(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0122134
(43) 공개일자 2012년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/38 (2006.01) *C08F 2/18* (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0040137
(22) 출원일자 2011년04월28일
심사청구일자 2011년04월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
황택성
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호 (전민동, 엑스포아파트)
구진선
대전광역시 유성구 신성남로 35, 301호 (신성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **팽윤성이 우수한 코발트 이온 회수용 이온교환수지 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 팽윤성과 흡착성이 우수한 이온교환수지에 관한 것이다. 이러한 이온교환수지는 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체와 가교제로서의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA)를 현탁중합시키는 것을 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 이온교환수지는 기공의 형성으로 비표면적이 상승하여 고흡착성의 성질을 가지며, 아크릴기를 함유하고 있어 우수한 팽윤성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 이온교환수지는 해수에서 코발트의 흡착에 응용이 가능하다.

(72) 발명자

백영민

대전 서구 삼천동국화아파트 505동 101호

곽노석

대전광역시 대덕구 오정로52번길 44 (오정동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

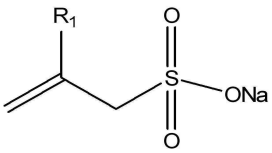
과제고유번호	1345124464/2010-1488
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래유망유합기술파이어사업
연구과제명	나노그리드 소재를 이용한 chemical free 회수기술개발
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2013.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1345142384/2010-1506
부처명	교육과학기술부
연구사업명	지역기초연구활성화(지역혁신인력양성)
연구과제명	특정이온 선택성 CDI 전극 원천소재 제조 및 녹색 응용 기술 개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.07.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

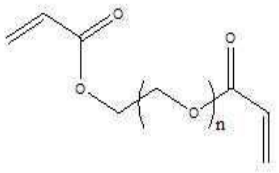
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체와 가교제로서의 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트(PEGDA)를 현탁중합시키는 것을 포함하여 코발트 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식에서,

R_1은 H 또는 메틸기를 나타내고;

n은 7 내지 14의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 개시제로서 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide :BPO), 디쿠밀퍼옥사이드(dicumyl peroxide : DCP), 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile :AIBN)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용되는 것을 특징으로 하여 코발트 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 개시제의 용매로서 톨루엔(Toluene)이 사용되는 것을 특징으로 하여

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 술폰산기를 포함하는 비닐계의 단량체는 이온교환수지의 총중량을 기준으로 하여 15 중량% 내지 55 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하여 코발트 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 초음파 세척기를 이용하여 세척하는 후처리 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하여 코발트 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 해수에서 코발트를 흡착하는 것을 특징으로 하여 코발트 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중의 어느 하나의 방법으로 제조된 코발트 회수용 이온교환수지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 팽윤성과 흡착성이 우수한 코발트 회수용 이온교환수지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 이온교환법을 이용한 공정은 공정 그 자체가 간편하고, 특정 이온에 대한 선택성이 뛰어나며, 응용범위가 넓어 특히 화석연료 사용량을 감소시켜 환경오염을 저감할 수 있는 신재생 에너지 생산 청정기술로 세계적인 주목을 받고 있다.

[0003] 최근 산업과 문명의 발달로 에너지 수요가 증가하고 있으며, 이에 따른 새로운 에너지 확보에 관심이 집중되고 있다. 현재 우리나라에서는 신성장동력 산업의 주요 원료로 사용되고 있는 유기금속의 자원 확보를 위하여 크롬, 망간, 리튬, 코발트 등을 준 전략광물로 지정하였다.

[0004] 유기금속은 세계적으로 자원의 보유량이 적거나 광물로부터의 경제적인 추출이 어려운 금속이다. 그러나 유기금속은 다양한 기능을 창출하는 원천성을 가지고 있으며, 구조 소재나 기능 소재로 산업적 수요가 높은 필수 소재이다.

[0005] 해수에는 이러한 유기금속이 존재하며, 해수로부터 유기금속을 회수하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다.

