



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0071584
(43) 공개일자 2024년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/10 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01) B01J 27/25 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01) C02F 101/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/105 (2013.01)
B01J 23/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0153261

(22) 출원일자 2022년11월16일

심사청구일자 2022년11월16일

(71) 출원인

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

(72) 발명자

김정원

강원도 춘천시 춘주로92번길 29-9

(74) 대리인

강성혜

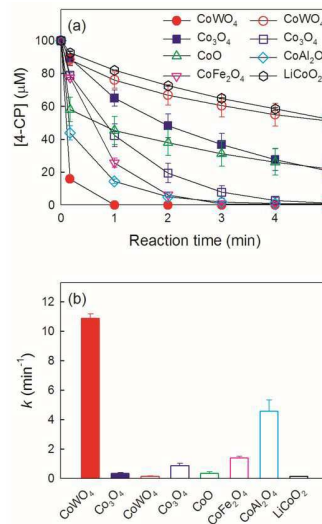
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 수처리용 텅스텐산 코발트 촉매, 그 제조방법 및 텅스텐산 코발트 촉매와 과산화일황산을 이용한 수처리 방법

(57) 요약

본 발명에서 우리는 수처리용 PMS 활성제로 사용할 수 있는 매우 효율적이고 안정적인 CoWO_4 나노 입자를 합성하였다. 열수 합성 과정에서 간단한 pH 조절은 화학적 및 물리적 특성, PMS 활성화를 위한 촉매 활성 및 CoWO_4 의 안정성에 상당한 영향을 미쳤다. pH 10에서 합성된 CoWO_4 촉매는 표면적이 가장 크고 전하 이동 특성이 가장 우수하여 PMS 존재하 4-CP 분해 효율이 가장 높았다. CoWO_4 /PMS 시스템에서 4-CP의 분해는 라디칼 및 비라디칼 메커니즘을 통해 진행되었다. 테스트된 16개의 모든 유기 물질은 빠르게 분해되었다. 본 발명에서 합성된 CoWO_4 는 다른 Co계 금속 산화물보다 PMS 존재하 우수한 분해 활성을 보였다. 또한 CoWO_4 의 촉매 활성은 반복적으로 사용하여도 감소하지 않았다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01J 27/10 (2013.01)
B01J 27/25 (2013.01)
B01J 37/0027 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C02F 1/725 (2013.01)
C02F 2101/345 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154540
과제번호	NRF-2022R1A2C1003215
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구사업
연구과제명	유용한 화학물질 생산을 동반한 산화, 환원 반응 기반 폐수처리 방법 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한림대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

가) 코발트염이 포함된 용액을 교반하면서 텅스텐산이 포함된 용액을 한 방울씩 가하여 혼합물을 제조하는 단계;

나) 상기 혼합물의 pH를 9~11로 조정하는 단계;

다) 고온 열수 반응으로 CoWO_4 를 제조하는 단계;

라) 제조된 CoWO_4 를 분말화하는 단계; 및

마) CoWO_4 분말을 소성하는 단계;를 포함하는 CoWO_4 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

코발트염을 포함한 용액은 염화 코발트 용액 또는 질산 코발트 용액인, CoWO_4 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

텅스텐산을 포함한 용액은 텅스텐산 나트륨 이수화물 용액인, CoWO_4 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 나) 단계에서 pH는 10으로 조정하는, CoWO_4 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 다) 고온 열수 반응은 150 ~ 250℃로 1~30시간 진행하는, CoWO_4 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 마) 소성은 500 ~ 1000℃로 1~10시간 진행하는, CoWO_4 제조방법.

청구항 7

상기 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항의 방법으로 제조되며, 분말이고, 표면적 20~30 m^2/g , 기공 부피

0.17~0.30 cm^3/g 인 CoWO_4 .

청구항 8

청구항 7에 있어서,

표면적 24~28 m^2/g , 기공 부피 0.20~0.25 cm^3/g 인 CoWO_4 .

청구항 9

청구항 7의 CoWO_4 를 포함하는 수처리용 촉매.

청구항 10

유기 물질이 포함된 피처리수에 상기 청구항 7의 CoWO_4 및 과산화일황산 (HSO_5^-)을 가하여 혼합하는 단계를 포함하는 수처리 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 유기 물질은 페놀 및 그 유도체 중 선택된 1종 이상인, 수처리 방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 유기 물질은 페놀, 2-클로로페놀, 2-나이트로페놀, 4-클로로페놀, 4-나이트로페놀, 4-브로모페놀, 4-메틸페놀, 2,4-다이메틸페놀, 2,4-다이클로로페놀, 비스페놀 A, 프로프라놀롤, 설펜메톡사졸, 설펜속사졸, 설펜닐아마이드, 시메티딘 및 라니티딘 중 선택된 1종 이상인, 수처리 방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 CoWO_4 의 초기 주입량은 5~30 $\text{mg}/30 \text{ mL}$ 인, 수처리 방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 과산화일황산의 초기 농도는 0.1~5 mM 인, 수처리 방법.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 단계를 반복하여 수행하되, 물에 주기적으로 과산화일황산을 추가 주입하여 수중 유기 물질을 반복적으로

처리하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수처리용 CoWO_4 촉매, 그 제조방법 및 CoWO_4 촉매와 과산화일황산을 이용한 수처리 방법에 관한 것으로, 표면적이 크고 전하 이동 특성이 우수한 CoWO_4 촉매를 과산화일황산과 함께 처리하여 피처리수 내의 유기 물질을 빠르고 효율적으로 제거하는 방법을 제공한다.

배경 기술

[0002] 과산화일황산 (Peroxymonosulfate, PMS, HSO_5^{5-})은 경제성과 친환경성으로 인해 수중 유기 물질의 분해(산화)에 널리 사용되어 왔다 [1, 2]. PMS는 트리메토프름 [3], 테트라사이클린 [4], 메틸 파라티온 [5], p-아미노벤조산 [6]과 같은 특정 유기 물질을 분해하는 산화제로 직접 사용될 수 있다. 그러나 이 시스템은 일반적으로 낮은 분해 효율, 특히 제한된 무기물화(mineralization) 효율을 보인다 [7, 8]. PMS의 분해 및 무기물화 효율을 향상시키기 위해 다양한 방법을 사용하여 PMS를 활성화한다. PMS 활성화는 라디칼 및 비라디칼 방법의 두 가지 범주로 분류할 수 있다. 에너지 (예: 열 [9], 초음파 [10], UV-C [11]) 및 전자 (예: 하이드록실아민 [12], 아스코르브산 [13], 영가 아연 [14]과 같은 환원제)는 각각 PMS의 균일 및 비균일 절단을 유도하여 반응성이 높은 하이드록실 ($\bullet\text{OH}$) 및 황산염 라디칼($\text{SO}_4^{\bullet-}$)을 생성한다. 대조적으로, 전자 매개체 (예: 흑연화 나노다이아몬드 [15], 탄소 나노튜브 [16] 및 귀금속 나노입자 [17])의 존재는 유기 물질에서 PMS로의 전자 전달을 가속화하여 라디칼을 생성하지 않고 유기 물질의 분해를 촉진할 수 있다.

[0003] Cu^{2+} [18], Fe^{2+} [19], Co^{2+} [20]와 같은 전이 금속 이온은 PMS의 라디칼 활성화를 유도하기 위한 균일 환원제로 사용되었다. 다양한 전이 금속 이온 중에서 Co^{2+} 는 PMS 활성화를 통한 수중 유기 물질의 분해에 가장 높은 효율을 보였다 [21, 22]. 그러나 Co^{2+} 를 PMS 활성제로 사용하면 Co^{2+} 의 지속적인 첨가와 처리수에 남아있는 Co 이온을 제거하기 위한 분리 공정이 필요하다. 따라서 Co 기반 불균일 촉매가 대안 솔루션으로 제시되었다.

