(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0051631
(43) 공개일자 2019년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/10 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/10 (2013.01)
B01J 20/261 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0147495
(22) 출원일자 2017년11월07일
심사청구일자 2017년11월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
장성찬
대전광역시 서구 도산로 11, 107동 301호 (도마동, 효성타운아파트)
허윤석
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 101동 1002호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김순웅

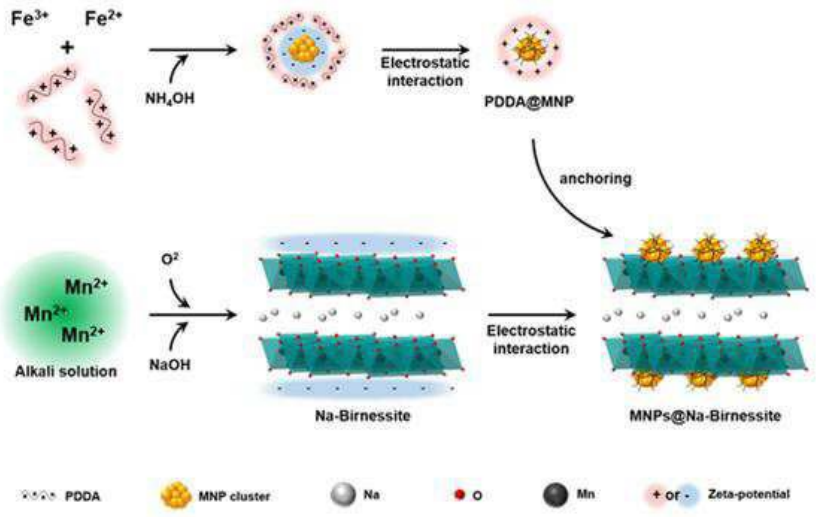
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **자성나노입자-점토 복합체를 포함하는 세슘 흡착제**

(57) 요 약

본 발명은 코어-쉘 구조를 갖는 양전하성 자성 나노입자; 및 음전하성 나트륨-버네사이트를 포함하고, 상기 자성 나노입자의 코어는 철이온이고, 쉘은 양전하성 고분자이며, 상기 자성 나노입자는 전위차에 의한 층상자기조립(LBL assembly)에 의해 나트륨-버네사이트의 표면에 부착되고, 자성을 갖는 것인, 자성나노입자-점토 복합체를 포함하는 세슘 흡착제에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/28007 (2013.01)
B01J 20/28019 (2013.01)
B01J 20/28059 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
G21F 9/12 (2013.01)

(72) 발명자
노창현
대전광역시 유성구 은구비남로 56, 905동 601호(노은동, 열매마을 아파트 9단지)
강성민
대전광역시 동구 성남로 15, 102동 1701호 (성남동, 스마트뷰아파트)
이일송
대전광역시 서구 월평동로 83, 104동 1403호(월평동, 다모아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711029048
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 방사선기술개발사업
연구과제명 방사성 핵종 광물화를 위한 3D 다공성 흡착제 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교
연구기간 2015.08.10 ~ 2018.07.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어-쉘 구조를 갖는 양전하성 자성나노입자; 및 음전하성 점토;를 포함하고,

상기 자성나노입자는 점토의 외부 표면에 전위차에 의한 층상자기조립(LBL assembly)에 의해 부착되어 있고,

상기 자성나노입자의 코어는 철이온이고, 쉘은 양전하성 고분자인, 자성나노입자-점토 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음전하성 점토는 나트륨-버네사이트, 카올리나이트, 스멕타이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 바이델라이트 및 논트로나이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상인, 자성나노입자-점토 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음전하성 점토는 이중층의 층상 점토광물이고, 2 내지 15 Å의 d(001)면간격을 갖는 것인, 자성나노입자-점토 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양전하성 고분자는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)인, 자성나노입자-점토 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자성나노입자-점토 복합체는 입자의 크기가 0.01 내지 50 ㎛이고, 판상형의 삼사정계 결정형을 가지며, 비표면적이 13.0 내지 19.0 m^2/g인, 자성나노입자-점토 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

자성나노입자가 20 내지 35 중량%로 존재하는 것인, 자성나노입자-점토 복합체.

청구항 7

1) 염화철 및 양전하성 고분자를 혼합하는 단계;

2) 상기 혼합물에 수산화암모늄을 첨가하여 철이온이 코어이고, 양전하성 고분자가 쉘인 코어-쉘 구조의 양전하성 자성나노입자를 제조하는 단계; 및

3) 음전하성 점토의 외부 표면에 층상자기조립법(layer by layer assembly)을 이용하여 상기 자성나노입자를 부착시키는 단계;를 포함하는 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 음전하성 점토는 나트륨-버네사이트, 카올리나이트, 스멕타이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 바이델라이트 및 논트로나이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상인, 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 양전하성 고분자는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)인, 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 염화철은 염화철(II), 염화철(III) 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 것인, 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 2) 단계는 산소가 제거된 질소 기류하의 70 내지 100 ℃에서 수행되는 것인, 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 3) 단계는 pH 5.5 내지 6.5 범위에서 수행되는 것인, 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 3) 단계는 자기장을 이용하여 반응 혼합물로부터 자성나노입자가 부착된 점토를 선택적으로 분리하는 단계;를 더 포함하는 것인, 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 자성나노입자-점토 복합체를 포함하는 세슘 흡착제.

