

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2012년 7월 26일 (26.07.2012)



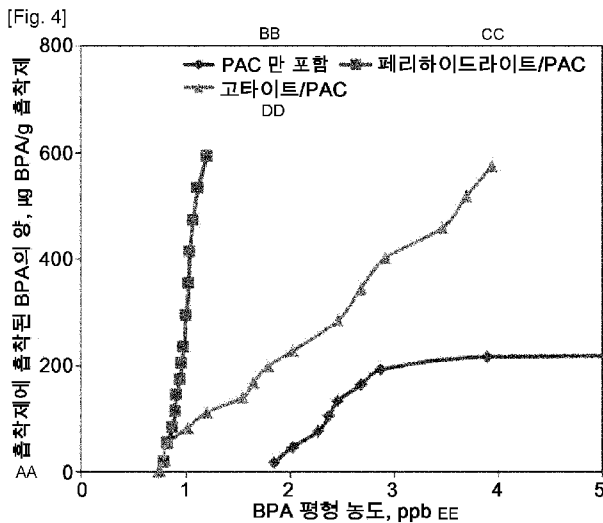
(10) 국제공개번호  
WO 2012/099445 A2

- (51) 국제특허분류: B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)  
B01J 20/282 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/000569
- (22) 국제출원일: 2012년 1월 20일 (20.01.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0006454 2011년 1월 21일 (21.01.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 대구광역시 북구 대학로 80(산격동, 경북대학교), 702-701 Daegu (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 추광호 (CHOO, Kwang Ho) [KR/KR]; 대구광역시 수성구 범어로 73, 202-1601(범어동, 범어에스케이뷰아파트), 706-014 Daegu (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 서울특별시 강남구 테헤란로 87길 36, 6층 한일국제특허사무소(삼성동, 도심공항타워), 135-973 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING AN ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE HYBRID SORBENT BY IMPREGNATING AN OXIDE INTO NANOPORES OF ACTIVATED CARBON AND METHOD FOR USING THE METHOD IN WATER TREATMENT

(54) 발명의 명칭: 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시켜 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제를 제조하는 방법과 이를 수처리에 이용하는 방법



AA ... Amount of BPA sorbed to a sorbent,  $\mu\text{g BPA/g sorbent}$   
 BB ... Including only PAC  
 CC ... Ferrihydrite/PAC  
 DD ... Goethite/PAC  
 EE ... Equilibrium concentration of BPA, ppb

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing an organic-inorganic composite hybrid sorbent by impregnating an oxide into nanopores of activated carbon and to a method for using the method in water treatment. More particularly, the present invention relates to a sorbent comprising a porous sorbent, and ferrihydrite, goethite, hematite or magnetite impregnated into the porous sorbent, and to a method for manufacturing the sorbent.

(57) 요약서: 본 발명은 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제의 제조 방법 및 이를 수처리에 이용하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 다공질 흡착제 및 상기 다공질 흡착제에 함침된 페리하이드라이트(Ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite) 또는 메그네타이트(magnetite)를 포함시킨 흡착제 및 그 제조방법을 제공한다.

WO 2012/099445 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

## 명세서

### 발명의 명칭: 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시켜 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제를 제조하는 방법과 이를 수처리에 이용하는 방법

#### 기술분야

[1] 본 발명은 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제의 제조방법 및 이를 수처리에 이용하는 방법에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

[3] 산업이 발달함에 따라 신종 미량유해물질의 등장과 생산량이 계속 증가하고 있어 유해물질로 인한 환경오염의 심각성과 위해성에 대한 관심이 커지고 있다. 미국과 같은 환경선진국에서는 미량유해물질의 환경 내 허용잔류농도에 대한 기준강화, 새로운 미량유해물질에 대한 분석법 확립 및 위해성 평가 등 관리를 강화시키는 추세이나 국내의 경우 종합적인 제어 관리와 처리시스템에 관한 연구가 미흡한 실정이다. 특히 산업폐수처리장 방류수 내의 미량유해물질은 잦은 수질오염문제를 일으키고 있다.

[4] 따라서 상류에서 배출한 용수가 하류의 상수원으로 이용되는 우리나라의 현실을 감안할 때 양질의 상수원 확보차원에서도 미량유해물질의 제어가 절실히 요구된다. 이러한 미량유해 물질 중 최근 국내에서 문제가 되고 있는 미량유기물로는 헥사클로로벤젠, 비스페놀 A, 벤젠류 등의 내분비계 장애물질(EDCs) 등이 있다.

[5] 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 화학물질인 내분비계 장애물질에는 살충제와 같은 농약류인 DDT나 다이옥신류, PCBs(polychlorinated biphenyls)와 같은 기존의 유기염소계 화학물질과 플라스틱 제품에 사용되는 원료나 가소제 또는 세제와 관련이 있는 프탈레이트, 비스페놀 A, 폴리페닐 에톡실레이트 등과 일부 중금속 등이 포함되어 있다. 이러한 내분비계 장애물질은 생체호르몬과는 달리 쉽게 분해되지 않고 안정하며 환경 및 생체 내에 잔존하여 수년간 지속되기도 하고 체내 지방 및 조직에 농축되는 성향이 있다. 환경호르몬에 노출될 경우 남성의 정자수 감소, 생식기능 저하, 돌연변이 유발, 자웅동체유발, 암유발 등을 일으킨다.

[6] 이와 같은 유기, 무기 미량 오염물질을 제어하는 방법으로는 화학응집, 생물학적처리, 고도산화(AOP), 막분리 공정, 흡착 등이 고려될 수 있다.

[7] 화학응집은 고분자 응집제 혹은 무기염 등을 첨가하여 응집을 유도하는 방법으로, 응집에 의해 입자상 물질의 제거율은 최대 40% 정도까지 되지만 퍼클로레이트나 내분비계장애물질은 액상에서 응결핵을 형성시키지 못해 응집에 의해서는 제거가 되지 않는 문제점이 있다.

- [8] 생물학적 처리는 생물의 공동대사(cometabolism)를 이용하여 난분해성 물질을 산화환원시켜 처리하는 방법으로, 주로 이용되는 처리공정으로는 호기성 활성 슬러지를 이용한 방법과 살수여상을 이용한 방법, 그리고 혐기성 슬러지를 이용한 방법이 있다. 또한, 생물학적 처리에 의한 퍼클로레이트 제거 주요메커니즘은 적절한 용존산소 농도와 질산성 질소를 조절해야 하는 것으로 알려져 있으나, 생물학적 처리방법에 의한 내분비계장애물질 제거의 주요 메커니즘이 미생물 분해보다 미생물과 콜로이드 표면의 흡착에 의한 것으로 보고되면서 미생물 내의 환경호르몬 축적의 문제가 제기되고 있다. 따라서 슬러지에 내분비계물질이 농축되어 오히려 슬러지 처리비용 상승의 문제가 생길 수 있다.
- [9] 고도산화공정은 자유라디칼인 수산화라디칼(OH)을 생성하여 수중의 유기물을 무기화하거나 분해하는 공정으로 라디칼을 생성시키는 방법에는 오존산화, 펜톤산화, 과산화수소 산화, 광산화 방법, 광촉매분해 등이 주로 이용되고 있다. 그러나 고도산화공정은 산화분해 과정에서 부산물이 생기고 그 부산물의 독성이 원래의 물질보다 더 강한 경우도 있는 것으로 보고되어 실용화하기에는 단일공정으로 적합하지 않는 문제점이 있다.
- [10] 최근에 유기,무기 오염 물질의 여러 가지 처리 방법 중 많이 관심을 받고 있는 공정 중의 하나가 흡착과 분리 공정을 조합한 공정이다. 활성탄을 이용한 흡착 공정은 전통적으로 여러 가지 유무기 오염물질 제어에 널리 쓰여 왔으며, 이온교환 수지를 이용한 전처리는 수중 양이온 또는 음이온 제어에 효과적이며, 분리막을 이용한 분리 공정은 원수 중 존재하는 다양한 오염물질을 상변화 없이 효과적으로 분리하는데 매우 효과적이다.
- [11] 그러나 내분비계 장애물질의 대부분은 분자량이 300 Da 내외로 매우 작아 분리막 단독 공정으로 분리하기 위해서는 nanofiltration (NF) 또는 reverse osmosis (RO) 등의 고압 막이 필요한데, 고압막은 압력손실이 많고, 막투과율도 낮아 운전비용이 비싸진다.
- [12] 따라서 흡착 등의 전처리 공정과 혼합하여 사용하는 경우가 많고, 활성탄을 이용한 흡착 공정은 수중 미량 오염물질 외에 다양한 유무기 오염물질을 흡착함으로써 저분자량의 오염물에 대한 선택적인 흡착제 제조가 필요하며, 여전히 이 부분에 대한 연구는 미흡한 실정이다.
- [13]
- [14] 이에, 본 발명자는 활성탄 나노기공 내부에 페리하이드라이트(ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite), 또는 메그네타이트(magnetite)를 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제의 제조방법을 연구한 결과, 산화철이 함침된 흡착제를 제조함으로써, 종래의 기술에 비해 수중에 존재하는 저분자량인 미량오염물질과 고분자량인 자연산 유기물을 동시에 효과적으로 제거할 수 있고, 간단한 재생방법으로 재생하여 사용할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[15]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[16] 본 발명은 활성탄 나노기공 내부에 페리하이드라이트(ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite), 또는 메그네타이트(magnetite)를 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제의 제조방법 및 이를 수처리에서 이용하는 방법을 제공하기 위한 것으로, 저분자량인 미량오염물질과 고분자량인 자연산 유기물을 동시에 효과적으로 제거할 수 있는 활성탄 나노기공 내부에 산화물이 함침된 흡착제의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[17]

### 과제 해결 수단

[18] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하나의 양태로서, 다공질 흡착제 및 상기 다공질 흡착제에 함침된 페리하이드라이트(ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite), 또는 메그네타이트(magnetite)를 포함시킨 흡착제를 제공한다.

[19] 본 발명에서 사용되는 용어 "다공질 흡착제"란, 내부에 수많은 기공을 포함하는 구조의 흡착제를 의미하며, 본 발명에서는 분말활성탄(PAC), 제오라이트 및 알루미나로 구성되는 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[20] 상기 다공질 흡착제는 내부에 수많은 기공이 있기 때문에 표면적이 넓고, 또한 상기 표면에 페리하이드라이트(ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite), 또는 메그네타이트(magnetite)를 흡착시킬 수 있다.

[21] 본 발명에서 사용되는 용어 "페리하이드라이트", "고타이트", "헤마타이트", "메그네타이트(magnetite)"는 산화철의 다양한 형태를 지칭하는 용어이다. "페리하이드라이트"는  $Fe_5(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 로 암적갈색을 띠며, 비표면적이 넓고 결정이 덜된 산화철이며, "고타이트"는  $FeO(OH)$ 로 침철석이라 불리고, 갈색, 적갈색, 황갈색, 흑갈색을 띠며, 침상결정 구조를 갖는 산화철을 의미한다. 또한, "헤마타이트"는  $Fe_2O_3$ 로 적철석이라 불리고, 불투명으로 연회색, 철흑색, 적갈색을 띠며 결정구조를 갖는 산화철을 의미한다. "메그네타이트(magnetite)"는 마그네타이트는  $Fe_3O_4$ 로 사삼산화철이라고 불리고, 강자성체이다.

