

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0141200
(43) 공개일자 2022년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) D06M 13/184 (2006.01)
D06M 13/325 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/103 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0047459

(22) 출원일자 2021년04월12일

심사청구일자 2021년04월12일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이택승

대전광역시 유성구 배울2로 78 대덕테크노밸리6단지아파트 611동 2001호

노원호

인천광역시 서구 송학로495번길 7 서해그랑블 107동 703호

박근태

대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 101동 407호

(74) 대리인

이근완

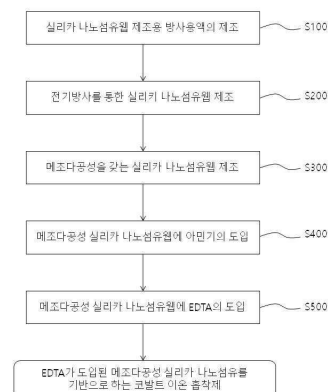
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 에틸렌다이아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 코발트 이온을 흡착할 수 있는 에틸렌다이아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 흡착제를 제조하고, 메조다공성 실리카 나노섬유를 웹 형태로 제조함으로써 회수 및 재사용이 쉬운 흡착제의 제조방법과 이를 이용한 코발트 이온의 흡착방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28023 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

D01D 10/02 (2013.01)

D01D 5/0015 (2013.01)

D06M 13/184 (2013.01)

D06M 13/325 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415170034
과제번호	20201520300140
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	원자력핵심기술개발(R&D)
연구과제명	중수로 해체폐기물내 C-14 활용 첨단 기능성재료 제조 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)큐라켄
연구기간	2020.10.01 ~ 2021.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

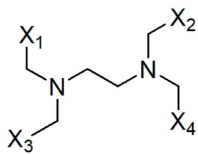
메조다공성 실리카 나노섬유웹 기반의 코발트 이온 흡착제로서,

메조다공성 실리카 나노섬유;

상기 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 도입되는 아민기; 및

상기 아민기와 공유 결합에 의해 도입되는 아래의 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌디아민테트라아세트산;을 포함하는 메조다공성 실리카 나노섬유웹 기반의 코발트 이온 흡착제.

[화학식 1]



화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-\text{COOH}$ 및 $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 중 어느 하나이다.

청구항 2

메조다공성 실리카 나노섬유웹 기반의 코발트 이온 흡착제의 제조방법으로서,

실리카 나노섬유 방사용액을 제조하는 제 1 단계(S100);

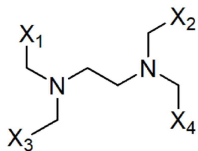
상기 제 1 단계(S100)에서 제조된 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유웹을 제조하는 제 2 단계(S200);

상기 제 2 단계(S200)에서 제조된 실리카 나노섬유웹을 열처리하여 메조다공성 실리카 나노섬유웹을 제조하는 제 3 단계(S300);

상기 제 3 단계(S300)에서 제조된 메조다공성 실리카 나노섬유웹에 아민을 도입하는 제 4 단계(S400); 및

상기 제 4 단계(S400)에서 아민이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유웹에 아래의 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌디아민테트라아세트산;을 도입하는 제 5 단계(S500);를 포함하는 메조다공성 실리카 나노섬유웹 기반의 코발트 이온 흡착제의 제조방법.

[화학식 1]



화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-\text{COOH}$ 및 $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 중 어느 하나이다.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 에틸렌디아민테트라아세트산을 메조다공성 실리카 나노섬유에 도입하여 제조된 코발트 이온 흡착용

[0001]

