



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

(45) 공고일자 2014년01월16일  
 (11) 등록번호 10-1349336  
 (24) 등록일자 2014년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 20/06 (2006.01) C01G 49/02 (2006.01)  
 C01F 7/02 (2006.01) B01J 2/08 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0132244  
 (22) 출원일자 2011년12월09일  
 심사청구일자 2011년12월09일  
 (65) 공개번호 10-2013-0065401  
 (43) 공개일자 2013년06월19일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120087678 A  
 JP10033905 A

(73) 특허권자  
 한국전기연구원  
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)  
 (72) 발명자  
 이유진  
 경상남도 함안군 칠원면 용산리 14-2  
 하동우  
 경상남도 창원시 성산구 가음로101번길 22-5 (남양동)  
 홍혜진  
 서울특별시 관악구 낙성대역8길 43-8 (봉천동)  
 (74) 대리인  
 특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 4 항

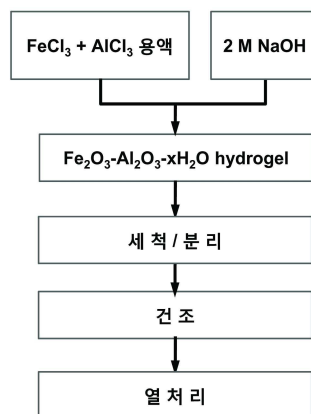
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 자기분리용 자성흡착제의 제조방법에 관한 것으로, 염화제이철(FeCl<sub>3</sub>) 용액과 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub>) 용액을 교반 하고 여기에 용매를 첨가하여 하이드로겔(hydrogel)을 형성시키는 제1단계와; 상기 제1단계에서 형성된 하이드로겔을 침강시켜 용액과 분리하고 세척시키는 제2단계와; 상기 제2단계를 거친 철-알루미늄 산화물을 건조시키는 제3단계와; 제3단계를 거친 철-알루미늄 산화물을 결정화시킴과 동시에 자력을 증가시키기 위해 600℃~800℃에서 열처리시키는 제4단계;를 포함하여 구성되는 자기분리용 자성흡착제의 제조방법을 기술적 요지로 한다. 이에 따라, 표면적이 큰 알루미늄과 자성이 있는 철을 혼합하여 철-알루미늄 산화물을 형성시키고, 이를 열처리하여 철-알루미늄 산화물의 자성을 향상시킴에 의해 오염물질에 대한 흡착능력이 증가함과 동시에 높은 자화력을 가짐에 의해 자기분리효율을 증가시키는 이점이 있다.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

염화제이철( $FeCl_3$ ) 용액과 염화알루미늄( $AlCl_3$ ) 용액을 교반하고 여기에 용매인 수산화나트륨( $NaOH$ )을 첨가하여 철-알루미늄 산화물로 이루어진 하이드로겔(hydrogel)을 형성시키는 제1단계와;

상기 제1단계에서 형성된 하이드로겔을 침강시켜 용액과 분리하고 세척시키는 제2단계와;

상기 제2단계를 거친 철-알루미늄 산화물을 건조시키는 제3단계와;

제3단계를 거친 철-알루미늄 산화물을 결정화시킴과 동시에 자력을 증가시키기 위해  $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 에서 열처리시키는 제4단계;를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 교반은 상온에서 이루어짐을 특징으로 하는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 제1단계는 염화제이철( $FeCl_3$ ) 용액과 염화알루미늄( $AlCl_3$ ) 용액의 혼합비는 몰비로 3:7 ~ 7:3이 됨을 특징으로 하는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 제4단계의 열처리는 질소가스 또는 아르곤/수소 혼합가스와 같은 환원 분위기에서 이루어짐을 특징으로 하는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 비표면적이 큰 알루미늄과 자성이 있는 철을 혼합하여 철-알루미늄 산화물을 형성시키고, 이를 열처리하여 철-알루미늄 산화물의 자성을 향상시킴에 의해 오염물질에 대한 흡착능력이 증가함과 동시에 높은 자화력을 가짐에 의해 자기분리효율을 증가시키는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 하수나 공장배수 등의 원수(原水) 중에 존재하는 오탁 물질을 제거하는 장치로서 자기 분리장치가 있다. 상기 자기 분리장치는 원수 중에 응집제와 자성분(磁性粉)을 첨가함으로써 오탁 물질을 자성을 지니는 자성플럭(磁性 flocks)으로 형성하여 이 자성플럭(F)을 자석을 배설한 자기디스크에 부착하여 분리 제거하는 것으로, 마그시드 법(magnetic seed method)으로 불리고 있다.

