



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월16일
 (11) 등록번호 10-2000389
 (24) 등록일자 2019년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/14 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01) *C07D 251/38* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08G 75/14 (2013.01)
B01J 20/26 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0025169
 (22) 출원일자 2018년03월02일
 심사청구일자 2018년03월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2015125843 A
 KR1020160057111 A

(73) 특허권자
 서울과학기술대학교 산학협력단
 서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
 한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
 황유훈
 서울특별시 노원구 덕릉로 517, 중계 건영 2차 아파트 103동 508호
 고동아
 대전광역시 유성대로 1665번길 17
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이성원

전체 청구항 수 : 총 16 항

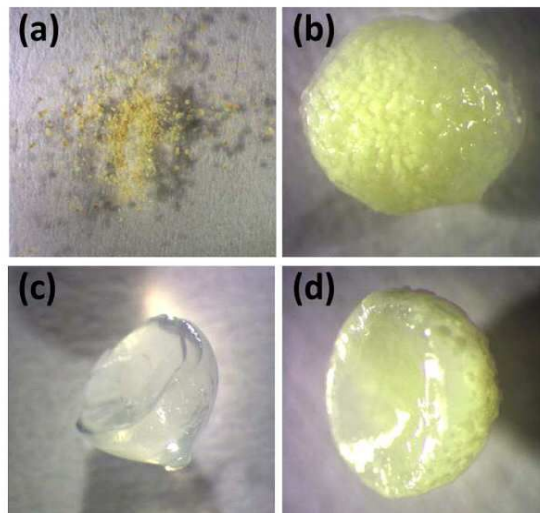
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **이황화물 폴리머가 결합된 알지네이트 비드 카드뮴 흡착제**

(57) 요약

본 발명은 알지네이트 비드 표면에 분말 형태의 이황화물 폴리머가 결합한 입상 형태의 카드뮴 흡착제에 관한 것이다. 본 발명에 따른 분말 형태의 이황화물 폴리머와 알지네이트 비드가 결합한 입상 형태의 흡착제는 종래의 카드뮴 흡착제와 비교하여 흡착능이 우수하고, 걸림 형태의 처리 공정에 활용될 수 있고 흡착 후 세척을 통한 재활용이 가능한 점에서 유용하다.

대표도 - 도6



- (52) CPC특허분류
B01J 20/3231 (2013.01)
B01J 20/345 (2013.01)
C07D 251/38 (2013.01)

야부즈자페르타야르

133, Baeul 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 205-602,
Republic of Korea

- (72) 발명자

김효원

서울특별시 강북구 번동 주공아파트 308동 210호

앤더슨 헨릭 라스무스

비닝스트로벳 비닝 115, 2800 KGS. 린비

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 RE201402059

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수 오염방지기술개발사업

연구과제명 친환경 나노소재 기반 오염지하수 비원위치 정화기술 개발

기여율 1/1

주관기관 포항공과대학교

연구기간 2014.04.01 ~ 2018.03.31

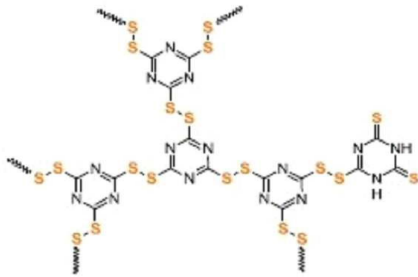
공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

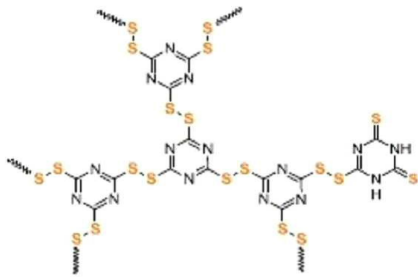
청구항 1

- (a) 티오시아누르산 용액에 강 산화제를 첨가한 다음, 실온에서 20 내지 30 시간 동안 교반하는 단계;
- (b) 상기 티오시아누르산의 티올기가 산화되어 이황화물 결합을 형성하는 단계; 및
- (c) 침전물을 여과하고 탈 이온수로 세척한 후, 75 내지 85℃에서 건조하는 단계;를 포함하는 하기 화학식으로 표현되는 이황화물 폴리머를 제조하는 방법:



청구항 2

하기 화학식으로 표현되는 이황화물 폴리머:



청구항 3

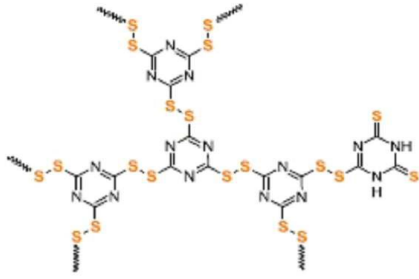
제 2항에 있어서,

상기 이황화물 폴리머는 140 내지 160 m²/g의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 이황화물 폴리머.

청구항 4

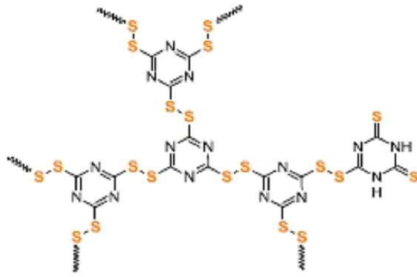
- (a) 티오시아누르산 용액에 강 산화제를 첨가하는 단계;
- (b) 상기 티오시아누르산의 티올기가 산화되어 이황화물 결합을 형성하여 이황화물 폴리머를 형성하는 단계;
- (c) 상기 이황화물 폴리머와 알긴산 나트륨을 포함하는 용액을 혼합하여 알지네이트 비드를 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 이황화물 폴리머는 하기 화학식으로 표현되는 것을 특징으로 하는 알지네이트 비드 표면에 이황

화물 폴리머가 결합된 평균 직경의 크기가 1 내지 3mm인 카드뮴 제거용 흡착제의 제조방법:



청구항 5

수용액 중의 카드뮴을 흡착하여 제거하기 위한 흡착제로, 알지네이트 비드 표면에 이황화물 폴리머가 결합되고, 상기 이황화물 폴리머는 하기 화학식으로 표현되는 것을 특징으로 하는 카드뮴 제거용 흡착제:



청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 이황화물 폴리머는 140 내지 160 m²/g의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 카드뮴 제거용 흡착제.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 흡착제의 평균 직경은 1 내지 3mm인 것을 특징으로 하는 카드뮴 제거용 흡착제.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 흡착제는 카드뮴에 대한 연속 흐름 흡착 용량이 800 내지 900µg/g인 것을 특징으로 하는 카드뮴 제거용 흡착제.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 흡착제는 카드뮴 농도가 1 내지 50ppm인 수용액에 투입되었을 때, 카드뮴 농도가 절반으로 감소하는 데 걸리는 시간이 1 내지 10분 이내인 것을 특징으로 하는 카드뮴 제거용 흡착제.

청구항 10

제 5항에 있어서,

상기 흡착제는 탈착제에 의해 재생 가능한 것을 특징으로 하는 카드뮴 제거용 흡착제.

청구항 11

제 5항에 따른 흡착제를 포함하는 카드뮴 제거용 혼합용액을 수용액에 투입하여 카드뮴과 흡착제를 접촉시키는 흡착공정을 포함하는 수용액 중의 카드뮴을 제거하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 흡착제의 평균 직경은 1 내지 3mm인 것을 특징으로 하는 수용액 중의 카드뮴을 제거하는 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 방법은 흡착공정에 의해 카드뮴이 흡착된 흡착제를 탈착제와 접촉시켜 카드뮴을 탈착시키는 재생 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 수용액 중의 카드뮴을 제거하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 탈착제는 0.05 내지 0.15M의 HCl인 것을 특징으로 하는 수용액 중의 카드뮴을 제거하는 방법.

