Research Paper

Characteristics of Cesium Adsorption by Alginate Bead Adsorbent with Layer-by-Layer Synthesis of Prussian Blue

Bok Seong Kim^{1,†} · Sung Won Kang^{2,†}

¹Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Republic of Korea

²Department of Environmental Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Republic of Korea

(Received October 13, 2021; Revised December 13, 2021; Accepted December 13, 2021)

Objectives : The purpose of this study was to develop an adsorbent to which Prussian blue (PB) is stably immobilized to remove radioactive cesium (Cs).

Methods : Prussian blue-Alginate (PA) bead and Prussian blue-Alginate with Layer-by-layer synthesis (PAL) bead were synthesized by immobilizing PB respectively.

Results and Discussion : As a results of XRD and FT-IR analysis, PB was successfuuly immobilized in alginate bead and PA, PAL bead. SEM (EDS) and TG analysis data were confirmed that the PB content of the PAL bead to which the LBL synthesis method was applied was improved by 6.31%. It was confirmed that the Cs adsorption capacity was improved through the LBL assembly process. The maximum adsorption amount (q_m) of PA bead was 25.783 mg/g, and PAL bead was mg/g. In addition, as a result of UV-vis analysis of washing water after synthesis of PA bead and PAL bead, it was confirmed that the PB desorption of the PAL bead was lower indicating that the stability was also improved by LBL synthesis.

Conclusions : We developed an adsorbent which prussianblue immobilized on alginate bead for selective removal cesium in aqueous solution. PB was immobilized by LBL synthesis method q_m of PAL beads was 28.294 mg/g. It was expected to applied effectively and stably to radioactive cesium contaminated water.

Keywords : Radioactive Cesium, Adsorption, Alginate, Prussian Blue

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author

E-mail: kangsw93@kict.re.kr

Tel: 031-910-0773 Fax: 031-910-0296

© 2021, Korean Society of Environmental Engineers

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

프러시안블루의 LBL (Layer-by-Layer) 합성법에 의한 알지네이트 비드형 흡착제의 세슘 흡착 특성연구

김복성¹ · 강성원^{2,*}

¹서울과학기술대학교 환경공학과, ²한국건설기술연구원 환경연구본부

목적: 원전사고나 방사능 폐기물 유출에 의한 방사성 오염물질의 수계 확산시 수중 세슘(Cs)을 선택적으로 흡착할 수 있는 비드형 흡착제를 개발하고자 하였다.

방법: 알지네이트를 지지체로 하고 PB를 고정화한 PA (prussian blue-Alginate bead) 비드와 PB를 다중고정화 방식인 Layer-by-Layer (LBL) 합성법으로 PB를 고정화한 PAL (Prussian blue-Alginate bead with LBL synthesis) 비드를 개발하였다.

결과 및 토의: SEM (EDS) 및 TG 분석을 통해 LBL 합성법이 적용된 PAL 비드가 PA 비드와 비교하여 PB 함량이 6.31% 향상된 것을 확인하였다. 개발 흡착제의 세슘 흡착성능을 평가하였는데, PA 비드의 최대흡착량(q_m)이 25.783 mg/g이었고 PAL 비드는 28.294 mg/g으로 확인되어 LBL 합성방법에 의해 Cs 흡착능이 향상된 것을 확인하였다. 또한 흡착제의 안정성을 판단하기 위해 PA 비드 및 PAL 비드의 합성 이후 세척수를 UV-vis 분석한 결과, PAL 비드의 PB 탈착이 더 낮게 나타나 LBL 합성으로 안정성도 향상된 것을 확인하였다.

결론: 본 연구에서는 수중에 존재하는 Cs를 선택적으로 흡착하기 위한 흡착제를 개발하기 위해 알지네이트 비드 내 PB를 화학적으로 고정화한 흡착제를 개발하였다. PB 고정화는 LBL 합성법을 적용하여 진행하였고 최종적으로 PAL 비드의 최대흡착량(q_m)은 28.294 mg/g으로 나타나 방사성 세슘 오염수에 효과적이고 안정적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

