

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2015-0019486

(43) 공개일자

2015년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/24 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)

C08B 37/04 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2013-0096452

(22) 출원일자

2013년08월14일

심사청구일자

2013년08월14일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

전병훈

강원도 원주시 남원로 441, 202동 1201호 (명륜동, 청구아파트)

정우식

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 백운관 332호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보민

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 분말활성탄이 담지된 다공성 알긴산 겔 복합체의 제조방법 및 이를 이용한 오염물질 제거용 흡착제

(57) 요약

본 발명은 분말활성탄을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 BTEX 및 중금속 오염물질 제거용 흡착제에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 복합체는 다공성 알긴산 겔 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 침착되어 있는 분말활성탄을 포함하고 있어, 중금속뿐만 아니라 휘발성 유기화합물(예를 들어, BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes))에 대한 우수한 흡착능을 가지고 있어 이들을 동시에 제거하는 것이 가능하며, 이를 상기 오염물질에 대한 흡착제로 사용할 경우, 2차 오염물질의 유발 없이 오염물질을 효율적으로 제거할 수 있고, 처리 비용을 절감할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조동완

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 백운
관 332호

권오훈

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 백운
관 332호

아비나시 시그텔

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 백운
관 332호

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 알긴산 겔; 및

상기 다공성 알긴산 겔 기공의 내부에 담지되어 있는 활성탄을 포함하는 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 활성탄은 분말 활성탄인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다공성 알긴산 겔의 표면에는 다가 양이온이 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

다가 양이온은 칼슘 이온(Ca^{2+}), 스트론튬 이온(Sr^{2+}), 바륨 이온(Ba^{2+}) 및 알루미늄 이온(Al^{3+})으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

다공성 알긴산 겔의 기공 크기는 120 nm 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 포함하는 오염물질 제거용 흡착제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

오염물질은 중금속 또는 휘발성 유기화합물(VOCs)인 것을 특징으로 하는 오염물질 제거용 흡착제.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

중금속은 Pb, Cd, Cu, Co, Ni, Zn 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 오염물질 제거용 흡착제.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

휘발성 유기화합물(VOCs)은 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸 벤젠(ethyl benzene) 및 자일렌(xylene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 오염물질 제거용 흡착제.

청구항 10

알긴산염 용액 및 활성탄을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하(drop)하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 포함하는 제 1 항에 따른 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

알긴산염 용액 및 활성탄을 10 시간 내지 20 시간 혼합하는 것을 특징으로 하는 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

알긴산염이 알긴산나트륨인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

알긴산염 용액의 농도가 1 중량% 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

활성탄은 알긴산염 용액에 대하여 3 중량% 내지 5 중량%의 양으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 복합체의 제조 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

다가 양이온 용액이 염화칼슘(CaCl_2) 용액, 염화스트론튬(SrCl_2) 용액, 염화바륨(BaCl_2) 용액 및 염화알루미늄(AlCl_3) 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제 10 항에 있어서,

다가 양이온 용액의 몰 농도가 0.04 M 내지 0.05 M인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조 방법.

청구항 17

제 10 항에 있어서,

제조된 다공성 알긴산 겔을 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 복합체의 제조 방법.

청구항 18

제 10 항에 있어서,

제조된 다공성 알긴산 겔을 세척하는 단계를 추가로 포함하는 복합체의 제조 방법.

청구항 19

제 10 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 복합체를 포함하는 오염물질 제거용 흡착제.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 분말활성탄을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 휘발성 유기화합물(예를 들어, BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)) 및 중금속 오염물질 제거용 흡착제에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 다공성 알긴산 겔 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 침착되어 있는 분말활성탄을 포함하는, 휘발성 유기화합물 및 중금속 동시 제거용 흡착제에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

경제발전과 국민의 소득수준 향상과 더불어 에너지와 여러 석유계 화학제품의 원료로 사용되는 유류의 소비량이 증가하고 국내 12,000여 개의 주유소 및 4,400여 개의 석유류 저장산업시설이 토양오염 유발시설로 관리되고 있다. 오염물질은 지상부에서 미생물 및 영양분을 재투입하여 처리할 경우 토양에 흡착된 석유계 탄화수소의 세척 효율이 떨어져 토양 내의 오염물질 탈착이 원활하지 않고 이에 따라 전체 정화효율이 크게 저하되는 단점이 있다.

