



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0141197
(43) 공개일자 2022년10월19일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 20/28</i> (2006.01) <i>B01D 59/26</i> (2006.01)
 <i>B01J 20/26</i> (2006.01) <i>B01J 20/285</i> (2006.01)
 <i>B01J 20/30</i> (2006.01) <i>G21F 9/12</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 20/28023</i> (2013.01)
 <i>B01D 59/26</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0047456
 (22) 출원일자 2021년04월12일
 심사청구일자 2021년04월12일</p> | <p>(71) 출원인
 충남대학교산학협력단
 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
 이택승
 대전광역시 유성구 배울2로 78 대덕테크노밸리6단지아파트 611동 2001호</p> <p>박근태
 대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 101동 407호</p> <p>(74) 대리인
 이근완</p> |
|--|---|

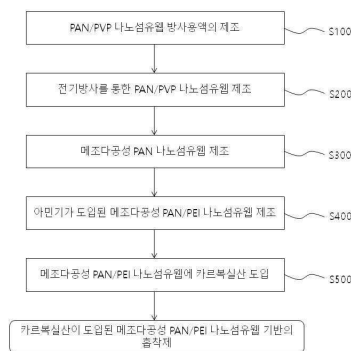
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리에틸렌이민 및 카르복실산을 순차적으로 표면에 도입하여 코발트 이온 흡착능을 부여한 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐피롤리돈을 함께 전기방사한 후, 메조다공성을 부여하고, 폴리에틸렌이민 및 카르복실산을 순차적으로 도입함으로써 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/26 (2013.01)

B01J 20/28054 (2013.01)

B01J 20/285 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실산이 도입된 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹 기반의 흡착제로서,

메조다공성 폴리아크릴로니트릴 나노섬유웹;

상기 메조다공성 폴리아크릴로니트릴 나노섬유웹의 표면에 도입되는 폴리에틸렌이민; 및

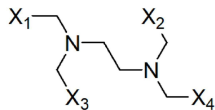
상기 폴리에틸렌이민과 공유 결합에 의해 결합되는 카르복실산;을 포함하는 카르복실산이 도입된 메조다공성 폴리아크릴로니트릴-폴리에틸렌이민 나노섬유웹 기반의 흡착제.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

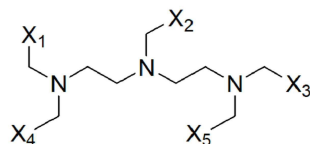
상기 카르복실산은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌디아민테트라카르복실산(ethylene diamine tetraacetic acid); 또는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 디에틸렌트리아민펜타카르복실산(diethylene triamine pentaacetic acid);인 것을 특징으로 하는 카르복실산이 도입된 메조다공성 폴리아크릴로니트릴-폴리에틸렌이민 나노섬유웹 기반의 흡착제.

[화학식 1]



화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이고,

[화학식 2]



화학식 2에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이다.

청구항 3

카르복실산이 도입된 메조다공성 폴리아크릴로니트릴 나노섬유웹 기반의 흡착제의 제조방법에 있어서,

폴리아크릴로니트릴/폴리비닐피롤리돈 나노섬유웹 제조용 방사용액을 제조하는 단계(S100);

상기 폴리아크릴로니트릴/폴리비닐피롤리돈 나노섬유웹 제조용 방사용액을 전기방사하여 폴리아크릴로니트릴/폴리비닐피롤리돈 나노섬유웹을 제조하는 단계(S200);

상기 폴리아크릴로니트릴/폴리비닐피롤리돈 나노섬유웹으로부터 폴리비닐피롤리돈을 제거함으로써 메조다공성을 부여하여 메조다공성 폴리아크릴로니트릴 나노섬유웹을 제조하는 단계(S300);

상기 메조다공성 폴리아크릴로니트릴 나노섬유웹에 폴리에틸렌이민을 도입하여 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/

폴리에틸렌이민 나노섬유웹을 제조하는 단계(S400); 및

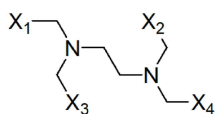
상기 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹에 카르복실산을 도입하는 단계(S500);를 포함하는 카르복실산이 도입된 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹 기반의 흡착제의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

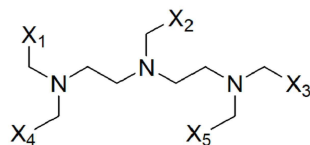
상기 카르복실산은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌디아민테트라카르복실산(ethylenediaminetetraacetic acid); 또는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 디에틸렌트리아민펜타카르복실산(diethylene triamine pentaacetic acid);인 것을 특징으로 하는 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 기반의 흡착제.의 제조방법.

