



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월08일
 (11) 등록번호 10-1470432
 (24) 등록일자 2014년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 33/36 (2006.01) *B28B 1/00* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0053299
 (22) 출원일자 2014년05월02일
 심사청구일자 2014년05월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001261329 A*
 KR100758535 B1*
 KR100785709 B1*
 KR1020050081763 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 고상모
 대전광역시 서구 청사서로 11 (월평동) 101동 401호
 이길재
 대전광역시 서구 만년로 45 (만년동, 초원아파트) 106동 311호
 (74) 대리인
 김정수

전체 청구항 수 : 총 10 항

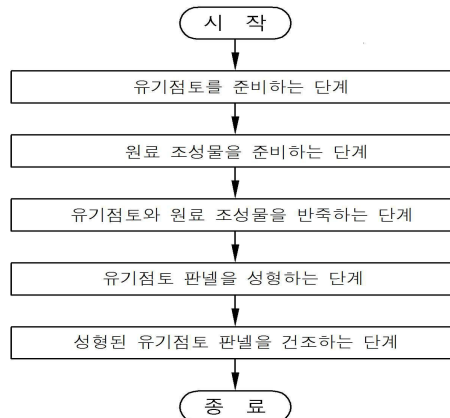
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **투수성 유기점토 판넬 제조방법 및 이를 이용한 폐수정화시스템**

(57) 요약

본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬 제조방법은, (a) 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 유기점토를 준비하는 단계, (b) 투수성 유기점토판넬 제조를 위한 원료 조성물을 준비하는 단계, (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 상기 유기점토와 상기 단계 (b)에서 제조한 상기 원료 조성물을 반죽하는 단계, (d) 상기 단계 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(c)에서 얻어진 유기점토 포함 혼합물 및 보강재를 이용하여 유기점토 판넬을 성형하는 단계 및 (e) 상기 단계 (d)에서 성형된 상기 유기점토 판넬을 건조하는 단계로 투수성 유기점토 판넬을 제조한다.

또한, 본 발명은 용액 내의 유기물 흡착능력이 크지 않은 팽윤성 점토광물에, 양이온 계면활성제를 흡착시켜 유기물의 흡착능력이 뛰어난 유기점토를 제조하고, 상기한 유기점토를 폐수 내 중금속 및 유기성분을 흡착하기 위하여 투수성 유기점토판넬로 제조하여 폐수 정화를 위한 필터 및 흡착제로 이용하는 폐수 정화시스템에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2012-002
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	주요사업-기관고유임무형
연구과제명	해외 희유금속자원 탐사 및 부존잠재성 평가
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2012.01.01 ~ 2016.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 폐수 내 유류오염물질을 흡착할 수 있는 유기점토를 준비하는 단계;
 - (b) 투수성 유기점토 판넬 제조를 위한 원료 조성물을 준비하는 단계;
 - (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 상기 유기점토와 상기 단계 (b)에서 제조한 상기 원료 조성물을 반죽하는 단계;
 - (d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 유기점토 포함 혼합물 및 보강재를 이용하여 유기점토 판넬을 성형하는 단계; 및
 - (e) 상기 단계 (d)에서 성형된 상기 유기점토 판넬을 건조하는 단계;를 포함하되,
- 상기 단계 (a)는, (i) 벤토나이트 광석을 과쇄하고, 체가름(sieving separation)하여 스�멕타이트를 얻는 단계;
- (ii) 상기 스�멕타이트와, 양이온 계면활성제로서 제4가 알킬암모늄 양이온을 포함하는 염화 벤질테트라데실디메틸암모늄(benzyltetradecyldimethylammonium chloride, BDTDA)을 혼합하여 반응시키는 단계;
- (iii) 상기 단계 (ii)에서 얻어진 유기점토를 세척하는 단계; 및
- (iv) 상기 유기점토를 회수하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 스�멕타이트의 입도가 0.1 μm ~ 3 mm 범위인 것을 특징으로 하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 원료 조성물은 골재, 점토, 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스, 활성탄, 경화제, 시멘트, 물, 유무기 접착제 및 승화성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 원료 조성물의 조성을 달리하는 방법으로 투수성 유기점토 판넬의 경도와 투수성을 달리할 수 있는 것을 특징으로 하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 보강재는 금속 메쉬망, 목재, 철근 및 섬유질 보강재로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 단계 (d)는, 핀칭성형법, 점토판성형법, 진동 성형법, 진동 몰드법, 틀에 의한 성형법, 가압성형법 또는

가압진동 성형법으로부터 선택되는 1종의 방법을 이용하여 유기점토 판넬을 성형하는 것을 특징으로 하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법.

청구항 9

제 1항, 제 3항, 및 제 5항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조되어 폐수 내 유류오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 투수성 유기점토 판넬은 재령 후 7일의 압축강도가 100 kgf/cm^2 이상인 것을 특징으로 하는 폐수 내 유류오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬.

청구항 11

오염수가 들어오는 유입구;

상기 오염수의 흐름을 유도하는 U자형 유도벽;

상기 오염수 내 포함된 슬러지를 침강시키기 위한 침강조;

상기 오염수 내 유류오염물질을 흡착시키고 걸러내는, 제 9항에 기재된 유기점토 판넬을 포함하는 필터부재; 및 정화된 물을 배출하는 배출구;를 포함하는 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 오염수의 흐름이 자연스럽도록 상기 유입구는 경사지게 하여 오염수의 유입이 용이하도록 조성하고, 상기 오염수 중에 포함되어 있는 미립자는 상기 침강조에 가라앉으며, 상기 오염수는 다단의 상기 유기점토 판넬을 거치면서 정화되어, 배출구를 통해 배출되는 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 오염물질을 흡착할 수 있는 유기점토를 제조하고, 이 유기점토를 포함하는 판넬을 제작하여 폐수정화에 이용하는 것이다.

배경기술

[0002] 수질 오염은 점오염원과 비점오염원에 의해 발생되며 오염된 수질은 그 특성상 회복이 매우 어려워 이러한 수질 개선을 위해서는 막대한 예산, 시간과 노력이 필요하므로 사전에 오염을 방지하는 것이 최선의 대책이다.

[0003] 일반적으로 수질오염원은 관리와 방지의 편의상 점오염원(point source pollution)과 비점오염원(non-point source pollution)으로 구분한다.

[0004] 먼저, 점오염원은 하수처리장, 폐수처리장, 발전소, 폐광, 석유탱크, 유정 등과 같이 특정지역에서 하수관이나 도랑에 오염물질이 포함된 폐수가 배출되는 오염원을 말하는 것으로, 비교적 처리가 용이하고 심각성을 쉽게 예측 및 확인할 수 있으며, 오염물질의 종류를 특정할 수 있고, 오염원이 자연수계로 흐르기 전에 차집관로를 통하여 하수처리를 목적으로 한 정화시설을 설치할 수 있다.

[0005] 한편, 비점오염원은 도시지역, 공사장, 주차장, 도로 등의 지역에서 유출되는 빗물이 지표면에 쌓여있는 오염물질과 함께 특별한 정화시설을 거치지 않고 하천이나 호수, 바다로 흘러들어가 수질을 오염시키는 것으로, 비교적 수질 오염의 심각성을 쉽게 예측 및 확인할 수 없으며, 오염물질을 특정할 수 없으므로 정화시설을 설치하는데도 어려움이 있다.

[0006] 최근에 점오염원인 유류에 의한 수질 오염이 사회적 관심으로 대두되면서 유류 오염지역을 정화하기 위한 방법

이 다양한 각도로 연구되고 있다.

