



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0024511
(43) 공개일자 2015년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/24 (2006.01) *C08B 37/04* (2006.01)

C01G 49/02 (2006.01) *B09C 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0101459

(22) 출원일자 2013년08월27일

심사청구일자 2013년08월27일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

전병훈

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

조승연

경기도 성남시 분당구 분당로201번길 17, 102동 2102호 (서현동, 효자촌현대아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보민

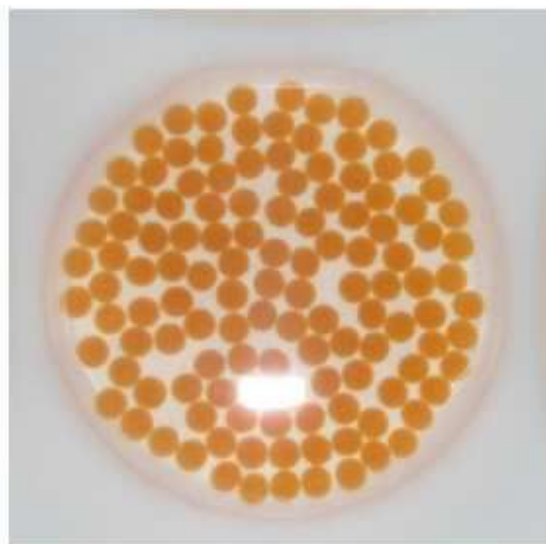
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **철(수)산화물을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체의 제조방법 및 이를 이용한 중금속 제거용 흡착제**

(57) 요약

본 발명은 철(수)산화물을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체의 제조 방법 및 이를 포함하는 비소 및 중금속 동시 제거용 흡착제에 관한 것으로서, 본 발명의 복합체는 다공성 알긴산 겔 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 침착되어 있는 철(수)산화물을 포함하고 있어, 비소 또는 2가 중금속 이온 [예, 구리(Cu), 납(Pb), 카드뮴(Cd)] 등에 대한 우수한 흡착능을 가지고 있으며, 이를 상기 오염물질에 대한 흡착제로 사용할 경우, 2차 오염물질의 유발 없이 오염물질을 효율적으로 제거할 수 있고, 음이온 및 양이온을 동시에 처리할 수 있는 장점이 있으며, 특히 비소는 수중에서 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ 및 HAsO_4^{2-} 와 같이 음이온의 형태로 존재하는데, 본 발명에 따른 복합체는 이러한 음이온 상태의 비소뿐만 아니라 양이온인 Pb, Cu, Cd 등과 같은 중금속도 동시에 흡착할 수 있다는 장점을 갖는다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

정우식

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 백운
관 332호

권오훈

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 백운
관 332호

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 알긴산 겔; 및

상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 철수산화물(hydrous ferric oxides) 또는 철산화물을 포함하는 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 철수산화물 또는 철산화물이 비결정질 철수산화물, 침철석(goethite), 적철석(hematite), 자철석(magnetite) 및 레피도크로사이트(lepidocrocite)로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 철수산화물이 비결정질 철수산화물(hydrous ferric oxides)인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

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

청구항 5

제 4 항에 있어서,

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

청구항 6

제 1 항에 있어서,

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

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 포함하는 중금속 제거용 흡착제.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

중금속은 As, 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,

중금속은 As 또는 Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) 및 Mn(II)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 오염물질 제거용 흡착제.

청구항 10

알긴산염 용액 및 철수산화물 또는 철산화물을 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 철수산화물 또는 철산화물을 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,

철수산화물 또는 철산화물은 알긴산염 용액에 대하여 10 중량% 내지 30 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 중금속 제거용 흡착제.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 철(수)산화물을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체의 제조 방법 및 이를 포함하는 비소 및 중금속 동시 제거용 흡착제에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

비소는 금속과 유사한 성질을 나타내는 준금속원소(metalloid)로써 지각에서 20번째로 풍부하게 존재하며, 생체, 대기, 물, 지각 등에 미량으로 광범위하게 분포되어 있다. 비소는 자연 상태에서 산소, 염소, 황이 결합된 원소광물, 황화물, 산화물, 비산염 또는 아비산염 형태를 포함하는 200여 종의 광물에서 주성분 원소로 나타난다. 인류의 산업화는 자연적인 비소의 노출을 보다 촉진시키고 있는데, 특히 휴, 폐광산의 경우 광물이 채굴 또는 처리과정에서 지표에 노출된 황화광물이 산소 및 물과 반응하여 산화되어 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)가 발생된다. 산성광산배수는 광산이 폐광이 된 후에도 계속해서 인근의 중금속을 용해하여 중금속의 유동성을 증대시켜 광산 주변 토양과 지표수, 지하수를 광범위하게 오염시킨다. 광산 주변 토양에 오염된 중금속 중 비소의 오염수준이 다른 중금속에 비해 높은 것으로 보고되고 있다.

