# 수중 세슘의 흡착을 위한 프러시안 블루가 부착된 필터형 흡착 소재 개발

# Development of Filter-Type Adsorbent Containing Prussian Blue for Adsorption of Cesium in Aqueous Phase

김효원·김준석·오대민\*·황유훈<sup>4</sup> Hyowon Kim · Junseok Kim · Daemin Oh\* · Yuhoon Hwang

서울과학기술대학교 환경공학과 · \* 한국건설기술연구원 환경플랜트연구소 Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology \*Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

(Received July 11, 2018; Revised August 1, 2018; Accepted August 20, 2018)

Abstract : This study aims to develop filter-type absorbent material containing Prussian blue in order to selectively absorb and remove cesium in water. Polyvinyl alcohol sponges (PVA) and cellulose filters (CF) were selected as supporting materials for Prussian blue. Three preparation methods of chemical (A), chemical/physical (B) and physical (C) were selected to immobilize Prussian blue on the material. As a result, the optimum synthesis method is a chemical/ physical method, and PVA was more suitable as a supporting material due to its porous nature. The morphology of the selected PVA-B material was investigated by scanning with an electron microscope, and it was confirmed that Prussian blue had formed in the pores of PVA. Isothermal absorption experiments were carried out to evaluate cesium absorption behaviors. The Freundlich isotherm absorption model showed a better fit with experimental results, which confirms that physical absorption and multi-layer absorption were dominant. The maximum absorption amount was calculated as 1.637 mg/g. Although the maximum absorption amount of cesium was not superior, it is considered to be an economical material suitable for mass production because of simplicity of synthesis and low manufacturing cost.

Key Words : Prussian Blue, Cesium, Polyvinyl Alcohol Sponge, Cellulose Filter

요약 : 본 연구는 수중 세슘을 선택적으로 흡착하여 제거하기 위하여 프러시안 블루가 부착된 필터 형태의 흡착 소재를 개발 하는 것을 목적으로 한다. 프러시안 블루는 방사성 세슘 이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 것으로 알려져 있으나, 수십 나 노미터 내외의 입자 크기와 용해성으로 인하여 사용 후 회수가 불가능 하였다. 본 연구에서는 폴리비닐알코올 스펀지(Polyvinyl Alcohol Sponge, PVA)와 셀룰로스 필터(Cellulose Filter, CF)에 프러시안 블루를 부착하여 사용 후 회수를 용이하게 하고자 하 였다. 프러시안 블루를 소재에 고정화시키기 위해 화학적 방법(A), 화학적/물리적 결합 방법(B), 물리적 방법(C) 세 가지 합성 방법을 선정하였다. 세 가지 방법 중 프러시안 블루의 탈착량과 세슘 흡착 당량을 고려하여 최적의 합성방법과 소재를 도출 한 결과 최적의 합성방법은 화학적/물리적 결합방법이며, 지지체로는 기공이 많은 PVA가 더 적합한 것으로 나타났다. 최적 조 건으로 선정된 PVA-B소재의 특성을 SEM으로 분석결과, PVA 내에 존재하는 많은 기공 내에 프러시안 블루가 형성된 것을 확 인하였다. 세슘 흡착량을 평가하기 위하여 등온흡착실험을 진행하였으며, 그 결과 Freundlich 등온흡착식에 잘 적용되어서 물 리적 흡착과 다분자층 흡착이 우세한 것으로 나타났다. 최대 흡착량은 1.637 mg/g으로 나타났다. 세슘의 최대 흡착량은 다소 낮게 나타났지만, 합성이 간단하고 제조 비용이 낮기 때문에 대량 생산이 가능한 경제적인 소재일 것으로 판단된다. 주제어 : 프러시안 블루, 세슘, 폴리비닐알코올 스펀지, 셀룰로스 필터

# 1. 서 론

에너지 수요가 세계적으로 증가하고 기후 변화에 대한 우려가 커짐에 따라 많은 국가들이 원자력 에너지를 경제 적이고 안정적으로 공급 가능 하다는 장점으로 화석 연료 의 대안으로 사용하고 있다.<sup>1,2)</sup> OECD 국가의 총 전력 생산 량 중 원자력 에너지는 19.3%로 매우 큰 비중을 차지하고 있고, 비회원국인 중국, 브라질, 인도, 러시아 등 12개 국가 도 원자력으로 전력을 생산하고 있다.3) 우리나라의 경우 2014년 기준으로 전력 생산량 중 원자력 에너지가 차지하 는 비중은 30.1%<sup>3)</sup>로 매우 큰 비중을 차지하고 있다. 하지 만 원자력 에너지는 2011년 일본 후쿠시마 제 1원전에서 발생한 원자력 발전소 사고와 같이 위험성을 가지고 있다.

