(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월09일
(11) 등록번호 10-0872820
(24) 등록일자 2008년12월02일

(51) Int. Cl.
C03C 3/076 (2006.01) *C03C 3/085* (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) *C03C 3/089* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0059354
(22) 출원일자 2007년06월18일
심사청구일자 2007년06월18일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000191338 A
US7074730 B*
JP09075923 A
KR1020070014260 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
김철영
서울 송파구 송파동 미성아파트 3-802
남진수
경기 부천시 원미구 역곡동 247 동성아파트 202
김현준
미국, 인디애나주 47906, 웨스트 라파예트, 에어포트 로드
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 장낙용

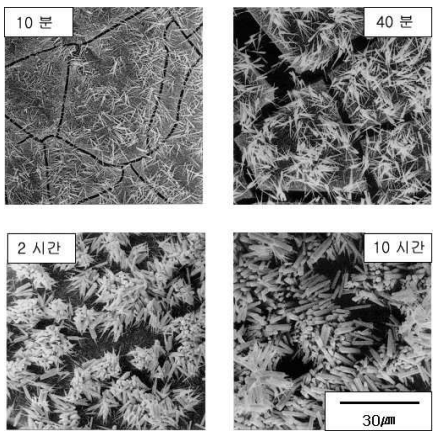
(54) 인산염계 유리 조성물을 이용한 폐수 중 납 이온의 제거방법

(57) 요 약

본 발명은 인산염계 유리 조성물 및 이를 이용한 폐수 중 납 이온의 제거방법에 관한 것으로, 구체적으로는 SiO_2 38~50 mol%, P_2O_5 1~6 mol% 및 Na_2O 10~25 mol%를 포함하는 인산염계 유리 조성물과 이를 이용한 폐수 중 납 이온의 제거방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 인산염계 유리는 제조가 간단하고 납 이온을 포함하는 폐수와 반응하여 납 이온을 포함하는 인산염 결정을 빠르게 석출함으로써 폐수 내에서 납 이온을 빠르고 높은 효율로 제거할 수 있기 때문에 납 이온을 포함하는 폐수처리에 효과적으로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

SiO_2 38~50 mol%, P_2O_5 1~6 mol% 및 Na_2O 10~25 mol%; 및 CaO 0.1~30 mol%, K_2O 0.1~15 mol%, B_2O_3 0.1~13 mol%, MgO 0.1~2 mol% 및 Al_2O_3 0.1~1 mol% 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 인산염계 유리를 이용한 폐수 중 납 이온의 제거방법에 있어서,

납 이온을 포함하는 폐수의 pH 를 2~4 로 조절하는 단계(단계 A); 및

단계 A에서 pH가 조절된 폐수에 인산염계 유리를 넣고 반응시켜 납 이온을 포함하는 인산염 결정을 석출시키는 단계(단계 B)

를 포함하는 폐수 중 납 이온의 제거방법.

청구항 8

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<8> 본 발명은 인산염계 유리 조성물 및 이를 이용한 폐수 중 납 이온의 제거방법에 관한 것이다.

<9> 산업발달과 인구증가 및 도시화로 인한 환경오염은 날로 심화되고 있으며, 환경오염은 우리나라뿐만 아니라 세계적으로 중요한 문제로 대두되고 있다. 특히, 각종 산업폐수 중 함유되어 있는 중금속 등 독성물질들은 하천에 유입됨으로써 상수원 오염과 식수 오염을 일으키고 있으며, 이들 독성오염물질들은 하천수뿐만 아니라 인근 지하수 및 토양을 오염시키는 등 큰 문제가 되고 있다. 예컨대 일반 하수 슬러지 중에도 건조량으로 0.5%~2.0%의 중금속이 함유되어 있으며, 해수 중에도 여러 종류의 중금속이 상당량 용해되어 있는 것으로 알려져 있다.

<10> 국내 생활하수 및 산업폐수 배출량은 1일 각각 약 1,000만 톤 및 640여 만 톤으로서 막대한 양의 하·폐수가 매일 4대 강을 비롯한 기타 하천에 유입되고 있으며, 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해물질을 함유하고 있는 특정

폐수는 1일 약 200만 톤 이상 배출되고 있으며 이들 특정폐수 배출 업소는 주로 서울, 인천, 경기 및 경남지역에 집중적으로 분포되어 있다. 이와 같은 중금속들은 직접 혹은 간접적으로 인체에 해를 줄 뿐만 아니라 수중생물의 오염물질 분해를 저해시킴으로써 수질의 자정작용을 감소시키는 등 생태계에 큰 영향을 미치므로 이들 중금속 등 독성오염물질의 효과적인 처리를 위한 기술개발이 절실히 요구되고 있다.

<11> 일반적으로 환경분야에서 중금속으로 분류되는 원소들 중에는 원자량, 밀도, 원자번호 등으로 볼 때 비소(As)와 같이 전혀 금속의 특성을 갖지 않는 원소도 포함되어 있는데, 넓은 의미에서 중금속은 주기율표상의 I, Ⅱ족을 제외한 모든 금속을 일컫는 것으로 생각된다. 이러한 원소들 중 생산량과 독성측면에서 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 비소(As), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn) 등이 대표적인 중금속 물질에 해당되며, 그 밖에 베릴륨(Be), 크롬(Cr), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni), 셀레늄(Se), 텅스텐(W), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo) 등이 포함된다.

<12> 이중 납은 다량으로 몸속에 들어오면 급성 중독을 일으키게 된다. 최근에는 물에 들어 있는 양보다는 자동차 매연으로 인한 공기 중의 납 농도 증가가 더욱 문제시되고 있다. 휘발유의 옥탄가를 높이기 위하여 사산화납을 사용하기 때문에 납이 배기가스에 함께 나온다. 납은 골수의 생성을 방해하며 중독되면 두통, 정신 착란, 빈혈, 안색 창백 등의 증상이 나타난다. 수돗물에서 미량이 검출되기도 하는데 이것은 송수관로의 부식 등이 그 원인이 되나 건강에 지장을 줄 정도는 아니다. 납 성분을 매일 5 ~ 10 mg씩 3 ~ 4주간 흡수하게 되면 중독되어 발병한다.