흡착제의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 아민기를 도입하고 상기 아민기와 코발트 이온과 결합하는 에틸렌다이아민테트라아세트산을 도입함으로써 코발트 이온을 흡착할 수 있고, 특히 나노섬유를 기반으로 하여 코발트 이온의 흡착후 회수 및 재사용이 용이한 코발트 이온 흡착용 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 코발트-60(Co-60)은 자연계에 존재하지 않는 방사성 핵종으로 코발트-59에 중성자가 추가되어 인공적으로 얻어진 방사성 동위원소이다. 코발트는 반응성이 철보다 낮아 상온에서 산소와 물의 반응에 대해 안정적이기에 철, 크롬, 니켈, 구리 등과 함께 원자력 발전소의 냉각제가 접촉되는 시설의 소재로 사용된다.
- [0004] 그러나 원자력 발전소의 운행 중 발생하는 고온, 고압의 환경에 노출될 경우 코발트-60은 물이나 용존산소와 반응하여 부식성 생성물을 형성하며 핵연료의 부산물인 방사화물과 함께 냉각수 파이프라인 내부에 산화막을 형성한다. 이때 형성된 산화막은 철, 크롬, 니켈, 구리, 코발트 등 냉각제 접촉 시설의 구성 요소로 이루어져 냉각에 필요한 열전달 효율을 감소시켜 원자력 발전소의 운행 효율 감소를 야기시킨다.
- [0005] 또한 방사성동위원소 코발트-60은 약 1.25 MeV 수준의 높은 감마선 준위를 갖기에 작업자의 방사선 피폭량을 증대시키는 원인이 된다. 이러한 이유로 코발트-60을 효율적으로 처리할 수 있는 방법이 요구된다.
- [0006] 냉각수에 존재하는 코발트-60의 효율적인 처리를 위해선 방사성 액체폐기물중에 포함된 방사성 핵종의 부피를 줄일 수 있어 고화체로 제조하는 고체화 기술이 필요하다. 이러한 방사성 핵종의 고체화 기술중 증발농축 방법은 부피를 크게 줄인 고화체 형성이 가능하나 방사성 액체폐기물에 존재하는 여러가지 화학물질 및 운용 중 거품의 생성 그리고 부식 등의 문제로 인해 운전 조건이 까다롭고 원만한 처리가 힘들다. 따라서, 효율적으로 코발트-60을 제거하기 위하여 흡착제를 이용하는 방법이 고려되고 있다.
- [0008] 상기 방사성 핵종인 코발트 이온을 제거하기 위한 종래기술을 살펴보면, 대한민국 등록특허 제 10-1068523호에는 코발트 이온 수용액에 존재하는 코발트 이온을 제거하기 위해 상기 코발트 이온 수용액에 알칼리를 첨가하여 코발트 이온을 침전시키는 방법이 개시되어 있고, 대한민국 공개특허 제10-2013-0125958호에는 술포산기를 다량 함유하고 있는 유기-무기 하이브리드 실리카를이용하여 코발트 이온을 흡착 제거하는 기술이 개시되어 있다.
- [0010] 그런데 상기와 같은 공정은 코발트 이온을 침전시키기 위해 알칼리를 사용하여 용액의 pH 를 8 이상으로 인위적으로 증가시키게 되므로, 다양한 범위의 pH에서 범용적으로 사용하기 어렵고 공정을 위한 추가 설비가 필요하다는 문제가 있다. 또한, 상기와 같은 흡착제는 코발트 이온의 흡착 후 회수가 어렵고, 흡착제의 완전한 제거가 어려워 2차 오염의 우려가 있어 폐기물처리에 실질적으로 적용하는데 한계가 있다.

발명의 내용

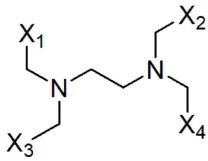
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점 개선을 위해 pH 변화에 영향을 받지 않고 코발트 이온의 흡착이 가능하고, 또한 코발트 이온의 흡착후 회수가 용이한 에틸렌다이아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 메조다공성 실리카 나노섬유웹 기반의 코발트 이온 흡착제는, 메조다공성 실리카 나노섬유; 상기 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 도입되는 아민기; 및 상기 아민기와 공유 결합에 의해 도입되는 아래의 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌다이아민테트라아세트산;을 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이다.

