



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0021548
(43) 공개일자 2017년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/28 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/281 (2013.01)
B01J 20/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0116074
(22) 출원일자 2015년08월18일
심사청구일자 2015년08월18일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호
(옥동, 롯데인벤스로알아파트)
팜티호영
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동)
(74) 대리인
특허법인다나

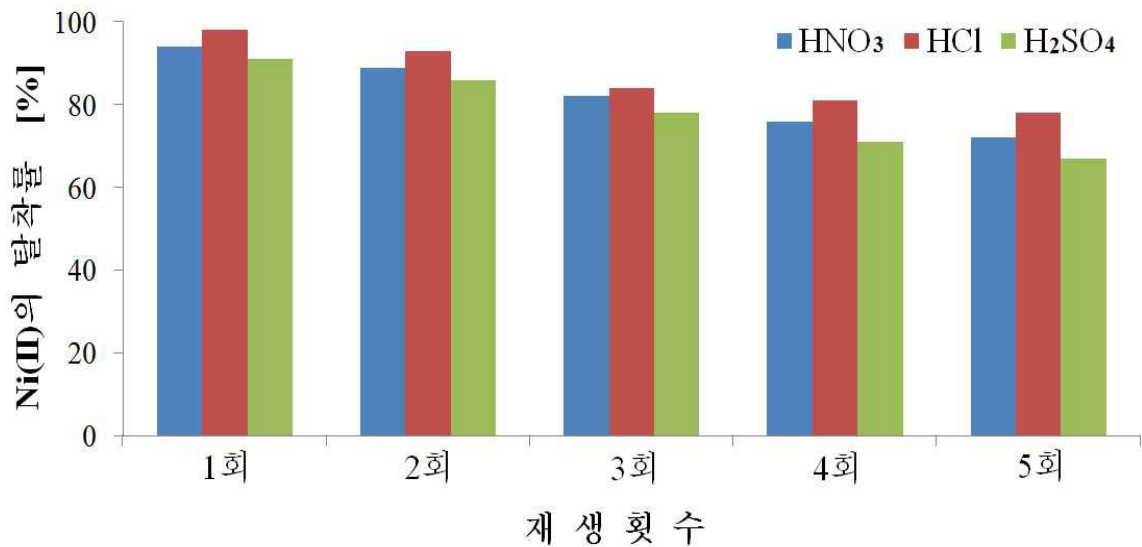
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 나노 제올라이트를 이용한 중금속 제거방법

(57) 요약

본 발명은 나노 제올라이트를 이용하여 오폐수 내에 잔류하는 중금속을 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은, 최적화된 조건 하에서 비표면적이 넓은 나노 제올라이트를 이용하여 오폐수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 비율로 제거할 수 있으며, 상기 방법에 의해 중금속을 포함하는 나노 제올라이트는 재생이 가능하여 중금속의 제거 시 재사용이 가능하므로 환경 부담이 적어 친환경적이고 경제적인 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/62 (2013.01)

C02F 2101/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0193571

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 (사)한국산학연합회

연구사업명 산학협력 기술개발사업(기업부설연구소 신규설치)

연구과제명 나노흡착제 개발을 통한 수질 비점오염원 (유기물, 중금속) 제거 연구(1)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

중금속을 함유하는 수용액과 나노 제올라이트를 접촉시켜 수용액의 중금속을 나노 제올라이트에 흡착시키는 단계를 포함하는 중금속 제거방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

나노 제올라이트의 BET 비표면적은, $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

나노 제올라이트의 평균 입도는 50 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

중금속을 함유하는 수용액의 pH는, 5 내지 7인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

접촉시간은 60 내지 300분인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

중금속은, 카드뮴(Cd), 납(Pb), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 중금속 제거방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

중금속은, 니켈(Ni)을 포함하는 중금속 제거방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

수용액의 중금속 농도는, 1000 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

중금속을 나노 제올라이트에 흡착시키는 단계 이후에,

나노 제올라이트의 기공에 중금속이 흡착된 나노 제올라이트와 무기산을 접촉시키는 단계를 더 포함하는 중금속 제거방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

무기산은, 질산, 황산 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

무기산은, 염산을 포함하는 중금속 제거방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

무기산의 농도는, 0.01 내지 1 M인 것을 특징으로 하는 중금속 제거방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

무기산을 접촉시키는 단계는, 10 내지 300분 동안 수행되는 중금속 제거방법.