[0004] CoO 및 Co_3O_4 와 같은 단일 금속 산화물이 불균일 PMS 활성제로 처음 도입되었으나 [23], Co 이온 침출과 관련된 안정성이 낮거나 PMS 활성화에 대한 효율이 낮다 [24-26]. 이중 금속 산화물은 일반적으로 단일 금속 산화물보다 Co 이온 침출에 대한 안정성이 높고 PMS 활성화에 대한 촉매 성능 역시 우수하다. 이중 금속 산화물의 더 높은 전기 전도도는 표면의 금속 이온에서 PMS로의 전자 전달에 유리한 조건을 제공하여 더 많은 라디칼을 생성한다 [27, 28]. 이중 금속 산화물에서 Co와 다른 금속 (Co-O-M) 사이의 강한 상호작용은 물에서 Co 이온의 침출을 감소시킨다 [29, 30]. 또한, 이중 금속 산화물에서 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 와 $\text{M}^{x+}/\text{M}^{(x+1)+}$ 의 산화환원 쌍 사이의 전자 이동은 Co^{2+} 의 재생을 향상시키고, 이는 PMS 활성화에 대한 촉매 성능 유지에 도움이 된다 [31, 32]. 이와 관련하여 CoFe_2O_4 [33], CoMn_2O_4 [34], CuCo_2O_4 [35], NiCo_2O_4 [36] 및 LaCoO_3 [37]와 같은 Co와 다른 금속을 포함하는 다양한 이중 금속 산화물이 제조되었으며 PMS의 존재 하에서 유기 물질의 분해에 사용되었다.

[0005] 텅스텐산 코발트 (CoWO_4)는 센서 [38], 슈퍼커패시터 [39], 물 분해 [40], 연료 전지 [41], 태양 전지 [42]와 같은 다양한 전기화학 시스템에 사용되어 왔다. 이는 W 원자를 코발트 산화물에 삽입함으로써 얻는 이점 때문이다. 그러나 CoWO_4 는 환경 정화를 위한 PMS 활성제로 거의 사용되지 않았다. 본 발명에서 우리는 다양한 pH 조건에서 열수법을 사용하여 CoWO_4 나노 입자를 합성하고, 이를 유기 물질 분해를 위한 PMS 활성제로 사용하였다. PMS 활성화에 대한 촉매 활성(즉, 4-클로로페놀의 분해 효율) 및 안정성(즉, Co 및 W 이온의 침출 농도)을 기반으로 최상의 CoWO_4 가 결정되었다. CoWO_4 는 다양한 분석 방법을 사용하여 특성화되었으며 반응 매개변수에 따른 분해 역학을 조사하였다. 또한, CoWO_4 의 수처리용 PMS 활성제로서의 현장 적용 가능성은 재사용성, 다른 Co계 금속 산화물과의 상대적 활성, 다양한 유기 물질 분해에 대한 적용성을 바탕으로 평가되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006]

- (특허문헌 0001) 한국특허 10-2144409 (2020.08.07. 등록) 울산과학기술원, "고효율 물산화 촉매, 이의 제조방법 및 광전극"
- (특허문헌 0002) 중국특허 106542586 (2019.01.15. 등록) 시안공정대학, "텅스텐산 코발트 나노로드의 제조방법"
- (특허문헌 0003) 중국공개특허 111229243 A (2020.06.05. 공개) 라오닝대학, "계면활성제 보조 합성 텅스텐산 코발트 나노입자, 이의 제조방법 및 용도"

비특허문헌

[0007]

- (비특허문헌 0001) F. Ghanbari et al., Chem. Eng. J. 310 (2017) 41-62.
- (비특허문헌 0002) S. Xiao et al., Chem. Eng. J. 384 (2020) 123265.
- (비특허문헌 0003) X. Yang et al., Chemosphere 263 (2021) 128194.
- (비특허문헌 0004) Y. Zhou et al., Chem. Eng. J. 379 (2020) 122378.
- (비특허문헌 0005) X. Liao et al., Chemosphere 284 (2021) 131332.
- (비특허문헌 0006) Y. Zhang et al., Chem. Eng. J. 384 (2020) 123247.
- (비특허문헌 0007) J. Wang et al., Chem. Eng. J. 334 (2018) 1502-1517.
- (비특허문헌 0008) R. Yin et al., Chem. Eng. J. 334 (2018) 2539-2546.
- (비특허문헌 0009) H. Milh et al., Chem. Eng. J. 422 (2021) 130457.
- (비특허문헌 0010) Y. Lee et al., Chem. Eng. J. 413 (2021) 127487.
- (비특허문헌 0011) Y. Hu et al., Chem. Eng. J. 368 (2019) 888-895.
- (비특허문헌 0012) Y. Feng et al., Chem. Eng. J. 330 (2017) 906-913.
- (비특허문헌 0013) S. Zhou et al., Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 4305-4312.
- (비특허문헌 0014) N.S. Shah et al., J. Clean Prod. 246 (2020) 119032.
- (비특허문헌 0015) H. Lee et al., Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 10134-10142.
- (비특허문헌 0016) E.-T. Yun et al., Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 7032-7042.
- (비특허문헌 0017) Y.-Y. Ahn et al., Appl. Catal. B: Environ. 241 (2019) 561-569.
- (비특허문헌 0018) L. Wang et al., Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 4686-4694.
- (비특허문헌 0019) X. Lai et al., J. Hazard. Mater. 398 (2020) 122826.
- (비특허문헌 0020) M. Chen et al., J. Hazard. Mater. 371 (2019) 456-462.
- (비특허문헌 0021) G.P. Anipsitakis et al., Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 3705-3712.
- (비특허문헌 0022) B. Bouzayani et al., J. Clean Prod. 228 (2019) 222-230.
- (비특허문헌 0023) G.P. Anipsitakis et al., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13052-13055.
- (비특허문헌 0024) J. Hou et al., Sci. Total Environ. 770 (2021) 145311.
- (비특허문헌 0025) P. Hu et al., Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 103-117.
- (비특허문헌 0026) Q. Yang et al., Appl. Catal. B: Environ. 88 (2009) 462-469.
- (비특허문헌 0027) X. Zhang et al., J. Colloid Interface Sci. 621 (2022) 1-11.

- (비특허문헌 0028) C. Yin et al., Sep. Purif. Technol. 280 (2022) 119924.
- (비특허문헌 0029) H. Li et al., J. Mater. Chem. A 8 (2020) 20953-20962.
- (비특허문헌 0030) Y. Wang et al., Environ. Sci.: Nano 5 (2018) 1933-1942.
- (비특허문헌 0031) Y. Yao et al., J. Hazard. Mater. 296 (2015) 128-137.
- (비특허문헌 0032) P. Cai et al., Appl. Catal. B: Environ. 306 (2022) 121091.
- (비특허문헌 0033) L. Liu et al., Chem. Eng. J. 407 (2021) 127201.
- (비특허문헌 0034) C.-X. Li et al., Chem. Eng. J. 337 (2018) 101-109.
- (비특허문헌 0035) C. Chen et al., Chem. Eng. J. 384 (2020) 123257.
- (비특허문헌 0036) X. Tian et al., Chem. Eng. J. 331 (2018) 144-151.
- (비특허문헌 0037) S.B. Hammouda et al., Appl. Catal. B: Environ. 215 (2017) 60-73.
- (비특허문헌 0038) M. Sivakumar et al., J. Phys. Chem. C 120 (2016) 17024-17028.
- (비특허문헌 0039) X. Xing, et al., Electrochim. Acta 157 (2015) 15-22.
- (비특허문헌 0040) C. Ling et al., RSC Adv. 4 (2014) 24692-24697.
- (비특허문헌 0041) A. Tiwari et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 21465-21472.
- (비특허문헌 0042) P.K. Pandey et al., J. Mater. Sci. 42 (2007) 7927-7933.
- (비특허문헌 0043) K. Santhi et al., Appl. Surf. Sci. 500 (2020) 144058.
- (비특허문헌 0044) A.A. Shafe et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 24013-24023.
- (비특허문헌 0045) P. Taneja et al., Mater. Chem. Phys. 211 (2018) 335-342.
- (비특허문헌 0046) Z. Zhang et al., Mol. Catal. 503 (2021) 111427.
- (비특허문헌 0047) D. Nagy et al., RSC Adv. 6 (2016) 95369-95377.
- (비특허문헌 0048) A.M. Alkadhem, et al., J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 103968.
- (비특허문헌 0049) L.M. Darabian et al., Mater. Chem. Phys. 285 (2022) 126065.
- (비특허문헌 0050) J. Liang et al., Chem. Eng. J. 435 (2022) 135000.
- (비특허문헌 0051) Q. Hu et al., Sep. Purif. Technol. 259 (2021) 118059.
- (비특허문헌 0052) X. Xu et al., Sep. Purif. Technol. 251 (2020) 117351.
- (비특허문헌 0053) F. Wang et al., Chem. Eng. J. 404 (2021) 127097.
- (비특허문헌 0054) A. Khan et al., J. Hazard. Mater. 329 (2017) 262-271.
- (비특허문헌 0055) W. Qu et al., Chemosphere 303 (2022) 135301.
- (비특허문헌 0056) L. Wu et al., Chemosphere 288 (2022) 132646.
- (비특허문헌 0057) X. Li et al., Chem. Eng. J. Adv. 8 (2021) 100143.
- (비특허문헌 0058) L. Wang et al., Chem. Eng. J. 352 (2018) 1004-1013.
- (비특허문헌 0059) W. Tan et al., Chem. Eng. J. 394 (2020) 124864.
- (비특허문헌 0060) D.T. Oyekunle et al., Chem. Eng. J. 437 (2022) 135277.
- (비특허문헌 0061) B.C. Hodges et al., Nat. Nanotechnol. 13 (2018) 642-650.
- (비특허문헌 0062) G.P. Anipsitakis et al., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13052-13055.
- (비특허문헌 0063) Q. Wang et al., Sep. Purif. Technol. 263 (2021) 118369.