청구항 15

제 5항에 따른 흡착제를 포함하는 카드뮴 제거용 필터.

청구항 16

제 5항에 따른 흡착제가 구비된 폐수 처리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 알지네이트 비드 표면에 분말 형태의 이황화물 폴리머가 결합한 입상 형태의 카드뮴 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0003] 강우 유출수는 표면수, 특히 공항 지역에서 중금속 이온의 가장 큰 비점 오염원이다. 연료 공급 작업, 항공기 청소 및 항공 연료 연소와 같은 공항에서의 일상적인 활동으로 인해 엄청난 양의 수량과 퇴적물이 발생한다. 또한, 상당량의 항공 디-아이싱/안티-아이싱 용액(ADAFs)이 전세계적으로 항공기에서 얼음을 제거하고 방지하기 위해 사용되고, 이로 인해 추운 계절에 중금속 오염이 심화되는 문제가 있다. 물 속에서 중금속 이온의 존재는 생물에 여러가지 악영향을 미친다. 중금속 오염 물질 중 카드뮴은 사람과 실험 동물에게 발암 가능성이 있다는 것이 입증되어 왔다[W. Michael P, Cadmium carcinogenesis in review, J. Inorg. Biochem. 79 (2000) 241-244, S. Ruiter et al., van der Ven, Programmed effects in neurobehavior and antioxidative physiology in zebrafish embryonically exposed to cadmium: observations and hypothesized adverse outcome pathway framework, Int. J. Mol. Sci. 17 (2016) 1830]. 공항 규제에 대한 허용 한도가 0.2 $\mu\text{g/L}$ 임에도 불구하고, 여러 국제 공항에서 공항 유출 시 다양한 카드뮴 농도가 1 - 450 $\mu\text{g/L}$ 범위에서 발생한다. 미국 환경 보호국 (United States Environmental Protection Agency)[United states Environmental Protection Agency, Preliminary data summary airport deicing operations, Washington, DC, 2000]과 데본(Devon)[D.A. Cancilla et al., Isolation and characterization of Microtox-active components from aircraft de-icing/anti-icing fluids, Environ. Toxicol. Chem. 16 (1997) 430-434] 등의 연구에 따르면, 디-아이싱 액에는 각각 240 $\mu\text{g/L}$ 와 1500 $\mu\text{g/L}$ 이 함유되어 있다. 강우 유출로부터 중금속을 제거하기 위해 습식 저류지, 여과 등과 같은 다양한 처리 방법이 적용되었다. 하지만, 불규칙한 강우 강도 및 오염물질의 농도는 공항에서 발생하는 강우 유출수의 처리를 저해하는 요인이 된다. 따라서, 공항에서 유출되는 카드뮴을 제거하는 매우 효율적인 방법이 필요한 실정이다.
- [0004] 한편, 중금속은 독성 유기화합물과 달리 생물 분해성이 없으므로 생물체 내에 축적되어 다양한 질병과 장애를 유발하는 것으로 알려져 있다. 종래에는 하천수, 지하수 및 폐수에 존재하는 중금속의 제거를 위해, 화학적 침전법, 이온교환 수지 및 분리막을 이용한 제거법 등이 제시되었다. 그러나 화학적 침전법을 이용하는 경우에는 중금속 제거 처리 후에 발생하는 많은 양의 슬러지가 2차 오염물질로 작용하고, 저농도의 중금속을 완전히 제거하지 못하는 문제점이 있다. 또한, 이온교환 수지나 분리막을 이용한 제거법은 고형의 오염물질을 다량 함유하는 오염수의 처리가 어렵고, 비용이 많이 드는 문제점이 있다. 중금속을 처리하는 많은 알려진 기술 중에서 흡착은 비용 효율적이고 단순한 작용에 의해 이루어지는 바, 최근에 대두되고 기술분야이다. 하지만, 종래 기술에 따른 중금속 흡착제는 여전히 낮은 흡착용량으로 중금속 흡착에 비효율적인 바, 높은 흡착용량을 구비하여 중금속을 효과적으로 제거할 수 있는 흡착제의 개발이 요청되고 있다.
- [0005] 본 발명자들은 물에서 중금속 이온을 선택적으로 제거하기 위한 이황화 결합된 폴리머 네트워크(COP-63)에 관한 연구를 수행하였다[D. Ko et al., Selective removal of heavy metal ions by disulfide linked polymer networks, J. Hazard. Mater. 332 (2017) 140-148]. 이러한 폴리머 네트워크는 경쟁적인 알칼리 토금속의 존재 하에서 중금속의 충분한 흡착 용량으로 빠른 흡착 속도를 보여주었다. 그러나 해당 연구에서는 폴리머의 가능성 테스트만 수행되었을 뿐이고, 실제 수 처리 시스템에 흡착제를 적용하려면 합리적인 시간에 물을 철저히 처리하기 위한 컬럼 유형의 필터를 구성할 수 있어야 하는 과제가 남아있었다. 즉, 이황화물 폴리머는 평균 직경이 50 μm 미만인 분말로 합성되기 때문에, 컬럼 내 우수 처리를 위해 폴리머를 직접 사용하는 것은 작은 입자에 의해 생성되는 큰 수압시스템의 배압에 의해 제한되는 한계가 있었다.
- [0006] 이에 본 발명자들은 이러한 제한을 회피하기 위하여, 카드뮴 흡착능이 우수한 이황화물 폴리머를 완성하고, 크기 조절이 가능한 유기 알지네이트 비드에 이황화물 폴리머를 삽입함으로써 평균 직경 1 내지 3mm의 이황화물 폴리머가 결합된 알지네이트 복합 흡착제(Dis-almi)를 완성하였고, 기존의 흡착제인 활성탄과 비교하여 우수한 카드뮴 흡착능을 가지는 것을 확인하였다.

[0007]

발명의 내용

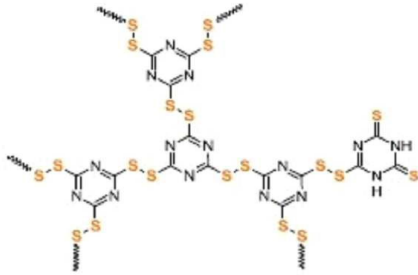
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 알지네이트 비드 표면에 이황화물 폴리머가 결합된 카드뮴 흡착제 및 이를 이용한 카드뮴 제거방법, 흡착제의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

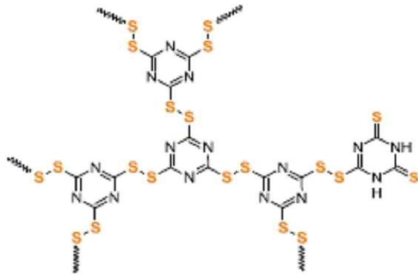
- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, (a) 티오시아누르산 용액에 강 산화제를 첨가한 다음, 실온에서 20 내지 30 시간

동안 교반하는 단계; (b) 상기 티오시아누르산의 티올기가 산화되어 이황화물 결합을 형성하는 단계; 및 (c) 침전물을 여과하고 탈 이온수로 세척한 후, 75 내지 85°C에서 건조하는 단계를 포함하는 하기 화학식으로 표현되는 이황화물 폴리머를 제조하는 방법과, 이를 통해 제조된 이황화물 폴리머를 제공한다:



