



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월28일
 (11) 등록번호 10-1355173
 (24) 등록일자 2014년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *B03C 1/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0139120
 (22) 출원일자 2011년12월21일
 심사청구일자 2011년12월21일
 (65) 공개번호 10-2013-0071736
 (43) 공개일자 2013년07월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090055380 A*
 KR1020100131288 A
 US8361920 B2
 Inorganic Materials, Vol.43, No.6, pp.633-637
 (2007)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 송경선
 대전광역시 서구 둔산로 133 (둔산동, 현대아이
 텔 1107호)
 김원백
 대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 201호 (어은
 동, 한빛아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인태동

전체 청구항 수 : 총 3 항

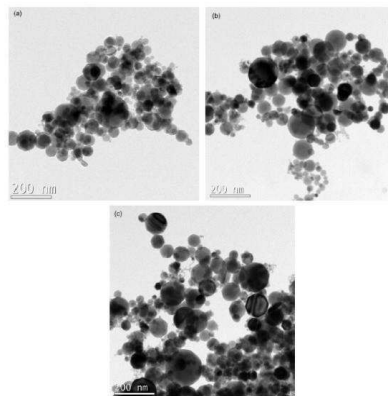
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **전기선평발법을 이용한 비소 제거용 나노입자 및 이를 이용한 비소의 제거방법**

(57) 요약

본 발명은 전기선평발법을 이용한 비소 제거용 나노입자 및 이를 이용한 비소의 제거방법에 관한 것으로, 본 발명에서 제조된 나노입자는 우수한 비소 제거 효율을 보이며, 특히나 강자성의 특성을 나타내어 비소 흡착 후, 자성을 이용하여 용이하게 분리가 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

서창열

대전광역시 유성구 배울2로 42, 대덕테크노밸리 신
동아아파트 503-1402 (관평동)

고경석

대전광역시 유성구 은구비남로 34 (노은동, 열매
마을8단지 814동 1404호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-009-01

부처명 지식경제부

연구사업명 기본사업

연구과제명 지구환경변화 대응 지하수 확보 통합솔루션 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

흡착제를 이용하여 비소를 제거함에 있어서,

비소를 흡착할 수 있는 흡착제로,

마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite) 및 영가철(Zero-valent iron, ZVI)을 함유하는 산화철 나노입자를 사용하며,

상기 산화철 나노입자는,

산소가 5 ~ 10부피% 혼합되어 있는 아르곤 혼합가스가 철선을 포함하고 있는 전기선폭발장치의 챔버 내로 공급되면서 폭발이 일어나며 제조되는 것을 특징으로 하는 비소 제거방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 비소의 제거방법은,

비소가 흡착된 산화철 나노입자를 자성을 이용하여 분리하는 것을 특징으로 하는 비소 제거방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 비소는,

폐수 또는 폐액 중 존재하는 것을 특징으로 하는 비소 제거방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비소의 제거방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전기선폭발법을 이용한 비소 제거용 나노입자 및 이를 이용한 비소의 제거방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 먹는 물에서 비소(Arsenic, As)는 독성과 높은 발생빈도로 인해 세계적인 걱정이 되고 있다. 세계보건기구(WHO)는 1993년에 먹는 물에서의 비소의 최대허용치(maximum contamination level, MCL)를 10 µg/L으로 낮출 것을 권장하였다.

