



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0032844
(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/08 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/62 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/08 (2013.01)
B01J 20/305 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0047864
(22) 출원일자 2022년04월19일
심사청구일자 2022년04월19일
(30) 우선권주장
1020210115402 2021년08월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이영재
서울특별시 양천구 목동서로 38 목동신시가지아파트1단지 122동 706호
이선용
경기도 성남시 분당구 판교원로 68 산운마을11단지아파트 1104동 202호
강수아
서울특별시 중랑구 신내로14길 21 동성7차아파트 701동 410호
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 17 항

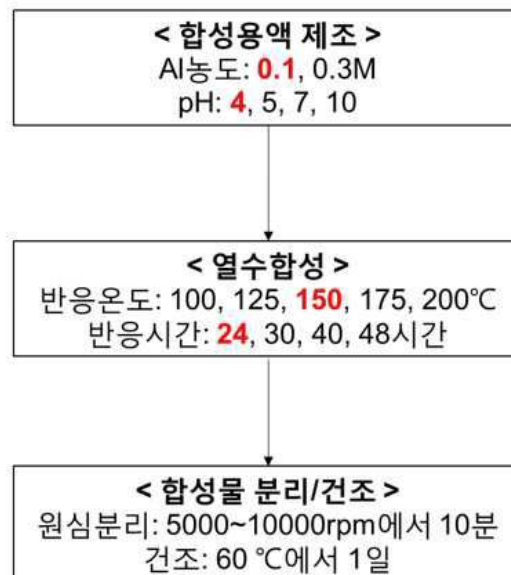
(54) 발명의 명칭 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, (A) 질산알루미늄[Al(NO₃)₃ · 9H₂O]을 일정 농도로 첨가 및 산성도(pH)를 조절하여 합성용액을 제조하는 단계; (B) 일정 농도의 질산알루미늄[Al(NO₃)₃ · 9H₂O] 및 일정 산성도(pH)를 갖는 합성용액에 대해 일정 열수온도 및 반응시간으로 열수합성을 수행

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



하는 단계; (C) (B)단계의 열수합성을 마친 반응물을 원심 분리한 후 건조 처리하여 분말상의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제로 제조하는 단계;를 포함한다.

본 발명에 따르면, 한 용기 내에서 한 번의 열수합성을 통해 비표면적이 크고 수투과도가 뛰어난 고반응성 보헤마이트를 간단히 합성할 수 있고 그 최적의 조건을 가지며 비소 흡착을 극대화할 수 있되, 비소가 포함된 용액으로부터 비소 흡착율 50% 이상을 만족하고, 비소가 포함된 용액의 pH 5 및 온도 25℃ 이상의 사용환경 조건에서 흡착용량 40mg/g 이상의 비소 흡착 성능을 갖는 분말상의 고반응성 보헤마이트 흡착제를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

C02F 1/281 (2013.01)

C02F 1/62 (2013.01)

C02F 2101/103 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711133385

과제번호 2021R1A2C1006011

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 철탄산염 광물 고용체 형성 및 상전이 특성의 미시적 규명을 통한 (고)지환경 해석
의 새로운 접근

기 여 율 1/2

과제수행기관명 고려대학교

연구기간 2021.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711119016

과제번호 2020R1F1A1069495

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 새로운 열수합성을 통한 고반응성 나노 보헤마이트의 형성 및 비소 흡착 메커니즘
연구

기 여 율 1/2

과제수행기관명 고려대학교

연구기간 2020.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 을 일정 농도로 갖는 합성용액 전구체의 열수합성을 통해 분말상으로 제조된 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 보헤마이트 흡착제는,

계층적 표면 구조를 가지며, 직경분포 $1\sim 2\mu m$ 의 작은 알갱이 형태 입자들이 집합되어 직경 $30\sim 40\mu m$ 의 큰 구형 입자를 구성하여 수투과도가 뛰어난 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 작은 알갱이는 수~수십 nm 두께의 나노-판상 결정들의 얇은 층이 겹겹이 쌓인 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 보헤마이트 흡착제는,

비표면적이 $100m^2/g$ 내지 $200m^2/g$ 이고, 총공극부피가 $0.2cm^3/g$ 내지 $0.3cm^3/g$ 이며, 평균공극직경이 5nm 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 보헤마이트 흡착제는,

질산알루미늄 0.1M 농도 및 pH 4~5 조건을 갖는 합성용액 전구체에 대해 열수온도 $150\sim 200^\circ C$ 및 24~30시간의 반응 조건으로 열수합성하여 제조된 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 보헤마이트 흡착제는,

비소가 포함된 용액으로부터 비소 흡착율 50% 이상을 만족하는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 보헤마이트 흡착제는,

비소가 포함된 용액의 pH 5 및 온도 $25^\circ C$ 이상의 사용환경 조건에서 흡착용량 $40mg/g$ 이상의 비소 흡착 성능을 갖는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제.

청구항 8

- (A) 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 을 일정 농도로 첨가 및 산성도(pH)를 조절하여 합성용액을 제조하는 단계;
- (B) 일정 농도의 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 및 일정 산성도(pH)를 갖는 합성용액에 대해 일정 열수온도 및 반응시간으로 열수합성을 수행하는 단계;
- (C) (B)단계의 열수합성을 마친 반응물을 원심 분리한 후 건조 처리하여 분말상의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제로 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 (A)단계는,

- (1) 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 을 탈이온수에 첨가한 후 교반 및 용해시킴에 의해 0.1M 농도의 용액을 제조하는 단계;
- (2) 0.1M 농도를 갖는 질산알루미늄 용액에 1~5M의 수산화나트륨(NaOH) 용액을 주입하여 pH 4~5로 조절된 합성 용액을 제조하는 단계;
- (3) 합성용액 내 수산화나트륨(NaOH) 주입과정에서 형성된 결정의 전구체가 포함된 전구체 혼합물을 교반과 함께 10분 동안 추가 에이징을 수행하는 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 (1)단계와 (3)단계에서의 교반 작업 각각은 자석을 이용한 자석 교반을 수행하는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 (B)단계는,

일정 농도의 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 및 일정 산성도(pH)를 갖는 합성용액에 대해 열수온도 150~200℃ 및 24~30시간의 반응 조건으로 열수합성하는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조 방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 (C)단계는,

- (1) (B)단계의 열수합성을 마친 반응물에 대해 자연 냉각한 후 상층액을 덜어내고, 바닥에 남아있는 열수합성 침전물에 탈이온수를 주입하여 회석 및 세척하는 단계;
- (2) (1)단계를 거친 결과물을 5000~10000rpm 조건에서 10~20분 동안 원심 분리하여 고액 분리하는 단계;
- (3) 고액 분리에 의해 남아있는 고형물을 오븐에 넣어 50~70℃ 온도에서 18~30시간 동안 건조 처리하는 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 (C)단계의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는,

비소가 포함된 용액으로부터 비소 흡착율 50% 이상을 만족하는 성능을 갖도록 제조되는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 (C)단계의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는,

비소가 포함된 용액의 pH 5 및 온도 25℃ 이상의 사용환경 조건에서 흡착용량 40mg/g 이상의 비소 흡착 성능을 갖도록 제조되는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 15

제 8항에 있어서,

상기 (C)단계의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는,

분말상으로 제조되며,

계층적 표면 구조를 갖되, 직경분포 1~2 μ m의 작은 알갱이 형태 입자들이 집합되어 직경 30~40 μ m의 큰 구형 입자를 구성하는 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 작은 알갱이는 수~수십 nm 두께의 나노-판상 결정들의 얇은 층이 겹겹이 쌓인 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 보헤마이트 흡착제는,

비표면적이 100m²/g 내지 200m²/g이고, 총공극부피가 0.2cm³/g 내지 0.3cm³/g이며, 평균공극직경이 5nm 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고농도 비소 오염수의 정화 등에 유용하게 활용할 수 있는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 비소에 대한 흡착성능을 향상시켜 수용성 매체의 오염원으로부터 비소를 탁월하게 제거할 수 있도록 한 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 열수합성을 통해 보헤마이트를 합성하는 기술 및 합성된 보헤마이트를 이용해 수용액 내 비소를 흡착 제거하는 기술은 이미 많은 연구를 통해 보고되고 있다.

