



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월19일
(11) 등록번호 10-1035649
(24) 등록일자 2011년05월12일

(51) Int. Cl.

C02F 9/08 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01) B01D 71/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0055981

(22) 출원일자 2009년06월23일

심사청구일자 2009년06월23일

(65) 공개번호 10-2010-0137769

(43) 공개일자 2010년12월31일

(56) 선행기술조사문헌

JP2002503553 A

EP0352219 A2

(73) 특허권자

명지대학교 산학협력단

경기 용인시 처인구 남동 산 38-2 명지대학교

(72) 발명자

정육진

경기도 성남시 분당구 수내동 51 파크타운
102-1306

그레이스 니솔라

경기도 용인시 처인구 남동 산 38-2 명지대학교
백마관 2564호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이덕록

전체 청구항 수 : 총 4 항

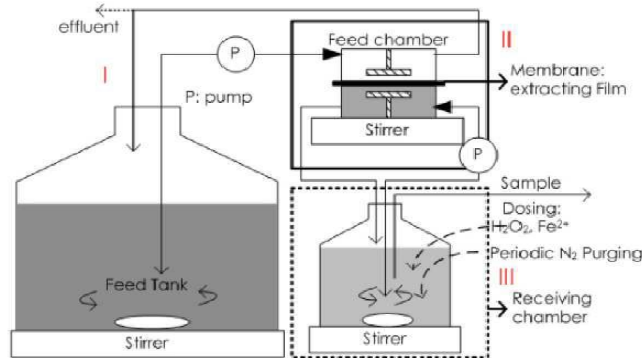
심사관 : 이강욱

(54) 수계 내 할로젠 탄소화합물 제거 방법 및 그 장치

(57) 요약

본 발명은 추출 분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 결합한 수계 내에서 할로젠 탄소화합물을 제거하는 방법 및 상기 방법에 사용되는 장치에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수계 내 할로젠 탄소화합물 제거 방법은 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 성공적으로 조합함으로써, 막 추출을 통해 수계 내 할로젠 탄소화합물을 선택적으로 투과시키고, 이를 수집 챔버에 수집하여 펜톤 산화 반응시켜 분해시켜 수계 내에서 할로젠 탄소화합물을 효과적으로 제거할 수 있다.

대표도 - 도1a



(A) Single-reactor receiving chamber

(72) 발명자
조을생
경기도 용인시 처인구 삼가동 풍림아파트 101동
1802호

심은용
서울 강동구 둔촌동 주공아파트 422동 408호

특허청구의 범위

청구항 1

폐수 공급 챔버로부터 폐수를 막 추출 챔버로 공급하는 단계;

막 추출 챔버에서 폐수와 추출분리막을 접촉시켜 할로겐 탄소화합물을 수집 챔버로 선택적으로 통과시키는 단계; 및

상기 통과된 할로겐 탄소화합물을 수집 챔버에 수집한 후, 펜톤 산화 반응시켜 분해하는 단계로 이루어진 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 방법.

청구항 2

폐수를 막 추출 챔버로 공급하는 폐수 공급 챔버와;

추출분리막을 구비하여 상기 공급 챔버에서 공급된 폐수를 접촉시켜 할로겐 탄소 화합물을 통과시키는 막 추출 챔버와;

펜톤 산화 반응기를 구비하여 상기 막 추출 챔버의 추출분리막을 통해 통과된 할로겐 탄소화합물을 수집하여 펜톤 산화 반응을 통해 분해시키는 수집 챔버

로 이루어진 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 추출분리막이 폴리디메틸 실록산(PDMS) 또는 폴리에테르 블록 공중합체(PEBA)인 것을 특징으로 하는 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 수집 챔버가 하나 이상의 펜톤 산화 반응기로 이루어진 것을 특징으로 하는 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치.

명세서

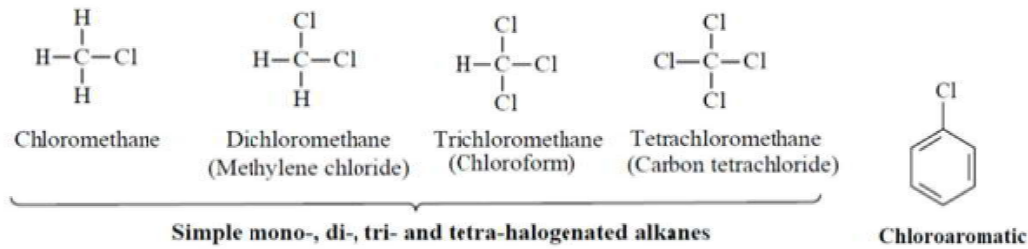
발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 수계 내 할로겐 탄소화합물의 제거 방법 및 그 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 추출 분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 결합한 수계 내에서 할로겐 탄소화합물을 제거하는 방법 및 상기 방법에 사용되는 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 할로겐 탄소화합물(Halogenated hydrocarbons; HHC)은 산업 상 주로 다양한 공정에서 용매로서 사용되고 있으며, 그에 따라 자연환경의 도처에 존재하게 되었다. HHC는 주로 1 종 이상의 할로겐(F, I, Br, Cl, 등)을 함유한 일련의 화합물을 지칭한다. 이들 HHC는 지방족이거나, 방향족 고리를 갖는 보다 복잡한 화합물로서, 그 예는 다음과 같다.



[0003]

[0004]

[0005] HHC의 화학적 성질은 높은 소수성을 들 수 있다. 이들 HHC는, 밀도가 물보다 매우 높더라도, 휘발성이며 이는 낮은 수 친화성 또는 낮은 용해도에 기인한 것일 수 있다.

[0006] 환경적 중요성의 관점에서, HHC는 낮은 수준으로 급성 및(또는) 만성 노출됨으로 인해 독성, 발암성 및 기형유발 작용을 갖고 있으므로 매우 유해한 것을 특징으로 한다. 따라서 수계 중에 HHC의 존재는 ppm 수준 이하로 조절되고 있다(EPA, Office of Water). 음용수가 HHC로 오염된 경우, 물의 부피에 비해 HHC의 농도가 낮아서(하지만 유해한 수준임) 통상적으로 제거하기가 곤란하다.

[0007] 현재 HHC를 처리하는 기술에는 (1) 활성탄 흡착법, (2) 투석증발법, (3) 투과추출법 및 (4) 추출분리막 생물반응기 시스템이 사용되고 있다.

[0008] 이들 중 활성탄 흡착법 및 투석증발법은 단지 물에서 HHC의 분리만을 수반하는 독립공정이다. 이러한 공정의 단점은 (1) HHC를 분리한 후 분해도가 불완전하고, (2) 투석증발법의 경우 에너지 집약적 공정이며, (3) 활성탄 재생 동안 2차 폐기물이 생성된다는 것이다.

[0009] 상기 공정들 중 HHC의 제거에 있어 가장 유용한 것은 높은 제거능을 갖는 투과추출법과, 물에서 HHC를 제거하여 회수된 HHC를 바이오필름 시스템을 이용하여 막의 투과측에서 분해시키도록 한 최초의 공정인 추출분리막 생물반응기이다. 그러나 이러한 시스템의 단점은 HHC를 분해시키기 위한 바이오필름 시스템의 활성과 꾸준한 유지도를 나타내는 상기 바이오필름의 안정성에 의존한다는 것이다.

[0010] 일반적으로, HHC는 낮은 생분해성을 갖는 것으로 여겨지므로, 추출분리막 생물반응기의 성공은 이러한 관점에서 제한되고 있다.

[0011] 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 본 발명에서는 추출분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 결합한 신규한 방법을 개발하였다.

[0012] 펜톤 산화 반응의 장점은 (1) 공정이 간편하고, (2) 광범위한 종류의 문헌에 이 공정을 이용함으로써 HHC 분해가 용이하다는 사실이 개시되어 있고, (3) 바이오필름 시스템 보다 빠른 반응 동력학으로 인해 보다 빠른 HHC 투과에 적합한 커다란 농도 구배를 막 전체에서 유지할 수 있는 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0013] 따라서 본 발명의 목적은 추출분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 결합한 수계 내에서 할로젠 탄소화합물(HHC)의 제거 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 HHC 제거 방법에 사용되는 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0015] 상기와 같은 본 발명의 목적은 수계 내 할로젠 탄소화합물을 제거함에 있어, 추출분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 결합하여 구성하고, 이를 위해 폐수 공급 챔버, 막 추출 챔버 및 수집 챔버로 이루어진 수계 내 할로젠 탄소화합물을 제거 장치를 제작한 후, 폐수로부터 할로젠 탄소화합물의 막 추출 타당성을 검

증하고, 막 추출 공정을 통해 분리된 할로겐 탄소화합물의 펜톤 산화 공정에 의한 분해 시험을 통해 할로겐 탄소화합물의 반응 속도를 평가하여 최적의 산화 조건을 확립함으로써 달성되었다.