- [0003] 물속에서 비소는 주로 3가 비소(arsenite, As(III))와 5가 비소(arsenate, As(V))로 존재하며, 이들 중은 서로 다른 해리 양상(dissociation patterns)을 보인다.
- [0004] As(V)는 중성의 pH (6-9)에서 음이온으로 존재하나, As(III)는 중성이다. 음이온의 As(V)는 비소처리과정에서 흡착(adsorption), 음이온 교환(anion exchange) 혹은 공침(co-precipitation) 과정을 통해 제거된다.
- [0005] 통상적인 비소 처리 방법은 3가의 비소를 5가의 비소로 산화시키는 전단계산화(pre-oxidation)를 거쳐, 5가의 비소를 침전이나 흡착으로 제거하는 것이다.
- [0006] 미국환경청(USEPA)는 소규모의 먹는 물 시스템에서 비소를 제거하는 방법으로, 활성 알루미늄(activated aluminum)이나 철을 기반으로 하는 흡착제의 사용을 제시하였다.
- [0007] 이들 흡착제들 중에서, 철 기반 흡착제는 두 가지 측면에서 환경적인 관심을 모으고 있다.
- [0008] 첫 번째는 산화철(iron-oxide) 중에는 3가 비소 (As(III))에 높은 흡착력을 보이는 것이 있어, 전단계 산화공정이 불필요할 수 있다는 것이다 [F. Rubel, Jr., Design manual - Removal of arsenic from drinking water by adsorptive media, EPA 600-R-03-019 (2003)].
- [0009] 두 번째는 산화철(iron-oxide) 중에는 마그네타이트(magnetite, Fe(II)Fe(III)2O₄)나 마그헤마이트(maghemite, γ-Fe(III)2O₃)와 같이 자성(magnetic property)을 가지고 있는 것이 있어, 비소 흡착 후에 비소를 함유한 흡착제를 자장을 걸어 분리(magnetic separation)할 수도 있다는 점이다 [J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin, The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 71-75].
- [0010] 특히, 나노사이즈의 자성 산화철(magnetic iron oxides)은 비소를 비롯하여 다른 독성 원소(toxic elements) 제거에 성공적으로 이용되고 있다. 그러나, 대부분의 화학합성방법에서는, 철산화물을 합성하는데 위험한 화학물질이나 용매가 이용되고 있다.
- [0011] 이에 대한 대안으로 볼 밀링(Ball milling)이 무용매 방법(solvent-free method)으로 제시되고 있으나, 나노사이즈의 철산화물을 합성하려면 계면활성제의 사용이 필요한 것으로 보고되어 있다 [K. Simeonidis, T. Gkinis, S. Tresintsi, C. Martinez-Boubeta, G. Vourlias, I. Tsiaoussis, G. Stavropoulos, M. Mitrakas, M. Angelakeris, Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents, Chemical Engineering Journal In Press, Corrected Proof (2011)].
- [0012] 한편, 전기선폭발법(Electrical wire explosion, EWE)은 폭발 챔버(explosion chamber) 내에서 순수한 금속선(metal wire)과 가스의 반응으로 비금속 나노입자(non-metal nanoparticles)를 합성하는데 이용되고 있다. 이 방법은 조제과정에서 위험한 화학물질(hazardous chemical)을 사용하지 않는다는 점에서 큰 장점을 지닌다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 대한민국특허공개번호 제10-2011-0047056호(2011. 05. 06)에는, 비소가 함유된 폐수를 철(total Fe)이 20~50 중량% 함유되어 있는 산화슬래그 분쇄물에 접촉시키는 것을 특징으로 하는 제철 슬래그를 이용한 비소제거방법이 기재되어 있는데, 비소를 안정적 및 효율적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 전기로 슬래그를 재활용할 수 있어, 환경 친화적이며, 경제적으로 비소를 제거할 수 있다.
- (특허문헌 0002) 또한, 본 발명자가 출원한 대한민국 특허출원 10-2006-0028473호에는 "전기선폭발법을 이용하여 나노분말을 제조하는 방법"이 기재되어 있다.
- (특허문헌 0003)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 전기선폭발법의 방법으로 나노입자를 조제하는 기술을 이용하여, 산소분압을 조절하여 생성된 산화철의 비소 흡착능력 혹은 자성의 조절가능성에 대해 살펴보고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite) 및 영가철(Zero-valent iron, ZVI)을 함유하는 산화철 나노입자를 제공한다. 이때, 상기 산화철 나노입자는 바람직하게 자성을 띠는 것이 좋다.

[0016] 한편, 본 발명은 철선을 포함하고 있는 전기선폭발장치를 이용하여 산화철 나노입자를 제조함에 있어서, 상기 전기선폭발장치는 산소를 포함하는 아르곤 혼합가스가 전기선폭발장치의 챔버 내로 공급되면서 폭발이 일어나며, 생성된 산화철 나노입자는 마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite) 및 영가철(Zero-valent iron, ZVI)을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화철 나노입자의 제조방법을 제공한다. 이때, 상기 챔버 내로 공급되는 아르곤 혼합가스는, 바람직하게 산소가 5~10부피% 혼합되어 있는 아르곤 혼합가스인 것이 좋다.

[0017] 본 발명은 전기선폭발법에 의해 산화철 나노입자를 제조하는데, 전기선폭발법은 전기선폭발장치를 이용하여 수행된다. 전기선폭발장치는 금속선이 들어갈 수 있는 챔버와 외부에서 폭발 유발 가스가 주입될 수 있는 주입관 및 전기 폭발을 일으키는 폭발장치를 포함하여 구성된다. 철선재를 챔버 내에 위치한 두 개의 전극사이에 물러를 통해 주입시킨 후, 챔버 내의 공기를 뽑아 진공상태로 한 후, 아르곤 혼합가스로 가압한다. 이후 고압 및 강력한 충격전류를 순간적으로 가하면 철선재는 저항 발열에 의해 용융, 방전, 기화 등의 과정을 통해 나노분말화가 일어난다. 전기폭발이 완료되어 생성된 분말은 분말 포집부를 통해 부착된 유리병에 수집된다. 전기선폭발법 장치의 구성 및 작동방법은 당업계에 널리 알려져 있기 때문에, 상기에서 설명한 이외의 사항에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0018] 한편, 본 발명은 흡착제를 이용하여 비소를 제거함에 있어서, 비소를 흡착할 수 있는 흡착제로, 마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite) 및 영가철(Zero-valent iron, ZVI)을 함유하는 산화철 나노입자를 사용하는 것을 특징으로 하는 비소 제거방법을 제공한다. 이때, 상기 비소의 제거방법은 바람직하게 비소가 흡착된 산화철 나노입자를 자성을 이용하여 분리하는 것이 좋다.

[0019] 본 발명은 흡착제를 사용하여 비소를 제거하는데, 비소로 오염된 폐수 등에 흡착제로 본 발명의 산화철 나노입자를 첨가하여 비소를 흡착시킨 후, 이를 폐수로부터 분리시켜 비소를 제거하게 된다. 흡착제를 이용한 비소의 구체적인 제거 방법은 당업계에 널리 알려져 있기 때문에 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0020] 한편, 상기 본 발명의 비소 제거방법에 있어, 상기 비소는 일 예로, 폐수 또는 폐액 중 존재하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에서는 본 발명에서 제조한 산화철 나노입자를 이용하여 물속 내 0.1~100 mg/L의 As(III) 제거반응에 대해 살펴보았다.

