Journal of the Korean Society of Safety
Vol. 36, No. 1, pp. 80-85, February 2021
https://doi.org/10.14346/JKOSOS.2021.36.1.80

ISSN 1738-3803 (Print)
ISSN 2383-9953 (Online)
http://www.kosos.or.kr/jkosos

프러시안 블루 고정화에 따른 ^{133}Cs의 흡착거동 모델링

최상선*† · 이우정** · 윤경재** · 조연지** · 이준혁** · 이순홍*

A Study on the Adsorption Kinetics of ^{133}Cs by Different Impregnations of Prussian Blue

S. S. Choi*† · Y. J. Lee** · K. J. Yun** · Y. J. Cho** · J. H. Lee** · S. H. Lee*

†Corresponding Author
Sang Sun Choi
Tel : +82-31-467-0965
E-mail : choiss@anyang.ac.kr

Received : November 30, 2020
Revised : January 8, 2021
Accepted : January 21, 2021

Copyright@2021 by The Korean Society of Safety All right reserved.

Abstract : Radionuclides, particularly radioactive cesium (Cs), are a concern of human health in some nuclear power accidents. It could lead to a high level of intracellular accumulation due to its high radioactivity and long half-life. Therefore, it is imperative to develop a method to remove Cs from wastewater. Herein, we synthesized activated carbon fibers (ACFs) doped with Prussian blue (PB) via *in situ* methods. We classified samples by their preparation method as either physical (PB-ACF-A) or physicochemical (PB-ACF-B) syntheses for comparison. The PB-ACF-B sample showed a significant surface loss compared to PB-ACF-A but a better ^{133}Cs adsorption capacity. All samples fit well to Langmuir isotherms and the values of qmax were directly correlated to the amount of PB on the surface of the ACFs. Adsorption characteristics were further confirmed by the calculated free energy, enthalpy, and entropy.

Key Words : cesium, adsorption, Prussian blue, physicochemical synthesis, activated carbon fiber

1. 서 론

대한민국 1986년 체르노빌 원전사고와 2011년 후쿠시마 원전사고로 인해 대량의 방사성 물질이 에어로졸 형태로 대기에서 수계 및 토양으로 침적되었다. 이 중 수계로 침적된 방사성 물질은 기존의 수처리 공정으로는 제거가 난해하기 때문에 먹이사슬 내 축적 및 직접 음용 등의 안전문제가 지속적으로 제기되고 있다. 특히, 인공 방사성 핵종 중 하나인 세슘(Cs)은 30년 이상의 반감기와 수중 상태에서 이온으로 존재하는 특성으로 인해 체내 흡수 시 장기간에 걸친 내부피폭을 유발할 수 있다. 따라서, 취수댐 및 상수원으로 유출될 수 있는 Cs에 대한 효과적 제거연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 현재 대표적 방사성 물질인 ^{137}Cs와 화학적 거동이 유사하면서도 상대적으로 안전한 ^{133}Cs를 대상으로 실험실 규모에서 이온교환, 막, 여과 등의 연구가 이루어지고 있으나, 상기와 같은 기술들은 높은 비용이 요구되므로 보다 경제적인 수중 Cs 흡착기술의 개발이 요원한 실정이다. 경제적인 수중 Cs 흡착기술 중 프러시안 블루(Prussian blue, PB)는 Cs에 대한 선택적 흡착이 가능한 파란색을 띄는 염료성분 소재로서, 타 소재 대비 비교적 높은 흡착효율을 가지는 것으로 보고된 바 있다. 높은 흡착효율은 구조적으로 PB의 면심입방 격자구조에 기인하며, 이는 금속 이온과 시아노그룹의 연결을 통해 양이온이 흡착될 수 있는 균일한 격자 공간을 제공한다. 특히, 이 격자공간은 내부에 K^+ 이온을 포함하고 있으며, 이는 이온 반경이 K^+(1.25 Å) 이온보다 작은 용존성 Cs(1.19 Å) 이온을 대상으로 하는 선택적 흡착이 가능하다. 또한, 용존성 Cs 이온은 PB 내부의 친수성 공간 또는 배위결합된 물 분자와의

