

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01J 20/08

(45) 공고일자 1999년06월01일

(11) 등록번호 10-0190827

(24) 등록일자 1999년01월21일

(21) 출원번호 10-1995-0041440

(65) 공개번호 특1997-0025694

(22) 출원일자 1995년11월15일

(43) 공개일자 1997년06월24일

(73) 특허권자 쌍용양회공업주식회사 우덕창

서울특별시중구저동2가24-1(쌍용빌딩)

(72) 발명자

김수룡

대전광역시유성구신성동152-1대림두레APT01호동8

이현재

대전광역시유성구신성동5-1쌍용APT 306호

이해수

대전광역시서구갈마동쌍용APT 1동106호

(74) 대리인

김동완

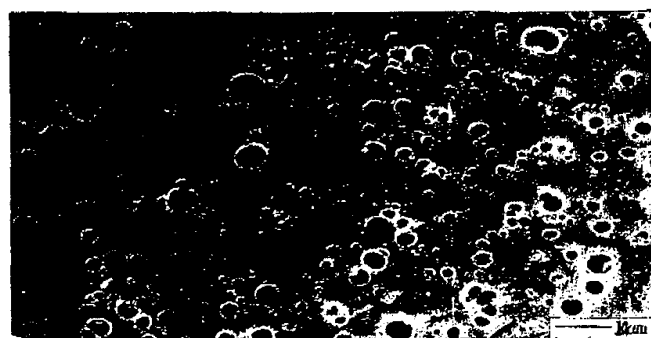
심사관 : 이태영

(54) 음이온제거용알루미나여재

요약

본 발명은 슈도보헤마이트 또는 5~45 중량%의 수산화알루미늄 또는 산화알루미늄을 포함한 슈도보헤마이트를 질산 또는 초산에 녹인후 겔화제인 요소 또는 핵사메틸렌테트라민을 혼합하여, 졸을 생성시키고 50~150℃의 성형매체에 분사 성형시키고, 알칼리 수용액에서 숙성후 건조 열처리하여 제조된 음이온 제거구형 알루미나 여재에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

음이온 제거용 알루미나 여재

[도면의 간단한 설명]

제 1도는 본 발명의 알루미나 여재 표면의 현미경 사진과 내면 전자현미경 사진이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 광천수, 암반수 그리고 일반 지하수와 같은 생수 속의 음이온 성분을 제거하는 여재에 관한 것이다.

국내에서 개발되는 음용수에는 철, 망간, 카드뮴과 같은 양이온 성분과 불소, 염소와 같은 음이온 성분이 함유되어 있어 생수 개발 업체에서는 이들 성분을 제거하기 위해서 모래나 활성탄 여재층을 통과시킨다. 하지만 이러한 여재들은 철, 망간과 같은 양이온 성분들은 흡착하여 제거하지만 불소, 염소와 같은 음이온 성분은 제거하지 못하는 단점이 있다.

더구나 음용수로서 사용하기 위한 생수 내의 불소 농도는 일정 이하의 농도를 가져야 한다. 일반적으로 음용수 속의 불소 화합물은 체내에서 거의 완전히 흡수되어 주로 골격에 잔류하고 소량이 치아에 축적되게 된다. 알려진 바로는 음용수내의 불소 화합물의 농도가 1ppm 까지는 충치 발생이 감소되나 1.5~2.0ppm로 증가하게 되면 치아에 심한 반점을 형성하게 된다. 또한 고농도의 불소 화합물을 섭취하게 되면 출혈성 위장염, 급성 신장염을 일으키며 간 및 심근에 해를 주고 심한 경우 갑상선에도 영향을 준다고 알려져 있다.

국내 음용수 기준치는 불소 성분을 1ppm 이하로 규제하고 있으며 국내에서 개발된 일부 호정의 경우 1.5~3ppm의 불소를 함유하고 있는 것도 있어 음용수로 사용하지 못하고 있는 실정이다. 일반적으로 알루미나 여재를 이용하여 폐수중의 불소 성분을 제거하는 방법(일본 공개특허 소 58-53598호)이 알려져 있다.

