



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월26일
(11) 등록번호 10-1443718
(24) 등록일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
B01D 53/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0012894
(22) 출원일자 2014년02월05일
심사청구일자 2014년02월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090069520 A
KR1020020059514 A
KR1020010018329 A
KR1020020097295 A

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
이경엽
경기 성남시 분당구 정자로 56, 110동 902호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
미설레쉬 야다브
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 공과대학 실험동 2-8-3호
(74) 대리인
이중우

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 수은 흡착용 복합소재 제조방법 및 이 복합소재를 이용한 수중 수은 제거 방법

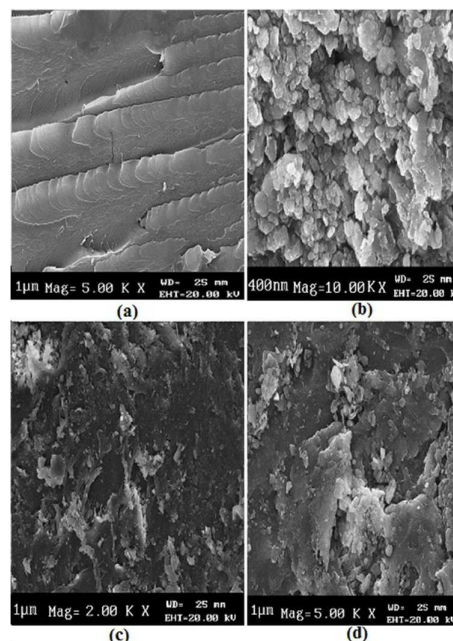
(57) 요약

본 발명은 수은 흡착용 복합소재 및 이를 이용한 수중 수은 제거 방법에 관한 것으로, 구체적으로 PVA 고분자 매트릭스에 실리카 입자가 분산된 복합소재를 사용하여 수중 수은을 흡착시킴으로써 수질을 정화하는 기술에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, PVA 매트릭스 내에서 실리카 전구체의 가수분해 및 탈수산화 중합에 의해 다공성, 열적 안정성, 고표면적성 특성과 함께 킬레이트 기능성을 갖으며 수은 이온 흡착효과가 우수한 복합소재를 제조할 수 있고, 이를 흡착제로 사용할 경우 수은으로 오염된 수질을 효과적으로 정화할 수 있다.

본 발명의 복합소재는 우수한 수은 흡착효과로 인해 기존 수은 흡착제를 충분히 대체할 수 있을 뿐만 아니라 제조비용이 적게 들고 매우 간단한 방법으로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	NRF 2010-0023106
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	basalt/(탄소나노튜브 에폭시) 복합재의 물성향상 및 다양한 환경에서의 신뢰성
연구(1/3)	
기 여 율	1/1
주관기관	경희대학교
연구기간	2010.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

폴리비닐 알코올[poly(vinyl alcohol)]이 용해된 용액 중에서 실리카 전구체를 염기성 촉매로 가수분해하여 실리카 입자가 형성된 혼합용액을 제조하되,

상기 혼합용액 1ℓ 당 폴리비닐 알코올이 10 ~ 20g 함유되고, 실리카 전구체의 농도가 0.1 내지 0.2M이며, 염기성 촉매의 농도가 0.4 내지 0.6N이 되도록 폴리비닐 알코올 수용액, 실리카 전구체 수용액 및 염기성 촉매 용액을 혼합하고, 상온에서 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액을 건조하고 건조물을 250 내지 350℃에서 1 내지 3시간 하소하는 단계;를 포함하는 수은 흡착용 복합소재 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 실리카 전구체는

실리콘 알콕사이드인 것을 특징으로 하는 수은 흡착용 복합소재 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 실리콘 알콕사이드는

테트라키스(2-하이드록시에틸) 오소실리케이트[tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate]인 것을 특징으로 하는 수은 흡착용 복합소재 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 염기성 촉매는

수산화암모늄인 것을 특징으로 하는 수은 흡착용 복합소재 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 건조는

30 내지 70℃에서 상기 혼합물이 완전히 건조될 때까지 이루어지는 것을 특징으로 하는 수은 흡착용 복합소재 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항, 제 3항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 수은 흡착용 복합소재.

청구항 9

제 8항의 수은 흡착용 복합소재를 수은 흡착제로 사용하는 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

수은을 제거하고자 하는 원수의 pH를 6 내지 7로 조절하는 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

수은을 제거하고자 하는 원수 20ml 당 40 내지 60mg의 상기 수은 흡착제를 사용하는 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

수은을 제거하고자 하는 원수의 온도를 25 내지 35℃로 조절하는 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,

수은을 제거하고자 하는 원수의 양이온 농도를 0.2M 이하로 조절하는 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 양이온은 1가 양이온인 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 1가 양이온은 Na^+ 인 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 수은 흡착용 복합소재 및 이를 이용한 수중 수은 제거 방법에 관한 것으로, 구체적으로 PVA 고분자 매트릭스에 실리카 입자가 분산된 복합소재를 사용하여 수중 수은을 흡착시킴으로써 수질을 정화하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화산이나 바다의 증발을 통한 지구표면의 자연적인 가스배출은 자연환경 수은 오염의 주된 원인이다. 이는 뇌 세포의 에너지 결핍, 신경 자극 오전달의 원인이 된다. 수은(mercury, Hg)은 가장 유독한 중금속 중 하나이며, 이 유독성은 수은의 산화환원 반응 단계와 밀접한 관련이 있다. 수은의 가장 유독한 형태는 고반응성 Hg^{2+} 이다. 수은의 오염은 대기로의 전이 또는 생선에서 사람에게 이르기까지 먹이사슬을 통한 생물농축으로 인해 다른 금속에서 관찰되는 것 보다 훨씬 더 광범위하게 이루어질 수 있다. 따라서 물이나 폐수로부터 수은 이온을 제거하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해 화학적 침전법, 응고법, 이온 교환, 막 기술, 흡착법 등의 기술들이 이용될 수 있다. 이중 흡착법은 오랫동안 가장 다방면에서 넓게 사용되었고, 활성탄소가 가장 일반적으로 사용되는 흡착제이다. 하지만, 활성탄소를 사용하려면 비용이 많이 들기 때문에, 값이 저렴한 다른 흡수제의 개발에 많은 관심을 갖게 되었다.

