

# AgX 제올라이트에 의한 고방사성고염/해수폐액에서 I 흡착제거

이일희\*, 김지민, 오맹교, 김민정, 이근영, 김광욱, 김형주, 김익수, 정동용, 문제권, 최종원

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*nehlee@kaeri.re.kr

## 1. 서론

고방사성고염/해수폐액(HSW)에 함유되어 있는 고방사성핵종은 주로  $^{134}\text{Cs}$  (반감기=약 2.06 년, 비방사능= $4.79 \times 10^{13} \text{Bq/g}$ ),  $^{137}\text{Cs}$  (약 30 년,  $3.22 \times 10^{15} \text{Bq/g}$ ) 및  $^{131}\text{I}$  (약 8 일,  $4.81 \times 10^{15} \text{Bq/g}$ ) 등이 있으며, 이중  $^{131}\text{I}$ 은 Cs 보다 비록 존재량도 적고, 반감기도 매우 짧아 수개월 정도의 방치로 방사능이 대부분 감소되지만 HSW 발생초기에는 비방사능이 Cs 보다 큰 핵종이다. 그러므로 고방사성핵종에 의한 환경오염 확산방지나 또는 요오드가 인체에 흡수성이 높기 때문에 작업자 보호차원에서 이의 제거가 필요하다. 따라서 본 연구는 HSW의 발생초기에 함유되어 있는 고방사성핵종인  $^{131}\text{I}$ 의 흡착 제거를 목표로 AgX (Ag-첨착 X zeolite)에 의한 요오드의 흡착 제거능을 고찰한다.

## 2. 본론

### 2.1 실험

#### 2.1.1 모의 고방사성 고염/해수폐액

모의고방사성 고염/해수폐액(SHSW)은 Table 1과 같이 해수에 상업용 특급시약인 NaI를 첨가하여 제조하였다.

Table 1. High-radioactive seawater waste

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
$\text{Ca}^{++}$	420	$\text{Cl}^{-}$	19,700
$\text{K}^{+}$	424	$\text{SO}_4^{-2}$	2,610
$\text{Mg}^{++}$	1,200	$\text{Cs}^{+}$	(100)
$\text{Na}^{+}$	10,675	$\text{Sr}^{++}$	(100)
$\text{Br}^{-}$	73		

#### 2.1.2 Ag-첨착 X zeolite (AgX) 제조

AgX는 AgCl 용액에 13X zeolite를 첨가하여 실온에서 약 1 시간 정도 교반(300 rpm)하여 제조 ( $\text{Na-13X} + \text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag-13X(AgX)} + \text{NaCl}$ ) 하였으며, 제조 AgX는 증류수로 3회 이상 세척한 후, 95°C에서 24 시간 건조한 다음 체분석하여 항온습식시약함에 은박지로 포장하여 보관/사용하고 사용하였다. 이때 사용한 AgCl 및 13X는 시약급 (Aldrich 구입, powder type, 2~3  $\mu\text{m}$ )으로 기타의 처리 및

세척과정 없이 직접 사용하였다.

#### 2.1.3 실험방법

모든 실험은  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 회분식으로 수행하였다. 각각의 실험조건에 맞추어 zeolite를 화학저울로 정확히 칭량한 후, 미리 준비한 SHSW 40 mL에 첨가하여 온도, 교반속도 및 시간 등의 조절이 가능한 다중교반기를 이용하여 약 3 시간 동안 교반한다. 그런 다음 원심분리기로 고-액 분리하여 상등액 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 각 원소의 흡착/제거능을 평가하였다.

#### 2.1.4 분석

SHSW 및 상등액 내 함유되어 있는 Ca, Mg, Sr은 ICP-AES로, K, Na, Cs는 AAS로, 기타  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Br}^{-}$  등은 IC로 각각 농도를 분석하였다. 그리고 용액의 pH는 pH 측정기를 이용하여 측정하였으며, zeolite의 입자크기는 체분석법에 의해 각 실험조건에 맞게 선별하였다.

## 2.2 결과 및 토의

Fig. 1은 각각 13X와 본 연구에서 제조한 AgX 및 Aldrich에서 구입한 AgX의 XRD이다. 13X는 ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2.5\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$  (zeolite X(Na형), PDF 38-0237)이고, Aldrich의 AgX는  $\text{Ag}_2\text{Al}_2\text{Si}_2.5\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (zeolite X(Ag형), PDF 38-0233)로 이때 각각의 신뢰도는 100%이다. 그러나 본 연구에서 제조한 AgX는 PDF 38-0237 및 PDF 38-0233에 대해 각각 신뢰도가 100%와 90% 였다. 이는 제조 AgX 내 Ag-첨착량이 1wt% 이하로 매우 적어 (Ag, Na)-X 형태로 제조된데 기인하는 것 같다.

Fig. 2는 0.5M  $\text{NaNO}_3$  20 mL 용액에서 AgX 첨가량 변화에 따른 초기첨착-Ag에서 침출된 Ag의 농도 및 침출율이다. 이때 AgX 첨가량 변화는 m/V 비 0.5~10 g/L까지 변화시켜 약 6 시간 동안 교반하였다. AgX 첨가량 증가에 따라 Ag의 침출량이 증가하고 있으며, m/V=10 g/L에서 약 578 mg/L (초기 Ag-첨착량에 약 31%)가 침출되었다. 반면에 염기성 처리한 시약급의 활성알루미늄 (BAA)에 Ag를 첨착시킨 Ag-BAA (Ag-첨착율 5~10wt%)의 경우는 m/V=10 g/L에서도 10 mg/L 이

하 (초기 Ag-첨착량에 약 2% 이하)가 침출되었다. 이는 Ag-BAA 내 Ag-첨착량이 적어서 침출이 적은 이유도 있으나, 고염 분위기하에서는 활성알루미나-첨착 Ag가 제올라이트-첨착 Ag 보다 안정한데도 원인이 있는 것 같다.

