

프러시안블루가 함침된 일라이트 기반 흡착제의 합성과 용존 방사성 세슘(^{137}Cs)의 흡착 평가

Synthesis of Adsorbent Fixed with Prussian Blue Based by Illite and Adsorption of Soluble Radioactive Cesium (^{137}Cs)

김슬* · 강성원***,† · 김복성** · 오대민** · 김영석** · 정윤선** · 황유훈*** · 위효빈***

Sol Kim* · Sung-won Kang***,† · Bok-seong Kim · Dae-min Oh ·

Youngsug Kim · Yoon-suhn Chung · Yuhoon Hwang · Hyobin Wei

*과학기술연합대학원대학교 스마트시티·건설융합전공

한국건설기술연구원 국토보전연구본부 · *서울과학기술대학교 환경공학과

*Smart City & Construction Engineering, University of Science & Technology

**Department of Land and Water Conservation Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

***Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

(Received December 17, 2018; Revised December 27, 2018; Accepted January 11, 2019)

Abstract : Prussian blue (PB) is a selective and highly adsorptive material for cesium. However, it is difficult to recover after adsorption and there is a possibility of secondary environmental pollution. In this study, the surface of illite powder was modified by using acrylic acid (AA) as a crosslinking agent for stable fixation of PB to illite powder. The aim of this study was development of adsorbent with stabilized PB at illite using AA (AA-illte-PB). In XRD analysis and FT-IR analysis results of AA-illte-PB, PB characteristic peak was founded. Those results show presence of PB in AA-illte-PB. TGA analysis was performed to confirm the polymer and PB content of the adsorbent. It was judged that AA was effectively synthesized on the surface of illite modified with AA (AA-illte) through the SEM (EDS) analysis. The PB adsorption performance of AA-illte-PB was evaluated after pretreatment of NaCl for immobilization of PB on AA-illte surface. In the case of AA-illte-PB pretreated with NaCl, the maximum adsorption amount of cesium was 5.09 mg/g and the maximum adsorption amount of cesium in AA-illte-PB without NaCl pretreatment was 2.01 mg/g. Also, results of cesium adsorption analysis using ^{137}Cs standard source solution showed 99% removal rate for AA-illte-PB pretreated with NaCl and 88% for AA-illte-PB un-pretreated with NaCl. The efficiency of AA-illte-PB pretreated with NaCl found to be effective for cesium adsorption. UV-vis analysis was performed to identify the desorbed PB during washing. Illite attached with PB without AA (illite-PB) was detached from a large amount of PB through 5 washes. AA-illte-PB showed a small amount of PB desorbed by the first wash. As a result, an adsorbent with stable PB immobilization was developed.

Key Words : Cesium, Adsorption, Desorption, Prussian Blue, Illite

요약 : Prussian blue (PB)는 세슘에 대하여 선택적이고 높은 흡착특성을 가지지만, 흡착 후 회수가 어려우며 2차적인 환경오염을 일으킬 우려가 있다. 이에 따라 본 연구에서는 지지체인 분말 일라이트에 PB의 안정적인 고정화를 위하여 acrylic acid (AA)를 가교물질로 사용하여 분말 일라이트의 표면을 개질한 소재(AA-illte)에 안정적으로 PB가 고정된 흡착제(AA-illte-PB)를 개발하고자 하였다. AA-illte-PB의 XRD 및 FT-IR 분석결과에서 일반적으로 PB의 특성을 나타내는 피크들이 관찰됨으로써 PB의 존재 여부를 확인하였으며, 흡착제의 고분자와 PB 함유율을 확인하기 위하여 TGA 분석 실시하였다. 또한 SEM (EDS)분석을 통해 AA-illte 표면에 AA가 효과적으로 합성되었다고 판단하였다. 합성된 AA-illte 표면에 다량의 PB를 고정하기 위한 방안으로 NaCl을 이용한 전처리를 수행하였으며, 이를 통해 합성한 AA-illte-PB의 세슘흡착성능평가를 수행하였다. NaCl 전처리를 수행한 AA-illte-PB의 경우 세슘 최대흡착량은 5.09 mg/g로 나타났으며, NaCl 전처리를 수행하지 않은 AA-illte-PB의 세슘 최대흡착량은 2.01 mg/g로 나타났다. 또한 ^{137}Cs 표준선원용액을 이용한 흡착실험 결과 NaCl 전처리를 수행한 AA-illte-PB의 경우 99%의 제거율을 나타내었으며, NaCl 전처리를 수행하지 않은 AA-illte-PB의 경우 88%의 방사성 세슘 제거효율을 보여 NaCl 전처리를 수행한 AA-illte-PB가 세슘흡착에 효과적인 것으로 나타났다. 추가적으로 AA-illte의 표면의 PB의 탈착 특성을 비교하기 위하여 UV-vis 분석을 수행하였다. Acrylic acid 처리 없이 PB를 일라이트에 부착한 소재(illite-PB)의 경우 5회에 걸친 세척시 다량의 PB가 탈착되었으며, AA-illte-PB의 경우 최초 1회 세척시 소량의 PB가 탈착된 후 탈착이 되지 않는 것으로 나타났다. 결과적으로 수증의 Cs를 제거하기 위한 PB가 안정적으로 고정화된 흡착제가 개발되었다.