[0003] 유기고분자/실리카 복합소재는 매우 중요하게 분류되는 진보된 물질로 고분자 매트릭스와 나노 레벨의 상호작용으로 인해 순수 고분자 및 이의 기존 마이크로 복합소재와 비교하여 기계적, 열적, 물리화학적 특성이 상당히 개선되었다. 다당류는 인시츄 졸겔 공정에 의해 생성되는 실리카의 주형 역할을 한다. 이러한 효과는 고분자의 수산기와 전구체의 가수분해로 생성되는 실라놀 사이의 수소결합 형성에 의한 것이라 설명할 수 있다. 실리카 화합물은 가장 폭넓게 연구된 물질 중 하나로, 특히 졸겔 공정으로 제조된다. 촉매제로 산 또는 염기를 사용한 실리온 알콕시드의 가수분해와 축중합법이 모놀리스, 얇은 필름, 작은 입자, 다공재 등의 다양한 실리카 기초 재료를 제조하기 위해 폭넓게 사용되었다.

[0004] 폴리비닐 알코올(Poly(vinyl alcohol), PVA)은 고친수성, 가공성, 생물친화성, 내약품성과 같은 우수한 물리적 특성을 갖는 유기 고분자이다. 이들의 특성으로 인해 막, 직물의 사이징 및 마감, 접착제, 코팅, 페인트 등의 산업에 다양하게 이용된다. PVA의 특성은 금속 또는 비금속 산화물의 첨가로 개선될 수 있다. 예를 들어, PVA/실리카 나노복합재료가 여기에 포함되는데, 이전에 이 소재를 대상으로 겔, 필름, 나노파이버로서의 특성이 조사된 바 있다.

[0005] 본 발명자는 기존의 수은 흡착제를 대체할 수 있는 소재를 개발하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, PVA 고분자 매트릭스에 실리카 입자를 분산시켜 제조한 복합소재가 다공성, 열적 안정성, 고표면적성 특성과 함께 킬레이트 기능성을 갖고, 우수한 수은 흡착 효과를 나타내며, 이 복합소재를 적은 비용으로 매우 간단하게 제조할 수 있고, 또한 이 복합소재를 흡착제로 사용하여 수중 수은을 제거할 때 특정한 조건을 만족시킬 경우 효과를 극대화할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Clarkson TW, Mercury: major issues in environmental health, Environ, Health Perspect, 100 (1993) 31-38.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 주된 목적은 기존의 수은 흡착제를 대체할 수 있는 소재를 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 소재의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 소재를 사용하여 수질의 수은을 정화하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리비닐 알코올[poly(vinyl alcohol)]이 용해된 용액 중에서 실리카 전구체를 염기성 촉매로 가수분해하여 실리카 입자가 형성된 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 건조 및 하소하는 단계;를 포함하는 수은 흡착용 복합소재 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 수은 흡착용 복합소재 제조방법에 있어서, 상기 혼합물은 폴리비닐 알코올 수용액, 실리카 전구체 수용액, 염기성 촉매 용액을 각각 준비한 다음, 각 용액을 혼합하고 상온에서 교반하여 제조하는 것이 바람직하다. 이때 각 용액을 혼합한 상태를 기준으로 혼합용액 1ℓ 당 폴리비닐 알코올이 10 ~ 20g 함유되고, 실리카 전구체의 농도가 0.1 내지 0.2M이며, 염기성 촉매의 농도가 0.4 내지 0.6N이 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명에서 폴리비닐 알코올(이하, 'PVA'라 한다)의 분자량 차이로 인해 수은 흡착효율 및 제조과정의 편의성 등에서 큰 차이를 나타내지 않을 것으로 보이지만, 50,000 내지 200,000의 분자량을 갖는 것을 사용하는

것이 적당할 것으로 판단된다.

- [0013] 본 발명의 수은 흡착용 복합소재 제조방법에 있어서, 상기 실리카 전구체는 실리콘 알콕사이드인 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 수은 흡착용 복합소재 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 알콕사이드는 테트라키스(2-하이드록시에틸) 오소실리케이트[tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate]인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 수은 흡착용 복합소재 제조방법에 있어서, 상기 염기성 촉매로는 수산화암모늄(NH_4OH), 암모니아(NH_3), 요소[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], 에탄올아민($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$) 또는 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 사용할 수 있을 것으로 판단되며, 이 중에서도 수산화암모늄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 수은 흡착용 복합소재 제조방법에 있어서, 상기 건조는 30 내지 70℃에서 상기 혼합물이 완전히 건조될 때까지 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명의 수은 흡착용 복합소재 제조방법에 있어서, 상기 하소는 250 내지 350℃에서 1 내지 3시간 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 수은 흡착용 복합소재 제조방법으로 제조된 수은 흡착용 복합소재를 제공한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 수은 흡착용 복합소재를 수은 흡착제로 사용하는 것을 특징으로 하는 수중 수은 제거 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 수중 수은 제거 방법에 있어서, 수은을 제거하고자 하는 원수의 pH를 6 내지 7로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 수중 수은 제거 방법에 있어서, 수은을 제거하고자 하는 원수 20ml 당 40 내지 60mg의 상기 수은 흡착제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 수중 수은 제거 방법에 있어서, 수은을 제거하고자 하는 원수의 온도를 25 내지 35℃로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 수중 수은 제거 방법에 있어서, 수은을 제거하고자 하는 원수의 양이온 농도를 0.2M 이하로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 수중 수은 제거 방법에 있어서, 상기 양이온은 1가 양이온인 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 수중 수은 제거 방법에 있어서, 상기 1가 양이온은 Na^+ 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, PVA 매트릭스 내에서 실리카 전구체의 가수분해 및 탈수산화 중합에 의해 다공성, 열적 안정성, 고표면적성 특성과 함께 킬레이트 기능성을 갖으며 수은 이온 흡착효과가 우수한 복합소재를 제조할 수 있고, 이를 흡착제로 사용할 경우 수은으로 오염된 수질을 효과적으로 정화할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 복합소재는 우수한 수은 흡착효과로 인해 기존 수은 흡착제를 충분히 대체할 수 있을 뿐만 아니라 제조비용이 적게 들고 매우 간단한 방법으로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 PVA(a), 복합소재 E1(b), 하소처리한 복합소재 E2(c) 및 수은이 흡착된 E2-Hg(d)의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 복합소재 E1(a), 하소처리한 복합소재 E2(b), 수은이 흡착된 E2-Hg(c) 및 PVA(d)의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 PVA(a), 복합소재 E1(b), 하소처리한 복합소재 E2(c) 및 수은이 흡착된 E2-Hg(d)의 TGA, DTG 및 DSC