청구항 15

오염수에 제14항의 세슘 흡착제를 투입하여 세슘을 흡착시키는 단계; 및

자기장을 이용하여 오염수로부터 세슘이 흡착된 세슘 흡착제를 분리하는 단계;를 포함하는 오염수 중에 함유된 세슘의 제염방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 세슘의 흡착은 pH 6 내지 11 범위에서 수행되는 것인, 세슘의 제염방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자성나노입자-점토 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 세슘 흡착제 및 이를 이용한 세슘의 제염방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 오늘날 산업폐수 중에서 인체에 유해한 물질들을 제거하는 기술의 개발은 산업화의 그늘을 해소하는데 있어서 무엇보다도 중요하다.

[0003] 산업폐수로부터 발생되고 있는 여러 가지 오염물질 중에서도 최근에 가장 주목을 받고 있는 물질의 중의 하나는

세슘(Cs)이다. 세슘은 비교적 희귀한 금속으로서, 자연계에 존재하는 세슘은 인체에 유해한 방사선을 방출하지 않는다. 그러나, 자연계에 존재하는 세슘-133(질량수 133)과는 달리, 원자력발전소 또는 핵분열시 방출되는 세슘-135(질량수 135) 및 세슘-137(질량수 137)은 인체에 유해한 방사능을 가진 물질이다. 상기 세슘-135 및 세슘-137은 원자력발전소에서 우라늄이나 플루토늄을 중성자로 핵분열시킬 때 필연적으로 발생되고 있다.

[0004] 원자력 발전소 등에서 우라늄 등을 핵분열시켜서 고용량의 에너지를 생성시킬 때, 방사성 핵분열 생성물 중 오랫동안 환경에 큰 위험을 끼치는 물질로서, 세슘-135(반감기 230만 년)와 세슘-137(반감기 30년) 및 스트론튬(Sr)-90(반감기 28.9년) 등이 함께 발생되고 있다. 이들은 각각 핵분열 생성물 중에서 그 비율이 세슘-135 약 6.9%, 세슘-137 약 6.3%, 그리고 스트론튬 4.5%를 차지하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 최근 일본 후쿠시마 원자력 발전소 사고와 관련되어 자주 언급되는 물질이 세슘(Cs)의 오염 문제이다. 세슘(Cs)의 위험성은 주로 핵분열 생성물인 세슘-137에 의한 방사능 위험이다. 상기 세슘-135는 그의 반감기가 대략 230만 년 정도이므로, 실제로 시간당 나오는 방사선의 양이 적어서, 상기 세슘-137에 비하여 그 위험성이 월등히 낮다고 할 수 있다. 방사성 물질에 속하는 세슘-137은 이온이 되거나 화합물을 만들어도 계속적으로 방사선을 방출하게 되므로, 이를 완전히 제거하는 것이 무엇보다 중요하다. 다른 방사성 물질에 노출되었을 때와 마찬가지로, 세슘-137의 방사선에 노출되면 암에 걸릴 위험성이 커진다.

[0006] 방사성 물질인 Cs-137과 Cs-135가 수용액으로 존재할 경우, 환경을 파괴할 뿐만 아니라 인간의 건강에까지 큰 영향을 미칠 수 있다. 더구나 세슘 이온들은 화학적으로 칼륨 이온과 비슷하기 때문에 육상이나 수중 생물들과 쉽게 결합할 수 있는 특성이 있다. 지하수나 어류 또는 패류 등을 통해 세슘 이온이 인간의 몸속에 축적될 경우 신체의 조직을 파괴할 수 있으며, 심할 경우 갑상선암을 유발시킬 수 있다. 특히, 최근에 방사능물질에 대한 관심이 증가하면서 세슘(Cs)을 효과적이고 효율적으로 제거하여야 하는 요구가 증대되고 있다.

[0007] 세슘(Cs)을 제거하기 위해 지금까지 침전법, 액체-액체 추출법, 유기이온 교환체를 이용한 이온교환법 및 크로마토그래피법 등과 같은 방법들이 개발되어 왔다. 이러한 방법들 중에서 이온교환법이 적용의 간편함, 효율성, 그리고 선택성 등 많은 장점이 있어 최근에 많은 주목을 받고 있다.

[0008] 그러나, 이온교환법으로 개발된 방법은 고가의 유기 합성 이온교환수지를 사용하므로 상기 이온교환수지의 잦은 교체와 기계적 강도의 저하로 인하여 유지관리 비용이 증대되고 있고, 세슘 제거 처리를 대량으로 하기 위해 이온교환설비의 크기를 증대시켜야 하는 문제점이 있다.

[0009] 한편, 산업폐수 중의 중금속 오염 물질을 제거하기 위한 방법으로, 제올라이트, 티탄산나트륨(sodium titanate), 실리코티타네이트(silicotitanates), 금속 산화물 등과 같은 무기물질을 이용한 방법이 있다. 상기 무기물질은 열적 안정성과 내구성이 우수한 장점이 있지만, 세슘의 제거에는 효과적이지 못한 단점이 있다.

[0010] 한편, 최근에 접어들어, 오염된 수용액에서 방사성 금속 이온의 농도를 줄이기 위해 몇 가지 새로운 흡착제가 개발되었고, 지난 몇 년 동안 사용되어왔다. 이러한 것들에는 자기 흡착, 바이오복합재료, 나노복합재료 및 유기금속 불꽃반응 등을 포함하고 있다. 이러한 물질 중 천연 자원으로부터 제조된 바이오복합재료는 수용액에서 다양한 독성 오염물질의 제거를 위한 가장 유망한 물질이고 환경친화적이기 때문에, 기술적으로 가능하고, 운영비용도 줄일 수 있는 기술개발이 무엇보다도 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

