Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 1, pp. 89-93, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.1.89

Technical article

프러시안 블루-알지네이트 비드를 이용한 세슘 제거 연구

박소언[1,2] · 민수정[1] · 서범경[1] · 노창현[1] · 홍상범[1,*]
[1]한국원자력연구원 해체기술개발부, [2]단국대학교 에너지공학과

A Study of Cesium Removal Using Prussian Blue-Alginate Beads

So-on Park[1,2], Su-jung Min[1], Bum-kyoung Seo[1], Chang-hyun Roh[1], and Sang-bum Hong[1,*]
[1]Decommissioning Technology Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero, 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon 34057, Republic of Korea
[2]Department of Energy Engineering, Dankook University, 119, Dandae-ro, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea

ABSTRACT Accidents at nuclear facilities and nuclear power plants led to leaks of large amounts of radioactive substances. Of the various radioactive nuclides released, ^{137}Cs are radioactive substances generated during the fission of uranium. Therefore, due to the high fission yield (6.09%), strong gamma rays, and a relatively long half-life (30 years), a rapid and efficient removal method and a study of adsorbents are needed. Accordingly, an adsorbent was prepared using Prussian blue (PB), a material that selectively adsorbs radioactive cesium. As a result of evaluating the adsorption performance with the prepared adsorbent, it was confirmed that 82% of the removal efficiency was obtained, and most of the cesium was rapidly adsorbed within 10 to 15 minutes. The purpose of this study was to adsorb cesium using the Prussian blue alginate bead and to compare the change in detection efficiency according to the amount of adsorbent added for quantitative evaluation. However, in this case, it is difficult to determine the detection efficiency using a standard source with the same conditions as the measurement sample, so the efficiency change of the HPGe detector according to the different heights of Prussian blue was calculated through MCNP simulation using certified standard materials (1 L, Marinelli beaker) for radioactivity measurement. It is expected to derive a relational equation that can calculate detection efficiency through an efficiency curve according to the volume of Prussian blue, quantitatively evaluate the activity at the same time as the adsorption of radioactive nuclides in actual contaminated water and use it in the field of nuclear facility operation and dismantling in the future.

Key words: Prussian blue, Alginate beads, Cesium adsorption, MCNP simulation, Detection efficiency

1. 서 론

지난 1986년도 체르노빌과 2011년도 후쿠시마 원자력발전소 사고로 방출된 방사성 오염 물질은 환경에 영향을 미치고 있다. 주요 방출 방사성핵종(^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr) 중 ^{137}Cs은 우라늄의 핵분열 과정에서 생성되는 인공 핵종으로 베타 붕괴를 통해 베타선 및 감마선을 방출시킨다. ^{137}Cs의 반감기는 약 30년으로 인체에 흡수되면 근육에 침적하여 암발생 확률을 증가시키고, 백혈구 감소 등을 유발하게 된다. ^{137}Cs은 과거 핵실험을 포함하여 원자력발전소 운영 및 재처리시설 운영 과정에서 발생되며, 토양의 미세 입자에 잘 흡착되며 물에 대한 용해도가 높기 때문에 확산되기 쉽다. 이와 같은 특성으로 인해 오염된 낙진을 통해 지표수에 유입되면서 2차 오염을 유발할 수 있다[1]. ^{137}Cs에 오염된 지하수 등이 자연적으로 정화되기에는 오랜 시간이 필요하기 때문에 신속하고 효율적인 세슘(Cs) 제거 방법과 흡착재의 연구가 필요하다[2].

본 연구는 원전 주변 및 원전 사고 상황에 대응하기 위한 목적으로, 원자력 사고 시 방출되는 대표적인 핵종인 ^{137}Cs을 선택적으로 제거할 수 있는 흡착재를 제조하고 정량 평가하는데 있다. ^{137}Cs 이온과 양성자 교환을 통해 선택적 흡착 능력이 있다고 알려져 있다[3,4]. 프러시안 블루(PB, Prussian Blue)를 이용하여 비드(Bead) 형태로 제조하여 Cs^+ 흡착 정도와 제거 효율을 평

ISSN 1976-2402 **http://www.ksri.kr/**
Copyright© 2024 by Korean Society of Radiation Industry
***Corresponding author:** Sang-bum Hong
Tel: +82-42-868-2745, Fax: +82-42-868-2432, E-mail: sbhong@kaeri.re.kr
Received 13 February 2024 **Revised** 26 March 2024 **Accepted** 26 March 2024

