



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0119747
(43) 공개일자 2020년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09C 1/10 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01) C02F 1/70 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B09C 1/10 (2013.01)
C02F 1/286 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0115644(분할)
(22) 출원일자 2020년09월09일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2018-0117107
원출원일자 2018년10월01일
심사청구일자 2018년10월01일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
문덕현
광주광역시 남구 효우2로 21, 304동 1202호(행암동, 효천엘에이치천년나무3단지아파트)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 불가사리를 이용한 수은 고정화 방법, 또는 수은 고정화를 위한 조성물

(57) 요약

불가사리를 이용한 수은 고정화 방법, 또는 수은 고정화를 위한 조성물에 관한 것으로, 일 양상에 따른 불가사리를 이용한 수은 고정화 방법, 또는 수은 고정화를 위한 조성물에 의하면 천연폐자원인 불가사리를 이용하여 매우 적은 양으로도 수은 오염 물질로부터 수은을 고정화함으로써 수은 오염 환경의 친환경적인 안정화제로 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/5263 (2013.01)

C02F 1/70 (2013.01)

C02F 2103/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

불가사리를 포함하는 수은 고정화를 위한 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 불가사리는 불가사리 분말인 것인 수은 고정화를 위한 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 분말은 자연 건조된 불가사리 분말인 것인 수은 고정화를 위한 조성물.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 불가사리 분말은 입자 크기가 0.1 mm 내지 10 mm인 것인 수은 고정화를 위한 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 불가사리는 소성된 것인 수은 고정화를 위한 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 수은 오염 토양, 수은 오염 광미, 수은 오염 지하수, 수은 오염 퇴적물, 또는 수은 오염 유해폐기물에서의 수은 고정화인 것인 수은 고정화를 위한 조성물.

청구항 7

불가사리를 포함하는 수은 오염 물질 안정화용 조성물.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 불가사리는 불가사리 분말인 것인 안정화용 조성물.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 불가사리는 소성된 것인 안정화용 조성물.

청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 수은 오염 물질은 수은 오염 토양, 수은 오염 광미, 수은 오염 지하수, 수은 오염 퇴적물, 또는 수은 오염 유해폐기물인 것인 안정화용 조성물.

청구항 11

청구항 7에 있어서, 상기 불가사리는 수은 오염 물질에 대하여 0.01 중량% 내지 30중량%의 양으로 포함되는 것인 조성물.

청구항 12

불가사리를 수은 오염 물질에 처리하는 단계를 포함하는 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 불가사리 처리된 수은 오염 물질에 증류수를 처리하여 수화 반응을 수행하는 단계를 더 포함하는 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 불가사리는 건조된 불가사리 분말인 것인 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법.

청구항 15

청구항 12에 있어서, 상기 불가사리는 수은 오염 물질에 대하여 0.01 중량% 내지 30중량%의 양으로 처리되는 것인 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법.

청구항 16

청구항 12에 있어서, 상기 불가사리는 소성된 것인 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법.

청구항 17

청구항 12에 있어서, 상기 수은 오염 물질은 수은 오염 토양, 수은 오염 광미, 수은 오염 지하수, 수은 오염 퇴적물, 또는 수은 오염 유해폐기물인 것인 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 불가사리를 이용한 수은 고정화 방법, 또는 수은 고정화를 위한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 토양을 오염시키는 오염원은 다양한데, 그 중 생명체의 건강과 관련된 오염원 중 하나는 수은이다. 국내에서 수은으로 오염된 토양은 산업단지, 폐광산 주변지역 등에서 보고되고 있다. 이러한 수은에 의한 오염은 매우 다양한 기원으로 다양한 지질환경 내에서 발생하고 있다. 과거 수은의 분산 및 독성에 대한 인식이 빈약한 상태에서 개발위주로 진행된 다양한 산업활동의 결과, 여러 가지 수은이 먹이사슬을 통하여 생물권을 오염시켰으며, 이는

궁극적으로 인간의 건강과 생명에 위협을 가하고 있다. 수은은 다양한 이동매체를 통해 지질학적 매질에 축적되어 영양분 결핍, 생태계 파괴, 지하수 오염, 생물학적 다양성 감소 등의 피해를 야기하며 최종적으로 동식물의 성장과 인간의 건강에 악영향을 미친다.