- [0007] 이러한 유류오염에서는 휘발유, 등유, 경유 등의 누수로 발생 되는 경우가 많은데, 이러한 오염은 그 성상에 따라 크게 물위에 자유상(free product)으로 나타나는 형태 또는 물에 용존되는 형태를 보인다.
- [0008] 일례로, 휘발유의 경우 일반적으로 관심이 높은 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) 성분의 함량이 높고 이들 물질은 비교적 용해도가 높아 용존 상태로 잘 나타나는데, 휘발유의 경우는 이들 BTEX의 지하수 내 용존 농도를 분석함으로써 특성화가 상대적으로 쉬운 반면에, 등유나 경유는 이들 내 BTEX의 성분이 소량이므로 휘발유에 비해 특성화하기 어렵다.
- [0009] 또한, 자유상의 유류가 상당량 지하수 위에 떠 있지만, 저농도의 유류가 지하수에 녹아 지하수에서 기름 냄새가 나는 경우도 많아 유류로 오염된 수질정화를 위한 다양한 연구가 진행 중에 있으며, 유류오염 폐수의 복원과 관련된 종래의 기술로는 다음과 같은 방법들이 알려져 있다.
- [0010] 1. 오존산화공법 (Ozone Oxidation Process)
- [0011] 오존이 가진 강한 산화 분해작용을 이용하여 오존을 불포화 대 내로 직접 주입하여 비휘발성 유류 및 난분해성 유기화합물을 분해하는 방법으로서, 오존은 높은 강한 산화·환원 전위를 가지는 산화제이지만, 유기화합물과는 반응이 느리거나 또는 특정 유기화합물과는 전혀 반응하지 않는 경우도 있어 다양한 성분의 유류로 오염된 폐수에 유류성분을 특정 지을 수 없는 경우 정화 목적으로 사용하기에 부적합하다.
- [0012] 2. 다상추출기법 (Multi-phase Extraction)
- [0013] 다상추출기법은 가스상 및 액상 유류로 오염된 토양과 지하수를 동시에 정화할 수 있는 방법으로 토양 내에서 진공압을 걸어 유류성분을 추출할 수 있는 기술로서, 적용을 위해서는 대규모의 설비를 필요로 하며, 운영비용이 높아 경제적이지 못하다.
- [0014] 3. 유/수 분리 기술 (Oil/Water Separation)
- [0015] 유수분리기술은 기름과 물의 밀도차에 의해 수중의 기름을 부력을 이용하여 LNAPL(Nonaqueous phase liquids)의 제거 방법으로, 유수 분리 기술은 기본적으로 중력 분리 기술에 기초하며, 분리된 기름은 공기 부양, 원심분리 기술을 사용하여 제거할 수 있는데, 필터링, 생물학적 처리 또는 탄소 흡착 등의 방법을 이용하는 2차 처리과정을 필요로 하여 효율적이지 못한 방법이다.
- [0016] 4. 에어 스트립핑 (Air Stripping)
- [0017] 현재 사용되고 있는 에어 스트립핑 기술은, 폐수를 컬럼 내 순환관을 따라 빠르게 순환시켜 압력을 낮춘 후 공기와 혼합하여 폐수 내 오염물질의 증발을 촉진하도록 구성되는 것으로 처리 효율은 높으나, 대규모 폐수처리에 이용하기에는 장치의 구성이나 경제적인 측면에서 제한이 있다.
- [0018] 5. 다중챔버 파인버블 폭기시스템 (Multiple Chamber Fine Bubble Aeration System)
- [0019] 다중챔버 파인버블 폭기시스템은 처리할 폐수에 공기 방울 확산기를 사용하여 공기방울을 주입하여 공기-물의 상분리를 유도하여 폐수를 정화하는 방법으로서, 이 방법은 하류 쪽과 접한 여과 챔버(filtration chamber)를 통해 무기물의 제거가 가능하므로 경제성 면에서 장점이 있으나 유류로 오염된 대용량의 폐수처리에는 적합하지 못하다.
- [0020] 6. 스팀 스트립핑 (Steam Stripping)
- [0021] 스팀 스트립핑 법은 폐수를 고온의 스팀과 접촉시켜 유기성분을 제거하는 방식으로 폐수를 정화하는 기술로서 에어 스트립핑(air stripping)에 비해 높은 온도인 물의 끓는점 부근에서 이루어지며, 휘발성이 강하고 높은 용해도로 인해 Henry's law constant가 낮은 아세톤, MEK, MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether), 알콜 등과 같은

오염물질에 적합하며, Off-gas 처리가 필요 없고 매우 농집된 형태로 적은 양의 폐수가 발생되는 것이 특징이나 대용량의 중금속으로 오염된 폐수 정화에 이용되기에는 적합하지 못한 방법이다.

[0022] 7. 탄소 흡착 (Carbon Adsorption)

[0023] 폐수 내 오염성분을 석탄, lignite, 코코넛 껍질 등에 함유된 활성 탄소를 이용하여 물리적/화학적 힘으로 흡착하여, 폐수 내 유류성분을 제거하는 방법으로서 활성탄소에 의해 흡착되는 화합물의 용해를 유지하려는 힘과 탄소 표면의 인력의 균형을 통해 유류분해 활성이 결정되며, 이러한 흡착은 용해도가 낮고 분자량이 높으며 극성과 휘발성이 낮을수록 증가하며, 일반적으로 유기산은 산성조건에서 더 잘 흡착되고 아미노 화합물은 알칼리 조건에서 더 잘 흡착되는 특성이 있지만, 온도에 의해 흡착능력이 감소될 수 있고, 점성이 높은 유류성분 제거에는 효과적이지 못한 방법이다.

[0024] 따라서, 상기에서 살펴본 단점을 극복할 수 있는 보다 효율적인 폐수 내 오염물질의 정화방법이 필요하며, 점오염원 뿐만 아니라 비점오염원에 의한 오염을 정화할 수 있는 친환경적이고 효과적인 대용량의 폐수 정화방법의 개발을 위한 다양한 각도의 연구가 진행 중이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0025] (특허문헌 0001) 한국등록특허: 20-2004-0011040 (공개일: 2004.09.14)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허: 10-2005-0092937 (공개일: 2005.09.23)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허: 10-2004-0025446 (공개일: 2004.03.24)
- (특허문헌 0004) 한국공개특허: 10-2010-0035309 (공개일: 2010.04.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술에서의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 지속적으로 대용량의 폐수 정화에도 이용 가능한 친환경 유기점토를 제조하고, 이를 이용하여 점오염원 뿐만 아니라 비점오염원에 의한 수질오염을 정화할 수 있는 폐수 정화방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0027] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따르면, (a) 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 유기점토를 준비하는 단계, (b) 투수성 유기점토 판넬 제조를 위한 원료 조성물을 준비하는 단계, (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 상기 유기점토와 상기 단계 (b)에서 제조한 상기 원료 조성물을 반죽하는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 유기점토 포함 혼합물 및 보강재를 이용하여 유기점토 판넬을 성형하는 단계 및 (e) 상기 단계 (d)에서 성형된 상기 유기점토 판넬을 건조하는 단계를 포함하는 투수성 유기점토 판넬 제조방법을 제안한다.

[0028] 또한, 상기 단계 (a)는, (i) 벤토나이트 광석을 파쇄하고, 체가름(sieving separation)하여 점토를 얻는 단계, (ii) 상기점토와 양이온 계면활성제를 혼합하여 반응시키는 단계, (iii) 상기 단계 (ii)에서 얻어진 상기 유기점토를 세척하는 단계 및 (iv) 상기 유기점토를 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 상기 유기점토는 스펙타이트로 입도가 0.1 μm ~ 3 mm 범위인 것을 특징으로 한다.

[0030] 또한, 상기 계면활성제는, 제4가 알킬 암모늄 양이온을 포함하는 염화 벤질테트라데실디메틸암모늄(benzyltetradecyldimethylammonium chloride, BDTDA)인 것을 특징으로 한다.

- [0031] 또한, 상기 원료 조성물은 골재, 점토, 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스, 황성탄, 경화제, 시멘트, 물, 유기 접착제 및 승화성 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 상기 원료 조성물의 구성 비율을 달리하는 방법으로 투수성 유기점토 판넬의 경도와 투수성을 달리할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한, 상기 보강재는 금속 메쉬망, 목재, 철근 및 섬유질 보강재로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 또한, 상기 단계 (d)는, 편칭성형법, 점토판성형법, 진동 성형법, 진동 몰드법, 틀에 의한 성형법, 가압성형법 또는 가압진동 성형법으로부터 선택되는 1종의 방법을 이용하여 유기점토 판넬을 성형하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명은 상기한 방법으로 제조되어 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬을 제안한다.
- [0036] 또한, 상기 투수성 유기점토 판넬은 재령 후 7일의 압축강도가 100 kgf/cm^2 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명은 상기한 방법으로 제조되어 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬을 이용하여 오염수가 들어오는 유입구, 기 오염수의 흐름을 유도하는 U자형 유도벽, 상기 오염수 내 포함된 슬러지를 침강시키기 위한 침강조, 상기 오염수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착시키고 걸러내는, 상기한 방법에 의해 제조된 유기점토 판넬을 포함하는 필터부재 및 정화된 물을 배출하는 배출구를 포함하는 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템을 제안한다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템은 상기 오염수의 흐름이 자연스럽도록 상기 유입구는 경사지게 하여 오염수의 유입이 용이하도록 조성하고, 상기 오염수 중에 포함되어 있는 미립자는 상기 침강조에 가라앉으며, 상기 오염수는 다단의 상기 유기점토 판넬을 거치면서 정화되어, 유출구를 통해 배출되는 것을 특징으로 한다.

