

강자성체와 나노사이즈의 프러시안 블루가 합성된 새로운 형태의 복합체 제조 및 최적의 적용 조건 도출

김종규[†]

신한대학교 에너지공학과

Manufacture of Novel Composites Synthesized with Ferromagnetic and Nano-Sized Prussian Blue and Deriving Optimum Conditions

Jong Kyu Kim[†]

Department of Energy Engineering, Shinhan University, Uijeongbu 11644, Republic of Korea

(Received March 9, 2023 : Revised March 28, 2023 : Accepted March 28, 2023)

Abstract In this study, a new type of composite material combined with carbonyl iron, a relatively strong ferromagnetic material, was prepared to overcome the current application limitations of Prussian blue, which is effective in removing radioactive cesium. The surface of the prepared composite was analyzed using SEM and XRD, and it was confirmed that nano-sized Prussian Blue was synthesized on the particle surface. In order to evaluate the cesium removal ability, 0.2 g of the composite prepared for raw cesium aquatic solution at a concentration of 5 μg was added and reacted, resulting in a cesium removal rate of 99.5 %. The complex follows Langmuir's adsorption model and has a maximum adsorption amount (q_e) of 79.3 mg/g. The Central Composite Design (CCD) of the Response Surface Method (RSM) was used to derive the optimal application conditions of the prepared composite. The optimal application conditions achieved using Response optimization appeared at a stirring speed of pH 7, 17.6 RPM. The composite manufactured through this research is a material that overcomes the Prussian Blue limit in powder form and is considered to be excellent economically and environmentally when applied to a cesium removal site.

Key words cesium, ferromagnetic, Prussian blue, adsorption, optimum condition.

1. 서 론

전 세계적으로 산업화가 지속적으로 발전됨에 따라 에너지 수요의 증가와 주요 에너지 공급원인 화석 연료의 고갈로 인해 우리 사회는 심각한 에너지 문제에 직면하였다.¹⁾ 이러한 에너지 공급 문제를 해결하기 위하여 원자력 에너지를 기반으로 한 새로운 형태의 대체 에너지를 모색하기 시작하였다. 그 가운데 원자력 에너지는 기존의 에너지 지원보다 경제적이고 안정적으로 양질의 에너지 공급이 가능한 에너지원이다. 그러나 전 세계 각지의 원자력 발전소에서 작은 규모부터 큰 규모 까지 다양한 규모의 사고들

이 일어나고 있으며 이로 인해 원자력 발전소가 위치한 지역 뿐만 아니라 주변 지역까지 피해가 발생하게 된다.²⁾ 원자력 발전소 사고로 인해서 발생하는 피해들 가운데 가장 심각한 부분은 완벽하게 처리되지 않은 방사능 폐기물들이 자연환경 속으로 방류되어 생태계 환경 뿐만 아니라 인간 생활에도 악영향을 미치는 것이다.³⁾ 원자력 발전소에서 일어난 사고 중 가장 대표적인 사례는 2011년 3월 동일본 대지진으로 인하여 후쿠시마 지역의 다이이치 원자력 발전소에서 완벽하게 처리되지 않은 방사능 폐기물들이 자연 환경 속으로 방류되어진 사례이다.^{4,6)} 다이이치 원자력 사고 이후 원자력 발전소를 통해 불가피하게 자연 환경으

[†]Corresponding author

E-Mail : jkim@shinhan.ac.kr (J. K. Kim, Shinhan Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