- [0016] 본 발명은 추출분리막을 이용한 막 추출 공정(membrane extraction)과 펜톤 산화 반응 공정(fenton's oxidation)을 결합한 수계 내 할로겐 탄소화합물(halogenated hydrocarbons; HHC) 제거 방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명에 따른 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 방법은 폐수 공급 챔버로부터 폐수를 막 추출 챔버로 공급하는 단계; 막 추출 챔버에서 폐수와 추출분리막을 접촉시켜 할로겐 탄소화합물을 수집 챔버로 선택적으로 투과시키는 단계; 및 상기 투과된 할로겐 탄소화합물을 수집 챔버에 수집한 후, 펜톤 산화 반응시켜 분해하는 단계로 이루어진다.
- [0018] 본 발명에 있어서, “할로겐 탄소화합물”은 1 종 이상의 할로겐(F, I, Br, Cl, 등)을 함유한 일련의 화합물을 지칭하며, 지방족이거나, 방향족 고리를 갖는 보다 복잡한 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 폐수에 함유되어 있는 모든 할로겐화된 탄소화합물을 지칭하는 것으로 사용된다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 폐수 공급 단계는 폐수를 CSTR (정속 교반) 유형(편평 쉬트막을 사용하는 경우) 또는 플러그-플로우 유형의 반응기(중공 섬유막이 바람직한 경우)에 폐수를 공급하여 수행할 수 있다. 상기 두 가지 반응기에 있어서, 폐수는 반응기의 일측으로 유입되어 막 표면에 접하여 유동하며, 이러한 방식을 흔히 역류 방식이라 칭한다. HHC가 제거된 벌크 폐수는 반응기의 타측을 통해 배출물로서 배출된다.
- [0020] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 펜톤 산화 반응 단계는 막의 타측에서 일어난다. 이러한 시스템은 밀폐된 시스템이며, 공급 부피 보다 매우 적은 작업 부피를 갖는다($V_{\text{펜톤}} \ll V_{\text{공급}}$). 이는 (i) 최적 분해를 위해 챔버를 손쉽게 제어할 수 있고, (ii) 수용 용액의 교체가 바람직한 경우 보다 적은 부피의 2차 폐수를 생성시킨다는 점에서 바람직하다.
- [0021] 상기와 같은 처리를 성공적으로 수행하기 위하여는, (i) 목적 화합물인 할로겐 탄소화합물과 추출분리막이 높은 친화력을 가져야하고, (ii) 목적 화합물인 할로겐 탄소화합물을 분해하는데 펜톤 산화 반응이 효과적이어야 한다는 두 가지 기준이 고려되어야 한다. 본 발명에서는 상기 두 가지 기준에 적합하도록 하기 위하여 개별적인 시험을 수행하였고, 결정된 최적 조건에 따라 조작을 수행하였다. 또한 본 발명의 시스템에 대한 이용가능 정도에 대하여 논의하였다.
- [0022] 본 발명은 수계 중의 할로겐 탄소화합물의 처리 가능성을 성공적으로 입증하였다. 본 발명에 따른 방법은 상기한 바와 같이 벌크 폐수로부터 HHC를 분리하기 위한 추출분리막을 이용한 막 추출 공정과, 이어서 펜톤 산화 반응 공정을 통한 투과 측에서 HHC의 분해 공정으로 이루어지며, 다양한 할로겐 탄소화합물의 추출가능성에 대하여, 추출분리막으로 PDMS를 사용하여 벌크 폐수로부터 다양한 HHC를 제거할 수 있다는 사실이 나타났다. 이는 비교적 높은 분획 계수 값(K_p)에 의하여 성공적으로 입증되었다.
- [0023] 펜톤 시스템에 대하여, Fe^{2+} 의 효과가 HHC 분해의 성공을 지시하는 가장 중요한 파라미터라는 사실이 입증되었다. 이것의 존재는 OH 라디칼, 즉 HHC의 분해의 원인이 되는 퍼옥사이드 형태의 H_2O_2 의 전환 인자를 결정한다. 반면에, 다양한 H_2O_2 의 존재는 HHC 분해 또는 전환에 미미한 효과를 갖는다. DO와 pH 환경의 효과 간에 있어서, Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로의 빠른 산화를 방지하기 위하여 DO 수준을 조절하여야 한다는 사실이 밝혀졌다. 이는 HHC의 보다 낮은 전환 속도를 가져왔다. DO 효과와는 반대로, pH 효과는 TCE 분해에 있어 무시할 만하다고 밝혀졌다.
- [0024] 추출분리막을 이용한 할로겐 탄소화합물의 추출분리 실험은 플럭스에 대한 공급 농도의 효과를 밝힘으로써 보다 높은 공급 농도에서 보다 높은 플럭스에 이르게 됨을 보여주었다. 측정된 바와 같은 근접 평형 농도는, 근접 평형 농도도 공급 농도의 증가에 따라 증가하였지만, 모든 농도에서 유사한 평형화 시간(약 6 시간)을 나타내었다. 수집 용액에서의 pH 효과는 TCE 투과에 대하여 어떠한 유해 효과도 나타내지 않았고, 이는 수집 챔버가 막 전체에 걸쳐 용질의 투과 거동에 영향을 주지 않고 펜톤 산화 반응 공정을 위한 급격한 환경에 손쉽게 적응할 수 있다는 사실을 지시한다.
- [0025] 이와 같이 본 발명에서는 추출분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정의 성공적인 조합을 보여주었다. 여기서, H_2O_2 에 대한 표준 투여 주기는 매 6 시간 이었고, 이는 Fe^{2+} 농도와 연결된 H_2O_2 투여량을 추가로 증가시켜 연장시킬 수 있다. 본 발명의 장치에 대한 용량에 관하여, 펜톤 시약의 최적 투여량 및 6 시간의 투

여 주기 이하에서 본 발명의 방법은 1일 m^2 당 206 g의 TCE를 처리할 수 있다(206 g of TCE/ m^2 -day).

- [0026] 또한 본 발명은 상기와 같은 수계 내 할로겐 탄소화합물을 제거하기 위한 장치를 제공한다.
- [0027] 본 발명에 따른 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치는 폐수 공급 챔버, 막 추출 챔버 및 수집 챔버로 이루어지며, 상기 폐수 공급 챔버는 폐수를 막 추출 챔버로 공급하며; 상기 막 추출 챔버는 추출분리막을 구비하여 상기 공급 챔버에서 공급된 폐수를 추출분리막과 접촉시켜 할로겐 탄소 화합물을 투과시키고; 상기 수집 챔버는 막 추출 챔버의 추출분리막을 통해 투과된 할로겐 탄소화합물을 수집하여 펜톤 산화 반응을 통해 분해시키는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에 따른 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치에 있어서, 상기 공급 챔버는 저장된 폐수를 펌프 및 배관을 통해 막 추출 챔버로 공급하는 역할을 하며, 폐수가 일정 농도를 유지하도록 교반기를 구비한다.
- [0029] 본 발명에 따른 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치에 있어서, 상기 막 추출 챔버는 추출분리막과 추출분리막을 하우징한 추출분리막 셀을 포함하고, 폐수가 일정 농도를 유지하도록 교반기를 구비한다.
- [0030] 상기 추출분리막은 폐수로부터 할로겐 탄소화합물을 선택적으로 투과시킬 수 있는 막으로서 폴리디메틸 실록산(PDMS), 폴리에테르 블록 공중합체(PEBA) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 당업계에서 할로겐 탄소화합물을 선택적으로 투과시킬 수 있는 임의의 소재를 사용할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 장치에 있어서, 상기 수집 챔버는 추출분리막을 통해 투과된 할로겐 탄소화합물을 수집하여, 펜톤 산화시켜 분해하는 역할을 하며, 하나 또는 두 개 이상의 챔버로 구성될 수 있다.

효 과

- [0032] 본 발명에 따른 수계 내 할로겐 탄소화합물 제거 방법은 추출분리막을 이용한 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정을 성공적으로 조합함으로써, 막 추출을 통해 수계 내 할로겐 탄소화합물을 선택적으로 투과시키고, 이를 수집 챔버에 수집하여 펜톤 산화반응시켜 분해함으로써, 수계 내에서 할로겐 탄소화합물을 효과적으로 제거할 수 있는 방법이며, 그에 따라 본 발명은 폐수 처리 산업상 매우 유용한 발명인 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시형태를 실시예를 참고로 보다 구체적으로 설명한다. 하지만 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 실시예

- [0035] 도 1에 본 발명에서 따른 장치에 대한 바람직한 다이어그램을 예시하였다. 상기 장치는 (I) 폐수 공급 챔버, (II) 상기 공급 챔버에서 공급된 벌크 폐수와 추출분리막의 접촉이 일어나는 막 추출 챔버 및 (III), 펜톤 산화 시약인 제1철 (Fe^{2+}) 공급원, 수산화물 라디칼 공급원 및 과산화 수소를 함유하는 수용액을 포함하여 할로겐 탄소화합물을 펜톤 산화시켜 분해하는 수집 챔버의 세 가지 챔버로 구성되어 있다.

- [0036] 수집 챔버의 구성만이 상이한 조작에 사용될 수 있는 두 가지 형태의 시스템이 있다. 직접 펜톤 산화를 목적하는 경우, 도 1a에 도시한 바와 같이 단일-반응기 수집 챔버를 장착할 수 있다. 펜톤 산화 처리를 보다 손쉽게 제어하고, 수집 용액의 교체를 용이하게 하며, 무산소 조건이 바람직한 경우 퍼징을 위하여 도 2b에 도시한 바와 같은 2-챔버 반응기 시스템을 사용할 수 있다.

