



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0091908  
(43) 공개일자 2018년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 20/06* (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)  
*B01J 20/30* (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*B01J 20/06* (2013.01)  
*B01J 20/28007* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2018-7019744  
 (22) 출원일자(국제) 2016년12월19일  
 심사청구일자 2018년07월10일  
 (85) 번역문제출일자 2018년07월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/087765  
 (87) 국제공개번호 WO 2017/110736  
 국제공개일자 2017년06월29일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2015-253717 2015년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인  
**다카하시 긴조쿠 가부시키키가이샤**  
 일본국, 5260105 시가켄, 나가하마시, 호소에초, 864-4  
**닛뽕소다 가부시키키가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다꾸 오메마찌 2쵸메 2방 1코  
 (72) 발명자  
**히로카와 도시야스**  
 일본국, 시가켄, 나가하마시, 호소에초, 864-4 다카하시 긴조쿠 가부시키키가이샤 나이  
**노이시키 츠요시**  
 일본국, 시가켄, 나가하마시, 호소에초, 864-4 다카하시 긴조쿠 가부시키키가이샤 나이  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **흡착제 입자**

**(57) 요약**

흡착 속도 및 흡착 효율이 종래품과 비교하여 높은 옥시수산화철로 이루어지는 흡착제를 제공한다. 본 발명의 흡착제 입자는, 옥시수산화철을 주성분으로 하는 흡착제 입자로, 입자의 체적의 90 % 이상이, 결정 입경 20 nm 이하인 입상 결정, 또는 폭이 10 nm 이하이고 길이가 30 nm 이하인 주상 결정으로 구성되어 있고, BET 비표면적이 250 m<sup>2</sup>/g 이상이다. FeX<sub>3</sub> (여기서 X 는 OH 이외의 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종의 용액에, pH 를 3 ~ 6 으로 조정하면서, YO<sub>3</sub>H (여기서 Y 는 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 로 나타내는 염기를 첨가함으로써 옥시수산화철을 생성시키는 공정을 갖고, 상기 공정 종료시에 있어서 FeX<sub>3</sub> 과 YO<sub>3</sub>H 와 그 밖의 전해질과의 총합 농도를 10 질량% 이상으로 함으로써, 상기 흡착제 입자를 제조한다.

(52) CPC특허분류

*B01J 20/28011* (2013.01)

*B01J 20/28061* (2013.01)

*B01J 20/28071* (2013.01)

*B01J 20/3078* (2013.01)

*B01J 20/3085* (2013.01)

*C02F 1/281* (2013.01)

(72) 발명자

**기무라 노부오**

일본국 도쿄도 지요다꾸 오테마찌 2쵸메 2방 1고  
닛뽕소다 가부시키키가이샤 나이

**아마이케 마사토**

일본국 지바켄 이치하라시 고이미나미카이간 12-54  
닛뽕소다 가부시키키가이샤 지바켄큐쇼 나이

**다카하시 유키코**

일본국 지바켄 이치하라시 고이미나미카이간 12-54  
닛뽕소다 가부시키키가이샤 지바켄큐쇼 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

옥시수산화철을 주성분으로 한 흡착제 입자로, 입자의 체적의 90 % 이상이, 결정 입경 20 nm 이하의 입상 결정, 또는 폭이 10 nm 이하이고 길이가 30 nm 이하인 주상 결정으로 구성되어 있고, BET 비표면적이 250 m<sup>2</sup>/g 이상인 흡착제 입자.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
전체 세공 용량이 0.18 mL/g 이상인, 흡착제 입자.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
투과형 전자 현미경에 의해 결정 입자가 응결되지 않고 관찰할 수 있는, 흡착제 입자.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
결정 구조가 β 형 옥시수산화철인, 흡착제 입자.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
수산기의 일부가 염소 이온으로 치환되어 있는 옥시수산화철인, 흡착제 입자.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
평균 입경이 0.2 mm ~ 1.0 mm 인, 흡착제 입자.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,  
진밀도 3 g/cm<sup>3</sup> 이상이고 부피 밀도 1.2 g/cm<sup>3</sup> 이상인, 흡착제 입자.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
흡착제 입자가 음이온 흡착제인, 흡착제 입자.

#### 청구항 9

제 8 항에 기재된 음이온 흡착제 입자로서,  
염산으로 pH 를 3.5 로 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액 150 mL 중에 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반하여 실시하는 회분식 흡착 시험에 있어서, 24 시간 후에 흡착제 1 g 당 인 환산 흡착량이 25 mg 이상인, 흡착제 입자.

#### 청구항 10

제 8 항에 기재된 음이온 흡착제 입자로서,

염산으로 pH 를 3.5 로 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액 150 mL 중에 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반하여 실시하는 회분식 흡착 시험에 있어서, 1 시간 후에 흡착제 1 g 당 인 환산 흡착량이 20 mg 이상인, 흡착제 입자.

**청구항 11**

제 8 항에 기재된 음이온 흡착제 입자로서,

염산으로 pH 를 3.5 로 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액 150 mL 중에, 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반하여 실시하는 회분식 시험에 있어서, 1 시간 후의 pH 에 대하여, 24 시간 후의 pH 가 0.5 이상 상승하는, 흡착제 입자.

**청구항 12**

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 음이온 흡착제 입자로서,

내경 26 mmφ 의 칼럼에 흡착제를 20 g 충전한 상태로, 염산으로 pH 를 3 으로 조정한 인 환산 농도 100 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액을 통수 속도 (SV) 20 hr<sup>-1</sup> 로 흘리는 실온에서의 통수 시험에서, 흡착제 충전 체적당 파과 흡착량이 20 g-P/L 이상인, 흡착제 입자.

**청구항 13**

통수 속도 (SV) 50 hr<sup>-1</sup> 로 흘렸을 때의 파과 흡착량이 10 g-P/L 이상인, 제 12 항에 기재된 음이온 흡착제.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 흡착제 입자의 제조 방법으로서,

FeX<sub>3</sub> (여기서 X 는 OH 이외의 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 용액에, pH 를 3 ~ 6 으로 조정하면서, YO<sub>n</sub>H (여기서 Y 는 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 로 나타내는 염기를 첨가함으로써 옥시수산화철을 생성시키는 공정을 갖고,

상기 공정 종료시에 있어서 FeX<sub>3</sub> 과 YO<sub>n</sub>H 와 그 밖의 전해질과의 총합 농도가 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 흡착제 입자 제조 방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 흡착제 입자의 제조 방법으로서,

FeX<sub>3</sub> (여기서 X 는 OH 이외의 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 용액에, pH 를 3 ~ 6 으로 조정하면서, YO<sub>n</sub>H (여기서 Y 는 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 로 나타내는 염기를 첨가함으로써 옥시수산화철을 생성시키는 공정, 및

상기 공정에 의해 생성된 옥시수산화철을 함수 케이크로서 회수하여 건조시키는 공정을 갖고,

상기 건조 공정에 있어서 함수 케이크 중에 YX (X 및 Y 는 각각 상기와 동일한 것을 나타낸다.) 로 나타내는 부생성물과 그 밖의 전해질의 총량을 드라이 베이스로 10 질량% 이상 함유한 상태로 건조시키는 것을 특징으로 하는, 흡착제 입자 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 옥시수산화철을 주성분으로 하는 흡착제에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2015년 12월 25일에 출원된 일본국 특허출원 제2015-253717호에 대하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

