

Study of Composite Adsorbent Synthesis and Characterization for the Removal of Cs in the High-salt and High-radioactive Wastewater

고염/고방사성 폐액 내 Cs 제거를 위한 복합 흡착제 합성 및 특성 연구

Jimin Kim^{1,2}, Keun-Young Lee^{1*}, Kwang-Wook Kim¹, Eil-Hee Lee¹, Dong-Yong Chung¹, Jei-Kwon Moon¹, and Jae-Hyuk Hyun^{2*}

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

²Chungnam National University, Daehakro 99, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김지민^{1,2}, 이근영^{1*}, 김광욱¹, 이일희¹, 정동용¹, 문제권¹, 현재혁^{2*}

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99번길

(Received July 11, 2016 / Revised August 17, 2016 / Approved September 7, 2016)

For the removal of cesium (Cs) from high radioactive/high salt-laden liquid waste, this study synthesized a highly efficient composite adsorbent (potassium cobalt ferrocyanide (PCFC)-loaded chabazite (CHA)) and evaluated its applicability. The composite adsorbent used CHA, which could accommodate Cs as well as other molecules, as a supporting material and was synthesized by immobilizing the PCFC in the pores of CHA through stepwise impregnation/precipitation with CoCl_2 and $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ solutions. When CHA, with average particle size of more than $10\ \mu\text{m}$, is used in synthesizing the composite adsorbent, the PCFC particles were immobilized in a stable form. Also, the physical stability of the composite adsorbent was improved by optimizing the washing methodology to increase the purity of the composite adsorbent during the synthesis. The composite adsorbent obtained from the optimal synthesis showed a high adsorption rate of Cs in both fresh water (salt-free condition) and seawater (high-salt condition), and had a relatively high value of distribution coefficient (larger than $10^4\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) regardless of the salt concentration. Therefore, the composite adsorbent synthesized in this study is an optimized material considering both the high selectivity of PCFC on Cs and the physical stability of CHA. It is proved that this composite adsorbent can remove rapidly Cs contained in high radioactive/high salt-laden liquid waste with high efficiency.

Keywords: Radioactive cesium, Adsorption, Zeolite, Metal ferrocyanide, Impregnation

*Corresponding Author.

Keun-Young Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: lky@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2348

Jae-Hyuk Hyun, Chungnam National University, E-mail: jayhh@cnu.ac.kr, Tel: +82-42-821-6673

ORCID

Jimin Kim <http://orcid.org/0000-0003-4667-8944>

Kwang-Wook Kim <http://orcid.org/0000-0001-8486-2756>

Dong-Yong Chung <http://orcid.org/0000-0003-1680-935X>

Jae-Hyuk Hyun <http://orcid.org/0000-0003-2749-3610>

Keun-Young Lee <http://orcid.org/0000-0001-7144-9014>

Eil-Hee Lee <http://orcid.org/0000-0001-5094-8615>

Jei-Kwon Moon <http://orcid.org/0000-0003-2198-9295>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

본 연구에서는 고염/고방사성 폐액 내 함유된 주요 고방사성핵종인 Cs 제거를 목적으로 고효율의 복합 흡착제(potassium cobalt ferrocyanide (PCFC)-loaded chabazite (CHA)) 합성 및 이의 적용성을 평가하였다. 복합 흡착제는 Cs을 비롯한 다른 입자를 수용할 수 있는 CHA를 지지체로 선정하였으며, CoCl_2 및 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액의 단계적인 함침/침전을 통해 PCFC를 CHA 세공 내에 고정화함으로써 합성하였다. 복합 흡착제의 합성 시 평균 입자크기가 10 μm 이상의 CHA를 지지체로 사용할 경우, PCFC 입자는 안정적인 형태로 고정화되었다. 또한, 합성 시 복합 흡착제의 정체를 증가시키는 세척 방법을 최적화함으로써, 복합 흡착제의 물리적 안정성이 향상되었다. 최적의 합성법을 통해 얻은 복합 흡착제에 의한 Cs 흡착 시, 담수(무염 조건) 및 해수(고염 조건)에서 모두 빠른 흡착 속도를 보였으며, 염 농도와 무관하게 비교적 높은 분배계수 값($10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상)을 나타내었다. 그러므로, 본 연구에서 합성한 복합 흡착제는 CHA 및 PCFC가 각각 가지고 있는 물리적 안정성과 Cs에 높은 선택성 등을 고려하여 최적화한 소재이며, 고염/고방사성폐액에 함유되어 있는 Cs을 고효율로 신속하게 제거할 수 있음을 알 수 있다.

중심단어: 방사성 세슘, 흡착, 제올라이트, 금속 페로시아나이드, 함침

1. 서론

2011년, 일본에서 발생한 후쿠시마 원전사고를 통해 예기치 못한 비정상 중대사고에 따라 발생하는 대용량 방사성 폐액의 처리가 중요한 문제로 부각되었다. 후쿠시마 원전사고 당시 작동이 멈춰진 노심냉각장치를 대신하여 다량의 해수가 냉각수로써 원자로 내부에 주입되었다. 그로 인해 냉각수가 핵연료봉과 직접 반응하여 방사성핵종이 용해되었고, 이로써 대용량의 고방사성폐액이 발생하였다[1,2]. 이와 같은 비정상 중대사고 시 발생할 수 있는 고방사성폐액에 대하여 신속하게 대응할 수 있는 기술은 현재까지 충분히 개발되지 못한 상황으로, 원자력발전에 의존도가 높은 우리나라의 경우 원전사고를 대비한 방사성폐액 처리 기술의 개발이 사전에 필요할 것이다.

일반적으로 방사성폐액을 처리하기 위한 방법으로는 흡착/이온교환(adsorption/ion exchange), 화학적 침전(chemical precipitation), 응집침전(coagulation-flocculation), 막분리(membrane separation) 등 다양한 처리방법이 있으며 [3], 이를 바탕으로 방사성폐액의 효과적인 처리를 위한 연구가 현재까지도 활발히 수행되고 있다[4-8]. 하지만 후쿠시마 원전사고에서 발생한 폐액과 같은 고염/고방사성폐액에 대한 연구는 미미한 수준인데, 이는 폐액 내 염(salt) 성분(Na^+ , Mg^+ , Cl^- 등)이 $10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 이상의 높은 농도를 보이며, 방사성핵종이 $10^6 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ 이상의 높은 수준으로 존재하는

폐액은 비정상 원전사고와 같은 특수한 상황을 제외하고는 좀처럼 발생하지 않기 때문이다.

후쿠시마 원전사고에서 발생한 폐액 내에 존재하는 방사성 세슘(radioactive cesium; Cs)은 반감기가 길고, 비방사능이 높은 주요 고방사성핵종으로 볼 수 있다. 이에 따라 실제 후쿠시마 폐액 처리과정에서도 이런 방사성 Cs을 제거하기 위한 흡착탑 운전(column operation)이 주로 적용되었고, 제올라이트(zeolite) 계열의 흡착제를 사용하였다[1]. 비록 고방사성폐액의 방사능이 높다고는 하나 방사성핵종의 실제 화학적인 농도는 극미량이므로 흡착 및 이온교환 방법의 처리가 효과적이다[9]. 또한, 고방사성폐액의 대량 처리가 요구되기 때문에 방사성핵종을 흡착시키는 물질로써 유기소재보다는 무기소재를 사용하는 것이 유리하며, 특히 방사학적 및 열적으로 안정한 제올라이트의 적용이 효과적일 것으로 판단된다[10,11].

Metal Ferrocyanide (MFC)는 입방구조(cubic structure)로 이루어진 무기 흡착제로써, 작은 수화 이온을 흡착하기에 매우 적합한 채널(약 3.3 Å)을 가져 Cs에 대한 선택적 이온교환능이 매우 높은 것으로 알려져 있다[12,13,14]. 그러나 이 흡착 소재는 보통 매우 작은 입자(약 30 nm)들의 집합체(aggregation)로 구성되어있어 실제 적용 시 입자들의 일부가 용액 내 콜로이드상으로 존재하여 고액 분리 효율이 현저히 감소하는 단점을 갖고, 그로 인해 흡착탑 운전이 바로 적용할 수 없다[13]. 그러므로 유기성(organic) 또는 무기성

(inorganic) 물질을 지지체(supporter)로 삼아 MFC를 고정화(immobilization)시킴으로써 흡착 소재의 물리적 안정성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 수행되어 왔다[14]. 이때 고정화는 MFC의 포획/캡슐화(entrainment/encapsulation)를 통해 모체가 되는 물질 내부에 MFC를 함침(impregnation)시키는 것을 뜻한다.