[0018] 또한, 본 발명의 메조다공성 실리카 나노섬유 웹 기반의 코발트 이온 흡착제의 제조방법은, 실리카 나노섬유 방사용액을 제조하는 제 1 단계(S100); 상기 제 1 단계(S100)에서 제조된 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유 웹을 제조하는 제 2 단계(S200); 상기 제 2 단계(S200)에서 제조된 실리카 나노섬유 웹을 열처리하여 메조다공성 실리카 나노섬유 웹을 제조하는 제 3 단계(S300); 상기 제 3 단계(S300)에서 제조된 메조다공성 실리카 나노섬유 웹에 아민을 도입하는 제 4 단계(S400); 및 상기 제 4 단계(S400)에서 아민이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 웹에 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌디아민테트라아세트산을 도입하는 제 5 단계(S500);를 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 에틸렌디아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제는 코발트 이온을 고효율로 흡착이 가능하다. 또한 용액에 분산시켜 사용하는 나노분산상 흡착제와 달리 웹(web)의 형상을 갖고 있으므로, 사용한 뒤 회수가 용이한 효과를 갖는다. 그리고 회수된 흡착제를 세척 및 건조하여 재사용할 수 있으므로 경제적 절감효과가 매우 큰 효과를 갖는다. 특히 메조다공성 실리카 나노섬유 웹을 기반으로 하는 흡착제는 나노섬유 웹의 형태로 얻어지기 때문에 비표면적이 크고, 흡착표면적이 증가하여 흡착효율이 향상되고, 필요에 따라서 흡착제의 모양을 자유자재로 변형시킬 수 있으므로 응용범위가 넓은 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 에틸렌디아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제의 제조방법에 대한 흐름도이고,

도 2는 본 발명에 따른 실리카 나노섬유를 제조하는 전기방사장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들의 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

[0025] 이하에서 본 발명에 따른 에틸렌디아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제와 그 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

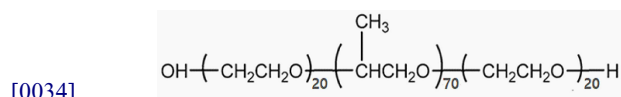
[0027] 본 발명에 따른 에틸렌디아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제의 제조방법은, 도 1에 도시된 바와 같이,

[0028] 실리카 나노섬유 방사용액을 제조하는 제 1 단계(S100); 상기 제 1 단계(S100)에서 제조된 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유웹을 제조하는 제 2 단계(S200); 상기 제 2 단계(S200)에서 제조된 실리카 나노섬유웹을 열처리 및 소성하여 메조다공성 실리카 나노섬유웹을 제조하는 제 3 단계(S300); 상기 제 3 단계(S300)에서 제조된 메조다공성 실리카 나노섬유웹을 아민 처리하는 제 4 단계(S400); 및 상기 제 4 단계(S400)에서 아민 처리된 메조다공성 실리카 나노섬유웹을 EDTA 처리하는 제 5 단계(S500);를 포함하는 것이 바람직하다.

[0030] 이를 자세히 살펴보면, 상기 제 1 단계(S100)는 메조다공성 실리카 나노섬유의 방사용액을 제조하는 단계로서, 구체적으로 다음과 같다.

[0031] 즉, 본 발명에 따르면 상기 에틸렌다이아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제를 제조하기 위한 방사용액은 우선 계면활성제로서 아래의 <화학식 2>과 같은 구조를 갖는 Pluronic P123와 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, 이하 PVP)를 에탄올에 용해한다.

[0033] <화학식 2>



[0036] 본 발명에서 실리카가 섬유형태로 유지할 수 있도록 구조체(template) 고분자로서 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 이하 PVP)을 사용하였으나, 섬유형성능이 있는 고분자이면 어느 것이든 사용가능하다.

[0037] 또한, 비표면적을 향상시키기 위하여 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여할 수 있는 계면활성제로서 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol)과 폴리프로필렌글리콜(polypropyleneglycol)이 3블록으로 구성된 블록공중합체인 상기 Pluronic P123을 사용하였으나, 계면활성제로 사용되는 블록공중합체 어느 것이든 사용가능하다.

[0039] 즉, 상기 방사용액을 제조하기 위하여 PVP와 P123을 에탄올 30 mL에 용해하고, 이후에 실리카 전구체인 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, 이하 TEOS)와 산촉매로서 2 M HCl 을 첨가한다.

[0040] 상기와 같이 제조된 용액을 80 ℃의 온도에서 1 시간 동안 가열한 뒤 상온으로 냉각함으로써, 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 나노섬유의 방사용액을 제조할 수 있다.

[0042] 상기 제 2 단계(S200)는, 상기와 같이 제조된 방사용액을 이용하여 실리카 나노섬유를 제조하는 단계로서, 구체적으로 다음과 같다.

