



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0119087
(43) 공개일자 2020년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01) *C02F 101/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/264 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0041472

(22) 출원일자 2019년04월09일

심사청구일자 2019년04월09일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

조은비

대전광역시 중구 태평로44번길 53 유진하나아파트
101동 1805호

이택승

대전광역시 유성구 배울2로 78 대덕테크노밸리6단
지아파트 611동 2001호

(74) 대리인

이근완

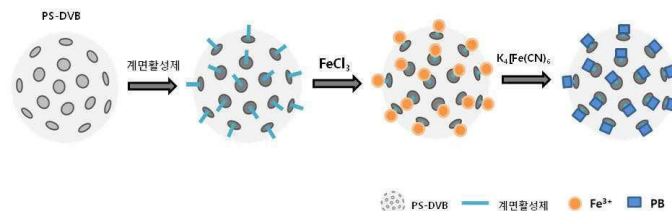
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 고분자 수지의 표면에 계면활성제를 통해 프러시안 블루를 함성함으로써, 세슘이온에 대한 선택적 흡착 및 제거가 가능하고, 또한 세슘이온 흡착시 수중에서 프러시안 블루 입자가 용출되어 응집되는 현상을 방지하고, 높은 구조 안정성을 가져 다양한 수중 환경에서의 사용이 가능한 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 20/28054 (2013.01)

C02F 1/288 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

C02F 2101/006 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 수지;

상기 다공성 고분자 수지의 표면에 결합된 계면활성제; 및

상기 계면활성제에 결합된 프러시안 블루;로 구성되는 것을 특징으로 하는 프러시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지는 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(polystyrene-divinylbenzene copolymer)인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 계면활성제는 소듐 도데실 벤젠 설퍼네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate) 또는 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지.

청구항 4

프러시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법으로써,

다공성 고분자 수지를 준비하는 제 1 단계;

상기 다공성 고분자 수지를 소듐 도데실 벤젠 설퍼네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate) 또는 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate)로 제조되는 계면활성제 수용액에 침지함으로써 상기 다공성 고분자 수지의 표면에 음이온을 도입하는 제 2 단계;

상기 표면에 음이온이 도입된 다공성 고분자 수지를 철(III) 이온 수용액에 침지함으로써, 상기 계면활성제에 철(III) 이온을 도입하는 제 3 단계; 및

상기 계면활성제에 철(III) 이온이 도입된 고분자 다공성 수지를 페로시아나산 수용액에 침지함으로써, 상기 다공성 고분자 수지의 표면에 PB를 합성하는 제 4 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 프러시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지는 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(polystyrene-divinylbenzene copolymer)인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 다공성 고분자 수지 표면에 프러시안 블루가 도입됨으로서, 상기 프러시안 블루의 격자 내에 위치하는 칼륨 이온과 세슘이온과의 이온 교환에 따라 상기 세슘이온의 흡착 제거제로 사용이 가능한 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 제거용 다공성 고분자 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 2011년, 일본 후쿠시마에 있는 제 1 원자력 발전소의 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, 붕괴됨에 따라 강한 감마선을 방출한다는 특징을 갖는다. 이러한 세슘-137은 수용성 물질로서 물에 녹아 여러 경로를 통하여 인체 내로 유입되며, 인체 내로 유입된 세슘-137은 근육 등의 조직에 모여 유해한 감마선을 방출하면서 인체에 해를 입히게 된다. 따라서 수중에 존재하는 세슘이온(Cs^+)을 제거하기 위하여 많은 연구들이 진행되고 있다.
- [0004] 수중에 존재하는 세슘이온 등의 방사성 물질들을 제거하기 위한 방법으로 흡착법이 널리 사용된다. 흡착을 통한 세슘이온을 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 이온과 세슘이온 간의 이온교환을 통하여 상기 세슘이온이 PB 격자내로 들어가게 되면서 흡착이 진행된다.
- [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 있고, 또한 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0102920호(2018. 09. 18.)에는 입자의 크기가 10 내지 200 nm인 프러시안 블루를 담지한 셀룰로오스 하이드로겔을 포함하는 세슘 흡착제가 개시되어 있다.
- [0006] 그런데 상기 종래기술은 나노 크기를 갖는 PB를 사용함으로써, 세슘이온의 흡착시 용출되거나, 사용 후의 처리 및 회수에 있어 어려움이 있다. 즉, 세슘이온의 흡착시 PB가 용출되어 금속 이온 등과 불용성 침전물을 형성하여 2차 환경오염을 유발하는 등의 문제점이 있다. 또한 세슘 및 스트론튬 이온을 흡착한 이온교환체의 재생시 과도한 처리 비용이 소요되며, 방사성 폐액이나 수중에 저농도로 분포된 세슘을 선택적, 고효율로 흡착시 한계가 있다.
- [0007] 따라서 세슘이온의 흡착시 PB가 수중으로 용출되는 문제가 없으며, 사용 후의 처리 및 회수가 용이하고, 수중에 저농도로 분포된 세슘이온을 선택적 및 고효율로 흡착할 수 있는 흡착제거제의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 다공성 고분자 수지의 표면에 계면활성제를 통해 PB를 함성함으로써, 세슘이온에 대한 선택적 흡착제거가 가능하고, 또한 세슘이온 흡착시 다양한 수중 환경에서 프러시안 블루 입자가 용출되어 응집되는 현상의 방지가 가능한 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 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