가하여 오염수 정화에 활용 가능성을 검토하였다. ^{137}Cs 흡착 성능은 프러시안 블루 양의 변화에 따라 MCNP 전산 모사 이용하여 HPGe 검출기(HPGe, CANBERRA, USA)를 모사하고 흡착재의 양 및 체적 변화에 따른 효율 보정 곡선을 도출하여 방사능 분석에 활용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

흡착재를 이용한 흡착실험을 하기 위해서 프러시안 블루 비드를 제조하였다. 본 연구에서는 Alginic acid sodium salt from brown algae (Sigma Aldrich, St.Louis, MO, USA), Iron(III) ferrocyanide (Sigma Aldrich, St.Louis, MO, USA)와 Calcium chloride, granular (SHOWA, Akasaka, Tokyo, Japan)를 사용하였다. 또한 Cesium standard solution (Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo, Japan)인 안정동위원소를 이용하여 흡착재 양에 따른 흡착성능 평가 실험을 수행하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 비드 제조

4% sodium alginate 용액과 2.5% calcium chloride 용액을 제조하기 위해 증류수 400 mL에 각각 sodium alginate 16 g, calcium chloride 10 g 넣고 magnetic bar를 이용하여 250 rpm으로 24시간 혼합하였다. 2.5%의 프러시안 블루 알지네이트 비드를 합성하기 위해 sodium alginate 용액에 Iron ferrocyanide 10 g을 넣었다.

Iron ferrocyanide 혼합 용액은 주사기(KOVAX-SYRINGE) 20 mL와 주사기펌프(HARVARD APPARATUS 11 Plus)를 이용해 2.5% calcium chloride 용액에 한 방울씩 떨어뜨렸다. 이때 주사기 펌프의 속도를 1,000 mL min^{-1}으로 조절하여 비드의 형상을 구형으로 조절하였다[5].

2.2.2. Cs 흡착실험

안정 동위원소인 Cs (Standard Cesium)을 5 ppm의 농도에서 시간별 흡착량을 측정하기 위한 실험을 진행하였다. 마리넬리 비이커(Marinelli beaker, 1 L)에 프러시안 블루가 함침된 알지네이트 비드 125 g 과 5 ppm의 Cs 용액 250 mL 투여하였다. 함침시간은 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15분으로 총 7개의 시료를 채취하였다. 추가적으로 프러시안 블루 알지네이트 비드의 흡착량 한계를 파악하기 위해 Standard Cesium 50 ppm의 농도에서 시간별 흡착 실험을 진행하였다. 위 실험과 동일하게 마리넬리 비이커에 프러시안 블루가 함침된 알지네이트 비드 125 g과 50 ppm의 Cs 용액을 250 mL 투여하였다. 다만 위 실험보다 Cs의 농도가 10배 높은 것을 고려하여 함침시간은 0, 10, 30분, 1, 3, 5시간으로 5 ppm에 비해 상대적으로 긴 시간을 셋팅하였고 총 6개의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Sepectrometry)를 이용하여 분석하였다.

2.2.3. MCNP 전산 모사

프러시안 블루 비드의 흡착 실험을 통해 정확한 방사능을 얻기 위해서는 기하학적인 조건을 표준선원과 동일한 측정용기를 이용하여 평가할 수 있다[6]. 그러나 프러시안 블루의 밀도는 1.8 g cm^{-3}으로 물의 밀도보다 크기 때문에 물과 함께 넣었을 때 가라앉게 된다. 따라서 프러시안 블루 비드 흡착재의 양에 따라서 측정 용기내 높이 변화가 발생되며, 이를 보정하기 위해서 다양한 높이의 표준선원을 이용하여 검출 효율을 결정한다는 것은 사실상 불가능하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 실험에서는 방사능 측정 시 에너지 및 효율 교정에 이용하고 있는 측정용기인 마리넬리 비이커(1 L)를 이용하여 흡착재의 양에 따른 측정용기 높이 변화에 따른 측정 효율을 MCNP 전산 모사를 통해 계산하였다. 또한 MCNP 전산 모사를 하기 전 흡착재와 사이에 물이 균질하게 분포하는 것을 고려하여 혼합 밀도를 계산하였다.

