



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월29일
(11) 등록번호 10-0770670
(24) 등록일자 2007년10월22일

(51) Int. Cl.

C02F 3/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0053240

(22) 출원일자 2006년06월13일

심사청구일자 2006년06월13일

(56) 선행기술조사문헌

JP01207193 A

KR1020030092674 A

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김동주

서울 노원구 중계1동 양지대림아파트 101-1005

(74) 대리인

양부현, 윤여강, 이문섭

심사관 : 현승훈

(54) 유/무기 혼합오염물 처리용 복합담체

(57) 요약

본 발명은 Na-알지네이트(Na-alginate), 합성 제올라이트(synthetic zeolite)와 분말활성탄을 포함하는 폐수처리용 복합담체에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 합성 제올라이트 (synthetic zeolite)와 분말활성탄 (powdered activated carbon)을 Na-alginate에 고정화시킴으로써 새로운 복합담체를 개발하여 유/무기 오염물질을 동시에 제거할 수 있다. 또한, 현장규모에서는 자유면 대수층에 설치되는 투수성 반응벽체내에 투입할 흡착제거용 담체로써의 활용이 기대된다.

대표도 - 도2a



특허청구의 범위

청구항 1

Na-알지네이트(Na-alginate), 합성 제올라이트(synthetic zeolite)와 분말활성탄(powdered activated carbon)을 혼합하여 2 ~ 6 %의 CaCl_2 용액에서 경화시켜 만들어진 직경 1 ~ 5 mm의 구슬(bead) 형태의 폐수처리용 복합담체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항의 복합담체를 이용하여 무기오염물과 유기오염물을 동시에 처리하는 것을 특징으로 하는 폐수처리 방법.

청구항 4

제 1항의 복합담체를 다공성 매질체로 포함하는 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier).

청구항 5

Na-alginate를 멸균된 증류수에 녹여 Na-alginate 용액을 준비하는 단계; 준비된 Na-alginate 용액에 합성 제올라이트와 분말활성탄을 혼합하는 단계; 및 합성 제올라이트와 분말활성탄이 혼합된 Na-alginate 용액을 CaCl_2 용액에 떨어뜨려 구슬(bead)을 형성시키는 단계를 포함하는 폐수처리용 복합담체의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 유/무기 혼합오염물 처리용 복합담체에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 Na-알지네이트(Na-alginate), 합성 제올라이트(synthetic zeolite)와 분말활성탄을 포함하는 폐수처리용 복합담체에 관한 것이다.
- <7> 폐수처리 기법에 관한 연구가 그동안 활발히 진행되어 왔으며, 다양한 형태의 흡착제가 개발 사용되었다. 예를 들면, hematite를 이용한 Zn와 Cd과 같은 2가 중금속 (Jeon et al., Water research, Vol 38: 2499-2504), gellan gum gel beads를 이용한 Pb와 Cu와 같은 다양한 중금속 (Lazaro et al., Water research, Vol 37: 2118-2126), Ca-alginate에 의한 Hg 및 Cd (Arica et al., Journal of Hazardous Materials, B109: 191-199), alginate와 silica gel를 이용한 Cd (Rangsayatorn et al., Environment International, Vol 30: 57-63)의 제거 등을 들 수 있다. 한편 유기오염물에 대해서도 흡착제의 개발이 활발히 연구되었으며, 예컨대 Ca-alginate와 분말활성탄의 복합체를 이용한 페놀의 흡착제거 (Jorda and Mijangos, Separation science and technology, Vol. 38, No. 8: 1851-1867), 다양한 유기물질로 구성된 복합오염물 (Humic acid, gallic acid, methylene blue, p-Chlorophenol)에 관한 흡착특성 연구 (Lin et al., Journal of Hazardous Materials, Vol 120: 237-241) 등이 대표적인 경우라 할 수 있다. 그러나 지금까지의 흡착제는 대부분이 단일종의 오염물질에 대하여 제거능이 있으며 유/무기 혼합오염물을 동시에 제거하는 능력은 부족하였다.
- <8> 이에, 본 발명자는 상기 종래기술들의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, Na-알지네이트 (Na-alginate), 합성 제올라이트(synthetic zeolite)와 분말활성탄을 포함하는 폐수처리용 복합담체의 경우, 방향족 탄화수소계 화합물인 유기오염물뿐만 아니라 중금속과 같은 무기오염물로 구성된 혼합폐수를 동시에 효율적으로 제거할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 따라서, 본 발명의 주된 목적은 합성 제올라이트 (synthetic zeolite)와 분말활성탄 (powdered activated