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 프리시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지는, 다공성 고분자 수지; 상기 다공성 고분자 수지의 표면에 결합된 계면활성제; 및 상기 계면활성제에 결합된 프리시안 블루;로 구성되며, 상기 다공성 고분자 수지는 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(polystyrene-divinylbenzene copolymer)이며, 상기 계면활성제는 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) 또는 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS) 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0012] 또한 본 발명의 프리시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법은, 다공성 고분자 수지를 준비하는 제 1 단계; 상기 다공성 고분자 수지를 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) 또는 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)로 제조되는 계면활성제 수용액에 침지함으로써 상기 다공성 고분자 수지의 표면에 음이온을 도입하는 제 2 단계; 상기 표면에 음이온이 도입된 다공성 고분자 수지를 철(III) 이온 수용액에 침지함으로써, 상기 계면활성제에 철(III) 이온을 도입하는 제 3 단계; 및 상기 계면활성제에 철(III) 이온이 도입된 고분자 다공성 수지를 페로시안산 수용액에 침지함으로써, 상기 다공성 고분자 수지의 표면에 PB를 합성하는 제 4 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 프리시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지는 그 표면에 PB를 도입함에 따라 세습이온과의 이온교환을 증대시켜 단위 중량당 세습이온의 흡착량을 극대화할 수 있는 장점을 가진다.

[0015] 또한 다공성 고분자 수지의 표면을 계면활성제와 철(III) 이온으로 처리한 후, PB를 합성함으로써, 상기 다공성 고분자 수지로부터 상기 PB의 탈착 및 용출을 방지하여 수중의 재오염을 방지할 수 있다. 즉, 다공성 고분자 수지에 계면활성제를 처리함에 따라 상기 다공성 고분자 수지에 전하를 부여한 후, PB가 합성됨으로써, 상기 계면활성제와 PB간의 화학결합이 형성되어 상기 PB의 부착 안정성이 개선된다. 이에 따라 상기 PB의 용출 및 이에 따른 응집 현상을 방지함으로써 2차 환경오염을 방지하는 효과를 갖는다.

[0016] 그리고 본 발명의 PB가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지는 세습이온에 대한 선택성이 우수하여 이에 대한 선택적인 흡착제거가 가능한 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 프리시안 블루의 결정입자(a) 및 세습이온의 흡착 과정(b)을 나타내는 모식도이며,

도 2는 다공성 고분자 수지인 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(a)와, 계면활성제인 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(b) 및 소듐 도데실 설페이트(c)의 화학 구조식이며,

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 프리시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법을 나타내는 모식도이며,

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 프리시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 현미경 사진이며,

도 5는 다공성 고분자 수지인 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(a)와 프리시안 블루(b) 및 본 발명의 일실시예에 따른 프리시안 블루가 도입된 세습이온 흡착용 다공성 고분자 수지(c)의 FT-IR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실험예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실험예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실험예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명 사상의 실험예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