[0003] 하지만, 종래 보헤마이트 합성을 위한 열수합성 공정이 복잡하고 합성된 보헤마이트의 반응성이 떨어져 비소 제거효율이 저하되는 문제점이 있었다.

[0004] 부연하여, 종래 연구 및 기술들은 보헤마이트 결정의 크기와 형상 및 결정도를 조절하기 위한 다양한 공정(소성, 열수합성)과 실험조건을 제시하고 있다. 이중 상대적으로 저온 습식법인 열수합성 방법은 고온 건식법인 소성 방법에 비해 에너지소비가 적고 간단한 공정으로 보헤마이트를 제조할 수 있는 장점이 있으나, 보고된 열수합성 방법을 통한 보헤마이트 제조 과정에서는 다양한 공정이 추가되어 있어 해당 공정 간소화를 통한

시간과 비용 절감이 필요하다.

- [0005] 또한, 수용액상에서의 보헤마이트의 형성에는 다양한 인자(용액의 온도, 알루미늄 농도, pH, 기타 공존이온, 반응시간 등)들이 관여되는데도 불구하고 파라미터별 합성실험에 의한 체계적 물성평가는 부족한 실정에 있다.
- [0006] 나아가, 종래에 있어 보헤마이트를 이용한 비소 흡착 연구를 통해 비소 흡착제로서의 가능성이 종종 보고되고 있지만, 보고된 논문에서의 비소 흡착용량이 다른 흡착제들[예를 들면, Fe,Mn-(수)산화광물, 이중층수산화광물(LDH) 등]에 비해 상대적으로 낮으며, 현재 시판되는 몇몇 보헤마이트 상품들의 비소 흡착 테스트 결과 실질적인 흡착능이 매우 낮아 비소 흡착제로서의 적용성이 떨어지는 문제점이 있었다.
- [0007] 한편, 종래기술에 있어, 국내등록특허 제10-1178397호에서는 수열합성 반응을 통해 저소다 보헤마이트를 제조하는 기술을 개시하고 있으나, 이는 난연성 충전제 및 열전도성 향상 충전제로 활용하는 것으로서, 기술적 차이가 있다.
- [0008] 또한, 국내등록특허 제10-1728517호에서는 열수공정을 통해 보헤마이트를 제조하는 기술이기는 하나, 보헤마이트 슬러리를 전구체로 사용하고 다수의 추가적인 공정들을 통해 최종적으로 질화알루미늄 분말을 제조하는 기술을 개시하고 있는 것으로서, 기술적 차이가 있다.
- [0009] 또한, 국내등록특허 제10-2013-0138945호에서는 보헤마이트를 사용하여 비소 성분을 제거하기 위한 흡착제를 개시하고 있으나, 이는 산화알루미늄과 보헤마이트 및 산화티탄을 일정비율로 배합하는 기술 구성을 갖는 것으로서, 기술적 차이가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1178397호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1728517호
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0138945호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 비소에 대한 흡착성능을 향상시켜 고농도의 비소까지 수용성 매체의 오염원으로부터 탁월하게 제거할 수 있도록 한 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0012] 본 발명은 단일(one-pot) 열수합성법을 이용하여 기존에 비해 열수합성 공정을 간소화할 수 있도록 하고, 최적의 조건에서 고반응성 보헤마이트로 합성하여 비소 제거를 위한 흡착성능을 크게 향상시킬 수 있도록 한 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0013] 본 발명은 최소한의 화학약품과 하나의 용기 내에서 한 번의 열수처리로 반응성이 개선된 보헤마이트를 쉽게 얻을 수 있도록 하는 등 공정 간소화 및 최적의 합성 파라미터 조건을 제안하는 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는, 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 을 일정 농도로 갖는 합성용액 전구체의 열수합성을 통해 분말상으로 제조된 것을 특징으로 한다.
- [0015] 여기에서, 상기 보헤마이트 흡착제는, 계층적 표면 구조를 가지며, 직경분포 1~2 μm 의 작은 알갱이 형태 입자들이 집합되어 직경 30~40 μm 의 큰 구형 입자를 구성하는 형태일 수 있다.
- [0016] 여기에서, 상기 작은 알갱이는 수~수십 nm 두께의 나노-판상 결정들의 얇은 층이 겹겹이 쌓인 구조로 이루어진

구성일 수 있다.