[22] 본 발명에 따른 흡착제는 다공질 흡착제에 페리하이드라이트, 고타이트, 헤마타이트 또는 메그네타이트 등이 흡착되어 있다는 특징이 있다. 다공질 흡착제 자체가 BPA 및 유기물 등을 제거할 수 있으나, 본 발명에 따라 페리하이드라이트, 고타이트, 헤마타이트 또는 메그네타이트가 흡착된 경우에는 다공질 흡착제보다 약 50배 이상의 제거율 향상이 가능하다는 특징이 있다.

- [23] 나아가, 본 발명에 따른 흡착제는, 사용한 흡착제를 용이하게 재생하기 위하여 pH 12 이상의 조건에 노출시켜 흡착된 오염물질을 탈착시키고 흡착제는 회수하여 재사용이 가능하다.
- [24] 본 발명에서 상기 흡착제는 상기 다공질 흡착제 1g 당 0.4 g 내지 0.6 g의 철 함량을 갖는다.
- [25] 또한, 상기 재생된 흡착제는 도시 폐수, 공장 폐수, 오염 토양 물, 지하수에 용해된 유기물질(내분비계 장애 물질, VOC 물질, 할로젠화 화합물)을 흡착시켜 신속하게 수처리를 할 수 있다.
- [26]
- [27] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 1) 다공질 흡착제를 3가 철이온 용액에 담귀 정치시키는 단계; 2) 상기 다공질 흡착제를 용액에서 분리하여 세척하는 단계; 3) 상기 다공질 흡착제를 알칼리 용액에 노출시켜 기공내부에 침전물을 형성시키는 단계; 4) 상기 흡착제를 회수하여 열처리, 세척 및 건조시키는 단계를 포함하는 페리하이드라이트(ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite), 또는 메그네타이트(magnetite)가 함침된 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [28]
- [29] 상기 단계 1)은, 다공질 흡착제를 3가 철이온 용액에 담귀 정치시키는 단계로서, 철 이온을 다공질 흡착제 기공 내에 주입시키는 단계이다. 상기 정치는 1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [30] 상기 단계 2)는, 상기 다공질 흡착제를 용액에서 분리하여 세척하는 단계로서, 이후 적정 단계를 준비하는 단계이다. 상기 건조 온도는 40°C가 바람직하다.
- [31] 상기 단계 3)은, 상기 다공질 흡착제를 알칼리 용액에 노출시켜 기공내부에 침전물을 형성시키는 단계로서, 알칼리 용액으로 적정하여 수산화기가 다공질 흡착제 기공 내부로 들어가 철 이온과 반응하여 산화철을 형성시키는 단계이다.
- [32] 이 때, 페리하이드라이트를 형성하는 경우에는 NaOH로 pH 7 내지 8로 적정하고, 고타이트를 형성하는 경우에는 NaOH로 pH 11 내지 12로 적정하며, 헤마타이트를 형성하는 경우에는 NaOH 및 oxalic acid로 pH 6.5로 적정한다.
- [33] 메그네타이트(magnetite)를 형성하는 경우에는 NaOH로 pH 7 내지 8로 적정한다.
- [34] 상기 단계 4)는, 상기 흡착제를 회수하여 열처리, 세척 및 건조시키는 단계로서, 상기 열처리 조건은 충분한 수분이 존재하는 상태이며, 온도는 상온(25°C)에서 90°C인 것이 바람직하다. 이러한 공정을 수행함으로써, 활성탄 기공 내에 다양한 종류의 산화철인 ferrihydrite, hematite, goethite 또는 magnetite가 함침된 신규 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제를 수득할 수 있다.
- [35]
- [36] 본 발명에 따른 흡착제를 X선 회절 분석(X-ray Diffraction; XRD) 및 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM)-에너지 분광기(Energy

dispersive spectroscopy; EDS), 적외선 분광기(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy; FT-IR)로 분석한 결과, 흡착제의 기공 내에 원하는 산화철 입자가 함침되었음을 확인할 수 있었다.

[37] 또한, 본 발명에 따른 흡착제의 수중 기타 무기 이온의 종류에 따른 흡착능을 분석한 결과,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이 존재할 경우, 흡착제를 단독으로 사용한 경우보다 흡착능이 더욱 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[38] 또한, 본 발명에 따른 흡착제의 자연산 유기물 및 BPA 제거율을 분석한 결과, 흡착제를 단독으로 사용한 경우보다 자연산 유기물의 제거율이 약 20% 높게 나타났으며, BPA 제거율의 경우에도 약 20% 더 높게 나타나는 것으로 나타나 제거율이 90%에 이르는 것을 확인하였다.

[39]

### 발명의 효과

[40] 본 발명에 따른 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제는 수중에 존재하는 저분자량인 미량오염물질과 고분자량인 자연산 유기물을 동시에 효과적으로 제거할 수 있고, 간단한 재생방법으로 재생하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제는 수처리뿐만 아니라 의료 및 식품 분야 등에 사용할 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 활성탄 나노기공 내부에 산화물을 함침시킨 유기-무기 복합 하이브리드 흡착제는 제조시 운전이 용이하고 운영비용이 감소하여 실제 공정에 적용 가능성이 높다.

[41]

### 도면의 간단한 설명

[42] 도 1은 XRD 스펙트럼으로 (a)는 분말활성탄(PAC)과  $\text{Fe}^{3+}$ 가 함침된 PAC, (b)는 Ferrihydrite 및 Ferrihydrite가 함침된 PAC, (c)는 Goethite 및 Goethite을 나타낸 것이다.

[43] 도 2는 SEM-EDS 사진으로, (a)는 분말활성탄(PAC), (b)는  $\text{Fe}^{3+}$ /PAC, (c)는 Ferrihydrite, (d)는 Ferrihydrite/PAC, (e)는 Goethite, (f)는 Goethite/PAC을 나타낸 것이다.

[44] 도 3은 FT-IR 스펙트럼으로, (a)는 분말활성탄(PAC)과  $\text{Fe}^{3+}$ 가 함침된 PAC, (b)는 Ferrihydrite 및 Ferrihydrite/PAC, (c)는 Goethite 및 Goethite/PAC를 나타낸 것이다.

[45] 도 4는 산화철이 함침된 흡착제의 등온흡착 평가를 나타낸 것이다.

[46] 도 5는 pH에 따른 BPA 흡착능의 변화를 나타낸 것이다.

[47] 도 6은 무기이온의 종류에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 BPA 흡착능을 나타낸 것으로, (a)는  $\text{NaCl}$ (0.0~1.0 mole/L), (b)는  $\text{MgCl}_2$ (0.0~0.15 mole/L), (c)는  $\text{CaCl}_2$ (0.0~0.15 mole/L)이다.

[48] 도 7은 NOM에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 BPA 흡착능의 변화를 나타낸 것이다.

- [49] 도 8(a)은 BPA가 없는 경우의 NOM에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 흡수능을 나타낸 것이며, (b)는 BPA가 있는 경우의 NOM에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 흡수능을 나타낸 것이다.
- [50] 도 9는 NOM과 BPA의 상호작용을 확인하기 위하여 BPA 단독으로 존재할 경우, BPA와 NOM 혼합용액, NOM을 먼저 흡착한 후 BPA를 넣은 용액에 대하여 ferrihydrite/PAC 및 PAC alone의 BPA 흡착능을 나타낸 것이다.
- [51] 도 10은 PAC alone와 Ferrihydrite/PAC의 단기 운전성능 평가와 분리막 운전방식에 따른 시스템 효율 평가를 나타낸 것이다.
- [52] 도 11은 산화철이 함침된 흡착제의 자연산 유기물인 NOM의 제거율을 나타낸 것이다.
- [53] 도 12는 산화철이 함침된 흡착제의 BPA 제거율을 나타낸 것이다.

[54]

### 발명의 실시를 위한 형태

- [55] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[56]

#### [57] 실시예 1 : Ferrihydrite가 함침된 활성탄 제조

- [58] Ferrihydrite가 함침된 PAC의 제조하기 위해, 2 g의 PAC를 폴리에틸렌 플라스크에 넣은 후 1 M의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액 30 mL을 첨가하여 1시간 동안 정치하였다. 하루가 지난 활성탄을 40°C에서 건조한 후, 2 M의 NaOH로 pH 7-8이 되도록 적정하여 원심분리를 하였다. 원심분리 후 상등액은 버리고 침전물 내의 전해질이 완전히 제거될 때까지 충분히 씻어준 후, 40°C에서 건조하여 제조하였다.

[59]

#### [60] 실시예 2 : Goethite가 함침된 활성탄 제조

- [61] Goethite가 함침된 PAC의 제조는 2 g의 PAC를 폴리에틸렌 플라스크에 넣은 후, 1 M의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액 30 mL를 첨가하고, 혼합액을 1시간 동안 정치하는 순서로 진행되었다. 하루가 지난 활성탄을 용액에서 분리하여 40°C에서 건조한 후, 2 M의 NaOH로 pH 11-12가 되도록 적정하였다. 적정액을 1 L 폴리에틸렌 플라스크에 즉시 옮겨 플라스크 표선까지 초순수를 첨가하여 희석을 한 후, 70°C에서 60 시간 동안 정치하였다. 이 과정에서 적갈색의 ferrihydrite 입자들이 침전되면서 황갈색의 goethite로 변하였다. 정치 후, 침전물을 수 회 세척하여 상온에서 건조하여 제조하였다.

[62]

#### [63] 실시예 3 : Hematite가 함침된 활성탄 제조

- [64] Hematite가 함침된 PAC의 제조는 상기의 산화철과 같이 2 g의 PAC를 용기에



넣은 후 1 M의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액 30 mL을 첨가하여 1시간 동안 정치하는 절차로 진행되었다. 하루가 지난 활성탄을 용액과 분리하여 40°C에서 건조하고, 2 M의 NaOH와 0.002 M의 oxalic acid로 pH가 6.5가 되도록 적정하였다. 적정한 용액을 90°C에서 36 시간 동안 정치시키는데, 이 과정 동안의 pH 강하를 방지하기 위하여 4.4 M의 이미다졸(imidazole) 버퍼용액을 첨가하였다. 반응이 끝난 후 상온에서 침전물을 건조하여 제조하였다.

[65]

[66] **실험예 1: X선 회절 분석**

[67] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철 입자 및 산화철이 함침된 활성탄의 결정성을 알아보기 위해 X선 회절 분석(X-ray Diffraction; XRD)으로 XRD 패턴(pattern)을 분석하였다. 한편 산화철 입자자체의 X선 회절 분석을 위하여 각 산화철을 하기와 같이 제조하였다.

