



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

(45) 공고일자 2010년03월03일  
 (11) 등록번호 10-0944547  
 (24) 등록일자 2010년02월19일

(51) Int. Cl.  
**C01B 33/24** (2006.01) **C04B 7/06** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-0131398  
 (22) 출원일자 2007년12월14일  
 심사청구일자 2007년12월14일  
 (65) 공개번호 10-2009-0063875  
 (43) 공개일자 2009년06월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US4243429 A\*  
 KR1020000017919 A\*  
 KR100570409 B1  
 KR20050045403 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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**

전체 청구항 수 : 총 1 항

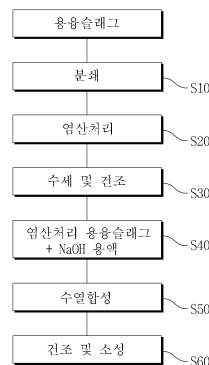
심사관 : 이성렬

**(54) 용융슬래그를 이용한 토버모라이트 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 용융슬래그를 이용한 토버모라이트 제조방법에 관한 것으로, 이는 종래의 토버모라이트 제조 시 광물 및 시약을 사용함으로써 제조단가가 높은 치명적인 단점을 극복하기 위한 것이다. 본 발명은 용융슬래그를 90℃ 내지 110℃에서 2시간 내지 3시간 건조시킨 후, 200메쉬 이하로 분쇄하는 단계와; 상기 분쇄단계를 통해 분쇄된 용융슬래그 및 물을 1:10의 무게비로 혼합한 후, 상기 혼합된 용융슬래그의 pH를 7, 5, 3, 또는 1로 맞추기 위해 염산을 첨가하는 단계와; 상기 염산첨가단계를 통해 생성된 제1혼합물을 24시간동안 교반시킨 후에 생성된 물질을 고체 및 액체로 분리하여, 그 분리된 고체를 pH 5 이상이 되도록 세척한 다음 오븐에서 90℃로 건조시키는 단계와; 상기 건조단계를 통해 생성된 제2혼합물, 25%의 NaOH 용액, 및 물을 각각 1:7:7 또는 1:3.5:10.5의 무게비로 30분동안 교반기에서 혼합하는 단계와; 상기 혼합단계로부터 생성된 제3혼합물을 수열반응용기에 담아 100℃ 내지 230℃에서 12시간 내지 72시간동안 수열반응시키는 단계와; 상기 수열반응단계가 완료된 후에 생성된 제4혼합물을 고체 및 액체로 분리하여, 그 분리된 고체를 pH 12이하가 되도록 증류수로 세척한 다음에 90℃의 온도로 24시간동안 건조시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하여 제조단가가 낮은 토버모라이트를 생산할 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**채수천**

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 203-902

**이성기**

대전 유성구 신성동 145-13 단아B 빌라 501호

**류경원**

대전 유성구 어은동 한빛아파트 129-202

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2006-031

부처명 과학기술부

연구사업명 특정연구개발사업

연구과제명 무기계 폐기물로부터 고기능성 세라믹 소재개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006년 05월 01일 ~ 2008년 03월 31일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

용융슬래그를 건조 및 분쇄하는 단계와;

건조 및 분쇄된 용융슬래그에 물과 염산을 첨가하여 제1혼합물을 마련하는 단계와;

상기 제1혼합물을 고체 및 액체로 분리하는 단계와;

상기 제1혼합물로부터 분리된 고체를 세척 후 건조하여 제2혼합물을 마련하는 단계와;

상기 제2혼합물에 물과 수산화나트륨을 첨가하여 제3혼합물을 마련하는 단계와;

상기 제3혼합물을 수열반응시켜 제4혼합물을 마련하는 단계와;

상기 제4혼합물을 고체 및 액체로 분리하는 단계와;

