



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월24일

(11) 등록번호 10-1891849

(24) 등록일자 2018년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 1/00 (2006.01) A62D 3/34 (2007.01)

A62D 3/37 (2007.01) B09C 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7021555

(22) 출원일자(국제) 2012년01월17일

심사청구일자 2016년09월28일

(85) 번역문제출일자 2013년08월14일

(65) 공개번호 10-2014-0004721

(43) 공개일자 2014년01월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/050795

(87) 국제공개번호 WO 2012/099094

국제공개일자 2012년07월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-007318 2011년01월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2009235204 A*

JP2005334825 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

도와 에코 시스템 가부시키가이샤

일본 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고

(72) 발명자

우에하라 타이시

일본, 도쿄 1010021, 치요다-쿠, 소토칸다 4-
쵸메, 14-1, 도와 에코 시스템 가부시키가이샤 내

(74) 대리인

청운특허법인

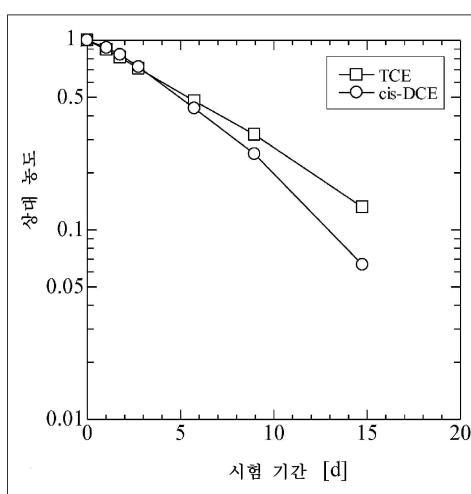
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김동훈

(54) 발명의 명칭 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법, 및 토양·지하수오염의 정화방법

(57) 요 약

구리 등의 환경 부하 물질을 함유하지 않음에도, 종래 기술에 관한 유기 할로겐 화합물 처리용 재료와 동등 이상의 유기 할로겐 화합물 처리 성능을 가지는 철 분말을 제공한다. 철 분말을, 물, 및, 물보다 증기압이 낮게 산소를 포함한 유기용매로부터 선택되는 1종 이상의 용매에 침지하는 공정과, 상기 용매에 침지된 철 분말을 고액분리하고, 상기 용매가 침습된 철 분말을 얻는 공정과, 상기 용매가 침투된 철 분말을 40°C 미만의 온도를 유지하면서 견조 처리하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

철 분말을 물 및 물보다 증기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매에 침지하는 공정과,
상기 침지된 철 분말을 고액분리하여, 침습된 철 분말을 얻는 공정과,
상기 침습된 철 분말을 0°C 이상 40°C 미만의 온도를 유지하면서 건조 처리하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 건조 처리하는 공정을 0°C 이상 10°C 이하의 온도를 유지하면서 실시하는 것을 특징으로 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

철 분말을 산 처리한 후에, 상기 물 및 물보다 증기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매로에 침지하는 공정을 실시하는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 건조 처리하는 공정을 0.1 시간 이상 72시간 이하 실시하는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 건조 처리하는 공정을 용매 중량이 철 분말 중량의 0.5 질량% 이하가 될 때까지 실시하는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 철 분말으로서 평균 입자 지름은 $1\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하인 철 분말을 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 철 분말으로서 판상비 2 이상 35.1 이하의 편평형상을 갖는 철 분말을 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법에 의해 제조된 철 분말을 이용한 것을 특징으로 하는 토양 · 지하수 오염의 정화방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 토양·지하수 등에 함유되는 유기 할로겐 화합물을 분해하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법, 및 토양·지하수 오염의 정화방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 부품의 탈지 세정이나 드라이클리닝 등의 용제로서 트리클로로에틸렌 (TCE), 테트라클로로에틸렌 (PCE) 등을 대표로 하는 유기 할로겐 화합물이 이용된다. 그리고 상기 유기 할로겐 화합물이나 이들이 토양 중의 미생물에 의해 탈염소화된 시스-1,2-디클로로에틸렌 (cis-1,2-DCE) 등으로 오염된 토양을 정화하기 위해 여러 가지 기술의 개발·실용화가 진행되고 있다.

[0003] 예를 들면, 특히 문헌 1은, 트리클로로에틸렌 등의 유기 할로겐 화합물로 오염된 토양에, 비표면적이 $500\text{cm}^2/\text{g}$ 이상으로 C(탄소)를 0.1wt% 이상 함유하는 철 분말을 혼합하는 것으로, 토양 중의 트리클로로에틸렌 등을 효과적으로 분해할 수 있다고 제안하고 있다.

[0004] 특히 문헌 2는, 고순도 철 분말 (C 함유량 0.1질량% 미만, Si 함유량 0.25질량% 미만, Mn 함유량 0.60질량% 미만, P함유량 0.03질량% 미만, S함유량 0.03질량% 미만, O함유량 0.5질량% 미만)이, 시스-1,2-디클로로에틸렌 (cis-1, 2-DCE) 등의 난분해성의 유기 할로겐 화합물로 오염된 토양, 물의 정화에 유효하다고 제안하고 있다.

[0005] 본 출원인은 특히 문헌 3, 특히 문헌 4 및 특히 문헌 5에서, 철 분말 입자의 표면에 금속구리가 석출된 구리 함유 철 분말을 개시하였다. 그리고 상기 구리 함유 철 분말을, 유기 할로겐 화합물로 오염된 토양이나 지하수 등에 첨가 혼합하면, 상기 유기 할로겐 화합물을 효율 좋게 분해할 수 있다는 것을 개시하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) JP11-235577A

(특허문헌 0002) JP2002-316050A

(특허문헌 0003) JP2000-005740A

(특허문헌 0004) JP2002-069425A

(특허문헌 0005) JP2003-339902A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 바와 같이, 본 발명자는 유기 할로겐 화합물을 탈염소 분해하여 오염 농도를 감소시키는 기술개발에 몰두해 왔다. 이때, 상기 기술개발의 기술 요소로서 오염물질인 유기 할로겐 화합물을 분해하는 능력이 높은 분해제를 제조하는 것이, 중요한 목적의 하나라고 생각하였다. 또한, 상기 분해제의 대표예로서 철 분말 및 철을 주요 성분으로 하는 분체가 있다고 생각하였다.

[0008] 또한, 본 발명자는, 향후, 상술한 유기 할로겐 화합물 분해용의 철 분말에 대해서 구리 등의 환경 부하 물질을 첨가하는 것을 면추고, 제조 공정에 있어서의 구리 첨가 공정을 삭제하여 공정 전체를 간략화하는 것, 토양 정화 공사 후의 토양에 대해서 구리 등을 잔류하지 않는 환경 부하가 낮은 토양 정화 처리제가 요구된다고 생각하였다.

