(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월17일
(11) 등록번호 10-2229027
(24) 등록일자 2021년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2018.01) *B01J 20/02* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
B09C 1/00 (2020.01) *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 101/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0131907
(22) 출원일자 2019년10월23일
심사청구일자 2019년10월23일
(56) 선행기술조사문헌
CN105692852 A*
KR101811340 B1*
KR1020190099808 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김진효
경상남도 진주시 석갑로 45, 102동 604호(평거동, 들말흥한아파트)
이득영
경상남도 함안군 칠원읍 예곡2길 91-10
(74) 대리인
최규환

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **철 결합형 바이오차를 이용한 PFSA 화합물의 정화 방법**

(57) 요 약

본 발명은 철 결합형 바이오차를 이용한 PFSA 화합물의 정화 방법에 관한 것으로, 본 발명의 Fe^{3+} 결합형 바이오차는 농림부산물인 왕겨를 이용할 뿐만 아니라, 토양 또는 수질 중에 함유되어 있는 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물을 효과적으로 흡착 제거할 수 있어, 환경적·경제적 측면에서 활용가치가 매우 높다. 따라서 본 발명의 왕겨 유래의 Fe^{3+} 결합형 바이오차는 친환경적인 정화물질로서 작물 및 식품으로 PFSA 화합물의 흡수이행을 억제하는데 효과적으로 이용될 수 있다.

(52) CPC특허분류
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/32 (2013.01)
B09C 1/00 (2013.01)
C02F 1/288 (2013.01)
C02F 2101/36 (2013.01)
C02F 2101/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1395054151(세부과제번호: PJ013321022019)
부처명 농촌진흥청
과제관리(전문)기관명 농촌진흥청
연구사업명 친환경안전농축산물생산기술(R&D)
연구과제명 과불화합물의 경작지내 불용화 기술 연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

바이오매스를 300~500℃에서 4~48시간 동안 열분해시킨 후 3가철 수용액에 침전시켜 Fe^{3+} 결합형 바이오차를 생성하는 단계를 포함하는 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 Fe^{3+} 결합형 바이오차의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바이오매스는 농림부산물인 것을 특징으로 하는 PFSA 화합물의 흡착제거용 Fe^{3+} 결합형 바이오차의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제3항의 제조 방법으로 제조된 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 Fe^{3+} 결합형 바이오차.

청구항 6

제5항의 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 Fe^{3+} 결합형 바이오차를 유효성분으로 함유하는 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물 정화용 조성물.

청구항 7

제5항의 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 Fe^{3+} 결합형 바이오차를 PFSA 화합물로 오염된 토양 또는 물에 처리하는 단계를 포함하는 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물을 정화하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 철 결합형 바이오차를 이용한 PFSA 화합물의 정화 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] PFAAs(Perfluoroalkyl acids)는 최근 잔류성 유기오염물질(POPs, Persistent Organic Pollutants)로 규정되어 수계 및 토양 환경에서 잔류 모니터링과 식품 중 모니터링을 강화하고 있으나, 국내 전자산업에서 PFAAs의 사용은 예외적으로 계속되고 있다. PFAAs에는 PFCA(Perfluorocarboxylic acid)와 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 2가지로 분류할 수 있으며, PFSA에는 대표적으로 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)가 있다. PFSA는 열에 매우 안정하며 산과 염기, 산화제 및 환원제에도 안정하기 때문에 가수분해, 광분해, 생물에 의한 분해나 대사 등이 일어나지 않는 것으로 알려져 있으며, 탄소와 불소의 강한 공유결합을 가지므로 그 지속성 및 환경 내 잔류성이 매우 강하다. 특히 PFOS는 일반적인 환경 조건에서 가수분해나 광분해 또는 생물분해가 전혀 일어나지 않으므로, 환경 내로 유입된 이들 물질은 동·식물 내에 축적될 수 있다. 이러한 지속성 및 생물 농축 등으로 인해 PFSA는 육상동물 및 수생동물에 해로운 영향을 줄 수 있는 결과를 제시하였으며, 특히 PFOS는 먹이사슬에서 상위단계에 있는 생물에서 농축현상이 처음으로 보고되었으며, 이 후에 음식물에 의한 인체노출, 음용수