[0022] 산화철 입자는 Ar-5부피%O₂, Ar-10부피%O₂, Ar-30부피%O₂ 가스 조건에서 철선(Fe-wire)의 전기폭발로 합성하였다. Ar-O₂ 혼합 가스 조건에서 철선의 전기폭발은 챔버의 산소압력에 따라 우스타이트(wustite)에서 헤마타이트(hematite)까지 다양한 상을 가진 산화철을 생성시켰다.

[0023] 산소 압력이 낮을 경우는 (Ar-5부피%O₂) 44 wt.%의 영가철이 소량의 우스타이트와 함께 합성되었다. 산소 분압이 높아짐에 따라 (Ar-10부피%O₂) 영가철은 29 wt.%로 감소하였고, 소량의 헤마타이트가 생성되었다. 가장 높은 산소 압력에서는 (Ar-30부피%O₂) 영가철은 생성되지 않았고, 상대적으로 헤마타이트의 양이 증가하였다.

[0024] 본 발명의 산화철 나노입자를 이용할 경우, 랑그뮤어(Langmuir) 등온식으로 계산된 As(III)의 최대흡착량은 Ar-5부피%O₂, Ar-10부피%O₂, Ar-30부피%O₂ 조건에서 각각 19.7, 9.46, 3.55 mg/g이었다. As(III) 제거 능력과 포화 자화는 포함된 영가철의 함량에 비례하였다.

[0025] 즉, 본 발명의 결과로부터 가스 분압을 조절한 전기선폭발법이 As(III)를 제거할 수 있는 나노사이즈의 흡착제를 생성하는 것으로 확인할 수 있었다.

[0026] 결국, 본 발명은 철선재의 전기선폭발을 시행할 때, 산소 분압을 조절함으로써 나노분말 흡착제의 비소흡착 능력을 조절할 수 있는 것을 확인한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 전기선폭발법에 의해 제조된 산화철 나노입자의 FE-TEM 사진이다. (a) Ar-5부피%O₂ (5부피%의 산소가 혼합된 아르곤 가스), (b) Ar-10부피%O₂ (10부피%의 산소가 혼합된 아르곤 가스) 및 (c) Ar-30부피%O₂ (30부피%의 산소가 혼합된 아르곤 가스).

도 2는 전기선폭발법에 의해 제조된 산화철 나노입자의 X-ray 회절 패턴이다. (a) Ar-5부피%O₂, (b) Ar-10부피%O₂, and (c) Ar-30부피%O₂.

도 3은 Ar-10부피% O₂ 조건에서 얻어진 시료에 대한 (511)과 (440) 피크의 스텝 스캔(step scan)을 보여주고 있다.

도 4는 표준시료의 조성과 I_{Fe} 사이의 관계를 보여주는 검정곡선(calibration curve)이다.

도 5는 산화철 나노입자에 대한 6K에서 측정된 자성 이력현상 (magnetization hysteresis loops)을 나타낸다.

도 6은 랑그무이어와 프룬드리쉬 흡착등온모델의 일치식이다.

도 7은 영가철의 양과 흡착량 간의 산술적인 관계를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 내용을 하기 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니고, 그와 등가의 기술적 사상의 변형까지를 포함한다.

[실시예 1: 전기선폭발법(EWE)에 의한 자성 철산화물 나노입자의 제조 및 특성 분석]

(1) 자성 철산화물 나노입자의 제조

[0031] 폭발실험은 순수한 아르곤(Ar) 가스로 채워진 30 L 챔버(chamber)에서 0.3 mm 지름의 철선(iron wire)를 이용하여 행해졌다. 폭발은 Ar-5부피% O₂, Ar-10부피% O₂, Ar-30부피% O₂의 혼합 가스를 이용하여 조절하였다.

[0032] 폭발 서킷(exploding circuit)의 커패시턴스(capacitance)는 3.5 μF였고, 20 mm 길이의 선에 적용된 전압(voltage)은 11.4 kV이었다. 각 조건마다 600번의 폭발이 이루어졌다. 폭발 후에, 과우더는 미폭발된 부분을 제거하기 위해서 125 μm 망으로 걸렸다.

[0033] 얻어진 나노입자는 FE-TEM(Field-Emission Transmission Electron Microscope, modelJEM-2010F, JEOL Ltd.), X-ray Diffraction (XRD,D/MAX 2200, Rigaku Corp.)로 분석하였다.

[0034] 비표면적(specific surface area)은 77K에서 'Micrometrics Tristar 3000 BET surface area analyzer'로 분석하였고, 자성은 'superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (MPMS-5, Quantum Design)'를 이용해서 6K에서 측정하였다.

