

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0068348
(43) 공개일자 2020년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/283 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0155220
(22) 출원일자 2018년12월05일
심사청구일자 2018년12월05일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
주식회사 삼산케미칼
울산광역시 울주군 웅촌면 은현공단1길 24-2 ()
(72) 발명자
오석영
울산광역시 남구 신북로71번길 13, 102동 1311호
(무거동, 무거현대아파트)
서용득
울산광역시 울주군 삼동면 출강2길 235
김재익
울산광역시 울주군 웅촌면 은현공단1길 24-2
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

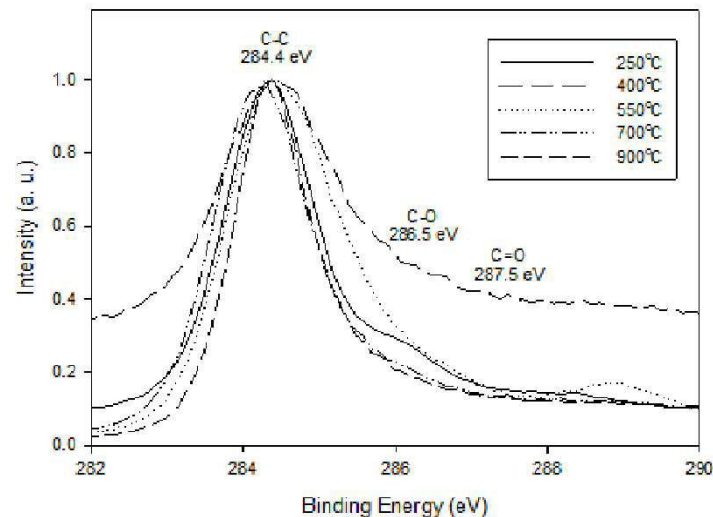
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 유기오염물질의 분해 방법

(57) 요약

본 발명은 바이오차, 열가열 및 과산화황산염을 이용한 유기화합물 분해 방법에 관한 것으로서, 표면 작용기가 거의 없고, 탄소-탄소간의 결합 비율이 높은 흑연 구조를 가지는 바이오차를 이용함으로써 유기화합물의 제거 효과를 개선할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/722 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425117598

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학협력기술개발

연구과제명 고도산화공정과 토양세척을 이용한 환경정화기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

영가철(zero-valent iron), 과산화황산염(persulfate) 및 표면 상에 존재하는 작용기의 비율이 3% 이하인 바이오차(bio-char)를 반응시켜 유기오염물질을 분해하는 단계;를 포함하는,
유기오염물질 분해 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 반응은 pH를 1 내지 3으로 조절하여 수행하는 것을 특징으로 하는,
유기오염물질 분해 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 반응의 몰비는 상기 바이오차를 기준으로 상기 영가철이 2 내지 4, 상기 과산화황산염은 4 내지 6인 것을 특징으로 하는,
유기오염물질 분해 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 반응은 3 내지 6시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는,
유기오염물질 분해 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 바이오차는 800 내지 1000℃에서 열분해된 것을 특징으로 하는,
유기오염물질 분해 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 바이오차는 전체 원자 중 탄소 함량이 60% 이상인 것을 특징으로 하는,
유기오염물질 분해 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 바이오차는 흑연(graphitic) 구조인 것을 특징으로 하는,
유기오염물질 분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기오염물질의 분해 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 바이오차, 영가철 및 과산화황산염을 이용한 유기오염물질의 분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인체에 유해한 물질로 알려진 염소계 유기 화합물, 다이옥신 등과 같은 난분해성 유해 물질은 도시 쓰레기나 산업 폐기물의 소각 설비나 다양한 연소 설비, 기기류 등에서 자연계로 배출된다.

[0003] 종래에 난분해 유해 물질을 포함하는 처리 대상수로부터 여과 장치, 막 분리법 등을 이용하여 난분해 유해 물질을 분해 또는 제거하는 기술이 개발된 바 있다. 이 때 대표적으로 사용되는 것은 과망간산, 과산화수소, 오존, 과산화황산이 대표적이다.

