

# Sorptive Removal of Radionuclides (Cobalt, Strontium and Cesium) using AMP/IO-PAN Composites

## AMP/IO-PAN 복합체를 이용한 방사성 핵종(코발트, 스트론튬, 세슘)의 흡착 제거

Younjin Park<sup>1</sup>, Chorong Kim<sup>2</sup>, Won Sik Shin<sup>1\*</sup>, and Sang-June Choi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu, Korea

<sup>2</sup>Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-Daero 989, Yuseong-Gu, Daejeon, Korea

박연진<sup>1</sup>, 김초롱<sup>2</sup>, 신원식<sup>1\*</sup>, 최상준<sup>1</sup>

<sup>1</sup>경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80

<sup>2</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received July 9, 2013 / Revised August 16, 2013 / Approved December 10, 2013)

Applicability of ammonium molybdophosphate/iron oxides-polyacrylonitrile (AMP/IO-PAN) composites on the removal of radionuclides in the radioactive wastewater generated from nuclear power plants was investigated. The composites were characterized using the following analytical techniques: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), particle size analyzer (PSA), nitrogen adsorption-desorption and magnetic property measurement system (MPMS). 10wt% of AMP/IO-PAN composite has a saturation magnetization of 2.038 emu/g. Single-solute sorptions of Co, Sr and Cs onto 10wt% of AMP/IO-PAN composite were investigated. The maximum sorption capacities ( $Q^0$ ) predicted by the Langmuir model on 10wt% of AMP/IO-PAN composite were 0.097, 0.086 and 0.66 mmol/g for Co, Sr and Cs, respectively. The maximum sorption capacities ( $Q^0$ ) of Cs predicted by Langmuir model on 0, 10, 20 and 30wt% of AMP/IO-PAN composites were 0.702, 0.655, 0.602 and 0.559 mmol/g, respectively. The maximum sorption capacities ( $Q^0$ ) of Cs decreased with increasing the iron oxide content in the AMP/IO-PAN composites.

**Keywords:** Ammonium molybdophosphate, Composites, Ion exchanger, Iron oxides, Radionuclides

무기 이온교환제인 ammonium molybdophosphate(AMP)와 자성을 가지는 산화철(iron oxides, IO)을 혼합하고, 유기 지지체인 polyacrylonitrile(PAN)을 결합하여 AMP/IO-PAN 복합체를 합성하였으며 액체 방사성폐액 내 방사성 핵종의 처리 적용성을 평가하였다. 합성된 AMP/IO-PAN 복합체의 물성을 X-선 회절분석(XRD), 푸리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR), 주사전자현미경(SEM), 입도분석기(PSA), 비표면적 및 공극 분석, 자성 측정(MPMS) 분석을 통해 파악하고, 코발트, 스트론튬, 세슘에 대한 흡착 성능을 평가하였다. 10wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 자성 측정 결과, 2.038 emu/g으로 나타났다. 10wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 Langmuir 모델로 예측한 코발트, 스트론튬, 세슘에 대한 최대흡착량( $Q^0$ )은 각 0.097 mmol/g, 0.087 mmol/g, 0.655 mmol/g으로 나타났다. 0, 10, 20, 30wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 Langmuir 모델로 예측한 세슘에 대한 최대흡착량( $Q^0$ )은 각각 0.702 mmol/g, 0.655 mmol/g, 0.602 mmol/g, 0.559 mmol/g으로 나타났으며, 첨가된 산화철의 양이 증가할수록 AMP/IO-PAN 복합체의 세슘 흡착량이 감소하였다.

중심단어 : 이온교환, 암모늄몰리브도스페이트, 산화철, 복합체, 방사성 핵종

\*Corresponding Author.

Won Sik Shin, Kyungpook National University, E-mail: wshin@mail.knu.ac.kr, Tel: +82.53.950.6583

## 1. 서론

2011년 3월, 후쿠시마(토호쿠 지역, 일본) 다이치(Dai-ichi) 원전에서 지진과 이로 인해 발생한 쓰나미로 핵 누출이라는 중대사고가 발생하였다. 이 사고로 방사성 핵종으로 오염된 다량의 냉각수가 발생하였으며, 또한, 주변 환경이 높은 수준의 방사성 물질로 오염되었다. 액체 방사성 폐수로 분류되는 오염수는 특히 세슘-137으로 오염되었으며, 일본 정부는 이를 처리하기 위해 다양한 처리 방법을 적용하고 있다[1].

액체 방사성폐기물 내 방사성 세슘을 처리하기 위한 기술로는 증발, 침전, 추출, 분리막, 흡착, 이온교환 등이 적용되어 왔다[1]. 이러한 기술 중에서 현재 이온교환이 가장 유효한 기술로 여겨지고 있으며, 천연 제올라이트(zeolite)[2], 실리코타이타네이트(silicotitanate)[3], 헥사시아노페라이트 복합체(hexacyanoferrate complex)[4], 암모늄몰리브도포스페이트(ammonium molybdophosphate) [5-9] 등 많은 종류의 이온교환제가 방사성 세슘을 처리하기 위해 연구되고 있다. 기존 연구에서 ammonium molybdophosphate(AMP)는 세슘에 대해 흡착능과 선택성이 뛰어난 것으로 알려져 있다[5]. 그러나 AMP는 1  $\mu\text{m}$  이하의 조밀한 입자로서 액체 방사성폐기물 내 세슘을 제거하기 위한 공정으로 이온교환탑이나 이온교환조로 적용할 시 압력 증가 등의 현장 적용성이 떨어져 1990년대에 Sebesta 등[5]은 이를 polyacrylonitrile(PAN)과 결합하여 AMP-PAN이라고 명칭한 무기-유기 이온교환제를 합성하였다. 이렇게 합성된 AMP-PAN은 회분식 또는 칼럼 실험을 통해 산성 조건이나 높은 염이 존재하는 방사성폐기물 내 세슘을 처리하기 위한 효율적인 이온교환제 임이 몇몇 연구자들에 의해 증명되었다[5-7]. Tranter 등 [6]은 칼럼 실험을 통해 모사된 INTEC(Idaho Nuclear Technology and Engineering Center, USA)에서 발생하는 나트륨을 함유한 폐액(sodium bearing waste, SBW)을 100 BV/hr로 처리한 결과 32 g Cs/kg AMP-PAN의 높은 세슘 이온 교환능을 보였다. Todd 등[7]은 모사된 INEEL(Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, USA) 복합 폐기물 용액 조건에서 AMP-PAN의 회분식 흡착 평형 결과를 보고하였다. 세슘의 흡착은 Langmuir 등온선으로 설명되며, 칼륨이 동시에 존재할 때 세슘의 분배계수(distribution coefficient,  $K_d$ )가 가장 크게 감소하였다. 구체적으로, 2 M 질산에서의 세슘의 분배계수는 60,000 mL/g 이상으로 매우 높게 나타났으나 0.25 M의 질산칼륨이 존재할 시 분배계수가 7,150 mL/g으로 크게 감소하였다.