상기 제4혼합물로부터 분리된 고체를 세척 후 건조하는 단계;로 이루어지며,

상기 제1혼합물로부터 분리된 고체를 세척하는 단계에서는 상기 고체의 pH가 5이상이 되도록 세척하고,

상기 제4혼합물로부터 분리된 고체를 세척하는 단계에서는 상기 고체의 pH가 12이하가 되도록 세척하는 것을 특징으로 하는 용융슬래그를 이용한 토버모라이트 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 규산칼슘수화물인 토버모라이트 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 대량으로 발생되는 도시 쓰레기를 소각한 소각재를 용융처리하는 과정 중에 생성되는 용융슬래그를 무해화 및 자원화하기 위하여 비교적 저온에서 환경정화용 무기이온교환체인 Al 및 Fe로 치환된 토버모라이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로, 토버모라이트는 칼슘규산염 중에 판상광물로 생성되는 규산칼슘수화물로, 건축자재인 경량 기포콘크리트(ALC: autoclaved lightweight concrete)나, 경량벽돌의 주요한 바인더 또는 결합제로 사용되고 있다. 또한, 토버모라이트는 Ca/Si/Ca의 층상구조를 하고 있어 Al<sup>3+</sup>에 의한 Si<sup>4+</sup> 치환에 따라 전하의 "내부적"보상을 위하여 부전하를 갖는다. 이러한 성질을 이용하여 제올라이트와 같이 환경정화용 무기이온교환체로서 주목받고 있으며, 점토광물과 같이 이온교환반응에 의해 층 간격이 변화하지 않는 견고한 구조를 하고 있다.

[0003] 그러나, 기존의 토버모라이트는 미세하게 연마된 실리카 모래, 포토랜드 시멘트, 석회석 등을 출발물질로 하여 물과의 혼합물로부터 통상 제조된다. 이와 같이, 광물 및 시약을 사용하여 제조된 토버모라이트는 그 제조단가가 높은 치명적인 단점을 갖는다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0004] 본 발명은 상기한 종래 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 도시소각재를 용융하여 얻은 용융슬래그를 이용하여 비교적 저온에서 환경정화용 무기이온교환체인 토버모라이트를 제조함으로써 제조단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 최종처분장의 감용화, 유해한 중금속류의 제거, 및 폐기물의 재자원화 또한 가능한 Al 및 Fe로 치환된 토버모라이트의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제 해결수단**

[0005] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 용융슬래그를 90℃ 내지 110℃에서 2시간 내지 3시간 건조시킨 후, 200메쉬 이하로 분쇄하는 단계와; 상기 분쇄단계를 통해 분쇄된 용융슬래그 및 물을 1:10의 무게비로 혼합한 후, 상기 혼합된 용융슬래그의 pH를 7, 5, 3, 또는 1로 맞추기 위해 염산을 첨가하는 단계와; 상기 염산첨가 단계를 통해 생성된 제1혼합물을 24시간동안 교반시킨 후에 생성된 물질을 고체 및 액체로 분리하여, 그 분리된 고체를 pH 5 이상이 되도록 세척한 다음 오븐에서 90℃로 건조시키는 단계와; 상기 건조단계를 통해 생성된 제2혼합물, 25%의 NaOH 용액, 및 물을 각각 1:7:7 또는 1:3.5:10.5의 무게비로 30분동안 교반기에서 혼합하는 단계와; 상기 혼합단계로부터 생성된 제3혼합물을 수열반응용기에 담아 100℃ 내지 230℃에서 12시간 내지 72시간동안 수열반응시키는 단계와; 상기 수열반응단계가 완료된 후에 생성된 제4혼합물을 고체 및 액체로 분리하여, 그 분리된 고체를 pH 12이하가 되도록 증류수로 세척한 다음에 90℃의 온도로 24시간동안 건조시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

**효과**

[0006] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 용융슬래그를 이용한 토버모라이트 제조방법은 대량으로 발생하는 도시 쓰레기를 소각한 소각재를 용융처리하는 과정 중에 생성되는 용융슬래그를 환경정화용 무기이온교환체인 Al 및 Fe로 제조할 수 있고, 그러한 환경정화용 무기이온교환체, 즉 Al 및 Fe로 치환된 토버모라이트를 제조함으로써 최종처분장의 감용화, 유해한 중금속류의 제거, 및 폐기물의 재자원화를 도모할 수 있다.