[0004] 그러나, 과망간산의 경우, 많이 사용되는 산화제이며, 토양 내에서는 매우 안정하나, 반응성이 낮아 다양한 유기오염물질의 처리에 적용하기 어렵다는 단점이 있다. 또한 과산화수소의 경우, 촉매 반응을 통해 수산화 라디칼을 생성하여 반응성 및 적용성이 우수하나, 토양내에서 불안정하고 쉽게 분해되어 많은 양이 필요하고 비용 효율이 낮은 단점이 있다.

[0005] 따라서 난분해성 유기 물질들을 분해하는 개선된 기술이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 종래 보다 유기오염물질 제거율이 향상된 유기화합물 분해 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 목적을 위한 유기오염물질 분해 방법은 영가철(zero-valent iron), 과산화황산염(persulfate) 및 표면 상에 존재하는 작용기의 비율이 3% 이하인 바이오차(bio-char)를 반응시켜 유기오염물질을 분해하는 단계;를 포함한다.

[0008] 일 실시예에서 상기 반응은 pH를 1 내지 3으로 조절하여 수행하는 것일 수 있다.

[0009] 일 실시예에서 상기 반응의 물비는 상기 바이오차를 기준으로 상기 영가철이 2 내지 4, 상기 과산화황산염은 4 내지 6인 것일 수 있다.

[0010] 일 실시예에서 상기 반응은 3 내지 6시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에서 상기 바이오차는 800 내지 1000℃에서 열분해된 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에서 상기 바이오차는 전체 원자 중 탄소 함량이 60% 이상인 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에서 상기 바이오차는 흑연(graphitic) 구조인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명을 통해서, 표면 상에 작용기가 거의 없는 바이오차, 영가철 및 과산화황산염을 이용하여 우수한 유기화합물 제거 효과를 나타내는 유기화합물 분해 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 유기화합물 분해 방법은 상기 바이오차가 표면에 작용기가 거의 없고, 탄소-탄소간의 결합 비율이 높은 흑연과 같은 구조를 가짐으로서 유기화합물의 제거 효과가 개선된 것 일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오차 분석 결과를 나타낸 도면들이다.

도 3 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 열분해 온도별 유기오염물질 제거율을 나타낸 도면들이다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예를 나타낸 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0019] 본 발명의 유기오염물질 분해 방법은 영가철(zero-valent iron), 과산화황산염(persulfate) 및 표면 상에 존재하는 작용기의 비율이 3% 이하인 바이오차(bio-char)를 반응시켜 유기오염물질을 분해하는 단계;를 포함한다.
- [0020] 본 발명의 유기오염물질 분해 방법은 바이오차, 영가철 및 과산화황산염을 이용한 고도산화공정으로, 자연수 및 하폐수에 녹아있는 난분해성 유기화합물, 즉 유기오염물질을 분해 및/또는 제거하기 위한 산화 처리를 수행하기 위한 공정이다.
- [0021] 일 실시예에서 상기 유기오염물질은 할로젠 및 니트로기를 포함하는 방향족 화합물 등 일 수 있고, 상기 유기오염물질이 포함된 자연수 또는 하폐수에 상기 과산화황산염, 영가철 및 바이오차를 혼합하여 반응시킴으로서 상기 유기오염물질을 분해할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에서 상기 유기오염물질, 상기 과산화황산염, 영가철 및 바이오차를 반응기에 넣고 반응시킬 수 있다. 예를 들어 상기 반응기는 회분식 교반기일 수 있다. 일 실시예에서 상기 반응은 3 내지 6 시간 동안 수행될 수 있고, 일 실시예에서 상기 반응 이후, 침전 및 여과 공정을 수행하여 부유물을 제거할 수 있다. 예를 들어 반응시간이 3 시간 미만인 경우에는 유기오염물질이 충분히 분해되지 않을 수 있고, 반응시간이 6 시간을 초과하더라도 추가적인 유기오염 물질의 분해/제거율 향상은 거의 발생하지 않을 수 있다.
- [0023] 일 실시예에서 상기 유기오염물질, 상기 과산화황산염, 영가철 및 바이오차를 반응기에 넣고 초기 pH를 1 내지 3으로 조절하여 상기 반응을 수행할 수 있다. 일 실시예에서 1N H₂SO₄ 및/또는 NaOH를 사용하여 pH를 조절할 수 있고, 초기 pH를 1 내지 3으로 조절할 경우, 유기오염물질의 분해/제거 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 일 실시예에서 상기 반응에서, 상기 바이오차 1몰을 기준으로 상기 영가철이 약 2 내지 4몰, 상기 과산화황산염은 약 4 내지 6몰이 혼합될 수 있다. 예를 들어 상기 반응에 사용되는 과산화황산염:영가철:바이오차의 몰비는 5:3:1이일 수 있다.
- [0025] 상기 바이오차는 예를 들어 벼대 등의 농업폐기물을 열분해 처리함으로써 제조하여 사용할 수 있다. 상기 바이오차는 영가철과 더불어, 과산화황산염을 활성화시켜 라디칼을 생성시킴으로서 제거 효율 및 제거 속도를 증가시킬 수 있다.
- [0026] 일 실시예에서 상기 바이오차는 상기 바이오차 표면 상에 존재하는 작용기의 비율이 약 3% 이하일 수 있다. 일 실시예에서 상기 작용기는 수산화기, 알케닐기, 알코올기, 카보닐기, 알데히드기, 카복시기, 에테르기, 아미드기, 아민기, 이민기, 이미드기, 질산염, 니트릴기, 니트로기, 피리딘기 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있고, 이에 제한하는 것은 아니나, 탄소, 산소, 질소, 수소 및 이들의 조합을 포함하는 작용기일 수 있다. 예를 들어 상기 바이오차는 표면 작용기로 카르복실기(-COOH), 수산화기(-OH) 등을 포함할 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서 상기 바이오차는 농업폐기물을 250 내지 1000℃에서 열분해를 수행하여 제조된 것 일 수 있다. 일 실시예에서 상기 바이오차는 약 2 내지 4 시간 동안 열분해를 수행하여 제조된 것일 수 있다. 일 실시예에서 상기 바이오차는 800 내지 1000℃에서 열분해를 수행하여 제조된 것일 수 있고, 예를 들어 900℃에서 열분해를 수행하여 제조된 것일 수 있다.

