



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0029954
(43) 공개일자 2013년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/58 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01) C02F 101/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0093402
(22) 출원일자 2011년09월16일
심사청구일자 2011년09월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김철영
서울 송파구 송파동 161 미성Apt 3-802
임형봉
경기도 안산시 상록구 건건8길 3-8, 청실빌라 B동 202호 (건건동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원회

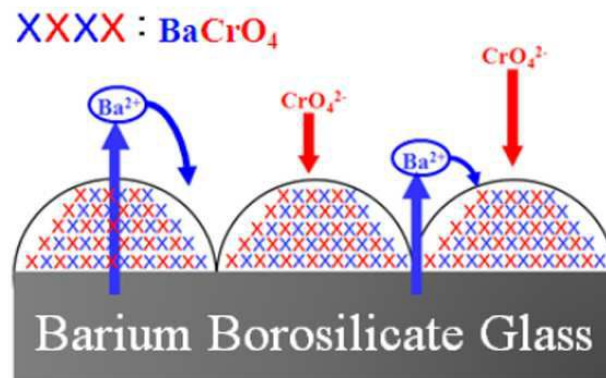
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 알칼리토금속산화물을 포함하는 붕규산염계 유리조성물을 이용한 크롬 이온의 고정화 방법

(57) 요약

본 발명은 알칼리토금속산화물을 포함하는 붕규산염계 유리조성물을 이용한 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 이용되는 붕규산염계 유리조성물은 폐수 중 크롬 이온과 반응성이 매우 높아 상온, 상압의 반응 조건에서도 쉽게 크롬 이온을 제거할 수 있고, 유리조성물의 성분 함량, 표면적 및 반응시간을 조절하여 폐수 중 존재하는 크롬 이온을 효과적으로 제거할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

백일희

경기 고양시 일산동구 중산동 삼성아파트 803동
603호

남진수

인천광역시 남구 소성로 71, 신소재공학부 유리과
학연구실 5북331 (용현동, 인하대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 41306-1

부처명 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 폐수 중 Cr^{6+} 및 Cd^{2+} 이온 제거를 위한 유리 재료 개발

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

크롬 이온(Cr^{6+})을 포함하는 폐수의 pH를 3 내지 5로 조절하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 pH가 조절된 폐수에 붕규산염계 유리조성물을 넣고 반응시켜 유리표면에 크롬 이온을 포함하는 결정을 석출시키는 단계(단계 2)를 포함하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 있어서,

상기 붕규산염계 유리조성물은 이산화규소(SiO_2) 15-55 몰%, 삼산화붕소(B_2O_3) 10-40 몰%, 산화나트륨(Na_2O) 5-30 몰% 및 MgO , CaO , SrO 및 BaO 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 알칼리토금속화합물(MO) 15-40 몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리토금속화합물(MO)은 BaO 인 것을 특징으로 하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 크롬 이온을 포함하는 결정은 BaCrO_4 , SrCrO_4 , CaCrO_4 또는 MgCrO_4 인 것을 특징으로 하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알칼리토금속산화물을 포함하는 붕규산염계 유리조성물을 이용한 크롬 이온의 고정화 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 염료 및 피혁 업체나 도금공장, 제련업 등 다양한 분야의 공업용 폐수에는 인체에 매우 유해한 중금속 물질인 Cr^{6+} 이온 등이 다량으로 존재하고 있다. Cr^{6+} 이온의 경우 피부와 접촉하면 피부 손상을 일으키고 인체 내로 흡입되면 흡입부에 염증을 발생시키고 장시간 노출될 경우 각종 암의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.

[0003] 이처럼 Cr^{6+} 이온은 인체에 치명적이기 때문에 국내외적으로 배출 허용 기준이 까다롭고, Cd , Pb , Hg , PBB , PBD 와 함께 6대 금지 이온에도 포함시켜 엄격히 규제하고 있다.

[0004] 이에, 폐수 중의 Cr^{6+} 이온 제거를 위해 많은 연구들이 진행되고 있고, 현재 주로 사용되는 방법으로는 화학적 환원/침전, 이온교환, 흡착 등의 방법이 이용되고 있다.

[0005] 중금속이온 제거 방법 중 화학적 환원/침전법은 현재 가장 널리 사용되고 있는 방법으로 수산화 나트륨이나 소석회를 사용하는 방법이다. 그 중에서도 Cr^{6+} 이온을 제거할 때에는 추가 공정이 필요한데, 황산 제1철(FeSO_4)과 같은 환원제를 사용하여 환원시킨 후 알칼리 조건에서 소석회 등을 사용하여 수산화 침전시켜 제거하는 방법이다. 이 방법은 공정이 간단하고 처리수도 법적 규제치를 만족하기 때문에 현재 많이 사용되고 있는 방법이다.

- [0006] 하지만, 너무 많은 양의 환원제와 같은 약품이 필요하고, 발생하는 중금속 슬러지 자체가 2차 오염물질이기 때문에 추가적인 처리가 필요하다는 단점이 있으며, 중금속 회수가 불가능하다는 점도 문제가 되고 있다.
- [0007] 이러한 단점을 보완하기 위해 제시된 방법이 이온교환법이다. 이온교환수지에 폐수를 통과시키면 이온교환 수지의 양이온과 폐수중의 중금속 사이에서 이온 교환이 일어나 제거되는 방법으로 도금공업에서 주로 사용되고 있다. 이 방법은 중금속을 회수하여 공업용수를 재사용할 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 초기 설치비용과 이온교환 수지 비용이 매우 고가이기 때문에 경제적으로 비효율적이다.
- [0008] 이러한 고비용의 문제를 해결하기 위해 최근에는 농업용 폐기물이나 활성탄을 흡착제로 사용하여 중금속 이온을 흡착시켜서 제거하는 방법도 연구되고 있다.
- [0009] 하지만, 흡착을 이용한 Cr^{6+} 이온 제거 방법은 제거하는데 시간이 오래 걸리고 제거 효율이 낮은 단점을 가지고 있다.
- [0010] 특허문헌 1[KR 10-2009-0132897]에서는 중금속 이온을 함유하는 산폐수 처리 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산폐수를 제강 슬래그가 충전된 칼럼에 통과시켜 중금속 이온을 흡착제거하고 pH를 조절하여 중화하는 제 1 단계, 가성소다 또는 소석회를 투입하여 잔존하는 중금속 이온을 수산화물로 침전제거하고 pH를 8 이상으로 조절하는 제 2 단계 및 이산화탄소 함유 배가스를 이용하여 pH를 최종적으로 조절하는 제 3 단계를 포함하는 중금속 이온 함유 산폐수 처리 방법에 관하여 개시하고 있다.
- [0011] 특허문헌 2[KR 10-2009-0096096]에서는 도금폐수 중의 중금속 처리장치 및 방법에 관한 것으로서, 도금폐수 중의 구리, 크롬, 니켈, 아연, 납, 철 등의 중금속을 마이크로-나노오존기포를 토출·확산하여 수중 중금속을 고효율로 처리하는 방법에 관하여 개시하고 있다.
- [0012] 특수한 조성의 유리를 용액과 반응시키면 유리로부터 여러 이온들이 용액속의 수소이온과 이온교환을 통해 용액으로 용출되고, 유리 표면은 SiO_2 의 함량이 높고 열역학적으로 불안정한 실리카 겔층이 형성된다. 이때 용액 속의 이온들이 유리 표면에 결정으로 석출되는 현상이 일어나는데 이런 현상을 이용하면 생체유리를 골재형성에 이용할 수 있다.
- [0013] 이에 본 발명자들은, 폐수 중 크롬 이온을 경제적이면서 효율적으로 고정화하기 위해 연구하던 중, 특수한 조성의 붕규산염계 유리 조성물이 크롬 이온과 반응성이 매우 높아 상온, 상압의 반응 조건에서도 쉽게 크롬 이온을 제거할 수 있고, 유리조성물의 성분 함량, 표면적 및 반응시간을 조절하여 폐수 중 존재하는 크롬 이온을 효과적으로 제거할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 붕규산염계 유리조성물을 이용하여 폐수 중 크롬 이온의 제거방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 크롬 이온(Cr^{6+})을 포함하는 폐수의 pH를 3 내지 5로 조절하는 단계(단계 1); 및