그래프이다.

도 4는 PVA(a), 복합소재 E1(b), 하소처리한 복합소재 E2(c) 및 수은이 흡착된 E2-Hg(d)의 SEM 사진이다.

도 5는 흡착을 위한 최적조건 실험결과를 나타낸 그래프로, (A)는 pH에 따른 흡착율(100mg/ℓ Hg(II), 흡착제 50mg, 3시간 접촉, 30℃ 및 80rpm 교반), (B)는 흡착제 양에 따른 흡착율(100mg/ℓ Hg(II), pH 6.5, 3시간 접촉, 30℃ 및 80rpm 교반), (C)는 농도에 따른 흡착율(흡착제 50mg, pH 6.5, 3시간 접촉, 30℃ 및 80rpm 교반), (D)는 온도에 따른 흡착율(흡착제 50mg, pH 6.5, 3시간 접촉, 100mg/ℓ Hg(II) 및 80rpm 교반), (E) 및 (F)는 각각 NaCl 및 Na₂SO₄의 농도에 따른 흡착율(100mg/ℓ Hg(II), 흡착제 50mg, pH 6.5, 3시간 접촉, 30℃ 및 80rpm 교반)의 결과이다.

도 6은 각각 100(A), 150(B) 및 200(C)mg/ℓ Hg(II) 농도에서 흡착의 유사 2차 원리(I), 유사 1차 원리(II) 및 입자내 확산 모델(III)을 나타낸 그래프이며, 10℃(A), 20℃(B), 30℃(C) 및 40℃(D)에서 흡착의 랭뮤어 등온선 모델(IV) 및 프로인틀리히 등온선 모델(V)을 나타낸 그래프이다(흡착제 50mg, pH 6.5 및 80rpm 교반).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0030] 재료

[0031] 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA)(Sigma Aldrich)(분자량: 89,000 ~ 98,000, 99% hydrolyzed, 순도: 99.0 ~ 99.8%, 건조감량: < 5%, 강열잔류물: < 0.7%)

[0032] 테트라키스(2-하이드록시에틸) 오소실리케이트[tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate, 98% THEOS, linear formula: Si(OCH₂CH₂OH)₄, MW 272.33, dissolved in ethylene glycol, refractive index: n₂₀/D 1.44, bp 200℃, density: 1.196g/ml at 25℃](Sigma Aldrich)

[0033] 수산화암모늄(NH₄OH, 30% NH₃)(Sigma Aldrich), 염화제2수은(HgCl₂)(Sigma Aldrich), 질산(HNO₃)(Sigma Aldrich), 염화수소(HCl)(Sigma Aldrich), 수산화나트륨(NaOH)(Sigma Aldrich), 로다민 6G(rhodamine 6G)(Sigma Aldrich), 젤라틴(gelatin)(Sigma Aldrich), 요오드화칼륨(KI)(Sigma Aldrich), 프탈산수소칼륨(potassium hydrogen phthalate, C₈H₅O₄-K⁺)(Sigma Aldrich), 디오황산나트륨(sodium thiosulphate, Na₂S₂O₃ · 5H₂O)(Sigma Aldrich).

[0034] 흡착제 제작

[0035] 폴리비닐 알코올 500mg을 34.25ml의 증류수에 용해한 용액(14.6g/ℓ)(제1용액), THEOS 1.5ml을 2.5ml의 증류수에 용해한 용액(제2용액) 및 1.75ml의 12N 수산화암모늄 용액(제3용액)을 제조하였다. 세 가지 용액 모두를 유리플라스크에 재빨리 붓고, PVA 매트릭스에 이산화규소(SiO₂) 입자가 단분산 되도록 상온에서 8시간 천천히 교반하였다. 이 혼합용액을 40℃에서 6시간 증발시키고 건조된 복합소재(PVA/Silica, E1)가 얻어질 때까지 60℃에서 건조하였다.

[0036] 또한 얻어진 복합소재 샘플을 가열로에서 300℃로 2시간동안 공기 중에서 구워 빠른 Hg(II) 흡착을 위한 C(calcined)-PVA/Silica(E2) 샘플을 얻었다. 제조된 복합소재의 형태는 비결정 분말의 형태를 나타낸다.

[0037] 흡착실험

[0038] 제조된 복합소재를 흡착제로 사용하여 배치(batch) 방법으로 Hg(II) 수용액으로부터 수은 제거 효과를 평가하였다. pH, 접촉시간, 흡착제의 양 및 Hg(II)의 농도 등의 다양한 조건에서 실험하였다.