[0003]

우리나라는 협소한 국토 면적과 각종 광종의 난개발로 인해 비소를 포함한 중금속에 의한 토양과 지하수의 오염이 우려되고 있다. 아직 방글라데시와 같은 자연발생에 의한 고농도의 비소 오염 사례가 보고된 바는 없으나, 전남과 울산지역의 지하수에서 10 ppb 이상의 비소가 검출되어 변성퇴적암 등의 지질영향과 광화작용에 의한 가능성이 있음이 보고된 바 있으며 (안주성 등, 2005), 환경부에서 전국 700여 곳의 지하수용수를 하절기 및 동절기에 각각 분석한 결과, 비소농도가 10 ppb 이상 검출되는 지역이 상당한 것으로 확인되었다 (환경부, 2005). 최근 광산 및 산업단지 주변 토양의 비소 오염 사례가 계속해서 보고되고 있으며 (황정성 등, 2004), 시설재배지의 토양과 쓰레기매립지 주변의 하상퇴적물에서의 비소 오염 사례도 보고되고 있다 (안건상 등, 2003). 비소로 오염된 지하수를 음용수로 사용하면 간, 콩팥, 폐, 피부암 등의 발병 가능성이 높고, 중추신경뿐만 아니라 작은 혈관의 마비도 일으킬 수 있다 (Wang 등, 2002). 국내의 경우 현재 지하수의 음용수 기준이 50 µg/L이지만 비소의 오염과 독성의 심각성이 국내에서도 대두가 되고 있으므로 비소의 오염 기준 농도 역시 낮아질 것으로 예상이 되고 있으며 수질 및 수 생태계 보전에 관한 법률에서는 비소함유량 배출허용기준을 2008년 1월부터 “청정지역”의 경우 0.1 mg/L에서 0.05 mg/L로 강화하였다.

[0004]

이와 더불어 급속한 산업 발전에 따른 중금속의 수환경으로의 과도한 유입은 전 지구적인 문제로 대두되었으며,

특히 우리나라는 단기간에 걸쳐 산업발달이 이루어져 일반하수, 산업폐수, 각종 폐기물의 매립 및 농약살포 등을 통해 다양한 오염물질이 하천 및 강으로 배출되었고 이에 따라 수 환경뿐만 아니라 인체 건강까지도 위협받고 있는 실정이다. 중금속의 주요 배출원으로는 산업폐수, 도시하수, 농약 살포 등이 있으며, 산업체 중에서는 도금 공장이나 제련, 피혁, 안료 및 제약 업체 등에서 카드뮴, 아연, 구리, 니켈, 납, 수은, 크롬 등 생물체에 유해한 중금속을 과량 배출하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 중금속은 독성 유기화합물과 달리 생물 분해성이 없으므로 생물체 내에 축적되어 다양한 질병과 장애를 유발하는 것으로 알려져 있다. 종래에는 하천수, 지하수 및 폐수에 존재하는 중금속의 제거를 위해, 화학적 침전법, 이온교환 수지 및 분리막을 이용한 제거법 등이 제시되었다. 그러나 화학적 침전법을 이용하는 경우에는 중금속 제거 처리 후에 발생하는 많은 양의 슬러지가 2차 오염물질로 작용하고, 저농도의 중금속을 완전히 제거하지 못하는 문제점이 있다. 또한, 이온교환 수지나 분리막을 이용한 제거법은 고형의 오염물질을 다량 함유하는 오염수의 처리가 어렵고, 비용이 많이 드는 문제점이 있다.

[0006] 중금속 제거 기술로는 중금속 및 유기물 오염수 처리용 산화망간 침착 활성탄에 대한 기술이 있다(공개특허공보 10-2009-0123415호). 상기에서는 입상 활성탄 표면에 망간을 침착시켜 3가 중금속과 유기물을 흡착 제거할 수 있다는 점이 개시되어 있으나, 제거 가능한 중금속이 3가 중금속이고, pH 4 이상인 오폐수에 대하여만 적용 가능하다는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 다공성 알긴산 겔; 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 철수산화물 또는 철산화물을 포함하는 복합체를 제공한다.

