(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0105485
(43) 공개일자 2019년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/06 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/06 (2013.01)
B01J 20/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0120349
(22) 출원일자 2018년10월10일
심사청구일자 2018년10월10일
(30) 우선권주장
1020180025574 2018년03월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
변송호
경기도 성남시 분당구 내정로 152 128동 303호 (수내동, 파크타운롯데아파트)
(74) 대리인
특허법인도담

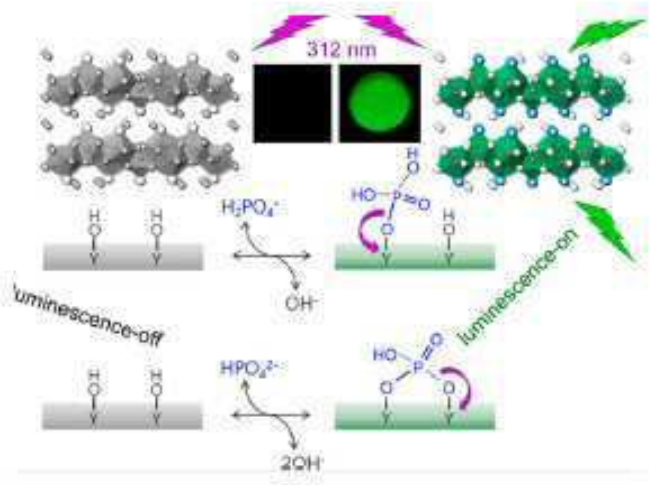
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **넓은 pH 범위에 걸쳐 물로부터 인산염을 검출하고 회수하기 위한 층상 희토류 수산화물 발광 흡착제**

(57) 요 약

본 개시 내용에서는 높은 제로 전하 포인트(point of zero charge) 및 넓은 pH 범위에 걸쳐 음이온에 대한 현저히 개선된 흡착능을 나타냄으로써 수성 매질 내 인산염(인산염 이온)을 흡착하기 위한 층상 희토류 수산화물 기반의 흡착제가 기재된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/3085 (2013.01)
C02F 1/281 (2013.01)
C02F 2101/105 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

I-$RE(OH)_3$로 표시되는 층상 희토류 수산화물을 포함하는 흡착제를 인산염-함유 수계 매질과 접촉시키는 단계를 포함하고,

여기서, RE는 Sm, Eu, Gd, Dy, Er 및 Y로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소인 수계 매질로부터 인산염을 흡착하는 방법.

청구항 2

세륨(Ce), 터비움(Tb) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성화제로 도핑된 층상 희토류 수산화물을 포함하는 흡착제를 인산염-함유 수계 매질과 접촉시키는 단계를 포함하는 수계 매질로부터 인산염을 흡착하는 방법으로서,

상기 도핑된 층상 희토류 수산화물은 하기 일반식 1로 표시되고, 그리고

수계 매질 내 인산염의 량을 소정 수준 이하로 유지하거나 검출하기 위하여, 수계 매질 내 인산염이 흡착된 흡착제로부터 유래하는 발광(luminescence)을 측정하는 단계가 수행되는, 수계 매질로부터 인산염을 흡착하는 방법:

[일반식 1]

$$I\text{-}RE_{1-x-y}Ce_xTb_y(OH)_3$$

상기 식에서, $0 \leq x < 0.5$, 그리고 $0 \leq y \leq 0.2$이고,

RE는 Sm, Eu, Gd, Dy, Er 및 Y로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소임.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, RE는 이트륨(Y)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수계 매질 내 pH는 12 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착제의 사용량은 0.05 내지 1.5 g/L 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착 온도는 15 내지 40℃, 구체적으로 약 20 내지 30℃ 범위에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착된 흡착제로부터 인산염을 탈착시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탈착 단계는 0.1 내지 1 M의 염기성 수용액 내에서 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착제의 제로 전하 포인트는(pH_{pzc})는 pH 11인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, *I*-$RE(OH)_3$는 하기의 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 방법:

(a) 희토류 염 또는 이의 수화물의 수용액에 염기로서 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 또는 이의 조합을 첨가하여 에이징하여 염이온을 함유하는 층상의 희토류 중간 생성물을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 희토류 중간 생성물을 염기성 수용액에 분산시켜 중간 생성물 내 염 이온을 히드록시기(OH^-)로 이온교환 반응시키는 단계.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 활성화제로 도핑된 *I*-$RE(OH)_3$는 하기의 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 방법:

(a') 희토류 염 또는 이의 수화물과 함께 세륨 염 및/또는 터비움 염을 함유하는 수용액에 염기로서 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 또는 이의 조합을 첨가하여 에이징하여 염이온을 함유하는 층상의 희토류 중간 생성물을 제조하는 단계; 및

(b') 상기 희토류 중간 생성물을 염기성 수용액에 분산시켜 중간 생성물 내 염 이온을 히드록시기(OH^-)로 이온교환 반응시키는 단계.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시 내용은 넓은 pH 범위에 걸친 수계 매질 내 인산염(인산염 이온)을 흡착하기 위한 층상 희토류 수산화물 기반의 흡착제에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 높은 제로 전하 포인트(point of zero charge) 및 넓은 pH 범위에 걸쳐 음이온에 대한 현저히 개선된 흡착능을 나타냄으로써 수성 매질로부터 인산염을 흡착제거하기 위한 층상 희토류 수산화물 기반의 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 인(phosphorus)은 식품 생산 및 산업에 필수적인 성분이나, 현재 인광석 생산의 감소 추세를 고려할 때 하수 등으로부터 재활용되지 않는 한 고갈은 불가피하고, 또한 폐수 또는 슬러지 발생량의 증대로 인한 처리비용이 급증함에 따라 인의 제거 및 회수를 통한 지속가능한 총 인의 관리를 위한 산업 규모가 급격히 증가하고 있다.

[0003] 최근 선진국을 중심으로 전세계적으로도 총 인 관리 정책(Global Partnership of Nutrient Management (GPNM), Global TraPs, Sustainable Phosphorus Research Coordination Network (P-RCN) 등)이 마련되고 있고. 인 배출에 대한 법규 및 관련 기준이 강화됨에 따라 전략적으로 우선적 투자 순위를 점하고 있음. 특히, 중국 및 인도와 같은 개발도상국에서 인에 대한 수요는 급격히 증가할 것으로 예상된다. 따라서, 인의 제거 및 회수에 대한 성공적인 사업 모델을 도출하여 다양한 발생원(예를 들면, 각종 동물, 하수, 산업 시설의 폐수, 농축산 폐기물 등)으로부터 인을 회수하고, 회수된 인을 유용한 자원으로 재사용하는 기술에 대한 필요성이 증가하고 있다.

[0004] 종래에 하폐수로부터 인산염을 제거하기 위한 기술로서 간편성, 낮은 비용, 높은 효율 및 신속한 제거율로 인하여 흡착-기반의 공정이 유망한 것으로 고려되고 있으며, 다양한 타입의 흡착제가 연구된 바 있다. 그러나, 여전히 보다 높은 용량, 성능 및 재활용 가능성을 갖는 흡착제가 지속적으로 요구되고 있다.

[0005] 금속 수산화물을 이용하여 음이온을 흡착하는 방식은 허용 가능한 수준으로 농도를 저감하기 위한 중대한 메커니즘이다. 다수의 표면 히드록시기를 갖는 금속 산화물 및 금속 수산화물을 기반으로 하는 흡착제는 인산염의 회수 및 환경수의 복구에 있어서 유망한 후보 물질이다. 그러나, 종래의 흡착제는 SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, 및 HCO_3^-을 포함하는 통상의 무기 음이온에 비하여 인산염에 대한 흡착 선택성이 낮다. 이와 관련하여, 대부분의 금속 수산화물 기반의 흡착제는 포스페이트 흡착 시 산성 조건을 요구한다. 이의 흡착능은 중성 pH보다 높은 조건에서

는 현저히 감소하는 바, 이는 많은 금속 수산화물 입자의 표면이 광범위한 pH 범위에서 음의 전하를 나타내고 오직 낮은 pH에서 약한 양의 전하를 나타내기 때문이다.

[0006] 한편, 층상 이중층 수산화물(LDH)이 높은 pH 값에서도 선택적 인산염 교환체 및 흡착제로 유망한 것으로 종종 고려되고 있다(Kinetics and Equilibrium. J. Environ. Chem. Eng. 2017, 5, 4656-4662.; Microemulsion for Phosphate Removal from Aquatic Systems. Chem. Eng. J. 2016, 302, 459-465 등).

[0007] LDH는 양전하를 갖는 Brucite -형의 금속수산화물 층과, 음이온 및 물 분자로 구성되는 층들이 교대로 적층되어 있는 전형적인 층상 구조물로서 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O]$로 나타낼 수 있다(M 원자는 주로 Mg, Al 와 같은 전이금속이며, A^{n-}는 층간 음이온에 해당함). Brucite-형 층들의 전하를 2가 금속 이온에서 3가로 일부 치환시키면, 여분의 양전하가 형성되며 층간 음이온으로 인하여 전하량은 전기적 중성을 유지하게 된다. 층 사이에 층간 물 분자(interlayer water molecules)들이 삽입될 수 있으며, 호스트 층의 OH^- 그룹 또는 층간 음이온과 수소 결합을 형성함으로써 구조의 안정성이 결정된다.

[0008] LDH의 흡착 및 이온교환 특성은 수용액으로부터 크롬산염, 인산염, 비산염, 셀렌산염 등과 같은 해로운 양이온을 제거하기 위한 환경 분야에서 유용하다. 반면, Zr-도핑된 LDH는 인산염 이온에 대하여 개선된 선택성을 나타냄에도 불구하고 많은 LDH 흡착제가 인산에 대하여는 여전히 불충분한 흡착능을 나타내며, LDH의 층간 이온교환 반응에 의하여 다른 경쟁 음이온(예를 들면, Cl^-, NO_3^-, SO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} 등) 및 많은 유기 카르복시산염, 설폰산염 및 황산염을 흡착한다. 흡착 효율 및 흡착능을 개선하는 것과는 별개로, 흡착제가 탈착 및 재생과 같은 프로세스를 통하여 재활용되는 것이 중요하다.

[0009] 다른 금속과 비교하면, 희토류는 높은 화학적 안정성, 낮은 독성 및 생물학적 상용성과 같은 몇 가지 장점을 갖고 있다. 다양한 위험 음이온(즉, 불화물, 중크롬산염 및 비산염)에 대한 높은 흡착능을 갖는 희토류 산화물이 환경 복원 분야에서 사용되어 왔다. 희토류 오르소포스페이트((RE)PO_4; RE=희토류)는 일반적으로 현저히 낮은 수용해성 및 우수한 화학적/열적 안정성을 나타내는 것으로 보고된 바 있다(J. Chem. Eng. Data 1991, 36, 93-95). 특히, 흡착을 위하여 란타늄을 사용하는 것은 인산염에 대한 높은 친화성을 나타내는 바, 이는 란타늄-인산염 착체가 낮은 인산염 농도에서도 형성되기 때문이다. 또한, 메조포어 실리카인 SBA-15 상에 로딩된 란타늄 흡착제는 매우 낮은 Ksp를 갖는 LaPO4의 형성에 의하여 인산염 제거에 대한 높은 선택도를 나타낸다(J. Mater. Chem. 2011, 21, 2489-2494). 몇몇 란타늄-함유 흡착제가 낮은 인산염 농도에서 높은 흡착능 및 넓은 작동 pH 범위를 달성한 바 있다. 세륨-함유 물질 역시 인산염을 포함하는 옥시음이온에 대한 효과적인 제거 목적으로 제안되었다. 몇몇 개발된 희토류-함유 흡착제가 인산염에 대한 높은 흡착능을 나타내기는 하였으나, 이의 구조는 명확히 정의된 바 없다. 이러한 비정질의 흡착제는 재현성, 그리고 인산염 제거 및 흡착제의 재활용성에 대한 성능 신뢰성 면에서 문제점을 갖고 있다. 또한, 흡착제 상에 함침된 희토류 종을 용출하는 것 역시 무시될 수 없다.

