

Treatment of Simulated Soil Decontamination Waste Solution by Ferrocyanide - Anion Exchange Resin Beads

Ferrocyanide-음이온 교환수지에 의한 모의 토양제염 폐액 처리

Hui-Jun Won, Min-Gil Kim, Gye-Nam Kim, Chung-Hun Jung,
Jin-Ho Park and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin -dong Yuseong-gu, Daejeon

nhjwon@kaeri.re.kr

원휘준, 김민길, 김계남, 정종현, 박진호, 오원진

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received January 06, 2005 / Approved February 21, 2005)

Abstract

Preparation of ferrocyanide-anion exchange resin and adsorption test of the prepared resin on the Cs^+ ion were performed. Adsorption capability of the prepared resin on the Cs^+ ion in the simulated citric acid based soil decontamination waste solution was 4 times greater than that of the commercial cation exchange resin. Adsorption equilibrium of the prepared resin on the Cs^+ ion reached within 360 minutes. Adsorption capability on the Cs^+ ion became to decrease above the necessary Co^{2+} ion concentration in the experimental range. Recycling test of the spent ion exchange resin by the successive application of hydrogen peroxide and hydrazine was also performed. It was found that desorption of Cs^+ ion from the resin occurred to satisfy the electroneutrality condition without any degradation of the resin.

Key Words : Cs^+ , ion exchange resin, recycling, soil decontamination waste

요약

Cs^+ 이온에 대해 선택성을 갖는 ferrocyanide-음이온 교환수지를 제조하여 모의 제염폐액 내에 존재하는 Cs^+ 이온에 대한 흡착실험을 수행하였다. 제조된 이온교환 수지가 citric acid를 주 제염제로 하는 제염폐액 내에 존재하는 Cs^+ 이온에 대한 흡착능력은 상용 양이온교환수지에 비해 4배 이상 효과적인 것으로 나타났다. 모의 제염폐액과 선택성 이온교환수지를 접촉시킨 후 360분이 경과하면 금속이온에 대한 흡착반응이 평형에 도달하였다. 본 연구범위에서 Co^{2+} 이온 농도가 필요이상 증가하게 되면 Cs^+ 이온의 흡착율은 감소하였다. 과산화수소와 히드라진을 사

용한 선택성 페 이온교환수지의 재생실험 결과 전기중성화조건을 만족시키기 위해 Cs⁺ 이온이 수지로부터 용출됨을 확인하였고 열화없이 재 사용가능성을 확인하였다.

중심단어 : Cs⁺, 선택성 이온교환 수지, 재생, 토양 제염폐액

I. 서 론

무기 이온교환체는 방사능과 산에 대해 강한 내성을 지니고 있어 핵연료 재처리 폐기물로부터 발생하는 방사성 핵종들을 분리하는데 있어서 효과적인 것으로 알려져 있다. 최근에는 합성된 무기 이온교환체가 사용되고 있는데 이들 중에는 수산화물, heteropolyacid의 염 및 난용성 ferrocyanide 류와 같은 화합물들이 있으며[1,2] zirconium phosphate에 의한 Cs의 분리 방법도 보고되었다[3]. 자연에 존재하는 무기 이온교환체와 비교하여볼 때, zirconium phosphate와 같은 합성 이온교환체는 교환용량이 클 뿐만 아니라 재생성도 뛰어나다. 이들 중에서 ferrocyanide 류는 미리 형성된 염 표면에 공침 및 흡착에 의해 핵분열 생성물로부터 방사성 세슘을 분리하는 데에 사용되었으나 입자 형태의 ferrocyanide 류는 합성하기가 어렵다고 알려져 있다[4].

이온교환 수지에 수산화물 혹은 황화물과 같은 난용성 염이 형성되면 이들의 흡착특성은 염 자체만 있을 때에 비해 우세해진다. 이때 이러한 형태를 metal salt like exchange resin이라고 부른다. Watari 등[5]은 copper ferrocyanide 음이온교환 수지의 합성에 관한 연구, 물, 염산, 질산 및 해수로부터 방사성세슘 흡착에 관한 것뿐만 아니라 이온교환 컬럼에 의한 방사성 핵종의 분리에 관한 연구 등에서 copper ferrocyanide 음이온교환 수지를 사용하는 것이 대규모 해수로부터 방사성 세슘을 copper ferrocyanide와의 공침시키는 방법보다 효과적이라고 보고하였다.

