



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월06일

(11) 등록번호 10-2274455

(24) 등록일자 2021년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/72 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C02F 1/725 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0128405

(22) 출원일자 2019년10월16일

심사청구일자 2019년10월16일

(65) 공개번호 10-2021-0045088

(43) 공개일자 2021년04월26일

(56) 선행기술조사문헌

JP2018114441 A*

KR1020160101602 A*

HYUNJOO LEE 외 1명, Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO₂ Suspension: Kinetics and Mechanisms, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 3872-3878*

Yanyan Qin 외 4명, Efficiently Visible-Light Driven Photoelectrocatalytic Oxidation of As(III) at Low Positive Biasing Using Pt/TiO₂ Nanotube Electrode, Nanoscale Research Letters (2016), 2016.01.19*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

포항공과대학교 산학협력단

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

최원용

경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7동 803호(지곡동, 교수아파트)

김동효

경상북도 포항시 남구 대이로5번길 5, 301호(대잠동, 제우스 빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

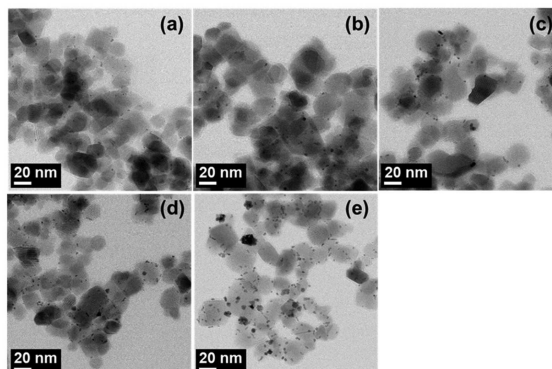
심사관 : 이동재

(54) 발명의 명칭 비소를 포함하는 폐수의 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 비소를 포함하는 폐수의 처리 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 비소를 포함하는 폐수를 이산화티타늄(TiO₂) 담체에 활성 금속이 광증착된 촉매를 사용하여 처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 2101/103 (2013.01)

김형일
서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

(72) 발명자
구민석
경상북도 포항시 남구 청암로 77, 19동 201호(지곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711088518
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구
연구과제명	태양에너지 전환 자립형 고도산화 수처리 기술 개발
기 여 율	1/10
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711086886
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	반도체 기반 융합소재를 이용한 에너지 전환 기능성 수처리 기술
기 여 율	9/10
과제수행기관명	포항공과대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

빛에 노출을 방지하고, 빛을 차단한 암조건 하에서, 비소를 포함하는 페수에, 이산화티타늄(TiO_2) 담체에 활성 금속이 광증착된 촉매를 첨가하고, 혼합하는 단계로 이루어진 비소를 포함하는 페수의 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활성 금속은 Pt, Pd 또는 이들의 조합인 비소를 포함하는 페수의 처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활성 금속의 담지량은 상기 담체 100 중량%에 대하여, 0.5 중량% 내지 6 중량%인 페수의 처리 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매는 X선 광전자 분석법(XPS)으로 측정시, 70eV 내지 71eV 결합 에너지에서 피크가 존재하는 것인 페수의 처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활성 금속은 1.4nm 내지 3.4nm의 직경을 갖는 것인 페수의 처리 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 페수에서 비소의 함량은 $1\mu\text{M}$ 내지 $400\mu\text{M}$ 인 페수의 처리 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매는 상기 비소 $1\mu\text{M}$ 당 0.00125g 내지 0.005g 양으로 첨가하는 것인 페수의 처리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 처리하는 단계는 산소 분위기 또는 아르곤 분위기 하에서 실시하는 것인 페수의 처리 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 처리하는 단계는 Fe 이온 존재 하에 실시하는 것인 폐수의 처리 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 Fe 이온은 Fe^{3+} 인 폐수의 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 일 구현예는 비소를 포함하는 폐수의 처리 방법을 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 수생 환경은 자연적으로, 예를 들어, 비소 함유 물질의 풍화로 인하여 비소로 오염될 수 있다. 또한, 비소는 여러 물질과 결합하여, 다양한 특성을 가진 물질로 존재할 수 있어, 오래 전부터 비소를 해충제, 농약, 치료약, 목재 보존제 등 다양한 분야에 사용함에 따라, 수생 환경이 비소로 오염될 수 있다. 이와 같이, 수생 환경이 비소로 오염되는 경우, 건강에 치명적인 문제를 야기할 수 있음에도, 비소 사용은 계속 증가되었다.

[0003] 최근에는 비소의 독성에 의해 그 사용이 제한되고 있으나, 금속 처리와 연료 연소 등 다양한 경로를 통해 여전히 배출되고 있다. 이러한 비소 배출로 인한 가장 큰 문제는 지하수 오염에 의한 식수 부족으로, 특히 개발도상국 내의 식수는 지하수에 의지하는 비중이 큰데, 비소 오염이 매우 심각한 상태이다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여 폐수로부터 비소를 제거하기 위한 다양한 처리 방법이 연구되고 있다. 종래 비소 제거를 위한 처리 방법들은 일반적으로 비소를 흡착하여 제거하는 방법으로서, 3가 비소를 5가 비소로 산화시킨 후, 제거하는 방법이 연구되고 있다. 상기 산화 공정은 O_3 , 염소, H_2O_2 등과 같은 화학적 산화제 첨가 또는 전기 에너지, 광자 에너지(photonenergy), 빛 에너지 인가와 같은 추가 에너지 인가 조건이 요구되나, 상기 화학적 산화제는 유독성이기에, 환경 오염의 문제가 있으며, 또한 추가 에너지 인가 조건은 경제적이지 않아 적절하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 비소를 환경친화적인 조건 하에서, 효과적으로 제거할 수 있는 비소를 포함하는 폐수의 처리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 구현예는 비소를 포함하는 폐수를, 이산화티타늄(TiO_2) 담체에 활성 금속이 광증착된 촉매를 사용하여 처리하는 단계를 포함하는 비소를 포함하는 폐수의 처리 방법을 제공한다.

[0007] 상기 활성 금속은 Pt, Pd 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0008] 상기 활성 금속의 담지량은 상기 담체 100 중량%에 대하여, 0.5 중량% 내지 6 중량%일 수 있다.

[0009] 상기 처리하는 단계는 암조건(dark condition) 하에서 실시할 수 있다.

[0010] 상기 촉매는 X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)으로 측정시, 70eV 내지 71eV 결합 에너지에서 피크가 존재할 수 있다.

[0011] 상기 활성 금속은 1.4nm 내지 3.4nm의 직경을 갖는 것일 수 있다.

[0012] 상기 처리하는 단계는 상기 비소를 포함하는 폐수에 상기 촉매를 첨가하는 공정으로 실시할 수 있다.

[0013] 상기 폐수에서 비소의 함량은 $1\mu M$ 내지 $400\mu M$ 일 수 있다.

[0014] 상기 촉매는 상기 비소 1 μ M 당 0.00125g 내지 0.005g 양으로 첨가할 수 있다.

[0015] 상기 처리 단계는 산소 분위기 하에서 실시할 수 있으며, 또는 Fe 이온 존재 하에 실시할 수 있다.

[0016] 상기 Fe 이온은 Fe³⁺ 일 수 있다.

[0017] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0018] 일 구현예에 따른 폐수의 처리 방법은 환경친화적이고 경제적으로 비소를 폐수로부터 효과적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 제조예 2 및 11 내지 14에서 제조된 촉매에 대한 명시 야상(Bright-field) TEM 결과를 나타낸 사진.

도 2는 실시예 1 및 2와, 비교예 1 내지 6의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하여 나타낸 그래프.

도 3은 실시예 1, 2, 5 및 7과, 비교예 6의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하여 나타낸 그래프.

도 4는 실시예 1, 3 내지 6 및 비교예 6의 산화 반응에 따른 As(V) 함량을 측정하여 나타낸 그래프.

도 5는 실시예 8 내지 10의 산화 반응에 따라 생성된 As(V) 및 초기 As(III) 함량을 20분 간격으로 측정하여, As(V) 함량/As(III) 함량의 비율을 구하여 나타낸 그래프.

도 6은 실시예 1 및 비교예 7 내지 9의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량(a) 및 실시예 1과 비교예 7 및 8에서 사용된 촉매의 결합 에너지를 측정하여 나타낸 그래프(b).

도 7은 실시예 1, 11 내지 14 및 비교예 10 내지 11의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량(a) 및 실시예 11 내지 14 및 비교예 10에서 생성된 Fe(II)의 생성량을 측정하여 나타낸 그래프(b).

도 8은 실시예 5 및 15와, 비교예 12 및 13의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량(a)과 실시예 15와, 비교예 14 내지 16의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량(b)을 나타낸 그래프.

도 9는 실시예 16 및 비교예 17 내지 21의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하여 나타낸 그래프.

도 10은 실시예 1 및 17 내지 19의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0021] 본 발명의 일 구현예는 비소를 포함하는 폐수를 이산화티타늄(TiO₂) 담체에 활성 금속이 광증착(photo-deposition)된 촉매를 사용하여 처리하는 단계를 포함하는 비소를 포함하는 폐수의 처리 방법을 제공한다.

[0022] 이러한 폐수의 처리 방법은 3가의 비소를 포함하는 폐수에, 상기 촉매를 첨가하는 공정으로 실시할 수 있다.

