



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년10월14일  
 (11) 등록번호 10-1073682  
 (24) 등록일자 2011년10월07일

(51) Int. Cl.  
 B01J 20/18 (2006.01) B01J 20/06 (2006.01)  
 B01D 53/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0062744  
 (22) 출원일자 2009년07월09일  
 심사청구일자 2009년07월09일  
 (65) 공개번호 10-2010-0014120  
 (43) 공개일자 2010년02월10일  
 (30) 우선권주장 1020080075362 2008년07월31일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100889037 B1  
 JP2007238361 A  
 JP2008230965 A  
 JP2008264702 A  
 전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자  
 한국지질자원연구원  
 대전 유성구 가정동 30번지  
 (72) 발명자  
 배인국  
 대전 서구 삼천동 가람아파트 7-501  
 장영남  
 대전 유성구 도룡동 현대아파트 102-801  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 최병길

심사관 : 이영완

**(54) Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법에 관한 것으로, 이는 도시쓰레기의 용융슬래그를 통해 제조되는 Fe-제올라이트를 사용하여 가스흡착제를 제조함으로써 지정폐기물인 용융슬래그를 재활용함에 따라 그 폐기물의 부가가치를 향상시키기 위한 것이다. 이를 위해 본 발명은, 분말화된 Fe-제올라이트와 성형보조제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와; 상기 혼합물에 성형제를 가하여 과립으로 성형하는 과립성형단계와; 상기 과립성형을 통해 획득된 과립형상의 Fe-제올라이트를 건조 및 소성하는 단계를 포함하여, 폐기물인 용융슬래그를 통해 취해지는 Fe-제올라이트를 암모니아 가스흡착제로 활용할 수 있다.

**대표도** - 도1b



(72) 발명자

**채수천**

서울특별시 강남구 대치동 은마아파트 12동 1401호

**이성기**

대전 유성구 신성동 145-13 단아B 빌라 501호

**류경원**

대전 유성구 어은동 한빛아파트 129-202

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

분말화된 Fe-제올라이트와 벤토나이트를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와;

상기 혼합물에 물유리와 PVA(polyvinylalcohol) 중 적어도 어느 하나를 가하여 과립으로 성형하는 과립 성형단계와;

상기 과립성형을 통해 획득된 과립형상의 Fe-제올라이트를 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 소성단계의 온도는 450℃ 내지 550℃인 것을 특징으로 하는 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 혼합은 버티컬 과립기를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법.

### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 분말화된 Fe-제올라이트는 용융슬래그로부터 얻은 제올라이트 Na-A를 Fe 화합물로 개질하여 얻어진 것을 특징으로 하는 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법.

### 청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제올라이트 Na-A 100중량부에 대하여 Fe 화합물의 Fe은 2.5 내지 3.5중량부인 것을 특징으로 하는 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 도시쓰레기의 용융 슬래그를 출발물질로 하는 Fe-제올라이트를 과립형상으로 성형하여 활성화함으로써 암모니아 유해가스를 흡착 및 제거할 수 있는 가스흡착제를 제조하기 위한 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 현대사회가 급격한 산업화에 따라 발전함으로 인해 도시쓰레기와 같은 다량의 오염물질이 생태계 전반에 걸쳐 생성되어 방출되고 있으나 이를 직접 처분 시, 야적장에서의 야적부지의 증가 및 중금속의 유출에 따라 예로써 하천, 산림, 대기 등과 같은 인간의 주변환경에 2차적 환경오염을 일으킬 수 있는 문제점을 내포하고 있다. 따라서 현재 일본을 비롯한 선진국 등에서는 이를 방지할 목적으로 소각공정은 물론 부피감소를 위하여 1300℃에서 소각재의 용융화 공정이 일반화되어 있다.

