



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월22일
(11) 등록번호 10-2193582
(24) 등록일자 2020년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C22B 1/00 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01) C22B 3/24 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 61/12 (2019.01)
B01J 20/262 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0129227

(22) 출원일자 2018년10월26일

심사청구일자 2018년10월26일

(65) 공개번호 10-2019-0070257

(43) 공개일자 2019년06월20일

(30) 우선권주장
1020170170184 2017년12월12일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
WO2017111092 A1*
A. Chaudhary et al.. Synthetic routes for phenazines: an overview. Res Chem Intermed. Springer. 2018, Vol. 44, pp. 1045-1083 (Published online: 2017.12.05.)*

L. Tao et al.. Azo-bridged covalent porphyrinic polymers (Azo-CPPs): synthesis and CO2 capture properties. RSC Advances, The Royal society of Chemistry. 2015, Vol. 5, pp. 96871-96878*

KR1020070054636 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자
자페르 야부즈
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
홍영란
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 7 항

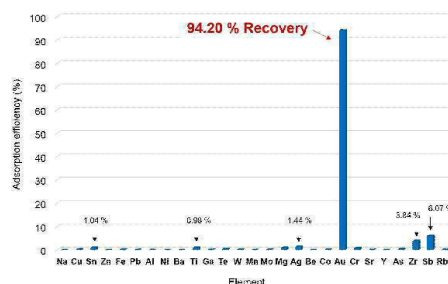
심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 다공성 포르피린 고분자 및 이를 이용한 귀금속 원소의 회수 방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 포르피린 고분자 및 이를 이용한 귀금속 원소의 회수 방법에 관한 것으로서, 귀금속 금속 원소에 대하여 높은 선택성 및 흡착능을 가진 화학식 1의 다공성 포르피린 고분자를 이용하여 전자제품 폐기물의 금속 침출액 또는 강물이나 바닷물에서의 귀금속 원소의 회수에 적용할 수 있다.

대표도 - 도21



- (52) CPC특허분류
C02F 1/285 (2013.01)
C22B 1/005 (2013.01)
C22B 11/046 (2013.01)
C22B 3/24 (2013.01)
C22B 7/006 (2013.01)
Y02P 10/20 (2020.08)

수브라마니안, 사라바난

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

- (72) 발명자
티리온, 다미앙

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711057671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	(EZBARO)산업폐수에서 유가금속 회수를 위한 나노다공성 킬레이트 고분자와 이를 활
용한 공정 개발(2017)	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2017.07.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

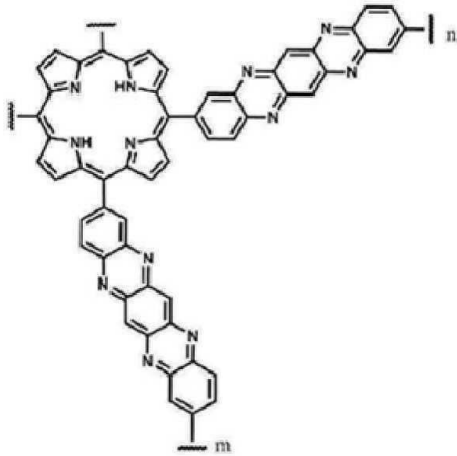
삭제

청구항 8

다음 단계를 포함하는 귀금속 함유 용액으로부터 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법:

- (a) 화학식 2로 표시되는 포르피린 고분자를 포함하는 귀금속 원소의 흡착제를 귀금속 원소를 함유하는 용액에 첨가하여 상기 흡착제에 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및
- (b) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계,
상기 용액의 pH가 2~4일 경우에는 금(Au)을 회수하고,
상기 용액의 pH가 2~9일 경우에는 플래티넘(Pt)을 회수하는 것을 특징으로 함.

[화학식 2]



화학식 2에서 n 및 m은 반복단위의 반복되는 수로서, n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

청구항 9

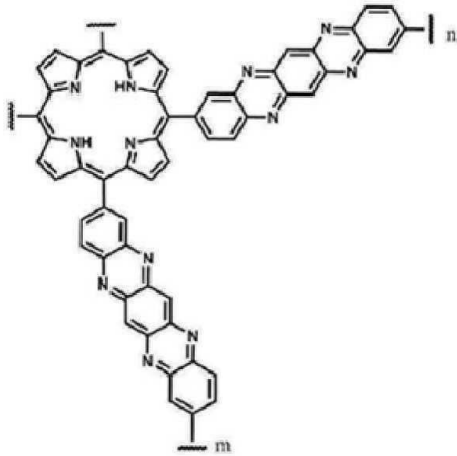
제8항에 있어서, 상기 귀금속 함유 용액은 도금 공장의 폐수인 것을 특징으로 하는 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법.

청구항 10

다음 단계를 포함하는 전자제품 폐기물로부터 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법:

- (a) 전자제품 폐기물의 기관에서 코팅막을 제거하는 단계;
 - (b) 상기 코팅막이 제거된 기관을 산 용액 내에 침적시키고 여과시키는 단계;
 - (c) 여과된 용액에 염기성 용액과 탈염수를 첨가한 다음, 화학식 2로 표시되는 포르피린 고분자를 포함하는 귀금속 원소의 흡착제를 첨가하여 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및
 - (d) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계,
- 상기 흡착제를 첨가하는 용액의 pH가 2~4일 경우에는 금(Au)를 회수하고,
 상기 흡착제를 첨가하는 용액의 pH가 2~9일 경우에는 플래티넘(Pt)을 회수하는 것을 특징으로 함.

[화학식 2]



화학식 2에서 n 및 m은 반복단위의 반복되는 수로서, n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제를 산 용액에 첨가하여 탈착시키는 것을 특징으로 하는 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 (d) 단계는 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제를 산 용액에 첨가하여 탈착시키는 것을 특징으로 하는 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 (b) 단계 이후에 귀금속이 탈착된 흡착제를 상기 (a) 단계로 재투입하는 단계를 추가로 포함하는 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 (d) 단계 이후에 귀금속이 탈착된 흡착제를 상기 (a) 단계로 재투입하는 단계를 추가로 포함하는 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 포르피린 고분자 및 이를 이용한 귀금속 원소의 회수 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 귀금속 금속 원소에 대하여 높은 선택성을 가진 다공성 포르피린 고분자 및 이를 이용한 귀금속 원소의 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 귀금속 류의 원소는 일반적으로 루테튬, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 플래티늄의 플래티늄 그룹 원소와 구리, 은, 금의 주화 금속 원소를 지칭한다. 이러한 금속들은 높은 안정성, 전기전도도, 연성, 전성, 광택, 우수한 촉매적 성질 등의 뛰어난 물리적·화학적 성질로 인해 전자산업, 자동차 산업, 화학공정, 보석 산업, 의약품 등의 다양한 산업에서 필수적으로 사용되고 있다.

[0004] 이러한 귀금속 원소는 특히 첨단산업의 중요 원자재로 사용되며 과학기술이 고도로 발달함에 따라 그 수요가 증가하고 있다. 그러나 자연광산으로부터 채굴할 수 있는 유가금속의 양은 극히 적고 일부 국가 및 지역에 편중되어 있다. 2016년의 자연광산으로부터 생산된 금의 양을 조사한 결과 중국, 호주, 러시아, 미국 등 상위 13개 국가가 전 세계 금 생산량의 70% 이상을 차지한 것으로 조사되었다. 같은 년도 플래티늄 그룹 금속의 자연광산 생산량은 러시아, 남아프리카 공화국, 캐나다, 미국, 짐바브웨의 다섯 국가가 전 세계 생산량의 97% 가량을 차지하여 자원 편중화가 더 심각한 것으로 나타났다(U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2017).

[0005] 이에 따라 귀금속 원소를 자연광산과 같은 1차 재원에서만 얻는 것에서부터 산업 폐기물, 폐수, 강, 바다와 같은 2차 재원으로 채취 범위가 넓혀져야만 한다.

[0006] 그 대표적인 예로 귀금속 원소를 전자제품의 폐기물에서 회수하는 노력이 세계 각국에서 이루어지고 있다. 이러한 아이디어는 1986년 일본 도호쿠 대학의 미치오 난조 교수가 처음 제시한 '도시 광산(Urban mining)'이란 개념으로부터 유래되었으며 제한된 자원의 재생산 혁신을 이루기 위해 우리 생활 주변에 폐기물의 형태로 축적되어 있는 중요 금속들을 회수하여 재사용하는 것을 의미한다. 전자제품 폐기물은 구리, 철, 알루미늄, 주석 등의 다양한 금속을 함유하고 있으며, 이 중 금, 은, 팔라듐의 귀금속은 전자제품 폐기물의 무게 대비 1% 미만을 차지하지만, 귀금속의 높은 가격으로 인해 전자제품 폐기물의 대부분의 가치는 귀금속의 재생산으로부터 나오는 것으로 알려져 있다(Hagelucken, Christian. *Electronics and the Environment, 2006. Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on. IEEE, 2006*).

[0007] 따라서 전자제품 폐기물에서의 귀금속 회수는 가치가 높은 귀금속을 회수한다는 점에서 경제적으로 중요한 기술이라 할 수 있다. 또한 전자제품 폐기물의 금속 회수는 환경적인 관점에서도 중요하다. 전자 산업의 발달로 인해 전자제품 폐기물은 전 세계적으로 막대한 양이 발생하며 그 양은 지속적인 증가 추이를 보이고 있다. 2014년 도에는 41.8 Mt에 달하는 양의 전자제품 폐기물이 배출된 것으로 조사되었다(Balde, C.P. et al., *The global e-waste monitor - 2014, United Nations University, IAS - SCYCLE, Bonn, Germany, 2015*). 이러한 전자제품 폐기물은 처리 과정에서 수은, 카드뮴, 납, 비소와 같은 중금속과 유독 가스가 발생하여 수질, 대기 및 토양 오염을 가중시킨다. 따라서 전자제품 폐기물에서 금속을 회수하기 위해 환경친화적이고 효율적인 방법의 개발이 요구된다.

[0008] 현재 전자제품 폐기물에서 금속을 재생산하기 위한 방법으로는 건식제련, 습식제련, 생물학적 제련의 방법이 사용되고 있다. 건식 제련은 전처리된 폐전자제품을 용융로의 1,000℃ 이상의 고온에서 슬래그의 형태로 만든다. 슬래그와 금속 성분은 비중 차에 의해 분리되고 귀금속은 포집금속 내에 고용되어 얻어진다. 습식제련 기술에서는 먼저 전처리된 폐전자제품으로부터 용매를 사용하여 금속을 용해시킨다. 금속을 침출하기 위해서 질산, 염산과 같은 무기산이 일반적이며 시안화물, 할로겐화물, 티오우레아, 티오황산염 등이 사용된다. 침출되어 용액 내에 존재하는 귀금속 이온을 회수하는 방법으로는 이온교환법, 용매추출법, 치환법(cementation), 침전법(precipitation) 등이 있다. 생물학적 제련은 조류, 균류 또는 박테리아와 같은 물질을 흡착제로 사용하여 귀금속 원소를 흡착하여 분리하는 방법이다. 용액에 함유된 귀금속 이온의 생물학적 흡착은 크게 화학적 흡착과 물리적 흡착으로 나눌 수 있다. 화학적 흡착의 메커니즘은 착화합물 형성 (complexation), 킬레이션 (chelation), 마이크로침전 (microprecipitation), 미생물에 의한 환원 (microbial reduction)이 있으며, 물리적 흡착 메커

니즘은 일반적으로 정전기력과 이온 교환에 의해 설명된다(Cui, Jirang et al., Journal of hazardous materials 158.2 (2008): 228-256).