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 중금속 흡착 및 제거용 흡착제, 특히 비소 및 중금속을 동시에 제거할 수 있는 흡착제를 제공한다. 구체적으로, 비소는 수중에서 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ 및 HAsO_4^{2-} 와 같이 음이온의 형태로 존재하는데, 본 발명에 따른 복합체는 이러한 음이온 상태의 비소뿐만 아니라 양이온인 Pb, Cu, Cd 등과 같은 중금속도 동시에 흡착할 수 있다.

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 알긴산염 용액 및 철수산화물 또는 철산화물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 포함하는 본 발명에 따른 복합체의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 철(수)산화물을 포함하는 다공성 알긴산 겔 복합체, 이의 제조방법 및 비소 및 기타 중금속을 동시에 제거할 수 있는 효율적인 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 복합체는 다공성 알긴산 겔 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 침착되어 있는 철(수)산화물을 포함하고 있어, 비소 또는 2가 중금속 이온 [예, 구리(Cu), 납(Pb), 카드뮴(Cd)] 등에 대한 우수한 흡착능을 가지고 있으며, 이를 상기 오염물질에 대한 흡착제로 사용할 경우, 2차 오염물질의 유발 없이 오염물질을 효율적으로 제거할 수 있고, 음이온 및 양이온을 동시에 처리할 수 있는 장점이 있다.

[0012] 특히 비소는 수중에서 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ 및 HAsO_4^{2-} 와 같이 음이온의 형태로 존재하는데, 본 발명에 따른 복합체는 이러한 음이온 상태의 비소뿐만 아니라 양이온인 Pb, Cu, Cd 등과 같은 중금속도 동시에 흡착할 수 있다는 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 구체예에 따른 복합체의 전체 모습을 나타내는 사진으로서, 도 1a는 철수산화물(HFO, hydrous ferric oxide)가 침착된 복합체, 도 1b는 침철석(goethite)이 침착된 복합체, 도 1c는 자철석(magnetite)이 침착된 복합체이다.
- 도 2는 상기 제조된 3가지 철(수)산화물인 HFO, 침철석 및 자철석을 침착한 알긴산 복합체를 이용하여 시간에 따른 비소 잔류 농도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 초기 비소 농도에 따른 최대흡착량을 나타낸 결과 및 실시예 1에서 함유된 철 (Fe)의 양을 고려한 철 (Fe) 1 g당 흡착된 비소의 양을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도4는 시간에 따른 비소 및 구리의 잔류 농도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 다공성 알긴산 겔; 및 상기 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지되어 있는 철(수)산화물을 포함하는 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0015]
- [0016] 이하, 본 발명에 따른 복합체를 보다 구체적으로 설명한다.
- [0017] 첨부된 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 철(수)산화물이 담지되어 있는 다공성 알긴산 겔 복합체의 전체 모습을 나타내는 사진이다. 도 1a 내지 도 1c에 나타난 바와 같이, 기공의 내부에 각각의 철(수)산화물이 담지되어 있어 철(수)산화물의 특성에 따라 다양한 색깔을 나타내고 있는 철(수)산화물이 포함된 다공성 알긴산 겔 복합체의 전체 모습을 나타내는 사진이다.
- [0018] 본 발명에 따른 일 양태에서, 철(수)산화물이 다공성 알긴산 겔의 기공 내부에 담지된 복합체가 제공된다. 담지되는 철(수)산화물로는 비결정질 철(수)산화물 (HFO, Hydrous Ferric oxide), 침철석 (Goethite), 적철석 (Hematite), 그리고 자철석 (Magnetite)을 들 수 있으나 이로 제한되는 것은 아니며, 각각의 철산화물을 제조하는 방법은 기존 문헌에 언급한 제조방법을 이용할 수 있다 (Cornell & Schwertmann, 2003). 한편, 상기 철산화물 이외에도 레피도크로사이트(lepidocrocite)와 같은 철산화물도 침착될 수 있다.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 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.
- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 본 발명에 따른 흡착제는 전술한 복합체를 포함하고 있어, 비소 또는 중금속에 대한 흡착 능력이 우수하다. 본

발명의 오염물질 제거용 흡착제가 흡착할 수 있는 중금속의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 As(비소), Pb(납), Cd(카드뮴), Cu(구리), Co(코발트), Ni(니켈), Zn(아연), 및 Mn(망간)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 2가의 양이온으로 존재하는 Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) 및 Mn(II)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.