- [0037] 보다 상세한 시스템 장착 요구사항을 하기 표 1에 나타내었다. 전형적인 조작 흐름도의 상세한 내용을 도 3에 도시하였다.

- [0038] <표 1>

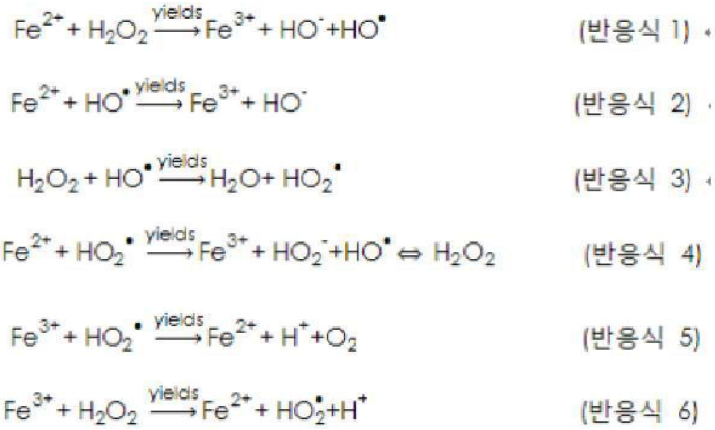
[0039] 본 발명 시스템 장착 소재

(정량화) 요소	기능 및 치수	소재
I. 공급 챔버		
(1) 공급 탱크	공급 용액	HHC 흡수 내성, 예를 들어, 유리, 폴리프로필렌, 강철 등
(1) 연동 펌프 및 배관 연결	용액 전달	그린테크(Green Tech)(상표명) 연동 펌프 w/ 헤드 기어; 마스터플렉스 비톤(Masterflex Viton)(상표명) 배관
(1) 교반 장치	일정 농도	자기 구동 교반기; 대형 구모로 반스테드-써몰라이트(Barnstead-thermolyte)(상표명) 시마렉 교반기(1200 rpm)를 사용할 수 있음
II. 막 추출 챔버		
(1) 추출분리막 셀	추출분리막 하우스징 용도 3에 도시한 치수 참조	몸체: 유리섬유가 바람직하고, 저렴한 것으로는 강철, PP 및 아크릴을 사용할 수 있음. 실링: 테플론 고리, 비톤(Viton)(상표명) O-링 임펠러: 테플론 코팅 자기 바
(1) 추출분리막	벌크 폐수로부터 수집 챔버로 HHC의 선택적 투과 수단	폴리디메틸 실록산(PDMS), 폴리-에테르-블록 공중합체(PEBA 2533) 등. 다른 소재를 사용할 수 있으나 시험이 필요함.
(1) 교반 장치	일정 농도	자기 구동 교반기; 대형 구모로 반스테드-써몰라이트(Barnstead-thermolyte)(상표명) 시마렉 교반기(1200 rpm)를 사용할 수 있음
(2-3) 연동 펌프	반응기 내외로 용액 전달	그린테크(Green Tech)(상표명) 연동 펌프 w/ 헤드 기어; 마스터플렉스 비톤(Masterflex Viton)(상표명) 배관
III. 수집 챔버		
투여 및 정화를 위한 배출구를 제외하고 공급 챔버와 동일함		

[0041] 본 발명 방법의 일반적인 흐름을 설명하면 다음과 같다.

[0042] HHC를 함유한 폐수는 공급 챔버로부터 막 추출 챔버로 공급되고, 여기서 추출분리막과 폐수의 접촉이 일어난다. 도 3에 도시한 바와 같이, 추출분리막과 HHC의 높은 친화력에 의하여, HHC는 막을 통해 선택적으로 투과되는 반면, 잔여 벌크 폐수는 막과 접하여 간단하게 통과한다. 따라서 HHC는 수집 챔버까지 투과되고, 여기서 펜톤 산화 반응 공정이 수행된다.

[0043] 펜톤 산화 반응 공정은 제1철 이온(Fe^{2+})과 과산화 수소(H_2O_2)가 반응하여 하이드록실 라디칼($\cdot OH$)을 형성하는 반응을 포함하고, 이는 HCC를 보다 간단한 형태로 산화시킬 수 있다. 펜톤 산화 반응이 오염물질을 분해시키기 때문에, 추출분리막 전체의 농도 구배가 유지되고, 그에 따라 추출분리막 전체에 걸쳐 HHC의 연속 전달이 일어난다. 펜톤 산화 반응 공정은 문헌을 통해 심도 있게 연구된 바 있음에도, 이는 하기식에서 나타낸 바와 같은 메카니즘으로 언급하는 것이 바람직하다.



[0044]

[0045] 본 발명의 방법은 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정이 결합되어 도 4에 따라 조작된다. 도 4의 다이어그램은 추출분리막과 펜톤 산화 반응 용액의 교체가 필요한 경우의 그 가이드로서 구성되었다. 이 다이어그램은 본 발명 방법의 전체 성능을 결정한다.

[0046] **실험예**

[0047] 본 발명 방법의 최적 성능을 위하여, 표 2에 열거한 바와 같이 하기의 시험을 수행하였다.

[0048] <표 2>

[0049] 본 발명 방법의 최적 조건을 위해 수행한 시험

[0050]

시험	값	측정 파라미터
추출분리막의 타당성		
추출분리막 유형	PDMS, PEBA	분획 계수 측정값(K _p)
펜톤 산화 반응		
할로겐 탄소화합물(HHC)	트리클로로에틸렌, 사염화탄소 등	제거
최적화 단계		
HHC 몰 량에 대한 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 몰 비	Fe ²⁺ (1.0) : H ₂ O ₂ = 0.5, 1.0, 2.0	제거
HHC 몰 량에 대한 Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ 몰 비	H ₂ O ₂ (1.0) : Fe ²⁺ = 0.5, 2.0	제거
용존 산소(DO)의 효과	일반수(DI) DO = 8.13 mg/L 무산소 조건 : DO <1.5 mg/L	제거
pH의 효과	거의 중성: pH=7.38 산성: pH = 3.0 ~ 3.50	제거
다양한 HHC 농도	35-, 50-, 100 mg/L	제거 동력학
막 추출 공정		
평형 농도	공급 : 15, 35, 50, 100	수집 용액 농도
pH의 효과	pH : 거의 중성, 산성	수집 용액 농도
H ₂ O ₂ 투여 주기	수집 챔버에서 HHC에 대해 2.0 몰 비, 거의 평형 농도 마다 첨가	수집 용액 농도, 과산화물 농도
Fe ²⁺ 투여 주기	수집 용액에 미리 혼합	수집 용액 농도, Fe ²⁺ 농도
수집 수 교환 주기	N/A	수집 용액 농도, 탁도, Fe ²⁺ 농도

[0051] 할로겐 탄소화합물 분석

[0052] 트리클로로에틸렌(TCE) 및 사염화탄소(CCl₄)와 같은 할로젠 탄소화합물을 표준 방법에 따라 측정하였다(APHA, 2005a). 상기 방법은 목적 분석물의 탈염을 위하여 8g의 NaCl을 사용하여 액-액 추출한 후 추출용 용제 n-펜탄 2 mL를 가하는 전처리 단계를 필요로 한다. 추출물을 2 mL GC 바이알에 수집하고 GC-mECD를 사용하여 분석하였다.

[0053] 제1철 분석

[0054] 제1철 이온을 페난트롤린(phenanthroline) 방법에 따라 측정하였다(APHA, 2005b). 제1 단계는 매 100 mL 시료를 농축 HCl 용액 2 mL로 산성화시키는 것을 수반한다. 이어서, 상기 시료에 하이드록실아민 용액 1 mL를 가한 후, 페난트롤린 용액 20 mL와 아세트산 암모늄 10 mL를 가하였다. 상기 시료를 510 nm 파장에서 UV-VIS 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 사용된 셀 경로 길이는 2 cm였다.

[0055] 과산화물 분석

[0056] 과산화물 농도를 아이젠버그(Eisenberg)의 방법에 따라 측정하였다(Eisenberg, 1943). 염화 티타늄(IV) 또는 황산 티타닐을 시약으로 사용하였다. 상기 시약 2 1/2 mL를 시료 25 mL에 가하였다. 시료를 진탕시키고, 2 cm의 광 경로 길이를 이용하여 415 nm의 파장에서 UV 분광광도계로 정량화하였다.

[0057] 할로겐화물 분석

[0058] 염화물, 브롬화물 및 플루오르화물과 같은 할로겐화물을 72-웰 자동화 샘플러(72-well automated sampler; DionexAS40)와 이중 피스톤 펌프를 장착한 디오넥스 이온 크로마토그래피 시스템(Dionexion chromatography system; ICS-1000)을 이용하여 분석하였다. 이온을 디오넥스 이온팩 AS14 컬럼(DionexIonPac AS14 column)을 통해 분리하고, 신호를 자동억제하고(ASRS 300, 4mm), 전도도에 의해 검출하였다(DionexDS6). 데이터를 크로멜론(Chromeleon) V. 6.8 소프트웨어를 통해 획득하였다. 탄산염 완충 용액을 시스템의 이동상으로 이용하였다.