Chabazite (CHA)는 천연 제올라이트 광물의 일종이지만 합성 또한 가능하며, 표면적(surface area) 및 세공 용적(pore volume)이 비교적 크기 때문에 다른 입자를 수용하는 지지체로서 활용성이 우수하다[15]. 또한 CHA는 Cs에 대한 이온교환이 가능한 것으로 알려져 있지만 매우 낮은 농도의 Cs를 충분히 제거하기 위해서는 많은 흡착제 주입량이 요구되어 2차 폐기물이 다량 발생될 수 있다는 단점을 가지고 있다[13, 15, 16, 17].

따라서 본 연구에서는 고방사성폐액 내 존재하는 Cs 제거를 목적으로 방사학적 및 물리화학적으로 안정하고, 고효율의 흡착 성능을 갖는 흡착 소재의 합성을 목표로 하였다. 이에 따라 CHA를 지지체로 사용하여 MFC를 고정화시킴으로써 복합 흡착제(PCFC-CHA)를 합성하였다. 이때 CHA는 직접 합성한 고순도의 입자상 물질을 사용하였고, MFC에 주로 적용되는 전이금속들 중에서 코발트(Co)를 이용한 Potassium Cobalt Ferrocyanide (PCFC)를 함침 대상으로 선정하였다. 고염/고방사성폐액 조건을 모의하기 위하여 실제 해수 시료를 Cs으로 오염시킨 모의폐액과 이러한 폐액의 담수화를 가정한 모의폐액을 대상으로 흡착처리 공정에 안정적으로 적용 가능한 PCFC-CHA의 합성조건을 도출하고자 하였고, 최종적인 Cs 흡착능과 제거속도를 평가하였다.

2. 실험

2.1 흡착제 합성 및 특성 분석

Fig. 1은 PCFC-CHA의 합성과정으로, CHA는 제올라이트 Y(Sigma-Aldrich, LZ-Y62, powder)로부터의 변환을 통해 합성하였다[18]. 폴리프로필렌 용기(250 mL, Nalgene)에 99.1 mL의 증류수(Deionized water, Millipore, Direct-Q3, 18.2 MΩ)와 13.4 mL의 45wt% KOH, 12.5 g의 제올라이트 Y를 첨가하여 30분간 교반시켰다. 이후, 용기를 밀폐상태로

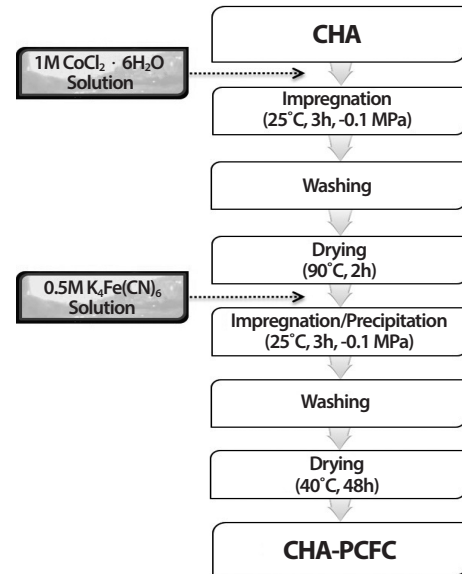


Fig. 1. Preparation flow sheet of PCFC-CHA.

368K에서 4일간 반응시켜 합성한 나노 수준의 입자크기를 갖는 CHA (nCHA) [18]와 358K에서 14일간 반응시킨 마이크로 수준의 입자크기를 갖는 CHA (mCHA) [16]로 나누어 두 종류의 K type CHA (CHA(K))를 준비하였다. 사전 실험을 통하여, 각기 다른 전이금속(transition metal; Co, Ni, Cu, Zn)을 이용하여 합성한 MFC의 Cs 흡착능에 대해 비교 평가한 결과, 화학적 농도가 낮은 Cs 용액 (1 ppm)에서 Co를 이용한 PCFC의 효율이 가장 높은 것으로 나타났으며, 이에 따라 본 연구에서는 PCFC를 함침 대상으로 선정하였다. 합성을 통해 얻은 순도 높은 CHA (K) 0.5 g에 1M CoCl₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich, 98%) 용액 5 mL를 첨가하고 25±1°C의 감압 환경 (-0.1MPa)으로 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 CHA-Co는 증류수 및 아세톤(SAMCHUN CHEMICALS, 99.5%)을 사용하여 수 차례 세척하며, 세척과정에 동반되는 고-액 분리는 원심분리기(Hanil Science Industrial, MF80, Korea)를 사용하여 3000 rpm에서 수행하였다. 분리된 고체 시료는 90°C 오븐(JEIO TECH, OF-02GW, Korea)에서 2시간 동안 건조하며, 완전 건조된 상태에서 0.5M K₄Fe(CN)₆ (Sigma-Aldrich, 98.5%) 용액과 반응시켜 PCFC가 함침된 최종 복합 흡착제(PCFC-CHA)를 합성하였다. PCFC-CHA는 증류수 및 아세톤으로 수차례 세척하며, 세척이 완료된 시료는 다시 건조 과정이 요구된다. 사전 연구를 통하여 PCFC 합성 시 60°C 이상의

고온으로 건조하였을 때, 흡착제의 Cs 제거효율이 감소하는 것으로 확인되었으며[19], 이에 따라 PCFC-CHA 합성에서 저온 건조 방식이 유리하게 적용될 수 있는 것으로 판단되며, 40°C에서 48시간동안 건조하였다.

PCFC-CHA 합성 과정 중 세척 조건은 기존의 문헌에 보고된 방법으로 CoCl_2 용액 반응 후 아세톤을 사용하여 1회 세척하였고, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액과 반응 후에는 증류수 세척 및 아세톤 세척을 각각 1회를 실시하였으며[15], 이러한 세척조건을 아세톤 세척(Acetone washing, AW)이라고 칭하였다. 반면, 증류수만을 세척액으로 사용한 조건에서는 아세톤을 사용하지 않고 CoCl_2 용액 반응 후 증류수 세척을 2회로 고정하고 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액 반응 후 증류수 세척 횟수에 변수를 두어 2~5회 세척을 실시하였으며, 그 중에서 반복 세척을 통해 불순물을 충분히 제거시켰다고 판단되는 증류수 세척 3회를 증류수 세척(Deionized water washing, DW)으로 칭하였다.

합성된 PCFC-CHA의 결정성(crystallinity) 분석을 위해 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, XRD, Bruker, D2 PHASER, Germany)를 사용하였고, 입자 크기 및 형상 분석은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, SEC, SNE-4500M, Korea)을 사용하여 측정하였다. 그리고 PCFC-CHA 내에 함침된 PCFC의 비율은 에너지분광검출기(Energy Dispersive Spectrometer, EDS, Bruker, XFlash Detector 410-M, Germany)를 사용하여 확인하였으며, PCFC의 비율은 무게 백분율(wt%)로 표현하였다. 이때 EDS 분석은 수소(H), 탄소(C), 산소(O)와 같은 경원소(light elements)의 분석에 한계가 있으므로[20], PCFC의 구성 원소 중 CN은 철(Fe)의 값을 기준으로 계산하였으며, K는 Fe와 Co의 값을 기초로 전기적 중성(electrical neutrality)을 가정하여 각각을 계산하였다. 한편, 입자 표면 성분분석을 위한 다른 방법으로 X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS, Thermo scientific, MultiLab 2000, UK)를 사용하였다. 시료의 입도 분석은 증류수에 분산된 입자를 기초로 측정하였고, 지름이 1~1000 nm 정도의 콜로이드 시료는 동적 광산란 입도분석기(Dynamic Light Scattering, DLS, Malvern ZS90, UK)를 통해 측정하였다. 콜로이드 상태보다 입자크기가 큰 입자는 용액에 분산된 상태로 유지되지 않고 쉽게 침강하므로, 이 경우는 시료를 유동 조건에서 인위적으로 용액에 분산시키면서 0.7~1000 μm 의 검출 범위를 갖는 레이저 회절 입도분석기(Laser Diffraction, LD, Microtrac S3500, Japan)를 통해 측정하였다.