합성된 이온교환제는 후쿠시마 원전사고와 같은 고 방사능의 오염수 처리시에는 쉽게 분리/회수가 가능하여야 하며, 최근들어 분리회수가 용이한 자성을 가지는 이온교환수지에 대한 연구가 수행되고 있다. Sheha [10]는 나노 사이즈의 마그네타이트(magnetite) 기질과 나노 결정성의 potassium zinc hexacyanoferrate를 고분자 물질인 polyacrylonitrile(PAN)에 결합하여 저준위 방사성폐기물 내 세슘을 처리하는 연구를 수행하였다. Kaminski 등 [11]은 1986년 발생한 체르노빌 핵 사고로 인해 주변 환경이 오염되었으며, 오염된 지역에서 생산된 우유도 소량의 방사성 세슘으로 오염되었다고 보고하면서 마그네틱 입자가 포함된 결정성 실리코타이타네이트(crystalline silicotitanate)를 고분자 물질에 결합(MagAcryl™-CST)하여 우유 내 포함되어 있는 세슘을 제거하기 위해 적용하였다. Igarashi 등 [1]은 2011년 봄 발생한 후쿠시마(Fukushima) 다이치(Daiichi) 원전 사고로 인해 다량의 방사성 물질이 주변 토양 환경으로 방출되었으며 이를 처리하기 위해 화학 제염한 방사성 오염수의 감량 및 방사성 물질의 제거를 위해 초전도 자석을 이용하여 상자성체(paramagnetic)인 Prussian blue를 이용하여 화학 제염수 내 세슘을 제거하는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 선택적 세슘 분리가 가능한 AMP-PAN 입자에 가장 보편적으로 사용되는 자성입자인 산화철(iron oxides)을 추가한 AMP/IO-PAN 복합체를 합성하였으며 이에 대한 물리화학적 특성을 분석하여 방사성 핵종(코발트, 스트론튬, 세슘)에 대한 기초 흡착 거동 특성을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 Chemicals

산화철을 합성하기 위해 NaOH(93%, Duksan Chemical Co., Korea),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98%+, Duksan Chemical Co., Korea),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%+, Sigma-Aldrich Chemical Co., Korea)을 이용하였다. Ammonium molybdophosphate(AMP,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98%+, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan), dimethyl sulfoxide(DMSO,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , 99%, Duksan Chemical Co., Korea), Tween-80(Riedel-dehaen, Germany)과 polyacrylonitrile(PAN,  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$ , Sigma-Aldrich Chemical Co., Korea)을 이용하여 AMP/IO-PAN 복합체를 합성하였다.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%+),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%+),

CsNO<sub>3</sub>(99%)은 Sigma-Aldrich Chemical Co.(Korea)에서, MES buffer(2-[N-morpholino]ethanesulfonic acid hydrate)는 Acros Organics(USA)에서 구입하여 사용하였다.

### 2.1.2 AMP/IO-PAN(ammonium molybdophosphate/iron oxides-polyacrylonitrile) 복합체의 합성

무기 이온교환제인 암모늄 폴리브도포스페이트(ammonium molybdophosphate, AMP, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · 3H<sub>2</sub>O)와 자성을 띠는 산화철을 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN, (C<sub>3</sub>H<sub>3.5</sub>N)<sub>n</sub>) 고분자 지지체에 고정시킨 유기 이온교환제인 AMP/IO-PAN을 합성하였다. 본 연구에 적용된 산화철(iron oxides, IO)은 수열합성 하에서 NaOH 용액 내의 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 공침에 의해 제조되었으며, 이때 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 몰 비는 1 : 2 였다. 100 mL의 0.25 M 황산제일철(FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)에 100 mL의 0.5 M 질산제이철(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O)을 혼합하였다. 이 용액을 25°C에서 pH가 10.5에 도달할 때까지 0.5 M NaOH 용액을 첨가해주면서 강하게 교반하였다. 침전물을 30 분동안 80°C에서 가열한 후 초순수로 여러 번 세척한 다음 70°C에서 24 시간동안 건조하였다 [12].

AMP/IO-PAN 복합체는 다이메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 용매로 사용하여 용액중합법으로 합성하였다. 55 mL의 DMSO에 10 g의 AMP와 산화철, 0.4 g의 중성 계면활성제인 Tween-80을 넣고 250 rpm에서 50°C를 유지하면서 1시간동안 교반하였다. 이때 AMP의 함량은 AMP와 PAN의 총 질량 대비 70wt%로 하였고 산화철의 함량은 AMP 질량 대비 10, 20, 30wt%로 하여 AMP/IO-PAN을 합성하였다. 이후 4 g의 PAN을 넣고 250 rpm에서 5 시간동안 50°C를 유지하면서 교반하였다. 혼합물은 이중노즐을 통해 분사되고 이를 통해 구형의 bead를 얻었다. 합성된 AMP/IO-PAN bead를 초순수로 3번 세척한 후 침전시켜 상등액을 버리고 60°C에서 24시간 건조하였다[8]. 이때 합성된 AMP/IO-PAN을 산화철의 함량에 따라 10wt%, 20wt%, 30wt% AMP/IO-PAN으로 구분하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 기본 물성 실험

본 연구에서 사용된 산화철, AMP, AMP/IO-PAN 복합체의 구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석(x-ray diffrac-

tometer, XRD, D/Max-2500, Rigaku, Japan)을 수행하였다. 사용전류와 전압은 25 mA, 40 kV이고 CuK $\alpha$  radiation과  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ 의 조건에서  $2\theta = 0.5 \sim 50^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 산화철, AMP, AMP/IO-PAN 복합체의 분자구조와 분자결합을 알아보기 위해 푸리에 변환 적외선 분광분석(Fourier transform-infrared spectrophotometer, FT-IR, Spectrum GX & AutoImage, Perkin-Elmer, USA)을 수행하였으며 이때, KBr pellet을 이용하여 측정하였고 측정범위는 4000-400 cm<sup>-1</sup>으로 resolution은 4 cm<sup>-1</sup>로 하였다. 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4300, HITACHI, Japan)을 이용하여 AMP의 입자크기를 확인하였으며, 입도 분석기(particle size analyzer, PSA, N5/LS-13320, Beckman Coulter, USA)을 통해 산화철의 입자크기 분포를 분석하였다. AMP/IO-PAN 복합체의 비표면적(specific surface area) 및 기공도(pore volume and size) 분석(Autosorb-iQ & Quadrasorb SI, Quantachrome, USA)에서 흡착제의 표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 모델로, 기공부피와 공극 분포는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 모델을 사용하여 N<sub>2</sub> 가스의 흡착-탈착 기법으로 측정하였다. AMP/IO-PAN 복합체 내 함유된 산화철의 함량을 분석하기 위해 microwave를 이용하여 습식으로 전처리한 후 철의 함량의 정량하였다. 전처리 과정으로 우선 산화철 함량별 AMP/IO-PAN 복합체를 20% NaOH 용액에서 95°C에서 30 분 동안 가열하여 PAN 성분을 가수분해 하였다. 처리된 용액을 원심분리하고 건조하여 산화철 입자를 얻어서 정량 분석을 하고자 왕수(HNO<sub>3</sub>:HCl =1:3) 용액에 넣고 microwave(MARS 5, CEM Co., Matthews, NC, USA)로 전처리하였다. 이 때 microwave의 power는 1200 W, 압력은 800 psi, 온도는 175°C로 설정하여 가열, 지속, 냉각을 총 30 분으로 처리하였다. 이렇게 최종 전처리된 용액 내의 Fe의 농도를 유도결합플라즈마 발광광도법(ICP-OES, Optima 2100 DV, PerkinElmer, USA)으로 분석하였다. 산화철과 산화철의 함량별 AMP/IO-PAN 복합체의 자성능력을 평가하기 위해 자성측정분석(magnetic property measurement system, MPMS, MPMS XL 7.0, Quantum Design, USA)을 사용하여 300 K에서 자계의 세기(H)를 -30 KOe부터 30 KOe 범위까지 분석하였다.