[0039]

발명의 효과

- [0040] 본 발명은 무기물 흡착능력이나 양이온 치환능력은 크지만 용액 내의 유기물 흡착능력은 크지 않은 팽윤성 점토 광물에, 양이온 계면활성제를 흡착시켜 유기물의 흡착능력이 뛰어난 유기점토를 제조한다.
- [0041] 또한, 본 발명에 따른 유기점토를 이용하여 투수성 유기점토 판넬을 제조하고, 상기한 투수성 유기점토 판넬을 폐수 정화를 위한 필터 및 흡착제로 이용하면, 특히 점오염원인 석유정제공장에서 배출되는 유류로 오염된 폐수를 복원하는데 유용하게 이용할 수 있으며, 비점오염원으로부터 배출된 대용량의 폐수 정화에도 효율적으로 이용할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명에 따른 유기점토를 포함하는 투수성 유기점토 판넬은 버려지는 고로슬래그, 연마슬러지 또는 금속드로스를 재활용하여 폐수 내 중금속을 제거할 수 있는 투수성 유기점토 판넬 제조에 이용하는 친환경적인 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명에 따른 유기점토를 이용한 투수성 유기점토 판넬을 제조하는 과정을 나타내는 공정도이다.
 도 2는 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)을 기준으로 한 BDTDA, Hyamine 또는 BTMA의 투입량과 실제 스�멕타이트에 치환된 치환량의 관계를 보여주는 그래프이다.
 도 3은 Na-스멕타이트에 대한 BDTDA, Hyamine 또는 BTMA의 흡착 등온선(adsorption isotherm)이다.
 도 4는 BDTDA, Hyamine 또는 BTMA로 치환된 스�멕타이트, 제올라이트 또는 건운모의 NOCs(벤젠, 톨루엔, 페놀)의 유류성분흡착 능력을 보여주는 히스토그램이다.
 도 5는 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬을 이용하여 폐수 내 유류물질을 정화하기 위한 시스템을 보여주는 입면단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다.
- [0045] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0046] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0047] 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0048] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니며, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0049] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0050] 먼저, 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬 제조방법 및 이를 이용한 폐수정화시스템에 대한 원리는 다음과 같다.
- [0051] 유기점토는 종류에 따라 다양한 분야의 산업에 이용될 수 있으며 수계첨가제(증점제, 침강방지제, 흡착제), 유기용제첨가제(증점제, 침강방지제), 수지, 페인트, 도료, 잉크, 화장품, 의약품 및 기타 산업분야(자동차부품용, 윤활제, 그리스 및 접착제)에 활용된다.
- [0052] 이러한, 유기점토는 목적하는 점토광물의 종류와 치환시키는 작용기의 종류에 따라 다양하게 제조될 수 있는데, 자연에 존재하는 점토광물인 스�멕타이트는 층간 양이온이 Ca^{2+} 인 경우 Ca-스멕타이트로 불리며, Na^{+} 인 경우 Na-스멕타이트로 불리운다.
- [0053] 일반적으로 스�멕타이트는 우리나라를 포함하여 전 세계적으로 Na-스멕타이트보다 Ca-스멕타이트가 우세하게 산출되어 공급되고 있으며, 유기점토를 다양한 분야의 산업에 활용하기 위하여, 유기점토의 작용기를 치환시켜 점토의 물리·화학적 성질을 변화시키는 방법이 사용되고 있다.
- [0054] 본 발명의 투수성 유기점토 판넬은, 천연 벤토나이트로부터 획득한 Ca-스멕타이트를 양이온 전달을 용이하게 하는 염화물로 구성되는 양이온 계면활성제와 반응시켜 난분해성 물질의 흡착능력 활성을 부여하고 이를 이용하여 투수성이 있는 점토 판넬로 제작하여 난분해성 물질인 유류가 함유된 폐수정화에 필터로서 사용하는 방법이다.
- [0055] 더욱이, 본 발명의 제조방법을 통해 작용기가 치환된 스�멕타이트는 그 변화한 물리·화학적 성질을 이용하여 다양한 산업분야에 사용될 수 있으며, 특히 폐수 정화를 위한 필터 또는 흡착제로 사용할 수 있다.
- [0056] 도 1을 참조하면, 도 1은 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬을 제조하는 방법에 관한 공정도로서 하기의 과정을 통해 작용기가 치환된 스�멕타이트를 이용한 투수성 유기점토 판넬을 제조할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬 제조방법은, (a) 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 유기점토를 준비하는 단계, (b) 투수성 유기점토 판넬 제조를 위한 원료 조성물을 준비하는 단계, (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 상기 유기점토와 상기 단계 (b)에서 제조한 상기 원료 조성물을 반죽하는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 유기점토 포함 혼합물 및 보강재를 이용하여 유기점토 판넬을 성형하는 단계 및 (e) 상기 단계 (d)에서 성형된 상기 유기점토 판넬을 건조하는 단계를 포함하며 본 발명에 따른 제조방법으로 투수성 유기점토 판넬을 제조한다.
- [0058] 먼저, 상기 단계 (a)는, 본 발명에 따른 유기점토를 제조하는 과정으로서 (i) 벤토나이트 광석을 파쇄하고, 체가름(sieving separation)하여 점토를 얻는 단계, (ii) 상기 점토와 양이온 계면활성제를 혼합하여 반응시키는 단계, (iii) 상기 단계 (ii)에서 상기 계면활성제와 반응하여 얻어진 상기 유기점토를 세척하는 단계 및 (iv) 상

기 유기점토를 회수하는 단계를 포함한다.

- [0059] 더 상세히 설명하면, 상기 단계 (a)는 목적하는 작용기가 치환된 유기점토를 제조하는 과정으로서 이러한 유기 점토를 제조하는 과정은 자연에 존재하는 Ca-스멕타이트의 Ca^{2+} 이온을 이온교환반응을 통해 Na-스멕타이트로 제조하고, 제조된 Na-스멕타이트를 양이온 계면활성제인 제4가 알킬암모늄 양이온인 염화 벤질테트라데실디메틸암모늄 (benzyltetradecyldimethylammonium chloride, BDTDA)과 반응하여 BDTDA-스멕타이트로 제조하는 것이다.
- [0060] 본 발명에 따른 제4가 알킬암모늄 양이온과 반응한 BDTDA-스멕타이트의 제조과정은 먼저 자연 상에서 채취한 벤토나이트 광석을, 유성밀, 제트 밀(Jet mill), 임팩트크러셔(Impact crusher) 및 조롤크러셔(Jaw-roll crusher)와 같은 파쇄 방법을 이용하여 벤토나이트 광석을 파쇄하고, 체가름하여 Ca-스멕타이트를 회수하며, 이와 같이 회수되는 Ca-스멕타이트는 0.1 ~ 10 μm 의 입도를 가질 수 있다.
- [0061] 다음, 회수한 Ca-스멕타이트를 아세트산암모늄염(CH_3COONH_4), 메탄올(CH_3OH), 올트붕산(H_3BO_3), 염화나트륨(NaCl)을 이용하여 양이온교환능력을 파악하고 양이온 교환능과 동일한 양의 Na_2CO_3 를 반응시켜 자연상에 존재하는 스멕타이트의 점토 입자 층간에 존재하는 Ca 이온을 Na 이온으로 치환시킴으로서 Na-스멕타이트를 제조하며 상기한 바와 같은 방법을 통해 제조된 Na-스멕타이트는 12 ~ 13 Å의 입자 층간 저면 간격을 가질 수 있다.
- [0062] 참고로, Na-스멕타이트로 치환하는 과정 중에 추출되는 용액을 산을 이용해 적정하여, 유기점토의 양이온 교환능력을 측정하고 치환 여부를 분석하기 위해 XRD 패턴을 분석하여 치환결과를 확인한다.
- [0063] 다음, Na-스멕타이트로 치환된 유기점토를 양이온 계면활성제인 제4가 알킬암모늄 양이온인 염화 벤질테트라데실디메틸암모늄(benzyltetradecyldimethyl ammonium chloride, BDTDA)을 이용하여 Na-스멕타이트의 층간 Na 이온을 벤질테트라데실디메틸암모늄(benzyltetradecyldimethylammonium chloride, BDTDA)으로 치환하여 본 발명의 난분해성 유류오염물질을 흡착하는 능력이 뛰어난 유기점토입자인 BDTDA-스멕타이트를 제조하며 상기한 방에 의해 제조된 BDTDA-스멕타이트는 입자 층간 저면 간격이 30 ~ 31 Å의 입자 층간 저면 간격을 가질 수 있다.
- [0064] 한편, 유기점토를 이용하여 투수성 유기점토 판넬을 제조하기 위해서 본 발명은 고온의 가열과정을 통해 점토판넬을 소성하는 방법을 사용하지 않고 원료 조성물과 BDTDA-스멕타이트를 반죽하고 자연건조하여 투수성(permeability)을 가진 유기점토 판넬을 제작한다.
- [0065] 구체적으로, 본 발명의 BDTDA-스멕타이트는 온도 250 °C 이상으로 가열될 경우 양이온 계면활성제(cation surfactant)인 제4가 알킬 암모늄 양이온인 BDTDA가 스멕타이트에서 탈착(desorption)되어 난분해성물질인 유류오염물질을 흡착하는 능력을 상실할 수 있기 때문에 골재, 점토, 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스, 활성탄, 시멘트, 유무기 접착제 및 승화성 물질 등을 첨가하여 불밀, 스피드밀, 몰탈 믹서 등으로 혼합한 후, 물 및 경화제 수용액을 첨가하여 슬러리(slurry) 형태로 제조하여 성형하여 투수성(permeability)과 경도(hardness)가 부여된 유기점토 판넬로 제작한다.
- [0066] 상기 골재는 입도가 3 ~ 20 mm 범위의 크기인 것을 이용할 수 있고, 분말 형태로 준비된 BDTDA-스멕타이트 및 원료 조성물과 함께 반죽하여 성형한다.
- [0067] 상기 고로슬래그는 일반적으로 제강용 고로슬래그, P 슬래그, Pb 슬래그, Ni 슬래그, Cu 슬래그 등이 있으며, 비정질의 SiO_2 와 Ca가 다량으로 함유되어 있기 때문에 알칼리 이온과 접촉 시 쉽게 용출되는 반응성이 매우 높은 수경성 소재로 구성된다.
- [0068] 상기 연마슬러지는 브라운관 판넬의 연마 시 발생하는 연마세척수를 폐수 처리한 오니를 건조 분쇄한 것으로서, 비정질의 산화규소(SiO_2)와 산화알루미늄(Al_2O_3)이 포함되어 있으며, 이러한 물질이 유기점토 판넬 내부에 제올라이트를 구성하는 중요한 원소가 되고, 경화제와 접촉시 쉽게 용출되어 단시간 내에 경도를 발현하는 특징을 가진다.
- [0069] 상기 금속 드로스는 알루미늄을 녹일 때 발생하는 폐기물로서, 대부분이 산화알루미늄(Al_2O_3)으로 구성되어 있어 고로슬래그 및 연마슬러지의 부족한 Al 이온을 보충하여 점토 입자 표면에 제올라이트 생성을 촉진하여 제올라이트의 중금속 흡착 능력을 활용하여 폐수 내 중금속을 흡착하는 역할을 한다.
- [0070] 상기 경화제는 산화규소(SiO_2)를 주성분으로 하며 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼슘, 탄산염, 황산염, 규불화소다, 규불화칼리와 같은 첨가제를 혼합하여 제조한 것으로 유기점토 판넬의 장기적인 경도를 높이는 역할을 하는데, 판넬 제조 시 이러한 첨가제를 너무 적게 첨가하거나 너무 많이 첨가할 경우에는 백화가 발생하여 물성