- [0017] 여기에서, 상기 보헤마이트 흡착제는, 비표면적이 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 총공극부피가 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균공극직경이 5nm 내지 10nm일 수 있다.
- [0018] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법은, (A) 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]을 일정 농도로 첨가 및 산성도(pH)를 조절하여 합성용액을 제조하는 단계; (B) 일정 농도의 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 및 일정 산성도(pH)를 갖는 합성용액에 대해 일정 열수온도 및 반응시간으로 열수합성을 수행하는 단계; (C) (B)단계의 열수합성을 마친 반응물을 원심 분리한 후 건조 처리하여 분말상의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 여기에서, 상기 (A)단계는, (1) 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]을 탈이온수에 첨가한 후 교반 및 용해시킴에 의해 0.1M 농도의 용액을 제조하는 단계; (2) 0.1M 농도를 갖는 질산알루미늄 용액에 1~5M의 수산화나트륨(NaOH) 용액을 주입하여 pH 4로 조절된 합성용액을 제조하는 단계; (3) 합성용액 내 수산화나트륨(NaOH) 주입과정에서 형성된 결정의 전구체가 포함된 전구체 혼합물을 교반과 함께 10분 동안 추가 실온 에이징을 수행하는 단계;로 이루어질 수 있다.
- [0020] 여기에서, 상기 (B)단계는, 일정 농도의 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 및 일정 산성도(pH)를 갖는 합성용액에 대해 열수온도 150~200℃ 및 24~30시간의 반응 조건으로 열수합성하는 구성일 수 있다.
- [0021] 여기에서, 상기 (C)단계는, (1) (B)단계의 열수합성을 마친 반응물에 대해 자연 냉각한 후 상층액을 덜어내고, 바닥에 남아있는 열수합성 침전물에 탈이온수를 주입하여 희석 및 세척하는 단계; (2) (1)단계를 거친 결과물을 5000~10000rpm 조건에서 10~20분 동안 원심 분리하여 고액 분리하는 단계; (3) 고액 분리에 의해 남아있는 고형물을 오븐에 넣어 50~70℃ 온도에서 18~30시간 동안 건조 처리하는 단계;로 이루어지는 구성일 수 있다.
- [0022] 여기에서, 상기 (C)단계의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는, 비소가 포함된 용액으로부터 비소 흡착율 50% 이상을 만족하는 성능을 갖도록 제조된 것일 수 있다.
- [0023] 여기에서, 상기 (C)단계의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는, 비소가 포함된 용액의 pH 5 및 온도 25℃ 이상의 환경 조건에서 흡착용량 40mg/g 이상의 비소 흡착 성능을 갖도록 제조된 것일 수 있다.
- [0024] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 대하여서는 각각의 특징별로 더욱 다양한 실시 유형들이 존재한다 할 것이며, 이하에서 이러한 다양한 실시 유형들을 기술하기로 하며, 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 한 용기 내에서 한 번의 열수합성을 통해 비표면적이 크고 수투과도가 뛰어난 고반응성 보헤마이트를 간단히 합성할 수 있고 최적의 조건 및 성능을 발휘하는 고반응성 보헤마이트 흡착제를 제공할 수 있으며, 비소 흡착을 극대화할 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.
- [0026] 특히, 다양한 합성 파라미터(열수온도, 알루미늄 농도, pH, 반응시간) 조건에서 체계적으로 합성된 샘플의 특성 분석과 비소와의 반응성 테스트를 통해 비소 제거율을 최대 100%까지 향상시킬 수 있는 조건을 규명하였으며, 동일 흡착 조건에서의 최고치 기준으로 기존의 국산상품 대비 17배 이상 및 외국상품 대비 4.3배 이상의 흡착율 차이를 보이는 등 본 발명에서 기존에 비해 월등히 향상된 결과를 보여주고 있다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 고반응성 보헤마이트의 최적 합성조건 및 간소화된 공정으로도 비소 흡착용량이 크게 개선된 흡착제를 제조할 수 있고, 비소 오염 환경의 정화에 적용할 수 있으며, 특히 5가 비소, 즉 비산염(AsO_4)과 유사한 성상을 가진 다양한 산소음이온(예를 들어, PO_4 , CrO_4 , SbO_4 , SeO_4 등)의 오염 환경에도 적용할 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 고농도 비소 오염수의 정화 등에 아주 유용하게 활용할 수 있으며, 비소 흡착을 위한 수처리용 친환경 부품 제작에도 활용할 수 있는 등 응용범위를 넓힐 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고반응성 보헤마이트 흡착제의 제조방법을 나타낸 공정 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 있어 서로 다른 조건에서 열수합성된 시료의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로서, (A)는 서로 다른 알루미늄 농도 및 반응시간 조건을 나타낸 데이터이고, (B) 서로 다른 열수온도 조건을 나타낸 데이터이다.

도 3은 본 발명에 있어 열수온도 및 용액의 pH 변화에 따른 침전물의 형태를 나타낸 도표이다.

도 4는 본 발명에 있어 침전물의 형태에 따른 SEM 이미지를 나타낸 사진으로서, (A)는 겔 형태(비정질 이차광물)를 나타낸 이미지이고, (B)는 파우더 형태(결정질 보헤마이트)를 나타낸 이미지이다.

도 5는 본 발명에 있어 열수온도 변화(125~175℃)에 따른 침전물의 SEM 이미지를 나타낸 사진이고, (A)는 pH 4의 조건이고, (B)는 pH 5의 조건이다.

도 6은 본 발명에 있어 0.1M 알루미늄 농도와 150℃ 열수온도의 고정된 조건에서 pH 변화에 따른 침전물의 SEM 이미지를 나타낸 사진이다.

도 7은 본 발명에 있어 서로 다른 열수온도 및 pH 조건에서 합성된 시료의 5가 비소 흡착 결과를 나타낸 도표이다.

도 8은 본 발명에 따라 제조되는 흡착제를 이용한 흡착 환경 변화에 따른 5가 비소 흡착 실험 결과를 나타낸 데이터로서, (A)는 비소가 포함된 용액의 pH이고, (B)는 흡착반응 시간이고, (C)는 비소가 포함된 용액의 온도이며, (D) 배경전해질 NaCl의 농도를 나타낸 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.
- [0031] 도 1 내지 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법을 설명 및 그 이해력을 높이기 위해 나타낸 도면 및 데이터들이다.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는 단일 열수합성법을 이용하여 합성된다.
- [0033] 이를 위해, 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]을 기본 원료로 사용하는 것으로서, 제한된 함수량 조건은 없으며, 상기 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]을 일정 농도로 갖는 합성용액 전구체를 열수 처리하여 제조하며, 분말상(powder type)으로 제조된다.
- [0034] 이때, 상기 보헤마이트 흡착제는 질산알루미늄 0.1M 농도 및 pH 4~5 조건으로 조절된 합성용액 전구체를 열수 처리하되, 열수온도 150~200℃ 및 24~30시간의 반응 조건으로 열수합성함으로써 제조된다.
- [0035] 이렇게 분말상을 갖는 상기 보헤마이트 흡착제는 계층적 표면 구조를 가지며, 직경분포 1~2 μm 의 작은 알갱이 형태 입자들이 집합되어 직경 30~40 μm 의 큰 구형 입자를 구성한다.
- [0036] 여기에서, 상기 분말상의 보헤마이트 흡착제를 구성하는 작은 알갱이는 수~수십 nm 두께의 나노-판상 결정들의 얇은 층이 겹겹이 쌓이는 구조를 형성한다.
- [0037] 여기에서, 상기 보헤마이트 흡착제는 비표면적이 100m²/g 내지 200m²/g이고, 총공극부피가 0.2cm³/g 내지 0.3cm³/g이며, 평균공극직경이 5nm 내지 10nm일 수 있다.
- [0038] 그리고, 상기 보헤마이트 흡착제는 5가 비소가 포함된 용액으로부터 비소 흡착율 50% 이상을 만족하는 성능을 발휘할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 보헤마이트 흡착제는 5가 비소가 포함된 용액(비소 오염수)의 pH 5 및 온도 25℃ 이상의 환경 조건에서 흡착용량 40mg/g 이상의 비소 흡착 성능을 발휘할 수 있다.
- [0040] 이하에서는 상술한 구성을 갖는 본 발명의 실시예에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제의 제조방법에 대해 상세하게 설명하기로 한다.
- [0041] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조방법은 합성용액 제조단계와, 열수합성단계 및 합성물 분리 및 건조단계를 포함한다.
- [0042] 상기 합성용액 제조단계는 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]을 일정 농도로 첨가 및 산성도(pH)를 조절하여 합성용

액을 제조하는 단계이다.