*안양대학교 환경공학과 교수 (Department of Environmental Engineering, Anyang University)
**안양대학교 환경공학과 연구원 (Department of Environmental Engineering, Anyang University)

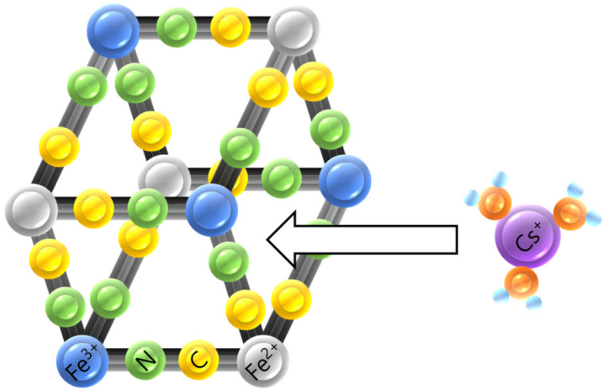

Fig. 1. A possible adsorption mechanism between PB-treated activated carbon fibers and Cs^+ ions.

양성자 교환을 통해 흡착될 수 있다.

그러나 PB의 경우, 흡착 후 회수가 어렵기 때문에 2차 환경오염을 발생시킬 위험을 지니고 있다. 이를 극복하기 위해 PB를 탄소계 물질, 광물 또는 천연소재 기반의 지지체에 고정시켜 이용하고 있다. 다양한 소재가 PB의 지지체로 적용되는 가운데 본 연구에서는 활성탄소섬유(ACF)를 PB의 지지체로 선정하였다(Fig. 1). ACF는 타 소재 대비 경제적 이점 및 섬유소재에 따른 가공 용이성이 있다[6-8]. 또한, ACF는 동일 운전조건에서 활성탄, 실리카 및 제올라이트 대비 방사성 물질에 대한 흡착능이 높은 장점이 있다[9]. PB의 합성 및 고정화는 ACF 내부에 물리적 및 물리화학적의 두 가지 공정으로 나누어 진행하였다. 여기에서, 일반적으로 사용하는 공법인 페로시안화철산칼륨과 염화철(III) 용액을 적정 농도비로 혼합하는 방법을 사용하지 않고 ACF 내 in-situ로 PB를 직접 합성함으로서 보다 높은 부착도 및 흡착능을 향상시켰다. 공정법에 따른 열역학 거동 모델링을 통해 최적의 합성 및 고정화 공정을 선정하였으며, Cs의 흡착 메커니즘 또한 논의하였다.

2. 연구 방법

2.1 지지체 제조공법

프러시안 블루의 고정화는 대상 지지체의 표면적 특성과 유의한 관계가 있다. 따라서, ㈜현대오일뱅크에서 제공된 나프타 분해공정 부산물인 pyrolyzed fuel oil (PFO)을 사용하여 pitch 계 ACF를 다음과 같이 제조하였다(Fig. 2). 고점도의 전구체인 PFO를 섬유형태로 가공하기 위해 용융방사를 실시한 뒤, 탄화 및 활성화 공정을 위해 튜브 퍼니스에서 N_2 가스를 6 L min^{-1}으로 주입하였다. 탄화공정은 승온속도 6℃ min^{-1}으로 600℃에서 1시간 동안 진행하였다. 여기에서, H_2O가 탄소와 반응하여 섬유표면 내 탄소를 일부 탈락시키면서 생성되는 기공은 프러시안 블루의 부착능을 향상시킬 수 있다. 탄화온도 도달 후, 승온속도 10℃ min^{-1}으로 850℃에서 활성화 가스인 H_2O를 0.2 mL min^{-1}으로 주입한 뒤 2시간 동안 활성화 공정을 거쳐 ACF를 제조하였다

