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 방해판은 짝수개로 구비되며, 두 개의 방해판이 서로 대면되는 위치에 형성되는 것인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 방해판의 폭은 반응기 직경의 1/2 ~ 1/20이고, 길이는 반응조 내 폐수의 높이와 동일 또는 유사한 것인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 금속지지체에, 팔라듐화합물 및 구리화합물이 도금 또는 코팅된 것인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 금속지지체는 구리, 팔라듐, 스테인레스, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 니오븀 및 카본 지지체에서 선택되는 것인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 팔라듐화합물은 질산팔라듐, 염화팔라듐에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 구리화합물은 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루콘산구리, 젖산구리 및 황산구리에서 선택되는 어느 하나 이상인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 팔라듐 지지체에, 구리화합물이 도금 또는 코팅된 것인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 구리화합물은 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루콘산구리, 젖산구리 및 황산구리에서 선택되는 어느 하나 이상인 수중 질산성 이온 제거용 처리장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수중 질산성 이온의 제거를 위한 수처리 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 하천, 댐, 호수, 저수지, 기타 인공으로 조성된 담수 등의 내수면은 물론 바닷물인 해수 내에 용존되어 있는 질소화합물의 존재 및 이의 제거는 환경적으로나 사회적으로나 큰 이슈가 되고 있다. 이들 질소화합물은 유기성 질소, 암모니아성 질소 그리고 아질산성 질소를 포함한 질산성 질소 등이 있다.

[0003] 수중 질소는 하천, 호소 등의 지표수뿐만 아니라 지하수를 오염시켜 지하 생태계를 교란시키고, 상수중의 암모니아는 정수처리공정에서 살균제 염소요구량을 증가 시킬 뿐만 아니라 악취 등의 원인이 되어 수돗물의 수질을 떨어뜨려 수돗물에 대한 신뢰를 떨어뜨릴 수 있다.

[0004] 이러한 질소 화합물들은 내수면은 물론 해수면에 유입되면서 부영양화로 인하여 수질 악화에 크게 기여하고 있는 실정이다. 특히 질산성 질소는 그 화학적 특성 때문에 한번 오염된 지하수는 자연적인 회복이 거의 불가능하다. 또한 수돗물이나 지하수등의 음용수에 질산성 질소가 높은 농도로 존재할 경우 생체 내에서 환원균에 의거 아질산염으로 환원되어, 유아의 경우 혈액 중의 헤모글로빈과 반응하여 산소운반기능이 없는 methmoglobin을 형성시키기 때문에 산소의 운반능력을 저하시켜 결국 파랗게 질식해 가는 청색증(cyanosis)을 유발한다고 알려져 있다. 더욱이 고농도의 질산성 질소는 체내에서 타액효소에 의해 환원되어 아질산성 질소 이온으로 변환되고, 이것은 2차 또는 3차 아민과 반응하여 발암 전구물질 중의 하나인 나이트로소아민(nitrosoamine) 화합물을 생성하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 정부는 이에 대한 대책으로 수중 질소 오염 배출원을 제어하는 방향으로 환경정책을 수정하였으며, 이에 따라 지난 1996년 1월 1일부터 방류수 수질기준(수질 환경 보전법 제8조 및 동법 시행 규칙 제8조)에 질소와 인 항목을 추가하여 대청호와 팔당호 상수원 수질 보전 특별대책지역과 낙동강 유역의 수질 1 ~ 4종 사업장에 대하여 질소와 인 배출 허용기준(청정지역: TN 30mg/L, TP 4mg/L, 기타지역: TN 60mg/L, TP 8mg/L) 규제를 시행하였으며, 2003년 1월 1일부터는 전국의 수질 1 ~ 5종 전 배출업소로 규제대상을 확대 시행하고 있다.

