

방사성폐액 처리를 위한 유·무기 이온교환수지 성능 비교 분석

박세문, 김종빈

전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

시판중인 대표적 유·무기이온교환수지를 이용하여 방사성폐액의 주 방사성핵종인 코발트와 세슘에 대하여 방사성폐액에 함유되어 있는 대표적 일반이온인 나트륨이온이 이들의 이온교환에 미치는 영향을 분석하였다. 나트륨 존재 하에서 세슘이온에 대한 선택도와 수지단위 부피당 폐액 처리 부피는 무기이온교환수지인 DT 30과 Durasil 230이 가장 높으며 반면에 유기이온교환수지는 두 수치 모두 낮아서 유기이온교환수지는 저농도의 나트륨 이온을 갖는 증발기 응축수의 처리에는 적합하나 나트륨이온의 농도가 비교적 높은 폐액 처리에는 적합하지 않으며, 또한 코발트 제거 면에서는 무기이온교환수지인 DT 10 보다 유기이온교환수지인 Amberlite IRN 77이 바람직하다는 결론을 얻었다.

1. 서 론

가압경수로형 원자력발전소에서 세계적으로 폭넓게 이용되던 증발농축공정은 1970년대 말부터 노후화로 인한 문제점이 노출되기 시작하여 이에 대한 개선책 및 대체 방안이 요구되었다. 미국은 1986년 이래 가압경수로형 발전소의 60% 이상을 증발농축공정에서 이온교환공정으로 대체하고 있으며 우리나라도 점차 이의 필요성을 인식하여 이온교환공정으로의 전환을 시도하고 있는 추세이다. 그러나 이온교환법을 방사성 폐액 처리에 활용하기에는 일반 이온과 함께 방사성 핵종이 포함되어 있는 폐액 특성상 세심한 주의가 요구된다. 즉, 유기이온교환수지의 경우 방사성핵종에 대한 선택성이 떨어지고 폐액농도의 대부분을 차지하는 일반 화학물질까지도 함께 제거하게 되므로 많은 부피의 폐수지가 발생하게 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 들어 폐액중의 방사성 핵종만 선택적으로 제거함으로써 기존 이온교환공정의 효율을 높이고 2차 폐기물의 부피도 감소시킬 수 있는 공정을 개발하기 시작하였다. [2~6] 이에 부합하여 보다 효율적인 이온교환수지를 선택하기 위하여 세계적으로 상업화된 수지에 대한 실증연구 및 이의 특성을 파악할 필요가 생겼으며 많은 나라에서 이에 대한 연구를 계속하고 있다.

Jacob은 저준위 방사성폐액 처리에 이온교환수지인 Zeolite의 실용 가능성을 제시하였고 [2, 3] 또한 EPRI 보고서에서 미국의 Duke 전력회사의 McGuire와 Oconee 원자력발전소폐액을 대상으로 실험한 결과를 발표한 바 있다. [1] 그러나 외국의 경우에도 무기이온교환수지는 물론 원자력산업 초기부터 사용되어온 유기이온교환수지에 관하여 아직까지 확립된 이론이 없으며 단지 현장에서 경험적으로 운전되어 왔을 뿐이다.

본 연구는 국내의 방사성 폐액 특성에 따른 연구가 미비한 이유로 이의 자료를 확보하기 위한 목적으로 대표적 유·무기이온교환수지를 대상으로 평형 실험을 수행하여 각 수지에 대한 기초 성능을 비교 분석하였고 모의폐액과 실제폐액 실험을 통하여 방사성폐액의 일반 이온중 대표적인 나트륨이온이 방사성폐액의 주 핵종인 코발트와 세슘의 이온교환에 미치는 영향을 분석하였다. 실제폐액으로 고리 1 발전소에서 채취한 시료를 사용하여 이에 대한 이온교환수지의 제거능을 비교하였다.

