



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094862
(43) 공개일자 2017년08월22일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C02F 1/22</i> (2006.01) <i>C02F 1/58</i> (2006.01)
 <i>C02F 1/62</i> (2006.01) <i>C02F 1/66</i> (2006.01)
 <i>C02F 101/22</i> (2006.01) <i>C02F 101/34</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C02F 1/22</i> (2013.01)
 <i>C02F 1/58</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0016108
 (22) 출원일자 2016년02월12일
 심사청구일자 2016년02월12일</p> | <p>(71) 출원인
 한림대학교 산학협력단
 강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)</p> <p>(72) 발명자
 김정원
 강원도 춘천시 칠전서길 45 부영아파트 103동 1102호
 주진중
 강원도 춘천시 교동길 9 (교동)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 강성혜</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 6 항

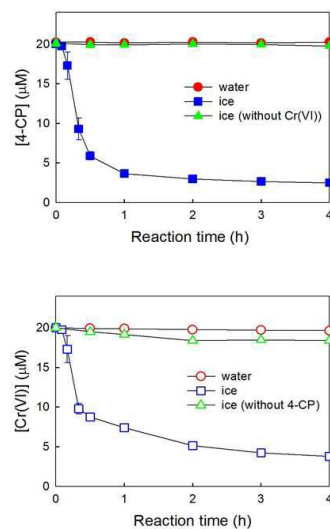
(54) 발명의 명칭 **냉각을 이용한 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거 방법**

(57) 요약

과제 : 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 간단하고 효과적으로 동시에 제거하는 방법을 제공하는 것.

해결수단 : 본 발명은 6가 크롬 및 페놀계 오염물질 용액을 준비하는 단계; 상기 용액을 혼합하는 단계; 상기 혼합한 용액에 pH 조절제를 투입하는 단계; 상기 pH 조절제가 투입된 용액을 냉각하는 단계;를 포함하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법으로 공정이 간단하고 6가 크롬과 페놀계 오염물질이 효과적으로 동시에 제거됨을 확인하였다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/62 (2013.01)

C02F 1/66 (2013.01)

C02F 2101/22 (2013.01)

C02F 2101/345 (2013.01)

C02F 2209/06 (2013.01)

(72) 발명자

김기태

인천광역시 남동구 호구포로 803 롯데캐슬골드아파트 2110동 1901호

김재성

서울특별시 강북구 도봉로 53길 24-4 (미아동)

윤호일

서울특별시 양천구 목동서로 70 목동2단지아파트 225동 1103호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PP16010

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술원 부설 극지연구소

연구사업명 위탁연구사업

연구과제명 서남극 환경에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

6가 크롬이 함유된 용액 및 페놀계 오염물질이 함유된 용액을 각각 준비하는 단계;

상기 두 용액을 혼합하여 6가 크롬과 페놀계 오염물질이 동시에 함유된 용액을 준비하는 단계;

상기 6가 크롬과 페놀계 오염물질이 동시에 함유된 용액에 pH 조절제를 투입하여 pH를 5 미만으로 조절하는 단계; 및

상기 pH 조절된 용액을 냉각하는 단계;를 포함하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법.

청구항 2

6가 크롬과 페놀계 오염물질이 동시에 함유된 용액을 준비하는 단계;

상기 용액에 pH 조절제를 투입하여 pH를 5 미만으로 조절하는 단계; 및

상기 pH 조절된 용액을 냉각하는 단계;를 포함하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 페놀계 오염물질은 4-클로로페놀인 것을 특징으로 하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 6가 크롬과 페놀계 오염물질이 동시에 함유된 용액에서 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 농도비가 0.25:1 ~ 4:1 범위인 것을 특징으로 하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 pH 조절제는 과염소산 (HClO_4)과 수산화나트륨 (NaOH)인 것을 특징으로 하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 냉각 온도는 -10°C ~ -30°C 인 것을 특징으로 하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 냉각을 이용한 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중금속에 의한 수질이나 토양의 오염이 날로 심각해지고 있다. 그중 6가 크롬은 도금, 합금, 목재 방부제, 가죽의 무두질 등에 고농도로 쓰이고, 뿐만 아니라, 지하수, 토양, 오폐수 등 자연계에도 널리 분포하고 있다. 6가 크롬은 3가 크롬에 비해 독성이 강하고, 이동성이 좋으며, 흡착을 통한 제거가 힘들기 때문에, 6가 크롬을 3가로 환원시킨 후 흡착제를 이용하여 제거하는 방법이 바람직하다.