[0006] 종래의 수중 질산성 이온의 제거방법으로는 생물학적 탈질법, 음이온 교환수지에 의한 이온교환법, 역삼투법 그리고 전기화학적 제거를 위한 촉매 이용법 등이 있다. 현재 수중 질소를 처리하는 대부분의 기술은 생물학적 처리에 기본을 두고 있다. 그러나 생물학적 처리는 처리된 물속에 생물독성 물질이 포함되어 있거나, 경제성이 낮은 단점이 있으며, 또한 별도로 메탄올 등 탄소원을 투입해야하고, 처리 시 제거반응 시간이 길어 많은 공간부지가 소요되는 문제점이 있으며, 또한 물의 온도, 용존산소량, 미생물농도 등의 인자에 의해 처리 효율이 크게 변하기 때문에 이에 대응하기 위한 운전조건 조절 등의 어려움이 많다. 특히 질산성 이온의 농도에 따라 메탄올의 투입량이 조절되어야 하는데 폐수에서의 질산성 이온의 농도는 계절 및 강수량에 따라 변하기 때문에 메탄올 투입량에 대한 어려움이 따른다. 더욱이 메탄올이 과잉으로 투입될 경우 오히려 수질에 문제를 야기 시킬 수 있다. 따라서 생물학적 처리 기술을 보완 할 기술개발의 필요성이 대두되고 있다.

[0007] 이에 부응하는 기술로는 전기화학적 제거를 위한 촉매 이용법이 최근 주목을 받고 있다. 이 방법은 팔라듐과 구리를 환원 공촉매로하여 복합지지체를 이용하여 환원제인 수소를 접촉시켜 수중 질산성 이온을 신속하고 경제적으로 제거시키는 방법이다. 그러나 이 방법은 팔라듐/구리 금속촉매를 수중 질소이온 제거를 위한 반응조의 내부에 설치하였다. 이러한 반응조내의 촉매 설계는 반응조내의 폐수의 교반 효과에 의한 팔라듐/구리 환원 공촉매에 대한 접촉 빈도를 극대화시킬 수 없었고, 따라서 질소제거의 효율성을 제고시키는데 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 우리나라 공개특허 제 10-2011-0086256(2011.07.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 수중 질산성 이온의 단기간 효과적인 처리를 위하여 수중 질산성 이온, 환원 촉매인 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체 및 환원제인 수소와의 접촉 빈도를 증가시키기 위하여 반응조내에서 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체를 baffle plate(방해판)으로 활용하여 수중 질소제거를 위한 촉매로 활용하면서 또한 반응조내에서 폐수의 혼합 효과를 증대시켜 환원 촉매인 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체 및 환원제인 수소와의 접촉 빈도를 증가시킴으로써 수중 질소 제거 효율을 극대화하고자 하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 폐수처리 반응조와, 상기 폐수처리 반응조의 내주면에 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체로 이루어진 방해판이 구비되며, 상기 방해판의 하부에 수소를 주입하기 위한 수소주입구를 포함하고, 상기 방해판에서 와류가 형성되면서 질산성 이온과 반응되도록 폐수를 교반하기 위한 교반기를 구비하는 수중 질산성 이온 제거용 처리장치에 관한 것이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 수중 질산성 이온 제거용 처리장치는 수중 질산성 이온, 환원 촉매인 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체 및 환원제인 수소와의 접촉 빈도가 증가되며, 효율적으로 반응을 하므로, 기존의 수중 질산성 이온 제거용 처리장치에 비하여 수중 질산성 이온 제거효율이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 수중 질산성 이온 제거용 처리장치의 일 예를 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 수중 질산성 이온 제거용 처리장치의 또 다른 예를 나타낸 평면도이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1에 사용된 처리장치의 단면도이다.

도 4는 본 발명의 비교예 1에 사용된 처리장치의 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하는 본 발명에 대하여 일 예를 들어 보다 구체적으로 설명한다.

[0014] 이때, 본 발명에서 사용되는 기술 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0015] 본 발명의 일 양태는 폐수처리 반응조와, 상기 폐수처리 반응조의 내주면에 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체로 이루어진 방해판이 구비되며, 상기 방해판의 하부에 수소를 주입하기 위한 수소주입구를 포함하고, 상기 방해판에서 와류가 형성되면서 질산성 이온과 반응되도록 폐수를 교반하기 위한 교반기를 구비하는 수중 질산성 이온 제거용 처리장치이다.