2. 재료 및 실험방법

가. 재료

무기이온교환수지는 미국 Diversified Technologies 사의 DT 10, 30, 90과 Duratek사의 Durasil 10, 70, 230을, 유기이온교환수지는 Rhom & Haas 사의 Amberlite IRN 77을 실험하였다. DT 10, 90과 Durasil 70은 활성탄계 물질로 코발트 제거제로 시판되고 있는 물질이다. 엄밀히 말하면 이 두 물질은 이온교환수지라 하기보다 흡착제로 보는 것이 타당하나, 용어 설명상의 혼란을 피하기 위하여 이온교환수지로 명칭을 통일하였다. DT 30과 DT 230은 알루미늄 실리케이트계 화합물로 흔히 지올라이트(Zeolite)라 불리는 물질이며 세슘 제거제이다. DT 10은 Duratek 사에서만 유일하게 판매하고 있는 세슘 제거제로 다공성 유리에 트리에틸렌 트리아민과 같은 폴리아민류를 코팅한 물질로만 알려져 있고 자세한 정보는 없다. Rhom & Haas사의 Amberlite IRN 77은 지금까지 방사성폐액 처리에 이용되어온 대표적인 물질로 강산성 유기이온교환수지이다. 대부분의 경우, 단독으로 사용되기보다는 강염기성 음이온교환수지인 Amberlite IRN 78과 혼합된 형태로 사용된다.

나. 실험 방법

방사성모의폐액을 이용한 평형 실험에서 모의폐액은 방사성동위원소인 Co^{60} 과 Cs^{137} 을 이온 형태로 각각 1×10^{-2} $\mu Ci/mL$ 농도로 제조하고, 나트륨이온 농도를 0~500 ppm 범위로 조절하였다. 용액의 pH는 5.6~7.0로 유지하고, 각 모의폐액 100 mL에 이온교환수지의 양을 변화시켜가며 첨가하였다. 제조된 시료는 항온 진탕기로 20 °C에서 일주일간 반응시킨 후 상정액을 취하여 0.22 μm 필터로 여과한 후 방사능 농도($\mu Ci/mL$)를 측정하였다. 또한 실제 방사성폐액에 대하여도 동일한 방법으로 평형 실험을 하였으며 이는 고리 1 발전소에서 채취한 시료를 사용하였고 폐액의 특성은 표 1과 같다.

표 1. 실 방사성폐액의 물리, 화학적 및 방사화학적특성

측 정 항 목	분 석 값
pH	7.5
전기전도도($\mu mho/cm$)	1,410
S.S(ppm)	15
탁도(FTU)	26
COD(ppm)	74
음이온계면활성제(ppm)	<1
Oil(ppm)	-
Na^+ (ppm)	150
Ca^{2+} (ppm)	7.9
Mg^{2+} (ppm)	1.0
Cl^- (ppm)	15.3
SO_4^{2-} (ppm)	4
Boron(ppm)	200
Co^{59} ($\mu Ci/mL$)	3.29×10^{-5}
Co^{60} ($\mu Ci/mL$)	4.67×10^{-4}
Cs^{134} ($\mu Ci/mL$)	1.40×10^{-2}
Cs^{137} ($\mu Ci/mL$)	1.68×10^{-2}

3. 결과 및 고찰

가. 세슘 제거

세슘 제거제로 사용되는 무기이온교환수지 DT 30, Durasil 10, Durasil 230과 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77에 대하여 방사성 모의폐액을 사용하여 나트륨이온 존재 하에서의 세슘의 제거 효과를 관찰하였다. 실험에 사용한 방사성모의폐액은 어느 한 이온을 포함하고 있는 것이 아니라 나트륨이온, 세슘이온, 코발트이온을 포함하므로 3 성분 또는 4 성분계가 되어서 매우 복잡한 물질 수지식 또는 이온교환 평형식을 떨 것으로 예상할 수 있다. 그러나 실제로는 모의폐액내 나트륨이온의 농도가 세슘이나 코발트의 농도보다 10^6 배 이상