### 2.2.2 회분식 흡착 실험

AMP/IO-PAN의 코발트, 스트론튬, 세슘에 대한 최대흡착량을 평가하기 위해 회분식 흡착실험을 수행하였다. 방사성 모의 폐액은 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CsNO<sub>3</sub>을 이용하

여 1~20 mM의 농도 범위로 제조하였으며, 흡착제의 양은 코발트와 스트론튬은 0.5 g, 세슘은 0.1 g으로 하였다. 흡착실험은 15 mL의 코니칼튜브(polypropylene, SPL Co., Korea)를 이용해 25°C에서 200 rpm으로 24 시간 교반하였다. 교반 후, 용액은 20 분 동안 3000 rpm에서 원심분리하고 상등액은 0.2 μm 실린지 필터(Whatman, cellulose nitrate membrane filter, ϕ=25 mm)를 이용하여 여과하였다. 흡착 처리 후 상등액 내의 코발트, 스트론튬, 세슘의 농도를 유도결합플라즈마 발광광도계(ICP-OES, Optima 2100 DV, PerkinElmer, USA)로 분석하였다. 세슘의 경우 측정 감도가 낮아 표준물질 첨가법(standard addition method)을 적용하여 분석하였다[13].

AMP/IO-PAN 복합체의 회분식 흡착 실험 결과를 Freundlich 모델과 Langmuir 모델로 곡선맞춤(curve-fitting)하였다.

Freundlich 모델은 다음과 같이 표현 된다[8].

$$q = K_F C^N \quad (1)$$

여기서 q (mmol/g)와 C (mmol/L)는 흡착 평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질과 수용액상의 용질의 평형농도를 각각 나타내며,  $K_F$  [(mmol/g)/(mmol/L)<sup>N</sup>]와 N은 Freundlich 상수이다.  $K_F$ 는 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타내고, 지수 N은 흡착 과정에서 에너지의 크기와 불균일성을 나타낸다.

Langmuir 모델은 다음과 같다[8].

$$q = \frac{Q^0 b C}{1 + b C} \quad (2)$$

여기서  $Q^0$  (mmol/g)은 최대 흡착용량이며 b (L/mmol)는 흡착 에너지와 관계된 Langmuir 상수이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 물리화학적 특성 분석

합성된 AMP/IO-PAN 복합체의 형상을 video microscopy (VM, SV35, Suntech, Korea)를 이용하여 측정된 이미지는 Fig. 1(a)와 같으며 1-2 mm의 지름을 가지는 구형의 비드 형태이다. Fig. 1(b)에서 확인할 수 있듯이, AMP/IO-PAN 복합체 비드의 단면은 스폰지 형태의 기공을 가지는 것으로

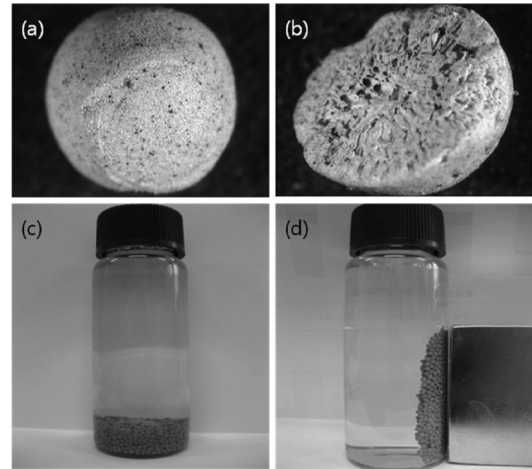


Fig. 1. The video microscope (VM) images of (a) ×100, (b) ×200 magnification and photographs of AMP/IO-PAN composite in water (c) without and (d) with the neodymium permanent magnet.

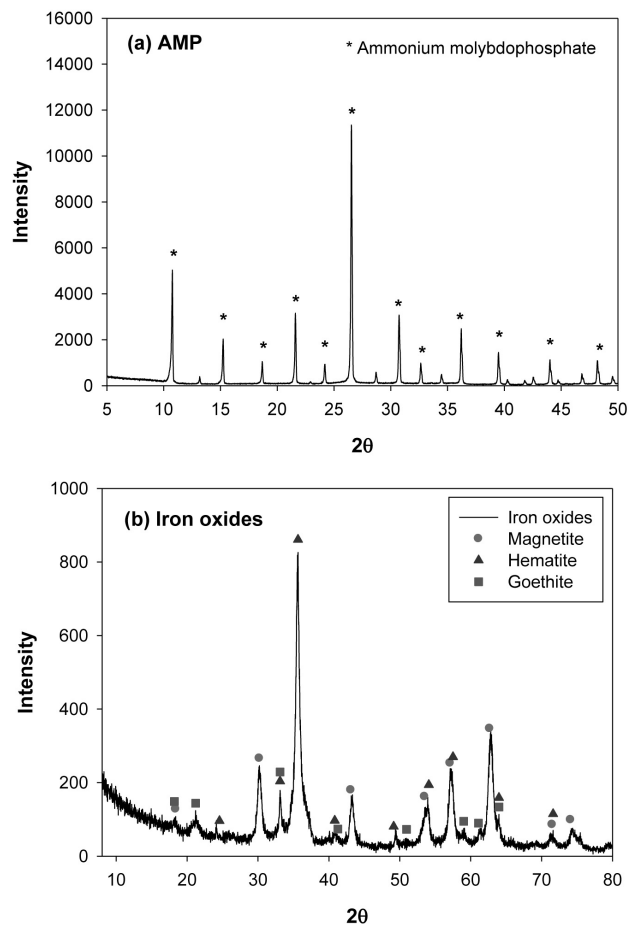


Fig. 2. XRD patterns of (a) AMP and (b) iron oxides.

