

**30 mg/g 흡착 성능을
갖춘 산업부산물 활용
자립형 제올라이트-LDH
수질정화 복합체 제조 기술
최종보고서**

2020 . 02. 21.

주관연구기관 / 한국과학기술원
공동연구기관 / 수생태복원(주)

국토교통부
(전문기관) 국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통부 장관귀하

‘30 mg/g 흡착 성능을 갖춘 산업부산물 활용 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체 제조 기술’(연구개발 기간 : 2018. 04.17 ~ 2019. 12.31) 과제의 최종보고서 10부를 제출합니다.

2020. 02. 21.

주관연구기관명 : 한국과학기술원 (대표자) 신 성 철



공동연구기관명 : 수생태복원(주) (대표자) 김 흥 섭



참여기관명 : 수생태복원(주) (대표자) 김 흥 섭



주관연구기관책임자: 이 행 기

공동연구기관책임자: 김 흥 섭

참여기관책임자: 김 흥 섭

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	19CTAP-C143 331-02	해당 단계 연구 기간	2019.01.01- 2019.12.31	단계구분	(1단계)/(2단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명	30 mg/g의 흡착 성능을 갖춘 산업부산물 활용 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체 제조 기술			
	세부과제명	산업부산물 활용 제올라이트-LDH 복합체 제조 기술 개발			
연구책임자	이행기	해당단계 참여연구원 수	총: 17명 내부: 17명 외부: 명	해당단계 연구비	정부: 220,000천원 민간: 74,000천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 294,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 22명 내부: 22명 외부: 명	총 연구비	정부: 370,000천원 민간: 124,000천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 494,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	한국과학기술원 건설및환경공학과			참여기업명 수생태복원(주)	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	일반
-------------------------	----

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 · 장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신제품	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기 탁 번호											

국가과학기술중합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

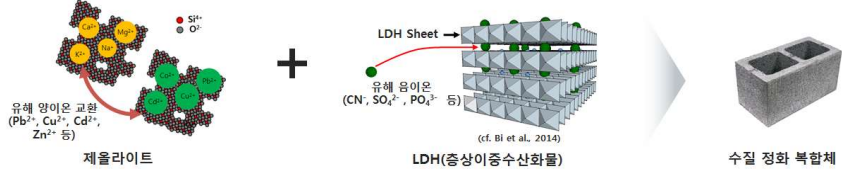
구입기관	연구시설 · 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약

- 산업부산물을 활용한 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 30mg/g의 유해 양이온 흡착성능을 갖는 수질정화 복합체를 개발하는 연구를 수행하였음
- Mg/(Al+Si)의 몰비, NaOH용액의 몰농도를 조절하고 One step 방법의 수열합성법을 사용하여, 제올라이트-LDH 복합체를 제조하였으며, 제올라이트-LDH 복합체의 압축강도 12MPa 이상을 확보하였으며, 결정화도 25% 이상을 달성함
- 제올라이트-LDH 복합체의 30mg/g 이상의 유해 양이온 흡착성능을 확인하였지만, 유해 음이온 흡착성능은 없는 것으로 확인됨
- 산업부산물을 기반으로 하는 LDH를 제조하였으며, 시중에 판매되는 상업용 LDH와 유사한 유해 음이온 흡착성능(> 50mg/g)을 확보함
- 단일 시스템에서 양이온 및 음이온 흡착을 유도하기 위해, 제조된 LDH를 제올라이트 표면에 부착하는 방안이 제시되었으며, 제조된 복합체에서 30mg/g의 유해 양이온 흡착성능 및 10mg/g 이상의 유해 음이온 흡착성능을 확보함
- 본 과제를 통해 제올라이트-LDH 복합체의 합성법을 개발하였으며, 이를 이용한 수질정화 복합체 제조를 통해 새로운 연구분야를 개척하였음

보고서 면수 : 50

요약문

연구의 목적 및 내용	· 연구목적 최근 산업화 및 도시화로 비점오염원으로부터 유래한 수질 오염원은 직접적으로 하천지류에 유입되어 수중생태환경 파괴뿐만 아니라 국가 수자원 확보 및 관리에 지대한 영향을 주어 국가적 차원의 연구지원이 시급하다. 본 연구는 저가의 플라이애쉬, 슬래그 등의 산업부산물을 사용하여 기존 수질정화 소재의 경제성을 혁신적으로 향상시킨 연구로서, 본 연구에서는 연구진이 세계 최초로 확보하고 있는 One-step 합성법 이용 자립형(self-supported) 지오폐리머성 제올라이트 형성 기술을 활용하여 30 mg/g 유해 양이온 및 10 mg/g 음이온 흡착성능을 갖춘 저비용 자립형 제올라이트-LDH(layered double hydroxide, 층상이중수산화물) 수질정화 복합체 제조기술을 개발하고자 한다. 					
	· 연구내용 ■ 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화 - 수열합성반응 조건(온도, 압력, 반응시간 등) 및 전구체의 배합비를 고려한 최적의 재료설계 기법 도출 - 흡착성능 향상을 위한 선택적 공극 제어기법 개발 - 복합체의 역학적 성능(압축강도 12 MPa) 및 결정화도(25 wt.%) 확보 ■ 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 수질정화 성능 연구 - 30 mg/g 이상의 유해 양이온(Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} 등) 고흡착성능 확보 - 10 mg/g 이상의 유해 음이온(CN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} 등) 고흡착성능 확보 ■ 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발 - 시작품 제작 및 유사환경에서 오염 원인물질 정화성능 평가 - 시작품의 역학적 성능 및 장기 내구성 평가					
연구개발성과	최종성과물 - 30mg/g의 양이온과 10mg/g의 음이온 흡착성을 갖춘 하이브리드 제올라이트/LDH를 이용한 수질정화 복합체 개발					
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	수질오염 증가 및 녹조를 야기하는 부영양화 원인물질의 증가에 따른 수질 정화에 대한 관심이 지속적으로 높아지고, 이를 해결하기 위한 오염물질 흡착제 시장은 꾸준히 성장하고 있어, 본 연구에서 목표로 하는 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 개발은 관련 시장 선점에 따른 막대한 경제적 효과를 기대할 수 있다. 또한 수질 정화 분야의 인재양성 및 관련 산업 일자리 창출에 기여하고, 기술 이전을 통한 관련산업 활성화에 기여할 것이라 기대된다. 본 연구 결과의 활용계획 및 기대효과를 요약하면 다음과 같다. ■ 폐광지역 오염수 유해이온 흡착 반응벽체 - 폐광산으로부터 용출된 CN^-, SO_4^{2-} 등의 유해이온을 흡착할 수 있는 반응벽체로 활용되어 하천 및 지하수의 오염과 토양의 산성화를 방지할 수 있음. ■ 하수처리시설 여과 설비 - 양이온만 흡착 가능한 기존의 제올라이트의 한계를 혁신적으로 개선하여 유해 음이온을 흡착할 수 있는 저비용 하수처리설비 시설로의 활용이 가능함. ■ 수질정화용 어도 및 수변공간 중금속 흡착 블록 - 유해 이온 고흡착 성능뿐만 아니라 뛰어난 역학적 성능이 확보되어 수질정화기능을 부여한 하천구조물 및 하천으로 유입되는 중금속을 원천적으로 차단할 수 있는 기능성 블록으로 활용이 가능함.					
핵심어 (5개 이내)	제올라이트-층상이중수산화물	산업부산물	One-step 합성법	이온 흡착	수질정화 블록	

< SUMMARY >

Purpose & Contents	• Purpose Recent industrialization and urbanization have caused water pollution leading to destruction of ecological system in water and threatening national water security. This project utilizes low-cost industrial by-products for providing an economic solution to water-purifying system. In particular, one-step synthesis of geopolymer-supported zeolite developed by the present research team is utilized to develop a zeolite/LDH composite with an adsorption capacity of 30 and 10 mg/g of cations and anions, respectively, for water purification. • Contents ▪ Optimizing synthesis of hybrid zeolite-LDH – Optimizing synthesis protocols considering hydrothermal conditions (temp., pressure, reaction time, and etc.) and precursor mix proportions – Selective control of pore network for enhancing adsorption capacity – Ensuring mechanical property (12 MPa) and crystallinity (25 wt.%) of composite ▪ Evaluating water purification of hybrid zeolite-LDH – Ensuring cation (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) adsorption capacity of 30 mg/g – Ensuring anion (CN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) adsorption capacity of 10 mg/g ▪ Developing hybrid zeolite-LDH prototype – Prototype production of composite and evaluation of water purification performance in a simulated environment – Evaluation of long-term durability performance of prototype
Results	Final product/outcome – Development of hybrid zeolite-LDH composite for water purification with an adsorption capacity of 30 and 10 mg/g for cations and anions, respectively
Expected Contribution	Demand for water purification has been consistent in recent years due to increased water pollution and eutrophication in rivers and streams. The market for pollutant-adsorbents and other means of mitigation measures is rapidly increasing, hence, the final outcome of this project offers a substantial economic benefit. In addition, this project will help growth of young individuals with professional knowledge in water purification sectors. The final product can be readily available for technology transfer to relevant industries. The effects anticipated at the end of the project are as follows. ▪ Adsorbent system for leachate from abandoned mines – Mining leachate contains hazardous ions such as CN^-, SO_4^{2-} which causes acidification of ground water and neighboring soil. The to-be-developed composite can be used to mitigate such pollutions caused by mining leachate. ▪ Filter system for sewage plants – The to-be-developed composite is capable of adsorbing both cations and anions, hence provides a wide application range in existing sewage plants as a filter system at a low cost. ▪ Heavy metal adsorbent in water system – High mechanical strength of the to-be-developed composite ensures its role during the service life as a functional adsorbent block which mitigates release of heavy metals into rivers and streams.
Keywords	Zeolite-LDH Industrial by-products One-step synthesis Ion adsorption Water purification block

< Contents >

1. Introduction of the R&D project	1
2. Current status on domestic and foreign technology development	15
3. Research details and outcomes	21
4. Degree of goal achievement and contribution to relevant field	40
5. Plan for utilizing outcomes of the R&D project	43
6. Collected foreign information on scientific technology during research period	45
7. Security level of the outcomes of the R&D project	45
8. Current status on registered research facility · equipment in NTIS	45
9. Fulfillment of safety measures during the R&D project period	45
10. Representative research achievements of the R&D project	46
11. Others	46
12. Reference	47

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 국내외 기술 개발 현황	15
3. 연구수행내용 및 성과	21
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	40
5. 연구개발성과의 활용 계획	43
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	45
7. 연구개발성과의 보안등급	45
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	45
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	45
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	46
11. 기타 사항	46
12. 참고 문헌	47

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

최근 산업화 및 도시화로 비점오염원으로부터의 수질 오염원은 토양 및 식생으로부터 정확되지 못하고 직접적으로 하천 지류에 유입되어 수질오염에 심각한 영향을 초래하고 있다. 이렇게 유입된 오염원은 수질오염을 야기하여 하천생태환경 파괴뿐만 아니라 국가 수자원 확보와 관리에 지대한 영향을 미친다. 이러한 수질 오염 원인물질을 제거하고자 다양한 국가들에서 투자 및 연구가 진행 중이며, 일례로 중국은 최근 5개년 계획에서 폐수 및 고체 폐기물 처리를 포함하여 환경 보호 및 오염 통제에 연간 약 1,100억 달러를 투자하기 시작했다¹⁾. 또한 수질관리 분야의 시장 규모는 나날이 증가하여 미국 시장의 규모는 약 1,550억 달러 규모(2014년)로 지속적으로 성장하고 있다²⁾. 그러나 우리나라의 경우 관련분야 기술개발을 위한 전문가 양성 및 연구비 투자가 매우 미미한 실정이며, 특히 수질오염원 제거를 위한 흡착제 기술은 폐수처리 시설에 머물러 있어 관련분야에 대한 투자가 시급하다.

본 연구진이 제안하는 기술은 기존 수질 정확용 흡착제가 갖고 있는 복잡한 제조 공정, 별도의 지지체 필요 등의 단점을 획기적으로 해결할 수 연구로서, 플라이애쉬, 슬래그 등의 저가의 산업부산물 유래 알루미늄 실리케이트계 재료와 산화마그네슘(MgO)을 이용하여 30 mg/g 양이온 및 10 mg/g 음이온 흡착성능을 갖춘 저비용 자립형(self-supported) 하이브리드 제올라이트-LDH(Layered Double Hydroxide, 층상 이중수산화물) 복합체를 개발하는 것이다. 또한, 하천 수질정화 관련 뛰어난 연구성과 및 시공실적을 보유한 참여기업과 하천 구조물 장기내구성 향상을 위한 주요 인자 도출 및 시작품 개발 등의 공동연구를 수행할 것이다. 본 연구의 원천기술은 높은 시장가치와 부영양화 원인물질 흡착용 담체, 하수처리 여과설비 등 국가수자원 확보 및 수질환경 개선 등에 파급효과가 크지만, 관련 기술은 전 세계적으로 연구사례가 극히 드물어 국가적 차원에서 본 기술에 대한 투자가 시급하다. 본 과제에서는 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체를 개발함으로써 고부가가치 수질정화 소재 시장에서의 원천기술을 확보 할 것이며, 개발된 시작품의 유사환경 모사 실험을 통해 개발된 원천기술의 활용가능성을 높이고자 한다.

2. 연구개발의 필요성

- 전 세계적으로 신소재 및 화학중공업 산업의 성장과 환경파괴로 수중 생태계에는 상당한 양의 독성 오염 물질이 유입되고 있으며³⁾⁴⁾, 유럽연합에 따르면 많은 개도국들이 산업폐기물의 약 70%를 해양에 배출하고 있다⁵⁾. 또한 부영양화 유발물질인 질소와 인의 농도가 높은 가축분뇨 등이 하천에 유입되어 수질오염원으로 작용되며, 농·축산업으로부터 배출되는 폐수로 인한 수질오염이 증가하고 있다⁶⁾. 오염물질 흡착은 이러한 수중 오염 물질을 제거하는 방법 중 대표적인 방법이며⁷⁾, 현재 활성탄 및 CNT(카본나노튜브) 등을 이용한 흡착제가 오염 물질 제거를 위해 활용되고 있다⁸⁾. 기존의 흡착제는 분말형태로 합성되어 현장 적용 시 효율적인 흡착을 위해서는 유동층이 추가로 필요하며, 반응 후에 흡착제의 회수를 위해서는 다공 스크린이 필요하기 때문에 사용 과정이 복잡하고 회수를 위한 추가비용이 발생한다⁹⁾. 또한 분말형태의 흡착제를 구조물에 적용하기 위해서는 지지체에 흡착제를 혼입하여 구조물을 제조하는 별도의 공정이 필요하며, 이 경우에 흡착제의 흡착성능 및 지지체의 강도가 현저히 저하되는 문제가 발생한다¹⁰⁾. 제조공정을 단순화 시키면서 가격경쟁력을 확보하고, 흡착제로 현장 적용 시에 추가 소요비용 및 공정을 최소화 할 수 있는 기술 개발이 필요하다.
- 최근 중국과 미국 등 다양한 국가들이 수질오염 등의 환경오염을 해결하기 위해 많은 예산을 투자하고 있다. 일례로 중국은 열두 번째 5개년 계획에서 폐수 및 고체 폐기물 처리를 포함하여 환경 보호 및 오염 통제에 연간 약 1,100억 달러를 투자하기 시작했으며¹¹⁾, 2014년 수질관리 분야에서 미국 국내시장의 규모는 약 1,550억 달러 규모로 수질관리 분야에 상당한 투자가 이루어지고 있다¹²⁾.
- 또한 흡착제 관련 세계시장의 규모는 2013년 약 7조원이며 연평균 시장 성장률은 2.73%로서 2018년에는 그 규모가 약 9조원에 다다를 것으로 예측되며¹³⁾ 시장규모는 지속적으로 확대될 것으로 예상된다. 본 연구진이 제안하는 기술은 저가의 산업부산물을 사용하여 기존 흡착제의 경제성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 기술로서, 알루미늄 실리케이트계 재료와 산화마그네슘(MgO)을 이용하여 양/음이온 흡착성능을 갖춘 하이브리드 제올라이트-LDH(Layered Double Hydroxide, 층상 이중수산화물) 복합체를 개발하고 이를 활용하여 최소 양이온 30 mg/g, 음이온 10 mg/g 흡착성능을 가진 고효율 흡착제 제조 기술을 확보하는 것을 목표로 한다(그림 1).

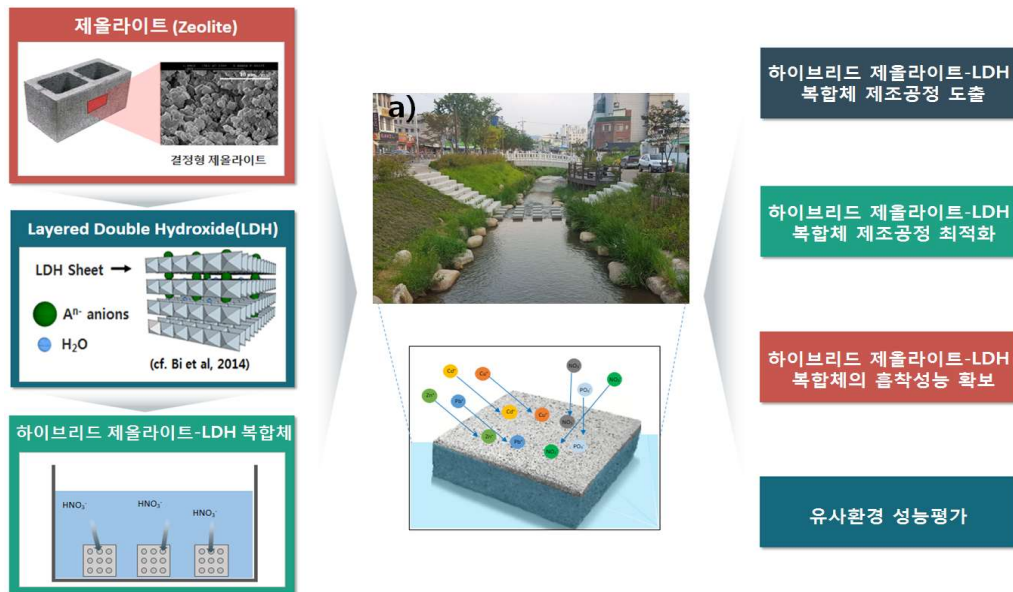


그림 1. 연구의 개요

a) <https://twitter.com/hashtag/%EC%83%9D%ED%83%9C%ED%95%98%EC%B2%9C%EB%B3%B5%EC%9B%90%EC%82%AC%EC%97%85>

가. 연구개발과제의 설명

(1) 추진 배경

- 최근 산업현장, 환경파괴 등에 의한 수질 오염의 증가 및 녹조를 야기하는 부영양화 유발물질의 유입 증가로 인해 수질 정화에 대한 관심도가 상승하고 있으며, 전 세계적으로 친환경 건설재료 및 자원의 재활용에 대한 관심과 노력이 더해지고 있다¹⁴⁾. 이에 따라 **재료의 역학적 성능 및 투수성을 동시에 만족하는 다공성 콘크리트의 활용이 증가하고 있으며, 콘크리트에 흡착 성능이 뛰어난 친환경/재생재료인 제올라이트를 혼입하여 기능성 복합체를 개발하는 연구가 활발히 수행되고 있다¹⁵⁾** (그림 2). 하지만 기존 제올라이트 혼입 콘크리트의 흡착 기술은 혼입 제올라이트의 나노 공극 구조에 의한 흡착방법으로서 한정된 흡착용량을 가지며, **합성 제올라이트를 제조하여 콘크리트에 혼입하는 연구는 역학적 성능이 저하되어, 합성 제올라이트 첨가량이 역학성능을 저해하지 않는 범위로 제한되어 있다¹⁶⁾**.

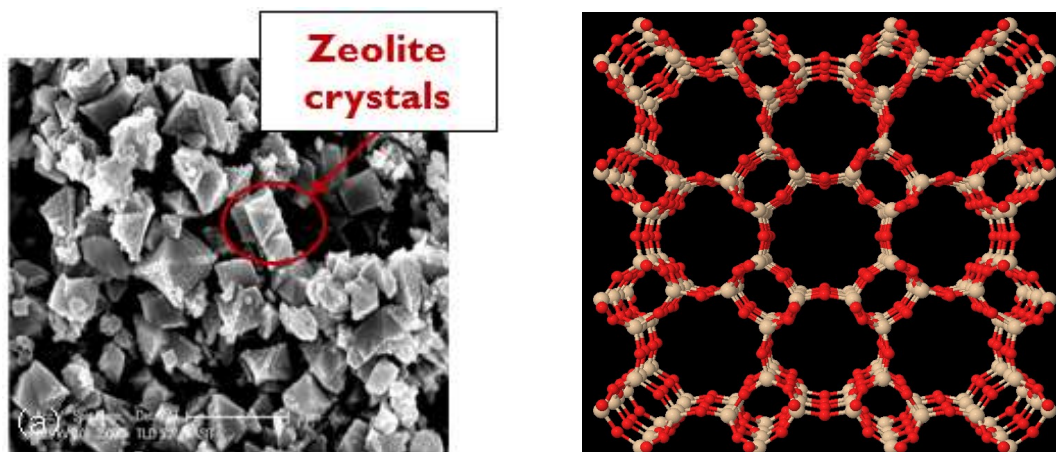


그림 2. 제올라이트의 SEM 사진과 구조¹⁷⁾

- 본 연구진이 제안하는 양이온 30 mg/g, 음이온 10 mg/g 이상의 흡착성능을 갖춘 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조기술은 기존의 콘크리트에 제올라이트를 혼입하는 방식이 아닌 **지지체 내부에 제올라이트 및 LDH 결정층을 생성하는 방식을 이용하여 흡착 용량 및 흡착 성능을 고도로 향상시킨 기술로 기존 연구의 기술적 한계를 극복하고자 한다**. 또한 본 연구진이 보유한 새로운 one-step 합성법을 이용하여 기존 합성 제올라이트 대비 생산단가를 낮춰 **가격경쟁력을 확보**하고 (표1), 화력 발전소 및 제철소에서 발생한 알루미늄 실리케이트계 **산업부산물을 출발물질로 사용하여, 매립 시 Cd, Cr, Cu 등의 중금속 용출 의한 이차 오염을 예방**하고 기존에 매립되던 **산업부산물에 친환경적 기능성을 부여**할 수 있다¹⁸⁾. 특히 제올라이트성 지오폴리머 제조기술은 산업부산물을 이용하여, **NANXIANG사에서 제조판매하고있는 제올라이트 대비 약 63%의 제조원가를 저감**(표2, 그림 3)할 수 있

는 친환경적이며 경제적인 핵심 원천기술로서 향후 미래 수질정화 시장을 선도에 크게 기여할 것이라 판단된다.

