



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0092080
(43) 공개일자 2020년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/02 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/0229 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0009185
(22) 출원일자 2019년01월24일
심사청구일자 2019년01월24일

(71) 출원인
주식회사 대양환경기술
강원 강릉시 주문진읍 농공단지길 33,
(72) 발명자
이승목
경기도 성남시 분당구 정자일로 121, 104동 2701호(정자동, 더샵스타파크)
김무늬
강원도 고성군 토성면 봉포3길 8
디와카 티와리
미조람대학교, 아이자울, 미조람, 796004, 인도
(74) 대리인
윤의섭, 김수진

전체 청구항 수 : 총 5 항

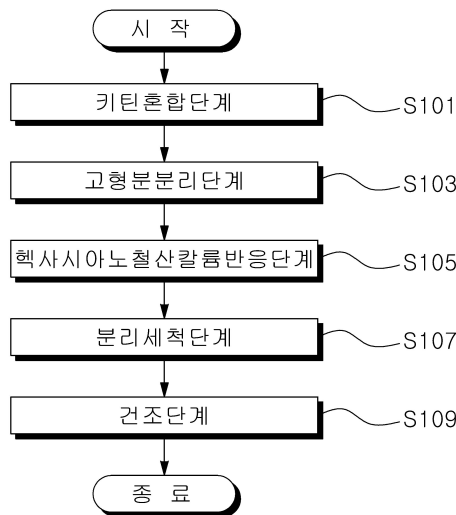
(54) 발명의 명칭 **키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법**

(57) 요약

개시된 내용은 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속염화물 수용액에 키틴을 혼합하고 교반하는 키틴혼합단계, 상기 키틴혼합단계를 통해 제조된 고형분을 분리하는 고형분분리단계, 상기 고형분분리단계를 통해 분리된 고형분을 헥사시아노철산칼륨 수용액에 투입하는 헥사시아노철산칼륨 반응단계, 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계를 거친 고형분을 분리하고 세척하는 분리세척단계 및 상기 분리세척단계를 통해 세척된 고형분을 건조하는 건조단계로 이루어진다.

상기의 과정을 통해 제조되는 세습 흡착용 조성물은 수중에 함유된 세습이온에 대해 우수한 흡착력을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/0274 (2013.01)

C02F 1/281 (2013.01)

C02F 2101/006 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018DG028010112

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 사회맞춤형산학협력선도대학육성사업(LINC+)산학공동기술개발과제

연구과제명 나노복합소재를 이용한 수환경 중 세습제거 흡착제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 가톨릭관동대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.30 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속염화물 수용액에 키틴을 혼합하고 교반하는 키틴혼합단계;

상기 키틴혼합단계를 통해 제조된 고형분을 분리하는 고형분분리단계;

상기 고형분분리단계를 통해 분리된 고형분을 헥사시아노철산칼륨 수용액에 투입하는 헥사시아노철산칼륨반응단계;

상기 헥사시아노철산칼륨반응단계를 거친 고형분을 분리하고 세척하는 분리세척단계; 및

상기 분리세척단계를 통해 세척된 고형분을 건조하는 건조단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 키틴혼합단계는 금속염화물 수용액 100 중량부에 키틴 0.5 내지 1.5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 금속염화물 수용액은 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L이며,

상기 금속염화물은 염화구리, 염화니켈 및 염화철로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 헥사시아노철산칼륨반응단계 25 내지 35°C의 온도에서 10 내지 15시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 헥사시아노철산칼륨 수용액은 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L인 것을 특징으로 하는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

