

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0095776
(43) 공개일자 2022년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/70 (2006.01) C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) C02F 101/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/70 (2013.01)
C02F 1/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0187627
(22) 출원일자 2020년12월30일
심사청구일자 2020년12월30일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
박동희
강원도 원주시 무실로 382, 107동 902호(무실동,
원주시 무실 세영리첼 1차 아파트)
김남규
서울특별시 금천구 시흥대로 165, 207동 1501호(
시흥동, 남서울힐스테이트아파트)
양하늬
경기도 고양시 일산동구 중산로 206, 704동 305
호(중산동, 중산마을7단지아파트)
(74) 대리인
유민규

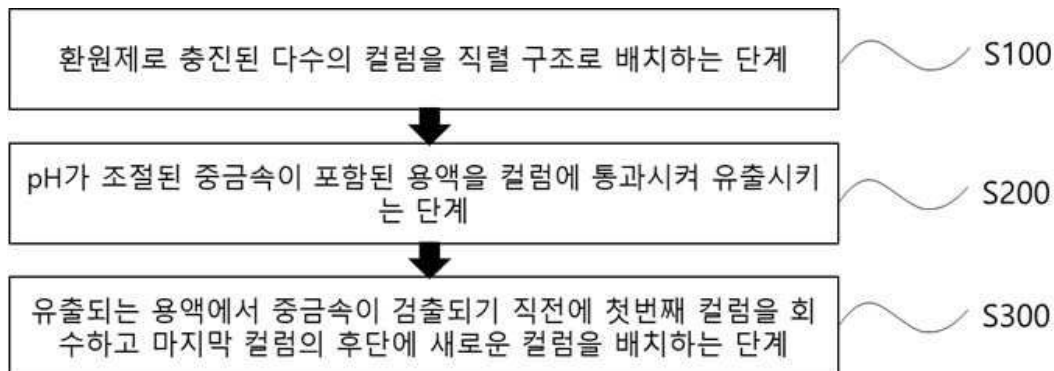
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 중금속 연속 제거방법 및 이를 포함하는 바이오 환원 연속 공정

(57) 요약

본원은 환원제로 충전된 다수의 컬럼을 직렬 구조로 배치하는 단계; pH가 조절된 중금속이 포함된 용액을 상기 컬럼에 통과시켜 유출시키는 단계; 및 상기 유출되는 용액에서 중금속이 검출되기 직전에 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 단계; 를 포함하는, 중금속 연속 제거방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/66 (2013.01)

C02F 2101/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

환원제로 충전된 다수의 컬럼을 직렬 구조로 배치하는 단계;

pH가 조절된 중금속이 포함된 용액을 상기 컬럼에 통과시켜 유출시키는 단계; 및

상기 유출되는 용액에서 중금속이 검출되기 직전에 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 단계;

를 포함하는,

중금속 연속 제거방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 환원제는 폴리페놀이 포함된 바이오매스로 제조되는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 컬럼 내에서 상이한 원자가를 가지는 중금속이 동시에 제거되는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 중금속은 크롬, 납, 망간, 카드뮴, 수은, 비소, 아연, 구리, 니켈, 크롬, 안티몬, 바륨, 인듐, 비스무트, 탈륨 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 pH는 강산 용액에 의해 산성으로 조절되는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 강산은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl), 브로민화 수소산(HBr), 아이오딘화 수소산(HI), 과염소산($HClO_4$) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 회수의 시점은 상기 유입되는 용액의 중금속 농도, 상기 환원제의 질량 및 상기 용액의 유량을 조정하여 결정하는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 것에 의해서, 연속적으로 상기 중금속을 제거하는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 컬럼의 개수를 증가시킬수록 상기 중금속의 제거 효율이 상승하는 것인,

중금속 연속 제거방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 중금속 연속 제거방법을 포함하는, 바이오 환원 연속 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 중금속 연속 제거방법 및 이를 포함하는 바이오 환원 연속 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 중 산화환원 반응이 쉽게 일어나는 금속을 산화환원 금속이라고 부르며, 이러한 산화환원 금속들은 다른 물질과 산화환원 반응을 통해 산화 또는 환원되어 침전되거나 무독성 물질로 변하는 특성을 가지고 있다. 대표적인 산화환원 금속으로는 6 가 크롬($Cr(VI)$)이 있다.

[0003] 크롬은 자연계에서 -2 가에서 +6 가의 산화수를 가질 수 있으나, 수계나 토양에서 +3 가 또는 +6 가의 형태로 존재한다. 3 가 크롬의 경우 pH 5 이상에서는 수산화 침전물($Cr(OH)_3$)을 형성하기 때문에 자연계에서 이동성이 매우 낮은 반면, 6 가 크롬은 넓은 pH 영역에서 음이온($HCrO_4^{4-}$, CrO_4^{2-})으로 존재하기 때문에 자연계에서 이동성이 높다.

