



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0005974
(43) 공개일자 2020년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/20 (2006.01) B01J 39/18 (2017.01)
C02F 1/42 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/20 (2013.01)
B01J 39/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0079652
(22) 출원일자 2018년07월09일
심사청구일자 2018년07월09일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78 운암네오미아 611
동 2001호
조은비
대전광역시 중구 태평로44번길 53 101동 1805호
(74) 대리인
이근완

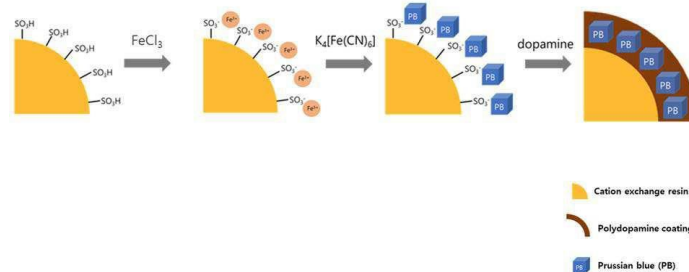
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 세슘이온 교환수지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양이온교환수지 표면에 프러시안 블루층이 형성됨으로써 세슘이온의 흡착 제거제로 사용가능한 프러시안 블루를 함유하는 세슘이온 교환수지 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 폴리도파민으로 코팅된 양이온 교환수지 표면에 프러시안 블루층을 형성시키거나, 또는 표면에 프러시안 블루층을 형성시킨 양이온 교환수지를 폴리도파민 코팅을 수행하는 세슘이온 교환수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C02F 1/42 (2013.01)

C08J 3/126 (2013.01)

C08J 3/128 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

C02F 2001/425 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양이온 교환수지;
폴리도파민층; 및
프러시안 블루층; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 세슘이온 교환수지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 프러시안 블루층은 상기 양이온 교환수지의 상부에 위치하며,
상기 폴리도파민층은 상기 프러시안 블루층의 상부에 구비되는 것을 특징으로 하는 세슘이온 교환수지

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 폴리도파민층은 상기 양이온 교환수지의 상부에 위치하며,
상기 프러시안 블루층은 상기 폴리도파민층의 상부에 구비되는 것을 특징으로 하는 세슘이온 교환수지

청구항 4

양이온 교환수지를 준비하는 단계;
상기 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지하여 상기 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계;
철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지를 페로시안산 수용액에 침지하여 상기 양이온 교환수지의 표면에 프러시안 블루층을 형성하는 단계;
상기 표면에 상기 프러시안 블루층이 형성된 양이온 교환수지의 표면을 폴리도파민으로 코팅시키는 단계;
를 포함하는 세슘이온 교환수지의 제조방법.

청구항 5

양이온 교환수지를 준비하는 단계;
상기 양이온 교환수지를 폴리도파민으로 코팅시키는 단계;
상기 폴리도파민으로 코팅된 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계;
상기 표면에 철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지를 페로시안산 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에 프러시안 블루층을 형성하는 단계;

를 포함하는 세슘이온 교환수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양이온 교환수지 표면에 프러시안 블루를 합성시킨 후, 상기 프러시안 블루가 합성된 양이온 교환수지의 표면을 폴리도파민으로 코팅하거나, 또는 폴리도파민으로 코팅된 양이온교환수지 표면에 프러시안 블루를 합성시켜 제조된 세슘 흡착 및 제거용 세슘이온 교환수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2011년, 일본 후쿠시마에 있는 제 1 원자력 발전소 사고가 발생함에 따라 아이오딘(iodine), 스트론튬(strontium), 세슘(Cesium) 등의 많은 양의 방사성 물질들이 대기와 물을 통해 방출되어 자연계에 많은 영향을 미치고 있다. 그 중 세슘-137은 주 핵분열 생성물로서 30년이란 긴 반감기를 가지고 있고, 상기 세슘-137이 붕괴됨에 따라 강한 감마선을 방출한다는 특징을 갖는다. 이러한 세슘-137은 수용성 물질로서 물에 녹아 여러 경로를 통하여 인체 내로 유입되며, 인체 내로 들어온 세슘은 근육 등의 조직에 모여 유해한 감마선을 방출하면서 인체에 해를 입히게 된다. 따라서 세슘을 제거하기 위하여 많은 연구들이 진행되고 있다.

