



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0065992
(43) 공개일자 2018년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/31 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) B09C 1/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 23/31 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0063450(분할)
(22) 출원일자 2018년06월01일
심사청구일자 2018년06월01일
(62) 원출원 특허 10-2016-0167681
원출원일자 2016년12월09일
심사청구일자 2016년12월09일
(30) 우선권주장
1020160015038 2016년02월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김지형
경기도 남양주시 와부읍 덕소로 180, 111동 1804호
최명찬
경기도 수원시 영통구 매영로310번길 27, 651동 1507호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 9 항

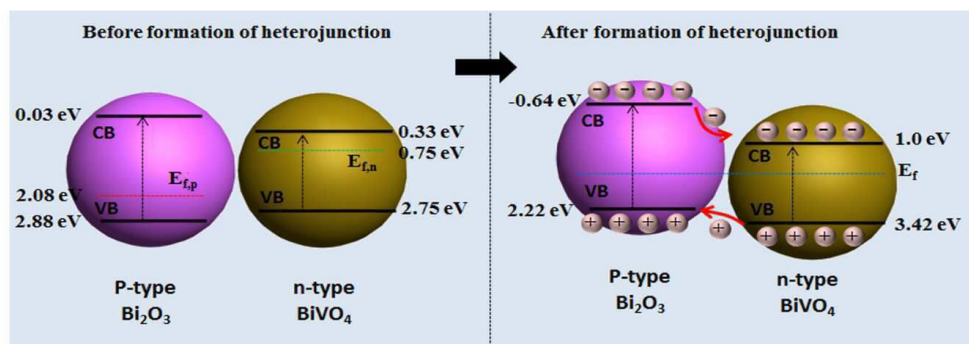
(54) 발명의 명칭 다이옥신 처리용 광촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법

(57) 요약

본 발명은 다이옥신 처리용 광촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 포함하는 다이옥신 처리용 광촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 태양광 파장 영역 중 과반을 차지하는 가시광선 영역을 효과적으로 이용하여 다이옥신을 처리할 수 있는 광촉매 및 그 제조방법을 제공할 수 있으며, 이러한 광촉매와 펜톤산화 공정을 효과적으로 결합시킴으로써 토양 중 다이옥신을 우수한 효율로 제거할 수 있는 토양 중 다이옥신 처리방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B09C 1/08 (2013.01)

(72) 발명자

이용현

울산광역시 동구 안산로 50, 117동 901호

최중복

서울특별시 동대문구 무학로47길 10, 효명빌딩 303호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 RE201503008

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수 오염방지 기술개발사업

연구과제명 비소/중금속 및 다이옥신 처리를 위한 안정화제/촉매 개발 연구 및 실증화

기 여 율 1/1

주관기관 (주)산하이앤씨

연구기간 2015.04.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 탄소 전구체 용액에 대해서 수열반응을 수행함으로써 탄소 구체를 제조하는 단계;
- b) 비스무스 전구체 및 바나듐 전구체를 함유한 용액에 상기 탄소 구체를 첨가하고 졸-겔 반응을 수행함으로써 상기 탄소 구체 표면 상에 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 합성하는 단계; 및
- c) 상기 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 하소시킴으로써 중공형 결정 구조를 갖는 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 제조하는 단계를 포함하고,
- 상기 a) 단계의 수열반응은 150 °C 내지 200 °C의 온도에서 5 시간 내지 15 시간 동안 수행되고,
- 상기 b) 단계의 졸-겔 반응은 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 15 시간 내지 25 시간 동안 수행되며,
- 상기 c) 단계의 하소 반응은 400 °C 내지 500 °C의 온도에서 1.5 시간 내지 2.5 시간 동안 수행되고,
- 상기 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체는 상기 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체 100 중량부를 기준으로 상기 Bi_2O_3 를 10 내지 20 중량부의 함량으로 포함하고,
- 상기 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체는 2.24 eV 내지 2.16 eV의 밴드 갭 에너지를 갖는 것을 특징으로 하는 다이옥신 처리용 광촉매의 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- 상기 탄소 전구체 용액은 글루코오스 수용액인 것을 특징으로 하는 다이옥신 처리용 광촉매의 제조방법.

청구항 3

- 제1항에 있어서,
- 상기 b) 단계의 상기 비스무스 전구체는 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 이고, 상기 바나듐 전구체는 NH_4VO_3 인 것을 특징으로 하는 다이옥신 처리용 광촉매의 제조방법.

청구항 4

- 제1항에 따라 제조된 다이옥신 처리용 광촉매를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법으로서,
- a) 상기 광촉매, 유기 용매 및 과산화수소를 다이옥신을 함유한 토양에 혼합하는 단계; 및
- b) 상기 a) 단계의 혼합물에 태양광을 조사함으로써 상기 광촉매에 의한 산화 및 환원 반응, 또한 상기 토양 중의 철 이온과 상기 과산화수소에 의한 펜톤산화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 토양 중 다이옥신 처리방법.

청구항 5

- 제4항에 있어서,
- 상기 광촉매는 상기 토양 100 중량부에 대해서 1 내지 15 중량부의 함량으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 토양 중 다이옥신 처리방법.