이 사건으로 후쿠시마 원전에서 다량의 방사성 동위 원소 와 함께 <sup>136</sup>Cs 및 <sup>137</sup>Cs이 태평양으로 유출되었고 토양 등을 오염시켰으며, 현재까지 복구 작업이 진행 중에 있다.4-8) 현 재 우리나라에서도 원자력 발전소는 고리 5기, 새울 1기, 월성 6기, 한빛 6기, 한울 6기로 총 24기를 설치하여 운영 중에 있어 원전 사고의 위험성을 가지고 있고 그에 따른 대응 방안이 필요할 것으로 판단된다.9

방사성 물질 중 세슘-137 (<sup>137</sup>Cs)은 원전 사고 시 방출되 는 대표적인 방사성 동위원소로 나트륨, 칼륨과 화학적으 로 유사하기 때문에 환경에 들어가면 쉽게 생물체에 흡수 된다.<sup>10)</sup> 자연 상태에서의 반감기가 30년, 생물 반감기가 약 100일로, 체내에 흡수 되면 방출 되지 않고, β붕괴를 일으 키며 지속적으로 체내에서 피폭을 일으킨다. 11) 또한 다른 핵 종에 비해 수화 반경이 작고 확산 계수가 높아서 수계로 유 입 시에는 제거하기가 매우 어렵다.<sup>12)</sup>

방사성 세슘 제거를 위한 여러 방법 중 흡착은 경제적이 고 비교적 공정이 간단하며, 표적 원소를 제거한 후 추가 처리가 필요하지 않다는 장점이 있다. 13,14) 이전 몇몇 연구 에 따르면, 프러시안 블루는 짙은 파란색 염료로 세슘 제거 에 매우 효과적이라고 알려져 있다. 15~17) 체르노빌 원전 사 고에서는 체내 세슊 제거를 위해 프러시안 블루 알약이 제 약 산업에서 사용되었다.<sup>18)</sup> 프러시안 블루는 페로시안화 철수화물로 시안이온과 금속이온으로 둘러싸인 일정한 크 기의 입방격자 구조를 가지고 있다.<sup>19)</sup> 프러시안 블루의 금 속 이온 흡착 능력은 Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>로 나타났고, 이는 수 화된 세 이온의 이온 반경이 각각 1.19 Å, 1.25 Å, 1.84 Å 으로 세슘 이온 반경의 크기가 가장 작고 프러시안 블루의 격자 구조에 잘 맞아 흡착이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.20) 프러시안 블루 격자 구조의 내부는 물 분자가 배위 결합을 하여 친수성을 띄고 있다. 화학적인 흡착 메커니즘 (식 (1))에 따르면 수화된 세슘 이온은 프러시안 블루 내부 의 친수성 공간에 흡착되기 쉽고 세슘 이온이 프러시안 블 루 내부 공간에 트랩이 되면 Fe<sup>3+</sup> 이온의 배위결합이 되어 있는 물 분자의 양성자 교환에 의해 세슘이 제거된다.<sup>21)</sup>

$$Fe^{3} - OH_{2} + Cs^{+}A^{-} \rightarrow Fe^{3} - OH^{-}Cs^{+} + H^{+}A^{-}$$
 (1)

하지만 프러시안 블루는 친수성이 매우 높고 크기가 매우 작은 나노 물질로 처리 후 회수가 어렵다는 단점이 있다. 따 라서 프러시안 블루가 고정된 필터형태의 흡착 소재를 개 발하여 세슘을 효율적으로 처리하고자 하였다. 본 연구에서 는 폴리 비닐 알코올 스폰지(Polyvinyl alcohol sponge, PVA) 및 셀룰로스 필터(Cellulose filter, CF)를 프러시안 블루를 부착하기 위한 지지체 소재로써 선정하였다. PVA는 대량생 산이 가능하고, 원하는 크기와 두께로 제작가능하며 기공이 많고 저렴한 것이 장점이며, 셀룰로스 필터는 값이 저렴하 고, 풍부하며, 천연재료라는 장점이 있다.<sup>22)</sup>

프러시안 블루가 부착된 흡착제 개발에 대한 다양한 선 행 연구가 수행된 바 있다. 프러시안 블루가 부착된 흡착 제를 살펴보면 각기 다른 원료로 만든 부직포에 부착시킨 연구,<sup>23,24)</sup> 프러시안 블루를 규조토와 탄소 나노 튜브에 결합 시킨 연구,<sup>21)</sup> 그래핀과 알지네이트를 이용해서 프러시안 블 루가 함유된 공 모양 흡착제 개발에 대한 연구,<sup>25)</sup> 자성 나노 클러스터에 프러시안블루를 합성하여 자성으로 제거하는 연구<sup>26)</sup> 등 다양하게 진행되고 있다. 하지만 탄소 동소체나 자성체를 이용한 소재는 가격이 비싸다는 단점이 있고, 대 체로 합성법이 복잡하다. 따라서 본 연구에서는 저렴한 필 터 소재인 PVA 및 CF를 지지체로 하여, 복잡한 화학적 처 리 과정을 거치지 않고 간단한 합성 공정을 통해 프러시안 블루의 고정화를 시도하였다. 합성 공정에 따른 프러시안 블루의 부착 성능 및 세슘 흡착 성능을 평가하여 최적의 합 성 공정을 선정하였으며, 등온 흡착식 평가를 통해 세슘 흡 착 메커니즘에 관하여 논의하였다. 최종적으로 합성에 소 요된 비용을 산출하여, 그 경제성을 평가하였다.

