



유기고분자로 표면 개질 된 입상활성탄을 이용한 프러시안 블루 고정화 및 Cs⁺ 제거

Covalent organic polymer grafted on granular activated carbon surface to immobilize Prussian blue for Cs⁺ removal

서영교¹·오대민²·황유훈^{1*}

Younggyo Seo¹·Daemin Oh²·Yuhoon Hwang^{1*}

¹서울과학기술대학교 환경공학과, 서울시 노원구 공릉로 232, 01811

²한국건설기술연구원 환경플랜트연구소, 경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223

¹Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Republic of Korea

²Environmental and Plant Engineering Research Institute, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, 283 Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do 10223, Republic of Korea

pp. 371-379

pp. 381-388

pp. 389-398

pp. 399-409

pp. 411-419

pp. 421-434

pp. 435-443

pp. 445-451

pp. 453-460

pp. 461-470

ABSTRACT

Prussian blue is known as a superior material for selective adsorption of radioactive cesium ions; however, the separation of Prussian blue from aqueous suspension, due to particle size of around several tens of nanometers, is a hurdle that must be overcome. Therefore, this study aims to develop granule type adsorbent material containing Prussian blue in order to selectively adsorb and remove radioactive cesium in water. The surface of granular activated carbon was grafted using a covalent organic polymer (COP-19) in order to enhance Prussian blue immobilization. To maximize the degree of immobilization and minimize subsequent detachment of Prussian blue, several immobilization pathways were evaluated. As a result, the highest cesium adsorption performance was achieved when Prussian blue was synthesized in-situ without solid-liquid separation step during synthesis. The sample obtained under optimal conditions was further analyzed by scanning electron microscope-energy dispersive spectrometry, and it was confirmed that Prussian blue, which is about 9.7% of the total weight, was fixed on the surface of the activated carbon; this level of fixing represented a two-fold improvement compared to before COP-19 modification. In addition, an elution test was carried out to evaluate the stability of Prussian blue. Leaching of Prussian blue and cesium decreased by 1/2 and 1/3, respectively, compared to those levels before modification, showing increased stability due to COP-19 grafting. The Prussian blue based adsorbent material developed in this study is expected to be useful as a decontamination material to mitigate the release of radioactive materials.

Key words: Prussian blue, Cesium, Granular activated carbon, Covalent organic polymer

주제어: 프러시안 블루, 세슘, 입상 활성탄, 공유결합 유기고분자

1. 서 론

지난 20세기 산업화와 경제성장으로 인하여 에너지

소비량이 지속적으로 증가하였으며, 많은 에너지 수요는 원자력 에너지의 발전을 야기하였다. 그에 맞춰 1985~2016년, 약 30년 동안 세계의 총 원자력 생산량은 1985년 1327.56 TWh에서 2016년 2476.22 TWh로 증가하였다 (IAEA, 2017). 우리나라에서도 친환경 에너지에

Received 29 July 2018, revised 11 September 2018, accepted 28 September 2018

*Corresponding author: Yuhoon Hwang (E-mail: yhhwang@seoultech.ac.kr)

대한 관심도가 높아짐에 따라 온실가스 발생량이 많은 화력 발전에 비하여 원자력 발전을 통한 에너지 생산량이 증가하고 있다 (Cho et al., 2010). 현재 우리나라는 총 24기의 원자로를 보유하여 운전 중에 있으며, 이는 국내 전력 생산의 30.6%를 담당하고 있다 (KEIA., 2016). 이러한 원자력 에너지는 경제적, 안정성의 기준에서 바라보면 현재의 기술로써는 최적의 에너지원이라고 할 수 있지만, 원자력 발전소를 가동하거나 보수 또는 폐기를 하게 되는 경우에는 유해한 방사성 오염 물질이 필연적으로 생성된다는 문제점을 가지고 있다 (Jeong et al., 2017). 지난 1986 년 체르노빌 원전 사고와 2011 년 후쿠시마 원자력 발전소 사고로 방출된 방사성 오염 물질은 자연 환경에 영향을 미치고 있으며, 이 사건으로 인해 원자력 발전소 운영에 심각한 우려가 있었다 (Lee, 2013). 방출된 방사성 오염 물질 중 세슘-137 (¹³⁷Cs)는 우라늄의 핵분열 과정에서 생성되는 방사성 물질로(Ahn and Lee, 2018) 자연 환경에는 존재하지 않으며 핵 실험이나 원자력 발전 공정을 통해 인위적으로 생성된 원소이다 (Fuller et al., 2018). 세슘-137은 반감기가 30년으로 상당히 길고 녹는점이 낮아 휘발되어 넓은 지역으로 확산되기 쉬우며, 낙진을 통해 지표수에 유입되어 2차 오염을 유발할 수 있다 (Hwang et al., 2016). 또한 인체에 흡수될 시 배출이 잘 되지 않으며, 주로 근육에 농축된다 (Yang et al., 2016). 세슘-137에 과도하게 노출될 시 불임증, 전신마비, 폐암, 갑상선암 등을 유발할 수 있다 (Wu et al., 2009).

그렇기에 세슘-137은 제거가 꼭 필요한 물질이며, 제거하기 위해 개발된 기작으로 흡착, 용매추출, 이온교환, 공침, 역삼투, 막여과 등이 존재하며 주로 흡착 기작이 가장 일반적으로 이용된다 (Ding et al., 2017; Ding et al., 2016; Lai et al., 2016; Montana et al., 2013; Lee et al., 2016). 방사성 세슘을 흡착하기 위하여 사용된 소재로는 zeolite, graphene oxide, AMP(ammonium molybdophosphate), montmorillonite, Prussian blue 등이 존재하며(Kim et al., 2014; Kadam et al., 2016; Mahendra et al., 2015; Alamudy et al., 2018), 그 중 프러시아 블루(PB)는 세슘 흡착에 가장 효과적인 물질 중 하나로 알려져 있다. 프러시아 블루는 면심입방구조 형태를 띠고 있는 청색 염료로써, 알칼리 양이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 물질로 알려져 있다 (Faustino et al., 2008). 특히 입방구조 격자의 크기가 세슘 이온과 크기가 유사하여 타 알칼리 양이온에 비하여 세슘을 선택적으로 흡

착하는 데 효과적이다 (Ishizaki et al., 2013). 그러나 프러시아 블루의 친수성으로 인한 수중에서의 분산과 매우 작은 입자 크기는 처리된 수류로부터 사용된 프러시아 블루의 분리에 문제를 야기하며, 실제 수처리 공정으로 사용하는 데 한계점으로 작용하였다 (Kim et al., 2018).

