

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0002028 (43) 공개일자 2019년01월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(52) CPC특허분류 B01J 20/3042 (2013.01) B01J 20/26 (2013.01)		(72) 발명자 이택승 대전광역시 유성구 배울2로 78 운암네오미아 611 동 2001호
(21) 출원번호 10-2017-0082330		조은비
(22) 출원일자 2017년06월29일		대전광역시 중구 태평로44번길 53, 101동 1805호 (유천동, 유진하나아파트)
심사청구일자 2017년06월29일		(74) 대리인 특허법인 플러스
전체 청구항 수 : 총 14 항		
(54) 발명의 명칭 고분자젤-프러시안블루 복합체 및 이의 제조 방법		

(57) 요약

본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 세습 흡착 시 입자가 용출되거나 응집되는 현상을 방지하여 단위 중량당 세습의 흡착량을 극대화할 수 있는 효과가 있으며, 구조 안정성이 높아 수중에서 pH 등의 다양한 환경 변화에도 복합체의 구조를 그대로 유지할 수 있으며, 세습 흡착에 사용된 후 이의 회수가 용이한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/28014 (2013.01)

B01J 20/28047 (2013.01)

C08J 3/12 (2013.01)

C08J 3/20 (2013.01)

C08J 3/24 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 2가 또는 3가의 금속이온으로 음이온성 고분자를 이온 가교하여 고분자 비드를 제조하는 단계 및
- b) 상기 고분자 비드와, 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염을 혼합하여 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자젤-프러시안블루 복합체는 고분자젤을 셀로 하여 내부에 프러시안블루가 위치하는 캡슐 구조인 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법은,

- c) 상기 고분자젤-프러시안블루 복합체에 칼슘염을 혼합하여 안정화하는 단계를 더 포함하는 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속이온은 철, 구리, 코발트 및 아연 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 음이온성 고분자는 알지네이트, 히알루론산, 카라기난 및 펙틴 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염의 금속은 칼륨 및 나트륨 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함하는 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는 상기 금속이온을 포함하는 금속염 용액과 음이온성 고분자 용액을 혼합하는 단계를 포함하는 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 a) 단계에서, 금속염과 음이온성 고분자의 혼합 중량비는 1:0.05~1인 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서, 고분자 비드와정페로시아나화 금속염 또는 페리시아나화 금속염의 혼합 중량비는 1:0.1~3인 고분자젤-프러시아블루 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

세슘이온 흡착용 고분자젤-프러시아블루 복합체의 제조 방법.

청구항 11

2가 또는 3가의 금속이온과 음이온성 고분자가 이온 가교결합되는 고분자 비드; 및

상기 고분자 비드의 금속이온과, 페로시아나이드 또는 페리시아나이드가 결합된 고분자젤-프러시아블루 복합체;

를 포함하며,

상기 고분자젤-프러시아블루 복합체는 상기 고분자 비드를 포함하는 고분자젤을 셀로 하여 고분자젤 내부에 프러시아블루가 위치하는 캡슐 구조인 세슘이온 흡착용 고분자젤-프러시아블루 복합체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 고분자젤-프러시아블루 복합체의 프러시아블루는, 상기 고분자 비드의 금속이온과 상기 페로시아나이드 또는 페리시아나이드가 결합되어 면심입방격자 구조를 가지는 세슘이온 흡착용 고분자젤-프러시아블루 복합체.

청구항 13

S1) 제11항 또는 제12항의 세슘이온 흡착용 고분자젤-프러시아블루 복합체를 세슘으로 오염된 수상에 투입하는 단계 및

S2) 투입된 상기 복합체를 상기 수상으로부터 회수하는 단계를 포함하는, 세슘으로 오염된 수상으로부터 세슘을 제거하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수상의 pH는 2~11인 세슘으로 오염된 수상으로부터 세슘을 제거하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 금속이온의 흡착에 사용될 수 있는 프러시아블루 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2011년에 발생한 일본 후쿠시마 제1 원자력 발전소 사고에 의해 많은 양의 방사능 물질들이 방출되어 수중으로 유입됨에 따라 수중 생태계에 큰 영향을 미쳤다. 특히 방사성 세슘(¹³⁷Cs)은 주 핵분열 생성물로 긴 반감기를 가지고 있어 강한 감마선을 방출하는 특징을 가지고 있으며, 물에 대한 용해도가 높기 때문에 수중에 유입될 경우 환경에 심각한 영향을 준다.