- [0016] 상기 단계 1에서 pH가 조절된 폐수에 붕규산염계 유리조성물을 넣고 반응시켜 유리표면에 크롬 이온을 포함하는 결정을 석출시키는 단계(단계 2)를 포함하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 있어서,
- [0017] 상기 붕규산염계 유리조성물은 이산화규소(SiO_2) 15-55 몰%, 삼산화붕소(B_2O_3) 10-40 몰%, 산화나트륨(Na_2O) 5-30 몰% 및 MgO , CaO , SrO 및 BaO 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 알칼리토금속화합물(MO) 15-40 몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 이용되는 붕규산염계 유리조성물은 폐수 중 크롬 이온과 반응성이 매우 높아 상온, 상압의 반응 조건에서도 쉽게 크롬 이온을 제거할 수 있고, 유리조성물의 성분 함량, 표면적 및 반응시간을 조절하여 폐수 중 존재하는 크롬 이온을 효과적으로 제거할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물이 폐수 중에서 크롬(Cr^{6+}) 이온을 제거하는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유리로 크롬 이온을 포함하는 용액을 처리한 후 제거된 크롬 이온 농도를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편의 표면을 EDS 및 주사전자현미경으로 측정한 사진 및 스펙트럼이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 크롬 이온과 반응시킨 후의 유리표면을 EDS 및 주사전자현미경으로 측정한 사진 및 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 크롬 이온과 반응시킨 후의 유리표면을 박막 X-선 회절분석으로 측정한 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 크롬 이온을 포함하는 용액에 넣은 후 시간변화에 따라 변화하는 Cr^{6+} 및 Ba^{2+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마로 측정한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편의 BaO 함량에 따른 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편 및 유리 분말의 B_2O_3 조성 변화에 따른 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편의 표면적 변화에 따른 용액 중 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 산성도가 다른 반응용액에 넣었을 경우 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 pH가 다른 수용액으로 BaCrO_4 결정을 처리하였을 경우 용액 중에 존재하는 Ba^{2+} 및 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 유리 분말의 양에 따른 반응용액 중 Cr^{6+} 및 Ba^{2+} 이온의 농도 변화를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 유리 분말을 실제 공업폐수에 적용한 후 폐수 중 잔존하는 크롬 이온을 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명은 크롬 이온(Cr^{6+})을 포함하는 폐수의 pH를 3 내지 5로 조절하는 단계(단계 1); 및
- [0022] 상기 단계 1에서 pH가 조절된 폐수에 붕규산염계 유리조성물을 넣고 반응시켜 유리표면에 크롬 이온을 포함하는 결정을 석출시키는 단계(단계 2)를 포함하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 있어서,
- [0023] 상기 붕규산염계 유리조성물은 이산화규소(SiO_2) 15-55 몰%, 삼산화붕소(B_2O_3) 10-40 몰%, 산화나트륨(Na_2O) 5-30 몰% 및 MgO , CaO , SrO 및 BaO 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 알칼리토금속화합물(MO) 15-40 몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐수 중 크롬 이온의 제거방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 본 발명에 따른 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 이용하는 붕규산염계 유리조성물을 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물에 있어서, 상기 이산화규소(SiO_2)는 유리의 주성분으로 폐수 중 Cr^{6+} 이온과 Ba^{2+} 이온을 포함하는 결정이 석출되는 장소로서의 역할을 한다. 이때, 상기 유리조성물 내의 SiO_2 의 함량이 15 내지 55 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리조성물 내의 SiO_2 의 함량이 15 몰% 미만인 경우에는 유리가 상분리되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘들고, 55 몰%를 초과할 경우에는 물과 유리의 반응성이 저하되어 크롬 이온의 제거 효율이 감소하는 문제가 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물에 있어서, 상기 삼산화붕소(B_2O_3)는 유리에서 Ba^{2+} 이온의 방출을 돕는 역할을 한다. 이때, 상기 유리조성물 내의 상기 삼산화붕소의 함량은 10-40 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리조성물 내의 삼산화붕소의 함량이 10 몰% 미만인 경우에는 높은 SiO_2 함량에 의해 화학적 내구성이 향상되어 유리로부터 Ba^{2+} 이온 공급이 줄어들어 크롬 이온의 제거량이 감소하는 문제가 있고, 40 몰%를 초과할 경우에는 상분리되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘들고 화학적 내구성이 낮아져 유리가 공기의 수분과도 반응하여 유리의 안정성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물에 있어서, 상기 산화나트륨(Na_2O)은 유리의 구조를 약화시켜 유리의 화학적 반응성을 높여주는 역할을 한다. 크롬 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 이온 용출에 의해 Ba^{2+} 이온이 공급되어야 한다. 유리 내에서 나트륨 이온은 유리 수식체로 존재하고 Ba^{2+} 이온보다 약한 결합을 가지므로 더 쉽게 용출될 수 있다. 따라서, 이온 용출의 경우에도 나트륨 이온이 먼저 용출되면서 빈 공간을 형성하게 되고, Ba^{2+} 이온이 용출될 수 있는 길을 만들어 준다. 이때, 상기 유리조성물 내의 산화나트륨의 함량은 5-30 몰%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 유리조성물 내에서 Na_2O 의 함량이 5 몰% 미만인 경우에는 SiO_2 의 함유 비율이 높아져 유리의 화학적 내구성이 증가하여 Ba^{2+} 이온의 방출이 용이하지 않게 되어 크롬 이온을 제거하기 어려운 문제가 있고, 30 몰%를 초과할 경우에는 유리의 내구성이 약해져 유리의 형성이 어려운 문제가 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물에 있어서, 상기 알칼리토금속화합물(MO)은 폐수 중의 크롬 이온과 결합하여 유리표면에 크론산염 결정으로 고정화되는 역할을 한다. 이때, 상기 유리조성물 내의 알칼리토금속화합물(MO)의 함량은 15-40 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리조성물 내의 알칼리 토금속 화합물(MO)의 함량이 15 몰% 미만인 경우에는 크론산염 결정 형성에 참여하는 알칼리토 금속산화물의 함량이 적어 크론산염 결정 석출이 어려운 문제점이 있고, 40 몰%를 초과할 경우에는 유리가 상분리 되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘든 문제가 있다.

