



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0134412
(43) 공개일자 2016년11월23일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C02F 1/28</i> (2006.01) <i>C02F 1/62</i> (2006.01)
 <i>C02F 1/66</i> (2006.01) <i>C02F 101/10</i> (2006.01)
 <i>C02F 101/12</i> (2006.01) <i>C02F 101/20</i> (2006.01)
 <i>C02F 101/22</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C02F 1/285</i> (2013.01)
 <i>C02F 1/62</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0079637
 (22) 출원일자 2015년06월05일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020150067184 2015년05월14일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 연세대학교 원주산학협력단
 강원도 원주시 흥업면 연세대길 1</p> <p>(72) 발명자
 박동희
 강원도 원주시 판부면 시청로 264 원주포스코더샵
 아파트 102동 301호
 김남규
 서울특별시 금천구 시흥대로 165 현대힐스테이트
 207-1501
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 이준혁</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

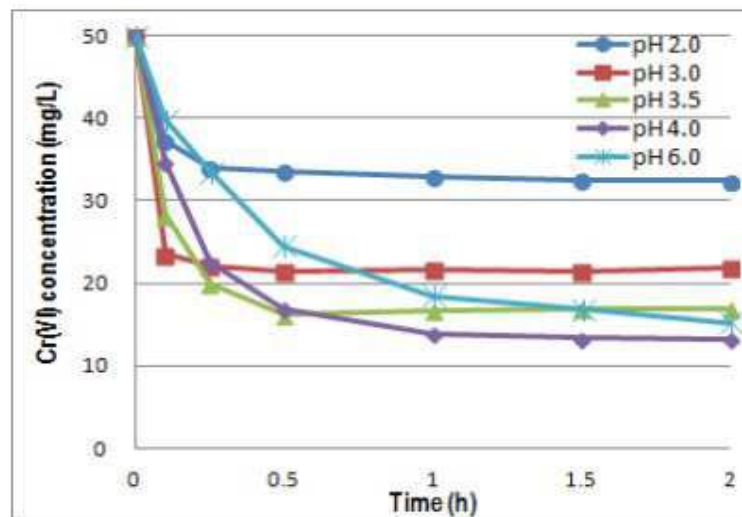
(54) 발명의 명칭 발효폐기물로 제조한 섬유형 생체흡착제를 이용한 음이온 제거 및 회수 방법

(57) 요약

본 발명은 발효폐기물로 제조한 섬유형 생체흡착제를 이용한 음이온 제거 및 회수 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 음이온성 금속 또는 오염물질을 탁월하게 제거하는 성질을 가지는 섬유형 생체흡착제의 물리화학적 특성을 고려하여 수계에 음이온으로 존재하는 금속 또는 오염물질의 제거 및 회수를 위한 구체적인 방법에 관한 것이다.

본 발명은 장기간 생체흡착제의 손상을 최소화하면서 효율적으로 금속 또는 오염물질을 제거 및 회수할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C02F 1/66 (2013.01)
C02F 2101/105 (2013.01)
C02F 2101/12 (2013.01)
C02F 2101/206 (2013.01)
C02F 2101/22 (2013.01)

연승재

경기도 구리시 원수택로 20 쌍용아파트 103-902

(72) 발명자

이상훈

강원도 춘천시 영서로 2317 럭키아파트 101-506

이선경

서울특별시 강서구 마곡서로 133 마곡 엠밸리 711
 동 205호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012000150005

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경산업선진화기술개발사업

연구과제명 섬유탄 생체흡착제를 이용한 중금속 제거 및 희귀금속 회수 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 원주산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