[0010] 따라서, 인산염의 회수 분야에서 높은 흡착 효율, 흡착능, 선택도 및 재활용성을 갖는 희토류계 흡착제를 개발하고 개선할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 개시 내용의 구체예에서는 폐수, 하천 등과 같은 수계 매질 내에 함유된 인산염(phosphate)을 넓은 pH 범위에 걸쳐 선택적으로 흡착할 수 있는 방안을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 개시 내용의 일 구체예에서는 *l*-RE$(OH)_3$로 표시되는 층상 희토류 수산화물을 포함하는 흡착제를 인산염-함유 수계 매질과 접촉시키는 단계를 포함하고,

[0013] 여기서, RE는 Sm, Eu, Gd, Dy, Er 및 Y로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소인 수계 매질로부터 인산염을 흡착하는 방법이 제공된다.

[0014] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 세륨(Ce), 터비움(Tb) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성

화제로 도핑된 층상 희토류 수산화물을 포함하는 흡착제를 인산염-함유 수계 매질과 접촉시키는 단계를 포함하는 수계 매질로부터 인산염을 흡착하는 방법으로서,

[0015] 상기 도핑된 층상 희토류 수산화물은 하기 일반식 1로 표시되고, 그리고

[0016] 수계 매질 내 인산염의 량을 소정 수준 이하로 유지하거나 검출하기 위하여, 수계 매질 내 인산염이 흡착된 흡착제로부터 유래하는 발광(luminescence)을 측정하는 단계가 수행되는, 수계 매질로부터 인산염을 흡착하는 방법이 제공된다:

[0017] [일반식 1]

[0018] l-$RE_{1-x-y}Ce_xTb_y(OH)_3$

[0019] 상기 식에서, $0 \leq x \leq 0.5$, 그리고 $0 \leq y \leq 0.2$이고,

[0020] RE는 Sm, Eu, Gd, Dy, Er 및 Y로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소임.

발명의 효과

[0021] 본 개시 내용의 구체예에 따르면, l-$RE(OH)_3$는 상이한 음이온의 흡착 반응 과정에서 방출될 수 있는 Cl^- 및 NO_3^-과 같은 층간 음이온을 갖고 있지 않고, 또한 이러한 물질들이 층간의 다른 유기 및 무기 음이온과 교환 반응성을 갖고 있지 않으므로 인산염(인산 이온)에 대한 높은 선택도를 나타냄으로써 종래의 LDH를 포함하는 다른 금속 수산화물 흡착제에 비하여 효과적인 인산염 흡착 효과를 달성할 수 있다. 특히, l-$RE(OH)_3$의 매트릭스 내로 Ce^{3+} 및/또는 Tb^{3+}와 같은 활성화제 이온을 도핑(또는 코도핑)하여 우수한 인산염 흡착능과 함께 "발광-온/오프" 특성을 제공할 수 있다. 따라서, 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 개시 내용의 예시적인 구체예에 있어서 도핑 활성화제가 혼입된 층상 희토류 수산화물 흡착제를 이용하여 수성 매질 내 인산염의 흡착함에 따른 발광-온 및 발광-오프 현상의 메커니즘을 개략적으로 보여주는 도면이고;

도 2는 (a) $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.5H_2O$, (b) l-$Y(OH)_3$, (c)-(e) 초기 pH 값이 각각 5, 7 및 9에서의 500 mg-P/L 인산염 수용액 내에서의 반응 전후, 그리고 (f) 비교 목적의 h-$Y(OH)_3$(기존의 육방형 구조 이트륨 수산화물)의 XRD 패턴이고;

도 3은 (a) h-$Y(OH)_3$ 및 (b) l-$Y(OH)_3$의 제타 전위의 pH 의존성을 나타내는 그래프이고;

도 4는 (a) l-$Y(OH)_3$ 및 (b) h-$Y(OH)_3$의 이상적인 구조를 비교한 도면이고;

도 5a는 초기 pH 값이 5, 7 및 9에서 24 시간 동안 0.5 및 1.5 g/L의 l-$Y(OH)_3$ 상에서 인산염 흡착 반응 후의 용액 pH를 나타내는 그래프이고(초기 [P]=500 mg/L);

도 5b는 초기 pH 값이 5, 7 및 9에서 24 시간 동안 l-$Y(OH)_3$ 상에서 인산염 흡착 반응 과정 중 용액 pH의 변화를 나타내는 그래프이고;

도 6은 상이한 pH에서 l-$Y(OH)_3$ 상에서의 인산염의 흡착 등온선을 나타내는 그래프이고(점선 및 직선은 각각 Freundlich 및 Langmuir 방정식에 기반하는 대응 피팅 곡선임; 초기 [P] = 2.5-100 mg/L; 흡착제 투입량(adsorbent dosage) = 0.1 g/L; solution volume = 200 mL; contact time = 24 h);

도 7은 초기 pH 값이 5, 7 및 9에서 200 mg P/L 인산염 수용액 내 l-$Y(OH)_3$ 상에서의 흡착 운동학을 나타내는 그래프이고(점선 및 직선은 유사 1차 식 및 유사 2차 식 각각에 기반하는 대응 피팅 곡선임);

도 8은 $Y_{0.9}Ce_{0.05}Tb_{0.05}PO_4$의 여기 ($\lambda_{em}$ = 544 nm) 및 방출 (λ_{ex} = 323 nm) 스펙트럼이고;

도 9는 (a) l-$Y(OH)_3$ 및 (b) 내지 (f) l-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$($x$ = (b) 0.0, (c) 0.025, (d) 0.05, (e) 0.075, 및 (f) 0.1)의 XRD 패턴이고;

도 10은 수용액 내 인산염 흡착 반응 전(검은색) 및 반응 후(녹색), *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$의 광발광 스펙트럼($\lambda_{ex}$=312nm)이고(여기서, x는 (a) 0.025, (b) 0.050, 및 (c) 0.075)이고;

도 11은 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 일광 및 312 nm UV 조사 하에서의 광방출 스펙트럼 및 사진이고((a) 인산염 흡착 반응 전, 2.0 mg P/L 용액 내 (b) 0.5, (c) 0.1, (d) 0.075, 및 (e) 0.05 g/L 투입량과 인산염 흡착 반응 후);

도 12는 *I*-$Y(OH)_3$ 흡착제 상에서 인산염 흡착에 대한 공통 음이온의 간섭 효과를 나타내는 그래프이고(여액 내 잔류 인산염 농도는 (a) 0.065, (b) 0.325, and (c) 0.65 mM Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, 및 HCO_3^- 경쟁 음이온을 함유하는 0.065 mM (P/L 2.0 mg) KH_2PO_4 용액 내에서 1 시간 동안 흡착 반응 후에 측적됨);

도 13은 탈이온수(DW), 음용수(MW), 수돗물(TW) 및 강물(RW)를 이용하여 제조된 2.0 mg P/L 용액 내에서 1 시간에 걸친 인산염 흡착 효율을 나타내는 그래프이고;

도 14는 탈이온수(DW), 음용수(MW), 수돗물(TW) 및 강물(RW)를 이용하여 제조된 2.0 mg P/L 용액 내에서 인산염 흡착 반응 전후의 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 일광 및 312 nm UV 조사 하에서의 (a) 광방출 스펙트럼 및 (b) 사진이고;

도 15는 탈착 프로세스가 1.0 M NaOH 용액 내에서 수행될 경우, 5회의 흡착/탈착 사이클에 걸쳐 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 상에 흡착된 인산염의 량을 나타내는 그래프이고((a) 상온에서 48 시간 및 (b) 100 ℃에서 2시간; (초기 [P] = 200 mg/L; 흡착제 투입량 = 0.5 g/L; pH = 7);

도 16은 *I*-$Y(OH)_3$,:Ce,Tb의 312 nm UV 조사 하에서의 광방출 스펙트럼(인산염 흡착 전후, (b) 제1 재생된 형태의 인산염 흡착 전후, 및 (c) 제5 재생된 형태의 인산염 흡착 전후)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 개시 내용은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0025] "흡착"은 흡착제의 표면에 원자, 이온, 분자, 다원자 이온 또는 기타 성분을 고정하는 것을 의미할 수 있는 바, 이때 수반되는 흡착력은, 예를 들면 공유 결합, 금속 결합, 배위 결합, 이온 결합, 수소 결합, 정전기적 힘 등을 포함할 수 있다.

[0026] "도판트"는 호스트 매트릭스에 소량으로 첨가되어 호스트 매트릭스 격자 내 사이트를 차지하는 성분(예를 들면, 원자 또는 이온 종)을 의미하는 것으로 이해될 수 있다.

[0027] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 층상 희토류 수산화물(*I*-$RE(OH)_3$)을 기반으로 하는 흡착제를 인산염을 함유하는 수계 매질과 접촉시키는 방식으로 수계 매질 내 인산염을 선택적으로 흡착할 수 있다. 이때, 희토류 원소(RE)는, 예를 들면 RE는 Sm, Eu, Gd, Dy, Er 및 Y로부터 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 상기 나열된 희토류 원소 중 이트륨(Y)이 유용한 바, 이는 단위 화학식 량당 인산염 흡착량 비율이 가장 크기 때문이다. 이와 관련하여, *I*-$RE(OH)_3$는 $RE(OH)_3$의 수화물 형태, 즉 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$(n은 0.5 내지 2)일 수 있는 바, 층 사이에 물 분자가 존재하는 형태일 수 있다.

[0028] 층상 희토류 수산화물의 제조

[0029] 일 구체예에 따르면, *I*-$RE(OH)_3$는 하기에서 예시된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0030] 제1 단계

[0031] 먼저, 희토류염(희토류 화합물), 구체적으로 희토류의 질산염(니트레이트), 염산염 또는 이의 수화물을 물에 용해시키고, 이에 염기, 구체적으로 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 또는 이의 조합을 첨가하여 에이징(숙성)한다. 이때, 염기의 첨가량은 OH- : 희토류 금속의 몰 비가, 예를 들면 약 1.5 내지 3 : 1, 구체적으로 약 1.7 내지 2.5 : 1, 보다 구체적으로 약 1.8 내지 2.2 : 1 범위 내에서 조절될 수 있다.

예시적 구체예에 따르면, 염기의 첨가는 교반 하에서 적가 방식으로 수행될 수 있다. 반응 온도는, 예를 들면 약 10 내지 30℃, 구체적으로 약 15 내지 25℃, 보다 구체적으로 상온일 수 있고, 반응 시간은, 예를 들면 약 8 내지 20 시간, 구체적으로 약 10 내지 15 시간 범위일 수 있다. 상기 에이징 또는 반응 결과, 결정화된 층상 희토류 히드록시니트레이트(예를 들면, $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$)와 같은 염 이온을 함유하는 층상의 희토류 중간 생성물이 생성된다. 후속적으로, 통상의 분리 정제 과정, 예를 들면 원심분리 및/또는 세척(증류수 세척)을 수행할 수 있고, 건조시켜 중간 생성물의 분말을 수득할 수 있다. 이러한 분리 정제 과정은 특정 조건으로 한정되는 것은 아니다.

[0032] 제2 단계

[0033] 상술한 염이온을 함유하는 층상의 희토류 중간 생성물(구체적으로 분말 형태)을 이용하여 층상 희토류 수산화물, 즉 *I*-$RE(OH)_3$을 제조할 수 있다. 구체적으로, 중간 생성물을 염기성 수용액에 분산시켜 층상의 희토류 중간 생성물 내 염 이온(예를 들면, NO_3^- 이온)을 히드록시기(OH^-)로 이온교환 반응시킬 수 있다. 이때, 염기성 수용액의 pH는 적어도 약 10, 구체적으로 약 10.5 내지 14, 보다 구체적으로 약 11 내지 12 범위일 수 있다.

