



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0166766
(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)
C02F 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/045 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0064400
(22) 출원일자 2023년05월18일
심사청구일자 2023년05월18일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
주식회사 와이블
부산광역시 남구 신전로 365, 7공학관동 219호(용당동, 부경대학교용당캠퍼스)
(72) 발명자
이민희
부산광역시 해운대구 대천로103번길 61, 105동 1601호(좌동, 엘지아파트)
전소영
부산광역시 서구 망양로92번길 74, 302호(동대신동3가, 한우리빌라3차)
(74) 대리인
김정수

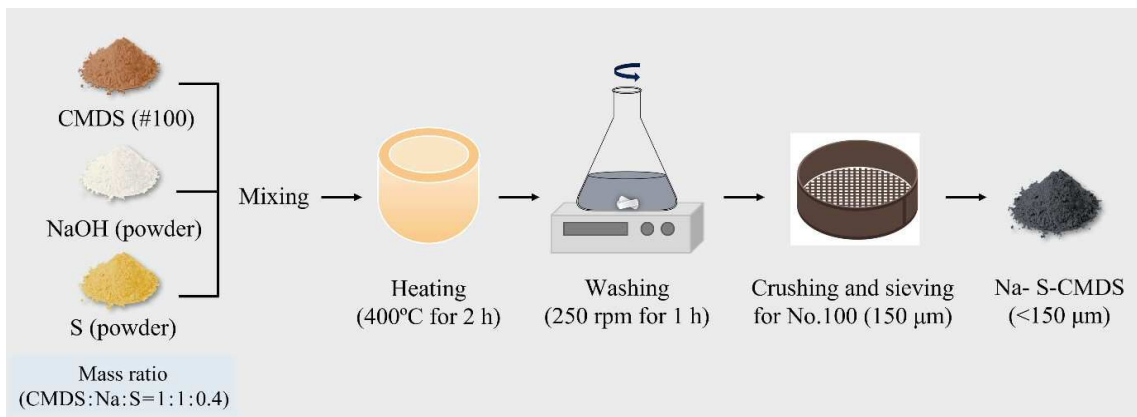
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 세습 흡착제의 제조방법 및 그에 의해 제조된 세습 흡착제

(57) 요약

본 발명은 (a) 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sludge, CMDS) 분말, 수산화나트륨(NaOH) 분말 및 황(S) 분말의 혼합 분말을 제조하는 단계 및 (b) 상기 혼합 분말을 열처리해 세습 흡착제를 제조하는 단계를 포함하는 세습 흡착제의 제조방법 및 그에 의해 제조된 세습 흡착제에 대한 것으로서, 본 발명에 따라 제조된 세습 흡착제(Na-S-CMDS)는 세습 이온 흡착시 Na와 Cs의 활발한 이온 교환과 S-Cs의 결합이 증가되어 단순한 물리적, 정전기 인력에 의한 세습 흡착에 의존하는 CMDS에 비해 Cs 제거 효율과 흡착능이 다양한 조건에서 평균 5배 이상 향상되며, 폐기물인 CMDS를 활용해 친환경적이고 뛰어난 경제성을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/28 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

C02F 2101/006 (2013.01)

Y02W 30/50 (2020.08)

(72) 발명자

양민준

부산광역시 남구 오륙도로 85, 102동 2004호(용호동, 오륙도 에스케이뷰 아파트)

박진영

부산광역시 남구 용주로 36, 105동 2605호(용호동, 데시앙 해링턴 플레이스 파크시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182529
과제번호	2021M2E1A1085205
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원자력기술개발사업
연구과제명	처분장 내 발생 가스의 영향을 고려한 가스-핵종-콜로이드 거동 예측 모델 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2021.04.22 ~ 2029.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sluge, CMDS) 분말, 수산화나트륨(NaOH) 분말 및 황(S) 분말의 혼합 분말을 제조하는 단계; 및
(b) 상기 혼합 분말을 열처리해 세슘 흡착제를 제조하는 단계;
를 포함하는 세슘 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sluge, CMDS) 분말, 수산화나트륨(NaOH) 분말 및 황(S) 분말이 1 : 1 : 0.4의 질량비로 혼합된 혼합 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 세슘 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 상기 혼합 분말을 400° C에서 2시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 세슘 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

(c) 상기 열처리해 제조한 세슘 흡착제를 물로 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세슘 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 제조된 세슘 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방사성 폐수 등에 포함된 세슘(Cs) 이온의 제거를 위한 흡착제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 세슘 흡착제에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 원자력 발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물의 대부분은 ^{60}Cs , ^{137}Cs 또는 ^{90}Sr 등과 같은 중·장반기 핵종과 Na, K 및 B 등과 같은 다량의 비 방사성 화학종 그리고 단 반감기 핵종을 포함하고 있다.