[0003]

BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)는 한 개의 벤젠고리에 메틸기와 에틸기가 하나 또는 두 개 붙어있는 방향족 화합물이다. BTEX는 분해가 어려운 방향족 탄화수소이고 다른 가벼운 탄화수소에 비해 휘발성이 작고 수용성이 크다. 이런 오염물질은 미국 환경청(US EPA)에서 우선적으로 처리해야 할 물질로 발암 또는 잠재적 발암물질로 분류되어 있다. 또한, 석유의 80%가 BTEX로 이루어지고 있고 관리소홀로 지하수 혹은 토양에 누출되거나 유류저장고, 석유관로의 유출과, 차량에서의 배출뿐만 아니라 산업체에서도 많이 발생하는 휘발성 유기화합물(VOCs)의 대표적인 물질이기도 하다. 배출된 BTEX는 주위의 생태환경을 파괴하고 직접 혹은 간접적으로 호흡기를 통해 인체에 장기간 흡수되어 백혈병, 임파암, 혈액암, 병변, 세포종양 등을 유발할 가능성을 가지고 있다.

[0004]

BTEX로 인한 토양 및 지하수 오염은 유류 비축 기지, 정유 공장 내의 원유 저장 시설과 제품 저장 시설, 전국에 산재하는 제품 저장 시설인 저유소, 주유소, 송유관 시설 등의 유류 저장 시설에서 저장 탱크의 부식과 외부 부하, 틈새 발생, 탱크 설치 및 건설에 있어서의 실수 등의 원인에 의하여 유류가 누출되는 경우에 발생하게 되는데, 유류 중 BTEX 농도가 높은 휘발유 유출이 주원인이다. BTEX는 평균적으로 약 60%가 휘발되어 토양 공기 중에 함유되고 약 10%는 토양 입자에 흡수되며 나머지 30%는 지하수에 용해되어 분포된다 예로서 톨루엔은 전체 중 75%가 휘발되어 토양 공기 중에 함유되어 있으며 그 중 5%는 토양 입자에 흡수되고 20%는 지하수에 용해되어 분포된다.

[0005] 지금까지의 BTEX로 오염된 지하수를 지상으로 펌핑하여 처리하는 방법은 지하수를 지상으로 펌핑하여 단순 유수 분리한 후 토양에 재투입하거나, 유수 분리 후 모래여과나 활성탄 필터로 유기물을 제거한 후 토양에 재투입하여 왔던 것이 일반적인 처리 방법이었다. 그러나 몇 년 전부터 오염 토양을 처리하는 과정에서 발생하는 침출수나 오염 지하수 등의 수질오염에 대해서는 수질환경보전법과 지하 수법의 엄격한 적용을 받게 되고, 특히 오염 토양 정화 공정에 따라 폐수가 발생할 수도 있는 정화 공정(예: 토양 세척 법, 양수 처리법 등)의 경우 오염 물질의 종류 및 배출량에 따라 폐수처리 시설을 설치하여야 하며 수질 환경보전법의 배출 허용 기준에 적합하게 처리하여 방류하여야 하는 등 오염된 지하수에 대한 관리가 엄격하게 되면서부터 오염된 지하 수중 BTEX의 법적 정화 기준 이내로의 처리가 큰 관심과 어려운 과제로 대두되게 되었다. 근래에 와서 많이 적용되는 지하 수중 BTEX 제거 방법은 휘발을 시키거나, 활성탄을 이용하여 흡착하는 방법이 많이 사용되고 있다.

[0006] 따라서, 본 발명자들은 분말활성탄을 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지함으로써, 분말활성탄의 사용상의 어려움을 극복하였고, 특히 중금속 및 휘발성 유기오염물질 등에 대한 흡착 효과가 뛰어난 분말활성탄 및 알긴산염을 이용하여 종래보다 월등히 우수한 휘발성 유기오염물질 및 중금속 흡착 능력을 가지는 복합체를 개발하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 분말활성탄을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes) 및 중금속 오염물질 동시 제거용 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 다공성 알긴산 겔; 및 상기 다공성 알긴산 겔 기공의 내부에 담지되어 있는 분말활성탄을 포함하는 복합체를 제공한다.

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 오염물질 제거용 흡착제를 제공한다.

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 알긴산염 용액 및 분말활성탄을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 포함하는 본 발명에 따른 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 복합체는 다공성 알긴산 겔 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 침착되어 있는 분말활성탄을 포함하고 있어, 중금속뿐만 아니라 휘발성 유기화합물(예를 들어, BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes))에 대한 우수한 흡착능을 가지고 있어 이들을 동시에 제거하는 것이 가능하며, 이를 상기 오염물질에 대한 흡착제로 사용할 경우, 2차 오염물질의 유발 없이 오염물질을 효율적으로 제거할 수 있고, 처리 비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 복합체의 전체 모습을 나타내는 사진이다.

도 2는 농도가 10 mg/L(ppm) 또는 0-800 mg/L인 벤젠 용액에 대한 실시예 1의 시간에 따른 벤젠 잔류 농도 및 초기 농도에 따른 벤젠 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.

도 3은 농도가 10 mg/L(ppm) 또는 0-800 mg/L인 톨루엔 용액에 대한 실시예 1의 시간에 따른 톨루엔 잔류 농도 및 초기 농도에 따른 톨루엔 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.

