



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월05일  
(11) 등록번호 10-2309418  
(24) 등록일자 2021년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C02F 1/70 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)  
C02F 1/62 (2006.01) C02F 101/22 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C02F 1/70 (2013.01)  
C02F 1/286 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0142061  
(22) 출원일자 2019년11월07일  
심사청구일자 2019년11월07일  
(65) 공개번호 10-2021-0055519  
(43) 공개일자 2021년05월17일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2007061804 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
연세대학교 원주산학협력단  
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1  
(72) 발명자  
박동희  
강원도 원주시 무실로 382, 107동 902호(무실동,  
원주시 무실 세영리첼 1차 아파트)  
김남규  
서울특별시 은평구 갈현로23길 41, 101동 605호(  
갈현동, 한솔아파트)  
양하늬  
경기도 고양시 일산동구 중산로 206, 704동 305  
호(중산동, 중산마을7단지아파트)  
(74) 대리인  
김보정

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이동재

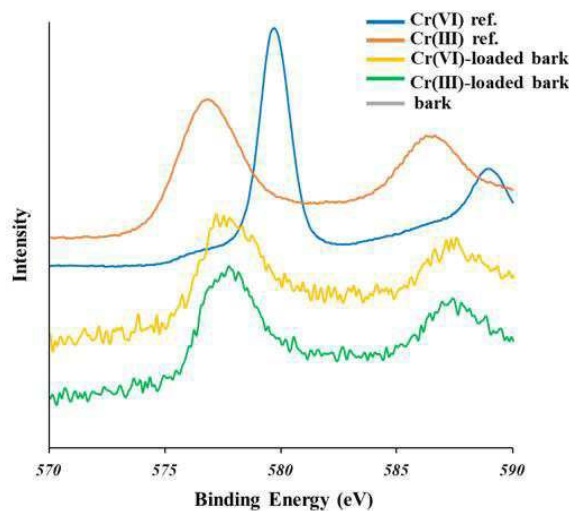
(54) 발명의 명칭 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바크를 건조하고 분쇄하는 바크 분쇄 단계, 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질과 증류수를 혼합하는 고분자 물질 혼합단계, 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 가교제에 투입하여 가교시키는 가교단계 및 상기 가교단계를 통해 가교된 혼합물을 분리 및 세정하는 분리 세정 단계로 이루어진다.

상기의 과정을 통해 제조되는 산화환원 금속 제거용 환원제는 목재 제재소 등에서 대량으로 발생하는 바이오매스인 바크를 재활용하여 친환경적이고 경제적이며 종래에 고가의 흡착제 또는 산화환원 금속 제거 공정을 대체할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C02F 1/62** (2013.01)

C02F 2101/22 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011120973 A\*

KR1019980040339 A

KR1020010033053 A\*

Donghee Park 외 4명, Enhanced abiotic reduction of Cr(VI) in a soil slurry system by natural biomaterial addition, Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 422-427, 2008.03.20\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

바크를 50 내지 100 °C 온도에서 10 내지 30시간 동안 건조하고, 바크를 38 내지 106  $\mu\text{m}$ 의 입자크기로 분쇄하는 바크 분쇄 단계;

상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질과 증류수를 혼합하는 고분자 물질 혼합단계;

상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 가교제에 투입하여 가교시키는 가교단계; 및

상기 가교단계를 통해 가교된 혼합물을 분리 및 세정하는 분리 세정 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 바크는 소나무과의 바크인 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 바크는 소나무, 전나무 및 잣나무로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 바크인 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 물질 혼합단계는 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크 100 중량부에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질 10 내지 1000 중량부 및 증류수 2000 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질은 알지네이트, 키토산, 폴리설푼, 카르복실메틸셀룰로오스 및 폴리우레탄으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 가교단계는 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부를 가교제 500 내지 1000 중량부에 투입하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 가교단계는 10 내지 30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 가교제는 염화칼슘 수용액으로 이루어지거나, 염화제이철, 수산화나트륨 및 증류수가 혼합된 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 산화환원 금속은 6가 크롬인 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법.

#### 청구항 13

청구항 1 및 5 내지 12 중 어느 한 항에 따른 제조방법을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제.

#### 청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제는 비드, 막대, 섬유, 타래, 및 판으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제.

#### 청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제는 직경이 1.5 내지 4 밀리미터인 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제.