개시된 내용은 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수중에 함유된 세습이온에 대해 우수한 흡착력을 나타내는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 원자력은 발전소뿐만 아니라 의료, 농업, 공업 분야 등 다양한 분야에서 사용되고 있는데, 이 과정에서 발생하는 방사성 폐수는 일반 산업 폐수나 생활 폐수와는 그 성격이 달라 처리에 신중을 기해야 한다.
- [0004] 2011년 일본 후쿠시마에서 원자력 사고가 발생하여 많은 양의 방사성 물질이 바다, 토양 및 대기로 누출되어 세슘, 스트론튬 및 셀레늄과 같은 방사성 원소 제거에 대한 우려가 급격히 증가하였으며, 전 세계적으로 방사능 오염물의 처리에 대한 관심이 높아지고 있다. 원자력 발전소에서 발생하는 폐수 내 방사성 물질들은 체내에 유입 시 피부병, 백혈병 등과 같은 질병을 일으킬 수 있기 때문에, 수중의 방사성 이온을 제거하기 위한 효과적인 처리 기술이 필요하다.
- [0005] 특히 세슘 137은 높은 핵분열 수율과 반감기가 길어 가장 위험한 핵분열 생성물로 많은 연구자들이 독성 금속의 제거에 대해 연구하였으며, 침전, 막 여과, 역삼투, 용매 추출 및 전기 분해, 생물학적 처리, 이온 교환 공정 및 흡착 등의 다양한 방법이 물 및 폐수 처리 시스템에 성공적으로 적용하였다. 그 중에서도 흡착 공정은 다른 기술에 비해 고효율, 흡착 특성 및 비용 효율성과 같은 장점을 가지고 있고 매우 낮은 농도에서의 적용 가능성, 배치 및 연속 공정 사용에 대한 적합성, 조작 용이성, 적은 슬러지 생성, 재생 및 재사용 가능성 등의 장점이 있다.
- [0006] 일반적으로 방사성 폐액을 처리하기 위한 방법으로는 흡착/이온교환(adsorption/ion exchange), 화학적 침전(chemical precipitation), 응집침전(coagulation flocculation), 막 분리(membrane separation) 등 다양한 처리방법이 있으며, 이를 바탕으로 방사성 폐액의 효과적인 처리를 위한 연구가 현재까지도 활발히 수행되고 있는데, 고방사성 폐액의 방사능이 높다고는 하나 방사성 핵종의 실제 화학적인 농도는 극미량이므로 흡착 및 이온 교환 등의 처리방법이 가장 효과적이다.
- [0007] 수중의 방사능 이온 제거에 사용되는 흡착제로는 일반적으로 활성탄, 바이오매스, 플라이애시, 벤토나이트 및 제올라이트 등이 많이 사용되고 있다. 이와 같은 많은 종류의 흡착제가 유해 금속의 제거에 사용되어 왔으며, 게 껍질, 톱밥, 커피 찌꺼기, 산업 폐기물 등의 각종 폐기물이 최근 폐기물의 재활용 측면에서 경제적인 흡착제로 사용되고 있다. 또한, 사체조류(non-living algal biomass)를 이용하는 방안이 연구되었다. 특히 게, 새우, 가재 등과 같은 동물의 갑각에 풍부하게 존재하는 천연자원이며, 여러 분야에 응용이 가능한 소재로서 각광받고 있는 물질인 키틴(Chitin)을 예로 들 수 있다. 키틴은 구조가 셀룰로오스와 흡사하고 비교적 안정된 상태로 존재하며 물, 묽은 산, 알칼리 및 대부분의 유기용매에 불용성을 나타내며, 냉 안정제, 회복촉진제, 습강도 향상제 및 수처리 응집제 등에 광범위하게 이용되고 있다. 이와 같은 키틴은 질소를 약 7% 함유하는 아미노 다당류로 여러 분야에서 응용 가능하고, 또한 새우, 게 껍질 등을 이용한 수산폐기물의 재활용 측면에서 그 이용가치가 높다.
- [0008] 또한, 전이금속을 포함하는 헥사시아노철산염(hexacyanoferrate, HCF)도 세슘의 효과적인 흡착제로 연구되고 있으며, 헥사시아노철산염과 기타 화합물의 합성은 세슘흡착의 효율을 증가시킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국특허등록 제10-1708708호(2017.02.15)
- (특허문헌 0002) 한국특허등록 제10-1589905호(2016.01.25)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 개시된 내용은 수중에 함유된 세슘이온에 대해 우수한 흡착력을 나타내는 흡착용 조성물을 제공하는 키틴을 이용한 세슘 흡착용 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 하나의 일 실시예로서 이 개시의 내용은 금속염화물 수용액에 키틴을 혼합하고 교반하는 키틴혼합단계, 상기 키틴혼합단계를 통해 제조된 고형분을 분리하는 고형분분리단계, 상기 고형분분리단계를 통해 분리된 고형분을 헥사시아노철산칼륨 수용액에 투입하는 헥사시아노철산칼륨반응단계, 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계를 거친 고형분을 분리하고 세척하는 분리세척단계 및 상기 분리세척단계를 통해 세척된 고형분을 건조하는 건조단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법에 대해 기술하고 있다.
- [0014] 바람직하기로는, 상기 키틴혼합단계는 금속염화물 수용액 100 중량부에 키틴 0.5 내지 1.5 중량부를 혼합하여 이루어질 수 있다.
- [0015] 더 바람직하기로는, 상기 금속염화물 수용액은 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L이며, 상기 금속염화물은 염화구리, 염화니켈 및 염화철로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다.
- [0016] 더욱 바람직하기로는, 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계는 25 내지 35°C의 온도에서 10 내지 15시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0017] 더욱 더 바람직하기로는, 상기 헥사시아노철산칼륨 수용액은 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 이상에서와 같은 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법은 수중에 함유된 세습이온에 대해 우수한 흡착력을 나타내는 흡착용 조성물을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 개시된 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 개시된 실시예 1 및 비교예 1의 세습 흡착용 조성물의 표면 변화를 알아보기 위해 주사전자 현미경을 촬영하여 나타낸 사진이다.
- 도 3은 개시된 실시예 1의 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물과 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 합성여부를 확인하기 위해 EDX분석을 실시하여 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 개시된 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물을 XRD분석하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 개시된 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 pH에 따른 Cs(I) 흡착물을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 개시된 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 시간에 따른 Cs(I) 흡착속도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 개시된 실시예 1의 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물과 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 이온강도에 따른 흡착력을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.
- [0024] 개시된 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법은 금속염화물 수용액에 키틴을 혼합하고 교반하는 키틴혼합단계(S101), 상기 키틴혼합단계(S101)를 통해 제조된 고형분을 분리하는 고형분분리단계(S103), 상기 고형분

