



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월18일

(11) 등록번호 10-0717403

(24) 등록일자 2007년05월04일

(21) 출원번호 10-2006-0082587

(22) 출원일자 2006년08월30일

심사청구일자 2006년08월30일

(65) 공개번호

(43) 공개일자

(73) 특허권자 창원대학교 산학협력단
경남 창원시 사림동 9 창원대학교내

(72) 발명자 문병현
경남 창원시 반림동 현대아파트 110동 803호

김상수
경남 창원시 사림동 6-12번지 2층

김태성
경남 양산시 원동면 화제리 2870-12번지 16통1반

서규태
경남 창원시 사림동 127-4

박영배
경남 창원시 남양동 17번지 우성아파트 101-504

(74) 대리인 정지원

(56) 선행기술조사문헌

KR 10-2007-0011720 A (2005. 7. 21. 출원, 2007. 1. 25. 공개) KR 10-0652486 B1(2005. 8. 31. 출원, 2006. 12. 1. 등록공고)

심사관 : 이정희

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 영가철을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법

(57) 요약

본 발명은 영가철과 아조계 염료폐수의 반응초기 pH, 영가철 주입량, 과산화수소 주입량 및 영가철과 과산화수소의 주입 시기를 최적의 조건으로 제어함으로써, 아조계 염료폐수의 색도 및 유기물을 효과적으로 제거하는데 목적이 있다.

본 발명에 따른 영가철을 이용한 아조계 염료폐수 처리방법은 수소화붕소나트륨 수용액을 염화제이철 수용액에 주입하면서 교반하는 제1단계, 상기 제1단계에 의해 침전된 영가철을 채취한 후, 증류수로 세척하며 필터로 여과하는 제2단계, 상기 영가철을 아세톤으로 세척하는 제3단계, 초음파를 이용하여 상기 영가철을 분산시키는 제4단계, 아조계 염료폐수의 pH를 2.5 내지 3.5로 조절하는 제5단계, 상기 영가철을 상기 아조계 염료폐수에 주입시켜 색도를 제거하는 제6단계 및 상기 아조계 염료폐수에 과산화수소를 주입하여 유기물질을 제거하는 제7단계를 포함한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

수소화붕소나트륨 수용액을 염화제이철 수용액에 주입하면서 교반하는 제1단계;

상기 제1단계에 의해 침전된 영가철을 채취한 후, 증류수로 세척하며 필터로 여과하는 제2단계;

상기 영가철을 아세톤으로 세척하는 제3단계;

초음파를 이용하여 상기 영가철을 분산시키는 제4단계;

아조계 염료폐수의 pH를 2.5 내지 3.5로 조절하는 제5단계;

상기 영가철을 상기 아조계 염료폐수에 주입시켜 색도를 제거하는 제6단계; 및

상기 아조계 염료폐수에 과산화수소를 주입하여 유기물질을 제거하는 제7단계

를 포함하는 영가철을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 제2단계의 상기 필터는 멤브레인 필터인 영가철을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서,

상기 제6단계에서 상기 아조계 염료폐수에 상기 영가철을 주입할 때, 상기 영가철의 주입량은 적어도 20mg/L 이상인 영가철을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

상기 제7단계에서 상기 아조계 염료폐수에 상기 과산화수소를 주입할 때, 상기 과산화수소의 주입량은 적어도 200mg/L 이상인 영가철을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 화학적용해방법으로 영가철을 제조하고, 이를 아조계 염료폐수에 주입하여 색도를 제거한 후, 잔존하는 유기물을 과산화수소로 제거하는 영가철을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법에 관한 것이다.