## 청구항 16

제13항에 있어서,

상기 산화환원 금속 제거용 환원제는 건조하지 않고 겔표면의 물기만 닦아낸 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제.

## 청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 산화환원 금속은 6가 크롬인 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 목재 제재소 등에서 대량으로 발생하는 바이오매스인 바크를 재활용하여 친환경적이고 경제적이며 종래의 고가의 흡착제 또는 산화환원 금속 제거 공정을 대체할 수 있는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 금속 중에는 산화환원 반응이 쉽게 일어나는 것들이 존재하여 이들을 산화환원 금속이라고 부르는데, 크롬, 망간, 철, 금, 백금 및 루테튬 등이 있다. 이들 산화환원 금속들은 다른 물질과 산화환원 반응을 통해 산화되거나 또는 환원되는데, 대표적인 산화환원 금속으로는 6가 크롬( $\text{Cr(VI)}$ )이 있다.

[0004] 크롬은 자연계에서 -2가에서 +6가의 산화수를 가질 수 있으나, 대개 +3와 +6가의 형태로 존재한다. 3가 크롬의 경우 pH 5 이상에서는 수산화 침전물( $\text{Cr(OH)}_3$ )을 형성하기 때문에 자연계에서 이동성이 매우 낮은 반면, 6가 크롬은 넓은 pH 영역에서 음이온( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ )으로 존재하기 때문에 자연계에서 이동성이 높다. 독성적인 측면에서는 3가 크롬의 경우 생명체에 필요한 미량원소로 알려져 있다. 이에 반해 6가 크롬은 대표적인 산화제로 알려진 질 만큼 강한 산화력을 가지기 때문에 6가 크롬에 노출될 경우, 6가 크롬의 강한 산화력에 의해 세포 조직이 손상되며, DNA 변이도 일어날 수 있어 발암물질로 규정되어 있다. 이러한 이유로 미국 EPA에서 6가 크롬과 총 크롬의 방류수 기준을 0.05 ppm 이하로 규정하고 있다.

[0005] 현재 가장 널리 사용되는 6가 크롬 처리 방법은 산성조건에서 황산 제1철( $\text{FeSO}_4$ )과 같은 환원제를 사용하여 3가 크롬으로 환원시킨 후, 알칼리조건에서 소석회나 가성소다를 이용하여 중화침전시켜 화학슬러지 형태로 분리하여 특수폐기물 형태로 처리하는 방법인데, 이러한 처리방법은 기술적인 측면에서 회석효과를 배제하면 법적 배출기준을 만족시키지 못하며, 또 다른 오염물질인 크롬 함유 슬러지가 다량으로 발생한다는 문제점이 있다. 또한 이렇게 형성된 화학슬러지는 추가적인 처리비용이 소요되며 재활용은 거의 불가능한 문제점이 있다.

[0006] 또한, 그 외의 처리 방법으로는 한국실용공개 제20-1999-0024639호 "이온교환수지를 이용한 크롬폐수처리시스템"과 한국특허등록 제10-1127874호 "해수 전해액을 이용한 광감응 소재의 제조방법 및 그 광감응 소재와 이를 활용한 광전기화학적 수소제조장치 및 6가 크롬 환원장치" 등이 개시되어 있으나, 상기에 개시된 기술들은 경제적인 조건으로 선호되지 않는다.

