

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0068535 (43) 공개일자 2011년06월22일
(51) Int. Cl. <i>B01D 39/06</i> (2006.01) <i>C02F 103/06</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0125530 (22) 출원일자 2009년12월16일 심사청구일자 2009년12월16일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 조호영 서울특별시 서초구 반포2동 래미안퍼스티지아파트 128동 1303호 안향식 경기도 안양시 동안구 평촌동 꿈마을 금호아파트 803동 1002호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 한양특허법인	

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 영가 철을 포함하는 스코리아 담체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 제조방법이 간단하고, 환경에 미치는 부작용이 없으며, 오염 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 상기 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법은 1) 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액에 환원제를 투입하여 영가 철을 포함하는 용액을 제조하는 단계, 및 2) 상기 영가 철을 포함하는 용액에 스코리아(scoria)를 투입하여, 상기 스코리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 영가 철을 코팅하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스코리아 담체는 반응성 및 투수성이 우수하여, 투수성 반응벽체의 반응물질로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이영재

서울특별시 강서구 화곡2동 855-2

윤성택

서울특별시 중랑구 신내동 657 신내아파트 910-701

김지형

서울특별시 송파구 문정동 올림픽힐리아파트
227-1001

김진하

경기도 성남시 분당구 수내동 90-6번지 3층

강수아

부산광역시 사하구 신평2동 현대아파트 102동 207
호

특허청구의 범위

청구항 1

1) 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액에 환원제를 투입하여 영가 철을 포함하는 용액을 제조하는 단계, 및
2) 상기 영가 철을 포함하는 용액에 스코리아(scoria)를 투입하여, 상기 스코리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 영가 철을 코팅하는 단계를 포함하는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액은 황화철(FeSO_4) 수용액, 염화제1철(FeCl_2) 수용액 및 염화제2철(FeCl_3) 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 환원제는 NaBH_4 용액, KBH_4 용액 및 LiBH_4 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액 대 환원제의 몰비는 1 : 0.8 ~ 4인 것을 특징으로 하는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 2) 단계의 스코리아(scoria)의 직경은 1 ~ 4mm인 것을 특징으로 하는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 2) 단계 이후 여과막을 사용하여 스코리아를 분리하고, 상기 스코리아를 질소 환경에서 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 스코리아 담체의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 하나의 항의 영가 철을 포함하는 스코리아 담체의 제조방법으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 영가 철을 포함하는 스코리아 담체.

청구항 8

1) 스코리아 및 2) 상기 스코리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 코팅된 영가 철을 포함하는 스코리아 담체.

청구항 9

청구항 8의 스코리아 담체를 포함하는 투수성 반응벽체.

청구항 10

청구항 8의 스코리아 담체를 투수성 반응벽체의 반응매질로 이용하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

본 발명은 영가 철을 포함하는 스코리아 담체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 물 속에 녹

아있는 6가 크롬 등과 같은 독성 물질을 제거할 수 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지하수를 오염시키는 물질들에는 6가 크롬, 트리클로로에틸렌(TCE), 테트라클로로에틸렌(PCE) 등이 있다. 특히, 크롬은 지하수 등 자연환경에서 대부분 3가 또는 6가로 존재하는 중금속으로서, 상기 6가 크롬은 3가 크롬에 비해 이동성과 독성이 크다. 상기 6가 크롬은 산업공정에서 수용액 상으로 배출되는데 그 농도가 0.05ppm에 이르면 생물에 치명적인 독성을 미치게 된다.
- [0003] 수중 6가 크롬을 제거하는 전통적인 방법은 황산제이철(FeSO_4), 이산화황(SO_2), 이황화나트륨(NaHSO_4), 영가 철(Fe^0) 등 환원제를 사용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 후 3가 크롬을 고체 형태로 침전시켜 제거하는 것이다. 특히, 입자상 영가 철은 오염된 지하수의 6가 크롬을 현장에서 제거하기 위한 투수성 반응벽체(Permeable Reactive Barrier)의 반응물질로 사용되고 있다. 투수성 반응벽체의 반응물질은 반응성이 클 뿐만 아니라 주변 대수층보다 투수계수가 상대적으로 큰 성질을 가져야 한다. 즉, 환원 능력이 있는 입자상 영가 철은 지하수의 유속을 유지시킬 수 있을 정도로 투수성이 크기 때문에 6가 크롬을 환원시켜 침전 제거하기 위한 물질로 많이 사용되고 있다.
- [0004] 상기 영가 철 입자의 비표면적이 클수록 환원 능력이 증가하기 때문에 영가 철 입자의 크기가 작을수록 반응성이 증가한다고 알려져 있다. 그러나, 영가 철 입자의 크기가 감소할 경우 반응벽체의 투수성이 감소하고 반응벽체 내 영가 철 입자들이 지하수 유속에 의해 주변 대수층으로 분산되는 문제점이 있다.
- [0005] 이에, 당 기술분야에서는 입자상 영가 철의 반응성과 나노미터 크기 영가 철의 투수성을 향상시키기 위한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 이에 본 발명은 지하수에 존재하는 6가 크롬, TCE, PCE 등의 오염물질의 제거를 위한 투수성 반응벽체의 반응물질로 활용 가능하고, 제조방법이 간단하고 보관이 용이하며 높은 반응성과 투수성을 갖는 물질을 개발하고자 한다.