[0039] pH PZC 결정

[0040] 0.005M CaCl_2 용액을 끓여서 CO_2 를 제거하고, 상온에서 식혔다. pH는 2.5M HCl 또는 5M NaOH를 사용하여 2 ~ 8 사이로 조절하였다. 뚜껑이 달린 바이알에 20mL의 pH가 적정된 용액을 담고 복합소재 0.05g을 첨가하여 24시간 평형상태를 유지하였다. 최종 pH를 측정하고 실험개시 pH에 대한 그래프를 작성하였다. 개시 pH / 최종 pH 선을 가로지르는 그래프의 pH를 PZC(pH point of zero charge)로 하였다.

[0041] 분석 방법

[0042] Ni 필터와 $\text{CuK}\alpha$ 방사를 이용한 Rigaku Rotaflex(RU-200B) X-ray diffractometer로 광각 X-선 회절(Wide angle X-ray diffraction) 분석을 실시하였다. 관전류(tube current) 및 전압은 각각 300mA 및 40kV로 하였고, 5 ~ 80도 사이의 2θ 각 구간에서 조사하였다. JASCO FT-IR spectrometer와 KBr pellet을 사용하여 450 ~ 4000cm^{-1} 에서 FTIR 스펙트럼을 분석하였다. 표면 형태는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany)을 사용하여 20kV의 가속전압 하에서 분석하였다. 열안정성은 TA 장치(SDT Q600 V20.5 Build 15)를 사용하여 질소 분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 50 ~ 900°C 에서 조사하였다. 소재의 온도처리는 Mac 전기 머플 가열로에서 수행하였다. 수은 이온의 농도는 Systronics single beam visible spectrophotometer model 105를 사용하여 $\lambda = 575\text{nm}$ 에서 흡광도를 측정하여 결정하였다. pH 측정에는 Systronics digital pH meter model 335를 사용하였다.

[0043] 결과

[0044] PVA의 IR 스펙트럼(도 1의 a)에서 O-H 및 C-H 신축(stretching)으로 인한 3414cm^{-1} 및 2939cm^{-1} 에서 넓고 강한 밴드가 나타났다. 복합소재 E1의 경우에는 1250cm^{-1} 아래에 Si-O 신축 양상이 나타났다(도 1의 b 참조). $1092(\text{Si-O-Si}$ 신축) 및 $812\text{cm}^{-1}(\text{Si-O-C}$ 신축)의 IR 흡수 밴드는 실라놀의 탈수중합에 의해 Si-O-Si 결합이 형성되었다는 것을 나타낸다. PVA의 수산기, SiO-H 및 흡착된 물에 따른 신축피크는 3269cm^{-1} 에서 합쳐진 넓은 피크로 나타났다. 흡착된 물의 굴곡진동은 1715cm^{-1} 에서 뚜렷한 피크로 나타났다. 300°C 에서 하소(E2)할 경우, 실라놀과 다당류 수산기의 탈수중합에 따라 발생하는 실리카의 치밀화로 O-H 신축의 강도가 감소한다. 실리카 매트릭스와의 결합에 의해, PVA는 분자간 수소결합을 형성할 수 있는 수산기가 적어지기 때문에, 수소결합의 차단에 의해 피크는 3447cm^{-1} 로 이동한다. 실리카 매트릭스에서 PVA 수산기와 실라놀 사이의 응축에 따라 Si-O-C 신축 피크가 802cm^{-1} 로 이동한다. 수은이 첨가된 상태에서는 피크 위치상 어떠한 변화도 나타나지 않았다. 이것은 주요 결합이 비정전기적 상호작용에 의해 이루어지거나, 금속이온과 실록산 도메인 사이의 약한 정전기적 상호작용에 의해 혼성 복합소재의 적당한 크기를 갖는 기공에 금속이온이 단순결합하였기 때문이라는 것을 나타낸다(도 1의 d 참조). 대조군 실리카의 IR 스펙트럼에서, Si-OH, Si-O-Si, Si-O 및 O-Si-C 결합에 따른 피크가 각각 3427, 939, 1093 및 802cm^{-1} 에서 나타났는데, 이는 복합소재에서 가열 시 나타나는 것과 같은 양상이다. 3427 및 939cm^{-1} 피크의 강도가 가열 시 실라놀 그룹의 탈수 응축에 따라 점차 감소한다.

[0045] PVA, PVA/Silica, C-PVA/Silica 및 C-PVA/Silica - Hg의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 순수 PVA는 PVA의 (101)면에 상응하는 $2\theta = 19.3(d = 4.59 \text{ \AA})$ 부근에 선명한 피크가 나타났고, 이는 준-결정 상태를 나타낸다(도 2의 a 참조); 다른 작은 피크가 $2\theta = 11.4(d = 7.71 \text{ \AA})$, $2\theta = 22.5(d = 3.95 \text{ \AA})$, $2\theta = 26.74(d = 3.33 \text{ \AA})$ 및 $2\theta = 40.27(d = 2.24 \text{ \AA})$ 부근에서 관찰되었다. PVA는 실리카의 첨가로 인해 준-결정형에서 무정형 단계로 전환된다. PVA/Silica에서 PVA 분자의 수산기가 실리카와 반응하기 때문에 PVA의 모든 작은 피크는 사라지고 큰 준-결정형 피크가 $2\theta = 19.3(d = 4.59 \text{ \AA})$ 의 본래 위치에서 어떠한 이동도 없이 폭이 좁아진다(도 2의 b 참조). 따라서 수산기의 양은 감소하고, 이에 따라 PVA의 결정성이 감소하며 복합소재의 무정형 특성이 증가한다. C-PVA/Silica는 다공성(SEM으로 확인됨)화 되고, 남아있는 수산기를 잃고 젤이 응축됨에 따라 피크의 위치가 약간 이동하여 $2\theta = 20.97(d = 4.23 \text{ \AA})$ 에 나타났다. C-PVA/Silica에 의해 Hg(II)가 흡착되는 것은 C-PVA/Silica -Hg의 XRD에서 피크 위치가 $2\theta = 19.34(d = 4.58 \text{ \AA})$ 로 이동하는 것에 의해 확인되었다(도 2의 d 참조).