이러한 한계점을 극복하기 위해서는 프러시아 블루를 일정한 형태의 지지체에 고정화하여 수중으로의 분산을 막고 회수를 용이하게 하는 방법이 필요하다. 그에 대한 연구로 프러시아 블루를 담체에 고정시키거나, 섬유에 고정시키는 방법들이 연구되어 왔다 (Kang et al., 2018; Yang et al., 2016; Dechojarassri et al., 2017; Hu et al., 2012).

본 연구에서는 수처리에 자주 사용 되는 입상 활성탄을 지지체로 선정하여 프러시아 블루의 적용성을 높이고자 하였으며, 고정된 프러시아 블루의 탈착 안정성을 증대시키기 위하여 입상 활성탄 표면을 펄라민을 단량체로 사용한 공유결합유기고분자 (Covalent organic carbon; COP-19)로 개질하여 프러시아 블루가 물리적, 화학적으로 더 많이 고정될 수 있도록 처리하였다. 본 연구에서 사용한 COP-19는 사전 연구를 통해 분말 활성탄 및 입상 활성탄 표면에 성공적으로 부착될 수 있다는 것을 확인하였으며 (Mines et al., 2017), 영가철 등 철 기반의 나노 입자를 성공적으로 포획할 수 있음을 밝힌 바 있다 (Mines et al., 2018). 따라서 유사하게 철을 기반으로 한 프러시아 블루의 경우에도 COP-19에 화학적인 인력을 바탕으로 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대하였다.

본 연구에서는 COP-19로 개질된 입상활성탄에 프러시아 블루를 부착하는 다양한 경로에 대해 실험을 실시하였으며, 프러시아 블루의 부착량, 세슘의 흡착량 등을 바탕으로 최적의 합성 경로에 대하여 평가하였다. 또한 최적 조건에서 합성된 흡착 소재의 물성 분석 및 프러시아 블루/세슘의 탈착에 대한 평가를 통하여 수처리 소재로서의 적용 가능성에 대해 논의하였다.

2. 연구방법

2.1 COP-GAC 개질

프러시아 블루를 부착능을 향상시키기 위하여 입상활성탄(GAC) 표면을 COP-19를 이용하여 개질 하였다. 개질 방법은 이전 연구에서 보고된 실험방법 (Mines et al., 2018) 을



pp. 371-379

pp. 381-388

pp. 389-398

pp. 399-409

pp. 411-419

pp. 421-434

pp. 435-443

pp. 445-451

pp. 453-460

pp. 461-470

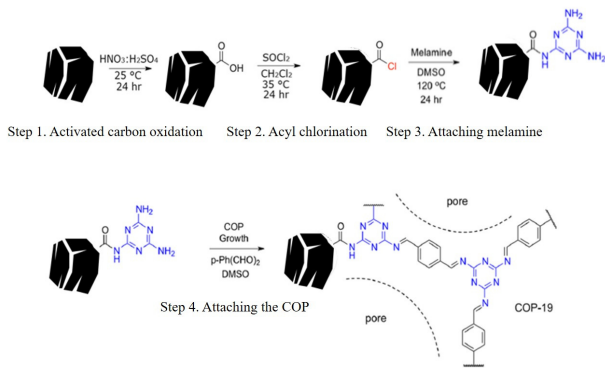


Fig. 1. COP-GAC synthesis procedure

참조하여 진행하였다. 전반적인 개질 과정은 Fig. 1에 나타내었다.

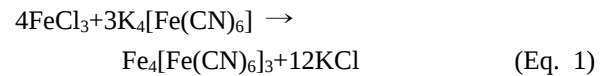
1단계로 GAC를 산화 시키기 위하여, 활성탄 30 g을 30% HNO_3 : 47% H_2SO_4 가 3:1이 되게 만든 산 용액에 투입하여 24시간동안 350 rpm으로 교반하여 GAC 표면에 수산화기 및 카르복실기를 유도하였다. 산 처리된 GAC는 탈이온수로 pH가 중성범위가 될 때까지 세척한 후 건조시켰으며, 이를 Ox-GAC라 명명하였다. 2단계는 Ox-GAC를 아실염소화 시키기 위하여 Ox-GAC 20 g에 400 ml dichloromethane, 100 ml thionylchloride를 넣은 후 24시간 동안 질소 조건 하에서 35°C에서 350 rpm으로 교반 시켜 반응하였다. 이때 Ox-GAC의 수산화기 및 카르복실기는 -OCl로 치환된다. 3단계로 멜라민 부착을 진행하기 위하여 2 단계 과정 이후 즉시 회전증발농축기를 이용하여 용액은 증발시켰으며, 이후 500 ml의 dimethyl sulfoxide (DMSO), 10 ml diisopropylethylamine에 용해시킨 2 g의 melamine을 투입하여 120°C, 400 rpm으로 24시간동안 질소 조건하에서 교반하여 주었다. 교반 후 DMSO로 활성탄을 세척한 후 건조 시켰으며, 이를 Mel-GAC라 명명하였다. 마지막 4단계로 COP-19 부착을 진행하기 위하여 20 g의 Mel-GAC에 1.25 g melamine, 2 g terephthalaldehyde, 500 ml DMSO를 투입하여 150°C, 450 rpm으로 24시간동안 질소 조건 하에서 반응시켰다. 반응 후 DMSO로 활성탄을 세척한 후 건조 시켰으며, 이를 COP-GAC라 이하 명명하였다.

2.2 Prussian Blue 합성

2.2.1 프러시안 블루 고정 방법

COP-GAC에 프러시안 블루를 고정하는 과정으로,

COP-GAC 존재하에서 프러시안 블루를 합성하는 In-situ 합성 방법을 사용하였다 (Fig. 2). 프러시안 블루는 염화철(III)(FeCl_3)과 페로시아노철산칼륨 (칼륨페로시아나이드; $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)의 반응을 이용하였으며, 반응식은 (Eq. 1)과 같다 (Alamudy, 2018).



5 g의 COP-GAC와 20 mM FeCl_3 50 ml를 50 ml 코니칼튜브(polyethylene, falcon) 담고 수직교반기를 이용하여 1시간동안 교반하여 Fe^{3+} 의 흡착을 유도하였으며, 이후 삼각플라스크로 옮겨 담고 자력 교반기로 300 rpm으로 교반하면서 20 mM의 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 을 분당 1 ml의 속도로 10분간 주입한 후 50분 동안 더 교반을 진행하였다. 교반 후 탈이온수를 이용하여 세척한 후 진공오븐에서 건조시켰으며, 프러시안 블루가 고정된 시료를 COP-GAC-PB라 명명하였다.