[0004] 특히, 수은 오염은 면역계, 유전자, 신경계에 대한 극심한 독성 때문에 이슈가 되어 왔다. 이와 같이 수은은 맹독성 오염물질이지만 불행하게도 우리 주변 환경 속에 많이 존재한다. 주변 환경 속에 존재하는 수은은 먹이사슬을 통해 축적된다. 먹이사슬의 상층에 위치할수록 축적도가 상승하기 때문에 음식물 섭취를 통해 인간에게 축적되는 오염물질의 수준도 높아진다. 수은은 여러 가지 경로를 통해 물에 잘 용해되는 이온형태(Hg^{2+})로 전환되고 생선이나 다른 여러 음식물에 축적된다. 따라서 이들을 먹는 인간에게도 당연히 수은의 축적이 일어난다. 따라서 이러한 수은 오염 물질 내의 수은 고정화를 위한 기술의 개발에 관심이 모아지고 있다.

[0005] 일반적인 용존 수은 처리방법으로 화학적 침전법, 화학적 산화 및 환원법, 이온교환법, 여과법, 역삼투법등을 들 수 있지만, 이들 방법은 비효과적이거나 매우 많은 비용이 소요되며 독성 화학적 슬러지를 생성하는 등 비환경친화적이라는 단점이 있다. 또한 이들 기술들은 대부분 산업폐수 처리공정에 적용된 반면 자연 상태의 오염토양, 퇴적물, 지하수 등의 처리 예는 극히 드문 실정이다. 이에 대한 대안으로서 원위치 고정화 처리방법이 경제적이고 효율적인 대안으로 인식되고 있다. 이 기술은 처리 후 배출된 독성 물질의 재처리과정 없이 안정적으로 장기간에 걸쳐 지질매체 내에 독성물질을 포획할 수 있다.

[0006] 그러나, 이러한 종래의 정화방법들은 공정이 매우 복잡하고 토목공학적인 관점에서의 정화를 시행하므로 토양 중 오염물질의 농도를 저감하는 데에만 주력하게 되며, 토양이 지닌 고유의 물리화학적, 생물학적 기능을 상실시켜 식물생장과 미생물 생태에 악영향을 줄 수 있다. 따라서 종래의 정화방법보다 비용이 적게 들고, 국내에 버려지는 천연폐자원을 재활용할 수 있는 수은 오염 토양 정화방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 일 양상은 불가사리를 포함하는 수은 고정화를 위한 조성물을 제공하는데 있다.

[0009] 다른 양상은 불가사리를 포함하는 수은 오염 물질 안정화용 조성물을 제공하는데 있다.

[0010] 또 다른 양상은 불가사리를 수은 오염 물질에 처리하는 단계를 포함하는 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 일 양상은 불가사리를 포함하는 수은 고정화를 위한 조성물을 제공한다.

[0013] 또 다른 양상은 불가사리를 포함하는 수은 오염 물질 안정화용 조성물을 제공한다.

[0014] 본 명세서에서 용어 "수은 고정화(Hg fixation)"는 수은 오염 물질 내에 존재하는 수은의 용출을 감소시키는 것, 또는 수은을 흡착하는 것을 포함할 수 있다. 특정 이론에 제한됨이 없이 상기 불가사리에 존재하는 유효 원소에 의해 오염 물질 내 존재하는 수은이 환원되거나 흡착 또는 침전됨으로써 수은 용출이 현저하게 저감될 수 있다.

[0015] 불가사리는 극피동물문에 속하는 해양 저서생물로서 별불가사리(*Asterina pectinifera*), 아무르불가사리(*Asterias amurensis*), 가시불가사리(*Astropecten polyacanthus*) 등 전 세계에 1,700 여종이 있는 것으로 학계에 보고되었으며, 우리나라 근해에도 200 여종이 서식하고 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 아무르불가사리와 별불가사리는 육식성으로 피조개, 전복, 바지락, 가리비 등 유용패류를 먹이로 하고 있어 수산양식 산업에서는 해적생물로 분류되어 있으며, 최근 우리나라는 불가사리의 대량 번식으로 인하여 해양생태계가 파괴될 위험에 처해 있다. 이에 대한 구제책의 일환으로 수협을 통하여 불가사리를 수매하고 있으나 포획된 불가사리를 처리하지 못하여 많은 고심을 하고 있으며, 불가사리의 이용에 관하여는 가축사료, 식용, 비료 등으로 활용하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔으나 뚜렷한 성과를 거두지 못하고 있는 실정이다.