(2) 폭발 생성물의 확인(Characterization)

[0036] EWE 방법으로 합성된 산화철 나노입자는 대부분 팔각형이거나 끝이 잘린 팔각형(truncated octahedral) 모양을 하고 있었다. 사이즈는 10~200 nm 범위로 존재하며, 평균 입자 크기는 48 nm이었다 (도 1). Ar-5부피% O₂, Ar-10부피% O₂, Ar-30부피% O₂ 조건에서 생성된 입자의 크기는 각각 9.7, 10.7, 14.6 m²/g였다. 이 결과는 산소 압력이 높을수록 더 작은 입자가 생성됨을 의미한다. 하지만, FE-TEM 이미지에서는 입자 크기의 차이를 구분할 수 없었는데, 이는 입자 크기 분포가 넓게 존재하는데다 10 nm 이하의 작은 입자는 구분하기 어렵기 때문이다.

[0037] 산화철은 FeO(wustite), Fe₃O₄(magnetite), γ-Fe₂O₃(maghemite), α-Fe₂O₃(hematite)의 상(phases)으로 구성되었다. 그러나, Fe₃O₄(magnetite)와 γ-Fe₂O₃(maghemite)의 격자상수(lattice parameter)가 거의 일치하기 때문에, 상을 확인하기 위해서 통상적으로 사용되는 X-선 회절 기술(X-ray diffraction technique)의 단순한 적용에는 어려움이 있었다.

[0038] 도 2(a), (b), (c)는 Ar-5부피% O₂, Ar-10부피% O₂, Ar-30부피% O₂ 조건에서 EWE 방법으로 생성된 철산화물 나노입자의 X-선 회절 패턴(X-ray diffraction patterns)이다. 주요 상은 ○로 표시하였고, 이는 마그네타이트(magnetite)나 마그헤마이트(maghemite)로 해석될 수 있었다.

[0039] 표 1은 EWE 반응으로 생성된 산화철 나노입자, 마그네타이트, 마그헤마이트의 격자상수를 표준 JCPDS 패턴으로 보여주고 있다.

[0040] [표 1]

저조조건	격자상수(Å)
5% O ₂	8.3792 ± 0.0057
10% O ₂	8.3763 ± 0.0036
30% O ₂	8.3788 ± 0.0086
Magnetite (JCPDS 19-629)	8.3960
Maghemite (JCPDS 39-1346)	8.3515

[0041] (여기서, %는 부피%)

[0042] 여기서 보듯이, 철산화 나노입자의 격자상수는 마그네타이트(8.3960Å)와 마그헤마이트(8.3515Å)의 중간에 위치하고 있다. 그러므로 우리는 그것들을 두 가지 상들 중 어느 하나로만 명명할 수가 없었다.

[0043] 이 두 개의 상을 구분하는 다른 방법은 마그헤마이트는 20° 와 30° 사이에 (210)와 (211)의 피크의 존재를 기준으로 구분하는 방법이 있다. 하지만, 마그헤마이트가 완전 결정의 하나의 상으로 존재하지 않는 이상, 이들 피크는 감도가 약해서 이런 방법을 이용하는 것은 적합하지 않다. 특히, 나노입자의 경우, 입자 크기로부터 생기는 피크의 퍼짐(peak broadening) 때문에 이와 같은 적용이 더욱 곤란하다.

[0044] 따라서, EWE로 생성된 산화철 나노입자가 마그네타이트와 마그헤마이트의 혼합으로 이루어진 것으로 추론할 수 있었다.

[0045] **(3) 마그네타이트-마그헤마이트 혼합상의 확인**

[0046] 만약 상이 두 개의 상으로 이루어진 것이라면, 높은 각에 나타나는 피크의 스텝-스캔(step-scan)을 이용한다면 분리가 될 것이다.

[0047] 도 3은 Ar-10부피% O₂ 조건에서 얻어진 시료에 대한 (511)과 (440) 피크의 스텝-스캔을 보여주고 있다. 도 3에서 보듯이, (511)와 (440) 피크(○)는 마그네타이트와 마그헤마이트에 해당되는 두 개의 선(doublets)으로 분명히 나누어지고 있다. 이 현상은 Kα2 선을 제거한 결과(●)에서 더욱 분명하게 보여지고 있다. 그러므로 해당 상은 마그네타이트와 마그헤마이트로 이루어졌다고 결론 내릴 수 있었다. 다만, 높은 각도 피크에서 관찰되는 실험적 오차를 배제할 수는 없었다.

[0048] 한편, 하나의 상으로 구성되어 상업적으로 판매되는 마그네타이트와 마그헤마이트 파우더에 적용시켜 보았는데, 이 경우에는 두 개의 선이 관찰되지 않았다. 이 결과로, 낮은 각도에서 분해되는 피크를 마그네타이트로, 조금 더 높은 쪽에서 분해되는 피크를 마그헤마이트로 구분할 수 있었다.

[0049] 결론적으로, EWE 방법으로 합성된 산화철 나노입자는 마그네타이트-마그헤마이트 혼합으로 이루어졌다. 이때,

소량의 FeO(wustite)와 열역학적으로 α-Fe₂O₃(hematite)가 Ar-5부피%O₂와 Ar-30부피% O₂에서 각각 관찰되었다.

