(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월03일
(11) 등록번호 10-1935176
(24) 등록일자 2018년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 8/00 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
D01D 5/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 8/00 (2013.01)
B01J 20/261 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0164962
(22) 출원일자 2017년12월04일
심사청구일자 2017년12월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR101561457 B1
KR1020160117813 A
US20070006774 A1
KR1020140042210 A

(73) 특허권자
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
원성옥
경상남도 통영시 미수해안로 36 현대아파트 101동 1307호
박하늘
경상남도 통영시 간창골2길 18
최한아
경상남도 창원시 성산구 삼동로128번길 107, 4층 401호
(74) 대리인
이준혁

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **다층 아민 고분자 복합 섬유 제조방법 및 이를 포함하는 바이오매스 흡착제**

(57) 요 약

본 발명은 다층의 아민 고분자를 형성시켜 음이온성 물질에 대한 흡착 성능을 높인 다층 아민 고분자 복합 섬유 제조방법 및 이를 포함하는 바이오매스 흡착제에 관한 것이다.

본 발명은 다층의 아민 고분자층을 형성시켜 음이온성 물질에 대한 흡착성능을 높일 수 있다.

본 발명의 흡착제는 아민 기능기를 가진 고분자를 다층으로 형성함에 따라 아민 기능기를 증폭시켜 흡착 성능을 높일 수 있을 뿐만 아니라 구조적 안정성을 높여 탈착 및 흡착 등 재사용이 가능하다. 본 발명에 의한 흡착제는 섬유를 흡착제 바인더로 사용하여 섬유 고유의 높은 기계적 물성을 가지고 산에 대한 화학적 안정성이 높으며, 제조 및 공정 적용에 용이하다

(52) CPC특허분류
B01J 20/262 (2013.01)
B01J 20/28023 (2013.01)
D01D 5/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711048653
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(미래부)
연구과제명 유해금속 처리를 위한 고효율 생체흡착소재와 맞춤형 응용공정 개발(1차)
기 여 율 1/1
주관기관 경상대학교
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 섬유 고분자 용액에 바이오매스를 혼합하는 단계 ;

(2) 상기 혼합용액을 방사하여 상기 섬유에 상기 바이오매스가 담지된 복합섬유를 수득하는 단계 ;

(3) 링커 용액에 상기 복합섬유를 넣고 반응시키는 단계 ;

(4) 아민기 함유 고분자 용액에 링커가 결합된 상기 복합 섬유를 반응시켜 상기 복합섬유 표면에 고분자층을 형성시키는 단계 ;

(5) 고분자층이 형성된 상기 복합섬유로 (3)단계와 (4)단계를 반복수행하여 다층의 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하는 다층 고분자 복합 섬유 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제조방법은 (3) 단계에서의 링커 용액 농도는 5~20%(w/v)이고, (5)단계에서의 링커 용액 농도는 0.01~3%(w/v)인 것을 특징으로 하는 다층 고분자 복합 섬유 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 섬유고분자 용액에는 섬유고분자가 0.1~20%(w/v) 함유되고, 상기 혼합용액에는 상기 바이오매스가 1~70%(w/v) 함유된 것을 특징으로 하는 다층 고분자 복합 섬유 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 링커는 2 개 이상의 알데히드기, 비닐기, 카르복실기 및 옥실란기 중 어느 하나의 반응기를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 다층 고분자 복합 섬유 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 고분자층 형성 단계는 복합섬유와 아민기-함유 고분자의 비율을 0.001~0.1 : 1(w:w)로 혼합하는 것을 것을 특징으로 하는 다층 고분자 복합 섬유 제조방법.

청구항 6

바이오매스(11)가 담지된 복합섬유(10) ;

상기 바이오매스(11)에 결합된 제 1링커(20) ;

상기 제 1 링커(20)와 가교된 아민기 함유 제 1 고분자층(30) ;

상기 제 1 고분자층(30)에 결합된 제 2 링커(40)와 가교된 아민기 함유 제 2 고분자층(50) ; 및

제(n-1) 고분자층에 결합된 제 n 링커(60)와 가교된 아민기 함유 제 n 고분자층(70)을 포함하는 다층 고분자 복합섬유.

여기는 n은 3 내지 10의 정수이다.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 제 1링커, 제 2 링크 내지 제 n 링커는 2 개 이상의 알데히드기, 비닐기, 카르복실기 및 옥실란기 중 어느 하나의 반응기를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 다층 고분자 복합 섬유.

청구항 8

제 6항 또는 제 7항의 다층 고분자 복합섬유를 포함하는 흡착제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다층 아민 고분자 복합 섬유 제조방법 및 이를 포함하는 바이오매스 흡착제에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다층의 아민 고분자를 형성시켜 음이온성 물질에 대한 흡착 성능을 높인 다층 아민 고분자 복합 섬유 제조방법 및 이를 포함하는 바이오매스 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 염색 공장 등의 각종 산업현장에서는 납, 수은, 카드뮴 등의 중금속 또는 염료가 함유된 폐수가 발생하고 있다. 이러한 중금속 또는 염료 함유 폐수가 수계에 유입시 심각한 오염을 유발하여 수중 생태계를 파괴하고 생물농축에 의해 인간에게까지 해로운 영향을 미치기 때문에 효과적인 처리 방법이 모색되고 있다.