- [0021] 이하, 본 발명의 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지 및 이의 제조방법에 대하여 첨부도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명에 첨부된 도 1은 프러시안 블루의 결정입자(a) 및 세슘이온의 흡착 과정(b)을 나타내는 모식도이며, 도 2는 다공성 고분자 수지인 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(a)와, 계면활성제인 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(b) 및 소듐 도데실 설페이트(c)의 화학 구조식이며, 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법을 나타내는 모식도이며, 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 현미경 사진이며, 도 5는 다공성 고분자 수지인 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(a)와 프러시안 블루(b) 및 본 발명의 일실시예에 따른 프러시안 블루가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지(c)의 FT-IR 스펙트럼이다.
- [0023] 본 발명의 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지는 계면활성제에 의해 표면에 음전하가 부여된 다공성 고분자 수지에 PB를 합성함으로써 제조될 수 있다.
- [0024] 이때 상기 다공성 고분자 수지에 합성되는 PB는 철(III) 이온(Fe^{3+})이 페로시안산으로부터 제공되는 시아노 그룹($-\text{CN}$)과 접촉함에 따라 철(III) 이온과 철(II) 이온(Fe^{2+})이 각각 시아노 그룹의 질소(N) 및 탄소(C)에 결합하여, 도 1의 (a)와 같이 구조식 $\text{KFe}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 기반의 면심입방 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 다공성 고분자 수지에 도입된 PB는 격자 내 존재하는 칼륨 이온(K^+)과 제거하고자 하는 세슘이온(Cs^+)이 서로 이온교환되면서 상기 세슘이온에 대한 선택적인 흡착이 가능하다는 특징을 갖는다.
- [0026] 또한, 다공성 고분자 수지의 표면에 계면활성제에 의해 음전하가 도입되고, 상기 음전하로부터 PB가 합성됨으로써 다공성 고분자 수지와 PB 간의 화학결합을 형성하여 견고하게 결합된다. 이에 따라 현장 사용시에 PB의 용출을 억제함으로써, 상기 PB의 용출에 따른 콜로이드 형성을 예방하여 환경에 대한 안정성을 향상시킬 수 있는 장점을 갖는다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에 따른 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지를 제조하기 위한 다공성 고분자 수지 및 계면활성제의 화학 구조를 도 2에 나타내었다.
- [0029] 즉, 도 2의 (a)는 본 발명에서 사용한 다공성 고분자 수지인 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체(polystyrene-divinylbenzene copolymer, 이하 PS-DVB)의 화학 구조이며, (b)는 본 발명에서 사용한 계면활성제인 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, 이하 SDBS)의 화학 구조이며, 또한 (c)는 계면활성제인 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, 이하 SDS)의 화학 구조이다.
- [0030] 본 발명에서 사용된 PS-DVB는 물리, 화학적으로 안정성이 우수하고, 내열성이 강하며, 또한 깨짐성이 낮아서 이온교환수지로 많이 사용되는 고분자 수지이다. 또한 평균 크기가 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 기공을 갖는 다공성 구조의 고분자 수지이다.
- [0031] 또한 SDBS는 다양한 세제의 원료 또는 암모늄 및 에탄올 아민 염의 제조에 사용되는 음이온성 계면활성제이며, SDS는 세정제 등으로 주로 사용되는 계면활성제로서 화장품과 세제 등에 주로 사용되는 음이온성 계면활성제이다.
- [0033] 본 발명의 일실시예에 따른 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지를 제조하기 위하여 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 다공성 고분자 수지인 PS-DVB의 표면을 계면활성제로 처리하여 음전하를 부여하게 된다. 이후에는 상기 도입된 음전하에서 PB가 합성되게 된다. 즉, 상기 다공성 고분자 수지와 계면활성제 및 PB 간의 화학결합으로 도입되어 상기 다공성 고분자 수지에 대한 PB의 부착 안정성이 개선되어, 상기 수중에서 세슘이온의 흡착제거시 PB의 용출 또는 응집 현상을 방지하면서, 흡착제의 단위 중량당 세슘이온의 흡착량을 극대화할 수 있게 된다.
- [0035] 이하에서는 도 3를 참조하여 본 발명의 일실시예에 따른 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법에 대하여 설명한다.

