

페로시안화구리가 고정된 유기 메조포러스 실리카를 이용한 세습 제거

김초롱, 박연진, 최상준

경북대학교, 대구광역시 북구 산격동 1370번지

chorong@knu.ac.kr

1. 서론

원자력 발전으로 발생한 저준위 방사성 폐액 내 방사성 핵종을 처리하기 위해서는 침전법, 추출법, 이온교환과 같은 공정이 이용된다. 그 중 이온교환은 다른 방법에 비해 공정이 간단하고 이온교환수지를 재사용할 수 있어 많이 이용되고 있다. 페로시안화구리는 세습에 대해 선택성을 가지고 있는 이온교환물질이며 메조포러스 실리카는 넓은 표면적과 큰 메조포어 부피, 단위면적당 좁은 공극분포를 이루고 있어 흡착제로 가능하다.

본 연구는 실리카 표면에 세습에 대해 선택성을 가지는 페로시안화구리를 고정시킨 복합체를 합성하고 이의 물성평가 및 세습에 대한 흡착능을 평가하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에 사용된 페로시안화구리(II)가 고정된 유기 메조포러스 실리카(CuFC-EDA-GlySi)의 합성과정은 다음과 같다. 비이온 계면활성제인 dodecylamine(DDA)을 이용하여 tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 에폭시 링을 가지는 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (3-GPTMS)을 8 : 2로 넣고 혼합하여 유기 메조포러스 실리카를 제조하였다[1]. 이때 3-GPTMS를 넣지 않고 합성되어진 실리카를 Si로 나타내었고 3-GPTMS가 포함되어진 유기실리카를 GlySi로 나타내었다. 합성된 GlySi를 ethylenediamine(EDA)을 이용하여 에폭시 링을 에틸렌디아민기(NHCH₂CH₂NH₂)로 변환하고 이를 EDA-GlySi라고 나타내었다. 합성되어진 EDA-GlySi에 copper chloride(CuCl₂)와 sodium ferrocyanide (Na₄Fe(CN)₆)를 혼합하여 유기실리카 표면에 페로시안화구리를 형성하였다[2]. CuFC-EDA-GlySi을 형성하기 위해 사용된 실리카 조성은 다음과 같다.(TEOS : H₂O : ethanol : dodecylamine = 1 : 285 : 35 : 0.2).

합성된 CuFC-EDA-GlySi의 물성을 평가하기

위해 적외선 분광광도분석(FT-IR, Spectrum GX&AutoImage, Perkin Elmer, USA), X-선 회절분석(XRD, D/Max-2500, Rigaku, Japan), 원소분석(EA, Flash 2000, ThermoFisher, Italy), 열중량분석(TGA, Q600, TA Instruments, Japan)을 수행하였다.

CuFC-EDA-GlySi의 세습에 대한 최대흡착량을 평가하기 위해 회분식 흡착실험을 수행하였으며 흡착제의 양은 0.1 g으로 하였다. 방사성 모의 폐액은 CsNO₃(99%, Aldrich Chemical)을 이용하여 제조하였으며 농도는 0.1~5 mM로 하였다. 흡착실험은 15 mL의 코니칼튜브(SPL, Korea)를 이용하여 25℃에서 200 rpm으로 24시간동안 교반하였다. 교반 후, 용액은 20분동안 3000 rpm에서 원심분리하고 상등액은 0.2 μm 실린지 필터(Whatman, cellulose nitrate membrane filter, ϕ=25 mm)로 여과하였다. 흡착처리 후 상등액 내의 세습의 농도를 유도결합 플라즈마 발광광도법(ICP-OES, PerkinElmer, Optima 2100 DV)으로 분석하였다.

2.2 결과

합성한 CuFC-EDA-GlySi의 분자구조와 메조기공의 형태를 알아보기 위해 FT-IR과 XRD 분석을 수행하였다. GlySi와 EDA-GlySi, CuFC-EDA-GlySi를 FT-IR 분석한 결과, 공통적으로 2800~3000 cm⁻¹의 영역에서 사면체의 C-H, 1080~1100 cm⁻¹에서 Si-O-Si의 신축진동(stretching vibration)을 관찰하였으며 1635 cm⁻¹에서 N-H와 1468 cm⁻¹ 영역에서 O-H의 변각진동(bending vibration)이 나타났다. 이때 O-H의 변각진동은 흡착제에 결합되어진 물에 의해 형성되었다. 또한 3350~3450 cm⁻¹의 영역에서도 O-H의 신축진동이 나타나는데 이는 흡착된 H₂O 사이의 수소결합에 의한 것이다. CuFC-EDA-GlySi는 2090~2110 cm⁻¹영역에서 C≡N의 결합이 나타났는데 이를 통해 페로시안화구리가 메조포러스 실리카 표면에 형성되었음을 확인하였다.