- (비특허문헌 0064) J. Hu et al., Chem. Eng. J. 400 (2020) 125869.
- (비특허문헌 0065) S. Yang et al., Chem. Eng. J. 353 (2018) 329-339.
- (비특허문헌 0066) L. Chen et al., Chem. Eng. J. 345 (2018) 364-374.
- (비특허문헌 0067) C. Chen et al., Chem. Eng. J. 384 (2020) 123257.
- (비특허문헌 0068) Y. Feng et al., Chem. Eng. J. 280 (2015) 514-524.
- (비특허문헌 0069) C.-X. Li et al., Chem. Eng. J. 337 (2018) 101-109.
- (비특허문헌 0070) J. Liu et al., Sep. Purif. Technol. 287 (2022) 120593.
- (비특허문헌 0071) P. Cai et al., Appl. Catal. B: Environ. 306 (2022) 121091.
- (비특허문헌 0072) S. Guo et al., Chin. Chem. Lett. 32 (2021) 2828-2832.
- (비특허문헌 0073) Y. Chen et al., Chem. Eng. J. 445 (2022) 136702.
- (비특허문헌 0074) X. Yang et al., J. Water Process. Eng. 43 (2021) 102231.
- (비특허문헌 0075) J. Yu et al., Chem. Eng. J. 421 (2021) 129498.
- (비특허문헌 0076) Y. Jin et al., Sep. Purif. Technol. 278 (2022) 119619.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 오염수에 포함된 유기 물질을 효율적으로 빠른 시간 내에 제거할 수 있는 수처리 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 수처리 방법에 사용 가능한 Co 기반 촉매를 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 수중 유기 물질의 분해를 위한 다양한 PMS 활성화 방법 중 불균일 촉매 시스템은 많은 양의 에너지를 필요로 하지 않고 화학 활성제의 지속적인 투여 또한 필요로 하지 않으므로 에너지-유도 및 화학제-유도 PMS 활성화 방법 [60, 61]에 비해 좀 더 실용적인 것으로 생각되고 있다. 본 발명에서는 열수법을 이용하여 다양한 pH 조건에서 CoWO_4 나노입자를 합성하고 이를 수처리용 PMS 활성제로 사용하였다. 생성된 CoWO_4 나노입자의 물리적 및 화학적 특성은 합성 pH에 의해 크게 영향을 받았다. pH 10에서 제조된 CoWO_4 는 PMS 활성화 (즉, 유기 물질 분해)에 대한 가장 높은 촉매 활성과 금속 이온 침출에 대한 가장 높은 안정성을 나타냈다. 물과 폐수에 일반적으로 존재하는 음이온과 휴믹산의 영향은 CoWO_4 /PMS 시스템에서 미미했다. 본 발명에서 합성된 CoWO_4 는 다른 Co계 금속 산화물에 비해 우수한 활성을 보였다. CoWO_4 /PMS 시스템에서 다양한 유기 물질들이 빠르게 분해되었다. 또한 CoWO_4 의 PMS 활성화 능력은 반복 사용에 의해 감소되지 않았다. 앞서 언급한 장점에 기초하여, 특히 pH 10에서 합성된 CoWO_4 는 수중 유기 물질의 분해를 위한 실용적인 PMS 활성제로 제안될 수 있다.
- [0012] 본 발명은
- [0013] 가) 코발트염이 포함된 용액을 교반하면서 텅스텐산이 포함된 용액을 한 방울씩 가하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0014] 나) 상기 혼합물의 pH를 9~11로 조정하는 단계;
- [0015] 다) 고온 열수 반응으로 CoWO_4 를 제조하는 단계;
- [0016] 라) 제조된 CoWO_4 를 분말화하는 단계; 및

- [0017] 마) CoWO_4 분말을 소성하는 단계;를 포함하는 CoWO_4 제조방법에 관한 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 코발트염을 포함한 용액에 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 염화 코발트 용액 또는 질산 코발트 용액인, CoWO_4 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 텅스텐산 포함 용액에 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 텅스텐산 나트륨 이수화물 용액인, CoWO_4 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 나) 단계에서 pH를 10으로 조정하는, CoWO_4 제조방법에 관한 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 다) 고온 열수 반응을 150 ~ 250℃로 1~30시간 진행하는, CoWO_4 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 마) 소성 단계를 500 ~ 1000℃로 1~10시간 진행하는, CoWO_4 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며, 분말이고, 표면적 20~30 m^2/g , 기공 부피 0.17~0.30 cm^3/g 인 CoWO_4 에 관한 것이다.
- [0024] 또한, 본 발명은 표면적 24~28 m^2/g , 기공 부피 0.20~0.25 cm^3/g 인 CoWO_4 에 관한 것이다. pH 9~11의 조건에서 생성된 CoWO_4 는 표면적이 20~30 m^2/g , 바람직하게는 24 내지 28 m^2/g 이고, 기공 부피 0.17~0.30 cm^3/g , 바람직하게는 0.20~0.25 cm^3/g 으로서 촉매로서 작용하기에 충분한 표면적과 기공을 갖추어 낮은 pH에서 제조된 CoWO_4 와 비교하여 현저히 우수한 수처리 촉매 활성을 나타낸다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기와 같이 높은 pH에서 제조된, 우수한 물성의 CoWO_4 를 포함하는 수처리용 촉매에 관한 것이다.
- [0026] 또한, 본 발명은 유기 물질이 포함된 피처리수에 CoWO_4 및 과산화일황산 (HSO_5^-)을 가하여 혼합하는 단계를 포함하는 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0027] 또한, 본 발명에서 상기 유기 물질은 페놀 및 그 유도체 중 선택된 1종 이상인, 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0028] 또한, 본 발명에서 상기 유기 물질은 페놀, 2-클로로페놀, 2-나이트로페놀, 4-클로로페놀, 4-나이트로페놀, 4-브로모페놀, 4-메틸페놀, 2,4-다이메틸페놀, 2,4-다이클로로페놀, 비스페놀 A, 프로프라놀롤, 설파메톡사졸, 설피속사졸, 설파닐아마이드, 시메티딘 및 라니티딘 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다. 그러나, 이는 유기 물질의 예시일 뿐이며, 본 발명의 방법으로 처리 가능한 유기 물질이 이러한 예시에 한정되는 것이 아님을 분명히 한다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 CoWO_4 의 초기 주입량이 5 ~ 30 mg/30 mL인, 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기 과산화일황산의 초기 농도가 0.1~5 mM인, 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0031] 상기 CoWO_4 및 과산화일황산의 초기 농도가 위 기재 범위 내일 때 경제적으로 피처리수 내의 유기 물질이 분해될 수 있다.
- [0032] 이뿐만 아니라, 본 발명은 상기 단계를 반복하여 수행하되, 물에 주기적으로 과산화일황산을 추가 주입하여 수중 유기 물질을 반복적으로 처리하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법에 관한 것이다. 상기 CoWO_4 는 10회 이상 수처리 촉매 활성을 그대로 유지할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 방법으로 얻은 CoWO_4 는 넓은 표면적과 큰 기공 부피를 갖추고 있는 수처리 촉매로서 과산화일황산과 함께 물에 처리한 경우 현저한 유기 물질 분해 효과를 나타내며, 수 분 내에 반응이 완료되었다.
- [0035] 이뿐만 아니라, 본 발명의 CoWO_4 수처리용 촉매와 과산화일황산을 이용한 수처리 방법에서는 CoWO_4 를 지속적으로 사용할 수 있어 일정 주기마다 과산화일황산만을 추가 투입함으로써 수중 유기 물질을 반복적으로 처리할 수 있

다.

도면의 간단한 설명

도 1은 CoWO₄ 합성 과정의 개략도이다.