- [0016] 일 구체예에 있어서, 상기 불가사리는 불가사리 분말인 것일 수 있다. 또한, 상기 불가사리는 건조(예를 들면, 자연 건조)된 불가사리 분말인 것일 수 있다. 상기 불가사리는 불가사리 전체 또는 불가사리 껍질일 수 있다. 또한, 상기 불가사리 분말은 입자 크기가 0.1 mm 내지 10 mm, 0.2 mm 내지 8 mm, 0.4 mm 내지 4 mm, 또는 0.6 mm 내지 1.0 mm인 것일 수 있다.
- [0017] 다른 구체예에 있어서, 상기 불가사리는 소성된 것일 수 있다. 상기 소성은 700 °C 내지 1200 °C 또는 900 °C 내지 1000 °C에서 1 내지 5 시간 동안 소성된 것일 수 있다.
- [0018] 본 명세서에서 용어 "수은 오염 물질"은 기준치 이상의 수은을 함유하는 환경을 의미하고, 예를 들면, 수은 오염 토양, 수은 오염 광미, 수은 오염 지하수, 수은 오염 퇴적물, 또는 수은 오염 유해폐기물을 포함할 수 있다.
- [0019] 또 다른 양상은 불가사리를 수은 오염 물질에 처리하는 단계를 포함하는 수은 오염 물질 내의 수은을 고정화하는 방법을 제공한다.
- [0020] 상세하게는 상기 방법은 불가사리를 수은 오염 물질에 처리하는 단계를 포함하는 수은 오염 물질을 안정화하는 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 처리는 불가사리를 수은 오염 물질과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 불가사리는 수은 오염 물질에 대하여 0.01 중량% 내지 30중량%의 양으로 처리되는 것일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 방법은 증류수를 처리하여 수화반응을 일으키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 증류수는 수화반응을 일으킬 수 있도록 충분한 양으로 처리될 수 있으며, 예를 들면, 수은 오염 물질과 처리된 불가사리의 총 무게의 5 내지 100 중량%의 양으로 처리되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 일 양상에 따른 불가사리를 이용한 수은 고정화 방법, 또는 수은 고정화를 위한 조성물에 의하면 천연폐자원인 불가사리를 이용하여 매우 적은 양으로도 수은 오염 물질로부터 수은을 고정화함으로써 수은 오염 환경의 친환경적인 안정화제로 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 일 구체예에 따른 자연 건조 불가사리 분말(-#10 mesh size)의 수은 오염토양에서의 안정화제로서의 활성을 투입량별로 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 일 구체예에 따른 자연 건조 불가사리 분말(-#20 mesh size)의 수은 오염토양에서의 안정화제로서의 활성을 투입량별로 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 일 구체예에 따른 소성 불가사리 분말(-#10 mesh size)의 수은 오염토양에서의 안정화제로서의 활성을 투입량별로 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 하나 이상의 구체예를 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 실시예 1. 자연건조 불가사리 분말의 제조 1

- [0030] 자연건조 불가사리 분말을 제조하기 위해, 여수 근처 바닷가에서 채취한 후 불가사리를 3주 동안 9월 중순의 기 후 조건에서 풍건하였다. 완전히 자연 건조된 후에, 분쇄하여 #10 메쉬(Chung Gye Industrial MFG., CO., Seoul, Korea)로 체거름 하여 분말 크기가 약 2 mm인 자연건조 불가사리 분말을 제조하였다.

- [0031] 상기 제조된 자연건조 불가사리 분말(-#10 mesh size)의 성분을 분석하기 위해, X선 형광분석기(X-ray fluorescence, XRF)를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

Chemical composition	Starfish(wt%)
SiO ₂	0.2
Al ₂ O ₃	0.05
Fe ₂ O ₃	0.12
CaO	86.9
MgO	8.52
SO ₃	0.43
Na ₂ O	0.43
K ₂ O	0.94
P ₂ O ₅	1.14

실시예 2. 자연건조 불가사리 분말의 제조 2

상기 실시예 1에서 #20 메쉬로 체거름한 것만을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분말 크기가 약 0.85 mm인 자연건조 불가사리 분말을 제조하였다.

실시예 3. 소성된 자연건조 불가사리 분말의 제조

상기 실시예 1에서 제조한 자연 건조 불가사리를 900 °C 에서 두시간 동안 소성하여 소성된 자연건조 불가사리를 제조하였다.

실험예. 불가사리를 이용한 수은 오염 토양에서의 안정화 활성 분석

상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 자연건조 불가사리 분말의 수은 고정화를 위한 안정화제로서의 활성을 확인하기 위해 수은 오염 토양을 사용하였다.

