



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월06일

(11) 등록번호 10-1557469

(24) 등록일자 2015년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01F 17/00 (2006.01) **B01D 19/02** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0140156
 (22) 출원일자 2013년11월18일
 심사청구일자 2013년11월18일
 (65) 공개번호 10-2015-0057168
 (43) 공개일자 2015년05월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090014408 A
 JP2013521377 A

(73) 특허권자
한국원자력연구원
 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
 (72) 발명자
정종현
 대전 서구 둔산로 201, 505동 1301호 (둔산동, 국
 화아파트)
윤인호
 광주 북구 안산로 76, 101동 203호 (삼각동, 삼각
 동우미타운)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

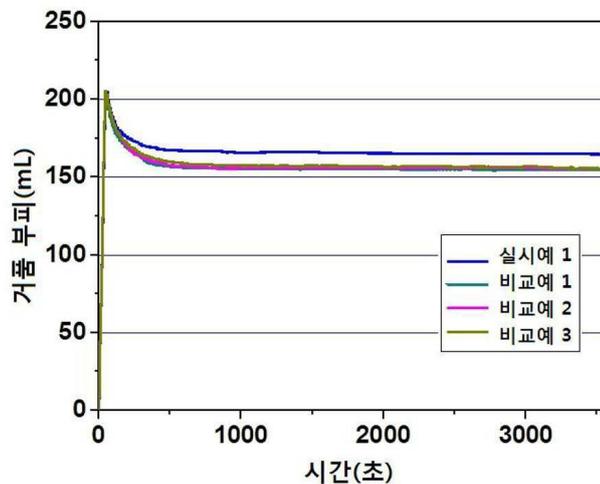
심사관 : 이해춘

(54) 발명의 명칭 **거품제염용 거품안정화제 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 거품제염용 거품안정화제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 거품제염용 거품안정화제는 용이하게 제조가 가능한 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 거품과 거품 간의 액막의 성질에 따라 적절한 비율로 혼합 또는 분산시킴으로써, 액막의 성질에 따라 실리카 나노입자 내의 소수성을 조절해야 하는 제조 단계가 복잡한 부분적 소수성 실리카 나노입자에 비해 거품안정성 조절이 용이하고, 거품안정성 효과가 향상됨으로써 거품제염용 거품안정화제로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최왕규

대전 유성구 노은동로 187, 603동 1502호 (지족동, 열매마을6단지)

문제권

대전 유성구 엑스포로 448, 212동 1401호 (전민동, 엑스포아파트)

윤석본

대전 유성구 송강로 15, 103동 106호 (송강동, 송강한솔아파트)

김초롱

울산 중구 병영성4길 45, 201동 116호 (남외동, 삼익세라믹아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	53351-13
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중장기사업
연구과제명	원자력시설 고도제염기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

거품 액막에 균일하게 분산되어 거품을 안정화하는 것을 특징으로 하는 하기 조성의 실리카 나노입자를 포함하는 거품제염용 거품안정화제:

실리카를 염산과 반응시켜 염화실란 제조 후 불꽃반응시켜 제조된 친수성 실리카 나노입자 1 중량부; 및 친수성 실리카 나노입자의 하이드록실기가 C₁₋₁₀ 알킬기로 치환된 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 거품안정화제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 알킬디메틸아민옥사이드, 지방산알카놀아마이드, 알킬폴리글루코사이드 및 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 비이온성 계면활성제; 디알킬디메틸암모늄염, 이미다졸리움염, 알킬디메틸벤질암모늄염 및 알킬트리메틸암모늄염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온성 계면활성제; 지방산나트륨, 알킬벤젠설포산염, 알파올레핀설포산염, 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르황산염, 알칸설포산염 및 알파설포지방산에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 계면활성제; 및 알킬 베타인 및 알킬설포베타인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상의 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 거품안정화제.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 계면활성제는 0.01 - 2 중량% 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 거품안정화제.

