



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월27일
 (11) 등록번호 10-1812663
 (24) 등록일자 2017년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 15/08 (2006.01) G01N 21/31 (2006.01)
 G01N 25/22 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C01B 15/08 (2013.01)
 G01N 21/3103 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0052361
 (22) 출원일자 2016년04월28일
 심사청구일자 2016년04월28일
 (65) 공개번호 10-2017-0123117
 (43) 공개일자 2017년11월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 US03791946 A1*
 KR1020030082706 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
 한종인
 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동 23, 한국과학기술원)
 한신
 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동 23, 한국과학기술원)
 김귀용
 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동 23, 한국과학기술원)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 2 항

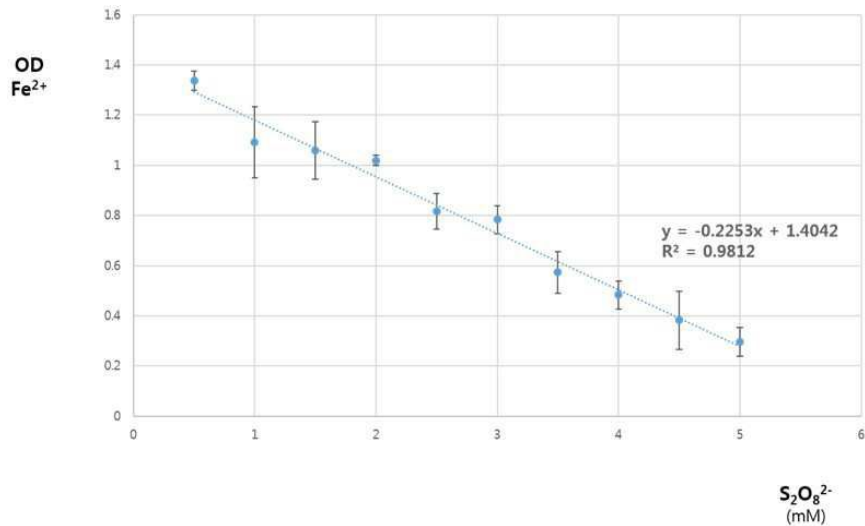
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **과황산염의 회수 및 정량 방법**

(57) 요약

본 발명은 과황산염의 회수 방법 및 정량 방법에 관한 것이다. 상기 과황산염의 회수 방법에 따르면, 다양한 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액으로부터 순수한 과황산염을 용이하게 회수할 수 있다. 또한, 상기 과황산염의 정량 방법에 따르면, 상기 회수 방법을 통해 고순도의 과황산염을 정량하여 높은 정확성 및 신뢰도로 과황산염을 정량할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

G01N 25/22 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015027118
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 거대과학연구개발사업
 연구과제명 신개념 반응조 이용 자원순환형 통합 수처리 시스템 개발(2단계 1차)
 기여율 1/2
 주관기관 한국과학기술원
 연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015045869
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 (재)탄소순환형차세대바이오매스생산전환기술연구단
 연구사업명 원천기술개발사업
 연구과제명 고효율 저에너지 미세조류 수확공정
 기여율 1/2
 주관기관 한국과학기술원
 연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액을 은 이온과 반응시켜 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계; 및

과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온이 제거된 용액을 2가철과 반응시켜 반응 후 잔류하는 2가철의 함량을 통해 과황산 음이온의 함량을 정량하는 단계를 포함하는 과황산염의 정량 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 과황산염의 함량과 반응 후 잔류하는 2가철의 광학밀도 간의 상관관계를 이용하여, 분광광도계로 반응 후 잔류하는 2가철의 광학밀도를 측정하여 과황산염의 함량을 확인하는, 과황산염의 정량 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 과황산염의 회수 방법과 정량 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과황산염은 퍼옥사이드 그룹(peroxide group)이 황 원자와 연결된 화합물이다. 과황산염은 다양한 화학 공정에서 중합 개시제, 산화제 등으로 사용되고 있으며, 이 밖에도 강력한 산화제로서 다양한 분야에서 염색약, 표백제, 토양/물 정화제 등으로 사용되고 있다. 과황산염은 이러한 다양한 분야에서의 응용으로 인해 고부가가치의 물질로 취급되고 있으며, 이를 생산하기 위해 많은 연구가 진행되고 있는 상황이다.

[0003] 과황산염의 생산 방법과 함께 생성된 과황산염을 정량하는 방법도 연구되고 있다. 과황산염을 정량하는 방법으로는 과황산염의 산화성을 이용하는 방법으로서, 요오드화칼륨, 염색 시약 반응 등 분광광도계를 이용하는 방법이 알려져 있다. 이러한 방법은 실험자가 과황산염의 함량을 즉시 확인할 수 있는 장점이 있다.

