



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월05일
(11) 등록번호 10-1874887
(24) 등록일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/62 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C02F 1/62 (2013.01)
C02F 2101/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0038473

(22) 출원일자 2017년03월27일

심사청구일자 2017년03월27일

(56) 선행기술조사문헌

이상혁 외, “유기산의 종류에 따른 중금속의 용출 특성”. 제53회 전국과학전람회.
(2007.07.23.)*

J. Siska. “Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps”. Hydrometallurgy. Vol.76, pp.155-172 (2005)*

육환석. “수용액 중 중금속 이온 분리를 위한 농업 폐기물의 흡착제 활용”. ReSEAT 분석리포트.
(2008.10.14.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

강태욱

서울특별시 양천구 목동중앙로 143, 101동 406호

장지한

서울특별시 마포구 광성로 42, 6층

유수연

서울특별시 성북구 화랑로48길 16, 125동 901호

(74) 대리인

김영철, 최우성, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 8 항

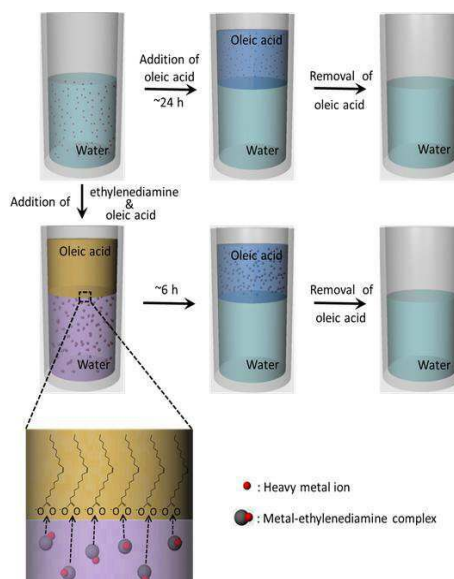
심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 친환경 유기용매를 이용한 중금속 이온의 제거 방법 및 장치

(57) 요약

물에 녹아 있는 중금속 이온을 제거하고자 친환경의 지방산 계열 유기 용매를 이용한다. 즉, 중금속 이온과 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매간 착화합물 또는 중금속 이온과 별도 리간드 간의 착화합물이 물 및 해당 지방산 계열 유기용매 계면을 통해 유기용매 상으로 확산되는 현상을 이용하여 중금속 이온을 제거하는 중금속 이온 제거 방법 및 장치가 개시된다. 해당 방법 및 장치는, 수용액 속 유해한 중금속 이온을 특히 지방산 계열의 친환경 유기용매를 이용하여, 추가적인 전력 공급 없이 제거할 수 있어 기존의 중금속 제거 기술을 보완, 대체하여 가정용, 산업용 정수 시설과 폐수 처리 시설 등에서 광범위하고 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

가정용 또는 산업용 정수 또는 폐수 처리에 이용되는 중금속 이온 제거 방법으로서,

제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 중금속 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 리간드를 제공하는 단계;

상기 착화합물이 형성된 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하여 물 및 유기 용매 계면을 형성하는 단계;

상기 착화합물이 물과 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산되는 단계; 및

상기 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 단계;를 포함하고,

상기 리간드와 유기 용매의 카르복실기 간에는 화학적 인력이 작용하고 정전기적 반발력이 작용하지 않는 것으로서,

상기 리간드는 아민 그룹($-NH_2$), 티올 그룹($-SH$) 또는 이미다졸 그룹을 포함하고,

상기 유기 용매는 올레산, 리놀렌산 또는 스테아르산인 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 3 항에 있어서,

착화합물의 양전하와 유기 용매의 카르복실기의 음전하간의 정전기적 인력에 의하여 착화합물이 물과 유기 용매의 계면 근처로 이동하는 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

중금속은 Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Co, Sn, As, Fe, Mo에서 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 3 항에 있어서,

계면 면적이 커질수록 유기 용매 상에서의 착화합물의 확산이 빨라지는 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서,

계면 면적을 증가시킴으로써 중금속 이온 제거 속도를 증가시키는 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

중금속 이온 수용액 중에서 유기 용매가 드로플릿을 형성하도록 하여 계면 면적을 증가시키는 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

가정용 또는 산업용 정수 또는 폐수 처리에 이용되는 중금속 이온 제거 장치로서,

제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 중금속 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 리간드를 제공하는 리간드 제공부; 및

상기 착화합물이 형성된 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하는 유기 용매 제공부;를 포함하고,