[화학식 1]



화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이고,

[화학식 2]



화학식 2에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카르복실산을 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹에 도입함으로써, 코발트 이온의 흡착이 가능한 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 pH 변화의 영향없이 코발트 이온의 다량 흡착이 가능하고, 사용 후 회수 및 재사용이 용이한 카르복실산이 도입된 메조다공성 폴리아크릴로니트릴/폴리에틸렌이민 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 코발트-60(Co-60)은 자연계에 존재하지 않는 방사성 핵종으로 코발트-59에 중성자가 추가되어 인공적으로 얻어진 방사성 동위원소이다. 코발트는 반응성이 철보다 낮아 상온에서 산소와 물의 반응에 대해 안정적이기에 철, 크롬, 니켈, 구리 등과 함께 원자력 발전소의 냉각제가 접촉되는 시설의 소재로 사용된다.

[0004] 그러나 원자력 발전소의 운행 중 발생하는 고온, 고압의 환경에 노출될 경우 코발트-60은 물이나 용존산소와 반응하여 부식성 생성물을 형성하며 핵연료의 부산물인 방사화물과 함께 냉각수 파이프라인 내부에 산화막을 형성한다. 이때 형성된 산화막은 철, 크롬, 니켈, 구리, 코발트 등 냉각제 접촉 시설의 구성 요소로 이루어져 냉각에 필요한 열전달 효율을 감소시켜 원자력 발전소의 운행 효율 감소를 야기시킨다.

[0005] 또한 방사성동위원소 코발트-60은 약 1.25 MeV 수준의 높은 감마선 준위를 갖기에 작업자의 방사선 피폭량을 증

대시키는 원인이 된다. 이러한 이유로 코발트-60을 효율적으로 처리할 수 있는 방법이 요구된다.

[0006] 냉각수에 존재하는 코발트-60의 효율적인 처리를 위해선 방사성 액체폐기물중에 포함된 방사성 핵종의 부피를 줄일 수 있어 고화체로 제조하는 고체화 기술이 필요하다. 이러한 방사성 핵종의 고체화 기술중 증발농축 방법은 부피를 크게 줄인 고화체 형성이 가능하나 방사성 액체폐기물에 존재하는 여러가지 화학물질 및 운용 중 거품의 생성 그리고 부식 등의 문제로 인해 운전 조건이 까다롭고 원만한 처리가 힘들다. 따라서, 효율적으로 코발트-60을 제거하기 위하여 흡착제를 이용하는 방법이 고려되고 있다.

[0008] 상기 방사성 핵종인 코발트 이온을 제거하기 위한 종래기술을 살펴보면, 대한민국 등록특허 제 10-1068523호에는 코발트 이온 수용액에 존재하는 코발트 이온을 제거하기 위해 상기 코발트 이온 수용액에 알칼리를 첨가하여 코발트 이온을 침전시키는 방법이 개시되어 있고, 대한민국 공개특허 제10-2013-0125958호에는 숄폰산기를 다량 함유하고 있는 유기-무기 하이브리드 실리카를이용하여 코발트 이온을 흡착 제거하는 기술이 개시되어 있다.

[0009] 그런데 상기와 같은 공정은 코발트 이온을 침전시키기 위해 알칼리를 사용하여 용액의 pH 를 8 이상으로 인위적으로 증가시키게 되므로, 다양한 범위의 pH에서 범용적으로 사용하기 어렵고 공정을 위한 추가 설비가 필요하다는 문제가 있다. 또한, 상기와 같은 흡착제는 코발트 이온의 흡착 후 회수가 어렵고, 흡착제의 완전한 제거가 어려워 2차 오염의 우려가 있어 폐기물처리에 실질적으로 적용하는데 한계가 있다.

발명의 내용

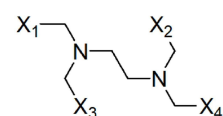
해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점 개선을 위해 pH 변화에 영향을 받지 않고 코발트 이온의 흡착이 가능하고, 또한 코발트 이온의 흡착후 회수가 용이한 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 보다 상세하게 본 발명은 전기방사된 메조다공성 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, 이하 PAN) 나노섬유웹에 아민기 도입을 위한 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, 이하 PEI)과 코발트 이온과 결합하는 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 기반의 흡착제의 제조방법은, PAN/폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 이하, PVP) 나노섬유웹 제조용 방사용액을 제조하는 단계(S100); 상기 PAN/PVP 나노섬유웹 제조용 방사용액을 전기방사하여 PAN/PVP 나노섬유웹을 제조하는 단계(S200); 상기 PAN/PVP 나노섬유웹으로부터 PVP를 제거함으로써 메조다공성을 부여하여 메조다공성 PAN 나노섬유웹을 제조하는 단계(S300); 상기 메조다공성 PAN 나노섬유웹에 PEI를 도입하여 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 제조하는 단계(S400); 및 상기 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에 카르복실산을 도입하는 단계(S500);를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 카르복실산은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌디아민테트라카르복실산(ethylenediaminetetraacetic acid, 이하 EDTA); 또는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 디에틸렌트리아민펜타카르복실산(diethylene triamine pentaacetic acid, 이하 DTPA);인 것이 바람직하다.