청구항 6

- 제4항에 있어서,

상기 유기 용매는 헥산, 올리브유, 톨루엔, 부탄올 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 토양 중 다이옥신 처리방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 광촉매는 상기 토양의 표면층으로부터 1 cm 이내의 거리에 혼합되는 것을 특징으로 하는 토양 중 다이옥신 처리방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 유기 용매는 상기 토양 100 중량부에 대해서 20 내지 30 중량부의 함량으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 토양 중 다이옥신 처리방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 과산화수소는 상기 토양 중의 철 이온과 동일한 몰 수로 혼합되는 것을 특징으로 하는 토양 중 다이옥신 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이옥신 처리용 광촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다이옥신(dioxin)이란, 벤젠의 탄소 원자 중 두 개가 산소 원자로 치환된 다양한 화합물군을 통칭하며, 일반적으로는 다이옥신과 유사한 화학적 성질을 나타내는 다양한 화합물들을 지칭하는 의미로 사용된다. 구체적으로, 다이옥신에는 산소 원자가 두 개인 다이옥신티류(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, PCDD)와, 산소 원자가 한 개인 퓨란류(polychlorinated dibenzofuran, PCDF)가 있으며, 지질 용해성이 있어 물에 잘 녹지 않고, 미생물로도 분해되기 어려운 안정한 물질로 알려져 있다. 자연계에서 다이옥신은 거의 분해되지 않기 때문에, 그 미치는 독성이 실질적으로는 영구적이며, 생물체의 지방 조직에 축적되어 악영향을 미치게 된다. 다이옥신은 극미량으로도 인체의 생식계 및 면역계에 장애를 유발하고, 각종 암을 유발하는바, 그에 대한 적당한 처리법 개발이 화두가 되고 있다.

[0003] 일반적으로 토양 중 다이옥신 처리는 인-시투(in-situ) 및 엑스-시투(ex-situ) 방법으로 구분되며, 인-시투 방법은 다이옥신을 오염 토양에서 직접 정화하므로 비용이 저렴하여 선호되지만, 토양의 상층부에만 적용 가능하다는 단점이 있다. 이에 반해서, 엑스-시투 방법은 다이옥신이 토양이나 다른 환경 매체로 이동하기 전에 오염물질을 오염원으로부터 옮겨오기 때문에 오염원 차단에서 장점이 있으며, 오염 물질에 따른 정화 조건을 조절할 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 다이옥신은 독성이 강하고, 분자구조에 염소가 붙어 있어서 처리에 매우 어려움이 많다. 따라서, 현재까지 토양 중 다이옥신을 처리하기 위한 방법으로서, 방사선 분해법, 염기촉매 탈염소화법, 아임계수 처리법, 열탈착법, 인-시투 광분해법, 용매와 액화 기체 추출법, 증기증류법, 기계 화학적 방법, 생물학적 분해방법 등이 많이 연구되어 왔다. 그러나 열처리 방법은 많은 에너지가 필요로 하는 단점을 가지고 있고, 용매와 액화기체 추출, 증기증류법, 및 기계화학적 방법은 다이옥신 화합물을 제거하는 데에 대한 정보가 매우 제한적이며, 생물학적 방법은 가장 경제적이거나, 정화 속도가 느리고, 토양 중 다이옥신처리를 위한 미생물 배양이 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 따라서, 광촉매를 이용하여 다이옥신을 경제적으로 광분해하는 방법이 주목받고 있으나, 이는 태양광선의 유용도에 의존성이 크고, 정화 속도가 느리다는 단점을 갖는다. 현재, 광촉매를 이용한 다이옥신의 분해 방법으로는, TiO_2 계 촉매를 이용한 방법이 널리 알려져 있는바, 반도체 물질인 TiO_2 의 밴드 갭 에너지는 약 3.2

eV로서, 자외선 광선만이 사용될 수 있고, 자외선 광선은 전체 태양광의 약 4% 정도 밖에 차지하지 못하는 반면, 가시광선은 태양광의 약 50%를 차지한다는 점을 비추어 볼 때, 광효율성이 극히 제한적이라는 문제점이 있다.

[0006] 관련해서, 배가스 내에 포함된 질소산화물 및 다이옥신 제거를 위해서 바나듐/티타니아 (V/TiO₂)계 촉매에 5 내지 30 중량%의 천연 망간 광석 (NMO, Natural Manganese Ore)을 포함시킴으로써 제조된 촉매가 보고된 바 있으며 (특허문헌 1), 알루미늄 담지체 상에 주성분으로서 촉매의 총중량을 기준으로 크롬 산화물 1 ~ 50 중량%가 담지된 크로미아/알루미나 계열의 촉매도 보고된 바 있다 (특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 등록특허공보 제10-0686381호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 대한민국 공개특허공보 제10-2000-0039142호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명에서는 가시광선을 효율적으로 이용하지 못하는 종래 광촉매의 효율성을 높이고자, 가시광선 영역의 광을 최대한 활용할 수 있는 낮은 밴드 갭 에너지를 갖는 다이옥신 처리용 광촉매 및 그 제조방법을 제공하고자 하며, 또한 이러한 광촉매의 이용과 더불어 토양 중 철 이온을 이용한 펜톤산화 (Fenton oxidation) 반응을 이용하여 높은 효율로 토양 중 다이옥신을 제거할 수 있는 다이옥신의 처리방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이에, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,
[0010] BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체를 포함하는 다이옥신 처리용 광촉매를 제공한다.
[0011] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 복합체는 상기 복합체 100 중량부를 기준으로 상기 Bi₂O₃를 5 중량부 내지 40 중량부의 함량으로 포함할 수 있다.
[0012] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 복합체는 상기 복합체 100 중량부를 기준으로 상기 Bi₂O₃를 10 중량부 내지 36 중량부의 함량으로 포함할 수 있다.
[0013] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 복합체는 상기 복합체 100 중량부를 기준으로 상기 Bi₂O₃를 20 중량부의 함량으로 포함할 수 있다.
[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 복합체는 2.6 eV 내지 2.0 eV의 밴드 갭 에너지를 가질 수 있다.
[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 복합체는 중공형 결정 구조를 가질 수 있다.
[0016] 또한, 본 발명은 상기 광촉매를 제조하기 위한 방법으로서,
[0017] a) 탄소 전구체 용액에 대해서 수열반응을 수행함으로써 탄소 구체를 제조하는 단계;
[0018] b) 비스무스 전구체 및 바나듐 전구체를 함유한 용액에 상기 탄소 구체를 첨가하고 졸-겔 반응을 수행함으로써 상기 탄소 구체 표면 상에 BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체를 합성하는 단계; 및
[0019] c) 상기 BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체를 하소시킴으로써 중공형 결정 구조를 갖는 BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체를 제조하는 단계
[0020] 를 포함하는 다이옥신 처리용 광촉매의 제조방법을 제공한다.
[0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 전구체 용액은 글루코오스 수용액일 수 있다.
[0022] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 a) 단계의 상기 수열반응은 150 °C 내지 200 °C의 온도에서 5 시간 내지

