(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0147329
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/64 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/64 (2013.01)
C02F 1/72 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0043124
(22) 출원일자 2023년03월31일
심사청구일자 2023년03월31일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
정해성
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 156 105동 304호
최준영
경상남도 창원시 의창구 용동로57번길 20, 304호 (사림동, 센트럴애비뉴)
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

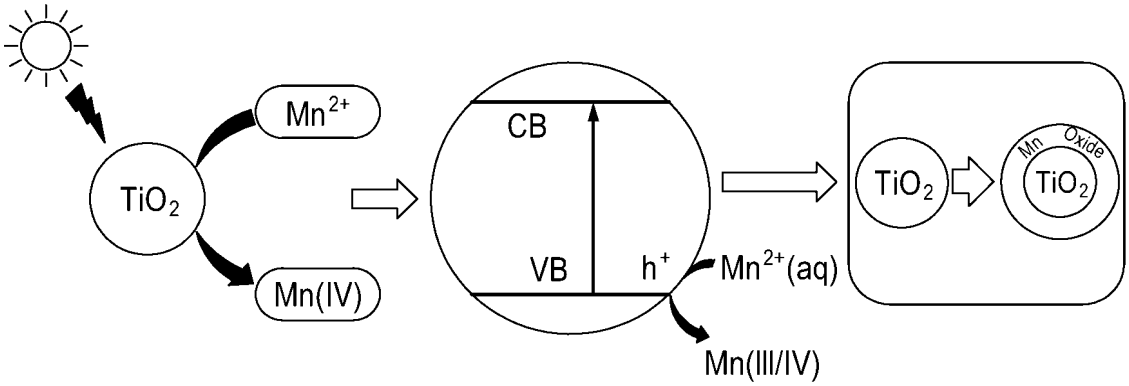
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **TiO2의 자연광 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법**

(57) 요 약

본 발명은 TiO_2의 자연광 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법에 관한 것으로, TiO_2 입자를 준비하는 단계; TiO_2 입자를 망간이 함유된 원수에 투입하여 광촉매 반응을 발생시키는 단계; 및 상기 광촉매 반응을 통해 상기 망간이 산화되어 침전, 제거되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법으로서 달성될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 2209/06 (2013.01)
C02F 2305/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425167760
과제번호	00155049
부처명	중소기업벤처부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	맞춤형기술파트너
연구과제명	지속가능한 방식의 강변여과수 취정수장 및 지하수 수계 망간 제거 나노광화학 소재 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

망간 산화 제거방법으로서,

TiO_2 입자를 준비하는 단계;

TiO_2 입자를 망간이 함유된 원수에 투입하여 광촉매 반응을 발생시키는 단계; 및

상기 광촉매 반응을 통해 상기 망간이 산화되어 침전, 제거되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 광촉매 반응을 발생시키는 단계에서, 자연광의 노출하에서 진행되는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 광촉매 반응을 발생시키는 단계에서 원수를 pH 7 ~ 8로 유지시키는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 망간은 Mn^{2+}이고,

TiO_2입자의 밴드갭을 이용하여 자연광에 의해 여기된 전자가 전도띠로 갈 때, 원자가띠에서 상기 Mn^{2+}의 전자가 TiO_2로 이동하여 산화 및 망간산화물이 생성되는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 망간 산화 및 망간산화물 생성은 비가역적인 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 광촉매 반응을 발생시키는 단계에서, 0.05 ~ 2g/L의 TiO_2를 2 ~ 10ppm Mn^{2+} 원수에 투입시키는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 TiO_2는 TiO_2 나노소재인 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법.

청구항 8

광촉매로서,

광촉매 망간산화반응을 통해 수계 망간 산화 제거가 가능한 TiO2 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매.