로 방류되는 방사능 폐기물들에 대한 사람들의 관심이 증대되었으며, 여러 가지 방사능 폐기물 가운데 가장 위험하다고 알려져 있는 방사능 세슘 처리에 대해 많은 관심을 기울이고 있다. 세슘(cesium, Cs)은 반감기(half-life)가 30.17년으로 다른 방사능 물질들에 비해 긴 편이며, 인체로 유입될 경우 자연적으로 배출되지 않고 분열 과정에서 베타(β)와 감마(γ) 에너지를 방출하여 암과 같은 각종 심각한 질병들을 유발하게 된다고 알려져 있다.^{7,8)} 인체 뿐 만 아니라 생태계 환경에도 악영향을 미치는 세슘을 수중으로부터 완벽히 분리, 제거하여 처리하기 위해 많은 연구들이 이루어져 왔다. 선행연구들 가운데 기존의 상수도 정수처리에 사용되는 응집, 침전, 여과 등의 공법을 적용하였으나, 수중에 녹아 있는 수용성의 성질을 가지는 세슘을 수중으로부터 분리하는 데는 효과를 보지 못하였으며,⁹⁾ 수용성의 성질을 내포하고 있는 세슘을 수중으로부터 분리하기 위해 흡착(adsorption) 메커니즘이 가장 효율적인 방법이라는 결론을 얻었다. 수중에 용해되어 있는 세슘을 가장 효율적으로 흡착하기 위해 프러시안 블루라는 흡착제가 사용되고 있다.^{10,11)} 프러시안 블루(Prussian blue, PB)는 양이온에 대한 선택적 흡착이 가능한 푸른색을 띠는 염색용 시료이며 미국 FDA의 승인을 받아 세슘에 대한 응급 약품으로 사용이 가능한 물질이다. 세슘에 대한 응급 치료제로 프러시안 블루를 사용하게 되면 생물학적 반감기를 110일에서 30일로 줄여주는 효과를 얻을 수 있다.¹²⁾ 그러나 나노 크기의 분말형태 프러시안 블루를 세슘 제거 현장 적용 시 프러시안 블루 입자를 수중으로부터 분리하기 어렵다는 한계점을 가지고 있다.¹³⁾ 이러한 세슘 제거 현장에 분말 형태 프러시안 블루의 적용 시 발생하는 한계점을 극복하기 위하여 많은 연구들이 이루어져 왔다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 최근에는 자력을 지닌 자성체(magnetic substance)에 세슘제거에 효율적인 프러시안 블루 입자를 합성하여 한계점을 극복하고자 하였다. 여러 가지 자성체 종류 중 비교적 강력한 자력을 지닌 강자성체를 적용한 연구 사례는 미비한 상황이다. 강자성체(ferromagnetic)란 자성체 종류들 가운데 비교적 강한 자력을 지니고 있는 물질을 말한다.¹⁷⁾ 강자성체가 다른 자성체들과 달리 외부자기장이 주어지게 되면 강자성체 내부에 존재하는 모멘트(moment)들이 외부자기장의 방향으로 움직여 강한 자력을 띠게 된다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 다른 자성체들에 비해 비교적 강한 자력을 지닌 강자성체와 수중에 존재하는 세슘에 대해 효율적이며 선택적으로 흡착이 가능한 프러시안 블루를 합성하여 새로운 형태의 복합체를 제조하고자 하였다. 또한, 제조된 새로운 형태의 복합체의 SEM, XRD의 분석 장치를 통해 물리적 특성을 분석하였으며, 수중의 세슘 제거 실험을 통해

화학적 특성에 대해서 분석을 실시하였다. 실험실 규모의 세슘 제거 실험을 통해 복합체의 세슘 제거 능력을 분석하였으며, 분배계수(K_d)를 산출하여 흡착제로서의 가능성을 평가하였다. 복합체의 최적의 흡착 거동과 최대 흡착량을 도출하기 위하여 흡착 등온선 실험을 진행하였으며, 마지막으로 pH, 교반속도와 같은 영향인자별 회분식 실험 결과들을 반응표면분석법(response surface method, RSM)의 중심합성설계(central composite design, CCD)을 통해 최적의 복합체 적용 조건을 도출하고자 하였다.

2. 재료, 분석 및 실험 방법

2.1. 재료

본 연구에서 강자성체에 나노사이즈의 프러시안 블루 입자가 합성된 새로운 형태의 복합체를 제조하기 위해 강자성체는 1~9 μm 사이즈 입자들로 구성되어 있는 Carbonyl iron (BASF, Germany)를 사용하였다. 입자의 표면에 프러시안 블루를 합성하기 위하여 Carbonyl iron 입자 표면에 산화처리를 위하여 35 % 농도의 HCl (DaeJung, Korea)를 사용하였으며, 산화된 Carbonyl iron 입자를 활성화 시키고자 99 %의 3-Aminopropyl triethoxysilane (Aladdin Industrial Corporation, China)과 95 %의 Ethyl Alcohol (Duksan, Korea)를 용매로 사용하였다. 활성화된 Carbonyl iron 입자들 표면에 나노사이즈의 프러시안 블루 입자를 형성하고자 97 %의 Iron(III) Chloride Anhydrous (이하 FeCl_3 ; DaeJung, Korea)와 0.5 M Potassium Ferricyanide (DaeJung, Korea)를 사용하였으며, 식 (1)의 반응식을 거쳐 Carbonyl iron 입자들의 표면에 프러시안 블루 입자들을 형성하였다.



마지막으로, 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 농도의 Cesium Standard (Ultra Scientific, USA)를 사용하여 실험에 필요한 농도의 세슘 원수를 임의 제조하여 수중 세슘 제거 실험에 사용하였다.

2.2. 복합체 제조 방법

강자성체인 Carbonyl iron 입자의 표면에 나노사이즈의 프러시안 블루 입자들을 합성한 새로운 형태의 복합체를 제조하기 위해 Carbonyl iron 입자의 표면에 산화(oxidation) 단계, 실란처리(silanzation)를 통한 표면 활성화 단계, 활성화된 표면 위에 프러시안 블루 입자 합성 단계를 거쳐 최종적으로 복합체를 제조하였다.

