

## 혼합 제올라이트탑을 이용한 Cs 및 Sr 제거

권선길, 김연구, 김영환, 이일희, 유재형  
한국원자력연구소

### 요 약

제올라이트 4A와 AW-500을 2:3으로 혼합하여 충전한 제올라이트탑을 이용하여, 열 발생 핵종인 Cs과 Sr을 동시에 제거하는 연구를 수행하여 얻어진 결과는 다음과 같다. 제올라이트 4A와 AW-500의 입도가 작을수록 Cs 및 Sr의 파괴점까지의 유출량은 급격히 증가하였고, Sr의 파괴점은 모의폐액의 유량 및 온도에 많은 영향을 받으나, Cs의 파괴점은 모의폐액의 온도에 무관하고, 유량에 미미한 영향을 받았다.

### 1. 서 론

열 발생 핵종인 Cs과 Sr은 사용후 핵연료를 재처리한 후 5년이 경과된 고준위 액체폐기물의 총열량의 30% 이상을 점유하고 있으며, 이것을 고화시킨 고화체의 열량 값은 저장시설에서 제거해야 할 열과 처분부지 내의 고화체의 저장밀도를 결정하는데 지대한 영향을 미치는 중요한 설계인자이므로 이를 미리 분리시켜 고화체의 저장과 처분시설 설계시 열 부하를 감소시키는 것은 매우 의미 있는 일이다.[1] 또한 분리된 이 핵종들을 상호분리하여 열원 및 방사선원으로 각각 사용하는 것은 자원의 재활용 측면에서 매우 중요한 일이다[2]. 지금까지는 다양한 유기 이온교환체의 도입으로 비교적 공정이 단순하며 경제적인 이온교환법이 원자력 산업에서 주로 채택되고 있으나[3,7], 최근에는 유기 이온교환체보다 이온교환능은 다소 떨어지지만 처리가 용이하고, 비교적 높은 회수율을 갖고 있으며, 경비도 저렴할

뿐만 아니라 분리에 사용한 흡착제를 직접 배소하여 Cs과 Sr의 처분에 적합한 안정고화체로 직접 전환할 수 있는 잇점이 있는 무기 이온교환체에 의한 흡착 분리법의 사용이 고려되고 있다[1,2,4,5,6,8].

본 연구에서는 전년도 회분식 계에서의 제올라이트의 혼합비 및 주입량, 모의폐액의 pH 및 온도 등이 Cs과 Sr의 이온교환과 흡착에 미치는 영향을 고찰한데 이어, 보다 더 실제적이고 효율적인 조업조건을 결정하기 위하여 제올라이트 4A와 AW-500을 2:3으로 혼합하여 충전한 제올라이트탑을 이용하여 혼합 제올라이트의 입도, 모의폐액의 유량 및 온도 등이 Cs과 Sr의 동특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

Cs과 Sr의 분리 및 제거 실험을 위해 사용된 제올라이트 4A ( $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]$ )와 제올라이트 AW-500 ( $\text{Na}_4[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}]$ )은 Aldrich Chemical Company, Inc.에서 구입한 pellets형과 이를 분쇄하여 체분류시켜 세척 및 건조시킨 32~48 mesh를 사용하였고, 모의폐액을 제조하기 위해 사용된 시약들은 Aldrich Chemical Company, Inc.에서 구입한 초순도급으로 0.0371M  $\text{CsNO}_3$ 와 0.0165M  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 을 사용하였다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

항은 자켓이 설치된 내경이 1cm이고, 높이가 20cm인 파이렉스 유리관에 48시간 이상 증류수에 침지시켜 기포를 완전히 제거한 제올라이트 4A 1.2g과 제올라이트 AW-500 1.8g을 소량씩 주입하여 충전하였으며, 모의폐액은 정량펌프로 탑상부 중앙으로 주입하여 탑하부에 설치된 metering valve로 높이를 조절하였다. 시료 용액은 분율분취기로 일정량씩 채취하여 GBC사의 모델 GBC 906AA인 불꽃 원자 흡수 분광분석기(Flame Atomic Absorption Spectrometer)와 Jobin Yvon사의 모델 JY50P인 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광분석기(ICP-AES)로 각 원소들의 농도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제올라이트 4A와 AW-500의 입도 영향