[0003] 또한, 최근 환경을 오염시키는 물질 중 페놀계 오염물질은 가장 흔한 오염물질 중 하나이고, 매우 낮은 농도에 서도 환경에 강한 독성을 나타내기 때문에 이를 처리하는 방법의 개발이 중요하다.

[0004] 일반적으로 화학물질 간의 산화, 환원 반응은 온도가 낮을수록 느려지나, 일부 화학물질 간의 산화, 환원 반응은 어는 온도 이하에서 그 반응 속도가 빨라진다. 이는 용액이 어는 과정에서 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 화학물질들이 농축되게 되고 (동결농축효과), 화학물질의 농도 증가를 야기함으로써 화학물질간의 산화, 환원 반응 속도를 향상시킬 수 있기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하고 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 효율적으로 제거하는 방법을 제공하는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거할 수 있는 효과적인 방법을 확립하여 본 발명을 완성하였다.

[0008] 본 발명은

[0009] a) 6가 크롬이 함유된 용액 및 페놀계 오염물질이 함유된 용액을 준비하는 단계;

[0010] b) 상기 두 용액을 혼합하는 단계;

[0011] c) 상기 혼합한 용액에 pH 조절제를 투입하여 초기 pH를 5 미만으로 조절하는 단계; 및

[0012] d) 상기 pH 조절된 용액을 냉각하는 단계;를 포함하는 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 동시에 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0013] 만일 동일한 용액 내에 6가 크롬과 페놀계 오염물질이 모두 함유되어 있다면 위 방법에서 6가 크롬 함유 용액 및 페놀계 오염물질 함유 용액을 준비 및 혼합하는 단계는 생략할 수 있다.

[0014] 상기 6가 크롬과 페놀계 오염물질을 혼합한 용액에서 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 농도에 제한은 없으나, 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 농도비가 0.25:1 ~ 4:1 범위의 혼합 용액인 것이 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거에 효율적이다.

[0015] 또한, 본 발명의 상기 pH 조절제는 산 또는 염기이면 특별한 제한은 없다. 본 발명의 실시예에서는 과염소산 (HClO_4) 및/또는 수산화나트륨 (NaOH)을 사용하여 pH를 조절하였다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 냉각 온도가 0°C 이하인 것을 특징으로 하며, 본 발명의 실시예에서는 -10°C 내지 -30°C 로 설정하였다.

[0018] 본 발명의 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거 방법을 좀 더 자세히 설명하면, 먼저 6가 크롬이 포함된 용액과 페놀계 오염물질이 포함된 용액을 준비하여 혼합한다.

[0019] 혼합한 용액에 pH 조절제를 투입하여 혼합 용액의 초기 pH를 설정한다. 이때 pH 조절제는 과염소산 (HClO_4) 및/또는 수산화나트륨 (NaOH)인 것을 특징으로 하고, 초기 pH는 5 미만으로 한다. 바람직하게는 pH 2 내지 pH 4이다. 용액의 초기 pH를 5 미만으로 조절하였을 때 6가 크롬의 환원 및 페놀계 오염물질의 분해가 일어나며, pH 2 내지 pH 4 범위에서 좀 더 효과적인 분해가 일어난다.

[0020] 다음으로, 상기 pH 조절제가 투입된 용액을 냉각한다. 냉각 온도는 0°C 이하로 한다. 바람직하게는 -10°C 내지 -30°C 이다. 상기 범위를 만족하는 경우 용액이 동결하게 되면서 6가 크롬의 환원 및 페놀계 오염물질의 분해가 효과적으로 일어날 수 있게 된다. 상기 pH 조절제가 투입된 용액을 냉각하게 되면 상기 용액이 얼게 된다. 상기 용액이 얼 때 6가 크롬, 페놀계 오염물질 및 수소 이온이 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 농축되게 된다. 따라서, 준-액체층에 존재하는 6가 크롬, 페놀계 오염물질 및 수소 이온의 농도가 증가하게 된다. 이와 같이 냉각 단계에 의해 준-액체층에 6가 크롬, 페놀계 오염물질 및 수소 이온이 농축될 경우 6가 크롬의 환원 및 페놀계 오염물질의 분해 반응이 효과적으로 일어날 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거 방법을 이용하는 경우, 6가 크롬의 환원과 페놀계 오염물질의 분해가 간단하고 효과적이다.