[0004] 3 가 크롬의 경우 고농도일 경우에는 독성이 약간 존재하나, 생명체에 필요한 미량 원소로 알려져 있다. 이에 반해 6 가 크롬은 강한 산화력을 가지기 때문에 6 가 크롬에 노출될 경우, 세포 조직 손상, 피부 궤양 및 DNA

변이를 일으켜 발암물질로 규정되어 있다. 이러한 이유로 미국 EPA에서 6 가 크롬과 총 크롬의 방류수 기준을 0.05 ppm 이하로 규정하고 있다. 따라서, 이러한 금속을 함유한 폐수는 심각한 환경 위해성 때문에 안전하고 지속 가능한 방법으로 처리되어야 한다.

[0005] 일반적으로 사용되는 6 가 크롬 처리 방법은 산성 조건에서 황산 제 1 철(FeSO_4)과 같은 환원제를 사용하여 3 가 크롬으로 환원시킨 후, 알칼리 조건에서 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)나 가성소다(NaOH)를 이용하여 중화침전시켜 화학 슬러지 형태로 분리하여 특수 폐기물 형태로 처리하는 방법이다.

[0006] 그러나, 이러한 처리방법은 또 다른 오염물질인 크롬 함유 슬러지가 다량으로 발생한다는 문제점이 있다. 또한, 이렇게 형성된 화학 슬러지는 추가적인 처리비용이 요구되며 재활용이 거의 불가능하다는 문제점이 있다. 그 외의 처리 방법으로는 이온교환수지를 이용한 크롬폐수처리시스템, 전기응집을 통한 불소와 6가 크롬 함유 폐수의 처리방법 등이 존재하나, 이러한 기술들은 경제적인 조건으로 선호되지 않는다.

[0007] 대한민국 등록특허 제10-1072492호는 해조류 또는 곰팡이를 이용한 크롬폐수 처리방법 및 처리장치에 관한 것이다. 상기 특허에는 경제적이고 친환경적인 크롬 폐수의 처리 방법 및 처리 장치가 개시되어 있으나, 기존 화학 침전법보다 효율이 낮다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 친환경적이고 경제적인 방법으로 폐수를 처리함과 동시에 중금속 제거 효율이 높은, 중금속 연속 제거 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 상기 중금속 연속 제거 방법을 포함하는 바이오 환원 연속 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 환원제로 충전된 다수의 컬럼을 직렬 구조로 배치하는 단계; pH가 조절된 중금속이 포함된 용액을 상기 컬럼에 통과시켜 유출시키는 단계; 및 상기 유출되는 용액에서 중금속이 검출되기 직전에 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 단계; 를 포함하는, 중금속 연속 제거방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원제는 폴리페놀이 포함된 바이오매스로 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 컬럼 내에서 상이한 원자가를 가지는 중금속이 동시에 제거되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중금속은 크롬, 납, 망간, 카드뮴, 수은, 비소, 아연, 구리, 니켈, 크롬, 안티몬, 바륨, 인듐, 비스무트, 탈륨 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 pH는 강산 용액에 의해 산성으로 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 강산은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl), 브로민화 수소산(HBr), 아이오딘화 수소산(HI), 과염소산(HClO_4) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 회수의 시점은 상기 유입되는 용액의 중금속 농도, 상기 환원제의 질량 및 상기 용액의 유량을 조정하여 결정하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 것에 의해서, 연속적으로 상기 중금속을 제거하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 컬럼의 개수를 증가시킬수록 상기 중금속의 제거 효율이 상승하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 또한, 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 중금속 연속 제거방법을 포함하는, 바이오 환원 연속 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0021] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본원에 따른 중금속 연속 제거 방법은 종래의 중금속 제거 방법과는 달리, 중금속을 제거하기 위해서 바이오매스로 제조된 바이오환원제를 이용하여 친환경적이며 경제적으로 중금속을 제거함과 동시에 장기간에 걸쳐 고효율로 수계내 중금속을 연속적으로 제거하는 방법이다.
- [0023] 또한, 본원에 따른 중금속 연속 제거 방법은 상기 바이오환원제에 의해서 원자가가 상이한 중금속을 하나의 공간에서 동시에 제거할 수 있으므로, 처리공정의 부지면적을 감소시켜 경제적인 효과를 가져올 수 있다.
- [0024] 또한, 본원에 따른 바이오 환원 연속 공정은 화학적 처리 과정 및 화학 슬러지 폐기물과 같은 오염물질이 발생하지 않는 방법이다.
- [0025] 또한, 종래의 중금속 제거 방법에서 낮은 농도의 중금속 제거가 어려웠던 것과는 달리, 본원에 따른 방법은 중금속의 농도가 낮은 경우에도 모두 제거가 가능하다.
- [0026] 또한, 본원에 따른 바이오 환원 연속 공정은 처리하려는 중금속의 농도의 변화에 따라 유량 및 바이오매스 질량의 최적조건을 파악할 수 있기 때문에 유연하고 쉽게 공정 운전이 가능하다.
- [0027] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 중금속 연속 제거방법의 순서도이다.
- 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 6 가 크롬이 제거되는 메커니즘에 대한 모식도이다.
- 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 바이오 환원 연속 공정의 모식도이다.
- 도 4 는 본원의 일 실험예에 따른 각 컬럼에서 중금속 연속 제거방법에 의해 처리되는 6 가 크롬의 농도 예측값 및 실험값을 비교한 그래프이다.
- 도 5 는 본원의 일 실험예에 따른 시간에 따른 6 가 크롬 및 총 크롬의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 6 의 (A)는 본원의 일 실험예에 따른 단일컬럼 및 다중컬럼 중금속 제거 공정의 이미지이며, (B)는 본원의 일 실험예에 따른 단일컬럼 및 다중컬럼 중금속 제거 공정을 통한 시간에 따른 방류수의 6 가 크롬 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는