[0026] 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.

[0027] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 비소 및 기타 중금속 제거용 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 또 다른 양태에서, 본 발명은 알긴산염 용액 및 철수산화물 또는 철산화물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하(drop)하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 포함하는 비소 및 기타 중금속 제거용 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명에 따른 복합체를 제조하기 위해, 우선 알긴산염 용액 및 철수산화물 또는 철산화물을 혼합하는 단계를 수행할 수 있다.

[0030] 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.

[0031] 본 발명의 제조 방법에서 상기 알긴산염 용액의 농도는 1 중량% 내지 20 중량%, 구체적으로는 3 중량% 내지 10 중량% 일 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다. 상기 알긴산염 용액의 농도가 1 중량% 미만이면, 응집이 잘 일어나지 않아 겔화 현상이 충분히 진행되지 못할 우려가 있고, 20 중량%를 초과하면, 알긴산염 용액을 제조하는 과정에서 과도한 응집 현상이 일어나 알긴산염 용액이 잘 섞이지 않을 우려가 있다.

[0032] 본 발명의 제조 방법에서 상기 알긴산염 용액에 대한 철(수)산화물의 함유량은 10% 내지 30%의 중량 비율로 혼합될 수 있다. 상기 알긴산염 용액 및 철(수)산화물의 혼합 비율을 상기 범위 내로 제어함으로써, 철(수)산화물이 알긴산염에 최대로 침착이 되어 수중 비소의 흡착능을 높일 수 있다. 이와 같이 상기 방법으로 제조된 철(수)산화물이 포함된 알긴산 겔 복합체는 비소 및 중금속을 동시에 효과적으로 제거할 수 있다.

[0033] 본 발명의 제조 방법에서 알긴산염 용액 및 철(수)산화물을 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 철(수)산화물 혼합 용액을 교반함으로써, 철(수)산화물이 알긴산염과 침착될 수 있다.

[0034] 본 발명의 제조 방법에서는 철(수)산화물이 알긴산염과 침착되도록 충분히 교반한 후, 상기 혼합용액을 다가 양이온 용액에 적하하여 다공성 알긴산 겔을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0035] 구체적으로, 알긴산염 및 철(수)산화물의 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, 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.

[0036] 상기과 같이, 알긴산염의 겔화가 충분히 진행되면, 표면에 기공을 가지는 다공성 알긴산 겔이 형성되고, 상기 기공 내부에는 침착된 철(수)산화물이 담지된 상태로 존재할 수 있다. 상기 다공성 알긴산 겔 및 철(수)산화물에 관한 구체적인 내용은 전술한 바와 동일하다.

[0037] 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.

[0038] 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 철(수)산화물이 적절히 침착되지 않을 수 있고, 0.05 M을 초과하면, 다공성 알긴산 겔의 기공 크기가 너무 크게 형성되어, 철(수)산화물이 빠져 나갈 수 있다.

[0039] 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.

[0040] 본 발명의 복합체의 제조 방법은 상기 제조된 다공성 알긴산 복합체를 건조하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 구체적으로는 상기 제조된 철(수)산화물을 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.

[0041] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 철(수)산화물이 담지되어 있는 다공성 알긴산 복합체는 비소 (5가 비소) 또는 중금속 (구리)에 대한 흡착 능력이 우수하여, 비소 또는 중금속과 같은 오염물질을 동시에 제거할 수 있는 흡착제로 사용할 수 있다.

[0042] 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.

[0043] 실시예 1

[0044] (1) 알긴산염 용액의 제조

[0045] 알긴산염으로서 점도가 30,000 pcs인 분말 형태의 알긴산나트륨을 이용하여 농도가 5 중량%인 알긴산나트륨 용액을 제조하였다.

[0046] (2) 알긴산염 용액 및 철(수)산화물의 혼합용액 제조

[0047] 상기 제조된 알긴산염 용액 및 알긴산염 용액의 10 또는 30% 중량비율의 철(수)산화물을 혼합하고, 상기 혼합용액을 12 시간 동안 충분히 교반하여 철(수)산화물이 알긴산나트륨과 침착되도록 하였다.