[0007] 한편으로, 한국특허등록 제10-1072492호 "해조류 또는 곰팡이를 이용한 크롬폐수 처리방법 및 처리장치"에는 경제적이고 친환경적인 크롬 폐수의 처리방법 및 처리장치가 개시되어 있으나, 기존 화학침전법보다 효율이 낮아 실공정에 적용하기에는 적합하지 못한 문제점이 있었다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국실용공개 제20-1999-0024639호(1999.07.05)  
 (특허문헌 0002) 한국특허등록 제10-1127874호(2012.03.12)  
 (특허문헌 0003) 한국특허등록 제10-1072492호(2011.10.05)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 목재 제재소 등에서 대량으로 발생하는 바이오매스인 바크를 재활용하여 친환경적이고 경제적인 종래에 고가의 흡착제 또는 산화환원 금속 제거 공정을 대체할 수 있는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 목적은 바크를 건조하고 분쇄하는 바크 분쇄 단계, 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질과 증류수를 혼합하는 고분자 물질 혼합단계, 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 가교제에 투입하여 가교시키는 가교단계 및 상기 가교단계를 통해 가교된 혼합물을 분리 및 세정하는 분리 세정 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법을 제공함에 의해 달성된다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크 분쇄 단계는 바크를 50 내지 200℃의 온도에서 10 내지 30시간 동안 건조하고 분쇄하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0014] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크 분쇄 단계는 바크를 10 내지 1000 $\mu$ m의 입자크기로 분쇄하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0015] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크 분쇄 단계는 바크를 38 내지 106 $\mu$ m의 입자크기로 분쇄하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크는 소나무과의 바크인 것으로 한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크는 소나무, 전나무 및 잣나무로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 바크인 것으로 한다.
- [0018] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 고분자 물질 혼합단계는 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크 100 중량부에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질 10 내지 1000 중량부 및 증류수 1500 내지 2500 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0019] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질은 알지네이트, 키토산, 폴리설푼, 카르복실메틸셀룰로오스 및 폴리우레탄으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0020] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 가교단계는 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부를 가교제 500 내지 1000 중량부에 투입하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0021] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 가교단계는 10 내지 30시간 동안 이루어지는 것으로 한다.
- [0022] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 가교제는 염화칼슘 수용액으로 이루어지거나, 염화제이철, 수산화나트륨 및 증류수가 혼합된 혼합물로 이루어지는 것으로 한다.
- [0023] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 산화환원 금속은 6가 크롬인 것으로 한다.
- [0025] 또한 본 발명의 목적은 상기 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제를 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제는 비드, 막대, 섬유, 타래, 및 판으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 형상을 갖는 것으로 한다.

[0027] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제는 직경이 1.5 내지 4 밀리미터인 것으로 한다.

[0028] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 산화환원 금속은 6가 크롬인 것으로 한다.

### 발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법은 목재 제재소 등에서 대량으로 발생하는 바이오매스인 바크를 재활용하여 친환경적이고 경제적이며 종래에 고가의 흡착제 또는 산화환원 금속 제거 공정을 대체할 수 있는 산화환원 금속 제거용 환원제를 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 바이오매스(소나무 바크)에 6가 크롬을 접촉시킨 후에 바이오매스 표면을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 측정하여 나타난 그래프로, 바이오매스에 의해 6가 크롬이 3가 크롬으로 모두 환원된 것을 알 수 있다.

도 2는 실험예 1에서의 pH에 따른 바이오매스(소나무 바크)의 6가 크롬 제거 속도를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0035] 본 발명에 따른 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법은 바크(bark)를 건조하고 분쇄하는 바크 분쇄 단계, 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질과 증류수를 혼합하는 고분자 물질 혼합단계, 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 가교제에 투입하여 가교시키는 가교단계 및 상기 가교단계를 통해 가교된 혼합물을 분리 및 세정하는 분리 세정 단계로 이루어진다.

[0037] 상기 바크 분쇄 단계는 바크를 건조하고 분쇄하는 단계로, 바크를 수거하여 24시간 동안 자연건조 한 후에, 파쇄하고, 파쇄된 바크를 50 내지 200℃의 온도로 10 내지 30시간 동안 건조하고 분쇄하는 과정으로 이루어진다.

[0038] 또한, 상기 분쇄의 과정을 통해 분쇄된 바크 분쇄물 중 입자크기가 10 내지 1000 $\mu$ m인 것을 선별하여 사용하는 것이 바람직하며, 입자크기가 20 내지 150 $\mu$ m인 것을 선별하여 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 입자크기가 38 내지 106 $\mu$ m인 것을 선별하여 사용하는 것이 가장 바람직한데, 상기의 입자크기를 나타내는 바크 분쇄물은 분쇄 공정이 복잡하지 않으면서도 비표면적이 향상되어 우수한 산화환원 금속 제거효과를 나타낸다.

[0039] 이때, 상기 바크는 소나무과의 바크를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 상세하게는 소나무, 전나무 및 잣나무로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어진 바크를 사용하는 것이 더욱 바람직한데, 상기에 나열된 바크 성분은 리그닌(lignin), 셀룰로오스(cellulose), 수베린(suberin) 및 탄닌(tannin) 등으로 이루어진 유기폴리머(organic polymer)로 표면에 다량의 phenyl group, carboxyl group, carbonyl group 및 hydroxyl group 등과 같은 전자(e<sup>-</sup>) 제공 그룹이 형성되어 강한 환원력을 나타내며 산화환원 금속 제거에 탁월한 효과를 나타낸다.