청구항 14

중금속을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구;

상기 주입구로부터 주입된 수용액의 중금속을 흡착시키는 나노 제올라이트를 포함하는 여과부; 및

상기 여과부와 접촉되어 중금속이 제거된 수용액이 배출되는 배출구를 포함하는 중금속 제거장치.

청구항 15

제14항에 있어서,

무기산이 주입되는 무기산 주입구; 및

여과부의 나노 제올라이트와 접촉된 무기산이 배출되는 무기산 배출구를 더 포함하는 중금속 제거장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 제올라이트를 이용하여 오페수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래 니켈을 함유하는 화합물들은 여러 화학산업에서 반응 촉매로 사용되거나 원료 또는 중간물질로 널리 사용되고 있으며 이 외에도 니켈이 함유된 산업제품이 다양한 형태로 사용되고 있다. 이에 따라 상당량의 니켈은 많은 산업공정이나 생산과정에서 폐수 등을 통하거나 또는 대기 중으로 배출된 니켈의 침적과정을 통해 수환경으로 유입되고 있는 실정이다. 또한, 자동차의 배기가스나 운행 과정에서 발생된 니켈 성분도 비점오염원의 형태로 수환경에 유입되고 있다. 이렇게 수환경으로 유입된 니켈은 인체에 미치는 독성이 매우 강하여 수중의 니켈 농도에 대한 규제가 적용되고 있으나, 현재까지 많은 산업체에서 수행되고 있는 처리기술로는 그 기준을 만족시키지 못하고 있다.

[0003] 이에, 수중에 존재하는 니켈을 제거하기 위한 다양한 방법들이 종래 개발되어 오고 있다. 그 예로서, 특허문헌 1은 니켈 이온을 포함하는 오페수를 염기성 조건 하에서 제올라이트로 처리하여 니켈 이온을 제거하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 기술은 오페수 내에 잔류하는 니켈 이온을 수산화 니켈로 응집시키기 위한 알루미늄 이온을 첨가와 함께 니켈 이온 중량의 10~20배에 달하는 제올라이트가 사용되므로 니켈 이온 제거 후 상당량의 2차 폐기물이 발생되는 문제가 있다.

[0004] 따라서, 오페수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 비율로 제거함과 동시에 상기 수처리로 인한 2차 폐기물의 생성을 최소화할 수 있는 중금속의 제거기술에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2003-047970호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명의 목적은 오페수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 비율로 제거할 수 있는 중금속의 제거방법을 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 수용액 내의 잔류하는 중금속을 제거하는데 사용되는 중금속 제거장치를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서

[0009] 중금속을 함유하는 수용액과 나노 제올라이트를 접촉시켜 수용액의 중금속을 나노 제올라이트에 흡착시키는 단계를 포함하는 중금속의 제거방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0011] 중금속을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구;

[0012] 상기 주입구로부터 주입된 수용액의 중금속을 흡착시키는 나노 제올라이트를 포함하는 여과부; 및

[0013] 상기 여과부와 접촉되어 중금속이 제거된 수용액이 배출되는 배출구를 포함하는 중금속 제거장치를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은, 최적화된 조건 하에서 비표면적이 넓은 나노 제올라이트를 이용하여 오페수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 비율로 제거할 수 있으며, 상기 방법에 의해 중금속을 포함하는 나노 제올라이트는 재생이 가능하여 중금속의 제거 시 재사용이 가능하므로 환경 부담이 적어 친환경적이고 경제적인 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 일실시예에서 중금속의 제거방법에 의해 니켈이 흡착된 나노 제올라이트의 니켈 탈착률을 무기산 별 재생횟수에 따라 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0017] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 본 발명은 나노 제올라이트를 이용하여 오페수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 제거하는 방법에 관한 것이다.

[0021] 종래 니켈을 함유하는 화합물들은 여러 화학산업에서 다양한 형태로 사용되고 있으며, 이에 따라 상당량의 니켈은 많은 산업공정이나 생산과정에서 폐수 등을 통하거나 또는 대기 중으로 배출된 니켈의 침적과정을 통해 수환경으로 유입되고 있는 실정이다. 이렇게 수환경으로 유입된 니켈은 인체에 미치는 독성이 매우 강하여 수중의 니켈 농도에 대한 규제가 적용되고 있다. 그러나, 상기 규제의 기준을 만족시키기 위하여 현재까지 개발된 처리 기술들은, 그 기준을 충족시키기 못하거나 니켈에 대한 제거효율이 낮아 상당량의 2차 폐기물을 발생시키는 한계가 있는 실정이다.

