

IE96 zeolite에 의한 고방사성해수폐액에서 Cs의 흡착특성

이일희*, 이근영, 김광욱, 김형주, 김익수, 정동용, 문제권, 최종원

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*nehlee@kaeri.re.kr

1. 서 론

고방사성해수폐액은 일본 후쿠시마의 원전사고와 같이 원자로 냉각계통의 고장으로 해수를 냉각수로 다량 주입하여, 단시간에 대량 발생한 것으로 이를 신속하게 대용량으로 처리할 수 있는 기술은 아직까지 충분히 개발되지 못한 상태이다. 원자력을 주 에너지원으로 사용하고 있는 우리나라의 경우 일본의 경우와 같은 비정상 중대사고 대처차원에서 이의 처리기술의 확보가 요구되고 있다. 따라서 본 연구는 고방사성해수폐액으로부터 IE96 zeolite에 의한 Cs의 흡착 제거특성을 고찰한다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 고방사성해수폐액

고방사성해수폐액은 Table 1과 같이 해수에 상업용 특급시약인 CsCl 및 SrCl₂를 각각 약 100 ppm 정도를 첨가하여 제조하였다. 그리고 IE96 zeolite의 물성은 Table 2와 같다

Table 1. High-radioactive seawater waste

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Ca ⁺⁺	420	Cl ⁻	19,700
K ⁺	424	SO ₄ ⁻²	2,610
Mg ⁺⁺	1,200	Cs ⁺	(100)
Na ⁺	10,675	Sr ⁺⁺	(100)
Br ⁻	73		

Table 2. Physical properties of IE96 zeolite

Unit cell : Na ₄ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈] 13H ₂ O, Si/Al=2	
Average particle diameter, (μm)	210~297
Specific surface area (m ² /g)	364.21
Average pore diameter, (nm)	2.29
Total pore volume, (cm ³ /g)	0.20810

2.1.2 실험방법

모든 실험은 25±1°C, 회분식으로 수행하였다. 각각의 실험조건에 맞추어 zeolite를 화학저울로 정확히 칭량한 후, 미리 준비한 고방사성해수폐액 40

mL에 첨가하여 온도, 교반속도 및 시간 등의 조절이 가능한 다중교반기를 이용하여 약 3시간 동안 교반한다. 그런 다음 원심분리기로 고-액 분리하여 여과 상등액 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 각 원소의 흡착율/분배계수를 측정하였다.

2.1.3 분석

고방사성해수폐액 및 흡착여과 상등액 내 함유되어 있는 Ca, Mg, Sr은 ICP-AES로, K, Na, Cs는 AAS로, 기타 Cl⁻, SO₄⁻², Br⁻ 등은 IC로 각각 농도를 분석하였다. 그리고 용액의 pH는 pH 측정기를 이용하여 측정하였다. Zeolite의 입자크기는 체분석법에 의해 각 실험조건에 맞게 선별하였으며, 비표면적 및 세공 크기/부피는 N₂ 가스 흡착에 의한 BET법으로 측정하였다.

2.2 결과 및 토의

Fig. 1은 V/m 비 변화에 따른 Cs과 Sr의 분배계수(K_d)이다. Cs의 경우 V/m이 증가할수록 포화 흡착량에 거의 도달하여 감소하고 있으며, K_d 약 ~10³ 이상을 갖기 위해서는 V/m의 비는 약 80 mL/g 이하에서 수행하는 것이 좋다. 그러나 V/m=80 mL/g에서는 흡착율이 약 90~92% 정도로, 흡착제 1 g 당 처리하려는 폐액 부피를 고려하고, 약 97% 이상을 흡착제거시키기 위해서는 V/m=40 mL/g 정도가 효과적일 것으로 보인다. 그리고 같은 chabazite형의 AW500과 비교하면 AW500이 다소 높으나 거의 비슷한 값의 범위이다. 한편 Sr의 경우는 V/m 비 증가에 따라 K_d가 12에서 7 정도로 감소하며, V/m=20 mL/g에서 약 39% 정도가 흡착되어 AW500 보다 더 많이 흡착되고 있다. 이로부터 IE96 흡착의 경우 Cs과 소량의 Sr이 함께 흡착됨을 알 수 있으며, Sr의 공흡착을 억제하기 위해서는 V/m의 비를 증가시키면 가능하지만 이 경우 Cs의 흡착도 같이 감소되므로 적절한 조건을 설정해야 한다.

Fig. 2는 용액의 pH 변화에 따른 Cs과 Sr의 K_d이다. Cs의 경우 pH 증가에 따라 서서히 증가하고 있으며, pH 6 이상에서 약 ~10³ 이상 (약 93~

95% 흡착)을 얻었다. 반면에 pH 2 이하에서는 $\sim 10^2$ 이하였다. 이는 pH 2 이하에서 IE96의 구조가 약간 파괴된데 기인하는 것 같으며, 통상 제올라이트의 내산성이 질산농도 0.1M 이상에서는 구조가 파괴되고, 0.01M 이하에서는 안정성이 유지된다고 한 보고와 유사하다. 그리고 pH 2에서도 K_d 값 $\sim 10^3$ 을 유지한 AW500 보다 내산성 측면에서 보다 취약함을 알 수 있다. 반면에 Sr의 경우는 pH에 관계없이 6~14의 K_d 값으로 최대 15% 정도가 Cs과 함께 흡착되었다.