및 실내먼지에 의한 노출현상도 보고되었다. 최근 베트남 등 개발도상국의 전자제품 제조 밀집지역에서는 지하수계 및 하천수에서 ppb(part per billion) 수준의 높은 잔류가 확인되었고, 스웨덴 등 유럽국가에서는 과거 사용한 PFAAs의 잔류 정화를 위한 다양한 시도가 진행되고 있으나, 물리화학적으로 난분해성이며 장거리 이동성과 생물농축성을 갖는 POPs 물질의 특성상 오염제거가 어려운 실정이다.

[0003] 지금까지 이러한 유기 및 무기 오염물질 제거를 위한 기술이 개발되어 왔으며 국내 및 국외의 많은 연구자들에 의해 오염물질 제거를 위한 흡착기술에 관한 연구들이 이루어지고 있다. 오염물질 제거를 위한 흡착기술의 경우, 흡착제로 활성탄이 널리 활용되고 있으며, 활성탄은 흡착용량이 크고 흡착속도가 빨라 흡착제로서 효과적이라 보고되어 있다. 그러나 활성탄은 700℃ 이상의 열분해 조건에서 생산되어 에너지 소모가 크며 이때 물리화학적 활성화 과정을 수반하므로 생산단가가 높아 이를 대체할 수 있는 경제적인 소재의 개발이 필요하다.

[0004] 바이오차(Biochar)는 저온열화 조건에서 생산되어 중간 내지 높은 표면적을 갖는 구조화된 탄소기질로 활성탄과 유사하게 오염물질의 흡착제로서 작용하게 한다. 또한 바이오차는 많은 종류의 원료로부터 제조할 수 있기 때문에, 그와 같은 자원의 수집과 이용은 환경 시스템에 부가적인 이익이 된다. 최근에는 바이오차의 수질 중 TCE(Trichloroethylene) 흡착제거, 토양 중 납(Pb)과 아트라진(Atrazine)의 동시제거, 토양 및 수질 중 납, 카드뮴(Cd), 니켈(Ni) 등의 중금속 흡착제 등의 유기 및 무기 오염물질 정화에 대한 연구들이 활발하게 보고되고 있다.