화학공업이 고도로 발달함에 따라 섬유공업과 염료 및 안료공업의 산업폐수에 의한 수질오염은 매우 심각한 상태에 이르고 있다. 섬유공장에서 배출되는 산업폐수는 섬유 1톤 생산당 80m³ 내지 400m³으로 다른 화학공업에 비해 많으며, 유출수의 평균 COD(Chemical Oxygen Demand: 화학적산소요구량, mg/L)는 200mg/L 내지 1200mg/L로서 하천이나 강의 용존산소를 고갈시킨다. 섬유공장의 산업폐수 중에 포함되어 있는 다량의 유기물은 크게 나누어 합성섬유 단량체, 염료 및 유기안료 잔류량, 원단 및 제품의 세척제 등이 있고, 그 중에 많은 양이 분해가 잘 되지 않는 난분해성 물질로써, 그 처리방법이 난제로 지적되고 있다. 그중에서도 특히, 염료재료로 빈번하게 사용되는 아조염료(Azo dye)의 색도 및 그와 관련된 유기물의 제거에 대한 방안이 큰 문제점으로 대두되고 있다.

지금까지 알려진 아조염료의 색도 및 그와 관련된 유기물의 처리방법으로는 활성오니법이라 불리는 생물학적 방법과 화학적 방법이 있다. 활성오니법은 아조염료 및 유기화합물을 분해시키는데 장시간이 요구되며, 폐수를 조류 및 박테리아의 성장에 적합한 농도로 희석시켜야 한다. 따라서, 이 방법은 처리시설을 구비하는데 넓은 공간이 요구되며 난분해성 물질인 방향족 유기물이 함유된 폐수를 처리할 때, 활성오니가 충격을 받거나 잘 처리되지 않아서 분해되지 않은 채 방류되는 문제점이 있다.

화학적 처리법은 아조염료의 색도를 포함한 유기물질을 처리하는데 가장 일반적으로 사용되는 방법으로 철산화법, 오존산화법, 펜톤(Fenton)산화법이 있다.

철산화법은 제1철과 제2철을 이용하여 단순한 산화와 응집을 이용하는 방법으로 가격이 저렴하고 처리방식이 용이하며 응집이 우수하나 처리효율이 저조한 단점이 있다.

오존산화법은 음용수 처리에 널리 사용되고 있는데, 처리비용이 고가이고 오존제에 대한 이차 오염이 우려되며, 오존 처리 후 발생하는 가스를 활성탄으로 흡착 처리해야 하는 문제점이 있다. 또한, 오존 발생기의 장치가 복잡하며 음용수 처리는 용이하지만, 아조염료의 색도 및 다양한 유기물질이 함유된 폐수의 처리효율에는 적합하지 못하다.

펜톤산화법은 1894년 펜톤(H.J.H Fenton)에 의해 발표된 반응으로, 과산화수소와 2가 철이온을 이용하여 아조염료의 색도 및 유기물을 산화시키는 반응이다. 구체적으로 과산화수소에 FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, FeCl₂ 등과 같은 철염을 촉매로 하여 강력한 산화력을 갖고 있는 유리기(OH)를 발생시켜 폐수 중에 잔존해 있는 색도 및 유기물을 분해시키는 방법이다. 이 방법은 비교적 처리효율이 우수한 것으로 나타나고 있으나 반응의 촉매로 사용되는 철로 인하여 철수산화물 형태의 슬러지가 다량 발생하는 문제점 및 다량의 철염을 사용해야 하는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 영가철과 아조계 염료폐수의 반응초기 pH, 영가철 주입량, 과산화수소 주입량 및 영가철과 과산화수소의 주입시기를 최적의 조건으로 제어함으로써, 아조계 염료폐수의 색도 및 유기물을 효과적으로 제거하는데 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명에 따른 영가철을 이용한 아조계 염료폐수 처리방법은 수소화붕소나트륨 수용액을 염화제이철 수용액에 주입하면서 교반하는 제1단계, 상기 제1단계에 의해 침전된 영가철을 채취한 후, 증류수로 세척하며 필터로 여과하는 제2단계, 상기 영가철을 아세트산으로 세척하는 제3단계, 초음파를 이용하여 상기 영가철을 분산시키는 제4단계, 아조계 염료폐수의 pH를 2.5 내지 3.5로 조절하는 제5단계, 상기 영가철을 상기 아조계 염료폐수에 주입시켜 색도를 제거하는 제6단계 및 상기 아조계 염료폐수에 과산화수소를 주입하여 유기물질을 제거하는 제7단계를 포함한다.