[0009] 본 발명은, 상술한 상황하에서 이루어진 것이며, 그 해결하려고 하는 과제는, 구리 등의 환경 부하 물질을 함유하지 않음에도, 종래 기술에 관한 유기 할로겐 화합물 처리용 재료와 동등 이상의 유기 할로겐 화합물 처리 성능을 갖는 철 분말을 제공하고, 또한 상기 철 분말을 이용한 토양·지하수 오염의 정화방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자는, 철 분말을 물, 및, 물보다 중기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매로부터 선택되는 1종 이상의 용매에 침지한 후에, 상기 용매에 침지된 철 분말을 고액분리하여 상기 용매로 습기 찬 철 분말을 얻고, 얻어진 철 분말, 40°C 미만의 온도를 유지하면서 건조 처리함으로써, 철 분말의 유기 할로겐 화합물에 대한 분해능력을 크게 향상시키는 것이 가능한 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 즉, 상술한 과제를 해결하기 위한, 제1 발명은,
- [0012] 철 분말을, 물, 및, 물보다 중기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매로부터 선택되는 1종 이상의 용매에 침지하는 공정과,
- [0013] 상기 용매에 침지된 철 분말을 고액분리하고, 상기 용매가 침습된 철 분말을 얻는 공정과,
- [0014] 상기 용매로 습기 찬 철 분말을 40°C 미만의 온도를 유지하면서 건조 처리하는 공정을, 갖는 것을 특징으로 하는 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0015] 제2 발명은, 상기 건조 처리하는 공정을 0°C 이상 10°C 이하의 온도를 유지하면서 실시하는 것을 특징으로 하는 제1 발명에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0016] 제3 발명은, 철 분말을 산 처리한 후에, 상기 물 및 물보다 중기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매로부터 선택되는 1종 이상의 용매에 침지하는 공정을 실시하는 것을 특징으로 하는 제1 또는 제2 발명에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0017] 제4 발명은, 상기 건조 처리하는 공정을 0.1 시간 이상 72시간 이하 실시하는 것을 특징으로 하는 제1 내지 제3 중 어느 하나의 발명에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0018] 제5 발명은, 상기 건조 처리하는 공정을 용매 중량이 철 분말 중량의 0.5 질량%이하가 될 때까지 실시하는 것을 특징으로 하는 제1 내지 제3 중 어느 하나의 발명에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0019] 제6 발명은, 상기 철 분말으로서 평균 입자 지름이 $1\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하인 철 분말을 이용하는 것을 특징으로 하는 제1 내지 제5 중 어느 하나의 발명에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0020] 제7 발명은, 상기 철 분말으로서 판상비 2 이상의 편평형상을 갖는 철 분말을 이용하는 것을 특징으로 하는 제1 내지 제6 중 어느 하나의 발명에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법이다.
- [0021] 제8 발명은, 제1 내지 제7 중 어느 하나에 기재된 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조방법에 의해 제조된 철 분말을 이용한 것을 특징으로 하는 토양·지하수 오염의 정화방법이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 동등의 첨가물을 포함하지 않으면서도 또한 유기 할로겐 화합물의 분해능력이 높은 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말을 저비용으로 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 관한 시료에 의한 유기 할로겐 분해에서, 유기 할로겐 화합물의 농도의 시간에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 건조 온도가 다른 실시예에 관한 시료에 의한 유기 할로겐 분해에서 유기 할로겐 화합물의 분해 반응속도 정수 k를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 건조 온도가 다른 실시예에 관한 시료에 의한 유기 할로겐 분해에서 유기 할로겐 화합물의 분해 반응속도 정수 k를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 비교예에 관한 시료에 의한 유기 할로겐 분해에서 유기 할로겐 화합물의 분해 반응속도 정수 k와 포트밀에 의한 회전 처리 시간과의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] (1) 원료가 되는 철 분말
- [0025] 본 발명에 관한 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조에 이용하는 철 분말은, 알갱이 형태의 것이다. 상기

철 분말의 조성에서는, 철을 주성분으로 하고 있으면 특히 한정되는 것은 아니지만, 전철(全鐵)이 80 질량% 이상, 금속철이 75질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 환경 부하의 저감을 위해, 2차 오염원이 되는 크롬, 납 등의 성분을 함유하지 않는 것인 것이 바람직하다.

[0026] 구체적으로는, 미리 제조된 철 분말, 예를 들면 광석에서 환원에 의해 제조된 환원 철 분말이나 아토마이즈 등에 의해 제조된 아토마이즈(atomize) 철 분말 등을 이용할 수 있다. 그리고 상기 철 분말의 입자 지름이 미리 원하는 사이즈면, 제조 공정에 대해 입자 지름 조정을 필요로 하지 않아 바람직하다. 구체적으로는, 이들 철 분말의 평균 입자 지름이 $1\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 철 분말이 바람직한 일례로서 도와 아이피 크리에이션 가부시키가이샤 제조의 환원 철 분말 DKP-100을 들 수 있다. 여기서 환원 철 분말 DKP-100의 화학 성분의 분석 결과를 표 1에 나타낸다. 물성값을 후술하는 표 2에 나타낸다. 또한, 표 2의 입도 분포는 레이저 회절법에 따른 평가 결과이다. $D_{10} \sim D_{90}$ 는 입자 지름 누적이다. 철 분말의 중량 백분율 (%)을 세로축에, 입자 지름을 대수 (log) 눈금의 횡축으로 하여 플롯한 것을 입자 지름 누적 곡선이라고 하고, 이 그래프로부터 중량 백분율 50%에 해당하는 입자 지름을, D_{50} (50% 입자 지름)라고 정의 한다. D_{10} , D_{90} 도 동일한 순서로 산출하여 구한 것이다.

표 1

총Fe	금속 Fe	FeO	S	C	Cu	Cr	Pb
(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
97. 4	93. 6	4. 9	0.01	0. 07	330	63	28

[0028]

[0029] 표 1의 화학 성분 조성으로부터 본 발명에 관한 철 분말에 함유되는 크롬, 납은 충분히 미량으로 2차 오염원은 되지 않는 것을 알 수 있다. 구리는 크롬, 납보다 다량으로 함유되고 있지만, 종래의 기술에 관한 유기 할로겐화합물 처리용 철 분말에서는, 구리를 0.1wt% 이상 함유시켜서 유기 염소 화합물의 분해 효과를 향상시키고 있고, 또 농용지에 있어서의 Cu 함유량 기준치는 125mg/kg로 설정되어 있기 때문에 적어도 일본내에서는 법제도상 문제가 없는 레벨이다.

[0030] 또한, 본 발명에 관한 철 분말의 구리 함유량이, 종래의 기술에 관한 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 구리 함유량의 1/3에도 못 미친 것은, 본 발명에 관한 철 분말이 종래의 기술에 관한 철 분말과는 다른 메커니즘에 의해, 유기 할로겐 화합물을 분해하고 있다는 것의 증명이라고 생각할 수 있다.

[0031] (2) 철 분말의 편평화 처리

[0032] 원료가 되는 철 분말에 미리 편평화 처리를 가하고, 판상비 2 이상의 편평형상 철 분말으로 하는 구성도 바람직하다. 상기 편평화 처리는, 원료 철 분말과 물을 혼합한 상태로 하고, 원료 철 분말과 물과의 혼합물에 충격 및/또는 압력을 가함으로써, 상기 철 분말의 입자를 편평형상으로 변형하는 것으로 실시한다.

[0033] 상기 원료 철 분말과 물과의 혼합물에, 충격 및/또는 압력을 가하려면, 분쇄기를 이용하여 소성변형 가공을 하는 것으로 실시한다. 상기 분쇄기로서는, 용기 안에 들어온 충격 매체 (즉 메디아)를 휘저으면서 분쇄를 실시하는 「매체교반형밀」, 구체적으로는 아트라이터나 볼 밀이 좋다. 볼 밀이나 아트라이터는 미분쇄에 적절하여 충격력이나 압력을 제어하기 쉽기 때문에, 원하는 입도 분포의 편평철 분말을 얻기 쉽기 때문이다. 또한, 볼 밀을 이용하는 경우는, 회전 구동형, 진동 구동형 볼 밀을 이용할 수 있다.