주제어: Radioactive Cesium, Adsorption, Alginate, Prussian Blue, Layer-by-layer

1. 서론

원전사고 및 방사능 폐기물 유출로 인해 방사성 오염물질이 자연 수계로 유출될 수 있고, 유출된 방사성 오염물질은 유기체의 먹이사슬 내로 유입되어 수중 생태계 및 인간의 건강에 위해를 가칠 수 있다. 2011년 후쿠시마에서 발생한 원전사고로 인해 자연환경으로 유출된 방사성오염물질의 총량은 900 PBq로 추산되며, 그중 세슘(Cesium)의 경우 10~37 PBq, I의 경우 90~500 PBq로 추정된다.¹⁾ 방사성 세슘(Cs-137)은 칼륨의 유사체로 수중 거동이 유사하고 수화반경이 작은 양이온 형태로 수중에 존재하게 되며 긴 반감기(약 30년), 높은 용해도 및 확산계수, 감마선 방출 등의 특성을 가지고 있어 환경 중에 가장 큰 영향을 미치는 방사성 핵종으로 인식되고 있다.²⁾ 수계 내 확산된 방사성 세슘의 제거를 위해 이온교환³⁾, 막분리⁴⁾, 역삼투⁵⁾ 등의 처리방법이 연구되어 왔다. 그중 흡착은 처리공정의 단순성, 제거 대상 원소에 대한 선택성을 기반

으로 한 높은 처리효율, 경제적인 측면으로 수중에 존재하는 방사성 세슘을 제거하는 효과적인 처리방법으로 판단된다.⁶⁾

PB (Prussian blue)는 세슘을 제거하기 위한 선택적 흡착 소재로 알려져 있다. PB는 금속 hexacyanoferrate의 일종으로, 시안화물과 금속이온으로 구성되어 있는 cubic 형태를 갖는 나노입자이고 PB 입자 구조 내 K^+ 와 Cs^+ 의 이온교환, 입자 표면의 빈 공간에 의한 Cs^+ 이온의 흡착을 통해 Cs에 대한 선택적인 흡착이 가능하다.⁷⁾ 그러나 PB는 수중에서 분산성이 높은 콜로이드 형태로 존재하기 때문에 제거대상 물질의 흡착 후 분리가 어려워 셀룰로오스, 하이드로겔, PVA스폰지 등의 지지체에 아크릴산을 사용하여 카르복실 작용기를 표면 개질한 후 PB가 합성되도록 하는 화학적 고정화 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히 흡착제의 PB 함량을 증가 및 고정화에 효율적인 방안으로 Lay-by-Layer (LBL) 합성 방안이 제안되었다.⁸⁾ 일반적인 PB의 화학적 고정화 과정은 ferric 이온과 ferrocyanide 이온의 순차적인 반응으로 진행되어 왔다.^{9,10)} 이

때 ferric ion 결핍현상이 나타나 지지체 내 PB 입자의 불완전한 성장으로 이어지게 되고 이를 보완하기 위해 LBL 합성방법이 제안되었다.^{11,12)} LBL 합성방법은 기존의 PB 고정화 과정 이후 ferric ion의 추가적인 공급 방법으로, 지지체 내 고정화된 PB 입자의 효과적인 성장을 통해 결과적으로 Cs 흡착성능 향상을 도모할 수 있는 합성방법으로 판단된다.¹²⁾

알지네이트(Alginate)는 갈조류에서 추출된 천연 음이온성 다당류로, 무독성 및 생분해가 가능하기 때문에 광범위한 산업 응용 분야에서 사용되고 있다.¹³⁾ 알지네이트는 다량 양이온의 존재 하에서 안정적인 하이드로겔을 형성할 수 있는 특성 때문에 환경 응용에서 합성 흡착소재 포획에 널리 이용되고 있다.¹⁴⁾ 또한 알지네이트의 작용기인 카르복실기에 의한 중금속 이온의 화학적 결합은 수산화기에 의한 결합보다 더 강력하기 때문에 흡착 이후 탈착에 대한 우려가 낮다.¹⁵⁾ 이러한 알지네이트의 특성을 기반으로 하여 세습에 대한 높은 흡착성능과 선택적인 흡착이 가능하나 수중에서 분산성이 높은 콜로이드 형태로 존재하여 단독 적용이 어려운 PB를 알지네이트에 화학적 고정하는 흡착제 합성에 대한 연구가 진행되었다.¹⁶⁾

본 연구에서는 원전사고 및 방사성 폐기물 내에서 유출을 통한 방사성 세습의 수계 확산시 오염수체 내 방사성 세습을 제거하기 위한 비드형 흡착제를 합성하고자 하였다. 수중의 세습을 제거하기 위해 단독으로 사용이 불가능한 PB를 알지네이트 bead 표면 및 내부에 고정된 흡착제(Prussian blue-Alginate bead, PA)와 다중고정화 방식인 LBL (Layer-By-Layer) 합성법을 적용한 흡착제(Prussian blue-Alginate bead by LBL synthesis, PAL)를 제조하여 각각을 대상으로 흡착제의 PB 함량 및 흡착제의 세습 흡착성능을 비교 평가하였다.