공극률을 계산하기 위한 식은 다음과 같다.

$$\text{Porosity}\ (\%) = \frac{V_{void}}{V_{total}} \times 100 \quad (1)$$

V_{total}은 전체의 체적이고 V_{void}는 입자를 제외한 빈 공간의 체적이다. 본 실험에서의 V_{void}는 프러시안 블루 알지네이트 비드를 제외한 물의 체적이다.

프러시안 블루 알지네이트 비드가 측정용기 내에서 용기 하단으로 가라앉게 되면 흡착재를 첨가한 양만큼 측정용기에 채워지는 흡착재의 높이가 달라진다. 측정용기내 흡착재의 높이 변화를 전산모사의 입력 자료로 이용하였다. 검출기 효율은 검출기(HPGe) 유효 체적에 입사하는 감마선속(flux) 영향을 받기 때문에 시료의 형상은 효율계산에 중요하게 된다. 프러시안 블루가 채워지는 높이는 HPGe 측정용기 바닥으로부터 높이를 의미하며 Fig. 1과 같이 5가지 높이에 대하여 전산모사를 수행하였다. Fig 1의 (a)는 높이 1.75 cm (208 g), (b) 3.5 cm (417 g), (c) 6.9 cm (871 g), (d) 8.0 cm (1,145 g) 및 (e)10.5 cm (1,550 g)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프러시안 블루 비드 제조

본 연구에서 제작된 프러시안 블루 비드의 지름은 약 3 mm이고, 비드 한 개의 무게는 0.0275 g으로 측정되었다. 또한 Prussian blue 비드의 표면에서 Fig. 2와 같이 주름이 관찰되었다. 이는 수분증발로 인하여 생긴 것이며 표면적이 넓어져서 흡착 성능이 향상되는 이점이 있다.

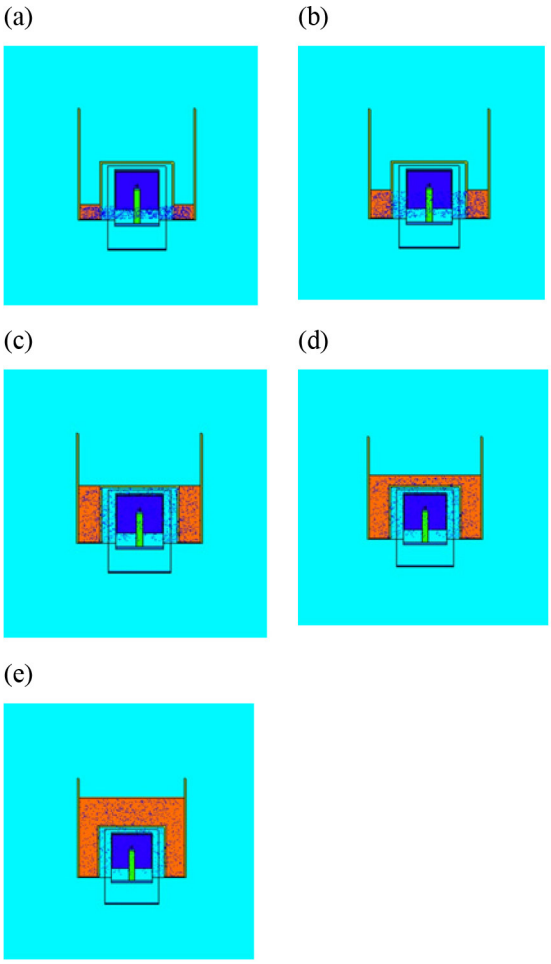

Fig. 1. MCNP simulation geometry for efficiency calculation of different height ((a)~(e))

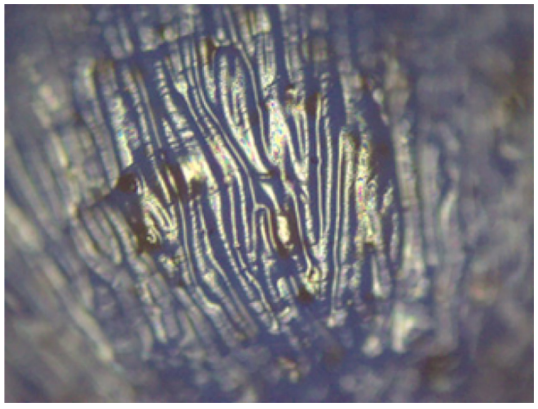

Fig. 2. Optical microscope of the surface of Prussian blue bead

3.2. 시간별 Cs 흡착실험

시간 변화에 따른 Cs의 흡착 성능 평가 실험은 ICP-MS로 분석하였으며 5 ppm의 Cs 용액의 흡착 결과에 대한 제거 효율은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 5 ppm의 Cs 용액은 10분 이내로 흡착하는 것을 관찰하였다. 다음으로 50 ppm의 Cs