도4는 농도가 120 mg/L(ppm) 또는 0-800 mg/L인 납 용액에 대한 실시예 1의 시간에 따른 납 잔류 농도 및 초기 농도에 따른 납 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.

도5는 농도가 120 mg/L(ppm) 또는 0-800 mg/L인 카드뮴 용액에 대한 실시예 1의 시간에 따른 카드뮴 잔류 농도 및 초기 농도에 따른 카드뮴 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명은 다공성 알긴산 겔; 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 분말활성탄을 포함하는 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 이하, 본 발명에 따른 복합체를 보다 구체적으로 설명한다.
- [0015] 첨부된 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 복합체의 전체 모습을 나타내는 사진이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 기공 내부에 분말활성탄이 담지되어 있는 다공성 알긴산 겔의 전체 모습을 나타내는 사진이다.
- [0016] 본 발명에 따른 일 양태에서, 복합체는 다공성 알긴산 겔; 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 분말활성탄을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 복합체는 다공성 알긴산 겔을 포함할 수 있다. 본 발명에서 상기 다공성 알긴산 겔은 중금속을 화학적으로 흡착할 수 있다. 상기 다공성 알긴산 겔의 평균 입자 크기는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로 1 mm 내지 5 mm, 보다 구체적으로 1 mm 내지 3 mm, 보다 더 구체적으로 1 mm 내지 2 mm 일 수 있다.
- [0018] 본 발명에서 상기 다공성 알긴산 겔의 표면에는 다가 양이온이 결합되어 있을 수 있다. 다공성 알긴산 겔은 카복실기를 가지고 있어 표면에서 음전하를 띠므로, 다가 양이온과 이온 결합을 형성할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서 상기 다가 양이온의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로 칼슘 이온(Ca^{2+}), 스트론튬 이온(Sr^{2+}), 바륨 이온(Ba^{2+}) 및 알루미늄 이온(Al^{3+})로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 칼슘 이온, 스트론튬 이온 또는 바륨 이온 등의 2가 양이온일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 칼슘 이온일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 복합체에 포함되는 다공성 알긴산 겔의 표면에 다가 양이온이 결합되어 있는 경우, 상기 복합체가 중금속 이온이 존재하는 용액에 놓이게 되면, 상기 다가 양이온이 다공성 알긴산 겔의 표면으로부터 분리되면서, 중금속 이온이 다공성 알긴산 겔의 표면에 결합되어 중금속을 흡착할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 일 양태에서, 본 발명의 다공성 알긴산 겔의 표면에는 기공이 존재하며, 상기 기공의 크기는 구체적으로 120 nm 내지 400 nm, 보다 구체적으로 150 nm 내지 250 nm 일 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본 발명에 따른 일 양태에서, 본 발명의 복합체는 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 분말활성탄을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기 분말활성탄은 휘발성 유기화합물 (BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)) 또는 중금속 (납, 카드뮴 등)을 흡착할 수 있다.
- [0024] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 오염물질 제거용 흡착제의 제조방법에 관한 것이며, 본 발명의 오염물질 제거용 흡착제는 전술한 복합체를 포함하고 있어, 휘발성 유기오염물(BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)) 또는 중금속에 대한 흡착 능력이 우수하다.
- [0025] 구체적으로, 다공성 알긴산 겔의 표면은 카복실기에 의한 음전하를 띠고 있어, 양전하를 띠고 있는 중금속 이온과 이온 결합을 할 수 있다. 또한, 다공성 알긴산 겔의 표면에 다가 양이온이 결합되어 있는 경우에는, 다가 양이온이 상기 다공성 알긴산 겔의 표면으로부터 분리되고, 그 자리를 대체하여 중금속 이온이 결합하게 되어, 중금속 흡착 능력이 더욱 향상될 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 분말활성탄 또한, 휘발성 유기화합물 (BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)) 또는 중금속에 대한 우수한 흡착 능력을 가지고 있다.
- [0027] 따라서, 본 발명의 복합체를 포함하는 오염물질 제거용 흡착제는 오염물질인 휘발성 유기화합물 (BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)) 또는 중금속에 대한 우수한 흡착 능력을 가지고 있어, 오염물질 제거에 탁월

하다.