[0015] [화학식 1]

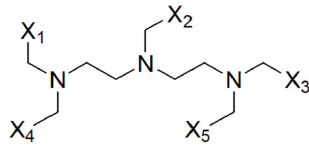


[0016]

[0017] 화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이고,

[0019] [화학식 2]

[0020]



[0021] 화학식 2에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이다.

[0023] 또한 본 발명의 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 기반의 흡착제는, 메조다공성 PAN 나노섬유웹; 상기 메조다공성 PAN 나노섬유웹의 표면에 도입되는 PEI; 및 상기 PEI와 공유 결합에 의해 결합되는 카르복실산;을 포함하고, 상기 카르복실산은 상기 화학식 1의 구조를 갖는 EDTA 또는 상기 화학식 2의 구조를 갖는 DTPA인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제는 코발트 이온을 고효율로 흡착이 가능하다. 또한 용액에 분산시켜 사용하는 나노분산상 흡착제와 달리 웹(web)의 형상을 갖고 있으므로, 사용한 뒤 회수가 용이한 효과를 갖는다. 그리고 회수된 흡착제를 세척 및 건조하여 재사용할 수 있으므로 경제적 절감효과가 매우 큰 효과를 갖는다. 특히 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제는 나노섬유웹의 형태로 얻어지기 때문에 비표면적이 크고, 흡착표면적이 증가하여 흡착효율이 향상되고, 필요에 따라서 흡착제의 모양을 자유자재로 변형시킬 수 있으므로 응용범위가 넓은 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제의 제조방법에 대한 흐름도이고,

도 2는 본 발명에 따른 메조다공성 PAN/PVP 나노섬유웹을 제조하는 공정모식도이고,

도 3은 본 발명에 따른 메조다공성 PAN/PVP 나노섬유웹에 PEI 및 카르복실산을 도입하는 반응모식도이며,

도 4는 본 발명에 따른 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹과 코발트 이온의 흡착 과정을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

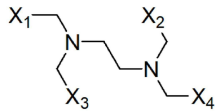
[0030] 이하에서 본 발명의 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제의 제조방법 및 이를 이용한 코발트 이온의 흡착방법에 대하여 상세히 설명한다.