표 1. 상용 제올라이트 가격

제품명	위치	업체명	적용분야	제올라이트 순도	평균 가격 (천원/톤)	본 제안기술의 차별성	
						시판 제품	제안기술
Zeolite 13X ⁽¹⁹⁾	Jiangxi, China	XINTAO	water treatment chemicals	98%	2,143	순수한 알루미늄/실리카 재료를 사용하여 경제성이 떨어짐	알루미늄 실리케이트계 산업부산물을 활용하여 우수한 경제성을 확보함
Zeolite 13X ⁽²⁰⁾	Henan, China	HAIXIN	water treatment chemicals	100%	1,608		
Zeolite 13X ⁽²¹⁾	Jiangxi, China	NANXIANG	paper chemicals	100%	2,144		
Zeolite 13X ⁽²²⁾	Shandong, China	YH	water treatment chemicals	99.99%	1,554		
Zeolite 4A ⁽²³⁾	Jiangxi, China	ZHONGTAI	electronics chemicals	100%	2,143		
Zeolite 3A ⁽²⁴⁾	Jiangxi, China	HUALIAN	paper chemicals	100%	1,876		
Zeolite 5A ⁽²⁵⁾	Jiangxi, China	ZhongXing	petroleum additives	98.2%	1,747		

표 2. 본 연구진의 One step 제조 공정을 이용한 ton 당 제올라이트 생산 가격

	플라이애시	슬래그	가성소다	물유리	전기사용료	산화마그네슘
원재료 가격(천원/톤)	48 ⁽²⁶⁾ 27)	69 ⁽²⁸⁾	3,080 ⁽²⁹⁾	1,629 ⁽³⁰⁾	15 ⁽³¹⁾	3,960 ⁽³²⁾
제올라이트 재료 배합 예시(wt. %)	0.526	0.132	0.077	0.230	-	0.035
원재료별 소요비용 (천원/제올라이트 1톤 제조 시)	25	9	237	374	15	138
합계 (천원/톤)	798					

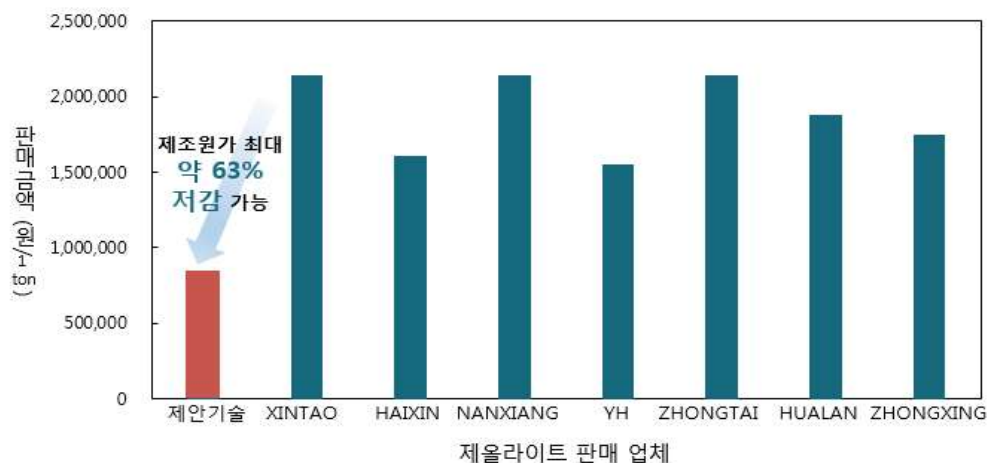


그림 3. 본 제안기술의 경제성

(2) 이론적 개념 및 추진 목적

- 제올라이트/LDH 복합체 제조를 위해서는 Si와 Al이 풍부한 산업부산물의 중합반응을 통해 비정질의 Gel로 제조하고, 이를 Ageing/Fusion/Hydrothermal 과정을 거쳐서 결정형 제올라이트성 지오폐리머로 상변화시켜야 하며, MgO를 혼입하여 복합체 내에서 LDH 결정층을 형성함. **기존 기술**은 지오폐리머 경화체를 먼저 생성한 후 수열합성 반응에 의해 제올라이트로 전환시키는 2단계(two-step) 방법을 사용하여, **과정이 복잡하고 시간 및 비용이 많이 소비되며 변환율이 매우 낮은 단점**이 있음. 본 연구진이 세계 최초로 확보하고 있는 **One-step 합성법**은 제올라이트 결정핵의 형성과 비정질 지오폐리머 겔의 결정질 제올라이트로의 전환이 동시에 진행(표3)되므로, 지오폐리머 블록을 먼저 양생한 후 수열합성에 의해 제올라이트로 전환시키는 일반적인 2단계(two-step) 방법에 비해 제조공정이 단순하며 제올라이트 생성에 보다 효율적임. 본 연구에서는 본 연구진이 보유한 **One-step 합성법**을

기반으로 제올라이트성 지오폐리머 및 LDH 결정층을 합성하여 흡착용량 및 흡착성능을 고도로 향상시킨 제올라이트-LDH 복합체를 제조하고자 함. 제올라이트성 지오폐리머 및 LDH 결정층의 상변환 공정의 개념은 그림 4, 5에 나타남.

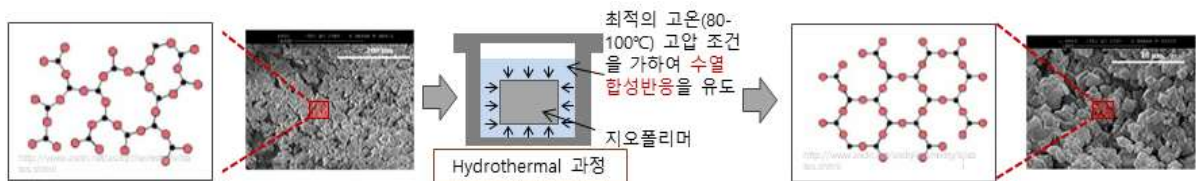


그림 4. One-step 합성법을 이용한 제올라이트성 지오폐리머의 상변환 공정

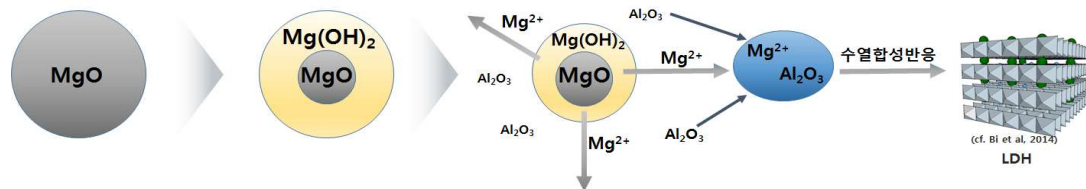


그림 5. LDH 결정층 형성 공정

표 3. 흡착제 기술 관련 본 연구진의 핵심 역량

과제명	NT 및 BT 기술융합형 고성능·기능성 첨단 건설재료 개발	단일처리 공정을 이용한 고강도 자립형 제올라이트 흡착제 제조기술
발주기관	한국연구재단 (도약연구지원사업)	한국과학기술원 (End Run 사업화도약과제)
기간	2015.11.01.~2018.10.31.	2017.05.01.~2017.12.31.
연구내용	- 부산물 활용 지오폐리머의 제올라이트성 나노구조 구현 기법 개발 - 제올라이트성 지오폐리머의 이온 흡착성능 향상 기법 연구 - 제올라이트 나노구조를 이용한 오염물질 흡착용 지오폐리머 블록 제조 기술 개발	- 제올라이트 블록의 강도와 제올라이트 형성률의 최적화에 대한 연구 - 강도 및 흡착성능을 극대화할 수 있는 최적화된 합성 조건 연구 - 발포제를 이용한 시제품의 공극 제어를 통한 흡착속도 개선 연구
보유기술	- Two-step method를 이용한 제올라이트 Na-P1 합성 - 제올라이트 Na-P1의 최대 형성률 13% 및 최대 Cs⁺ 흡착용량 15.24mg/g의 성능을 가진 제올라이트 블록 제조 - 80°C에서 24시간 양생 후 오토클레이브에 24시간의 추가적인 수열합성이 필요함.	- One-step Method 개발 - 제올라이트 함량 33.2%에서 26.7 MPa 압축강도 및 43%의 공극률의 성능을 지닌 제올라이트 블록 제조 - 10% 농도의 발포제(H₂O₂) 7%를 첨가한 제올라이트 블록은 100%의 Pb²⁺(초기 농도 500 mg/L) 제거 성능을 확인 - 최대 Pb²⁺ 흡착용량 58mg/g의 성능을 가진 제올라이트 블록 제조 - 오토클레이브에서 24시간 동안 양생과 수열합성 과정이 동시에 이뤄지므로 24시간의 시간 및 비용 절감 효과가 있음.

- 상변환 공정을 거쳐 합성된 제올라이트성 지오폐리머는 수중의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 등과 같은 양이온의 성질을 가진 중금속 흡착을 담당하며, LDH 결정층은 수중의 CN⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ 등과 같은 유해 음이온을 흡착함(그림 6).

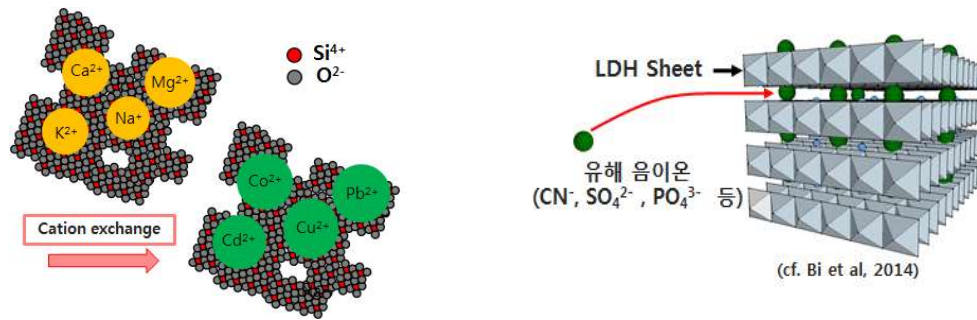


그림 6. 제올라이트성 지오폴리머 및 LDH 결정층의 흡착 메커니즘

- 본 연구에서는 결합재 자체가 제올라이트 및 LDH 구조를 가지며, 수중의 양이온/음이온의 오염물질을 흡착할 수 있는 성능을 갖는 고강도/고흡착용량/고흡착성능 복합체의 제조 기술을 확보하고 해당 기술을 응용함으로써 세계 최고성능의 제올라이트-LDH 복합체 이용 흡착제 제조 기술을 확보하고자 함.

(3) 기술적 · 경제적 성과

1) 기술적 성과

- 복합체 내 제올라이트성 지오폴리머 및 LDH 결정층 합성에 영향을 미치는 주요 인자를 규명함으로써 친환경/재생건설재료의 제조기술에 주요한 기술적 기반이 될 것으로 기대됨.
- 기존의 제올라이트 혼입 다공성 콘크리트를 이용한 수질정화 연구는 대부분 일시적 성능 구현 수준에 그쳤으나, 본 연구에서는 내구성 및 성능의 안정성에 대한 심화 연구를 진행하여 기술상용화를 성공적으로 이끌 것으로 기대됨.
- 지지체의 역학적 성능 저하를 우려하여 분말형태의 흡착제 혼입량이 제한되어 있던 기존의 흡착제 혼입 지지체와 달리, 제올라이트/LDH 복합체는 지지체 내부에 제올라이트-LDH 결정층을 생성하는 방법으로 제올라이트-LDH 블록이 제조되므로 고강도를 유지하면서 흡착성능의 저하가 발생하지 않기 때문에 단순공정에 의해 수로 및 호안 블록 등과 같은 구조물로 직접 사용이 가능함.

2) 경제적 성과

- 친환경/재생 건설재료 시장이 세계 건설재료시장의 새로운 미래산업으로 부각되고 있는 시점에서 산업부산물을 이용한 제올라이트-LDH 복합체 개발은 관련 시장 선점과 독점적 지위 확보에 일조할 수 있을 것으로 기대됨.
- 연간 국내 화력 발전소 및 제철소에서 발생한 알루미늄 실리케이트를 다량 함유한 산업부산물은 약 1000만톤 이상으로 추산되며³³⁾, 이들 대부분이 매립되고 있음. 이 산업부산물을 출발물질로 사용할 시 기존에 매립되던 산업 부산물에 친환경적 기능성을 부여하고 사회적 비용 절감이 가능함.
- 효율적인 흡착 및 반응 후 회수를 위해 유동층/다공 스크린이 추가적으로 필요했던 기존의 흡착제와 달리 제올라이트-LDH 복합체는 자체가 역학적 성능을 보유하여 추가 소요비용을 최소화 할 수 있음.

나. 연구개발의 중요성

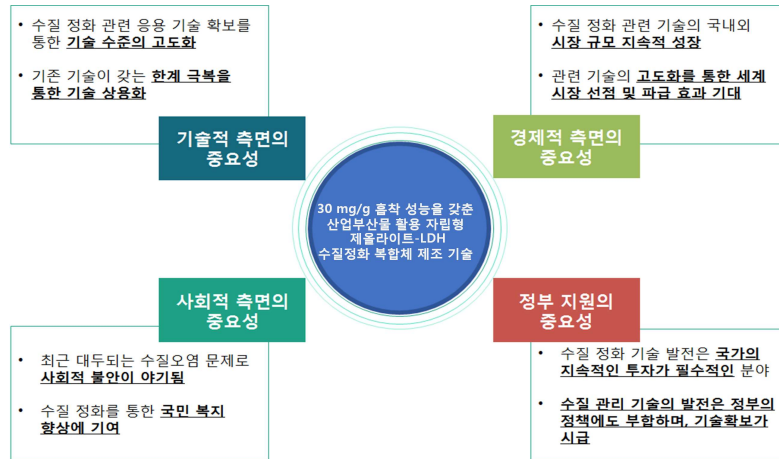


그림 7. 연구개발의 중요성

(1) 기술적 측면

- 관련 기술 확보 통해 지속적으로 수요가 급증하고 있는 **수질 정화 기술의 고도화에 기여**할 수 있음.
- 본 제안연구를 통해 **기존 흡착제가 갖는 기술적 한계를 해결하고, 관련기술의 수준을 향상**시킴.

표 4. 본 기술의 차별성 및 창의성

반영구성	기존기술	▶기존 제올라이트가 혼입된 콘크리트의 오염물질 흡착 기술은 제올라이트의 나노 공극 구조에 의한 흡착방법으로서 한정된 흡착량을 갖는 문제가 있음 ³⁴⁾ .
	제안기술	▶본 제안기술의 제올라이트성 지오폐리머는 지지체 자체가 제올라이트 및 LDH 구조를 가지므로 기존 제올라이트 콘크리트 기술보다 흡착 용량이 크며, 반영구적인 오염물질 흡착 능력을 확보할 수 있음 ³⁵⁾ .
효율성	기존기술	▶기존에 제안된 제올라이트 콘크리트의 중금속 흡착은 비교적 적은 양의 합성 제올라이트 분말을 모재에 혼입하여 기대되는 흡착능에 기인한 것이므로 흡착 효율 및 용량이 적은 문제점이 존재함 ³⁶⁾ .
	제안기술	▶산업부산물을 지오폐리머로 제작 후에 상변환을 통해 제올라이트성 지오폐리머로 변환하고 LDH구조를 추가하여 다량의 중금속 및 음이온 오염물질 흡착이 가능한 무기계 불력을 개발함 .
다기능성	기존기술	▶산업부산물을 이용한 합성 제올라이트를 제조한 후, 제조된 제올라이트를 콘크리트에 혼입하면 역학적 성능이 저하된다고 보고되어, 합성 제올라이트 첨가량이 제한적임 ³⁷⁾ .
	제안기술	▶본 제안 제올라이트는 결합재 겔이 나노 구조이므로, 흡착성능 뿐만 아니라 충분한 역학적 강도 및 내구성 또한 확보가 가능하여, 호안 불력 및 일반 프리캐스트 패널 및 블록에도 적용할 수 있는 다기능, 다목적 기술임 .
범용성	기존기술	▶기존 제올라이트 혼입 콘크리트는 양이온 오염물질만을 선택적으로 흡착하고 음이온 오염물질에는 흡착 효율이 떨어지는 문제점이 존재함 ³⁸⁾ .
	제안기술	▶본 기술은 MgO를 첨가하여 다량의 LDH구조를 형성함으로써, 유해 양이온 및 음이온 흡착에 높은 효율을 낼 수 있는 기술임 .

(2) 경제 산업적 측면

- 국내 환경 정화 및 복원업 시장 규모는 **연평균 약 9.1%의 성장률로 2019년 약 900억원에 이를 것으로 예측됨**³⁹⁾(그림 8).
- 세계 흡착제 관련 시장규모는 **2013년에 약 7조 원이었으며, 2018년까지 연평균 2.7%의 성장률을 나타내어 약 9조원**에 이를 것으로 예상됨⁴⁰⁾(그림 9).
- 관련 시장인 수처리용 화학제품 시장규모는 **2014년에 약 27조 원이었으며, 2020년까지 약 5%의 연평균 성장률을 나타내며 약 37조 원의 규모**에 이를 것으로 예측됨⁴¹⁾(그림 10).
- 그 중 동일기간 활성탄형 흡착제 시장규모의 연평균 성장률은 약 4.7%로 세계 흡착제 관련 시장규모의 성장률보다 높아 본 제안기술 **관련 시장규모는 장기적으로 더욱 증가할 것으로 기대됨**⁴²⁾(그림 11).
- 이러한 관련 시장 규모 및 전망을 고려할 때, 본 제안 기술의 개발은 흡착제 시장의 **국가적 선도에 크게 기여**할 수 있을 것으로 기대됨.



그림 8. 국내 환경 정화 및 복원업 시장규모 및 전망⁴³⁾



그림 9. 세계 흡착제 시장규모 및 전망⁴⁴⁾

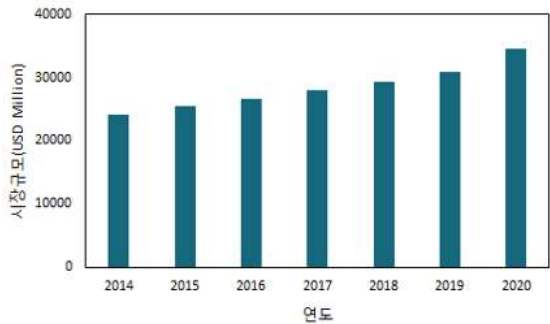


그림 10. 세계 수처리 화학용품 시장규모 및 전망⁴⁵⁾

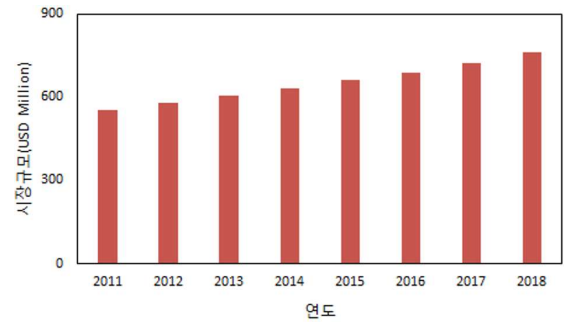


그림 11. 세계 활성탄 시장 규모 및 전망⁴⁶⁾

(3) 사회적 측면

- 수질 오염 문제는 단순한 환경문제가 아닌 사회적 문제로서 대두되어 사회적 불안 요소로 자리매김하고 있음⁴⁷⁾⁴⁸⁾.
- 수질 오염에 기인한 사회적 이슈로 인해 수질에 대한 국민의 관심도가 증가하고 있음⁴⁹⁾.
- 2016년 총 621명을 대상으로 설문조사를 실시한 결과 응답자의 대부분(99%, 613명)이 환경오염 문제가 심각하다고 대답했으며, 생활 속 주요 환경오염 중 수질오염이 32%(397명, 복수응답)로 2위를 차지함⁵⁰⁾⁵¹⁾(그림 12, 13).
- 고도화된 수질정화 기술은 수질오염 문제로 인해 발생한 사회적 불안 해결 및 국민 삶의 질 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대됨.

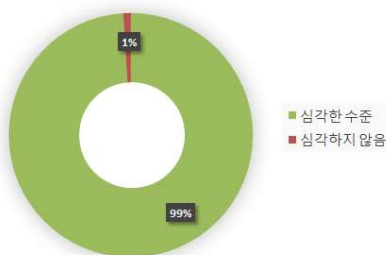


그림 12. 환경오염에 대한 인식⁵²⁾⁵³⁾

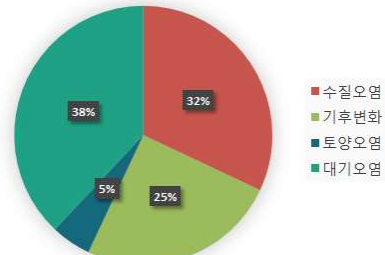


그림 13. 생활 속 환경오염의 종류에 관한 인식⁵⁴⁾⁵⁵⁾

(4) 정부지원의 필요성

- 수질관리 기술 발전은 지속적인 국가 경쟁력 향상 및 국민 복지를 위해 필수적이나 민간기업의 특성상 수질관리 기술에 대한 투자로는 수익성 확보가 어려워 정부 주도의 기술 개발이 요구됨.
- 수질관리 문제는 ‘생태계 보전’ 및 ‘4대강 전역에 대한 수자원 활용 및 수질개선 종합대책 추진’ 등 정부의 향후 핵심사업인 ‘지속가능한 대한민국’의 일환이며⁵⁶⁾, 국정기획자문위원회에서도 지속적인 관심을 갖는 사항임⁵⁷⁾.
- 정부는 2006년부터 2015년까지 제 1차 물 환경관리 기본계획을 실시하였고, 그 결과를 바탕으로 현재 지류·지천 수질개선 강화, 건강성 훼손 하천 원인규명 및 복원 체계 확립 등을 포함한 제 2차 물환경관리 기본계획(2016년~2025년)을 실시하고 있음⁵⁸⁾.
- 환경부는 건천화된 도심하천에 깨끗하고 풍부한 물을 공급하기 위해 수질개선사업을 포함한 생태하천복원사업 업무추진 지침을 2017년 12월에 발표함⁵⁹⁾.
- 또한, 전국 5곳의 하천을 선정하여 2018년부터 3~5년 동안 1,432억 원을 집중 투자하여 수질개선 사

업을 실시하기로 함⁶⁰⁾.

- 국회에서는 수질 오염을 예방하고 물 환경을 관리·보전하여 그 혜택을 미래 세대에게 물려주기 위한 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률(법률 제 13879호)을 발의하여 채택하고 2018년 1월 18일부터 시행 중임⁶¹⁾.

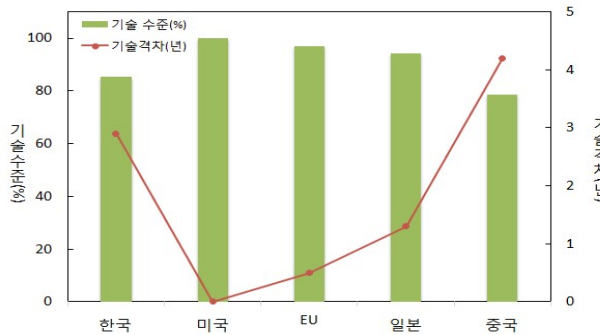


그림 14. 2015년 녹색기술 세계 최고 기술 보유국 (미국) 대비 기술 수준 및 격차⁶²⁾

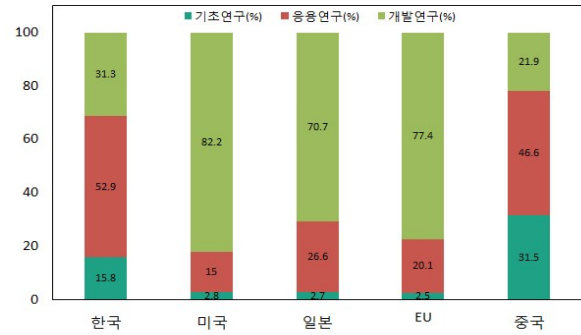


그림 15. 2015년 녹색기술 주요 국가별 연구·개발 단계⁶³⁾

- 2015년 조사결과 녹색기술에 대한 우리나라의 기술수준은 세계 최고 기술 보유국인 미국 대비 주요 5개국(한국, 미국, EU, 일본, 중국) 평균 91.0%에도 미치지 못해 85.4%로 4위⁶⁴⁾에 불과하여 관련 기술의 발전이 시급함(그림 14).
- 또한, 우리나라의 녹색기술 연구·개발단계 현황은 기초연구, 응용연구, 개발연구 3단계 중 대부분 응용연구(52.9%) 단계에 머무르고 있어⁶⁵⁾ 주요 선진국들에 비해 관련 제품 개발을 위한 개발연구 단계가 부족함(그림 15).
- 특히, 수계 수질평가 및 관리 관련 기술은 세계 최고 기술 보유가 0건에 불과했으며, 세계 최고 기술 선진국은 77.7%가 개발연구 단계임에도, 우리나라의 개발연구 단계의 비중은 28.2%에 머무르고 있어 전체 녹색기술 중에서도 미진함⁶⁶⁾.
- 동시에 세계 최고 기술 보유국은 제품화단계(TRL 7.9)의 기술개발성숙도(Technology Readiness Level, TRL)를 갖추고 있지만, 우리나라는 아직 시작품 단계(TRL 5.7)에 머물고 있는 것으로 나타났으며, 기술수명주기(Technology Life Cycle, TLC)에서는 세계 최고 기술 보유국이 기술성장기(TLC 5.1)인 반면, 우리나라는 기술시험기 및 도입기(TLC 3.6)로 평가됨⁶⁷⁾.
- 이에 따라, 우리나라의 관련 분야 무역 현황은 지속적인 적자상태에 놓여있어⁶⁸⁾ 관련 기술의 국산화 및 선진화가 시급함.
- 본 제안기술은 이러한 정부의 수질·환경 정책 방향 및 투자 적합성에 부합되고 각 기관에서도 적극적으로 다뤄지며, 관련 기술 개발 및 발전이 시급한 사안이므로 정부의 적극적인 투자가 요구됨.