2. 실험방법(또는 재료 및 방법)

2.1. 실험재료

세습 흡착의 지지체로 선정된 알지네이트 비드를 합성하기 위해 sodium alginate (JUNSEI, JAPAN), calcium chloride (CaCl_2 , DAEJUNG, KOREA)를 사용하였고, PB 고정화를 위한 합성재료는 iron (III) chloride (FeCl_3 , DAEJUNG, KOREA), potassium ferrocyanide ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DAEJUNG, KOREA)를 사용하였다. 비드형 흡착제의 Cs 흡착성능을 평가하기 위해 방사성 세습(Cs-137)의 동위원소인 Cs-133을 대상으로 수행되었으며, cesium chloride (CsCl , SAMCHUN, Korea)를 이용한 stock solution을 제조하여 흡착실험을 진행하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 비드형 프러시안블루 고정화 흡착제 합성

비드형 세습 흡착제의 합성과정에서 지지체로 사용된 알지네이트 비드를 합성하기 위해 3% sodium alginate 용액을 제조하였고 주사기를 이용해 5% calcium chloride 용액에 한방

Fig. 1. Scheme for the synthesis of Prussian Blue immobilized alginate bead by LBL assembly.

울씩 떨어뜨려 자력교반을 통해 2시간 반응하였다. PB가 고정화된 알지네이트 비드(Prussian blue-Alginate bead, PA)를 합성하기 위해 동일한 방법으로 sodium alginate 용액을 10 mM iron (III) chloride 용액과 1시간 반응시킨 후 10 mM potassium ferrocyanide과 1시간 반응시켰다. 추가로 5% calcium chloride 용액과 반응시켜 비드를 경화하였다. 다중 고정화 방식인 LBL 합성법이 적용된 PB 고정화 알지네이트 비드(Prussian blue-Alginate bead by LBL synthesis, PAL)를 제조하기 위해 PB 합성과정(iron (III) chloride - potassium ferrocyanide) 이후 iron (III) chloride와 추가적으로 반응하는 LBL 합성법을 적용하였고, 이후 calcium chloride 용액과 반응시켜 비드를 경화하였다. PA 비드 및 PAL 비드의 합성시 각 단계에서 합성된 생성물들은 증류수를 이용해 수차례 세척을 진행한 이후 동결건조를 통해 제조되었다. Fig. 1에 PA 비드 및 PAL 비드의 제조 모식도를 나타내었다.

2.2.2. 특성분석 및 프러시안블루 탈착 평가

알지네이트 비드, PA 비드 및 PAL 비드의 표면특성을 분석하기 위해 FE-SEM (JEOL, JSM-7800F, Japan) 분석과 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 진행하여 각 생성물의 구성 원소 함유량을 확인하였고, 흡착제 내 고정화된 PB 비드와 LBL 합성법을 적용한 흡착제의 PB 함량변화를 비교하였다. 마찬가지로 합성단계 별 생성물의 화학적 조성을 파악하기 위해 XRD (Rigaku, SmartLab, Japan), FT-IR (Thermo, Nicolet Is50), 열중량 분석(TA Instruments, Discovery TGA, USA)분석을 수행하였다. 열중량 분석의 스펙트럼 범위는 각각 5~80 degree, 400~4,000 cm^{-1} , TGA의 온도범위는 0~1000°C에서 수행되었다. PA 비드 및 PAL 비드 내 고정화된 PB의 탈착 여부를 확인하기 위해 PA 비드 및 PAL을 대상으로 증류수 200 mL를 주입한 후 2시간 동안 교반하고 고액 분리를 통해 시료를 얻는 일련의 과정을 6회 반복하였다. 이후 각 시료에 대해 UV-vis (Biochrom, Libara S22, USA)분석하여 PB 탈착 여부를 측정하였다.