Fig. 1은 혼합 제올라이트 입도에 따른 Cs과 Sr의 파괴곡선(Break-through curve)으로 직경이 1.6mm인 pellets형은 모의폐액의 유출 직후부터 Cs과 Sr이 유출되었다. 그러나 32~48 mesh에서의 Cs은 파괴점(유출농도/초기농도=0.05)이 115.6 cm<sup>3</sup>으로 유출량이 증가함에 따라 유출농도가 급격히 증가하여 초기농도에 도달하나, Sr의 파괴점은 76.1 cm<sup>3</sup>으로 유출량이 증가함에 따라 유출농도가 급격히 증가하여 104.3 cm<sup>3</sup>이 되면 초기농도를 초과하기 시작하여 155.1cm<sup>3</sup>에서 초기농도에 도달하였다. 이는 Cs이 제올라이트 AW-500과의 이온교환이 완료되면, 여분의 Cs이 Sr과 이온교환된 제올라이트 4A의 Sr자리를 일부 차지하여, 이미 초기농도에 도달한 Sr과 이때 방출되는 Sr이 추가되어 초기농도를 초과하기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

#### 3.2. 모의폐액의 온도 영향

Fig. 2, 3은 온도 변화에 따른 Cs과 Sr의 파괴곡선으로 Cs의 파괴점은 온도의 영향을 거의 받지 않으나, Sr의 파괴점은 25, 50 및 75℃에서 각각 76, 90, 102 cm<sup>3</sup>으로 큰 차이를 보였다. 이와 같은 현상은 Sr을 제거하기 위해 사용된 제올라이트 4A의 Si/Al비가 Cs을 제거하기 위해 사용된 제올라이트 AW-500과 비교하여 절반 정도인 1.0으로, 이온반경이 큰 양이온에 대한 흡착 안정성은 있으나, Si가 적기 때문에 온도에 민감하다. 따라서 온도가 상승하면 제올라이트 4A와 Sr와의 이온교환 반응이 증진되고, Sr의 가수분해 반응에 따른 표면침전이 일어나며, 이것과 기질(substrate)과의 흡착반응에 의한 산화물 다중 층의 형성을 촉진하기 때문에 온도의 영향이 관찰된 것으로 사료된다.

#### 3.3. 유량의 영향

Fig. 4, 5는 유량 변화에 따른 Cs과 Sr의 파괴곡선으로 유량이 0.22, 0.47, 0.76 cm<sup>3</sup>/min.으로 증가함에 따라 Cs의 파괴점은 117.0, 115.6, 111.3 cm<sup>3</sup>

으로 미미하게 감소하고, Sr의 파괴점은 86.2, 76.1, 64.5 cm<sup>3</sup>으로 선형적으로 감소하나 Sr의 최대 유출농도는 증가하였다. 이는 제올라이트 4A와 AW-500의 비표면적(B.E.T.)이 각각 29.93 m<sup>2</sup>/g과 362.73 m<sup>2</sup>/g으로, Sr과 4A와의 이온교환속도가 Cs과 AW-500과의 이온교환속도에 비해 상대적으로 느리고, 파괴점 이후 유량이 증가할 수록 이온교환되지 않은 Cs의 양이 많아지기 때문에 Cs과 대치된 Sr의 양이 증가하여 나타나는 현상으로 생각된다.

