

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0138077

(43) 공개일자 2022년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3085 (2013.01)

B01J 20/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0043743

(22) 출원일자 2021년04월05일

심사청구일자 2021년04월05일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

원성욱

경남 통영시 광도면 죽림2로 76-58

강수빈

대구 북구 대현로17길 5-5

왕주오

경남 통영시 통영해안로 2

(74) 대리인

김중석

전체 청구항 수 : 총 18 항

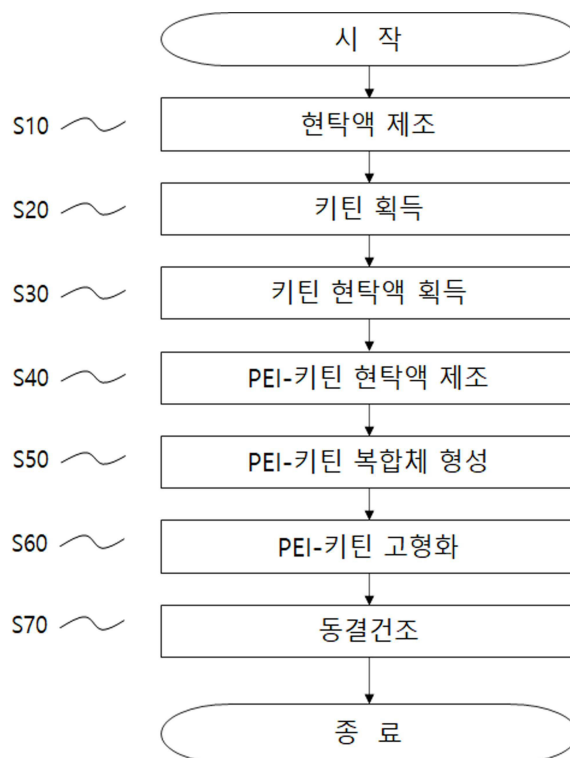
(54) 발명의 명칭 PEI-키틴 흡착제 제조방법 및 이를 이용한 PEI-키틴 흡착제

(57) 요약

본 발명은 PEI-키틴 흡착제 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산 가수분해된 키틴과 PEI를 혼합하면서 가교제를 떨어뜨려 PEI-키틴 복합체 용액을 형성한 후 가열하여 PEI-키틴 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 PEI-키틴 흡착제 제조방법은, 키틴을 산 용액에 첨가한 후 가열하여 현탁액을 제조하는 제1단계; 상기 제조된 현탁액을 원심 분리하여 산 처리 된 키틴을 획득하는 제2단계; 상기 산 처리 된 키틴을 탈 이온수로 세척 한 후 키틴 현탁액을 획득하는 제3단계; 상기 키틴 현탁액에 PEI 용액을 혼합하여 PEI-키틴 현탁액을 제조하는 제4단계; 상기 PEI-키틴 현탁액에 가교제를 첨가하여 PEI-키틴 복합체를 형성하는 제5단계; 상기 PEI-키틴 복합체를 밀봉하여 공기 오븐(AIR OVEN)에 넣고 PEI-키틴을 고형화하는 제6단계; 상기 고형화 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 넣은 후 동결건조하는 제7단계;에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/28045 (2013.01)

B01J 20/305 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

C02F 1/285 (2013.01)

C02F 1/58 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711118004
과제번호	2020R1F1A1065937
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	백금/팔라듐에 대한 높은 흡착성능과 선택성을 가진 친환경 키틴 흡착소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

키틴을 산 용액에 첨가한 후 가열하여 현탁액을 제조하는 제1단계;
상기 제조된 현탁액을 원심 분리하여 산 처리 된 키틴을 획득하는 제2단계;
상기 산 처리 된 키틴을 탈 이온수로 세척 한 후 키틴 현탁액을 획득하는 제3단계;
상기 키틴 현탁액에 PEI 용액을 혼합하여 PEI-키틴 현탁액을 제조하는 제4단계;
상기 PEI-키틴 현탁액에 가교제를 첨가하여 PEI-키틴 복합체를 형성하는 제5단계;
상기 PEI-키틴 복합체를 밀봉하여 공기 오븐(AIR OVEN)에 넣고 PEI-키틴을 고형화하는 제6단계;
상기 고형화 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 넣은 후 동결건조하는 제7단계;에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
제1단계에서 가열은,
1 내지 2시간 동안 90 내지 110℃로 가열하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 제4단계에서 PEI-키틴 현탁액은,
상기 키틴 현탁액 1 중량부에 대하여 상기 PEI 용액 6 내지 7 중량부를 혼합하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 제5단계에서 가교제는 Epichlorohydrin(ECH)인 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 제6단계에서 PEI-키틴의 고형화는,
45 내지 55℃에서 3시간 동안 시행하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 7

제 6항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
스펀지 형태의 고휘 구조인 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 8

제 6항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
팔라듐((II)를 선택적으로 흡착하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 9

제 6항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
팔라듐((II)을 탈착한 후 재흡착 하여 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 10

산 용액에 가수분해 한 키틴과 PEI 용액을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 11

제 10항에 있어서,
상기 키틴과 PEI 용액의 혼합 시 가교제를 적하하여 PEI-키틴 복합체를 생성하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 12

제 10항에 있어서,
상기 키틴 1 중량부에 대하여 상기 PEI 용액 6 내지 7 중량부를 혼합하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 13

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
스펀지 형태의 고휘 구조인 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 14

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
팔라듐((II)를 선택적으로 흡착하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 15

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
팔라듐((II)을 탈착한 후 재흡착 하여 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제.

청구항 16

산 용액에 가수분해 한 키틴과 PEI 용액을 혼합하여 제조한 PEI-키틴 흡착제는 팔라듐 함유 침출액에서 팔라듐((II)을 선택적으로 흡착하는 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제의 흡착 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,
상기 팔라듐 함유 침출액은,
pH가 0.1 내지 3.0 인 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제의 흡착 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,
상기 PEI-키틴 흡착제는,
상기 팔라듐((II)을 탈착한 후 재흡착 하여 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는 PEI-키틴 흡착제의 흡착 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 PEI-키틴 흡착제 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산 가수분해 된 키틴과 PEI를 혼합하면서 가교제를 떨어뜨려 PEI-키틴 복합체 용액을 형성한 후 가열하여 PEI-키틴 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 팔라듐(Pd)은 촉매, 연료 전지, 의료 및 전자 등의 분야에서 중요한 역할을 하는 귀금속이다. 지난 몇 년 동안 글로벌 환경 보호 정책이 엄격해짐에 따라 자동차에 팔라듐(Pd)을 적용하여 유해 가스 배출을 줄이기 위한 방법이 개발되었다. 또한, 다가오는 수소 에너지 사회는 이러한 소비를 더욱 증가시킬 것으로 예상된다.

[0004] 그러나 팔라듐(Pd)에 대한 수요는 안정적이고 제한된 생산으로 인해 공급을 초과하였다. 광석 광산에서 팔라듐

(Pd)의 양은 2~6g/ton 으로 낮으며, 채광 과정은 비용이 많이 들고 시간과 에너지가 많이 소요되는 과정이다. 반대로 일반적인 수명이 다한 제품(예 : 인쇄 회로 기판 및 자동차 촉매 변환기)의 팔라듐(Pd) 함량은 100~10,000g/ton으로 매우 높으며 이러한 제품에서 팔라듐(Pd)을 회수하기가 더 쉽다. 따라서 최근 몇 년 동안 스크랩 제품에서 팔라듐(Pd)을 회수하는 문제가 큰 관심을 받고 있다.

[0005] 흡착, 침전, 용매 추출 및 바이오 회수를 포함한 일련의 기술이 팔라듐(II) 회수에 활용되었으며, 그 중에서도 고효율, 낮은 투자 및 쉬운 작동으로 인해 흡착이 더 유망하다. 그럼에도 불구하고, 기존의 흡착제는 열악한 선택성, 낮은 흡착 능력, 높은 투자, 2차 오염 등 몇 가지 단점이 있다. 따라서 좋은 선택성과 높은 흡착 능력을 가진 비용 효율적이고 환경 친화적인 흡착제가 절실히 요구된다. 키틴은 풍부하고 재생 가능하며 생분해 가능하며 환경 친화적인 바이오 폴리머로 수처리용 흡착제 재료로 사용할 수 있다. 그러나 대부분의 금속 이온에 대한 원시 키틴의 흡착 능력은 매우 낮아 귀금속 회수를 위한 직접 적용을 제한한다. 반대로 키틴의 유도체인 키토산은 흡착제로 널리 연구되고 있다. 키틴에서 키토산을 준비하는 과정은 다량의 초 고농도 NaOH 폐수를 생성한다. 또한 키토산에 비해 키틴은 대부분의 용매에서 안정적이므로 강산 조건에서 이용 할 수 있는 경쟁력 있는 흡착제이다. 따라서 키틴을 직접 사용하는 기술을 개발하는 것은 매우 중요하다. 키틴의 표면은 하이드록실기와 아미노기를 포함하고 있으며, 이는 폴리에틸렌이민(PEI)과 같은 여러 기능성 고분자를 사용하여 표면 개질 될 수 있다. 이전 연구에서 PEI는 대장균 바이오매스와 PVC의 팔라듐(II) 흡수를 향상시키는 데 사용되었다. 따라서 본 발명에서는 키틴의 흡착력을 높이기 위해 PEI를 적용했다.