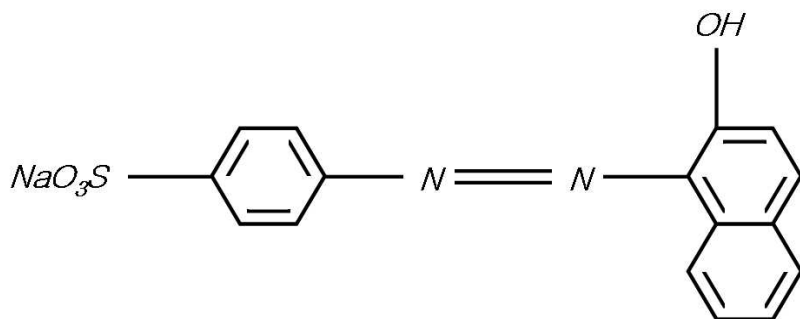
이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

아조염료(Azo dye)는 방향족 1차아민(아미노화합물: amino compound)에 아질산(nitrous acid)을 작용시켜 디아조늄염(diazonium salt)을 만들고, 이것과 방향족 아민 또는 페놀류를 결합시켜 생성된다. 분자 내의 아조기(azo group, $-N=N-$)의 수에 의해서 아조기 1개인 것을 모노아조 염료, 2개인 것을 디아조 염료, 3개인 것을 트리아조 염료, 4인 것을 테트라키스아조 염료라 하고, 트리아조 이상을 폴리아조 염료라 한다. 색깔은 상기한 차례에 따라 짙어지는 특징이 있다. 아조염료의 색도제거는 아조염료의 아조기($-N=N-$)의 파괴를 통해 이루어질 수 있다.

본 발명의 실시예에 따른 영가철(zero-valent iron)을 이용한 아조계 염료폐수의 처리방법은 모노 아조기(mono-azo group) 염료의 하나인 orange II (C.I. Acid Orange 7, $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, MW = 350.33, Aldrich Co. Ltd.)를 염료폐수로 사용하였으며, orange II의 화학구조식은 하기의 화학구조식 1과 같다.

<화학구조식 1>

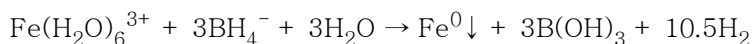


또한, 본 발명의 실시예에 따르면, orange II의 색도 및 유기물을 처리하고자 영가철을 화학적용해방법(Chemical Solution Method)으로 제조하였는데, 이하 자세한 방법은 다음과 같다.

[실시예1]

1.0M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (염화제이철)수용액에 1.6M $NaBH_4$ (수소화붕소나트륨)수용액을 미량씩 떨어뜨리면서 20분간 교반하여 완벽하게 혼합시켜 합성한다. 이때, Fe^{3+} 가 환원되어 영가철로 침전하게 되는데, 그와 관련된 반응식은 하기의 반응식 1과 같다.

<반응식 1>



침전된 영가철을 채취하여 기공크기가 0.1 μ m인 멤브레인 필터를 이용해서 여과한다. 이때, 영가철에 붙어 있는 불순물 및 잔류물은 초순수(ultra pure deionized water)를 이용하여 제거한다.

여과 후에 영가철이 서로 엉겨붙는 것을 방지하기 위해 아세톤으로 세척한다.

[실시예2]

10g의 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (황산제일철)를 100mL의 물과 에탄올의 혼합용액에 녹인다. 이때, 물과 에탄올은 7:3의 비율로 한다.

18g의 NaBH_4 를 첨가한다.

첨가한 후에 약 20분간 교반시켜, 영가철을 침전시킨다.

