



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년10월13일  
 (11) 등록번호 10-1559675  
 (24) 등록일자 2015년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*G21F 9/30* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0095876

(22) 출원일자 2014년07월28일

심사청구일자 2014년07월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR101334836 B1\*

KR1020000040156 A\*

KR1020090009625 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국원자력연구원

대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)

(72) 발명자

서범경

대전광역시 유성구 배울1로 119, 1210동 501호(용산동, 대덕테크노밸리아파트)

최용석

대전광역시 유성구 신성남로 127-1, 303호 (신성동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이름

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 윤연숙

(54) 발명의 명칭 **고정화 오염토양으로부터 고분자를 분리하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 고정화제인 고분자 전해질 복합체 처리를 통해 고정화된 오염 토양으로부터 고분자 물질을 분리 회수하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 방법에 따르면 방사성 오염 토양 등의 오염 토양에서 고분자 전해질과 토양을 분리하는 것이 가능함으로써 방사성 폐기물의 감소 및 이에 따른 처리 비용을 줄여 경제적 효과를 기대할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

**양희만**

대전광역시 유성구 어은로 57, 138동 508호(어은동, 한빛아파트)

**문제권**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 212동 1401호 (전민동, 엑스포아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	53354-14
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	원자력기술개발사업
연구과제명	해체 및 오염 부지 환경복원 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2012.03.01 ~ 2017.02.28

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 단계를 포함하는 고정화 오염 토양으로부터 고분자를 분리하는 방법:

- a) 오염 토양에 고분자 전해질 복합체를 처리하여, 오염 물질과 고분자 전해질 복합체를 결합시켜 오염 토양을 고정화하는 단계;
- b) 고정화된 오염 토양을 알칼리 금속이온 용액에 담지 및 교반하여, 상기 오염 물질이 결합된 고분자 전해질 복합체와 상기 알칼리 금속이온 용액의 금속이온을 결합시켜, 오염 토양으로부터 오염 물질이 결합된 고분자 전해질 복합체를 분리하는 단계; 및
- c) 상기 분리 후 필터를 이용하여, 오염 토양으로부터 오염 물질이 결합된 고분자 전해질 복합체를 포함하는 용액을 회수하는 단계.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 복합체는 카르복실기를 갖는 음이온 고분자전해질 및 암모늄기를 갖는 양이온 고분자 전해질로 구성되는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속이온 용액은 0.1M 내지 2M 농도의 칼륨 또는 나트륨 이온 용액인 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는 5분 내지 30분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 필터는 마이크로 필터인 것을 특징으로 하는, 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 고분자 전해질 복합체로 고정화된 오염토양으로부터 고분자를 분리하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 원전사고와 같은 중대사고시 방사성 핵종으로 오염된 광역적 부지를 복원하는 과정에서 엄청난 방사성 토양 폐

기물이 발생하고 이를 처리하는데 천문학적 처리비용이 소요된다.