[0006] 자동차 촉매 및 전자 폐기물과 같은 수명이 다한 제품은 귀금속 (예 : Pd, Pt Rh)뿐만 아니라 다양한 종류의 염기 및 중금속 (예 : Al, Ni, Co, 및 Cu), 이는 침출 용액에서 귀금속을 선택적으로 회수하는 데 큰 도전이 된다. 침출 용액은 강산성 용액이고 $[PdCl_4]^{2-}$ 는 강산 침출 용액에서 팔라듐(II)의 주된 형태이다. 산성 조건에서 아민 기능화 된 흡착제는 금속 양이온 (예 : Al^{3+} , Co^{2+} 및 Zn^{2+})을 포함하는 수용액에서 $[PdCl_4]^{2-}$ 에 대한 선택성을 나타낸다. 따라서 PEI 개질 된 흡착제는 산성 수용액에서 팔라듐(II)를 선택적으로 흡착하는 유망한 흡착제가 될 수 있다.

[0007] 이전 연구에서 PEI가 키틴 표면에 성공적으로 가교 될 수 있음을 입증했지만, 그 흡착 능력은 크게 증가하지 않았다. 따라서 본 발명은 높은 흡착력을 가진 키틴 계 흡착제를 제조하는 새로운 방법을 시도했다. 본 발명에서는 높은 흡착능과 빠른 흡착 속도를 가진 복합 흡착제인 에피클로로 히드린 가교 폴리에틸렌 이민-키틴(PEI-키틴), 팔라듐(II)에 대한 탁월한 선택성이 개발되었다. 팔라듐(II)에 대한 PEI-키틴의 흡착 효율을 두 개의 상용 흡착제인 Amberjet 4200 및 SYL-0830과 비교하기 위해 배치 흡착 실험을 수행했다. 연속 유동 시스템에서 팔라듐(II)에 대한 PEI-키틴의 흡착 효율을 테스트하기 위한 컬럼 실험도 수행되었다. 팔라듐(II)의 선택적 흡착을 위한 최적의 pH 값을 찾기 위해 다양한 pH에서 선택성 연구를 수행했다. PEI-키틴의 재생성을 확인하기 위해 반복적인 흡착-탈착 실험을 수행했다. 또한 흡착 메커니즘을 탐색하기 위해 FE-SEM-EDS, FTIR 및 XPS를 사용하여 팔라듐(II) 흡착 전후의 PEI-키틴을 특성화했다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) [1] IPA, 25 Prominent and Promising Applications using Platinum Group Metals, 2012, pp. 1-8. <https://ipa-news.com/index/pgm-applications/>. (Accessed 10 November 2020).

(비특허문헌 0002) [2] C. Saguru, S. Ndlovu, D. Moropeng, A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters, Hydrometallurgy 182 (2018) 44-56, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 키틴의 팔라듐(II)의 흡착력을

높이기 위해 PEI를 적용하여 표면이 개질된 PEI-키틴 흡착제 제조방법 및 이를 이용한 PEI-키틴 흡착제를 제공하는 것이다.

- [0011] 또한, 본 발명의 목적은 팔라듐(II)의 선택적 흡착을 위한 최적의 pH값을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 목적은 이온교환수지 및 활성탄 등의 상용 소재를 대체할 수 있는 키틴 기반 흡착제 개발을 통해 원천 기술을 확보하고자 한다.
- [0013] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명에 따른 PEI-키틴 흡착제 제조방법은,
- [0016] 키틴을 산 용액에 첨가한 후 가열하여 현탁액을 제조하는 제1단계;
- [0017] 상기 제조된 현탁액을 원심 분리하여 산 처리 된 키틴을 획득하는 제2단계;
- [0018] 상기 산 처리 된 키틴을 탈 이온수로 세척 한 후 키틴 현탁액을 획득하는 제3단계;
- [0019] 상기 키틴 현탁액에 PEI 용액을 혼합하여 PEI-키틴 현탁액을 제조하는 제4단계;
- [0020] 상기 PEI-키틴 현탁액에 가교제를 첨가하여 PEI-키틴 복합체를 형성하는 제5단계;
- [0021] 상기 PEI-키틴 복합체를 밀봉하여 공기 오븐(AIR OVEN)에 넣고 PEI-키틴을 고형화하는 제6단계;
- [0022] 상기 고형화 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 넣은 후 동결건조하는 제7단계;에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 키틴의 팔라듐(II)의 흡착력을 높이기 위해 PEI를 적용하여 표면이 개질된 PEI-키틴 흡착제 제조방법 및 이를 이용한 PEI-키틴 흡착제를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 팔라듐(II)의 선택적 흡착을 위한 최적의 pH값을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 흡착량이 기존 이온교환 수지에 비해 4~10배가 증가된 PEI-키틴 흡착제를 제공할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 표면이 개질되어 팔라듐의 선택성을 증가시킬 수 있고, 여러 번 재사용에도 흡착율이 그대로 유지되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 PEI-키틴 흡착제 제조방법을 보여주는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라, 20,000배 배율에서 (a) PEI-키틴과 (b) 팔라듐(II)-로딩 된 PEI-키틴의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 팔라듐(II)-로딩 된 PEI-키틴의 EDS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 PEI-키틴과 팔라듐(II)-로딩 된 PEI-키틴의 FTIR 스펙트럼이다.
- 도 5는 (a) 팔라듐(II) 흡착 전후 PEI-키틴의 XPS 조사 스펙트럼 및 (b) Pd 로딩 된 PEI-키틴의 Pd3d 고해상도 XPS 스펙트럼이다.
- 도 6은 (c, e) PEI-키틴의 N1 및 O1 고분해능 XPS 스펙트럼 및 (d, f) 팔라듐(II)-로딩 된 PEI-키틴의 N1s 및 O1s 고해상도 XPS 스펙트럼이다.
- 도 7은 PEI-키틴, Amberjet 4200 및 SYL-0830에 팔라듐(II) 흡착을 위한 Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델이다.

도 8은 PEI-키틴, Amberjet 4200 및 SYL-0830에 팔라듐(II) 흡착을 위한 유사 1차 및 유사 2차 운동 모델이다.

도 9는 고정층 컬럼 시스템에서 PEI-키틴에 의한 팔라듐(II) 흡착에 대한 (a) 유속, (b) 충전 높이 및 (c) 초기 농도의 영향 및 획기적인 곡선 모델링이다. The Thomas 모델의 피팅 곡선은 Yoon-Nelson 모델의 피팅 곡선과 일치한다.

도 10은 (a) 합성 팔라듐(II) 폐수에서 팔라듐(II)의 선택적 흡착에 대한 pH의 영향 및 (b) 고정층 컬럼에서 PEI-키틴에 대한 팔라듐(II)의 선택적 흡착에 대한 공존 이온의 효과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 (c) 탈착 효율에 대한 티오요소(thiourea) 농도의 영향 및 (d) 팔라듐(II) 회수를 위한 PEI-키틴의 재사용 성능을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0032] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0033] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0034] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0037] 도 1에 나타난 바와 같이, PEI-키틴 흡착제 제조방법은 아래 단계에 의해 수행될 수 있다.
- [0038] 먼저, 제1단계(S10)는 키틴을 산 용액에 첨가한 후 가열하여 현탁액을 제조한다.
- [0039] 보다 구체적으로, 제1단계(S10)에서 상기 키틴의 가열은 1 내지 2 시간 동안 90 내지 110℃로 가열한다. 상기 키틴 1 중량부에 대하여 상기 산 용액은 3 내지 4 중량부를 혼합할 수 있고, 상기 산 용액은 HCl을 사용할 수 있다.
- [0041] 다음으로, 제2단계(S20)는 상기 제조된 현탁액을 원심 분리하여 산 처리된 키틴을 획득한다. 상기 원심 분리는 세 번 반복하여 시행하였다.
- [0043] 다음으로, 제3단계(S30)는 상기 산 처리된 키틴을 탈 이온수로 세척한 후 키틴 현탁액을 획득한다.
- [0044] 보다 구체적으로, 상기 제2단계(S20)에서 산 처리된 키틴을 탈 이온수로 여러 번 세척한 다음 부피를 100mL로 조정하여 3wt %의 키틴 현탁액을 획득한다.
- [0046] 다음으로, 제4단계(S40)는 상기 키틴 현탁액에 PEI 용액을 혼합하여 PEI-키틴 탁액을 제조한다. 바람직하게는, 상기 제4단계에서 PEI-키틴 현탁액은 상기 키틴 현탁액 1 중량부에 대하여 상기 PEI 용액 6 내지 7 중량부를 30 분 동안 혼합한다.
- [0047] 보다 구체적으로, 상기 제3단계(S30)에서 획득한 3wt %의 키틴 현탁액 20mL와 상기 PEI 용액(20mL의 20wt %)을

100mL 비커에서 30분 동안 혼합한다.