[0006] 이 중 코발트는 내열합금, 엔진터빈, 항공우주산업 등의 분야에서 사용되고 있지만 코발트의 회수는 리튬이차전지로부터 코발트의 회수가 대다수이다.

[0007] 수용액 중에 혼합되어 있는 서로 다른 금속 성분들을 분리하는 상용화된 방법은 다양하게 공지되어 있으며, 이들 방법 중 많이 사용되는 방법으로는 이온교환수지법, 용매추출방법 등이 있다. 대표적인 예로서, 미국 특허 제 6,890,496호, 제6,818,119호 및 제6,524,367호, 일본 특허 제2005-042189호, 제2005-149889호 및 제2004-285368호 등에 수용액 중의 코발트 분리 회수와 관련한 방법들이 기재되어 있다. 용매추출방법은 양이온 또는 음이온 이온교환 능력을 가진 유기 추출제를 사용하여 코발트 및 기타 이온 함유 수용액의 pH를 조절하면서 선택적으로 코발트를 추출해내거나 다른 금속 이온을 추출하는 공정을 통해 코발트를 분리 및 회수하는 방법이다. 그러나 용매추출법은 단시간내에 수용액 중의 원하는 금속 성분을 선택적으로 분리시킬 수 있다는 점에서 유리하나 유기용매를 사용하여야 하기 때문에 추출이 종료된 후 수용액 중에 소량의 유기용매가 용해되어 있어 환경오염의 문제를 일으키기 쉬우며, 또한 일정기간 조업 후 손실된 추출제를 보충해 주어야 하는 등의 번거로움이 있다.

[0008] 또한, 침전법은 코발트와 기타 이온 함유 수용액에 가성소다 등을 적당량 첨가하여 수용액의 pH를 조절함으로써 코발트 또는 기타 금속을 선택적으로 침전시켜 분리하는 방법이다. 이러한 침전법은 비용이 저렴하고 특별한 분리장치가 필요 없다는 점에서는 유리하나 침전에 필요한 pH가 매우 인접해 있는 코발트와 니켈 등의 유기금속 성분을 분리하고자 하는 경우에는 그리 효과적이지 못하다.

[0009] 이들 분리방법 이외에, 수용액 중의 특정 금속 성분을 선택적으로 분리하기 위한 방법으로서 이온교환수지법이 흔히 사용되기도 한다. 이온교환수지법은 금속 성분 추출능력을 지닌 양이온계 또는 음이온계 고분자 이온교환수지를 금속 성분이 용해되어 있는 수용액과 접촉시킴으로써 수용액 중의 특정 금속을 이온교환수지상에 흡착시켜 분리해 내는 방법이다. 이러한 고분자 이온교환수지는 다양한 상품명으로 시판되고 있어 사용자가 원하는 기능을 가진 이온교환수지를 구입하여 사용하기만 하면 된다. 그러나 코발트와 니켈이 함께 함유되어 있는 수용액의 경우 두 물질의 이화학적 물성이 매우 유사하기 때문에 이온교환수지에 의한 분리효율이 상당히 낮아 코발트와 니켈을 선택적으로 분리하기 위해서는 분리액의 pH를 정밀 조절하여야 함은 물론 이온교환수지 칼럼(column)의 길이를 상당히 길게 하여야 하기 때문에 처리시간이 길어지고 많은 양의 이온교환수지를 사용하여야 하는 등 처리공정이 비효율적이라는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 코발트를 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 팽윤성 및 흡착성이 우수한 이온교환수지를 제공하는 데에 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 코발트와 예를 들어 니켈 등의 코발트 유사 특성을 지닌 금속 성분이 함께 존재하는 경

우에도 코발트를 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 팽윤성 및 흡착성이 우수한 이온교환수지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 및 그 밖의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 팽윤성과 흡착성이 우수한 이온교환수지를 제공한다.

[0013] 보다 구체적으로, 본 발명은 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체와 가교제로서의 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트를 현탁중합시켜 제조되는 이온교환수지를 제공한다.