**배경 기술**

- [0003] 각종 배수로부터, 환경이나 인체에 유해성을 갖는 물질을 제거하고 정화하기 위해서, 혹은 희소 금속 등의 유용 물질을 회수하기 위해서, 흡착제나, 그것을 사용한 흡착 방법, 흡착 물질의 탈착·회수 방법 등이 활발히 연구되고 있다.
- [0004] 예를 들어, 인은 비료 성분으로서, 또 화학 공업에도 불가결한 성분이지만, 일본에 있어서는 거의 100 % 를 수입에 의존하고 있다. 한편 배수 중에 다량의 인이 포함되는 경우에는, 부영양화의 원인이 되기 때문에, 이와 같은 배수를 배출하는 것은 환경에 바람직하지 않다. 이들 문제를 일거에 해결하기 위해서, 배수 중에 포함되는 인산 등의 인 화합물의 제거 및 회수가 주목받고 있다.
- [0005] 인 화합물이나 그 밖의 음이온을 효율적으로 흡착, 회수할 수 있는 흡착제로서, 옥시수산화철 (FeOOH) 로 이루어지는 것이 개발되어 있고, 특허문헌 1, 2, 3 등에 기재되어 있다.
- [0006] 특허문헌 4 등에는, 비소 흡착제로서, 평균 입자경 0.1 ~ 50  $\mu\text{m}$  정도이고 BET 비표면적이 20 ~ 100  $\text{m}^2/\text{g}$  인 고타이트 ( $\alpha$ -옥시수산화철) 가 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-124239호
- (특허문헌 0002) W02006/088083호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2011-235222호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2008-222525호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 본 발명자는, 옥시수산화철로 이루어지는 흡착제에 있어서, 흡착 속도 및 흡착 효율을 종래품과 비교하여 높은 것으로 하기 위해서 예의 검토하였다.
- [0009] 그 결과, 철 이온을 함유하는 수용액 중에서 옥시수산화철을 생성시키는 공정에 있어서, 염 농도를 특정 범위로 함으로써, 높은 흡착 효율을 발휘하는 흡착제가 얻어지는 것을 알아내었다. 본 발명은 이상의 지견을 바탕으로 완성된 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 즉, 본 발명은 이하의 발명에 관한 것이다.
- [0011] (1) 옥시수산화철을 주성분으로 한 흡착제 입자로, 입자의 체적의 90 % 이상이, 결정 입경 20 nm 이하의 입상 결정, 또는 폭이 10 nm 이하이고 길이가 30 nm 이하인 주상 결정으로 구성되어 있고, BET 비표면적이 250  $\text{m}^2/\text{g}$  이상인 흡착제 입자.
- [0012] (2) 전체 세공 용량이 0.18 mL/g 이상인, (1) 에 기재된 흡착제 입자.
- [0013] (3) 투과형 전자 현미경에 의해 결정 입자가 응결되지 않고 관찰할 수 있는 (1) 또는 (2) 에 기재된 흡착제 입자.
- [0014] (4) 결정 구조가  $\beta$  형 옥시수산화철인 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자.
- [0015] (5) 수산기의 일부가 염소 이온으로 치환되어 있는 옥시수산화철인 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자.
- [0016] (6) 평균 입경이 0.2 nm ~ 1.0 nm 인 (1) ~ (5) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자.
- [0017] (7) 진밀도 3  $\text{g}/\text{cm}^3$  이상이고 부피 밀도 1.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  이상인 (1) ~ (6) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자.

- [0018] (8) 흡착제 입자가 음이온 흡착제인 (1) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자.
- [0019] (9) (8) 에 기재된 음이온 흡착제 입자로서, 염산으로 pH 를 3.5 로 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이 수소칼륨 수용액 150 mL 중에 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반하여 실시하는 회분식 흡착 시험에 있어서, 24 시간 후에 흡착제 1 g 당 인 환산 흡착량이 25 mg 이상인 흡착제 입자.
- [0020] (10) (8) 에 기재된 음이온 흡착제 입자로서, 염산으로 pH 를 3.5 로 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이 수소칼륨 수용액 150 mL 중에 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반하여 실시하는 회분식 흡착 시험에 있어서, 1 시간 후에 흡착제 1 g 당 인 환산 흡착량이 20 mg 이상인 흡착제 입자.
- [0021] (11) (8) 에 기재된 음이온 흡착제 입자로서, 염산으로 pH 를 3.5 로 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이 수소칼륨 수용액 150 mL 중에, 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반하여 실시하는 회분식 시험에 있어서, 1 시간 후의 pH 에 대하여, 24 시간 후의 pH 가 0.5 이상 상승하는 흡착제 입자.
- [0022] (12) (8) ~ (11) 중 어느 하나에 기재된 음이온 흡착제 입자로서, 내경 26 mmφ 의 칼럼에 흡착제를 20 g 충전한 상태로, 염산으로 pH 를 3 으로 조정한 인 환산 농도 100 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액을 통수 속도 (SV) 20 hr<sup>-1</sup> 로 흘리는 실온에서의 통수 시험에서, 흡착제 충전 체적당 파과 흡착량이 20 g-P/L 이상인 흡착제 입자.
- [0023] (13) 통수 속도 (SV) 50 hr<sup>-1</sup> 로 흘렸을 때의 파과 흡착량이 10 g-P/L 이상인 (12) 에 기재된 음이온 흡착제.
- [0024] (14) (1) ~ (13) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자의 제조 방법으로서, FeX<sub>3</sub> (여기서 X 는 OH 이외의 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 용액에, pH 를 3 ~ 6 으로 조정하면서, YO<sub>2</sub>H (여기서 Y 는 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 로 나타내는 염기를 첨가함으로써 옥시수산화철을 생성시키는 공정을 갖고, 상기 공정 종료시에 있어서 FeX<sub>3</sub> 과 YO<sub>2</sub>H 와 그 밖의 전해질과의 총합 농도가 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 흡착제 입자 제조 방법.
- [0025] (15) (1) ~ (13) 중 어느 하나에 기재된 흡착제 입자의 제조 방법으로서, FeX<sub>3</sub> (여기서 X 는 OH 이외의 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 용액에, pH 를 3 ~ 6 으로 조정하면서, YO<sub>2</sub>H (여기서 Y 는 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 로 나타내는 염기를 첨가함으로써 옥시수산화철을 생성시키는 공정, 및 상기 공정에 의해 생성된 옥시수산화철을 함수 케이크로서 회수하여 건조시키는 공정을 갖고, 상기 건조 공정에 있어서 함수 케이크 중에 YX (X 및 Y 는 각각 상기와 동일한 것을 나타낸다.) 로 나타내는 부생성물과 그 밖의 전해질의 총량을 드라이 베이스로 10 질량% 이상 함유한 상태로 건조시키는 것을 특징으로 하는 흡착제 입자 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명에 의해, 종래품과 비교하여 단시간에 높은 흡착 효율을 발휘하는 흡착제가 얻어진다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1 은 실시예 1 에서 얻어진 옥시수산화철 결정의 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.
- 도 2 는 실시예 1 에서 얻어진 옥시수산화철 결정의 TEM 이미지를 나타내는 더욱 고배율의 도면이다.
- 도 3 은 비교예 1 에서 얻어진 옥시수산화철 결정의 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.
- 도 4 는 비교예 1 에서 얻어진 옥시수산화철 결정의 TEM 이미지를 나타내는 더욱 고배율의 도면이다.
- 도 5 는 메소포어 ~ 마이크로포어 영역에 있어서의 세공 직경 분포를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] (흡착제)
- [0029] 본 발명의 흡착제 입자는, 옥시수산화철을 주성분으로 하는 흡착제 입자로, 입자의 체적의 90 % 이상이, 결정 입경 20 nm 이하의 입상 결정, 혹은 폭이 10 nm 이하이고 길이가 30 nm 이하인 주상 결정으로 구성되어 있고, 또한 BET 비표면적이 250 m<sup>2</sup>/g 이상인 흡착제 입자이다.

