(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월12일
(11) 등록번호 10-1757395
(24) 등록일자 2017년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) *B01J 20/02* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/0203 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0023318
(22) 출원일자 2016년02월26일
심사청구일자 2016년02월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150085930 A*
JP11181119 A
KR101165588 B1
JP2006280997 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
주식회사 이노켐텍
대전광역시 유성구 대학로 99 , 5호관 305호(궁동, 충남대학교 공과대학)
(72) 발명자
황택성
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 404-1703
김인식
대전광역시 유성구 대학로137번길 46 (궁동) 203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 유속이 있는 해수 및 광산폐수에서 유용금속을 흡착하여 회수하는데 사용될 수 있는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 이온선택성 흡착 볼은 구형으로 크기가 작은 형태이므로, 그물망이나 컬럼 등이 충진하여 사용할 수 있으며, 오염된 물의 중금속 제거, 화학필터 등으로 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/18 (2013.01)
B01J 20/262 (2013.01)
B01J 20/28007 (2013.01)
C02F 1/28 (2013.01)
C02F 1/42 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 2103/08 (2013.01)
(72) 발명자
고대영
대전광역시 유성구 지족로 362 반석마을아파트
311-703
권혁재
충청북도 청주시 상당구 수영로 154 (영운동)
이다미
대전광역시 유성구 유성대로626번길 56, 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013-001
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 연구성과실용화진흥원
연구사업명 산학연공동연구법인 지원사업
연구과제명 이온선택성 핵심소재 및 부품 상업화 응용기술
기 여 율 1/2
주관기관 주식회사 이노켐텍
연구기간 2013.07.01 ~ 2018.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015H1C1A1035652
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신인력양성사업
연구과제명 초청정 화학 유해가스 선택 제거용 내수성 Foam 화학필터 및 상용화 기술개발
기 여 율 1/2
주관기관 충남대학교 산학협력단
연구기간 2015.07.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 평균입경이 1 ~ 500㎛인 이온교환수지 입자에 이온교환기를 갖는 수지 용액을 혼합하여 반죽을 제조하는 단계;

b) 상기 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 평균입경이 0.1 ~ 5 ㎜인 세라믹 입자 0.1 ~ 20 중량부를 넣고, 볼 형태로 제조하는 단계; 및

c) 건조시키는 단계;

를 포함하며,

이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서, 수용성수지 입자 또는 수용성수지 용액을 더 추가하는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 c)단계 후, 제조된 이온선택성 흡착 볼을 물에 세척하여 수용성수지 입자 또는 수용성수지 용액을 제거하고, 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서, 제올라이트, 활성탄, 세라믹 분말, 솔잎분말, 맥반석 분말에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 기능성분말을 더 포함하는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 이온교환기를 갖는 수지 용액은 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 1 ~ 30 중량부를 사용하는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 이온선택성 흡착 볼은 평균입경이 2 ~ 10㎜인 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 이온교환기를 갖는 수지 용액은 비불소계 탄화수소계열 술폰화 고분자 용액인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 비불소계 탄화수소계열 술폰화 고분자는 술폰화된 폴리(페닐렌 옥사이드), 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰), 술폰화된 폴리에테르술폰(Sulfonated Polyethersulfone)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물에서 선택되는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법.

청구항 9

평균입경이 1 ~ 500㎛인 이온교환수지 입자와, 평균입경이 0.1 ~ 5 ㎜인 세라믹 입자 및 상기 이온교환수지 입자를 결착시키는 이온교환기를 갖는 수지를 포함하고,

상기 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 세라믹 입자 0.1 ~ 20 중량부를 포함하며, 이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 이온선택성 흡착 볼은 2차 기공을 포함하는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 이온선택성 흡착 볼은 제올라이트, 활성탄, 세라믹 분말, 솔잎분말, 맥반석 분말에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 기능성분말을 더 포함하는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 이온교환수지는 강산성 양이온교환수지, 강염기성 음이온교환수지, 약산성 양이온교환수지, 약염기성 음이온교환수지, 킬레이트수지, 전자교환수지 및 양쪽성 이온교환수지에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 이온교환수지 입자는 비표면적이 0.1 ~ 20 m^2/g,dry인 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 14