[0011]

[0012] 본 발명은 또한, (a) 티오시아누르산 용액에 강 산화제를 첨가하는 단계; (b) 상기 티오시아누르산의 티올기가 산화되어 이황화물 결합을 형성하여 이황화물 폴리머를 형성하는 단계; (c) 상기 이황화물 폴리머와 알긴산 나트륨을 포함하는 용액을 혼합하여 알지네이트 비드를 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 이황화물 폴리머는 하기 화학식으로 표현되는 것을 특징으로 하는 알지네이트 비드 표면에 이황화물 폴리머가 결합된 평균 직경의 크기가 1 내지 3mm인 카드뮴 제거용 흡착제의 제조방법과, 이를 통해 제조된 카드뮴 제거용 흡착제를 제공한다:



[0013]

[0015] 본 발명은 또한, 상기 흡착제를 포함하는 카드뮴 제거용 혼합용액을 수용액에 투입하여 카드뮴과 흡착제를 접촉시키는 흡착공정을 포함하는 수용액 중의 카드뮴을 제거하는 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 이황화물 폴리머는 140 내지 160 m²/g의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 흡착제의 평균 직경은 1 내지 3mm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 흡착제는 기존의 카드뮴 흡착제인 활성탄에 비하여 우수한 흡착 속도, 흡착 용량을 가지는데, 카드뮴에 대한 연속 흐름 흡착 용량이 800 내지 900µg/g인 것을 특징으로 할 수 있고, 카드뮴 농도가 1 내지 50ppm 인 수용액에 투입되었을 때, 카드뮴 농도가 절반으로 감소하는 데 걸리는 시간이 1 내지 10분 이내인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 흡착제는 탈착제에 의해 재생 가능한 것을 특징으로 할 수 있고, 탈착제는 0.05 내지 0.15M의 HCl일 수 있다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 알지네이트(alginate)는 알긴산(alginic acid)의 염(salt) 형태를 의미하며, Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 같은 다가 이온 녹아있는 수용액에서 겔화(gellation)되는 특성을 지니고 있다. 이는 알지네이트의 카르복실레이트(carboxylate) 그룹과 다가 이온 사이의 정전기적 인력에 의해서 기계적 강도가 높은 겔을 형성하기 때문이다.

[0021] 본 발명에서 있어서, 제조된 이황화물 폴리머를 COP-63으로 명명하였다. 상기 이황화물 폴리머는 BET 측정에 의해 150 m²/g의 비표면적을 가지며 직경이 2nm 보다 큰 기공이 대부분을 차지하는 것을 확인하였다.

[0022] 본 발명에 따른 Dis-algi는 알지네이트 비드의 코어에 이황화물 폴리머가 존재하는 것이 아니라 알지네이트 비드의 표면에 존재하는 것으로, 이에 따라 카드뮴과 이황화물 폴리머 사이가 방해받지 않고 카드뮴에 대한 흡

착이 잘 이루어지게 된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 분말 형태의 이황화물 고분자와 알지네이트 비드가 결합한 입상 형태의 흡착제는 종래의 카드뮴 흡착제와 비교하여 흡착능이 우수하고, 컬럼 형태의 처리 공정에 활용될 수 있고 흡착 후 세척을 통한 재활용이 가능한 점에서 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 흡착제를 이용한 컬럼법 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 2은 본 발명에 따른 이황화물 폴리머이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 이황화물 폴리머의 BET 표면적값과 기공 크기를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명에 따른 이황화물 폴리머의 전자현미경 이미지이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 이황화물 폴리머의 열 안정성을 나타낸다.
- 도 6는 광학 현미경 이미지로, (a) 이황화물 폴리머, (b) 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체(DiS-algi), (c) 알지네이트 비드를 자른 단면, (d) 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체를 자른 단면을 나타낸다.
- 도 7은 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체와 입상 활성탄의 크기를 비교한 것이다.
- 도 8은 pH6-7, 주위 조건에서 48시간 동안 랭뮤어 등온선에 의한 활성탄 고정된 카드뮴에 대한 등온 흡착 곡선을 나타낸다.
- 도 9은 (a) 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체의 적외선 스펙트럼, (b) 이황화물 폴리머, 알지네이트 비드 및 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체의 열 안정도를 비교한 것이다.
- 도 10는 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체와 활성탄의 랭뮤어 흡착등온곡선(Langmuir sorption isotherm)을 나타낸 것이다.
- 도 11는 활성탄과 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체의 카드뮴 흡착능을 비교한 것이다.
- 도 12는 이황화물 폴리머-알지네이트 비드 결합체와 활성탄의 유사-1차 및 유사 2차 모델 결과를 나타낸 것이다.
- 도 13은 고정 베드 컬럼의 카드뮴 제거 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 14은 0.003M의 탄산염 버퍼시스템에서 동시 흡착 실험 동안 pH의 상승을 확인한 것이다.
- 도 15은 흡착-탈착 반복 실험 결과를 나타낸 것이다(검정선: 카드뮴 농도, 파란선: 카드뮴 양).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0029] 재료의 준비

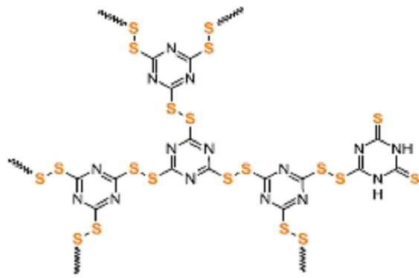
[0030] 알긴산 나트륨(Sodium alginate), 염화칼슘 육수화물(calcium chloride hexahydrate), 트리티오시아누릭 액시드(trithiocyanuric acid), 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 요오드(iodine), 요오드화칼륨(potassium iodide) 및 입상 활성탄(granular activated carbon, GAC: Norit 1240W)를 구입하고(Sigma-Aldrich), 바다 모래(10-20 메쉬)를 구입하여 준비하였다(Deajung Chemical and Metals). 0.1 M 질산(Kanto Chemical)을 함유하는 1000 mg/L AAS 표준 저장액으로부터 카드뮴 용액을 준비하였다. 또한, 별다른 언급이 없는 경우 모든 화학물질은 구입하여 사용하였다.

[0032] 이황화물 폴리머-알지네이트 비드의 준비 (DiS-algi)

[0033] 이황화물이 결합된 폴리머 네트워크를 합성하였다. 티오시아누르산(thiocyanuric acid) 단량체 용액에 강 산화제를 첨가하고 하루밤 동안 저어줌으로써 티올기가 산화되어 이황화물의 링크를 형성하고 이로써 안정한

다공성 중합체를 형성되는 과정이다. 250ml의 둥근 바닥 플라스크를 얼음 배스에 넣고 0.02mol의 트리티오시아누르산을 0.06mol의 NaOH를 함유하는 물 100ml에 용해시켰다. 별도의 유리병에, 0.03mol의 요오드를 포화 KCl 용액에 첨가하여 산화 용액을 준비하였다. 그 다음, 상기 산화 용액을 0 내지 5°C에서 트리티오시아누르산 용액에 천천히 저어주면서 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 트리티오시아누르산에서 티올 그룹의 산화는 트리아진 간의 이황화 결합의 형성을 유발하여 중합 반응을 일으켰다. 황색 침전물을 여과하고 탈 이온수로 여러 번 세척한 뒤 진공 오븐에서 80°C에서 밤새 건조시켜, 이황화물 폴리머를 합성하였다.