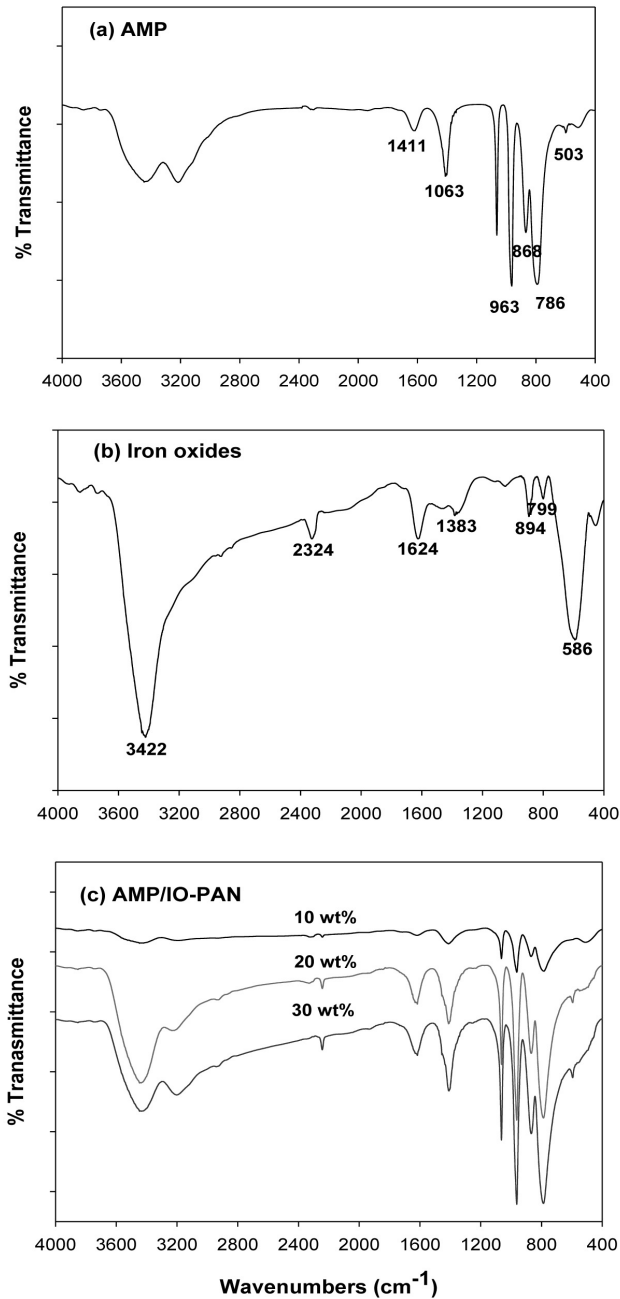


Fig. 3. FT-IR analysis of (a) AMP, (b) iron oxides and (c) 10-30wt% of AMP/IO-PAN composites.

나타났다. Fig. 1(c)와 1(d)는 AMP/IO-PAN 복합체의 자석을 이용한 자성 특성을 나타낸 사진으로 자석에 의해 쉽게 분리 가능함을 알 수 있다.

흡착제의 물리화학적 특성을 알아보기 위해 X선 회절분석(XRD), 푸리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR), 주사전자현

미경(SEM), 입도분석(PSA), 비표면적 및 기공도 분석, 자성 측정분석(MPMS)을 수행하였다.

AMP의 XRD 분석 결과는 Fig. 2(a)에 나타내었으며, AMP의 주요 XRD 피크는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) cards library를 통해 peak 분석을 한 결과 reference code 00-043-0315 물질과 일치하였다. 산화철의 XRD 분석을 수행한 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. XRD 피크를 정성분석한 결과 산화철은 자철석(magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)과 적철석(hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 침철석(goethite, FeO(OH))이 혼합된 형태로 나타났다.

AMP, 산화철, AMP/IO-PAN의 FT-IR 분석을 4000-400 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 수행하였다. Fig. 3(a)는 AMP의 FT-IR 분석결과로 1063 cm<sup>-1</sup>, 963 cm<sup>-1</sup>, 868 cm<sup>-1</sup>에서 각 P-O, Mo-O and Mo-O-Mo의 대칭 신축 진동(symmetric stretching vibrations)이 나타났다. 암모늄 이온의 진동(vibration)은 1411 cm<sup>-1</sup>에서 확인되었다[8]. Fig. 3(b)는 산화철의 FT-IR 분석결과로 2800-3400 cm<sup>-1</sup>은 분자 내 수소결합을 의미하며 1500-1650 cm<sup>-1</sup>은 H<sub>2</sub>O 사이의 결합이다. 1000-1100 cm<sup>-1</sup>은 Fe-OH의 진동 결합(vibration interactions)이며, 500-900 cm<sup>-1</sup>은 Fe-O-Fe 결합으로 나타났다[12]. 3420 cm<sup>-1</sup>과 560 cm<sup>-1</sup>은 O-H와 Fe-O로 배치되었다[14]. 10wt%, 20wt%, 30wt%의 AMP/IO-PAN 복합체의 FT-IR 분석결과를 Fig. 3(c)에 나타내었다. 1061-1067 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 P-O, 960-963 cm<sup>-1</sup>에서 Mo=O, 867-870 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 Mo-O-Mo의 진동(vibration)을 관찰하였으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 피크범위는 1400-1500 cm<sup>-1</sup>로 나타났다. 산화철 내 Fe-O-Fe 결합은 500-900 cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며 1500-1650 cm<sup>-1</sup>은 H<sub>2</sub>O 사이의 결합으로 나타났다. 3550-3400 cm<sup>-1</sup> 범위 안의 O-H의 신축진동(stretching vibrations)의 늘어남은 흡착된 H<sub>2</sub>O 사이의 수소결합에 의한 것이다. 또한 2242 cm<sup>-1</sup>은 PAN 내의 나이트릴(R-C≡N) 그룹이다[8,12,14]. 산화철의 함량이 증가함에 따라 AMP/IO-PAN 복합체 내 산화철의 화학결합을 의미하는 peak가 증가하는 것으로 나타났다.

AMP/IO-PAN 복합체의 제조를 위해 무기 입자인 AMP와 산화철 입자의 입도 분석을 수행하였다. SEM 이미지를 통해 미세 결정 구조인 AMP의 입자크기를 확인하였으며, AMP는 500 nm 이하의 다면체형 입자로 구성되어 있다(Fig. 4). 입도 분석기(PSA)를 이용하여 산화철의 입자 크기를 분석한 결과(Fig. 5), 산화철은 350 μm 이하의 입자로 구성되어 있으며 평균 입자 크기는 51.38 μm로 AMP 입자에 비해 상당히 크게 나타났다.