[0003] 일본특허청 공개특허 평10-244424호 공보에는 자기 분리장치를 조립한 고액 분리장치(固液分離裝置)가 개시되어 있다. 상기 종래기술에 나타난 바와 같이 자기 분리장치는 분리조(分離槽) 내에 자석을 부착한 복수매(複數枚)의 자기디스크를 회전축에 간격을 두고 배설(配設)한 것이며, 자성 플럭을 자기디스크에 부착하는 것으로 원수 중에서 제거 회수하는 내용이다.

[0004] 그런데 근래 들어 초전도와 저온 발생기술이 크게 진보하여 경제성과 조작성이 우수한 초전도 마그네트가 실용화되고 있는 실정이다.

[0005] 이러한 초전도 마그네트를 자기분리 장치에 응용하면 현탁 미립자를 대량으로 고속 처리할 수 있으며, 에너지가

절약되고 적은 면적에서 소형장치로 처리할 수 있는 장점이 있다. 또한 비교적 자화도가 낮은 약자성체의 입자도 분리 가능하다.

[0006] 초전도 자기분리 장치는 초전도 마그네트를 이용하여 공장이나 가정에서 발생하는 폐수를 정화시키기 위한 장치의 일종으로써, 폐수 중에 포함된 분리를 원하는 물질을 자화시킨 후, 초전도 마그네트 사이에 삽입된 자기 필터에 폐수를 통과시키면 폐수에 포함된 분리시키고자 하는 물질이 필터에 부착되어 분리되게 되는 것이다.

[0007] 이러한 초전도 마그네트를 이용한 자기분리장치는 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 10-2011-0058343호에 초전도 마그네트를 이용한 분말 자기분리 장치가 소개되어 있다. 상기 종래기술은 강한 자장을 발생시킬 수 있는 초전도 마그네트를 이용한 자기분리 분말처리 장치로 분말의 공급 및 이송 자기분리 처리 전과정이 연속적이면서 자동적으로 이루어져 공정의 단순화, 생산성의 향상을 기할 수 있는 초전도 마그네트를 이용한 분말 자기분리 장치이다.

[0008] 그러나 상기 종래기술들은 자기분리장치의 특성상 오염물질을 흡착할 수 있으며 외부 마그네트(초전도 마그네트 포함)와 반응하는 자성흡착제가 반드시 필요하며, 자성흡착제의 특성상 오염물질을 흡착할 수 있는 능력이 탁월하고, 자성이 강한 자성흡착제에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 상기한 종래기술들의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 표면적이 큰 알루미늄과 자성이 있는 철을 혼합하여 철-알루미늄 산화물을 형성시키고, 이를 열처리하여 철-알루미늄 산화물의 자성을 향상시킴에 의해 오염물질에 대한 흡착능력이 증가함과 동시에 높은 자화력을 가짐에 의해 자기분리효율을 증가시키는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 염화제이철( $FeCl_3$ ) 용액과 염화알루미늄( $AlCl_3$ ) 용액을 교반하고 여기에 용매를 첨가하여 하이드로겔(hydrogel)을 형성시키는 제1단계와; 상기 제1단계에서 형성된 하이드로겔을 침강시켜 용액과 분리하고 세척시키는 제2단계와; 상기 제2단계를 거친 철-알루미늄 산화물을 건조시키는 제3단계와; 제3단계를 거친 철-알루미늄 산화물을 결정화시킴과 동시에 자력을 증가시키기 위해  $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 에서 열처리시키는 제4단계;를 포함하여 구성되는 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법을 기술적 요지로 한다.

[0011] 상기 제1단계의 교반은 상온에서 이루어지는 것이 바람직하다.

[0012] 상기 제1단계는 염화제이철( $FeCl_3$ ) 용액과 염화알루미늄( $AlCl_3$ ) 용액의 혼합비는 몰비로 3:7 ~ 7:3이 되는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 제1단계의 용매는 수산화나트륨( $NaOH$ )인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 제4단계의 열처리는 질소가스 또는 아르곤/수소 혼합가스와 같은 환원분위기에서 이루어지는 것이 바람직하다.

