Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 2, pp. 127-132, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.2.127

Original article

수질오염 제염을 위한 세슘 선택성 상자성 코어 무기복합제염제 개발

홍성표[1] · 강보선[2,*]

[1]한국원자력연구원, [2]건양대학교 방사선학과

Development of Cesium-selective Paramagnetic Core Inorganic Composite Agent for Water Decontamination

Seong Pyo Hong[1] and Bo-Sun Kang[2,*]

[1]KAERI 111 989beon-gil, Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34057, Republic of Korea
[2]Department of Radiological Science, Konyang University, 158 Gwanjeodong-ro, Seo-gu, Daejeon 35365, Republic of Korea

ABSTRACT Large amounts of liquid radioactive waste or radioactive contaminated water could be produced during the treatment of radiation accidents or during the dismantling and decontamination process of nuclear power plants. Since most of the decontamination agents to date are difficult to recover after adsorption of radioactive isotopes, their use in open environments such as rivers, reservoirs, or oceans is limited. In this study, as a radioactive decontamination agent that can overcome the current limitations when used in an open environment, a paramagnetic core inorganic composite (PMCIC) decomposite agent with high selectivity to cesium ions was developed. PMCore was prepared by synthesizing paramagnetic iron oxide nanoparticles, and inorganic crystals such as metal-ferrocyanide were conjugated to the surface so that PMCore could be selective to cesium ions. The developed PMCIC could be easily recovered from the water by magnetism and could adsorb up to 94 μM of Cs atoms per 1 g of PMCIC.

Key words: Liquid waste, Paramagnetic core inorganic composite decontamination agent, Cesium selectivity, Agent recovery, Iron oxide nanoparticles

1. 서 론

핵연료를 활용하는 원자력발전은 화석연료를 이용하는 발전 방식과 달리 탄소배출 등의 대기 오염 없이 전력을 제공하는 청정에너지이다. 하지만, 운영기간이 길어져 노후된 원자로는 발전을 정지하게 되고, 영구정지된 원자로는 해체/복원의 수순을 겪는다. 전 세계적으로 가동정지 원자력발전소가 증가하고 있으며, 이들에 대한 제염/해체/복구 등을 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히, 최근 후쿠시마 원전의 오염처리수의 예를 보면, 가동정지 원자로의 해체과정 또는 방사선 사고 현장의 제염 시에는 피치 못하게 상당량의 오염수 또는 액체폐기물이 발생되며 이에 대한 처리/처분 문제는 여전히 해결해야 할 심각한 문제 중 하나로 판단된다. 오염수를 포함한 액체 폐기물의 경우 그 부피가 매우 커서 효과적이고 경제적인 오염핵종 제거를 통한 부피감용이 가장 중요한 이슈이며, 제염과정에서 사용되는 2차 방사성폐기물인 방사성 공정폐기물의 발생을 최소화하는 것이 가장 중요한 문제이다.

원자력 시설에서 유출될 수 있는 주된 수질 오염 핵종인 ^{90}Sr, ^{60}Co, ^{137}Cs는 인체에 흡수될 경우 다양한 암과 백혈병 등을 유발할 수 있다. 이들의 반감기(각각 28.7년, 5.27년, 30년)를 고려하면, 이들 핵종에 의한 오염을 자연이 스스로 정화하는 데는 오랜 시간이 필요하다는 것은 명확하다. 방사성 오염 수질을 정화하는 방법으로 응고, 역삼투, 화학 침전, 용매 추출, 막 공정, 이온교환 및 흡착 등의 방법이 가능하다. 이들 중 흡착법은 방사성 공정폐기물이 상대적으로 적은제염방법이며 제염공정도 상대적으로 단순하다. 흡착법 중 이온교환수지 컬럼에 오염수를 통과시키며 제염하는 이온교환수지법이 주로 사용되고 있고, 제염제를 오염수에 희석 분산시키는 분산공정은 제염제의 회수가 어렵

ISSN 1976-2402 http://www.ksri.kr/

Copyright© 2024 by Korean Society of Radiation Industry

*Corresponding author: Bo-Sun Kang
Tel: +82-42-600-8441, Fax: +82-42-600-8408, E-mail: bskang@konyang.ac.kr
Received 16 May 2024 Revised 18 May 2024 Accepted 12 June 2024

기 때문에 거의 사용되고 있지 않다.

