



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월17일
(11) 등록번호 10-1473924
(24) 등록일자 2014년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/34 (2006.01) B01J 37/36 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) C01G 45/02 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0065630
(22) 출원일자 2014년05월30일
심사청구일자 2014년05월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR101386599 B1*
KR1020090123415 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스
내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
고석오
경기도 성남시 분당구 내정로166번길 42, 118동
1201호 (수내동, 파크타운삼익아파트)
강석태
경기도 용인시 기흥구 예현로 15, 107동 302호 (서천동, 서그내마을에스케이아파트)
김도균
경기도 수원시 영통구 청명북로 33, 439동 1501호 (영통동, 청명마을4단지아파트)
(74) 대리인
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이진홍

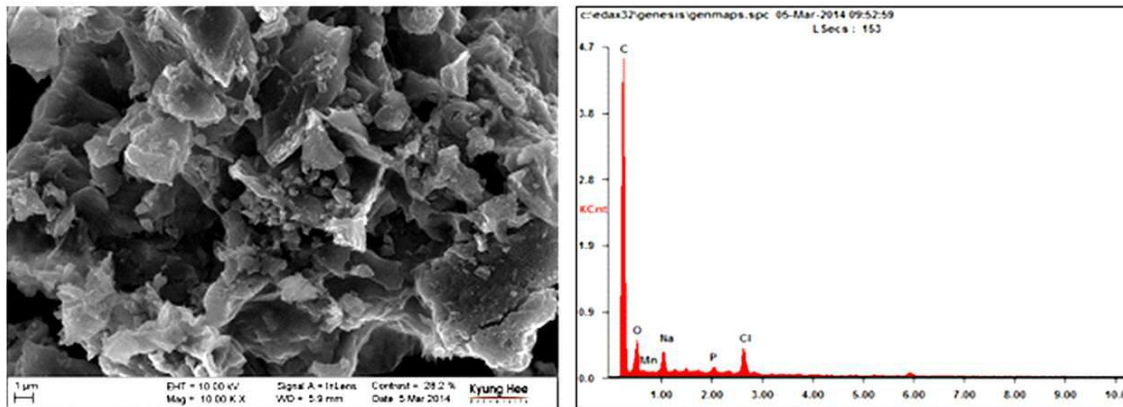
(54) 발명의 명칭 생물유래 망간산화물 나노입자와 활성탄의 융합 수처리제와 그의 제조방법, 그를 이용한 수처리 장치 및 지하수 현장처리 장치

(57) 요약

본 발명은 수처리제와 그의 제조방법, 그를 이용한 수처리 장치 및 지하수 현장처리 장치에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 활성탄 지지체; 및 상기 활성탄 지지체에 흡착되고 입자크기가 1,000 nm 이하이며, 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자;를 포함하는 수처리제와 그의 제조방법, 그를 이용한

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



수처리 장치 및 지하수 현장처리 장치에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 생물유래 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체를 사용하여 흡착 제거와 산화 제거를 동시에 달성할 수 있으므로, 물에 포함된 미량독성물질을 효율적으로 제거할 수 있고, 생물유래 망간산화물 나노입자를 활성탄 지지체에 고정시킴으로써 상기 생물유래 망간산화물 나노입자의 유실을 방지하여 실용화 공정에 적용할 수 있으며, 생물유래 망간산화물 나노입자를 친환경적으로 제조할 수 있으므로, 제조 공정에서의 오염물 발생을 최소화할 수 있고, 화학적으로 합성된 망간산화물 나노입자에 비해 오염물 제거 성능이 우수하며, 지지체로서 활성탄을 사용하여 종래의 지지체를 사용하는 경우보다 유기오염물의 제거성능이 특히 우수하다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485011497
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	환경융합신기술개발
연구과제명	미량독성물질 처리를 위한 Biogenic 나노금속촉매 고정화 신소재 실용화 개발
기 여 율	1/1
주관기관	경희대학교 산학협력단(국제)
연구기간	2013.06.01 ~ 2016.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

활성탄 지지체; 및

상기 활성탄 지지체에 흡착되고 입자크기가 1,000 nm 이하이며, 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자;를 포함하되,

상기 망간산화물 나노입자의 비표면적은, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 수처리제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 망간산화물 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 수처리제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 망간산화물 나노입자는 단독적으로 형성되거나, 또는 2 이상의 입자들이 응집되어 형성된 것을 특징으로 하는 수처리제.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 망간산화 박테리아는, *Bacillus* sp. strain SG1, *Leptothrix discophora* strain SS-1, *Pseudomonas putida* strain MnB1, *Pseudomonas putida* strain GB-1 및 *Bacillus* sp. WH4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상인 것을 특징으로 하는 수처리제.