- [0032] 본 발명에 따른 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제의 제조방법은, 도 1에 도시된 바와 같이, PAN/PVP 나노섬유웹 제조용 방사용액을 제조하는 단계(S100); 상기 PAN/PVP 나노섬유웹 제조용 방사용액을 전기방사하여 PAN/PVP 나노섬유웹을 제조하는 단계(S200); 상기 PAN/PVP 나노섬유웹으로부터 PVP를 제거함으로써 메조다공성을 부여하여 메조다공성 PAN 나노섬유웹을 제조하는 단계(S300); 상기 메조다공성 PAN 나노섬유웹에 PEI를 도입하여 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 제조하는 단계(S400); 및 상기 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에 카르복실산을 도입하는 단계(S500)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 제 1 단계는, PAN/PVP 복합 나노섬유웹의 형성을 위한 방사용액을 제조하는 단계로서, 구체적으로 다음과 같다. 본 발명에서는 나노섬유 형성 고분자로서 PAN을 사용하였으나, 아민기의 도입이 가능한 고분자이면 어느 것이든 사용가능하다. 또한 PAN 나노섬유웹에 메조다공성을 부여하기 위한 고분자로서 PVP를 사용하였으나, 용해시켜 메조다공성을 부여할 수 있는 고분자이면 어느 것이든 사용가능하다.
- [0035] 즉, 상기 제 1 단계는 PAN 800 mg과 PVP 800 mg을 DMF 10 mL에 용해하고, 60 °C의 온도에서 1시간 동안 가열교반한 뒤 상온으로 냉각하여 PAN/PVP 복합 나노섬유웹의 방사용액을 제조할 수 있다.
- [0037] 제 2 단계는, PAN/PVP 복합 나노섬유웹을 제조하는 단계로서, 구체적으로 도 2에 도시된 바와 같이 상기 제 1 단계에서 제조된 방사용액을 12 mL 용량의 주사기(syringe)에 주입하고 18 게이지(gauge)의 직경을 갖는 스테인레스(stainless) 바늘을 상기 주사기에 끼운다. 구체적으로는 방사용액의 고른 방사를 위하여 바늘 끝이 뽕족하지 않고 잘려진 컷오프(cut-off) 형태를 갖는 바늘이 바람직하다.
- [0039] 다음으로 상기 방사용액이 주입된 주사기를 일정 압력을 가할 수 있는 주사기펌프에 설치하며, 구체적으로는 방사속도는 0.5 mL/h인 것이 바람직하다. 이후에 전극을 방사용액이 주입된 주사기의 바늘과 수집판에 각각 연결하고, 상기 수집판에는 알루미늄 호일을 깔아 나노섬유의 회수를 용이하게 하는 것이 바람직하다. 또한 상기 수집판은 상하좌우 움직일 수 있도록 하여 나노섬유가 고르게 적층될 수 있게 하는 것이 바람직하다. 전기방사에 인가하는 전압은 10 ~ 15 kV인 것이 바람직하며 섬유의 직경, 방사용액의 점도, 방사바늘의 직경에 따른 방사용액의 용량, 주입하는 펌프의 속도에 따라 적절히 조절가능하고, 방사시간은 최소 4 시간에서 최대 8 시간인 것이 나노섬유를 회수하여 이후 공정의 처리가 용이하다.
- [0040] 본 발명에서는 PAN/PVP 복합 나노섬유웹을 제조하기 위하여 전기방사법을 채택하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 나노섬유웹을 형성할 수 있는 공정이라면 어느 것이든 가능하다.
- [0042] 제 3 단계는, 도 3에 도시된 바와 같이 상기 제 2 단계에서 제조된 PAN/PVP 복합 나노섬유웹에 메조다공성을 부여하는 단계로서, 구체적으로 다음과 같다. 상기 제 2 단계에서 제조된 PAN/PVP 복합 나노섬유웹을 증류수 100 mL가 담긴 120 mL 용기에 넣고 30 분간 초음파 처리하여 상기 PAN/PVP 복합 나노섬유웹에 포함된 PVP를 용해시킨다. 상기과 같이 PAN에 포함된 PVP를 용해함으로써, PAN 나노섬유웹에 메조다공성을 부여하여 도 3과 같이 메조다공성 PAN 나노섬유웹을 제조할 수 있게 된다.
- [0043] 이후에 상기 메조다공성 PAN 나노섬유웹을 건져내어 물속에 다시 침지한 후, 초음파 처리를 2회 추가로 수행하고, 이를 다시 건져내어 60 °C의 진공오븐에서 24 시간 건조한다.
- [0045] 제 4 단계는, 메조다공성 PAN 나노섬유웹에 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)를 반응시켜 아민기를 도입하는 단계로서, 구체적으로는 다음과 같다. 상기 제 3 단계에서 제조된 메조다공성 PAN 나노섬유웹 300 mg을 PEI 3 g이 용해된 물 60 mL와 에탄올 60 mL의 혼합 용액에 넣고 1시간 동안 교반한다. 이후에 탄산칼슘(potassium carbonate) 300 mg을 추가한 후 60 °C로 4 시간 동안 가열교반한 후, 상기 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 제조하게 된다.
- [0046] 상기과 같이 제조된 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 건져내어 물로 3회 수세한 후, 60 °C의

진공오븐에서 24 시간 건조한다.

[0048] 제 5 단계는, 상기 제 4 단계에서 제조된 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에 카르복실산(carboxylic acid)을 도입하는 단계이다. 상기 카르복실산은 카르복실기(-COOH)를 작용기를 갖고 있는 유기산을 가리키고, 본 발명에 따르면 상기 카르복실산은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 EDTA 또는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 DTPA인 것이 바람직하다.

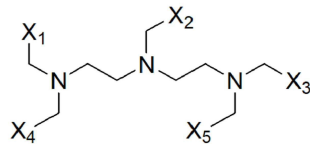
[0050] [화학식 1]



[0051]

[0052] 화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이고,

[0054] [화학식 2]



[0055]

[0056] 화학식 2에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이다.

[0058] 상기 제 5 단계는 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 300 mg을 물 60 mL에 침지하고 EDTA 또는 DTPA와 반응촉매인 N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드 하이드로클로라이드(N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC) 168 mg과 N-하이드록시숙신이미드(N-Hydroxysuccinimide, NHS) 102 mg을 첨가한 후 24 시간 동안 상온에서 교반한다. 이후에 이를 건져내어 물로 3 회 수세한 후 60 °C 진공오븐에서 24 시간 건조함으로써, 상기 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 제조할 수 있게 된다.

[0060] 상기와 같이 제조된 본 발명의 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 이용한 코발트 이온의 흡착은 다음과 같이 진행된다.

