



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년03월23일  
 (11) 등록번호 10-1719047  
 (24) 등록일자 2017년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C02F 1/72 (2006.01) C02F 103/06 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C02F 1/72 (2013.01)  
 C02F 2103/06 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0007505  
 (22) 출원일자 2015년01월15일  
 심사청구일자 2015년01월15일  
 (65) 공개번호 10-2016-0088501  
 (43) 공개일자 2016년07월26일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 Environmental Science & Technology, 45,  
 4896-4903 (2011)\*  
 Environmental Science & Technology, 44,  
 1786-1791 (2010)\*  
 Chemical Communications, 50, 8597-8600  
 (2014.06.11)\*  
 KR1020130126539 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**포항공과대학교 산학협력단**  
 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)  
 (72) 발명자  
**장윤석**  
 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 9동 1502 (지곡동, 교수아파트)  
**이충섭**  
 경기도 군포시 산본로386번길 61 1122동 206호 (산본동, 백합아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**박상훈**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이진욱

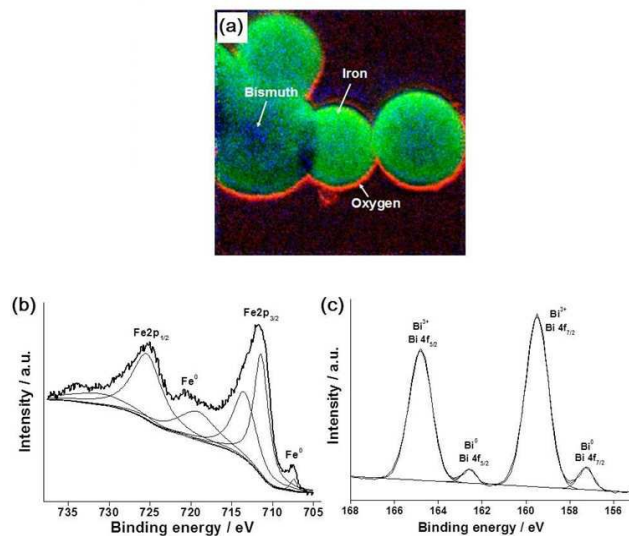
(54) 발명의 명칭 **토양 및 지하수 오염물질 처리용 나노영가철 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 나노 영가철 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이중 금속을 포함하는 토양 및 지하수 오염물질 처리용 나노 영가철 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 토양 및/또는 수처리제는 비스무스로 도핑된 나노 영가철을 포함하며, RDX 등 환경오염물질의 정화처리에 있어 호기/혐기조건에서 기존의 nZVI에 비해 최대 3배가 향상된 처리효율을 나타낸다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류  
C02F 2305/02 (2013.01)

지안유 공

경북 포항시 남구 효자동 포스빌 4동

(72) 발명자

**김재환**

경상북도 포항시 남구 오천읍 정몽주로 666 .

**오다솜**

경기도 부천시 원미구 계남로 196 627동 106호 (중동, 중흥마을아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013061555

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 재단법인한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 나노-바이오-오믹스 융합기술을 이용한 환경호르몬/잔류오염물질 제어 및 생태계 회복기술 개발

기여율 1/2

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G114000550403000000000000

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양오염확산방지사업

연구과제명 친환경 나노소재 기반 오염지하수 비원위치 정화기술 개발

기여율 1/2

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

연구기간 2014.04.01 ~ 2015.03.31

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

비스무스로 도핑된 나노 영가철이며,  
 여기서 상기 비스무스는 0.01~10 중량%이며,  
 상기 비스무스는 영가의 비스무스를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 영가철.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