- [0043] 상세하게, 상기 합성용액 제조단계는 아래의 (1) 내지 (3)의 과정으로 이루어질 수 있다.
- [0044] (1) 실온 조건에서 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]을 탈이온수에 첨가한 후 교반 및 용해시킴에 의해 0.1M 농도의 용액을 제조한다.
- [0045] (2) 0.1M 농도를 갖는 질산알루미늄 용액에 1~5M의 수산화나트륨(NaOH) 용액을 주입하여 pH 4~5로 조절된 합성 용액을 제조한다.
- [0046] (3) 합성용액 내 수산화나트륨(NaOH) 주입과정에서 형성된 결정의 전구체가 포함된 전구체 혼합물을 교반과 함께 10분 동안 추가 에이징을 수행한다.
- [0047] 이때, 상기 (1)단계와 상기 (3)단계에서의 교반 작업 각각은 작업효율을 높이기 위해 자석을 이용한 자석 교반을 수행할 수 있다.
- [0048] 상기 열수합성단계는 일정 농도의 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 및 일정 산성도(pH)를 갖는 합성용액에 대해 일정 열수온도 및 반응시간으로 열수합성을 수행하는 단계이다.
- [0049] 이때, 상기 열수합성단계는 0.1M농도의 질산알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 및 pH 4~5로 조절된 합성용액에 대해 열수온도 150~200℃ 및 24~30시간의 반응 조건으로 열수합성을 수행함이 바람직하다.
- [0050] 상기 합성물 분리 및 건조단계는 열수합성을 마친 반응물을 원심 분리한 후 건조 처리하여 분말상의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제를 제조하는 단계이다.
- [0051] 상세하게, 상기 합성물 분리 및 건조단계는 아래의 (1) 내지 (3)의 과정으로 이루어질 수 있다.
- [0052] (1) 열수합성단계를 통해 열수합성을 마친 반응물에 대해 6시간 자연 냉각한 후 상층액을 덜어내고, 바닥에 남아있는 열수합성 침전물에 탈이온수를 주입하여 희석 및 세척한다.
- [0053] (2) (1)단계를 거친 결과물을 5000~10000rpm 조건에서 10~20분 동안 원심 분리하여 고액 분리한다.
- [0054] (3) 고액 분리에 의해 남아있는 고형물을 오븐에 넣어 50~70℃ 온도에서 18~30시간 동안 건조 처리함으로써 분말상의 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제를 제조한다.
- [0055] 이렇게 제조된 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는 분말상으로 제조되는 것으로서, 도 4의 (B)에 나타낸 SEM 이미지와 도 5에서 (A)의 중간에 나타낸 SEM 이미지 및 도 6의 (A)에 나타낸 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 계층적 표면 구조를 갖되, 직경분포 1~2 μm 의 작은 알갱이 형태 입자들이 집합되어 직경 30~40 μm 의 큰 구형 입자를 형성한다.
- [0056] 이때, 상기 작은 알갱이는 수~수십 nm 두께의 나노-판상 결정들의 얇은 층이 겹겹이 쌓인 구조로 이루어진다.
- [0057] 이와 같이 분말상으로 제조되는 보헤마이트 흡착제는 비표면적이 100 m^2/g 내지 200 m^2/g 이고, 총공극부피가 0.2 cm^3/g 내지 0.3 cm^3/g 이며, 평균공극직경이 5nm 내지 10nm일 수 있다.
- [0058] 이를 통해, 상술한 제조방법으로 제조된 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는 5가 비소가 포함된 용액(오염수)에 적용시 이로부터 비소 흡착율 50% 이상(최대 100%)을 만족하는 성능을 발휘할 수 있다.
- [0059] 더불어, 상술한 제조방법으로 제조된 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제는 5가 비소가 포함된 용액의 pH 5 및 온도 25℃ 이상의 환경 조건에서 흡착용량 40mg/g 이상의 비소 흡착 성능을 발휘할 수 있다.
- [0060] 한편, 이하에서는 제조공정에 따른 보다 구체적인 실시예를 통해 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제를 제조하였으며, 다양한 합성 파라미터(열수온도, 알루미늄 농도, pH, 반응시간) 조건에서의 특성분석을 통해 최적의 조건을 도출하였다.
- [0061] 도 2 내지 도 8에서는 다양한 합성 파라미터(열수온도, 알루미늄 농도, pH, 반응시간) 조건에 따른 특성분석 및 실험 데이터를 보여주고 있다.
- [0062] (실시예)
- [0063] **1. 합성용액 제조단계**

- [0064] 먼저, 실온조건에서 질화알루미늄[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 시약을 60mL 탈이온수에 넣고 자석 교반을 통해 완전히 용해시켜 서로 다른 알루미늄(Al)의 농도(0.1M, 0.3M)를 갖는 용액을 제조한 다음, 1~5M NaOH 용액을 방울로 천천히 주입함으로써 합성용액의 pH를 초기 2.5~3.0에서 계획된 pH(4, 5, 7, 10)으로 조절하였으며, 이때 5분간의 NaOH 주입과정에서 용액 내에 희뿌연 결정의 전구체가 관찰되는데, 이 전구체 혼합물에 대해 자석 교반과 함께 10분간 추가 에이징을 진행하였다.
- [0065] **2. 열수합성단계**
- [0066] 상기 합성용액 제조단계를 거친 혼합물이 들어있는 테플론 용기를 스테인리스 열수용기에 옮겨 담고 밀봉한 뒤, 오븐에 거치하여 정해진 온도(100, 125, 150, 175, 200℃)와 반응시간(24, 30, 40, 48시간, 14일) 조건으로 열수합성을 진행하였다.
- [0067] **3. 합성물 분리 및 건조단계**
- [0068] 상기 열수합성단계를 마친 열수합성 반응물에 대해 6시간 동안 자연 냉각 후, 반응용기에 들어있는 혼합물의 상층액을 덜어내고, 바닥에 남아있는 침전물을 500mL의 테플론 통에 옮겨 담은 뒤 탈이온수 500mL 주입하여 교반하거나 흔들어 희석 및 침전물의 세척 과정을 진행한 다음, 이 용액을 원심분리관에 옮겨 담아 원심분리를 통해 고체와 액체를 분리하고 남아 있는 고형물을 오븐에 넣어 60℃ 온도에서 1일간 건조 처리하였다.
- [0069] 또한, 원심분리를 대체하여 상층액을 덜어내거나 멤브레인을 이용한 고액 분리를 실시할 수도 있다.
- [0070] 이와 같은 상술한 제조공정(실시예)에 의하여 제조된 보헤마이트 흡착제에 대해 각각의 특성분석과 더불어 이를 이용한 비소 제거 실험을 수행하였으며, 아래에 나타내었다.
- [0071] ① 흡착제의 특성분석: X-선 회절(XRD) 및 주사전자현미경 분석(SEM)을 이용하여 합성된 시료의 광물상과 결정도 및 결정형상 특성분석을 진행하였다.
- [0072] ② 최적 합성조건 결정: 35ppm의 5가 비소가 포함된 용액(pH 5)에 흡착제로서 다양한 실험조건에서 합성된 시료를 1g/L의 고액비(0.04g/40mL)로 주입하여 24시간 동안 비소 흡착실험을 진행하였다.
- [0073] ③ 최적 흡착조건 결정: ②의 반응성 테스트를 통해 최대 비소 흡착이 나타난 시료를 흡착제로 이용하여 다양한 흡착 환경인 pH(3~11, 고정조건 24시간, 25℃, 0M NaCl), 흡착반응시간(0~36시간, 고정조건 pH 5, 25℃, 0M NaCl), 온도(15~45℃, 고정조건 pH 5, 24시간, 0M NaCl), 배경전해질의 농도(NaCl 0~0.5M, 고정조건 pH 5, 24시간, 25℃) 조건에서 비소 흡착 실험을 진행하였다.
- [0074] 이하에서는 열수합성 시료의 특성분석 결과를 비교하였으며, 이를 나타내면 다음과 같다.
- [0075] pH 4, 150℃, 24시간의 고정된 조건하에서 서로 다른 알루미늄(Al) 농도인 0.1M과 0.3M에서 각각 합성된 침전물에 대해 비교하였다.
- [0076] 도 2의 (A)에 나타난 바와 같이, 이러한 시료들의 XRD 분석결과를 보헤마이트 표준시료의 XRD패턴(JCPDS 00-078-1871)과 비교한 결과, 0.1 M 조건에서 합성된 침전물은 순수한 보헤마이트인 반면에, 0.3M 조건의 합성물은 일부 보헤마이트가 혼재된 다른 알루미늄수산화광물로 확인되었다.
- [0077] 그리고, 순수한 보헤마이트가 나타난 0.1M 조건에서 반응시간을 24시간(1일)에서 14일로 증가시킨 결과, 보헤마이트의 XRD 피크강도가 크게 증가함을 보여주고 있다.
- [0078] 또한, 0.1M에서 합성된 침전물은 도 3의 표를 참조하면 멤브레인으로 여과시 파우더 형태의 특성을 지니며 멤브레인에 대한 수투과도가 좋은 반면에, 다른 농도인 0.3M 조건에서는 끈적한 겔 형태의 침전물이 나타나고 수투과도가 매우 저조함을 나타내었다.
- [0079] 따라서, 본 실험조건에서 0.3M 부근에 해당하는 너무 높은 알루미늄의 농도 조건은 보헤마이트의 형성보다는 다른 이차광물상의 형성을 촉진하며, 반응시간의 증가는 보헤마이트 결정의 성장을 야기하여 보헤마이트 광물의 결정도를 크게 증가시키는 것으로 확인되었다.
- [0080] 이에, 일반적으로 보헤마이트의 표면 반응성은 결정도가 낮을 때 증가하므로, 본 발명에서는 고반응성 보헤마이트를 제조하기 위한 알루미늄 농도 및 반응시간의 최적의 실험조건으로서 0.1M과 24시간 조건을 각각 선정하였으며, 이와 같은 두 조건을 고정한 상태에 또 다른 파라미터로서 열수온도를 100~200℃까지 변화시켜 합성된 시료를 XRD 분석하였으며, 도 2의 (B)에 그 결과를 나타내었다.

