

PCFC에 의한 고방사성해수폐액에서 Cs의 흡착특성

이일희*, 이근영, 김광욱, 김형주, 김익수, 김지민, 김민정, 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 발생한다. 함유 주요 방사성핵종은 원자로 장전 조사핵연료의 조사시간, 연소도 및 피복관의 결함정도 등에 따라 달라지지만, 용해도가 큰 알칼리금속 및 알칼리토금속 원소의 Cs, Sr, Ba 등과 요오드 (I) 등은 거의 전량이 용해될 것으로 보이며, 어느 정도의 용해도를 가지고 있는 Mo, Tc, Te 등은 부분적으로 용해되어 공존할 것으로 보인다. 그러나 이를 신속하게 대용량으로 처리할 수 있는 기술은 아직까지 충분히 개발되지 못한 상태이다. 그러므로 본 연구는 PCFC (Potassium Cobalt Ferrocyanide)로 고방사성해수폐액으로부터 전량 용해되는 Cs를 제거하는 흡착특성을 고찰한다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 PCFC ($K_2CoFe(CN)_6$) 제조

PCFC는 PFC($K_4Fe(CN)_6$)에 $CoCl_2$ 를 첨가한 후 (몰농도비=1:2) 실온에서 약 30분간 교반 (300 rpm)하여 $K_4Fe(CN)_6 + CoCl_2 \rightleftharpoons K_2CoFe(CN)_6 \downarrow + 2KCl$ 반응으로 PCFC를 침전시켜 제조하였다. 이때 과량 주입한 $CoCl_2$ 등의 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 여러 번 세척한 다음 (3회 이상), 60°C에서 48 시간 이상 건조하여, 파분쇄한 후 항온항습 시약함에 보관하여 사용하였다. 본 연구에서 제조한 PCFC의 물성 및 XRD data는 각각 Table 1 및 Fig. 1과 같다

Table 1. Physical properties of PCFC

	평균입자 크기(μm)	비표면적 (m^2/g)	평균 세공 직경(nm)	총 세공부피 (cm^3/g)
PCFC	41 μm	82.883	5.9253	0.1233

2.1.2 모의 고방사성해수폐액

모의 고방사성해수폐액은 Table 2와 같이 해수에 상업용 특급시약인 CsCl 및 $SrCl_2$ 를 각각 약 100 ppm 정도를 첨가하여 제조하였다.

Table 2. Simulated high-radioactive seawater waste

원소t	농도 (ppm)	원소	농도 (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		

2.1.3 실험방법

모든 실험은 25±1°C, 회분식으로 수행하였다. 각각의 실험조건에 맞추어 PCFC (제조 후 3주 경과)를 화학저울로 정확히 칭량한 후, 미리 준비한 고방사성해수폐액 40 mL에 첨가하여 온도, 교반속도 및 시간 등의 조절이 가능한 다중교반기를 이용하여 400 rpm으로 약 3 시간 동안 교반한다. 그런 다음 원심분리기로 고-액 분리하여 여과 상등액 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 각 원소의 흡착율/분배계수를 측정하였다.

2.1.4 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. PCFC의 입자크기는 체분석법에 의해 각 실험조건에 맞게 선별하였으며, 비표면적 및 세공 크기/부피는 N₂ 가스 흡착에 의한 BET법으로 측정하였다.

2.2 결과 및 토의

Fig. 2는 m/V 비 변화에 따른 PCFC 및 IE911 (UOP)에 의한 Cs 및 Sr의 흡착율로 이때 PCFC 크기는 325~400 mesh이고, IE911은 24~28 mesh 이다. PCFC나 IE911 모두 m/V 비가 증가

할수록 즉, 흡착제 양이 증가할수록 증가하며, Cs의 경우 IE911은 m/V 비 2 g/L 이상에서 99%가 흡착되는 데 반하여 PCFC는 m/V=1 g/L에서도 99% 정도가 흡착되어 PCFC가 Cs의 흡착제거 및 2차 고체폐기물 발생량 저감화 차원에서 IE911 보다 우수한 흡착제임을 알 수 있다. 이때 PCFC의 용액 내 최종 pH 변화는 m/V 증가에 따라 약 7.99~7.96으로 거의 변화가 없었으나, IE911은 약 8.29~3.31로 감소하였다. 이는 본 연구에서 구입한 IE911가 최종 산으로 처리하여 m/V가 증가할수록 표면에 묻어 있는 산이 용리된데 기인한다. 한편 Sr은 PCFC나 IE911 모두 m/V에 거의 영향의 없이 약 5% 이내 흡착되고 있어, PCFC나 IE911이 Cs의 선택적 흡착제임을 보여주고 있다. Fig. 3 및 4는 m/V=0.5 g/L에서 PCFC 제조 경과일에 따른 각 PCFC에 의한 Cs의 흡착율 및 XRD data이다. 제조 경과일에 따라 Cs이 흡착율이 감소하며, 제조 3 일 이내의 것은 약 90%가 흡착되는데 반하여 2 주일이 경과된 후부터는 68±3%로 거의 일정하게 흡착되었다. 이는 예상하지 못한 결과로 제조 PCFC 내 cobalt가 경과 일에 따라 천천히 산화하여 2 주일 경과 후에는 완전 산화되어 흡착제에 피막이 형성된데 기인하는 것 같다. 이로부터 PCFC는 제조경과 일에 따른 영향이 없는 제조 3 주 경과된 시약을 사용하였다.

