



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월30일
(11) 등록번호 10-1302597
(24) 등록일자 2013년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 20/18 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)
 C01B 39/02 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0039124
 (22) 출원일자 2011년04월26일
 심사청구일자 2011년04월26일
 (65) 공개번호 10-2012-0121252
 (43) 공개일자 2012년11월05일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009233647 A*
 논문;ENVIRONMENTAL SCIENCES*
 KR1020100080246 A
 JP53149187 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 이상협
 경기도 군포시 산본동 1059 동백아파트 1316동 201호
 최재우
 서울특별시 강남구 영동대로142길 16, 두산아파트 101동 704호 (칭담동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김 순 영, 김영철

전체 청구항 수 : 총 1 항

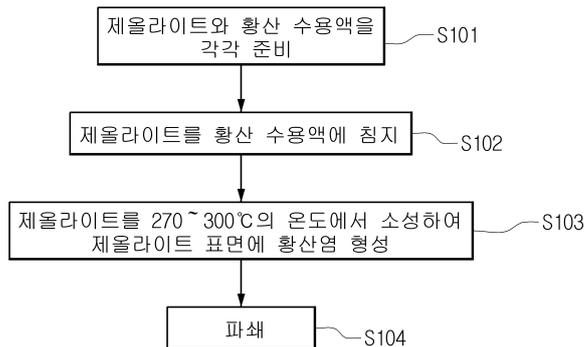
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비교적 저렴한 재료인 제올라이트를 표면개질하여 인의 흡착효율을 향상시킬 수 있는 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트의 제조방법은 제올라이트와 황산 수용액을 각각 준비하는 단계와, 상기 황산 수용액 내에 제올라이트를 침지시키는 단계 및 침지된 제올라이트를 꺼내 270~300℃의 온도에서 소성하여 제올라이트의 표면에 황산염을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이승연

서울특별시 강남구 남부순환로 3032, 미도아파트
109동 601호 (대치동)

박기영

서울특별시 노원구 동일로215길 23, 상계주공2단지
아파트 210동 302호 (상계동)

이기봉

서울특별시 성북구 북악산로 844, 돈암이수브라운
스톤아파트 110동 1203호 (돈암동)

홍석원

서울특별시 서초구 방배동 725 방배삼호아파트 다
동 1101호

특허청구의 범위

청구항 1

제올라이트와 황산 수용액을 각각 준비하는 단계;
 상기 황산 수용액 내에 제올라이트를 침지시키는 단계;
 침지된 제올라이트를 꺼내 300℃의 온도에서 소성하여 제올라이트의 표면에 황산염을 형성하는 단계; 및
 상기 황산염이 형성된 제올라이트를 과쇄하는 단계를 포함하여 이루어지며,
 상기 황산 수용액의 농도는 0.1M이며,
 상기 제올라이트의 소성시, 300℃의 온도에서 12시간 동안 소성하며,
 상기 제올라이트의 소성시, 300℃의 소성온도는 승온속도 4℃/min, 승온시간 3시간으로 승온하며,
 상기 제올라이트의 표면에 코팅된 황산염은 SO_4^{2-} 이온을 포함하며,
 상기 SO_4^{2-} 이온은 수중의 인산 이온(PO_4^{3-}) 및 인산수소 이온(HPO_4^{2-})과 이온 교환되는 것을 특징으로 하는 인 제거용 표면개질 제올라이트의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 비교적 저렴한 재료인 제올라이트를 표면개질하여 인의 흡착효율을 향상시킬 수 있는 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 수중에 존재하는 인(P)을 제거하는 방법으로 생물학적 제거방법, 응집-침전법, 결정법, 흡착법 등이 있으며 이중, 생물학적 제거방법과 응집-침전법이 널리 이용되고 있다. 그러나, 생물학적 제거방법은 처리 후의 수질이 수 mg P/L로 다소 높게 유지되고 처리효율이 낮은 단점이 있다.

[0003] 한편, 인의 물리화학적 처리방법으로 응집제를 이용한 응집-침전법은 공정의 간편성과 높은 효율로 인해 가장 많이 사용되고 있다. 응집-침전법의 경우 인을 저농도까지 제거할 수 있지만 안정적인 처리효율을 달성하기 위해서는 다량의 약품이 필요하여 운영경비가 상승하는 등의 문제가 있다. 또한, 발생된 폐슬러지의 처리에 많은 비용이 소모되고 그 처분방법에 대하여 아직까지 환경 친화적인 처리대안이 없는 상태이다.

