



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0068805
(43) 공개일자 2023년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 212/36 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0154962

(22) 출원일자 2021년11월11일

심사청구일자 2021년11월11일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)

(72) 발명자

조남준

충청남도 천안시 서북구 불당25로 8 불당호반써밋
플레이스 센터시티 306동 2006호

이학수

충청남도 천안시 동남구 풍세로 770 청당마을신도
브래뉴아파트 101동 1403호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태동

전체 청구항 수 : 총 7 항

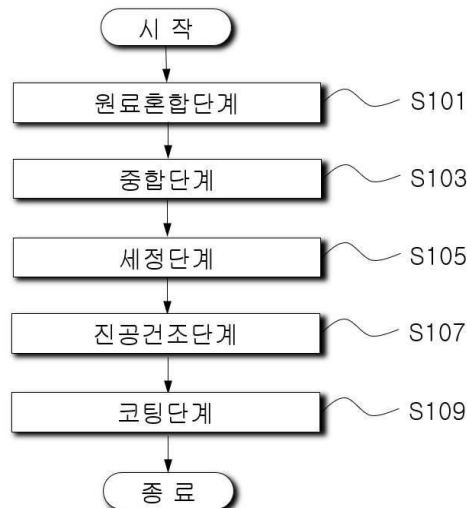
(54) 발명의 명칭 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스티렌 모노머에 디비닐벤젠을 혼합하는 원료혼합단계, 상기 원료혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 톨루엔과 반응개시제를 혼합하여 중합하는 중합단계, 상기 중합단계를 통해 중합된 중합물을 에탄올로 세정하는 세정단계, 상기 세정단계를 통해 세정된 중합물을 진공건조하는 진공건조단계 및 상기 진공건조단계를 통해 진공건조된 중합물에 백금족 추출제 혼합물을 혼합하여 코팅하는 코팅단계로 이루어진다.

상기의 과정을 통해 제조되는 이온교환수지는 물에 대한 용해도가 낮고 분자량 대비 탄소사슬이 긴 백금족 추출제가 이온교환수지의 표면에 결합되어 백금족 금속을 우수한 추출효율로 추출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3234 (2013.01)

B01J 23/42 (2013.01)

C08F 212/08 (2013.01)

C08F 212/36 (2013.01)

C22B 11/042 (2013.01)

(72) 발명자

신태섭

충청남도 천안시 서북구 불당24로 9 불당LH1단지
104동 1706호

임달효

광주광역시 북구 월동로 50 무등파크2차 202동
1703호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345332573

과제번호 202100610001

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 사회맞춤형산학협력선도대학육성사업(LINC+)

연구과제명 빅데이터 기반 지능형 하수처리장 방류수질 예측 시스템 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한국기술교육대학교 산학협력단

연구기간 2021.03.15 ~ 2021.11.15

명세서

청구범위

청구항 1

스티렌 모노머에 디비닐벤젠을 혼합하는 원료혼합단계;

상기 원료혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 톨루엔과 반응개시제를 혼합하여 중합하는 중합단계;

상기 중합단계를 통해 중합된 중합물을 에탄올로 세정하는 세정단계;

상기 세정단계를 통해 세정된 중합물을 진공건조하는 진공건조단계; 및

상기 진공건조단계를 통해 진공건조된 중합물에 백금족 추출제 혼합물을 혼합하여 코팅하는 코팅단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 원료혼합단계는 스티렌 모노머 100 중량부에 디비닐벤젠 90 내지 110 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 중합단계는 상기 원료혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부에 톨루엔 85 내지 95 중량부 및 반응개시제 0.1 내지 0.2 중량부를 혼합하고 80 내지 90℃의 온도에서 250 내지 350rpm의 속도로 10 내지 15시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