[0004] 한편, 과황산염이 존재하는 환경에는 다양한 황 계열 물질, 예를 들면, 황화염, 티오황산염, 아황산염, 황산염 등이 존재할 수 있는데, 이러한 물질들은 과황산염의 산화성을 이용하는 정량 방법의 신뢰도를 저하시킨다. 이에 따라, 혼합물로부터 순수한 과황산염을 회수하는 방법과 높은 정확성 및 신뢰도를 갖는 과황산염의 정량 방

법에 대한 연구가 절실한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 다양한 황 함유 음이온의 혼합 용액으로부터 순수한 과황산염을 회수할 수 있는 과황산염의 회수 방법을 제공한다.

[0006] 본 발명은 또한 높은 정확성 및 신뢰도를 갖는 과황산염의 정량 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 발명의 일 구현예에 따르면, 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액을 은 이온과 반응시켜 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계를 포함하는 과황산염의 회수 방법이 제공된다.

[0008] 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액을 은 이온과 반응시켜 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계; 및 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온이 제거된 용액을 2가철과 반응시켜 반응 후 잔류하는 2가철의 함량을 통해 과황산 음이온의 함량을 정량하는 단계를 포함하는 과황산염의 정량 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 일 구현예에 따른 과황산염의 회수 방법에 따르면, 다양한 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액으로부터 순수한 과황산염을 용이하게 회수할 수 있다. 또한, 발명의 다른 일 구현예에 따른 과황산염의 정량 방법에 따르면, 상기 회수 방법을 통해 고순도의 과황산염을 정량하여 높은 정확성 및 신뢰도로 과황산염을 정량할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 실시예 1에 따라 황 함유 음이온을 포함하는 용액으로부터 과황산염을 회수하는 과정을 시간의 순서에 따라 촬영한 사진이다.

도 2는 실시예 2에 따라 과황산염의 농도 별 표준 용액을 제조한 후 각각 동일한 함량의 2가철과 반응시키고 반응 후 남은 2가철의 광학밀도를 측정하여, 이를 기초로 얻은 검량선과 수식을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 과황산염의 회수 방법과 회수된 과황산염의 정량 방법 등에 대해 설명하기로 한다.

[0012] 발명의 일 구현예에 따르면, 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액을 은 이온(Ag^+)과 반응시켜 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계를 포함하는 과황산염의 회수 방법이 제공된다.

[0013] 본 명세서에서 용어 과황산염(persulfate)은 과황산의 음이온 형태 혹은 과황산의 음이온이 유기 양이온 및/또는 무기 양이온과 결합한 형태를 모두 포함하는 의미로 사용된다.

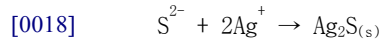
[0014] 통상 과황산염이 존재하는 환경에는 황화염, 티오황산염 아황산염 또는 황산염 등이 존재하기 쉬운데 이러한 황 함유 염 혹은 이들로 부터 해리된 황 함유 음이온은 과황산염의 산화성에 영향을 미쳐 과황산염을 정량하거나 사용할 때 신뢰도를 저하시키게 된다.

[0015] 상기 일 구현예의 회수 방법에서는 황화 음이온, 티오황산 음이온, 아황산 음이온 및 황산 음이온으로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 음이온과 과황산 음이온을 포함하는 혼합 용액으로부터 과황산염을 회수하여 상술한 문제를 해결할 수 있다. 이러한 혼합 용액은 황산염을 산화시켜 얻은 반응 생성물; 또는 황산염 등 황을 포함하는 화합물이 사용된 화학 반응 생성물 혹은 부산물 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

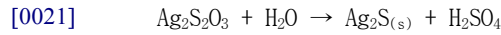
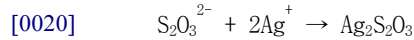
[0016] 상기 일 구현예의 회수 방법에서는 혼합 용액에 은(Ag) 및/또는 이의 염을 첨가한다. 상기 은 및/또는 이의 염으로부터 해리된 은 이온(Ag^+)은 과황산 음이온과 침전물을 형성하지 않으나, 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온과는 침전물을 형성하게 된다. 이에 따라, 혼합 용액과 은 이온을 반응시킨 후, 과황산염을 제외한

다른 황 함유 음이온이 은 이온과 형성한 침전물을 제거하여 혼합 용액으로부터 과황산염을 회수할 수 있다.

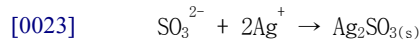
[0017] 구체적으로, 황화 음이온의 경우 하기 반응식과 같이 은 이온과 침전물을 형성하게 된다.