상기 착화합물이 물과 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산되는 것이고,

상기 리간드와 유기 용매의 카르복실기 간에는 화학적 인력이 작용하고 정전기적 반발력이 작용하지 않는 것으로서,

상기 리간드는 아민 그룹($-NH_2$), 티올 그룹($-SH$) 또는 이미다졸 그룹을 포함하고,

상기 유기 용매는 올레산, 리놀렌산 또는 스테아르산인 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 장치.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 장치는 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 유기 용매 상 제거부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 중금속 이온 제거 장치.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 중금속 이온의 제거 방법 및 장치에 관한 것으로서, 구체적으로, 산업 폐기물이나 가정용 생활용수 등 하수 또는 상수에 존재할 수 있는 인체에 유해한 중금속 제거 분야에 광범위하고 유용하게 활용될 수 있는 지방산 계열의 친환경 유기용매를 이용한 중금속 이온의 제거 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 인체에 유해한 중금속을 제거하기 위한 중금속 제거 기술로서 다음의 기술들이 사용되고 있다.
- [0003] 우선 수산화물 침전법이 있는데, 이 방법은 침전제인 금속 산화물을 이용하여 불용성 염의 형태로 중금속 이온을 제거하는 것이다.
- [0004] 그러나 본 발명자들의 조사에 따르면, 이 방법의 문제점은 사용되는 금속 산화물 침전제(예컨대 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 NaOH)가 수용액상에서 강한 염기성을 띠므로 인체에 독성을 나타낸다는 것이다. 또한 금속 산화물은 양쪽성 물질이므로 하나의 금속이 환원될 때 다른 하나의 금속을 산화시켜 수용액으로 돌려보내므로 효율이 떨어진다는 단점도 있다. 또한 금속 산화물 대신 금속 황화물을 이용하여 제거하는 경우에는 pH가 3 이하로 떨어지면 유독한 H_2S 기체를 발생시켜 온도와 pH를 세밀하게 조절할 필요가 있다. 뿐만 아니라 금속 황화물의 경우 콜로이드형 침전물을 발생시키므로 추가 분리가 힘들다는 문제가 있다.
- [0005] 한편, 다른 중금속 제거 기술로는 탄소를 이용하는 방법이 있다. 그 중 석탄회를 이용하는 중금속 제거법은 SiO_2 , Al_2O_3 를 주성분으로 한 석탄회를 NaOH 에 의한 수열합성 반응으로 폐수 중에 포함되어 있는 중금속에 대한 제거능력이 높은 제올라이트를 합성하여 진행한다. 산에 의한 전처리 과정을 거친 합성 제올라이트는 pH 7 - 9.5로 중성을 나타낸다.
- [0006] 그러나 본 발명자들의 조사에 따르면, 산 처리 합성 제올라이트를 이용하여 중금속 흡착을 진행 시 pH가 높을수록 효율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 최근에는 보다 우수한 흡착능과 물성을 지닌 탄소나노튜브(CNT)를 흡착제로써 이용하는 기술이 연구되고 있으나, 탄소나노튜브 역시 인체에 노출되었을 때 독성을 나타낸다.
- [0007] 이 외에 역삼투법이나 전기화학적 중금속을 제거하는 방법도 있다. 역삼투법은 오염물질에 저항하는 반투과성 막에 압력을 지속적으로 가하여 오염물질을 걸러내는 것이다. 전기화학적 처리 방법은 금속이온이 동종 금속 전극으로 환원되는 성질을 이용한다.
- [0008] 그러나 본 발명자들의 조사에 따르면, 역삼투법은 막을 계속해서 복원해야 하고, 펌프의 압력을 높게 유지해야 하므로 지속적인 전력 공급을 요구한다. 전기화학적 처리 방법 역시 지속적인 전력공급을 요구하며, 초기 설비에 대한 투자비용이 크다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국특허 제458402호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 추가적인 전력 공급 없이 높은 효율로 수용액의 중금속들을

제거할 수 있는 중금속 제거 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0011] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 벤젠, 톨루엔, 클로로포름 등의 유기 용매 또는 계면 활성제나 침전제 등과 같은 유해한 화학물질을 사용하지 않고 지방산 계열의 친환경적이고 생체 적합한 유기 용매를 사용하여 중금속을 제거할 수 있는 중금속 제거 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 제거하고자 하는 중금속 이온의 착화합물을 물 및 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산시킨 후 제거하는 것으로서, 상기 유기 용매는 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매인 중금속 이온 제거 방법을 제공한다.

[0013] 보다 구체적으로, 예시적인 일 구현예에서, 중금속 이온 제거 방법은, 제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하여 물 및 유기 용매 계면을 형성하는 단계; 중금속 이온과 유기 용매의 카르복실기가 결합하여 형성된 중금속 이온의 착화합물이 물과 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산되는 단계; 및 중금속 이온의 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 다른 예시적인 일 구현예에서, 제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 중금속 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 리간드를 제공하는 단계; 상기 착화합물이 형성된 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하여 물 및 유기 용매 계면을 형성하는 단계; 상기 착화합물이 물과 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산되는 단계; 및 상기 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기서 상기 리간드와 유기 용매의 카르복실기 간에는 화학적 인력이 작용하고 정전기적 반발력이 작용하지 않는 것이다.

[0015] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한, 제거하고자 하는 중금속 이온의 착화합물을 물 및 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산시킨 후 제거하는 것으로서, 상기 유기 용매는 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매인 중금속 이온 제거 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따르면, 중금속을 제거하던 기존의 방법들과는 달리 민감한 pH 조절 없이 상온에서 높은 효율로 제거가 가능하다. 또한, 종래의 전기화학적 처리 방법이나 역삼투 기술과 비교하여, 추가적인 전력 공급이 필요하지 않다는 장점이 있다.

[0017] 또한, 유기 용매로서 말단이 카르복실기(-COOH)를 지닌 지방산 계열 용매를 사용하는데, 이러한 유기 용매는 기존에 사용되던 계면활성제(SDS 등), 침전제(금속산화물 등), 톨루엔 등과 같은 유해한 화학물질과 달리 친환경적이고 생체 적합하므로 2차 오염 가능성이 적다.

[0018] 이에 따라 본 발명의 구현예들의 중금속 제거 방법 및 장치는 기존 중금속 제거 기술을 보완, 개선할 수 있고, 가정용, 산업용 정수 시설과 폐수 처리 시설 등에 폭넓게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 있어서, 친 환경 유기용매를 이용한 중금속 이온 제거 기술에 대한 개념을 나타내는 개략도이다. 도 1에서는 중금속(구리) 이온이 포함된 물에 유기용매(올레산) 만을 첨가하여 제거하는 기술과, 중금속(구리) 이온에 리간드(에틸렌디아민)를 결합시켜 착화합물을 형성한 뒤 올레산을 첨가하여 추가로 제거 효율을 향상시키는 기술을 각각 보여준다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 있어서, 중금속 이온인 구리 이온이 포함된 물에 올레산을 첨가하여 계면이 형성된 후 구리 이온이 올레산으로 확산되는 현상을 시간별로 분석한 사진을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예 2-3에 있어서, 중금속 이온과 리간드가 결합된 후 착화합물이 제거된 결과를 광학적으로 분석한 사진으로서, 도3a는 계면 형성 후 보라색을 띠는 착화합물 분자가 계면을 통해 올레산으로 확산되는 현상을 시간별로 촬영한 사진을 나타낸다. 도3b는 올레산을 첨가하여 계면을 형성한 뒤 수용액상을 시간별로 자외선-가시광선 분광법(UV-vis spectroscopy)으로 분석한 결과를 비교한 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2-1에 있어서, 제거되는 중금속을 시간별로 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)로 분석하여 나타낸 결과이다.