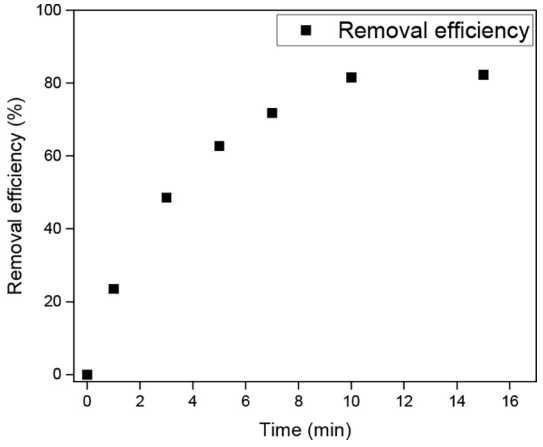

Fig. 3. Cesium absorption rate at 5 ppm

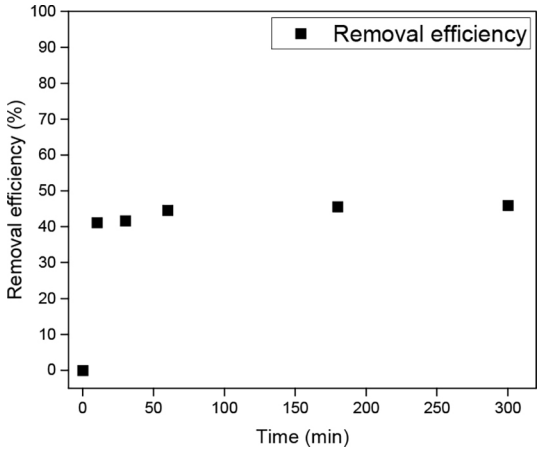

Fig. 4. Cesium absorption rate at 50 ppm

용액의 흡착 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 또한 대부분 10분 이내에 흡착되는 것으로 관찰되었다.

Figs. 3, 4를 통해 프러시안 블루 알지네이트 비드는 10분 이내에 흡착하는 사실을 확인하였다. 한편, 10분을 기준으로 5 ppm의 Cs 용액일 경우에는 81.62%의 제거 효율을 나타내었지만, 50 ppm의 Cs 용액에서는 41.19%로 5 ppm 용액에 비해 제거 효율이 낮게 나타났다. 이는 분배계수를 통해 설명할 수 있으며, 식(2)를 통해 분배계수를 산출하였다. Cs 흡착이 평형 상태에 도달했을 때 두 매체 각각에 존재하는 물질의 농도비를 나타내는 계수를 분배계수(K_d)라 한다.

$$K_d = \frac{V_w(C_0 - C_i)}{M_{bead} C_i} \quad (2)$$

V_w는 용액의 부피, C_0는 용액의 초기 농도, M_{bead}는 알지네이트 비드에 있는 프러시안 블루의 양, 그리고 C_i는 흡착 후 잔류 농도를 말한다. 본 실험의 데이터를 식 (2)에 대입한 결과 5 ppm의 Cs 용액에서 프러시안 블루 알지네이트 비드 1 g당 9.3 mL를

Table 1. Comparison between measured efficiency and calculated efficiency with 1 L Marinelli beaker

Nuclide	Half-life (d)	Energy (keV)	Emission Probability	Activity (Bq)	Measured efficiency	Calculated efficiency	Error (%)
^{241}Am	158,004	59.54	0.34	1,418	0.01309	0.01365	4.0
^{57}Co	272	122.06	0.85	411	0.03672	0.03694	0.6
^{137}Cs	10,964	661.66	0.85	625	0.01253	0.01188	5.2
^{60}Co	1,925	1173.23	0.99	969	0.00742	0.00779	5.1
		1332.49	0.99	969	0.00658	0.00656	0.3

제거함을 확인하였고, 50 ppm의 Cs 용액에서는 1.7 mL를 제거함을 확인하였다. 이처럼 Cs의 농도가 높아질수록 프러시안 블루의 흡착 메커니즘인 이온 교환에 있어 한계가 있는 것으로 판단된다.