[0004] 방사성 세슘(¹³⁷Cs)은 우라늄의 핵분열 과정에서 얻어지는 방사성 물질로, 베타선 붕괴와 강한 감마선 붕괴를 일으키는 원소로서, 자연 상태에서는 존재하지 않았으나, 핵실험과 원자력발전 등에 의해 인공적으로 발생된 원소이다. 방사성 세슘이 인체에 노출될 경우, 암 등을 유발할 수 있으며, 방사성 세슘이 인체에 흡수되면 배출이 어렵고, 주로 근육에 고농축되는 특성이 있어 골수암이나 폐암 등 각종 암을 비롯해 인체 내의 백혈구를 감소시

켜 백혈병을 유발할 수 있다. 방사성 세슘은 반감기가 30.2년에 이르며 인체 내에서 칼륨이온과 유사한 체내 거동을 보이기 때문에 인체 내에 흡수될 경우 장기와 근육에 쉽게 축적된다. 또한 방사성 세슘은 물에 대한 용해도가 높아 수중에 유입될 경우, 수중 환경에 막대한 피해를 끼친다.

[0005] 이에 따라, 방사성 세슘에 오염된 물은 자생정화 능력으로는 긴 시간이 필요하다. 따라서 세슘의 효율적인 제거 방법과 세슘 흡착제의 연구의 필요성이 대두되고 있으며, 방사성 세슘이 환경에 미치는 영향, 그리고 이를 제거하기 위한 다양한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0006] 일반적으로, 수중에 존재하는 방사능 물질들을 제거하기 위한 방법들에는 이온교환, 용매추출, 침전, 흡착 등이 있다. 이 중에서 흡착법은 다른 방법들에 비해 전처리가 필요 없고 공정이 단순하기 때문에 효과적이다.

[0007] 세슘이온을 흡착하는 대표적인 물질로 프러시안블루(Prussian blue, PB)가 있다. 프러시안블루는 통상 염화철 수용액에 페로시아나화 칼륨 수용액을 가하여 제조된다. 프러시안블루의 다공성 결정격자 구조 특성에 기인하여 작은 분자 또는 이온의 흡착이 가능하며, 특히 세슘에 대한 선택적인 흡착 특성이 있어 세슘이온의 흡착제로 많이 사용된다. 그러나 프러시안블루는 나노 단위의 작은 크기에 기인하여 흡착제로서 사용 후 회수에 어려움이 있다.

[0008] 비특허문헌 1, 2에는 고분자와 프러시안블루를 단순 혼합하여 세슘 흡착제를 제조하는 기술에 대하여 개시되어 있다. 하지만 상기 발명에서와 같이, 고분자와 프러시안블루를 단순 혼합하여 세슘 흡착제를 제조할 경우, 세슘 흡착 시 프러시안블루 입자가 용출되거나 응집되는 현상 등에 의하여 세슘이온의 흡착률이 급격히 저하되는 문제가 발생한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) A. K. Vipin, B. Fugetsu, I. Sakata, A. Isogai, M. Endo, M. Li, M. S. Dresselhaus, Cellulose nanofiber backboned Prussian blue nanoparticles as powerful adsorbents for the selective elimination of radioactive cesium, Nature 6, 37009, 2016.