- [0049] 다음으로, 제5단계(S50)는 상기 PEI-키틴 현탁액에 가교제를 첨가하여 PEI-키틴 복합체를 형성한다.
- [0050] 상기 제5단계(S50)에서 가교제는 Epichlorohydrin(이하, ECH)인 것을 특징으로 한다.
- [0051] 보다 구체적으로, 상기 제4단계(S40)에서 혼합된 PEI-키틴 현탁액에 1.0mL의 상기 ECH를 한 방울 씩 첨가한다. 종래의 경우 가교제로 GA를 사용하였으나, 상기 ECH는 상기 PEI-키틴 현탁액과 혼합하면 키틴의 OH기와의 반응성이 증가되면서, 가교제 역할 수행이 용이하게 된다.
- [0053] 다음으로, 제6단계(S60)는 상기 PEI-키틴 복합체를 밀봉하여 공기 오븐(AIR OVEN)에 넣고 PEI-키틴을 고형화한다. 상기 제6단계(S60)에서 상기 PEI-키틴의 고형화는 45 내지 55℃에서 3시간 동안 시행하는 것이 바람직하다.
- [0054] 보다 구체적으로, 상기 제5단계(S50)에서 제조한 PEI-키틴 복합체를 유리 페트리 접시로 옮겨 밀봉하고 추가 가교 및 고형화를 위해 50℃에서 3시간 동안 공기 오븐(OF-12 GW, Jeio Tech, Korea)에 둔다.
- [0055] 종래의 경우, 키틴 현탁액에 PEI 코팅을 한 후 바로 세척(washing)을 진행했으나, 상기 공기 오븐에서 더 반응을 진행하여 스펀지 형태로 생성하였다.
- [0057] 다음으로, 제7단계(S70)는 상기 고형화 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 넣은 후 동결건조한다. 보다 구체적으로, 상기 제6단계(S60)에서 고형화 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 24시간 동안 담가 과잉 시약을 제거하고 물을 2시간마다 교체한 후, 72시간 동안 동결 건조한다.
- [0058] 상기 제7단계(S70)를 실시 후 제조된 PEI-키틴 흡착제는 동결건조를 실시하면 스펀지 형태의 고형 구조로 생성된다.
- [0060] 앞서 기재한 바와 같이, 본 발명인 산 용액에 가수분해 한 키틴과 PEI 용액을 혼합하여 제조한 PEI-키틴 흡착제는 팔라듐 함유 침출액에서 팔라듐((II))을 선택적으로 흡착한다.
- [0061] 상기 팔라듐 함유 침출액은 pH가 0.1 내지 3.0 인 것이 바람직하다. 선택적 테스트는 다중 금속 용액을 사용하여 다양한 pH 값 (pH 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0)에서 수행되었다. 선택적 실험을 제외하고 모든 흡착 실험에서 용액의 pH는 1.0이었다.
- [0063] 상기 PEI-키틴 흡착제는 팔라듐((II))을 탈착한 후 재흡착 하여 재사용이 가능하다.
- [0064] 탈착 연구를 위해, 0.03g의 흡착제를 1000mg/L 팔라듐(II) 용액 (pH = 1.0) 30mL에 첨가하고 24 시간 동안 혼합하여 팔라듐(II)이 장착 된 PEI-키틴을 제조했다. 그런 다음 팔라듐(II)이 장착 된 흡착제를 0.01M HCl 용액으로 빠르게 헹구고 다른 농도의 산성 티오요소(thiourea) 용액을 사용하여 용리했을 때, 소모 된 PEI-키틴은 5회의 흡착-탈착 사이클을 통해 재사용 가능하였다.
- [0066] 아래는 본 발명인 PEI-키틴 흡착제 제조방법에 대한 자세한 실험 및 실험결과를 나타내었다.

1. 재료 및 방법

1.1. 재료

[0070] 원료 키틴은 영북 화학 (대한민국 속초)에서 입수하여 작은 입자로 분쇄하여 체질 한 후 90 ~ 180 μ m 사이의 키틴 입자만을 채취하여 본 발명에 사용하였다. PEI (Mw = 70,000, 순도 50%)는 합정 물산 (서울, 한국)에서 공급받았다. ECH ($\geq$ 99%)는 Sigma-Aldrich, Inc. (미국 세인트루이스)에서 구입했다. PdCl₂ (순도 99.0%)는 Kojima Chemicals Co., Ltd. (Saitama, Japan)에서 공급받았다. 1000 μ g/mL의 Pd 표준 용액은 PerkinElmer

Inc. USA에 의해 공급받았다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.5\%$), HCl ($> 35.0\%$), NaOH ($> 97.0\%$)는 대웅 화학 (시흥)에서 제공했다. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$)는 Junsei Chemical Co., Ltd. (일본 도쿄)에서 제공받았다. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$)는 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd. (일본 오사카)에서 제공받았다. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.0%)는 Fujifilm Wako Pure Chemical Corp. (일본 오사카)에서 공급받았다. Amberjet 4200과 SYL-0830는 각각 Rohm & Haas Co., Ltd. (한국 서울)와 Samchully Carbotech Co. Ltd. (한국 김천)에서 구입했다.

1.2. PEI-키틴의 제조

PEI-키틴은 간단한 산 가수 분해-가교 공정을 통해 제조되었다. 처음에 3g의 키틴을 90mL의 3M HCl에 첨가하고 1.5시간 동안 100°C로 가열했다. 그 후, 현탁액을 원심 분리하여 산 처리 된 키틴을 얻었다. 이 과정은 세 번 반복되었다. 산 처리 된 키틴을 탈 이온수로 여러 번 세척 한 다음 그 부피를 100mL로 조정하여 3wt % 키틴 현탁액을 얻었다. 이후, 20mL의 3wt % 키틴 현탁액과 20mL의 20wt % PEI 용액을 100mL 비커에서 30 분간 혼합하고 1.0mL의 ECH를 한 방울 씩 첨가 하였다. 그런 다음 혼합물을 유리 페트리 접시로 옮기고 밀봉하고 추가 가교 및 고형화를 위해 50°C에서 3시간 동안 공기 오븐 (OF-12 GW, Jeio Tech, Korea)에 두었다. 3시간 후 제조 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 24시간 동안 담가 과잉 시약을 제거하고 물을 2시간마다 교체했다. 마지막으로 PEI-키틴을 72시간 동안 동결 건조시켰다. 동결 건조 후, 스폰지와 같은 PEI-키틴 조각을 흰색 블록으로 얻어 추가 실험을 위해 데시 케이 터에 보관했다.

1.3. 특징

팔라듐(II) 흡착 전후의 PEI-키틴의 형태는 JSM-7610F (Joel, Japan) 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM)을 사용하여 관찰되었다. OXFORD 분석 실리콘 드리프트 X 선 검출기 (SDD)가 장착 된 에너지 분산 분광기 (EDS)를 사용하여 원소 매핑을 동시에 기록하여 PEI-키틴 흡착제 표면의 팔라듐(II) 분포를 검사했다. PEI-키틴 및 Pd-loaded PEI-키틴의 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR) 스펙트럼은 Bruker VERTEX 80v FTIR (BRUKER, USA)에서 4000 ~ 400 cm^{-1} 범위에서 얻었다. 팔라듐(II) 흡착 전후의 PEI-키틴의 변화를 결정하기 위해, X선 광전자 분광법 (XPS) 분석은 단색 X선 Al K-알파 방사선을 사용하는 ESCALAB 250Xi XPS (Thermo Fisher-VG Scientific, UK)에서 수행되었다. 1 내지 13의 pH 범위에서 PEI-키틴의 제타 전위는 입자 크기 및 제타 전위 분석기 (NANO ZS, Malven Instrument Ltd., UK)를 사용하여 물 매체에서 측정되었다. 제타 전위 측정을 위해 일련의 25ppm PEI-키틴 현탁액을 준비하고 pH를 미리 조정했다. 비 표면적 분석기 (3Flex, Micromeritics, USA)를 사용하여 BET 분석을 위한 PEI-키틴의 N_2 흡착 탈착 등온선을 얻었다.

1.4. 배치 흡착 실험 및 모델링 연구

흡착 실험은 50mL 폴리프로필렌 원추형 튜브 (50mL)에서 수행되었으며, 각 튜브에는 0.03g의 건조 된 PEI-키틴 샘플과 30mL의 팔라듐(II) 용액이 포함되어 있다. 튜브를 160rpm 및 25°C에서 24시간 동안 진탕 인큐베이터에 두었다. 등온선 흡착 실험에서 팔라듐(II)의 초기 농도는 30-1000mg/L 이다. 운동 실험은 200mg/L의 팔라듐(II) 용액에서 수행되었다. 선택적 테스트는 다중 금속 용액을 사용하여 다양한 pH 값 (pH 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0)에서 수행되었다. 선택적 실험을 제외하고 모든 흡착 실험에서 용액의 pH는 1.0이었다. 등온 실험 데이터를 평가하기 위해 비선형 Langmuir 및 Freundlich 모델이 사용되었으며, 비선형 유사 1차 (PFO) 및 유사 2차 (PSO) 모델이 운동 실험 데이터와 일치하는데 사용되었다. 팔라듐(II) 흡수량 q (mg/g)는 아래 수학적식에 의해 계산되었다.

수학식 1

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m}$$

(여기서, C_i 는 초기 팔라듐(II) 농도(mg/L), C_f 는 최종 팔라듐(II) 농도(mg/L), V 는 용액부피(mL) 및 m 는 흡착제의 질량(g) 이다).

1.5. 컬럼 실험 및 모델링

동적 흡착 실험은 내경이 7mm이고 길이가 100mm 인 유리 컬럼에서 $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 에서 수행되었다. 충전 된 흡착제의 누출을 방지하기 위해 컬럼의 두 끝 부분에 유리솜 층이 사용되었다. 각 실험 전에 컬럼을 0.1M HCl 용액으로 용출하여 기포를 제거하고 공급 용액의 초기 pH를 1.0으로 조정했다. 유출수 측정은 획기적인 곡선을 얻기 위해 고정 된 시간에 수행되었다. 가변 유속 (1.0, 3.0 및 5.0mL/min), 충전 높이 (20, 40 및 60mm) 및 초기 농도 (50, 100 및 200mg/L)에서 획기적인 곡선도 수집되었다. Thomas, Adams-Bohart 및 Yoon-Nelson 모델을 적용하여 실험 데이터를 분석했다. 선택적 연구를 위한 초기 농도, 유속 및 층 높이는 각각 200mg/L, 1.0mL/분 및 40mm 이었다.