2.2 프러시안 블루 고정화 공정

PB는 합성공정에 따라 분말형 PB, 페로시안화철산칼륨 그리고 염화철(III)육수화물을 ㈜덕산약품공업에서 제공받아 합성하였다. 일반적으로 PB는 페로시안화철산칼륨과 염화철(III)용액을 적정 농도비로 혼합하여 제조한 뒤, ACF에 첨착하는 방법으로 사용되고 있다. 본 실험에서는 PB를 선 제조한 뒤 ACF에 후속첨착하는 것이 아닌, 0.5 g의 ACF 내 in-situ 방법으로 PB를 혼합하여 사용하였다. 이는 기존 공법 대비 ACF 내 PB의 흡수율을 높일 수 있어, 보다 향상된 ^{133}Cs 흡착능을 기대할 수 있다. 추가적으로, 본 연구의 in-situ 방법은 기존 공법에서 주로 사용되는 물리적 공정과 물리화학적 공정 두 가지에 모두 적용하였다. 물리적 공

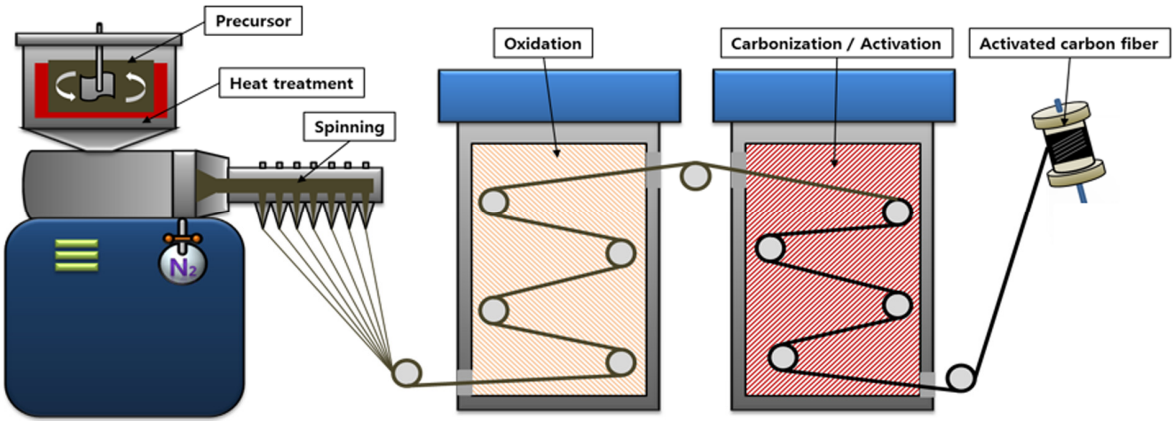

Fig. 2. Scheme of the synthesis of pitch-based activated carbon fibers.

정은 20 mM의 PB를 ACF를 침지시킨 가운데 수용액으로 제조한 뒤, 120 rpm으로 1시간 교반하였다. 이후, 샘플을 증류수로 수 회 세척한 뒤 50℃에서 24시간 건조하였다. 마지막으로, 최종 샘플을 데시게이터에서 2시간 방랭시켰다. 물리화학적 공정은 상기와 마찬가지로 ACF가 침지된 가운데 염화철(III)육수화물 20 mM 수용액을 120 rpm으로 1시간 교반시킨 뒤, 20 mM의 페로시안화철산칼륨 수용액을 분 당 5 ml씩 10회 주입하여 120 rpm으로 1시간 추가 교반하여 합성하였다. 이를 통해 화학적으로 흡착되어 결합된 철 이온뿐만 아니라, 수용액 상에 미흡착된 철 이온 또한 PB 내로의 추가합성을 유도하였다. 나아가 in-situ 방법을 통해 침지시간 동안 ACF 공극 내로 추가적인 PB가 물리적으로 포획될 수 있기 때문에 물리화학적 결합이 동시다발적으로 일어날 것이라고 기대하였다. 최종적으로 제조된 샘플의 경우 제조법에 따라 ACF, PB-ACF-A(물리적) 및 PB-ACF-B(물리화학적)로 명명하였다. 최종적으로 제조된 샘플들은 외부 오염원으로부터 분리하기 위해 별도의 실험 전까지 60℃의 데시게이터에 보관하였다.