[0034] 이러한 이온 교환반응은 교반 조건 하에서 수행 가능한 바, 이온 교환반응 온도는, 예를 들면 약 10 내지 30℃, 구체적으로 약 15 내지 25℃, 보다 구체적으로 상온일 수 있고, 또한 이온 교환반응 시간은, 예를 들면 약 15 내지 30 시간, 구체적으로 약 20 내지 25 시간 범위일 수 있다. 그 결과, 층상의 희토류 수산화물, 즉 *I*-$RE(OH)_3$가 형성될 수 있다. 이후, 선택적 단계로서, 생성물 내 잔여 염 성분을 제거할 목적으로 세척 등의 정제 공정을 수행할 수 있고, 필요 시 건조 과정을 통하여 분말 형태의 *I*-$RE(OH)_3$를 제조할 수 있다.

[0035] 한편, 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 활성화제로 도핑된 *I*-$RE(OH)_3$를 함유하는 흡착제가 제조되는 바, 상기 흡착제는 수계 매질 내 인산염(또는 인산염 이온)의 농도에 따라 발광 특성이 변화하는 특성을 갖고 있다. 즉, 발광 온/오프 현상, 및/또는 발광(형광) 세기를 측정함으로써 수계 매질 내 인산염의 존재 여부 및/또는 인산염의 함량 수준을 모니터링하여 수계 매질 내 인산염의 량을 소정 수준 이하로 유지하는데 활용할 수 있다.

[0036] 이와 관련하여, 호스트 매트릭스 내로 도입되는 활성화제는 전형적으로 희토류 원소, 구체적으로 세륨(Ce), 터비움(Tb) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 활성화제는 세륨(Ce) 및 터비움(Tb)의 조합일 수 있는 바, 이 경우 2종의 활성화제는 *I*-$RE(OH)_3$ 내에 도입되는 공도판트(co-dopant)일 수 있다. 이와 같이, 활성화제로 도핑된 층상 희토류 수산화물은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.

[0037] [일반식 1]

[0038] $I\text{-}RE_{1-x-y}Ce_xTb_y(OH)_3$

[0039] 상기 식에서, $0 \leq x < 0.5$(구체적으로 $0.05 \leq x \leq 0.15$), 그리고 $0 \leq y \leq 0.2$(구체적으로 $0.05 \leq x \leq 0.15$)이고,

[0040] RE는 Sm, Eu, Gd, Dy, Er 및 Y로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소(구체적으로 Y일 수 있음)이다.

[0041] 예시적 구체예에 따르면, 일반식 1에 따른 도핑된 층상 희토류 수산화물은, 전술한 비도핑된 층상 희토류 수산화물(*I*-$RE(OH)_3$)에서와 동일하거나 유사한 방식으로 제조될 수 있는 바, 이때 제조 과정에서 희토류(RE) 화합물(희토류 염)과 함께 세륨 염(예를 들면, 세륨 니트레이트) 및/또는 터비움 염(예를 들면, 터비움 니트레이트)을 일반식 1에 따른 화학양론적 비로 배합함으로서 호스트 매트릭스 내로 도판트 또는 공도판트를 도입할 수 있다.

[0042] 상기 예시된 방법의 경우, 상온과 같이 비교적 온화한 온도에서 층상 희토류 수산화물(*I*-$RE(OH)_3$) 및 도핑된 층상 희토류 수산화물을 제조할 수 있기 때문에, 상업적 제조에 유리한 장점을 갖는다.

[0043] 수계 매질 내 인산염(인산염 음이온)의 흡착

[0044] 일 구체예에 따르면, 전술한 층상 희토류 수산화물(*I*-$RE(OH)_3$) 또는 도핑된 층상 희토류 수산화물을 기반으로 하는 흡착제를 이용하여 수계 매질, 즉 인산염-함유 수계 매질을 처리하여, 이에 함유되어 있는 인산염을 흡착할 수 있다.

[0045] 이와 관련하여, 수계 매질은 임의의 수계 매질로서, 전형적으로 임의의 천연 소스 및/또는 산업 소스로부터 유래된 것일 수 있다. 예시적으로, 이러한 수계 매질은 각종 폐수, 냉각수, 공정수, 하수, 지하수, 발전 플랜트 배출수 등일 수 있다.

[0046] 예시적 구체예에 따르면, 흡착 온도는, 예를 들면 약 15 내지 40℃, 구체적으로 약 20 내지 30℃ 범위 내에서 정하여질 수 있고, 흡착 시간은, 예를 들면 약 5 내지 72 시간, 구체적으로 약 10 내지 24 시간 범위일 수 있다.

[0047] 이때, 주목할 점은 본 구체예에 따른 *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제를 사용할 경우, 넓은 pH 범위에서도 수계 매질 내 인산염에 대한 선택적 흡착능이 우수하다는 것이다.

[0048] 구체적으로 설명하면, *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제의 경우, 높은 제로 전하 포인트를 나타낼 뿐만 아니라, 이의 표면 전하는 높은 pH 영역(예를 들면 약 10 내지 12, 구체적으로 약 11)에서도 양의 값을 갖고 있어 넓은 pH 범위에 걸쳐 인산염 이온과 같은 음이온에 대하여 정전기적 상호 작용이 크기 때문에 높은 흡착력을 보유할 수 있다. 이는 희토류 수산화물이라 하더라도 층상 구조를 갖지 않는 *h*-$RE(OH)_3$의 경우에 낮은 pH(즉, 산성 조건)에서만 양의 표면 전하를 나타내는 점과 구별되는 특성이다. 이와 관련하여, 수계 매질 내 pH는, 예를 들면 약 12 이하, 구체적으로 약 11 이하, 보다 구체적으로 약 10 이하의 범위일 수 있다.

[0049] 한편, 대부분의 수계 매질, 특히 폐수 및 하수의 경우, 인산염 이온뿐만 아니라, Cl^-, NO_3^-, SO_3^-, SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 음이온과 같은 복수의 음이온이 함유되어 있다. 이러한 음이온들은 종래의 흡착제(예를 들면, LHD 또는 LRH)의 층간에 이온 교환 반응을 일으키는 민감한 물질로서, 인산 이온에 대하여 낮은 선택도를 유발할 수 있다. 반면, 본 구체예에 따라 *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제를 사용할 경우, 이러한 간섭 음이온과의 층간 반응을 억제할 수 있기 때문에 인산염 이온을 높은 선택도로 흡착할 수 있다.

[0050] 또한, 일 구체예에 따르면, *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제는, 수계 매질 내 낮은 농도의 인산염(인산 이온)에 대하여도 우수한 흡착능을 나타낼 수 있다. 이와 관련하여, 흡착 가능한 수계 매질 내 인 농도(P/L)는, 예를 들면 약 10^{-3} 내지 10^{-2} mg 범위일 수 있는 바, 이는 종래의 희토류 기반의 흡착제와 대비하면 우수한 수준이다.

[0051] 더 나아가, *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제는 층간에 다른 음이온(예를 들면, NO_3^- 등)이 존재하지 않는 바, 흡착 과정 중 일어나는 반응에 의하여 이러한 음이온이 방출되지 않으므로 유해한 음이온이 수계 매질로 배출되는 현상 역시 억제할 수 있다.

[0052] 이외에도, 흡착제의 사용량은, 예를 들면 상기 흡착제의 사용량은 약 0.05 내지 1.5 g/L, 구체적으로 약 0.05 내지 0.5 g/L 범위일 수 있는 바, 인 농도를 고려하여 적절한 사용량을 정할 수 있다.

[0053] 다른 구체예에 따른 활성화제로 도핑된 층상 희토류 수산화물의 경우, 인산이 흡착되는 다른 금속 수산화물과 비교하면, 도핑된 활성제(구체적으로 세륨 및/또는 터비움)로부터 유래하는 특징적인 발광(luminescence) 현상이 나타나고, 인산 흡착과 결합하여 발광 유무, 및/또는 발광 정도의 변화가 발생할 수 있다.

[0054] 구체적으로, 도핑된 층상 희토류 수산화물(예를 들면, Ce 및 Tb로 공도핑된 층상 희토류 수산화물(*I*-$RE(OH)_3$:Ce,Tb))은 흡착되는 인산염 이온이 증가함에 따라 표면 흡착 사이트가 포화될 때까지 인산염 이온의 농도에 비례하여 발광 강도가 증가한다(즉, 흡착제에 대한 인산염의 비가 높을수록 발광 강도가 증가함). 이러한 특성은 수계 매질 내 인산염 이온에 대한 정성적 평가는 물론, 정량적 평가를 가능하게 한다. 그 결과, 수계 매질 내 인산염 이온의 허용된 수치 또는 그보다 낮은 농도의 인 농도를 유지하거나, 또는 수계 매질 내 인산염의 량을 모니터링하는데 유용하게 적용될 수 있다.

[0055] 인 성분의 탈착 및 흡착제의 리사이클(선택적 단계)

[0056] 본 개시 내용의 예시적인 구체예에 따르면, 전술한 바와 같이 *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제를 이용한 수계 매질 내 인산염의 흡착 후에는, 선택적으로 흡착된 인산염을 탈착하여 회수할 수 있고, 더 나아가 인산염이 탈착된 흡착제를 리사이클하여 흡착 공정에 적용할 수 있다.

[0057] 예시적 구체예에 따르면, 탈착 반응은 비교적 높은 농도의 염기성 용액(수용액) 내에서 폐흡착제를 처리하는 방식으로 수행될 수 있다. 이때, 염기성 용액의 염기 성분은 NaOH, KOH, NH_4OH 또는 이의 조합일 수 있고, 또한

용액 내 염기의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 1 M 범위일 수 있다. 또한, 탈착을 위한 처리 시간은, 예를 들면 상온에서는 약 24 내지 48 시간, 100℃ 에서는 약 1 내지 2 시간일 수 있다.

[0058] 본 구체예에서 사용된 이러한 *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제는 탈착 과정 중 비교적 높은 농도의 염기 용액 내에서 처리된다 해도 구조의 변형 또는 손실 없이 흡착된 인산염을 효과적으로 탈착할 수 있다. 예시적으로, 탈착 효율은, 예를 들면 적어도 약 90%, 구체적으로 적어도 약 95%, 보다 구체적으로 적어도 약 97%일 수 있다. 또한, 흡착제 내 희토류 성분은 흡착 및 탈착 과정에서 용해되지 않으므로 재사용 시에도 초기 수준에 필적할 만한 흡착 성능을 나타낼 수 있다.

[0059] 선택적으로, 탈착된 인산염은 인 소스로서 별도로 회수하여 다른 용도, 예를 들면 생명체의 필수 영양소, 인산 비료 등에 활용할 수 있다.

[0060] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0061] 실시예 1

[0062] A. *I*-$RE(OH)_3$ 기반의 흡착제의 제조

[0063] 구조 및 광발광 연구를 위한 $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ 및 $Y_{1.8}Ce_{0.2-2x}Tb_{2x}(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$의 제조

[0064] 양호하게 결정화된 층상 이트륨 히드록시니트레이트($Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$; LYH) 및 Ce^{3+},Tb^{3+}-코-도핑된 층상 이트륨 히드록시니트레이트($Y_{1.8}Ce_{0.2-2x}Tb_{2x}(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$, x=0.0, 0.025, 0.05, 0.075 및 0.1)를 헥사메틸렌테트라아민(HMTA) 용액 내에서 제조하였다. 구체적으로, $Y(NO_3) \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3) \cdot 6H_2O$, 및 $Tb(NO_3) \cdot 6H_2O$ (총 10 mmol), $NaNO_3$ (130 mmol), 및 HMTA (10 mmol)을 100 mL 탈이온수에 용해시켰다. 결과로서 얻어진 수용액을 90℃에서 12 시간 동안 교반(350 rpm) 하에 가열한 다음, 상온으로 냉각시켰다. 침전물을 필터링하고, 다량의 증류수로 수회에 걸쳐 세척하였고, 60℃에서 건조시켰다.