토양이 대규모로 방사능에 오염된다면 이는 환경과 인간에게 큰 위협이 될 수 있다. 또한 방사능을 취급하였던 시설은 안전하게 해체되어야 하며 해체 후 일반인이 접근할 수 있도록 해체 부지를 복원하는 것이 중요하다. 방사능으로 오염된 물질로부터 그 오염

원을 제거하는 일련의 작업을 제염이라고 부른다. 토양의 제염효율을 높이기 위해 EDTA, NTA, DTPA, citric acid 및 oxalic acid와 같은 착화제를 soil washing 용액에 첨가하여 사용한다. 특히, 오염된 토양이 다량이라면 대부분의 제염제를 재 사용하는 수단과 함께 제염폐액을 처리하는데 사용되는 이온교환수지를 재 활용하는 방안이 고려되어야 한다. AECL은 제염 비용 절감과 발생하는 제염폐기물의 양을 저감시키기 위해 제염제를 재생하여 사용하는 방법을 개발하였다[6].

그러나, Cs⁺ 이온 선택성 이온교환 수지에 의한 토양제염 용액 중의 금속이온 제거에 관한 연구와 사용 후 선택성 이온교환수지를 산화 및 환원법을 사용하여 재생하는 방안에 대한 연구는 아직 보고되지 않았다. 본 연구에서는 Cs⁺ 이온 선택성 이온교환 수지를 제조하여 모의 토양 제염 폐액 중에 존재하는 금속이온의 Cs⁺ 이온 선택성 음이온교환 수지 상에서의 제거 특성과 사용후 이온교환 수지의 재생 특성을 살펴보고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

가. Ferrocyanide로 치환된 음이온 교환수지 제조

Supelco 사의 nuclear grade 제품인 OH⁻ 이온형 강염기성 음이온교환 수지 IRN-78 을 실험에 사용하였다. 이온교환수지 100 g을 300 ml의 0.5 M potassium ferrocyanide 용액과 24시간 동안 접촉시켰다. 제조된 이온교환수지(resin-potassium ferrocyanide, Resin-KFC)를 증류수에 3회 세척하여 실험에 사용하였다. 제조된 Resin-KFC를 다시 1 M cupric nitrate 용액과 반응시켜 수지 내 K 이온을 Cu 이온으로 치환시켜 치환 효과 파악 실험을 수행하였다.

나. 모의 토양 제염폐액 제조

한국원자력연구소 내에 보관 중인 방사성폐기물 토양을 일정량 채취하여 음지에서 건조시킨 후 30분 간 2 mm 체를 사용하여 큰 토양입자를 분리하였다. 체를 통과한 토양에 1 M sodium acetate 용액과 30% H₂O₂ 를 사용하여 유기물을 완전히 제거하였다. X-ray diffractometer를 사용하여 토양에 존재하는 철성분의 결정구조를 확인하였으며 이를 그림1에 나타내었다. 0.063 - 1 mm 사이의 토양 50 g을 0.05 M citric acid와 0.03 M nitric acid 혼합용액 500 ml와 3시간 동안 실온에서 접촉 시켰다. 0.1 μm Whatman filter 를 사용하여 토양입자를 제거하고 여액 내에 존재하는 금속성분의 농도를 Atomic Absorption Spectrometer (Perkin Elmer 사, Analyst 300)를 사용하여 분석하였다. 분석된 금속성분의 농도를 표1에 수록하였다. Si 이온은 이온교환 수지에 의해 흡착되지 않는 것으로 나타났다. 모의 토양제염 폐액은 표1을 기준으로 금속별 농도를 변화시켜가며 제조하였으며 이를 실험에 사용하였다.

다. 모의 토양 제염폐액 정화 및 이온교환수지 재생

제조된 Resin-KFC를 희분식 반응조에 넣은 후 정화실험을 수행하였다. 이온교환 수지의 양을 변화시켜가며 흡착되는 금속이온의 양을 측정하였다.