도 2는 합성 pH에 따른 CoWO₄ 분말의 색상을 나타낸 사진이다.

도 3은 다양한 pH 조건에서 합성된 CoWO₄ 촉매의 XRD 패턴이다.

도 4는 pH (a) 6, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10에서 합성된 CoWO₄ 촉매의 TEM 및 원소 분포 이미지이다.

도 5는 PMS와 CoWO₄ 현탁액 및 대조군 시험에서 시간에 따른 4-클로로페놀(4-CP)의 농도 프로파일이다. 실험 조건: [CoWO₄] = 15 mg/30 mL, [PMS] = 1mM, [4-CP] = 100 μM, pH = 8.0.

도 6은 CoWO₄ 촉매의 합성 pH에 따른 PMS의 존재하 4-CP의 분해 역학을 나타낸다. 실험 조건: [CoWO₄] = 15 mg/30 mL, [PMS] = 1mM, [4-CP] = 100 μM, pH = 8.0.

도 7은 CoWO₄ 촉매의 합성 pH에 따른 침출된 Co 및 W 이온의 농도를 나타낸다. 실험 조건: [CoWO₄] = 15 mg/30 mL, [PMS] = 1mM, [4-CP] = 100 μM, pH = 8.0.

도 8은 CoWO₄/PMS 시스템에서 (a) PMS 농도 및 (b) CoWO₄ 투입량이 4-CP의 분해 속도에 미치는 영향을 나타낸다. 실험 조건: [CoWO₄] = (a)의 경우 15 mg/30 mL, [PMS] = (b)의 경우 1mM, [4-CP] = 100 μM, pH = 8.0.

도 9는 CoWO₄/PMS 시스템을 이용한 4-CP 반복적 분해를 나타낸다. 실험 조건: [CoWO₄] = 15 mg/30 mL, [PMS] = 1 mM, [4-CP] = 100 μM, pH = 8.0. 4-CP(100 μM) 및 PMS(1mM)는 각 분해 사이클의 시작 전 (즉, 화살표로 표시된 시간)에 반응기에 추가되었다.

도 10은 다양한 Co 기반 금속 산화물/PMS 시스템에서 (a) 시간에 따른 4-CP 농도 프로파일 및 (b) 분해 속도 상수를 나타낸다. 실험 조건: [촉매] = 15 mg/30 mL, [PMS] = 1 mM, [4-CP] = 100 μM, pH = 8.0. 채워진 심벌 (또는 내부가 채워진 막대)은 본 발명에서 합성된 재료를 나타내고 빈 심벌 (또는 내부가 빈 막대)은 상용 재료를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

1. 화학물질 및 재료

다음의 화학물질과 재료들은 입수 후 추가 정제과정 없이 사용하였다. 과산화일황산칼륨 (potassium peroxymonosulfate; KHSO₅ · 0.5KHSO₄ · 0.5K₂SO₄; Sigma-Aldrich), 염화코발트(II) 육수화물 (cobalt(II) chloride hexahydrate; CoCl₂ · 6H₂O; Sigma-Aldrich), 텅스텐산나트륨 이수화물 (sodium tungstate dihydrate; Na₂WO₄ · 2H₂O; Sigma-Aldrich), 메탄올 (methanol; CH₃OH; Daejung), 수산화나트륨 (sodium hydroxide; NaOH; Sigma-Aldrich), 붕산 (boric acid; H₃BO₃; Sigma-Aldrich), 염산 (hydrochloric acid; HCl; Daejung), 페놀 (phenol; C₆H₅OH; Sigma-Aldrich), 2-클로로페놀 (2-chlorophenol; ClC₆H₄OH; Aldrich), 2-나이트로페놀 (2-nitrophenol; O₂NC₆H₄OH; Aldrich), 4-클로로페놀 (4-chlorophenol; ClC₆H₄OH; Aldrich), 4-나이트로페놀 (4-nitrophenol; O₂NC₆H₄OH; Sigma-Aldrich), 4-브로모페놀 (4-bromophenol; BrC₆H₄OH; Aldrich), 4-메틸페놀 (4-methylphenol; CH₃C₆H₄OH; Sigma-Aldrich), 2,4-다이메틸페놀 (2,4-dimethylphenol; (CH₃)₂C₆H₃OH; Aldrich), 2,4-다이클로로페놀 (2,4-dichlorophenol; Cl₂C₆H₃OH; Aldrich), 비스페놀 A (bisphenol A; (CH₃)₂C(C₆H₄OH)₂; Aldrich), 프로프라놀롤 (propranolol hydrochloride; C₁₆H₂₁NO₂ · HCl; Sigma-Aldrich), 설파메톡사졸

(sulfamethoxazole; $C_{10}H_{11}N_3O_3S$; Fluka), 설피속사졸 (sulfisoxazole; $C_{11}H_{13}N_3O_3S$; Sigma), 설파닐아마이드 (sulfanilamide; $H_2NC_6H_4SO_2NH_2$; Sigma-Aldrich), 시메티딘 (cimetidine; $C_{10}H_{16}N_6S$; Sigma), 라니티딘 (ranitidine hydrochloride; $C_{13}H_{22}N_4O_3S \cdot HCl$; Sigma), 인산 (phosphoric acid; H_3PO_4 ; Junsei), 아세토나이트릴 (acetonitrile; CH_3CN ; Baker), 산화 코발트(II, III) (cobalt(II, III) oxide; Co_3O_4 ; Sigma-Aldrich), 산화 코발트(II) (cobalt(II) oxide; CoO ; Thermo Scientific), 텅스텐산 코발트 (cobalt tungstate; $CoWO_4$; Thermo Scientific), 산화알루미늄 코발트 (cobalt aluminum oxide; $CoAl_2O_4$; US Research Nanomaterials), 산화철 코발트 (cobalt iron oxide; $CoFe_2O_4$; US Research Nanomaterials) 및 코발트 리튬(III) 산화물 (lithium cobalt(III) oxide; $LiCoO_2$; Sigma-Aldrich). 모든 용액 및 현탁액은 정수 시스템 (Millipore Milli-Q Direct 8)을 사용하여 생성된 초순수 (저항 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 이용하여 제조되었다.

2. $CoWO_4$ 나노 입자의 합성 및 특성 규명

$CoWO_4$ 나노 입자는 Co와 W의 전구체로 각각 염화 코발트(II) 옥수화물과 텅스텐산 나트륨 이수화물을 사용하여 열수법을 통해 제조되었다. 합성 절차는 도 1에 나와 있다. 먼저, 텅스텐산 나트륨 이수화물 용액 ($2.31\text{g}/35\text{mL}$, 0.2M)을 교반되고 있는 염화코발트(II) 옥수화물 용액 ($1.67\text{g}/35\text{mL}$, 0.2M)에 한 방울씩 가하였다. 혼합물의 pH를 HCl (12 M) 또는 NaOH (10 M) 용액을 사용하여 원하는 값 ($6\sim 10$)으로 조정했다. 10분 후, 혼합물을 100mL 테플론 라이닝 오토클레이브 (iNexus IN-HT100)에 옮기고 200°C 에서 24시간 동안 전기 오븐 (Daihan Scientific WON-32)에서 가열하였다. $CoWO_4$ 분말을 진공 여과를 통해 수집하고, 초순수로 세척하고, 소성로 (Daihan Scientific FHX-12)에서 700°C 로 3시간 동안 소성하였다. 얻어진 샘플은 $CoWO_4\text{-}x$ 로 표시되었으며, 여기서 x는 합성 과정 중 혼합물의 pH를 나타낸다. $CoWO_4$ 분말의 색상은 합성 pH에 따라 현저하게 달랐다 ($CoWO_4\text{-}6$ 의 경우 파란색, $CoWO_4\text{-}7$ 의 경우 진한 파란색, $CoWO_4\text{-}8$ 의 경우 회색, $CoWO_4\text{-}9$ 의 경우 검정색, $CoWO_4\text{-}10$ 의 경우 검정색, 도 2). 달리 명시되지 않는 한 $CoWO_4\text{-}10$ 이 분해 실험에 사용되었다. Co_3O_4 는 텅스텐산나트륨 이수화물 용액을 첨가하지 않고 pH 10에서 $CoWO_4$ 와 동일한 방식으로 합성되었다.

$CoWO_4$ 샘플의 결정 구조는 X선 회절 (XRD, Malvern Panalytical X'Pert Pro MPD)을 사용하여 확인하였다. $CoWO_4$ 의 형태와 원소 분포는 EDX (Energy-Dispersive X-ray) 분광기가 장착된 전계 방출 투과형 전자현미경 (FE-TEM, JEOL JEM-2100F)을 사용하여 조사하였다. 가스 흡착 분석기 (Quantachrome Instruments Quadrasorb evo)를 사용하여 $CoWO_4$ 의 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 표면적 및 기공 부피를 측정했다.