먼저, 수은 오염 토양은 토양오염정화업체로부터 원소 수은 누출사고가 있었던 국내 회사에서 수거한 토양을 사용하였다. 상기 수은 오염토양에 대해 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 자연 건조 불가사리 분말을 투입하였다. 자연건조 불가사리 분말의 투입량은 토양 시료의 무게에 따라 0 wt% 내지 5 wt% 범위에서 적정량을 투입하여 실험을 진행하였고 실험에 사용한 오염토양과 불가사리 분말 총 무게의 20 wt%의 증류수를 추가하여 완전한 수화반응이 진행되도록 4주 동안 습윤양생하였다. 이후에, 0.1N HCl 용액을 이용하여 (고액비 1:5, 30°C 항온조건에서 1시간 동안 수평왕복진탕기에서 교반(100rpm)을 한 후 원심분리 하여 0.45µm membrane filter를 이용하여 여과함) 수은 오염 토양으로부터 수은을 용출시켜 수은 농도를 FIMS 400 (Perkin Elmer) 이용하여 분석하였다.

하기 표 2 내지 4에 나타낸 바와 같이 불가사리 분말과 증류수를 토양 오염에 투입하였다.

표 2

실시예 1 자연 건조 불가사리 분말 투입량

토양시료 (g)	실시예 1 투입량 (wt%)	실시예 1 투입량 (g)	H ₂ O 첨가량 (ml)
30	0	0	6.00
30	0.5	0.15	6.03

30	0.8	0.24	6.048
30	1	0.30	6.06
30	2	0.60	6.12
30	3	0.90	6.18
30	4	1.2	6.24
30	5	1.5	6.3

표 3

[0048]

실시예 2 자연 건조 불가사리 분말 투입량

토양시료 (g)	실시예 2 투입량 (wt%)	실시예 2 투입량 (g)	H ₂ O 첨가량 (ml)
30	0	0	6.00
30	1	0.30	6.06
30	2	0.60	6.12
30	3	0.90	6.18
30	4	1.2	6.24
30	5	1.5	6.3

표 4

[0050]

실시예 3 소성된 자연 건조 불가사리 분말 투입량

토양시료 (g)	실시예 3 투입량 (wt%)	실시예 3 투입량 (g)	H ₂ O 첨가량 (ml)
30	0	0	6.00
30	1	0.30	6.06
30	2	0.60	6.12
30	3	0.90	6.18
30	4	1.2	6.24
30	5	1.5	6.3

[0051]

상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 자연 건조 불가사리 분말의 수은 고정화 효과는 각각 도 1 내지 3에 나타내었다.

[0053]

도 1은 일 구체예에 따른 자연 건조 불가사리 분말(-#10 mesh size)의 수은 오염토양에서의 안정화제로서의 활성을 투입량별로 나타낸 그래프이다.

[0054]

도 2는 일 구체예에 따른 자연 건조 불가사리 분말(-#20 mesh size)의 수은 오염토양에서의 안정화제로서의 활성을 투입량별로 나타낸 그래프이다.

[0055]

도 3은 일 구체예에 따른 소성 불가사리 분말(-#10 mesh size)의 수은 오염토양에서의 안정화제로서의 활성을 투입량별로 나타낸 그래프이다.

[0057]

도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이 일 구체예에 따른 자연 건조 불가사리 분말은 수은 오염 토양에서 수은 고정화(수은 제거) 활성이 있는 것을 확인할 수 있었고, 특히 매우 적은 투입량으로도 효과적인 수은 용출 저감 활성을 나타내었으며, 주거지역 우려기준인 4 mg/kg을 통과하는 것으로 나타났다. 특히, 도 2의 결과와 같이 0.85 mm 사이즈에서 수은의 고정화가 더 효과적이었다.

[0058] 또한, 도 3 에 나타낸 바와 같이 일 구체예에 따른 소성 불가사리 분말은 수은 오염 토양에서 수은 고정화(수은 제거) 활성이 있는 것을 확인할 수 있었고, 특히 매우 적은 투입량으로도 효과적인 수은 용출 저감 활성을 나타냈다.

[0059] 상기의 결과는 일 구체예에 따른 자연 건조 불가사리 분말, 또는 소성된 자연 건조 불가사리 분말이 수은 오염 토양, 수은 오염 광미, 또는 수은 오염 유해폐기물에서의 수은 고정화를 통한 안정화제로서 사용될 수 있음을 의미한다.

도면

도면1



도면2