[0048] (3) 다가 양이온 용액에 혼합용액을 적하(drop)하여 다공성 알긴산 겔 제조

[0049] 상기 철(수)산화물이 알긴산염과 침착되어 있는 혼합용액을 주사기(바늘 지름: 0.59 mm)를 이용하여 5%의 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 철(수)산화물이 침착되어 있는 다공성 알긴산 겔을 제조하였다.

[0050] 실시예 2

[0051] 상기 실시예 1과 같이 제조하되, 철(수)산화물 대신 침철석(goethite)을 사용하여, 침철석이 침착되어 있는 다공성 알긴산 겔을 제조하였다.

[0052] 실시예 3

[0053] 상기 실시예 1과 같이 제조하되, 철(수)산화물 대신 자철석(magnetite)을 사용하여, 자철석이 침착되어 있는 다공성 알긴산 겔을 제조하였다.

비교예 1 내지 4

본 발명에 따른 복합체의 비소 흡착 능력과 비교할 수 있는 비교예로서, 철이 로딩된 활성탄소(Fe loaded activated carbon), 프로톤화된 키토산 비드(Protonated chitosan bead), 키토산/클레이/마그네타이트(Chitosan/clay/magnetite) 및 키토산/몬트모릴로나이트(Chitosan/Montmorillonite)를 각각 비교예 1 내지 4로 사용하였다.

상기와 같이, 각 흡착제별 비소 용액에 대한 최대 흡착량을 계산한 결과를 하기의 표 1에 기재하였다.

표 1

	Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
		As(V)	
비교예1	Fe loaded activated carbon	3.2	Loderia et al. (2013) [8]
비교예2	Protonated chitosan bead	4.5	Gandhi et al. (2011) [9]
비교예3	Chitosan/clay/magnetite	6.5	Cho et al. (2012) [10]
비교예4	Chitosan/Montmorillonite	9.0	An et al. (2008) [11]
실시예 1	HFO/alginate composite	13.6	본 발명

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체를 흡착제로 이용한 경우, 비소에 대한 단위 질량당 최대 흡착량이 13.6 mg/g로 최대흡착량을 비교해보면 비교예 1의 경우보다 약 4 배, 비교예 2의 경우 3배 이상 흡착량이 많음을 확인하였다.

실험예 1. 비소에 대한 흡착실험

상기 제조된 3가지 철산화물인 HFO, 침철석 및 자철석을 침착한 알긴산 복합체를 이용하여 비소(arsenate)에 대한 흡착 실험을 진행하였다.

우선, 비소 수용액을 이용하여 농도가 1,000 µg/L인 비소 용액을 제조하였다. 구체적으로, 농도가 1,000 µg/L인 비소 용액 20 mL에 각각의 복합체 0.2 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 시간에 따른 비소 잔류 농도를 측정하였다. 그 후, 비소 용액의 부피, 비소 초기 농도 및 나중 농도, 사용된 흡착제의 질량을 측정하여 하기의 수식 1에 대입하였다.

비소 흡착속도 실험 결과, 본 발명에 따른 HFO를 침착한 알긴산 겔 복합체의 경우, 초기 비소 농도의 95% 이상을 제거하였으며, 침철석 및 자철석을 침착한 알긴산 겔 복합체의 경우, 각각 약 50% 및 85%의 제거 효율을 나타냈다. 상기 실험 결과, 세가지 복합체 중 HFO를 침착한 알긴산 겔 복합체가 비소 제거에 가장 적합한 것으로 나타났다. 더불어 상기 HFO를 침착한 알긴산 겔 복합체를 상온에서 24시간 동안 건조한 후 비소 흡착실험에 사용하였다. 이때 사용한 비소 용액의 초기 농도는 10 mg/L, 사용한 복합체의 양은 0.2 g이었다. 실험 결과, HFO를 침착한 알긴산 겔 복합체를 건조한 후 사용하게 되면 알긴산 겔 복합체가 포함하고 있던 수분이 빠져나가면서 흡착 속도 및 흡착효율이 월등히 향상되었다. 건조된 HFO를 침착한 알긴산 겔 복합체의 흡착효율은 95% 이상인 것으로 나타났다.