[68]

[69] 페리하이드라이트(Ferrihydrite)를 제조하기 위해  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액을 5 g/L의  $\text{Fe}^{3+}$  농도로 준비하여 폴리에틸렌 플라스크에 넣은 후, 용액을 2 M의 NaOH로 pH 7 내지 8이 되도록 적정하였다. 적정 중 생성된 침전물을 원심분리를 한 후, 상등액은 버리고 40°C에서 건조하여 제조하였다.

[70]

[71] 고타이트(Goethite)의 제조는 5 g/L의  $\text{Fe}^{3+}$  농도인  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액 30 mL를 폴리에틸렌 플라스크에 넣은 후, 용액을 2 M의 NaOH로 pH 11-12가 되도록 적정하고, 1 L 폴리에틸렌 플라스크에 즉시 옮겨 플라스크 표선까지 초순수를 첨가하였다. 그 후, 70°C에서 60 시간 동안 정치하는 과정에서 적갈색의 ferrihydrite 입자들이 침전되면서 황갈색의 goethite로 전환되었다. 60 시간이 지난 후 침전물을 수회 세척 후 상온에서 건조하여 제조하였다.

[72]

[73] 헤마타이트(Hematite)의 제조는 5 g/L의  $\text{Fe}^{3+}$  농도인  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액으로부터 제조되었다. 용기내 용액을 2 M의 NaOH와 0.002 M의 옥살산(oxalic acid)으로 pH가 6.5가 되도록 적정하여, 90°C에서 36 시간 동안 정치하였다. 이 과정 동안의 pH 강하를 방지하기 위하여, 4.4 M의 이미다졸(imidazole) 버퍼용액을 첨가하였고, 36시간의 반응이 끝난 후, 상온에서 침전물을 건조하여 제조하였다.

[74]

[75] 상기 실시예 1-3 및 각 제조된 산화철 입자로 X선 회절 분석을 하였으며, 얻어진 결과를 도 1(a)~(c)에 나타내었다.

[76] 도 1은 XRD 스펙트럼으로 (a)는 분말활성탄(PAC)과  $\text{Fe}^{3+}$ 가 함침된 PAC, (b)는 Ferrihydrite 및 Ferrihydrite가 함침된 PAC, (c)는 Goethite 및 Goethite을 나타낸 것이다.

[77] 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 상기 PAC에  $\text{Fe}^{3+}$ 이 존재하는 경우 PAC 단독으로

존재하였을 경우와 비교하여 2 $\theta$ 가 38.08에서 37.92로 특성 피크가 약간 이동하였고, 이를 통해 PAC와 Fe<sup>3+</sup>이 합성된 것을 확인하였다.

[78] 도 1(b)에 나타난 바와 같이, ferrihydrite 단독으로 존재할 경우의 2 $\theta$  값은 36.82였고, ferrihydrite를 PAC에 함침하였을 경우 2 $\theta$  값이 36.56으로 왼쪽으로 0.26 이동한 것을 확인하였다.

[79] 도 1(c)에 나타난 바와 같이, goethite 단독으로 존재할 경우의 2 $\theta$  값은 36.70였고, goethite를 PAC에 함침하였을 경우에는 2 $\theta$  값이 36.41로 왼쪽으로 0.29 이동한 것을 확인하였다.

[80] 상기 결과들은 각각의 산화철 입자들과 PAC 사이에 전자 쌍극자 결합 또는 van der Waals 결합 등의 내부 상호작용으로 인하여 나타났음을 확인하였고, 이를 통해 XRD 스펙트럼은 PAC 기공 내에 원하는 산화철 입자가 함침되었음을 확인할 수 있었다.

[81]

[82] **실험예 2 : SEM-EDS 분석**

[83] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 활성탄과 실험예 1에서 제조된 산화철 입자의 각 입자들의 형상과 성분을 알아보기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM)-에너지 분광기(Energy dispersive spectroscopy; EDS)로 분석하였고, 얻어진 결과를 도 2(a)~(f)에 나타내었다.

[84] 도 2는 SEM-EDS 사진으로, (a)는 분말활성탄(PAC), (b)는 Fe<sup>3+</sup>/PAC, (c)는 Ferrihydrite, (d)는 Ferrihydrite/PAC, (e)는 Goethite, (f)는 Goethite/PAC을 나타낸 것이다.

[85] 도 2(a)~(f)에 나타난 바와 같이, 각각의 구성성분과 조성을 나타낸 표에 의하면, 산화철 입자가 함침된 PAC의 구성 성분에 적은 비율의 철이 포함되어 있는 것을 확인하였고, 이를 제외한 나머지 조성은 PAC의 조성과 비슷한 것을 확인하였다. 이를 통해 산화철 입자가 PAC의 표면에 존재하는 것이 아니라 PAC의 공극 내부에 부착되었음을 확인할 수 있었다.

[86]

[87] **실험예 3 : 적외선 분광기 분석**

[88] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 활성탄과 실험예 1에서 제조된 산화철 입자의 화학적 구조 변화를 알아보기 위해 적외선 분광기(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy; FT-IR)를 이용하여 분석하였고, 얻어진 결과를 도 3(a)~(c)에 나타내었다.

[89] 도 3은 FT-IR 스펙트럼으로, (a)는 분말활성탄(PAC)과 Fe<sup>3+</sup>가 함침된 PAC, (b)는 Ferrihydrite 및 Ferrihydrite/PAC, (c)는 Goethite 및 Goethite/PAC를 나타낸 것이다.

[90] 도 3(b)에 나타난 바와 같이, ferrihydrite가 함침된 PAC의 FT-IR의 스펙트럼은 342.29 cm<sup>-1</sup>에서 3445.92 cm<sup>-1</sup>(-OH) 범위에서 뚜렷한 피크가 나타나고, 1000 cm<sup>-1</sup> 이하에서 의미있는 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였고, 이를 통해

ferrihydrate가 PAC에 함침되었음을 확인할 수 있었다.

[91] 도 3(c)에 나타난 바와 같이, Goethite가 함침된 PAC의 FT-IR의 스펙트럼은  $3400.36\text{ cm}^{-1}$ (-OH)과  $1099.71\text{ cm}^{-1}$ 에서 뚜렷한 피크를 나타내었고,  $1348.18\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 샘플에 남아있는  $\text{NO}_3^-$ 의 영향으로 보이며, 이를 통해 goethite가 PAC에 함침되었음을 확인할 수 있었다.

[92]

[93] **실험예 4 : 산화철 함침된 흡착제의 등온흡착 평가**

[94] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 흡착제의 흡착능을 평가하기 위하여 각 흡착제 5 mg을 30 mL부피의 원수에 BPA 함량 1에서 60 ppb로 변화시키면서 pH 7.0의 조건에 주입하고, 이 혼합물을 300 rpm으로 25°C에서 200분간 교반시켰다. 그 후 0.45  $\mu\text{m}$  공극의 필터를 이용하여 흡착제를 제거하고 용액만 채취하여 농도를 측정하였고, 얻어진 결과를 도 4 및 표 1에 나타내었다. 각 흡착제의 흡착능 평가는 Freundlich 등온흡착 모델을 사용하였으며 식은 다음과 같다.

[95]

[96]  $q_e = K_F C_e^{1/n}$  (1)

[97] 여기서,

[98]  $q_e$  = 평형상태에서 흡착제에 흡착된 BPA의 양,  $\mu\text{g/g}$

[99]  $C_e$  = 평형농도,  $\mu\text{g/L}$

[100]  $K_F, 1/n$  = 상수

[101]

[102] 도 4는 산화철이 함침된 흡착제의 등온흡착 평가를 나타낸 것으로, 흡착량은 0.005 g/30 mL, BPA 농도는 pH 7에서의 1.0~100 ppb 용액 30 mL이다.

[103] 표 1에 나타난 바와 같이, 흡착제의 흡착능을 나타내는 상수인  $K_F$ 값은 PAC alone < hematite/PAC < magnetite/PAC < ferrihydrate/PAC 순으로 나타났으며, 이는 흡착제 내에 존재하는 철 이온의 양과 상관관계가 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 PAC 내에 존재하고 있는 산화철 표면의 하이드록실 그룹과 이온물질 상호간의 리간드 교환에 의한 것으로 확인할 수 있었다.

[104] 또한, 산화철이 함침된 분말활성탄의 경우 순수 분말활성탄보다 흡착능이 동일한 평형 농도(2 ppb)에서 최소 50배 이상 높은 것으로 나타나 수중 내분비계 장애물질 제어 공정에 적용시 효율적임을 확인할 수 있었다.

[105] 표 1

[Table 1]

Type of adsorbent	Fe content, g-Fe/g-PAC	BET results			Particle size, $\mu\text{m}$	Freundlich isotherm parameters		
		Surface area, $\text{m}^2/\text{g}$	Pore volume, $\text{cc/g}$	Pore size, $\text{nm}$		$K_F, [\mu\text{g g}^{-1} (\text{dm}^3 \mu\text{g}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R
PAC alone	$6.0 \times 10^{-3}$	628	0.707	4.50	30.2	94.1	0.303	0.974
Ferrihydrite/PAC	0.58	320	0.405	5.06	31.1	270	5.09	0.984
Hematite/PAC	0.42	600	0.687	4.58	30.8	119	1.71	0.982
Magnetite/PAC	0.53	488	0.635	5.20	32.8	187	2.09	0.975

[106]

[107] 표 1은 물리적 파라미터와 비교한 산화철이 함침된 흡착제의 흡착 파라미터를 나타낸 것으로, 산화철이 함침된 PAC의 경우 1보다 큰 것을 나타냈으며, 이를 통해 산화철과의 흡착이 주도적으로 일어나는 것을 확인하였으며, PAC의 경우 0.303으로 1보다 작았으며 활성탄 표면과의 흡착이 지배적인 경우로 산화철이 함침된 경우 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

[108]

[109] **실험예 5: 흡착제 주입량에 따른 BPA 흡착능 평가**

[110] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 흡착제의 주입량에 따른 BPA 흡착능을 평가하기 위하여 초기 농도 10 ppb의 BPA 용액을 30 mL 준비하여 pH 7.0에서 상온에서 300 rpm으로 200분간 교반하여 0.01에서 1.0 g의 범위에서 흡착제의 양을 변화시켜 평형농도 및 흡착능을 비교평가 하였고, 얻어진 결과를 표 2에 나타내었다.

[111]

[112] 표 2

[Table 2]

Adsorbent dosage, g	$q_e, \mu\text{g/g}$		
	PAC alone	Ferrihydrite/PAC	Hematite/PAC
0.01	12.981	14.811	16.329
0.02	9.208	9.918	9.895
0.05	3.178	3.242	3.286
0.1	1.139	1.609	1.576
0.2	0.932	0.812	0.796
0.4	0.659	0.407	0.401
0.6	0.329	0.273	0.275
1.0	0.145	0.166	0.164

[113]

[114] 표 2는 흡착제 주입량에 따른 BPA 흡착능의 변화를 나타낸 것으로, 분석결과, 흡착제 주입량을 증가시킬수록 평형 농도는 급격히 감소하는 것을 확인하였고, 흡착능은 흡착제 주입량을 증가시킬수록 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[115]

[116] **실험예 6: pH에 따른 BPA 흡착능 평가**

[117] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 흡착제의 pH에 따른 BPA 흡착능을 평가하기 위하여 10 ppb 농도의 BPA 용액 20 mL에 흡착제 20 mg을 주입하여 25°C에서 200분 동안 300 rpm으로 교반하였고, pH는 3에서 12까지 변화시켜 평가하였고, 얻어진 결과를 도 5에 나타내었다.