[0034] 합성한 이황화물 폴리머는 다음과 같다:



[0035]

[0036]

[0037] 그 다음, 상기 1.6 wt% 이황화물 폴리머와 알긴산 나트륨을 함유하는 용액을 0.1 M CaCl₂ 에 투입하고 하룻밤 동안 굳어지게 하여 비드를 제조하였다. DiS-algi를 증류수로 몇 차례 세척한 다음, 복합 재료의 준비를 위해 DiS-algi의 성분을 확인하였다. 기초적인 분석은 FLASH 2000 시리즈로 수행하였고(Thermo Scientific), 적외선 스펙트럼(Infrared spectra)은 Shimadzu IRTracer-100 ATR 분광기로 측정하였다. DiS-algi의 이미지는 광학 현미경으로 확인하였다.

[0039] **배치 테스트(Batch test)**

[0040] 등온흡착(Sorption isotherms)은 0.003 M NaHCO₃ 버퍼가 있는 메탈 저장액으로부터 제조된 용액에서 수행하였다. pH값을 pH 6 내지 7의 범위가 되도록 1M의 HCl과 NaOH로 맞추었다. DiS-algi 와 입상 활성탄(GAC)에 대하여 1 내지 50 mg/L 사이의 네 가지 다른 카드뮴 농도로 등온흡착 실험을 수행하였다. 원뿔 형태의 폴리에틸렌(PE) 튜브에서, 카드뮴 용액을 흡착제에 추가하였다. 튜브를 부드럽게 흔들어주고, 시작시점부터 몇 분 동안 샘플링을 시작했다. 역학 실험을 위해, 여섯 개의 샘플링 타임을 선택하였다(0, 2, 10, 60, 240, 1440, 및 2880 분). 흡착제와 용액의 분리는 0.7 μm의 유리 섬유(glass microfiber)를 사용하여 수행하였다. 배치(Batch)를 15 rpm으로 회전시켜 흔들어주고 모든 여과액은 1% HNO₃로 산성화했다. 카드뮴 농도는 Thermo Scientific Elemental Solaar M6 원자흡수 분광광도계((FAAS, LOD: 0.026 mg/L))로 측정하였다.

[0042] **등온흡착(sorption isotherm) 및 흡착속도(sorption kinetics)**

[0043] 평형상태에서(q_e), 흡착제의 금속 이온 흡착의 최대량은 랭뮤어 등온식으로 계산될 수 있다:

$$q_e = \frac{q_m a_L C_e}{1 + a_L C_e} \tag{1}$$

[0044]

[0045] 이 때, q_m 은 최대 흡착 용량(mg/g), C_e는 평형상태에서 용액 내 흡착 물질의 농도 (mg/L), 그리고 a_L 은 랭뮤어 친화상수를 나타낸다.

[0046] 흡착 행동 및 속도를 측정하기 위하여, 유사 1차 및 유사 2차 역학 모델(pseudo first-order and second-order kinetics models)을 적용하였다. 유사 1차 모델은 Lagergren(1989)에 의해 제시된 것으로, 그것의 일차형식은 다음과 같이 계산된다:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

[0047]

[0048] 이 때, q_e 및 q_t 는 평형상태에서의 금속 이온 흡착된 양(mg/g) 및 시간을 나타낸다. 흡착 속도 상수는 k_1 (1/min)로 나타낸다. 유사 2차 모델은 Ho와 McKay (1999)에 의해 제시된 것으로, 화학 흡착(chemisorption)에 적용되고 다음과 같이 표현된다:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (3)$$

[0049]

[0050] 이 때, k_2 는 속도 상수(g/mg · min)를 나타낸다.

[0052] **컬럼법(column operation)**

[0053] 컬럼법은 개발된 흡착제를 컬럼에 충전하고 처리하려고 하는 용액을 상향류로 이동시킴에 따라 연속적인 처리를 하는 공정에 관한 것으로, 그 과정은 다음과 같다. 반응 컬럼은 1.2 cm의 내부 직경과 19.5 cm 높이의 Pyrex 유리 튜브로 만들고, 컬럼의 마지막 지점에 1 μm 메쉬의 스테인레스 체를 붙였다. 유속을 0.1-1.0 mL/min으로 달리하면서 시험을 진행하였다. 금속 용액은 1000 mg/L 카드뮴 표준 용액을 1% 질산과 0.003M NaHCO₃ 버퍼 용액으로 희석하여 준비하였다. 모든 용액을 5 M HCl와 NaCl로 컬럼에 첨가되기 전에 pH 6에서 7로 조정하였다. 반응 컬럼을 만들기 위해서 모래를 비활성 필링(filling) 층으로 사용하고, Dis-algi 또는 GAC을 모래층 사이에 위치시켰다. 흐름을 0.1, 0.5, 및 1 ml/min에서 연동 펌프로 조절하고 유출수는 0.7 μm의 유리 섬유 필터를 이용하여 고액 분리 후 보관하였다. 유출수 내 카드뮴은 Thermo Scientific Elemental Solaar M6 원자흡수 분광계 (FAAS, LOD: 0.026 mg/L)로 측정하였다.

[0055] **파과곡선(breakthrough curve) 분석**

[0056] 파과 시간과 파과 곡선은 컬럼의 흡수 행동을 분석하고 고정된 베드 컬럼의 작동에 관한 파라미터를 결정하는데 중요한 요소이다. 용출액의 양(Effluent volume, V_{eff})은 아래 공식으로 계산된다:

$$V_{eff} = Q t_{total} \quad (4)$$

[0057]

[0058] 이 때, t_{total} 은 흐르는 전체 시간(min)이고 Q는 용적 유속(ml/min)을 나타낸다.

[0059] 파과 곡선의 아래 영역은 시간 함수로 흡착 농도를 통합하여 계산하고, 이 값은 컬럼 내 전체 흡착되는 양(q_{total})을 결정하는 데 사용된다:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (5)$$

[0060]

[0061] 이 때, C_{ad} 및 t 는 각각 흡착 농도(mg/L)와 시간(min)을 나타낸다.

[0062] 컬럼의 최대 용량(q_{eq}) 은 아래와 같이 정의된다:

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{w} \quad (6)$$

[0063]

[0064] 이 때, w 는 흡착제 양(g)을 나타낸다.

[0066] **재생 테스트**

[0067] 흡착제의 재사용에 대한 재생 또는 회복 특성은 중금속의 제거용으로 활용될 흡착제의 경제적 효율성을 결정하는데 매우 중요한 특징이다. 반응 컬럼은 선택된 세척제로 세척하였다. 0.01 M과 0.1 M의 EDTA 및 0.1 M HCl를 이용하여 세척하였고, 속도를 0.5 ml/min로 고정할 것을 제외하고는 모든 세척 과정은 컬럼 흡착 과정을 동일하게 수행하였다.