<13> 이와 같은 중금속들의 수질환경에 대한 오염 문제가 심각하게 대두함에 따라 수생 생태계를 보호하고 중금속 물질에 의한 오염을 방지하기 위하여, 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되어 오고 있다.

<14> 현재까지 실용화 또는 연구되고 있는 중금속 제거 방법으로는 응집침전법, 이온교환법, 화학침전법, 흡착법 등 주로 물리화학적 처리 방법으로 처리하고 있다.

<15> 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지소모가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있으나 처리효율이 낮고 처리부산물로 다량의 슬러지가 발생되므로 슬러지의 폐기처리의 문제가 있다.

<16> 이온교환수지법은 응집침전법에 비하여 중금속 처리율이 높고 저농도의 중금속 이온 등 독성물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있으나 고가의 수지를 사용하여야 하므로 물질의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 다른 방법에 비하여 비경제적인 것으로 알려져 있다

<17> 화학침전법은 폐수에 암모니아수, 소석회등 다량의 알칼리를 가하여 용액의 pH를 10 이상으로 증가시키면 중금속 이온이 수산화물을 형성하여 침전하므로 이를 이용하여 분리하는 방법이다. 이때, 중금속 이온이 OH^-와 반응하여 수화물로 침전하는 용이도는 폐수 내의 금속이온농도 및 pH에 영향을 받으며 침전하기 쉬운 순서로 본 금속이온은 $Fe^{3+}>Al^{3+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}>Fe^{2+}>Pb^{2+}>Cd^{2+}>Mn^{2+}$가 되어 폐수 처리시 주로 문제가 되는 납 이온의 제거는 침전법으로 적당치 않다.

<18> 흡착법은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 나눌 수 있는데 물리적 흡착은 주로 용매중의 용질이 흡착제에 반데발스(van der Waals) 힘으로 부착되는 것을 말한다. 이때는 비교적 낮은 흡착에너지를 가지며 반응은 가역적으로 발생한다. 화학적 흡착은 흡착제와 용액 중의 용질 사이에 화학반응이 발생하며 그 반응은 비가역적이고 높은 흡착에너지를 갖는다. 그러나 흡착반응은 표면이 단분자층으로 흡착되어 덮이면 반응이 종결되므로 중금속제거 효율이 그리 크지 않다.

<19> 한편, 최근에 뼈의 주성분이기도 한 수산화아파타이트[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]를 합성하여 중금속 처리용 재료로 이용하려는 노력이 일부에서 일어나고 있다. 수산화 아파타이트결정은 비화학양론적(non-stoichiometric) 결정을 잘 형성하는 특성이 있어 이 결정중의 Ca^{2+}이온은 다른 2가 금속이온으로 쉽게 치환될 수 있고 OH^-이온은 Cl^-, F^-등의 이온으로 치환이 쉽게 일어난다. 그러므로 수산화아파타이트를 중금속이온이 포함된 공장폐수와 반응시킬 경우 폐수 중에 들어있는 Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}등 몸에 해로운 중금속이온이 수산화아파타이트의 Ca^{2+}이온과 치환될 수 있다. 그러나 이 방법의 경우 Ca^{2+}와 다른 중금속 이온이 치환하는데 시간이 많이 소요되고 또 그 치환량에도 한계가 있다.

<20> 이에 본 발명자들은 폐수에서 납 이온을 경제적이면서 효율적으로 제거하기 위해 연구하던 중, 특수 조성의 유

리를 납이 포함된 산 용액과 반응시키면 유리 표면에 납 이온을 포함하는 인산염 결정이 생성되면서 납 이온을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<21> 본 발명의 목적은 납 이온과 효과적으로 반응하여 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정을 형성하는 인산염계 유리 조성물을 제공하는 데 있다.

<22> 본 발명의 다른 목적은 상기 인산염계 유리 조성물을 이용한 폐수 중 납 이온의 제거방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

<23> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 SiO_2 38~50 mol%, P_2O_5 1~6 mol%, 및 Na_2O 10~25 mol%를 포함하는, 납 이온과 효과적으로 반응하여 납 이온을 포함하는 인산염 결정을 형성하는 인산염계 유리 조성물을 제공한다.

<24> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<25> 본 발명에 따른 상기 인산염계 유리 조성물은 SiO_2 38~50 mol%, P_2O_5 1~6 mol% 및 Na_2O 10~25 mol%를 포함하는 것이 바람직하며, CaO 0.1~30 mol%, K_2O 0.1~15 mol%, B_2O_3 0.1~13 mol%, MgO 0.1~2 mol% 및 Al_2O_3 0.1~1 mol%로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

<26> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 SiO_2는 유리의 주성분으로 폐수 중 납 이온을 포함하는 인산염 결정이 석출되는 장소로서의 역할을 한다. 이때 상기 유리 조성물 내의 SiO_2의 함량은 38~50 mol% 인 것이 바람직하며, 만일, 상기 유리 조성물 내의 SiO_2의 함량이 38 mol% 미만이면 유리가 상분리되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘들고, 50 mol%를 초과하면 물과 유리의 반응성이 저하되어 납 이온 제거 효율이 감소하는 문제가 있다.