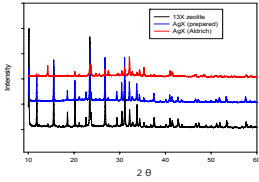


Fig. 1. XRD patterns of 13X and AgX.

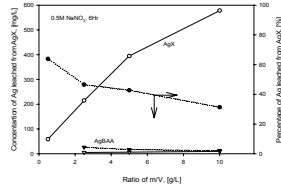


Fig. 2. Ag concentration leached from AgX with m/V ratio.

Fig. 3은  $\text{NaNO}_3$  농도 변화에 따른 AgX (시약급)에서 침출-Ag의 농도 및 침출율이다. 이때 침출은 AgX 0.05g,  $\text{NaNO}_3$  용액 20 mL ( $m/V=2.5$  g/L)에서 약 6 시간 동안 교반하였다. 염(Na) 농도 증가에 따라 Ag-침출량이 증가하고 있으며, HSW 내 Na의 농도가 약 0.5M 정도임을 감안 할 때 약 209 mg/L (초기 Ag-첨착량에 약 45%)의 Ag가 침출되고 있음을 알 수 있다. 이로부터 AgX 흡착탑(연속식)에 의해 HSW로부터 I을 흡착제거할 경우 상당량의 Ag가 AgI (용해도: 약  $3 \times 10^{-3}$  mg/L)나 AgCl (용해도: 1.9 mg/L)로 침전되고, 이로 인해 흡착탑 내 막힘 현상 등을 유발하여 흡착탑 운전을 불가능하게 할 수 있다.

Fig. 4는 SHSW에서  $m/V$ 비 따른 AgX-I의 흡착율로 25°C, 400 rpm에서 6 시간 동안 교반하여 수행하였다. 이때 용액 내 pH 변화는 8.15~8.26으로 거의 변화가 미미하였으며,  $m/V$  비가 증가할수록 증가하며  $m/V > 5$  g/L 이상에서 I의 99% 이상 이 흡착되었다. Fig. 4의 작은 그림은  $m/V = 1.25$  g/L에서 SHSW 내 pH 변화에 따른 AgX-I의 흡착율이다. pH 증가에 따라 급격히 감소하며, pH 약 1에서는 96% 정도가, pH 9에서는 47% 정도가 각각 흡착되었다. 이로부터 AgX에 의한 I 흡착처리는 산성분위기 ( $\text{pH} < 1$ )에서 수행하는 것이 2차 고체폐기물(폐흡착제)의 발생량 측면에서 보다 효율적임을 알 수 있다. 그리고 AgX를 함유 HSW (pH 약 8 정도)에 직접 적용하여 >99% 이상을 흡착하기 위해서는 AgX의 투입량을 증가시켜야 할 것으로 보인다.

Fig. 5는 각각 SHSW 및 증류수에서  $m/V$  비에 따른 AgX-I의 흡착율이다. 이때 용액 내 pH는  $m/V$  증가에 따라 SHSW는 pH 8.15~8.26, 증류수는 pH 7.56~8.97 이었다. I의 흡착은 SHSW 및

증류수 모두  $m/V$  비 증가에 따라 증가하고 있으며, SHSW는  $m/V=5$  g/L에서 거의 99% 이상이며, 증류수에서는  $m/V > 2.5$  g/L에서 99% 정도가 흡착되고 있다. 그러므로 AgX-I 흡착은 HSW 보다는 증류수에서의 적용이 2차 고체폐기물(폐흡착제)의 발생량 측면에서 효과적이다.

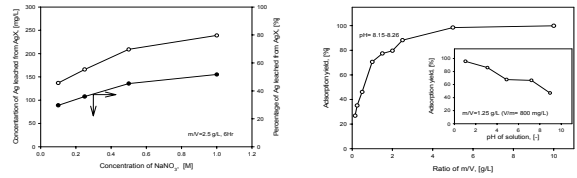


Fig. 3. Concentration of Ag leached from AgX with  $\text{NaNO}_3$ .

Fig. 4. Adsorption yield of iodide with ratio of  $m/V$ .

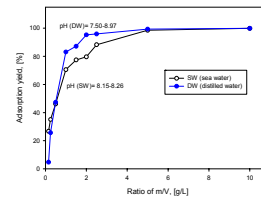


Fig. 5. Adsorption yield of iodide in DW and SW.

### 3. 결론

AgX-I 흡착은 Ag-첨착량이 증가할수록 증가한다. 그리고 AgX로부터 Ag-침출은 염농도 증가에 따라 증가하므로 흡착탑 조업 시 막힘현상 등에 대한 검토가 요구된다. AgX-I 흡착은 초기농도 0.01~10 ppm.  $m/V=2.5$  g/L에서 99% 이상 흡착제거 가능하여 2차 폐기물(폐흡착제)의 발생량을 최소화 할 수 있음을 알 수 있으며, HSW보다는 증류수에서 수행하는 것에 효과적이다.

### 4. 감사의 글

연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

### 5. 참고문헌

- [1] “多核種除去設備に關する補充説明資料” 特定原子力施設 審査評價檢討會(第2會) 參考4, 東京電力株式會社, January 24, (2013).
- [2] 小山正史, “福島第一原子力發電所事故における放射性汚染水の發生と處理 について”, 電力中央研究所, July 22, (2013).