높기 때문에 세슘과 코발트이온은 서로의 평형특성에 영향을 주지 않으며 세슘이온의 제거는 나트륨이온의 영향만을 받는 것으로 확인되었다. 따라서 이 실험에서 이온교환수지의 세슘과 나트륨 이온간의 이온교환평형식은 다음과 같은 농도식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{[Na^+]}{[R^-Na^+]} = K_{Na}^{Cs} \frac{[Cs^+]}{[R^-Cs^+]} \quad (1)$$

여기서 $[Na^+]$, $[Cs^+]$ 는 폐액중의 나트륨이온 농도, 세슘이온 농도를 나타내며, $[R^-Na^+]$, $[R^-Cs^+]$ 는 각 수지 중의 나트륨이온 농도, 세슘이온 농도를 의미한다. K_{Na}^{Cs} 는 수지의 나트륨이온에 대한 세슘이온의 선택도 계수 (Selectivity coefficient)이며, 우변과 좌변의 농도 비를 x-y 좌표에 도시하였을 때, 그 기울기 값이다. 그림 3-1은 위 식을 이용하여 DT 30, Durasil 10, 230과 Amberlite IRN 77에 대한 결과를 나타낸 것으로 세 물질 모두 위 식을 잘 만족하고 있는 것으로 나타났다.

폐액중 나트륨이온의 존재 하에서, 이온교환수지의 세슘이온에 대한 선택도는 DT 30과 Durasil 230이 각각 141.4과 140.3으로 가장 크며, 다음 Durasil 10, Amberlite IRN 77이 각각 22.7과 4.42의 순으로 나타났다. 이 결과는 실험 조건 즉, 나트륨이온(0~500 ppm)에 대한 세슘이온의 제거효과가 DT 30과 Durasil 230이 가장 좋으며, 다음 Durasil 10, Amberlite IRN 77 순임을 의미하고 있다. 따라서 무기이온교환수지는 폐액중 나트륨이온 농도의 영향을 받기는 하지만 유기이온교환 수지에 비하여 그 영향이 훨씬 적기 때문에 나트륨이온 존재 하에서 세슘 제거성능이 유기이온교환수지보다 우수한 것으로 판단할 수 있다. 그러므로 유기이온교환수지는 저농도의 나트륨이온을 갖는 증발기 응축수와 같은 용액의 처리에는 적합하나 나트륨이온의 농도가 비교적 높은 폐액 처리에는 적합하지 않다고 판단할 수 있다.

고리 1 원자력 발전소의 실제 방사성폐액에 대하여 모의폐액 처리실험에 사용한 무기이온교환수지중 DT 30으로 같은 방법의 평형 실험을 하였다. 또한 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77에 대하여도 무기이온교환수지 DT 30과 비교하기 위하여 같은 실험을 실시하였다. 그림 1은 고리 1발전소의 방사성폐액에 대한 무기이온교환수지 DT 30과 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77의 실험 결과로 폐액중 세슘의 평형 농도가 같을 때 수지내 세슘의 평형 농도가 클수록 이온교환 능력이 우수함을 의미한다. 따라서 실제 방사성폐액에 대하여 DT 30이 Amberlite IRN 77보다 세슘에 대한 이온교환 능력이 우수하다는 것을 알 수 있다. 고리 1 발전소 방사성폐액에 대한 실험 결과로부터 각 수지의 단위 부피당 폐액 처리 부피를 계산하여 보면 표 3과 같으며 DT 30은 단위 부피당 약 5,000 부피, Amberlite IRN 77은 단위 부피당 1,000 부피 정도의 방사성폐액을 처리하여 폐액중 세슘의 농도를 1백분의 1까지 낮출 수 있을 정도로 양호하였으나 역시 Amberlite IRN 77은 DT 30의 세슘 처리능력의 20%에 불과했다.