[0023] 상기 촉매의 첨가량은 상기 비소 1 μ M 당 0.00125g 내지 0.005g양일 수 있다.

[0024] 상기 촉매는 이산화티타늄(TiO₂) 담체에 활성 금속이 광증착된 것으로서, 활성 금속이 담체에 광증착된 경우, 3가 비소를 5가 비소로 효과적으로 산화시킬 수 있다. 만약, 이산화티타늄과 활성 금속의 단순한 물리적 혼합물을 사용하는 경우, 예를 들어, 이산화티타늄과 활성 금속 줄을 혼합한 물리적 혼합물을 사용하는 경우에는, 3가 비소의 산화가 잘 일어나지 않아 적절하지 않다. 또한, 담체를 사용하지 않고, 활성 금속만을 사용하는 경우, 3가 비소의 산화 공정이 거의 일어나지 않아 적절하지 않다. 아울러, 이산화티타늄 담체를 사용하더라도, 이산화티타늄 담체에 활성 금속이 광증착이 아닌, 함침 등의 화학적으로 담지된 경우에는, 담체를 사용하지 않는 경우와 유사하게 3가 비소의 산화 공정의 거의 일어나지 않아 적절하지 않다. 상기 함침이란, 촉매 용액에 담체를 첨가하고, 이를 건조하고, 열처리하여 제조한 것을 말한다.

[0025] 일 구현예에 따른 상기 담체에 활성 금속이 광증착된 촉매는, TiO₂ 담체를 제1 용매에 첨가하여 담체액을 제조하

고, 이 담체액에 제2 용매 및 금속 전구체를 첨가하여 혼합액을 제조하고, 이 혼합액에 빛을 조사하여 제조할 수 있다.

- [0026] 상기 담체액 제조시, 초음파 처리를 더욱 실시할 수 있다. 초음파 처리는 1분 내지 10분 동안 실시할 수 있다.
- [0027] 상기 빛으로는 수은 램프, Xe-arc 램프 또는 수은 램프를 사용할 수 있다. 상기 빛의 출력은 150W 내지 300W 범위일 수 있다. 빛의 출력이 이 범위 내에 포함되는 경우에는, TiO_2 담체에 금속(활성 금속)을 균일하고 빠르게 담지시킬 수 있어, 적절하다. 또한, 상기 빛을 조사하는 단계는 30분 내지 60분 동안 실시할 수 있다.
- [0028] 상기 제1 용매는 물, 예를 들어 증류수일 수 있고, 상기 제2 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0029] 상기 금속 전구체로는 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0030] 상기 담체액의 농도는 1 중량% 내지 2 중량%일 수 있다. 또한, 상기 담체액 100 부피%에 대하여, 제2 용매의 사용량은 10 부피% 내지 20 부피%일 수 있으며, 상기 활성 금속 전구체의 사용량은, 최종 촉매에서, 담체 100 중량%에 대하여 활성 금속 담지량이 0.5 중량% 내지 6 중량%에 해당되도록 사용할 수 있다.
- [0031] 일 구현예에 따른 촉매는 X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)으로 측정시, 70eV 내지 71eV 결합 에너지에서 피크가 존재할 수 있다. XPS 측정시 70eV 내지 71eV 결합 에너지에서 나타나는 피크는 Pt^0 에 피크가 나타나는 것으로서, 이 피크는 활성 금속을 광증착으로 담체에 담지시킨 촉매에서만 주로 나타나는 것으로서, 만약 광증착이 아님 함침 등의 화학 증착으로 담체에 담지시키는 경우에는 실질적으로 거의 나타나지 않는 피크이다.
- [0032] 일 구현예에서, 폐수의 처리 방법은 암(dark)조건 하에서 실시할 수 있다. 즉, 일 구현예에 따른 처리 방법은 추가적인 화학적 산화제를 첨가하거나, 빛 에너지 등과 같은 추가 에너지 인가가 필요하지 않기에, 환경 친화적이며, 경제적인 장점이 있다. 상기 암조건이란, 빛에 노출을 방지하고, 빛을 차단한 상태를 나타낸다.
- [0033] 이와 같이, 일 구현예에 따른 폐수 처리 방법에 따른 비소 제거는, 추가적인 화학적 산화 첨가나, 추가 에너지 인가없이, 촉매로서, TiO_2 담체 및 이 담체에 활성 금속이 광증착된 촉매를 사용하여 암조건 하에서 실시하여 얻어질 수 있다.
- [0034] 이를 보다 자세하게 설명하면, TiO_2 담체 및 이 담체에 광증착된 활성 금속을 포함하는 촉매로 인하여, 3가 비소(As(III))가 5가 비소(As(V))로 산화되고, 5가 비소가 TiO_2 담체에 증착되어 제거될 수 있다. 일반적으로 3가 비소는 산성에서부터 pH가 약 8 정도까지 중성 H_3AsO_3 형태인 비이온성으로 존재하는 반면, 5가 비소는 pH 2 내지 11의 구간에서 주로 음이온 형태(H_2AsO_4^- 및 HASO_4^{2-})로 존재하며, 3가 비소 보다 제거가 용이하기에, 3가 비소를 5가 비소로 산화시켜야, 효과적으로 제거가 용이하다.
- [0035] 이와 같이, 일 구현예에 따른 촉매는 금속으로 Pt, Pd 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속으로 Pt, Pd 또는 이들의 조합을 사용하는 경우, 3가 비소를 5가 비소로 산화 효과가 우수하며, 만약 금속으로 폐수 처리 촉매에서 주로 사용되는 금속이라도 하더라도, Pt 또는 Pd가 아닌, Cu, Ag, Ru, Rh, Ni과 같은 금속을 사용하는 경우에는, 추가적인 에너지 및 산화제의 도움이 없는 암조건 하에서 3가 비소의 5가 비소로의 산화 효과가 미미함에 따라 폐수로부터 비소를 제거하는 효과가 거의 없다.
- [0036] 상기 촉매에서 활성 금속의 담지량은 상기 담체 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 내지 6 중량%일 수 있다. 활성 금속의 담지량이 0.5 중량% 미만인 경우에는 비소를 산화시키는 속도가 낮은 문제점이 있을 수 있고, 6 중량%를 초과하는 경우에는 활성 금속이 거대화되어 TiO_2 담체와 분리가 어려운 문제점이 있을 수 있다.
- [0037] 상기 촉매에서, 활성 금속의 직경은 1.4nm 내지 3.4nm일 수 있다. 이 직경은 평균 직경일 수 있다. 활성 금속의 직경이 1.4nm보다 작거나 3.4nm보다 큰 경우에는 산화효율이 열화되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0038] 일 구현예에서, 담체는 TiO_2 로서, TiO_2 담체를 사용하는 것이 3가As의 산화 효율이 우수한 촉매를 제공할 수 있다. 담체로 TiO_2 대신, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 등과 같이 다른 금속 산화물을 사용하는 경우, 산화 효율이 열화되어 적절하지 않다. 아울러, 담체의 비표면적은 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $350\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 일

수도 있다. 담체 비표면적이 상기 범위에 포함되는 경우, 3가 As의 산화 효율이 우수한 촉매를 제공할 수 있다.