15 시간 동안 수행될 수 있다.

- [0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, b) 단계의 상기 비스무스 전구체는 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 이고, 상기 바나듐 전구체는 NH_4VO_3 일 수 있다.
- [0025] *본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 b) 단계의 상기 졸-겔 반응은 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 15 시간 내지 25 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 c) 단계의 상기 하소 반응은 400 °C 내지 500 °C의 온도에서 1.5 시간 내지 2.5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 상기 광촉매를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법으로서,
- [0028] a) 상기 광촉매, 유기 용매 및 과산화수소를 다이옥신을 함유한 토양에 혼합하는 단계; 및
- [0029] b) 상기 a) 단계의 혼합물에 태양광을 조사함으로써 상기 광촉매에 의한 산화 및 환원 반응, 또한 상기 토양 중의 철 이온과 상기 과산화수소에 의한 펜톤산화 반응을 수행하는 단계
- [0030] 를 포함하는 토양 중 다이옥신 처리방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 광촉매는 상기 토양 100 중량부에 대해서 1 내지 15 중량부의 함량으로 혼합될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 헥산, 올리브유, 톨루엔, 부탄올 또는 그 혼합물일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 광촉매는 상기 토양의 표면층으로부터 1 cm 이내의 거리에 혼합될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 상기 토양 100 중량부에 대해서 20 내지 30 중량부의 함량으로 혼합될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 과산화수소는 상기 토양 중의 철 이온과 동일한 몰 수로 혼합될 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따르면, 태양광 과장 영역 중 과반을 차지하는 가시광선 영역을 효과적으로 이용하여 다이옥신을 처리할 수 있는 광촉매 및 그 제조방법을 제공할 수 있으며, 이러한 광촉매와 펜톤산화 공정을 효과적으로 결합시킴으로써 토양 중 다이옥신을 우수한 효율로 제거할 수 있는 토양 중 다이옥신 처리방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체에 있어서, 복합체 형성 전후의 밴드 갭 에너지 변화에 대한 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체에 있어서, 복합체 100 중량부를 기준으로 Bi_2O_3 의 함량이 달라짐에 따라서 측정된 광촉매 반응속도 상수를 그래프로 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 다이옥신 처리방법에 있어서, 광촉매 반응 및 펜톤산화 반응에 의해서 다이옥신 물질인 폴리클로로다이벤조-파라-다이옥신 (PCDD, polychlorinated dibenzo-p-dioxin)이 처리되는 메카니즘을 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체에 있어서, Bi_2O_3 의 함량에 따른 복합체들의 XRD 분석 결과를 도시한 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체에 있어서, Bi_2O_3 의 함량에 따른 복합체들의 과장별 흡광도를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 포함하는 광촉매의 Bi_2O_3 의 함량에 따른 다이옥신 제거 반응 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 포함하는 광촉매를 토양에 처리시 광촉매의 함량에 따른 다이옥신 제거 반응 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.

[0039] 본 발명은 다이옥신 처리용 광촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 토양 중 다이옥신 처리방법에 관한 것으로서, 종래 광촉매의 낮은 광이용 효율성 문제를 극복할 수 있는 새로운 광촉매를 사용하여 토양 내의 다이옥신을 탈염화 및 산화시킨 다음, 토양 내의 철 및 첨가된 과산화수소를 이용하여 펜톤산화 반응을 수행하여 산화력이 매우 강한 수산화 라디칼을 발생시킴으로써, 광촉매에 의해서 탈염화된 다이옥신 부산물을 최종적으로 산화시키는 새로운 다이옥신 처리방법을 제공하고자 하였다.

[0040] 따라서, 본 발명에서는, 이를 위해서 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiVO}_4$ 복합체를 포함하는 다이옥신 처리용 광촉매를 제공한다.