[0005] 한편, 한국공개특허 제2019-0102896호에는 '중금속 제거용 마그네틱 바이오차 제조방법, 이에 따라 제조된 중금속 제거용 바이오차 및 이를 포함하는 중금속 제거용 흡착제'에 대해 개시하고 있으며, 한국공개특허 제2017-0096895호에는 '바이오차를 이용한 염색폐수의 정화방법'에 대해 개시하고 있다. 하지만, 본 발명의 '철 결합형 바이오차를 이용한 PFSA 화합물의 정화 방법'에 대해서는 아직까지 개시된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명자들은 왕겨에 저온열화(400℃) 과정을 처리한 후 철 수용액에 침전시켜 철(Fe^{3+} 또는 Fe^{2+}) 결합형 바이오차를 제조하였으며, 상기 바이오차를 PFOA(Perfluorooctanoic acid) 또는 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)로 오염된 오염수에 처리하여 이의 흡착능 및 탈착능을 확인하였을 때, 철 비결합형 바이오차 및 Fe^{2+} 결합형 바이오차에 비해 Fe^{3+} 결합형 바이오차에서 PFOS에 대한 흡착능 및 부동화능이 모두 현저하게 증가된 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 바이오매스를 200~800℃에서 6~10시간 동안 열분해시킨 후 철 수용액에 침전시켜 철 결합형 바이오차를 생성하는 단계를 포함하는 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차를 유효성분으로 함유하는 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물 정화용 조성물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차를 PFSA 화합물로 오염된 토양 또는 물에 처리하는 단계를 포함하는 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물을 정화하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 Fe^{3+} 결합형 바이오차는 농림부산물인 왕겨를 이용할 뿐만 아니라, 토양 또는 수질 중에 함유되어 있는 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물을 효과적으로 흡착 제거할 수 있어, 환경적·경제적 측면에서 활용가치가 매우 높다. 따라서 본 발명의 왕겨 유래의 Fe^{3+} 결합형 바이오차는 친환경적인 정화물질로서 작물 및 식품으로 PFSA 화합물의 흡수이행을 억제하는데 효과적으로 이용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 바이오매스를 200~800℃에서 4~48시간 동안 열분해시킨 후 철 수용액에 침전시켜 철 결합형 바이오차를 생성하는 단계를 포함하는 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차의 제조 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 구현 예에 따른 제조 방법에서, 상기 바이오매스의 열분해 조건은 200~800℃에서 4~48시간 동안 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 300~500℃에서 6~10시간 동안 수행될 수 있으며, 더더욱 바람직하게는 400℃에서 8시간 동안 수행될 수 있는데, 상기 방법으로 열분해시켜 바이오차를 제조하는 것이 효과적으로 바이오매스를 탄화시킬 뿐만 아니라, 토양 또는 수질 중에 함유되어 있는 PFSA 화합물을 효과적으로 흡착 제거할 수 있다. 바이오매스를 4시간 미만으로 열분해시킬 경우에는 PFSA 화합물에 대한 흡착 제거 효과가 미비할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 바이오매스는 식물 유래 바이오매스일 수 있고, 바람직하게는 농림부산물일 수 있고, 더욱 바람직하게는 왕겨일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0015] 또한, 상기 철 결합형 바이오차는 바람직하게는 Fe^{3+} 결합형 바이오차일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 PFSA 화합물은 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0017] 본 발명은 또한, 상기 제조 방법으로 제조된 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차를 제공한다.

[0018] 본 발명의 철 결합형 바이오차는 왕겨 유래의 Fe^{3+} 결합형 바이오차로, PFSA 화합물에 대한 흡착능 및 부동화능이 우수한 것이 특징이다.

[0019] 또한, 상기 PFSA 화합물은 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0020] 본 발명은 또한, 상기 PFSA(Perfluoroalkane sulfonic acid) 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차를 유효성분으로 함유하는 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물 정화용 조성물을 제공한다

[0021] 본 발명의 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물 정화용 조성물에서, 상기 철 결합형 바이오차는 왕겨 유래의 Fe^{3+} 결합형 바이오차일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0022] 또한, 상기 PFSA 화합물은 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 PFSA 화합물의 흡착제거용 철 결합형 바이오차를 PFSA 화합물로 오염된 토양 또는 물에 처리하는 단계를 포함하는 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물을 정화하는 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 토양 또는 수질 중 PFSA 화합물을 정화하는 방법에서, 상기 철 결합형 바이오차는 왕겨 유래의 Fe^{3+} 결합형 바이오차일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 또한, 상기 PFSA 화합물은 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0026] 이하, 본 발명의 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0027] **제조예 1. 철 결합형 바이오차 제조**

[0028] 열처리 후에도 산소함량이 높은 왕겨를 원료로 사용하였으며, 이를 통하여 O/C(산소/탄소) 원소비를 높게 유지하여 열화 분해로 제조된 바이오차가 음이온성 기능기를 갖도록하였다. 열분해 유지온도를 400℃로 정하고, 유지시간을 4시간 또는 8시간으로 구분하여 각각 제조하였으며, 열분해된 바이오차는 0.2M $Fe(NO_3)_3$ 수용액에 5일간 침지 후 여과기로 걸러내고 증류수로 세척한 후 120℃에서 7일간 건조하여 최종적으로 Fe^{3+} 결합형 바이오차를 제조하였고, Fe^{2+} 결합형 바이오차는 0.2M $FeCl_2$ 수용액에 침지하되 상기 동일한 방법으로 제조하였다.

