

國産 沸石의 세슘 吸着 特性에 관한 研究

李 源 根

慶熙大學校 工科大學 原子力工學科

A Study on Cesium Adsorption by Domestic Zeolite

Won-Keun Lee

Department of Nuclear Engineering, College of Engineering
Kyung Hee University, Seoul 131, Korea

ABSTRACT

The purpose of this study was to determine an adsorption capacity of cesium by domestic zeolite, clinoptilolite, which has high adsorption selectivity and resistance to radiolytic degradation, and to find the operation condition of column packed with natural or Na clinoptilolite.

The exchange capacity of cesium was 0.875 m eq. per gram of clinoptilolite. Na clinoptilolite was more effective for cesium removal than natural clinoptilolite. Then, the results show that the domestic clinoptilolite activated with sodium hydroxide could be applicable for removal of cesium from liquid radwastes.

1. 序 論

우리나라 原子力 産業이 最近에 이르러 急成長 하면서 原子力에너지 利用과 이에 대한 研究가 활발히 進行되었다. 이에 따라 많은 量의 放射性 液體 廢棄物이 發生하고 있다.

이 廢棄物의 處理와 處분에 우리 나라뿐 아니라 世界 여러 나라에서 심각한 問題를 야기 시키고 있어 활발한 研究가 施行되어 지고 있다. 또한 輕水型 原子爐(LWR), 특히 沸騰水型 原子爐(BWR)에서는 核燃料 物質의 核分裂에 의해 發生된 核分裂 生成物이 1次 冷却水 系統의 放射能 準位를 높여 原子爐의 維持, 補修 管理에 어려움을 야기시켜 核分裂 生成物의 除染이 必要하다.^{1,2)}

특히, 放射性 세슘(Cs-137)은 U-235의 核分裂에 의해 많은 量이 發生하게 된다. Cs-137은 긴 半減期($t_{1/2}=30$ 年)를 가지며, 알카리 金屬元素로써 높은 溶解度를 가지고 있기 때문에 除去되어 저야만 한

다. Cs-137의 分離에는 沈澱, 分類結晶, 溶媒抽出, 有機이온交換 樹脂를 利用한 吸着方法이 주로 使用되어져 왔지만,^{3,4)} 最近에는 無機이온 交換체를 利用한 Cs-137의 處理가 활발히 研究되고 있는데,⁵⁾ 특히, 沸石(Zeolite)에 의한 吸着方法이 여러 나라에서 研究, 開發되고 있고 國內에서도 基礎研究가 報告되어 있다.⁶⁾

放射性 廢液의 處理에 있어서 沸石을 選擇하여 研究하는 이유는 放射性 廢液에서 放出되는 放射線에 대해 沸石이 높은 安全性을 가지고 있으며, 廢液 處理 및 除染에서 重要한 스트론튬, 세슘과 같은 核種의 固着性能이 우수하기 때문이다.^{5,10)}

沸石은 放射性 核種의 吸着 處理후 遊離化나 더 이상의 處理를 하지 않아도 永久處分이 가능하며, 高準位 廢液을 沸石으로 處理함으로써 永久處分量 減縮 效果를 기대할 수 있어 研究의 必要性이 增大되고 있다.^{7,8)} 또한 原子爐 冷却水 淨化 系統에

있어서 沸石은 높은 熱抵抗性을 가지고 있기 때문에 高溫에서 쉽게 分解되는 이온交換樹脂를 使用하는 경우보다 熱損失을 減少시킬 수 있다.¹¹⁾

天然 沸石은 國內(慶北 迎日郡 九龍浦)에 풍부하게 埋藏되어 있고, 品位도 높은 것으로 調査되어 있으며 價格도 저렴하여 많은 量의 放射性 廢液을 處理하는데 長點을 지니고 있다.

本 論文은 液體廢棄物 處理에 있어서 심각한 問題를 야기시키고 있는 半減期가 긴 세슘에 대한 固着性能이 우수하다고 알려진 國內產 clinoptilolite를 使用하여 放射性 세슘의 除去 및 固着에 대한 特性을 追求하고 실제 應用과 關連한 操作 條件에 關하여 研究한 것이다.

2. 實 驗

2.1 試料 調製

試料로 使用한 沸石은 慶北 迎日郡 九龍浦에서 生産된 天然 狀態의 clinoptilolite를 구입 使用했으며 다음과 같은 用途에 使用하기 위하여 각각의 用途에 알맞는 形態로 調製 準備하였다.