분리단계(S103)를 통해 분리된 고형분을 헥사시아노철산칼륨 수용액에 투입하는 헥사시아노철산칼륨반응단계(S105), 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계(S105)를 거친 고형분을 분리하고 세척하는 분리세척단계(S107) 및 상기 분리세척단계(S107)를 통해 세척된 고형분을 건조하는 건조단계(S109)로 이루어진다.

- [0026] 상기 키틴혼합단계(S101)는 금속염화물 수용액에 키틴을 혼합하고 교반하는 단계로, 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L인 금속염화물 수용액 100 중량부에 키틴 0.5 내지 1.5 중량부를 혼합하여 이루어진다.
- [0027] 이때, 상기 키틴은 새우에 껍질에서 유래된 것으로, 미국 Sigma Aldrich사 제품을 사용할 수 있으며, 구조가 셀룰로오스와 흡사하고 비교적 안정된 상태로 존재하며 수중에 함유되어 있는 세습이온에 대해 우수한 흡착성능을 발휘한다.
- [0028] 또한, 상기 금속염화물은 상기 금속염화물 수용액은 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L인 것을 사용할 수 있으며, 0.1 mol/L의 금속염화물을 사용하는 것이 바람직하며, 염화구리, 염화니켈 및 염화철로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.
- [0029] 상기와 같이 키틴을 금속염화물 수용액에 혼합하고 교반하게 되면 염화구리, 염화니켈 및 염화철 등과 같은 금속염화물에 함유된 구리, 니켈 및 철 성분이 키틴과 합성된다.
- [0030]
- [0031] 상기 고형분분리단계(S101)는 상기 키틴혼합단계(S101)를 통해 제조된 고형분을 분리하는 단계로, 상기 키틴혼합단계(S101)를 통해 제조된 혼합물에서 고형분을 분리하여 이루어지는데, 여과필터나 채거름 등의 방법을 통해 혼합물 내에 고형분을 분리하는 과정으로 이루어진다.
- [0033] 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계(S105)는 상기 고형분분리단계(S103)를 통해 분리된 고형분을 헥사시아노철산칼륨(potassium ferrocyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$) 수용액에 투입하여 반응시키는 단계로, 상기 고형분분리단계(S103)를 통해 분리된 고형분을 농도가 0.05 내지 0.15 mol/L인 헥사시아노철산칼륨 수용액에 투입하고 25 내지 35 °C의 온도에서 10 내지 15시간 동안 반응하여 이루어진다.
- [0034] 상기의 과정을 통해 고형분분리단계(S103)에서 분리된 고형분과 헥사시아노철산칼륨이 반응하여 혼합물 내에 다양한 형태의 헥사시아노철산염이 생성되는데, 상기 키틴혼합단계(S101)에서 사용되는 금속염화물이 염화구리인 경우에는 구리헥사시아노철산염(Copper hexacyanoferrate, CuHCF)이 생성되며, 상기 키틴혼합단계(S101)에서 사용되는 금속염화물이 니켈인 경우에는 니켈 헥사시아노철산염(Nickel hexacyanoferrate, NiHCF)이 생성되고, 상기 키틴혼합단계(S101)에서 사용되는 금속염화물이 철인 경우에는 철헥사시아노철산염(iron hexacyanoferrate, FeHCF)이 생성된다.
- [0036] 상기 분리세척단계(S107)는 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계(S105)를 거친 고형분을 분리하고 세척하는 단계로, 상기 헥사시아노철산칼륨반응단계(S105)를 통해 제조된 구리헥사시아노철산염, 니켈헥사시아노철산염 및 철헥사시아노철산염 등으로 생성된 고형분을 필터로 여과하여 분리하고, 분리된 고형분을 증류수로 1 내지 3회에 걸쳐 세척하여 고형분의 표면에 잔존하는 불순물을 제거하는 단계다.
- [0038] 상기 건조단계(S109)는 상기 분리세척단계(S107)를 통해 세척된 고형분을 건조하는 단계로, 상기 분리세척단계(S107)를 통해 세척된 고형분을 65 내지 75°C의 온도로 가열하여 건조하는 단계다.
- [0039] 상기의 과정으로 이루어지는 건조단계(S109)를 거치면 개시된 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조가 완료된다.
- [0041] 이하에서는, 개시된 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.