[0029] **실시예 1. 철 결합형 바이오차의 과불소화합물 흡착능 확인**

[0030] 상기 제조예 1에서 제조된 철(Fe^{3+} 또는 Fe^{2+}) 결합형 바이오차를 대상으로 PFAA(Perfluoroalkyl acid)인

PFOA(Perfluorooctanoic acid) 및 PFOS(Perfluorooctanesulfonic acid)에 대한 흡착능을 확인하기 위해, 1ppm의 PFOA 및 PFOS로 오염된 각 수용액(200mL)에 철 결합형 바이오차 50mg을 넣어 5일간 150rpm으로 교반하였다. 이후에, 철 결합형 바이오차를 회수한 후 결합된 PFOA 및 PFOS 농도를 분석하여 흡착율을 확인하였다. 그 결과, 하기 표 1에 개시한 바와 같이 PFOA의 경우에 열분해 과정을 4시간 보다 8시간 수행하였을 때 바이오차의 흡착율이 증가하였으나, 철(Fe^{3+} 또는 Fe^{2+}) 결합으로 인한 바이오차의 현저한 흡착효과는 찾아볼 수 없었다. 반면에, PFOS의 경우에는 열분해 시간, 철 결합 유무 그리고 철 결합형 바이오차 종류 차이에 따라 흡착율 효과에 현저한 차이가 있었으며, 특히 Fe^{3+} 결합형 바이오차는 철 비결합형 바이오차 및 Fe^{2+} 결합형 바이오차에 비해 PFOS에 대한 흡착율이 현저하게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 왕겨를 400℃에서 8시간 동안 열분해시켜 제조한 Fe^{2+} 결합형 바이오차는 철 비결합형 바이오차에 비해 흡착율이 오히려 더 감소된 것을 확인할 수 있었다.

표 1

[0031] 제조 조건에 따른 바이오차의 PFOA 및 PFOS 흡착율

열화 조건 및 철 결합 유무	흡착율 [흡착율=(1-(평형농도/초기농도))]	
	PFOA	PFOS
400℃-4h	5.2%	0.4%
400℃-4h + Fe^{3+}	9.4%	28.5%
400℃-8h	45.3%	43.8%
400℃-8h + Fe^{3+}	43.2%	**64.3%**
400℃-8h + Fe^{2+}	44.8%	38.7%

[0032] **실시예 2. 철 결합형 바이오차의 과불소화합물 탈착능 확인**

[0033] 1ppm의 PFOA 및 PFOS로 오염된 각 수용액(1L)에 철 결합형 바이오차(3g)를 침지시킨 후 150rpm으로 2주간 교반한 후, 여과지로 PFOA 및 PFOS가 흡착된 바이오차를 걸러낸 후 증류수로 3회 세척하고, 120℃에서 7일간 건조하여 수분을 제거하였다. 이후에, 수분을 제거한 바이오차(100mg)를 증류수 100mL에 넣어 5일간 150rpm에서 교반하여 탈착된 PFOA 및 PFOS 농도를 분석하여 탈착능(부동화능)을 확인하였다. 그 결과, 왕겨를 400℃에서 8시간 동안 열분해시켜 제조한 Fe^{3+} 결합형 바이오차는 철 비결합형 바이오차에 비해 PFOS 탈착능이 20배 가량 낮았으며, Fe^{3+} 결합형 바이오차는 탈착능이 없는 것을 확인할 수 있었다(표 2).

표 2

[0034] 제조 조건에 따른 바이오차의 PFOA 및 PFOS 탈착능

열화 조건 및 철 결합 유무	평형농도 (ug/L)	
	PFOA	PFOS
400℃-8h	12.5	10.8
400℃-8h + Fe^{3+}	18.4	**0.34**
400℃-8h + Fe^{2+}	15.4	12.2