[0007]

[0008] 또한, Al로 치환된 토버모라이트는 순수한 토버모라이트 보다 상당히 높은 온도에서 안정하고 일반 토버모라이트와 비교하여 큰 이온교환량을 나타내기 때문에, 폐수 중의 미량금속 제거제로서 사용가능하며 특히 Cs<sup>+</sup>에 대해 강한 선택적 이온교환 특성을 나타낸다.

[0009] 추가로, 본 발명을 통해 제조된 토버모라이트는 도시소각재를 용융슬래그로 이용할 수 있기 때문에 토버모라이트의 제조단가를 낮출수 있는 장점을 갖는다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0010] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 용융슬래그를 사용한 토버모라이트 제조방법을 설명하기로 한다.

[0011] 도 1은 본 발명에 의한 용융슬래그를 이용한 토버모라이트 제조방법의 공정도이고, 도 2는 본 발명에 의한 용융슬래그, 염산처리 용융슬래그, 및 토버모라이트의 X-선 회절 패턴도이고, 도 3은 본 발명에 의한 토버모라이트의 주사전자현미경 사진이며, 도 4는 본 발명에 의한 Na-P 및 Na-X형 제올라이트의 X-선 회절 패턴도이다.

[0012] 도 1을 참조로 하면, 본 발명의 토버모라이트 제조공정은 용융슬래그를 90℃ 내지 110℃에서 2시간 내지 3시간 건조시킨 후, 200메쉬 이하로 분쇄하는 단계(S10)와, 상기 분쇄단계(S10)를 통해 분쇄된 용융슬래그를 상온에서 증류수와 1:10의 무게비로 혼합한 후, 30분에서 1시간 이내에 pH를 측정하며 염산을 첨가하여 그 혼합물의 pH를 7, 5, 3 또는 1로 맞추는 단계(S20)와, 이렇게 만들어진 제1혼합물을 24시간 동안 실온에서 강하게 교반시킨 후, 그 생성물을 원심 분리에 의해 고체 및 액체로 분리하여, 그 고체를 물로 pH 5 이상이 되도록 세척한 다음에 90℃ 오븐에서 건조시키는 단계(S30)와, 상기 건조단계(S30)를 통해 생성된 제2혼합물, 25% NaOH 용액, 및 물을 각각 1:7:7 또는 1:3.5:10.5의 무게비로 비이커에 담아 30분 동안 교반기에서 혼합하는 단계(S40)와, 상기 혼합단계(S40)로부터 생성된 제3혼합물을 수열반응용기에 담아 100℃ 내지 230℃에서 12 내지 72시간 동안 수열반응시키는 단계(S50)와, 상기 수열반응단계(S50)가 완료된 후에 생성된 제4혼합물을 원심분리에 의해 고체 및 액체로 분리하여, 그 분리된 고체를 pH가 12이하가 되도록 증류수로 세척한 다음에 90℃에서 24시간 동안 건조시키는 단계(S60)로 구성된다.

[0013] 이하, 본 발명에 의한 실시예들에 의해 용융슬래그를 이용한 토버모라이트의 제조법을 확인토록 한다.