복합체를 제조하는 첫 번째 산화(oxidation) 단계에서는

Carbonyl iron의 입자에 1 M의 HCl 주입 후 교반을 실시하여 입자의 표면이 활성화 되도록 반응을 진행하였다. 산화가 완료된 입자의 표면에 붙어있는 불순물들을 세척하기 위하여 증류수를 통해 반복 세정을 실시하였으며, 세정 이후 건조기에서 충분한 시간 동안 건조하여 수분을 제거하였으며, 건조가 완료된 입자를 분쇄하여 분말 형태의 산화 Carbonyl iron 입자를 제조하였다. 두 번째 단계인 실란처리를 통한 표면 활성화 단계에서는 분말 형태의 산화 Carbonyl iron 입자를 초음파 분산기(ultra sonicators)를 이용하여 더 작은 사이즈의 입자로 분산을 실시하였다. 분산이 완료된 입자에 3-Aminopropyl triethoxy silane 용액을 주입한 뒤 효율적으로 실란 반응이 일어날 수 있도록 혼합액의 적정온도 까지 승온 한 뒤 교반을 실시하여 실란처리를 진행하였다. 실란처리가 완료 된 Carbonyl iron 입자 표면에 잔존하고 있는 불순물과 용매들을 제거하기 위하여 Ethyl Alcohol과 증류수를 통해 반복 세정을 실시하였다. 반복 세척을 완료한 입자들을 충분한 시간동안 건조기에서 건조 후 실란 처리된 Carbonyl iron 입자를 분말 형태로 만들어 표면이 활성화 된 Carbonyl iron 입자를 제조하였다. 마지막으로 활성화된 Carbonyl iron 입자 표면에 20~500 nm 범위의 나노사이즈 프리시안 블루 입자들이 잘 형성 될 수 있도록 초음파 분산기(ultra sonicators)를 사용하여 입자들을 분산을 진행하였으며, 분산이 완료된 입자에 0.5 M Potassium Ferricyanide, HCl, 그리고 FeCl₃을 순서대로 주입 후 교반을 통해 Carbonyl iron 입자 표면에 나노사이즈의 프리시안 블루입자들이 형성되도록 하였다. 제조 과정 중 Potassium Ferricyanide의 이온들이 형성되어 있는 혼합액의 pH를 산성인 조건으로 만들어주게 되면 식 (1)의 반응이 더욱 더 활발하게 일어나게 되어 더욱 더 많은 양의 나노 사이즈의 프리시안 블루 입자들이 형성된다.¹⁹⁾ 반응

이 완료된 복합체를 충분한 시간동안 건조를 진행한 뒤, 건조가 완료된 입자를 분말형태로 분쇄하여 강자성체인 Carbonyl iron 입자의 표면에 나노사이즈 프리시안 블루가 합성된 새로운 형태의 복합체를 제조하였다. Fig. 1은 앞서 설명한 복합체 제조 공정을 단계별로 도식화하여 자세히 설명하였다.

2.3. 분석 방법

2.3.1. 제조된 복합체의 물리적 분석

본 연구를 통해 제조된 복합체의 제조 과정에서 각 단계별 표면 특성 및 변화를 분석하기 위하여 전자파주사현미경(SEM, CZ/MIRA I LMH, TESCAN, CZE)을 통해 표면을 관찰하였다. 5 kv의 조건에서 강자성체 입자 상태의 Carbonyl iron, 산화 단계, 활성화 단계, 그리고 프리시안 블루 합성 단계 까지 복합체 제조 과정의 각 단계별 입자의 표면을 50,000배의 배율에서 촬영하였다. 또한 복합체의 표면에 프리시안 블루의 입자 형성 여부를 확인하기 위해 X선 회절분석기(XRD, BURKER, Germany)를 이용하여 40 keV/40 mA, 5~85°, 2theta의 구간에서 0.02°/s의 주사간격 동안 Carbonyl iron 입자, 프리시안 블루, 그리고 제조된 복합체 까지 총 3개의 각 시료에 대해서 비교 분석 하였다.

2.4. 실험 방법

2.4.1. 제조된 복합체의 세슘 제거 실험

제조된 복합체의 세슘 제거 능력을 판단하기 위하여 실험실 규모의 세슘 제거 Batch 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 원수는 1,000 µg/mL 농도의 Cesium Standard를 이용하여 5 µg/L 농도의 세슘 원수를 100 mL 임의 조제하였다. 제조된 세슘 원수 100 mL에 0.2 g의 복합체를 주입하여 1분간의 반응시간 동안 약 20 rpm의 교반 속도로 실험을 실시하였다. 실험이 종료된 혼합액에 외부자기장을 가해 처리수와 복합체를 분리하였다. 복합체 분리가 완료된 처리수를 15 mL 채취하여 유도결합 플라즈마 질량 분광계(ICP-Mass Spectrometer, ICP-Mass, Perkin Elmer, USA)의 발광광도법 분석 방법에 의거하여 처리수에 존재하는 수종의 세슘의 양을 측정하여 농도로 환산하였다. 측정 전·후의 세슘의 농도를 식 (2)와 식 (3)에 대입하여 세슘에 대한 흡착율(adsorption rate, A), 분배계수(distribution coefficient, K_d)를 산출하였다.

$$A(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times 100 \tag{2}$$

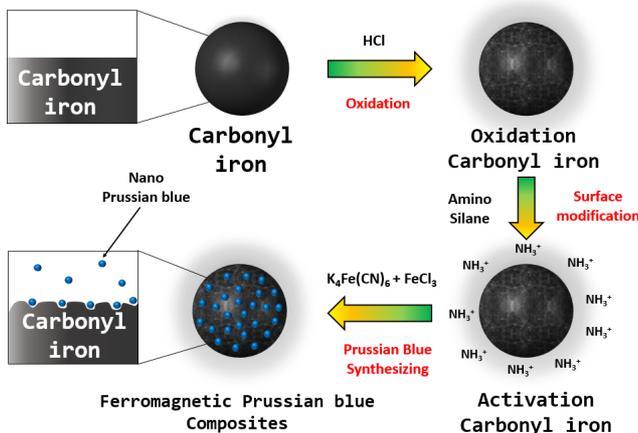


Fig. 1. Manufacturing process mechanism of Carbonyl iron with Prussian blue.