(비특허문헌 0002) H. Zhu, Q. Zhang, S. Zhu, Alginate Hydrogel: A shapeable and versatile platform for in situ preparation of metal-organic framework-polymer composites, ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 17395-17401, 2016.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 세슘 흡착 시 입자가 용출되거나 응집되는 현상을 방지하여 단위 중량당 세슘의 흡착량을 극대화할 수 있는 고분자젤-프러시안블루 복합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한 본 발명의 목적은 구조 안정성이 높아 수중에서 pH 등의 다양한 환경 변화에도 복합체의 구조를 유지할 수 있으며, 세슘 흡착에 사용된 후 이의 회수가 용이한 고분자젤-프러시안블루 복합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법은, a) 2가 또는 3가의 금속이온으로 음이온성 고분자를 이온 가교하여 고분자 비드를 제조하는 단계 및 b) 상기 고분자 비드와, 페로시아나화 금속염 또는 페리시아나화 금속염을 혼합하여 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 고분자젤-프러시안블루 복합체는 고분자젤을 셸로 하여 내부에 프러시안블루가 위치하는 캡슐 구조를 가질 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일 예에 따른 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법은, c) 상기 고분자젤-프러시안블루 복합체에 칼슘염을 혼합하여 안정화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속이온은 철, 구리, 코발트 및 아연 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 음이온성 고분자는 알지네이트, 히알루론산, 카라기난 및 펙틴 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 페로시안화 금속염 또는 상기 페리시안화 금속염의 금속은 칼륨 및 나트륨 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계는 상기 금속이온을 포함하는 금속염 용액과 음이온성 고분자 용액을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계에서, 금속염과 음이온성 고분자의 혼합 중량비는 1:0.05~1, 구체적으로 1:0.15~0.3일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계에서, 고분자 비드와 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염의 혼합 중량비는 1:0.1~3, 구체적으로 1:0.5~1일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 고분자젤-프러시안블루 복합체는 세습이온의 흡착에 사용될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는, 2가 또는 3가의 금속이온과 음이온성 고분자가 이온 가교결합되는 고분자 비드; 및 상기 고분자 비드의 금속이온과 페리시아나이드가 결합된 고분자젤-프러시안블루 복합체;를 포함한다. 이때 상기 고분자젤-프러시안블루 복합체는 상기 고분자 비드를 포함하는 고분자젤을 셀로 하여 고분자젤 내부에 프러시안블루가 위치하는 캡슐 구조를 가진다.
- [0025] 본 발명의 일 예에 따른 고분자젤-프러시안블루 복합체의 프러시안블루는, 상기 고분자 비드의 금속이온과 상기 페리시아나이드가 결합되어 면심입방격자 구조를 가질 수 있다.
- [0026] 본 발명은 세습으로 오염된 수상으로부터 세습을 제거하는 방법을 제공할 수 있으며, 상기 세습을 제거하는 방법은, 고분자젤-프러시안블루 복합체를 세습으로 오염된 수상에 투입하는 단계 및 S2) 투입된 상기 복합체를 상기 수상으로부터 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 수상의 pH는 2~11일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 세습 흡착 시 입자가 용출되거나 응집되는 현상을 방지하여 단위 중량당 세습의 흡착량을 극대화할 수 있는 효과가 있다.
- [0030] 또한 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 구조 안정성이 높아 수중에서 pH 등의 다양한 환경 변화에도 복합체의 구조를 유지할 수 있으며, 세습 흡착에 사용된 후 이의 회수가 용이한 효과가 있다.
- [0031] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서 기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0035] 또한 본 발명에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것을 의미한다.