[0014] <실시예 1>

[0015] 본 발명에 따라 용융슬래그를 이용한 토버모라이트를 제조하기 위한 실시예는 다음과 같다. 용융슬래그를 90℃ 내지 110℃에서 2시간 내지 3시간 건조한 후, 200메쉬 이하로 분쇄하여 염치처리에 적합하게 한다. 증류수에 분쇄된 용융슬래그를 10:1의 무게비로 혼합한 후, 염산을 첨가하여 pH를 7, 5, 3 또는 1로 맞추었다. 염산을 첨가한 후 시간이 지나면, pH가 점점 올라가므로 염산을 첨가하는 시간은 30분에서 1시간이내로 하여, pH를 측정한다. 이렇게 만들어진 혼합물은 24시간 동안 실온에서 강하게 교반한다. 그러한 반응이 완료된 후, 생성물을 원심 분리에 의해 고체 및 액체로 분리한다. 그 고체를 물로 pH 5 이상이 되도록 세척하여 90℃ 오븐에서 건조시킨다. 용융슬래그 및 건조된 최종 생성물에 대한 화학분석 결과는 도표 1과 같으며, 미량성분에 대한 화학분석 결과는 도표 2와 같다.

[0016]

												단위 : wt.%	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	sum	
slag	26.6	10.9	19.6	18.9	12.4	3.6	0.7	2.7	0.8	0.7	0.9	97.8	
pH 7	25.7	6.07	18.0	27.7	9.35	1.79	0.57	3.12	0.69	0.53	1.26	94.78	
pH 5	25.3	6.76	17.7	28.4	9.10	1.76	0.56	3.26	0.68	0.57	1.28	95.37	
pH 3	33.5	7.60	25.6	12.6	2.91	1.19	0.37	1.12	0.31	0.70	1.58	87.48	
pH 1	43.2	5.04	25.9	9.59	0.46	0.50	0.05	0.20	0.19	0.78	1.65	87.56	

[0017] 도표 1. 용융슬래그 및 염산처리된 용융슬래그의 화학분석치

[0018]

						단위 : wt.%	
	As(ppm)	Cd(ppm)	Cr	Cu	Pb	Zn	
slag	<1	<1	0.37	0.59	0.21	2.42	
pH 7	<1	<1	0.32	0.043	0.012	0.29	
pH 5	<1	<1	0.32	0.043	0.012	0.28	
pH 3	<1	<1	0.45	0.036	0.017	0.16	
pH 1	<1	<1	0.47	0.0057	0.0067	0.10	

[0019] 도표 . 용융슬래그 및 염산처리된 용융슬래그의 미량성분에 대한 화학분석치

[0020] <실시예 2 >

[0021] 25% NaOH 용액 및 물을 각각 350ml 및 350ml로 하여 상기 실시예 1에서 pH 5 또는 7로 염산처리된 용융슬래그 50g와 비이커에 담아 30분 동안 교반기에서 혼합한다. 교반된 혼합물을 수열반응용기에 담아 100℃ 내지 230℃에서 12시간 내지 72시간 동안 수열반응시킨다. 상기 수열반응이 끝난 후, 그 생성물을 원심분리에 의해 고체 및 액체로 분리한다. 분리된 고체생성물을 pH가 12 이하가 되도록 증류수로 세척하여 90℃에서 24시간 동안 건조시켜 토버모라이트를 제조한다.

[0022] 도 2는 본 발명에 의한 토버모라이트의 X-선 회절 패턴도이고 도 3은 본 발명에 의한 토버모라이트의 주사전자현미경 사진으로, 도 2에서 보는 바와 같이 생성된 토버모라이트의 2θ(CuKα) = 7.2° (12.2Å)에서 (002)면의 피크가 잘 발달되어 나타나고 2θ(CuKα) = 28.9° 에서 (220)면의 피크가 나타난다. 순수한 토버모라이트에서는 2θ(CuKα) = 7.5° (11.3Å)에서 나타나지만 본 발명에서 제조된 토버모라이트는 (002)면이 12.2Å에서 나타나므로 Al 및 Fe로 치환된 토버모라이트인 것을 확인할 수 있다. 또한, 토버모라이트 이외에, 출발물질인 용융슬래그로부터 유래한 자철광(magnetite)은 반응하지 않고 남아있다.