[0059] pH 측정

[0060] pH를 써모-오리온 미터 및 전극 시스템(Thermo-Orion meter and electrode system)을 이용하여 측정하였다.

[0061] DO 측정

[0062] 용해된 산소를 DO 미터를 이용하여 분석하였다.

[0063] 실험예 1 : 막 추출의 타당성 분석

[0064] 다양한 유형의 막을 이용하여 HHC의 추출가능성을 기준으로, 다양한 유형의 화합물에 대하여 얻은 결과를 도 5에 나타내었다. 밀집 필름(dense film)을 이용한 평형 실험에 의해 분획 계수를 측정하였다. 막을 다양한 면적으로 자르고, 실온(25~30°C)에서 HHC 함유 용액에 48 시간 동안 침지시켰다.

[0065] K_p 값의 주 기준은 가능한 한 높아야 한다(K_p >> 1). K_p 값을 (C_o/C_{eq}-1)의 기울기([C_o=공급 용액의 초기 농도; C_{eq}=용액의 평형 농도] 대 막과 용액 부피의 비(V_막/V_{용액})로서 얻었다. 이러한 조건에서, 화합물들은 물 보다 막 친화성이고, 따라서 막 전체에 걸쳐 화합물의 전달을 개시시킬 수 있다, 도 5에 나타난 데이터를 바탕으로, PDMS 막을 이용하여 모든 시험 화합물을 벌크 페수로부터 제거할 수 있다. 다른 유형의 막 재료, 예를 들어, PEPA와 같은 막 재료 또한 사용할 수 있다.

[0066] K_p 값은 농도가 증가함에 따라 다양하다. 예를 들어, 도 6에 나타난 바와 같은 TCE의 경우에 있어, 다양한 공급 농도에서의 플롯을 나타내었다. 차이점은 기울기에 있음이 주목되며, 이는 K_p 값의 편차를 지시한다. 도 7에 있어서, K_p 값을 다양한 농도에서 플로팅하였고, 이는 농도가 증가함에 따라 K_p 값이 감소됨을 지시한다.

이는 농도가 증가함에 따라 막이 용질로 포화되기 때문인 것으로 여겨지며, 이는 표면 대 부피 비 제한의 문제이다.

[0067] 이러한 데이터를 바탕으로, PDMA 추출이 HHC의 제거에 타당함이 확인되었다.

[0068] **실험예 2 : HHC의 펜톤 산화 반응**

[0069] 두 번째 기준은 펜톤 산화 반응을 통한 일련의 HHC의 분해 시험이다. 우선 본 발명 방법에 사용되는 각 시약 함량의 효과를 평가하기 위하여 평형 실험을 실시하였다.

[0070] 도 8에 도시한 바와 같이, 제1철만의 존재는 HHC에 영향을 미치지 않은 반면, H₂O₂가 단독으로 HHC 함유 용액에 가해졌을 때 최소 분해가 관찰되었다. 시약 중 하나를 달리하는 한편 다른 것들은 일정하게 하여 시약의 효과를 시험한 점에 주목할 필요가 있다. 이 경우, 도 8에 도시한 바와 같이, 제한된 양의 Fe²⁺의 존재가 제한된 양의 H₂O₂ 양과 비교하여 HHC 제거에 보다 더 효과를 나타내었다. 이는 제한된 양의 H₂O₂로 처리된 시료와 비교하여 제한된 양의 Fe²⁺에서 미분해 TCE의 잔류량이 보다 많았음에 의해 지시된다.

[0071] H₂O₂ 함량의 효과

[0072] HHC 분해의 반응 속도를 측정하기 위하여 동력학적 실험을 수행하였다. 고정된 양의 Fe²⁺로 다양한 H₂O₂ 함량에서, 반응은 1 분 내에 일어났음을 알았다. 그 후, 최소 감소로써 안정한 농도가 관찰될 수 있다. 시험된 범위의 H₂O₂ 함량 내에서 반응 속도는 거의 동일함을 관찰 할 수 있다. 이는 H₂O₂의 변화가 HHC 분해에 최소한의 영향을 미친다는 사실을 지시한다.

[0073] Fe 함량의 효과

[0074] 도 10에서, 반응은, 동력학적 속도를 바탕으로 하지만, 시험된 모든 Fe²⁺ 함량에서 유사한 속도로 진행되었고, 분해된 HHC의 양은 Fe²⁺가 제한되었을 때 보다 더 작았다. Fe²⁺가 수산화물 생산을 위한 촉매 및(또는) 전구체로서 작용하기 때문에, 그의 한정된 존재는 그가 보다 빠르게 고갈된데 기인된 것일 수 있다.

[0075] 이러한 결과로부터, 최소 1:1의 H₂O₂ : Fe²⁺ 비율이 최대 HHC 분해를 위해 필요하다는 사실이 결정지어졌다. 제거 성능을 보다 더 보장하기 위하여, 다음 실험에서 2:1의 H₂O₂ : Fe²⁺를 사용하였다.

[0076] pH의 효과

[0077] 종래 문헌에는, 3 ~ 3.50의 pH 범위에서 펜톤 산화가 가장 잘 작용하는 다양한 시간이 언급된 바 있다. TCE 분해를 두 가지 pH 범위, 즉 pH 3.30 및 거의 중성 조건에서 pH를 조절하지 않은 용액을 사용하여 시험하였다.

[0078] 도 11로부터, pH는 펜톤 반응을 통한 TCE의 분해 속도에 영향을 미치지 않음이 명백하다.

[0079] DO의 효과

[0080] 도 12에 TCE 분해에 대한 DO의 영향을 나타내었다. 용액 중에 용존 산소가 많을 때 결과는 약간 더 높은 농도를 나타내었다(예를 들어, 보다 낮은 분해율 %). 용액 중의 DO가 높을 때, Fe³⁺로 Fe²⁺의 산화가 보다 빠르게 일어날 것이다. 제1철 이온은 이와는 반대로 하이드록실 라디칼 보다 약한 라디칼, 하이드로퍼옥실 라디칼(HO₂)을 생성시킬 것이고, 따라서 이는 높은 DO 수준을 갖는 시스템에서 펜톤의 보다 낮은 분해 성능을 설명해 준다.

[0081] 일반적으로, HHC 분해의 성공적인 수행을 위하여, 하기의 파라미터는 시스템 성능에 대한 그들의 임계 효과에

따라 배열되었다

[0082] (최대) Fe^{2+} 함량 > DO > H_2O_2 ~pH(최저 효과)

[0083] H_2O_2 : Fe^{2+} 투여량 비율의 효과

[0084] 시약 투여량 비율을 다양한 농도에서 시험하였다. 최적 H_2O_2 : Fe^{2+} 를 각각 2 : 1로 정하였다. 시약 투여량 비율은 $x(2H_2O_2 : 1Fe^{2+})$: HHC와 관련이 있었다. 이 실험에서, HHC 농도의 변화에 따라 고정 값 x는 1, 2 및 3이었다. 도 13에서, 2 : 1 : 1의 H_2O_2 : Fe^{2+} : HHC 투여량 비율은 HHC를 완전히 제거하는데 적합하지 않다는 사실이 명백하였다. 그러나 2 및 3의 비율에서 반응 1 분 내에 완전한 HHC 분해가 관찰되었다.

[0085] 도 14에 펜톤 반응 동안 유리된 클로라이드 이온을 예시하였다. 명확하게, 할로젠-탄소 결합의 붕괴에 의해 TCE가 분해된다는 사실이 나타났다. 계산에 따르면, 유리된 Cl^- 의 관찰 농도는 예상 보다 낮았다. 이는 휘발에 의한 TCE의 부분적 손실에 기인한 것일 수 있다. 또한 TCE의 분해 경로로서 TCE의 연쇄 반응 및 이량화가 모 화합물로부터 보다 낮은 Cl^- 유리를 야기시킬 수도 있다.

[0086] 또한 최적 시약 투여량 비율의 결정을 사염화탄소에 대하여 시험하였다. 지금까지, 제거 속도가 빠름에도 불구하고, 도 15에 나타난 바와 같이, TCE에 대해 시험한 일군의 값을 사용함으로써 상기 화합물에서는 단지 부분적인 제거가 관찰되었다. 이는 보다 우수한 CCl_4 제거를 위해 추가의 시험을 필요로 한다.

[0087] **실험예 3 : 할로젠 탄소화합물의 추출분리 실험**

[0088] 할로젠 탄소화합물 추출분리 실험을 두 부분으로 수행하였다. (1) 펜톤 산화 반응 없이 PDMS 막을 이용한 TCE의 추출; (2) TCE의 추출과 펜톤 산화 반응의 결합 시스템.

[0089] 수집 및 공급 스트림에서의 전형적인 농도 프로파일을 도 16에 나타내었다.

[0090] 초기 투과 상은 지체 시간(lag time)을 포함하고, 이는 용질이 막을 통과하는데 필요한 시간이다. 지체 시간 정보는 통상적으로 확산 계수를 계산하는데 이용되고, 이러한 측면은 본 실험의 범위 밖이기 때문에 더 이상 논의하지 않는다.