사용한 Resin-KFC에 대한 과산화수소수를 적용하는 산화 단계를 적용시킨 후 hydrazine 용액으로 환

원 단계를 적용하였다. 각 단계에서 반응에 의해 용출되는 금속이온 농도를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

가. 상용 양이온교환 수지와 제조된 수지의 금속이온 제거능 비교

토양제염 폐액에 존재하는 금속이온의 제거 성능에 대한 비교를 목적으로 상용의 강산성 양이온교환 수지와 제조된 Resin-KFC에 대한 흡착능 평가 실험을 수행하였다. 100 ml 용액 내 유기산과 금속 이온 농도를 표1의 조건에서 이온교환 수지의 양을 변화시켜가며 24시간 동안 접촉시킨 결과를 그림2와 그림3에 각각 도시하였다. 그림2에 나타난 바와 같이 상용의 양이온 교환 수지는 용액 내 존재하는 대부분의 금속이온 종들에 대해 우수한 제거능을 보여주고

Table 1. Metal ion concentration in a decontamination solution.

Metal ion	Concentration, M
Fe	1.4 X 10 ⁻³
Ca	1.5 X 10 ⁻³
Al	1.8 X 10 ⁻³
Mg	4.5 X 10 ⁻⁴
Co	8.5 X 10 ⁻⁵
Cs	2.3 X 10 ⁻⁵
Si	1.7 X 10 ⁻³

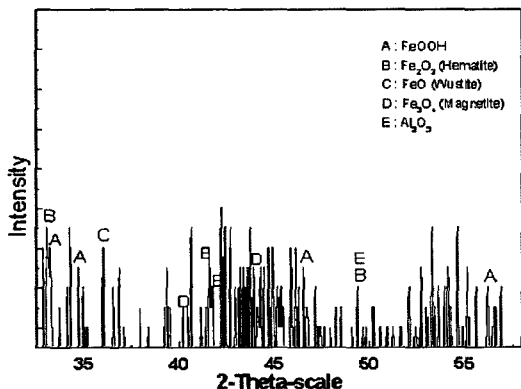


Figure 1. X-ray diffraction pattern of soil.

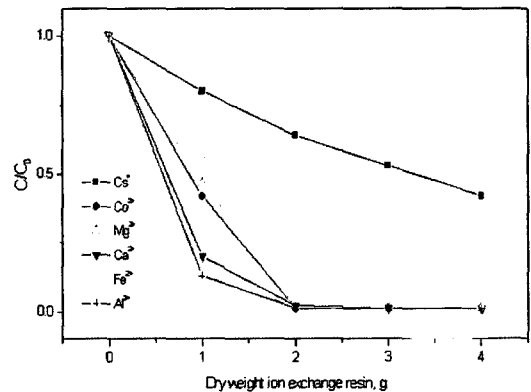


Figure 2. Change of metal ion concentration in the simulated soil decontamination waste solution(cation exchange resin).

있다. 그러나, 미량으로 존재하는 Cs⁺ 이온에 대해서는 제거능이 만족할 만큼 우수하지 않다. 그림3에 나타난 바와 같이 상용 양이온교환 수지와는 대조적으로 Resin-KFC는 Cs⁺ 이온에 대해 우수한 선택성을 보여준다. 그리고, Mg²⁺, Ca²⁺ 및 Al³⁺ 이온은 전혀 흡착하지 않으며 전이금속인 Fe²⁺ 와 Co²⁺ 이온은 첨가된 이온교환 수지의 양이 증가함에 따라 초기 존재하는 양에 대해 17% 까지 제거된다. 주 방사성 핵종 이온이 Cs⁺ 이라면 이를 수용액으로부터 완전 제거시키는 데에 있어서 Resin-KFC는 상용 양이온교환 수지에 비해 4배 이상 2차폐기물 용량의 저감 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

나. Cs⁺ 및 Co²⁺ 이온 농도 변화에 따른 Resin-KFC의 금속이온 제거

토양 오염의 주요 방사성 핵종 이온인 Cs⁺ 및 Co²⁺의 시간 경과에 따른 Resin-KFC에 대한 제거 경향을 살펴보았다. Co²⁺ 이온의 초기 농도가 8.5 X 10⁻⁵ M인 용액에서 Cs⁺ 이온의 초기 농도를 변화시켜 가며 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림4에 도시하였다. 수용액 내 Cs⁺ 및 Co²⁺ 이온의 Resin-KFC에 의한 제거 반응은 실험 범위에서 6시간까지 빠르게 진행되다가 그 이후에는 천천히 진행되는 경향을 보여준다. 그림3과 비교할 때, 그림4에서 수지의 Co²⁺ 이온에 대한 제거 효율이 우수한 것으로 나타났는데 이는 그림3에서 수용액 내 Fe²⁺ 과 Co²⁺ 이온이 음이온 site에 경쟁적으로 흡착하는 반응이 진행된 반면에 그림4에서는 Co²⁺ 이온만이 단독으로 음이온 site에 흡착