[0061] 즉, 도 4에 도시된 바와 같이 상기와 같이 제조된 카르복실산이 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 코발트 이온이 용해되어 있는 10 mL 수용액이 담긴 20 mL 용량의 바이알에 침지한 뒤, 24 시간 동안 교반한다. 이후 0.8 μm 직경의 공극의 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터가 장착된 주사기로 상기 수용액을 필터하여 필터된 수용액에 잔존하는 코발트 이온의 함량을 코발트 이온 지시약인 5-다이메틸아미노-2-(2-피리딜아조)페놀(5-Dimethylamino-2-(2-pyridylazo)phenol, 이하 AP)을 사용하여 검량선을 그려 농도를 확인한 후 아래의 <식 1>에 의거하여 코발트 이온의 제거율(%)을 계산하였다.

[0063] <식 1>

$$\text{코발트 이온 제거율(\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

[0064]

[0066] 여기서, C_0 는 상기 코발트 이온 수용액의 초기 코발트 이온의 함량이며, C_e 는 흡착제를 침지하고 24 시간이 지난 후 상기 코발트 이온 수용액에 잔존하는 코발트 이온의 함량을 나타낸다.

[0068] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴본다. 그러나 본 발명은 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0070] [제조예 1] PAN/PVP 나노섬유웹 방사용액의 제조 (S100)

[0072] 섬유 형성 고분자로서 PAN 0.8 mg과 PVP 0.8 mg을 10 mL DMF에 넣고 60 °C에서 교반하여 용해시킨다. 교반 후 용액을 상온으로 냉각하여 방사용액을 제조하였다.

[0074] [제조예 2] 전기방사를 통한 PAN/PVP 나노섬유웹의 제조 (S200)

[0076] 제조예 1에서 제조한 방사용액을 12 mL의 주사기에 넣고 도 2에 도시된 바와 같이 주사기 펌프에 설치한다. 이때 주사기는 바늘 끝이 평평한 것으로 스테인리스 방사 니들을 사용하는 것이 바람직하며, 니들의 직경은 18 게이지를 채택하였다. 그 다음으로 수집판과 방사 니들에 각각 전극을 연결하고 전압의 세기는 13 kV이고, 방사 니들과 수집판의 거리는 15 cm로 하였으며, 상기 수집판은 상하좌우 왕복운동을 하며 나노 섬유를 수집하여 PAN/PVP 나노섬유웹을 제조하였다. 이때 주사기 펌프의 방사속도는 0.5 mL/h이며 6시간 동안 방사하였다.

[0078] [제조예 3] 메조다공성 PAN 나노섬유웹의 제조 (S300)

[0080] 제조예 2에서 제조한 PAN/PVP 나노섬유웹을 회수한 뒤, 메조다공성을 부여하기 위해 PAN/PVP 나노섬유웹을 물에 침지한 후 30분씩 3회 초음파 세척하면서 PVP를 용해하여 제거함으로써 메조다공성을 부여하게 된다. 상기 PVP가 제거된 나노섬유웹을 진공오븐에 넣고 60 °C에서 24 시간 건조하여 메조다공성 PAN 나노섬유웹을 제조하였다.

[0082] [제조예 4] 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹의 제조 (S400)

[0084] 제조예 3에서 제조한 메조다공성 PAN 나노섬유웹에 아민기를 도입하기 위하여 PEI 3 g을 물 60 mL에 녹인 수용액과 에탄올 60 mL의 혼합용액에 상기 메조다공성 PAN 나노섬유웹 300 mg을 넣고 1 시간 천천히 교반한다. 이후에 염기성 촉매인 탄산칼륨 150 mg을 첨가한 뒤 60 °C에서 4 시간 교반하고, 이를 건져내어 물로 3회 세척한 뒤 진공오븐에 넣어 60 °C로 24 시간 건조함으로써 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 제조하였다.

[0086] [제조예 5-1] EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹의 제조 (S500)