[0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판은 2 ~ 10개가 구비되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판은 짝수개로 구비되며, 두 개의 방해판이 서로 대면되는 위치에 형성되는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판의 폭은 반응기 직경의 1/2 ~ 1/20이고, 길이는 반응조 내 폐수의 높이와 동일 또는 유사한 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 금속지지체에, 팔라듐화합물 및 구리화합물이 도금 또

는 코팅된 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속지지체는 구리, 팔라듐, 스테인레스, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 니오븀 및 카본 지지체에서 선택되는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에서, 상기 팔라듐화합물은 질산팔라듐, 염화팔라듐에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 상기 구리화합물은 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루콘산구리, 젖산구리 및 황산구리에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

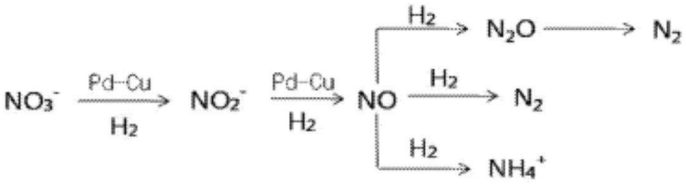
[0022] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 팔라듐 지지체에, 구리화합물이 도금 또는 코팅된 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태에서, 상기 구리화합물은 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루콘산구리, 젖산구리 및 황산구리에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0024] 이하는 본 발명의 각 구성에 대하여 도면을 참고하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0025] 본 발명에서 방해판은 반응조의 내주면을 따라 형성되며, 반응조 내부에서 교반을 하여 와류를 형성하기 위한 배플(baffle)을 의미한다. 또한, 상기 방해판은 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체로 이루어지며, 하기 반응식 1과 같이 수중 질산성 이온의 탈질화 반응을 수행하는 역할을 한다.

[0026] [반응식 1]



[0027]

[0028] 상기 반응식 1에서 암모늄 이온(NH_4^+)의 생성은 아질산성 이온(NO_2^-)의 환원반응에서 과수화((over-hydration)에 의한 부반응으로 인한 생성물이며, 이는 산화반응에 의해 다시 NO_3^-로 생성된다.

[0029] 상술한 바와 같이, 본 발명의 수처리 장치는 수중의 대표적인 질소화합물인 질산성 이온뿐만 아니라, 아질산성 이온 및 암모늄 이온을 동시에 질소 기체 형태로 배출하여 오염된 물을 정화하는 특징이 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 방해판을 반응조의 내주면을 따라 형성함으로써, 교반기로 교반 시 와류를 형성하여 폐수의 접촉면적이 향상됨에 따라 촉매작용을 더욱 효율적으로 수행할 수 있다.

[0031] 본 발명에서, 상기 수중 질산성 이온 제거용 처리장치의 일 양태는 도 1에 도시된 바와 같이, 폐수처리 반응조(100)와, 상기 폐수처리 반응조(100)의 내주면에 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체로 이루어진 방해판(10)이 구비되며, 상기 방해판(10)의 하부에 수소를 주입하기 위한 수소주입구(20)를 포함하고, 상기 방해판(10)에서 와류가 형성되면서 질산성 이온과 반응되도록 폐수를 교반하기 위한 교반기(30)를 구비하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 양태는 도 1에 도시된 바와 같이, 방해판(10)이 두 개로 이루어진 것일 수 있으며, 도 2에 도시된 바와 같이, 방해판(10)이 네 개로 이루어진 것일 수 있다. 상기 도 1 및 도 2는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 예시한 것일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명의 방해판은 2 ~ 10개가 구비되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 짝수개로 구비되며, 두 개의 방해판이 서로 대면되는 위치에 형성되는 것이 와류를 형성하여 촉매 효율이 매우 향상되므로 바람직하다. 도 1에 도시된 바와 같이, 방해판이 두 개인 경우는 서로 대면 되는 위치에 형성되는 것이 바람직하며, 도 2에 도시한 바와 같이 방해판이 네 개인 경우는 두 개씩 서로 대면되도록 90도의 직각을 이루도록 형성을 하는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 방해판의 폭은 반응기 직경의 1/2 ~ 1/20이고, 길이는 반응조 내 폐수의 높이와 동일 또는 유사한 것일 수 있다. 여기서, 동일 또는 유사란, 반응조 내에서 교반에 의해 폐수의 높이가 달라질 수 있으므로, 이러한 높이

