



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0093474  
 (43) 공개일자 2013년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08F 20/10 (2006.01) C08F 20/56 (2006.01)  
 C08L 33/06 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7028379
- (22) 출원일자(국제) 2011년04월05일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년10월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/031153
- (87) 국제공개번호 WO 2011/127002  
 국제공개일자 2011년10월13일
- (30) 우선권주장  
 12/754,660 2010년04월06일 미국(US)

- (71) 출원인  
 날코 컴퍼니  
 미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨  
 스트 딜 로드 1601
- (72) 발명자  
 진, 폴 제이.  
 미국 일리노이주 60538, 몽고메리, 스텔링 레인  
 1820  
 샤, 지렌드라 티.  
 미국 일리노이주 60564, 네이퍼빌, 랜도어 드라이  
 브 3148  
 앤드류스, 윌리엄 제이.  
 미국 일리노이주 60538, 몽고메리, 스텔링 레인  
 1820
- (74) 대리인  
 엄명용

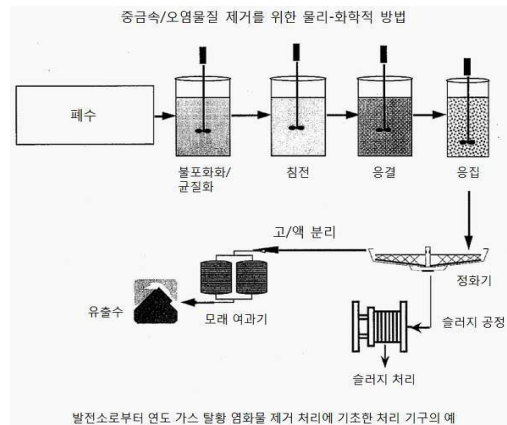
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **금속 소거 중합체**

**(57) 요약**

아크릴-x 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 조성물이 개시된다. 이러한 중합체들은 폐수 시스템을 포함하여 다양한 매질들에 있어서 많은 용도를 가진다.

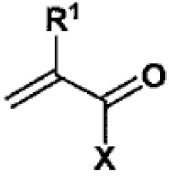
**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

아크릴-x(acrylic-x) 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하고, 상기 아크릴-x는 다음과 같은 화학식을 갖고,



여기서, X는 OR이며, R은 알킬 또는 아릴기이며, R1은 H 또는 알킬 또는 아릴기이며, 상기 중합체의 분자량은 500 내지 200,000이며, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 작용기는 황화물 함유 화학물(sulfide containing chemistry)을 포함하는 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 작용기는 디티오카르바메이트 염의 기(dithiocarbamate salt group)이고, 상기 중합체는 5 내지 100 몰%의 상기 디티오카르바메이트 염의 기를 갖는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알킬아민은 에틸렌아민, 폴리에틸렌폴리아민, 폴리에틸렌이민, 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA) 및 테트라에틸렌펜타민(TEPA) 및 펜타에틸렌헥사민(PEHA) 중 적어도 하나인 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아크릴-x는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 및 프로필 메타크릴레이트 중 적어도 하나인 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아크릴-x는 아크릴 에스테르이고, 상기 알킬아민은 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA이고, 상기 아크릴-x와 상기 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5인 조성물.

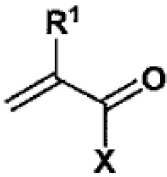
### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중합체의 분자량은 1,500 내지 8,000이고, 상기 중합체는 55 몰%를 초과하는 디티오카르바민산(dithiocarbamic acid) 또는 그 염들을 포함하도록 개질된 조성물.

**청구항 8**

아크릴-x 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하고, 상기 아크릴-x는 다음과 같은 화학식을 갖고,



여기서, X는 OH 및 그 염들 또는 NHR<sup>2</sup>이며, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>은 H 또는 알킬 또는 아릴기이며, R은 알킬 또는 아릴기이며, 상기 중합체의 분자량은 500 내지 200,000이며, 상기 중합체는 하나 이상의 중금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 조성물.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 작용기는 황화물 함유 화학물을 포함하는 조성물.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 작용기는 디티오카르바메이트 염의 기이고, 상기 중합체는 5 내지 100 몰%의 상기 디티오카르바메이트 염의 기를 갖는 조성물.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 알킬아민은 에틸렌아민, 폴리에틸렌폴리아민, 폴리에틸렌이민, 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA) 및 테트라에틸렌펜타민(TEPA) 및 펜타에틸렌헥사민(PEHA) 중 적어도 하나인 조성물.

**청구항 12**

제8항에 있어서,

상기 아크릴-x는 아크릴산 또는 그 염들이고, 상기 알킬아민은 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA이고, 상기 아크릴-x와 상기 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5인 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 중합체의 분자량은 1,500 내지 8,000이고, 상기 중합체는 55 몰%를 초과하는 디티오카르바민산 또는 그 염들을 포함하도록 개질된 조성물.