- [0036] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0038] 프러시안블루는 특정 금속이온과 시아노 그룹이 연결되어 면심입방격자 구조를 갖는 특수한 구조를 취함으로써, 양이온을 흡착시킬 수 있는 격자 공간이 존재하고, 특히 세슘이온이 선택적으로 흡착되는 특성이 있다. 그러나 프러시안블루는 나노 단위의 작은 크기에 기인하여 사용 후 회수에 어려움이 있음에 따라, 고분자로 프러시안블루를 고정하여 사용하려는 연구가 진행되어 왔다.
- [0039] 이에, 종래에는 합성된 프러시안블루를 고분자에 결합시켜 고정하는 방법에 대한 연구가 있으나, 프러시안블루와 고분자가 무작위로 결합되기 때문에 이러한 방법으로 제조된 흡착제는 프러시안블루와 고분자의 결합 위치가 무작위성을 띄는 단순한 혼합체에 불과했다. 따라서 이를 수상의 오염대상에 사용할 경우, 프러시안블루가 용출되거나 응집되는 현상으로 인해 흡착 효율이 현저히 저하되는 문제가 발생하였다.
- [0040] 따라서 본 발명에서는, 고분자젤 내부에 프러시안블루가 위치하는 캡슐 구조를 가지는 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제공함으로써, 프러시안블루의 용출 및 응집되는 현상을 방지하고, pH 등의 다양한 환경 변화에서도 높은 구조 안정성을 유지하는 효과를 구현하였다.
- [0042] 이하, 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체에 대하여 상세히 설명한다.
- [0044] 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는, 2가 또는 3가의 금속이온과 음이온성 고분자가 이온 가교결합되는 고분자 비드; 및 상기 고분자 비드의 금속이온과, 페로시아나이드(Ferrocyanide) 또는 페리시아나이드(Ferricyanide)가 결합된 고분자젤-프러시안블루 복합체;를 포함한다.
- [0045] 상기 고분자 비드는 금속이온과 음이온성 고분자가 이온 가교결합되어 형성된다. 금속이온은 음이온성 고분자의 음이온 그룹, 예컨대 알지네이트의 경우 카르복실 그룹과 이온 가교결합하여 고분자 비드를 형성한다. 금속이온 하나는 음이온성 고분자의 둘 이상의 반응 사이트에 결합될 수 있으므로, 고분자 비드는 망목 구조로 형성될 수 있다.
- [0046] 이러한 고분자 비드의 금속이온과 페로시아나이드 또는 페리시아나이드가 결합되어 고분자젤-프러시안블루 복합체를 형성한다. 이때 상기 금속이온과 페로시아나이드 또는 페리시아나이드가 결합되어 면심입방격자 구조를 취하는 프러시안블루를 형성하며, 금속이온과 결합되어 있는 음이온성 고분자는 프러시안블루의 바깥쪽을 향하여 위치한다. 따라서 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 고분자 비드가 프러시안블루의 외곽을 둘러싸는 형태로 고분자 비드를 포함하는 고분자젤이 셀을 형성함과 동시에, 하나 또는 둘 이상의 프러시안블루가 상기 고분자젤의 셀 내부에 위치하는 캡슐 구조를 가진다. 즉, 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 하나 또는 둘 이상의 프러시안블루가 고분자젤 셀 내부에 존재하며, 이때 상기 프러시안블루의 격자 상에 존재하는 2가 또는 3가의 금속이온이 고분자와 결합된 상태로 있음에 따라 고분자 셀 내부에 프러시안블루가 안정적으로 결합 및 고정되어 존재한다.
- [0047] 또한 고분자 비드의 금속이온과 페로시아나이드가 결합된 구조와, 고분자 비드의 금속이온과 페리시아나이드가 결합된 구조가 함께 존재하여 고분자젤-프러시안블루 복합체를 형성할 수 있다.
- [0048] 상기 페로시아나이드 또는 상기 페리시아나이드는 나트륨 페로시아나이드, 칼륨 페로시아나이드, 나트륨 페리시아나이드, 칼륨 페리시아나이드 또는 이들로부터 유래된 것일 수 있다.
- [0049] 상기 금속이온은 음이온성 고분자와 이온 가교결합할 수 있으면서 페로시아나이드 또는 페리시아나이드와 결합하여 프러시안블루를 형성할 수 있는 금속이온이라면 무방하며, 예컨대 철, 구리, 코발트 및 아연 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 음이온성 고분자는 상기 금속이온과 결합할 수 있는 것이라면 무방하다. 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 세슘으로 오염된 오염대상에 사용될 수 있으므로, 환경에 문제가 되지 않는 고분자, 예컨대 천연 고분자인 것이 바람직하다. 구체적인 일 예로, 음이온성 고분자는 알지네이트, 히알루론산, 카라기난 및 펙틴 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 바람직한 일 예로, 음이온성 고분자가 알지네이트일 경우, 알지네이트는 금속이온과 결합하여 더욱 안정적인 구조를 가짐과 동시에 페로시아나화 금속염 또는 페리시아나화 금속염과 결합되어 보다 더 안정적인 복합체를 형성하므로 좋다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명