2.2 모의폐액

본 연구에서 사용한 모의폐액(Simulated Liquid Waste)은 일본 후쿠시마 원전사고로 발생한 고염/고방사성폐액을 모의한 것으로, Cs의 농도는 문헌에 따라 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 설정하였다[21]. 일반 방사성폐액과 비교하여 고염 상태의 방사성폐액에서는 대상 핵종에 대한 흡착/이온교환 효율이 현저하게 낮으며[22], 고염 폐액은 장기간의 핵종 제거 공정 운전 에 악영향을 미치므로 담수화 과정이 필요하다. 실제 후쿠시마 폐액 처리공정에서도 역삼투(reverse osmosis)를 이용한 탈염 처리가 적용되었다. 그러므로 본 연구에서 또한 방사성 세슘으로 오염된 초기 해수 폐액 조건의 모의하였으며, 이런 폐액의 담수화를 가정하여 증류수에 Cs만이 첨가된 조건을 비교하였다. 분석의 정확성을 위해 방사성동위원소(^{137}Cs)를 $3.7 \times 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ 에 해당하도록 추적자(tracer) 규모로 첨가하여 시료 분석 및 거동 평가를 수행하였다. 즉, 국내 부산항 영도 인근 해역에서 채취한 해수 ($23 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 8.5, DO $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Na^+ : 10675 ppm, Mg^{++} : 1200 ppm, Cl^- : 19700 ppm, K^+ : 424 ppm, Ca^{++} : 420 ppm, Br^- : 73 ppm, SO_4^- : 73 ppm) 및 증류수에 CsCl (Sigma-Aldrich, 99.9%) 및 방사성동위원소를 총 농도 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 에 해당하도록 첨가하여 두 종류의 모의폐액을 준비하였다.

2.3 흡착능 평가

모든 실험은 ^{137}Cs 가 첨가된 모의폐액을 사용하여 회분식으로 수행하였다. PCFC-CHA를 각각의 조건에 맞추어 화학저울(Chemical balance, Ohaus, AP210S, U.S.A)로 정확히 칭량한 후 미리 준비한 모의폐액을 첨가한 다음, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 회전식 교반기(Rotary Shaker, Scientific Industries, SI-1102, U.S.A)를 사용하여 35 rpm으로 교반시켰다. 조건에 따른 교반시간(2시간) 경과 후 주사기(Syringe, Korea Vaccine, Kovax-Syringe 3 mL)를 사용하여 시료를 채취하고, 시료의 고-액 분리에서는 공극의 크기가 0.2 μm 인 멤브레인 필터(Membrane filter, Advantec)를 사용하였다. 실험 전후 용액의 pH의 변화는 0.01~0.3으로, 복합 흡착제 사용에 의한 pH 변화는 매우 적은 것으로 나타났다. 초기 모의폐액 및 실험 후 시료 내 함유되어 있는 방사능을 MCA (Multi-Channel Analyzer, Oxford TC702, HPGe detector, UK)로 각각

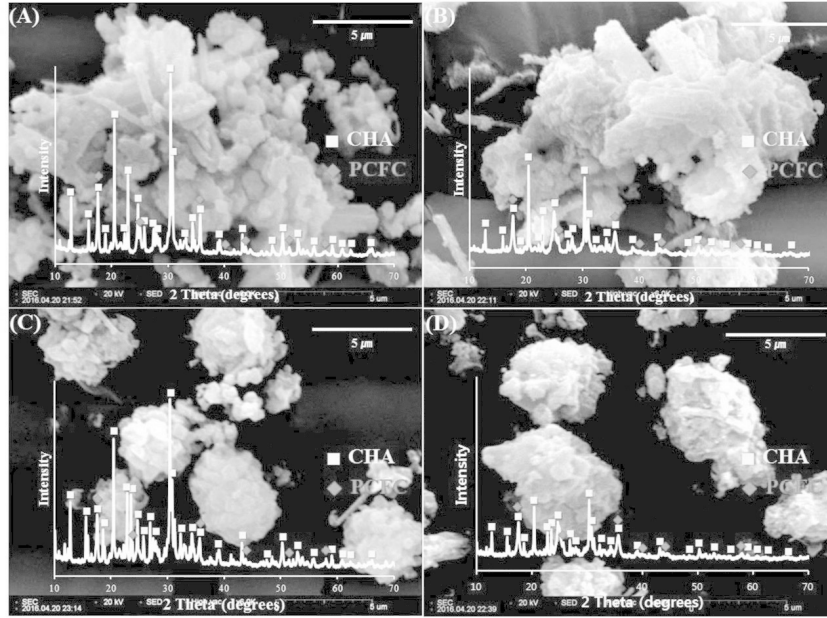


Fig. 2. SEM images and XRD spectra of (A) PCFC-mCHA (DW), (B) PCFC-mCHA (AW), (C) PCFC-nCHA (DW), (D) PCFC-nCHA (AW) (■-CHA, ◆-PCFC).

측정하여 농도로 환산한 후 Cs에 대한 흡착률(adsorption yield, A), 분배계수(distribution coefficient, K_d), 흡착용량(adsorption capacity, q)을 다음의 식으로 계산하였다.

$$A(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$K_d(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V}{m} \times \frac{C_i - C_f}{C_f} \quad (2)$$

$$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V}{m} \times (C_i - C_f) \quad (3)$$

여기서 C_i 및 C_f 는 초기 SLW 및 실험 후 시료 내 함유된 Cs의 농도($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)를 의미하며, V는 모의폐액의 부피(mL), m은 PCFC-CHA의 양(g)을 나타낸다.

2.4 흡착 속도 평가

PCFC-CHA의 흡착반응속도를 규명하기 위해 회분식으로 적절한 시간 간격을 두고 시료를 채취하여 시간에 따른 Cs 흡착량을 분석하였다. 흡착 속도식은 다음과 같은 유사 2차 반응 모델(pseudo 2nd reaction model)을 적용하였으며,

반응 모델의 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}\right) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (5)$$

여기서 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)는 평형흡착용량, q_t 는 시간 t에서의 흡착용량($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_2 는 속도상수($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)를 각각 의미한다. q_e 및 k_2 의 값은 m/V ($\text{g PCFC-CHA} \cdot \text{L}^{-1}$)비에 따른 Cs의 흡착용량 t/q_t 와 시간(t)의 상관식($R^2 \approx 0.99$)을 통해 산출하였으며[23], 속도상수를 통해 Cs의 초기농도에 대한 PCFC-CHA가 갖는 흡착 속도를 비교 평가하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 복합 흡착제 물성

Fig. 2는 PCFC-CHA의 입자 크기 및 형상 분석을 위한 SEM 결과와 함께 결정성 분석을 위한 XRD 결과를 나타낸다.

Table 1. Mean particle sizes of CHA and PCFC-CHA measured by different methods

	LD	DLS	SEM
nCHA	-	774 ± 122 nm	< 3 μm
mCHA	10.2 ± 2.5 μm	-	< 15 μm
PCFC-nCHA	6.5 ± 1.1 μm	-	< 5 μm
PCFC-mCHA	14.6 ± 4.5 μm	-	< 15 μm

Table 2. Atomic percent of each component in PCFC-nCHA and PCFC-mCHA with DW

	Elemental abundance, Atomic percent (%)	
	PCFC-nCHA	PCFC-mCHA
K	18.69 ± 0.22	18.67 ± 0.62
Si	29.19 ± 0.50	28.51 ± 0.94
Al	14.74 ± 0.23	14.74 ± 0.52
Co	1.70 ± 0.18	1.65 ± 0.21
Fe	1.68 ± 0.18	1.65 ± 0.18
C	15.71 ± 1.38	15.25 ± 3.48
N	18.29 ± 1.00	19.55 ± 1.41

SEM 결과에서 볼 수 있듯, 평균 입자크기가 마이크로 수준인 CHA를 지지체로 사용한 PCFC-mCHA는 nCHA (나노 수준의 평균 입자크기)를 지지체로 합성된 PCFC-nCHA보다 입자크기가 크고, 막대형(rod type) 입자가 존재하는 것을 볼 수 있다. 또한, 모든 경우의 XRD 결과에서 CHA ($K \cdot Al \cdot Si_2 \cdot O_6 \cdot 3H_2O$)와 PCFC ($K_2 \cdot Co \cdot Fe \cdot (CN)_6$)의 peak가 함께 존재하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 CHA에 PCFC가 성공적으로 합침된 것을 알 수 있었다.

Table 1은 분말 형태의 CHA 및 PCFC-CHA의 입자크기 분석에 대한 결과이다. 일반적으로 입자 크기 및 형태는 합성 과정의 반응 속도에 의존하며, 반응물의 농도 및 반응 온도, 반응 시간 등에 영향을 받는다[24]. nCHA의 입자는 나노 수준의 CHA 결정들이 뭉쳐진 집합체 형태로 측정되었다. nCHA의 입자크기 및 분포는 DLS를 통해 분석하였으며, 수백 나노미터 범위에서 평균 입자 크기는 772 nm로

측정되었다. mCHA는 막대형 결정의 존재 등으로 평균 입자 크기는 10.2 μm로 측정되었다.