carbon)을 Na-alginate에 고정화시킴으로써 유/무기 오염물질을 동시에 제거하는 새로운 복합담체 (ZAC-44 bead)를 개발하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명은 벤젠과 같은 방향족 탄화수소계 화합물인 유기오염물뿐만 아니라 중금속과 같은 무기오염물로 구성된 혼합폐수를 동시에 효율적으로 제거시키는 담체를 개발하는 기술로서 “폐수처리 기술” 분야에 속한다고 볼 수 있다.
- <11> 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 Na-알지네이트(Na-alginate), 합성 제올라이트(synthetic zeolite)와 분말활성탄을 포함하는 폐수처리용 복합담체를 제공한다. 본 발명의 복합담체는 멸균된 증류수에 녹인 Na-알지네이트에 합성 제올라이트와 분말활성탄을 혼합하여 제조하는 것으로, 본 발명자는 ZAC-44 bead로 명명하였다. 본 발명의 ZAC-44 bead 제조 시 성분함량은 분말활성탄 3~5 g, Na-알지네이트 파우더 8~12 g, 합성제올라이트 3~5 g, 및 증류수 400ml 이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 분말활성탄 4g, Na-알지네이트 파우더 10g, 합성제올라이트 4g, 및 증류수 400ml 의 성분함량을 가지는 것이 좋다. 상기 성분함량 범위내에서 ZAC-44 bead는 우수한 흡착능과 최고의 경도를 나타냈었으며, 담체의 재생 시에 형태가 깨지거나 변형되지 않았다.
- <12> 본 발명의 폐수처리용 복합담체에 있어서, 상기 복합담체는 2.0 ~ 6.0 %의 CaCl_2 용액을 이용하여 직경 1 ~ 5 mm의 구슬(bead)을 형성하게 하는 것을 특징으로 하는 복합담체인 것이 바람직하다. CaCl_2 용액의 농도가 2.0 % 이하일 경우 담체형성에 있어 구슬형태를 유지시키기 어려우며, 6.0 % 이상일 경우 담체의 표면이 매끄럽게 형성되지 못하고 분말활성탄이 담체 표면에 거칠게 나타난다. 그리고 담체의 직경이 5 mm 보다 클 경우 담체 사이의 공극이 커져 흡착처리 효율이 낮았다. 더욱 바람직하게는 4.0 %의 CaCl_2 용액을 이용하여 직경 4 mm의 담체를 형성하게 하는 것이 좋다. CaCl_2 용액의 농도가 4.0% 일 때 최고의 경도를 가지는 것으로 나타났으며, 담체 표면 또한 매끄럽게 형성되었고, 직경 4 mm 일 때 복합담체의 흡착처리능력과 경도가 가장 적절하였다. 본 발명에서는 합성제올라이트와 분말활성탄을 Na-알지네이트 용액에 혼합함으로써, 분말 상태의 흡착제들을 담체형태로 경화시켜 일정수준의 경도를 유지할 수 있게 하고, 흡착후 재사용 또는 재생에 있어 용이하도록 한 것을 특징으로 한다.
- <13> 복합담체 제조 시 Na-alginate 분말 함량에 따라 담체의 경도에 차이가 발생한다. 본 발명에서는 Na-alginate powder 10 g을 증류수(D.I. water) 400ml에 녹이고, CaCl_2 powder 20 g을 증류수 500 ml에 녹인 비율일 때 가장 경도가 큰 것으로 나타났다. Na-alginate와 증류수의 비율이 이보다 낮아지면 경화되는 시간이 오래 걸리며, 경화된 후에도 파괴되기 쉽다. 반면 비율이 더 높아지면 점성이 커져 뷰렛에서 CaCl_2 용액내로 낙하되지 않으며, 또한 구형으로 제조되지 않는다.
- <14> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 복합담체를 이용하여 무기오염물과 유기오염물을 동시에 처리하는 것을 특징으로 하는 폐수처리 방법을 제공한다. 바람직하게는 상기 복합담체를 이용하여 중금속을 포함하는 무기오염물 및 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소계 유기오염물을 동시에 처리하는 폐수처리 방법을 제공한다. 합성제올라이트를 포함하는 본 발명의 복합담체의 경우, 중금속 흡착능이 우수한 합성제올라이트와 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소계 유기오염물 흡착능이 우수한 분말활성탄과 혼합함으로써 유/무기 복합 오염물을 동시에 처리할 수 있음을 입증하였다.
- <15> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 복합담체 (ZAC-44 bead)의 톨루엔(toluene)과 아연(Zn)에의 적용가능성 확대를 1차원 칼럼 반응기(reactor)를 이용하여 중금속 및 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m,p-Xylene, o-Xylene) 화합물을 함유한 복합산업폐수의 처리에 활용이 가능하다. 또한 2차원 규모의 모형 혹은 현장규모에서의 자유면 대수층에 투수반응벽체(permeable reactive barrier : PRB)를 설치한 후 투수반응벽체내에 투입할 흡착제거용 내용물 즉, 담체로 활용이 가능하다(도1). 본 발명에서의 투수반응벽체란 자유면 대수층에서 지하수 오염원이 지하수 흐름에 의해서 이동할 때 흐름방향에 수직방향으로 투수성과 흡착성이 높은 다공성 매질체를 설치한 후 오염원이 통과하도록 유도하여 흡착 혹은 생분해와 같은 다른 기작에 의하여 오염원의 농도를 저감시키는 벽체를 지칭한다. 바람직하게는 본 발명의 투수성 반응벽체는 두 가지 대표적 시스템으로 연속벽체(Continuous PRBs)와 Funnel & Gate System이 있으며, Funnel & Gate System의 경우를 도 1에 도시하였다. Funnel & Gate system은 오염물의 지반내로의 흐름을 유도할 수 있는 안내벽(guide barrier)이 설치되어 있다. 이러한 system은 반응물질의 면적을 크게 줄임으로써 경제적인 반면 오염물의 반응물질 접촉속도를 증가시키므로 충분한 접촉이 일어날 수 있도록 벽체의 두께를 증가시켜 설치하게 된다. Funnel은 흡-벤토나이트 슬러리일

