(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월21일
(11) 등록번호 10-0788120
(24) 등록일자 2007년12월14일

(51) Int. Cl.
C02F 1/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7004280
(22) 출원일자 2003년03월25일
심사청구일자 2006년08월16일
번역문제출일자 2003년03월25일
(65) 공개번호 10-2003-0036830
(43) 공개일자 2003년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/010513
국제출원일자 2001년09월12일
(87) 국제공개번호 WO 2002/26630
국제공개일자 2002년04월04일
(30) 우선권주장
10047996.0 2000년09월26일 독일(DE)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
WO 83-3599 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자
란세스 도이치란트 게엠베하
독일 51369 레버쿠센
(72) 발명자
슐레겔르,안드레아스
독일데-47800크레펠트보델슈빈크하스트라쎄12
바일뤼,페터
독일데-51519오덴탈임아르텐드리슈12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 이정희

(54) 과립상 접촉제 및 흡착제

(57) 요 약

본 발명은 산화철 및/또는 옥시수산화철 및 수산화철(III)을 기재로 하는 파편 또는 과립, 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

키슈케비츠,유위르겐

독일데-40883라틴겐덱커스바이데22

로보크,클라우스

독일데-47906켐펜마르게리텐스트라쎄105

(56) 선행기술조사문헌

US 4,515,756 A

US 4,481,087 A

EP 704,500 A

US 5,368,640 A

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 에쿠아도르, 콜롬비아, 필리핀

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

(30) 우선권주장

10115417.8 2001년03월29일 독일(DE)

10129306.2 2001년06월18일 독일(DE)

특허청구의 범위

청구항 1

수산화철 매트릭스에 파묻힌(embedded) 산화철 또는 옥시수산화철 또는 이들의 혼합물로 이루어진 파편 형태의 흡착제/반응매를 포함함을 특징으로 하는, 매질이 흐를 수 있는 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 매질이 기체임을 특징으로 하는 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 매질이 액체임을 특징으로 하는 장치.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 매질이 물임을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 따르는 장치를 포함하는 수처리시설.

청구항 6

제5항에 따르는 수처리시설을 갖춘 급수소(waterworks).

청구항 7

(a) 수산화철(III)의 수성 현탁액을, $Fe(OH)_2$를 포함하는 산화철 또는 옥시수산화철 또는 이들의 혼합물의 수성 현탁액과 혼합하고, (b1) 이 현탁액을 건조시켜 고체 상태로 만들고 이 고체를 원하는 형태 및 크기로 기계적 분쇄하거나, (b2) 이 현탁액을 예비건조시킨 후 반고체 상태로 기계적 성형시키고, 추가 건조시켜 고체 상태로 만듬을 특징으로 하는, 흡착제/반응매의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 산화철 또는 옥시수산화철 또는 이들의 혼합물이 α, β, γ, δ, δ', ε 상 및 $Fe(OH)_2$상으로 이루어진 군 중 하나 이상을 기본으로 하는 구조, 페리하이드라이트(ferrihydrite)상, 이들의 혼합상 및 이들의 중간상(interphase)을 포함함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 산화철 또는 옥시수산화철 또는 이들의 혼합물과 함께 탄산철을 사용함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 산화철 또는 옥시수산화철 또는 이들의 혼합물 대신에 탄산철을 사용함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 산화철 또는 (옥시)수산화철 또는 이들의 혼합물이 시판되는 통상적인 안료임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 산화철 또는 (옥시)수산화철 또는 이들의 혼합물이 투명안료임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서, 탄산염, 염화물, 플루오르화물, 질산염, 황산염 및 아황산염으로 이루어진 군에서 선택된 Fe^{3+}염을 침전시켜 제조한 $Fe(OH)_3$를 사용함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따르는 장치에서 제7항 또는 제8항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 응집체를 사용하여 기체를 정화하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따르는 장치에서 제7항 또는 제8항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 응집체를 사용하여 액체를 정화하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따르는 장치에서 제7항 또는 제8항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 응집체를 사용하여 수처리하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따르는 장치에서 제7항 또는 제8항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 응집체를 사용하여, 물로부터 중금속과 함께, 인, 안티몬, 베릴륨, 셀레늄, 텔루르, 카드뮴, 크롬 및 시아노 화합물을 제거하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따르는 장치에서 제7항 또는 제8항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 응집체를 사용하여, 물로부터 비소 화합물을 제거하는 방법.

명 세 서

<1> 본 발명은 큰 비표면적을 갖도록 개질된(BET 비표면적이 기존의 50㎡/g에서 200㎡/g 초과하도록 변화된), 산화철 및/또는 옥시수산화철을 기재로 하는 파편 또는 과립, 이들의 제조방법, 이들을 기계적 안정성이 높은 파편으로 만드는 방법, 및 액체로부터의 이물질 제거 및/또는 기체 정화에 있어서 화학반응을 촉진시키기 위한 접촉제 및/또는 흡착제/반응매로서의 그의 용도에 관한 것이다.

<2> 접촉제 과립 및 흡착제 과립(예를 들면 산화철 및/또는 옥시수산화철을 기재로 하는 과립)은 이미 기술된 바가 있다. 이들은 주로 연속공정에서, 통상적으로는 정화될 매질이 흐르는 탑형 또는 컬럼형 장치에 존재하며, 이러한 과립의 외피 또는 내피에서 화학반응 또는 물리반응 또는 흡착작용이 일어나게 된다. 이를 위해서는 분말상 물질을 사용할 수가 없는데, 왜냐하면 분말상 물질은 매질이 흐르는 방향으로 뭉쳐짐으로써 흐름에 대한 저항이 커지고 급기야는 장치를 막히게 하기 때문이다. 장치를 역세척(backwashing)(아래 내용 참조)으로 세척할 경우, 분말이 다량 유출되어 소실되거나, 폐수가 허용할 수 없을 정도로 오염될 수가 있다.

<3> 그러나, 흐르는 매질은 과립에 힘을 가하여 과립을 마모시키고/시키거나 격렬하게 교반시킬 수 있다. 과립들이 서로 충돌하면 원치않는 마모가 야기될 수 있다. 이로써 접촉제 또는 흡착제가 손실되고 정화될 매질이 오염될 수 있다.