- [0029] 상기 알칼리토금속산화물(MO)로는 MgO, CaO, SrO 또는 BaO를 사용하는 것이 바람직하고, BaO를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0030] 본 발명에 따른 봉규산염계 유리조성물이 폐수 중에서 크롬(Cr^{6+}) 이온을 제거하는 모식도를 도 1에 나타내었다. BaO를 포함한 봉규산염 유리는 Cr^{6+} 이온이 포함된 폐수와 반응하면, 유리로부터 빠져나온 Ba^{2+} 이온과 폐수 중의 Cr^{6+} 이온이 만나서 유리 표면에 BaCrO_4 결정을 형성함으로써 폐수로부터 Cr^{6+} 이온을 제거할 수 있다.
- [0031] 이하, 본 발명에 따른 폐수 중 크롬 이온의 제거방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명에 따른 크롬 이온의 제거방법에 있어서, 상기 단계 1은 크롬 이온(Cr^{6+})을 포함하는 폐수의 pH를 3 내지 5로 조절하는 단계이다.
- [0033] 구체적으로, 폐수의 산성도를 pH 3-5로 조절하는 이유는 산성 영역에서 용액 내 H^+ 이온과 유리구조 내 Na^+ 이온의 이온교환이 잘 이루어져서 유리가 열린 구조가 되므로, Ba^{2+} 이온이 용액 내로 더 쉽게 용출된다. 반대로 pH가 높은 경우에는 Ba^{2+} 이온이 용액으로 쉽게 공급이 되지 못하여 BaCrO_4 결정 형성이 어려워지므로, Cr^{6+} 이온의 제거량이 감소하게 된다. 그러나, pH가 예를 들어 1인 경우와 같이 매우 낮은 경우에는 생성된 BaCrO_4 결정이 다시 용해되어 Cr^{6+} 이온 제거가 잘 되지 않는다(실험예 7 참조).
- [0034] 본 발명에 따른 크롬 이온의 제거방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 pH 3-5로 조절된 폐수에 본 발명에 따른 봉규산염계 유리조성물을 넣고 반응시켜 유리표면에 크롬(Cr^{6+}) 이온을 포함하는 결정을 석출시키는 단계이다.
- [0035] 구체적으로, BaO를 포함한 봉규산염 유리는 Cr^{6+} 이온이 포함된 폐수와 반응하면, 유리로부터 빠져나온 Ba^{2+} 이온과 폐수 중의 Cr^{6+} 이온이 만나서 유리 표면에 BaCrO_4 결정을 형성함으로써 폐수로부터 Cr^{6+} 이온을 제거할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 크롬 이온의 제거방법은 봉규산염계 유리조성물의 투입량을 적절히 조절함으로써, 폐수 중 Cr^{6+} 이온을 효과적으로 제거하고 크롬산염 결정 형성 이후 남은 Ba^{2+} 이온에 의한 오염을 예방할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 폐수 중 크롬 이온의 제거방법에 이용되는 봉규산염계 유리조성물은 폐수 중 크롬 이온과 반응성이 매우 높아 상온, 상압의 반응 조건에서도 쉽게 크롬 이온을 제거할 수 있고, 유리조성물의 성분 함량, 표면적 및 반응시간을 조절하여 폐수 중 존재하는 크롬 이온을 효과적으로 제거할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.
- [0038] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0039] <실시예 1a-1k> 봉규산염계 유리 시편 및 분말의 제조
- [0040] 유리 시편의 제조원료는 모두 1급시약으로, 삼산화붕소(B_2O_3)는 JUNSEI Chemical사에서 구입하였고, 이산화규소

(SiO₂), 산화나트륨(Na₂O), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화스트론튬(SrO) 및 산화바륨(BaO)는 SAMCHUN Chemical사에서 구입하여 사용하였다.

[0041] 먼저, 이산화규소(SiO₂) 15-55 몰%, 삼산화붕소(B₂O₃) 0-40 몰%, 산화나트륨(Na₂O) 5-30 몰% 및 알칼리토금속산화물(MO) 15-40 몰%(여기서, MO는 MgO, CaO, SrO 또는 BaO이다.) 조성의 유리를 제조하기 위해서, 100g 배치 기준으로 칭량하고 혼합기(Gyro-blender)를 이용하여 30분간 혼합하였다. 혼합된 시약은 백금 도가니에 넣고 1200 ℃에서 2시간 동안 용융하였다. 유리 용융물은 흑연 몰드에 부어서 급냉시켰고, 보다 균질한 유리를 얻기 위하여 이 유리를 분쇄하고 같은 조건에서 2차 용융을 실시하였다. 2차 유리 용융물을 다시 흑연몰드에 부어 유리막대를 얻고 유리 내의 잔류응력을 제거하기 위하여 450 ℃에서 2시간 동안 서랭하였다.

[0042] 상기 유리 막대를 다이아몬드 절단기를 이용하여 일정한 크기로 절단한 다음, 100번과 600번 사포로 연마하여 일정 크기(10×10×2 mm)의 벌크 유리 시편으로 제작하였다. 이때, 벌크 유리 시편 1개의 표면적은 2.8 cm²이다.

[0043] 또한, 유리 분말을 얻기 위해서, 상기 일정 크기로 절단된 유리 막대를 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 체 거름을 통과시켜 평균입도가 80 μm가 되도록 제조하였다. 상기 제조된 유리 분말은 공기 중의 수분과 반응을 방지하기 위해서 데시케이터 안에서 보관하였다.

[0044] 하기 표 1에 본 실시예 1a-1k에서 제조한 유리 시편 및 분말의 조성을 나타내었다.

표 1

	조성(몰%)						
	SiO ₂	B ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	BaO	Na ₂ O
실시예 1a	35	20	22.5	-	-	-	22.5
실시예 1b	35	20	-	22.5	-	-	22.5
실시예 1c	35	20	-	-	22.5	-	22.5
실시예 1d	35	20	-	-	-	22.5	22.5
실시예 1e	35	20	-	-	-	15	30
실시예 1f	35	20	-	-	-	30	15
실시예 1g	35	20	-	-	-	40	5
실시예 1h	55	0	-	-	-	22.5	22.5
실시예 1i	45	10	-	-	-	22.5	22.5
실시예 1j	25	30	-	-	-	22.5	22.5
실시예 1k	15	40	-	-	-	22.5	22.5

[0046] <실험예 1> 2가 알칼리토금속산화물이 크롬 이온 제거에 미치는 영향 평가

[0047] 유리를 이용하여 용액 중에 존재하는 유해 이온을 제거하기 위해서는 유리 조성내의 특정 이온이 유리로부터 용액으로 용출되고 이들 이온이 용액 속에 있는 유해 이온과 만나 결정을 유리 표면에 형성하여야 한다. Cr⁶⁺이온과 결정을 잘 형성하여 용액으로부터 Cr⁶⁺이온을 잘 제거할 수 있는 유리 조성을 찾고자 유리 조성 내의 2가 알칼리 토금속 산화물(MgO, CaO, SrO 및 BaO)이 크롬 이온 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시예 1a-1d의 조성으로 제조한 유리 시편으로 다음과 같이 실험하였다.

[0048] 구체적으로, 실시예 1a-1d의 조성으로 제조한 유리 분말 1 g을 Cr⁶⁺이온이 100 ppm 포함된 용액(50 ml)과 30 ℃에서 1분 동안 동적반응(교반기, 120 rpm)을 시킨 후 Cr⁶⁺이온이 제거되는 정도를 측정하였다. 이때, 반응 후 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr⁶⁺이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0049] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유리로 크롬 이온을 포함하는 용액을 처리한 후 제거된 크롬 이온 농도를 나타내는 그래프이다.

[0050] 도 2에 나타난 바와 같이, BaO를 포함한 유리(실시예 1d)는 1분만에 Cr^{6+} 이온 100 ppm을 모두 제거하였고, MgO(실시예 1a), CaO(실시예 1b) 그리고 SrO(실시예 1c)를 각각 포함한 유리는 Cr^{6+} 이온 제거율이 약 40%로 비슷하게 낮게 나타났다.

[0051] 또한, 용액 중 Cr^{6+} 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 용출된 이온과 Cr^{6+} 이온이 크롬 화합물 결정을 잘 형성하여야 하는데 결정 형성은 그 결정의 용해도곱 상수와 관련이 있다. 즉, 결정의 용해도곱 상수가 크면 그 결정은 물 속에서 잘 용해되어 결정 석출이 어렵고, 반대로 용해도곱 상수가 작은 결정은 결정 석출이 용이하게 된다. 유리에 존재하는 2가 양이온과 용액 중 Cr^{6+} 이온이 화합물을 만들 때 이들 결정의 용해도곱 상수를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	크롬산염 결정			
	MgCrO ₄	CaCrO ₄	SrCrO ₄	BaCrO ₄
용해도곱 상수 (K _{sp} , 25 ℃)	수용성	7.1×10^{-4}	2.2×10^{-5}	2.2×10^{-10}

[0053] 표 2에 나타난 바와 같이, Ba 이온을 포함한 BaCrO₄ 결정의 용해도곱 상수가 Mg^{2+} , Ca^{2+} 그리고 Sr^{2+} 이온을 포함한 크롬 화합물의 용해도곱 상수에 비해 훨씬 낮은 것을 알 수 있다. 그러므로, BaO유리에서 용출된 Ba 이온이 Cr^{6+} 이온과 결정을 더 잘 형성하여 다른 유리를 사용하였을 때보다 용액으로부터 더 많은 양의 Cr^{6+} 이온을 제거할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0054] 따라서, 본 발명에 따른 봉규산염계 유리조성물은 용액 중 크롬 이온을 효과적으로 제거하므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

[0055] <실험예 2> 크롬 이온 제거 기구 평가

[0056] BaO가 포함된 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편이 크롬 이온을 제거하는 기구를 알아보기 위하여 반응 전후의 벌크 유리 시편의 표면을 EDS 및 XRD로 분석하였다.

