



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0118757
(43) 공개일자 2012년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/62 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0036333
(22) 출원일자 2011년04월19일
심사청구일자 2011년04월19일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김지형
경기도 남양주시 와부읍 덕소로 180, 두산위브아파트 117동 1901호
조은주
경기도 안양시 동안구 안양판교로 42, 인덕원삼성아파트 113동 201호 (관양동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

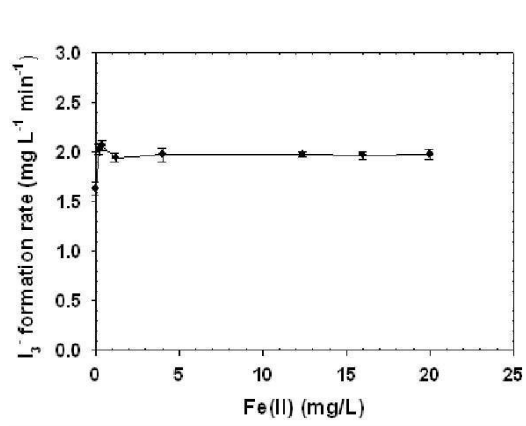
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 비소의 제거방법

(57) 요약

본 발명은 3가 비소와 철을 포함하는 수용액에 파워가 7~60W이고 주파수가 280~600kHz인 초음파를 적용하여 OH 라디칼을 생성하는 단계; 상기 OH 라디칼로 상기 3가 비소를 산화시켜 5가 비소를 형성하는 단계; 및 상기 5가 비소와 철이 반응하여 비소-철 복합체가 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나승민

서울특별시 도봉구 도봉2동 극동아파트 102-506

이세반

서울특별시 마포구 월드컵로8길 17-6 (서교동)

최명찬

경기도 수원시 영통구 영통로290번길 25, 신나무실
아파트 주공 5단지 510동 1201호 (영통동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 173-111-039

부처명 환경부

연구사업명 토양·지하수오염방지기술개발사업

연구과제명 초음파와 UV-LED 바탕의 유사펜톤반응을 이용한 지하수 내 비소제거기술

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.04.01 ~ 2013.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

3가 비소와 철을 포함하는 수용액에 파워가 7~60W이고 주파수가 280~600kHz인 초음파를 적용하여 OH 라디칼을 생성하는 단계;

상기 OH 라디칼로 상기 3가 비소를 산화시켜 5가 비소를 형성하는 단계; 및

상기 5가 비소와 철이 반응하여 비소-철 복합체가 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 초음파는 파워가 30~40W이고 주파수가 400~500kHz인 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 철은 2가 철 또는 3가 철인 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 2가 철의 양은 0.4~16mg/L인 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 수용액은 pH3~pH9인 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비소의 제거방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근래, 지하수, 하천, 호수, 늪, 산업폐수 등에 포함되는 오염물질 중 하나인 비소가 문제화되고 있다. 그 이유는 비소가 발암성을 가지며, 장기적으로 만성중독을 일으키기 때문이다. 따라서, 수질검사에 있어서 비소의 농도는 필수 검사항목으로 지정되어 있다.

[0003] 한편, 비소의 제거방법으로는 응집 침전법과 흡착법이 대표적이다. 응집 침전법은 비소에 의해 오염된 물에 알루미늄염, 철염 등의 무기질 응집제를 첨가한 후, pH를 조절하고, 금속수산화물의 응집 플록(flock)을 침전시키고, 상기 플록과 비소가 응집되었을 때에 함께 침전하여, 비소를 제거하는 방법이다. 그러나, 응집 침전법은 비소 농도에 따라 다량의 응집제를 필요로 하고, 응집 침전 과정에서 생성된 비소 함유 슬러지가 부피가 큰 비결정질상이기 때문에, 대용량의 설비와 시간을 필요로 하므로 비경제적이다.