[0041] 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체는 p-타입의 Bi_2O_3 와 n-타입의 BiVO_4 가 효과적으로 헤테로접합(heterojunction) 구조를 형성함으로써 생성된 복합체의 전도대(conduction band)로부터 처리 대상이 되는 다이옥신 오염 물질이 전자를 받아 용이하게 환원 반응이 수행될 수 있게 된다. 즉, 도 1에는 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체에 있어서, 복합체 형성 전후의 밴드 갭 에너지 변화를 모식적으로 도시하였으며, 도 1을 참조하면, 복합체 형성 전에 Bi_2O_3 는 에너지 레벨이 +0.03 eV이었으나 복합체 형성 후에는 -0.64 eV로 변화하고, BiVO_4 의 경우에는 복합체 형성 전에 에너지 레벨이 +0.33 eV이었으나 복합체 형성 후에는 +1.0 eV로 변화하였음을 알 수 있다. 상기 복합체 광촉매에 의한 다이옥신의 환원/산화 메카니즘은 토양의 혐기성 상태에서 상기 복합체가 빛을 받게 되면 가전자대(valence band)로부터 전자가 여기되어 홀(hole)을 형성하게 되고, 이때 전자는 전도대로 이동하게 된다. 이렇게 되면, 토양 중에 존재하는 다이옥신은 상기 전자를 받아 환원됨으로써 염소 원자(Cl)가 치환되게 되고, 상기 생성된 홀은 물과 반응하여 강력한 산화력을 갖는 수산화 라디칼을 생성함으로써 염소가 치환된 잔류 다이옥신을 산화시키게 된다. 즉, 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체는 전도대로 이동된 전자와 다이옥신이 반응하여 다이옥신이 환원되는 환원반응을 용이하게 할 수 있도록 복합체의 밴드 갭 에너지를 변화시키게 되는 것이다. 한편, 이러한 밴드 갭 에너지 변화는 Bi_2O_3 와 BiVO_4 의 함량 비율에 따라서 달라지며, 예를 들어 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체는 2.6 eV 내지 2.0 eV의 밴드 갭 에너지를 가질 수 있다.

[0042] 따라서, 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체에 있어서 Bi_2O_3 와 BiVO_4 의 함량 비율은 복합체의 밴드 갭 에너지에 영향을 미치며, 이는 다이옥신 오염 물질의 반응속도 상수에도 영향을 미치게 된다. 관련하여, 도 2에는 복합체 100 중량부를 기준으로 Bi_2O_3 의 함량이 달라짐에 따라서 측정된 반응속도 상수를 그래프로 도시하였으며, 도 2를 참조하면, 우수한 반응속도 상수를 얻기 위해서, 본 발명에 따른 복합체는 상기 복합체 100 중량부를 기준으로 상기 Bi_2O_3 를 5 중량부 내지 40 중량부, 더욱 바람직하게는 10 중량부 내지 36 중량부, 가장 바람직하게는 20 중량부의 함량으로 포함할 수 있다. 즉, 도 2의 그래프로부터도 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체 중 Bi_2O_3 의 함량이 복합체 전체 중량을 기준으로 20 중량%인 경우에, 다이옥신의 반응속도 상수값이 가장 높으며, 따라서 가장 우수한 다이옥신 제거 효율을 나타냄을 알 수 있다.

[0043] 한편, 본 발명은, 상기 다이옥신 처리용 광촉매를 제조하기 위한 방법으로서,

[0044] a) 탄소 전구체 용액에 대해서 수열반응을 수행함으로써 탄소 구체를 제조하는 단계;

[0045] b) 비스무스 전구체 및 바나듐 전구체를 함유한 용액에 상기 탄소 구체를 첨가하고 졸-겔 반응을 수행함으로써 상기 탄소 구체 표면 상에 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 합성하는 단계; 및

[0046] c) 상기 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 하소시킴으로써 중공형 결정 구조를 갖는 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 제조하는 단계