제 9항에 있어서,

상기 이온선택성 흡착 볼은 평균입경이 2 ~ 10㎜인 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 9항에 있어서,

상기 이온교환기를 갖는 수지 용액은 비불소계 탄화수소계열 술폰화 고분자 용액인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 17

제 9항에 있어서,

상기 비불소계 탄화수소계열 술폰화 고분자는 술폰화된 폴리(페닐렌 옥사이드), 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰), 술폰화된 폴리에테르술폰(Sulfonated Polyethersulfone) 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것인 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼.

청구항 18

제 9항 내지 제 14항 및 제 16항 내지 제 17항에서 선택되는 어느 한 항의 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼이 이온교환기를 갖는 수지 용액에 의해 결합 및 고착된 입체형의 마크로 다공성 비드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유속이 있는 해수 및 광산폐수에서 유용금속을 흡착하여 회수하는데 사용될 수 있는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구의 약 70%를 차지하는 해수에는 우라늄 (41억 톤)외에 우리나라 10대 전략 희소 금속인 망간(27억 톤), 몰리브덴(140억 톤), 코발트(1억 4000톤), 텅스텐(1억 4000톤), 티타늄(14억 톤), 리튬(2천억 톤), 마그네슘(1840조 톤), 인듐(272억 톤), 희토류(42억 톤), 크롬(6천 8백만 톤)과 바나듐(27억 톤), 게르마늄(8천만 톤), 비스무스(2천만 톤)등의 약 80여종의 금속이 저농도의 이온형태로 용존되어 있다. 특히 마그네슘(1,840조 톤), 리튬(2천억 톤), 몰리브덴(140억 톤), 우라늄(41억 톤) 등은 상업화 가능성이 크다. 그러므로, 해수로부터 농도가 극히 낮은 리튬, 우라늄과 같은 유가금속 이온을 선택적으로 분리 회수하여 자원화하기 위한 노력들이 많이 이루어지고 있다.

[0003] 대한민국 공개특허 제 10-2015-00085930호에는 이온교환수지 그래뉼 또는 분말 상태의 이온교환수지와, 이온교환수지 바인더 용액과, 제올라이트 또는 활성탄이 혼합된 이온교환수지 충전제가 기재되어 있다. 또한, 이의 제조방법으로 (a) 이온교환수지 그래뉼 분급 또는 이온교환수지 분말을 제조하는 단계;

[0004] (b) 상기 (a)단계에서 제조된 이온교환수지 그래뉼 분급 또는 이온교환수지 분말에 이온교환수지 바인더 용액을 혼합하여 교반하는 단계;

[0005] (c) 상기 (b)단계 진행 후 제올라이트 분말 또는 활성탄 분말을 혼합하는 단계;

[0006] (d) 상기 (c)단계에서 유기용제를 이용하여 교반하여 반죽하는 단계; 및

[0007] (e) 반죽된 혼합물을 압축기를 이용하여 압축 성형하여 충진제를 제조하는 단계를 포함하는 이온교환수지 충진제의 제조방법이 기재되어 있다.

[0008] 상기 제조방법으로 제조되는 이온교환수지 충진제는 압축 성형하여 제조되므로 표면이 압착이 되므로 표면이 밀착된 상태여서 표면의 기공이 줄어드는 단점이 있다. 따라서 유속이 있는 해수 등에 사용 시에는 충진제의 내부까지 유속이 흐르지 못하므로, 이온교환능력이 떨어지는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2015-00085930호(2015.07.27.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 유속이 있는 해수 등에 사용이 가능하도록 다공성이며, 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은

[0012] a) 이온교환수지 입자에 이온교환기를 갖는 수지 용액을 혼합하는 단계;