[0015] 이에 따라, 표면적이 큰 알루미늄과 자성이 있는 철을 혼합하여 철-알루미늄 산화물을 형성시키고, 이를 열처리하여 철-알루미늄 산화물의 자성을 향상시킴에 의해 오염물질에 대한 흡착능력이 증가함과 동시에 높은 자화력을 가짐에 의해 자기분리효율을 증가시키는 이점이 있다.

### 발명의 효과

[0016] 상기의 구성에 의한 본 발명은, 표면적이 큰 알루미늄과 자성이 있는 철을 혼합하여 철-알루미늄 산화물을 형성시키고, 이를 열처리하여 철-알루미늄 산화물의 자성을 향상시킴에 의해 오염물질에 대한 흡착능력이 증가함과 동시에 높은 자화력을 가짐에 의해 자기분리효율을 증가시키는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법을 나타낸 공정도이고,

도 2는 500℃에서 열처리하여 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정 결과를 나타낸 도이고,

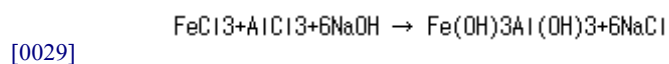
도 3은 열처리하지 않고 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정 결과를 나타낸 도이고,

도 4는 700℃에서 열처리하여 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정 결과를 나타낸 도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 자기분리용 철-알루미늄 산화물 자성흡착제의 제조방법을 나타낸 공정도이고, 도 2는 500℃에서 열처리하여 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정 결과를 나타낸 도이고, 도 3은 열처리하지 않고 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정 결과를 나타낸 도이고, 도 4는 700℃에서 열처리하여 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정 결과를 나타낸 도이다.
- [0020] 먼저 본 발명에 대해 설명하기 전에 본 발명의 자성흡착제로서 철-알루미늄 산화물을 택하게 된 이유에 대해 간략하게 설명한다.
- [0021] 통상 철산화물은 양전하를 띠고 있으며, 이온성 오염물질과 킬레이트 화합물을 형성할 수 있는 작용기를 가지고 있을 뿐 아니라 비교적 큰 표면적을 가진 물질이다. 이는 음이온성 물질과 복합체를 형성하거나 정전기적 상호인력에 의해 흡착이 가능하도록 한다. 따라서 철산화물을 이용하여 수 중에 있는 산소산이온(oxyanion)이나 이온성 오염물질을 쉽게 제거할 수 있는 이점이 있다.
- [0022] 알루미늄 산화물인 경우 자연에 흔히 존재하는 물질로서 독성물질에 대한 흡착 성능이나 반응 촉매로서의 성능을 가지지는 않는다. 알루미늄 산화물 중에서도 특히 무정형(amorphous)의 알루미늄 산화물은 표면적이 매우 크며 다공구조를 가진다. 따라서 알루미늄을 포함시킴으로써 산화물의 표면적을 증대시킬 수 있다.
- [0023] 이상에서 본 발명은 상기에서와 같이 철산화물과 알루미늄 산화물의 복합구조를 형성하여 철산화물의 자력을 이용하여 알루미늄 산화물의 비표면적을 이용하여 오염물질을 흡착하여 자기분리 방법을 이용하여 오염물질을 제거하고자 하는 것이다. 따라서 본 발명에서 요구되는 철 산화물의 특징은 자성이 강하여야 한다는 것이다. 이점에 착안하여 본 발명에 이르게 된 것이며 이하 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0024] 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 자기분리용 자성흡착제의 제조방법은 크게 제1단계와, 제2단계와, 제3단계와, 제4단계로 구성된다.
- [0025] 먼저 제1단계에 대해 상세히 설명한다.
- [0026] 상기 제1단계는 하이드로겔(hydrogel)을 형성하는 단계로, 0.5mol/L의 염화제이철(FeCl<sub>3</sub>)과 0.5 mol/L의 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub>) 용액을 준비한다.
- [0027] FeCl<sub>3</sub>와 AlCl<sub>3</sub> 용액을 상온에서 교반시키며, 2M 수산화나트륨(NaOH)을 펌프를 이용해 일정 유속으로 소량씩 가하여 갈색의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xH<sub>2</sub>O 하이드로겔(hydrogel)을 얻는다.
- [0028] 이때의 반응식은 아래의 화학식 1로 나타난다.