[0091] 용질이 막의 투과 측에 도달할 때, TCE 농도는 증가하기 시작한다. 도 16에 도시한 바와 같이 시간과 관련하여 농도의 선형 증가는 막 전체에서 용질의 정상 이송을 지시하고, 따라서 정정 상태 영역을 반영한다. 이러한 상황에서, 플럭스를 손쉽게 계산할 수 있다. 수집 농도가 과장되기 때문에, 메타-안정 구역이 얻어지고, 이는 수집 챔버가 거의 평형 상태에 도달함을 의미하며, 여기서는 용질의 이송이 일어나지 않는다. 이는 수집 챔버가 기술적으로 밀폐 시스템이기 때문에 가능하다.

[0092] 펜톤 산화 반응 없는 할로젠 탄소화합물의 추출분리 실험

[0093] 근접 평형 농도에 도달할 때, 펜톤 산화 반응이 가장 잘 이루어진다. 이는 막 전체의 농도 구배를 회복하고, 그에 따라 연속 용질 투과를 허용하도록 하기 위한 것이다. 이러한 조작 기간의 지점을 결정하기 위하여, 펜톤 산화 반응을 수행하고, 근접 평형 농도를 우선 도 17에 도시한 바와 같이 상이한 공급 농도에서 측정하였다.

[0094] 공급 농도가 증가하면, 수용 챔버의 근접 평형 농도 또한 증가함에 주목할 필요가 있다. 이는 공급 농도의 증가에 의해 야기된 보다 큰 구동력에 기인한 것이다. 이로 인하여, 계산된 플럭스 또한 도 18에 도시한 바와 같이 공급 농도의 증가 시 증가하였다. 플럭스와 공급 농도의 관계는 거의 선형이며, 이는 용질 이송이 픽시안(ficksian) 거동을 하며, 주로 막 및 경계 층 전체에서의 농도 구배에 의해 구동됨을 지시한다.

[0095] PDMS 막 전체에서 TCE의 투과성에 대한 수집 용액 pH의 효과를 도 19에 도시한 바와 같이 시험하였다. 그 결과, 수집 측의 산성 환경이 TCE 투과에 대해 저하 효과를 갖지 않는다는 사실이 나타났다. 이는 필요한 경우

산성 환경(펜톤 산화에 호의적인)에서 수행할 수 있음을 지시한다.

[0096] 펜톤 산화 반응을 이용한 할로젠 탄소화합물의 추출분리 실험

[0097] 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정의 결합에 따른 실험 결과를 도 20에 나타내었다. TCE를 대략 100 mg/L 함유한 공급 용액 5 L로 시험을 수행하였다. 수집 용액 부피는 200 mL였다($V_{\text{feed}}/V_{\text{receiving}}=25$). H_2O_2 투여 전에 수집 용액에 Fe^{2+} 를 가하였다. 근접 평형 농도가 360 분에 도달하기 때문에, 이 결과를 매 6 시간인 표준화 H_2O_2 투여 주기로 사용하였다.

[0098] H_2O_2 의 투여량이 과하기 때문에, 360 내지 800 분의 2차 투과 사이클에서 수집 용액의 농도 증가가 1차 사이클보다 빠르지 않았다($0 < t < 360$ mins). 이는 360 분 이후로 TCE의 연속 분해에 기인한 것일 수 있다. 따라서 매 6 시간 H_2O_2 투여가 H_2O_2 의 연장 효과에 기인하여 보다 길어질 수 있다.

[0099] 그러나 녹에 의해 지시된 바와 같이 Fe^{2+} 가 고갈된 경우, 수집 용액 교체 또는 추가의 시약 투여의 주기를 측정하게 될 보다 임계적인 지점일 수 있다. 지금 까지, 이러한 실험 부분은 아직 탐색된 바 없다.

[0100] 1,000 분 조작 후, TCE 0.18g을 막 면적 12.57 cm^2 로 처리하였다. 마찬가지로, 이는 대략 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정의 결합 시스템에 의해 처리된 206 g TCE/m^2 막-일에 상응하는 것이다.

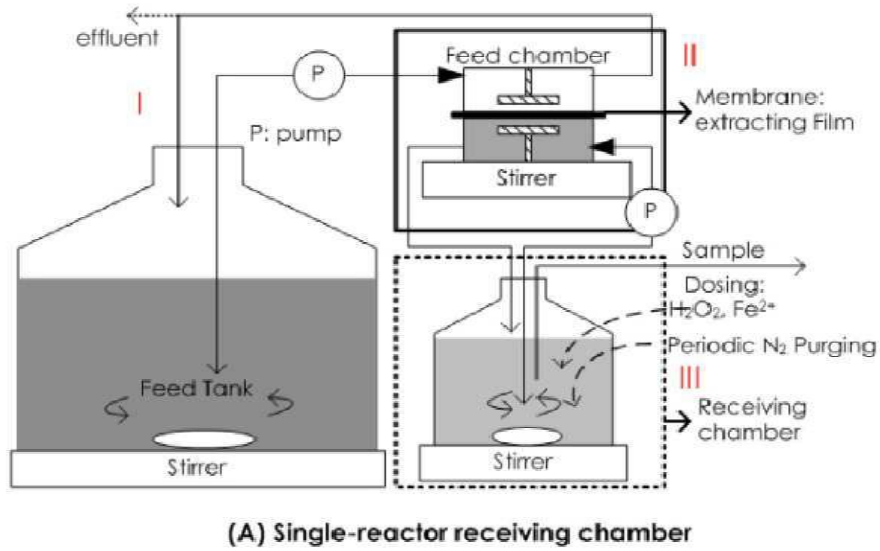
도면의 간단한 설명

- [0101] 도 1a 및 1b는 본 발명에 따른 수계 내 할로젠 탄소화합물 제거 장치를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [0102] 도 2는 본 발명에 따른 수계 내 할로젠 탄소화합물 제거 장치에 있어 추출분리막의 첫수를 예시한 도이다.
- [0103] 도 3은 본 발명에 따른 막 추출 공정과 펜톤 산화 반응 공정의 결합 메커니즘을 나타낸 도이다.
- [0104] 도 4는 본 발명에 따른 수계 내 할로젠 탄소화합물 제거 방법을 나타낸 일반적인 흐름도이다.
- [0105] 도 5는 25 mg/L 농도에서 PDMS 막을 이용한 수계 내 HHC의 분획 계수를 나타내 그래프이다.
- [0106] 도 6은 다양한 농도에서 PDMS 막의 TCE 추출타당성을 나타낸 그래프이다.
- [0107] 도 7은 PDMS 막을 이용한 다양한 농도에서 TCE의 K_p 값을 나타낸 그래프이다.
- [0108] 도 8은 다양한 Fe^{2+} 와 H_2O_2 투여량의 효과에 대한 평형 실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0109] 도 9는 HHC 분해에 대한 H_2O_2 함량의 효과를 나타낸 그래프이다.
- [0110] 도 10은 HHC 분해에 대한 Fe^{2+} 함량의 효과를 나타낸 그래프이다.
- [0111] 도 11은 TCE 분해 속도에 대한 pH의 효과를 나타낸 그래프이다.
- [0112] 도 12는 TCE의 펜톤 산화 반응에 대한 DO의 효과를 나타낸 그래프이다.
- [0113] 도 13은 다양한 농도에서 TCE 펜톤 분해 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0114] 도 14는 다양한 농도에서 펜톤 산화 반응 동안 유리된 염소 이온 농도를 나타낸 그래프이다.
- [0115] 도 15는 다양한 농도에서 CCl_4 의 펜톤 분해 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0116] 도 16은 막 추출 실험 동안 공급 및 수집 스트림에서 전형적인 농도 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- [0117] 도 17은 다양한 공급 농도에서 수집 챔버의 근접 평형 농도를 나타낸 그래프이다.
- [0118] 도 18은 다양한 공급 농도에서 TCE 플럭스를 나타낸 그래프이다.
- [0119] 도 19는 다양한 pH 환경에서 TCE 수집 용액 농도를 나타낸 그래프이다.