이 저하될 수 있으므로, 10 wt% 이하의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0071] 한편, 상기 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스, 경화제 등은 150 ℃ 이상에서 2시간 이상 고온 열처리하여 제올라이트가 형성될 수 있는 가열과정을 거친 후 점토 및 다른 원료 조성물과 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0072] 또한, 생성되는 제올라이트와 본 발명의 BDTDA-스펙타이트의 흡착 능력을 보조하기 위해 활성탄을 첨가하여 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬의 흡착능력을 향상시킬 수 있으며, 판넬의 투입조건에 따라 경도를 강화하기 위한 용도로 시멘트 및 유무기 접착제를 더 투입하여 투수성 유기점토 판넬의 제조에 이용할 수 있다.
- [0073] 그리고, 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬의 투수성을 향상시키기 위하여 유기점토 판넬 제작시에 드라이아이스 또는 얼음과 같은 승화성 물질을 첨가하여 유기점토 판넬 내부와 외부에 기공을 형성하여 투수성을 향상시킬 수 있으며, 본 발명의 유기점토 판넬의 경도를 유지할 수 있도록 하기 위해 승화성 물질은 1 wt% 미만으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0074] 한편, 본 발명에 따른 BDTDA-스펙타이트를 포함하는 점토와 골재 혼합물 20~ 40 wt%에, 고로슬래그 30 ~ 50 wt%, 연마슬러지 15 ~ 25 wt%, 금속 드로스 3 ~ 10 wt%의 범위로 하여 유기점토 판넬을 제작하는 것이 바람직하며, BDTDA-스펙타이트를 포함하는 점토와 골재 혼합물 첨가량이 20 wt% 미만일 경우에는 가소성이 부족하여 성형성이 떨어질 수 있고, BDTDA-스펙타이트를 포함하는 점토와 골재 혼합물의 첨가량이 40 wt%를 초과할 경우에는 결합력이 떨어져 압축강도가 저하되기 때문에, 물과의 접촉시 유기점토 판넬의 형태를 소실할 수 있다.
- [0075] 또한, 고로슬래그는 50 wt%를 초과하여 첨가될 경우, 물성이 저하될 수 있으며, 20wt% 미만 첨가할 경우 성형성이 떨어지며, 비정질 유리상이 감소하게 되어 반응성이 낮아지므로 압축강도가 저하될 수 있다.
- [0076] 한편, 유기점토 판넬의 성형에 사용되는 슬러리를 제조함에 있어서, 물 및 경화제 수용액으로 이루어지는 액체를 25~ 40 % 비율로 하고 BDTDA-스펙타이트를 포함하는 점토, 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스 및 활성탄 혼합물을 60 ~ 75 % 비율로 하여 슬러리를 제조하는데, 액체의 비율이 25 % 이하가 되면 유기점토 판넬의 점성이 떨어지며, 40 %를 초과하면 점성을 잃어 유기점토 판넬 성형시 유실이 발생할 수 있다.
- [0077] 그리고, 유기점토 판넬의 경도를 더 강화하기 위하여 입도가 큰 골재의 첨가 비율을 높이면 유기점토 판넬의 경도를 강화할 수 있고, 반대로 유기점토 판넬의 투수성을 높이기 위해서 고로슬래그, 연마슬러지, 승화성 물질 및 활성탄의 첨가 비율을 증가시키면 경도는 감소할 수 있으나 투수성을 높일 수 있으며, 이와 같이 각각의 원료 조성물 내의 구성 성분 간의 상대적인 함량, 즉 조성을 달리하여 투수성과 경도를 조절할 수 있다.
- [0078] 또한, 유기점토 판넬에 보강재를 삽입하여 경도를 더욱 강화할 수 있으며, 보강재로 금속 메쉬망, 목재, 철근 및 섬유질 보강재과 같은 보강재를 사용하여 유기점토 판넬을 제작할 수 있다.
- [0079] 한편, 유기점토 판넬 제작을 위한 성형방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 펀칭성형법, 점토판성형법, 진동 성형법, 진동 몰드법, 틀에 의한 성형법, 가압성형법 또는 가압진동 성형법 등을 이용하여 유기점토 판넬을 일정한 형태로 제작할 수 있으며, 6시간 이상 자연건조 하여야 하며 상기한 방법으로 제조되어 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬을 제조한다.
- [0080] 상기와 같이 제조되는 본 발명에 따른 유기점토 판넬은 이에 함유된 고로슬래그, 연마슬러지에 포함된 제올라이트 성분이 중금속을 흡착할 수 있는 활성을 가지며 첨가된 활성탄 또한 중금속 및 유류성분을 흡착하는 능력이 있고 폐수 내에서 중금속의 용출이 거의 일어나지 않기 때문에, 본 발명에 따른 유기점토 판넬을 이용한 폐수 정화시스템은 효과적으로 폐수 내 중금속을 제거할 수 있다.
- [0081] 그리고, 본 발명에 따른 유기점토 판넬은 이에 함유된 유기점토인 BDTDA-스펙타이트가 벤젠, 톨루엔 그리고 페놀과 같은 유류오염물질을 흡착할 수 있는 능력이 있어 폐수 내 유류오염물질을 효과적으로 흡착할 수 있는 필터 및 흡착제 역할을 할 수 있다.
- [0082] 한편, 도 5는 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수 정화 시스템을 보여주는 입면 단면도이다.
- [0083] 도 5를 참조하면 폐수 정화 시스템에 필터 및 흡착제로 사용되는 투수성 유기점토 판넬은 재령 후 7일의 압축강도가 100 kgf/cm² 이상이어야 폐수 내 수질정화를 목적으로 폐수 내 도입시에도 성형된 형태를 안정적으로 유지하여, 유기점토를 거의 소실하지 않으며 오염물질을 정화할 수 있는 필터로서 역할을 할 수 있으며, 전술한 본 발명에 따른 유기점토 판넬로 이루어진 유기점토 판넬층(401)과 상기 유기점토 판넬층 사이에 보강재(402)가 삽입된 형태로 제조될 수 있다.
- [0084] 상기와 같은 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템은 도 5에 도시된 바와 같이 오염수가 들어오는 유

입구(100), 상기 오염수의 흐름을 유도하는 U자형 유도벽(200), 상기 오염수 내 포함된 슬러지를 침강시키기 위한 침강조(300), 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬(400)을 포함하는 필터부재 및 정화된 물을 배출하는 배출구(500)를 포함한다.

[0085] 본 발명의 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수 정화시스템은 침강조가 있어 폐수에서 비중이 낮은 기름 성분이 침강조에 의해 1차적으로 걸러지고 침강조를 거친 폐수가 흘러들어오는 부분에 폐수 속에 포함된 중금속 및 기름 성분을 흡착시키고 걸러내도록 유기점토 판넬로 이루어지는 필터 또는 흡착제가 다단으로 설치되어 있어서 본 발명의 폐수 정화시스템을 거친 폐수가 정화될 수 있다.

[0086] 특히, 본 발명의 유기점토 판넬을 이용한 폐수 정화 시스템은 점토에 포함되어 있는 BDTDA-스펙타이트의 벤젠, 페놀 그리고 톨루엔과 같은 유류 성분 흡착능력으로 폐수를 정화할 수 있다.

[0087] 더욱이, 도 5를 참조하여 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템은 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬을 이용하여 오염수가 들어오는 유입구(100), 기 오염수의 흐름을 유도하는 U자형 유도벽(200), 상기 오염수 내 포함된 슬러지를 침강시키기 위한 침강조(300), 폐수 내 중금속 및 난분해성 오염물질을 흡착할 수 있는 투수성 유기점토 판넬(400)을 포함하는 필터부재 및 정화된 물을 배출하는 배출구(500)를 포함한다.