[0011] 오염된 폐수에서 인체에 해로운 방사성 세슘을 효율적으로 흡착제거할 수 있다면, 이는 환경공학적 측면에서 매우 의미 있는 기술적 진보를 달성함과 동시에, 세슘의 양(농도)을 줄임으로써 핵 폐수 처리의 문제를 줄일 수 있는 기반을 구축하게 될 것이다. 하지만, 이와 같은 현실적인 필요성 및 당위성이 존재함에도 불구하고, 여태까지 이러한 기술개발이 출현되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 방사성 세슘의 흡착이 용이하며, 세슘이 흡착 후, 빠른 회수가 가능하여 흡착제에 의한 이차적인 피해 발생을 최소화할 수 있도록 고안된 자성나노입자-점토 복합체를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 자성나노입자-점토 복합체를 포함하는 세슘 흡착제를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 세슘 흡착제를 이용한 세슘 제염방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 코어-쉘 구조를 갖는 양전하성 자성나노입자; 및 음전하성 점토;를 포함하고,

[0017] 상기 자성나노입자는 점토의 외부 표면에 전위차에 의한 층상자기조립(LBL assembly)에 의해 부착되어 있고,

[0018] 상기 자성나노입자의 코어는 철이온이고, 쉘은 양전하성 고분자인, 자성나노입자-점토 복합체를 제공한다.

[0019] 본 발명에 의하면, 상기 음전하성 점토는 나트륨-버네사이트, 카올리나이트, 스멕타이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 바이델라이트 및 논트로나이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0020] 본 발명에 의하면, 상기 음전하성 점토는 이중층의 층상 점토광물이고, 4 내지 8 Å의 d(001)면간격을 갖는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명에 의하면, 상기 양전하성 고분자는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 일 수 있다.

[0022] 본 발명에 의하면, 상기 자성나노입자-점토 복합체는 입자의 크기가 0.01 내지 50 ㎛이고, 판상형의 삼사정계 결정형을 가지며, 비표면적이 13.0 내지 19.0 m^2/g일 수 있다

[0023] 본 발명에 의하면, 상기 자성나노입자-점토 복합체는 상기 자성나노입자가 20 내지 35 중량%로 존재하는 것일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 1) 염화철 및 양전하성 고분자를 혼합하는 단계;

[0025] 2) 상기 혼합물에 수산화암모늄을 첨가하여 철이온이 코어이고, 양전하성 고분자가 쉘인 코어-쉘 구조의 양전하성 자성나노입자를 제조하는 단계; 및

[0026] 3) 음전하성 점토의 외부 표면에 층상자기조립법(layer by layer assembly)을 이용하여 상기 자성나노입자를 부착시키는 단계;를 포함하는 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명에 의하면, 상기 음전하성 점토는 나트륨-버네사이트, 카올리나이트, 스멕타이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 바이델라이트 및 논트로나이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0028] 본 발명에 의하면, 상기 음전하성 점토는 이중층의 층상 점토광물이고, 4 내지 8 Å의 d(001)면간격을 갖는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명에 의하면, 상기 양전하성 고분자는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 일 수 있다.

[0030] 본 발명에 의하면, 상기 염화철은 염화철(II), 염화철(III) 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명에 의하면, 상기 2) 단계는 산소가 제거된 질소 기류하의 70 내지 100 ℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명에 의하면, 상기 3) 단계는 pH 5.5 내지 6.5 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명에 의하면, 상기 3) 단계는 자기장을 이용하여 반응 혼합물로부터 자성나노입자가 부착된 점토를 선택적으로 분리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 자성나노입자-점토 복합체를 포함하는 세슘 흡착제를 제공한다.

[0035] 또한, 오염수에 제14항의 세슘 흡착제를 투입하여 세슘을 흡착시키는 단계; 및

[0036] 자기장을 이용하여 오염수로부터 세슘이 흡착된 세슘 흡착제를 분리하는 단계;를 포함하는 오염수 중에 함유된 세슘의 제염방법을 제공한다.

[0037] 본 발명에 의하면, 상기 세슘의 흡착은 pH 6 내지 11 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 자성나노입자-점토 복합체는 세슘의 흡착능이 우수한 2차원의 재료로서, 전하 차이를 이용한 간단한 부착 방법을 통해 제조될 수 있다. 또한, 높은 표면적 및 높은 자기활성을 가지기 때문에 높은 적재 용량으로 세슘을 흡착할 수 있으며, 자성의 특성을 가지고 있기 때문에 세슘을 제거한 후 손쉽게 회수될 수 있으므

로, 처리 수 내에 흡착제가 잔류하는 문제가 없어, 이로 인한 이차적인 피해가 발생되지 않아 세슘 흡착제로서 산업상 유리하게 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법을 도식화하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 합성 여부를 확인하기 위하여, 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 및 X-선 회절분석(XRD)으로 분석한 결과이다. 도 2a는 나트륨-버네사이트의 SEM 이미지이며, 도 2b는 나트륨-버네사이트의 TEM 이미지이다. 도 2c는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 XRD 분석 결과이며, 도 2d는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 SEM 이미지이고, 도 2e는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 TEM 이미지이다. 도 2f는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 입자크기 분포를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 회수 용이성을 확인한 결과이다(a; 자석 부착 전, b; 자석 부착 30초 후, c; 자석 부착 60초 후, d; 나트륨-버네사이트, 자성나노입자 및 자성나노입자-점토 복합체의 자성 특성).

도 4는 pH 환경에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 흡착능을 확인한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 흡착속도를 평가한 결과이다. 도 5a는 키네틱(kinetic) 실험결과이며, 도 5b는 등온선 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0041] 본 발명은 코어-쉘 구조를 갖는 양전하성 자성나노입자; 및 음전하성 점토;를 포함하고,

[0042] 상기 자성나노입자는 점토의 외부 표면에 전위차에 의한 층상자기조립(LBL assembly)에 의해 부착되어 있고,

[0043] 상기 자성나노입자의 코어는 철이온이고, 쉘은 양전하성 고분자인, 자성나노입자-점토 복합체를 제공한다.