를 고려한 범위를 포함하는 것이다. 방해판의 폭이 반응기 직경의 1/2 이상인 경우는 방해판의 크기가 너무 커서 와류가 형성되지 않을 수 있으며, 1/20인 경우는 방해판의 크기가 작아서 와류가 형성되지 않을 수 있다. 보다 바람직하게는 방해판의 폭이 반응기 직경의 1/8 ~ 1/15, 더욱 좋게는 1/10 ~ 1/12인 것이 좋다.

[0035] 본 발명의 일 양태에서 상기 방해판은 판상 형태 또는 메쉬 형태일 수 있으며, 촉매의 효율을 향상시키기 위해서는 메쉬 형태인 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 보다 구체적으로 상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 금속지지체에, 팔라듐화합물 및 구리화합물이 도금 또는 코팅된 것일 수 있다.

[0037] 이때 도금 또는 코팅되는 팔라듐화합물 및 구리화합물 함량은 서로 독립적으로 방해판 전체 표면적의 10 ~ 90%, 바람직하게는 30 ~ 70%로 형성되는 것이 바람직하다. 10%미만으로 도포되는 경우에는 효율적인 촉매 역할을 수행하기 어려울 수 있으며, 90%를 초과하는 경우에는 단가가 크게 상승하고, 촉매의 표면적이 감소하여 촉매 효율이 감소될 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 금속지지체에, 팔라듐화합물 및 구리화합물이 순차적으로 도금 또는 코팅된 것일 수 있다.

[0039] 구리층은 폐수 내 질산성 이온의 산소를 담지하여 산화구리가 되고(Cu -> Cu_2O), 이러한 산화구리는 폐수 내로 유입되는 수소를 담지하는 팔라듐(Pd→PdH)과 반응하여 H_2O로 되어 질산성 이온을 환원시키게 된다. 상기 반응은 다음과 같이 진행된다.

[0040] $NO_3^- + H_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O$,

[0041] $NO_2^- + H_2 \rightarrow NO^- + H_2O$,

[0042] $NO^- + H_2 \rightarrow N^- + H_2O$

[0043] $2N^- \rightarrow N_2 \uparrow$

[0044] 따라서 구리의 양이 충분히 있어야만 질산성 이온 내의 산소를 용이하게 담지하여 질산성이온의 환원반응을 촉진시킬 수 있으며, 팔라듐 또한 충분히 있어야 질산성 이온의 환원반응을 촉진시키게 된다.

[0045] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속지지체는 구리, 팔라듐, 스테인레스, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 니오븀 및 카본 지지체에서 선택되는 것일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 양태에서, 상기 팔라듐화합물은 질산팔라듐, 염화팔라듐에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 상기 구리화합물은 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루콘산구리, 젖산구리 및 황산구리에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0047] 상기 도금은 무전해 도금 또는 전해 도금법을 사용하여 수행되며, 상세하게, 무전해 도금법은 팔라듐 또는 구리 화합물에 금속지지체를 담지 시킨 후 수소 기체 또는 불활성 기체로 희석된 수소 기체를 통과시키면서 300~500 ℃에서 환원 소성시켜 방해판을 제조할 수 있다. 또한, 전해도금법은 팔라듐 또는 구리 화합물을 증류수에 해리시켜 도금액을 제조한 후 정류기를 이용하여 팔라듐 또는 구리를 금속지지체 상에 전기 도금하는 것으로 방해판을 제조할 수 있다.