- [0039] 상기 폐수에서 비소의 함량은 $1\mu\text{M}$ 내지 $400\mu\text{M}$ 일 수 있으며, 일 구현예에 따르면, $1\mu\text{M}$ 내지 $200\mu\text{M}$ 일 수도 있다. 즉, 일 구현예에 따른 폐수 처리 방법은 비소 함량이 자연적으로 존재하는 수준 또는 이를 벗어나는 광범위한 범위에 포함되더라도, 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0040] 상기 폐수를 처리하는 단계는 산소 분위기 하 또는 아르곤 분위기 하에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 폐수를 처리하는 단계는 Fe 이온 존재 하에서 실시할 수 있다.
- [0041] 상기 폐수를 처리하는 단계를 Fe 이온이 존재하지 않는 조건에서 실시하는 경우에는, 산소 분위기 하에서 실시하는 것이 보다 적절하며, Fe 이온이 존재하는 조건에서 실시하는 경우에는, 산소 분위기 또는 아르곤 분위기에서 모두, 즉 분위기 종류와 상관없이 실시하여도 적절하다.
- [0042] Fe 이온 존재 하 조건은, 상기 촉매와 함께 Fe 이온을 포함하는 화합물을 폐수에 첨가하여 실시할 수 있다. 특히, 상기 Fe 이온은 Fe^{3+} , 즉 3가의 Fe 이온일 수 있다. 이와 같이, Fe 이온을 포함하는 화합물을 폐수에 더욱 첨가하는 경우, Fe 이온이 촉매 표면에 부착되어 복합화하여(complexation), 5가의 비소를 보다 잘 흡착할 수 있으므로, 비소 제거 효율을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 일 구현예에 따른 촉매를 이용하고, Fe 이온 존재 하에서, 비소 제거를 실시하면, 산소 분위기와 상관없이, 즉 산소 분위기뿐만 아니라, 아르곤 분위기 하에서 실시하여도 무방하며, 특히 Fe 이온 존재 하에서 실시하는 경우에는, 아르곤 분위기 하에서 실시하더라도, Fe 이온이 존재하지 않고 산소 분위기하에서 실시하는 것보다도 비소를 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0043] 상기 폐수의 처리 방법에서, 상기 3가의 Fe 이온을 포함하는 화합물은 철(III) 클로라이드 헥사하이드레이트(iron(III) chloride hexahydrate), 질산제이철 노나하이드레이트(iron(III) nitrate nonahydrate) 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 Fe 이온으로, Fe^{3+} 가 아닌, Fe^{2+} 이온을 사용하는 경우, 즉, 철(II) 클로라이드 테트라하이드레이트(iron (II) chloride tetrahydrate)를 사용하는 경우, 비소의 산화가 일어나지 않을 수 있다.
- [0044] 이러한 일 구현예에 따른 폐수의 처리 방법은 추가적인 에너지 투입 또는 유독한 화학적 산화제 사용없이 폐수로부터 효과적으로 비소를 제거할 수 있다.
- [0045] 이하 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0046] 본 실험에서 사용된 화합물 및 시약은 다음과 같다.
- [0047] 염화백금산칼륨(III) 수화물(potassium tetrachloroplatinate(II) hydrate, $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), 염화백금산 수화물(chloroplatinic acid hydrate, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), 염화팔라듐(II)(palladium(II) chloride, Aldrich), 아비산나트륨(NaAsO_2 , As(III), Aldrich), 염화제이구리(II)(copper(II) chloride, Aldrich), AgNO_3 (Aldrich), 염화루테튬(II)수화물(ruthenium(II) chloride hydrate, Aldrich), 염화로듐(III)수화물(rhodium(III) chloride hydrate, Aldrich), 염화니켈(II)6수화물(nickel(II) chloride hexahydrate, Aldrich), NaAsO_2 (As(III), Aldrich), 과염소산(perchloric acid, HClO_4 , Aldrich), 수산화나트륨(NaOH , Samchun), 염화제2철6수화물(iron(III) chloride hexahydrate, Aldrich), 몰리브덴산염 시약 용액(상품명: molybdate reagent solution, Fluka Analytical), 과산화효소(oxidase, from horseradish(POD), type VI-A, Aldrich), 아스코르빈산(ascorbic acid(AA), Aldrich), 산화알루미늄(Al_2O_3 (Aldrich), SiO_2 (silica, fumed, Aldrich), 산화지르코늄(ZrO_2 (Aldrich), 산화주석(SnO_2 (Aldrich), 산화티타늄(TiO_2 (P25, Millennium PC-100, Hombikat UV100, and Aldrich rutile), 인산수소나트륨(sodium phosphate monobasic, Aldrich), 인산수소이나트륨7수화물(sodium phosphate dibasic heptahydrate, Aldrich).
- [0048] 이하 실험에서, 모든 화합물은 분석급(analytic grade)를 사용하였으며, 탈이온수는 초순수 상태($18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)로 사용하였다. N_2 (Linde Gas), Ar (Linde Gas), H_2 (Linde Gas), 및 CO (999.2 ppm, Deokyang Co.)를 사용하였다.
- [0049] <촉매 제조>
- [0050] (제조예 1)

- [0051] Pt 전구체 화합물인, $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ (potassium tetrachloroplatinate(II) hydrate, Aldrich) 0.5g을 증류수 1L에 용해하고, 이 용액을 N_2 로 5분간, H_2 로 30분간 퍼지하고, 이어서, 어둠 속에서 12시간 동안 밀봉시켜, 백금 나노 입자가 증류수에 분산된 백금-졸을 제조하였다. 제조된 백금-졸에서, 백금 나노 입자의 평균 직경은 5nm였다.
- [0052] 백금-졸에서, 백금의 농도를 UV/가시광선 스펙트로포토미터(Libra, S22, Biochrom)을 사용하여, 몰계수($2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)에서 400nm 흡착도로 측정하였으며, 그 결과 1 중량%였다.
- [0053] (제조예 2)
- [0054] TiO_2 (P25, Aldrich, 비표면적: $54 \text{ m}^2/\text{g}$) 0.5g을 증류수 1L에 첨가하여 농도가 0.5g/L인 수계 현탁액을 제조하였다. 제조된 수계 현탁액을 5분 동안 초음파 처리하여, TiO_2 액을 제조하였다.
- [0055] 제조된 TiO_2 액에, 이 TiO_2 액 100 부피%에 대하여 메탄올 10 부피% 및 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ (염화백금산 수화물(chloroplatinic acid hydrate), Aldrich))를 첨가하고, 이 용액에 30분 동안 200W 수은 램프를 사용하여 조사하였다. 이때, $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 의 첨가량은 최종 촉매에서 TiO_2 담체 100 중량%에 대하여, Pt 담지량이 1 중량%가 되도록, 즉 TiO_2 100 중량%에 대하여, 2.66중량%가 되게 첨가하였다.
- [0056] 조사 공정 후, 여과 공정을 실시하고, 증류수로 세척하여, TiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.
- [0057] (제조예 3)
- [0058] $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 대신, $PdCl_2$ (염화팔라듐(II)(palladium(II) chloride), Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO_2 담체에 Pd가 광증착된 Pd/ TiO_2 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매에서 Pd 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.
- [0059] (제조예 4)
- [0060] $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 대신, $CuCl_2$ (염화제이구리(II)(copper(II) chloride), Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO_2 담체에 Cu가 광증착된 Cu/ TiO_2 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매에서, Cu 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1중량%였다.
- [0061] (제조예 5)
- [0062] $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 대신, $AgNO_3$ (Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO_2 담체에 Ag가 광증착된 Ag/ TiO_2 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매에서 Ag 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1중량%였다.
- [0063] (제조예 6)
- [0064] $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 대신, $RuCl_2 \cdot H_2O$ (염화루테늄(II) 수화물(ruthenium(II) chloride hydrate), Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO_2 담체에 Ru가 광증착된 Ru/ TiO_2 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매에서, Ru 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1중량%였다.
- [0065] (제조예 7)
- [0066] $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 대신, $RhCl_3 \cdot H_2O$ (염화로듐(III) 수화물(rhodium(III) chloride hydrate), Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO_2 담체에 Rh가 광증착된 Rh/ TiO_2 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매에서, Rh 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1중량%였다.
- [0067] (제조예 8)

- [0068] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 대신, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (염화니켈(II)6수화물(nickel(II) chloride hexahydrate), Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO_2 담체에 Ni가 광증착된 Ni/ TiO_2 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매에서, Ni 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 1중량%였다.
- [0069] (제조예 9)
- [0070] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 증류수 용매에 첨가하여 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 제조하고, TiO_2 분말 0.5g을 상기 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액에 함침시키고, 얻어진 함침액에서 용매가 건조될 때까지, 대기 조건 하에서 교반하는 건조 방법(dryness method) 방법을 실시하였다.
- [0071] 이때, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량은 최종 촉매에서 TiO_2 담체 100 중량%에 대하여, Pt 담지량이 1 중량%가 되도록, 사용하였다.
- [0072] 얻어진 생성물을 공기 분위기하에서 4.5시간 동안 773K로 하소하여, TiO_2 담체에 Pt가 함침된 Pt/ TiO_2 촉매(Pt 담지량: 1 중량%)를 제조하였다.
- [0073] (제조예 10)
- [0074] TiO_2 담체와 상기 제조예 1에서 제조된 백금-졸을 100 : 1 중량비로 혼합하여, TiO_2 담체에 Pt-졸을 흡착시켜, TiO_2 와 Pt의 물리적 혼합물을 제조하였다.
- [0075] (제조예 11)
- [0076] 제조예 2에서 제조된 TiO_2 액에, 이 TiO_2 액 100 부피%에 대하여 메탄올 10 부피% 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (염화백금산수화물(chloroplatinic acid hydrate), Aldrich)를 첨가하고, 이 용액에 30분 동안 200W 수은 램프를 사용하여 조사하였다. 이때, H_2PtCl_6 의 첨가량은 최종 촉매에서 TiO_2 담체 100 중량%에 대하여, Pt 담지이 0.5 중량%가 되도록, 즉 TiO_2 100 중량%에 대하여, 1.33 중량%가 되게 첨가하였다.
- [0077] 조사 공정 후, 여과 공정을 실시하고, 증류수로 세척하여, TiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서 Pt 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 0.5 중량%였다.
- [0078] (제조예 12)
- [0079] 제조예 2에서 제조된 TiO_2 액에, 이 TiO_2 액 100 부피%에 대하여 메탄올 10 부피% 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (염화백금산수화물(chloroplatinic acid hydrate), Aldrich)를 첨가하고, 이 용액에 30분 동안 200W 수은 램프를 사용하여 조사하였다. 이때, H_2PtCl_6 의 첨가량은 최종 촉매에서 TiO_2 담체 100 중량%에 대하여, Pt 담지량이 2 중량%가 되도록, 즉 TiO_2 100 중량%에 대하여, 5.32 중량%가 되게 첨가하였다.
- [0080] 조사 공정 후, 여과 공정을 실시하고, 증류수로 세척하여, TiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 2 중량%였다.
- [0081] (제조예 13)
- [0082] 제조예 2에서 제조된 TiO_2 액에, 이 TiO_2 액 100 부피%에 대하여 메탄올 10 부피% 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (염화백금산수화물(chloroplatinic acid hydrate), Aldrich)를 첨가하고, 이 용액에 30분 동안 200W 수은 램프를 사용하여 조사하였다. 이때, H_2PtCl_6 의 첨가량은 최종 촉매에서 TiO_2 담체 100 중량%에 대하여, Pt 담지량이 4 중량%가 되도록, 즉 TiO_2 100 중량%에 대하여, 10.64 중량%가 되게 첨가하였다.
- [0083] 조사 공정 후, 여과 공정을 실시하고, 증류수로 세척하여, TiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 4 중량%였다.
- [0084] (제조예 14)
- [0085] 제조예 2에서 제조된 TiO_2 액에, 이 TiO_2 액 100 부피%에 대하여 메탄올 10 부피% 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (염화백금산수

화물(chloroplatinic acid hydrate), Aldrich)를 첨가하고, 이 용액에 30분 동안 200W 수은 램프를 사용하여 조사하였다. 이때, H_2PtCl_6 의 첨가량은 최종 촉매에서 TiO_2 담체 100 중량%에 대하여, Pt 담지량이 6 중량%가 되도록, 즉 TiO_2 100 중량%에 대하여, 15.9중량%가 되게 첨가하였다.