# 2. 실험방법

## 2.1. 실험재료

실험에 사용한 필터형 흡착소재인 PVA(삼광기업사, 한 국)와 CF((주)태봉, 한국)는 실험에 적합한 크기와 모양으 로 가공시켜 충분히 건조시킨 후에 사용하였다. PVA는 직 육면체 형태로 공급된 스펀지를 0.3 cm × 0.3 cm × 0.3 cm 의 정육면체로 가공하였고, 얇은 천 형태로 공급된 CF는 3 cm × 3 cm × 0.03 cm로 가공하여 사용하였다.

프러시안 블루는 페로시안화철산칼륨(덕산약품공업, 한 국)과 염화철(III)육수화물(덕산약품공업, 한국)을 사용하여 아래 반응식(식 (2))과 같이 합성하였다.<sup>27)</sup>

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$
(2)

흡착실험에 사용한 세슘 용액은 1000 ppm Cs 표준용액 (덕산약품공업, 한국)을 탈이온수로 희석하여 사용하였다. 실제 방사성 세슘은 실험과 분석의 어렵기 때문에, 화학적 성질이 유사하다고 알려져 있는 동위원소인 Cs-133 표준용 액을 사용하였다.<sup>25)</sup>

## 2.2.실험방법

### 2.2.1. PVA와 CF의 프러시안 블루 합성

PVA와 CF에 프러시안 블루의 합성방법은 프러시안 블루 를 최대로 부착시키기 위해 화학적 방법(A), 화학적/물리적 방법(B), 물리적 방법(C)의 세 가지 방법으로 합성하였다.



대한환경공학회지 | 제40권 제8호 | 2018년 8월

합성에는 각각 0.25 g의 PVA와 CF를 이용하였다. 세 가지 부착 방법에 대한 모식도는 Fig. 1과 같다.

화학적 방법인 (A)는 소재를 2.1 mM 염화철 수용액에 2 분간 침지시킨 후 소재만 분리하여 2.1 mM 페로시안화철 산칼륨 수용액에 2분간 침지하는 방법으로, 소재에 화학적 으로 부착된 철 이온만 프러시안 블루로 합성되므로 화학 적 방법이라 명명하였다. 반면에 물리적 방법인 (C)는 먼저 프러시안 블루를 합성하고, 여기에 소재를 침지시킴으로써 프러시안 블루 입자가 소재의 공극 내에 포획되도록 하였 기에, 물리적 방법이라 명명하였다. 화학적/물리적 결합 방 법인 (B)는 소재를 2.1 mM 염화철 수용액에 2분간 침지 시킨 후 소재를 분리하지 않고 2.1 mM 페로시안화철산칼 륨 수용액을 첨가하여 합성하는 방법이다. 이 경우에는 화 학적으로 흡착되어 결합된 철 이온뿐 아니라 수용액 상의 철 이온도 프러시안 블루로 합성되고, 침지 시간 동안 공극 내에 포획될 수 있으므로, 앞서 언급한 화학적 방법 (A) 및 물리적 방법 (C)가 동시에 일어날 수 있을 것으로 기대하 였다.

### 2.2.2. 세척 및 프러시안 블루 탈착 평가

합성된 소재는 60℃에서 24시간 가열 건조하였고, 합성 소재의 프러시안 블루의 탈착량을 평가하기 위해 50 mL 탈이온수에서 5회 세척하였다. 세척은 약 2분간 교반시킨 후 물리적 압착을 통해 탈수시키는 것으로 진행하였다. 세척 수는 자외선/가시선 분광기(UV VIS spectrometer, Libra S22, Biochrom)를 이용하여 690 nm에서 프러시안 블루의 탈착 량을 분석하였다. 세척 후 소재를 건조시켜 흡착실험에 사 용하였다.

### 2.2.3 최적 소재 선정

합성된 6가지 소재 중 최적의 소재를 선정하기 위해 세 슘 흡착 당량과 합성안정도를 비교하였다. 흡착 당량은 50 mL의 5 ppm 세슘 용액에 합성 소재 0.1 g을 투입하여 24시 간 동안 교반시켰다. 흡착 당량을 구하기 위하여 식 (3)을 사용하였다.

$$Eqv.Ad. = \frac{Adsorbed Cs}{Applied adsorbent}$$
(3)

이때 Eqv. Ad.는 흡착당량(mg/g)이며, Adsorbed Cs는 흡 착된 세슘의 양(mg), Applied adsorbent는 흡착 실험에 주 입된 흡착제의 양(g)을 의미한다.