[0048] 상기 도금 과정에서 사용 가능한 팔라듐 화합물은 질산팔라듐, 염화팔라듐 등을 들 수 있으며, 구리 화합물로는 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루코산구리, 젖산구리, 환산구리 등을 들 수 있으나, 본 발명의 수처리 장치가 도금 과정에서 사용된 전구체 물질에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판은 판형 또는 메쉬형 팔라듐 지지체에, 구리화합물이 도금 또는 코팅된 것일 수 있다. 즉, 구리층이 표면에 형성되도록 함으로써 촉매 효율을 더욱 향상시키는 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 양태에서, 상기 구리화합물은 질산구리, 염화구리, 브롬화구리, 글루콘산구리, 젖산구리 및 황산구리에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 이때 구리화합물 함량은 방해판 전체 표면적의 10 ~ 90%, 바람직하게는 30 ~ 70%로 형성되는 것이 바람직하다. 10%미만으로 도포되는 경우에는 효율적인 촉매 역할을 수행하기 어려울 수 있으며, 90%를 초과하는 경우에는 단가가 크게 상승하고, 촉매의 표면적이 감소하여 촉매 효

율이 감소될 수 있다.

[0051] 상기 메쉬 형상의 다공성 금속 지지체 또는 메쉬형 팔라듐 지지체는 각각 두께가 5㎛ 내지 100㎜이며, 다공도가 10 내지 95%인 지지체인 것이 바람직하다. 상기 지지체의 두께 및 다공도는 넓은 비표면적을 갖는 구리 또는 팔라듐의 형성이 가능하며 오염수와의 접촉 면적을 최대화하며, 복합금속촉매 매체의 권취와 같은 물리적 성형이 가능하면서도 처리되는 물의 흐름에 의한 지지체의 물리적 손상이 방지되며, 원활한 물의 흐름 이 유지되는 두께 및 다공도이다.

[0052] 상기 지지체가 다공성 금속 지지체인 경우, 상기 금속 지지체는 니켈, 스테인레스, 티타늄, 탄탈륨, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 니오븀 또는 카본 지지체인 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 방해판의 하부로 수소를 주입하기 위한 수소주입구를 포함하며, 반응조의 하부에서 수소를 투입함으로써 버블링(bubbling)할 수 있으며, 교반에 의해 질산성 이온을 제거할 수 있다. 상기 수소주입구는 수소 가스 단독 또는 수소를 포함하는 불활성기체를 주입하는 것일 수 있다.

[0054] 또한, 상기 수소주입구의 위치는 상기 폐수처리 반응조의 내주면으로부터 방해판의 폭에 대하여, 1/4 내지 1/2인 지점에 형성되는 것이 이유는 알 수 없으나, 효율이 더욱 향상되는 효과가 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 반응조에 교반기를 설치하여 적절한 교반과 함께, 수소 또는 희석된 수소를 직접 유입시켜 환원 반응에 의해 수중 질산성 이온을 제거시키거나 물의 전기분해를 통해 발생되는 수소를 이용하여 수중 질산성 이온을 환원 반응시켜 제거할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0057] [제조예 1] 판 형태의 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체의 제조

[0058] 판 형태의 팔라듐판에 구리를 전기도금하여 제조하였다.

[0059] 먼저, $CuSO_4$(시약급 알드리치) 100g을 증류수 1L에 해리시켜 도금액을 제조하였으며, 정류기(DOA Model No.303 3A 30V)를 이용하여 팔라듐판에 2A의 전류, 11V의 전압으로 2분 동안 전기 도금하였다.

[0060] 그 결과, 구리가 전체 표면적의 40%로 도금된 것을 확인하였다.

[0061] [제조예 2] 메쉬형태의 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체의 제조

[0062] 0.7㎜ 니켈 와이어에 팔라듐(Pd)을 전기도금한 후 다시 구리를 전기도금하여 메쉬형태로 제조하였다. 상기 메쉬의 기공도는 50%이었다.

[0063] 먼저, $PdCl_2$ (시약급 알드리치) 10g을 증류수 3,000mL 수용액에 해리시켜 도금액을 제조하였으며 정류기(DOA Model No.303 3A 30V)를 이용하여 0.7㎜의 니켈 와이어에 2A의 전류, 11V의 전압으로 5분 동안 전기도금 하였다.