비스무스 염을 첨가하여 비스무스를 포함하는 나노 영가철을 제조하는 방법에 있어서,  
 상기 나노 영가철을 Fe 용액에 비스무스 염을 첨가하여 NaBH<sub>4</sub>로 환원하여 제조되며,  
 상기 비스무스는 0.01~10 중량%이며,  
 상기 비스무스는 영가의 비스무스를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 영가철 제조 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제4항에 있어서, 상기 비스무스염은 비스무스 나이트레이트인 것을 특징으로 하는 나노 영가철의 제조 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 비스무스 나이트레이트는 첨가농도가 0.17 g/L ~ 0.68 g/L인 것을 특징으로 하는 나노 영가철의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항에 따른 나노 영가철을 이용하여 오염된 토양 및 물을 산화/환원 반응으로 처리하는 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 오염물질은 RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), 트리나이트로톨루엔(Trinitrotoluene; TNT), 니트로톨루엔, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 디니트로톨루엔, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), Polychlorinated Biphenyl(PCBs), Polychlorinated Dibenzodioxins(PCDDs), Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene; TCE), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene; PCE), 트리클로로에탄(Trichloroethane; TCA), 테트라클로로에탄(Tetrachloroethane; PCA), 클로로포름, 염소화메탄로 이루어진 그룹에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 상기 처리는 중성 혐기 조건에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제1항에 따른 나노 영가철을 포함하는 것을 특징으로 하는 토양 처리제.

**청구항 12**

제1항에 따른 나노 영가철을 포함하는 수처리제.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 나노 영가철 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이중 금속을 포함하는 토양 및 지하수 오염물질 처리용 나노영가철 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] nZVI를 이용한 토양/지하수 내 오염물질 제거는 환경 분야에 적용되고 있는 대표적인 나노기술 중 하나이다. 이를 개선하기 위해서 이중 금속을 도핑하는 방안들이 개발되고 있다.

[0003] 한국과학기술원에 허여된 대한민국 특허 제 1190283호에서는 구리 또는 팔라듐으로 도핑된 이중금속 나노 영가철을 이용하여 토양 및 지하수 오염물질 처리에 사용하는 방법이 개시되어 있다.

[0004] 광주과학기술원에 허여된 대한민국 특허 제1076765호에서는 구리, 니켈, 또는 팔라듐으로 도핑된 이중금속 나노 영가철을 이용하여 질산성 질소를 처리하는 방법이 개시되어 있다.

[0005] 그러나 여전히 효과적인 나노 영가철 및 그 제조 방법에 대한 요구가 계속되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 토양 및 수처리에 효과적인 새로운 이중 금속 나노 영가철을 제공하는 것이다.

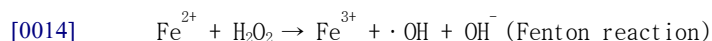
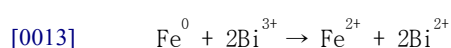
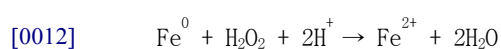
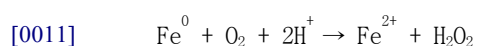
[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 토양 및 수처리에 효과적인 새로운 이중 금속 나노 영가철의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 새로운 이중 금속 나노 영가철의 제조 방법을 이용하여 효과적으로 오염된 토양 및 물을 처리하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 나노 영가철은 비스무스로 도핑된 것을 특징으로 한다.

[0010] 이론적으로 한정된 것은 아니지만, Bi-nZVI는 혐기성 조건에서는 비스무스의 산화로 (Bi<sup>0</sup> → Bi<sup>3+</sup>) 추가적인 전자 전달과 빠른 전자 발생속도로 인해 기존의 나노영가철 보다 더 효과적으로 오염물질을 환원분해 할 수 있으며, 또한 용존산소가 존재하는 호기성 조건에서도 철의 산화로 인한 반응성 저하가 일어나는 기존의 나노영가철과는 달리, Bi-nZVI는 비스무스로의 전자전달을 통해 더 많은 양의 Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 생성하고(아래식 참조) 이들의 반응(Fenton reaction)을 통해 OH radical을 형성시켜 오염물질의 산화분해를 촉진시킬 수 있다.



- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 비스무스는 주기율표상에서 전이후 금속으로 분류되는 금속으로 나노영가철의 표면에 도핑된다. 상기 도핑된 비스무스는 바람직하게는 영가인 비스무스이다. 상기 비스무스는 전체의 0.01~10 중량%, 바람직하게는 0.1~9 중량%, 가장 바람직하게는 0.5~5 중량%의 범위로 도핑된다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 비스무스로 도핑된 나노 영가철의 제조 방법은
- [0017]  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  와  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  를 물에 녹여  $Fe^{2+}$ - $Bi^{3+}$  의 혼합용액을 제조하는 단계와;
- [0018]  $NaBH_4$ 를 물에 녹여 용액을 제조하고, 상기  $Fe^{2+}$ - $Bi^{3+}$  의 혼합용액에  $NaBH_4$  수용액을 적가하여 표면에 bismuth가 도핑된 Bi-nZVI를 제조하는 단계와; 및
- [0019] 상기 제조된 Bi-nZVI를 질소( $N_2$ )로 purging한 증류수로 세척하여 표면의 불순물을 제거한 후, 진공건조기에서 60 °C에서 6시간 동안 건조시키는 단계를 포함한다.
- [0020] 본 발명은 일 측면에서, 비스무스가 도핑된 나노 영가철은 나노 영가철의 제조 과정에서 비스무스 염을 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 나노 영가철은 Fe용액을  $NaBH_4$ 로 환원하여 제조될 수 있으며, 상기 비스무스로 도핑된 나노 영가철은 나노영가철을 합성하는 과정에서 철염에 비스무스염을 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비스무스가 도핑된 나노 영가철은 Fe용액에 bismuth 염을 첨가한 후  $NaBH_4$ 로 환원하여 제조될 수 있다. 상기 비스무스염은 비스무스 나이트레이트를 사용할 수 있다. 상기 비스무스 나이트레이트(nitrate)는 첨가농도를 0.17 g/L ~ 0.68 g/L로 조정하여 나노 영가철이 표면에 도핑시킬 수 있다.
- [0023] 본 발명은 일 측면에 있어서, 비스무스가 도핑된 나노 영가철을 이용하여 오염된 토양 및 물을 산화/환원 처리하는 방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 토양 및 수처리 방법은 혐기 또는 호기 조건하에서 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 비스무스로 도핑된 나노 영가철의 산화/환원 반응 속도를 향상시킬 수 있도록 중성의 혐기 조건하에 이루어질 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 오염물질은 RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), 트리나이트로톨루엔(Trinitrotoluene; TNT), 니트로톨루엔, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 디니트로톨루엔, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), Polychlorinated Biphenyl(PCBs), Polychlorinated Dibenzodioxins(PCDDs), Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene; TCE), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene; PCE), 트리클로로에탄(Trichloroethane; TCA), 테트라클로로에탄(Tetrachloroethane; PCA), 클로로포름, 염소화메탄 또는 이들의 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 비스무스가 도핑된 나노 영가철은 RDX 등 환경오염물질의 정화처리에 있어 호기/혐기조건에서 기존의 nZVI에 비해 최대 3배가 넘는 획기적인 처리속도를 가질 수 있다.

**발명의 효과**

- [0027] 본 발명에 따르면, 간편한 방법으로 표면에 bismuth가 도핑된 새로운 나노영가철인 Bi-nZVI를 합성할 수 있으며, 이는 RDX 등 환경오염물질의 정화처리에 있어 호기/혐기조건에서 기존의 nZVI에 비해 최대 3배가 향상된 처리효율을 보이는 획기적인 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 Bi-nZVI의 HRTEM/EDX와 XPS분석결과이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 Bi-nZVI의 HRTEM과 XRD분석결과이다.
- 도 3은 Bismuth이온의 첨가량에 따른 RDX 분해 비교 그래프이다.
- 도 4는 다양한 조건에서 Bi-nZVI와 nZVI의 RDX 분해정도를 나타내는 표이다.
- 도 5는 환원조건에서 Bi-nZVI와 Au, Co, Pd-nZVI의 RDX 분해 HPLC 스펙트럼이다.