[0086] 조사 공정 후, 여과 공정을 실시하고, 증류수로 세척하여, TiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO_2 100 중량%에 대하여 6 중량%였다.

[0087] (실시예 1)

[0088] NaAsO_2 (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $200\ \mu\text{M}$ 인 폐수를 제조하였다.

[0089] As(III)를 포함하는 제조된 폐수의 pH를 조정하기 위하여, 상기 폐수에 HClO_4 (과염소산, perchloric acid, Aldrich) 및 NaOH(Samchun)을 첨가하여, 폐수의 pH를 9으로 조정하였다.

[0090] 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 산소(O_2) 분위기 및 빛이 차단된 암(dark) 분위기에 위치시켰다.

[0091] 상기 반응기에 pH를 조정한 폐수(As(III) 농도 $200\ \mu\text{M}$ (몰/L))와 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 1 중량%)를 0.5g/L 양으로 투입하였다. 첨가가 완료된 후, 250분간 교반하는, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0092] (실시예 2)

[0093] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 3에서 제조된 Pd가 광증착된 촉매 Pd/ TiO_2 (Pd 담지량: 1 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0094] (실시예 3)

[0095] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 11에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 0.5 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0096] (실시예 4)

[0097] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 12에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 2 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0098] (실시예 5)

[0099] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 13에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 4 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0100] (실시예 6)

[0101] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 14에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 6 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0102] (실시예 7)

[0103] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 13에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 4 중량%)를 사용하고, 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 러버 셉텀(rubber septum)으로 캡핑하고, 이 반응기에 20분간 Ar으로 퍼지하여, Ar-포화된 상태에서 만든 반응기를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

- [0104] (실시예 8)
- [0105] NaAsO_2 (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $1\mu\text{M}$ 인 폐수를 제조하고, 상기 폐수 (As(III) 농도 $1\mu\text{M}$ (몰/L))에 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 1 중량%)를 0.005g/L 양으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0106] (실시예 9)
- [0107] NaAsO_2 (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $10\mu\text{M}$ 인 폐수를 제조하고, 상기 폐수 (As(III) 농도 $10\mu\text{M}$ (몰/L))에 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 1 중량%)를 0.05g/L 양으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0108] (실시예 10)
- [0109] NaAsO_2 (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $200\mu\text{M}$ 인 폐수를 제조하고, 상기 폐수 (As(III) 농도 $200\mu\text{M}$ (몰/L))에 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 1 중량%)를 1g/L 양으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0110] (비교예 1)
- [0111] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 4에서 제조된 Cu가 광증착된 촉매 Cu/TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0112] (비교예 2)
- [0113] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 5에서 제조된 Ag가 광증착된 촉매 Ag/TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0114] (비교예 3)
- [0115] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 6에서 제조된 Ru가 광증착된 촉매 Ru/TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0116] (비교예 4)
- [0117] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 7에서 제조된 Rh가 광증착된 촉매 Rh/TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0118] (비교예 5)
- [0119] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 8에서 제조된 Ni이 광증착된 촉매 Ni/TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0120] (비교예 6)
- [0121] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, TiO₂ 담체만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0122] (비교예 7)
- [0123] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 1에서 제조된 Pt-졸을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0124] (비교예 8)
- [0125] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 9에서 제조된 Pt가 함침된 Pt/TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

- [0126] (비교예 9)
- [0127] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 10에서 제조된 TiO₂와 Pt의 물리적 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0128] 1) 촉매에서 Pt 크기 측정
- [0129] 상기 실시예 1 및 3 내지 6에서 사용된 촉매, 즉 제조예 2 및 11 내지 14에서 제조된 촉매에 대한 명시 야상(Bright-field) TEM 결과를 도 1에, (a), (b), (c), (d) 및 (e)에 각각 나타내었다. 이 결과로부터, Pt의 평균 직경을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	Pt 담지량(중량%)	Pt 평균 직경(nm)
실시예 3	0.5	1.94 ± 0.51
실시예 1	1	2.27 ± 0.78
실시예 4	2	2.33 ± 0.41
실시예 5	4	2.21 ± 0.55
실시예 6	6	2.67 ± 0.67

- [0131] 도 1에 나타난 것과 같이, Pt 담지량이 증가할 수록, 응집되어 있음을 알 수 있고, 상기 표 1에 나타난 것과 같이, Pt 담지량이 증가할수록, Pt 평균 직경 또한 증가함을 알 수 있다.
- [0132] 2) 촉매 종류에 따른 산화 실험 결과
- [0133] 상기 실시예 1 및 2와, 비교예 1 내지 6의 산화 반응에 따라, As(V)가 효과적으로 형성되었는지, As(V) 생성량을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0134] As(V) 생성량은 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 6의 산화 반응을 실시하면서 다음 방법으로 측정하였다.
- [0135] 산화 반응을 120분 동안 실시한 후, 반응액 1ml를 주사기를 이용하여 채취하고, 0.45 μ m 폴리테트라플루오로에틸렌 필터(millipore)를 이용하여, 반응액을 여과하여 촉매를 제거하였다.
- [0136] 얻어진 여액 중에서, As(V)의 농도를 몰리브덴 블루 방법(molybdene blue method)을 사용하여, 870nm에서 비색계로(colorimetrically) 측정하였다. 상기 몰리브덴 블루 방법은, 여액 1ml를 3ml 증류수, 아스코르브산 용액 100 μ l(증류수 50ml에 아스코르브산(Aldrich) 5 口 0.1g을 첨가하여 아스코르브산 용액을 제조하고, 이 용액 100 μ l을 사용) 및 몰리브덴산 염 시약 용액(상품명: molybdate reagent solution, Fluka Analytical) 200 μ L를 포함하는 코니칼 튜브(conical tube)에 첨가하였다.
- [0137] 상기 튜브를 격렬하게 혼합하고, 2시간 동안 유지한 후, 분석을 실시하였다. 870nm에서 흡광도($\epsilon = 19550 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)를 UV/가시광선 스펙트로포토미터(Libra S22, Biochrom)를 사용하여 측정하였다.
- [0138] 도 2에 나타난 것과 같이, 실시예 1 및 2의 촉매 및 철 이온 존재 하에, 암 조건에서 산화 반응을 실시한 결과, As(V)의 생성량은 각각 약 165 μ M 및 약 40 μ M인 반면, 비교예 1 내지 6의 산화 반응에서는 As(V)가 거의 생성되지 않았음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1의 경우에는 As(III)이 As(V)로 산화가 매우 효과적으로 일어났음을 알 수 있다.
- [0139] 3) Pt 함량에 따른 산화 실험
- [0140] 상기 실시예 1, 2, 5 및 7의 산화 반응을 180분간 실시하면서, 생성된 As(V) 함량을 15분, 30분, 60분, 90분, 120분 및 180분째 측정하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 또한, 상기 비교예 6의 산화 반응을 180분간 실시하면서, 생성된 As(V) 함량을 10분, 12분, 21분, 27분, 34분 및 44분째 측정하여, 그 결과를 도 3에 함께 나타내었다. 또한 상기 실시예 5의 180분간 산화 반응에 따라 제거되는 As(III) 함량을 측정하여, 그 결과를 도 3에 함께 나타내었다. 도 3에 나타난 것과 같이, TiO₂ 담체만을 사용한 비교예 6의 경우는 45분까지 As(V)가 실질적으로 형성되지 않았기에, 이후 반응은 실시하지 않았다. 또한, Pt 담지량이 1 중량% 및 4 중량%이고, 반응을 공기 분위기 하에서 실시한 실시예 1 및 5의 경우, As(V) 생성량이 반응 초반부터 현저하게 크며, As(III) 생성량은 급격하게 감소되므로, As(III) 산화 반응이 신속하고, 효과적으로 진행되었음을 알 수 있다.