- [0028] 본 발명의 오염물질 제거용 흡착제가 흡착할 수 있는 중금속의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 Pb, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 2가의 양이온으로 존재하는 Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) 및 Mn(II)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있다. 본 발명의 복합체에 포함되는 다공성 알긴산 겔의 표면에 결합되어 있는 다가 양이온이 2가 양이온인 경우에는 상기 2가 양이온으로 존재하는 중금속에 대한 흡착 능력이 우수할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 오염물질 제거용 흡착제가 흡착할 수 있는 휘발성 유기화합물(VOCs)의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸 벤젠(ethyl benzene) 및 자일렌(xylene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 양태에서, 본 발명은 알긴산염 용액 및 분말활성탄을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하(drop)하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 포함하는 오염물질 제거용 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명에 따른 복합체를 제조하기 위해, 우선 알긴산염 용액 및 분말활성탄을 혼합하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 제조 방법에서 상기 알긴산염의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 알긴산나트륨일 수 있다. 구체적으로, 상기 알긴산나트륨은 점도가 20,000 내지 40,000 cps인 분말 형태의 입자일 수 있다. 상기 알긴산나트륨의 점도가 20,000 cps 미만이면, 겔화 현상이 일어나지 않을 우려가 있고, 40,000 cps를 초과하면, 알긴산염 용액을 제조하는 과정에서 강한 응집 현상이 일어날 우려가 있다.
- [0033] 본 발명의 제조 방법에서 상기 알긴산염 용액의 농도는 1 중량% 내지 20 중량%, 구체적으로는 3 중량% 내지 5 중량% 일 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다. 상기 알긴산염 용액의 농도가 1 중량% 미만이면, 응집이 잘 일어나지 않아 겔화 현상이 충분히 진행되지 못 할 우려가 있고, 20 중량%를 초과하면, 알긴산염 용액을 제조하는 과정에서 과도한 응집 현상이 일어나 알긴산염 용액이 잘 섞이지 않을 우려가 있다.
- [0034] 본 발명의 제조 방법에서 상기 알긴산염 용액에 대한 분말활성탄의 함유량은 3% 내지 5%의 중량 비율로 혼합될 수 있다. 상기 알긴산염 용액 및 분말활성탄의 혼합 비율을 상기 범위 내로 제어함으로써, 분말활성탄이 알긴산염에 제대로 침착이 되어 휘발성 유기오염물 및 중금속의 흡착능을 높일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 제조 방법에서 알긴산염 용액 및 분말활성탄을 혼합하는 단계는 알긴산염 용액의 농도에 따라 10 시간 내지 20 시간, 구체적으로 10 시간 내지 15시간 동안 교반함으로써 수행될 수 있다. 상기과 같이, 알긴산염 용액 및 분말활성탄 혼합 용액을 교반함으로써, 분말활성탄이 알긴산염과 침착될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 제조 방법에서는 분말활성탄이 알긴산염과 침착되도록 충분히 교반한 후, 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 알긴산염 및 분말활성탄의 혼합용액을 용기를 이용하여 방울 형태로 다가 양이온 용액에 적하(drop)할 수 있다. 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하하기 위해 사용될 수 있는 용기의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 본 발명에서는 주사기를 이용할 수 있다. 상기 혼합용액의 적하에 이용되는 용기의 형태에 따라, 제조되는 다공성 알긴산 겔의 형태가 결정될 수 있다. 예를 들면, 주사기를 이용하여 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하하는 경우에는 다공성 알긴산 겔이 구형의 형태가 될 수 있고, 주사기 바늘의 지름에 따라 다공성 알긴산 겔의 평균 입자 크기를 전술한 바와 같이 조절할 수 있다.
- [0038] 상기과 같이, 알긴산염의 겔화가 충분히 진행되면, 표면에 기공을 가지는 다공성 알긴산 겔이 형성되고, 상기 기공 내부에는 침착된 분말활성탄이 담지된 상태로 존재할 수 있다. 상기 다공성 알긴산 겔 및 분말활성탄에 관한 구체적인 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [0039] 본 발명의 제조 방법에서 사용될 수 있는 다가 양이온 용액의 종류로는 염화칼슘(CaCl_2) 용액, 염화스트론튬(SrCl_2) 용액, 염화바륨(BaCl_2) 용액 및 염화알루미늄(AlCl_3) 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있고, 바람직하게는 염화칼슘 용액을 들 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 다가 양이온 용액의 몰 농도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.04 M 내지 0.05 M일 수 있다. 상기 다가 양이온 용액의 몰 농도에 따라, 다공성 알긴산 겔의 기공 크기를 조절할 수 있다. 상기 다가 양이온 용액의 몰 농도가 0.04 M 미만이면, 다공성 알긴산 겔의 기공 크기가 너무 작게 형

성되어 분말활성탄이 적절히 침착되지 않을 수 있고, 0.05 M을 초과하면, 다공성 알긴산 겔의 기공 크기가 너무 크게 형성되어, 분말활성탄이 빠져나갈 수 있다.

[0041] 본 발명의 복합체의 제조 방법은 상기 제조된 다공성 알긴산 겔을 세척하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 구체적으로는 3차 증류수를 이용하여 3 회 이상, 구체적으로는 5 회 이상, 보다 구체적으로는 7 회 이상 상기 제조된 다공성 알긴산 겔을 세척하여, 미반응의 다가 양이온 등 불순물이 제거될 수 있도록 한다.