표 3. 방사성폐액의 세슘 및 코발트 제거시 이온교환수지별 단위 부피당 폐액 처리 부피

수지 종류	세슘 제거시 폐액처리부피 (DF 100기준)	코발트 제거시 폐액처리부피 (DF 10기준)
DT 30	4,740	-
Amberlite IRN 77	1,050	6,700
DT 10	-	871

* pH= 7 기준

* 방사성폐액 코발트 초기 농도 = 5.0×10^{-4} μ Ci/mL

나. 코발트 제거

DT 10, 90 및 Durasil 77의 예비 실험 결과 모의폐액중 나트륨이온 농도에 상관없이 일정한 코발트 제거율을 나타내었다. 이들 무기이온교환수지에 의한 코발트 제거는 모의폐액내 나트륨이온 농도에 큰 영향을 받고 있지 않음을 알 수 있었다. DT 10, 90 및 Durasil 77의 코발트 제거 실험 결과를 Freundlich 흡착평형식을 사용하여 비교하였으며 그 식은 다음과 같다.

$$\text{Log } q^* = \text{Log } k + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (2)$$

여기서 q^* 는 수지 단위 질량당 흡착된 코발트의 양으로 비방사능($\mu\text{Ci/g}$)으로 표현하였으며, C_e 는 모의폐액 내 코발트의 평형 농도($\mu\text{Ci/L}$)이다. 또한 k 와 $1/n$ 은 상수이며 모의폐액에 대한 DT10, 90 및 Durasil 77의 코발트 흡착을 Freundlich 흡착식으로 나타낼 때 상수 k 와 $1/n$ 값은 표 4와 같다. 표 4로부터 같은 평형 농

표 4. 상수 k 및 $1/n$ 값

수지 종류	Log k	1/n
DT 10	1.47	0.685
DT 90	1.45	0.670
Durasil 77	-2.88	5.01

도에서 단위 수지 질량당 흡착된 코발트는 DT 10, 90이 Durasil 77에 비하여 10 배 정도 높다는 것을 알 수 있다. 즉, DT 10, 90이 Durasil 77보다 우수하다는 것을 의미한다. 또한 DT 10과 DT 90의 시판 가격은 DT 10에 비하여 DT 90이 6 배 정도 비싸지만 성능은 별 차이가 나지 않았다.

다음은 모의폐액에서 유기이온교환수지인 Amberlite IRN 77의 코발트 제거효과를 관찰한 결과이다. 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77은 나트륨 존재 하에서 코발트 제거시 세슘의 영향은 거의 받지 않으며 코발트이온과 나트륨이온과의 관계는 다음 식으로 표시할 수 있었다. 여기서 $[\text{Na}^+]$, $[\text{Co}^{2+}]$ 등 각 인자에 대한

$$\frac{[\text{Na}^+]^2}{[\text{R}^-\text{Na}^+]^2} = K_{\text{Na}^+\text{Co}^{2+}} \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{R}^-\text{Co}^{2+}]} \quad (3)$$

설명은 식(1)과 같은 방식이며 선택도 계수 $K_{\text{Na}^+\text{Co}^{2+}}$ 는 1.71의 값을 갖는다. 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77은 비록 모의폐액중 나트륨농도가 증가함에 따라 코발트의 제거성능이 감소하지만, 비교적 높은 나트륨 농도 하에서도 단위 부피당 폐액 처리 부피가 무기이온교환수지보다 크다는 것을 알 수 있다.