[0023] 추가로, 도 3의 주사전자현미경 사진에서 보는 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 토버모라이트는 전형적인 토버모라이트의 형태를 갖추고 있다.

[0024] <실시예 3 >

[0025] 25% NaOH 용액과 물을 각각 175ml 및 525ml로 하여 상기 실시예 1에서 pH 5 또는 7로 염산처리된 용융슬래그 50g과 비이커에 담아 30분 동안 교반기에서 혼합한다. 그 교반된 혼합물을 수열반응용기에 담아 100 내지 230℃에서 12 내지 72시간 동안 수열반응시킨다. 상기 수열반응이 끝난 후, 그 생성물을 원심분리에 의해 고체 및 액체로 분리한다. 분리된 고체생성물을 pH가 12 이하가 되도록 증류수로 세척하여 90℃에서 24시간 동안 건조하여

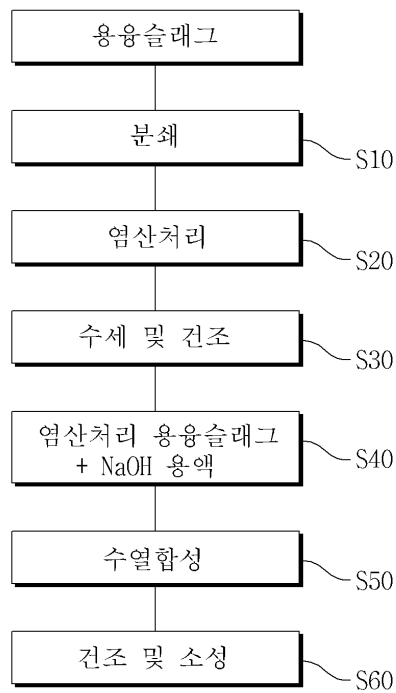
토버모라이트를 제조한다. 생성된 반응물에는 Al 및 Fe로 치환된 토버모라이트와 함께, 용융슬래그로부터 유래한 자철광 이외에 다른 상들도 공존한다.

**도면의 간단한 설명**

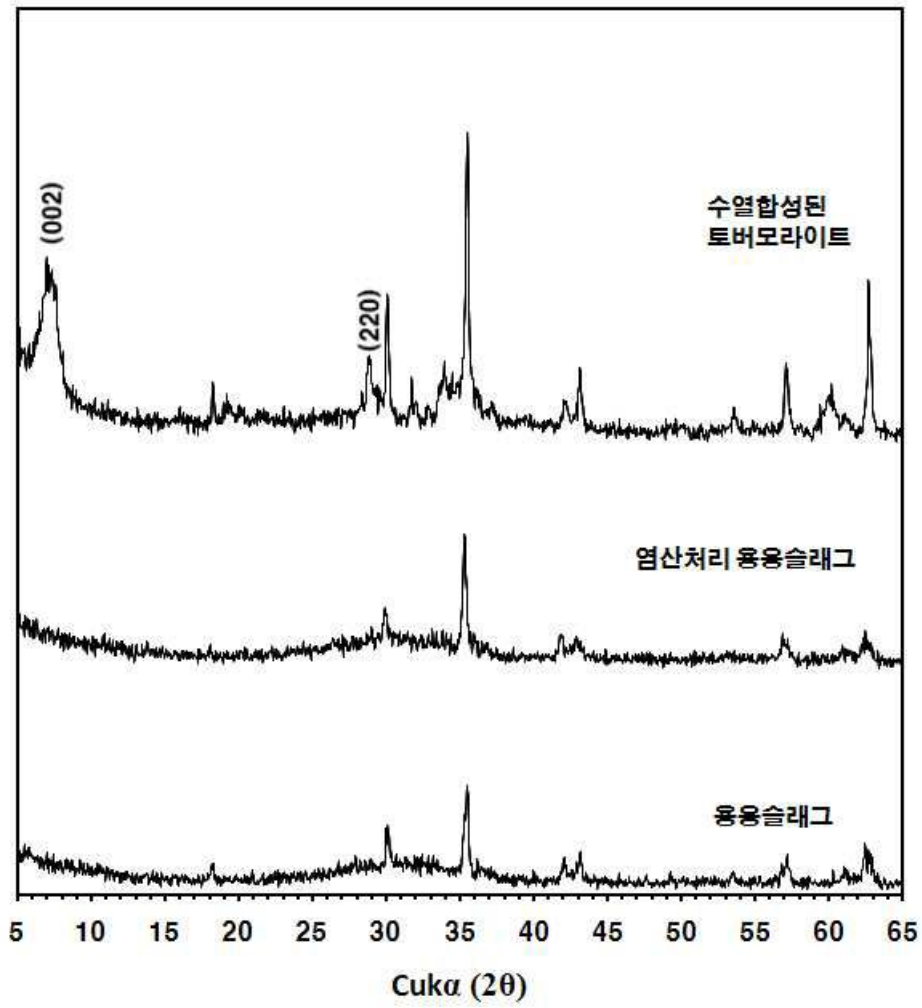
- [0026] 도 1은 본 발명에 의한 용융슬래그를 이용한 토버모라이트 제조방법의 공정도.
- [0027] 도 2은 본 발명에 의한 용융슬래그, 염산처리 용융슬래그 및 토버모라이트의 X-선 회절 패턴도.
- [0028] 도 3은 본 발명에 의한 토버모라이트의 주사전자현미경 사진.
- [0029] 도 4은 본 발명에 의한 Na-P 및 Na-X형 제올라이트의 X-선 회절 패턴도.