[0050] (4) 영가철(ZVI, zero valent iron) 정량

[0051] 마그네타이트-마그헤마이트 혼합을 제외하고, 가장 눈에 띄는 상은 주요 피크가 44.67° (110)에 위치하는 영가철이다. 이 피크는 도 2에서 보듯이 산소 압력이 증가할수록 줄어드는 경향을 보인다. 즉, Ar-5부피%O₂의 도 2(a)에서는 확연하게 보이나 Ar-30부피%O₂의 도 2(c)에서는 거의 없어진다. 우리는 후에 이 영가철의 존재가 포화자성(saturation magnetization)과 비소제거 효율(As removal efficiency)에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로, 영가철을 포함하는 표준물질의 피크세기를 이용하여 생성된 영가철 함량을 계산하고자 했다.

[0052] 표준물질은 영가철이 존재하지 않는 Ar-30부피%O₂ 조건에서 생성된 EWE 나노입자에 무게비율로 20%, 40%, 60% 및 80% ZVI가 존재하게 혼합하여 만들었다. 상기에서 언급한 바와 같이, 본 실시예 따라 생성된 주된 상은 마그네타이트와 마그헤마이트의 혼합이다. 만약 각각의 시료에서 마그네타이트와 마그헤마이트의 양을 알 수 있다면, 하나의 상으로만 이루어진 마그네타이트와 마그헤마이트를 이용하여 표준물질을 만들 수 있었을 것이다. 그러나, 그 상대적인 비를 모르는 상태이기 때문에, 영가철을 포함하지 않은 Ar-30부피%O₂ 조건에서 생성된 EWE 나노입자를 표준물질 제조에 이용했다.

[0053] 각 시료에서 가장 크게 나타나는 피크 6에 대한 영가철 (110) 피크의 적분된 세기를 백분율로 계산하고, 다음의 수학적 식 1과 같이 비교하였다.

[0054] [수학적 식 1]

[0055]
$$I_{Fe} (\%) = 100 \times (I_{Fe} / I_{total})$$

[0056] 여기서, I_{Fe}는 영가철(110) 피크의 세기이며, I_{total}은 6번째 피크 세기를 나타낸다.

[0057]

[0058] 도 4는 표준시료의 조성과 I_{Fe} 사이의 관계를 보여주는 검정곡선(calibration curve)이다. 이 관계는 Ar-30부피%O₂ 조건에서 만들어지는 소량의 헤마타이트(hematite)를 무시하고, 두 개의 상 (magnetite-maghemite mixture + ZVI)으로만 이루어졌다고 가정하였다. 이 방법이 개략적인 접근법이지만, 영가철 함량을 정량에 좋은 정보를 줄 수 있을 것이다. 이렇게 얻은 검정곡선으로부터, Ar-5부피%O₂와 Ar-10부피%O₂에 포함된 영가철은 44wt%와 29wt%로 측정되었다.

[0059] (5) EWE로 합성된 나노입자의 자성

[0060] 비소처리 후, 비소를 포함한 흡착제를 자성으로 제거할 수 있기 때문에, 산화철 나노입자의 자성은 환경처리에 서 가장 중요한 요소 중에 하나로 여겨진다.

[0061] 산화철 나노입자에 대한 6K에서 측정한 자성 이력현상 (magnetization hysteresis loops)을 도 5에 나타내었다. 포화 자화는 1 Tesla 근처 값에서 취해졌으며, Ar-5부피%O₂, Ar-10부피%O₂, Ar-30부피%O₂ 조건에서 합성된 산화철 나노입자에 대해 101.2, 88.9, 70.4 emu/g 값을 보였다. 영가철, 마그네타이트, 마그헤마이트에 대한 이론적인 포화 자화는 222, 96.4, 87.3 emu/g 값이다. Ar-5부피%O₂ 조건에서 합성된 산화철이 가장 큰 포화자화 값을 나타내는 것은 가장 많은 영가철을 포함하고 있기 때문으로 여겨진다.

[0062] 전기선폭발법으로 얻어진 산화철 나노입자의 포화 자화는 이론값보다 낮은 값을 나타내었다. 측정된 포화 자화 값을 각각의 이론값과 포함된 영가철의 양을 이용해 추정하였다. 표 2에 이 추정 값을 나타내었다. 마그네타이트-마그헤마이트 혼합에 대한 상대적인 양을 모르기 때문에, 평균값이 이용되었다.

[0063] [표 2]

샘플	ZVI (%)	측정값 (em u/g)	이론값 (em u/g)	% 이론값에 대한 측정값의 비율
5% O ₂	44	101.2	149	67.9
10% O ₂	29	88.9	130	68.6
30% O ₂	0	70.4	92	76.6

[0064]

(여기서, %는 부피%임)

[0065]

측정값은 이론값보다 30% 정도 낮은 값을 보여주고 있으며, 나노입자의 포화자화는 이론값보다 낮은 값을 취하는 경향과 일치하였다.

[0066]

[실험예 1: 비소 측정 효율의 확인]

[0067]

(1) 실험방법

[0068]

본 실험에서 사용한 모든 시약은 ACS 등급으로 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. As(III) 흡착을 위한 실험은 일정 이온 세기(constant ionic strength)를 10mM NaCl을 이용해 유지하였으며, 세 번씩 반복하여 행하였다. 시료는 25.0±0.2°C에서 24시간 150 rpm에서 진탕하였으며, pH는 7.0±0.2로 유지하였다. 용해된 비소(dissolved As)는 0.2 μm 멤브레인 필터(cellulose acetate, Sartorius)로 거르고 질산처리 후 ICP-OES (Optima 5300dV, Perkin-Elmer)로 분석하였다.