음이온성 금속 또는 음이온성 오염물질이 함유된 용액의 pH를 약산성 내지 중성으로 조절하는 단계 ;
 섬유형 생체 흡착제를 주입하여 소정시간 동안 흡착하는 단계 ; 및
 상기 섬유형 생체 흡착제를 용액으로부터 회수하는 단계를 포함하는 음이온의 제거 및 회수 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 회수한 상기 섬유형 생체 흡착제를 알칼리 용액에 주입하여 흡착된 상기 금속 또는 오염물질을 탈착시키는 단계를 포함하는 음이온의 제거 및 회수 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 pH는 3~8인 것을 특징으로 하는 음이온의 제거 및 회수 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 음이온은 수계에서 음이온성을 띄는 Cr(VI), 과염소산염 또는 인산염인 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 알칼리 용액은 0.01M 이상의 NaOH인 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 음이온성 금속이 Cr(VI)인 경우, 상기 방법은 용액의 pH를 3~6로, 흡착 시간을 1 시간 이내로 제어하는 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 음이온성 오염물질이 과염소산염인 경우, 상기 방법은 용액의 pH를 4~8로, 흡착 시간을 1 시간 이내로 제어하는 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 음이온성 오염물질이 인산염인 경우, 상기 방법은 용액의 pH를 4~6으로, 흡착 시간을 2 시간 이내로 제어하는 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 섬유형 생체 흡착제는 바인더인 키토산에 세균 바이오매스가 담지된 키토산-바이오매스 복합체에 PEI(polyethylenimine)가 표면에 결합된 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 키토산과 세균 바이오매스의 중량비가 1 : 1~20인 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 섬유형 생체 흡착제는의 사이즈가 50~1000 μ m인 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

청구항 12

제 9항에 있어서, 상기 세균은 코리네박테리움 암모니아게네스(*Corynebacterium ammoniagenes*), 코리네박테리움 글루타미쿰(*Corynebacterium glutamicum*), 에스케리치아 콜라이(*Escherichia coli*), 바실러스 메가테리움(*Bacillus megatherium*) 및 세라샤 마르세센스(*Serratia marcescens*) 및 브레비박테리움 암모니아게네스(*Brevibacterium ammoniagenes*)로 구성되는 군에서 선택되는 세균인 것을 특징으로 하는 음이온성 금속의 제거 및 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발효폐기물로 제조한 섬유형 생체흡착제를 이용하여 수계에 음이온으로 존재하는 금속이나 오염물질을 흡착을 통해 제거 또는 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업사회의 지속적인 발달과 생활수준의 향상 등으로 인하여 다양한 산업에서 각종 오염물질을 함유한 산업폐기물이 대량으로 발생하고 있다. 이러한 산업폐기물은 대부분 환경위해성이 크기 때문에 매립 또는 해양 투기할 경우 심각한 환경문제가 야기될 수 있다. 따라서 이러한 산업폐기물은 안전하고 지속가능한 방법으로 처리되어야 한다.

[0003] 6가 크롬(Cr(VI))은 넓은 pH 영역에서 음이온(HCrO_4^- 나 CrO_4^{2-})으로 존재하기 때문에 자연계에서의 이동성이 높으며, 대표적인 환원제로 알려질 만큼 강한 산화력을 가지는 중금속이다. 세포가 6가 크롬에 노출될 경우 6가 크롬의 산화력에 의해 세포 조직이 손상되며, DNA 변이도 일어날 수 있기 때문에 발암유발물질로 규정되어 있다. 이러한 이유로 미국 EPA 및 우리나라 환경부에서는 6가 크롬과 총 크롬의 방류수 기준을 0.05 ppm 이하, 2 ppm 이하로 규정하고 있다. 현재 우리나라에서 6가 크롬을 함유한 폐수가 주로 발생하는 곳은 크롬도금공정이며, 화학적 환원/침전법을 통해 처리하고 있다.