- [0088] 제조예 4에서 제조한 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 300 mg을 물 60mL에 넣고, 카르복실산으로 EDTA 330 mg을 추가한 후 1 시간 동안 교반한다. 이후 반응촉매인 *m*-(3-dimethylaminopropyl)-*n*'-ethylcarbodiimide hydrochloride(이하, EDC) 168 mg과 N-hydroxy succinimide(이하, NHS) 60 mg을 넣고 24 시간 동안 상온에서 교반한다. 상기와 같이 교반하게 되면 도 3에 도시된 바와 같이 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에 도입된 아민기와 상기 EDTA가 반응하여 공유결합을 이루게 된다. 이를 건져내어 물로 3회 수세한 뒤 건조함으로써, 카르복실산으로서 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 제조하였다.
- [0090] [제조예 5-2] DTPA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹의 제조 (S500)
- [0092] 제조예 4에서 제조한 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 300 mg을 물 60mL에 넣고, 카르복실산으로 DTPA 440 mg을 추가한 후 1 시간 동안 교반한다. 이후에 반응촉매인 EDC 168 mg과 NHS 60 mg을 넣고 24 시간 동안 상온에서 교반한다. 상기와 같이 교반하게 되면 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에 도입된 아민기와 상기 DTPA가 반응하여 공유결합을 이루게 된다. 이를 건져내어 물로 3회 수세한 뒤 건조함으로써, 카르복실산으로서 DTPA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 제조하였다.
- [0094] 본 발명에 따라 상기 제조예 5-1과 같이 제조된 카르복실산으로서 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 흡착제로 사용하였으며, 상기와 같이 제조된 흡착제를 이용하여 코발트 이온의 흡착에 적용하였다.
- [0095] 즉, 상기와 같이 제조된 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 이용한 코발트 이온의 흡착은 코발트 이온을 준비하는 단계; 및 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 코발트 이온 용액에 침지하는 단계; 등을 거쳐 수행하게 된다.
- [0097] 본 발명에 따른 상기 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 사용한 코발트 이온의 흡착방법은 다음과 같다. 제조된 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 코발트 이온이 용해되어 있는 10 mL 수용액이 담긴 20 mL의 바이알에 침지한 뒤, 24 시간 동안 롤링(rolling) 하거나 교반한다. 이후 0.80 μ m 직경의 공극을 가지는 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 이용하여 상기 수용액을 필터링하여 수용액에 잔존하는 코발트 이온의 함량을 지시약인 5-dimethylamino-2-(2-pyridilazo)phenol(이하, AP)로 측정하여 상기 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하였다.
- [0099] 이하에서는 본 발명의 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제에 대한 코발트 이온의 흡착에 대하여 상세히 살펴본다.
- [0101] [실시예 1] 흡착제 양에 따른 코발트 이온 제거율(%)
- [0103] 상업적으로 구매할 수 있는 코발트 이온을 물에 용해하여 30 ppm의 농도로 코발트 이온 수용액을 제조한다. 상기 30 ppm의 농도로 제조된 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 상기 제조예 5-1에서 제조한 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 상기 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150 mg씩 넣고 흡착제 양에 따른 코발트 이온 제거율(%)을 측정하였다.
- [0105] [비교예 1]
- [0107] 실시예 3에서 제조한 메조다공성 PAN 나노섬유웹을 실시예 1과 동일한 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150 mg씩 넣어 코발트 이온 제거율(%)을 측정하였다.

[0109] [비교예 2]

[0111] 실시예 4에서 제조한 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 실시예 1과 동일한 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액에 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150 mg씩 넣어 코발트 이온 제거율(%)을 측정하였다.

[0113] 상기 <식 1>을 이용하여 실시예 1과 비교예 1, 2에서 코발트 이온 제거율(%)을 측정하고, 그 측정결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	코발트 이온 제거율 (%)							
	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg	75 mg	100 mg	150 mg
실시예 1	36.08	58.92	90.76	91.16	94.04	94.00	93.85	94.88
비교예 1	0.46	4.75	7.07	10.11	11.89	23.61	31.17	35.32
비교예 2	19.96	38.57	42.09	57.13	60.47	62.97	61.21	63.24

[0117] 표 1에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 기반 흡착제를 사용한 실시예 1의 코발트 이온 제거율(%)은 상기 흡착제 30 mg에서 90%를 초과하는 코발트 이온 제거율(%)을 나타내었다.

[0119] 이에 반하여, 비교예 1의 메조다공성 PAN 나노섬유웹은 코발트 이온을 거의 제거하지 못하는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 2의 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에는 다량의 아민기가 도입되어 있어 코발트 이온을 다소 흡착할 수 있으나, 본 발명에 따른 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹에 비해 흡착능이 매우 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 비교예 1과 비교예 2는 코발트 이온을 흡착할 수 있는 EDTA가 도입되지 않았기 때문인 것을 알 수 있다.

[0120] 즉, 상기 표 1로부터 본 발명의 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제가 코발트 이온을 용이하게 다량으로 흡착하여 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0122] [실시예 2] 흡착 등온선 기반 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 기반의 흡착제의 흡착 성능 평가

[0124] 제조예 5-1에 따라 제조된 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제의 흡착 성능을 평가하였다. 즉, 실시예 1로부터 얻어진 코발트 이온 수용액으로부터 잔존하는 코발트 이온의 함량 결과값을 이용하여 제조예 5-1에 따라 제조된 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제의 흡착 성능을 평가하였다. 상기 흡착 성능의 평가는 등온흡착식모델인 랭뮤어(Langmuir) 선형 모델로부터 <식 2>의 흡착 인자를 계산하여 표 2에 나타내었다.