[0013] b) 상기 혼합물에 세라믹 입자를 넣고, 볼 형태로 제조하는 단계; 및

[0014] c) 건조시키는 단계;

[0015] 를 포함하며,

[0016] 이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명은 이온교환수지 입자와 세라믹 입자 및 이온교환기를 갖는 수지 용액을 포함하고, 이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼에 관한 것이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 이온선택성 흡착 볼을 이용하여 저렴하고 간단한 방법으로 해수에 용존되어 있는 유용금속을 분리하여 회수할 수 있으며, 광산폐수 및 기타 산업 폐수에서의 중금속 회수가 가능하다.

[0019] 또한, 본 발명의 이온선택성 흡착 볼은 이온교환수지 분말간의 1차 기공과, 친수성입자에 의한 2차 기공에 의해 다공성 구조로 이루어지므로 유속이 증가하고, 표면적이 증가하므로 유용 금속의 흡착 기능이 더욱 향상되는 효과가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 이온선택성 흡착 볼은 상기 다공성 구조를 가지면서 표면이 화학적으로 결합이 이루어져 해수 등에 담지되어도 유실되거나 파도에 의해 부서지지 않고 형태를 유지하는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 이온선택성 흡착 볼은 구형으로 크기가 작은 형태이므로, 그물망이나 컬럼 등이 충진하여 사용할 수 있으며, 오염된 물의 중금속 제거, 화학필터 등으로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 이온선택성 흡착 볼의 일 양태를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0024] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0025] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0026] 이하 본 발명에서 '입자' 는 분말 형태를 포함한다.

[0028] 본 발명의 일 양태는 이온교환수지 입자와 세라믹 입자 및 이온교환기를 갖는 수지 용액을 포함하고, 이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 양태에서, 상기 세라믹 입자는 볼 형태로 제조할 때, 씨드 역할을 하기 위하여 사용되며, 이온선택성 흡착 볼의 형태를 유지하고 강도를 높이기 위하여 사용되는 것으로, 제한되는 것은 아니나 평균입경이 0.1 ~ 5 ㎜인 것을 사용할 수 있다. 또한, 숯, 활성탄, 맥반석, 황토, 알루미나, 토르말린에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 이온선택성 뿐만 아니라, 불순물을 흡착하여 제거할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 그 함량은 제한되는 것은 아니나, 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 20 중량부를 사용하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태에서, 상기 이온교환수지 입자와 이온교환기를 갖는 수지 용액을 혼합하여 반죽을 제조하고, 상기 세라믹 입자와 함께 제환기에서 제환을 하여 볼 형태로 제조하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제환기는 통상적으로 약제 등을 제조할 때 사용되는 제환기라면 제한되지 않는다.

[0031] 본 발명의 일 양태에서, 상기 이온교환수지 입자와 이온교환기를 갖는 수지 용액을 혼합 시, 혼합비율은 이온교

환수지 입자 100 중량부에 대하여, 이온교환기를 갖는 수지 용액을 1 ~ 30 중량부를 사용하는 것일 수 있다. 상기 함량범위에서 이온교환수지 입자간의 결착 및 고착 역할을 하며, 이온교환수지 입자를 완전히 용해하지 않고 이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성되도록 할 수 있어 투수가 우수한 이온선택성 흡착 볼을 제조할 수 있다. 더욱 좋게는 5 ~ 20 중량부를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명의 일 양태에서, 상기 이온선택성 흡착 볼은 평균입경이 2 ~ 10mm인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 크기에서 다양한 형태로 2차 가공이 용이하고, 컬럼 등에 충진하여 사용하기에 적합하다.