[수식 1]

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

상기 수식 1에서 q_e 는 흡착제의 단위 질량당 흡착된 비소의 질량(mg 오염물질/ g 흡착제)을 나타내고, V 는 용액의 부피를 나타내며, C_i 는 비소 용액의 초기 농도를 나타내고, C_e 는 비소 용액의 나중 농도를 나타내며, M 은 사용된 흡착제의 질량을 나타낸다.

실험예 2. 비소에 대한 흡착실험

상기 제조된 HF0를 침착한 알긴산 겔 복합체를 이용하여 비소(arsenate)에 대한 흡착 실험을 진행하였다. 초기 비소 농도에 따른 흡착효율을 평가하기 위해 초기 비소 농도를 0-500 mg/L로 제조하였다. 구체적으로, 비소 용액 20 mL에 상기 제조된 복합체를 0.2 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 3일 후 비소 잔류 농도를 측정하였다. 초기 비소 농도에 따른 실험 결과, HF0를 침착한 알긴산 겔 복합체의 비소에 대한 흡착량은 13.6 mg/g으로 나타났다. 이를 기존 문헌과의 비소 최대흡착량과 비교해 보면 높은 흡착효율을 나타낸다고 판단된다.

또한 HF0를 침착한 알긴산 겔 복합체에 함유되어 있는 철(Fe)의 양을 알아보기 위해 3.0 N HCl 용액을 이용하여 추출하여 알긴산 겔 복합체에 함유된 Fe의 양을 측정하였다. 분석 결과, 1 g의 알긴산 겔 복합체에 함유되어 있는 Fe의 양은 0.93 mg으로 나타났으며, 이 결과를 다시 수학적 1에 대입하여 철 (Fe) 1 g당 흡착된 비소의 양을 측정한 결과, 187.37 mg As(V)/ g Fe로 나타났다.

실험예 3. 비소 및 구리 흡착실험

상기 제조된 HF0를 침착한 알긴산 겔 복합체를 이용하여 대표적인 음이온 오염물질인 비소(As)와 양이온 오염물질인 구리(Cu)를 동시에 흡착제거 할 수 있는지 실험을 통해 평가하였다. 초기 비소 및 구리의 농도는 각각 10 mg/L 및 20 mg/L로 제조하였다. 구체적으로, 비소 및 구리 용액 20 mL에 상기 제조된 복합체를 0.2 g을 넣고, 항온 수조에서 100 rpm으로 평형시간만큼 교반한 후, 시간에 따른 비소 및 구리의 잔류 농도를 측정하였다. 초기 비소 및 구리 농도에 따른 실험 결과, HF0를 침착한 알긴산 겔 복합체는 비소와 구리를 동시에 흡착 및 제거하는 결과를 나타냈다. 이는 구리의 경우, 알긴산 겔 표면을 통해 흡착되며, 비소의 경우, 침착된 HF0에 의해 흡착되기 때문에 가능하였다. 실험예 3의 결과를 통해 상기 제조된 HF0를 침착한 알긴산 겔 복합체는 비소와 구리를 동시에 제거할 수 있으며, 다양한 복합폐수 (음이온 및 양이온으로 동시에 오염된 경우)에도 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

상기 제조된 3가지 철산화물인 HF0, 침철석 및 자철석을 침착한 알긴산 복합체 각각의 흡착제를 이용하여 시간에 따른 비소 잔류 농도를 측정한 결과를 첨부된 도 2에 나타내었다.

첨부된 도 3은 초기 비소 농도에 따른 최대흡착량을 나타낸 결과 및 실시예 1에서 함유된 철(Fe)의 양을 고려한 철 (Fe) 1 g당 흡착된 비소의 양을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

첨부된 도 4는 시간에 따른 비소 및 구리의 잔류 농도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

상기 도 2 내지 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체를 흡착제로 이용하는 경우, 빠른 시간 내에 많은 양의 대표적인 오염물질 중 하나인 비소 또는 중금속 오염물질인 구리를 동시에 흡착 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] Cornell R.M. and Schwertmann U., 2003, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany

[2] Vance, D.B., 1995, Arsenic-Chemical Behavior and Treatment, National Environmental Journal, Vol.5, No.3, pp.60-64

[3] 안주성, 고정석, 이진수, 김주용, 2005, 자연적 지하수 비소오염의 국내외 산출 특성, 자원환경지질학회지, 38권, 5호, pp. 547-561

[4] 안건상, 박천영, 신인현, 배종필, 2003, 광주광역시 풍암매립지 주변 하상퇴적 물과 물의 지구화학적 특성, 한국지구과학회지, Vol. 24, No.4, pp. 290-302