<식 2>

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

여기서, q_e 는평형 흡착 성능(mg/g), q_m 는 단층 최대 흡착 성능 (mg/g), C_e 는 평형 후 용액에 잔존하는 코발트 이온의 농도를 나타내고 K_L 은 흡착제와 흡착된 물질 사이의 친화도에 대한 상수이다.

표 2

	랭뮤어 선형 모델		
	q_m	K_L	R^2
실시예 2	507.6142132	0.01086417	0.99541

표 2에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹 기반의 흡착제를 사용한 실시예 2의 코발트 이온에 대한 최대 흡착 성능은 랭뮤어 선형 모델에 의해 507.614 mg/g인 것을 확인할 수 있다.

[실시예 3] 흡착 시간에 따른 코발트 이온 제거율

상업적으로 구매할 수 있는 코발트 이온을 물에 용해하여 30 ppm의 농도로 코발트 이온 수용액을 제조하였다. 상기 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 제조예 5-2에서 제조한 본 발명의 DTPA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 상기 코발트 이온 수용액에 각각 50 mg씩 넣고 시간에 따른 코발트 이온 제거율(%)을 <식 1>에 의거하여 측정하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

흡착 시간 (min)	코발트 이온 제거율 (%)
15	38.46
30	54.69
60	70.84
120	90.57
360	92.06
720	93.81
1,440	92.61

표 3에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 DTPA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제 50 mg을 사용한 실시예 3의 코발트 이온 제거율(%)을 측정한 결과 약 2 시간 후 코발트 이온의 제거율이 90% 이상인 것으로 측정되었다.

[0143] [실시예 4] pH에 따른 흡착 성능 평가

[0145] 상업적으로 구매할 수 있는 코발트 이온을 물에 용해하여 30 ppm의 농도로 코발트 이온 수용액을 제조하였다. 상기 30 ppm의 농도로 제조된 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 1 M 염산 수용액과 1M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10의 코발트 이온 수용액을 제조한다. 상기 제조예 5-1에서 제조한 본 발명의 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 상기 서로 다른 pH를 갖는 상기 코발트 이온 수용액에 각각 50 mg씩 넣어 코발트 이온 수용액의 pH에 따른 흡착 거동을 평가하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0147] [비교예 3]

[0149] 실시예 4에서 제조한 아민기가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10의 코발트 이온 수용액에 50 mg씩 넣고, <식 1>에 의거하여 코발트 이온 수용액의 pH에 따른 코발트 이온 제거율(%)을 측정하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

코발트 이온 수용액의 pH	코발트 이온 제거율 (%)							
	3	4	5	6	7	8	9	10
실시예 5	90.3	90.1	93.4	92.5	94.1	92.4	92.9	91
비교예 3	2.2	50.4	63.4	82.9	90.5	80.1	83.7	86.9

[0153] 표 4에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제를 사용한 실시예 5의 코발트 이온 제거율(%)은 pH의 변화에 큰 영향 없이 모두 90% 이상의 코발트 이온 제거율(%)을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0155] 이에 반하여, 비교예 3의 아민기가 도입되지, 카르복실산이 도입되지 않은 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹은 코발트 이온 제거율(%)이 pH 변화에 따라 급변하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 코발트 이온 수용액의 pH가 6~10 범위에서는 80% 이상의 코발트 이온 제거율을 나타내나, pH 3~5의 범위에서는 약 60%이하의 코발트 이온 제거율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0157] 수용액 중의 코발트 이온의 흡착은 PEI 고분자에 존재하는 아민기의 비공유 전자쌍에 의해 코발트 이온을 흡착하는 것이므로, 낮은 pH의 산성 영역에서 아민기의 비공유 전자쌍이 H^+ 와 결합하여 양이온성을 갖기 때문에 낮은 pH 영역에서 급속 양이온인 코발트 이온과의 흡착력이 약해진 것으로 생각할 수 있다.

[0159] 이와 반대로 실시예 5-1의 EDTA 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제의 코발트 이온의 흡착은 상기 나노섬유웹에 도입된 카르복실산 즉, EDTA와 코발트 이온 간의 배위결합이 이루어지고, 또한 PEI가 구조내에 도입됨으로써 염기에 대한 저항성이 증가하여 상기 코발트 이온 수용액의 pH와 무관하게 안정적으로 코발트 이온을 흡착 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.