[0047] 를 포함하는 다이옥신 처리용 광촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0048] 즉, 본 발명에 따른 광촉매는 크게 3 단계, 즉 Bi_2O_3 - BiVO_4 복합체 형성을 진행하기 위한 주형으로서 탄소 구체를 제공하는 단계, 상기 주형 표면에서 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체 합성을 진행하는 단계, 및 이와 같이 합성된 복합체를 하소하는 단계에 의해서 수행될 수 있다.
- [0049] 탄소 구체의 제조는 탄소 전구체 용액에 대해서 수열반응을 수행함으로써 수행될 수 있는 바, 예를 들어, 상기 탄소 전구체 용액으로는 글루코오스 수용액이 사용될 수 있다. 그러나, 탄소 구체의 합성에 적합한 어떠한 탄소 전구체도 사용이 가능한 바, 글루코오스 이외의 다양한 다당류 물질들의 용액도 탄소 전구체 용액으로 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0050] 상기 a) 단계의 상기 수열반응은 150 °C 내지 200 °C의 온도에서 5 시간 내지 15 시간 동안 수행될 수 있는데, 수열반응의 온도가 150 °C 미만인 경우에는 탄소 구체의 모양이 구형으로 형성되지 않아서 비스무스 및 바나듐 화합물의 흡착이 잘 일어나지 않기 때문에 원하는 비율을 얻을 수 없다는 문제점이 있고, 200 °C를 초과하는 경우에는 탄소 구체의 모양이 변형된다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 또한, 수열반응의 반응시간 역시 5 시간 미만인 경우에는 완전한 탄소 구체의 형성이 이루어지지 않기 때문에 바람직하지 않고, 15 시간을 초과하는 경우에도 과도한 에너지 손실을 야기하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [0051] 상기 과정에 의해서 제조된 탄소 구체는 본 발명에 따른 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체의 형성을 위한 주형으로 사용되며, 추후 진행되는 하소 과정에 의해서 상기 탄소 구체는 제거되고 최종 결과물 복합체에서는 탄소 성분이 잔류하지는 않는 바, 최종 결과물로는 중공형 결정 구조를 갖는 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체가 제조되게 된다.
- [0052] 전술한 a) 단계, 즉 탄소 구체의 제조 단계 이후에는, 제조된 탄소 구체의 표면 상에서 비스무스 전구체 및 바나듐 전구체를 이용하여 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체를 합성하는 과정을 진행하게 된다. 이러한 복합체 합성 과정은 졸-겔(sol-gel) 반응에 의해서 수행될 수 있다. 사용가능한 비스무스 전구체 및 바나듐 전구체로는, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 및 NH_4VO_3 를 예로 들 수 있으나, 비스무스 및 바나듐 성분을 함유하는 다양한 화합물들이 합성 전구체로서 사용가능한 것은 물론이다.
- [0053] 한편, 상기 b) 단계의 상기 졸-겔 반응은 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 15 시간 내지 25 시간 동안 수행될 수 있는 바, 졸-겔 반응의 온도가 80 °C 미만인 경우에는 바나듐 전구체가 잘 용해되지 않아서 비스무스 전구체와 바나듐 전구체 사이의 반응이 잘 일어나지 않는 문제점이 있고, 100 °C를 초과하는 경우에는 비스무스와 바나듐 화합물의 겔 상태가 파괴되는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 또한, 이러한 졸-겔 반응의 반응시간 역시 15 시간 미만인 경우에는 상기 탄소 구체의 표면에서 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체가 충분히 형성되지 않는다는 문제점이 있고, 25 시간을 초과하는 경우에도 과도한 에너지 손실을 초래하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [0054] 전술한 a) 및 b) 단계를 거친 이후, 결과물로서 탄소 구체의 표면에 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체가 코팅된 형태의 결과물이 얻어진다. 따라서, 최종적으로는 하소 반응을 통해서 중심부에 위치하는 탄소 구체를 제거하고, 결정형의 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체를 제조하는 과정을 수행함으로써 본 발명에 따른 광촉매를 제조하는 것이 가능하다.
- [0055] 이때, 상기 c) 단계의 상기 하소 반응은 400 °C 내지 500 °C의 온도에서 1.5 시간 내지 2.5 시간 동안 수행되는 것이 바람직한 바, 하소 반응의 온도가 400 °C 미만인 경우에는 소정 비율에 맞는 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체가 형성되지 않는 문제점이 있고, 500 °C를 초과하는 경우에는 BiVO_4 결정체만 형성되고, 더 나아가 입자 크기가 커져서 반응성이 저하된다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 또한, 이러한 하소 반응의 반응시간 역시 1.5 시간 미만인 경우에는 BiVO_4 - Bi_2O_3 복합체가 결정화되지 않고 무정형화되어 촉매 역할을 상실한다는 문제점이 있고, 2.5 시간을 초과하는 경우에도 과도한 에너지 손실을 야기하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [0056] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 상기 본 발명에 따른 광촉매를 통해서 다이옥신의 탈염화 및 산화반응을 진행하고, 여기에 펜톤산화 반응 단계를 추가함으로써 토양 중 다이옥신 제거효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 새로운 다이옥신 처리방법을 제공하는 바, 본 발명에 따른 다이옥신 처리방법은,
- [0057] a) 상기 광촉매, 유기 용매 및 과산화수소를 다이옥신을 함유한 토양에 혼합하는 단계; 및
- [0058] b) 상기 a) 단계의 혼합물에 태양광을 조사함으로써 상기 광촉매에 의한 산화 및 환원 반응, 또한 상기 토양 중의 철 이온과 상기 과산화수소에 의한 펜톤산화 반응을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0059] 본 발명에 따른 토양 중 다이옥신 처리방법에 있어서, 토양과 광촉매의 혼합 비율은 다이옥신 제거효율 및 경제

적인 광촉매 사용량을 고려하여 결정되어야 하며, 예를 들어 처리대상이 되는 토양 100 중량부에 대해서 1 내지 15 중량부의 함량으로 상기 광촉매를 혼합할 수 있다. 광촉매의 함량이 1 중량부 미만인 경우에는 충분한 다이옥신 제거효율을 달성할 수 없다는 문제점이 있고, 15 중량부를 초과하는 경우에는 광촉매 사용량이 과다하여 경제적으로 불리하다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0060] 한편, 상기 a) 단계에서 토양에 혼합되는 유기 용매는 토양에 결합된 다이옥신을 탈착하는 역할을 수행하게 되는바, 이러한 역할에 적합한 유기 용매를 사용하는 것이 중요하다. 따라서, 이를 위해서, i) 다이옥신의 용해가 가능한 유기 용매이어야 하는바, 기본적으로는 친수성 물질보다 친유성 물질이 바람직하고, ii) 처리대상이 되는 토양을 2차로 오염시킬 염려가 없어야 하며, iii) 적당한 휘발성, 및 iv) 용매가 흡수하는 태양광의 파장 영역 범위를 종합적으로 고려하여 선택하는 것이 바람직하다. 상기 특성들을 만족시키는 유기 용매의 예로는, 헥산, 올리브유, 톨루엔, 부탄올 또는 그 혼합물을 들 수 있다. 이러한 유기 용매의 토양 중 혼합 함량은, 상기 토양 100 중량부에 대해서 20 내지 30 중량부인 것이 바람직한데, 유기 용매의 함량이 20 중량부 미만인 경우에는 토양 내의 다이옥신 탈착이 잘 이루어지지 않는 문제점이 있고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 유기 용매 소비량을 증가시켜 비용이 증가하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0061] 또한, 광촉매에 의한 원활한 산화/환원 반응이 수행되기 위해서는, 태양광 조사가 필수적인 바, 토양 내로 태양광, 특히 자외선 및 가시광선이 원활하게 도달가능해야 한다. 따라서, 상기 a) 단계에서 광촉매를 토양에 혼합할 때에는 상기 광촉매가 토양의 표면층으로부터 1 cm 이내의 거리에 혼합되는 것이 바람직하다.