상자성 코어(paramagnetic core)에 핵종 선택성이 있는 무기결정을 결합시킨 제염제를 개발하면 사용 중에는 자성을 띄지 않으므로 수중에 분산시킬 수 있어 대량 오염수를 대상으로 방사성 핵종을 흡착하게 할 수 있고, 제염 종료 시에는 자석을 이용하면 자석에 반응하는 상자성 코어가 자석에 의해 쉽게 회수될 수 있으므로 대량 방사성 수질오염 또는 대량 액체폐기물 제염을 위한 경제적이고 효율적인 기술이 될 수 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 초상자성 산화철 나노입자(SPIONs) 합성

산화철 나노입자는 의료, 산업 분야 등에서 다양한 목적을 위해 연구되고 있는 소재이다[1,2]. 본 연구에서는 제염제가 방사성 핵종을 포획한 후에 자석을 이용하여 쉽게 회수될 수 있도록 상자성코어(paramagnetic core)를 갖는 무기복합제염제를 개발하였다. 수중 방사능오염 제염을 위해 제염제를 분산시키는 분산공정에 사용하기 위해서 제염제는 제염반응 중에는 자성을 띄지 않아야 쉽게 분산되고 확산될 수 있으며, 제염 종료 시에는 외부 자기장에 반응하여 자성을 나타내는 상자성(paramagnetism) 특성이 있어야 수중으로부터 쉽게 회수할 수 있다. 철은 강자성(ferromag netism)이지만 크기가 수십나노미터 이하로 작아지면 상자성을 갖게 되므로 본 연구에서는 초상자성 산화철 나노입자(SPIONs, paramagnetic iron oxide nanoparticles)를 합성하여 상자성코어(PMCore) 제염제의 전구체로 사용하였다.

금속 나노입자 합성을 위해 공침법, 열분해법, 열수합성법, Sol-Gel법 등이 많이 사용되고 있으며, 각 합성법마다 특징이 있다[3].

일반적으로 물에서 합성된 나노입자보다 유기용매에서 합성된 나노입자가 더 우수한 크기 분포와 높은 결정성을 나타내며, 합성 조건(온도, 시간 등)에 따라 합성된 나노입자의 평균 크기와 특성이 달라지기도 한다[4].

본 연구에서는 iron chloride hexahydrate를 증류수와 에탄올에 녹인 후, 이를 hexane에 녹인 sodium oleate와 섞어 70°C에서 4시간 동안 반응시켰다. 이후 분액깔때기와 증류수를 사용해 세 번 세척 한 뒤 남은 수분을 제거하여 iron oleate를 만들었다. 그리고 만들어진 iron oleate를 oleic acid와 혼합하여 1-octadecene에 녹인 후, Fig. 1에 나타난 바와 같이 320°C에서 1시간 동안 열분해하여 상자성 산화철 나노입자(SPIONs, super paramagnetic iron oxide nanoparticles)를 합성했다.

합성된 상자성 산화철 나노입자는 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 평균 크기가 30 nm 정도였으며, Fig. 3과 같이 자기장이 없을 때는 수중에 분산되어 있다가 외부 자기장이 가해지면 자성을 나타내는 상자성(paramagnetism) 특성을 보였다.