3. 연구개발 범위

2-1. 연구개발의 최종 목표

가. 최종목표

구분	내용
최종 목표	30 mg/g의 흡착 성능을 갖춘 산업부산물 활용 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체 제조 기술
세부 목표	① 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출 - 온도, 압력, 반응시간 등의 수열합성반응 조건과 제올라이트-LDH의 출발물질의 배합비를 고려한 최적의 재료설계기법 도출 - 흡착성능 향상을 위한 선택적 공극 제어기법 개발 ② 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화 - 복합체의 압축강도 성능(12 MPa) 확보 - 복합체의 결정화도(25 wt.%) 확보 ③ 실험실환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 연구 - 복합체의 유해 양이온(Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} 등) 흡착성능 30 mg/g - 복합체의 유해 음이온(CN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} 등) 흡착성능 10 mg/g 이상 확보 ④ 유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발 - 시작품 개발 및 유사환경에서 정화성능 평가/검증 - 시작품의 역학적 성능 및 장기 내구성 평가/검증

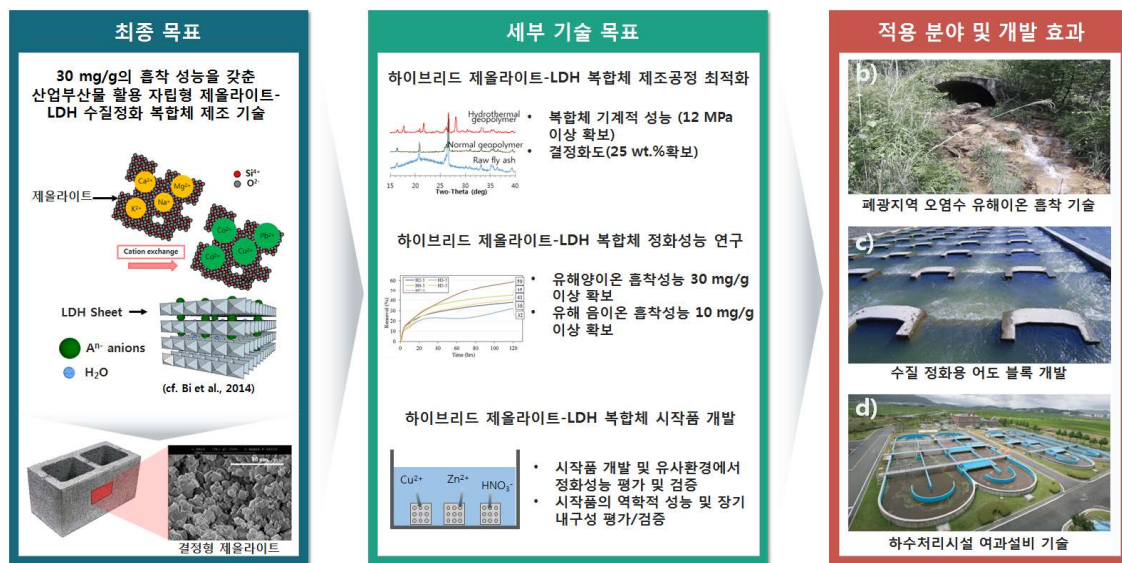


그림 16. 본 과제에의 개요도

b)폐석탄 광산 24곳, 오염기준 초과, E-환경뉴스, 환경부

c)<http://www.waterjournal.co.kr/news/articlePrint.html?idxn=3767>

d)<http://www.idomin.com/news/articleView.html?idxno=436815>

나. 최종목표의 성격 및 설정근거

1) 최종목표의 성격

아이디어 개발		시작품 개발	○	실용화 검증		기타	
---------	--	--------	---	--------	--	----	--

2) 최종목표의 설정근거

- 본 연구에서는 **1차년도에 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정을 도출하여 최적화** 시키고, **2차년도에 복합체의 흡착성 검토 및 복합체를 이용하여 제작된 수질정화 블록 시작품의 성능을 실험실 수준에서 검증(TRL 4단계)** 함.
- 제올라이트와 LDH가 공존하는 흡착제를 제조하는 기법은 세계적으로 그 사례가 거의 없는 **창의적이고 도전적인 연구**로, 제올라이트와 LDH의 생성과 흡착성능이 향상되어야 하므로 **기초원천기술로부터** 진입하는 것이 타당함.

2-2. 연차별 연구개발 목표 및 내용

가. 1차년도

① 개발 목표

주관연구기관(한국과학기술원): 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출

하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화

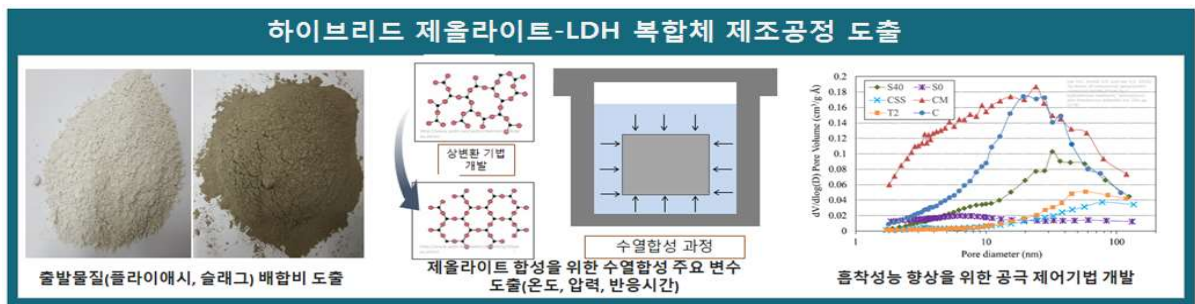
공동연구기관(수생태복원(주)): 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출

② 개발 내용 및 범위

주관연구기관(한국과학기술원)

- 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출

하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정을 마련하기 위하여 **제올라이트 및 LDH 제조 관련 문헌조사를 수행하고 DB(Data base)를 확보함**. 제올라이트-LDH의 수열합성 반응을 위한 주요 변수들(온도, 압력, 반응시간 등)의 조건 및 출발물질(플라이애시, 슬래그), 활성용액($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)의 배합비를 고려하여 고기능성 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 **역학적 성능 및 결정화도 확보에 필요한 인자를 도출함**. 흡착성능 향상을 위한 **공극 제어기법을 개발**하고, 관련 자료를 조사함. 수집한 DB를 바탕으로 **하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정을 마련함**.



- 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화

앞서 도출한 제조공정으로 제작된 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 성능 평가를 실시하여 **복합체의 제조공정을 최적화함**. 지오폐리머 블록을 먼저 양생한 후 수열합성에 의해 제올라이트로 전환시키는 일반적인 2단계(two-step) 방법이 아닌, 제올라이트 결정핵 형성과 비정질 지오폐리머 겔의 제올라이트로의 전환이 동시에 발생하는 **새로운 One-step 방법을 사용하여 효율적으로 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체를 제조할 수 있는 제조공정을 개발함**. XRD, FT-IR 등의 분석기기를 사용하여 제올라이트 생성 여부를 확인하고, 복합체 내부의 제올라이트의 결정화도 25% 이상을 확보를 목표로 함. 압축강도 실험을 수행하여 복합체의 압축강도 12 MPa 이상 확보하고, 복합체 내부 공극구조를 분석하여 목표성능을 충족하는 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 개발 제조공정을 최적화함.



공동연구기관(수생태복원(주))

- 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출

수처리용 블록에 요구되는 공극량을 조사하고, 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 성능 향상을 위한 공극 제어기법 기술에 대한 문헌조사를 실시함.

나. 2차년도

① 개발 목표

주관연구기관(한국과학기술원): 실험실환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 연구

유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시제품 개발

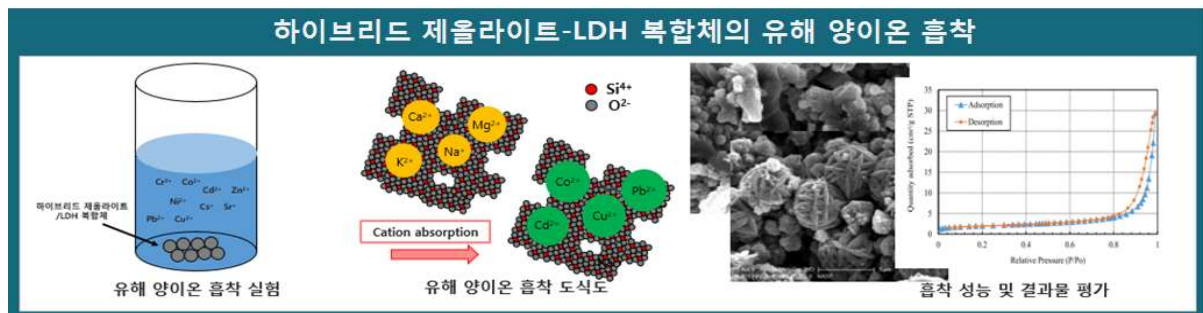
공동연구기관(수생태복원(주)): 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체의 유사환경에서의 성능 평가

② 개발 내용 및 범위

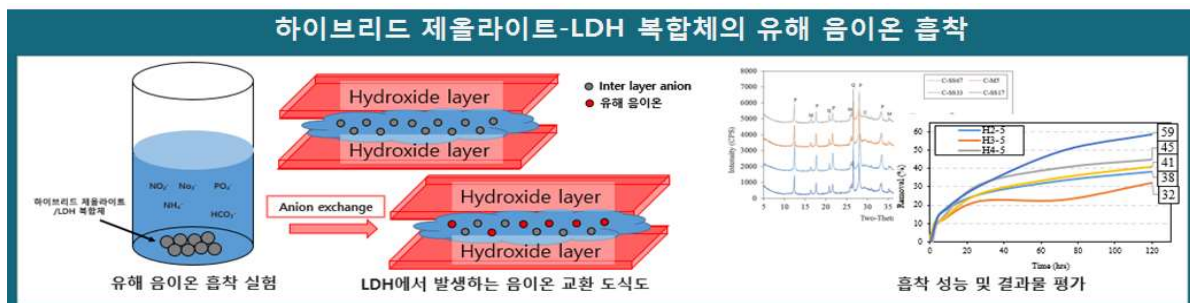
주관연구기관(한국과학기술원)

- 실험실환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 연구

하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 실험실 수준 환경 정화성능 평가를 실시함. 수중에서 하이브리드 제올라이트-LDH의 유해 이온 흡착평가를 위해 유해 이온의 농도, 제올라이트와의 접촉 시간 등을 변수하여 실험을 수행함. 정화처리가 필요한 수질오염 물질 중 대표적인 유해 양이온은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ , Sr^{2+} 등이 있음⁶⁹⁾. 유해 음이온으로는 폐광에서 유출되는 CN^- , 공장폐수에 함유된 황산이온(SO_4^{2-}), Cl^- 등이 있음⁷⁰⁾. 제올라이트의 내부는 각각의 Si 혹은 Al 사면체가 산소를 공유하는 구조이며, 양이온과 물분자로 공유된 표면 공극으로 둘러싸임⁷¹⁾. 음전하로 대전된 사면체는 양이온 교환으로 균형을 이루며, 이를 통해 제올라이트의 양이온과 수중 유해 양이온과의 치환이 이루어짐⁷²⁾. 따라서 제올라이트구조의 다공성은 혼합물의 분자 분리를 위한 분자체(molecular sieve)의 역할을 가능하게 함⁷³⁾.



- 한편, LDH는 양전하로 대전된 이온층과 상호 교환이 가능한 음전하로 대전된 음이온층으로 구성된 구조임⁷⁴⁾. LDH는 수산화층 사이에 다양한 음이온을 삽입/교환할 수 있어 유해 음이온 교환착제 등으로 사용가능함. 국내에서는 폐수나 재이용수의 불필요한 음이온을 제거하는 연구가 이루어지고 있음⁷⁵⁾. LDH는 층상구조로서 음이온교환성이 뛰어나고 내열성이 우수하며 합성이 용이함. 또한 본 연구개발에서 합성/활용할 Mg/Al계 LDH는 알루미늄실리케이트계 원재료의 특성을 고려할 때 상당부분 자립형 합성이 가능함.



- 하이브리드 제올라이트-LDH의 수중 유해성 양이온/음이온 흡착 성능실험을 위해 흡착된 이온의 정량적 평가, 흡착속도, 흡착시간 등의 환경변수에 따른 흡착 효율을 평가함. 또한, 복합체의 비표면적이 이온의 흡착 및 교환 성능에 영향을 미치므로⁷⁶⁾ BET 비표면 측정을 통해 하이브리드 제올라이트-LDH의 세공부피, 세공직경 등을 측정하여 이온흡착 성능 향상을 위한 복합체의 최적 세공크기를 선정함. 유해이온 흡착성능으로 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체는 유해음이온 10 mg/g의 흡착성능을 확보하고, 유해양이온 흡착성능의 경우 30 mg/g 흡착성능을 초기 달성한 후 향상된 35 mg/g 흡착성능을 달성할 것임.

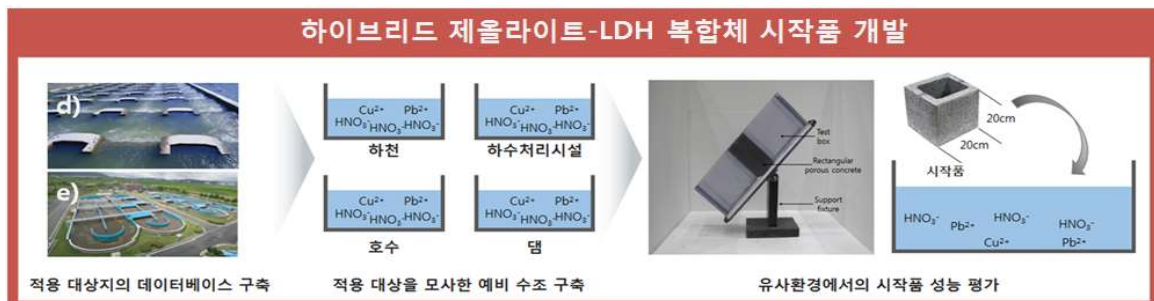
- 유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발

하이브리드 제올라이트/LDH 복합체의 내구성 평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 수중에서의 장기 내구성 확보를 위해 탄산화실험, 동결융해 실험, 화학적 침식실험 등을 수행함. CO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 반응에 의해 형성되는 CaCO_3 는 복합체의 내구성을 저해⁷⁷⁾시키므로 내부 공극분포 제어에 따른 탄산화억제 실험을 수행함. 수중의 지속적인 한난의 환경에 노출될 경우 복합체 내부 수분의 동결융해로 인한 팽창압 증가로 기인한 복합체 표면 미시적 박리현상이 일어남⁷⁸⁾. 이러한 동결융해로 인한 열화를 억제하기 위한 AE제와 같은 공기연행제 등을 혼입하여 미시적 균열 억제를 위한 실험을 수행함. 하수 터널의 경우 황화물로부터 형성된 황화수소가 유황산화세균에 의해 구조체의 강도를 억제하는 황산이 만들어짐⁷⁹⁾⁸⁰⁾. 상하수처리시설의 본 기술의 적용을 위한 화학적 침식에 대한 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품의 내구성 평가를 수행함.



- 유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발

시작품 제작후 실험실 규모에서 유해 이온 흡착성능 실험을 수행하고 흡착성능을 평가함. 각 하천, 하수처리 시설 등의 적용 대상지별 부영양화 유해인자 및 중금속 이온 등에 대한 측정을 수행한 후 실제 수질환경을 모사하기위해 이온 흡착을 위한 수조를 구축함. 실제 하천 등에 설치 가능한 20 X 20 X 20 cm^3 크기의 블록을 제조하여 본 복합체를 유사환경 예비 수조에 시작품 성능을 평가하고, 복합체의 설치 방법 및 주의사항 등을 제시함.



d) <http://www.idomin.com/news/articleView.html?idxno=436815>

e) <https://www.nikken-kogaku.co.jp/Korean/Product/River/>

공동연구기관(수생태복원(주))

- 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체의 유사환경에서의 성능 평가

하이브리드 제올라이트-LDH의 기초성능 평가 이후에, 복합체의 실제 수질정화용 블록으로서의 성능을 평가하는 연구를 수행함. 제작된 복합체가 실제 환경과 유사한 환경에서 갖는 유해이온의 흡착성능을 장기적으로 평가함.

다. 연차별 연구내용 요약

연차	연구목표	주요연구내용
1차 년도	관련 문헌조사 및 DB 확보를 통한 제조공정(안) 도출	- 선행연구 문헌조사를 통해 제올라이트와 LDH의 이온흡착능력 매커니즘을 이해하고 흡착능력 향상을 위한 핵심변수 도출 - 문헌조사를 통한 제올라이트 및 LDH의 역학적 성능확보를 위한 변수 도출 및 공극제거기법 개발 - 도출된 변수를 바탕으로 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 마련
	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화	- 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 최적화를 위한 성능평가 - 복합체의 결정화도 25% 이상 확보 - 복합체의 압축강도 12 MPa 이상 확보
2차 년도	실험실환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 연구	- 하이브리드 제올라이트-LDH의 수중 유해성 양이온/음이온 흡착 성능 실험 실시 - 유해 이온 농도, 복합체와의 접촉시간 등을 변수로 하여 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 흡착속도, 흡착량, 흡착 효율 등을 평가
	유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발	- 각 시제품 적용지의 유해인자 분석 및 데이터베이스 구축을 통한 유사 실험환경 조성 - 유사 환경을 모사한 수조에 적용 대상의 유해이온농도 및 중금속 등의 유해인자 변화에 따른 복합체의 흡착성능 평가 - 제올라이트-LDH 복합체의 탄산화실험, 동결융해실험, 화학적 침식 저항성 실험을 수행하여 시작품의 장기내구성 평가

2-3. 연구개발의 창의성·혁신성 등

기존기술	기존 제올라이트 흡착제는 분말형태로 합성되어 현장 적용 및 유지관리가 어려움. 제올라이트 분말을 구조물에 적용하기 위한 구조물 제조공정이 추가적으로 필요하며, 흡착제의 흡착성능 및 압축강도가 현저히 저하됨 ⁸¹⁾⁸²⁾ .
제안기술	제안된 기술은 지지체 내부에서 제올라이트 결정을 생성하는 방법으로, 지지체 자체가 제올라이트 블록이 되므로 고강도를 유지하면서 흡착성능의 저하가 발생하지 않고, 수로 및 호안 블록 등의 구조물로 직접 사용이 가능함.
기존기술	기존 제올라이트 혼입 콘크리트의 경우 제올라이트의 나노 공극 구조에 의해 유해물질 흡착하므로 한정된 흡착량을 가짐 ⁸³⁾ .
제안기술	제안 기술은 지지체 자체가 제올라이트 구조를 가지므로 흡착용량이 크며, 반영구적으로 유해물질 분해 능력을 확보할 수 있음.
기존기술	기존 기술의 경우 지오폴리머 블록을 먼저 양생한 후 수열합성에 의해 제올라이트로 전환시키는 2단계(two-step) 방법을 사용하여, 과정이 복잡하고 시간 및 비용이 많이 소모되며 변환율이 매우 낮은 단점이 있음 ⁸⁴⁾ .
제안기술	제안 기술은 제올라이트 결정핵의 형성과 비정질 지오폴리머 겔의 결정질 제올라이트로의 전환을 동시에 발생시키는 One-step 방법으로 기존의 합성 기술 대비 25% 수준의 비용으로 제품 생산이 가능함.
기존기술	기존 제올라이트성 지오폴리머는 제올라이트의 흡착 성능을 이용하여 양이온의 흡착에만 이용되는 한계가 있음 ⁸⁵⁾ .
제안기술	제안 기술은 제올라이트뿐만 아니라 LDH상을 포함하는 하이브리드 제올라이트/LDH 복합체를 개발하는 기술로, 양이온과 음이온을 동시에 흡착이 가능하여 다양한 유해 환경에서 사용될 수 있음.

2-4. 연구개발성과 및 평가 방법

○ 연구개발성과

1) 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출

- 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정을 최적화하기 위한 관련연구를 수행하며 관련 DB를 확보함. 제올라이트-LDH 복합체 제조를 위한 출발물질의 배합비, 수열합성 반응의 주요변수, 공극 제어기법을 개발에 필요한 인자들을 도출하여 하이브리드 제올라이트/LDH 복합체의 제조공정을 마련함.
- 평가방법 : 하이브리드 제올라이트-LDH 제조공정(안) 마련

2) 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화

- 도출한 제조공정으로 제작된 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 성능 평가를 실시함. 결정상 분석을 통해 복합체 내부의 제올라이트 결정 함량 25% 이상을 확보하고, 압축강도 실험을 수행하여 복합체의 역학적 성능 12 MPa 이상 확보를 목표로 함.
- 평가방법 : $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ 규모의 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시편을 제작하고 ASTM C39 기준에 따라 압축강도 시험을 수행함. XRD, FTIR 시험 등을 통해 복합체 내부의 분자구조를 및 제올라이트 결정화도를 분석하여, 제올라이트 결정 함량을 파악함. 자체적으로 실험을 마친 시편에 대한 성능 검증은 공인시험성적서를 제출함.

3) 실험실환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 연구

- 하이브리드 제올라이트/LDH 복합체의 실험실 수준에서의 정화성능을 평가를 실시함. 유해 이온의 농도, 용액의 pH, 복합체와의 접촉 시간 등을 변수로 하여 유해 양이온(Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 등)과 유해 음이온(CN^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 등)에 대한 흡착 효율을 평가함.
- 평가방법 : 하이브리드 제올라이트/LDH 복합체의 수중 유해성 양이온/음이온 흡착 성능 실험을 위해 흡착된 이온의 정량적 평가, 흡착속도, 흡착시간 등의 환경변수에 따른 흡착 효율을 평가함. BET 비표면 측정을 통해 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 세공구조를 분석하여 흡착능력 향상을 위한 최적의 세공크기를 선정함.

4) 유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발

- 하이브리드 제올라이트/LDH 복합체를 이용한 자립형 흡착제 시작품을 제조하여, 유사환경에서의 성능평가를 실시함. 시작품의 유사환경에서의 정화성능을 평가하고, 필요한 역학적 성능 및 장기내구성을 검토함.
- 평가방법 : 수질환경을 모사한 수조를 구축하고 $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$ 크기의 복합체 블록을 제조하여 유사환경 모사 수조에서의 시작품 성능을 평가함. 평가된 시작품에 대해 공인시험성적서를 제출함

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 연구개발 대상의 국내외 현황

○ 국내 현황

1) 흡착제 시장

- 국내 흡착제 시장규모는 2015년 약 363억 원 규모였으며, 관련 시장인 국내 수처리제 시장이 연평균 9.5%의 성장률을 보이고 있으며, 시장규모는 지속적으로 확대될 것으로 예상됨⁸⁶⁾⁸⁷⁾.
- 국내 시장에서는 상업용 활성탄, 제올라이트, 합성이온 교환수지 등의 흡착제가 주를 이루고 있음⁸⁸⁾.
- 2014년 국내화력 발전소에서 발생한 산업부산물은 약 1,000만 톤 이상으로 추산되나, 이들 대부분은 매립되고 있는 실정임⁸⁹⁾. 고흡착 성능을 갖는 제올라이트성 지오폐리머 제조기술은 중금속 용출 등에 의한 2차 오염을 예방하면서 기존에 매립되던 산업 부산물에 친환경적 기능을 부여하고 고부가 가치화 할 수 있는 기술임.