[0042] 본 발명의 복합체의 제조 방법은 상기 제조된 다공성 알긴산 복합체를 건조하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 구체적으로는 상기 제조된 분말활성탄을 포함하는 복합체를 대기 중에서 24시간 이상 건조 또는 드라이 오븐(dry oven)을 이용하여 12시간 건조하여 복합체에 포함되어 있는 수분을 빠져나게 하여, 상기 복합체의 크기를 작게 함으로써 사용에 용이하게 할 수 있으며, 복합체의 무게를 줄일 수 있다.

[0043] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 복합체는 휘발성 유기화합물(BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)) 또는 중금속에 대한 흡착 능력이 우수하여, 휘발성 유기화합물 또는 중금속과 같은 오염물질 제거용 흡착제로 사용할 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이지 본 발명의 권리범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것을 의미하지 않는다.

[0045] 실시예 1

[0046] (1) 알긴산염 용액의 제조

[0047] 알긴산염으로서 점도가 30,000 cps인 분말 형태의 알긴산나트륨을 이용하여 농도가 5 중량%인 알긴산나트륨 용액을 제조하였다.

[0048] (2) 알긴산염 용액 및 분말활성탄의 혼합용액 제조

[0049] 상기 제조된 알기산염 용액 및 분말활성탄을 3 또는 5%의 중량 비율로 혼합하고, 상기 혼합용액을 12 시간 동안 충분히 교반하여 분말활성탄이 알긴산나트륨과 침착되도록 하였다.

[0050] (3) 다가 양이온 용액에 혼합용액을 적하(drop)하여 다공성 알긴산 겔 제조

[0051] 상기 분말활성탄이 알긴산염과 침착되어 있는 혼합용액을 주사기(바늘 지름: 0.59 mm)를 이용하여 0.045 M의 염화칼슘 용액 1 L에 방울 형태로 적하하였다. 이 때, 상기 혼합용액의 방울 크기가 일정하도록 하였으며, 그 방울 크기는 3 mm 내지 4 mm이었다. 상기 혼합용액의 적하가 완료된 후, 25℃의 온도에서 24 시간 동안 방치하여, 다가 양이온인 칼슘 이온(Ca^{2+})이 알긴산나트륨의 표면과 결합하도록 하여 알긴산나트륨의 겔화 및 기공 형성이 이루어지도록 하였다. 이후 대기 중에 24시간 건조하여 상기 복합체의 입자크기가 1 mm 내지 2 mm가 되도록 하였다. 이로써, 기공 내부에 분말활성탄이 침착되어 있는 다공성 알긴산 겔을 제조하였다.

[0052] 비교예 1 내지 5

[0053] 본 발명에 따른 복합체의 휘발성 유기오염물질 흡착 능력과 비교할 수 있는 비교예로서, alginate+PAC+제올라이트 복합체, alginate+PAC 복합체, 다중벽 탄소나노튜브, 산처리된 다중벽 탄소나노튜브 및 석탄류 활성탄을 각각 비교예 1 내지 5로 사용하였다.

[0054] 상기와 같이, 각 흡착제별 벤젠 및 톨루엔 용액에 대한 최대 흡착량을 계산한 결과를 하기의 표 1에 기재하였다.

표 1

	Adsorbents	Adsorption capacity (mg/g)		Reference
		Benzene	Toluene	
비교예 1	Alginate+PAC (1%)+Zeolite (1%) complex	55	79.11	Choi et al., 2011
비교예 2	Alginate+PAC (1%) complex	-	10	Choi et al., 2009
비교예 3	MWCNTs	9.98	9.96	Bijan et al., 2012
비교예 4	Oxidized MWCNTs	-	40	Yu et al., 2011
비교예 5	Coal-based GAC	-	58	Zeinali et al., 2011
실시예 1	Alginate+PAC (5%)	192	136	본 발명

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체를 흡착제로 이용한 경우, 벤젠 및 톨루엔에 대한 단위 질량당 최대 흡착량이 각각 192 mg/g와 136 mg/g으로 벤젠의 흡착량을 비교해보면 비교예 1의 경우보다 약 3배, 비교예 3의 경우 20배 이상 흡착량이 많았다. 또한 톨루엔의 흡착량을 비교해보면, 비교예 1 내지 비교예 5에서 최소 2배에서 최대 10배 이상 흡착량이 많음을 확인하였다.

실험예 1. 벤젠에 대한 흡착 속도 및 최대 흡착량 측정

상기 제조된 중량 3% 또는 5%인 실시예의 흡착제를 이용하여 대표적인 휘발성 유기오염물질인 벤젠(benzene)에 대한 흡착 실험을 진행하였다. 우선, 벤젠 수용액을 이용하여 농도가 10 mg/L인 벤젠 용액을 제조하였다. 구체적으로, 농도가 10 mg/L 인 벤젠 용액 30 ml에 실시예 1의 복합체를 0.2 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 시간에 따른 벤젠 잔류 농도를 측정하였다. 그 후, 벤젠 용액의 부피, 벤젠 초기 농도 및 나중 농도, 사용된 흡착제의 질량을 측정하여 하기의 수학적 식 1에 대입하였다. 또한 벤젠 용액의 농도를 0-800 mg/L로 제조하여 벤젠 농도에 따른 최대 흡착량을 측정하였다.