[118] 도 5는 pH에 따른 BPA 흡착능의 변화를 나타낸 것으로, 흡착량은 0.02 g/30 mL, BPA 농도는 pH 3~12에서의 100 ppb 용액 30 mL이다.

[119] 도 5에 나타낸 바와 같이, 흡착능은 모든 흡착제에서 pH가 증가함에 따라 약간 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통해 혼합물의 pH가 BPA의 pKa값(9.6 ~ 10.2)에 도달하게 되면, 비스페놀레이트 음이온으로 바뀌게 되고, 정전기적 반발력으로 인하여 이온교환능이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[120]

[121] **실험예 7: 수중 기타 무기 이온의 종류에 따른 흡착능 평가**

[122] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 흡착제의 수중 다량으로 존재하는 무기이온의 종류에 따른 BPA 흡착능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 자연수 중에 존재하는 대표적인 무기이온들  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 를 선정하여 다음과 같은 절차로 실험을 진행하였다. BPA 농도 100 ppb 용액 30 mL에 흡착제 5 mg을 주입하고, 상온에서 200분 동안 300 rpm으로 교반하여 농도를 측정하였다. 염 첨가를 위하여  $\text{Na}^+$ 는 농도범위 0에서 1.0 M,  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 는 0에서

- 0.1 M 범위에서 실험을 진행하였고, 얻어진 결과를 도 6(a)~(c)에 나타내었다.
- [123] 도 6은 무기이온의 종류에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 BPA 흡착능을 나타낸 것으로, (a)는 NaCl(0.0~1.0 mole/L), (b)는 MgCl<sub>2</sub>(0.0~0.15 mole/L), (c)는 CaCl<sub>2</sub>(0.0~0.15 mole/L)이며, 흡착량은 0.005 g/30 mL, BPA 농도는 pH 7에서의 100 ppb 용액 30 mL이다.
- [124] 도 6(a)~(c)에 나타낸 바와 같이, 염의 농도가 낮은 범위에서는 흡착능이 염의 농도에 영향을 받는 것으로 나타났으나, 염의 농도가 일정범위 이상이면 흡착능이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Na<sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>이온이 존재할 경우, 단독 PAC 공정보다 산화철 함침 흡착제의 흡착능이 더욱 우수한 것으로 나타나 기존의 분말활성탄 공정보다 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [125]
- [126] **실험예 8 : NOM에 따른 흡착제의 흡착능 평가**
- [127] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 흡착제의 자연수 중에 존재하는 NOM에 따른 BPA의 흡착능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 NOM의 농도를 0.1에서 3.5 ppm 범위로 조절하여 흡착능의 변화에 대하여 분석하였다. 원수는 대구의 D 정수장에서 채취를 하였으며, NOM의 농도를 변화시키기 위하여 국내 W사의 저압 RO막(salt rejection 96%)을 이용하여 원수를 농축한 후 희석하여 농도를 변화시켰다. 또한, BPA가 포함된 시료의 경우 초기 BPA 농도 100 ppb 용액 30 mL에 5 mg의 흡착제를 넣은 후 상기 실험방법과 동일하게 흡착실험을 진행하였고, 얻어진 결과를 도 7, 8(a), (b) 및 9에 나타내었다.
- [128] 도 7은 NOM에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 BPA 흡착능의 변화를 나타낸 것으로, 흡착량은 0.005 g/30 mL, BPA 농도는 pH 7에서의 100 ppb 용액 30 mL, NOM 농도는 0.5~3.5 ppm이다.
- [129] 도 8(a)은 BPA가 없는 경우의 NOM에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 흡수능을 나타낸 것이며, (b)는 BPA가 있는 경우의 NOM에 따른 산화철이 함침된 흡착제의 흡수능을 나타낸 것이다.
- [130] 도 7 내지 8(a), (b)에 나타낸 바와 같이, NOM이 존재할 경우 각 흡착제의 BPA 흡착능을 살펴본 결과, 산화철이 함침된 흡착제의 경우에는 NOM의 농도가 증가할수록 흡착능은 비슷하거나 증가하는 반면, 분말활성탄의 경우에는 NOM의 농도가 증가함에 따라 BPA의 흡착능이 급격히 감소하는 것을 확인하였다.
- [131] 따라서, 분말활성탄의 경우 표면적에 의한 흡착만 이루어져 BPA뿐 아니라, NOM도 흡착함에 따라 BPA가 흡착될 수 있는 면적이 줄어들어 감소하지만, 산화철이 함침되어 있는 흡착제의 경우에는 표면흡착 이외에 이온교환 또는 리간드 교환에 의한 흡착 제거도 가능하기 때문에, NOM의 농도 증가와는 무관하게 흡착능을 유지할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [132] 도 9는 NOM과 BPA의 상호작용을 확인하기 위하여 BPA 단독으로 존재할

경우, BPA와 NOM 혼합용액, NOM을 먼저 흡착한 후 BPA를 넣은 용액에 대하여 ferrihydrite/PAC 및 PAC alone의 BPA 흡착능을 비교분석한 것으로, 흡착량은 0.005 g/30 mL, BPA 농도는 pH 7에서의 100 ppb 용액 30 mL, NOM의 농도는 1.85 ppm이다.

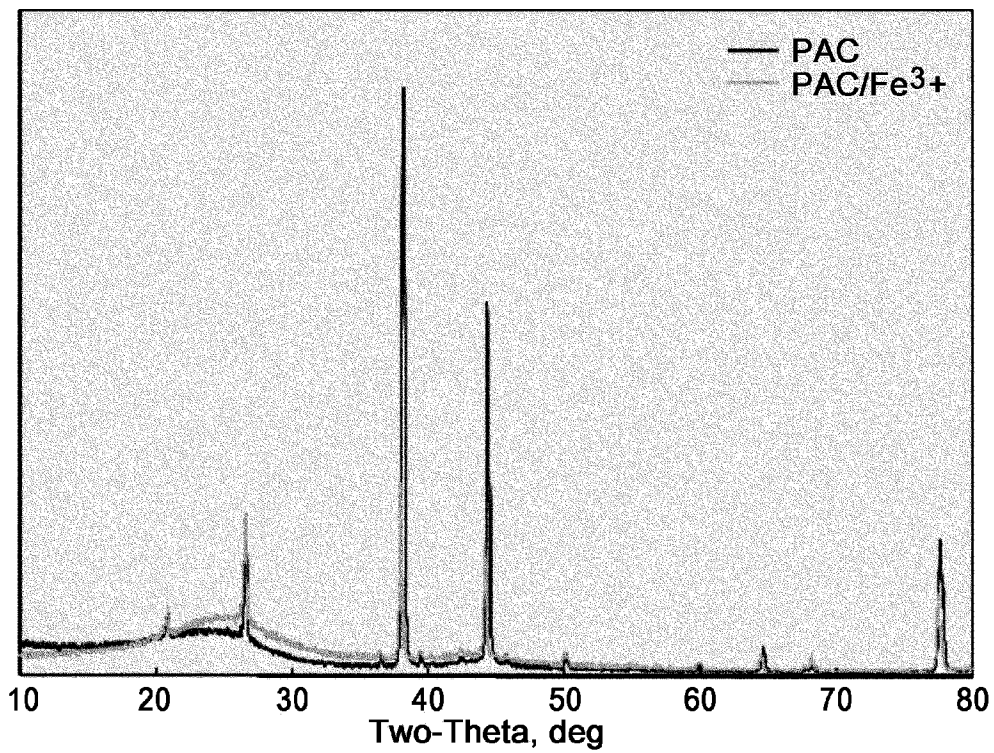
- [133] 도 9에 나타낸 바와 같이, NOM처리 후 BPA를 주입한 경우에 제거능이 가장 좋게 나타났는데, 이는 흡착제에 부착된 NOM이 BPA를 재흡착하는 장소를 제공함과 동시에, 산화철과 BPA 간의 이온교환 및 리간드 교환이 동시에 일어남으로써 나타나는 것으로 확인하였다. 또한, PAC 단독으로 존재하였을 경우에도 마찬가지로 NOM을 먼저 흡착시킨 후 BPA를 흡착시킨 경우가 흡착능이 증가하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 NOM이 BPA를 흡착하는 작용을 해서 나타남을 확인할 수 있었다.
- [134]
- [135] **실험예 9: 단기 운전성능 평가와 분리막 운전방식에 따른 시스템 효율 평가**
- [136] 상기 실시예 1-3에서 제조된 산화철이 함침된 흡착제의 통합 수처리 시스템 구성 및 단기 운전성능 평가와 분리막 운전방식에 따른 시스템 효율을 평가하였고, 얻어진 결과를 도 10, 11, 12에 나타내었다.
- [137] 도 10은 PAC alone와 Ferrihydrite/PAC의 단기 운전성능 평가와 분리막 운전방식에 따른 시스템 효율 평가를 나타낸 것이다.
- [138] 도 10에 나타낸 바와 같이, 분말활성탄을 넣었을 경우 TMP가 5 kPa로 급격히 증가하는 반면, 산화철이 함침된 분말활성탄을 넣었을 경우, 막간차압이 적게 증가하는 경향을 나타냈으며, 이를 통해 산화철이 함침된 분말활성탄이 원수내 자연산 유기물을 더 많이 제거하여 막의 오염을 약 2배 정도 감소시키는 것을 확인할 수 있었다.
- [139] 도 11은 산화철이 함침된 흡착제의 자연산 유기물인 NOM의 제거율을 나타낸 것이며, 도 12는 산화철이 함침된 흡착제의 BPA 제거율을 나타낸 것이다.
- [140] 도 11 및 12에 나타낸 바와 같이, 연속식 시스템의 자연산 유기물 및 BPA 제거율을 분석한 결과, 산화철이 함침된 흡착제의 자연산 유기물 제거율의 경우 산화철이 함침된 흡착제가 분말활성탄보다 약 20% 높게 나타난 것을 확인하였다. 또한, BPA 제거율의 경우에도 분말활성탄보다 20% 더 높게 나타나는 것으로 나타났으며 제거율이 90%에 이르는 것을 확인하였다. 이를 통해 산화철이 함침된 흡착제는 저압여과막을 이용한 내분비계 장애물질 제거 공정에 적합함을 확인할 수 있었다.
- [141]