[0057] 구체적으로, 크롬 이온과 반응 전에 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편의 표면을 EDS(energy dispersive spectroscopy)(모델명: X-4200, 제조사: Hitachi)와 주사전자현미경(모델명: X-4200, 제조사: Hitachi)으로 측정하여 도 3에 나타내었다.

[0058] 다음으로, 100 ppm의 Cr^{6+} 이온을 포함한 용액(28 ml, 30 ℃)에 상기 벌크 유리 시편을 넣고 교반기에서 12시간 반응시킨 후 유리표면을 상기 EDS 및 주사전자현미경으로 측정한 결과를 도 4에 나타내었고, 박막 X-선 회절분석(모델명: PW3719, 제조사: Philips)을 실시한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0059] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편의 표면을 EDS 및 주사전자현미경으로 측정한 사진 및 스펙트럼이다.

[0060] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 크롬 이온과 반응시킨 후의 유리표면을 EDS 및 주사전자현

미경으로 측정된 사진 및 스펙트럼이다.

[0061] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 크롬 이온과 반응시킨 후의 유리표면을 박막 X-선 회절분석으로 측정된 스펙트럼이다.

[0062] 도 3-5에 나타난 바와 같이, 도 3에서 반응 전 유리 표면에는 아무런 결정이 보이지 않고, EDS 측정 결과 BaO 유리에 존재하는 Si, Na, Ba 이온의 함량이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 5의 XRD 분석결과를 보면 반응 전 시편에서는 특징적 피크가 없는 비정질의 형태를 나타내지만, 12시간 반응 후에는 XRD 결과에서 BaCrO₄의 결정 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었고, 도 4의 주사전자현미경과 EDS 분석결과를 보아도 Ba²⁺와 Cr⁶⁺ 이온을 포함한 BaCrO₄ 결정이 유리 표면 위에 형성된 것을 알 수 있었다. 나아가, 도 4에서는 유리의 주성분인 Si가 보이지 않는 것으로 보아 유리 표면에 완전히 BaCrO₄ 결정으로 덮여있는 것을 알 수 있었다.

[0063] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 용액 중 크롬 이온을 유리표면에 효과적으로 고정하므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

[0064] <실험예 3> 반응시간에 따른 크롬 이온 제거 평가

[0065] 반응시간에 따라서 BaO를 포함하는 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편이 용액 중 크롬 이온을 제거하는 정도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0066] 구체적으로, 100 ppm의 Cr⁶⁺ 이온 용액(pH 4.6, 28 ml)에 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편을 1개 넣은 시점으로부터 0, 1, 3, 6, 12, 18 및 24시간 후 반응 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr⁶⁺ 및 Ba²⁺ 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0067] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 크롬 이온을 포함하는 용액에 넣은 후 시간변화에 따라 변화하는 Cr⁶⁺ 및 Ba²⁺ 이온의 농도를 유도결합플라즈마로 측정된 그래프이다.

[0068] 도 6에 나타난 바와 같이, 반응 시간이 증가함에 따라 용액 내에 잔존하는 Cr⁶⁺ 이온의 농도는 감소하였다. 6시간 반응 동안 약 50 ppm의 Cr⁶⁺ 이온이 제거되었고, 24시간 반응한 후에는 100 ppm의 Cr⁶⁺ 이온이 거의 모두 제거되었다. 한편, 잔존하는 Ba²⁺ 이온의 농도를 보면 초기반응 12시간까지는 Ba²⁺ 이온이 용액 내에 거의 존재하지 않았지만, 반응 18시간 이후부터는 용액 내 Ba²⁺ 이온이 증가함을 알 수 있다. 이것은 100 ppm의 Cr⁶⁺ 이온이 모두 제거된 후에도 Ba²⁺ 이온은 유리로부터 계속 용출되기 때문에 18시간 반응 후 반응 용액 중 Ba²⁺ 이온이 갑자기 증가하게 되는 것이다. 상기 결과에서 알 수 있듯이 Ba²⁺ 이온의 공급량이 많아지면 Cr⁶⁺ 이온 제거량도 증가하므로 유리로부터 용액으로의 Ba²⁺ 이온의 공급량이 Cr⁶⁺ 이온 제거에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

[0069] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 용액 중 크롬 이온을 유리표면에 고정하는 역할을 하는 Ba²⁺ 이온을 용액 중에 충분히 공급하므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

[0070] <실험예 4> BaO 함량에 따른 크롬 이온 제거 평가

- [0071] 본 발명에 따른 붕규산염계 유리 중에서 BaO의 함량이 Cr^{6+} 이온 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Na_2O 의 함량을 줄이면서 BaO의 함량을 15 몰%에서 40 몰%까지 변화시킨 실시예 1d-1g의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편으로 다음과 같이 실험하였다.
- [0072] 구체적으로, 상기 실시예 1d-1g의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편 각각 1개를 100 ppm의 Cr^{6+} 이온 용액(pH가 4.6, 28 ml)과 30 °C에서 12시간 동안 정적조건으로 반응시킨 후 반응 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, BaO 함량에 따라 도 7에 나타내었다.
- [0073] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편의 BaO 함량에 따른 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0074] 도 7에 나타난 바와 같이, BaO의 함량이 증가함에 따라 Cr^{6+} 이온의 제거량은 점점 증가하였다. BaO의 함량이 15 몰% 포함된 벌크 유리 시편(실시예 1e)의 경우 12시간 반응에서 약 20 ppm의 Cr^{6+} 이온이 제거되었고, 30%의 BaO가 포함된 경우(실시예 1f)는 약 80 ppm의 Cr^{6+} 이온이 제거되었으며 40%의 BaO가 포함된 경우(실시예 1g)에는 Cr^{6+} 이온 제거량이 90 ppm까지 증가하는 것을 알 수 있었다. 용액으로부터 Cr^{6+} 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 Ba^{2+} 이온이 공급되어야 한다. 그러므로 유리조성 중의 BaO의 함량이 높아지면 유리로부터 용액으로의 Ba^{2+} 이온의 공급량이 증가되기 때문에 Cr^{6+} 이온 제거가 더 잘 이루어진다는 것을 알 수 있었다.
- [0075] 한편, 도 7을 보면 Cr^{6+} 이온 제거량이 BaO 함량의 증가에 따라 직선적으로 증가하지는 않는 것을 알 수 있다. 이는, BaO를 Na_2O 대신 치환 첨가하였으므로 BaO가 증가함에 따라 유리 내에서 Na_2O 의 양은 줄어들게 되는데 유리에 Ba^{2+} 이온이 많을 때보다 Na^+ 이온이 많을 때 화학적 내구성이 더 나빠서 Ba^{2+} 용출량이 증가한다. 즉, Na_2O 의 함량이 줄어들면 유리의 화학적 내구성이 증가하게 되므로 BaO의 함량이 증가하여도 Cr^{6+} 이온 제거량이 직선적으로 증가하지 않는 것으로 사료된다.
- [0076] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 용액 중 제거하고자 하는 크롬 이온의 양에 따라서 BaO의 조성을 조절하여 크롬 이온을 효율적으로 제거할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.
- [0077] <실험예 5> B_2O_3 함량에 따른 크롬 이온제거 평가
- [0078] 본 발명에 따른 붕규산염계 유리 중에서 B_2O_3 의 함량이 Cr^{6+} 이온 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여, SiO_2 의 함량을 줄이면서 B_2O_3 의 함량을 0 몰%에서 40 몰%까지 변화시킨 실시예 1d 및 실시예 1h-1k의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편 및 유리 분말로 다음과 같이 실험하였다.
- [0079] 구체적으로, 상기 실시예 1d 및 실시예 1h-1k의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편과 유리 분말을 각각 준비하였다.
- [0080] 먼저, 정적반응으로 상기 벌크 유리 시편들 각각 1개씩을 100 ppm의 Cr^{6+} 이온 용액(pH 4.6, 28 ml)에 넣고 30 °C에서 12시간 동안 반응시켰다.
- [0081] 또한, 동적반응으로 상기 유리 분말들 각각 1 g씩을 100 ppm의 Cr^{6+} 이온 용액(pH 4.6, 50 ml, 30 °C)에 넣고 혼합기(Gyro-blender)에서 1분간 반응시켰다.