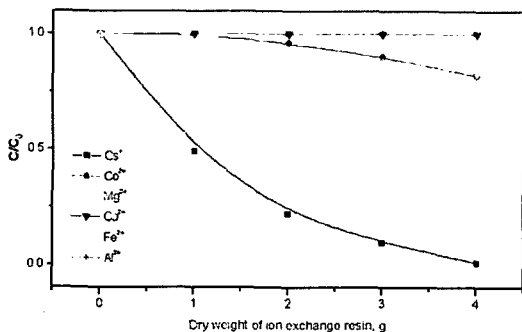


Figure 3. Change of metal ion concentration in the simulated soil decontamination waste solution(Resin-KFC).

됨에 기인한 것으로 판단된다. 그림5에 도시된 바와 같이, Cs⁺ 이온이 제염 용액 내에 단독으로 존재하게 되면 이 Cs⁺ 이온은 Resin-KFC에 의해 제거되지 않는다. 전이금속인 Cu²⁺ 혹은 Ni²⁺ 이온이 용액 내에 존재하거나 Resin-KFC를 이들 금속이온으로 미리 치환시킨 후에만 수용액으로부터 Cs⁺ 이온이 제거되었다. 그림 4에서, Resin-KFC에는 Ni²⁺ 이온과 화학적 성질이 유사한 Co²⁺ 이온이 먼저 흡착된 후 Cs⁺ 이온이 흡착될 수 있는 site를 제공하고 이후 Cs⁺ 이온의 흡착이 이루어지는 것으로 생각된다. 초기 Cs⁺ 이온의 농도가 클수록 잔존하는 Cs⁺ 이온의 농도 비율이 높으며 Co²⁺ 이온의 잔존 비율은 감소함을 보여준다.

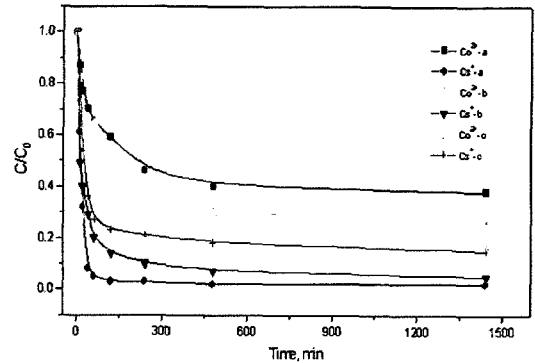


Figure 4. Change of metal ion concentration with time in the solution of 0.05 M citric acid + 0.03 M HNO₃ 100 ml and 3 g Resin-KFC. a, b and c represent the [Cs⁺]₀, 3.2 X 10⁻⁵, 4.8 X 10⁻⁵, 9.6 X 10⁻⁵ M, respectively. [Co²⁺]₀ is 8.5 X 10⁻⁵ M.

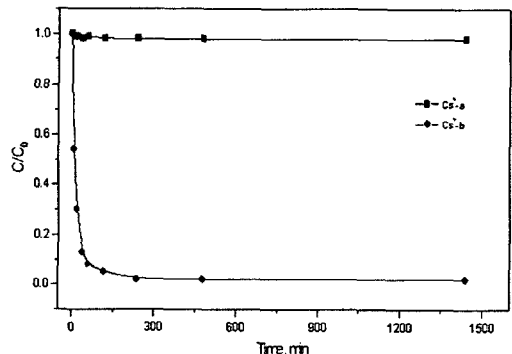


Figure 5. Change of Cs⁺ ion concentration with time in the solution of 0.05 M citric acid + 3.2 X 10⁻⁵ M CsNO₃ 100 ml and 3 g Resin-KFC. a and b represent the [Ni²⁺]₀, 0 and 1.0 X 10⁻⁴ M, respectively.