청구항 9

망간산화반응을 통해 수계 망간 산화 제거가 가능한 광촉매 제조방법으로서,

Ti^{4+} 용액을 제조하는 제1단계;

상기 Ti^{4+} 용액과 DI를 혼합하여 1차 숙성하여 고점도 겔을 생성하는 제2단계; 및

상기 고점도 겔을 2차 숙성하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 제1단계는,

TIPO($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)와 TEOA($N(CH_2CH_2OH)_3$)를 1: 1.5 ~ 2.5 비율로 혼합하고, DI로 희석하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 제2단계는,

90 ~ 110℃에서 22 ~ 26시간 동안 겔화하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 제3단계는,

오토클레이브에서 120~160℃ 에서 65 ~ 80 시간 동안 숙성하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매 제조방법.

청구항 13

망간 산화 제거용 광촉매로서,

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 TiO2를 적용하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 TiO_2의 자연광 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] Mn(III, IV) 산화물은 환경적, 지질학적, 공중 보건에 매우 중요한 금속 산화물 그룹이다. 이들은 수계, 토양 및 퇴적물과 같은 거의 모든 환경에 존재하며 흡착, 침전 및 산화환원 반응을 통해 수많은 금속, 영양소 및 유기 화합물의 생물지화학적순환에 상당한 영향을 미친다.

[0003] 이들은 가장 강력한 천연 산화제 중 하나이며 유기 또는 무기 종을 포함하는 광범위한 산화환원 반응에 참여할 수 있다. 산소가 없을 때 Mn 산화물은 유기 물질의 산화를 위한 말단 전자 수용체로 금속 환원 박테리아에 의해 사용되어 탄소 순환에 더욱 영향을 미친다.

[0004] 또한, Mn의 높은 환원 가능성으로 인해 Mn 산화물의 광범위한 발생은 고도로 산화되는 수성 환경을 나타내는 것으로 알려져, 지구와 화성에서 산화 환원 환경의 초기 진화에 대한 단서를 제공한다. 따라서 Mn 산화물 형성을 이해하면 행성 표면 환경의 작동 및 진화에 대한 지식을 크게 향상시킬 수 있다.

[0005] Mn 산화물의 형성은 Mn(II) 또는 가용성 Mn(III) 착물의 산화에서 비롯된다. 한 전자 전달을 통한 분자 산소에 의한 $Mn^{2+}(aq)$의 산화는 ~8보다 높은 pH에서 열역학적으로 유리하지만, 수성 조건에서 $Mn^{2+}(aq)$의 비생물적 균질 산화는 수년이 걸린다. 천연 광물의 표면에 Mn 산화물 코팅이 일반적으로 존재하기 때문에 광물 표면의 분자 산소에 의한 $Mn^{2+}(aq)$의 불균일 산화는 Mn 산화물 형성을 위한 가능한 비생물적 경로로 간주되었다.

[0006] TiO_2의 알려진 높은 광촉매 성능을 기반으로 TiO_2가 $Mn^{2+}(aq)$의 직접적인 광촉매 산화를 지원할 수 있다. 최근 연구에 따르면 천연 Fe 산화물과 TiO_2에 대한 $Mn^{2+}(aq)$의 광화학적 산화를 보고했으며, 저자들은 광 전이를 통해 생성된 활성산소종(ROS)에 의한 $Mn^{2+}(aq)$ 산화의 간접 경로를 제안했다. 빛과 광물의 존재 하에서 $Mn^{2+}(aq)$의 직접적인 광촉매 산화(즉, $Mn^{2+}(aq)$에서 천연 광물의 원자가띠로의 전자 이동)가 가능한 반응 경로이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0641752