<4> 산화철- 및 수산화철-함유 흡착제/반응매는 예를 들면 물 또는 기체를 정화할 때 유용하다. 물을 정화하는 경우, 예를 들면 식수, 서비스용수, 공장폐수, 도시하수, 광수, 성수 및 약수, 강물, 정원 연못물 및 농업용수로부터, 여기에 용해, 현탁 또는 유화되어 있는 유기 또는 무기 인 화합물, 비소 화합물, 안티몬 화합물, 황 화합물, 셀레늄 화합물, 텔루르 화합물, 베릴륨 화합물, 시아노 화합물 및 중금속 화합물을 제거하는데 있어서, 상기 흡착제를 유체가 수평 또는 수직으로 흐르는 여과기 또는 흡착컬럼에 넣거나, 정화될 물에 첨가하는 방법으로 이용한다. 지하수로부터 상기 오염물질을 제거하고 오염지역(쓰레기 매립지)에서 침출수-형성 물질들을 제거하는데 있어서 소위 반응벽(reactive wall)이라는 것을 사용할 수도 있다.

<5> 기체를 정화하는 경우, 배기기체로부터 황화수소, 머캅탄, 시안화수소산, 및 기타 인 화합물, 비소 화합물, 안

티몬 화합물, 황 화합물, 셀레늄 화합물, 텔루르 화합물, 시아노 화합물 및 중금속 화합물 같은 원치 않는 성분들을 제거하기 위한 흡착기에서 상기 흡착제를 사용한다. 이 흡착제는 HF, HCl, $_2$S, SO_X, NO_X 같은 기체를 흡착할 수도 있다.

<6> 폐유 및 기타 오염된 유기 용제로부터도, 인, 비소, 안티몬, 셀레늄, 텔루르 화합물, 시아노 화합물 및 중금속 화합물을 제거할 수 있다.

<7> 산화철 및/또는 옥시수산화철을 기재로 하는 접촉제 과립 및 흡착제 과립을, 기체상 또는 액체상에서의 화학반응을 촉진시키는데 사용할 수 있다.

<8> 흡착제를 사용해서 수성 시스템에서 미량물질 및 오염물질을 제거하는 여러가지 방법들이 공지되어 있다.

<9> 따라서 DE-A 3 120 891에는 입자크기가 1 내지 3㎜인 활성알루미나를 통해 여과를 수행함으로써 물 표면으로부터 주로 인산염을 제거하는 방법이 기술되어 있다.

<10> DE-A 3 800 873에는 다공질 재료, 예를 들면 미립상 내지 중립상 소수성화 쵸크를 기재로 하는, 물로부터 오염물질을 제거하기 위한 흡착제가 기술되어 있다.

<11> DE-A 3 703 169에는 자연수를 처리하기 위한 과립상 여과재를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이 흡착제를 제조하려면, 유동층에서 카올린 수성 현탁액에 백운석(dolomite) 분말을 첨가한 것을 과립화한다. 이어서 이 과립을 900 내지 950℃에서 소성한다.

<12> DE-A 40 34 417에는 배기기체 및 폐수를 정화시키기 위한 고-반응성 시약의 제조방법 및 사용법이 기술되어 있다. 상기 문헌에는 다공질이고 표면적이 약 200㎡/g인, $Ca(OH_2)$와 점토, 석분(stone flour), 비산분진(fly dust) 및 비산재(fly ash)의 혼합물이 기술되어 있다.

<13> 상기 방법 및 접촉제는 모두, 정화될 매질중의 성분을 선택적으로 흡착할 수 있는 물질, 즉 실제 흡착제가 이들을 과립으로 성형할 수 있게 해 주는 첨가제들을 너무 많이 함유해야 한다는 문제점을 안고 있다. 그 결과, 수 오염물들에 대한 결합용량이 상당히 저하된다. 더군다나 후처리 또는 추가 가공시에도 문제가 발생할수 있는데, 왜냐하면 결합제 같은 외래 물질들을 우선적으로 다시 제거해야 하기 때문이다.

<14> DE-A 4 214 487에는 물로부터 불순물을 제거하기 위한 방법 및 반응기가 기술되어 있다. 물은 깔대기 형태의 반응기를 수평으로 관통하게 되는데, 이 때 물로부터 불순물을 제거하는데 사용된 흡착제는 플록(floc) 형태의 매우 미세하게 분쇄된 수산화철이다. 이러한 방법의 단점은, 물의 밀도와 플록 형태의 수산화철의 밀도의 차가 작기 때문에, 반응기를 매우 낮은 유속으로만 가동할 수 있고, 흡착제, 아마도 이미 오염물질이 달라붙은 흡착제가 물과 함께 반응기에서 배출될 위험이 있다는 것이다.

<15> JP-A 55 132 633에는 비소를 흡착하기 위한 흡착제로서 알루미늄 생성시 생기는 부산물인 과립상 적니(red mud)가 기술되어 있다. 이것은 Fe_2O_3, Al_2O_3 및 SiO_2로 이루어져 있다. 이 문헌에서는 과립의 안정성 및 과립화 공정은 언급되지 않았다. 이 흡착제의 또다른 단점은 생성물 조성의 일관성이 떨어지고, 유용성이 불확실하며 식수를 알루미늄으로 오염시킬 가능성이 있다는 것이다. 알루미늄은 알츠하이머병(Alzheimer's disease)의 진전을 촉진시킬 수 있다는 혐의가 있으므로식수가 알루미늄으로 오염되는 일만큼은 피해야 한다.

<16> DE-A 19 826 186에는 수산화철-함유 흡착제의 제조방법이 기술되어 있다. 수성 중합체 분산액과 수-분산성 수산화철을 혼합한다. 이어서 이 혼합물을 건조시켜 고체 상태로 만들고, 이것을 원하는 형태 및/또는 크기로 기계적 분쇄하거나, 혼합물을, 경우에 따라서는 예비건조시킨 후, 성형하고 나서 최종 건조시켜 고체 상태로 만든다. 그 결과 수산화철이 중합체 내에 견고하게 파묻혀 있고 폐수 또는 배기기체중에 통상적으로 존재하는 오염물질에 대한 결합용량이 높은 물질을 얻게 된다.