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M} \quad (3)$$

여기서, C_o 는 초기 세습 농도($\mu\text{g/L}$), C_e 는 평형 세습 농도($\mu\text{g/L}$)이고, V 는 실험에 사용된 원수의 부피(mL), M 은 복합체의 질량(g)이다.

2.4.2. 등온 흡착 실험

새로운 형태의 복합체의 최적의 흡착 거동과 최대 흡착량(q_e)을 산정하기 위하여 흡착 등온 실험을 실시하였다. 흡착 등온 실험에 사용할 세습 원수는 100 mL의 용량에 초기농도를 10, 30, 50, 70, 그리고 100 mg/L로 각각 다르게 설정하였다. 각각의 세습원수에 흡착제 2 g/L의 주입량이 되도록 투입하였다. 복합체의 원활한 흡착 반응이 일어나도록 6시간의 반응시간 동안 200 rpm의 속도로 교반을 실시하였다. 반응 이후 외부자기장을 주어 수중으로부터 복합체를 분리한 뒤, 상등수를 채취하여 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-Mass PerkinElmer, USA)로 수중에 잔존하고 있는 세습의 양을 측정하고 농도로 환산하였다. 복합체의 최적 흡착 거동을 산정하기 위하여 흡착제의 대표적인 흡착 등온 모델인 식 (4)의 Langmuir 등온식과 식 (5)의 Freundlich 등온식에 각각 적용하여 최적의 흡착 모델을 산정하였다.²⁰⁾

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_f C^n \quad (5)$$

식 (4)에서 q_e 는 평형 상태에서 흡착된 세습 양(mg/L)이며, q_m 는 세습 이온이 프러시안 블루를 완전히 점유하는데 필요한 최대 양(mg/L)을 나타낸다. K 는 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이며, C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L)를 나타낸다. 식 (5)에서는 q_e 는 식 (4)와 마찬가지로 흡착된 세습의 양(mg/L)이고, K_f 는 흡착제의 흡착용량, C 는 흡착질의 평형농도(mg/L)이며 n 은 흡착강도를 나타낸다.

2.5. CCD (central composite design)을 이용한 반응 표면분석법

Batch 실험 결과를 바탕으로 반응표면분석법(response surface method, RSM)을 통해 수중에 존재하는 세습 제거 효율을 극대화 할 수 있는 최적의 복합체 적용 조건을 도출하고자 하였다. 반응표면분석법을 통해 최적의 적용 조건을 도출하기 필요한 실험은 중심 합성 설계법(central composite design, 이하 CCD)을 통해 실험 설계를 실시하였다.²¹⁾ 수중에 존재하는 세습을 제거하기 위한 최적의 조건을 도출하고자 세습 원수의 pH(x_1)과 교반속도(x_2)를 독립변수(independent factors)로 설정하였다. 반응 후 복합체를 통해 수중에 존재하는 세습 제거율(Y)을 종속변수로(dependent factors)로 설정하고 중심합성설계를 진행하였다. 반응표면분석법을 적용하기 위한 분석 조건을 Table 1을 통해 제시하였다.

Table 1의 각 독립변수의 범위는 선행기초실험의 결과를 활용하여 변수들의 최대값과 최소값들을 선정하였으며, 독립·종속 변수들은 식 (6)의 다항식으로 전개된다.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (6)$$

식 (6)에서 Y 는 종속변수인 세습 제거율이고, 방정식에서와 같이 b_0 는 상수, b_i 는 1차 선형계수, b_{ii} 는 2차 비선형계수, b_{ij} 는 interaction, 그리고 x_i 와 x_j 는 실험 설계과정에서 설정한 독립변수이다. 독립변수들의 조건으로 설계한 CCD의 실험 결과는 Minitab 16의 통계프로그램을 통해 통계분석 하였으며, 실험 결과는 3회 반복실험 데이터들의 평균값으로 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 복합체의 물리적 분석 결과

3.1.1. SEM 분석 결과

Fig. 2는 반응 전의 Carbonyl iron, 산화 단계, 활성 단계, 그리고 프러시안 블루 합성의 복합체 제조 과정 단계별 입자 표면의 물리적 특성을 분석하기 위하여 SEM을 통해 50 k의 배율로 촬영한 결과이다.

Table 1. Design of experiment with independent factors and their low and high level values by CCD.