<27> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, P_2O_5는 상기 유리 조성물의 주요 성분 중 하나로서, 납 이온을 포함하는 산성 폐수와 반응할 때 용출되었다가 폐수 중의 납 이온을 포획하여 납 이온과 함께 인산염 결정으로 석출하는 역할을 한다. 이때, 상기 유리 조성물 내의 P_2O_5의 함량은 1~6 mol% 인 것이 바람직하며, 만일, 상기 유리 조성물 내의 P_2O_5의 함량이 1 mol% 미만이면 유리로부터 인산염 결정의 주성분 중 하나인 인 이온이 너무 적게 공급되어 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정을 석출시켜 제거하기 어려운 문제가 있고, 6 mol%를 초과하면 유리가 상분리되거나 결정화되어 균질한 유리를 얻을 수 없는 문제가 있다.

<28> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, Na_2O 또는 CaO는 유리의 구조를 약화시켜 유리의 화학적 반응성을 높여주고 유리로부터 인 이온이 빠져나갈 수 있는 통로를 만들어 준다. 이들은 납 이온을 포함하는 산성 폐수와 반응할 때 용출되는데, Na^+, Ca^{2+} 이온들은 비가교산소와의 결합력이 약하기 때문에 용출이 빠르게 일어나게 되어 유리 표면에는 자연히 SiO_2를 주성분으로 하는 고농도 실리카층이 형성되고, 용액중에 있던 P^{5+}이온들이 납 이온을 포획하여 납 이온과 함께 납-인산염 [$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] 결정으로 석출된다. 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 유리 조성물 내의 Na_2O의 함량은 10~25 mol% 인 것이 바람직하며, 만일, 상기 유리 조성물 내의 Na_2O의 함량이 10 mol% 미만이면 유리의 구조가 너무 단단하여 화학적 반응성이 적은 문제가 있고, 25 mol%를 초과하면 유리 구조가 너무 약화되어 유리가 물에 녹을 수 있는 문제가 있다. 또한, 상기 유리 조성물 내의 CaO 함량은 30 mol% 이하인 것이 바람직하며, 30 mol%를 초과하면 유리의 화학적 내구성이 높아져 P 이온용출이 힘들어진다.

<29> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, K_2O, B_2O_3, MgO 및 Al_2O_3는 부가적으로 첨가할 수 있으며, 유리 조성물 내에서 안정한 유리를 얻을 수 있는 역할을 한다.

<30> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 유리 조성물 내의 K_2O, B_2O_3, MgO 및 Al_2O_3의 함량은 각각 K_2O 0.1~15 mol%, B_2O_3 0.1~13 mol%, MgO 0.1~2 mol% 및 Al_2O_3 0.1~1 mol% 인 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나는 경우, 유리가 상분리되거나 결정화될 수 있다. MgO 또는 Al_2O_3를 다량 첨가하면 화학적 반응성을 저하시

킨다.

<31> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물은

<32> 조성물 성분을 혼합하여 1차 용융한 후 급랭하여 유리를 제조하는 단계(단계 1); 및

<33> 상기 단계 1에서 제조된 유리를 분쇄하고 2차 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 방법으로 제조할 수 있다.

<34> 삭제

<35> 먼저, 단계 1은 조성물 성분을 혼합하여 1차 용융한 후 급랭하여 유리를 제조하는 단계이다.

<36> 구체적으로 상기 단계에서는 조성물 성분을 칭량하여 20~50분간 혼합하고, 백금 도가니에 넣어 1차 용융시킨다. 이때, 1차 용융은 1400~1500 ℃에서 2~5시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나는 경우, 저온에서는 균질한 유리를 얻기 힘들고, 점도가 너무 높아져 성형하기 어려운 문제가 있다. 반면, 고온에서는 일부 이온들이 증발하여 조성이 변하게 된다.

<37> 용융 후, 유리 조성물을 스테인레스강판 등의 금속판에 부음으로써 급랭시켜 유리를 제조할 수 있다. 그러나 이때의 유리는 균질하지 못하므로 유리의 균질화 공정이 필요하다.

<38> 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 유리를 분쇄하고 2차 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계이다.

<39> 균질한 유리를 얻기 위하여, 상기 단계 1에서 제조된 유리는 볼 밀 등을 이용하여 분쇄한 후 1400~1500 ℃에서 30분~3시간 동안 2차 용융시킨다. 용융 후, 유리 조성물을 몰드에 부어 원하는 모양으로 성형하여 제조할 수 있다.

상기 단계 2에서 제조된 유리의 잔류 응력을 제거하기 위하여 서냉하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

<40> 다음으로, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 유리의 잔류 응력을 제거하기 위하여 서랭하는 단계이다.

<41> 이때, 서랭은 500~600 ℃에서 30분~3시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 상기 서랭을 통하여 유리의 잔류 응력을 제거하여 본 발명에 따른 인산염계 유리를 제조할 수 있다.

<42> 상기 제조된 인산염계 유리는 납 이온을 포함하는 폐수와 반응하여 납 이온을 포함하는 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정을 석출함으로써 폐수 중에 납 이온을 제거할 수 있다.

<43> 또한, 본 발명은

<44> 납 이온을 포함하는 폐수의 pH를 조절하는 단계(단계 A); 및

<45> 단계 A에서 pH가 조절된 폐수에 인산염계 유리를 넣고 반응시켜 납 이온을 포함하는 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정을 석출시키는 단계(단계 B)를 포함하는 인산염계 유리를 이용한 폐수 내의 납 이온 제거 방법을 제공한다.

<46> 본 발명에 따른 인산염계 유리를 이용한 폐수 내의 납 이온 제거 방법에 있어서, 상기 폐수는 특별한 제한 없이 그 대상이 될 수 있으나, 바람직하게는 광산 폐수, 공장 폐수 등이 될 수 있다.

<47> 본 발명에 따른 인산염계 유리를 이용한 폐수 내의 납 이온 제거 방법에 있어서, 상기 폐수의 pH는 2~4로 조절하는 것이 바람직한 바, 상기 pH 영역 이외에서는 인산염계 유리와의 반응시 납 이온을 포함하는 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정의 생성이 어렵기 때문이다(**도 2** 참조).