통상 사용되는 알루미나 여재는 제환성형법(pelletizing)으로 만들어지며, 이렇게 만들어지는 알루미나 여재에는 유기 또는 무기질 결합제가 첨가되어 있다. 알루미나 여재에 잔존하는 유기 또는 무기질 결합제는 수중에서 서서히 용출되는 문제가 있다. 그렇지만 알루미나 여재가 폐수 중의 불소를 제거하기 때문에 알루미나 여재에서 용출되어 나오는 미량 성분 또는 마모 및 마찰에 의해 떨어져 나오는 미립자들이 외견상 문제가 되지 않는 것으로 보인다. 그러나 이러한 알루미나 여재로 생수 속의 불소 성분을 제거할 경우는 문제가 발생한다. 즉 알루미나 여재에서 서서히 용출되는 미량 성분과 마찰에 의해 떨어져 나오는 미립자들이 생수의 신선함과 맛을 변질시키기 때문에 알루미나 여재가 불소 흡착능이 있음에도 불구하고 생수 속의 불소 흡착제로서 사용되지 못하고 있다.

본 발명에서는 수산화알루미늄의 일종인 슈도보헤마이트(pseudoboehmite ; $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)가 졸(sol) 상태에서는 결합제의 역할을 하여 겔(gel) 상태로 성형이 되며, 건조 및 열처리 과정을 거치면 알루미나 여재로 변하여 수중 음이온 제거용여재가 될 수 있다는 점에 착안하여 생수 속의 불소 성분을 제거하는 과정에서 알루미나 여재의 미량 성분이 용출되는 문제점을 해결하였다.

또한 슈도보헤마이트를 오일 드롭(oil drop)성형법으로 성형하여 표면을 매끈하고 단단하게 만들어 내마모성을 향상시킴으로써 알루미나 여재의 마모 및 마찰에 의한 미립자 발생도 억제시킬 수 있었다.

본 발명으로 제조된 알루미나 여재는 주원료인 수산화알루미늄 자체가 결합제로 사용되었기 때문에 용출되는 미량 성분이 없으며, 표면이 매끈하여 높은 내마모성을 갖고 있기 때문에 생수의 신선함과 맛을 그대로 유지시키는 장점을 가지고 있다. 또한 본 발명에 의한 알루미나 여재 제조방법은 여재로서의 특성을 개선시키기 위하여 수산화알루미늄 또는 산화알루미늄 등을 슈도보헤마이트 졸에 혼합함으로써 다양한 성상의 여재를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다.

따라서 본 발명의 목적은 슈도보헤마이트 또는 5~45 중량%의 수산화알루미늄 또는 산화알루미늄을 포함한 슈도보헤마이트를 질산 또는 초산에 녹인후 겔화제인 요소 또는 헥사메틸렌테트라민을 혼합하여, 졸을 생성시키고 50~150℃의 성형매체에 분사성형시키고, 알칼리 수용액에서 숙성후 건조 열처리하여 제조된 수용성 성분이 없고 내마모성이 높은 음이온 제거 구형 알루미나 여재를 제공하는 것이다.

이하 본 발명에서 제시하는 구형 알루미나 여재의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

산과 반응하여 점성을 가지는 졸 상태로 변하는 슈도보헤마이트를 주원료로 사용하고 수산화알루미늄과 산화알루미늄을 보조 원료로 하여 제조한 알루미나 졸을 물과 기름의 계면장력 차이를 이용한 오일 드롭 성형법으로 구형의 입자로 성형한 후 알칼리 수용액에서 숙성시킨다. 숙성된 구형 입자는 손으로 취급할 수 있을 정도의 강도를 가지며 건조, 열처리하면 높은 내마모성을 가지는 알루미나 여재로 된다.

본 발명에 의한 알루미나 여재는 수중에서 미량 성분 등의 불순물이 용출되지 않아 처리된 생수의 신선함과 맛을 변화시키지 않으면서 생수 중의 불소 성분에 대한 흡착능이 우수한 특성을 보유하고 있다.

본 발명에서는 질산 또는 초산 수용액에 녹아 졸상태가 되는 슈도보헤마이트를 주원료로 사용하고, 슈도보헤마이트와 혼합하여 사용하는 보조 원료로는 집사이트(gibbsite), 베니어라이트(bayerite), 노오드스트란드다이트(nordstrandite), 마이크로스탈린 집사이트(microstalline gibbsite)와 보헤마이트(boehmite) 등의 수산화알루미늄과 감마알루미나 (γ -alumina), 에타알루미나(η -alumina), 세타알루미나(θ -alumina), 알파알루미나 (α -alumina)등의 산화알루미늄이 단독 또는 2종류 이상이 복합적으로 사용될 수 있다.