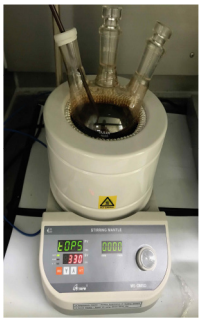

Fig. 1. Synthesis of super paramagnetic iron oxide nanoparticles as magnetic core for cesium-selective paramagnetic core inorganic decontamination agent

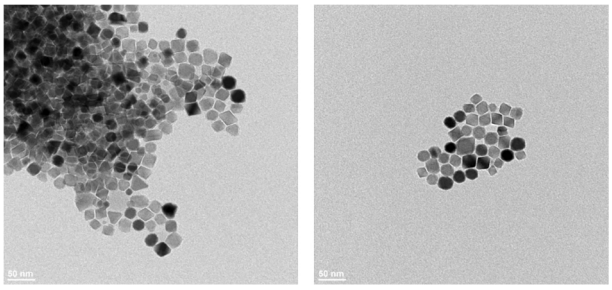

Fig. 2. TEM images of synthesized SPIONs which were 30 nm in average diameter

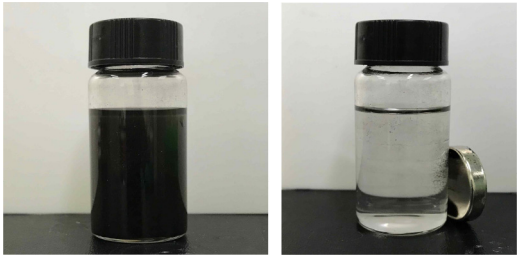

Fig. 2. TEM images of synthesized SPIONs which were 30 nm in average diameter

2.2. 실리카(Si) 표면처리 및 상자성 코어 합성

표면처리는 금속 나노 입자의 안정성을 향상시키고, 실리카 표면처리를 통해 추가적인 기능성 분자와 금속 나노입자와의 결합을 용이하게 한다. 이는 합성된 SPIONs를 상자성코어(PMCore)로 활용하기 위해 필요한 다양한 기능을 추가하기 위해 필수적으로 수행되어야 하는 과정이다[5,6,7].

본 연구에서는 PMCore의 안정성을 향상시키고, Cesium 이온을 선택적으로 흡착하기 위한 Cu-Ferrocyanide 결정을 PMCore 표면에 합성하기 위해 SPIONs를 실리카 표면처리 하였다.

CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide)을 증류수에 녹인 후 65°C로 가열하고, chloroform에 분산시킨 SPIONs를 희석시켜 빠르게 저어주면서 chloroform을 증발시키고, NaOH를 첨

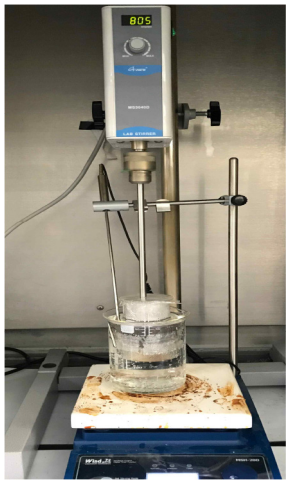

Fig. 4. Surface treatment process. Silica coating on the super paramagnetic nanoparticles was applied for the stability of the nanoparticles and also for the post process to conjugate other functional molecules to adsorb radionuclides. An overhead stirrer was used at a constant height to minimize the effect of the magnetism of the stirring device during silica coating.

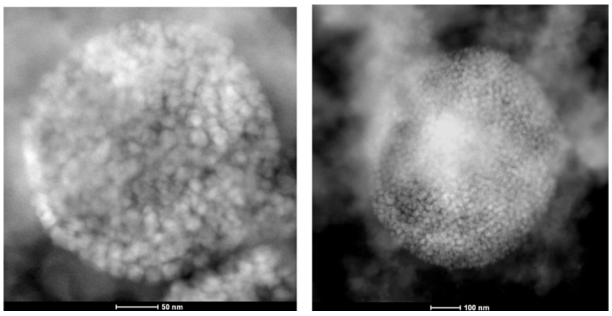

Fig. 5. TEM image of silica coated paramagnetic core (PMCore, a cluster of silica coated super paramagnetic ion oxide nanoparticles).