3.3. MCNP 전산 모사 결과

프러시안 블루를 이용하여 첨가된 흡착재의 측정용기 높이별 MCNP 전산 모사를 수행하기 전에 모델링된 검출기의 정확성을 검증하기 위해서 인증표준물질(CRM)로 교정한 HPGe 검출기의 측정 값과 MCNP의 계산 값의 검출 효율을 비교하였다[7]. 검출기의 효율은 식 (3)을 활용하여 평가하였다.

$$\varepsilon = \frac{C_n}{TYA} \tag{3}$$

여기에서 C_n은 계수율(cps), T는 실측 시간(sec), Y는 핵종의 방출률(%) 그리고 A (Bq)는 방사능이다.

각 핵종의 에너지별 효율 곡선 그래프를 이용하여 측정한 효율과 MCNP로 계산한 효율의 정보는 Table 1과 같다. 측정 효율(Measured Efficiency) 은 인증표준물질(CRM)을 이용하여 측정한 효율 값을 나타내고, 계산 효율(Calculated Efficiency)은 MCNP 전산 모사를 통해 계산한 효율 값을 나타낸다. 측정한 효율과 계산한 효율의 상대적 오차 범위는 5% 이내로 본 실험에서 이용한 MCNP 모델링의 정확성을 확인하였다.

프러시안 블루 비드가 물의 밀도보다 커서 가라앉기 때문에 측정 용기내 체움율 변화에 따른 측정 효율을 MCNP 전산 모사를 하였다. 측정용기 내 흡착재의 높이 변화에 따라 체적 변화에 따른 검출 효율을 평가하였다.

Fig. 5은 프러시안 블루 흡착재의 높이 변화에 따른 검출 효율을 토대로 나타낸 그래프이다. 검출 효율은 흡착재 양이 증가함에 따라 선형적으로 증가하다가 일정 체적 이상에서는 포화되는 경향을 확인하였다. 흡착재 양의 변화에 따라서 (a)에서 (c)까지 측정 효율이 선형적으로 증가하는 것은 감마선속(flux)에 반응하는 HPGe 검출기의 유효 체적 및 측정대상의 형상(Geometry)과 관련이 있다. (a) 높이는 검출기의 유효 체적의 시작점의 높이와 비슷하여 유효 체적에 입사하는 감마선속의 양이 작다. (b)는 검출기 유효 체적의 1/2을 차지하고, (c)는 검출기의 유효 체적과 동일한 높이에서 입사되는 감마선속이 증가하여 선형적으로 효율이 증가한다. 측정용기의 70% 이상 흡착재로 채워진 경우 검출 효율 변화는 포화되는 것을 확인할 수 있다. 이는 옆면의 유효 체적에만 입사하던 감마선속이 윗면을 포함한 전면으로 입사하기 때문이다. 다만 검출기의 형상에 따라서 유효 체적의 높이 길이보다 유효 체적 윗면의 길이가 짧기 때문에 (a)에서 (c)의 증가보다는 검출 효율의 증가율이 작게 된다. 마찬가지로 (e) 높이에서의 검출 효율은 증가하지만 유효 체적에 영향을 미치는 형상의 변화가 작기 때문에 효율 변화도 낮게된다.

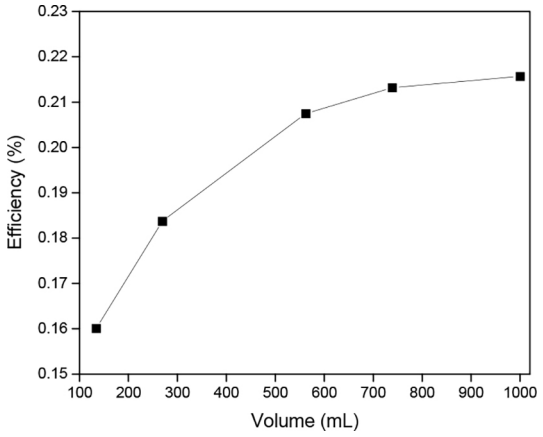

Fig. 5. Detection Efficiency according to Prussian blue volume

4. 결 론

본 연구에서는 최근 이슈가 되고 있는 원전 운영 및 사고시에 발생되는 오염수를 관리하고 오염원을 제거하기 위해서 알칼리성 양이온에 대한 선택적 흡착이 가능한 흡착 소재를 제조하여 성능을 평가하였다. 흡착소재를 비드 형태로 제조하여 흡착 효율을 향상하고 폐기물 처리의 용이성을 확보하였다. 시료의 정확한 방사능 측정을 위해서 기존에 활용되고 있는 인증표준물질의 측정용기를 활용하여 흡착재 양의 변화에 따른 측정 효율 평가하였다[8]. ^{137}Cs에 대한 선택적 흡착능력이 있다고 알려져 있