(soil bentonite), 시멘트-벤토나이트 슬러리월(cement bentonite), 지하연속벽(diaphragm wall) 등의 slurry wall, 강재 쉬트파일(steel sheet), 합성수지 쉬트파일(geosynthetic sheet), 목재 쉬트파일등의 쉬트파일(sheet pile)등을 사용한다.

<16> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 Na-alginate를 멸균된 증류수에 녹여 Na-alginate 용액을 준비하는 단계; 준비된 Na-alginate 용액에 합성 제올라이트와 분말활성탄을 혼합하는 단계; 및 합성 제올라이트와 분말 활성탄이 혼합된 Na-alginate 용액을 CaCl_2 용액에 떨어뜨려 구슬(bead)을 형성시키는 단계를 포함하는 폐수 처리에 사용되는 복합담체 제조방법을 제공한다.

<17> 실제의 산업폐수는 중금속과 유기오염물질의 혼합오염물질 형태로 종종 존재할 수 있다. 이러한 경우 유기 및 무기오염물질을 동시에 제거하는 흡착제의 개발이 필요하다. 그러나 지금까지 수행된 대부분의 흡착제 개발에 관한 연구는 중금속과 같은 무기오염물 혹은 벤젠, 페놀과 같은 유기오염물의 제거에 국한되었다. 따라서 본 발명에서는 합성 제올라이트 (synthetic zeolite)와 분말활성탄 (powdered activated carbon)을 Na-alginate에 고정화시킴으로써 새로운 복합담체(ZAC-44 bead)를 개발하여 유/무기 오염물질을 동시에 제거하는 것이 특징이다.

<18> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

<19> 실험재료 및 기기

<20> 본 발명에 사용된 Na-alginate powder (Sigma-aldrich, Korea), powdered activated carbon (Sigma-aldrich, Korea), 합성제올라이트(Jishim tech, Korea) 및 CaCl_2 powder는 국내에서 통상적으로 입수할 수 있는 것을 사용하였다. 톨루엔에 대한 흡착능과 관련하여 사용된 기기는 HPLC (Young-Lin Instruments co., Korea)를 사용하였으며, 아연의 액상농도를 측정하기 위하여 ICP(Perkin elmer inc., USA)를 사용하였으며, 담체와 오염물질 반응용으로 Air shaker(Daehan Scientific co., Korea)를 사용하였다.

<21> 실시예 1. 복합담체 (ZAC-44 bead)의 제조

<22> 1) 분말 상태의 Na-alginate 10g을 멸균된 증류수 400 mL에 녹여 Na-alginate용액을 만든다.