가. 分配 係數 測定 및 連續式 吸着 實驗

나. 세슘 이온 交換容量 測定

다. X-ray 廻折 分析

300g의 天然產 沸石을 column(직경30mm, 길이500mm)에 충전시켜 2,000ml의 0.5N NaOH溶液을 流速5ml/min로 通過시켜 Na鹽으로 置換한다. 처리된 clinoptilolite粒子사이에 원치 않는 鹽溶液이 많이 묻어 있으므로 1,000ml의 증류수와 800ml의 에틸 알코올로 각각 60ml/min, 15ml/min의 流速으로 洗滌한다. 天然 狀態의 試料과 Na鹽으로 置換된 試料를 「Nat-form」, 「Na-form」이라 부른다. 試料는 水分을 完全히 除去하기 위해 定溫乾燥器에서 100°C로 15時間 加熱 乾燥한다. 12-16mesh의 試料는 分配係數 測定 및 連續式 實驗에 使用된다. 세슘 이온에 대한 陽이온 交換 容量을 測定하기 위해서는 NH₄鹽으로 置換된 NH₄-form의 clinoptilolite를 준비한다. 12-16mesh의 天然產 試料를 column(직경20mm, 길이150mm)에 25g 충전시켜 試料 1g당 100

ml의 2N NH₄OH 溶液을 流速 10ml/min으로 處理한다. 處理後 80%의 에틸 알코올 1250ml로 洗滌한 뒤 定溫 乾燥器에서 水分을 除去한다. 이들 準備된 試料는 空氣中の 水分을 다시 吸收하여 수화된 形態가 되기 때문에 實驗에 使用될때까지 보관에 注意한다.

X-ray廻折 分析用 試料는 Nat-form과 Na-form의 試料와 세슘 이온을 吸着한 後의 狀態를 分析하기 위하여 세슘鹽으로 置換한 試料를 준비한다.

Cs-form의 試料는 Na-form의 試料를 column(직경20mm, 길이150mm)에 충전시켜 CsCl溶液으로 Cs鹽을 吸着시켜 調製한다. 이러한 3種類의 試料를 각각 鐵分의 混入되는 것을 피하기 위해 막자사발로 粉碎하여 270mesh이하의 크기로 分類한다.

2.2 이온 交換 容量과 吸着 平衡 係數 測定

이온 交換 容量의 測定은 column操作 方法에 의한 放射性 同位元素法을 使用하였다. NH₄ 鹽으로 置換된 3g의 NH₄-form 沸石을 內徑 13mm의 유리관에 충전시킨 다음 350ml의 8×10⁻²M (30m equivalent)의 CsCl溶液을 1ml/min의 流速으로 吸着 處理한다.

吸着 處理後 column내에 남은 세슘鹽을 完全히 除去하기 위하여 20ml의 蒸溜水로 洗滌하여 處理後의 溶液에 添加한다. 이온 交換 容量은 處理 前後의 溶液中の 세슘 이온의 濃度差로 부터 구한다.

本 實驗에서는 放射性 核種인 Cs-137을 使用하여 處理 前後 溶液의 比放射能을 G-M計數器에 의해 計測하여 濃度의 差를 求한다.¹²⁾ 吸着平衡係數는 세슘 이온의 溶液中 濃度別로 各 Nat-form, Na-form의 沸石에 대해 batch方式에 依해 測定된 結果로부터 얻어진다.

CsCl溶液을 各 10⁻⁵M, 10⁻⁴M, 10⁻³M, 10⁻²M, 10⁻¹M, 을 追躡자로 使用한다. 1.5g의 試料와 CsCl 溶液 100ml을 취해 비이커에 넣고 自己攪拌器로 1時間동안 攪拌시켜 세슘 이온을 吸着시킨다. Nat-form과 Na-form 沸石과 各各의 濃度에 대해 3回 실시한다. 吸着後의 溶液은 溶液中の 試料가 完全히 沈澱된 後 취해 計測하여 處理前의 溶液의 比

放射能과 比較하여 吸着 平衡 係數를 求한다.

2.3 連續式 吸着實驗

連續式 吸着 實驗은 準備된 各各의 Zeolite를 column에 충전하여 $10^{-3}M$ CsCl溶液을 吸着시킨다. column(내경13mm, 길이250mm)에 충전시 粒子사이 에 氣泡가 생기지 않도록 미리 column내에 물을 채운 후 여기에 서서히 試料를 충전시킨다. 이때 試料가 밖으로 나가는 것을 막기 위해 유리솜(glass wool)으로 밑을 막는다. 處理前의 溶液에 Cs-137을 追隨子로 利用하여 處理 後의 濃度를 求한다. 實驗은 流量을 變化시켜 시행한다.