- [0043] <실시예 1>
- [0044] 농도가 0.1mol/L 염화구리 수용액 1000mL에 10g의 키틴(Shrimp shells, Sigma Aldrich, USA)을 투입하고 150rpm으로 실온에서 24시간 동안 교반한 후에 고형분을 분리하고, 분리된 고형분을 농도가 0.1mol/L인 헥사시아노철산칼륨(>98%, Hayashi Pure Chemical, Japan) 수용액 1000mL에 투입하고 30℃의 온도에서 12시간동안 교반하여 구리헥사시아노철산염을 생성시키고, 생성된 구리헥사시아노철산염을 여과하여 분리하고, 분리된 구리헥사시아노철산염을 증류수로 2회 세척한 후에 70℃의 온도에서 건조하여 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물을 제조하였다.
- [0046] <실시예 2>
- [0047] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 염화구리 수용액 대신 염화니켈 수용액을 사용하여 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물을 제조하였다.
- [0049] <실시예 3>
- [0050] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 염화구리 수용액 대신 염화철 수용액을 사용하여 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물을 제조하였다.
- [0052] <비교예 1>
- [0053] 키틴(Shrimp shells, Sigma Aldrich, USA)으로 이루어진 세습 흡착용 조성물.
- [0055] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 세습 흡착용 조성물의 표면 변화를 알아보기 위해 SEM분석을 하였으며, 그 결과를 아래 도 2에 나타내었다.
- [0056] 아래 도 2에 나타낸 것처럼, 실시예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(CuHCF)은 HCF 합성을 통해 표면에 미세한 입자들이 고르게 결합되어 있는 반면, 비교예 1을 통해 제조된 세습흡착용 조성물의 경우 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 실시예 1의 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물과 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 합성여부를 확인하기 위해 EDX분석을 실시하여 그 결과를 아래 도 3에 나타내었다.
- [0059] 아래 도 3에 나타낸 것처럼, 비교예 1의 세습 흡착용 조성물의 주 성분은 탄소와 산소로 나타났으며, 실시예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(CuHCF)은 HCF 합성을 통해 K, Fe가 합성되었으며, Cu도 1.17% 합성된 것을 확인할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물을 XRD분석하여 그 결과를 아래 도 4에 나타내었다.
- [0062] 아래 도 4에 나타낸 것처럼, 각 세습 흡착용 조성물들은 유사한 회절 피크를 보였으나 피크의 상대적 강도는 다르게 나타났다. 22~23.5° , 39~40° 에서 C의 피크, 25~27° 에서 O의 피크가 나타났다. 36.5° 에서 HCF 합성에 의한 Fe 피크가 나타나며, 44.2° , 51.5° 에서는 Cu합성을 확인할 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 pH에 따른 Cs(I) 흡착률을 측정하여 아래 도 5에 나타내었다.
- [0065] {단, Cs(I) 흡착률은 Cs(I) 10ppm 용액 100 mL를 pH 2 내지 10으로 조절하여 실험을 진행하였고, 세습 흡착용 조성물은 2g/L의 조건으로 주입하여 24 시간동안 교반한 후 분석하였다.}