**청구항 14**

제8항에 있어서,

상기 아크릴-x는 아크릴아미드이고, 상기 알킬아민은 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA이고, 상기 아크릴-x와 상기 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5인 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 중합체의 분자량은 1,500 내지 8,000이고, 상기 중합체는 55 몰%를 초과하는 디티오펜올 또는 그 염들을 포함하도록 개질된 조성물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 새로운 금속 소거 중합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 공정 용수 및 공기와 같은 다양한 매질에 대한 금속 소거는 발전소 및 채광 작업과 같은 중공업 및 경공업을 포함한 다양한 산업에 있어서 도전 과제였다. 게다가, 공정 용수에 대한 금속 소거는 도시의 응용물에 대한 목표이기도 하였다.

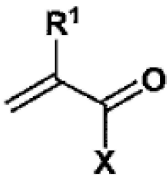
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 개선된 금속 소거 기술에 대한 지속적인 연구가 다양한 산업에서 요구되어 왔다. 본 발명의 개시는 산업 및 도시 공정들에서 금속 관리를 다루는 여러 가지 방안들을 제시한다.

**과제의 해결 수단**

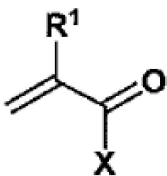
[0004] 본 발명의 개시는 아크릴-x 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다, 상기 아크릴-x는 다음과 같은 화학식을 갖는다.



[0005]

[0006] 여기서, X는 OR, OH 및 그 염들, 또는  $\text{NHR}^2$  이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 H 또는 알킬 또는 아릴기이며, R은 알킬 또는 아릴기이며, 상기 중합체의 분자량은 500 내지 200,000이며, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 것이다.

[0007] 본 발명의 개시는 또한 이러한 금속들을 함유한 매질로부터 하나 이상의 금속을 제거하는 방법으로서, (a) 금속들을 함유한 상기 매질을 아래의 화학식을 갖는 아크릴-x 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하는 조성물로 처리하는 단계; 및 (b) 상기 처리된 금속들을 수거하는 단계를 포함하는 방법이며, 여기서, X는 OR, OH 및 그 염들, 또는  $\text{NHR}^2$  이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 H 또는 알킬 또는 아릴기이며, R은 알킬 또는 아릴기이며, 상기 중합체의 분자량은 500 내지 200,000이며, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 것이다.



[0008]

**발명의 효과**

[0009] 금속 소거를 필요로 하는 다른 다양한 적용 분야들에 이러한 화합물들이 활용될 가능성이 있다.

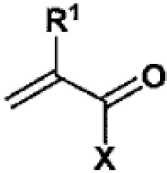
**도면의 간단한 설명**

[0010] 도 1은 일반적인 폐수 처리 시스템의 일부에 대한 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] A. 조성물

[0012] 본 발명의 개시는 아크릴-x 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다, 상기 아크릴-x는 다음과 같은 화학식을 갖는다.



[0013]

[0014] 여기서, X는 OR, OH 및 그 염들, 또는  $\text{NHR}^2$  이며,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 H 또는 알킬 또는 아릴기이며, R은 알킬 또는 아릴기이며, 상기 중합체의 분자량은 500 내지 200,000이며, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 것이다.

[0015] 금속들은 0가, 1가, 및 다가 금속들을 포함할 수 있다. 금속들은 유기 또는 무기 화합물들과 결합되거나 혹은 결합되지 않을 수 있다. 또한, 금속들은 방사성일 수 있고 비방사성일 수 있다. 제한적인 것은 아니지만, 예들은 전이 금속들 및 중금속들을 포함한다. 제한적인 것은 아니지만, 구체적인 금속들은 구리, 니켈, 아연, 납, 수은, 카드뮴, 은, 철, 망간, 팔라듐, 백금, 스트론튬, 셀레늄, 비소, 코발트 및 금을 포함할 수 있다.

[0016] 중합체의 분자량은 다양할 수 있다. 예를 들면, 중합체에 대한 목표 중/적용은 하나를 고려할 수 있다. 또 다른 인자는 단량체 선정일 수 있다. 분자량은 본 발명의 기술 분야 당업자들에게 알려진 다양한 수단에 의해 계산될 수 있다. 예를 들면, 이하에서 설명되는 크기 배제 크로마토그래피를 활용할 수 있다.

[0017] 언급되는 분자량은 개질되지 않은 중합체의 분자량을 의미하며, 달리 말하면 중합체 골격으로서의 분자량을 의미한다. 골격에 추가되는 작용기들은 계산에서 포함되지 않는다. 따라서, 작용기들을 갖는 중합체의 분자량은 분자량 범위를 훨씬 초과할 수 있다.

[0018] 일 실시예에서, 중합체의 분자량은 1,000 내지 16,000이다.

[0019] 또 다른 실시예에서, 상기 중합체의 분자량은 1,500 내지 8,000이다.

[0020] 다양한 작용기들이 금속 소거에 활용될 수 있다. 다음의 어법은 본 발명의 기술분야 당업자에 의해 잘 이해될 것이다. 여기서, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 것이다. 더 구체적으로는, 중합체는 금속들과 결합할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 것이다.