침전된 영가철을 채취하여 필터로 여과한다.

여과된 영가철 입자들을 에탄올 및 아세톤으로 세척한다.

[실시예3]

0.01M의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 200mL를 고체상태의 NaBH_4 0.23g이 들어있는 1.0L 용량의 진공반응용기에 첨가한다.

격렬한 가스 생성 후에 검은색의 영가철이 침전된다.

가스 발생이 끝난 후에 진공반응용기의 진공을 해제하고 산소를 제거한 물과 아세톤으로 영가철을 세척한다.

상술한 실시예에 따라 생성된 영가철은 슬러지 상태에서 초음파를 이용하여 완전히 분산시키는 과정을 수행한다.

영가철을 분산시키는 이유는 화학적용해방법으로 제조되는 영가철은 초기에는 나노 크기(nano size)로 존재하나 반응중에 입자의 응집현상이 발생하고, 이에 의해 영가철이 서로 뭉치게 되어 영가철의 입자크기가 마이크로 크기(micro size)로 되기 때문이다. 이러한 현상이 발생하게 되면, 영가철을 이용하여 염료폐수의 색도를 제거할 때, 영가철과 색도물질의 반응성이 저하되어 효과적인 색도제거를 할 수 없게 된다.

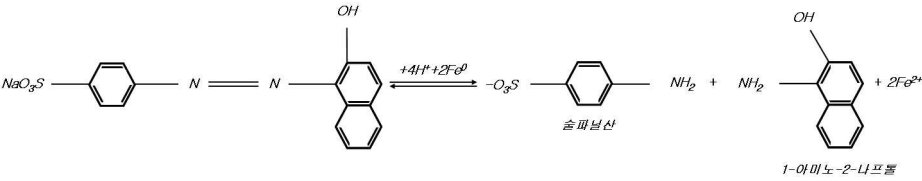
본 발명의 실시예에 따르면, 초음파 처리를 수행하는 시간은 30초가 바람직하며, 제조된 영가철의 입자크기는 20nm 내지 70nm가 바람직하다.

이상에서 염료폐수로 설정된 orange II와 상기 방법으로 제조된 영가철은 자 테스터(jar-tester)를 이용하여 서로 반응시키는 과정을 수행하는데, 본 발명의 실시예에 따르면, 자 테스터는 1000mL 용량의 비이커(beaker)를 사용하고, 반응시간 동안 orange II 용액 내에 영가철을 완전분산 및 완전혼합조건을 조성하기 위해 초음파 발생장치와 패들이 부착된 교반기를 이용한다. 이때, 교반기의 RPM(Revolution Per Minute; 1분당 회전수)은 200으로 설정함이 바람직하다.

도 1은 본 발명의 실시예에 따라 영가철을 orange II 용액과 반응시켜, 반응시간에 따른 흡광도 곡선을 그래프로 나타낸 것이다.

도 1에 도시된 바와 같이, orange II 용액은 아조기, 벤젠(benzene, C_6H_6)고리 및 나프탈렌(naphthalene, C_{10}H_8)고리의 구조를 가지며, 각각 490nm(110), 235nm(120) 및 310nm(130)의 파장에서 흡광도의 피크가 나타난다. 영가철과 orange II 용액의 반응시간이 지남에 따라, orange II 용액 중 아조기의 흡광도 피크가 점차 낮아지는 현상이 발생하는데 (111), 이는 orange II 용액의 색도가 점차 감소함을 의미한다. 또한, 235nm(120) 파장에서 나타나는 벤젠고리의 흡광도 피크 및 310nm(130) 파장에서 나타나는 나프탈렌고리의 흡광도 피크가 각각 245nm(121) 및 340nm(131)로 이동된 것을 확인할 수 있는데, 이는 술파닐산(sulfanilic acid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$)과 같은 방향족 아민(amine)계 물질의 부산물이 형성되었기 때문이다. 이하, orange II 용액이 영가철에 분해되면서 부산물을 형성하는 환원적 분해에 대한 화학구조식은 하기의 화학구조식 2와 같다.