[0022] 이에, 본 발명은 비표면적이 넓은 나노 제올라이트를 특정 조건에서 사용하여 중금속을 높은 효율로 제거할 수 있는 중금속의 제거방법을 제공한다.

[0023] 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은 최적화된 조건 하에서 비표면적이 넓은 나노 제올라이트를 이용하여 오페수 등의 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 비율로 제거할 수 있으며, 상기 방법에 의해 중금속을 포함하는 나노 제올라이트는 재생이 가능하여 중금속의 제거 시 재사용이 가능하므로 환경 부담이 적어 친환경적이고 경제적인 이점이 있다.

[0024] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 일실시예에서,

[0026] 중금속을 함유하는 수용액과 나노 제올라이트를 접촉하여 수용액의 중금속을 나노 제올라이트에 흡착시키는 단계를 포함하는 중금속의 제거방법을 제공한다.

[0027] 본 발명에 따른 상기 중금속의 제거방법은 중금속을 함유하는 오페수 등의 수용액과 나노 제올라이트를 특정 조건 하에서 접촉시켜 수용액 내에 잔류하는 중금속이 나노 제올라이트에 흡착되는 비율을 극대화하고, 중금속이 흡착된 나노 제올라이트를 혼합물로부터 분리함으로써 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 효율로 제거할 수 있다.

[0028] 이때, 상기 나노 제올라이트는 그 제조방법을 특별히 제한하는 것은 아니나 바람직하게는 졸겔법에 의해 합성된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 나노 제올라이트는 NaOH와 소듐 알루미늄에이트염이 용해된 수용액을 숙성시키고, 숙성된 수용액에 실리카졸을 적가하여 혼합하고 160 내지 200℃에서 열처리할 수 있다. 그런 다음, 형성된 생성물을 분리하고 증류수로 pH가 5가 될 때까지 세척하여 제조된 것일 수 있다. 이렇게 제조된 나노 제올라이트는

단시간에 고온 열처리되어 열에 대한 안정성이 우수한 이점이 있다.