청구항 6

실리카를 염산과 반응시켜 염화실란 제조 후 불꽃반응시켜 제조된 친수성 실리카 나노입자 1 중량부 및 친수성 실리카 나노입자의 하이드록실기가 C₁₋₁₀ 알킬기로 치환된 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부를 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합된 실리카 나노입자를 산성 또는 중성 용액에 분산시키는 단계(단계 2);를 포함하는 제1항의 거품제염용 거품안정화제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 2의 산성 또는 중성 용액은 질산, 염산, 황산, 수산화나트륨 및 수산화칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 조절된 pH 4-7 범위의 용액인 것을 특징으로 하는 거품안정화제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 단계 2의 분산은 50 - 1000 rpm으로 수행하는 것을 특징으로 하는 거품안정화제의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 단계 2의 분산은 0.5 - 12 시간으로 수행하는 것을 특징으로 하는 거품안정화제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 거품제염용 거품안정화제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 거품은 액체나 고체에 둘러싸인 기체방울이다. 맥주·비누·세제·포말소화기·포말유리·AE제·소프트아이스 크림·부유선광 등에 널리 이용된다. 액체 또는 고체의 내부나 표면에서, 그 액체 또는 고체가 기체를 둘러싸고 있는 것을 기포라 하고, 기포가 많이 모여 액체 또는 고체의 박막에 의해 기체가 격리되어 있는 상태를 포말이라 하며, 이러한 기포와 포말을 총칭하여 보통 거품이라 한다.

[0003] 일반적으로 순수한 액체에서는 거품이 생기기 어렵고, 대개의 경우 용액에서 거품이 생기는 것으로 알려져 있다. 또한 표면장력이 낮은 용액에서 거품이 많이 생기는 것이 일반적이나, 생성된 막의 안정성, 기계적 강도, 또 막 내부에서 액체가 흘러내리는 속도 등도 관계가 있다

[0004] 오염제거 화학제와 기포생성 기포제로 구성되는 방사성 오염제거용 거품제염제는 거품을 사용함으로써 용액 사용 시에 비해 제염 후 발생하는 폐액이 크게 저감되는 특징을 갖게 되는데, 제염화학제에 의한 용해반응이 진행되는 시간동안 발생거품이 유지되지 않고 깨져서 용액상으로 변화하면 당초 거품제염제가 목표한 충분한 제염효과를 얻을 수 없다. 따라서 방사성 오염을 효과적으로 제염하기 위해서는 기포가 일정 시간동안 유지되도록 기포제와 함께 기포안정제가 첨가된다.

[0005] 종래에 사용되던 기포제 또는 기포안정제로는 유기 계면활성제가 주로 사용되어 왔는데 이는 제염화학제와 혼합 사용 시 용매와 산화·환원반응 등을 발생시켜 제염효율을 저하시킬 뿐 아니라, 생성된 방사성 폐기물에 주입된 유기 화학제 성분이 흡입되어 방사성 폐기물의 최종처분 및 관리 시 함유된 성분과 부반응을 통해 방사성 폐기물의 안정성을 저해하는 문제를 야기할 수 있다. 따라서 이러한 유기성분에 의한 부반응 가능성을 대체할 수 있는 물질로 화학적 반응성이 낮은 무기입자 특히 무기나노입자를 효과적으로 이용할 수 있다. 나노입자의 친수성 혹은 소수성 정도에 따라 거품 생성이나 거품안정성이 크게 변화하므로 거품사용에 의한 방사성 오염물질 제거 시 제염효율에 직접 영향을 주는 가장 중요한 인자의 하나이다.

[0006] 이러한 성능을 갖는 나노입자가 거품안정성 증진목적으로 사용되기 위해서는 적당한 소수성을 띄어야 하는데 기존에는 소수화 화학제의 종류나 농도를 변화시켜 적당한 소수성을 갖는 나노입자를 제조하여 왔으나, 이 경우

거품 액막내 lamellar 영역에 부분적 소수성을 띤 나노입자가 존재함으로써 거품의 가스확산에 의한 거품안정성 증진효과는 있으나 액막내 체적의 많은 부분을 차지하는 Plateau boarder 영역에는 나노입자가 미존재함으로써 액의 유동성 증가를 유발하여 거품안정성이 저하되는 문제가 있다. 아울러 정확한 소수도를 갖는 나노입자의 정밀한 제조가 용이하지 않을 뿐만 아니라 거품이나 거품 간 액막의 성질이나 조건에 따라 각각 이에 적절한 소수성의 나노입자를 제조해야 하는 문제점이 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 용이하게 제조가 가능한 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 거품과 거품 간의 액막의 성질에 따라 적절한 비율로 혼합 또는 분산시킨 거품제염용 거품안정화제가, 액막의 성질에 따라 실리카 나노입자 내의 소수성을 정밀 조절해야 하므로 제조 단계가 복잡한 부분적 소수성 실리카 나노입자에 비해 거품안정성 조절이 용이하고, 거품안정성 효과가 향상됨으로써 거품제염용 거품안정화제로 유용하게 사용될 수 있다는 사실을 실험적으로 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 나노입자의 혼합분산에 의한 거품제염용 거품안정화제를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 나노입자의 혼합분산에 의한 거품제염용 거품안정화제의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0011] 거품 액막에 균일하게 분산되어 거품을 안정화하는 것을 특징으로 하는 하기 조성의 실리카 나노입자를 포함하는 거품제염용 거품안정화제를 제공한다:

[0012] 친수성 실리카 나노입자 1 중량부; 및

[0013] 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부.