Table 1에 산화철이 10wt% 포함된 AMP/IO-PAN 복합

Table 1. BET analysis of 10wt% of AMP/IO-PAN composite

Samples	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
10wt% AMP/IO-PAN	18.2	2.14	0.034
AMP-PAN	32.7	31.4	0.170

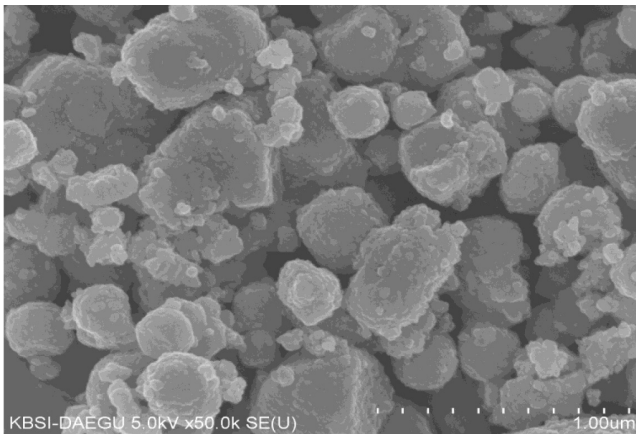


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) analysis of AMP.

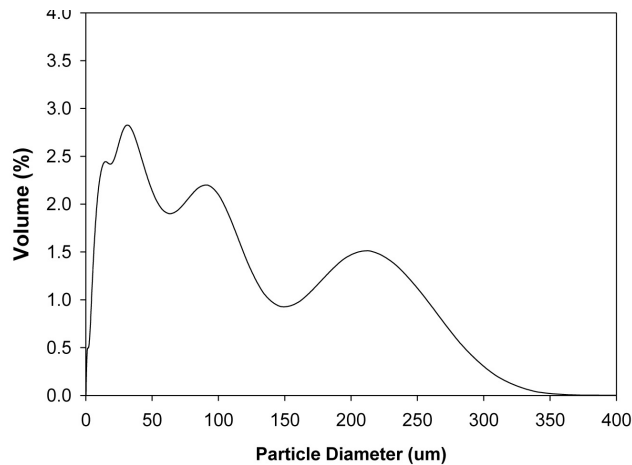


Fig. 5. Particle size analysis (PSA) of iron oxides.

체와 AMP-PAN의 비표면적(specific surface area) 및 기공도 (pore volume and size)를 비교하였다. AMP-PAN의 비표면적은 32.69 m<sup>2</sup>/g, 기공부피는 0.170 cc/g, 기공크기는 31.4 nm로 나타났다. 이에 비해 10wt% AMP/IO-PAN 복합체의

표면적은 18.22 m<sup>2</sup>/g, 기공부피는 0.034 cc/g, 기공크기는 2.14 nm로 AMP-PAN보다 비표면적의 크기가 작게 나타났다. 이는 마이크로 크기의 산화철 입자와 미세한 AMP 입자에 의한 혼합으로 기공크기와 기공부피의 감소로 인해 AMP-PAN보다 비표면적이 감소한 것으로 판단된다.

AMP/IO-PAN 복합체의 내 함유된 산화철의 함량을 microwave를 이용한 습식 전처리 후 정량한 결과, 10wt% AMP/IO-PAN 복합체 내 산화철의 함량은 0.026 g/g이며, 20 wt% AMP/IO-PAN은 0.059 g/g, 30wt% AMP/IO-PAN은 0.132 g/g로 나타났다. 이는 합성 시 계획한 산화철의 함량에 비해 감소된 양으로, 10wt% AMP/IO-PAN 복합체는 의도한 양의 26%, 20wt% AMP/IO-PAN은 29.5%, 30wt% AMP/IO-PAN은 44%의 산화철을 함유하는 것으로 나타났다. 이는 AMP/IO-PAN의 합성 시 AMP, 산화철, PAN 삼성분이 완전히 균일하게 혼합되지 못했기 때문이라고 여겨진다.

Fig. 6에 산화철과 AMP/IO-PAN 복합체의 MPMS의 분석결과를 나타내었다. 산화철의 자성의 세기는 50.71 emu/g으로 나타났으며, AMP/IO-PAN 복합체의 산화철 함량별 MPMS의 분석 결과, 산화철이 10wt% 포함되어진 AMP/IO-PAN 복합체는 2.038 emu/g, 20wt%의 경우 2.875 emu/g, 30wt%의 경우 7.719 emu/g으로 산화철의 함량이 증가할수록 AMP/IO-PAN 복합체의 자성의 세기가 증가하였으나, AMP/IO-PAN 복합체 합성 시 투입한 이론적 산화철의 양에 비해서는 낮게 나타났다. 이는 또한 이전에 서술했듯이 AMP/IO-PAN의 합성 시 혼합 성분의 불균일 혼합에 의한 결과라 여겨진다. Sheha [10]는 방사성 폐액 내 세슘을 분리하기 위해 자성입자로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노입자와 potassium zinc hexacyanoferrate를 혼합하여 magnetic hexacyanoferrate(II) nanocomposite를 합성하였으며 고분자 지지체인 PAN과 결합하기 전의 복합체의 자성은 20.18 emu/g으로 나타났다. 이는 본 연구의 결과와 비교시 높은 값이지만 PAN 유기 바인더와 결합시에는 혼합비율에 따라, 혼합형태에 따라 복합체의 최종 자성은 감소할 것이다.

Table 2. The single-solute sorption model parameters of Co, Sr and Cs onto 10wt% of AMP/IO-PAN composite

Freundlich	$K_F [(mmol/g)/(mmol/L)^N]$	N (-)	$R^2$	SSE
Co	$0.066 \pm 0.006$	$0.171 \pm 0.038$	0.778	0.0025
Sr	$0.067 \pm 0.004$	$0.130 \pm 0.028$	0.766	0.0015
Cs	$0.482 \pm 0.030$	$0.138 \pm 0.026$	0.871	0.0920
Langmuir	$Q^0 (mmol/g)$	b (L/mmol)	$R^2$	SSE
Co	$0.097 \pm 0.007$	$5.74 \pm 3.22$	0.704	0.0034
Sr	$0.087 \pm 0.005$	$15.5 \pm 8.60$	0.702	0.0020
Cs	$0.655 \pm 0.021$	$21.5 \pm 4.20$	0.950	0.0360