- [0030] 본 발명의 흡착제 입자는, 투과형 전자 현미경 (TEM) 관찰에 의해 결정의 형태를 확인할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 배율 400 만배로 하여 TEM 관찰을 실시할 수 있으며, 그에 따라 볼 수 있는 결정 줄무늬로부터, 결정을 형성하고 있는 것, 및 결정의 종류나 형태를 확인할 수 있다. 또한 후술하는 바와 같이, 본 발명의 흡착제 입자에서는, 결정의 윤곽이 명료하기 때문에, 이로써 결정 형태의 판별은 용이하다.
- [0031] 이와 같은 방법에 의해, 본 발명의 흡착제 입자는, 입자의 체적의 90 % 이상이, 결정 입경 20 nm 이하의 입상 결정, 혹은 폭이 10 nm 이하이고 길이가 30 nm 이하인 주상 결정으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 여기서 「입상 결정」이란, 침상 혹은 판상의 결정을 제외하는 것을 의미하고, 보다 구체적으로는 결정의 장경/단경의 비가 3 이하이다. 본 발명의 흡착제 입자의 결정형은, 이와 같은 입상 결정으로 입경 20 nm 이하인 것이거나, 혹은 폭이 10 nm 이하이고 길이가 30 nm 이하인 주상 결정을 주로 포함하고, 그 비율이 체적비로 90 % 이상을 차지한다. 또한 이 비율은 100 % 인 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 입자의 체적의 90 % 이상을 차지하는 결정의 크기의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 통상은 입상 결정의 입경이 2 nm 이상, 주상 결정의 폭이 1 nm 이상 또는 길이가 3 nm 이상이다.
- [0033] 본 발명의 흡착제 입자에 있어서의 BET 비표면적은, 250 m<sup>2</sup>/g 이상이며, 또한 280 m<sup>2</sup>/g 이상인 것이 바람직하다. 이로써 고효율의 흡착이 가능해진다.
- [0034] BET 비표면적의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 450 m<sup>2</sup>/g 이하이다.
- [0035] 또한, 본 발명의 흡착제 입자에 있어서의 전체 세공 용량은, 0.18 ml/g 이상인 것이 바람직하다. 전체 세공 용량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 0.4 ml/g 이하이다. 또한, 전체 세공 용량은, 가스 흡착 일점법에 의해 측정할 수 있다.
- [0036] 또, 본 발명의 흡착제 입자는, 그 메소포어 ~ 매크로포어 영역 (세공 직경 1.0 ~ 100 nm) 에 있어서의 세공 직경 분포의 피크가, 세공 직경 2.5 ~ 5 nm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한 메소포어 ~ 매크로포어 영역에 있어서의 세공 용량 중, 세공 직경 2.5 nm 이상의 범위에 있는 세공이 50 체적% 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 또한, 세공 직경 분포는, 가스 흡착 삼점법에 의해 측정할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 흡착제 입자는, 투과형 전자 현미경 (TEM) 에 의해 결정 입자가 응결되지 않고 관찰할 수 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기과 동일한 방법으로 TEM 관찰을 실시했을 때, 동일한 방향의 균일한 결정 줄무늬를 볼 수 있는 범위가 결정자를 나타내고 있다.
- [0038] 일반적인 결정성 물질에 관해서는, 결정자의 윤곽 (결정립계) 이 명확하지 않아, 결정 줄무늬의 차이에 따라 이웃하는 결정자와 식별할 수 있을 뿐인 경우가 있다. 즉, 복수의 결정자가 응결됨으로써, 보다 큰 입자를 구성하고 있다.
- [0039] 그러나, 본 발명의 흡착제 입자를 TEM 관찰하면, 결정자의 윤곽이 모두 명료하여, 각 결정자를 입자 (결정 입자) 로서 식별할 수 있다. 상기 「결정 입자가 응결되지 않고 관찰할 수 있다」란 이것을 의미한다.
- [0040] 옥시수산화철은, 음이온에 대한 흡착성이 우수하다.
- [0041] 본 발명의 흡착제 입자에 있어서의 옥시수산화철의 함유율은 99 질량% 이상이며, 철 화합물 이외의 물질의 함유율은 1 질량% 이하인 것이 바람직하다. 옥시수산화철의 함유율이 실질적으로 100 질량% 인 것이 가장 바람직하다.
- [0042] 옥시수산화철에는, 결정 구조의 상이함에 따라, α 형, β 형, γ 형, 비정질형 등이 있다. 이들 중 β-옥시수산화철이, 흡착 성능면에서 특히 우수하며, 인산 이온, 아인산 이온, 하이포아인산 이온, 황산 이온, 질산 이온, 불화물 이온 등의 흡착제에 적합하다.
- [0043] 본 발명의 흡착제 입자로도, 이 β-옥시수산화철을 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0044] β-옥시수산화철은, 일반적으로 수산기의 일부가 염소 이온에 의해 치환되어 있다. 제조 또는 사용의 과정에서 물과 접촉하면, 이 염소 이온의 일부가 제거되어 소형의 공공 (空孔) 이 남는다. 이 공공이 불소 등의 음이온의 흡착에 관여하는 것으로 생각되며, 또한 본 발명에 있어서의 효율적인 음이온 흡착도 이 공공에서 유래하는 특징이라고 생각된다.
- [0045] 본 발명의 흡착제 입자의 주성분인 옥시수산화철 중에 있어서의 염소 이온의 함유량은, 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0046]  $\beta$  형 결정 구조는, X 선 회절, 또는 TEM 을 사용하여 확인할 수 있다. X 선 회절에서는 특유의 회절 피크로부터 결정형을 동정할 수 있다. TEM 을 사용하는 경우에는, TEM 이미지로부터 FFT (고속 푸리에 변환) 에 의해 격자면 간격을 구하고, 특유의 격자면 간격으로부터 결정형을 동정할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 흡착제 입자는, 평균 입경이 0.2 mm ~ 1.0 mm 인 것이 바람직하다. 입경이 지나치게 작은 경우에는 분상으로 되어 취급하기 어려운 데다 통수 속도가 느려지고, 입경이 지나치게 큰 경우에는 흡착 대상수와 접촉 면적이 작기 때문에 흡착 효율이 낮아질 우려가 있으므로, 이 범위의 입경이 최적이다.
- [0048] 본 발명의 흡착제 입자는, 대형 응집 덩어리인 것을 분쇄하여 상기 평균 입경 범위로 조정해도 되지만, 제조 방법에 대하여 후술하는 바와 같이, 일단 건조시킨 흡착제를 물과 접촉시킨 후, 건조시키는 공정을 채용하면, 자연스럽게 이 범위의 평균 입경이 된다.
- [0049] 또한 본 발명의 흡착제 입자는, 진밀도가 3 g/cm<sup>3</sup> 이상, 부피 밀도가 1.2 g/cm<sup>3</sup> 이상인 특징을 갖는다. 이들 값의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 진밀도가 6 g/cm<sup>3</sup> 이하, 부피 밀도가 3 g/cm<sup>3</sup> 이하이다.
- [0050] 추가로 필요하다면, 건식 분쇄 및/또는 습식 분쇄, 혹은 추가로 체 등을 이용한 분급에 의해, 상기 평균 입경보다 더 소입경인 것으로 해도 된다. 이들 소입경 흡착제 입자의 평균 입경의 범위로는, 70  $\mu$ m 이하, 또한,
- [0051] (1) 5 ~ 70  $\mu$ m, 보다 바람직하게는 30 ~ 70  $\mu$ m, 특히 바람직하게는 d10 이 5  $\mu$ m 이상 ; 또는,
- [0052] (2) 2  $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 0.02 ~ 0.2  $\mu$ m, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 0.15  $\mu$ m
- [0053] 등을 예시할 수 있다.
- [0054] 이들 소입경 흡착제 입자는, 흡착 속도가 특히 높다. (2) 는 물 등의 용매에 분산시킬 수 있고, 특히 평균 입경 0.2  $\mu$ m 이하로 하면 안정적인 나노 분산액으로 할 수도 있으며, 음이온을 흡착시키면 응집 또는 침강되는 특징을 갖는다. 이들은 그대로는 특수한 용도 이외에는 취급하기 어렵지만,
- [0055] (3) (1) 및/또는 (2) 를 재료로서 조립 (造粒) 하여, 보다 대입경, 바람직하게는 입경 0.1 mm 이상의 조립품으로 한다 ;
- [0056] (4) (1) 및/또는 (2) 를 용매에 분산시킨 분산액을 다공질의 지지체에 함침시킨 후 건조시켜, 흡착제 담지체로 하고, 바람직하게는 두께 5 mm 이상의 시트상, 또는 직경 5 mm 이상의 입자상으로 한다 ;
- [0057] 라는 방법에 의해, 일반적으로 사용하기 쉽고, 게다가 흡착 속도가 높은 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 흡착제 입자는, 기상 중에서, 예를 들어 배기 가스 중의 유해 물질 등을 흡착시키기 위해서 사용할 수도 있지만, 액상 중에서 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0059] 일반적으로, 액상 중에서 흡착제를 사용하는 경우, 액체에 포함되는 성분이 확산에 의해 세공 중에 도달하려면 시간을 필요로 하기 때문에, 흡착 평형에 도달하는 데에는 시간을 필요로 한다.
- [0060] 본 발명의 흡착제 입자는, 종래의 흡착제와 비교하여, 일정량의 흡착에 필요로 하는 시간을 대폭 단축시켜, 이로써 효율적인 흡착을 실시할 수 있다.
- [0061] 상기 액상으로는, 흡착제 이외의 부분이 균일한 액상이면 문제없이 사용 가능하며, 예를 들어 유기 용매 용액도 사용할 수 있지만, 상기 과제로서 기재한 바와 같이, 유해 물질의 제거, 유용 물질의 회수 등을 목적으로 하여, 수용액 중에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0062] (흡착 속도)
- [0063] 본 발명의 흡착제 입자는, 흡착 속도가 높은 특징을 갖는다.
- [0064] 이 흡착 속도는, 다음과 같은 회분식 흡착 시험에 의해 측정할 수 있다.
- [0065] 염산으로 pH 를 일정하게 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액 150 mL 를 준비한다. 이 안에 흡착제 입자 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반한다. 일정 시간 후에 수용액을 샘플링하여 인산 이온 농도를 측정하여, 흡착량을 구한다.
- [0066] 본 발명의 흡착제 입자 및 조립 흡착제는, 이 방법에 있어서, 수용액의 pH 를 3.5 로 조정했을 경우, 24 시간 후에 인 환산 흡착량이 25 mg 이상, 보다 바람직하게는 30 mg 이상이 된다. 더욱 바람직하게는, 동일 조건에서, 1 시간 후에 인 환산 흡착량이 20 mg 이상이 된다.