## 청구범위

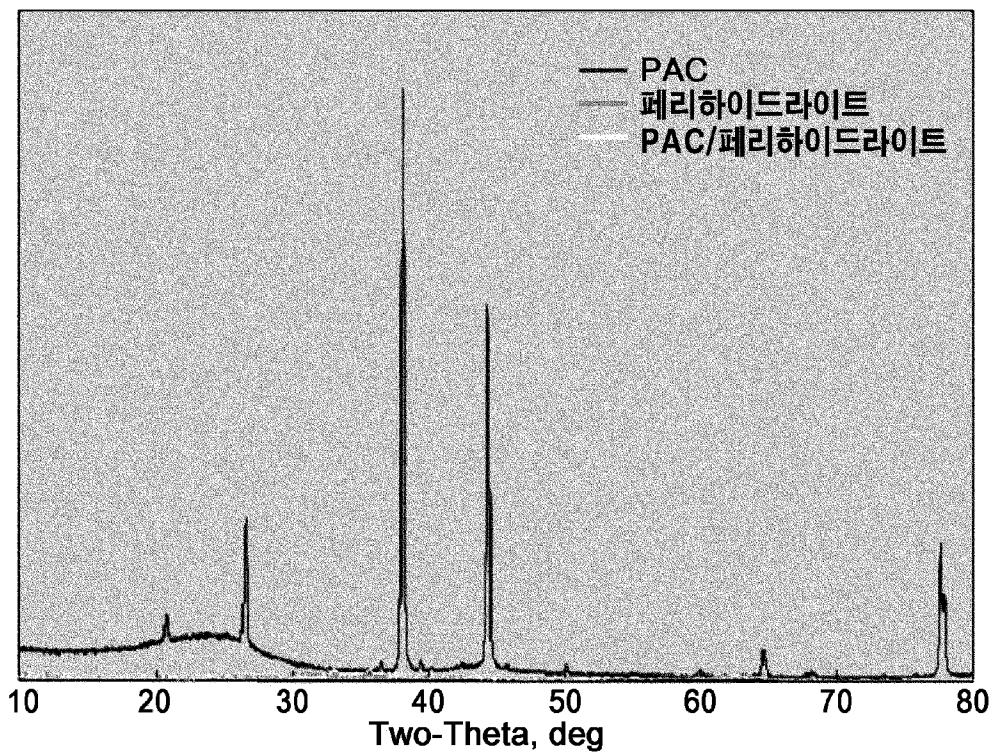
- [청구항 1] 다공질 흡착제 및 상기 다공질 흡착제에 함침된 페리하이드라이트(Ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite) 또는 메그네타이트(magnetite)를 포함시킨 흡착제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 다공질 흡착제는 분말활성탄(PAC), 제올라이트 및 알루미늄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 흡착제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 흡착제는 상기 다공질 흡착제 1g 당 0.4 g 내지 0.6 g의 철 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 흡착제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 흡착제는 pH 12 이상의 조건에 노출시켜 흡착된 오염물질을 탈착시켜 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는 흡착제.
- [청구항 5] 1) 다공질 흡착제를 3가 철이온 용액에 담귀 정치시키는 단계;  
2) 상기 다공질 흡착제를 용액에서 분리하여 세척하는 단계;  
3) 상기 다공질 흡착제를 알칼리 용액에 노출시켜 기공내부에 침전물을 형성시키는 단계; 및  
4) 상기 흡착제를 회수하여 열처리, 세척 및 건조시키는 단계를 포함하는 페리하이드라이트(Ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite) 또는 메그네타이트(magnetite)가 함침된 흡착제의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 열처리는 수분 존재하에, 상온 내지 90°C의 범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 페리하이드라이트(Ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite) 또는 메그네타이트(magnetite)가 흡착된 흡착제의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 정치시간은 1시간 이내인 것을 특징으로 하는 페리하이드라이트(Ferrihydrite), 고타이트(Goethite), 헤마타이트(Hematite) 또는 메그네타이트(magnetite)가 흡착된 흡착제의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 흡착제 또는 제5항 내지 제7항에 기재된 방법에 의해 제조된 흡착제를 사용하는 것이 특징인 수처리 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 수처리시 NOM, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 또는 이들의 조합을 처리하는 것이 특징인 수처리 방법.



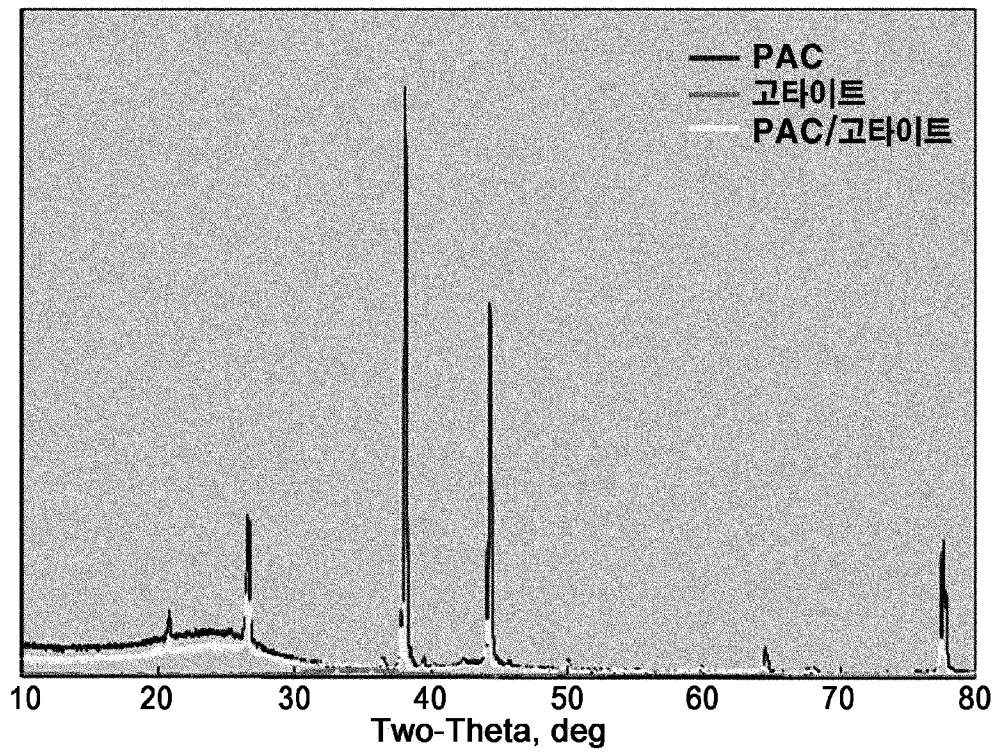
[Fig. 1a]



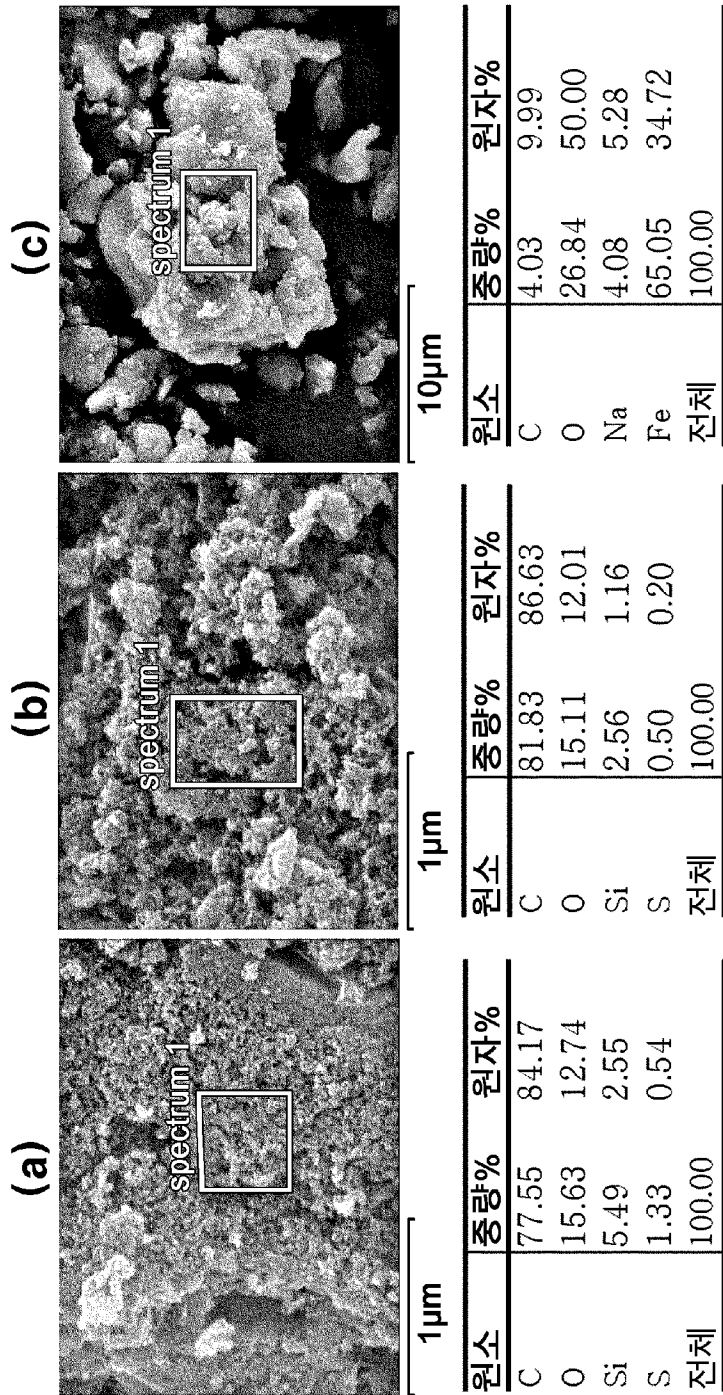
[Fig. 1b]