<화학구조식 2>



본 발명의 실시예에 따른 orange II의 색도 및 유기물의 제거는 반응초기 orange II pH의 영향, 영가철과 과산화수소 (H_2O_2) 주입량의 영향 및 영가철과 과산화수소의 주입시기에 따른 영향을 비교예를 들어 설명한다.

이때, 유기물의 양을 나타내는 지표로 TOC(Total Organic Carbon: 총유기탄소량)를 사용할 수 있다.

[비교예1]

Orange II 용액의 반응초기 pH에 따른 색도제거효율을 평가하기 위하여 0.3mM orange II 용액의 pH를 2 내지 9로 조정 한 후, 영가철 10mg/L를 주입하여 색도제거반응을 조사하였다. 도 2에서 도시된 바와 같이, orange II 용액의 반응초기 pH가 2 내지 9일때, 반응시간 60분 후 orange II 용액의 색도제거효율은 pH가 3일때가 가장높고, pH가 높아질수록 색도제거효 율이 감소함을 확인할 수 있다.

따라서, 본 발명의 비교예에 따르면 아조계 염료폐수의 색도를 제거할 때, 아조계 염료폐수의 초기 pH는 3인 것이 바람직 하다.

[비교예2]

Orange II 용액에서 영가철의 주입량에 따른 색도제거효율을 조사하기 위하여 0.3mM orange II 용액의 pH를 3으로 조 정 한 후, 영가철을 5 내지 100mg/L로 주입하여 색도제거율을 조사하였다. 도 3에 영가철의 주입량에 따른 색도제거효율의 변화를 그래프로 나타내었으며, 도 3에 도시된 바와 같이, 색도제거효율은 영가철의 주입량 5mg/L, 10mg/L 및 20mg/L 일때 30%, 53% 및 98%로 나타났다. 영가철의 주입량이 20mg/L 이상이 되면, 모두 95% 이상의 색도제거효율을 나타내 었으며, 모든 주입량에 대해서 대부분의 색도제거는 반응초기 5분 이내에 모두 이루어짐을 확인할 수 있다.

따라서, 본 발명의 비교예에 따르면, 아조계 염료폐수의 색도를 제거할 때, 영가철의 주입량은 20mg/L 이상인 것이 바람 직하다.

[비교예3]

Orange II 용액 중의 유기물 제거에 미치는 과산화수소의 주입량에 대한 영향을 조사하기 위하여, 영가철로 색도를 제거한 0.3mM orange II 용액에 과산화수소를 100mg/L, 150mg/L 및 200mg/L를 주입하고, TOC 제거효율을 조사하였다. 도 4 에 도시된 바와 같이, 반응시간 120분 경과 후 과산화수소의 주입량이 100mg/L, 150mg/L 및 200mg/L일때 TOC 제거효 율은 각각 5%, 18% 및 52%를 나타내었다.

따라서, 본 발명의 비교예에 따르면, 아조계 염료폐수 중의 유기물을 제거할 때, 과산화수소의 주입량은 200mg/L 이상인 것이 바람직하다.

[비교예4]

영가철 및 과산화수소의 주입시기에 따른 0.3mM의 orange II 용액 중의 색도 및 유기물 제거효율을 조사하기 위해 20mg/ L의 영가철을 이용하여 30분간 환원반응으로 색도를 제거한 후 200mg/L의 과산화수소를 orange II 용액에 주입한 경우와 상기와 같은 함량의 영가철과 과산화수소를 orange II 용액에 동시에 주입한 경우에 대하여 색도제거효율 및 TOC 제거효

율을 비교하였다. 색도제거효율은 두 가지의 경우 모두에서 90% 이상을 나타내었지만, TOC 제거효율은 도 5에 도시된 바와 같이, 영가철을 이용하여 30분간 환원반응으로 색도를 제거한 후 과산화수소를 주입한 경우는 52%의 TOC 제거효율을 나타내었고, 영가철과 과산화수소를 동시에 주입한 경우는 39%의 TOC 제거효율을 나타내었다.