- [0036] 본 발명의 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 제조방법은 크게 PS-DVB의 표면에 음이온을 도입하는 단계와, 상기 PS-DVB의 표면에서 PB를 합성하는 단계로 구성된다. 또한 상기 PS-DVB의 표면에서 PB를 합성하는 단계는 PS-DVB의 표면에 철(III) 이온을 도입하는 단계 및 이로부터 PB를 합성하는 단계로 구성된다.
- [0037] 즉, 본 발명의 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지를 제조하기 위해서는 먼저, 제 1 단계로서, 다공성 고분자 수지인 PS-DVB를 준비한다. 상기 PS-DVB는 입자 크기가 18 ~ 100 메쉬인 분말상으로 시중에서 판매 중인 제품을 정제없이 사용하였다.
- [0038] 상기와 같이 준비된 PS-DVB를 SDBS 또는 SDS 수용액에 침지함으로써 상기 PS-DVB의 표면에 전하를 부여하게 된다(제 2 단계). 상기 제 2 단계를 통해 PS-DVB의 표면은 음전하로 대전되게 된다.
- [0040] 상기와 같이 제 2 단계에서 표면이 음전하로 대전된 PS-DVB는 이후에 상기 PS-DVB의 표면에 철(III) 이온을 도입하게 된다(제 3 단계). 상기 제 3 단계는 PB가 상기 PS-DVB의 표면에 합성될 수 있도록 준비하는 단계이다. 즉, 상기 제 3 단계는 상기 PS-DVB를 철(III) 이온 수용액에 침지함으로써 상기 PS-DVB의 표면에 존재하는 SDBS 또는 SDS에 철(III) 이온을 도입하는 단계이다.
- [0041] 제 4 단계는 상기 제 3 단계에서 철(III) 이온이 도입된 PS-DVB를 페로시안산 수용액에 침지시킴으로써 상기 PS-DVB의 표면에서 PB를 합성시키는 단계이다. 상기 PB는 철(III) 이온이 부착된 PS-DVB의 표면으로부터 상온에서 자발적으로 합성이 진행된다.
- [0042] 즉, 도 4를 살펴보면, 다공성 고분자 수지의 표면에서 PB가 합성되어 사각의 입자상 결정으로 형성된 것을 확인할 수 있다(화살표 참조).
- [0043] 상기와 같이 계면활성제를 통해 표면에 도입된 철(III) 이온으로부터 PB를 합성함으로써, 상기 다공성 고분자 수지와 계면활성제 및 PB 간의 화학결합으로 인하여 상기 PB를 PS-DVB의 표면에 견고하게 고정하게 된다. 이에 따라 상기 PS-DVB의 표면에 합성된 PB가 수중에서 세슘이온의 흡착시 용출되는 문제를 해결함으로써 PB의 안정성 및 내구성을 부여할 수 있게 된다.
- [0045] 이때 상기 제 4 단계에서 PS-DVB의 표면에서 합성되는 PB는 철(III) 이온(Fe^{3+}) 이 페로시안산으로부터 제공되는 시아노 그룹($-\text{CN}$)과 접촉함에 따라 철(III) 이온과 철(II) 이온(Fe^{2+})이 각각 시아노 그룹의 질소(N) 및 탄소(C)에 결합하여, 도 1의 (a)와 같이 구조식 $\text{KFe}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 면심입방 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 또한 상기 PS-DVB에 도입된 PB는 격자 내 존재하는 칼륨 이온(K^+)과 제거하고자 하는 세슘이온(Cs^+)이 서로 이온 교환되면서 상기 세슘이온에 대한 흡착이 가능하다는 특징을 갖는다.
- [0047] 따라서 이러한 특성을 이용하여 세슘이온에 대한 선택적으로 흡착 및 제거가 용이한 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지가 제조될 수 있다.
- [0048] 또한, 이와 같이 제조된 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지는 계면활성제와 PB간의 화학결합으로 인하여 상기 PB를 PS-DVB의 표면에 견고하게 고정하게 된다.
- [0049] 즉, 도 5를 살펴보면, 상기 도 5에는 본 발명에서 사용한 다공성 고분자 수지인 PS-DVB의 FT-IR 스펙트럼(a)과, PB의 FT-IR 스펙트럼(b) 및 상기 PB가 도입된 PS-DVB의 FT-IR 스펙트럼(c)을 나타내었다.
- [0050] 도 5의 (b)에 나타난 바와 같이, PB의 FT-IR 스펙트럼에서 2070 cm^{-1} 에서 강한 흡수대가 나타나고, 이는 상기 PB의 시아노 그룹($-\text{CN}$)에 기인하는 흡수대이다. 그런데 도 5의 (c)에서 (a)에서 나타나지 않던 2070 cm^{-1} 에서의 흡수대가 나타남으로써 다공성 고분자 수지인 PS-DVB에 PB가 결합된 것을 알 수 있다.
- [0051] 상기와 같이 PS-DVB에 PB가 견고하게 결합됨으로써, 현장에서 세슘이온의 흡착시 PB의 용출 및 응집을 억제할 수 있고, 이에 따라 2차 오염을 방지하여 환경에 대한 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 장점을 갖는다.