이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

- [0052] 이하, 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법들에 대하여 상세히 설명한다.
- [0054] 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법은, a) 2가 또는 3가의 금속이온으로 음이온성 고분자를 이온 가교하여 고분자 비드를 제조하는 단계 및 b) 상기 고분자 비드와 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염을 혼합하여 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0055] 전술한 바와 같이, 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 고분자젤 내부에 프러시안블루가 위치하는 구조를 가지며, 이러한 구조를 가지는 복합체를 제조하기 위해서는, 금속이온, 음이온성 고분자 및 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염의 반응 및 혼합 순서가 매우 중요하다.
- [0056] 구체적으로, 본 발명의 제조 방법에서는, 프러시안블루를 합성하기 전에 프러시안블루의 합성에 필요한 금속이온에 음이온성 고분자를 먼저 결합시킨 이후, 상기 고분자가 결합된 금속이온과 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염을 반응시켜 프러시안블루를 합성함으로써, 고분자젤 내부에 프러시안블루가 위치하는 복합체를 제조하는 것에 기술적 특징이 있다.
- [0057] 이와 반대로 종래에서와 같이, 금속이온과 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염을 반응시켜 프러시안블루를 먼저 합성한 이후에, 음이온성 고분자를 반응 및 결합시킬 경우 또는 이들을 한 번에 혼합하여 반응 및 결합시킬 경우, 고분자젤 내부에 프러시안블루가 위치하는 복합체가 형성되지 않고, 고분자와 프러시안블루가 무작위로 위치하는 혼합체가 형성된다. 따라서 이를 수상의 오염대상에 투입하여 특정 물질을 흡착하고자할 경우, 프러시안블루가 고분자로부터 분리되거나, 용출 및 응집되는 현상이 나타나며, 구조 안정성이 떨어져 환경이 조금만 변하여도 그 구조를 유지하지 못해 흡착 특성이 현저히 저하되는 문제가 발생한다.
- [0058] 이러한 구조 안정성을 더욱 높이기 위해, 본 발명의 일 예에 따른 고분자젤-프러시안블루 복합체의 제조 방법은, c) 상기 고분자젤-프러시안블루 복합체에 칼슘염을 혼합하여 안정화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 따라서 형태 안정성과 다양한 범위의 pH에 대한 내구성을 향상시킬 수 있다. 상기 칼슘염은 칼슘이온을 포함하는 것이라면 제한되지 않으며, 예컨대 칼슘의 염화물, 칼슘의 탄산화물, 칼슘의 수산화물 등 다양한 것들이 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 c) 단계에서, 고분자젤-프러시안블루 복합체와 칼슘염의 혼합 중량비는 상기 복합체의 구조 안정성이 향상될 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않으며, 예컨대 1.0.1~3, 구체적으로 1:0.5~1일 수 있다. 칼슘염의 사용 시 칼슘염 용액으로 사용될 수 있고, 이의 농도는 상기 혼합 중량비에 맞춰 적절히 조절될 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0060] 상기 a) 단계는 상기 금속이온을 포함하는 금속염 용액과 음이온성 고분자 용액을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 금속염과 음이온성 고분자의 혼합 중량비는 금속이온과 음이온성 고분자가 결합될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 1:0.05~1, 구체적으로 1:0.15~0.3일 수 있다. 이때 금속염 및 음이온성 고분자는 각각 용액에 용해하거나 분산하여 사용될 수 있으며, 각 용액의 농도는 상기 혼합 중량비에 맞춰 적절히 조절될 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0061] 상기 금속이온은 음이온성 고분자와 이온 가교결합할 수 있으면서 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염의 페로시아나이드 또는 페리시아나이드와 결합하여 프러시안블루를 형성할 수 있는 금속이온이라면 무방하며, 예컨대 철, 구리, 코발트 및 아연 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 금속이온이 철 또는 구리일 경우, 구리, 코발트, 아연 등의 금속이온의 경우와 비교하여 세습 흡착 특성이 보다 향상되는 측면에서 바람직하다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0062] 상기 a) 단계에서, 금속이온을 포함하는 금속염은 염화물, 황산화물, 질산화물, 탄산화물, 수산화물 등 다양한 염 형태를 가질 수 있다. 예를 들어 염화철, 황산구리, 염화코발트, 질산아연 등을 들 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0063] 상기 음이온성 고분자는 상기 금속이온과 결합할 수 있는 것이라면 무방하며, 고분자젤-프러시안블루 복합체는 세습으로 오염된 오염대상에 사용될 수 있으므로, 환경에 문제가 되지 않는 고분자, 예컨대 천연 고분자인 것이