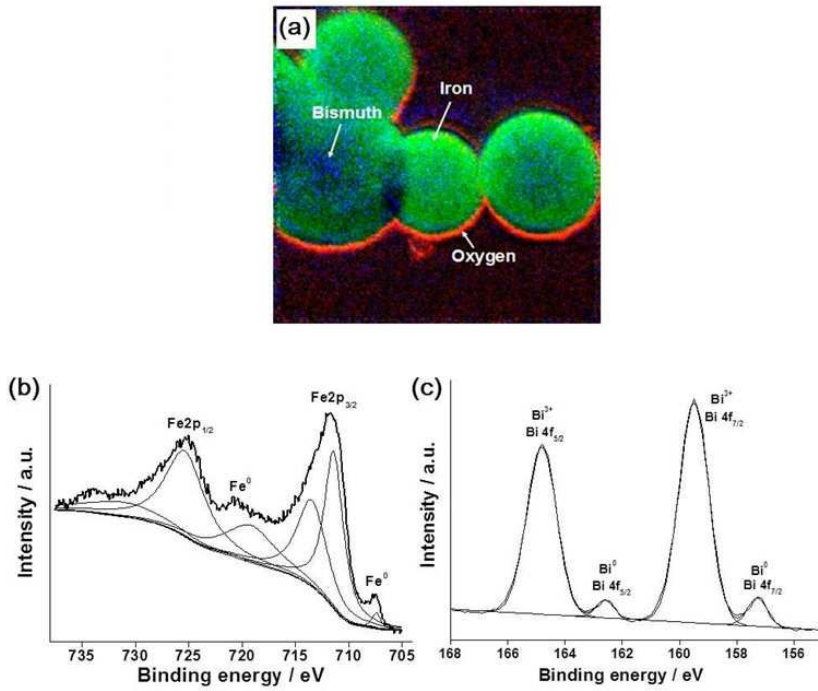
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니라는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0030] 실시예 1
- [0031] 실험재료 준비
- [0032] 환경오염물질로서 RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)을 준비하였으며, 부산물 분석을 위하여 MNX(hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine), TNX(hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine)을 준비하였다. 또한 나노영가철 제조를 위하여 bismuth nitrate( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ferrous sulfate( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sodium borohydride( $\text{NaBH}_4$ )가 사용되었다.
- [0033] 실시예 2
- [0034] Bi-nZVI의 제조
- [0035] 증류수는  $\text{N}_2$ 로 1시간 퍼징(purging)시킨 3차 증류수를 사용하였으며, 하기 2-1 및 2-2공정은 모두  $\text{N}_2$  퍼징상태에서 진행하였다.
- [0036] 2-1.  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  용액제조
- [0037]  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.0 g과  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.14g (Fe의 4%at)을 증류수 200 ml에 녹여  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Bi}^{3+}$ 의 혼합용액을 제조하였다.
- [0038] 2-2. 환원제 첨가
- [0039]  $\text{NaBH}_4$  0.0032 g을 10 ml의 증류수에 녹여 0.32g/L의  $\text{NaBH}_4$  용액을 제조하였다. 2-1에서 제조된 Bi-Fe 혼합용액에 2-2의  $\text{NaBH}_4$  수용액을 1 ml/min의 균일한 속도로 적가하여 Bi-nZVI를 제조하였다. (반응식 (1) 참조)
- [0040] 
$$2\text{FeSO}_4 + 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{NaBH}_4 + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe-Bi}_{(s)} + 35\text{H}_2_{(g)} + 10\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{NaNO}_3 \quad (1)$$
- [0041] 2-3. 세척 및 건조
- [0042] 2-2에서 제조된 Bi-nZVI를  $\text{N}_2$ 로 purging한 증류수로 3회 세척하여 표면의 불순물을 제거한 후, 60°C 이상의 진공 오븐에 6시간 동안 건조시킨다.
- [0043] 실시예 3
- [0044] Bi-nZVI 입자특성 분석
- [0045] 3-1. Bi-nZVI의 입자형상
- [0046] HRTEM/EDX(High resolution transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray)(JEM-2200FS, JEOL, Japan)를 이용하여 상기 Bi-nZVI의 입자형성과 원소구성을 분석하였다.
- [0047] 그 결과, 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 상기 Bi-nZVI입자 기준에 보고된 nZVI와 마찬가지로 구형의 철 입자가 사슬구조로 연결되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 표면 EDX 분석 (도 1의 (a))에서 iron(Fe), oxygen(O) 이외에 bismuth(Bi) signal이 관찰이 되었고, bismuth는 철 입자 표면에 균일하게 분포하고 있는 것으로 드러났다.