2) 흡착제 관련 주요 업체

표 5. 흡착제 기술 관련 주요 업체 현황

기업명	국가	설명
㈜ 해영케미컬 산업	한국	활성탄소를 이용하여 정수 및 폐수에서 수질을 개선하기 위해서 사용되는 물리적 처리의 여과제를 생산 및 공급하고 있으며, SK 건설, 현대자동차, 삼성 자동차 등 국내 300개 업체에 공급하고 있음 ⁹⁰⁾ .
㈜ 원텍그로비스	한국	2011년도부터 수처리 현장에서 흡착능력이 저하된 활성탄의 현장재생이 가능한 여과장치를 개발하여 제조 및 시공을 하고 있으며, 국내의 우수처리설비를 꾸준히 시공하고 있음 ⁹¹⁾ .

- 국내 흡착제 기술은 기업의 폐수처리 시설 및 우수처리시설 분야에 집중되어 있었으며, 해외 수질정화 기술 시장 진출은 미비함(표 5).
- 국내 흡착제를 제조하는 기업은 애경유화(주), 머크퍼포먼스 머티리얼즈(주) 등 다수가 있지만, 이중 흡착제를 해외로 수출하는 비중은 적음⁹²⁾.

3) 흡착제 관련 주요 기술 개발 현황

- 제올라이트 제조 연구는 기존 제올라이트를 이용한 합성물 제조 개발에 국한되고 있으며, 흡착·제거 연구는 제올라이트 흡착제를 이용한 이산화탄소 분리, 미생물 흡착 등 실험실수준의 흡착성능 연구에 머물고 있는 것으로 파악됨(표 6).

표 6. 국내 관련 연구기관 및 기술현황

국내 기관 연구개발	기관	연구개발 실적	연구개발 내용
	한국과학기술연구원 ⁹³⁾	이소프렌 흡착제거를 위한 제올라이트 5A 흡착제 제조	- 이소프렌의 2-butylene를 선택 제거하기 위한 제올라이트 5A 제조 및 흡착성능 연구
	한국생산기술연구원 ⁹⁴⁾	제올라이트-금속염화물 하이브리드 조성물 제조	- 알루미늄포스페이트계 제올라이트와 금속염화물을 혼합(10:2~10:30)하여 수분 흡착 조성물 제조
	(주)신홍규산 ⁹⁵⁾	공업용 물유리를 이용한 흡수용 제올라이트 제조	- 액상규산나트륨과 액상알루미늄나트륨을 기반으로 제올라이트 제조 및 흡착 성능 연구
	한국에너지기술연구원 ⁹⁶⁾	제올라이트 13X 흡착제를 이용한 이산화탄소 분리	- MEA와 PZ를 함침한 성형 제올라이트 13X 흡착제를 이용한 이산화탄소 분리 연구
	한양대학교 ⁹⁷⁾	제올라이트 이용한 NH_4^+ -N과 병원성 미생물 흡착	- 0.5mm 천연 제올라이트의 금속 양이온 치환을 통한 매몰지 침출수의 NH_4^+ -N과 병원성 미생물 흡착 성능 연구

○ 국외 현황

1) 흡착제 시장

- 흡착제 관련 세계시장의 규모는 2013년 기준 약 7조원이며 향후 5년간 연평균 2.73%의 성장률을 보이며 2018년에는 그 규모가 약 9조원에 이를 것으로 기대됨(그림 17)⁹⁸⁾.
- 수처리용 화학제품 출하량은 2015년에 약 23,500 kton이었으며 연평균 약 5.6% 성장률을 보이며 2020년에는 그 규모가 약 35,500 kton까지 성장할 것으로 기대됨(그림 18)⁹⁹⁾.
- 국외에서는 기존 활성 흡착제 외 친환경성과 분리특성을 고려한 복합 합성체 유기 킬레이트 분야의 시장 증가세가 뚜렷함¹⁰⁰⁾.

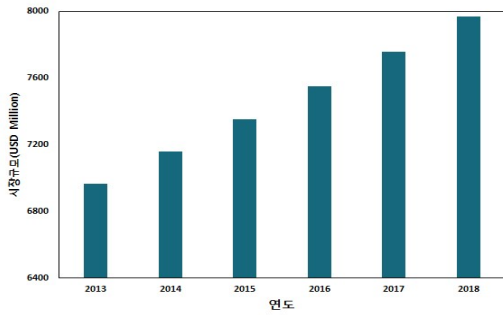


그림 17. 세계 흡착제 시장 규모¹⁰¹⁾

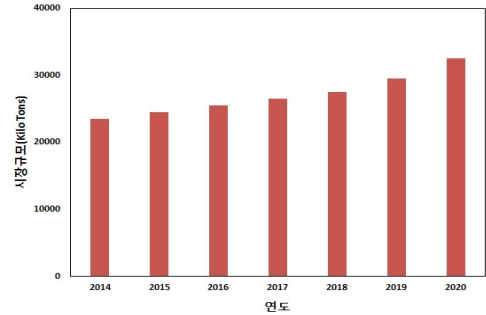


그림 18. 세계 수처리용 화학약품 출하 규모¹⁰²⁾

- 해외의 경우 신소재 및 화학중공업 산업의 성장으로 **수중 생태계에는 상당한 양의 독성 오염 물질 (납, 크롬 등)이 유입**되고 있음¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾. 일례로, 유럽연합에 따르면 많은 개도국들이 산업폐기물의 약 70%를 해양에 배출하고 있음¹⁰⁵⁾.
- 또한 원자력 에너지의 수요가 증가함에 따라 사용 후 핵연료의 방사성 폐기물 처리에 대한 관심이 증가하고 있음¹⁰⁶⁾¹⁰⁷⁾.
- **흡착은 이러한 유해 오염 물질을 제거하기 위한 쉽고 간단하며 신속한 방법임**¹⁰⁸⁾. 현재도 다양한 흡착제가 오염물질 제거에 활용되고 있지만, **미래에 흡착제의 합성방법 개선 및 가격경쟁력 확보는 산업적 적용에 있어서 중요한 요소가 될** 전망이다(그림 19).
- 특히 **흡착제 기술을 선도하고 있는 미국의 경우 관련 시장의 규모가 꾸준히 성장**하고 있으며, 규모가 **2020년에는 2,368억 원에 이를 것으로 예상**됨¹⁰⁹⁾(그림 20).

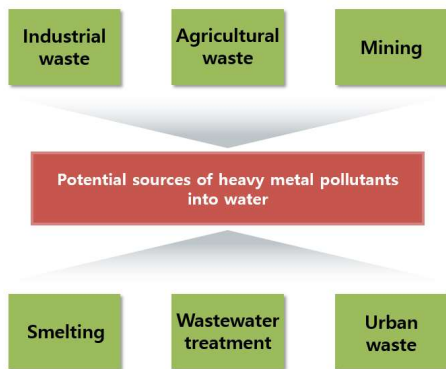


그림 19. 잠재적 수질 오염원

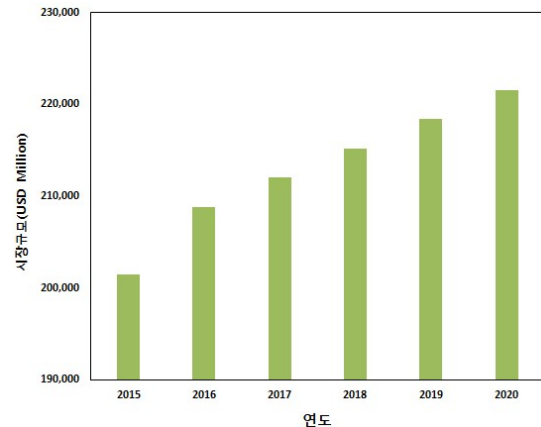


그림 20. 미국의 흡착제 시장의 전망¹¹⁰⁾

2) 흡착제 관련 주요 업체

표 7. 흡착제 기술 관련 주요 업체 현황

기업명	국가	설명
ACC(Xiamen all carbon coopatation)	중국	기계적 강도와 충분한 공극을 지닌 허니콤 형태로 활성탄소를 제작하여 범용성과 수명을 늘렸으며, 500개의 세계 기업에 활성탄소 제품을 공급하고 있음 ¹¹¹⁾ .
Adsorbent & Adhesive Corporation	인도	알루미늄실리케이트를 이용한 제올라이트 구조의 흡착제 제조 기술을 개발하여 생산 및 판매 중이며, 이외에도 수질정화의 주요 원료가 되는 활성탄소 및 실리카겔 등을 공급하고 있음 ¹¹²⁾ .
LENNTECH	네덜란드	천연 제올라이트를 수처리에 이용하여 수질정화 장치를 공급하는 업체로 1993년에 설립되어 현재까지 140개국을 넘는 세계 기업들에 수질 정화 관련 제품을 공급하고 있다 ¹¹³⁾ .
GENERAL CARBON CORPORATION	미국	55년간 활성탄 및 여과 장비를 제공하는 업체로 주로 미국과 캐나다에 제품을 공급하고 있으며 사용된 흡착제 탄소의 제거 및 재생 기술력을 가지고 있음 ¹¹⁴⁾ .
FLUENCE	미국	활성탄을 활용한 독자적인 수처리 기술을 보유하여 지속가능한 수처리 및 재사용 솔루션을 제공하고는 업체로, 북미, 남미, 중동 및 유럽에 제품 및 서비스를 공급하고 있으며 현재는 중국의 폐수 처리 시장으로 사업을 확장 중임 ¹¹⁵⁾ .
ENVIRO	일본	수질정화에 이용되는 활성탄 원료 공급으로 세계 활성탄 시장의 28%를 점유하고 있는 일본 업체임 ¹¹⁶⁾ .

- 흡착제 기술 시장은 주로 **활성탄을 활용하여 수질 정화를 하는 기술**이 주를 이루고 있음. 이 기술은 주로 하·폐수처리의 물리화학적 공정에 이용되며 **미국, 네덜란드, 중국이 기술을 선도**하고 있음(표 7).
- 활성탄 재료 공급 시장은 중국이 가격경쟁력을 앞세워 시장 점유율 39%를 차지하고 있으며¹¹⁷⁾, 일본 ENVIRO Chemical이 28%를 차지하고 있음¹¹⁸⁾.

3) 흡착제 관련 주요 기술 개발 현황

- 제올라이트 관련 연구는 주로 복합체 및 나노입자 제조에 집중되어있고, 또한 여러종류의 흡착물질에 관한 연구가 진행되고 있음(표 8).
- 본 연구진의 **One-step 합성방법과 같은 제올라이트 제조공법에 관한 연구는 아직 진행되고 있지 않은 것으로 파악됨.**

표 8. 국외 관련 연구기관 및 기술현황

국외 기관 연구개발	기관	연구개발 실적	연구개발 내용
	Tianjin University ¹¹⁹⁾	다공성 제올라이트-키토산 단일체 제조	- 단항성 동결법을 활용한 다공성 제올라이트-키토산 단일체 제조 및 금속 이온 흡착 연구. 최대 89mg/g의 Cu^{2+} 이온 흡착성능을 가짐.
	International Center for Materials Nano-architectonics ¹²⁰⁾	제올라이트-폴리머 복합 나노섬유 제조	- 인체 내 요독 독소 제거용 제올라이트-EVOH 복합 나노섬유 제조. 순수 제올라이트에 비해 67%의 요독 독소 흡착성능을 가짐.
	Jilin University ¹²¹⁾	오일/물 유화액을 이용한 중공형 제올라이트 제조	- 오일/물 유화액을 주형으로 silicalite-1의 중공형 제올라이트 구체 제작 및 N_2 의 흡착 특성 연구
	Masdar Institute of Science and Technology ¹²²⁾	전기 방사를 통한 LTL 제올라이트 섬유 제조	- 전기 방사 기술을 적용하여 기계적 안정성을 향상시킨 LTL 제올라이트 섬유 제조
	Sharif University of Technology ¹²³⁾	Nay 제올라이트 나노입자 제조	- 결합재의 이온 교환을 통한 Nay 제올라이트 나노입자 및 바인더 제조, 질소 흡착 능력 연구

2. 국·내외 논문 동향

표 9. 논문 검색 키워드

대분류	검색 키워드	검색건수
제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 논문	(zeolite* OR chabazite* OR clinoptilolite* OR heulandite* OR natrolite* OR phillipsite* OR stilbite*) AND (synthesis* OR fabrication* OR hydrothermal* OR production* OR manufacture*) AND (adsorption* OR purification* OR sorption* OR removal* OR hazardous* OR toxic* OR cation* OR anion* OR radioactive*)	7,025
LDH 제조 및 흡착/제거 관련 논문	(LDH* OR layered double hydroxide* OR hydrotalcite* OR quintinite* OR fougurite* OR woodwardite* OR cualstibite* OR wermlandite* OR hydrocalumite*) AND (synthesis* OR fabrication* OR hydrothermal* OR production* OR manufacture*) AND (adsorption* OR purification* OR sorption* OR removal* OR hazardous* OR toxic* OR cation* OR anion* OR radioactive*)	1,543
제올라이트&LDH 제조 및 흡착/제거 관련 논문	(zeolite* OR chabazite* OR clinoptilolite* OR heulandite* OR natrolite* OR phillipsite* OR stilbite*) AND (LDH* OR layered double hydroxide* OR hydrotalcite* OR quintinite* OR fougurite* OR woodwardite* OR cualstibite* OR wermlandite* OR hydrocalumite*)	18
합계		8,583

- 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 논문의 국내외 기술 및 연구개발 동향을 파악하기 위하여 관련 기술을 위와 같이 3가지 범위로 나눈 후 각 기술별로 세부항목별 논문을 수집 및 분석함.
- 논문 동향 분석에는 Scopus의 Science Direct 검색 엔진을 사용하였으며, LandScope를 이용하여 1995년부터 2017년 관련 논문의 통계를 정리하였음.



그림 21. 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 논문 연도별 발표 현황

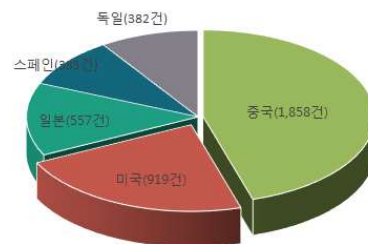


그림 22. 주요 국가별 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 논문발표 현황

- 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 논문은 검색시작 시기인 1995년부터 현재까지 지속적으로 증가하여 **연 평균 9.3%의 성장세**를 보임(그림 21). 관련논문은 **조사기간 동안 총 7,025편이 발표되었**으며, **2010년을 기점으로 하여 관련 연구가 활발히 진행된 것**을 확인 할 수 있음.

- 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 연구를 수행한 **주요국가는 중국, 미국, 일본, 스페인, 독일** 순으로 각각 1858, 919, 557, 383, 382 건의 논문을 발표하였음(그림 22). **한국은 285건의 논문을 발표하여 8위에 위치하고 있으므로 관련 연구의 중진 그룹에 속하는 것을 확인 할 수 있음.**

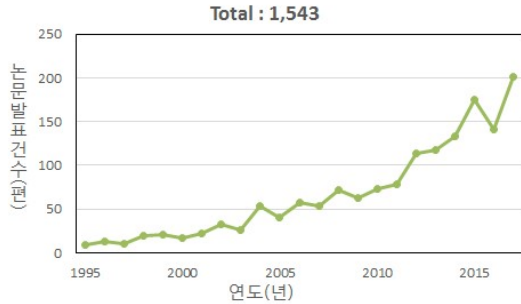


그림 23. LDH 제조 및 흡착/제거 관련 연 도별 논문발표 현황

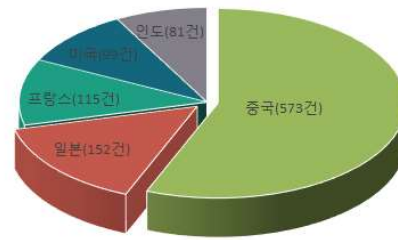


그림 24. 주요 국가별 LDH 제조 및 흡착/제거 관련 논문발표 현황

- LDH 제조 및 흡착/제거 관련 논문은 **총 1,543편으로 검색시작 시기인 1995년부터 현재까지 지속적으로 증가하여 연 평균 20%의 성장세**를 보임(그림 23).
- LDH 제조 및 흡착/제거 관련 국가별 연구의 **최상위 그룹은 중국과 일본으로 각각 573편과 152편의 논문을 발표하여** 관련연구 분야 허브국가로 유추할 수 있음(그림 24). 조사기간 동안 **한국에서도 총 39편을 발표하여 전 세계 12위**의 논문발표순위를 나타냄.

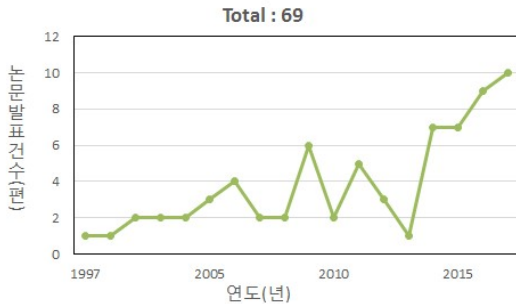


그림 25. 제올라이트&LDH 제조 및 흡착/제거관련 연도별 논문발표 현황

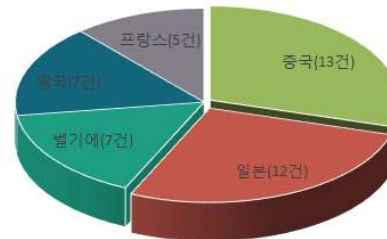


그림 26. 주요 국가별 제올라이트&LDH 제조 및 흡착/제거 관련 논문발표 현황

- 제올라이트 및 LDH 제조 및 흡착/제거 관련 연구는 1997년부터 시작되었으며 전 세계적으로 최근까지 69편의 논문만이 발표됨(그림 25). 관련 **연구 분야는 성장기 이전의 태동기 상태일** 것으로 판단됨.
- 제올라이트 및 LDH 제조 및 흡착/제거 연구에 대해서 가장 많은 논문을 발표한 중국과 **일본에서도 각각 13편, 12편만을 발표하여 전체적으로 기초적인 수준의 연구가** 진행되고 있는 것으로 판단됨. 우리나라에서는 단 2편의 논문이 2008년, 2017년에 발표됨(그림 26).
- 세부적으로 각각의 논문을 검토한 결과 실제 **제올라이트 및 LDH 제조 및 흡착/제거에 직접 유관한 논문이 아닌 알칼리성 활성탄과 슬래그란 결합, 고분 생체 재료에** 관련된 논문으로 나타남.

3. 국·내외 관련 기술 특허 동향

- 본 제안서의 국내외 특허출원 및 등록기술의 동향을 파악하기 위하여 관련기술을 위와 같이 3가지 범위로 나눈 후 각 기술별로 특허를 수집 및 분석하였음.
- 특허분석은 2017년도까지 출원, 공개 및 등록된 한국, 미국, 유럽, 일본, PCT(국제특허)를 대상으로 하였음.

표 10. 특허검색을 위한 검색식 및 검색결과

대분류	검색 키워드	검색건수
제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 특허	(zeolite chabazite clinoptilolite heulandite natrolite phillipsite stilbite 제올라이트) (synthesis fabrication hydrothermal production manufacture 합성 제조 생산) (adsorption purification sorption removal hazardous toxic cation anion radioactive 흡착 정제 제거 유해 독성 양이온 음이온 방사성)	2,598
LDH(층상 이중수산화물) 제조 및 흡착/제거 관련 특허	(LDH layered double hydroxide hydrotalcite quintinite fougierite woodwardite cualstibite wermlandite hydrocalumite 층상 수산화물) (synthesis fabrication hydrothermal production manufacture 합성 제조 생산) (adsorption purification sorption removal hazardous toxic cation anion radioactive 흡착 정제 제거 유해 독성 양이온 음이온 방사성)	40
제올라이트&LDH 제조 및 흡착/제거 관련 특허	(zeolite chabazite clinoptilolite heulandite natrolite phillipsite stilbite 제올라이트) (LDH layered double hydroxide hydrotalcite quintinite fougierite woodwardite cualstibite wermlandite hydrocalumite 층상 수산화물)	3
합계		268

- 특허조사를 위해 NDSL 검색엔진을 사용하였으며 LandScope을 이용하여 중복된 자료를 선별화하여 Filtering 작업을 수행함.

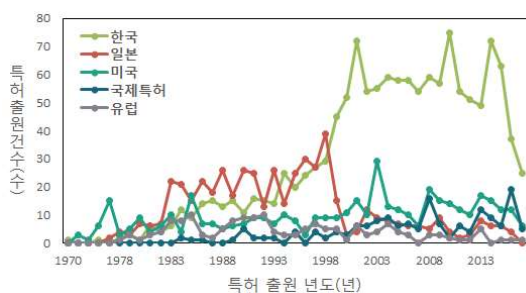


그림 27. 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 특허의 연도별 출원현황

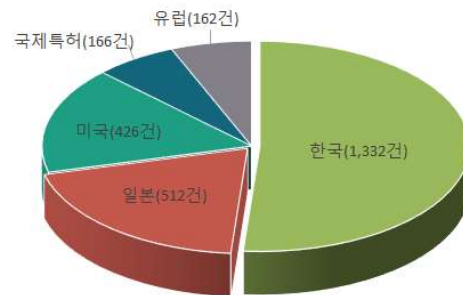


그림 28. 주요 국가별 시멘트 기반 제올라이트 제조 및 흡착/제거 관련 특허 현황

- 제올라이트 제조 및 흡착/제거관련 특허동향을 살펴보면, **1975년도부터 일본을 중심으로 특허출원이 활성화** 되고 있는 것으로 한국과 일본 다음으로 미국이 연도별 출원건수 비중이 높은 것으로 나타남 (그림 27).
- 국가별 특허동향을 구체적으로 살펴보면 **한국이 전체 유효특허 2,598건 중 1332건을 출원하여 51.3%의 점유율**을 보여주고 있으며 **일본이 512건으로 20%의 점유율**을, **미국이 426건으로 16.4%의 점유율**을 보임(그림 28). 국제특허와 유럽의 경우에는 각각 166건, 162건으로 6.4%, 6.2%의 특허출원 점유율을 보임.

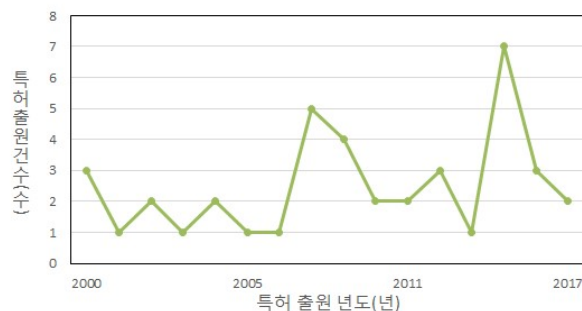


그림 29. 국내 LDH 제조 및 흡착/제거 관련 연도별 특허 출원현황

- LDH 제조 및 흡착/제거 관련 특허는 **한국에서만 40건이 출원**되고 **기타국가에서는 출원현황을 찾아볼 수 없음**(그림 29). 한국에서는 2000년을 기점으로 출원이 시작되어 중반 이후 2017년까지 꾸준한 출원건수(연평균 2.5건)을 확인할 수 있음.

- 제올라이트-LDH 제조 및 흡착/제거 관련 특허는 한국에서만 단 3건의 특허가 검색되었음. 3건의 해당 특허 중 총상 이중 수산화물을 이용한 비수처리 관련 특허는 제올라이트 제조부분이 빠져있고, 제올라이트&LDH를 포함한 도료용 무기필러, 복분해 촉매 제조 관련 특허들은 유해물질 흡착/제거 부분이 빠져있어 제올라이트-LDH 제조 및 흡착/제거 관련 특허로 보기 어려움.
- 종합의견: 다양한 재료를 이용한 제올라이트 제조공정 관련 연구 및 특허 출원은 이미 진행되고 있음. 그러나 본 연구에서는 저가의 산업부산물을 이용한 제올라이트 단일제조공정 및 양/음이온을 동시에 흡착하는 특허를 출원하고 등록하여 관련 기술을 선점할 수 있을 것으로 기대됨.