따라서, 본 발명의 비교예에 따르면, 아조계 염료폐수 중의 유기물의 제거는, 영가철의 환원반응으로 색도를 제거한 후 과산화수소를 주입하는 것이 바람직하다.

본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시예 및 비교예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

발명의 효과

본 발명에 따른 영가철을 이용한 아조계 염료폐수 처리방법은 소량의 영가철 및 과산화수소를 이용하기 때문에 처리비용을 절감할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명에 따른 영가철을 이용한 아조계 염료폐수 처리방법은 반응초기 pH, 영가철 주입량, 과산화수소 주입량 및 영가철과 과산화수소의 주입시기를 최적의 조건으로 제어함으로써, 아조계 염료폐수의 색도 및 유기물을 효과적으로 제거할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 영가철과 orange II 용액의 반응시간에 따른 흡광도 곡선을 나타내는 그래프,

도 2는 본 발명의 비교예에 따른 orange II 용액의 반응초기 pH에 따른 색도제거효율을 나타내는 그래프,

도 3은 본 발명의 비교예에 따른 영가철의 주입량에 따른 색도제거효율을 나타내는 그래프,

도 4는 본 발명의 비교예에 따른 과산화수소의 주입량에 따른 유기물의 제거효율을 나타내는 그래프,

도 5는 본 발명의 비교예에 따른 영가철과 과산화수소의 주입시기에 따른 유기물의 제거효율을 나타내는 그래프.