[0003] 산업 폐수 중의 염료 및 중금속 등의 오염물질을 제거하는 방법으로는 화학적 처리방법, 물리화학적 처리방법 및 생물학적 처리방법 등이 사용되고 있다. 화학적 처리방법으로는 대표적으로 염소계 산화법, 펜톤 시약법, 오존법 등이 있다. 그러나 이러한 화학적 처리방법은 화학적 슬러지를 발생하고 해로운 중간 생성물이 발생되며 운전비용이 비싸다는 단점이 있다.

[0004] 생물학적 처리방법은 일반적으로 활성화된 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착 또는 분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있으나, 이것은 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 되지 않는 단점이 있다. 또한, 염색폐수 내의 염료는 대부분이 생물학적으로 분해하기 어려운 물질로 구성되어 있고 분해가 되더라도 독성물질을 생성할 수 있기 때문에 처리효율이 좋지 못하다. 산업 폐수의 물리적인 처리 방법으로는 침전법, 이온교환수지법, 흡착법, 전기영동법 및 막 제거법이 있으나, 이들 방법은 높은 슬러지의 생성, 비선택성, 과다한 초기 시설비와 높은 운전비 등의 문제가 있다. 따라서 환경친화적이면서도 염료 및 중금속 등의 난분해성 물질에 대한 높은 선택성 및 효율성을 가지는 생물학적 방법이 필요한데, 생물학적인 방법으로 이러한 난분해성 물질을 제거할 경우 선택적으로 제거할 수 있으며, 적당한 고정화 방법을 이용하면 기존의 공정과 비교하여 경제성 및 효율성이 높을 것으로 예상되므로 생체흡착기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 염료, 중금속 등과 같은 난분해성 오염물질을 효과적으로 처리할 수 있는 바이오매스의 개발이 요구되고 있다.

[0005] 한편, 유가금속(백금족 계열, 금 등)은 이들의 독특한 화학적, 전기적, 물리적 특성으로 다양한 산업체에서 이용되고 있다. 특히 유가금속의 촉매는 반응물질을 생산 후 유가금속이 포함된 폐액이 발생하고 있다. 이러한 유가금속이 포함된 폐액의 처리는 환경보전 측면뿐만 아니라 이들 유가금속은 매우 고가이고 국내에 부존량이 전무하여 대부분 수입에 의존하고 있어 유가금속이 포함된 폐액으로부터 유가금속의 회수는 자원확보 측면에서 매우 중요하다. 광물자원과 2차 자원(제조공정에서 발생하는 스크랩과 폐기물 그리고 사용 후 버리지는 폐제품, 폐촉매 등)으로부터 유가금속을 회수하는 제련공정은 금속의 농축, 추출, 분리정제 그리고 회수공정으로 이루어져 있다. 금속의 분리정제는 용액화학과 매우 밀접하게 연관되어 있으며, 널리 사용되고 있는 분리정제방법으로는 크게 화학침전법 및 결정화법, 용매추출법 및 이온교환법, 산화증류법, 전해정련법 등이 있다. 이 중 금속의 분리정제는 화학침전법 또는 용매추출법을 중심으로 이루어지고 있다. 하지만 최근 환경규제 및 작업조건의 인체 위해성에 대한 규제가 엄격하여짐에 따라 보다 환경친화적이고 안전한 조업을 보장할 수 있는 새로운 분리기술의 개발이 절실해지고 있다.

[0006] 최근 한국 공개특허(출원번호, 10-2010-64456)에는 친환경적이고 흡착성능이 우수한 키토산-바이오매스 복합체를 개시되어 있으나 상기 복합체는 지지체인 키토산의 낮은 기계적 물성과 약한 내산성으로 인하여 산 조건 또는 높은 기계적 물성을 요구하는 작업에서의 사용에 제한이 따르는 문제점이 있다.

[0007] 한국 공개 특허 10-2014-0042210호에는 폴리설폰 등 고분자 섬유를 섬유 바인더로 사용하여 키토산이 가지고 있는 문제점을 근본적으로 해결하였다. 하지만 높은 기계적 물성을 가지면서도 상기 공개특허보다 우수한 흡착성능을 가지는 흡착제 개발은 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 우수한 흡착능력을 가지면서 높은 기계적 물성과 산, 염기에 대한 화학적 안정성이 높은 생체흡착제를 제조하는 것이다.

[0009] 본 발명은 내산성 등 내구성과 흡착성능이 우수한 섬유형 흡착소재를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명은 바이오매스를 이용한 친환경 흡착소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 하나의 양상은

[0012] (1) 섬유 고분자 용액에 바이오매스를 혼합하는 단계 ;

[0013] (2) 상기 혼합용액을 방사하여 상기 섬유에 상기 바이오매스를 담지된 복합섬유를 수득하는 단계 ;

[0014] (3) 링커 용액에 상기 복합섬유를 넣고 반응시키는 단계 ;

[0015] (4) 아민기 함유 고분자 용액에 링커가 결합된 상기 복합 섬유를 반응시켜 상기 복합섬유 표면에 고분자층을 형성시키는 단계 ;

[0016] (5) 고분자층이 형성된 상기 복합섬유로 (3)단계와 (4)단계를 반복수행하여 다층의 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하는 다층 고분자 복합 섬유 제조방법에 관련된다.