주제어 : 세슘, 흡착, 탈착, 프러시안 블루, 일라이트

1. 서론

2011년 3월, 동일본 대지진으로 인해 후쿠시마 제 1 원자력 발전소 사고가 야기되었다. 이 사고로 대량의 방사성물

질이 자연계로 방출되었으며,¹⁾ 방출된 방사성물질은 낙진과 에어로졸의 형태로 대기에서 수계 및 토양으로 침적되었다. 이 중 수계로 침적된 방사성물질은 기존의 수처리 공정으로는 제거가 힘들고 직접음용 및 먹이사슬을 통한 간접

* Corresponding author E-mail: kangsw93@kict.re.kr Tel: 031-910-0773 Fax: 031-910-0291

적 흡수를 통해 인체에 흡수되어 피해를 발생시킬 수 있다. 특히 핵실험이나 원자력발전소 사고로 인해 발생하는 인공 방사성핵종 중 하나인 ^{137}Cs 은 반감기가 30년 이상이 되고 물속에서 이온상태로 존재하는 특성으로 인하여 인체흡수 시 장기간에 걸친 내부피해를 유발한다. 따라서 방사성세슘이 수계로 확산되는 경우, 방사성세슘으로부터 인체를 보호하기 위해 취수댐 및 상수원으로 확산되는 방사성세슘에 대한 제염기술 연구가 요구되는 실정이다.^{2,3)} 현재 ^{137}Cs 과 화학적 거동이 유사한 ^{133}Cs 을 이용하여 수중의 방사성세슘을 제거하기 위한 연구들이 진행되어왔으며, 수중의 방사성세슘 제거를 위해 이온교환, 막 여과 기술 등을 활용한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 이와 같은 기술들은 높은 비용이 요구되므로 보다 경제적인 수중의 방사성세슘 제거기술 개발이 요구되는 실정이다.^{4,5)} 수중의 세슘이온을 제거하기 위한 기술 중 흡착기술은 수중의 세슘이온 제거에 효율적이고 경제적인 방법으로 판단된다.^{2,6)} 이에 따라 이온교환수지, 천연점토광물, Prussian Blue (PB) 등의 흡착제를 개발 및 활용하여 수중의 방사성세슘을 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁾

이중 PB는 방사성세슘에 대하여 선택적 흡착이 가능한 파란색을 띠는 염료성분의 소재로서 높은 방사성세슘 흡착효율을 가지는 것으로 알려져 있다.^{2,8)} PB는 면심 입방 격자구조를 가지며 금속이온과 시아노 그룹의 연결을 통해 양이온이 흡착될 수 있는 균일한 격자 공간을 제공한다. 이 격자 공간은 내부에 K^+ 이온을 포함하고 있으며, 이온 반경이 K^+ 이온(1.25 Å)보다 작은 용존성 세슘 이온(1.19 Å)을 대상으로 선택적 흡착이 가능하다.⁹⁾ 또한 용존성 세슘 이온은 PB 내부의 친수성 공간에 흡착하거나 PB 내부에 배위결합된 물 분자와의 양성자 교환을 통해 PB와 흡착한다.¹⁰⁾ 그러나 PB는 흡착에 이용된 후 회수가 어렵고⁸⁾ 2차 환경오염을 발생시킬 위험을 지니고 있다.¹¹⁾ 이로 인하여 PB를 polyvinyl alcohol,¹²⁾ carbon nanotube,¹³⁾ magnetite,¹⁴⁾ alginate¹⁵⁾ 및 천연 연소재/광물 등의 지지체에 고정시켜 이용하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 지지체로부터 PB의 탈착에 관한 연구는 미진한 실정이며 이에 따라 다양한 방식을 통해 지지체에 결합된 PB의 재탈착을 방지하는 연구가 요구되고 있다. 일라이트(illite)는 정장석의 변질 또는 풍화에 의해 형성되는 미네랄 성분의 점토광물로서 가격이 저렴하고, 자연친

화적이며 매장량이 풍부하여 공급과 대량생산이 쉬워 다양한 정화작업에 활용되고 있다.¹⁶⁾ 또한 수중에 용해된 세슘을 효율적으로 흡착하는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ Illite는 수리전도도가 낮아 방사성 세슘으로 오염된 지역의 지하수 확산을 방지하고 토양을 정화하는데 사용하기 위한 연구가 진행될 뿐만 아니라,¹⁸⁾ illite를 지지체로 이용하여 수중의 방사성 물질을 제거하는 연구 역시 진행되었다.¹⁹⁾ Illite는 내부에 K^+ 이온을 포함하고 있으며, illite 내부의 interlayer와 frayed edge에서 이루어지는 K^+ 이온과 양이온성 방사성 세슘 이온과의 이온교환을 이용해 방사성 세슘을 흡착한다.²⁰⁾ 이때 세슘 이온은 illite에 비가역적으로 흡착하게 되는데, 특히 세슘 이온은 illite의 풍화된 부분인 frayed edge에 흡착되며 장기간에 걸쳐 interlayer로 이동하는 방식으로 흡착한다. 이를 통하여 illite는 세슘을 흡착하며 상대적으로 적은 양의 세슘을 탈착하는 특징을 가진다.²¹⁾

본 연구에서는 원전사고와 같은 방사능 누출시 하천과 댐 등 수계에 영향을 미칠 수 있는 방사성 세슘을 처리하기 위해 acrylic acid (AA)를 이용하여 개질한 illite에 PB를 in-situ 방식으로 합성하여 고정시킨 소재의 표면특성과 세슘에 대한 흡착, 탈착 특성을 연구하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구는 AA와 illite의 중합체(AA-illite)를 합성하기 위해 acrylic acid (SAMCHUN, CH_2CHCOOH , 99.0%), potassium persulfate (SAMCHUN, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 98.0%), ethyl alcohol (SAMCHUN, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 70.0-75.0%) 시약과 DI water, 분말 상의 illite(용궁 일라이트)를 이용하였다. AA와 illite 중합체에 PB를 합성하기 위해 sodium chloride (SAMCHUN, NaCl , 99.0%), iron(III) chloride hexahydrate (SAMCHUN, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97.0%)와 potassium ferrocyanide (SAMCHUN, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 97.0%)를 순차적으로 반응시켜 in-situ 방식으로 AA, illite, PB의 중합체(AA-illite-PB)를 합성하였다. 흡착실험을 위해 cesium chloride (SAMCHUN, CsCl , 99.0%)와 한국표준과학연구원서 제조한 Radioactive cesium (^{137}Cs) 표준선원 용액을 이용하였다.

