



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월15일
 (11) 등록번호 10-1639359
 (24) 등록일자 2016년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 B01J 20/3278 (2013.01)
 B01J 20/226 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0045885
 (22) 출원일자 2015년04월01일
 심사청구일자 2015년04월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 Jung-Seok Yang 외 3인, Separation Science and
 Technology 50권2호(2015), 267-275쪽
 KR1020040110377 A
 US2004000108274A1

(73) 특허권자
 한국산업기술시험원
 경상남도 진주시 충의로 10(충무공동)
 (72) 발명자
 박찬규
 서울특별시 관악구 은천로 93, 108동 602호 (봉천
 동, 벽산블루밍 아파트)
 박승민
 경기도 군포시 고산로539번길 24 958동 401호 (산
 본동, 동성백두아파트)
 (74) 대리인
 임승섭, 공우상, 정우성

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박함용

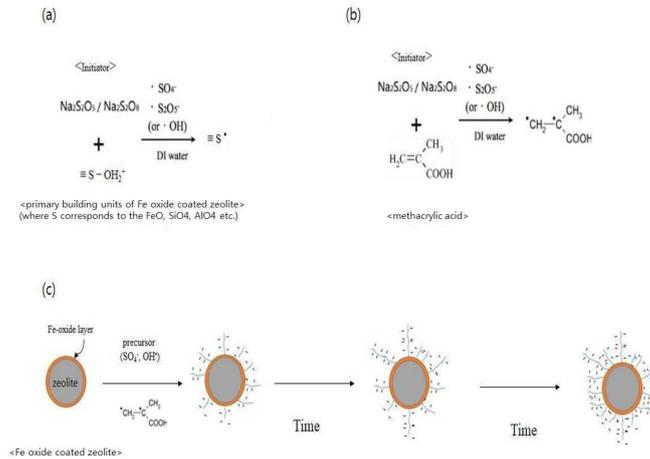
(54) 발명의 명칭 **접목중합을 이용한 양극성 제올라이트 합성 방법**

(57) 요약

본 발명은 산화철이 코팅된 제올라이트의 표면을 개질하여 양극성 제올라이트를 합성하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법은, (a) 순수 또는 초순수 안에 상기 산화철 제올라이트를 침지하는 단계; (b) 라디칼 개시제를 첨가함으로써 OH 라디칼의 산화력으로 상기 제올라이트의 산화철 표면과 공극 내부의 이중결합을 끊어 불안정한 상태를 유도하는 단계; (c) 카르복실기 함유 모노머를 첨가하여 5~120분 동안 접목중합 반응을 위해 방지하는 단계; 및 (d) 상기 산화철 표면에 음전하를 띤 카르복실기 작용기를 접목한 제올라이트를 꺼내는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

여인설

강원도 춘천시 동면 삭주로 231, 103동 1203호 (두산위브 아파트)

조은영

강원도 속초시 소평로 162, 312동 307호 (조양동, 부영아파트 3단지)

명세서

청구범위

청구항 1

산화철이 코팅된 제올라이트의 표면을 개질하여 양극성 제올라이트를 합성하는 방법으로서,

- (a) 순수 또는 초순수 안에 상기 산화철 제올라이트를 침지하는 단계;
- (b) 라디칼 개시제를 첨가함으로써 OH 라디칼의 산화력으로 상기 제올라이트의 산화철 표면과 공극 내부의 이중 결합을 끊어 불안정한 상태를 유도하는 단계;
- (c) 카르복실기 함유 모노머를 첨가하여 접목중합 반응시간인 T분 동안 방치하는 단계; 및
- (d) 상기 산화철 표면에 음전하를 띤 카르복실기 작용기를 접목한 제올라이트를 꺼내는 단계를 포함하는, 접목중합을 이용한 양극성 제올라이트 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 라디칼 개시제는 나트륨메타비아황산염(Na₂S₂O₅) 또는 나트륨퍼설페이트(Na₂S₂O₈)인, 접목중합을 이용한 양극성 제올라이트 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카르복실기 함유 모노머는 메타크릴산, 아크릴산, 푸마르산, 클로톤산, 이타콘산, 시트라콘산 중 어느 하나인, 접목중합을 이용한 양극성 제올라이트 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 접목중합 반응시간인 상기 T분은 5~120분인, 접목중합을 이용한 양극성 제올라이트 합성 방법.