도 5는 비교예들의 각 사진으로서, 왼쪽 사진은 황산구리 수용액+올레일아민이고, 가운데 사진은 구리-아세테이트

트 착화합물+올레일아민이고, 오른쪽 사진은 물+올레일아민이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3에서 에틸렌디아민 리간드가 존재할 경우에, 실시예 2의 구리 이온의 경우와 같은 조건에서 기타 중금속 이온(초기농도 100 μ M)의 24시간 이내 제거 효율을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 명세서에서 중금속 이온의 제거 효율이란 중금속 이온이 최종적으로 얼마나 많이 제거되었는지를 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 중금속 이온의 제거 속도란 중금속 이온 제거 시 동일한 양이 얼마나 빠른 시간에 제거될 수 있는지를 의미하는 것이다.
- [0022] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 제거하고자 하는 중금속 이온이 녹아 있는 물에 카르복실기를 가지는 지방산 계열의 유기 용매를 제공하는 경우 물과 해당 지방산 계열 유기용매 계면을 통해 유기용매 상으로 중금속 이온의 착화합물이 확산되는 특성을 활용한다. 이와 같은 확산이 일어나는 이유는 중금속 이온이 유기 용매의 카르복실기와 배위 결합하여 착화합물을 형성한 후 유기용매 상으로 확산되기 때문으로 생각된다.
- [0024] 이러한 방법에 의하면, 중금속 이온을 포함하는 수용액에 올레산 등과 같이 지방산 계열 유기 용매를 투입하는 것만으로 매우 손쉽게 중금속 이온을 제거할 수 있게 된다.
- [0025] 아울러, 제거하고자 하는 중금속 이온이 녹아 있는 물에 먼저 중금속 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 별도의 리간드를 제공하여 착화합물을 형성시킨 후, 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기용매를 제공할 수 있다. 이에 따라 물 및 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매의 계면에서 해당 착화합물이 유기 용매 상으로 확산하게 된다. 이 경우 착화합물의 리간드는 유기용매의 카르복실기 사이에 화학적 인력이 작용하는 것이고 정전기적 반발력이 작용하지 않는 것이어야 한다.
- [0026] 이와 같이 리간드를 제공하여 착화합물을 형성시킨 후 유기 용매 상에서 확산시키는 방식에 의하면 중금속 이온의 제거 속도를 더 높일 수 있다.
- [0027] 이와 같은 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 수용액 속 유해한 중금속 이온을 가정에서도 쉽게 구할 수 있는 올레산 등과 같은 지방산 계열의 친환경 유기용매를 이용하여, 추가적인 전력 공급 없이 매우 간단하고 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0028] 구체적으로 예시적인 일 구현예에서, 중금속 이온 제거 방법은, 제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하여 물 및 유기 용매 계면을 형성하는 단계; 중금속 이온과 유기 용매의 카르복실기가 결합하여 형성된 중금속 이온의 착화합물이 물과 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산되는 단계; 및 중금속 이온의 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0029] 또한, 다른 예시적인 일 구현예에서, 제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 중금속 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 리간드를 제공하는 단계; 상기 착화합물이 형성된 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하여 물 및 유기 용매 계면을 형성하는 단계; 상기 착화합물이 물과 유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산되는 단계; 및 상기 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기서 상기 리간드와 유기 용매의 카르복실기 간에는 화학적 인력이 작용하고 정전기적 반발력이 작용하지 않는 것이다.
- [0030] 전술한 바와 같이, 별도의 리간드를 사용하여 착화합물을 형성한 후 물/지방산 계열 유기 용매 계면에서 지방산 계열 유기 용매로 확산된 착화합물을 제거하는 방식에 의하여는 경우 제거 속도를 더욱 높일 수 있다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 있어서, 친환경 유기용매를 이용한 중금속 이온 제거 기술 개념을 나타내는 개략도이다. 참고로, 도 1에서는 중금속 이온으로써 구리 이온을, 리간드로서 에틸렌디아민을 예시하고 있고, 유기 용매로서 올레산을 예시한다. 또한, 도 1에서는 구리 이온이 포함된 물에 올레산 만을 첨가하여 제거하는 기술과, 구리 이온에 별도 리간드인 에틸렌디아민을 결합시켜 구리-에틸렌디아민 착화합물을 형성한 뒤 올레산을 첨가하여 제거 속도를 더욱 향상시키는 기술을 각각 보여준다.
- [0032] 도 1에 도시된 바와 같이, 물 속에 포함된 중금속 이온은 양이온을 띠는데 유기 용매(예컨대 올레산)의 카르복실기의 음이온과의 정전기적 인력에 의하여 중금속 이온은 물과 유기 용매의 계면으로 이동하게 된다. 계면으로 이동한 중금속 이온은 유기 용매의 카르복실기(예컨대 올레산 말단의 카르복실기)와 배위결합하여 착화합물을

형성한 뒤 유기용매 상으로 확산된다.