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-2207988

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 10-1019590

(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 10-2011-0114995

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 실시예에 따르면, TiO_2 입자의 광촉매 반응을 통해 지하수 및 저수지 등 원수에서 발생하는 고농도의 망간 제거를 지금까지 보고된 방법들과 대비하여 5 ~ 20배 이상 빠른 망간제거가 가능한, TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0009] 본 발명의 실시예에 따르면, TiO_2 입자의 밴드갭(band-gap)을 이용하여 자연광에 의해 여기된 전자가 전도띠(conduction band)로 갈 때 원자가띠(valence band)에서 Mn^{2+}(aq)의 전자가 TiO_2로 이동하고 이를 통해 망간의 산화 및 망간산화물 생성을 통한 침전 및 제거가 가능한, TiO_2 의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0010] 그리고 본 발명의 실시예에 따르면, 지하수 및 저수지 등 원수에서 발생하는 고농도의 망간제거를 환경성/경제성에서 지속가능한 방식으로 달성이 가능하고, 광촉매 반응을 통해 기존의 망간 산화반응보다 5 ~ 20배 이상 빠른 속도로 달성이 가능하며, 기존의 모래에 망간산화물이 코팅된 망간사를 이용한 수계 망간의 흡착 및 제거에서 더욱 고도화된 광촉매 반응을 통한 경제적/환경적으로 지속가능한 방식의 망간제거가 가능한, TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0011] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 제1목적은 망간 산화 제거방법으로서, TiO_2 입자를 준비하는 단계; TiO_2 입자를 망간이 함유된 원수에 투입하여 광촉매 반응을 발생시키는 단계; 및 상기 광촉매 반응을 통해 상기 망간이 산화되어 침전, 제거되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법으로서 달성될 수 있다.

[0013] 그리고 상기 광촉매 반응을 발생시키는 단계에서, 자연광의 노출하에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 또한 상기 광촉매 반응을 발생시키는 단계에서 원수를 pH 7 ~ 8로 유지시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 그리고 상기 망간은 Mn^{2+}이고, TiO_2 입자의 밴드갭을 이용하여 자연광에 의해 여기된 전자가 전도띠로 갈 때, 원자가띠에서 상기 Mn^{2+}의 전자가 TiO_2입자로 이동하여 산화 및 망간산화물이 생성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 또한 상기 망간 산화 및 망간산화물 생성은 비가역적인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 그리고 상기 광촉매 반응을 발생시키는 단계에서, 0.05 ~ 2g/L의 TiO_2를 2 ~ 10ppm Mn^{2+} 원수에 투입시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한 상기 TiO_2는 TiO_2 나노소재인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 제2목적은 광촉매 망간산화반응을 통해 수계 망간 산화 제거가 가능한 TiO2 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매로서 달성될 수 있다.

[0020] 본 발명의 제3목적은, 망간산화반응을 통해 수계 망간 산화 제거가 가능한 광촉매 제조방법으로서, Ti^{4+} 용액을 제조하는 제1단계; 상기 Ti^{4+} 용액과 DI를 혼합하여 1차 숙성하여 고점도 겔을 생성하는 제2단계; 및 상기 고점도 겔을 2차 숙성하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매 제조방법으로서 달성될 수 있다.

[0021] 그리고 상기 제1단계는, TIPO(Ti[OCH(CH_3)$_2$]$_4$)와 TEOA(N(CH_2CH_2OH)$_3$)를 1: 1.5 ~ 2.5 비율로 혼합하고, DI로 희석하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 또한 상기 제2단계는, 90 ~ 110℃에서 22 ~ 26시간 동안 겔화하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 그리고 상기 제3단계는, 오토클레이브에서 120~160℃ 에서 65 ~ 80 시간 동안 숙성하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 제4목적은 망간 산화 제거용 광촉매로서, 앞서 언급한 제3목적에 따른 제조방법에 의해 제조된 TiO2를 적용하는 것을 특징으로 하는 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매로서 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 실시예에 따르면, TiO_2 입자의 광촉매 반응을 통해 지하수 및 저수지 등 원수에서 발생하는 고농도의 망간 제거를 지금까지 보고된 방법들과 대비하여 5 ~ 20배 이상 빠른 망간제거가 가능한, TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0026] 본 발명의 실시예에 따르면, TiO_2 입자의 밴드갭(band-gap)을 이용하여 자연광에 의해 여기된 전자가 전도띠(conduction band)로 갈 때 원자가띠(valence band)에서 Mn^{2+}(aq)의 전자가 TiO_2로 이동하고 이를 통해 망간의 산화 및 망간산화물 생성을 통한 침전 및 제거가 가능한, TiO_2 의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0027] 그리고 본 발명의 실시예에 따르면, 지하수 및 저수지 등 원수에서 발생하는 고농도의 망간제거를 환경성/경제성에서 지속가능한 방식으로 달성이 가능하고, 광촉매 반응을 통해 기존의 망간 산화반응보다 5 ~ 20배 이상 빠른 속도로 달성이 가능하며, 기존의 모래에 망간산화물이 코팅된 망간사를 이용한 수계 망간의 흡착 및 제거에서 더욱 고도화된 광촉매 반응을 통한 경제적/환경적으로 지속가능한 방식의 망간제거가 가능한, TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0028] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석 되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명에 따른 TiO_2의 광촉매 반응을 이용한 상온에서의 빠른 망간 산화, 제거 매커니즘의 모식도,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법의 흐름도,