[0004] 또한, 흡착법은 비소를 포함하는 피처리수를 흡착제에 접촉시키고 흡착제거 하는 방법이다. 하지만, 흡착제 선택이 비소의 제거효율에 큰 영향을 미치므로 바람직하지는 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 비소의 제거능력이 우수하고, 경제적인 비소의 제거방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 목적은 3가 비소와 5가 비소가 혼합된 지하수의 복원 및 정화작업에 효과적으로 적용할 수 있는 비소의 제거방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 목적은 하나의 반응기 안에서 비소의 산화, 응집공정이 동시에 일어나서, 비소의 산화과정을 위한 추가적 전처리가 필요하지 않는 비소의 제거방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 3가 비소와 철을 포함하는 수용액에 파워가 7~60W이고 주파수가 280~600kHz인 초음파를 적용하여 OH 라디칼을 생성하는 단계; 상기 OH 라디칼로 상기 3가 비소를 산화시켜 5가 비소를 형성하는 단계; 및 상기 5가 비소와 철이 반응하여 비소-철 복합체가 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 비소의 제거능력이 우수하고 경제적이다. 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 3가 비소와 5가 비소가 혼합된 지하수의 복원 및 정화작업에 효과적으로 적용할 수 있다. 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 하나의 반응기 안에서 비소의 산화, 응집공정이 동시에 일어난다. 즉, 비소의 산화과정을 위한 추가적 전처리가 필요하지 않다.

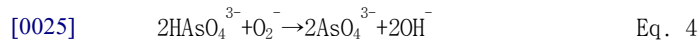
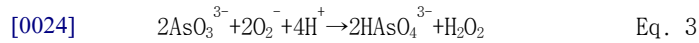
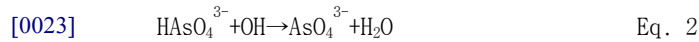
도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 2가 철의 양에 따른 OH 라디칼의 발생량을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 철의 양에 따른 비소의 양을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 초음파 조사시간에 따른 비소의 양을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0012] 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 3가 비소와 철을 포함하는 수용액에 파워가 7~60W이고 주파수가 280~600kHz인 초음파를 적용하여 OH 라디칼을 생성하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 초음파는 파워가 30~40W이고 주파수가 400~500kHz인 것이 바람직하고, 파워가 34.5W이고 주파수가 450kHz인 것이 보다 바람직하다.
- [0013] 상술한 파워 및 주파수의 초음파를 3가 비소를 포함하는 수용액에 40분 이상 적용하면, 수용액 내에 물의 분해가 용이하여 OH 라디칼의 생성이 용이한 이점이 있다.
- [0014] 수용액 내의 물이 초음파로 인해 분해되는 과정의 일례는 하기와 같다.
- [0015] $H_2O \leftrightarrow H + OH$
- [0016] $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$
- [0017] $OH + OH \rightarrow H_2O_2$
- [0018] 한편, 상기 수용액은 pH3~pH9인 것이 바람직하다. 3가 비소의 pK_1 가 9.2이기 때문에 pH 9 이하에서는 3가 비소의 대부분이 중성으로 존재한다. 반면, 5가 비소의 pK_1 는 2.2이므로 pH 2 이상에서 5가 비소의 대부분이 음이온 상태로 존재한다. 따라서 상기 pH 범위에서는 초음파로 인하여 발생한 OH 라디칼과 반응한 중성상태의 3가 비소가 음이온 형태의 5가 비소로 산화되어, 주입한 2가 철과 공침 및 흡착 메커니즘으로 인한 응집공정으로 비소를 제거하는데 적합한 범위이다.
- [0019] 이어서, 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 상기 OH 라디칼로 상기 3가 비소를 산화시켜 5가 비소를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0020] 상기 3가 비소가 5가 비소로 형성되는 과정의 일례는 하기와 같다.

[0021]



[0026]

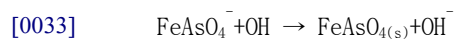
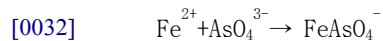
[0027] 한편, 상기 초음파의 조사시간은 10분~1시간인 것이 바람직하다. 상술한 시간을 만족하면, 초음파로 인한 비소의 산화 및 철의 산화를 용이하게 할 수 있다.

[0028]

[0029] 이어서, 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 상기 5가 비소와 철이 반응하여 비소-철 복합체가 형성되는 단계를 포함한다.

[0030] 상기 철은 당 업계에서 이용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고, 예를 들면, 2가 철 이온 및 3가 철 이온 등을 이용할 수 있고, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등의 2가 철의 함유된 화합물을 사용해도 무방하다.