[0046] 샘플의 TGA, DTG 및 DSC 결과는 다단계 분해를 나타낸다. 도 3(a)-a에서와 같이 약 50°C 에서부터 시작되어 235°C 에서 흡착된 물의 손실로 인해 7% 중량손실이 발생하고, 475°C 이상에서 PVA의 유기체부를 잃어 86% 손

실이 발생하며, 구조적인 수축에 따라 740℃ 이상에서 3%의 중량손실이 천천히 발생한다. 고분자 분해 온도 (polymer decomposition temperature, PDT)는 235℃로 나타났다. 중량손실률은 235 ~ 475℃에서 온도가 높아 질수록 증가하고, 이후 감소 및 약 740℃에서 최고값을 유지한다. PVA의 분해는 한 단계 이상으로 발생한다. 즉, 235 ~ 475℃ 사이 및 490 ~ 740℃ 사이. 360 및 698℃에서 두 Tmax 값은 두 단계의 분해에 따라 발생한다. 상응하는 DTG 피크가 흡착된 물의 손실과 유기체부의 손실에 따라 각각 217℃(50 ~ 235℃ 까지 중량손실이 연장된다) 및 280℃(235 ~ 475℃까지 중량손실이 발생한다)에서 나타났다. PVA의 DSC 연구 또한 TGA 및 DTG의 결과를 뒷받침하며, 218℃ 및 286℃에서 두 개의 흡열피크는 흡착된 물과 유기체부의 손실에 따른 것이다(도 3(b)-a 참조). 적분 열 분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)는 곡선 아래의 면적을 측정하여 하나의 숫자 안에서 곡선의 전체 모양을 설명한다. 순수 PVA와 실리카가 포함된 복합소내의 열안정성을 IPDT 값을 계산하여 결정하였다. IPDT는 Doyle에 의해 제안되었다.

[0047] Doyle에 의해 제안된 IPDT(integral procedural decomposition temperature)(Doyle 1961)는 고분자 물질의 휘발성 부분과 연관되며, 이에 따라 고분자 물질의 고유 열안정성을 판단하는데 사용된다. IPDT를 다음과 같이 계산하였다.

[0048]
$$IPDT(^{\circ}C) = A^* K^* (T_f - T_i) + T_i$$

[0049]
$$A^* = S1+S2/S1+S2+S3$$

[0050]
$$K^* = S1+S2/S1$$

[0051] 여기서, A*는 전체 TGA 열상(thermogram)을 나타내는 전체 실험 곡선의 면적 비율이고, Ti는 실험 개시 온도, Tf는 최종 실험 온도이다. A* 및 K*를 계산하기 위한 S1, S2 및 S3는 Yadav의 연구에서 제공된다(Yadav et al. 2012). PVA의 IPDT 및 최종 분해 온도(final decomposition temperature, FDT)는 각각 370.54 및 475℃로 나타났다.

[0052] PVA/Silica의 분해는 약 275℃에서 시작한다(도 3(a)-b 참조). 중량손실률은 250 ~ 498℃ 사이에서 온도가 높아질수록 증가하고, 이후 감소하며 850℃에서 62.98%의 최대값을 유지한다. 분해는 하나 이상의 단계, 각각 250 ~ 390℃ 사이 및 400 ~ 498℃ 사이에서 발생한다. 두 단계의 분해에 따라 두 개의 Tmax 값이 나타난다. 첫 번째 370℃에서 Tmax는 PVA 골격으로부터 CO2가 소거되어 나타나는 것이고, 두 번째 452℃에서 Tmax는 복합소내 내부 깊이 위치한 탄소 골격으로부터 CO2가 소거되어 나타나는 것이라 판단된다. IPDT, PDT 및 FDT 값은 각각 약 1369, 275 및 498℃에서 나타났다. 각 단계의 중량손실에 상응하는 DTG 피크는 333 및 445℃로 나타났다. 또한 각 단계의 DSC 피크는 318 및 387℃로 나타났다.

[0053] C-PVA/Silica 및 C-PVA/Silica - Hg에서는 첫 단계의 분해(하소된 복합소재 상에서 Hg(II)의 물리적 흡착에 따라 220 및 252℃ 이상에서 6 및 7%의 중량손실)를 제외하고 유사한 열 연구결과가 나타났다. 분해는 약 220℃에서 시작하였고, 250 ~ 425℃ 사이 및 435 ~ 504℃ 사이의 두 단계에서 발생하였다. 두 단계의 분해에 따라 두 개의 Tmax 값이 나타났다. 첫 번째 368℃에서 Tmax는 PVA 골격으로부터 CO2가 소거되어 나타나는 것이고, 두 번째 454℃에서 Tmax는 복합소내 내부 깊이 위치한 탄소 골격으로부터 CO2가 소거되어 나타나는 것이라 판단된다(도 3c 및 d 참조). 복합소재의 IPDT, PDT 및 FDT를 포함한 모든 결과를 표 1에 나타내었다. PVA/Silica 및 C-PVA/Silica의 열상을 비교하면, C-PVA/Silica의 FDT 및 IPDT가 더 높은 것으로 나타났다. 이것은 C-PVA/Silica가 PVA/Silica와 PVA보다 열적으로 더 안정하다는 것을 나타낸다.