[0065] 인산염 흡착을 위한 $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ 및 $Y_{1.8}Ce_{0.1}Tb_{0.1}(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$의 제조

[0066] 상온에서 수용액 내 넓은 표면적을 갖는 인산염 흡착제의 합성을 위하여 LYH 및 $Y_{1.8}Ce_{0.1}Tb_{0.1}(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$(LYH:Ce,Tb) 전구체 파우더를 제조하였다. $Y(NO_3) \cdot 6H_2O$ (5 mmol)을 탈이온수(30 mL)에 용해시켰다. Ce,Tb-코-도핑된 조성을 위하여, $Ce(NO_3) \cdot 6H_2O$ 및 $Tb(NO_3) \cdot 6H_2O$의 화학양론적 량을 추가적으로 용해시켰다. 그 다음, 제조된 혼합물(OH^- : $(Y,Ce,Tb)^{3+}$ 비 = 2 : 1)에 KOH 용액(20 mmol)을 상온에서 격렬한 교반 하에 적가하였다. 결과로서 얻어진 용액을 12 시간 동안 상온에서 에이징(숙성)시켰다.

[0067] 반응이 완료된 후, Na^+ 및 NO_3^- 이온을 완전히 제거하기 위하여 고형 생성물을 수회에 걸친 원심 분리 반복 및 증류수 세척 처리하고 수집하였다. 이후, 고형물을 60℃에서 6 시간 동안 건조시켰다.

[0068] $Y(OH)_3 \cdot H_2O$ 및 $Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3 \cdot H_2O$(층상 이트륨 수산화물 및 Ce,Tb-코-도핑된 층상 이트륨 수산화물)의 제조

[0069] 층간 NO_3^- 이온 및 OH^- 이온 간의 이온 교환 반응을 위하여 층상 LYH 및 LYH:Ce,Tb의 조(crude) 파우더를 0.1 M NaOH 수용액(pH 13)에 분산시켰다. 상기 혼합물을 상온에서 24 시간 동안 교반(750 rpm)시킨 후, 결과로서 얻어지는 층상 수산화물 침전물, $Y(OH)_3 \cdot H_2O$ (*I*-$Y(OH)_3$) 및 $Y_{0.9}Ce_{0.05}Tb_{0.05}(OH)_3 \cdot H_2O$ (*I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb)을 필터링, 잔류 염을 제거하기 위한 다량의 물로 세척을 거쳐 회수하였고, 60℃에서 1일 동안 건조시켰다.

[0070] 6방 정계의(hexagonal) $Y(OH)_3$(*h*-$Y(OH)_3$) 역시 비교 목적으로 제조하였다. $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.01 mol)을 40 mL의 탈이온수에 용해시켰고, 후속적으로 NaOH(0.04 mol)을 교반(750 rpm) 하에 첨가하였다. 30분 동안 교반시킨 후, 결과로서 얻어진 용액을 상온에서 테프론-라이닝된 스테인리스 스틸 오토클레이브(100 mL 용량) 내로 투입하였다. 그 다음, 오토클레이브를 밀봉하고 160℃에서 12 시간 동안 유지하였다. 수열 처리 과정에서 용액을 연속적으로 교반하였다(400 rpm). 반응 완료 후, 고형 생성물을 여과, 증류수 세척 및 건조(60℃에서 12 시간)를

통하여 회수하였다.

[0071] *I*-$Y(OH)_3$ 및 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb를 이용한 인산염(인산염 이온) 흡착 반응

[0072] AR 그레이드의 KH_2PO_4를 탈이온수, 수돗물(tap water), 강물 및 음용수에 용해시킴으로써 P/L 500 mg의 인산염 스톡 용액(Phosphate stock solutions)을 제조하였다. 모든 실험 용액을 스톡 용액으로부터 새롭게 취하여 원하는 농도로 희석시켰다. pH가 흡착에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 초기 용액의 pH는 0.1 M HCl 또는 0.1 M KOH 용액을 적정량 첨가하여 5, 7 및 9로 조정하였다. 모든 흡착 실험은 3회 반복하였고, 분석 데이터의 평균 값을 적용하였다.

[0073] P/L 2-500 mg의 초기 총 P 농도 및 5, 7 및 9의 초기 pH 값을 갖는 20-500 mL의 인산염 용액 내로 다양한 량의 *I*-$Y(OH)_3$ 및 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb를 첨가함으로써 50 mL에서 1 L의 폴리프로필렌 보틀 내에 26 ± 2℃에서 인산염(총인) 흡착 실험을 수행하였다. 상기 혼합물을 1분에서 24 시간 동안 교반하였다(200 rpm). 흡착 반응 후, 용액의 pH를 측정하였고, 그 다음 시린지 필터(0.45 μm Whatman filter disc)를 이용하여 필터링함으로써 상층액을 회수하였다.

[0074] 용액 내에 잔류하는 인산염 농도를 몰리브덴 블루-아스코르브산 방법을 이용하여 측정하였다. 강안 블루 인산염-몰리브데이트 착체(아스코르브산의 존재 하에서 오르소포스페이트 이온과 암모늄 몰리브데이트의 반응에 의하여 형성됨)의 흡수도를 880 nm의 파장에서 측정하였다. 흡착제 상에 흡착된 인산염의 량을 용액 내 초기 농도와 평형 농도 사이의 차이로부터 산출하였다.

[0075] P/L 200 mg의 초기 인산염 농도의 200 mL의 수용액을 갖는 500 mL 보틀 내에서 흡착 운동학적 실험을 수행하였다. 0.1 g의 *I*-$Y(OH)_3$ 흡착제를 초기 용액 pH 값이 5, 7 및 9인 인산염 용액에 첨가한 후에 얻어진 서스펜션을 적절한 흡착 시간 동안 지속적으로 교반하였다(750 rpm). 그 다음, 상층액을 0.45 ㎛ 시린지 필터를 이용하여 수집하였고 잔류 인산염 농도를 결정하기 위하여 분석하였다.

[0076] 초기 pH 5, 7 및 9에서 흡착 등온곡선을 결정하기 위한 실험 역시 수행하였다. 인산염 용액의 초기 농도는 P/L 2.5 mg에서 100 mg까지 변화시켰다. 이후, 0.1 g의 *I*-$Y(OH)_3$를 상이한 초기 농도의 인산염 용액 200 mL 내로 혼합시켰다. 용액 내에 잔류하는 인산염 농도를 측정하기에 앞서 상기 혼합물을 24 시간 동안 750 rpm의 속도에서 교반하였고, 필터링하였다.

[0077] Cl^-, NO_3^-, SO_3^-, SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 음이온을 함유하는 수용액 내에서 *I*-$Y(OH)_3$에 의한 인산염 회수에 대한 공통 이온(common anions)의 영향을 검토하기 위하여 한 세트의 흡착 실험을 수행하였다. 초기 인산염 농도는 0.065 mM (2.0 mg of P/L)이었고, 함께 존재하는 음이온의 농도는 각각 0.065 mM, 0.325 mM, 및 0.65 mM이었다. 흡착 반응은 1 시간 동안 교반(400 rpm) 하에서 수행하였다. 흡착 반응 전후의 Cl^-, NO_3^-, SO_3^-, SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 음이온 농도의 변화는 이온 크로마토그래피 및 총 무기 탄소(TIC) 분석에 의하여 측정하였다.

[0078] 실제 환경 물 흐름과 유사한 조건 하에서 인산염의 흡착에 대한 간섭을 이해하기 위하여, 탈이온수, 수돗물, 음용수 및 강물을 이용하여 제조된 P/L 인산염 용액 2.0 mg 내로 *I*-$Y(OH)_3$를 첨가하였다. 흡착체 투입량은 0.5 g/L로 고정하였다. 1 시간 동안의 흡착 후에 대응하는 여액을 분석하여 용액 내 잔류 인산 염 농도를 결정하였다.

[0079] *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 인산염 탈착(desorption) 및 재생(regeneration)

[0080] *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 흡착제의 재활용성을 평가하기 위하여 인산염 탈착/재생 거동을 테스트하였다. 먼저, 0.1g의 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb를 P/L 인산염 용액(pH ~7) 내에서 24 시간 동안 상온에서 반응시켰다. 그 다음, 인산염이 포화된 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb를 필터링하고 탈이온수로 3회 세척하여 임의의 미흡착된 인산염을 제거하였다. 후속적으로, 48 시간 동안 상온에서 그리고 2 시간 동안 100℃에서 1.0 M 수산화나트륨 용액 내에서 교반(500 rpm) 하에 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb로부터의 인산염 탈착을 수행하였다. 그 다음, 상층액을 필터링(0.45 μm, PTFE)에 의하여 회수하여 배출된 인산염의 량을 측정하였다. 다음 흡탈착 사이클을 위하여 회수된 흡착제를 세척하고 60℃에서 건조하였다. *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 흡착 및 재생 사이클을 5회에 걸쳐 반복하였다. 흡착 실험마다 재생된 흡착제의 중량을 다시 측정하였다.

[0081] 특성화

[0082] 단일상의 층상 히드록시니트레이트, 층상 수산화물 및 이의 Ce^{3+},Tb^{3+}-코-도핑된 형태를 Bruker D8 Advance diffractometer로 기록되는 XRD 패턴에 의하여 확인하였다. 흡착제의 사이즈는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)를 이용하여 비교하였고, 30 kV에서 작동하는 Carl Zeiss LEO SUPRA 55 전자 현미경을 이용하여 수행하였다. FE-SEM을 위한 시편은 진공 하에서 180초 동안 Pt-Rh로 코팅되었다. 층간 수분의 량을 측정하기 위한 열 중량(TG) 곡선은 Seiko Instruments TG/DTA320 장치를 이용하여 5 ℃/min의 승온 속도로 대기 중에서 기록하였다.

[0083] 제로 전하 포인트(pH_{pzc})를 측정하기 위하여, *l*-$Y(OH)_3$ 및 *h*-$Y(OH)_3$ 파우더를 탈이온수 내에 현탁시켰다. 그 다음, 20 mL의 현탁액을 교반(600 rpm) 하에서 NaOH 또는 HCl 용액을 첨가함으로써 다양한 pH 값으로 조정하였다. 이후, 얻어진 용액 1.0 mL를 1회용의 접혀진(folded) 모세관 셀(DTS1070, Malvern) 내로 투입하였고, Zetasizer Nano ZS90 (Malvern)을 이용하여 제타-포텐셜을 측정하였다.

[0084] 인산염 용액의 흡수 스펙트럼을 UV-vis 스펙트로미터 (Shimadzu Multispec-1501 및 LAMBDA 35)를 이용하여 측정하였다. 인산염의 흡착, 탈착 및 재생 전후의 *l*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 광발광 스펙트럼을 제논 플래쉬 램프가 구비된 FP-6600 스펙트로미터 (JASCO) 상에 기록하였다.