[0033] 본 발명의 일 양태에서, 상기 이온교환수지 입자는 유해물질의 이온성에 따라 강산성 양이온교환수지, 강염기성 음이온교환수지, 약산성 양이온교환수지, 약염기성 음이온교환수지, 킬레이트수지, 전자교환수지 및 양쪽성수지에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 이온교환수지는 극히 저농도 영역에서도 산성, 염기성 및 중성 이온염을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 10 ㎛이하의 미세분진, 암모니아 또는 아민기를 함유하는 유해물질을 효율적으로 제거할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 본 발명에서는 이온 교환능이 있는 다공질의 유기 중합체 또는 폴리스티렌(Polystyrene)과 디비닐벤젠(Divinylbenzene)의 공중합체인 PSDVB를 입자로 만들고, 이 입자와 용매를 혼합하여 분사용액으로 제조된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 상기 이온교환수지는 상용화된 이온교환수지들로서, 용출되는 금속 또는 화합물에 따라 알맞은 수지를 선택하여 사용할 수 있다.

[0035] 이온교환수지는 다공질의 합성 수지로 보통은 입자상으로 만들어지며, 극성 유해가스의 종류에 따라 양이온교환수지와 음이온교환수지를 사용하는데, 이온교환수지는 산성 또는 염기성 용액에 함침시킴으로서 양이온교환수지와 음이온교환수지를 형성한다.

[0036] 상기 양이온교환수지는 망상 구조의 기초 고분자 모체에 교환기로서 술폰산기(-SO_3H)와 카르복실기(-COOH) 등을 결합시킨 것으로서, 기상으로 존재하는 NH_3, 아민류 등의 염기성 가스와 Ca^{2+}, Na^{+}, H^{+} 등과 같은 양이온을 교환한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 양이온교환수지의 구체적인 예를 들면, 삼양사의 TRILITE CMP08, TRILITE CMP16, TRILITE CMP18, TRILITE CMP20, TRILITE CMP28, TRILITE SCR04, TRILITE SCR-B, TRILITE SCR10, TRILITE SCR12, DIAION WK60L, TRILITE SPC160H, TRILITE SPC180H, TRILITE SPC320H, TRILITE SPC400H, TRILITE SPC600H, UPRC200, UPRC300, TRILITE MC-1 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온교환수지는 음이온을 교환하는 이온교환수지로 3차원으로 축중합한 고분자 모체에 교환기로서 4급 암모늄 또는 -NH_2 1급 아민, -NHR 2급 아민, -NR_2 3급 아민을 결합시킨 것으로서, 불량품 원인 물질인 F, Cl_2, HCl, NOx, SOx, H_2S, O_3, 유기산 등의 산성가스와 HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, OH^{-}, Cl^{-} 등과 같은 음이온을 교환한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 양이온교환수지의 구체적인 예를 들면, 삼양사의 TRILITE SAR10, TRILITE SAR11, TRILITE SAR12, TRILITE SAR20, TRILITE SAR11, TRILITE AMP14, TRILITE AMP16, TRILITE AMP18, TRILITE AMP24, TRILITE AMP26, TRILITE AMP28, DIAION WA20, DIAION WA30, DIAION AW90, UPRA200, UPRA300, TRILITE MA-1, TRILITE MA-2 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 또한, 선택적으로 특수한 금속이온을 배위하는 킬레이트수지는 특히 중금속, 휘발성 유기금속화합물 및 특정이온에 대한 선택성이 우수하여 중금속 제거, 폐수 처리, 귀금속회수, 영수 2차 정제 등에 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 양이온교환수지의 구체적인 예를 들면, 삼양사의 DIAION CR11, DIAION CR20, DIAION CRB02, Eporous MX-8C, Eporous Z-7 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 이 외에도 양쪽성 이온교환수지가 있는데, 이것은 양이온과 음이온을 동시에 교환할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 양쪽성 이온교환수지의 구체적인 예를 들면, UPRM320, TRILITE SM210, UPRM300 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명의 일 양태에서, 상기 이온교환수지 입자는 평균입경이 1 ~ 500㎛인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 이온교환수지 입자는 비표면적이 0.1 ~ 20 m^2/g,dry인 범위에서 투과성이 우수하므로 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본 발명의 일 양태에서, 상기 이온교환기를 갖는 수지 용액은 비불소계 탄화수소계열 술폰화 고분자 용액인 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 술폰화된 폴리(페닐렌 옥사이드), 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰), 술폰화된 폴리에테르술폰(Sulfonated Polyethersulfone) 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 비불소계 탄