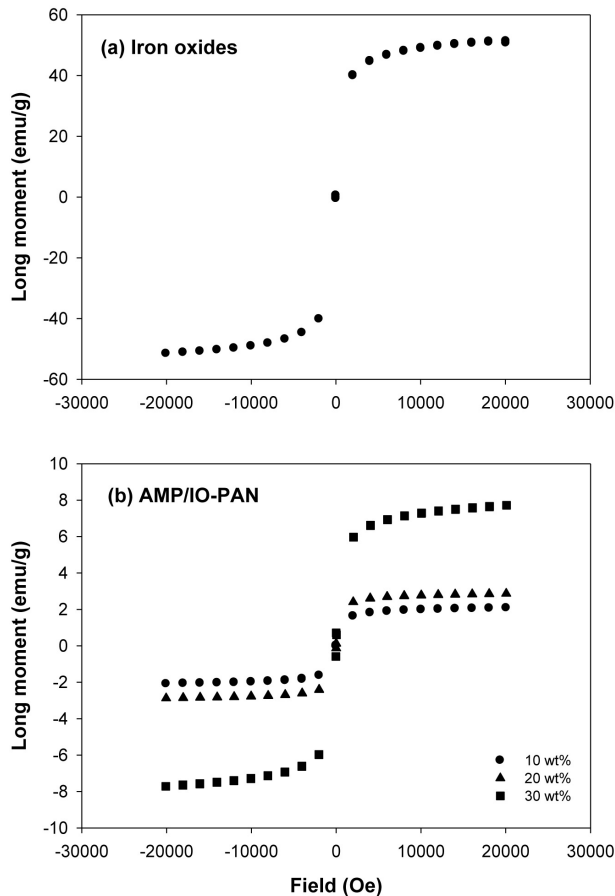


Fig. 6. Magnetic behaviors of (a) Iron oxides and (b) AMP/IO-PAN composites at 300K between -30 and 30 kOe.

### 3.2 10wt% AMP/IO-PAN 복합체의 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착 결과

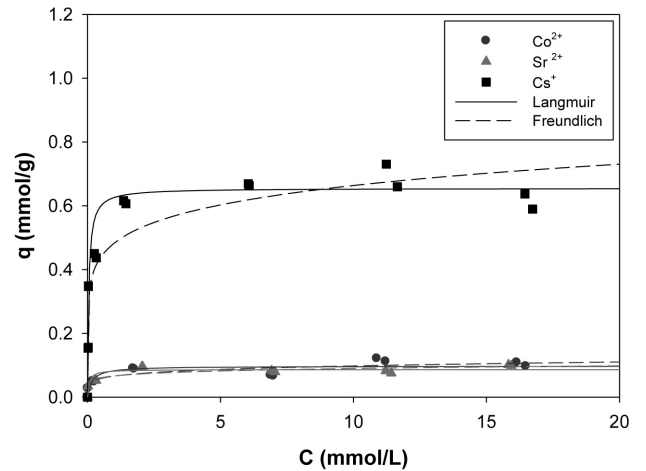


Fig. 7. Single-solute sorption isotherm of Co, Sr and Cs onto 10wt% of AMP/IO-PAN composite. Lines represent Freundlich and Langmuir models.

10wt% AMP/IO-PAN에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 등온흡착 실험결과에 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 곡선맞춤(curve-fitting)한 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 각 모델의 변수들을 Table 2에 요약하였다. 10wt% AMP/IO-PAN 복합체의 등온흡착 실험 결과를 Freundlich 모델로 곡선맞춤 하였을 때 코발트의  $K_F [(mmol/g)/(mmol/L)^N]$  값은 0.066, 스트론튬의  $K_F$  값은 0.067, 세슘의  $K_F$  값은 0.48으로 나타났다. Langmuir 모델로 곡선맞춤한 결과, 코발트의 최대흡착량( $Q^0$ )은 0.097 mmol/g, 스트론튬의 최대흡착량( $Q^0$ )은 0.086 mmol/g, 세슘의 최대흡착량( $Q^0$ )은 0.66 mmol/g으로 세슘의 최대흡착량( $Q^0$ )이 가장 높게 나타났다. 두 가지 등온흡착 모델로 코발트, 스트론튬, 세슘의

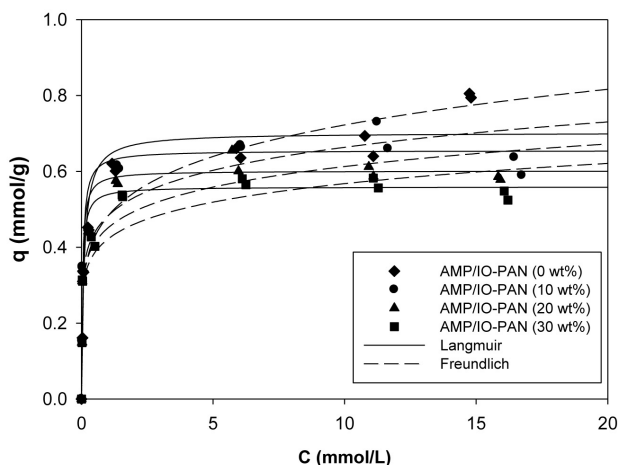


Fig. 8. Single-solute sorption isotherm of Cs onto AMP/IO-PAN composites. Lines represent Freundlich and Langmuir models.

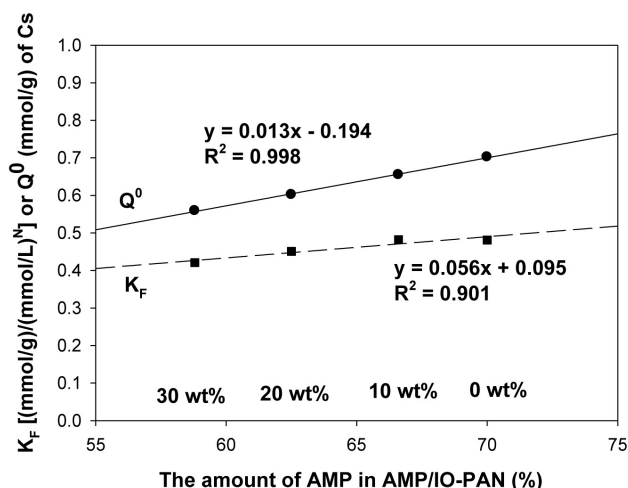


Fig. 9. The relationship between  $K_F$  or  $Q^0$  of Cs and the amount of AMP in AMP/IO-PAN composites.

등온흡착 실험결과를 예측하였을 때, 코발트와 스트론튬은 Freundlich 모델의  $R^2$  값이 Langmuir 모델보다 높게 나타났으며, 세슘은 Langmuir 모델에서  $R^2$  값이 Freundlich 모델보다 높게 나타났다. 이는 AMP의 세슘에 대한 흡착기작과 코발트와 스트론튬에 대한 흡착기작이 다르며, 또한 흡착질의 농도범위에 따라 각 금속 이온에 대한 흡착기질이 다르기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 일반적으로 Langmuir 모델은 균일표면-단일층 흡착을, Freundlich 모델은 불균일표면-다층흡착으로 흡착 매커니즘에 대한 가정의 차이가 있다[15].

또한, Park 등 [8]에 의하면 AMP-PAN에서의 코발트, 스트론튬, 세슘 이온의 흡착은 이온교환 뿐만아니라 반데르발스 힘에 의한 물리적 흡착도 제거 기작에 포함된다. 즉, 세슘, 코발트, 스트론튬의 경우 흡착질 농도 범위와 작용되는 두 가지 제거 기작의 지배도가 다르게 나타나 복합적인 영향을 미친 결과라 사료된다.