- [0067] 또 본 발명의 흡착제 입자는, 수중에서 음이온 흡착제로서 사용하는 과정에서, pH 가 현저하게 상승하는 것을 특징으로 한다. 이것은, 구체적으로는 다음의 방법으로 나타낸다.
- [0068] 염산으로 pH 를 일정하게 조정한 인 환산 농도 400 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액 150 mL 를 준비한다. 이 안에 흡착제 1 g 을 투입하여, 실온에서 교반한다. 일정 시간 후에 수용액을 샘플링하여 pH 를 측정한다.
- [0069] 본 발명의 흡착제 입자는, 이 방법에 있어서, 수용액의 pH 를 3.5 로 조정했을 경우, 1 시간 후의 수용액의 pH 에 대하여 24 시간 후의 수용액의 pH 가 0.5 이상 상승한다.
- [0070] 그에 비하여,  $\beta$ -옥시수산화철을 주성분으로 하는 평균 입경 0.2 mm ~ 1.0 mm 정도의 흡착제 입자이더라도, 본 발명의 흡착제 입자의 특징을 갖지 않는 것은, 동일 조건에서 거의 수용액의 pH 의 변화를 초래하지 않는다.
- [0071] 이상의 성질은, 인산 이온이 본 발명의 흡착제 입자의 표면에 있는 수산기와 교환함으로써, 흡착제에 강하게 결합하는 것에 의하는 것으로 생각된다.
- [0072]  $\beta$ -옥시수산화철을 주성분으로 하는 인산 흡착제에서는, 지금까지 인산 이온이 수소 결합을 통하여 수산기에 결합하는 것으로 생각되었지만, 수산기와 교환하는 것은 시사되어 있지 않았다.
- [0073] 본 발명의 흡착제 입자를 사용하는, 보다 실용적인 방법으로는, 흡착제 입자를 충전한 흡착 장치에 통수시킴으로써, 목적의 음이온을 흡착시키는 방법이 있다.
- [0074] 처리된 물에 있어서의 목적의 음이온의 농도가 상승을 개시하는 점을 과과점이라고 칭한다. 구체적으로는, 목적의 음이온의 종류, 처리되기 전의 물에 있어서의 그 이온의 농도 등에 따라 결정하면 되는데, 인산 이온을 목적으로 하는 경우, 예를 들어 10 mg-P/L (인으로서의 농도) 에 도달하는 점을 과과점으로 할 수 있다. 과과점은 통수 속도에 따라서도 상이하다.
- [0075] 과과점에 있어서 흡착제에 흡착된 목적의 음이온의 양을 과과 흡착량이라고 칭한다. 과과 흡착량이 클수록 흡착 효율은 높다. 과과 흡착량은 통수 속도에 따라서도 상이하며, 일반적으로 통수 속도가 빠를수록 과과 흡착량은 낮아진다.
- [0076] 예를 들어, 특정 칼럼에 흡착제 입자를 일정량 충전하고, 거기에 일정 농도의 인산 이온을 함유하는 물을 일정한 통수 속도로 흘리는 경우에는, 유출수의 인산 농도를 과과점에 도달할 때까지 시간 경과적으로 측정하고, 이 측정치로부터, 흡착제의 충전 체적당 (칼럼에 충전되어 있는 흡착제의 단위 체적당) 과과 흡착량 (인으로서의 질량) 으로서 g-P/L 을 산출하여, 실용상의 흡착 성능을 추측할 수 있다.
- [0077] 보다 구체적으로, 본 발명의 흡착제 입자는, 내경 26 mm $\phi$  의 칼럼에 흡착제를 20 g 충전한 상태로, 염산으로 pH 3 으로 조정한 인 환산 농도 100 mg-P/L 의 인산이수소칼륨 수용액을, 실온에 있어서 통수 속도 (SV) 20 hr<sup>-1</sup> 로 흘리는 통수 시험을 실시했을 경우에, 과과 흡착량이 20 g-P/L 이상이 되는 성능을 갖는다. 이 과과 흡착량은 25 g-P/L 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0078] 본 발명의 흡착제 입자는, 또한 통수 속도 (SV) 50 hr<sup>-1</sup> 로 흘리는 것 이외에는 상기와 동일한 조건으로 통수 시험을 실시했을 경우에, 과과 흡착량이 10 g-P/L 이상이 된다는, 높은 성능을 갖는다. 이 과과 흡착량은 15 g-P/L 인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 흡착제 입자는, 음이온 흡착 후에, 수중에서 염기와 접촉시켜 알칼리성으로 함으로써, 그 음이온을 탈착시킬 수 있다.
- [0080] 종래, 인산 이온 등의 음이온의 회수법으로는, 수난용성의 화합물로서 회수하는 방법이 많이 이용되고 있으며, 이 방법은 단순히 회수하는 경우에는 적합하였지만, 회수물을 재이용하기 위한 처리에 시간과 손이 많이 갔다. 그러나 본 발명의 흡착제 입자를 이용하면, 수용성 염의 고농도 수용액으로서 회수하는 것이 가능하고, 그 후의 처리도 용이하다.
- [0081] 상기 탈착에 사용하는 염기로는, 특별히 한정되지 않지만, 상기 처리의 용이함에서, 탈착 처리에 의해 생성되는 염의 수용해도가 높은 것이 바람직하고, 또 음이온의 종류나 후처리 방법에 따라 선택할 수 있다. 예시하면, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 암모니아 등을 사용할 수 있다.