- [0066] 아래 도 5에 나타난 것처럼, 전체적으로 24시간 후 pH는 약간 증가한 것으로 나타났다. 비교예 1을 통해 제조된 키틴의 경우 pH 2에서 약 30%, pH 4에서 약 46%, pH 6이상에서 약 65%의 제거율을 보였고, 실시예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물은 pH 2에서 6으로 증가할 때 제거율이 약 82%에서 95%로 점차 증가하였으며, pH가 더 증가할수록 제거율은 약간 감소하여 pH 10 일 때 약 90%의 제거율을 보였다. 실시예 2를 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(NiHCF)의 경우 pH 2일 때 약 74%의 제거율을 보였으며, pH 6에서 87%, pH 10일 때 약 85%의 제거율을 보였다.
- [0067] 실시예 3을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(FeHCF)의 경우 pH 2일 때 제거율이 약 84%이며, pH 6일 때 93%, pH 10일 때 약 90% 제거율을 보였다. 전체적으로 중성 pH에서 제거율이 가장 높았으며, pH가 중성영역에서 증가, 감소할수록 제거율은 낮게 나타났다.
- [0068] 특히, 실시예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 Cs(I)제거율이 가장 높게 나타난 것을 알 수 있다.
- [0069] pH가 4 이하에서 제거율이 감소하는 이유는 반응식 1과 같이 pH가 감소하게 되면 수용액 중의 H⁺ 농도가 급격히 증가하게 되고, Cs 이온에 대해 H⁺가 경쟁 이온으로 작용하여 제거량이 낮아지기 때문이다.
- [0070] [반응식 1]
- [0071] $MOH^0 + H^+ \leftrightarrow MOH_2^+$
- [0073] 또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 시간에 따른 Cs(I) 흡착속도를 측정하여 아래 도 6에 나타내었다.
- [0074] {단, 수성 매질로부터 오염 물질의 시간에 따른 흡착 변화는 흡착 공정에서 연구되어야 할 가장 중요한 특징 중 하나로, Cs(I)에 대해 5분에서 400분 사이의 다양한 시간 간격으로 흡착 실험을 진행하였다.}
- [0075] 아래 도 6에 나타난 것처럼, Cs(I) 10ppm 용액 100mL에 세습 흡착용 조성물 2g/L의 조건으로 주입하여 실험한 결과 비교예 1의 세습 흡착용 조성물(Chitin)은 실험 시작 5분후 약 11%, 180분 후 약 55%, 300분 후 약 64%의 제거율을 보였으며, 실시예 1의 세습 흡착용 조성물(CuHCF)은 실험 5분 후 제거율이 약 55%, 180분 후 약 91%, 240분 후 약 96%로 나타났다. 모든 세습 흡착용 조성물의 사용 시 240분 이후부터는 시간의 증가에 따른 감소율의 변화가 크지 않았다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착용 조성물 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점의 수가 감소함에 따라 흡착 속도가 감소하기 때문이다. 실험결과 300분 후 평형상태에 이르는 것으로 판단되어 최적시간을 5시간으로 하여 실험을 진행하였다.
- [0077] 또한, 상기 실시예 1의 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물과 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 농도에 따른 Cs(I) 흡착력을 측정하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [0078] {단, 농도에 따른 Cs(I) 흡착력은 각 세습 흡착용 조성물을 사용하여 Cs(I)의 농도별 흡착 실험을 진행하여 확인하였는데, Cs(I) 1~50 ppm의 용액 100mL에 세습 흡착용 조성물 2g/L를 투입하고 5 시간동안 교반한 후 분석하는 방법을 이용하였다.}
- [0079] 아래 표 1에 나타난 것처럼, 제조된 세습 흡착용 조성물의 흡착거동을 알아보기 위해 얻어진 흡착실험 결과를 Langmuir adsorption isotherm과 Freundlich adsorption isotherm를 사용하여 해석하였다. Langmuir adsorption isotherm은 흡착이 단분자 층으로 일어날 때 주로 쓰이며, 액상흡착에 대한 일반적인 형태는 다음과 같다.
- [0080]
$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + C_e}$$
- [0081] 여기서 q_e는 흡착 평형에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질의 양 (mg/g), q_m은 최대흡착량(mg/g), C_e는 흡착 평형에서 수용액상 용질의 평형농도 (mg/L), K는 흡착 에너지와 관계된 Langmuir 상수를 의미한다.
- [0082] Freundlich adsorption isotherm은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하기 위해 주로 쓰이며,

다음의 식과 같이 표현된다.

$$q_e = K_f C^n$$

[0083]

[0084] 여기서 q_e 는 흡착 평형에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질의 양(mg/g), C (mg/L)는 수용액상의 평형농도, K_f (mg/g)와 n 은 Freundlich 상수이다. K_f 는 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타내고, 지수 n 은 흡착 과정에서 에너지의 크기와 불균일성을 나타낸다.