<48> 상기 방법을 이용한 납 이온 제거 실험에서 Pb^{2+}이온의 농도는 반응전 160 ppm에서 20시간 후 0 ppm으로 감소함을 알 수 있다(**도 6** 참조).

<49> 이와 같이, 본 발명에 따른 인산염계 유리는 제조가 간단하고 납 이온을 포함하는 폐수와 반응하여 납 이온을 포함하는 인산염 결정을 빠르게 석출함으로써 폐수 내에서 납 이온을 빠르고 높은 효율로 제거할 수 있기 때문에 납 이온을 포함하는 폐수처리에 효과적으로 사용될 수 있다.

<50> 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐이므로, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<51> **<실시예 1> 인산염계 유리 제조 1**

<52> SiO_2 44.9 mol%, P_2O_5 5.2 mol%, Na_2O 23.7 mol% 및 CaO 26.2 mol%를 유리 50 g을 기준으로 칭량하여 30분간 혼합하고, 40 cc Pt-Rh 도가니에 혼합물을 넣어 1430 ℃에서 3시간 동안 1차 용융한 후, 스테인레스 강판에 부어 유리를 얻었다. 균질한 유리를 얻기 위하여 상기 1차 용융하여 얻은 유리를 분쇄한 후, 1430 ℃에서 1시간 동안 2차 용융한 후, 흑연몰드에 부어 유리를 얻었다. 얻어진 유리의 잔류응력을 제거하기 위하여 570 ℃에서 1시간 동안 서랭하였다. 상기 서랭된 유리를 10×10×2 mm^3의 크기로 절단하여 600번 사포로 표면을 연마하고 아세톤에 담구어 초음파 세척기에서 3분간 2회 세척하여 유리 표면의 이물질을 제거한 후 반응시편으로 준비하였다.

<53> **<실시예 2~6> 인산염계 유리 제조 2**

<54> 유리 조성물을 하기 표 1의 조성비를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 인산염계 유리를 제조하였다.

<55> **<비교예>**

<56> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물의 범위가 벗어나는 유리 조성물을 이용하였다. 구체적으로 인산염이 포함되지 않은 상업용 창유리(SiO_2 75 mol%, Na_2O 12.5 mol%, CaO 12.5%)를 사용하였다.

<57> 상기 창유리로 납 이온을 제거 실험을 수행한 결과, 인산염 결정이 전혀 석출되지 않았으며, 따라서 전혀 납 이온을 제거할 수 없었다.

표 1

<58>

구분	조성비(mol%)							
	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	CaO	K_2O	B_2O_3	MgO	Al_2O_3
실시예 1	44.9	5.2	23.7	26.2	-	-	-	-
실시예 2	43	7	12	16	12	10	-	-
실시예 3	43	2	12	16	12	15	-	-
실시예 4	50	4	12	7	12	15		-
실시예 5	40	5	17	20	15	-	2	1
실시예 6	43	6	25	-	11	13	1	1
비교예	75	-	12.5	12.5	-	-	-	-

<59> **<실험예 1> pH에 따른 납 이온 제거 실험**

<60> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물에 있어서, 납 이온을 포함하는 용액의 pH에 따른 납 이온 제거 정도를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

<61> 반응 용액에 있어서, 납 이온(Pb^{2+})의 공급원으로 $Pb(NO_3)_2$를 사용하여 160 ppm이 되도록 증류수에 녹인 후 납 이온의 농도를 묽히기 위하여 증류수와 염산을 동시에 첨가하며 용액의 pH를 1, 2, 2.5, 3 및 4로 조절하였다.

<62> 시편의 표면적에 대한 용액의 부피 비(SA/V)가 0.1 cm^{-1}이 되도록 반응 용액을 50 cc 폴리에틸렌 용기에 채운 후, 실시예 1에 따라 제조된 시편을 테프론 실에 매달아 37 ℃로 유지된 항온조 내에서 반응시켰다. 20시간 반응시킨 후 시편을 꺼내어 증류수와 아세톤에 순차적으로 세척하고 각종 분석을 실시하였다.

<63> **(1) 박막 X-선 회절 분석**

<64> 본 발명에 따른 인산염계 유리와 납 이온을 포함하는 용액의 반응 후 상기 인산염계 유리 표면에 생성된 결정상을 조사하기 위하여 박막 X-선 회절 분석을 실시하였다.

<65> 삭제

<66> 삭제

<67> 삭제

<68> 삭제

<69> 삭제

<70> 측정 결과를 **도 1**에 나타내었다.

<71> **도 1**에 나타낸 바와 같이, pH 1의 용액과 반응한 유리의 표면에는 결정이 생성되지 않았고 회절패턴에 나타나는 범프(bump)의 최고강도점은 2Θ=23° 부근에 위치하였으며, 이는 실리카 유리의 X선 회절분석 결과 얻어지는 패턴과 같다.

<72> 이는 유리가 산성용액과 반응하면 유리로부터 이온의 용출이 시작되는데 본 실험의 유리조성에서는 Na^{+}, Ca^{2+}이온의 용출속도가 Si^{4+}이온의 용출속도보다 상대적으로 빠르기 때문에 유리표면에는 SiO_2를 주성분으로 하는 고농도 실리카층이 형성되며, 이렇게 형성된 실리카층이 박막 X선 회절분석에 검출되어 반응후의 X선 회절패턴이 실리카 유리의 X선 회절패턴과 일치하는 것으로 사료된다.

<73> pH 2의 용액과 반응한 유리의 표면에는 용액 중 존재하는 OH^{-}이온과 HCl에서 공급된 Cl^{-}이온을 함유한 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$결정이 생성되었으며 유리에서 용출된 Ca^{2+}이온과 P^{5+}이온을 함유한 $Ca(PO_3)_2$결정도 함께 생성되었다. 또한, pH 2.5, 3 및 4의 용액과 반응한 유리의 표면에는 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정만이 생성되었다.