[0003] 이러한 용융공정을 통해 얻어진 용융슬래그는 다량의 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 함유하고 있기 때문에, 현재 환경 개선제로 각광을 받고 있는 제올라이트의 합성에 적합한 물질로 간주될 수 있다. 제올라이트는 일정한 크기의 공동을 갖는 특성을 가진 물질로 다양한 산업분야에서 촉매, 환경개선제, 세제용 빌더 등과 같은 용도로 사용되고 있으며, 동시에 제올라이트 내에 포함된 양이온을 금속 양이온으로 치환시킴으로써 촉매나 흡착 특성을 개선하려는 다양한 연구가 수행되고 있다.

[0004] 한편 산업화와 더불어 가정, 공장, 자동차 그리고 발전소 등에서 발생하는 대기 배출 오염원과 그 종류가 다양해지고 있어 점차 인체에 유해한 대기 오염물질에 대한 관심도가 높아지고 있는데, 특히 하수 분뇨 처리장의 주요 유해가스는 황화수소와 암모니아로 알려져 있다. 이러한 유해가스를 탈취하기 위한 방법으로 활성탄 및 제올라이트가 개발되어 사용되고 있으나, 그 흡착능의 한계로 인해 사용시간이 단축되는 문제점이 있으므로 이를 보상할 수 있는 다른 기상흡착제의 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0005] 본 발명은 상기한 종래 문제점을 해결하기 위한 것으로, 도시 쓰레기의 소각재를 용융처리하는 과정에서 생성되는 폐기물인 용융슬래그를 출발물질로 제조된 Fe-제올라이트를 사용하여 암모니아 유해가스를 흡착 및 제거할 수 있고, 지정폐기물인 용융슬래그를 대기환경개선제로서 재활용하여 폐기물의 안정적 처분은 물론 폐기물의 부가가치를 향상시킬 수 있는 가스흡착제를 제조하기 위한 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제 해결수단**

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 분말화된 Fe-제올라이트와 성형보조제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와; 상기 혼합물에 성형제를 가하여 과립으로 성형하는 과립성형단계와; 상기 과립성형을 통해 획득된 과립형상의 Fe-제올라이트를 건조 및 소성하는 단계를 포함한다.

[0007] 여기서 상기 소성단계의 온도는 450℃ 내지 550℃인 한편, 상기 혼합은 버티컬 과립기를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0008] 또한 상기 분말화된 Fe-제올라이트는 용융슬래그로부터 얻은 제올라이트 Na-A를 Fe 화합물로 개질하여 얻어지며, 상기 제올라이트 Na-A 100중량부에 대하여 Fe 화합물의 Fe은 2.5 내지 3.5중량부인 것을 특징으로 한다.

[0009]

**효과**

[0010] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법은 도시쓰레기의 용융 슬래그를 출발물질로 하여 유해가스를 흡착 및 제거할 수 있는 가스 흡착제를 제조함으로써 지정폐기물인 용융슬래그를 대기환경개선제로 재활용할 수 있는 한편, 폐기물의 안정적 처분과 환경친화적 방법으로 암모니아 유해가스의 흡착제 제조를 가능하게 한다.

[0011] 또한 본 발명은 도시쓰레기 또는 하수슬러지의 소각재 혹은 용융체로부터는 물론이고 주성분이 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 지정폐기물의 소각재 및 용융체에도 적용이 가능하므로 환경오염을 방지할 수 있고, 이를 재활용할 수 있는 효과가 있음과 아울러, 기존의 생산과정과는 달리 본 발명에서는 고체형태의 물질, 즉 도시쓰레기 또는 하수슬러