[0014] 또한, 본 발명은 친수성 실리카 나노입자 1 중량부 및 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부를 혼합하는 단계(단계 1);

[0015] 상기 단계 1의 혼합된 실리카 나노입자를 중성 또는 산성 용액에 분산시키는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 거품제염용 거품안정화제의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 거품제염용 거품안정화제는 용이하게 제조가 가능한 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 거품과 거품 간의 액막의 성질에 따라 적절한 비율로 혼합 또는 분산시킴으로써, 액막의 성질에 따라 실리카 나노입자 내의 소수성을 조절해야 하므로 제조 단계가 복잡한 부분적 소수성 실리카 나노입자에 비해 거품안정성 조절이 용이하고, 거품안정성 효과가 향상됨으로써 거품제염용 거품안정화제로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 -3에 따른 거품부피를 나타낸 그래프이다.
 도 2는 실시예 1 및 비교예 1 -3에 따른 거품이 액화된 액체의 부피를 나타낸 그래프이다.
 도 3은 실시예 1 및 비교예 1 -3에 따른 거품 내 액체의 부피를 나타낸 그래프이다.
 도 4는 실시예 1 및 비교예 1 -3에 따른 거품실험 column 하단의 액체분율을 나타낸 그래프이다.
 도 5는 실시예 1 및 비교예 1 -3에 따른 거품실험 column 중단의 액체분율을 나타낸 그래프이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명은 거품 액막에 균일하게 분산되어 거품을 안정화하는 것을 특징으로 하는 하기 조성의 실리카 나노입자를 포함하는 거품제염용 거품안정화제를 제공한다:
- [0020] 친수성 실리카 나노입자 1 중량부; 및
- [0021] 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부.
- [0022] 이하, 상기 거품안정화제에 대하여 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명에 따른 거품안정화제에 있어서, 상기 친수성 실리카 나노입자는 실리카를 염산과 반응시켜 염화실란 제조 후 불꽃반응시켜 제조된 친수성 실리카 나노입자가 바람직하나, 이에 제한하지 않는다.
- [0024] 본 발명에 따른 거품안정화제에 있어서, 상기 소수성 실리카 나노입자는 친수성 실리카 나노입자의 하이드록실기가 C₁₋₁₀ 알킬기로 치환된 실리카 나노입자가 바람직하고, 구체적으로는 산화된 가지형태의 친수성 실리카 응집체를 다이메틸다이클로실란(dimethyldichlosilane) 등의 유기 실란과 반응시켜 표면의 하이드록실기를 메틸기 등의 유기물로 치환시켜 제조된 소수성 실리카 나노입자인 것이 보다 바람직하나, 이에 제한하지 않는다.
- [0025] 또한, 상기 소수성 실리카 나노입자는 상술한 친수성 실리카 나노입자의 1 중량부 기준으로 1 내지 9 중량부로 포함되어 거품안정성을 조절할 수 있으나, 이에 제한하지 않는다. 만약, 소수성 실리카 나노입자가 1 중량부 미만으로 혼합되는 경우에는 액막 내 lamellar 영역에 소수성 나노입자가 존재하는 양이 적어져 기포의 가스확산이 방해되어 거품 안정성이 저하되는 문제점이 있고, 9 중량부를 초과하여 혼합되는 경우에는 액막 내 많은 부피를 차지하는 Plateau boarder 영역에 친수성 실리카 나노입자의 상대적 존재량이 낮아져 액의 유동성이 증가함으로써 거품의 안정성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 거품안정화제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 알킬디메틸아민옥사이드, 지방산알카놀아마이드, 알킬폴리글루코사이드, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등의 비이온성 계면활성제; 디알킬디메틸암모늄염, 이미다졸리움염, 알킬디메틸벤질암모늄염, 알킬트리메틸암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; 지방산나트륨, 알킬벤젠설포산염, 알파올레핀설포산염, 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르황산염, 알칸설포산염, 알파설포지방산에스테르염 등의 음이온성 계면활성제; 및 알킬베테인, 알킬설포베테인 등의 양성 계면활성제를 단독 또는 혼합하여 더 포함할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 계면활성제는 0.01 - 2 중량% 농도로 포함되는 것이 바람직하고, 이때, 0.01 중량% 농도 미만인 경우에는 거품 생성에 문제점이 있고, 2 중량% 농도 초과인 경우에는 최종 방사성 폐기물의 안정성 측면에서 불리한 문제점이 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 거품제염용 거품안정화제는 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 거품과 거품간의 액막의 성질에 따라 적절한 비율로 혼합 또는 분산시킴으로써, 실리카 나노입자 내의 소수성을 조절하여

제조해야 하는 부분적 소수성 실리카 나노입자에 비해 거품형성 부피가 높고, 거품이 액화된 액체 부피가 낮으며, 액체 분율이 높아 우수한 거품안정화 효과를 나타낸다(실험예 1 참조).