[0004] 이상의 생물학적 제거법 및 응집-침전법은 모두 넓은 설치면적을 필요로 하며 다량의 오니가 발생하는 등의 문제가 있고 또한, 제거된 인의 회수-재자원화도 곤란하다. 결정법은 수중의 인을 칼슘하이드록시아파타이트로서

제거하기 때문에 비료로서 이용 가능하지만 복잡한 전처리가 필요하기 때문에 실용화 사례가 적다.

[0005] 흡착법은 흡착제를 이용하여 수중의 인을 제거하는 방법으로서, 일반적으로 지르코늄 메조구조체가 흡착제로 널리 이용되고 있다. 한국특허출원 제2007-99호는 입상 지르코늄 메조구조체의 제조방법을 제시하고 있고, 구체적으로 분말 지르코늄 메조구조체와 소듐 알지네이트를 이용하여 입상 지르코늄 메조구조체를 제조하고 이를 통해 수중의 인을 흡착, 제거하는 방법을 기재하고 있다. 그러나, 지르코늄 자체의 단가가 매우 높아 분말 지르코늄 메조구조체 및 입상 지르코늄 메조구조체의 상업적 이용을 제한하는 요인으로 작용하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 비교적 저렴한 재료인 제올라이트를 표면개질하여 인의 흡착효율을 향상시킬 수 있는 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트는 0.1~0.3M 황산 수용액에 침지된 제올라이트를 270~300℃의 온도에서 소성하여 표면에 황산염이 형성된 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트의 제조방법은 제올라이트와 황산 수용액을 각각 준비하는 단계와, 상기 황산 수용액 내에 제올라이트를 침지시키는 단계 및 침지된 제올라이트를 꺼내 270~300℃의 온도에서 소성하여 제올라이트의 표면에 황산염을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 황산 수용액의 농도는 0.1~0.3M이며, 상기 황산염이 형성된 제올라이트를 파쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.

[0011] 제올라이트의 표면에 황산염이 코팅됨에 따라, 황산이온과 인산이온의 이온 교환을 통해 수중의 인 제거효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위한 순서도.

도 2는 0.1M 황산 수용액을 이용하여 제조된 인 제거용 표면개질 제올라이트의 인 평형흡착 특성을 나타낸 그래프.

도 3은 0.3M 황산 수용액을 이용하여 제조된 인 제거용 표면개질 제올라이트의 인 평형흡착 특성을 나타낸 그래프.

도 4는 황산염이 코팅되지 않은 제올라이트의 인 평형흡착 특성을 나타낸 그래프.

도 5a 내지 도 5c는 황산염 코팅 여부에 따른 EPMA 측정 결과를 나타낸 것.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 제올라이트 표면에 황산염(sulfate)을 코팅시켜 제올라이트의 인 흡착성능을 향상시키는 것을 특징으로 한다. 제올라이트 표면에 코팅된 황산염은 SO_4^{2-} 이온을 포함하고 있으며, 상기 황산염의 SO_4^{2-} 이온은 수중의

인산 이온(PO_4^{3-}), 인산수소 이온(HPO_4^{2-})과 이온 교환되며, 이를 통해 수중의 인이 제올라이트 표면에 흡착된다.

상기 황산염의 SO_4^{2-} 이온은 인산 이온(PO_4^{3-}), 인산수소 이온(HPO_4^{2-})과 이온 크기 및 결합력이 유사하여 쉽게 이온 교환되는 특성을 갖는다.

[0014] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트 및 그 제조방법을 상세히 설명하기로 한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0015] 도 1을 참조하면, 먼저 제올라이트와 황산 수용액을 각각 준비한다. 상기 황산 수용액의 농도는 0.1~0.3M 정도가 바람직하다. 황산 수용액의 농도가 0.1M 이하일 경우에는 제올라이트 표면에 황산염이 균일하게 코팅되지 않으며, 0.3M 이상의 농도에서는 인 제거특성이 일정하지 않다는 특성을 나타낸다. 한편, 상기 제올라이트는 분말 또는 덩어리 형태로 준비될 수 있다.

[0016] 이어, 상기 제올라이트를 상기 황산 수용액 내에 일정 시간 동안 침지시켜 제올라이트의 기공에 황산 수용액이 충분히 스며들도록 한다. 그런 다음, 황산 수용액으로부터 제올라이트를 꺼낸 후, 해당 제올라이트를 270~300℃의 온도 하에서 열처리한다.