[0044] 본 발명의 자성나노입자-점토 복합체는 세슘을 자성나노입자-점토 복합체 구조물 내에 효과적으로 흡착하여 오염수 중의 세슘을 제거할 수 있다.

[0045] 또한, 자성을 갖기 때문에 자석을 이용하여 오염수로부터 용이하게 분리될 수 있다.

[0046] 본 발명에 있어서, 상기 용어 "세슘"은 모든 세슘 동위원소를 포괄하는 것일 수 있으며, ^{137}Cs, ^{135}Cs, 또는 ^{134}Cs 등일 수 있고, 바람직하게는 ^{137}Cs일 수 있다. 상기 ^{137}Cs은 핵분열시 발생하는 주요 방사성 동위원소로서, 원자력 발전소의 사고에 의해 외부 환경에 방출되는 방사성 물질이며, 반감기가 30.17년인 유독 물질이다.

[0047] 본 발명에서 "흡착"이란 기체나 용액의 분자들이 고체 표면에 달라붙는 현상을 말하며 이때 흡착을 받아들이는 고체물질을 흡착제라고 한다. 흡착제는 단위부피당 흡착되는 표면 넓이가 넓은 것이 우수한 흡착제로 작용할 수 있다. 본 발명에 따른 자성나노입자-점토 복합체는 방사성 세슘을 빠른 속도 및 우수한 효율로 흡착할 수 있으며, 분리가 용이하여 산업적으로 적용시키는데 유리하다.

[0048] 본 발명에 있어서, 용어 '양전하성'은 '양전하로 대전된 상태'를 의미하는 것일 수 있으며, 용어 '음전하성'은 음전하로 대전된 상태'를 의미하는 것일 수 있다.

[0049] 본 발명에 있어서, 상기 음전하성 점토는 이중층의 층상 점토광물이고, 2 내지 15 Å의 d(001)면간격을 갖는 것일 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 8 Å의 d(001)면간격을 갖는 것일 수 있다. 상기 이중층의 간격이 상기 범위 미만이면 세슘을 담지하는데 장애가 있을 수 있으며, 상기 범위를 초과하면 세슘이 효과적으로 담지되지 못할 수 있다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 음전하성 점토는 나트륨-버네사이트, 카올리나이트, 스멕타이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 바이델라이트 및 논트로나이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는, 나트륨-버네사이트일 수 있다.

[0051] 본 발명의 상기 자성나노입자-점토 복합체는 일반적인 음이온성 점토에 비해서 세슘을 흡착하는 성능이 우수하

다. 뿐만 아니라 음이온성 점토가 수용액 중에 분산된 경우 이를 용이하게 분리하기 어려우나, 본 발명의 자성나노입자-점토 복합체는 자성을 보유하고 있으므로 자석에 부착될 수 있기 때문에, 용액 중에 분산된 상태라 하더라도 자기장(자석)을 이용하여 용액으로부터 손쉽게 분리/회수가 가능하다.

[0052] 또한, 분리된 자성나노입자-점토 복합체는 다른 오염수에 처리하여 재사용이 가능하다.

[0053] 본 발명에 따르면, 상기 양전하성 고분자는 금속 이온의 표면에 코팅되어 양전하 특정을 나타내게 할 수 있는 고분자이면 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)일 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 상기 자성나노입자-점토 복합체는 입자의 크기가 0.01 내지 50 ㎛이고, 판상형의 삼사정계 결정형을 가지며, 비표면적이 13.0 내지 19.0 m^2/g일 수 있다. 상기와 같은 특성은 세슘을 빠르고, 고효율로 흡수할 뿐 아니라, 흡수된 세슘이 방출되지 않도록 하는데 기여한다.

[0055] 본 발명에 있어서, 상기 자성나노입자-점토 복합체는 자성나노입자가 20 내지 35 중량%로 존재하는 것일 수 있다. 상기 범위 미만이면, 자성이 작기 때문에 회수하는데 고자기장이 필요하고, 회수율이 낮은 문제가 있으며, 상기 범위를 초과하면 경제적이지 않고, 오히려 세슘의 흡착율이 저하될 수 있는 문제가 있다. 본 발명에 의하면, 바람직하게는 자성나노입자 22 내지 30 중량%로 존재하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 자성나노입자가 25 중량%로 존재하는 것일 수 있다.

[0056] 본 발명에 있어서, 자성나노입자-점토 복합체는 자성나노입자 대 점토가 1:2~4의 중량비로 함유된 것일 수 있으며, 바람직하게는 1:2.5 내지 3.5의 중량비로 함유된 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 1:3의 중량비로 함유된 것일 수 있다. 상기 중량비를 가지는 경우 다른 중량비를 가지는 경우보다 세슘의 흡착율이 높으면서, 상용(시판되는) 자석을 이용하여도 자성나노입자-점토 복합체의 회수가 용이하였으므로 특히 경제적인 것으로 확인되었다.

[0057] 또한, 본 발명은 1) 염화철 및 양전하성 고분자를 혼합하는 단계;

[0058] 2) 상기 혼합물에 수산화암모늄을 첨가하여 철이온이 코어이고, 양전하성 고분자가 쉘인 코어-쉘 구조의 양전하성 자성나노입자를 제조하는 단계; 및

[0059] 3) 음전하성 점토의 외부 표면에 층상자기조립법(layer by layer assembly)을 이용하여 상기 자성나노입자를 부착시키는 단계;를 포함하는 자성나노입자-점토 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0060] 본 발명에 있어서, 상기 음전하성 점토 및 상기 양전하성 고분자는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)일 수 있다.