[0021] 일 실시예에서, 작용기는 황화물 함유 화합물(sulfide containing chemistry)을 포함한다.

[0022] 또 다른 실시예에서, 작용기는 디티오카르바메이트 염의 기(dithiocarbamate salt group)이다.

[0023] 또 다른 실시예에서, 작용기들은 알킬렌 인산염 기들, 알킬렌 카르복실산 및 그 염들, 옥심기들, 아미드옥심기들, 디티오카르바민산(dithiocarbamic acid) 및 그 염들, 히드록삼산들, 및 산화질소들 중 적어도 하나이다.

[0024] 개질되지 않은 중합체에 함유된 전체 아민에 대한 작용기의 몰량 또한 다양할 수 있다. 예를 들면, 3 몰 당량의 이황화탄소를, 중합 후에 반복 단위당 4 몰 당량의 아민을 함유하는 1.0:1.0 몰비의 아크릴 산/TEPA 공중합체와 반응시키면, 결과적으로 75 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기를 포함하도록 개질된 중합체를 생성할 것이다. 다시 말하면, 개질되지 않은 중합체에서 75%의 전체 아민들이 디티오카르바메이트 염의 기들로 변환된다.

[0025] 일 실시예에서, 중합체는 5 내지 100 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기를 갖는다. 추가적인 일 실시예에서, 중

합체는 25 내지 90 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기를 갖는다. 더 추가적인 일 실시예에서, 중합체는 55 내지 80 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기를 갖는다.

[0026] 단량체 선정은 본 기술 분야 당업자가 제조하고자 하는 바람직한 중합체에 의존할 것이다.

[0027] 알킬아민은 종류가 다양할 수 있다.

[0028] 일 실시예에서, 알킬아민은 에틸렌아민, 폴리에틸렌폴리아민, 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA) 및 테트라에틸렌펜타민(TEPA) 및 펜타에틸렌헥사민(PEHA) 중 적어도 하나이다.

[0029] 아크릴-x 단량체가 또한 다양할 수 있다.

[0030] 또 다른 실시예에서, 아크릴-x는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 및 프로필 메타크릴레이트 중 적어도 하나이다.

[0031] 또 다른 실시예에서, 아크릴-x는 아크릴산 및 그 염들, 메타크릴레이트 및 이들이 염들, 아크릴아미드, 및 메타크릴아미드 중 적어도 하나이다.

[0032] 중합체를 구성하는 단량체들, 특히 아크릴-x와 알킬아민 간의 몰비는 다양할 수 있고 요구되는 결과적 중합체 생성물에 의존한다. 사용되는 몰비는 아크릴-x의 몰을 알킬아민의 몰로 나눈 값으로 정의된다.

[0033] 일 실시예에서, 아크릴-x와 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5 이다.

[0034] 또 다른 실시예에서, 아크릴-x와 알킬아민의 몰비는 1.0 내지 1.2 이다.

[0035] 중합체의 관련 분자량뿐만 아니라 아크릴-x와 아크릴아민의 다양한 조합들이 발명의 범위에 포함된다.

[0036] 일 실시예에서, 아크릴-x는 아크릴 에스테르이고, 알킬아민은 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA 이다. 추가적인 일 실시예에서, 아크릴-x와 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5 이다. 더 추가적인 일 실시예에서, 분자량은 500 내지 200,000, 1,000 내지 16,000, 또는 1,500 내지 8,000 범위를 포함할 수 있다.

[0037] 더 추가적인 일 실시예에서, 아크릴 에스테르는 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA를 포함하는 알킬아민들 중 적어도 하나와 결합된 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 및 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 및 프로필 메타크릴레이트 중 적어도 하나일 수 있다. 더 추가적인 일 실시예에서, 결과적 중합체는 5 내지 100 몰%, 25 내지 90 몰%, 55 내지 80 몰% 범위의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함하도록 개질된 것이다.

[0038] 또 다른 실시예에서, 아크릴-x는 아크릴 아미드이며, 알킬아민은 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA 이다. 추가적인 일 실시예에서, 아크릴-x와 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5 이다. 더 추가적인 일 실시예에서, 분자량은 500 내지 200,000, 1,000 내지 16,000, 또는 1,500 내지 8,000 범위를 포함할 수 있다.

[0039] 더 추가적인 일 실시예에서, 아크릴 아미드는 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA를 포함하는 알킬아민들 중 적어도 하나와 결합된 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 중 적어도 하나 또는 이들의 결합일 수 있다. 더 추가적인 일 실시예에서, 결과적 중합체는 5 내지 100 몰%, 25 내지 90 몰%, 55 내지 80 몰% 범위의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함하도록 개질된 것이다.

[0040] 또 다른 실시예에서, 아크릴-x는 아크릴산 및 그 염들이며, 알킬아민은 PEHA 또는 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA 이다. 추가적인 일 실시예에서, 아크릴-x와 알킬아민의 몰비는 0.85 내지 1.5 이다. 더 추가적인 일 실시예에서, 분자량은 500 내지 200,000, 1,000 내지 16,000, 또는 1,500 내지 8,000 범위를 포함할 수 있다.