- [0082] 다음으로, 상기에서 반응을 마친 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0083] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편 및 유리 분말의 B₂O₃ 조성 변화에 따른 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0084] 도 8에 나타난 바와 같이, B₂O₃의 함량이 증가함에 따라 벌크 유리 시편과 유리 분말 모두다 Cr^{6+} 이온의 제거량이 증가하는 것으로 나타났다. 먼저, 벌크 시편의 경우 B₂O₃의 함량이 0 몰%(실시예 1h)일 때는 용액 내 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도가 약 100 ppm 정도로 거의 제거되지 않았지만, B₂O₃의 함량이 40 몰%(실시예 1k)로 증가하자 잔존 Cr^{6+} 이온의 양이 거의 0에 가까워지면서 Cr^{6+} 이온이 모두 제거되는 것을 알 수 있었다. 다음으로, 분말 시편의 경우에는 B₂O₃의 함량이 0 몰%(실시예 1h)일 때 용액 내 잔존 Cr^{6+} 이온이 약 50 ppm 정도로 약 50%의 제거율을 보였고, B₂O₃의 함량이 20 몰%(실시예 1d) 이상이 되면 Cr^{6+} 이온이 모두 제거가 되는 것으로 나타났다.
- [0085] 상기 표 1에 나타난 실시예 1d 및 실시예 1h-1k의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편과 유리 분말은 B₂O₃를 SiO₂와 치환하였기 때문에 B₂O₃의 함량이 증가할수록 SiO₂의 함량은 감소한다. 유리에서 SiO₂는 유리 형성체로써 공유결합성이 매우 강하여 유리 구조를 단단하게 고정시키는 기동역할을 하므로 유리 조성중 SiO₂의 함량이 높을수록 유리의 화학적 내구성은 증가한다. 반면, B₂O₃는 SiO₂보다 약한 결합을 가지고 있기 때문에 B₂O₃의 함량이 증가하면 유리의 화학적 내구성은 약해지게 된다. 그러므로, B₂O₃의 함량이 증가하면 유리의 반응성이 증가하게 되어 유리로부터 Ba 이온이 용액 중으로 더 쉽게 공급이 되고, Cr^{6+} 이온의 제거량도 증가하게 된다.
- [0086] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 B₂O₃의 함량을 조절하여 크롬 이온과 반응하는 유리의 반응성을 조절할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.
- [0087] <실험예 6> 유리 표면적에 따른 크롬 이온 제거 평가
- [0088] 상기 실험예 5에서 도 8을 보면 같은 조성에서 유리 분말이 벌크 유리 시편보다 더 빠르게 더 많은 양의 Cr^{6+} 이온을 제거한 것을 알 수 있는데, 이것이 유리의 표면적에 따른 영향인 것인지 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.
- [0089] 구체적으로, 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편(표면적: 2.8 cm²) 1개, 2개, 3개, 4개 및 5개를 각각 100 ppm의 Cr^{6+} 이온 용액(pH 4.6, 28 ml)에 넣고, 30 °C에서 3시간 동안 정적반응시켰다. 상기에서 반응을 마친 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0090] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편의 표면적 변화에 따른 용액 중 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0091] 도 9에 나타난 바와 같이, 벌크 유리 시편의 개수가 늘어날수록, 즉 유리의 표면적이 증가할수록 용액 내 Cr^{6+}

이온의 양이 감소하였고, 표면적이 11.2 cm^2 (벌크 유리 시편 4개) 이상에서는 Cr^{6+} 이온 100 ppm이 거의 다 제거 되어 용액 중 Ba^{2+} 이온이 서서히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 반응 시편의 개수가 늘어날수록 유리의 면적이 증가되므로 유리로부터 더 많은 Ba^{2+} 이온을 용액으로 공급할 수 있고, 더 많은 BaCrO_4 결정을 형성할 수 있기 때문에 Cr^{6+} 이온의 제거량이 증가하게 된다.

[0092] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 유리의 표면적을 조절하여 크롬 이온과 반응하는 유리의 반응성을 조절할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

[0093] <실험예 7> 반응 용액의 pH에 따른 크롬 이온 제거 평가

[0094] 크롬 이온이 포함되어 있는 반응용액의 산성도에 따라서 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편이 크롬 이온을 제거하는 정도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0095] 구체적으로, 100 ppm의 Cr^{6+} 이온 용액(28 ml)의 pH를 1, 3, 5, 7 및 9로 변화시켜 반응용액을 준비하고, 상기에 서 준비한 반응용액 각각에 BaO 를 포함하는 실시예 1d의 조성으로 제조한 벌크 유리 시편을 넣고, 30°C 에서 12 시간 동안 정적반응시켰다. 상기에서 반응을 마친 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0096] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 벌크 유리 시편을 산성도가 다른 반응용액에 넣었을 경우 크롬 이온 제거 정도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0097] 도 10에 나타난 바와 같이, Cr^{6+} 이온 제거는 반응 용액의 pH가 3에서 5사이인 경우에 제거가 가장 잘 되었고, pH가 1로 너무 낮거나 9로 높은 영역에서는 크롬 이온 제거량이 50% 이하로 낮은 것을 알 수 있었다. 일반적으로 산성 영역에서는 용액 내 H^+ 이온과 유리구조 내 Na^+ 이온의 이온교환이 잘 이루어져서 유리가 열린 구조가 되므로, Ba^{2+} 이온이 용액 내로 더 쉽게 용출된다. 반대로 pH가 높은 경우에는 Ba^{2+} 이온이 용액으로 쉽게 공급이 되지 못하여 BaCrO_4 결정 형성이 어려워지므로, Cr^{6+} 이온의 제거량이 감소하게 된다. 그러나, pH가 1인 경우에는 생성된 BaCrO_4 결정이 다시 용해되어 Cr^{6+} 이온 제거가 잘 되지 않는 것으로 사료된다.

[0098] 이를 확인해 보기 위해서, BaCrO_4 결정을 가지고 pH에 따른 결정 용해 실험을 실시하였다. 구체적으로, 앞에서 진행한 실험들에서 벌크유리 표면에 생성된 BaCrO_4 결정을 긁어내어 따로 준비한 다음, pH를 1, 2, 5로 조절한 증류수 10 ml에 상기에서 모아둔 BaCrO_4 결정을 0.1g 씩 넣어 1분간 반응을 한 후 거름종이에 통과시키고 용액 내의 Cr^{6+} 이온과 Ba^{2+} 이온을 측정하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0099] 도 11은 pH가 다른 수용액으로 BaCrO_4 결정을 처리하였을 경우 용액 중에 존재하는 Ba^{2+} 및 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0100] 도 11에 나타난 바와 같이, pH가 1인 용액에서는 BaCrO_4 결정이 다 녹아서 용액 안에 Cr^{6+} 이온과 Ba^{2+} 이온의 농도가 높게 측정되었다. 그러나, pH가 2인 용액에서는 두 이온의 농도가 pH 1보다 감소하였고, pH 5에서는 Cr^{6+} 이온과 Ba^{2+} 이온 둘다 용액 내에 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 pH가 너무 낮은 경우에

는 BaCrO_4 결정이 형성되어도 용액 내로 다시 용해되어 Cr^{6+} 제거가 어렵고, pH가 3에서 5 사이 일 때 Cr^{6+} 이온 제거가 가장 잘 되는 것을 알 수 있었다.