고리 1발전소의 실제 방사성폐액에 대하여 모의폐액 처리 실험에 사용한 무기이온교환수지중 DT 10과 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77을 같은 방법으로 평형 실험을 하였다. 그림 2는 방사성폐액에 대한 DT 10과 Amberlite IRN 77의 코발트 제거 실험 결과를 나타낸 것이다. 방사성폐액중 나트륨농도가 매우 높음에도 불구하고 Amberlite IRN 77이 DT 10보다 코발트 제거효과가 더 좋다는 사실을 알 수 있다. 그림 3은 방사성 폐액에 대한 DT 10의 흡착 및 이온교환 평형 실험 결과를 모의폐액 실험에서 구한 평형식을 사용하여 계산한 결과와 비교한 것으로 두 결과가 서로 큰 차이를 보여주고 있다. 즉, 방사성폐액중 어떤 성분이 코발트의 흡착을 방해하는 것으로 추측할 수 있는데 일반적으로 황성탄은 가스, 냄새, 각종 유기 화합물 등 다양한 종류의 물질에 대한 흡착 성질을 갖고 있다. 따라서 폐액중 과연 어떠한 물질이 코발트 제거에 영향을 미치는지 확인하기가 매우 어렵다. 그런데 평형 실험 후 폐액의 COD (Chemical oxygen demands, 화학적 산소요구량)를 측정된 결과, DT 10은 COD 감소효과를 나타냄을 관찰할 수 있었으며 이에 대한 DT 10의 흡착 실험 결과를 다음 그림 4에 나타내었다. DT 10이 COD를 감소시키는 효과가 있다는 사실은 DT 10이 방사성폐액중의 유기화합물을 흡착한다는 것을 의미한다. 따라서 DT 10은 폐액중의 코발트 제거라는 주목적보다 도리어 폐액중의 유기 화합물을 제거하는 데 사용됨으로써 코발트 제거효과가 감소되는 것으로 사료된다.

Amberlite IRN 77 역시 실제 폐액에 대한 실험 결과와 모의폐액 실험에서 구한 평형식을 사용하여 계산한 결과가 차이가 있다. Amberlite IRN 77에 대한 이러한 결과는 여러 가지로 추측할 수 있다. 즉, 코발트의 상태가 이온이 아닌 경우와 폐액중 나트륨이온과 같은 1가 이온이 아닌 2가 이온의 영향일 가능성을 생각할 수 있다. 물론 폐액중의 유기화합물이 코발트 제거에 악영향을 미칠 가능성도 고려할 수 있다. 그러나 원인 규명을 위한 실험은 실시하지 못하였기 때문에 이에 대하여는 앞으로 해결하여야 할 문제로 남겨둔다. 외국의 경우에도, 방사성폐액중 코발트의 제거는 아직도 많은 문제점이 제기되고 있다.

무기이온교환수지 DT 10은 모의폐액 실험에서는 나트륨농도에 관계없이 일정 수준 이상의 코발트 제거성능을 나타내었지만, 실제 방사성폐액 처리시에는 효과가 크게 감소함을 보여주고 있다. Amberlite IRN 77은 비록 모의폐액 실험 결과와 차이를 보이는 하지만 수지 단위 부피당 폐액 처리 부피가 6,700에 이르고 이에 비하여 DT 10은 871에 불과하였다(표 3 참조).

4. 결론

국내 원전 방사성폐액의 물리, 화학적 특성 및 방사화학적 특성은 외국의 가압경수로형 발전소에서 발생하는 폐액과 큰 차이를 나타내지는 않았다. 방사성폐액중 주요 방사성핵종은 외국의 보고와 마찬가지로 Co^{58} , Co^{60} , Cs^{134} , Cs^{137} 등이었으며, I^{131} 은 검출되지 않았다. 그런데 일반적으로 방사성폐액중에 나트륨과 같은 일반 이온이 많이 함유되어 있어 기존의 유기이온교환수지만을 이용한 이온교환공정으로는 처리효율이 떨어져 많은 폐수지가 발생할 가능성이 있다고 판단된다.