[0041] 더 추가적인 일 실시예에서, 아크릴산은 TEPA 또는 DETA 또는 TETA 또는 EDA를 포함하는 알킬아민들 중 적어도 하나와 결합된 아크릴산 또는 그 염들 및 메타크릴산 또는 그 염들 중 적어도 하나 또는 이들의 결합일 수 있다. 더 추가적인 일 실시예에서, 결과적 중합체는 5 내지 100 몰%, 25 내지 90 몰%, 55 내지 80 몰% 범위의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함하도록 개질된 것이다.

[0042] 추가적인 단량체들이 구성 단량체 아크릴-x 및 알킬아민으로 이루어진 중합체 골격에 통합될 수 있다. 기본 중합체 골격 사슬을 형성하기 위해 축합 중합체 반응 기구를 활용할 수 있다. 중합체를 예를 들어, 디티오카르바메이트 및/또는 기타 비금속 소거 작용기들로 기능화하기 위해 다양한 다른 합성 방법들을 활용할 수 있다. 본 기술 분야 당업자라면 과도한 실험과정 없이 중합체를 기능화 할 수 있다.

[0043] 더욱이, 본 발명의 조성물은 다른 중합체들, 예컨대 본원에 참조로 통합된 미국 특허 제5,164,095호에 개시된

것과 같은 중합체들, 구체적으로는 5 내지 50 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함한 분자량 500 내지 100,000의 수용성 이염화 에틸렌 암모니아 중합체로 제조될 수 있다. 일 실시예에서, 중합체의 분자량은 1500 내지 2000이며, 15 내지 50 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함한다. 추가적 일 실시예에서, 중합체의 분자량은 1500 내지 2000이며, 25 내지 40 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함한다.

[0044] 또한, 본 발명의 조성물은 다른 작은 분자의 황 침전물들, 예컨대 황화 나트륨, 수황화 나트륨, TMT-15®(트리머캅토-S-트리아진의 나트륨 또는 칼슘 염들; Evonik Industries Corporation 17211 Camberwell Green Lane, Houston, TX 77070, USA), 디메틸디티오카르바메이트 및 디에틸디티오카르바메이트로 제조될 수 있다.

[0045] B. 투입량

[0046] 개시된 중합체들의 사용을 위한 투입량은 다양할 수 있다. 투입량의 계산은 과도한 실험과정 없이 행해질 수 있다.

[0047] 공정 매질 품질 및 공정 매질 처리 정도는 투입량을 선택하는 데 본 기술 분야 당업자에 의해 고려될 수 있는 몇 가지 요인들이다.

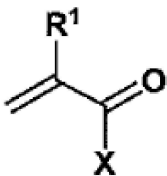
[0048] 자 테스트(jar test) 분석은 공정 용수 매질, 예를 들어 폐수 상황에서 금속들의 효과적 제거를 달성하는데 필요한 투입량을 결정하는 데 기초로 활용될 수 있는 일반적인 예이다.

[0049] 일 실시예에서, 오염된 물들로부터 금속들을 효과적으로 제거할 수 있는 본 발명의 개질 중합체 양은 바람직하게 금속 1 몰 당 0.2 내지 2 몰의 디티오카르바메이트의 범위 내이다. 더 바람직하게, 투입량은 물에 함유된 금속 1 몰 당 1 내지 2 몰의 디티오카르바메이트이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 18 ppm의 가용성 구리를 함유한 100 ml을 약 1 ppm 또는 그 이하로 배위결합 하여 침전시키는 데 필요한 금속 제거 중합체의 투입량은 0.011 g (11.0 mg)의 중합체이다. 형성된 금속 중합체 착화합물들은 자기 응집성이고 빠르게 가라앉는다. 이러한 응집체들은 처리수로부터 용이하게 분리된다.

[0050] 중합체를 연도 가스(flue gas)와 같은 가스 시스템에 적용하는 상황에서, 중합체는 증분적으로 투입될 수 있고 수은과 같은 특정 금속에 대한 포획율은 본 기술 분야에서 공지된 기술들에 의해 계산될 수 있다.

[0051] C. 사용 방법

[0052] 본 발명의 개시는 또한 이러한 금속들을 함유한 매질(medium)로부터 하나 이상의 금속을 제거하는 방법으로서, (a) 금속들을 함유한 상기 매질을 아래의 화학식을 갖는 아크릴-x 및 알킬아민의 적어도 두 개의 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하는 조성물로 처리하는 단계; (b) 상기 처리된 금속들을 수거하는 단계를 포함하는 방법이며, 여기서, X는 OR, OH 및 그 염들, 또는  $NHR^2$ 이며,  $R^1$  및  $R^2$ 는 H 또는 알킬 또는 아릴기이며, R은 알킬 또는 아릴기이며, 상기 중합체의 분자량은 500 내지 200,000이며, 상기 중합체는 하나 이상의 금속을 함유한 하나 이상의 조성물을 소거할 수 있는 작용기를 포함하도록 개질된 것이다.