[0004] 과염소산(perchlorate, ClO_4^-)은 자연적으로 발생하기도 하지만 공업용으로 사용하기 위하여 인위적으로 제조되는 경우가 많다. 군사용 폭발물과 고체로켓 추진제에 사용되기도 하고, 차량 에어백, 기폭제, 윤활유 및 전자관련 부산물로도 생산된다. 과염소산이 인체에 미치는 영향으로는 갑상선 암 유발 가능성 및 인체의 요오드 섭취를 방해함으로써 갑상선 호르몬 분비를 저해하고, 과다 복용 시 빈혈과 치명적 뇌손상을 발생시킨다고 알려져 있다. 현재 과염소산염을 저감 및 처리하기 위해 이온교환법, 막분리, 생물학적공정과 같은 고도 처리 공법들이 사용되고 있다.

[0005] 인산염(phosphate, PO_4^{3-})은 지질 중에 존재하는 원소로서 모든 동식물 중에 넓게 포함되어 있다. 특히 축산폐기물내의 원수에는 인산염이 100~1500 ppm, 2차 처리 이후 에도 수십 ppm 에 달하며, 이는 호소, 해역의 부영양화 현상을 촉진하는 하나의 원인으로 지적되고 있다. 현재 인산염의 처리 방식은 금속이온을 이용한 응집·침전법, 미생물을 이용한 생물학적공법들이 제안되어 사용되고 있다.

[0006] 이처럼 6가 크롬, 과염소산염, 인산염과 같은 음이온성 금속 또는 오염물질을 제거 및 회수하는 종래의 방식은 화학적 응집 침전 또는 생물학적 분해/축적이다. 이들 방식은 제거 측면에서 효율적일 수 있으나 다량의 약품이 소요되며, 특히 생물학적 방식은 제거를 위해 장시간의 시간이 필요하다. 또한, 환경적 측면을 고려할 때 화학슬러지와 같은 이차 오염물질을 발생시키는 문제점도 지적되고 있다. 따라서 이를 보완할 수 있는 대안들이 제안되고 있으며, 그 중의 하나가 흡착제를 이용한 음이온성 물질의 제거 및 회수 기술이다.

[0007] 흡착을 이용한 음이온성 오염물질 제거 기술 중 “음이온 흡착 탄소 재료와 그 제조 방법(공개번호: 10-2007-0091695)”과 “폐수 중의 음이온을 흡착제거하는 흡착제 및 이의 제조방법(공개번호: 10-2014-0079520)”이 있으며, 상기 특허 중 “음이온 흡착 탄소 재료와 그 제조 방법”은 질산성질소, 불소 등의 음이온으로 한정하였으며, “폐수 중의 음이온을 흡착제거하는 흡착제 및 이의 제조방법”에서는 제거물질을 과염소산이온, 불소이온, 질산이온에 대하여만 적용 가능하였다는 한계가 있다.

[0008] 출원번호 10-2012-0104666 “키토산-바이오패스 복합체 및 이의 제조방법” 과 등록번호 10-0894585 “표면개질된 바이오패스, 그의 제조방법 및 그를 이용하는 생체흡착제” 는 세균 바이오패스를 키토산에 담지한 후 아민기-함유 양이온성 폴리머를 가교하는 방법이 개시되어 있다. 상기 특허들은 음이온성 생체흡착제를 제조하는 방법에 대해 개시되어 있으나 상기 생체흡착제를 사용하여 효율적으로 특정 중금속을 회수 및 제거하는 방법에 대해서는 개시하고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 발효폐기물로 제조한 섬유행 생체흡착제를 이용하여 수계에 음이온으로 존재하는 금속이나 오염물질을 흡착을 통해 제거 또는 회수하는 방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 음이온성 금속 또는 오염물질을 탁월하게 제거하는 성질을 가지는 섬유행 생체흡착제의 물리화학적 특성을 고려하여 섬유행 생체흡착제의 손상을 최소화하면서 고효율로 수계에 음이온으로 존재하는 금속 또는 오염물질을 제거 및 회수할 수 있는 구체적인 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 하나의 양상에서 본 발명은 음이온성 금속 또는 음이온성 오염물질이 함유된 용액의 pH를 약산성 내지 중성으로 조절하는 단계 ;