잔존하는 Cs⁺ 이온의 농도 분율이 높을지라도 Resin-KFC에 흡착된 Cs⁺ 과 Co²⁺ 이온의 총 양은 초기 농도가 작을 때에 비해 많다.

Cs⁺ 이온의 초기 농도가 9.6 X 10⁻⁵ M 인 용액에서 Co²⁺ 이온의 초기 농도를 변화시켜 가며 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림6에 도시하였다. Cs⁺ 이온의 초기 농도가 일정할 때 Co²⁺ 이온의 농도가 높아짐에 따라 Resin-KFC의 Cs⁺ 이온제거율은 감소되는 경향을 보여준다. 그림4의 c 및 그림6의 a, b, c 조건에 대해 [Cs⁺]₀ 이 9.6 X 10⁻⁵ M 인 조건에서 [Co²⁺]₀ 의 농도가 8.5 X 10⁻⁵ M 로부터 5.1 X 10⁻⁴ M 로 증가함에 따라 Cs⁺ 의 분배계수(Kd)는 188, 205 ml/g 로 증가하다가 163.2, 100 ml/g 으로 감소하는 경향을 보여준다. 이로부터, citric acid 용액 내 Co²⁺ 이온이 Cs⁺ 이온의 Resin-KFC에로의 흡착률을 증대시키지만 필요 이상 존재하게 되면 방해효과로 Cs⁺ 이온의 흡착률이 감소된다.

다. Resin-KFC의 재생

Cs⁺ 이온으로 포화시킨 Resin-KFC 5 g 을 H₂O₂ 수용액 50 ml에 넣은 후 5시간 동안 반응 시킨 후 용출된 금속이온 농도를 그림7에 도시하였다. 산화반응이 진행됨에 따라 Resin-KFC로부터 Cs⁺ 이온이 탈착되어 용액 상으로 나오고 그 양은 산화제인 H₂O₂ 농도가 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다. 그러나, ferrocyanide의 Fe²⁺ 이온 및 Co²⁺ 이온은 수지로부터 거의 탈착되지 않는다. Collyer 등[7]은 calix(4)

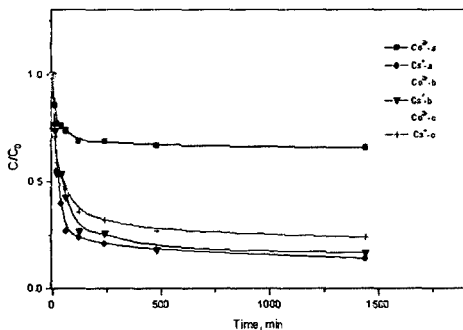
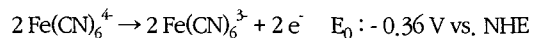
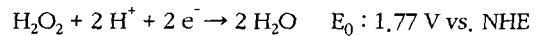


Figure 6. Change of metal ion concentration with time in the solution of 0.05 M citric acid + 0.03 M HNO₃, 100 ml and 3 g Resin-KFC. a, b and c represent the [Co²⁺]₀, 1.7 X 10⁻⁴, 3.4 X 10⁻⁴ and 5.1 X 10⁻⁴ M respectively. [Cs⁺]₀ is 9.6 X 10⁻⁵ M.

resorcinarenetetrahiol로 입혀진 금 전극상에서 ferri/ferrocyanide 산화환원 쌍의 전기화학적 거동을 연구한 결과 ferricyanide와 ferrocyanide 사이에 가역적 산화환원 반응이 진행되고 ferri/ferrocyanide의 공간적 특성에 의해 산화환원 반응이 영향 받을 수 있음을 보고하였다. H₂O₂에 의해 음이온교환 수지에 흡착되어 있는 ferrocyanide의 산화반응은 다음과 같이 진행된다[8].



Ferrocyanide가 ferricyanide로 산화됨에 따라 Resin-KFC 자체의 양전하가 증가되며 수지 내 전기 중성화 조건을 만족시키기 위해 흡착된 Cs⁺ 이온은 수지 밖으로 용출되어 진다. 본 연구의 이온교환수지를 재생하는 방법을 기존 방법과 비교할 때의 장점은 1) 기존 방법에서는 염산 혹은 황산과 같은 강산을 사용함에 따라 독성 음이온이 부가적으로 발생하고 2차 폐액의 pH가 낮아지는 데 본 방법은 산화에 의해 용출된 방사성 핵종인 Cs⁺ 이온과 H₂O₂의 분해에 의해 발생한 물이 폐액의 주요 성분이라는 점과, 2) 이온교환수지의 재생효율은 떨어지지만 방사성 핵종인 Cs⁺ 이온만을 순수하게 농축 분리하는데 적용될 수 있다는 것이다.