[0029] 일 실시예에서 상기 바이오차는 전체 원자 중 탄소 함량이 60% 이상인 것일 수 있고, 흑연(graphitic) 구조를 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예에서 상기 바이오차는 전체 결합 중에서 탄소-탄소 결합(C-C) 비율이 90% 이상인 것일 수 있다. 예를 들어 거의 탄소-탄소 단일 결합으로만 형성된 구조일 수 있다.

[0030] 본 발명의 상기 바이오차는 900℃에서 열분해 하여 제조됨으로서, 흑연(graphitic) 구조를 포함할 수 있고, 이로 인해 과산화황산염의 활성화 및 전자 이동을 통한 산화 분해를 촉진할 수 있다. 예를 들면, 상기 바이오차가 상기 흑연(graphitic) 구조를 포함하는 경우, 흑연 구조에 의한 직접적으로 전자 이동이 촉진되거나 상기 흑연 구조의 파괴에 의해 전자가 많은 부분(electron-rich moiety)과 전자가 부족한 부분 (electron-deficient moiety)이 생성되고 이들 사이에서 전자 이동이 촉진될 수 있다.

[0031] 예를 들어 상기 바이오차는 고온에서 제조되어 표면에 작용기가 거의 포함되지 않는 흑연과 같은 구조로 이루어진 것일 수 있다.

[0032] 아래에 표 1을 보면, 열분해 온도가 증가될수록 바이오차의 수소(H), 산소(O) 함량이 감소하는 것을 확인할 수 있고, 이로부터 고온에서 열분해하여 제조된 바이오차일수록 흑연 구조가 더욱 발달되고, 동시에 표면 작용기의 함량이 줄어드는 것을 알 수 있다. 열분해 온도가 증가하게 되면 수소(H), 산소(O), 질소(N) 등의 함량이 감소하게 되는데, 특히 CHON 원소분석에 의하면 약 900℃에서 제조된 바이오차는 수소(H)의 함량이 1% 미만으로 수소 함유 작용기의 함량은 매우 낮을 것으로 판단된다.

