

고방사성해수폐액에서 IE96 zeolite-Cs 계의 흡착속도

이일희*, 이근영, 김광욱, 김형주, 김익수, 정동용, 문제권, 최종원
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 *nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

고방사성해수폐액은 일본 후쿠시마의 원전사고와 같이 원자로 냉각계통의 고장으로 원자로 냉각수로 해수를 다량 주입하여, 단시간에 대량 발생한 것으로 이를 신속하게 대용량으로 처리할 수 있는 기술은 충분히 개발되지 못한 상태이다. 특히 원자력을 주 에너지원으로 사용하고 있는 우리나라의 경우 일본의 경우와 같은 비정상 중대사고 시 대처차원에서 이의 처리기술개발이 필요하다. 본 연구는 이의 일환으로 고방사성해수 폐액으로부터 IE96 zeolite에 의한 Cs의 흡착속도를 고찰한다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 고방사성해수폐액

고방사성해수폐액은 Table 1과 같이 해수에 상업용 특급시약인 CsCl 및 SrCl₂를 각각 약 100 ppm 정도를 첨가하여 제조하였다. 그리고 IE96 zeolite의 물성은 Table 2와 같다.

Table 1. High-radioactive seawater waste

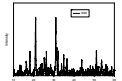
Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Ca ⁺⁺	420	Cl ⁻	19,700
K ⁺	424	SO ₄ ⁻²	2,610
Mg ⁺⁺	1,200	Cs ⁺	(100)
Na ⁺	10,675	Sr ⁺⁺	(100)
Br ⁻	73		

2.1.2 실험방법

모든 실험은 25±1°C, 회분식으로 수행하였다. 각각의 실험조건에 맞추어 IE96을 화학저울로 정확히 칭량한 후, 미리 준비한 고방사성해수폐액 40 mL에 첨가하여 온도, 교반속도 및 시간 등의 조절이 가능한 다중교반기를 이용하여 시간 변화에 따른 시료를 채취한다. 그런 다음 이를 원심분리기로 고-액 분리하여 여과 상등액 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 각 원소의 농도 및 흡착량을 측정하였다.

Table 2. Physical properties of IE96 zeolite

Na ₄ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₆] · 13H ₂ O, Si/Al=2	
Average particle diameter, (μm)	210~297
Specific surface area (m ² /g)	364.21
Average pore diameter, (nm)	2.29
Total pore volume, (cm ³ /g)	0.20810



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

2.2 결과 및 토의

Fig. 1 (a), (b) 및 (c)는 각각 IE96-Cs 흡착 intraparticle diffusion 식(a), 유사 1차 속도식(b) 및 유사 2차 속도식(c)으로 400 rpm, V/m=80 mL/g에서 수행하였다. 용액의 초기 pH는 7.78이었으나, 흡착 1 시간이 경과된 후 최종 pH는 7.44~7.53으로 거의 일정하였다. Fig. 1 (a), (b)는 거의 직선성이 없어 이의 적용은 불가능하며, Fig. 1 (c)는 흡착량 1/q_t와 시간 t가 거의 직선식 (r²=0.99)으로 IE96-Cs의 흡착이 유사 2차 속도식을 따라가고 있음을 알 수 있다. 이때 평형흡착량 (q_e)는 7.12 mg/g, k₂는 0.0785 g/(mg·min)이었다.

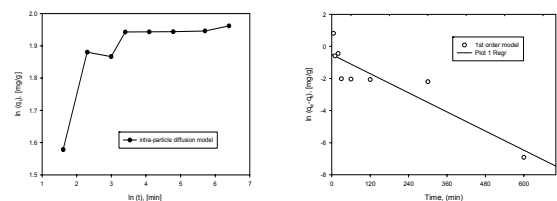


Fig. 1. (a) Intra particle diffusion, (b) Pseudo 1st order.

Fig. 2는 유사 2차식으로 초기 Cs 농도 변화에 따른 Cs의 흡착량 1/q_t와 시간 t와의 관계식으로

V/m=80 mL/g (400 rpm)에서 수행하였다. 각 직선식 ($r^2 > 0.99$)으로부터 얻어진 q_e 와 k_2 는 Table 3과 같으며 농도가 증가함에 따라 C_s 의 평형 흡착능은 증가하고 있으나, 흡착 속도상수는 급격히 감소하고 있다.