도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 TiO_2의 합성방법의 흐름도,

도 5는 본 발명에 따른 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법 적용시, 시간에 따른 산화망간(Mn(Ⅲ)) 농도 그래프,

도 6은 종래 망간 제거 연구결과와, 본 발명의 실시예에 따른 망간 제거 방법에서의 망간 산화속도 비교표를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의

기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0031] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한 도면들에 있어서, 구성요소들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0032] 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예들은 그것의 상보적인 실시예들도 포함한다.

[0033] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소는 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0034] 아래의 특정 실시예들을 기술하는데 있어서, 여러 가지의 특정적인 내용들은 발명을 더 구체적으로 설명하고 이해를 돕기 위해 작성되었다. 하지만 본 발명을 이해할 수 있을 정도로 이 분야의 지식을 갖고 있는 독자는 이러한 여러 가지의 특정적인 내용들이 없어도 사용될 수 있다는 것을 인지할 수 있다. 어떤 경우에는, 발명을 기술하는 데 있어서 흔히 알려졌으면서 발명과 크게 관련 없는 부분들은 본 발명을 설명하는데 있어 별 이유 없이 혼돈이 오는 것을 막기 위해 기술하지 않음을 미리 언급해 둔다.

[0036] 이하에서는 본 발명에 따른 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법에 대해 설명하도록 한다.

[0037] 도 1은 본 발명에 따른 TiO_2 광촉매 반응을 이용한 상온에서의 빠른 망간 산화, 제거 매커니즘의 모식도를 도시한 것이다. 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법의 흐름도를 도시한 것이다. 그리고 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 TiO_2 합성방법의 흐름도를 도시한 것이다.

[0038] 본 발명의 실시예에 따른 TiO_2의 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법은, 먼저 TiO_2 입자를 준비한다(S10).

[0040] 본 발명에서는 TiO_2는 나노소재이고, TiO_2 나노소재의 제조는, 도 3에 도시된 바와 같이, Ti^{4+} 용액을 제조하는 단계(S11), Ti^{4+}용액과 DI워터를 혼합하는 단계(S12), 1차 숙성하여 고점도 겔을 생성하는 단계(S13), 고점도 겔을 2차 숙성하는 단계(S14)를 포함할 수 있다.

[0041] 보다 구체적으로 본 발명의 실시예에 따른 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 광촉매의 제조방법에 대해 설명하도로 한다.

[0042] 먼저 도 4에 도시된 바와 같이, TIPO($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)에 TEOA($N(CH_2CH_2OH)_3$)를 1: 1.5 ~ 2.5 비율로 혼합(구체적 실시예에서는 1:2)하고, DI로 희석하여 0.5M Ti^{4+} 용액을 제조한다.

[0043] 그리고 1ml 0.5M Ti^{4+}용액과 1ml DI를 혼합(pH: ~9.6)하여 그 혼합물을 스크류 캡이 달린 Pyrex 병에 넣고 90 ~ 110℃에서 22 ~ 26시간 동안(구체적 실시예에서는 100℃에서 24시간 동안) 겔화(1차 숙성)한다.