[0069]

본 발명 철산화물 나노입자의 첨가량은 0.1~1 g/L로 변화시키고, As(III) 농도는 1~7 mg/L 범위에서 1 mg/L 간격으로 하였다. 흡착평형은 24시간 이내에 이루어졌다. As에 대한 분석검출한계(analytical detection limit)는 0.01 mg/L이었고, 불확실도(uncertainty)는 반복실험 결과를 포함하여 15% 이내였다.

[0070]

산화철 나노입자에 대한 As(III) 제거 효율은 랑그무이어(Langmuir) 및 프룬드리쉬(Freundlich) 흡착등온선(sorption isotherm) 모델로 관찰되었다.

[0071]

랑그무이어 모델은 균질의 단분자막 흡착(homogeneous monolayer sorption)에 적용되며, 흡착제(adsorbent)가 독립적이고(independent), 균일한(equivalent) 흡착 위치를 가질 때 적용된다. 반면에 프룬드리쉬 모델은 불균일적이고, 비이상적인 다분자막의 흡착(heterogeneous non-ideal multilayer sorption)에 적용되는 모델식이다.

[0072]

랑그무이어 및 프룬드리쉬 등온선의 일차 모델식을 다음의 수학적 2와 3에 각각 나타내었다.

[0073]

[수학적 2]

[0074]

$$C_e/q_e = 1/(bq_{max}) + C_e/q_{max}$$

[0075]

[수학적 3]

[0076]

$$\ln q_e = \ln K + 1/n(\ln C_e)$$

[0077]

여기서 q_e 와 C_e 는 평형상태에서 용액과 단위흡착제에 있는 As(III)의 농도이며, K는 흡착능력과 관계된 프룬드리쉬 상수, q_{max} 는 최대흡착량, b와 n은 흡착 에너지와 세기를 나타내는 상수이다.

[0078] 랑그무이어와 프룬드리쉬 흡착등온모델의 일차식을 도 6에 나타내었다. 랑그무이어 ($R^2 > 0.97$)와 프룬드리쉬 ($R^2 > 0.95$) 모델 모두 실험값과 잘 일치되었다. 이 결과는 As(III) 흡착이 단분자막 혹은 다분자막으로 진행되었을 가능성이 있다는 것을 의미한다.

[0079] 도 6(a)에서 기울기의 역수는 랑그무이어 직선 식에서 최대흡착량 (maximum sorption capacity)을 의미하는데, 이는 산소의 압력이 증가할수록 감소하고 있다. 이와 같은 경향은 프룬드리쉬 직선식에서도 보여지고 있는데, 흡착 역량(sorption capacity)을 나타내는 절편인 $\ln K$ 가 산소 분압이 증가함에 따라 감소하고 있다 (도 6(b)).

[0080] 랑그무이어와 프룬드리쉬 식에 관계된 파라미터와 상관계수(R^2)를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

저조조건	Langmuir 상수			Freundlich		
	q_{max}	b	R^2	K	n	R^2
5% O ₂	19.7	0.86	0.971	9.08	2.75	0.987
10% O ₂	9.46	1.34	0.975	5.14	3.11	0.959
30% O ₂	3.55	1.75	0.976	2.04	2.90	0.985

[0082]

(여기서, %는 부피%임)

[0083] 랑그무이어 식으로 계산된 As(III) 최대흡착량(q_{max} , mg/g)은 Ar-5부피%O₂, Ar-10부피%O₂, Ar-30부피%O₂ 조건에서 합성된 산화철 나노입자에 대해 19.7, 9.46, 3.55 mg/g였다.

[0084] 이 결과는 영가철의 함량이 높을수록 As(III) 제거 효율이 높음을 보여주고 있다. 영가철의 양과 흡착량 간의 산술적인 관계를 도 7에 도시하였다. 도 7에서 보듯이 직선의 관계를 보여주고 있다. 만약 이 선을 외삽한다면, 영가철만 포함된 흡착제라면 37 mg/g의 최대흡착량을 보일 것으로 예상된다.

[0085] 나노사이즈의 영가철이 As(III) 제거에 유용한 물질이라고 일반적으로 잘 알려져 있으나, 흡착량과 관계된 발표된 데이터는 몇 개 안되며, 높은 차이를 보이고 있다 (표 4).

[표 4]

흡착제	크기	비표면적(m ² /g)	소스 (Source)	흡착등온 모델	최대흡착량(mg/m ²)	최대흡착량(mg/g)	참고문헌
ZVI	mm-sized chip	2.53	Commercial	Langmuir	0.70	1.77	Su and Puls (2001)
ZVI	2-0.25 mm	1.8	Commercial	Langmuir	1.07	1.92	Sasaki et al. (2009)
Nanoscale ZVI	10-100nm	24.4	Synthesized	Freundlich	0.14	3.50	Kanel et al. (2005)
Nanoscale ZVI	<90 nm	-	Synthesized	Langmuir	-	102	Tanboonchuy et al. (2011)
Ar-5%O ₂	10-40nm	9.70	Synthesized	Langmuir	2.30	19.7	본 발명
Ar-10%O ₂	<100nm	10.7	Synthesized	Langmuir	0.88	9.46	본 발명
Ar-30%O ₂	<100nm	14.6	Synthesized	Langmuir	0.24	3.55	본 발명