청구항 4

청구항 1 또는 3에 있어서,

상기 백금족 추출제 혼합물은 증류수 100 중량부, 백금족 추출제 10 내지 30 중량부 및 분산제 0.5 내지 1 중량부로 이루어지며,

상기 백금족 추출제는 트리부틸포스페이트 또는 디-n-옥틸설페이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 원료혼합단계 이전에는 상기 스티렌 모노머와 상기 디비닐벤젠을 질량농도가 10%인 수산화나트륨과 증류수를 이용하여 차례로 세척하는 세척단계가 더 진행되는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 진공건조단계는 75 내지 85℃의 온도에서 20 내지 30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 코팅단계는 상기 진공건조단계를 통해 진공건조된 중합물 100 중량부에 백금족 추출제 혼합물 150 내지 200 중량부를 혼합하고 60 내지 80℃의 온도로 4 내지 6분 동안 교반한 후에, 세척 및 건조하는 과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 물에 대한 용해도가 낮고 분자량 대비 탄소사슬이 긴 백금족 추출제가 이온교환수지의 표면에 결합되어 백금족 금속을 우수한 추출효율로 추출할 수 있는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 백금족 금속(Platinum Group Metal; PGM)은 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt)을 포함하는 6원소의 총칭을 말한다. 백금족 금속(PGM)은 녹는점이 높고 비중이 큰 우수한 물리적 성질뿐만 아니라, 산 또는 알칼리에 침식되지 않고, 화학적으로 비활성이기 때문에 자동차 배기가스 정화용 촉매, 석유화학산업 분야, 전극재료 및 디스플레이 산업관련 재료 등의 여러 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있으며, 최근 들어 그 수요가 급증하고 있는 추세이다.

[0004] 그러나, 이러한 백금족 금속은 매장량이 한정되어 있기 때문에, 자동차촉매부품, 정유정제부품 또는 전자제품 등의 폐자재로부터 귀금속을 회수하는 공정 및 장치에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔고, 국내에서도 전자산업의 발달, 디스플레이 산업의 발달 및 수요증가에 따른 생산의 증가와 이에 따른 스크랩의 증가로 인해 주재료뿐만 아니라 공정에서 발생하는 폐자재로부터 보다 효율적이고, 경제적으로 백금족 금속을 추출하여 분리 정제하는 기술에 대한 요구가 대두되고 있다.

[0005] 종래에는 백금족을 함유하고 있는 폐액에 백금족 추출제를 접촉시켜 백금족을 회수하는 방법이 이용되었는데, 일정농도 이하의 백금족 금속은 추출되지 않는 문제점이 있었다.

[0006] 상기의 문제점을 해소하기 위해 백금족 금속을 추출하기 위한 합성수지를 개발하고자 하였으며, 이미 합성된 수지 구조체에 작용기를 붙여 백금족 금속을 흡착할 수 기능을 부여하는 방법과, 백금족 추출제를 수지 합성시에 혼합하여 합성함으로써 추출제가 수지 구조체의 일부가 되어 백금족을 흡착할 수 있도록 하는 방법이 이용되었는데, 작용기를 붙이는 방법은 공정이 지나치게 복잡하고 흡착효율이 낮으며, 수지 합성시 백금족 추출제를 혼합하는 방법은 백금족 금속의 흡착 용량이 낮아 추출효율성이 저하되는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국특허등록 제10-1712763호(2017.02.27.)

(특허문헌 0002) 한국특허등록 제10-1922493호(2018.11.21.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 물에 대한 용해도가 낮고 분자량 대비 탄소사슬이 긴 백금족 추출제가 이온교환수지의 표면에 결합되어 백금족 금속을 우수한 추출효율로 추출할 수 있는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 목적은 스티렌 모노머에 디비닐벤젠을 혼합하는 원료혼합단계, 상기 원료혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 톨루엔과 반응개시제를 혼합하여 중합하는 중합단계, 상기 중합단계를 통해 중합된 중합물을 에탄올로 세정하는 세정단계, 상기 세정단계를 통해 세정된 중합물을 진공건조하는 진공건조단계 및 상기 진공건조단계를 통해 진공건조된 중합물에 백금족 추출제 혼합물을 혼합하여 코팅하는 코팅단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법을 제공함에 의해 달성된다.
- [0012] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 원료혼합단계는 스티렌 모노머 100 중량부에 디비닐벤젠 90 내지 110 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0013] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 중합단계는 상기 원료혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부에 톨루엔 85 내지 95 중량부 및 반응개시제 0.1 내지 0.2 중량부를 혼합하고 80 내지 90℃의 온도에서 250 내지 350rpm의 속도로 10 내지 15시간 동안 이루어지는 것으로 한다.
- [0014] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 백금족 추출제 혼합물은 증류수 100 중량부, 백금족 추출제 10 내지 30 중량부 및 분산제 0.5 내지 1 중량부로 이루어지며, 상기 백금족 추출제는 트리부틸포스페이트 또는 디-n-옥틸설페이트로 이루어지는 것으로 한다.
- [0015] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 원료혼합단계 이전에는 상기 스티렌 모노머와 상기 디비닐벤젠을 질량농도가 10%인 수산화나트륨과 증류수를 이용하여 차례로 세척하는 세척단계가 더 진행되는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 진공건조단계는 75 내지 85℃의 온도에서 20 내지 30시간 동안 이루어지는 것으로 한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 코팅단계는 상기 진공건조단계를 통해 진공건조된 중합물 100 중량부에 백금족 추출제 혼합물 150 내지 200 중량부를 혼합하고 60 내지 80℃의 온도로 4 내지 6분 동안 교반한 후에, 세척 및 건조하는 과정으로 이루어지는 것으로 한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법은 물에 대한 용해도가 낮고 분자량 대비 탄소사슬이 긴 백금족 추출제가 이온교환수지의 표면에 결합되어 백금족 금속을 우수한 추출효율로 추출할 수 있는 이온교환수지를 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 이온교환수지를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하여 나타낸 사진이다.