[0034] 상기 아트라이터, 볼 밀 등에 대해 소성변형 가공을 실시할 때는, 상기 메디아와 함께 원료 철 분말과 물 (예를 들면, 이온 교환수, 공업용수, 수돗물 등)을, 소정 용기에 장전한다. 또한, 상기 용기를 예를 들면 회전시키는 것으로, 원료 철 분말이 변형, 분쇄 처리된다.

[0035] 예를 들면, 회전형 볼 밀을 이용하고 처리를 실시한 경우면, 처리용 포트 (자기제 (porcelain), 스테인레스제 등이 이용된다) 중에, 메디아, 원료 철 분말을 투입하여 회전 처리를 실시한다.

- [0036] 또한, 소정 용기에 물을 넣는 목적은, 철 분말의 분산 상태를 향상하여, 철 분말과 메디아가 균일하게 효율적으로 접촉시키기 때문이다. 따라서, 예를 들면, 소정 용기 중의 철 분말의 분산 상태를 향상시키기 위해, 철입자의 표면 처리 등의 목적을 위해, 용매로서 물뿐만이 아니라, 유기용매, 유분, 각종 용액 등의 매체를 동시에 투입해도 된다.
- [0037] 처리용 포트 내의 분위기에는, 물에 용존하고 있거나, 또는 헤드 스페이스에 남아 있는 산소가 존재하고 있다. 상기 산소는, 그대로 존재하는 상태로 해 두어도 되나, 질소 등의 불활성 가스를 베블링하는 등 상기 산소를 제거하여 철 분말의 여분의 산화를 방지하는 것도 바람직한 구성이다.
- [0038] 편평화 처리에서, (원료 철 분말/메디아)의 충전 비율을 높게 하는 것으로, 배치 근처의 처리량은 증가한다. 한편, (원료 철 분말/메디아)의 충전 비율을 낮게 하는 것으로, 단위시간당 처리 효율은 증가한다. 따라서, 구해지는 철 분말의 특성과 처리량에 따라, (원료 철 분말/메디아)의 충전 비율을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0039] 예를 들면, 회전 볼 밀을 이용하여 회전 구동형의 편평화 처리를 실시하는 경우에는, 회전수를 적정하게 유지하는 것으로, 철 분말과 메디아가 포트 내에서 하나의 덩어리가 되어 운동하지 않고, 철 분말 입자가 메디아 사이에서 충분한 충격 및/또는 압력이 주어지게 된다. 상기 상태를 실현하기 위해서는, 상기 회전수를 제어하고, 철 분말 및 메디아가 분산한 상태를 유지하여 포트 내벽을 따라서 철 분말과 메디아와의 상승 및 낙하가 반복되는 정도의 회전 속도로 하는 것이 바람직하다. 또한, 회전 볼 밀의 적절한 회전 속도는, 포트 용량, 및, 철 분말과 메디아와의 충전 조건에 따르기 때문에, 상기 상태를 실현할 수 있는 회전수를 구해 두면 좋다.
- [0040] 예를 들면, 아트라이타를 이용하여 편평화 처리를 실시하는 경우에는, 철 분말 및 메디아의 충전량, 및, 교반날개의 회전수를 올리는 쪽이 처리 효율은 오른다. 또한, 철 분말 및 메디아가, 용기에서부터 훌러넘치지 않는 수준으로의 충전량 및 회전 수로 하는 것이 적절하다. 또한, 철 분말은 비중이 크기 때문에, 용기 저부에 체류하지 않고 순환하도록 회전수를 조정하거나 펌프 등에 의해 철 분말을 포함한 슬러리를 하부로부터 뽑아내 상부에 되돌리는 순환을 실시하는 것으로, 처리 효율을 올리는 것이 바람직한 구성이다.
- [0041] 편평화 처리의 처리 시간은, 얻어진 철 분말의 유기 염소 화합물 분해 성능, 및, 상기 유기 염소 화합물 분해 성능과 상관이 있는 물성 등을 평가하는 것으로, 적절한 조건을 설정하면 좋다. 상기 유기 염소 화합물 분해 성능과 상관이 있는 물성 평가 항목으로서는, 비표면적, 입도 분포 등을 들 수 있다. 또한, 상기 편평화 처리된 철 분말은, 편평화, 미립화된다.
- [0042] 원료 철 분말에 충격 또는 압력을 더하는 것에 의해서 변형하고, 각 입자가 판상비 2 이상의 편평형상이 된 철 분말의 표면에는, 변형전의 철입자 내부의 조직이 노출하기 쉽다.
- [0043] 소성변형 가공 후의, 철 분말, 메디아, 및 물의 혼합물을 끼내어, 체 등을 이용하여 메디아와 철 분말·물의 혼합 슬러리를 분리하여 철 분말을 얻는다. 얻어진 철 분말을 40°C 미만에서 건조하여 편평형상을 갖는 철 분말을 얻는다. 건조 공정은 0.1~72시간 실시하는 것이 바람직하다.
- [0044] (3) 용매의 철 분말으로의 침투·침지 처리
- [0045] 상기 (1) 과 (2)에서 설명한 철 분말에, 물, 및, 물보다 중기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 침투시킨다.
- [0046] 여기서, 물보다 중기압이 낮고 산소를 포함하는 유기용매는 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤, 톨루엔 등이 있다. 그 중에서도 프로판올, 아세톤, 톨루엔보다, 메탄올, 에탄올이 바람직하다. 본 발명에 관한 철 분말에 용매를 침투시키려면, 철 분말을 용매에 침지해도 되고, 집적한 철 분말에 용매를 주입 또는 살포해도 된다.
- [0047] 또한, 상기 (3) 공정 후에 얻어진 철 분말은, 표면이 적당히 산화되고 있지만, 과도의 산화를 억제하기 위해서 상기 (3) 공정 전에, 예를 들면 히염산 처리를 실시하여 입자 표면의 산화막을 제거하거나 상기 (3) 공정을 불활성 분위기(예를 들면, 질소 등) 중에서 실시하는 것으로, 대기 분위기하에서의 취급에 의한 입자 표면의 산화의 진행을 방지해도 된다.
- [0048] (4) 철 분말의 고액분리 공정
- [0049] 용매에 침지된 철 분말을 고액분리하여 상기 용매가 침습된 철 분말을 얻는다. 구체적으로는, 예를 들면, 용매가 침투한 철 분말을 여과지 상에 설치하여 고액분리를 실시할 수 있다. 상기 여과지에 의한 고액분리시, 흡인여과를 병용하는 것으로 생산성을 올리는 구성도 바람직하다.