[0017] 다른 양상에서, 본 발명은

[0018] 바이오매스(11)가 담지된 복합섬유(10) ;

[0019] 상기 바이오매스(11)에 결합된 제 1링커(20) ;

[0020] 상기 제 1 링커(20)와 가교된 아민기 함유 제 1 고분자층(30) ;

[0021] 상기 제 1 고분자층(30)에 결합된 제 2 링커(40)와 가교된 아민기 함유 제 2 고분자층(50) ; 및

[0022] 상기 (n-1) 고분자층에 결합된 제 n 링커(60)와 가교된 아민기 함유 제 n 고분자층(70)을 포함하는 다층 고분자 복합섬유에 관련된다. 여기는 n은 3 내지 10의 정수이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 다층의 아민 고분자층을 형성시켜 음이온성 물질에 대한 흡착성능을 높일 수 있다.

[0024] 본 발명의 흡착제는 아민 기능기를 가진 고분자를 다층으로 형성함에 따라 아민 기능기를 증폭시켜 흡착성능을 높일 수 있을 뿐만 아니라 구조적 안정성을 높여 탈착 및 흡착 등 재사용이 가능하다. 본 발명에 의한 흡착제는 섬유를 흡착제 바인더로 사용하여 섬유 고유의 높은 기계적 물성을 가지고 산에 대한 화학적 안정성이 높으며, 제조 및 공정 적용에 용이하다.

[0025] 본 발명의 방법은 복합섬유 표면에 링커를 우선 반응 후 아민기 함유 고분자(PEI)를 가교하므로(예를 들면, 링커의 강한 반응성을 이용하여 biomass에 존재하는 아민기와 고분자에 존재하는 아민기 간의 반응이 됨) pH 조절없이도 고분자층 형성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 다층 고분자 복합 섬유 제조방법을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 다층 고분자 복합 섬유의 개념도이다.

도 3은 링커 농도에 따른 흡착성능을 나타낸다.

도 4는 PEI를 1회, 2회, 3회 코팅한 소재의 FT-IR을 촬영한 것이다.

도 5는 실험 1에서 수행한 등온 흡착 평가를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 다층 고분자 복합 섬유 제조방법을 나타내고, 도 2는 본 발명의 다층 고분자 복합 섬유의 개념도이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 고분자 복합 섬유 혼합 단계, 복합섬유 제조단계, 링커 반응단계, 고분자층 형성 단계 및 다층 고분자층 형성단계를 포함한다.

[0029] 상기 혼합 단계는 섬유 고분자 용액에 바이오매스(11)를 혼합하는 단계이다. 섬유 고분자 용액은 섬유

고분자를 용매에 녹여 제조할 수 있다. 상기 용매는 섬유 고분자에 적합한 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0030] 상기 섬유고분자 용액에는 섬유고분자가 0.1~20%(w/v) 함유되고, 상기 혼합용액에는 상기 바이오매스가 1~70%(w/v) 함유될 수 있다.

[0031] 본 발명은 높은 기계적 물성을 가지고 내산성이 높은 섬유를 사용할 수 있다. 상기 섬유 고분자로는 폴리설폰, 나일론, 폴리에스터, 아크릴로나이트릴, 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스타렌, 스타렌아크릴로나이트릴, 폴리메틸메타클레이트, 폴리테트라플루오르에틸렌, 폴리클로로 트라이 플루오르에치렌, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 아세탈, 폴리부탈렌 테레프탈레이트, 에틸렌 비닐 아세테이트 및 폴리우레탄 중 어느 하나일 수 있다.

[0032] 상기 바이오매스(biomass)는 산업 생산에 사용될 수 있는 살아있거나 죽은 생물학적 재료(biological material)를 나타내며, 예를 들면 세균, 바이러스, 진균(효모, 곰팡이), 조류, 균체, 해조류, 해초류, 폐지, 목재, 파티클 보드, 톱밥, 농업 폐기물, 오수, 사일리지, 목초(grasses), 왕겨, 바가스, 황마, 대마, 아마, 대나무, 사이잘마(sisal), 마닐라삼, 짚, 옥수수 속대, 옥수수 여물(corn stover), 지팽이풀(switchgrass), 자주개자리(alfalfa), 건초, 코코넛 헤어(coconut hair), 면, 해초 및 조류(algae)의 군에서 선택될 수 있다.

[0033] 상기 바이오매스는 표면에 양이온성이나 음이온성 작용기가 풍부한 것이 바람직하다. 예를 들면, 대장균 또는 코리네박테리움 등의 사멸된 세균 바이오매스를 들 수 있다. 대장균이나 코리네박테리움과 같은 세균은 항생제, 항암제, 아미노산, 핵산 등의 물질을 생산하는 균주로 많이 이용되고 있는데, 사용된 후 사멸되어 고형의 발효폐기물로 폐기된다.

[0034] 다음으로, 본 발명은 상기 혼합용액을 방사하여 상기 섬유(12)에 상기 바이오매스(11)가 담지된 복합섬유(10)를 수득한다. 상기 단계는 블렌딩된 바이오매스와 섬유 고분자 용액의 혼합물을 섬유방사기를 이용하여 증류수에 방사하여 바이오매스 입자가 담지된 섬유 복합체(복합섬유)를 제조한다.