[0053] 상기 조성물들은 이 항목 내에 포함되어서 본 발명의 범위에 포함되는 청구된 방법들 내에서 적용될 수 있다.

[0055] 관심 있는 목표 금속들은 처리될 시스템/매질에 의존할 것이다.

[0056] 금속들은 0가, 1가, 및 다가 금속들을 포함할 수 있다. 금속들은 유기 또는 무기 화합물들과 결합되거나 혹은 결합되지 않을 수 있다. 또한, 금속들은 방사성일 수 있고 비방사성일 수 있다. 제한적인 것은 아니지만, 예들은 전이 금속들 및 중금속들을 포함한다. 제한적인 것은 아니지만, 구체적인 금속들은 구리, 니켈, 아연, 납, 수은, 카드뮴, 은, 철, 망간, 팔라듐, 백금, 스트론튬, 셀레늄, 비소, 코발트 및 금을 포함할 수 있다.

[0057] 일 실시예에서, 금속들은 구리, 니켈, 아연, 납, 수은, 카드뮴, 은, 철, 망간, 팔라듐, 백금, 스트론튬,

셀레늄, 비소, 코발트 및 금 중의 적어도 하나 또는 이들의 결합이다.

- [0058] 또 다른 실시예에서, 금속들은 전이 금속들이다.
- [0059] 또 다른 실시예에서, 금속들은 중금속들이다.
- [0060] 금속들을 함유한 매질들은 다양할 수 있고, 폐수 흐름, 액체 탄화수소 흐름, 연도 가스 흐름, 비산재, 및 기타 입자성 물질 중 적어도 하나를 포함한다. 제한적인 것은 아니지만 여과 단계 및/또는 공기 품질 관리 장치들, 예를 들어 집진장치들 및 전기 집진기들 및 기타 공기 품질 관리 장치들을 포함한 다양한 공정 단계들이 금속들의 제거와 결합될 수 있다.
- [0061] 액상 매질을 포함한 매질들/액상을 포함한 매질은 청구된 발명의 하나의 목표이다.
- [0062] 일 실시예에서, 매질은 물, 예를 들어 폐수를 포함한 공정 흐름 또는 발전소로부터 발생하는 폐수 또는 산업 환경(발전소, 채광 작업, 폐기물 소각, 및/또는 제조 작업)이다.
- [0063] 또 다른 실시예에서, 매질은 석유 정제 공정 또는 석유화학 공정에서 혼한 액체 탄화수소 흐름이다. 예들은 원유 및 그 유분, 예컨대 나프타, 가솔린, 등유, 디젤, 제트 연료, 중유, 가스유 진공 잔류물 등 또는 올레핀 또는 나프텐 공정 흐름, 에틸렌 글리콜, 방향성 탄화수소들, 및 이들의 유도체들을 포함하는 석유 탄화수소 공급 원료들과 같은 석유 탄화수소들을 포함하는 이러한 공정들로부터의 흐름들을 포함한다.
- [0064] 또 다른 실시예에서, 추가적인 화학물들, 응집제들 및/또는 응결제들이 본 발명 범위에 포함되는 화학물과 결합하여 활용될 수 있다. 금속들을 함유한 매질들에 적용될 화학물들은 양이온성 중합체들, 음이온성 중합체들, 양쪽성 중합체들, 및 양쪽 이온성 중합체들 중 적어도 하나의 첨가를 포함하여 다양할 수 있다.
- [0065] 또 다른 실시예에서, 본 발명의 방법은 5 내지 50 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함한 분자량 500 내지 100,000의 수용성 이염화 에틸렌 암모니아 중합체의 착화제량으로 공정 흐름에 추가적 처리를 더 포함하여 이러한 금속들, 예컨대 중금속들의 착화합물을 형성한다. 더 추가적인 일 실시예에서, 중합체의 분자량은 1500 내지 2000이며, 25 내지 40 몰%의 디티오카르바메이트 염의 기들을 포함한다.
- [0066] 또 다른 실시예에서, 중합체 처리 및 추가적 처리는 1:1의 비율로 추가된다.
- [0067] 기상 매질을 포함한 매질들/기상을 포함한 매질은 청구된 발명의 또 다른 목표이다. 게다가, 액상 및/또는 기상 매질을 포함한 공정들 또한 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0068] 또 다른 실시예에서, 매질은 열 발생 시스템의 일부, 예를 들어 연도 가스 흐름이다.
- [0069] 또 다른 실시예에서, 열 발생 시스템은 연소 시스템, 발전소 연소 시스템, 석탄 연소 시스템, 폐기물 소각 시스템, 노(kiln), 채광 또는 시멘트 작업을 위한 노, 및 광물 처리 시스템 중 적어도 하나이다.
- [0070] 또 다른 실시예에서, 본 발명의 방법은 열 발생 시스템에 산화제를 적용하는 단계를 더 포함한다. 추가적인 일 실시예에서, 산화제는 상기 중합체 처리 이전에 적용된다.
- [0071] 더 추가적인 실시예에서, 공정에 대한 다상(multiphase) 처리 방법은 기체 및 액체, 예를 들어 수은과 같은 기체에서 하나 이상의 금속들 및 액체에서 하나 이상의 금속들을 처리하는 단계를 포함한다. 이것은 중합체 처리 및 상기와 같은 추가적 처리를 포함할 수 있다.
- [0072] 더 추가적인 실시예에서, 산화제는 이열성 분자 할로젠, 브롬화칼슘, 또는 할로젠 함유 화합물 중 적어도 하나이다.
- [0073] 더 추가적인 실시예에서, 본 발명은 연도 가스에 산화제를 적용하는 단계를 더 포함하고; 선택적으로 상기 산화제는 500°C 또는 그 이상의 온도 또는 산화제가 공정 내에 존재하는 분자 수은을 산화하여 수은을 생성시킬 수 있는 온도에서 목표 중들을 산화시키고; 선택적으로 상기 목표 중들은 원소 수은 또는 그 유도체들이며; 선택적으로 상기 산화제는 이열성 분자 할로젠, 브롬화칼슘, 또는 할로젠 함유 화합물 중 적어도 하나이다. 수은 산화제 방법은 본원에 참조로 통합되어 있는 미국 특허 제6,808,692호 및 6,878,358호에 기술되어 있다.
- [0074] 또 다른 실시예에서, 중합체 처리는 300°C 또는 그 이하, 바람직하게는 250°C 또는 그 이하에서 일어난다.
- [0075] 다음의 실시예들은 제한적인 것은 아니다.
- [0076] 실시예