- [0082] 이들 염기를 수용액으로 하고, 음이온을 흡착시킨 본 발명의 흡착제와 접촉시킴으로써, 그 음이온을 탈착시켜 수용액 중에 용출시킬 수 있다. 이 수용액의 pH 로는, 10 이상인 것이 바람직하고, 13 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0083] (제조 방법)
- [0084] 본 발명의 흡착제 입자는, 반드시 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 이하 어느 방법에 의해 제조된다.
- [0085] (제조 방법 1)
- [0086] 우선,  $FeX_3$  (여기서 X 는 OH 이외의 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종의 용액을 준비한다. 그 철 화합물로서 구체적으로는, 염화 제 2 철, 염기성 염화 제 2 철, 질산 제 2 철 등을 들 수 있지만,  $X^-$  로 나타내는 이온으로서 적어도 염소 이온을 갖는 것을 함유하는 것이 바람직하고, 특히 염화 제 2 철 ( $FeCl_3$ ) 이 바람직하다.
- [0087] 상기 용액의 용매로는, 상기 철 화합물 및 하기 서술하는 염기를 용해시킬 수 있으며, 또한 옥시수산화철을 용해시키지 않는 용매이면 특별히 한정되지 않지만, 물이 바람직하고, 또 그 철 화합물 이외의 전해질 등의 용질을 포함하고 있어도 된다.
- [0088] 이 용액에, pH 를 3 ~ 6, 바람직하게는 pH 3.3 ~ 6 의 범위로 조정하면서, 필요에 따라 교반하면서, YOH (여기서 Y 는 1 개의 원자 또는 원자단을 나타낸다.) 로 나타내는 염기를 첨가한다. 그 염기는, 산성의 철 화합물 용액을 중화하여 옥시수산화철을 포함하는 침전을 생성시키기 위해서 사용한다. 구체적으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수 등을 들 수 있으며, 이 중에서 특히 수산화나트륨이 바람직하다. 또 그 염기는 상기 서술과 동일한 용매를 사용하여 미리 용액으로 해 두어도 된다. 이 공정에 의해, 옥시수산화철이 불용물로서 생성되어 침전된다. 또한 염기 첨가의 종료 후에도 필요에 따라 잠시 교반을 계속해도 된다. 이로써,  $\beta$  형을 주성분으로 하는 옥시수산화철을 얻을 수 있다.
- [0089] 또한 상기 염기 첨가 종료시에 있어서,  $FeX_3$  으로 나타내는 철 화합물과 YOH 로 나타내는 염기와 그 밖의 전해질과의 총합 농도 (원료로서 사용한 각 성분량으로부터 구해진 농도) 가 10 질량% 이상인 것이 필수이다. 그 농도의 상한은, 원료를 완전히 용해시킬 수 있는 한 한정되는 것은 아니지만, 통상은 30 질량% 이하이다. 이로써, 결정이 미세한 입상 또는 짧은 주상의 결정이며, 또한 결정 입자가 서로 응결되어 있지 않다는, 본 발명의 흡착제 입자의 특성을 발현시킬 수 있다.
- [0090] 이들 각 성분의 양은, 최종적으로 얻어지는 흡착제 입자가 이미 서술한 성질에 합치되고, 또 그에 따른 흡착 효율이 최적이 되도록 적절히 결정하면 된다. 이 때문에, 예를 들어  $FeX_3$  으로 나타내는 철 화합물과 YOH 로 나타내는 염기의 양이 적은 경우에는, 상기 철 화합물 용액 중에, 미리 그 철 화합물 이외의 전해질을 용해시킴으로써, 혹은 옥시수산화철 생성 공정의 도중에, 그 철 화합물 이외의 전해질 또는 그 용액을 첨가함으로써, 상기 총합 농도를 10 질량% 이상으로 해도 된다. 이 전해질은 반드시 한정되지는 않지만, 염소 이온을 함유하는 염인 것이 바람직하고, 구체적으로는 염화칼륨, 염화나트륨, 염화암모늄, 염화칼슘 등을 들 수 있고, 특히 염화나트륨이 바람직하다.
- [0091] 이상의 방법으로 얻어진 옥시수산화철을 주성분으로 하는 침전물은, 여과 분리하여 함수 케이크로서 회수할 수 있다.
- [0092] 또한 이상의 공정 후에, 함수 케이크를 건조시키는 공정, 및 그 건조물을 물과 접촉시킨 후, 물을 제거하여 건조시키는 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 2 회의 건조 공정은, 140 °C 이하에서 실시하는 것이 바람직하고, 100 ~ 140 °C 에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 건조 온도는, 저온에서는 시간을 필요로 하여 효율적인 제조에 적절하지 않다. 또 고온에서는 음이온 흡착 사이트가 적어지는 경향이 있고, 나아가 고온에서는 산화철로 변화되므로 바람직하지 않다. 건조는, 공기 중, 진공 중, 또는 불활성 가스 중에서 실시할 수 있다.
- [0094] 건조물을 물과 접촉시키는 공정에서는, 염화나트륨 등의 불순물이 용출되어 나중에 세공을 남겨, 비표면적이 증대됨과 함께 음이온 흡착 사이트도 증가되는 것으로 생각된다.
- [0095] 이 후 다시 건조시키면, 평균 입경이 0.2 mm ~ 1.0 mm 인 입자가 얻어진다.