화수소계열 술폰화 고분자는 점성을 갖는 액상으로 제조하기 위하여 고형분 함량이 20 중량%이상, 더욱 좋게는 고형분 함량이 20 ~ 50 중량%가 되도록 용매에 용해하여 사용하는 것일 수 있으며, 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 1 ~ 30 중량부를 사용함으로써 이온교환수지 입자의 형태가 유지되도록 하여 투수가 우수한 이온선택성 흡착 볼을 제조할 수 있으므로 바람직하다. 이때 용매로는 이온교환수지를 용해하거나 스웰링(swelling)하지 않지만, 상기 비불소계 탄화수소계열 술폰화 고분자는 용해할 수 있는 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 클로로포름, 디메틸아크릴릭에시드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 이소프로판올(isopropanol), 1-프로판올(1-propanol), 물 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0041] 본 발명의 일 양태에서, 투과성을 더욱 향상시키기 위하여 수용성수지 입자를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 수용성수지 입자는 물에 용해되어 2차 기공을 형성할 수 있다.

[0042] 상기 수용성수지 입자는 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에테르이미드, 폴리비닐아세테이트 및 카르복시메틸셀룰로오스 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 수용성수지 입자는 이온교환수지 입자와 함께 이온교환기를 갖는 수지 용액에 의해 결착 및 고착되었다가, 물에 용해하여 제거함으로써 2차 기공을 형성하는 것일 수 있다. 이때, 상기 수용성 수지 분말의 크기 및 함량에 따라 2차 기공의 크기를 결정할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수용성수지 입자는 평균 입경이 10 ~ 1000 ㎛인 것일 수 있으며, 이온교환수지 입자 보다 입경이 큰 것이 투수를 더욱 향상시키기에 바람직하다. 구체적으로는 상기 수용성수지 입자의 평균입경이 이온교환수지 입자의 평균입경보다 10 ~ 100 ㎛ 더 큰 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수용성수지 입자는 그 함량이 제한되지 않으며, 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 10 중량부의 범위로 사용하는 것이 투수를 향상시키면서 동시에 강도를 유지할 수 있으므로 바람직하다.

[0045] 또한, 필요에 따라서 상기 수용성수지 입자 대신, 수용성 수지가 용매 또는 물에 용해된 수용성수지 용액으로 사용하는 것일 수 있으며, 이온선택성 흡착 볼 제조 시, 이온교환기를 갖는 수지 용액과 함께 첨가되는 것일 수 있다. 이때, 수용성수지 용액은 이온교환수지 입자를 결착 및 고착시키는 역할을 하였다가, 물에 용해하여 제거함으로써 2차 기공을 형성시키는 것일 수 있다. 이때 2차 기공의 크기를 조절하기 위하여 수용성 수지 용액의 함량을 조절하여 사용할 수 있으며, 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 10 중량부의 범위로 사용하는 것이 투수를 향상시키면서 동시에 강도를 유지할 수 있으므로 바람직하다.

[0046] 본 발명의 일 양태에서, 필요에 따라 제올라이트, 활성탄, 세라믹 분말, 솔잎분말, 맥반석 분말에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 기능성분말을 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 기능성분말은 필요한 목적에 따라 선택적으로 사용할 수 있으며, 그 함량은 이온교환수지 입자 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 10 중량부의 범위로 사용하는 것이 기능성을 발현하면서, 투수를 저해하지 않으므로 바람직하다.