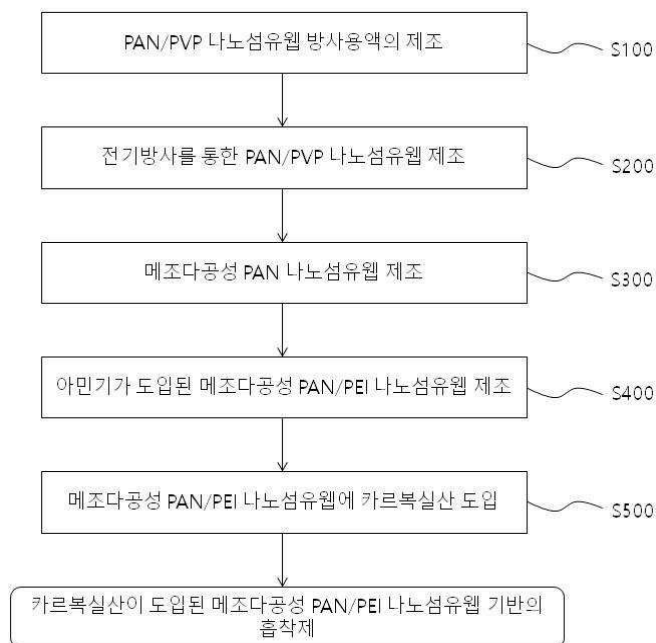
[0161] 이상과 같이 살펴본 결과, 본 발명의 EDTA가 도입된 메조다공성 PAN/PEI 나노섬유웹을 기반으로 하는 흡착제는 코발트 이온을 고효율로 흡착이 가능하고, 또한 용액에 분산시켜 사용하는 나노분산상 흡착제와 달리 웹(web)의

형상을 갖고 있으므로, 사용한 뒤 회수가 용이한 효과를 갖는다. 또한 회수된 흡착제를 세척 및 건조하여 재사용할 수 있고, 나노섬유웹의 형태로 얻어지기 때문에 비표면적이 크고, 흡착표면적이 증가하여 흡착효율이 향상되고, 필요에 따라서 흡착제의 모양을 자유자재로 변형시킬 수 있으므로 흡착효율이 향상되고, 응용범위가 넓은 장점을 갖는다.

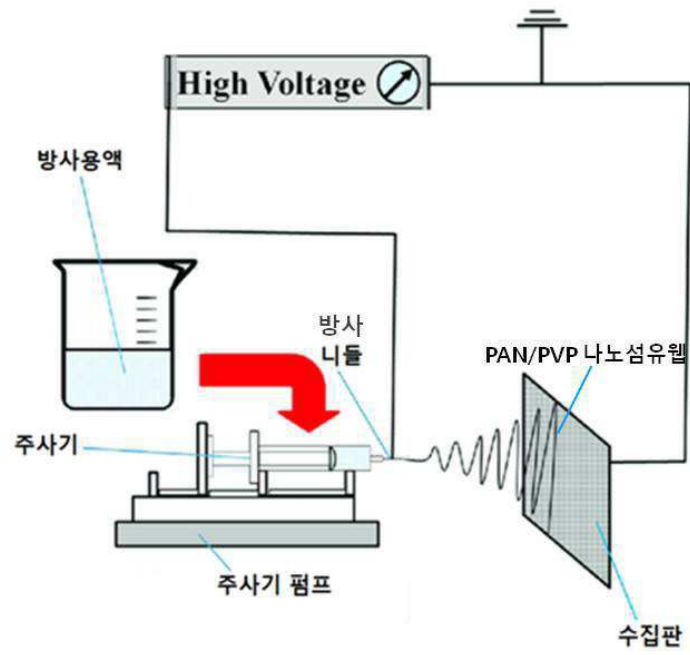
[0163] 본 발명은 도면에 도시된 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 또한 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하고, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

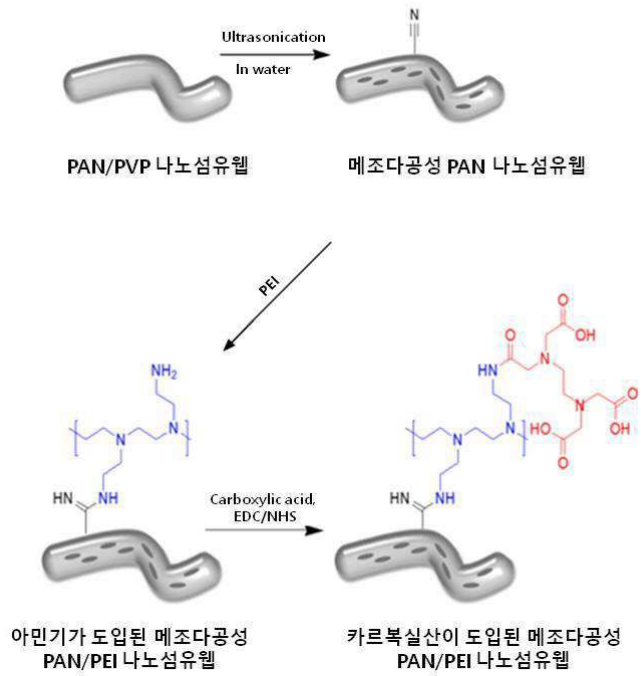
도면1



도면2



도면3



도면4