[0085] B. 결과 및 토의

[0086] *l*-$Y(OH)_3$의 특성화

[0087] $Y_2(OH)_5NO_3$ (LYH)의 파우더 XRD 패턴을 도 2a에 나타내었다. 일련의 강한 (001) 피크는 층상 구조의 특성이고 기보고된 패턴과 부합된다. 도 2b에서와 비교하면, LYH가 0.1 M 수산화나트륨 수용액 내에서 반응할 때, 보다 높은 반사각 방향으로 (001) 피크가 시프트되는 것이 관찰되었다. 이는 층상 이트륨 수산화물($Y(OH)_3 \cdot nH_2O$; *l*-$Y(OH)_3$)이 형성될 때, 직접적으로 6방 정계(hexaogonal) 이트륨 수산화물로의 구조적 변형은 일어나지 않으며, 층을 이루고 있던 NO_3^- 이온만이 OH^-로 교환되는 변화만이 일어났음을 의미한다. 관찰된 층간 거리(~7.57 Å) 및 열 중량(TG) 분석에 의하여 결정되는 ~1.0의 n 값은 앞서 보고된 $Y(NO_3) \cdot H_2O$의 값과 근사하였다.

[0088] 상술한 상(phase)의 XRD 패턴은 도 2f에 나타낸 바와 같이 종래의 6방 정계 형태(*h*-$Y(NO_3)$)와는 명확히 구별된다. 따라서, 6방 정계 구조의 $Y(OH)_3$가 트리-캡핑된(tri-capped) 삼각형의 각주층(prismatic) 이트륨 수산화물의 다면체(polyhedra)로 이루어지는 것과 달리, 수득된 *l*-$Y(OH)_3$의 구조는 LYH 전구체(즉, 전형적인 층간에 물 분자를 갖는 층상 구조)와 형태학적으로 동일한 상태로 남아 있다.

[0089] 표면 전하는 흡착물과 흡착제의 고상 표면 사이의 정전기적 상호작용의 세기를 결정하기 때문에 흡착 프로세스에서 중요한 역할을 담당한다. 또한, *l*-$Y(OH)_3$ 을 흡착제로 이용하는 중요한 이유 중 하나는 *l*-$Y(OH)_3$ 를 구성하는 하이드로옥소화(hydroxocation) 층으로부터 양의 표면 전하를 갖기 때문에 흡착반응이 일어나는 동안 원래의 층상 구조를 유지한다는 것이다. 예를 들면, 층상 희토류 아세테이트 및 클로라이드의 측정된 제타-포텐셜은 양쪽 모두 매우 높은 양의 값(30-50 mV)이다.

[0090] 또한, 유사한 구조적 특징을 갖는 층상 이중 층 수산화물(LDH)은 넓은 pH 범위에 걸쳐 높은 양의 제타-포텐셜을 나타내며, 이의 제로 전하 포인트는(pH_{pzc})는 ~11에 근사한다. 반면, 많은 종래의 수산화물, 예를 들면 α-$Al(OH)_3$ 및 $Fe(OH)_3$는 낮은 pH 범위에서만 약한 양의 전하를 나타낸다. 도 3에서와 같이, 용액 pH에 따른 *l*-$Y(OH)_3$ 및 *h*-$Y(OH)_3$의 표면 제타-포텐셜을 비교하였다. *h*-$Y(OH)_3$의 제로 전하 포인트(pH_{pzc} < 4)와 비교하면, *l*-$Y(OH)_3$의 제로 전하 포인트는 현저히 높았다(pH_{pzc} ~11). 따라서, *l*-$Y(OH)_3$의 표면 전하는 pH ~11까지 강한 양의 값을 나타내는 반면, *h*-$Y(OH)_3$는 오직 pH < 4에서만 약한 양의 제타-포텐셜을 나타낸다.

[0091] 수산화물 층의 양 전하적 특성이 효과적인 음이온과의 정전기적 상호작용을 나타내는 것으로 예상됨에 따라, *l*-$Y(OH)_3$를 넓은 pH 범위에 걸쳐 효과적인 인산염 흡착제로 적용할 수 있다.

[0092] 인산염 수용액 내에서 *l*-$Y(OH)_3$의 반응

[0093] 인산염의 흡착 거동을 평가하기 위하여, 초기 pH 값이 5, 7 및 9인 P/L 인산염 수용액 500 mg 내에서 *I*-Y(OH)$_3$ (0.5 g/L)의 흡착 반응을 수행하였다. 24 시간 동안의 반응 전후의 *I*-Y(OH)$_3$의 XRD 패턴을 도 2b 내지 도 2e에 나타내었다. *I*-Y(OH)$_3$의 (001) 피크와 비교하면, 상이한 pH에서 흡착 반응 후에 측정 시 위치 시프트는 발견되지 않았는 바, 이는 인산염의 회수 후에도 *I*-Y(OH)$_3$의 층간 거리(basal spacing)가 변화하지 않은 채로 남아 있음을 지시한다. 만약 층간 공간 내에서 수산화물 이온이 보다 큰 인산염 이온으로 치환되었다면, 층간 거리는 증가했을 것이다.

[0094] 따라서, *I*-Y(OH)$_3$의 층간 공간 내 2가지 타입의 음이온 간의 간단한 교환 반응은 층간 거리가 변화하지 않는 이유를 설명하지는 못한다. 비록 유기 및 무기 양이온이 LDH 및 LRH의 층간에서 일반적으로 발생함에도 불구하고, *I*-Y(OH)$_3$의 층간 공간 내 인산염 음이온의 함유를 뒷받침하는 직접적인 증거는 발견되지 않았다. 이러한 결과는 희토류 수산화물의 층상 동소체(polymorph)가 다른 유기 및 무기 음이온과 교환 활성을 나타내지 못한다는 기존 연구 결과에도 부합된다. 불필요하면서 잠재적으로 독성을 갖는 음이온이 수중에서 방출되는 것은 인산염 흡착 과정에서 부수될 수 있는 바, 환경 측면에서 바람직하지 않다. 따라서, 층간의 삽입으로 인한 위상의 변화가 없음은 층간 음이온이 방출되지 않음을 의미하며, 이는 *I*-Y(OH)$_3$ 의 중요한 장점 중 하나이다.

[0095] 상기의 점을 고려할 때, 도 4에 나타낸 바와 같이, *I*-Y(OH)$_3$에 의한 인산염 회수가 (i) 인산염과 높은 양의 전하밀도를 갖는 이트륨 수산화물 층 간의 강한 정전기적 상호 작용에 의한 외측-스피어 착체 형성, 및 (ii) 표면 Y-OH 결합이 파괴되어 신규의 Y-O-P 결합이 형성되는 내측-스피어(즉, 화학 흡착된) 착체의 형성을 통하여 일어날 것으로 추측된다. 많은 금속 산화물 및 금속 산화물 수산화물 흡착제 상으로 인산염이 흡착되는 것은 유사한 표면 착체화 메커니즘에 의하여 설명된다.

[0096] 인산염 흡착 반응 과정 중 히드록시기의 방출을 확인하기 위하여 용액 pH의 변화를 모니터링하였다. 도 5a에 나타낸 바와 같이, 0.5 g/L의 *I*-Y(OH)$_3$가 사용될 경우, 초기 pH 값이 5, 7 및 9인 P/L 인산염 용액 500 mg 내에서 24 시간 흡착 반응 후 용액 pH 값은 약간 증가하였을 뿐이다. 그러나, 1.5 g/L의 *I*-Y(OH)$_3$가 사용될 경우, 초기 pH와는 관계 없이 동일한 인산염 용액 내에서의 반응 후에 용액 pH는 ~10까지 증가하였다. 따라서, 방출된 히드록시 이온의 량이 인산염 용액의 완충 용량을 초과하는 경우, 흡착 반응이 지속됨에 따라 용액 pH는 현저히 증가하게 된다(도 5b 참조). 이러한 관찰은 내측-스피어 착체화 메커니즘(용액 내로 히드록시 이온의 방출을 야기함)을 뒷받침한다.

[0097] 비록 엣지-공유 8각형 네트워크(FeOOH에서와 같이) 내 μ_3-OH기가 교환에 유리하지 않음에도 불구하고, 흡착을 위하여는 3개의 Fe-O 결합이 파괴되어야 하기 때문에 높은 루이스 산도 및 상대적으로 낮은 Y-OH 결합(*I*-Y(OH)$_3$에서와 같이)으로 이루어지는 높은 배위수의 다면체 네트워크가 표면 μ_3-OH 사이트에서 리간드 교환 반응을 통하여 내측-스피어 착체의 형성을 촉진한다(도 4a 참조). 이러한 구조적 차이에도 불구하고, 표면에서 μ_3-OH 교환에 의한 *I*-Y(OH)$_3$에서의 인산염 흡착은 μ_2-OH 또는 -OH 교환보다 더 느리고 점진적인 것으로 기대된다.

[0098] 흡착 등온선 및 운동학적 연구

[0099] 실제 적용을 위한 *I*-Y(OH)$_3$ 흡착제는 종래 연구에 따라 상온에서 수용액 내에서 제조하였다. 이러한 상온 루트는 층상 희토류 수산화물 흡착제의 대규모 제조에 효과적이다. 상이한 pH에서 *I*-Y(OH)$_3$ 상에서의 인산염의 흡착 등온선을 도 6에 나타내었다. 초기 pH가 5, 7 및 9에서 관찰된 곡선은 하기 수학식 1의 Langmuir 모델 및 수학식 2의 Freundlich 모델을 이용하여 분석하였다.

[0100] [수학식 1]

[0101] $$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

[0102] [수학식 2]

[0103] $$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

[0104] 상기 식에서, C_e(mg/L) 및 q_e (mg/g)은 각각 평형 농도 및 흡착된 인산염의 량이다. K_L(L/mg)은 결합 사이트에 대한 친화성(결합력)과 관련된 상수이고, q_m (mg/g)은 표면에 완전한 단일층을 형성하기 위한 흡착제의 단위 질량 당 최대 흡착능이고, K_F((mg/g)(L/mg)$^{1/n}$)는 Freundlich 상수(흡착제의 흡착능에 관련됨)이고, 그리고 n은 흡착 밀도이다. 실험 데이터를 피팅하여 얻어진 파라미터를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0105]

pH	Langmuir			Freundlich		
	q_m(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	n	R^2
5	90.8	1.947	0.953	50.7	0.181	0.926
7	75.9	1.875	0.972	44.0	0.168	0.943
9	49.6	1.077	0.958	27.1	0.159	0.943

[0106] 이들의 피팅 커브를 도 6에서 비교하였다. 회귀 계수는 모든 테스트 pH 값에서 *I*-$Y(OH)_3$ 상에서의 인산염 흡착이 Langmuir 등온선 모델을 따른다는 것을 지시하는 바, 이는 단일층(monolayer) 흡착 프로세스로 가정한다. Langmuir 모델로부터 유도된, *I*-$Y(OH)_3$에 대한 최대 인산염 단일층 흡착 용량(qm)은 초기 pH 값이 5, 7 및 9에서 각각 P/g 90.8 mg, 75.9 mg, 및 49.6 mg이다. 이러한 값은 인산염 이온에 대하여 낮은 선택도 및 낮은 재활용성을 갖는 Cl^--타입 MgAl-LDH의 값에 가깝다. YPO_4의 낮은 용해도를 고려하면, 인산염에 대한 매우 높은 친화성이 *I*-$Y(OH)_3$의 큰 흡착 용량에 대한 이유 중 하나일 수 있다. 예비 실험에 기초하여, 하이드로옥소화 층 내의 희토류 특성이 인산염에 대한 흡착 용량뿐만 아니라 흡착 반응 속도에도 영향을 미친다. 예를 들면, 초기 pH=5에서 얻어진 *I*-$Gd(OH)_3$(P/g ~170 mg)의 q_m은 동일 pH 값에서 얻어진 *I*-$Y(OH)_3$의 q_m보다 훨씬 크다.