Coded values		- α	-1	0	1	+ α
Independent factors		Lowest	Low	Centre	High	Highest
pH	x_1	3	5	7	9	10
Rotation speed (RPM)	x_2	5	10	15	20	25

(A)는 복합체 제조 전 자연 상태의 Carbonyl iron로 화학적 반응이 일어나지 않아 매끈한 상태의 표면을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. (B)는 산화 단계에서의 Carbonyl iron 입자 표면으로 반응이 일어나기 전 상태인 (A)와 비교하면 입자의 표면에 크기가 작은 원형들이 형성되었음을 확인됨에 따라 산화 반응이 정상적으로 이루어졌음을 확인하였다. (C)는 실란처리를 통해 표면이 활성화 된 상태

로 산화 처리된 입자의 표면 위로 크기가 조금 더 큰 원들이 생성됨에 따라 실란과정을 통해 생성되는 NH_3^+ 이온들이 형성되었음을 확인할 수 있다. 마지막으로 (D)는 실란 처리를 통해 활성화 된 표면위로 프러시안 블루 입자들이 형성된 복합체이다. 1 μm 정도의 크기를 가진 Carbonyl iron 입자들 보다 작은 나노사이즈의 프러시안 블루 입자들이 Carbonyl iron 입자들 표면에 합성되어 도포되었음을 확인할 수 있다.

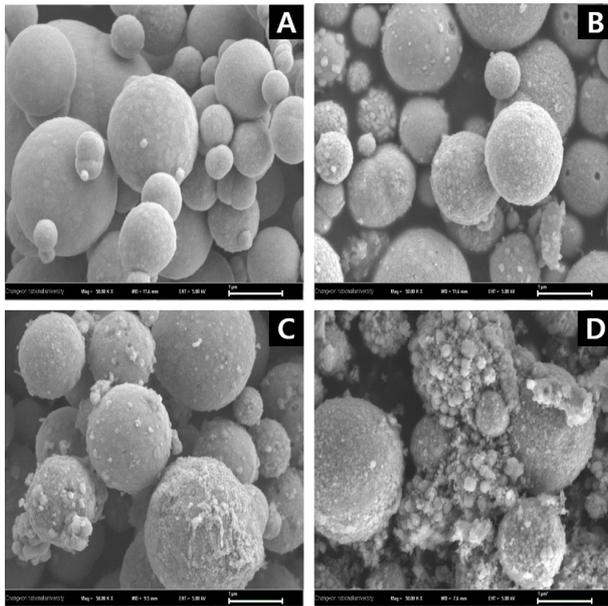


Fig. 2. SEM images of particle surface characteristics (A) Carbonyl iron, (B) Oxidation, (C) Silazation, (D) Prussian blue composite.

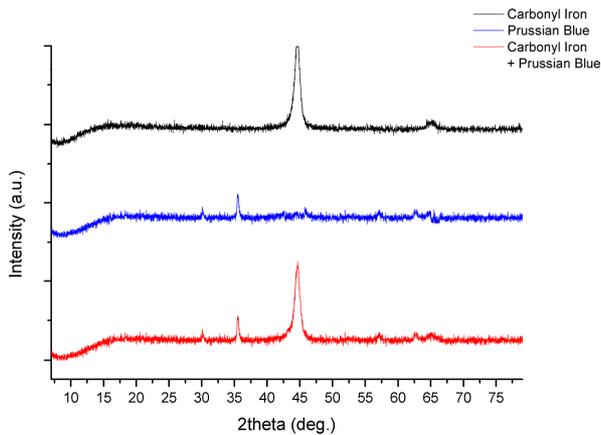


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) peaks of Carbonyl iron, Prussian blue, and Novel composites with Prussian blue.

3.1.2. XRD 분석 결과

Fig. 3은 제조된 복합체 표면에 형성되어 있는 입자들의 결정구조를 분석하기 위하여 XRD를 통해 촬영한 결과이다. 검은색 그래프의 Carbonyl iron의 입자 결정체는 45°, 65°의 각도에서 상대적으로 높은 큰 피크값을 나타내고 있다. 푸른색 그래프의 프러시안 블루는 31°, 36°에서 결정체에 대한 비교적 높은 피크값이 나타나고 있으며, 57.5°, 63°에서도 결정체에 대한 피크값이 기록되었다. 본 연구를 통해 제조된 복합체의 결정 구조에 대한 피크 값은 Carbonyl iron 성질인 45°, 65°의 파장에서 피크값이 기록되었고, 마찬가지로 프러시안 블루와 동일한 파장인 57.5°, 63°의 각도에서도 동일한 데이터가 확인되었다. XRD 분석 결과를 바탕으로 살펴보게 되면 새로운 형태의 복합체는 Carbonyl iron과 Prussian blue의 결정체를 모두 지니고 있는 입자로 볼 수 있으며, 입자의 표면에 형성되어 있는 나노사이즈의 입자들은 프러시안 블루의 입자로 판단된다.

3.2. 제조된 복합체의 화학적 분석 결과

3.2.1. Batch 실험 분석 결과

제조된 복합체의 세슘 제거 및 흡착제로서의 능력을 판별하기 위해 진행한 복합체의 세슘 제거 Batch 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 반응 전 세슘 원수의 세슘 피크 값은 299,208에서 반응 이후 수중에 남아있는 세슘의 피크 값은 1,127로 감소하였으며, 식 (2)를 통해 99.5%의 제거율을 얻었다. 반응 전의 세슘 농도인 5 $\mu g/L$ 에서 반응 후 복합체를 통해 4.978 $\mu g/L$ 의 농도만큼 흡착되어 0.022 $\mu g/L$ 의 농도로 감소하였다. 또한, Batch 실험 결과를 바탕으로 식 (3)을 통해 113,136 mL/g의 분배계수(K_d)값을 산정하였다. 기존 문헌에 따르면 분배계수가 50,000 mL/g보다

Table 2. Batch test results and distribution coefficient data of cesium removal in water through composites.