이하 본 발명에서 제시하는 알루미나 여재의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

0.3~5 중량% 사이의, 바람직하게는 0.5~3중량% 범위의 질산 또는 초산 수용액 3000ml에 슈도보헤마이트 800~2100g, 바람직하게는 1000~1800g과 뜨거운 온도에서 분해되어 암모니아 성분을 내놓아 알루미늄 졸을 알루미늄 하이드로겔(hydrogel)로 변화시킬 수 있는 겔화제(gelling agent)인 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine) 또는 요소를 혼합하여 약 5~60분간 강하게 교반시킨다. 이들의 첨가량은 슈도보헤마이트의 5~40 중량% 범위이며 바람직하게는 10~30 중량%이다.

이렇게 하여 제조된 알루미늄 졸에 최종 제조된 여재의 기공량, 비표면적 등과 같은 물리 특성을 변화시키고자 할 경우 필요에 따라 수산화알루미늄 또는 산화알루미늄 등의 보조 원료를 단독 또는 2가지 성분 이상의 혼합 성분을 주원료인 슈도보헤마이트의 5~45 중량 % 정도 첨가한다. 이 때 수산화알루미늄 및 산화알루미늄의 첨가량이 적정량을 넘어서면 여재를 성형하는데 어려움이 있고 제조된 여재의 물리적 특성도 저하되기 때문에 5~30 중량% 이하가 바람직하다.

이렇게 하여 pH0.5~6이며 바람직하게는 pH 2.5~5.5 이며, 점도는 50~850cps, 바람직하게는 150~550cps의 특성을 갖는 수산화알루미늄과 산화알루미늄 분말이 포함된 최종 알루미늄 졸을 제조한다.

제조된 최종 알루미늄 졸은 50~150℃, 바람직하게는 60~120℃의 온도를 가지는 성형 매체가 들어 있는 오일 칼럼에 일정한 크기로 분사할 수 있는 노즐을 통해 분사한다.

분사된 알루미늄 졸은 물과 성형 매체의 계면장력에 의해 완전 구형으로 성형된다. 사용되는 성형 매체는 물과의 계면장력 차이가 큰 등유, 윤활유, 광물유 등이 좋다. 계면장력 차이로 인해 성형된 알루미늄 졸은 일정 온도 속의 뜨거운 성형 매체 층을 통과하는 동안 졸 상태에서 하이드로겔로 변해 구형의 형상을 유지하게 된다.

이들 구형의 알루미늄 하이드로겔을 오일 칼럼에서 인출하여 pH9이상의 알칼리 용액에서 1~24시간 숙성한 후 30~150℃ 사이에서 바람직하게는 80~120℃ 사이에서 완전히 건조하여 300~800℃ 사이에서 2~10시간, 바람직하게는 400~700℃ 사이에서 4~6시간 열처리하여 제조한다. 제조된 여재는 분사하는 노즐 크기와 분사 속도, 알루미늄 졸의 점도에 의해 여러가지 크기로 제조될 수 있으나 본 발명에서 제조한 여재는 직경이 0.5~3.5mm를 갖는 구형 여재를 제조하였다.

(실시예 1)

슈도보헤마이트 100g과 요소 300g을 0.5 중량% 질산 3000ml 에 넣고 20분간 강력히 교반시켜 졸 상태로 만든다. 오일 드롭 성형기를 이용하여 졸을 구형으로 성형한 후 3% 암모니아 수용액에서 12시간 숙성시켜 하이드로겔 상태로 만든다. 하이드로겔을 80℃에서 충분히 건조시킨 후 산화 분위기 전기로에서 550℃, 3시간 열처리하여 여재를 제조하였다.

(실시예 2)

슈도보헤마이트 1000g, 요소 350g, 집사이트 200g을 0.5 중량% 질산 3600ml에 넣고 25분간 강력히 교반시켜 졸 상태로 만든다. 오일 드롭 성형기를 이용하여 졸을 구형으로 성형한 후 3% 암모니아 수용액에서 5시간 숙성시켜 하이드로겔 상태로 만든다. 하이드로겔을 80℃에서 충분히 건조시킨 후 산화 분위기 전기로에서 500℃, 5시간 열처리하여 여재를 제조하였다.

