

선택적 Cs 흡착을 위한 Zinc Ferrocyanide를 사용한 MWCNTs 자성복합체의 제조에 대한 연구

이효정*, 이현규, 최정원, 오원진, 최상준
경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80
*pinetree93@knu.ac.kr

1. 서론

방사성의 Cs이온은 반감기가 길고, 용해도와 이동성(186, 209, 261, and 400 g/100 g of water at -20 °C for CsCl, CsHCO₃, Cs₂CO₃, and CsOH, respectively)이 매우 높아 위험한 물질로 분류된다 [1]. 후쿠시마 원전 사고 당시 핵연료의 냉각과정에서 발생한 고염 냉각수에 Cs이온이 상대적으로 많은 양이 용해되어 있어 이를 선택적으로 제거하기 위한 연구들이 지속적으로 진행되고 있다[2].

Cs이온을 선택적으로 흡착하는 물질로 페로시아늄화 금속이 널리 알려져 있는데, 금속의 종류에 따라 Fe<Cu<Zn<Ni<Co 순으로 흡착능이 높다[2]. 하지만 이는 미립자상으로 취급이 어렵고, 낮은 필터링 효율로 인해 적당한 지지체에 페로시아늄화 금속을 고정시키는 연구가 진전되어 왔다. 또, 사용한 흡착제의 회수를 용이하게 하기 위해서 강자성을 띤 magnetite를 함께 도입하는 방법이 함께 연구되어 왔다[3].

지난 연구에서 magnetite에 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled Carbon Nano Tube, MWCNTs) 지지체를 고정시키고, 페로시아늄화아연을 도입하여 합성하였다(ZnFC_m-MWCNTs)[3]. 본 연구에서는 지난 연구의 흡착제 합성방법을 따르되, ZnFC 도입량을 변화시켜 Cs에 대한 흡착능을 평가하였다.

2. 본론

2.1 흡착제 제조 및 실험

2.1.1 흡착제 제조

100 mg 의 Fe(acac)₃ (2,4-pentanedionate, 99%)과 pristine MWCNTs (CNT Co., LTd)을 25 mL의 TREG (Triethylene glycol, 99%)과 혼합하여 Ar기체 하에서 280°C로 1 시간 동안 반응시킨 후, 에탄올과 초순수로 세척한 후 건조시켰다 (m-MWCNTs). 이후 m-MWCNT과 K₄Fe(CN)₆ · H₂O를 혼합하여 N₂ 기체 하에서 3 시간 동안 천천히 교반시키고(25°C, 100 rpm), ZnCl₂를 주입하여

N₂ 기체 하에서 3 시간 동안 빠르게 교반(25°C, 200 rpm)시켰다(ZnFC_m-MWCNTs). 흡착제 제조 시 사용한 K₄Fe(CN)₆ · H₂O와 ZnCl₂의 몰비를 아래 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The amount of ZnFC for samples

sample	K ₄ Fe(CN) ₆ · H ₂ O [mol/L]	ZnCl ₂ [mol/L]
ZnFC _m -MWCNTs-1	0.1	0.3
ZnFC _m -MWCNTs-2	0.2	0.6

2.1.2 흡착제 물성 분석

FT-IR로 m-MWCNTs와 ZnFC_m-MWCNTs-1, ZnFC_m-MWCNTs-2의 분자결합 형태를 각각 분석하였으며, intensity값으로 ZnFC의 도입여부 및 도입량을 비교평가 하였다.

2.2 등은 흡착 실험

ZnFC_m-MWCNTs-1과 ZnFC_m-MWCNTs-2의 Cs이온에 대한 최대흡착량은 회분식 흡착실험으로 평가하였다. 흡착제의 양은 0.1 g으로, 세습 모의 폐액은 CsNO₃ (99%, Sigma Aldrich Chemical)로 1, 5, 10, 15, 20 mM의 농도로 제조하여 각각 50 mL 부피로 실험을 수행하였다. 흡착은 25°C에서 200 rpm으로 24 시간 동안 교반시킨 후, 원심 분리하여 상등액을 필터링(0.2 μm 실린지 필터, Whatman, Ø=25 mm)하였으며, ICP-OES 또는 ICP-MS로 흡착 후 용액 중의 Cs농도를 측정하였다.

2.3 실험결과

FT-IR로 각 sample들의 분자결합 형태를 살펴본 결과를 아래 Fig. 1에 나타내었다. MWCNTs에 magnetite가 도입되었음을 2개의 peak (480 cm⁻¹:Fe³⁺-O²⁻, 608 cm⁻¹:Fe²⁺-O²⁻)에서 확인할 수 있었고, 흡착제 합성 시 주입한 K₄Fe(CN)₆ · H₂O과 ZnCl₂의 농도가 높을수록 m-MWCNTs표면에 더 많은 양의 K₂[Zn^{II}Fe(CN)₆]가 도입됨을 2100 cm⁻¹ peak(C≡N)에서 확인하였다.