<17> 이 방법의 단점은 침출 및/또는 마모됨으로써, 정화될 물을 추가로 오염시킬 수 있는 유기 결합제를 사용한다는 점이다. 또한, 이 흡착제 화합물을 비교적 장시간동안 사용할 때 안정한지도 확실하지가 않다. 유기 결합제는 세균 및 기타 미생물에 대한 영양분이 될 수도 있어서, 접촉제와 미생물이 군체(colony)를 형성함으로써 매질이 오염될 위험이 있다.

<18> 이론상으로는, 흡착제 제조에 여러가지 종류의 보조제를 사용하는 것이 이후 흡착제의 처리, 재활용 또는 추가 가공에서 불리한데, 왜냐하면 순수 물질을 사용하는 것이 혼합물을 사용할 때보다 문제를 덜 일으키기 때문이다. 따라서, 예를 들면 산화철을 기재로 하는 흡착제를 콘크리트 착색용 안료로서 추가 가공하는데 있어서,

중합체성 결합제는 액체 콘크리트에 안료가 분산되는 것을 방해함으로써 불리하게 작용한다.

<19> DE-A 4 320 003에는 콜로이드상 또는 과립상 수산화철을 사용하여 지하수로부터 비소를 제거하는 방법이 기술되어 있다. 여기서는 미립상 수산화철(III)의 현탁액을 사용하는 경우, 수산화철 현탁액을, 높은 외부 또는 내부 기공률을 갖는 과립 또는 기타 지지체로 채워진 고정층 여과기에 넣을 것을 권유하고 있다. 이 방법 역시, "기재 + 수산화철" 흡착제를 사용하기 때문에 비충진용량(specific loading capacity)이 낮다는 단점을 갖고 있다. 더욱이, 기재와 수산화철은 약하게 결합할 뿐이므로, 이 흡착제로 비소-함유 물을 처리하는 경우, 수산화철 또는 비산철이 배출될 위험이 있다. 상기 문헌에는, 또한 과립상 수산화철을 고정층 반응기용 흡착제로서 사용하는 것에 대해서도 언급이 되어 있다. 이 과립상 수산화철을 제조하려면, -5℃ 미만의 온도에서 산성 철(III) 염 용액을 중화시켜 얻은 수산화철을 동결-컨디셔닝(동결-건조)시킨다. 이 방법은 에너지가 많이 소모되고 폐수를 다량의 염으로 오염시키는 방법이다. 또한 이 방법으로는 기계적 안정성이 낮은 매우 작은 입자를 만들 수 있을 뿐이다. 그 결과, 고정층 반응기에서 이 흡착제를 사용할 경우, 가동중 입자의 기계적 마모로 인해 입자크기 범위가 부분적으로 감소하고, 이로 인해서 미세하게 분산된, 충진 또는 비충진 흡착제 입자들이 반응기로부터 배출될 수가 있다. 이 과립의 또다른 단점은, 과립이 예를 들어 비교적 긴 건조 유휴시간(idle time)으로 인해 탈수될 경우, 비소 화합물에 대한 흡착용량이 현저히 저하된다는 점이다.

<20> US-A-5,948,726에는 (a) 콜로이드상 금속 산화물 또는 메탈로이드 산화물의 가교결합성 결합제와, 이 결합제와 가교결합된 (b) 금속 산화물과 같은 산화물(oxidic) 흡착제와 (c) 산의 혼합물로부터 충분히 많은 양의 물을 탈수시킴으로써 만든 흡착제/결합제 시스템이 개시되어 있다. 이 문헌에 예시된 것을 보면 결합제로서는 콜로이드상 점토 또는 산화알루미늄을 사용하였다.

<21> 이 조성물의 단점은, 제조 과정에서 산을 사용하므로(9번째 칼럼 4번째 줄을 참조), 순수한 물질이 아니라 불균질한 물질이라는 점인데, 이러한 점은 흡착제를 제조 및 재생하는 경우 뿐만 아니라 예를 들면 쓰레기 매립지에 폐기하거나 최종 매립하는 경우에도 바람직하지 못하다. 이 문헌에서는 상기 흡착제 물질이 비소를 흡착하는데에도 적합하다고 하지만, 구체적인 예는 제시되어 있지 않다. 비소 흡착용량에 있어서는 산화알루미늄이 산화철보다 훨씬 떨어진다고 알려져 있다.

<22> 수처리의 경우, 흔히 병렬 배열된 그룹 단위로 연속 작동되는 흡착기를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 식수로부터 유기 불순물을 제거하려면, 이러한 흡착기를 활성탄으로 채운다. 물 소모량이 최대인 시간에서는, 유속이 설계상 최대치를 넘어서는 정도로 커지는 것을 막기 위해서, 흡착기를 병렬로 작동시킨다. 물 소모량이 보다 적은 시간에서는, 개별 흡착기의 가동을 중단시키는데 이 때, 예를 들면 다음에 보다 자세히 설명되는 바와 같이, 흡착제는 특정 응력에 노출된다.

<23> 예를 들면 분말상 산화철을 강한 선형 힘을 사용해 압축함으로써 제조한 과립을 사용하는 것은 이미 언급된 바 있다. 이러한 과립은 액체 콘크리트를 균일하게 착색하는데에도 사용된다. 강한 선형 힘을 사용해 압축하는 것은 에너지 및 비용이 굉장히 많이 드는 일이며, 압축된 물질의 안정성 또한 흡착기에서 장시간 사용하기에는 미흡하다. 따라서, 이러한 물질은 물의 정화시 흡착기, 특히 연속 작동되는 흡착기에서 제한적으로만 사용될 뿐이다. 특히 흡착 시스템을 가동하거나 역세척하는 동안(아래 내용을 참조), 과립이 교반됨으로써 다량 손실될 수가 있다. 역세척수(backwash wastewater)는 과립의 마모로 인해 매우 혼탁하게 된다. 이는 몇가지 이유에서 허용될 수 없는 것이다. 우선, 장시간 사용된 후 불순물이 잔뜩 달라붙어 있어 독물학적으로 해로운 흡착제가 배출된다. 이 폐수 스트림은, 침강되어 배관을 손상시킬 수 있는 마모물질로 오염되어 있다. 마지막으로, 몇가지 이유만 더 들자면, 이로써 오수처리시설이 물리적으로 및 독물학적으로 허용될 수 없을 정도로 오염된다는 것이다.