- [0029] 또한, 본 발명은 친수성 실리카 나노입자 1 중량부 및 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부를 혼합하는 단계(단계 1);
- [0030] 상기 단계 1의 혼합된 실리카 나노입자를 산성 또는 중성의 용액에 분산시키는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 거품제염용 거품안정화제의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 이하, 상기 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0032] 먼저, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서 단계 1은 친수성 실리카 나노입자 1 중량부 및 소수성 실리카 나노입자 1 내지 9 중량부를 혼합하는 단계이다.
- [0033] 이때, 상기 친수성 실리카 나노입자는 실리카를 염산과 반응시켜 염화실란 제조 후 불꽃반응시켜 제조된 친수성 실리카 나노입자를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한하지 않는다.
- [0034] 또한, 상기 소수성 실리카 나노입자는 친수성 실리카 나노입자의 하이드록실기가 C₁₋₁₀ 알킬기로 치환된 실리카 나노입자가 바람직하고, 구체적으로는 산화된 가지형태의 친수성 실리카 응집체를 다이메틸다이클로실란(dimethyldichlosilane) 등의 유기 실란과 반응시켜 표면의 하이드록실기를 메틸기 등의 유기물로 치환시켜 제조된 소수성 실리카 나노입자인 것이 보다 바람직하나, 이에 제한하지 않는다.
- [0035] 나아가, 상기 소수성 실리카 나노입자는 거품 액막의 조성에 따라 상술한 친수성 실리카 나노입자의 1 중량부 기준으로 1 내지 9 중량부로 포함되어 거품안정성을 조절할 수 있으나, 이에 제한하지 않는다. 만약, 소수성 실리카 나노입자가 1 중량부 미만으로 혼합되는 경우에는 액막 내 lamellar 영역에 소수성 나노입자가 존재하는 양이 적어져 기포의 가스확산이 방해되어 거품 안정성이 저하되는 문제점이 있고, 9 중량부를 초과하여 혼합되는 경우에는 액막 내 많은 부피를 차지하는 Plateau boarder 영역에 친수성 실리카 나노입자의 상대적 존재량이 낮아져 액의 유동성이 증가함으로써 거품의 안정성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 거품안정화제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 알킬디메틸아민옥사이드, 지방산알카놀아마이드, 알킬폴리글루코사이드, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등의 비이온성 계면활성제; 디알킬디메틸암모늄염, 이미다졸리움염, 알킬디메틸벤질암모늄염, 알킬트리메틸암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; 지방산나트륨, 알킬벤젠설포산염, 알파올레핀설포산염, 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에칠렌 알킬에스테르황산염, 알칸설포산염, 알파설포지방산에스테르염 등의 음이온성 계면활성제; 및 알킬베타인, 알킬설포베타인 등의 양성 계면활성제를 단독 또는 혼합하여 더 포함할 수 있다.
- [0037] 다음으로, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1의 혼합된 실리카 나노입자를 산성 또는 중성의 용액에 분산시키는 단계이다.
- [0038] 이때, 산성 또는 중성의 용액은 질산, 염산, 황산, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등으로 조절되는 pH 4-7 범위의 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한하지 않는다.
- [0039] 또한, 상기 단계 2의 분산은 50 - 1000 rpm으로 수행하는 것이 바람직하고, 0.5 - 12 시간으로 수행하는 것이 바람직하나, 이에 제한하지 않는다.
- [0040] 본 발명에 따른 제조방법은 종래의 정확한 소수성을 갖는 실리카 나노입자를 제조하는 정밀한 방법보다 용이할 뿐만 아니라, 액막의 조성에 따라 이에 적절한 소수성을 갖는 실리카 나노입자를 제조하는 방법에 비하여 용이

한 제조방법으로 거품안정화제의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

[0042] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0043] <실시예 1> 본 발명에 따른 거품제염용 거품안정화제의 제조