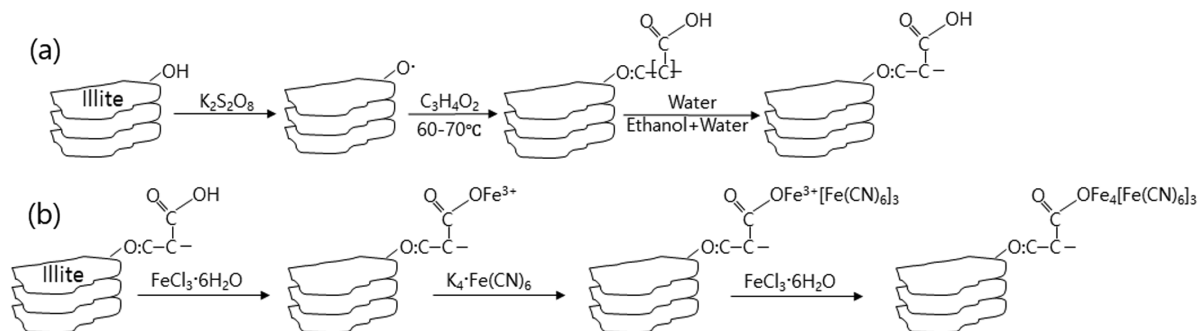


Fig. 1. Synthetic procedure of (a) AA-illite and (b) AA-illite-PB (in-situ).

Fig. 1에 AA-illite와 AA-illite-PB의 합성방법을 나타내었다. Fig. 1(a)는 AA-illite의 합성방법으로 AA-illite는 3단계에 걸쳐 합성된다. 1단계에서 illite 2.5 g을 60 mL의 증류수와 라디칼 개시제인 potassium persulfate 0.06 g과 5분간 반응시켜 illite 내부의 OH를 O라디칼로 개질시킨 후 acrylic acid 6 mL를 주입하여 5분간 반응시켰다. 2단계에서 illite와 acrylic acid, potassium persulfate 혼합용액의 온도를 0 °C까지 낮춘 후 질소 상태에서 20분간 반응시켜 혼합용액 내의 산소를 제거하였다. 3단계에서 혼합용액을 6시간동안 60-70 °C로 중탕하여 가열하였다. 반응 후 시료에 부착된 미반응 상태의 잔여성분을 제거하기 위하여, 카르복실기로 표면이 개질된 illite를 DI Water로 1회 세척 후 ethanol과 DI Water 1:1 혼합용액으로 세척하여 80 °C 오븐에서 6시간 건조하여 AA-illite를 합성하였다.

Fig. 1(b)는 AA-illite-PB의 합성방법으로 AA-illite-PB의 합성을 위해 AA-illite 2.5 g을 0.5 M sodium chloride (NaCl) 용액과 반응시키는 전처리 방법을 통하여 AA-illite 표면의 COOH기를 COONa로 치환시켜 친수성, 흡습성 등의 기능을 향상시키고자 하였다. 이후 AA-illite를 iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20 mM 용액 25 mL와 24시간, potassium ferrocyanide 20 mM 용액 25 mL와 5분, iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20 mM 용액 25 mL와 5분간 순차적으로 반응 시키는 방법을 통하여 PB를 in-situ 합성한 후 증류수로 수회 세척하여 60 °C 오븐에서 6시간 동안 건조하였다.

2.2. 실험 방법

AA-illite-PB 입자의 특성을 분석하기 위해 illite, AA-illite, AA-illite-PB를 XRD 분석과 FT-IR (Bruker, TENSOR27, Germany) 분석을 통하여 분석하였다. 분석은 실온에서 수행하였고 스펙트럼의 범위는 각각 10-90 degree, 400-4000 cm^{-1} 에서 분석하였다. 또한 AA-illite-PB의 고분자 함유량 측정을 위해 TGA (TA instrument, SDT, USA) 분석을 질소 조건, 0-1000 degree의 범위에서 실시하였다. 추가적으로 AA를 통한 개질 여부가 PB흡착에 끼치는 영향을 분석하기 위해 SEM (TESCAN, VEGA3, Czech republic) 분석을 실시하였으며 EDS 분석을 통해 흡착제를 구성하는 원소함유량을 분석하였다.

NaCl 전처리 여부와 acrylic acid 주입량에 따른 AA-illite-PB 내부의 PB 합성량의 차이를 비교하기 위하여 acrylic acid의 주입량을 다르게 주입하며 합성한 AA-illite에 대하여 Fe^{3+} 이온 흡착실험을 수행하였다. AA-illite 내 PB의 합성량은 PB를 구성하는 Fe^{3+} 이온의 흡착량과 비례하다고 가정하였다. AA-illite 2.5 g을 0.5 M NaCl과 반응시킨 후 20 mM FeCl_3 용액 25mL와 반응시킨 NaCl전처리를 수행한 AA-illite와 AA-illite 2.5 g을 NaCl 반응 없이 20 mM FeCl_3 용액 25mL와 반응시킨 NaCl전처리를 수행하지 않은 AA-illite에 대하여 Fe^{3+} 흡착량을 분석하기 위하여 ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX, NexION 350D, USA) 기기분석을 실시하였다.

흡착실험은 50 mL의 CsCl 용액에 illite를 0.01-5 g의 범위로 주입하여 24시간 동안 반응시켜 Cs 흡착효율을 확인하였으며 흡착효율은 ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX, NexION 350D, USA) 기기분석을 통해 확인하였다.