[0064] 이 후 팔라듐이 도금된 상기의 니켈 와이어에 구리 도금은 하기와 같은 방법으로 하여 복합 금속촉매지지체를 제조하였다. 먼저, $CuSO_4$(시약급 알드리치) 100g을 증류수 1L에 해리시켜 도금액을 제조하였으며, 정류기(DOA Model No.303 3A 30V)를 이용하여 팔라듐이 도금된 니켈 와이어에 2A의 전류, 11V의 전압으로 2분 동안 전기 도금하였다.

[0065] 그 결과, 팔라듐이 전체 표면적의 30%로 도금되고, 구리가 전체 표면적의 40%로 도금된 것을 확인하였다.

[0066] [실시예 1]

[0067] 내부용량이 15L인 반응조의 내주면에 환원 촉매로 상기 제조예 1에서 제조된 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체 4개를 도 2와 같이, 방해판으로 설치하였다.

[0068] 이때 방해판의 폭은 각각 반응기 직경의 1/10로 하였고, 길이는 반응기의 폐수처리 높이와 동일하게 하였다.

[0069] 그리고 반응기에는 질산성 이온이 포함된 수용액(30 ppm의 $NaNO_3$ 수용액)을 투입하고, 4% 수소가스를 반응조의 내주면으로부터 1/4인 지점에서 주입시키면서 교반시켰다.

[0070] 반응 시작 후 1시간 마다 샘플링하여 UV 흡광법을 이용하여 UV-Vis 흡광광도기(SHIMADZU사, UV-3600)로 총 질소 함량을 측정하였다. 그 결과 반응 시작 1시간 만에 수중 질산성 이온의 농도가 30mg/L에서 5mg/L로 떨어져 질산성 이온의 제거효율은 약 83%로 급격히 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[0071] [실시예 2]

[0072] 내부용량이 15L인 반응조의 내주면에 환원 촉매로 상기 제조예 2에서 제조된 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체 4개를 도 2와 같이, 방해판으로 설치하였다.

[0073] 이때 방해판의 폭은 각각 반응기 직경의 1/10로 하였고, 길이는 반응기의 폐수처리 높이와 동일하게 하였다.

[0074] 그리고 반응기에는 질산성 이온이 포함된 수용액(30 ppm의 $NaNO_3$ 수용액)을 투입하고, 4% 수소가스를 반응조의 내주면으로부터 1/4인 지점에서 주입시키면서 교반시켰다.

[0075] 반응 시작 후 1시간 마다 샘플링하여 UV 흡광법을 이용하여 UV-Vis 흡광광도기(SHIMADZU사, UV-3600)로 총 질소 함량을 측정하였다. 그 결과 반응 시작 30분 만에 수중 질산성 이온의 농도가 30mg/L에서 5mg/L로 떨어져 질산성 이온의 제거효율은 약 83%로 급격히 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[0076] [비교예 1]

[0077] 상기 실시예 1과 동일한 반응조를 사용하였으며, 환원 촉매인 팔라듐/구리 복합 금속촉매지지체를 동일한 규격의 크기로 4개를 도 3 및 도 4와 같이, 교반기 근처에 설치하고 4%수소를 주입시키며 수중 질산성 이온의 제거 실험을 실시하였다. 그 결과 반응 시작 5시간 후에도 수중 질산성 이온의 농도는 30mg/L에서 24mg/L로 약 20% 정도 밖에는 감소되지 않았다.