한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0033] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0034] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0035] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.
- [0036] 이하, 본원의 중금속 연속 제거방법 및 이를 포함하는 바이오 환원 연속 공정에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 환원제로 충전된 다수의 컬럼을 직렬 구조로 배치하는 단계; pH가 조절된 중금속이 포함된 용액을 상기 컬럼에 통과시켜 유출시키는 단계; 및 상기 유출되는 용액에서 중금속이 검출되기 직전에 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 단계; 를 포함하는, 중금속 연속 제거방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0038] 중금속을 제거하기 위한 종래의 방법은 상기 중금속을 화학 슬러지 형태로 분리하여 특수 폐기물 형태로 처리하는 방법을 주로 이용한다. 이러한 처리방법은 다른 오염물질인 중금속 함유 슬러지가 발생하며, 상기 슬러지는 처리하는데 추가적인 비용이 발생하고, 재활용이 불가능하다는 문제점이 존재하였다.
- [0039] 그러나, 본원에 따른 방법은 수계내 중금속을 제거하기 위해 산림부산물인 바크와 자연유래고분자인 알지네이트를 합성하여 제조된 바이오환원제를 이용하기 때문에 친환경적인 방법이며, 상기 바이오환원제를 이용하여 원자가가 상이한 중금속을 동시에 제거 가능하기 때문에 종래의 방법과 달리 고효율의 경제적인 중금속 제거 방법이다.
- [0040] 또한, 종래의 중금속 제거 방법에서 낮은 농도의 중금속 제거가 어려웠던 것과는 달리, 본원에 따른 방법은 중금속의 농도가 낮은 경우에도 모두 제거가 가능하다.
- [0041] 이하, 본원에 따른 중금속 연속 제거방법에 대하여 도 1 을 참조하여 설명한다.
- [0042] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 중금속 연속 제거방법의 순서도이다.
- [0043] 먼저, 환원제로 충전된 다수의 컬럼을 직렬 구조로 배치한다(S100).
- [0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원제는 폴리페놀이 포함된 바이오매스로 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 바이오매스(Biomass)란 다양한 조류 및 나무, 꽃, 풀, 가지, 잎, 뿌리, 열매 등 광합성으로 생성되는 모든 식물자원을 의미하며, 최근에는 톱밥, 볏짚부터 음식물쓰레기, 하수 슬러지 및 축산분뇨에 이르기까지 산업 활동에서 발생하는 유기성 폐자원을 모두 바이오매스 자원이라고 말한다.
- [0046] 본원에 따른 중금속 연속 제거방법에서는, 폴리페놀이 풍부한 바이오매스인 산림부산물로 생성되는 바크(bark)를 이용하여 중금속 제거를 위한 환원제를 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 컬럼의 개수를 증가시킬수록 상기 중금속의 제거 효율이 상승하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 다수개의 컬럼을 직렬 구조로 배치하는 것에 의해서, 중금속을 제거하는데 더 많은 시간이 제공이 되며, 이에 따라, 중금속의 제거 효율이 증가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 이어서, pH가 조절된 중금속이 포함된 용액을 컬럼에 통과시켜 유출시킨다(S200).
- [0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중금속은 크롬, 납, 망간, 카드뮴, 수은, 비소, 아연, 구리, 니켈, 크롬, 안티몬, 바륨, 인듐, 비스무트, 탈륨 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0051] 예를 들면, 크롬이 포함된 용액을 컬럼에 통과시켜 유출시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 6 가 크롬이 제거되는 메커니즘에 대한 모식도 이다.