청구항 5

산화철이 코팅된 제올라이트에 있어서, 메타크릴산이 작용하여 산화철 표면에 음전하를 띤 카르복실기 작용기가 접목되어 있는 것을 특징으로 하는 산화철 제올라이트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중금속에 의한 토양, 지하수 오염물질 제거하는 방법에 관한 것이며, 특히 제올라이트를 이용한 흡착 여재 기술에 관한다.

배경 기술

[0002] 중금속에 의한 토양과 지하수 오염문제에 대응하기 위해서 특정 물질의 제거를 목적으로 한 흡착 여재가 활용되고 있다. 천연 제올라이트는 결정구조 내의 양이온의 작용에 의해서 불포화 탄화수소나 극성물질을 선택적으로 강하게 흡착하는 성질이 있기 때문에 오염물질 제거용 흡착 여재로서 널리 사용되고 있다. 제올라이트는 광물질 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환능력이 있으며, 이런 특성 때문에 구리, 납, 카드뮴, 아연 등의 양이온성 오염

물질을 제거하는 데 탁월한 성능을 발휘한다.

[0003] 그런데 오염물질에는 양이온성 오염물질만 있는 것은 아니다. 음이온성 오염물질을 제거함에 있어서 천연 제올라이트는 적합하지 못했다. 양이온성 오염물질과 음이온성 오염물질은 다른 흡착 여재를 사용하는 것이 보통이었다. 최근 제올라이트 표면에 산화철을 코팅하여 음이온성 중금속을 제거하려는 시도가 알려졌다. 그러나 음이온성 물질 제거능을 얻는 반면 제올라이트의 양이온성 물질 제거 효율이 낮아지는 부작용이 생기는 문제가 있었다. 그래서 산화철을 부분 코팅하는 기술로 대응하였다.

[0004] 본 발명의 발명가들은 제올라이트를 이용해서 양이온성 오염물질과 음이온성 오염물질을 동시에 제거하면서도 기존의 산화철 제올라이트보다 오염물질 제거능이 향상되는 방법을 오랫동안 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러므로 본 발명은 양전하와 음전하를 모두 띠는 제올라이트 여재를 개발함으로써 양이온성 중금속 물질과 음이온성 오염물질을 동시에 더 나은 제거능으로 제거할 수 있는 방법을 제공하는 데 그 목적에 있다. 즉, 본 발명은 양극성 제올라이트를 합성하는 신규한 방법을 제안한다.

[0006] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 이와 같은 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 산화철이 코팅된 제올라이트의 표면을 개질하여 양극성 제올라이트를 합성하는 방법으로서,

- [0008] (a) 순수 또는 초순수 안에 상기 산화철 제올라이트를 침지하는 단계;
- [0009] (b) 라디칼 개시제를 첨가함으로써 OH 라디칼의 산화력으로 상기 제올라이트의 산화철 표면과 공극 내부의 이중결합을 끊어 불안정한 상태를 유도하는 단계;
- [0010] (c) 카르복실기 함유 모노머를 첨가하여 접목중합 반응시간인 T분 동안 방치하는 단계; 및
- [0011] (d) 상기 산화철 표면에 음전하를 띤 카르복실기 작용기를 접목한 제올라이트를 꺼내는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 산화철이 코팅된 제올라이트의 표면을 개질하여 양극성 제올라이트를 합성하는 방법에 있어서, 상기 라디칼 개시제는 나트륨메타비아황산염($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 또는 나트륨퍼설페이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)인 것이 좋다.

[0013] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 산화철이 코팅된 제올라이트의 표면을 개질하여 양극성 제올라이트를 합성하는 방법에 있어서, 상기 카르복실기 함유 모노머는 메타크릴산, 아크릴산, 푸마르산, 클로톤산, 이타콘산, 시트라콘산 중 어느 하나인 것이 좋다.

[0014] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 산화철이 코팅된 제올라이트의 표면을 개질하여 양극성 제올라이트를 합성하는 방법에 있어서, 상기 접목중합 반응시간인 상기 T분은 5~120분인 것이 좋다.