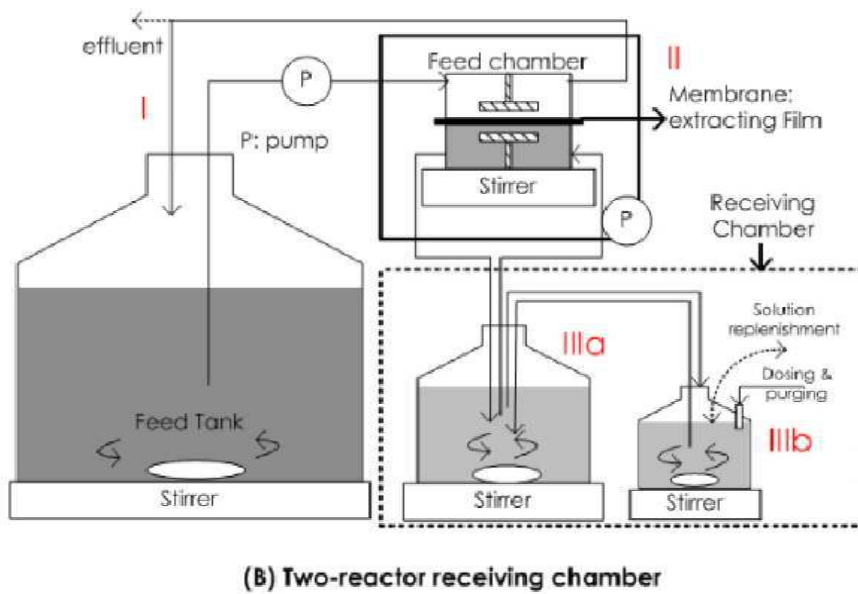
[0120] 도 20은 조작 시간 동안 H₂O₂ 첨가에 따른 TCE 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