벤젠 흡착속도 실험 결과, 초기 벤젠 농도의 90% 이상을 제거하였으며, 흡착속도실험 결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 흡착량은 각각 5.5 mg/g과 6.0 mg/g으로 각각 나타났으며, 초기 반응시간 8시간 내에 전체의 80% 이상이 제거되는 것으로 나타났다.

초기 농도에 따른 흡착량 측정결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 최대흡착량은 각각 146과 192 mg/g로 나타났다.

[수학적 식 1]

$$Q_e = V \times (C_i - C_e) / M$$

상기 수학적 식 1에서 Q_e 는 흡착제의 단위 질량당 흡착된 벤젠, 톨루엔, 납 및 카드뮴 이온의 질량(mg 오염물질/ g 흡착제)을 나타내고, V 는 용액의 부피를 나타내며, C_i 는 벤젠, 톨루엔, 납 및 카드뮴 용액의 초기 농도를 나타내고, C_e 는 벤젠, 톨루엔, 납 및 카드뮴 용액의 나중 농도를 나타내며, M 은 사용된 흡착제의 질량을 나타낸다.

실험예 2. 톨루엔에 대한 흡착 속도 및 최대 흡착량 측정

상기 제조된 중량 3% 또는 5%인 실시예의 흡착제를 이용하여 대표적인 휘발성 유기오염물질인 톨루엔(toluene)에 대한 흡착 실험을 진행하였다.

우선, 톨루엔 수용액을 이용하여 농도가 10 mg/L인 톨루엔 용액을 제조하였다. 구체적으로, 농도가 10 mg/L 인 톨루엔 용액 30 ml에 실시예 1의 복합체 0.2 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 시간에 따른 톨루엔 잔류 농도를 측정하였다. 그 후, 톨루엔 용액의 부피, 톨루엔 초기 농도 및 나중 농도, 사용된 흡착제의 질량을 측정하여 하기의 수학적 식 1에 대입하였다. 또한 톨루엔 용액의 농도를 0-800 mg/L로 제조하여 톨루엔 농도에 따른 최대 흡착량을 측정하였다.

- [0067] 실험결과, 초기 톨루엔 농도의 95% 이상이 제거되었으며, 흡착속도실험 결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 흡착량은 6.3 mg/g과 6.5 mg/g으로 각각 나타났고, 초기 반응시간 8시간 내에 전체의 90% 이상이 제거되는 것으로 나타났다.
- [0068] 초기 농도에 따른 흡착량 측정결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 최대 흡착량은 각각 96과 136 mg/g로 나타났다.
- [0069] **실험예 3. 납(Pb)에 대한 흡착 속도 및 최대 흡착량 측정**
- [0070] 상기 제조된 중량 3% 또는 5%인 실시예의 흡착제를 이용하여 대표적인 중금속 오염물질인 납(Pb)에 대한 흡착 실험을 진행하였다. 우선, 납 수용액을 이용하여 농도가 120 mg/L인 납 용액을 제조하였다. 구체적으로, 농도가 120 mg/L 인 납 용액 30 ml에 실시예 1의 복합체 0.3 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 시간에 따른 납 잔류 농도를 측정하였다. 그 후, 납 용액의 부피, 납 초기 농도 및 나중 농도, 사용된 흡착제의 질량을 측정하여 하기의 수학적 식 1에 대입하였다. 또한 납 용액의 농도를 0-800 mg/L로 제조하여 납 농도에 따른 최대흡착량을 측정하였다.
- [0071] 초기 납 농도의 99% 이상 제거되었고, 흡착속도실험 결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 흡착량은 38 mg/g과 39 mg/g으로 각각 나타났으며, 초기 반응시간 2시간 내에 전체의 90% 이상이 제거되는 것으로 나타났다.
- [0072] 초기 농도에 따른 흡착량 측정결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 최대흡착량은 각각 215 mg/g과 192 mg/g로 나타났다.
- [0073] **실험예 4. 카드뮴에 대한 흡착 속도 및 최대 흡착량 측정**
- [0074] 상기 제조된 중량 3% 또는 5%인 실시예의 흡착제를 이용하여 대표적인 중금속 오염물질인 카드뮴(Cd)에 대한 흡착 실험을 진행하였다. 우선, 카드뮴 수용액을 이용하여 농도가 120 mg/L인 카드뮴 용액을 제조하였다. 구체적으로, 농도가 120 mg/L 인 카드뮴 용액 30 ml에 실시예 1의 복합체 0.1 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 시간에 따른 납 잔류 농도를 측정하였다. 그 후, 카드뮴 용액의 부피, 카드뮴 초기 농도 및 나중 농도, 사용된 흡착제의 질량을 측정하여 하기의 수학적 식 1에 대입하였다. 또한 카드뮴 용액의 농도를 0-800 mg/L로 제조하여 납 농도에 따른 최대 흡착량을 측정하였다.
- [0075] 초기 카드뮴 농도의 90% 이상 제거되었으며, 흡착속도 실험 결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 흡착량은 31 mg/g과 32 mg/g으로 각각 나타났으며, 초기 반응시간 12시간 내에 전체의 90% 이상이 제거되는 것으로 나타났다.
- [0076] 초기 농도에 따른 흡착량 측정결과, 분말활성탄의 중량이 3% 내지 5%인 복합체의 최대 흡착량은 각각 86 mg/g과 67 mg/g로 나타났다.
- [0077] 상기 실시예 1의 흡착제를 이용하여 시간에 따른 벤젠 잔류 농도를 측정한 결과 및 초기 벤젠 농도에 따른 벤젠 잔류농도를 측정한 결과를 첨부된 도 2에 나타내었다.
- [0078] 첨부된 도 3은 시간에 따른 톨루엔 잔류 농도를 측정한 결과 및 초기 벤젠 농도에 따른 벤젠 잔류농도를 나타내는 그래프이다. 실시예 1 및 비교예 2의 흡착제별 시간에 따른 톨루엔 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.
- [0079] 첨부된 도 4는 시간에 따른 납 잔류 농도를 측정한 결과 및 초기 납 농도에 따른 납 잔류농도를 나타내는 그래프이다. 실시예 1 및 비교예 2의 흡착제별 시간에 따른 납 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.
- [0080] 첨부된 도 5은 시간에 따른 카드뮴 잔류 농도를 측정한 결과 및 초기 카드뮴 농도에 따른 카드뮴 잔류농도를 나타내는 그래프이다. 실시예 1 및 비교예 2의 흡착제별 시간에 따른 카드뮴 잔류 농도를 나타내는 그래프이다.
- [0081] 도 2 내지 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체를 흡착제로 이용하는 경우, 빠른 시간 내에 많은 양의 대표적인 휘발 성오염물질 중 하나인 벤젠 및 톨루엔 또는 대표적인 중금속 오염물질인 납 및 카드뮴 이온을 흡착 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