實驗 條件은 Table1에 나타냈다.

Table 1. Experimental Conditions at packed columns with Domestic Zeolites

Zeolite form	flow rate		Bed Volume (ml)	Bed height (cm)	sample weight (g)	Void fraction
	(ml/min)	(Bed Volume/min)				
Na	0.88	0.141	6.24	4.7	5	0.347
	4.11	0.334	12.3	9.3	10	0.349
	10.00	0.820	12.2	9.2	10	0.344
	15.23	1.238	12.3	9.3	10	0.348
Nat	0.96	0.150	6.37	4.8	5	0.345
	5.81	0.480	12.1	9.1	10	0.347
	7.98	0.633	12.6	9.5	10	0.349
	20.00	1.600	12.5	9.4	10	0.344

3. 結果 및 分析

3.1 沸石의 特性

Fig. 1는 天然 狀態의 沸石, Na鹽으로 置換된 沸石과 세슘 이온을 吸着시킨 後의 沸石에 대한 X-ray 廻析을 分析 比較한 것이다. 우선 天然產 沸石을 살펴 보면 강한 peak가 9.7, 22.3, 26.28, 및 29.9 의 2θ 값에서 나타나며 이것은 각각 間隔 8.92\AA , $3.964\text{\AA} \sim 3.897\text{\AA}$; 3.419\AA , 3.168\AA , 2.974\AA 에서의 反射를 나타낸다. 이러한 peak는 clinoptilolite를 나타내는 特性 peak이며, 不純物에 의해

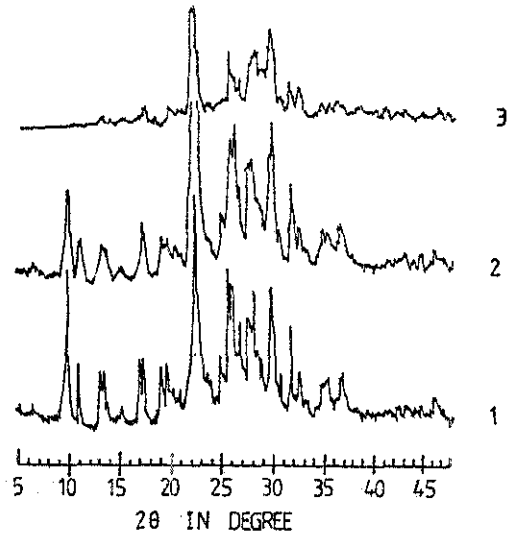


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of clinoptilolites (1. Natural-form, 2. Na-form, 3Cs-form)

나타내는 몇개의 peak가 있다. 2θ 가 13.3, 25, 25.5 등에서의 peak는 長石에 의해서 나타나며 19.6, 27.4의 peak는 Modenite에 의해 나타난다. 그리고 天然 狀態에 비해 全体의인 peak에서 Na鹽으로 置換된 沸石의 強度는 약해진다. 세슘 이온을 吸着시킨 沸石은 peak의 減少形態가 더욱 뚜렷하게 나타나 있다. 특히 2θ 가 22.3以下(間隔 $3.964\text{\AA} \sim 3.984\text{\AA}$ 以上)에서의 peak의 減少는 세슘 이온의 수화된 이온 半徑이 3.6\AA 程度이므로 骨格 構造의 중간 通道를 통하여 粒子 内部로 浸透하여 이온 交換 反應을 일으킨 것으로 가정할 수 있다. 22.3 이상에서의 強度 減少는 세슘 이온이 분자체 效果에 의해 吸着된 것으로 生覺된다.

3.2 이온 交換 容量과 吸着 平衡

實驗편에 技術된 이온 交換容量 測定法에 의거 실측된 세슘 이온에 대한 clinoptilolite의 이온 交換能은 $85.7\text{mg}/100\text{g}$ 으로 나타났다. 이것은 有機이온 交換 樹脂와 比較하여 보면 낮은 값이지만 다른 種類의 沸石에 비해서는 우수한 이온 交換 容量을 가지고 있음을 알수 있다.

Mass-action equilibrium에서 吸着 平衡 係수는 濃度가 증가함에 따라 증가한다. 實驗에서 구해진 濃度別 吸着 平衡 係수는 Fig. 2에 나타나 있다.