[0041] 상기 고분자 물질 혼합단계는 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질과 증류수를 혼합하는 단계로, 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크 100 중량부에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질 10 내지 1000 중량부 및 증류수 1500 내지 2500 중량부를 혼합하여 이루어진다.

[0042] 이때, 상기 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질은 알지네이트, 키토산, 폴리설폰, 카르복실메틸셀룰로오스 및 폴리우레탄으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크는 6가 크롬 제거 성능이 매우 우수하지만, 환원력을 기반으로 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시켜 제거하는 메카니즘을 따르기 때문에 3가 크롬의 흡착 및 제거 능력이 떨어지고 다른 양이온성 오염물질들을 제거하는데 한계가 있다.

[0044] 이러한 문제점을 개선하기 위해 상기 바크 분쇄 단계를 통해 분쇄된 바크에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질을 혼합하게 되면 6가 크롬의 제거 뿐만 아니라 3가 크롬과 양이온성 오염물질에 대한 흡착 및 제거 성능이 향상되며, 상기 고분자 물질이 가교를 통해 가교되면 분쇄된 바크를 고정하기 때문에 바크로부터 용출되는 유기

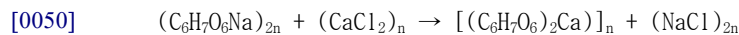
탄소의 용출을 억제할 수 있고, 일정한 형상을 갖게 되기 때문에 환원제의 회수가 용이해진다.

[0046] 상기 가교단계는 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 가교제에 투입하여 가교시키는 단계로, 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부를 가교제 500 내지 1000 중량부에 투입하고 10 내지 30시간 동안 가교반응을 진행하는 과정으로 이루어진다.

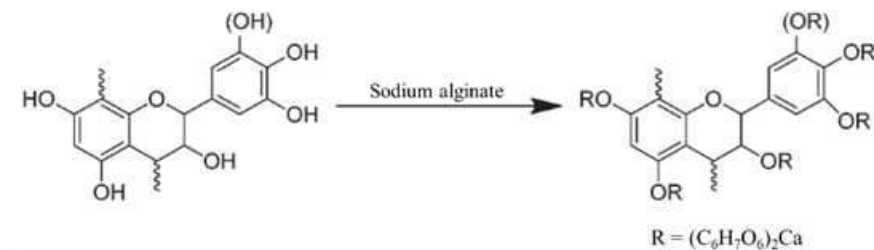
[0047] 이때, 상기 가교제는 농도가 0.1 내지 2M인 염화칼슘 수용액으로 이루어지거나, 염화제이철, 수산화나트륨 및 증류수가 혼합된 혼합물로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0048] 상기 가교단계를 통해 혼합물의 가교과정을 아래 반응식 1 내지 2에 나타내었다. 반응식 1은 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질로 알지네이트를 사용하는 경우의 가교반응을 나타낸 것이며, 반응식 2는 마크 성분에 존재하는 탄닌(tannin)를 예로 하여 가교반응을 나타낸 것이다.

[0049] <반응식 1>



[0052] <반응식 2>



[0053]

[0054] 이때, 상기 가교단계에서는 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 노즐 등을 통해 가교제에 투입할 수 있는데, 노즐의 형태나 직경에 따라 가교단계를 통해 가교되는 혼합물의 형태가 결정된다.

[0055] 특히, 상기 고분자 물질 혼합단계를 통해 제조된 혼합물을 가교제에 투입하는 방법에 따라 비드, 막대, 섬유, 타래, 및 판으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 형상을 나타내도록 제조할 수 있으며, 직경이 작을수록 비표면적의 증가로 인해 산화환원 금속의 제거효과가 향상되지만, 제조 공정의 효율성을 고려하여 직경이 1.5 내지 4 밀리미터를 나타내도록 제조하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 분리 세정 단계는 상기 가교단계를 통해 가교된 혼합물을 분리 및 세정하는 단계로 상기 가교단계를 통해 가교된 혼합물을 가교제로부터 분리한 후에 증류수로 세척하는 과정으로 이루어진다.

[0058] 이때, 상기 분리는 상기 가교제로부터 가교된 혼합물을 분리할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않고 어떠한 것이든 사용가능하나, 일예로 체 거름 방법을 이용할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 증류수로 세척하는 세정의 과정은 상기 가교된 혼합물에 잔존하는 가교제 성분을 제거할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않고 어떠한 것이든 사용가능하나 증류수를 이용하여 4 내지 6회 동안 세척의 과정을 진행하는 것이 바람직하다.

