

## 방사성 폐액의 처리를 위한 무기-무기 이온교환 복합체 제조

이정준, 양병일, 문제권, 이근우  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
 ijlee@kaeri.re.kr

### 1. 서론

방사성 폐액의 처리 방법으로는 침전, 용매 추출, 흡착 및 이온교환, 막분리, 증발농축 등이 있다[1]. 침전 등의 방법으로 제거가 어려운 Cs의 경우, 이온교환과 같은 방법의 적용에 대한 연구가 이루어져왔다. 이온교환방법을 사용할 경우에는 사용 후 페이온교환수지의 재생이나 처리가 복잡하다는 단점이 있다. 이온교환수지에는 유기성, 무기성의 여러 종류가 있지만, 페이온교환수지의 재생이나 처리, 처분 안정성 등을 고려하여 무기성 이온교환수지의 사용이 권장되고 있다.

여기에서는, 무기성 이온교환제의 한 종류인 ferrocyanide계 이온교환수지를 사용하여[2], 분말상태의 이온교환제(KCoFC)를 졸-겔 합성을 통해 실리카 기반으로 입자화시켜 Cs 등을 제거하기 위한 무기-무기 이온교환 복합체 제조를 위한 최적 조건을 규명하였다.

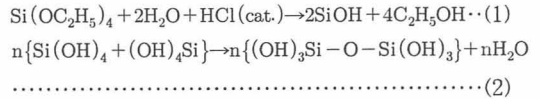
### 2. 본론

#### 2.1 KCoFC 제조

먼저 분말 형태의 무기성 이온교환제를 제조하는 방법으로서, 0.5M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,200mL와 0.3M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 500mL를 혼합하여 24시간 교반하고, No. 1 정량 여지에 여과하면서 초순수로 Co농도가 1mg/L가 될 때까지 세척하여 dry oven에서 건조시킨 다음, 막자사발로 분쇄하여 desiccator에 보관하였다[1].

#### 2.2 졸-겔 반응

일반적인 졸-겔 반응을 아래 식 (1) 및 (2)에 나타내었다[3]. TEOS(Tetra ethoxysilane or Tetraethyl orthosilicate; Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)와 물이 산 또는 염기를 촉매로 하여 SiOH를 생성하는 Hydrolysis 반응과, SiOH의 Condensation 반응이 순차적으로 일어남으로써 실리카 기반의 입자를 형성하게 된다.



위 반응에서 분말상태의 KCoFC를 첨가하여 최종적으로 생성되는 실리카에 의해 KCoFC가 고정되어 전체적으로 입자가 큰 이온교환 복합체가 생성되게 된다(Fig. 1). 여기에는 TEOS에 대한 H<sub>2</sub>O 및 HCl의 첨가비율, 에탄올 휘발 조절 여부, 교반속도, 건조 온도 등이 생성되는 복합체의 균질성, 강도, 겔화 시간 등에 영향을 미치게 된다.

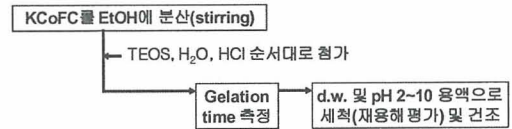


Fig. 1. Schematic flow of the preparation of inorganic-inorganic ion exchanger composite

#### 2.3 무기-무기 이온교환 복합체 제조

과거에 수행된 연구에서, KCoFC의 함량 80%의 이온교환 복합체를 제조하였고, TEOS와 H<sub>2</sub>O 및 HCl의 몰비는 1 : 4 : 0.4에서 최적으로 조사되었다[4]. 본 연구에서는, TEOS : H<sub>2</sub>O의 몰비를 1 : 4로 고정하고, HCl의 몰비를 낮춰 생성된 무기-무기 이온교환 복합체의 성능을 증가시키는 방법을 검토하였다. TEOS : HCl의 몰비를 1 : 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4로 하여 복합체를 제조한 다음, 재용해 여부를 판단하여 제조가능한 최소 HCl의 몰비를 선정하였다.

먼저, 1.0g의 KCoFC를 20mL vial에 취하고, 에탄올 0.5mL를 첨가하여 교반시켜 액상에 잘 분산되게 하였다. 이어서, 순차적으로 TEOS, H<sub>2</sub>O, HCl을 첨가하여 반응을 진행시켰다. 겔화가 진행되면 dry oven(70℃)에서 건조시켰고, 건조 후에 초순수로 여러 번 세척하여 다시 건조시켰다. 반응 조건을 표1에 나타내었다.