- [0141] 반면, 촉매로 Pd를 사용한 실시예 2의 경우, 또한 촉매로 Pt를 사용하더라도, Ar 분위기에서 반응을 실시한 실시예 7의 경우는 As(V) 생성량이 다소 낮으나, As(V)가 생성되었으므로, As(III) 산화 반응이 일어났음을 알 수 있다.
- [0142] 또한, 실시예 1 및 3 내지 6과, 비교예 6의 180분간 산화 반응에 따라 생성된 As(V) 함량을 15분, 30분, 60분, 90분, 120분 및 180분째 측정하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타난 것과 같이, Pt 담지량이 증가할수록 As(V) 생성량이 증가함을 알 수 있다.
- [0143] 4) As(III) 농도에 따른 산화 평가
- [0144] 상기 실시예 8 내지 10에 따른 산화 반응을 알아보기 위하여, 180분 동안, 생성된 As(V) 함량을 15분, 30분, 60분, 90분, 120분 및 180분째 측정하였다. 실시예 8 내지 10에서 사용된 페수의 초기 As(III) 함량(실시예 8: 1 μM , 실시예 9: 10 μM , 실시예 10: 200 μM)에 대하여, 측정된 As(V) 함량 비율, 즉 As(V)/As(III) 함량의 비율을 구하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0145] 도 5에 나타난 것과 같이, Pt가 광증착된 Pt/TiO₂ 촉매를 이용하여 산화 반응을 시킨 실시예 8 내지 10의 경우, As(III)가 1 μM 내지 200 μM 의 광범위한 농도 범위로 존재하는 페수에서, As(III)을 As(V)로 효과적으로 산화시켰음을 알 수 있다.
- [0146] 5) 촉매 종류에 따른 산화 평가
- [0147] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 7 내지 9에 따른 산화 반응에서, As(V) 생성량을 측정하여, 그 결과를 도 6의 (a)에 나타내었다. 또한, 실시예 1과 비교예 7 및 8에서 사용된 촉매의 결합 에너지를 측정하여, 그 결과를 도 6의 (b)에 나타내었다.
- [0148] 도 6의 (a)에 나타난 것과 같이, Pt를 광증착시킨 Pt/TiO₂ 촉매를 사용한 실시예 1의 촉매 활성도는 매우 우수함을 알 수 있다.
- [0149] 이에 대하여, Pt-졸만을 사용한 비교예 7의 경우, As(III)의 촉매 산화율이 현저하게 느린 결과가 얻어졌으며 (6.4 $\mu\text{M/h}$), Pt-졸을 사용하더라도, TiO₂와 혼합 사용하는 비교예 9의 경우, 촉매 활성도가 다소 향상되었으나 (38.7 $\mu\text{M/h}$), 실시예 1에 비하면 촉매 활성도가 매우 낮음을 알 수 있다. 또한, TiO₂를 사용하더라도, Pt를 TiO₂에 함침시킨 비교예 8의 경우를 보면, TiO₂를 추가 사용함에 따른 향상 효과가 거의 없음을 알 수 있음을 알 수 있다.
- [0150] 실시예 1과, 비교예 7 및 8에서 사용된 촉매의 결합 에너지를 측정하여 나타낸 도 6의 (b)를 보면, Pt가 광증착된 Pt/TiO₂의 실시예 1에서 사용된 촉매는 Pt⁰에 해당하는 약 70.7eV 및 (Pt^{II}O)에 해당하는 약 73.4eV에서 결합 에너지 피크가 나타난 반면, Pt가 함침된 Pt/TiO₂의 비교예 8에서 사용된 촉매는 Pt⁰에 해당하는 피크가 나타나지 않았으며, 비교예 7에서 사용한 Pt-졸 촉매는 Pt⁰에 대한 피크가 매우 작아 거의 보이지 않은 수준으로 나타남을 알 수 있다.
- [0151] (실시예 11)
- [0152] NaAsO₂(As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 200 μM 인 페수를 제조하였다.
- [0153] As(III)를 포함하는 제조된 페수의 pH를 조정하기 위하여, 상기 페수에 HClO₄(과염소산, perchloric acid, Aldrich) 및 NaOH(Samchun)을 첨가하여, 페수의 pH를 9으로 조정하였다.
- [0154] 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 산소(O₂) 분위기 및 빛이 차단된 암(dark) 분위기에 위치시켰다.
- [0155] 상기 반응기에 pH를 조정한 페수(As(III) 농도 200 μM (몰/L))와 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 1 중량%)를 0.5g/L 양으로 투입하였다. 또한, 상기 반응기(페수)에 염화제2철(III) 6수화물(iron(III) chloride hexahydrate, Aldrich)를 2mM양으로 첨가하였다.
- [0156] 첨가가 완료된 후, 250분간 교반하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0157] (실시예 12)

- [0158] 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 아르곤(O_2) 분위기 및 빛이 차단된 암(dark) 분위기에 위치시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일하게 실시하였다.
- [0159] (실시예 13)
- [0160] $NaAsO_2$ (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $100\mu M$ 인 폐수를 제조하고, 이 폐수를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일하게 실시하였다.
- [0161] (실시예 14)
- [0162] $NaAsO_2$ (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $400\mu M$ 인 폐수를 제조하고, 이 폐수를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일하게 실시하였다.
- [0163] (비교예 10)
- [0164] $NaAsO_2$ (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 $200\mu M$ 인 폐수를 제조하였다.
- [0165] As(III)를 포함하는 제조된 폐수의 pH를 조정하기 위하여, 상기 폐수에 $HClO_4$ (과염소산, perchloric acid, Aldrich) 및 NaOH(Samchun)을 첨가하여, 폐수의 pH를 9으로 조정하였다.
- [0166] 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 산소(O_2) 분위기 및 빛이 차단된 암(dark) 분위기에 위치시켰다.
- [0167] 상기 반응기에 pH를 조정한 폐수와 염화제2철(III)6수화물(iron(III) chloride hexahydrate, Aldrich)를 2mM양으로 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 250분간 교반하는, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0168] (비교예 11)
- [0169] 상기 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에 TiO_2 를 0.5g/L 양으로 투입하였다. 또한, 상기 반응기(폐수)에 염화제2철(III)6수화물(iron(III) chloride hexahydrate, Aldrich)를 2mM양으로 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 250분간 교반하는, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0170] 5) 비소 제거 실험
- [0171] 상기 실시예 1, 11 내지 14 및 비교예 10 내지 11에서 교반 공정 전, 교반 공정을 180분간 진행하면서, 30분, 60분, 90분, 120분 및 180분 후, 반응액 1ml를 주사기를 이용하여 채취하고, $0.45\mu m$ 폴리테트라플루오로에틸렌 필터(millpore)를 이용하여, 반응액을 여과하여 촉매를 제거하고, 도 2과 동일하게 실험을 실시하여, 반응액에 포함되어 있는, As(V)의 함량을 측정하여, 그 결과를 도 7의 (a)에 나타내었다. 즉, 도 7의 (a) 결과는 촉매를 제거하면서, 반응액에 남아있는 As(V)의 함량을 측정한 것이므로, 남아있는 As(V)의 함량이 작다는 것은 촉매에 As(V)가 효과적으로 부착되어, 잘 제거되었음을 의미한다.
- [0172] 도 7의 (a)에 나타난 것과 같이, 철 이온 함유 화합물을 사용한 비교예 11, 또는 철 이온 함유 화합물을 사용하지라도, TiO_2 만을 사용한 비교예 10의 경우는 As(V)가 전혀 생성되지 않았음을 알 수 있다.
- [0173] 반면에, Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 사용한 실시예 11 내지 14의 경우, 산소 분위기 또는 아르곤 분위기와 상관없이, As(V)가 생성되었기에, 폐수에 포함된 3가의 As가 5가의 As로 산화가 잘 일어났음을 알 수 있다. 또한, 철 이온 함유 화합물을 더욱 사용함에 따라, As 자체 제거가 보다 효과적으로 일어났음을 알 수 있는데, 이는 철 이온 함유 화합물을 사용하지 않은 실시예 1의 경우, As(V)의 함량이 교반 시간이 증가할수록 높아지는 반면, 철 이온 함유 화합물을 사용한 실시예 11 내지 14의 경우, As(V)의 함량이 교반 시간이 지날수록 감소한 결과로부터 알 수 있다. 이는 첨가된 철 이온 함유 화합물이 Pt/ TiO_2 촉매에 흡착되어 형성된 복합체에 생성된 5가의 As가 활발하게 흡착되어, 촉매 제거시 5가의 As가 함께 제거되어 있어난 결과로서, 이 결과로부터, TiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ TiO_2 촉매를 이용하여 As 제거시, 철 이온 함유 화합물을 더욱 사용하면, As를 보다 효과적으로 제거할 수 있음을 명확하게 알 수 있다.
- [0174] 아울러, 상기 실시예 11 내지 14 및 비교예 10에서 Fe(II)의 생성량을 교반 공정 전, 교반 공정을 180분간 진행하면서, 30분, 60분, 90분, 120분 및 180분 후, 반응액 1ml를 주사기를 이용하여 채취하고, $0.45\mu m$ 폴리테트라플루오로에틸렌 필터(millpore)를 이용하여, 반응액을 여과하여 촉매를 제거하고, 도 2과 동일하게 실험을 실시하여, 반응액에 포함되어 있는, 생성된 Fe(II)의 생성량을 측정하여, 그 결과를 도 6의 (b)에 나타내었다. 교

반 공정에서 As(III)은 As(V)로의 산화가 일어나서 두 개의 전자가 발생되며, 이때 발생된 두 개의 전자에 따라 3가의 Fe가, 2가의 Fe로 환원되므로, 결과적으로 하나의 As(III)가 As(V)로 산화되면, 2개의 2가 Fe가 형성되므로, Fe(II) 생성량 측정으로 As(III)의 산화량을 확인할 수 있다.