[0035] 상기 바이오매스가 섬유에 담지되어 외부에 노출되어 존재할 수 있다. 좀 더 상세하게는, 섬유가 경화되면서 바이오매스가 섬유에 혼입되어 고정(담지)될 수 있다.

[0036] 상기 섬유는 표면에 작용기를 가지지 않아 흡착제로 사용될 수 없으나, 화학적으로 매우 안정되고, 탄성, 강도, 신축율 등이 키토산 등 생체 소재에 비해 우수하다. 특히, 섬유의 종류가 매우 다양하므로 공정조건(압력, 온도 등)에 적합한 섬유를 선택할 수 있어 다양한 공정이나 분야에 적용하기가 쉽다.

[0037] 본 발명에서는 이러한 섬유를 바인더로 하고, 상기 섬유에 작용기(COO^-, HPO_4^- 등)를 가지고 있는 바이오매스 입자를 담지시키는데, 그 결과 복합체 섬유 표면에 작용기가 존재한다. 하지만, 상기 복합체에 존재하는 작용기가 많지 않아 원하는 흡착제 성능을 가질 수 없다.

[0038] 상기 반응단계는 링커(20) 용액에 상기 복합섬유(10)를 넣고 반응시키는 단계이다. 본 발명은 고분자층을 형성하기 전에 링커로 복합 섬유 표면을 코팅한다. 좀 더 자세하게는 상기 반응 단계는 바이오매스의 작용기와 링커를 반응시켜 결합한다.

[0039] 상기 링커는 바이오매스뿐만 아니라 아민기 함유 고분자와도 결합할 수 있도록 복수의 반응성 부분(알데히드기, 비닐기, 카르복실기, 옥실란기 등)을 포함할 수 있다. 상기 링커는 2 개 이상의 반응성 부분을 가지는 화합물일 수 있다. 상기 링커는 분자량이 50~500 g/mol 일 수 있다.

[0040] 예를 들면, 상기 링커는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 이소시아나이드 유도체(isocyanide derivatives), 비스디아조벤지딘, 트리아졸디알데하이드(triazole dialdehyde), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 벤질트리아졸 카르브알데하이트 (benzyltiazole carbaldehyde), 벤조시아졸 카르?K실알데하이드 (benzothiazole carboxaldehyde), 에피클로로하이드린, 디알데하이드 (dialdehyde), 메틸렌비스아크릴아미드 (methylene-bis-acrylamide),글리옥살 (glyoxal), 아크릴산 (acrylix acid), 말레산 (maleic acid), 테트라에록시실란 (tetraetoxysilane), 트리폴리포스페이트 (tripolyphosphate) 일 수 있다.

[0041] 상기 반응 단계에서 링커 용액 농도는 5~20%(w/v), 바람직하게는 5~15%, 가장 바람직하게는 10% 내외일 수 있다.

[0042] 본 발명은 아민기 함유 고분자(30) 용액에 링커(20)가 결합된 상기 복합 섬유(10)를 반응시켜 상기 복합섬유 표면에 고분자층을 형성할 수 있다.

[0043] 상기 링커 용액에 복합섬유를 넣어 20~40℃로 반응시킬 수 있다.

[0044] 본 발명에서 사용 가능한 상기 아민기-함유 고분자는 폴리에틸렌이민, 아민-터미네이티드 폴리에틸렌옥사이드, 아민-터미네이티드 폴리에틸렌/프로필렌 옥사이드, 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트의 폴리머 및 디메틸 아미노에틸 메타크릴레이트와 비닐피롤리돈의 코폴리머, 에피클로로히드린과 디메틸아민의 선형 폴리머, 폴리디알릴디메틸암모니움 클로라이드, 폴리에탄올아민/메틸클로라이드 및 개질된 폴리에틸렌이민으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 상기 아민기-함유 고분자는 폴리에틸렌이민 또는 개질된 폴리에틸렌이민일 수 있다.

[0045] 상기 아민기-함유 고분자는 70몰% 이상의 양 전하(cationic charge)를 갖고, 분자량은 1000내지 200,000의 범위 내인 것이 좋다.

[0046] 고분자층 형성 단계는 상기 복합 섬유를 충분한 양의 아민기-함유 고분자에 분산시키는 것이 바람직하고, 예를 들면, 복합섬유와 아민기-함유 고분자의 비율을 0.001~1 : 1(w:w), 바람직하게는 0.001~0.1 : 1(w:w), 0.01~0.1 : 1(w:w)으로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0047] 본 발명의 방법은 복합섬유 표면에 링커를 우선 반응 후 아민기 함유 고분자(PEI)를 가교하므로(예를 들면, 링커의 강한 반응성을 이용하여 biomass에 존재하는 아민기와 고분자에 존재하는 아민기 간의 반응이 됨) pH 조절없이도 고분자층 형성이 가능하다.

[0048] 본 발명은 고분자층이 형성된 상기 복합섬유로 링커 반응 단계와 고분자층 형성 단계를 반복하여 다층의 고분자층을 형성할 수 있다.

[0049] 다층의 고분자층 형성 단계에서의 링커 용액 농도는 0.01~3%(w/v), 바람직하게는 0.01~1%(w/v)일 수 있다. 링커 용액 농도가 상기 범위를 넘으면 최외곽 고분자층의 아민 기능기의 비율이 감소하므로 흡착성능이 저하될 수 있다.