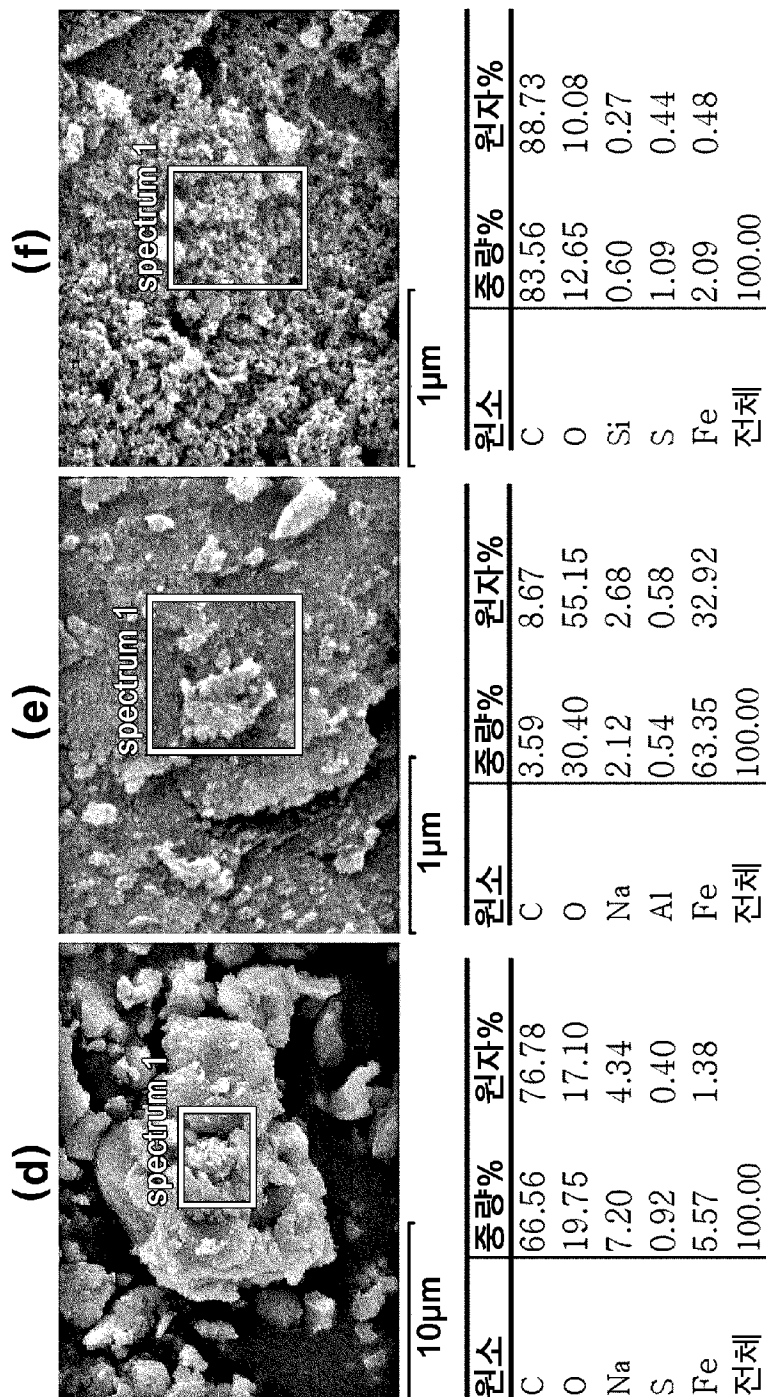
[Fig. 1c]



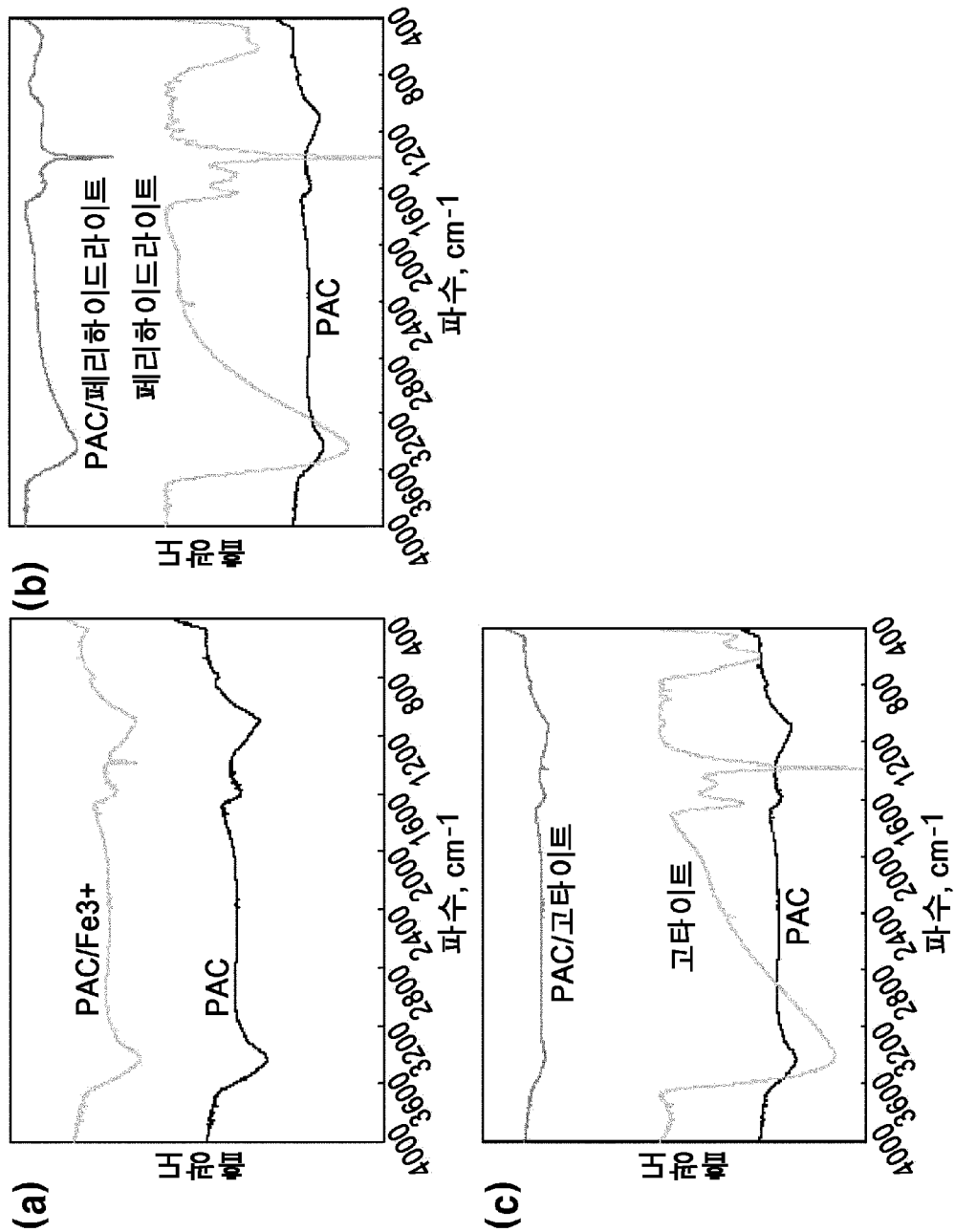
[Fig. 2a]



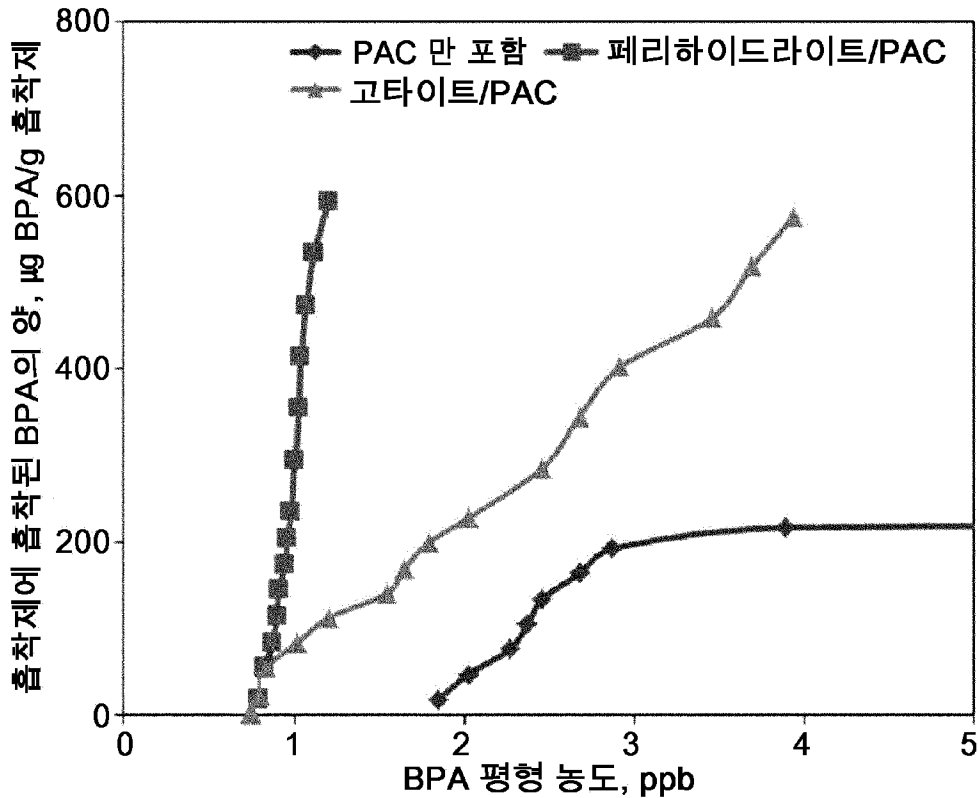
[Fig. 2b]



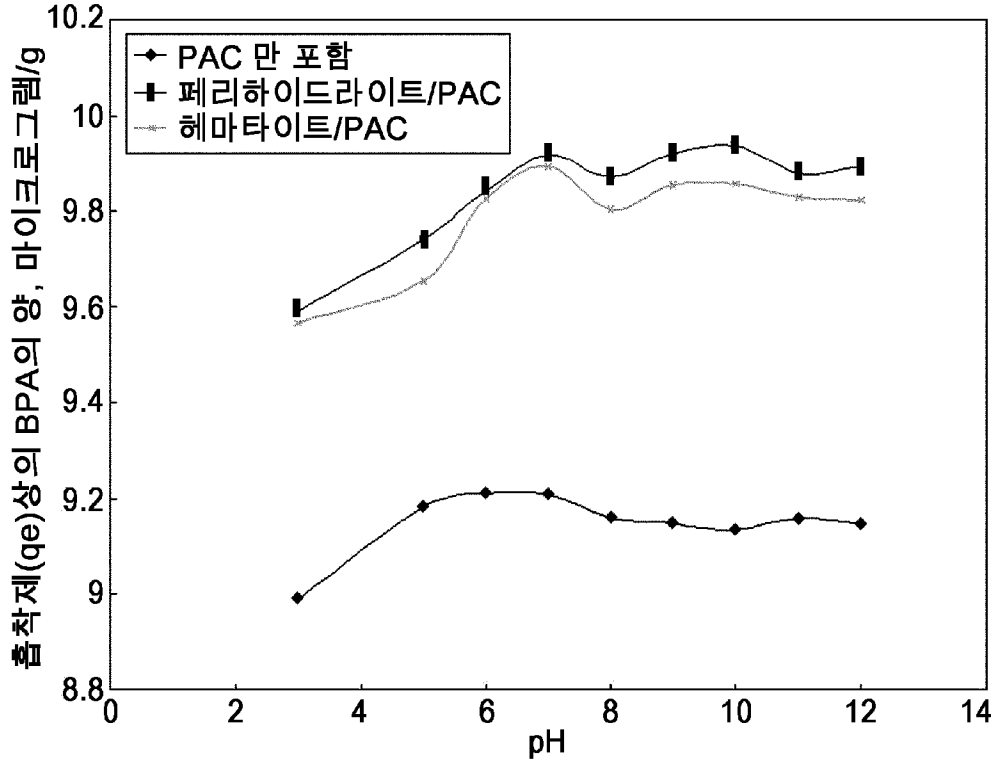
[Fig. 3]