는 프러시안 블루의 비드를 이용하여 사용과 회수에 용이한 흡착재를 제조하였다. 프러시안 블루 알지네이트 비드는 5 ppm에서 10분 만에 Cs을 흡착하는 성능을 보여주었다. 본 연구에서 실험한 5 ppm (5×10^8 Bq, cold test)의 제거 효율이 82%인 것과 비교하였을 때 실제 오염수의 농도는실험에서 사용된 농도보다 매우 낮아 소량의 흡착재를 이용하여 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

앞서 제조한 프러시안 블루 알지네이트 비드를 이용하여 Cs을 흡착할 때 흡착재 양에 따라 측정용기 높이 변화에 따른 검출 효율의 변화를 MCNP 전산 모사를 이용해 프러시안 블루의 체적별 검출 효율을 도출하였다. 측정용기내 체적 변화에 따른 효율 변화 그래프를 통해 프러시안 블루의 양에 따라 방사능을 간단히 계산할 수 있도록 하였다. 또한 검출 효율은 감마선에 반응하는 HPGe 검출기의 유효 체적의 면적에 따른 형상(geometry)이 중요한 것으로 판단된다.

오염수를 정화하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있지만 본 연구에서는 간단한 제조 과정 및 물질을 통해 대량 생산이 가능하며 회수가 용이한 흡착재를 제조하여 성능을 평가하였다. 본 연구 결과를 기반으로 원전 주변 유출물 및 사고 초기에 지표에 침적된 방사성 세슘으로 오염 토양 및 지하수 내 오염을 신속하게 제거할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 방사성물질을 선택적으로 신속하게 제거하고, 흡착재의 체적 변화에 따른 방사능 측정에 요구되는 보정 값을 도출하여 흡착재의 방사능 평가에 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행(RS-2023-0024961) 되었습니다.

References

1. Hwang JH, Choung SU, Park CS, Han JH, and Jeon SD. 2016. Application of Yeongdong Illite to Remove Radiocesium for Serve Nuclear Accidents. *Korean Journal of Mineralogy and Petrology* **29**(4): 229-238. http://doi.org/10.9727/jmsk.2016.29.4.229
2. Jang SC, Kim JY, Huh YS, and Roh CH. 2015. Adsorption Mechanism of Radioactive Cesium by Prussian Blue. *Journal of Radiation Industry* **9**(3): 127-130. https://doi.org/10.23042/radin.2015.9.3.127
3. Seo BK, Lee KY, Yoon YY, Jung KJ, Oh WJ, and Lee KW. 2005. *Analytical Science & Technology* **18**(1):59-65.
4. Kim HC, Kim MS, Lee WN, and Kim SH. 2018. Rapid removal of radioactive cesium by polyacrylonitrile nanofibers containing Prussian blue. *Journal of Hazardous Materials* **347**:106-113. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.050
5. Ishizaki M, Akiba S, Ohtani A, Hoshi Y, Ono K, Matsuba M, Togashi T, Kananizuka K, Sakamoto M, Takahashi A, Kawamoto T, Tanaka H, Watanabe M, Arisaka M, Nankawa T, and Kurihara M. 2013. Proton-exchange mechanism of specific Cs^+ adsorption via lattice defect sites of prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules. *Dalton Trans*. **42**:16049-16055.
6. Yang Y, Brownell C, Sadrieh N, May J, Del Grosso A, Place D, Leutzinger E, Duffy E, He R, and Houn F. 2007. Quanti-tative measurement of cyanide released from Prussian blue. *Clin. Toxicol*. **45**:776-781.
7. Lee JY. 1998. Preparation and Drug Release Profiles of Alginate Beads using Various Gelating Ions. 이화여자대학교 석사학위논문.
8. Lee JH, Lee GB, Park TS, Lee JM, Lee SH, O PJ, Lee MG, and Kim EJ. 2012. Study of an Efficiency Calibration for a HPGe Detector with Internal Standards. *Sae Mulli* **62**:43-46. https://doi.org/10.3938/NPSM.62.43