- [0096] (제조 방법 2)
- [0097] 이하, 특기한 조건을 제외하고는, 방법 1 과 동일하게 실시할 수 있다.
- [0098] 우선,  $FeX_3$  으로 나타내는 3 개의 철 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종의 용액을 준비한다. 이 용액에, pH 를 3 ~ 6 의 범위로 조정하면서,  $YOH$  로 나타내는 염기를 첨가한다. 이로써 옥시수산화철을 생성시킨다.
- [0099] 단, 이상의 공정 종료시에 있어서는, 반드시  $FeX_3$  으로 나타내는 철 화합물과  $YOH$  로 나타내는 염기와 그 밖의 전해질과의 총합 농도가 10 질량% 이상일 필요는 없다.
- [0100] 다음으로, 상기 공정에서 얻어진 옥시수산화철을 주성분으로 하는 침전물을 여과 분리, 원심 분리 등에 의해 함수 케이크로서 회수하고, 이것을 건조시킨다.
- [0101] 이 건조 공정에 있어서, 함수 케이크 중에  $YX$  ( $X$  및  $Y$  는 각각 상기와 동일한 것을 나타낸다.) 로 나타내는 부생성물과 그 밖의 전해질의 총량을, 드라이 베이스로 10 질량% 이상 함유한 상태로 건조시키는 것이 필수이다. 그 농도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 50 질량% 이하이다.
- [0102] 보다 구체적으로는,  $YX$  로 나타내는 부생성물이 많아지도록,  $FeX_3$  으로 나타내는 철 화합물과  $YOH$  로 나타내는 염기의 농도를 높게 할 수도 있고, 상기 옥시수산화철 생성 공정 후에 침전물을 회수하기 전의 액 중에 전해질 (구체적으로는 상기한 것과 동일한 종류를 들 수 있다.) 또는 그 용액을 첨가할 수도 있다.
- [0103] 이 방법에서도, 결정이 미세한 입상 또는 짧은 주상의 결정이며, 또한 결정 입자가 서로 응결되어 있지 않다는, 본 발명의 흡착제 입자의 특성을 발현시킬 수 있다.
- [0104] 또한 이상의 공정 후에, 얻어진 건조물을 물과 접촉시킨 후, 건조시키는 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0105] 상기 2 회의 건조를 시키는 공정의 조건에 대해서는 제조 방법 1 과 동일하며, 140 °C 이하에서 실시하는 것이 바람직하고, 100 ~ 140 °C 에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0106] 본 발명의 흡착제 입자의 사용 목적으로는, 상기 서술한 바와 같이, 인산 등의 성분을 흡착 대상으로 하여, 배수로부터 이들 성분을 제거하는 것, 및/또는 이들 성분을 회수하는 것에 특히 적합하다.
- [0107] 그 외에, 흡착성을 이용한 경구 투여용 의약품, 특히 체내의 인산염 레벨을 억제하기 위한 의약품, 또는 그 재료로서 사용할 수도 있다.
- [0108] 실시예
- [0109] 다음으로, 본 발명의 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0110] 측정 방법
- [0111] (분말 X 선 회절)
- [0112] X 선 회절 (XRD) 패턴은, X 선 회절 장치 Ultima IV (리가쿠사 제조) 를 사용하여 측정하였다. 측정에는  $CuK\alpha$  관구를 사용하였다. 평균 결정자경은 XRD 로부터 셰러의 식에 따라 산출하였다.
- [0113] (비표면적)
- [0114] 비표면적 측정 장치 MacsorbHM 1210 (마운텍사 제조) 을 사용하여, 가스 흡착법에 의해 비표면적을 측정하였다.
- [0115] (전체 세공 용량)
- [0116] 100 °C, 약 15 시간의 전처리 후, 마이크로메리틱스사 제조 가스 흡착 측정 장치 3FLEX 를 사용하여, 질소 가스 흡착 일점법에 의해 전체 세공 용량을 측정하였다.
- [0117] (세공 직경 분포)
- [0118] 질소 가스를 사용한 BET 삼점법에 의해, 세공 직경 분포를 측정하였다.
- [0119] (TEM 관찰 및 FFT 해석)
- [0120] 시료의 TEM (투과 전자 현미경) 관찰은, 투과형 전자 현미경 JEM 2010F (JEOL 사 제조, 가속 전압 200 kV) 를 사용하여 실시하였다. 또 이에 따른 FFT (고속 푸리에 변환) 해석은, Gatan 사 제조 Digital Micrograph

를 사용하여 실시하였다.

- [0121] (옥시수산화철 중의 염소 이온의 함유량)
- [0122] 옥시수산화철 시료를 3 M 황산에 용해시킨 후, 알칼리 용액으로 회석시켜 철분을 침전시키고, 필터로 여과하여 여과액을 회수하여, 이온 크로마토그래프법 (니혼 다이오넥스사 제조 DX-500 형) 에 의해 정량하였다.
- [0123] 실시예 1
- [0124] 염화 제 2 철 ( $\text{FeCl}_3$ ) 의 0.764 mol/L 수용액에, 실온에서 pH 6 이하로 조정하면서, 수산화나트륨 ( $\text{NaOH}$ ) 의 12 mol/L 수용액을 적하하고,  $\text{NaOH}$  의 최종 첨가량을  $\text{NaOH}/\text{FeCl}_3$  (몰비) = 2.83 으로 하여 반응시켜, 옥시수산화철의 입자 현탁액을 얻었다. 이상에 있어서의 염화 제 2 철과 수산화나트륨의 총합 농도는 17.6 질량% 였다.
- [0125] 현탁액을 여과 분리 후, 공기 중 120 °C 에서 건조시켜, 염화나트륨 ( $\text{NaCl}$ ) 을 함유한 옥시수산화철 입자 (1) 를 얻었다. 옥시수산화철 입자 (1) 중의  $\text{NaCl}$  의 함유량은, 옥시수산화철 입자 (1) 를 100 으로 했을 때에 평균 20.5 질량% 였다.
- [0126] 옥시수산화철 입자 (1) 를 이온 교환수로 세정하고, 다시 공기 중 120 °C 에서 건조시켜, 옥시수산화철 입자 (2) 를 얻었다. 옥시수산화철 입자 (2) 중의  $\text{NaCl}$  의 함유량은, 옥시수산화철 입자 (2) 를 100 으로 했을 때에 평균 0.5 질량% 였다.
- [0127] 이상에 의해 얻어진 옥시수산화철 입자 (2) 의 입자경은 90 질량% 이상이 0.1 mm ~ 5 mm 였다. X 선 회절에 의해, 결정 구조는  $\beta$ -옥시수산화철이며, 평균 결정자경은 3 nm 인 것을 확인하였다.
- [0128] 투과 전자 현미경 (TEM) 관찰에 의한 모습을 도 1 에, 또한 고배율로 한 사진을 도 2 에 나타낸다. TEM 관찰에 의한 결정자경은, 대부분이 크기 5 ~ 10 nm 의 입상, 혹은 폭 5 ~ 10 nm 이고 길이 8 ~ 20 nm 의 주상이며, 결정의 윤곽은 명료하여, 서로 응결되어 있는 모습은 없었다.
- [0129] 또 비표면적은 285  $\text{m}^2/\text{g}$ , 전체 세공 용량은 0.21  $\text{ml}/\text{g}$ , 염소 이온 함유량은 5.8 wt%, 진밀도는 3.16  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 부피 밀도는 1.26  $\text{g}/\text{cm}^3$  였다.
- [0130] 세공 직경 분포를 도 5 에 나타낸다. 피크는 약 3.5 nm 였다.
- [0131] 비교예 1
- [0132] 염화 제 2 철 ( $\text{FeCl}_3$ ) 의 0.1 mol/L 수용액에, 실온에서 pH 6 이하로 조정하면서, 수산화나트륨 ( $\text{NaOH}$ ) 의 2 mol/L 수용액을 적하하고,  $\text{NaOH}$  의 최종 첨가량을  $\text{NaOH}/\text{FeCl}_3$  (몰비) = 2.83 으로 하여 반응시켜, 옥시수산화철의 입자 현탁액을 얻었다. 이상에 있어서의 염화 제 2 철과 수산화나트륨의 총합 농도는 2.4 질량% 였다.
- [0133] 현탁액을 여과 분리 후, 공기 중 60 °C 에서 건조시켜,  $\text{NaCl}$  을 함유한 옥시수산화철 입자 (3) 를 얻었다. 옥시수산화철 입자 (3) 중의  $\text{NaCl}$  의 함유량은, 옥시수산화철 입자 (3) 를 100 으로 했을 때에 평균 2.7 질량% 였다.
- [0134] 옥시수산화철 입자 (3) 를 이온 교환수로 세정하고, 다시 공기 중 60 °C 에서 건조시켜, 옥시수산화철 입자 (4) 를 얻었다. 옥시수산화철 입자 (4) 중의  $\text{NaCl}$  의 함유량은, 옥시수산화철 입자 (4) 를 100 으로 했을 때에 평균 0.5 질량% 였다.
- [0135] 이상에 의해 얻어진 옥시수산화철 입자 (4) 의 입자경은 0.25 mm ~ 5 mm 였다. X 선 회절에 의해, 결정 구조는  $\beta$ -옥시수산화철이며, 평균 결정자경은 5 nm 인 것을 확인하였다.
- [0136] 투과 전자 현미경 (TEM) 관찰에 의한 모습을 도 3 에, 또한 고배율로 한 사진을 도 4 에 나타낸다. TEM 관찰에 의한 결정자경은 5 ~ 10 nm, 개개의 결정은 입상이며, 이들이 강고하게 응결되어 입자를 형성하고 있었다.
- [0137] 또 비표면적은 139  $\text{m}^2/\text{g}$ , 전체 세공 용량은 0.15  $\text{ml}/\text{g}$ , 염소 이온 함유량은 4.8 wt%, 진밀도는 3.67  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 부피 밀도는 1.28  $\text{g}/\text{cm}^3$  였다.
- [0138] 세공 직경 분포를 도 5 에 나타낸다. 피크는 약 2.0 nm 였다.
- [0139] 측정예 1 (흡착제 입자의 회분식 인산 흡착 시험)