AA-illite-PB의 ^{137}Cs 의 흡착실험을 위하여 200 Bq/L의 ^{137}Cs 용액을 제조하여 AA-illite-PB 0.01 g과 24시간 동안 반응시켰다. ^{137}Cs 의 제거효율은 방사선 측정기기 RAD IQ FS200 (Nucare, Korea)를 사용하여 측정하였다.

합성된 AA-illite-PB의 PB 탈착 여부의 확인을 위해 AA-illite-PB와 비개질 illite와 PB의 중합체(Illite-PB)를 세척한 세척수의 PB 농도를 UV-vis 기기분석을 통하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. AA-illite-PB 중합체와 AA-illite 중합체의 특성분석

Illite와 AA-illite와 AA-illite-PB의 XRD 분석을 통해 AA-illite-PB 내부의 PB 존재 여부를 확인하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 PB에 해당하는 특성피크는 17.4 degree, 24.7 degree, 35.3 degree와 같다.²²⁾ Illite, AA-illite, AA-illite-PB의 XRD 피크 분석결과, 모두 illite에 해당하는 피크를 나타내었으며, AA-illite-PB의 피크 분석결과 기존 연구에서 보고된 바와 유사한 PB 피크가 발견되었다. 이를 통해 AA-illite에 PB가 합성된 것을 확인할 수 있다.

AA-illite-PB의 PB 존재여부는 illite, AA-illite, AA-illite-PB의 FT-IR spectrum 분석에서도 확인되었다. 분석결과는 Fig. 3과 같다. Illite는 1,000 cm^{-1} 부근에서 Si-O 결합을 가지는 것으로 확인되었으며, AA-illite와 AA-illite-PB의 FT-IR 분석 결과에서도 1,000 cm^{-1} 부근에서 Si-O의 결합이 확인되었다. 이를 통하여 AA-illite와 AA-illite-PB 모두 illite의 특성을 지니는 것으로 판단할 수 있다. 또한 AA-illite-PB의 경우 CN결합을 나타내는 2,060-2,080 cm^{-1} 부근에서 피크가 확인됨에 따라 AA-illite-PB에 PB가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

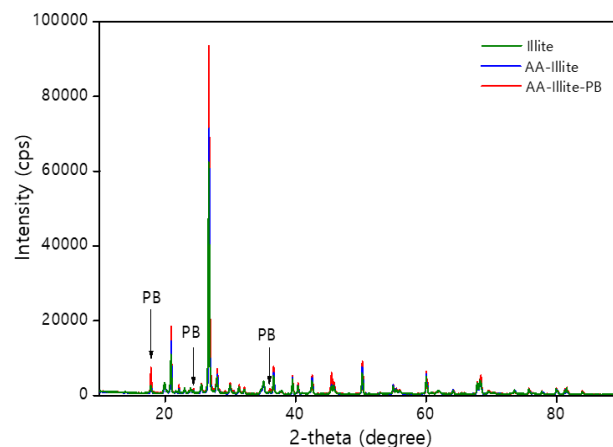


Fig. 2. XRD pattern of illite, AA-illite, AA-illite-PB.

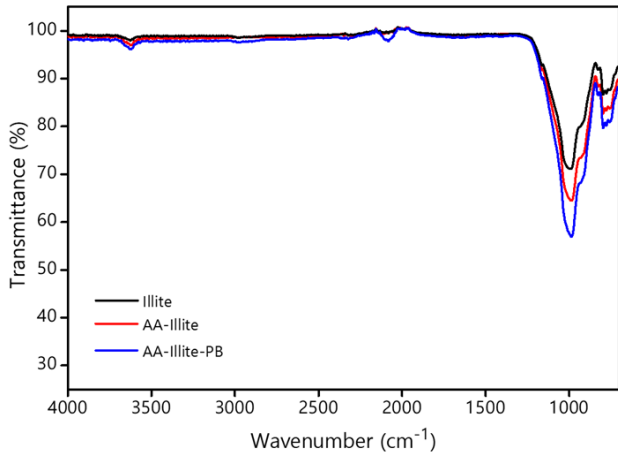


Fig. 3. FT-IR spectrum of illite, AA-illite, and AA-illite-PB prepared by solution polymerization with acrylic acid and potassium persulfate.

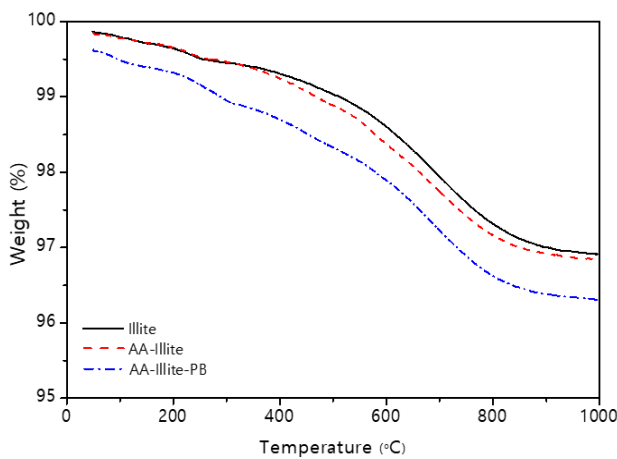


Fig. 4. TGA analysis for Illite, AA-illite, AA-illite-PB.