표 1

[0054]

Materials	PDT (°C)	Tmax (°C)	S1	S2	S3	A*	K*	IPDT (°C)	FDT
PVA	235	360	27585	3155	55943	0.36	1.11	371	475
PVA/SiO2	275	370	21532	32268	33367	0.62	2.49	1369	498
C-PVA/SiO2	220	410	15190	47575	23930	0.72	4.13	2621	504
C-PVA/SiO2-Hg	232	425	17384	43607	25863	0.71	3.51	2166	503

[0055] PVA, PVA/Silica, C-PVA/Silica 및 C-PVA/Silica-Hg의 주사 전자현미경 사진을 도 4에 나타내었다. C-PVA/Silica의 표면형태가 PVA와 다른 것으로 나타났다. PVA는 응축된 관형 표면을 나타낸다. 반면, C-

PVA/Silica에서는 주형 효과로 인해 실리카 나노입자가 PVA의 표면에 덩어리진 것으로 나타났다(도 4b 참조). C-PVA/Silica를 300℃로 하소함에 따라, 입자가 고도로 응집된 실리카 매트릭스로부터 주형이 손실되어 기공성 물질이 되었다(도 4c 참조). 주형이 손실된 이후 실라놀 그룹의 기공 간 응축으로 인해 기공은 작고 서로 연결되어 있다. 수은의 흡착은 복합소재 형태의 구조적인 변화를 초래한다. 현미경 사진에 C-PVA/Silica의 기공이 침착된 수은으로 채워진 부분이 명확하게 나타났다(도 4d 참조).

[0056] 복합소재의 pH에 따른 Hg(II) 제거 효과를 pH 1 ~ 8의 범위에서 연구하였으며, pH 6.5에서 최대 흡착(100ppm 중 91.13ppm이 흡착)되는 것으로 나타났다(도 5(a)). 100mg/ℓ의 Hg(II) 농도에서 Hg(II)의 흡착은 pH가 1에서 6.5로 증가함에 따라 17.34에서 91.13%로 증가하였으나, pH가 더 증가하면 수은흡착은 감소하였고, pH 8.0에서 71.38%의 Hg(II)만이 흡착되었다. poly(glutamic acid)과 같이 카르복시산 기능기를 갖는 이전에 연구된 생물고분자는 pH 6.0에서 최대 제거율을 나타냈다. pH에 따라 복합소재의 수은제거율에서 차이를 나타내는 것은 흡착물질과 Hg(II) 화학종의 표면 전하의 구성으로 설명될 수 있다. pH 실험에서, 흡착제의 PZC(point of zero charge)가 4.23으로 나타났고, 이에 따라 pH < 4.23에서 산성용액에 의해 제공되는 전자로 인해 복합소재의 표면 전하는 양성이다; 표면은 pH 4.23에서 중성이고 pH > 4.23에서 음성이다. 낮은 pH(< 4.23)에서 음전하를 띄는 표면 부위의 수가 감소하였고, 양전하를 띄는 부위의 수는 증가하였는데, 이는 정전기적 반발작용으로 인해 양전하를 띄는 금속이온의 흡착을 용이하게 하지 않는다. pH 2 ~ 6.5의 범위에서 Hg(II) 흡착이 증가하는 것은 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 화학종의 농도가 증가하고, 용액의 pH가 흡착제 표면 전하에 영향을 미치기 때문이다. pH 6.5에서 복합소재는 다수의 음성 표면부를 갖게 되고 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 화학종의 형성이 증가하여, 정전기적 인력에 의해 흡착이 촉진된다.

[0057] 100mg/ℓ (100ppm) Hg(II) 용액 20ml, 30℃, 80rpm 및 3시간 접촉시간의 조건에서 흡착제의 양이 20에서 80mg으로 증가함에 따라 Hg(II)의 제거율이 61.29에서 92.83%로 증가하였다(도 5(b)). 이것은 흡착제의 양이 많아지면 수은이 결합할 수 있는 부위가 많아지기 때문이다. 흡착제의 양이 50mg일 때 대부분(91%)의 Hg(II)가 흡착되는 것으로 나타났다.

[0058] 0.05g/20ml로 흡착제를 사용한 경우 Hg(II)의 개시농도가 50에서 350mg/ℓ로 증가함에 따라, Hg(II)의 제거율은 97.96에서 72.14%로 변화하였다(도 5(c)). 개시 Hg(II)의 농도가 증가하는 초기에 여분 Hg(II)의 이용성에 따라 흡착이 증가하였다. 반면, 흡착부위가 포화상태인 경우 흡착성은 점차 낮아진다.

[0059] 10 ~ 50℃ 범위의 온도에서 온도에 따른 흡착효과를 실험하였다. 초반에 10에서 30℃로 온도가 증가함에 따라 흡착율도 78.89에서 91.23%로 증가하였는데, 이는 흡착이 자연상에서 흡열반응이라는 것을 나타낸다. 한편, >30℃의 온도에서 흡착이 약간 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 고온에서 탈착이 일어난다는 것을 나타낸다.

[0060] 염이 존재할 때 Hg(II)의 흡착은 방해될 것이다. Hg(II)의 결합에서 전해질 이온의 효과를 이해하기 위하여 NaCl 및 Na_2SO_4 를 수은 용액에 첨가하였다. 이 NaCl 및 Na_2SO_4 이온의 농도가 0.01M에서 1.0M로 증가함에 따라 제거율은 79.13에서 53.71mg/ℓ, 75.27에서 47.59mg/ℓ로 감소하였다(도 5(e) 및 도 5(f)). 전해질 농도가 증가함에 따라 제거율이 감소하는 것은 Hg(II) 화학종과 전해질에 의해 제공되는 이온 화학종 사이의 경쟁 때문으로 생각된다. Hg(II) 흡착은 NaCl과 비교하여 Na_2SO_4 용액에서 더 감소하며, 이는 전자의 용액에서 제공되는 Na^+ 의 양이 증가하여 수은 화학종과 더 경쟁하기 때문이다.

[0061] 흡착의 동역학을 유사 2차 원리(도 6(a)), 유사 1차 원리(도 6(b)) 및 입자내 확산 모델(도 6(c))로 나타내었다. 초기에 100에서 200mg/ℓ로 농도가 증가함에 따라 유사 2차 원리 반응속도상수는 6.16×10^{-4} 에서 4.34×10^{-4} g/mg · min으로 감소하는 것으로 나타났다. 복합소재의 상관계수(R^2) 및 반응속도상수를 표 2에 나타내었다. 이들 결과는 초반 3시간 까지 흡착이 입자내 확산 조절되고, 이후 Hg(II)의 흡착 동역학이 확산 조절되지 않지만, 화학흡착은 계속된다는 것을 나타낸다. 이 모델에서 동역학 자료의 상관관계는 흡착 메커니즘을 증명한다.