제3장. 연구수행내용 및 성과

1. 연구수행내용

1-1. 최종 목표

구분	내용
최종 목표	30 mg/g의 흡착 성능을 갖춘 산업부산물 활용 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체 제조 기술
세부 목표	① 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 도출 - 온도, 압력, 반응시간 등의 수열합성반응 조건과 제올라이트-LDH의 출발물질의 배합비를 고려한 최적의 재료설계기법 도출 - 흡착성능 향상을 위한 선택적 공극 제어기법 개발 ② 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 제조공정 최적화 - 복합체의 압축강도 성능(12 MPa) 확보 - 복합체의 결정화도(25 wt.%) 확보 ③ 실험실환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 연구 - 복합체의 유해 양이온(Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} 등) 흡착성능 30 mg/g - 복합체의 유해 음이온(CN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} 등) 흡착성능 10 mg/g 이상 확보 ④ 유사환경 성능평가: 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발 - 시작품 개발 및 유사환경에서 정화성능 평가/검증 - 시작품의 역학적 성능 및 장기 내구성 평가/검증

1-2. 연구개발 목표 및 결과

구분 (연도/단계)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
1차 연도 (2018)	30 mg/g 흡착 성능을 갖춘 산업부산물 활용 자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체 제조 기술	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정	제조공정을 최적화하기 위한 연구를 수행하며 관련 DB를 확보하고 제조공정에 필요한 인자들을 도출	온도, 압력, 반응시간 등의 수열합성반응 조건과 제올라이트-LDH의 출발물질의 배합비를 고려한 최적의 재료설계기법 도출
		하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 압축강도 (12 MPa)	제올라이트-LDH 복합체 시편을 제작하여 ASTM C109기준에 따라 압축강도 시험을 수행	복합체의 압축강도 12 MPa 이상을 확보함
		하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 결정화도 (25 %)	XRD 시험을 통해 복합체 내부의 분자구조 및 결정화도를 분석	제올라이트 복합체의 결정화도 25% 이상을 확보함
2차 연도 (2019)		하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능	제올라이트-LDH 복합체 및 산업부산물 기반 LDH를 제작하여 양이온 및 음이온 흡착성능을 평가	제올라이트-LDH 복합체의 30mg/g 이상의 양이온 흡착성능을 확보하였으며, 10mg/g 이상의 음이온 흡착성능을 확보함
		하이브리드 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 수질정화 블록 시작품 개발	제올라이트-LDH 복합체 블록을 제작하여 유사환경에서의 성능평가를 수행	제올라이트-LDH 복합체를 이용한 시작품을 제작하여 유사환경에서의 성능평가를 수행함

※ 연구수행 내용별 그림 및 표 번호는 갱신해서 사용하였으며, 참고문헌은 각 연구수행 내용의 후면에 제시하였음. 본 항목에서 제시한 참고문헌은 p.42의 참고문헌에 포함되지 않으며 1-2 항목에서만 적용됨.

1-2-1 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조과정*

※: 본 내용은 H.R. Khalid, N.K. Lee, Iqra Choudhry, Zhen Wang and H.K. Lee (2019). "Evolution of zeolite crystals in geopolymer-supported zeolites: effects of composition of starting materials," *Materials Letters*, Vol. 239, pp. 33-36.(SC1)를 요약한 것임.

1-2-1.1 연구의 배경

출발물질의 종류(화학적 조성)가 지오폴리머 합성도와 제올라이트 결정형성에 미치는 영향에 대한 연구는 충분히 이루어지지 않았다. 그러므로, 메타카올린/슬래그 결합재를 기반으로 하면서 메타카올린을 플라이애시로 치환하여 배합비에 의한 영향을 고찰하였다. 나아가, 특징분석을 위해 서로 다른 종류의 플라이애시와 슬래그에 의한 영향도 분석되었다.

1-2-1.2 실험 방법

메타카올린(MK), 서로 다른 종류의 Class F(FF1, FF2)와 Class C(FC) 플라이애시, 고로슬래그 미분말(S1, S2)이 출발물질로 사용되었다. 출발물질들의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 출발물질들은 silicate modulus 0.88을 갖는 5M 수산화나트륨 용액과 물유리(29wt.% SiO₂, 10wt.% Na₂O, 61 wt.% H₂O)의 혼합체로 활성화 되었다. 자세한 배합비는 표 2에 나타내었다.

표 1. 출발물질의 화학적 조성

Material	Oxide (wt.%)										LOI*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	
MK	48.0	40.3	0.7	-	1.6	-	2.1	-	1.7	4.1	-
FF1	57.0	21.0	4.79	9.97	1.03	1.29	1.45	1.35	1.45	-	2.71
FF2	57.0	18	5.81	9.13	1.6	-	2.68	0.83	1.3	3.1	-
FC	22.2	13	37.9	13.6	7.5	-	1.8	2.1	0.6	0.28	-
S1	32.4	11.5	47.7	0.56	2.66	2.98	0.52	0.50	0.64	-	0.29
S2	18.2	7.5	67.6	1.0	3.1	-	0.95	0.76	-	-	-

*Loss on ignition

표 2. 시편의 배합비(wt.%)

Material	Sample designation						
	FF1-0	FF1-20	FF1-40	FF1-60	FF1-80	FF2-80-S2	FC-80-S2
Fly ash	0	20	40	60	80	80	80
Metakaolin	80	60	40	20	0	0	0
Slag	20	20	20	20	20	20	20

모든 시편들은 본 연구진이 개발한 one-step 수열합성법을 활용하여 합성되었다[1]. 타설 후 100°C에서 수열합성되었다. 24시간 뒤, 시편들은 탈형되어 25°C에서 양생되었다.

1-2-1.3 실험결과

시편들의 XRD 회절분석결과를 그림 1에 나타내었다. MK와 슬래그를 함유한 FF1-0시편의 생성물은 오직 비정질 형태의 상으로 이루어져 있거나 반응성이 매우 낮았다. 또한, 플라이애시의 함량이 증가할수록 Na-P1에 해당하는 피크의 강도가 증가하였으며 이는 결정화도의 증가를 의미한다. 게다가, 배합에 사용된 슬래그에 기인한 C-A-S-H gel에 해당하는 분산된 형태의 피크가 2θ 29°-30°에서 발견되었다.

FC-80-S2 시편은 hydroxysodalite에 해당하는 피크를 나타내었다. FC 플라이애시에는 제올라이트형성을 저해하는 것으로 알려진 칼슘함량이 높기 때문에 hydroxysodalite와 calcite에 해당하는 피크의 강도가 증가하였다[1-3]. 시편들의 제올라이트 합성률을 평가하기위해 XRD 정량분석을 실시하였다(표 3). Na-P1 합성률은 FF1-80시편에서 가장 높았으며(21%) FC-80-S2시편은 약 7%의 hydroxysodalite의 생성률을 나타내었다.

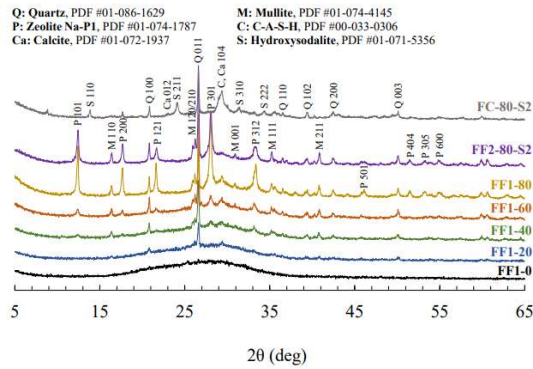


그림 1. 시편의 XRD 회절분석 결과

표 3. XRD 정량분석 결과

Sample	Amorphous	Quartz	Mullite	Na-P1	Calcite	Hydroxysodalite
FF1-0	99	-	-	-	-	-
FF1-20	89	9	-	-	2	-
FF1-40	77	12	8	2	1	-
FF1-60	69	16	9	4	2	-
FF1-80	50	15	11	21	2	-
FF2-80-S2	45	19	16	19	-	-
FC-80-S2	66	17	-	-	8	7

N₂를 흡수체로 사용하여 FF1-80, FF2-80-S2, FC-80-S2시편의 BET/BJH분석을 실시하였고 표 4에 나타내었다. 시편들은 수질정화의 용도로 적용이 가능한 매우 높은 표면적을 나타내었다.

표 4. MIP분석 결과

Sample	Porosity (%)	Critical pore diameter (nm)	Average pore diameter (nm)	Total intrusion volume (mL/g)	BET surface area (m ² /g)	BJH pore volume (cm ³ /g)
FF1-0	56.8	183.0	136.9	0.42	-	-
FF1-20	52.0	226.8	125.4	0.40	-	-
FF1-40	50.5	226.9	36.8	0.39	-	-
FF1-60	56.2	284.0	17.9	0.41	-	-
FF1-80	47.9	32.4	12.7	0.37	99.5	0.27
FF2-80-S2	52.0	9.1	24.5	0.48	79.3	0.21
FC-80-S2	51.2	12.3	13	0.50	113.5	0.39

1-2-1.4 결론

출발물질의 조성이 지오폐리머 합성도와 제올라이트 결정형성에 미치는 영향이 조사되었다. 수열합성법을 거치는 동안 Class F 플라이애시가 제올라이트 Na-P1의 형성을 도모한 반면, 높은 칼슘 함량을 갖는 Class C 플라이애시를 사용한 시편에서 hydroxysodalite와 calcite의 형성이 발견되었다. 또한 수질정화의 용도로 사용가능한 정도의 표면적을 갖는 것을 확인하였다.

1-2-1.5 참고문헌

- [1] H.R. Khalid, N.K. Lee, S.M. Park, N. Abbas, H.K. Lee, Synthesis of eopolymer supported zeolites via robust one-step method and their adsorption potential, J. Hazard. Mater. 353 (2018) 522-533. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.04.049.
- [2] N.K. Lee, H.R. Khalid, H.K. Lee, Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment, Microporous Mesoporous Mater. 229 (2016) 22-30. doi:10.1016/j.micromeso.2016.04.016.
- [3] T. Wajima, M. Haga, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada, K. Ito, T. Nishiyama, R.T. Downs, J.F. Rakocan, Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90° C) with addition of diatomite, J. Hazard. Mater. 132 (2006) 244-252.

1-2-2 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조 공정 최적화※

※: 본 내용은 Z. Wang, H.R. Khalid, S.M. Park, S.J. Bae, H.K. Lee, Mgo-induced phase variation in alkali-activated binders synthesized under hydrothermal conditions, In preparation. 를 요약한 것임.

1-2-2.1 연구배경

본 과제 2차년도 연구에 앞서 선행적으로 제올라이트 성 지오폴리머와 LDH가 공존하는 복합체를 제작하고 압축강도 실험과 결정화도 평가를 수행하였다.

1-2-2.2 실험 방법

플라이애시와 고로슬래그 미분말이 주 결합재로 사용되었다. 플라이애시와 슬래그의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다.

표 1. 결합재의 화학적 조성(wt.%)

Oxide	Fly ash	Slag
SiO ₂	57	18.2
Al ₂ O ₃	21	7.5
Fe ₂ O ₃	9.97	1.0
CaO	4.79	67.6
MgO	1.29	-
P ₂ O ₅	1.45	-
TiO ₂	1.45	1.0
K ₂ O	1.35	0.8
SO ₃	1.03	3.1
LOI*	2.71	-

*Loss on ignition

본 실험에 사용된 알칼리 활성화제와 시편의 제작과정은 본 연구진의 기존연구에 제시되어있다 [1,2]. Mg/(Al+Si)몰비, 슬래그/플라이애시 무게비, 합성시간의 변수를 고려하여 총 10개의 시편을 제작하였다. 실험변수는 표 2에 나타내었다. 수열합성온도는 모든 시편에서 110°C로 동일하게 설정하였다.

표 2. 시편의 배합비 (wt.%)

Sample	Mg/(Al+Si) (mol%)	Slag/Fly ash	Curing time (h)	Activator/Binder
0-R11	0.11	0.25	24	1
0-R20	0.20	0.25	24	1
0-R39	0.39	0.25	24	1
0-R58	0.58	0.25	24	1
0-R76	0.76	0.25	24	1
0-R95	0.95	0.25	24	1
0-R39-S4	0.39	0.67	24	1
0-R39-S6	0.39	1.50	24	1
0-R39-S4-C48	0.39	0.67	48	1
0-R39-S6-C48	0.39	1.50	48	1

1-2-2.3 실험 결과

하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 재령 3, 28일 압축강도결과를 그림 1에 나타내었다. MgO함량이 증가할수록 복합체의 압축강도가 감소하였다[3]. 그러나 Mg/(Al+Si) 몰비가 0.58이상 증가할 경우 압축강도가 증가하였다. 또한 슬래그함량이 높은 시편에서 활발한 C-A-S-H gel의 형성으로 높은 압축강도가 발현되었다. 본 실험에서 수열합성 시간이 복합체의 압축강도를 증진시키는 효과가 있음을 입증하였다. 0-R39-S4시편의 압축강도는 약 19MPa로 본 과제의 목표치를 상회하는 결과를 나타내었다.

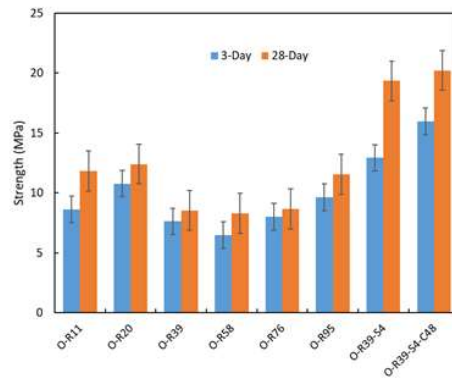


그림 1. 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 압축강도

O-R95, O-R39-S4시편의 재령 3, 28일 XRD 회절분석 결과의 Rietveld 정량분석결과를 표 3에 나타내었다. XRD 정량분석을 통해 상당한 양의 Na계 제올라이트가 형성된 것을 확인하였다. 그러나 결합재의 슬래그함량이 높은 O-R39-S4시편에서 hydroxysodalite의 형성으로 제올라이트 형성량이 소폭 감소함을 확인하였다[3]. 또한 재령일수가 증가할수록 LDH상에 해당하는 hydrotalcite의 형성이 두드러졌다. 따라서 본 실험에서 제조된 제올라이트성 지오폐리머는 높은 수준의 제올라이트 형성도와 다량의 LDH 합성을 동시에 달성한 것으로 사료된다. 게다가 재령일에 관계없이 모든 시편에서 결정화도 26%이상을 확보하였다. 특히 O-R39-S4시편은 재령일이 증가할수록 결정화도가 증가하였다.

표 3. XRD 정량분석 결과

Phase (%)	3d		28d	
	O-R95	O-R39-S4	O-R95	O-R39-S4
Mullite	19.0	12.2	24.6	20.2
Quartz	9.5	5.2	7.5	7.1
Magnesioferrite	1.4	31.2	15.6	11.2
Brucite	7.8	-	1.5	0.1
Chabazite	17.2	38.4	10.6	17.2
Zeolite X	0.1	-	0.1	-
Zeolite P1	44.6	3.1	7.6	8.2
Mg-Al-Hydrotalcite	0.4	9.9	32.5	35.9
Crystallinity (%)				
Crystalline	39.7	26.8	29.2	29.1
Amorphous	60.3	73.2	70.8	70.9

1-2-2.4 결론

본 연구는 2차년도 시작품 제작 및 성능 평가 실험에 앞서 선행적으로 제올라이트 성 지오폐리머와 LDH가 공존하는 복합체를 제작하고, 복합체의 압축강도 및 결정화도 저하 문제를 검토하기 위해 수행되었다. 이번 연구의 결과들을 고려하여 다음과 같이 결론 낼 수 있다.

- 복합체의 Mg/(Al+Si)몰비가 증가할수록 압축강도는 감소하는 경향을 보였으나 Mg/(Al+Si)몰비가 0.58이상 증가할 경우 압축강도가 증가하는 경향을 나타냈다(최대19MPa).
- O-R95, O-R39-S4시편에서 다량이 제올라이트가 형성되었고 높은 결정화도(26% 이상)을 나타내었다. 또한 매우 높은 수준의 LDH상이 합성된 것을 확인하였다.
- 따라서, 본 연구결과를 바탕으로 2차년도에 중점적으로 수행될 시작품 연구에서는 실제 어도환경과 유사한 상태의 실험환경을 조성하고, 시작품의 흡착 성능을 평가하고자 한다.

1-2-2.5 참고문헌

- [1] N.K. Lee, H.K. Lee, Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature, Const. Build. Mater. 47 (2013) 1201-1209.
- [2] H.R. Khalid, N.K. Lee, S.M. Park, N. Abbas, H.K. Lee, Synthesis of geopolymers-supported zeolites via robust one-step method and their adsorption potential, J. Hazard. Mater. 353 (2018) 522-533.
- [3] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, eds., Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer, Dordrecht, 2014.

1-2-3. 제올라이트-LDH 복합체의 흡착성능*

※: 본 내용은 Zhen Wang, Hammad R. Khalid and H.K. Lee, *Selective synthesis of zeolite Na-P1 and LDH using fly ash and the adsorption capacities, in preparation.*을 요약한 것임.

1-2-3.1 연구의 배경

흡착 성능을 높이기 위해서는 이전 연구에서 제조하였던 제올라이트 Na-P1과 LDH의 함량 개선이 요구된다. 이전 연구 결과에 따르면, 제올라이트 Na-P1의 형성은 슬래그 함량 뿐만 아니라, 마그네슘 (Mg) 함량의 증가에 따라 상당히 감소하였다. 그리고 합성 시간이 길어질수록, 제올라이트 Na-P1의 합성은 촉진되었다. 그럼에도 불구하고, LDH의 형성은 제올라이트 Na-P1의 합성과 반비례 관계를 나타냈다. 따라서, 본 연구는 알칼리 활성화 제의 NaOH 농도 및 슬래그 함량을 변화시킴으로써, 배합비의 최적화를 실시하였다. 또한, 새롭게 합성된 샘플의 양이온 및 음이온에 대한 흡착 성능을 조사하였다.

1-2-3.2 실험 방법

플라이애시와 슬래그 미분말의 화학적 조성은 표1과 같으며, LDH의 형성을 촉진시키기 위해 상용 MgO가 첨가되었다. 알칼리활성화제는 상용 물유리와 수산화나트륨 용액을 2:1의 중량비로 혼합하여 제조되었다. 샘플은 다양한 수산화나트륨 용액 농도(8M, 10M, 12M)와 슬래그 함량(20 wt%, 40 wt%)로 제작되었다. 출발물질에 MgO 미분말이 사용된 샘플의 Mg/(Si+Al)비는 0.6으로 동일하며, 결정상 형성에 MgO의 반응도를 조사하기 위해 A8-CLDH 샘플에서는 MgO 미분말 대신 10% 소성 LDH(CLDH)가 첨가되었다. CLDH는 상용 LDH 미분말을 500℃에서 3시간동안 소성한 것으로 준비되었다. 또한 발포제가 첨가되었다. 이전 연구에서는 발포제로 5% H₂O₂ 용액을 바인더 중량대비 4% 첨가하였을 때 zeolite Na-P1의 결정화도가 높은 것으로 입증되었다[1]. 그러므로, 같은 배합비가 본 연구에 적용되었다. One-step 수열합성방법이 사용되었으며, 샘플명의 S와 A는 각각 총 바인더 중량대비 슬래그 함량과 수산화나트륨 용액의 몰 농도를 나타낸다.

표 1. 결합재의 화학적 조성(wt.%)

Oxide	Fly ash	Slag
SiO ₂	57	18.2
Al ₂ O ₃	21	7.5
Fe ₂ O ₃	9.97	1.0
CaO	4.79	67.6
MgO	1.29	-
P ₂ O ₅	1.45	-
TiO ₂	1.45	1.0
K ₂ O	1.35	0.8
SO ₃	1.03	3.1
LOI*	2.71	-

*Loss on ignition

표 2. 배합비

Sample	Slag/B' (wt%)	Mg/(Al+Si) * (mol%)	NaOH Sol. (mol/L)	H ₂ O/B	H ₂ O ₂ (wt%)	Curing time (h)
S2-A12	20	0.6	12	0.75	4	24
S2-A10	20	0.6	10	0.75	4	24
S3-A8	30	0.6	8	0.75	4	24
S4-A10	40	0.6	10	0.75	4	24
S4-A8	40	0.6	8	0.75	4	24
A8-CLDH**	20	-	8	0.80	4	24

B' : fly ash and slag.

*: MgO was added to derive the ratios excepting the sample A8-CLDH

** 10wt% CLDH was added to the samples instead of MgO

XRD 분석을 통해 샘플들의 결정상을 확인하였으며, S4-A10 샘플과 A8-CLDH 샘플의 결정화도는 Rietveld 정량분석을 사용하여 평가하였다. 입자형 S4-A10, 분말형 S4-A10, 입자형 S4-A8 샘플을 사용하여 CsCl 용액으로부터 Cs⁺와 Cl⁻ 흡착실험이 수행되었다. 입자형 샘플은 약 0.5g의 덩어리 형태로 제조되었다. 반면, 분말형 샘플은 분쇄 후 75 µm 체를 통과한 미분말이 사용되었다. 흡착 효율을 고려하여, 대략 100mg/L Cs⁺ 과 27mg/L Cl⁻ 의 농도를 갖는 500mL의 용액과 0.5g 흡착체를 사용하여 흡착제의 최대 흡착능력을 관찰하였다. Cs⁺의 잔류 농도는 ICP-OES를 사용하여 측정되었으며, Cl⁻의 농도는 이온 크로마토그래피(IC)로 측정되었다. 추가적으로, NO₃⁻에 대한 음이온 흡착실험도 수행되었다. NO₃⁻농도가 50mg/L으로 적정된 200mL의 NaNO₃ 용액에 0.5g 분말형 흡착체가 첨가되었다. 또한, 소성되지 않은 LDH의 흡착효율성을 평가하기 위해 상용 LDH 분말을 사용하여 NO₃⁻ 제거를 위한 흡착실험이 수행되었다.

1-2-3.3 실험 결과

XRD 분석 결과, 플라이애시에 존재하는 quartz와 mullite가 모든 샘플 내에 존재했으며, 제올라이트 Na-P1, soldalite, LDH, MgO의 결정상들이 새로이 생성되었다. S4-A10 샘플의 XRD 패턴에서 chabazite의 존재를 확인할 수 있었다. 특히, A8-CLDH 샘플의 XRD 패턴에서 제올라이트 Na-P1에 해당되는 피크가 지배적이었으며 이는 제올라이트 Na-P1이 주요 결정상임을 의미한다. 제올라이트 Na-P1의 생성량은 슬래그 함량이 증가할수록 감소하였으며, 알칼리도가 향상될수록 제올라이트 Na-P1의 생성량이 증가하였다. LDH의 생성은 슬래그를 40 wt.% 함유 하고 있는 S4-A10 및 S4-A8 샘플에서만 발견되었으며, 제올라이트 Na-P1에 해당되는 피크의 세기는 매우 낮았다. 게다가, 알칼리도가 증가할수록 LDH에 해당되는 피크의 세기는 감소하였고, 제올라이트 Na-P1에 해당되는 피크의 세기는 증가하였다.