- [0033] 이러한 확산 현상에 있어서, 수용액 상에 리간드(예컨대, 도 1은 에틸렌디아민 리간드)를 먼저 제공하면 확산 속도가 빨라지고, 결과적으로 금속 이온 제거 속도를 증가시킬 수 있다. 즉, 금속 이온과 리간드가 배위 결합을 형성한 착화합물이 형성되면, 착화합물은 중금속 이온의 영향에 의하여 전체적으로 양이온을 띄며, 유기 용매의 카르복실기는 음이온을 가지므로 정전기적 인력에 의하여 계면으로 이동한다. 계면으로 이동한 착화합물은 수용액 상에서 유기 용매 상으로 확산되는데, 이때 리간드와 유기 용매의 카르복실기 사이에서 화학적 인력이 작용해야 한다. 또한, 이러한 화학적 인력을 방해하지 않도록 리간드와 유기 용매 사이에는 정전기적 반발력이 작용하지 않아야 한다.
- [0034] 보다 구체적으로 설명하면, 예컨대, 중금속 이온에 제공된 리간드인 에틸렌디아민 리간드의 아민기($-NH_2$)에 포함된 수소와 올레산 등의 지방산의 카르복실기($-COOH$)에 포함된 산소 사이에 수소결합과 유사한 인력이 작용하며, 정전기적 반발력은 작용하지 않는다. 이러한 인력은 금속-에틸렌디아민 착화합물이 금속 이온만 존재할 경우보다 올레산 분자와 더욱 잘 결합하게 하는데, 이러한 이유로 제거 속도가 향상되는 것으로 볼 수 있다.
- [0035] 이상과 같이 제거하고자 하는 중금속 이온이 유기 용매의 카르복실기와 배위결합한 착화합물 또는 별도 리간드와 배위결합한 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거함으로써 중금속 이온을 제거할 수 있다.
- [0036] 예시적인 구현예에서, 제거하고자 하는 중금속 이온은 특별히 제한되지 않지만, 인체에 유해한 중금속 예컨대 Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Co, Sn, As, Fe, Mo에서 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 중금속의 이온일 수 있다.
- [0037] 또한, 예시적인 구현예에서, 제거되는 중금속 이온의 수용액 중 농도도 특히 제한되지 않지만 예컨대 5 내지 50ppm의 중금속 이온이 함유된 수용액을 90% 이상 보다 바람직하게는 93% 또는 95% 또는 98% 이상의 높은 제거 효율로 제거할 수 있다.
- [0038] 예시적인 구현예에서, 전술한 바와 같이 리간드와 유기 용매는 화학적 인력이 작용하는 것이며, 정전기적 반발력은 작용하지 않는 것 중에서 선택된다. 유기 용매가 카르복실기($-COOH$)를 포함하므로, 이와 화학적 인력이 작용할 수 있는 리간드는 예컨대 아민기($-NH_2$), 티올기($-SH$) 또는 이미다졸기 등을 포함하는 리간드이다. 아민기($-NH_2$), 티올기($-SH$) 또는 이미다졸기는 모두 수소를 가지며 지방산의 카르복실기($-COOH$)에 포함된 산소 사이에 수소결합과 유사한 인력이 작용할 수 있다.
- [0039] 카르복실기를 포함하는 유기 용매로는 올레산, 리놀렌산 또는 스테아르산 등의 지방산 계열 유기 용매를 사용할 수 있다.
- [0040] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들에 있어서, 물/유기용매 계면의 면적에 따라 제거하고자 하는 중금속 이온과 착화합물의 확산 속도가 변한다는 것이 주목할 점이다. 제거하고자 하는 중금속 이온의 계면으로의 이동이나 중금속 이온과 착화합물의 확산이 계면을 통해서 일어나므로, 제거 속도는 계면 면적에 의존하게 된다. 실험적으로도 단면적이 넓은 용기를 사용하였을 때 수용액 상의 색이 빠르게 사라지는 것을 확인할 수 있었고, 이는 제거에 걸리는 시간이 짧아지는 것을 의미한다.
- [0041] 따라서, 예시적인 일 구현예에서, 에멀전 형성 등과 같이 계면 면적을 증가시킴으로써 중금속 제거 속도를 증가시킬 수 있다. 예컨대 중금속 이온 수용액을 교반하는 상태에서 유기 용매를 빠르게 주입하여 드로플릿을 형성하도록 할 수 있다. 이렇게 형성된 다수의 드로플릿에 계면이 존재하기 때문에 계면 면적을 넓힐 수 있고, 이에 따라 중금속 제거 속도를 증가시킬 수 있다.
- [0042] 한편, 중금속 이온이 유기 용매의 카르복실기와 배위결합한 착화합물 또는 별도 리간드와 배위결합한 착화합물이 물/유기 용매 계면에서 유기 용매로 확산 시 유기 용매를 교반시켜 주면 보다 확산이 용이하고 빠르게 일어날 수 있다. 그러나, 이러한 교반을 수행하지 않는 경우에도 비록 속도는 조금 느릴 수 있지만 높은 제거 효율로 중금속 이온을 제거할 수 있다.
- [0043] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하는 유기 용매 제공부를 포함하는 중금속 이온 제거 장치를 제공한다.
- [0044] 예시적인 일 구현예에서, 전술한 바와 같이, 구리 이온 등의 중금속 이온이 포함된 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하면 물/유기 용매 계면이 형성된다. 또한, 유기 용매는 카르복실기를 가지기 때문에 중금속 이온은 계면의 카르복실기를 가지는 유기 용매 예컨대 올레산 분자 말단의 카르복실기($-COOH$)와

의 배위결합을 통해 유기 용매 상으로 확산된다.