1.6. 탈착 및 재생 연구

산성 티오요소(thiourea) 용액 (5-50mM 티오요소(thiourea) + 0.01M HCl)을 용리액으로 사용하여 적합한 용리액의 농도를 결정했다. 탈착 연구를 위해, 0.03g의 흡착제를 1000mg/L 팔라듐(II) 용액 (pH = 1.0) 30mL에 첨가하고 24 시간 동안 혼합하여 팔라듐(II)가 장착 된 PEI-키틴을 제조했다. 그런 다음 Pd가 흡착된 흡착제를 0.01M HCl 용액으로 빠르게 행구고 다른 농도의 산성 티오요소(thiourea) 용액을 사용하여 용리했다. 최적의 용리액을 결정하고 재생 연구에 사용했다. 소모 된 PEI-키틴은 5회의 흡착-탈착 사이클을 통해 재사용되었다. 각 흡착 및 탈착 공정 후 원심 분리를 사용하여 용액에서 흡착제를 회수했다. 샘플을 3 중으로 준비하고 각 사이클에서 팔라듐(II)의 흡착량을 계산했다. 팔라듐(II) 탈착 효율은 아래 [수학식 2]를 사용하여 계산되었다.

수학식 2

$$\text{탈착효율 (\%)} = \frac{\text{각 사이클에서 탈착된 Pd의 양(mg)}}{\text{각 사이클에서 흡착된 Pd의 양(mg)}} \times 100\%$$

2. 결과 및 논의

2.1. 특징

팔라듐(II) 흡착 전후의 PEI-키틴의 SEM 이미지를 도 2에 나타내었다. 도 2(a)에 나타난 바와 같이, PEI-키틴의 표면은 매끄럽고 일관적이었다. 그러나 도 2(b)에 나타난 바와 같이, 팔라듐(II)가 적재 된 PEI-키틴의 표면은 상대적으로 거칠어졌고 작은 응집 입자가 관찰되었다. 도 2(c)는 팔라듐(II)가 적재 된 PEI-키틴의 EDS 스펙트럼은 팔라듐(II)가 PEI-키틴에 성공적으로 흡착되었음을 보여준다. 더욱이, 도 2에서 Pd와 Cl 신호의 공존은 PEI-키틴상의 팔라듐(II)이 주로 팔라듐(II) 염화물 복합체의 형태임을 시사한다.

도 3은 팔라듐(II) 흡착 전후의 PEI-키틴의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. $3000-3600\text{cm}^{-1}$ 의 광대역은 O-H 및 N-H 스트레칭 진동에 할당 될 수 있다. 광대역의 강도는 현저하게 약해졌고 팔라듐(II) 흡착 후 3261cm^{-1} 에서 피크가 3437cm^{-1} 로 이동하여 팔라듐(II) 흡착에 관여하는 아민/하이드록실 그룹을 나타냈다. NH 비대칭 신축 진동과 관

려하여 3117cm^{-1} 에서 새로운 피크가 팔라듐(II) 부하 PEI-키틴에서 나타났으며, 이는 팔라듐(II)와 NH 그룹 사이의 결합을 나타낸다. 아민(II)과 아민(III)의 N-H 굽힘 진동에 기인 한 $1562, 1303\text{cm}^{-1}$ 에서 흡광도 피크는 $1569, 1310\text{cm}^{-1}$ 로 이동하고 그들의 강도가 크게 감소하여 팔라듐(II) 흡착에 관여하는 아미드가 확인되었다.

[0096]

도 4에 나타난 바와 같이, 가능한 흡착 메커니즘을 설명하기 위해 XPS를 사용하여 PEI-키틴 및 팔라듐(II)-로드된 PEI-키틴을 추가로 분석했다. 도 5(a)에 나타난 바와 같이, PEI-키틴에 대한 O1s, N1s, C1s 및 Cl2p의 명백한 피크 신호는 각각 532.03, 399.44, 285.89 및 198.08eV에서 관찰 되었다. 또한, 도 5(a)에서 팔라듐(II)의 흡착 후 338.16eV에서 새로운 강력한 Pd3d 피크가 관찰되었고, Cl2p 피크의 강도가 크게 증가했다. 도 5 내지 도 6에 나타난 바와 같이, Pd3d, N1s 및 O1s 스펙트럼은 다른 여러 피크로 분리되어 PEI-키틴과 팔라듐(II) 사이의 결합을 명확하게 나타내었다. 도 5(b)는 Pd3d 스펙트럼에서 338.00eV (Pd 3d_{5/2}) 및 343.26eV (Pd 3d_{3/2})의 피크는 팔라듐(II)에 해당하는 반면, 336.11eV (Pd 3d_{5/2})의 피크는 Pd(0)에 할당 된 341.35eV (Pd 3d_{3/2})도 관찰되었다. 0가 Pd는 히드록실 그룹에 의한 팔라듐(II)의 환원으로부터 생성되었다. 도 6(c)에 도시 된 바와 같이, PEI-키틴의 N1s 스펙트럼은 3차, 2차 및 1차 아민기에 해당하는 399.03, 399.60 및 401.44eV에서 3 개의 분할 피크로 분리되었다. 팔라듐(II) 흡착 후(도 6(d)), 3 개의 피크는 각각 399.86, 400.25 및 401.58eV에서 더 높은 결합 에너지로 이동하여 아민 그룹이 팔라듐(II) 흡착에 참여했음을 시사한다. Pd와 Cl의 원자 백분율은 각각 14.13%와 32.18%이며(도 3), 이는 정전기 상호 작용이 유일한 결합 메커니즘이 아님을 나타낸다. 따라서 흡착 공정에는 정전기 상호 작용과 킬레이션이 포함될 수 있다. PEI-키틴의 O1s 스펙트럼 (도 6(e))은 C-O/OH 및 NC=O 그룹에 기인 한 530.83 및 532.20eV에서 두 개의 서로 다른 피크로 분해되었다. 팔라듐(II)를 로드 한 후 (도 6(f)), 530.83eV에서 피크는 산화-환원 반응 후 Pd (0)와 C=O 사이의 결합 및 관련 피크 때문일 수 있는 535.07eV로 이동했다. 532.20 eV에서 NC=O 로의 전환은 532.54eV로 변경되었다. 위의 분석을 바탕으로 팔라듐(II)와 PEI-키틴 사이의 주요 결합 메커니즘은 정전 기적 상호 작용과 킬레이션이라는 결론을 내릴 수 있다.

[0098]

2.2. 배치 흡착 실험

[0099]

PEI-키틴, Amberjet 4200 및 SYL-0830에서 팔라듐(II)의 흡착 등온선은 Langmuir 및 Freundlich 모델 (도 7)에 의해 장착되었으며, 해당 매개 변수는 [표 1]에 나열되어 있다. Amberjet 4200에서 Langmuir 모델의 R^2 값은 각각 Freundlich 모델의 R^2 값보다 높으며 PEI-chitin과 Amberjet 4200에서 팔라듐(II)의 단층 흡착을 시사한다. 반대로 Freundlich 모델은 실험과 잘 일치한다. SYL-0830에 대한 데이터는 팔라듐(II)에 대한 SYL-0830의 흡착이 다층 흡착 일 수 있음을 나타낸다. 또한 흡착 강도 (n)의 값이 1 이상으로 본 연구에서 흡착제에 대한 팔라듐(II)의 흡착이 양호함을 의미한다. Langmuir 모델에서 계산 된 PEI-키틴의 최대 팔라듐(II) 흡수는 872.1mg/g으로 다른 흡착제에 비해 가장 높았다. 도 8은 PEI-키틴, Amberjet 4200 및 SYL-0830에 대한 팔라듐(II) 흡착의 PFO 및 PSO 모델링을 보여준다. 매개 변수는 [표 1]에 나와 있다. 팔라듐(II)에 대한 PEI-키틴의 흡착 평형에 도달했다. 10분 내에 Amberjet 4200 (60분) 및 SYL-0830 (360분) 및 대부분의 다른 흡착제보다 훨씬 빠르다. PEI-키틴 및 Amberjet 4200의 경우 PFO 모델의 R^2 값이 PSO 모델의 R^2 값보다 컸으며 팔라듐(II)에 대한 결합 부위가 많이 있음을 보여준다. 대조적으로 SYL-0830의 경우 PSO 모델의 R^2 값이 PFO 모델의 R^2 값보다 컸으며, 이는 SYL-0830이 팔라듐(II)에 대해 제한된 수착 부위를 가지고 있음을 나타낸다. PEI-키틴 및 Amberjet 4200의 q_1 값과 SYL-0830의 q_2 값은 실험 q_{exp} 값 (215.9, 184.4 및 85.1mg/g, PEI-키틴, Amberjet 4200 및 SYL-0830의 경우)에 더 가깝다. 따라서 PFO 모델은 PEI-키틴 및 Amberjet 4200에 의한 팔라듐(II)의 흡착 동역학을 묘사하는데 더 적합했으며, PSO 모델은 SYL-0830에 팔라듐(II)의 흡착을 설명하는 데 적합했다. BET 분석 결과는 PEI-키틴이 큰 비 표면적 ($389.42\text{m}^2/\text{g}$)과 상대적으로 큰 평균 기공 크기 (12.11nm)를 가지고 있어 팔라듐(II)에 대한 높은 흡착 능력과 빠른 흡착 동역학에 기여할 수 있음을 보여주었다.

표 1

Sorbent	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
PEI-chitin	872.1	0.254	0.944	305.0	4.530	0.858
Amberjet 4200	199.5	0.236	0.987	65.6	4.618	0.906
SYL-Q830	102.7	0.096	0.935	29.6	4.368	0.970
	Pseudo-first-order (PFO)			Pseudo-second-order (PSO)		
	q_1 (mg/g)	k_1 (L/min)	R^2	q_2 (mg/g)	k_2 (g/(mgmin))	R^2
PEI-chitin	213.7	0.663	0.992	222.7	0.0056	0.989
Amberjet 4200	184.1	0.049	0.999	201.5	0.0003	0.978
SYL-Q830	75.4	0.017	0.861	85.5	0.0003	0.916

2.3. 고정층 컬럼 연구

획기적인 곡선의 만족스러운 모델링은 적절한 고정층 컬럼 시스템을 구축하는데 필수적인 정보를 제공 할 수 있다. 유속 (Q , mL/min), 층 높이 (Z , mm) 및 초기 농도 (C_0 , mg/L)는 돌과 곡선에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 도 9는 PEI-키틴에 대한 팔라듐(II) 흡착의 획기적인 곡선을 보여준다.