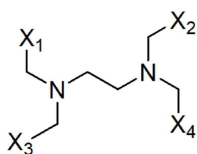
[0043] 상기와 같이 제조한 방사용액을 도 2와 같은 전기방사장치를 이용하여 상기 방사용액을 전기방사함으로써 실리카 나노섬유를 제조하게 된다. 전기방사는 실리카 나노섬유를 제조하는 단계로서, 구체적으로 도 2에 도시된 바와 같이 상기에서 제조된 방사용액을 주사기(syringe)에 주입하고 18 게이지(gauge)의 직경을 갖는 스테인레스(stainless) 바늘을 상기 주사기에 끼운다. 구체적으로는 방사용액의 고른 방사를 위하여 바늘 끝이 뾰족하지 않고 잘려진 컷오프(cut-off) 형태를 갖는 바늘이 바람직하다.

[0045] 다음으로 상기 방사용액이 주입된 주사기를 일정 압력을 가할 수 있는 주사기펌프에 설치하게 된다. 이후에 전극을 방사용액이 주입된 주사기의 바늘과 수집판에 각각 연결하고, 상기 수집판에는 알루미늄 호일을 깔아 나노섬유의 회수를 용이하게 하는 것이 바람직하다.

[0046] 또한 상기 수집판은 상하좌우 움직일 수 있도록 하여 나노섬유가 고르게 적층될 수 있게 하는 것이 바람직하다. 전기방사에 인가하는 전압은 15 ~ 25 kV인 것이 바람직하며 섬유의 직경, 방사용액의 점도, 방사바늘의 직경에 따른 방사용액의 용량, 주입하는 펌프의 속도에 따라 적절히 조절가능하고, 방사시간은 최소 4 시간에서 최대 8 시간인 것이 실리카 나노섬유를 회수하여 이후 공정의 처리가 용이하다.

- [0047] 구체적으로는 상기와 같은 전기방사장치를 이용하여 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유의 제조시 방사속도는 0.5 ~ 1.0 mL/h인 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에서는 실리카 나노섬유를 제조하기 위하여 전기방사법을 채택하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 나노섬유를 형성할 수 있는 공정이라면 어느 것이든 가능하다.
- [0051] 상기와 같이 제조되는 실리카 나노섬유는 이후에 제 3 단계(S300)로서, 메조다공성을 부여함으로써, 메조다공성 실리카 나노섬유를 제조하게 된다. 즉, 상기와 같이 전기방사된 실리카 나노섬유는 제 3 단계(S300)로서, 열처리를 수행하여 상기 실리카 나노섬유에 포함된 유기물질을 모두 제거함으로써 메조다공성 구조를 형성하게 된다. 이때 제 3 단계(S300)에서 수행되는 열처리는 1차 및 2차로 나누어 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0053] 즉, 1차 열처리는 상기 전기방사된 실리카 나노섬유를 120 ℃에서 6 시간 동안 수행하게 된다. 상기 1 차 열처리에서 상기 실리카 나노섬유에 포함된 잔존 용매 및 수분 등을 제거하고, 미반응 실리카 전구체의 추가적인 졸-겔(sol-gel) 반응을 유도하기 위하여 120 ℃의 온도에서 열처리(baking)를 6 시간 동안 수행한다.
- [0054] 상기와 같이 1차 열처리가 완료된 이후에 상기 실리카 나노섬유를 550 ℃에서 6 시간 동안 2차 열처리를 하여 상기 실리카 나노섬유에 존재하는 PVP와 Pluronic P123 등을 모두 제거함으로써 상기 전기방사된 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여할 수 있게 된다.
- [0055] 즉, 상기와 같은 1차 및 2차 열처리를 통해 메조다공성을 갖는 실리카 나노섬유(Mesoporous silica nanofiber, 이하 MSF)를 제조하게 된다
- [0056] 본 발명에 따르면, 상기와 같이 제조된 MSF의 평균섬유직경은 100 내지 200 nm인 것이 바람직하며, 또한 전자투과 현미경을 통해 상기 MSF의 표면에 메조다공성의 기공들이 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 상기와 같이 형성된 기공의 평균기공직경은 2 내지 50 nm, 비표면적은 300 내지 900 m²/g인 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 따른 제 4 단계(S400)는 상기 제 3 단계(S300)에서 제조된 메조다공성 실리카 나노섬유 웹에 아민기를 도입하는 단계로서, 상기 메조다공성 실리카 나노섬유를 에탄올에 침지하고 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane, 이하 APTES)을 첨가한 뒤 6 시간 동안 천천히 롤링(rolling) 하거나 교반하여 반응을 시킨다. 이후에 이를 건져내어 에탄올로 3회 세척한 후, 120 ℃의 온도에서 2 시간 동안 3차 열처리한다.
- [0060] 이후의 제 5 단계(S500)는 제 4 단계(S400)에서 제조된 아민기가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유에 아래의 <화학식 1>로 표시되는 EDTA를 도입하는 단계이다.
- [0061] 상기 제 5 단계(S500)에 사용된 EDTA는 아래의 <화학식 1>의 구조를 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0063] [화학식 1]