[0061] 본 발명에 의하면, 상기 염화철은 철이온을 제공할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 구체적으로 염화철(II), 염화철(III) 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0062] 본 발명에 의하면, 상기 2) 단계는 산소가 제거된 질소 기류하의 70 내지 100 ℃에서 수행되는 것일 수 있는데, 구체적으로 반응용액을 질소 가스로 버블링하여 반응용기 내를 질소 분위기로 바꾸고, 상기 온도 범위로 가열하여 탈산소시킬 수 있다. 이어서 가열된 용액에 수산화암모늄을 첨가하여 반응시키면 금속 양이온을 양전하성 고분자로 코팅시킬 수 있다.

[0063] 본 발명에 있어서 상기 수산화암모늄은 15 내지 40 w/v%의 수산화암모늄 수용액일 수 있다.

[0064] 본 발명에 의하면, 상기 3) 단계는 pH 5 내지 7 범위에서 수행되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 pH 5.5 내지 6.5 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 양전하성 자성나노입자는 염산과 같은 산을 이용하여 상기 범위로 pH를 조절하고, 음전하성 점토는 수산화나트륨과 같은 염기를 이용하여 상기 범위로 pH를 조절한 뒤 혼합하면 슬러리가 생성된다.

[0065] 본 발명에 의하면, 상기 3) 단계는 자기장을 이용하여 반응 혼합물로부터 자성나노입자가 부착된 점토를 선택적으로 분리하는 단계;를 더 포함하여 수행할 수 있다. 구체적으로 상기 슬러리를 폴리프로필렌과 같은 용기에 넣고 물을 첨가하여 희석한 다음 영구자석을 처리하면 자성나노입자가 부착된 점토(자성나노입자-점토 복합체)만을 선택적으로 분리할 수 있다.

[0066] 본 발명에 의하면, 상기 음전하성 점토는 2 내지 15 Å의 d(001)면간격을 갖는 이중층의 층상 점토광물일 수 있는데, 상기와 같은 구조는 세슘을 흡착하는데 효과적으로 작용한다.

[0067] 또한, 본 발명은 상기 자성나노입자-점토 복합체를 포함하는 세슘흡착제를 제공한다.

[0068] 또한, 본 발명은 오염수에 제14항의 세슘 흡착제를 투입하여 세슘을 흡착시키는 단계; 및

[0069] 자기장을 이용하여 오염수로부터 세슘이 흡착된 세슘 흡착제를 분리하는 단계;를 포함하는 오염수 중에 함유된 세슘의 제염방법을 제공한다.

[0070] 본 발명에 의하면, 상기 세슘의 제염방법은 pH 6 내지 11 범위에서 수행되는 것일 수 있다. pH가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 흡착효율이 떨어지며, pH 7 내지 8에서 흡착효율이 특히 우수한 것이 확인되었다.

[0071] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0072] 본 발명에 사용된 모든 시약은 분석용 시약 등급의 시약을 사용하였다. 특별히 기재하지 않는 한 탈이온수를 이용하였다. 나노입자의 크기 및 제타전위는 입자분석기분석기(Malvern Zetasizer nano-ZS90, UK)를 사용하여 측정하였다. 나노 입자의 푸리에-변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼은 Thermo Scientific Nicolet iS5를 사용하여 확인하였다. 나노 입자의 입자 크기와 형태는 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 300 keV의 가속 전압(Tecnai G2 F30, USA)에서 확인하였다. 자기 Na-birnessite 처리 전후 방사성 세슘 (^{137}Cs)의 농도의 측정은 고순도 게르마늄 (HPGe) 검출기(Canberra, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0073] 실시예 1. 자성나노입자-점토 복합체의 제조

[0074] 방사성 세슘 제거를 위하여, 코어-쉘 구조 전략을 통한 새로운 유형의 자성나노입자-점토 복합체를 제조하였다. 음전하성 점토로 나트륨-버네사이트를 이용하였다.

[0075] 도 1은 본 발명에 따른 방사성 세슘 제거용 자성나노입자-점토 복합체를 제조하는 방법을 도식화하여 나타낸 것이다. 양전하성 고분자로서 PDDA를 음의 전하를 갖는 자성나노입자의 표면에 코팅시킨 뒤, 음의 전하를 갖는 2차원 평판의 나트륨-버네사이트 표면에 전하 차를 이용한 층별(LbL) 어셈블리를 통해 부착시킴으로써 목적하는 자성나노입자-점토 복합체를 제조할 수 있다. 구체적인 합성방법은 하기에 나타내었다.

[0076] 1) 양전하성 고분자가 코팅된 자성나노입자의 제조

[0077] $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2.16g), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.8g) 및 PDDA (1.0 %, v/v)를 포함하는 용액 (20 ml)을 질소 가스로 10 분간 버블링한 후 80 ℃로 가열하여 탈산소화 시켰다. 이어서 가열된 용액에 NH_4OH (28 %, 10 ml)를 신속하게 첨가한 뒤, 1시간 동안 추가 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 냉각시키고, 자기장(magnet field)를 이용하여 형성된 PDDA 코팅된 Fe_3O_4 나노입자를 분리한 뒤, 탈 이온수로 3회 세척하였다. 마지막으로 실온에서 건조시켜 목적하는 PDDA 코팅 산화철 나노입자를 수득하였다.