2.2.3. 등온흡착식을 활용한 흡착성능평가

등온흡착실험은 polypropylene 재질의 falcon tube (50 mL)

를 이용하여 실온에서 수행하였다. Cesium chloride 시약을 이용해 각각 1,000 mg/L의 stock solution을 제조한 후 2~200 mg/L 범위의 농도로 희석하여 실험을 진행하였다. 이후 알지네이트 비드, PA 비드 및 PAL 비드를 각각의 반응 용액에 0.02 g/20 mL 농도로 주입하였고 72시간 교반 후 실린지 필터를 이용하여 고액분리를 진행하였다. 흡착시료의 분석은 ICP-MS (Perkin-Elmer, NexION 350D, USA)를 이용하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 흡착제의 표면특성 분석

본 연구를 위해 합성된 흡착제의 PB의 합성 여부를 판단하기 위해 FT-IR 및 XRD 분석을 진행하였다. FT-IR 분석결과는 Fig. 2에 나타내었는데, PB를 고정하지 않은 알지네이트 비드의 경우 3390 cm^{-1} 부근에서 강하고 넓은 OH 스트레칭 진동에 해당하는 밴드가 나타났고 1589 및 1415 cm^{-1} 에 COO^- 비대칭 및 대칭 스트레칭 진동에 기인하는 피크가 나타났다. 또한, 다당류의 C-O 스트레칭 진동을 나타내는 1028 cm^{-1} 영역의 피크가 관찰되었다.¹⁷⁾ PA 비드 및 PAL 비드의 분석 결과, 알지네이트 비드에서는 관찰되지 않았던 PB의 구성성분인 시안화물 그룹($\text{C}\equiv\text{N}$)의 stretching vibration에 해당되는 흡수 피크가 2085 cm^{-1} 부근에서 관찰되어 PA 비드 및 PAL 비드에서 각각 PB의 존재 여부를 확인하였다.¹⁸⁾ 또한 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었는데 알지네이트 비드에서는 발견되지 않은 PB 특성 피크($17.4, 25.1, 35.6, 40.1, 50.3, 53.5, 58.1$ degree)가 PA 비드 및 PAL 비드에서 확인되었다.¹⁹⁾ 이를 통해 본 연구를 통해 제조된 알지네이트 비드형 흡착제 내에 PB가 고정된 것을 확인할 수 있었다.

LBL 합성법에 따른 PB 고정화 상태를 파악하기 위해 SEM-EDS 분석을 수행하였다. 알지네이트 비드, PA 비드 및 PAL 비드의 형태는 SEM 분석을 사용하여 관찰되었으며 그

Fig. 2. FT-IR spectrum of alginate bead, PA bead and PAL bead.

Fig. 3. XRD pattern of alginate bead, PA bead and PAL bead.

결과는 Fig. 4와 같다. PB 합성 전인 알지네이트 비드의 전체적인 형태는 굴곡져 있는 구 형태로 관찰되었고 확대($\times 50,000$)시 평평한 표면을 형성하였는데 이는 동결건조시 수분이 제거되는 과정에 의한 것으로 판단되었다(Fig. 4(a)). 반면에 PA 비드의 경우 알지네이트 비드에 비해 비교적 거친 표면을 가진 구 형태를 나타냈고 cubic 형태의 PB 입자가 산발적으로 관찰되었다. 이는 비드의 PB 고정화시 수용액 내 ferric-ferrocyanide 이온과의 반응 거치면서 표면에 변화가 나타났다고 판단되었다. 또한 PAL 비드의 경우 PA와 마찬가지로 거친 표면의 형태를 나타냈으나 비드 표면의 고정화된 PB 입자의 분포가 더 광범위하게 나타났고 PB 입자가 더 조밀하고 선명한 cubic 형태를 나타냈다. 이는 LBL 합성법에 의한 PB 고정화 과정에서 추가적인 철(III) 이온 반응을 거치면서 PB의 입자분포 및 입자크기의 성장으로 일어난 것으로 판단되었다.¹¹⁾