- [0029] 이렇게 제조된 나노 제올라이트는 BET 비표면적이 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고, 평균 입도가 50 내지 200 nm일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 나노 제올라이트의 BET 비표면적은 $620 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $640 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $660 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $680 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $680 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 평균 입도는 50 내지 150 nm, 100 내지 150 nm, 75 내지 110 nm, 85 내지 125 nm, 80 내지 100 nm 또는 85 내지 95 nm일 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은, 상기 BET 비표면적 및 평균 입도를 갖는 나노 제올라이트를 사용함으로써 일반적인 제올라이트를 이용한 경우와 대비하여 높은 효율로 수용액 내에 잔류하는 중금속을 높은 효율로 제거할 수 있다.
- [0031] 나아가, 상기 나노 제올라이트는 수용액 내에 함유된 중금속 1 중량부에 대하여 10 중량부 이하로 사용될 수 있다. 하나의 예로서, 상기 나노 제올라이트는 수용액 내에 함유된 중금속 1 중량부에 대하여 9 중량부 이하, 8 중량부 이하, 7 중량부 이하, 또는 6 중량부 이하의 나노 제올라이트가 사용될 수 있다.
- [0032] 또한, 중금속을 포함하여 나노 제올라이트와 접촉되는 수용액의 pH는 5 내지 7일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 pH는 5 내지 6; 6 내지 7; 5.5 내지 6.5; 5.7 내지 6.1; 5.9 내지 6.5; 또는 5.8 내지 6.2일 수 있다.
- [0033] 아울러, 중금속을 포함하는 수용액과 나노 제올라이트의 접촉시키는 시간은 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 60 내지 300분 동안 접촉될 수 있으며, 보다 구체적으로는 120 내지 240시간, 60 내지 180분 또는 90 내지 150 분 동안 접촉될 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은 앞서 설명한 바와 같이 상기 범위 내에서 나노 제올라이트와 중금속을 포함하는 수용액을 접촉시킴으로써 수용액 내의 중금속을 높은 효율로 제거할 수 있으며, 나노 제올라이트를 적은 양으로 사용할 수 있으므로 2차 폐기물의 생성량을 줄일 수 있다.
- [0035] 한편, 수용액 내에 포함된 중금속은, 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중금속으로는 카드뮴(Cd), 납(Pb), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 니켈(Ni)을 포함할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 중금속은 금속, 금속 수산화물 또는 금속 산화물 등의 화합물일 수 있으며 상기 화합물들은 수용액 내에 용해된 이온 또는 분자의 형태를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 하나의 예로서, 상기 중금속은 수용액 내에 용해된 2가의 니켈 이온(Ni^{2+})일 수 있다.
- [0037] 나아가, 상기 수용액 내에 잔류하는 중금속의 농도는, 1000 ppm 이하일 수 있다. 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은 최적화된 조건 하에서 BET 비표면적이 높은 나노 제올라이트를 사용함으로써 중금속의 농도가 높은 수용액 내에서도 높은 제거율로 중금속을 제거할 수 있다. 이때, 수용액 내의 중금속의 농도는 1000 ppm 이하의 고농도일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중금속의 농도는 900 ppm 이하, 800 ppm 이하, 700 ppm 이하, 600 ppm 이하, 500 ppm 이하, 또는 400 ppm 이하일 수 있다.
- [0038] 한편, 본 발명에 따른 중금속의 제거방법은,
- [0039] 중금속을 나노 제올라이트에 흡착시키는 단계 이후에,
- [0040] 나노 제올라이트의 기공에 중금속이 흡착된 나노 제올라이트와 무기산을 접촉시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 중금속이 흡착된 나노 제올라이트와 무기산을 접촉시키는 단계는 중금속을 함유하는 수용액과 나노 제올라이트를 접촉시켜 중금속이 흡착된 나노 제올라이트를 수용액으로부터 분리하고, 분리된 상기 나노 제올라이트를 무기산으로 흡착된 중금속을 용해시켜냄으로써 나노 제올라이트를 재생할 수 있으며, 이렇게 재생된 나노 제올라이트는 중금속을 제거하기 위한 수처리에 재사용이 가능하므로 환경 부담이 적어 친환경적이고 경제적인 이점이 있다.
- [0042] 여기서, 상기 무기산은, 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로는 질산, 황산 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에서는 흡착된 중금속을 높은 비율로 착탈시킬 수 있는 염산을 무기산으로 사용할 수 있다(실험예 2 참조).
- [0043] 또한, 상기 중금속을 포함하는 나노 제올라이트를 무기산과 혼합하는 단계는, 0.01 내지 1 M의 무기산 농도에서 10 내지 300분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 무기산의 농도는 0.01 내지 0.5 M; 0.05 내지 0.5 M;

0.05 내지 1 M; 0.05 내지 0.2 M; 또는 0.01 내지 0.15 M일 수 있다. 또한, 무기산과의 혼합시간은 10 내지 200분; 30 내지 200분; 50 내지 200분; 100 내지 250분; 50 내지 150분; 또는 100 내지 150분일 수 있다. 본 발명에 따른 중금속을 포함하는 나노 제올라이트를 무기산과 접촉시키는 단계는 상기 조건 내에서 보다 경제적으로 나노 제올라이트를 재생할 수 있다.