- [0009] 건식제련의 경우 폐전자제품의 전처리가 비교적 간편하지만 설비비가 매우 고가이며 고온 사용을 위해 에너지가 많이 소모된다. 또한 플라스틱의 연소로 인한 대기오염과 알루미늄 등의 일부 금속은 회수가 되지 않는 한계점이 있고 슬래그의 사용으로 인해 귀금속의 회수율이 낮다는 단점이 있다. 습식제련의 경우 설비비는 건식법에 비해 낮고 금속의 분리가 용이하지만 이를 위해 다양한 용매나 물질을 사용하여 여러 단계에 걸쳐 유가금속이 회수되며 그 과정에서 독성 폐수가 발생한다는 단점이 있다. 현재 국내 유가금속 회수 업체들에서 목표로 하는 회수금속의 종류가 구리 등으로 한정되어 있고, 유가금속 회수를 위한 공정의 제작 및 설계 기술 수준이 낮아 현재 성공적인 상용화 실적이 미비하며 연구실적에 비해 상용화를 떨어지는 실정이다. 생물학적 기반 기술은 그 이론적인 무한한 가능성에도 불구하고 미생물 거동 제어의 어려움 등의 이유로 인해 매우 제한적인 상황에서만 활용할 수 있다는 한계점이 있다.
- [0010] 귀금속 원소를 회수할 수 있는 또 다른 예로 강이나 바다를 들 수 있다. 바닷물 속에는 구리, 은, 금, 팔라듐, 플래티넘과 같은 가치가 높은 금속들이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 금속 이온의 농도는 수 ppt 수준 이하로 매우 낮지만 전세계 바닷물의 거대한 양을 고려해보면 결과적으로 금속의 양도 굉장히 많다. 예를 들어 금의 경우 약 14.3 million tons의 금이 바다 속에 존재하는 것으로 알려져 있다 (<http://amsciparis.blogspot.kr/2012/04/gold-from-seawater.html>).
- [0011] 이러한 금속 이온의 농도는 문헌과 측정 방법에 따라 다르게 보고되어 있지만 일반적으로 수 ppt 또는 그 이하로 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 그러나 지구 표면의 70% 이상이 바다인 것을 고려해보면 바다에 함유된 주요 금속들의 양은 상당하다는 것을 알 수 있다(Lodeiro, Pablo et al., Marine Chemistry 152 (2013): 11-19., Terada, Kikuo et al., Analytica Chimica Acta 116.1 (1980): 127-135., McHugh, J. B. Journal of Geochemical Exploration 30.1-3 (1988): 85-94.).
- [0012] 바닷물 속의 금의 존재는 1872년에 처음 보고되었고, Fritz Haber가 1920년대에 바닷물 속에서 금을 채광하는 시도를 한 사례가 유명하지만, 바닷물 속의 금속 이온의 농도가 매우 낮고 바닷물의 깊이 및 온도 등의 조건 제어의 어려움으로 현재까지 바닷물 속에서 채광은 성공한 사례가 전무하다(Falkner, K. Kenison et al., Earth and Planetary Science Letters 98.2 (1990): 208-221).
- [0014] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 화학식 1의 다공성 포르피린 고분자가 귀금속 원소에 대한 선택성이 우수하여 전자제품 폐기물의 금속 침출액 또는 강물이나 바닷물에서의 귀금속 원소의 회수에 적용할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

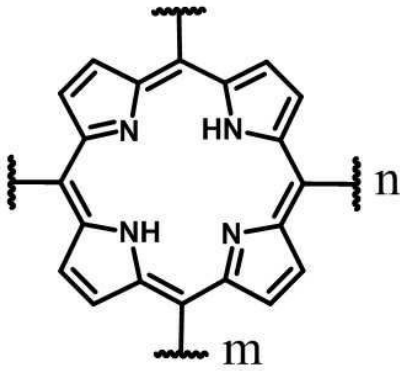
해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 귀금속 원소에 선택성이 우수한 다공성의 포르피린 고분자를 제조하는데 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 다공성 포르피린 고분자를 이용하여 귀금속 함유 용액 내의 귀금속 원소를 선택적으로 흡착하고 흡착된 귀금속 원소와 고분자 흡착제를 다시 회수하는 방법을 제공하는데 있다.
- [0018] 본 발명의 상기 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 포르피린 고분자를 제공한다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 화학식 1에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

[0024] 또한 본 발명은 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린(5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin) 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 상기 포르피린 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 포르피린 고분자를 포함하는 흡착제를 제공한다.

[0026] 또한 본 발명은 귀금속 함유 용액으로부터 귀금속 원소의 회수방법을 제공한다:

[0027] (a) 상기 흡착제를 귀금속 원소를 함유하는 용액에 첨가하여 상기 흡착제에 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및

[0028] (b) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계.

[0029] 또한 본 발명은 다음 단계를 포함하는 전자제품 폐기물로부터 귀금속 원소의 회수방법을 제공한다:

[0030] (a) 전자제품 폐기물의 기관에서 코팅막을 제거하는 단계;

[0031] (b) 상기 코팅막이 제거된 기관을 산 용액 내에 침적시키고 여과시키는 단계;

[0032] (c) 여과된 용액에 염기성 용액과 탈염수를 첨가한 다음, 제6항의 흡착제를 첨가하여 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및

[0033] (d) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따른 다공성의 포르피린 고분자는 금, 백금과 같은 귀금속 류의 원소에 흡착능이 우수하므로 전자제품 폐기물의 금속 침출액 또는 자연의 강물이나 바닷물에서의 귀금속 류의 원소의 회수에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 포르피린 단분자인 TNPPH2와 합성된 포르피린 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 합성된 포르피린 고분자의 77 K에서의 질소 흡탈착 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 다공성의 포르피린 고분자의 기공 특성을 보여주는 그래프이다.

도 4는 다공성의 포르피린 고분자의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 5는 공기와 질소 조건 하에서 각각 온도 증가에 따른 다공성 고분자의 질량 변화를 나타낸 그래프로 고분자의 열적 내구성을 보여주는 그래프이다.

도 6은 표준용액(1)에서 다공성의 포르피린 고분자에 의한 금속 이온 흡착 실험을 수행한 결과를 나타내는 그래프로, 금속 이온에 대한 선택성을 보여준다.

도 7은 표준용액(2)에서 다공성의 포르피린 고분자에 의한 금속 이온 흡착 실험을 수행한 결과를 나타내는 그래프로, 금속 이온에 대한 선택성을 보여준다.

도 8은 표준용액(1)과 표준용액(2)를 혼합한 용액에서 다공성의 포르피린 고분자에 의한 금속 이온 흡착 실험을

수행한 결과를 나타내는 그래프로, 금속 이온에 대한 선택성을 나타낸 도면이다.

도 9는 표준용액(3)에서 다공성의 포르피린 고분자에 의한 금속 이온 흡착 실험을 수행한 결과를 나타내는 그래프로, 금속 이온에 대한 선택성을 나타낸 도면이다.

도 10은 표준용액(4)에서 다공성의 포르피린 고분자에 의한 금속 이온 흡착 실험을 수행한 결과를 나타내는 그래프로, 금속 이온에 대한 선택성을 나타낸 도면이다.

도 11은 금 이온의 농도에 따른 흡착량 변화를 나타낸 그래프로 일반적인 빛의 하에서 실험한 결과와 빛을 가린 상태에서 실험한 결과를 나타낸 도면이다.

도 12는 플래티넘 이온의 농도에 따른 흡착량 변화를 나타낸 그래프로 일반적인 빛의 하에서 실험한 결과를 나타낸 도면이다.

도 13은 pH의 조건에 따른 금 이온의 시간에 따른 흡착량을 나타낸 도면이다.

도 14는 pH의 조건에 따른 플래티넘 이온의 시간에 따른 흡착량을 나타낸 도면이다.

도 15는 다공성 포르피린 고분자에 흡착된 금 이온의 산 조건에 따른 80℃에서의 시간에 대한 탈착 효율을 나타낸 그래프이다.

도 16은 다공성 포르피린 고분자에 흡착된 플래티넘 이온의 산 조건에 따른 80℃에서의 시간에 대한 탈착 효율을 나타낸 그래프이다.

도 17은 다공성 포르피린 고분자에 흡착된 은 이온의 산 조건에 따른 80℃에서의 시간에 대한 탈착 효율을 나타낸 그래프이다.

도 18은 다공성의 포르피린 고분자에 흡착된 팔라듐 이온의 산 조건에 따른 80℃에서의 시간에 대한 탈착 효율을 나타낸 그래프이다.

도 19는 총 3회에 걸친 흡착과 탈착의 반복 시, 다공성 포르피린 고분자의 금 이온 흡착 효율 변화를 나타낸 도면이다.

도 20은 전자제품 폐기물에 함유된 금의 회수 실험에 사용된 전자제품 폐기물의 사진으로 금속 침출 전과 후를 나타낸 도면이다.

도 21은 전자제품 폐기물에 함유된 금의 회수 실험 결과로 함유된 금속 이온의 종류와 다공성의 포르피린 고분자에 의해 흡착된 효율을 나타낸 도면이다.

도 22은 바닷물에서 플래티넘 회수를 위해 수행한 실험의 모식도이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따라 빛의 조사에 의한 금 이온의 흡착량 증대를 확인하기 위해 수행한 실험의 모식도이다.

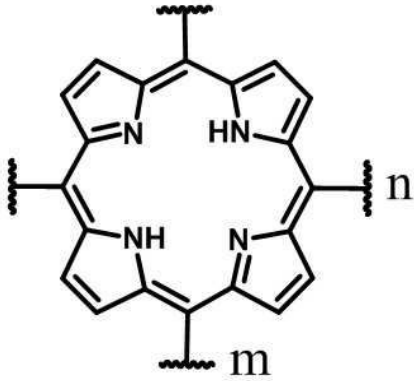
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0040] 본 발명에서는 화학식 1의 다공성 포르피린 고분자가 귀금속 원소에 대한 선택성이 우수하여 전자제품 폐기물의 금속 침출액 또는 강물이나 바닷물에서의 귀금속 원소의 회수에 적용할 수 있는 것을 확인하였다.

[0041] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 포르피린 고분자에 관한 것이다.

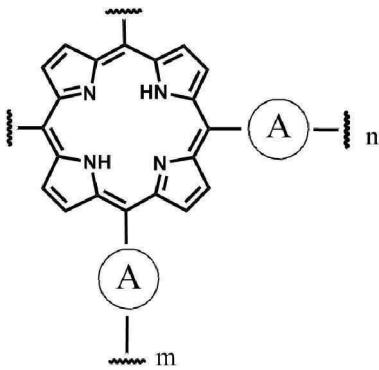
[0042] [화학식 1]



[0043]
 [0045] 화학식 1에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

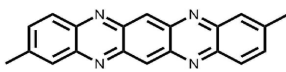
[0046] 상기 화학식 1은 바람직하게는 화학식 1-1일 수 있다.