<74> pH 1에서 결정형성에 필요한 모든 이온이 용액 중 존재하여도 결정생성이 이루어지지 않은 이유는 pH 1의 용액에서는 납을 포함한 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$결정의 용해도가 높기 때문이라 생각된다.

<75> 유리표면에 생성된 결정에 의한 박막 X선 회절패턴의 강도를 비교해보면 pH 2의 용액과 반응한 경우 가장 강한 X선 회절패턴을 나타내었다. 이것은 pH 2에서 생성된 결정이 가장 많다는 것을 의미한다.

<76> 따라서, 본 발명에 따른 인산염계 유리는 pH 2 이상에서 납 이온을 포함하는 용액의 반응하여 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정이 생성되어 용액 내의 납 이온을 제거하는 것을 알 수 있다.

<77> **(2) 주사전자현미경 관찰**

<78> 본 발명에 따른 인산염계 유리와 납 이온을 포함하는 용액의 반응 후 상기 인산염계 유리 표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경으로 시편의 표면을 관찰하였다. 시편의 표면은 금으로 5분간 코팅하였으며, 히타치(Hitachi)사의 X-650 주사전자 현미경을 사용하여 25 kV의 가속 전압으로 관찰하였다.

<79> 관찰 결과를 **도 2**에 나타내었다.

<80> **도 2**에 나타낸 바와 같이, pH 1의 용액과 반응한 유리표면에는 유리에서의 이온용출에 의하여 생성된 실리카층이 건조될 때 발생한 균열을 관찰할 수 있다. pH 2 이상에서는 납 이온을 포함한 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정을 발견할 수 있으며, 이때 결정의 모양은 침상이었으며, 결정의 분포밀도가 pH 2의 용액과 반응한 경우 가장 높다는 것을 확인할 수 있다. 또한, pH 4의 용액과 반응한 유리의 표면에서는 결정이 거의 보이지 않으며, 반응시편 준비과정 중 유리표면 연마시 발생한 자국을 볼 수 있다.

<81> 따라서, 본 발명에 따른 인산염계 유리는 pH 2~4에서 납 이온을 포함하는 용액의 반응하여 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결

정이 생성되어 용액 내의 납 이온을 제거하는 것을 알 수 있다.

<82> **(3) 이온 용출량 측정**

<83> 본 발명에 따른 인산염계 유리 시편을 납 이온을 포함하는 용액과 반응시킨 후, 상기 인산염계 유리 시편에서 반응 용액으로 용출되어 나온 Ca^{2+}, Na^{+}의 용출량과 용액에 남아있는 Pb^{2+}의 농도를 원자 흡수 분광분석기(Thermo Jarrell Ash, AA-Scan 1)로 측정하였다. 이온농도 측정을 위한 표준 용액은 1000 ppm의 원자 흡광분석용 표준 원액을 증류수에 희석시켜서 제조하였다.

<84> 측정 결과를 **도 3** 및 표 2에 나타내었다.

표 2

<85>

pH	납 이온 농도(ppm)
1	160
2	0
2.5	4
3	108
4	135

<86> **도 3** 및 표 2에 나타낸 바와 같이, pH 1의 용액의 경우 Pb^{2+}이온을 포함한 결정생성이 일어나지 않았으므로 용액 중 납 이온농도의 감소가 일어나지 않았다. 그러나 pH 2의 용액과 반응한 경우에는 많은 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정 생성에 의해 남아있는 납 이온의 농도는 0 ppm으로 나타났다. 다른 pH의 용액에서는 생성된 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정의 양 즉, X선 회절패턴의 강도와 비례하여 용액 중 납 이온의 감소가 일어남을 확인하였다.

<87> **<실험예 2> 반응시간에 따른 납 이온 제거 실험**

<88> 본 발명에 따른 인산염계 유리 조성물과 납 이온을 포함하는 용액의 반응시간에 따른 납 이온 제거 정도를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

<89> 실험예 1에서 납 이온 제거가 가장 빠르게 일어난 pH 2 용액을 택하여 본 발명에 따른 인산염계 유리와 30초에서 40시간까지 반응시간을 변화시킨 후 반응용액과 시편에 대한 여러가지 분석을 수행하였다.

<90> **(1) 박막 X-선 회절 분석**

<91> 실험예 1과 같은 방법으로 박막 X-선 회절 분석을 한 후, 그 결과를 **도 4**에 나타내었다.

<92> **도 4**에 나타낸 바와 같이, 반응시간이 증가할수록 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$와 $Ca(PO_3)_2$ 결정에 의한 회절패턴의 강도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 반응시간이 길어질수록 유리표면에 많은 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$와 $Ca(PO_3)_2$ 결정이 생성된 것을 나타낸다. 또한, 반응시간이 짧았던 유리시편에서 얻은 X선 회절패턴에서 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정생성을 확인할 수 없으므로 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 결정 생성 후 결정 내의 Ca^{2+}이온과 용액 내의 납 이온의 교환이 아닌 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$결정의 빠른 생성으로 용액 중 납 이온이 제거되는 것을 알 수 있다.

<93> **(2) 주사전자현미경 관찰**

<94> 실험예 1과 같은 방법으로 주사전자현미경으로 유리 표면을 관찰한 후, 그 결과를 **도 5**에 나타내었다.

<95> **도 5**에 나타낸 바와 같이, 반응시간이 증가할수록 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정의 크기는 커지고 분포밀도도 증가함을 확인할 수 있다.