**화학식 1**



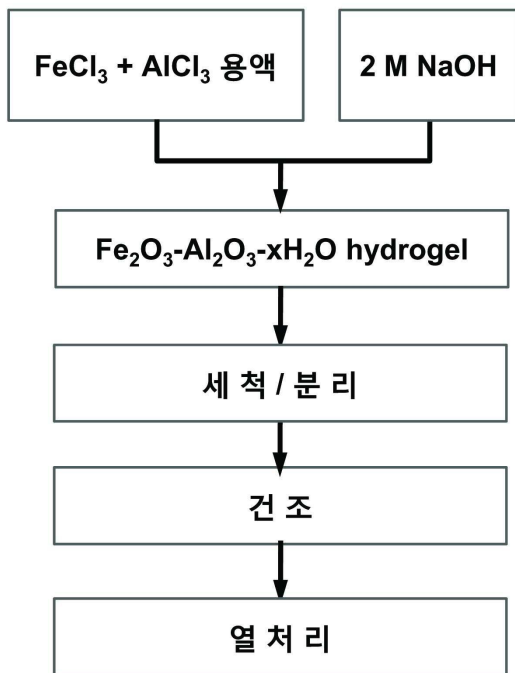
[0030] 여기서 상기 하이드로겔 생성은 용액의 pH가 5~6이 될 때까지 진행한다.

[0031] 다음은 제2단계가 진행되는바, 상기 제1단계에서 형성된 하이드로겔은 약 12시간 동안 침강시켜 상등액을 따라 버린다.

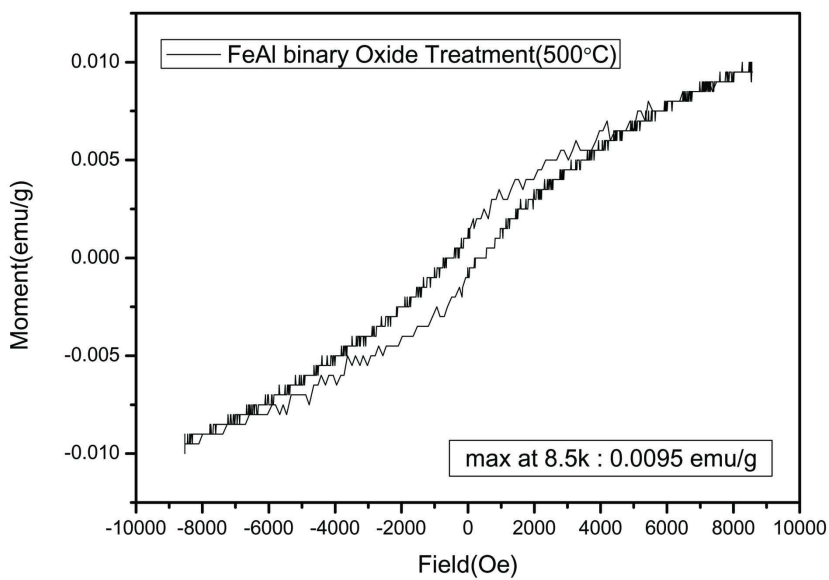
- [0032] 그리고 동량의 증류수를 넣어 약 30분간 교반시키면서 상기 수확식1에서 나타난 부산물인 염화나트륨(NaCl)을 세척시킨다.
- [0033] 그런 다음, 용액을 원심분리기를 이용하여 7,000rpm에서 15분 동안 원심분리하여 하여 하이드로겔을 분리한다. 다시 증류수를 부어서 세척, 원심분리의 과정을 2~3회 반복하여 적갈색의 생성물을 얻는다.
- [0034] 상기 제2단계후에는 3단계가 진행되는바, 상기 제2단계에서 수득된 생성물을 건조시키는 단계로, 수득된 철-알루미늄 산화물인 하이드로겔은 60~70℃ 오븐에서 24시간 건조 시킨다. 건조된 입자는 막자사발로 분쇄한 뒤 체를 이용하여 굵은 입자는 걸러낸다. 본 발명에서는 100 $\mu$ m 이하의 입자만 사용한다.
- [0035] 다음은 제4단계가 진행되는바, 상기 제3단계에서 건조된 철-알루미늄 산화물분말의 자성을 높이기 위해 질소가스(N<sub>2</sub>) 환원분위기의 고온에서 5시간 소결시킨다. 본 발명에서는 500℃와 700℃에서 각각 소결하여 철-알루미늄 산화물을 수득하였다.
- [0036] 상기와 같은 4단계의 과정을 거치면, 본 발명에서 수득된 철산화물인 침철식(goethite, FeO(OH))이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 바뀌게 된다.
- [0037] 그런데 여기서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 비하여 자력이 강하지 못하며 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 자력이 강한 강자성을 띄게 된다.
- [0038] 따라서 상기 제4단계에서 수득된 철산화물 중에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 페이즈(phase)가 많은 철 산화물이 수득 되는 것이 자력이 훨씬 강한 철산화물을 수득하는 것이다.
- [0039] 이는 상기 제4단계의 열처리 온도에 의해 좌우되는바, 본 발명에서는 500℃에서 열처리하여 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정을 통한 시료의 자화도를 측정하였다.
- [0040] 이는 도 2에 나타낸바, 자기장의 세기 8,500e에서 최대 자화도 값이 0.0095emu/g 로 나타났다.
- [0041] 이를 비교예인 열처리하지 않은 시료와 비교하였으며, 도 3은 비교예에 따른 열처리단계를 거치지 않고 수득된 시료에 대해 자화도를 측정하였다.
- [0042] 도 3에 나타난 바와 같이 자기장의 세기 8,500e에서 최대 자화도 값이 0.0095emu/g 로 나타났다.
- [0043] 이상에서 알 수 있는 바와 같이, 500℃에서의 열처리에 의해 수득된 시료에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 도미넌트하여 자력이 강하지 못함을 알 수 있다. 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변이가 크게 일어나지 않았다는 것을 의미한다.
- [0044] 다음은 700℃에서 열처리하여 수득된 시료에 대해 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 측정을 통한 시료의 자화도를 측정하였다.
- [0045] 도 4는 자화도 측정결과이며, 자기장의 세기 8,500e에서 최대 자화도 값이 2.03emu/g 로 나타났다. 이는 강자성체인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상이 도미넌트함을 알 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따라 열처리온도에 따라 자화도가 차이가 있으며, 약 600℃미만의 열처리 온도에서는 최대 자화도가 크지 않았으며, 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 도미넌트하여 본 발명의 자성흡착제로는 적합하지 못함을 확인하였다. 그리고, 800℃를 초과한 열처리 온도에서는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 표면의 작용기가 줄어들고 동시에 결정화도가 증가하여 흡착능력이 떨어지게 되어 본 발명의 자성흡착제로는 적합하지 못함을 확인하였다.
- [0047] 이상에서와 같이, 철-알루미늄 산화물을 형성하여 적당한 온도에서 열처리 시킴에 의해 자력을 증가시키고, 흡착능력도 탁월한 자성흡착제를 수득할 수 있다.