[0050] 본 발명은 상기 다층 고분자층 형성 단계를 통해 2층 이상의 고분자 층을 상기 복합 섬유에 코팅할 수 있다.

[0051] 이와 같이, 본 발명은 상기 다층의 고분자층이 형성된 복합 섬유를 흡착제로 사용할 수 있다. 본 발명의 흡착제는 복합 섬유에 아민기-함유 고분자를 다층으로 형성시켜 화학적 안정성, 물리적 특성 및 흡착능력을 높였다.

[0052] 도 2를 참고하면, 본 발명의 바이오매스 흡착제는

[0053] 바이오매스(11)가 담지된 복합섬유(10) ;

[0054] 상기 바이오매스(11)에 결합된 제 1링커(20) ;

[0055] 상기 제 1 링커(20)와 가교된 아민기 함유 제 1 고분자층(30) ;

[0056] 상기 제 1 고분자층(30)에 결합된 제 2 링커(40)와 가교된 아민기 함유 제 2 고분자층(50) ; 및

[0057] 상기 (n-1) 고분자층에 결합된 제 n 링커(60)와 가교된 아민기 함유 제 n 고분자층(70)을 포함한다. 여기서 n은 3~10임.

[0058] 예를 들면, n이 4인 경우, 상기 흡착제는 제 3링커, 제 3고분자층, 제 4링커와 제 4 고분자층을 포함한다.

[0059] 상기 바이오매스(11), 섬유 고분자(12), 복합섬유(10), 링커(20, 40, 60), 아민기 함유 고분자(30, 50, 70))에 대해서는 앞에서 상술한 내용을 참고할 수 있다.

[0060] 상기 제 1링커 내지 n 링커는 2 개 이상의 반응성 부분(알데히드기, 비닐기, 카르복실기, 옥실란기 등)을 가지는 화합물일 수 있다.

[0061] 상기 제 1링커 내지 n 링커는 동일할 수 있다.

[0062] 상기 제 1 링크 내지 n 링커는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)일 수 있다.

[0063] 상기 복합섬유는 폴리설폰에 바이오매스가 담지된 섬유일 수 있다.

[0064] 본 발명의 흡착제는 양이온성 기능기를 다수개 가지는 폴리에틸렌이민이 섬유에 담지되어 있어 흡착성능도 매우 우수하다. 상기 흡착제는 음이온성의 유가금속, 희귀금속 또는 중금속을 흡착할 수 있다.

[0065] 상기 흡착제는 직경이 0.01~1 mm 범위인 것을 사용할 수 있다.

[0066] 상기 흡착제는 pH 1~4 영역에 걸쳐서 음이온성의 유가금속, 희귀금속 또는 중금속을 흡착할 수 있다.

[0067] 상기 흡착제는 음이온성의 유가금속, 희귀금속 또는 중금속을 흡착한 후 티오우레아를 사용하여 이들을 탈착할 수 있다.

[0068] 상기 흡착제는 상기 고분자 복합섬유로 제조된 부직포이거나, 상기 고분자 복합섬유를 직조한 원단이거나. 상기 고분자 복합섬유가 충진된 흡착소재일 수 있다.

[0070] 이하에서, 실시예를 들어 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들은 단지 본 발명의 바람직한 구현예를 예시하기 위한 것으로, 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0072] 실시예 1

[0073] DMF용액에 polysulfone을 첨가하여 10% polysulfone용액을 제조하고, 이 용액에 E.coli 바이오매스를 10% 투여하여 상온에서 마그네틱바를 이용해 24h동안 충분히 교반하였다. 이 혼합 용액을 디스펜서에 내경 0.57 mm의 needle을 연결하여 1기압으로 1차 증류수에 토출하여 복합 섬유(polysulfone/biomass composite fiber (PSBF))를 제조하였다. 복합 섬유를 1차 증류수로 충분히 세척 후 약 2 cm의 길이로 잘라 1차 증류수에 담아 보관하였다.

[0074] 복합섬유(PSBF) 0.1 g 당 10 mL의 10% GA(글루타르알데하이드)용액을 40℃의 온도에서 Incubator를 이용해 160 rpm으로 2 h 동안 가교반응 시킨 후 1차 증류수로 충분히 세척하였다.

[0075] GA 가교된 소재를 0.1 g 당 10 mL의 10% PEI 용액에 침지시켜 25℃의 온도에서 Incubator로 160 rpm, 1 h 반응한 후 증류수로 수 회 세척하여 PEI 1차 코팅 샘플(고분자층 형성)을 수득하였다. 이를 동결건조하여 데시게이터 안에서 보관하였다.

[0076] PEI 1차 코팅 샘플 0.1 g 당 20 mL의 증류수에 0.25% GA용액 3 mL를 투여하여 Incubator에서 160 rpm으로 용액온도를 40℃로 유지하며 10 min간 반응한 후 1차 증류수 40 mL로 3회 세척하였다. 세척한 소재는 0.1 g 당 10% PEI 용액 20 mL에 투여하여 Incubator에서 160 rpm, 25℃로 30 min동안 반응하여 1차 증류수 40 mL로 4회 세척하여 동결건조 후 데시게이터에 보관하였다(PEI 2차 코팅된 샘플 수득함).