[0101] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 반응용액의 산성도를 조절하여 크롬 이온과 반응하는 유리의 반응성을 조절할 수 있으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

[0102] <실험예 8> 크롬 이온 제거를 위한 붕규산염계 유리의 최적량 평가

[0103] Ba를 포함한 붕규산염계 유리를 이용하여 용액 중 Cr^{6+} 이온을 제거하고 나면 유리에서 용출된 Ba^{2+} 이온 중 Cr^{6+} 이온 제거에 쓰이지 않은 Ba^{2+} 이온들이 용액 중에 남아있게 된다. 이렇게 용액 내에 Ba^{2+} 이온이 잔류하게 되면 Ba^{2+} 이온도 독성을 가지고 있어서 또 다른 오염을 유발할 수 있다. 그러므로, Cr^{6+} 이온은 다 제거되고 용액에 남는 Ba^{2+} 이온의 양을 최소가 되게 하기 위한 유리 분말의 양을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0104] 구체적으로, BaO를 포함한 실시예 1d의 조성으로 제조한 유리 분말(평균입도 $80\ \mu\text{m}$) 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 g을 각각, 100 ppm의 Cr^{6+} 이온 용액(pH 4.7, 50 ml)에 넣고, 동적반응으로 30 °C에서 혼합기(Gyro-blender)로 1분간 반응시켰다.

[0105] 다음으로, 상기에서 반응을 마친 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0106] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 유리 분말의 양에 따른 반응용액 중 Cr^{6+} 및 Ba^{2+} 이온의 농도 변화를 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0107] 도 12에 나타난 바와 같이, 유리 분말을 0.6 g 사용한 이후로부터 Cr^{6+} 이온이 모두 제거됨을 알 수 있다. 또한, 0.4g 이후부터는 결정 형성 후 남은 Ba^{2+} 이온이 점점 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 100 ppm의 Cr^{6+} 이온이 포함된 용액 50 ml는 실시예 1d의 유리를 이용했을 때 0.5 g 정도면 Cr^{6+} 이온을 다 제거하고 잔존 Ba^{2+} 이온량은 최소로 할 수 있음을 알 수 있었다.

[0108] 또한, 상기의 실험결과를 토대로 실제 폐수를 가지고 실험해 보았다.

[0109] 구체적으로, 크롬 이온을 포함한 폐수는 크롬도금 업체(한빛테크)에서 발생하는 폐수로서, 반응 전 폐수의 초기 Cr^{6+} 이온 농도는 193ppm이었다. 이 폐수 50 ml에 상기 실시예 1d의 조성으로 제조한 유리 분말 1 g을 넣어 동적반응을 실시하였고, 반응을 마친 용액을 1/10로 희석한 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 용액 속에 잔존하는 Cr^{6+} 이온의 농도를 유도결합플라즈마(모델명: ICP-OES, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

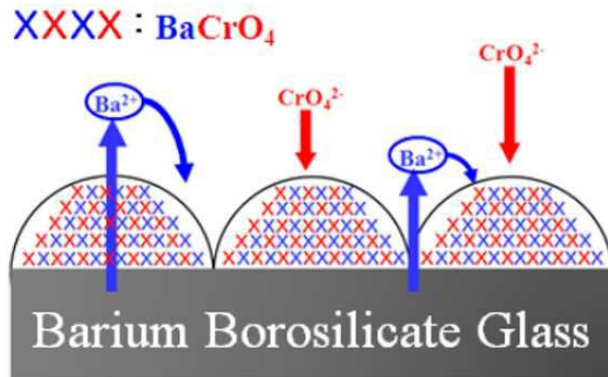
[0110] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 유리 분말을 실제 공업폐수에 적용한 후 폐수 중 잔존하는 크롬 이온을 유도결합플라즈마로 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0111] 도 13에 나타난 바와 같이, 1분 만에 폐수 중 97% 이상의 Cr^{6+} 이온이 제거되는 것을 확인할 수 있었다.

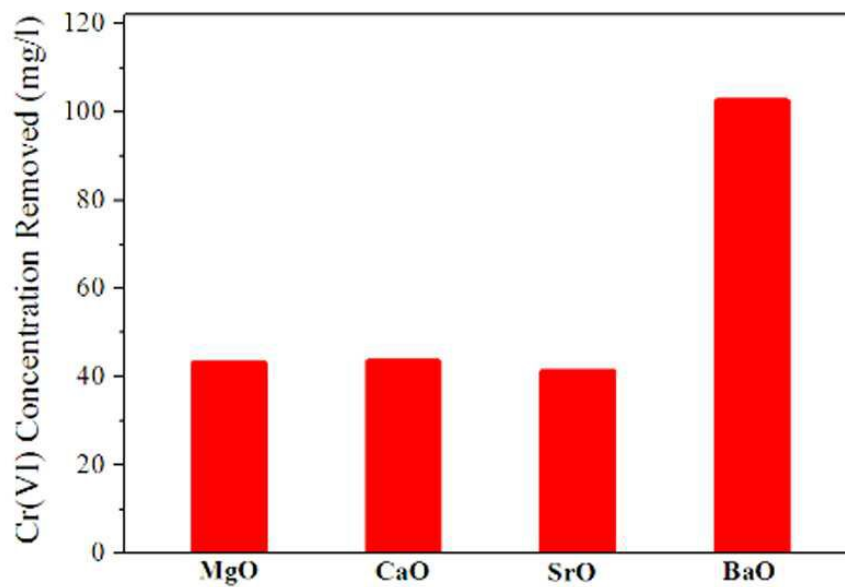
[0112] 따라서, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리조성물은 크롬 이온을 포함하는 실제 폐수에 적용할 경우 크롬 이온 제거율이 매우 높으므로, 크롬 이온을 포함하는 폐수의 처리에 유용할 수 있다.