[0082] <표 1 참고문헌>

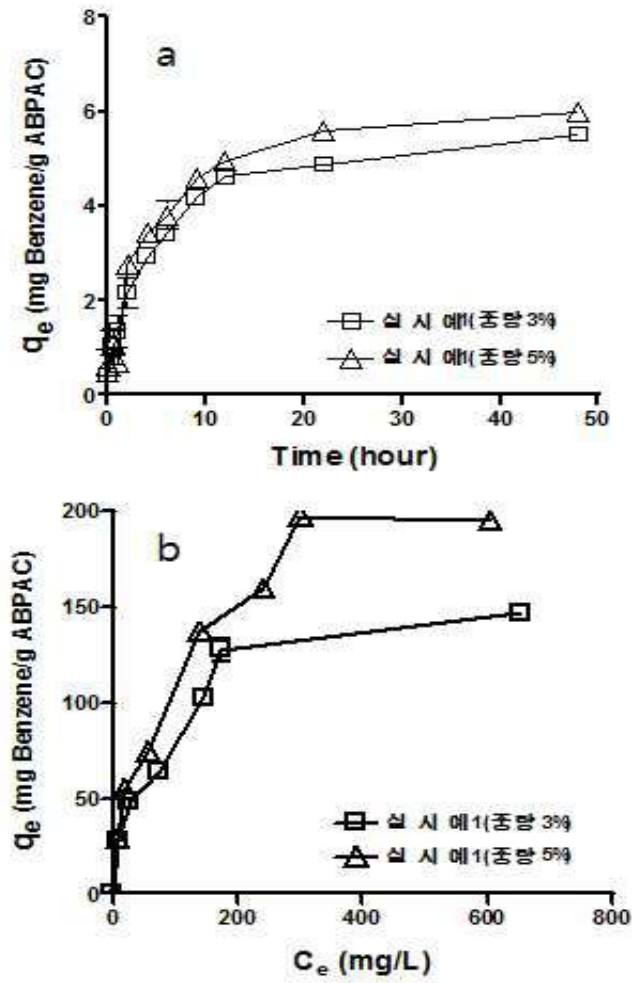
- [0083] - J. W. Choi, S. G. Chung, S. W. Hong, D. J. Kim, S. H. Lee, Development of adsorbent for the simultaneous removal of organic and inorganic contaminants from aqueous solution, Water Science and Technology, 64.9, 1821-1827 (2011)
- [0084] - J.-W. Choi, K.-S. Yang, D. J. Kim, C. E. Lee, Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. Current Applied Physics, 9, 694-97 (2009)
- [0085] - B. Bina, M. M.i Amin, A. Rashidi, H. Pourzamani, Benzene and Toluene removal by carbon nanotubes from aqueous solution, Archeives of Environmental Protection, 38(1), 3-25 (2012)
- [0086] - F. Yu, J. Ma, Y. Wu, Adsorption of Toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solution, J. of Hazzardious Materials, 192, 1370-1379 (2011)
- [0087] - F. Zeinali, A. A. Ghoreyshi, G. Najafpour, Adsorption of Volatile Organic Compounds from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon (GAC) in Batch System, Iranian Journal of Chemical Engineering, 8(4), 50-56 (2011)