[0004] 수중에 존재하는 세슘 이온(Cs^+) 등의 방사성 물질들을 제거하기 위한 방법으로 흡착법이 널리 사용된다. 흡착을 통한 세슘 이온을 제거할 수 있는 물질로서 프러시안 블루(Prussian Blue, 이하 PB)가 많이 알려져 있다. 상기 PB는 도 1의 (a)와 같이 금속과 유기물의 결합을 통해 이루어진 면심입방 구조를 갖는 물질로서, 다공성의 결정 격자 구조를 이용하여 작은 분자 또는 이온의 흡착이 가능하다. 즉, 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 PB의 격자 내부에 존재하는 칼륨 이온과의 세슘 이온 간의 이온교환을 통하여 상기 세슘 이온이 PB 격자내로 들어가게 되면서 흡착이 진행된다. 즉, 상기 PB의 격자 크기가 세슘 이온의 흡착에 적합하여 세슘에 대한 선택성이 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 상기 PB는 작은 나노단위의 크기를 갖기 때문에 현장에서 사용 후의 처리 및 회수에 있어 어려움을 겪는다.

[0005] 본 발명과 관련된 종래기술로서, 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0105392호(2015. 09. 16.)에는 해수를 포함한 물로부터 세슘 및 스트론튬 등의 방사성 핵종에 대해 선택적인 흡착성을 갖는 무정형 및 결정질 티타노실리케이트가 개시되어 있다.

[0006] 또한 대한민국 공개특허공보 제10-2005-0120312호(2005. 12. 22.)에는 세슘 및 스트론튬 이온에 선택적으로 작용하는 이온교환체의 재생방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 선택적으로 흡착하여 포화된 이온교환수지를 산화와 환원에 의해 재생함으로써 오염된 토양을 화학제 용액을 사용하여 제염함에 의해 발생하는 2차 폐기물의 양을 획기적으로 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0007] 그런데 상기 종래기술은 여전히 미립자 형태로서 세슘이온의 흡착시 용출되거나, 사용 후의 처리 및 회수에 있어 어려움이 있어, 흡착제 확산 및 축적에 따른 2차 환경오염 문제점이 있었다. 또한 세슘 및 스트론튬 이온을 흡착한 이온교환체의 재생시 과도한 처리 비용을 필요로 하며, 방사성 폐액이나 수중에 저농도로 분포된 세슘을 선택적, 고효율로 흡착하는 데는 한계가 있다.

[0008] 따라서 세슘 이온의 흡착시 PB가 수중으로 용출되는 문제가 없으며, 사용 후의 처리 및 회수가 용이하고, 수중에 저농도로 분포된 세슘 이온을 고효율로 흡착할 수 있는 이온교환수지가 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 세슘 이온에 대한 선택적인 이온교환을 할 수 있는 양이온 교환수지로서, 상기 양이온 교환수지의 표면에 고분자 코팅을 통하여 세슘이온 흡착 시 수중에서 PB 입자가 용출되어 응집되는 현상을 방지하고, 높은 구조 안정성을 가져 다양한 수중 환경에서의 사용이 가능한 세슘이온 교환수지 및 이의 제조 방법을 제공