- [0081] 도 2의 (B)에서 보여주는 바와 같이, 100~125℃ 조건에서는 0.3M의 알루미늄 농도에서 관찰되었던 이차광물상이 더욱 우세하게 나타나고 보헤마이트는 형성되지 않는 것으로 확인되었으며, 반면에 150℃ 이상에서 보헤마이트가 순수하게 형성되고 온도가 증가할수록 보헤마이트 결정도 또한 증가하는 것으로 확인되었다.
- [0082] 따라서, 보헤마이트 형성은 온도에 굉장히 민감함을 알 수 있으며, 본 발명 조건에서는 150~200℃ 범위에서 안정적으로 보헤마이트가 합성 가능함을 보여주고 있다.
- [0083] 또한, 0.1M(시료 농도), 24시간(반응시간), 150℃(열수온도) 조건에서 용액의 pH 변화에 따른 합성 시료의 형태를 관찰하였으며, 그 결과 도 3의 표에서 보여주는 바와 같이, pH 4에서는 분말상인 파우더 형태가 나타났으나 pH 5 이상에서는 겔 형태가 관찰되었다. 또한 XRD 분석결과를 살펴보았을 때 분말상인 파우더 형태의 시료에서 보헤마이트가 관찰되는 반면에 겔 형태에서는 알루미늄 이차광물상이 나타났다.
- [0084] 이와 같이 겔 형태가 나타난 시료들에 대해 추가적인 반응시간을 최대 24시간 더 부여하여 결정의 성장 및 결정도 증가를 시도한 결과, 도 3에서 보여주는 바와 같이, pH 5 조건에서 겔과 파우더 형태가 혼재되어 나타났으나 pH 7과 pH 10 조건에서는 대부분 겔 형태가 유지됨을 나타내고 있다. 이에 용액의 pH 또한 보헤마이트의 형성을 결정하는 중요한 영향인자임이 확인되었다.
- [0085] 따라서, 두 핵심 영향인자의 복합적인 영향을 확인하고자 보헤마이트 형성의 하한 임계온도로 확인된 150℃ 근처의 125~175℃에서 pH를 변화시킨 결과, pH 4~5 조건에서 열수온도 조절을 통해 보헤마이트가 조건적으로 합성되는 것으로 확인되었다.
- [0086] 또한, 합성 시료에 대해 SEM 이미지를 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0087] 합성 시료의 SEM 분석 결과, 그 결정 형상은 고체/액체 분리과정에서 관찰되는 침전물의 형태(즉, 파우더 vs. 겔)에 따라 두드러진 차이가 나타남을 보여주고 있다.
- [0088] 겔 형태로 침전된 시료의 경우, 도 4의 (A)에서 보여주는 바와 같이, 불규칙하게 깨진 덩어리의 입자로 존재하며, 확대된 이 입자의 표면에서는(오른쪽 이미지) 주름 또는 물결무늬와 같은 표면 형상이 관찰되고 있다. 이러한 불규칙하게 깨진 덩어리의 입자 특성은 비정질 물질을 건조 후 다시 과분쇄할 때 일반적으로 나타나는 특성으로서 겔 형태가 비정질 물질로 이루어져 있음을 암시한다.
- [0089] 이에 반해, 분말상인 파우더 형태로 침전된 보헤마이트의 경우, 도 4의 (B)에서 보여주는 바와 같이, 1~2 μ m 직경의 작은 알갱이 형태 입자들이 집합되어 직경 30~40 μ m의 큰 구형 입자를 이루고 있으며, 이를 확대해보면 작은 알갱이는 수~수십 nm 두께의 나노판상의 결정들(nano-platelets)의 얇은 층이 겹겹이 쌓인 구조로 구성되어 있음을 보여주고 있다.
- [0090] 이러한 나노 판들이 겹쳐진 층상구조 및 이들이 다시 집합되어 하나의 큰 입자 형태를 이루는 경우, 나노~마이크로 크기의 공극뿐만 아니라 메소(meso) 크기의 공극이 공존함으로써 이하 표 1에서 보여주는 데이터에서와 같이 비표면적이 높으면서도 수투과도가 높아질 수 있으며, 이는 흡착제로서의 반응성 향상뿐만 아니라 활용 후 고액 분리에도 유리하여 흡착제로서의 적용성을 크게 높일 수 있음을 나타내는 것이라 할 수 있다.
- [0091] 이러한 결정형상의 변화 경향은 보헤마이트 형성의 두 핵심 영향인자인 열수온도와 pH의 변화에 따라서 더욱 분명하게 나타날 수 있다.
- [0092] 먼저, 열수온도 변화의 경우에 대해 살펴보면, pH 4 조건에서 열수온도가 125℃에서 175℃까지 증가할 때 침전물의 집합체 표면을 SEM으로 분석하였으며 그 결과는 도 5의 (A)에서 보여주고 있다.
- [0093] 즉, 도 5의 (A)에서는 입자 표면 물결무늬처럼 나타난 작은 결정들은 점차 그 종횡비가 증가하고 나노 판상의 명확한 결정형상으로 변화함을 보여주고 있다.
- [0094] 또한, 열수온도가 125℃에서 175℃까지 증가할 때 침전물의 집합체 표면을 SEM으로 분석하였으며 그 결과는 도 5의 (B)에서 보여주고 있다.
- [0095] pH 5 조건에서는 열수온도가 증가할 때, 결정의 종횡비는 증가하지만 폭은 크게 증가하지 않아 나노 판상 보다는 침상의 결정이 우세하며, 결정의 크기 또한 pH 4 조건에 비해 상대적으로 작게 나타남을 보여주고 있다.
- [0096] 이어서, pH 변화의 경우에 대해 살펴보면, pH의 변화에 따른 침전물의 형태를 SEM 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0097] 도 6의 (A)와 (B)를 참조하면, pH가 4에서 5로 증가할 때 단일 결정들의 폭이 점차 감소하여 판상에서 종횡비가