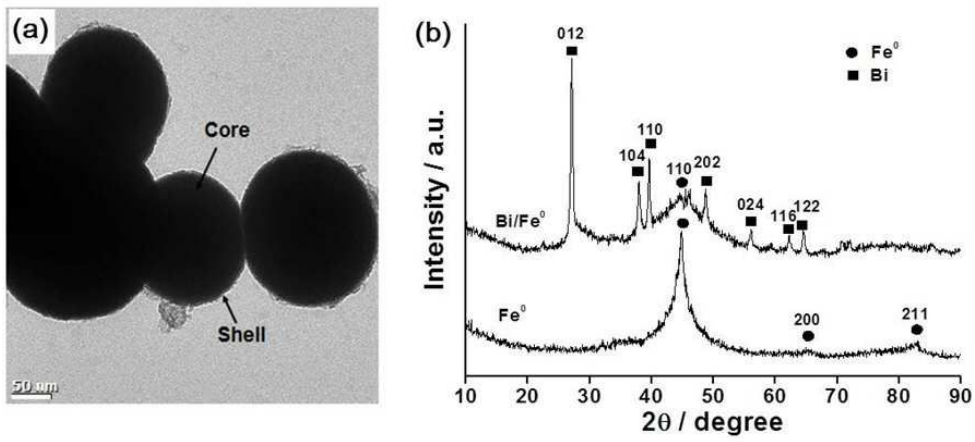
- [0048] 3-2. Bi-nZVI의 성분분석
- [0049] XRD(X-ray diffraction) (MAC Science Co., Japan) 분석을 통해서 Bi-nZVI에서는 철과 비스무트의 peak들이 관찰이 되었고, 산화물 peak들은 검출되지 않았다 (도 2의 (b)).
- [0050] 3-3. Bi-nZVI의 표면 특성 분석
- [0051] Bi-nZVI에 존재하는 원소들의 화학결합상태를 측정하기 위해서 Mg Ka (1253.6 eV)선을 사용하는 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석기 (ESCALAB 220iXL, VG scientific, USA)를 이용하였다.
- [0052] 또한, bismuth 성분은 Bi 4f에서 관찰된 peak의 결합에너지 값에 따라 Bi<sup>0</sup> 을 포함하고 있음을 알 수 있었다 (도 1의 (c))
- [0053] 따라서, 도 1과 2의 결과를 모두 종합했을 때, Bi-nZVI는 철 표면에 도핑된 비스무스가 영가 bismuth 금속을 포함하는 새로운 종류의 나노 영가철 임을 나타낸다.
- [0054] 실시예 4. 대표적인 환경오염물질 정화처리 실험
- [0055] 4-1. Bismuth 첨가량에 따른 RDX 분해실험
- [0056] 상기 Bi-nZVI의 반응성은 폭발성 오염물질 중 하나인 RDX 분해를 통해 측정하였다. RDX 분해 실험은 pH 5.85 가량의 비교적 중성 조건과 pH 3 가량의 산성 조건에서 각각 진행되었으며, 40 ml의 RDX 10 ppm 용액에 0.04 g의 Bi-nZVI를 상온에서 혼합하여 rolling mixer (15 rpm)에서 교반하였다. 시간 별 RDX의 정량은 액체크로마토그래피(High performance liquid chromatography, Agilent 1100)를 사용하여 수행하였다.
- [0057] 상기와 같이 RDX에 대한 분해실험을 진행하되, 합성 과정에서 첨가되는 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 농도를 0.17 g/L ~ 1.19 g/L로 다르게 하여 실험결과를 비교하였다. 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이 0.17 ~ 0.68 g/L 범위에서 bismuth의 농도가 증가할수록 RDX 분해속도가 빨라지나, 그 이상의 농도에서는 속도가 감소함을 확인할 수 있었다. 상기 결과를 토대로 가장 좋은 RDX 분해효율을 보이는 Bi-nZVI를 얻기 위해서는 0.68 g/L의 bismuth nitrate 농도를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.
- [0058] 4-2. 나노영가철과 이종금속 나노영가철 종류에 따른 RDX 분해속도 비교
- [0059] 상기 Bi-nZI은 다양한 조건에서 (중성과 산성 pH의 호기, 혐기조건) 기존의 나노영가철 (nZVI)보다 뛰어난 분해활성을 보인다 (도 4).
- [0060] 또한, 중성의 혐기조건에서 Au, Co, Pd 로 도핑된 나노영가철보다 RDX의 분해에 있어서 더욱 빠른 속도를 보임을 확인할 수 있었다 (도 5). 이는 새롭게 합성된 Bi-nZI가 RDX에 대해 높은 반응성을 가지고 있다는 것을 나타낸다.
- [0061] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