[0044] 0.5 중량%의 친수성 실리카 나노입자(상품명:CAB-O-SIL M-5, 생산처: CABOT사, 입자크기:0.2-0.3 μm , 비표면적: $200\text{m}^2/\text{g}$) 및 0.5 중량%의 소수성 실리카 나노입자(상품명:KONASIL K-P20, 생산처:OCI사, 입자크기:44 μm , 비표면적: $120\text{m}^2/\text{g}$)를 1:1로 혼합하였다. 다음으로, 상기 혼합된 실리카 나노입자를 pH 4.5 범위의 수용액에 200 rpm으로 2 시간 동안 분산시켰다. 다음으로, 상기 용액에 비이온 계면활성제(M-100)을 0.5 중량%의 농도로 첨가하여 거품안정화제를 제조하였다.

[0045] <비교예 1> 부분적 소수성 실리카 나노입자

[0046] 먼저, 균일 크기의 친수성 나노입자를 실리카 seed 나노입자의 성장법을 통해 합성하였다. 구체적으로, 실리카 seed 나노입자를 무수에탄올(1500 mL)와 암모니아수 (28 중량%, 15 mL)를 포함하는 2 L 반응용기에 실리카 전구체로 TEOS(98%, 37.5 mL)를 첨가한 후 24 시간 동안 교반하여 합성하였다.

[0047] 상기 합성된 실리카 seed 나노입자 용액(50 mL)을, 무수에탄올(1000 mL), 증류수 (60 mL), 및 암모니아수 (28 중량%, 40 mL)를 포함하는 2 L 반응용기에 넣고 15 분 동안 교반하였다. 다음으로, 실리카 전구체로 TEOS(98%, 40 mL)를 첨가하고 6 시간 동안 교반한 후, TEOS (98%, 80 mL)를 추가적으로 첨가하고 6 시간 동안 교반하여 균일 크기의 실리카 나노입자를 합성하였다.

[0048] 다음으로, 상기 합성된 균일 크기의 실리카 나노입자 용액(109 mL)에 소수성 표면 개질제로 트리메톡시메틸실란 (98%, $36.42\ \mu\text{l}$)을 첨가하고 6 시간 동안 교반하여 합성하였다. 합성된 부분적 소수성 실리카 나노입자는 원심분리하고 증류수로 세척한 후 증류수(100 mL)에 분산시켜 1 중량%의 메틸실란기를 갖는 부분적 소수성 실리카 나노입자를 얻었다.

[0049] <비교예 2> 부분적 소수성 실리카 나노입자

[0050] 먼저, 균일 크기의 친수성 나노입자를 실리카 seed 나노입자의 성장법을 통해 합성하였다. 구체적으로, 실리카 seed 나노입자를 무수에탄올(1500 mL)와 암모니아수 (28 중량%, 15 mL)를 포함하는 2 L 반응용기에 실리카 전구체로 TEOS(98%, 37.5 mL)를 첨가한 후 24 시간 동안 교반하여 합성하였다.

[0051] 상기 합성된 실리카 seed 나노입자 용액(50 mL)을, 무수에탄올(1000 mL), 증류수 (60 mL), 및 암모니아수 (28 중량%, 40 mL)를 포함하는 2 L 반응용기에 넣고 15 분 동안 교반하였다. 다음으로, 실리카 전구체로 TEOS(98%, 40 mL)를 첨가하고 6 시간 동안 교반한 후, TEOS (98%, 80 mL)를 추가적으로 첨가하고 6 시간 동안 교반하여 균일 크기의 실리카 나노입자를 합성하였다.

[0052] 다음으로, 상기 합성된 균일 크기의 실리카 나노입자 용액(109 mL)에 소수성 표면 개질제로 n-프로필트라이에톡시실란(97%, $59.642\ \mu\text{l}$)을 첨가하고 6 시간 동안 교반하여 합성하였다. 합성된 부분적 소수성 실리카 나노입자는 원심분리하고 증류수로 세척한 후 증류수(100 mL)에 분산시켜 1 중량%의 프로필실란기를 갖는 부분적 소수성 실리카 나노입자를 얻었다.

[0053] <비교예 3> 부분적 소수성 실리카 나노입자

[0054] 먼저, 균일 크기의 친수성 나노입자를 실리카 seed 나노입자의 성장법을 통해 합성하였다. 구체적으로, 실리카 seed 나노입자를 무수에탄올(1500 mL)와 암모니아수 (28 중량%, 15 mL)를 포함하는 2 L 반응용기에 실리카 전구

체로 TEOS(98%, 37.5 mL)를 첨가한 후 24 시간 동안 교반하여 합성하였다.