도 4는 비교예 1 내지 2을 통해 제조된 이온교환 수지를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 비교예 1 및 비교예 3 내지 4를 통해 제조된 이온교환 수지를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 이온교환수지와 TBP(트리부틸포스페이트)를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 2 및 비교예 1을 통해 제조된 이온교환수지와 DNOS(디-n-옥틸설페이트)를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 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] 본 발명에 따른 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법은 스티렌 모노머에 디비닐벤젠을 혼합하는 원료혼합단계(S101), 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 혼합물에 톨루엔과 반응개시제를 혼합하여 중합하는 중합단계(S103), 상기 중합단계(S103)를 통해 중합된 중합물을 에탄올로 세정하는 세정단계(S105), 상기 세정단계(S105)를 통해 세정된 중합물을 진공건조하는 진공건조단계(S107) 및 상기 진공건조단계(S107)를 통해 진공건조된 중합물에 백금족 추출제 혼합물을 혼합하여 코팅하는 코팅단계(S109)로 이루어진다.
- [0026] 상기 원료혼합단계(S101)는 스티렌 모노머에 디비닐벤젠을 혼합하는 단계로, 스티렌 모노머 100 중량부에 디비닐벤젠 90 내지 110 중량부를 혼합하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 스티렌 모노머와 디비닐벤젠은 이온교환수지를 구성하는 주재료가 되는데, 상기들과 같이 스티렌 모노머와 디비닐벤젠으로 제조되는 이온교환수지는 투명에 가깝고 겔(Gel) 구조를 가지고 있으므로 겔형 이온교환수지라고 한다. 또한, 특수한 중합법으로 물리적 다공성을 갖는 이온교환수지를 제조할 수 있으며 이와 같은 수지를 다공형이온교환수지(porous ion exchange resin)라고 하는데, 이 수지는 기본적으로 겔형과 같지만 고분자기체에 세공(macro pore)이 있는 점에서 차이를 나타낸다.
- [0028] 이때, 상기 원료혼합단계(S101) 이전에는 상기 스티렌 모노머와 상기 디비닐벤젠을 질량농도가 10%인 수산화나트륨과 증류수를 이용하여 차례로 세척하는 세척단계(S100)가 더 진행될 수도 있다.
- [0029] 상용화된 스티렌 모노머와 디비닐벤젠에는 중합금지제가 함유되어 있는데, 상기의 중합금지제를 제거하기 위해 질량농도가 10%인 수산화나트륨과 증류수를 이용하여 차례로 세척하는 것이 바람직하며, 2 내지 4회씩 세척과정을 진행하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0031] 상기 중합단계(S103)는 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 혼합물에 톨루엔과 반응개시제를 혼합하여 중합하는 단계로, 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 혼합물 100 중량부에 톨루엔 85 내지 95 중량부 및 반응개시제 0.1 내지 0.2 중량부를 혼합하고 80 내지 90℃의 온도에서 250 내지 350rpm의 속도로 10 내지 15시간 동안 질소치환 조건에서 현탁중합하는 과정으로 이루어진다.
- [0032] 이때, 상기 톨루엔은 본 발명을 통해 제조되는 이온교환수지에 기공이 형성될 수 있도록 하여 비표면적 증가로 인한 백금족 금속의 회수율을 향상시키는 역할을 한다.
- [0033] 또한, 상기 반응개시제는 라디칼을 형성하여 중합반응이 진행될 수 있도록 하는 역할을 하는데, 벤조일퍼옥사이드(Benzoyl peroxide, BPO)로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 세정단계(S105)는 상기 중합단계(S103)를 통해 중합된 중합물을 에탄올로 세정하는 단계로, 상기 중합단계(S105)를 통해 중합된 중합물을 에탄올로 2 내지 4회 세정하여 중합물의 표면에 잔존하는 미반응 단량체나 용매

성분 등을 제거하는 과정으로 이루어진다.