[0064]

- [0066] 상기 화학식 1에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 중 어느 하나이다.
- [0068] 즉, 상기 아민기가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 물에 침지하고 EDTA와 반응촉매로서 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine, 이하 DMAP) 및 N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드 하이드로클로라이드(N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride, 이하 EDC)를 첨가한 뒤 2 시간 동안 천천히 롤링(rolling) 하거나 교반하여 반응을 시킨다.
- [0069] 이후에 이를 건져내어 물로 3회 수세한 후, 건조한다. 특히, 메조다공성 실리카 나노섬유에 도입된 EDTA는 제 4 단계(S400)에서 도입된 아민과 반응하여 아마이드 결합을 형성함으로써 공유결합으로 고정화되어 코발트 이온 흡착 시 쉽게 탈리되지 않아 안정성이 우수한 특징을 갖는다.
- [0071] 상기와 같은 공정을 통해 본 발명의 에틸렌다이아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제의 제조가 완료될 수 있다.
- [0073] 상기와 같이 제조된 본 발명의 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 흡착제를 이용한 코발트 이온의 흡착은 다음과 같이 진행될 수 있다.
- [0074] 즉, 제조된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 흡착제를 코발트 이온이 용해되어 있는 수용액이 담긴 20 mL의 바이알에 침지한 뒤, 24 시간 동안 롤링(rolling) 하거나 교반한다. 이후 0.80 μm 직경의 공극을 가지는 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 이용하여 상기 수용액을 필터하여 필터된 수용액에 잔존하는 코발트 이온의 함량을 유도 결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer, 이하 ICP-MS)로 측정하여 아래의 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하였다.
- [0075] 이때 상기 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 흡착용 흡착제는 EDTA의 $-COOH$ 및 $-COO^-Na^+$ 가 코발트 이온과 배위결합을 형성 함으로서 코발트 이온을 흡착할 수 있다.
- [0077] <식 1>
- $$\text{코발트 이온 제거율(\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$
- [0078]
- [0080] 여기서, C_0 는 상기 코발트 이온 수용액의 초기 코발트 이온의 함량이며, C_e 는 흡착 이후 상기 코발트 이온 수용액에 잔존하는 방사성 코발트 이온의 함량을 나타낸다.
- [0082] 본 발명에 따른 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 흡착용 흡착제는 재사용이 가능한 특징을 갖는다. 즉 상기 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 흡착용 흡착제를 이용하여 코발트 이온을 흡착한 후, 건져내어 용매로 흡착된 코발트 이온을 세척하여 건조하게 되면 재사용이 가능하게 된다.
- [0084] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴본다. 그러나 본 발명은 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0086] [제조예 1] 메조다공성 실리카 나노섬유 방사용액의 제조(S100)

[0088] 섬유 구조체 고분자로서 PVP 2.4 g과 계면활성제 P123 1 g을 25.4 mL의 에탄올에 넣고 롤링하여 용해시킨다. 이후 실리카 전구체인 TEOS 2.4 mL와 2M HCl 0.4 mL를 넣어준 뒤 80℃에서 환류하며 1 시간 동안 교반하였다. 교반 후 반응기를 상온으로 냉각하여 방사용액을 제조하였다.

[0090] [제조예 2] 전기방사를 통한 실리카 나노섬유웹의 제조(S200)

[0092] 제조예 1에서 제조한 방사용액을 12 mL의 주사기에 넣고 주사기 펌프에 설치한다. 이 때 주사기는 바늘 끝이 평평한 것으로 스테인레스 방사 니들을 사용하였으며, 니들의 직경은 18게이지의 크기를 채택하였다. 그 다음으로 수집판과 방사 니들에 각각 전극을 연결하고 전압의 세기는 20 kV이고, 방사 니들과 수집판의 거리는 15 cm로 하였으며, 상기 수집판은 상하좌우 왕복운동을 하며 실리카 나노섬유를 수집하고, 주사기 펌프의 속도는 0.6 mL/h이며 6시간 동안 방사하였다.