[0078] 2차와 3차 코팅시 GA 용액 농도를 0.033%(w/v), 0.1%, 0.5%로 달리하여 샘플을 제조하였으며, 이를 이용하여 하기의 팔라듐 흡착 실험을 수행하고 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 참고하면, 다층 코팅시 0.033%의 저농도의 GA 링커 용액을 사용하는 것이 0.5% 고농도 링커 용액을 사용하는 것보다 흡착 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0080] PEI를 1회, 2회, 3회 코팅한 소재의 FT-IR을 촬영하여 도 4에 나타내었다. 도 4를 참고하면, 본 발명의 흡착제는 링커인 GA와 PEI 사이에 결합이 매우 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0082] 등온흡착 실험:

[0083] 실험을 위해 팔라듐 수용액은 0.1 M HCL에 녹여 산성화시켜 사용하였다. 50 mL의 튜브에 1차, 2차, 3차 코팅샘플을 0.02 g 넣고 팔라듐 용액의 초기 농도를 30 mg/L에서 500 mg/L까지 달리하여 튜브에 각 30 mL씩 넣고 튜브의 온도를 25 ℃에서 24 h동안 160 rpm으로 교반하였다. 흡착평형에 도달한 후 잔류 농도는 ICP OES를 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 5와 표 1에 나타내었다.

[0084]

[0085] 위의 식에서, Q_{max}는 최대 흡착량 (mg/g)이고, b_L은 랑뮤어 평형상수(L/mg)이며, C_f는 최종농도(mg/L)를 나타낸다. 아래 표의 최대흡착량은 랑뮤어모델을 통하여 산출하여 나타내었다.

[0086]

표 1

[0087]

코팅횟수	최대 흡착량(mg/g)
1회	193.6
2회	241.1
3회	324.2

[0088] 표 1과 같이 팔라듐의 최대흡착량은 코팅횟수를 증가할수록 증가하는 것으로 나타났고, 1회 PEI를 코팅한 샘플에 비해 3회 PEI 코팅 샘플은 약 1.7배 가량 흡착성능이 증가하였다. 따라서, 본원발명과 같이 바이오매스를 섬유형태로 입상화 한 후 PEI와 GA를 이용하여 다층의 표면 코팅을 하면 아민 기능기의 증대로 인해 흡착성능이 향상되어 팔라듐 회수 효율을 높일 수 있다.

[0089]

[0090] 흡착속도론 실험:

[0091] 실험은 50 mL의 튜브에 1, 2, 3차 코팅샘플을 각 0.02 g 넣고 초기농도 100 mg/L의 팔라듐 용액을 30 mL씩 넣어 25 °C에서 160 rpm으로 교반하였다. 일정한 시간 간격으로 팔라듐 수용액의 농도 변화를 ICP OES를 통하여 측정하였고, 흡착평형에 도달할 때까지 계속 수행하였다. 실험은 유사 1차 속도모델식과 유사 2차 속도모델식을 적용하여 속도 상수를 아래 표 2에 산출하여 나타내었다.

표 2

[0092]

속도 모델		1차	2차	3차
유사 1차식	q_1(mg/g)	124.94	126.73	126.52
	k_1(L/min)	0.0670	0.0939	0.1597
	R^2	0.946	0.942	0.794
유사 2차식	q_1(mg/g)	133.67	134.55	133.08
	k_2(g/mg min)	0.0007	0.0010	0.0021
	h(mg/g min)	12.51	18.10	37.19
	R^2	0.986	0.987	0.886

[0093] 위의 결과와 같이 흡착 1, 2, 3차 코팅 샘플 모두 150 min 가량 지나는 시점에서 흡착평형에 도달하였다. 흡착 평형에 도달하는 시간은 모두 유사하였으나 속도 모델식에 의해 산출한 초기 흡착속도 h와 유사 1차 속도계수 k1은 3차 코팅 샘플이 가장 높게 나타났다. 따라서, 본원발명과 같이 다층의 표면 코팅을 통한 표면 기능기의 증대는 초기 흡착 속도를 향상시킬 수 있고 흡착 평형 도달 시간을 단축할 수 있다.

[0094]

[0095] 흡착-탈착 속도론 실험:

[0096] 실험은 50 mL의 튜브에 3차 코팅샘플을 0.02g 넣고 초기농도 100 mg/L의 팔라듐 용액을 30 mL 넣어 25 ℃에서 160 rpm으로 교반하였다. 탈착을 위한 탈착 용리액은 0.01 M HCL과 10 mM thiourea용액을 혼합하여 사용하였고, 실험은 흡착실험과 동일한 조건으로 수행하였다. 일정한 시간 간격으로 팔라듐 수용액의 농도 변화를 ICP OES를 통하여 측정하였고, 이는 흡착평형에 도달할 때까지 계속 측정하며 총 3회 동안 흡착-탈착 성능 변화를 관찰하였다. 실험 결과는 3회 동안의 흡착량(q),초기흡착속도 상수(h),탈착율(%)을 나타내어 아래 표 3에 나타내었다.