PB의 고정화시 LBL 합성법의 PB 고정화 영향을 분석하기 위해 SEM-EDS 측정을 수행하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다. 알지네이트 비드의 경우 주로 산소(O) 원소로 이루어져 있으며 이외에 기타 성분(Ca, Cl 등)이 확인되었는데 이는 알지네이트 비드의 경화를 위해 투입된 calcium chloride와 반응을 통해 형성된 것으로 판단되었다. PA는 PB의 존재 여부를 확인할 수 있는 K와 Fe의 함량이 확인되었는데, 이는 PB 고정화시 ferric 및 ferrocyanide 이온과 반응을 통해 비드 내 PB가 형성된 것을 의미한다. PAL 비드는 PA 비드와 비교하여 Fe, K의 함량이 각각 2.7배, 4.1배 향상된 것으로 확인되었는데 이는 철(III) 이온을 추가로 투입하는 LBL 과정을 통해 알지네이트 비드 내에 PB 입자의 성장이 이뤄져 PB의 함량이 높아진 것으로 판단되었다.^{11,12)}

LBL 합성을 통해 고정화된 PB의 함량 변화를 확인하기 위해 thermogravimetric 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. 알지네이트 비드의 경우 승온 후 약 202°C 에 도달하기까지 약 10%의 질량손실이 확인되었는데 이는 비드 내 잔류수분의 증발에 기인한 것이다.²⁰⁾ 이후 205°C 까지 총 67.95%

Fig. 4. SEM images of (a) alginate bead ($\times 40$, $\times 50,000$), (b) PA bead ($\times 40$, $\times 50,000$) (c) PAL bead ($\times 45$, $\times 50,000$).

Table 1. SEM-EDS analysis results of Alginate bead, PA bead and PAL bead.

Elements	Alginate bead		PA bead		PAL bead	
	weight%	atomic%	weight%	atomic%	weight%	atomic%
O	70.56	85.36	21.58	22.46	51.56	77.77
Fe	-	-	15.07	4.49	41.24	17.82
K	-	-	1.15	0.49	4.67	2.88
Others	29.44	14.64	62.2	72.56	2.53	1.53
Total	100	100	100	100	100	100

의 질량손실이 급격하게 증가하였는데 이는 알지네이트 중합체의 측면 hydroxyl group의 제거로 인한 polyenes 형성에 기인하였고 이후의 최종 승온까지 질량손실은 carbonaceous materials의 분해로 인한 질량손실로 판단되었다.²¹⁾ PA 비드의 경우 약 203°C에 도달할 때까지 약 13.2%의 질량손실을 보였는데 이는 흡착소재 내 존재하는 잔류 수분에 기인한 것으로 나타났고 이후 약 405°C까지 점진적인 나타난 질량손실은 알지네이트 및 PB의 산소 작용기의 파괴에 기인하였다. 또한 680°C까지의 질량손실은 PB의 cyano group의 분해에 기인한 것이라 판단되었는데, 이는 $C\equiv N$ 이 N_2O 와 CO_2 로 전환되면서 Fe (II, III)와 cyano group의 결합 붕괴를 통해 PB 입자가 분해된 것에 기인하였다. PAL 비드의 경우 220°C 도달시까지 약 16.8%의 잔류 수분에 의한 질량손실과 380°C까지 알지네이트 및 PB의 산소작용기의 파괴에 의한 질량손실 및 약 740°C 도달시 PB의 cyano group의 분해에 의한 질량손실을 나타냈다. 산소조건에서의 TG 분석 후 잔류물의 성분은 Fe_2O_3 로 판단할 수 있다. 결과적으로 PA 비드는 20.34%, PAL 비드의 경우 26.65%의 잔류물이 존재하였고 이를 통해 PAL 비드의 PB 함량이 PA 비드와 비교하여 6.31% 높은 것으로 나타났다. 따라서 LBL 합성법에 의해 알지네이트 비드 내 고정화된 PB의 함량이 증가했다고 판단되었다.

Fig. 5. TG (thermogravimetric) analysis results of Alginate bead, PA bead and PAL bead.

3.2. 흡착능 평가

등온 흡착 모델은 흡착제의 흡착과정을 확인하고 흡착 메커니즘을 조사하기 위해 진행된다. 평형 상태에서 액체 및 고체 상에서의 분자의 분포는 흡착등온선으로 설명된다. 흡착제의 흡착평형 값은 대상 오염물질을 제거하는데 필요한 흡착제의 주입 용량을 판단할 수 있는 척도이다. 알지네이트 비드, PA 비드 및 PAL 비드의 Cs 이온에 대한 흡착성능을 평가하기 위해 등온흡착실험을 수행하였다(Fig. 6). 각각의 평형 값은

Fig. 6. Adsorption isotherm of Cs by Alginate bead, PA bead and PAL bead.

Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델에 의해 피팅되었다. Langmuir 등온모델은 균일한 흡착제 표면에 세슘의 단일층 흡착과정을 나타낸다. Langmuir 방정식은 식 (1)에 의해 주어진다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

여기서 q_e 는 평형흡착용량, q_m 은 흡착제의 최대흡착량을 나타내며 b 는 흡착에너지와 관련된 langmuir 상수이다. q_m 과 b 값은 $1/q_e$ 대 $1/C_e$ 의 절편값의 기울기로부터 계산될 수 있다. Freundlich 등온식은 흡착제의 표면이 서로 다른 흡착 에너지를 가진 활성 부위의 스펙트럼을 가지고 있다고 가정한다. Freundlich 방정식은 식 (2)에 의해 주어진다.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서 K_f 는 흡착, 분배계수를 나타내며 평형농도에 대하여 각각의 흡착제에 흡착된 Cs의 용량을 나타낸다. $1/n$ 은 0과 1 사이의 범위의 기울기이며 흡착강도, 표면 이질성의 척도이다. **Fig. 6**에 알지네이트 비드, PA 비드 및 PAL 비드의 등온흡착 실험 결과를 나타내었다. 또한, **Table 2**에서 보는 것과 같이 Freundlich 상수 n 은 흡착강도를 나타내는 상수로 1~10 사이의 n 값은 알지네이트 비드 2.7525, PA 비드 2.1668 및 PAL 비드 2.3618로 나타났다. 이는 Cs 이온의 흡착에 PB가 고정화

된 비드가 유리하다는 것을 시사한다.²²⁾ 등온흡착모델의 상관 계수(R^2)는 Langmuir 등온선 모델의 경우 알지네이트 비드 0.9917, PA 비드 0.9885 및 PAL 비드 0.9925로 나타났고, Freundlich 등온선 모델의 경우 알지네이트 비드 0.9656, PA 비드 0.9771 및 PAL 비드 0.9696으로 나타나 Langmuir model에서 더 높게 나타났다. 이를 통해 Cs의 흡착거동의 형태가 비드 표면에 고정화 된 PB에 의해 단층으로 균일하게 흡착이 이뤄진다고 판단되었다. 각각 흡착제의 Cs 대한 최대흡착량 (q_m)은 알지네이트 비드 17.325 mg/g, PA 비드 25.783 mg/g 및 PAL 비드 28.294 mg/g으로 나타났다. 이를 통해 PB 고정화시 LBL 합성법을 통해 알지네이트 비드 내 고정화된 PB의 함량이 증가하면서 Cs에 대한 흡착성능이 향상된 것으로 판단할 수 있었다.

3.3. 고정화 PB 탈착여부 평가

PA 비드 및 PAL 비드의 세척시 수중으로의 PB 탈착을 분석하기 위해 세척수의 UV-vis 분석을 수행하였으며, 그 결과는 **Fig. 7**과 같다. LBL 합성법을 통한 고정화의 영향을 평가하기 위해 증류수를 이용해 PAL를 6회까지(1회 2시간)을 거친 세척수를 분석하였는데 1회 세척수는 비드 표면에 고정화된 PB 이외에 PB 잔여물이 유출되는 것이 확인되었고 2회 세척수에서 0.01 범위의 흡광도를 나타내 LBL assembly 과정을 통해 안정적으로 PB가 고정된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 일반적인 PB 합성과정으로 고정화된 PA 비드의 경우 1회에서 3회까지의 세척수에서 PB의 유출이 지속적으로 확인되었다.

Fig. 7. PB elution after synthesis PA bead and PAL bead by deionized water.

Table 2. Langmuir and Freundlich parameters for the Cs adsorption.