[0047] [화학식 1-1]

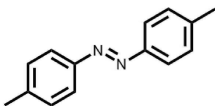


[0048]
 [0049] 화학식 1-1에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이며, \textcircled{A} 는 포르피린을 연결하는 어떠한 화학적 연결기도 가능하며, 바람직하게는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아마이드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 선택된 군에서 선택되며, 페나진, 아조, 아마이드, 벤즈아미드 및 트리아진은 각각 화학식 3 내지 화학식 7로 나타낼 수 있다.

[0050] [화학식 3]



[0051]
 [0052] [화학식 4]

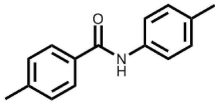


[0053]
 [0054] [화학식 5]



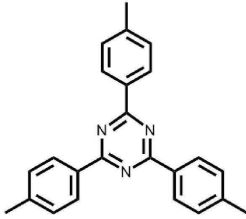
[0055]

[0056] [화학식 6]



[0057]

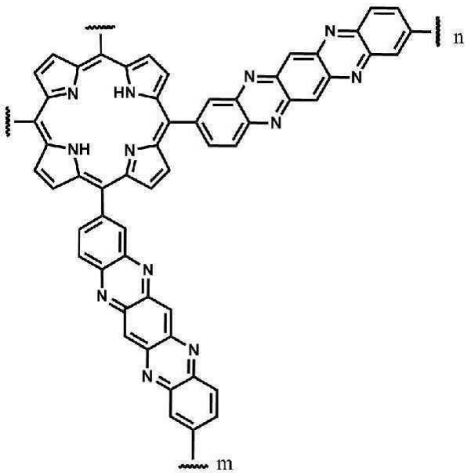
[0058] [화학식 7]



[0059]

[0060] 본 발명에 따른 포르피린 고분자는 화학식 2일 수 있다.

[0061] [화학식 2]



[0062]

[0063] 화학식 2에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

[0064] 본 발명에 의한 포르피린 고분자는 비표면적이 $300\sim 1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이고, 기공크기가 0~20nm일 수 있다.

[0065] 본 발명에 의한 포르피린 고분자는 공기 및 질소 분위기에서 330℃까지 안정하여 열적 내구성도 가지는 것으로 확인되었다.

[0066] 본 발명은 다른 관점에서 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린(5,10,15,20-Tetrakis(4-nitro phenyl)-21H,23H-porphyrin) 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 상기한 포르피린 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0067] 상기 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린 단량체는 4-나이트로벤즈알데히드(4-nitrobenzaldehyde)를 프로피온산(propionic acid)에 용해시킨 다음, 아세트산 무수물(acetic anhydride) 및 파이롤(pyrrole)을 첨가하고 반응시켜 수득될 수 있다.

[0068] 상기 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린 단량체, p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 및 염기를 수분이 제거된 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 혼합하고 반응시키는 단계; 및 상기 반응물에 물을 첨가하여 얻은 침전물을 여과 및 건조하여 포르피린 고분자를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 포르피린 고분자의 다양한 금속 이온의 혼합된 용액에서의 금 또는 플래티넘 금속 이온의 선택성이 우수하고 거의 모든 pH 범위에서 높은 흡착 효율을 가짐으로써 전자제품 폐기물의 금속 침출액 및 바닷물에 적용했을 때, 금 또는 플래티넘 금속 이온을 다른 금속 대비 높은 선택성으로 흡착하고 이를 회수할 수 있음을 확인하였다.

- [0070] 본 발명은 또 다른 관점에서 화학식 1의 포르피린 고분자를 포함하는 흡착제에 관한 것이다.
- [0071] 본 발명은 또 다른 관점에서 (a) 화학식 1의 포르피린 고분자를 포함하는 흡착제를 귀금속 원소를 함유하는 용액에 첨가하여 상기 흡착제에 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및 (b) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계를 포함하는 귀금속 함유 용액으로부터 귀금속 원소의 회수방법에 관한 것이다.
- [0072] 상기 (b) 단계는 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제를 산 용액에 첨가하여 탈착시킬 수 있다.
- [0073] 상기 (b) 단계 이후에 귀금속이 탈착된 흡착제를 상기 (a) 단계로 재투입하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 (a) 단계를 빛을 조사하면서 수행함으로써 귀금속 원소의 흡착능을 증대시킬 수 있다.
- [0075] 상기 귀금속 함유 용액은 바닷물 또는 도금 공장의 폐수일 수 있다.
- [0076] 본 발명은 또 다른 관점에서 (a) 전자제품 폐기물의 기관에서 코팅막을 제거하는 단계; (b) 상기 코팅막이 제거된 기관을 산 용액 내에 침적시키고 여과시키는 단계; (c) 여과된 용액에 염기성 용액과 탈염수를 첨가한 다음, 화학식 1의 포르피린 고분자를 포함하는 흡착제를 첨가하여 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및 (d) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계를 포함하는 전자제품 폐기물로부터 귀금속 원소의 회수방법에 관한 것이다.
- [0077] 상기 귀금속은 Au, Pt, Ag, Pd, Ru, Rh, Ir, Cu 및 Re으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0078] 상기 귀금속이 금(Au)일 경우에는 상기 용액의 pH가 4이하에서 효과적이고, 상기 귀금속이 백금(Pt)일 경우에는 상기 용액의 pH가 2-9의 넓은 범위에서 효과적이다.
- [0079] 상기 (c) 단계를 빛을 조사하면서 수행함으로써 귀금속 원소의 흡착능을 증대시킬 수 있다.
- [0080] 상기 (d) 단계는 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제를 산 용액에 첨가하여 탈착시킬 수 있다.
- [0081] 상기 (d) 단계 이후에 귀금속이 탈착된 흡착제를 상기 (a) 단계로 재투입하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0083] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0085] [실시예]
- [0086] **실시예 1: 다공성 포르피린 고분자의 합성**
- [0087] 다공성의 포르피린 고분자는 (a) 고분자의 단량체인 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin의 제조와 (b) 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin으로부터 다공성의 고분자를 합성하는 두 단계 반응에 의해 제조된다.
- [0089] **5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin (이하 TNPPH2으로 명명)의 제조**
- [0090] 단량체 TNPPH2는 문헌에 보고된 합성 방법을 약간 변경하여 제조되었다(Bettelheim, A., et al., *Inorganic Chemistry* 26.7 (1987): 1009-1017; Yuasa, Makoto, et al., *Journal of the American Chemical Society* 126.36 (2004): 11128-11129).
- [0091] 4-나이트로벤즈알데히드 (4-Nitrobenzaldehyde) 11.0 g을 300 mL의 프로피온산(propionic acid)에 용해시키고, 이 용액에 12.0 mL의 아세트산 무수물(acetic anhydride)을 주입하였다. 이 용액이 환류되는 지점까지 온도를 올려준 후 5.0 mL의 파이롤(pyrrole)을 용액에 천천히 주입하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 더 환류 온도에서 반응시킨 후 실내 온도까지 냉각될 때까지 기다렸다. 고체 생성물을 용액에서 여과하여 분리하고 실온에서 건조한 후 120℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 건조된 고체 생성물을 120 mL의 피리딘(pyridine) 용액에 넣고 혼합물을 교반하면서 환류 온도에서 끓였다. 1시간 후 혼합물이 실내 온도로 냉각될 때까지 기다린 후 침전물을 여과하고 아세톤(acetone)으로 헹군 용액이 어두운 색이 나오지 않을 때까지 씻어주었다. 얻어진 보라색의 생성물을 실내 온도에서 건조한 후 100℃의 진공 오븐에서 건조시켰다.
- [0093] **다공성 포르피린 고분자의 제조**
- [0094] 1 g의 TNPPH2, 275 mg의 p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)과 710 mg의 수산화칼륨(potassium hydroxide)을

200 mL의 수분이 제거된 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide)에 넣었다. 상기 혼합 용액을 질소 분위기 하에서 1시간 동안 교반하였다. 혼합 용액의 온도를 150°C까지 올려주고 질소 분위기 하에서 반응을 24시간 동안 진행시켰다. 반응 후 혼합물의 온도가 실내 온도가 되면 1 L의 물을 넣어주었다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후, 침전물을 여과하고 건조시켰다. 얻어진 검정색의 침전물을 N,N-디메틸포름아마이드와 물로 각 1일 동안 속슬레 추출(soxhlet extraction)방법으로 정제하였다. 최종적으로 얻어진 수득물을 150°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 수율 약 75.85%로 검정색의 분말 형태의 생성물을 얻었다.

[0096] **실시예 2: 구조 분석**

[0097] 상기 다공성의 포르피린 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 측정하고 이를 TNPPH2의 스펙트럼과 비교하여 구조를 분석하여 도 1에 나타내었다. 그 결과, 해당 고분자의 포르피린 구조의 파이롤 부분의 아민(N-H)으로부터 3320 cm⁻¹ (stretch)와 967 cm⁻¹ (bending) 피크(peaks)를 확인할 수 있었다. 또한 3100, 1594, 1348 및 798 cm⁻¹의 피크는 각각 sp²C-H, C=C, C=N stretch 및 C-H bending에 해당되는 피크로 포르피린의 헤테로사이클 구조에 의한 것이며, 고분자 합성 시 생성되는 페나진 연결 기능기에 의한 피크도 유사한 위치에서 나타나는 것으로 보인다. 단량체에 있는 나이트로 기(N=O)에 의한 피크는 1518 cm⁻¹와 1348 cm⁻¹ (C=N기의 피크와 중복(overlap)됨)의 위치에서 나타나며, 이 피크는 고분자 합성 후에도 존재하는 것으로부터 단량체의 일부 나이트로 기는 고분자 합성 후에도 남아있는 것으로 보인다.

표 1

[0098]

Element	C	N	H	O
Expected (%)	77.59	19.39	3.023	0
Found (%)	73.80	14.72	3.902	4.703

[0099] 원소 분석에서는 탄소, 질소 및 수소의 함량이 이론적 계산 값과 거의 유사한 비율의 고분자가 얻어졌음을 나타낸다. 산소의 경우, 이론적 계산에서는 포르피린 구조체의 모든 나이트로 기가 p-페닐렌디아민의 아민기와 반응할 것으로 가정하여 0 %로 예상되지만, 실제 반응에서는 고분자의 사슬 끝에 반응하지 않고 남아있는 나이트로 기 및 반응 과정 중에 페나진옥사이드 등의 생성으로부터 검출되었을 것으로 생각된다.

[0100] 또한, 상기 다공성의 포르피린 고분자의 질소 흡탈착 등온선을 77 K에서 측정하여 도 2에서 나타내었으며, 도 3에서 기공 특성을 분석하였다. 그 결과 해당 고분자는 약 704 m² g⁻¹의 넓은 비표면적을 가졌으며 기공 크기는 ~15 nm로 메조포러스한 성질을 가지는 것으로 나타났다.

[0101] 도 4에서 포르피린 고분자의 X-ray 회절을 분석한 결과 2θ 부근에서 넓고 강한 피크와 44 부근에서 넓은 피크가 나타났으며 상기 고분자는 비정형인 것으로 확인되었다.