- [0077] A. 중합체 준비
- [0078] 실시예 1
- [0079] 이후에 디티오카르바메이트기로 기능화되는 메틸 아크릴레이트/테트라에틸렌펜타민 중합체 골격
- [0080] a. 메틸 아크릴레이트/테트라에틸렌펜타민 중합체 골격 합성
- [0081] 기계적 교반기 및 응축기를 갖춘 유리 반응기에 테트라에틸렌펜타민(TEPA)(18.275 중량%)을 장입하였다. 상부를 질소로 퍼징(purging)하고 교반하는 동안, 메틸 아크릴레이트(16.636 중량%)를 30 분에 걸쳐 한 방울씩 첨가하되, 첨가하는 동안과 첨가가 종료된 후 1 시간 동안 온도를 25 내지 31℃로 유지하였다. 그 다음, 두 번째 TEPA(18.275 중량%)를 장입하고, 결과적 반응 혼합물을 130℃까지 가열하였다. 딘스타크 트랩(Dean-Stark trap)에 응축물을 수거하면서 약 3 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 이 시점에서, 용융 중합체를 120℃까지 냉각시킨 후, 90℃ 이상의 온도를 유지하면서 탈이온수(46.814 중량%)로 서서히 희석하였다. 이후 약 50 중량%의 결과적 중합체 용액을 상온까지 냉각하였다. 크기 배제 크로마토그래피 및 다당류 표준을 이용하여 중합체의 중량 평균 분자량을 7,500이 되도록 결정하였다.
- [0082] b. 디티오카르바메이트 중합체 준비
- [0083] 두 번째 단계는 기계적 교반기를 갖춘 둥근 바닥 플라스크에 메틸 아크릴레이트/TEPA 중합체(35.327 중량%), 탈이온수(28.262 중량%), 및 다우팩스 2A1(0.120 중량%)(Dow Chemical Company Midland, MI 48674, USA)을 첨가하는 단계를 포함하였다. 그 다음, 교반되는 반응 혼합물에 50% NaOH 용액(9.556 중량%)을 첨가하였다. 혼합물이 일단 가열되어 40℃로 유지되면, 이황화탄소(17.179 중량%)를 2 시간에 걸쳐 한 방울씩 첨가하였다. 이황화탄소 첨가 1 시간 내에, 또 하나의 50% NaOH(9.556 중량%) 양을 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2 시간 동안 40℃에서 유지하였다. 최종적으로, 반응물을 상온까지 냉각하고, 여과지를 통해 여과하여 약 40 중량%의 중합 디티오카르바메이트 생성물을 얻었다.
- [0084] 실시예 2
- [0085] 이후에 디티오카르바메이트기로 기능화되는 아크릴산/테트라에틸렌펜타민 중합체 골격
- [0086] a. 아크릴산/테트라에틸렌펜타민 중합체 골격 합성
- [0087] 기계적 교반기 및 응축기를 갖춘 유리 반응기에 테트라에틸렌펜타민(TEPA)(37.556 중량%)을 장입하였다. 상부를 질소로 퍼징(purging)하고 교반하는 동안, 아크릴산(14.304 중량%)을 30 분에 걸쳐 한 방울씩 첨가하되, 첨가하는 동안 온도를 130 내지 140℃로 유지하여, 산 염기 반응으로부터의 발열로 바람직한 온도에 도달하도록 하였다. 그 다음, 결과적 반응 혼합물을 160℃까지 가열하였다. 딘스타크 트랩에 응축물을 수거하면서 약 4.5 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 이 시점에서, 용융 중합체를 120℃까지 냉각시킨 후, 90℃ 이상의 온도를 유지하면서 탈이온수(47.941 중량%)로 서서히 희석하였다. 이후 약 50 중량%의 결과적 중합체 용액을 상온까지 냉각하였다. 크기 배제 크로마토그래피 및 다당류 표준을 이용하여 중합체의 중량 평균 분자량을 4,700이 되도록 결정하였다.
- [0088] b. 디티오카르바메이트 중합체 준비
- [0089] 두 번째 단계는 기계적 교반기를 갖춘 둥근 바닥 플라스크에 아크릴산/TEPA 중합체(31.477 중량%), 탈이온수(36.825 중량%), 및 다우팩스 2A1(0.118 중량%)을 첨가하는 단계를 포함하였다. 그 다음, 교반되는 반응 혼합물에 50% NaOH 용액(8.393 중량%)을 첨가하였다. 혼합물이 일단 가열되어 40℃로 유지되면, 이황화탄소(14.794 중량%)를 2 시간에 걸쳐 한 방울씩 첨가하였다. 이황화탄소 첨가 1 시간 내에, 또 하나의 50% NaOH(8.393 중량%) 양을 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2 시간 동안 40℃에서 유지하였다. 최종적으로, 반응물을 상온까지 냉각하고, 여과지를 통해 여과하여 약 35 중량%의 중합 디티오카르바메이트 생성물을 얻었다.
- [0090] 실시예 3
- [0091] a. 아크릴아미드/테트라에틸렌펜타민 중합체 골격 합성