[0107] *I*-$Y(OH)_3$에 대한 인산염 흡착 속도를 평가하기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 도 7은 상이한 초기 pH에서의 P/L 200 mg의 인산염 수용액 내에서 반응 시간에 따른 *I*-$Y(OH)_3$의 흡착 거동을 나타낸다(투입량 0.1 g). 운동학적 곡선은 초기 pH에 관계 없이 24 시간 후에 완전히 평형에 도달하기 위하여 초기 인산염 흡착 이후의 보다 느린 프로세스를 보여준다. 이러한 곡선 형상은 다양한 흡착제의 일반적인 시간-의존성 흡착 거동과 부합된다. 정체기(plateau) 근처에서 *I*-$Y(OH)_3$ 상에 흡착되는 인산염의 실험적 량은 초기 pH 값이 5, 7 및 9에서 각각 P/g 약 86 mg, 78 mg 및 52 mg이다. 이러한 값은 Langmuir 등온선 모델에 의하여 예상되는 최대 흡착 용량과 일치한다. pH 7-12 범위의 용액 내에서 HPO_4^{2-} 이온($H_2PO_4^-$ 이온보다는)이 주된 종임에도 불구하고, 흡착 프로세스는 상대적으로 높은 pH에도 불구하고 효과적으로 일어난다. 따라서, *I*-$Y(OH)_3$의 높은 pH_{pzc} (~11)는 넓은 pH 범위에 걸쳐 인산염 흡착능을 개선할 것으로 판단된다.

[0108] 하기 수학식 3의 유사 1차 모델 , 그리고 하기 수학식 4의 유사 2차 모델이 *I*-$Y(OH)_3$ 상에서 인산염 흡착의 운동학적 데이터를 피팅하기 위하여 적용되었다:

[0109] [수학식 1]

[0110] $$q_t = q_e - q_e^{-k_1 t}$$

[0111] [수학식 2]

[0112] $$q_t = k_2 q_e^{\ 2} t/(1 + k_2 q_e t)$$.

[0113] 상기 식에서 q_e 및 q_t는 각각 평형 및 반응 시간 t(h)에서 흡착제 상에 흡착되는 인산염의 량(mg/g)이고, k_1(h^{-1}) 및 k_2((g/mg)/h)는 유사 1차 모델 및 유사 2차 모델에 대한 흡착 속도 상수이다.

[0114] 얻어진 운동학적 파라미터를 하기 표 2에 정리하였고, 대응하는 피팅 곡선을 도 7에 나타내었다.

표 2

[0115]

pH	유사 1차 모델			유사 2차 모델		
	q_e(mg/g)	$k_1(h^{-1})$	R^2	q_e(mg/g)	k_2(g/mg/h)	R^2
5	80.1	1.41	0.931	85.0	0.0256	0.975
7	73.6	0.923	0.969	79.6	0.0160	0.991
9	51.6	0.483	0.961	57.4	0.0111	0.969

[0116] 회귀 계수는 운동학적 데이터가 유사 2차 운동학적 모델에 의하여 보다 양호하게 기술되고, 결과적으로 이트륨에 배위되는 인산염 이온에 의하여 -OH가 치환되는 것(화학적 흡착 프로세스)이 *I*-$Y(OH)_3$에서 인산염의 흡착 과정을 지배함을 지시한다. 초기 인산염 흡착 속도($h=k_2q_e^2$)는 일반적으로 관찰되는 바와 같이 보다 낮은 pH에서 더 높았다.

[0117] 인산염 흡착 전후의 $Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$의 광발광 스펙트럼(Photoluminescence spectra)

[0118] 인산염 흡착을 위하여 개발된 다른 금속 수산화물과 비교하면, *I*-$RE(OH)_3$(RE=희토류) 시리즈는 도핑된 활성화제 이온 및 희토류 원소의 다면체 환경의 특성에 따라 특징적인 발광이라는 장점을 제공한다. 따라서, 광발광 스펙트로스코피가 인산염 흡착 메커니즘을 조사하는데 유용한 테크닉일 수 있다. 또한, 인산염 흡착과 관련된 발광의 변화는 원하는 수준보다 낮은 수준에서 환경수 내 인 농도를 모니터링하고 유지하기 위한 검출 방법으로 이용될 수 있다.

[0119] 만약 표면 -OH기와 인산염 음이온 간의 리간드 교환 반응에 의한 잠재적인 내측-스피어 착체화 메커니즘이 가능할 경우, 흡착 반응 후에는 Y^{3+}-O-P 공유 결합의 형성이 이루어져야 한다. 이러한 결합이 발광 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, Ce^{3+},Tb^{3+}-공-도핑된 YPO_4를 제조하고 광여기 및 방출 스펙트럼을 측정함으로써 조사하였다. Ce^{3+} 이온의 4f-5d 전이는 Tb^{3+} 이온의 약한 우기성 금지 인트라-4f 전이(parity forbidden intra-4f transition)를 극복하기 위한 감응제로 종종 사용된다. Ce^{3+}와 Tb^{3+} 이온 간의 에너지 전달은 보레이트, 실리케이트 및 인산염과 같은 많은 호스트 재료에서 효과적으로 일어난다.

[0120] 도 8에 나타낸 바와 같이, 544 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Tb^{3+} 방출)에서 모니터링할 경우, 350-450 nm 범위에서 Tb^{3+} 이온의 약한 f-f 전이이외에도 250-350 nm 범위에서 $Y_{0.9}Ce_{0.05}Tb_{0.05}PO_4$는 Ce^{3+}의 강한 f-d 전이를 나타내었다. Tb^{3+}에서 스펙트럼에서 관찰되는 Ce^{3+} 여기는 YPO_4 매트릭스 내 Ce^{3+}에서 Tb^{3+} 이온으로 효과적인 에너지 전이가 이루어졌음을 시사한다. Ce^{3+}-Tb^{3+} 에너지 전달 여기 (λ_{ex}=312 nm)로부터 기인하는 Tb^{3+}의 녹색 방출은 Tb^{3+}의 금지 f-f 전이로부터의 녹색 방출보다 훨씬 강하다. 따라서, Y-O-O 결합이 인산염 흡착 과정에서 형성될 경우, Ce^{3+},Tb^{3+}-공-도핑된 *I*-$Y(OH)_3$가 녹색 발광을 나타낼 것으로 판단된다.

[0121] 또한, *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$ 고용체의 XRD 패턴 내에서는 어떠한 차이도 관찰되지 않았는 바(도 9 참조), 이는 Ce^{3+} 및 Tb^{3+} 도핑에 의하여 현저한 구조적 변경이 유도되지 않음을 확인하였다.

[0122] 도 10에 나타낸 바와 같이, 도핑된 Tb^{3+}의 량에 따라 약간의 변화가 있음에도 불구하고 *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$의 스펙트럼 내에서 실질적으로 어떠한 방출도 관찰되지 않았다(Tb^{3+}의 금지 f-f 전이때문임). 반면, 인산염 흡착 반응 후, 상업용 312 nm UV 램프를 이용한 Ce^{3+} 이온의 여기로부터 *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$의 방출 스펙트럼 내에서 Tb^{3+} 이온의 일련의 특성 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J=6, 5 및 4) 방출이 얻어진다. 이러한 녹색 방출(동일 매트릭스 내 Ce^{3+}에서 Tb^{3+} 이온으로 에너지 전달로부터 기인함)은 배위 스피어 내 인산염 기에 의하여 촉진될 수 있다. 인산염 음

이온과 *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$의 하이드로옥소화 층 간의 간단한 정전기적 상호작용만으로는 흡착 반응 후 관찰된 녹색 방출을 설명하지는 못한다. 이러한 "발광-온" 거동은 결과적으로 *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.1-x}Tb_x(OH)_3$ 표면의 히드록시기가 인산염으로 치환되어 Y^{3+} (Ce^{3+} 및 Tb^{3+})에 직접 배위됨을 지시한다. 인산염에 의한 유사한 표면 히드록시기의 치환 역시 다양한 흡착제에 대한 앞선 FT-IR 스펙트로스코픽 연구에 의하여 확인된다.

[0123] 이처럼, 광 발광 스펙트로스코픽 연구는 에너지 전달이 일어날 수 있는 Y(Ce,Tb)-O-P 결합의 형성을 수반하는 내측-스피어 착체화 메커니즘을 뒷받침한다.

[0124] 저농도의 인산염 검출을 위한 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 적용

[0125] 인산염 이온이 RE^{3+}에 배위되는 것이 이루어질 경우, 광발광 내 흡착-민감성 변화는 환경수의 복원을 위하여 채택될 수 있다. 인산염 흡착 전후의 방출 강도에 있어서 최대 차이는 x~0.05에서 관찰됨에 따라(도 10b 참조), 인산염 흡착에 의한 *I*-$Y_{0.9}Ce_{0.05}Tb_{0.05}(OH)_3$ (*I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb)의 발광-온 거동은 수용액 내 낮은 농도의 인을 검출할 수 있도록 한다. 상이한 투입량(0.05-0.5 g/L)의 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 흡착제를 2.0 mg의 P/L 용액(20 mL)(전형적인 원 폐수의 농도 범위임) 내에서 반응시킬 경우, 인산염 제거율은 용액 pH에 관계없이 효과적이었다. 98% 이상의 인산염이 1 시간 내에 흡착되었고, pH<9에서는 실질적으로 인산염이 완전히 제거되었다. 예를 들면, 0.05 g/L와 같은 소량의 흡착제를 투입하는 경우에도 유출물 내 인산염 농도를 pH=7에서 P/L 10 ㎍ 미만까지 저감할 수 있었다. 혼합물로부터 필터링된 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 파우더의 광발광 스펙트럼를 이용하여 흡착된 인산염의 농도에 따른 방출 거동을 평가하고 비교하였다. pH=7에서 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 투입량과 방출 강도 사이의 관계를 도 11에 나타내었다. 인산염 흡착이 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 흡착제의 발광-온을 야기함이 명확하였다. 단지 P/g 4 mg 흡착(0.5 g/L 투입량) 후에서도 방출 강도는 흡착 전과는 구별되었다. 흡착된 인산염/흡착제 중량비를 증가시키는 경우, 표면 흡착 사이트가 포화될 때까지(pH=7에서 ~80 mg/g) 인산염 농도에 비례하여 지속적으로 방출 강도가 증가하였다. 이러한 중량 비의 추가적인 증가는 실험 오차 내에서 일정한 강도를 유도하였다. 상업용 312 nm UV 램프를 사용할 경우, 도 11에 나타낸 바와 같이, 인산염 흡착에 의한 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 흡착제의 발광-온은 시각적으로 관찰 가능하였다. *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 흡착제가 인산염 흡착 전 식별 가능한 색상을 나타내지는 않는 반면, 2.0 mg의 P/L 인산염 수용액 내에서 0.05-0.1 g/L 흡착제의 흡착 반응 후에 특성 녹색광이 방출되었으며, 이의 밝기는 흡착된 인산염/흡착제 중량 비에 따라 증가하였다. 따라서, 인의 존재 또는 근사 농도를 간단히 확인하기 위한 검출기로서 간단하면서도 편리한 발광-온 시스템이 사용될 수 있다.

[0126] 공통 음이온의 간섭

[0127] 함께 존재하는 음이온이 *I*-$Y(OH)_3$에 의한 인산염의 회수에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 대부분의 폐수에서 공통적으로 발견되는 Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, 및 HCO_3^- 음이온을 함유하는 수용액 내에서 테스트하였다. 특히, 이러한 음이온은 LRH의 층간에 민감하게 이온교환 반응을 일으킨다. 따라서, 인산염 제거 또는 회수를 위한 흡착제로서 $RE_2(OH)_5X \cdot nH_2O$ (X^- = Cl^- 및 NO_3^-)을 사용할 경우, 이러한 공통 음이온과의 이온 교환 반응에 의하여 층간 공간으로부터 X^- 음이온의 방출을 억제할 수 없었다. 이와 유사하게, LDH가 높은 인산염 흡착능을 나타냄에도 불구하고, 종종 인산염 이온에 대한 낮은 선택도를 갖고 있는 바, 이는 상당한 층간 교환 반응이 다른 공통 이온과 함께 일어나기 때문이다. *I*-$Y(OH)_3$의 중요한 장점 중 하나는 공통 유기 및 무기 음이온과의 층간 반응의 부존재(결과적으로 X^- 음이온이 방출되지 않음)가 흡착 과정 중에 이루어진다는 것이다.