- [0053] 도 2 를 참조하면, 수계내 존재하는 6 가 크롬을 3 가 크롬으로 환원시켜 제거하고, 환원된 3 가 크롬은 바이오 환원제에 존재하는 작용기(페닐기 및 카복시기)와 정전기적 인력에 의해 흡착되어 제거되거나, 상기 바이오환원제 내에 존재하는 플라보노이드(flavonoid)와 킬레이트 반응을 하여 침전되는 것을 통해 제거될 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 컬럼 내에서 상이한 원자가를 가지는 중금속이 동시에 제거되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 중금속, 예를 들어, 크롬은 자연계에서 -2 가 에서 +6가의 산화수를 가질 수 있으나, 수계나 토양에서 +3 가 또는 +6 가의 형태로 존재하며, 6 가 크롬의 경우에는 강한 산화력으로 인해서 독성 물질로 분류된다.
- [0056] 종래의 크롬 제거 방법에서는 6 가 크롬을 3 가 크롬으로 환원시킨 후, 중화침전시켜 화학 슬러지 형태로 분리하여 특수 폐기물 형태로 처리하였으나, 이러한 방법은 화학 약품의 사용으로 인해서 또 다른 오염물질인 화학 슬러지가 다량으로 발생하는 문제점이 존재하였다.
- [0057] 그러나, 본원에 따른 방법은 화학 약품을 사용하지 않고, 자연유래 고분자인 알지네이트 및 산림부산물인 바크로 제조된 바이오환원제를 사용하기 때문에 화학 슬러지를 발생시키지 않으며, 6 가 크롬 및 3 가 크롬을 동시에 제거하는 공정이므로 처리공정의 부지면적을 감소시켜 종래의 처리 방법보다 경제적인 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 pH는 강산 용액에 의해 산성으로 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 강산은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl), 브로민화 수소산(HBr), 아이오딘화 수소산(HI), 과염소산($HClO_4$) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 중금속이 포함된 용액의 pH를 조절하는 것에 의해서 상이한 원자가를 가지는 중금속의 제거 효율이 달라질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다
- [0061] 예를 들어, pH가 낮아질수록 6 가 크롬의 제거 효율이 증가되고, 3 가 크롬의 제거 효율이 감소될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 마지막으로, 유출되는 용액에서 중금속이 검출되기 직전에 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치한다(S300).
- [0063] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첫번째 컬럼을 회수하고 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하는 것에 의해서, 연속적으로 상기 중금속을 제거하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 바이오 환원 연속 공정의 모식도이다.
- [0065] 도 3 을 참조하면, 5 개의 컬럼을 배치하여 공정을 수행하고 있으며, 첫번째 컬럼의 바이오 환원제 이용률이 약 90%에 도달하면 상기 첫번째 컬럼을 회수하고, 마지막 컬럼인 다섯 번째 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 설치하여 연속적으로 공정을 운영하는 것을 확인할 수 있다.
- [0066] 구체적으로, 상기 첫번째 컬럼을 회수한 후 두번째 컬럼이 첫번째 컬럼이 되며, 마지막 컬럼의 후단에 새로운 컬럼을 배치하여 전체 컬럼의 개수는 동일하게 유지되는 것이며, 이에 따라, 연속적으로 중금속을 제거할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 회수의 시점은 상기 유입되는 용액의 중금속 농도, 상기 환원제의 질량 및 상기 용액의 유량을 조정하여 결정하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 상기 회수 주기는 하기 식 1 을 이용하여 결정될 수 있다.