[0094] [제조예 3] 메조다공성 실리카 나노섬유웹의 제조(S300)

[0096] 제조예 2에서 제조된 실리카 나노섬유를 회수한 뒤, 잔존 용매 및 수분 등을 제거하고, 미반응 실리카 전구체의 추가적인 졸-겔(sol-gel) 반응을 유도하기 위하여 120℃의 온도에서 열처리(baking)를 6시간 동안 1차 열처리를 진행하였다. 다음으로 상기 1 차 열처리가 완료된 실리카 나노섬유에 존재하는 구조체 고분자 및 계면활성제를 제거하여 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여하기 위해 실리카 나노섬유웹을 도가니에 담아 가열로(furnace)에 넣고 550 ℃에서 6 시간 동안 2차 열처리를 함으로써 메조다공성 실리카 나노섬유웹(Mesoporous Silica Nanofiber-web, 이하 MSF)을 제조하였다.

[0098] [제조예 4] 아민기가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유웹의 제조(S400)

[0100] 제조예 3에서 제조한 메조다공성 실리카 나노섬유에 아민기를 도입하기 위하여 상기 메조다공성 실리카 나노섬유 300 mg을 에탄올 30 mL에 넣고 APTES를 1 mL 첨가한 뒤, 12 시간 동안 천천히 롤링하고, 이를 건져내어 에탄올로 세척한 뒤, 120℃의 온도에서 2 시간 동안 열처리하여 아민기가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유웹(Amine functionalized Mesoporous Silica Nanofiber-web, 이하 MSF-NH₂)을 제조하였다.

[0102] [제조예 5] EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 흡착제의 제조(S500)

[0104] [제조예 5-1]

[0106] 제조예 4에서 제조한 MSF-NH₂ 100 mg을 물 30mL에 넣고, EDTA 1.7 g을 추가한 후 2 시간 동안 롤링한다. 이후에 반응촉매인 EDC 170 mg과 DMAP 60 mg을 넣고 24 시간 동안 롤링하고, 이를 건져내어 물로 수세한 뒤 건조하여 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유웹(MSF-NH₂-EDTA₁, 이하 A-1)을 제조하였다. 상기 제조예 5-1에서는 X₁, X₃가 -COO-Na⁺이고, X₂, X₄가 -COOH인 EDTA를 사용하였다.

- [0108] [제조예 5-2]
- [0110] 제조예 4에서 제조한 MSF-NH₂ 100 mg을 다이메틸 설펍사이드(Dimethyl sulfoxide) 30mL에 넣고, 140℃의 온도에서 EDTA 1.7 g을 추가한 후 2 시간 동안 교반한다. 이후 반응촉매로서 EDC 170 mg과 DMAP 60 mg을 넣고 24 시간 동안 교반하고, 상온에서 냉각시킨 후, 이를 건져내어 물로 수세한 뒤 건조하여 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유웹(MSF-NH₂-EDTA₂, 이하 A-2)을 제조하였다. 상기 제조예 5-2에서는 X₁, X₂, X₃, X₄가 -COOH인 EDTA를 사용하였다.
- [0112] 본 발명에 따른 상기 제조예 5-1과 5-2에서 제조한 흡착제는 코발트 이온의 흡착에 적용하였다. 상기 코발트 이온의 흡착방법은 다음과 같다.
- [0113] 즉, 상기 제조예 5-1과 5-2에서 제조한 흡착제를 코발트 이온이 용해되어 있는 수용액이 담긴 20 mL의 바이알에 침지한 뒤, 24 시간 동안 롤링(rolling) 하거나 교반한다. 이후 0.80 μm 직경의 공극을 가지는 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 이용하여 상기 수용액을 필터하여 필터된 수용액에 잔존하는 코발트 이온의 함량을 ICP-MS로 측정하여 상기 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하였다.
- [0115] 이하에서는 본 발명의 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 흡착제를 이용한 실시예를 통해 코발트 이온의 흡착에 대하여 상세히 살펴본다.
- [0117] [실시예 1] 흡착제 양에 따른 코발트 이온 제거율
- [0119] [실시예 1-1]
- [0121] 상업적으로 구매할 수 있는 코발트 이온을 물에 용해하여 30 ppm의 농도로 코발트 이온 수용액을 제조하였다. 상기 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 상기 제조예 5-1에서 제조한 흡착제인 A-1을 상기 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50 mg씩 넣어 흡착제 양에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 1에 나타내었다.
- [0123] [실시예 1-2]
- [0125] 상기 실시예 1-2과 같이 제조된 30 ppm의 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 상기 제조예 5-2에서 제조한 흡착제인 A-2를 상기 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50 mg씩 넣어 흡착제 양에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 1에 나타내었다.
- [0127] [비교예 1]
- [0128] 비교예 1은 제조예 3에서 제조한 아민기와 EDTA가 도입되지 않은 MSF를 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50 mg씩 넣어 MSF의 양에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 1에 나타내었다.
- [0129] .