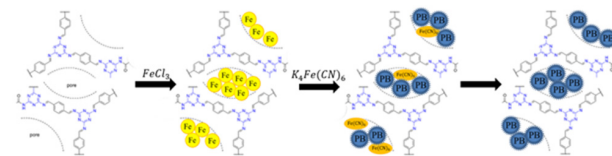


Fig. 2. Scheme of Prussian blue immobilization on COP-GAC.

2.2.2 프러시안 블루 고정 조건 분류

일반적으로 프러시안 블루의 합성하는 방법으로는 상기 (Eq. 1)에서와 같이 염화철(III) 및 페로시아노철산칼륨 용액을 적절한 농도 비로 혼합하는 방법을 사용한다. 하지만 담체에 고정화하는 경우에는 담체에 부착된 염화철(III)이 프러시안 블루로 전환되는 과정이 중요하며, 담체에 부착된 염화철(III)의 정량이 수행되지 않을 시에는 농도 비를 유지하는 것이 어려울 수 있다. 따라서 본 연구에서는 농도비를 유지하기 위한 방법으로 고액분리 및 세척 등의 추가적인 조작 과정 없이 프러시안 블루 합성 과정에 활성탄을 침지하여 부착이 화학적/물리적으로 일어나게 하였다 (합성 조건 C). 해당 조건의 적용 가능성을 평가하기 위하여 대조군으로써 고액분리 및 세척 등의 과정이 추가된 합성 공정을 A, B로 설정하여 비교하였으며, 상세 조건은 Table 1과 같다.

A조건은 FeCl_3 흡착 반응 후, 고액 분리를 수행하여

Table 1. Conditions for Prussian blue immobilization

Conditions		Soild-liquid separation	Washing	
A	FeCl ₃ (1 h)	o	x	Ferrocyanide (10 min) + Aging (50 min)
B		o	o	
C		x	x	

흡착하지 않은 FeCl₃를 제거하였으며, 이후 세척을 진행하지 않고 K₄Fe(CN)₆를 주입하여 프러시안 블루를 합성하였다. B조건은 A조건과 동일하게 고액분리 후, 탈이온수로 1회 세척을 하고 프러시안 블루를 합성하였다. 여기서 탈이온수로 세척을 진행한 것은 COP-GAC의 -NH, -NH₂, -COOH 그룹에 결합되지 않고 단순히 물리적으로 흡수되어 있는 FeCl₃를 배제하기 위한 것이다. 마지막으로 C 조건의 경우에는 FeCl₃ 개질 뒤 고액 분리를 진행하지 않고 합성하여, COP-GAC에 물리적/화학적으로 부착되거나 흡수된 Fe³⁺의 프러시안 블루로의 합성뿐만 아니라, 용액에서의 프러시안 블루 나노 입자의 합성이 진행되도록 하였으며, 용액에서 합성된 프러시안 블루 나노 입자가 물리적으로 포획되는 지 여부를 평가하기 위하여 조건을 설정하였다.

2.2.3 세습 흡착능 평가

조건에 따라 제작된 COP-GAC-PB는 방사성 세습 (137Cs)과 화학적 성질이 유사한 133Cs⁺ 표준 용액을 탈이온수로 희석시켜 만든 5.5 mg/L의 Cs 용액 50 mL에 1 g (20 g/L)씩 주입하여 2시간 동안 흡착 실험을 실시하였으며 일정시간마다 시료를 채취하여 원자흡광분광법(Atomic absorption spectrometer, AAS, Thermo Fisher Scientific, USA, Elemental SOLAAR M6 AAS)을 이용하여 제거된 양을 측정하였다.

2.2.4 프러시안 블루 및 세습 탈착 평가

수중에서의 프러시안 블루 부착의 안정성을 평가하기 위하여, 수중에서 프러시안 블루의 탈착 정도를 평가하였다. COP-GAC-PB를 24시간동안 탈이온수에 교반시킨 후 시료를 채취 후 자외 및 가시선 분광 분석법(UV-Visible spectrophotometer, Libara S22, BioChrom Ltd., USA)을 이용하여 690 nm 파장에서 흡광도를 측정 한 뒤 프러시안 블루 검량곡선을 이용하여 정량하였다.

이후 흡착 안정성을 평가하기 위하여, 흡착이 진행된 이후 흡착제를 탈이온수에 24시간 동안 침지시켜 세습

이 다시 탈착하여 수중으로 유출되는 정도를 평가하였다. 이는 수중으로 흡착제를 살포하였을 경우를 가정할 때 특히 중요한 요소로써, 방사성 물질을 포획한 후 안정적으로 회수할 수 있음을 나타내는 인자이다.

2.3 소재 특성 분석

소재의 특성을 분석하기 위하여 본 연구에서는 다음과 같이 수행하였다. 표면을 관찰하기 위하여 전자주사현미경(Scanning electron microscopy, SEM, Hitachi high technologies corporation, SU8010, Japan)를 이용하여 여러 배율에서 촬영하였으며 합성된 소재의 원소 및 구성된 함유율을 측정하기 위하여 에너지분산형 분광분석기(Energy dispersive spectrometer, EDS, Japan)를 이용하였다. EDS 분석에서의 정확도 및 신뢰도를 확보하기 위하여, 지점(Point)분석을 배제하고, 최소 활성탄 입자 1개 전체 면적에 대한 원소 분석 및 원소별 맵핑을 수행하였다. 또한 표면에서의 작용기를 판별하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscope, FTIR, nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 COP-GAC 개질 결과

합성된 COP-GAC는 표면관찰을 위해서 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였으며, 대조군인 GAC와 비교하여 관찰하였다. Fig 3 (a), (b)는 표면 개질 전 GAC의 모습으로, 표면에 다수의 기공을 관찰할 수 있으며, 기공을 제외한 다른 표면 부위는 대체적으로 매끈한 것으로 확인되었다. 반면 COP-GAC (Fig. 3 (c), (d))의 경우에는 기존의 GAC에서 관찰할 수 없었던 형태의 물질이 새로이 표면에 형성된 것을 확인할 수 있었다. SEM 이미지 상 흰색으로 표현되는 물질인 GAC의 기공 부분에 다량으로 형성되어 있는 것을 확인하였으며 (Fig 3 (c)), 이를 더욱 확대해서 관찰할 시에