[0128] 인산염에 대한 *I*-$Y(OH)_3$의 높은 선택도를 확인하기 위하여, pH ~7에서의 KH_2PO_4 (P/L 2.0 mg 또는 0.065 mM) 용액 내로 동일 량, 5배 및 10배 많은 몰의 NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, 및 $NaHCO_3$을 첨가함으로써 인산염 흡착에 대한 경쟁 음이온의 영향을 평가하였다. 도 12에 나타낸 바와 같이, 인산염보다 10배 높은 농도에서조차 테스트된 음이온의 존재 하에서 인산염 흡착의 현저한 차이는 발견되지 않았다. 인산염 흡착력은 인산염만을 함유하는 용액 내에서 얻어진 값인 98.7%보다 더 높았다. 모든 테스트된 음이온의 동시 존재 하에서도 인산염 흡착은 실질적으로 완전히 이루어졌다(하기 표 3 참조).

표 3

[0129]

		농도 (mg/L)		
		M1*	M2*	M3*
인산염	흡착 전	6.094	6.169	6.138
	흡착 후	<0.1	<0.1	<0.1
Cl^-	흡착 전	2.253	11.600	23.570
	흡착 후	2.212	11.469	23.536
NO_3^-	흡착 전	3.871	20.263	41.191
	흡착 후	3.831	20.252	41.157
SO_4^{2-}	흡착 전	6.156	31.995	64.523
	흡착 후	6.139	31.864	64.514
$C(HCO_3^-)$	흡착 전	0.791	3.873	7.645
	흡착 후	0.776	3.802	7.549

[0130] M1: 0.065 mM의 모든 테스트된 이온 용액 혼합물

[0131] M2: 0.065 mM의 KH_2PO_4 및 0.325 mM의 기타 이온용액의 혼합물

[0132] M3: 0.065 mM의 KH_2PO_4 및 0.65 mM의 기타 이온용액의 혼합물

[0133] 반면, 흡착 반응 전후의 경쟁 음이온의 농도 차는 인산염보다 10배 더 많은 몰 량을 함유하는 용액에서조차 2% 미만이었는 바, 이는 인산염에 대한 *I*-$Y(OH)_3$의 높은 선택도를 나타낸다. 인산염 흡착이 희토류 기반의 흡착제를 매우 낮은 용해도를 갖는 대응하는 인산염으로 변환시킬 수 있음을 고려할 때, 인산염에 대한 높은 친화성은 *I*-$Y(OH)_3$가 많은 간섭 음이온을 함유하는 용액 내에서 인산염에 대한 높은 선택도를 나타내도록 한다. 또한, 경쟁 음이온과 층간 교환 반응이 억제되는 점은 *I*-$Y(OH)_3$의 높은 선택도때문으로 볼 수 있다. 결과적으로, 함께 존재하는 음이온이 *I*-$Y(OH)_3$ 흡착제를 이용할 경우에 인산염 회수에 중대한 간섭을 일으키지 않는다.

[0134] *I*-$Y(OH)_3$의 인산염 회수 효율 역시 탈이온수(DW), 음용수(MW), 수돗물(TW) 및 강물(RW) 내에서 비교하였다. 모든 물 시료의 pH는 6.45-7.2의 중성 범위이었고, 0.5 g/L의 *I*-$Y(OH)_3$ 흡착제가 사용되었다. 수돗물 및 음용수(P/L <10 μg)에서 인산염은 실질적으로 검출 가능하지 않은 반면, 강물 내 인산염 농도는 상대적으로 높았는 바, P/L 102 μg이었다. 이러한 물을 이용하여 2 mg의 P/L 용액 내에서 *I*-$Y(OH)_3$의 흡착이 수행되었을 때, 도 13에 나타낸 바와 같이, 1 시간 후에 모든 용액 내에서 실질적으로 완전한 인산염 회수(99.5-105%)가 성공적으로 이루어졌다.

[0135] 강물 용액으로부터의 여액(filtrate) 내 인산염 농도 역시 본 방법의 실험 오차 수준 미만이었는 바, 이는 P/L 102 μg의 이미 존재하는 인산염 역시 회수되었음을 지시한다.

[0136] 인산염에 대한 발광 스펙트럼 선택도 역시 탈이온수(DW), 음용수(MW), 수돗물(TW) 및 강물(RW)을 이용하여 제조된 2 mg의 P/L 용액 내에서 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb을 반응시킨 후 Tb^{3+} 이온의 상대적인 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 방출 강도를 비교하기 위하여 방출 스펙트럼을 측정함으로써 평가되었다.

[0137] 도 14a에 나타낸 바와 같이, *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb로부터의 방출은, 모든 종류의 용액 내에서의 반응 후에 현저히 증가하였고(발광-온), 이들의 세기는 서로 유사하였다. 상업적으로 시판되는 312 nm UV 램프 하에서 인산염 흡착된 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 녹색 색상은 육안으로 충분히 구별되었다(도 14b 참조).

[0138] 결론적으로, 수돗물 또는 강물 내에서도 현저한 간섭(방해) 현상은 야기되지 않았다. 따라서, *I*-$Y(OH)_3$ 및 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb는 환경수 내 인산염 음이온을 효과적으로 검출하고 유지하는데 큰 잠재력을 나타내었다.

[0139] 탈착 및 재사용 연구

[0140] 몇 가지 장점(예를 들면, 상업적 운전 시 비용 효율성, 간편성 및 유연성)으로 인하여 흡착법이 다른 적용 가능한 기술에 비하여 가장 좋은 후보 중 하나임에도 불구하고, 사용된 흡착제는 재활용되어야 하고 수회에 걸쳐 리

사이클되어야 한다. 그러나, 흡착 프로세스는 종종 초기 상태로 흡착제를 재생하는데 성공적이지 않고, 많은 흡착제 재료가 재활용성 측면에서 만족스럽지 않음이 발견되었다. *I*-$Y(OH)_3$ 파우더로부터 인산염을 완전히 탈착하는 것 역시 상온에서 농축된 수산화나트륨 용액에서도 어려웠으나, 예비 실험에서는 탈착 효율이 48 시간 후에는 96%에 근접하였고, 4일 후에는 >98%이었다. 재활용성을 평가하기 위하여, 초기 pH ~7에서의 200 mg P/L 인산염 용액 내에서 반응시킴으로써 인산염-흡착된 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 시료를 제조하였다. 리사이클 실험에 있어서, 탈착 반응은 상온에서 48 시간 동안 1.0 M 수산화나트륨 용액 내에서 수행하였다. 필터링 후, *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 파우더를 재사용하였다.

[0141] 이와 관련하여, 도 15는 상온에서 리사이클 프로세스 과정 중 흡착 및 탈착 효율의 변화를 보여준다. 비록 증가하는 흡탈착 프로세스에 따라 인산염 흡착능이 다소 감소하기는 하였으나, 5회 재생된 흡착제는 여전히 ~90% 흡착율을 나타내었다. 이트륨과 인산염 이온 간의 강한 상호작용이 용량 및 선택도 면에서 바람직하기는 하나, 인산염 이온에 대한 높은 친화성은 인산염의 탈착이 *I*-$Y(OH)_3$ 흡착제를 재생시키는데 바람직하지 않을 것이다. 따라서, 온화한 조건 하에서 희토류에 배위결합된 인산염의 탈착은 다소 느렸다. 다행스럽게도, 염기성 조건 하에서 *I*-$Y(OH)_3$의 안정한 특성으로 인하여 인산염이 구조의 상실 또는 변형 없이도 보다 높은 온도에서 인산염이 탈착될 수 있도록 한다. 도 15b는 탈착 반응이 100℃에서 2 시간 동안 수행될 때 5회의 흡탈착 사이클에 대한 흡착된 인산염의 량을 비교한 것이다. 개선된 탈착 효율이외에도, 5회 사이클 후에 관찰된 약 94%의 흡착 효율은 중대한 성능 감소가 없었음을 지시한다. 하기 표 4에 나타낸 바와 같이, 흡착 및 탈착 반응 후 필터링된 용액에 대한 ICP 분석에서 실질적으로 흡착제로부터 금속 유출은 관찰되지 않았다.

표 4

[0142]

	농도 (ppb)		
	흡착 전	흡착 후	탈착 후
Y	< 0.1	< 0.1	0.9
Ce	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Tb	< 0.1	< 0.1	< 0.1

[0143]

[0144] *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 흡착제의 양호한 재활용성 역시 리사이클 테스트 과정에서 측정된 광발광 스펙트럼에서 증명되었다. 5회의 재생 전후에서 유사한 발광-온 및 발광-오프 강도는 인산염 흡착/탈착 리사이클에 대한 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb 파우더의 남아 있는 양호한 성능을 뒷받침한다(도 16 참조).

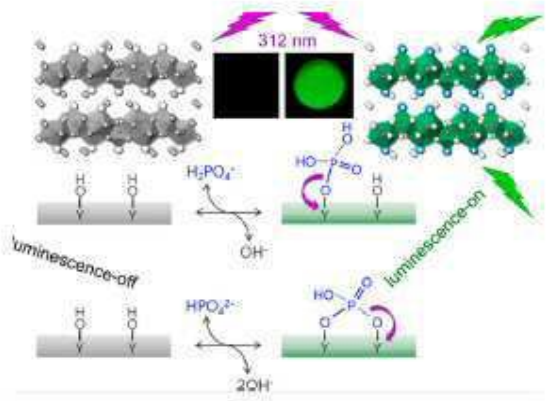
[0145] 결론

[0146] 본 개시 내용에서는 수용액으로부터 인산염을 제거하기 위한 층상 희토류 수산화물 패밀리의 대표적인 예로서 *I*-$Y(OH)_3$의 높은 성능을 증명하였다. *I*-$Y(OH)_3$는 (i) 넓은 pH 범위에 걸쳐 인산염 음이온에 대한 높은 용량, (ii) 운전 중 희토류 또는 기타 음이온의 유출 억제, (iii) 인산염 음이온을 바인딩하기 위한 희토류의 높은 친화성, (iv) 흡착제를 재생하기 위한 고효율의 인산염 탈착, 및 (v) 환경 내 공통 음이온의 존재에 대하여 민감성을 갖지 않는 성능과 같은 수처리 목적에 대하여 바람직한 특성을 갖고 있다. 특히, 인산염 흡착 과정 중 *I*-$Y(OH)_3$:Ce,Tb의 민감한 발광-온 거동은 제한된 레벨의 수중 인산염 농도를 모니터링하는데 매우 유용하다. 또한, *I*-$Y(OH)_3$의 합성을 위한 간편하고 저비용의 "상온 수용액" 루트는 실제 폐수 및 표면수 처리 분야에서 대규모 생산 수단으로 활용 가능하다.