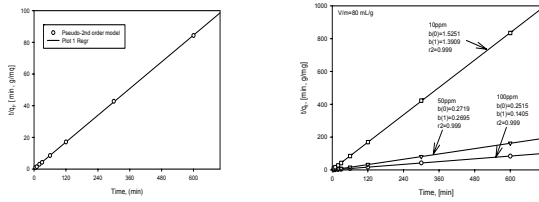


Fig. 1. (c) Pseudo 2nd order. Fig. 2. Effect of C_s concentration.

Fig. 3은 V/m 변화에 따른 영향으로 각 직선식 ($r^2 > 0.99$) 으로부터 얻어진 q_e 와 k_2 는 Table 3과 같으며 V/m가 증가함에 따라 C_s 의 평형 흡착능은 증가 (용액 내 평형 C_s 농도도 증가) 하는데 반하여 흡착 속도상수는 감소하고 있다. 이는 V/m 비 증가는 흡착제의 증가로 흡착 속도가 증가되었기 때문이다.

Table 3. Rate constant of IE96-Cs adsorption

Concentration (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg · min)
10	0.71	3.112
50	3.71	0.267
100	7.12	0.079
Ratio of V/m, (mL/g)		
40	3.80	0.716
80	7.12	0.079
200	14.53	0.013
Temperature, (°C)		
25	7.12	0.079
40	7.17	0.130
55	6.61	0.320

Fig. 4는 온도 변화에 따른 영향으로 각 직선식 ($r^2 > 0.99$) 으로부터 얻어진 q_e 와 k_2 는 Table 3과 같으며 온도가 증가함에 따라 평형 흡착능은 감소하는데 반하여 흡착 속도상수는 증가하고 있음을 알 수 있다.

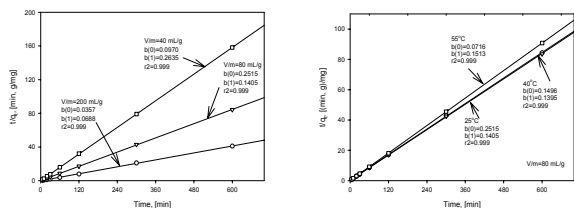


Fig.3 Effect of V/m ratio. Fig.4 Effect of temperature.

또한 25°C, V/m=200 mL/g에서는 $q_e=14.53$

mg/g을 얻었는데 이는 같은 chabazite type의 zeolite인 AW500에 의해 얻어진 $q_e=15.16$ mg/g과 비교하여 볼 때 흡착능이 다소 감소되었으나(약 96% 수준), 실험오차 범위로 거의 비슷한 값을 지니고 있다.

Fig. 5는 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 간의 상관식으로 ($r^2=0.965$) 기울기 및 절편으로부터 k_A 와 E_a 를 다음과 같이 얻었다.

$$k_2 = 3.10 \times 10^5 \exp\left(\frac{-37.81}{RT}\right)$$

E_a 의 값이 비록 40 KJ/mol 보다는 적지만 20 KJ/mol 보다 매우 커 IE96에 의한 C_s 흡착은 물리적 흡착보다는 화학흡착이 지배적임을 알 수 있다.

3. 결론

고방사성해수폐액에서 IE96- C_s 의 흡착속도는 용액 내 초기농도 및 V/m 비 증가에 따라서 속도는 급격히 감소하는데 반하여 흡착능은 증가하고 있다. 반면에 온도증가에 따라서는 속도는 급격히 증가하지만, 흡착능은 다소 감소하고 있어, IE96- C_s 흡착은 저온에서 수행하는 것이 고체폐기물의 발생량 감용 측면 등에서 보다 효과적이다. 한편 흡착거동은 물리적 흡착보다는 화학흡착이 지배적이었다.

4. 감사의 글

연구는 미래창조 과학부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

- [1] M. Osamu, "Efforts for the restoration at Fukushima Daiichi Nuclear Powder Plants", Toshiba Corporation, (2013).
- [2] K. Volchek, M. Yusufmiah, W. Kuang, Z. Demaleki, and F. H. Tezel, J. Hazardous Mat., 194, 331-337 (2011).
- [3] M.Y. Miah, K. Volchek, W. Kuang and F.H. Tezel, J. Hazard. Mat., 183, 712-717 (2010).