도면

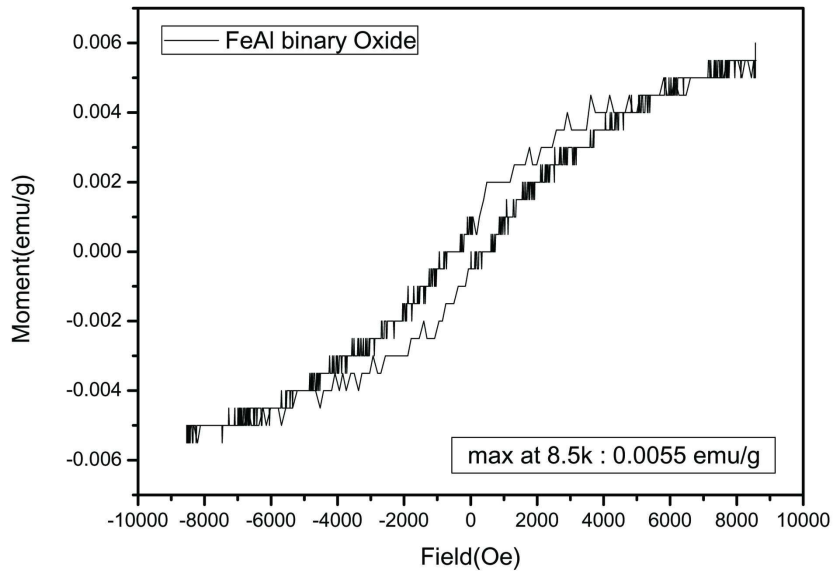
도면1



도면2



도면3



도면4