AA-illite-PB와 AA-illite의 고분자 함유량을 파악하기 위하여 illite, AA-illite, AA-illite-PB를 대상으로 TGA 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Illite의 경우 온도의 증가에 따라 서서히 분해가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 또한 AA-illite의 경우 초기무게와 비교하여 350 °C 부근에서 분해가 가속화되어 1,000 °C 부근에서 약 3%의 무게감소를 확인할 수 있으며 AA-illite-PB는 점진적으로 분해

Table 1. Quantitative EDS analysis of the element proportion in the Items (weight %)

Items	O	K	Si	Al	Fe
Illite	42	-	58	0.24	-
Illite-PB	30	14	31	19	5
AA-illite-PB	32	2	16	10	40

가 가속화되어 1,000 °C 부근에서 약 3.3%의 무게감소를 확인할 수 있다. 이를 통하여 AA-illite에서 AA가 차지하는 무게분율은 약 3%임을 확인할 수 있다. 또한 AA-illite-PB의 온도가 증가함에 따라 PB 탈착이 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

AA 개질이 illite와 PB의 고정에 미치는 영향을 파악하기 위하여 illite, illite-PB, AA-illite-PB를 SEM image 분석을 수행하였다. 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었으며 Fig. 5의 (a), (b), (c)는 비개질 illite와 illite-PB, AA-illite-PB의 SEM image를 나타낸다. SEM image 분석을 통해 비개질 illite의 표면에 PB 입자가 적게 결합되어있으나 AA로 개질된 illite의 표면에 PB의 입자가 다량 결합된 것을 확인할 수 있다.

이는 EDS 분석을 통한 원소분석결과에서 역시 확인이 가능하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 illite의 경우 산소(O)와 규소(Si)로 구성되어 있으며 in-situ 방식을 통하여 합성한 illite-PB의 경우 Fe의 함량이 5% weight을 차지함으로써 PB가 합성된 것을 확인할 수 있다. 또한 AA-illite-PB의 경우 Fe의 함량이 40% weight로 illite-PB와 비교하여 약 8배 높은 수치를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 AA를 통해 개질된 illite가 비개질된 illite 표면보다 많은 양의 PB를 더 효율적으로 고정하는 것을 의미한다.

3.2 NaCl 전처리에 따른 AA-illite의 Fe^{3+} 흡착성능 평가

AA-illite의 PB 함량을 증가하기 위해 카르복실기의 음전하를 극대화하고자 NaCl 전처리를 수행하였다. NaCl 전처리 여부에 따른 AA-illite 내 PB 함성량을 비교하기 위하여 AA-illite를 0.5 M NaCl 용액으로 전처리한 AA-illite와 NaCl 전처리를 수행하지 않은 AA-illite의 Fe^{3+} 흡착량을 비교하여 그 결과를 Fig. 6에 제시하였다. AA-illite의 합성과정 중 acrylic acid의 주입량을 증가시킴에 따라 Fe^{3+} 의 흡착량이

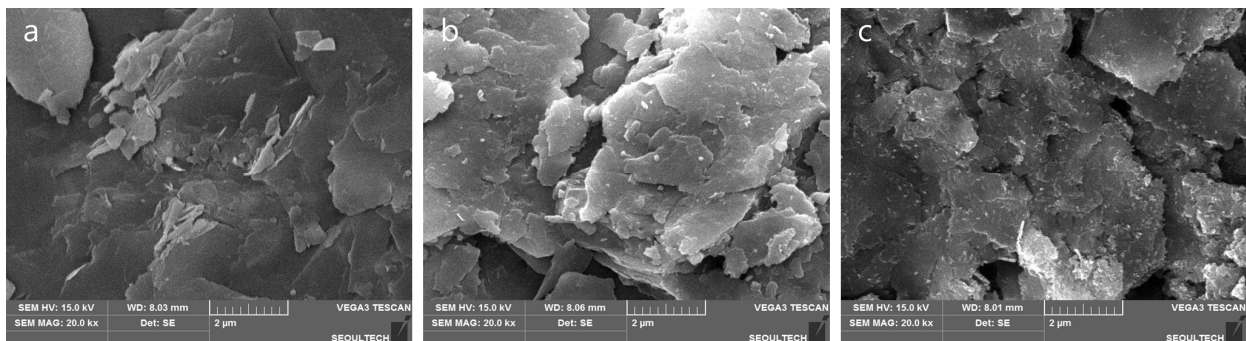


Fig. 5. SEM image of (a) illite, (b) illite-PB and (c) AA-illite-PB.

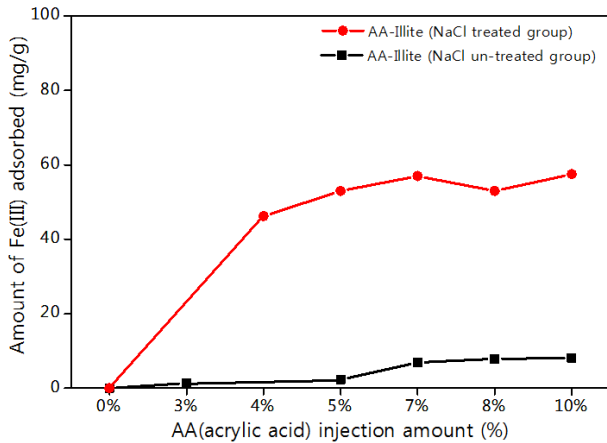


Fig. 6. Adsorption amount of Fe^{3+} ion on AA-illite depending on NaCl treatment and injection amount of acrylic acid.

증가하는 경향을 보였다. 그러나 acrylic acid를 10% (v/v) 이상 주입 시 AA-illite가 고체화되어 Fe^{3+} 이온 흡착제로 사용이 제한되었다. NaCl 전처리를 수행한 AA-illite의 Fe^{3+} 최대흡착량은 57.5 mg/g이었으며, NaCl 전처리를 수행하지 않은 AA-illite의 Fe^{3+} 최대흡착량은 8.1 mg/g으로 나타났다. 이를 통해 NaCl 전처리가 카르복실기의 음전하를 극대화하여 AA-illite의 PB 함량을 증가시킬 수 있었다.