과제 해결수단

- [0007] 본 발명은,
- [0008] 1) 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액에 환원제를 투입하여 영가 철을 포함하는 용액을 제조하는 단계, 및
- [0009] 2) 상기 영가 철을 포함하는 용액에 스큐리아(scoria)를 투입하여, 상기 스큐리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 영가 철을 코팅하는 단계
- [0010] 를 포함하는 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 1) 스큐리아 및 2) 상기 스큐리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 코팅된 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체를 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 스큐리아 담체를 포함하는 투수성 반응벽체를 제공한다.

효 과

- [0013] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체 및 이의 제조방법은 높은 환원 능력과 투수성을 갖고 친환경적이다. 또한, 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체의 제조방법이 매우 간단하고 적은 에너지가 필요하므로, 상기 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체의 제조에 필요한 설비와 에너지 비용을 절감할 수 있다. 제조된 영가 철을 포함하는 스큐리아 담체는 쉽게 산화되지 않아 보관이 용이하고, 6가 크롬, TCE, PCE 등과 같은 오염물질을 용이하게 제거할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법은 1) 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액에 환원제를 투입하여 영가 철을 포함하는 용액을 제조하는 단계, 및 2) 상기 영가 철을 포함하는 용액에 스킨리아 (scoria)를 투입하여, 상기 스킨리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 영가 철을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법에 있어서, 상기 1) 단계의 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액은 황화철(FeSO_4) 수용액, 염화제1철(FeCl_2) 수용액, 염화제2철(FeCl_3) 수용액 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법에 있어서, 상기 1) 단계의 환원제는 상기 2가 철 또는 3가 철을 영가 철로 환원시킬 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않으나, NaBH_4 용액, KBH_4 용액, LiBH_4 용액 등인 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법에 있어서, 상기 1) 단계의 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액 대 환원제의 몰비는 1 : 0.8 ~ 4인 것이 바람직하고, 1 : 0.91 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0019] 상기 1) 단계의 2가 철 또는 3가 철을 포함하는 용액 대 환원제의 몰비가 1 : 0.8 ~ 1인 경우에, 상기 환원제는 상기 용액 내 2가 철 또는 3가 철을 모두 영가 철로 환원시키기 않게 된다. 용액 내 영가 철로 환원되지 않고 남아 있는 2가 철 또는 3가 철은 영가 철과 함께 스킨리아의 표면 또는 기공에 부착된다. 따라서, 스킨리아의 표면 또는 기공에 부착되는 2가 철 또는 3가 철은 자신이 환원 능력을 가질 뿐만 아니라 영가 철의 환원 능력을 향상시키는 촉매 역할을 수행할 수 있고, 영가 철의 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법에 있어서, 상기 2) 단계의 스킨리아는 화산 분출물의 한 종류를 말하는 것이다. 마그마가 지표에 분출될 때 가스를 잃고 용암으로 되는데, 용암은 유출 후에도 약간의 가스를 포함하고 있으며 이들은 용암류의 표면에 모여 기공이라는 구멍을 형성한다. 특히, 기공이 많고 담색 내지 백색인 것을 부석(pumice) 이라고 하고, 이 기공의 부피와 고체의 부피가 비슷한 암편들을 스킨리아 (scoria) 라고 한다.