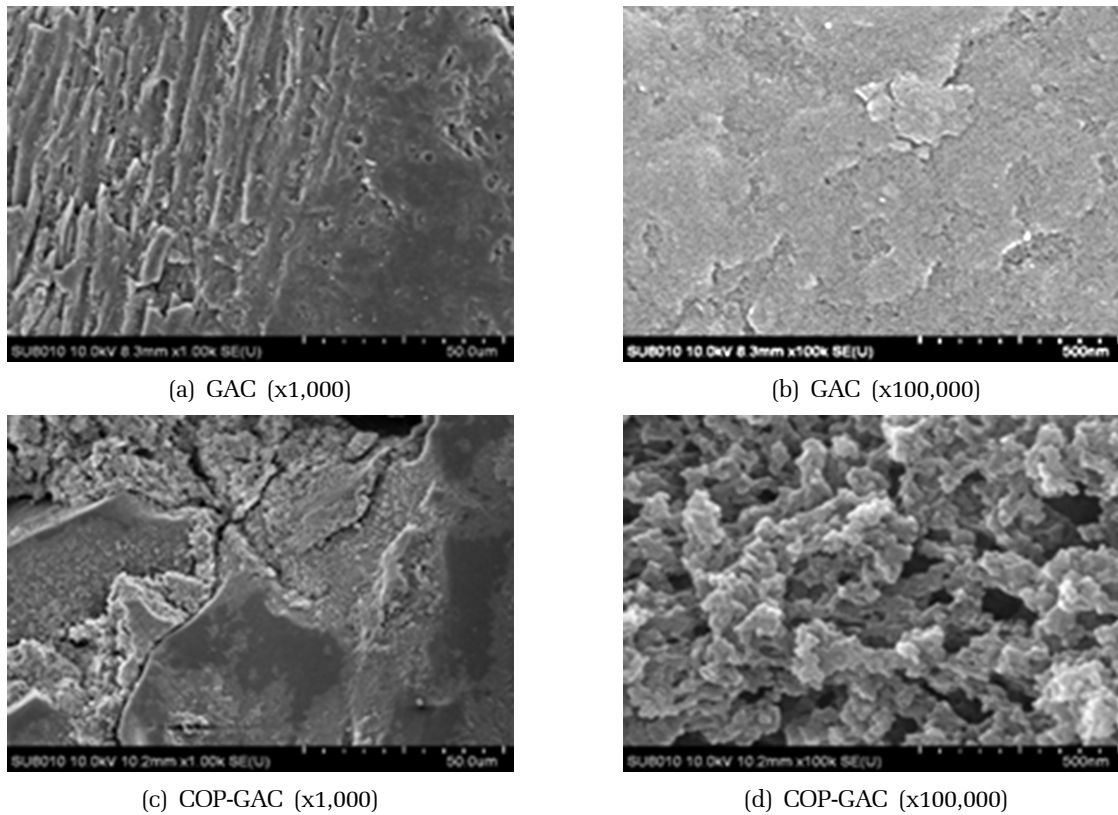


Fig. 3. SEM images of GAC and COP-GAC.

Table 2. EDS element analysis of GAC and COP-GAC

Type of material	Constituent element (Weight %)				
	C	N	O	S	Fe
GAC	81.95	-	9.51	1.81	-
COP-GAC	55.75	10.91	22.51	1.74	-

구형의 입자가 서로 그물과 같이 얹혀 있는 전형적인 고분자의 사슬 구조를 확인할 수 있었다 (Fig. 3 (d)). 이와 같은 결과는 사전 연구에서 보고된 COP-GAC의 구조와 일치하는 것으로 COP가 GAC 표면에 성공적으로 성장하였음을 나타낸다 (Mines et al., 2017).

전자주사현미경에 의해 촬영된 SEM 사진을 기준으로 EDS 원소분석을 실행한 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 개질 전에는 탄소의 비율이 80% 이상으로 높은 일반적인 활성탄의 물질 조성을 나타내며, 일부 산소가 존재함은 -OH 작용기가 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 개질 후에는 탄소의 비중은 약 55% 내외로 크게 감소하였으며, 반면에 질소의 비율이 10.9% 내외로, 그리고 산소의 비율이 약 22.5% 내외로

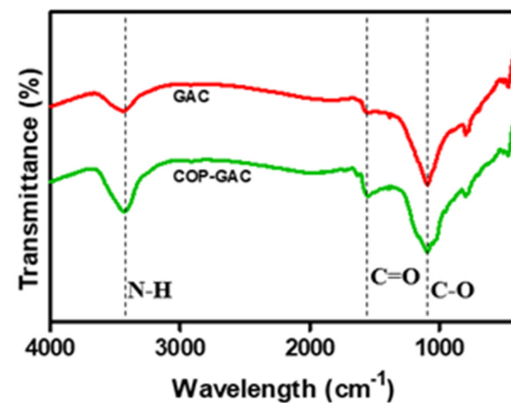


Fig. 4. Surface functional groups in GAC and COP-GAC obtained by FT-IR analysis.

크게 증가하였다. 이는 COP의 부착으로 인하여, COP를 구성하는 성분인 질소가 크게 증가하였기 때문이며, 산처리를 통하여 -OH, -COOH 작용기를 유도하였기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 FT-IR을 이용하여 GAC와 COP-GAC를 분석한 결과로, 전반적으로 피크의 강도의 변화를 보인

다. $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 강화된 피크는 COP내 N-H 결합의 형성으로 판단되며, $1670\sim 1820\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 산 처리로 인하여 형성된 $-\text{COOH}$ 작용기 내 $\text{C}=\text{O}$ 결합으로 판단된다. 상기 언급된 SEM, EDS, FTIR 등 일련의 특성 분석을 통하여 GAC 표면에 COP가 성공적으로 형성되었음을 확인하였으며, 프러시안 블루의 고정 및 세습 흡착에 미치는 영향을 평가하기 위한 후속 실험을 진행하였다.

3.2 프러시안 블루 고정 최적 조건 판별

3.2.1 조건에 따른 합성 후 프러시안 블루 생성 정도

A, B, C 조건에 따라 프러시안 블루를 합성하는 과정에서 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 의 주입 이후 교반 기간 동안의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 육안 상으로 관찰하였을 시에 A와 C의 경우에는 용액에 푸른색으로 나타나는 프러시안 블루가 다량 형성되었음을 확인하였으나, B의 경우에는 노란 색의 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액의 색과 미량 형성된 프러시안 블루의 색이 결합하여 매우 옅은 녹색을 띠는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 B의 경우에는 고액 분리와 세척의 과정을 거치면서, 화학적 반응을 통하여 COP-GAC의 $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ 그룹에 결합된 Fe^{3+} 를 제외하고 물리적으로 단순히 부착되어 있거나 공극 내에 흡수 되어 있는 Fe^{3+} 를 대부분 제거하였기 때문에, 용액 상에서는 프러시안 블루가 거의 존재하지 않았음을 의미한다. 반면에 C의 경우에는 용액 상에 존재하는 Fe^{3+} 이 모두 프러시안 블루의 형성에 기인하므로 용액 상에 높은 농도로 존재하는 것으로 볼 수 있다.