- [0044] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0045] 중금속을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구;
- [0046] 상기 주입구로부터 주입된 수용액의 중금속을 흡착시키는 나노 제올라이트를 포함하는 여과부; 및
- [0047] 상기 여과부와 접촉되어 중금속이 제거된 수용액이 배출되는 배출구를 포함하는 중금속 제거장치를 제공한다.
- [0048] 본 발명에 따른 중금속 제거장치는 비표면적이 우수한 나노 제올라이트를 포함하는 여과부가 구비되어 수용액 내에 함유된 중금속을 높은 비율로 흡착시킬 수 있으므로 오페수 등의 수용액 내에 함유된 중금속을 제거하는 효과가 우수하다.
- [0049] 여기서, 상기 중금속 제거장치는 그 형태를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로는 나노 제올라이트를 포함하는 흡착매체가 구비된 여과부의 상부에는 중금속을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구가 위치하고, 여과부의 하부에는 여과부의 흡착매체를 거쳐 중금속이 제거된 수용액이 배출되는 배출구가 위치하는 구조를 가질 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 중금속 제거장치는 주입구로 주입된 수용액이 접촉되어 중금속이 흡착된 나노 제올라이트를 재생하기 위한 무기산을 주입하는 무기산 주입구와; 여과부의 나노 제올라이트와 접촉되어 금속이 용해된 무기산을 배출하는 무기산 배출구를 더 포함할 수 있다. 이와 더불어 상기 중금속 제거장치는 주입되는 수용액의 pH 및 수용액과 나노 제올라이트의 접촉 시간을 측정하는 측정부를 더 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0052] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] **제조예 1.**
- [0054] NaOH(0.35 g)과 소듐 알루미늄에이트염(NaAlO_2 , 0.147 g)을 증류수에 용해시킨 혼합용액을 5시간 동안 숙성시킨 후, 실리카졸(6.6 g)을 적가하고 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 그 후 균일한 혼합물을 180℃에서 24시간 동안 가열하고, 고체 생성물을 원심분리한 다음 증류수로 pH가 5에 도달할 때까지 세척하였다. 세척된 고체 생성물을 건조하여 나노 결정형의 제올라이트를 얻었다. 얻어진 제올라이트를 대상으로 BET 분석(Brunauer-Emmett-Teller analysis)을 수행하여 비표면적을 측정하였으며, 주사전자현미경(SEM) 촬영을 통하여 입도를 측정하였다. 그 결과, 상기 제올라이트의 평균 입도는 약 90 nm이고, BET 비표면적은 약 $690 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 나타났다.
- [0055] **실시예 1.**
- [0056] 배치 프로세스(batch process)로 플라스크에 니켈 이온(Ni^{2+})이 용해된 수용액과 나노 제올라이트를 넣은 다음, 나노 제올라이트를 이용한 니켈 이온의 제거율을 평가하였다. 구체적으로 250 mL 플라스크에 300 mg/L 농도로 니켈 이온이 용해된 수용액(230 mL)과 나노 제올라이트(0.4 g)를 함께 넣어 혼합하고, 2시간 동안 교반하여 수용액의 니켈 이온이 나노 제올라이트에 흡착되게 하였다. 그 후, 나노 제올라이트를 여과하여 여과액의 니켈 이온을 측정하여 수용액 내에 잔류하던 니켈 이온이 모두 제거됨을 확인하였다(니켈 제거율: 100%, 나노 제올라이트의 니켈 흡착률: 약 170.13 mg/g).
- [0057] 상기 실시예 1에서 니켈이 흡착된 나노 제올라이트를 재생시키기 위하여 니켈이 흡착된 실시예 1의 나노 제올라이트를 0.1 M의 염산 수용액(100 mL)에 첨가하고, 150분 동안 교반하였다. 교반이 종료되면 나노 제올라이트를 여과하고 여과된 나노 제올라이트를 증류수(200 mL)로 3회 세척하였다. 세척된 나노 제올라이트를 50℃에서 건조시켜 나노 제올라이트를 재생하였다.
- [0058] **비교예 1.**
- [0059] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 나노 제올라이트를 사용하는 대신에 평균 입도가 마이크로미터 수준인

제올라이트(Nanjing Chemical Industries Ltd., China)를 상업적으로 입수하여 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이때, 상기 제올라이트의 평균 입도는 약 1.419 μm 이었으며, 평균 BET 비표면적은 약 118.61 m^2/g 이었다. 또한, 여과액의 니켈 이온은 42 ppm 잔류하는 것으로 확인하였다(니켈 제거율: 86%).

[0060] 비교예 2.

상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 나노 제올라이트를 사용하는 대신에 평균 입도가 마이크로미터 수준인 제올라이트(nano zeolite-attapulgite, Cikon Co., Jiangsu, China)를 상업적으로 입수하여 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이때, 상기 제올라이트의 평균 입도는 약 120 nm이었으며, 평균 BET 비표면적은 약 340 m^2/g 이었다. 또한, 여과액의 니켈 이온은 20 ppm 잔류하는 것으로 확인하였다(니켈 제거율: 91%).

[0062] 비교예 3.

상기 실시예 1에서 니켈 이온이 용해된 수용액과 나노 제올라이트를 2시간 동안 혼합하여 교반하는 대신에 30분 동안 혼합하여 교반하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0064] 실험예 1.