합성 안정도는 흡착 실험 24시간 동안 탈착되는 프러시안 블루의 양을 나타내기 위한 것으로써, 흡착 실험 후 탈착된 프러시안 블루의 양을 자외선/가시선 분광기를 이용하여 690 nm에서 측정하였다. 앞서 측정된 세슘 흡착 당량과 합성 안 정도를 바탕으로 세슘을 충분히 흡착하면서도 프러시안 블 루의 탈착은 최소화할 수 있는 합성 경로를 평가하였다.

선정된 최적 소재의 성상을 확인하기 위하여 주사전자현미

경-에너지분산형 분광분석기를 사용하였다(JSM-6700F, JEOL Ltd. Japan; Scanning electron microscope-Energy dispersive spectrometry; SEM-EDS).

#### 2.2.4. 등온 흡착식을 활용한 흡착 메커니즘 평가

최종적으로 선정된 소재를 대상으로 등은 흡착 실험을 실 시하였다. 50 mL의 0.1, 1, 5, 10 ppm 세슘 용액에 합성 소 재 0.1 g을 투입하여 24시간 동안 흡착 시킨 후, 최종 세슘 농도를 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS, NexION 350D, Perkin-Elmer)로 분석하였다. 흡착 특성 및 결과를 해 석하기 위해 Freundlich 등온흡착식(식 (4))과 Langmuir 등 온흡착식(식 (5))을 적용하였다. 본 연구에서의 적용 범위 가 원자력 발전소 자체가 아니라, 낙진에 의한 하천 및 저 수지의 오염을 가정하고 실험하였기 때문에, 최대 농도 범위 를 10 ppm으로 설정하였다.

$$q_e = K_F C^{1/n}$$
(4)

(5)  $q_e = q_m a_L C_e / (1 + a_L C_e)$ 

식 (4)에서 q 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)이고 K<sub>F</sub>는 흡착제의 흡착용량, C는 흡착질의 평형농 도(mg/L), n은 흡착강도를 나타낸다. 식 (5)에서 q.는 흡착 제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이고 qm는 이론 최대흡착용량, a,는 흡착속도상수, C,는 흡착질의 평형농도 (mg/L)이다.

# 3. 실험결과

### 3.1. PVA와 CF의 프러시안 블루 합성 결과

프러시안 부착 소재와 합성 방법에 따른 프러시안 블루 를 부착 전후의 모습을 Table 1에 나타내었다. 먼저 프러시 안 블루를 결합시키기 전의 PVA와 CF는 모두 흰색이었으 며, 여기에 프러시안 블루를 부착함에 따라 더 진한 푸른 색을 나타내었다. 따라서 합성 후 소재의 색을 통하여 프러 시안 블루의 부착량을 간접적으로 파악하고자 하였다.

육안으로 확인했을 때 CF의 경우에는 균일하게 염색이 이 루어진 것에 반하여, PVA는 일부 시료의 경우 바깥쪽과 안 쪽의 색이 크게 다르게 나타났는데, 이는 얇은 천(3 cm × 3 cm × 0.03 cm) 의 형태인 CF와 정육면체(0.3 cm × 0.3 cm × 0.3 cm) 형태인 PVA의 형태 차이로 인한 것으로 판단된다. 육안으로 합성된 소재를 평가하기는 적합하지 않아, 세척 시 탈착되는 프러시안 블루의 양을 측정하였다.

세척 횟수에 따른 프러시안 블루의 탈착 정도를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 경우에서 1회 세척 시 매우 높은 프러시 안 블루의 탈착이 진행된 후, 2회 부터 급감하여 3회 이상 부터는 큰 차이가 나타나지 않는 것으로 보인다. 따라서 표 면에 제대로 부착되지 않거나 기공에 포획되지 않고 물리



Table 1. Color developments according to materials (PVA, CF) and synthesis methods (A, B, C)

Fig. 2. Leaching of Prussian blue by number of washing at different synthesis methods. (a) PVA, (b) CF.

적으로 약하게 결합된 프러시안 블루 입자들은 1, 2회 세척 시 모두 탈착되어 제거되는 것으로 판단되었으며 화학적으 로 잘 고정된 프러시안 블루는 유출이 잘 되지 않는 것으 로 판단하였다. 따라서 소재의 세척은 3회 실시하는 것이 가장 효율적으로 판단된다.