- [0045] 한편, 필요 시, 리간드를 첨가하여 장치의 중금속 제거 속도를 향상시킬 수 있다. 따라서, 다른 예시적인 구현예들에서는, 제거하고자 하는 중금속 이온을 포함하는 수용액에 중금속 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 리간드를 제공하는 리간드 제공부 및 착화합물이 형성된 수용액에 카르복실기를 가지는 지방산 계열 유기 용매를 제공하는 유기 용매 제공부를 포함하는 중금속 이온 제거 장치를 제공한다.
- [0046] 전술한 바와 같이, 상기 리간드와 유기 용매는 화학적 인력이 작용할 수 있는 것이며, 정전기적 반발력이 작용하지 않는 것이다. 예컨대 리간드는 아민 그룹(-NH₂), 티올 그룹(-SH) 혹은 이미다졸 그룹을 포함하는 리간드이다.
- [0047] 예시적인 일 구현예에서, 상기 장치는 착화합물이 확산된 유기 용매 상을 제거하는 유기 용매 상 제거부를 더 포함할 수 있다.
- [0049] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들의 중금속 이온 제거 방법 및 장치에 의하면, 카르복실기를 포함하는 지방산 계열의 유기용매가 기존에 사용되던 계면활성제(SDS), 침전제(금속산화물 등), 벤젠, 톨루엔, 클로로포름 등과 같은 유해한 화학물질과 비교해 친환경적이고 생체적합하므로 2차 오염 가능성이 적다. 또한 민감한 pH 조절 없이 상온에서 높은 효율로 간단하고 용이하게 제거가 가능하므로, 접근성이 좋다.
- [0050] 아울러 종래의 전기화학적 처리와 역삼투 기술과 비교하여 추가적인 전력 공급이 필요하지 않다는 장점이 있다. 또한, 중금속 이온의 착화합물은 물과 유기용매의 계면을 통해서 유기 용매 상으로 이동하므로, 제거 효율과 시간이 계면 면적에 의존하는 현상을 보이기 때문에, 계면 면적을 증가시키는 방법, 예컨대 에멀전 방법 등을 통한 성능 향상 역시 기대할 수 있다.
- [0051] 요컨대, 본 발명의 예시적인 구현예들의 중금속 이온 제거 방법 및 장치는 종래의 기술과 비교하여 전력 공급을 필요로 하지 않고, 친환경적이며 매우 간단하여 접근성이 좋은 등의 다양한 장점을 가진다. 따라서, 본 발명의 예시적인 구현예들의 중금속 이온 제거 방법 및 장치는 기존 중금속 제거 기술을 보완, 개선할 수 있을 것으로 예상되며, 가정용, 산업용 정수 시설과 폐수 처리 시설에 폭넓게 활용될 수 있다.
- [0052] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.
- [0054] [실시예 1]
- [0055] 구리 이온을 포함한 수용액에 유기용매를 첨가하여 계면을 형성하는 단계
- [0056] 1mM의 황산구리(II) 수용액 3ml를 직경 1.9cm의 용기(10ml vial)에 넣고, 올레산 1.5ml를 첨가하여 계면을 형성하였다.
- [0058] 구리 이온과 올레산이 결합한 착화합물이 유기용매로 확산되는 단계
- [0059] 계면이 형성된 용액을 24시간 정치하였고, 이에 따라 구리 이온과 올레산이 결합한 착화합물이 유기 용매로 확산함을 확인할 수 있었다.
- [0060]
- [0061] 구리 이온과 올레산이 결합한 착화합물을 포함하는 유기용매상을 제거하는 단계
- [0062] 구리이온과 올레산이 결합한 착화합물이 포함된 유기용매상을 제거함으로써 중금속 이온을 제거하였다.
- [0064] [실시예 2]
- [0065] 금속 이온이 녹아 있는 수용액에 리간드를 첨가하여 착화합물을 형성하는 단계
- [0066] 구리(II) 이온과 에틸렌디아민 리간드는 중성 조건 하에서 1:2로 반응하여 수용액상에서 [Cu(en)₂]²⁺ 형태로 존재한다. 따라서 2 mM 에틸렌디아민 수용액에 1 mM에 해당하는 황산구리(II)를 첨가하여 1 mM의 구리-에틸렌디아민 착화합물 수용액을 형성하였다. 참고로, 후술하지만, 실시예 2-1은 1mM 구리-에틸렌디아민 착화합물 수용액이고, 실시예 2-2는 이를 10배 희석하여 사용(10 μM)하였으며, 실시예 2-3은 10배 진하게 사용(10mM)하였

다. 나머지 조건은 동일하다.

[0068] 착화합물 수용액에 유기용매를 첨가하여 계면을 형성하는 단계

[0069] 착화합물 수용액 3ml를 직경 1.9cm의 용기(10ml vial)에 넣고, 올레산 1.5ml를 첨가하여 계면을 형성하였다.

[0071] 착화합물 분자가 유기용매로 확산되는 단계

[0072] 계면이 형성된 용액을 24시간 정치하였고, 이에 따라 착화합물이 유기 용매로 확산함을 확인할 수 있었다.

[0073]

[0074] 착화합물을 포함한 유기용매상을 제거하는 단계

[0075] 구리-에틸렌디아민 착화합물이 포함된 유기용매상을 제거함으로써 중금속 이온을 제거하였다.

[0077] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 있어서, 중금속 이온이 제거된 결과를 시간별로 분석한 사진을 나타낸 것이다. 중금속 이온인 구리 이온이 올레산 분자와 착화합물을 형성하며 올레산 상으로 이동함에 따라, 올레산 상의 색깔이 진한 파란색으로 변하는 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 올레산을 첨가한지 30분이 지난 시점부터 올레산 상의 색이 변하기 시작하였으며, 540분이 지난 시점에서는 올레산 상의 색이 육안으로는 더 이상 변하지 않는 것으로 보인다.

[0078] 도 3는 본 발명의 실시예 2-3에서 있어서, 착화합물이 제거된 결과를 광학적으로 분석한 사진으로서, 도3a는 10 mM의 구리-에틸렌디아민 착화합물 수용액에 올레산을 첨가하여 계면을 형성 시킨 후 보라색을 띤 착화합물 분자가 계면을 통해 올레산으로 확산되는 현상을 시간별로 촬영한 사진을 나타낸다(여기서는 보다 가시적인 결과를 얻기 위하여 색깔이 진한 10 mM의 구리-에틸렌디아민 착화합물 수용액을 사용하였다). 도3b는 올레산을 첨가하여 계면을 형성한 뒤 수용액상을 시간별로 자외선-가시광선 분광법(UV-vis spectroscopy)으로 분석한 결과를 비교한 것이다.

[0079] 도 3a 를 통해 올레산으로 구리-에틸렌디아민 착 화합물이 이동하는 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 올레산을 첨가한 직후부터 15분 사이에 착 화합물이 빠르게 이동하는 것이 가시적으로 확인 가능하다. 3 시간부터는 수용액 층이 거의 투명해진 것을 확인할 수 있다. 유기용매 상의 색이 육안으로 더 이상 변화를 확인할 수 없을 정도로 투명해진 시점이 도 2에 나타난 시점보다 대략 6시간 정도 앞당겨진 것을 확인할 수 있다.