- [0003] 방사성 물질에 의해 오염된 토양은 일차적으로는 인간 및 육상에서 서식하는 동식물에게 직접적인 피해를 줄 수 있으며, 이차적으로는 토양 속을 흐르는 지하수를 오염시켜 해양 환경 및 대기 환경 등 환경 전체에 악영향을 줄 수 있다.
- [0004] 이에, 방사성 물질에 의해 오염된 토양의 확산을 방지하기 위해 다양한 오염 토양을 처리하는 방법이 사용되고 있으며, 고분자 전해질 복합체를 이용하여 토양을 고정화하고, 고정화된 오염 토양을 수거하는 방법이 사용되고 있다.
- [0005] 또한, 방사성 물질에 의해 오염된 토양을 처리하는 방법은 토양의 방사능 오염도를 측정된 후, 측정된 방사능 핵종에 대한 오염도에 따라 오염된 토양을 방사성 폐기물 처분장으로 이송하여 장기간 동안 보관하거나 또는 방사성 물질 오염 토양을 제염제로 처리하여 방사성 물질 오염 토양으로부터 방사능 핵종을 제거한다. 측정된 방사성 물질 오염도가 극저준위라면 방사성 폐기물 처분장에서 오염 토양을 장기간 동안 저장할 필요없이 제염제로 처리하여 방사성 물질이 제거된 토양으로 변화시키는 것이 효율적인 방법으로서 이행되고 있다.
- [0006] 이와 관련하여, 일본 등록 특허 제 123293호에서는 화학 제염 방법과 그 장치에 관한 기술이 공지되어 있다. 상기 특허는 원자력 발전소의 계통 내부를 제염하기 위하여 옥살산과 환원제를 사용하고, 자외선 조사 단위를 설치함으로써 제염이 완료된 후 옥살산을 파괴하여 폐기물량을 저감시킬 수 있는 방법에 관한 것이다. 상기 특허는 옥살산을 파괴시킴으로써 폐기물량을 저감시킬 수 있으나, 옥살산을 재생하여 사용할 수 없다. 일본 등록 특허 제3264897A2호에서는 고 준위 방사성 폐기물을 처리하는 방법에 관한 기술이 공지되어 있다. 상기 특허는 가열에 의해 Cs, 물 및 질산을 제거하고, 가열 과정에서 발생한 물질을 산소가 존재하지 않는 조건에서 가열하여 Cs가 고정된 고체 물질을 합성하고, 다시 가열시켜 소성 형태의 고체 물질로 만드는 것이다. 상기 특허에서는 Cs를 고체 물질로 변환시킴으로써 폐기물량을 저감시킬 수 있으나 제염제를 재생하여 다시 사용할 수 없는 문제점이 있다.
- [0007] 상기와 같이 지금까지의 방사성 물질로 오염된 토양을 처리하는 방법에 따르면 고정화된 오염 토양을 수거한 후에는 수거량 전체가 방사성폐기물로 관리되며, 고분자를 제거하기 전까지는 오염된 토양의 제염뿐만 아니라 처분도 할 수가 없는 문제점이 있다.
- [0008] 한편, 일반적으로 200mesh 입도 이하의 미세토양은 정화가 매우 어렵고 비용이 많이 드는 단점이 있다.
- [0009] 따라서 보다 경제적으로 수거된 고정화 토양에서 고분자 물질과 토양을 분리하여 폐기물 발생량을 줄일 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 이에 본 발명자들은 종래기술의 문제점을 극복하기 위하여, 고정화된 토양으로부터 고분자 물질을 분리하기 위해 연구한 결과 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서 본 발명의 목적은 오염 토양에 고분자 전해질 복합체를 처리하여 오염토양을 고정화하는 단계, 고정화된 오염토양을 알칼리 금속이온 용액에 담지하여 교반하는 단계, 및 상기 교반 후 용액을 필터하여 토양으로부터 고분자 전해질과 결합한 오염 물질을 포함하는 용액을 회수하는 단계를 포함하는 고정화된 오염 토양으로부터 고분자 물질을 분리하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 따라서 본 발명은 하기 단계를 포함하는 고정화된 오염 토양으로부터 고분자 물질을 분리하는 방법을 제공한다:

- [0014] a) 오염 토양에 고분자 전해질 복합체를 처리하여 오염토양을 고정화하는 단계;
- [0015] b) 고정화된 오염토양을 알칼리 금속이온 용액에 담지하여 교반하는 단계; 및
- [0016] c) 상기 교반 후 용액을 필터하여 토양으로부터 고분자 전해질과 결합한 오염 물질을 포함하는 용액을 회수하는 단계.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고분자 전해질 복합체는 카르복실기를 갖는 음이온 고분자전해질 및 암모늄기를 갖는 양이온 고분자 전해질로 구성되는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 이온 용액은 0.1M 내지 2M 농도의 칼륨(K<sup>+</sup>) 또는 나트륨(Na<sup>+</sup>) 이온을 포함하는 용액일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 있어서, 상기 b) 단계는 5분 내지 30분 동안 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 있어서, 상기 필터는 마이크로 필터일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0021] 본 발명에 따르면 방사성 오염 토양에서 고분자 전해질과 토양을 분리가 가능하도록하여 방사성폐기물의 감소 및 이에 따른 처리 비용을 줄여 경제적 효과를 기대할 수 있는 장점이 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 본 발명자들은 토양 고정화 후 수거된 다량의 방사성 토양 폐기물 중에서 토양으로부터 고분자 전해질 복합체를 효율적으로 분리하고 이를 회수하는 방법을 개발하였다.
- [0023] 본 발명의 방법에 따르면, 2차 폐기물의 발생을 줄임과 동시에 고분자와 토양을 상호 분리하여 방사성 폐기물의 양을 감소시킴으로써 폐기물 처리에 따른 비용을 줄일 수 있는 우수한 특징이 있다.
- [0024] 이와 관련하여, 본 발명의 일실시예에서는 고분자 전해질 복합체 고정화제로 고정된 15 내지 50 mesh 크기의 오염토양에서 고분자 물질을 제거하기 위해, 알칼리 금속인 칼륨(K<sup>+</sup>)을 포함하는 이온 용액에 담지하였다가 마이크로 필터로 필터하고, 감압 여과한 후 토양 표면에 존재하는 고분자(고정화제) 잔량(wt%)을 측정된 결과, 알칼리 금속 이온 용액이 아닌 증류수에 담지한 비교예(대조군)는 약 50%의 고분자 제거율을 나타낸 데 반해, 알칼리 금속 이온 용액에 담지한 경우 약 90%의 고분자 제거율을 나타내는 것을 확인하였다(실시예 1 참조).
- [0025] 따라서 본 발명은 하기 단계를 포함하는 고정화된 오염 토양으로부터 고분자 물질을 분리하는 방법을 제공할 수 있다:
- [0026] a) 오염 토양에 고분자 전해질 복합체를 처리하여 오염토양을 고정화하는 단계;
- [0027] b) 고정화된 오염토양을 알칼리 금속이온 용액에 담지하여 교반하는 단계; 및
- [0028] c) 상기 교반 후 용액을 필터하여 토양으로부터 고분자 전해질과 결합한 오염 물질을 포함하는 용액을 회수하는 단계.
- [0029] 상기 a) 단계는 오염토양을 고정화하는 단계로서, 오염토양에 고분자 전해질 복합체를 처리하여 오염 토양을 고정화 하는 단계로서, 특히, 오염토양과 고분자 전해질 복합체를 결합시킴으로써 오염토양이 고정화되는 단계를 의미한다.
- [0030] 이때, 상기 고분자 전해질 복합체는 본 발명에서 고정화제로도 불리우며, 바람직하게는 카르복실기를 갖는 음이온 고분자 전해질 및 암모늄기를 갖는 양이온 고분자 전해질로 구성될 수 있다. 상기 고분자 전해질은 반복그룹을 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 음이온 고분자 전해질은 반복단위(Repeating Unit)로 카르복실기 또는 술포닐기를 포함하는 것일 수 있고, 양이온 고분자 전해질은 반복단위로 암모늄기를 포함하는 것일 수 있다. 그러나 상기 고분자 전해질 복합체는 당업자가 공지된 물질을 적절하게 선택하여 사용할 수 있으므로, 어느 하나에 한정되는 것은 아니다.

- [0031] 또한, 상기 고정화된 토양은 바람직하게는 10 내지 50 메시(mesh) 입도 크기일 수 있고, 더욱 바람직하게는 30 내지 50메시 입도 크기일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 b) 단계는 a) 단계를 통해 고분자 전해질 복합체로 고정화된 오염토양으로부터 오염토양과 고정화제를 분리하는 단계로서, 고정화된 오염토양을 이온 용액에 담지 및 교반하는 과정은 바람직하게 5분 내지 30분 동안 수행될 수 있으나, 토양 오염 정도나 토양 입도 등의 변수에 의해 달라질 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 이때, 상기 분리는 오염토양 표면에 결합되어 있던 고분자 전해질 복합체가 이온용액의 금속이온과 결합함으로써 오염토양으로부터 고정화제가 분리되는 원리이며, 바람직하게 상기 이온 용액은 칼륨( $K^+$ ) 또는 나트륨( $Na^+$ ) 이온과 같은 알칼리금속을 포함하는 용액일 수 있고, 상기 이온 용액의 농도는 0.1M 내지 2M 농도일 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.1M 내지 2M 농도의 KCl 또는 NaCl 용액일 수 있으나, 고정화 상태와 고정화 토양종류 등의 변수에 의해 달라질 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 c) 단계는 b) 단계를 통해 토양으로부터 이온 용액으로 분리된 고분자 전해질 복합체를 회수하는 단계로서, 필터를 이용하여 고분자 전해질 복합체(고정화제)를 포함하는 이온 용액을 회수할 수 있다.
- [0035] 상기 필터는 바람직하게는 감압 여과 장치를 이용하여 수행될 수 있으며, 이때, 상기 필터는 1 내지 1000  $\mu m$  직경의 기공 크기를 가지는 마이크로 필터일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0037] **[실시예]**