[0103] **실시예 3: 열적 내구성 분석**

[0104] 열무게중량법으로 공기 및 질소 분위기에서 다공성 포르피린 고분자의 열적 내구성을 측정하여 도 5에 나타내었다. 측정 결과, 약 100°C 이내에서 처음 약 3~4 %의 감소는 고분자에 흡수된 수분의 손실에 의한 것이다. 또한 150°C 부근에서 무게가 감소하기 시작하여 공기 조건에서는 93 %, 질소 조건에서는 90 %까지의 두 번째 감소가 나타나는데, 이는 고분자 합성 반응의 용매와 Soxhlet 추출법의 용매로 사용된 N,N-디메틸포름아마이드에 의한 것이다. 상기 고분자는 공기 및 질소 분위기에서 330°C까지 안정함이 확인되었다.

[0106] **실시예 4: 금속 선택성 분석**

[0107] 합성된 다공성의 포르피린 고분자의 다양한 금속 이온의 혼합된 용액에서의 금속 이온 선택성을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 먼저, 다양한 종류의 금속 이온의 혼합된 용액으로 Agilent 사의 ICP용 표준 용액을 사용하였다. 상기 용액은 총 4종류로 다양한 종류의 금속 이온이 각 10 ppm의 농도로 혼합되어 있으며, ICP 분석을 위한 검량선 작성에 사용되는 용액이다. 이 용액을 DI용액으로 100배 희석하여 100 ppb의 용액으로 제조한 후, 희석된 용액을 각 10 mL씩 총 3개의 실험군과 3개의 대조군으로 나누었다. 실험군에는 약 10 mg의 다공성 포르피린 고분자를 주입하고 대조군에는 흡착제를 넣지 않은 용액만의 상태로 24시간 동안 180 rpm에서 회전시켜 반응하였다. 24시간 후, 실험군과 대조군의 샘플 모두 3 mL의 플라스틱 재질의 주사기와 주사기 필터(membrane-polytetrafluoroethylene, hydrophobic, 0.5 um, housing-polypropylene)를 사용하여 여과하였다.

여과한 샘플을 ICP-MS의 분석 장비로 금속 이온의 종류와 농도를 측정하였고, 금속 이온의 종류에 따른 실험군과 대조군의 농도의 각 평균값을 도 6 내지 도 10에 나타내었다. 다공성 포르피린 고분자에 의한 금속 이온 흡착 효율은 실험군과 대조군의 평균값을 비교하여 아래 식으로부터 도출하였으며, 금속 이온의 종류에 따른 흡착 효율을 비교하여 선택도를 알아보았다. 아래 식에서 C_c 는 대조군의 평균 농도이며 C_e 는 실험군의 평균 농도를 나타낸다.

$$\text{흡착 효율 (\%)} = \frac{C_c - C_e}{C_c} \times 100 (\%)$$

[0108]

[0110]

도 6에서 표준용액(1)에서는 Ru (50.9 %), Rh (64.1 %), Pd (99.2 %), Sb (18.7 %), Te (-0.169 %), Hf (37.2 %), Ir (68.8 %), Pt (99.5 %), 및 Au (96.5 %)인 것으로 나타났다. 음(-)의 흡착 효율은 측정값의 표준 편차에 의한 것이다.

[0111]

도 7에서 표준용액(2)에서는 Li (2.17 %), Be (1.18 %), V (0.865 %), Cr (-0.464 %), Mn (-1.00 %), Co (0.128 %), Ni (-0.558 %), Cu (12.4 %), Ga (-0.460 %), As (-1.24 %), Se (18.1 %), Rb (-0.702 %), Sr (-0.723 %), Ag (24.8 %), Cd (-0.440 %), Cs (0.0854 %), Ba (-1.16 %), Tl (0.635 %), Pb (-0.863 %), 및 U (1.33 %)인 것으로 나타났다. 음(-)의 흡착 효율은 측정값의 표준 편차에 의한 것이다.

[0112]

도 8에서 표준용액(1)과 표준용액(2)를 혼합한 용액에서는 Li (5.66 %), Be (2.56 %), V (1.71 %), Cr (1.65 %), Mn (0.852 %), Co (1.84 %), Ni (1.61 %), Cu (59.0 %), Ga (1.38 %), As (-5.69 %), Se (26.6 %), Rb (1.08 %), Sr (1.46 %), Cd (1.88 %), Cs (1.78 %), Ba (0.608 %), Tl (2.67 %), Pb (0.826 %), U (1.75 %), 에서는 Ru (17.7 %), Rh (43.4 %), Pd (99.4 %), Sn (-5.67 %), Sb (0.709 %), Te (-2.62 %), Ir (62.5 %), Pt (99.7 %), 및 Au (98.8 %)인 것으로 나타났다. 음(-)의 흡착 효율은 측정값의 표준 편차에 의한 것이다.

[0113]

도 9에서 표준용액(3)에서는 Ti (2.71 %), Ge (-0.597 %), Zr (53.8 %), Nb (18.9 %), Mo (62.4 %), Ta (66.0 %), W (88.7 %), 및 Re (94.5 %)인 것으로 나타났다. 음(-)의 흡착 효율은 측정값의 표준 편차에 의한 것이다.

[0114]

도 10에서 표준용액(4)에서는 Sc (-0.605 %), Y (0.387 %), La (0.166 %), Ce (-0.0879 %), Pr (0.139 %), Nd (0.136 %), Sm (0.0761 %), Eu (0.477 %), Gd (0.245 %), Tb (0.357 %), Dy (0.211 %), Ho (0.138 %), Er (0.128 %), Tm (0.121 %), Yb (0.624 %), Lu (0.189 %), 및 Th (-1.86 %)인 것으로 나타났다. 음(-)의 흡착 효율은 측정값의 표준 편차에 의한 것이다.

[0116]

실시예 5: 금 및 플래티넘 이온의 흡착 속도 및 흡착능 측정

[0117]

다공성 포르피린 고분자의 질량 당 금 및 플래티넘 금속 이온의 흡착량을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 금 이온의 수용액은 삼염화금 ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 탈염수에 용해하여 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 850, 1200, 1500, 3000, 및 5000 ppm의 용액으로 만들었고, 플래티넘 이온의 수용액은 염화 백금산 칼륨 (KPtCl_4)를 탈염수에 용해하여 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 800, 및 1000 ppm의 용액으로 제조하였다. 제조된 각 농도의 용액을 실험군과 대조군으로 나누고, 실험군에는 10 mg 가량의 포르피린 고분자를 투입하였다. 실험군과 대조군을 모두 180 rpm에서 48 시간 동안 회전시켜 반응시켰다. 48시간 후, 실험군과 대조군 모두 여과지(pore size; 11 μm)를 사용하여 여과하였고, 얻어진 용액을 ICP-MS로 분석하여 금 이온과 플래티넘 이온의 농도를 측정하였다. 실험군과 대조군의 농도를 비교하여 투입한 고분자에 의해 흡착된 금속 이온의 양을 계산하였고 투입한 고분자의 질량으로 나누어 포르피린 고분자의 mg 당 흡착된 금 또는 플래티넘 금속 이온의 질량을 계산하였다. 도 11과 도 12는 각 금 이온과 플래티넘 이온의 수용액에서 수행된 실험 결과를 나타낸다. 실험 결과 금 이온의 경우 포르피린의 고분자 당 1.637mg을 흡착할 수 있었고, 플래티넘 이온의 경우 포르피린 고분자 당 0.1915 mg을 흡착할 수 있는 것으로 나타났다.

[0118]

다공성 포르피린의 고분자에 함유된 포르피린 단위의 수를 원소 분석의 질소 퍼센트로부터 유추할 수 있다. 유추된 고분자의 질량 당 포르피린 단위 수를 기반으로, 하나의 금속 이온이 하나의 포르피린 단위에 결합한다는 가정하에 고분자의 질량 당 금 이온과 플래티넘 이온의 흡착량을 유추할 수 있다. 이렇게 유추된 금 이온과 플래티넘 이온의 고분자 질량당 이론적 흡착량은 금 이온의 경우 0.1725 Au mg/ 포르피린 고분자 mg이고, 플래티넘 이온은 0.1708 Pt mg/ 포르피린 고분자 mg이다. 플래티넘 이온의 경우에는 이 이론적 흡착량과 실험적 흡착량이 거의 유사하다. 반면 금 이온의 경우 이론적인 흡착량보다 훨씬 더 많은 양의 금 이온이 흡착되었는데, 이는 금 이온이 포르피린 고분자의 포르피린 단위에 배위 결합하는 메커니즘과 함께 다른 메커니즘이 작용하는 것을 암시한다. 다른 메커니즘으로는 빛의 영향에 의한 금 이온의 광환원 반응이 제시되었고, 이를 확인하기 위해

같은 과정의 실험을 빛이 없는 조건에서 수행하였다. 5, 50, 100, 500, 1000, 3000, 및 5000 ppm의 삼염화금을 용해한 금 이온 수용액이 제조되었고 빛이 없는 조건 하에서 48시간 동안 다공성의 포르피린 고분자와 반응시킨 후 여과하여, 실험군과 대조군의 농도를 ICP-MS로 측정하여 비교하였다. 그 결과 [도 11]에 나타난 바와 같이, 빛이 없는 조건에서는 1.095 Au mg이 포르피린 고분자 mg 당 흡착되어 빛이 있는 조건보다 더 흡착량이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 실험 결과로부터 빛이 다공성 포르피린 고분자의 금 이온의 흡착 효율을 증대시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 한편, 빛이 없는 조건에서 측정된 금 이온 흡착량도 포르피린 배위 결합 단위로부터 계산된 이론적인 흡착량보다 높았는데, 금 이온의 흡착에는 배위 결합 메커니즘, 광환원 메커니즘과 함께, 소프트한 성질의 질소 원자에 의한 결합 메커니즘, 질소에 의한 환원 메커니즘 등이 함께 작용하는 것으로 추측된다.

[0120] **실시예 6: 금 및 플래티넘 이온의 흡착에 대한 pH의 영향**

[0121] 다공성의 포르피린 고분자의 금 및 플래티넘 이온 흡착시 용액의 pH의 영향을 알아보기 위해, 약 100 ppb의 pH 2, 4, 7, 및 9의 금 및 플래티넘 이온의 수용액을 각기 제조하고, 포르피린 고분자를 주입한 후 30분, 1, 3, 6, 12, 및 24시간 후의 용액의 농도를 ICP-MS로 측정 후 실험군과 대조군의 농도를 비교 분석하여 흡착 효율을 계산하였다. 금 이온의 실험 결과를 [도 13]에, 플래티넘 이온의 실험 결과를 [도 14]에 나타내었다. 실험 결과, 금 이온의 경우 pH 4 이하의 낮은 pH에서 매우 빠르게 고분자에 흡착되는 것을 알 수 있었으며, 플래티넘 이온은 pH 2에서는 흡착 속도가 조금 떨어지지만 대체로 모든 pH 범위에서 24시간 내에 높은 흡착 효율을 가지는 것으로 나타났다.