- [0037] 상기 진공건조단계(S107)는 상기 세정단계(S105)를 통해 세정된 중합물을 진공건조하는 단계로, 상기 세정단계(S105)를 통해 세정된 중합물을 진공건조기에 투입하고 75 내지 85℃의 온도에서 20 내지 30시간 동안 진공건조하는 과정으로 이루어진다.
- [0039] 상기 코팅단계(S109)는 상기 진공건조단계(S107)를 통해 진공건조된 중합물에 백금족 추출제 혼합물을 혼합하여 코팅하는 단계로, 상기 진공건조단계(S107)를 통해 진공건조된 중합물 100 중량부에 백금족 추출제 혼합물 150 내지 200 중량부를 혼합하고 60 내지 80℃의 온도로 4 내지 6분 동안 교반한 후에, 세척 및 건조하는 과정으로 이루어진다.
- [0040] 상기 백금족 추출제 혼합물은 증류수 100 중량부, 백금족 추출제 10 내지 30 중량부 및 분산제 0.5 내지 1 중량부로 이루어지는데, 상기의 성분을 혼합한 후에 교반기와 히팅멘틀이 구비된 혼합장치를 이용하여 450 내지 550rpm의 속도와 75 내지 85℃의 온도에서 혼합하여 제조하는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 백금족 추출제 혼합물의 함량이 150 중량부 미만이면 이온교환수지의 백금족 금속 회수율이 저하되며, 백금족 추출제 혼합물의 함량이 200 중량부를 초과하게 되면 백금족 금속의 회수율이 오히려 저하될 수 있는데, 본 발명을 통해 제조되는 이온교환 수지를 구성하는 스티렌 모노머, 디비닐벤젠 및 백금족 추출제의 혼합비율은 1:1:1 내지 1.5의 중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0042] 이때, 상기 백금족 추출제는 트리부틸포스페이트 또는 디-n-옥틸설페이트로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 분산제는 폴리비닐알코올로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0044] 이하에서는, 본 발명에 따른 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법 및 그 제조방법으로 제조된 이온교환수지의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.
- [0046] <제조예 1> 백금족 추출제 혼합물의 제조
- [0047] 증류수 500g, 트리부틸포스페이트 80g, 분산제(폴리비닐알코올) 4.0g을 혼합하고 교반기와 히팅멘틀이 구비된 혼합장치를 이용하여 80℃의 온도와 500rpm의 속도로 5분 동안 교반하여 백금족 추출제 혼합물을 제조하였다.
- [0049] <제조예 2> 백금족 추출제 혼합물의 제조
- [0050] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 트리부틸포스페이트 대신 디-n-옥틸설페이트를 사용하여 백금족 추출제 혼합물을 제조하였다.
- [0052] <실시예 1>
- [0053] 스티렌 모노머와 디비닐벤젠을 질량농도가 10%인 수산화나트륨 수용액으로 3회 세척하고, 정제수로 3회 세척하여 중합금지제를 제거하였다.
- [0054] 중합금지제가 제거된 스티렌 모노머 80g과 디비닐벤젠 80g을 혼합하고, 톨루엔 150g과 중합개시제(벤조일퍼옥사이드) 0.2g을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 질소치환조건에서 300rpm과 85℃의 온도로 12시간 동안 현탁중합하여 중합물을 제조하고, 상기 중합물을 에탄올로 3회 세척한 후에 진공건조기에 투입하고 80℃의 온도로 24시간 동안 진공건조한 중합물 100 중량부에 상기 제조예 1을 통해 제조된 백금족 추출제 혼합물 175 중량부를 혼합하고, 70℃의 온도로 5분 동안 교반, 세척 및 건조하는 과정을 통해 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지를 제조하였다.(STM&DVB&TBP Copolymer)
- [0056] <실시예 2>