[0047] 또한, 상기 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼이 이온교환기를 갖는 수지 용액에 의해 결합 및 고착된 입체형의 마크로 다공성 비드인 것도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0048] 구체적으로 상기 이온선택성 흡착 볼 100중량부에 대하여, 상기 이온교환기를 갖는 수지 용액을 0.01 ~ 1 중량부로 사용하여 원기둥과 같은 형태로 제조한 후, 건조하여 입체형의 마크로 다공성 비드를 제조할 수 있다. 본 발명의 일 양태에서, 상기 입체형는 평판, 원기둥, 정육면체, 육각기둥 등의 형태로 제조되는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 이와 같이, 이온선택성 흡착볼을 이용하여 입체형으로 제조하는 경우, 이온선택성 흡착 볼 간의 3차 기공이 형성되므로 투수성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 필요에 따라 형태를 다르게 하여 성형이 용이한 장점이 있다.

[0049] 또한, 본 발명은 이온교환수지 입자 간에 1차 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 투수가 용이한 이온선택성 흡착 볼의 제조방법에 관한 것으로,

[0050] a) 이온교환수지 입자에 이온교환기를 갖는 수지 용액을 혼합하는 단계;

[0051] b) 상기 혼합물에 세라믹 입자를 넣고, 볼 형태로 제조하는 단계; 및

[0052] c) 건조시키는 단계;

[0053] 를 포함한다.

[0054] 상기 a)단계는 이온교환수지 입자에 이온교환기를 갖는 수지 용액을 투입하여 반죽을 하는 단계로, 이온교환기를 갖는 수지 용액을 소량씩 첨가하면서 반죽을 하여 이온교환수지 입자간에 결착을 할 수 있도록 하는 것이 바람직하며, 이때 함량은 및 조성은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0055] 다음으로, b)단계는 볼 형태로 제조하는 단계로 본 발명의 일 양태는 제환기에 세라믹 입자를 넣고, 상기 a)단계의 혼합물을 첨가하면서 제환(製丸)하는 것일 수 있으며, 제환기의 회전 속도를 조절하여 이온선택성 흡착 볼의 입경을 조절하는 것일 수 있다.

[0056] 이때, 필요에 따라, 상기 a)단계에서, 수용성수지 입자 또는 수용성수지 용액을 더 추가하는 것도 가능하다. 상기 수용성수지 입자 또는 수용성수지 용액은 앞서 설명한 함량 및 성분을 사용하는 것일 수 있으며, 이들을 추가하는 경우, 상기 c)단계 후에 제조된 이온선택성 흡착 볼을 물에 세척하여 수용성수지 입자 또는 수용성수지 용액을 제거하고, 건조하여 2차 기공을 형성하는 것일 수 있다. 이때, 상기 건조는 50 ~ 80 ℃인 것일 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0057] 또한, 필요에 따라 상기 a)단계에서, 제올라이트, 활성탄, 세라믹 분말, 솔잎분말, 맥반석 분말에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 기능성분말을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 양태에서, 상기 c)단계의 건조는 50 ~ 80 ℃인 것일 수 있으며, 상기 온도에서 이온교환기를 갖는 수지 용액을 건조하면서 동시에 이온교환수지 입자를 결착시키는 것일 수 있다. 이때 건조 방법은 열풍건조인 것일 수 있으며, 수분함량이 10% 이하가 되도록 건조하는 것일 수 있다.

[0060] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0062] [실시예 1]

[0063] 이온교환기를 갖는 수지 용액의 제조

[0064] 둥근바닥 4구 플라스크에 PPO(Polyphenylene oxide)10g을 클로로포름(Chloroform) 90g에 10 중량 %가 되도록 용해하고, CSA(chlorosulfonic acid) 2.5g을 투입한 후 60℃ 5시간동안 반응시켰다. 반응물을 얼음물에 침전 분리하고 세정하여 80℃ 진공 오븐에서 건조한 후 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide; DMAc)에 녹여 메탄올에 재침전시키는 과정을 3번 반복하여 잔류 황산을 제거하고 건조하여 술폰화된 PPO(sulfonated PPO; SPPO)의 양이온교환수지를 제조하였다. 건조된 SPPO를 DMAc에 넣어 고형분 함량이 20중량%인 이온교환기를 갖는 수지 용액을 제조하였다.