[0015] 또한, 본 발명은 산화철이 코팅된 제올라이트에 있어서, 메타크릴산이 작용하여 산화철 표면에 음전하를 띤 카르복실기 작용기가 접목되어 있는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명은 산화철 제올라이트의 표면을 카르복실기를 함유한 모노머를 이용하여 개질함으로써, 양전하와 음전하

를 모두 띠는 제올라이트 여재를 개발할 수 있게 된다. 이로써 양이온성 중금속 물질과 음이온성 오염물질을 동시에, 그리고 더 나은 제거능으로 제거할 수 있는 현저한 효과를 발휘한다.

[0017] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 반응을 개념적으로 나타내는 도면이다.
 도 2는 본 발명의 제올라이트 표면을 FT-IR를 이용하여 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
 도 3은 제올라이트 혹은 산화철 제올라이트의 표면의 개질 정도를 FE-SEM을 촬영한 도면이다. (a)는 raw zeolite, (b)는 Fe-oxide, (c)는 본 발명의 실시예 1, (d)는 본 발명의 실시예 2, (e)는 본 발명의 실시예 3, (f)는 본 발명의 실시예 4의 표면을 각각 나타낸다.
 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4의 여재의 철 제거능을 나타내는 그래프이다.
 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4의 여재의 망간 제거능을 나타내는 그래프이다.
 도 6은 실시예 1 내지 실시예 4의 여재의 비소 제거능을 나타내는 그래프이다.
 도 7은 실험예 4에 의하여 3가지 여재의 철 제거능을 비교하여 나타내는 그래프이다.
 도 8은 실험예 4에 의하여 3가지 여재의 망간 제거능을 비교하여 나타내는 그래프이다.
 도 9는 실험예 4에 의하여 3가지 여재의 비소 제거능을 비교하여 나타내는 그래프이다.
 ※ 첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0020] 일반적으로 높은 양이온 교환능력을 갖는 천연 제올라이트는 양이온성 물질의 제거에 효과적이다. 이러한 천연 제올라이트의 음이온성 물질의 제거능을 강화하기 위해서 산화철로 코팅된 제올라이트가 사용된다. 본 발명은 여기에 아크릴계 모노머를 이용하여 라디칼 반응을 통해 접목중합(grafting polymerization)을 하고, 카르복실 작용기 그룹을 개질하여 음이온성 물질뿐만 아니라 양이온성 물질의 제거 성능까지 향상시킨다.

[0021] 순수 또는 초순수 용매에 산화철이 코팅된 제올라이트를 침지하고 라디칼 개시제를 넣게 되는데, 개질하는 산화철의 양은 순수 또는 초순수 용매와 개시제를 포함하는 혼합 용액 10ml당 1mg인 것이 좋다.

[0022] 라디칼 개시제는 나트륨메타비아황산염($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 나트륨퍼설페이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 암모늄퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 사용될 수 있다. 라디칼 개시제는 OH 라디칼의 산화력 발생을 위한 것이며, 접목중합에 사용되는 카르복실기 함유 모노머의 종류에 따라서 최적으로 선택될 수 있다. 예컨대 메타크릴산으로 접목중합을 하는 경우에는 나트륨 메타비아황산염($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)와 나트륨퍼설페이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)를 개시제로 사용하는 것이 좋다. 아크릴산을 이용하여 접목중합을 하는 경우에는 암모늄퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)와 나트륨메타비아황산염($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)을 라디칼 개시제로 사용할 수 있다.

[0023] 접목중합 과정에서 개시제에서 발생한 OH 라디칼의 산화력에 의해 산화철 제올라이트의 산화철 표면과 공극 내부의 이중결합을 끊어 불안정한 상태로 유도할 수 있다.

[0024] 그리고 메타크릴산, 아크릴산, 푸마르산, 클로톤산, 이타콘산, 시트라콘산 중 어느 하나의 카르복실기 함유 모노머를 첨가할 수 있다. 카르복실기 함유 모노머는 순수/초순수 용액에 1~20%(v/v)의 범위의 첨가량으로 첨가할 수 있다.