도면

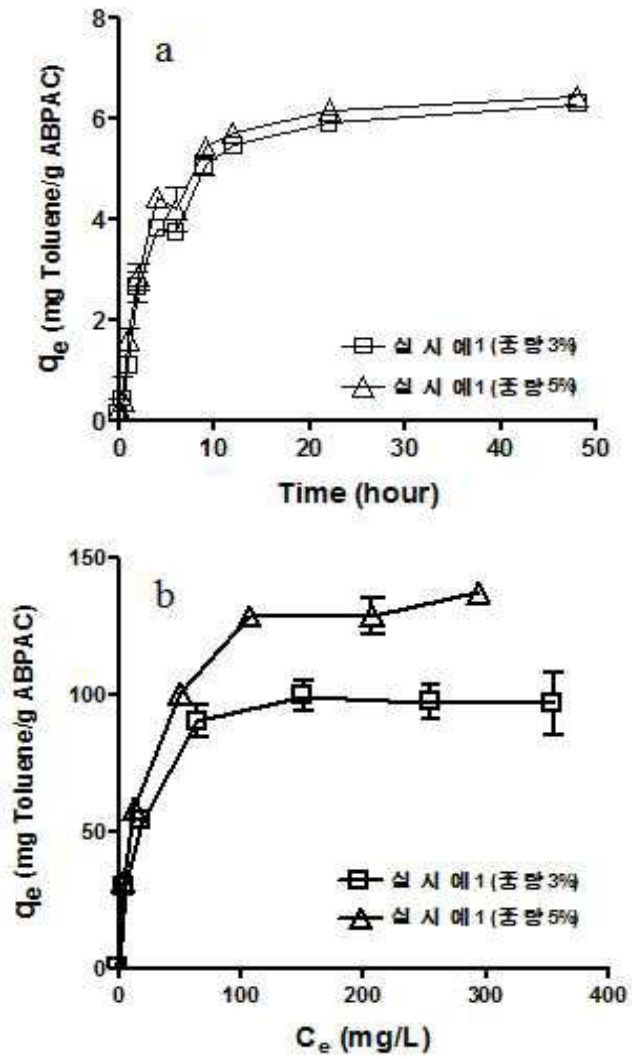
도면1



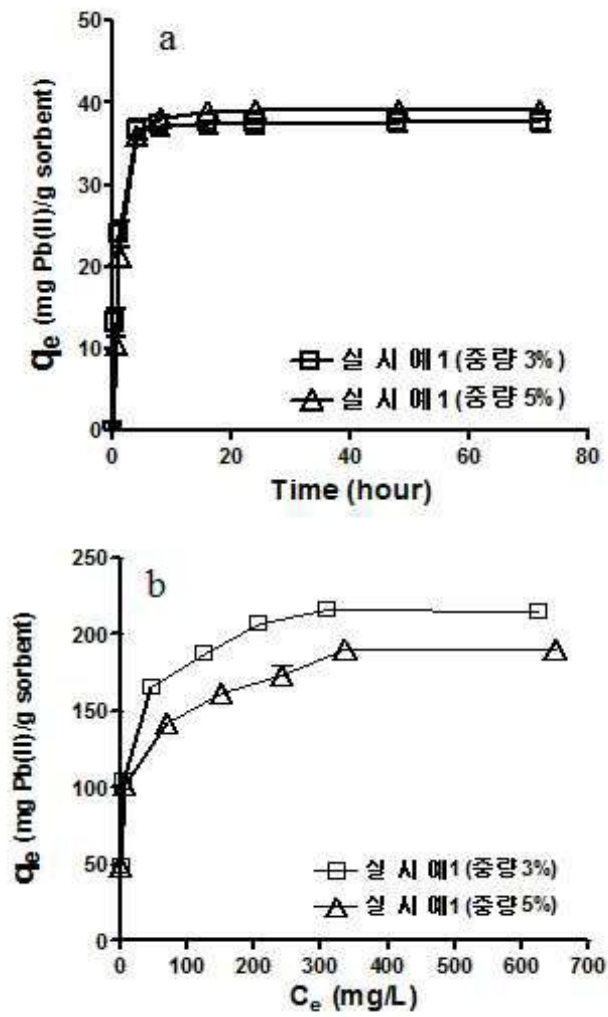
도면2



도면3



도면4



도면5