하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 세습이온 교환수지는 양이온 교환수지; 폴리로파민층; 및 프러시안 블루층;을 포함하는 것이 바람직하다. 특히 상기 프러시안 블루층은 상기 양이온 교환수지의 상부에 위치하며, 상기 폴리로파민층은 상기 프러시안 블루층의 상부에 구비될 수 있다. 또한 본 발명의 세습이온 교환수지에서 상기 폴리로파민층은 상기 양이온 교환수지의 상부에 위치하며, 상기 프러시안 블루층은 상기 폴리로파민층의 상부에 구비될 수 있다.
- [0013] 그리고 본 발명의 세습이온 교환수지의 제조방법은 양이온 교환수지를 준비하는 단계; 상기 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지하여 상기 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계; 철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지를 페로시아산 수용액에 침지하여 상기 양이온 교환수지의 표면에 프러시안 블루층을 형성하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 세습이온 교환수지의 제조방법은 양이온 교환수지를 준비하는 단계; 상기 양이온 교환수지를 폴리로파민으로 코팅시키는 단계; 상기 폴리로파민으로 코팅된 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계; 상기 표면에 철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지를 페로시아산 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에 프러시안 블루층을 형성하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 세습이온 교환수지는 그 표면에 PB를 도입함에 따라 세습 이온과의 이온교환을 증대시켜 양이온 교환수지의 단위 중량당 세습 이온의 흡착량을 극대화할 수 있는 장점을 가진다. 또한 상기 양이온 교환수지의 표면을 폴리로파민을 이용하여 코팅함으로써, 상기 양이온 교환수지로부터의 PB 탈착 및 용출을 방지하여 수종의 재오염을 방지할 수 있다. 또한 양이온 교환수지의 세습이온의 흡착 효율성을 증대시키고 pH에 대한 안정성을 부여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 프러시안 블루의 결정입자(a) 및 세습 이온의 흡착 과정(b)을 나타내는 모식도이며,
도 2와 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 세습이온 교환수지의 제조방법에 대한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자의 의도 또는 판례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0020] 앞에서 살핀 바와 같이, 양이온 교환수지 표면에 도입된 PB는 수용액상에서 세습이온의 흡착을 위해 사용할 때 이온교환수지 표면으로부터 PB가 용출될 문제가 발생할 수 있다. 따라서 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위해 폴리로파민을 바인더 물질로 사용하여 양이온 교환수지에 PB의 결합을 공고하게 함으로써 상기 문제점을 해결한 것이다.
- [0021] 폴리로파민(polydopamine)은 접착 단백질과 유사한 분자구조를 갖는 물질로서 모든 물질에 코팅이 가능할 뿐만 아니라 생체 적합성을 갖고 있는 특징을 가지고 있다. 또한, 카테콜 (catechol)이라는 그룹이 존재하여 금속이온과 결합이 가능하고, 이를 이용하여 물질의 표면 개질을 쉽게 수행하는 장점을 가진다.
- [0022] 본 발명은 폴리로파민의 뛰어난 접착성 성질을 이용하여 양이온 교환수지에 코팅함으로써 PB의 용출 문제를 해

결하여 주변 환경에 대한 안정성이 부여된 효율적인 세습 흡착 및 제거가 가능한 세습이온 교환수지에 관한 것이다.