[0017] 상기 제올라이트의 열처리는 전기로 등을 이용할 수 있으며, 상기 열처리에 의해 제올라이트의 표면에 황산염이 형성, 코팅된다. 황산(H_2SO_4)의 끓는점은 270℃이며, 270℃ 이상의 온도에서 황산은 수소이온(H^+)과 황산이온(SO_4^{2-})으로 해리된다. 따라서, 270℃ 이상의 온도에서 해리된 황산이온(SO_4^{2-})은 제올라이트의 구성물질과 반응하여 황산염(sulfate)을 형성한다. 이 때, 상기 열처리 온도가 300℃를 초과하게 되면 황산이온이 제올라이트와 반응하지 않고 탈착하게 되며, 이에 따라 상기 열처리 온도는 270~300℃의 온도로 제어되는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 황산염이 코팅된 제올라이트를 일정 크기로 파쇄하면 본 발명의 일 실시예에 따른 인 제거용 표면개질 제올라이트의 제조방법은 완료된다.

[0019] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 인 제거용 표면개질 제올라이트의 인 제거 특성을 살펴보기로 한다.

[0020] 도 2는 0.1M 황산 수용액을 이용하여 제조된 인 제거용 표면개질 제올라이트의 인 평형흡착 특성을 나타낸 그래프이고, 아래의 표 1은 도 2의 실험에 따른 결과를 나타낸 것이다. 도 2의 실험 조건은 다음과 같다. 0.1M 황산 수용액 내에 제올라이트를 침지시킨 후, 해당 제올라이트를 300℃의 온도 하에서 3, 6, 12, 24시간 동안 각각 소성시켜 황산염이 코팅된 제올라이트를 제조하였으며, 제조된 황산염이 코팅된 제올라이트를 인 초기농도가 1, 5, 10, 25, 50mg/L인 오염수를 대상으로 각각 평형흡착실험을 진행하였다. 참고로, 상기 300℃의 승온속도는 4℃/min이고, 승온시간은 3시간이었다.

[0021] 또한, 도 3은 0.3M 황산 수용액을 이용하여 제조된 인 제거용 표면개질 제올라이트의 인 평형흡착 특성을 나타낸 그래프이고, 실험 조건은 도 2의 실험 조건과 동일하며, 표 2는 도 3의 실험에 따른 결과를 나타낸 것이다.

표 1

0.1M 황산 수용액을 이용한 경우의 인 평형흡착 특성

Sulfate conc.	Reaction time(h)	InitialPconc. (mg/L)	Equil.PConc. (mg/L)	C* (mg/g)
---------------	------------------	----------------------	---------------------	-----------

[0022]

10%	3	1	0.000	0.500
		5	3.539	0.730
		10	3.258	3.371
		25	19.818	2.591
		50	43.212	3.394
	6	1	0.000	0.500
		5	2.874	1.063
		10	3.355	3.322
		25	13.454	5.773
		50	41.842	4.079
	12	1	0.000	0.500
		5	3.464	0.768
		10	7.090	1.455
		25	17.096	3.952
		50	38.040	5.980
	24	1	0.000	0.500
		5	2.828	1.086
		10	3.249	3.376
		25	11.537	6.732
		50	30.664	9.668

표 2

0.3M 황산 수용액을 이용한 경우의 인 평형흡착 특성

[0023]

Sulfate conc.	Reaction time(h)	InitialPconc. (mg/L)	Equil.PConc. (mg/L)	C* (mg/g)
30%	3	1	0.000	0.500
		5	3.621	0.689
		10	5.745	2.128
		25	14.788	5.106
		50	43.677	3.161
	6	1	0.000	0.500
		5	3.359	0.820
		10	4.133	2.933
		25	14.225	5.387
		50	47.674	1.163
	12	1	0.000	0.500
		5	3.734	0.633
		10	4.685	2.657
		25	13.330	5.835
		50	39.665	5.167
	24	1	0.000	0.500
		5	3.368	0.816
		10	3.448	3.276
		25	14.817	5.091
		50	40.496	4.752

[0024]

도 2, 도 3 및 표 1, 표 2를 참조하면, 0.3M 황산 수용액을 이용했을 때 인 제거 특성이 일정하지 않고 0.1M 황산 수용액을 이용했을 때와 대비하여 인 제거 효율이 낮음을 알 수 있다. 구체적으로, 0.3M 황산 수용액의 경우 12시간 소성시켰을 때 7.14mg/g의 최대 흡착효율을 나타내며, 0.3M 황산 수용액의 경우 12시간 소성시켰을 때 13.80mg/g의 최대 흡착효율을 나타내고 있다. 이와 같은 결과를 통해, 0.1M 황산 수용액을 이용하고 소성시간을 12시간으로 했을 때 가장 많은 황산염이 코팅됨을 유추할 수 있다.