- [0057] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 2를 통해 제조된 백금족 추출제 혼합물을 사용하여 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지를 제조하였다.(STM&DVB&DNOS Copolymer)
- [0059] <비교예 1>
- [0060] 중합금지제가 제거된 스티렌 모노머 80g과 디비닐벤젠 80g을 혼합하고, 톨루엔 150g과 중합개시제(벤조일퍼옥사이드) 0.2g을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 300rpm과 85℃의 온도로 12시간 동안 현탁중합하여 중합물을 제조하고 에탄올로 3회 세척한 후에 진공건조기에 투입하고 80℃의 온도로 24시간 동안 진공건조하여 수지를 제조하였다.(STM&DVB Copolymer)
- [0062] <비교예 2>
- [0063] 중합금지제가 제거된 스티렌 모노머 80g과 디비닐벤젠 80g을 혼합하고, 톨루엔 150g과 중합개시제(벤조일퍼옥사이드) 0.2g을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 300rpm과 85℃의 온도로 12시간 동안 현탁중합하여 중합물을 제조하고, 상기 중합물을 트리부틸포스페이트에 함침하고 에탄올로 3회 세척한 후에 진공건조기에 투입하고 80℃의 온도로 24시간 동안 진공건조하여 수지를 제조하였다.(SD)
- [0065] <비교예 3>
- [0066] 중합금지제가 제거된 스티렌 모노머 80g과 디비닐벤젠 80g을 혼합하고, 톨루엔 150g과 중합개시제(벤조일퍼옥사이드) 0.2g을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 300rpm과 85℃의 온도로 12시간 동안 현탁중합하여 중합물을 제조하고 에탄올로 3회 세척한 후에 진공건조기에 투입하고 80℃의 온도로 24시간 동안 진공건조하여 수지를 제조하고, 제조된 수지를 삼염화인에 함침하고, 염화암모늄을 혼합하고 75℃의 온도에서 5시간 동안 교반하여 인산계 관능기를 도입하고 2N-NaOH로 12시간 동안 가수분해시키고, 1N-HCl, 1N-HNO₃ 용액을 각각 12시간씩 산화 및 세척 단계를 거쳐 이온교환수지를 제조하였다.(SDP)
- [0068] <비교예 4>
- [0069] 중합금지제가 제거된 스티렌 모노머 80g과 디비닐벤젠 80g을 혼합하고, 톨루엔 150g과 중합개시제(벤조일퍼옥사이드) 0.2g을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 300rpm과 85℃의 온도로 12시간 동안 현탁중합하여 중합물을 제조하고 에탄올로 3회 세척한 후에 진공건조기에 투입하고 80℃의 온도로 24시간 동안 진공건조하여 수지를 제조하고, 제조된 수지를 Toluene에 1시간 동안 팽윤시킨 이후, Chloromethylmethylether와 Ammonium chloride를 넣고 3시간 동안 교반시켜 메틸기를 도입한 후에, 삼염화인에 함침하고, 염화암모늄을 혼합하고 75℃의 온도에서 5시간 동안 교반하여 인산계 관능기를 도입하고 2N-NaOH로 12시간 동안 가수분해시키고, 1N-HCl, 1N-HNO₃ 용액을 각각 12시간씩 산화 및 세척 단계를 거쳐 이온교환수지를 제조하였다.(SDCMP)
- [0071] 상기 실시예 1을 통해 제조된 이온교환수지를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하여 아래 도 3에 나타내었다.
- [0072] 아래 도 3에 나타낸 것처럼, 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 이온교환수지는 약 10 μ m의 직경을 갖는 구형으로 형성된 것을 알 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 비교예 1 내지 2를 통해 제조된 이온교환 수지를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 아래 도 4에 나타내었다.
- [0075] 아래 도 4에 나타낸 것처럼, 비교예 1 내지 2를 통해 제조된 이온교환 수지 간에는 스펙트럼의 차이가 없는데, 이를 통해 단순 함침으로는 이온교환 수지의 표면에 백금족 추출제인 트리부틸포스페이트가 코팅되지 않는 것을 알 수 있다.

[0077] 또한, 상기 비교예 1 및 비교예 3 내지 4를 통해 제조된 이온교환 수지를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 아래 도 5에 나타내었다.