[0069] [식 1]

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{QtC_0}{q_0M} \right)^a}$$

[0070]

[0071] 상기 식 1 은 Modified dose-response model 식을 나타낸 것이며, C_0 는 크롬의 유입 농도, C_t 는 시간에 따른 크롬 농도, Q 는 유입되는 크롬 폐수의 유량, t 는 공정 운행 시간, q_0 는 크롬의 최대 제거량, M 은 바이오환원제의 질량, a 는 Modified dose-response model의 계수를 뜻한다.

[0072] 예를 들어, 상기 유입 농도가 C_0 가 2 배 증가하면 상기 첫번째 컬럼의 회수 주기가 약 2 배 빨라지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 또한, 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 중금속 연속 제거방법을 포함하는, 바이오 환원 연속 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0074] 본원의 제 2 측면에 따른 바이오 환원 연속 공정에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0075] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0076] [실시예 1] 환원제의 제조

[0077] 소나무 바크를 수거하여 24 시간 동안 자연건조하고 과쇄한 후에, 100℃의 온도에서 24 시간 동안 건조하고 분쇄하여 입자크기가 38 내지 106 μm 인 소나무 바크 분쇄물을 제조하였다.

[0078] 증류수 100 mL에 상기 소나무 바크 분쇄물 4.8%와 sodium alginate 2%를 혼합하여 바크-알지네이트 슬러지를 제조하였다. 상기 슬러지는 0.1 M CaCl_2 에 방사하여 24 시간 동안 고정화 되었다. 상기 고정화된 슬러지 형태는 실타래 형태이며, 증류수로 여러 번 세척 후 표면의 물기를 제거한 후에 컬럼에 충전되었다.

[0079] [실험예 1]

[0080] 도 4 는 본원의 일 실험예에 따른 각 컬럼에서 중금속 연속 제거방법에 의해 처리되는 6 가 크롬의 농도 예측값 및 실험값을 비교한 그래프이다.

[0081] 도 4 를 참조하면, 하기 식 1(Modified dose-response model 식)을 바탕으로 연속 제거방법에 의해 제거되는 6 가 크롬의 농도 예측값의 정확성을 평가하기 위해 예측값 및 실험값을 비교해보았다.

[0082] [식 1]

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{QtC_0}{q_0M} \right)^a}$$

[0083]

[0084] 하기 표 1은, 컬럼의 개수에 따른 6 가 크롬의 농도 예측값 및 실험값이다. 하기 표 1 에서 STAGE는 몇 개의 컬럼을 직렬 구조로 배치하여 하나의 제거 공정으로 사용했는지를 의미한다. 예를 들어, 3 STAGE는 3 개의 컬럼을 직렬 구조로 연결한 것을 의미한다.

[0085] 또한, 표 1 에서 항목 1 은 마지막 컬럼에서 6 가 크롬이 검출되는데 까지 걸리는 시간을 나타내며, 항목 2 는 마지막 컬럼에서 6 가 크롬이 검출되기 직전에 첫 번째 컬럼에서 6 가 크롬을 제거하는 데 이용한 바이오환원제의 이용률을 나타내며, 항목 3 은 그 이용률에 도달하는데 까지 걸리는 시간, 즉 회수 주기를 나타내며, 항목 4 는 10 개의 컬럼을 이용하여, 즉 3 stage는 7 번의 컬럼 교체, 4 stage는 6 번의 컬럼 교체, 5 stage는 5 번의 컬럼 교체, 6 stage는 4 번의 컬럼 교체를 하여, 마지막 컬럼에서 6 가 크롬이 검출되는데 까지 걸리는 시간을 의미한다.

[0086] [표 1]

	3 STAGE	4 STAGE	5 STAGE	6 STAGE
항목 1	24 시간	45 시간	70 시간	97 시간
항목 2	63%	81%	89%	93%
항목 3	15 시간	21 시간	25 시간	27 시간
항목 4	129 시간	170 시간	192 시간	205 시간

[0087]

[0088] 실험에서는 연속 공정을 5 STAGE 로 구성하였고, 실험 상 편의를 위해 첫 번째 컬럼의 회수 주기는 24 시간으로 하였다. 연속 공정은 5 번의 컬럼 교체를 수행했으며 약 2 주 동안 진행하였다. 실험의 조건은 6가 크롬의 농도 1 mM, 용액의 pH 2, 유량 0.5 L/h, 바이오환원제 농도 625 g/L (수분 함유량 약 80%) 이다.

[0089] 도 4 를 참조하면, 각 컬럼(첫번째, 세번째 및 다섯번째 컬럼)에서 예측값(Simulation data) 및 실험값(Experiment data)이 거의 일치하는 모습을 보여준다. 즉, 장기간 동안 안정적으로 6 가 크롬 제거가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0090] [실험예 2]

[0091] 도 5 는 본원의 일 실험예에 따른 시간에 따른 6 가 크롬 및 총 크롬의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0092] 상기 실험예 1 과 같은 조건을 사용하여 실험을 진행 하였으며, 총 100 시간 동안 6 가 크롬의 농도 및 총 크롬의 농도를 측정하였다.

[0093] 도 5 를 참조하면, 결정된 회수 주기와 맞게 첫번째 컬럼을 회수하고 후단에 새로운 컬럼을 배치하기 때문에 6 가 크롬은 검출되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 또한, 6 가 크롬 처리 과정 중 6 가 크롬이 3 가 크롬으로 환원된다. 상기 환원된 3 가 크롬은 환원제에 의해 일부 제거되지만, 일부 검출되어 총 크롬 농도는 약간 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 총 크롬의 농도는 약 0.1 mM의 낮은 수준으로 일정하게 유지되기 때문에 크롬을 안정적으로 장기간 처리할 수 있는 연속공정이라는 것을 확인할 수 있었다.