- [0050] 상기 고액분리 결과, 철 분말과 용매가 분리되어 상기 용매가 침습되어 있지만, 용매가 적하하지 않는 정도로 고액분리된 철 분말을 얻는다.
- [0051] (5) 철 분말의 건조 공정
- [0052] 상기 고액분리된 철 분말을, 40°C 미만 (바람직하게는 30°C 이하, 가장 바람직하게는 0°C 이상 10°C 이하)의 온도를 유지하면서 건조 공정을 실시한다. 건조 공정은 0.1~72시간 실시하는 것이 바람직하다. 또 건조 공정은 대기 분위기 또는 이보다 산화 가스 농도가 낮은 분위기로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 건조 공정에 의해, 철 분말 중의 용매량을 순수한 철 분말 중량의 0.5질량% 이하로 한다.
- [0054] 상기 건조 공정 후의 철 분말은 가벼운 응집 상태에 있으므로, 큰 충격을 주지 않고 해쇄(cracking)하여 본 발명에 관한 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말을 얻었다. 해쇄에는, 유발에 의한 해쇄, 샘플·밀 등을 이용할 수 있다. 해쇄는 핸들링의 용이함, 입자의 분산성 향상을 위해서 실시하는 것으로, 실험 또는 실시공의 조건하에서, 철 분말이 현저하게 응집, 고착해 버리는 정도가 아니면, 실시하지 않아도 큰 영향은 미치지 않는다.
- [0055] 상기 건조 공정 후의 철 분말은, 상기 철 분말을 구성하는 철입자의 표면이 적당한 산화 상태에 있는 것으로, 뛰어난 유기 할로겐 화합물의 분해능력을 발휘하는 것이라고 생각할 수 있다.
- [0056] 따라서, 본 발명에 관한 철 분말은, 시공 현장에서 상술한 건조 공정을 실시하고, 상술한 건조 상태가 된 본 발명에 관한 철 분말을 토양에 살포하는 것이 바람직한 시공 방법이다.
- [0057] 이 외, 원하는 산화 상태를 철입자 표면에 부여가능한 한, 시공 장소와는 다른 장소에서 상술한 건조 공정까지를 완료시킬 수 있으나, 얻어진 본 발명에 관한 철 분말을 진공팩으로 하는 등 하여, 상기 철 분의 산화 상태를 유지한 채로 보관·운반하는 것도 가능하다.
- [0058] (실시예)
- [0059] 이하, 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0060] (실시예 1)
- [0061] 용량 200mℓ의 유리 비커에, 중류수 100mℓ와 철 분말 (표 1, 2에 나타내는, 도와 아이피 크리에이션 가부시키가 이샤 제조 환원 철 분말 DKP-100) 10g을 투입한 후, 케미스터리를 이용하여 5분간 교반하였다. 얻어진 철 분말·물의 혼합물을, 누체 (Nutsch), 여과병, 아스파레이터를 이용하여 여과지 상의 철 분말을 흡인 여과하였다. 상기 흡인 여과에서 여과지는 ADVANTEC사 제조 No.5 C 타입을 이용하였다. 그리고 상기 흡인 여과 후 아스파레이터를 정지하여, 여과지 상의 철 분말을 회수하여 철 분말 A로 하였다.
- [0062] 상기 철 분말 A의 수분 함유율은 17%였다.
- [0063] 또한, 수분 함유량과는 대기압 110°C의 조건하에서, 철 분말 시료로 기화·이탈하는 수분량으로 하고, 「수분 함유율=함유 수분 중량/수분을 함유한 상태의 철 분말 중량」이라고 규정하였다. 여기서, 함유 수분 중량은, 상기 수분을 함유한 상태의 철 분말 중량과 상기 수분을 함유한 상태의 철 분말을 110°C로 설정한 순환형 건조기 중에 12시간 이상 정치한다는 조건에서 바싹 말린 후의 철 분말 중량과의 차이로 구했다.
- [0064] 상술한 철 분말 A와 같은 조제 방법으로, 흡인 여과를 실시한 후에, 일단 아스파레이터 흡인을 정지하였다. 그리고 여과지 상의 철 분말에 50mℓ의 에탄올을 침투시켜 1분간 정치하여 철 분말에 에탄올을 충분히 침투시켰다. 여기서, 아스파레이터 흡인을 재개하고 철 분말에서 에탄올을 흡인한 후에 아스파레이터를 정지하여 여과지 상의 철 분말을 회수하여 철 분말 B로 하였다.
- [0065] 상기 철 분말 B의 에탄올 함유율은 14%였다.
- [0066] 회수한 철 분말 A, B를, 각각 대기 분위기하에서 30°C에 온도 설정한 건조기 내에 정치하여 24시간 건조를 실시하였다. 그리고 상기 건조 후, 얻어진 철 분말 A, B의 응집에 의한 덩어리를, 각각 유발을 이용하여 가볍게 해쇄하고, 본 예의 철 분말 시료 A, B를 얻었다.
- [0067] 건조 후의 철 분말 시료 A의 수분 함유율은 0.2%이며, B의 수분 함유율은 0.2%였다. 관상비는 A, B 모두 1.29였다.
- [0068] 철 분말 시료의 관상비는 이하의 식에 의해 구하였다. 또한, 평균 평면지름은, 50개의 입자에 대해 부채 평면 방향에 있어서의 긴 지름과 이것에 직교하는 짧은 지름을 측정하고, 평면지름=(긴 지름+짧은 지름)/2를 구하고

이것을 평균하여 구한다. 평균 두께는, 50개의 입자의 두께를 측정하고, 이것을 평균하여 구한다.

[0069] 철 분말 입자의 평균지름=($2 \times$ 평균 평면지름+평균 두께)/3

[0070] 철 분말 입자의 관상비=평균 평면지름/평균 두께

[0071] 또한, 수분 함유량은, 상술한 것과 같이, 대기압 110°C의 조건하에서, 철 분말 시료보다 기화·이탈하는 수분량으로 정의된다. 수분 함유율의 측정은, 칼피셔 수분계 (쿄토텐시고교 가부시키가이샤 MKC-520 칼피셔 수분계)를 이용해서 실시하였다.

[0072] <평가 시험>

[0073] 얻어진 철 분말 시료 A, B를 이용하여, cis-DCE 분해 시험을 실시하였다.

[0074] 우선, 얻어진 실시예 1에 관한 철 분말 시료 A, B의 각 0.5g을, 이온 교환수 50mL와 함께, 각각 용량 124mL의 바이알병에 넣어 질소 가스의 버블링을 실시하여 계내 산소의 폭기·질소 치환을 실시한 후에, 불소 수지 (테플론(등록상표)) 코팅을 실시한 부틸 고무의 세프탐과 알루미늄 캡으로 밀봉하였다.

[0075] 이어서, 각각의 밀봉병내에 시스-1,2-디클로로에틸렌 (cis-1,2-DCE) $1\mu\text{L}$ 를 마이크로실린지를 이용하여 주입하였다. 또한, DCE 농도 변화 평가를 위한 내부 표준 물질로서 벤젠 $1\mu\text{L}$ 를 동일하게 마이크로실린지를 이용하여 주입하였다. 150rpm의 진탕을 실시하면서, 시험기간 15일까지 DCE의 농도를 거쳐 시간순으로 추적하여 분해 속도 정수 k를 구하였다.

[0076] 또한, 상기 분철 분말 시료에 의한 유기 염소 화합물의 분해 반응을 (수학식 1)로 나타낸 일차 반응이라고 가정하고, 그 분해 반응속도 정수를 k로 하였다.