[0123] **실시예 7: 흡착 금속의 회수**

[0124] 고분자에 흡착된 귀금속 류의 원소는 고분자에서 다시 탈착되어 회수될 수 있어야 한다. 흡착된 금속 이온의 탈착 조건을 확인하기 위해 금속 선택성 실험에서 선택도가 높았던 금, 플래티넘, 은, 및 팔라듐을 선택하여 실험을 수행하였다. 먼저 진한 금, 플래티넘, 은, 및 팔라듐 이온의 각 수용액에 다공성의 포르피린 고분자를 주입하고 48시간 뒤에 여과하여 금속 이온이 고분자에 충분히 흡착되도록 하였다. 금속 이온이 흡착된 고분자를 탈염수로 씻어준 뒤 건조시켰다. 이렇게 제조된 금, 플래티넘, 은, 및 팔라듐이 각기 흡착된 고분자를 5 % 질산, 30 % 질산, 및 18% 질산과 2 % 염산의 혼합액에 각각 주입하고 80°C에서 마그네틱 스테러로 교반하면서 금속 이온이 탈착되도록 하였다. 이러한 조건에서 고분자에 흡착된 금속 이온을 6, 12, 24, 36, 및 48시간 동안 탈착시키고, 탈착된 금속 이온이 함유된 용액과 포르피린 고분자를 여과하여 분리하였다. 용액에 함유된 금속 이온의 농도는 ICP-MS로 분석하여 시간에 따른 탈착 효율의 변화를 알아보았다. 도 15는 금 이온, 도 16은 플래티넘, 도 17은 은, 및 도 18은 팔라듐의 시간에 따른 탈착 효율을 나타낸다. 금과 플래티넘 이온의 경우 18 % 질산과 2 %의 염산 혼합액에서 금 이온의 경우 100 %에 가까운 탈착 효율을, 플래티넘 이온은 약 30 % 가량 탈착되었다. 은의 경우 수용액 내의 염소 이온과의 불용성 염(AgCl)의 생성으로 질산 회석액에 대해서만 실험을 수행하였으며, 실험 결과 10 % 질산 용액에서 48시간 후 100 %에 가까운 탈착 효율을 나타내었다. 팔라듐은 플래티넘과 유사하게 18 % 질산과 2 %의 염산 혼합액에서 약 30 % 가량의 탈착 효율을 나타내었다.

[0126] **실시예 8: 다공성 포르피린 고분자의 재사용에 따른 금 이온 흡착 효율의 변화**

[0127] 금속 이온의 흡착과 탈착을 반복하였을 때 다공성 포르피린 고분자의 금 이온 흡착 효율의 변화를 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 흡착 실험은 50 ppm의 금 이온 수용액에 포르피린 고분자를 주입하고 24시간 동안 반응시켰으며, 흡착량은 고분자를 주입한 실험군과 주입하지 않은 대조군의 금 이온 농도를 비교하여 계산하였다. 탈착 실험은 30 mL의 18 % 질산과 2 %의 염산의 혼합액에 금 이온이 흡착된 고분자를 주입하고 80°C에서 12시간 동안 교반하여 수행하였다. 탈착 효율은 12시간 후 산 용액과 고분자를 분리하고 용액에 함유된 금 이온의 농도를 ICP-MS로 측정하고 이를 흡착된 금 이온의 양과 비교하여 계산하였다. 그 결과, 도 19에 나타난 바와 같이, 금 이온의 흡착 효율은 1회 99.99 %, 2회 99.93 % 및 3회 91.62 %로 총 3회의 흡착 및 탈착 반응 동안 90 % 이상의 효율이 유지되는 것을 알 수 있었다.

[0129] **실시예 9: 전자제품 폐기물에서 금 회수**

[0130] 상기 다공성의 포르피린 고분자가 실제 전자제품 폐기물에서 금 이온을 흡착하여 회수하는 데에 응용이 될 수 있는지를 확인하기 위해 적용 실험을 수행하였다. 먼저 총 7개의 전자 기판을 준비하고, 전자 기판에서 금속 이온의 형태로 용액에 녹여내기 위해 참고 문헌에 나온 방법을 약간 수정하여 적용하였다(Jadhav, U et al., Scientific reports 5 (2015); Liu, Zhichang, et al. Nature communications 4 (2013): 1855). 전자 기판의 표면을 덮고 있는 에폭시 코팅을 제거하기 위해 10 M의 수산화나트륨의 용액에 담그고 하루 동안 두었다. 전자

기판을 수산화나트륨 용액에서 꺼내고 이를 수돗물로 행구었다. 전자기판을 4 L의 1 M의 염산과 질산 용액에 넣고 40℃에서 이를 동안 두었다. 이를 후 전자기판을 용액에서 꺼내고, 기타 부수물을 용액과 여과하여 분리하였다. 여과된 용액에 10 M의 수산화나트륨 용액과 탈염수를 더해지면서 pH 1 이상의 5 L의 용액을 제조하였다. 이 용액에 1 g의 다공성 포르피린 고분자를 주입하고 이를 동안 교반하여 반응시켰다. 이를 후 고분자를 용액과 여과하여 분리한 후, 고분자를 주입하기 전과 후의 용액의 금 및 기타 함유 금속 이온의 종류와 농도를 ICP-MS로 측정하고 이를 비교하여 금속 별로 흡착 효율을 계산하였다. 도 20은 이 실험에 사용된 전자기판의 실제 사진이며, 표 2는 전자기판에서 침출된 금속 이온의 종류와 함량을 나타낸다. 도 21은 전자기판에서 침출된 금속 이온의 종류별로 포르피린 고분자에 의해 흡착된 흡착 효율을 나타내는 그래프이다. 실험 결과, 전자 기판에서는 총 27 종 이상의 매우 다양한 금속 이온이 함유되어 있었으며, 특히 구리, 주석, 아연, 철 이온의 함유량이 가장 높았다. 금 이온의 경우 총 7개의 전자 기판에서 약 4.5 mg이 발견되었다. 상기 포르피린 고분자의 전자기판의 금속 침출액에 적용 실험 결과, 금 이온의 경우 94.20 %의 효율로 흡착되었으며, 다른 금속 이온의 경우 주석은 6.07 %, 지르코늄은 3.84 % 및 기타 금속은 모두 1 %와 그 미만의 효율로 흡착되는 것으로 나타났다. 금 이온은 전자 기판에 다른 금속 대비 매우 적은량 함유되어 있지만 다른 금속보다도 훨씬 더 선택적으로 포르피린 고분자에 흡착되었으며, 이러한 실험 결과는 상기 다공성의 포르피린 고분자가 실제 전자기판의 금속 침출액에 적용될 수 있다는 것을 보여준다.

표 2

[0131]

No.	Metal	Metal content (Total, mg)	No.	Metal	Metal content (Total, mg)
1	Na	59365.1	15	Mo	13.787
2	Cu	52366.7	16	Mg	12.3984
3	Sn	20613.7	17	Ag	7.398
4	Zn	11994.8	18	Be	5.638
5	Fe	5836.25	19	Co	5.128
6	Pb	1850.4	20	Au	4.521
7	Al	1258.86	21	Cr	3.898
8	Ni	558.9	22	Sr	3.443
9	Ba	445.2	23	Y	3.022
10	Ti	148.7	24	As	2.939
11	Ga	86.53	25	Zr	2.9257
12	Te	23.43	26	Sb	2.579
13	W	17	27	Rb	1.732
14	Mn	16.459		Total	154651.4

[0133]

실시예 10: 바닷물에서 플래티넘 회수

[0134]

상기 다공성의 포르피린 고분자가 바닷물 속의 플래티넘 이온의 회수에 응용될 수 있는지를 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 포르피린 고분자 10.9 mg을 두 겹의 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재질의 티백에 넣고 이를 다시 Soxhlet filter에 넣었다. 2 Kg의 실제 바닷물 (pH 7.65)에 K₂PtCl₄ 1.6 mg을 넣어 용해시켰다. 준비된 플래티넘 이온 함유 바닷물에 Soxhlet filter에 담겨 있는 포르피린 고분자를 넣고 3일 동안 교반하였다. 3일 후, 고분자를 여과하여 분리한 후, 고분자에 흡착된 플래티넘 및 기타 금속의 양을 ICP-MS로 측정하였다. 도 22는 이 실험의 모식도를 나타낸다. 표 3은 포르피린 고분자에 흡착된 금속 이온의 종류와 함유량을 나타낸다. 실험 결과, 플래티넘은 1.6 mg의 K₂PtCl₄로부터 0.736 mg을 주입하였는데, 고분자로부터 검출된 양은 1.40 ug이었다. 이는 0.19 %로 수치적으로는 매우 낮지만, 플래티넘보다 매우 높은 농도로 바닷물에 함유되어있던 소듐, 마그네슘, 포타슘, 칼슘, 및 스트론튬의 원소보다 높은 효율로 흡착된 것을 알 수 있었다. 따라서 귀금속 류의 원소에 대한 포르피린 고분자의 선택도가 바닷물에서도 유지되는 것을 알 수 있었다. 0.19 %의 플래티넘 흡착 효율은 매우 낮은 수치이지만, 이는 포르피린 고분자를 바닷물에 3일 동안 두었을 때의 결과이다. 포르피린 고분자를 실제 바닷물에 적용하여 자연적으로 존재하는 플래티넘 이온의 회수에 적용하기 위해서는, 포르피린 고분자를 상기 실험과 유사하게 티백과 같은 것에 넣고, 수개월 또는 수년 동안 두어야 할 것이다. 바닷물에서도 포르피린 고분자의 귀금속 흡착 선택성이 유지되기 때문에, 이렇게 바닷물과 포르피린 고분자의 반응 시간이 더 길게 주어진다면 플래티넘 이온을 더 높은 효율로 흡착하여 회수할 수 있을 것으로 예상된다.

표 3

Element	Metals in seawater (mg)	Captured metals (µg)	Capturing efficiency (%)
Na	16448	19.1	0.000116
Mg	1780	1.34	0.000075
K	543	151	0.027808
Ca	27.7	0.273	0.000986
Sr	9.86	0.0616	0.000625
Pt	0.736	1.40	0.190217

[0135]

[0137]

실시예 11: 빛 조사에 의한 금 이온 흡착능 증대

[0138]

실시예 5에서 관찰된 암 조건보다 빛 조건에서 증가된 금 이온의 흡착량을 더 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 수행한 실험의 모식도는 도 23에 나타내었다. 도 23에 나타낸 바와 같이, 740 ppm의 금 이온 수용액 60 mL를 H₂AuCl₄를 탈염수에 용해하여 제조하고 10 mL씩 세 개의 갈색 시약병에 담고, 10 mL씩 세 개의 투명 시약병에 담아 준비하였다. 갈색 시약병에 담긴 용액 중 두 개에는 5 mg의 다공성 포르피린 고분자를 각기 주입하고, 투명 시약병에 담긴 용액 중 두 개에도 5 mg의 포르피린 고분자를 각기 주입하였다. 세 개의 갈색 시약병에 담긴 용액은 암 조건 하에서 흡착 실험을 수행하였고, 세 개의 투명 시약병에 담긴 용액은 빛 조사 조건에서 흡착 실험을 수행하였다. 암 조건은 시약병을 알루미늄 호일로 표면을 덮은 후 오일 베스에 넣고 가열판 위에 올린 뒤, 알루미늄 통으로 다시 한 번 덮어주어 조성하였다. 빛 조사 조건은 세 개의 투명 시약병을 오일 베스에 넣고 할로겐 램프를 설치하여 조성하였다. 빛 조사에 의해 오일 베스의 온도가 증가하기 때문에 암 조건에서도 같은 온도를 맞추어주기 위해 가열판을 사용하였고 두 조건의 온도는 28℃였다. 이와 같은 조건에서 모든 용액을 마그네틱 스티러로 교반하면서 48시간 동안 반응하였다. 반응 후 모든 용액을 여과하고 고분자를 주입한 용액과 주입하지 않은 용액의 금 이온의 농도를 ICP-MS로 분석하여 비교하였고, 이로부터 흡착량을 구하였다. 그 결과 암 조건에서는 0.917 금 이온 mg/ 고분자 mg이었지만, 빛 조사 조건에서는 1.375 금 이온 mg/ 고분자 mg으로 약 1.5배 가량 증대된 흡착량을 관찰할 수 있었다. 이로부터 빛 조사에 의해 금 이온에 대한 흡착능 증대를 확인할 수 있었으며 이와 같은 방법은 전자제품 폐기물의 금속 침출액이나 산업 폐수 등에 함유된 귀금속 이온의 흡착능 증대에 사용될 수 있다.