[0095] [실험예 3]

[0096] 연속 공정 운전에서 중요한 변수인 6 가 크롬의 초기농도(C_0), 유량(Q), 바이오환원제의 질량(M)의 변화에 따른 첫 번째 컬럼의 회수 주기를 결정하여 하기 표 2 내지 5 에 나타내었다.

[0097] [표 2] 초기 조건

C_0 (mg/L)	Q (L/h)	M (g)	Periods (h)
50	0.5	5	27

[0098]

[0099] [표 3] 6 가 크롬 농도의 변화

C_0 (mg/L)	Q (L/h)	M (g)	Periods (h)
100	0.5	5	13
200	0.5	5	6

[0100]

[0101] 상기 표 2 및 3 을 참조하면, 6 가 크롬의 초기농도가 2 배 증가할 때, 회수 주기는 약 2 배 감소하며, 6 가 크롬 농도가 4 배 증가할 때, 회수 주기는 약 4 배 감소한다. 초기 농도 변화에 따라 회수 주기를 결정 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0102] [표 4] 바이오환원제의 질량 변화

C_0 (mg/L)	Q (L/h)	M (g)	Periods (h)
50	0.5	1	5
50	0.5	10	55

[0103]

[0104] 상기 표 2 및 표 4 를 참조하면, 바이오환원제의 질량이 5 배 감소할 때, 회수 주기는 약 5 배 감소하며, 바이오환원제 질량이 2 배 증가할 때, 회수 주기는 약 2 배 증가한다. 바이오환원제 질량 변화에 따라 회수 주기가 결정 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0105] [표 5] 유량의 변화

C_0 (mg/L)	Q (L/h)	M (g)	Periods (h)
50	1	5	13
50	2	5	6

[0106]

[0107] 상기 표 2 및 표 5 를 참조하면, 크롬 폐수의 유입 유량이 2 배 증가할 때, 회수 주기는 약 2 배 감소하며, 유량이 4 배 증가할 때, 회수 주기는 약 4 배 감소한다. 유량 변화에 따라 회수 주기가 결정 가능하다. 또한, 6 가 크롬의 초기 농도와 유량이 회수 주기와 비례관계에 있기 때문에, 6 가 크롬의 농도가 2 배 증가하면 유량은 2 배 낮추어 공정 운전을 진행하여 회수 주기 변화 없이 운전 할 수 있다.

[0108] 실험예 3 을 통해, 본원의 중금속 연속 제거 공정은 운전 변수의 증감과 회수 주기의 증감이 비례관계에 있고, 각각 운전의 변수 또한 서로 비례관계에 있기 때문에 운전이 쉽고 간편하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] [실험예 4]

[0110] 같은 반응기 부피를 가지는 단일컬럼과 다중컬럼에서 크롬 제거 효율을 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 200 mL의 부피를 가지는 단일 컬럼 및 50 mL의 부피를 가지는 컬럼 4 개를 직렬로 연결한 다중 컬럼을 이용하여 같은 시간, 같은 유량 동안 제거되는 6 가 크롬 및 총 크롬의 양을 측정하였다.

[0111] 도 6 의 (A)는 본원의 일 실험예에 따른 단일컬럼 및 다중컬럼 중금속 제거 공정의 이미지이며, (B)는 본원의 일 실험예에 따른 단일컬럼 및 다중컬럼 중금속 제거 공정을 통한 시간에 따른 방류수의 6 가 크롬 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0112] 도 6 의 (B)를 참조하면, 단일컬럼을 사용하였을 때는 약 15 시간 후에 6 가 크롬이 검출되는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 다중컬럼을 사용하였을 때는 약 45시간 후에 6 가 크롬이 검출되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 같은 반응기 부피를 사용하는 공정이라도 단일컬럼을 사용하였을 경우에는 다중컬럼을 사용하였을 경우보다 컬럼의 교체 주기가 짧아서 컬럼을 자주 교체해야 하는 단점이 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 다중컬럼을 이용하면 컬럼의 교체 주기가 길기 때문에 장시간 동안 폐수를 처리할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0113] [표 6]

	Cr(VI) q (mg/g)	Total Cr q (mg/g)
single	79.82	72.33
4 stage	89.24	83.96

[0114]