청구항 6

(S1) 망간이온이 흡착된 활성탄 지지체, 망간산화 박테리아 및 배양액을 혼합하여 혼합액을 형성하는 단계; 및

(S2) 상기 혼합액을 상온 및 호기성 상태에 노출시켜, 상기 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용을 통해 상기 망간이온을 산화시킴으로써 입자크기가 1,000 nm 이하인 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체를 형성하는 단계;를 포함하되,

상기 망간산화물 나노입자의 비표면적은, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 수처리제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 망간산화 박테리아는, *Bacillus* sp. strain SG1, *Leptothrix discophora* strain SS-1, *Pseudomonas putida* strain MnB1, *Pseudomonas putida* strain GB-1 및 *Bacillus* sp. WH4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상인 것을 특징으로 하는 수처리제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (S1) 단계의 상기 혼합액의 수소이온농도는, pH 5.5 내지 8.5인 것을 특징으로 하는 수처리제의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 상온은, 22 내지 28 ℃인 것을 특징으로 하는 수처리제의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 호기성 상태는, 상기 혼합액 중의 산소농도가 1 내지 10 mg/l인 것을 특징으로 하는 수처리제의 제조방법.

청구항 11

반응조를 포함하는 수처리 장치로서,

상기 반응조는, 제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 수처리제가 충전된 수처리 장치.

청구항 12

투수성 반응벽체를 포함하는 지하수 현장처리 장치로서,

상기 투수성 반응벽체는, 제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 수처리제가 충전된 지하수 현장처리 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 생물유래 망간산화물 나노입자와 활성탄의 융합 수처리제와 그의 제조방법, 그를 이용한 수처리 장치 및 지하수 현장처리 장치에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 생물유래 망간산화물(Biogenic Manganese Oxide, BMO) 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체를 포함하여 수중의 미량독성물질 및 유기오염물의 제거능력이 뛰어난 수처리제와 그의 제조방법, 그를 이용한 수처리 장치 및 지하수 현장처리 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산업사회의 발전으로 하천수, 호소수 및 지하수 중에 각종 오염물들이 증가하고 있다. 이로 인해, 양질의 수자원 양이 감소하고 먹는 물 생산이 더욱 어려워졌으며, 이용 가능한 수자원이 감소하여 하수처리수 등을 재이용하여야 하는 필요성이 급격하게 증가하였다.

[0003] 특히, 최근에는 하천수, 호소수, 지하수 및 하수처리 유출수에 중금속, 의약품질 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs), 내분비계 장애물질 (endocrine disruption chemicals, EDCs) 등의 미량독성물질이 증가하여 양질의 먹는 물 생산과 물 재이용에 큰 위협이 되고 있다. 미량독성물질은 낮은 농도에서도 독성이 높으므로, 정수공정 및 물 재이용 공정에서 반드시 제거되어야 한다. 대표적인 중금속으로는 납, 카드뮴, 크롬 등이 있고, 대표적인 의약품질로는 이부프로펜 (ibuprofen), 아세트아미노펜 (acetaminophen), 옥시테트라사이클린 (oxytetracycline), 카페인 (caffeine) 등이 있으며, 대표적인 내분비계 장애물질로는 17 α -에티닐에스트라디올 (17 α -ethinylestradiol, EE2), 17 β -에스트라디올 (17 β -estradiol, E2), 에스트론 (estrone, E1), 비스페놀 A (bisphenol A, BPA) 등이 있다.