지의 용융체, 소각재 등으로부터 취해질 수 있는 물유리 및 PVA를 원료로 하는 방법으로써 생산원가가 저렴하고 생산효율을 증대할 수 있는 가스 흡착제의 제조를 가능하게 한다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0012] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0013] 도 1a는 Fe-제올라이트를 용융슬래그로부터 제조하는 방식을 도시한 순서도이고, 도 1b는 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법을 도시한 순서도이다.
- [0014] 도 1a에서와 Fe-제올라이트는 도시쓰레기의 용융슬래그를 80~110℃에서 24시간이상 건조시킨 다음에 불밀로 분쇄한 후, 200 메쉬 이하로 다시 분쇄하는 용융슬래그 분쇄단계(S11)와; 상기 용융슬래그 분쇄단계(S11)를 통해 분쇄된 용융슬래그를 규산나트륨 용액 및 알루미늄산나트륨 용액과 혼합한 다음으로 이 혼합물을 60~100℃에서 교반시키면서 8시간 가열함으로써 제올라이트 Na-A를 합성하는 수열합성단계(S12)와; 상기 수열합성단계(S12)를 통해 생성된 제올라이트 Na-A를 15~40℃에서 냉각시킨 후, pH 11~pH13이 되도록 세척한 다음에 건조시키는 수세 및 건조단계(S13)와; Fe 화합물, 예를 들어  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 물에 용해한 용액에 상기 건조된 제올라이트 Na-A를 넣고 15~40℃에서 개질하는 Fe개질단계(S14)와; 상기 Fe 개질단계(S14) 다음으로 생성된 Fe-제올라이트를 필터 프레스에 의해 세척한 후에 건조시키는 세척 및 건조단계(S15)와; 상기 세척 및 건조단계(S15)를 거친 Fe-제올라이트를 100 메쉬 이하로 분쇄하는 Fe-제올라이트 분쇄단계(S16)에 따라 제조된다.
- [0015] 도 1b에서와 같이 암모니아 가스흡착제 제조방법은 기본적으로 상기된 바에 따라 용융슬래그를 출발물질로 하여 분말화된 Fe-제올라이트와 성형보조제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계(S21)와, 상기 혼합물에 성형제를 가하여 과립으로 성형하는 과립성형단계(S22)와, 상기 과립성형을 통해 획득된 과립형상의 Fe-제올라이트를 건조(S23) 및 소성(S30)하는 단계를 포함하는데, 여기서 소성단계(S30)의 온도는 450℃ 내지 550℃이고, 성형보조제는 벤토나이트를 포함하며, 성형제는 물유리와 PVA(polyvinylalcohol) 중 적어도 어느 하나를 포함하게 된다. 또한 분말화된 Fe-제올라이트 100중량부에 대하여 벤토나이트는 5 내지 15 중량부 사용되고, 성형제로 사용되는 물유리는 분말화된 Fe-제올라이트 100중량부에 대하여 5 내지 15중량부가 사용되며, PVA는 분말화된 Fe-제올라이트 100중량부에 대하여 1.5 내지 4중량부 사용된다. 더욱이 분말화된 Fe-제올라이트와 성형보조제의 혼합은 버티컬 과립기를 이용하여 수행되고, 분말화된 Fe-제올라이트는 용융슬래그로부터 얻은 제올라이트 Na-A를 Fe 화합물로 개질하여 얻어지는데, 그 제올라이트 Na-A 100중량부에 대하여 Fe 화합물의 Fe은 2.5 내지 3.5중량부로 이루어진다. 또한 제올라이트 Na-A는 용융슬래그, 액상 규산소다 및 액상 알루미늄산나트륨을 반응시켜 얻어지게 된다. 상기와 같은 벤토나이트, 물유리 및 PVA의 사용량 중 하한값 아래로는 성형보조제 및 성형제로서의 효과를 기대하기 어렵고 상한값 위로는 성능향상은 없으면서 비용이 증가된다.
- [0016] 용융슬래그는 도시 쓰레기로부터 소각, 용융하는 과정에서 대량으로 발생하는 것으로 그 자체로는 기능을 갖지 못하기 때문에, 이를 200메쉬 이하의 미분으로 분쇄하여 액상 규산소다 및 액상 알루미늄산나트륨과 혼합함으로써 그 용융슬래그에 기능을 부여할 수 있다. 즉, 용융슬래그, 액상 규산소다 및 액상 알루미늄산나트륨의 혼합에 따라 생성되는 제올라이트는 흡착능력을 갖게 된다. 그러나 제올라이트 자체만으로는 암모니아 가스 흡착제로서 사용이 제한될 수 있으므로 이러한 단점을 보강하기 위해 제올라이트를 과립형상으로 변형하는 것이다. 여기서, 과립은 구형일 수 있다.
- [0017] 지금까지 설명한 바와 같이, 본 발명은 용융슬래그로부터 얻은 제올라이트를 Fe 금속이온으로 개질하는 간단한 방법을 통해 고순도 화공약품의 사용에 따른 원가 상승 요소를 줄임으로써 보다 경제적이고 우수한 암모니아 가스 흡착제 기능을 가진 Fe-제올라이트 개발을 가능하게 한다.