수학식 1

$$C/C_0 = e^{-k \cdot t}$$

[0077]

[0078] (C_0 : 유기 염소 화합물 초기 농도, C: 시간 t에 있어서의 유기 염소 화합물 농도, t : 처리 시간 [일], k : 분해 반응속도 정수 [일^{-1}])

[0079] 그 결과, 철 분말 시료 A (증류수 침지)의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.064 [\text{일}^{-1}]$, 철 분말 시료 B (에탄올 침지)의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.082 [\text{일}^{-1}]$ 인 것이 판명되었다.

[0080] (실시예 2)

[0081] 용량 200mL의 유리 비커에 1mol% 농도의 염산 100mL를 준비하고, 철 분말 (도와 아이피 크리에이션 가부시키가이샤 제조 환원 철 분말 DKP-100) 10g을 투입한 후, 케미스터리를 이용하여 5분간 교반하였다. 얻어진 철 분말·물의 혼합물을, 누체, 여과병, 아스파레이터를 이용하여 여과지상의 철 분말을 흡인 여과하였다. 상기 흡인 여과에서, 여과지는 ADVANTEC사 제조 No.5 C 탑입을 이용하였다. 그리고 철 분말에서 염산 용액을 흡인 여과의 뒤, 흡인 상태를 계속한 채로 200mL의 이온 교환수에 철 분말을 침지시키는 것으로, 상기 철 분말을 세정하였다. 세정 종료 후, 흡인 여과를 종료하여 본 예의 철 분말을 얻었다. 표 2에 물성값을 나타낸다.

표 2

	BET	부피밀도	입도분포 [μm]		
	[m^2/g]	[g/cm^3]	D10	D50	D90
원료 철분	0. 30	2. 72	85. 8	169. 3	280. 2
실시 예 2	3. 09	0. 92	49. 1	117. 8	214. 5
실시 예 4	2. 52	0. 92	3. 4	5. 18	11. 14

[0082]

- [0083] 상기 철 분말의 수분 함유율은 17%였다.
- [0084] 실시예 1과 동일하게 30°C에서 건조 처리를 실시한 후의 상기 철 분말 시료의 수분 함유율은 0.2%였다. 관상비는 1.61이었다.
- [0085] 실시예 1과 동일한 cis-DCE 분해 시험을 실시한 결과, 본 예의 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 0.038 [일⁻¹] 이었다.
- [0086] (비교예 1)
- [0087] 실시예 1, 2에서 원료로 한 철 분말 (도와 아이피 크리에이션 가부시키가이샤 제조 환원 철 분말 DKP-100)을, 침지, 건조를 실시하지 않고 그대로 이용하여 실시예 1, 2에서 설명한 cis-DCE 분해 시험을 실시하였다.
- [0088] 상기 철 분말의 수분 함유율은 0.1%였다. 관상비는 1.42였다. cis-DCE 분해 시험의 결과, 본 예의 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해반응속도 정수는 0.01 [일⁻¹] 미만으로, 대부분 검출 불능인 정도의 분해밖에 볼 수 없었다.
- [0089] (비교예 2)
- [0090] 해면상 철 분말 시료(표 3에 물성값, 표 4에 화학 성분의 분석값을 나타낸다.)를, 침지, 건조를 실시하지 않고 그대로 이용하여 실시예 1, 2에서 설명한 cis-DCE 분해 시험을 실시하였다.
- [0091] 상기 철 분말의 수분 함유율은 0.2%였다. 관상비는 1.07이었다. cis-DCE 분해 시험의 결과, 본 예의 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 0.01 [일⁻¹] 미만으로, 대부분 검출 불능인 정도의 분해밖에 볼 수 없었다.

표 3

BET	부피 밀도	입도분포 [질량 %]							
		[m ² /g]	[g/cm ³]	~180μ m	~150μ m	~106μ m	~ 75μ m	~ 63μ m	~ 45μ m
2.52	2.05	3.4	5.2	11.1	11.4	7.9	17.1	43.9	

[0092]

표 4

화학성분 [질량 %]			
금속 Fe	C	S	O
87.1	0.27	0.019	3.07

[0093]

- [0094] (실시예 3)
- [0095] 내용량 2.3 ℥의 SUS304제 포트에, 포트 용량의 80 용량%분 (6580g)의 지름 10mm의 산화 지르코늄(ZrO₂) 볼을 투입하였다. 거기에, 철 분말 (상기 환원 철 분말 DKP-100) 100g을 투입한 후, 다시 중류수 1 ℥를 투입하여, 고무 패킹이 붙은 뚜껑으로 밀폐하여 재료를 준비하였다.
- [0096] 상기 재료 준비한 SUS 포트를, 포트 밀 회전대에 놓고, 회전수 120rpm로 20시간 운전하여 회전 처리하였다. 회전 처리 시간 종료 후, SUS 포트 내용물을 꺼내어, 개구경 5mm의 체를 이용하여, ZrO₂ 볼과 철 분말 · 물의 혼합 슬러리를 분리했다. 얻어진 철 분말 · 물의 혼합 슬러리를 누체, 여과병, 아스파레이터를 이용하여 여과지상의

철 분말을 흡인 여과하였다. 여과자는 ADVANTEC사 제조 No.5 C 타입을 이용하였다. 그리고 상기 흡인 여과 후, 아스파레이터를 정지하여 철 분말을 회수하였다. 회수한 철 분말 시료를 대기 분위기하에서, 10°C로 설정한 건조기 내에 정치하여 12시간 건조했다. 그리고 상기 건조 후, 얻어진 철 분말의 응집 등에 의한 덩어리를, 유발을 이용하여 가볍게 해쇄하고 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.

[0097] 건조 후의, 상기 철 분말 시료의 수분 함유율은 0.3%, 부피 밀도는 1.43g/cm^3 , BET 값은 $2.97\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 관상비는 33.4였다.

[0098] 상기 철 분말 시료 0.5g을 이용하여 실시예 1, 2에서 설명한 cis-DCE 분해 시험을 실시하였다. 또한, 같은 조건으로 TCE 분해 시험을 실시하였다. 상기 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.107 [\text{일}^{-1}]$ 이며, TCE의 분해 반응속도 정수는 $0.093 [\text{일}^{-1}]$ 이었다.

[0099] (실시예 4)

[0100] 건조 온도를 40°C로 설정한 것 이외는, 실시예 3과 동일한 조작을 실시하여, 본 예의 철 분말 시료를 얻었다. 표 2에 물성값을 나타낸다.

[0101] 건조 후의 상기 철 분말 시료의 수분 함유율은 0.2%, 부피 밀도는 0.92g/cm^3 , BET 값은 $3.09\text{m}^2/\text{g}$ 였다. 관상비는 31.2이었다. 상기 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.030 [\text{일}^{-1}]$ 이며, TCE의 분해 반응속도 정수는 $0.044 [\text{일}^{-1}]$ 이었다.

[0102] (비교예 3)

[0103] 건조 온도를 105°C로 설정한 것 이외는, 실시예 3과 동일한 조작을 실시하여, 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.

[0104] 건조 후의 상기 철 분말 시료의 수분 함유율은 0.2%, 부피 밀도는 0.71g/cm^3 , BET 값은 $3.24\text{m}^2/\text{g}$ 였다. 관상비는 29.1이었다.

[0105] 비교예 3에 관한 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.004 [\text{일}^{-1}]$ 이며, TCE의 분해 반응속도 정수는 $0.008 [\text{일}^{-1}]$ 인 것이 판명되었다.