실시예 1

[0069] **이황화물 폴리머(COP-63) 및 Dis-algi의 특성 확인**

[0070] 상기 이황화물 폴리머 COP-63의 중합은 주위 조건에서 단일 단량체를 포함하는 단순한 원-포트(one-

pot) 합성에 의해 이루어졌다. COP-63 구조에서, 각각의 단편은 세 개의 다른 트리아진[C₃N₃S₃]_n과 폴리머 체인 말단의 티올/티온 그룹에 연결된 세 개의 이황화 그룹을 갖는다. 이황화 결합의 형성은 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 및 원소 분석(EA)에 의해 확인되었다(도 2). FT-IR은 트리아진 그룹에서 NH 스트레칭에 대해 2899-3136 cm⁻¹ 범위의 피크를 보여주고 COP-63이 형성될 때 피크가 줄어들었다. 비방향성 티온 헥사오 사이클 스트레칭에 해당하는 1524, 1109, 742 cm⁻¹에서의 강한 피크가 폴리머에서 1466, 1230, 825 cm⁻¹로 이동되었고, 이로써 이황화물 폴리머가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 1109 및 1119 cm⁻¹의 피크는 각각 단량체 및 COP-63에서 C=S 스트레칭을 나타내고, 460 내지 540⁻¹ 사이의 피크는 COP-63에서 이황화 결합의 형성을 보여주었다. 2500 내지 2660 cm⁻¹에서의 날카로운 S-H 피크가 존재하지 않고 1119 cm⁻¹에서 C=S 피크가 남아있는 것으로부터 COP-63에서 티올/티온 그룹의 존재 및 티올 부위의 이황화로의 전환을 확인할 수 있었다.

[0071] 원소 분석 결과는 COP-63이 52.5%의 S, 21.3%의 N, 19.8%의 C, 0.4%의 H, 및 4.0%의 O를 포함하는 것을 나타내고, 이것은 COP-63의 이론적 원소 백분율과 비슷하다: 0.46 mol H₂O(이론치 S: 52.7%, N: 23.0%, C: 19.7%, H: 0.5%, 및 O: 4.0%). BET 측정에 따르면 COP-63은 150 m²/g의 비표면적을 가지며 직경이 2nm 보다 큰 기공이 대부분을 차지한다는 것을 확인하였다(도 3). COP-63의 형태적 특징 역시 폴리머에 기공이 존재한다는 것을 보여주었다 (도 4). 2nm 이상의 기공 크기는 흡착 과정에서 황 작용기와 중금속 이온 간의 빠른 접근성을 제공할 것으로 예상되고, 이는 열중량 분석(Thermogravimetric, TGA) 결과를 통해 COP-63가 200℃까지 열 안정성이 있음을 통해 입증되었다(도 5).

[0072] 한편, 이황화물 폴리머, Dis-algi의 형태와 순수한 알지네이트와 Dis-algi의 단면 이미지를 광학 현미경으로 촬영하였다(도 6). 이황화물 폴리머 알갱이의 크기는 50 μm 미만이고, 반면에 Dis-algi는 상용화된 GAC의 크기와 비슷한 3mm 정도이다(도 7). 도 5에 나타난 바와 같이, 이황화물 고분자는 알지네이트 비드 코어에 분산되어 있는 것이 아니라 알지네이트 비드 표면에 박혀있고, 이것은 이황화물 고분자에 대한 중금속 이온의 접근이 알지네이트 비드의 크기에 의해 방해받지 않는다는 것을 의미하고, 결국 카드뮴이 알지네이트 비드 표면에 위치한 이황화물 폴리머에 잘 접근할 수 있게 된다. 이것은 분말 형태의 이황화물 폴리머와 Dis-algi에 대한 흡착능을 실험한 결과로 증명된다(도 8).

[0073] 이황화물 폴리머의 기능은 IR 피크와 원소분석을 수행함으로써 확인되었다. 이황화물 폴리머의 원소분석은 19.8% C, 0.4% H, 21.3% N, 52.5% S 및 4.0% O의 값을 보여주고, 이것은 이황화물 폴리머 결합된 네트워크(disulfide linked polymer networks)의 이론상의 원소 비율과 일치하는 것을 알 수 있었다(이론적으로 C: 19.7%, H: 0.5%, N: 23.0%, S: 52.7%, 및 4.0% O). FT-IR 스펙트라 테스트는 폴리머에서 아로마틱 트리티올 1466, 1226 및 823 cm⁻¹ 피크값을 나타내었고, 이로써 이황화 고분자가 형성됨을 알 수 있다(도 9의 a).

[0074] 피크값 1120 cm⁻¹은 폴리머 네트워크에서 C=S를 나타내고, 피크값 456 및 533 cm⁻¹은 폴리머 네트워크에서 이황화 결합의 존재를 보여준다. 열 안정화 그래프를 통해 Dis-algi가 200 내지 300℃에서까지 구조를 유지시키며 폴리머 안정화 경향성을 보인다는 것을 알 수 있다(도 9의 b). 100℃ 이전의 중량 손실은 물의 증발에 의한 것이다. 전반적인 물리화학적 특징을 토대로, 기능화된 폴리머가 알지네이트의 표면에 안정하게 결합되어 있고, 분자의 분해를 일으키지 않는다는 것을 알 수 있었다.

[0076] **이황화물 폴리머(COP-63)의 흡착용량, 흡착 속도**

[0077] 최대 흡착 용량(Q_m)은 COP-63의 경우 9.9mg/g이고 분말 활성탄(PAC)의 경우에는 11.9mg/g로 나타났다. COP-63의 BET 비표면적은 150m²/g인 반면, AC의 비표면적은 1100m²/g인 것으로 확인되었다. 특정 표면 면적에 기초하여, COP-63의 카드뮴 최대 흡착 용량은 0.07mg/m²이고 AC의 경우는 0.01mg/m²로 확인되었다. 따라서, COP-63은 AC에 비하여 접촉면 당 흡착 용량이 7배 이상 높고, COP-63의 랭뮤어 친화 상수는 3.43L/mg으로 AC의 0.39L/mg에 비해 약 10배 높은 친화 흡착력을 갖는다.

[0078] 한편, 흡착 속도 실험을 통해 AC에 의한 카드뮴 제거에 대한 반감기(t_{1/2})는 63분이고, COP-63은 AC 보다 16배 빠른 4분 이내(t_{1/2}) 중금속 이온의 절반을 제거하는 효과가 있었다. 이를 통해, COP-63을 사용하면 체류 시간이 훨씬 짧은 필터를 만들 수 있을 것을 확인하였다. COP-63가 이와 같이 빠른 흡착 메커니즘을 갖는다는 사실은 중금속 이온이 COP-63의 이황화물 그룹과 티올 위치에서 결합한다는 것과 pH 효과 연구에 의해 확인되었다. COP-63의 제타 포텐셜과 금속 특이도는 서로 다른 pH에서 금속 이온의 흡착에 상당한 영향을 미쳤

다. 구리, 카드뮴, 아연과 같은 표적 중금속 이온들은 물 속에 알칼리 토금속 이온의 농도가 10배 높을 때 COP-63에 대한 높은 결합 친화성을 보이는 것을 확인하였다.

[0079] 이와 같이, 중금속에 대해 선택적으로 흡착할 수 있는 티올과 이황화물 그룹을 다량 포함하는 이황화물 폴리머 COP-63를 완성하고, COP-63은 중금속에 대한 빠른 흡착 속도, 충분한 흡착 용량, 강한 친화도를 가지므로 체류 시간이 짧은 폭우의 중금속 제거를 처리하기 위한 흡착제로 사용될 수 있을 것을 예상하였다.