- [0025] 카르복실기 함유 모노머는 산화철 표면의 C=C 이중결합을 깨고 안정화를 피하기 위해 주변의 이온과 산화철 표면 또는 공극 내부에서 결합을 이루게 된다는 사실을 확인하였다. 또한, 소요되는 반응시간을 증가시키면 작용기의 개질을 쉽게 할 수 있게 된다.
- [0026] 라디칼 반응의 경우에 단시간 내에 반응이 일어나기 때문에 반응시간이 짧더라도 효과적으로 접목중합이 일어날 것으로 추정된다. 반응시간은 바람직하게는 5~120분이 좋다. 반응시간이 길어질수록 표면의 거칠기는 증가하지만 아래에서 다시 설명하는 것처럼 제거 효율의 차이는 크지 않다. 즉, 장시간 반응을 하여도 제거효율에는 큰 차이가 없다. 그렇다면 반응시간이 짧은 것이 더욱 좋을 것이다. 본 발명의 발명가들이 실험한 결과 반응시간이 대략 15분이었을 때 가장 바람직하다는 결론에 이르렀다.
- [0027] 이처럼 카르복실 그룹의 작용기를 접목한 제올라이트를 이용하여 철, 망간, 비소의 양이온성, 음이온성 중금속 물질의 제거 실험을 한 결과, 기존의 천연 제올라이트, 산화철 제올라이트보다 높은 제거성능을 갖는 여재를 개발할 수 있었다.
- [0028] [실시예 1]
- [0029] 19ml 초순수 용액에 산화철이 코팅된 제올라이트를 침지하고, 나트륨메타비아황산염 40mg, 나트륨퍼설페이트 60mg을 넣었다. 여기에 메타크릴산 1ml를 넣은 후 반응시간(T) 15분 동안 방치한 후 제올라이트를 꺼냈다.
- [0030] [실시예 2]
- [0031] 실시예 1의 반응시간을 30분으로 하고 나머지는 실시예 1과 같았다.
- [0032] [실시예 3]
- [0033] 실시예 1의 반응시간을 60분으로 하고, 나머지는 실시예 1과 같았다.
- [0034] [실시예 4]
- [0035] 실시예 1의 반응시간을 120분으로 하고, 나머지는 실시예 1과 같았다.
- [0036] 도 1은 위 실시예들을 통해서 용액에서 발생하는 반응을 개념적으로 나타냈다. 도 1(a)는 나트륨메타비아황산염 및 나트륨퍼설페이트와 제올라이트의 라디칼 반응을 나타낸다. 초순수 용매 속에서 개시제로부터 발생된 $SO_4 \cdot^-$, $S_2O_8 \cdot^-$ 라디칼은 OH·을 유도하며, OH·의 강한 산화력으로 주변의 산화철 표면과 공극 내부의 이중결합을 끊어 불안정한 상태로 유도하는 것을 개념적으로 나타내고 있다. 도 1(b)는 나트륨메타비아황산염 및 나트륨퍼설페이트와 메타크릴산의 라디칼 반응을 나타낸다.
- [0037] 도 1(c)는 산화철이 코팅된 제올라이트가 시간이 지남에 따라 음전하를 띠는 카르복실기가 접목중합이 되는 과정을 전체적으로 나타낸다. 도 1(c)에 나타난 것처럼 시간에 따라 표면에 반응이 이루어지게 되며 최종적으로 산화철 제올라이트 표면에 음전하를 띤 카르복실기가 생성된다.
- [0038] 카르복실기의 유무를 확인하기 위하여 FT-IR을 이용하여 제올라이트 표면을 분석하였다. 그 결과 도 2에서 알 수 있는 것처럼 $1670cm^{-1}$ 에서 피크가 형성되는 것을 확인하였다. 또한 접목중합 시간이 길어짐에 따라 산화철 제올라이트 표면의 카르복실기 그룹의 피크가 높아지는 것을 확인하였다.
- [0039] 또한 산화철 제올라이트 표면의 개질 정도는 FE-SEM을 이용하여 확인하였으며, 그 결과가 도 3이다. 도 3(a) 및 도 3(b)는 각각 본 발명의 실시예들을 적용하지 않은 제올라이트, 산화철 제올라이트의 표면 사진이다. (c)는 실시예 1의 제올라이트 표면(반응시간 15분인 MA 제올라이트), (d)는 실시예 2의 제올라이트 표면(반응시간이 30분인 MA 제올라이트), (e)는 실시예 3의 제올라이트 표면(반응시간이 60분인 MA 제올라이트), (f)는 실시예 4의 제올라이트 표면(반응시간이 120분인 MA 제올라이트)을 각각 나타낸다.