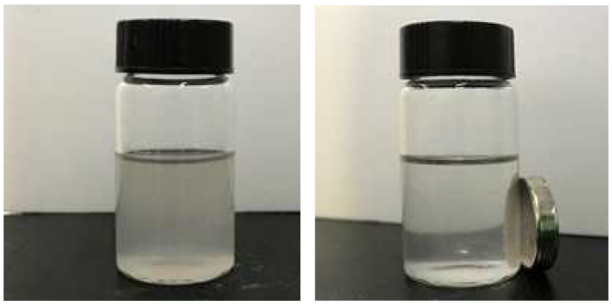

Fig. 6. Magnetic separation test of silica coated magnetic nanoparticles. Upper) Silica coated magnetic nanoparticles were dispersed in the water. Lower) Separated silica coated nanoparticles were shown at the side wall of vial.

가하여 pH값을 12로 조절한 후 TEOS와 ethyl acetate를 차례로 첨가하여 2시간 동안 반응시켜 실리카 표면 처리된 상자성 코어(PMCore)를 합성하였다. PMCore 합성동안 교반 장치의 자성 영향을 최소화하기 위해 Fig. 4와 같이 일정한 높이에서 작동하는 오버헤드 교반기를 사용했다.

실리카 코팅 전의 SPIONs는 검은 색을 띄고 있지만, 실리카를 코팅한 SPIONs와 PMCore는 물속에 분산시켰을 때 흰색을 띄었다. Fig. 5는 실리카 코팅된 상자성 나노입자의 TEM 영상으로서 수십 나노 크기의 초상자성 나노입자들이 응집되어 상자성코어(PMCore)가 형성되었음을 확인할 수 있다. 이렇게 합성된 PMCore는 여전히 자석으로 쉽게 분리되는 상자성을 유지하고 있어서 Fig. 6의 오른쪽 사진처럼 제염공정을 위해 수중에 분산되어도 자석을 이용하면 분리가 가능함을 확인할 수 있었다.

2.3. PMCore-$K_2Cu[Fe(CN)_6]$ Composite 합성

금속-페로시아나이드 결정은 알칼리 금속 이온, 특히 세슘에 대한 흡착력이 강한 무기결정이다. 이러한 특성으로 인해 방사성 세슘을 선택적으로 제거하는데 다양하게 활용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 PMCore의 표면에 Fig. 7과 같이 칼륨구리-페로시아나이드를 결합시켜 Cesium 이온에 대한 선택적 흡착력을 갖게 하였다.

PMCore에 칼륨구리헥사페로시아나이드(KCuHCF, $K_2Cu[Fe(CN)_6]$)를 결합하기 위한 첫 단계로 PMCore 표면에 아자이드기를 생성시켰다. 아자이드기 생성에 필요한 AzPTES는 TBTA (tetra butylammonium bromide)와 아자이드화 나트륨(NaN_3)을 무수 아세토나이트릴(CH_3CN)에 용해시킨 후 18시간 동안 질소 불활성 분위기(inert atmosphere)로 90°C에서 반응시켜 합성

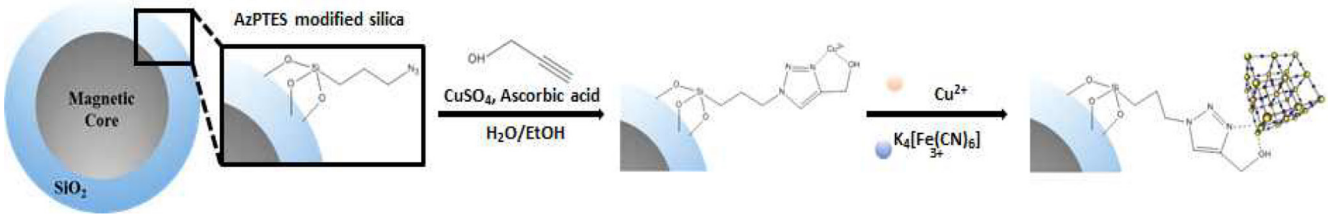

Fig. 7. Process of binding potassium copper hexacyanoferrate to silica surface which is coated on magnetic nanoparticles (magnetic core).