[0044] 그리고 생성된 고점도 겔을 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)에서 120 ~ 160℃에서 65 ~ 80 시간 동안 숙

성(구체적 실시에에서는 140℃에서 72시간 동안) 2차 숙성을 진행하여 본 발명의 실시예에 따른 수계 망간 산화 제거용 TiO_2 나노입자를 제조하게 된다.

[0046] 그리고 이러한 TiO_2 입자를 $Mn^{2+}(aq)$이 함유된 원수에 투입하여(S20) 자연광 조사 하에서 광촉매 반응을 발생시키게 된다(S30). 광촉매 반응을 통해 망간이 산화되어 침전, 제거되게 된다.

[0047] 도 1에 도시된 바와 같이, TiO_2 입자의 밴드갭을 이용하여 자연광에 의해 여기된 전자가 전도띠로 갈 때, 원자가띠에서 Mn^{2+}의 전자가 TiO_2 입자로 이동하여 산화 및 망간산화물이 생성되게 됨을 알 수 있다(S40). 이러한 망간 산화 및 망간산화물 생성은 비가역적이다.

[0049] 그리고 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 TiO_2 광촉매 망간산화반응을 통한 수계 망간 산화 제거방법 적용시, 시간에 따른 산화망간(Mn(Ⅲ)) 농도 그래프를 도시한 것이다. 또한 도 6은 종래 망간 제거 연구결과와, 본 발명의 실시예에 따른 망간 제거 방법에서의 망간 산화속도 비교표를 도시한 것이다.

[0050] 본 발명의 실험예에서, 자연광 노출하에서 0.1g/L의 TiO_2 광촉매를 이용 5ppm(100㎛M) $Mn^{2+}(aq)$ 제거 속도를 분석하였다.

[0051] pH 7 ~ 8로 유지되는 수용액에서 TiO_2 광촉매 반응을 통한 망간 제거 속도를 분석하였다.

[0052] UV-vis colorimetric method를 이용하여 포르피린(porphyrin)과 반응하는 용액 내 $Mn^{2+}(aq)$ 반응시간에 따른 농도 분석을 통해 제거 속도를 분석하였다.

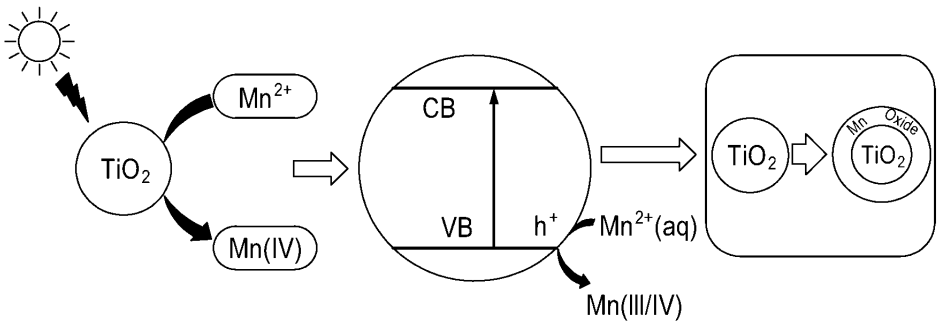
[0053] 도 5에 도시된 바와 같이, 처음 (5ppm(100㎛M)) $Mn^{2+}(aq)$의 농도가 광촉매 반응에 의해 빠른속도로 감소하여 산화되어 Mn^{3+}이 생성되게 됨을 알 수 있다. 단순히 흡착에 의한 제거가 아닌 망간산화 및 망간 산화물 생성의 비가역적 방식으로의 제거가 발생하는 것을 볼 수 있다.