<24> 따라서 본 발명은 충분한 기계적 안정성을 달성하는데 사용되는 유기 결합제 또는 외래 무기 결합제의 도움 없이도 높은 기계적 안정성을 갖고, 액체 및 기체에 존재하는 오염물질에 대한 결합용량이 높은 파편 형태의 철-산소 화합물을 기재로 하는 접촉제 또는 흡착제/반응매, 및 이들을 사용하는 시스템에 관한 것이다.

<25> 본 발명의 접촉제 또는 흡착제/반응매, 그의 제조방법, 그의 용도 및 이것이 채워진 장치가 본 발명을 구성한다.

<26> 본 발명의 물질은 $Fe(OH)_3$ 중합체에 견고하게 파묻혀 있는 산화철 및/또는 옥시수산화철로서, 이것은 연구 결과 폐수 또는 배기기체중에 통상적으로 존재하는 오염물질에 대한 결합용량이 높고, 유기 결합제 또는 결합제 기능을 갖는 외래 무기 물질의 도움 없이도 이미 충분한 정도의 기계적- 및 수압-안정성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

<27> 이 물질은 종래기술의 흡착제에 비해서 외래 결합제를 함유하지 않기 때문에, 경우에 따라서는 흡착된 오염물질을 용출시키거나 제거한 후, 흡착제를 폐기하거나, 전체를 기타 장치(예를 들면 분쇄한 후, 콘크리트 및 기타 건축자재를 착색하기 위한 장치, 및 플라스틱, 염료 및 코팅 분야의 통상적인 안료 도포 장치, 또는 바아크 멀치(bark mulch) 또는 톱밥과 같은 기타 물질을 착색하는 장치)로 공급할 수가 있다.

<28> 이러한 흡착제를 제조하려면, 우선 옥시수산화철 및/또는 산화철 및 수산화철의 수성 현탁액을 제조하고, 이것을 고체가 될 때까지 건조시키고, 이 고체를 경우에 따라서는 원하는 형태 및/또는 크기로 기계적 분쇄하거나, 분산액을 경우에 따라서는 예비건조시킨 후, 반고체 상태로 기계적 성형시키고, 고체 상태로 될 때까지 (추가) 건조시킨다.

<29> 이렇게 얻은 생성물을 추가로 조분쇄 또는 분쇄할 수 있다. 그러나, 생성물이 물과 처음 접촉할 때(예를 들면 새로운 흡착제로 충진된 흡착기에 물을 처음 채울 때)에는 생성물이 자발적으로 분쇄되기 때문에 이러한 과정은 대체로 필요가 없다.

<30> 본 발명은 파편 형태의 산화철/수산화철-함유 흡착제/반응매의 제조방법에 관한 것이다.

<31> 본 발명의 물질을 제조하려면, $Fe(OH)_2$를 포함한 가장 다양한 상태의 옥시수산화철 및/또는 산화철을, 각각 순수한 형태, 혼합물 형태, 고체, 반고체 또는 현탁액으로서 혼합하고, 여기에 다양한 수분함량의 현탁액 또는 겔 형태의 $Fe(OH)_3$를 첨가하고, 이어서 이 혼합물을 (예를 들면 여과 또는 증발시킴으로써) 완전히 또는 어느 정도의 수분을 함유하도록 탈수시키고, 이 고체 또는 반고체 물질을 원하는 형태 및/또는 크기로 기계적 분쇄하거나, 분산액을 경우에 따라서는 반고체 상태가 되게 예비건조시킨 후, 기계적 성형시키고, 고체 상태로 될 때까지 (추가) 건조시킨다. 이 과정에서 산화철 및/또는 옥시수산화철은 $Fe(OH)_3$ 중합체 속에 견고하게 파묻히게 된다. 상기 공정이 진행되는 반응기와 동일한 반응기에서 $Fe(OH)_3$를 만드는 방법은, 철(III) 염 용액을 중화시키거나, 철(II) 염 용액을 산화 및 중화시키는 것이다. 현탁 안료의 제조 과정에서 남겨진 알칼리를 이와 동량의 철(III)염과 반응시키는 것이 바람직하다.

<32> 수산화철 $Fe(OH)_3$의 최초 상태는 바람직하게는 수성-페이스트상이며, 이 페이스트는 거의 모든 수분 함량을 취할 수 있는데, 그 수분 함량은 일반적으로 10 내지 90중량%, 바람직하게는 40 내지 70중량%이다. 그러나 철(III) 염 용액을 침전시키거나 철(II) 염 용액을 산화 및 중화시켜 새로이 제조한 수산화철 $Fe(OH)_3$를 사용할 수도 있다.

<33> 탈수시킬 현탁액이 실질적으로 염을 함유하지 않는 경우 및/또는 생성된 최종 생성물의 기계적 강도가 그다지 높지 않아도 되는 경우에는, 증발에 의해 탈수를 수행하는 것이 바람직하다.

<34> 한편으로는, 여과에 의해 탈수를 수행한다. 이 경우에 현탁액의 여과 효율을 높이기 위해서는, 예를 들면 문헌[Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, A.Rushton, A.S., Ward R.G., Holdich, 2nd edition 2000, Wiley-VCH, Weinheim] 및 문헌[Handbuch der Industiellen Fest/Fluessig-Filtration(Handbook of industrial solid/liquid filtration), H.Gasper, D.Oechsle, E.Pongratz, 2nd edition 2000, Wiley-VCH Weinheim]에 기술된 바와 같은 통상적인 여과 효율 개선법을 사용할 수 있다. 따라서 예를 들면 응집제(flocculant)를 현탁액에 첨가할 수 있다.

<35> 탈수된 현탁액은 탄산철을 함유할 수도 있다.

<36> 본 발명의 물질을 5 내지 300℃에서, 공기 및/또는 진공 건조하고/하거나, 건조함 및/또는 벨트건조기에서 건조하거나 분무건조기로 건조할 수 있다. 본 발명의 물질을 동결건조할 수도 있다.