[0055] 상기 합성된 실리카 seed 나노입자 용액(50 mL)을, 무수에탄올(1000 mL), 증류수 (60 mL), 및 암모니아수 (28 중량%, 40 mL)를 포함하는 2 L 반응용기에 넣고 15 분 동안 교반하였다. 다음으로 실리카 전구체로 TEOS(98%, 40 mL)를 첨가하고 6 시간 동안 교반한 후, TEOS (98%, 80 mL)를 추가적으로 첨가하고 6 시간 동안 교반하여 균일크기의 실리카 나노입자를 합성하였다.

[0056] 다음으로, 상기 합성된 균일 크기의 실리카 나노입자 용액(109 mL)에 소수성 표면 개질제로 트라이메톡시(옥틸)실란(96%, 67.38 μ l)을 첨가하고 6 시간 동안 교반하여 합성하였다. 합성된 부분적 소수성 실리카 나노입자는 원심분리하고 증류수로 세척한 후 증류수(100 mL)에 분산시켜 1 중량%의 옥틸실란기를 갖는 부분적 소수성 실리카 나노입자를 얻었다.

[0057] <실험예 1> 본 발명에 따른 거품안정화제의 평가

[0058] 본 발명에 따른 거품제염용 거품안정화제의 효과를 알아보기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1 - 3의 거품안정화제(60 mL)에 질소가스를 주입하여 200mL의 거품을 발생시켜 다음과 같이 실험을 수행하였다.

[0059] 거품부피의 측정

[0060] 초기부터 3000초 동안 거품부피를 광학적 이미지 분석방법(TECLIS Foam Scnner)으로 측정하여, 도 1에 나타내었다.

[0061] 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 혼합한 거품안정화제의 거품부피는 비교예 1 내지 3의 부분적 소수성 나노입자를 단독으로 사용한 경우에 비해 거품부피가 높게 유지되어 거품의 안정성 증진에 효과적인 것을 알 수 있다.

[0062] 거품이 액화된 액체 부피의 측정

[0063] 초기부터 3000초 동안 거품이 액화된 액체의 부피를 광학적 이미지 분석방법(TECLIS Foam Scnner)으로 측정하여, 도 2에 나타내었다.

[0064] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 혼합한 거품안정화제가 비교예 1 내지 3의 부분적 소수성 나노입자를 단독으로 사용한 경우에 비해 거품이 깨어져 액화된 액체의 부피가 적게 나타나 거품의 안정성 증진에 효과적인 것을 알 수 있다.

[0065] 거품 내 액체의 부피의 측정

[0066] 초기부터 3000초 동안 거품 내 액체의 부피를 광학적 이미지 분석방법(TECLIS Foam Scnner)으로 측정하여, 도 3에 나타내었다.

[0067] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 혼합한 거품안정화제가 비교예 1 내지 3의 부분적 소수성 나노입자를 단독으로 사용한 경우에 비해 거품 내 액체의 부피가 향상되어 거품의 안정성 증진에 효과적인 것을 알 수 있다.

[0068] 거품 내 액체분율

[0069] 거품실험 column 하단 및 중단에서 전기전도도를 측정하여 얻어진 액체분율을 도 4 내지 도 5에 나타내었다.

[0070] 도 4 내지 도 5에 나타난 바와 같이, 거품실험 column 하단 및 중단 부위에서 실시예 1의 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 혼합한 거품안정화제가 비교예 1 내지 3의 부분적 소수성 나노입자를 단독으로 사용한 경우에 비해 거품 내 액체분율이 높게 나타나 거품의 안정성 증진에 효과적인 것을 알 수 있다.

[0071] 거품부피 및 액체분율 곡선 내 면적

[0072] 상기 도 1에 나타난 거품부피 곡선과, 도 4 내지 도 5에 나타난 액체분율 곡선의 곡선 내 면적을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 혼합한 거품안정화제가 비교예 1 내지 3의 부분적 소수성 나노입자를 단독으로 사용한 경우에 비해 5 내지 6% 높은 거품부피 곡선내 면적을 나타내어 거품의 안정성 증진에 효과적인 것을 알 수 있다. 또한 실시예 1의 친수성 실리카 나노입자 및 소수성 실리카 나노입자를 혼합한 거품안정화제가 비교예 1 내지 3의 부분적 소수성 나노입자를 단독으로 사용한 경우에 비해 column 하단과 상단에 있어 각각 28 - 47%, 75 - 104% 높은 액체분율 곡선내 면적을 나타내어 거품의 안정성 증진에 효과적인 것을 알 수 있다.