매우 큰 침상 또는 주상으로 변화함을 보여주고 있다.

[0098] 도 6의 (C)와 (D)를 참조하면, pH 7과 10에서는 다시 중형비가 감소하며 결정 크기가 크게 감소하여 수~수십 nm의 작은 알갱이 형태가 관찰됨을 보여주고 있다.

[0099] 이와 같은 다양한 파라미터 조건에서 배치실험을 통해 합성된 시료의 특성분석 결과들은 보헤마이트의 형성 임계조건이 존재하며, 이 조건을 만족하는 경우, 높은 결정도의 보헤마이트 나노 결정을 안정적으로 합성하기 위해서는 상대적으로 낮은 알루미늄(Al) 농도, 낮은 pH, 높은 열수온도, 긴 반응시간이 필요함을 알 수 있다.

[0100] 그러나, 보헤마이트의 표면 반응성은 일반적으로 결정도와 역의 관계를 보이므로 본 발명에서 제시된 결과를 참고하여 사용목적에 맞는 보헤마이트 합성조건을 설정함이 바람직하다.

[0101] 이에, 이하에서는 열수합성 시료의 비소 흡착 성능을 비교하였으며, 이를 나타내면 다음과 같다.

[0102] 고반응성 보헤마이트 흡착제 제조를 위한 최적 합성조건 도출을 위해 다양한 열수합성 조건에서 합성된 시료들에 대한 5가 비소(As(V)) 흡착 실험을 수행하였다.

[0103] 흡착 실험방법은 간단히 초기농도 35ppm의 5가 비소가 포함된 40mL 용액의 pH를 5로 조정 한 후, 여기에 고액비 1g/L을 만족하도록 각 합성시료들을 주입하고, 25℃ 항온인큐베이터교반기에서 150rpm으로 24시간 동안 회전 반응시켰다.

[0104] 비소 흡착율[R(%)]은 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산하였으며, 여기에서 C_i 와 C_e 는 각각 비소의 초기농도와 평형 농도(mg/L)를 나타낸다.

[0105] (수학적 식 1)

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

[0106] 이와 같은 실험결과, 도 7의 표에서 보여주는 바와 같이, 합성 조건에 따라 최소 2.5%(150℃, pH 10 조건)에서 최대 100%(150℃, pH 4 조건)까지 비소 흡착율이 다양하게 나타났다.

[0108] 150℃, pH 4 조건에서 합성된 침전물은 XRD 분석을 통해 보헤마이트로 판명되었고 흡착 성능이 가장 좋은 반면에, 비정질 알루미늄 이차광물상으로 판명된 125℃ 합성 시료는 비소 흡착 성능이 상대적으로 매우 낮았다.

[0109] 이러한 결과는 보헤마이트가 다른 알루미늄 침전물보다 표면 반응성이 매우 뛰어나 비소 흡착제로서 적용에 큰 장점을 지니고 있음을 보여주는 것이라 할 수 있다.

[0110] 한편, 열수온도가 증가하여 보헤마이트 결정도가 증가됨에 따라 예상된 바와 같이 비소 흡착 성능이 크게 감소하였고, pH 증가 또한 나노판상 집합체의 결정형상을 비정질 덩어리 입자로 변화시킴에 따라 비소 흡착 성능이 감소하였다.

[0111] 따라서, 150℃와 pH 4(알루미늄 농도 0.1M, 반응시간 24시간) 조건에서 합성된 보헤마이트가 비소 흡착에 가장 유리한 이화학적 특성을 지니므로써 비소 흡착 성능이 가장 뛰어남을 확인하였다.

[0112] 또한, 상기의 해당 조건에서 합성된 보헤마이트 흡착제의 표면공극특성 분석을 실시하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

합성조건	BET-비표면적(m^2/g)	총공극부피(cm^3/g)	평균공극직경(nm)
온도=150℃ pH=4 알루미늄농도=0.1M 반응시간=24h	136.94	0.2537	7.5016

[0114] 표 1에서 보여주는 바와 같이, 본 발명이 갖는 보헤마이트 흡착제는 매우 큰 비표면적과 총공극부피를 가지는 것으로 나타났다. 이는 도 4의 (B)에서 확인할 수 있듯이 나노판상 결정이 겹겹이 쌓이는 구조특성에 기인하며,

또한 이러한 나노판상 결정들이 응집되어 직경 30~40 μ m의 큰 구형 입자를 이루므로 수투과도가 매우 뛰어나다. 따라서 흡착제로서 표면반응성과 수투과성에 모두 유리한 기능을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0115] 본 발명에서는 비소 흡착성능 비교를 위해, 시중 보헤마이트 상품을 구매하여 동일한 조건에서 흡착 실험한 결과, 도 7의 표에서 보여주는 바와 같이, 본 발명이 갖는 최적의 조건에서 외국 상품(모델명: CATAPAL B, Lot no. P19463, Sasol chemical, USA) 대비 4.3배 이상, 국산 상품(모델명: Boehmite, Lot no. S150824B2#B1, Osangjaiei, Korea) 대비 17배 이상으로 흡착율이 높게 나타남을 보여주고 있으며, 본 발명이 시중 상품들 대비 매우 뛰어난 비소 흡착 성능과 경쟁력을 지니고 있음을 확인할 수 있다.

[0116] 한편, 흡착 환경에 따른 흡착제의 비소 흡착 특성을 확인하고 최적 흡착을 위한 사용 환경을 제시하기 위하여 추가적으로 다양한 수환경 조건(예, 용액의 pH, 흡착반응시간, 배경전해질 NaCl의 농도, 용액의 온도)에서 흡착 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0117] 도 8의 (A)는 비소가 포함된 용액의 pH에 따른 비소 흡착 결과를 나타낸 것으로서, pH 5에서 가장 높은 비소 흡착율이 나타나며, pH 5로부터 pH의 증가 및 감소에 따라 비소 흡착율이 모두 감소하고 있다. 이러한 현상은 용액의 pH 변화에 따른 흡착제의 표면전하 및 용액 내 비소의 이온종 변화가 모두 관여되는 것으로 사료된다.