2.3.1. 유량의 영향

도 9(a)는 1.0, 3.0 및 5.0mL/min의 유속에서 얻은 돌과 곡선을 보여 주며, 초기 농도와 층 높이는 각각 200mg/L 및 20mm로 유지되었다. 도 9(a)에서 볼 수 있듯이, 곡선은 더 높은 유속에서 가파르게 되었고 컬럼의 침투와 포화는 더 빨리 도달했다. 유속이 1.0에서 5.0mL/min으로 증가하면 해당 침투 및 배출 시간이 각각 1.3h에서 0.1h과 4.0-1.1h로 감소했다. 유속이 증가하면 머무름 시간이 짧아져 돌과 시간과 소모 시간이 모두 감소했다. 많은 연구자들은 유속이 증가함에 따라 흡착 용량이 급격히 떨어지는 것을 관찰했다. 일반적으로 유속이 증가하면 흡착물과 흡착제 사이의 접촉 시간이 감소하여 흡착 용량이 감소한다. 그러나 이 작업에서는 유량이 증가함에 따라 흡착량이 약간 증가했다. 이것은 PEI-키틴의 팔라듐(II)에 대한 매우 빠른 흡착 속도와 관련이 있는 것으로 보이며, PEI-키틴에 의한 팔라듐(II) 흡착은 상대적으로 빠른 유속에서도 여전히 효과적이라는 것을 보여준다. 한편, 유속이 1.0에서 5.0mL/min으로 증가함에 따라 제거율은 46.70%에서 33.07%로 감소했다.

2.3.2. 충전 높이의 영향

고정 유속 (1.0mL/min) 및 초기 농도 (200mg/L)에서 돌과 곡선에 대한 층 높이 (20, 40 및 60mm)의 영향을 평가하고 그 결과를 도 9(b)에 나타냈다. 세 개의 돌과구 곡선은 다른 연구에서보고 된 결과와 달리 유사한 가파른 정도를 나타냈다. 더욱이, 충전 높이가 20mm에서 60mm로 증가하면 침투 및 배출 시간이 각각 1.3h와 4.0h에서 7.2h와 10.0h으로 길어졌다. 팔라듐(II)의 흡착량과 제거율은 향상되었다. 충전 높이가 높을수록 고정 충전 컬럼에서 더 많은 흡착제가 허용되어 팔라듐(II) 흡착을 위한 더 많은 수의 결합 부위를 제공한다. 게다가, 높은 층 높이는 흡착제와 팔라듐(II) 이온 사이의 접촉에 대해 더 긴 머무름 시간을 제공하여 팔라듐(II) 흡착을 향상시킨다.

2.3.3. 초기 농도의 영향

도 9(c)는 돌과 곡선에 대한 초기 팔라듐(II) 농도 (50, 100 및 200mg/L)의 영향, 충전 높이 및 유속이 각각 20mm 및 1.0mL/min으로 유지되었음을 보여준다. 돌과 곡선의 기울기는 초기 팔라듐(II) 농도가 감소함에 따라 감소했다. 대조적으로, 팔라듐(II)의 유입 농도가 떨어지면 침투 및 소진 시간이 연장되었다. 한편, 팔라듐(II)

흡수가 개선되었으며 결과는 이전 보고서와 잘 일치한다. 물질 전달 저항은 더 높은 팔라듐(II) 농도에서 더 큰 농도 구배로 인해 더 작을 수 있다.

2.3.4. 획기적인 곡선 모델링

Thomas, Adam-Bohart 및 Yoon-Nelson 모델을 사용하여 획기적인 곡선을 모델링했으며 (도 9) 매개 변수는 각각 [표 2]에 표시하였다. Thomas 모델 (0.994-1.000) 및 Yoon-Nelson 모델 (0.994-0.999)의 R^2 값은 Adam-Bohart 모델 (0.671-0.871)보다 컸으며 Thomas 및 Yoon-Nelson 모델이 더 유리함을 보여준다. Adam-Bohart 모델보다 전체 획기적인 곡선을 묘사한다. 도 9에 따르면 Adam-Bohart 모델은 초기 단계에서도 획기적인 곡선을 설명하는데 적합하지 않으므로 추가 논의에서 Adam-Bohart 모델 매개 변수를 삭제한다. Thomas 모델에서 계산된 최대 팔라듐(II) 흡수량 (q_0)은 충전 높이가 20mm이고 초기 팔라듐(II) 농도가 200mg/L 일 때 실험 결과 (q_{exp})보다 훨씬 큰 값을 나타냈다. 다른 조건에서는 이론적인 팔라듐(II) 흡수는 실험값과 잘 일치했다. 일반적으로 Thomas 상수 k_{TH} 는 유속이 증가함에 따라 성장하고 층 높이와 초기 농도가 증가함에 따라 감소했다. 더 빠른 유속과 더 높은 초기 농도는 Yoon-Nelson 모델에서 더 큰 k_{TH} 를 가져 왔지만, 충전 높이를 높이면 반대 효과가 있었다. k_{YN} 의 증가는 더 빠른 유속과 더 높은 초기 농도에서 물질 전달을 위한 더 높은 추진력으로 인해 발생할 수 있다. 50% 흡착제 돌파에 필요한 시간을 의미하는 τ 값은 실험 결과에 가깝고 돌파 곡선이 Yoon-Nelson 모델에 의해 잘 설명되어 있음을 추가로 확인했다.

표 2

Parameters		Thomas model				
Q (mL/min)	k _{TH} (mL/h mg)	q _{exp} (mg/g)	q ₀ (mg/g)	R ²		
1.0	0.0089	738.3	777.2	0.998		
3.0	0.0325	710.8	755.6	0.999		
5.0	0.0372	781.2	699.8	1.000		
Z (mm)						
20	0.0089	738.3	777.2	0.998		
40	0.0092	719.4	714.1	0.999		
60	0.0086	699.1	696.3	0.997		
C ₀ (mg/L)						
50	0.0165	625.0	657.7	0.995		
100	0.0145	631.6	623.6	0.994		
200	0.0089	738.3	777.2	0.998		
Adam-Bohart model			Yoon-Nelson model			
k _{AB} (mL/h mg)	N ₀ (mg/L)	R ²	k _{YN} (1/h)	t _{0.5} (h)	τ (h)	R ²
0.0026	346.8	0.789	1.9803	2.83	2.81	0.998
0.0054	392.4	0.722	6.6074	0.96	0.98	0.999
0.0038	540.2	0.671	7.7367	0.68	0.64	0.999
Z (mm)						
0.0026	346.8	0.789	1.9803	2.83	2.81	0.998
0.0031	256.8	0.871	1.8172	6.07	6.07	0.999
0.0025	241.7	0.844	1.7626	8.53	8.53	0.997
C ₀ (mg/L)						
0.0039	259.5	0.782	0.8211	11.03	10.79	0.995
0.0039	246.8	0.776	1.3143	6.05	5.87	0.994
0.0026	346.8	0.789	1.9803	2.83	2.81	0.998

[0120] 2.4. 선택성 연구

[0121] 앞서 기재한 바와 같이 팔라듐(II) 침출 용액은 종종 Cu(II), Ni(II), Al(III) 및 Co(II)와 같은 여러 금속 이온을 포함한다. 따라서 Cu(II), Ni(II), Al(III) 및 Co(II)는 팔라듐(II) 함유 폐수 합성을 위한 공존 이온으로 선택되었다. 또한 산성 용액에 음이온 형태로 존재하는 As(V)가 합성 폐수에 경쟁 이온으로 첨가되었다. 실제 흡착 공정에서 흡착제와 금속 이온 종의 표면 전하는 용액 pH에 크게 영향을 받는다. PEI-키틴에 의한 팔라듐(II)의 선택적 흡착에 대한 pH의 영향과 PEI-키틴의 제타 전위는 도 2 및 도 3에 나와 있다. 팔라듐(II) 흡수는 pH가 0.5에서 1.0으로 상승하면서 185.70에서 192.57mg/g으로 개선된 다음 pH가 3.0으로 상승함에 따라 점차적으로 175.18mg/g으로 감소했다. 1.0 미만의 pH에서 팔라듐(II) 흡수 감소는 염화물 이온과 $[PdCl_4]^{2-}$ 간의 경쟁 때문일 수 있다. 그러나 pH가 1.0에서 3.0으로 올라감에 따라 팔라듐(II)에 대한 흡착능이 점차 감소하고 pH 1.0에서 최대 팔라듐(II) 흡수가 달성되었다. 그 이유는 $[PdCl_4]^{2-}$ 가 낮은 pH 용액에서 팔라듐(II)의 지배적인 형태이고 표면 작용기 (NH_2 , PEI-키틴의 NH 및 N)은 pH 12.3 미만에서 양전하를 띠고 있다(NH^{3+} , NH^{2+} 및 NH^+). 따라서 음이온성 $[PdCl_4]^{2-}$ 는 정전 기적 인력 및/또는 킬레이트 화를 통해 양성자화 된 아민 그룹과 쉽게 결합될 수 있다. pH 0.5와 1.0에서 흡착된 Cu(II)는 무시해도 좋으며, Cu^{2+} 와 $-NH^{3+}$ 사이의 정전기적 반발로 인해 발생할 수 있다. 반면, pH 2.0 및 3.0에서 Cu(II) 흡수량은 각각 36.80 및 83.83mg/g으로 크게 향상되었다. pH가 증가함에 따라 양성자 화 된 아민 그룹 (NH^{3+})은 점차적으로 NH_2 로 탈 양성자 화되고, 킬레이트 화를 통해 NH_2 그룹에 의해 Cu(II)가 포획될 수 있다. Ni(II) 및 Co(II)의 경우 PEI-키틴에 의한 흡착은 모든 pH 조건에서 무시할 수 있는 수준이며, 이는 양성자 화 된 아민 그룹과 2가 금속 이온 (Ni^{2+} 및 Co^{2+}) 사이의 정전기 반발로 인한 것으로 생각된다. Al(III) 및 As(V)의 흡착량은 pH 2 또는 pH에서 3mg/g 미만으로 매우 적다. 그러나 pH 3에서 흡착량은 Al(III) 및 As(V)에 대해 각각 20.99 및 19.74mg/g으로 증가했다. 이 현상은 pH 값에 따라 지배적인 금속 이온 종의 변화로 인해 발생한다. 즉, pH 2 이하에서는 Al(III) 및 As(V)가 Al^{3+} 및 H_3AsO_4 의 형태로 존재하며 PEI-키틴과의 결합에 적합하지 않으며, Al^{3+} 및 H_3AsO_4 는 pH ≥ 3 에서 점차적으로 $Al(OH)_3$ 콜로이드 및 H_3AsO_4 가 되며 흡착제와 결합하는 데 더 선호된다. 결론적으로 산성 다중 금속 용액에서 팔라듐(II) 선택적 흡착을 위한 최적의 pH는 1.0이며, PEI-키틴은 이 조건에서 팔라듐(II)에 대한 선택성이 매우 높다.