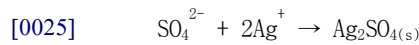
[0019] 디오황산 음이온의 경우도 하기 반응식과 같이 은 이온과 침전물을 형성하게 된다.



[0022] 아황산 음이온의 경우도 하기 반응식과 같이 은 이온과 침전물을 형성하게 된다.



[0024] 황산 음이온의 경우도 하기 반응식과 같이 은 이온과 침전물을 형성하게 된다.



[0026] 상기 은 또는 이의 염으로는 은 이온을 발생시킬 수 있는 것이라면 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 것들이 사용될 수 있다. 일 예로, 은(Ag) 및/또는 질산은(AgNO₃) 등이 사용될 수 있다.

[0027] 상기 은 및/또는 이의 염의 사용 함량은 특별히 한정되지 않으며, 과황산염을 제외한 다른 황 함유 음이온을 모두 침전시킬 수 있을 정도로 조절될 수 있다. 혼합 용액에 존재하는 과황산염을 제외한 다른 황 함유 음이온의 함량을 확인할 수 없는 경우 은 및/또는 이의 염을 소량씩 첨가하되 침전물이 더 이상 생성되지 않는 시점까지 첨가하여 과황산염을 제외한 다른 황 함유 음이온을 침전시킬 수 있다.

[0028] 상기 혼합 용액의 용매는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, H₂O일 수 있다.

[0029] 상기 일 구현예의 회수 방법에서는 상기 혼합 용액에 은 및/또는 이의 염을 첨가하여 과황산염을 제외한 다른 황 함유 음이온을 침전시킨 다음 침전물을 여과 또는 원심 분리하여 여액 또는 상등액을 분리할 수 있다. 이러한 여과 또는 원심 분리를 통해 과황산염을 제외한 황 함유 음이온은 제거되고 순수한 과황산염을 얻을 수 있다.

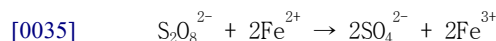
[0030] 상기 일 구현예의 회수 방법에서는 필요에 따라 상기 여액 또는 상등액을 건조하여 과황산염을 고체 상태로 회수할 수 있다. 상기 고체 상태의 과황산염은 높은 순도를 가져 다양한 응용 분야에서 높은 신뢰성을 나타낼 수 있다.

[0031] 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액을 은 이온과 반응시켜 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계; 및 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온이 제거된 용액을 2가철(Fe²⁺)과 반응시켜 반응 후 잔류하는 2가철(Fe²⁺)의 함량을 통해 과황산 음이온의 함량을 정량하는 단계를 포함하는 과황산염의 정량 방법이 제공된다.

[0032] 상기 과황산염의 정량 방법은 과황산염을 포함하는 혼합 용액으로부터 과황산염을 회수한 후, 순수한 과황산염의 산화성을 이용하여 그 함량을 정량함으로써 높은 정확성 및 신뢰도를 확보할 수 있다.

[0033] 상기 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계는 상술한 과황산염의 회수 방법과 동일하게 수행될 수 있으므로, 여기서는 자세한 설명을 생략한다.

[0034] 상기 과황산 음이온을 제외한 다른 황 함유 음이온을 제거하는 단계를 통해 얻은 순수한 과황산염을 포함하는 용액은 하기 반응식과 같이 2가철을 산화시킬 수 있다.

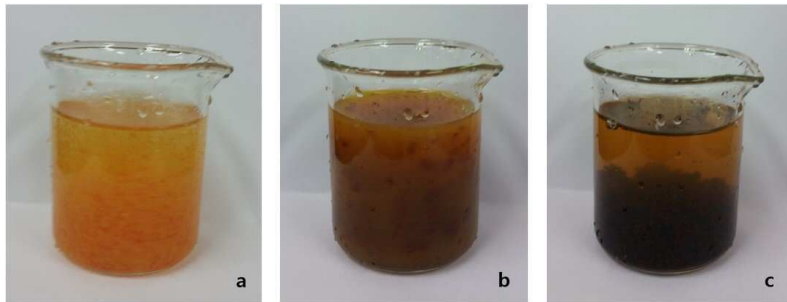


[0036] 이때, 상기 과황산염을 포함하는 용액에 존재하는 과황산염이 모두 환원된 후에도 2가철이 잔류할 수 있도록 2가철을 과량으로 첨가할 수 있다. 따라서, 과황산염과 2가철의 반응 후 잔류하는 2가철의 함량을 통해 과황산염의 함량을 정량할 수 있다.