부호의 설명

[0078] 100 : 폐수처리 반응조

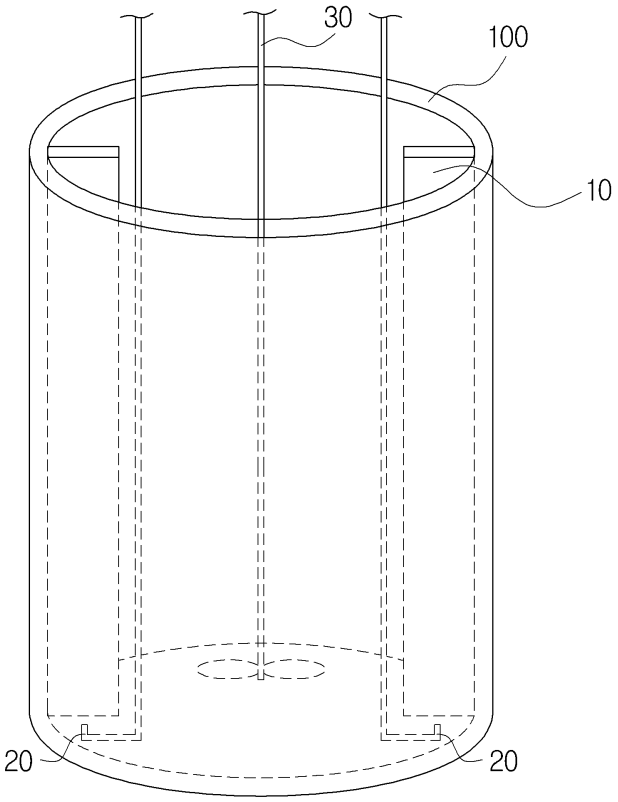
10 : 방해판

20 : 수소주입구

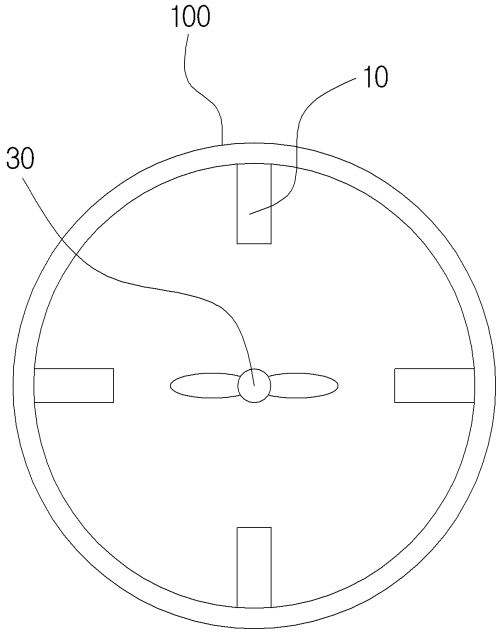
30 : 교반기

도면

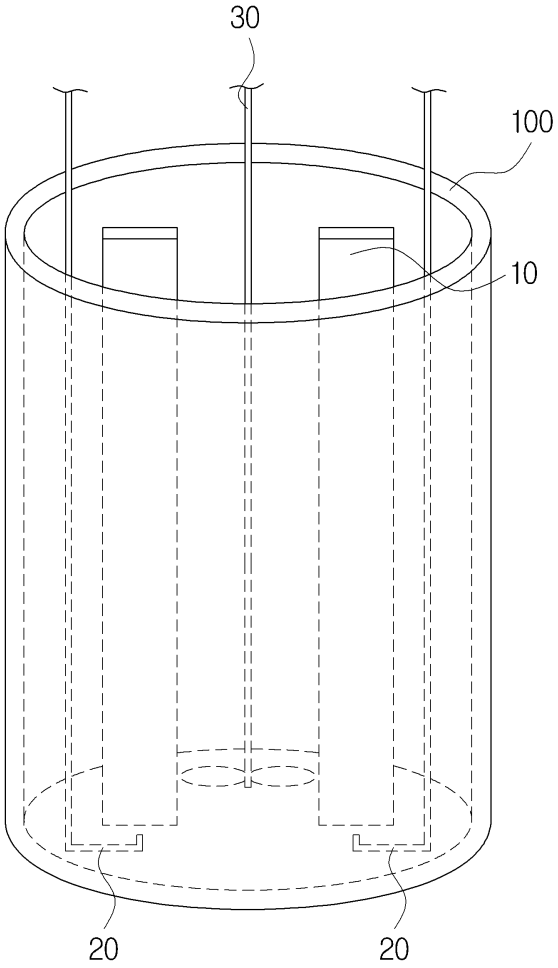
도면1



도면2



도면3



도면4