[0065] 이온선택성 흡착 볼의 제조

[0066] 강산성양이온교환수지 입자(TRILITE CMP28, 삼양사) 100 중량부에 대하여, 상기 제조된 이온교환기를 갖는 수지 용액을 20 중량부를 혼합하여 반죽하였다.

[0067] KJ-2 자동제환기(한국특허상품개발원, 부산, 한국)에 평균입경이 0.2mm인 세라믹분말(코리아 세라사, 항균볼)을 상기 이온교환수지 입자 100중량부에 대하여, 10중량부로 첨가하고, 상기 반죽을 소량씩 첨가하면서 제환을 하여, 평균입경이 5mm인 이온선택성 흡착 볼을 제조하고, 55℃에서 열풍건조기로 수분함량이 10%이하가 되도록 건조하였다. 그 결과 이온교환수지 입자 간의 1차 기공에 의해 다공성을 갖는 이온선택성 흡착 볼이 제조되었다.

[0068] 제조된 이온선택성 흡착볼을 도 1에 도시하였다.

[0070] [실시예 2]

[0071] 상기 실시예 1에서, 강산성양이온교환수지(TRILITE CMP28, 삼양사) 대신에 약염기성음이온교환수지(DIAION WA20, 삼양사)를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다.

[0073] [실시예 3]

[0074] 상기 실시예 1에서, 강산성양이온교환수지(TRILITE CMP28, 삼양사) 대신에 약산성양이온교환수지(DIAION WK60L, 삼양사)를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다.

[0076] [실시예 4]

[0077] 상기 실시예 1에서, 강산성양이온교환수지(TRILITE CMP28, 삼양사) 100 중량부에 대하여, 상기 제조된 이온교환기를 갖는 수지 용액을 15 중량부, 폴리비닐알코올(99%, 중량평균분자량 100,000) 5 중량부를 혼합하여 반죽

하고, 이온선택성 흡착볼을 제조한 후, 55℃에서 열풍건조기로 수분함량이 10%이하가 되도록 건조하였다. 이후에 물을 이용하여 수차례 세척을 하여 상기 폴리비닐알코올을 제거하고, 55℃에서 열풍건조기로 수분함량이 10% 이하가 되도록 건조한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다. 그 결과, 폴리비닐알코올에 의해 2차 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0079] [실시예 5]

[0080] 상기 실시예 4에서, 폴리비닐알코올(99%, 중량평균분자량 100,000)을 10 중량부로 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0082] [실시예 6]

[0083] 상기 실시예 1에서, 강산성양이온교환수지(TRILITE CMP28, 삼양사) 100 중량부에 대하여, 상기 제조된 이온교환기를 갖는 수지 용액을 20 중량부, 폴리비닐알코올(99%, 중량평균분자량 100,000) 5 중량부 및 활성탄 분말 5 중량부를 혼합하여 반죽하고, 이온선택성 흡착볼을 제조한 후, 55℃에서 열풍건조기로 수분함량이 10%이하가 되도록 건조하였다. 이후에 물을 이용하여 수차례 세척을 하여 상기 폴리비닐알코올을 제거하고, 55℃에서 열풍건조기로 수분함량이 10%이하가 되도록 건조한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다.

[0085] [실시예 7]

[0086] 상기 실시예 1에서 제조된 이온선택성 흡착볼 100 중량부에 대하여, 상기 실시예 1의 이온교환기를 갖는 수지 용액을 20 중량부를 혼합하였다.

[0087] 상기 혼합물을 수틀과 암틀로 이루어진 원기둥 형태의 성형틀에 넣어 성형을 한 후, 55℃에서 열풍건조기로 수분함량이 10%이하가 되도록 건조하여 원기둥 형태의 마크로 다공성 비드를 제조하였다.

도면

도면1