[0012] 섬유행 생체 흡착제를 주입하여 소정 시간 동안 흡착하는 단계 ; 및

[0013] 상기 섬유행 생체 흡착제를 용액으로부터 회수하는 단계를 포함하는 음이온의 제거 및 회수 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 발효폐기물로 제조한 섬유행 생체흡착제의 물리화학적 특성을 고려하여 수계에 음이온으로 존재하는 금속 또는 오염물질의 제거 및 회수를 위한 구체적인 방법을 제공하기 때문에 장기간 생체흡착제의 손상을 최소화하면서 고효율로 금속 또는 오염물질을 제거 및 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 섬유행 생체흡착제의 제조 방법을 도시한 것이다.

도 2는 섬유행 생체흡착제에 의한 Cr(VI)의 흡착 성능을 평가한 데이터이다.

도 3은 섬유행 생체흡착제에 의한 과염소산염의 흡착 성능을 다양한 pH에서 평가한 것이다.

도4는 섬유행 생체흡착제에 의한 인산염의 흡착 성능을 다양한 pH에서 평가한 것이다.

도5는 섬유행 생체흡착제에 흡착된 인산염을 NaOH 용액을 이용하여 탈착 회수한 것을 보여주는 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 섬유행 생체 흡착제를 이용하여 음이온성 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 방법은 pH 조절 단계, 흡착단계 및 회수단계를 포함한다.

[0019] 상기 pH 조절 단계는 음이온성 금속 또는 음이온성 오염물질이 함유된 용액의 pH를 약산성 내지 중성으로 조절하는 단계이다.

[0020] 상기 흡착단계는 섬유행 생체 흡착제를 주입하여 소정시간 동안 흡착하는 단계이다.

[0021] 상기 회수단계는 상기 섬유행 생체 흡착제를 용액으로부터 회수하는 단계이다.

[0022] 본 발명은 상기 회수단계 이후에 회수한 상기 섬유행 생체 흡착제를 알칼리 용액에 주입하여 흡착된 상기 금속 또는 오염물질을 탈착시키는 단계를 포함한다.