SEM 및 입자크기 분석을 통해, mCHA의 합성 반응이 nCHA보다 10K 정도 낮은 온도에서 14일간 진행되면서 비교적 느린 반응 속도의 영향으로 입자 크기가 커짐과 동시에 입자가 방향성을 갖고 성장한다는 것을 확인하였다[25]. CHA의 입자 크기와 형태의 변화는 PCFC-CHA를 합성함에도 영향을 주며, 입자 크기가 커지는 것은 흡착/침전 공정에서 침강 효율 및 고-액분리의 효율성을 향상할 수 있으므로 PCFC-CHA의 합성에 mCHA를 적용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

Table 2는 PCFC-CHA를 대상으로, EDS의 정량 분석에 의한 원자 백분율(atomic percent, at%)을 나타내고 있다. EDS 분석의 정확성을 위해 분말 시료를 별도의 시약 첨가 없이 펠레타이저(Pelletizer, Pike tech, CrushIR Digital Hydraulic Press, U.S.A)를 사용하여 압력을 가해줌으로써 펠렛 형태(pellet type)로 처리한 후 EDS 분석을 하였으며, 시료 중 임의로 지정한 영역을 최저배율에서 5회 반복 측정하여 평균값을 취해 계산함으로써 시료 대표성을 확보하고 정량값의 정확도를 향상하였다. 분석 결과를 기반으로 CHA에 합쳐진 PCFC의 무게 백분율(weight percent, wt%)을 산출하였으며, PCFC-CHA 합성 전후를 화학저울을 사용하여 정밀히 칭량하여 PCFC에 해당하는 무게 값을 통해 계산된 무게 백분율과 비교 검토하였다. PCFC-nCHA의 경우, EDS를 통해 산출한 CHA의 분자식은 $K_{15,37} \cdot Al_{14,74} \cdot Si_{29,19} \cdot O_{92,22} \cdot 3(H_2O)_{15,37}$ 이며, PCFC 분자식은 $K_{3,32} \cdot Co_{1,7} \cdot Fe_{1,68} \cdot (CN)_{10,08}$ 이다. EDS를 기반으로 PCFC-nCHA의 PCFC 함침률은 약 12.44wt%임을 확인하였다. 이때 화학저울을 사용하여 측정된 함침 PCFC의 함침률은 12.79wt%로, EDS 결과와 2.74%의 오차를 갖는다. 또한 PCFC-mCHA의 경우 EDS에 의한 CHA 분자식은 $K_{15,39} \cdot Al_{14,74} \cdot Si_{28,51} \cdot O_{92,34} \cdot 3(H_2O)_{15,39}$ 이며, PCFC 분자식은 $K_{3,28} \cdot Co_{1,65} \cdot Fe_{1,65} \cdot (CN)_{9,89}$ 으로 PCFC-mCHA의 함침 PCFC는 12.27wt%으로 나타났다. 그리고 화학저울로 측정된 함침 PCFC는 12.61wt%이며, EDS 결과와 2.7%의 오차를 갖는다. 분말의 측정 대표성을 향상하여 구성 원소를 분석한 EDS 결과와 PCFC-CHA 합성 전후의 무게 차이를 정밀히 측정함으로써 얻은 결과를 검토 하였을 때, 오차가 3% 미만이므로 무게 차이를 통해 얻은 PCFC 함침률 분석 방법이 신뢰할만한 수준인 것으로 판단되었고, 실험에

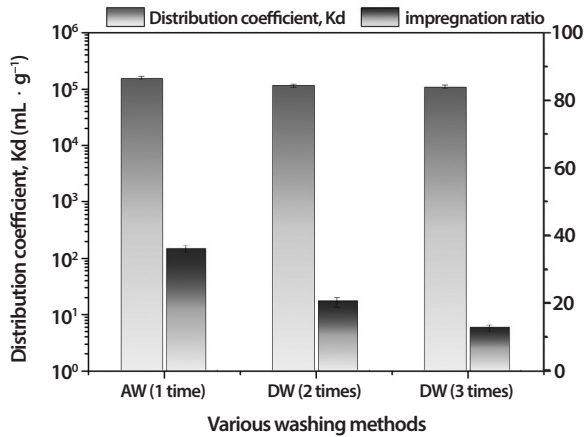


Fig. 3. Distribution coefficient of Cs and impregnation ratio of PCFC in PCFC-nCHA with washing methods in seawater (shaking: 2 hrs, m/V=1 g · L⁻¹, Cs 1 mg · L⁻¹).

사용된 모든 시료의 PCFC 함침률을 이와 같은 방법으로 분석하였다.

3.2 복합 흡착제의 흡착 특성 및 물리적 안정성

Fig. 3 및 Fig. 4는 PCFC-nCHA 및 PCFC-mCHA의 세척에 따른 PCFC 함침률 및 Cs에 대한 분배계수를 나타내고 있다. 이때 함침률은 진술한 바와 같이 CHA에 PCFC를 함침시키기 전후 시료의 무게를 정밀하게 측정함으로써 계산하였다. PCFC는 Cs 제거에 매우 효과적인 흡착제인 것으로 밝혀져 있으며, 이에 따라 PCFC-CHA가 Cs이 존재하는 용액과 반응하면 Cs는 PCFC 내에 K와 우선하여 이온교환 된다[13,14]. PCFC-CHA에서 PCFC의 함침량이 많을수록 PCFC 내 K와 Cs의 이온교환 기회가 증가하므로, 이를 통해 합성한 흡착제 내 PCFC의 함침량과 Cs 흡착능은 비례한다는 사실을 알 수 있다. 해수 조건의 모의폐액을 사용한 실험에 대한 결과를 나타낸 Fig. 3에서 PCFC-CHA의 분배계수는 PCFC 함침량의 감소에 따라 미세하게 감소하지만, 증류수 세척(3회)을 통해 비교적 낮은 PCFC 함침량(12.69wt%)을 갖는 복합 흡착제에서도 10⁵ mL · g⁻¹에 해당하는 높은 분배계수를 보였다. 따라서 PCFC-CHA는 고염 조건의 방사성폐액에서 비교적 높은 Cs 제거능을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 담수 모의폐액을 사용한 실험의 결과를 나타낸 Fig. 4에서 PCFC-nCHA 적용은 PCFC의 함침량이 증가할수록 분배계수가 오히려

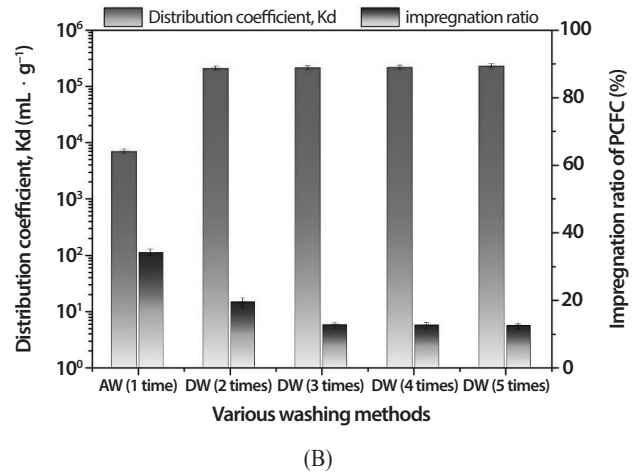
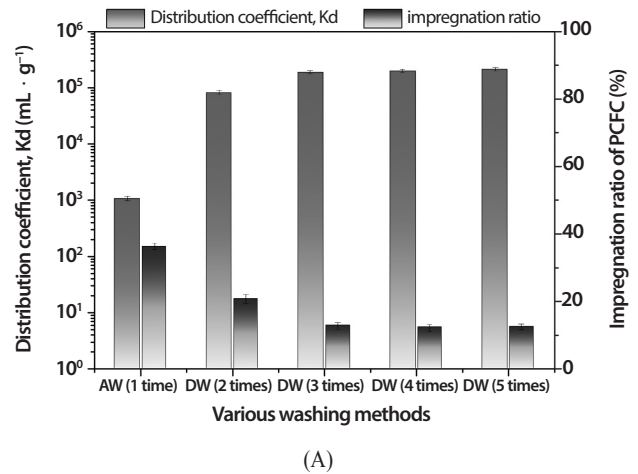


Fig. 4. Distribution coefficient of Cs and impregnation ratio of PCFC in (A) PCFC-nCHA (B) PCFC-mCHA with various washing methods in DI water (shaking: 2hrs, m/V=1 g · L⁻¹, Cs 1 mg · L⁻¹).