[0078] 2) 합성 나트륨-버네사이트(Na-birnessite)의 제조

[0079] Lopano[a]와 Cho[b]의 프로토콜에 따라 알칼리 용액에서 Mn^{2+}의 산화를 통해 합성하였다[(a) Am Mineral 92, 380-387; .(b) J Porous Mater 18:125-131]. 구체적으로 NaOH 55 g을 탈이온수에 용해시킨 쥐, 5 ℃로 냉각시켰다. 탈이온수 200 ml에 $MnCl_2$ 0.1 mol 을 첨가하여 0.5 M $MnCl_2$ 용액을 제조하였다. 1.5 L/min의 속도로 5℃의 유리 프릿(glass frit)에서 $MnCl_2$ 용액으로 산소를 버블링시켰다. 그런 다음 NaOH 용액을 $MnCl_2$ 용액에 신속히 첨가하였다. 5 ℃에서 5시간 동안 산소첨가반응을 수행한 후, 10 분간 8,000 rpm의 속도로 원심분리하여 고형 및 용액상을 분리하였다. 흑색 침전물(나트륨-버네사이트)을 동결건조하고, 표준체를 이용하여 <45 ㎛를 가지는 나트륨-버네사이트를 얻었다. 얻어진 샘플은 실온에서 보관하였다.

[0080] 3) 자성나노입자-점토 복합체의 제조

[0081] PDDA가 코팅된 산화철 1 g을 10 ml의 탈이온수에 분산시키고, 0.01 M HCl을 첨가하여 pH 6.0으로 조정하였다. pH 2.4 내지 2.7인 나트륨-버네사이트 3 g을 10 ml의 탈이온수에 분산시키고 0.01 M NaOH를 첨가하여 pH 6.0으로 조정하였다. 이어서 수득된 슬러리를 실온의 50 ml 폴리프로필렌 튜브에서 완전히 혼합하였다. 상기 혼합물에 탈이온수 25 ml을 첨가하고, 영구 자석(1.4 테슬라)를 사용하여 비자성의 과량의 나트륨-버네사이트로부터 자성 나트륨-버네사이트를 용이하게 분리하였다. 상기 분리 단계를 8회 반복하여 목적하는 자성나노입자-점토 복합체를 수득하였다.

[0082] 시험예 1. 구조 분석

[0083] 실시예 1에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 및 X-선 회절분석(XRD)으로 분석하였으며, 이를 하기 도 2에 나타내었다.

[0084] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 합성 여부를 확인하기 위하여, 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 및 X-선 회절분석(XRD)으로 분석한 결과이다.

[0085] 도 2a는 나트륨-버네사이트의 SEM 이미지이며, 도 2b는 나트륨-버네사이트의 TEM 이미지이다. 비표면적이 17.4 m^2/g이고, 7Å 이하의 d(001) 간격을 갖는 층상 망간산화물인 합성 나트륨-버네사이트는 삼사정계(triclinic)의 물질이다. TEM 이미지에 나타낸 바와 같이, 나트륨-버네사이트가 평판 모양의 2차원 시트로 합성된 것임을 확인되었다.

[0086] 도 2c는 XRD를 이용하여 순수한 나트륨-버네사이트(상단, 파란색 그래프), 산화철(중간, 빨간색 그래프) 및 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체(하단, 검정색 그래프)를 분석한 결과를 나타내었다. 실시예 1에 따른 산물에서 나트륨-버네사이트와 산화철의 고유의 피크가 모두 검출되었으며, 하우스먼나이트(hausmannite)와 같은 불순물은 존재하지 않는 것을 확인하였다. 이를 통해 나트륨-버네사이트에 자성나노입자(산화철)가 효과적으로 부착되었음이 입증되었다.

[0087] 도 2d는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 SEM 이미지이고, 도 2e는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 TEM 이미지이다. 상기 이미지를 통해 2차원 점토의 표면에 자성나노입자들이 붙어있는 것이 관측되었다.

[0088] 도 2f는 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 입자크기 분포를 나타낸 것이다. 합성된 자성나노입자-점토 복합체는 입자의 크기가 약 200 내지 300 nm의 크기를 갖는 것임을 확인하였다.

[0089] 추가적으로 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 FT-IR 스펙트럼을 확인하였다. 1428 cm^{-1} 영역에서 나트륨-버네사이트 특유의 피크와 1614 cm^{-1} 및 3379 cm^{-1} 영역에서 산화철 특유의 강렬한 피크가 검출되었다. 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 성공적인 합성 여부가 확인되었다.

[0090] 시험예 2. 회수 용이성 검증

[0091] 본 발명에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 회수 용이성을 테스트하였다. 바이알에 실시예 1의 자성나노입자-점토 복합체를 분산시킨 뒤, 바이알 외부에 자석을 인접시켜 분산되어 있던 자성나노입자-점토 복합체가 자석에 부착되는지 확인하였다.

[0092] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-점토 복합체의 회수 용이성을 확인한 결과이다(a; 자석 부착 전, b; 자석 부착 30초 후, c; 자석 부착 60초 후, d; 나트륨-버네사이트, 자성나노입자 및 자성나노입자-점토 복합체의 자성 특성).

[0093] 자석(magnet) 부착 전에는 자성나노입자-점토 복합체가 고르게 분산되어 있었으며, 자석 부착 60초 후에는 대부분의 자성나노입자-점토 복합체가 자석 쪽으로 이동하였음이 관측되었다.

[0094] 따라서, 본 발명의 자성나노입자-점토 복합체를 이용하여 오염물질로부터 방사성 세슘을 흡착시킨 후, 용이하게 분리 및 회수할 수 있음을 입증하였다.