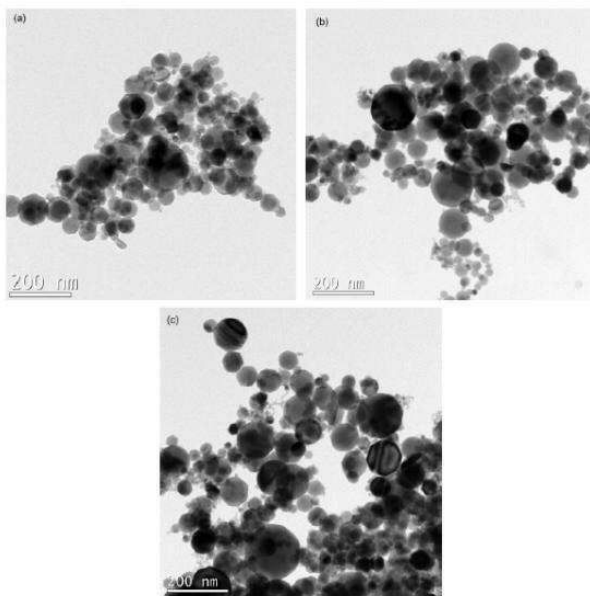
[0087]

(여기서, %는 부피%임)

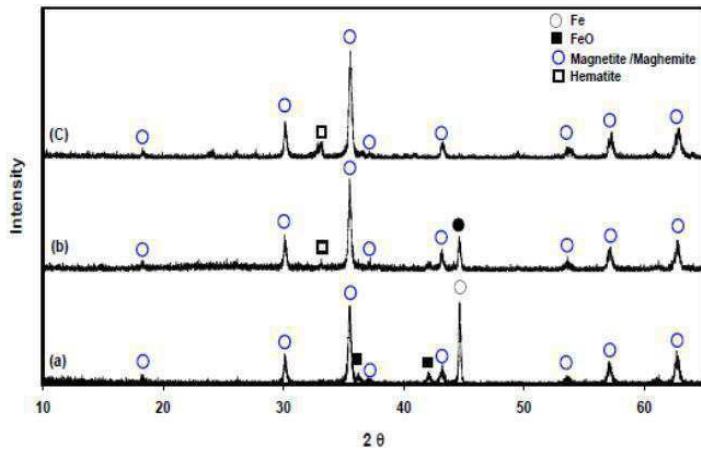
- [0088] 본 발명에서 이용된 EWE 나노과우더는 영가철을 포함한 혼합상으로 이루어져 있으며, As(III)에 대한 높은 처리 능력을 보이고 있다. 먹는물 수처리 과정에서는, 1 mg/L를 최대 오염농도로 여기고 있으며, 흡착제는 안전 요소 (safety factor)를 곱해서 첨가되고 있다.
- [0089] 이 점을 고려한다면, 본 발명에서 합성된 나노입자들은 As(III)를 As(V)로 산화시키는 전단계의 산화(pre-oxidation)과정 없이 먹는 물을 포함하여, As가 상당히 오염된 지하수의 정화과정에 이용될 수 있을 것이다.
- [0090] EWE 과정은 화학 합성 방법에 비해 많은 장점이 있다. EWE 과정에서는 흡착제 합성을 위한 위험한 화학물이 이용되지 않는다. 그렇기 때문에 부산물이나 사용된 용매를 처리할 필요가 없다. 더구나, 주된 상(major phase)이 마그네타이트와 마그헤마이트의 혼합으로 이루어졌기 때문에, As(III) 제거 후, 비소 흡착 입자를 자성으로 분리할 수도 있다. 만약, 주성분이 반강자성의(antiferromagnetic) 우스타이트(wustite)나 헤마타이트(hematite)로 이루어졌다면, 자성분리는 불가능하였을 것이다.
- [0091] 결국, 본 발명은 전기선 폭발이 이루어지는 챔버 내의 산소 분압을 인위적으로 조절이 가능하므로, 그 결과로 산화철의 주요 상(major phase)이 변화되어 비소 흡착을 위해 제조되는 흡착제의 능력과 자성세기를 원하는 범위로 조절할 수 있는 것이다.