[0078] 아래 도 5에 나타난 것처럼, 비교예 3 내지 4를 통해 제조된 이온교환 수지에서 P=O결합에 대한 특성 peak가 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다. 그러나 비교예 3(SDP)에 비해 비교예 4(SDCMP)의 특성 피크가 매우 낮은 것으로 나타났는데, 이는 메틸기가 도입됨에 따라 인산계 관능기의 도입이 어려워졌거나 관능기 도입 반응이 충분히 이루어지지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

[0080] 또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 이온교환수지와 TBP(트리부틸포스페이트)를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 아래 도 6에 나타내었다.

[0081] 아래 도 6에 나타난 것처럼, P=O결합에 대한 특성 peak가 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다. TBP가 추출수지에 제대로 첨가되었는지 확인을 수행하였는데, TBP를 코팅하지 않은 중합체와 비교하였을 때와 비교하였을 때, TBP를 코팅한 중합체 추출수지는 TBP의 특성 peak가 나타나는 것을 확인하였다. 즉, 단량체인 STM, DVB에 TBP를 코팅하였을 때, TBP의 구조 변화 없이 수지가 합성되는 것을 알 수 있다.

[0083] 또한, 상기 실시예 2 및 비교예 1을 통해 제조된 이온교환수지와 DNOS(디-n-옥틸설페이트)를 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 아래 도 7에 나타내었다.

[0084] 아래 도 7에 나타난 것처럼, C-H결합에 대한 특성 peak가 $2,800\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다. DNOS가 추출수지에 제대로 첨가되었는지 확인을 수행하였는데, DNOS를 코팅하지 않은 중합체와 비교하였을 때, DNOS를 코팅하여 중합체 추출수지는 DNOS의 특성 peak가 나타나는 것을 확인하였다. 즉, 단량체인 STM, DVB와 중합체에 DNOS를 코팅하였을 때, DNOS의 구조 변화 없이 수지가 합성되는 것을 알 수 있다.

[0086] 또한, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 스티렌 모노머, 디비닐벤젠 및 트리부틸포스페이트의 비율이 1:1:1로 제조된 이온교환 수지를 각각 25g, 50g씩 충전한 컬럼에 라피네이트 폐액 100 mL(HCl농도 2 M기준)을 통과시킨 결과 추출수지의 백금 추출 효율은 약 99%인 것으로 나타났다.

[0088] 또한, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 스티렌 모노머, 디비닐벤젠 및 트리부틸포스페이트의 비율을 아래 표 1과 같이 변화시키면서 백금의 추출효율을 측정하여 나타내었다.

[0089] {단, 백금의 추출효율은 폐액 중 백금의 농도를 46 mg/L로 하여 측정하였다.}

[0090] <표 1>

STM:DVB:TBP	추출 효율(%)
1:1:1	97.22
1:1:1.4	98.15
1:1:1.5	99.52
1:1:1.6	97.87

[0091] .

[0092] 상기 표 1에 나타난 것처럼, 스티렌 모노머, 디비닐벤젠 및 트리부틸포스페이트의 비율이 1:1:1.5일때 가장 우수한 백금추출 효율을 나타내었다.

[0094] 또한, 상기 실시예 2를 통해 제조된 이온교환 수지의 성능 평가는 컬럼 안에 수지를 충전 후 일정한 유속으로 폐액을 여과시켜 통과된 여액을 시간대별로 채취하여 ICP분석을 실시하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0095] {이때, 폐액 중 팔라듐의 농도는 45.2mg/L였으며, 이온교환수지를 각각 25g, 50g씩 충전한 컬럼에 라피네이트 폐액 100 mL(Pd농도 45.2 mg/L, HCl농도 2 M기준)을 통과시키는 방법을 이용하였다.}

[0096] <표 2>

추출 수지량(g)	추출 효율(%)
25	83.97
50	99.95

[0097]

[0098] 상기 표 2에 나타난 것처럼, 상기 실시예 2를 통해 제조된 이온교환수지가 50g 충전된 경우 팔라듐의 추출 효율은 약 99.95%인 것으로 확인되었다.