실시예 2

[0081] **Dis-algi의 흡착 등은 및 반응속도 확인**

[0082] Dis-algi와 GAC의 흡착 용량을 비교하기 위하여, 흡착 등은 실험은 랭뮤어 등온식(eq. 1)으로 하였다(도 10). Dis-algi의 최대 흡착 용량은 22.4 mg/g이고, GAC의 최대 흡착 용량은 11.5 mg/g로 계산되었다. Dis-algi의 랭뮤어 친화 상수(aL)는 31 L/mg이고, 이것은 GAC의 랭뮤어 친화 상수 값 0.03 L/mg과 비교하여 103배 정도 큰 값이다.

[0083] Dis-algi의 반응속도 연구는 네 가지 다른 카드뮴 농도에서 비교군으로 GAC과 함께 수행하였다(도 11). GAC의 경우, 일반적으로 흡착 속도는 Dis-algi와 비교하여 느렸다. 흡착은 확산계수뿐만 아니라 친화력과도 관계가 있기 때문에 Dis-algi는 빠른 흡착 속도를 나타내었다. 반응속도는 흡착 행동을 결정하는 데 중요한 파라미터이고, 대부분 물리흡착은 유사 1차 모델에 적합하고 화학흡착은 유사 2차 모델에 적합하다. 동력 모델 피팅의 결과, Dis-algi는 유사 2차 모델에 적합한 반면, 입상 활성탄은 유사 2차 모델에 더 잘 맞는 결과를 보여주었다(도 12). 또한, Dis-algi가 오염된 물에 투입되었을 때 카드뮴 이온의 절반이 6분 이내에 제거되었고, GAC의 경우에는 430분이 걸렸다. 이는 동일 농도의 Dis-algi가 입상 활성탄보다 70배 빠른 것이다.

실시예 3

[0085] **컬럼 충전제 DiS-algi의 효과 확인**

[0086] 반응성 컬럼을 Dis-algi를 가지고 제조하고 두 가지 다른 유속으로 시험하였다. 비교군으로 입상 활성탄에 대하여도 시험을 수행하였다(도 13). 1 ml/min 속도에서는 Dis-algi와 GAC 컬럼 모두에서 연속 흐름으로부터 카드뮴 이온을 제거하기에 시간이 충분하지 못하였다. 반면에, 속도를 0.5 ml/min로 낮추자, Dis-algi는 137분에서 격변(breakthrough)을 나타내었고 GAC는 4분에 나타났다. 이 결과로부터 속도 0.5 ml/min를 계속적인 실험에 선택하였다. DiS-algi 컬럼에 대한 유효 부피, 흡착량 및 최대 흡착 용량을 상기 수식 4 내지 6을 이용하여 계산하였다.

[0087] 반응성 컬럼의 유효 부피는 68.5mL, 전체 카드뮴 흡착량은 70 μ g, 카드뮴의 최대 흡착 용량은 877 μ g/g(GAC는 64 μ g/g)로 도출되었다. 따라서, Dis-algi 반응 컬럼은 GAC와 비교하여 15배의 흡착 용량과 빠른 속도를 가진다는 것을 알 수 있었다. pH 6.2 에서 7.8에서 동시 흡착 테스트를 하는 동안 양이온 교환과 가수분해로 인하여 pH의 증가가 나타났다(도 14).

실시예 4

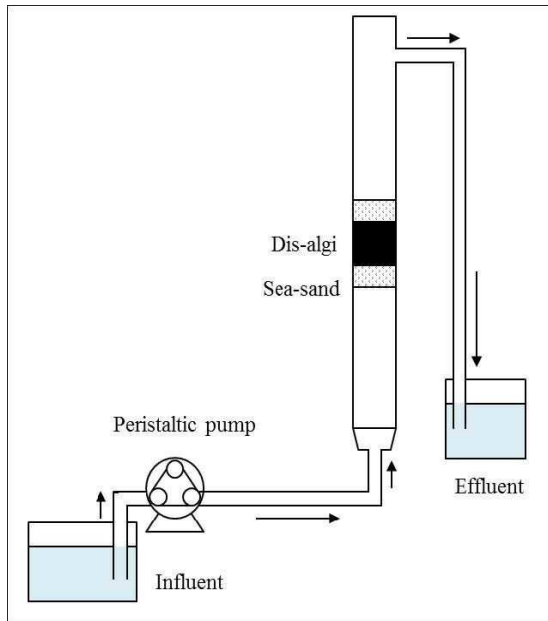
[0089] **재생 테스트**

[0090] 반응성 컬럼의 재생 실험을 EDTA, HCl을 세척액으로 사용하여 수행하였다. 이 중 HCl은 더 좋은 탈착 능력을 보여주었다. 낮은 농도에서 EDTA는 전혀 탈착능이 나타나지 않은 반면, 높은 농도의 EDTA는 컬럼으로부터 카드뮴 이온을 배출해냈다. 다만, 변동의 폭이 크게 나타났다. 이에 따라, 반복적인 흡착 및 탈착 실험은 0.1M HCl을 세척액으로 선택하여 수행하였고 반복 실험 동안에 컬럼 내 카드뮴 양을 계산하였다(도 15).

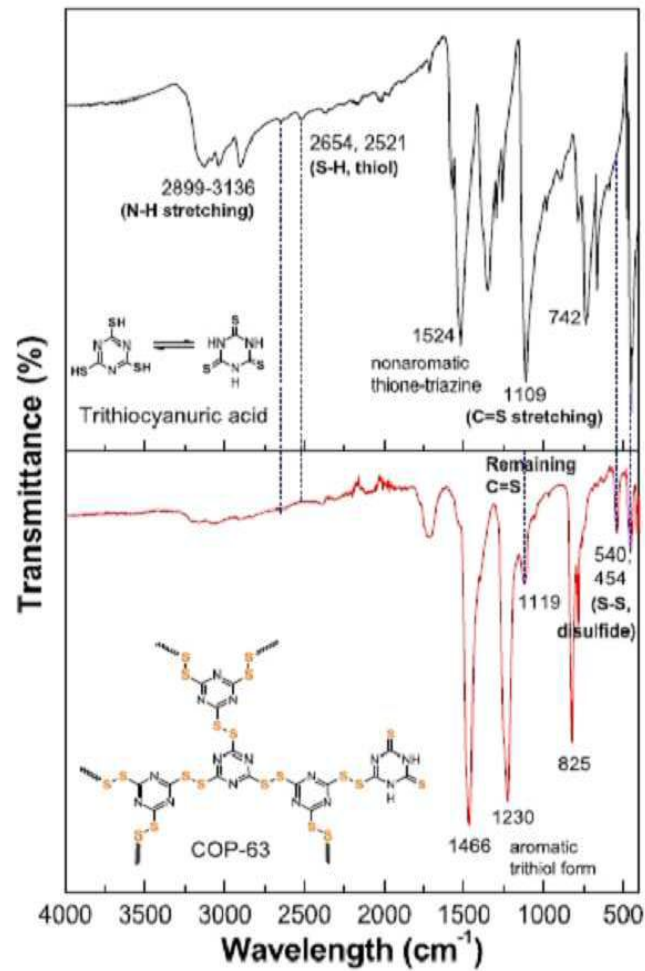
[0091] 도 15에 나타난 바와 같이 재생 단계 이후에 잔여 카드뮴 때문에 반응성 컬럼 내 카드뮴의 양은 약간 감소하였다. 반응성 컬럼은 첫 번째 흡착 시험에서 133 μ gCd를 흡수하고, 두 번째, 세 번째 흡착 시험을 반복하면서 98 μ gCd, 91 μ gCd로 감소하였다. 하지만, 첫 번째 과정 이후에 컬럼의 카드뮴을 흡수하는 용량은 안정화 되었고, 순환 흡착 시험의 3회 반복 동안 과포 포선은 유지되었다.