감소하는 경향성을 보였는데(Fig. 4(A)), 예를 들어 1 g · L⁻¹에서 아세톤 세척을 통해 비교적 고농도(36.05wt%)로 PCFC가 함침된 PCFC-CHA는 증류수 세척(5회)을 통해 저농도(12.35wt%)로 PCFC가 함침된 PCFC-CHA보다 현저히 낮은 분배계수를 나타냈다(아세톤 세척: 1.027 × 10³ mL · g⁻¹, 증류수 세척: 1.534 × 10⁵ mL · g⁻¹). 이는 PCFC-nCHA의 물리적 안정성과 관계되며, Cs를 흡착한 PCFC 입자가 CHA로부터 분리되면서 멤브레인 필터를 통과하는 미립자(0.2 μm 미만) 형태로 분리되었고, MCA 분석 시료에 잔류함으로써 발생한 것으로 판단된다. 이때 해수 조건과 달리 증류수 조건에서 세척법에 따른 영향이 비교적 큰 것으로 나타난 것은

해수 조건에서 비교적 빠른 속도로 발생하는 응집(flocculation)과 관계되며, 이때 응집은 나노 크기 입자가 표면 전하(surface charge)의 변화를 원인으로 입자 간 척력이 감소하여 분산성을 잃는 것에 기인한다. 그리고 나노 입자의 표면 전하는 고염 조건에서 보다 크게 변화하며, 이를 통해 해수 환경에서 분산성이 많이 감소함을 알 수 있다[16]. 따라서 해수 조건에서 PCFC-CHA의 구성 입자는 응집에 의해 입자크기가 커지고, 멤브레인 필터를 통해 고-액분리의 효율이 향상됨에 따라 세척법에 따른 영향이 감소하여 비교적 일정한 흡착능을 나타냈으며, 담수 조건에서는 세척법에 따라 물리적 안정성을 달리하여 미립자 분리 문제가 발생한 것으로 나타난다. 특히 미립자 분리에 기인하는 흡착능 저하는 PCFC-nCHA에서 두드러지지만 PCFC-mCHA의 경우, 아세톤 세척에서 PCFC-nCHA와 유사한 경향을 보이거나 증류수 세척에서는 세척횟수와 무관하게 비교적 일정한 수준의 분배계수($10^5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상)를 보였다(Fig. 4(B)). 이를 통해 nCHA보다 mCHA를 지지체로 PCFC를 함침시킬 때 물리적 안정성이 향상되는 것으로 판단되며, 지지체의 입자크기가 커질수록 불안정한 형태로 존재하는 나노 크기의 미립자의 형성이 억제되기 때문으로 추정된다.

PCFC-CHA의 합성에 있어 충분한 양의 PCFC를 함침시키기 위해서는 고농도의 CoCl_2 용액 및 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액을 사용하여야 한다. 따라서 이런 경우 CHA의 공극 내에 안정적인 형태로 함침되는 PCFC가 있는 반면, CHA 표면이나 외부에 비교적 불안정하게 형성된 PCFC 또한 존재할 수 있다. 이러한 PCFC를 미리 제거하기 위해서는 적절한 세척액에 의한 충분한 세척이 필요하다. 미립자 분리 문제는 PCFC-nCHA의 m/V 비 변화에 따른 Cs의 분배계수를 나타낸 Fig. 5에서 더욱 분명히 볼 수 있다. 일반적으로 m/V 비가 증가할수록 흡착제 양이 증가하므로 흡착능 및 흡착속도가 증가한다[26]. 그러나 아세톤 세척을 적용한 PCFC-nCHA는 m/V 비 ($1 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)가 증가할수록 흡착능이 감소하고 있으며 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $1.027 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $3.395 \times 10^2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $1.408 \times 10^2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $5.043 \times 10^1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$), 증류수 세척 또한 유사한 경향을 보인다($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $1.534 \times 10^5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $2.906 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $1.206 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: $3.361 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$). 이는 흡착제 주입량이 증가할수록 멤브레인 필터를 통과하는 미립자의 비율이 증가하며, 통과된 PCFC 미립자에 흡착된

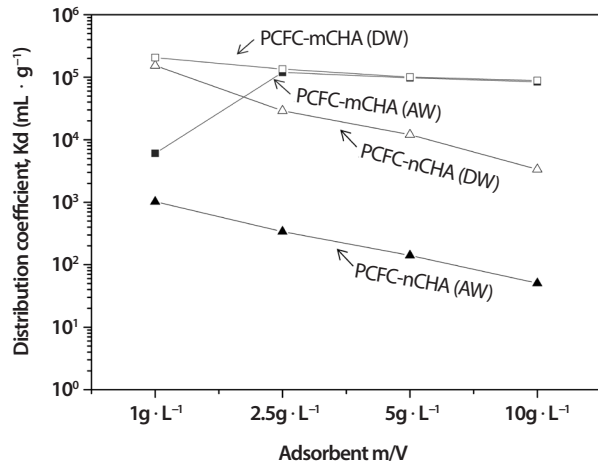


Fig. 5. Distribution coefficient of Cs with ratio of m/V in DI water (shaking: 2 hrs, Cs $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Cs의 비율만큼 흡착능이 감소된 것처럼 나타난 것이다. 반면에 PCFC-mCHA의 경우 m/V 비 증가에 따라 Cs에 대한 분배계수는 비교적 일정하게 유지되었다. 이를 통해 nCHA보다 mCHA를 지지체로 사용했을 때, 더욱 안정된 형태의 PCFC-CHA를 얻을 수 있음을 재차 확인하였다.

3.3 복합 흡착제 합성의 세척 방법에 따른 영향

담수 조건에서 PCFC-CHA의 Cs 흡착 효율은 전술한 바와 같이 나노 크기의 미립자와 직접적인 관계가 있다. 그러므로 합성 과정 중 세척 방법에 따라 물리적 안정성을 달리하며, 특히 아세톤 세척을 적용하였을 때 그 영향을 크게 받는다. 일반적으로 입자의 제타 전위를 통해 입자 표면 전하의 상태를 알 수 있으며, 하전된 인접 입자 간의 반발력 정도를 예측할 수 있다[27]. pH 측정기(pH meter, Hanna, HI8424, Romania)를 통해 측정된 증류수는 pH 6.95이다. CHA는 pH 2에서 pH 10의 범위에서 음전하를 띄며[28], PCFC는 pH 4~10의 범위에서 음전하를 띄므로[29], 증류수 세척을 적용하면 CHA와 PCFC의 입자간 척력이 작용할 것으로 예측된다. 증류수는 친수성의 수산기(hydroxyl group, R-OH)만을 갖지만 아세톤은 카르보닐기(carbonyl group, R-CO-R)를 가진다. 또한 아세톤은 탄소의 전기음성도보다 산소의 전기음성도가 크기 때문에 약한 극성을 띄지만, 친유성인 두 개의 알킬기(alkyl group, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)를 가짐으로써 물을 기준으로

왔을 때 비극성(약한 극성) 용매로 볼 수 있다. 비극성 용매는 표면 전하를 유도함에 적절치 않기 때문에 아세톤 세척에서 입자 간 척력의 작용은 무시할 수 있는 수준이다. 따라서 아세톤 세척을 적용한 PCFC-CHA는 CHA 표면 및 외부에서 불안정한 상태의 PCFC의 일부 입자들이 세척과정에서 충분히 분리되지 않은 상태로 잔류하게 되고, 이들이 수용액 상태의 흡착 처리 단계에서 다시 분리되어 Cs 제거 효율의 저하를 야기하는 것이다. 이런 불안정 PCFC는 PCFC-CHA의 합성에서 적절한 세척을 통한 인접 입자 간 척력 작용을 통해 제거할 수 있다. Table 3은 LD 및 DLS를 사용한 PCFC-CHA 합성 과정 중 발생하는 세척액에 포함된 입자의 크기를 분석한 결과이며, 세척액에 잔류하는 입자는 세척 과정을 통해 제거되는 입자를 나타낸다. 아세톤 세척은 증류수 1회 세척 후 아세톤을 사용한 세척을 시행하는데, 이때 세척 후 분리되어 세척액에 포함된 입자는 콜로이드 상태가 아닌 것으로 나타났다. 이는 아세톤 세척액에 포함된 입자와 PCFC-CHA 입자 크기(Table 1)가 유사한 수준으로 분석됨을 통해 표면 전하의 영향이 아닌 원심분리를 통한 고-액 분리 과정에서 일부 고체 시료의 극미량이 액상으로 흘러 들어가는 것에 기인하는 것으로 추정된다. 증류수 세척은 아세톤 세척과는 달리 세척액에 미립자가 존재하는 것으로 측정되었고, 이 미립자는 표면 전하에 기인하는 인접 입자 간 반발력 발생을 원인으로 CHA 표면에 존재하는 잔류 입자가 제거되어 세척액에 포함됨으로써 검출되는 것이다. 또한, 증류수 세척의 횟수가 증가할수록 세척액에 포함된 입자크기는 감소하며, 3회에서 200 nm 미만의 미립자들이 제거되는 것으로 나타났다. 이를 통해 PCFC-CHA 합성에서 안정성 향상을 위해 증류수를 세척액으로 사용하는 것이 적절하며, 세척 횟수가 3회 이상일 때 충분히 세척되는 것으로 사료된다.