	Cesium peak	Cesium concentration ($\mu g/L$)	Removal rate (%)	Distribution coefficient (K_d , mL/g)
Initial Cons.	299,208	5	99.5	113,136
After reaction Cons.	1,127	0.022		

큰 흡착제들은 좋은 흡착제로 볼 수 있다.²²⁾ 따라서 본 연구를 통해 개발된 복합체는 분배계수가 50,000 mL/g보다 큰 흡착제이므로 좋은 흡착제라고 판단된다.

3.2.2. 제조된 복합체의 흡착등온선 분석

제조된 복합체의 흡착 모델과 최대 흡착량을 산정하기 위하여 실시한 흡착 등온 실험의 결과를 바탕으로 흡착 등온 식인 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 각각 적용한 결과를 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구를 통해 제조된 복합체는 Langmuir 흡착 등온식의 R²의 값이 Freundlich 흡착 등온식의 R² 값 보다 1에 가까운 값이므로 단층 흡착 모델을 따르는 Langmuir 모델의 흡착이 우세한 것으로 나타났으며, 복합체의 최대 흡착량(q_m)은 Langmuir 등온식의 최대 흡착량인 79.3 mg/g으로 볼 수 있다. 따라서 본 연구를 통해 제조된 복합체의 경우 Langmuir 흡착 등온 모델을 따르는 것으로 판단된다.

Table 3. Adsorption isotherm test results of cesium removal in water through composites.

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
q _m (mg/g)	K	R ²	K _f (mg/g)	n	R ²
79.3	0.27	0.97	18.07	0.78	0.91

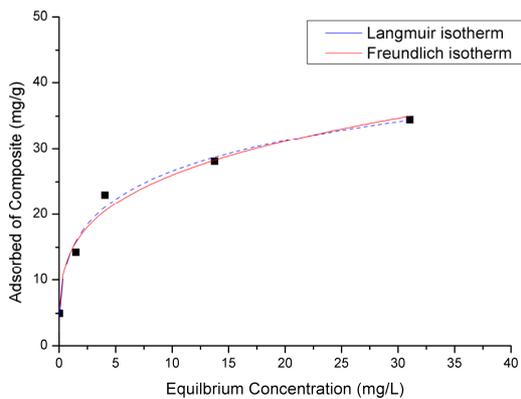


Fig. 4. Adsorption isotherm graph by Langmuir and Freundlich of the composite.

3.2.3. 복합체의 RSM-CCD 분석 결과

Table 4에서는 독립변수로 설정한 세습 원수의 pH(x₁)과 교반속도(x₂)를 독립변수(independent factors)로 종속변수로(dependent factors)인 흡착제의 세습 제거율(Y)를 설정하여 설계한 13번의 실험 조건과 수행 결과를 나타내었다.

독립변수인 세습 원수의 pH와 교반속도와 종속변수인 세습 제거율과의 관계는 반응표면분석법을 통해 다항식 (6)에 점목시켜 식 (7)과 같은 2차 다항식으로 정리하였다. 식 (7)에서 x₁은 세습 원수의 pH, x₂는 교반속도, 그리고 Y는 종속변수인 세습 제거율이다.

$$Y = -11.6569 + 25.3703x_1 + 1.5107x_2 - 1.5911x_1x_1 - 0.01695x_2x_2 - 0.08350x_1x_2 \quad (7)$$

Table 5는 반응표면분석법을 통해 도출된 model의 ANOVA (analysis of variance; 분산분석)를 나타내었다. ANOVA

Table 4. Central composite design and experimental data to removal of cesium by a novel composites.

Std order	Run order	Pt type	Blocks	pH (x ₁)	RPM (x ₂)	Removal of cesium (%)
1	4	1	1	5	15	88.32
2	8	1	1	9	15	92.43
3	12	1	1	5	25	94.56
4	6	1	1	9	25	95.33
5	7	-1	1	3	20	67.31
6	13	-1	1	10	20	92.34
7	9	-1	1	7	10	96.71
8	5	-1	1	7	30	99.58
9	11	0	1	7	20	99.58
10	2	0	1	7	20	99.58
11	1	0	1	7	20	99.58
12	10	0	1	7	20	99.58
13	3	0	1	7	20	99.58

Table 5. ANOVA (analysis of variance) of response surface quadratic by central composite design in response surface method.