[0130] [비교예 2]

[0132] 비교예 2는 제조예 4에서 제조한 EDTA가 도입되지 않은 MSF를 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50 mg씩 넣어 MSF의 양에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 1에 나타내었다.

표 1

	코발트 이온 제거율(%)				
	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
실시예 1-1	23.6	42.3	57.8	81.3	99.5
실시예 1-2	19.8	38.1	53.9	77.7	98.0
비교예 1	1.1	1.7	1.5	2.1	1.8
비교예 2	2.3	2.2	2.7	1.4	1.3

[0136] 표 1에 기재된 바와 같이, 상기 제조예 5-1과 5-2와 같이 제조된 흡착제인 A-1과 A-2 사용한 실시예 1-1 내지 실시예 1-2의 코발트 이온 제거율(%)을 측정한 결과, 50 mg에서 98% 이상의 코발트 이온이 제거된 것으로 측정되었다.

[0137] 이에 반하여, 비교예 1의 MSF와 비교예 2의 MSF-NH₂의 코발트 이온 제거율(%)을 측정한 결과, 코발트 이온이 거의 제거되지 않음을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 비교예 1과 비교예 2는 코발트 이온을 흡착할 수 있는 EDTA가 도입되지 않았기 때문이다.

[0138] 즉, 본 발명의 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 흡착제가 코발트 이온을 다량으로 용이하게 흡착할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0140] [실시예 2] 코발트 이온 수용액의 pH에 따른 코발트 이온 제거율

[0142] [실시예 2-1]

[0144] 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 1 M 염산 수용액과 1M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 1.47, 3.52, 6.01, 8.29, 9.83 인 코발트 이온 수용액을 제조하였다.

[0145] 그리고 상기 제조예 5-1과 같이 제조한 흡착제인 A-1을 상기 pH 1.47, 3.52, 6.01, 8.29, 9.83 인 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50 mg씩 넣어 코발트 이온 수용액의 pH에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 2에 나타내었다.

[0147] [실시예 2-2]

[0149] 30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 1 M 염산 수용액과 1M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 1.47, 3.52, 6.01, 8.29, 9.83 인 코발트 이온 수용액을 제조하였다.

[0150] 그리고 상기 제조예 5-2과 같이 제조한 흡착제인 A-2를 상기 pH 1.47, 3.52, 6.01, 8.29, 9.83 인 코발트 이온 수용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50 mg씩 넣어 코발트 이온 수용액의 pH에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 3에 나타내었다.

표 2

[0152]

	코발트 이온 제거율(%)				
	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
pH 1.47	10	17	22	25	30
pH 3.52	12	16	23	28	35
pH 6.01	29	45	66	82	97
pH 8.29	35	43	61	82	96
pH 9.83	34	46	63	85	98

표 3

[0154]

	코발트 이온 제거율(%)				
	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
pH 1.47	12	15	19	26	32
pH 3.52	18	22	27	30	34
pH 6.01	25	41	63	80	96
pH 8.29	30	39	58	83	99
pH 9.83	28	43	59	82	97

[0156]

표 2 및 표 3에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 EDTA가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 흡착제인 A-1 내지 A-2를 사용한 실시예 2-1 내지 실시예 2-2의 코발트 이온 제거율(%)을 측정한 결과, 흡착제 50 mg 을 사용할 경우 pH 6.01 내지 pH 9.83의 범위에서 96% 이상의 코발트 이온 제거율(%)을 나타내었다.