표 1

[0033]

Pyrolysis temperature (°C)	pH	BET surface area (m ² /g)	CEC (meq/100g)	PZC	Elemental contents (%)			
					C	H	O	N
250	6.85	7.96	24.9	6.9	40.8	5.73	39.8	0.03
400	7.19	10.7	21.7	8.9	53.1	3.84	17.8	1.52
550	9.08	16.7	3.10	8.2	56.1	2.77	12.7	1.92
700	8.99	38.4	15.2	11.3	59.4	1.64	6.58	1.47
900	11.7	116	34.2	11.3	62.5	0.97	5.20	1.83

[0035] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오차 분석 결과를 나타낸 도면들이다. 구체적으로 도 1은 열분해 온도에 따라 제조된 바이오차들의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 것으로, 도 1을 보면, 열분해 온도가 550℃ 보다 높은 경우, 탄소-탄소 결합(C-C)을 나타내는 피크는 확인되었으나, 이외에 탄소-산소 결합(C-O) 및 탄소-산소 이중결합(C=O)을 나타내는 피크는 거의 나타나지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0036] 그리고 도 2를 보면, 위에서 나타낸 것과 같이, 550℃ 미만의 온도에서 열분해한 경우, 수산화기(-OH)기 및 탄소-수소 결합(C-H)을 나타내는 피크가 확인되지만, 그 이상의 온도에서는 이러한 피크가 나타나지 않으며, 900℃에서는 이뿐 아니라 다른 결합을 나타내는 피크도 나타나지 않은 것을 알 수 있다.

[0038] 도 3 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 열분해 온도별 유기오염물질 제거 결과를 나타낸 도면들로, 구체적으로 도 3은 250℃에서 열분해 공정을 수행하여 제조된 바이오차, 도 4는 550℃에서 열분해 공정을 수행하여 제조된 바이오차, 그리고 도 5는 900℃에서 열분해 공정을 수행하여 제조된 바이오차를 사용하여 유기오염물질인 페놀의 제거 효과를 나타낸 것이다.

[0039] 도 3을 보면, 250℃에서 열분해하여 바이오차를 제조한 경우, C_t/C_0 [초기 농도 대비 현재(t) 농도]가 0.4 이상으로 나타났고, 바이오차, 과산화황산염 및 영가철이 모두 포함된 경우, 가장 낮은 값을 나타냈다.

[0040] 도 4를 보면, 550℃에서 열분해하여 바이오차를 제조한 경우, 대부분 도 3에 나타낸 것과 현저한 차이는 없었으나 바이오차, 과산화황산염 및 영가철이 모두 포함된 경우 100분 이상 반응시키자, C_t/C_0 가 0.4 정도로 낮아지는 것을 확인하였다.