3.2.2 세습 흡착 성능

A, B, C 조건을 바탕으로 하여 흡착 소재를 제작한 후, Cs^+ 과의 흡착 실험을 실시한 결과를 Fig. 6에 제시하였다. COP 개질을 하지 않고 프러시안 블루를 부착한 GAC-PB의 경우에는 C의 경우에서만 유의미한 세습 제거 곡선을 확인 할 수 있었으며, A, B 경우에는 초기 값과 비교하여 감소하는 경향을 확인할 수 없었다. 이는 표면 개질 전에는 화학적인 프러시안 블루의 부착보다는 물리적으로 기공에 포획 된 형태가 주로 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

이에 반하여 COP로 개질 한 COP-GAC-PB 경우에는 A, B 조건에서도 약 40% 이상의 세습 흡착율을 확인할 수 있었으며, 이는 표면 개질을 통하여 화학적 프러시안 블루 결합을 유도하였기 때문이라고 판단된다. GAC-PB의 경우에 비하여 크게 향상된 세습 제거율은 COP를 이용한 표면 개질의 효과를 직접적으로 확인할 수 있는 결과로 볼 수 있다. A와 B 조건에서의 흡착율이 유사한 것은 세척의 유무에 따른 물리적 부착의 정도 차이가 크지 않음을 나타낸다.

반면, C 조건의 경우에는 화학적 결합만이 아니라 물리적으로도 부착이 되어 약 60% 이상의 세습 흡착율을 보여주었으며, 부착량의 극대화를 노릴 수 있다고 판단되었다. 고액 분리 과정을 생략할 경우, 매우 높은 농도의 프러시안 블루가 용액 상에서 생성되며, 이와 같은 높은 농도의 프러시안 블루의 경우에는 물리적으로 부착이 가능한 것으로 나타났다. 세습이 흡착되어 제거되는 속도도 GAC-PB에 비하여 크게 높아 효율이 크게 향상된 것으로 판단할 수 있었다. 세습 흡착 성능을 바탕으로 C조건을 최적 조건으로 선정하였으며, 후속 실험은 모두 C 조건으로 합성된 COP-GAC-PB를 사용하여 진행하였다.

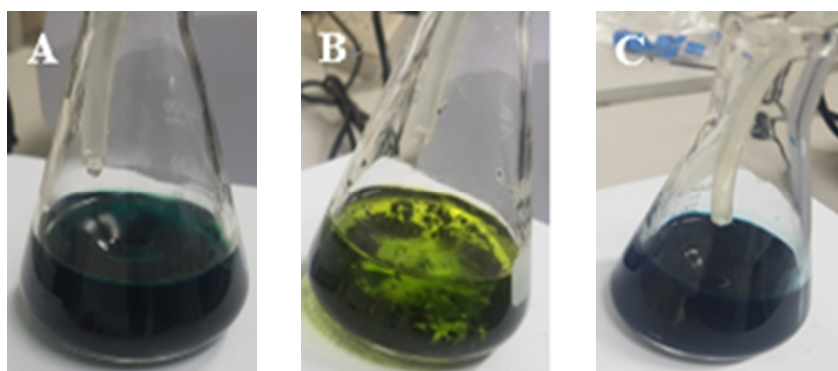


Fig. 5. Color changes during Prussian blue synthesis under different conditions.

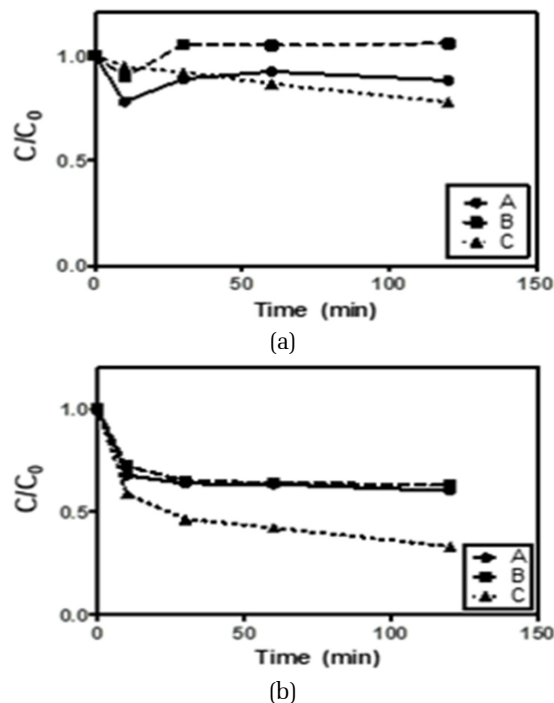
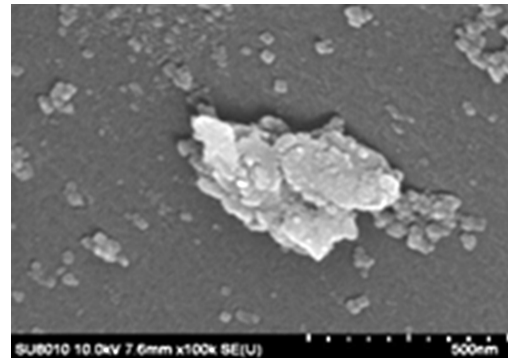
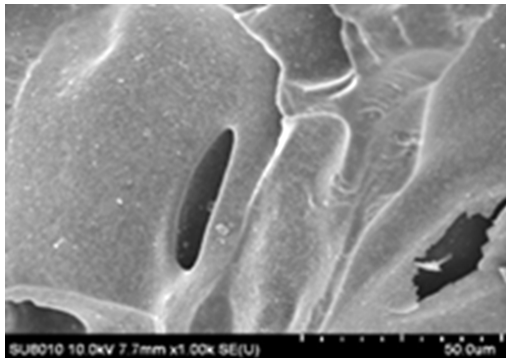


Fig. 6. Cs^+ removal behaviors using (a) GAC-PB, (b) COP-GAC-PB.