방사성모의폐액, 고리 원자력 1 발전소 방사성폐액에 대하여 2. 재료 및 실험방법에서 소개한 각종 무기이온교환수지와 유기이온교환수지의 실험실적 예비 성능평가를 실시한 결과, 다음과 같은 사실을 관찰할 수 있었다. 먼저, 방사성폐액중의 세슘 제거시, 무기이온교환수지인 DT 30, Durasil 230 등은 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77에 비하여 폐액중 나트륨이온의 농도에 큰 영향을 받지 않으며 이는 무기이온교환수지 DT 30, Durasil 230 등이 나트륨이온 존재 하에서 세슘에 대한 선택 제거능력이 우수함을 의미한다. 일반적으로 방사성폐액중 나트륨이온의 농도가 50~150 ppm 일 때, DT 30 및 Durasil 230의 단위 수지 부피당 폐액 처리 부피는 6,000~10,000 정도이며, 유기이온교환수지에 비하여 4~8배 큰 것으로 나타났다.

방사성폐액중 코발트의 제거는 다소 복잡한 양상을 나타내었다. 방사성 모의 폐액에 대한 실험에서 무기이온교환수지 DT 10, DT 90 등은 방사성폐액중 나트륨이온의 농도에 관계없이, 단위 수지 부피당 폐액 처리 부피 2,000~7,000 정도의 비교적 양호한 성능을 보이나, 실제 폐액에 대하여는 1,000 이하로 성능이 크게 떨어지는 것으로 평가되었다. 대신 방사성폐액중의 유기 화합물을 흡착, 제거하는 효과가 관찰되었으며, 코발트 제거 효과가 저하되는 원인은 방사성폐액중의 유기 화합물의 영향 때문인 것으로 추측된다. 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77의 코발트 제거성능은 방사성폐액중 나트륨이온의 농도에 의해 다소 영향을 받지만, 실험에 사용한 무기이온교환수지보다 우수한 것으로 평가되었다. 실제 폐액 실험 결과, 단위 수지 부피당 폐액 처리 부피가 무기이온교환수지에 비하여 8 배 이상 큰 것으로 나타났다. 따라서 아직까지는 코발트 제거에는 유기이온교환수지가 무기이온교환수지보다 효과적인 것으로 판단된다.

이상의 결과에서, 무기이온교환수지만을 또는 유기이온교환수지만을 사용하여 처리하는 것보다 이들을 적절하게 함께 사용하는 것이 더욱 효과적임을 알 수 있다. 즉, 방사성폐액중 세슘의 제거에는 무기이온교환수지 DT 30 또는 Durasil 230을, 코발트 제거에는 유기이온교환수지 Amberlite IRN 77을 이용하여 처리하는 것이 바람직하나 코발트 처리는 추후 제거능력이 우수한 무기이온교환수지의 개발이 요구된다.

참 고 문 헌

1. EPRI, "Pretreatment and Selective Materials for Improved Processing of PWR Liquid Radioactive Wastes", EPRI NP-5786 (1988)
2. Jacob, N. P., et al., "Optimization of Radwaste Ion-Exchange Processing at Nuclear Power Plants". Waste Management '84, Vol.2, 409 (1984)
3. Jacob, N. P., et al., "Radwaste Ion-Exchange Optimization", Waste Management '95, 573 (1985)
4. Jacob, N. P., et al., "Improved PWR Liquid Waste Processing Using Zeolite and Organic Resins", EPRI-5991 (1988)
5. Morgan, E., et al., "Pilot Plant Testing of Optimized radwaste Ion Exchange at the Millston Nuclear Station", Waste Management '96, 267 (1986)
6. Robinson, S. M., Begovich, J. M., Brown, J. H. Jr., Campbell, D. O. and Collins, E. D., "Treatment of Radioactive Wastewater by Chemical Precipitation and Ion Exchange", DE89 001933 (1988)