3.3. AA-illite-PB의 세슘 흡착성능 평가

합성된 AA-illite에 NaCl을 이용한 전처리 후 iron(III) chloride hexahydrate와 potassium ferrocyanide 용액을 이용하여 in-situ 방식으로 PB를 합성한 AA-illite-PB를 이용하여 용존성 세슘(^{137}Cs)에 대한 흡착실험을 실시하였다. ^{137}Cs 에 대한 흡착실험의 흡착등온선을 Fig. 7에 제시하였고 NaCl 전처리를 한 AA-illite-PB의 최대 흡착량은 5.09 mg/g으로 나타났다.

Fig. 8에 NaCl 전처리를 하지 않은 AA-illite-PB의 흡착등온선을 제시하였다. NaCl 전처리를 수행하지 않은 AA-illite-

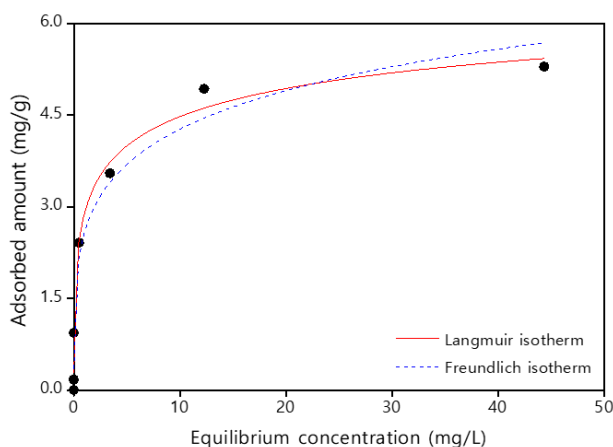


Fig. 7. Adsorption isotherm for the of Cesium ion on NaCl treated AA-illite-PB and fits of Langmuir, Freundlich models.

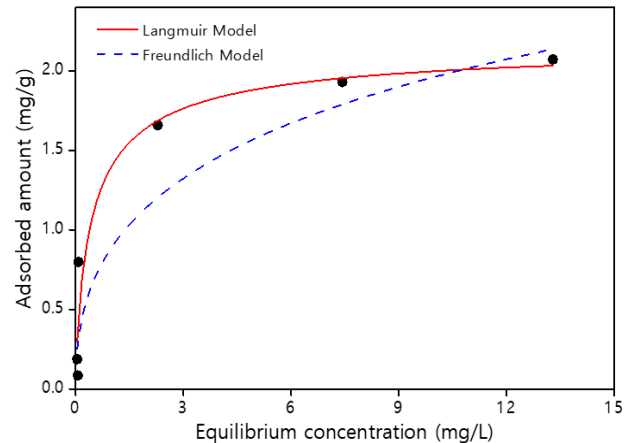


Fig. 8. Adsorption isotherm for the of Cesium ion on NaCl un-treated AA-illite-PB and fits of Langmuir, Freundlich models.

Table 2. Langmuir isotherm and Freundlich isotherm parameters for cesium adsorption onto the AA-illite-PB

AA-illite-PB	Temperature (K)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		q_m	K_L	R^2	K_f	n	R^2
NaCl treated	300	5.09	1.3790	0.9466	2.6614	4.9530	0.9652
NaCl un-treated	300	2.01	3.6552	0.9331	1.0677	3.5562	0.8660

PB의 최대 흡착량은 2.01 mg/g으로 나타났으며, NaCl 전처리를 수행한 AA-illite-PB와 NaCl 전처리를 수행하지 않은 AA-illite-PB의 평형데이터는 Langmuir와 Freundlich 등온흡착 모델에 맞추어졌다. Langmuir 등온흡착 모델은 균등한 흡착에너지에 의해 균등한 특정부위에 흡착이 일어나는 것으로 가정하였고 Freundlich 등온흡착 모델은 흡착제의 표면이 서로 다른 흡착에너지를 가진다고 가정하였다.

흡착실험을 수행한 온도조건과 Langmuir 등온흡착 모델과 Freundlich 등온흡착 모델의 흡착 상수를 Table 2에 나타내었다. q_m (mg/g)은 단일 층의 최대흡착용량, K_L 은 Langmuir constant로써 흡착에너지를 나타내며, Freundlich 등온흡착 모델에서 K_f 는 흡착용량을 나타내는 지표, n 은 흡착강도를 나타내는 상수이다. 흡착결과 NaCl 전처리를 한 AA-illite-PB의 경우 Freundlich 흡착곡선에 적합하며, NaCl 전처리를 하지 않은 AA-illite-PB의 경우 Langmuir 등온흡착 모델에 적합한 흡착형태를 띠는 것을 확인할 수 있다.

수중에서 AA-illite-PB의 ^{137}Cs 의 제거능력을 측정하기 위해 흡착실험을 실시한 결과를 Fig. 9에 제시하였다. 200 Bq/kg의 ^{137}Cs 을 함유한 용액 50 mL에 AA-illite-PB와 illite-PB를 0.01 g씩 주입하여 24시간동안 반응시킨 결과 흡착 전 ^{137}Cs 시료에서 방출되는 662 keV의 γ -ray가 흡착 후에는 방출되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 ^{137}Cs 이 AA-illite-PB에 의해 제거되었음을 확인할 수 있다.