- [0092] 기계적 교반기 및 응축기를 갖춘 유리 반응기에 테트라에틸렌헥사민(TEPA)(14.581 중량%)을 장입하였다. 상부를 질소로 퍼징(purging)하고 교반하는 동안, 48.6%의 아크릴아미드 용액(30.441 중량%)을 1 시간에 걸쳐 한 방울씩 첨가하였고, 그 시간 동안 바람직한 온도에 도달하여 65 내지 75℃로 유지하였다. 아크릴아미드를 첨가한 후, 추가 1 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 두 번째 TEPA(14.581 중량%)를 장입하고, 딥스타크 트랩을 통해 증류수를 수거하는 동안 결과적 반응 혼합물을 160℃까지 가열하였다. 딥스타크 트랩에 응축물 수거 및 방출된 암모니아 부산물 포집을 계속하면서 약 4 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 이 시점에서, 용융 중합체를 120℃까지 냉각시킨 후, 90℃ 이상의 온도를 유지하면서 탈이온수(40.397 중량%)로 서서히 희석하였다. 이후 약 50 중량%의 결과적 중합체 용액을 상온까지 냉각하였다. 크기 배제 크로마토그래피 및 다당류 표준을 이용하여 중합체의 중량 평균 분자량을 4,500이 되도록 결정하였다.
- [0093] b. 디티오카르바메이트 중합체 준비
- [0094] 두 번째 단계는 기계적 교반기를 갖춘 둥근 바닥 플라스크에 아크릴아미드/TEPA 중합체(34.004 중량%), 탈이온수(36.518 중량%), 및 다우팩스 2A1(0.122 중량%)을 첨가하는 단계를 포함하였다. 그 다음, 교반되는 반응 혼합물에 50% NaOH 용액(7.763 중량%)을 첨가하였다. 혼합물이 일단 가열되어 40℃로 유지되면, 이황화탄소(13.830 중량%)를 2 시간에 걸쳐 한 방울씩 첨가하였다. 이황화탄소 첨가 1 시간 내에, 또 하나의 50% NaOH(7.763 중량%) 양을 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2 시간 동안 40℃에서 유지하였다. 최종적으로, 반응물을 상온까지 냉각하고, 여과지를 통해 여과하여 약 35 중량%의 중합 디티오카르바메이트 생성물을 얻었다.
- [0095] B. 폐수 시험 분석
- [0096] 상술한 바와 같이, 중합체가 공정 용수 내의 금속을 소거하는 능력의 잠재적 유효성과 양을 결정하는 일반적인 방법은 자 테스트 분석을 통해 행해진다.
- [0097] 1. 자 테스트를 이용하여 통상 20 ppm 구리를 함유한 폐수에 사용하는 방법의 예
- [0098] 일반적으로, 모든 중합체들은 탈이온수 내 12 중량%의 중합체 용액으로 준비하고, 시험하는 날에 새로 준비하였다. 구리를 함유한 물을 시험에 사용하였다.
- [0099] 300 ml의 폐수 샘플(자) 6개를 500 ml 비이커에 넣고 교반기 상에 설치하였다. 중합체를 샘플들에 투입하는 동안 폐수 샘플들을 150 rpm으로 혼합하였다. 사용한 투입량은 상기와 같이 준비된 중합체 용액 0.50 g, 0.63 g, 0.75 g, 0.88 g, 및 1.00 g 이었다. 총 10 분 동안 150 rpm으로 혼합을 계속하였다. 그리고 나서 10 분 동안 천천히(35 rpm) 혼합하였다. 혼합이 완료된 후, 침전물이 가라 앉도록 추가 10 분 동안 교반하지 않고 그대로 두었다. 그 다음, 0.45 μm 필터를 통해 물 샘플을 여과하였다. 그리고 나서 여과액을 진한 질산으로 pH = 2로 산성화 하여 더 이상의 구리 침전을 중지시켰다. 기준으로 구리 표준 용액을 사용하여 원자 흡광 분석에 의해 여과된 물 샘플들에서 잔존 가용성 구리의 양을 측정하였다. 시험된 각 중합체에 대해 한 세트의 자를 수행하였다. 몇 개의 중합체들에 대해 똑같은 시험을 수행하여, 보고된 결과들을 검증하였다.
- [0100] 트리머캅토-S-트리아진 또는 디메틸디티오카르바메이트와 같은 작은 분자 금속 침전제로 처리된 물의 여과율은 통상 2 분을 초과하는데 반해, 중합체로 처리된 오염수의 관측된 여과율은 통상 1 분 미만인 것을 주목해야 한다.
- [0101] 2. 자 테스트를 이용하여 통상 Hg 폐수에 사용하는 방법의 예
- [0102] 일반적으로, 모든 중합체들은 탈이온수 내 5 중량%의 중합체 용액으로 준비하고, 시험하는 날에 새로 준비하였다. 수은을 함유한 물을 시험에 사용하였다.
- [0103] 500 ml의 폐수 샘플(자) 6개를 1 L 비이커에 넣고 교반기 상에 설치하였다. 중합체를 샘플들에 투입하는 동안 폐수 샘플들을 300 rpm으로 혼합하였다. 사용한 투입량은 상기와 같이 준비된 중합체 용액 0.500 g, 0.100 g, 0.150 g, 및 0.250 g 이었다. 총 25 분 동안 300 rpm으로 혼합을 계속하였다. 이 시점에서, 5 ppm의 양이온성 응집제를 첨가한 후 5 분 동안 천천히(15 rpm) 혼합하였다. 혼합이 완료된 후, 침전물이 가라 앉도록 추가 45 분 동안 교반하지 않고 그대로 두었다. 그 다음, 0.45 μm 필터를 통해 물 샘플을 여과하였다. 미국 EPA 방법 1631에 따라서 여과된 물 샘플들에서 잔존 수은의 양을 측정하였다. 시험된 각 중합체에 대해 한 세트의 자를 수행하였다. 몇 개의 중합체들에 대해 똑같은 시험을 수행하여, 보고된 결과들을 검증하였다.
- [0104] 트리머캅토-S-트리아진 또는 디메틸디티오카르바메이트와 같은 작은 분자 금속 침전제로 처리된 물보다 관측된