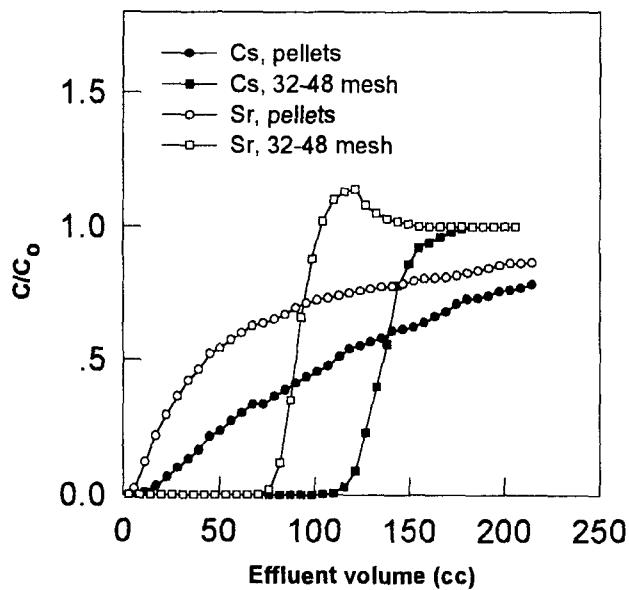
#### 4. 결 론

혼합 제올라이트탑의 온도와 모의폐액의 유량을 각각 25, 50, 75°C와 0.22, 0.47, 0.76 cm<sup>3</sup>/min.으로 변화시키면서, 직경이 1.6mm인 pellets과 32~48mesh인 제올라이트 4A와 AW-500을 사용하여 모의폐액내에 존재하는 Cs과 Sr을 동시에 제거하는 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다. 혼합 제올라이트의 입도가 커지면 Cs과 Sr의 파괴점이 빨라지고, Cs의 파괴점은 온도에 무관하나, Sr의 파괴점은 온도의 영향을 많이 받았다. 그리고 Cs의 파괴점은 유량 변화에 미미한 영향을 받았고, Sr의 파괴점은 유량이 증가할 수록 감소하나 이온교환되지 않은 Cs의 양이 많아지기 때문에 Cs과 대치된 Sr의 양이 증가하여 Sr의 최대 유출농도가 증가하는 경향을 보였다.

#### 참고문헌

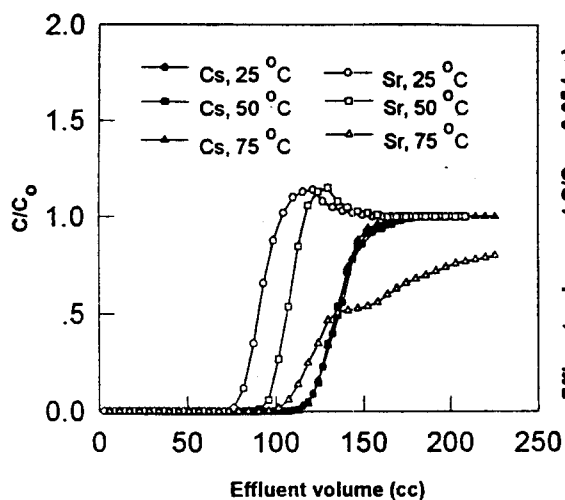
1. H. Mimura, K. Akiba and H. Igarashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**(3), 239(1993).
2. H. Mimura, K. Akiba and K. Kawamura, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**(5), 463(1994).
3. E. H. Lee, W. K. Lee, J. H. Yoo and H. S. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**(4), 731(1993).
4. J. W. Rolly, *ORNL TM-7782*, (1981).

5. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves" , John Wiley & Sons, New York, NY(1974).
6. E. D. Collins, D. O. Campbell and L. J. King, *IAEA-TC-518/4*, (1984).
7. B. T. Kenna and K. D. Murphy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1535(1979).
8. H. Mimura, K. Akiba and H. Igarashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**(2), 136(1994).
9. E. H. Lee, J. H. Yoo and H. S. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**(4), 739(1993).