그림7의 실험으로부터 발생한 이온교환 수지 5 g 을 N₂H₄ 수용액 50 ml에 넣은 후 5시간동안 반응 시킨 후 용출된 금속이온 농도를 그림8에 도시하였다. Hydrazine 농도가 증가함에 따라 Cs⁺ 및 Co²⁺ 이온의 계속 용출되어 나오지만 Fe²⁺ 이온의 용출은 2 M 부근에서 포화됨을 보여준다. H₂O₂를 적용시킨 Resin-KFC에 존재하는 ferricyanide는 다음 반응에 의해 환원되어 진다[9].

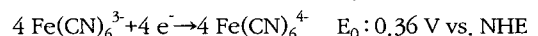
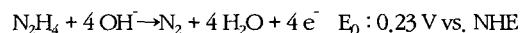


그림8은 산화조건과는 다르게 Resin-KFC 자체의

음전하가 증가되며 음전하를 감소시키기 위해 일부 $Fe(CN)_6^{4-}$ 이온이 전기중성화 조건을 만족시키기 위해 수지 밖으로 용출된다.

환원조건을 적용시킨 후 Resin-KFC 에 대한 표면 관찰 사진을 그림9에 수록하였다. 수지의 표면은 산화 및 환원단계를 적용시킨 후에도 열화 되어 분해되지 않고 깨끗한 상태를 보여주고 있다. 재생된 수지에 대해 그림3의 조건과 동일한 실험을 적용한 결과, 원래 Resin-KFC 와 비교하여 $67 \pm 0.5\%$ 의 Cs^+ 이온이 제거되었다. 이는 재생된 Resin-KFC의 토양제염 폐액 중 Cs^+ 이온 제거 성능이 상용의 양이온교환 수지에 비해 2배 이상 높다는 것을 나타낸다.

IV. 결론

토양이 대규모로 방사능에 오염된다면 이는 환경과 인간에게 커다란 위협이 될 수 있다. 또한 방사성 물질을 취급하였던 시설은 안전하게 해체되어야 하며 해체 후 일반인이 접근할 수 있도록 해체 부지를 복원하는 것이 필요하다. 해체 부지를 복원하기 위해서는 오염된 토양을 제염하여야 하는데 제염효율과 안전성을 높이고 토양 보호를 위해 citric acid와 같은 유기산 착화제를 세척 용액에 첨가하여 사용한다. 오염된 토양이 다량이라면 폐기물로 처리되어야 할 유기산 제염제를 재사용하는 수단이 필요하다. 유기산 제염제를 재생하는 수단은 흡착법, 침전법 및 증발 농축법 등에서는 거의 불가능하며 이온교환에 의해서만 가능하다. 또한

이온교환법은 다량의 토양을 제염함에 따라 발생하는 액체 폐기물의 연속 처리 공정에서 다른 방법에 비해 그 적용성이 우수하다. 본 연구에 사용된 Resin-KFC는 토양 제염폐액 중 Cs^+ 이온만을 선택적으로 제거함으로써 제염제 재생에 따라 발생하는 2차폐기물인 이온교환수지의 양을 줄이는 것으로 나타났다. 그리고, 산화 및 환원에 의해 이온교환수지 자체를 재사용하는 것이 가능하였다. 기존의 이온교환수지 재생방법은 강산을 사용함에 의해 부가적으로 폐액 내 음이온이 발생하고 용액의 pH가 낮아진다는 단점이 있었다. 본 연구에서 제시한 이온교환수지 재생방법의 장점은 산화에 의해 용출된 방사성 핵종인 Cs^+ 이온과 H_2O_2 의 분해에 의해 물이 주요 성분으로 발생하므로 2차 폐액 자체의 독성이 기존 방법보다 적으며, 방사성 핵종인 Cs^+ 이온만을 농축 분리시킬 수 있다는 것이다.