Source of variations	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
Regression	5	919.340	919.340	183.868	48.99	0
Linear	2	323.506	92.581	46.291	12.33	0.005
Square	2	593.045	593.045	296.523	79.01	0
Interaction	1	2.789	2.789	2.789	0.74	0.417
Residual error	7	26.271	26.271	3.753		
Total	12	945.611				

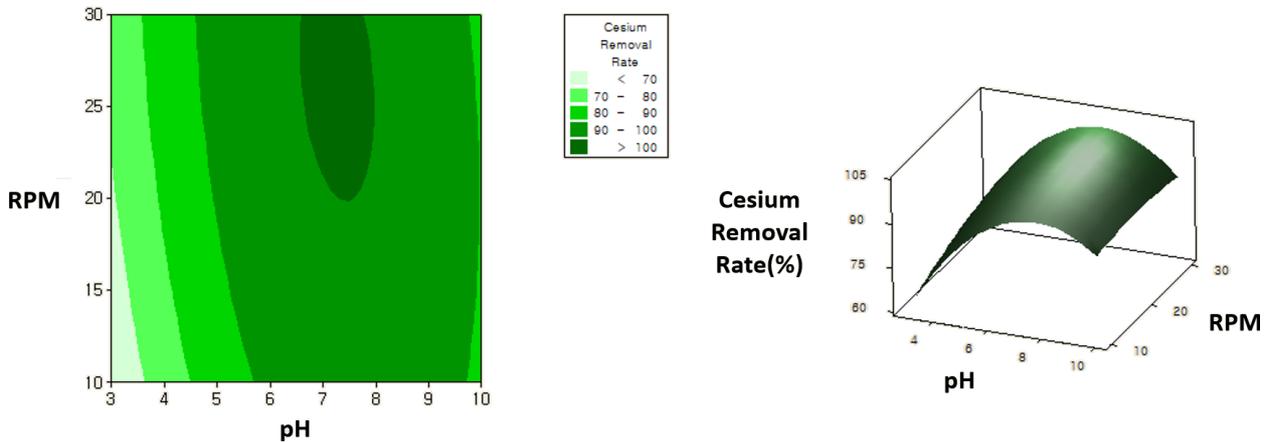


Fig. 5. Response surface and contour plot for the effects of pH and rotation rate on the peak of removal of cesium.

VA 각각의 항목에 나타난 수치들은 각 요인들이 데이터 결과에 어떠한 영향을 주는지 판별할 수 있다.

Table 5에서 반응표면분석법을 통해 도출된 다항식 (7)에 대한 유의성 검정 결과 Regression에 대한 F-value의 값이 48.99이고, P-value의 값이 0.000으로 종속변수인 세슘 제거율의 존재하는 대부분의 편차는 이 Regression 모델에 의해 설명이 가능하다. Regression 모델에서 F-value의 값이 높고, P-value의 값이 0.005보다 작은 경우에는 통계적으로 높은 유의도를 가지게 된다.²¹⁾ 본 연구의 회귀모형의 정확도를 판별할 수 있는 R²값이 0.9722로 97.22 %의 높은 정확도로 종속변수를 설명할 수 있다. Fig. 5는 본 연구를 통해 제조된 복합체의 원수 pH와 회전속도 조건에 따른 세슘제거율을 정분, 능선의 방법으로 분석한 결과를 그래프로 나타내었다. 복합체를 통한 수중에 존재하는 세슘에 대한 제거율은 pH가 7의 경우일 때, 회전속도는 15~

20 RPM일 때 가장 높은 효율을 얻을 수 있다고 보여진다. 정분 방법과 능선 방법의 정확도는 둘 다 1에 가까운 0.996으로 신뢰할 수 있는 결과로 판단된다. 조건에 따른 복합체의 세슘 제거율을 조금 더 명확하게 도출하기 위하여 Response optimization을 적용하여 최적의 조건을 도출한 결과를 Fig. 6을 통해 제시하였다. 분석 결과 최적의 조건은 세슘 원수의 pH는 7이고, 회전 속도는 17.54 RPM으로 제시되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 세슘을 효과적으로 제거하기 위해 자성체들 가운데 비교적 강한 자성력을 지닌 강자성체 종류인 Carbonyl iron입자 표면에 세슘 제거에 효과적인 나노사이즈의 프리시안 블루 입자를 합성하여 새로운 형태의 복합체를 제조하였으며, 본 연구를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

- (1) 제조된 복합체의 물리적 특성을 분석하고자 SEM, XRD를 통해 제조공정별 입자들의 표면 특징과 제조된 복합체의 표면에 형성된 입상 결정체 분석 결과 복합체 표면에 나노사이즈의 프리시안 블루가 형성되었음을 확인하였다.
- (2) 복합체의 세슘제거 능력을 평가하기 위하여 세슘 제거 실험을 진행한 결과 99.5 %의 세슘 제거율을 얻었으며, 113,136 mL/g의 분배계수를 얻었으며, 기존 문헌에 따르면 좋은 흡착제로 분류가 가능하다.
- (3) 복합체의 최대 세슘 흡착 성능 및 흡착 모델을 평가하기 위하여 흡착 등온실험을 실시하였으며, 그 결과 제조된 복합체는 단층 흡착 모델인 Langmuir 모델을 따르며 최대 세슘 흡착량은 79.3 mg/g으로 확인하였다.