[0060] 상기의 분리 세정 단계를 거치면 본 발명에 따른 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조가 완료되는데, 제조가 완료된 환원제는 수분의 함량이 80% 이상으로 특별한 건조의 과정을 거치지 않고 표면에 물기만을 제거하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] 또한, 상기의 분리 세정 단계를 통해 제조가 완료된 환원제는 강력한 환원력을 이용하여 독성 물질인 6가 크롬을 무독성 물질인 3가 크롬으로 환원하여 제거할 수 있으며, 6가 크롬 뿐만아니라 산화환원 반응을 이용하여 제거 가능한 오염물질을 대상으로 그 적용 범위를 확장할 수 있고, 이온교환 방법으로 음이온성 작용기를 통해 제거 가능한 양이온성 오염물질을 대상으로 그 적용 범위를 확장할 수 있다.

[0063] 이하에서는, 본 발명에 따른 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조되는 산화환원 금속 제거용 환원제의 물성을 실험예 및 실시예를 들어 설명하기로 한다.

[0064] 이때, 실험예에 사용되는 표준시약은 아래 표 1에 나타내었다.

[0065] <표 1>

시료명	화학식	분자량
Potassium dichromate	$K_2Cr_2O_7$	294.18
Chromium(III) chloride hexahydrate	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	266.45
Chromium(III) acetate monohydrate	$Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	247.16

[0066]

[0068] <실험예 1> 소나무 바크의 pH effect 실험

[0069] 6가 크롬 제거 과정에서 pH의 영향을 알아보기 위해 실험을 수행하였다. 실험은 6가 크롬의 농도가 50mg/L인 폐수가 투입된 교반장치 4개에 소나무 바크 파쇄물 5g/L를 각각 투입하고 교반장치의 pH 범위를 2, 3, 4, 5로 각각 설정한 후에 유지하고, 상온 상태에서 200rpm의 속도로 24시간 동안 교반하였다.

[0070] 교반 후에 폐수에 남아 있는 6가 크롬의 농도는 필터 처리 후 분광광도계(Optizen 1412V, Mecasys Co., Ltd., Korea)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0071] 아래 도 2에 나타난 것처럼, pH가 낮을수록 6가 크롬의 제거시간이 단축되는 것을 알 수 있다.

[0073] <실험예 2> 소나무 바크의 환원력 평가 실험

[0074] 소나무 바크의 6가 크롬 제거 성능을 알아보기 위해 환원력 평가 실험을 진행하였다. 단, 환원력 평가 실험은 3차례에 걸쳐 진행하였고 교반장치에 6가 크롬 농도가 500 mg/L인 폐수를 투입하고 폐수의 pH를 2로 유지한 상태에서 소나무 바크 파쇄물을 1 g/L의 농도로 혼합하고 상온에서 60일 동안 200 rpm으로 교반하는 과정으로 이루어졌다.

[0075] 아래 표 2에 나타난 것처럼 소나무 바크 파쇄물의 6가 크롬 제거량은 376.3 ( $\pm 7.2$ )(mg/g)으로 매우 강력한 환원력을 가졌으며, 종래에 사용되는 바이오매스보다 6가 크롬 제거에 대해 매우 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0077] <표 2>

구분	소나무 바크 분쇄물의 농도	6가 크롬 잔존량	6가 크롬 제거량
단위	g/L	mg/L	mg/g
1차	1.0002	122.1	370.7
2차	1.0008	106.0	386.5
3차	1.0006	117.8	371.8

[0078]

[0080] <실험예 3> 소나무 바크의 6가 크롬 제거 성능 향상을 위한 실험

[0081] 소나무 바크의 6가 크롬 제거 성능 향상을 위해 소나무 바크 파쇄물에 화학적 처리, 열적 처리 및 물리적 처리를 하여 비교하였다. 상기 화학적 처리, 열적 처리 및 물리적 처리는 바이오매스인 소나무 바크 파쇄물의 전처리 과정을 의미한다.