[0004] 미량독성물질은 다른 오염물질과는 달리, 일반적인 정수 공정 및 하폐수 처리공정에서 제거되지 않는다. 미량독성물질들을 제거하기 위해 응집 (coagulation), 흡착 (adsorption), 생물학적 처리 (biological treatment), 이온교환 (ion exchange), 분리막 (membranes), 고급산화 (Advanced oxidation processes, AOPs) 등의 공정이 시도되고 있다. 그러나, 이들은 낮은 효율, 높은 비용 및 2차 오염 발생 등의 문제로 인해 실용화에 제한이 따른다. 특히, 정수 공정 및 하폐수 처리공정에서는 활성탄이 주로 이용되고 있는데, 활성탄은 유기오염물 흡착능력이 우수한 편이나, 최대 흡착량 이상의 유기오염물이 흡착(포화)되면 더 이상 오염물의 흡착 제거가 불가능하다. 포화된 활성탄은 새로운 활성탄으로 교체하여야 한다. 포화된 활성탄은 재생할 수도 있으나, 재생에 에너지와 비용이 많이 소요되고, 2차오염이 발생하며, 재생 과정에서 일부가 소실되는 단점이 있다. 또한, 활성탄은 미량독성물질 흡착능력이 낮은 것으로 알려져 있다.

- [0005] 최근에는 미량독성물질 제거를 위해 금속산화물 나노입자가 주목을 받고 있다. 금속산화물 나노입자는 일반적으로 개별 입자크기가 100 nm 이하의 입자로, 철산화물, 철산화물 및 철수산화물, 티타늄산화물, 망간산화물 입자 등이 주로 연구되고 있다. 금속산화물 나노입자는 수중의 오염물 제거에 있어, 촉매, 흡착제, 이온교환 소재 등, 다양한 방법으로 적용이 시도되고 있는데, 특히 최근에는 유기오염물 산화/환원을 위한 불균일 촉매(heterogeneous catalyst) 또는 흡착제로 주목 받고 있다.
- [0006] 금속산화물 나노입자의 장점은 다음과 같다. 첫째, 비표면적이 크고, 표면에 반응활성점(reactive site)과 흡착점(adsorption site)이 풍부하여, 유기물 산화제거 성능과 중금속 흡착제거 성능이 매우 높다. 예를 들어, 철산화물 나노입자는, 기존에 난분해성 유기물 제거에 이용되던 펜톤(Fenton)산화 공정에 비해, 페놀(phenol) 제거 속도는 약 35배, 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 제거속도는 2 내지 4배 높다는 연구가 보고되었다(Zelmanov and Semiat, 2008). 또한, 마이크로 크기의 산화아연은 비소(As)를 흡착, 제거할 수 없으나, 나노 크기의 산화아연은 비소 흡착, 제거능이 우수한 것으로 보고되었다(Tiwari et al., 2008). 둘째, 비표면적이 커서 단위 중량당 오염물 제거효율이 높으므로 동일한 양의 오염물을 제거할 때, 크기가 큰 입자에 비해 주입량이 감소하여 경제적으로 적용할 수 있다.
- [0007] 하지만, 금속산화물 나노입자는 다음과 같은 단점이 있어 실용화가 어렵다. 첫째, 금속산화물 나노입자는 제조 시 산 또는 알칼리, 산화제 또는 환원제, 분산제(dispersant) 등의 독성 약품과 에너지가 많이 소요되므로, 제조공정에서 환경오염과 안전 문제의 발생 가능성이 크다. 둘째, 나노입자는 그 크기가 100 nm 이하로 작으므로, 침전, 여과 등에 의해 잘 분리되지 않는다. 즉, 물 처리를 위한 반응기에 나노입자를 주입하면, 오염물 처리 후에 처리된 물과 함께 수계로 유출되어 하천, 호소 및 지하수에 오염을 유발할 수 있는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자를 포함함으로써, 환경친화적인 제조가 가능하고 화학적으로 제조된 금속산화물 입자에 비해 중금속과 유기오염물의 흡착성능 및 산화제거 성능이 우수하며, 상기 망간산화물 나노입자를 활성탄 지지체에 흡착시켜 고정화함으로써 반응기에서 유출되는 것을 방지하고, 실용화 공정에 적용이 가능한 수처리제와 그의 제조방법, 그를 이용한 수처리 장치 및 지하수 현장처리 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 활성탄 지지체; 및 상기 활성탄 지지체에 흡착되고 입자크기가 1,000 nm 이하이며, 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자;를 포함하는 수처리제가 제공된다.
- [0010] 이때, 상기 망간산화물 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [0011] 그리고, 상기 망간산화물 나노입자는 단독적으로 형성되거나, 또는 2 이상의 입자들이 응집되어 형성될 수 있다.
- [0012] 그리고, 상기 망간산화물 나노입자의 비표면적은, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0013] 그리고, 상기 망간산화 박테리아는, *Bacillus* sp. strain SG1, *Leptothrix discophora* strain SS-1, *Pseudomonas putida* strain MnB1, *Pseudomonas putida* strain GB-1 및 *Bacillus* sp. WH4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상인 것일 수 있다.
- [0014] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, (S1) 망간이온이 흡착된 활성탄 지지체, 망간산화 박테리아 및 배양액을 혼합하여 혼합액을 형성하는 단계; 및 (S2) 상기 혼합액을 상온 및 호기성 상태에 노출시켜, 상기 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용을 통해 상기 망간이온을 산화시킴으로써 입자크기가 1,000 nm 이하인 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체를 형성하는 단계;를 포함하는 수처리제의 제조방법이 제공된다.
- [0015] 여기서, 상기 (S1) 단계의 상기 혼합액의 수소이온농도는, pH 5.5 내지 8.5일 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 상온은, 22 내지 28 °C일 수 있고, 상기 호기성 상태는, 상기 혼합액 중의 산소농도가 1 내지 10 mg/l인 것일 수 있다.