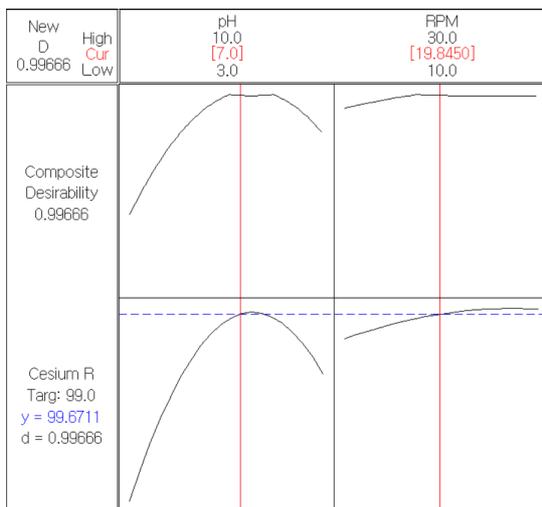


Fig. 6. Optimization curve of removal rate of cesium using novel composite.

- (4) 제조된 복합체의 최적 적용 조건을 도출하기 위하여 Response optimization을 사용하여 분석한 결과 pH 7, 17.6 RPM에서 복합체를 사용하게 된다면, 가장 효율적으로 수중의 세균을 제거할 수 있을 것이라고 판단된다.
- (5) 본 연구에서 개발한 새로운 형태의 복합체는 분말형태의 프리시안 블루의 한계점을 극복하기 위해 자력을 띄는 강자성체와 결합한 물질로서 수중으로부터 손쉽게 분리할 수 있는 장점을 지니고 있다. 이러한 장점을 바탕으로 지속적인 연구가 이루어져 활성화가 된다면 세균제거 시장을 선점할 수 있을 것이라고 판단된다.

Acknowledgement

This work was supported by the Shinhan University Research Fund, 2022.

References

1. M. Lusa, M. Bomberg, S. Virtanen, J. Lempinen, H. Aromaa, J. Knuutinen and J. Lehto, *J. Environ. Radioact.*, **147**, 22 (2015).
2. N. Singh, A. Goyal and M. Mohan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **229**, 94 (2018).
3. L. T. Nagy, H. Ming, I. Masataka, N. Masanobu and Y. Yusuke, *J. Mater. Chem.*, **22**, 18261 (2012).
4. D. Parajuli, H. Tanaka, Y. Hakuta, K. Minami, S. Fukuda, K. Umeoka, R. Kamimura, Y. Hayashi, M. Ouchi and T. Kawamoto, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 3800 (2013).
5. N. Suzuki, S. Ozawa, K. Ochi, T. Chikuma and Y. Watanabe, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **88**, 1603 (2013).
6. K. Kosaka, M. Asami, N. Kobashigawa, K. Ohkubo, H. Terada, N. Kishida and M. Akiba, *Water Res.*, **46**, 4397 (2012).
7. S. Sakamoto and Y. Kawase, *J. Environ. Radioact.*, **165**, 151 (2012).
8. S. R. H. Vanderheydem, J. Yperman, R. Carleer and S. Schreurs, *Chemosphere*, **202**, 569 (2018).
9. X. Liu, G.-R. Chen, D.-J. Lee, T. Kawamoto, H. Tanaka, M.-L. Chen and Y.-K. Luo, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**, 234 (2012).
10. B. Hu, B. Fugetsu, H. Yu and Y. Abe, *J. Hazard. Mater.*, **217-218**, 85 (2012).
11. C. Vincent, Y. Barre, T. Vincent, J.-M. Taulemesse, M. Robitzer and E. Guibal, *J. Hazard. Mater.*, **287**, 171 (2015).
12. D. Parajuli, A. Kitajima, A. Takahashi, H. Tanaka, H. Ogawa, Y. Hakuta, K. Yoshino, T. Funahashi, M. Yamaguchi, M. Osada and T. Kawamoto, *J. Environ. Radioact.*, **151**, 233 (2016).
13. M. S. Gasser, M. I. Aly and H. F. Aly, *Part. Sci. Technol.*, **37**, 468 (2019).
14. C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat and P. Sreearunothai, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1689 (2013).
15. H. Yang, H. Li, J. Zhai, L. Sun, Y. Zhao and H. Yu, *Chem. Eng. J.*, **246**, 10 (2014).
16. S.-M. Kang, M. Rethinasabapathy, S. K. Hwang, G.-W. Lee, S.-C. Jang, C. H. Kwak, S.-R. Choe and Y. S. Huh, *Chem. Eng. J.*, **314**, 218 (2018).
17. A. A. Kaufman, R. O. Hansen and R. L. K. Kleinberg, *Methods Geochem. Geophys.*, **42**, 207 (2008).
18. P. D. C. Guio, T. Proll and H. Hofbauer, *Powder Technol.*, **239**, 147 (2013).
19. S.-C. Jang, J.-Y. Kim, Y. S. Huh and C. Roh, *J. Radiat. Ind.*, **9**, 127 (2015).
20. X. Chen, *Information*, **6**, 14 (2015).
21. N. Hamzah, R. Osman and M. A. Yarmo, *Malays. J. Anal. Sci.*, **17**, 38 (2013).
22. T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R. J. Wiacek, R. M. Grudzein, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, C. Timchalk and W. Yantasee, *J. Hazard. Mater.*, **182**, 225 (2010).

<저자소개>

김종규

신한대학교 에너지공학과 교수