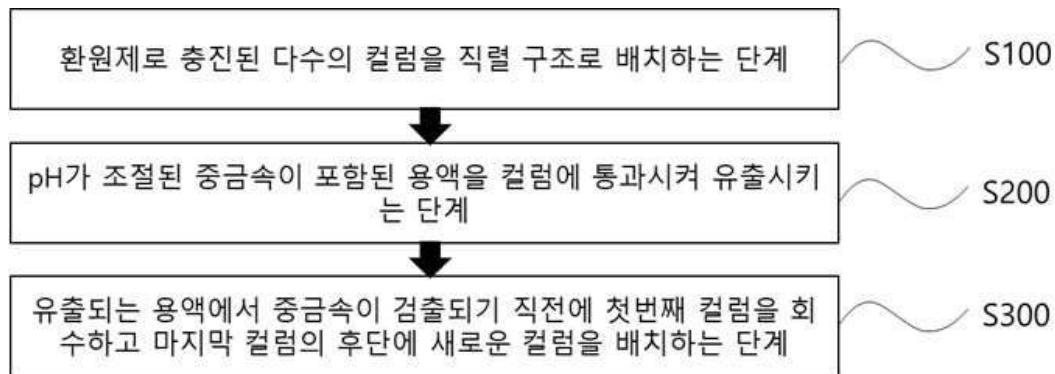
[0115] 상기 표 6 은 단일컬럼 및 다중컬럼 중금속 제거 공정을 통해서 제거된 6 가 크롬 및 총 크롬의 양을 나타낸 표이다. 표 6 을 참조하면, 같은 시간, 같은 유량을 사용하여 각각의 공정을 진행한 경우 제거되는 크롬의 양이 다중컬럼을 사용한 경우 더 높은 것으로 확인되었다. 이를 통해서, 다중컬럼을 사용하는 것이 크롬 제거 효율이 더 높다는 것을 알 수 있었다.

[0116] 기술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

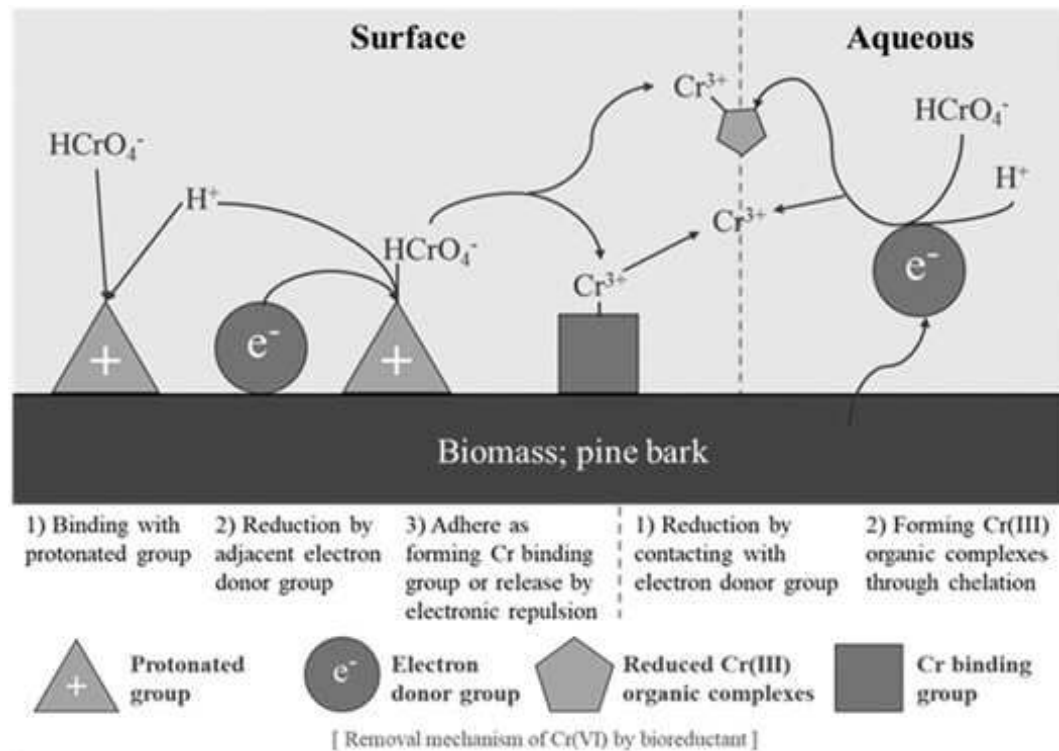
[0117] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