[0141]

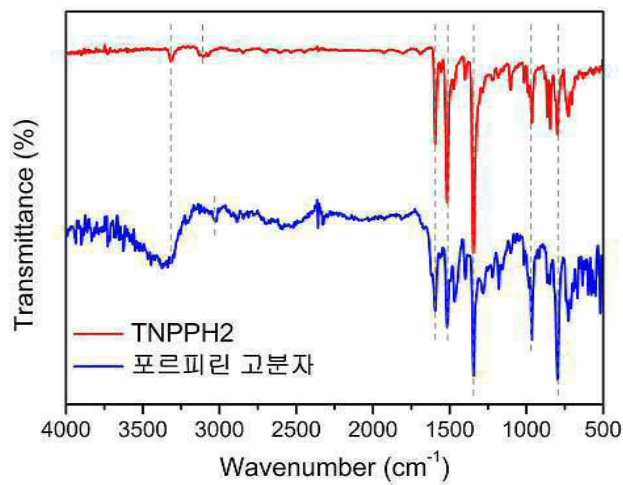
본 발명에서는 페나진으로 연결된 다공성의 포르피린 고분자를 합성하였고, 상기 고분자의 기공 특성 등의 구조적 분석과 열적 안정성을 조사하였다. 또한 상기 고분자의 금속 이온 흡착 선택성 실험으로부터, 고분자가 귀금속 류의 원소에 높은 선택성이 있음을 알 수 있었으며, 귀금속 류의 원소인 금과 플래티넘 이온의 고분자 질량당 흡착량과 용액의 pH 변화에 따른 흡착 효율 변화 및 다양한 희석 산 용액에 대한 흡착된 금속 이온의 탈착 효율을 조사하였다. 실험 결과, 해당 고분자는 mg당 금 이온을 1.637 mg, 플래티넘 이온을 0.1915 mg 흡착하여, 이들 원소를 고분자의 질량 대비 높은 효율로 흡착할 수 있음을 알 수 있었다. 금 이온의 흡착량은 빛 조사 조건에서 1.5배 가량 증대될 수 있음이 확인되었다. 또한 금 이온은 pH 4 이하의 낮은 pH에서, 플래티넘 이온은 pH 2 이상의 다양한 pH 범위에서 고효율로 각 금속 이온을 흡착하였으며, 18 % 질산과 2 % 염산 용액과 80℃의 열처리로 흡착된 금 및 플래티넘 등의 금속 이온을 탈착 할 수 있음을 알 수 있었다. 금 이온의 흡착 효율은 흡탈착의 3회 반복 시에도 90 % 이상 유지되었다. 또한, 본 발명의 포르피린 고분자를 실제 전자기판의 금속 침출액과 바닷물에 적용하였을 때, 전자기판에서 금 이온을 94 %의 효율로 다른 금속 대비 높은 선택성으로 흡착하여 분리할 수 있었으며, 플래티넘 이온의 경우 0.19 %의 흡착 효율로 다른 금속 대비 높은 선택성으로 흡착되었다. 이와 같은 결과는 포르피린 고분자를 전자제품 폐기물의 금속 침출액에서 금 이온의 선택적 흡착 및 재생산과 바닷물에서 플래티넘 등의 귀금속 류의 이온 흡착 및 재생산에 적용 가능성이 높음을 시사한다. 금, 플래티넘, 은과 같은 귀금속 류의 원소는 우수한 물리적, 화학적 성질로 첨단 산업에서 핵심적인 역할을 하며 과학 기술이 고도로 발달함에 따라 그 수요가 증가하고 있다. 그러나 이러한 금속은 자연계에 존재하는 양이 매우 적고 일부 국가에 편중되어 있다. 우리나라의 경우 전자 산업이 매우 발달하였지만 지하 자원은 매우 부족한 실정이다. 한편 전자제품 폐기물은 전자 산업이 발달함에 따라 그 배출량이 해마다 증가하고 있으며 그에 따른 환경 오염이 심각하게 우려되는 상황이다. 따라서 전자제품 폐기물을 보다 안전하게 처리할 수 있는 방법의 개발이 요구되며, 특히 전자제품 폐기물의 대부분의 가치는 함유된 귀금속 류의 원소로부터 나오기 때문에 이로부터 귀금속 류의 원소를 재생산하는 기술이 점점 주목을 받고 있다. 전자제품 폐기물의 처리 시장의 규모 또한 전세계적으로 해마다 증가하고 있으며, 2017년에는 아시아 및 태평양 지역의 전자제품 폐기물 리사이클링 시장이 40.1

억 달러의 규모에 이를 것으로 예상된다. 본 발명의 다공성의 포르피린 고분자 흡착제는 이러한 전자제품 폐기물의 금속 침출액으로부터 금 이온을 다른 금속 대비 높은 선택성으로 흡착하여 재생산하는 데에 적용될 수 있을 것으로 보여지며, 이러한 기술은 폐기물의 처리와 값비싼 귀금속 류의 원소의 재생산에 따른 경제 및 산업적인 효과를 가져 올 수 있을 것으로 기대된다.

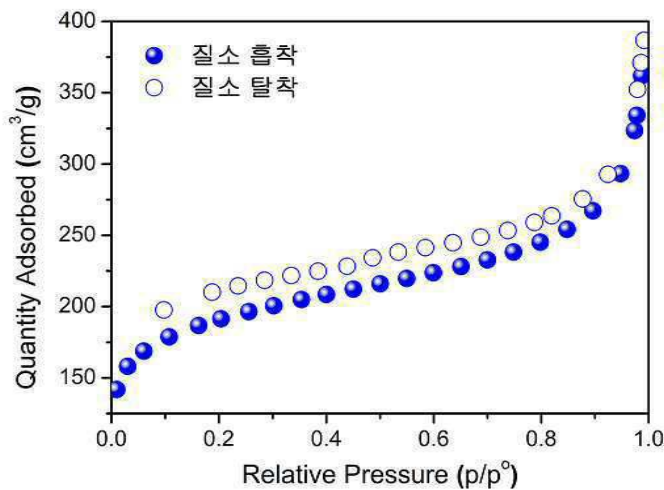
[0143] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