- [0023] 즉, 본 발명은 세습 이온을 흡착하는 PB가 양이온 교환수지의 표면에 도입됨으로써 상기 양이온 교환수지로부터의 PB의 탈착 및 용출을 방지하여 수중의 재오염을 방지하고, 세습 이온의 흡착 효율성을 증대시킬 수 있는 세습이온 교환수지를 제공한다.
- [0024] 이하, 본 발명에 따른 세습이온 교환수지 및 그 제조 방법에 대하여 첨부된 도면에 의거하여 구체적으로 설명하기로 한다. 본 발명에 첨부된 도 1은 프리시안 블루의 결정입자(a) 및 세습 이온의 흡착 과정(b)을 나타내는 모식도이며, 도 2와 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 세습이온 교환수지의 제조방법에 대한 모식도이다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에 따른 세습이온 교환수지는 양이온 교환수지에 존재하는 존재하는 술폰산($-SO_3H$)에 PB를 합성하거나 또는 양이온 교환수지의 표면에 코팅된 폴리도파민의 카테콜 부분에 철(III) 이온을 도입하고, 상기 철(III) 이온이 도입된 부분에서 PB를 합성함으로써 제조될 수 있다.
- [0027] 이때 상기 세습이온 교환수지에 합성되는 PB는 철(III) 이온 (Fe^{3+}) 이 페로시아나산으로부터 제공되는 사이아노 그룹 ($-CN$)과 접촉함에 따라 철(III) 이온과 철(II) 이온 (Fe^{2+})이 각각 사이아노 그룹의 질소(N) 및 탄소(C)에 결합함으로써, 도 1과 같이 구조식 $KFe_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ 기반의 면심입방 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 세습이온 교환수지에 도입된 PB는 격자 내 존재하는 칼륨 이온(K^+)과 제거하고자 하는 세습 이온(Cs^+)이 서로 이온교환되면서 상기 세습 이온에 대한 선택적인 흡착이 가능하다는 특징을 갖는다.
- [0029] 따라서 이러한 특성을 양이온 교환수지에 적용하여 세습 이온에 대한 흡착 및 제거가 용이한 세습이온 교환수지가 제조될 수 있다.
- [0030] 또한, 이와 같이 제조된 세습이온 교환수지는 표면에 폴리도파민을 코팅함으로써 현장 사용시에 PB의 용출을 억제함으로써, 상기 PB의 용출에 따른 콜로이드 형성을 예방하여 환경에 대한 안정성을 향상시킬 수 있는 장점을 갖는다.
- [0031] 본 발명의 세습이온 교환수지의 제조방법은 양이온 교환수지 표면에 PB의 합성과 폴리도파민 코팅 순서를 달리하여 두 가지의 제조방법을 제시한다.
- [0032] 즉, 본 발명의 일실시예에 따른 세습이온 교환수지의 제조방법(I)은, 도 2와 같이 먼저 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지함으로써 상기 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계(단계 I-1);와, 상기 단계 I-1에서 제조된 철(III) 이온이 부착된 양이온 교환수지를 페로시아나산 수용액에 침지시킴으로써 상기 양이온 교환수지의 표면에 PB를 합성시키는 단계(단계 I-2); 및 상기 단계 I-2에서 제조된 표면에 상기 PB가 합성된 양이온 교환수지의 표면을 폴리도파민으로 코팅시키는 단계 (단계 I-3);를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 단계 I-1은 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계로서, PB가 상기 양이온 교환수지 표면에 합성될 수 있도록 준비하는 단계이다. 즉, 상기 단계 I-1은 철(III) 이온 수용액에 침지함으로써 상기 양이온 교환수지에 존재하는 술폰산($-SO_3H$)에 철(III) 이온을 도입하는 단계이다.
- [0034] 또한 상기 단계 I-2는 상기 단계 I-1에서 철(III) 이온이 부착된 양이온 교환수지를 페로시아나산 수용액에 침지시킴으로써 상기 양이온 교환수지의 표면에 PB를 합성시키는 단계이다. 상기 PB는 철(III) 이온이 부착된 양이온 교환수지의 표면에서 상온에서 자발적으로 합성이 진행된다.
- [0035] 그리고 단계 I-3은 상기 단계 I-2에서 제조된 표면에 PB가 합성된 양이온 교환수지를 폴리도파민으로 코팅함으로써 제조된 본 발명의 세습이온 교환수지에 상기 PB의 내구성을 부여하는 단계이다. 상기 폴리도파민은 표면에 PB가 합성된 양이온 교환수지를 도파민 수용액에 침지함으로써 자가중합(self-polymerization)되어 폴리도파민을 코팅하게 된다. 상기 폴리도파민의 코팅단계는 도파민 수용액에 상기 표면에 PB가 합성된 양이온 교환수지를 침지함으로써 진행되며, 상기 도파민 수용액의 pH는 8 ~ 10인 것이 바람직하다. 상기 pH 8 ~ 10의 도파민 수용액에서 폴리도파민의 코팅속도가 가장 빠르므로 코팅시간을 단축할 수 있다.
- [0036] 상기 폴리도파민(polydopamine)은 분자구조가 홍합의 족사 단백질과 유사한 구조를 갖는 중합체로서, 상기 폴리

도파민은 카테콜(catechol) 아민 계열의 유기화합물로 다양한 동물들의 중추신경계에서 발견되는 신경전달물질이다. 특히 상기 폴리도파민은 홍합을 수중에서 바위 등에 부착하는 족사 단백질과 유사한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0037] 상기 중합된 폴리도파민은 킬레이트제로 작용하는 카테콜(catechol) 그룹을 갖는다. 상기 양이온 교환수지에 코팅된 폴리도파민에 존재하는 카테콜 그룹은 PB의 Fe^{3+} 또는 Fe^{2+} 와 배위결합을 형성함으로써, 상기 PB를 견고하게 고정하게 된다.

[0038] 상기와 같이 표면에 PB가 합성된 양이온 교환수지를 폴리도파민으로 코팅함으로써, 상기 양이온 교환수지의 표면에 합성된 PB가 사용중 용출되는 문제를 해결함으로써 PB의 내구성을 부여할 수 있다.