바람직하다. 이의 구체적인 일 예로, 음이온성 고분자는 알지네이트, 히알루론산, 카라기난 및 펙틴 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 음이온성 고분자로 알지네이트가 사용될 경우 금속이온과 결합하여 더욱 안정적인 구조를 가짐과 동시에 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염과 결합되어 보다 더 안정적인 복합체를 형성하므로 좋다. 알지네이트는 금속이온과 결합이 잘 일어나는 천연 물질로 갈조류에서 추출한 소듐 알지네이트 등이 있다. 소듐 알지네이트는 알긴산의 소듐 염 형태로, 만누론산과 글루론산을 반복단위로 갖는 천연 고분자이다. 알지네이트는 칼슘 이온 등의 2가 또는 다가 금속이온과 알지네이트에 존재하는 카복실기와 이온 가교반응을 일으켜 안정적인 겔을 형성하게 된다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0064] 상기 b) 단계에서, 고분자 비드와 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염의 혼합 중량비는 고분자젤-프러시안블루 복합체가 형성될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 1:0.1~3, 구체적으로 1:0.5~1일 수 있다. 고분자 비드 및 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염은 용액에 용해되거나 분산된 상태로 사용될 수 있으며, 용액의 농도는 상기 혼합 중량비에 맞춰 적절히 조절될 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0065] 상기 페로시안화 금속염 또는 페리시안화 금속염의 금속은 칼륨 및 나트륨 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 페로시안화 칼륨염, 페로시안화 나트륨염, 페리시안화 칼륨염, 페리시안화 나트륨염 등이 예시될 수 있다.

[0066] 본 발명에서 언급되는 “용액”은 물 등의 극성용매일 수 있으며, 해당하는 물질이 용해되거나 분산될 수 있는 용매라면 무방하다.

[0067] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 고분자젤-프러시안블루 복합체는 특정 금속이온의 흡착에 사용될 수 있으며, 구체적으로, 세슘이온의 흡착에 사용될 수 있다.

[0068] 또한 본 발명은 세슘으로 오염된 수상으로부터 세슘을 제거하는 방법을 제공할 수 있다.

[0069] 상기 세슘을 제거하는 방법은, S1) 고분자젤-프러시안블루 복합체를 세슘으로 오염된 수상에 투입하는 단계 및 S2) 투입된 상기 복합체를 상기 수상으로부터 회수하는 단계를 포함할 수 있다.

[0070] 세슘으로 오염된 수상에 고분자젤-프러시안블루 복합체를 투입한 후, 상기 복합체에 세슘이 충분히 흡착되도록 한 후, 침전된 세슘이온이 흡착된 복합체를 회수하여 오염된 수상으로부터 세슘이온을 효과적으로 용이하게 회수할 수 있다.