2.3 최종 제조물 및 ^{133}Cs 흡착특성 분석방법

소재를 구성하는 원소 함유율을 측정하기 위해 에너지 분산형 분광분석기(SIGMA, Carl Zeiss)를 통해 분석을 진행하였다. 비표면적은 비표면적 측정장치(ASAP2460, Micromeritics)를 N_2 가스 분위기로 진행하였으며 BET 및 BJH 식에 의거하여 세부 표면형상을 분석하였다[10]. 세부 표면현상의 이미지화는 전자주사현미경(S4800, Hitachi)을 2.00 kV 조건 하 10.00 K의 배율로 사용하였다.

흡착능의 경우, 시료량과 ^{133}Cs의 농도를 달리하여 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(NexION350D, Perkin-Elmer)로 분석하였다. 그 후에 Langmuir 등온흡착식을 적용하여 최대 흡착량을 산출하였고, 이를 토대로 자유 에너지를 분석하였다[11].

3. 연구 결과

3.1 최종 제조물의 물리화학적 특성

샘플의 물리화학적 특성을 Tables 1과 2에 나타내었다. PB가 고정된 PB-ACF-A와 PB-ACF-B의 경우 아무런 표면개질이 이루어지지 않은 ACF 대비 각각 3.28%와 5.11% 낮은 탄소 비율을 나타내었다.

Table 1. Elemental characteristics of samples as determined by energy dispersive X-ray spectroscopy

Materials	Elemental composition (wt%)			
	C	N	O	Fe
ACF	93.71	0.48	5.81	-
PB-ACF-A	90.64	0.49	7.46	1.41
PB-ACF-B	88.92	0.49	7.24	3.35

Table 2. Surface characteristics of samples as determined by N2 isotherms

Classification	S_{BET}[a] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_m[b] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_e[c] ($m^2 \cdot g^{-1}$)
ACF	1215	1101	114
PB-ACF-A	950	851	99
PB-ACF-B	812	709	103

[a]BET specific surface area
[b]Micropore area
[c]External surface area

일반적인 ACF가 약 90% 내외의 탄소로 이루어져 있음을 인지하였을 때, PB 도입 이후 낮아진 탄소 비율은 철의 비율이 반비례적으로 증가했음을 나타낸다. 여기에서, 탄소와 산소의 경우 시료 고정을 위한 전도성 테이프 등의 다양한 외부로부터의 개입이 가능할 수 있다. 상대적으로 외부개입이 적은 철의 경우, 물리적으로 PB를 도입했을 때보다 물리화학적으로 PB를 도입했을 경우 57.91% 증가하였다. 이는 상기에서 언급한 바와 같이 PB가 동시다발적으로 지지체 내외부

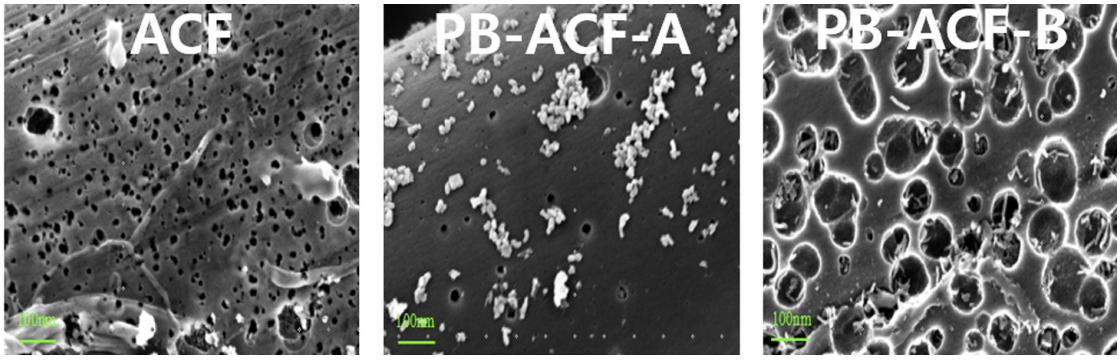

Fig. 3. SEM images of samples with a magnitude of 10.00 K.

에 첨착되었기 때문으로 사료된다. 비표면적과 미세기공 역시 PB의 도입 이후 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 비표면적의 경우 PB-ACF-A와 PB-ACF-B에서 ACF 대비 각각 21.81%와 33.17% 감소하였다. 미세기공 역시 상기와 같은 순으로 감소가 발생하였으며, 이 역시 PB의 도입에 따라 미세기공의 점유가 일어나 세부 표면형상의 수치가 감소한 것으로 보인다(Fig. 3). 샘플의 물리화학적 특성을 통해 PB가 ACF 표면에 도입되었음을 확인하였으며, 모든 경우에서 PB의 양은 PB-ACF-B > PB-ACF-A 순으로 고정되었다.