- [0018] 이하, 본 발명에 의한 실시예들과 비교예의 비교를 통해 본 발명의 우수성을 확인토록 한다.
- [0019] <실시예 1>
- [0020] 도 1a에서와 같이 Fe-제올라이트를 제조하기 위하여 용융슬래그, 액상규산소다 및 액상의 알루미늄산나트륨( $\text{NaAlO}_2$ )를 혼합 및 반응시켜 제올라이트 Na-A를 얻는다. 알루미늄산나트륨의  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비는 1.2:1였으며, 반응은 80℃ 수열용기 내에서 10시간동안 이루어졌다. 제조된 제올라이트 Na-A 2,500g를 물 25리터에  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 용해시킨 용액에 넣고 상온에서 24시간동안 교반하면서 개질 반응시켰다.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Fe함량이 제올라이트 Na-A 100중량부에 대하여 1 내지 4중량부가 되도록 사용하였다. 이후 개질 반응물을 필터프레스로 3회 수세하고 90℃에서 24시간동안 건조하여 Fe-제올라이트를 제조하였다.
- [0021] 도 2는 암모니아 유해가스 흡착장치를 도시한 도면이고, 도 3은 제조된 Fe-제올라이트의 XRD 패턴도이며, 도 4는 Fe-제올라이트의 BET 비표면적을 도시한 그래프도이다.
- [0022] 도 3에 따르면 1 내지 4 중량부의 Fe로 개질화된 제올라이트는 전형적인 제올라이트 Na-A의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 가스 흡착에 중요한 인자인 BET 비표면적 측정 결과인 도 4에 의하면 제올라이트 Na-A의 경우, 비표면적은 약  $20\text{m}^2/\text{g}$ 이었으나, Fe-제올라이트의 경우, Fe의 중량부에 따라 BET 비표면적이 증가하여 4 중량부에서 최대  $85\text{m}^2/\text{g}$ 을 보였다.
- [0023] <실시예 2 >
- [0024] 실시예 1로부터 제조된 Fe-제올라이트에 기능성을 부과하기 위해 건조된 Fe-제올라이트 혼합분말에 성형보조제로 벤토나이트를 첨가하였다. 그 Fe-제올라이트 혼합분말 100중량부에 대해 벤토나이트를 10중량부 첨가한 다음, 버티컬 과립기 내에서 약 10분간 혼합하였다. 버티컬 과립기에 Fe-제올라이트 혼합분말 100중량부에 대해 성형제로 10중량부의 물유리를 살포하여 과립으로 성형하였다. 성형된 과립을 100℃에서 건조하여 과립의 Fe-제올라이트 성형체를 제조하였다.
- [0025] <실시예 3 >
- [0026] 실시예 1로부터 제조된 Fe-제올라이트로부터 기능성을 부과하기 위해 건조된 Fe-제올라이트 혼합분말에 성형보조제로 벤토나이트를 첨가하였다. 그 Fe-제올라이트 혼합분말 100중량부에 대해 벤토나이트를 10중량부 첨가한 다음, 버티컬 과립기 내에서 약 10분간 혼합하였다. 버티컬 과립기에 Fe-제올라이트 혼합분말 100 중량부에 대해 성형제로 2.5중량부의 PVA를 살포하여 과립으로 성형하였다. 성형된 과립을 100℃ 범위에서 건조하여 과립의 Fe-제올라이트 성형체를 제조하였다.
- [0027] <실시예 4>
- [0028] 실시예 2 혹은 실시예 3에 따라 각각 10중량부 물유리 혹은 2.5중량부 PVA를 성형제로 사용하여 성형된 과립의 Fe-제올라이트의 강도 증진 및 활성화를 위해 각각의 과립 Fe-제올라이트를 서로 다른 온도에서 소성하여 그 물성을 비교하였다. 구체적으로는 100 내지 700℃ 사이에서 100℃ 간격으로 온도를 달리하여 5시간 동안 소성하였다. 가스흡착실험에 사용된 시료의 입도는 30 내지 80메쉬로 그 장치의 모식도는 도 2에 도시되어 있다. 암모니아에 대한 가스흡착특성평가는 물유리 또는 PVA에 의해 성형된 5g의 과립 Fe-제올라이트 시료를 채취하여 칼럼에 넣어 30℃로 유지된 건조기 내에서 수행하였다. 가스의 흡착용량은 배출가스를 Gastec사 검지관식 가스농도 측정기로 매 1분 간격으로 측정하여 과과점 (500ppm)에 도달한 시간을 측정하여 계산하였다. 과과점의 판정은 인입가스 농도의 10% 초과하기 시작할 때, 즉 유해가스 제거율 90%까지를 기준으로 하였다.