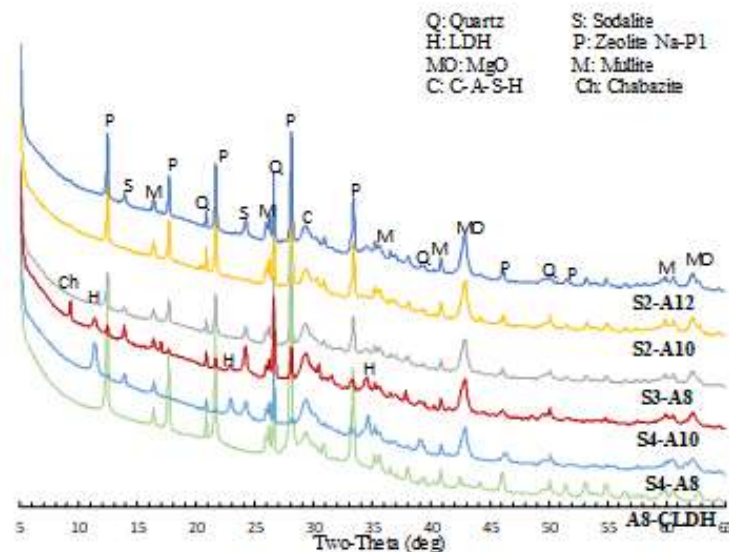


그림 1. XRD 회절분석 결과

정량분석을 통해 S4-A10 및 A8-CLDH 샘플들의 결정도가 30% 이상임을 확인했다. S4-A10 샘플에서 LDH는 모든 결정상의 7%, 제올라이트 Na-P1은 모든 결정상의 10% 만큼 생성되었다. 그러나 A8-CLDH 샘플에서 제올라이트 Na-P1의 생성량은 모든 결정상의 66%에 이르렀다.

표 3. Crystallinity of samples S4-A10 and A8-CLDH

Samples	Crystallinity (%)	LDH (%)	Zeolite Na-P1 (%)	Other crystals (%)
S4-A10	32.23	2.26	4.19	25.78
A8-CLDH	49.87	-	32.91	16.96

샘플에 따른 CS^+ 흡착량은 표2에 정리되어 있으며, 식 (1)[1]을 이용해 계산되었다.

$$q_t = (c_0 - c) \cdot V/m \quad (1)$$

여기서,

q_t = Absorption capacity of the adsorbent(mg/g)

c_0 = Initial concentration of the target adsorbate(mg/L)

c = Concentration of the target adsorbate at the time collected for measurement(mg/L)

V = Volume of the solution(L)

m = The mass of the adsorbent(g)

샘플들의 CS^+ 흡착 기대성능은 30mg/g 이상으로 나타났으며, 분말형 S4-A10 샘플이 다른 분말형 샘플들에 비해 뛰어난 성능을 보였다. XRD 결과에서 알 수 있었듯이 S4-A8의 제올라이트 생성량은 S4-A10에 비해 낮음을 알 수 있었고, 그 결과 S4-A8 샘플의 CS^+ 흡착 성능은 현저히 떨어졌다. 그에 반해 음이온 흡착 성능은 모든 샘플에서 측정되지 않았다. 상용 LDH 분말을 함유하는 시편은 가장 높은 NO_3^- 흡착량인 1.48mg/g을 보였으나, 다른 모든 흡착제의 경우 Cl^- 와 NO_3^- 의 흡착 성능이 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 샘플 내 LDH의 생성량이 적고, 사용된 흡착제가 소성되지 않은 사실에 기인한다.

표 2. Results of adsorption on Cs^+

Adsorbents	S4-A10-B	S4-A10-P	S4-A8-B
q_t (mg/g)	62.87	55.32	31.75

B: particle type; P: powder type.

표 3. Results of adsorption on anions

Adsorbents	S4-A10-B	S4-A10-P	S4-A8-B	S4-A10-P	S4-A8-P	LDH
Adsorbates	Cl^-	Cl^-	Cl^-	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-
q_t (mg/g)	-*	-*	-*	-*	-*	1.48

B: particle type; P: powder type.

*: No adsorption capacity was performed.

1-2-3.4 결론

본 연구는 제올라이트 Na-P1 및 LDH의 생성량을 향상시키기 위한 배합비의 최적화를 위해 알칼리도 및 슬래그 함량을 변수로 설정하여 진행하였다. CS^+ , Cl^- 및 NO_3^- 의 흡착 성능이 평가되었고, 아래의 결론이 도출되었다.

- 제올라이트 Na-P1의 형성은 슬래그 함량이 증가할수록 급격히 감소했다. NaOH 몰농도 증가는 원재료 내의 구조를 용해시키고, 제올라이트 Na-P1의 생성량 향상으로 이어졌다. 반면에 LDH의 생성량은 제올라이트 Na-P1의 생성량과 반비례하였다.
- S4-A10 샘플의 CS^+ 흡착성능은 기존 연구에서의 최고 흡착 용량(43.6 mg/L)[1]보다 최소 27% 향상되었다. 본 연구에서 입자형 샘플들은 분말형 샘플들보다 높은 흡착성능을 보였다.
- 샘플들은 음이온에 대한 흡착성능을 거의 보이지 못했다. 상용 LDH 분말의 NO_3^- 흡착 성능은 1.48mg/g이며, 음이온 제거를 위해선 LDH의 소성이 필요하다는 것을 의미한다.

1-2-3.5 참고문헌

- [1] H. R. Khalid, Synthesis and characterization of mesoporous geopolymer solid adsorbents containing nano-crystalline zeolites, Ph.D thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 2018.

1-2-4. Fly ash 기반의 LDH 분말 제조방법 및 흡착 성능*

※: 본 내용은 Zhen Wang, Hammad R. Khalid and H.K. Lee, *Selective synthesis of zeolite Na-P1 and LDH using fly ash and the adsorption capacities, in preparation.*을 요약한 것임.

1-2-4.1 연구의 배경

제올라이트 Na-P1과 LDH 결정체를 함유하는 시편을 합성할 수 있었으나 시편들의 흡착성능은 오직 양이온에 국한되어 이루어졌다. LDH의 구조는 2가 양이온 중 일부가 3가 양이온(Al, Fe, Ca 등)으로 대체되는 brucite($Mg(OH)_2$) 구조에 기초하기 때문에 음이온 흡착이 가능하다[6]. LDH 구조의 layer 사이의 전하는 탄산염, 질산염, 황산염 또는 염화물과 같은 음이온에 의해 균형을 잡으며 무기이온을 흡착하기도 한다[6]. 이전 연구들에서는 소성된 LDH의 흡착능력이 소성되지 않은 LDH의 흡착능력보다 우수하다고 보고되었다[1,2]. 이는 소성된 LDH가 산화물의 빠른 재수화를 일으켜 폐수속의 음이온교환을 촉진시키기 때문이다[3]. 그러나 본연구에서의 LDH는 비정질의 gel, 제올라이트 Na-P1 및 mullite, quartz와 같이 알칼리 활성 물질에서 생성되는 다양한 결정상들과 함께 생성된다. 따라서 시편을 500°C에서 3시간동안 소성하는 조건은 자립되어질 수 없다.

본 연구에서 사용된 플라이애시는 주로 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, Fe_2O_3 , CaO와 소량의 금속성분인 Ti, K, P로 이루어져 있기 때문에(4.2장 표1 참고), Mg-Al, Mg-Ca, Mg-Fe계열의 LDH가 합성될 수 있다. 본 연구에서는 LDH합성 과정에서 산 침출 및 석출 시험이 실시되었다. 산 침출 실험 후, 잔류 입자들은 제올라이트 Na-P1의 합성에 사용될 수 있다. 시편의 결정화도를 증진시키기 위해 수열합성법이 사용되었다. 또한, 상업용 LDH, 소성된 상업용 LDH, 소성된 합성 LDH를 이용하여 NO_3^- 의 흡착성능을 조사하였다. 흡착 후 합성된 LDH. 소성된 LDH의 구조적 변화는 XRD를 이용하여 분석하였다.

1-2-4.2 실험 방법

합성 전, 산 침출 실험을 위해 36.5% HCl용액을 3M HCl용액으로 희석시켰다. 증류수에 NaOH를 용해시켜 2M NaOH용액을 준비하였다. 먼저 기존 문헌들에 제시된 방법을 따라 합성이 진행되었다[4,5]. 산화물을 침출시키기 위해 10g의 플라이애시를 3M HCl용액 200mL에 넣었다($0.06 \text{ HCl}(\text{mol})/\text{플라이애시}(\text{g})$). 한편 용액은 90°C에서 4시간동안 교반된 후 필터로 여과되어 분말과 용액으로 분리되었다. 200mL의 증류수로 분말을 세척하였다. 얻어진 용액에 MgO분말 0.5g을 용해시키고 60°C에서 2M NaOH용액을 pH가 11.5로 적정될때까지 첨가하였다. 용액은 6시간 동안 60°C에서 150rpm으로 교반된 후 teflon 비커에서 18시간 동안 110°C에서 수열합성 되었다. 한편 얻어진 잔류 분말은 90°C에서 1일간 건조된 후 2M NaOH용액 200mL에 첨가되어 6시간 동안 60°C에서 150rpm으로 교반되었다. 얻어진 용액은 결정화를 위해 18시간 동안 110°C에서 수열합성 되었다. LDH합성용 용액과 제올라이트 합성용 용액은 각각 여과된 후 세척되어 90°C에서 건조되었다.

생성물의 결정구조는 XRD를 이용해 확인되었다. NO_3^- 흡착실험은 합성된 LDH의 음이온 흡착성능을 평가하는데 사용되었다. 먼저, 합성된 LDH는 500°C에서 3시간동안 소성되었다. 소성된 시편(CLDH, 0.5g)은 분말형태로 분쇄되었으며 $NaNO_3$ 용액 200mL에 투입되었다. 용액의 초기 NO_3^- 농도는 50mg/L로 적정되었다. 용액의 일부분을 채취하여 0.2 μm syringe filter를 이용해 여과시켰다. NO_3^- 농도는 IC분석을 통해 결정되었다. 또한, 상용 LDH도 동일조건(500°C에서 3시간)에서 소성되었다. 소성된 분말(CCLDH)은 동일 조건에서의 음이온 흡착성능을 평가하기위해 동일한 방법으로 NO_3^- 흡착실험을 진행하였다.

1-2-4.3 실험 결과

합성된 LDH와 제올라이트 Na-P1분말의 XRD 결과를 그림1에 나타내었다. 침출용액에서 여과된 분말의 주요 반응생성물로 Mg-Al LDH가 확인된 반면 Ca-Al LDH에 해당하는 약간의 피크가 발견되었다. 외기와 접촉하는 환경에서 반응이 진행되었기 때문에 $CaCO_3$ 가 석출되었다. 다른 지배적인 상의 형성이 발견되지 않았으므로 LDH가 주요생성물임을 알 수 있다. 패턴의 베이스라인이 높은 세기로 형성되어있는 것을 통해 시편의 비정질성이 높은 것을 알 수 있다. 이는 층상의 장거리질서도를 억제하는 Ti같은 불순한 금속이 플라이애시에 혼입되어있기 때문이다.

산 침출과정에서 분리된 잔류 플라이애시 분말로부터 제올라이트 Na-P1이 성공적으로 합성되었다. 주된 상은 플라이애시에서 완전히 용해되지 못한 안정적인 유리질의 quartz였으며 mullite에 해당하는

피크도 관찰되었다. 그러나, 새로이 생긴 상은 제올라이트 Na-P1이 유일했다. 패턴의 베이스라인 세기가 낮으므로 분말의 결정화도가 높은 것을 알 수 있다.

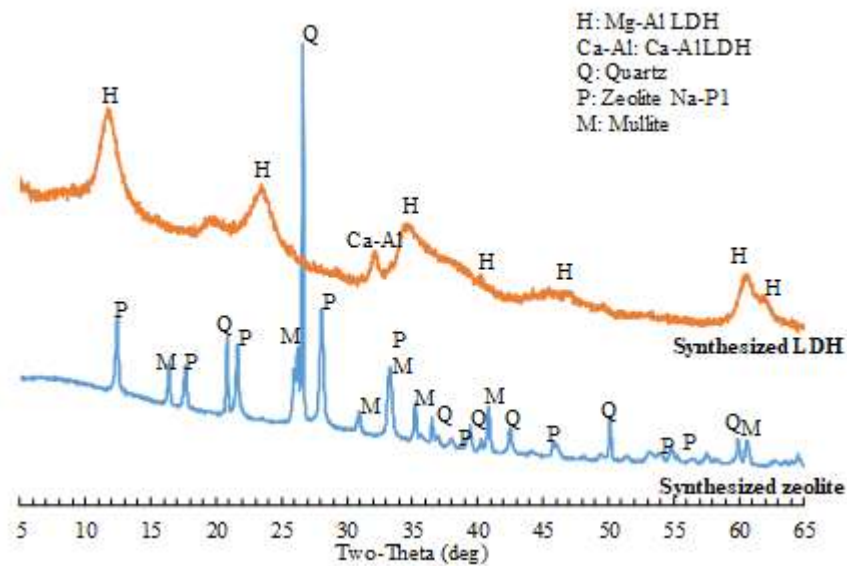


그림 1. XRD 회절분석 결과

IC실험결과와 4.3장의 식(1)을 사용하여 계산된 NO_3^- 에 대한 흡착실험결과를 표1에 나타내었다. 소성에 의해 CLDH와 CCLDH의 흡착성능은 상용 LDH의 흡착성능(1.48mg/g)보다 상당히 증진되었다.

표 1. Results of adsorption on NO_3^-

Adsorbents	CLDH	CCLDH
q_t (mg/g)	54.71	53.76

그림2는 LDH, CLDH, 흡착 실험 후의 CLDH의 XRD 결과를 보여준다. XRD 결과는 소성과정에서 LDH의 결정을 분해하고 MgO 가 생성된 것을 보여준다. 또한 32도 부분의 피크는 소성으로 인해 변하지 않았으며, 이는 소성온도가 합성된 LDH의 모든 결정상을 분해하기에 충분히 높지 않은 것을 나타낸다. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 용액에서 흡착 실험 후의 CLDH는 수열합성 과정 없이 결정질의 LDH가 형성된 것을 확인하였다. 이는 600°C 이하에서 얻어진 산화물이 수용액에 노출될 때 유사한 LDH 화합물로 층상 구조를 회복할 수 있는 memory effect에 기인한 것으로 보인다[7]. 흡착 실험 후 CLDH의 XRD 피크는 LDH의 피크와 비교하였을 때 크게 변하지 않았으며, 이는 LDH를 구성하는 성분이 크게 변하지 않음을 의미한다.

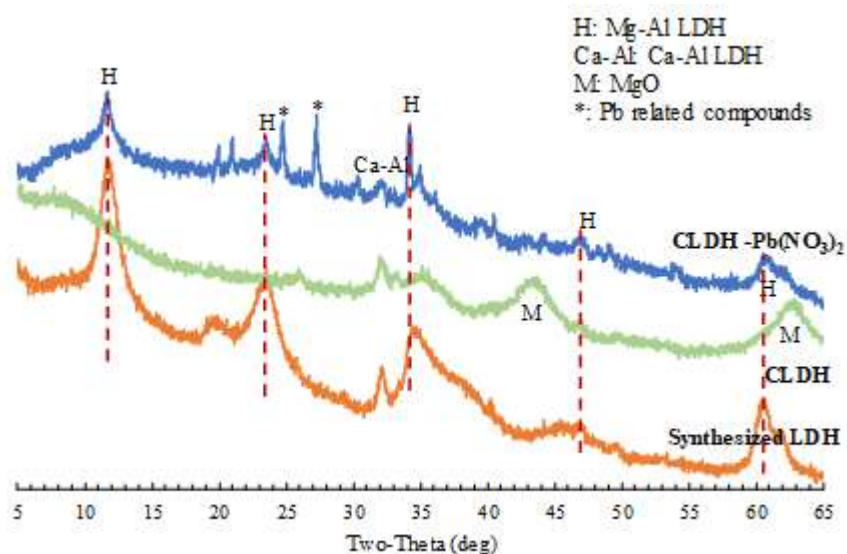


그림 2. LDH, CLDH의 흡착 전 후 XRD 회절분석 결과

1-2-4.4 결론

본 연구는 플라이애시의 산 처리를 통한 LDH와 제올라이트 Na-P1의 합성법을 고찰했다. CLDH의 NO_3^- 흡착성능은 CCLDH와 유사한 것으로 밝혀졌으며 이는 본 연구에서 합성된 LDH가 높은 흡착효율을 갖은 것을 의미한다. 본 연구에서 사용된 산 처리 공정은 플라이애시를 유용한 흡착제로 전환할 수 있으며, 이 공정은 플라이애시 폐기물을 처리함과 동시에 폐수의 정화를 할 수 있다는 점에서 친환경적인 것으로 사료된다.

1-2-4.5 참고문헌

- [1] Lv, L., Wang, Y., Wei, M., & Cheng, J. (2008). Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of hazardous materials*, 152(3), 1130-1137.
- [2] Wang, H., Chen, J., Cai, Y., Ji, J., Liu, L., & Teng, H. H. (2007). Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Applied clay science*, 35(1-2), 59-66.
- [3] Ke, X., Bernal, S. A., Hussein, O. H., & Provis, J. L. (2017). Chloride binding and mobility in sodium carbonate-activated slag pastes and mortars. *Materials and Structures*, 50(6), 252.
- [4] Franus, W., Wdowin, M., & Franus, M. (2014). Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environmental monitoring and assessment*, 186(9), 5721-5729.
- [5] Kuwahara, Y., Ohmichi, T., Kamegawa, T., Mori, K., & Yamashita, H. (2010). A novel conversion process for waste slag: synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. *Journal of Materials Chemistry*, 20(24), 5052-5062.
- [6] Islam, M., & Patel, R. (2009). Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 524-531.
- [7] Cai, P., Zheng, H., Wang, C., Ma, H., Hu, J., Pu, Y., & Liang, P. (2012). Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of hazardous materials*, 213, 100-108.

1-2-5. 제올라이트-LDH 복합체의 내구성 평가*

※: 본 내용은 Zhen Wang, H.N. Yoon, Hammad R. Khalid and H.K. Lee, *Durability and adsorption capacity of zeolite-LDH composite block using fly ash and slag, in preparation.*을 요약한 것임.

1-2-5.1. 연구의 배경

제올라이트-LDH 복합체의 수중 및 외기환경에서의 장기 내구성 평가를 위해 탄산화실험, 동결융해 실험, 화학적 침식실험 등을 수행하였다. CO₂침투에 의해 복합체의 반응생성물의 열화가 발생하기 때문에 탄산화에 대한 저항성에 대한 평가를 수행하였다[1]. 또한, 수중의 지속적인 한냉 환경에 노출될 경우 복합체 내부 수분의 동결융해로 인한 팽창압 변화에 따른 복합체 표면 미세적 박리현상이 일어날 수 있으므로 동결융해 저항성을 평가하였다[2]. 마지막으로, 본 기술의 적용을 위해 화학적 침식에 대한 제올라이트-LDH 복합체 시작품의 내구성 평가를 수행하였다.

1-2-5.2. 실험 방법

제올라이트-LDH 복합체는 앞선 실험과 동일한 방법으로 제조하였다. S4-A10 배합을 사용하였으며, 5cm×5cm×5cm 크기의 복합체를 제조하고 오토클레이브를 이용해 수열합성하였다. 양생 7일 후 제조된 샘플을 이용하여 제올라이트-LDH 복합체의 내구성 평가를 수행하였다. 탄산화 실험을 위해 제조된 복합체는 가속탄산화챔버에서 7일간 대기중 CO₂ 농도 10%에 폭로되었다. 7일간 양생한 시편에 대해 -18℃에서 동결 후 4℃에서 융해하는 과정을 1cycle로 하여 총 10cycle동안 동결융해 시험을 실시하였다. 또한, 제조된 복합체를 1% HCl 용액에 7일간 침지시켜 화학적 침식에 대한 내구성을 평가하였다. 열화조건에 노출되지 않은 시편, CO₂폭로 시편, 화학적 침식 시편에 대한 압축강도 평가가 수행되었다.



탄산화 실험



화학적 침식 실험

그림 1. 제올라이트-LDH 복합체의 내구성 실험

1-2-5.3. 실험 결과

그림 2는 탄산화 및 화학적 침식 실험 후의 제올라이트-LDH 복합체의 압축강도를 나타낸다. 14일 일반 양생된 시편은 6.45MPa의 강도를 나타낸 반면, CO₂에 폭로된 시편의 강도는 일반 양생된 시편의 강도의 42.5% 감소된 3.71MPa, 화학적 침식 시킨 시편은 72.1%가 감소한 1.8MPa로 측정되었다. 탄산화 시편의 경우 복합체 내부의 C-A-S-H, LDH상의 직접적인 탄산화에 의한 상분해로 인해 강도저하가 발생한 것으로 판단되며[4], 화학적 침식에 의한 압축강도 저하는 Cl⁻의 침투로 인한 C-A-S-H의 decalcification에 기인한 것으로 사료된다[5].

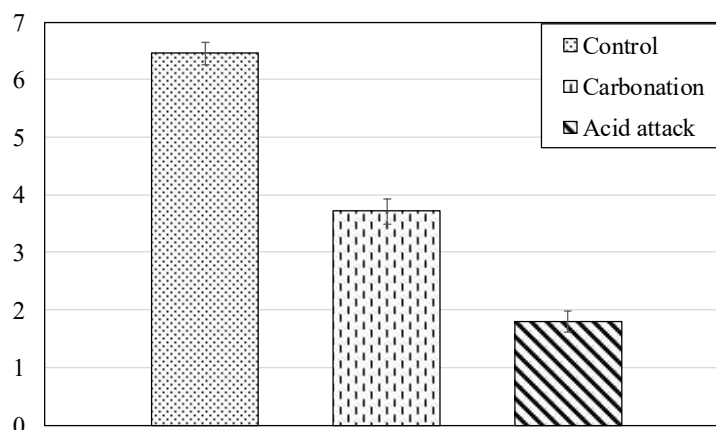


그림 2. 내구성 실험 결과

그림 3은 동결융해 실험 전 후의 제올라이트-LDH 복합체의 시편을 나타낸다. 10cycle 후의 시편에서 표면 박리현상이 관찰되었으며, 시편에서 많은 균열들이 발생하였다. 30cycle 후의 시편에서는 더 많은 박리현상 및 균열이 관찰되었다. 이는 흡착효율 증가를 위해 첨가한 발포제로 인한 복합체의 높은 공극률에서 기인한 것으로 판단된다.



동결융해 전

동결융해 10cycle 후

동결융해 30cycle 후

그림 3. 제올라이트-LDH 복합체의 동결융해 실험

1-2-5.4. 결론

본 연구는 제올라이트-LDH 복합체의 탄산화, 화학적 침식, 동결융해에 대한 내구성 평가를 수행하였다.

- 탄산화 이후 제올라이트-LDH 복합체의 압축강도는 42.5% 감소하였으며, 화학적 침식에 대해서는 72.1%가 감소하였다.
- 10cycle의 동결융해 실험 후 제올라이트-LDH 복합체의 표면 박리현상이 관찰되었으며 균열들이 관찰되었고, 30cycle 후에는 이 현상이 더 심화되었다. 이는 복합체 제조 시 첨가한 발포제로 인한 다공성에서 기인한 것으로 판단된다.
- 본 연구를 통해 제조된 제올라이트-LDH 복합체의 다공성으로 인해 탄산화, 화학적 침식, 동결융해에 대한 내구성이 감소하는 것으로 확인되었다. 흡착효율 및 내구성을 동시에 확보할 수 있는 추가 방안 에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

1-2-5.5 참고문헌

- [1] Chang, C. F., & Chen, J. W. (2006). The experimental investigation of concrete carbonation depth. Cement and Concrete Research, 36(9), 1760-1767.
- [2] Chajes, M. J., Thomson, T. A., & Farschman, C. A. (1995). Durability of concrete beams externally reinforced with composite fabrics. Construction and building Materials, 9(3), 141-148.
- [3] Park, Y. S., Suh, J. K., Lee, J. H., & Shin, Y. S. (1999). Strength deterioration of high strength concrete in sulfate environment. Cement and concrete research, 29(9), 1397-1402.
- [4] Seo, J. H., Park, S. M., Lee, H. K. (2018). Evolution of the binder gel in carbonation-cured Portland cement in an acidic medium. Cement and Concrete Research, 109, 81-89.
- [5] Bai, J., Wild, S., & Sabir, B. B. (2003). Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater. Cement and Concrete Research, 33(3), 353-362.

1-2-6. 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 수질정화 블록 시작품 개발*

※: 본 내용은 Zhen Wang, H.N. Yoon, Hammad R. Khalid and H.K. Lee, *Durability and adsorption capacity of zeolite-LDH composite block using fly ash and slag, in preparation.*을 요약한 것임.