Fig. 2에서 10^{-1} M의 CsCl용액에서 變化가 있음을 알수 있다. 이것은 溶液中の 세슘 이온의 분자 체 効果에 의해 clinoptilolite의 통로를 막아서 粒子 内部에서 이온 交換 反應이 일어나는 것을 저해하기 때문에 추정된다. 吸着 物質의 單位 質量당 吸着된 物質의 量과 溶液 單位 부피에 남아 있는 吸着되지 않은 物質의 비로 表現되는 分配係數(Distribution Coefficient: Kd)는 吸着 物質의 吸着能을 나타내는 重要한 要素이다.

分配 係數는 追跡子로 사용된 Cs-137의 處理 前後에 있어서의 溶液中 濃度로 부터 얻어진다.

Fig. 3은 濃度別 沸石別의 分配 係數를 나타낸 것이다. 分配 係數는 Na-form, Nat-form의 크기 순으로 나타 났다. 이것은 天然 狀態의 clinoptilolite에 비해 다른 鹽으로 處理한 것이 더 우수한 吸着能을 가지고 있음을 보여준다. 10^{-2} M의 濃度에서의 급격한 分配 係數의 증가는 앞에서 說明한 바와 같이 10^{-2} M以下에서 부터 세슘 이온이 clinoptilolite의 통로를 浸透하여 이온 交換 反應을 일으키기 때문에 추정된다. 따라서 10^{-2} M以上の 溶液에서는 處理가 곤란한 것으로 生覺된다.

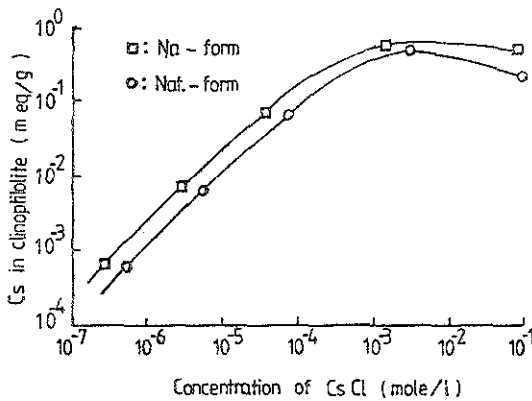


Fig. 2. Cesium adsorption equilibrium curve

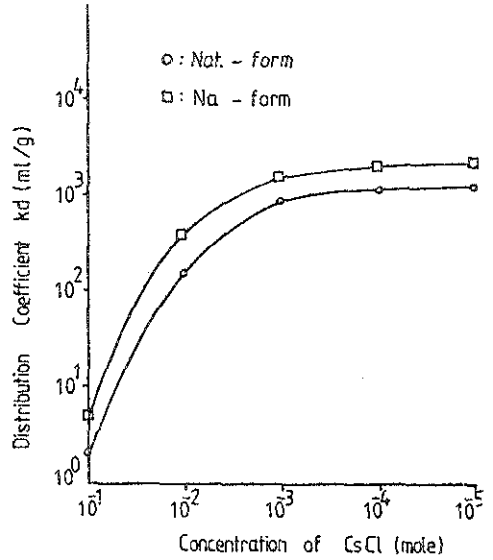


Fig. 3. Cesium adsorption by Na and Natural Clinoptilolite

3.3 連續式 吸着 特性 分析

10^{-2} M CsCl溶液에 대한 각 Zeolite別 流量 變化에 따른 漏出 曲線은 Fig. 4와 Fig. 5에 各各 나타 났다.

Na-form에서는 약 5ml/min以上の 流量에서 初期 漏出이 많기 때문에 使用이 곤란하다. 그러나 天然 狀態의 clinoptilolite는 낮은 流量에서도 큰 初期 漏出이 나타난다. 따라서 天然 狀態의 clinoptilolite는 실제 使用에 어려움이 있으며 다른 鹽 溶液으로 處理하여 活性化 시켜야만 한다.

C/Co가 0.5되는 지점 즉 50% 漏出을 나타내는 곳은 固定上의 使用 限界로 가정하면 Na-form 5 ml/min의 流速以下에서는 100B·V의 處理가 可能하다.

또한 20ml/min까지에도 50B·V以上の 處理가 可能한 것으로 나타났다. Nat-form에서는 50B·V 以下의 處理에서도 漏出이 심하게 나타난다.