방사성 세슘(^{137}Cs)에 대한 제거효율(%)을 Table 3에 나타내었다. 방사선 측정장치를 이용하여 시료를 분석한 결과

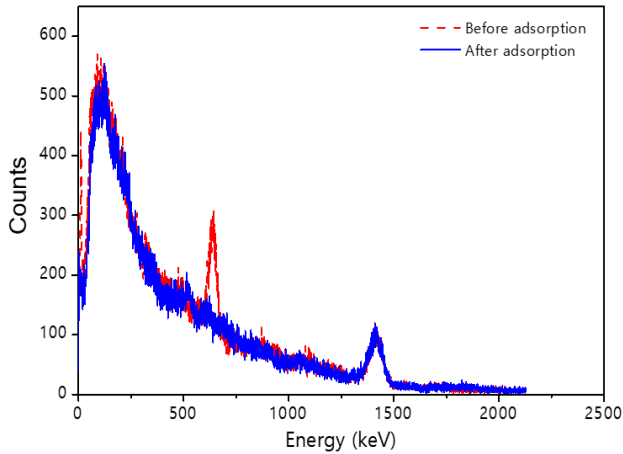
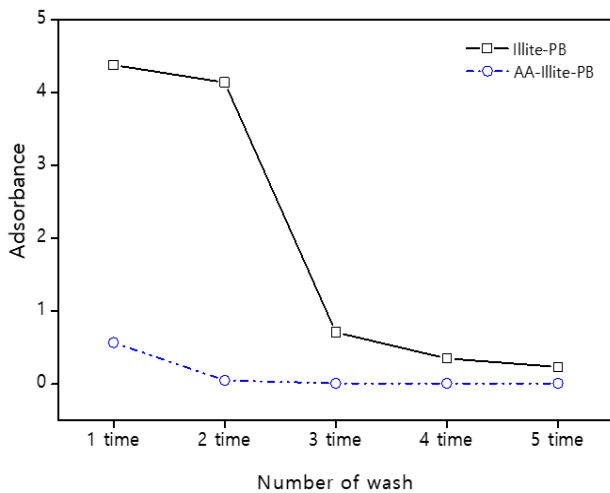
Fig. 9. Spectrum quantitative analysis of ^{137}Cs .

Fig. 10. UV spectrum of AA-illite-PB and Illite-PB after washing.

Table 3. ^{137}Cs removal performance of AA-illite-PB

AA-illite-PB	AA-illite-PB injection amount (g/L)	^{137}Cs activity (Bq/kg)		Performance	
		Initial	Final	R (%)	DL
NaCl treated	0.02	265.28	2.07	99.21	4.96
NaCl un-treated	0.02	59.48	7.01	88.21	4.96

^{137}Cs 은 NaCl 처리를 한 AA-illite-PB에 의해 초기 농도인 265.28 Bq/kg에서 99.21% 제거된 2.07 Bq/kg로 측정되었고 NaCl 처리를 하지 않은 AA-illite-PB에 의해 초기 농도인 59.48 Bq/kg에서 88.21% 제거된 7.01 Bq/kg으로 측정되었다. Fig. 9는 시료의 방사선 스펙트럼으로서 흡착 전에는 ^{137}Cs 의 에너지 피크인 662 KeV에서 피크가 관찰되나 흡착 후에는 ^{137}Cs 의 피크가 사라진 것을 확인할 수 있어 ^{137}Cs 이 흡착제에 흡착된 것을 확인하였다.

3.4. Illite-PB와 AA-illite-PB의 PB 용출분석

AA를 이용한 개질에 따른 PB의 탈착여부를 분석하기 위

하여 illite와 AA-illite에 대하여 각각 in-situ 방식으로 PB를 합성 후, 각각의 흡착제에 대하여 5회씩 세척하여 샘플링을 실시하였다. 시료는 PB 탈착 특성을 분석하기 위하여 UV-vis 기기분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 10과 같다. Fig. 10에서 확인할 수 있듯이 비개질 illite를 이용한 illite-PB는 최초 1-2회 세척시 다량의 PB가 용출되는 것을 확인할 수 있었다. 이후 5차에 걸친 샘플링을 통하여 묽은 농도의 PB가 계속해서 탈착되는 것을 확인할 수 있다. 반면 AA로 illite를 개질한 AA-illite-PB의 경우 최초 1회 세척시 소량의 PB가 탈착되는 것을 확인할 수 있었으며 이후 5회에 걸친 세척동안 PB가 거의 용출되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 분말 illite 입자의 표면에 합성된 AA 중합체의 카르복실기에 PB가 화학적으로 결합되어 탈착되지 않고 효과적으로 고정화되었음을 나타낸다. 이를 통해 AA-illite-PB를 현장 적용하는 경우 PB 탈착에 의한 2차 환경오염을 방지할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구는 수중의 방사성 세슘을 흡착하기 위해 PB가 함유된 흡착제를 개발하고자 하였다. 이를 위해 분말형 illite 입자에 AA를 사용하여 표면개질을 실시하여 AA-illite를 합성하였고 PB를 in-situ 합성함으로써 PB의 유출 없이 수중의 세슘을 제거할 수 있는 흡착제를 개발하였다.

1) AA-illite-PB의 특성분석결과 AA를 통해 illite를 개질함으로써 흡착제의 PB의 함량을 높일 수 있으며 효과적으로 PB를 고정할 수 있다고 판단되었다. 이를 통해 실제 환경에 적용시 PB의 유출로 인한 환경오염이 발생하지 않으리라 판단되었다.

2) ^{137}Cs 을 이용한 흡착실험 결과, NaCl전처리를 한 AA-illite-PB의 최대흡착량이 5.09 mg/g으로 NaCl 전처리를 하지 않은 AA-illite-PB의 흡착량인 2.01 mg/g보다 높은 흡착 효율을 나타내었으며 흡착모델은 Langmuir 등온흡착 모델에 더 적합하다고 판단되었다.