[0080] 도3b는 이러한 가시적인 효과를 보다 정확히 확인한 것으로써, 올레산을 첨가하여 계면을 형성하기 전과 올레산을 첨가하고 24시간 경과 후 수용액상을 자외선-가시광선 분광법(UV-vis spectroscopy)으로 분석한 결과를 비교한 것이다. 도 3b를 통해 처리 전 550 nm 파장대의 빛을 흡수하여 보라색을 띠던 구리 수용액 층이 24시간 후에 흡광도가 크게 줄어 투명해진 결과를 확인할 수 있다.

[0081] 도 4은 본 발명의 실시예 2-1에서 있어서, 제거되는 중금속을 시간별로 나타낸 결과로서, 먼저 1 mM의 구리-에틸렌디아민 착화합물 수용액에 올레산을 첨가한 후, 시간별로 샘플을 채취하여 잔류한 중금속의 농도를 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 통해 분석한 것이다.

[0082] 이 분석 결과를 통해 실제 구리 착화합물이 수용액 층에서 제거되는 양상을 시간 별로 파악할 수 있다. 이 정량적인 데이터를 통해 초기 5분 동안 빠른 속도로 70% 정도의 제거가 진행됨을 확인할 수 있다. 초기 구리 이온의 90%가 제거되는 시점은 약 2시간이 지난 후였다. 그리고 최종 제거는 98% 이상이 가능했음을 알 수 있다.

[0083] 한편, 아래 표는 전체 중금속의 제거 효율을 나타낸 결과이다. 구리 이온을 포함한 수용액(실시예 1)과 구리-에틸렌디아민 착화합물 수용액(실시예 2-1, 2-2)에 올레산을 첨가하고, 24시간 경과 후 수용액상을 유도결합플라즈마 질량분석기를 통해 분석하여 제거 효율을 평가하였다.

[0084] 실시예 2-1 및 2-2는 에틸렌디아민 리간드가 있는 경우에, 상대적인 고농도에서도 제거가 효율적으로 일어나는지 확인하기 위해서 초기농도를 달리하여 실험한 것이다. 실시예 2-1은 초기농도 1mM, 실시예 2-2가 초기농도 100 μ M로 실시예 2-1에서 사용한 용액을 10배 희석시켜 사용한 것이다.

[0085] 각기 다른 농도와 리간드 결합 유무에 따른 제거 효율이 모두 90 % 이상을 보였다. 표 1과 표 2의 비교를 통해 에틸렌디아민 리간드의 제공이 제거 속도를 향상시켰음을 확인할 수 있다. 최종적으로는 모든 실시예에서 24시간 경과 후에 미국 환경 보호청(EPA)이 규정하는 기준치인 1.3 ppm 보다 낮은 농도의 구리이온이 잔류하였다.

표 1

	초기 농도(mg/L)	최종 농도(mg/L)	제거 효율(%)
실시예 1	3.78	0.25	93.5

표 2

	초기 농도(mg/L)	최종 농도(mg/L)	제거 효율(%)
실시예 2-1	52.66	0.79	98.50
실시예 2-2	4.77	0.23	95.18

[비교예]

비교예 1로서, 유기용매로 올레일아민($C_{18}H_{35}NH_2$)을 사용하였다. 또한, 비교예 2에서는 유기용매로 올레일아민($C_{18}H_{35}NH_2$)을 사용하는 외에 리간드로 아세테이트(CH_3COO^-)를 추가로 사용하였다. 황산구리 수용액과 구리-아세테이트 착화합물의 농도는 각각 10 mM이고, 나머지 조건은 실시예와 같다.

도 5는 비교예들의 각 사진으로서, 왼쪽 사진은 황산구리 수용액+올레일아민이고, 가운데 사진은 구리-아세테이트 착화합물+올레일아민이고, 오른쪽 사진은 물+올레일아민이다.

도 5에서 알 수 있듯이, 유기 용매로 올레일 아민을 사용한 경우 계면에서 고체 막이 형성되어 굳으면서 구리 이온이 확산되지 않았다. 물과 올레일 아민만 존재하는 경우에도 이런 현상이 일어나므로 이는 구리나 리간드의 영향이라기 보다는 올레일아민과 물 자체의 반응으로 생각된다.

[실시예 3]