[0022] 또한, 본 발명의 방법을 이용하면, 6가 크롬과 페놀계 오염물질 두 가지를 동시에 제거할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거 방법은 6가 크롬 및 페놀계 오염물질을 포함하는 지하수, 오폐수, 토양 등의 정화에 광범위하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 냉각을 통한 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해에 관한 것이다. 실험조건: [4-클로로페놀] = $20\ \mu\text{M}$, [6가 크롬] = $20\ \mu\text{M}$, 초기 pH = 3.5, 얼음상 반응 = -20°C 에서 반응, 액상 반응 = 상온 (약 25°C)에서 반응.

도 2는 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 초기 주입 농도에 따른 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해에 관한 것이다. 실험조건: (a) [4-클로로페놀] = $20\ \mu\text{M}$, 초기 pH = 3.5, -20°C 에서 반응, (b) [6가 크롬] = $20\ \mu\text{M}$, 초기 pH = 3.5, -20°C 에서 반응.

도 3은 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 초기 pH에 따른 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해에 관한 것이다. 실험조건: [4-클로로페놀] = $20\ \mu\text{M}$, [6가 크롬] = $20\ \mu\text{M}$, -20°C 에서 반응.

도 4는 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 냉각 온도에 따른 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해에 관한 것이다. 실험조건: [4-클로로페놀] = $20\ \mu\text{M}$, [6가 크롬] = $20\ \mu\text{M}$, 초기 pH = 3.5.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명 범위가 실시예의 기재에 의해 제한되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0027] 재료 및 화학약품

[0028] 중크롬산나트륨 (Sodium dichromate dehydrate, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cr(VI), Aldrich), 4-클로로페놀 (4-chlorophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$, 4-CP, Aldrich), 아세톤 (Acetone, CH_3COCH_3 , Kanto), 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4 , Kanto), 디페닐카바자이드 (1,5-diphenylcarbazide, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$, DPC, Aldrich)를 사용하였다. 이온이 제거된 초고순수 (18.3 MΩCM)가 사용되었고, 이는 Human-Power I+ 초고순수 제조장치 (Human corporation)에 의해 제조되었다.

[0030] 실험 방법

[0031] 6가 크롬과 4-클로로페놀의 농도는 보통 $20\ \mu\text{M}$ 을 사용하였다. 6가 크롬과 4-클로로페놀을 혼합하고 과염소산

(HClO₄)과 수산화나트륨 (NaOH)으로 초기 pH를 설정하였다. 이 혼합된 용액을 코니칼 튜브 (15mL)에 주입하고 저온 항온 순환 수조에 고정시켜 설정한 온도 (보통 -20℃)로 냉각시켰다. 반응의 시작점 (time zero)은 코니칼 튜브를 저온 항온 순환 수조에 넣은 순간으로 하였다. 반응이 끝난 후 동결된 시료는 미온수 (35℃)에 넣어 녹였다. 액상에서의 반응은 같은 방법으로 코니칼 튜브에 주입하고 실온 (약 25℃)에서 수행하였다.

[0033] **6가 크롬의 농도 분석**

[0034] 6가 크롬의 농도는 디페닐카바자이드 (DPC; Diphenylcarbazide) 방법을 이용하여 분석하였다. 자외선-가시광선 분광광도계 (UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 540nm에서 흡광도를 측정하여 6가 크롬의 농도를 산정하였다.