**도면**

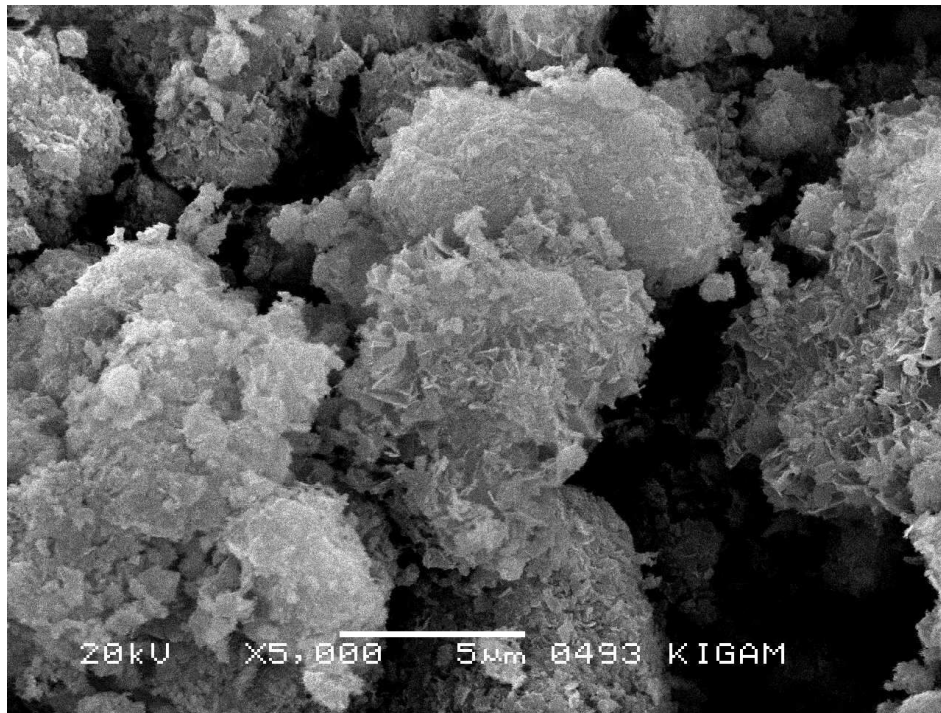
**도면1**



도면2



도면3





도면4