[0071] 본 발명의 고분자젤-프러시안블루 복합체는 다양한 환경의 오염대상에 사용하여도 높은 구조 안정성을 가지는 특징을 가지며, 예컨대 pH 2~11의 수상에서도 높은 세슘 흡착 특성을 가지는 효과가 있다. 바람직하게는 pH 2~10, 보다 바람직하게는 pH 2~8 범위에서 보다 우수한 세슘 흡착 특성을 갖는다.

[0073] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0075] 고분자 비드의 제조

[0076] 3 중량%의 알지네이트 수용액 3 g을 1 중량%의 염화철(FeCl_3) 수용액 50.5 g에 적하하여 알지네이트의 카복실기와 철 이온이 가교결합된 고분자 비드를 제조하였다. 그리고 제조된 고분자 비드를 증류수를 통해 2~3 번 수세하였다.

[0077] 고분자젤-프러시안블루 복합체 제조

[0078] 상기 고분자 비드 0.6 g을 1 중량%의 포타슘헥사시아노페레이트(II) 트리하이드레이트(potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate) 수용액 50.5 g에 침지하여 프러시안 블루가 내부에 위치하고 고분자 비드가 외부로 향하여, 고분자 비드로 이루어진 알지네이트젤 내부에 프러시안블루가 형성된 고분자젤-프러시안블루 복합체를 합성하였다.

[0079] 상기 합성된 고분자젤-프러시안블루 복합체 0.8 g을 1 중량%의 염화칼슘(CaCl_2) 수용액 50.5 g에 침지하여 복합체를 안정화하였다. 이렇게 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체를 증류수를 통해 2~3 번 수세하였다.

실시예 2

[0080] 실시예 1에서 염화철 대신 황산구리(CuSO_4)를 사용하여 고분자 비드를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제조하였다.

실시예 3

[0081] 실시예 1에서 염화철 대신 염화코발트(CoCl_2)를 사용하여 고분자 비드를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제조하였다.

실시예 4

[0082] 실시예 1에서 염화철 대신 질산아연($\text{Zn(NO}_3)_2$)을 사용하여 고분자 비드를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체를 제조하였다.

[0084] [실험예 1]

[0085] 오염 대상물의 세습 농도에 따른 복합체의 세습이온 제거율

[0086] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 각각의 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체의 세습이온 농도에 따른 세습이온 제거율 특성을 측정하였다. 구체적으로, 상기 복합체 36 mg 각각을 0.5, 5 및 50 ppm의 농도를 가지는 세습이온 수용액 25 ml 각각에 분산하여 6 시간 동안 방치하였다. 이후 유도 결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 용액에 잔존하는 세습이온의 함량을 측정하고 세습이온 제거율을 계산하였으며, 그 결과는 아래 표 1과 같다.

표 1

오염 대상물의 세습이온 초기 농도	세습이온 제거율		
	0.5 ppm	5 ppm	50 ppm
실시예 1	96%	52%	12%
실시예 2	97%	56%	15%
실시예 3	94%	53%	12%
실시예 4	92%	48%	10%

[0089] 상기 표 1에서와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4 모두 높은 세습이온 제거율을 보였으며, 철이온 및 구리이온을 사용한 실시예 1 및 실시예 2의 경우가 더 높은 세습이온 제거율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0091] [비교예 1]

[0092] 염화철(FeCl_3) 수용액 50.5 g과 1 중량%의 포타슘헥사시아노페레이트(II) 트리하이드레이트(potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate) 수용액 50.5 g을 혼합하여 프러시안블루를 제조하였다. 그리고 제조된 프러시안블루를 원심분리를 이용하여 증류수와 에탄올로 각각 2~3 번 수세하였다.

[0093] 이어서 0.6 중량%의 프러시안블루 수용액 1.5 g과 6 중량%의 알지네이트 수용액 1.5 g을 혼합하여 고분자젤-프러시안블루 혼합체를 합성하였다.