표 3

[0097]

Cycle	q(mg/g)	h(mg/g min)	Desorption(%)
1	132.28	37.19	100
2	135.50	18.09	100
3	135.51	12.83	100

[0098] 등온흡착실험과 흡착속도론 실험에서 가장 우수한 성능을 갖는 3차 코팅샘플로 흡착-탈착 실험을 진행한 결과 초기흡착속도 h는 횟수를 증가할수록 다소 감소하였으나, 흡착량은 3번의 실험 동안 약 135 mg/g 정도로 높은 수준을 유지하였고 탈착율 또한 100%를 유지하였다. 흡착평형은 약 100 min 가량에 도달하였고 탈착은 60 min에 모두 100% 탈착되었다. 따라서, 본 발명의 흡착제는 반복사용이 가능할 뿐 아니라 흡착, 탈착 성능이

유지되므로 기존 흡착공정에서 사용되는 일회성 소재에 비해 경제적이다.

[0100] 비교예 1

[0101] 실시예 1에서 제조한 10 g 의 PSBF를 1 L의 2.3% PEI 용액에 담궈 pH 10으로 유지하면서 6시간동안 반응하였다. 그 후 25% glutaraldehyde 0.7 mL를 주입하여 3 시간동안 반응시킨 소재를 제조하였다.

[0103] 하기 표 4는 실시예 1(PEI를 3회 코팅한 소재)과 비교예 1의 소재에 대해 비교한 것이다.

표 4

[0104]

	단위	기존 특허	제안 기술
반응 pH	-	8-12	2-12
초기 흡착 속도	[mg/g min]	9.28	37.19
탈착효율 (3회 이상)	[%]	98	99
최대 흡착량	[mg/g]	216.9	324.2

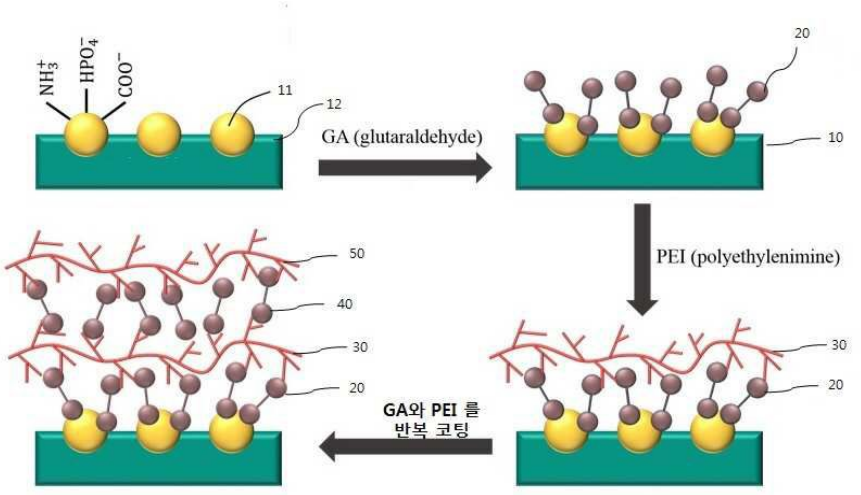
[0105] 표 4를 참고하면, 본 발명의 제조방법은 비교예 1과 달리(비교예는 pH가 8~12로 유지되어야 함) 별도의 pH의 조절이 필요 없이 간단하고 빠르게 다층의 흡착소재를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 흡착소재와 비교예 1의 흡착소재의 팔라듐흡착 성능을 비교한 결과, 본 발명의 흡착소재는 초기 흡착 속도 상수값이 4배가량 증가했고, 3회 이상의 탈착 시 탈착효율의 감소가 있었던 기존 소재와 달리 100% 성능을 유지하였다. 또한, 본 발명의 흡착소재는 최대 흡착량이 비교예 1의 소재에 비해 약 1.5배 향상되었다.

[0107] 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예를 예로 들어 상세하게 설명하였으나, 이러한 설명은 단순히 본 발명의 예시적인 실시예를 설명 및 개시하는 것이다. 당업자는 본 발명의 범위 및 정신으로부터 벗어남이 없이 상기 설명 및 첨부 도면으로부터 다양한 변경, 수정 및 변형예가 가능함을 용이하게 인식할 것이다.

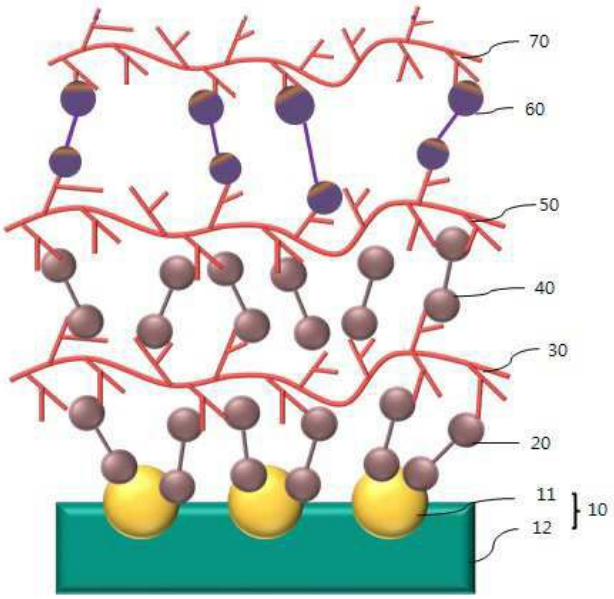
[0108]