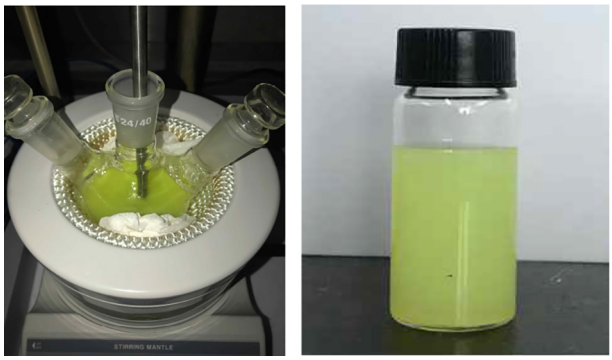

Fig. 8. Synthesis of Cesium-selective paramagnetic core inorganic (PMCIC) decontamintion agent by combining hexacyanoferrate to the surface of PMCore.

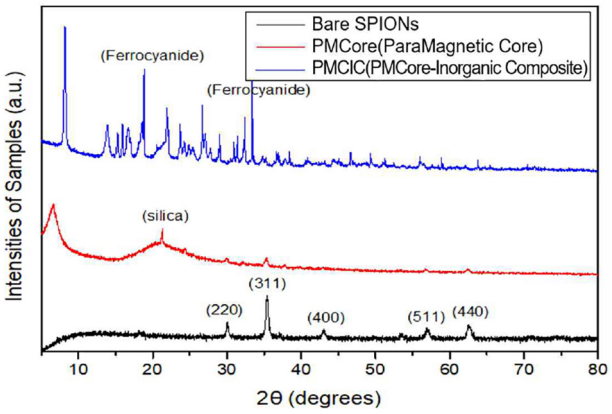

Fig. 9. Results of XRD Analysis for Paramagnetic Core-Ferrocyanide Composite(PMCIC) at each synthetic phases. The peaks of ferrocyanide are measured at the PMCIC which is never shown at the bare super paramagnetic iron nanoparticles.

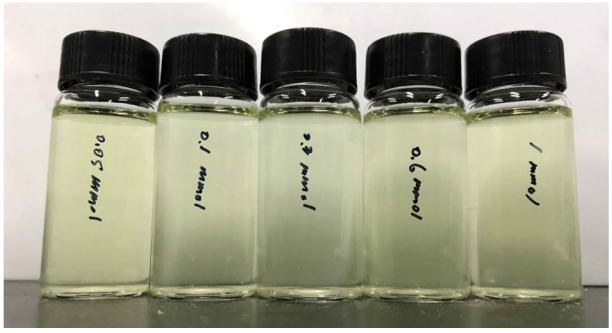

Fig. 10. Sample preparation for the performance test of the developed paramagnetic core inorganic composite decontamination agent.

하였고, 불순물을 제거공정을 거친 후 사용하였다. PMCore를 toluene에 분산 후 미리 합성한 AzPTES를 첨가하고, 115°C, Ar atmosphere 조건에서 24시간 동안 반응시켜 PMCore 표면에 아자이드기를 생성하였다. 아자이드기가 생성된 후 프로파르길 알콜(propargyl alcohol)과 황산구리, 아스코빅산(ascorbic acid)을 첨가하고 상온에서 24시간 동안 반응시켜 Copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) "Click" reaction으로 azide기를 triazole-copper 복합체로 합성하였다. 마지막으로 triazole-copper 복합체의 copper와 $K_4[Fe(CN)_6]$이 반응하여 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$가 합성되도록 $K_4[Fe(CN)_6]$를 수차례 첨가하여 PMCore 표면에 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$가 결합된 세슘 선택성 상자성 코어 무기복합제염제(PMCIC, paramagnetic core inorganic composite)를 합성하였다[8,9].