[0094] 상기 합성된 고분자젤-프러시안블루 혼합체 3 g을 1 중량%의 염화칼슘(CaCl_2) 수용액 50.5 g에 적하하여 혼합체를 안정화하였다. 이렇게 안정화된 고분자젤-프러시안블루 혼합체를 증류수를 통해 2~3 번 수세하였다.

[0096] [실험예 2]

[0097] 오염 대상물의 pH에 따른 복합체(혼합체)의 세슘이온 제거율

[0098] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 각각의 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체 또는 혼합체의 pH에 따른 세슘이온 제거율 특성을 측정하였다. 구체적으로, 상기 복합체 또는 혼합체 36 mg 각각을 pH 2.05, 5, 6.98, 10.04의 세슘이온 수용액(4 ppm) 25 ml 각각에 분산하여 6 시간 동안 방치하였다. 이후 수유도 결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 용액에 잔존하는 세슘이온의 함량을 측정하고 세슘이온 제거율을 계산하였으며, 그 결과는 아래 표 2와 같다.

표 2

[0099]

오염 대상물의 초기 pH	세슘이온 제거율			
	2.05	5	6.98	10.04
실시예 1	77%	70%	81%	53%
실시예 2	68%	60%	70%	44%
실시예 3	67%	69%	61%	41%
실시예 4	65%	69%	71%	42%
비교예 1	14%	21%	33%	2%

[0101] 상기 표 2에서와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4의 경우는 pH 2.05~10.04 범위에서 40% 이상의 우수한 세슘이온 제거율을 보였으며, pH 2~7 구간에서는 60% 이상의 더 우수한 세슘이온 제거율을 보였다. 또한 철이온 및 구리이온을 사용한 실시예 1 및 실시예 2의 경우, pH 2~7 구간에서 70% 이상의 우수한 세슘이온 제거율을 보였으며, 철이온을 사용한 실시예 1의 경우는 pH 2~7 구간에서 80% 이상의 매우 높은 세슘이온 제거율을 보였다.

[0102] 반면, 비교예 1의 경우, 세슘 이온 제거율이 최대 33% 정도에 불과하였으며, pH 10.04에서는 2%로 세슘이온 흡착 특성이 실질적으로 없었다.

[0104] [실험예 3]

[0105] 오염 대상물의 pH에 따른 복합체(혼합체)의 안정성

[0106] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 각각의 안정화된 고분자젤-프러시안블루 복합체 또는 혼합체의 pH에 대한 안정성을 평가하였다. 구체적으로, 상기 복합체 또는 혼합체 36 mg 각각을 pH 2.05, 5, 6.98, 10.04의 수용액 25 ml 각각에 분산하여 24 시간 동안 방치하였다. 이때 상기 수용액은 염산 또는 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH를 조절하였다. 이후 상기 수용액으로부터 복합체 또는 혼합체를 분리하여 이의 형태를 관찰하였다.

[0107] 그 결과, 실시예 1 내지 실시예 4의 복합체 크기는 pH에 따라 색깔 변화를 보이지 않는 것을 확인하였다. 프러시안블루는 금속이온과 시아노 그룹이 결합하여 특정 구조를 가짐으로써 특정 색을 나타내는데, pH에 따른 색의 변화가 없다는 것은 상기 복합체가 pH에 대하여 안정성이 우수하다는 것을 의미한다.

[0108] 반면, 비교예 1의 혼합체는 pH 2.05의 경우, 크기가 작아지고 색깔이 진해졌으며, pH 10.04의 경우, 크기는 동일하나 프러시안블루의 청색이 사라진 것을 확인하였다. 이는 pH가 증가함에 따라 프러시안블루의 3가 철이온(Fe^{3+})이 용출되어 수용액 상의 히드록실기와 결합함으로써 프러시안블루가 분해된 것을 의미한다. 따라서 비교예 1의 혼합체는 실시예 1 내지 실시예 4의 복합체와 비교하여 pH에 따른 안정성이 매우 떨어지는 것을 알 수 있다.