[0106] (실시예 3, 4, 비교예 3의 정리)

[0107] 상술한 실시예 4에 관한 시료에 의한 유기 할로겐 분해에 대해 유기 할로겐 화합물의 농도의 시간순 변화의 그래프를 도 1에 나타낸다. 세로축을 유기 할로겐 화합물의 농도 (시험 개시시의 유기 할로겐 화합물의 농도를 1로 규격화하여 상기 규격값에 대한 농도 저하의 비율을 나타낸다.)로 하고, 횟축을 날짜로 하였다.

[0108] 트리클로로에틸렌 (TCE)의 농도를 □로, 시스-1,2-디클로로 에틸렌(cis-1, 2-DCE)의 농도를 ○로 플롯 한 것이다. 도 1로부터, 상기 철 분말은 유기 할로겐 화합물을 급속히 분해하고 있는 것을 알 수 있다. 또, 상술한 실시예 3, 4, 비교예 3에서, 시험기간 15일까지 DCE의 농도를 거쳐 시간순으로 추적하고, 분해 속도 정수 k를 구하였다. 그 결과를 도 2에 ●로 플롯하였다. 또, DCE에 대신에 TCE를 이용한 것 이외는 같은 조건으로 실시한 시험 결과를 도 2에 ■로 플롯하였다. 세로축을 k의 값, 횟축을 철 분말 시료의 건조 온도로 하였다.

[0109] 도 2의 결과로부터 실시예 3, 4, 비교예 3에 관한 철 분말 시료에서 건조 온도가 40°C 미만이 되면 k의 값의 상승 정도가 높아진다는 것이 판명되었다. 상기 결과로부터, 실시예 3, 4에 관한 철 분말 시료는, 편평화와 소정 조건에 의한 건조 처리에 의해 유기 할로겐 화합물에 대한 분해 활성이 상승하는 것이 판명되었다.

[0110] (실시예 5)

[0111] 실시예 3과 동일한 포트, 볼, 철 분말을 이용하여 실시예 3과 동일한 회전 처리를 실시하여 철 분말 · 물의 혼합 슬러리를 얻었다. 얻어진 철 분말 · 물의 혼합 슬러리를, 실시예 3과 같은 누체, 여과병, 아스파레이터, 여과지를 이용하여 여과지 상의 철 분말을 흡인 여과하였다. 그리고 상기 흡인을 계속하면서, 수분이 여과된 단계에서, 여과지 상에 남은 철 분말에 공업용 에탄올 100ml를 침투시켜서, 상기 철 분말에 잔류하는 수분을 에탄올로 치환하였다. 회수한 철 분말을 대기 분위기하에서, 10°C로 설정한 일정한 온도 순환식 건조기 내에 정치하여 12시간 건조하였다. 그리고 상기 건조 후, 얻어진 철 분말의 응집 등에 의한 덩어리를, 유발을 이용하여 가볍게 해쇄하고, 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.

[0112] 건조 후의, 상기 철 분말 시료의 수분 함유율 0.3%, 부피 밀도는 1.27g/cm^3 , BET 값은 $3.03\text{m}^2/\text{g}$ 였다. 관상비는

35.1이었다.

[0113] 상기 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.185 \text{ [일}^{-1}]$ 이며, TCE의 분해 반응속도 정수는 $0.137 \text{ [일}^{-1}]$ 인 것이 판명되었다.

[0114] (실시예 6)

[0115] 건조 온도를 40°C 로 설정한 것 이외는, 실시예 5와 같은 조작을 실시하여 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.

[0116] 건조 후의 상기 철 분말 시료의 수분 함유율은 0.2%, 부피 밀도는 0.81g/cm^3 , BET 값은 $3.09\text{m}^2/\text{g}$ 였다. 관상비는 33.6이었다. 상기 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.019 \text{ [일}^{-1}]$ 이며, TCE의 분해 반응속도 정수는 $0.030 \text{ [일}^{-1}]$ 이었다.

[0117] (비교예 4)

[0118] 건조 온도를 105°C 로 설정한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 조작을 실시하여 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.

[0119] 건조 후의 상기 철 분말 시료의 수분 함유율은 0.2%, 부피 밀도는 0.67g/cm^3 , BET 값은 $3.32\text{m}^2/\text{g}$ 였다. 관상비는 31.8이었다. 상기 철 분말 시료의 cis-DCE의 분해 반응속도 정수는 $0.008 \text{ [일}^{-1}]$ 이며, TCE의 분해 반응속도 정수는 $0.015 \text{ [일}^{-1}]$ 이었다.

[0120] (실시예 5, 6, 비교예 4의 정리)

[0121] 상술한 실시예 5, 6, 비교예 4에서 시험기간 15일까지 DCE의 농도를 시간순으로 추적하여 분해 속도 정수 k를 구하였다. 그 결과를 도 3에 ○로 플롯하였다. 또, DCE에 대신에 TCE를 이용한 것 이외는 같은 조건으로 실시한 시험 결과를 도 3에 □로 플롯하였다. 또한, 도 3에서, 세로축을 k의 값, 횡축을 철 분말 시료의 건조 온도로 하였다.

[0122] 도 3의 결과로부터, 실시예 5, 6, 비교예 4에 관한 철 분말 시료에서 건조 온도가 40°C 미만이 되면 k의 값의 상승 정도가 높아진다는 것이 판명되었다. 상기 결과로부터, 실시예 5, 6에 관한 철 분말 시료는, 편평화와 소정 조건에 의한 건조 처리에 의해 유기 할로겐 화합물에 대한 분해 활성이 상승하는 것이 판명되었다.

[0123] (비교예 5)

[0124] 내용량 2.3ℓ 의 SUS304제 포트에, 포트 용량의 80 용량%분 (6580g)의 지름 10mm 의 산화 지르코늄(ZrO_2) 볼을 투입한다. 거기에, 철 분말 (도와 아이피 크리에이션 가부시키가이샤 제조 환원 철 분말 DKP-100) 100g을 투입한 후, 고무 패킹이 붙은 뚜껑으로 밀폐하여 재료를 준비하였다. 상기 재료 준비를 한 SUS 포트를, 포트 밀 회전대에 두어, 회전수 120rpm 로 2, 5, 10, 20시간의 각 조건으로 운전하여 회전 처리하였다. 회전 처리 시간 종료 후, SUS 포트 내용물을 꺼내어, 개구경 5mm 의 체를 이용하여 ZrO_2 볼과 철 분말을 분리하여 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.

[0125] 건조 처리는 실시하지 않았다.

[0126] 얻어진 철 분말 시료의 관상비는, 볼 밀 처리 시간 2/5/10/20시간에 대해서, 각각 $5.6/12.3/20.6/33.4$ 였다. 또, 실시예 3과 동일한 TCE 분해 시험을 실시하여 그 결과를 도 4에 △로 플롯하였다.

[0127] 도 4는 상기 철 분말 시료에 의한 TCE의 분해 반응속도 정수 k의 경시적 변화를 나타내는 그래프이며, 횡축을 포트 밀에 의한 회전 처리 시간, 세로축을 TCE 분해 반응속도 정수 k로 하였다.

[0128] 도 4의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 예의 철 분말 시료는, 실시예 3~6에 관한 철 분말 시료와 같은 포트 밀을 이용한 볼 밀 처리를 했음에도, TCE 분해 성능은 낮은 수준에 머물렀다.