Items	Langmuir Model			Freundlich Model		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_L ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	R^2
Alginate bead	17.325	0.0562	0.9917	2.6497	2.7525	0.9656
PA bead	25.783	0.0226	0.9885	2.0014	2.1668	0.9771
PAL bead	28.294	0.0343	0.9925	2.9430	2.3618	0.9696

이러한 결과를 통해 알지네이트에 LBL 합성법을 통해 PB를 고정화하면 PB 탈착에 의한 2차적인 수계오염은 나타나지 않을 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구에서는 프러시안블루의 Layer-by-Layer (LBL) 합성법에 의한 알지네이트 비드형 흡착제를 제조하여 수중의 세습 흡착특성에 대해 연구하였다. 흡착제의 지지체로 다가 양이온의 존재 하에서 안정적인 하이드로겔을 형성할 수 있고 카르복실기를 이용하여 PB를 화학적으로 고정할 수 있는 알지네이트를 선정하였다. 알지네이트를 지지체로 기존의 PB 합성법(iron (III) chloride - potassium ferrocyanide)으로 PA 비드를 제조하였고, 추가적으로 iron (III) chloride를 반응시키는 LBL 합성법이 적용된 PAL 비드를 제조하여 PB의 고정화 특성과 Cs 흡착 성능에 대해 연구하였다.

1) 본 연구를 통해 개발된 PA 비드 및 PAL 비드를 대상으로 XRD 및 FT-IR 분석을 통해 흡착제 내에 PB가 고정화된 것을 확인할 수 있었다. 또한 SEM 분석 결과를 통해 PA 비드는 산발적으로 cubic 형태의 PB 입자가 확인된 반면에, PAL 비드의 경우 더욱 뚜렷한 cubic 형태의 PB 입자를 다수 관찰하였다. 추가적으로 열감량 분석을 통해 PA 비드 보다 LBL 합성법을 적용하여 합성된 PAL 비드 내 PB 함량이 6.31% 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 LBL 합성법이 PB 고정화시 나타나는 ferric ion의 결핍에 기인한 PB 입자의 불안정한 고정화에 대한 해결방법이 될 수 있을 것으로 판단되었다.

2) PA 비드 및 PAL 비드의 Cs 흡착능을 평가하기 위해 등온 흡착실험을 수행하였고 그 결과 지지체로 활용된 알지네이트 비드의 최대흡착량(q_m)은 17.325 mg/g으로 나타났다. 일반적인 과정을 통해 PB가 고정화된 PA 비드는 25.783 mg/g, LBL 합성법을 통해 PB가 고정화된 PAL 비드는 28.294 mg/g으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 PB의 화학적 고정화시 LBL 합성법을 통해 지지체 내 PB의 함량을 증가시킬 수 있고, 이에 따라 수중의 Cs 흡착성능을 향상시킬 수 있었다. 흡착 결과는 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착 모델을 사용하여 확인하였으며, 결과적으로 Langmuir 흡착모델에 더 적합하였다.

3) 알지네이트에 고정화된 PB의 탈착을 평가하기 위해 UV-vis 분석 수행한 결과, PA 비드 보다 PAL 비드의 안정성이 높게 나타났다.

이러한 결과들을 바탕으로 본 연구에서 개발된 LBL 합성방법이 적용된 프러시안블루가 고정화 알지네이트 비드인 PAL 비드의 경우 실제 방사능 오염수 처리공정 내 고정흡착탑에 충전되어 선택적인 방사성 세습 흡착소재로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 한국건설기술연구원 주요사업(과제명: 탄소중립을 위한 차세대 환경기술 연구_20210634)의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. Fukuda, K. Iwamoto, M. Atsumi, A. Yokoyama, T. Nakayama, K. Ishida, I. Inouye, Y. Shiraiwa, Global searches for microalgae and aquatic plants that can eliminate radioactive cesium, iodine and strontium from the radio-polluted aquatic environment: a bioremediation strategy, *J. Plant Res.*, 127, 79-89(2014).
2. G. Atun, A. Kilislioglu, Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 258, 605-611(2003).
3. B. Sun, X. Hao, Z. Wang, G. Guan, Z. Zhang, Y. Li, S. Liu, Separation of low concentration of cesium ion from wastewater by electrochemically switched ion exchange method: Experimental adsorption kinetics analysis, *J. Hazard. Mater.*, 233, 177-183(2012).
4. V. Tricol, Proton and Methanol Transport in Poly(perfluorosulfonate) Membranes Containing Cs^+ and H^+ Cations, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3798(1998).
5. A. G. Chmielewski, M. Harasimowicz, B. Tyminski, G. Z. Trznadel, Concentration of low- and medium-level radioactive wastes with three-stage reverse osmosis pilot plant, *Sep. Sci. Technol.*, 36, 1117-1127 (2001).
6. J. Lee, J. Kang, W. Kim, Removal of Radioactive Cesium in Secondary Wastewater after Soil-washing Process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(8), 405-413(2020).
7. S. Kim, S. Kang, B. Kim, D. Oh, Y. Kim, Y. Chung, Y. Hwang, H. Wi, Synthesis of Adsorbent Fixed with Prussian Blue Based by Illite and Adsorption of Soluble Radioactive cesium (^{137}Cs), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 41(1), 24-30 (2019).
8. H. Kim, H. Wi, S. Kang, S. Yoon, S. Bae, Y. Hwang, Prussian blue immobilized cellulosic filter for the removal of aqueous cesium, *Sci. Total Environ.*, 670, 779-788(2019).
9. T. Vincent, J. M. Taulemesse, A. Dauvergne, T. Chanut, F. Testa, E. Guibal, Thallium (I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules, *Carbohydr. Polym.*, 99, 517-526(2014).
10. M. Rethinasabapathy, S. Kang, I. Lee, G. Lee, S. Lee, C. Roh, Y. Huh, Highly stable prussian blue nanoparticles containing graphene oxide-chitosan matrix for selective radioactive cesium removal, *Mater. Lett.*, 241, 194-197 (2019).
11. D. Oh, B. Kim, S. Kang, Y. Kim, S. Yoo, S. Kim, Y. Chung, S. Chung, J. Han, S. Jung, H. Kim, Y. Hwang, Enhanced immobilization of Prussian blue through hydrogel formation by polymerization of acrylic acid for radioactive cesium adsorption, *Sci. Rep.*, 9, 1-12(2019).