- [0140] 인산이수소칼륨을 이온 교환수에 용해시켜, 각각 염산에 의해 pH 를 3.5 로, 및 수산화나트륨에 의해 pH 를 7.0 으로 조정하여, 농도 400 mg-P/L (인으로서의 농도) 의 시험액 G, H 를 조제하였다.
- [0141] 실시예 1 및 비교예 1 의 각 흡착제를 체에 의해 0.25 mm ~ 0.5 mm 로 분급한 입자 1 g 을 시험액 G, H 의 각 150 mL 에 첨가 후, 교반하여 흡착 시험을 실시하였다. 소정 시간 후에 액을 채취하여, 필터 실린지로 고형분과 분리하고, 용액 중의 인 농도를 ICP (유도 결합 플라즈마) 에 의해 분석하여, 흡착량을 산출하였다. 동시에 pH 를 측정하였다. 이들 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0142] 측정예 2 (흡착제 입자의 통수식 인산 흡착 시험)
- [0143] 인산이수소칼륨을 이온 교환수에 용해시켜, 염산에 의해 pH 를 3.0 으로 조정하여, 농도 100 mg-P/L (인으로서의 농도) 의 시험액 I 을 조제하였다.
- [0144] 실시예 1 및 비교예 1 의 각 흡착제를 체에 의해 0.25 mm ~ 0.5 mm 로 분급한 입자 20 g 을 내경 26 mmφ 의 칼럼에 충전하여, 칼럼 상부로부터 시험액 I 을, 각각 통수 속도 (SV) 20 및 50 으로 통수시키고, 칼럼 하부에서 나온 액을 채취하여, 필터 실린지로 고형분과 분리하고, 용액 중의 인 농도를 ICP 에 의해 분석하여, 흡착량을 산출하였다. 과과점은 칼럼 하부에서 나온 액의 인 농도가 10 mg-P/L 이 된 시점으로 하였다. 이들 결과를 표 2 에 나타내었다.

**표 1**

표 1. 흡착제 입자의 회분식 시험에 있어서의 인 흡착량과 pH 변화

흡착제의 종류	시험액	흡착 시간 hr	인 흡착량 mg-P/g	pH
실시예 1 옥시수산화철 입자 (2) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 G pH3.5	0	0	3.5
		0.05	9.0	3.4
		1	22.9	3.9
		2	26.6	4.1
		24	34.9	5.0
비교예 1 옥시수산화철 입자 (4) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 G pH3.5	0	0	3.4
		0.05	3.0	3.3
		1	11.2	3.1
		2	14.2	3.1
		24	18.3	3.3
실시예 1 옥시수산화철 입자 (2) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 H pH7.0	0	0	7.0
		0.05	4.7	6.4
		1	11.7	6.2
		2	15.7	6.3
		24	22.0	6.8
비교예 1 옥시수산화철 입자 (4) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 H pH7.0	0	0	7.0
		0.05	1.6	6.7
		1	5.0	6.1
		2	7.5	6.1
		24	12.2	6.2

[0145]

표 2

표 2. 흡착제 입자의 통수식 시험에 있어서의 파과 인 흡착량

흡착제의 종류	시험액	통수 속도 S V 1/hr	파과 인 흡착량 g-P/L
실시에 1 옥시수산화철 입자 (2) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 I	20	28.5
비교예 1 옥시수산화철 입자 (4) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 I	20	16.2
실시에 1 옥시수산화철 입자 (2) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 I	50	18.4
비교예 1 옥시수산화철 입자 (4) 체분리 0.25~0.5mm	시험액 I	50	6.1

[0146]

[0147]

측정에 4 (흡착제 입자의 회분식 인산 흡착 시험)

[0148]

하수 처리장의 소화 탱크로부터 회수된 소화 오니를 탈수 처리하여, 탈수 여과액 (시험액 A1, pH 7.9) 을 얻었다. 또 시험액 A1 을 여과하여 SS (부유 물질) 를 제거하고, 시험액 B1 (pH 7.8) 을 얻었다. 다시 시험액 A1 및 B1 에 각각 염산을 첨가하여 pH 3.5 로 조정하여, 시험액 A2 및 B2 로 하였다.

[0149]

시험액 B1 에 있어서의 각 성분의 함유량을, ICP 또는 이온 크로마토그래피로 측정하여, 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0150]

실시에 1 의 흡착제를 체에 의해 0.25 mm ~ 0.5 mm 로 분급한 입자 1 g 을 시험액 A1, B1, A2 및 B2 의 각 150 mL 에 첨가 후, 교반하여 흡착 시험을 실시하였다. 소정 시간 후에 액을 채취하여, 필터 실린지로 고형분과 분리하고, 용액 중의 인 농도를 ICP 에 의해 분석하여, 흡착량을 산출하였다. 동시에 pH 를 측정하였다. 이들 결과를 표 4 에 나타내었다.

표 3

표 3. 달수 여과액의 성분 분석

방법	성분	함유량 ( $\mu\text{g/g}$ )
ICP (정량)	P	290
	S	9.7
ICP (정성)	K	200
	Na	100
	Ca	30
	Si	20
	Mg	2
이온 크로마토	$\text{PO}_4^{3-}$	850
	$\text{Cl}^-$	270
	$\text{Br}^-$	13
	$\text{SO}_4^{2-}$	5
	아세트산	760
	프로피온산	100*
	$\text{CO}_3^{2-}$	5000*
	$\text{NH}_4^+$	2000

\* : 프로피온산과  $\text{CO}_3^{2-}$  은 피크가 겹쳐 정확한 정량은 곤란하기 때문에, 오더 분석으로 하였다.