특히, 물리적 포획만을 고려한 (C) 방법의 경우에는 타 방 법에 비하여 높은 프러시안 블루의 탈착이 나타났다. 이와 같은 결과는 PVA 및 CF 소재에 프러시안 블루가 결합하는 것이 단순히 물리적으로 부착되거나 포획되는 것이 아니 라, 어떠한 화학적 결합이 작용하는 것을 의미한다. PVA 및 CF소재는 각각 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)n 및 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> 로 표현되며, 모두 수산화기(-OH)를 구조 내에 포함하고 있다. 지지체 소재에 포함되어 있는 수산화기는 음이온성을 띄기 때문에 프러시 안 블루의 전구 물질인 철 이온(Fe<sup>3+</sup>)과 결합할 수 있다<sup>28)</sup> 고 알려져 있으며, 이와 같은 결합력에 따라 부착된 철 이 온은 페로시안화철산칼륨 용액과의 반응을 통하여 프러시 안 블루로 합성되는 것이다.<sup>26,29,30)</sup>

# 3.2. 최적 소재 선정

본 연구에서 사용된 2가지 지지체(PVA, CF) 및 프러시안 블루 합성 방법(A, B, C)의 조합에 따라 합성된 소재 중 최 적 소재를 선정하기 위하여 세슘 흡착 당량 및 흡착 반응 기간(24시간) 동안의 프러시안 블루의 탈착을 평가하였으 며, 이를 각각 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Table	2	Equivalent	adsorption	of	each	samples
T GIO IO	<u> </u>	Equivalent	adoorption		ouon	oumpioo

•
Adsorption capacity (mg/g)
0.05
0.72
0
0.09
1.09
0.56



Fig. 3. Leaching of Prussian blue after adsorption experiments using PVA and CF prepared by synthesis methods A, B and C.

세슘 흡착 실험 결과, PVA와 CF 모두 B방법이 가장 높은 흡착 당량을 나타내었으며, A와 C의 경우에는 흡착 당량 이 상당히 낮은 것으로 나타났으며, 전반적으로 CF의 경우 흡착량이 좀 더 높게 나타났다. A의 경우 화학적 합성방법 이고, B의 경우 화학적과 물리적 합성이 결합된 방법이고, C의 경우 물리적 합성만 이루어졌기 때문에 B의 흡착 당 량이 가장 높게 나타난 것으로 보인다.

흡착 당량 실험 후 탈착된 양을 나타냈는데 방법적으로는 B방법이, 소재로는 CF의 탈착량이 높게 나타났다. 이는 흡 착결과와 비교해 보았을 때, 세슘 흡착량이 높을수록 프러 시안 블루의 탈착량이 높게 나타났으며, 결국 많은 프러시 안 블루가 부착된 경우에 비율적으로 탈착되는 양도 증가하 는 것으로 나타났다. 그러나 흡착 후 탈착되는 정도는 세척 시 탈착되는 정도와 유사하거나 더 낮아, 세슘 흡착이 진행 된다고 하여 더 높은 탈착이 일어나는 것은 아님을 나타내었 다. 소재의 경우 CF의 경우 크게 높은 탈착을 보여 주었다. PVA 및 CF의 경우 부피 대비 표면적은 각각 2 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>과 6.8 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>으로써 CF의 경우가 부피 대비 표면적이 3.4배 높게 나타났는데, 높은 비표면적에 의해 세척 시 내부의 프 러시안 블루가 탈착되어 수중으로 이동이 용이하기 때문에 CF의 탈착량이 PVA보다 높은 것으로 판단된다.

상기 도출된 흡착 당량과 합성소재의 안정도의 관계를 Fig.4에 나타내었다. X축은 흡착당량을 나타내며 Y축은 유 출되는 프러시안 블루의 양을 나타내므로, 대각선을 기준으 로 오른쪽은 비교적 안정하며 흡착 효율이 높은 소재이고, 왼쪽 상단은 비교적 불안정하며 흡착 효율이 낮은 소재를 나타낸다고 할 수 있다. 이를 통해 소재들을 전체적으로 비 교해보면, 전반적으로 CF 기반 소재는 흡착 능력은 높지만 안정성이 매우 떨어지나, PVA 기반 소재는 안정성은 높으나 흡착 능력은 CF 기반 소재에 비하여 낮은 편이었다. CF-B의 경우 흡착 당량이 가장 높았지만 탈착량 또한 가장 높기 때 문에 소재의 안정성이 떨어진다고 판단하였다. 따라서 상 대적으로 높은 흡착 당량을 보이며, 높은 안정성을 나타낸 PVA-B를 최적의 합성방법, 소재로 판단하였다.



Fig. 4. Relation between cesium adsorption and Prussian blue leaching.