[0129] (비교예 6)

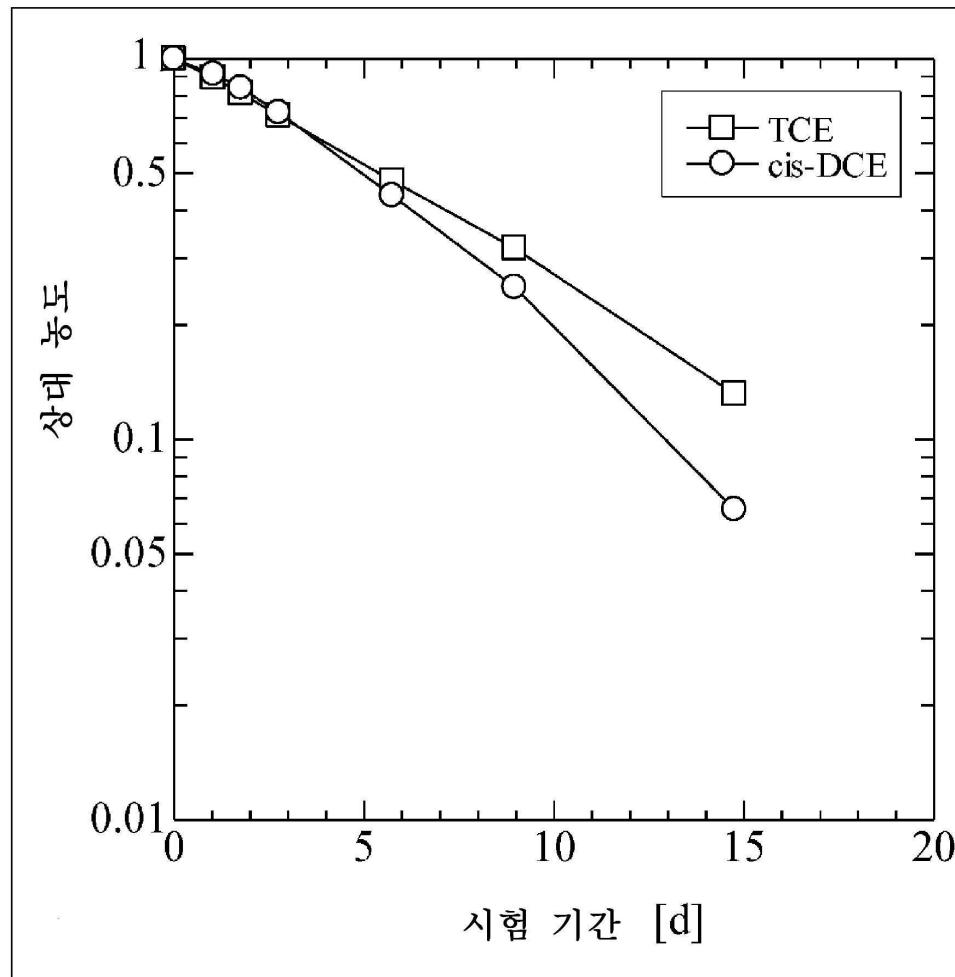
[0130] 비표면적이 거의 $20000\text{cm}^2/\text{g}$, 탄소 함유량이 0.2wt%의 철 분말이며, 그 50wt%이상이 $150\mu\text{m}$ 의 체를 통과하는 입도를 갖는 철 분말 (도와 아이피 크리에이션 가부시키가이샤 제조 E-200) 100g과 산화 구리분 (닛코 파인케미칼즈 가부시키가이샤의 CuO분) 1.27g (Cu0.8g에 상당)을, 용량 300ml 의 샘플 딕서 (닻 형태의 임펠러를 갖는 것)에 장전하였다.

- [0131] 양자를 장전한 뒤 1분간의 교반을 실시한 시점에서, 교반을 계속하면서, 1M의 황산 5㎖를 상기 막서에 첨가하여 20초간 교반을 계속하였다. 그 후, 막서로부터 내용물을 꺼내어, 건조로에서 105°C로 유지하고 액분을 증발 분리하여 본 예의 철 분말 시료를 얻었다. 상기 철 분말 시료를, 실시예 3과 동일한 DCE 분해 시험에 제공한 결과, 15일째의 cis-DCE의 분해 속도 정수는, $k_{\text{값}}=0.104 \text{ [일}^{-1}]$ 이 되었다.
- [0132] (비)교예 7)
- [0133] 상기 환원 철 분말(DKP-100) 100g과 황산구리5수염 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$: 와코준가부시키가이샤 제조 시약) 3.93g을 용량 300㎖의 샘플 막서 (닻 형태의 임펠러를 갖는 것)에 장전하였다. 양자를 장전한 뒤 1분간의 교반을 실시하여, 본 예의 철 분말 시료를 얻었다.
- [0134] 상기 철 분말 시료를, 실시예 3과 동일한 TCE, DCE 분해 시험에 제공한 결과, TCE 분해 반응속도 정수 및 DCE 분해 반응속도 정수는, 이하와 같았다.
- [0135] (TCE) : $k=0.12 \text{ [일}^{-1}]$ (cis-DCE) : $k=0.14 \text{ [일}^{-1}]$
- [0136] (정리)
- [0137] 실시예 3에 관한 철 분말 시료는, 종래의 기술에 관한 산화구리를 함유하는 비교예 6에 관한 철 분말 시료와 동등 이상의 cis-DCE의 분해 속도 정수를 갖고 있다는 것이 판명되었다. 실시예 5에 관한 철 분말 시료는, 종래의 기술에 관한 산화구리를 함유하는 비교예 6에 관한 철 분말 시료 및 종래의 기술에 관한 대량의 구리를 함유하는 비교예 7에 관한 철 분말 시료에 비해서도 뛰어난, TCE의 분해 속도 정수, cis-DCE의 분해 속도 정수를 갖고 있다는 것이 판명되었다.
- [0138] 본 발명에 관한 철 분말이, 토양 중에 있어 유기 할로겐 화합물을 효율적으로 분해할 수 있다는 것에 대해 상세한 이유는 아직도 불명하지만, 본 발명자는 다음의 이유에 의한다고 생각하고 있다.
- [0139] 1.) 산화물의 형태 (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 등)와 그 존재 비율, 산화물층의 두께, 산화에 의한 입자 표면의 미세 구조의 변화 등, 입자 표면의 산화 상태가 조정되는 것으로, 유기 할로겐과의 공존하에서 철입자 표면상의 활성 사이트와 유기 할로겐 분자와의 접촉 효율이 증가하고 있는 것.
- [0140] 2.) 상기 1에 가세하여 다시 철 분말 입자를 소성변형으로 눌러 부수어 신장시키는 것으로, 철 분말 입자 내부의 철모재가 표면에 노출하여, 또 상기 신장에 의해서 철 분말 입자의 형상이 변형되어 편평형상이 되지만, 이것에 의해 비표면적이 향상되어 분체로서의 단위무게당 활성 사이트수를 향상시키고 있는 것.
- [0141] 본 발명에 의하면, 구리 등의 첨가물을 포함하지 않고, 한편 유기 할로겐 화합물의 분해능력이 높은 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말을 저비용으로 얻을 수 있었다. 그리고 상기 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말을 적용하는 것으로, 유기 할로겐 화합물에 의해서 오염된 토양 등의 정화에 크게 공헌할 수 있었다. 또, 본 발명에 관한 유기 할로겐 화합물 처리용 철 분말의 제조 공정에서, 첨가물에 관한 공정을 없앰으로써, 제조 공정이 간략화되어 제조 공정 및 토양 정화시에 있어서의 환경 부하도 줄일 수 있었다. 또한, 본 발명에 의하면, 일반적으로 유통하고 있는 철 분말이라도 원료로서 사용 가능하기 때문에, 원료 공급 소스가 광범위로 선택 가능하여 공업 이용에 있어서 유효하다.
- [0142] (산업상의 이용 가능성)
- [0143] 본 발명에 관한 철 분말을 토양 · 지하수 오염의 처리에 적용시에는 여러 가지 수법을 생각할 수 있지만, 대표적인 방법에 대해 설명한다.
- [0144] <1> 토양으로의 적용예 (원위치 처리법)
- [0145] 사전 조사에 의해 판명된 토양오염 영역을 커버하도록, 볼링 장치 등을 이용하여 철 분말을 토양 중에 균일 혼합한다. 철 분말 시공 후는, 적당 토양을 샘플링하여 오염물질 농도를 모니터링함으로써 정화 경향을 확인한다. 시공 예리어 전역에서 토양 환경기준치를 밀도는 등, 설정 기준을 달성한 시점에서 정화 완료로 한다. 또는, 오염 영역에 있는 토양을 판 후, 지상에서 상기 철 분말을 균일 혼합하여 정화 모니터링을 실시하고, 설정 기준의 달성을 확인하여 원래의 장소에 묻어 반환을 한다.
- [0146] <2> 지하수로의 적용예
- [0147] 상기 철 분말 또는 상기 철 분말과 그 외 충전재의 혼합물을 충전한 컬럼에, 지하에서 펴 올린 오염 지하수를