[0040] 또한 본 발명의 다른 실시예에 따른 세습 이온 교환수지의 제조방법(II)은, 도 3과 같이 양이온 교환수지를 폴리도파민으로 코팅시키는 단계 (단계 II-1); 상기 단계 II-1에서 제조된 폴리도파민으로 코팅된 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계 (단계 II-2); 및 상기 단계 II-2에서 제조된 표면에 철(III) 이온이 부착된 폴리도파민으로 코팅시킨 양이온 교환수지를 페로시안산 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에 PB를 합성시키는 단계 (단계 II-3);를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0041] 상기 단계 II-1은 양이온 교환수지에 폴리도파민을 코팅하는 단계이다. 상기 단계 II-1은 상기 양이온 교환수지를 도파민 수용액에 침지함으로써 상기 양이온 교환수지의 표면에 폴리도파민을 코팅할 수 있다. 이를 통해 상기 양이온 교환수지에 대한 내구성을 부여할 수 있으며, 또한 이후의 공정에서 폴리도파민에 존재하는 카테콜에 의해 PB를 합성할 수 있다. 상기 단계 II-1은 앞에서 살핀 바와 같이, 상기 도파민 수용액의 pH는 8 ~ 10인 것이 바람직하다.

[0042] 또한 상기 단계 II-2는 상기 단계 II-1에서 제조된 폴리도파민이 코팅된 양이온 교환수지의 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계이다. 즉, 상기 단계 II-1에서 제조된 폴리도파민이 코팅된 양이온 교환수지를 철(III) 이온 수용액에 침지함으로써 상기 양이온 교환수지의 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계이다. 상기 단계 II-2는 상기와 같이 양이온 교환수지의 표면에 철(III) 이온이 도입됨으로써 이후의 공정에서 PB가 합성될 수 있도록 준비하는 단계이다. 그리고 단계 II-3은 상기 단계 II-2에서 제조된 표면에 철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지에 PB가 합성되는 단계이다. 상기 단계 II-3은 상기 단계 II-2에서 제조된 표면에 철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지를 페로시안산 수용액에 침지시킴으로써 상기 양이온 교환수지의 표면에 PB를 합성시키는 단계이다.

[0044] 상기 세습이온 교환수지의 두 가지 제조방법을 통해 본 발명의 세습 이온의 흡착·제거가 가능한 폴리도파민이 코팅된 세습이온 교환수지의 제조방법을 제공하게 된다.

[0046] 상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 세습이온 교환수지는 세습 이온과의 이온교환을 증대시켜 양이온 교환수지의 단위 중량당 세습 이온의 흡착량을 극대화할 수 있으며, 상기 양이온 교환수지로부터의 PB 탈착 및 용출을 방지하여 수중의 재오염을 방지할 수 있다. 또한 상기 양이온 교환수지의 표면을 폴리도파민을 이용하여 코팅함으로써, 또한 양이온 교환수지의 세습이온의 흡착 효율성을 증대시키고 pH에 대한 안정성을 부여할 수 있다.

[0048] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 아래의 실시예는 예시적인 목적일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상의 범위내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 또는 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0050] (제조예 1) 세습이온 교환수지의 제조방법(I)에 의한 세습이온 교환수지의 제조

- [0052] (단계 I-1)
- [0054] 1 g의 양이온 교환수지를 1 중량% 염화철(FeCl_3) 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지의 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$)에 철 이온을 도입하였다. 상기와 같이 철 이온이 도입된 양이온 교환수지를 증류수로 2-3번 수세하였다.
- [0056] (단계 I-2)
- [0058] 상기 단계 I-1에서 제조된 철 이온이 도입된 양이온 교환수지를 1 중량% 포타슘 헥사시아노페레이트(II) 트리하이드레이트 (potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate) 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에서 PB를 합성하였다.
- [0060] (단계 I-3)
- [0062] 상기 단계 I-2에서 제조된 표면에 PB가 합성된 양이온 교환수지를 도파민 염산염 (dopamine hydrochloride) 0.04 g 이 용해된 10 mM Tris-HCl 완충액 20 mL에 첨가하고, 강하게 교반을 실시하였다. 상기 도파민 수용액의 pH는 8.5이며, 이때 상기 양이온 교환수지의 표면에서 폴리도파민이 자발적으로 중합되면서 코팅이 된다. 상기와 같은 제조된 세슘이온 교환수지는 증류수로 2-3번 수세하였다.
- [0064] (제조예 2) 세슘이온 교환수지의 제조방법(II)에 의한 세슘이온 교환수지의 제조
- [0066] (단계 II-1)
- [0067] 1 g의 양이온 교환수지를 도파민 염산염 (dopamine hydrochloride) 0.04 g 이 용해된 10 mM Tris-HCl 완충액 20 mL에 첨가하고, 강하게 교반을 실시하였다. 이때 상기 도파민 수용액의 pH는 8.5이며, 상기와 같이 양이온 교환수지의 표면에 폴리도파민의 코팅을 실시하였다. 이후에 상기 양이온 교환수지를 증류수로 2-3번 수세하였다.
- [0069] (단계 II-2)
- [0071] 상기 단계 II-1에서 제조된 표면에 폴리도파민이 코팅된 양이온 교환수지를 1 중량% 염화철(FeCl_3) 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지의 상부층에 존재하는 폴리도파민층의 카테콜 그룹에 철(III) 이온을 도입한다. 상기와 같이 철(III) 이온이 도입된 양이온 교환수지는 증류수로 2-3번 수세하였다.
- [0073] (단계 II-3)
- [0075] 상기 단계 II-2에서 제조된 철(III) 이온이 도입된 양이온교환수지를 1 중량% 포타슘 헥사시아노페레이트(II) 트리하이드레이트 (potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate) 수용액에 침지시켜 상기 양이온 교환수지 표면에서 PB를 합성하였다.