[0031] 한편, 2가 철 이온을 이용하는 과정의 일례는 하기와 같다.



[0034]

[0035] 그리고, 3가 철이온을 이용하는 과정의 일례는 하기와 같다.



[0039]

[0040] 2가 철 이온은 5가 비소와 직접 반응하거나 수용액 중에 생성된 H_2O_2 에 의해 3가로 산화되어 5가 비소와 반응하여 복합체 형태로 침전되어 제거될 수 있다. 그리고, 2가 철을 0.4mg/L 이상 주입했을 시, 3가 비소는 빠른 시간 안에 5가 비소로 산화된다. 하지만, 산화된 5가 비소를 99% 이상 제거하기 위해서는 12.4mg/L 이상의 2가 철이 필요하다. 12.4mg/L 이상을 주입했을 시, 최종 비소 농도는 40분 경과 후, 0.2mg/L에서 0.0018 mg/L까지 감소하였다.

[0041] 정리하면, 3가 비소가 5가 비소로 산화를 위한 2가 철의 주입량은 0.4~16mg/L인 것이 바람직하고, 산화된 5가 비소를 90% 이상 제거하기 위한 2가 철의 주입량은 6~16mg/L인 것이 바람직하다. 산화된 5가 비소를 99% 제거하기 위해서는 12.4~16mg/L 이상 주입하는 것이 더 바람직하다.

[0042]

[0043] 이와 같이, 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 비소의 제거능력이 우수하고 경제적이다. 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 3가 비소와 5가 비소가 혼합된 지하수의 복원 및 정화작업에 효과적으로 적용할 수 있다. 본 발명에 따른 비소의 제거방법은 하나의 반응기 안에서 비소의 산화, 응집공정이 동시에 일어난다. 즉, 비소의 산화과정을 위한 추가적 전처리가 필요하지 않다.

[0044]

[0045] 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 하기의 실시예는 본 발명의 범위 내에서 당업자에 의해 적절히 수정 또는 변경될 수 있다.

[0046]

[0047]

실시예1: 비소의 제거방법

[0048]

NaAsO₂(순도 94%)과 FeSO₄·7H₂O(순도 99% 초과)를 액상상태로 처리하여 3가 비소 0.2mg/L 과 12.4mg/L을 혼합한 수용액 1L 를 제공하였다. 이때, 상기 수용액의 용매는 탈이온수였다. 이어서, 상기 수용액에 파워가 34.5W이고 주파수가 450kHz인 초음파를 40분 동안 조사하였다.

[0049]

한편, 필터로는 비소 교환 카트리지(Supelclean™ LCSAX solid phase extraction (SPE) 3 mL, 57017)를 이용하였다.

[0050]

[0051]

비교예1: 비소의 제거방법

[0052]

실시예 1과 모든 공정이 동일하나, 전 공정에서 FeSO₄·7H₂O를 투입하지 않았다.

[0053]

시험예1: 비소의 제거 능력 평가

[0054]

하기 표 1을 참조하면, 비소의 산화 시, 초음파 단독보다 2가 철을 0.4mg/L 사용하였을 때, k(반응속도 상수)값과, t_{1/2}(반감기)를 비교하면 훨씬 빠르게 산화가 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 초음파에 의해 발생하는 H₂O₂와 주입된 2가 철이 결합한 유사펜톤산화공정에 기인한다. 한편, 하기 표 1의 결과는 본 발명의 3가 비소를 5가 비소로의 산화처리공정 결과, 즉 초음파 처리 직후의 결과이다.

표 1

[0055]

	Oxidant	k ₂ (M ⁻¹ S ⁻¹)	k ₁ (S ⁻¹)	t _{1/2} (S)
실시예1	US _{450kHz} /Fe(II) _{0.4mg/L}	8.20×10 ³	2.00×10 ⁻³	3.47×10 ²
비교예1	US _{450kHz}	3.81×10 ³	1.40×10 ⁻³	4.95×10 ²

[0056]

그리고, 도 1은 2가 철의 양에 따른 OH 라디칼의 발생량을 나타낸 그래프이다. 여기서, x축은 2가 철의 양, y축은 OH 라디칼을 의미한다.