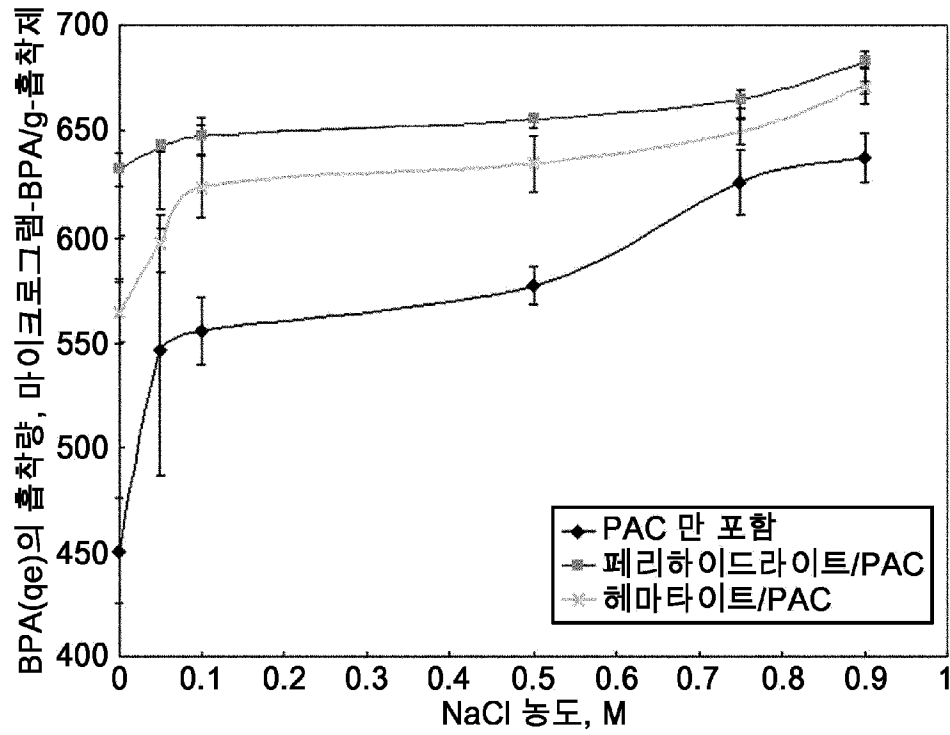
[Fig. 4]



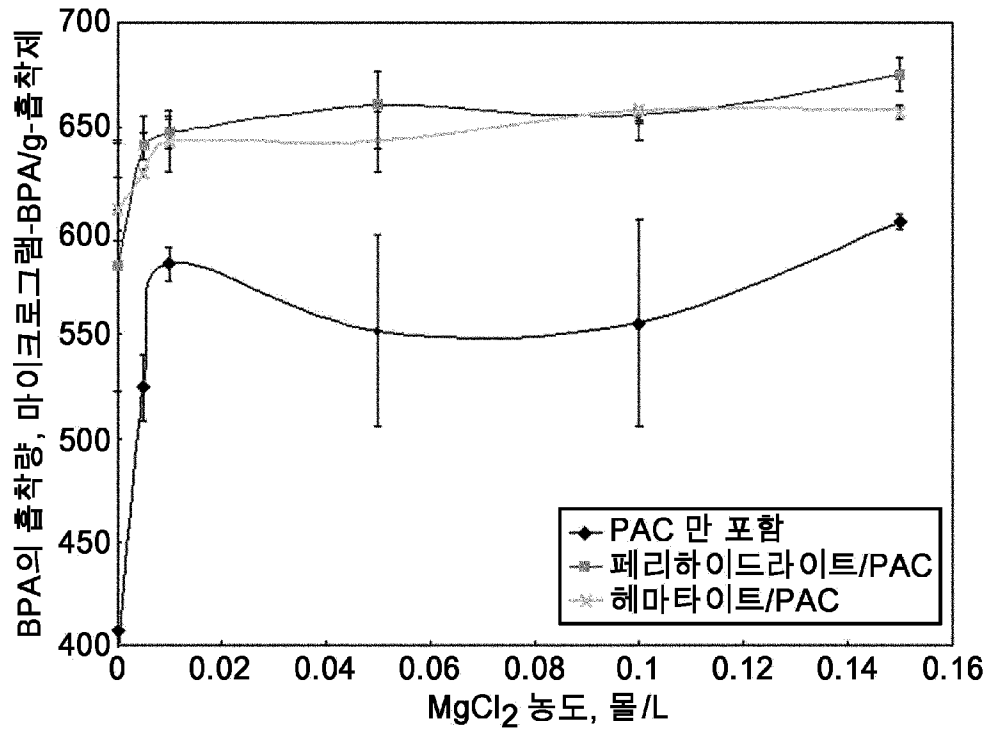
[Fig. 5]



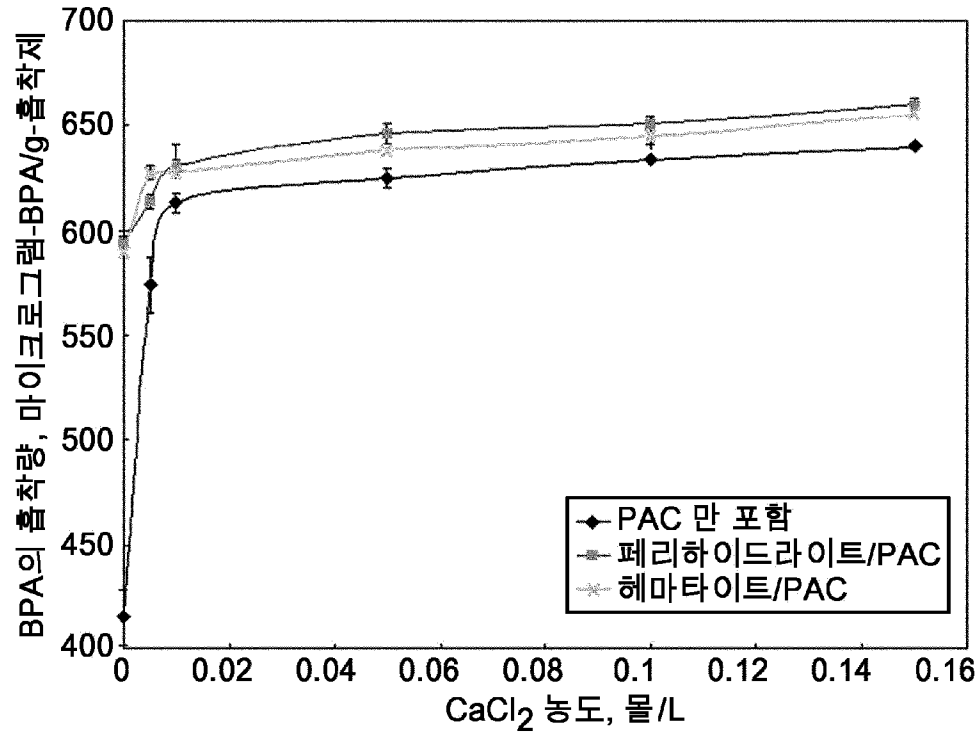
[Fig. 6a]



[Fig. 6b]

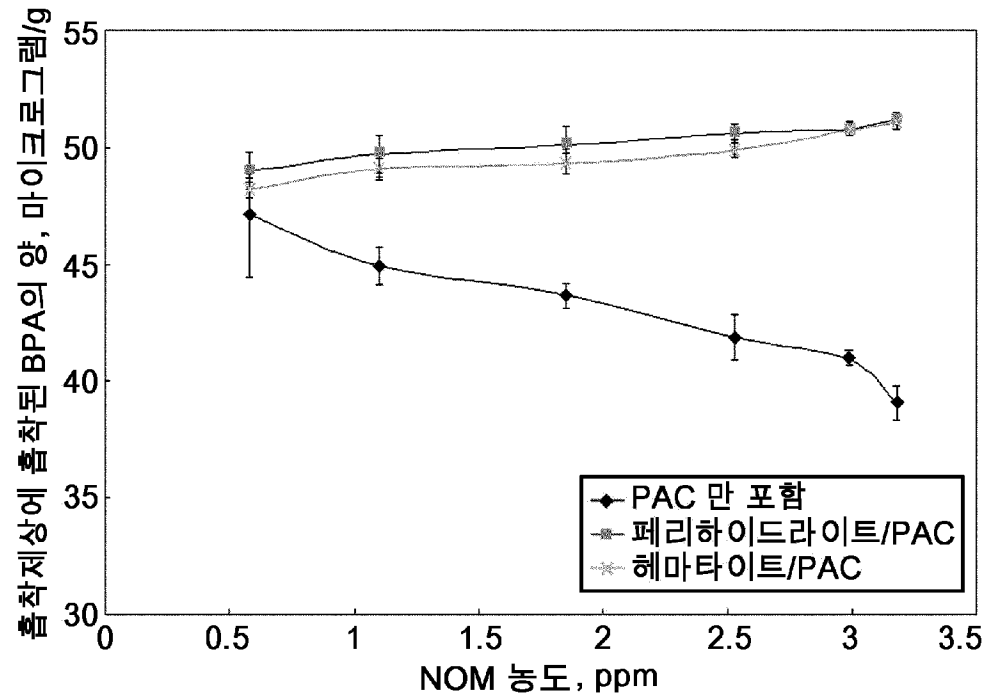


[Fig. 6c]



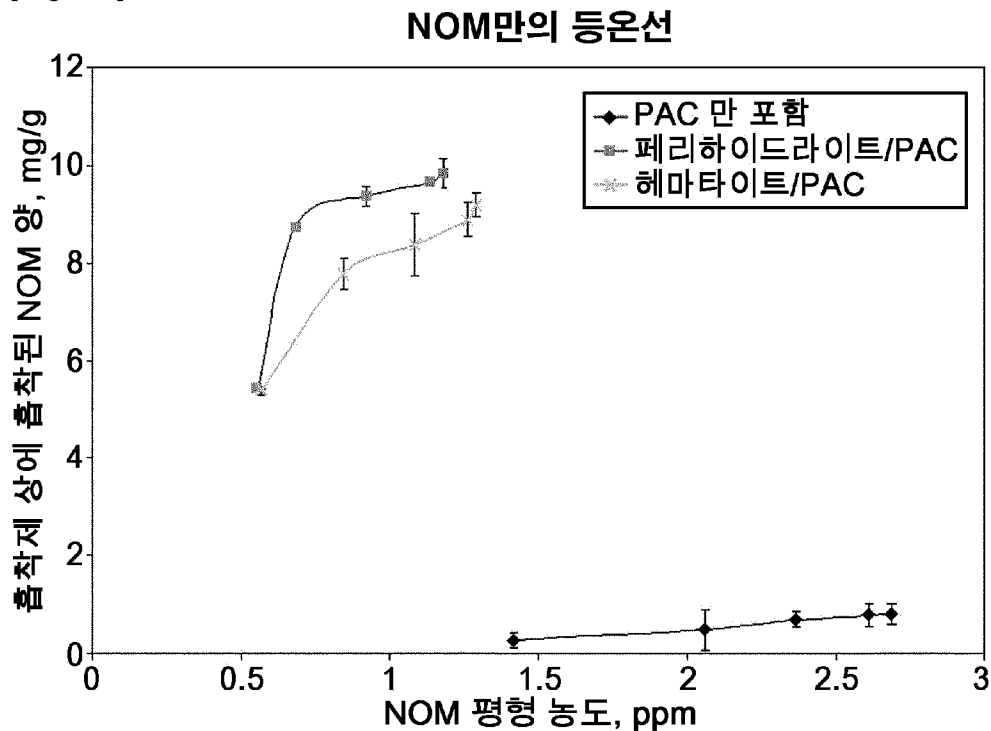
[Fig. 7]