[0077] (실시예 1) 수용액의 세슘 이온 농도에 따른 세슘이온 교환수지의 세슘이온 제거 평가

[0079] 본 발명의 세슘이온 교환수지의 세슘이온 농도에 따른 세슘이온 제거 성능 평가를 위하여 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 본 발명의 세슘이온 교환수지 40 mg 각각을 1, 10, 50 및 100 ppm의 농도를 갖는 세슘이온 수용액 20 mL에 각각에 분산하여 24 시간 동안 침지하였다. 이후 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 이용하여 각각의 세슘이온 교환수지가 제거된 세슘이온 수용액의 여액으로부터 잔존하는 세슘이온의 함량을 측정하고 아래의 (식 1)에 의거하여 세슘이온 제거율을 계산하였다. 그 결과는 아래 표 1과 같다.

$$\text{세슘이온 제거율(\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

[0081]

[0083] 상기 (식 1)에서 C_0 는 세슘이온 수용액의 초기의 세슘이온의 함량이며, C_t 는 24시간 이후 여액의 세슘이온을 함량을 가리킨다.

표 1

[0085]

세슘 이온 초기 농도	세슘이온 제거율			
	1 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm
제조예 1	98%	90%	68%	50%
제조예 2	99%	96%	75%	58%

[0087] 상기 표 1에서와 같이 제조예 1 및 제조예 2 모두 높은 세슘이온 제거율을 나타낸다. 특히 세슘이온의 초기농도가 10 ppm 이하에서는 90 % 이상의 제거율을 나타낸다. 또한 세슘이온의 초기농도가 100 ppm 이하인 경우에도 50 % 이상의 높은 세슘이온 제거율을 나타낸다.

[0089] (실시예 2) 수용액의 pH에 따른 세슘이온 교환수지의 세슘이온 제거 평가

[0091] 본 발명의 세슘이온 교환수지에 대한 세슘이온 수용액의 pH 변화에 따른 세슘이온 제거성능을 평가하기 위하여 상기 제조예 1 및 제조예 2에서 각각 제조된 세슘이온 교환수지 40 mg 씩을 10 ppm의 세슘이온의 함량을 갖는 pH 2, 4, 7, 10의 세슘이온 수용액 (10 ppm) 20 mL 각각에 24시간 동안 침지하였다. 이후 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 이용하여 각각의 세슘이온 교환수지가 제거된 세슘이온 수용액의 여액으로부터 잔존하는 세슘이온의 함량을 측정하고 상기 (식 1)에 의거하여 세슘이온 제거율을 계산하였다. 그 결과는 아래 표 2와 같다.

[0093] (비교예 1) 수용액의 pH에 따른 양이온 교환수지의 세슘이온 제거 평가

[0095] 양이온 교환수지에 대한 세슘이온 수용액의 pH 변화에 따른 세슘이온의 제거성능을 평가하기 위하여, 일반 양이온 교환수지 40 mg 씩을 10 ppm의 세슘이온의 함량을 갖는 pH 2, 4, 7, 10의 세슘이온 수용액 20 mL 각각에 24 시간 동안 침지하였다. 이후 유도 결합 플라즈마 질량 분석기를 이용하여 양이온 교환수지가 분리된 세슘이온 수용액의 여액에 잔존하는 세슘이온의 함량을 측정하고 상기 (식 1)에 의거하여 세슘이온 제거율을 계산하였다.