[0036] **4-클로로페놀의 농도 분석**

[0037] 4-클로로페놀의 농도는 고속 액체크로마토그래피 (HPLC; high performance liquid chromatography, Agilent 1120)를 이용하여 분석하였다. 이때 자외선-가시광선 검출기(UV-visible detector)가 사용되었으며, 228nm에서의 흡광도를 측정하여 농도를 산정하였다. 컬럼은 ZORBAX 300SB C-18 컬럼 (4.6mm ×150mm)을 이용하였으며, 용리액은 0.1% 인산용액 (phosphoric acid solution)과 아세토나이트릴 (acetonitrile)을 80:20의 부피비로 사용하였다.

[0039] **결과 1 : 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 냉각을 통한 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해**

[0040] 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액을 코니칼 튜브에 넣고 상온 (약 25℃)에서 반응시키거나 -20℃로 냉각하여 반응을 진행한 결과는 도 1과 같다. 6가 크롬과 4-클로로페놀의 혼합 용액을 냉각했을 경우, 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 일어난 것을 확인할 수 있다. 하지만, 혼합 용액을 냉각하지 않거나, 각 물질만을 냉각한 경우에는 제거 반응이 일어나지 않았다. 6가 크롬과 4-클로로페놀의 혼합 용액을 냉각하게 되면 용액이 얼게 된다. 상기 용액이 얼면, 6가 크롬, 4-클로로페놀 및 수소이온이 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 농축되게 된다. 따라서 준-액체층에 존재하는 6가 크롬과 4-클로로페놀의 농도가 증가하고, 수소이온의 농도 또한 증가하여 pH가 감소하게 된다. 이와 같이 냉각에 의해 준-액체층에 6가 크롬, 4-클로로페놀 및 수소이온이 농축되는 경우 4-클로로페놀로부터 6가 크롬으로 전자가 원활히 전달됨으로써 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해 반응이 효과적으로 일어날 수 있다.

[0041]

[0042] **결과 2 : 6가 크롬과 4-클로로페놀의 초기 주입 농도에 따른 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해**

[0043] 6가 크롬과 4-클로로페놀의 초기 주입 농도에 따른 6가 크롬이 환원된 양과 4-클로로페놀이 분해된 양을 나타낸 결과는 도 2와 같다. 4-클로로페놀의 농도가 일정할 때 6가 크롬의 초기 주입 농도를 증가시키면 따라 4-클로로페놀의 분해량이 증가하였고 6가 크롬이 환원된 양 또한 증가하였다. 뿐만 아니라, 6가 크롬의 농도가 일정할 때 4-클로로페놀의 초기 주입 농도를 증가시키면 따라 환원된 6가 크롬의 양이 증가하였고, 분해된 4-클로로페놀의 양 또한 증가하였다. 따라서, 4-클로로페놀이 분해된 양과 6가 크롬이 환원된 양은 이들의 초기 농도가 높아질수록 커진다는 것을 알 수 있다.

[0045] **결과 3 : 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 초기 pH에 따른 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해**

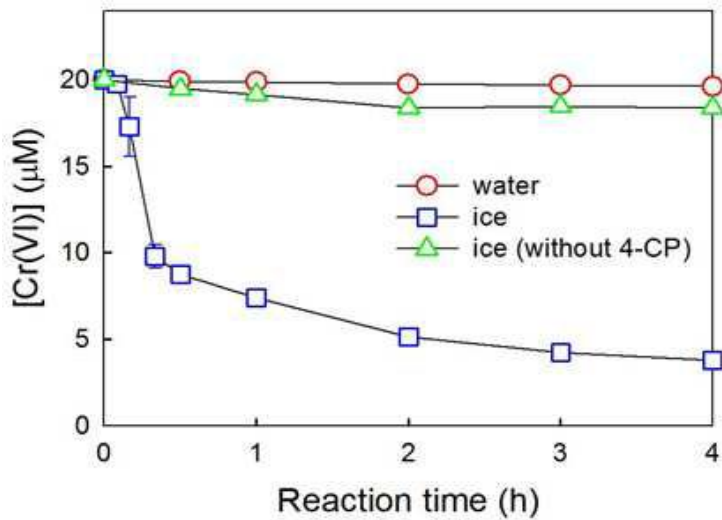
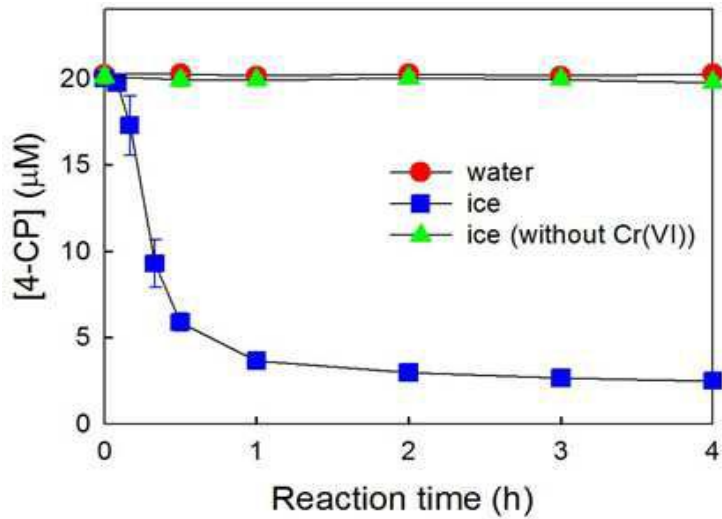
[0046] 6가 크롬과 4-클로로페놀 혼합 용액의 초기 pH에 따른 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해를 나타낸 결과는 도 3과 같다. 혼합 용액의 초기 pH를 5 미만으로 조절하였을 때 효과적으로 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 초기 pH를 낮게 조절할수록 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 더욱 효과적임을 알 수 있다.