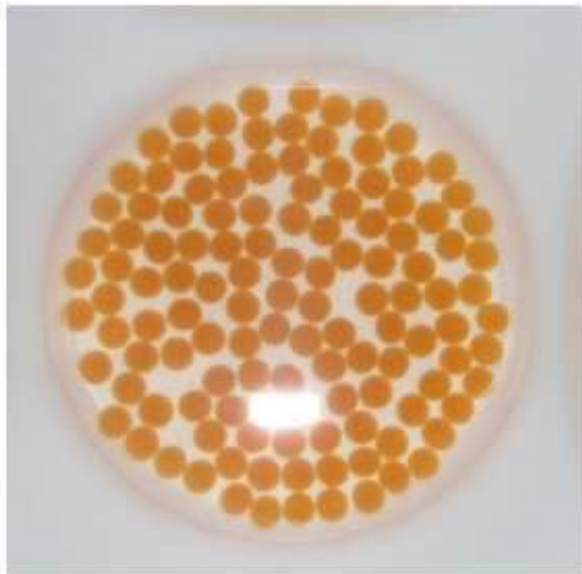
[5] 황정성, 최상일, 장민, 2004, 폐광산 주변 오염토양 세척유출수의 비소처리, 한 국물환경학회 대한상하수도

학회 공동춘계학술발표회 논문집, pp. 855-858

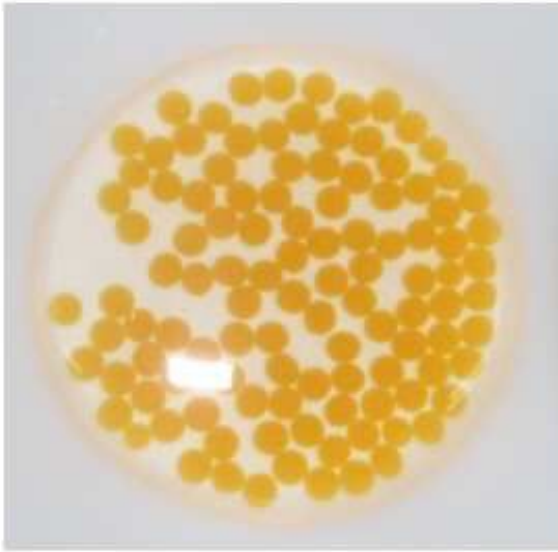
- [0081] [6] 환경부, 2005, 비소의 국내 음용수 중 노출 평가 및 비 발암성 위해성 평가
- [0082] [7] 환경부, 2007, 2007년도 폐금속광산 토양 오염 실태 정밀 조사
- [0083] [8] Wang, J.P., Qi, L., Moore, M.R. and Ng, J.C., 2002, A review of animal models for the study of arsenic carcinogenesis, Toxicology Letters, Vol. 133, No.1, pp.17-31
- [0084] [9] Pablo Lodeiro, Siu Ming Kwan, Jonatan Torres Perez, Luisa F. Gonzalez, Claire Gerente, Yves Andres, Gordon McKay, 2013, Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry, Chemical Engineering Journal Vol. 215-216, pp. 105-112
- [0085] [10] M. Rajiv Gandhi, G.N. Kousalya, N. Viswanathan, S. Meenakshi, 2011, Sorption behaviour of copper on chemically modified chitosan beads from aqueous solution, Carbohydr. Polym. Vol. 83, pp. 1082-1087.
- [0086] [11] Dong-Wan Cho, Byong-Hun Jeon, Chul-Min Chon, Yongje Kim, Franklin W. Schwartz, Eung-Seok Lee, Hocheol Song, 2012, A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V), Chemical Engineering Journal, Vol. 200-202, pp. 654-62
- [0087] [12] J.-H. An, S. Dultz, 2008, Adsorption of Cr(VI) and As(V) on chitosan-montmorillonite: selectivity and pH dependence, Clay. Clay Miner., Vol. 56, pp. 549-57.