[0085]

비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(Chitin)과, 실시예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(CuHCF)의 Cs(I)에 대한 등온흡착결과를 아래 표 1에 나타내었는데, Langmuir adsorption isotherm을 적용하였을 때, chitin과 CuHCF의 R^2 값은 각각 0.65, 0.976이고, Freundlich adsorption isotherm을 적용하였을 때의 R^2 값은 각각 0.992, 0.98이다. 따라서, 세습 흡착용 조성물의 표면에 세습 이온이 단분자 층의 형태로 흡착된다는 것을 예상할 수 있고, 그에 따른 chitin, CuHCF의 최대흡착량은 각각 2.72mg/g, 18.5mg/g이다. HCF와 합성시 최대흡착량이 약 6배 향상되었다.

[0086]

<표 1>

구분	Freundlich Type			Langmuir Type		
	K_f (mg/g)	n	R^2	q_m (mg/g)	b	R^2
Chitin	1.12	3.05	0.992	2.72	0.01	0.65
CuHCF	6.82	3.833	0.98	18.5	1.18	0.976

[0087]

[0089] 또한, 세습 흡착 비교를 위해 아래 표 2에 흡착제별 최대 흡착량을 나타내었다. 각 흡착제에 의한 흡착 용량의 차이는 Cs(I)의 농도범위, pH, 온도, 이온 강도 등을 포함한 실험요소 뿐만 아니라 흡착제의 물리화학적 특성의 차이 때문일 수 있으나, CuHCF는 수용액으로부터 Cs(I)의 제거에 대해 상당히 높은 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0090]

<표 2>

Adsorbents	Sorption capacity (mg/g)	Reference
Sericite	6.68	[31]
NiHCF-walnut shell	4.94	[32]
Coir pitch	54.32	[33]
Pine cone	2.50	[34]
Iron(III) HCF-pine cone	5.77	[34]
Prussian blue	1.50	[35]
CuHCF	18.5	Present study

[0091]

[0093] 또한, 상기 실시예 1의 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물과 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물의 이온강도에 따른 흡착력을 측정하여 아래 도 7에 나타내었다.

[0094]

{단, 이온강도에 따른 흡착력은 Cs(I) 10ppm 용액 100mL에 NaCl 0.001 M~0.1 M을 주입하여 실험을 진행하되, 흡착제는 2g/L의 조건으로 주입하여 5시간동안 교반한 후 분석하는 방법을 이용하였다.}

[0095]

아래 도 7에 나타낸 것처럼, 이온 강도에 따른 제거율이 비교예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(Chitin)의 경우 약 67~61%, 실시예 1을 통해 제조된 세습 흡착용 조성물(CuHCF)의 경우 약 93%로 나타났다. 이온강도가 증가함에 따라 chitin의 경우 약 4% 감소하였으나, CuHCF의 경우 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

[0096]

오염물질 제거에 대한 이온 강도의결과는 흡착물질에 의한 오염물질의 특이흡착(specific adsorption)과 비특이

적 흡착(non-specific adsorption)을 조사하는데 필수적이다. 비특이적 흡착에서 독성이온은 수화 구를 형성하고 정전기적 인력을 통해 흡착제 표면에 흡착되며 금속 이온은 외부 구 복합체를 형성한다. 특이 흡착은 오염 물질이 흡착제 표면에 직접적으로 결합하고 최종적으로 물질에 존재하는 작용기와 복합체를 형성한다. 그러므로 비특이적인 흡착은 이온강도의 변화에 큰 영향을 받는 반면 특이 흡착은 이온강도에 영향을 받지 않는다. 따라서 상기의 과정에서 흡착은 특이 흡착으로 판단되며, 물질의 작용기와 내부 구 복합체를 형성한 것을 알 수 있다.