[0118] 따라서 본 발명의 고반응성 보헤마이트 흡착제의 사용에 따른 최적의 비소 흡착 pH 환경은 5가 가장 바람직하다 할 수 있다. 이후, pH 5 조건에서 초기 비소의 농도를 55ppm으로 충분히 증가시켜 추가적인 흡착실험을 진행하였다.

[0119] 먼저, 도 8의 (B)는 흡착반응시간에 따른 비소 흡착 실험 결과를 나타낸 것으로서, 비소는 10시간 이후 대부분 최대 흡착되어 평형에 도달하는 것으로 나타났으며, 하기 수학적 2를 통해 계산된 본 발명에 따른 흡착제의 흡착용량(q_e , mg/g)은 40.2mg/g으로 확인되었다.

[0120] (수학적 2)

$$q_e = \frac{V}{M}(C_i - C_e)$$

[0121]

[0122] 도 8의 (C)는 온도에 따른 비소 흡착실험 결과를 나타낸 것으로서, 비소가 포함된 용액의 온도가 증가할수록 비소의 흡착율이 증가하여 본 발명에 따른 보헤마이트 흡착제의 비소 흡착은 흡열반응 특성을 갖는 것으로 확인되며, 보헤마이트 흡착제의 적용시 운용 조건의 온도를 증가시키면 더 향상된 흡착 성능을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

[0123] 도 8의 (D)는 배경전해질 NaCl의 농도에 따른 비소 흡착실험 결과를 나타낸 것으로서, 비교를 위해 25℃에서 진행되었다.

[0124] NaCl 농도가 증가할 때, 음이온인 Cl^- 의 경쟁이온 효과에 의해 해당 pH 조건에서의 비소 이온종($H_2AsO_4^-$ 또는 $HAsO_4^-$)의 제거율은 점차 감소함을 보여주고 있다. 그러나 0.5M의 고농도 조건에서도 NaCl이 없는 조건과 비교하여 약 13% 포인트의 제거율 감소에 그쳐 그 영향은 크지 않다.

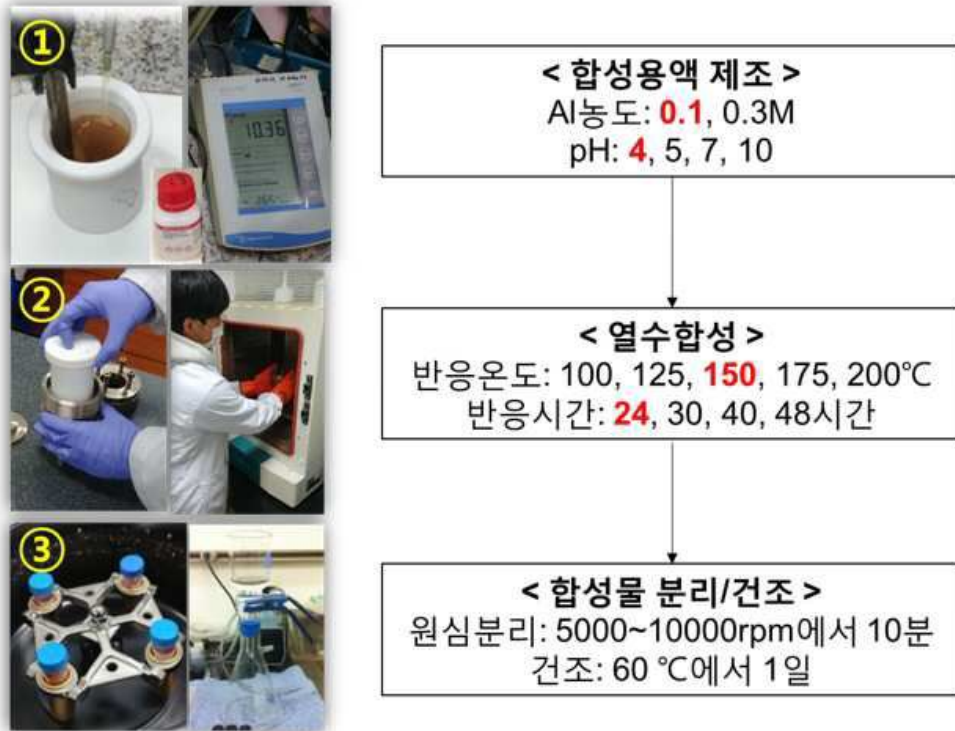
[0125] 따라서, 본 발명은 보헤마이트 흡착제 표면의 비소에 대한 선택성(selectivity)이 매우 높은 것으로 확인된다.

[0126] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 비소 제거용 고반응성 보헤마이트 흡착제 및 그 제조방법을 통해서는 비소 흡착을 극대화할 수 있는 고반응성 보헤마이트 흡착제를 간단하게 제조할 수 있으며, 특히 한 용기 내에서 한번의 열수합성을 수행하는 단일 합성방식으로 고반응성 보헤마이트를 간단히 합성할 수 있고 비소 흡착성능이 매우 우수한 최적의 조건을 포함하는 고반응성 보헤마이트 흡착제를 제조 및 제공할 수 있다.

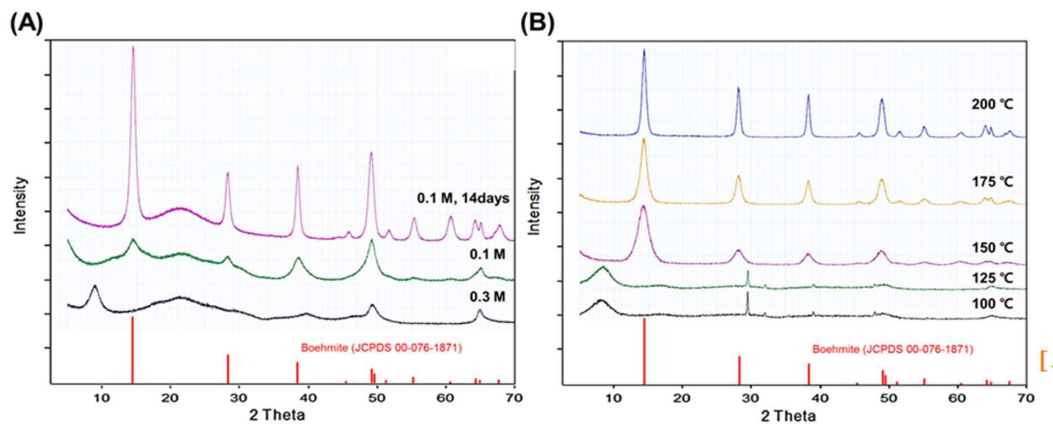
[0127] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