[0082] 단, 화학적 처리에서는 소나무 바크 파쇄물에 유기물질(EtOH, Acetone, Benzene), 무기물질( $CaCl_2$ , NaCl), 산성 물질(HCl,  $H_2SO_4$ ) 및 염기성물질(NaOH)을 각각 처리하였으며, 각 처리 물질의 농도를 0.1 M로 하여 소나무 바크 파쇄물이 5 g/L의 농도로 함유된 물과 4시간 동안 교반하고, 교반이 완료된 후에 소나무 바크 파쇄물을 회수하는 방법을 이용하였다.

[0083] 아래 표 3은 각각 화학적 처리가 완료된 소나무 바크 파쇄물을 pH 3의 조건에서 50 mg/L의 농도로 6가 크롬이 함유된 폐수에 혼합하고 200 rpm으로 2시간 동안 교반한 후에 폐수 내에 잔존하는 6가 크롬의 양을 측정하여 나타낸 것이다.

[0084] 이때, Raw의 경우 화학적 처리를 하지 않은 소나무 바크 파쇄물을 의미하는데, 아래 표 3에 나타난 것처럼 화학적 처리를 하지 않은 소나무 바크 파쇄물의 경우 폐수에 함유된 6가 크롬을 완전히 제거하여 화학적 처리를 한 소나무 바크 파쇄물들에 비해 6가 크롬 제거 성능이 가장 우수한 것을 알 수 있다.

<표 3>

Raw	NaOH	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	HCl
0	7.05	0.18	0.11	0.47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	EtOH	Acetone	Benzene	
1.24	1.01	0.77	0.77	

또한, 열적 처리에서는 소나무 바크 파쇄물을 제조하는 과정에서 건조 온도(50℃, 100℃, 150℃, 200℃)를 각기 다르게 하여 6가 크롬 제거 성능을 테스트 하였다.

아래 표 4는 열적 처리가 완료된 소나무 바크 파쇄물을 pH 3의 조건에서 50 mg/L의 농도로 6가 크롬이 함유된 폐수에 5g/L의 양으로 각각 투입하고 상온에서 2시간 동안 200 rpm으로 교반하여 폐수 내 6가 크롬의 제거 성능을 비교하여 나타낸 것이다.

아래 표 4에 나타낸 것처럼, 50℃ 및 100℃의 온도로 건조된 소나무 바크 파쇄물의 6가 크롬의 제거 성능이 우수한 것을 알 수 있으며, 100℃의 온도로 건조된 소나무 바크 파쇄물의 6가 크롬의 제거 성능이 가장 우수한 것을 알 수 있다.

<표 4>

구분	열처리 온도(℃)			
	50	100	150	200
6가 크롬 잔류량(mg/L)	0.06	0	4.65	48.17

또한, 물리적 처리는 소나무 바크를 각각 1 내지 2 mm, 500 μm 내지 1mm, 250 내지 500 μm, 106 내지 250 μm 및 38 내지 106 μm를 나타내도록 분쇄하고, 입자 크기에 따른 6가 크롬의 제거 성능을 테스트 하는 방법을 이용하였다.

6가 크롬의 제거 성능 테스트는 입자크기가 상기와 같이 다르게 분쇄된 소나무 바크 분쇄물을 pH 3의 조건에서 50 mg/L의 농도로 6가 크롬이 함유된 폐수에 5g/L의 양으로 각각 투입하고 1시간 동안 상온에서 200 rpm으로 교반하여 폐수 내 6가 크롬의 잔류량을 확인하는 방법을 이용하였다.

아래 표 5에 나타낸 것처럼, 소나무 바크 분쇄물의 입자크기가 작을수록 오염물질인 6가 크롬과 접촉 면적이 넓어지므로 제거 성능이 향상되는 것을 알 수 있다.

<표 5>

구분	입자크기				
	1 mm~ 2 mm	500 μm~ 1 mm	250 μm~ 500 μm	106 μm~ 250 μm	38 μm~ 106 μm
6가 크롬 잔류량(mg/L)	20.51	8.24	0.77	0.12	0

상기 표 3 내지 5에 나타낸 것처럼, 다양한 전처리에서 열적 처리 및 물리적 처리가 6가 크롬 제거 성능의 향상 효과를 나타내었다.

<제조예 1>

소나무 바크를 수거하여 24시간 동안 자연건조하고 파쇄한 후에, 100℃의 온도에서 24시간 동안 건조하고 분쇄하여 입자크기가 38 내지 106μm인 소나무 바크 분쇄물을 제조하였다.