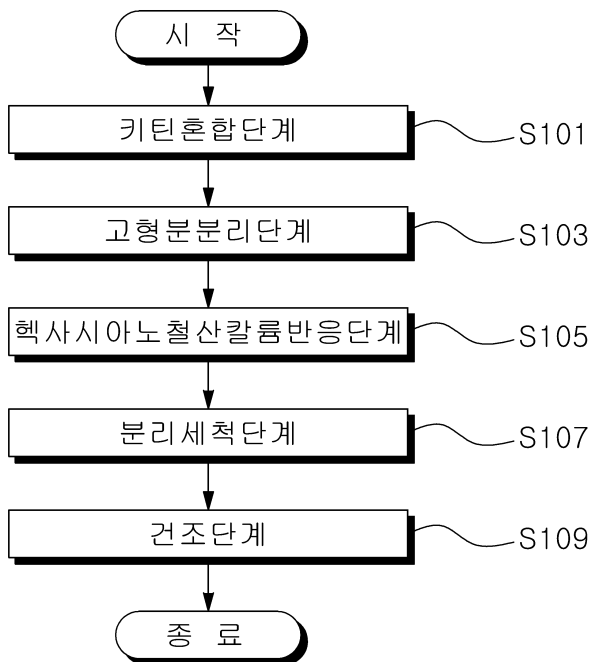
[0098] 따라서, 개시된 키틴을 이용한 세습 흡착용 조성물의 제조방법은 수중에 함유된 세습이온에 대해 우수한 흡착력을 나타내는 흡착용 조성물을 제공한다.

부호의 설명

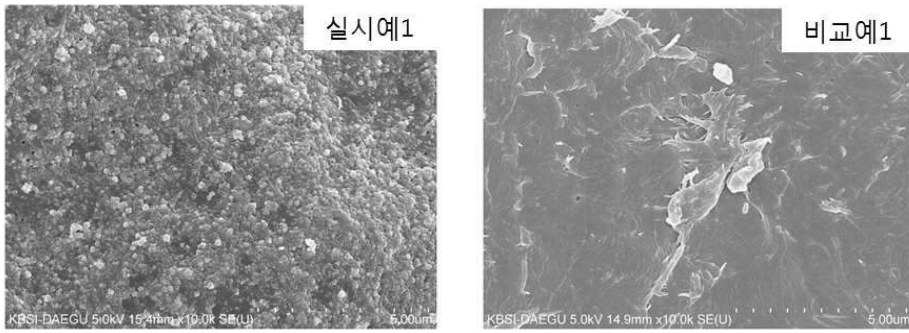
- [0100] S101 ; 키틴혼합단계
- S103 ; 고형분분리단계
- S105 ; 헥사시아노철산칼륨반응단계
- S107 ; 분리세척단계
- S109 ; 건조단계