[0029] 흡착용량 측정식:

[0030] 
$$\text{흡착용량}(\%) = \frac{\text{과과점에서의 유해가스의 흡착량}(g)}{\text{흡착전 시료의 무게}(g)} \times 100$$

[0031] 
$$\text{과과점에서의 유해가스의 흡착량}(g) = \text{유해가스유량}(ml/min.) \times \frac{\text{유해가스의 분자량}}{22.414L} \times \text{과과시간}(min.) \times \frac{\text{유해가스의 농도}(\%)}{100}$$

[0032] 각각의 온도에서 소성된 과립의 제올라이트에 대하여 암모니아 가스흡착 특성 평가한 결과는 도 5와 같다. 소성 온도에 따른 흡착용량을 보면, 500℃에서 가장 우수한 흡착용량을 보였으며 물유리를 성형제로 사용한 경우가 PVA를 사용한 경우의 3.4 % 암모니아 유해가스 흡착용량 보다 약간 높은 3.7% 암모니아 유해가스 흡착용량을 나타냈다. 따라서 소성온도는 450℃ 내지 550℃가 적절함을 알 수 있다.

[0033] <실시예 5>

[0034] 실시예 2 혹은 실시예 3에서 본 발명에 따라 각각 10중량부 물유리 혹은 2.5중량부 PVA를 성형제로 사용한 과립의 Fe-제올라이트에 대하여 강도 증진 및 활성를 위하여 과립 Fe-제올라이트를 500℃로 약 5시간 동안 소성하였다. 각각 Fe 함량에 따라 소성된 과립의 제올라이트에 대하여 암모니아 가스흡착 특성 평가한 결과는 도 6에 도시되어 있다. 도 6에서와 같이 Fe함량 3중량부로 개질한 경우가 가장 우수한 암모니아 유해가스 흡착능 3.7%를 나타냈다. 따라서 Fe화합물의 사용량은 제올라이트 Na-A 100중량부에 대하여 Fe의 함량이 2.5 내지 3.5중량부가 적절함을 알 수 있다.