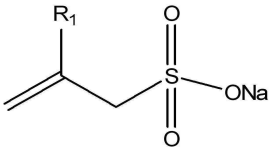
[0014] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0015] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0016] 본 발명은 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체와 가교제로서의 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트를 현탁중합시킴으로써 제조되는 코발트 회수용 이온교환수지에 관한 것이다. 이때, 상기 비닐계 단량체는 이온교환수지의 총 중량을 기준으로 하여 15~55 중량%의 양으로 사용하는 것이 좋으며, 더 좋게는 35~45중량%의 양으로 사용된다. 상기 비닐계 단량체가 15중량% 미만일 경우에는 중합 후 수지에 이온교환능력을 가진 술폰산기의 함유량이 낮아져 이온교환용량이 저하되어 이온교환수지로서의 성능을 기대할 수 없고, 55중량%를 초과하는 경우에는 가교반응이 제대로 이루어지지 않아 이온교환수지로서의 성형이 어렵게 된다.

[0017] 본 발명에서는 비닐계 단량체로서 하기 화학식 1로 표시되는 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체가 이용된다:

[0018] [화학식 1]

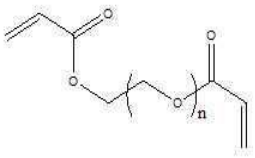
[0019] 

[0020] 상기 화학식에서,

[0021] R_1은 H 또는 메틸기이다.

[0022] 또한, 본 발명에서는 가교제로서 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate)가 이용된다:

[0023] [화학식 2]

[0024] 

[0025] 상기 화학식에서,

[0026] n은 7 내지 14의 정수이다.

[0027] 본 발명에 따른 이온교환교수지는 하기의 단계를 포함하여 제조된다:

[0028] 1) 상기 화학식 1로 표시되는 단량체와 상기 화학식 2로 표시되는 가교제를 현탁중합하는 단계; 및

[0029] 2) 필요에 따라, 상기 단계 1)을 통해 생성된 합성물을 초음파 세척기를 이용하여 세척하는 후처리 단계.

[0030] 상기 단계 1)에서 톨루엔(Toluene)을 개시제의 용매로 사용하여 다공성의 수지를 제조함을 특징으로 한다. 본 발명에서의 반응개시제로는 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide :BPO), 디쿠밀퍼옥사이드(dicumyl peroxide : DCP), 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile :AIBN), 아조비스메틸프로피온아미딘디하이드로클로라이드(2,2-Azobis(2-methyl propionamidine) dihydrochloride), 아조비스메틸이미다졸리닐프로판디하이드로클

로이드(2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl) propane] dihydrochloride) 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 반응개시제는 0.3~0.7 중량%로 첨가되는 것이 좋으며, 0.2 중량% 미만일 경우에는 충분한 가교가 일어나지 않아 이온교환수지의 중합이 어려우며, 0.7 중량%를 초과하는 경우에는 반응개시제 자체의 함량이 너무 많아 물성의 저하가 일어난다는 문제점이 있다.

[0031] 상기 단계 2)의 후처리 과정에서 초음파 세척기의 사용을 특징으로 한다. 초음파 세척기의 바이브레이션을 이용하여 미반응물에 의해 결합되어 있는 수지를 분리시키며, 기공에 있는 미반응물을 제거한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따라 제조된 이온교환수지는 기공의 형성으로 비표면적이 상승하여 고흡착성의 성질을 가지며, 아크릴기를 함유하고 있어 우수한 팽윤성을 갖는다.

[0033] 또한, 본 발명에 따라 제조된 이온교환수지는 해수에서 코발트의 흡착에 응용이 가능하다.