<96> **(3) 이온 용출량 측정**

<97> 실험예 1과 같은 방법으로 본 발명에 따른 인산염계 유리 시편을 납 이온을 포함하는 용액과 반응시킨 후, 상기 인산염계 유리 시편에서 반응 용액으로 용출되어 나온 Ca^{2+}, Na^{+}의 용출량과 용액에 남아있는 납 이온(Pb^{2+})의 농

도를 원자 흡수 분광분석기(Thermo Jarrell Ash, AA-Scan 1)로 측정하였다. 또한, 인 이온(P^{5+})의 용출량은 자외선-가시광선 분광분석기(Shimadzu, UV-260)로 측정하였다. 이온농도 측정을 위한 표준 용액은 1000 ppm의 원자 흡광분석용 표준원액을 증류수에 희석시켜서 제조하였으며 인 이온의 용출량 측정은 Murph와 Riley의 방법 [Timorthy R. Parsons, Yoshiaki Maita and Carol M. Lalli, A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis, pp.22~25, Pergamon press 1980.]으로 표준용액을 만들어 측정하였다.

<98> 측정 결과를 **도 6** 및 표 3, **도 7** 및 표 4에 나타내었다.

표 3

<99>

시간 (분)	납 이온 농도(ppm)
5	157
10	154
20	150
40	100
60	71
120	29
300	8
600	1
1200	0

표 4

<100>

시간 (분)	인 이온 농도(ppm)
5	2.5
10	3
20	5.1
40	5.3
60	6.7
120	8.8
300	9.2
600	10
1200	9.4

<101> **도 6**에 나타낸 바와 같이, 납 이온의 농도는 반응전 160 ppm에서 300분 후 8 ppm까지 감소하였고, 그 이후의 반응에서는 약간씩의 감소를 나타냈다. 이와 비교하여 **도 7**에 나타낸 인 이온의 농도변화를 보면 반응시간 300분까지는 인 이온용출량이 거의 10 ppm 정도로 급격한 농도증가를 나타냈으나 그 이후에는 거의 일정하게 유지되었다.

<102> 본 실험에서 납 이온의 농도변화와 인 이온의 농도변화를 비교해 보면, 반응초기 납 이온의 농도가 급격한 감소를 보이는 것은 $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$ 결정 생성이 빠르게 진행된다는 것을 나타낸다. 즉, $Pb_{10}(PO_4)_6(Cl,OH)$결정 생성에 의해 많은 양의 인 이온이 결정형성에 참여함을 뜻한다. 그러나 인 이온의 소모가 많이 일어나는데도 불구하고 인 이온의 농도증가가 급격한 것은 유리에서 용출된 인 이온이 결정형성에 참여하여도 유리로부터 인 이온의 용출량이 더 많아서 농도의 증가경향은 계속되고 결정형성에 의해 인 이온의 용출통로가 막히면서 반응시간 300분 이후 인 이온의 농도는 거의 일정하게 유지되는 것으로 사료된다.

<103> 따라서, 반응시간이 증가할수록 결정이 증가하면서 납 이온의 농도는 감소하므로 본 발명에 따른 인산염계 유리를 사용하여 용액 내 납 이온을 효과적으로 제거할 수 있다.

발명의 효과

<104> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 인산염계 유리는 제조가 간단하고 납 이온을 포함하는 폐수와 반응하여 납 이온을 포함하는 인산염 결정을 빠르게 석출함으로써 폐수 내에서 납 이온을 빠르고 높은 효율로 제거

할 수 있기 때문에 납 이온을 포함하는 폐수처리에 효과적으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> **도 1**은 본 발명의 일실시예에 따른 pH에 대한 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응 후의 인산염계 유리 표면의 박막 X-선 회절 분석 사진이다.

<2> **도 2**는 본 발명의 일실시예에 따른 pH에 대한 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응 후의 인산염계 유리 표면의 주사전자현미경 사진이다.

<3> **도 3**은 본 발명의 일실시예에 따른 pH에 대한 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응 후의 용액 내 남은 납 이온의 농도 그래프이다.

<4> **도 4**는 본 발명의 일실시예에 따른 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응 시간에 대한 인산염계 유리 표면의 박막 X-선 회절 분석 사진이다.

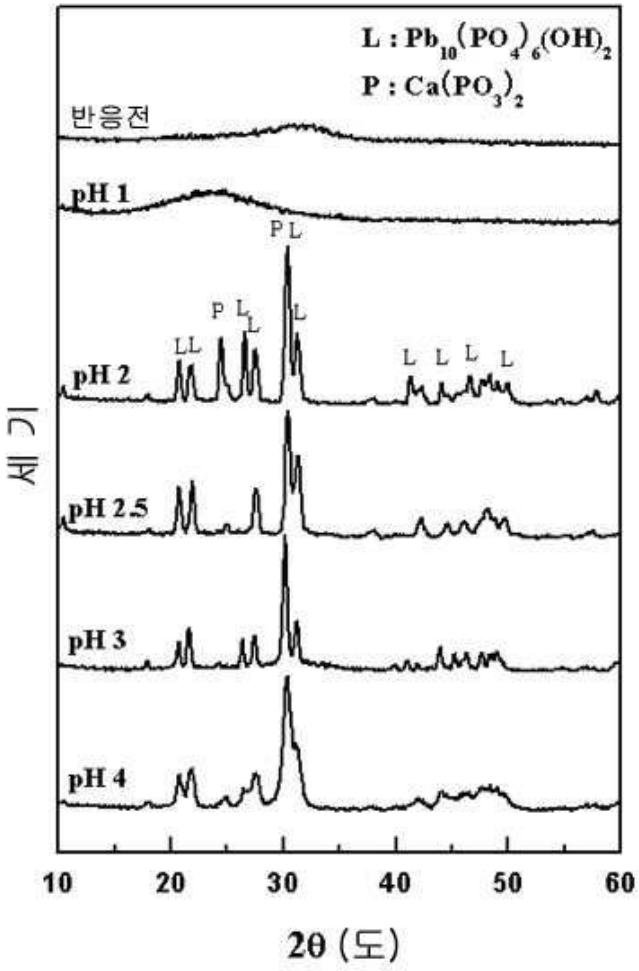
<5> **도 5**는 본 발명의 일실시예에 따른 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응 시간에 대한 인산염계 유리 표면의 주사전자현미경 사진이다.