<23> 2) 준비된 400 mL Na-alginate용액에 합성 제올라이트와 분말활성탄을 각각 4g씩 주입하고 약 20시간 정도 균질 혼합한다.

<24> 3) 합성제올라이트와 분말활성탄이 혼합된 Na-alginate용액을 0.5% CaCl_2 500mL 용액에 뷰렛을 이용하여 방울방울 떨어뜨려 짙은 회색모양의 직경 4 mm 구슬 (ZAC-44 bead)을 형성하게 된다(도 2a와 b).

<25> 실시예 2. 벤젠, 톨루엔 및 아연의 흡착시험

<26> ZAC-44 bead를 복합담체로 이용하여 아연 및 벤젠, 톨루엔에 대한 흡착시험을 수행하였으며, 시험절차는 다음과 같다.

<27> 1) 250 mL 플라스크에 ZAC-44 bead 8 g을 투입한 후 초기농도 약 600 mg/L의 벤젠 또는 톨루엔 용액 250 mL를 주입하고 테프론 재질의 마개를 이용하여 플라스크입구를 짧은 시간내에 밀봉한다.

<28> 2) 밀봉된 플라스크를 air shaker에서 교반시키면서 일정시간 간격으로 수용액 시료를 채취하여 HPLC(High performance liquid chromatography)로 액상농도를 측정한다.

<29> 3) 아연에 대해서도 1)~3)까지의 동일한 방법으로 흡착시험이 수행되나 초기농도 1000 mg/L 아연용액 80 mL에 ZAC-44 bead 20 g을 투입하여 반응시키며, ICP를 이용하여 아연의 액상농도를 측정한다.

<30> 실험결과 1. 벤젠 또는 톨루엔의 흡착제거 효과

<31> 1) 시간에 따른 수용성 벤젠 또는 톨루엔의 농도감소가 도 3과 도 4에 도시되었으며, 초기농도 약 600 mg/L 주입시 반응 5시간 경과 후 벤젠의 경우 초기 농도의 약 42%, 톨루엔의 경우 초기 농도의 약 50 %가 제거되었으며, 이후 3일 경과시 벤젠은 약 45%, 톨루엔은 약 60 %가 제거되었다.

<32> 2) ZAC-44 bead의 톨루엔 제거율은 약 11.25 mg/g으로 상당히 높은 것을 알 수 있다.

<33> 실험결과 2. 아연의 흡착제거 효과

- <34> 1) 시간에 따른 아연용액의 농도감소가 도 5에 나타났으며, 반응 6시간 경과 후 초기 농도의 약 70 %가 제거되었으며 1일 이후부터 완전한 농도감소를 보여주고 있으며, 4일 경과시 약 80 %의 아연이 흡착 제거되었음을 알 수 있다.
- <35> 2) ZAC-44 bead의 아연 제거율은 약 3.2 mg/g으로 톨루엔보다 상대적으로 낮게 나타났으나 중금속에 대한 흡착 가능성을 충분히 시사하고 있다.