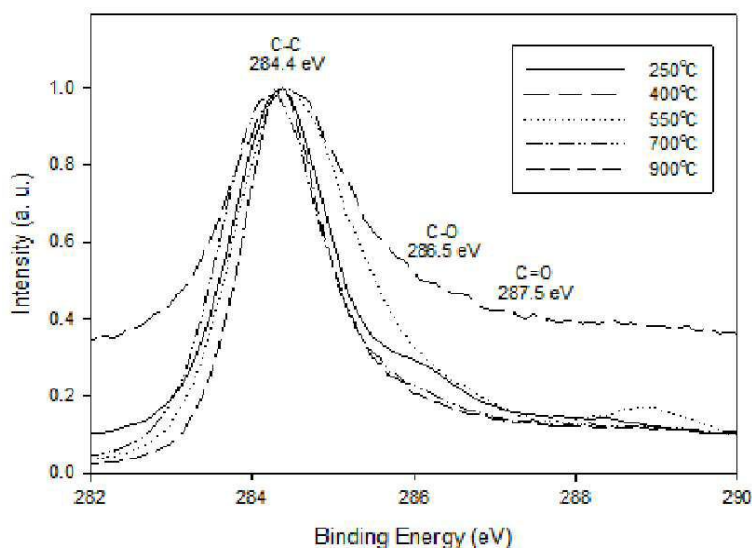
- [0041] 도 5의 900℃에서 열분해하여 바이오차를 제조한 경우, 바이오차, 과산화황산염 및 영가철이 모두 포함된 경우 100분 이상 반응시키자, C_t/C_0 가 0.2 정도로 크게 낮아지는 것을 확인하였다.
- [0042] 상기 도 3 내지 도 5를 통해서, 열분해 온도가 증가함에 따라 페놀의 제거율이 45%, 60% 및 80%로 증가되어 나타난 것을 확인 할 수 있고, 이는 종래의 방법과는 달리 흑연 구조에 의한 기작일 수 있다.
- [0044] 도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예를 나타낸 도면들이다. 구체적으로 도 6은 과산화황산염, 영가철 및 활성탄소(activated carbon)를 사용한 경우의 페놀 분해 효과를 나타낸 것이고, 도 7은 과산화황산염, 영가철 및 흑연 구조를 갖는 순수 흑연(graphite)를 사용한 경우의 페놀 분해 효과를 나타낸 것으로, 본 발명의 900℃에서 열분해 공정에 의해 제조된 바이오차를 사용하여 우수한 유기오염물질 제거 효과가 나타나는 것이, 흑연 구조를 포함하는 바이오차에 의한 것인지 확인을 위해 두 가지 실험을 수행하여 나타내었다. 활성탄소 및 순수한 흑연을 사용하는 경우에도 높은 페놀 제거 효과가 나타났다. 이를 통해 본 발명의 유기오염물질 분해 방법은 고온에서 열분해되어 흑연 구조를 포함하는 바이오차를 사용함으로써 유기오염물질 분해 효율이 우수하게 나타나는 것일 수 있다.
- [0046] 종래의 바이오차를 이용하여 유기오염물질을 분해하는 경우, 바이오차를 저온에서 열분해하여 바이오차의 표면에 작용기의 비율이 높았으며, 많은 작용기에 의해 유기오염물질이 분해되었으나, 본 발명에서 사용된 고온에서 열분해된 바이오차는 표면에 작용기의 비율이 낮고, 흑연 구조로 형성되어 있어 종래에 사용된 바이오차와 차이가 있고, 본 발명의 바이오차는 이러한 구조에 의해 유기오염물질의 흡착제로 사용될 수 있고, 이러한 차이로 인해 종래보다 본 발명에서 유기오염물질 제거 효율이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0048] 본 발명을 통해서, 간단한 공정으로 유기오염물질을 효율적으로 분해할 수 있고, 농업폐기물을 열분해하여 바이오차를 제조함으로써, 농업폐기물까지 처리할 수 있다. 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