AMP/IO-PAN 복합체의 구성 성분 중 AMP는 Cs에 대한 흡착능이 높은 물질이지만 Co나 Sr은 거의 흡착하지 못하며, 산화철은 Co와 Sr을 미량 흡착하나 Cs는 거의 흡착하지 않는다[12]. AMP/IO-PAN 복합체의 Cs 흡착능이 높게 나타난 것은 AMP에 존재하는 암모늄 이온과 주로 이온교환이 이루어지기 때문이다[8]. AMP에서의 양이온 교환에 대한 선택성은 상대이온(counter ion)의 무수형태(anhydrous form)의 이온 반지름과 높은 상관관계를 나타낸다. 세슘 이온의 반지름은 1.69 Å이며, AMP 내의 암모늄 이온의 반지름은 1.48 Å으로 유사한 이온 크기로 인한 이온교환 원리에 의해 세슘의 높은 제거량이 나타난다. 그러나 코발트 이온(0.72 Å)과 스트론튬 이온(1.13 Å)은 암모늄 이온보다 이온 크기가 작아 거의 이온 교환되지 않는다[8].

### 3.3 산화철의 함량별 AMP/IO-PAN 복합체의 세슘 흡착 결과

위의 결과를 바탕으로 산화철의 함량별 AMP/IO-PAN 복합체에 대한 세슘의 등온흡착 실험결과를 Freundlich 모델과 Langmuir 모델로 곡선맞춤하여 Fig. 8에 나타내었으며 Table 3에 모델 변수를 나타내었다. Freundlich 모델로 곡선맞춤 하였을 때, 산화철이 포함되지 않은 AMP-PAN의 세슘의  $K_F [(mmol/g)/(mmol/L)^n]$  값은 0.481로 나타났으며, 10wt% AMP/IO-PAN 복합체는 0.482, 20wt% AMP/IO-PAN 복합체는 0.451, 30wt% AMP/IO-PAN 복합체는 0.421로 나타났다. Langmuir 모델로 곡선맞춤 하였을 때 산화철이 포함되지 않은 AMP-PAN의 최대흡착량( $Q^0$ )은 0.702 mmol/g으로 나타났으며, 10wt% AMP/IO-PAN은 0.655 mmol/g, 20 wt% AMP/IO-PAN은 0.602 mmol/g, 30wt% AMP/IO-PAN 복합체는 0.559 mmol/g으로 산화철의 함량이 늘어날수록 세슘의 최대흡착량( $Q^0$ )이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 AMP/IO-PAN 복합체의 합성 시 AMP에 대한 중량 대비 산화철을 10-30% 범위로 첨가하였으므로, 산화철의 첨가량이 증가할수록 AMP/IO-PAN bead의 단위 g당 AMP의 함량이 감소하여 10wt% AMP/IO-PAN에서 AMP의 함량은 전체 대



Table 3. The sorption model parameters of Cs sorption onto AMP/IO-PAN composites

Freundlich	$K_F [(mmol/g)/(mmol/L)^N]$	N (-)	$R^2$	SSE
0wt%	$0.481 \pm 0.027$	$0.176 \pm 0.025$	0.922	0.0654
10wt%	$0.482 \pm 0.030$	$0.138 \pm 0.026$	0.871	0.0920
20wt%	$0.451 \pm 0.027$	$0.134 \pm 0.025$	0.877	0.0728
3 wt%	$0.421 \pm 0.023$	$0.130 \pm 0.023$	0.888	0.0549
Langmuir	$Q^0 (mmol/g)$	b (L/mmol)	$R^2$	SSE
0wt%	$0.702 \pm 0.024$	$10.5 \pm 2.18$	0.950	0.0419
10wt%	$0.655 \pm 0.021$	$21.5 \pm 4.20$	0.950	0.0360
20wt%	$0.602 \pm 0.018$	$26.6 \pm 4.90$	0.955	0.0270
30wt%	$0.559 \pm 0.013$	$26.5 \pm 3.68$	0.973	0.0134

비 66.6%이며, 20wt% AMP/IO-PAN은 62.5%, 30wt% AMP/IO-PAN은 58.8%였다. AMP/IO-PAN 복합체 내 AMP의 함량(%)과 세슘의  $K_F$  값 또는 최대흡착량( $Q^0$ )이 비례관계에 있음을 Fig. 9에서 확인할 수 있다. 방사성 핵종의 흡착 특성 평가를 위해서는 일반적으로 분배계수(distribution coefficient,  $K_d$ )와 제염계수(decontamination factor, DF)를 적용하며, 그 정의는 다음과 같다.

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \frac{V}{m} \quad (3)$$

$$DF = \frac{C_i}{C_f} \quad (4)$$

여기서  $C_i$ (mg/L)와  $C_f$ (mg/L)는 흡착 전 수용액 상의 초기용질의 농도와 흡착 후 수용액 상의 나중 용질의 농도를 각각 나타내며, V는 수용액의 부피 (L), m은 흡착제의 중량 (g)이다.

초기 세슘 용액의 농도가 1 mM인 경우 흡착 후 산화철이 포함되지 않은 AMP-PAN의 분배계수와 제염계수는  $6.9 \times 10^4$  mL/g, 464, 10wt% AMP/IO-PAN은  $4.9 \times 10^4$  mL/g, 333, 20wt% AMP/IO-PAN은  $4.8 \times 10^4$  mL/g, 323, 30wt% AMP/IO-PAN 복합체는  $4.6 \times 10^4$  mL/g, 311을 나타내었으며, 이는 등온흡착선을 통해 예측된 최대흡착량과 동일하게 산화철의 함량이 늘어날수록 세슘의 분배계수와 제염계수가 감소하는 것으로 나타났다.

유기 바인더인 PAN 이외에도 흡착탑에서 적용가능하도

록 AMP를 지지체와 결합하여 비드 형태(granular form)로 제조하는 연구가 수행되었다. 이는 표면이나 기공에 AMP를 침전시키는 방법으로 실리카겔 [16], 알루미늄 [17], 메조포러스 실리카 [9], 고분자 수지 [18] 등이 있으며, 유기 바인더를 이용한 비드화는 칼슘 알지네이트 [19]를 이용하였다. Onodera 등 [17]은 AMP를 다공성의 알루미늄(alumina) 매질에 포화(impregnation)시키는 방법으로 결합하였다. 이를 1 M의 산을 함유하는 모사된 고준위 액체 폐기물로 처리하였을 때 세슘에 대한 분배계수가  $10^4$  mL/g으로 나타났다. 또한 본 연구팀도 AMP를 PAN외의 다른 매질인 메조포러스 실리카인 SBA-15에 포화(impregnation)시키는 방법으로 결합하였다[9]. 50%의 AMP가 결합된  $NH_4HPA/SBA-15$ 에서도 0.1 mM의 초기 세슘농도일 때 분배계수가  $10^3$  mL/g으로 나타났다. 분배계수는 용액 대 흡착제(V/m) 비, 초기 금속이온의 농도, 온도 및 용액 조성의 다양한 인자에 영향을 받는 인자로서 정밀한 비교가 어렵지만, 본 연구에서도 세슘에 대한 AMP/IO-PAN의 분배계수가  $10^4$  mL/g 이상으로 나타나 유사한 성능을 나타내는 복합체라고 할 수 있다. Banerjee 등 [18]은 산성용액으로부터 방사성세슘을 회수하기 위한 연구로 AMP를 polymethylmethacrylate (PMMA)에 코팅하여 AMP-PMMA 비드를 제조하였다. 복합체 비드 내 AMP의 함량이 38% 일때 세슘의 초기농도가 40 mM일 경우 흡착능이 0.38 meq/g을 나타내었다. 이를 AMP 양으로 환산하면 1.02 meq/g의 세슘이 흡착된 것이며, PMMA에 AMP를 코팅하여도 세슘에 대한 흡착감소는 없는 것으로 나타났다.