[0035] 표-1 다른 흡착제와의 암모니아 유해가스 흡착용량 비교

[0036]

시 료 명	NH <sub>3</sub> 흡착용량 (%)
야자각 활성탄	0.16
석탄계 활성탄	0.25
대나무 활성탄	0.44
제올라이트 4A	0.3-0.6
제올라이트 13X	0.23
Fe 제올라이트	3.7

[0037] <비교예>

[0038] 표 1에 다양한 흡착제에 의한 유해 가스 흡착 결과를 제시하였다. Fe 제올라이트가 다른 비교대상 시료들보다 적어도 수십 배 이상의 월등히 우수한 유해가스 흡착용량을 보임으로써 암모니아 가스에 대한 유망한 흡착제임을 알 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0039] 도 1a는 본 발명에 사용될 Fe-제올라이트를 용융슬래그로부터 제조하는 기존 방식을 도시한 순서도.

[0040] 도 1b는 본 발명에 따른 Fe-제올라이트를 사용한 암모니아 가스흡착제 제조방법을 도시한 순서도.

[0041] 도 2는 암모니아 유해가스 흡착장치를 도시한 도면.

[0042] 도 3은 Fe 함량에 따른 Fe-제올라이트의 XRD 패턴도.

[0043] 도 4는 Fe 함량에 따른 Fe-제올라이트의 BET 비표면적 변화를 도시한 그래프도.

[0044] 도 5는 소성온도에 따른 암모니아 유해가스 흡착용량(%)을 도시한 그래프도.

[0045] 도 6은 Fe 함량에 따른 암모니아 유해가스 흡착용량(%)을 도시한 그래프도.

