

K₄CoFe(CN)₆-NaOH 공침을 이용한 토양제염폐액 중 Co 및 Cs 제거

이정준, 문제권, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

jilee@kaeri.re.kr

방사성토양의 제염에 수반하여 발생하는 폐액은 여러 종류의 금속이온과 함께 방사능 핵종인 Co-60 및 Cs-137이 함유되어 있다. 방사성토양의 제염기술에는 soil washing, electrokinetic flushing, acid leaching 등이 알려져 있는데, 발생량에 차이가 있지만 토양제염에 따른 폐액의 발생은 필연적이다. 따라서, 방사성토양을 제염하여 자체처분 가능한 수준으로 방사능을 저감하기 위해서는, 2차적으로 발생하는 폐액의 안정적인 처리 또한 고려되어야 한다. 현재까지 개발 적용된 폐액처리기술에는 증발, 침전, 이온교환, 막여과 등이 있는데 폐액내 함유되어 있는 핵종의 화학적 특성을 이해하고 적절한 처리방법을 선택할 필요가 있다. 여기서는 토양의 제염폐액 중에 함유되어 있는 Co 및 Cs를 대상으로 하여, Co²⁺의 알칼리 침전처리와 Cs⁺의 이온교환에 의한 흡착제거의 원리를 한번에 적용하여, 토양제염 폐액내의 핵종성분을 동시에 침전제거(공침)시킬 수 있는 방법을 검토하였다.

폐액내에 존재하는 Co²⁺의 경우, pH≥9의 조건에서 수산화물의 형태로 침전하기 때문에, 단순한 pH 조절만으로 침전제거가 가능한 것으로 알려져 있다. 하지만, 토양 제염폐액내에 함유되어 있는 Cs⁺를 제거하기 위해서는 침전 조작만으로는 처리가 불가능하기 때문에, 이온교환 및 흡착 등의 제거공정이 필요하게 된다.

여기에서는 폐액내 Co²⁺ 및 Cs⁺의 제거를 위해서, potassium ferrocyanide를 이용하여 무기성 이온교환체의 생성을 유도하는 것과 동시에, 폐액내 함유되어 있는 Cs⁺의 흡착제거 및 잔류 Co²⁺의 알칼리침전제거의 공정으로 구성되는 공침제거 기술에 대하여 검토하였다.

공침제거에서 일어나는 반응기구에 대하여 아래에 나타내었다.

- ◆ K₄Co_bFe(CN)₆ 생성 : $c\text{Co}^{2+} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightarrow x\text{K}^+ + y\text{Co}^{2+} + \text{K}_a\text{Co}_b\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \dots\dots\dots(1)$
- ◆ Cs⁺이온교환 : $\text{K}_a\text{Co}_b\text{Fe}(\text{CN})_6 + z\text{Cs}^+ \rightarrow (b-2x)\text{Co}^{2+} + \text{K}_c\text{Co}_y\text{Cs}_z\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \dots\dots\dots(2)$
- ◆ Co²⁺ 침전 : $\text{Co}^{2+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}^+ \dots\dots\dots(3)$

초기 Cs⁺, Co²⁺ 농도를 고정하고 K₄Fe(CN)₆를 여러 농도로 첨가하여 교반시키고, 0.1M NaOH를 이용하여 pH를 9.0 부근으로 조절한 후, 급속(150rpm, 5분) 및 완속(50rpm, 20분) 교반을 실시하여 공침제거를 실시하였다. 30분 동안 정치시킨 후, 상정액(supernatant)을 여과하여 AAS(AAnalyst 300, Perkin-Elmer co.)로 Co²⁺ 및 Cs⁺ 농도를 측정하였다. 이 실험을 통하여 Cs⁺ 제거를 위해 필요한 Co²⁺, Cs⁺, K₄Fe(CN)₆의 최적 반응 물비를 구하였다(Fig. 1).

또한, 실제 방사성 토양 제염폐액 내 Cs⁺ 및 Co²⁺의 농도는 매우 낮기 때문에, Co²⁺와의 결합으로 생성되는 K_aCo_bFe(CN)₆(↓) 및 잔류 Co²⁺의 알칼리 침전 등에 의해 Cs⁺이 제거되기 위해서는, 초기 폐액내의 Co²⁺ 농도를 비방사능 핵종으로 조절할 필요가 있다. 따라서, 초기 Co²⁺농도의 조절을 통해 충분한 K_aCo_bFe(CN)₆(↓)가 생성되어 Cs⁺이 제거되면서, 동시에 잔류 Co²⁺도 알칼리 침전으로 동시 제거될 수 있는 최소한의 Co²⁺ 농도를 구하였다(Fig. 2). 도출된 반응물비(Co²⁺ : K₄Fe(CN)₆) 및 초기 Co²⁺ 조절농도를 이용하여 실제 방사성토양 제염폐액을 이용한 실증실험을 수행하여 Co²⁺ 및 Cs⁺의 제거 가능성을 확인하였다(Fig. 3).

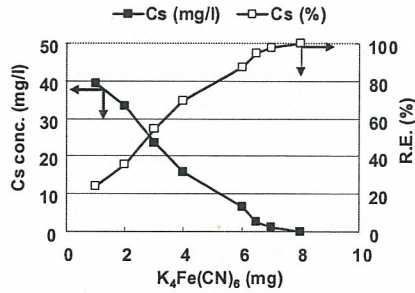


Fig. 1. Cs removal efficiency with potassium ferrocyanide dosage under the constant Co concentration

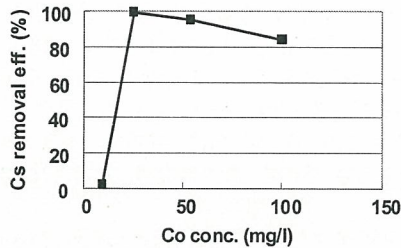


Fig. 2. Effect of Co concentration on the removal of Cs adsorbed on K₄Co₆Fe(CN)₆ by co-precipitation

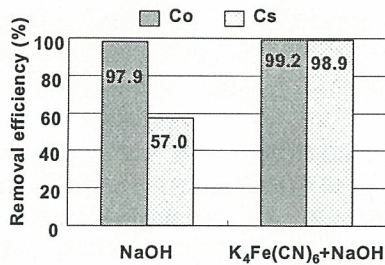


Fig. 3. Comparison of the radionuclide removal efficiencies for an alkaline precipitation with NaOH and a co-precipitation together with NaOH and potassium ferrocyanide

참고문헌

Clarke et al. (1998) Selective Removal of Cesium from Acid Solutions with Immobilized Copper Ferrocyanide, Anal. Chem., 70, pp.3708-3711
 Moon et al. (2002) Preparation of PAN - zeolite 4A Composite Ion Exchanger and its Uptake Behavior for Sr and Cs Ions in Acid Solution, Korean J. of Chem. Eng., 19(5), pp. 838-842