<37> 본 발명의 물질은 바람직하게는 잔류 수분 함량이 20중량% 미만이다.

<38> 본 발명의 물질을 입자 크기가 0.5 내지 20㎜가 되도록 분쇄시키는 것이 바람직하다. 이 반고체 물질을 바람직하게는 과립화 또는 펠렛화 장치, 또는 압착식 압출기에서, 직경 또는 길이가 0.5 내지 20㎜인 성형품으로 기계적 성형할 수 있다.

<39> 이렇게 얻은 흡착제 파편 또는 과립은 물, 액체 또는 기체에 존재하는 오염물질에 대한 높은 결합용량을 가질 뿐만 아니라, 흐르는 매질로 인해 생긴 기계적 응력 또는 수압에 대해 충분히 높은 안정성을 갖는다는 것이 밝혀졌다.

<40> 특히, $Fe(OH)_3$로 처리된 옥시수산화철 또는 산화철은 건조되는 동안에 고화되어, 결합제 없이도, 흐르는 물과 접촉시 직면하게 되는 기계적 응력 및 수압에 대해 높은 안정성을 갖고 물에 존재하는 오염물질 및 미량물질에 대한 높은 결합용량을 갖는 매우 단단한 응집체로 변하는 것은 놀라운 일이다.

<41> 본 발명에서 사용하기에 적합한 물질은 옥시수산화철 안료(예를 들면 침철광(goethite)), 산화철 안료(예를 들면 적철광(hematite) 및 자철광(magnetite)) 및/또는 탄산철이다. 산화철 안료의 제조방법은 이미 종래기술에서 확립되어 있는데, 철(II) 염 용액을 침전 및 산화시키거나 페니만(Penniman) 반응시키거나, 철(III) 염 용액을 침전시켜 얻은 수산화철로부터 산화철 안료를 제조한다. 산화철 안료는 α, β, γ, δ, δ', ε 상 및/또는 $Fe(OH)_2$를 기본으로 하는 구조, 및 이들의 혼합상 및 이들의 중간상(interphase)을 함유할 수 있다. 황색 옥시수산화철을 소성시키면 적색 산화철을 만들 수 있다.

<42> 이러한 물질의 BET 표면적은 50 내지 500㎡/g, 바람직하게는 80 내지 200㎡/g이다.

<43> 1차입자크기(primary particle size)를 예를 들면 확대배율이 60000:1인 주사전자현미경(scanning electron microscopy)(필립스(Philips)의 XL30 ESEM FEG)으로 측정할 수 있다. 1차입자가 예를 들면 α-FeOOH 상의 경우처럼 침상체(needle)일 경우, 침상체의 너비를 입자 크기로 간주할 수 있다. 나노립상(nanoparticulate) α-FeOOH의 경우, 침상체의 너비는 100㎚ 이하이지만 대체로 4 내지 50㎚이다. α-FeOOH 1차입자의 길이:너비 비는 통상적으로 5:1 내지 50:1, 전형적으로 5:1 내지 20:1이다. 그러나 도핑(doping) 또는 특수 반응 과정에서, 침상체의 길이:너비 비는 달라질 수 있다. 1차입자가 이성질형(예를 들면 α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4)인 경우, 입자 직경은 20㎚ 미만일 수 있다.

<44> 주사전자현미경으로 관찰해 본 결과, $Fe(OH)_3$와 안료 및/또는 나노립상 산화철 또는 (옥시)수산화철을 혼합하면, 이미 그 입자 형태가 공지되어 있는 안료 또는 씨드(seed) 입자가, 무정형 $Fe(OH)_3$ 중합체로 인해 서로 달라붙어 있는 것을 알 수 있다.

<45> 황색 옥시수산화철 안료를 합성하려면 일반적으로는, 해당 철(II) 염 용액(예를 들면 $FeSO_4$, 순수한 형태의 $FeCl_2$, 또는 산성 또는 알칼리성 pH 범위의 산세액(pickling solution))으로부터 수산화철(II) 또는 탄산철을 침전시킨 후, 이것을 산화시켜 옥시수산화철(III)을 형성한다(예를 들면 특히 G.북스바움(Buxbaum)의 문헌 [Industrial Inorganic Pigments, VCH Weinheim, 2nd edition, 1998, pp.231 ff]을 참조). 2가 철을 산화시켜 3가 철을 형성하는 과정을, 바람직하게는 공기를 사용해서, 유리하게는 기체를 다량 유입시킴으로써 수행한다. H_2O_2로 산화시키는 방법으로도 옥시수산화철을 얻을 수 있다. 바람직하게는 NaOH를 알칼리 침전제로서 사용한다. 그러나, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, NH_3, NH_4OH, MgO 및/또는 $MgCO_3$ 같은 다른 침전제도 사용할 수 있다. 침전 및 산화 조건을 적당하게 선택함으로써, 건조 상태에서 서로 뭉치도록 큰 비표면적을 갖고, 분쇄된 상태에서도 기계적 응력 및 수압에 대한 안정성이 높은 나노립상 α, β, γ, δ 상 및 혼합상 옥시수산화철을 합성할 수 있다. 침전 안료가 필요 수준만큼의 미세한 입자크기를 갖게 하려면, US-A 2 558 303 및 US-A 2 558 304에 기술된 바와 같이 황색 α-FeOOH의 침전을 알칼리성 pH 범위에서 침전제로서 알칼리금속의 탄산염을 사용하여 수행하며, 일반적으로는 개질제(예를 들면 SiO_2, 아연염, 알루미늄염 또는 마그네슘염, 하이드록시카복시산, 인산염, 메타인산염)를 첨가한다. 이러한 방법으로 제조한 물질이 US-A 2 558 302에 기술되어 있다. 이러한 씨드 개질제는 사후에 본 발명의 흡착제의 재가공, 재활용 또는 기타 용도에 방해가 되지 않는 것이다. 현재의 지식에 따라 수성 매질에서 침전을 수행하는 경우, 알칼리성 환경에서 침전된 분말은 산성 환경에서 침전된 분말보다 덜 치밀하게 뭉친다.