[0017] 한편, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 반응조를 포함하는 수처리 장치로서, 상기 반응조는, 본 발명의 수처리제가 충전된 수처리 장치가 제공된다.

[0018] 그리고, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 투수성 반응벽체를 포함하는 지하수 현장처리 장치로서, 상기 투수성 반응벽체는, 본 발명의 수처리제가 충전된 지하수 현장처리 장치가 제공된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 생물유래 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체를 사용하여 흡착 제거와 산화 제거를 동시에 달성할 수 있으므로, 물에 포함된 미량독성물질을 효율적으로 제거할 수 있다.

[0020] 그리고, 생물유래 망간산화물 나노입자를 활성탄 지지체에 고정시킴으로써 상기 생물유래 망간산화물 나노입자의 유실을 방지하여 실용화 공정에 적용할 수 있다.

[0021] 그리고, 생물유래 망간산화물 나노입자를 친환경적으로 제조할 수 있으므로, 제조 공정에서의 오염물 발생을 최소화할 수 있다.

[0022] 그리고, 화학적으로 합성된 망간산화물 나노입자에 비해 오염물 제거 성능이 우수하다.

[0023] 나아가, 지지체로서 활성탄을 사용하여 종래의 지지체를 사용하는 경우보다 유기오염물의 제거능력이 특히 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄 지지체의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진과 에너지 분산 분석결과(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체의 주사전자현미경 사진과 에너지 분산 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 활성탄(AC), 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제(BMO/AC), 제올라이트(Zeolite) 및 제올라이트 지지체에 BMO 나노입자가 흡착된 수처리제(BMO/Zeolite)를 이용하여, 내분비계 장애물질인 17 α -에티닐에스트라디올(17 α -ethinylestradiol, EE2)의 처리실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 활성탄(AC)과 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제(BMO/AC)를 이용하여, 중금속인 납(Pb)의 처리실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제가 충전된 반응조를 포함하는 수처리 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제가 충전된 투수성 반응벽체를 포함하는 지하수 현장처리 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.

[0026] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예에 도식된 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 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄 지지체의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사

진과 에너지 분산 분석결과(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 나타낸 그래프이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체의 주사전자현미경 사진과 에너지 분산 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0028] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 수처리제는, 활성탄 지지체; 및 상기 활성탄 지지체에 흡착되고 입자크기가 1,000 nm 이하이며, 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 망간산화물 나노입자;를 포함한다.

[0029] 망간산화물 나노입자는 비표면적이 크고, 표면에 반응활성점(reactive site)과 흡착점(adsorption site)이 풍부하여, 유기물 산화제거 성능과 중금속 흡착제거 성능이 매우 높다. 특히, 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용에 의해 형성된 생물유래 망간산화물(Biogenic Manganese Oxide, BMO) 나노입자는, 중금속 흡착제거 성능이 매우 뛰어나다.

[0030] 하기, 표 1은 생물유래 망간산화물 나노입자와 화학적으로 합성된 망간산화물 나노입자의 중금속 흡착량을 비교하여 나타낸 도표이다.