[0158]

[실시예 3] 흡착 시간에 따른 코발트 이온 제거율

[0160]

[실시예 3-1]

[0162]

30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 상기 제조예 5-1에서 제조한 흡착제인 A-1을 상기 코발트 이온 수용액에 각각 50 mg씩 넣어 시간에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 4에 나타내었다.

[0164]

[실시예 3-2]

[0166]

30 ppm의 농도로 제조된 코발트 이온 수용액을 20 mL의 바이알에 10 mL씩 넣고, 상기 제조예 5-2에서 제조한 흡착제인 A-2를 상기 코발트 이온 수용액에 각각 50 mg씩 넣어 시간에 따른 코발트 이온의 흡착실험을 실시하였다. 그리고 <식 1>에 의거하여 코발트 이온 제거율(%)을 계산하여 표 5에 나타내었다.

표 4

[0168]

흡착시간(분)	코발트 이온 제거율 (%)	흡착 시간(분)	코발트 이온 제거율 (%)
0	0	80	97
10	33	100	98

20	76	120	95
30	96	150	96
45	95	180	96
60	97	240	98

표 5

흡착 시간(분)	코발트 이온 제거율 (%)	흡착 시간(분)	코발트 이온 제거율 (%)
0	0	80	98
10	38	100	95
20	78	120	97
30	97	150	98
45	97	180	98
60	96	240	96

[0170]

표 4 및 표 5에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 흡착제인 A-1 및 A-2를 이용하여 시간에 따른 코발트 이온 제거율(%)을 측정한 결과, A-1 및 A-2가 코발트 이온 수용액에 침지된 후 30분 후에 96% 이상의 코발트 이온의 제거율(%)을 나타내었다.

[0172]

이상과 같이 살펴본 결과, 본 발명의 에틸렌디아민테트라아세트산이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 기반으로 하는 코발트 이온 흡착용 흡착제는 코발트 이온을 고효율로 흡착이 가능하고, 또한 용액에 분산시켜 사용하는 나노분산상 흡착제와 달리 웹(web)의 형상을 갖고 있으므로, 사용한 뒤 회수가 용이한 효과를 갖는다.

[0174]

또한 회수된 흡착제를 세척 및 건조하여 재사용할 수 있고, 나노섬유웹의 형태로 얻어지기 때문에 비표면적이 크고, 흡착표면적이 증가하여 흡착효율이 향상되고, 필요에 따라서 흡착제의 모양을 자유자재로 변형시킬 수 있으므로 흡착효율이 향상되고, 응용범위가 넓은 장점을 갖는다.

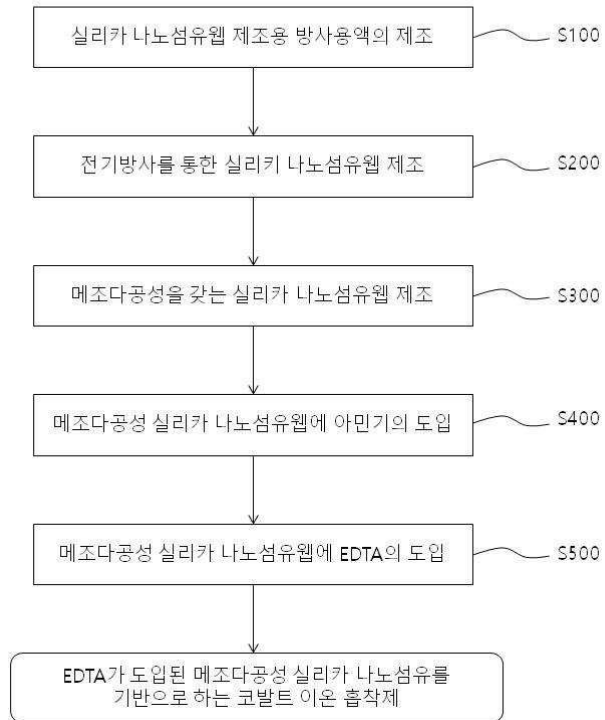
[0175]

본 발명은 도면에 도시된 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 또한 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하고, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

[0177]

도면

도면1



도면2