<46> 그러나, 무엇보다도 씨드 개질제는 비교적 높은 반응온도에서도 충분히 미세한 입자크기를 달성할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

<47> 종래기술과 비교해 볼 때, 본 발명의 물질, 제조방법 및 용도는 개선되었다. 종래기술의 것과는 대조적으로, 본 발명의 과립은 충진률이 훨씬 더 높고, 따라서 기계적 응력 및 수압에 대한 내마모성이 훨씬 더 크다. 이것을 그대로 사용할 수 있다. 여과 케이크 또는 압착식 압출기에서 최초로 얻은 건조한 조질 물질을, 예를 들면 정수용 흡착기에서 사용시, 분쇄 또는 파쇄할 필요조차도 없을 수 있는데, 왜냐하면 이러한 조질 파편은 물과 접촉시 저절로 작아지기 때문이다. 이 경우 입자크기분포가 무작위적일 수 있지만, 흐르는 매질에 의해 흡착기로부터 배출되는 입자의 크기는 더 이상 크지는 않다.

<48> 종래의 옥시수산화철을 (유동성)분말 형태로 사용하는 경우에 요구되었던, 외래 결합제 또는 매우 강한 선형 힘

을 사용한 압축을 필요로 하는 별도의 과립화 공정이 본 발명에서는 전혀 필요가 없을 수 있다.

<49> 과립을 제조하는 또다른 방법은 반-습윤(semi-moist) 페이스트를 과립화하는 것이다. 이 방법에서는 예를 들면 단순 천공판, 압연기 또는 압출기를 사용해서 반고체 페이스트로부터 펠렛 또는 막대를 형성하고, 이것을 바로 건조시키거나, 구형성기(spheronizer)를 사용해서 비드(bead) 또는 과립으로 추가 성형한다. 이렇게 얻은, 여전히 습윤한 비드 또는 과립을 원하는 수분 함량이 되게 추가 건조시킬 수 있다. 과립들이 서로 뭉치지 않게 하려면, 잔류 수분 함량이 50% 미만이 되게 해야 한다. 이러한 비드 형태는 고정층 흡착기에 사용하기에 유리할 수 있는데, 왜냐하면 막대 형태의 조립상 과립 또는 펠렛에 비해 충진률이 더 우수하기 때문이다.

<50> 한편으로는 옥시수산화철 또는 산화철의 양, 및 다른 한편으로는 수산화철의 양을, 본 발명의 물질의 기계적 안정성 및 내마모성을 고려하여 결정하도록 한다. (분말상) 안료를 많이 첨가할수록 일반적으로 본 발명의 물질의 기계적 강도가 감소할 수 있지만, 현탁액의 여과는 더 쉬워질 수 있다. 당해 분야의 숙련자라면 각 용도에 따르는 최적 혼합비를, 몇가지 예비실험을 거침으로써 결정할 수 있을 것이다.

<51> 특히 바람직하게는, 본 발명의 과립을 액체의 정화, 특히 중금속의 제거에 이용할 수 있다. 이러한 용도중 바람직한 것은 물, 특히 식수를 정화하는 것이다. 최근에, 식수로부터 비소를 제거하는데 특별한 관심이 기울여지고 있다. 본 발명의 과립은 이러한 목적에 매우 적합한데, 왜냐하면 본 발명의 과립을 이용해 만든 농축물은 US EPA에 의해 규정된 하한선에 부합될 뿐만 아니라 심지어 하한선에도 못 미치기 때문이다.

<52> 이를 위해서는 과립을 현재 사용되는 통상적인 흡착장치, 예를 들면 기타 종류의 오염물질을 제거하기 위한, 활성탄으로 채워진 흡착장치에서 사용할 수 있다. 회분식 시스템, 예를 들면 교반기가 장착된 시스턴(cistern) 또는 유사한 용기를 사용할 수 있다. 그러나 연속-유동 흡착기 같은 연속 시스템을 이용하는 것이 바람직하다.

<53> 식수로 사용될, 미처리된 물은 통상적으로 조류 같은 유기 불순물 및 이와 유사한 생물들을 함유하기 때문에, 흡착기의 표면, 특히 과립상 흡착제의 외피는 사용 도중에 일반적으로 끈적끈적한 침착물로 덮여있게 되는데, 이 침착물은 물의 유입을 방해 또는 저지하여 불순물의 흡착을 어렵게 한다. 이러한 이유로, 흡착기를 때때로 물로 역세척하는데, 이를 물 소모량이 적을 때에(앞 내용을 참조) 개별 흡착기의 가동을 중단시키고 수행하는 것이 바람직하다. 이 경우 흡착제가 소용돌이치고, 흡착제 표면에 기계적 응력이 가해지면서, 흡착제 표면의 원치않는 침착물이 제거되고 흐름 방향에 대해 반대 방향으로 배출된다. 역세척수는 통상적으로는 오수처리시설로 공급된다. 이 경우, 본 발명의 흡착제는 특히 효과가 좋은 것으로 판명되었는데, 왜냐하면 본 발명의 흡착제는 강도가 높아서, 흡착제가 다량 손실되거나 폐수로 공급된 역세척수가 배출된 흡착제 입자 또는 중금속으로 많이 오염되지 않게 하면서도, 흡착기를 짧은 시간내에 세척할 수 있기 때문이다.

<54> 본 발명의 과립은 외래 결합제를 함유하지 않기 때문에 사용후에 폐기하기가 비교적 간단하다. 따라서 흡착된 비소를, 예를 들면 특수 장치에서, 열적으로 또는 화학적으로 제거하여, 산화철 안료를 순수한 상태로서 얻게 되는데, 이것을 동일한 용도로 이용하기 위해 재활용하거나 통상적인 안료 도포 장치에 공급할 수 있다. 어떤 용도 및 법규정에서는, 예를 들면 콘크리트 같은 영구 건축 자재를 착색하기 위한 안료로서 사용하는 경우, 미리 흡착기 내용물로부터 중금속을 제거하지 않고 그대로 사용할 수 있는데, 왜냐하면 이렇게 하면 식수로부터 제거된 중금속은 영구히 고정되어(immobilized) 수 순환계로부터 제거되기 때문이다.

<55> 따라서, 본 발명의 과립으로 채워진 장치를 이용하는 수처리시설 또는 급수소(waterworks), 이러한 장치를 사용하여 물을 정화하는 공정 및 이러한 장치 자체가 본 발명의 청구대상이 된다.