본 연구에서도 30wt% AMP/IO-PAN의 세슘의 최대흡착량을 AMP양으로 환산하면 0.96 mmol/g으로 높은 세슘 흡착량을 나타내었다. 결론적으로 산화철의 혼합에 의한 AMP 성분 자체에 대한 세슘 흡착량의 감소는 나타나지 않았으며 이를 통해 AMP-PAN에 산화철의 투입은 세슘의 제거에 영향을 미치지 않으면서 자성을 이용한 효율적인 비드 입자의 분리/회수가 가능함을 의미한다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 세슘에 대한 흡착능이 높은 무기 이온교환체인 AMP와 자성을 가지는 산화철(IO)을 혼합하고, 유기 지지체인 PAN을 결합하여 AMP/IO-PAN 복합체를 합성하였으며, 합성된 AMP/IO-PAN 복합체에 대한 방사성 핵종의 흡착능을 평가하여 방사성 폐액 처리 적용성을 평가하였다. 10wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 Langmuir 모델로 예측한 코발트, 스트론튬, 세슘에 대한 최대흡착량( $Q^0$ )은 각 0.097 mmol/g, 0.087 mmol/g, 0.655 mmol/g으로 나타났다. 10, 20, 30wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 Langmuir 모델로 예측한 세슘에 대한 최대흡착량( $Q^0$ )은 각 0.655 mmol/g, 0.602 mmol/g, 0.559 mmol/g으로 나타났다, 결론적으로 합성된 AMP/IO-PAN 복합체는 세슘에 대한 높은 흡착량을 보이며, 첨가된 산화철의 양이 증가할수록 AMP/IO-PAN 복합체의 세슘 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. 10wt% AMP/IO-PAN 복합체의 경우 20wt%와 30wt%가 포함된 AMP/IO-PAN 복합체와 유사한 자성의 세기를 나타낼 뿐만 아니라 세슘에 대한 흡착량도 높게 나타났으므로 10wt% AMP/IO-PAN 복합체가 20wt%와 30wt%의 AMP/IO-PAN 복합체에 비해 처리 효율이 뛰어나며 아울러 산화철의 투입량도 적게 소요되므로 방사성 폐액 처리에 경제성이 있다고 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (No. 2012R1A2A2A01011447)과 2012학년도 경북대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- [1] S. Igarashi, F. Mishima, Y. Akiyama, and S. Nishijima, "Fundamental study of cesium decontamination from soil by superconducting magnet", *Physica C*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2013.05.019>.
- [2] A.M. El-Kamash, "Evaluation of zeolite a for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous using batch and fixed bed column operations", *J. Hazard. Mater.*, 151, pp. 432-445 (2008).
- [3] T.A. Todd and V.N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", *Radiochem.*, 47, pp. 398-402 (2005).
- [4] A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, and R. Zarghami, "Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution", *Chem. Eng. J.*, 172, pp. 572-580 (2011).
- [5] F. Sebesta and V. Stefura, "Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 140, pp. 15-21 (1990).
- [6] T.J. Tranter, R.S. Herbst, T.A. Todd, A.L. Olson, and H.B. Eldredge, "Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of <sup>137</sup>Cs from acidic nuclear waste solutions", *Adv. Environ. Res.*, 6, pp. 107-121 (2002).
- [7] T.A. Todd, N.R. Mann, T.J. Tranter, F. Sebesta, J. John, and A. Motl, "Cesium adsorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 254, pp. 47-52 (2002).
- [8] Y. Park, Y.C. Lee, W.S. Shin, and S.J. Choi, "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)", *Chem.*

- Eng. J., 162, pp. 685-695 (2010).
- [9] Y. Park, W.S. Shin, and S.J. Choi, "Ammonium salt of heteropoly acid immobilized on mesoporous silica (SBA-15): An efficient ion exchanger for cesium ion", *Chem. Eng. J.*, 220, pp. 204-213 (2013).
- [10] R.R. Sheha, "Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions", *J. Colloid Interf. Sci.*, 388, pp. 21-30 (2012).
- [11] M.D. Kaminski, L. Nunez, M. Pourfarzaneh, and C. Negri, "Cesium separation from contaminated milk using magnetic particles containing crystalline silicotitanates", *Sep. Purif. Technol.*, 21, pp. 1-8 (2000).
- [12] R.R. Sheha, and E. Metwally, "Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials", *J. Hazard. Mater.*, 143, pp. 354-361 (2007).
- [13] A.E. Greenberg, L. S. Clesceri, and A. D. Eaton, *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., American Public Health Association, Washington, DC (2012).
- [14] X. Zhang, H. Niu, Y. Pan, Y. Shi, and Y. Cai, "Modifying the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  magnetic nanoparticles with  $\text{C}_{18}/\text{NH}_2$  mixed group to get an efficient sorbent for anionic organic pollutants", *J. Colloid Interf. Sci.*, 362, pp. 107-112 (2011).
- [15] C.K. Na, M. Han, and H.J. Park, "Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(1)", *J. Korean Society Environ. Eng.*, 33(8) pp. 606-616 (2011).
- [16] J. Dolezal, J. Stejskal, M. Tympl, and V. Kourim, "Improved inorganic ion-exchangers. II Ammonium molybdophosphate-silica gel system", *J. Radioanal. Chem.*, 21, pp.381-387 (1974).
- [17] Y. Onodera, H. Mimura, T. Iwasaki, H. Hayashi, T. Ebina, and M. Chatterjee, "A new granular composite with high selectivity for cesium ion prepared from phosphomolybdic acid hydrate and inorganic porous material", *Sep. Sci. Technol.*, 34, pp 2347-2354 (1999).
- [18] D. Banerjee, M.A. Rao, J. Gabriel, and S.K. Samanta, "Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin", *Desalination*, 232, pp. 172-180 (2008).
- [19] H. Mimura, M. Saito, K. Akiba, and Y. Onodera, "Selective uptake of cesium by ammonium molybdophosphate (AMP)-calcium alginate composites", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38, pp. 872-878 (2001).