표 2

Hg(II) (mg/L)	Pseudo second order			Pseudo first order		Intra particle diffusion
	R^2	$K'(g/mg \cdot min)$	$q_e(mg/g)$	R^2	$K_L(min^{-1})$	$K_{id}(mg \ g^{-1} \ min^{0.5})$

[0062]

100	0.9799	6.16×10^{-4}	41.66	0.8835	2.303×10^{-4}	1.6169
150	0.9911	5.29×10^{-4}	58.82	0.9438	2.303×10^{-4}	2.1648
200	0.9942	4.34×10^{-4}	76.33	0.9430	2.303×10^{-4}	2.8223

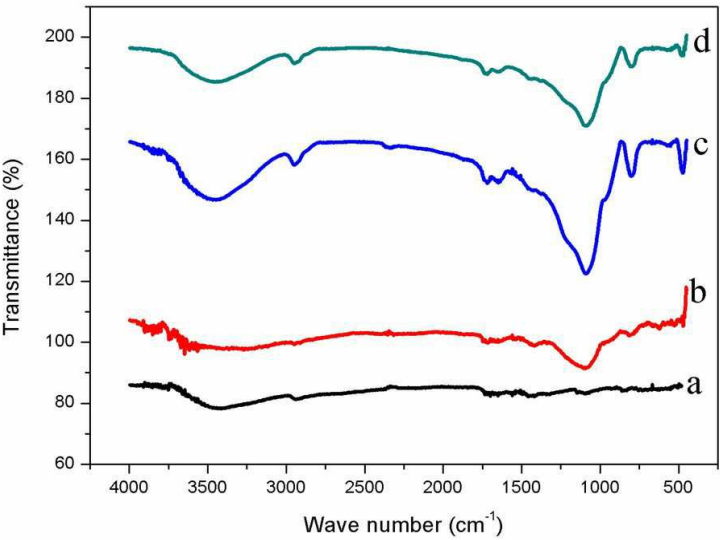
[0063] PVA/Silica에 의한 Hg(II)의 흡착을 랭뮤어(Langmuir)(도 6(d)) 및 프로인틀리히(Freundlich) 흡착(도 6(e)) 모델로 나타냈다. 흡착 자료(표 3)는 랭뮤어 등온선에 더 잘 들어맞았으며, 이는 흡착제의 표면균질성 및 단층흡착을 나타낸다.

표 3

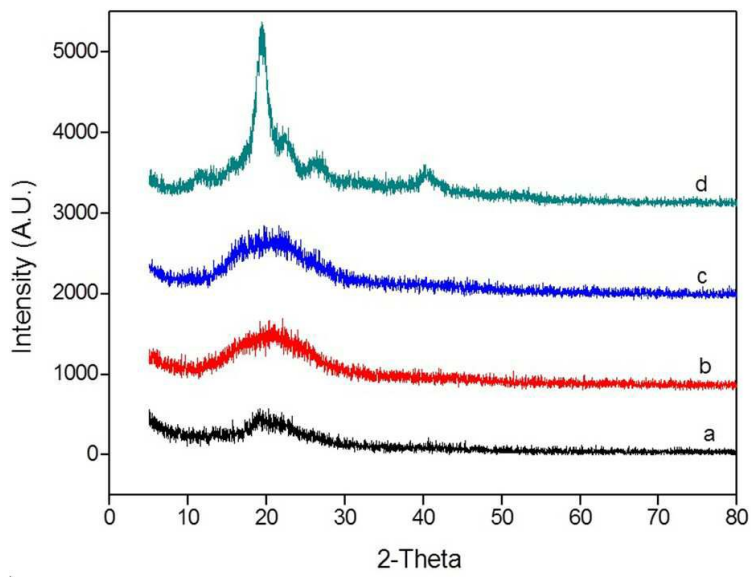
Temperature(K)	Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
	$Q_{\max}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2	n	K_f	R^2
283	111.11	0.0296	0.9157	2.502	12.42	0.9010
293	112.35	0.0330	0.9260	2.530	13.53	0.9503
303	113.63	0.0603	0.9679	2.679	18.21	0.9865
313	113.63	0.0360	0.9373	2.270	11.24	0.8352