[0003] 특히, ^{137}Cs 의 경우 방사성 액체 폐기물에 존재하는 가장 풍부한 방사성 핵종 중의 하나로서 반감기가 30년 정도

로 매우 길며 용해도가 아주 높아 방사성 폐기물 처리에 있어서 가장 주의를 요구하는 핵종 중의 하나로서, 인체에 흡수되었을 때 칼륨(K)과 화학적으로 비슷한 성질을 갖고 있어 생물체에도 쉽게 흡수되기 때문에 인간의 건강 및 환경에 심각한 피해를 준다고 알려져 있다. 이와 같은 특성을 나타내는 Cs의 분리 또는 제거 등과 같은 처리문제가 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.

[0004] 현재 국내에서 원자력 산업에서 발생하는 중·저준위 방사성 액체 폐기물의 처리는 발전소마다 차이가 많을 뿐만 아니라 폐기물의 특성에 따라 다른 처리 공정을 사용하고 있지만, 기본적으로 폐액 증발기를 이용하여 증발, 농축시킨 후 파라핀을 고화제로 이용하여 고화 처리하여 폐기물을 처리하고 있다.

[0005] 하지만, 상기와 같은 방법은 폐기물의 농축에 매우 효과적이지만 핵종과 비핵종의 구분 없이 모든 고형물들을 농축하여 감량 효과가 낮아지고, 가열처리로 인해 많은 운전비용이 요구되며, 유기물에 의한 증발기 내부에서 거품 스케일을 형성하여 증발기의 성능이 저하되고 잦은 보수로 인해 운전비용이 증가할 뿐만 아니라 연속 운전 에 지장을 초래하는 문제점을 지니고 있어, 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 방사성 폐액의 처리방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 특히, 이온 교환을 통한 방사성 핵종에 대한 흡착은 편리성, 효율성, 저비용 등의 다양한 이점을 가지며, 제올라이트(zeolite), 티타노실리케이트(titanosilicate), 금속산화물(metal oxide), 헥사시아노철산염(hexacyanoferrate), 변형 또는 합성 유기물(modified clays or synthetic clays) 등과 같은 다양한 무기 이온 교환제를 이용한 이온교환법으로 방사성 폐액에 포함된 세슘 등의 방사성 핵종을 흡착해 처리하는 기술이 개발되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2015-174009호 (공개일: 2015.10.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 폐기물을 재활용해 친환경적이면서 향상된 흡착 성능을 가지는 신규한 세슘 흡착제를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 세슘 흡착제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sludge, CMDS) 분말, 수산화나트륨(NaOH) 분말 및 황(S) 분말의 혼합 분말을 제조하는 단계 및 (b) 상기 혼합 분말을 열처리해 세슘 흡착제를 제조하는 단계를 포함하는 세슘 흡착제의 제조방법을 제안한다.

[0010] 상기 단계 (a)에서는 나트륨(Na)과 황(S)이 첨가된 석탄광산배수슬러지(CMDS) 기반 세슘 흡착제를 제조하기 위해 석탄광산배수슬러지(CMDS) 분말, 수산화나트륨(NaOH) 분말 및 황(S) 분말을 균일하게 교반해 혼합 분말을 제조한다.

[0011] 상기 석탄광산배수슬러지(CMDS)는 황화광물을 포함한 광산 폐기물이나 갱구에서 발생한 산성 광산 배수를 알칼리 물질로 중화 처리한 후 침전시킨 슬러지를 의미한다. 광산 지역에서 발생하는 슬러지는 기본적으로 광산 배수로부터 유래한 철(Fe), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 등의 함량이 높으며, 중화 처리 과정을 거칠 경우 칼슘(Ca) 함량이나 알칼리 원소의 함량도 높게 나타난다. 따라서, 석탄광산배수슬러지는 세슘 이온(Cs^+)을 표면 흡착하거나 침전시켜 안정한 물질로 전환하는 세슘 흡착제로 알려져 있다.

[0012] 상기 수산화나트륨(NaOH) 분말은 석탄광산배수슬러지(CMDS)에 나트륨(Na)을 도입하기 위해 혼합 분말에 포함된다. 이온 교환을 통한 세슘 흡착에 있어서 세슘 이온과 유사한 크기의 수화 양이온을 이용한 양이온 교환 반응은 세슘의 흡착능을 높일 수 있는데, 나트륨 이온(Na^+)은 세슘 이온(Cs^+)과 매우 유사한 수화 반경(Cs^+ : 0.329 nm, Na^+ : 0.358 nm)을 가지므로 두 이온 간 매우 용이한 양이온 교환 반응을 기대할 수 있다.