[0175] 도 7에 나타난 것과 같이, 실시예 11 및 12의 경우, Fe(II)의 생성량이 거의 400 μ M임이 얻어졌고, 따라서 폐수에 포함된 200 μ M 농도의 As(III)이 대부분 As(V)로 산화되었음을 알 수 있고, 또한 실시예 13의 경우, Fe(II)의 생성량이 거의 200 μ M이므로, 역시 폐수에 포함된 100 μ M 농도의 As(III)이 대부분 As(V)로 산화되었음을 알 수 있다. 또한 As(III) 농도가 400 μ M로 매우 고농도인 실시예 14의 경우는 기이기에, Fe(II) 생성량이 약 700 μ M로서 As(III)의 산화 효율이 저농도보다 다소 저하되기는 하였으나, 여전히 3가의 비소 산화 반응이 잘 일어났음을 알 수 있다.

[0176] 아울러, Pt-TiO₂촉매가 존재하지 않는 비교예 10의 경우는, Fe(II)는 생성되지 않았으며, 이에 3가의 철 이온만 존재하는 경우에는, 폐수 내에 포함된 As(III)의 산화가 일어나지 않음을 알 수 있다.

[0177] (비교예 12)

[0178] 상기 반응기에 pH를 조정한 폐수(As(III) 농도 200 μ M(몰/L))와 제조예 13에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 4 중량%)를 0.5g/L양으로 첨가하고, 과산화효소(peroxidase, from horseradish(POD), type VI-A, Aldrich) 0.2 g/L을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0179] (실시예 15)

[0180] NaAsO₂(As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 200 μ M인 폐수를 제조하였다.

[0181] As(III)를 포함하는 제조된 폐수의 pH를 조정하기 위하여, 상기 폐수에 HClO₄(과염소산, perchloric acid, Aldrich) 및 NaOH(Samchun)을 첨가하여, 폐수의 pH를 3으로 조정하였다.

[0182] 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 산소(O₂) 분위기 및 빛이 차단된 암(dark) 분위기에 위치시켰다.

[0183] 상기 반응기에 pH를 조정한 폐수(As(III) 농도 200 μ M(몰/L))와 제조예 13에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 4 중량%)를 0.5g/L 양으로 투입하였다. 첨가가 완료된 후, 250분간 교반하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0184] (비교예 13)

[0185] 상기 반응기에 pH를 조정한 폐수(As(III) 농도 200 μ M(몰/L))와 제조예 13에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂(Pt 담지량: 4 중량%)를 0.5g/L양으로 첨가하고, 과산화효소(peroxidase, from horseradish(POD), type VI-A, Aldrich) 0.2 g/L을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0186] (비교예 14)

[0187] 과산화효소(peroxidase, from horseradish(POD), type VI-A, Aldrich) 대신에, 아스코르빈산(ascorbic acid(AA), Aldrich) 0.05M을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 14와 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0188] (비교예 15)

[0189] 아스코르빈산(ascorbic acid(AA), Aldrich) 0.5M을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 15와 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0190] (비교예 16)

[0191] 아스코르빈산(ascorbic acid(AA), Aldrich) 1M을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 15와 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0192] 6) 산화제 종류에 따른 산화 평가

[0193] 상기 실시예 5 및 15와 비교예 12 내지 16의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하였다. 그 결과 중, 실시

예 5 및 15와, 비교예 12와 13의 결과를 도 8의 (a)에, 실시예 15와, 비교예 14 내지 16의 결과를 도 8의 (b)에 각각 나타내었다.

- [0194] 도 8의 (a) 내지 (b)에 나타낸 것과 같이, 산화제로 과산화효소 또는 아스코르빈산을 첨가한 비교예 12 내지 16의 경우에는, 산화제를 사용하지 않는 실시예 15에 비하여, 오히려 비소의 산화 반응이 저하됨을 알 수 있다.
- [0195] (제조예 15)
- [0196] TiO_2 담체 대신에 Al_2O_3 (Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, Al_2O_3 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ Al_2O_3 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 Al_2O_3 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.
- [0197] (제조예 16)
- [0198] TiO_2 담체 대신에 SiO_2 (silica, fumed, Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, SiO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ SiO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 SiO_2 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.
- [0199] (제조예 17)
- [0200] TiO_2 담체 대신에 ZrO_2 (Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, ZrO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ ZrO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 ZrO_2 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.
- [0201] (제조예 18)
- [0202] TiO_2 담체 대신에 SnO_2 (Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, SnO_2 담체에 Pt가 광증착된 Pt/ SnO_2 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 SnO_2 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.
- [0203] (실시예 16)
- [0204] NaAsO_2 (As(III), Aldrich)를 증류수에 첨가하여, As(III)의 농도가 200 μM 인 폐수를 제조하였다.
- [0205] As(III)를 포함하는 제조된 폐수의 pH를 조정하기 위하여, 상기 폐수에 0.01M 포스페이트 버퍼(인산수소나트륨(sodium phosphate monobasic, Aldrich) 및 인산수소이나트륨7수화물(sodium phosphate dibasic heptahydrate, Aldrich) 혼합물)를 첨가하여, 폐수의 pH를 7로 조정하였다.
- [0206] 50ml의 파이렉스 비이커 반응기를 산소(O_2) 분위기 및 빛이 차단된 암(dark) 분위기에 위치시켰다.
- [0207] 상기 반응기에 pH를 조정한 폐수(As(III) 농도 200 μM (몰/L))와 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 (Pt 담지량: 1 중량%)를 0.5g/L 양으로 투입하였다. 첨가가 완료된 후, 250분간 교반하는, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0208] (비교예 17)
- [0209] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 1에서 제조된 백금-줄을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0210] (비교예 18)
- [0211] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 15에서 제조된 Pt가 광증착된 Pt/ Al_2O_3 을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 16과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0212] (비교예 19)
- [0213] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 16에서 제조된 Pt가 광증착된 Pt/ SiO_2 을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 16과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.
- [0214] (비교예 20)
- [0215] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/ TiO_2 대신에, 제조예 17에서 제조된 Pt가 광증착된 Pt/ ZrO_2 을 사용

한 것을 제외하고는 상기 실시예 16과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0216] (비교예 21)

[0217] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 18에서 제조된 Pt가 광증착된 Pt/SnO₂을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 16과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0218] (제조예 19)

[0219] TiO₂(P25, Aldrich, 비표면적: 54m²/g) 담체 대신에, TiO₂(rutile, Aldrich, 비표면적: 28m²/g) 담체를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO₂ 담체에 Pt가 광증착된 Pt/TiO₂ 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO₂ 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.

[0220] (제조예 20)

[0221] TiO₂(P25, Aldrich, 비표면적: 54m²/g) 담체 대신에, TiO₂(Millennium PC-100, Aldrich, 비표면적: 85m²/g) 담체를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO₂ 담체에 Pt가 광증착된 Pt/TiO₂ 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO₂ 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.

[0222] (제조예 21)

[0223] TiO₂(P25, Aldrich, 비표면적: 54m²/g) 담체 대신에, TiO₂(Hombikat UV100, Aldrich, 비표면적: 316m²/g) 담체를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일하게 실시하여, TiO₂ 담체에 Pt가 광증착된 Pt/TiO₂ 촉매를 얻었다. 제조된 촉매에서, Pt 담지량은 TiO₂ 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.

[0224] (실시예 17)

[0225] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 19에서 제조된 Pd가 광증착된 촉매 Pd/TiO₂(Pd 담지량: 1 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0226] (실시예 18)

[0227] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 20에서 제조된 Pd가 광증착된 촉매 Pd/TiO₂(Pd 담지량: 1 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0228] (실시예 19)

[0229] 제조예 2에서 제조된 Pt가 광증착된 촉매 Pt/TiO₂ 대신에, 제조예 21에서 제조된 Pd가 광증착된 촉매 Pd/TiO₂(Pd 담지량: 1 중량%)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, As(III)의 산화 반응을 실시하였다.

[0230] 7) 담체 종류에 따른 산화 반응 평가

[0231] 상기 실시예 16 및 비교예 17 내지 21의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하여, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1 및 17 내지 19의 산화 반응에 따른 As(V) 생성량을 측정하여, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0232] 도 9에 나타난 것과 같이, 담체로 TiO₂를 사용한 실시예 16의 산화 반응이, 비교예 17 내지 21에 비하여 효과적으로 일어났음을 알 수 있다.