[0088] 또한, 본 발명의 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수 정화시스템은 침강조가 있어 폐수에서 비중이 낮은 기름 성분이 침강조에 의해 1차적으로 걸러지고 침강조를 거친 폐수가 흘러들어오는 부분에 폐수 속에 포함된 중금속 및 기름 성분을 흡착시키고 걸러내도록 유기점토 판넬로 이루어지는 필터 또는 흡착제가 다단으로 설치되어 있어서 본 발명의 폐수 정화시스템을 거친 폐수가 정화될 수 있다.

[0089] 특히, 본 발명의 유기점토 판넬을 이용한 폐수 정화 시스템은 점토에 포함되어 있는 BDTDA-스펙타이트의 벤젠, 페놀 그리고 톨루엔과 같은 유류 성분 흡착능력으로 폐수를 정화할 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬을 이용한 폐수정화시스템은 상기 오염수의 흐름이 자연스럽도록 상기 유입구는 경사지게 하여 오염수의 유입이 용이하도록 조성하고, 상기 오염수 중에 포함되어 있는 미립자는 상기 침강조에 가라앉으며, 상기 오염수는 다단의 유기점토 판넬을 거치면서 정화되어, 유출구를 통해 배출된다.

[0091] 상기에서 상세히 설명한 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬 제조방법에 의하면, 무기물 흡착능력이나 양이온 치환능력은 크지만 용액 내의 유기물 흡착능력은 크지 않은 팽윤성 점토광물에, 양이온 계면활성제를 흡착시켜 얻어지며 유기오염물의 흡착능력이 뛰어난 BDTDA-스펙타이트 등과 같은 유기점토 및 버려지는 산업 부산물인 고로슬래그, 연마슬러지 및 금속 드로스를 이용하여 투수성 유기점토 판넬을 제조하기 때문에 친환경적이며, 폐수 내 중금속 및 유류오염물질을 효과적으로 흡착하여 폐수정화에 사용가능한 투수성 유기점토 판넬을 제조할 수 있으며, 상기 투수성 유기점토 판넬은 점오염원인 석유 정제 공장에서 배출되는 폐수의 정제를 위한 정화시스템의 필터 및 흡착체로서 유용하게 이용될 수 있다.

[0092] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0093] 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니다.

[0094] <실시예>

[0095] 본 실시예는 유기점토를 다양한 분야의 산업에 활용하기 위하여, 계면활성제를 이용하여 유기점토에 작용기를 치환시켜 물리·화학적 성질을 변화시키는 방법을 이용하여 폐수 내 유류오염물질을 흡착하는 능력이 뛰어난 유기점토를 탐색하고, 제조하여 유류분해 활성을 가지는 투수성 유기점토 판넬을 제작하는 과정에 관한 것이다.

[0096] 1. 유류물질 흡착능력이 높은 유기점토 제조 및 선별

[0097] 본 실시예는 순수한 형태의 일반 점토광물에 비해서 구조적·화학적 다양성을 가지고 이용 범위가 넓은 점토 입

자 층간에 계면활성제가 치환된 유기점토를 제조하는 방법을 통해 유류물질흡착 능력을 부여한 유기점토를 제조하였으며, 제조된 각각의 유기점토의 유류흡착능력을 비교 분석하여 유류흡착능력이 가장 높은 유기점토를 선별하였다.

[0098] (1) 유기점토

[0099] 본 실시예는 유기점토의 유류흡착능력을 비교 분석하기 위하여 스멕타이트(smectite), 견운모(sericite)와 제올라이트(zeolite) 샘플, 순수한 형태의 스멕타이트, 견운모와 제올라이트, 그리고 제4가 암모늄 양이온 계면활성제(cation surfactant)인 BDTDA(benzyltetradecyldimethylammonium chloride), BTMA(benzyltrimethylammonium)과 Hyamine(diisobutylphenoxyethoxyethyl dimethyl benzylammonium chloride)에 의해 점토입자의 층간에 작용기가 치환된 스멕타이트, 견운모와 제올라이트를 각각 준비하였다.

[0100] 먼저, 본 실시예에 따른 스멕타이트는 점토 입자 층간에 Na가 치환된 동결건조된 Na-스멕타이트, 견운모는 고순도 견운모(sericite), 그리고 제올라이트는 주로 클리놉틸로라이트 (clinoptilolite)로 구성되며 소량의 몰데나이트(mordenite)를 포함하는 형태의 제올라이트를 준비하였으며, 본 실시예에 사용되는 유기점토들은 입도가 0.25 μm ~ 2.0 mm의 범위인 것들이다.

[0101] 한편, 본 실시예에 따른 유기점토의 점토 입자 층간에 치환하기 위해 사용되는 계면활성제는 제4가 알킬 암모늄 양이온인 BDTDA(benzyltetradecyldimethyl ammoniumchloride), BTMA(benzyltrimethylammonium) 및 Hyamine (diisobutyl phenoxyethoxyethyl dimethyl benzylammonium chloride)이고, 본 실시예에 따른 폐수 내 유류오염물질은 독성 유기 오염원(NOCs)으로서 페놀(phenol), 벤젠(benzene) 및 톨루엔(toluene)을 사용하였으며, 벤젠과 톨루엔은 휘발성 물질로서 적절히 밀봉한 상태를 유지하면서 실시예에 이용하였다.

[0102] (2) 계면활성제(surfactant)의 흡착능력 측정

[0103] 본 실시예에 따른 계면활성제의 흡착등온곡선의 측정은 계면활성제에 의한 유기점토의 층간에 제4가 알킬 암모늄 양이온의 치환 효율을 측정하기 위해 계면활성제의 흡착능력을 측정하는 과정이다.

[0104] 상기한 흡착능력을 측정하기 위하여 본 실시예는, 25 ml의 계면활성제 혼합용액과 0.2 g의 유기점토를 혼합하고, 0.2 ~ 4 배의 범위로 당량을 달리하여 14가지 농도의 Hyamine, BDTDA와 BTMA 혼합용액을 준비하였으며, Na가 치환된 Na-스멕타이트와 혼합하여 제조한 계면 활성제-스멕타이트 혼합 용액, 그리고 0.2 ~ 1.6 배의 범위로 당량을 달리하여 8가지 농도의 계면활성제 혼합용액을 제조하여 견운모와 제올라이트를 혼합하여 계면 활성제-견운모 혼합용액 및 계면 활성제-제올라이트 혼합 용액을 제조하였다.

[0105] 이러한 계면 활성제-유기점토 혼합물을 18시간 동안 교반하여 계면활성제-스멕타이트 혼합용액과 계면 활성제-견운모 혼합용액은 10,000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 펠릿(pellet)을 1N CaCl₂ 2ml 에 혼합하여 완전히 응집시켜, 상청액의 농도를 측정하였다.

[0106] 본 실시예에 있어서, 1N CaCl₂ 2ml의 첨가는 스멕타이트와 견운모에 첨가된 3가지 계면활성제의 흡착 능력 결정의 측정치를 보정하기 위해 상청액을 1N CaCl₂ 2ml로 응집시켜 상청액으로 탈착되는 유류물질을 측정하였으며, 15ml 증류수와 1N CaCl₂ 2ml 혼합물 용액은 주어지는 파장으로 측정할 때 결과에 미치는 영향이 작아 결과를 완벽하게 보정했다.

[0107] 한편, 계면활성제-제올라이트 혼합용액은 2000 rpm에서 30분간 원심분리하고 상청액을 파장 208.6 nm에서 조사하여 흡착등온곡선을 측정하였으며, 흡수되는 계면활성제의 양은 첨가된 계면활성제의 양과 용액에 잔류하는 계면활성제의 양의 차이로 결정했다.

[0108] (3) 계면활성제가 점토 입자의 층간에 치환된 유기점토의 제조

[0109] 본 실시예에 따른 계면활성제가 점토 입자의 층간에 치환된 유기점토의 제조과정은 유류흡착능력이 가장 뛰어난 유기점토를 제조하기 위한 과정으로서 먼저, 유기점토는 스멕타이트에 양이온 계면활성제를 스멕타이트의 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)을 기준으로 0.5, 1.0 그리고 2.0의 비율로 계면활성제를 첨가하

여 제조하였으며, 유기견운모와 유기제올라이트는 양이온 교환 능력기준으로 1:1 비율로 하여 양이온 계면활성제와 견운모, 제올라이트를 혼합하여 제조하였다.

[0110] 본 실시예에 따른 유기점토-양이온 계면활성제 혼합물은 상기한 바와 같이 각각의 다른 농도의 양이온 계면활성제 혼합용액에 2 g의 세 종류의 유기점토(스멕타이트, 견운모, 제올라이트)를 첨가하여 18시간 동안 교반한 후 교반이 끝난 계면활성제 유기점토혼합물을 10,000 rpm에서 한 시간 동안 원심분리하여 상청액은 제거하고 남은 펠렛을 증류수로 3회 세척(7000 rpm에서 30분간 원심분리 반복)한 후 동결건조하여 본 발명의 실시예에 따른 점토 입자 층간에 계면활성제가 치환된 유기점토를 제조한다.