여과율이 통상 더 빠른 것에 주목해야 한다.

[0105] 3. 자 테스트를 이용한 통상 Cu 폐수에 대한 성능의 예

표 1

오염수 공급으로부터 잔존 구리(ppm)						
중합체 투입량(mg)/100 ml 폐수						
예	0	6.8	8.5	10.2	11.9	
1b	19.1	8.0	4.8	2.1	0.3	
중합체 투입량(mg)/100 ml 폐수						
예	0	7.0	8.8	10.5	12.3	
2b	18.6	7.8	4.5	2.61	0.2	
중합체 투입량(mg)/100 ml 폐수						
예	0	6.8	8.5	10.2	11.9	
3b	19.1	7.8	5.2	2.5	0.7	

[0107] C. 폐수 처리 시스템에서 중합체 사용을 위한 일반적 절차들

[0108] 도 1은 일반적인 폐수 처리 공정에 대한 개략도이다. 이 특정 도면에서, 폐수 처리 기구는 발전소로부터 연도 가스 탈황 염화물 제거 처리에 기초하고 있다. 본 발명의 중합체들은 침전, 응결, 및 응집 단계 중 적어도 하나에 적용될 수 있다.

[0109] 특히 출원에 기술된 구성들의 조합

[0110] 일 실시예에서, 물질 청구항들의 조성물은 분자량, 작용기, 구성 단량체, 및 상기 구성의 몰량과 같은 중합체 구성들의 다양한 조합들을 포함한다. 추가적인 일 실시예에서, 청구된 조성물들은 종속 청구항들의 조합들을 포함한다. 추가적인 일 실시예에서, 특정 구성의 범위 또는 이와 동등한 것은 그 범위 내의 개별 구성(들) 또는 그 범위 내의 범위들을 포함할 것이다.

[0111] 또 다른 실시예에서, 사용 방법 청구항들은 분자량, 작용기, 구성 단량체, 및 상기 구성의 몰량과 같은 중합체 구성들의 다양한 조합들을 포함한다. 추가적인 일 실시예에서, 청구된 사용 방법은 종속 청구항들의 조합들을 포함한다. 추가적인 일 실시예에서, 특정 구성의 범위 또는 이와 동등한 것은 그 범위 내의 개별 구성(들) 또는 그 범위 내의 범위들을 포함할 것이다.

도면

도면1