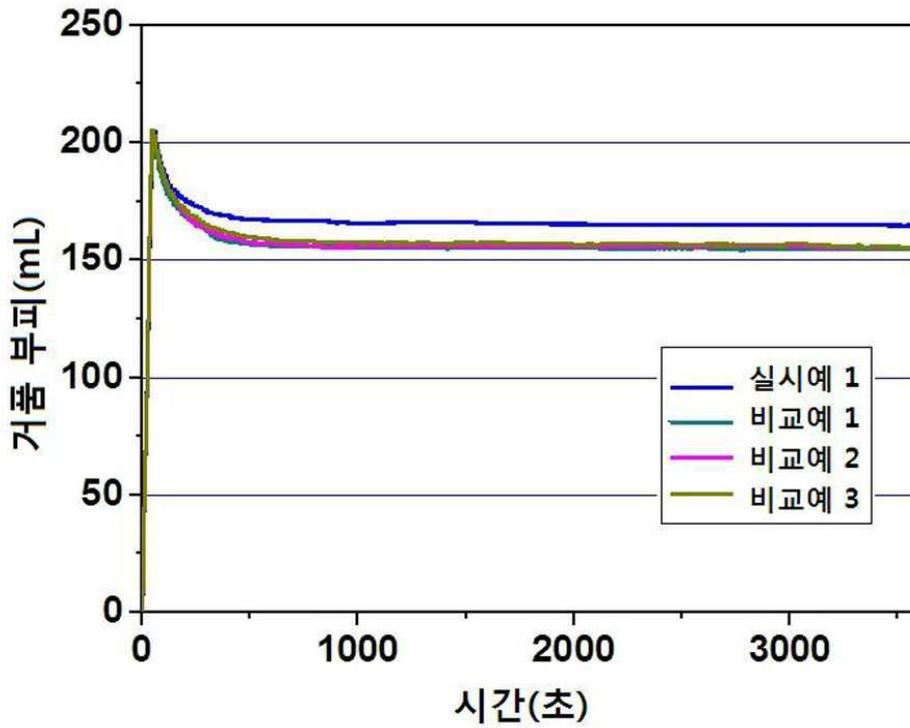
표 1

[0073]

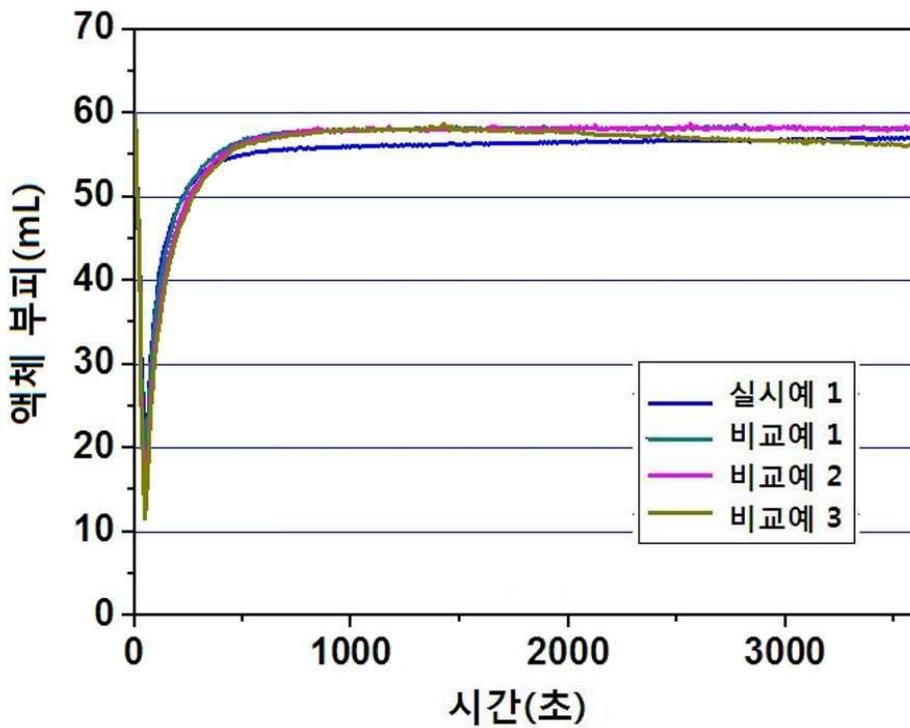
	거품부피 곡선 내 면적	액체 분율 곡선 내 면적	
		Column 하단	Column 중단
실시예 1	597,319	7,477	5,505
비교예 1	561,647	5,097	2,696
비교예 2	564,317	5,614	3,058
비교예 3	568,406	5,850	3,153