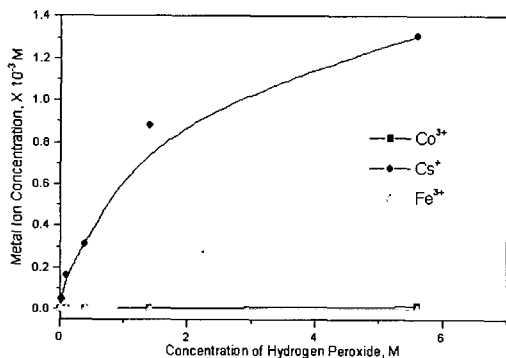


Figure 7. Release of metal ion from the Resin-KFC by H₂O₂ solution.

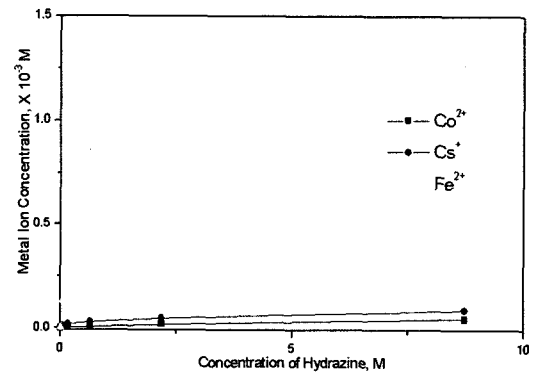


Figure 8. Release of metal ion from the Resin-KFC by hydrazine solution.

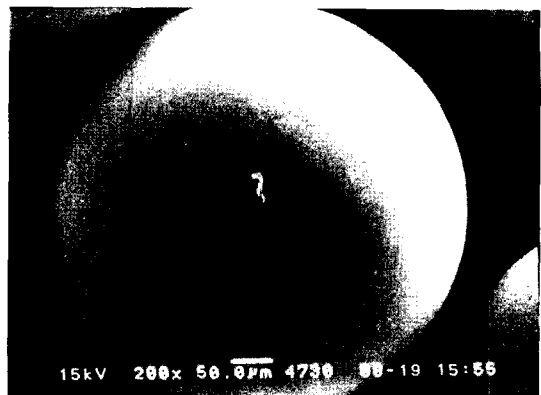


Figure 9. SEM photograph of resin-KFC after reduction by hydrazine solution.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Inoue, H. Yamazaki and F. Kasuga, "Studies on the Hydrous Titanium Oxide Ion exchanger and Rate of the Isotopic Exchange of Sodium Ions between the Exchanger in the Na⁺ Ion Form and Aqueous Solution ", Bull. Chem. Soc., 68, 191(1995).
2. I. P. Saraswat, S. K. Srivastava and A. K. Sharma, " A Study on the Kinetics and Mechanisms of Exchange of Rubidium and Cesium in Chromium Ferrocyanide Gel Using Radioactive Tracers ", J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1653(1981).
3. S. P. Mishra and D. Tiwari, " Efficient Removal of Cs-134 from Aqueous Solutions by Zirconium Phosphate ", J. Nucl. Radiochem. Sci., 2, 200(2001).
4. K. Watari and M. Izawa, " Separation of Radiocesium by Copper Ferrocyanide-Anion Exchange Resin ", J. Nucl. Sci. Techn. 2, 8(1965).
5. K. Watari and M. Izawa, " Isolation of ¹³⁷Cs with Copper Ferrocyanide Anion Exchange Resin ", J. Nucl. Sci. Techn. 4, 4(1967).
6. The Thermodynamics of Metal Oxides in Water-Cooled Nuclear Reactors, AECL-4140, Manitoba, (1973)
7. S. D. Collyer, F. Davies, A. Lucke, C. J. M. Stirling and S. P. J. Higson, "The Electrochemistry of the ferri/ferrocyanide couple at a calix[4]resorcinarenetetrathiol-modified Gold Electrode as a Study of Novel Electrode Modifying Coatings for Use within Electro-analytical Sensors ", J. Electroanalytical Chemistry, 549(2003).
8. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Marcel Pourbaix, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA(1974).
9. M. Ebadi, " Electrocatalytic Oxidation and Flow Amperometric Detection of Hydrazine in a Dinuclear Ruthenium Phthalocyaninmodified Electrode ", Can. J. Chem., 81(2003).