[0151]

표 4

표 4. 소화 오니 탈수 여과액의 회분식 시험에 있어서의 인 흡착량과 pH 변화

흡착재의 종류	시험액	흡착 시간 hr	인 흡착량 mg-P/g	pH
실시에 1 옥시수산화철 입자 (2) 체분리 0.25~0.5mm	A2 pH3.5	0	0	3.5
		0.05	3.1	3.5
		1	13.5	3.6
		2	17.5	3.7
		4	21.8	3.8
		24	31.0	4.1
	B2 pH3.5	0	0	3.5
		0.05	3.3	3.5
		1	13.2	3.6
		2	17.3	3.6
		4	21.6	3.7
		24	31.0	3.9
	A1 pH7.9	0	0	7.9
		0.05	1.7	7.8
		1	6.7	7.9
		2	8.1	8.1
		4	9.9	8.3
		24	14.0	9.0
	B1 pH7.8	0	0	7.8
		0.05	1.9	7.8
		1	6.7	8.0
		2	8.7	8.2
		4	10.1	8.4
		24	14.4	8.8

[0152]

[0153]

이상의 결과로부터, 본 발명의 음이온 흡착재 입자는, 비교예의 흡착재 입자와 비교하여 인산의 흡착 속도, 회분식 시험에서의 최종 흡착량 및 통수식 시험에서의 과과 흡착량이 현저하게 높은 것, 또 특히 pH 3.5 에 있어서 흡착량이 큰 것을 알 수 있었다. 또 초기 pH 3.5 로 했을 경우에, 2 시간 정도에서 pH 가 4 이상까지 상승하는 점에서, 비교예의 흡착재 입자와 크게 상이한 성질이 밝혀졌다. 또, 다양한 성분이 포함되는 소화 오니의 탈수 여과액을 대상으로 했을 경우에도, 방해받지 않고 모델 시험과 동일한 인산 흡착 효율을 나타내었다.

[0154]

실시에 2 (염소 이온 함유량 조정품)

[0155]

실시에 1 과 동일하게 하여 얻어진 흡착재 입자를 칼럼에 채워, 10 wt % 수산화나트륨 수용액을 통액시킨 후, pH 2.5 의 희염산을 통액시켜, 실시에 2 의 흡착재 입자를 얻었다.

[0156]

실시에 3 (염소 이온 함유량 조정품)

[0157]

실시에 1 에서 얻어진 흡착재 입자를 칼럼에 채워, 10 wt % 수산화나트륨 수용액을 통액시킨 후, pH 2.5 의 희염산을 통액시키고, 다시 순수를 통액시켜, 유출액에 염소가 포함되지 않게 될 때까지 순수의 통액을 실시하여, 실시에 3 의 흡착재 입자를 얻었다.

[0158] 실시예 2 및 실시예 3의 비표면적, 전체 세공 용량, 평균 결정자경, 및 염소 이온 함유량을 측정된 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

표 5. 염소 이온 함유량 조정품의 성질

흡착재	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	전체 세공 용량 (cm <sup>3</sup> /g (1.0-100nm))	평균 결정자경 (nm)	염소 이온 함유량 (wt%)
실시예 2	260	0.20	6.1	3.4
실시예 3	252	0.22	5.8	1.2

[0159]

[0160] 측정예 5 (염소 이온 함유량 조정품의 인산 흡착 시험)

[0161] 측정예 1과 동일하게 하여, 시험액 G 150 mL에, 실시예 2 및 3의 흡착재 입자 각 1g을 첨가 후, 교반하고 흡착 시험을 실시하여, 인산 흡착량 및 pH의 변화를 측정하였다. 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

표 6. 염소 이온 함유량 조정품의 흡착 시험 결과 및 pH 변화

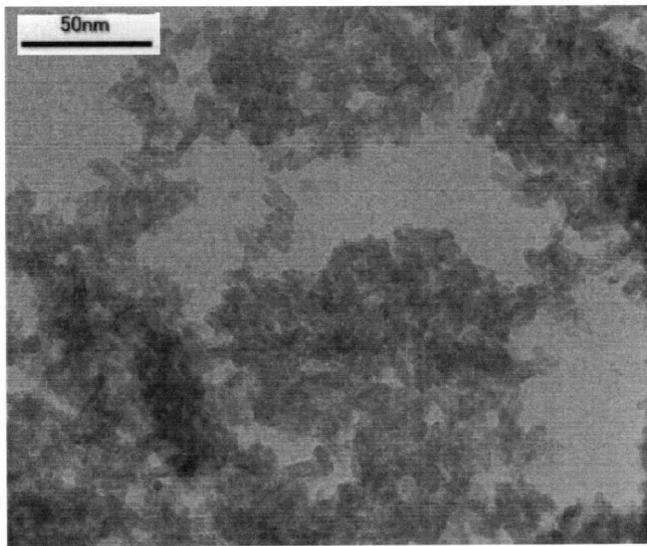
흡착재의 종류	시험액	흡착 시간 hr	인 흡착량 mg-P/g	pH
실시예 2	시험액 G pH3.5	0	0	3.6
		0.05	17.7	3.6
		1	23.4	5.0
		2	24.5	5.2
		4	25.2	5.2
		24	26.5	5.3
실시예 3	시험액 G pH3.5	0	0	3.6
		0.05	9.0	5.7
		1	16.8	6.2
		2	16.3	6.2
		4	18.7	6.3
		24	19.3	6.4

[0162]

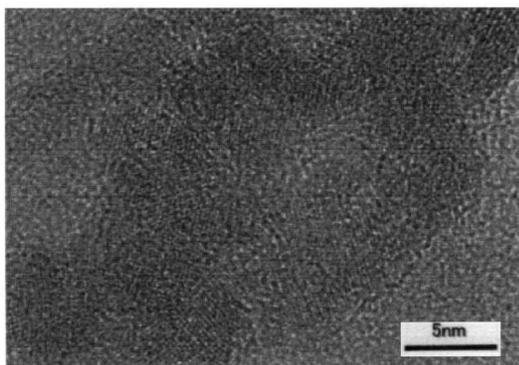
[0163] 이상으로부터, 특히 염소 이온 함유량이 3 wt% 정도 이상인 것이 흡착량 및 흡착 속도에 관하여 바람직한 것을 알 수 있다.

도면

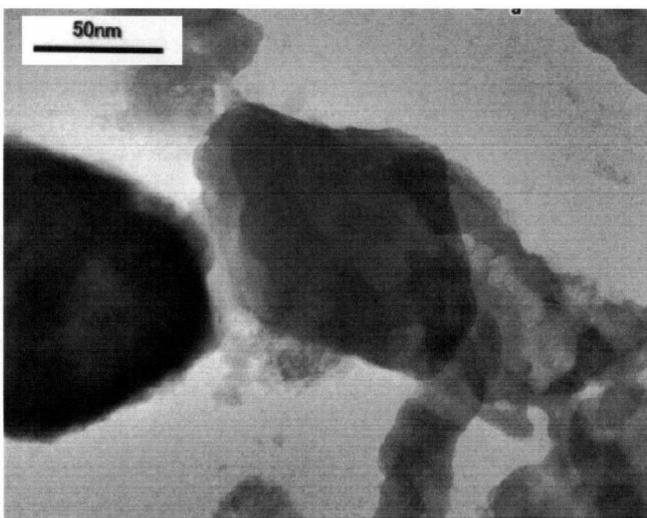
도면1



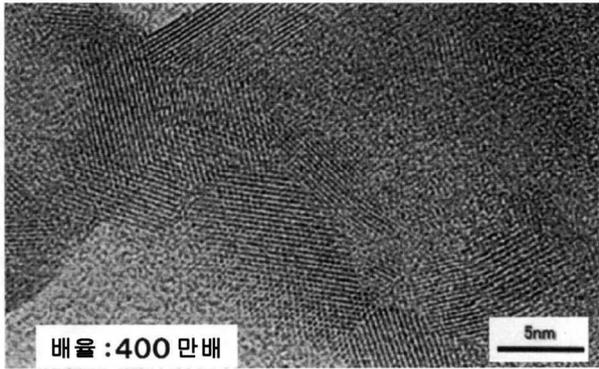
도면2



도면3



도면4



도면5