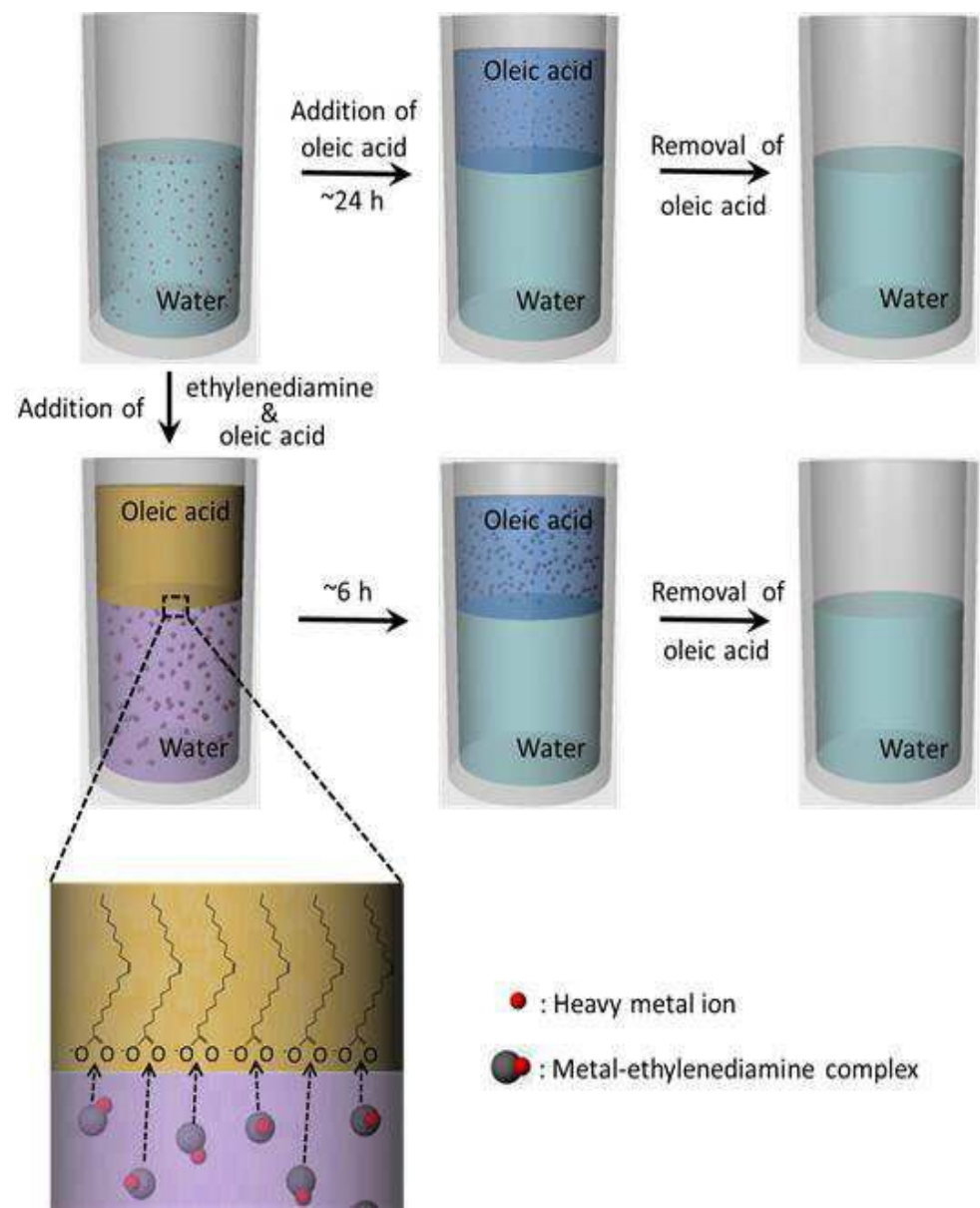
구리 대신 다른 중금속 이온의 제거에 대하여도 살펴보았다. 실시예 2의 구리 이온의 경우와 같은 조건에서 수행하였고, 중금속 이온의 초기농도는 100 μ M이었다.

도 6은 본 실시예 3에서 에틸렌디아민 리간드가 존재할 경우에, 실시예 2의 구리 이온의 경우와 같은 조건에서, 여러 중금속 이온(초기농도 100 μ M)의 24시간 이내 제거 효율을 비교한 그래프이다.

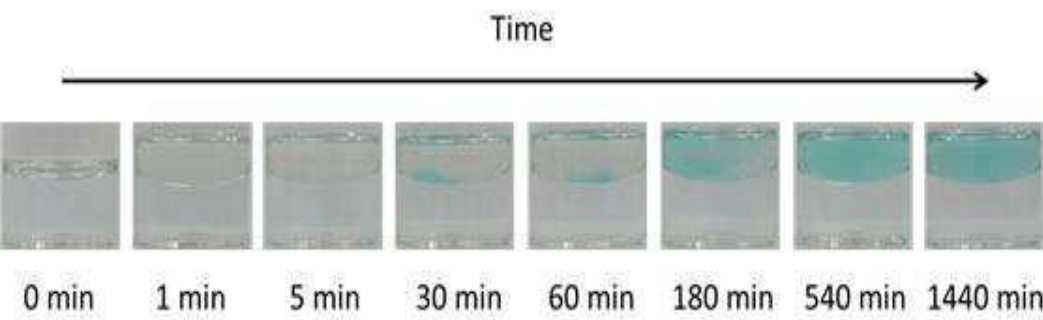
도 6에서 보듯이, 납이 98.17%로 가장 높은 효율을 보였고, 구리, 아연 니켈 순서대로 각각 95.18, 74.60, 57.04%의 효율을 보였다. 중금속 이온의 경우 결합력의 차이만 있을 뿐 카르복실기와 배위결합을 형성하므로, 제거가 효과적으로 일어날 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