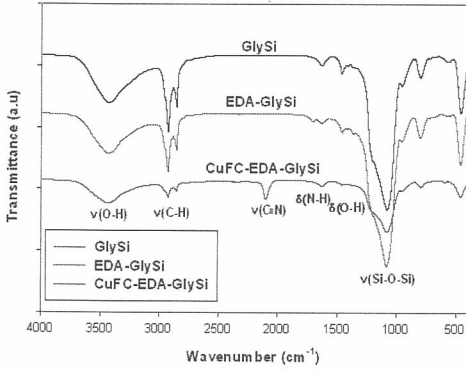


Fig. 1. FT-IR spectra of the synthetic GlySi, EDA-GlySi and CuFC-EDA-GlySi.

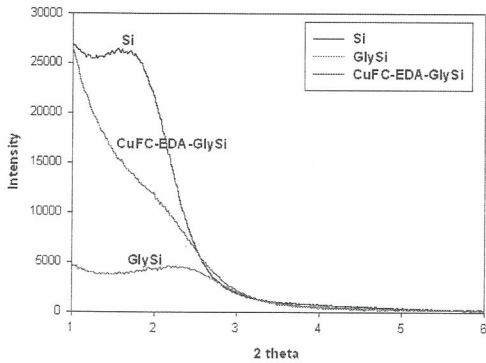


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of Si, GlySi and CuFC-EDA-GlySi.

Si와 GlySi, CuFC-EDA-GlySi의 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 나타난 XRD의 패턴은 주로 비이온계면활성제를 사용하여 메조포러스를 형성하였을 때 나타나는 패턴으로 나선형 관구조를 나타낸다. 육각형의 메조기공(hexagonal mesoporous) 구조의 특징은 XRD 피크가 2.5°에서 나타나는데 합성된 Si의 경우 1.6°에서 나타났고 GlySi의 경우 2.5°에서 나타나므로 본 흡착제는 육각형의 메조기공을 가진다.

CuFC-EDA-GlySi에 세슘을 흡착한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 최대흡착량(q , mg/g)은 흡착 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질의 양이며, 분배계수(distribution coefficient, K_d , mL/g)는 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타낸다. 제거율(removal ratio, %)은 평형상태에서 제거된 용질의 농도를 초기용질의 농도로 나눈 값으로 용질의 제거된 비율을 나타낸다. 0.1 mM의 세슘을 흡

착한 결과 96%의 세슘이 제거되었고, 1 mM은 57%, 2 mM은 25%, 5 mM은 18%의 세슘이 제거되었다. 세슘의 농도가 증가할수록 CuFC-EDA-GlySi의 흡착능이 감소하였다.

Table 1. Cs sorption onto CuFC-EDA-GlySi.

	0.1 mM	1 mM	2 mM	5 mM
q (mg/g)	3	11	10	18
K_d (mL/g)	4233	218	57	35
Removal ratio (%)	96	57	25	18

3. 결론

본 연구에서는 메조포러스 실리카에 페로시안화구리를 기능화함으로써 세슘에 선택성이 있는 흡착제를 합성하였다. FT-IR 분석을 통해 메조포러스 실리카 표면에 페로시안화 구리가 형성되었음을 확인하였고 XRD 분석을 통해 육각형의 메조기공을 가진 흡착제가 합성되었음을 확인하였다. 이 CuFC-EDA-GlySi은 제거하고자하는 세슘의 농도가 증가할수록 세슘 제거율이 감소하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임. (과제번호: 2012R1A2A2A01011447)

5. 참고문헌

- [1] E. DeOliveira, A.G.S. Prado (2007): Ethylenediamine attached to silica as an efficient, reusable nanocatalyst for the addition of nitromethane to cyclopentenone, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 271, 63-69.
- [2] Y. Park, W.S. Shin and S.J. Choi : Removal of Co, Sr and Cs from aqueous solution using self-assembled monolayers n mesoporous supports, Korean J. Chem. Eng., DOI: 10.1007/s11814-012-0035-y.