- [0013] 또한, 상기 황(S) 분말은 석탄광산배수슬러지(CMDS)에 황(S)을 도입하기 위해 혼합 분말에 포함된다. Lewis 산-염기 이론을 바탕으로 hard acids는 hard base와의 높은 친화성을, soft acid는 soft base와 높은 친화성을 가진다는 HSAB (Hard soft acid base) 이론에 의하면, soft acid인 세슘(Cs)과 soft base인 황(S)은 높은 친화성을 가진다. 세슘 이온은 경쟁 양이온인 알칼리 및 알칼리토류 양이온들 중에서 가장 soft acid의 성질을 가지므로, 황(S)은 세슘(Cs)의 흡착능 뿐만 아니라 경쟁 양이온들 사이에서 세슘(Cs)에 대한 선택성을 높일 것으로 기대된다.
- [0014] 한편, 본 단계에서 상기 혼합 분말은 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sludge, CMDS) 분말 100 질량부 기준으로 수산화나트륨(NaOH) 분말 50 ~ 150 질량부 및 황(S) 분말 20 ~ 60 질량부를 포함할 수 있다.
- [0015] 일례로, 상기 혼합 분말은 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sludge, CMDS) 분말, 수산화나트륨(NaOH) 분말 및 황(S) 분말을 1 : 1 : 0.4의 질량비로 포함할 수 있다.
- [0016] 다음으로, 상기 단계 (b)에서는 상기 석탄광산배수슬러지(CMDS), 수산화나트륨(NaOH) 및 황(S)을 포함하는 혼합 분말을 열처리해 석탄광산배수슬러지(CMDS)에 나트륨(Na)과 황(S)이 도입된 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)를 합성한다.
- [0017] 본 단계에서 상기 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)를 합성하기 위해 실시하는 열처리는 환원 또는 불활성 분위기 하에서 300 ~ 500° C의 온도로 1 ~ 10 시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0018] 일례로, 본 단계에서는 상기 혼합 분말을 400° C에서 2시간 동안 열처리함으로써 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)를 합성할 수 있다.
- [0019] 나아가, 본 발명은 상기에서 제조한 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)에서 나트륨(Na) 및 황(S)의 용출을 최소화하고 흡착제의 안정성을 증가시키기 위해 상기 세슘 흡착제와 물을 혼합하고 교반해 세슘 흡착제를 세척하는 단계를 추가로 실시할 수 있다.
- [0020] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법으로 제조된 세슘 흡착제를 제안한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따라 종래 세슘(Cs) 흡착제로 사용되었던 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sludge, CMDS)에 나트륨(Na)과 황(S)을 추가해 합성된 신규한 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)는, 세슘 이온 흡착시 Na와 Cs의 활발한 이온 교환과 S-Cs의 결합이 증가되어, 단순한 물리적, 정전기 인력에 의한 세슘 흡착에 의존하는 CMDS에 비해 Cs 제거 효율과 흡착능이 다양한 조건에서 평균 5배 이상 향상된다.
- [0022] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 세슘 흡착제는 폐기물인 CMDS을 활용하기 때문에 친환경적이고 기존의 고가의 세슘 흡착제와 비교해 경제성이 뛰어나다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본원 실시예에서 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)를 제조하는 공정의 각 단계를 순서대로 도시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0025] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0027] 이하, 실시 예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0028] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0029] <실시예>
- [0030] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)의 제조를 위하여 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage treatment sludge, CMDS), 수산화나트륨(NaOH), 황(S)의 질량비가 1 : 1 : 0.4에 해당하는 CMDS 50g, 수산화나트륨 50g 및 황 20g을 막자 사발을 사용하여 분말상으로 제조한 후 균일하게 혼합하고, 해당 혼합물을 도가니에 담아 전기로를 사용하여 400° C에 도달하는 시점부터 2시간 동안 열처리한 후 상온에서 서서히 냉각시켜 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)를 얻었다.
- [0031] 상기 Na-S-CMDS 시료를 막자 사발을 사용하여 분말상으로 제조하였다. 그 후, 나트륨(Na) 및 황(S)의 용출을 최소화하고 흡착제의 안정성을 증가시키기 위하여 Na-S-CMDS 분말과 증류수의 비율을 1 : 50 으로 하여 마그네틱 교반기를 이용하여 1시간 동안 250 rpm의 속도로 세척하였다.
- [0032] 세척한 시료를 진공 여과기를 사용하여 여과하여 40° C 오븐에서 완전히 건조한 뒤 100번체(직경 <150 μm)에 거른 시료를 대상으로 물리 화학적, 광물학적 특성 분석을 실시하였다.
- [0033] Na-S-CMDS의 물리 화학적, 광물학적 특성을 규명한 결과, Cs 흡착에 유리한 광물학적 특성과 형태를 가지는 것을 확인하였다.
- [0034] 수계 내에서 Na-S-CMDS의 Cs 흡착 효율 및 흡착능을 평가하기 위하여 흡착 배치실험(흡착제 투입량, Cs의 초기 농도, 흡착 반응시간), 흡착 동역학 및 등온선 모델링을 진행하였다. 그 결과, 1시간 내에 평형에 도달하였으며 특히 저농도 범위에서(< 0.5 mg/L) 높은 Cs 제거 효율을 보였고(90%) 유사 2차 반응속도 식 및 Langmuir 흡착 등온식과 일치 하는 경향을 보였다.
- [0035] 본 발명에 따라 제조된 세슘 흡착제(Na-S-CMDS)는 이온 강도가 큰 해수나 지하수에 대해서 Cs 제거효율이 낮고, 낮은 농도 범위에서 제거효율이 저하되는 단점을 보완한 친환경 세슘 흡착제라는 측면에서 의미가 있다.
- [0036] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1