- [0037] 상기 과황산염과 2가철의 반응 후 잔류하는 2가철의 함량을 측정하는 방법으로는 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 다양한 방법이 이용될 수 있다.
- [0038] 일 예로, 분광광도계를 이용하여 반응 후 잔류하는 2가철의 광학밀도를 측정함으로써 과황산염과의 반응으로 소모된 2가철의 함량을 확인할 수 있다. 그리고, 소모된 2가철의 함량을 통해 과황산염의 함량을 확인할 수 있다.
- [0039] 이러한 과정을 간소화하기 위해, 과황산염의 함량과 반응 후 잔류하는 2가철의 광학밀도 간의 상관관계를 나타내는 수식을 구할 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 과황산염의 농도 별 표준 용액을 제조한 후, 동일 함량의 2가철과 반응시켜 반응 후 잔류하는 2가철의 광학밀도를 측정한다. 그리고, 과황산염의 농도를 X축으로하고 잔류 2가철의 광학밀도를 Y축으로하여 과황산염의 농도에 따른 잔류 2가철의 광학밀도를 표시한다. 이후, 이를 토대로 검량선 및 수식을 구한다. 실시예 2에 따르면, 도 2와 같은 검량선과 $y = -0.2253x + 1.4042$ 의 수식이 구해지는 것이 확인된다.
- [0041] 따라서, 미지의 혼합 용액에서 과황산염을 회수한 뒤, 과황산염을 포함하는 용액에 소정의 2가철(검량선을 얻기 위해 첨가하였던 함량의 2가철)을 첨가하여 반응시키고, 분광광도계로 반응 후 잔류하는 2가철의 광학밀도를 측정하여 상기 수식의 y값에 대입하면 과황산염의 함량(x값)을 구할 수 있다.
- [0042] 상기 분광광도계를 이용하여 2가철의 광학밀도를 측정하는 방법은 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 다양한 방법에 따라 실시될 수 있다. 비제한적인 예로, 2가철은 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline)과 킬레이트 화합물을 형성한 후 분석될 수 있다.
- [0043] 상기 과황산염의 회수 및 정량 방법에 의하면, 다양한 황 함유 음이온을 포함하는 혼합 용액으로부터 과황산염만 선택적으로 회수할 수 있으며, 고순도의 과황산염 용액을 정량하여 높은 정확도와 신뢰도를 보증할 수 있다.
- [0045] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 실시예 1: 황 함유 음이온 포함 용액으로부터 과황산염을 회수하는 방법
- [0048] 증류수 100 mL에 티오황산염, 아황산염, 과황산염을 황 함유 음이온의 농도가 10 mM이 되도록 첨가하고 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 이후, 상기 혼합물에 질산은(AgNO₃)은 은 양이온의 농도가 40 mM이 되도록 첨가하였다. 질산은을 첨가하면 도 1의 a와 같이 혼합물이 혼탁해지며, 15 초 후, 도 1의 b와 같이 은 양이온이 티오황산 음이온과 아황산 음이온과 반응하여 색이 어두워지는 것이 확인된다. 반응 후 도 1의 c와 같이 티오황산 음이온과 아황산 음이온이 침전되고 과황산염이 용해되어 있는 상등액이 얻어진다. 이후, 생성물 용액을 여과하여 침전물을 제거함으로써 황 함유 음이온을 포함하는 용액으로부터 과황산염을 회수하였다.
- [0050] 실시예 2: 황 함유 음이온 포함 용액에 존재하는 과황산염의 정량 방법
- [0051] 과황산염의 표준 용액으로서 0.5 mM, 1 mM, 1.5 mM, 2 mM, 2.5 mM, 3 mM, 3.5 mM, 4 mM, 4.5 mM 및 5 mM의 표준 용액을 제조하고, 각 표준 용액을 10 mM의 2가철과 반응시켰다. 그리고, 반응 후 남은 2가철(Fe²⁺)의 광학밀도(optical density; OD)를 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다.
- [0052] 그리고, 도 2와 같이 표준 용액의 농도(X축)에 따른 반응 후 남은 2가철의 광학밀도(Y축)를 표시하고 이를 기초로 검량선과 수식($y = -0.2253x + 1.4042$)을 구하였다($R^2 = 0.9812$).
- [0054] 상기 실시예 1에서 얻은 여액(실시예 1의 반응 후 얻어지는 상등액)을 10 mM의 2가철(Fe²⁺)과 반응시켰다. 그리고, 반응 후 남은 2가철(Fe²⁺)의 광학밀도(optical density; OD)를 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 이후, 측정 값을 상기 수식의 y에 대입하여 과황산염의 함량을 계산할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