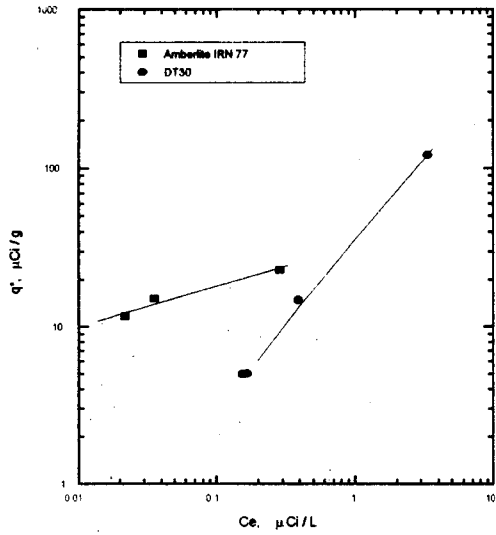


그림 1. 고리 1발전소 방사성폐액에 대한 DT 30과 Amberlite IRN 77의 세슘 제거성능 비교

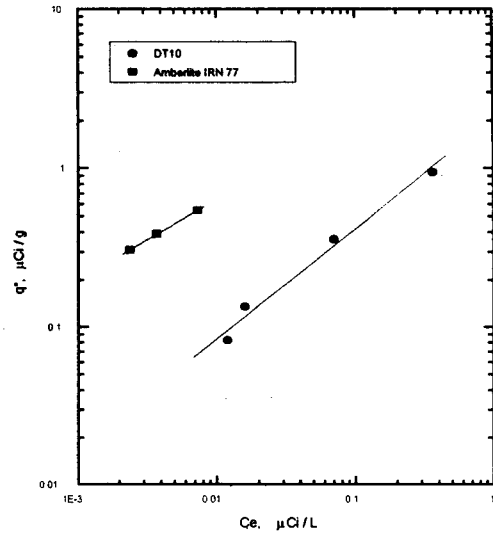


그림 2. 고리 1발전소 방사성폐액에 대한 DT 10과 Amberlite IRN 77의 코발트 제거성능 비교

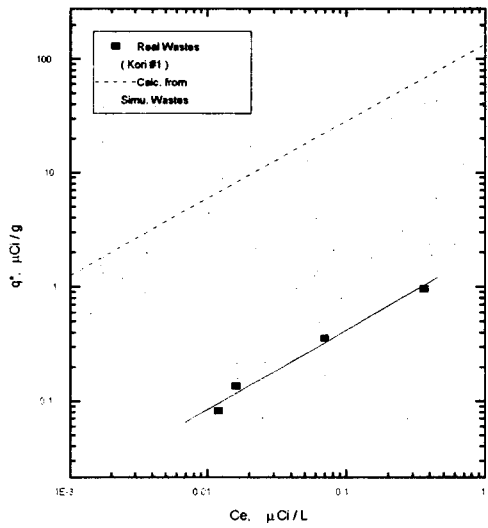


그림 3. 고리 1발전소 방사성폐액과 방사성 모의폐액에 대한 DT 10의 코발트 제거성능 비교

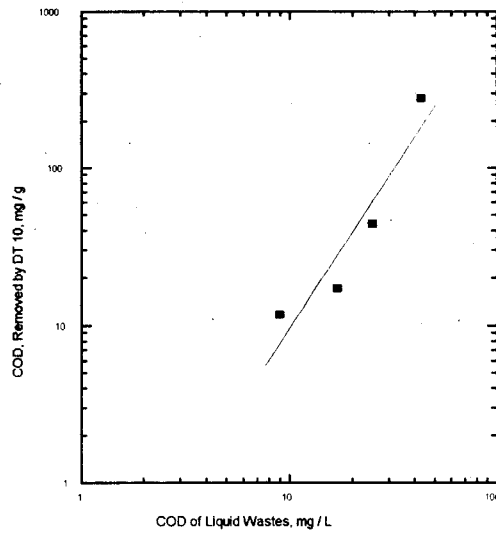


그림 4. 고리 1발전소 방사성폐액에 대한 DT 10의 COD 감소효과