3. 결 과

각 단계에 따른 합성 생성물의 완성도를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하여 전구체인 초상자성 나노입자(SPIONs)의 합성 단계에서부터 PMCore합성 그리고 PMCIC 합성까지 설계한 바와 같이 합성되었음을 확인하였다.

Fig. 9에서 보인 바와 같이 PMCore의 전구체인 초상자성 나노입자(bare SPIONs)에서는 Fe_3O_4의 결정에서 측정되는 피크들이 측정되었고, PMCore에서는 비정질 실리카에서 대표적으로 측정되는 22° (2θ) 피크가 추가적으로 측정되었으며, PMCore-페로시아나이드 무기복합제(PMCIC, PMCore-Ferrocyanide composite)에서는 페로시아나이드 결정의 특성 피크들이 추가적으로 측정되었다.

개발된 Cesium 선택성 PMCIC의 Cesium 흡착률 평가를 위하여, Fig. 10과 같이 다른 양의 CsCl을 2차 증류수 20 mL에 녹여 제작한 0.05~1.0 mM/L의 Cesium 오염수 시료 5개를 제작하였고, 제작된 오염수 시료 각각에 PMCIC 10 mg 분산시켜 24시간 동안 제염처리하고, 자석을 이용하여 PMCIC를 회수하여 제염제 회수률을 측정하고, 제염된 오염수의 Cesium 농도변화를 측정하여 PMCIC 1 mg 당 Cecium 이온 흡착률(mM/g)을 측정하였다.

측정된 Cesium 오염수의 오염농도별 PMCIC 회수률과 흡착률은 Table 1에 정리하였다. 제염처리 후 오염수에서 PMCIC 회수률은 평균 98.8%, 표준편차는 0.59%였다. 오염수의 세슘 농도는 ICP-MS를 이용하여 측정하였으며, PMCIC 세슘 이온 흡착률은 0.094mM/1g이었다. Fig. 11에서 보이는 것처럼 흡착률은 오염수의 세슘농도에 따라 크게 변하는 것을 알 수 있다.

Cesium 이온 흡착률 Q의 정의는 아래와 같다.

$$Q=(C_i-C_f)\frac{V}{M}$$

C_i: 오염수의 Cesium 농도,
C_f: 제염 처리 후 오염수의 Cesium 농도,
V: 오염수의 부피,
M: 제염공정에 사용된 제염제의 질량

Table 1. Performance test of the synthesized cesium-selective paramagnetic core inorganic decontamination agent

Measured item	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4	sample 5
Cs concentration in the sample (mM/L)	0.05	0.1	0.3	0.6	1.0
MCIC decontamination agnet dosage (mg)	10	10	10	10	10
MCIC decontamination agnet recovery (mg)	9.88	9.93	9.78	9.90	9.91
Cs adsorption per MCIC weight (mM/g)	0.033	0.051	0.071	0.073	0.094

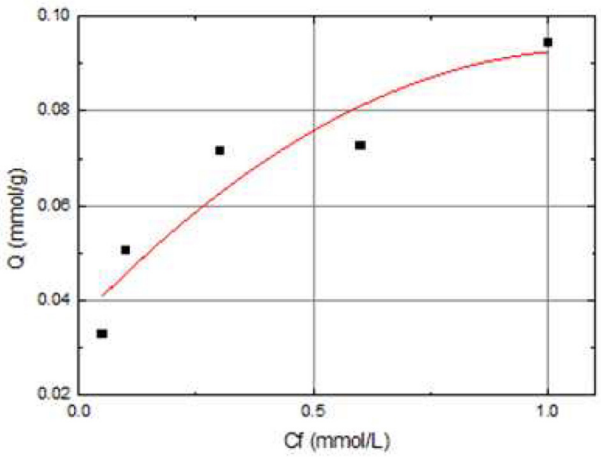

Fig. 11. The performance test of the paramagnetic core inorganic composite decontamination agent.