표 2

세슘이온 수용액의 pH	세슘 이온 제거율			
	2	4	7	10
제조예 1	68%	80%	91%	81%
제조예 2	72%	85%	95%	88%
비교예 1	10%	15%	23%	12%

[0097]

[0099]

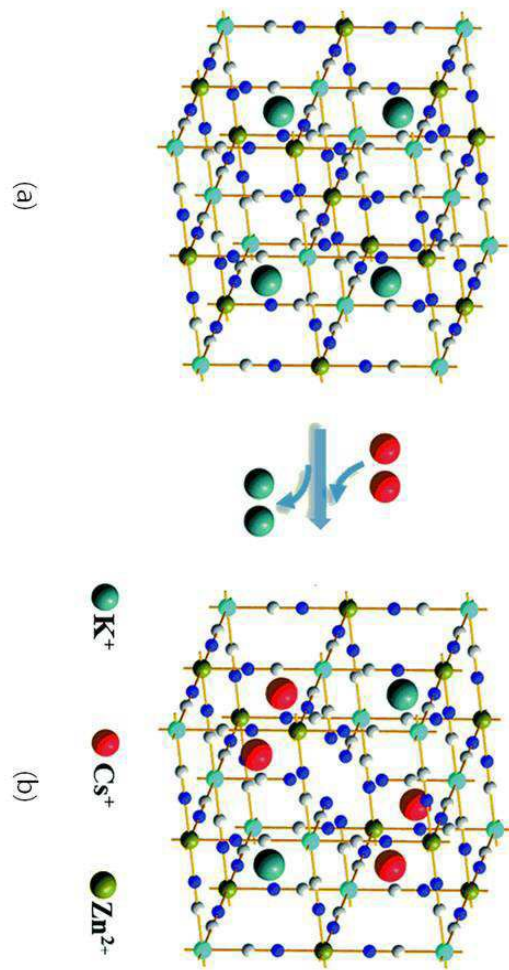
상기 표 1에서와 같이 제조예 1 및 제조예 2 모두 비교예 1보다 높은 세슘이온의 제거율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 본 발명의 일실시예에 따른 제조예 1과 제조예 2 경우 pH 4~10 구간에서 80% 이상의 높은 세슘이온의 제거율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0101]

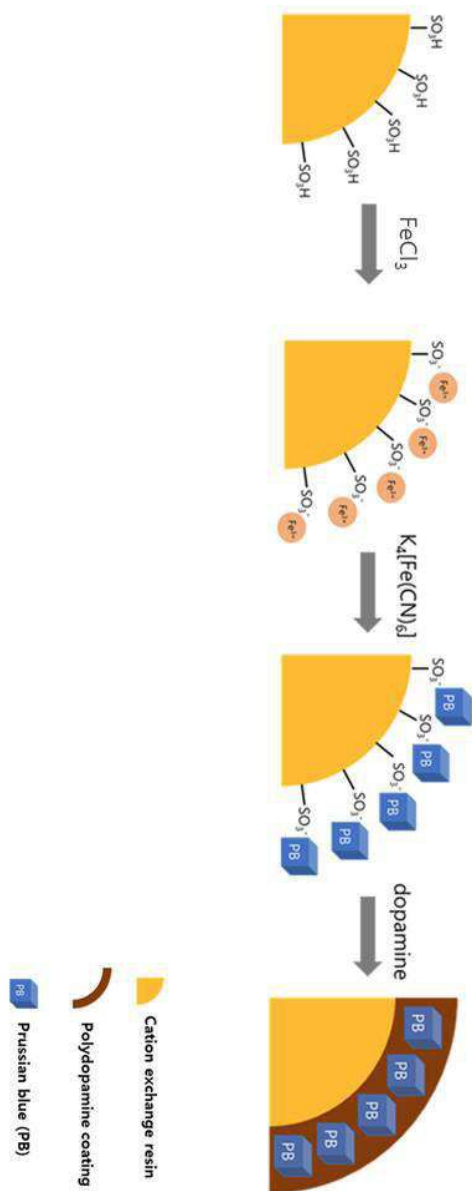
이상으로 본 발명의 일실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상기의 상세한 설명에서 언급되는 형태로만 한정되는 것은 아님을 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구 범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다. 또한, 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 정신 그 범위 내에 있는 모든 변형물과 균등물 및 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

도면
도면1



도면2



도면3