도면

도면1

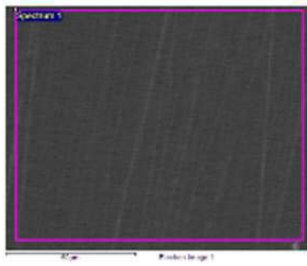


도면2

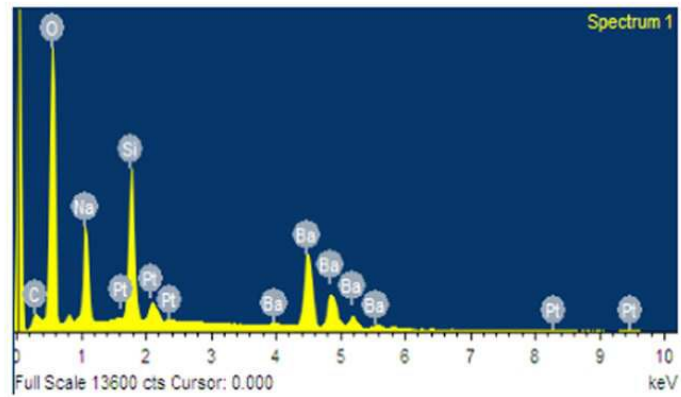


도면3

<주사전자현미경>

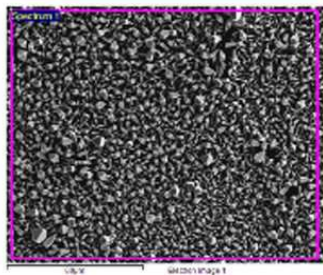


<EDS>

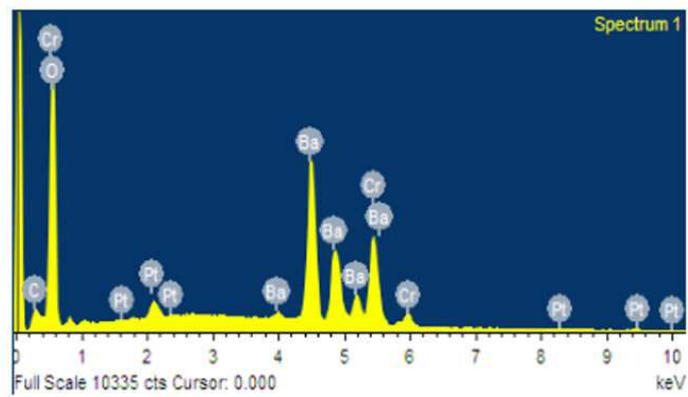


도면4

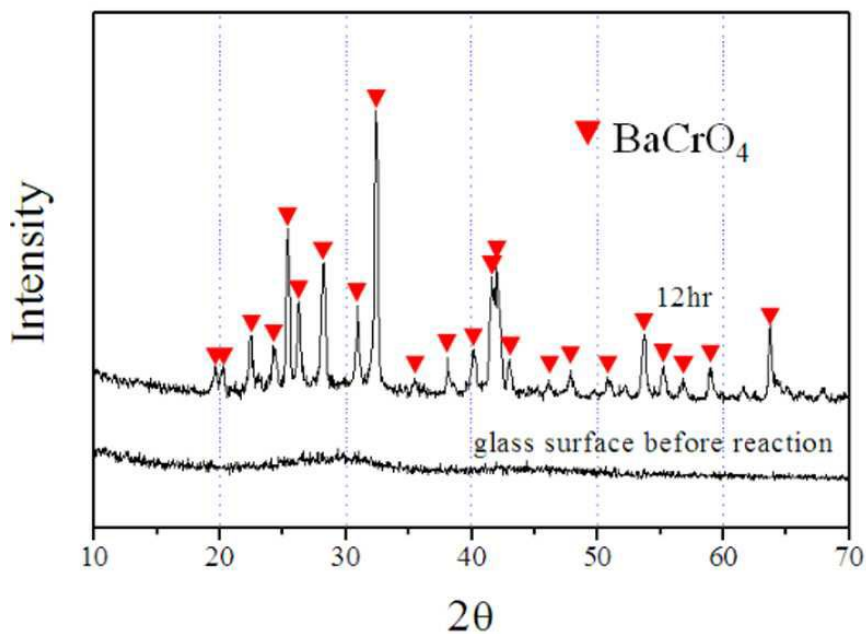
<주사전자현미경>



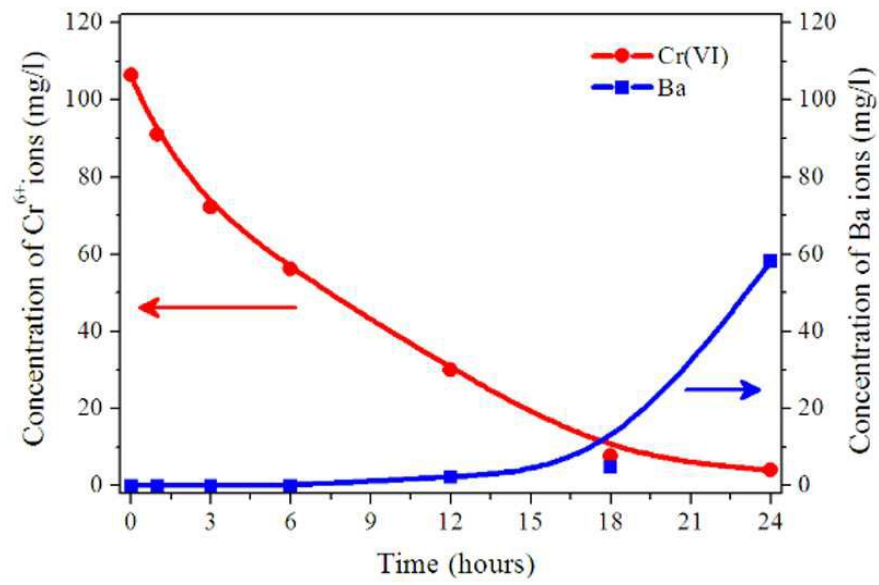
<EDS>