- [0021] 우리나라 제주도에는 화산 분출물로서 일명 송이라고 부르는 스킨리아가 많이 있다. 제주도의 스킨리아는 화산 암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있는 화산 암체이다. 스킨리아의 구성성분은 전체의 약 75%가 산화 규소(SiO_2), 산화 알루미늄(Al_2O_3) 및 산화 철(Fe_2O_3)이며, 이외에 산화 칼슘(CaO), 산화 마그네슘(MgO), 산화 칼륨(K_2O) 및 산화 니켈 등으로 이루어져 있다.
- [0022] 상기 스킨리아의 형태는 다공질이며, 비표면적이 $2.5 \sim 7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 비교적 큰 특징을 가지고 있다.
- [0023] 또한, 상기 스킨리아의 직경은 1 ~ 4mm 인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 스킨리아의 직경은 지하수의 흐름에 영향을 주지 않을 정도의 크기 이상인 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법에 있어서, 상기 2) 단계에서는 영가 철을 포함하는 용액에 스킨리아를 투입하고 진공의 조건하에서 교반함으로써 수행할 수 있다. 상기 스킨리아의 기공 속의 공기가 빠져나가고 기공 속으로 영가 철과 2가 또는 3가 철이 들어가게 되며, 이후 여과막을 사용하여 용액으로부터 스킨리아를 분리하고, 질소 환경의 건조기에서 상온에서 건조하여, 최종적으로 스킨리아의 표면 및/또는 기공에 영가 철과 2가 또는 3가 철이 코팅된 스킨리아 담체를 제조할 수 있다. 상기 방법에 따라 제조되는 스킨리아 담체는 스킨리아의 표면 및/또는 기공에 정전기적 힘과 반데르발스 힘에 의해 영가 철과 2가 또는 3가 철이 부착된 구조를 가진다.
- [0025] 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법에 있어서, 상기 2) 단계의 영가 철의 코팅은 스킨리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 이루어질 수 있고, 스킨리아의 표면 및 기공 전체에 걸쳐 이루어질 수도 있다.
- [0026] 종래기술로서 나노미터 수준의 철이 부착된 제올라이트 및 이를 이용한 반응벽체가 알려져 있으나, 이는 나노미터 수준의 철이 부착된 제올라이트를 제조하기 위하여 450℃에서 소성하는 단계를 필수적으로 포함하므로, 제조 비용이 증가하고 제조공정이 복잡하다는 문제점이 있다.
- [0027] 그러나, 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 제조방법은 나노미터 크기의 영가 철을 고온에서

소성 없이 스킨리아에 부착시킬 수 있으므로, 제조비용을 절감할 수 있다. 또한, 수용액 속의 잉가 철과 달리 쉽게 산화되지 않고, 별도의 원심분리기 등이 사용되지 않으므로 제조방법이 간단하다.

[0028] 또한, 상기 잉가 철-스킨리아 담체의 제조시 친환경물질만을 사용하므로, 제조에 필요한 설비에 투자되는 비용이 적고, 환경에 미치는 부작용이 없다는 특징이 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로부터 제조되는 잉가 철을 포함하는 스킨리아 담체를 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 1) 스킨리아 및 2) 상기 스킨리아의 표면 및 기공 중 적어도 일부에 코팅된 잉가 철을 포함하는 스킨리아 담체를 제공한다.

[0031] 본 발명에 따른 스킨리아 담체는 스킨리아 표면 및 기공 중 적어도 일부에 잉가 철이 코팅된 것으로서, 잉가 철의 작은 입자 크기로 인하여 잉가 철의 환원 능력이 향상될 수 있고, 2가 또는 3가 철의 촉매 작용에 의해서 잉가 철의 환원 능력이 향상될 수 있다.