- [0040] 접목중합을 위한 시간이 길어질수록 산화철 제올라이트 표면의 거친 정도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 제올라이트 표면의 거칠기가 상승하는 것은 제올라이트 표면 개질을 통해서 산화철 코팅이 라디칼에 의해서 깨졌고, MA 고분자가 형성되었다는 것을 FT-IR 결과와 FE-SEM 이미지를 종합하여 확인할 수 있었다.
- [0041] [실험예 1]
- [0042] 실시예 1 내지 실시예 4의 여재의 성능을 평가하기 위해서 회분식 실험을 하였다. 회분식 실험은 200 rpm의 속도로 25° C 실험실 온도에서 수행되었다. 여재 주입량은 25g/L이며, 철의 초기농도는 10ppm이었다. 그리고 철(Fe^{2+})의 제거 효율을 30분간 조사하였다. 제거 효율의 평가 결과는 도 4와 같다. 실시예 1 내지 실시예 4의 개질 산화철 제올라이트 모두 철을 제거하는 성능을 보였다. 실시예 1의 여재가 가장 성능이 좋았다.
- [0043] [실험예 2]
- [0044] 실시예 1 내지 실시예 4의 여재의 성능을 평가하기 위해서 회분식 실험을 하였다. 회분식 실험은 200 rpm의 속도로 25° C 실험실 온도에서 수행되었다. 여재 주입량은 25g/L이며, 망간의 초기농도는 10ppm이었다. 그리고 망간(Mn^{2+})의 제거 효율을 30분간 조사하였다. 제거 효율의 평가 결과는 도 5와 같다. 실시예 1 내지 실시예 4의 개질 산화철 제올라이트 모두 망간을 제거하는 성능을 보였다. 초기 10분 동안에는 실시예 1의 여재가 가장 성능이 좋았으나, 실시예 1 내지 실시예 4의 여재 모두 큰 차이는 없었다.
- [0045] [실험예 3]
- [0046] 실시예 1 내지 실시예 4의 여재의 성능을 평가하기 위해서 회분식 실험을 하였다. 회분식 실험은 200 rpm의 속도로 25° C 실험실 온도에서 수행되었다. 여재 주입량은 25g/L이며, 비소의 초기농도는 1ppm이었다. 비소($As(III)$)의 제거 효율을 30분간 조사하였다. 제거 효율의 평가 결과는 도 6과 같다. 실시예 1 내지 실시예 4의 개질 산화철 제올라이트 모두 비소를 제거하는 성능을 보였다.
- [0047] 실험예 1 내지 실험예 3의 회분식 실험을 통해서 실시예 1의 여재가 가장 좋은 제거 효율을 보였다고 결론을 내릴 수는 있겠다. 즉 접목중합 반응시간이 15분인 경우가 최적이라고 판단할 수 있다. 그러나 실시예 1 내지 실시예 4의 여재 모두 유의미한 증금속 제거 성능이 있음을 나타내기 때문에 접목중합 반응시간은 여재의 증금속 제거성능에 크게 관여하지 않을 것으로 보였다.
- [0048] 반응시간이 15분인 실시예 1의 여재를 선택하고, 본 발명의 실시예를 적용하지 않는 제올라이트(Raw Zeolite)와 산화철 제올라이트를 비교예(각각 R.Z, ICZ로 표시)로 삼아서 제거실험을 다음과 같이 진행하였다.
- [0049] [실험예 4]
- [0050] 제올라이트(Raw Zeolite)와 산화철 제올라이트(Fe-oxide zeolite) 및 실시예 1의 개질 산화철 제올라이트(MA-zeolite), 이렇게 3개의 여재를 준비하였다. 그리고 각각에 대해서 철, 망간, 비소의 제거실험을 진행하였습니다. 실험은 회분식 실험(batch test)으로 실시하였으며, 오염물질들의 초기 농도는 철, 망간 10ppm, 비소 1ppm이었다. 총 시간은 6시간이었으며, 샘플링은 1, 2, 5, 10, 30, 60, 180, 360분에 실시하였다. 여재 주입량은 25g/L였다. 회분식 실험은 200 rpm의 속도로 25° C 실험실 온도에서 수행되었다.
- [0051] 도 7은 raw zeolite, Fe-oxide zeolite, MA-zeolite를 이용하여 철 제거효율 실험을 진행한 결과이다. 반응 시간 30분에서 raw zeolite, Fe-oxide zeolite, MA-zeolite에서 각각 83%, 92%, 99% 제거 효율을 보였다. 도 7을 통해서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1의 여재가 철에 대해서 가장 높은 제거성능을 나타냈다. 한편, 반응시간이 지남에 따라 Fe-oxide zeolite의 제거효율이 떨어지는 것으로 확인하였으며, 이는 시간이 지남에 따라 산화철이 재용출되어 농도가 높아지는 것으로 판단된다.
- [0052] 도 8은 망간의 제거 효율을 나타낸다. 반응시간 30분에서 제거율은 raw zeolite 17%, Fe-oxide zeolite 25%, MA-zeolite 94% 였으며, MA-zeolite가 raw zeolite보다 5.5배, Fe-oxide zeolite 보다는 3.76배 높게