발명의 효과

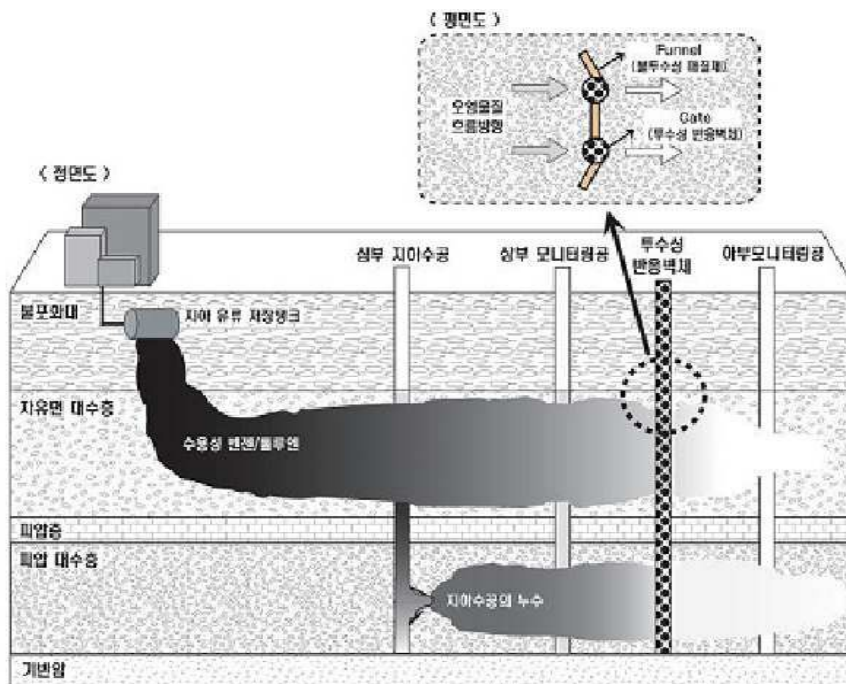
- <36> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 합성 제올라이트 (synthetic zeolite)와 분말활성탄 (powdered activated carbon)을 Na-alginate에 고정화시킴으로써 새로운 복합담체를 개발하여 유/무기 오염물질을 동시에 제거하는 것이 특징이다. 또한, 현장규모에서는 자유면 대수층에 투수성 반응벽체내에 투입할 흡착제거용 담체 로써의 활용이 기대된다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 현장 규모에서의 투수성 반응벽체 설치 모식도이다.
- <2> 도 2는 ZAC-44 bead의 형태이다.
- <3> 도 3은 ZAC-44 bead의 흡착반응에 의한 수용성 벤젠의 시간에 따른 농도 변화 곡선이다.
- <4> 도 4는 ZAC-44 bead의 흡착반응에 의한 수용성 톨루엔의 시간에 따른 농도 변화 곡선이다.
- <5> 도 5는 ZAC-44 bead의 흡착반응에 의한 아연의 시간에 따른 농도 변화 곡선이다.

도면

도면1



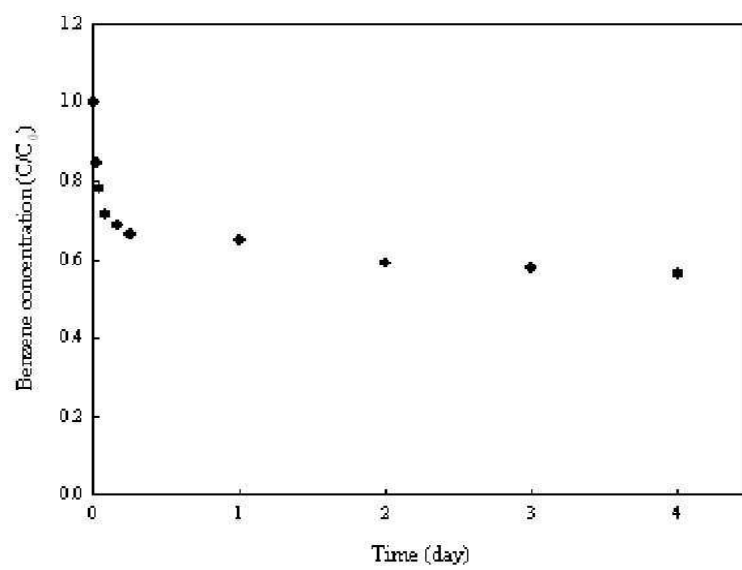
도면2a



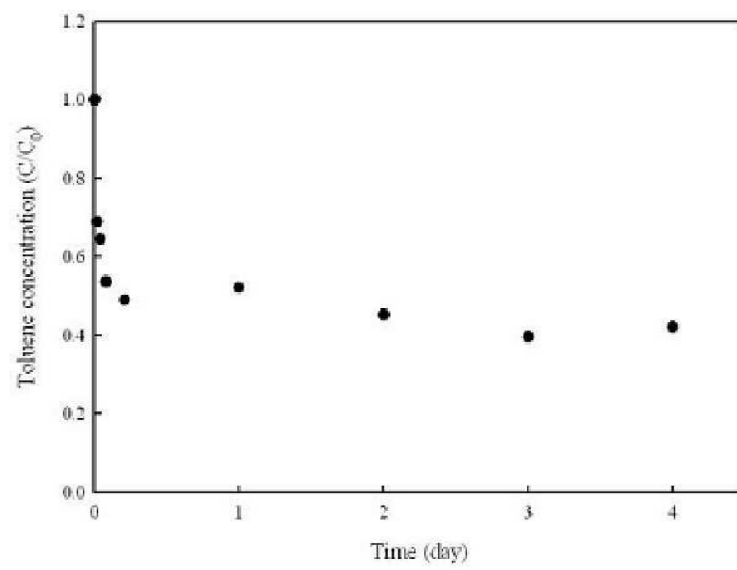
도면2b



도면3



도면4



도면5