## BPA에서 NOM 효과

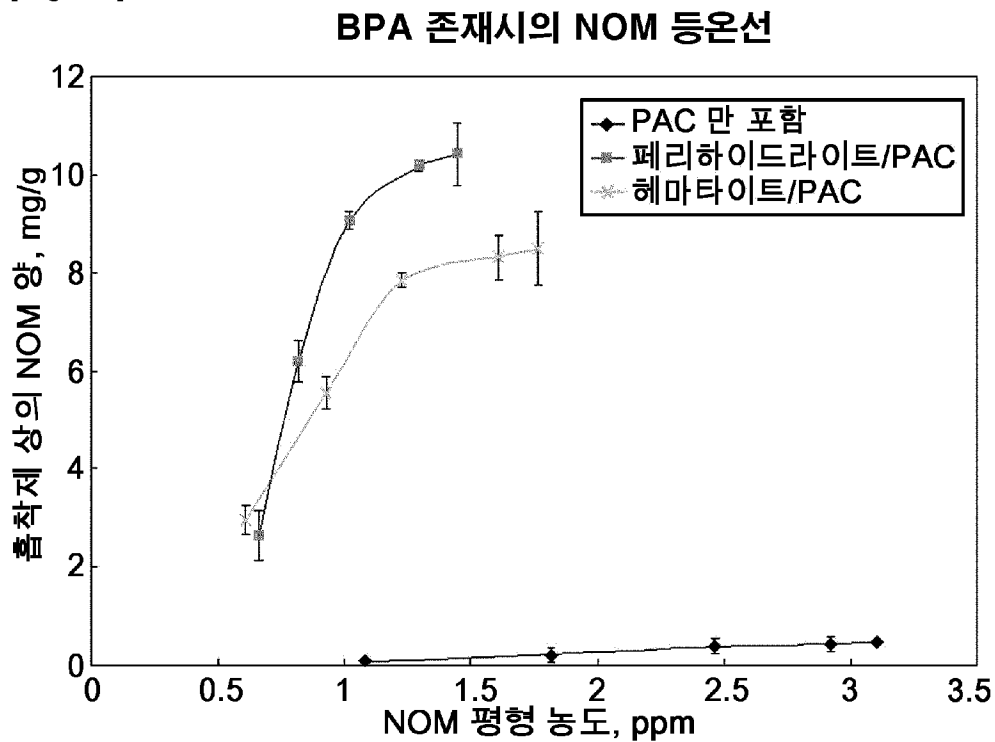




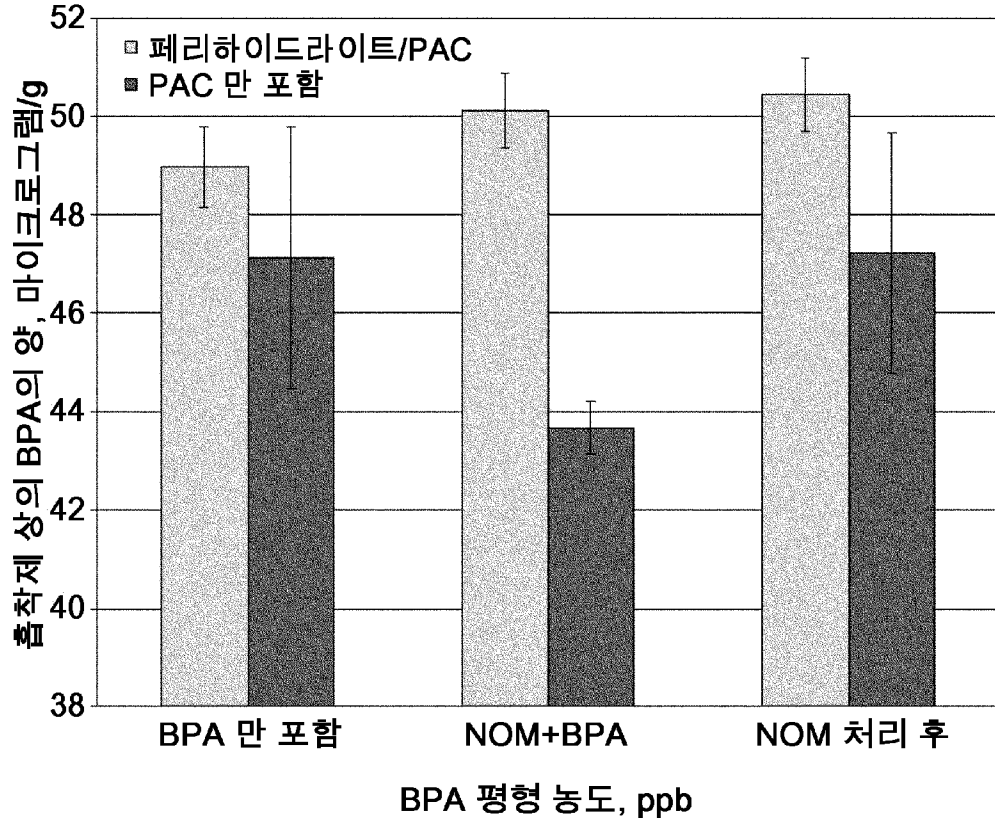
[Fig. 8a]



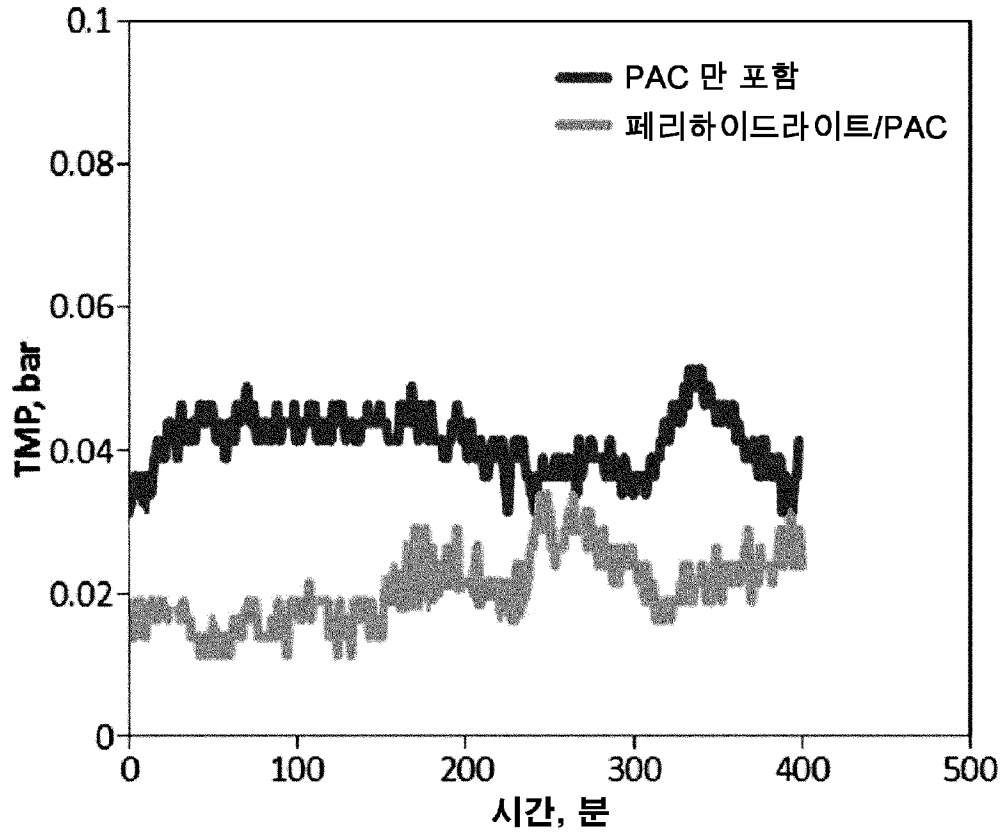
[Fig. 8b]



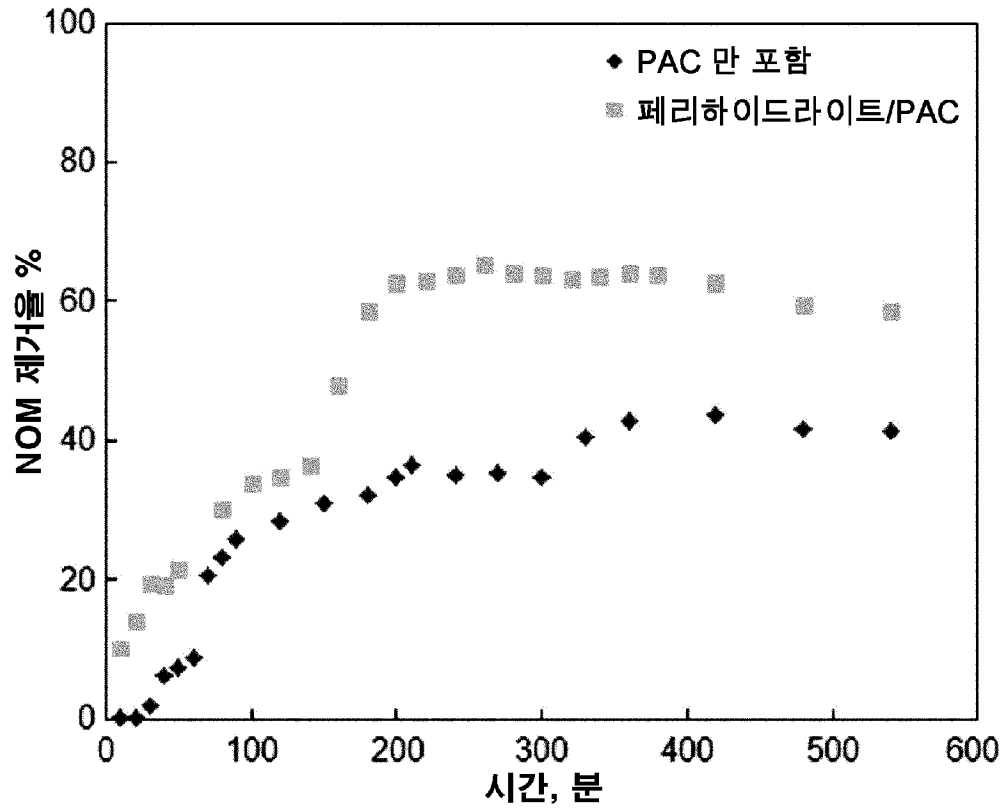
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]