[0053] 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.

[0055] [실시예 1] SDBS를 이용한 세슘이온 흡착제의 제조

[0057] 50 mg의 PS-DVB를 계면활성제 수용액인 5 mg/mL 농도의 SDBS 수용액 10 mL에 침지하여 상기 PS-DVB의 표면에 SDBS를 흡착시킨다. 상기와 같이 표면에 SDBS가 흡착된 PS-DVB는 표면이 음전하로 대전된다. 상기와 같이 음전하가 부여된 PS-DVB는 증류수를 이용하여 2~3번 수세한다.

[0058] 상기와 같이 제조한 음전하를 띄는 PS-DVB를 1 중량%인 염화철(FeCl_3) 수용액에 침지함으로써, 상기 PS-DVB의 표면에 철(III) 이온을 도입한다. 이후에 상기와 같이 철(III) 이온이 도입된 PS-DVB는 증류수를 이용하여 2~3번 수세하였다.

[0059] 그리고 상기와 같이 제조된 철(III) 이온이 도입된 PS-DVB를 1 중량%인 포타슘 헥사시아노페레이트(II) 트리하이드레이트(Potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate) 수용액에 침지함으로써, 상기 PS-DVB의 표면에서 PB를 합성하였다. 이후에 상기와 같이 PB가 합성된 PS-DVB는 증류수를 이용하여 2~3번 수세함으로써 실시예 1의 PB가 도입된 다공성 고분자 수지를 이용한 세슘이온 흡착제를 제조하였다.

[0060]

[0061] [실시예 2] SDS를 이용한 세슘이온 흡착제의 제조

[0063] 계면활성제 수용액으로 5 mg/mL 농도의 SDS 수용액 10 mL를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 PB가 도입된 다공성 고분자 수지를 이용한 세슘이온 흡착제를 제조하였다.

[0065] [실험예 1] 실시예 1의 세슘이온 흡착제의 농도에 따른 세슘이온 제거율 평가

[0067] 본 발명의 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지의 농도에 따른 세슘이온의 제거 특성을 평가하기 위하여, 실시예 1에서 제조된 세슘이온 흡착제 5, 10, 20, 40, 60, 80 mg을 10 ppm의 농도를 갖는 세슘이온 수용액 20 mL에 각각 침지하고 24 시간 동안 방치하였다.

[0068] 이후에 상기 세슘이온 흡착제를 제거한 후, 상기 세슘이온 수용액에 잔존하는 세슘이온의 농도를 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)를 이용하여 측정하고 아래의 식 1에 의거하여 세슘이온 제거율을 평가하였다. 그 결과는 아래 표 1과 같다.

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

[0070]

[0072] 상기 식 1에서 C_0 는 세슘이온 수용액의 초기의 세슘이온의 농도이며, C_t 는 24시간 이후의 세슘이온의 농도를 가리킨다.