[0062] 한편, 본 발명에 따른 토양 중 다이옥신 처리방법에서는 광촉매에 의한 산화 및 환원 반응과 함께, 토양 중의 철 이온과 과산화수소에 의한 펜톤산화 반응 역시 다이옥신 처리에 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 펜톤산화 반응은 OH 라디칼에 의한 산화반응으로서, 과산화수소가 철 촉매 존재하에서 OH 라디칼을 생성하고, 생성된 OH 라디칼이 처리대상 물질을 산화하는 방식으로 이루어진다. 도 3에는 광촉매 반응 및 펜톤산화 반응에 의해서 다이옥신 물질인 폴리클로로다이벤조-파라-다이옥신 (PCDD, polychlorinated dibenzo-p-dioxin)이 처리되는 메커니즘을 개략적으로 도시하였다.

[0063] 이때, 펜톤산화 반응을 수행하기 위해서 혼합되는 과산화수소의 함량은, 도 3을 참조할 때, 2가 철 이온 1몰에 대해서 과산화수소 1몰이 반응한다는 점을 고려하면, 토양 중에 이미 존재하는 철 이온과 동일한 몰 수로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0064] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0065] 실시예 1. 본 발명에 따른 광촉매의 합성

[0066] 7.2 g의 글루코오스를 50 ml의 증류수에 용해시켜서 탄소 전구체 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 탄소 전구체 용액에 대해서 수열반응 (hydrothermal reaction)을 180 °C에서 10 시간 동안 수행함으로써 탄소 구체를 제조하였다. 제조된 탄소 구체를, Bi(NO₃)₃ 1.455 g 및 NH₄VO₃ 0.026 ~ 0.105 g이 용해된 60 ml 수용액에 첨가함으로써 졸-겔 반응을 수행하였다. 졸-겔 반응은 90 °C에서 20 시간 동안 수행하였다. 상기 졸-겔 반응에 의해서 합성된 BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체에 대해서 450 °C에서 2시간 동안 하소 과정을 진행함으로써 결정형의 BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체를 제조하였다.

[0067] 도 4에는 본 발명에 따른 BiVO₄-Bi₂O₃ 복합체에 있어서, Bi₂O₃의 함량에 따른 다양한 복합체들에 대한 XRD 분석 결과를 도시하였으며, 도 5에는 제조된 각각의 복합체들의 파장별 흡광도를 도시하였다. 또한, 각각의 복합체들에 대한 밴드 갭 에너지를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

촉매	밴드 갭 에너지 (Eg: eV)
Bi ₂ O ₃	2.65
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (5%)	2.61
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (10%)	2.24
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (20%)	2.16
BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ (36%)	2.10
BiVO ₄	1.95

[0069] 실시예 2. 본 발명에 따른 다이옥신 처리방법다이옥신 오염 토양은 중국 토양을 사용하였으며, 사용된 토양 내의 다이옥신 농도는 6.5 ng TEQ/kg이었다. 참고로, 중국 환경법규로 지정된 다이옥신 농도 기준은 농경지의 경우 4 ng TEQ/kg이고, 산업 현장의 경우 10 ng TEQ/kg이다. 또한, 하기 표 2에는 토양 중 다양한 다이옥신들에 대해서, 그 농도, 독성 등가 환산계수 및 독성 당량농도를 표시하였다 (시료 중량: 5.632 g).

표 2

[0070]

다이옥신		농도	독성 등가 환산 계수	독성 당량농도
		ng/kg	1-TEF	ngTEQ/kg
PCDD (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.37	1	0.37
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.42	0.5	0.21
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	26	0.1	2.6
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17	0.1	1.7
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.86	0.1	0.086
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3.3	0.01	0.033
	O ₈ CDD	35	0.001	0.035
PCDF (Polychlorinated dibenzofurans)	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.63	0.1	0.063
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.36	0.05	0.018
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.6	0.5	0.8
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.7	0.1	0.17
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.6	0.1	0.16
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.7	0.1	0.17
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.53	0.1	0.053
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3.8	0.01	0.038
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.78	0.01	0.0078
	O ₈ CDF	1.0	0.001	0.001
다이옥신 농도 (ng TEQ/kg)				6.5

[0071] 상기 다이옥신 오염 토양을 사용하여 본 발명에 따른 다이옥신 처리방법을 수행하였는 바, 다이옥신 오염 토양 100 중량부를 기준으로 3 중량부의 광촉매, 유기 용매로서 헥산 20 중량부를 혼합하였다. 또한, 토양 내 Fe₂₊ 함량을 고려하여, Fe²⁺/H₂O₂=4/1이 될 수 있도록, 토양 중에 H₂O₂를 혼합하였다. 광원으로는 가시광선 영역에서 발광 파장을 갖는 320 W의 메탈 할라이드 광원을 사용하였다. 하기 표 3에는 처리 후 상기 표 2에 기재된 각 다이옥신 물질들의 농도, 독성 등가 환산계수 및 독성 당량농도를 기재하였다.

[0072] 한편, 비교를 위해서, 상기 다이옥신 오염 토양 100 중량부를 기준으로 3 중량부의 광촉매만을 첨가한 후 상기 토양에 대해서 다이옥신 처리를 수행하였으며, 하기 표 4에는 처리 후 상기 표 2에 기재된 각 다이옥신 물질들의 농도, 독성 등가 환산계수 및 독성 당량농도를 기재하였다.