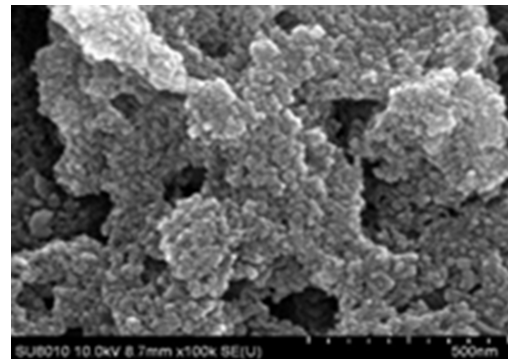
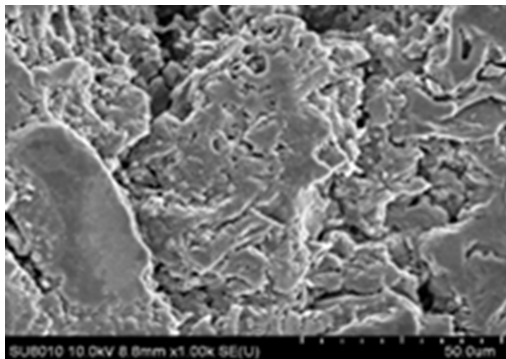
3.2.3 구성원소 분석

프러시안 블루가 고정된 합성 소재 GAC-PB 및 COP-GAC-PB를 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. GAC-PB의 경우 (Fig 7 (a), (b)), GAC 표면에 결정의 형태를 보이는 프러시안 블루가 불규칙하게 부착되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 COP-GAC-PB의 경우 (Fig 7 (c), (d))의 경우에는, 프러시안 블루의 금속성으로 인하여 표면이 개질 전 사진에 비하여 밝은 부분이 상당히 증가한 사실을 알 수 있으며, 둥근 고분자 구조 (COP) 내에 각진 형태의 프러시안 블루가 붙어 있는 사실을 확인할 수 있었다.

구성 원소의 비율을 분석하기 위하여 EDS를 통하여 COP-GAC-PB의 mapping을 진행하였으며, 그에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. GAC가 COP가 개질됨으로써 표면 전반에서 질소가 균질하게 검출되는 것을 확인할 수 있었으며, 프러시안 블루를 합성함으로써 철 성분이 관찰되었다. 특히, 질소가 측정되지 않는 부분에도 철이 다량 검출된 것을 바탕으로, COP로



(b) GAC-PB SEM image (x100,000)



(c) COP-GAC-PB SEM image (x1,000)

(d) COP-GAC-PB SEM image (x100,000)

Fig. 7. SEM image analysis of GAC-PB and COP-GAC-PB (x1,000, x100,000).

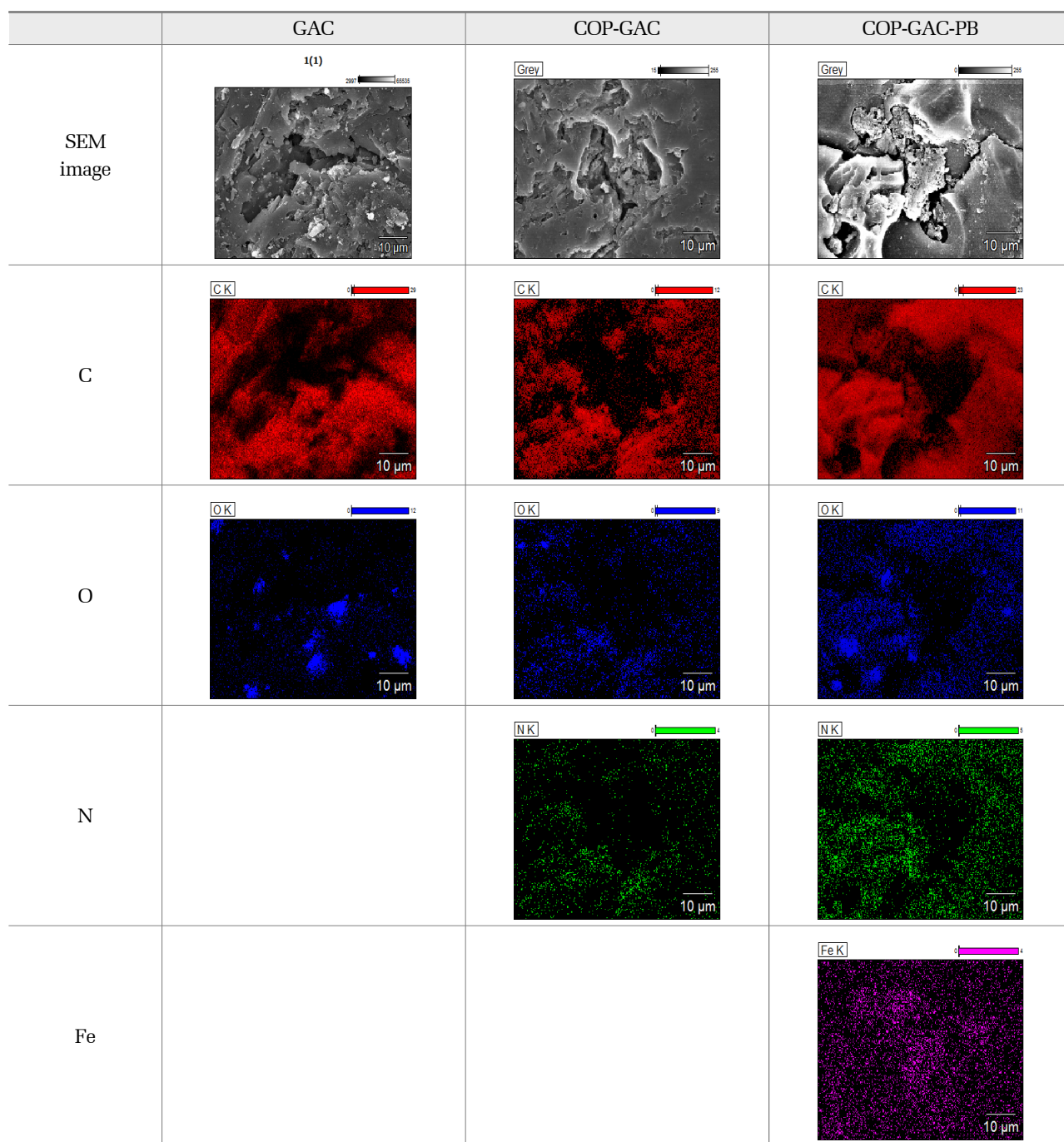


Fig. 8. EDS mapping of C, N, and Fe for GAC, COP-GAC, and COP-GAC-PB.

개질되지 않은 부분에도 물리적으로 프러시안 블루가 결합된 것을 확인 할 수 있었다.

추가적으로 소재의 전반적인 스캔을 통한 EDS 원소 분석을 실시한 결과 (Table 3), GAC-PB 에 비하여 COP-GAC-PB의 경우 철의 함량이 약 1.5배 이상 높았

으며, 이를 바탕으로 고정된 프러시안 블루 또한 더 많다고 판단할 수 있었다. 이 때 프러시안 블루의 화학식 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 을 근거로 하여 프러시안 블루의 함유율을 평가하여 보면, 프러시안 블루의 함유율은 시료 전체 중량대비 약 9.7%에 해당된다.