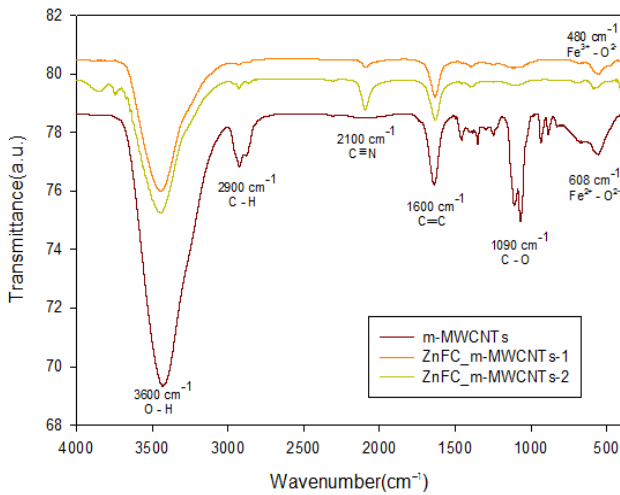


Fig. 1. FT-IR spectra of m-MWCNTs, ZnFC-m-MWCNTs-1, and ZnFC-m-MWCNTs-2.

Cs 이온에 대한 등온 흡착 실험 결과를 아래 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. Langmuir 모델에 적용하였을 때, ZnFC_m-MWCNTs-1의 최대흡착량은 0.8951 mmol/g로, ZnFC_m-MWCNTs-2의 최대흡착량(q_m)은 1.4476 mmol/g로 나타났다.

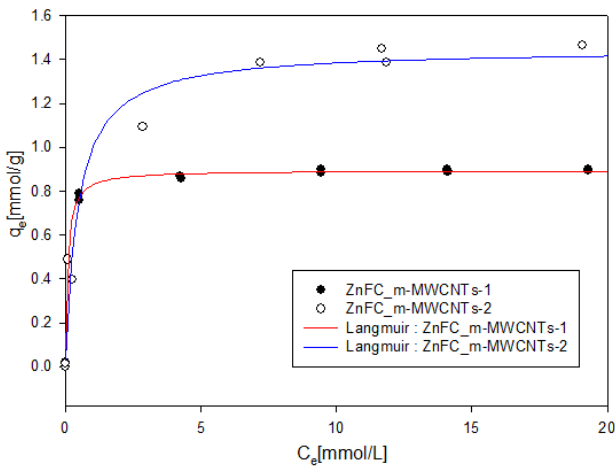


Fig. 2. Langmuir adsorption isotherm of Cs ion on ZnFC-m-MWCNTs-1 and ZnFC-m-MWCNTs-2.

Table 2. Langmuir parameters for adsorption of Cs onto ZnFC-m-MWCNTs-1 and ZnFC-m-MWCNTs-2

adsorbent	Langmuir			
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	SSE
ZnFC-m-MWCNTs-1	0.8951 ± 0.0045	0.0799 ± 0.0072	0.9989	0.0116
ZnFC-m-MWCNTs-2	1.4476 ± 0.0630	0.4563 ± 0.1443	0.9702	0.1131

3. 결론

본 연구에서는 방사성 폐액 내의 Cs이온을 선택적으로 제거하기 위한 흡착제로 MWCNTs에 magnetite를 도입시킨 후, potassium zinc hexacyanoferrate (II)를 고정시킨 자성복합체를 제조하였다. ZnFC_m-MWCNTs 제조 시 $K_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$ 과 $ZnCl_2$ 의 농도를 높임으로써 m-MWCNTs 표면에 ZnFC의 도입량을 쉽게 조절할 수 있었다. 한편, Cs에 대한 최대 흡착량은 Langmuir 모델에 의한 곡선맞춤 시 ZnFC_m-MWCNTs-2가 1.4266 mmol/g으로 나타나, ZnFC_m-MWCNTs-1보다 약 0.5525 mmol/g 높게 나타났다. 이에 따라 흡착제 합성 시 Cs 흡착량을 결정하는 ZnFC의 도입량을 조절하여, Cs에 대한 최대 흡착량을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2012M2B2B1055496).

5. 참고문헌

- [1] Thanapon Sangvanich et al., "Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica", Journal of Hazardous Materials, Volume 182, Issues 1-3, Pages 225-231, 15 October (2010).
- [2] 이현규, 김동연, 최정원, 오원진, 최상준, "세슘 이온의 선택적 제거를 위한 metal ferrocyanide/MWCNTs 복합체의 제조 및 특성연구", 방사성폐기물 학회지, 227-228 (2015).
- [3] H.K. Lee, D.Y. Kim, S.W. Lee, J.H. Kim, W.Z. Oh, and S.J. Choi, "Sorption of cesium ions from aqueous solutions by magnetic multi-walled carbon nanotubes functionalized with zinc hexacyanoferrate", World Academy of science engineering and technology conference proceedings, page 3749, May 26-27 (2016).