- [0023] 본 발명에서 사용한 섬유형 생체흡착제는 코리네박테리움 사균체를 키토산을 이용해 섬유형태로 제조한 후 아민기를 다량 함유한 PEI(polyethylenimine)로 코팅한 음이온성 흡착제이다. 도 1은 상기 섬유형 흡착제를 제조하는 방법이 도시되어 있다. 도 1을 참고하면, 키토산, 세균바이오폐스를 아세트산 등 용매에 녹인 후, 혼합용액을 방사하여 응고시킨다. 이어서 PEI와 가교제를 넣어 반응시키면 본 발명의 섬유형 흡착제를 수득할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 사용한 섬유형 생체흡착제의 제조방법은 출원번호 10-2012-0104666 “키토산-바이오폐스 복합체 및 이의 제조방법”과 등록번호 10-0894585 “표면개질된 바이오폐스, 그의 제조방법 및 그를 이용하는 생체흡착제”에 상세히 기술되어 있다.
- [0025] 상기 섬유형 생체 흡착제는 바인더인 키토산에 세균 바이오폐스가 담지된 키토산-바이오폐스 복합체에 PEI(polyethylenimine)가 표면에 결합된 구조를 가진 섬유형 흡착제이다.
- [0026] 상기 키토산과 세균 바이오폐스의 중량비가 1 : 1~20일 수 있다.
- [0027] 상기 섬유형 생체 흡착제의 사이즈가 50~1000 μ m일 수 있다.
- [0028] 상기 세균은 코리네박테리움 암모니아게네스(*Corynebacterium ammoniagenes*), 코리네박테리움 글루타미쿰(*Corynebacterium glutamicum*), 에스케리치아 콜라이(*Escherichia coli*), 바실러스 메가테리움 (*Bacillus megatherium*) 및 세라샤 마르세센스(*Serratia marcescens*) 및 브레비박테리움 암모니아게네스(*Brevibacterium ammoniagenes*)로 구성되는 군에서 선택되는 세균일 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 사용한 섬유형 생체흡착제는 음이온성을 띄는 작용기인 아민기가 다량 함유되어 있어 음이온성 금속인 Cr(VI), Mn(VII) 등뿐만 아니라 음이온성 오염물질인 과염소산염, 인산염 등을 수계로부터 효과적으로 흡착하여 제거하는데 사용될 수 있다.
- [0030] 하지만, 발효폐기물을 섬유 형태의 흡착제로 제조하기 위해 사용한 키토산의 화학적 특징으로 인해 산성 용액에 녹는 문제가 발생한다. 특히, pH 3 이하의 염산, 질산, 인산용액에 녹는 현상이 발생한다. 또한 아민기의 높은 pKa 값으로 인해 탄산염, 황산염 등의 높은 음가(-) 음이온에 크게 저해를 받는다.
- [0031] 상기 섬유형 생체흡착제의 물리화학적 안정성이 확보되는 pH 3~8, 바람직하게는 pH 4~6의 조건에서 음이온을 제거할 수 있다.
- [0032] 상기 염기성 용액은 0.01M 이상의 NaOH를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명은 흡착된 음이온을 탈착을 통해 회수하기 위해서는 알칼리성 용액을 사용해야 하는데, 탄산나트륨용액이나 황산나트륨용액의 경우 탈착후 흡착제의 흡착 성능이 떨어지는 문제가 있기 때문에 수산화나트륨(NaOH)용액이 탈착 용액으로 적합하다. 또한, NaOH의 농도가 증가할수록 탈착 속도 및 탈착효율은 증가하였다. 하지만 0.01M 이상의 농도에서는 탈착 속도 및 탈착효율에 차이가 없다.
- [0033] 좀 더 구체적으로, 상기 음이온성 금속이 Cr(VI)인 경우, 상기 방법은 용액의 pH를 3~6로, 흡착 시간을 1 시간 이내로 제어할 수 있다.
- [0034] 상기 음이온성 오염물질이 과염소산염인 경우, 상기 방법은 용액의 pH를 4~8로, 흡착 시간을 1 시간 이내로 제어할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 음이온성 오염물질이 인산염인 경우, 상기 방법은 용액의 pH를 4~6으로, 흡착 시간을 2 시간 이내로 제어할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 사용한 섬유형 생체흡착제는 음이온성을 띄는 작용기인 아민기가 다량 함유되어 있어 음이온성 금속인 Cr(VI), Mn(VII) 등 뿐만 아니라 음이온성 오염물질인 과염소산염, 인산염 등을 수계로부터 효과적으로 흡착하여 제거하는데 사용될 수 있다.
- [0038] 하지만, 발효폐기물을 섬유 형태의 흡착제로 제조하기 위해 사용한 키토산의 화학적 특징으로 인해 산성 용액에 녹는 문제가 발생한다. 특히, pH 3 이하의 염산, 질산, 인산용액에 녹는 현상이 발생한다. 또한 아민기의 높은 pKa 값으로 인해 탄산염, 황산염 등의 높은 음가(-) 음이온에 크게 저해를 받는다.
- [0039] 따라서 키토산을 이용해 제조한 섬유형 생체흡착제의 물리화학적 안정성이 확보되는 pH 4 이상의 조건에서 음이온을 제거해야만 한다. 한편, 흡착된 음이온을 탈착을 통해 회수하기 위해서는 알칼리성 용액을 사용해야 하는데, 탄산나트륨용액이나 황산나트륨용액의 경우 탈착후 흡착제의 흡착 성능이 떨어지는 문제가 있기 때문에 수

산화나트륨(NaOH)용액이 탈착 용액으로 적합하다.

[0040] 하기의 실시예 1, 2, 3, 4는 대표적으로 Cr(VI), 과염소산염, 인산염을 흡착 제거한 후 탈착시켜 회수하는 실험의 결과이다. 본 발명은 하기의 음이온성 금속 및 오염물질에 국한하지는 않는다.