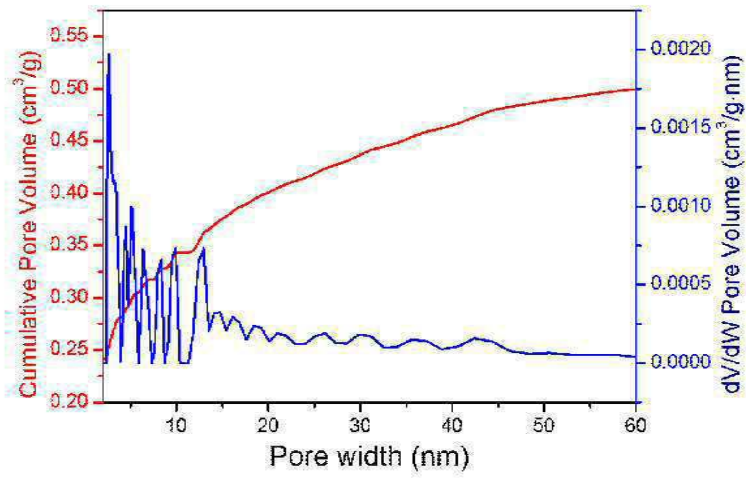
도면1



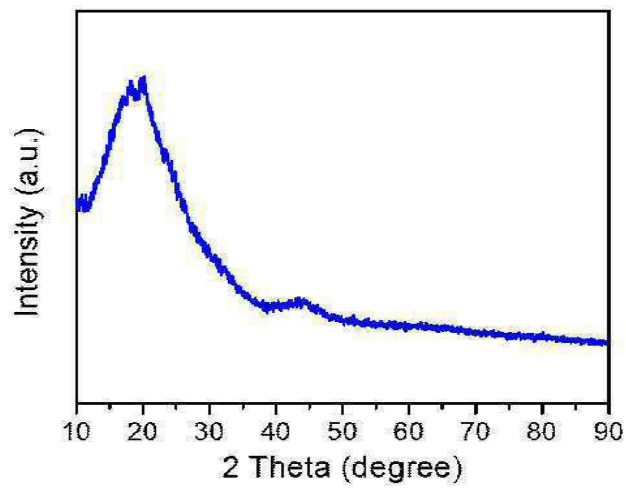
도면2



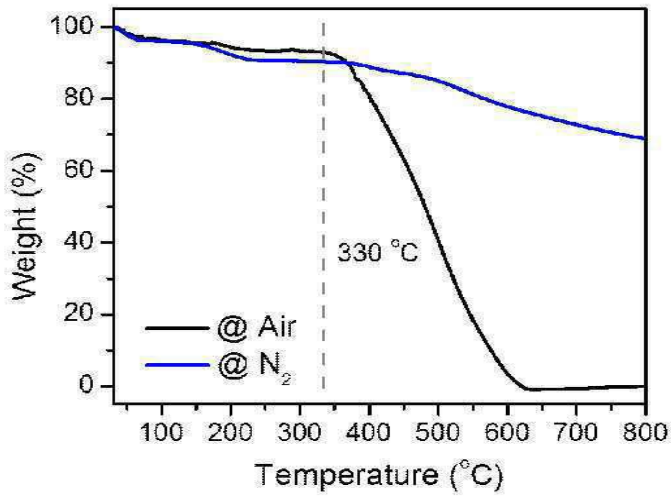
도면3



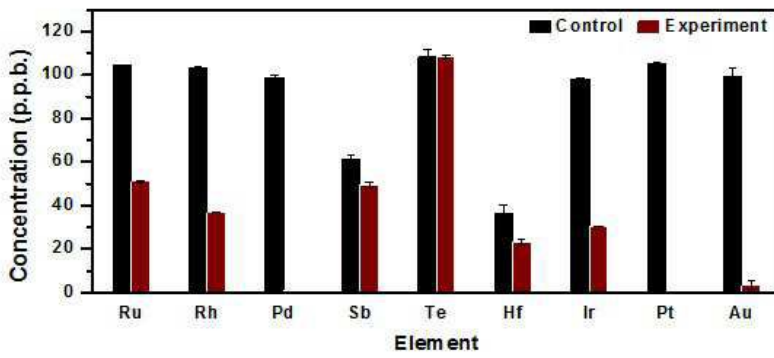
도면4



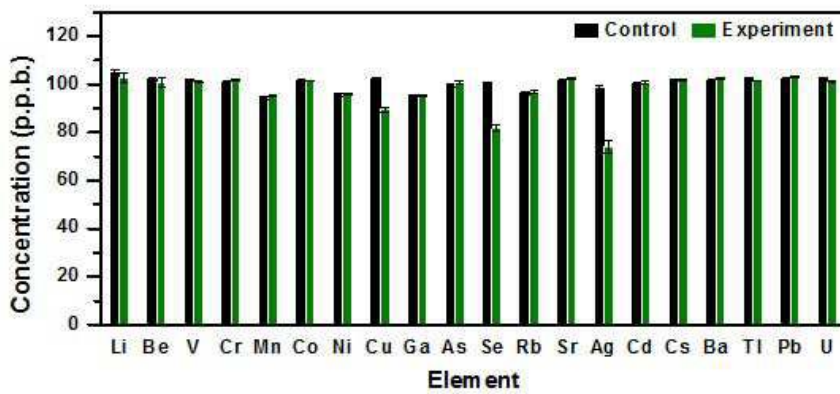
도면5



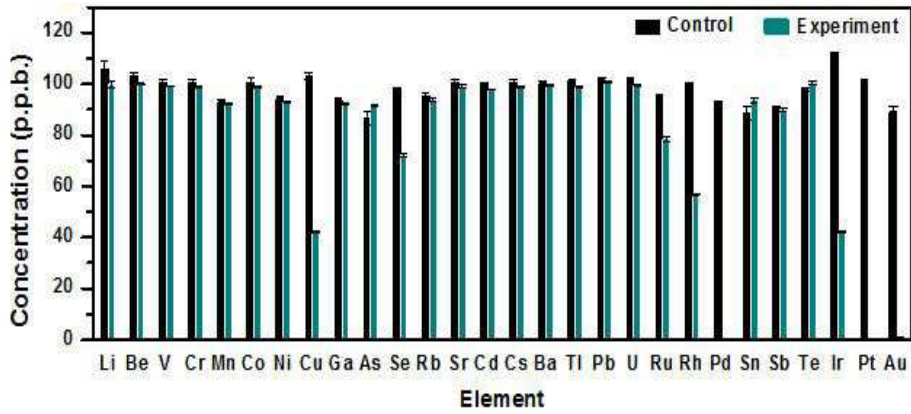
도면6



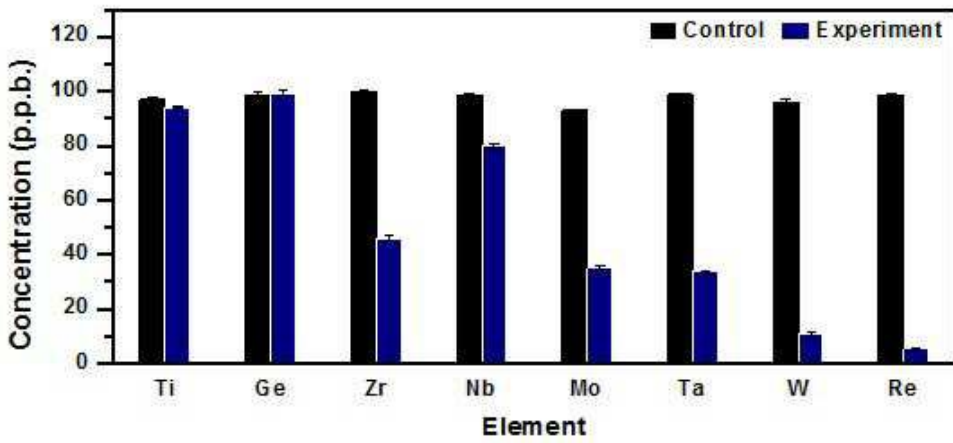
도면7



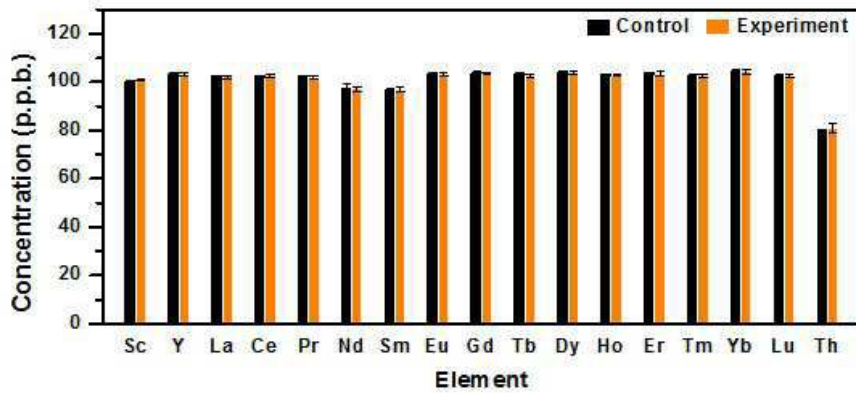
도면8



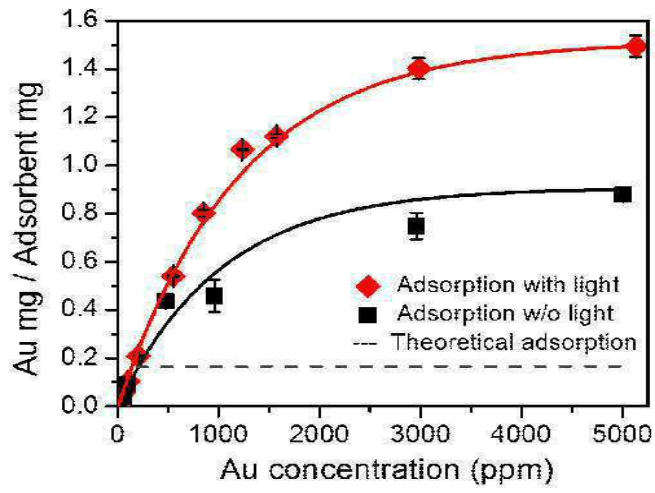
도면9



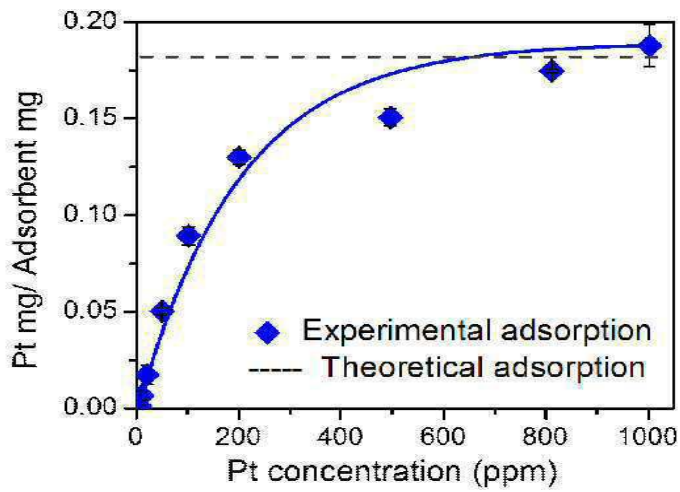
도면10



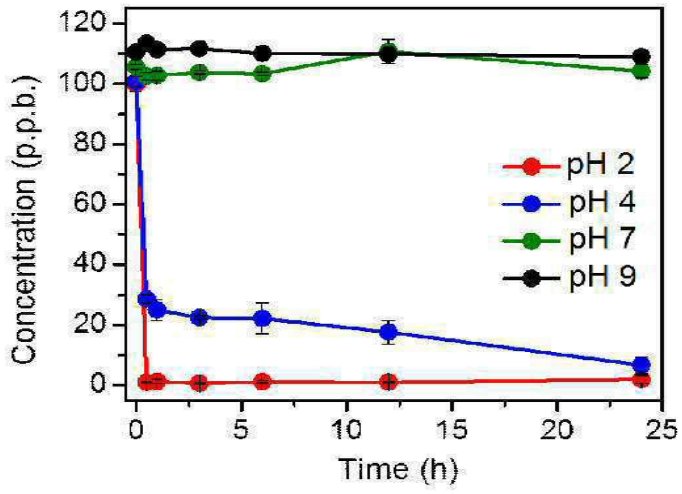
도면11



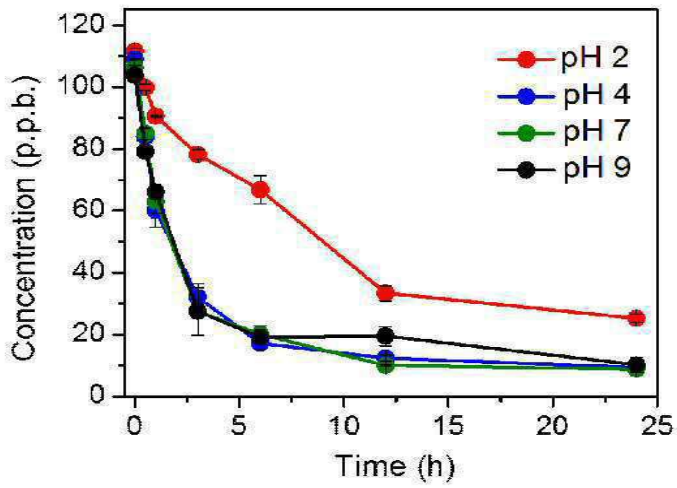
도면12



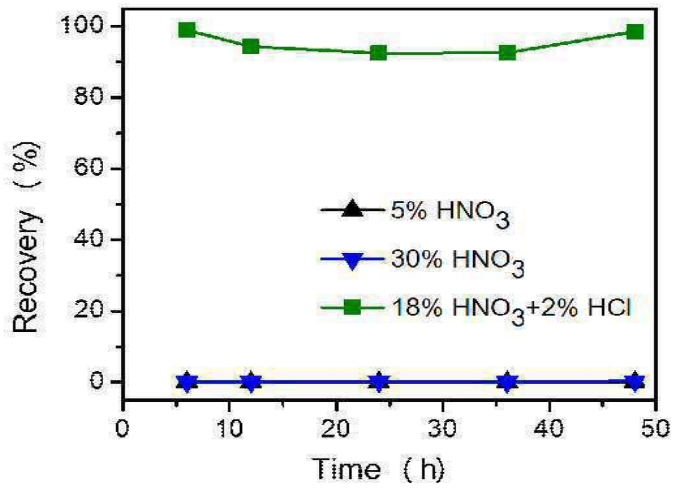
도면13



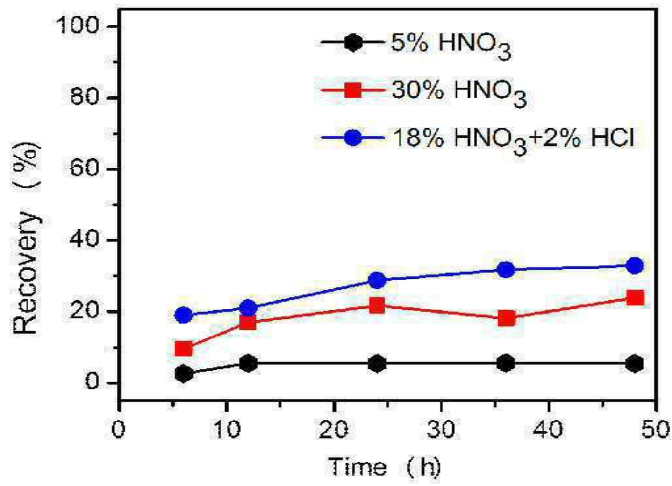
도면14



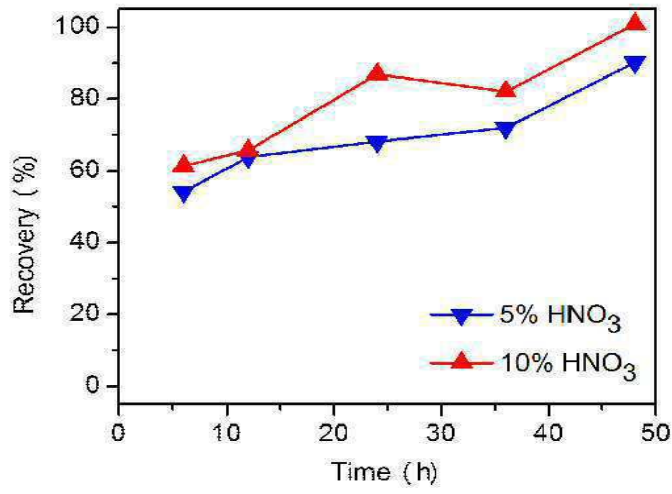
도면15



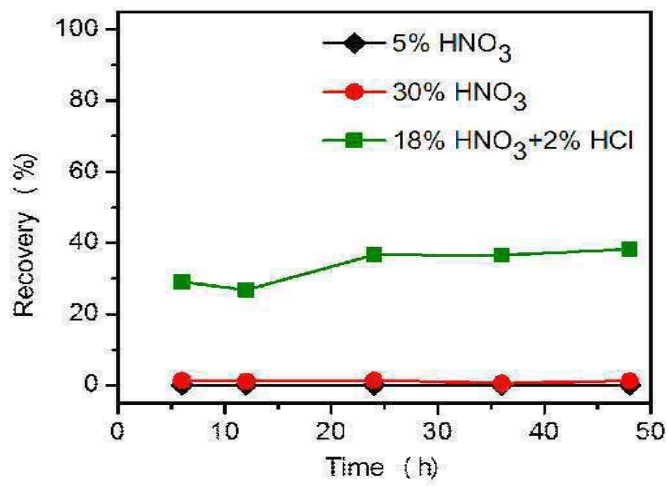
도면16



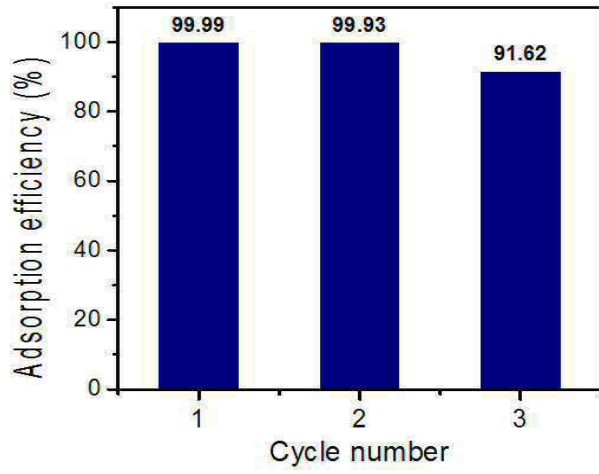
도면17



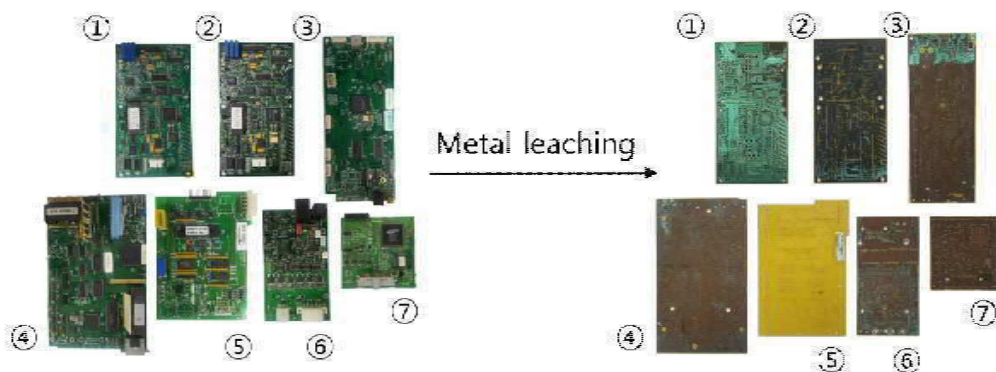
도면18



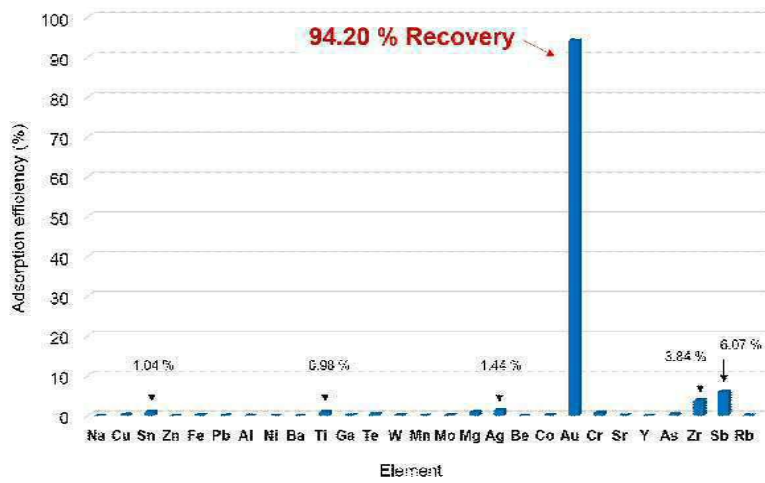
도면19



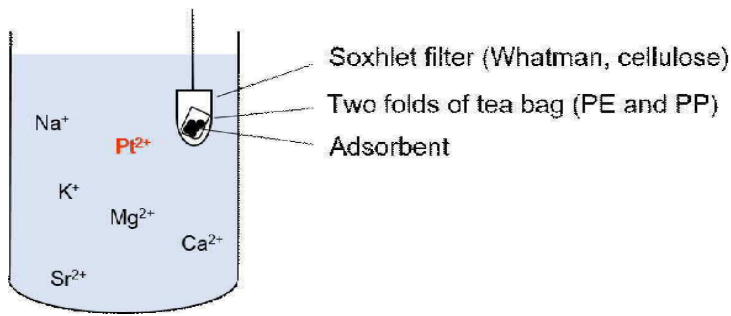
도면20



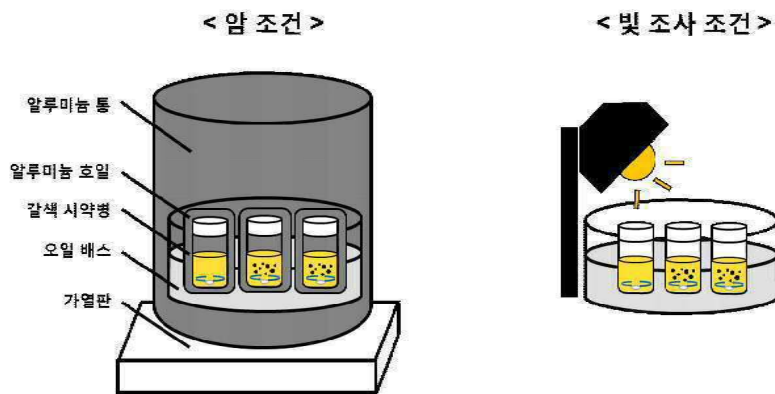
도면21



도면22



도면23



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

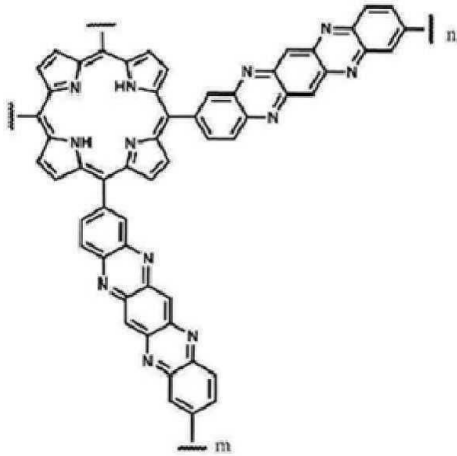