Table 4 및 Table 5에는 PCFC-CHA의 Cs 흡착 실험 후 멤브레인 필터를 통해 고-액 분리한 후 여과 용액에 함유된 입자들의 크기 및 탁도(turbidity, NTU)를 나타냈으며, Fig. 6은 Table 4의 결과를 기반으로 미립자 분리 문제가 발생하는 PCFC-nCHA만을 대상으로 입도 분포(particle size distribution)를 나타냈다. 검출된 입자들은 흡착제 내 불안정한 PCFC이며, PCFC-CHA로부터 물리적으로 분리된 입자이다. 분리되는 입자의 크기가 작고, 불안정한 입자를 많이 함유할수록 Cs에 대한 흡착 효율이 저하되고 있는데, 이는 침전/분리 공정에서 침전 및 고-액 분리의 효율이 감소하는 것을

Table 3. Mean sizes of particles in various washing solutions measured by LD and DLS

	LD	DLS
PCFC-nCHA (AW)		
DI water ^{1st}	-	978.5 ± 91.9 nm
Acetone ^{2nd}	7.48 ± 0.2 μm	-
PCFC-nCHA (DW)		
DI water ^{1st}	-	1072.7 ± 10.1 nm
DI water ^{2nd}	-	306.8 ± 21.9 nm
DI water ^{3rd}	-	138.1 ± 3.7 nm
PCFC-mCHA (AW)		
DI water ^{1st}	-	1013.7 ± 11.5 nm
Acetone ^{2nd}	14.83 ± 1.1 μm	-
PCFC-mCHA (DW)		
DI water ^{1st}	-	968.6 ± 29.2 nm
DI water ^{2nd}	-	281.6 ± 8.5 nm
DI water ^{3rd}	-	172.3 ± 6.8 nm

Table 4. Mean sizes of particles contained in the solutions after Cs adsorption measured by DLS (stirring: 2hrs, 0.2 μm membrane filter)

	DLS
PCFC-nCHA (AW)	98.7 ± 8.1 nm
PCFC-nCHA (DW)	116.6 ± 12.7 nm
PCFC-mCHA (AW)	343.1 ± 59.7 nm
PCFC-mCHA (DW)	164.1 ± 0.8 nm

Table 5. Turbidity (NTU) of the solutions after Cs adsorption (stirring: 2hrs, 0.2 μm membrane filter)

	(NTU)			
	1 g·L ⁻¹	2.5 g·L ⁻¹	5 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹
Blank	0.23	0.21	0.19	0.18
PCFC-nCHA (AW)	11.4	27.8	50.6	74.8
PCFC-nCHA (DW)	1.2	2.3	5.1	13.2
PCFC-mCHA (AW)	0.25	0.15	0.16	0.15
PCFC-mCHA (DW)	0.14	0.22	0.19	0.17

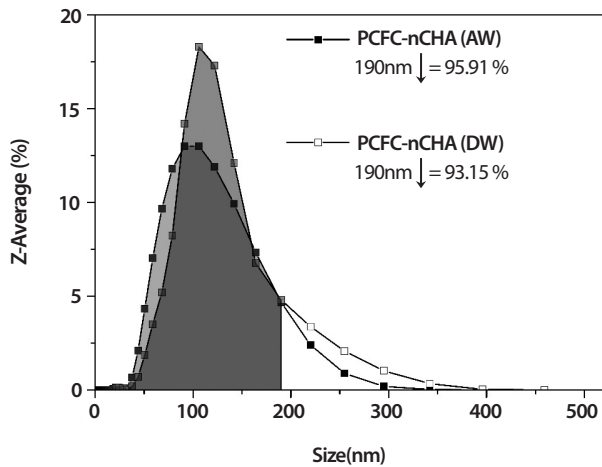
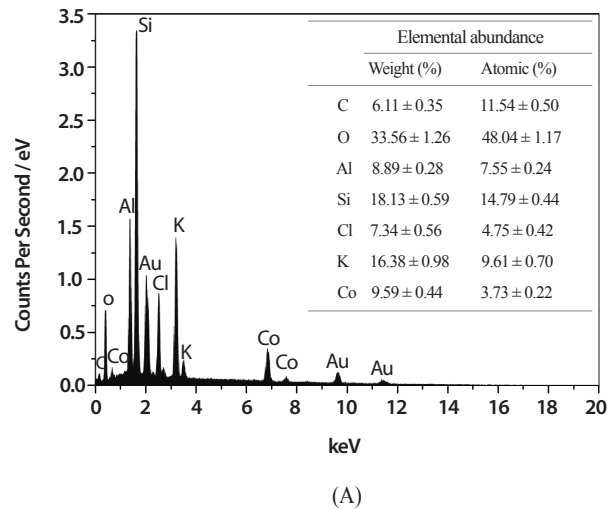


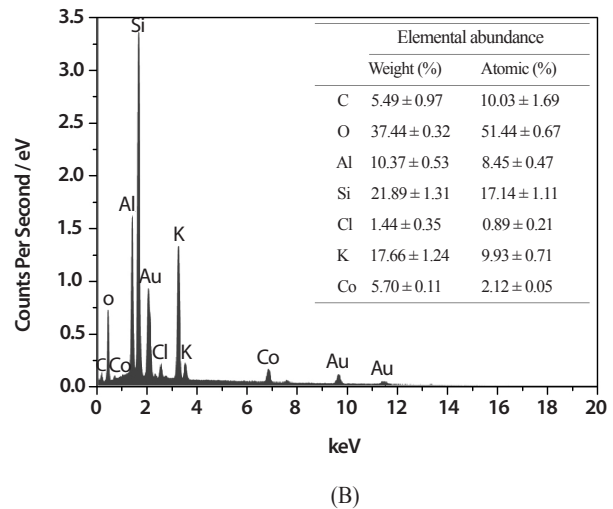
Fig. 6. Particle size distributions of the solutions after Cs adsorption measured by DLS (stirring: 2hrs, 0.2 μ m membrane filter).

의미한다. 분석 결과를 통해 PCFC-nCHA는 m/V 비 증가와 함께 미립자의 비율이 증가하여 NTU가 경향성을 가지고 증가하는 것을 확인하였다. PCFC-nCHA의 합성에 아세톤 세척을 적용한 시료는 비교적 많이 함유된(95.91%) 미립자(평균 입자 크기 98.7 nm)의 영향으로 m/V 비 증가에 따라 NTU가 비교적 많이 증가하며, 고-액 분리의 효율 저하로 인해 Cs 흡착 처리에 적용이 불리하다는 것을 재차 확인하였다. 그리고 증류수 세척한 PCFC-nCHA는 미립자 제거를 위한 충분한 세척이 이루어졌다고 사료됨에도 불구하고 NTU가 소폭 상승하는 것으로 나타났다. 이를 통해 증류수 세척을 적용한 PCFC-nCHA는 Cs에 대한 분배계수가 비교적 높은 수준($10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상)으로 유지되지만 미립자의 영향으로 m/V 비가 증가할수록 흡착 효율이 미세하게 감소하는 결과를 볼 수 있다 (Fig. 5). 반면에 PCFC-mCHA는 NTU가 blank 수준인 것으로 나타나 미립자 발생이 무시할 만한 수준인 것으로 볼 수 있다. 이를 통해 아세톤 세척보다 증류수 세척을 적용하여 고-액 분리의 효율을 증가시킬 수 있으며, 비교적 입자 크기가 큰 mCHA를 지지체로 사용하여 복합 흡착제를 합성하였을 때 물리적 안정성이 향상되는 것으로 판단된다.

PCFC-CHA의 합성에 사용되는 CoCl_2 는 접착 용액에 따라 다양한 형태로 존재할 수 있는 것으로 보고된 바 있으며[30,31], 이런 변화는 용액의 공여력(donating power)과 관계된다[32]. CoCl_2 는 아세톤 용액에서 CoCl_3^- 등의 형태로 존재하며[33], CoCl_3^- 복합체는 CoCl_2 와 다르게 배위자



(A)



(B)

Fig. 7. EDS result of components in (A) mCHA-Co (AW), (B) mCHA-Co (DW).