[0054] 도 6의 표에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 방법을 적용하게 되는 경우, 자연광 조사하에서 인공해수(ASW)에서 18 ㎛M/h의 제거속도를 나타냄을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예에 따른 망간제거방법을 적용하게 되는 경우 종래방법과 대비하여 5 ~ 20배 가량 빠르게 망간제거가 가능함을 알 수 있다.

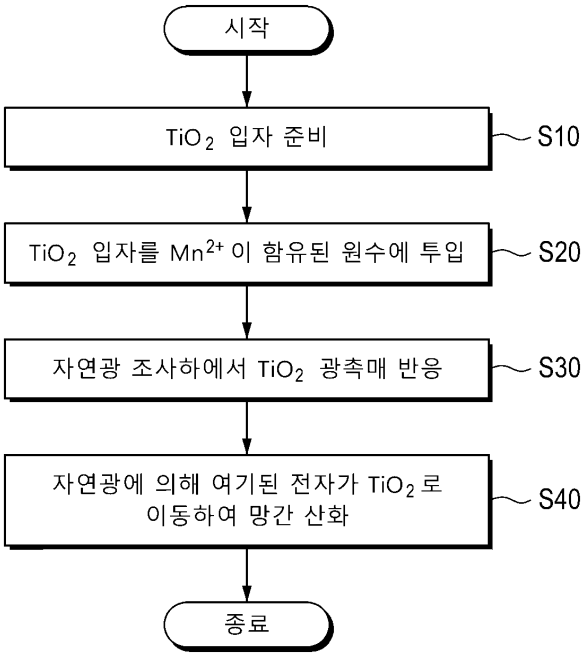
[0056] 또한, 상기와 같이 설명된 장치 및 방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