[0042] 실시예 1 섬유탄 생체흡착제에 의한 Cr(VI) 흡착 제거

[0043] 도2는 섬유탄 생체흡착제에 의한 Cr(VI)의 흡착 성능을 평가한 것으로 다양한 pH 조건에서 생체흡착제에 의한 Cr(VI)의 제거 거동을 살펴보았다. pH에 따라 Cr(VI)의 흡착속도 및 흡착효율은 매우 복잡한 양상을 보였다. 흡착속도에 있어서는 pH 3에서 최고를 보였으나, 평형상태에서의 흡착효율은 pH 4에서 최고를 보였다. 즉, pH 3에서는 Cr(VI)이 초기에 빠르게 흡착되어 0.5시간 이내에 평형에 도달하였다. 이에 반해 pH 3 이상에서는 초기 흡착속도는 느려지나 평형에 도달하는 시간이 증가하면서 최종 흡착효율도 증가하였다. Cr(VI)의 흡착속도 및 흡착효율 모두를 고려할 경우 본 연구에 사용된 생체흡착제의 Cr(VI) 흡착을 위한 최적 pH 조건은 3.5이었고, 평형도달시간은 0.5h 이었다.

[0044]

[0045] 실시예 2 섬유탄 생체흡착제에 의한 과염소산염 흡착 제거

[0046] 도 3은 섬유탄 생체흡착제에 의한 과염소산염의 흡착 성능을 다양한 pH에서 평가한 것이다. pH가 낮아질수록 과염소산염의 흡착속도 및 흡착효율은 증가하였다. pH 5의 경우 평형도달시간은 1h 이었다. pH 4에서 성능이 더 좋으나, 과염소산염이 주로 포함된 지하수의 경우 pH가 5이하인 경우가 거의 없기 때문에 현실성을 고려하여 실험을 pH 5이상에서 수행하였다.

[0048] 실시예 3 섬유탄 생체흡착제에 의한 인산염 흡착 제거

[0049] 도 4는 섬유탄 생체흡착제에 의한 인산염의 흡착 성능을 다양한 pH에서 평가한 것이다. pH가 낮아질수록 인산염의 흡착속도 및 흡착효율이 증가하였다. pH 5의 경우 평형도달시간은 2h 이었다. 인산염의 경우, pH 4에서 성능이 더 좋으나, 인산염이 주로 포함된 지하수의 경우 pH가 5이하인 경우가 거의 없기 때문에 현실성을 고려하여 실험을 pH 5이상에서 수행하였다.

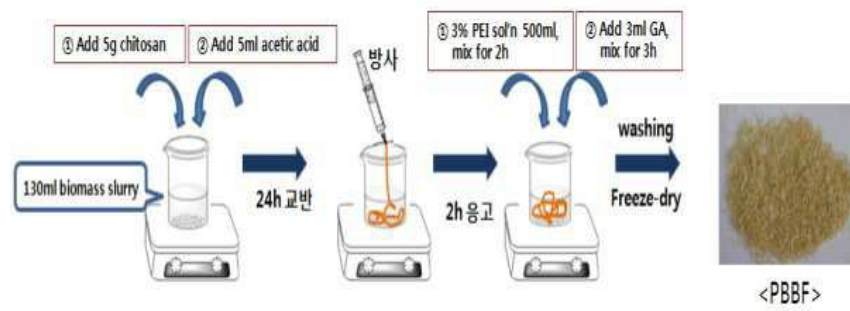
[0051] 실시예 4 섬유탄 생체흡착제에 흡착된 인산염의 탈착 회수

[0052] 도 5는 섬유탄 생체흡착제에 흡착된 인산염을 NaOH 용액을 이용하여 탈착 회수한 것이다. NaOH의 농도가 증가할수록 탈착 속도 및 탈착효율은 증가하였다. 하지만 0.01M 이상의 농도에서는 탈착 속도 및 탈착효율에 차이가 없었다. 즉, NaOH 용액의 최적농도는 0.01M이었으며, 이때 탈착에 필요한 시간은 0.25 h 이었다.