표 3

[0073]

다이옥신	농도	독성 등가 환산 계수	독성 당량농도
	ng/kg	1-TEF	ng TEQ/kg

PCDD (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.057	1	0.057
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.073	0.5	0.036
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	6.06	0.1	0.61
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.97	0.1	0.397
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.087	0.1	0.0087
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.77	0.01	0.0077
	O ₈ CDD	7.83	0.001	0.0078
PCDF (Polychlorinated dibenzofurans)	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.15	0.1	0.015
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.083	0.05	0.004
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.373	0.5	0.186
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.40	0.1	0.04
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.369	0.1	0.0369
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.393	0.1	0.0393
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.123	0.1	0.0123
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.882	0.01	0.0088
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.180	0.01	0.0018
	O ₈ CDF	0.333	0.001	0.00033
다이옥신 농도 (ng TEQ/kg)				1.47

표 4

다이옥신		농도	독성 등가 환산 계수	독성 당량농도
		ng/kg	1-TEF	ng TEQ/kg
PCDD (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.17	1	0.17
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.22	0.5	0.11
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18.2	0.1	1.82
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	11.92	0.1	1.20
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.26	0.1	0.026
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.30	0.01	0.023
	O ₈ CDD	23.5	0.001	0.023
PCDF (Polychlorinated dibenzofurans)	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.44	0.1	0.044
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.25	0.05	0.12
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.12	0.5	0.56
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.20	0.1	0.12
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.11	0.1	0.11
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.18	0.1	0.12
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.37	0.1	0.037
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.65	0.01	0.026
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.54	0.01	0.0054
	O ₈ CDF	1.0	0.001	0.001
다이옥신 농도 (ng TEQ/kg)				4.51

[0075] 상기 표 4의 결과를 참조하면, 본 발명에 따른 광촉매를 사용하여 토양 중 다이옥신 물질들을 처리한 경우, 그 제거율은 약 31%였으며, 이는 미국 환경보호청 (EPA)에서 제시한 광촉매 산화 방법인 15%에 비해서 월등하게 높은 수치임을 알 수 있다.

[0076] 또한, 상기 표 3의 결과를 참조하면, 본 발명에 따른 광촉매와 펜톤산화 반응을 결합한 경우, 토양 내 다이옥신 농도는 1.47 ng TEQ/kg까지 낮아졌으며, 다이옥신 제거율로 환산할 경우, 이는 67.4%에 해당하며, 이는 중국 환

경법규로 지정된 농경지에 대한 다이옥신 농도 기준인 4 ng TEQ/kg 보다도 월등하게 낮은 값이다.

[0078] 도 6은 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 포함하는 광촉매의 Bi_2O_3 의 함량에 따른 다이옥신 제거 반응 결과를 나타낸 그래프이다.

[0079] 이를 통해 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체는 BiVO_4 에 비해 다이옥신 제거 효율이 높다는 것을 확인하였으며, 특히 Bi_2O_3 의 함량이 복합체 100 중량부에 대하여 20 중량부로 포함될 경우에 다이옥신 제거 효율이 가장 우수함을 확인하였다.

[0081] 도 7 및 하기 표 5는 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체(Bi_2O_3 의 함량은 복합체 100 중량부에 대하여 20 중량부임)를 포함하는 광촉매를 토양에 처리시 광촉매의 함량에 따른 다이옥신 제거 반응 결과를 나타낸 그래프이다.

표 5

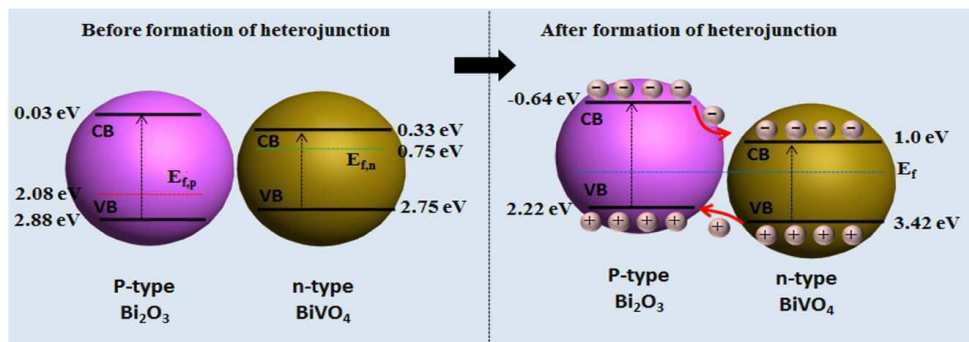
[0082]

광촉매 3 중량%			광촉매 5 중량%		
Time (hr)	TEQ (pq-TEQ/g)	Removal (%)	Time (hr)	TEQ (pq-TEQ/g)	Removal (%)
0	6.5	-	0	6.5	-
20	3.933	39.49	20	3.674	43.48
40	3.899	40.02	40	3.39	47.85
60	2.918	55.11	60	2.243	65.49

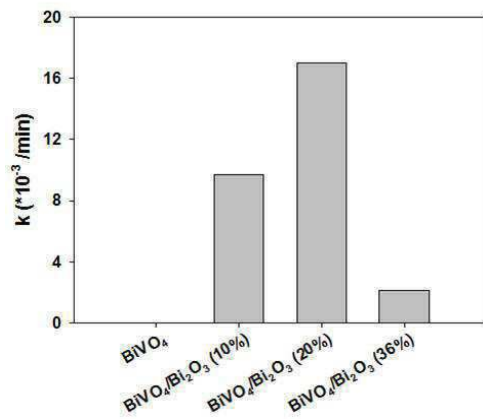
[0083] 이를 통해 본 발명에 따른 $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 복합체를 포함하는 광촉매를 처리 대상 토양 100 중량부에 대하여 3, 5 중량부로 처리시 다이옥신 제거 효율은 모두 우수한 것을 확인할 수 있으며, 특히 처리 대상 토양 100 중량부에 대하여 5 중량부로 처리시 제거 효율을 65.49%로 매우 우수함을 확인하였다.