표 1

중금속	흡착실험 조건	생물유래 망간산화물 나노입자 생성 미생물	최대 흡착량 (mg/mg)		참고문헌
			생물유래 망간산화물 나노입자	화학적으로 합성된 망간산화물 나노입자 (Birnessite)	
Pb	pH 6.0, 25℃	<i>L. discophora</i>	2.072	0.4761	Nelson et al., 1999
	pH 6.0, 25℃	<i>P. putida</i> MnB1	1.017	-	Villalobos et al., 2005
	pH 6.0, 25℃	<i>P. putida</i> MnB1	3.599	0.554	발명자
Cd	pH 6.0, 25℃	<i>Bacillus</i> sp. WH4	0.8913	0.080 (Todorokite)	Meng et al., 2009
	pH 6.0, 25℃	<i>P. putida</i> MnB1	1.638	0.202	발명자
Zn	pH 6.0, 25℃	<i>Acremonium</i> sp. KR21-2	0.1729	0.0468	Tani et al., 2004
	pH 6.0, 25℃	<i>P. putida</i> MnB1	0.5714	-	Toner et al., 2006
	pH 6.0, 25℃	<i>P. putida</i> MnB1	0.866	0.117	발명자
Co	pH 6.0, 25℃	<i>Acremonium</i> sp. KR21-2	0.203	0.0063	Tani et al., 2004
	pH 6.0, 25℃	<i>Paraconiothyrium</i> sp. WL-2	0.108	-	Sasaki et al., 2008

[0032] 상기 표 1을 참조하면, 납, 카드뮴, 아연 및 코발트 등의 중금속 흡착성과 관련하여, 생물유래 망간산화물 나노입자는, 화학적으로 합성된 망간산화물 나노입자보다 최대 30 배 정도 우수하다.

[0033] 나아가, 상기 생물유래 망간산화물 나노입자는, 하수처리 유출수에 함유되어 있는 14 종의 내분비계장애물질과 의약품질을 52 내지 95 %까지 제거할 수 있는 우수한 유기오염물 산화제거용 촉매이다(Forrez et al., 2011).

[0034] 하지만, 현재까지의 생물유래 망간산화물 나노입자의 관련연구는 초기단계이고, 실험실 수준에서 이루어져 왔으며, 크기가 작아 실제 반응기에서 유실되는 등의 문제점 때문에 실제 수처리 공정에 이용될 수 없었다.

[0035] 이에 본 발명에서는, 상기 생물유래 망간산화물 나노입자를 활성탄 지지체에 흡착시켜 고정함으로써 반응기에서 유실되는 문제점을 해결하였다.

[0036] 여기서 상기 활성탄(Active Carbon, AC)은, 대부분의 구성물질이 탄소질로 이루어진 물질로서 흡착성이 강한 물질이다. 특히, 본 발명에서는 상기 생물유래 망간산화물 나노입자의 지지체로서 활성탄을 사용하여, 종래의 다른 지지체를 사용한 경우보다 유기오염물의 제거성능이 특히 우수하다.

[0037] 도 3은 활성탄(AC), 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제(BMO/AC), 제올라이트(Zeolite) 및 제올라이트 지지체에 BMO 나노입자가 흡착된 수처리제(BMO/Zeolite)를 이용하여, 내분비계 장애물질인 17 α -에티닐에스트라디올(17 α -ethinylestradiol, EE2)의 처리실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[0038] 도 3을 참조하면, BMO 나노입자의 고정화량 0.585 mg/g의 BMO/AC는 기존의 활성탄(AC)에 비해 17 α -에티닐에스

트라디올(EE2)의 제거 성능은 80.1 %가 향상되었다. 반면에, 같은 양의 BMO 나노입자가 제올라이트에 고정화되었을 때는 EE2의 제거 성능은 단지 약 1 % 정도 증가하는데 그쳤다.

[0039] 상기 내용을 하기 표 2에 수치적으로 나타내었다.

표 2

수처리제	AC	BMO/AC	Zeolite	BMO/Zeolite
EE2 제거량(mg-EE2/g)	2.635	4.746	1.723	1.740

[0041] 그리고, 도 4는 활성탄(AC)과 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제(BMO/AC)를 이용하여, 중금속인 납(Pb)의 처리실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[0042] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 수처리제(BMO/AC)는 기존의 활성탄(AC)에 비해 납의 제거 성능이 38.9 %가 향상되었다.

[0043] 한편, 상기 생물유래 망간산화물 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 수치범위를 만족함으로써, 중금속 또는 유기오염물의 흡착성능이 더욱 우수해진다.