또한, 생성된 입자를 초순수 및 산, 알칼리 용액에 침지시켜 KCoFC 분말이 용액으로 재용해되는지 조사하는 실험(dissolution test)을 통해 졸-겔 반응으로 생성된 입자의 안정성을 평가하였다.

이온교환 복합체의 제조시 Hydrolysis 반응에서 생성되는 에탄올의 휘발 속도가 복합체의 성능에 미치는 영향을 파악하기 위해, 상기의 복합체 제조시 capping 및 no-capping의 조건으로 실행하였다. 또한, 마그네틱 바의 교반속도, 건조 온도 등의 영향을 평가하기 위해 교반속도-고, 중, 저 및 건조온도-상온, 70°C, 100°C의 조건으로 복합체를 제조하였다.

2.4 무기-무기 이온교환 복합체 성능 평가

제조된 이온교환 복합체를 대상으로 그 성능을 비교하기 위하여, Cs 모사 폐액을 이용하여 제거 실험을 실시하였다. 복합체 0.1g을 Cs 모의 폐액 100mL(Cs 농도 : 100mg/L)에 넣고, 24시간 shaking하면서 시간에 따라 5mL씩 샘플링하여 Cs 농도를 AA(AAnalyst400, Perkin-Elmer Co.)로 측정하였다. Table 1에 실험 조건을 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions of sol-gel reactions on the various TEOS vs. HCl ratio

Cs conc. (mg/l)	100	
V(ml)	100	
Kinds of exchanger	TEOS	1
	H <sub>2</sub> O	4
	HCl	0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4
Mass of exchanger (g)	0.1	
L/S ratio (mL/g)	1000	
Shaking speed (rpm)	120	
Sampling time (hr)	0.5, 1, 2, 4, 10, 24	

3. 결론

먼저, TEOS : HCl의 몰비가 1 : 0.01이 되도록 제조한 복합체의 경우, 분말의 KCoFC가 재용해되어 복합체로서 적합하지 않는 것으로 나타났고, 1: 0.02 이상의 몰비로 제조한 복합체의 경우 KCoFC의 재용해가 없는 것으로 조사되어, 복합체 제조시 첨가 가능한 HCl의 최소 몰비는 1(TEOS) : 0.02로 확인되었다(Fig. 2).

Cs 모의 폐액을 이용한 복합체의 성능 평가 실험결과, TEOS : HCl의 몰비가 1 : 0.02인 복합체에서 Cs 제거가 우수한 것으로 나타났다. 이는

HCl의 첨가량이 낮아 실리카 입자의 밀도를 적게 하여 KCoFC 분말이 실리카 입자에 고정된 상태에서, 상대적으로 높은 Cs 제거성능을 갖기 때문인 것으로 여겨진다.

또한, 복합체 제조시 capping 및 no-capping의 영향은 거의 없는 것으로 확인되어, gelation time을 단축시키기 위해 no-capping의 상태로 제조하는 것이 좋을 것으로 판단되었다.

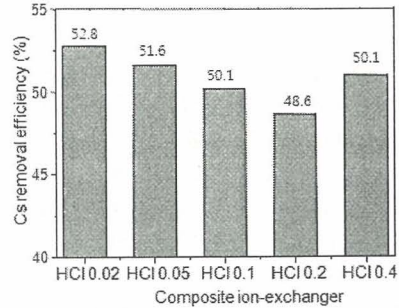


Fig. 2. Cs removal efficiency in SiO<sub>2</sub>-KCoFC (80 % KCoFC) ion exchanger prepared with different TEOS : HCl addition ratio

4. 참고문헌

- [1] KAERI/RR-2415/2003, Research on Radiochemistry & Nuclear Chemistry, KAERI (2003)
- [2] J. Moon et al., Multi-component ion exchange kinetics with PAN-KCoFC composite ion exchanger, Korean J. of Chemical Engineering, 22(1), pp. 127-132 (2005)
- [3] D. Nardargi et al., Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using NH<sub>4</sub>F catalyzed single step sol-gel process, J. Alloys and Compounds 480, pp. 689-695 (2009)
- [4] J. Lee et al., Preparation of SiO<sub>2</sub>-KCoFC composite ion-exchanger for removal of Cs in the soil decontamination waste solution, Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Gyeongju, Korea, October 29-30 (2009)