교환(ligand exchange)이 매우 느리다는 특성을 갖는다. PCFC-CHA의 합성에 아세톤 세척을 적용한 경우 CHA에 CoCl_2 용액 반응 후 아세톤을 사용하여 세척하기 때문에 시료 내 Co는 CoCl_2 및 CoCl_3^- 형태로 존재할 것으로 보인다. CoCl_3^- 복합체의 존재 때문에 PCFC의 형성은 비교적 느린 속도로 진행되며, 반응을 마치지 못한 CoCl_3^- 복합체는 시료에 잔류하게 된다. Fig. 7은 PCFC-CHA 합성 과정 중 반응 중간체이며, mCHA와 CoCl_2 용액이 반응한 물질에 대해 아세톤 세척 또는 증류수 세척을 적용한 시료의 EDS 결과이다. 증류수 세척을 적용한 시료에 비해 아세톤 세척을 적용한

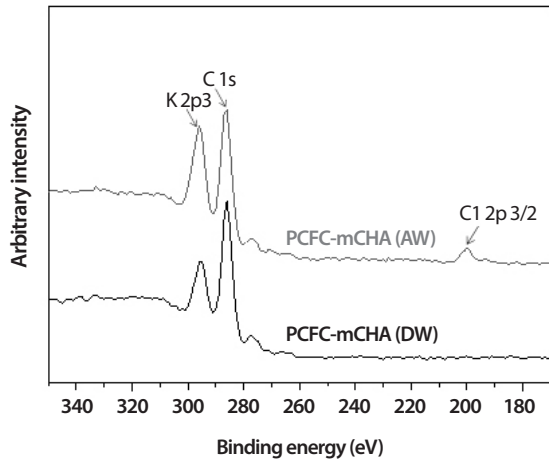


Fig. 8. XPS spectra of PCFC-mCHA (AW) and PCFC-mCHA (DW).

시료에서 염소(Cl)에 해당하는 peak가 비교적 높게 나타났다. 이는 아세톤 세척은 시료에 CoCl_3^- 복합체가 잔류한다는 사실을 뒷받침하는 것이다. 이런 결과는 PCFC-CHA의 Fig. 8의 XPS 결과에서도 나타나는 것을 확인하였으며, 증류수 세척과 비교하면 아세톤 세척은 Cs 흡착에 선택성이 탁월한 PCFC 함침량의 감소를 야기하는 것으로 추정된다. 그 영향으로 미립자 분리 문제가 발생하지 않는다고 판단되는 PCFC-mCHA에서 증류수 세척을 적용했을 때에 비해 동일한 조건의 아세톤 세척의 복합 흡착제가 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서 Cs에 대한 흡착 성능이 낮은 것을 알 수 있다(Fig. 4(B)). 따라서 복합 흡착제 합성 과정 중 적절한 용액을 선택하여 세척하는 것은 Cs에 대한 흡착능과 밀접한 관계가 있는 PCFC-CHA 내 PCFC 함침량의 조절에 중요함을 알 수 있었다.

3.4 흡착 속도

PCFC가 안정적인 형태로 함침된 PCFC-mCHA (PCFC 10.12wt%)의 Cs에 대한 흡착속도를 평가하기 위해 유사 2차 속도식을 사용하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 이 복합 흡착제는 담수 조건을 모사한 실험에서 1분 이내에, 해수 조건에서는 30분 이내에 99% 이상의 높은 Cs 제거효율을 보였다($m/V=5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 이상). 그러므로 실제 흡착 처리 공정에 적용되었을 시, 고효율로 신속하게 방사성폐액의 처리가 가능할 것으로 판단된다.

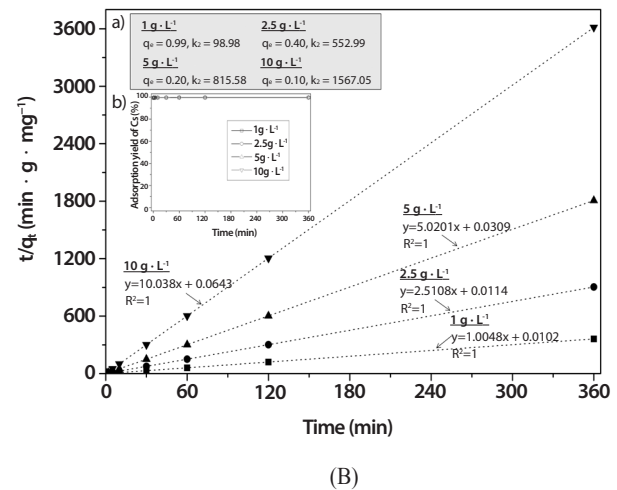
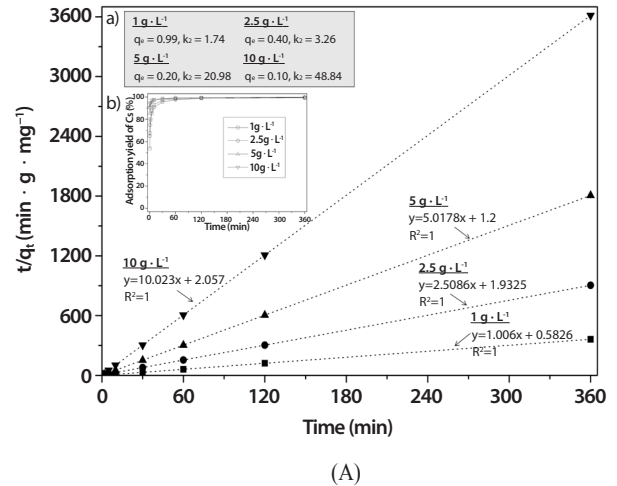


Fig. 9. Kinetic analyses by pseudo second-order reaction model of PCFC-mCHA (DI water washing) with ratio of m/V , SRW was based (A) Seawater, (B) DI water (inset box: a) The equilibrium adsorption capacities (q_e) and the adsorption rate constants (k_2), b) Adsorption yield of Cs with ratio of m/V).

그리고 증류수 조건에서는 1분 이내에 흡착평형에 도달하는 반면 해수 조건을 모사한 실험에서 비교적 낮은 흡착속도를 보이며, 약 6시간 후에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이것으로부터 모의폐액 내 다양한 염 성분이 다량 공존하는 경우 염이 없는 상태보다 k_2 는 다소 낮은 값을 갖는 것을 확인하였다. 그러므로 비정상 원전사고를 통해 발생하는 폐액의 신속한 처리를 위해 고염 폐액의 담수화 과정이 필요하며, 방사성 Cs에 대한 흡착 처리 공정 적용을 위한 흡착 소재는 담수 및 해수 조건에서 물리적 안정성이 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 비정상 원전사고로부터 발생하는 방사성 폐액의 주요 고방사성핵종인 Cs의 흡착을 위해 CHA를 지지체로 PCFC를 고정화시킨 복합 흡착제(PCFC-CHA)를 합성하였으며, 합성법 개선을 통해 소재의 물리적 안정성을 개선하고자 하였다. PCFC-CHA의 지지체 역할을 하는 CHA 입자크기가 나노 수준일 때보다 마이크로 수준(10 μm)일 때, PCFC가 비교적 안정적인 형태로 함침됨을 확인하였다. PCFC-CHA의 합성 과정에서 아세톤과 같은 비극성 용액에 의한 세척은 비교적 높은 PCFC 함침률($34.12 \pm 2.59\text{wt}\%$)을 보이지만 불안정하게 고정되어 있는 PCFC 입자의 잔류를 야기하며, 흡착 공정에서 일부 불안정한 PCFC 미립자(입자크기 0.2 μm 이하)가 분리되어 물리적 안정성 및 흡착능을 저감시킬 수 있음을 확인하였다. 반면, 증류수와 같은 극성 용매에 의한 세척은 PCFC-CHA 입자간 척력을 야기하며, 그 영향으로 비교적 낮은 PCFC 함침률($11.14 \pm 1.56\text{wt}\%$)을 나타냈다. 충분한 세척횟수(PCFC 함침 후 3회 이상)를 통해 불안정한 PCFC 입자 분리/제거를 최적화함으로써 CHA 표면 및 외부에 있는 PCFC 입자 대부분이 제거되고, 지지체 내부에 비교적 안정적인 형태로 PCFC를 함침시킬 수 있었다. 또한, 아세톤은 CoCl_2 의 형태 변화를 야기하여 PCFC 형성을 방해하는 반면, 증류수 세척은 CoCl_2 와 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액의 반응에 문제없이 PCFC가 함침되는 것으로 나타났다. 이를 바탕으로 비교적 입자크기가 큰 mCHA를 지지체로 PCFC-mCHA를 합성하고, 증류수를 사용하여 충분히 세척해줌으로써 물리적 안정성이 향상된 PCFC-CHA를 합성할 수 있었다. 이러한 복합 흡착제는 염 성분이 없는 담수에서는 1분 이내에, 해수와 같은 고염 상태에서는 30분 이내에 99% 이상의 매우 높은 Cs 제거효율을 보였으며, 이때 분배계수는 염 농도와는 무관하게 $10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상의 비교적 높은 값을 유지했다. 그러므로 PCFC-CHA는 방사학적 및 물리적으로 안정한 CHA를 지지체로, PCFC를 안정적으로 고정화함으로써 Cs에 대한 선택성을 향상시킨 소재로서, 물리적 안정성을 갖는다. 이를 활용하여 담수 및 해수 모든 조건에서 Cs을 고효율로 신속하게 처리하는 것이 가능한 것으로 판단되며, 고염/고방사성폐액을 대상으로 Cs을 제거하기 위한 흡착탑 운전이 문제없이 적용할 수 있다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력연구개발사업, No. NRF-2017M2A8A5015147).

