

# 액체 방사성폐기물 처리를 위한 무기계 흡착제 연구개발 동향

박승철\*, 소지양, 김덕기

한국수력원자력(주) 중앙연구원, 대전광역시 유성구 유성대로 1312-70

\*seung.park@khnp.co.kr

## 1. 서 론

액체 방사성폐기물 중 핵종의 흡착제거 매체는 폐기를 위한 고화/안정화 용이성, 2차폐기물 최소화, 장기간 방사선조사 안정성 등 측면에서 무기계 보다는 무기계 흡착 물질을 사용하는 것이 장점이 많다. 후쿠시마 사고 이후 방사성 오염수의 처리문제가 사회 이슈로 대두되면서 새로운 고효율 무기계 흡착제 개발에 대한 연구자들의 관심이 높아졌다. 본 논문에서는 중·저준위 방사성폐기물 처리와 관련하여 기존 사용하고 있는 무기계 흡착제 이용 현황을 조사하고 아울러 흡착 신물질의 개발현황에 대해 조사/분석한 결과를 기술하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 무기계 흡착 물질의 이용 현황

액체 방사성폐기물 처리와 관련하여 직경 10 Å 이하의 nanopore를 가진 실리카(Si) 기반 중축합 무기 고분자인 결정성 제올라이트가 보편적으로 사용되고 있다. 원전의 SIES(Selective Ion-Exchange System) 공정에서는 방사성 세슘을 선택적으로 제거하기 위해 mordenite 제올라이트를 이용하고 있다. 2011년 후쿠시마 오염수의 경우 초기 세슘 제거 공정에는 mordenite 및 clinoptilolite 혼합 제올라이트를 사용하였다. 이후 개선된 Sarry™ 및 ALPS™ 공정에서는 CST (Crystallized Silicotitanate) 및 Cs-Treat™을 각각 사용하고 있는데 모두 염분이 많은 조건에서도 높은 선택도로 세슘을 제거할 수 있다. 한편, 중수로 원전 기체처리계통에서는 습증기 중 중수(heavy water)의 회수를 위해 LINDE 13X 제올라이트를 흡수제(desiccant)로 사용하고 있다. 이는 무제올라이트의 분자체(molecular sieve) 특성을 활용하는 것으로 수분의 흡착요인은 극성분자에 대한 친화성이며 건조제 무게의 28%까지 수분을 흡수한다.

### 2.2 무기계 흡착제 개발 현황

대표적 무기계 흡착제인 제올라이트는 이온교환

메카니즘에 의해 방사성 핵종을 흡착한다. 제올라이트 결정의 골격(structure) 표면과 내면 원자의 배위 수(balance) 및 카운터 양이온의 치환 정도에 따라 세공(pore)의 크기 및 전기화학적 성질이 달라지며, 이 점을 이용하여 특정 핵종에 대한 이온 선택성을 부여할 수 있다. 방사성 액체폐기물 처리에 사용되는 제올라이트는 내부에 동공( $\alpha$  cage)을 가지는 A형 제올라이트(혹은 LTA)와 FAU 제올라이트(X형 혹은 Y형)를 주로 사용하는데 이 것은 채널형 결정구조에 비해 동공이 핵종을 비가역적으로 흡착하여 고정하기 때문이다.

일반적으로 다공성 물질의 세공 크기가 2 nm 이하일 경우를 micropore로 2~10 nm를 mesopore로 그리고 10 nm를 macropore로 분류하며 핵종 이온의 흡착량은 표면적에 따라 증가하기 때문에 비표면적은 클수록 좋다. 이온크기의 핵종의 제거를 위해서는 micro 수준의 세공이 필요하다. 그리고 규칙적인 결정을 갖는 micropore 흡착물질은 수열합성법(Hydrothermal Synthesis)으로 제조한다. 보통 겔형태의 aluminosilicate나 규산염 광물을 출발물질로 하여 분자수준의 결정화 및 결정구조 유도물질(Structure Directing Agent)이 생성되고 최종적으로 결정성 제올라이트의 골격구조를 형성한다. 반면, mesopore 물질은 주형합성(Template Synthesis)을 이용하여 제조한다. 먼저 유기 계면활성제의 자기조립에 의해 3차원 규칙적인 supramolecular array 마이셀을 만든 다음 이것을 일종의 거푸집으로 이용하면 최종적으로 2~10 nm의 반결정성 규칙 세공을 가진 mesopore 실리카 물질을 얻을 수 있는데 이때 사용한 계면활성제 종류에 따라 MCM계열과 SBA계열 물질로 분류된다. 이러한 mesopore 물질을 지지체로 하여 이온이나 분자 수준을 제거할 수 있는 기능을 부여하면 방사성 물질을 처리할 수 있다.