[0032] 상기 잉가 철과 2가 또는 3가 철을 포함하는 용액에 투입하는 스킨리아는 잉가 철과 2가 또는 3가 철을 포함하는 용액에 완전히 잠기는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 잉가 철을 포함하는 스킨리아 담체를 이용하여 수중에 존재하는 6가 크롬, TCE, PCE 등과 같은 오염물질을 용이하게 제거할 수 있다. 특히, 생물에 치명적인 독성을 미치게 되는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킬 수 있고, 상기 3가 크롬은 염의 형태로 제거할 수 있으므로, 상기 6가 크롬을 영구적으로 제거할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 스킨리아 담체를 포함하는 투수성 반응벽체를 제공한다.

[0035] 상기 투수성 반응벽체는 본 발명에 따른 스킨리아 담체를 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려진 내용으로 제조할 수 있다. 예컨대, 상기 투수성 반응벽체는 본 발명에 따른 스킨리아 담체를 반응매질로서 포함하고, 이를 흡과 일정하게 배합하여 제조할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0036] 즉, 본 발명은 스킨리아의 입자의 크기를 조절하여 잉가 철을 포함하는 스킨리아 담체의 투수성을 조절할 수 있으므로, 반응성 및 투수성이 우수한 투수성 반응벽체의 반응매질로 사용될 수 있다.

[0037] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 한정될 것을 의도하는 것은 아니다.

[0038] <실시예>

[0039] <실시예 1>

[0040] 제주도에서 산출되는 다공성 스킨리아를 약 2mm 직경이 되도록 분쇄하였다. 증류수 1L에 1.5mol의 황산제1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 용해시켜 0.8M의 황화철 수용액을 만들었다. 2.6M의 0.5L의 NaBH_4 용액을 뷰렛을 이용하여 1초에 1방울씩 FeSO_4 가 녹아있는 용액에 주입하였다. 주입하는 동안 FeSO_4 가 녹아있는 용액이 담긴 용기는 손으로 흔들어 교반시켜 주었다. NaBH_4 에 의해서 용액 속의 2가 철이 환원되어 잉가 철이 생성되었다. NaBH_4 용액의 주입이 끝난 후, 생성된 잉가 철이 담긴 용기에 분쇄된 500g의 스킨리아를 넣었다. 용기 내부를 진공 상태로 만들고 용기를 흔들어주어 스킨리아 기공 속의 공기가 빠져나가고 기공 속으로 2가 철과 잉가 철이 들어가도록 하였다. 기포 발생이 끝난 후, 여과막을 사용하여 용액으로부터 스킨리아를 분리하였다. 표면 및 기공에 잉가 철이 부착되어 있는 스킨리아를 질소 환경의 건조기에서 건조하여, 잉가 철을 포함하는 스킨리아 담체를 제조하였다. 제조된 스킨리아 담체 사진은 도 1에 나타내었다.

[0041] <실시예 2 ~ 3>

[0042] 상기 실시예 1에서, 황산제1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 NaBH_4 의 몰비를 하기 표 1에 기재된 내용에 따라 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 스킨리아 담체를 제조하였다.

표 1

	$[\text{NaBH}_4]/[\text{Fe}^{2+}]$ (몰비)
실시예 1	0.91
실시예 2	0.46
실시예 3	3.67

[0043]

[0044]

또한, 상기 영가 철을 포함하는 스코리아 담체(실시예 1 ~ 3)와 비교예로서 영가 철가루의 시간에 따른 6가 크롬 제거율($\text{mg Cr}^{6+}/\text{g}$ 스코리아)을 도 2에 나타내었다.

[0045]

상기 결과로부터, 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스코리아 담체 및 이의 제조방법은 높은 환원 능력과 투수성을 갖고 친환경적임을 알 수 있다. 또한, 제조된 영가 철을 포함하는 스코리아 담체는 쉽게 산화되지 않아 보관이 용이하고, 6가 크롬, TCE, PCE 등과 같은 오염물질을 용이하게 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046]

도 1은 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스코리아 담체 사진을 나타낸 도이다.

[0047]

도 2은 본 발명에 따른 영가 철을 포함하는 스코리아 담체와 철가루의 시간에 따른 6가 크롬 제거율($\text{mg Cr}^{6+}/\text{g}$ 스코리아)을 나타낸 도이다.

도면

도면1



도면2