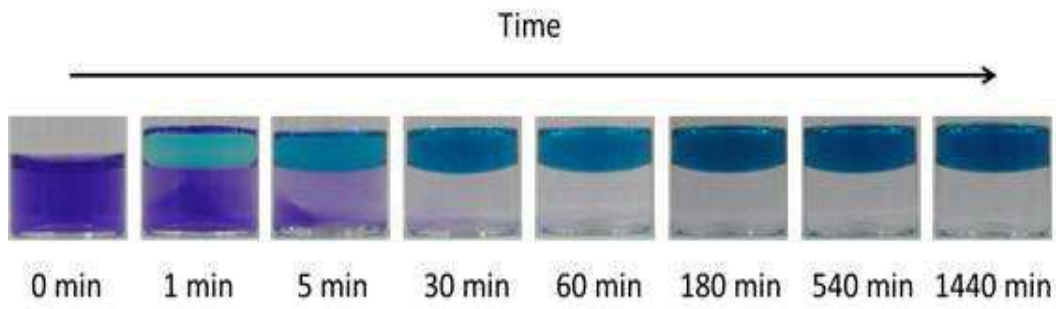
도면1



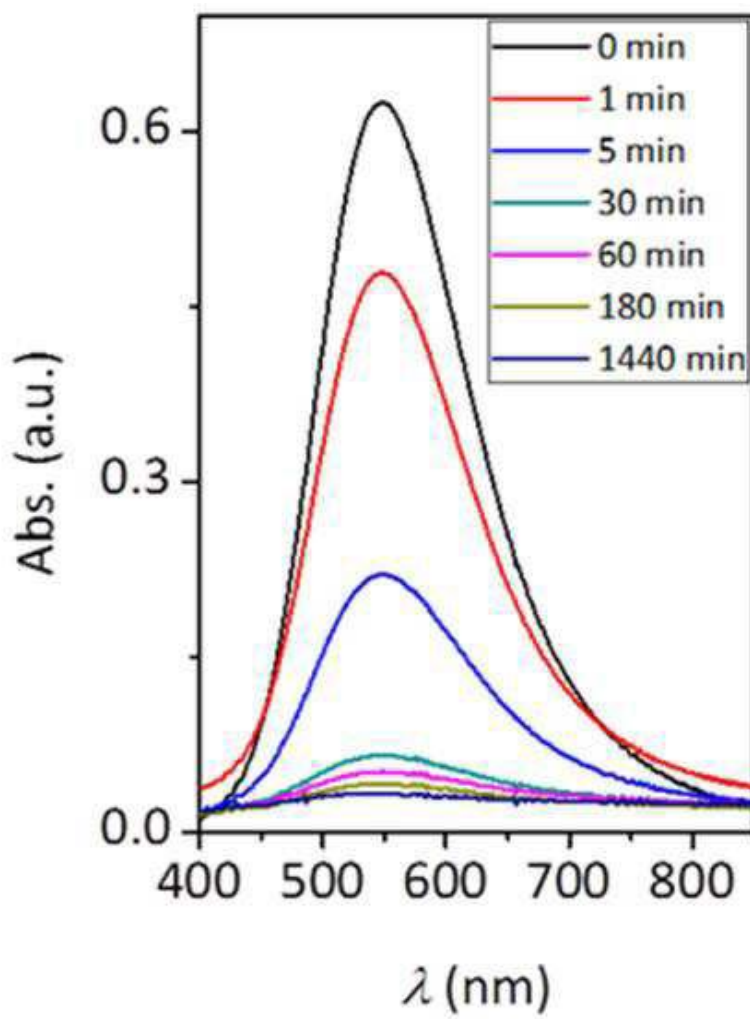
도면2



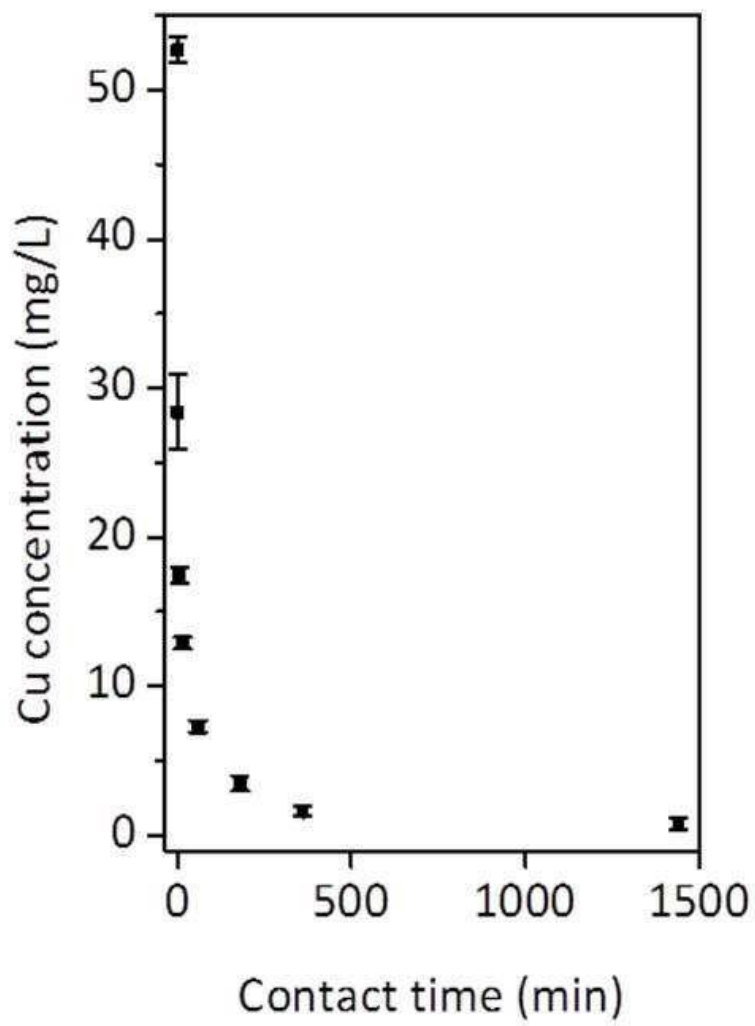
도면3a



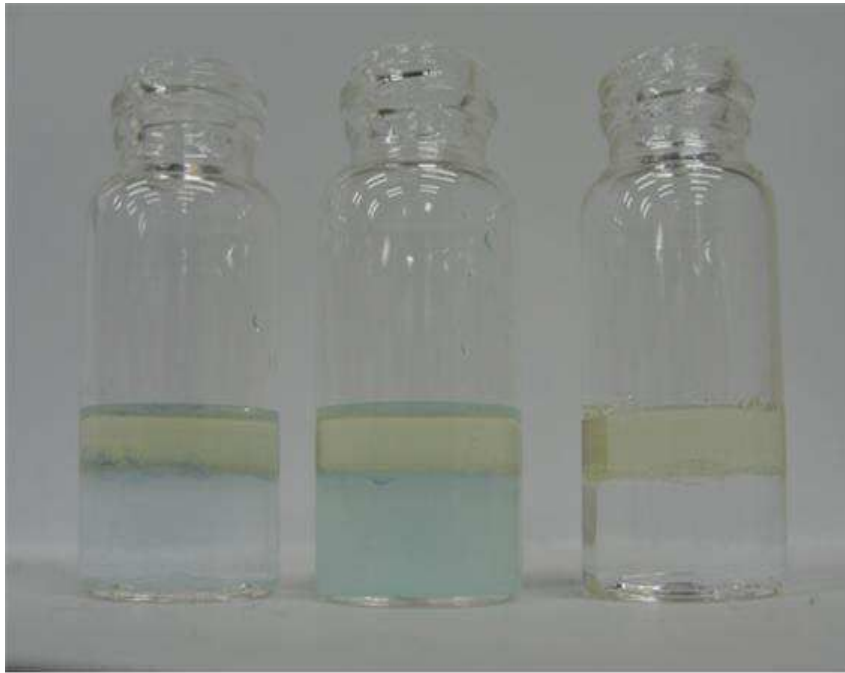
도면3b



도면4



도면5



도면6