도면

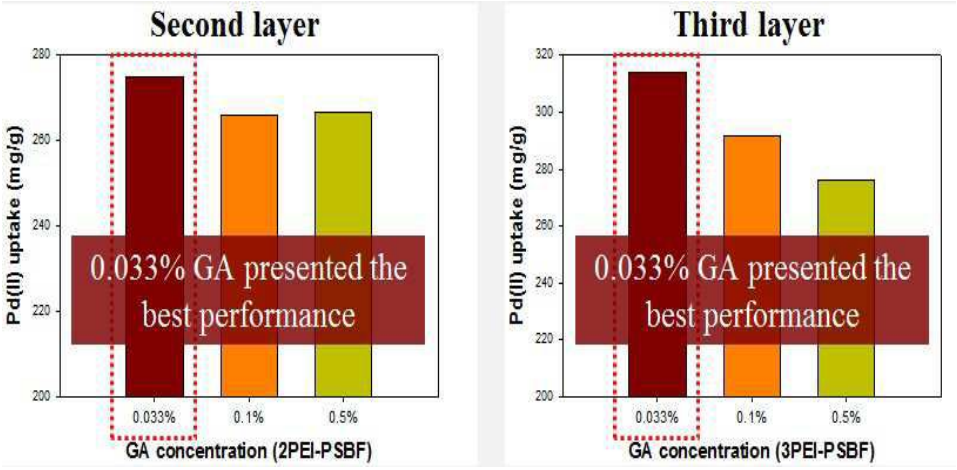
도면1



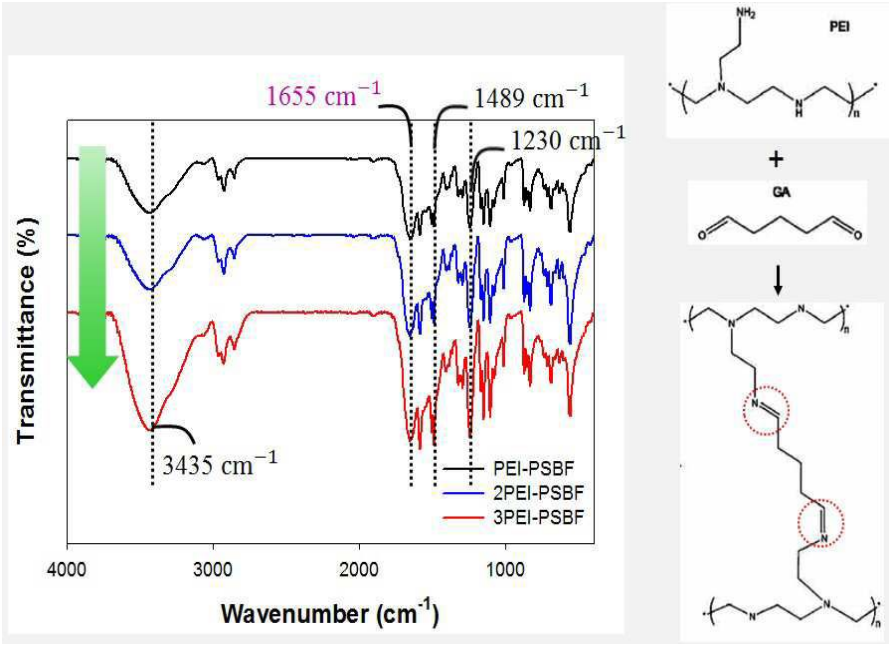
도면2


70
60
50
40
30
20
11
12
10

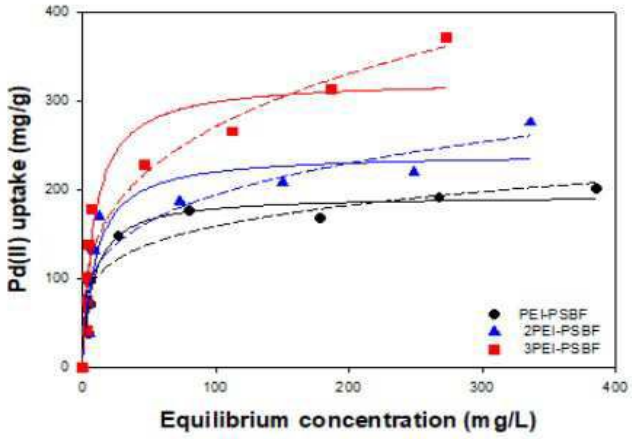
도면3


Second layer
Pd(II) uptake (mg/g)
280
260
240
220
200
0.033% GA presented the best performance
0.033%
0.1%
0.5%
GA concentration (2PEI-PSBF)
Third layer
Pd(II) uptake (mg/g)
320
300
280
260
240
220
200
0.033% GA presented the best performance
0.033%
0.1%
0.5%
GA concentration (3PEI-PSBF)

도면4


1655 cm−1
1489 cm−1
1230 cm−1
3435 cm−1
Transmittance (%)
Wavenumber (cm-1)
4000
3000
2000
1000
PEI-PSBF
2PEI-PSBF
3PEI-PSBF
PEI
GA

도면5


Pd(II) uptake (mg/g)
Equilibrium concentration (mg/L)
0
100
200
300
400
PEI-PSBF
2PEI-PSBF
3PEI-PSBF