流量에 따른 影響을 減少시키기 위해서는 column 内部에서 clinoptilolite粒子和 液体의 接觸을 增加시킬

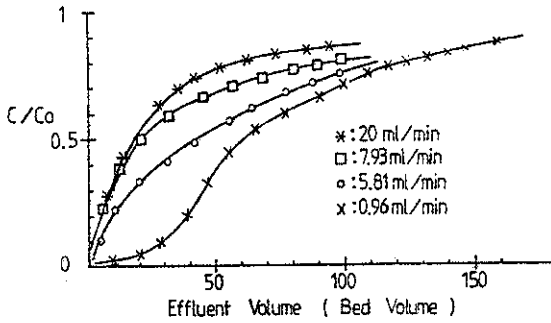


Fig. 4. Adsorption breakthrough curve for Cs on Na-clinoptilolite

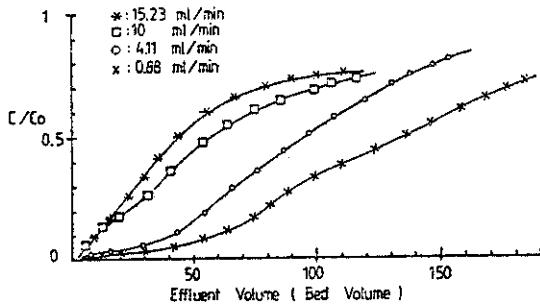


Fig. 5. Adsorption breakthrough curve for Cs on Natural-clinoptilolite

수 있는 方法이 請求되어 자면 더욱 効率的인 處理가 可能하게 되어질 것으로 思料된다.

4. 結 論

國產 沸石인 clinoptilolite를 利用한 세슘 吸着 特性 實驗에서 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 實驗에 사용한 國產 沸石은 장석과 Modenite의 不純物을 조금 함유한 clinoptilolite이다.
- 2) 세슘 이온에 대한 沸石의 이온 交換 容量은 85.7milli equivalentants/100g이다.
- 3) clinoptilolite에 의한 세슘의 吸着能은 天然産보다 NaOH 溶液으로 處理한 Na-form이 훨씬 좋다.
- 4) 連續處理時 流量이 낮으면 낮을수록 세슘의 處理能이 높고 더 많은 量을 處理할 수 있다.

참 고 문 헌

1. F. Kawamura, K. Funabashi, "Using Titanium for Cobalt Removal from High-Temperature Water," Nuclear Technology, pp.65, 332, (1984).
2. K. Yamamoto, C. Nakazaki, S. Okagawa, I. Yokouchi and H. Itami "Behavior of Iodine-131 during Pising In-Pile Loop with Demineralized Water after Fission Product Release Experiment" J. Nuclear Science and Technology, pp. 17, 66. (1980).
3. B. W. Mercer, L. L. Ames and P. W. Smith "Cesium Purification By Zeolite Ion Exchange" Nuclear Application and Technology, pp.8, 62, (1970).
4. W. E. Clark, "The Use of Ion Exchange to Treat Radioactive Liquid Waste in Light-Water-Cooled Nuclear Reactor Power Plant" NURE G/CR-0143 (1978).
5. K. Motojima, E. Tachikawa & H. Kaniyama "Removal of RadioCobalt Ion in Waste by Oxine-Impregnated Activited Charcoal Part II: Column Experiments, Nuclear Technology, pp.3, 242, (1982).
6. S. Komarnen and R. Roy "Zeolite for Fixation of Cesium and Strontium from Radiowaste by Thermal and Hydrothermal Treatments," Nuclear and Chemiaal Waste Management, pp.2, 259, (1981).
7. B. Allard, G. W. Beall and T. Krajewski, "The Sorption of Actinides in Igneous Rocks," Nuclear Technology, pp.49, 474, (1980).
8. J. L. Knobenschuh, Startup of the West Valley High-Level Waste Conditioning and Vitrification Systems, Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Vol 1, p. 263 (1987).

9. P. Mataloni et al, Laboratory and Pilot Plant studies 802 the Solidification of Aluminium Rich HLW Produced by EUREX Plant, Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Vol1. p.297 (1987).
10. R. M. Barrer, "Zeolite and Clay Minerals as Sorbents Minerals as Sorbents and Molecular Sieves," Academic Press. (1978).
11. S. H. Lee, "Studied on the Sorption and Fixation of Cesium by Vermiculite(II)," J. Korea Nuclear Soc., pp. 6, 97, (1974).
12. M Horioka, "Basic Studies on the Separation and Recovery of ^{137}Cs from Radioactive Waste Using Zeolite," J. Atomic Energy Soc. Japan, p. p. 11 p. p. 11, 406, (1969)