도면

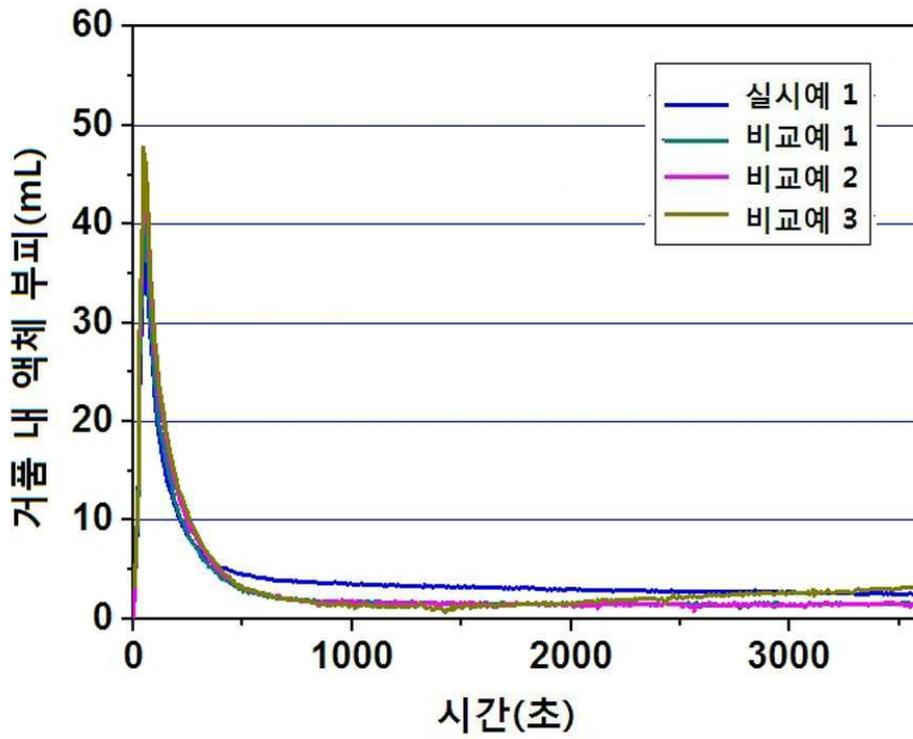
도면1



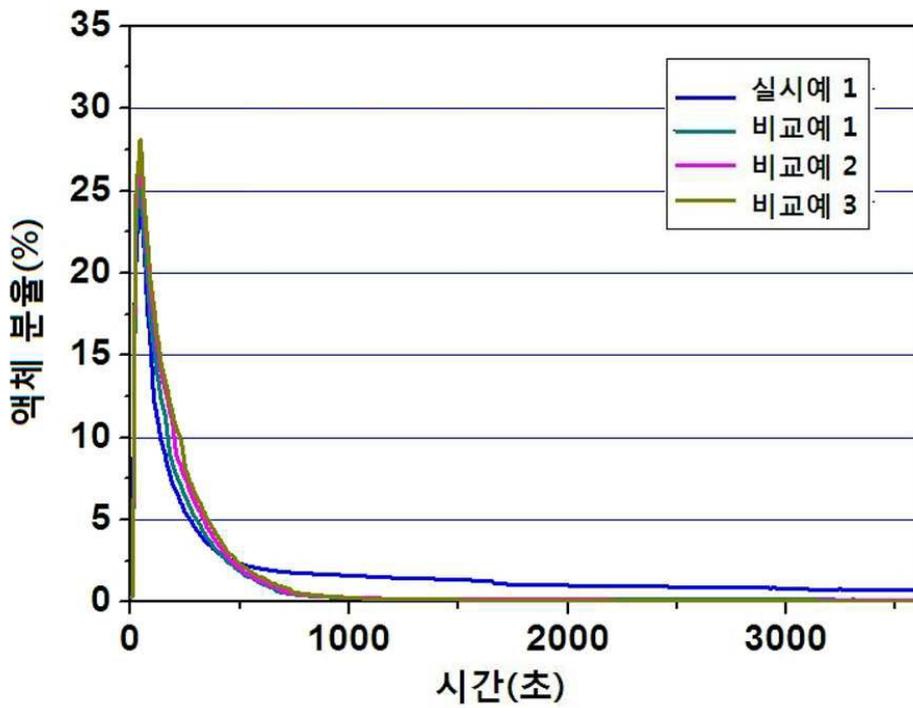
도면2



도면3



도면4



도면5