본 발명에서 나노 제올라이트를 사용한 수용액의 니켈 이온 제거 시, 나노 제올라이트와 500 mg/L 농도로 니켈 이온을 포함하는 수용액의 접촉 조건에 따른 영향을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

하기 표 1에 나타낸 바와 같이 1) 나노 제올라이트와 니켈 이온을 포함하는 수용액의 접촉시간, 2) 수용액의 pH, 및 3) 니켈 이온 농도를 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 또한, 수행 후 잔류 니켈의 농도를 측정하여 니켈 이온의 제거율을 도출하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	혼합물의 pH	교반시간 [min]	수용액의 Ni^{2+} 농도 [mg/L]	니켈 제거율 [%]
실시예 2	6	120	100	93.84
실시예 3	6	120	250	91.71
실시예 4	6	120	500	82.06
실시예 5	6	120	700	67.03
실시예 6	5	120	500	63.67
실시예 7	5.5	120	500	71.12
실시예 8	6	120	500	82.06
실시예 9	6.5	120	500	62.54
실시예 10	7	120	500	49.37
실시예 11	6	60	500	43.62
실시예 12	6	120	500	82.06
실시예 13	6	180	500	96.34
실시예 14	6	240	500	97.03
실시예 15	6	300	500	97.21
비교예 3	6	30	500	24.07

상기 표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 니켈의 제거방법은 니켈의 제거효율이 우수한 것을 알 수 있다.

구체적으로 상기 표 1을 살펴보면, 본 발명은 100 ppm의 낮은 농도에서부터 300 ppm, 500 ppm 및 700 ppm의 고 농도에서도 니켈을 제거하는 효율이 높은 것으로 확인되었다. 또한, 니켈을 함유하는 수용액의 pH가 5 내지 7의 범위 내에 포함될 경우 니켈의 제거율이 높은 것으로 확인되었으며, 특히, pH가 6일 경우 그 제거율이 가장 높은 것으로 나타났다. 나아가, 나노 제올라이트와 수용액의 접촉시간은 60분 이상이 경과되어야 니켈의 제거율이 높은 것으로 확인되었다.

이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 비표면적이 600 m^2/g 이상인 나노 제올라이트를 중금속을 1000 ppm 이하의 농도로 함유된 수용액에 pH가 5 내지 7이 되도록 60분 이상 접촉시키고 이를 여과하는 경우 수용액에 잔류하는 중금속을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다.

[0071] 실험예 2.

[0072] 본 발명에 따른 나노 제올라이트의 재생방법의 나노 제올라이트 재생 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0073] 250 mL 플라스크에 300 mg/L 농도로 니켈 이온이 용해된 수용액(230 mL)과 나노 제올라이트(0.4 g)를 함께 넣어 혼합하고, 2시간 동안 교반하여 수용액의 니켈 이온이 나노 제올라이트에 흡착되게 하였다. 그 후, 나노 제올라이트를 여과하여 여과액의 니켈 이온을 측정하여 니켈 이온의 제거율을 도출하고, 여과된 나노 제올라이트를 0.1 M의 질산, 염산 및 황산에 각각 첨가하였다. 각 무기산에 첨가된 나노 제올라이트를 150분 동안 교반하고, 여과한 후 여과한 나노 제올라이트를 증류수로 3회 세척하고 50℃에서 건조시켰다. 상기의 과정을 5회 반복하여 각 반복 횟수에 따른 나노 제올라이트의 니켈 제거율을 도출하였으며, 도출된 니켈 제거율로부터 나노 제올라이트의 재생률, 즉 나노 제올라이트에 흡착된 니켈의 탈착률을 도출하였다. 도출된 결과를 도 1에 나타내었다.

[0074] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 니켈 제거용 나노 제올라이트의 재생방법은 니켈이 흡착된 나노 제올라이트를 높은 효율로 재생시키는 것을 알 수 있다.

[0075] 구체적으로, 도 1을 살펴보면 니켈이 흡착된 나노 제올라이트는 무기산과 혼합되어 니켈의 탈착을 통해 재생되는 것을 알 수 있다. 또한, 나노 제올라이트는 수용액에 잔류하는 니켈의 흡착과 재생을 통한 탈착을 5회 반복 수행하는 동안 약 65% 이상의 높은 니켈 탈착률을 나타냈으며, 특히 무기산으로 염산을 사용한 경우 니켈의 탈착률은 약 75% 이상으로 현저히 높은 것으로 확인되었다. 여기서, 니켈의 탈착률은 곧 재생된 나노 제올라이트의 니켈 제거율과 동일하므로 니켈에 대한 재생된 나노 제올라이트의 흡착 성능이 높은 비율로 유지되는 것을 알 수 있다.

[0076] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 니켈 제거용 나노 제올라이트의 재생방법은 나노 제올라이트에 흡착된 니켈을 효과적으로 탈착시킬 수 있으며, 이에 따라 재생된 나노 제올라이트는 니켈에 대한 제거 성능이 우수함을 알 수 있다.

도면

도면1