나타났다. 요컨대 망간의 제거에 있어 본 발명의 여재가 가장 탁월한 제거능을 보임이 확인되었다. 여재 표면에 형성된 음전하를 띠는 카르복실기가 망간과 반응하여 제거능을 높인 것으로 분석되었다.

[0053] 비소의 경우, 단일 물질로 존재할 때에는 양전하를 띄며 As⁺로 존재하지만, 수중에서 산소와 수소와 쉽게 결합하여 대부분 음전하를 띠어 일반적으로 음이온 교환수지를 사용하여 제거하고 있다. 도 9에서 보는 바와 같이 실험 결과, raw zeolite, Fe-zeolite, MA-zeolite는 30분 동안 비소와 반응하여 각각 0.5 %, 5 %, 9%의 제거효율을 보이는데 그쳤으나, 반응시간이 길어질수록 제거효율이 증가하고 각각 차이를 보였다. 6시간 반응 후, 제거효율은 각각 2%, 9%, 25%로 나타났고, Fe-oxide zeolite보다 약 2.78배 제거효율이 향상되었다. 즉 본 발명의 여재가 비소에 대해서 가장 높은 제거성능을 보였다.

[0054] 실험예 4를 통해서 세 가지 여재의 철, 망간, 비소의 제거성능에 대한 비교데이터는 아래의 표 1과 같이 정리할 수 있다.

[0055] [표 1]

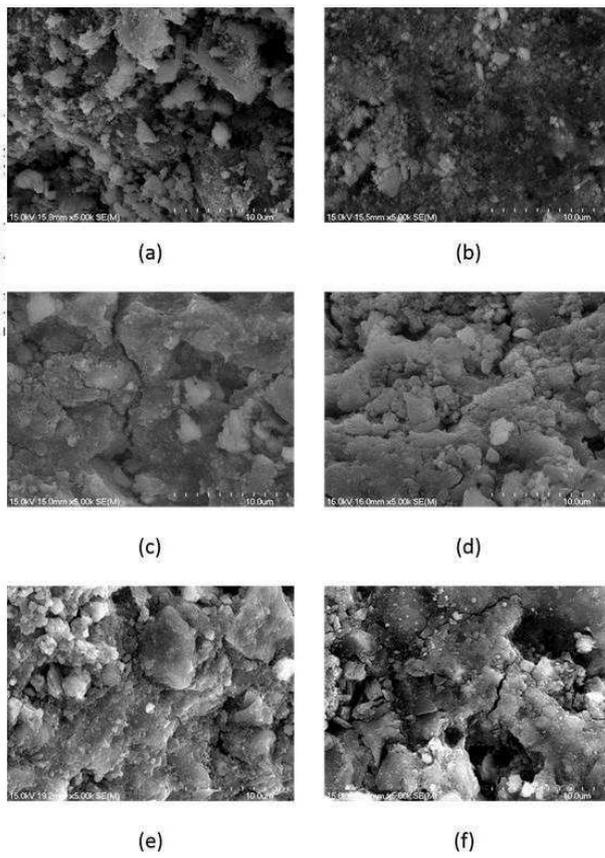
Time (min)	Removal efficiency (%)								
	Fe			Mn			As		
	R.Z	ICZ	MA_ICZ	R.Z	ICZ	MA_ICZ	R.Z	ICZ	MA_ICZ
1	23.36	63.11	73.36	0	4.95	16.83	0	0	1.68
2	28.28	95.49	74.59	0	9.90	27.72	0.94	0.28	1.78
5	36.48	98.77	84.43	0	19.80	39.60	1.50	1.03	3.46
10	47.13	97.54	84.43	1.08	15.84	67.33	0	2.99	3.46
30	85.25	94.26	97.54	17.20	25.74	93.07	0.5	5.05	8.14
180	90.98	60.66	99.18	38.71	28.71	95.05	0.75	7.76	17.12
360	95.49	46.31	99.18	40.86	30.69	99.01	1.96	10.20	24.04