도면

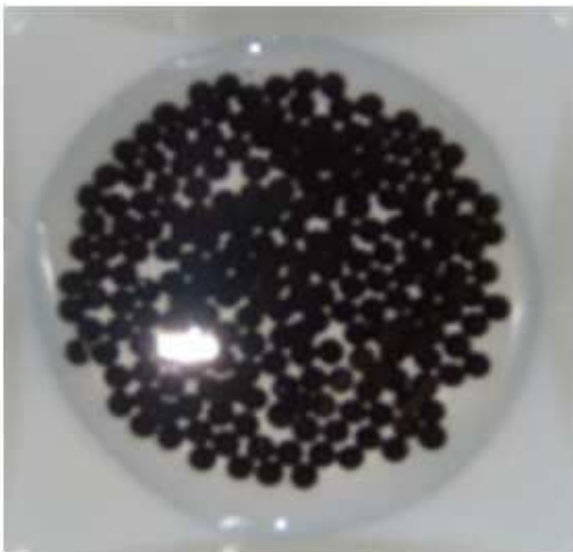
도면1a



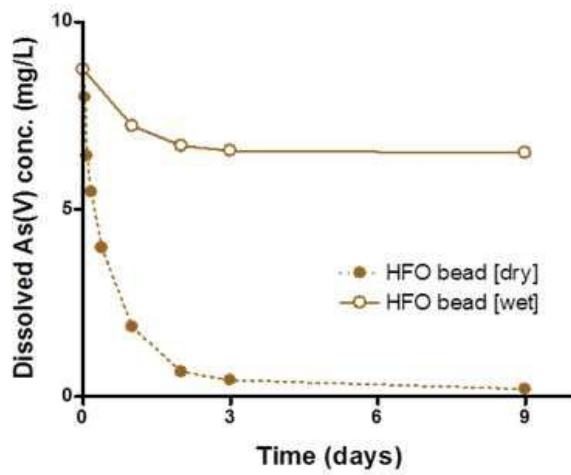
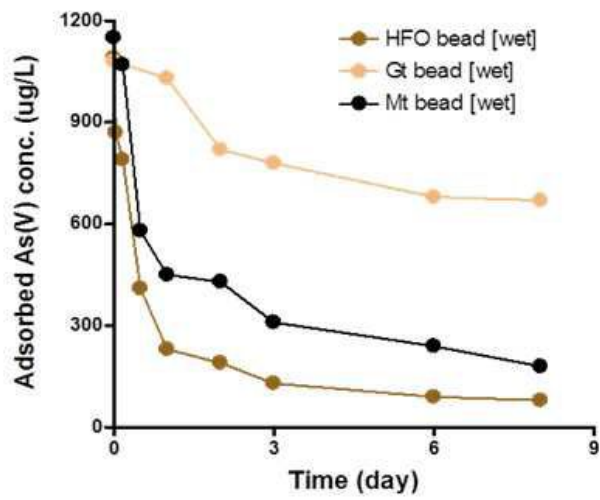
도면1b



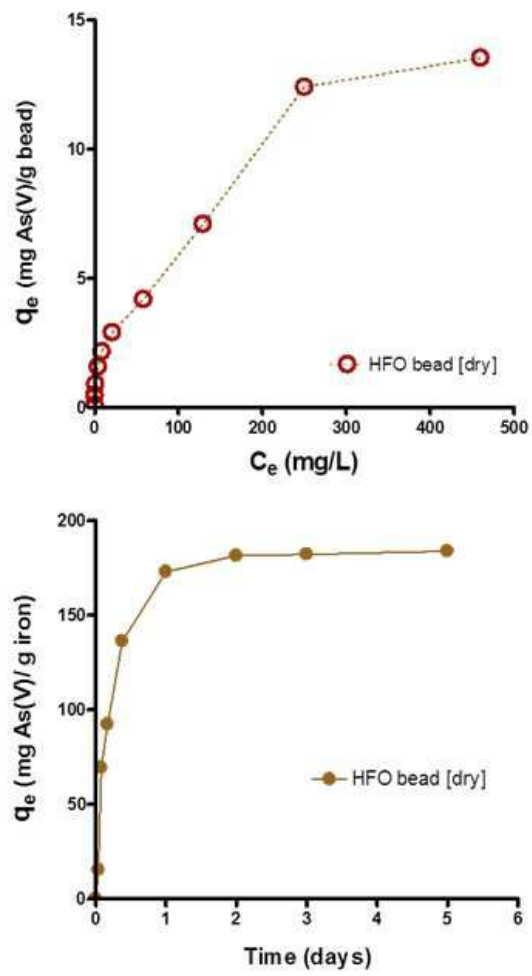
도면1c



도면2



도면3



도면4