[0095] 시험예 3. 방사성 세슘의 제거효율 평가

[0096] 1) 처리 농도에 따른 방사성 세슘 제거 효율

[0097] 방사능으로 오염된 물에 실시예 1에 따른 자성나노입자-점토 복합체(흡착제)의 처리 농도에 따른 방사성 세슘(^{137}Cs) 제거 효율을 확인하였으며, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0098]

흡착제 농도 (mg/ml)	처리전 활성도 (Bq/g)	처리 후 활성도 (Bq/g)	제거효율 (%)	오염제거인자값
0.01	75.26	5.94	92.11	12.67
0.1	84.09	1.26	98.50	66.74

0.5	81.49	0.91	98.88	89.55
1	83.42	0.63	99.26	132.41

[0099] 흡착제의 농도 의존적으로 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 흡착제가 0.01 mg/ml 농도로 함유된 경우 방사성 세슘(^{137}Cs)의 92.11%가 제거되는 것으로 나타났으며, 흡착제가 1 mg/ml 농도로 함유된 경우 방사성 세슘(^{137}Cs)의 99.26%가 제거되었다. 또한, 오염 제거 인자인 DF 값은 방사능으로 오염된 물의 방사성 세슘 제거 전/후의 활성 비율이 최대 132에 이르는 것으로 확인되었다. 이러한 특성은 방사성 세슘이 이중층의 층상 점토광물 구조 내에 매우 효과적으로 흡착됨을 의미한다.

[0100] 2) pH 환경에 따른 흡착 효율 평가

[0101] 방사능으로 오염된 물에 실시예 1에 따른 자성나노입자-점토 복합체(흡착제)를 처리하고 pH 환경에 따른 방사성 세슘(^{137}Cs) 제거 효율을 확인하였다.

[0102] 도 4에 나타낸 바와 같이, 산성 환경인 pH 4에서 제거효율이 다소 낮은 경향성을 나타내었으며, 중성 환경인 pH 7에서 제거 효율이 가장 우수한 결과를 보였다.

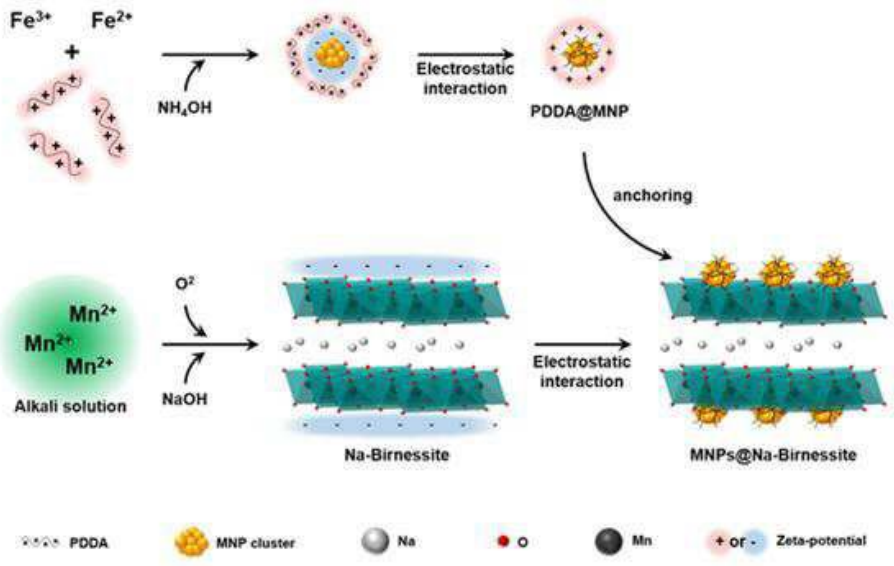
[0103] 시험예 4. 흡착 속도 평가

[0104] 실시예 1에서 제조한 자성나노입자-점토 복합체의 흡착 속도 및 최대흡착량을 평가하기 위해 키네틱(kinetic) 실험과 등온선(isotherm) 평가를 하였다. 도 5a는 키네틱(kinetic) 실험 결과로, 10분 이내에 흡착 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 매우 빠른 흡착성능을 보여주는 것이다.

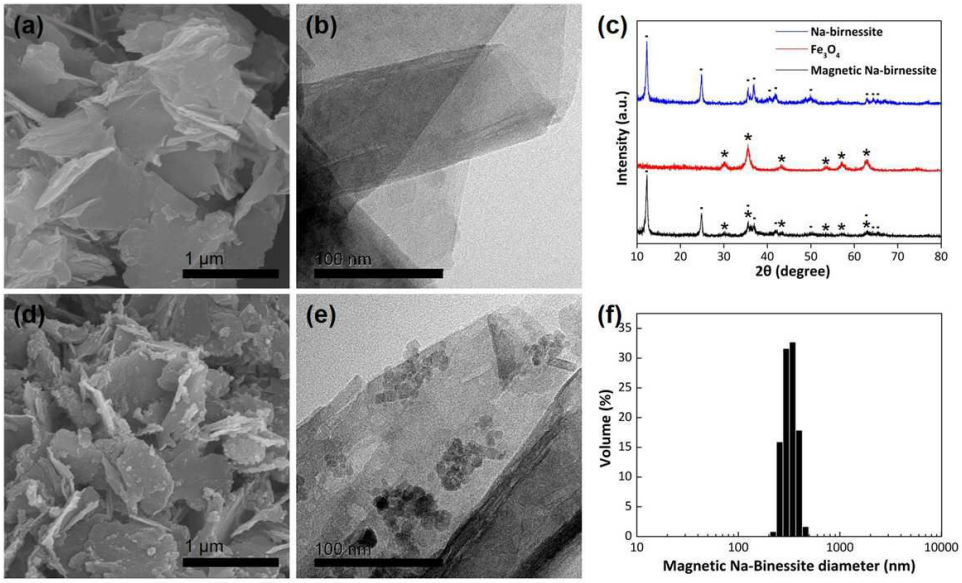
[0105] 또한, 최대 흡착량 확인하였으며, 등온선 실험결과를 도 5b에 나타내었다. 자성나노입자가 부착된 나트륨-버네사이트의 흡착 등온식을 확인하였을 때, 최대 흡착량은 100mg/g 정도의 값을 갖는 것으로 확인되었다.