[0044] 그리고, 상기 망간산화물 나노입자는 단독적으로 형성될 수도 있지만, 일반적으로 2 이상의 입자들이 응집되어 형성될 수 있다.

[0045] 그리고, 상기 망간산화물 나노입자의 비표면적은, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 한편, 화학적으로 합성된 망간산화물 나노입자의 비표면적은, $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도인데, 이와 같이 본 발명의 생물유래 망간산화물 나노입자의 비표면적이 화학적으로 합성된 것에 비해 훨씬 크기 때문에, 흡착성능이 더욱 우수하다.

[0046] 한편, 상기 망간산화 박테리아는, 호흡 및 대사과정에서 망간이온을 산화시켜 망간산화물을 형성시키는 박테리아를 의미하며, *Bacillus sp.* strain SG1, *Leptothrix discophora* strain SS-1, *Pseudomonas putida* strain MnB1, *Pseudomonas putida* strain GB-1 및 *Bacillus sp.* WH4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상인 것일 수 있으나, 이에만 한정하는 것은 아니다.

[0047] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리제의 제조방법을 나타낸 흐름도이다. 이하에서는, 본 발명에 따른 수처리제의 제조방법에 대해 도 5를 참조하여 설명하도록 한다.

[0048] 우선, 망간이온이 흡착된 활성탄 지지체, 망간산화 박테리아 및 배양액을 혼합하여 혼합액을 형성한다(S1).

[0049] 이때, 상기 혼합액의 수소이온농도는, pH 5.5 내지 8.5일 수 있으며, 필요 시, 염산, 황산, 질산, 가성소다 등을 첨가하여 pH를 조절할 수 있다.

[0050] 여기서, 상기 망간이온이 흡착된 활성탄 지지체와 관련하여, 상기 망간이온(Mn^{2+})은 추후 형성될 생물유래 망간산화물 나노입자의 전구물질이며, 상기 활성탄 지지체에 망간이온을 흡착시키기 위해, 망간이온을 포함하는 염과 활성탄 지지체를 혼합하여 현탁액을 형성시킴으로써 상기 망간이온이 흡착된 활성탄 지지체를 형성할 수 있다.

[0051] 이 때, 상기 활성탄 지지체의 망간이온 흡착량을 증가시키기 위해, 산, 알칼리, 염 등을 이용하여 활성탄 지지체를 전처리할 수도 있으며, 활성탄은 종류에 관계없이 모든 종류의 활성탄이 지지체로 사용될 수 있다.

[0052] 상기 활성탄 지지체의 전처리 방법은 다음과 같다.

[0053] 우선, 전처리하고자 하는 활성탄 지지체를 염산(HCl), 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4), 염화나트륨(NaCl), 수산화나트륨(NaOH) 등의 수용액(水溶液, aqueous solution)에 일정시간 동안 함침(impregnation)시킨다. 이어서, 상기 함침된 활성탄 지지체를 침전 또는 여과에 의해 상기 수용액에서 분리한다. 이어서, 상기 분리된 활성탄 지지체를 건조시킴으로써 전처리된 활성탄 지지체를 획득할 수 있다.

[0054] 그리고, 상기 망간이온을 포함하는 염의 종류와 관련하여, 독성이 없는 것이라면 한정되지 않고 모두 사용 가능하며, 구체적인 예로는, MnCl_2 , MnSO_4 등이 사용 가능하다.

[0055] 한편, 상기 현탁액에는 망간이온이 흡착된 활성탄 지지체 이외의 불순물이 함유되어 있을 수 있기 때문에, 상기

망간이온이 흡착된 활성탄 지지체만을 현탁액에서 분리하여, 건조시킬 수 있다.