# 3.3. PVA-B 소재 특성 분석

최적 소재로 선정된 PVA-B 소재의 물성을 평가하기 위 하여 SEM-EDS를 사용하여 분석하였다. Fig. 5에는 SEM을 통해 확인한 PVA-B 소재를 나타내었으며, 프러시안 블루 부착 전/후를 각각 (a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 5(a)의 일반 PVA의 경우 기공이 매우 많은 구조로 확인되었으며, 표면 은 매끈한 형태로 나타났다. 프러시안 블루를 부착한 PVA-B 를 나타내는 Fig. 5(b)의 경우에는, PVA 고분자 구조의 표 면에 결정성을 보이는 새로운 물질이 덮여 있는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 작은 기공들이 새롭게 형성된 물질로 인하여 덮이거나 막히는 경우도 관찰할 수 있었다. 새로 형 성된 이 물질은 프러시안 블루가 PVA의 기공과 표면에 부 착된 것이라고 생각된다.

새로이 생성된 물질의 조성을 확인하기 위하여 SEM-EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 합 성 전 소재는 C와 O로 구성된 PVA 고유의 구조에 따른 원 소 구성비를 나타내었으나, PVA-B의 경우 철이 새로이 검 출되었다. 철은 프러시안 블루를 구성하는 원소 중 하나로, 프러시안 블루가 PVA 기공과 표면에 잘 합성된 것을 확인 하였다. 합성된 철의 양을 이용해 프러시안 블루의 부착량 을 계산해 보면, PVA-B 소재 1 g 당 291 mg의 프러시안 블 루가 부착되었고 따라서 소재에 합성된 프러시안 블루의 양 은 29.1%로 상당히 높은 부착량을 확인할 수 있었다.

앞서 도출된 프러시안 블루의 고정량을 바탕으로 흡착 실험에서 유출된 프러시안 블루의 비율을 계산하였다. 흡 착 실험에서 측정한 프러시안 블루의 흡광도 및 프러시안 블루의 검량 곡선을 사용하여 유출된 프러시안 블루의 양 을 측정한 결과는 10.47 mg이었다. 흡착 실험에 사용한 소 재가 0.1 g이었음을 고려하면, 흡착 실험 중 탈착된 프러시 안 블루는 약 10.5%로 낮은 비율의 프러시안 블루가 유출 됨을 확인할 수 있었다.



(a) (b) Fig. 5. SEM image (X1000) (a) Prinstine-PVA, (b) PVA-B.

Table 3. Atom weight per total weight (%)

lon weight percent (%) of total weight				
С	0	Fe		
44 <u>.</u> 15	55 <u>.</u> 85	0		
42 <u>3</u> 2	44 <u>3</u> 6	13.32		
	lon weight p C 44.15 42.32	C         O           44.15         55.85           42.32         44.36		

# 3.4 PVA-B 소재의 세슘 흡착 등온흡착실험 결과

PVA-B의 세슘 흡착효율을 알아보기 위해 다양한 세슘 농 도를 대상으로 흡착 실험을 실시하였으며, 그 결과를 등온 흡착식을 사용하여 분석하였고, 결과를 Fig. 6과 Table 4에 나타냈다. 흡착특성을 알아보기 위해 Langmuir 등온흡착식 과 Frendlich 등온흡착식에 적용해본 결과 Freundlich 등온 흡착식에 더 잘 적용되었고 그에 따라 물리적 흡착과 다분 자층 흡착이 우세한 것으로 나타났다.<sup>31)</sup> 프러시안 블루의 격 자구조의 크기와 세슘의 크기가 잘 맞아 물리적 흡착이 잘 일어난 것으로 보인다. Langmuir 등온흡착식에서 최대 흡 착량은 1.637 mg/g으로 나타났고 aL 값은 1.8450 L/mg으로 나타났다. Freundlich 등온흡착식에서 KF는 0.9457 [mg/g]-[mg/L], 흡착강도는 2.9999로 나타났는데 흡착강도(n)값이 1보다 크므로 흡착 친화도가 높다고 볼 수 있으며, 따라서 세슘이 흡착되는 속도가 탈착되는 속도보다 빠르고 흡착이 잘 일어난다고 판단하였다.

본 연구에서 사용한 필터 소재인 PVA 자체는 kg 당 5,000 원 내외로 상당히 저렴하며, 추가적으로 소모되는 시약도 염 화철 및 페로시안화칼륨의 두 가지에 불과하고, 합성 과정 이 단순한 소재의 침지 및 세척, 건조 등임을 감안할 때, 대 량으로 생산하여 보급하기에 적합할 것으로 판단된다. 또 한 제조에 사용된 염화철 용액의 경우 2.1 mM로 17.03 mg 이 사용되었는데 부착된 프러시안 블루의 양을 고려해보면 부착된 철의 양은 1.89 mg으로 더 낮은 농도의 염화철 용 액으로도 제작 가능하다. 따라서 용액의 농도를 낮게 함으 로써 생산비용을 더 낮출 수 있을 것이라고 판단된다. 따라 서 실제 하천 등의 방사성 물질의 오염 시에 대량으로 사용 할 경우에는 본 연구에서 개발한 소재가 흡착능이 타 소재



Fig. 6. Langmuir and Freundlich isotherm and Cs<sup>+</sup> removal rate by PVA-B.