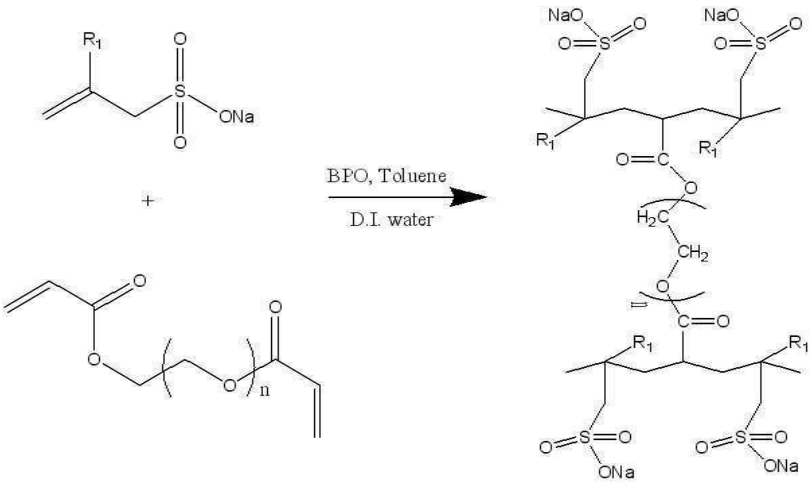
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명은 하기 실시예로 설명된다. 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0035] **일반 합성**

[0036] 이하에서 본 발명의 반응식 1을 나타내었다.

[0037] [반응식 1]



[0038]

[0039] 상기 반응식 1은 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체와 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate)를 현탁중합하여 이온교환능력이 있는 이온교환수지를 형성시킨다. 상기 반응식 1에서, R_1은 H 또는 메틸기를 나타내고, n은 7 내지 14의 정수이다.

[0040] [실시예 1]

[0041] 술폰산기를 포함하는 비닐계 단량체인 2-메틸-2-프로펜-1-설포닉 엑시드 소디움 설트 (2-Methyl-2-propene-1-sulfonic acid sodium salt)과 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate)를 현탁중합 하는 단계;

[0042] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구가 부착된 500 ml 용량의 4구 둥근플라스크를 준비한다. 4구 둥근플라스크에 용매인 증류수, 안정제 역할을 하는 폴리비닐알코올 단량체인 2-메틸-2-프로펜-1-설포닉 엑시드 소디움 설트(SAS) 35 중량%, 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트(PEGDA)을 넣고 교반시켰다. 기공형성을 위해서 톨루엔에 개시제인 벤조일퍼옥사이드 0.5 중량%를 용해시킨 후, 반응기 온도를 65℃를 유지하면서 질소 분위기 하에 개시제 용액을 드라핑 펀넬(dropping funnel)을 이용하여 떨어뜨리면서 6시간 반응을 진행시켰다. 생성된 합성물을 초음파 세척기를 이용하여 증류수, 에탄올, 톨루엔 그리고 증류수 순으로 후처리를 진행하였다.

[0043] 본 실시예에서는 폴리에틸렌글리콜디아크렐레이트(PEGDA)로서 상기 화학식 2에서 n이 14인 값을 갖는 분자량 575 g/mol인 것을 사용하였다.

[0044] [실시예 2]

[0045] 이온교환수지를 제조하기 위하여 술폰산기를 함유하는 비닐계 단량체 40 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 이온교환수지를 제조하였다.

[0046] [실시예 3]

[0047] 이온교환수지를 제조하기 위하여 술폰산기를 함유하는 비닐계 단량체 45 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 이온교환수지를 제조하였다.

[0048] [비교예 1]

[0049] 실시예 1의 이온교환기가 함유된 술폰산기를 함유하는 비닐계 단량체 대신 이온교환기가 함유되지 않은 비닐 단량체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 이온교환 수지를 제조하였다.

[0050] [비교예 2]

[0051] 시중에서 판매되고 있는 알드리치사(Aldrich Co.)사의 앰버라이트(Amberlite) IRC-748™ 이온교환 수지를 사용하여 본 발명의 실시예와 비교하였다.

[0052] [시험예 1]

[0053] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조한 수지를 이용하여 함수율을 측정하였다.