3. 실험 절차 및 분석 방법

일정량의 $CoWO_4$ (또는 기타 Co 기반 금속 산화물)를 초순수에 첨가하고 분산을 위해 1분 동안 초음파 처리했다. 유기 물질 스톱 용액, 붕산염 완충액 및 PMS 스톱 용액을 $CoWO_4$ 현탁액에 순차적으로 첨가했다. $CoWO_4$, 유기 물질, 붕산염 완충액 및 PMS의 초기 농도는 각각 $15 \text{ mg}/30 \text{ mL}$, $100 \text{ }\mu\text{M}$, 50 mM 및 1 mM 이었고 현탁액의 pH는 8.0이었다. PMS 용액이 첨가되는 순간을 반응의 시작으로 간주하였다. 50mL 유리 비이커가 반응기로 사용되었으며, 이는 주변 공기에 개방되고 촉매 반응 동안 자기적으로 교반되었다. 모든 반응은 주변광에 의한 광화학 반응을 방지하기 위해 알루미늄 호일로 덮인 상자에서 수행되었다. 미리 정해진 일정 시간에 일정량의 샘플을 반응기에서 분취하고 폴리테트라플루오로에틸렌 필터 (Millipore, $0.45 \text{ }\mu\text{m}$)를 통해 $CoWO_4$ 입자를 제거하고 메탄올 (2M , 잔류 라디칼 제거제)이 담긴 유리 바이알로 옮기고 즉시 분석했다. 모든 실험은 2회 이상 수행하였으며, 그 결과는 평균 $\pm$ 표준편차로 나타내었다.

유기 물질의 농도는 Zorbax 300SB C-18 컬럼 ($4.6\text{mm} \times 150\text{mm}$)과 UV-가시광선 검출기가 장착된 HPLC (Agilent 1220)를 사용하여 측정되었다. 유도 결합 플라즈마 광학 방출 분광기 (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6300)를 사용하여 $CoWO_4$ 촉매에서 침출된 Co 및 W 이온의 농도를 측정하였다.

[0050] **결과 1: CoWO₄ 촉매의 특성 규명**

[0051] 열수 공정 중 합성 pH는 금속 산화물의 화학적 및 물리적 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다고 보고되었다 [43, 44]. 따라서 다양한 pH 조건에서 제조된 CoWO₄ 나노입자를 체계적으로 조사하였다. 도 3은 다양한 pH 조건에서 합성된 CoWO₄ 촉매의 XRD 패턴을 보여준다. $2\theta = 19.0^\circ$, 23.8° , 24.7° , 30.7° , 36.3° , 41.3° , 52.1° , 54.0° , 61.8° 및 65.1° 에서의 회절 피크는 합성한 모든 CoWO₄ (CoWO₄_6, CoWO₄_7, CoWO₄_8, CoWO₄_9 및 CoWO₄_10)에서 관찰되었다. 이 피크들은 단사정 CoWO₄의 (001), (-110), (011), (-111), (200), (-201), (031), (-122), (-311) 및 (-231) 결정면 (JCPDS 파일 번호 15-0867)에 해당한다 [45]. 예외적으로 단사정 WO₃ (JCPDS 파일 번호 43-1035)[46]의 (002) 평면에 해당하는 $2\theta = 23.1^\circ$ (*)의 작은 피크가 CoWO₄_6 샘플에 나타났다. 산성 조건에서 양성자와 텅스텐산염 이온 (WO_4^{2-}) 사이의 반응은 WO₃ 형성 ($2H^+ + WO_4^{2-} \rightarrow WO_3 + H_2O$ [47])의 원인이 되는 것으로 보인다. 이러한 XRD 결과는 pH 7.0 이상에서 합성된 CoWO₄ 촉매가 순수한 CoWO₄임을 나타낸다. 그러나 pH 6.0에서 합성된 CoWO₄ 촉매는 엄밀히 말하면 WO₃/CoWO₄ 합성물이다.

[0052] 다양한 pH 조건에서 합성된 CoWO₄ 촉매의 형태를 TEM을 이용하여 조사하고 비교하였다 (도 4). CoWO₄_6 및 CoWO₄_7은 거의 구형 모양을 나타낸다 (도 4a 및 b). CoWO₄_8은 타원형 및 직사각형 형태를 나타냈다 (도 4c). 그러나 CoWO₄_9 및 CoWO₄_10에서는 구형, 타원형, 직사각형 및 일정한 형태가 없는 형태 등 다양한 형태가 관찰되었으며 몇 나노미터에서 수십 나노미터 범위의 넓은 크기 분포를 나타내었다 (도 4d 및 e). CoWO₄ 촉매의 원소 분포 이미지는 세 가지 구성 요소(Co, W, O)가 겹친다는 것을 보여준다. 이 결과는 본 발명에서 합성된 물질이 Co, W, O로 구성되어 있고, 이들은 CoWO₄ 입자에 균일하게 분포되어 있음을 확인해 준다.

[0053] 표 1은 합성 pH 조건에 따른 CoWO₄ 촉매의 BET 표면적과 기공 부피를 나타낸다.

표 1

Type	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
CoWO ₄ _6	11.44	0.12
CoWO ₄ _7	12.06	0.12
CoWO ₄ _8	12.89	0.12
CoWO ₄ _9	25.39	0.22
CoWO ₄ _10	26.78	0.23

[0055] BET 표면적과 기공 부피는 합성 pH가 증가함에 따라 증가했다. 표면적 (및 기공 부피)과 결정도는 일반적으로 서로 반비례한다 [48, 49]. 따라서 이 거동은 더 높은 합성 pH에서 더 낮은 결정성을 나타내는 XRD 패턴과 일치한다.

[0057] **결과 2: 합성 pH에 따른 CoWO₄ 촉매의 촉매 활성 및 안정성**

[0058] CoWO₄와 PMS의 현탁액 (즉, CoWO₄/PMS 시스템)에서 유기 물질의 분해 역학을 조사하고 대조군 시스템과 비교했다 (도 5). pH 10에서 합성된 CoWO₄ (CoWO₄_10)와 4-클로로페놀 (4-CP)을 각각 촉매와 모델 유기 물질로 선택하였다. 4-CP는 CoWO₄와 PMS의 존재하에서 매우 빠르게 분해되었다. 10초 후, 4-CP의 84.2%가 분해되었고, 분해는 1분 이내에 완료되었다. 그러나, 4-CP의 분해는 CoWO₄ 또는 PMS가 없는 경우 무시할 수 있을 정도였다. 이러한 결과는 CoWO₄가 PMS를 활성화하여 4-CP의 분해를 유도할 수 있음을 나타낸다.

[0059] PMS 존재하에서 4-CP의 분해에 대한 합성 pH에 따른 CoWO₄ 촉매의 촉매 활성을 비교하였다 (도 6). 4-CP의 분해는 CoWO₄가 더 높은 pH에서 합성되었을 때 더 빠르게 진행되었다 (CoWO₄_10 ≍ CoWO₄_9 > CoWO₄_8 > CoWO₄_7 > CoWO₄_6). 4-CP의 완전한 분해는 CoWO₄_8, CoWO₄_9 및 CoWO₄_10의 경우 1분 이내에 달성되었다. 대조적으로,

CoWO₄_6 및 CoWO₄_7에서 1분 후 4-CP의 분해 효율은 각각 53.2% 및 77.7%였다. 더 큰 표면적과 기공 부피는 PMS 활성화를 위한 더 많은 활성 사이트를 제공한다 [50, 51]. 더 높은 pH에서 합성된 CoWO₄는 더 큰 표면적과 기공 부피를 가지므로 합성 pH가 증가함에 따라 촉매 활성이 증가하는 것으로 보인다.