앞서 언급한 Cs-Treat™는 핀란드 FORTUM사가 MFC(Metal Ferrocyanide)를 기반물질로 하여 개발한 흡착 물질로 지금까지 보고된 것 세슘 제거 효율이 가장 높다. MFC의 일반적 형태는  $K_4Fe(CN)_6$ 로 특히 세슘에 대한 높은 선택성 및 흡착 능력을

가지고 있다. 파우더 형태이기 때문에 Copper-FC 형태를 유기 작용기가 부착된 mesopore 지지체 표면에 고정된 복합체 형태로 만들어 폐액처리에 활용할 수 있다. 다음으로 CST가 세습제거에 효율이 높다. CST는 대표적으로  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 세습과 유사하게 4~8Å의 pore를 가지기 때문에 세습에 대한 높은 선택성을 가진다. 미국 UOP사는 수열합성법에 의해 구조변경 및 핵종선택성을 다양하게 부여하는 제조 기술을 독보적으로 가지고 있으며 IE-911로 명명한 Nb-silicotitanate를 후쿠시마 오염수 처리공정에 공급하고 있다. MOF(Metal Organic Framework)는 다공성 하이브리드 나노 세공체 혹은 유기금속 골격체인 킬레이트 및 초분자체와 결합된 자성 무기입자로서 금속의 배위상태 및 유기 리간드의 종류에 따라 수천종의 물질이 발견되어 있으며, 비표면적인 현저하게 크다. 예를 들어 MOF-177(아연테레프탈레이트 물질)의 BET식에 의한 표면적은 4,000~4,500  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 액체 방사성폐기물 처리에 대한 잠재력이 크다. 또 자성분자(magnetic molecules) 복합체는 파우더형 흡착제를 철산화물과 결합한 후 지지체에 부착한 하이브리드 형태로 사용된다. 핵종에 대한 높은 선택성, 빠르고 높은 흡착능력, 분리조작, 높은 폐기물 감량화 가능성이 있다. 이 밖에도 Na-4-mica, AMP/IO-PAN composite도 방사성 핵종제거에 활용성이 높은 물질로 알려져 있다. 국내에서는 KAIST, 화학연구원, 에너지기술연구원, KAERI-한남대, 한밭대 등에서 많은 연구자들이 신물질에 대한 논문을 활발하게 발표하고 있어 고효율 흡착제 개발에 대한 기대감이 크다.

### 2.3 무기계 흡착제 성능평가 방법

흡착 물질들의 상대적인 성능을 나타내는 지표 값들은 간단한 실험에 의해 알 수 있으며, 문헌에 나타난 값들을 Table 1 나타내었다.

$$\begin{aligned} &\text{흡착율(adsorption yield), } A \\ &A(\%) = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &\text{분배계수, } K_d(\text{mL/g}) \\ &K_d = V/m \times (C_i - C_f) / C_f \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &\text{흡착평형, } q_e(\text{mmol/g}) \\ &q_e = V/m \times (C_i - C_f) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{양이온흡착능(CEC), meq/100g} \quad (4)$$

여기서,  $C_i$ : 흡착전 핵종농도,  $C_f$ : 흡착 후 핵종농도

$V$ : 방사성폐액 부피,  $m$ : 사용 흡착제 양

Table 1. Performance value of a few adsorbents

	$K_d$ ml/g	CEC meq/100g	$q_e$ mmol/g
General Zeolite	$0.9 \times 10^3$ <sup>1)</sup>	70~140	-
HB-SIES Mordenite	-	194.4	-
Fukushima Zeolite	$2 \times 10^3$	194.5	-
Nb-CST (UOP IE-911)	$1.3 \times 10^4$ <sup>1)</sup>	-	0.48~1.39 <sup>1)</sup>
	$> 10^6$ <sup>2)</sup>	-	-
Cs-Treat <sup>TM</sup>	$0.9 \times 10^6$ <sup>1)</sup>	-	-
Metal Ferrocyanide	$4.5 \sim 9.2 \times 10^6$	-	-
Na-CST (KNU)	-	-	0.36~1.14 <sup>3)</sup>
mica	-	470	-
AMP/IO-PAN	$10^4$ <sup>1)</sup>	-	-

<sup>1)</sup> under 1 M  $\text{Na}^+$  ion, <sup>2)</sup> under 0.1 M  $\text{HNO}_3$

<sup>3)</sup> under NaCl 0~3wt%

### 3. 결론

고화/안정화 용이성, 2차폐기물 최소화 및 장기간 방사선조사 안전성 등 관점에서 무기계 흡착제가 선호되고 고효율 흡착제 개발이 이루어지고 있다. 무기 흡착제 결정 골격 내부 및 외부의 전기화학적 성질을 인위적으로 조절하여 결정성 무기흡착제의 세공 크기를 조절하거나 하이브리드 흡착조각이 개발되면서 액체 방사성폐기물의 고효율 처리가 가능한 물질의 등장이 기대된다.

### 4. 참고문헌

- [1] 임재석 등, 흡착 과학공학과 흡착제, 2 (2012).
- [2] 한국제올라이트학회 Newsletter 3(1), 2010.
- [3] 윤경병, 물리학과 첨단기술 July 2 (2004).