3.2 최종 제조물의 공법에 따른 ^{133}Cs 흡착특성

흡착특성의 경우, 낙진에 의한 하천 및 저수지의 오염을 가정하여 농도 범위를 10~20 ppm으로 설정하였으며, 샘플의 경우 0.1~0.3 g을 사용하였다. 샘플에 대한 ^{133}Cs의 흡착특성을 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과를 Fig. 4와 Table 3에 정리하였다. Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 단분자층의 두께에 대응하여 작용한다는 가정 하에, 그 이상 분리층에서는 더 이상 흡착이 진행되지 않는 것을 전제로 한다. 여기에서, KL의 값이 0 < KL < 1일 경우, 무차원 분리계수에 의해 흡착공정이 적합하게 진행되었음을 나타낸다. Table 3의 KL 값은 모두 상기 범주 내에 부합되었으며, R^2의 값 역시 0.9 이상의 신뢰도를 나타내어 고도의 유의성이 있는 것으로 나타났다. 샘플 의 양에 따라 최대 흡착량 q_{max}는 PB-ACF-B > PB-ACF-A > ACF 순으로 나타났으며, 이를 통해 PB의 침적도가 높을수록 ^{133}Cs의 흡착이 보다 용이함을 알 수 있다.

Table 3. Isothermal constants retrieved from Langmuir isotherms for the ^{133}Cs removal via samples.

Sample	Langmuir isotherm			
	Dosage (g)	q_{max}	KL	R^2
ACF	0.1	67.56	0.03	0.9047
	0.2	123.46	0.02	0.9466
	0.3	188.10	0.01	0.9713
PB-ACF-A	0.1	210.77	0.04	0.9624
	0.2	303.08	0.02	0.9683
	0.3	434.16	0.01	0.9713
PB-ACF-B	0.1	250.12	0.95	0.9737
	0.2	333.13	0.03	0.9914
	0.3	714.29	0.01	0.9749

PB-ACF-B의 경우, 가장 낮은 세부 표면현상을 보였음에도 위와 같은 이유로 0.3 g 기준 ACF 대비 73.67% 높은 q_{max} 값을 나타내었다(Fig. 4(d)).

흡착반응이 일어날 시의 에너지는 Table 4와 같이 도출하였다[12]. 흡착반응에 수반되는 Gibbs 자유에너지의 변화량 ΔG^{o}는 식 (1)을 통해 도출할 수 있다.