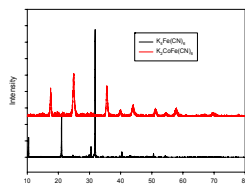


Fig. 1. XRD of PCFC/PCF.

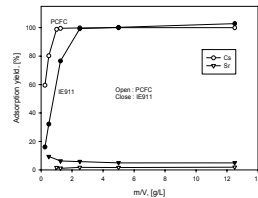


Fig. 2. Effect of m/V ratio.

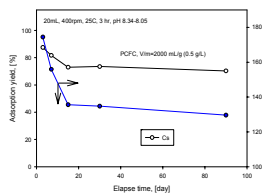


Fig. 3. Effect of elapsed time.

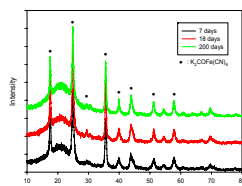


Fig. 4. XRD of PCFC.

Fig. 5는 m/V=0.5 g/L에서 용액 내 pH 변화에 따른 PCFC에 의한 Cs 및 Sr의 흡착율이다. Cs의 경우 pH 증가에 따라 pH 3 이하에서는 흡착이 급격히 감소하다가 pH 3 이상에서는 74±4%에서 거의 일정하게 흡착되었다. 그러나 Sr은 pH 1~8까지는 거의 흡착이 되지 않다가 pH 9 이상에서 다소 흡착되어 pH 9.3에서 약 11% 정도가 흡착되었

다. 그러므로 PCFC에 의한 Cs의 흡착은 pH 6~8 정도에서 수행하는 것이 효과적이다.

Fig. 6은 해수 및 증류수에서 m/V 비 변화에 따른 PCFC에 의한 Cs 및 Sr의 흡착율이다. Cs의 경우 해수 및 증류수 모두 m/V 비 증가에 따라 증가하고 있으며, m/V 비 1.25 g/L 이상에서는 거의 99% 이상에 흡착되고 있다. 이는 m/V 비 증가에 따라 흡착제의 양이 증가된데 기인한다. 한편 Sr의 경우 해수에서는 거의 흡착이 이루어지지 않은데 반하여 (약 2~3% 흡착) 증류수에서는 m/V 비 증가에 따라 다소 감소하고 있으며, m/V=25 g/L에서 약 68% 흡착되고 있다. PCFC에 의한 Sr의 흡착은 PCFC 내 K와 Sr의 이온교환 흡착에 기인하는 것으로 사료되지만 m/V 비 증가에 따라 Sr의 흡착량 저감은 예상하지 못한 결과이다. 이로부터 PCFC가 특히 해수에서 Cs에 대한 선택성이 우수하며, Cs 제거에 매우 효과적인 흡착제로 판단된다.

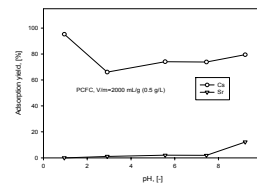


Fig. 5. Effect of temperature.

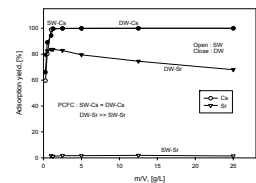


Fig. 6. Effect of DW/SW.

3. 결론

PCFC는 특히 해수에서 Cs에 대한 선택성이 우수하며, Cs 제거에 매우 효과적인 흡착제로, 고방사성해수폐액으로부터 Cs 제거는 m/V=1 g/L, 용액의 pH는 pH 6~8 정도에서 수행하는 것이 효과적이다. 이때 Sr은 PCFC가 Cs에 선택적인 흡착제로 인하여 거의 흡착되지 않고 있다.

4. 감사의 글

연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

- [1] 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).
- [2] “多核種除去設備に関する補充説明資料” 特定原子力施設 審査評価検討會(第2會)参考4, 東京電力株式會社, January 24, (2013).