도면

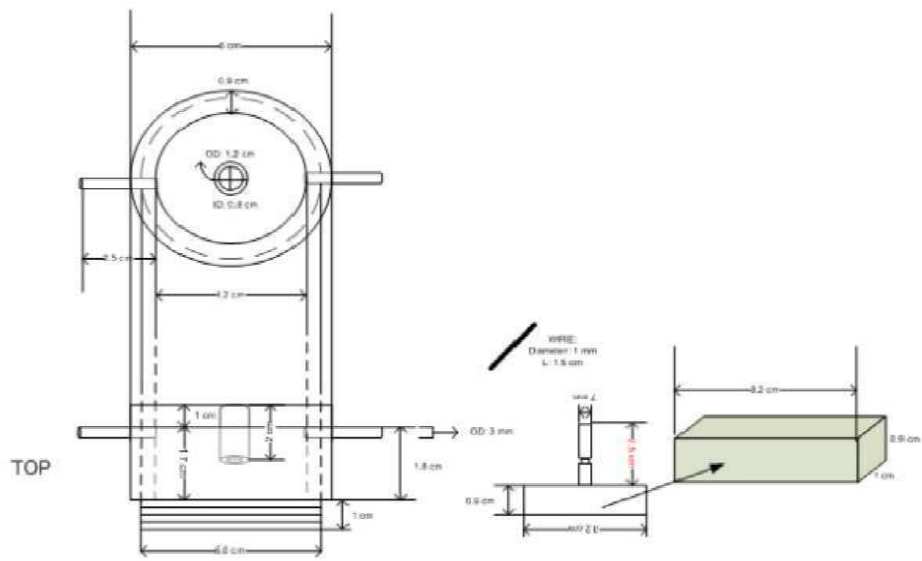
도면1a



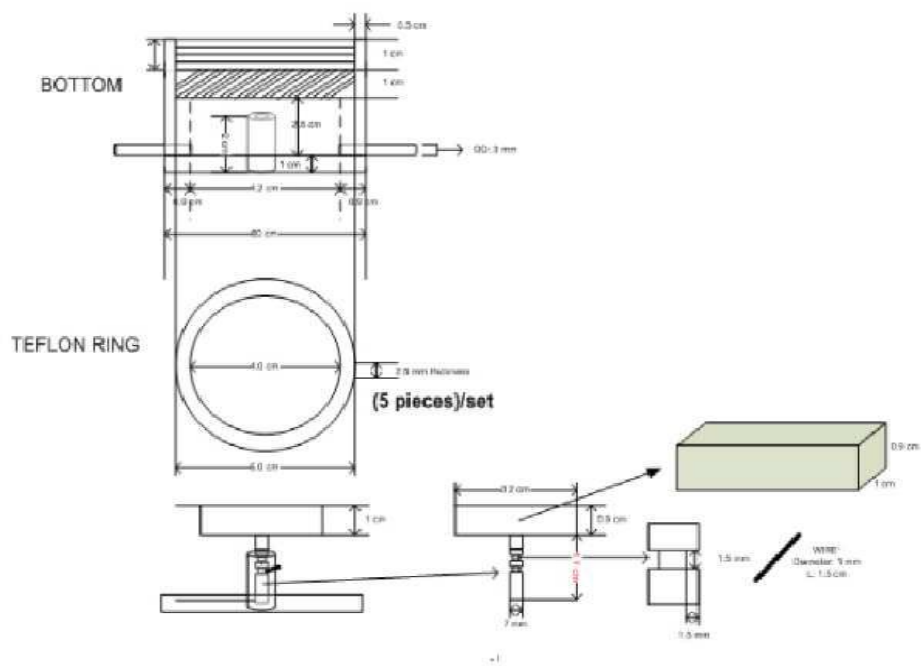
도면1b



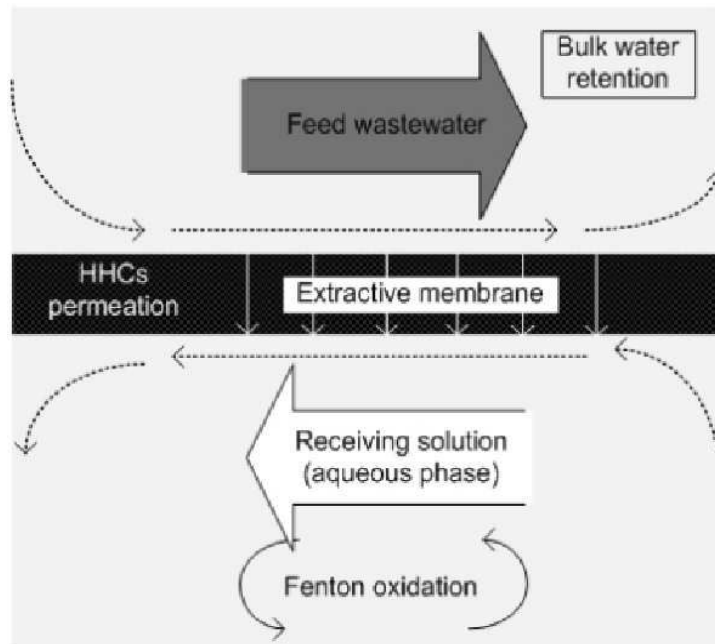
도면2a



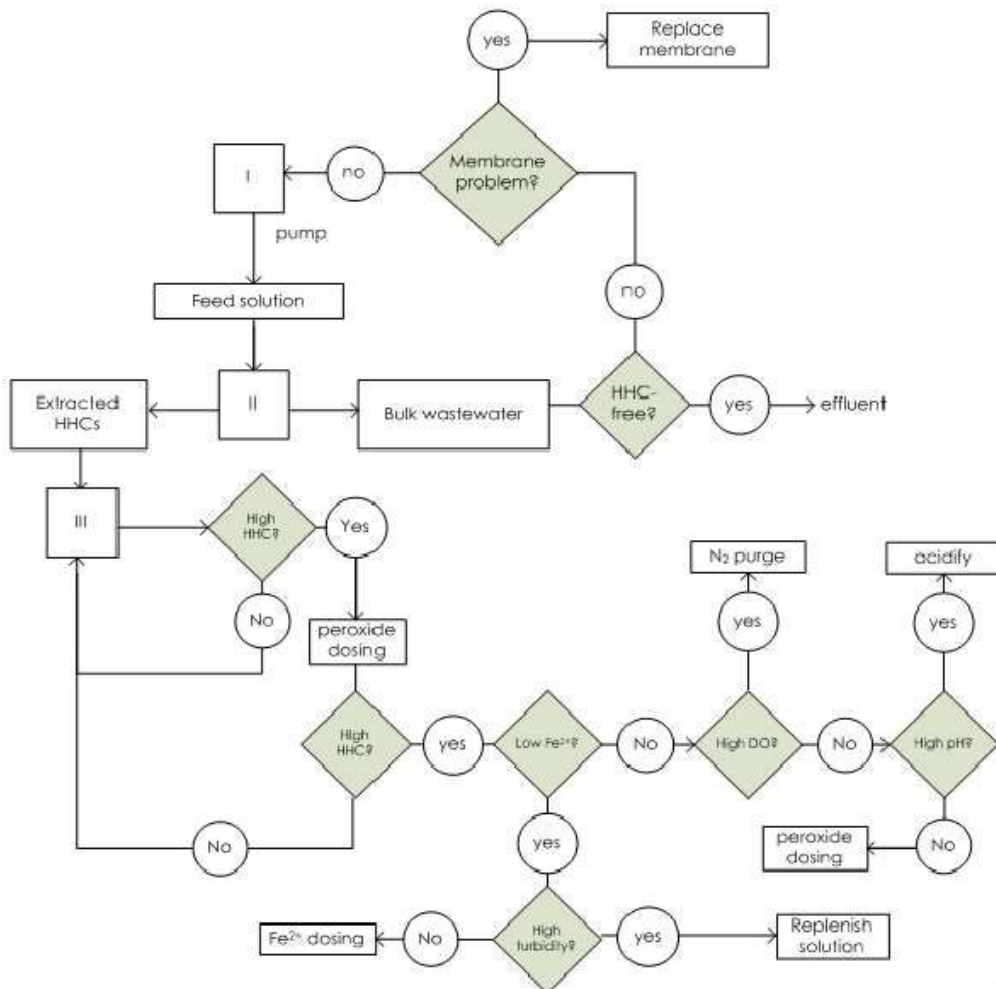
도면2b



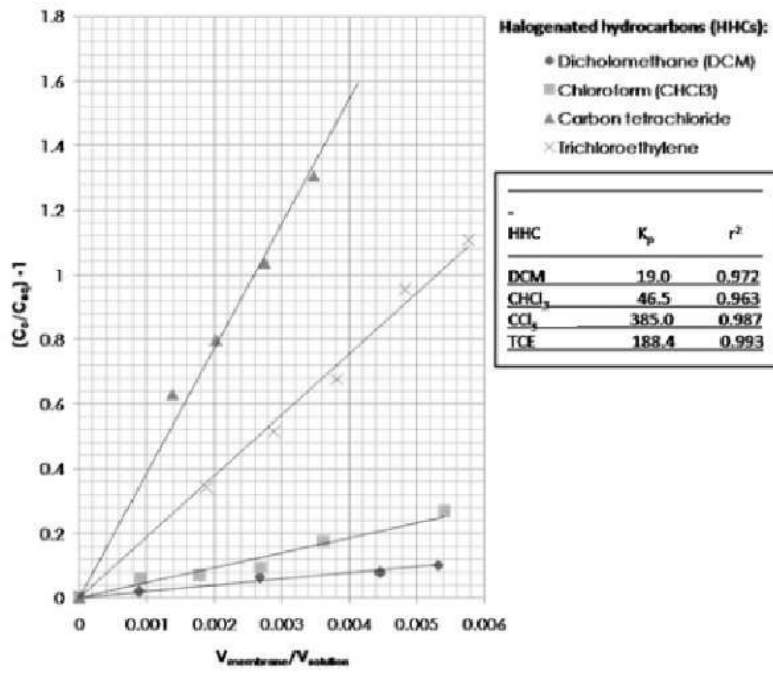
도면3



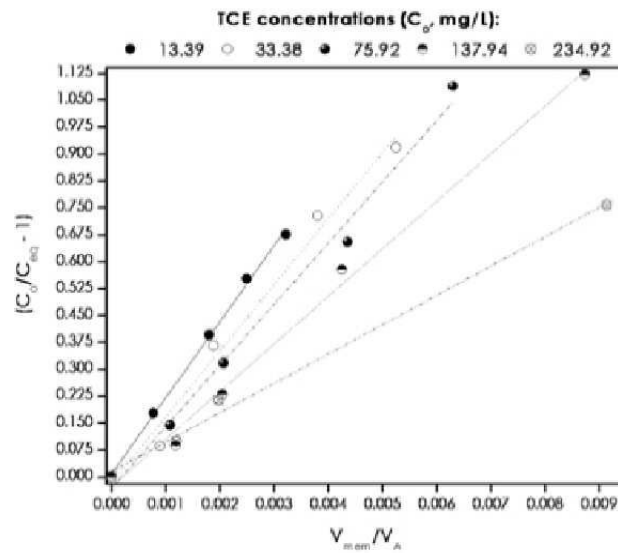
도면4



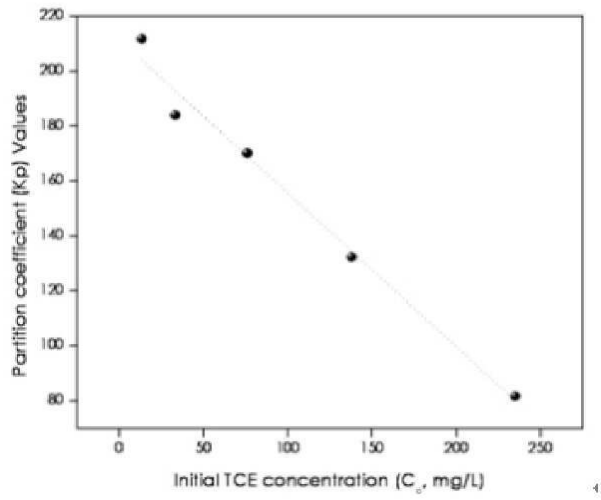
도면5



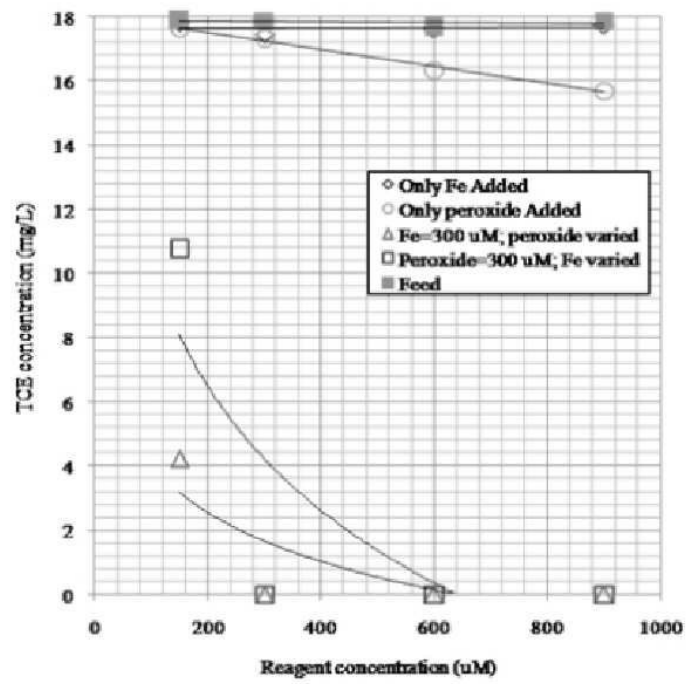
도면6



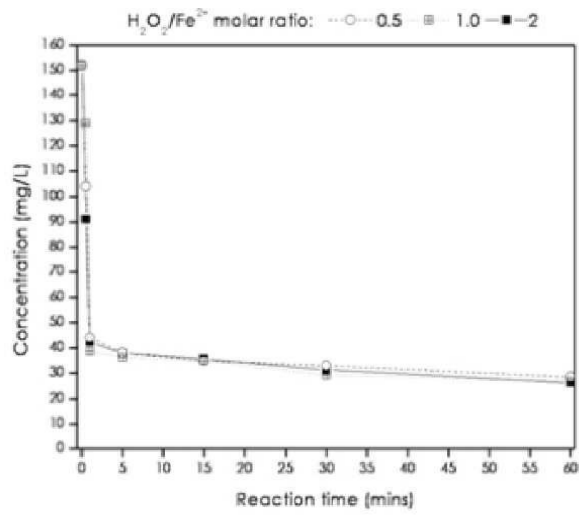
도면7



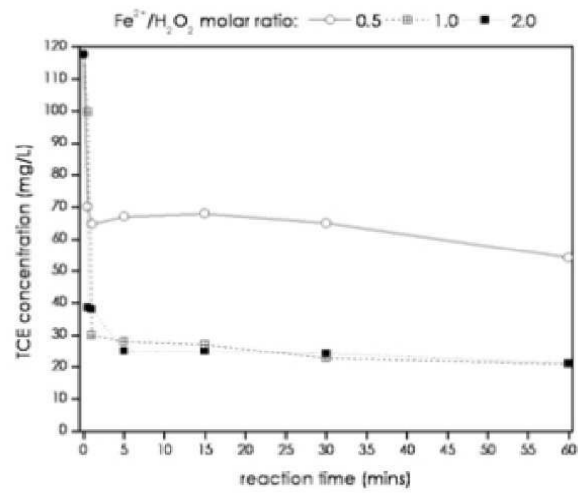