$$\triangle G^{\circ} = \triangle H^{\circ} - T\triangle S^{\circ} \quad (1)$$

모든 샘플의 경우, 평가된 Gibbs 자유에너지의 변화값이 -20~0 kJ mol^{-1} 범주 내에 분포하고 있어 일반적인

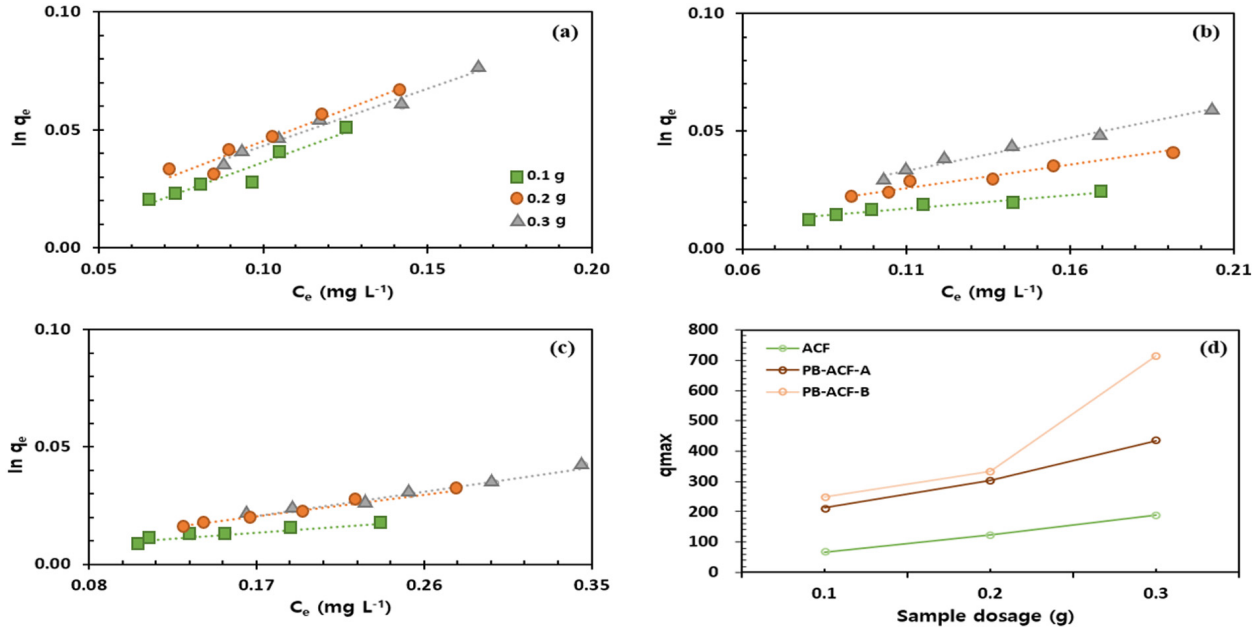

Fig. 4. Langmuir isotherms for the ^{133}Cs removal onto samples. Linearlized isotherms are plotted in (a) ACF, (b) PB-ACF-A and (c) PB-ACF-B. The possible maximum adsorption of ^{133}Cs is plotted in (d).

물리흡착의 영역에 포함됨을 알 수 있다. 엔탈피(ΔH^o) 및 엔트로피(ΔS^o) 변화량은 식 (2)를 통해 구할 수 있다.

$$\ln K_d = \frac{\triangle S^\circ}{R} - \frac{\triangle H^\circ}{RT} \quad (2)$$

Van't Hoff 식으로 도출된 엔탈피 변화 값의 경우, PB의 도입이 이루어지자 음수로 변환되었는데 이를 통해 흡착공정이 흡열반응에서 발열반응으로 전환되었음을 알 수 있다. 일반적으로 흡열반응일 시 에너지의 준위는 증가하므로 비자발적인 경향을 띄며, 발열반응일 시 에너지의 준위는 감소하므로 자발적 경향을 띈다. 이를 토대로 PB는 ACF와 ^{133}Cs 간 보다 용이한 반응을 유도했음을 알 수 있다. 마지막으로, 엔트로피 변화 값은 모두 양수를 띄고 있는데 이는 PB와 ^{133}Cs 간 친화력이 높아 산발적인 흡착에 따른 무질서도가 증가하였기 때문이다. 주요 에너지 상수에서 PB-ACF-B는 타 소재 대비 높은 흡착동향을 보여 물리화학적으로 PB를 도입하는 것이 가장 높은 ^{133}Cs 흡착을 이끌어냄을 유추할 수 있다[13].

Table 4. Energy constants for the ^{133}Cs removal via samples at room temperature

Sample	△G° (kJ mol^{-1})	△H° (kJ mol^{-1})	△S° (kJ mol^{-1})
ACF	-2.23	6.36	28.82
PB-ACF-A	-4.83	-16.09	38.82
PB-ACF-B	-5.52	-22.00	56.70