 Table 4. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the adsorption of Cs on PVA-B

Tomporatura	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm			
(K)	q <sub>m</sub> (mg/g)	a <sub>L</sub> (L/mg)	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> ([mg/g]·[mg/L])	n	r <sup>2</sup>	
303	1,637	1.8450	0,92	0.9457	2 9999	0_97	

에 비하여 높지는 않으나 저가로 대량 생산이 가능하므로 더 유용하게 사용될 것으로 기대된다.

# 4. 결 론

본 연구는 방사성 세슘의 효과적인 흡착 제거를 위하여 프러시안 블루가 부착된 필터형 소재를 개발하고자 하였고, PVA 및 CF를 지지체로 사용한 다양한 종류의 프러시안 블 루가 고정된 흡착 소재를 개발하였다. 프러시안 블루를 부 착하는 다양한 방법을 고려하였으며, 화학적/물리적 기작 이 동시에 작용하는 B방법이 최적 조건으로 선정되었다. 프 러시안 블루의 탈착량과 세슘 흡착 당량을 비교해보았을 때 CF보다 PVA가 더 효율적으로 나타나, 최적 소재를 PVA-B 로 선정하였다. 최적의 소재로 선정된 PVA-B 소재의 특성 분석을 위해 SEM-EDS로 분석해본 결과 초기 PVA의 경우 기공이 많은 구조였으나, 프러시안 블루 부착 이후 고분자 구조 표면에 프러시안 블루가 형성되었으며, 대부분의 작 은 기공들이 매워지는 것을 확인하였다. EDS 분석 결과 프 러시안 블루 합성 후 철의 비율이 13.32% 로써 약 21 w/w% 의 프러시안 블루가 합성되었음을 확인하였다. 세슘 흡착 성능의 평가를 위해 등온 흡착 실험을 실시하였으며, 최대 흡착량은 1.637 mg/g으로 났다. 시중에서 구입할 수 있는 필 터 소재를 기반으로 간단한 침지, 건조 및 세척 과정을 통 해 제조됨으로써 하천이나 호소 등의 오염 시 빠른 시간 내 에 대량으로 제조하여 사용할 때 유리할 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

본 연구는 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(CAP-15-07-KICT)의 지원으로 수행되었습니다.

KSEE

## References

- Forsberg, C. W., "Sustainability by combining nuclear, fossil, and renewable energy sources," *Prog. Nuclear Energy*, **51** (1), 192~200(2009).
- Dresselhaus, M. and Thomas I., "Alternative energy technologies," *Nature*, 414(6861), 332(2001).
- Kim, H. M., "World Energy Status as OECD Data," KISTEP Statistics brief, p. 23(2016).
- Buesseler, K. O., Jayne, S. R., Fisher, N. S., Rypina I. I., Baumann, H., Baumann, Z., Breier, C. F., Douglass, E. M., George, J., Macdonald, A. M., Miyamoto, H., Nishikawa, J., Pike, S. M. and Yoshida, S., "Fukushima-derived radionuclides in the ocean and biota off japan," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **109**(16), 5984~5988(2012).
- 5. Honda, M. C., Aono, T., Aoyama, M., Hamajima, Y., Ka-

wakami, H., Kitamura, M., Masumoto, Y., Miyazawa, Y., Takigawa, M. and Saino, T., "Dispersion of artificial caesium-134 and-137 in the western north pacific one month after the fukushima accident," *Geochem. J.*, 46(1),  $e1\sim e9$ (2012).