<6> **도 6**은 본 발명의 일실시예에 따른 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응시간에 대한 반응 후의 용액 내 남은 납 이온의 농도 그래프이다.

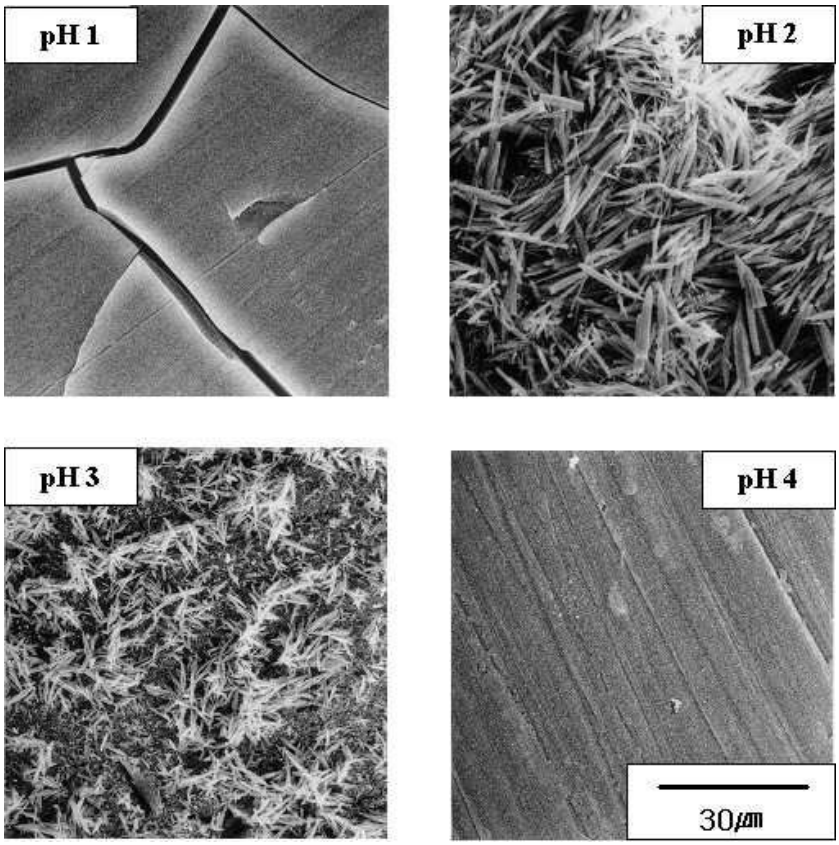
<7> **도 7**은 인산염계 유리와 납 이온이 포함된 용액의 반응시간에 대한 반응 후의 용액 내 남은 인 이온의 농도 그래프이다.

도면

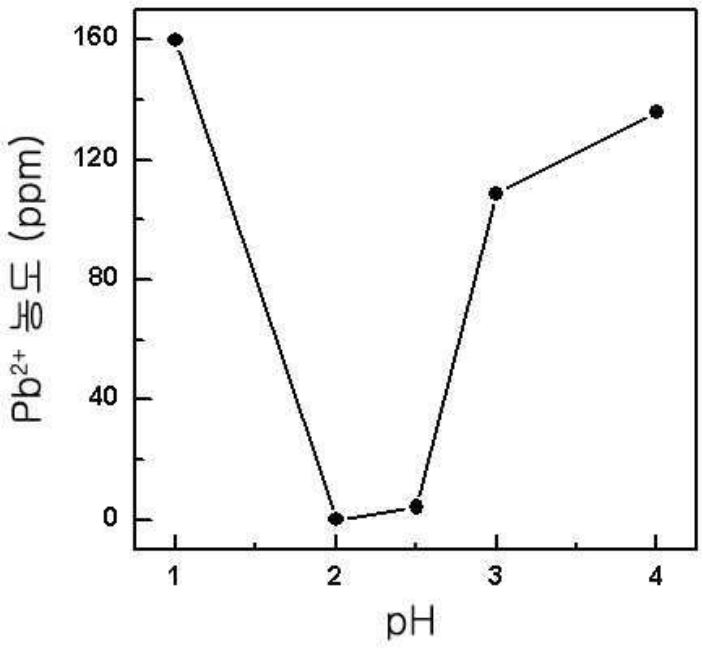
도면1


L : Pb10(PO4)6(OH)2
P : Ca(PO3)2
반응전
pH 1
pH 2
pH 2.5
pH 3
pH 4
세 기
10
20
30
40
50
60
2θ (도)