4. 결론 및 고찰

본 연구에서는 ACF를 사용하여 물리화학적 방법으로 PB를 ACF 내부에서 합성하고 그에 따른 ^{133}Cs의 흡착거동을 분석하였다. PB를 도입함에 있어 대조군으로 물리적 방법으로 PB를 ACF에 같은 방법으로 합성하였다. 물리화학적 방법으로 제조된 PB-ACF-B는 타 샘플 대비 상대적으로 낮은 세부표면 특성을 보였으며, 이는 PB의 광범위한 첨착이 이루어졌기 때문으로 사료된다. 흡착특성은 Langmuir 흡착등온식에 부합하였으며, 여기에서 무차원 분리계수의 값이 0과 1사이에 분포하여 효과적인 흡착조작이 가능한 영역 내 분포함을 알 수 있었다. 흡착반응이 일어날 시의 에너지 변화는 물리적 흡착과 동시에 PB의 도입으로 흡열반응에서 발열반응으로 전환되었다. 또한, 엔트로피의 변화 값이 지속적으로 증가하여 무질서도가 높아졌음을 알 수 있었다. 상기 흡착거동 연구에 근거하였을 때, PB를 물리화학적 방법으로 ACF 내부에 첨착하는 본 공법은 향후 예기치 못한 인공 방사성 핵종의 유출에 효과적으로 도입될 수 있을 것으로 보인다.

References

1) Y. Namiki, T. Ueyama, T. Yoshida, R. Watanabe, S. Koido and T. Namiki, "Hybrid Micro-particles as a Magnetically-guidable Decontaminant for Cesium-eluted ash Slurry", Scientific Reports, Vol. 4, p. 6294, 2014.
2) L. N. Lammers, I. C. Bourg, M. Okumura, K. Kolluri, G. Sposito and M. Machida, "Molecular Dynamics Simulations of Cesium Adsorption on Illite Nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 490, pp. 608-620, 2017.
3) M. R. Awual, "Ring Size Dependent Crown Ether Based Mesoporous Adsorbent for High Cesium Adsorption from Wastewater", Chemical Engineering Journal, Vol. 303, pp. 539-546, 2016.
4) J. Jang and D. S. Lee, "Enhanced adsorption of Cesium on PVA-alginate Encapsulated Prussian Blue-graphene Oxide Hydrogel Beads in a Fixed-bed Column System", Bioresource Technology, Vol. 218, pp. 294-300, 2016.
5) J. Wang, S. Zhuang and Y. Liu, "Metal Hexacyanoferrates-based Adsorbents for Cesium Removal", Coordination Chemistry Reviews, Vol. 374, pp. 430-438, 2018.
6) J. H. Lee, S. H. Lee and D. H. Suh, "CO 2 Treatment of Carbon Fibers Improves Adsorption of Fuel Cell Platinum", Environmental Chemistry Letters, pp. 1-6, 2020.
7) Z. Dai, X. Yu, C. Huang, M. Li, J. Su, Y. Guo and Q. Ke, "Nanocrystalline MnO 2 on an Activated Carbon Fiber for Catalytic Formaldehyde Removal", Rsc Advances, Vol. 6, No. 99, pp. 97022-97029, 2016.
8) C. Zhao, B. Si, Z. A. Mirza, Y. Liu, X. He, J. Li and H. Zheng, "Activated Carbon Fiber (ACF) Enhances the UV/EF System to Remove Nitrobenzene in Water", Separation and Purification Technology, Vol. 187, pp. 397-406, 2017.
9) D. C. Gwak, S. S. Choi, J. H. Lee and S. H. Lee, "Synthesization and Characterization of Pitch-based Activated Carbon Fiber for Indoor Radon Removal", Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology (JNFCWT), Vol. 15, No. 3, pp. 207-218, 2017.
10) L. Xu, J. Guo, F. Jin and H. Zeng, "Removal of SO2 from

O2-containing Flue Gas by Activated Carbon Fiber (ACF) impregnated with NH3", Chemosphere, Vol. 62, No. 5, pp. 823-826, 2006.

11) Z. Sun, Y. Yu, S. Pang and D. Du, "Manganese-modified Activated Carbon Fiber (Mn-ACF): Novel Efficient Adsorbent for Arsenic", Applied Surface Science, Vol. 284, pp. 100-106, 2013.
12) J. H. Lee, S. H. Lee and D. H. Suh, "Using Nanobubblized Carbon Dioxide for Effective Microextraction of Heavy Metals", Journal of CO2 Utilization, Vol. 39, 101163, 2020.
13) Y. Seo, D. Oh and Y. Hwang, "Covalent Organic Polymer Grafted on Granular Activated Carbon Surface to Immobilize Prussian Blue for Cs+ Removal", Journal of Korean Society of Water and Wastewater, Vol. 32, No. 5, pp. 399-409, 2018.