도면

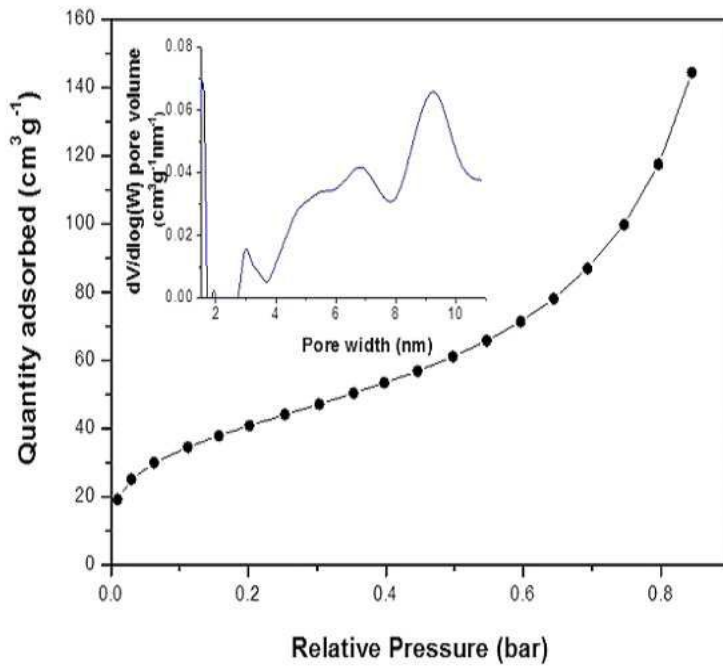
도면1



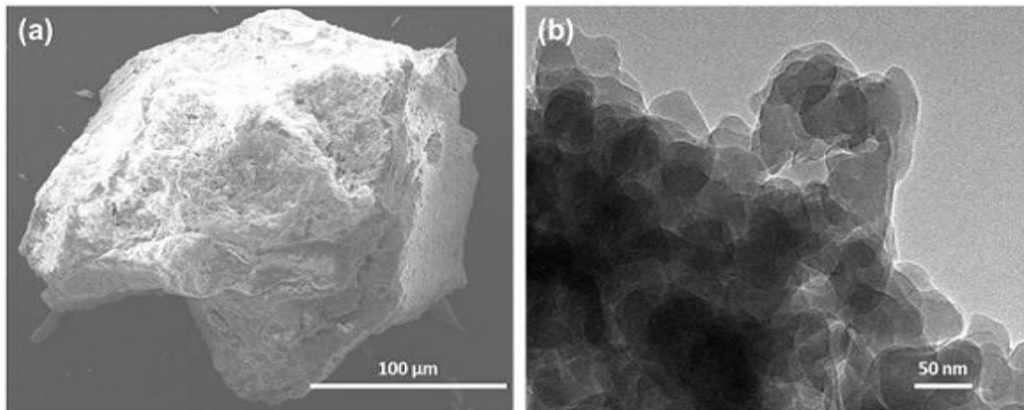
도면2



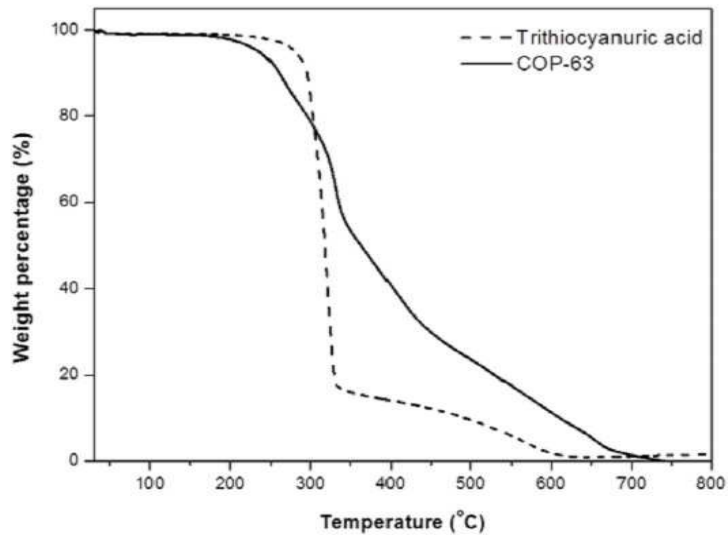
도면3



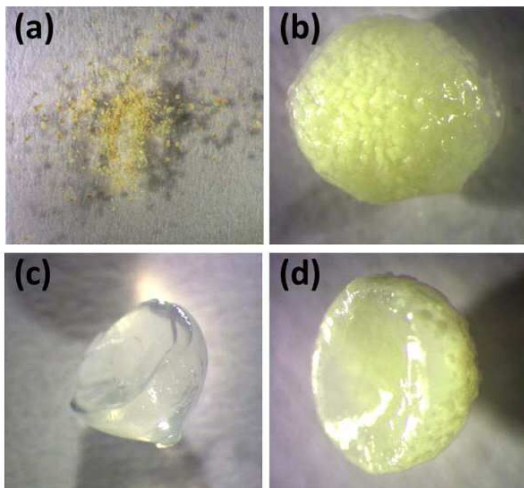
도면4



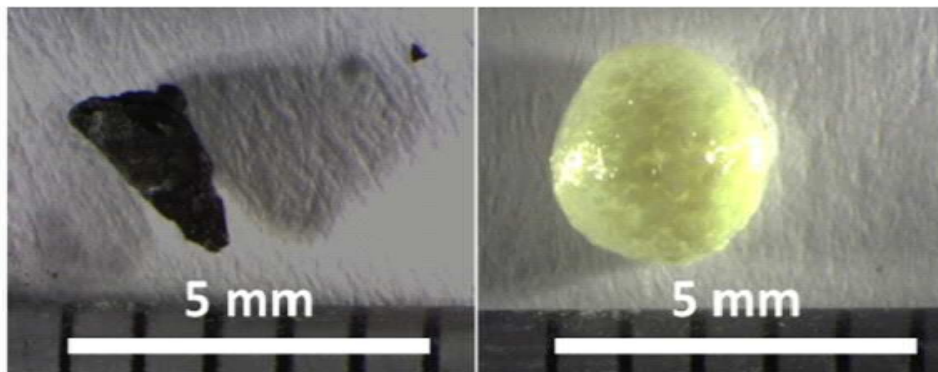
도면5



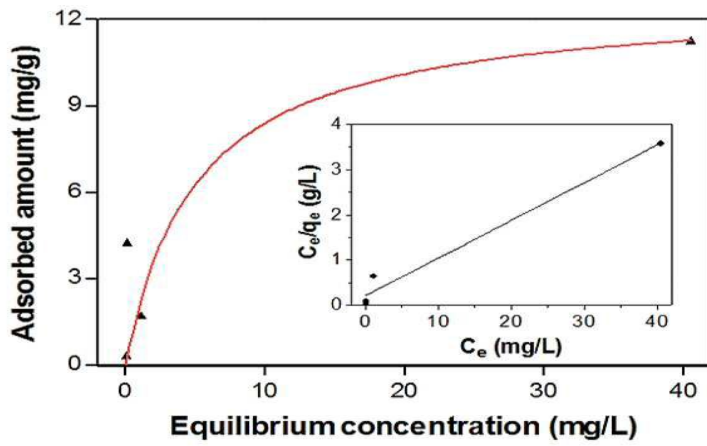
도면6