도면

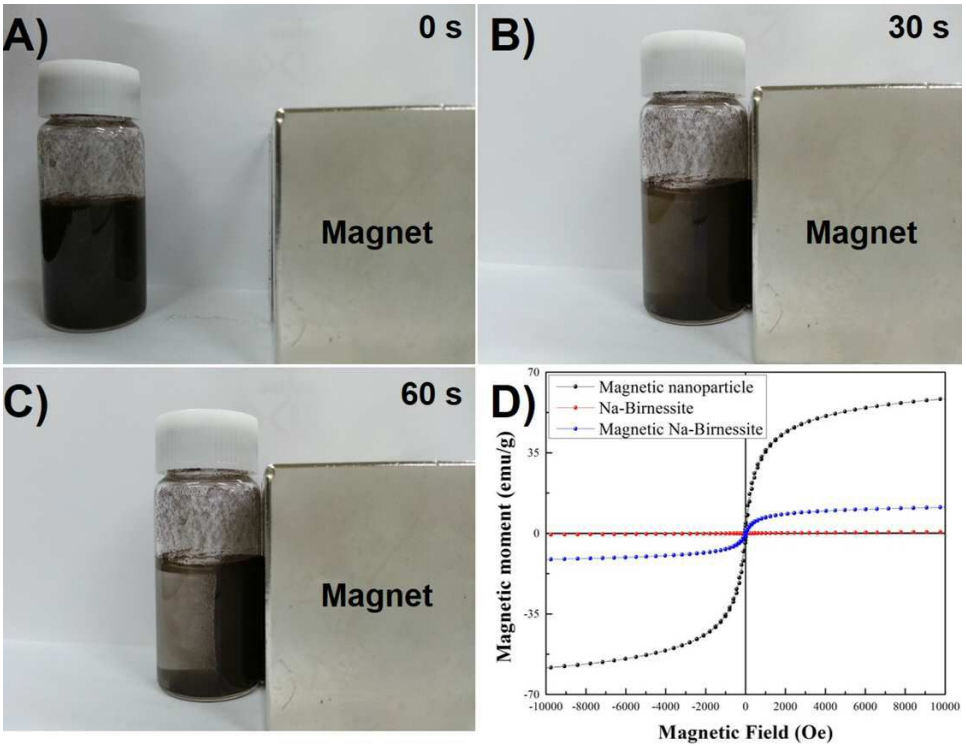
도면1



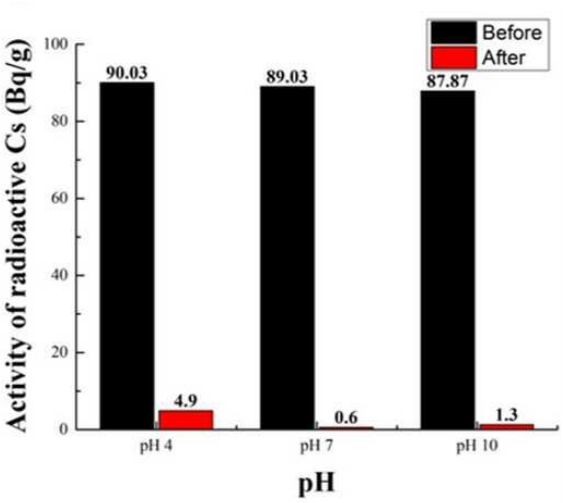
도면2


(a)
1 μm
(b)
100 nm
(c)
Na-birnessite
Fe_3O_4
Magnetic Na-birnessite
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(d)
1 μm
(e)
100 nm
(f)
Volume (%)
Magnetic Na-Binessite diameter (nm)

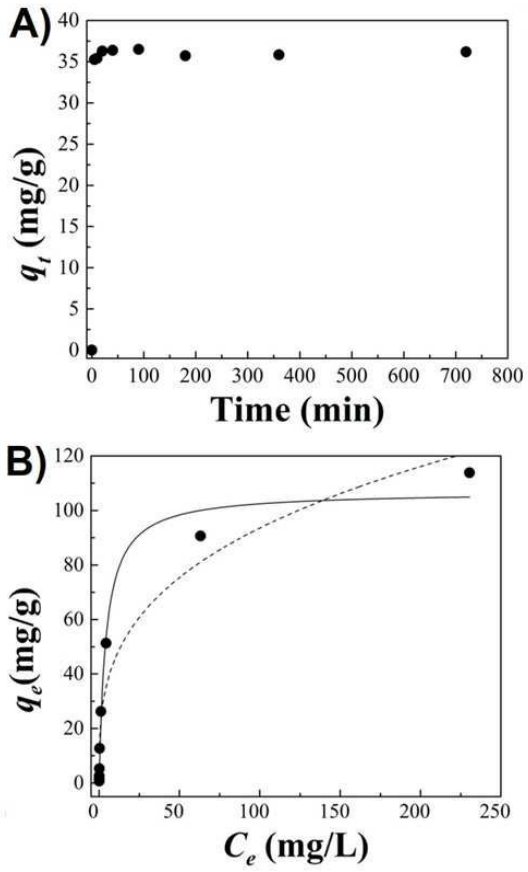
도면3


A)
0 s
Magnet
B)
30 s
Magnet
C)
60 s
Magnet
D)
Magnetic nanoparticle
Na-Birnessite
Magnetic Na-Birnessite
Magnetic moment (emu/g)
Magnetic Field (Oe)

도면4


Activity of radioactive Cs (Bq/g)
Before
After
90.03
89.03
87.87
4.9
0.6
1.3
pH 4
pH 7
pH 10
pH

도면5


A)
q_t (mg/g)
Time (min)
B)
q_e(mg/g)
C_e (mg/L)