도면

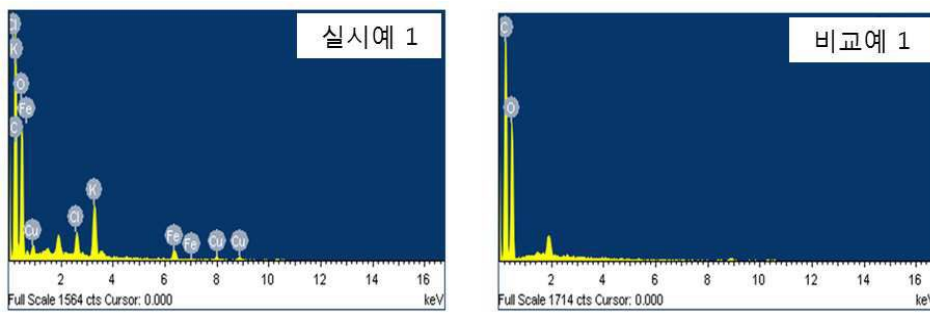
도면1



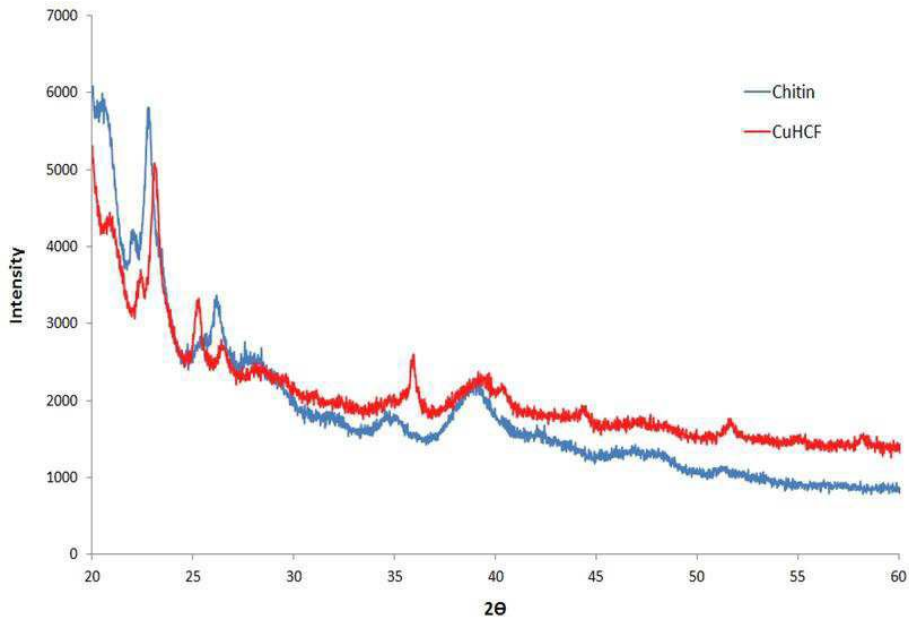
도면2



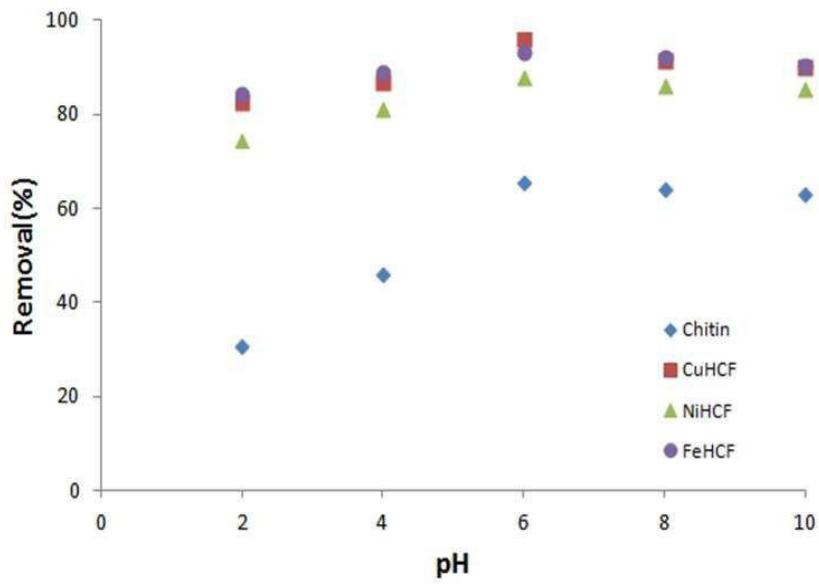
도면3



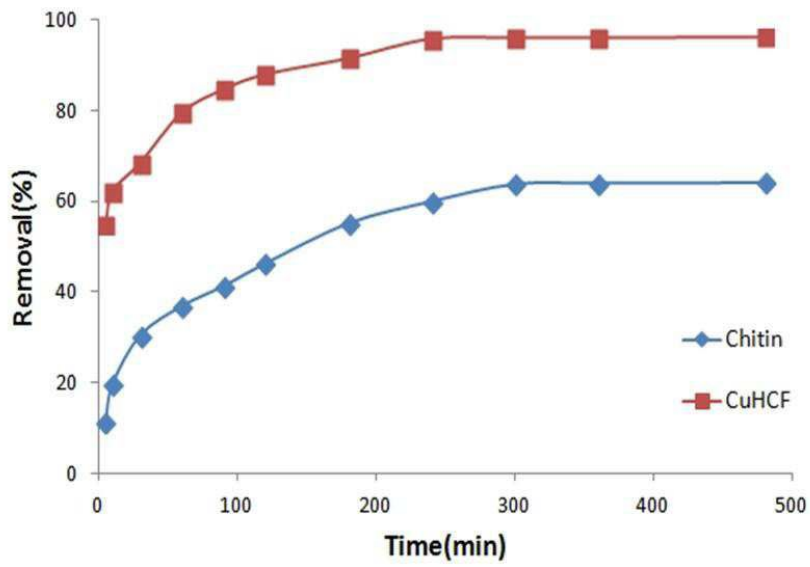
도면4



도면5



도면6



도면7