1-2-6.1. 연구의 배경

개발된 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 수질정화 블록 시작품 개발연구를 수행하였다. 다양한 크기의 복합체를 제조 후 실험실 규모에서 유해 이온 흡착성능 실험을 수행하고 흡착성능을 평가하였다. 이를 통해 복합체 크기에 따른 흡착 효율을 확인하고, 수질정화 블록 시작품의 사용 가능성을 평가하였다.

1-2-6.2. 실험 방법

제올라이트-LDH 복합체는 앞선 실험과 동일한 방법으로 제조하였다. S4-A10 배합을 사용하였으며, 5cm×5cm×5cm 및 20cm×20cm×20cm 크기의 복합체를 제조하고 오토클레이브를 이용해 수열합성 하였다. 양생 28일 후 제조된 샘플을 이용하여 흡착 실험을 수행하였다.



복합체 시작품의 크기 비교
그림 1. 제올라이트-LDH 복합체 시작품 제조

본연구에서의 LDH는 비정질의 gel, 제올라이트 Na-P1 및 mullite, quartz와 같이 알칼리 활성 물질에서 생성되는 다양한 결정상들과 함께 생성되며, LDH 복합체의 소성이 이루어지지 않았기 때문에 음이온 흡착 성능이 발현되지 않은 것으로 파악되었다. 하지만 단일 시스템에서 양이온 및 음이온 흡착을 유도하기 위해, 소성된 LDH를 제올라이트 복합체 표면에 부착하는 방안이 제안되었다.

앞선 실험에서 CLDH와 CCLDH의 음이온 흡착성능이 크게 차이나지 않음에 기인하여 본 연구에서는 CCLDH를 사용하여 실험을 수행하였다. CCLDH를 중량비 1:8 비율로 증류수와 혼합한 후 스프레이 건을 사용하여 제올라이트 복합체의 표면에 균일하게 도포하였다. CCLDH 현탁액이 도포된 샘플을 500℃에서 3시간 동안 소성하였다. Pb(NO₃)₂에 대한 흡착 실험은 앞선 실험방법들과 유사하게 수행되었다.



Particle type 5cm×5cm×5cm 20cm×20cm×20cm

그림 2. LDH가 부착된 제올라이트 복합체 시제품

1-2-6.3. 실험 결과

제안된 제올라이트 복합체에서 양이온과 음이온 흡착성능이 동시에 관찰되었다. 129.88mg/g의 Pb^{2+} 흡착성능을 달성하였으며, NO_3^- 의 경우 34.35mg/g의 흡착성능을 보였다. 복합체의 크기가 증가함에 따라 흡착효율은 감소하였다. 5cm×5cm×5cm의 복합체는 57.89mg/g의 Pb^{2+} 흡착성능 및 0.52mg/g의 NO_3^- 흡착성능을 보였으며, 20cm×20cm×20cm의 복합체는 10.99mg/g의 Pb^{2+} 흡착성능 및 0.10mg/g의 NO_3^- 흡착성능을 보였다. 복합체의 흡착효율은 비표면적에 크게 영향을 받게 되므로 복합체의 크기가 커짐에 따라 흡착 효율이 감소한 것으로 판단되며, 또한 흡착 성능 q_t 의 계산 식에서 복합체의 무게와 실험에 사용된 용액의 부피가 사용되므로, 이에 기인하여 흡착효율이 감소한 것으로 여겨진다.

표1. LDH가 부착된 제올라이트 복합체의 흡착성능

Adsorbents	0.5g Particle	5*5*5 cm ³ -Sample	20*20*20 cm ³ -Sample
$q_t (Pb^{2+})$ (mg/g)	129.88	57.89	10.99
$q_t (NO_3^-)$ (mg/g)	34.35	0.52	0.10

1-2-6.4. 결론

단일 시스템에서 양이온 및 음이온 흡착을 유도하기 위해, 소성된 LDH를 제올라이트 복합체 표면에 부착하는 방안이 제안되었으며, 제안된 제올라이트 복합체에서 129.88mg/g의 Pb^{2+} 흡착성능을 달성하였으며, NO_3^- 의 경우 34.35mg/g의 흡착성능을 보였다. 실험결과에 기인할 때 복합체의 흡착성능을 높이기 위해서는 복합체의 비표면적을 증가시켜 수용액과 복합체가 많이 접촉할 수 있도록 해야 한다. 블록 형태의 복합체 사용보다는 다수의 particle type을 사용할시 비표면적의 증가로 흡착효율이 증가할 것으로 예상된다.

복합체의 형식을 파우더나 카트리지 형태로 제작한다면 비표면적의 증가로 흡착효율 면에서 가장 우수한 성능을 보일 것으로 예상되며, 질소, 인 등을 제거하기 위한 수질정화 필터, 원전시설 및 폐광산 등의 중금속 흡착 등에 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 파우더 형태의 흡착제를 적용할 경우 반응 후 흡착제를 수집하기 위한 추가 공정이 필요하며, 이는 particle type이나 블록형태 복합체의 회수 방법에 비해 효율이 떨어질 가능성이 있을 것으로 생각된다.

앞선 실험을 통해 소성된 LDH는 이온 흡착 후 소성되기 전의 구조로 돌아가므로 지속적인 흡착 효과를 기대하는 것은 어려울 것으로 판단된다. 유해 이온 흡착에 사용된 복합체를 수거하여 다시 소성하고 재사용하는 방안이 있겠으나, 이는 흡착성능, 경제성면에서 효율이 떨어지게 된다. 따라서 제안된 복합체의 경우 폐광산, 원전시설 등에 사용하여 유해 이온 흡착이 필요한 장소에 설치 후 매립시켜 유해이온의 유출을 막는 용도로 사용하거나, 수변에 수질정화 용으로 설치 후 주기적인 블록 교체를 통해 흡착성능을 유지하는 방안이 제시된다.

1-2-7. 제올라이트-LDH 복합체의 수질정화 성능평가*

※: 본 내용은 Zhen Wang, H.N. Yoon, Hammad R. Khalid and H.K. Lee, *Durability and adsorption capacity of zeolite-LDH composite block using fly ash and slag, in preparation.*을 요약한 것임.

1-2-7.1. 연구의 배경

개발된 제올라이트-LDH 복합체를 이용하여 유해 양이온 및 음이온에 대한 흡착 실험을 수행하여 흡착 효율을 평가하였다. 이와 더불어 제올라이트-LDH 복합체의 수질정화 성능을 확인해 보기 위해 실제 하천수에 대한 수질정화 실험을 수행하였다.

1-2-7.2. 실험 방법

제올라이트-LDH 복합체는 앞선 실험과 동일한 방법으로 제조하였다. particle type 및 5cm×5cm×5cm 크기의 복합체를 제조하고 LDH powder를 표면에 부착하여 제올라이트-LDH 복합체를 제조하였다. 대전 갑천의 하천수를 채취하여 제올라이트-LDH 복합체의 수질정화 성능을 평가하였으며, 복합체 처리 전과 후의 총인(T-P), 총질산(T-N), BOD, COD가 측정되었다.



그림 1. 대전 갑천



그림 2. LDH가 부착된 제올라이트 복합체의 수질정화 실험

1-2-7.3. 실험 결과

표 1은 LDH가 부착된 제올라이트 복합체의 수질정화 성능을 나타낸다. Control은 복합체를 이용하여 수질정화를 하지 않은 하천 원수를 나타내며, particle type 및 Bulk type은 각각 particle type 및 5cm×5cm×5cm의 복합체를 이용하여 수질정화 실험을 한 후의 하천 샘플을 나타낸다. 실험결과 제올라이트-LDH 복합체를 이용하여 수질정화를 한 경우 하천수의 COD, BOD, T-N, T-P를 감소시키는 것으로 확인되었다. Bulk type의 경우 particle type보다 더 많은 COD, BOD, T-N, T-P의 감소를 나타내었으며, 이는 bulk type의 복합체 표면에 더 많은 양의 LDH가 부착되어 있었기 때문인 것으로 판단된다.

표 1. LDH가 부착된 제올라이트 복합체의 수질정화 성능

Sample	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
Control	8.6	4.23	2.88	0.047
Particle type	8.4	3.90	2.70	0.045
Bulk type	6.3	2.31	2.46	0.029

1-2-7.4. 결론

제안된 제올라이트-LDH 복합체를 이용하여 수질정화 실험을 수행하였으며, 복합체는 하천수의 T-N, T-P, BOD, COD를 감소시켜 수질정화 목적으로 이용될 수 있음을 확인하였다.

1-2-8. 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 상담 및 실용화 논의

1-2-7.1. 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 상담

수생태복원측 관계자가 대전 KAIST의 건설및환경공학과를 방문하여, 본 연구진이 확보한 단일 공정 고강도 제올라이트 제조기술과 제올라이트-LDH복합체의 제조공정 및 최적화 방법에 대한 기술 교육을 실시함. 본 과제를 통해 개발중인 제올라이트-LDH 복합체의 최적 재료설계기법에 대한 수생태복원 측의 의견을 수렴함. 또한, 현재 수생태복원측에서 개발한 수처리 블록의 시공 및 제조기술에 대한 설명을 듣고, 제올라이트-LDH 복합체 시작품 개발에 관한 의견교환을 실시함. 현재 개발 중인 제올라이트-LDH 복합체의 구체적인 제조공정에 대한 지도를 통해 현장 생산에 필요한 기업의 요구사항을 파악하고 추가 기술 개발을 위한 방향을 설정함. 기업은 제조공정 파악을 통해 생산장비 및 성능 실증을 위한 구체적 소요조건을 파악함.



그림 1. 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 기술상담

1-2-7.1. 제올라이트-LDH 복합체의 실용화 논의

KAIST측 관계자가 군포시 수생태복원에 방문하여, 본 연구진이 확보한 단일공정 고강도 제올라이트 기술과 제올라이트-LDH 복합체의 제조방법, 성능 등을 확인함. 제올라이트-LDH 시작품의 실용화 논의를 통해 현 기술의 상태 및 시장성을 파악하고 수생태복원 측의 의견을 수렴함. 구체적인 제조공정에 대한 지도를 통해 현장 생산에 필요한 기업의 요구사항을 파악하고 추가 기술 개발을 위한 방향을 설정함.



그림 1. 제올라이트-LDH 복합체의 실용화 방안 기술 상담

2. 연구 성과

(1) 국내외 논문 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI 여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록 번호
1	Evolution of Zeolite crystals in geopolymer-supported zeolites: effects of composition of starting materials	Materials Letters	H.R. Khalid	239	네덜란드	Elsevier	SCI	2019.03.15	0167-577X
2	The Effects of Temperature on the Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite-Zeolite Using Blast Furnace Slag	Materials	G.U. Ryu	12	스위스	MDPI	SCI	2019.07.02	1996-1944
4	Role of Al in the crystal growth of alkali-activated binders under a hydrothermal condition	Construction and Building Materials	S.J. Bae	239	영국	Elsevier	SCI	2020.04.10	0950-0618

(2) 국내 및 국제학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	The 31st KKHTCNN Symposium on Civil Engineering	김선희	2018.11.22-24	교토	일본
2	International Conference of Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES 2019)	류근우	2019.03.25-28	도쿄	일본
3	International Conference of Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES 2019)	Wang Zhen	2019.03.25-28	도쿄	일본
4	2019년도 한국콘크리트학회 봄학술대회	배상진	2019.05. 8-10	제주	대한민국

(3) 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원				등록				기 여 율
			출원인	출원일	출원번호	등록번호*	등록인	등록일	등록번호	등록번호*	
1	지오폴리머성 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 및 그 제조 방법	대한 민국	한국과 학기술 원	2018.1 2.10.	10-2018- 0158137	P-17316					100
2	다공성 수질정화 구조체 및 그 제조 방법	대한 민국	한국과 학기술 원	2018.1 2.10.	10-2018- 0158142	P-17317					100
3	다공성 제올라이트 복합체 및 그 제조 방법	대한 민국	한국과 학기술 원	2019.0 8.13.	10-2019- 0098970	P-18045					100
4	산업부산물을 이용한 수산화인회석-제올 라이트 복합체 및 그 제조 방법	대한 민국	한국과 학기술 원	2019.0 9.05.	10-2019- 0110173	P-18109					100

* 연구개발성과 관리·유통 전담 기관에 등록된 번호 기재

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

연차	구분		목표	달성도(%)	비고
1차 연도	국외 논문 게재	SCI	1	100	▪ Khalid et al.(2019), Materials Letters (단독사사, 기여율 100%)
		비SCI			
		계	1	100	
	특허 출원	국내	2	100	▪ Application No. 10-2018-0158137 (단독사사, 기여율 100%) ▪ Application No. 10-2018-0158142 (단독사사, 기여율 100%)
		국외			
		계	2	100	
2차 연도	국외 논문 게재	SCI	2	100	▪ Ryu et al.,(2017). Materials (단독사사, 기여율 100%) ▪ Bae et al., Construction and Building Materials (단독사사, 기여율 100%)
		비 SCI			
		계	2	100	
	특허 출원	국내	2	100	▪ Application No. 10-2019-0098970 (단독사사, 기여율 100%) ▪ Application No. 10-2019-0110173 (단독사사, 기여율 100%)
		국외			
		계	2	100	

연차	성과 목표	목표 달성도
1차 연도	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 도출	본 연구진은 1년도 과제 수행을 통해 복합체 복합체 내 제올라이트성 지오폐리머 및 LDH 결정층 합성에 영향을 미치는 주요 인자를 규명하였음.
	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 최적화	과정이 복잡하고 시간 및 비용이 많이 소비되며 변환율이 매우 낮은 Two-step방법이 아닌, 제올라이트 결정층의 형성과 비정질 지오폐리머 겔의 결정질 제올라이트로의 전환이 동시에 진행되는 One-step방법을 사용하고, MgO를 혼입하여 수열합성반응을 진행함으로써 제올라이트성 지오폐리머 및 LDH 결정층의 상변환공정 메커니즘을 규명하였음. 복합체의 압축강도 12MPa 이상을 확보하고, 제올라이트-LDH 복합체의 결정화도 25% 이상을 확보하였음. 압축강도 결과는 공인시험 성적서를 통해 검증함.
2차연도	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 검증	제올라이트-LDH 복합체의 30mg/g 이상의 양이온 흡착성능 및 10mg/g 이상의 유해 음이온 흡착성능을 확보함.
	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 수질정화 블록 시작품 개발	제올라이트-LDH 복합체를 이용한 수질정화 블록을 제작하였으며 유사환경에서의 성능평가를 수행함.

핵심성과 (CTE)	단위성과	성과점검기준				
		질적 성과지표		목표치	측정방법	달성치
자립형 제올라이트-LDH 수질정화 복합체제조기술	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정 도출	①	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 제조공정	1건	관련 문헌조사	100%
	하이브리드 제올라이트-LDH복합체의 제조공정 최적화	①	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 압축강도	12 MPa 이상	직접 압축	100%
		②	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 결정화도	25% 이상	XRD Rietveld method	100%
	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체의 정화성능 검증	①	유해 양이온 흡착	30 mg/g 이상	직접 흡착실험	100%
		②	유해 음이온 흡착	10 mg/g 이상	직접 흡착실험	100%
	하이브리드 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 수질정화 블록 시작품 개발	①	시작품 제작 및 유사환경에서의 성능 평가	1건	유사환경 성능 평가 실험 및 압축강도 공인인증시험	100%

2. 관련 분야 기여도

본 과제를 통해 달성한 연구목표는 국내외 기술 개발 현황과 비교하였을 때 최고수준의 연구이다. 제올라이트-LDH 복합체의 흡착성능을 향상시키기 위한 연구들이 수행되었다. 본 연구를 통해 30mg/g 이상의 양이온 흡착성능 및 10mg/g 이상의 음이온 흡착성능을 갖는 제올라이트-LDH 복합체를 개발하였으며, 이는 선행 연구들에 비해 높은 수치로 제올라이트-LDH 복합체 및 산업부산물 기반 LDH 제조 방법에 있어 많은 진보를 이루었다.

산업부산물을 출발물질로 사용하여 기존에 매립되던 산업부산물에 친환경적 기능성을 부여하고 사회적 비용을 절감함으로써 친환경/재생건설재료의 제조기술에 주요한 기술적 기반이 될 것으로 기대되며, 본 제안연구를 통해 기존 흡착제가 갖는 기술적 한계를 해결함으로써 관련기술의 수준을 향상시킴으로써 지속적으로 수요가 급증하고 있는 수질 정화 기술의 고도화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

본 과제의 양적 및 질적 목표를 모두 달성하였음.

제5장. 연구개발성과의 활용계획

1. 연구결과의 활용방안

1) 폐광지역 오염수 유해이온 흡착 반응벽체

- 폐광산으로부터 용출된 CN^- , SO_4^{2-} 등의 유해이온을 흡착할 수 있는 반응벽체로 활용되어 하천 및 지하수의 오염과 토양의 산성화를 방지할 수 있음

2) 하수처리시설 여과 설비

- 기존 천연 제올라이트는 이온교환 반응을 통해 오염된 오폐수 내 특정 중금속을 제거하는 효과적임¹²⁴⁾. 하지만, 오폐수의 경우 양이온으로 대전된 중금속 뿐만 아니라 부영양화의 주요 원인인 NO_3^- , NO_2^- 등의 질산염 등을 흡착하기 위한 추가적 설비가 요구됨. 본 기술은 양이온 및 음이온 단일 처리 시설로 처리가 가능하게 하여 하수처리공정의 단순화를 통한 비용저감에 혁신적으로 기여할 수 있음.

3) 수질정화용 어도 블록

- 본 기술은 뛰어난 양이온 및 음이온 흡착성능뿐만 아니라 역학적 성능 또한 확보되어 수질 정화 기능을 부여한 수중 어도 등의 하천구조물에 사용될 수 있음.

4) 수변 공간 중금속 흡착블록

- 오염된 토양으로부터 하천 등의 지류에 유입되는 중금속을 차단하기 위한 수변공간 흡착 블록에 적용될 수 있음. 하천으로 유입되는 중금속을 원천적으로 차단함으로써 수질 향상 및 수중 생태계 보전에 기여할 수 있음.

5) 대기오염물질 제거 설비

- 제올라이트는 휘발성 유기화합물(VOC)제거에 활용될 수 있다고 알려져 있으며, 대기 중의 CO_2 를 흡착할 수 있다고 보고됨¹²⁵⁾¹²⁶⁾. LDH 또한 대기 중의 CO_2 를 효과적으로 흡착¹²⁷⁾할 수 있기 때문에 본 복합체를 대기오염물질 제거 설비에 활용하면 대기 중의 VOC 및 CO_2 를 효과적으로 흡착할 수 있을 것으로 기대됨. 본 연구에서는 제올라이트-LDH 복합체의 수질정화 측면에서의 연구를 수행하였으며, 추후 연구를 통해 대기오염물질 제거 성능에 대한 검토가 필요할 것으로 판단됨.

2. 기대효과

○ 기술적 측면

- 수질 평가 및 관리 기술은 세계수준에 미비하며, 특히 기술 개발의 상위단계인 개발연구 단계에서 기존 선진국은 77.7%인 반면 국내는 28.2%에 머무르고 있음¹²⁸⁾. 본 기술은 향후 응용 연구 이상 적용을 목표로 한 기술로서 관련 기술의 국산화 및 선진화에 공헌할 것이 기대됨.
- 본 기술은 기존 양이온을 흡착할 수 있는 자립형 제올라이트성 지오폴리머에 음이온 흡착성능을 부여한 것으로 양·음 이온의 흡착을 통해 수중 오염 원인물질을 차단할 수 있는 혁신적인 복합체임. 본 기술은 하천, 댐, 하수처리 시설 등에 다양하게 적용 가능하여 수질 오염을 원천적으로 차단할 수 있음.
- 또한, 폐광, 산업시설, 폐기물 등에서 유출되는 중금속을 경화체 내부에 고정화 및 안정화하여 토양 및 지하수의 오염을 원천적으로 차단할 수 있는 기술로서 미래 환경기술로 널리 사용될 수 있음.

○ 경제적·산업적 측면

- 2018년 세계 흡착제 관련 시장규모는 약 9조원에 이를 것으로 예상¹²⁹⁾되며, 수처리용 화학제품 시장 규모는 2020년까지 약 5%의 연평균 성장률에 따른 약 37조에 이를 것으로 예상됨. 이에 본 기술을 적용을 통해 세계흡착제 뿐만 아니라 수처리용 화학제품을 대체할 수 있는 신기술 시장을 선도함으로써 국내 관련 사업의 일자리 창출 및 인재양성에 기여할 수 있음.
- 본 연구에서는 슬래그, 플라이 애쉬등의 산업부산물을 모재로한 복합체를 제조하여 뛰어난 친환경성 및 경제성을 갖고있으며, 기존 기술과 비교하여 제조방법이 간단하여 제조시 발생할 수 있는 추가적인 비용을 획기적으로 저감할 수 있음. 이러한 경제적 이점으로 개발된 원천기술 응용화를 통한 세계 흡착제 시장 선점이 가능할 것이라 기대됨.

○ 사회적 측면

- 최근 지구 온난화 및 기상이변으로 인한 잦은 홍수·가뭄 등으로 인한 **수자원의 관리의 중요성이 증대**하고 있음. 특히 **우리나라는 1인당 연간 가용 수자원량이 1,453m³로 세계 153개 국가중 129위의 수준¹³⁰⁾으로 하수처리 등을 통한 대체 수자원 확보에 대한 관심이 증대**되고 있음.
- 본 기술을 수중 오염물 흡착용 담체로 활용할시 **수중내 부영양화 원인 물질을 사전에 제거함으로써 댐, 저수지 등의 가뒀진 물에 발생하는 문제를 사전에 차단**하여 수질 관리 및 수자원 확보에 크게 기여함.
- 향후 물 부족에 대응하기 위해서는 농업용수, 댐, 광역·공업용수, 생활 용수 등에 대한 수자원 재이용에 대한 종합적인 고려¹³¹⁾가 필수적임. 본 기술은 **댐, 지하수 등을 통한 수자원 확보에서부터 이동, 나아가 하수처리시설에 적용되어 지속가능한 수자원 확보에 크게 기여**할 수 있을 것이라 기대됨.
- 본 기술은 제철소와 화력발전소에서 주로 발생하는 슬래그와 플라이애쉬를 복합체 주 모재로 활용함으로써 **산업부산물 매립시 발생하는 중금속 용출 등의 토양오염 문제와 지하수 오염 문제를 해결**할 수 있는 기술임.

3. 연구결과 기업활용방안

- 주관기관 한국과학기술원에서 개발한 제올라이트-LDH 복합체의 유해이온 흡착성능 성능평가를 위해서 공동연구기관인 수생태복원(주)에서 보유한 수질 분석 기술을 이용할 것이며, 시작품의 성능평가를 위한 유사환경 수조 구축시 공동연구기관이 보유한 수질측정 장비 및 기술을 충분히 활용할 것으로 기대됨.
- 공동연구 기관인 수생태복원(주)는 생태블록, 바이오스톤볼, 개버들 어도, 비점오염처리공법 등 하천 수질 정화 및 수중생태계 보존을 위한 다수의 연구를 수행하였고, 남대천, 탄천, 강화 대산저수지, 강정고령보 등의 전국하천 및 저수지 등에 어도, 생태블록 등을 설치함.
- 수생태복원(주)는 수질정화분야 해외시장 개척을 위한 기술개발 및 수질정화 부분의 사업영역을 다각화하고자 함.
- 과제 종료 후 사업부산물 기반 제올라이트-LDH 수질정화 복합체의 제품 개발 단계로 발전시키고자 내구성 향상을 위한 추가 연구를 검토하고, 참여기업의 다양한 제품에 적용하여 제안된 기술의 활용범위를 확대할 계획임.