- [0056] 그리고, 상기 망간산화 박테리아는, 전술한 것과 동일한 것이 사용될 수 있으며, 상기 배양액은, 상기 망간산화 박테리아가 성장 및 증식하기에 적당한 것이라면 한정되지 않고, 다양한 종류의 배양액이 사용 가능하다.
- [0057] 이어서, 상기 혼합액을 상온 및 호기성 상태에 노출시켜, 상기 망간산화 박테리아의 호흡 및 대사작용을 통해 상기 망간이온을 산화시킴으로써 입자크기가 1,000 nm 이하인 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체를 형성한다(S2).
- [0058] 여기서, 상기 망간산화 박테리아는 상기 배양액에 함유된 성분들을 섭취하고 상기 혼합액에 존재하는 산소로 호흡하면서 성장 및 증식을 하며, 망간이온을 산화시키는 데에 필요한 효소(enzyme)들을 생성하여 상기 활성탄 지지체에 흡착된 망간이온이 산화됨으로써 망간산화물 나노입자를 형성한다.
- [0059] 이때, 상기 상온의 온도조건은, 상기 망간산화 박테리아의 배양에 필요한 최적의 온도조건으로서, 22 내지 28 ℃, 더욱 바람직하게는 24 내지 27 ℃일 수 있으나, 이에만 한정하는 것은 아니다.
- [0060] 그리고, 상기 호기성 상태는, 상기 박테리아가 산소가 존재하는 곳에서 정상적으로 생활하거나 성장할 수 있는 상태를 의미하는 것으로서, 상기 혼합액 중의 산소농도가 1 내지 10 mg/l인 상태일 수 있다.
- [0061] 한편, 상기 (S2) 단계 이후의 생성물에는, 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체 이외에, 망간산화 박테리아, 배양액의 잔류 영양물질, 상기 망간산화 박테리아에 의한 반응 부산물 등이 포함될 수 있으므로, 이를 제거하고 세척 및 건조시킴으로써 상기 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체만을 분리해낼 수 있다.
- [0062] 전술한 바에 따른 망간산화물 나노입자가 흡착된 활성탄 지지체는, 일반적인 수처리, 물의 재이용, 토양 및 지하수 처리 등 다양한 분야에 적용될 수 있으므로, 관련 시장이 광범위하다.
- [0063] 도 6 및 도 7은 각각 반응조를 포함하는 수처리 장치 및 투수성 반응벽체를 포함하는 지하수 현장처리 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0064] 이하, 도 6 및 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 반응조(150)를 포함하는 수처리 장치(100)로서, 상기 반응조(150)는, 전술한 본 발명에 따른 수처리제(151)가 충전된다. 그리고, 본 발명에 따른 투수성 반응벽체(250)를 포함하는 지하수 현장처리 장치(200)로서, 상기 투수성 반응벽체(250)는, 전술한 본 발명에 따른 수처리제(251)가 충전된다.
- [0065] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 수처리제는, 지표수 및 지하수 처리, 하수 재이용 등의 다양한 수처리에 적용될 수 있다. 이때, 지표수와 지하수는 정수공정의 수원으로 이용되며, 물의 재이용 시에는 안전한 재이용수의 생산을 위해 미량독성물질의 제거가 필수적으로 요구된다.
- [0066] 특히, 최근 들어 수자원 오염, 기상의 변화 및 인구의 증가로 인해 양호한 수자원이 부족하여, 물 공급량이 수요량을 초과하고 있어, 전 세계적으로 물 부족 인구는 2008년 7억 명에서 2025년에는 30억 명에 이를 것으로 전망되고 있다(UN, 2007). 그러므로, 충분한 양의 양질의 수자원 확보를 위해, 정수 및 하폐수 등 모든 수처리에 있어서, 적절한 미량독성물질의 처리기술이 시급하게 요구되며, 본 발명에 따른 수처리제는, 전술한 문제점을 극복하기 위한 대책이 될 수 있다.
- [0067] 한편, 본 명세서에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

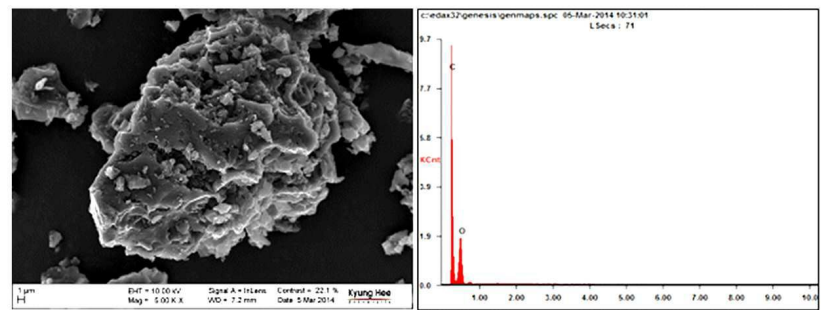
부호의 설명

- [0068]
- | | |
|------------------|----------------|
| 100: 수처리 장치 | 110: 집수조 |
| 120: 펌프 | 130, 230: 약품탱크 |
| 140, 240: 약품펌프 | 150: 반응조 |
| 151: 수처리제 | 160: 처리수조 |
| 200: 지하수 현장처리 장치 | 250: 투수성 반응벽체 |