[0111] (4) 계면활성제로 치환된 유기점토의 유류오염물질(NOCs) 흡착 능력 측정

[0112] 본 실시예에 따른 입자의 층간이 계면활성제로 치환된 유기점토의 유류오염물질 흡착 능력 실험은 유류오염물질의 흡착능력이 가장 뛰어나고, 계면활성제에 의한 치환이 용이한 유기점토를 선정하기 위한 과정으로서 먼저, 유기점토의 유류오염물질 흡착 능력 측정은 상기한 바에 따라 각각의 계면활성제로 점토 입자의 층간이 치환된 유기점토 0.1g을 100 ppm 페놀혼합 용액 25 ml에 첨가하여 18시간 동안 교반한 후 이 현탁액을 왕복형진탕기(reciprocating shaker)에서 18시간 교반하고 10,000 rpm에서 30분간 원심분리하여 상청액 15ml을 회수한 후 1N CaCl₂ 2ml을 첨가하여 응집시키고 자외선-분광광도계(UV-spectrophotometer)로 분광 분석하여 각각의 유기점토의 유류흡착능력을 비교하는 단계로 진행하였다.

[0113] 참고로, 페놀의 임계 미셀 농도(critical micelle concentration)는 염이 형성되면서 흡착되었던 페놀이 유기점토로부터 분리되는 페놀의 특성을 이용하여 상청액을 1N CaCl₂로 응집시켜 상청액으로 용출되어 있는 페놀의 농도는 269nm 파장의 자외선-분광광도계를 이용하여 측정하였다.

[0114] 한편, 벤젠과 톨루엔은 휘발성이 높기 때문에 측정방법을 달리하여 흡착 능력을 측정하였으며 100 ppm 벤젠 첨가 용액 40 ml과 100 ppm 톨루엔 첨가 용액 40 ml을 각각 0.1 g의 점토 입자 층간에 계면활성제가 치환된 유기점토를 첨가하여 반응시켰으며, 1N CaCl₂ 2 ml을 첨가하여 응집시켰다.

[0115] 더욱이, 증발로 인한 벤젠과 톨루엔의 소실을 막기 위하여 본 실시예는 유기점토 샘플에서 100 ppm 벤젠과 100 ppm 톨루엔을 혼합할 때 증기로 인한 소실을 막는 과정을 포함하며, 이 과정은 알루미늄 호일(foil)을 이용하여 증발로 인한 벤젠과 톨루엔의 소실을 막고 18시간 동안 유기점토 유류오염물 혼합물을 교반하여 반응시켰으며, 교반 후 2000 rpm에서 40분간 원심분리하였다.

[0116] 참고로, 벤젠과 톨루엔의 휘발로 인한 소실을 보정하기 위하여 조성을 같이 하는 바탕용액(blank solution)을 제조하여 본 실시예에 따른 벤젠과 톨루엔의 소실을 비교하였으며, 92% ~ 95% 범위의 회수율을 확인하여 측정결과를 알맞게 보정하였다.

[0117] 또한, 본 실시예에서는 각각의 벤젠 또는 톨루엔 유기점토 혼합 상청액을 10 ml 주사기에 넣고 밀봉된 유리병에 옮겼으며, 209 nm와 215 nm 파장으로 자외선 분광광도계로 측정하였으며 벤젠과 톨루엔의 농도를 측정하기 위하여 사용한 파장은 208.6 nm로 계면활성제의 농도 측정을 위해 사용한 파장인 209 nm와 매우 유사하여 상청액에서 탈착된 계면활성제의 양을 따로 측정했으며 증류수 40 ml에 유기점토 0.1g 을 혼합하여 파장 209 nm, 215nm 에서 분광 분석하였다.

[0118] 더욱이, 벤젠, 톨루엔 그리고 계면활성제는 흡수하는 파장의 영역이 유사하기 때문에 최소 상청액을 분광 분석하면 탈착된 계면활성제-유기점토-유류물질 혼합물이 최초에 측정되며, 각각의 샘플 용액에서 잔류하는 방향성 화합물의 농도를 측정하기 위해서는 유기점토 유류물질 혼합물의 농도로부터 탈착된 계면활성제의 농도를 뺀 나머지가 실질 잔류 방향성 혼합물의 농도이다.

[0119] 또한, 점토 입자 층간에 계면활성제가 치환된 유기점토의 유류물질 흡착 능력이 페놀, 벤젠, 톨루엔을 흡착하는 능력이 각각 달랐으며, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 BDTDA, Hyamine 및 BTMA로 치환된 각각의 스멕타이트, 제올라이트 그리고 견운모의 NOCs(벤젠, 톨루엔, 페놀) 흡착량과 특징을 보여주는 히스토그램으로서 도 4를 참조하면 각각의 계면활성제로 치환된 유기점토의 페놀, 벤젠 및 톨루엔의 흡착능력을 확인할 수 있다.

[0120] (5) 스멕타이트에 치환되는 계면 활성제의 치환특성

- [0121] 본 실시예에 따른 스멕타이트에 치환되는 계면활성제의 치환특성 분석은 유기점토에 치환이 잘되는 계면활성제를 선별하기 위한 과정으로서, 스멕타이트를 양이온 계면활성제인 BDTDA, BTMA 및 Hyamine으로 치환시 유기점토에 치환되는 양이온 계면활성제는 양이온 교환능력(CEC)을 기준으로 각각 다른 비율로 치환되기 때문에 보다 바람직한 치환 특성을 가지는 계면활성제를 선택하기 위한 과정이다.
- [0122] 먼저, BTMA는 양이온 계면활성제에 의해 가장 낮은 계면활성제의 치환율을 보였고 양이온 계면활성제의 농도를 초과하여 혼합하였을 때 역시 완전히 포화(fully saturated)로 계면활성제에 의한 치환이 이루어지지 않았다.
- [0123] 그러나, BDTDA, Hyamine은 계면활성제에 의한 점토입자 층간 치환은 양이온교환능력기준 200% 까지 연속적으로 치환이 진행되며, BDTDA에 의한 스멕타이트의 점토 입자 층간 치환은 지속적으로 이루어 지지만 Hyamine에 의한 스멕타이트의 치환은 200% 이상에서 계단식으로 진행되고, 스멕타이트와 양이온계면활성제의 평행농도가 400% 까지 계면활성제에 의한 점토 입자 층간에 치환이 이루어졌다.
- [0124] 참고로, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)을 기준으로 한 계면활성제의 투입량과 계면활성제로 치환된 유기점토의 치환량을 표시한 그래프로서, 도 2를 참조하면 BTMA의 평행농도는 계면활성제에 의한 치환량이 완전 포화(fully saturated)되지 않는 것을 확인할 수 있으며 대략적으로 BTMA와 유기점토가 1:1의 비율로 반응하여 BTMA가 유기점토의 층간에 1:1의 비율로 치환되는 것을 알 수 있다.
- [0125] 반면에, BDTDA 나 Hyamine은 유기점토의 층간에 다중의 결합을 형성하여 유기점토의 층간에 존재하는 음이온과 평형을 유지하는 것을 확인할 수 있으며, 양이온 계면활성제인 BDTDA에 의한 유기점토의 계면활성제에 의한 치환 특성을 확인하면 지수적으로 치환이 가능한 BDTDA가 계단식 결합을 하는 Hyamine에 의한 치환보다 안정한 형태임을 알 수 있다.
- [0126] (6) 계면활성제가 치환된 스멕타이트의 입자 층의 팽창 측정
- [0127] 본 실시예에 따른 계면활성제가 치환된 스멕타이트의 입자 층간의 팽창을 측정하는 단계는 유기점토의 층간에 계면활성제가 치환되었을 때 양이온 교환능력 기준으로 점토 입자의 층간 간격이 계면활성제에 의해 팽창하는 특성이 각기 다르기 때문에 이를 통해 치환 비율 및 치환 여부를 확인하는 단계로서, 양이온 계면활성제인 BDTDA와 Hyamine에 의한 스멕타이트의 치환량은 점진적으로 증가한다.
- [0128] 일례로, BTMA에 의한 유기점토의 치환량은 100% 완전 치환되지 못하고 유기점토의 입자 층간 팽창이 14 ~15 Å 범위인 것을 확인할 수 있다.
- [0129] 또한, 양이온 교환능력(CEC)에 따른 투입량과 실제 양이온의 교환량을 비교한 그래프는 선형으로 나타나지만 계면활성제에 의해 유기점토 입자의 층간 치환으로 인한 치환에 의해 나타나는 팽창곡선은 세가지 계면활성제가 서로 다른 양상을 보인다.
- [0130] BTMA-스멕타이트는 층간 팽창이 가장 낮으며, 100% 치환되지 않고, BDTDA-스멕타이트와 Hyamine-스멕타이트는 계면활성제의 제4가 알킬 암모늄 양이온에 의한 치환이 200%가 넘어도 지속적으로 증가한다.
- [0131] 더욱이, 치환량과 층간 간격의 팽창은 완전하게 일치하지 않으나 치환을 통해 스멕타이트 입자의 층간 간격이 점진적으로 상승하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 보다 용이하게 치환할 수 있는 계면활성제를 특정 지을 수 있었다.
- [0132] 한편, BDTDA는 20 ~ 400 % 양이온 교환능력(CEC)을 가지며, 격자간격이 최초 13.8Å에서 30.8 Å로 증가한다.
- [0133] 참고로, 층간 치환이 발생하지 않은 Na-스멕타이트는 층간 격자간격이 12.5 Å이기 때문에 Na 이온이 계면활성제로 치환되는 경우 10 ~ 31 Å의 범위로 격자 간격에 변화가 발생할 수 있다.
- [0134] (7) 흡착등온곡선 비교
- [0135] 본 실시예에 따른 흡착등온곡선을 비교하는 과정은 양이온 교환능력(CEC)을 기준으로 입자의 층간에 계면활성제가 치환되는 효율 및 특성을 판별하기 위한 과정으로서 유기점토의 흡착등온곡선은 도 3을 통해 확인할 수 있다.
- [0136] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Na-스멕타이트에 BDTDA, Hyamine 및 BTMA가 각각 치환된 치환량과 평행 농도를