[0233] 아울러, 비표면적이 28m²/g 내지 316m²/g인 TiO₂ 담체를 사용한 제조예 2 및 19 내지 21의 촉매를 사용한 실시예 1과, 17 내지 19의 경우, 산화 반응이 적절하게 일어났음을 알 수 있고, 특히, 28m²/g 내지 85m²/g에서 보다 효

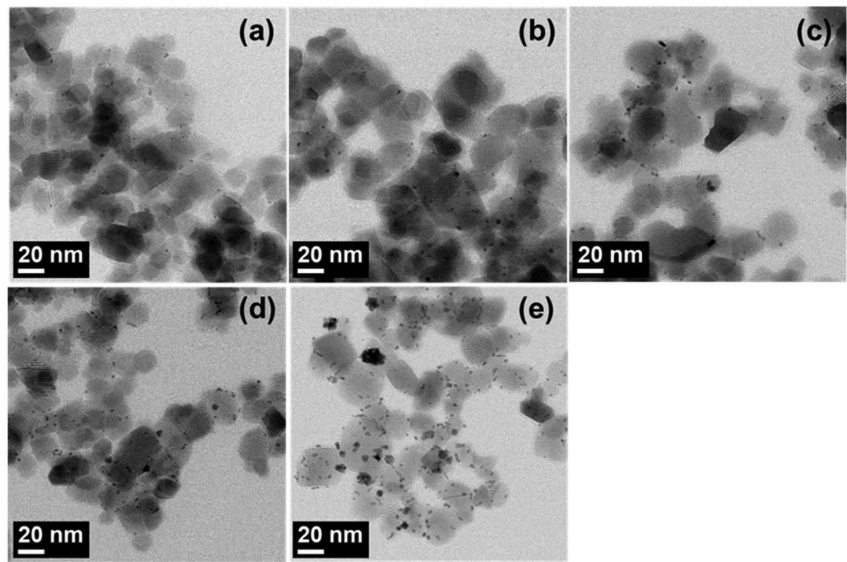
과적으로 발생함을 알 수 있다.

[0234]

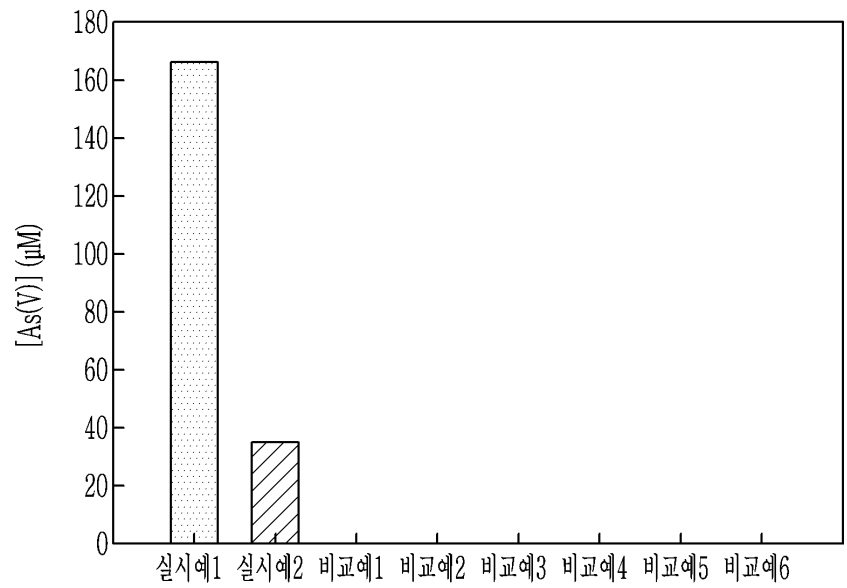
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