[0074] [실험예 2] 실시예 2의 세슘이온 흡착제의 농도에 따른 세슘이온 제거율 평가

[0076] 실시예 2에서 제조된 세슘이온 흡착제를 이용하여 실험예 1과 동일한 방법으로 세슘이온의 제거율을 평가하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0078] [비교예 1]

[0080] PB가 도입되지 않은 PS-DVB를 이용하여 실험예 1과 동일한 방법으로 세슘이온의 제거율을 평가하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	5 mg	10 mg	20 mg	40 mg	60 mg	80 mg
실험예 1	50 %	63 %	78 %	89 %	97 %	98 %
실험예 2	49 %	64 %	75 %	87 %	96 %	97 %
비교예 1	0.6 %	0.3 %	1.6 %	1.5 %	0.5 %	0.8 %

[0084] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 세슘이온 흡착제는 비교예 1 대비 매우 우수한 세슘이온 제거율을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히 실험예 1 및 실험예 2의 경우에 세슘이온 흡착제가 40 ~ 80 mg인 경우에 80% 이상의 높은 세슘이온의 제거율을 나타내는 것을 확인 할 수 있다.

[0086] [실험예 3] 세슘이온의 선택적 제거 평가

[0088] 본 발명에 따른 세슘이온 흡착제의 세슘이온에 대한 선택성을 평가하기 위하여 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 세슘이온 흡착제 50 mg을 각각 10 ppm의 농도를 갖는 세슘, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 칼슘 및 철(III) 이온의 수용액에 침지한 후 24시간을 방치하였다. 이후에 상기 수용액으로부터 세슘이온 흡착제를 제거하고 식 1에 의거하여 세슘이온 제거율을 평가하였다. 그 결과는 아래 표 2와 같다.

표 2

	세슘	칼륨	마그네슘	나트륨	칼슘	철(III)
실시예 1	96 %	2 %	5 %	21 %	9 %	45 %
실시예 2	97 %	4 %	3 %	19 %	8 %	40 %

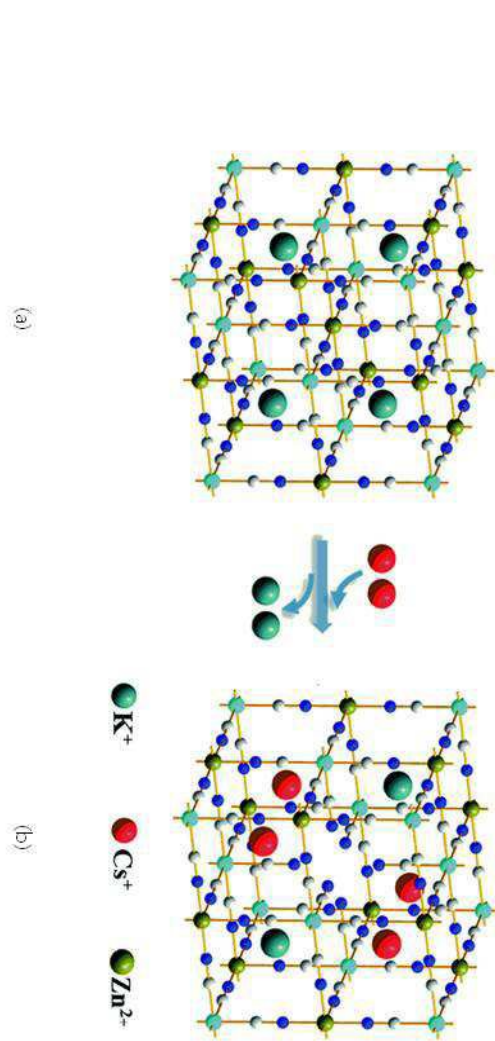
[0092] 상기 표 2와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 세슘이온 흡착제는 세슘이온 수용액에서 90% 이상의 세슘이온 제거율을 나타내며, 세슘을 제외한 다른 금속 이온의 경우에는 낮은 제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명의 PB가 도입된 세슘이온 흡착용 다공성 고분자 수지로 제조되는 세슘이온 흡착제는 세슘이온의 선택성이 매우 우수한 것을 알 수 있다.