흡착등온곡선으로 나타내는 그래프로써 도 3을 참조하면, BDTDA에 의한 스퍩타이트의 치환이 가장 치환률이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0137] 더욱이, 도 3을 참조하면, 양이온 계면활성제에 의한 치환으로 BDTDA-스펙타이트와 Hyamine-스펙타이트의 흡착등온곡선은 200 cmol/kg까지 급격히 증가하고 BTMA-스펙타이트는 95 cmol/kg에서 평형에 이르고, 이러한 측정결과에 근거하면 BDTDA-스펙타이트와 Hyamine-스펙타이트는 양이온 교환능력(CEC)의 두 배보다 더 많이 BDTDA와 Hyamine에 의해 점토 입자 층간에 치환될 수 있으며, BTMA는 스퍩타이트 입자의 단일층에 치환될 수 있으며, 양이온 교환능력에 비례하도록 치환되며 이것은 치환된 스퍩타이트의 층간 격자간격의 측정결과와 일치한다.

[0138] 도 3의 결과를 참조하면, BDTDA-스펙타이트가 양이온 교환능력(CEC) 기준으로 양이온 계면활성제에 의한 치환률이 가장 높아 효율적으로 유기점토를 치환하는 것을 확인할 수 있다.

[0139] (8) 계면활성제에 의해 치환된 유기점토의 NOCs(페놀, 벤젠 그리고 톨루엔)의 흡착능력 비교

[0140] 본 실시예에 따른 입자의 층간이 계면활성제로 치환된 유기점토의 NOCs의 흡착 능력 비교과정은 보다 바람직한 유류오염물질(NOCs) 흡착능력을 가진 계면활성제-유기점토를 선별하기 위한 과정으로 이와 같은 계면활성제에 의해 치환된 유기점토의 NOCs(페놀, 벤젠 그리고 톨루엔)의 흡착능력은 일반적으로 소수성과 상호 연관이 있으며, 본 실시예에 따른 유기점토 또한 소수성이며 물에 잘 용해되지 않으며, 또한 물에서 페놀은 7.75%, 벤젠은 0.188%, 톨루엔은 0.067% 가 용해된다.

[0141] 도 4는 본 실시예에 따른 BDTDA, Hyamine 및 BTMA로 치환된 각각의 스퍩타이트, 제올라이트 그리고 견운모의 NOCs(벤젠, 톨루엔, 페놀)의 유류성분흡착능력을 보여주는 히스토그램으로 도 4를 참조하여 유기점토의 NOCs 흡착능력을 비교해보면 유기스펙타이트 > 유기제올라이트 > 유기견운모 순으로 나타나며, 계면활성제로 치환된 유기점토에 의한 유류물질 흡착은 벤젠과 톨루엔의 흡착비율은 거의 유사하나 페놀의 흡착비율이 가장 낮았으며, 이러한 경향은 세 가지 화합물의 소수성과 일치하는데 페놀이 가장 높은 비율로 물에 용해되기 때문이다.

[0142] 그러나 물에 거의 용해 되지 않는 벤젠과 톨루엔은 계면활성제로 치환된 유기점토의 흡착능력에 큰 영향을 받지 않았다.

[0143] 한편, 제올라이트에서 BTMA에 의한 치환율이 가장 낮음에도 불구하고 BTMA-제올라이트가 계면활성제로 치환되지 않은 유기점토보다 높은 흡착특성을 보였으며, 계면활성제로 치환되지 않은 유기점토는 유류물질의 흡착능력이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 또한, BDTDA 스퍩타이트는 벤젠 70%, 톨루엔 66% 흡착하는 능력을 보여 유류물질의 흡착능력이 가장 높았고, BTMA 제올라이트는 65% 벤젠, 50% 톨루엔 흡착하였다.

[0145] 더욱이, 페놀은 계면활성제로 치환되지 않은 유기점토는 거의 흡착되지 않았으며, 계면활성제로 치환된 유기점토는 페놀을 35% 흡착하는 특성을 보였다.

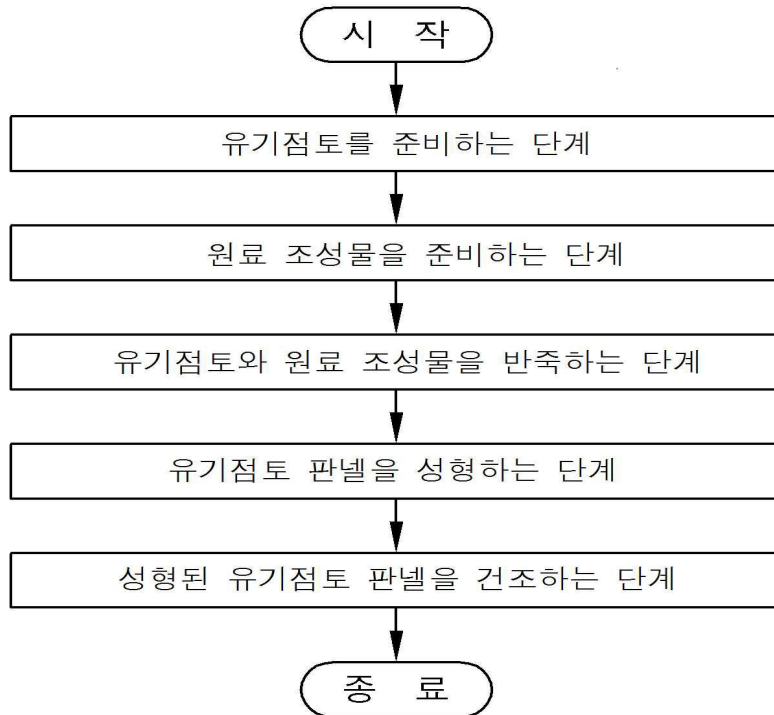
[0146] 본 실시예에 따른 양이온 교환능력(CEC) 기준 200%로 양이온 계면 활성제에 의해 점토 입자 층간에 치환된 BDTDA-스펙타이트는 제4가 알킬 암모늄 양이온 계면활성제에 의한 치환율이 가장 높으며, 넓은 표면적을 가지고 유류물질인 벤젠을 70%, 톨루엔은 66%, 페놀은 35 % 흡착할 수 있으며, 제올라이트나 견운모를 BDTDA와 BTMA로 점토 입자 층간에 치환된 것들과 BTMA와 Hyamine으로 치환된 스퍩타이트에 비해 높은 효율로 유기점토를 흡착할 수 있어 BDTDA-스펙타이트를 이용하여 본 발명에 따른 투수성 유기점토 판넬을 제조하고 폐수 내 수질정화를 위해 사용하면 높은 효율로 유류물질을 흡착할 수 있다.