[0048] **결과 4 : 냉각 온도에 따른 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해**

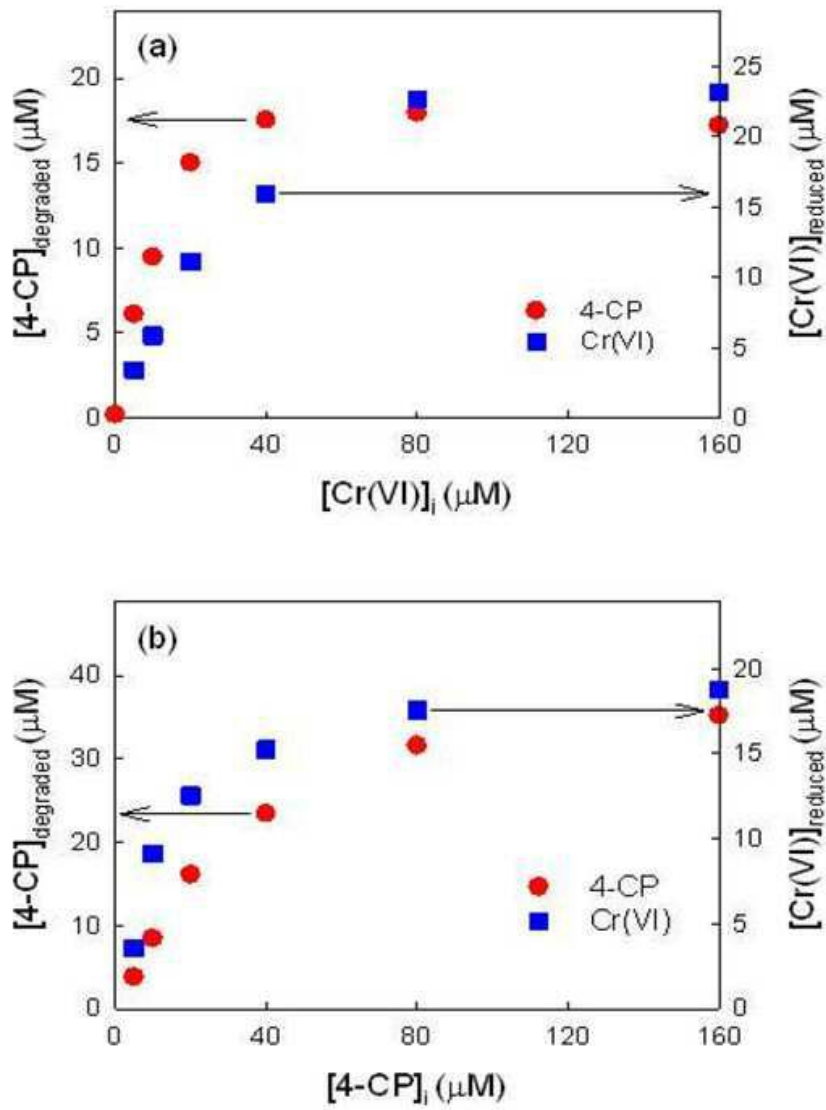
[0049] 냉각 온도에 따른 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해를 나타낸 결과는 도 4와 같다. 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해는 실험 조건인 -10°C 내지 -30°C 에서 모두 효과적으로 진행되었다. 특히 온도가 낮을수록 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 진행되었다.