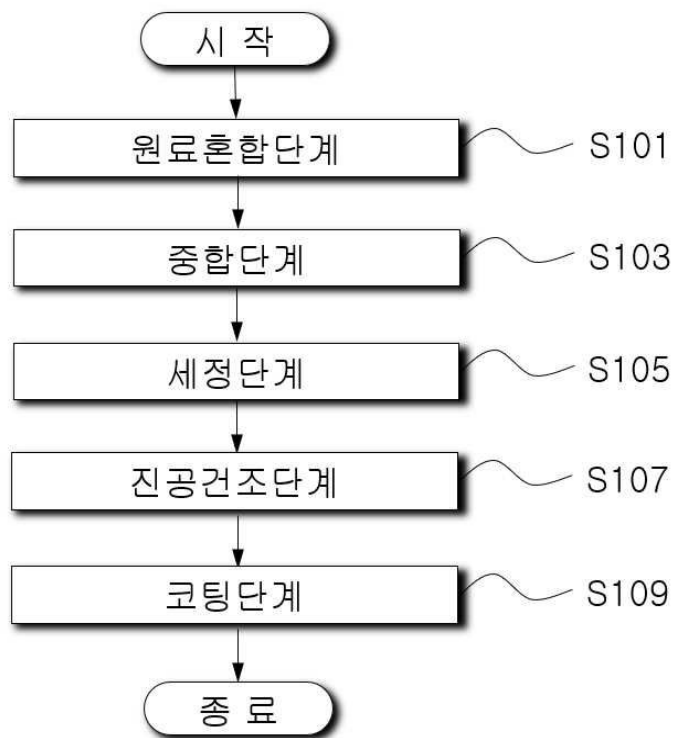
[0100] 따라서, 본 발명에 따른 백금족 금속의 추출효율이 우수한 이온교환수지의 제조방법은 물에 대한 용해도가 낮고 분자량 대비 탄소사슬이 긴 백금족 추출제가 이온교환수지의 표면에 결합되어 백금족 금속을 우수한 추출효율로 추출할 수 있다.

부호의 설명

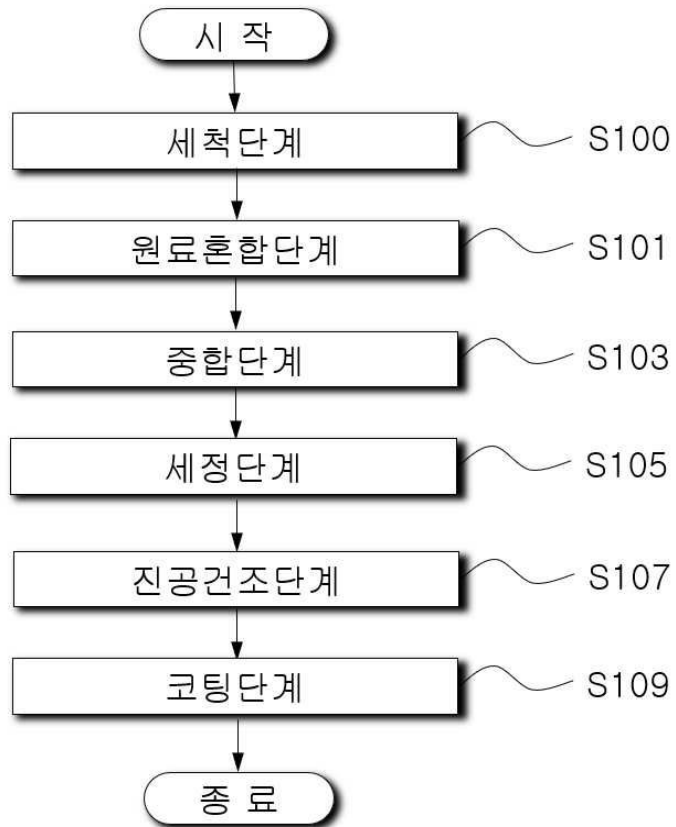
- [0102] S100 ; 세척단계
S101 ; 원료혼합단계
S103 ; 중합단계
S105 ; 세정단계
S107 ; 진공건조단계
S109 ; 코팅단계