【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

다음 단계를 포함하는 전자제품 폐기물로부터 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법:

- (a) 전자제품 폐기물의 기관에서 코팅막을 제거하는 단계;
 - (b) 상기 코팅막이 제거된 기관을 산 용액 내에 침적시키고 여과시키는 단계;
 - (c) 여과된 용액에 염기성 용액과 탈염수를 첨가한 다음, 화학식 2로 표시되는 포르피린 고분자를 포함하는 귀금속 원소의 흡착제를 첨가하여 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및
 - (d) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계,
- 상기 용액의 pH가 2~4일 경우에는 금(Au)를 회수하고,
상기 용액의 pH가 2~9일 경우에는 플래티넘(Pt)을 회수하는 것을 특징으로 함.

[화학식 2]



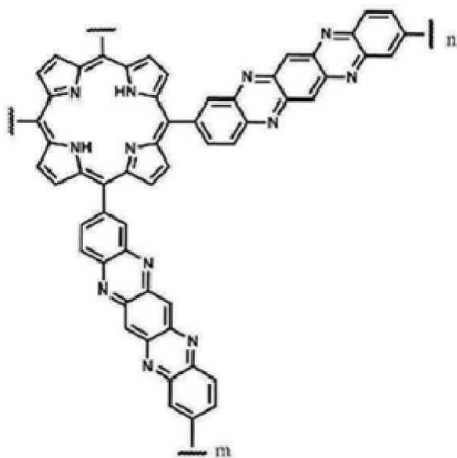
화학식 2에서 n 및 m은 반복단위의 반복되는 수로서, n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

【변경후】

다음 단계를 포함하는 전자제품 폐기물로부터 금 또는 플래티넘 원소의 회수방법:

- (a) 전자제품 폐기물의 기관에서 코팅막을 제거하는 단계;
 - (b) 상기 코팅막이 제거된 기관을 산 용액 내에 침적시키고 여과시키는 단계;
 - (c) 여과된 용액에 염기성 용액과 탈염수를 첨가한 다음, 화학식 2로 표시되는 포르피린 고분자를 포함하는 귀금속 원소의 흡착제를 첨가하여 귀금속 원소를 흡착시키는 단계; 및
 - (d) 상기 귀금속 원소가 흡착된 흡착제에서 귀금속 원소를 탈착시켜 회수하는 단계,
- 상기 흡착제를 첨가하는 용액의 pH가 2~4일 경우에는 금(Au)을 회수하고,
 상기 흡착제를 첨가하는 용액의 pH가 2~9일 경우에는 플래티넘(Pt)을 회수하는 것을 특징으로 함.

[화학식 2]



화학식 2에서 n 및 m은 반복단위의 반복되는 수로서, n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.