[0122] 연속 유동 시스템은 실제 응용 분야에서 일반적으로 사용되기 때문에 팔라듐(II)에 대한 PEI-키틴의 선택적 성능은 컬럼 실험을 통해 추가로 평가되었으며 그 결과는 도 10(b)에 표시하였다. 다중 금속 용액에서 팔라듐(II) 흡착의 획기적인 곡선은 단일 성분 용액에서와 유사한 경향을 보여주었다. 다중 금속 컬럼 실험에서 측정된 팔라듐(II) 흡착 용량 및 파과 시간은 707.9mg/g 및 273분 (4.6시간)이었으며, 이는 단일 금속 컬럼 실험 측정에서 얻은 값 (719.4mg/g 및 4.5시간)에 가깝다. 이것은 pH 1.0에서 공존하는 금속 이온이 PEI-키틴에 대한 팔라듐(II)의 흡착에 무시할 수 있는 영향을 미친다는 것을 시사한다. 그러나 소진 시간(t_e)은 단일 금속 시스템의 경우 7.5시간에 비해 다중 금속 시스템의 경우 355분 (5.9시간)으로 크게 단축되었으며, 이는 공존하는 금속 이온의 영향 때문일 수 있다. Cu(II), Ni(II), Al(III), Co(II) 및 As(V)의 실험적 흡수량은 24.7, 19.8, 2.1, 7.3 및 33.3mg/g으로 추정되었다. 결론적으로 각 금속의 흡수율을 기준으로 계산된 분획 선택도는 89.03%였고, PEI-키틴은 다중 금속 컬럼 시스템에서도 팔라듐(II)에 대한 우수한 선택적 흡착을 나타냈다.

[0124] 2.5. 탈착 및 재사용성 연구

[0125] 탈착 효율은 다양한 산성화 된 티오요소(thiourea) 농도 (0.01M HCl에서 5-50mM 티오요소)에서 조사되었으며 최적의 용리액 농도가 도출되었다. 티오요소(thiourea) 농도는 탈착 효율에 큰 영향을 주며 30mM 이상의 티오요소(thiourea) 농도에서 100% 팔라듐(II) 탈착을 나타냈다. 탈착 연구는 30 및 50mM 산성화 된 티오요소(thiourea) 용액이 팔라듐(II) 탈착에 적합하다는 것을 입증했다. 그러나 탈착 동역학은 50mM의 티오요소(thiourea) 농도가 30mM보다 짧은 시간 (30분 이내)에 더 효과적임을 나타냈다. 따라서 재생 공정을 위해 최적

의 용리액으로 50mM 산성 티오요소(thiourea) 용액을 선택했다. 흡착 및 탈착 역학의 결과를 고려할 때 흡착 및 탈착 과정은 60분 동안 유지되었다. 또한 5회의 흡착-탈착 사이클을 통해 재사용 성을 테스트했으며 그 결과로도 11(d)에 표시되어 있다. 5회 반복주기 동안 흡착 과정에서 팔라듐(II) 흡수는 860.9 ~ 869.2mg/g 사이의 값을 유지했으며 평균 양은 864.4mg/g이고 표준 오차는 0.11이었다. 팔라듐(II)은 탈착 과정을 통해 팔라듐(II)가 적재 된 PEI-키틴에서 쉽게 분리되었으며 각 사이클의 탈착 효율도 거의 100%에 달했다. 따라서 고갈 된 PEI-키틴은 50mM 산성 티오요소(thiourea) 용리액을 사용하여 팔라듐(II)에 대한 흡착 및 탈착 성능을 손상시키지 않고 5회 이상 재사용 할 수 있다.

[0127] 본 발명에서는 팔라듐(II)의 선택적 회수를 위한 키틴 계 흡착제인 PEI-키틴 복합체를 간단한 가수 분해 가교 공정을 통해 제조 하였다. EDS, FTIR 및 XPS 분석은 흡착 공정에서 정전기 상호 작용과 킬레이션이 지배적임을 확인했다. 팔라듐(II)에 대한 PEI-키틴의 최대 흡착 능력은 Amberjet 4200 (199.5mg/g) 및 SYL-0830 (102.7mg/g)보다 872.1mg/g, 4.4 및 8.5 배 더 높았다. PEI-키틴에 의한 팔라듐(II) 흡착은 10분의 빠른 속도로 평형에 도달했고, 운동 데이터는 pseudo-first-order 모델에 잘 맞았다. 고정층 컬럼 실험에서는 유속이 낮을 때 흡착력이 높고 초기 농도가 높을 때 흡착력이 높았다. Thomas와 Yoon-Nelson 모델은 Adam-Bohart 모델보다 획기적인 곡선을 묘사하는데 더 적합했다. 다중 금속 용액에서 팔라듐(II)에 대한 PEI-키틴의 높은 선택성은 배치 및 컬럼 연구 모두에서 확인되었다. 또한, 재사용 성 연구에 따르면 PEI-키틴은 흡착 용량을 줄이지 않고 최소 5회 재사용 할 수 있으며 재사용 성이 우수하다는 것을 보여준다. 결과적으로, 다양한 장점을 가진 PEI-키틴은 산성 수용액으로부터 팔라듐(II)의 효과적이고 선택적인 분리/회수를 위한 유망한 흡착제로 사용될 수 있다.

[0129] 상기 과제에 해결 수단에 의해, 본 발명은 키틴의 팔라듐(II)의 흡착력을 높이기 위해 PEI를 적용하여 표면이 개질된 PEI-키틴 흡착제 제조방법 및 이를 이용한 PEI-키틴 흡착제를 제공한다.

[0130] 또한, 본 발명은 팔라듐(II)의 선택적 흡착을 위한 최적의 pH값을 제공한다.

[0131] 또한, 본 발명은 흡착량이 기존 이온교환 수지에 비해 4~10배가 증가된 PEI-키틴 흡착제를 제공할 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명은 표면이 개질되어 팔라듐의 선택성을 증가시킬 수 있고, 여러 번 재사용에도 흡착율이 그대로 유지되는 효과가 있다.

[0134] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

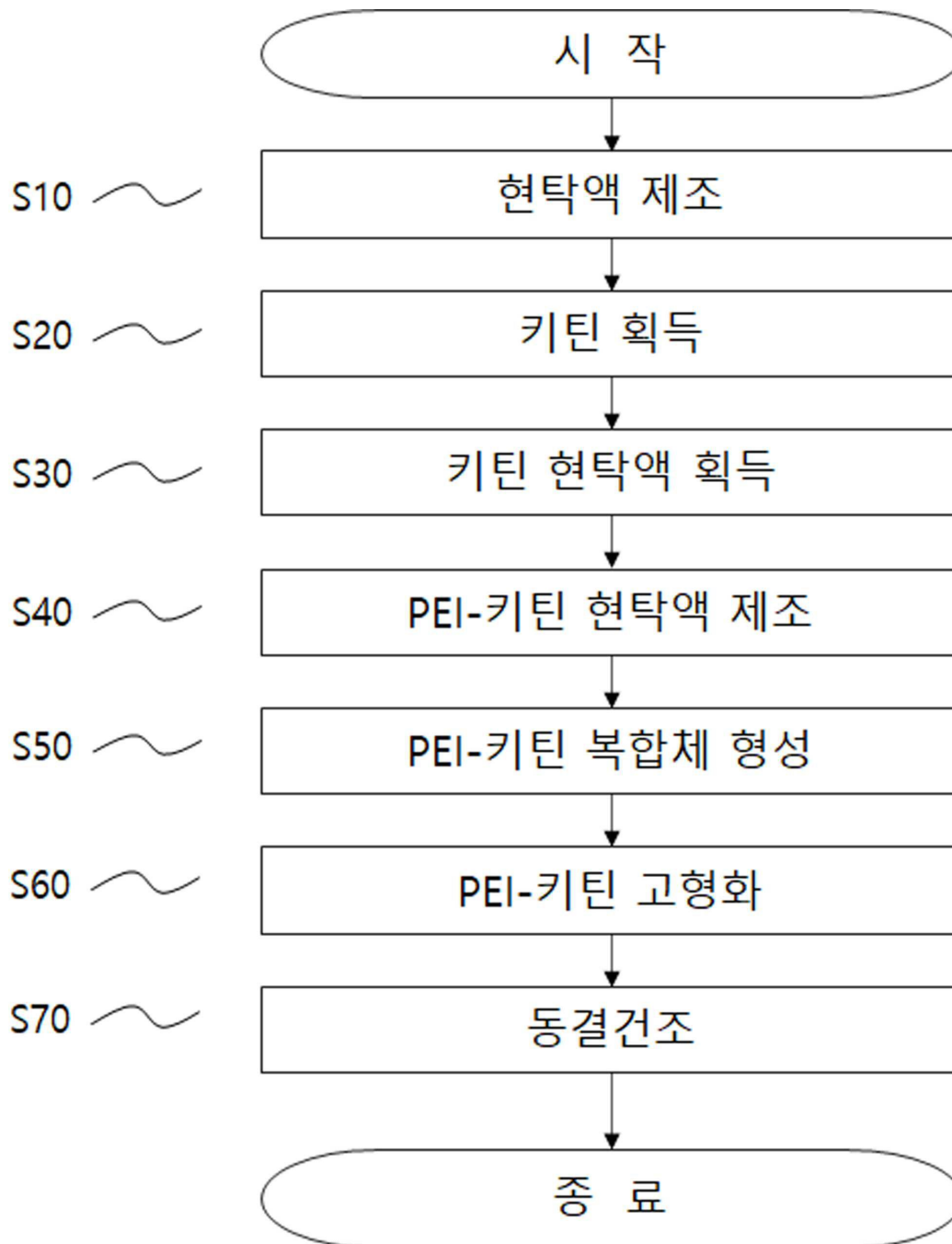
[0135] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