4. 고찰 및 결론

수질오염 제염 방법은 오염수를 처리시설로 흡입하여 처리장치에서 제염 컬럼을 통과시키면서 오염 핵종을 흡착시킨 후 처리수를 배출하거나, 열린 환경의 오염수 자체에 제염제를 확산시켜 오염핵종을 흡착시킨 후 제염제를 회수하는 방법이 가능하다. 방사성 물질을 흡착한 제염제의 처리는 두 가지 방법 모두에서 문제가 되며, 확산공정의 경우에는 열린 환경의 오염수로부터 방사성핵종을 흡착한 제염제 분리 회수하는 것이 가장 큰 문제가 된다.

본 연구에서는 기존 수중 오염 제염제가 갖는 가장 큰 문제인 '분산제염공정 후 방사성동위원소를 흡착한 제염제 회수'의 어려움을 해결하기 위해 제염작업 중에는 수중에서 쉽게 확산되고, 제염작업을 종료할 때 자석을 이용해 효율적이고 경제적으로 제염제를 회수할 수 있는 상자성코어(PMCore)을 갖는 무기복합제염제인 PMCIC (ParaMagnetic Core Inorganic Composite)를 개발하였다. 우선, PMCore의 전구체로 초상자성 산화철 나노입자(SPIONs)를 합성하였고, 합성된 SPIONs의 수중 안정성 확보와 핵종선택성 무기결정 결합을 위한 중간단계로 실리카 표면처리를 통해 상자성코어(PMCore)를 합성하였으며, 최종적으로 방사성 Cesium에 대해 선택적 흡착성이 있는 페로시아나이드 무기결정을 PMCore에 결합시켜 Cesium 선택성 상자성 무기복합제염제(PMCIC)를 합성하였다.

개발된 Cesium 선택성 PMCIC제염제를 이용하여 Cesium 오염수에 대한 제염효과를 실험적으로 평가하여 Cesium 선택성 PMCIC제염제 1 g당 Cesium 원자 0.094 mM을 흡착함을 알 수 있었다. 이는 개발된 제염제 1 g당 대략 6×10^{19}개의 Cesium 원자를 제거하는 것이며, 방사능으로 계산하면 대략 4.3×10^{10} Bq을 제염하는 것이다. Fig. 11에서 보이는 바와 같이 고농도 오염에서의 흡착률은 높지만, 세슘 농도가 낮으면 제염제의 흡착률 Q[mM/g]도 작아지므로, 향후 상용화를 위해서는 PMCIC 합성공정을 최적화하여 오염핵종 흡착 금속염의 결합밀도를 높이고, 교반 등 제염제-오염핵종 반응 확률을 증가시킬 수 있는 공정개발 및 최적 제염 시간 측정 등을 통해 낮은 오염도에 대한 적용가능성을 높여야 할 것이다.

본 연구에서 개발된 자성코어 무기복합제염제의 제염성능을 평가하기 위해 흡착률 Q (제염제 1 g 당 흡착된 제염대상 물질의 몰수)를 사용하였다. 제염분야에서 제염성능을 나타내기 위해 일반적으로 사용되는 개념인 제염률, 제염계수, 제염지수 등은 제염제 자체의 성능을 나타내기보다 제염작업의 결과에 대한 전체적인 작업평가에 적합한 개념이다. 하지만, 제염계수는 제염 전 방사능과 제염 후 방사능의 비로서 제염작업이 끝난 후 어느 정도 방사능이 제거되었는지 평가하기에 적합하지만 사용한 제염제의 양에 따라 제염계수 값이 달라질 수 있다는 한계가 있다. 즉, 작업 중 제염제를 많이 사용하면 제염제를 적게 사용한 경우보다 제염계수가 더 높게 나올 수 있다는 것이다.