Table 3. EDS element analysis of GAC-PB and COP-GAC-PB (Weight %)

	C	N	O	S	Fe
GAC-PB	63.83	-	19.78	1.48	2.86
COP-GAC-PB	51.53	17.37	15.68	4.13	4.415

3.3 프러시안 블루 및 세슘 탈착평가

수중 방사성 물질을 제거하기 위한 프러시안 블루 기반 흡착 소재를 개발할 시에, 프러시안 블루를 다량 고정화 하여 흡착능을 향상시키는 것도 물론 중요하지만, 부착한 프러시안 블루가 탈착되어 유실되지 않게 하는 것도 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 프러시안 블루의 탈착 및 흡착되었던 세슘의 재탈착 거동을 평가함으로써, COP를 사용한 표면 개질의 장점을 판단해 보고자 하였다.

프러시안 블루의 탈착을 평가하기 위하여 최적 조건인 C 조건으로 제작된 GAC-PB와 COP-GAC-PB를 1, 2, 4, 10, 20, 40, 80, 100 g/L의 주입농도로 탈이온수에 주입한 후, 24시간 동안 교반 이후에 용출되는 프러시안 블루의 양을 분광 분석법을 이용하여 측정하였으며, 해당 흡광도는 사전에 측정하였던 프러시안 블루 검량곡선에 대입하여 프러시안 블루의 농도로 Fig. 8에 나타내었다.

주입된 흡착 소재의 농도가 높을수록 탈착되어 수중으로 용출되는 프러시안 블루의 농도가 선형으로 증가하는 경향을 나타내었으며, GAC-PB에서의 프러시안 블루가 탈착되는 정도가 COP-GAC-PB에 비하여 2~2.5배 가량 더 높은 것으로 나타났다. 특히 COP-GAC-PB의 프러시안 블루의 비율이 GAC-PB 보다 1.5배 가량 높은

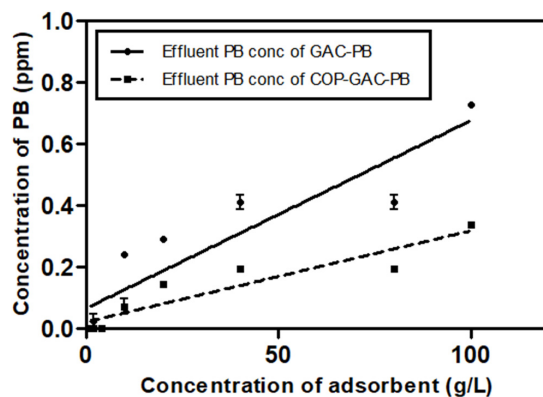


Fig. 9. Amount of Prussian blue desorption with respect to added adsorbent amount.

Table 4. Cs desorption after washing with deionized water (adsorbent dosage 100 g/L)

	Adsorbed cesium (mg/L)	Desorbed cesium (mg/L)	Desorbed percentage (%)
GAC-PB	4.746	0.067	1.421
COP-GAC-PB	4.880	0.023	0.465

것을 감안하면, 프러시안 블루의 탈착율은 최대 3.75배 이상 감소한 것으로 나타나 COP 개질의 효과를 확인할 수 있었다.

흡착 안정성을 평가하는 또 다른 인자로써, 흡착이 진행된 이후 세슘이 다시 탈착하여 수중으로 용출되는 정도를 평가하였다. COP-GAC-PB를 이용하여 세슘을 파과까지 흡착시켰으며, 이 후 탈이온수에 COP-GAC-PB를 침지하여 수중으로 용출되어 나온 세슘의 농도를 측정하였고, 그 결과를 Table 4에 표기하였다. GAC-PB 및 COP-GAC-PB에 흡착된 세슘 농도는 약 4.7~4.9 mg/L이었으며, 이후 초순수에 24시간 침지시킨 후 용출된 세슘의 농도는 0.023~0.067 mg/L로 측정되어 흡착 제거된 세슘의 약 0.47~1.42%만이 용출되어 나온 것으로 평가되었다. 특히 COP로 표면을 개질한 COP-GAC-PB의 경우, 흡착된 세슘의 단 0.47%만이 용출되는 것으로 나타나 그 안정성이 개질 전에 비하여 약 3배 가량 향상된 것으로 나타났다. 이렇게 낮은 세슘의 용출량은 앞서 평가한 프러시안 블루의 안정성에 크게 기여한다고 판단되는 바, 프러시안 블루의 안정적인 고정화가 방사성 물질의 흡착 및 처리에 크게 기여할 것으로 고려할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 방사성 오염물질 중 하나인 ^{137}Cs 을 제거하는데 널리 사용되는 프러시안 블루의 단점 중 하나인 회수의 어려움에 착안하여, 프러시안 블루를 COP-19로 표면개질한 활성탄에 고정화시킴으로써 회수능을 향상시키고, 그에 따른 성능 평가를 진행하였다. 프러시안 블루를 in-situ 방식으로 고정화하는 데 있어서 고액분리 및 세척의 공정의 필요성에 대해 평가하였으며, 물리적/화학적 고정 메커니즘이 동시에 적용되는 경우가 최적의 조건으로 나타났다. 이후 최적조건에서의 시료의 성상을 분석해본 결과, 활성탄

표면에는 전체 중량의 약 9.7%에 달하는 프러시안 블루가 고정된 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 개질 전에 비하여 약 2배 이상의 프러시안 블루가 더 붙은 것으로 측정 되었다. COP로 개질한 경우에 다량의 프러시안 블루의 고정화로 인하여 더 높은 흡착 용량 및 흡착 속도를 보여 주어 표면 개질의 장점을 확인할 수 있었다. 이에 추가적으로 안정성을 측정하기 위하여 용출 평가를 진행하였으며, 이 또한 개질 후에 프러시안 블루의 용출량은 1/2 이하, 세슘의 유출량은 1/3이하로 감소하여 안정성 측면에서 우수하다고 평가 할 수 있었다. 본 연구에서 개발된 프러시안 블루 기반 흡착 소재의 경우에는 수중 방사성 세슘으로의 오염에 효과적으로 대응할 수 있는 소재로 기대된다.