도면

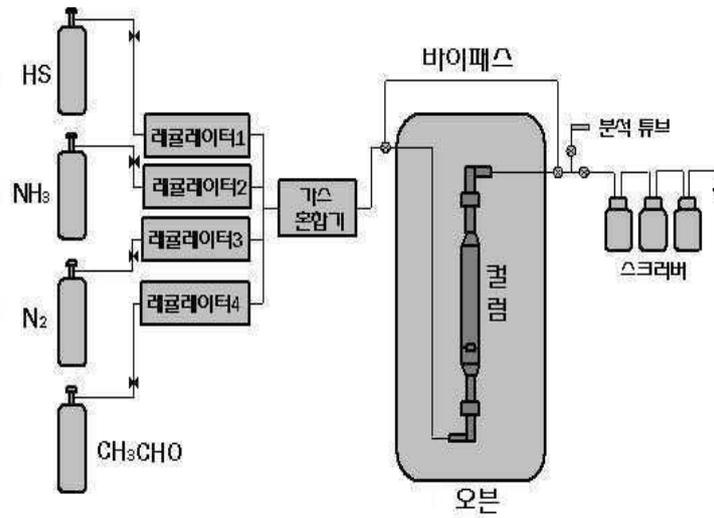
도면1a



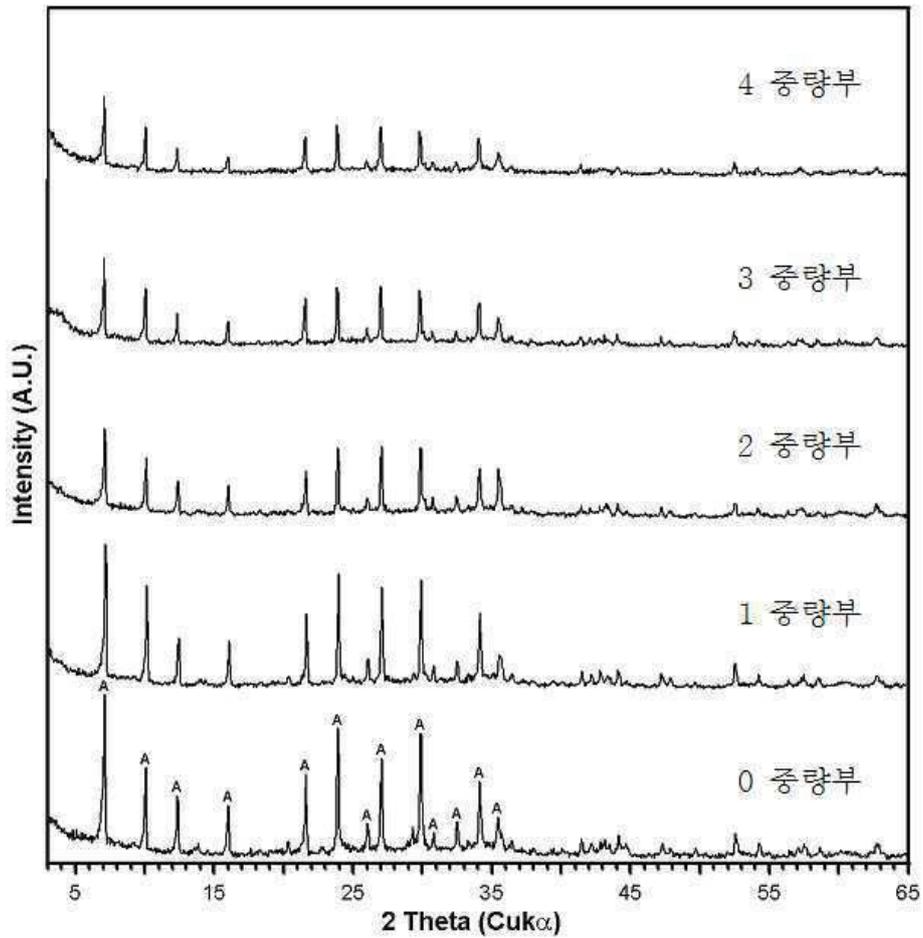
도면1b



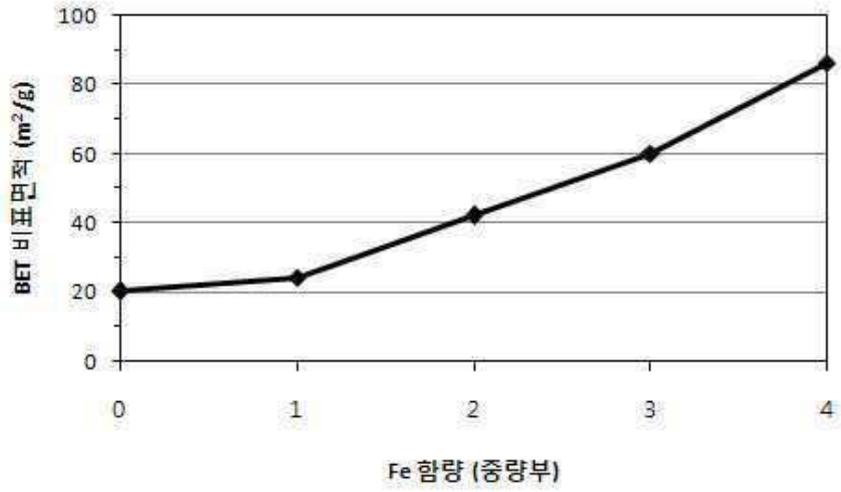
도면2



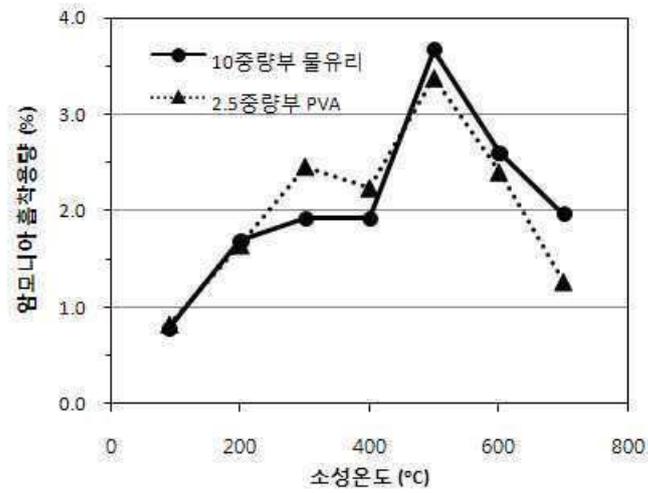
도면3



도면4



도면5



도면6