[0038] **1. 15-20 mesh 크기의 고정화된 토양에서의 고정화제와 토양의 분리 및 회수**

[0039] 고분자 전해질 복합체 고정화제로 고정된 토양 15g을 1M KCl 용액 20ml에 담지한 후 10분 정도 교반하여, 토양 표면에서 고분자 전해질 복합체를 분리하고 마이크로 필터를 이용하여 감압 여과함으로써 토양과 고분자 전해질 복합체를 포함한 용액을 분리하고 토양을 회수하여 세척 전과 세척 후의 토양표면에 존재하는 고정화제 잔량을 비교하여 고정화제 제거율을 분석하였다.

[0040] **2. 20-30 mesh 크기의 고정화된 토양에서의 고분자와 토양의 분리**

[0041] 고분자 전해질 복합체 고정화제로 고정된 토양 15g을 1M KCl 용액 20ml에 담지한 후에 10분 정도 교반하여 토양 표면에서 고분자 전해질 복합체를 분리하고 마이크로 필터를 이용하여 감압 여과를 통해서 토양과 고분자 전해질 복합체를 포함한 용액을 분리하여 토양을 회수하여 세척 전과 세척 후의 토양표면에 존재하는 고정화제 잔량을 비교하여 고정화제 제거율을 분석하였다.

[0042] **3. 30-50 mesh 크기의 고정화된 토양에서의 고분자와 토양의 분리**

[0043] 고분자 전해질 복합체 고정화제로 고정된 토양 15g을 1M KCl 용액 20ml에 담지한 후에 10분 정도 교반하여 토양 표면에서 고분자 전해질 복합체를 분리하고 마이크로 필터를 이용하여 감압 여과를 통해서 토양과 고분자 전해질 복합체를 포함한 용액을 분리하여 토양을 회수하여 세척 전과 세척 후의 토양표면에 존재하는 고정화제 잔량을 비교하여 고정화제 제거율을 분석하였다.

[0044] **[비교예]**

[0045] **20-30 mesh 크기의 고정화된 토양에서의 고분자와 토양의 분리**

[0046] 고분자 전해질 복합체 고정화제로 고정된 토양 15g을 증류수 20ml에 담지한 후에 10분 정도 교반하여 토양 표면에서 고분자 전해질 복합체를 분리하고 마이크로 필터를 이용하여 감압 여과를 통해서 토양과 고분자 전해질 복

합체를 포함한 용액을 분리하여 토양을 회수하여 세척 전과 세척 후의 토양표면에 존재하는 고정화제 잔량을 비교하여 고정화제 제거율을 분석하였다.

[0047] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예를 통해 토양 표면에서의 고분자 잔량 및 고분자 제거율을 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0048] 실험은 총 4번 독립적으로 수행되었으며, 그 평균치를 계산하여 결과로 산출하였다.

표 1

[0049]

구분	1M KCl			DI water
	실시예 1 15~20 mesh	실시예 2 20~30 mesh	실시예 3 30~50 mesh	비교예 20~30 mesh
건조 후	4.22	3.48	3.75	4.1
No.1	0.35	0.39	0.08	1.50
No.2	0.59	0.26	0.09	1.48
No.3	0.36	0.52	0.09	1.48
No.4	0.39	0.44	0.08	1.46
평균 (wt%)	0.42	0.40	0.09	2.00
제거율(%)	89.99	88.43	97.73	51.12

[0050] 고분자 전해질 복합체 고정화제로 고정된 토양에서의 고정화제 제거율을 알아보기 위해 고분자 잔량 분석을 통한 제거율을 평가한 결과, 알칼리 금속 이온 용액인 KCl 용액에 담지한 후 필터 및 감압 여과를 수행한 실시예 1 내지 3의 토양의 경우 약 90%이상의 고분자 제거율을 보이는 것으로 나타난 반면, 증류수에 담지한 후 필터 및 감압 여과를 수행한 비교예의 경우 약 50%의 고분자 제거율을 보이는 것으로 나타나, 본 발명의 고분자 분리 방법이 매우 우수한 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0051] 또한, 고정화된 토양의 크기에 상관없이 우수한 고분자 제거율을 보이는 것으로 나타나 모든 토양에서 우수한 효율로 고분자를 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

[0052] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해되어야 한다.