[0056]

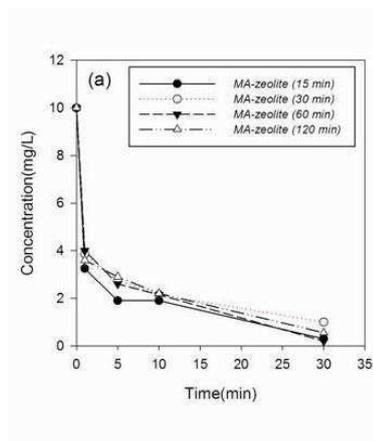
[0057] 한편, 위 비교데이터는 본 발명의 실시예 1의 여재를 실험한 것이지만, 앞서 실험예 1 내지 실험예 3을 통해서 확인한 것처럼, 실시예 1 내지 실시예 4의 중금속 제거성능은 모두 유의미하게 향상되었기 때문에, 나머지 실시예들의 여재는 본 발명을 적용하지 않는 제올라이트 혹은 산화철 제올라이트에 비하여 위 표 1과 유사한 결과를 나타낸다.

[0058] 본 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한 번 첨언한다.

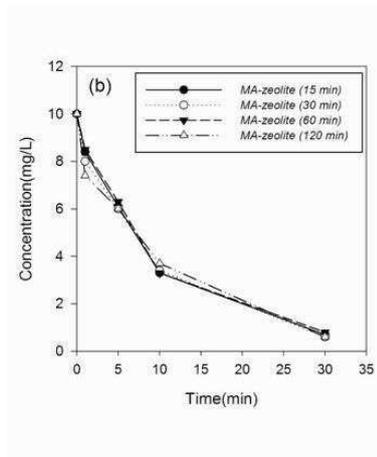
도면3



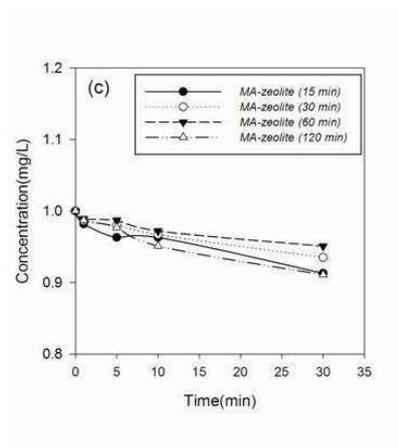
도면4



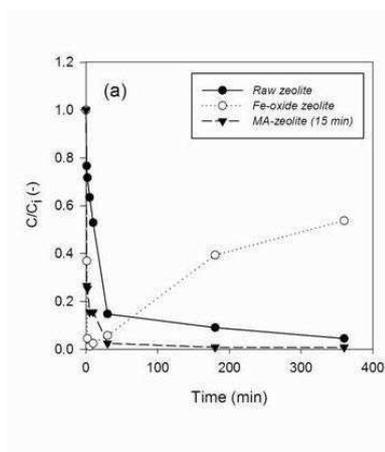
도면5



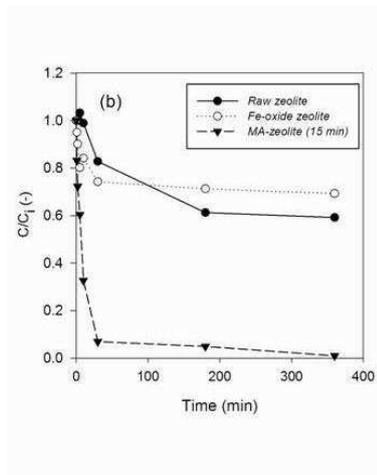
도면6



도면7



도면8



도면9