도면

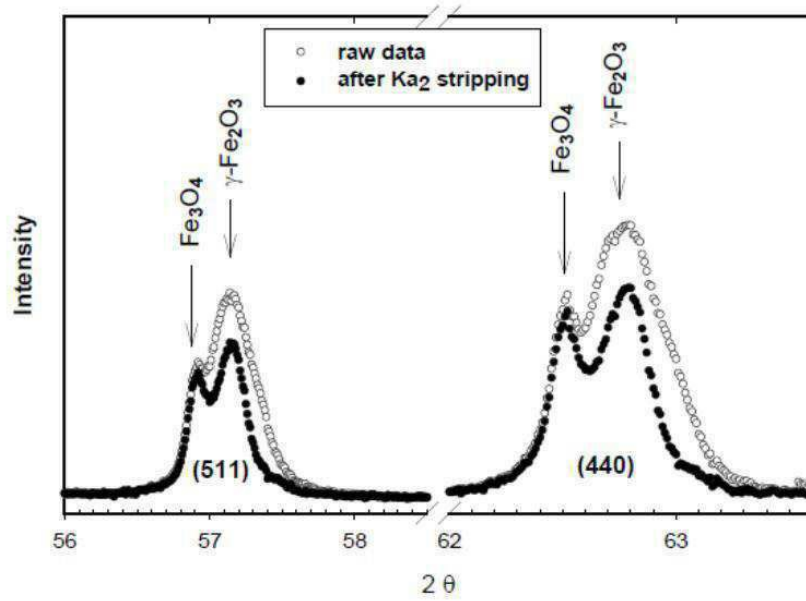
도면1



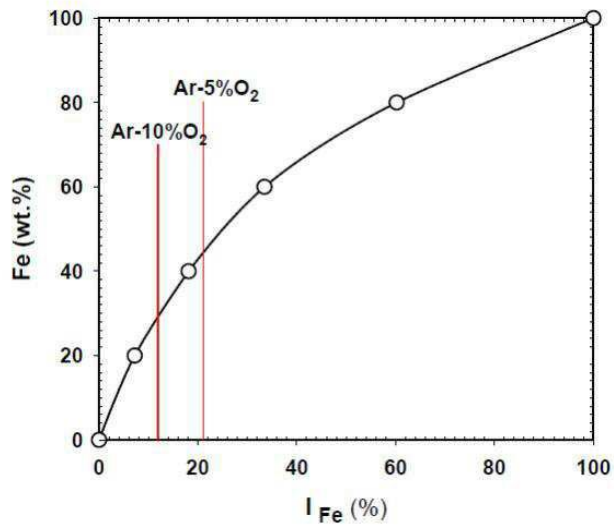
도면2



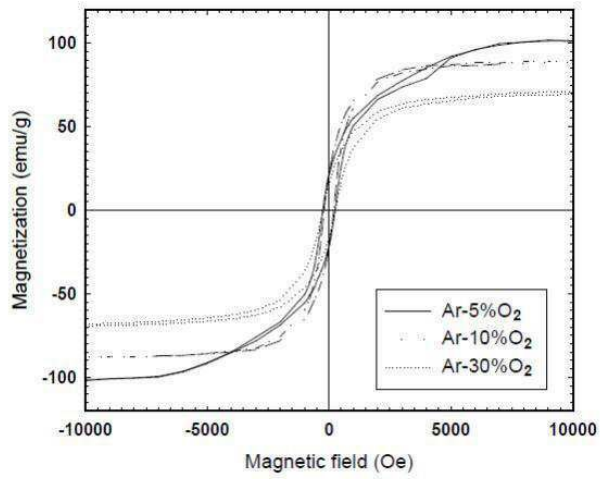
도면3



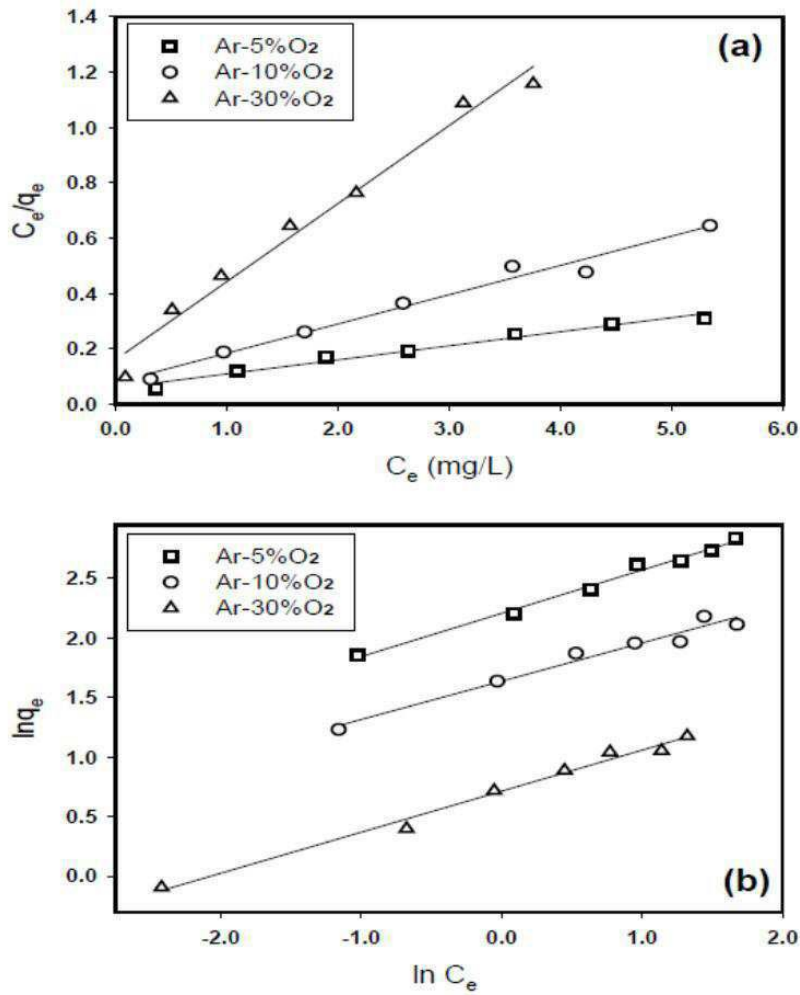
도면4



도면5



도면6



도면7