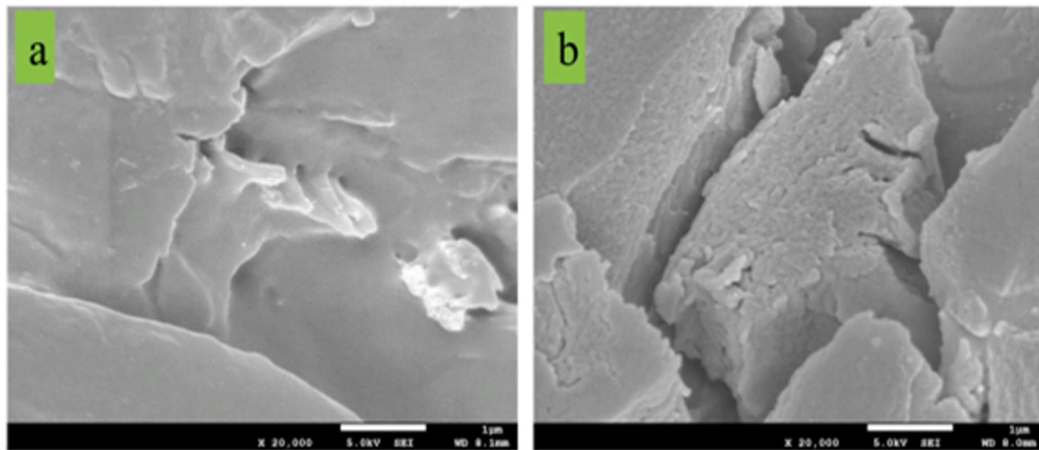
- [0137] S10. 키틴을 산 용액에 첨가한 후 가열하여 현탁액을 제조하는 제1단계
- S20. 상기 제조된 현탁액을 원심 분리하여 산 처리 된 키틴을 획득하는 제2단계
- S30. 상기 산 처리 된 키틴을 탈 이온수로 세척 한 후 키틴 현탁액을 획득하는 제3단계
- S40. 상기 키틴 현탁액에 PEI 용액을 혼합하여 PEI-키틴 현탁액을 제조하는 제4단계
- S50. 상기 PEI-키틴 현탁액에 가교제를 첨가하여 PEI-키틴 복합체를 형성하는 제5단계
- S60. 상기 PEI-키틴 복합체를 밀봉하여 공기 오븐(AIR OVEN)에 넣고 PEI-키틴을 고형화하는 제6단계
- S70. 상기 고형화 된 PEI-키틴을 탈 이온수에 넣은 후 동결건조하는 제7단계