[0057]

도 1을 참조하면, 실시예 1과 같이 2가 철의 양이 0.4mg/L일 때, 3가 비소에서 5가 비소로 가장 빠르게 산화되는 것을 알 수 있다. 이는 펜톤산화를 위해서 2가 철과 H₂O₂가 일정한 비율로 결합하기 때문이다. 즉, 상기 2가 철의 양이 본 실험조건에서 초음파에 의해 발생하는 H₂O₂의 양과 최적으로 결합한다.

[0058]

도 2는 철의 양에 따른 비소의 양을 나타낸 그래프이다. 그리고, 도 3은 초음파 조사시간에 따른 비소의 양을 나타낸 그래프이다.

[0059]

도 2 및 도 3을 참조하면, 철의 주입량이 12.4mg/L 이상일 때, 비소를 제거하기 용이함을 알 수 있다.

[0060]

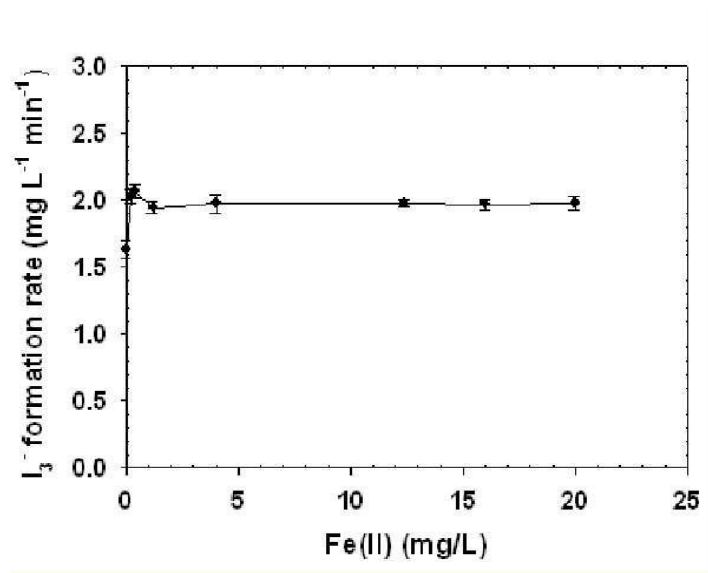
한편, 초음파의 OH 라디칼에 의해서 철이 산화되고, 산화된 철이 3가 비소에서 산화된 5가 비소랑 결합하여 FeASO₄형태로 공침되어, 즉 응집반응이 일어나 3가 비소를 제거하는 것이다.

[0061]

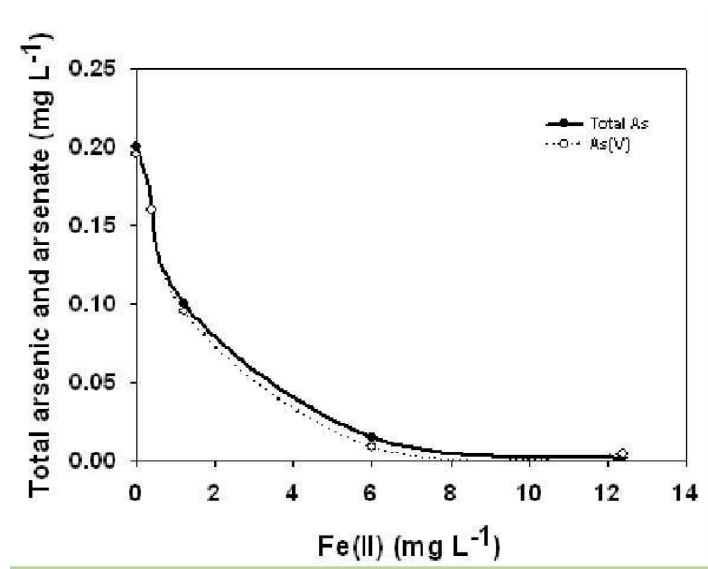
그리고, 5가 비소와 철의 응집 반응이 일어나 비소 전체를 제거하지 않더라도, 3가 비소가 독성이 거의 없는 5가 비소로 산화되므로, 처리 공정 자체에 의의가 있다고 판단된다.

도면

도면1



도면2



도면3