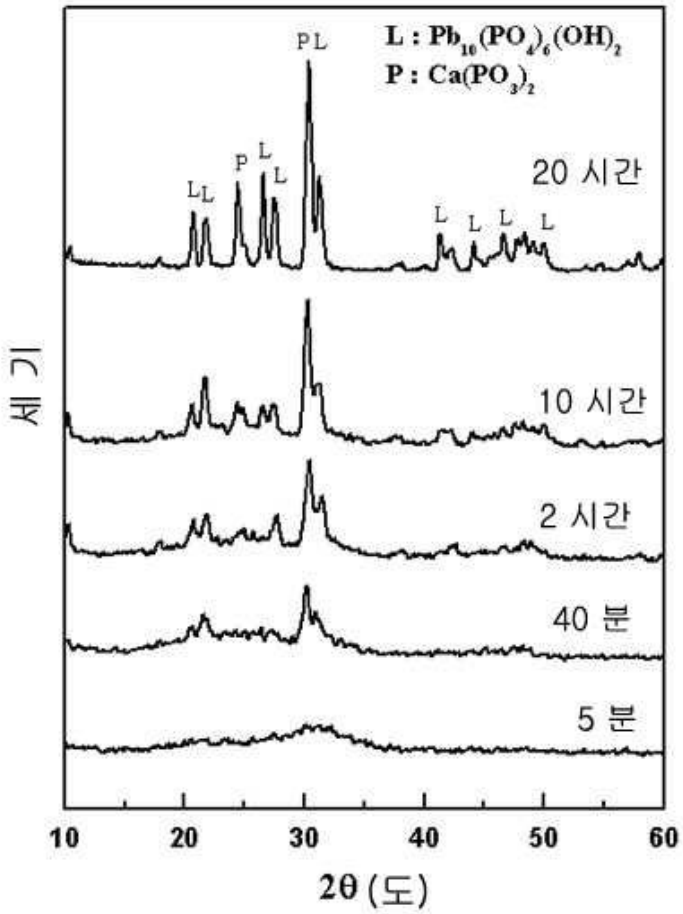
도면2



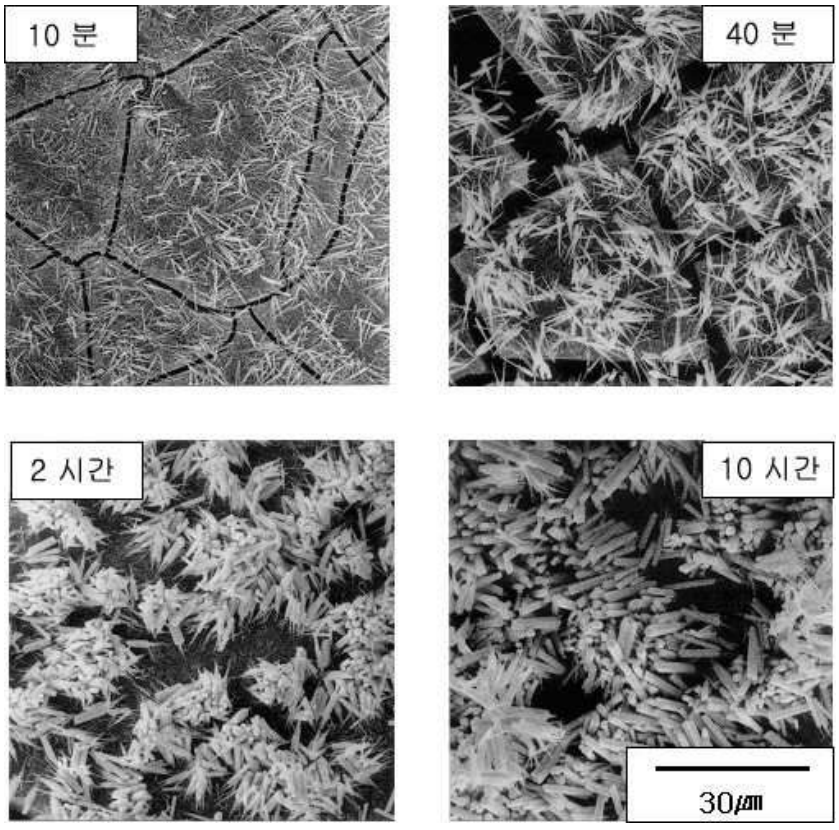
도면3



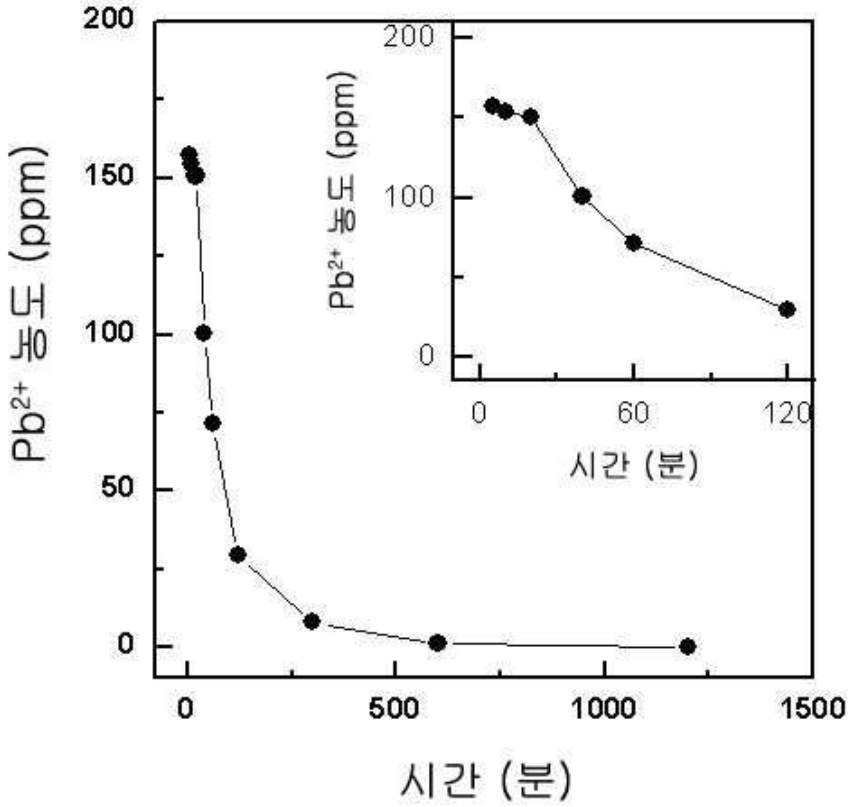
도면4


L : Pb10(PO4)6(OH)2
P : Ca(PO3)2
20 시간
10 시간
2 시간
40 분
5 분
세 기
10
20
30
40
50
60
2θ (도)

도면5



도면6


200
150
100
50
0
Pb2+ 농도 (ppm)
0
500
1000
1500
시간 (분)
200
100
0
Pb2+ 농도 (ppm)
0
60
120
시간 (분)

도면7