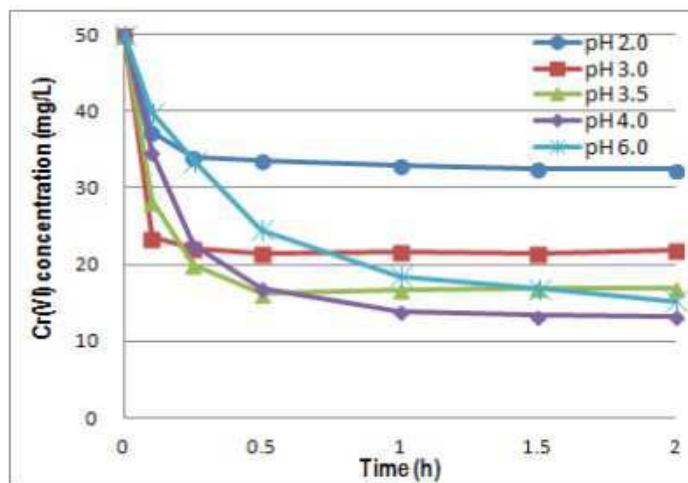
[0054] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본질적인 특성에 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

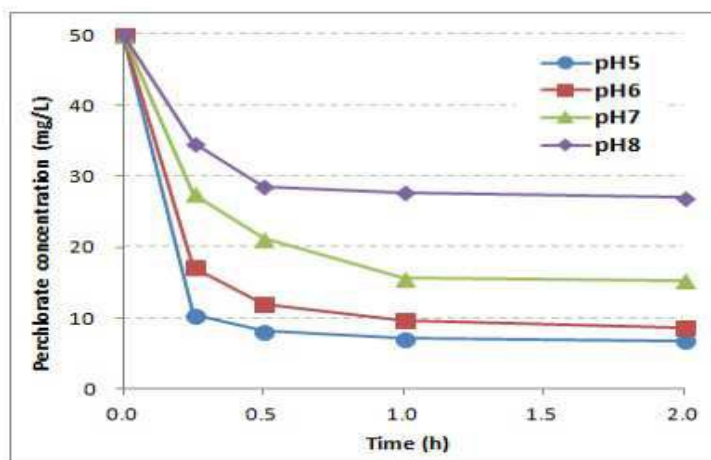
도면1



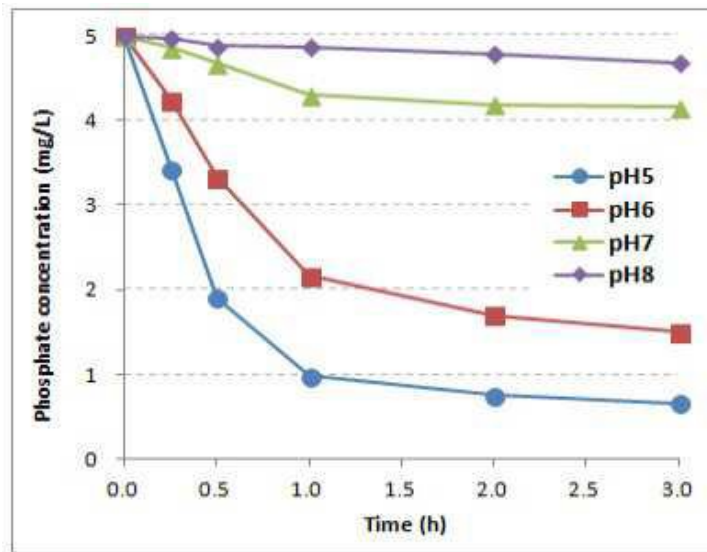
도면2



도면3



도면4



도면5