<56> 본 발명의 과립의 비표면적을 BET에 따라, DIN 66131(1993)에 규정된 원-포인트(one-point) 방법을 사용해서 운반기체(carrier gas) 방법($He:N_2=90:10$)을 통해 결정할 수 있다. 측정하기 전, 시료를 140℃에서 1시간동안 건조 질소 스트림중에서 가열한다.

<57> 비소(III) 및 비소(V)의 흡착능을 측정하기 위해서, 5ℓ들이 PE 플라스크에서 비소의 최초 농도가 약 2 내지 3 mg/ℓ인 $NaAsO_2$ 또는 Na_2HAsO_4 수용액 3ℓ로 시료 3g를 일정 기간동안 처리하고, 이 기간동안 플라스크를 회전 롤러에서 교반시킨다. 이 일정 기간(예를 들면 1시간)동안 수산화철에 대한 As 이온의 흡착속도는 $mg(As^{3+/5+})/g(FeOOH)\cdot h$(용액에 남아있는 $As^{3+/5+}$의 변화량으로부터 계산)로서 표현된다.

<58> Sb^{3+}, Sb^{5+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{6+}, Cd^{2+} 이온의 흡착능을 측정하는데에도 동일한 방법을 사용하며, 원하는 농도를 보다 정확하게 달성하기 위해서는, 적당량의 Sb_2O_3, $KSb(OH)_6$, $PbCl_2$, $NaCrO_4$, $CdCl_2$를 H_2O에 용해시키고 그 pH를 7 내지 9로 조절한다.

<59> 옥시수산화철에 흡착되거나 용액중에 존재하는 As, Sb, Cd, Cr, Hg 및 Pb 함량을, 여기 장치(excitation unit)로서 유도결합플라스마(inductively coupled plasma)를 사용해서, DIN 38406-29(1999)에서 정의된 질량분석법(ICP-MS) 또는 EN-ISO 11885(1998)에서 정의된 광학방사분광법(optical emission spectroscopy)(ICP-OES)를 통해 결정한다.

<60> 기계적 응력 및 수압에 대한 내마모성을 다음과 같이 평가하였다. 500㎖들이 삼각플라스크에서, 입자크기가 0.1㎜보다 큰 과립 10g과 탈이온수 150㎖를 혼합하고, 이를 랩쉐이커(LabShaker) 진탕기(브라운(Braun) 쿠너(Kuehner) 모델)에서 30분동안 250회/min의 속도로 회전시켰다. 이어서 체를 이용해서 입자크기가 0.1㎜보다 큰 분획들을 현탁액으로부터 분리하고, 건조하고, 그 중량을 측정하였다. 최종 중량과 최초 중량의 중량비를 마모율(%)로 하였다.

<61> 본 발명을 아래의 실시예를 통해 더욱 자세히 기술하려고 한다. 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이지 제한하려는 것은 아니다.

실 시 예

<62> 실시예 1

<63> 24℃에서 NaOH 수용액(114g/ℓ) 124ℓ를 채우고, 이것을 교반함과 동시에 $FeSO_4$ 수용액(100g/ℓ) 171ℓ와 함께 빠르게 혼합하고, 이어서 공기 10ℓ/mol(Fe)·h로 산화시켰다. 산화가 완료된 직후에, $Fe_2(SO_4)_3$ 수용액(100g/ℓ) 56ℓ을 첨가하고 이 혼합물을 30분동안 교반하였다. 이렇게 얻은 황갈색 현탁액을 실시예 2에서처럼 처리하였다.

<64> x-선 회절패턴을 분석해 보았더니, 이 생성물은 100% α-FeOOH로 이루어져 있었다. 주사전자현미경(예를 들면 확대배율이 60000:1)으로 관찰해 본 결과, 침상체의 너비가 15 내지 35㎚였고, 침상체의 길이는 70 내지 180㎚였다. 이들 침상체들은 치밀하게 뭉쳐져 있었다. BET 비표면적은 131㎡/g이었다. 30분후 마모율은 7중량%에 불과했다.

<65> 최초 농도가 2.3㎎(As^{3+})/ℓ인 $NaAsO_2$ 수용액에 대한 흡착속도는 1.7㎎(As^{3+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.7㎎(As^{5+})/ℓ인 Na_2HAsO_4 수용액에 대한 흡착속도는 1.2㎎(As^{5+})/g(FeOOH)·h였다.

<66> 실시예 2

<67> $FeSO_4$ 수용액(150g/ℓ) 7.5ℓ와 $Fe_2(SO_4)_3$ 수용액(100g/ℓ) 7.4ℓ을 혼합하고, 이어서 34℃에서 NaOH 수용액(200g/ℓ) 2.9ℓ와 함께 교반 혼합하였다. 이어서 이 반응혼합물을 공기 290ℓ/h로 10분동안 예비산화시킨 후, 이것을 교반하면서 NaOH 수용액(200g/ℓ) 2.2ℓ로써 침전시켰다. 이어서 이 반응혼합물을 공기 290ℓ/h로 15분동안 산화시켰다. 이렇게 얻은 황갈색 현탁액을 진공 여과기로 여과하고, 침전물을 잔류 여과액 전도도가 1mS/㎝가 되게 세척하였다.

<68> x-선 회절패턴을 분석해 보았더니, 이 생성물은 100% α-FeOOH로 이루어져 있었다. 주사전자현미경(예를 들면 확대배율이 60000:1)으로 관찰해 본 결과, 침상체 외에도 작은 입자들이 있었다. 작은 입자들의 경우, 입자의 너비가 15 내지 35㎚였고, 입자의 길이는 30 내지 70㎚였다. 보다 큰 침상체들의 경우, 침상체의 너비는 50㎚ 이하였고, 침상체의 길이는 350㎚ 이하였다. 침상체들과 작은 입자들은 서로 치밀하게 뭉쳐져 있었다. BET 비표면적은 177㎡/g이었다. 30분후 마모율은 3중량%에 불과했다.