[0060] PMS 활성화를 위해 사용되는 대부분의 금속 산화물 촉매는 촉매에서 금속 이온이 침출되어 촉매 활성이 감소하는 문제를 겪고 있다 [52, 53]. 또한, 침출된 금속 이온의 농도가 높을 경우에는 이를 제거하기 위한 후속 공정이 필요하다. 촉매 반응 1시간과 4시간 후에 CoWO₄ 촉매에서 침출된 Co와 W의 농도를 측정했다 (도 7). 금속 이온의 침출 농도는 염기성 조건에서 합성된 CoWO₄_8, CoWO₄_9, CoWO₄_10이 산성 또는 중성 조건에서 합성된 CoWO₄_6 및 CoWO₄_7보다 낮았다. 테스트한 5가지 CoWO₄ 촉매 중 CoWO₄_10이 Co 및 W 침출에 대해 가장 높은 안정성을 나타냈으며, 촉매 반응 1시간 후에 1.1 μM의 Co와 4.2 μM의 W만 침출되었다. 또한, 추가 촉매 반응은 금속 이온 침출을 크게 증가시키지 않았다 (촉매 반응 4시간 후 1.3 μM Co 및 4.7 μM W 침출).

[0061] CoWO₄/PMS 시스템에서 Co의 침출 농도를 문헌에 보고된 다른 Co 기반 금속 산화물/PMS 시스템에서의 침출 농도와 비교했다. 그 결과, pH 10에서 합성된 CoWO₄ 촉매는 이전에 보고된 대부분의 Co계 금속 산화물 촉매 (10분 후 0.3 μM ~ 15분 후 381.4 μM 침출)보다 낮은 Co 이온 침출 (240분 후 1.3 μM 침출)을 보였다 (표 2). 촉매 질량 대비 Co 이온의 침출 농도 측면에서 본 발명에서 합성된 CoWO₄가 가장 높은 안정성을 보였다 (240분 후 2.6 μM/g 침출 vs. 120분 후 5.7 μM/g ~ 15분 후 3814.0 μM/g 침출).

[0062] 표 2는 촉매반응 후 Co 기반 금속 산화물로부터 침출된 Co의 농도를 나타낸다.

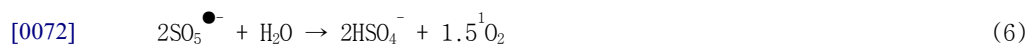
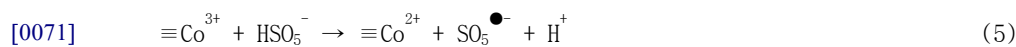
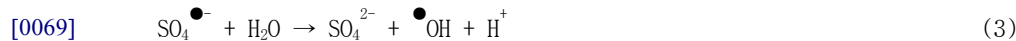
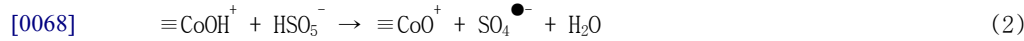
표 2

Type	[catalyst] (g/L)	[PMS] (mM)	pH	Reaction time (min)	Leaching [Co] (μM)	Ref.
CoO	0.20	1.33	7.0	120	13.1	62
Co ₃ O ₄	0.21	1.33	7.0	120	1.2	62
CoO	0.03	0.25	7.0	10	39.0	63
Co ₃ O ₄	0.10	0.65	6.0	100	11.5	64
CoFe ₂ O ₄	0.10	0.45	6.5	60	2.2	65
Co _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	0.10	0.50	6.0	5	8.8	66
CuCo ₂ O ₄	0.10	1.00	5.0	30	7.3	67
CuCo ₂ O ₄	0.02	0.07	7.7	30	1.0	68
CoMn ₂ O ₄	0.05	0.33	6.3	30	12.7	69
MnCo ₂ O ₄	0.10	0.33	7.4	15	381.4	70
NiCo ₂ O ₄	0.05	0.67	7.0	90	13.7	71
CoAl ₂ O ₄	0.10	0.15	7.0	20	6.9	72
LiCoO ₂	0.15	0.40	6.4	30	1.8	73
LaCoO ₃	0.20	0.16	7.0	30	7.4	74
MgCo ₂ O ₄	0.02	0.10	7.2	10	0.3	75
Ca ₂ Co ₂ O ₅	0.20	0.65	8.2	15	1.7	76

[0063]

[0065] **결과 3: CoWO₄/PMS 시스템에서 유기 물질의 분해 메커니즘**

[0066] Co 기반 촉매에 의한 PMS의 활성화는 반응식 (1)-(6)과 같이, 산화제로서 SO₄^{•-}, [•]OH 및 일중항 산소 (singlet oxygen; ¹O₂)를 생성한다. 이 과정에서 촉매 표면의 Co²⁺ (≡Co²⁺)는 PMS 활성화를 위한 환원제 역할을 하고 표면 Co³⁺ (≡Co³⁺)와 PMS 사이의 반응에 의해 재생된다 [54-56].



[0073] PMS 활성화는 불균일 금속 산화물이 촉매로 사용될 때 비라디칼 메커니즘을 통해서도 진행될 수 있다고 보고되었다. PMS 존재하 금속 산화물은 PMS-금속 산화물 복합체 (≡M^{x+}-OH + HSO₅⁻ → ≡M^{x+}-OSO₄⁻ + H₂O)를 형성하고, 이는 유기 물질에서 PMS로 전자 이동을 촉진하여 라디칼을 생성하지 않고 유기 물질의 분해를 향상시킬 수 있다 [57-59].

[0075] **결과 4: CoWO₄/PMS 시스템에서 유기 물질 분해에 대한 반응 매개변수의 영향**

[0076] CoWO₄/PMS 시스템에서 PMS 농도와 CoWO₄ 투입량에 따른 4-CP의 분해 역학을 조사하였다. 결과는 4-CP 분해에 대한 1차 속도 상수 (*k*)로 표현하였다. *k* 값은 PMS 농도가 2mM까지 증가함에 따라 증가했다 (도 8a). 또한 *k* 값과 CoWO₄ 투입량 사이에도 1g/L까지 양의 상관관계가 있었다 (도 8b). PMS 농도 또는 CoWO₄ 투입량을 증가시키면 SO₄^{•-} 생성 및 PMS-CoWO₄ 복합체 형성을 위한 PMS와 CoWO₄ 간의 상호작용이 증가하여 라디칼 및 비라디칼 메커니즘을 통해 4-CP의 분해를 가속화한다.

[0078] **결과 5: 수처리용 CoWO₄/PMS 시스템의 실용화**

[0079] 다양한 유기 물질에 대한 수처리 시스템의 적용 가능성은 실용적인 관점에서 중요하다. 따라서 CoWO₄/PMS 시스템에서 유기 물질의 분해 역학을 16개의 유기 물질을 대상으로 측정하였다: 페놀, 2-클로로페놀, 2-나이트로페놀, 4-CP, 4-나이트로페놀, 4-브로모페놀, 4-메틸페놀, 2,4-다이메틸페놀, 2,4-다이클로로페놀, 비스페놀 A, 프로프라놀롤, 설파속사졸, 설파메톡사졸, 설파닐아미드, 시메티딘 및 라니티딘 (표 3).

[0080] 표 3은 CoWO₄/PMS 시스템에서 다양한 유기 물질의 1차 분해 속도 상수 (*k*)를 나타낸다.^a

표 3

[0081]

Type	<i>k</i> (min ⁻¹)	Type	<i>k</i> (min ⁻¹)
phenol	14.29±0.08	2,4-dichlorophenol	18.51±0.18
2-chlorophenol	11.86±0.05	bisphenol A	11.96±0.08
2-nitrophenol	2.70±0.31	propranolol	1.50±0.24
4-CP	10.86±0.07	sulfamethoxazole	6.78±0.17
4-nitrophenol	0.53±0.05	sulfisoxazole	13.78±0.06

4-bromophenol	10.18 ± 0.15	sulfanilamide	5.27 ± 0.15
4-methylphenol	9.95 ± 0.01	cimetidine	n.d. ^b
2,4-dimethylphenol	9.42 ± 0.11	ranitidine	n.d.

[0082] ^a 실험 조건: $[\text{CoWO}_4] = 15 \text{ mg/30 mL}$, $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{유기 물질}] = 100 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{pH} = 8.0$. ^b 분해 속도가 너무 빨라 분해 속도 상수를 측정할 수 없음 (10초 이내 완전 분해).