도면8



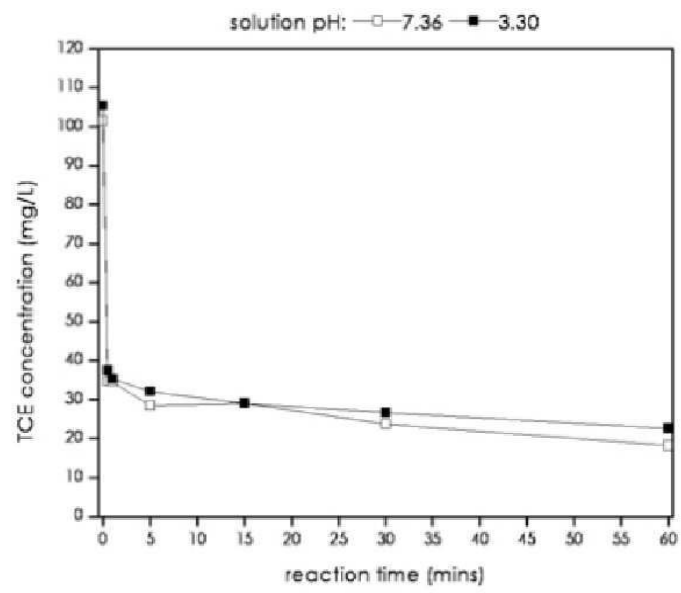
도면9



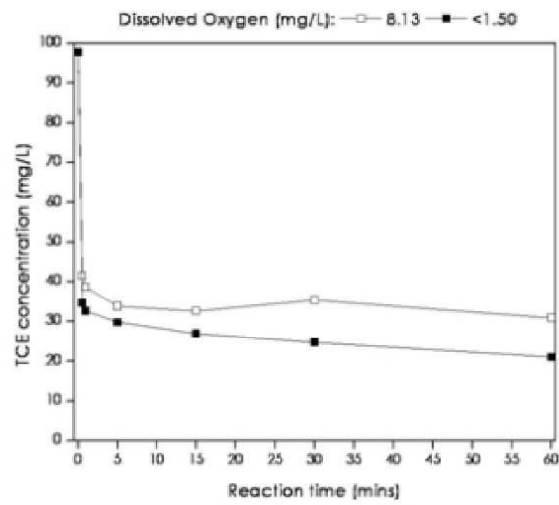
도면10



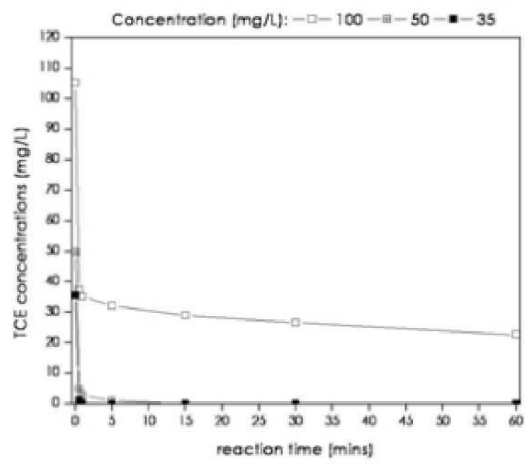
도면11



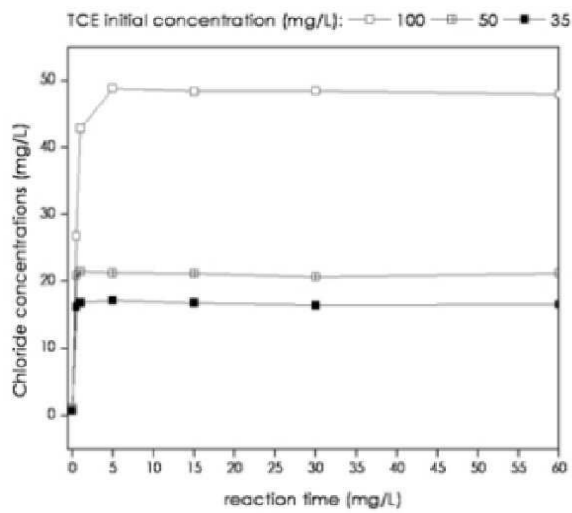
도면12



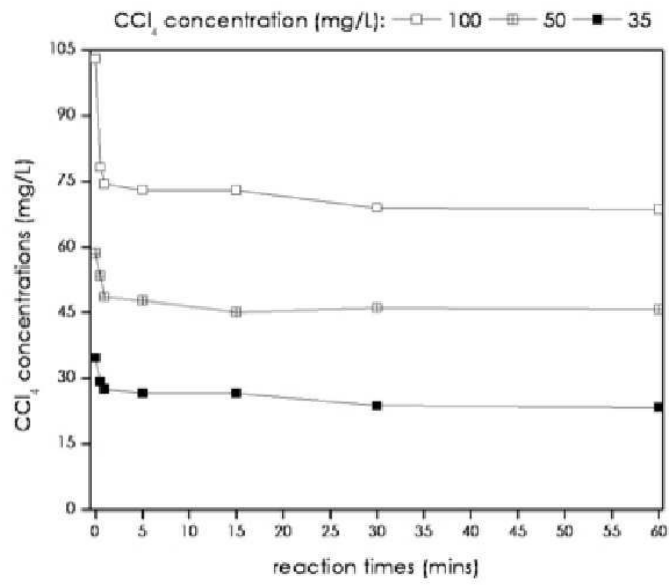
도면13



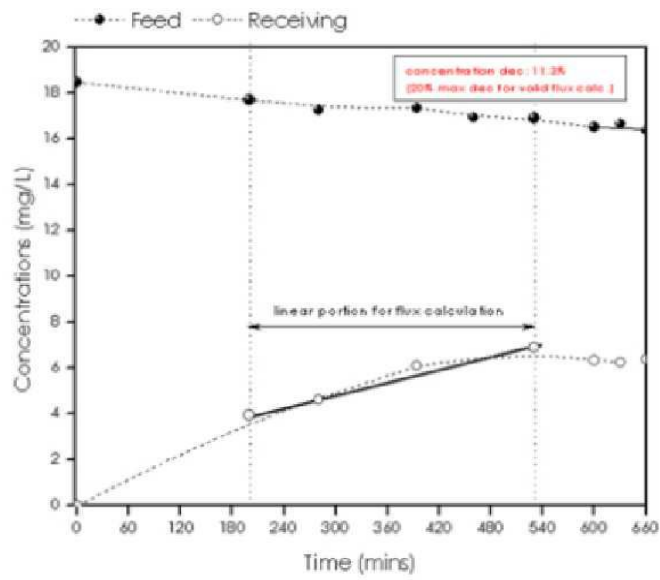
도면14



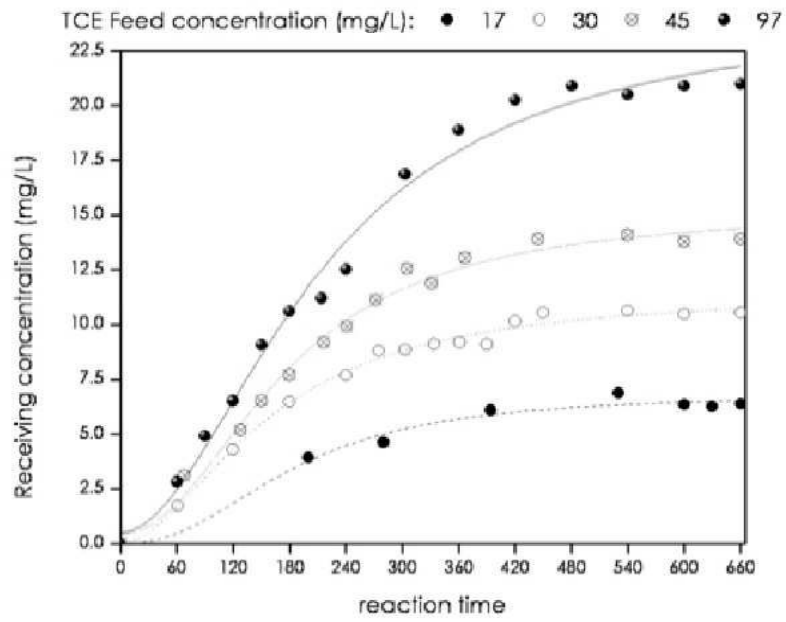
도면15



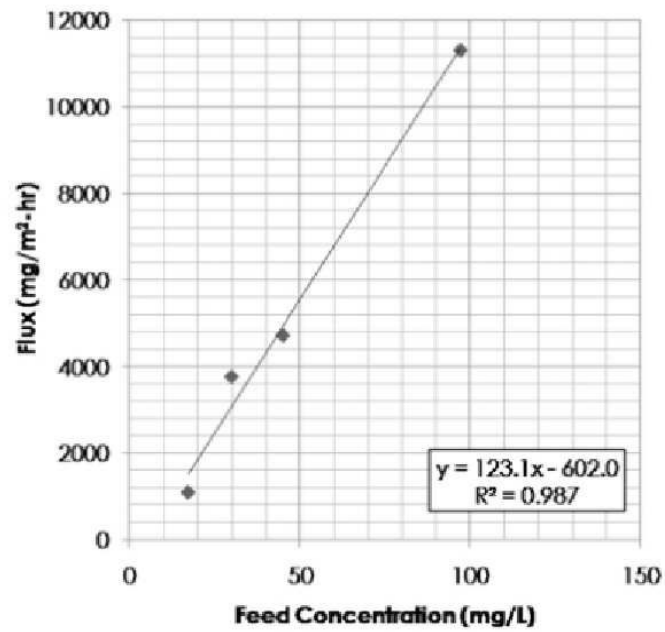
도면16



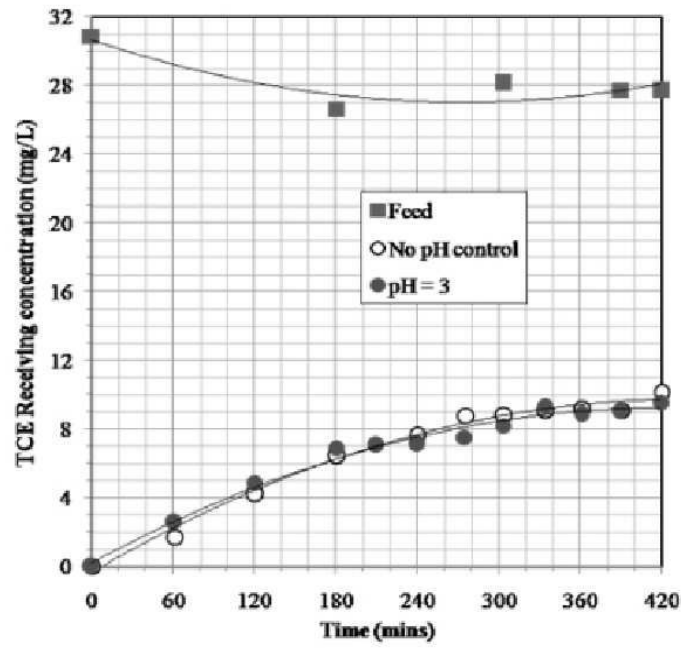
도면17



도면18



도면19



도면20