3) 또한 ^{137}Cs 에 대한 흡착실험 결과, 0.01 g의 AA-illite-PB를 200 Bq/kg의 ^{137}Cs 용액 50 mL와 24시간 반응시 98%의 ^{137}Cs 이 제거되는 것으로 나타났으며 이를 통해 수체 내의 세슘 및 방사성 세슘이온을 제거하기 위하여 AA-illite-PB를 흡착제로서 활용할 수 있다고 판단되었다.

Acknowledgement

본 논문은 2019년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(No. CAP-15-07-KICT)의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Kim, H. J., Hyun, Y. J., Kim, Y. J. and Hwang, S. I., "A Study on Effective Management Scheme for Soil and Groundwater Contaminated by Radioactive Materials Due to Nuclear Accidents," *J. Soil and Groundwater Environ.*, **16**(6), 113~121(2011).
- Chen, G. R., Chang, Y. R., Liu, X., Kawamoto, T., Tanaka, H., Kitajima, A. and Lo, Y. K., "Prussian blue (PB) granules for cesium (Cs) removal from drinking water," *Sep. Purific. Technol.*, **143**, 146~151(2015).
- Relman, A. S., Lambie, A. T., Burrows, B. A. and Roy, A. M., "Cation accumulation by muscle tissue: the displacement of potassium by rubidium and cesium in the living animal," *J. Clinical Invest.*, **36**(8), 1249~1256(1957).
- Bibler, J. P., Wallace, R. M. and Bray, L. A., "Testing a new cesium-specific ion exchange resin for decontamination of alkaline high-activity waste," Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC, United States (1989).
- Chmielewski, A. G., Harasimowicz, M., Tyminski, B. and Zakrzewska-Trznadel, G., "Concentration of low-and medium-level radioactive wastes with three-stage reverse osmosis pilot plant," *Sep. Sci. and Technol.*, **36**(5-6), 1117~1127 (2001).
- Awual, M. R., Yaita, T., Miyazaki, Y., Matsumura, D., Shiwaku, H. and Taguchi, T., "A reliable hybrid adsorbent for efficient radioactive cesium accumulation from contaminated wastewater," *Scientific Reports*, **6**, 19937(2016).
- Bostick, B. C., Vairavamurthy, M. A., Karthikeyan, K. G. and Chorover, J., "Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation," *Environ. Sci. & Technol.*, **36**(12), 2670~2676(2002).
- Hu, B., Fugetsu, B., Yu, H. and Abe, Y., "Prussian blue caged in spongyform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium," *J. Hazard. Mater.*, **217**, 85~91(2012).
- Kim, H. W., Kim, J. S., Oh, D. M. and Hwang, Y. H., "Development of Filter-Type Adsorbent Containing Prussian Blue for Adsorption of Cesium in Aqueous Phase," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **40**(8), 334~340(2018).
- Ishizaki, M., Akiba, S., Ohtani, A., Hoshi, Y., Ono, K., Matsuba, M. and Kawamoto, T., "Proton-exchange mechanism of specific Cs⁺ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules," *Dalton Trans.*, **42**(45), 16049~16055(2013).
- Dechojarassri, D., Asaina, S., Omote, S., Nishida, K., Furuike, T. and Tamura, H., "Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with Prussian blue," *Int. J. Biological Macromolecules*, **104**, 1509~1516(2017).
- Lai, Y. C., Chang, Y. R., Chen, M. L., Lo, Y. K., Lai, J. Y. and Lee, D. J., "Poly (vinyl alcohol) and alginate cross-linked matrix with immobilized Prussian blue and ion exchange resin for cesium removal from waters," *Bioresour. Technol.*, **214**, 192~198(2016).
- Li, J., Qiu, J. D., Xu, J. J., Chen, H. Y. and Xia, X. H., "The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/Poly (4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing," *Adv. Funct. Mater.*, **17**(9), 1574~1580(2007).
- Yang, H. M., Jang, S. C., Hong, S. B., Lee, K. W., Roh, C., Huh, Y. S. and Seo, B. K., "Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water," *J. Alloys and Compounds*, **657**, 387~393(2016).
- Mihara, Y., Sikder, M. T., Yamagishi, H., Sasaki, T., Kurasaki, M., Itoh, S. and Tanaka, S., "Adsorption kinetic model of alginate gel beads synthesized micro particle-prussian blue to remove cesium ions from water," *J. Water Proc. Eng.*, **10**, 9~19(2016).
- Hwang, J., Choung, S., Park, C., Han, J. and Jeon, S., "Application of Yeongdong Illite to Remove Radiocesium for Severe Nuclear Accidents," *J. Mineralogical Soc. Korea*, **29**(4), 229~238(2016).
- Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A. and Cremers, A., "Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay," *The J. Phys. Chem.*, **87**(7), 1213~1219(1983).
- De Pourcq, K., Ayora, C., García-Gutiérrez, M., Missana, T. and Carrera, J., "A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater: column experiments," *J. Environ. Radioact.*, **149**, 36~42(2015).
- Jing, C., Li, Y., Cui, R. and Xu, J., "Illite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of 238U from aqueous solution: characterization, reactivity and mechanism," *J. Radioanalyt. and Nuclear Chem.*, **304**(2), 859~865(2015).
- Kim, B., Kim, Y., Chung Y., Knag, S., Oh, D. and Choi, H., "Removal Characteristic of Soluble Cs in Water Using Natural Adsorbent and High Basicity Coagulant Poly Aluminium Chloride," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **39**(7), 385~390(2017).
- Fuller, A. J., Shaw, S., Ward, M. B., Haigh, S. J., Mosselmans, J. F. W., Peacock, C. L. and Burke, I. T., "Caesium incorporation and retention in illite interlayers," *Appl. Clay Sci.*, **108**, 128~134(2015).
- Thammawong, C., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P. and Sreearunothai, P., "Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment," *J. Nanoparticle Res.*, **15**(6), 1689(2013).