도면

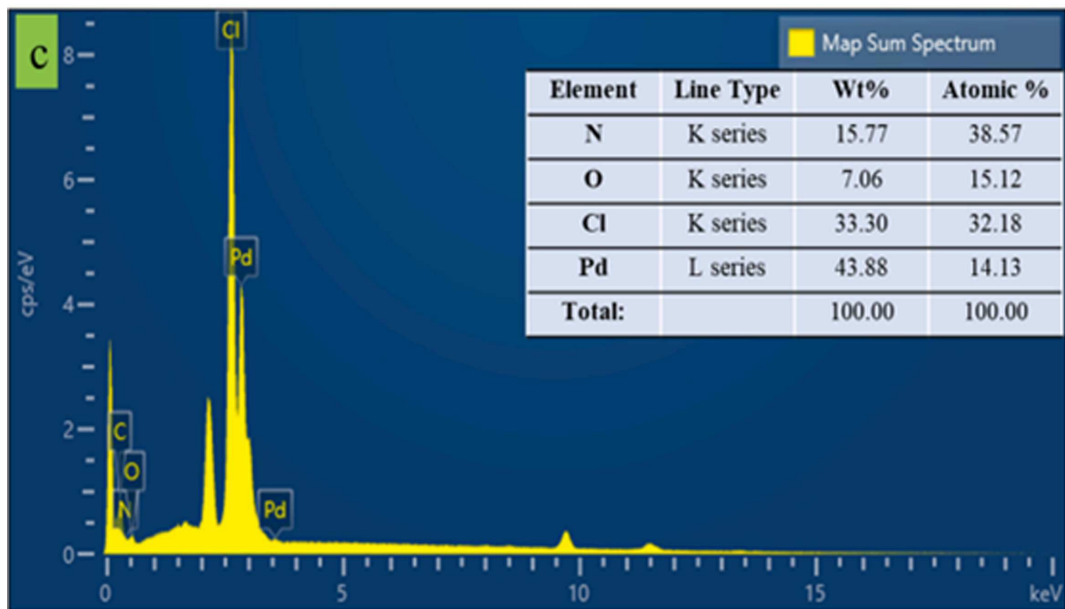
도면1



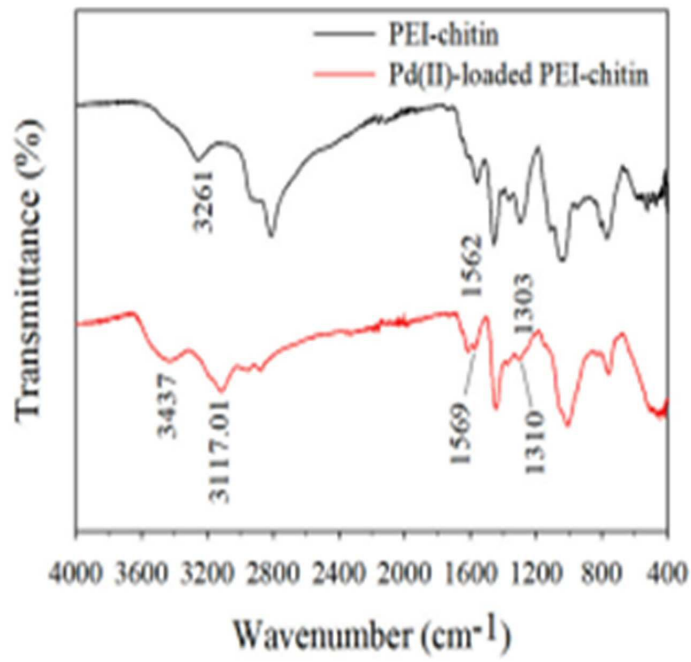
도면2



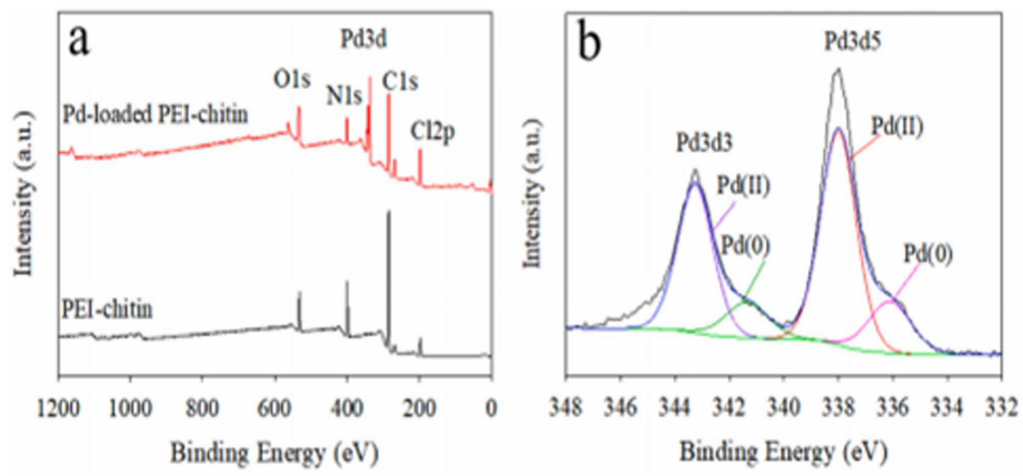
도면3



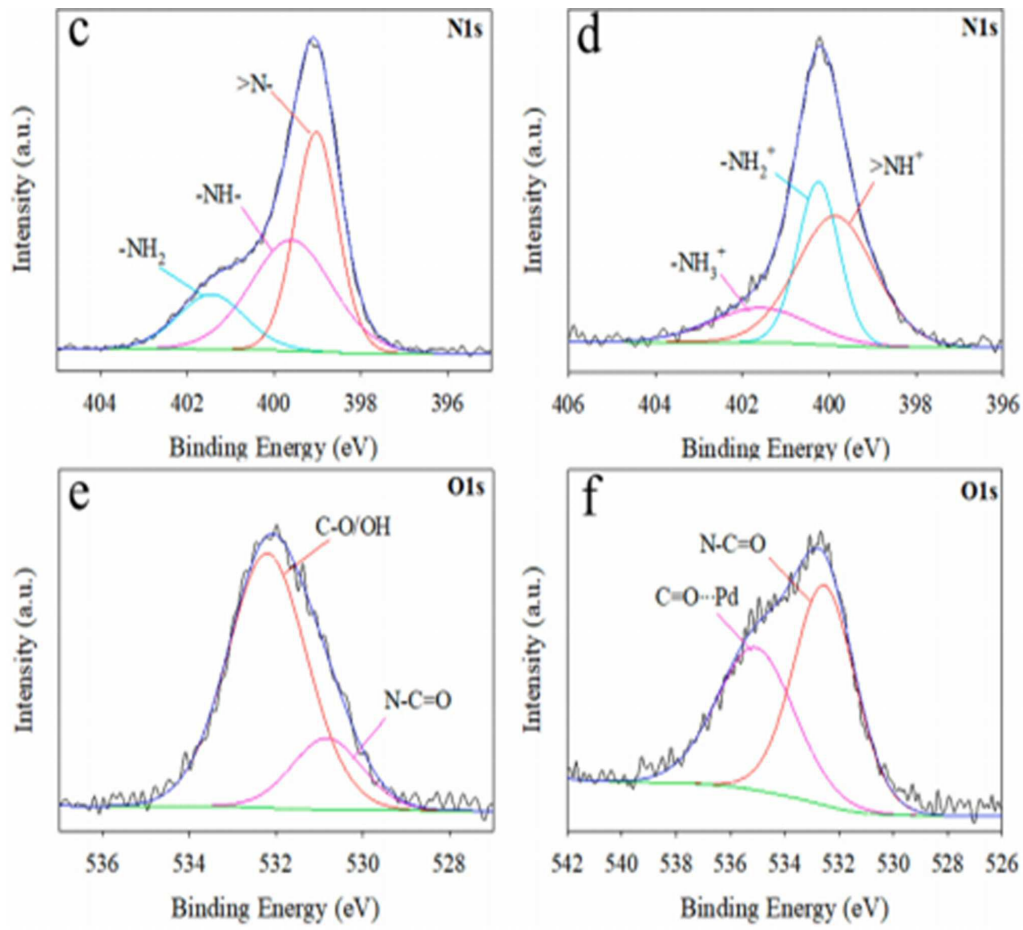
도면4



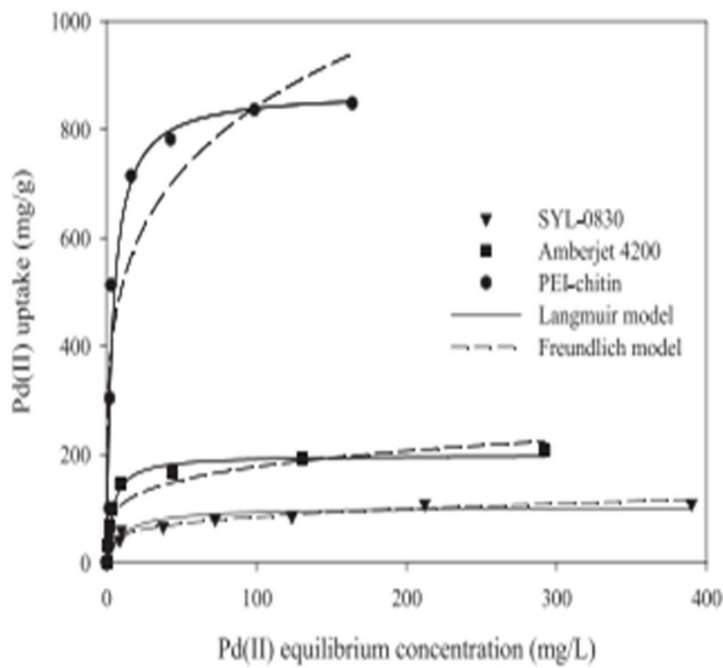
도면5



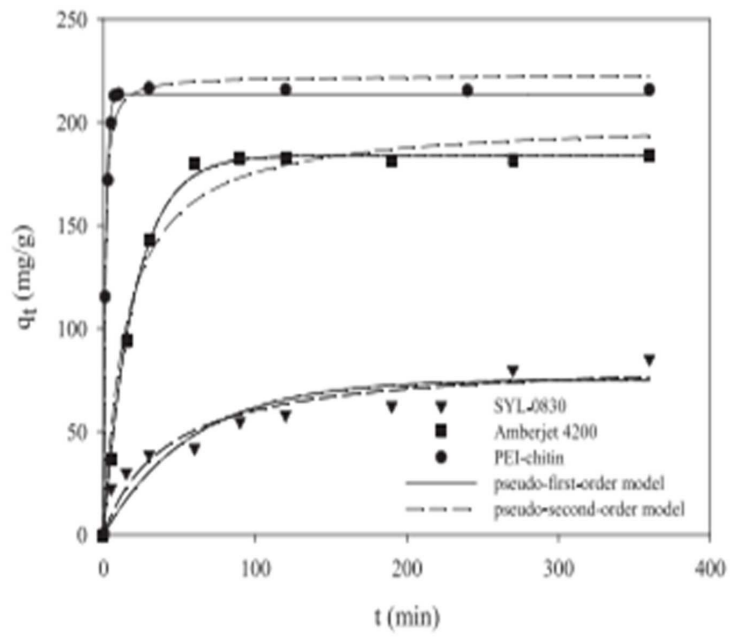
도면6



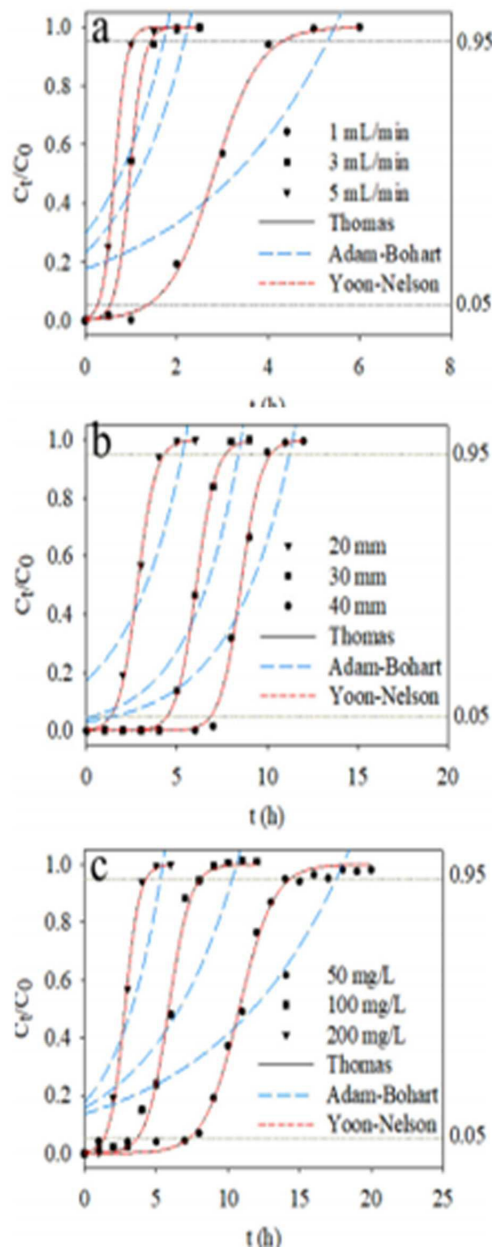
도면7



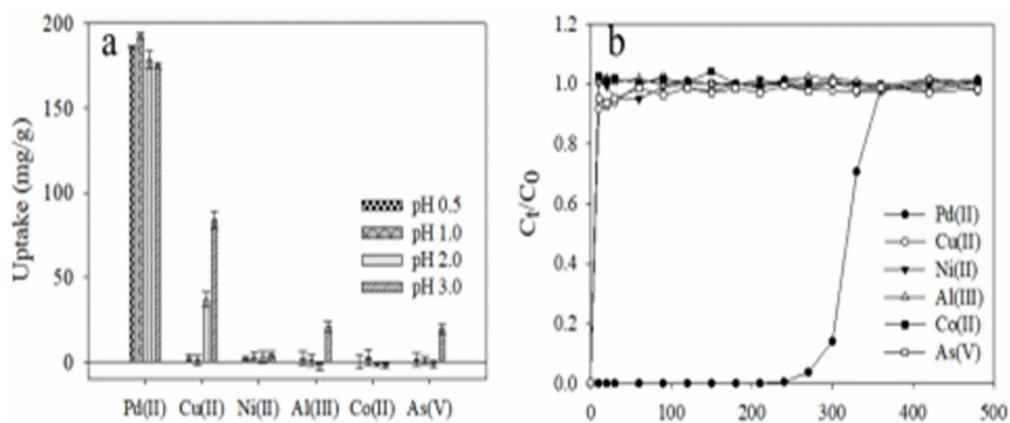
도면8



도면9



도면10



도면11