[0147] 2. BDTDA-스펙타이트를 이용한 투수성 유기점토 판넬의 제조

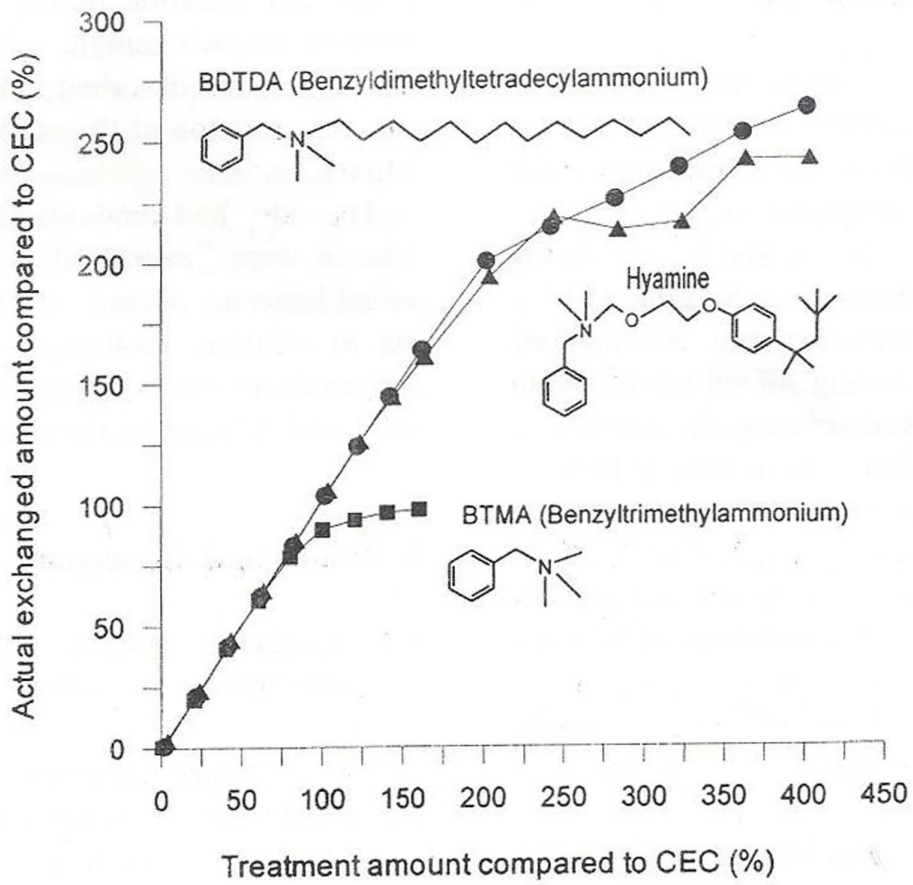
[0148] 본 실시예는 상기한 BDTDA-스펙타이트를 포함하는 유기점토 판넬을 제조하는 것으로 골재, 점토, 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스, 활성탄, 경화제, 시멘트, 유무기 접착제 및 승화성 물질 등을 이용하여 높은 압축강도를 발현하여, 자연친화적인 투수성 유기점토 판넬을 제조하여 폐수 내 유류오염물질 및 중금속을 정화하기 위한 것으로 본 실시예에 따른 투수성 유기점토 판넬은 골재, BDTDA-스펙타이트를 포함하는 점토, 고로슬래그, 연마슬러지, 금속 드로스, 활성탄, 시멘트등을 분말상태로 혼합하고 경화제, 유무기 접착제 및 승화성 물질을 투

도면

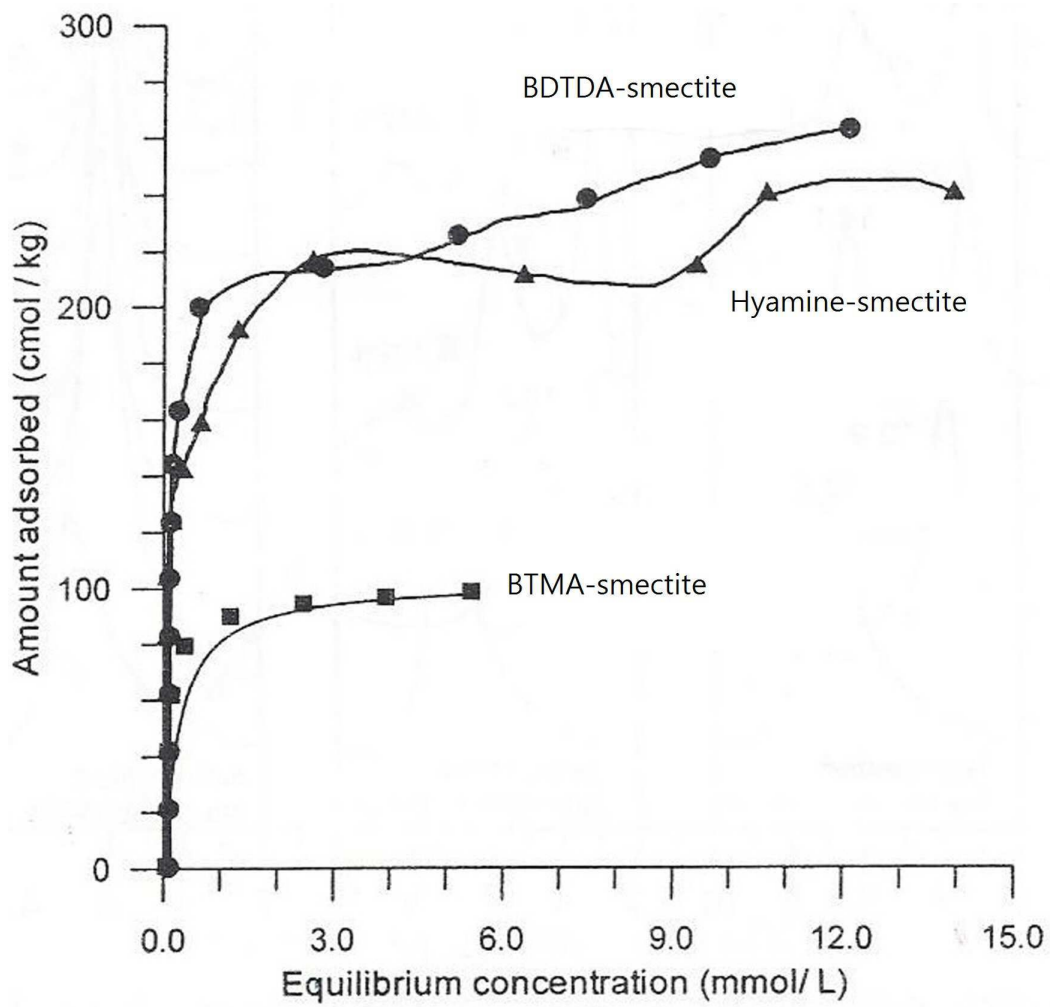
도면1



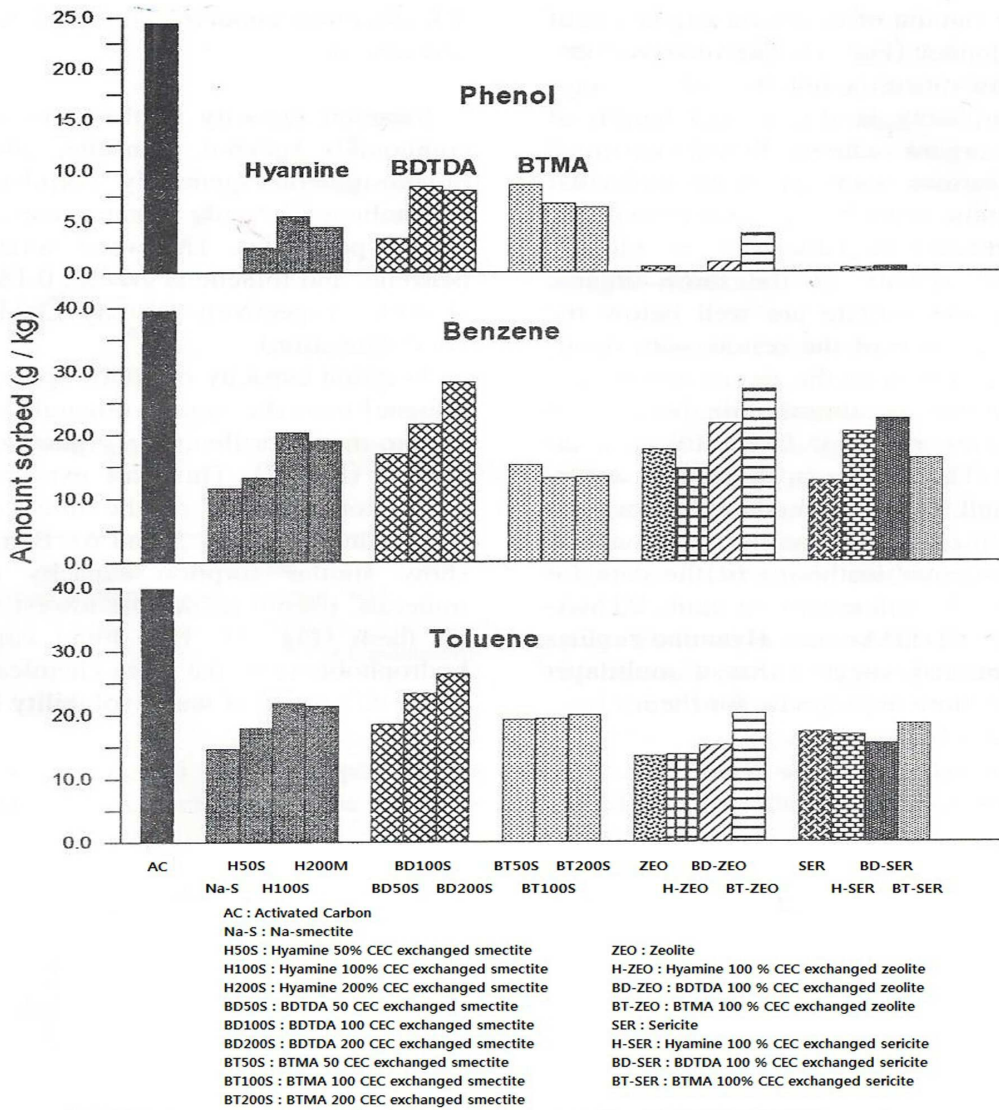
도면2



도면3



도면4



도면5