도면

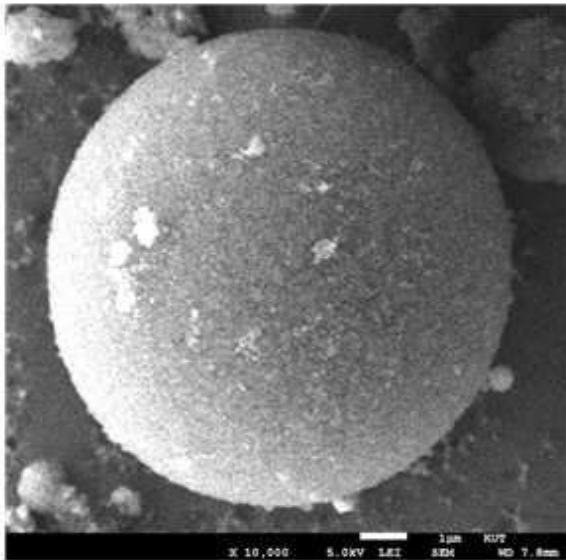
도면1



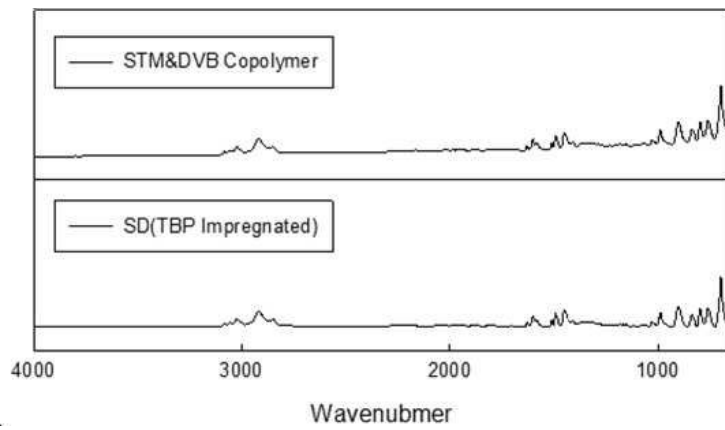
도면2



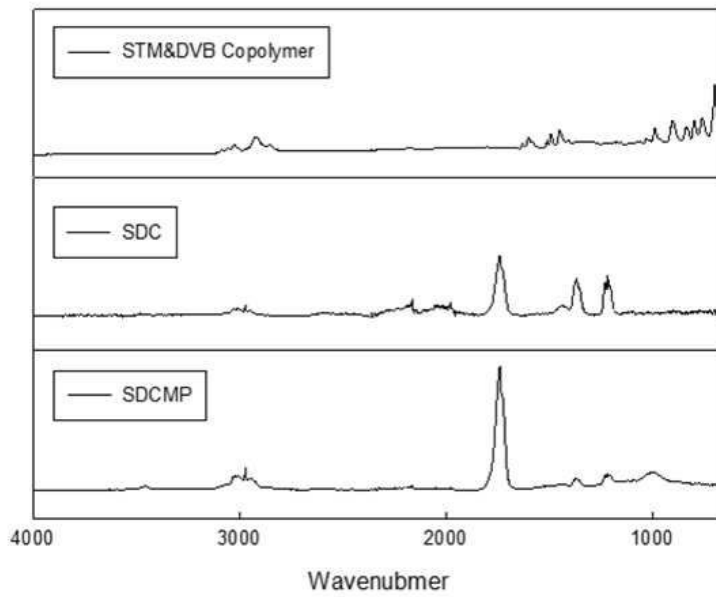
도면3



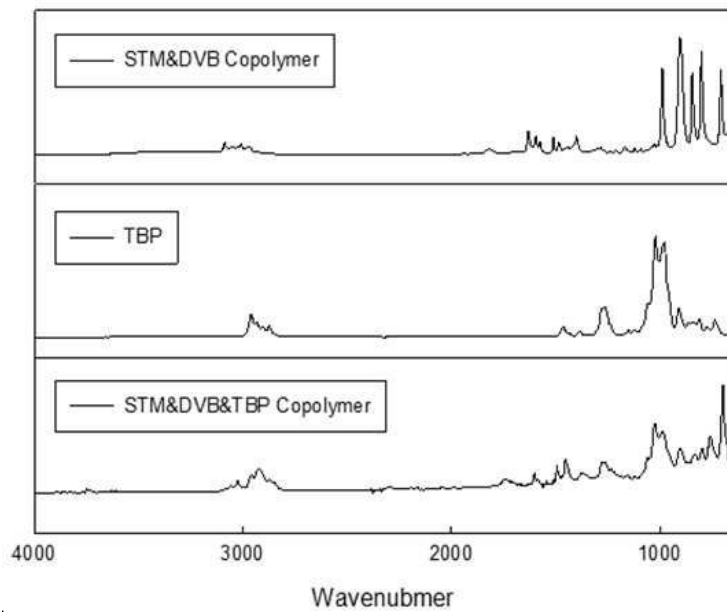
도면4



도면5



도면6



도면7