Fig. 3은 흡착시간 변화에 따른 Cs과 Sr의 K_d 이다. Cs의 경우 1시간 경과 후부터 K_d 가 거의 변화 없이 일정하였으며, $V/m=80$ mL/g에서는 K_d 가 850~950 (약 89~91% 흡착), $V/m=40$ mL/g에서는 1,000 이상 (약 94~96%)이었다. 한편 Sr은 $V/m=80$ mL/g에서는 K_d 가 10~15 (약 10~15%), $V/m=40$ mL/g에서는 10~19 (약 20~30%)로 Cs과 다소 공흡착 됨을 알 수 있다. 이로부터 IE96 흡착은 약 2시간 정도면 충분할 것으로 보인다.

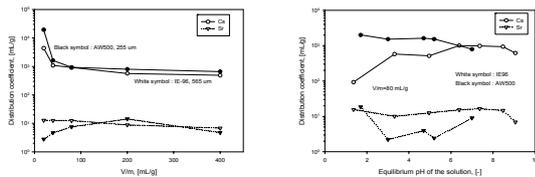


Fig. 1. Effect of m/V ratio. Fig. 2. Effect of solution pH.

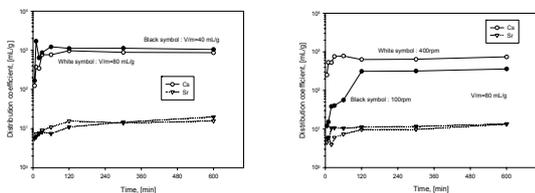


Fig. 3. Effect of adsorption time. Fig. 4. Effect of agitation speed.

Fig. 4는 $V/m=80$ mL/g 에서 교반속도 변화에 따른 Cs과 Sr의 K_d 이다. Cs의 경우 교반속도가 증가할수록 흡착속도 및 K_d 가 증가하고 있으며, 100 rpm의 경우 IE96 제올라이트의 상당량이 교반되지 않고 그대로 침지되어 있어 흡착평형에 도달하기 위해서는 장시간이 소요될 것으로 보인다. 이는 100 rpm의 저속에서 교반할 때 흡착제 입자 경막 내 농도구배가 크게 존재함을 보여주는 것이며, 400 rpm의 경우 입자 경막 내 농도구배가 100 rpm의 보다 작아 흡착속도가 증가되었고, 100 rpm 보다 빨리 평형에 도달하였다. 한편 Sr의 경우 K_d 가 거의 10 정도로 (약 15% 이하 흡착) 교반속도에 크게 영향을 받지 않는데 이는 IE96이 chabazite type의 제올라이트로 Cs에 보다 선택적

으로 흡착하기 때문이다.

본고에는 나타내지 않았으나, 해수 및 증류수에서 V/m 비 변화에 따른 Cs 및 Sr의 K_d 를 보면 다음과 같다. 증류수의 경우 Cs의 K_d 는 V/m 비 증가에 따라 급격히 감소하나 $V/m=200$ mL/g 까지는 거의 $\sim 10^4$ 으로 (>99%) 매우 높은 값을 보이고 있으며, Sr 경우도 $V/m=200$ mL/g 이하에서는 $\sim 10^2$ 이지만 $V/m=400$ mL/g에서는 20 까지 (약 5%) 급격히 감소하고 있다. 이는 V/m 비가 증가할 수록 흡착제의 양이 감소하여 Cs과 Sr의 흡착이 감소된 데 기인한다. 한편 $V/m=40$ mL/g에서는 흡착제 양이 다량으로 Cs을 흡착하고 난 후에도 IE96의 흡착 site가 여전히 남아 있어 IE96이 Cs의 선택적 제올라이트임에도 불구하고 Sr을 약 87% 까지 흡착시키고 있다. 반면에 해수의 경우 Cs의 K_d 는 V/m 비 증가에 따라 $\sim 10^3$ 에서 $\sim 10^2$ 로 다소 감소하고 있으며, Sr은 약 10 이하이다. 이는 해수 내 함유되어 있는 염 농도가 높아 IE96 제올라이트의 흡착장소에 Cs, Sr 이외의 기타 염이온들이 흡착된데 기인하는 것 같다.

3. 결론

IE96 zeolite로 고방사성해수폐액으로부터 Cs을 효율적으로 제거하기 위해서는 V/m =약 40 mg/L, 용액의 pH는 약 6 이상, 흡착시간은 약 2 시간 정도, 교반속도는 약 400rpm 정도에서 수행하는 것이 효과적이다. 이때 Sr은 IE96이 Cs에 선택적인 zeolite로 인하여 거의 흡착되지 않고 있다.

4. 감사의 글

연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

- [1] Report of Japanese government to the IAEA Ministerial Conference on nuclear safety, "The accident at TEPCO's Fukushima nuclear power stations", (June, 2011).
- [2] 小山正史, "福島第一原子力発電所事故における放射性汚染水の発生と処理について", 電力中央研究所, July 22, (2013).