도면

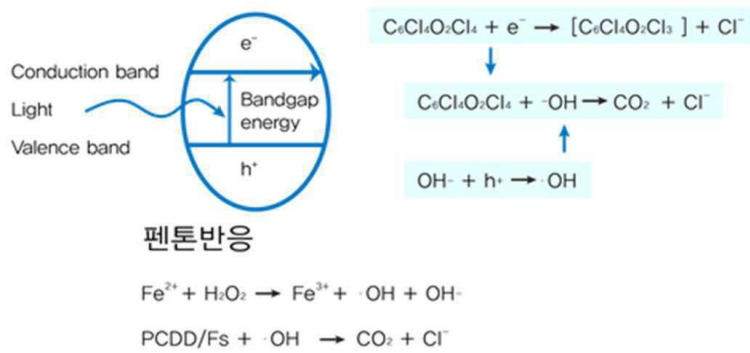
도면1



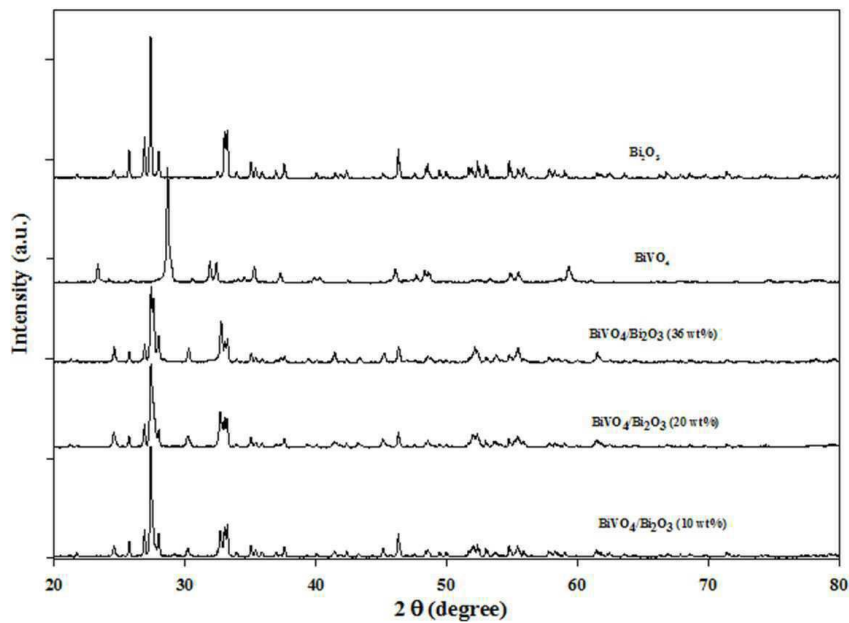
도면2



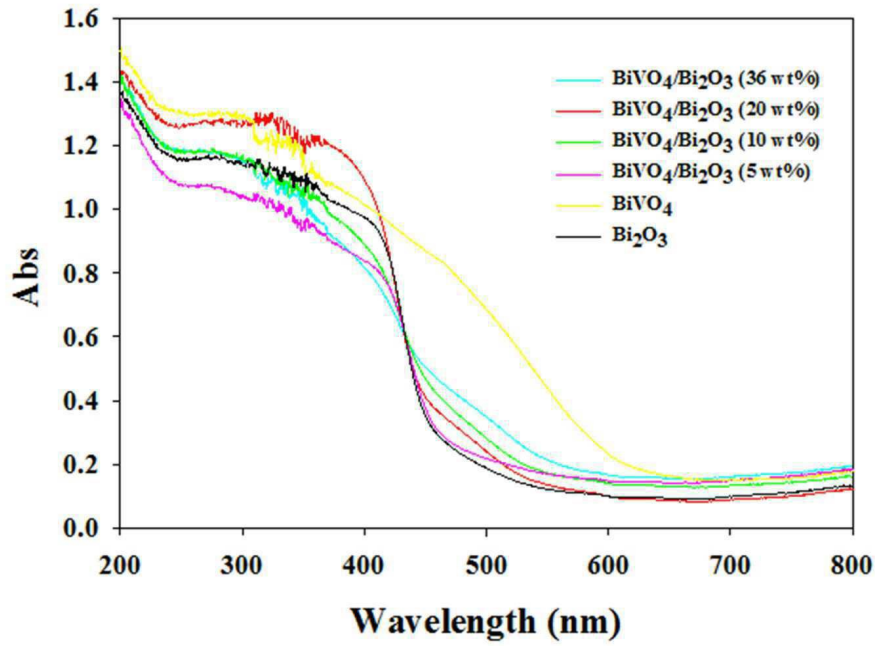
도면3



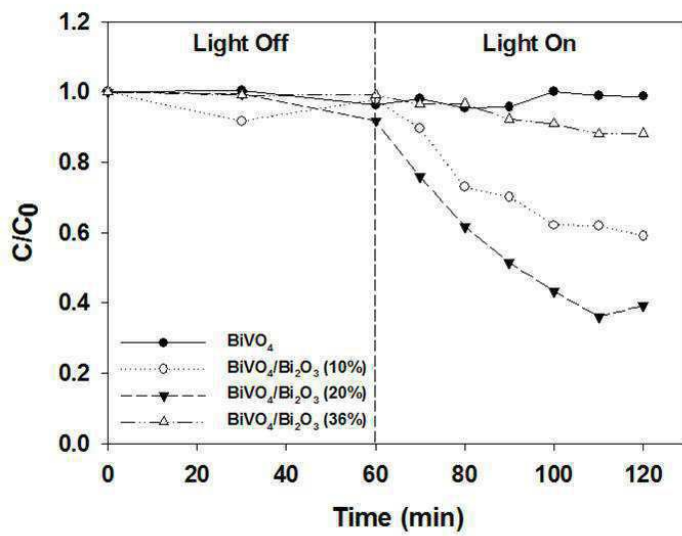
도면4



도면5



도면6



도면7