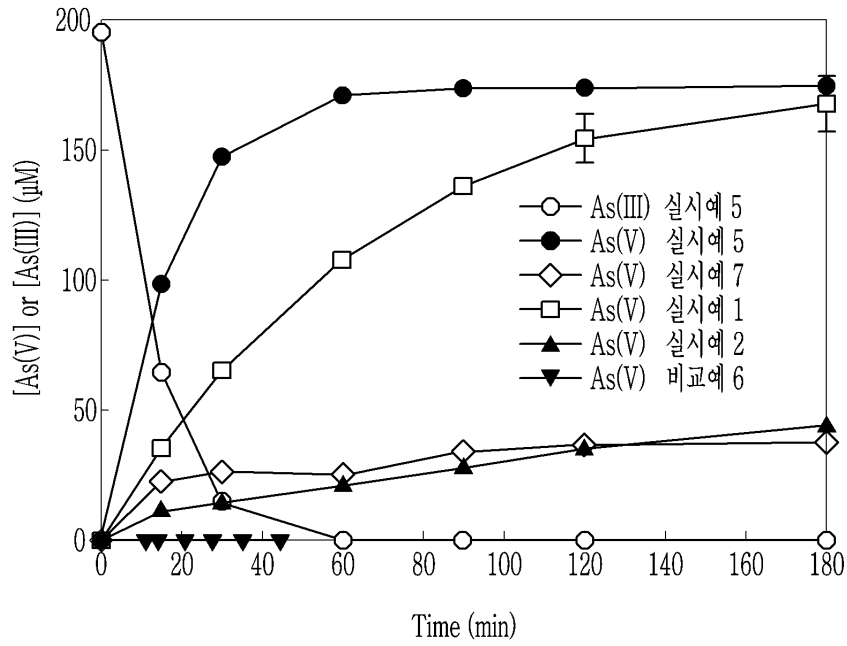
도면1



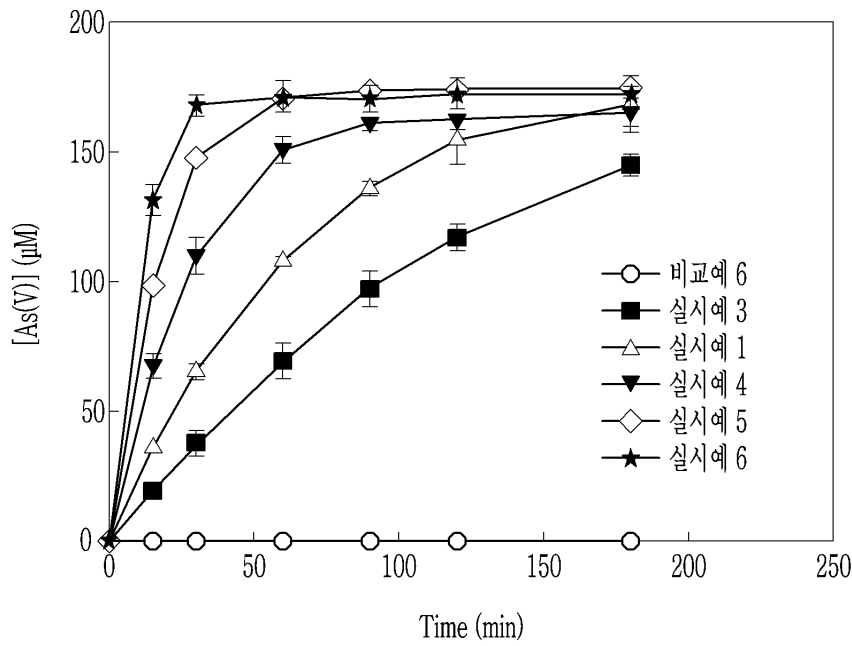
도면2



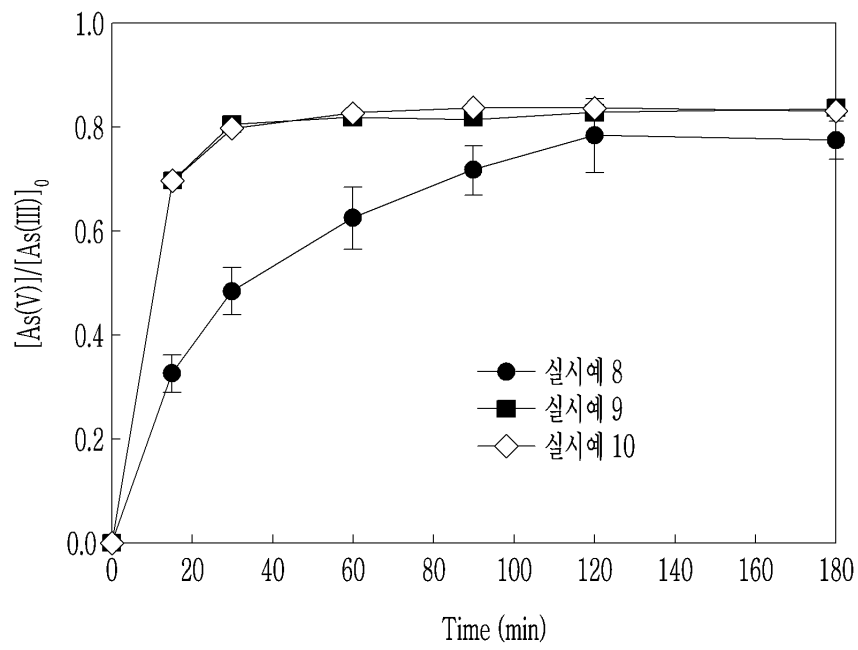
도면3



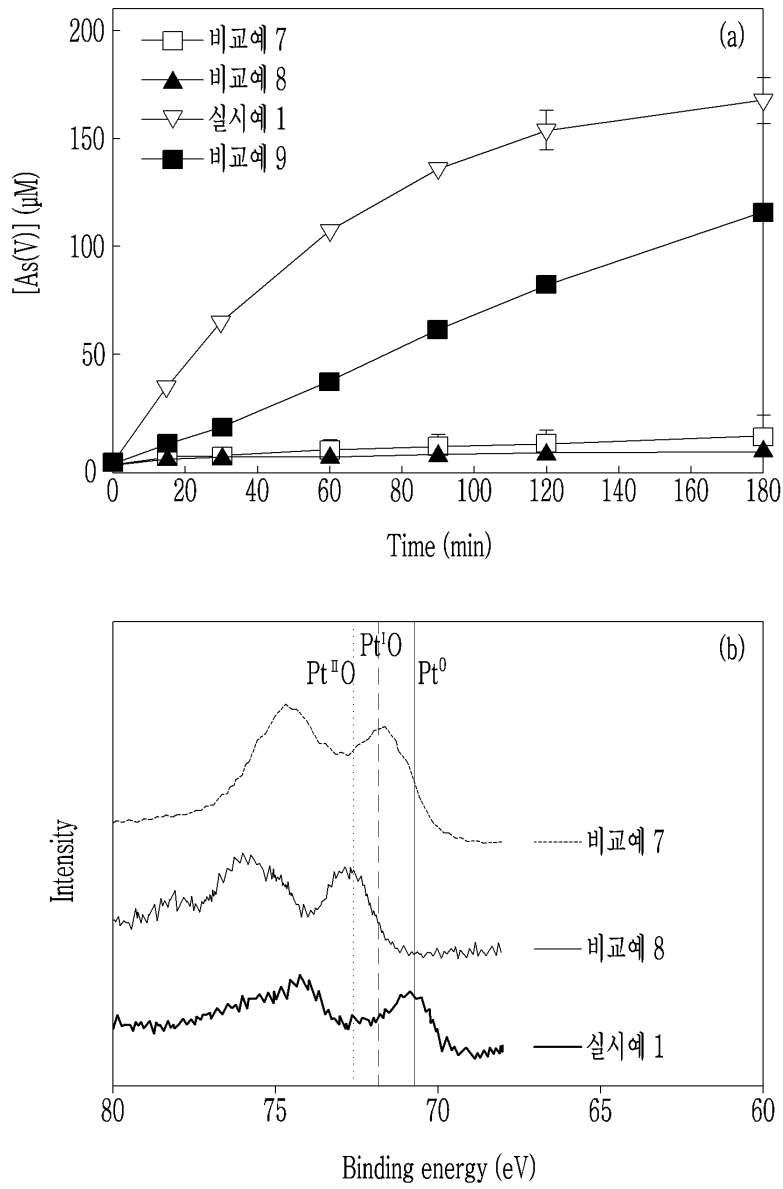
도면4



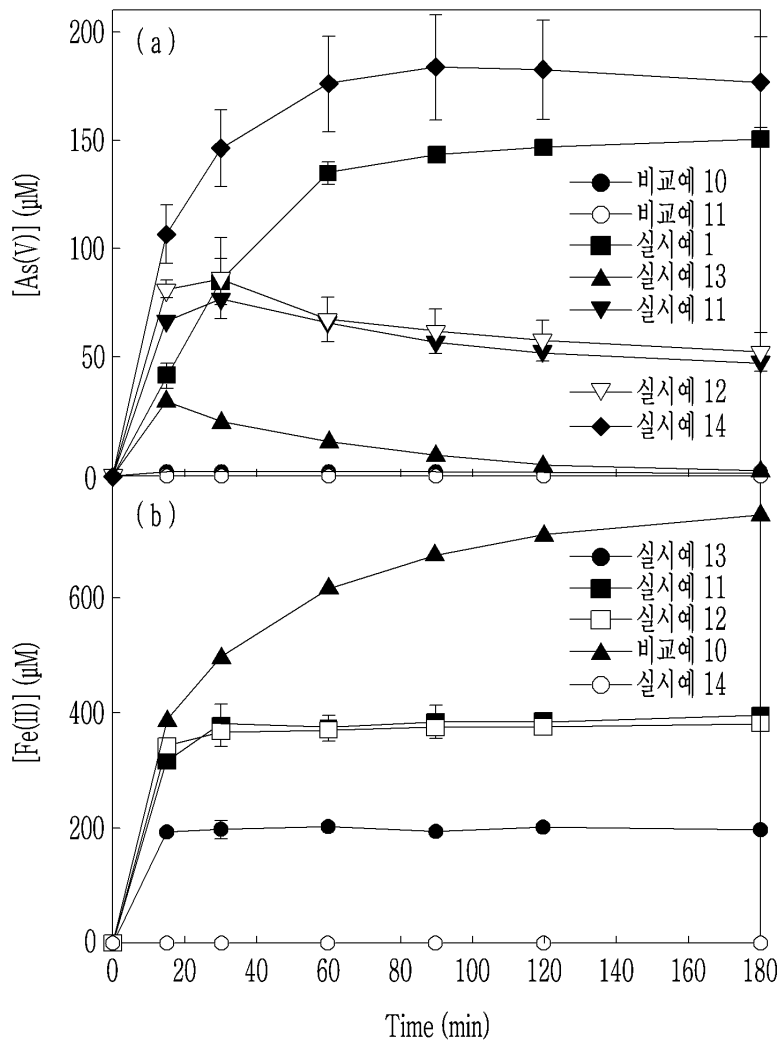
도면5



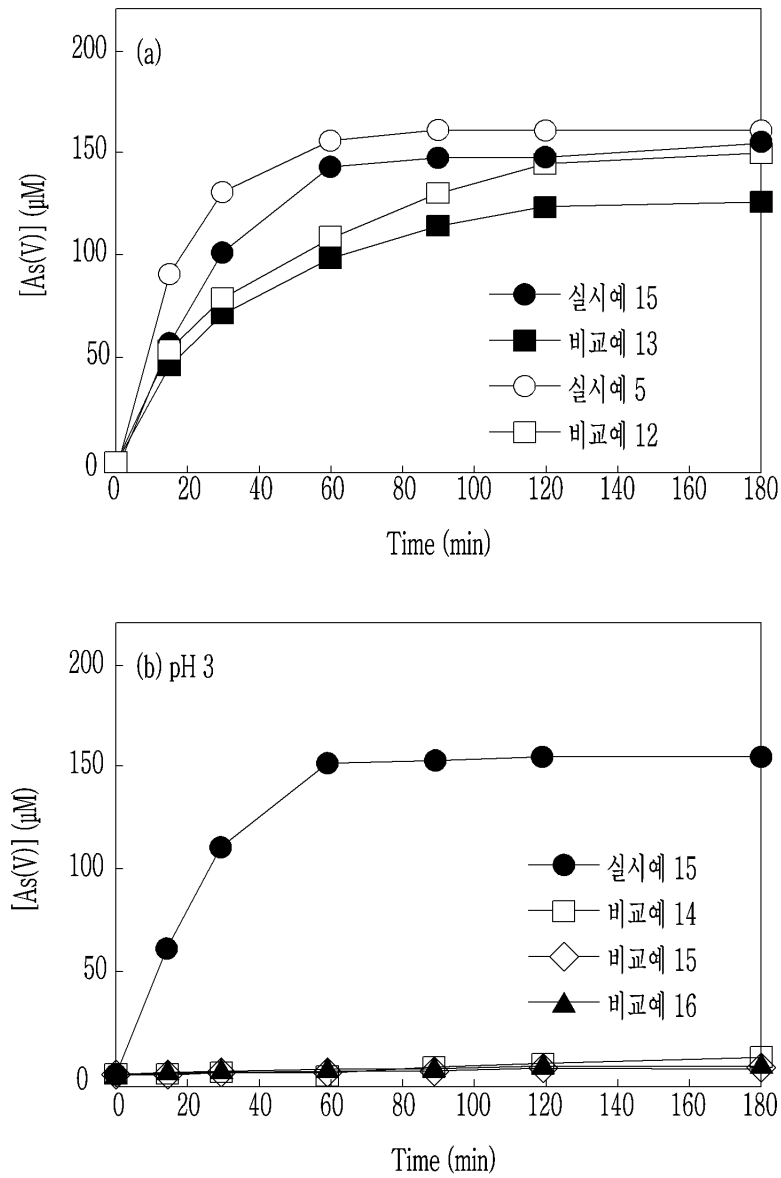
도면6



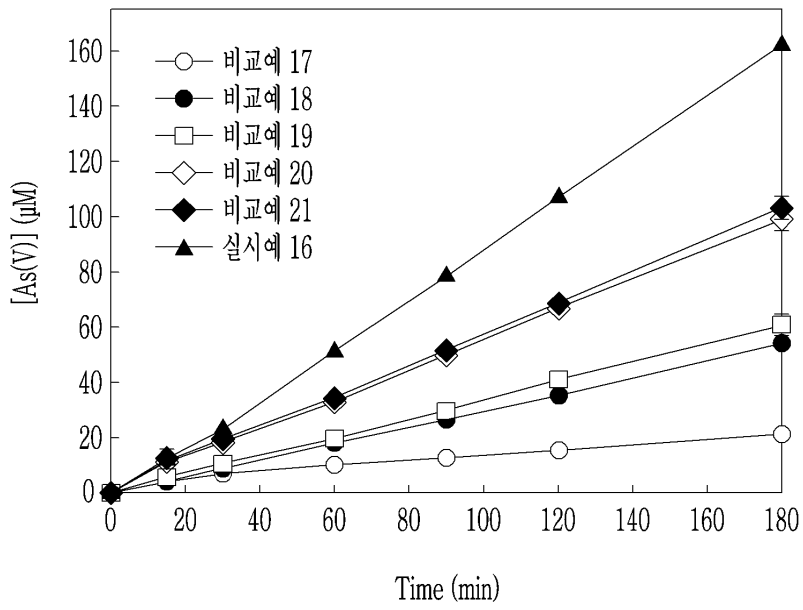
도면7



도면8



도면9



도면10