[0025]

한편, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 인 제거용 표면개질 제올라이트의 특성을 비교하기 위해 황산염이 코팅되지 않은 제올라이트의 인 제거 특성을 살펴보았다. 도 4는 황산염이 코팅되지 않은 제올라이트의 인 평형흡

착 특성을 나타낸 그래프이고, 아래의 표 3은 도 4의 실험에 따른 결과를 나타낸 것이다.

[0026] 도 4 및 표 3을 참고하면, 단위 g당 인 제거량이 0.5mg을 넘지 못하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 제올라이트의 고유 특성에 의한 인 제거 수준이다.

표 3

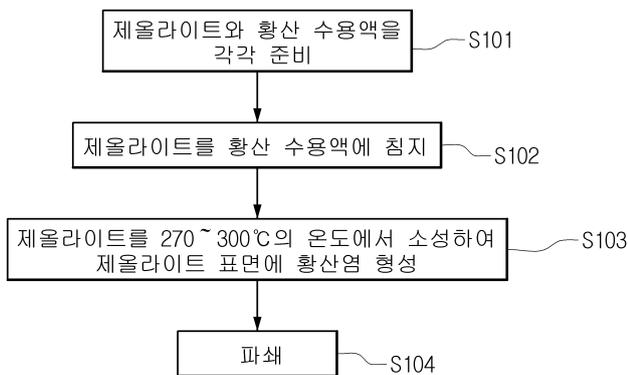
[0027] 황산염이 코팅되지 않은 제올라이트의 인 평형흡착 특성

Sample	Initial P. conc. (mg/L)	Equil. P. conc (mg/L)	C* (mg/g)
Pure zeolite	9.34	9.28	0.03
	19.06	18.83	0.11
	45.72	44.84	0.44

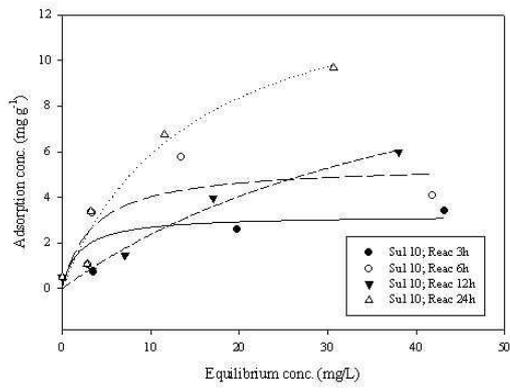
[0028] 황산염 코팅 여부에 따른 EPMA 결과를 살펴보면 다음과 같다. 도 5a는 황산염이 코팅되지 않은 제올라이트, 도 5b와 도 5c는 황산 수용액에 각각 1시간, 3시간 침지시켜 소성한 제올라이트의 EPMA를 결과를 나타낸 것이며, EPMA 결과에서 붉은색이 많을수록 황산염의 양이 많음을 나타낸다. 도 5a 내지 도 5c를 참고하면, 황산 수용액에 의해 제올라이트 표면에 황산염이 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 침지 시간에 따라 황산염의 양이 증가됨을 알 수 있다.

도면

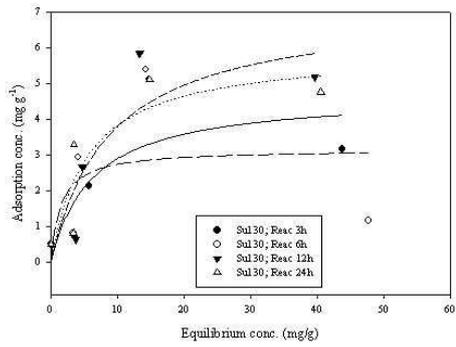
도면1



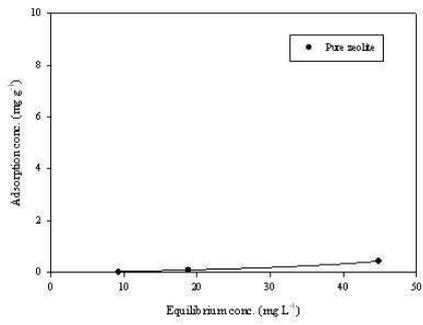
도면2



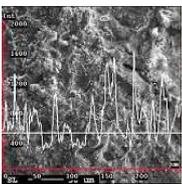
도면3



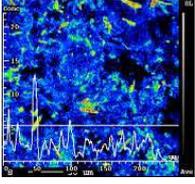
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