[0094] 본 발명은 도면에 도시된 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

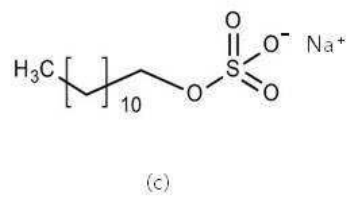
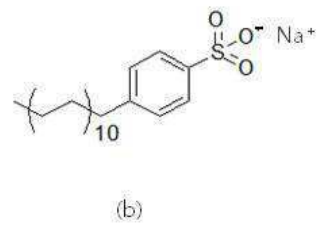
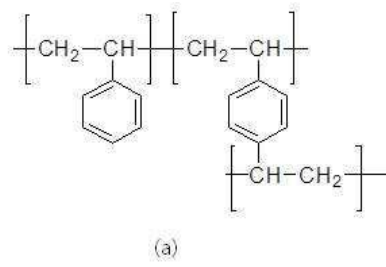
부호의 설명

도면

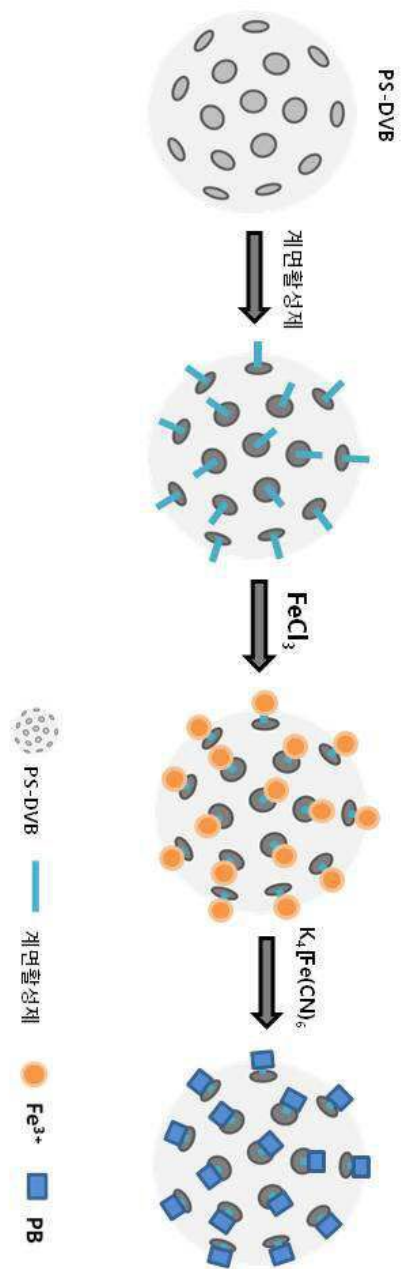
도면1



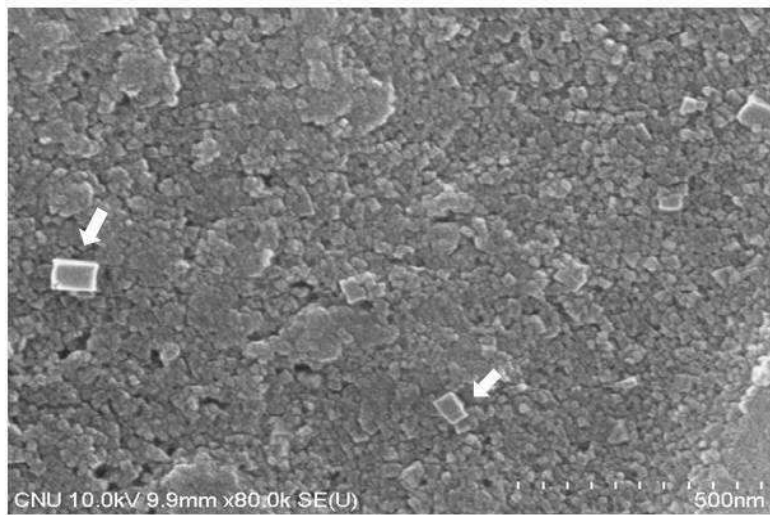
도면2



도면3



도면4



도면5