- Aoyama, M. and Hirose, K., "Artificial radionuclides database in the pacific ocean: HAM database," Sci. World J., 4, 200~215(2004).
- Ebihara, M., Yoshida, N. and Takahashi, Y., "Preface: Migration of radionuclides from the fukushima daiichi nuclear power plant accident," *Geochem. J.*, 46(4), 267~270(2012).
- Tsuji, H., Yasutaka, T., Kawabe, Y., Onishi, T. and Komai, T., "Distribution of dissolved and particulate radiocesium concentrations along rivers and the relations between radiocesium concentration and deposition after the nuclear power plant accident in fukushima," *Water Res.*, 60, 15~27(2014).
- 9. Korea Hydro Nuclear Power, www.khnp.co.kr(2018).
- El-Kamash, A., "Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of cs and Sr2 ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations," *J. Hazard. Mater*, **151**(2-3), 432~445(2008).
- Jia, F. and Wang, J., "Separation of cesium ions from aqueous solution by vacuum membrane distillation process," *Prog. Nuclear Energy*, 98, 293~300(2017).
- Ma, F., Li, Z., Zhao, H., Geng, Y., Zhou, W., Li, Q. and Zhang, L., "Potential application of graphene oxide membranes for removal of cs (I) and sr (II) from high level-liquid waste," *Sep. Purifi. Technol.*, 188, 523~529(2017).
- Long, H., Wu, P. and Zhu, N., "Evaluation of cs removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite," *Chem. Eng. J.*, 225, 237~244(2013).
- Yuan, L., Smith, A. C., "Numerical modeling of water spray suppression of conveyor belt fires in a large-scale tunnel," *Process Saf. Environ. Prot.*, 95, 93~101(2015).
- Haas, P. A., "A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions," *Sep. Sci. Technol.*, 28(17-18), 2479~2506(1993).
- Kong, B., Tang, J., Wu, Z., Wei, J., Wu, H., Wang, Y., Zheng, G. and Zhao, D., "Ultralight mesoporous magnetic frameworks by interfacial assembly of prussian blue nanocubes," *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 53(11), 2888~2892(2014).
- Delchet, C., Tokarev, A., Dumail, X., Toquer, G., Barré, Y., Guari, Y., Guerin, C., Larionova, J. and Grandjean, A., "Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials," *Rsc Adv.*, 2(13), 5707~5716(2012).
- Faustino, P. J., Yang, Y., Progar, J. J., Brownell, C. R., Sadrieh, N., May, J. C., Leutzinger, E., Place, D. A., Duffy, E. P. and Houn, F., "Quantitative determination of cesium binding to ferric hexacyanoferrate: Prussian blue," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 47(1), 114~125(2008).
- Ishizaki, M., Akiba, S., Ohtani, A., Hoshi, Y., Ono, K., Matsuba, M., Togashi, T., Kananizuka, K., Sakamoto, M.

and Takahashi, A., "Proton-exchange mechanism of specific cs adsorption via lattice defect sites of prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules," *Dalton Trans.*, **42**(45), 16049~16055(2013).

- Pau, P. C. F., Berg, J. and McMillan, W., "Application of stokes' law to ions in aqueous solution," *J. Phys. Chem.*, 94 (6), 2671~2679(1990).
- Hu, B., Fugetsu, B., Yu, H. and Abe, Y., "Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium," *J. Hazard. Mater*, 217-218, 85~91(2012).
- Al-Rashed, S. M., Al-Gaid, A. A., "Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of rhodamine B dye on duolite C-20 resin," *J. Saudi Chem. Soc.*, 16(2), 209~ 215(2012).
- Chen, G., Chang, Y., Liu, X., Kawamoto, T., Tanaka, H., Parajuli, D., Chen, M., Lo, Y., Lei, Z. and Lee, D., "Prussian blue non-woven filter for cesium removal from drinking water," *Sep. Purifi. Technol.*, **153**, 37~42(2015).
- Yasutaka, T., Kawamoto, T., Kawabe, Y., Sato, T., Sato, M., Suzuki, Y., Nakamura, K. and Komai, T., "Rapid measurement of radiocesium in water using a prussian blue impregnated nonwoven fabric: Fukushima NPP accident related," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **50**(7), 674~681(2013).
- Basu, H., Saha, S., Pimple, M. V. and Singhal, R. K., "Graphene-prussian blue nanocomposite impregnated in alginate for efficient removal of cesium from aquatic environment," *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(4), 4399~4407(2018).
- Yang, H., Jang, S., Hong, S. B., Lee, K., Roh, C., Huh, Y. S. and Seo, B., "Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water," *J. Alloys. Compd.*, 657, 387~393(2016).
- Samain, L., Grandjean, F., Long, G. J., Martinetto, P., Bordet, P. and Strivay, D., "Relationship between the synthesis of prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers," *J. Phys. Chem. C*, 117(19), 9693~9712(2013).
- Ngah, W. W., Ab Ghani, S. and Kamari, A., "Adsorption behaviour of fe (II) and fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads," *Bioresour. Technol.*, 96(4), 443~450(2005).
- Jang, S., Haldorai, Y., Lee, G., Hwang, S., Han, Y., Roh, C. and Huh, Y. S., "Porous three-dimensional graphene foam/ prussian blue composite for efficient removal of radioactive 137 cs," *Scientific reports*, 5, srep17510(2015).
- Hornok, V., Dékány, I., "Synthesis and stabilization of prussian blue nanoparticles and application for sensors," J. Colloid Interface Sci., 309(1), 176~182(2007).
- Ciobanu, G., Harja, M., Rusu, L., Mocanu, A. M. and Luca, C., "Acid black 172 dye adsorption from aqueous solution by hydroxyapatite as low-cost adsorbent," *Korean. J. Chem. Eng.*, **31**(6), 1021~1027(2014).