<69> 최초 농도가 2.3㎎(As^{3+})/ℓ인 $NaAsO_2$ 수용액에 대한 흡착속도는 1.3㎎(As^{3+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.7㎎(As^{5+})/ℓ인 Na_2HAsO_4 수용액에 대한 흡착속도는 0.7㎎(As^{5+})/g(FeOOH)·h였다.

<70> 실시예 3

<71> 침상 α-FeOOH 안료 분말(독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게(Bayer AG)의 베이페록스(Bayferrox, 등록상표) 930) 45g을 $FeCl_3$ 용액(0.1N) 470㎖와 섞고 이것을 500rpm으로 5분동안 혼합하였다. 이어서 NaOH 수용액(1N) 141㎖를 천천히 적가하고 이 현탁액을 추가로 15분동안 교반하였다.

<72> 이 현탁액을 진공 여과기로 여과하고, 여과기를 탈이온수 1000㎖로 세척한 후 105℃에서 15시간동안

건조하였다. 건조한 생성물 47.6g을 0.1M $FeCl_3$ 용액 2300㎖에 재분산시킨 후 NaOH 수용액(1N) 690㎖와 재빨리 혼합하였다. 이 현탁액을 진공 여과기로 여과하고, 여과기를 탈이온수 2000㎖로 세척한 후 105℃에서 15시간동안 건조하였다. 건조한 생성물은 매우 딱딱하였다. 이것을 조분쇄하고 입자크기가 1 내지 5㎜인 분획을 체로 분리하였다.

<73> x-선 회절패턴을 분석해 보았더니, 이 생성물은 100% α-FeOOH로 이루어져 있었다. BET 비표면적은 99㎡/g이었다. 과립과 물을 유리 비이커에 넣고 흔들었을 때, 과립은 높은 내마모성을 나타내었는데, 이것은 처리되지 않은 α-FeOOH 안료 분말(베이페록스 930)의 경우에서처럼 물이 이 안료에 의해서는 착색되지 않는다는 것을 뜻한다.

<74> As^{3+}의 최초 농도가, 예를 들면 통상적으로 자연수에 존재하는 농도인 23㎍(As^{3+})/ℓ인 $NaAsO_2$ 수용액에 대한 흡착속도는, 30분 후에 17㎍(As^{3+})/g(FeOOH)·h(흡착능 84%에 해당)였다.

<75> 실시예 4

<76> NaOH 용액(약 300g/ℓ) 4096kg을 채우고, 이것을 물로 희석시켜 부피가 40㎥이 되게 하였다. $FeSO_4$ 4950kg을 물에 용해시켜 부피가 48.5㎥인 용액을 얻고, 이것을 15℃로 냉각시킨 후 1시간 동안 상기 NaOH에 주입시켰다. 이어서 이 현탁액을 공기 1500㎥/h로 약 2시간 동안 산화시켰다. 이 현탁액 약 87㎥와 $FeClSO_4$용액(113.4g/ℓ) 14.4㎥과 교반 혼합하고 추가로 30분동안 더 교반하였다. 이것을 압착식 여과기에서, 잔류 여과액 전도도가 1000μS/㎝가 되게 세척하고, 이 페이스트를 직경 7㎜의 구멍이 뚫려있는 천공판에 관통시켜 막대 형태로 만들었다. 이 막대를 벨트건조기에서, 잔류 수분 함량이 약 5%가 되게 건조시켰다. 이 건조 펠렛을 입자크기가 2㎜가 되게 조분쇄하였다. 이렇게 얻은 물질은 BET 비표면적이 142㎡/g이었고, 100% α-FeOOH로 이루어져 있었다. 주사전자현미경(예를 들면 확대배율이 60000:1)으로 관찰해 본 결과, 침상체의 너비가 15 내지 50㎚였고, 침상체의 길이는 10 내지 150㎚였다. 이들 침상체들은 서로 치밀하게 뭉쳐져 있었다.

<77> 흡착능: 최초 농도가 2.7㎎(As^{3+})/ℓ인 $NaAsO_2$에 대한 흡착속도는 2.1㎎(As^{3+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.8㎎(As^{5+})/ℓ인 Na_2HAsO_4 에 대한 흡착속도는 2.0㎎(As^{5+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.7㎎(Cd^{2+})/ℓ인 $CdCl_2$에 대한 흡착속도는 1.1㎎(Cd^{2+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.6㎎(Sb^{5+})/ℓ인 $KSb(OH)_6$ 에 대한 흡착속도는 1.9㎎(Sb^{5+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.3㎎(Sb^{3+})/ℓ인 Sb_2O_3에 대한 흡착속도는 2.0㎎(Sb^{3+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.6㎎(Cr^{6+})/ℓ인 Na_2CrO_4에 대한 흡착속도는 1.1㎎(Cr^{6+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 1.6㎎(Pb^{2+})/ℓ인 $PbCl_2$에 대한 흡착속도는 1.57㎎(Pb^{2+})/g(FeOOH)·h였다.

<78> 실시예 5

<79> 침상 α-FeOOH 안료 분말(50g(FeOOH)/ℓ, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게의 베이페록스 920)의 현탁액 525g을 $FeCl_3$ 수용액(100g/ℓ) 800g과 섞고 여기에 NaOH 수용액(24%) 247g을 첨가함으로써 수산화철을 안료위에 침전시켰다. 이 현탁액을 진공 여과기로 여과하고, 여과 케이크를 잔류 여과액 전도도가 1mS/cm 미만이 되게 세척한 후, 여과 케이크를 75℃ 건조함에서 건조하였다. 이렇게 얻은 매우 딱딱한 물질을 조분쇄하여 입자크기가 0.2 내지 2㎜인 과립을 얻었다. BET 비표면적은 64㎡/g이었다. 주사전자현미경(예를 들면 확대배율이 60000:1)으로 관찰해 본 결과, α-FeOOH 무정형 층의 침상체들이 서로 엉겨붙거나 뭉쳐있었다.

<80> 최초 농도가 2.9㎎(As^{3+})/ℓ인 $NaAsO_2$ 수용액에 대한 흡착속도는 1.8㎎(As^{3+})/g(FeOOH)·h였고, 최초 농도가 2.8㎎(As^{5+})/ℓ인 Na_2HAsO_4 수용액에 대한 흡착속도는 1.6㎎(As^{5+})/g(FeOOH)·h였다.