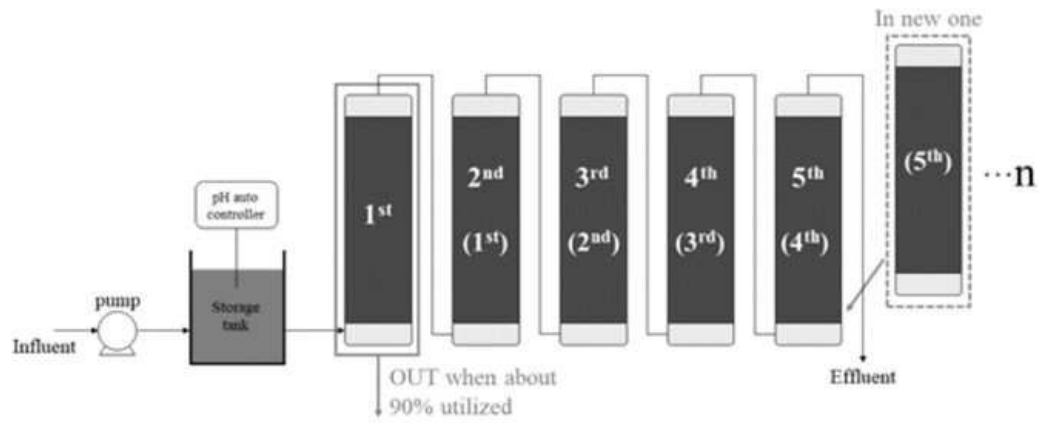
도면1



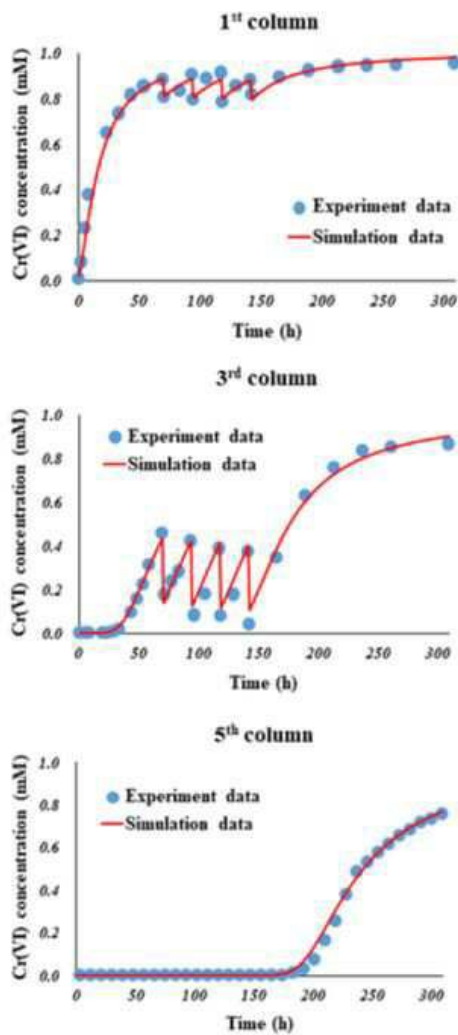
도면2



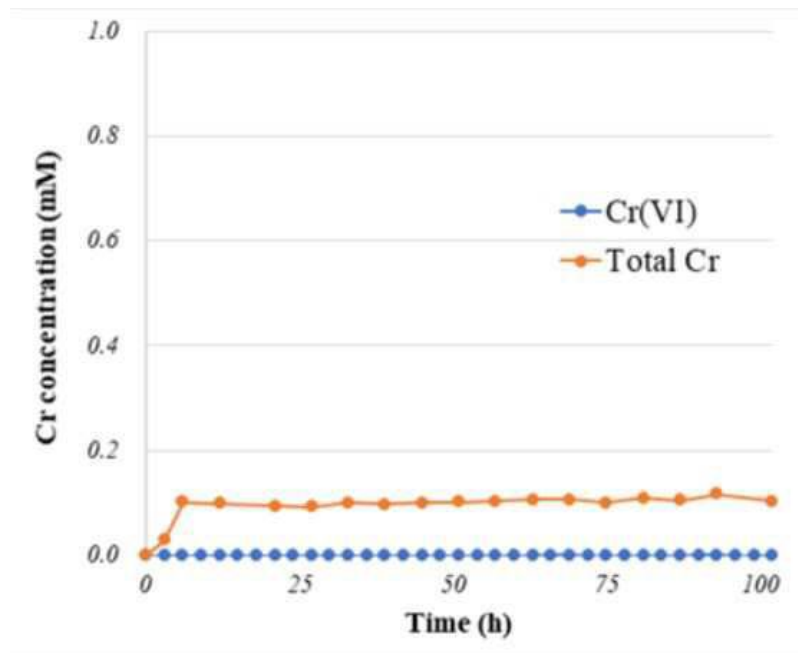
도면3



도면4



도면5



도면6