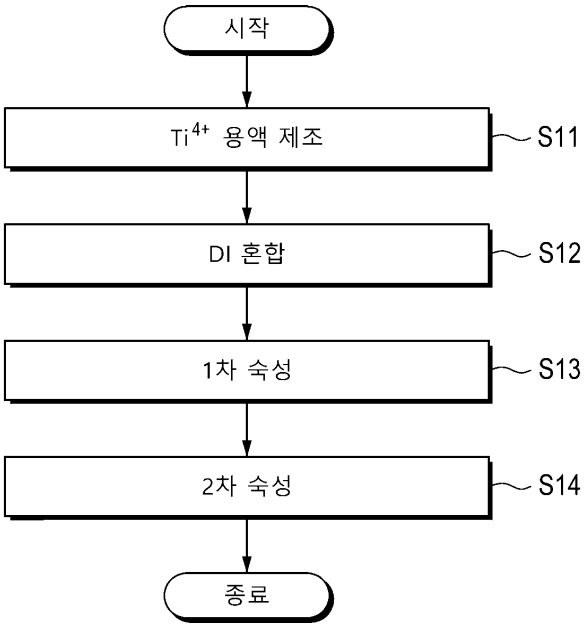
도면1



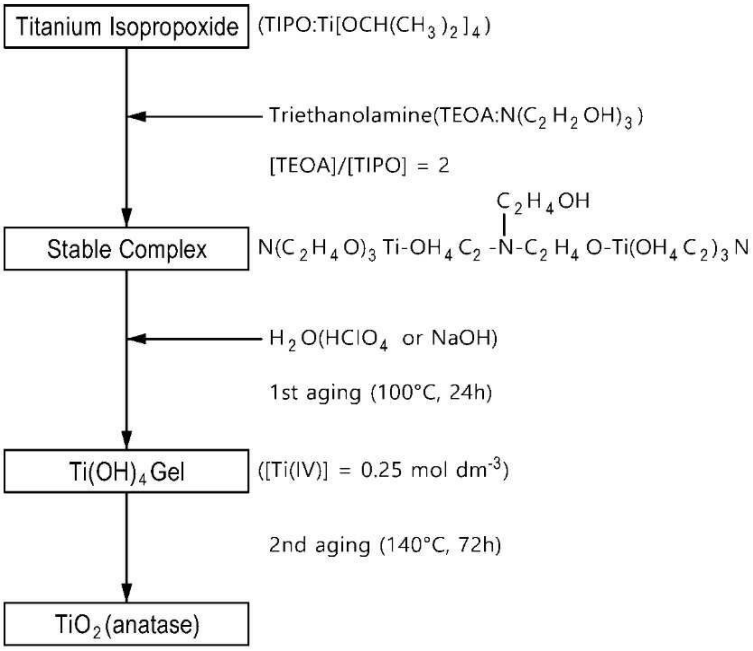
도면2


시작
TiO_2 입자 준비
S10
TiO_2 입자를 Mn^{2+} 이 함유된 원수에 투입
S20
자연광 조사하에서 TiO_2 광촉매 반응
S30
자연광에 의해 여기된 전자가 TiO_2 로 이동하여 망간 산화
S40
종료

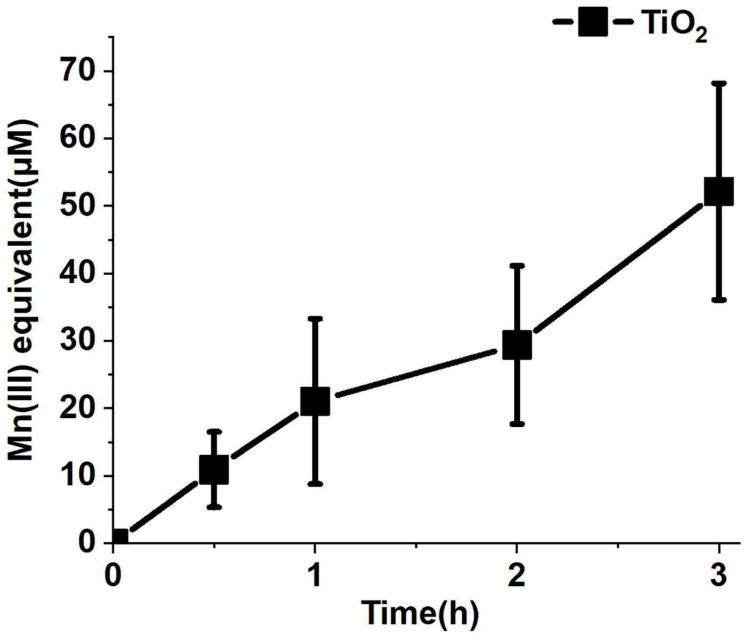
도면3


시작
Ti^{4+} 용액 제조
S11
DI 혼합
S12
1차 숙성
S13
2차 숙성
S14
종료

도면4


Titanium Isopropoxide
(TIPO:Ti[OCH(CH3)2]4)
Triethanolamine(TEOA:N(C2H2OH)3)
[TEOA]/[TIPO] = 2
Stable Complex
N(C2H4O)3 Ti-OH4C2 -N-C2H4 O-Ti(OH4C2)3 N
C2H4OH
H2O(HClO4 or NaOH)
1st aging (100°C, 24h)
Ti(OH)4 Gel
([Ti(IV)] = 0.25 mol dm-3)
2nd aging (140°C, 72h)
TiO2(anatase)

도면5


TiO2
Mn(III) equivalent(μM)
0
10
20
30
40
50
60
70
0
1
2
3
Time(h)

도면6

Reference	Substrate	Solution chemistry	pH	Light condition	Oxidation rate (μM/h)
Davies & Morgan (1989)	Goethite (0.89 g/L)	50 μM Mn^{2+} 0.1 M $NaClO_4$	8.5	Dark	~0.18
본 연구팀에서 얻은 결과	TiO_2 (0.1 g/L)	100 μM Mn^{2+} artificial ground water (AGW)	~7.5	Natural sunlight	18 (AGW)
Jung et al. (2017)	-	Microbes (미생물) & medium	~7.5	Dark	~1.2
Madden & Hochella(2005)	Hematite (37 nm)	9 ppm (~163 μM) Mn^{2+} 0.001 M KNO_3	~7.5	Dark	~0.4