(실시예 3)

슈도보헤마이트 1000g, 요소 400g, 집사이트 200g을 0.5 중량% 질산 3500ml에 넣고 30분간 강력히 교반시켜 졸 상태로 만든다. 이하 실시예 2와 동일한 방법으로 여재를 제조하였다.

(실시예 4)

슈도보헤마이트 1000g과 요소 400g, 보헤마이트 200g을 0.5 중량% 질산 3300ml에 넣고 25분간 강력히 교반시켜 졸 상태로 만든다. 오일 드롭 성형기를 이용하여 졸을 구형으로 성형한 후 3% 암모니아 수용액에서 8시간 숙성시켜 하이드로겔 상태로 만든다. 하이드로겔을 100℃에서 충분히 건조시킨 후 산화 분위기 전기로에서 600℃, 5시간 열처리하여 여재를 제조하였다.

(실시예 5)

슈도보헤마이트 1000g과 요소 400g, 감마알루미나 200g을 0.5 중량% 질산 3500ml에 넣고 30분간 강력히 교반시켜 졸 상태로 만든다. 오일 드롭 성형기를 이용하여 졸을 구형으로 성형한 후 3% 암모니아 수용액에서 8시간 숙성시켜 하이드로겔 상태로 만든다. 하이드로겔을 70℃에서 충분히 건조시킨 후 산화 분위기 전기로에서 700℃, 6시간 열처리하여 여재를 제조하였다.

[표 1] 실시예에 의하여 제조된 여재의 특성치

실시예 번호	비표면적 (m ² /g)	기공량(cc/g)	기공경 (Å)	마모율 (wt%)
1	230	0.50	87	0.02
2	200	0.55	110	0.03
3	210	0.53	101	0.03
4	195	0.57	117	0.015
5	180	0.56	124	0.035

실시예와 같이 제조된 여재 150ml를 직경 2.5cm 높이 20cm의 유리관에 충전하여 흡착탑을 만들었다. 여기에 1.5ppm의 불소 성분을 함유하고 있는 생수를 20ml/분의 속도로 유입시켜 처리된 생수 속의 불소 성분을 흡광광도법으로 분석하였다. 표 2에는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 알루미나 여재의 불소 제거능 시험결과를 나타냈다.

[표 2] 불소 제거능 시험 결과

실시예 번호	원수 속의 불소 이온 농도 (ppm)	처리수 속의 불소 이온 농도 (ppm)
1	1.5	0.25
2	1.5	0.13
3	1.5	0.20
4	1.5	0.19
5	1.5	0.15

제 1도에는 본 발명에 실시예에 따라 제조된 알루미나 여재의 표면을 관찰한 실체 현미경 사진 (A)과 여재의 내면을 관찰한 주사 전자 현미경 사진(B)을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

5~45중량%의 수산화알루미늄 또는 산화알루미늄을 포함한 슈도보헤마이트를 질산 또는 초산에 녹인 후 겔화제인 요소 또는 헥사메틸렌테트라민을 혼합하여, 졸을 생성시키고 50~150℃의 성형매체에 분사 성형시키고, 알칼리 수용액에서 숙성후 건조 열처리하여 제조된 음이온 제거 구형 알루미나 여재

청구항 2

제 1항에 있어서, 5~45 중량%의 수산화알루미늄 또는 산화알루미늄을 포함한 슈도보헤마이트는 집사이트, 베이어라이트, 노오드스트란다이트, 마이크로스탈린 집사이트와 보헤마이트등의 수산화알루미늄과 감마알루미나, 에타알루미나, 세타알루미나, 알파알루미나등의 산화알루미늄이 단독 또는 2종류 이상을 슈도보헤마이트에 5~45 중량% 첨가시켜 제조됨을 특징으로 하는 음이온 제거 구형 알루미나 여재

청구항 3

제 1항에 있어서, 알칼리 수용액에서 숙성시 pH 9이상의 암모니아 수용액에서 1~24시간 숙성시키고 건조후 300~800℃에서 2~10시간 열처리하여 제조됨을 특징으로 하는 음이온 제거 구형 알루미나 여재

도면

도면 1a



도면 1b