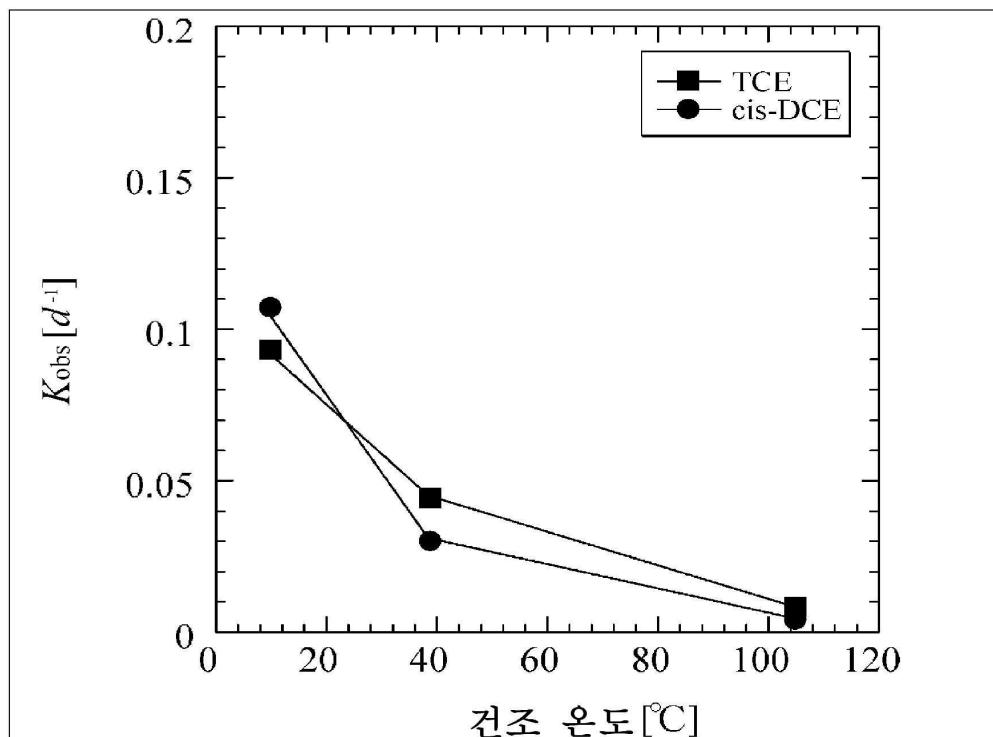
통수시켜, 컬럼 내에서 지하수 중의 오염물질을 탈염소 분해함으로써, 컬럼 출구에서 환경기준치를 밀도는 등의 설정 기준을 만족시킨 처리 후 물을 방류한다. 또는, 상기 철 분말 또는 상기 철 분말과 물이 투수성을 향상시키기 위한 충전재와의 혼합물을, 오염물질 (유기 염소 화합물)을 함유하는 지하수류가 통과하도록 벽 형태로 시공하고, 이 투과성 반응벽내에서 지하수 중의 오염물질을 분해 처리하는 것으로, 통과 후의 지하수를 청정한 상태로 하는 투과성 반응벽법에 따르는 지하수 정화방법도 있다.

도면

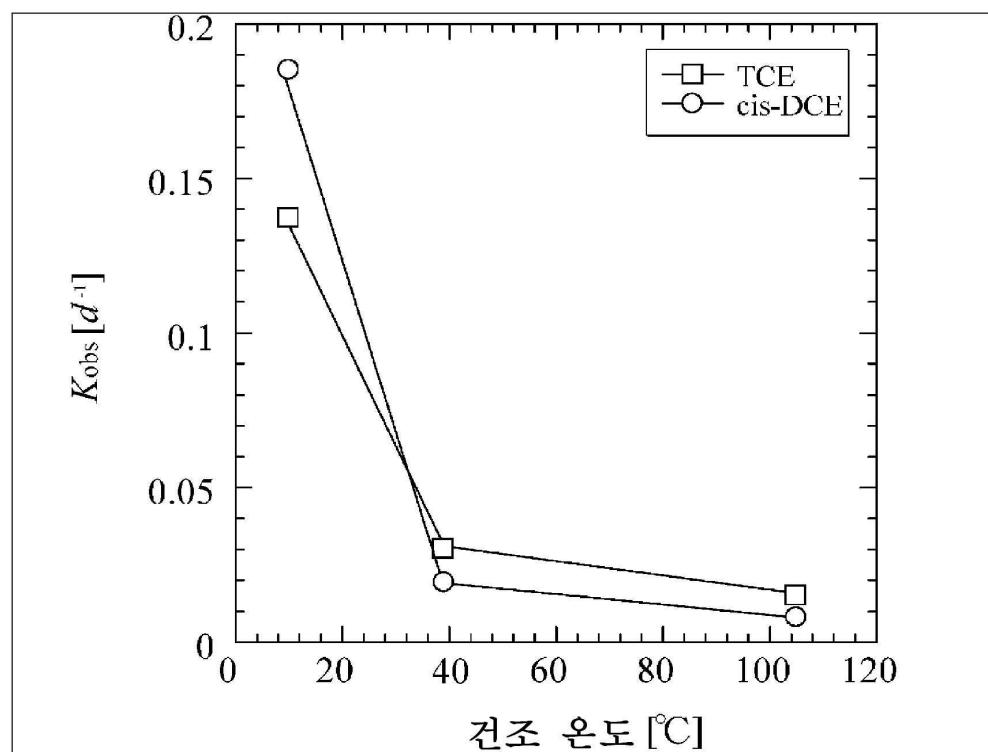
도면1



도면2



도면3



도면4