4. 향후 연구 계획

- 본 연구에서 개발한 제올라이트-LDH 복합체를 이용한 환경 수질정화 성능(COD, BOD, T-N, -P)과 양이온, 음이온 흡착성능과의 연계성에 대해 검토할 예정임.
- 본 연구에서 개발한 제올라이트-LDH 복합체의 성능 평가를 위해 particle 형 블록 형 등 다양한 형태에 대한 흡착성능 연구를 수행하였음. 본 복합체의 사용성 확대 및 상용화 촉진을 위해 다공성 블록제조 기술과 사용 후 복합체의 재생기술 개발에 대한 후속 연구를 검토할 예정임.
- 본 연구에서 개발한 제올라이트-LDH 복합체를 수환경 분야에 적용하기 위하여 구체적이고 다양한 영향인자가 포함된 실험을 검토할 예정임.
- 본 복합체의 흡착성능 유지를 위한 복합체의 유지관리 방안, 실제 적용에 필요한 제조기술, 시공기술 등에 대한 연구를 검토할 예정임.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

해당사항 없음

제7장. 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보안	일반
		○
결정 사유		

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

○ 안전관리규정의 작성 및 게시

- 안전관리조직체계 및 연구실 안전관리담당자를 지정하고 책임을 부여함.
- 연구책임자는 연구활동종사자에 대하여 연구에 따르는 안전성 확보 및 사고예방에 필요한 교육·훈련을 실시하며 안전관리에 관한 정보를 연구활동종사자에게 제공함.
- 연구실안전관리위원회를 구성하여 안전관리규정의 작성, 안전점검계획 수립, 정밀안전진단 계획 등을 협의·수행하도록 함.

○ 안전점검 및 연구활동종사자의 건강검진

- 연구실의 기능 및 안전을 유지관리하기 위하여 매일 1회 연구개발활동에 사용되는 기계·기구·전기·약품·병원체 등의 보관상태 및 보호장비의 관리실태를 육안으로 점검함.
- 1년에 1회 연구개발활동에 사용되는 기계·기구·전기·약품·병원체 등의 보관상태 및 관리실태를 안전점검기기를 이용하여 세부적으로 점검함.
- 인체에 유해한 물질에 노출될 위험성이 있는 종사자에 대하여 건강검진을 실시함.

○ 안전관리 비용의 책정

- 매년 연구비에 1.5%를 연구실 안전관리비로 책정함.
- 연구활동종사자의 상해·사망에 대비하여 연구활동종사자를 피보험자 및 수익자로 하는 보험에 가입함.
- 보험의 종류는 연구실에서 발생한 사고로 인한 부상·질병·신체장애·사망 등 생명 및 신체상의 손해를 보상하는 내용이 포함된 것으로 보험가입에 필요한 비용은 매년 예산에 계상함.

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	Evolution of Zeolite crystals in geopolymer-supported zeolites: effects of composition of starting materials	Elsevier		Materials Letters	3.019	2019.03.15	단독 (기여율 100%)	SCI(E)
2	논문	The Effects of Temperature on the Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite-Zeolite Using Blast Furnace Slag	MDPI		Materials	2.972	2019.07.02	단독 (기여율 100%)	SCI(E)
3	논문	Role of Al in the crystal growth of alkali-activated fly ash and slag under a hydrothermal condition	Elsevier		Construction and Building Materials	4.046	2002.04.10	단독 (기여율 100%)	SCI(E)
3	특허	지오폐리머성 하이브리드 제올라이트-LDH 복합체 및 그 제조 방법	한국과학기술원		대한민국		2018.12.10. (출원)	단독 (기여율 100%)	
4	특허	다공성 수질정화 구조체 및 그 제조 방법	한국과학기술원		대한민국		2018.12.10. (출원)	단독 (기여율 100%)	
5	특허	다공성 제올라이트 복합체 및 그 제조 방법	한국과학기술원		대한민국		2019.08.13. (출원)	단독 (기여율 100%)	
6	특허	산업부산물을 이용한 수산화인회석-제올라이트 복합체 및 그 제조 방법	한국과학기술원		대한민국		2019.09.05. (출원)	단독 (기여율 100%)	

제11장. 기타 사항

제12장. 참고 문헌

- 1) <https://www.forbes.com/sites/toddmillay/2016/11/28/investing-in-water/>. Accessed on 20th January 2018.
- 2) 2016년 환경기술시장 보고서 (2016), 한국환경산업기술원.
- 3) E.A. Laws, Aquatic Pollution, second ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1993, pp. 351-415.
- 4) Q.Y. Chen, M. Tyre, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey, Immobilization of heavy metals in cement-based solidification/stabilisation: A review, Waste Management, 2 (2009) 390-403.
- 5) <http://www.unwater.org/statistics/statistics-detail/en/c/211800/>. Accessed on 13th March 2017.
- 6) <http://www.newskr.kr/news/articleView.html?idxno=6217/>. Accessed on 21th January 2018.
- 7) M.Y. Miah, K. Volcheck, W. Kuang F.H. Tezel, Kinetic and equilibrium studies of cesium adsorption on ceiling tiles from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 183 (2010) 712-717.
- 8) Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management, 92(3), 407-418.
- 9) Tuutijärvi, T., Vahala, R., Sillanpää, M., & Chen, G. (2012). Maghemite nanoparticles for As (V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery. Environmental technology, 33 (16) 1927-1936.
- 10) De Silva, P., & Sagoe-Crenstil, K. (2008). Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems. Cement and Concrete Research, 38(6), 870-876.
- 11) <https://www.forbes.com/sites/toddmillay/2016/11/28/investing-in-water/>. Accessed on 20th January 2018.
- 12) 2016년 환경기술시장 보고서 (2016), 한국환경산업기술원.
- 13) Signals and Systems Telecom, 2014
- 14) <https://www.honify.co.kr/ideabooks/26873/%EC%A0%B9%ED%99%A9%B2%ED%9C%A0%81-%EA%B1%B4%EC%B6%85%ED%B4%EC%B5%BC%EA%B8%B0>. Accessed on 20th January 2018.
- 15) 최민지, 성낙국, 박성재, 이정아, 윤홍수, 홍인권, “다공성 제올라이트 콘크리트의 수질정화 특성”, Appl. Chem. Eng., Vol.23, No. 3, June 2011, 332-335
- 16) Yang, Z., Zhang, L., Xu, P., Zhang, X., Niu, X., & Zhou, S. (2015). The adsorption of nitrate from aqueous solution onto calcined Mg/Fe hydrotalcite. Desalination and Water Treatment, 54(12), 3400-3411.
- 17) <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=en&mineral=MER-Zeolith-Strukturgruppe>
- 18) 이남곤, 이행기. (2014) “플라이애쉬와 슬래그를 활용한 알칼리 활성 바인더의 중금속 용출에 대한 기존 문헌 고찰,” 한국건설순환자원학회지.
- 19) https://www.alibaba.com/product-detail/XINTAO-zeolite-13x-app-as-adsorbent_60541086804.html?spm=a2700.7724838.2017115.85.537ef842oXWN9z
- 20) https://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Chemical-Agent-Zeolite-Molecular_60719548268.html?spm=a2700.7724838.2017115.10.537ef842oXWN9z&s=p
- 21) https://www.alibaba.com/product-detail/NanXiang-zeolite-molecular-sieve-13x-dryer_60667890183.html?spm=a2700.7724838.2017115.18.537ef842oXWN9z&s=p
- 22) https://www.alibaba.com/product-detail/China-factory-price-Sphere-zeolite-13x_60270416587.html?spm=a2700.7724838.2017115.55.537ef842oXWN9z
- 23) https://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-zeolite-3A-4A-5A_60662673387.html?spm=a2700.7724838.2017115.56.537ef842oXWN9z
- 24) https://www.alibaba.com/product-detail/Molecular-Sieve-Adsorbent-Zeolite-3A_1687609419.html?spm=a2700.7724838.2017115.161.537ef842oXWN9z
- 25) https://www.alibaba.com/product-detail/high-quality-zeolite-5A-molecular-sieve_910615100.html?spm=a2700.7724838.2017115.95.537ef842oXWN9z
- 26) <https://www.alibaba.com/product-detail/Chinese-cheap-price-bulk-fly->
- 27) https://www.alibaba.com/product-detail/FLY-ASH_50037495335.html?spm=a2700.7724838.2017115.282.4f8f4f7db31eqa
- 28) https://www.alibaba.com/product-detail/GROUND-GRANULATED-BLAST-FURNACE-SLAG-GGBFS_158132467.html?spm=a2700.7724838.2017115.307.4f8f4f7db31eqa
- 29) http://duksan2.co.kr/shop/goods/goods_view.php?goodsno=14164&category=015
- 30) http://duksan2.co.kr/shop/goods/goods_view.php?goodsno=14169&category=015
- 31) 709.5 Korean won is the current price of kWh in Korea (<https://home.kepco.co.kr/kepco/EN/F/B/ENFBP002.do?menuCd=EN060202>)
- 32) http://duksan2.co.kr/shop/goods/goods_view.php?goodsno=14110&category=015
- 33) http://www.hellodd.com/m/dd_detail.php?pid=60676. Accessed on 13th December 2017.
- 34) 최민지, 성낙국, 박성재, 이정아, 윤홍수, 홍인권 (2011), 다공성 제올라이트 콘크리트의 수질정화 특성, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 22, No. 3, pp. 332-335.
- 35) 김화중, 최길준, 박준석 (2011), 유용 미생물과 제올라이트를 이용한 시멘트 벽돌의 수질정화 특성에 관한 실험적 연구, 한국콘크리트학회 논문집, Vo. 23, No. 3, pp. 331-338.
- 36) 최민지, 성낙국, 박성재, 이정아, 윤홍수, 홍인권 (2011), 다공성 제올라이트 콘크리트의 수질정화 특성, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 22, No. 3, pp. 332-335.
- 37) Charkhi, A., Kazemeini, M., Ahmadi, S. J., & Kazemian, H. (2012). Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. Powder technology, 231, 1-6.
- 38) Lee, N.K., Khalid, H.R. and Lee, H.K. (2017). "Adsorption characteristics of Cesium onto mesoporous geopolymers containing nano-crystalline zeolites," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 242, pp. 238-244.
- 39) https://www.alibaba.com/product-detail/GROUND-GRANULATED-BLAST-FURNACE-SLAG-GGBFS_158132467.html?spm=a2700.7724838.2017115.307.4f8f4f7db31eqa
- 40) <https://www.forbes.com/sites/toddmillay/2016/11/28/investing-in-water/>. Accessed on 20th January 2018.
- 41) <http://www.marketresearchstore.com/news/global-water-treatment-chemical-market-161>, Accessed on 13th March 2017
- 42) 워터저널 (2014), 2014년 5월호.
- 43) https://www.alibaba.com/product-detail/GROUND-GRANULATED-BLAST-FURNACE-SLAG-GGBFS_158132467.html?spm=a2700.7724838.2017115.307.4f8f4f7db31eqa

- 7.html?spm=a2700.7724838.2017115.307.4f8f4f7db31eqa
- 44) <https://www.forbes.com/sites/toddmillay/2016/11/28/investing-in-water/>. Accessed on 20th January 2018.
- 45) “활성흡착제 제올라이트 제조방법”, 등록번호 (10-0915936(2009-08-13))
- 46) “폐자동차 유리로부터 합성 제올라이트를 제조하는 방법”, 출원번호(10-2015-0031046(2015-03-05))
- 47) 조류 예측 정확도 향상을 위한 입체 모니터링 및 예측모델 고도화 연구 (I) 최종보고서 (2016), 국립환경과학원.
- 48) <기획>4대강 재자연화 가능한가?<1> (2018), 박정원, 환경미디어, <http://www.ecomedia.co.kr/news/newsview.php?ncode=1065592115797419>.
- 49) 중소기업 전략기술로드맵 2016-2018 (2016), 중소기업청, 중소기업기술정보진흥원, (주)임스.
- 50) 한국필립모리스 바다사랑 캠페인, 환경보호 인식 설문조사 실시 (2016), 한민우, 시사TIMES. <http://timesisa.com/news/view.html?section=93&category=99&no=14810>.
- 51) 환경보호 인식 설문조사 결과, 한국필립모리스 (2016).
- 52) 한국필립모리스 바다사랑 캠페인, 환경보호 인식 설문조사 실시 (2016), 한민우, 시사TIMES. <http://timesisa.com/news/view.html?section=93&category=99&no=14810>.
- 53) 환경보호 인식 설문조사 결과, 한국필립모리스 (2016).
- 54) 한국필립모리스 바다사랑 캠페인, 환경보호 인식 설문조사 실시 (2016), 한민우, 시사TIMES. <http://timesisa.com/news/view.html?section=93&category=99&no=14810>.
- 55) 환경보호 인식 설문조사 결과, 한국필립모리스 (2016).
- 56) 제 19대 대통령선거 정책공약집 나라를 나라답게 (2017), 더불어민주당.
- 57) 국정위 “4대강 조사평가단 독립적 구성...빨리 진행” (2017), 헤럴드경제. <http://news.heraldcorp.com/view.php?ud=20170627000595>
- 58) 제 2차 물환경관리 기본계획, 환경부.
- 59) 생태하천복원사업 업무추진 지침(10차 개정) (2017), 환경부 수생태보전과.
- 60) 굴포천 등 전국 5곳 오염하천 통합·집중형 수질개선 실시 (2017), 이자용, 건설타임즈. <http://www.constimes.co.kr/news/articleView.html?idxno=109777>.
- 61) 수질 및 수생태계 복원에 대한 국내정책과 사업효과 분석에 관한 연구 (2017), 강복규, 상명대학교.
- 62) 2015년도 녹색기술 수준조사 (2015), 녹색기술센터.
- 63) 2015년도 녹색기술 수준조사 (2015), 녹색기술센터.
- 64) 2015년도 녹색기술 수준조사 (2015), 녹색기술센터.
- 65) 2015년도 녹색기술 수준조사 (2015), 녹색기술센터.
- 66) 2015년도 녹색기술 수준조사 (2015), 녹색기술센터.
- 67) 조류 예측 정확도 향상을 위한 입체 모니터링 및 예측모델 고도화 연구 (I) 최종보고서 (2016), 국립환경과학원.
- 68) 2013 중소기업 기술 로드맵·수계/토양 환경독성물질 대체 및 저감소재산업 (2013), 중소기업청.
- 69) 박기호, 서진국, 천연 제올라이트 활용을 통한 담 및 호소의 오염수 처리, 한국산업응용화학회논문집, 제 8권, 제 2호, pp.113-120
- 70) 김영두, 김홍제, 이호찬, 장미희, 이만환, 엄석원, 천연 제올라이트와 Fe(III)-침착활성탄을 이용한 NH₄⁺ 및 NO₃⁻의 흡착제거 평가”
- 71) 박기호, 서진국, 천연 제올라이트 활용을 통한 담 및 호소의 오염수 처리, 한국산업응용화학회논문집, 제 8권, 제 2호, pp.113-120
- 72) 박기호, 서진국, 천연 제올라이트 활용을 통한 담 및 호소의 오염수 처리, 한국산업응용화학회논문집, 제 8권, 제 2호, pp.113-120
- 73) 박기호, 서진국, 천연 제올라이트 활용을 통한 담 및 호소의 오염수 처리, 한국산업응용화학회논문집, 제 8권, 제 2호, pp.113-120
- 74) 이승엽, 양현민, 이한승, “수용액내에서 Mg/Al-NO₃ 및 Ca/Al-NO₃ 층상 이중수산화물(LDHs)의 염소이온 고정화 특성에 관한 실험적 연구”
- 75) Shin HS. Phosphorus Removal using Layered Double Hydroxide(Mg-Al-Cl System) and Calcined Product in Aqueous Phosphate Solution. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 2001;23(2):217-22.
- 76) 양이온 K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ 형태로 개질한 제올라이트에 의한 리튬 이온의 흡착 특성
- 77) Chang, C. F., & Chen, J. W. (2006). The experimental investigation of concrete carbonation depth. Cement and Concrete Research, 36(9), 1760-1767.
- 78) Chajes, M. J., Thomson, T. A., & Farschman, C. A. (1995). Durability of concrete beams externally reinforced with composite fabrics. Construction and building Materials, 9(3), 141-148.
- 79) Park, Y. S., Suh, J. K., Lee, J. H., & Shin, Y. S. (1999). Strength deterioration of high strength concrete in sulfate environment. Cement and concrete research, 29(9), 1397-1402.
- 80) 김도수, 길배수, 손유신, 이승훈. (2008). 항균 콘크리트를 적용한 정화조 및 하수처리 콘크리트 구조물의 황산화세균에 의한 생화학적 부식 저감 기술. 한국콘크리트학회 학술대회 논문집, , 907-910.
- 81) Tuutijärvi, T., Vahala, R., Sillanpää, M., & Chen, G. (2012). Maghemite nanoparticles for As (V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery. Environmental technology, 33 (16) 1927-1936.
- 82) De Silva, P., & Sagoe-Crenstil, K. (2008). Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems. Cement and Concrete Research, 38(6), 870-876.
- 83) 박기호, 서진국, 천연 제올라이트 활용을 통한 담 및 호소의 오염수 처리, 한국산업응용화학회논문집, 제 8권, 제 2호, pp.113-120
- 84) Lee, N.K., Khalid, H.R. and Lee, H.K. (2016). “Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment,” Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 229, pp. 22-30.
- 85) Namekawa, K., Schreiber, M. T., Aoyagi, T., & Ebara, M. (2014). Fabrication of zeolite-polymer composite nanofibers for removal of uremic toxins from kidney failure patients. Biomaterials Science, 2(5), 674-679.
- 86) Zeolite 4A Market size set to exceed \$2nb by 2024 (2017), Global Market Insight., <https://www.gminsights.com/pressrelease/zeolite-4a-market>
- 87) 2013 중소기업 기술 로드맵·수계/토양 환경독성물질 대체 및 저감소재산업 (2013), 중소기업청.
- 88) Business Communication Company, Inc. 2005.
- 89) http://www.hellodd.com/m/dd_detail.php?pid=60676. Accessed on 13th December 2017.
- 90) (주)해영, http://dreamforone.com/~hychem2r/bbs/content.php?co_id=greet03.
- 91) Wintec Glovis, http://wintecglovis.co.kr/bin/minihome/neo_main758.htm?seq=9961.
- 92) 한국과학기술정보연구원 시장 분석 마법사, <http://kmaps.kisti.re.kr/>.
- 93) 전병진, 유계상, 이창하, & 안병성. (2010). 이소프렌 정제를 위한 제올라이트 5A 흡착제 재생. 청정기술, 16(4), 272-276.
- 94) <https://www.google.com/patents/WO2015137571A1?cl=ko>
- 95) 임형미, 정상진, 안병길, 최병현, & 이명영. (2003). 공업용 물유리를 출발물질로 한 흡수용 제올라이트 제조 공정 연구. Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 14(1), 48-53.
- 96) Hong, M. S., Pankaj, S., Jung, Y. H., Park, S. Y., Park, S. J., & Baek, I. H. (2012). Separation of Carbon Dioxide Using Pelletized Zeolite Adsorbent with Amine Impregnation. Korean Chemical Engineering Research, 50(2), 244-250.
- 97) 정영철, 안상우, 민지은, 김한석, & 박재우. (2011). 제올라이트를 이용한 가축 매몰지 침출수의 NH₄⁺-N 와 병원성 미생물 흡착에 관한 연구. 한국지반환경공학회 학술발표회논문집, 95-101.
- 98) <https://www.koshland-science-museum.org/water/html/en/Treatment/Adsorption-and-Ion-Exchange-Syste>

- ms.html.
- 99) 2013 중소기업 기술 로드맵, 수계/토양 환경독성물질 대체 및 저감소재산업 (2013), 중소기업청.
 - 100) 2013 중소기업 기술 로드맵, 수계/토양 환경독성물질 대체 및 저감소재산업 (2013), 중소기업청.
 - 101) 2013 중소기업 기술 로드맵, 수계/토양 환경독성물질 대체 및 저감소재산업 (2013), 중소기업청.
 - 102) 2013 중소기업 기술 로드맵, 수계/토양 환경독성물질 대체 및 저감소재산업 (2013), 중소기업청.
 - 103) E.A. Laws, Aquatic Pollution, second ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1993, pp. 351-415.
 - 104) Q.Y. Chen, M. Tyre, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey, Immobilization of heavy metals in cement-based solidification/stabilisation: A review, Waste Management, 2 (2009) 390-403.
 - 105) 105) <http://www.unwater.org/statistics/statistics-detail/en/c/211800/>. Accessed on 13th March 2017.
 - 106) E.A. Laws, Aquatic Pollution, second ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1993, pp. 351-415.
 - 107) <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/world-energy-needs-and-nuclear-power.aspx>. Accessed on 25 April 2016.
 - 108) M.Y. Miah, K. Volcheck, W. Kuang F.H. Tezel, Kinetic and equilibrium studies of cesium adsorption on ceiling tiles from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 183 (2010) 712-717.
 - 109) 흡착제 세계시장 분석 (2007), 가스신문, www.gasnews.com/news/articleView.html?idxno=31619.
 - 110) 흡착제 세계시장 분석 (2007), 가스신문, www.gasnews.com/news/articleView.html?idxno=31619.
 - 111) Xlamen all cabon, <http://www.allcarbon.com.cn/index.aspx>
 - 112) Indiamart, <https://www.indiamart.com/adsorbent-adhesive-corp/products.html>
 - 113) Lenntech, <https://www.lenntech.com/>
 - 114) Genetal carbon, <http://www.generalcarbon.com/>
 - 115) Fluence, <https://www.fluencecorp.com/>
 - 116) 흡착제 세계시장 분석 (2007), 가스신문, www.gasnews.com/news/articleView.html?idxno=31619.
 - 117) Xlamen all cabon, <http://www.allcarbon.com.cn/index.aspx>
 - 118) Xlamen all cabon, <http://www.allcarbon.com.cn/index.aspx>
 - 119) Zhang, Y., Yan, W., Sun, Z., Pan, C., Mi, X., Zhao, G., & Gao, J. (2015). Fabrication of porous zeolite/chitosan monoliths and their applications for drug release and metal ions adsorption. Carbohydrate polymers, 117, 657-665.
 - 120) Namekawa, K., Schreiber, M. T., Aoyagi, T., & Ebara, M. (2014). Fabrication of zeolite-polymer composite nanofibers for removal of uremic toxins from kidney failure patients. Biomaterials Science, 2(5), 674-679.
 - 121) Yue, N., Xue, M., & Qiu, S. (2011). Fabrication of hollow zeolite spheres using oil/water emulsions as templates. Inorganic Chemistry Communications, 14(8), 1233-1236.
 - 122) Singaravel, G. P., & Hashaikeh, R. (2016). Fabrication of electrospun LTL zeolite fibers and their application for dye removal. Journal of materials science, 51(2), 1133-1141.
 - 123) Charkhi, A., Kazemeini, M., Ahmadi, S. J., & Kazemian, H. (2012). Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. Powder technology, 231, 1-6.
 - 124) <기획>4대강 재자연화 가능한가?<1> (2018), 박정원, 환경미디어, <http://www.ecomedia.co.kr/news/newsview.php?ncode=1065592115797419>.
 - 125) http://www3.konetic.or.kr/main/report/REPORT_VIEW.asp?PARENT_NUM=334&MENU1=2087&MENU2=2598
 - 126) 박일건, 홍민선, 김범석, & 강호근. (2013). 제올라이트와 활성탄을 이용한 대기 중 CO₂ 흡착 및 재생 특성. 대한환경공학회지, 35(5), 307-311.
 - 127) Ram Reddy, M. K., Xu, Z. P., Lu, G. Q., & Diniz da Costa, J. C. (2006). Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration. Industrial & engineering chemistry research, 45(22), 7504-7509.
 - 128) 조류 예측 정확도 향상을 위한 입체 모니터링 및 예측모델 고도화 연구 (I) 최종보고서 (2016), 국립환경과학원.
 - 129) <https://www.forbes.com/sites/toddmillay/2016/11/28/investing-in-water/>. Accessed on 20th January 2018.
 - 130) 조영무, 홍이슬, 하수처리수를 이용한 물 부족 해결, 2017, 경기연구원
 - 131) 관계부처 합동(2017), 가뭄대응 종합대책

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.