[0054] 함수율 측정

[0055] 실시예 1 내지 실시예 3의 함수율 측정을 위하여 일정 무게를 측정하고 증류수에 24시간 동안 침적시켜 충분히 팽윤시킨 후 표면의 증류수를 제거하고 무게를 측정한 후 하기 수학식 1에 대입하여 함수율을 측정하였다.

[0056] [수학식 1]

[0057] $$Water\ Uptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

[0058] 상기 수학식 1에서, W_{wet}는 습윤상태의 수지의 무게이며, W_{dry}는 건조상태의 수지의 무게이다.

[0059] 이온교환용량 측정

[0060] 적정방법을 이용하여 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 대하여 이온교환용량을 측정하였다. 일정한 무게의 수지를 1 N H_2SO_4 표준용액으로 3회 세척하고 증류수로 씻은 후 250 ml 삼각플라스크에 넣고 여기에 1 N NaOH 표준용액 50 ml를 넣고 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 평형에 도달시킨 후, 상등액을 5 ml 분취하여 50 ml 삼각플라스크에 넣고 페놀프탈레인 지시약 2?3 방울 적가한 후 교반하면서 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하고 하기 수학식 2로 수지의 이온교환용량을 측정하였다.

[0061] [수학식 2]

[0062] $$IEC\ (meq/g.dry) = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{Weight\ of\ sample} \qquad (2)$$

[0063] 상기 수학식 (2)에서, V_{HCl}와 V_{NaOH}은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl}과 N_{NaOH}은 노르말 농도를 나타낸다.

[0064] 코발트 흡착 실험

[0065] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 대해서 코발트 흡착 실험을 진행하였다. pH 8, 100ppm의 코발트용액에 실시예 1~3 및 비교예 1~2의 수지를 함침하여 시간의 지남이 따라 용액을 분취하였다. 분취한 용액을 ICP(Inductively Coupled Plasma)장치를 이용하여 코발트의 흡착량을 측정하였다. 측정된 값은 표 1, 2에 나타나 있다.

표 1

[0066] 이온교환수지의 함수율, 이온교환용량 성능 평가

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
함수율 (%)	15	20	27	5	15
이온교환 용량 (meq/g)	2.5	2.8	3.5	0.7	2.4

[0067] 상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환수지의 경우 비교예 1~2에 의해 제조된 이온교환수지보다 이온교환기가 함유된 비닐단량체의 효과로 인해 높은 이온교환용량을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 1의 경우 이온교환기가 도입되지 않은 경우에 이온교환용량이 실시예와 대비하여 저하되는 결과를 나타냈다. 또한 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환수지의 경우 높은 이온 교환기의 함량 때문에 실시예 3의 경우 실시예 1, 2와 비교예 1~2에 의해 제조된 이온교환수지보다 높은 함수율을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0068] 시간에 따른 이온교환수지의 코발트 흡착 성능 평가

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
코발트 흡착 성능 (%)	10분 경과	96.3	99.1	99.3	37.6	96.1
	30분 경과	96.7	99.3	99.4	37.2	96.4
	1시간 경과	96.2	99.2	99.7	37.8	96.5
	5시간 경과	96.5	99.4	99.5	37.3	96.6
	24시간 경과	97.3	99.2	99.4	28.4	90.8

[0069] 상기 표 2에서도 확인할 수 있듯이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 이온교환 수지의 경우 시간 경과에 따른 코발트 흡착성능 저하가 거의 없는 것을 알 수 있었다.

[0070] 그러나 비교예 1의 경우 코발트 흡착성능이 초기에 평균 약 38% 이하였을 뿐 아니라 5시간 경과 까지는 흡착성능이 균일하지만 24시간 경과 후에는 흡착능이 평균 약 28%로 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[0071] 비교예 2의 경우 코발트 흡착성능이 초기에 실시예와 비슷한 값을 나타내며5시간 경과 까지는 흡착성능이 균일하지만 24시간 경과 후에는 흡착능이 평균 약 91%로 저하되는 것을 확인할 수 있었다.