도면1



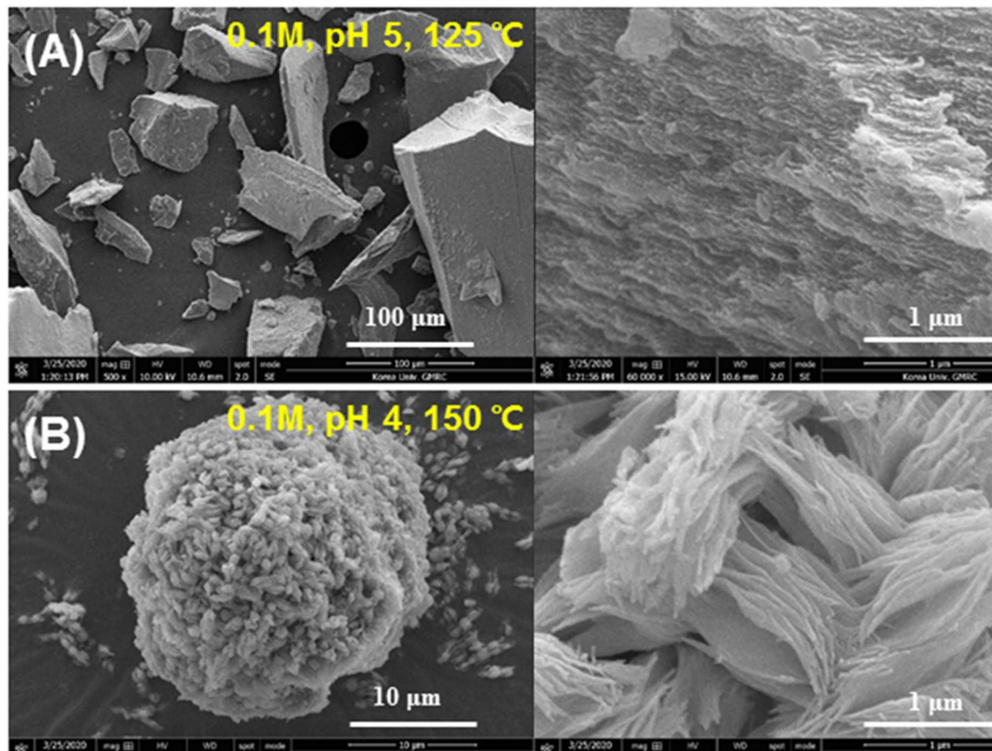
도면2



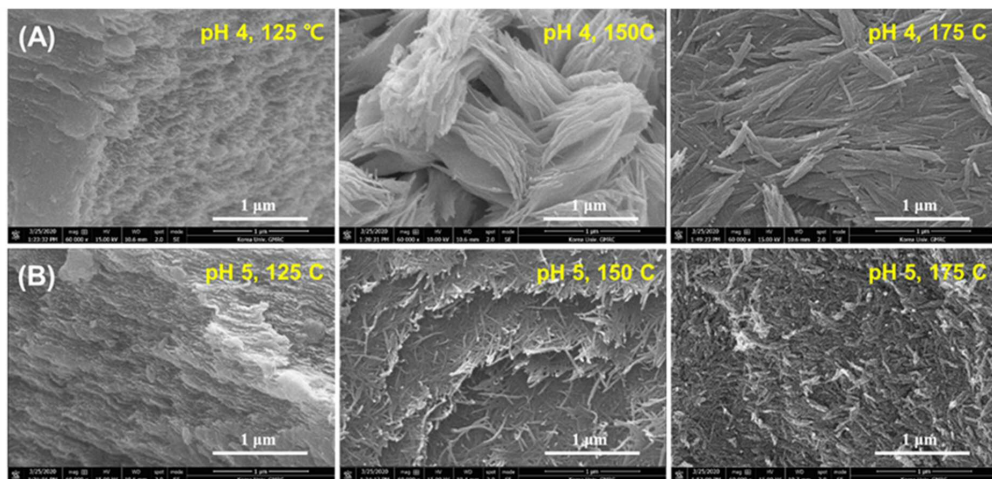
도면3

열수온도	pH 4 (24시간)	pH 5 (30시간)	pH 7 (40시간)	pH 10 (48시간)
100 °C	겔			
125 °C	겔	겔	생성 안됨	겔
150 °C	파우더	겔(+파우더)	겔	겔
175 °C	파우더	겔(+파우더)	겔	겔(+파우더)
200 °C	파우더	파우더		

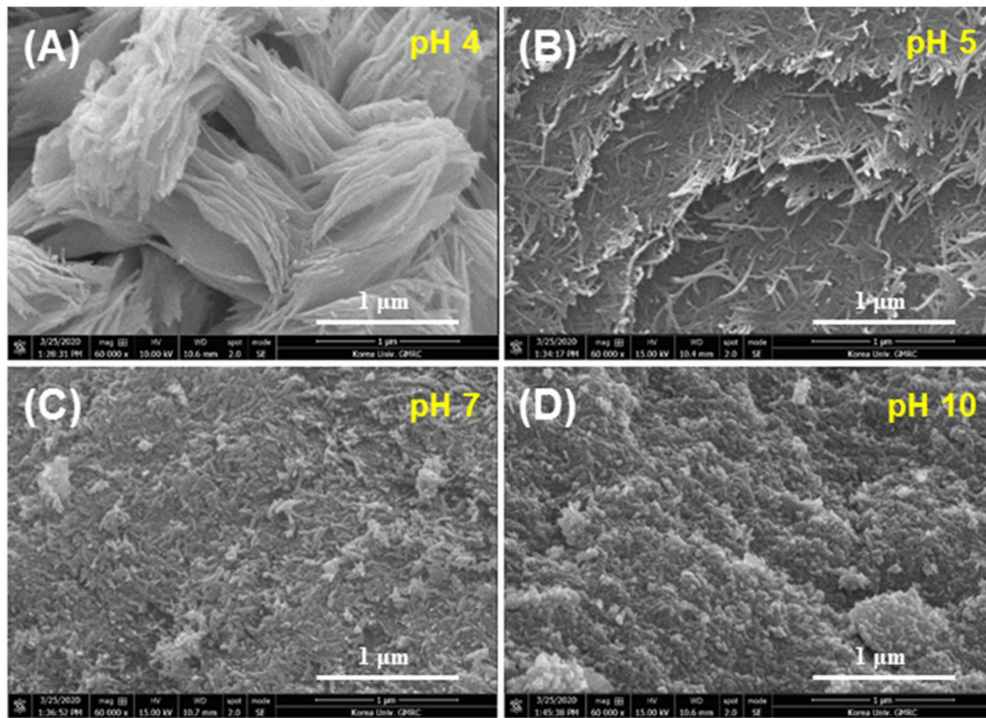
도면4



도면5



도면6



도면7

열수합성 조건		최종농도(ppm)	흡착율(%)	흡착율(%)
175 °C	pH 4	23.8	32.5	
	pH 5	27.2	22.5	
	pH 7	27.0	23.2	
	pH 10	32.3	8.2	
150 °C	pH 4	0	100.0	
	pH 5	16.4	53.2	
	pH 7	22.0	37.5	
	pH 10	34.3	2.5	
125 °C	pH 5	25.9	26.5	
	pH 10	31.6	10.1	
외국산 상품		27.1	22.9	
국내산 상품		33.2	5.8	

도면8