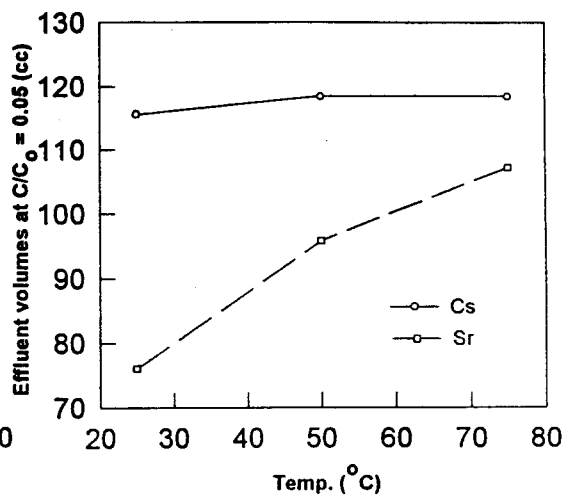


Zeolite 4A 1.2 g, AW-500 1.8 g ;  
 25 °C ; 0.47 cm<sup>3</sup>/min.

Fig. 1. Breakthrough curves of Cs and Sr on different forms of mixed zeolites.



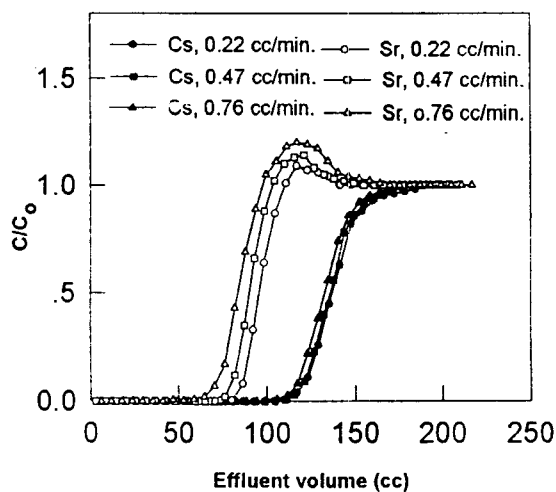
Zeolite 4A 1.2 g, AW-500 1.8 g,  
32 - 48 mesh ; 0.47 cm<sup>3</sup>/min.



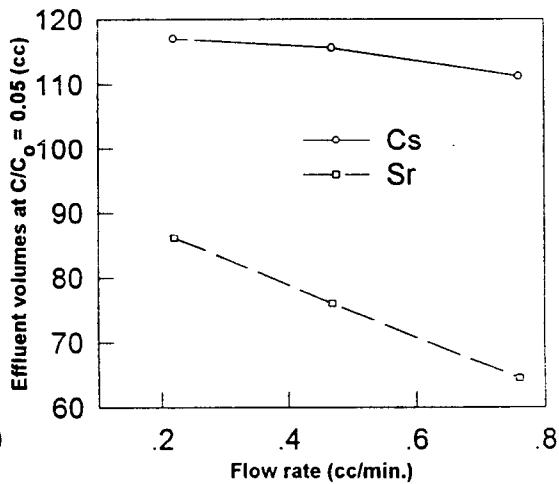
zeolite 4A 1.2g, AW-500 1.8g,  
32 - 48 mesh ; 0.47 cc/min.

Fig. 2. Breakthrough curves of Cs and Sr through mixed zeolite column for various column temperatures.

Fig. 3. Effect of column temperature on break points of Cs and Sr in terms of effluent volumes at  $C/C_0 = 0.05$ .



Zeolite 4A 1.2 g, AW-500 1.8 g,  
32 - 48 mesh ; 25 °C



zeolite 4A 1.2g, AW-500 1.8g,  
32 - 48 mesh ; 25 °C

Fig. 4. Breakthrough curves of Cs and Sr through mixed zeolite column for various flow rates.

Fig. 5. Effect of flow rate on break points of Cs and Sr in terms of effluent volumes at  $C/C_0 = 0.05$ .