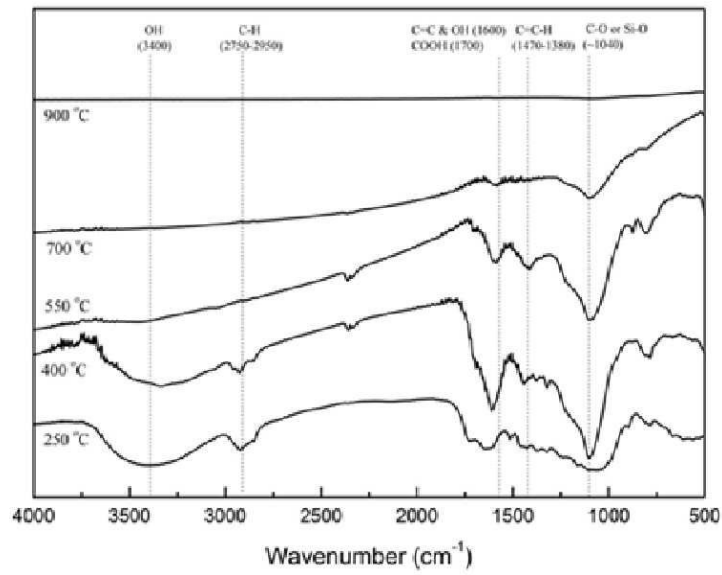
- [0049] 없음

도면

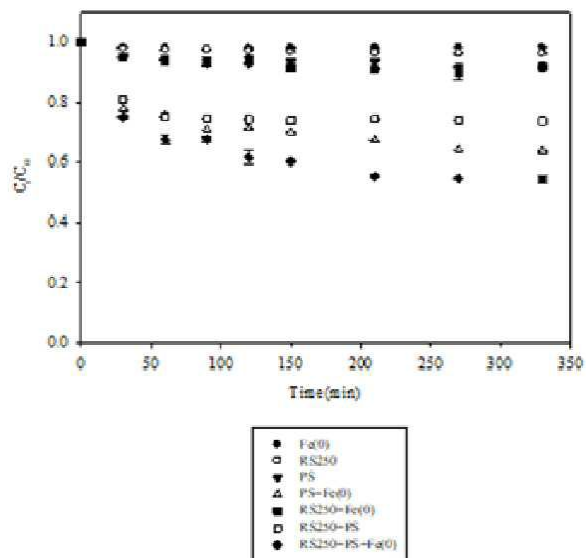
도면1



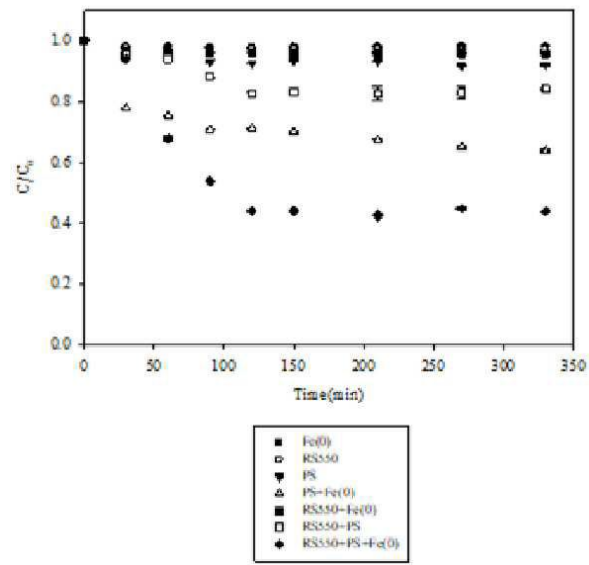
도면2



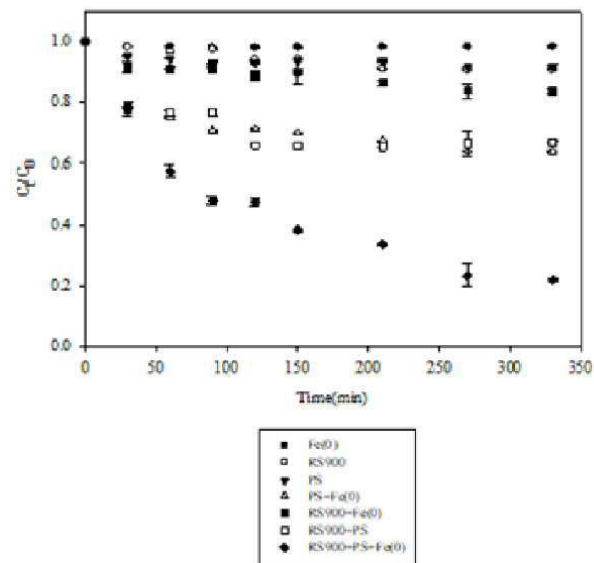
도면3



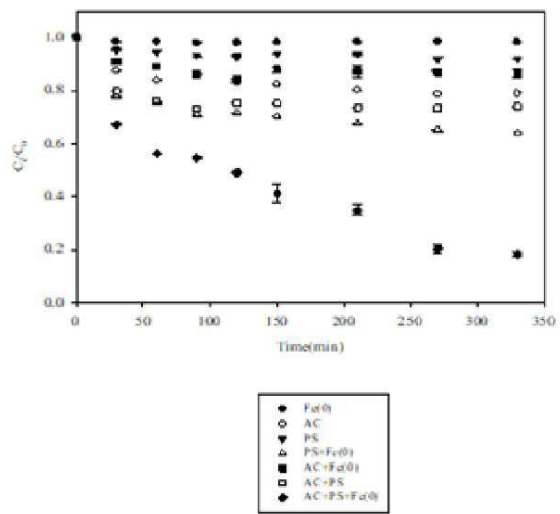
도면4



도면5



도면6



도면7