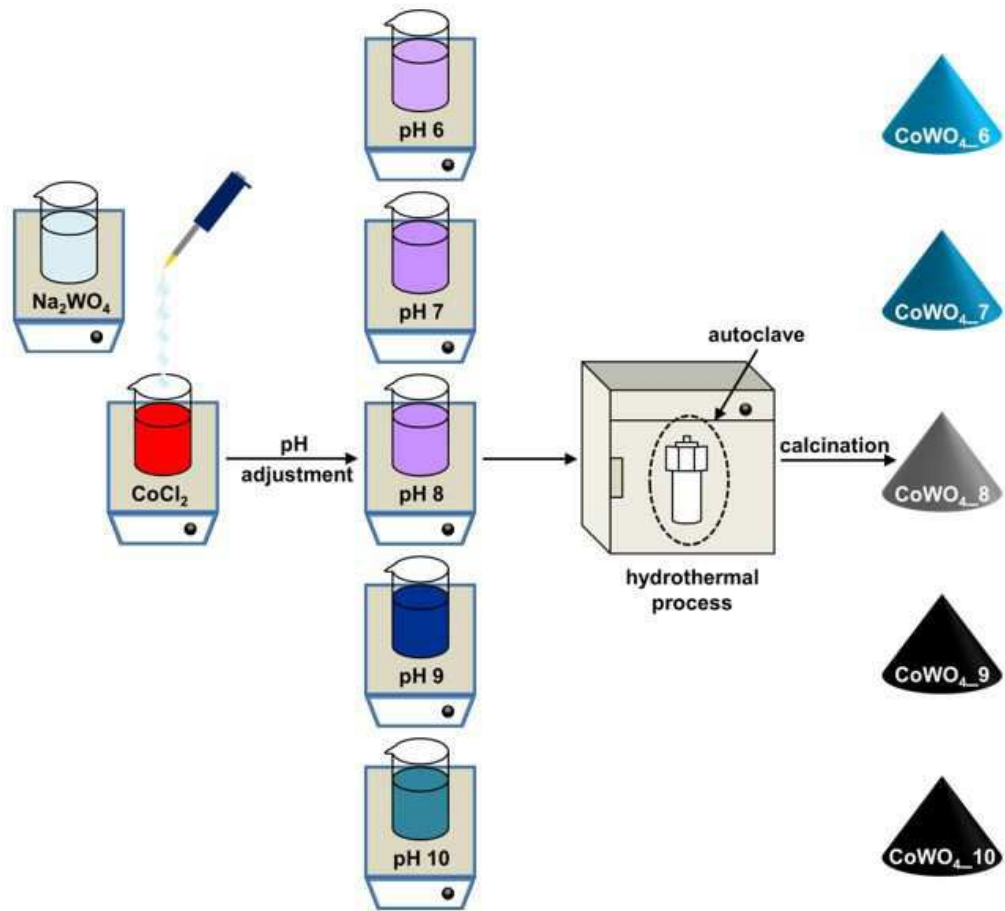
[0083] k 값은 사용된 유기 물질의 종류에 따라 달랐다. 이는 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 와 PMS-CoWO_4 복합체가 유기 물질의 종류에 따라 반응성이 다르기 때문이다. k 값의 차이는 있지만 테스트한 모든 유기 물질은 CoWO_4/PMS 시스템에서 빠르게 분해되었다. 4-나이트로페놀을 제외한 모든 유기 물질의 완전한 분해가 4분 이내에 달성되었다. 이를 통해 CoWO_4 를 다성분 폐수 처리를 위한 PMS 활성제로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[0084] CoWO_4 촉매의 재사용 가능성을 검증하기 위해 여러 차례의 분해 실험을 반복적으로 수행하였다. 4-CP의 분해는 10 사이클 동안 반복되었다 (도 9). 각 분해 사이클마다 4-CP ($100 \text{ }\mu\text{M}$) 및 PMS (1 mM)를 반응기에 첨가했다. 그러나 초기에 주입된 CoWO_4 촉매는 표면 세척 없이 재사용되었다. 100% 완전 분해가 10회 반복된 분해 사이클에 걸쳐 모두 달성되었다. 이 결과는 본 발명에서 합성된 CoWO_4 가 촉매 비활성화에 대해 높은 저항성을 나타냄을 보여준다.

[0085] 우리는 본 발명에서 합성한 CoWO_4 의 촉매 활성 (PMS 존재 하에서 4-CP 분해)을 합성한 Co_3O_4 , 상업용 CoO , Co_3O_4 , CoWO_4 , CoFe_2O_4 , CoAl_2O_4 및 LiCoO_2 와 같은 Co 기반 금속 산화물의 촉매 활성과 비교하였다. 테스트된 모든 Co 기반 금속 산화물은 PMS 활성화를 통한 4-CP 분해에 촉매 활성을 나타냈다. 그러나 분해 속도는 사용된 촉매의 종류에 따라 현저히 달랐다. 4-CP의 완전한 분해가 본 발명에서 합성된 CoWO_4 에서는 1분 이내에 달성된 반면, 다른 Co 기반 금속 산화물에서는 3분 이상 소요되었다 (도 10a). k 값 측면에서 본 발명에서 합성된 CoWO_4 의 분해 성능은 다른 Co계 금속 산화물보다 2.4 ~ 83.6배 우수하였다 (도 10b).