REFERENCES

- [1] P. Sylvester, T. Milner, and J. Jensen, "Radioactive Liquid Waste Treatment at Fukushima Daiichi", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 1592-1596 (2013).
- [2] Report of Japanese government to the IAEA Ministerial Conference on nuclear safety, "The Accident at TEP-*CO's* Fukushima Nuclear Power Stations", June (2011).
- [3] International Atomic Energy Agency, "Handling and Treatment of Radioactive Aqueous Wastes", IAEA Report, IAEA-TECDOC-654 (1992).
- [4] T.D. Clarke and C.M. Wai, "Selective Removal of Cesium from Acid Solutions with Immobilized Copper Ferrocyanide", *Anal. Chem.*, 70, 3708-3711 (1998).
- [5] A.K. Vipin, S. Ling, and B. Fugtsu, "Sodium Cobalt Hexacyanoferrate Encapsulated in Alginate Vesicle with CNT for both Cesium and Strontium Removal", *Carbohydr. Polym.*, 111, 477-484 (2014).
- [6] R. Saberi, A. Nilchi, S.R. Garmarodi, and R. Zarghami, "Adsorption Characteristic of ^{137}Cs from Aqueous Solution Using PAN-Based Sodium Titanosilicate Composite", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 284, 461-469 (2010).
- [7] P. Cappelletti, G. Rapisardo, B. de Gennaro, A. Colella, A. Langella, S.F. Graziano, D.L. Bish, and M. de Gennaro, "Immobilization of Cs and Sr in Aluminosilicate Matrices Derived from Natural Zeolites", *J. Nucl. Mater.*, 414, 451-457 (2011).
- [8] B. Yu, J. Chen, and C. Song, "Crystalline Silicotitanate : A New Type of Ion Exchanger for Cs Removal from Liquid Waste", *J. Mater. Sci. Technol.*, 18(3), 206-210 (2002)
- [9] M. Dubourg, "Review of Advanced Methods for Treat-

- ing Radioactive Contaminated Water”, *Radioprotection.*, 33(1), 35-46 (1998).
- [10] E.D. Collins, D.O. Compbell, L.J. King, J.B. Knauer, and R.M. Wallace, “Evaluation of Zeolite Mixture for Decontaminating High-Activity-Level Water at the Three Mile Island Unit 2 Nuclear Power Station”, IAEA-TC-518/4 (1984).
- [11] W. Plazinski and W. Rudzinski, “Modeling the Effect of Surface Heterogeneity in Equilibrium of Heavy Metal Ion Biosorption by Using the Ion Exchange Model”, *Environ. Sci. Technol.*, 43(19), 7465-7471 (2009).
- [12] D. Ding, Y. Zhao, S. Yang, W. Shi, Z. Zang, Z. Lei, and Y. Yang, “Adsorption of Cesium from Aqueous Solution Using Agricultural Residue-Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies”, *Water. Res.*, 47(7), 2563-2571 (2013).
- [13] H. Mimura, M. Kimura, and K. Akiba, “Selective Removal of Cesium from Sodium Nitrate Solutions by Potassium Nickel Hexacyanoferrate – Loaded Chabazites”, *Sep. Sci. Technol.*, 34(1), 17-28 (1999).
- [14] T. Vincent, C. Vincent, and E. Guibal, “Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents-A Mini Review”, *Molecules.*, 20(11), 20582-20613 (2015).
- [15] F.N. Ridha, Y. Yang, and P.A. Webley, “Adsorption Characteristics of a Fully Exchanged Potassium Chabazite Zeolite Prepared from Decomposition of Zeolite Y”, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, 117(1), 497-507 (2009).
- [16] K.Y. Lee, K.Y. Kim, M. Park, J. Kim, M. Oh, E.H. Lee, D.Y. Chung, and J.K. Moon, “Novel Application of Nanozeolite for Radioactive Cesium Removal from High-salt Wastewater”, *Water. Res.*, 95, 134-141 (2016).
- [17] K.Y. Lee, M. Park, J. Kim, M. Oh, E.H. Lee, K.W. Kim, D.Y. Chung, and J.K. Moon, “Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study of Cesium Adsorption onto Nanocrystalline Mordenite from High-salt Solution”, *Chemosphere*, 150, 765-771 (2016).
- [18] M. Bourgoigne, J.L. Guth, and R. Wey, US patent, No.4, 4503024 (1985).
- [19] K.Y. Lee, J. Kim, K.W. Kim, D.Y. Chung, and J.K. Moon. May 10 2016, “Synthesis of Functionalized Zeolite for Radioactive Cesium Removal and Its Thermal Stability Study” 47th Annual Meeting on Nuclear Technology, Hamburg. Accessed Jun. 15 2016. Available from: <http://www.kernenergie.de/kernenergie/service/shop/tagungsbaende/index.php>.
- [20] D.H. de Boer and G. Crosby, “Evaluating the Potential of SEM/EDS Analysis for Fingerprinting Suspended Sediment Derived from Two Contrasting Topsoils”, *Catena.*, 24(4), 243-258 (1995).
- [21] TEPCO Report, June 2 2011. “Storage and Treatment Plan for the Water Containing High-Level Radioactive Materials at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station.” TEPCO website. Accessed Mar. 7 2016. Available from: http://www.tepco.co.jp/en/press/corp-com/release/betu11_e/images/110603e12.pdf.
- [22] P. Rafferty, S.Y. Shiao, C.M. Binz, and R.E. Meyer, “Adsorption of Sr(II) on Clay Minerals: Effects of Salt Concentration, Loading, and pH”, *J. inorg. nucl. Chem.*, 43(4), 797-805 (1981).
- [23] Y.S. Ho and G. McKay, “Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat”, *Chem. Eng. J.*, 70(2), 115-124 (1998).
- [24] C.S. Cundy and P.A. Cox, “The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism”, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, 82(1), 1-78 (2005).
- [25] K. Sangwal, “Additive and Crystallization Processes: from Fundamentals to Applications”, John Wiley & Sons, West Sussex, England (2007).
- [26] E.H. Lee, K.Y. Lee, K.W. Kim, I.S. Kim, D.Y. Chung, and J.K. Moon, “Removal of Cs by Adsorption with IE911(Crystalline Silicotitanate) from High-radioactive Seawater Waste”, *J. Korean Radioact. Waste Soc.*, 13(3), 171-180 (2015).

- [27] J.A. Davis and D.B. Kent, "Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry", *Rev. Mineral. Geochem.*, 23(1), 177-260 (1990).
- [28] R. Leyva-Ramos, J.E. Monsivis-Rocha, A. Aragon-Piña, M.S. Berber-Mendoza, R.M. Guerrero-Coronado, P. Alonso-Davila, and J. Mendoza-Barron, "Removal of Ammonium from Aqueous Solution by Ion Exchange on Natural and Modified Chabazite", *J. Environ. Manag.*, 91(12), 2662-2668 (2010).
- [29] L. Zhao, J. Dudek, H. Polkowska-Motrenko, and A.G. Chmielewski, "A Magnetic Nanosorbent for Cesium Removal in Aqueous Solutions", *Radiochim. Acta.*, 104(6), 423-433 (2016).
- [30] V. Carunchio, U. Biader-Ceipidor, and A. Messina, "Solvent Effects on the Formation Equilibrium of Cobalt(II)-Chloride System in Acetone-Water Mixture", *Inorganica. Chim. Acta.*, 6, 613-618 (1972).
- [31] A.H. Zeltmann, N.A. Matwiyoff, and L.O. Morgan, "Nuclear Magnetic Resonance of Oxygen-17 and Chlorine-35 in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions of Cobalt(II). I. Line Shifts and Relative Abundances of Solution Species", *J. Phys. Chem.*, 72(1), 121-127 (1968).
- [32] V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer Science & Business Media (2012).
- [33] U.B. Ceipidor, V. Carunchio, G. D'Ascenzo, and M. Tomassetti, "Cobalt(II)-Chloride System in Acetone: Determination of Some Heats of Formation by Flow Calorimetry", *Thermochimica. Acta.*, 35(2), 197-200 (1980).