사 사

본 연구는 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(CAP-15-07-KICT)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Ahn, J.P. and Lee, M.H. (2018). Sorption efficiency of the bamboo charcoal to remove the cesium in the contaminated water system, *Econ. Environ. Geol.*, 51(2), 87-97.
- Alamudy, H.A. (2018). Higher selectivity of cesium removal from aqueous solution by adsorption on montmorillonite-Prussian blue hybrid, Pusan National University, Busan, Korea.
- Alamudy, H.A. and Cho, K. (2018). Selective adsorption of cesium from an aqueous solution by a montmorillonite-prussian blue hybrid, *Chem. Eng. J.*, 349, 595-602.
- Cho, B.O., Kim, S.J. and Kim, J.S. (2010). An analysis on korean nuclear power's contribution to the GHG emission reduction and the economic effect, *Korea Soc. Energy Eng.*, 19(4), 203-214.
- Dechojarassri, D., Asaina, S., Omote, S., Nishida, K., Furuike, T., and Tamura, H. (2017). Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with prussian blue, *Int. J. Biol. Macromol.*, 104, 1509-1516.
- Ding, D., Zhang, Z., Chen, R., and Cai, T. (2017). Selective removal of cesium by ammonium molybdophosphate - polyacrylonitrile bead and membrane, *J. Hazard. Mater.*, 324, 753-761.
- Ding, S., Yang, Y., Li C., Huang, H., and Hou, L. (2016). The effects of organic fouling on the removal of radionuclides by reverse osmosis membranes, *Water Res.*, 95, 174-184.
- Faustino, P.J., Yang, Y., Progar, J.J., Brownell, C.R., Sadrieh, N.K., May, J., Leutzinger, E.E., Place, D.C., Duffy, E., Houn, F., Loewke, S.A., Mecozzi, V.J., Ellison, C.D., Khan, M.A., Hussain, A.S., and Lyon, R.C. (2008). Quantitative determination of cesium binding to ferric hexacyanoferrate: Prussian blue, *J. Pharmaceut. Biomed.*, 47(1), 114-125.
- Fuller, A.J., Shaw, S., Ward, M.B., Haigh, S.J., Mosselmans, J.F.W., Peacock, C.L., Stackhouse, S., Dent, A.J., Trivedi, D., and Burke, I.T., (2015). Caesium incorporation and retention in illite interlayers, *Appl. Clay Sci.*, 108, 128-134.
- Hu, B., Fugetsu, B., Yu, H., and Abe, Y. (2012). Prussian blue caged in spongyform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium, *J. Hazard. Mater.*, 217-218, 85-91.
- Hwang, J.H., Choung, S.W., Park, C.S., Han, J.H. and Jeon, S.D. (2016). Application of Yeongdong illite to remove radiocesium for severe nuclear accidents, *J. Miner. Soc. Korea*, 29(4), 229-238.
- International atomic energy agency (IAEA). (2017). Nuclear power reactors in the world, IAEA-RDS-2/37(2).
- Ishizaki, M, Akiba S, Ohtani, A, Hoshi, Y, Ono, K, Matsuba, M, Togashi, T, Kananizuka, K, Sakamoto, M, Takahashi, A, Kawamoto, T, Tanaka, H, Watanabe, M, Arisaka, M, Nankawa, T, and Kurihara, M. (2013). Proton-exchange mechanism of specific cs⁺ adsorption via lattice defect sites of prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules, *Dalton Trans.*, 42, 16049-16055.
- Jeong, W.C., Yeo, W.S., Lee, B.R. and Kim, J.K. (2017). Trend and improvement of water treatment technology for cesium treatment in water, *KSWST J. Water Treat.*, 25(5), 99-114.
- Kadam, A.A., Jang, J., and Lee, D.S. (2016). Facile synthesis of pectin-stabilized magnetic graphene oxide prussian blue nanocomposites for selective cesium removal from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 216, 391-398.
- Kang, B., Chang, Y., Lee, D., Chen, M., and Lo, Y. (2018). Poly (methyl methacrylate) matrix with immobilized prussian blue for cesium removal from waters, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 84, 142-148.
- Kim, H., Kim, M., Lee, W., and Kim, S. (2018). Rapid removal of radioactive cesium by polyacrylonitrile nanofibers containing prussian blue, *J. Hazard. Mater.*, 347, 106-113.



- Kim, H.S., Park, W.K., Lee, H.Y. and Park, J.S. (2014). Characterization of natural zeolite for removal of radioactive nuclides, *J. Miner. Soc. Korea*, 27(1), 41-51.
- Korea Energy Information Culture Agency, Domestic nuclear power plant status. (2016). http://www.keia.or.kr/information/01.php?admin_mode=read&no=55&make=title&search=%EA%B5%AD%EB%82%B4&selecVal=5 (July 6, 2018).
- Lai, Y., Chang, Y., Chen, M., Lo, Y., Lai, J., and Lee, D. (2016). 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.
- Lee, C.H. (2013). External costs of nuclear energy in Korea, 2013-06, 534-684.
- Lee, K., Kim, K., Park, M., Kim, J., Oh, M., Lee, E., Chung, D., and Moon, J. (2016). Novel application of nanozeolite for radioactive cesium removal from high-salt wastewater, *Water Res.*, 95, 134-141.
- Mahendra, C., Sathya Sai, P.M., Anand Babu, C., and Rajan, K.K. (2015). Analysis and modeling of fixed bed sorption of cesium by AMP-PAN, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(3), 1546-1554.
- Mines, P.D., Thirion, D., Uthuppu, B., Hwang, Y., Jakobsen, M.H., Andersen, H.R., and Yavuz, C.T. (2017). Covalent organic polymer functionalization of activated carbon surfaces through acyl chloride for environmental clean-up, *Chem. Eng. J.*, 309, 766-771.
- Mines, P.D., Uthuppu, B., Thirion, D., Jakobsen, M.H., Yavuz, C.T., Andersen, H.R., and Hwang, Y. (2018). Granular activated carbon with grafted nanoporous polymer enhances nanoscale zero-valent iron impregnation and water contaminant removal, *Chem. Eng. J.*, 339, 22-31.
- Montana, M., Camacho, A., Serrano, I., Devesa, R., Matia, L., and Valles, I. (2013). Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal, *J. Environ. Radioactiv.*, 125, 86-92.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang Y., and Liu, N. (2009). Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral, *J. Environ. Radioactiv.*, 100(10), 914-920.
- Yang, H., Jang, S., Hong, S.B., Lee, K., Roh, C., Huh, Y.S., and Seo, B. (2016). Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water, *J. Alloy. Compd.*, 657, 387-393.

pp. 371-379

pp. 381-388

pp. 389-398

pp. 399-409

pp. 411-419

pp. 421-434

pp. 435-443

pp. 445-451

pp. 453-460

pp. 461-470