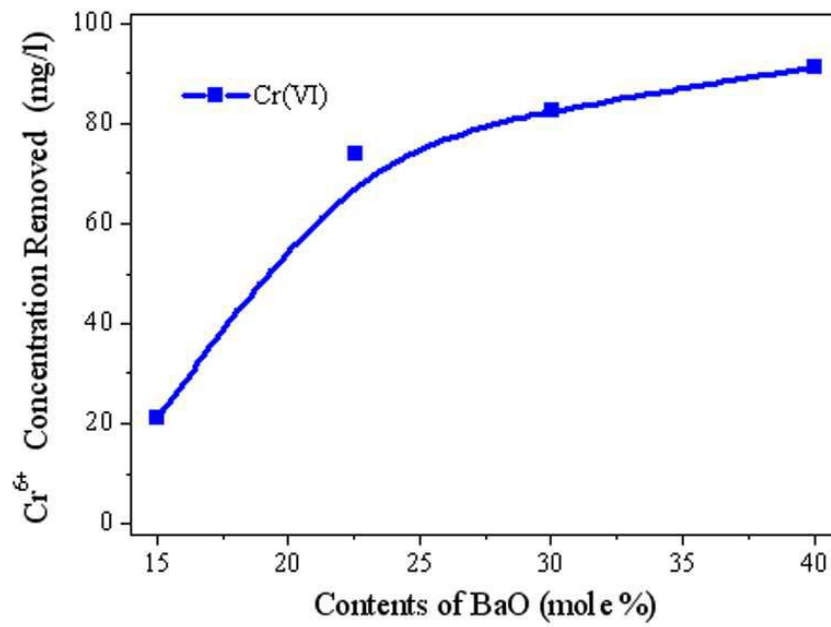
도면5



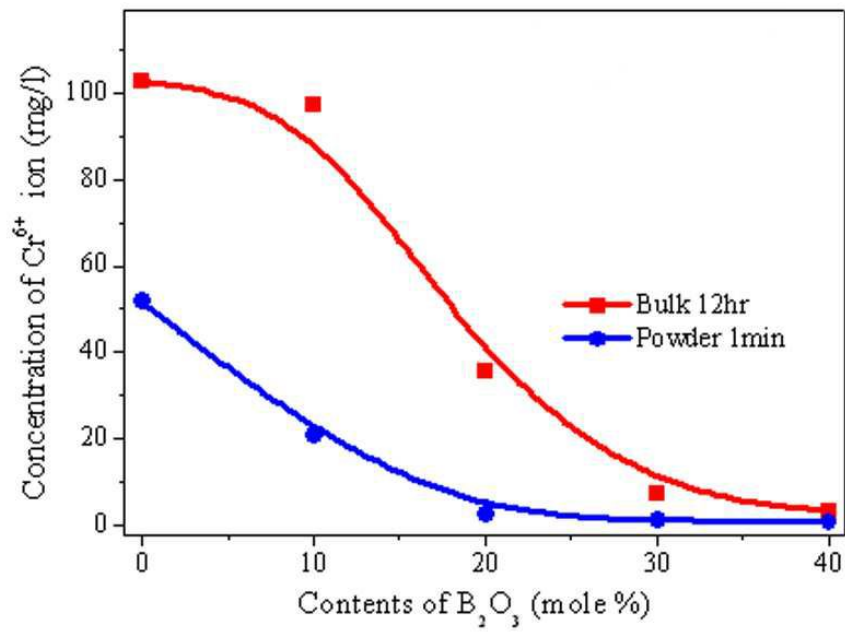
도면6



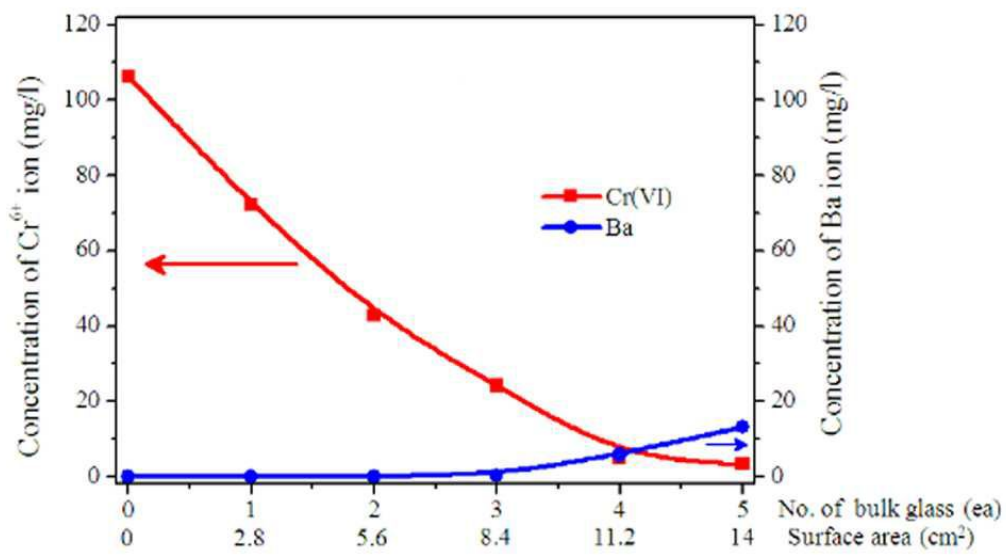
도면7



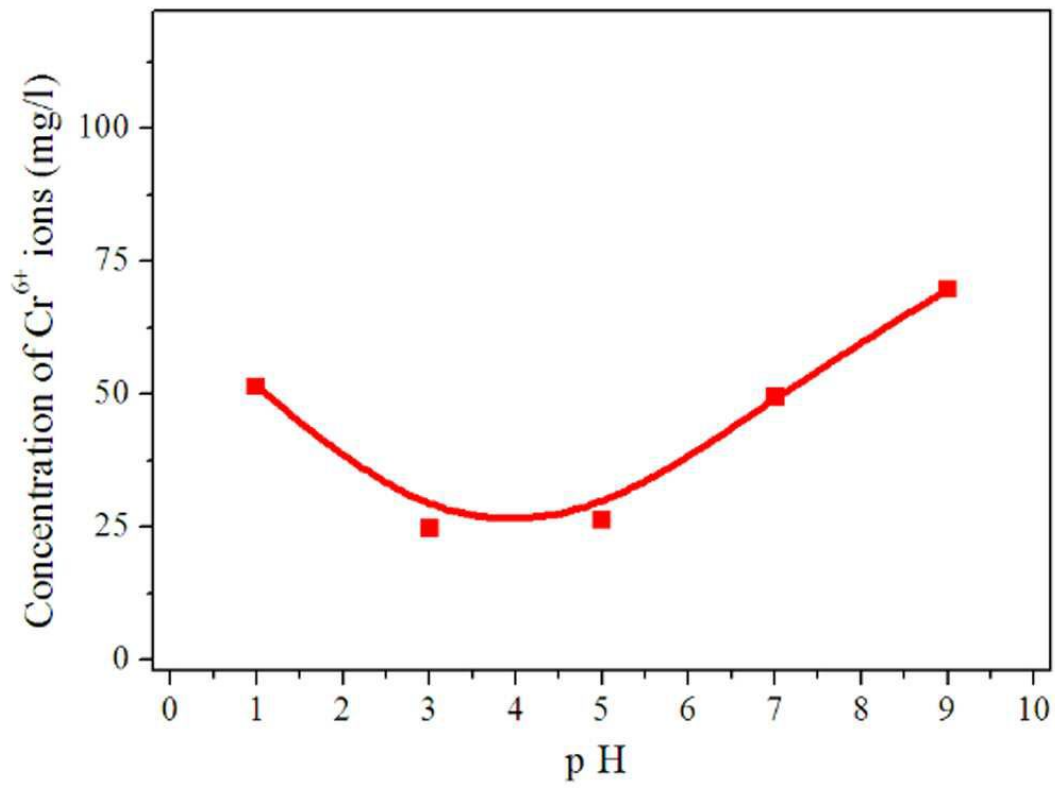
도면8



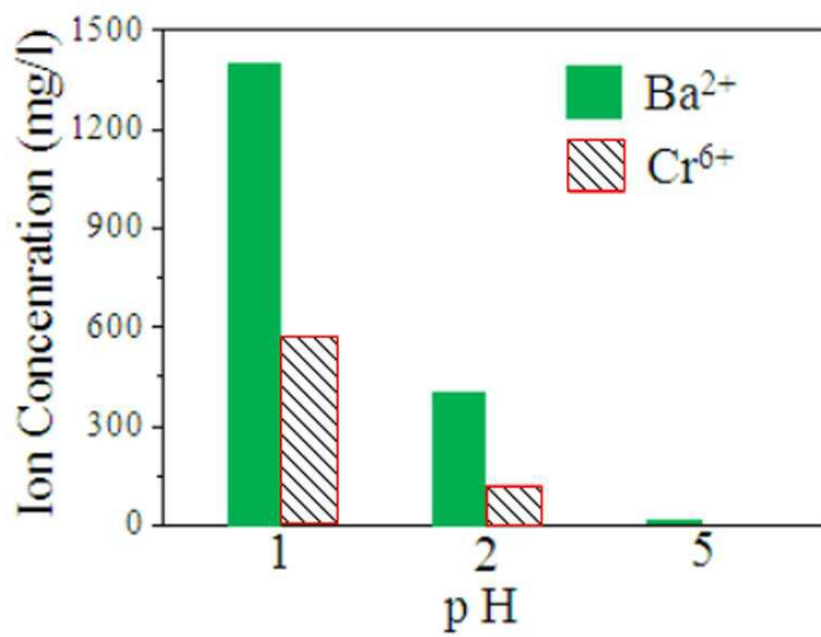
도면9



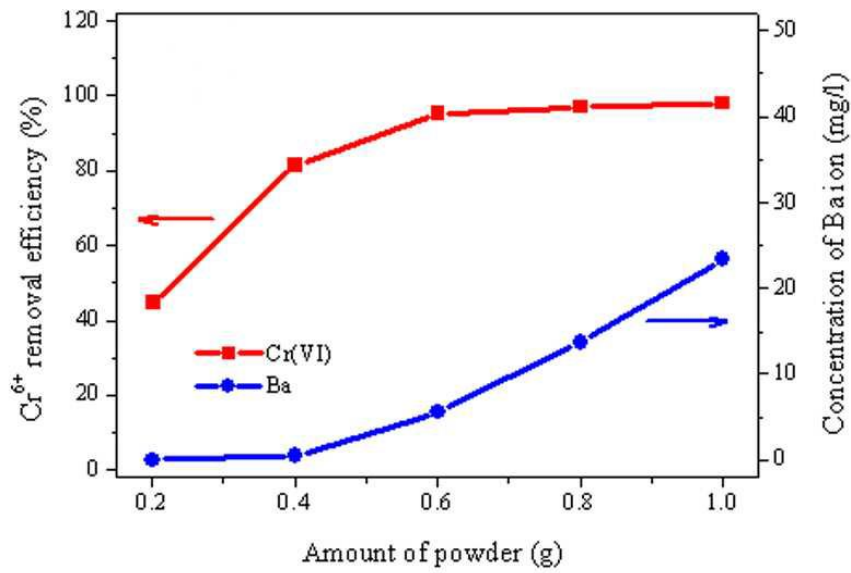
도면10



도면11



도면12



도면13