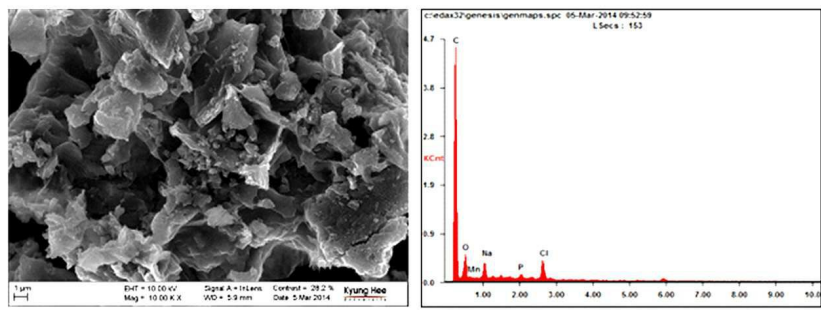
251: 수처리제

도면

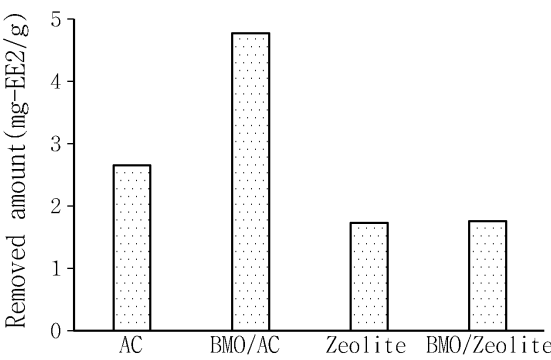
도면1



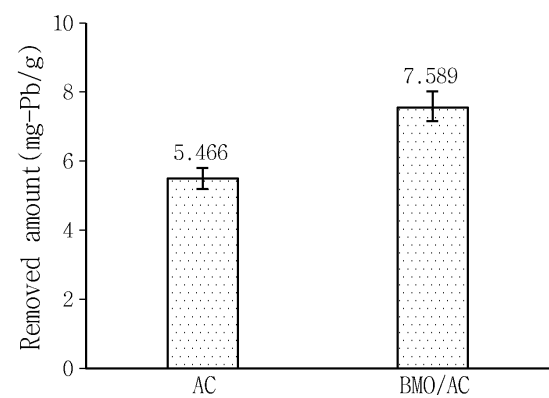
도면2



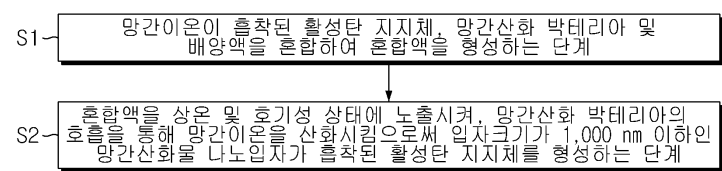
도면3



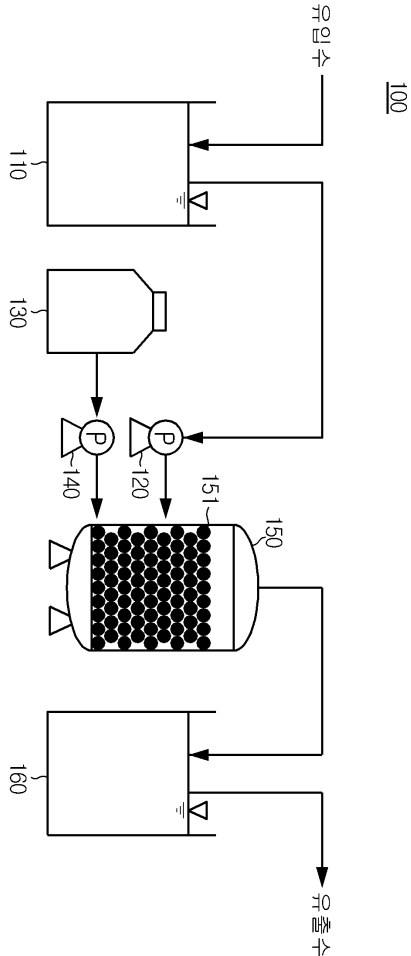
도면4



도면5



도면6



도면7