후쿠시마 원전사고 후 발생한 오염수를 처리하는데 사용되고 있는 상용시스템은 AREVA, EPRI, DFDX, HP-CORD 등의 시스템으로 모두 이온교환수지 컬럼을 이용한 제염방식으로서, 제염공정 중 이온교환수지 컬럼 자체를 지속적으로 교환하고 폐기해야 하므로 이온교환수지 컬럼이 방사성 공정폐기물로 발생되는 단점이 있다. 하지만, 본 공정에서 개발된 자성코어 무기복합제염제는 컬럼 형태로 만들 필요가 없으며, 방사성동위원소를 흡착한 무기결정만 제거한 후 상자성코어를 재사용할 수 있어 방사성 공정폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단의 원자력연구기반확충사업 세부사업인 전략기초사업(2017M2B2A9A 02049742) 및 2023 PM 연구역량 강화지원 사업(2023 00760001)의 연구지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Yury V. Kolen'ko, Manuel Bañobre-López, Carlos Rodríguez-Abreu, Enrique Carbó-Argibay, Alexandra Sailsman, Yolanda Piñeiro-Redondo, M. Fátima Cerqueira, Dmitri Y. Petrovykh, Kirill Kovnir, Oleg I. Lebedev, and JoséRivas. 2014. "Large-scale synthesis of colloidal Fe_3O_4 nanoparticles exhibiting high heating efficiency in magnetic hyperthermia." *The Journal of Physical Chemistry C* **118**(16):8691-8701. https://doi. org/10.1021/jp500816u
2. Sun Sheng-Nan, Wei Chao, Zhu Zan-Zan, Hou Yang-Long, Venkataraman Subbu S1 and Xu Zhi-Chuan. 2014. "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications." *Chinese Physics B* **23**(3): 037503. https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/3/0 37503
3. Sophie Laurent 1, Delphine Forge, Marc Port, Alain Roch, Caroline Robic, Luce Vander Elst, Robert N Muller. 2008. "Nanoparticles, Magnetic Iron Oxide: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications Laurent." **108**(6): 2064-110. https://doi.org/10.1021/cr068 445e
4. Sun, Shouheng, and Hao Zeng. 2002. "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* **124**(28):8204-8205. https://doi.org/10.1021/ja026501
5. Fei Ye, Sophie Laurent, Andrea Fornara, Laura Astolfi, Jian Qin, Alain Roch, Alessandro Martini, Muhammet S. Toprak, Robert N. Muller, Mamoun Muhammed. 2012. "Uniform mesoporous silica coated iron oxide nanoparticles as a highly efficient, nontoxic MRI T2 contrast agent with tunable proton relaxivities." *Contrast media & molecular imaging* **7**(5):460-468. https://doi.org/10.1002/cmmi.1473
6. Du, Xin, and Junhui He. 2011. "Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: synthesis and applications." *Nanoscale* **3**(10): 3984-4002.
7. Nakazawa, Jun, and T. Daniel P. Stack. 2008. "Controlled loadings in a mesoporous material:click-on silica." *Journal of the American Chemical Society* **130**(44):14360-14361. https://doi.org/10.1021/ja804237b
8. Raphaël Turgis, Guilhem Arrachart, Carole Delchet, Cyrielle Rey, Yves Barré, Stéphane Pellet-Rostaing, Yannick Guari, Joulia Larionova, and Agnès Grandjean 2013. "An original "click and bind" approach for immobilizing copper hexacyanoferrate nanoparticles on mesoporous silica." *Chemistry of Materials* **25**(21):4447-4453.
9. C Loos-Neskovic, S Ayrault, V Badillo, B Jimenez, E Garnier, M Fedoroff, D.J Jones, B Merinov. 2004. "Structure of copper-pota ssium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium." *Journal of solid state chemistry* **177**(6):1817-1828.