12. H. Wi, S. Kang, Y. Hwang, Immobilization of Prussian blue nanoparticles in acrylic acid-surface functionalized poly (vinyl alcohol) sponges for cesium adsorption, *Environ. Eng. Res.*, 24(1), 173-179(2019).
13. J. Choi, H. Kim, H. Ryu, Three-dimensional double-network hydrogels of graphene oxide, alginate, and polyacrylonitrile for copper removal from aqueous solution, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 25(6), 924-929(2020).
14. T. Shin, B. Woo, B. Lim, K. Kim, Ca-alginate Immobilized Algae *Spirulina platensis*, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 30(4), 446-452(2008).
15. B. An, H. Lee, S. Lee, S. Lee, J. Choi, Determining the selectivity of divalent metal cations for the carboxyl group of alginate hydrogel beads during competitive sorption, *J. Hazard. Mater.*, 298, 11-18(2015).
16. A. K. Vipin, B. Hu, B. Fugetsu, Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water, *J. Hazard. Mater.*, 258, 93-101(2013).
17. Z. Qiusheng, L. Xiaoyan, Q. Jin, W. Jing, L. Xuegang, Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions, *RSC Adv.*, 5, 2100-2112 (2015).
18. Q. Wang, N. Wang, S. He, J. Zhao, J. Fang, W. Shen, Simple synthesis of Prussian blue analogues in room temperature ionic liquid solution and their catalytic application in epoxidation of styrene, *Dalton Trans.*, 44, 2878-2883(2015).
19. S. Jang, S. Hong, H. Yang, K. Lee, J. Moon, B. Seo, Y. Huh, C. Roh, Removal of Radioactive Cesium Using Prussian Blue Magnetic Nanoparticles, *Nanomaterials*, 4, 894-901(2014).
20. A. Salisu, M. M. Sanagi, A. A. Naim, K. J. A. Karim, Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Alginate Using Benzoyl Peroxide Initiator, *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.*, 6, 1408-1416(2015).
21. L. Bahsis, E. H. Ablouh, H. Anane, M. Taourirte, M. Julve, S. E. Stiriba, Cu(II)-alginate-based superporous hydrogel catalyst for click chemistry azide-alkyne cycloaddition type reactions in water, *RSC Adv.*, 10(54), 32821-32832 (2020).
22. Y. Mihara, T. Sikder, H. Yamagishi, T. Sasaki, M. Kurasaki, S. Itoh, S. Tanaka, Adsorption kinetic model of alginate gel beads synthesized micro particle-prussian blue to remove cesium ions from water, *J. Water Process. Eng.*, 10, 9-19 (2016).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have to no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper

Authors and Contribution Statement

Bok Seong Kim

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, ph.D. candidate, [ORCID](#) 0000-0001-7639-0330: Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft

Sung Won Kang

Department of Environmental Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Research Fellow [ORCID](#) 0000-0001-6120-7492: Writing - review and editing, Supervision, Project administration