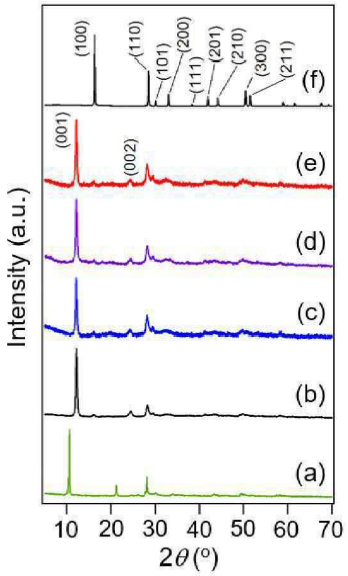
[0147] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

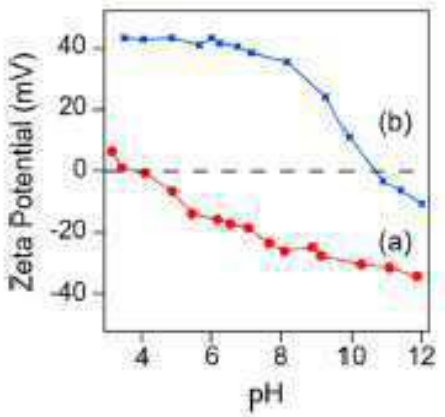
도면1



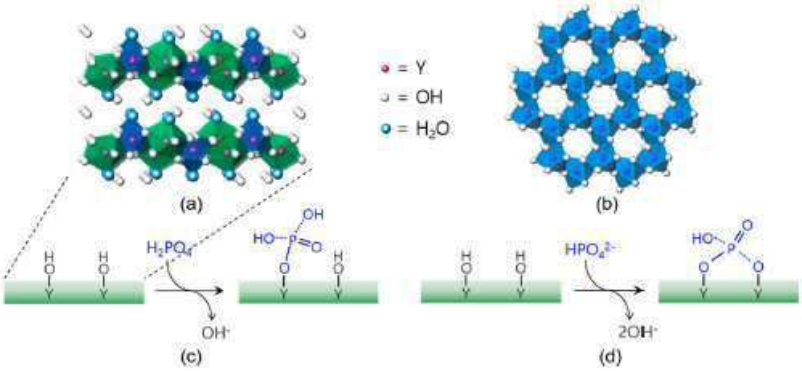
도면2



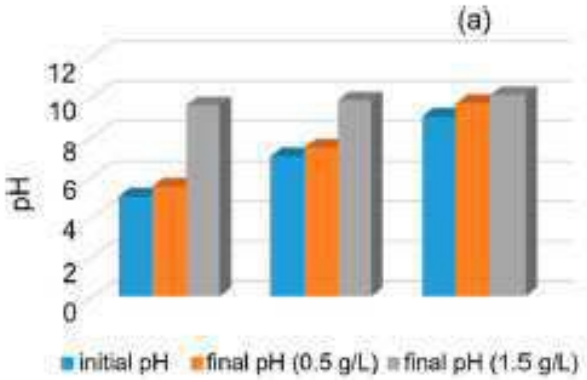
도면3

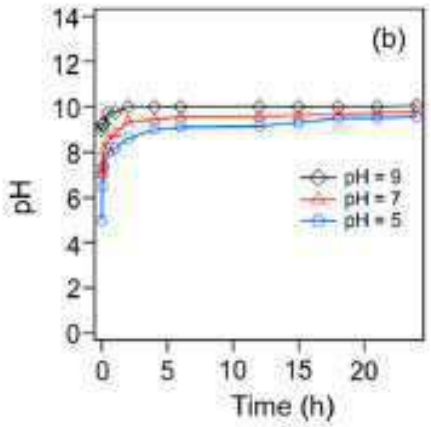


도면4

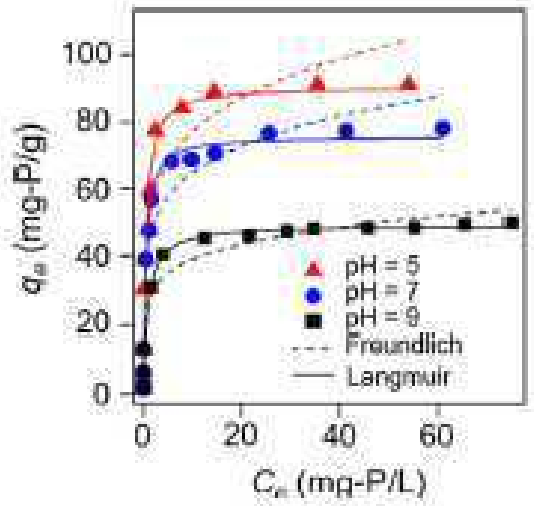

= Y
= OH
= H2O
(a)
(b)
H2PO4-
OH-
(c)
HPO4 2-
2OH-
(d)

도면5

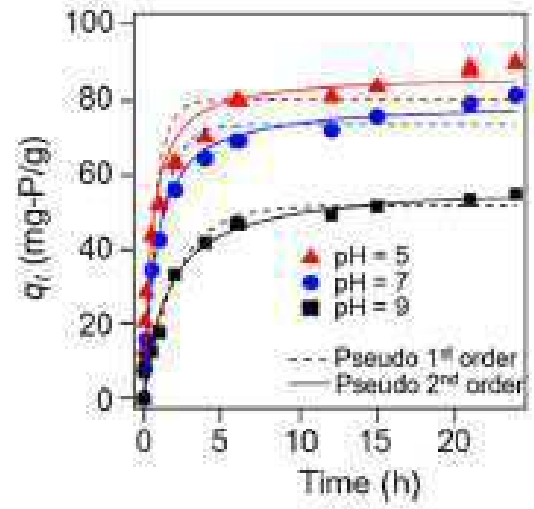

(a)
pH
initial pH
final pH (0.5 g/L)
final pH (1.5 g/L)


(b)
pH
Time (h)
pH = 9
pH = 7
pH = 5

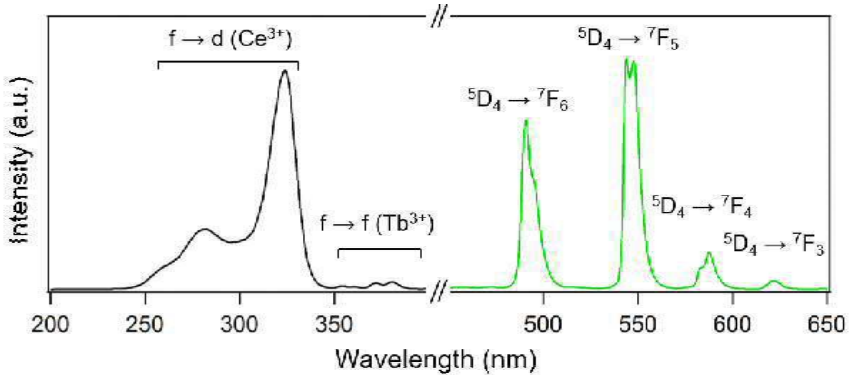
도면6


100
80
60
40
20
0
q_e (mg-P/g)
pH = 5
pH = 7
pH = 9
Freundlich
Langmuir
0
20
40
60
C_e (mg-P/L)

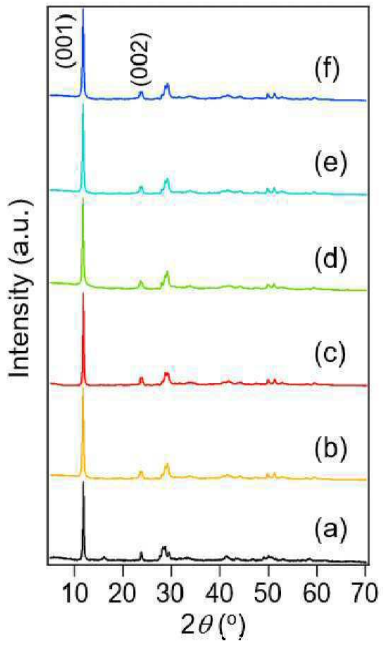
도면7


100
80
60
40
20
0
q_t (mg-P/g)
pH = 5
pH = 7
pH = 9
Pseudo 1st order
Pseudo 2nd order
0
5
10
15
20
Time (h)

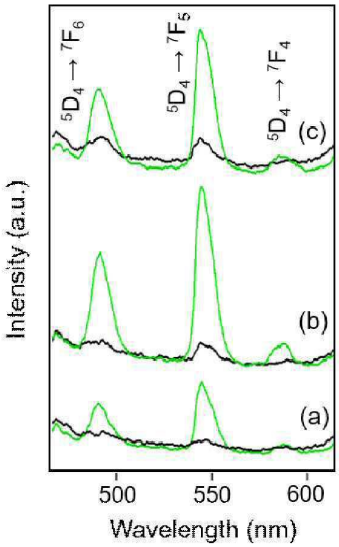
도면8


f → d (Ce^{3+})
f → f (Tb^{3+})
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
Intensity (a.u.)
200
250
300
350
500
550
600
650
Wavelength (nm)

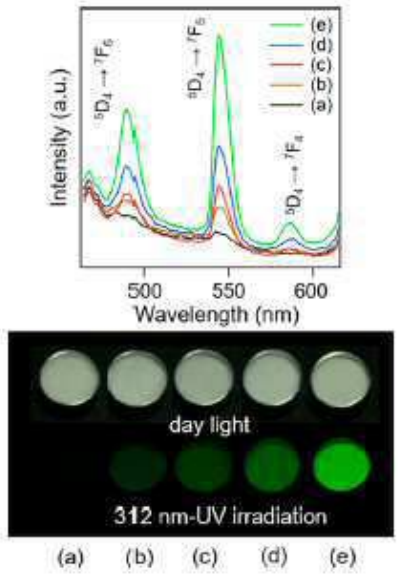
도면9


(001)
(002)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70
2θ (°)

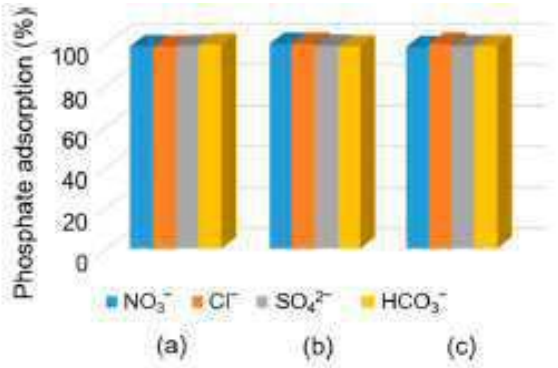
도면10


$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
(c)
(b)
(a)
Intensity (a.u.)
500 550 600
Wavelength (nm)

도면11



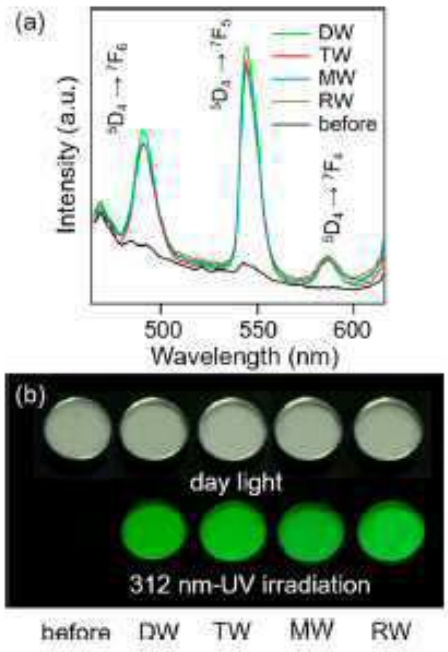
도면12



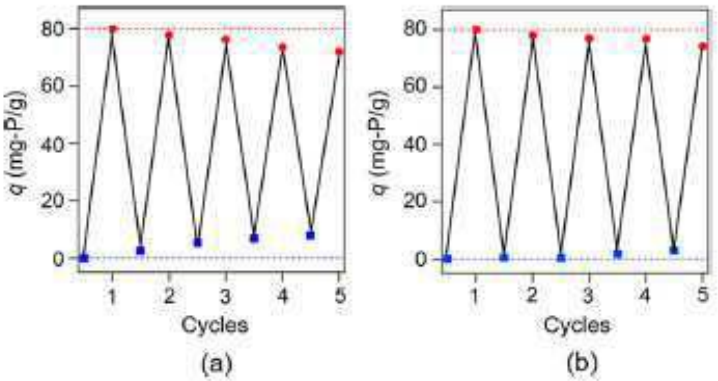
도면13



도면14



도면15



도면16