도면

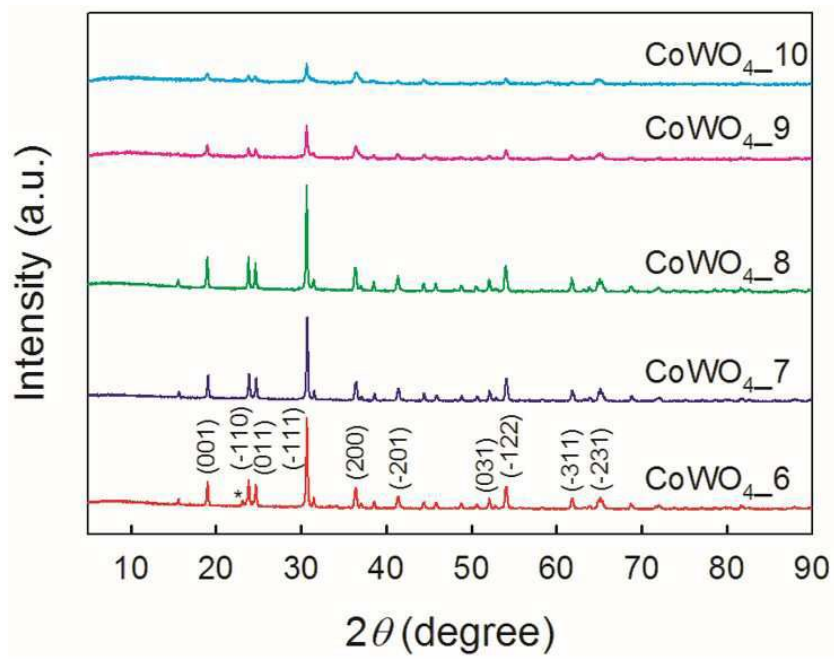
도면1



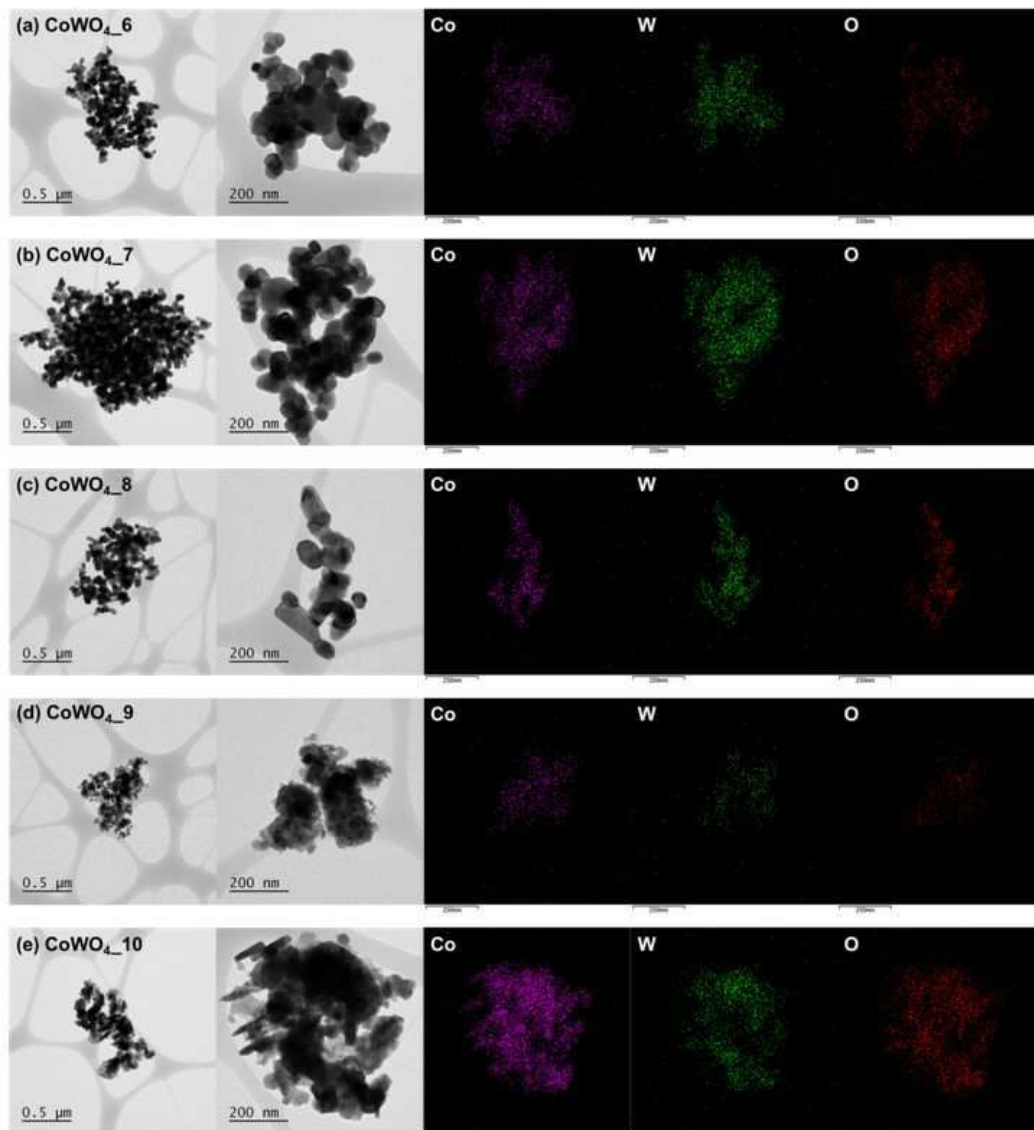
도면2



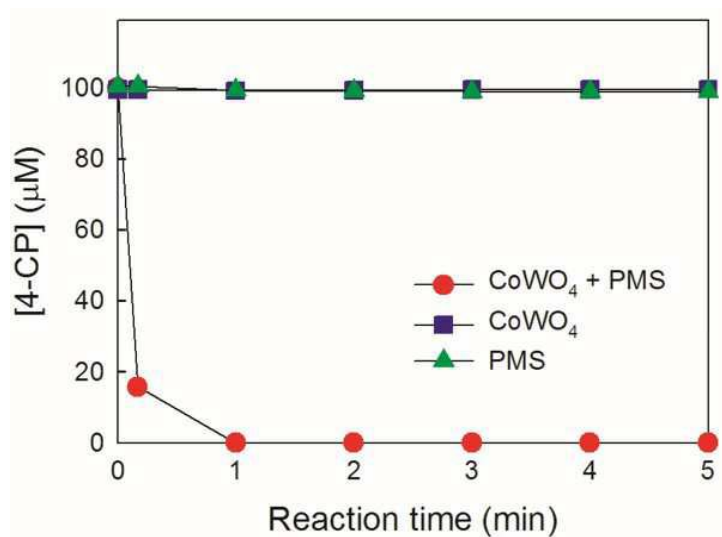
도면3



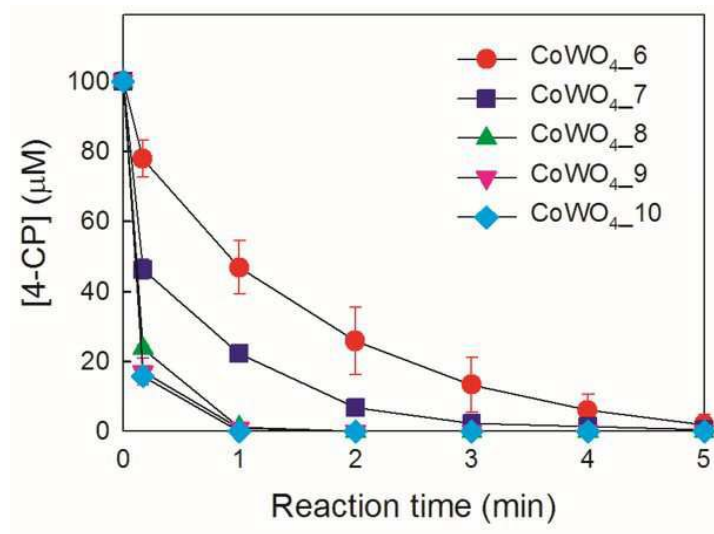
도면4



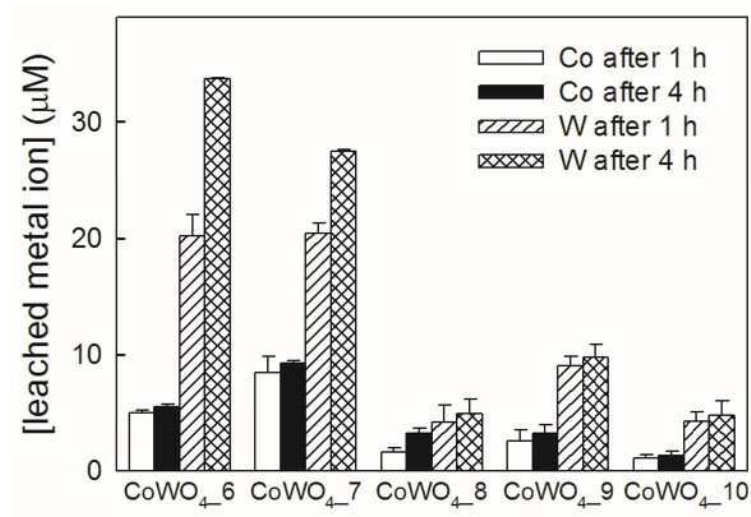
도면5



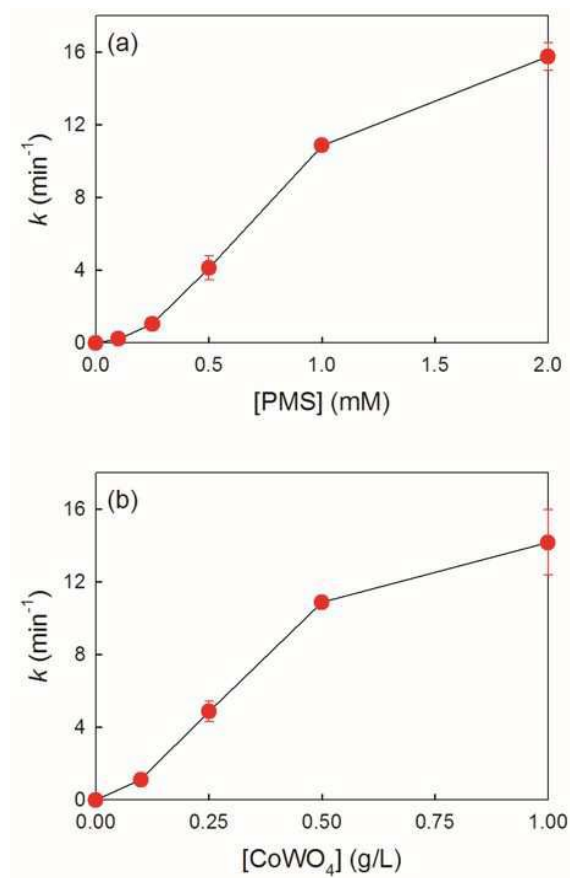
도면6



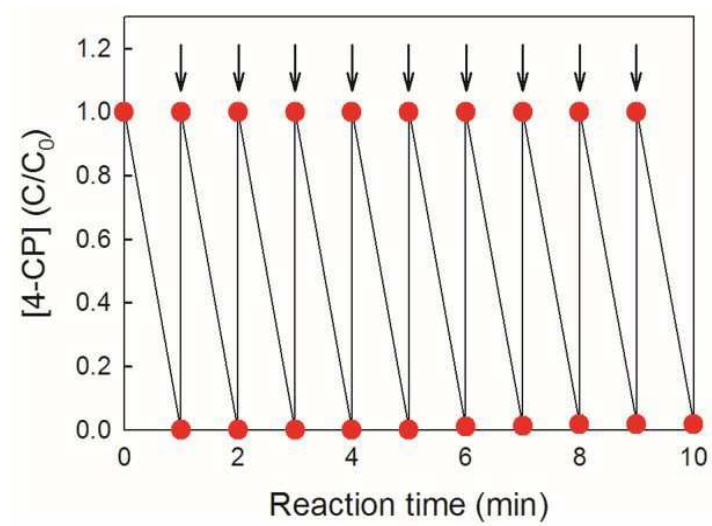
도면7



도면8



도면9



도면10