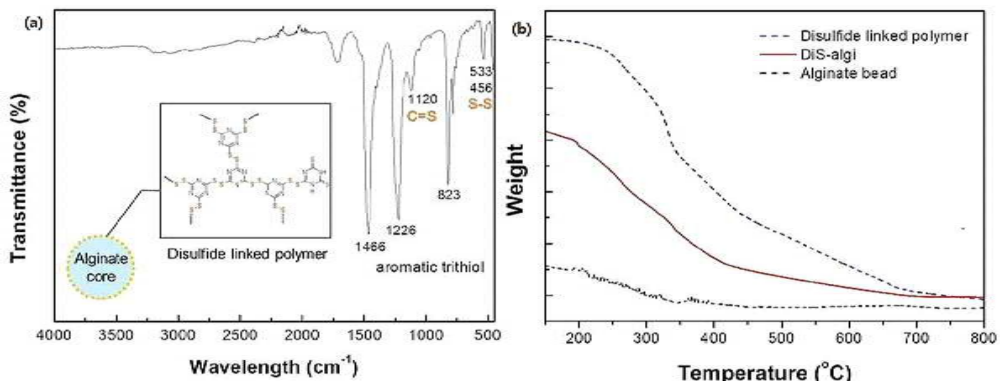
도면7



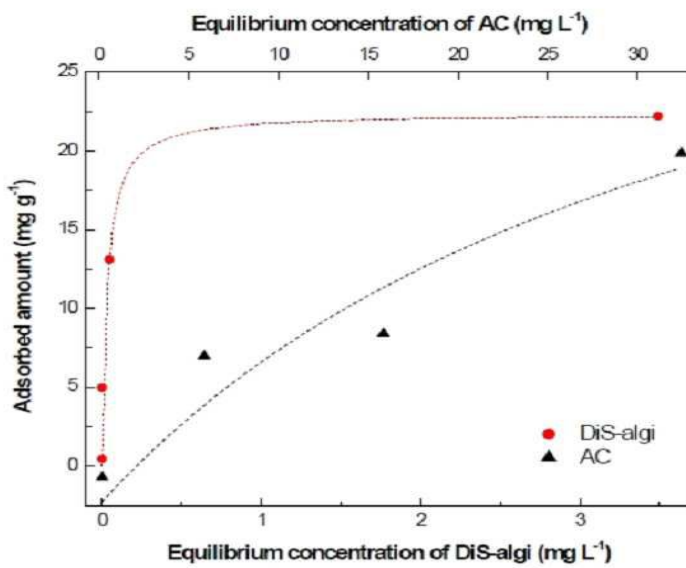
도면8



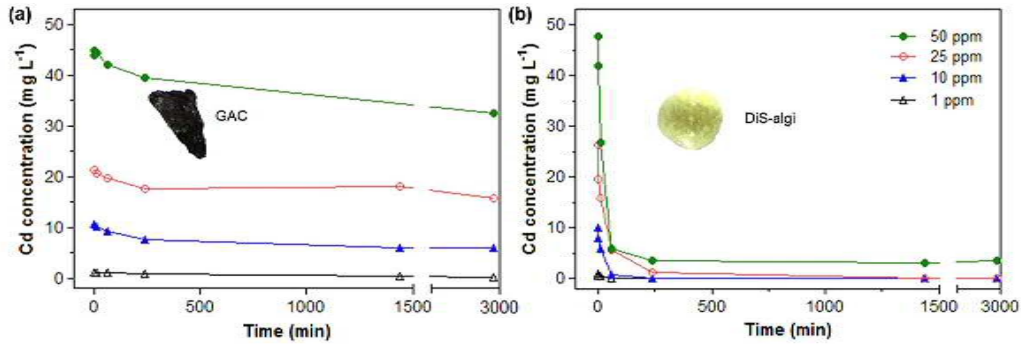
도면9



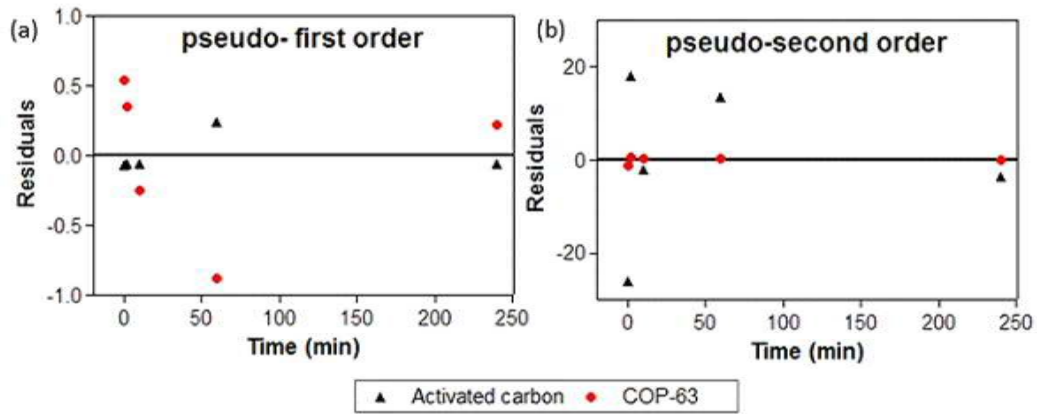
도면10



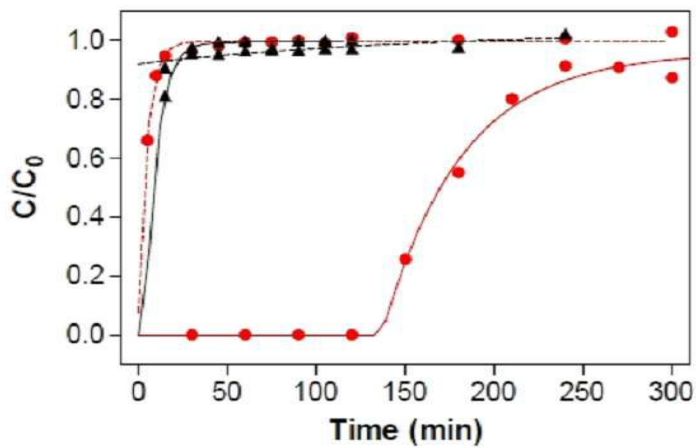
도면11



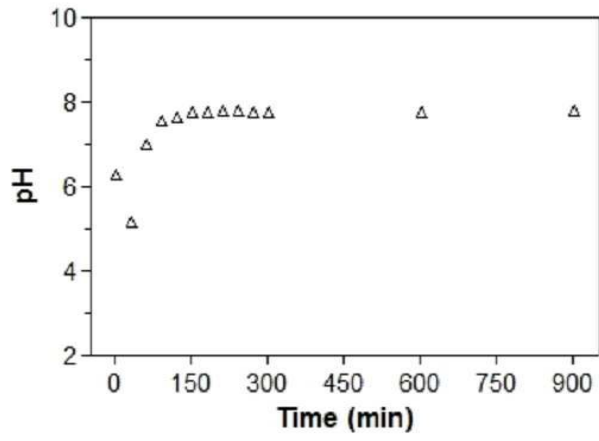
도면12



도면13



도면14



도면15