도면

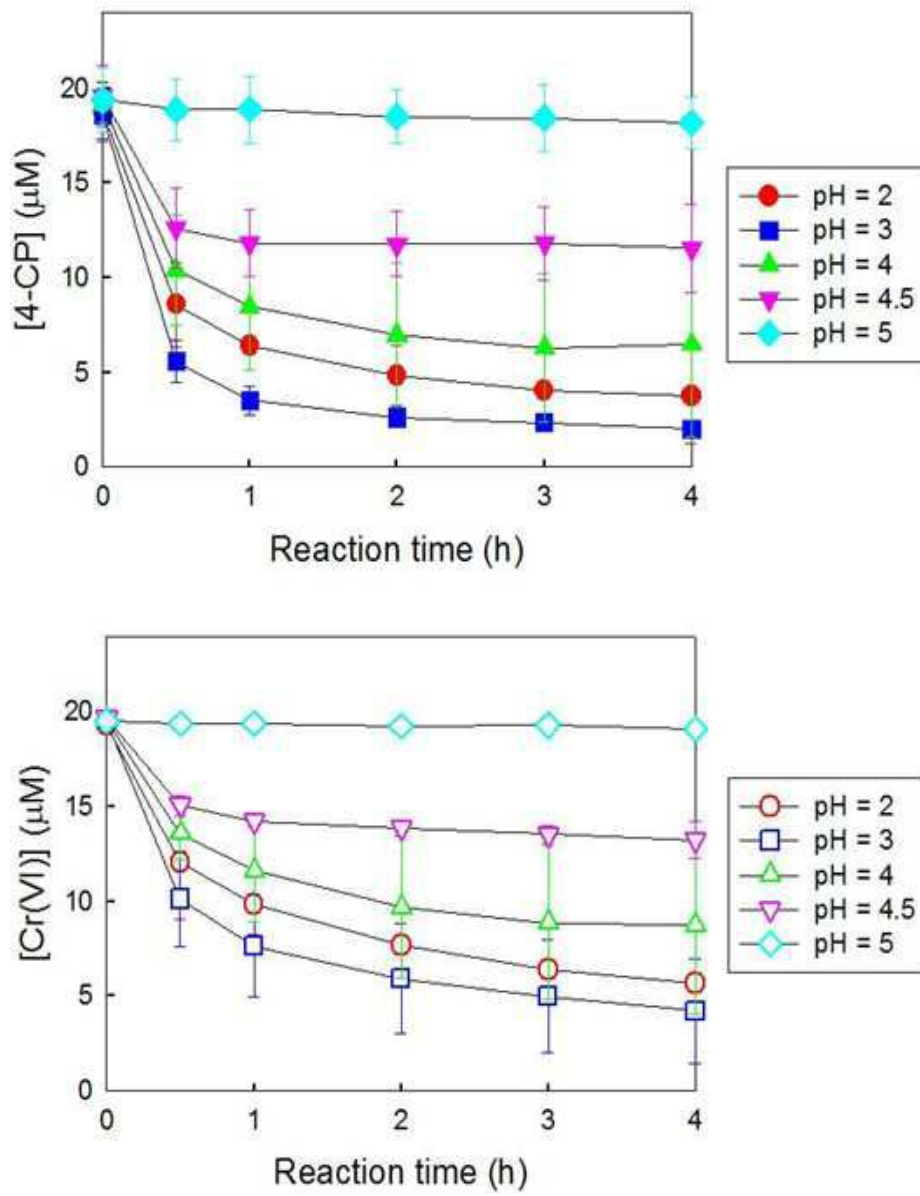
도면1



도면2



도면3



도면4