<실시예 1>

상기 제조예 1을 통해 제조된 소나무 바크 분쇄물 100 중량부에 음이온성 작용기를 갖는 고분자 물질(알지네이트) 40 중량부 및 증류수 2000 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 노즐을 통해 가교제(농도가 0.1M인 염화칼슘 수용액 500 중량부에 방사하여 혼합하고 상온에서 24시간 동안 가교반응을 진행한 후에, 가

교반응이 완료된 타래 형으로 제조된 혼합물을 체 거름하여 가교제로부터 분리하고 증류수로 5회 세척한 후에, 표면에 수분을 제거하여 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제를 제조하였다.

<비교예 1>

상기 제조예 1을 통해 제조된 소나무 바크 분쇄물.

상기 실시예 1을 통해 제조된 산화환원 금속 제거용 환원제와 상기 비교예 1을 통해 제조된 소나무 바크 분쇄물의 3가 크롬 제거효과 및 TOC, TN 및 TP의 용출량을 측정하여 아래 표 6에 나타내었다.

{단, 3가 크롬의 제거효과는 50 mg/L의 농도로 3가 크롬이 함유된 폐수에 상기 실시예 1의 산화환원 금속 제거용 환원제와 상기 비교예 1의 소나무 바크 분쇄물을 5g/L의 양으로 각각 투입하고 1시간 동안 상온에서 200 rpm으로 교반한 후에, 각 폐수 내 3가 크롬의 잔류량을 확인하는 방법을 이용하였다.}

<표 6>

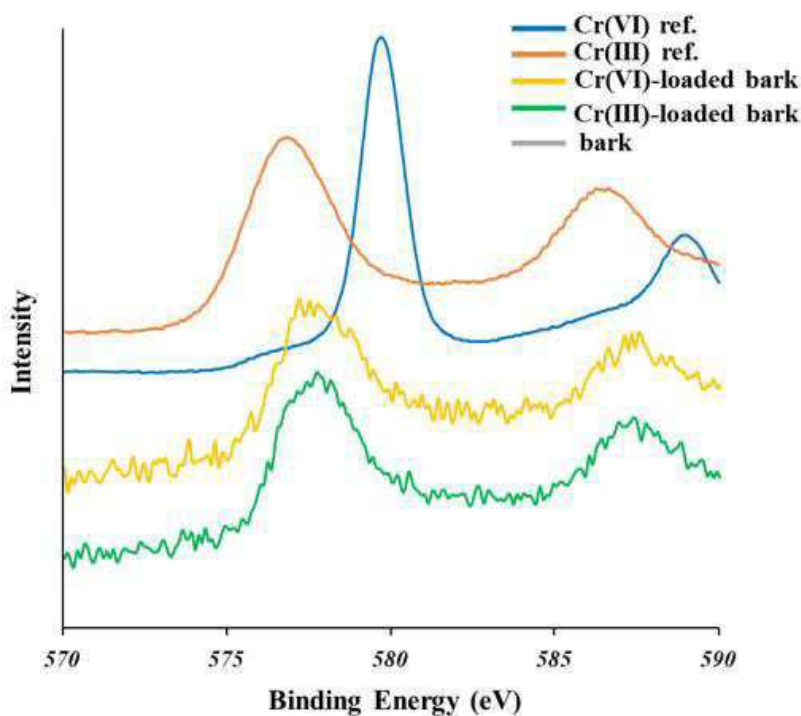
구분	Cr(III) (mg/g)	Total Organic Carbon (mg/L-C)	Total Nitrogen (mg/L-N)	Total Phosphorus (mg/L-P)
실시예 1	8.52	9.25	0.91	0.12
비교예 1	6.43	119.36	1.19	0.23

상기 표 6에 나타난 것처럼, 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 바크를 이용한 산화환원 금속 제거용 환원제는 비교예 1의 소나무 바크 분쇄물에 비해 3가 크롬의 제거효과가 우수하며, TOC의 용출량이 월등하게 감소하는 것을 알 수 있다.

따라서, 본 발명에 따른 산화환원 금속 제거용 환원제 및 그 제조방법은 목재 제재소 등에서 대량으로 발생하는 바이오매스인 바크를 재활용하여 친환경적이고 경제적이며 종래에 고가의 흡착제 또는 산화환원 금속 제거 공정을 대체할 수 있는 산화환원 금속 제거용 환원제를 제공한다.

## 도면

### 도면1



도면2