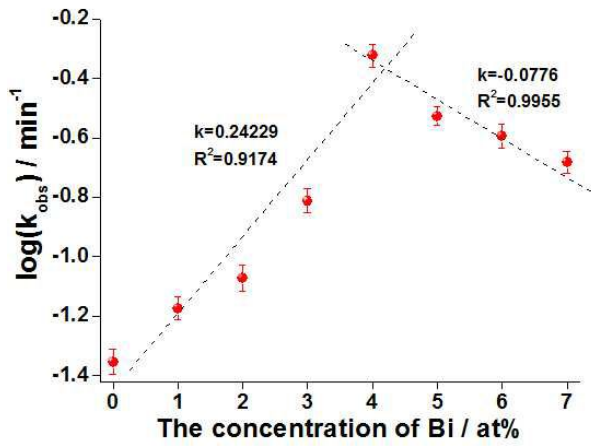
도면1



도면2



도면3



도면4

Samples		RDX (mg/l)	MNX (mg/l)	TNX (mg/l)
Ambient	Fe <sup>0</sup> Neutral pH	1.532	1.284	0.919
	Fe <sup>0</sup> pH=3	0.065	0.197	2.09
	Bi/ Fe <sup>0</sup> Neutral pH	0.541	0.127	1.73
	Bi/ Fe <sup>0</sup> pH=3	<0.02 <sup>NA</sup>	<0.02 <sup>NA</sup>	<0.02 <sup>NA</sup>
Anaerobic	Fe <sup>0</sup> Neutral pH	<0.02 <sup>NA</sup>	0.786	0.773
	Fe <sup>0</sup> pH=3	<0.02 <sup>NA</sup>	0.079	1.433
	Bi/Fe <sup>0</sup> Neutral pH	<0.02 <sup>NA</sup>	0.046	2.281
	Bi/ Fe <sup>0</sup> pH=3	<0.02 <sup>NA</sup>	<0.02 <sup>NA</sup>	<0.02 <sup>NA</sup>

<sup>NA</sup> Not applicable.

도면5