도면

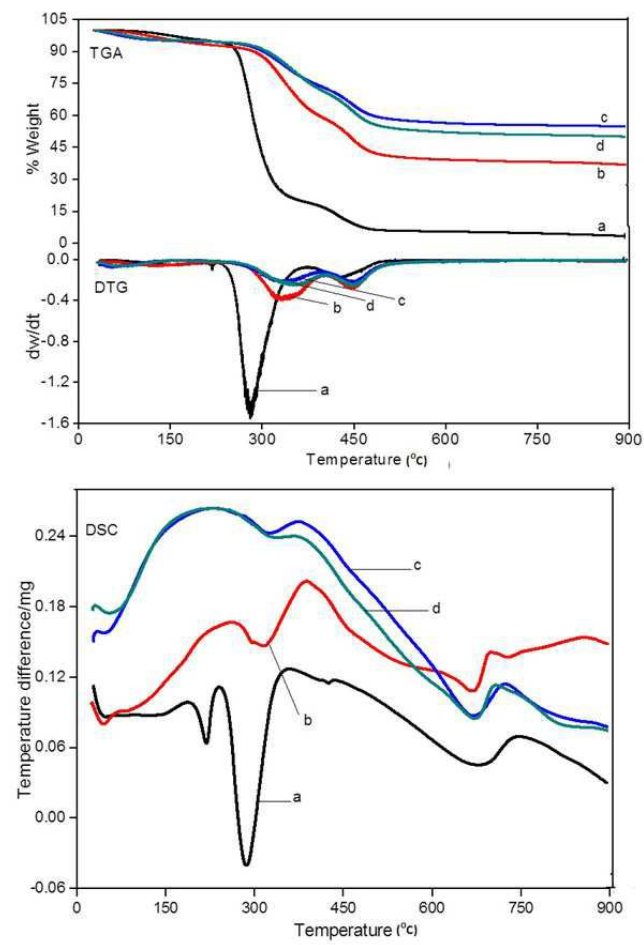
도면1



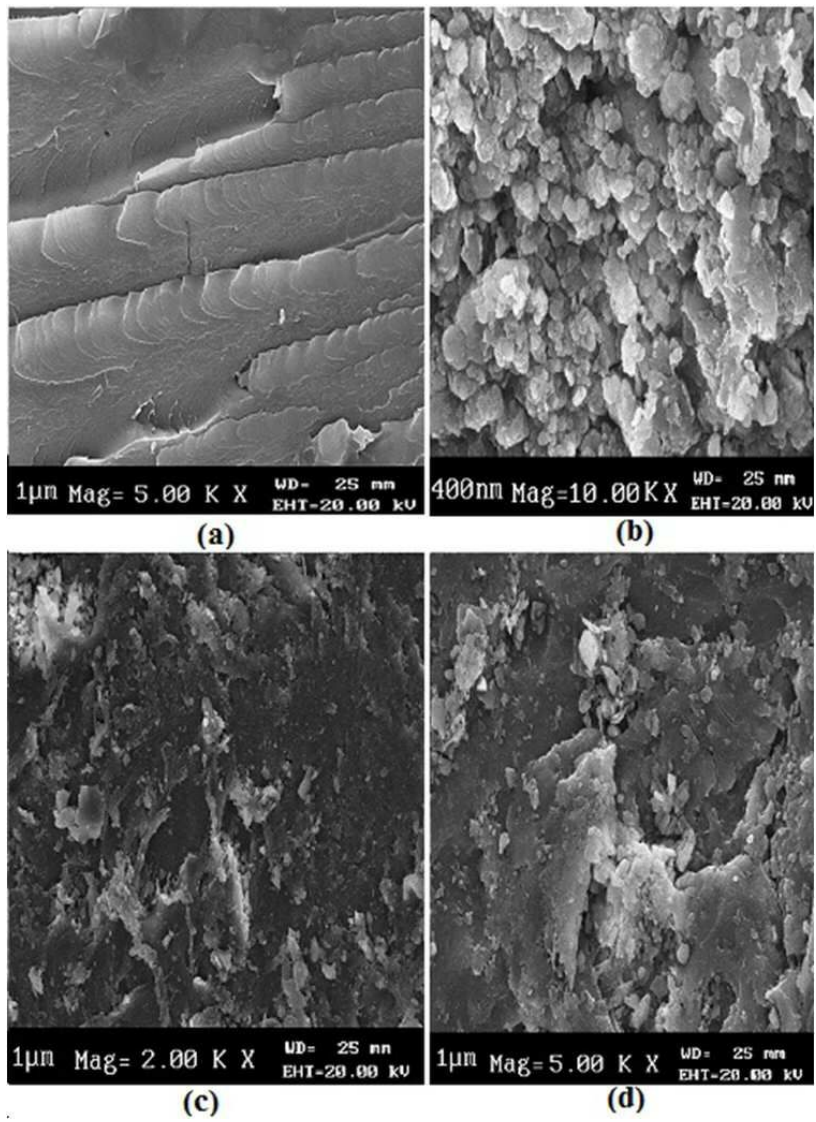
도면2



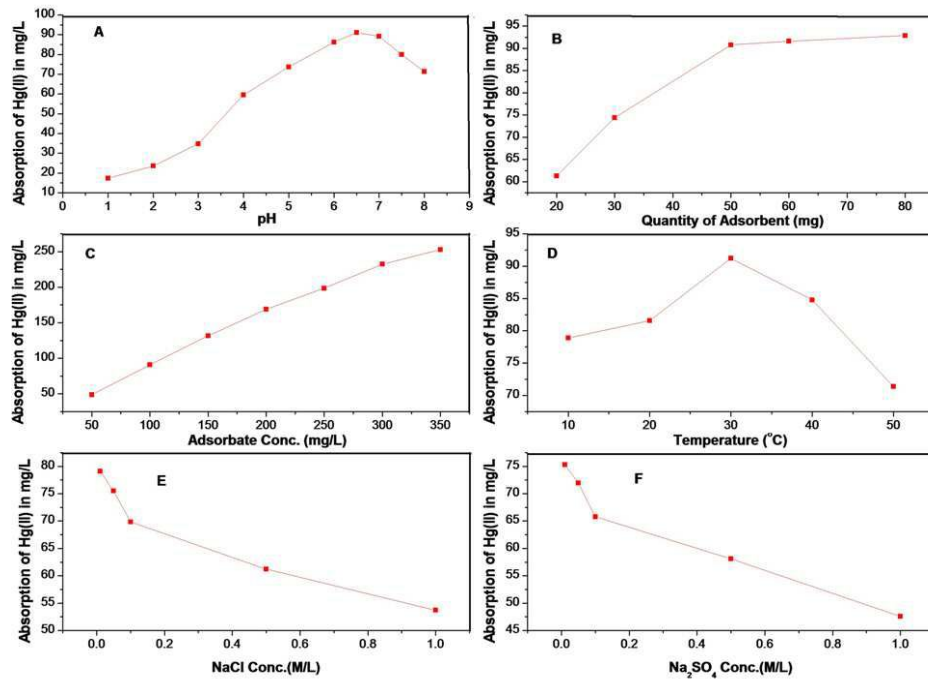
도면3



도면4



도면5



도면6