<도면의 주요 부분에 대한 설명>

110: 아조기의 흡광도 피크

111: 반응시간에 따른 아조기 흡광도 피크의 변화

120: 벤젠고리의 흡광도 피크

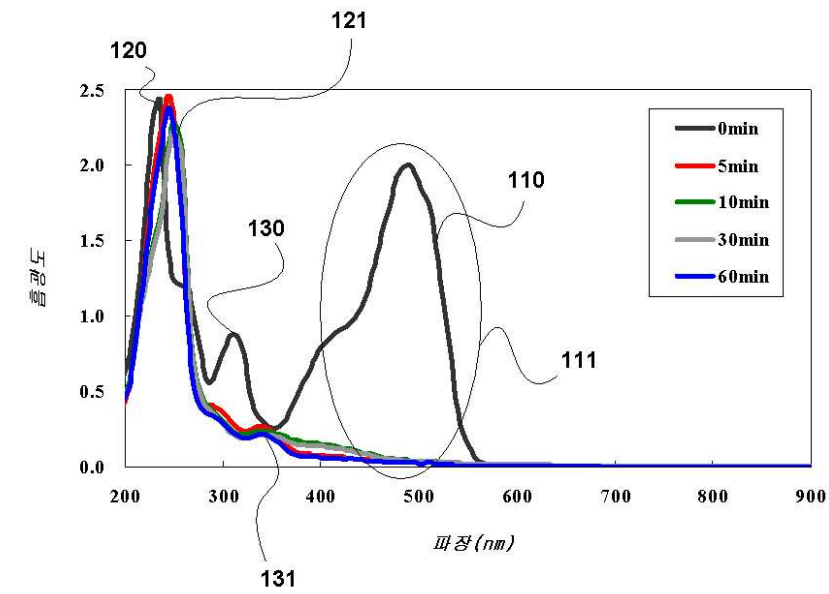
121: 이동된 벤젠고리의 흡광도 피크

130: 나프탈렌고리의 흡광도 피크

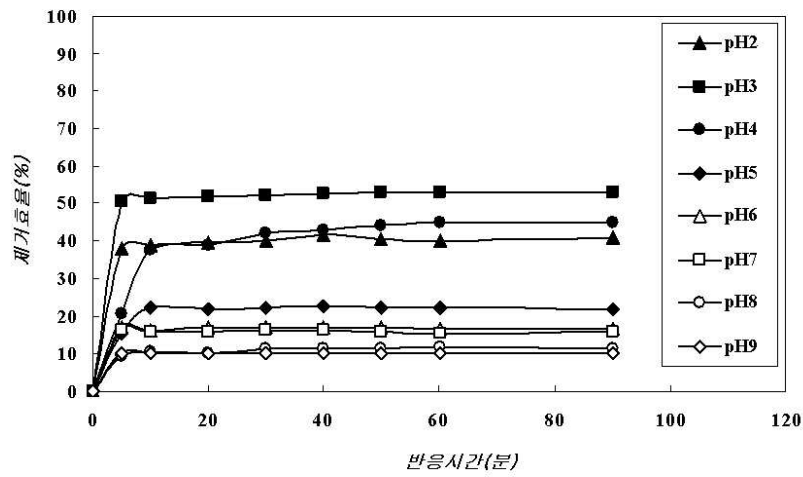
131: 이동된 나프탈렌고리의 흡광도 피크

도면

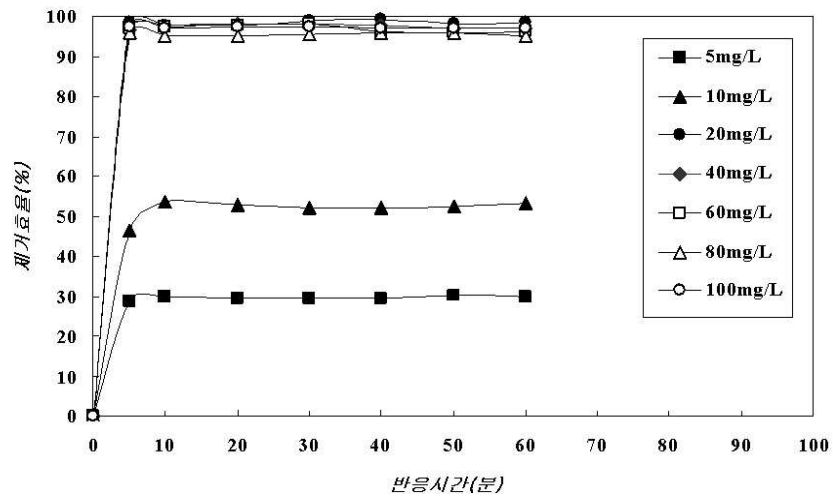
도면1



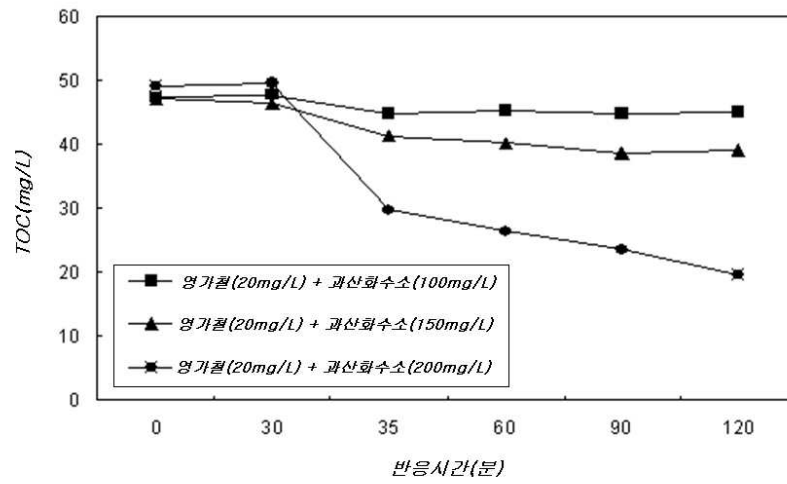
도면2



도면3



도면4



도면5

