

Cs 제거용 복합 소재 합성 및 열처리 안정성 평가

김지민^{1,2}, 이근영^{1*}, 오맹교¹, 김광욱¹, 이일희¹, 정동용¹, 문제권¹, 현재혁²

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99번길

*lky@kaeri.re.kr

1. 서론

비정상 원전 중대 사고에서 발생하는 대용량 고염/고방사성 폐액의 처리가 중요한 문제로 부각되었으며, 특히 반감기가 길고 비방사능이 높은 ¹³⁷Cs은 주요 고방사성 핵종으로 볼 수 있다. 고염/고방사성 폐액은 염 성분이 매우 높은 농도로 존재하며, 방사성 핵종으로 인해 높은 방사능을 띄고 있으나 실제 화학적 농도는 극미량이기 때문에 흡착 및 이온교환 방법의 처리가 효과적이다. 흡착 처리 공정에 적용되는 소재는 대상 핵종에 대해 높은 선택성이 요구되며, 처리 후 발생하는 2차 폐기물의 안전한 관리 또한 필요하다. 흡착 소재 열처리를 통해 더욱 안전한 형태의 결정체로 광물화할 수 있으며, 이를 통해 안전성이 확보되는 것으로 알려져 있다. ¹³⁷Cs을 흡착한 소재도 이와 같은 방법으로 안정성을 확보할 수 있으나, 휘발성 핵종인 ¹³⁷Cs의 경우 일정 수준 이상의 고온에서 대기상으로 휘발하므로, 추가적인 배기체 처리가 요구된다는 문제점이 발생한다.

본 연구에서는 고염/고방사성 폐액 내 Cs 제거를 목적으로, 물리적으로 안정하고 고효율의 흡착 성능을 갖는 복합 흡착제를 합성하고자 하였으며, 고온 열처리를 통한 안정성을 평가하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

2.1.1 복합 흡착제 합성

본 연구에서는 Cs 제거 흡착제이자 큰 세공 용적을 가지는 Chabazite(CHA)에 Potassium Cobalt Ferrocyanide(PCFC)를 고정화함으로써 Cs에 대한 선택성을 향상시킨 복합 흡착제를 합성하였다. PCFC는 Cs의 이온교환능이 탁월하지만 입자 크기가 아주 작다는 특성을 갖는다. 이를 보완하기 위한 복합 흡착제는 지지체에 고농도의 CoCl₂ 및 K₄Fe(CN)₆ 용액을 단계적으로 함침시킴으로써 합성된다. 고농도 용액을 사용하기 때문에 지지체 표면

및 외부에 위치하는 PCFC가 존재할 수 있는데, 이런 불안정 입자들은 폐액 처리 시 미립자 형태로 분리되어 Cs 제거효율을 저하시킨다. 따라서 복합 흡착제는 합성 과정에서 불안정 PCFC의 제거를 목적으로 충분한 세척이 요구된다. 이에 따라 미립자 분리/제거를 최적화하기 위해 증류수를 사용하여 수회 반복 세척하였으며, 이때 복합 흡착제의 PCFC는 11.1±1.6wt%의 비율로 고정화되는 것으로 나타났다.

2.1.2 흡착률 평가

모든 실험은 담수 및 해수 조건을 모사한 모의 폐액을 사용하여 수행되었다. 모의폐액의 전체 Cs 농도는 1 mg/L가 되도록 준비하였으며, 분석의 정확성을 위해 방사성동위원소(¹³⁷Cs)를 3.7×10² Bq/mL에 해당하도록 추적자 규모로 첨가하여 흡착률을 평가하였다.

흡착 실험은 흡착제를 m/V=10 g/L가 되도록 모의폐액에 주입한 후, 2 시간 동안 교반시킨 용액을 고-액 분리하여 용액의 잔류 Cs를 Multi-Channel Analyzer를 통해 정량하고, 분석 결과를 통해 흡착 효율(adsorption yield, %)를 계산하였다.

2.1.3 열처리 거동 평가

모의폐액과의 반응 시료로부터 얻은 고체 시료는 증류수로 수회 세척한 후 건조하여 시료를 준비하였다. Cs 흡착 고체 시료의 열처리 거동 평가를 위해 가열로(Furnace)를 이용하여 800-1100°C 범위에서 열처리를 수행하였으며, 가열 온도 변화에 따른 Cs 휘발률을 분석하였다. 이때 안정성을 분석하기 위해 열처리 후 시료를 1M NaCl 용액과 반응시키고(m/V=1 g/L), 고-액분리하여 용액의 Cs를 정량하여 Cs의 수용액상 용출률을 평가하였다.

2.2 결과 및 토의

최적의 합성법을 통해 얻은 복합 흡착제는 불안정한 PCFC 입자 대부분이 제거되며, CHA의 세공 내부에 안정적인 형태로 고정화된 PCFC로 구성됨으로써 물리적 안정성이 향상된다. 이 흡착제는 증류수

조건에서는 1 분 이내에, 해수 조건에서는 30 분 이내에 Cs에 대한 흡착 효율이 99% 이상으로 높은 효율을 보였으며, 이를 통해 복합 흡착제는 고염/고방사성 폐액 내 Cs을 고효율로 신속하게 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

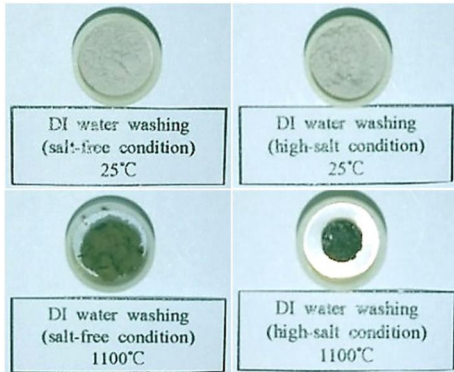


Fig. 1. Result of heat treatment in salt-free / high salt condition at 25°C and 1100°C of the composite adsorbent.

Cs을 흡착하고 있는 상태의 PCFC를 열처리하였을 때, PCFC의 CN이 분해되면서 결정 구조가 깨지므로 Cs이 쉽게 휘발되는 반면에 CHA의 경우는 비교적 높은 온도까지 Cs의 휘발 없이 pollucite와 같은 광물상으로 재결정됨으로써, 안정성이 확보된다. 이런 특성을 갖는 두 물질이 공존하는 복합 흡착제의 경우 열처리에 따른 Cs 휘발은 Table 1에서 보는 바와 같이 PCFC의 비율에 직접적인 영향을 받으며, 합성과정에서 불안정한 PCFC의 비율이 높을수록 Cs이 쉽게 휘발될 것으로 사료된다. 따라서 최적화된 합성법을 통해 얻은 복합 흡착제는 안정적인 PCFC로 구성됨으로써 Cs 휘발의 기회가 감소하기 때문에 더 높은 가열온도 조건으로 처리할 수 있으며, 더욱 안정한 형태로 변화시킬 가능성이 있다.

가열온도를 800°C부터 1100°C까지 변화시킨 실험에서 담수 조건보다 해수와 같은 고염 조건에서 Cs을 흡착시켰을 때, Cs의 휘발이 억제되는 결과를 얻었다. 이에 따라 고염 조건에서의 흡착 처리를 통해 보다 고온의 가열온도 조건으로 열처리가 가능할 것으로 사료된다. 또한, 안정성을 평가하기 위해 열처리 후 시료의 용출률을 분석하였을 때, 900°C 이상의 가열온도에서 처리된 시료는 Cs의 용출이 발생하지 않는 것으로 나타났으며, 900°C 이상의 가열온도 조건에서 안정한 형태의 결정체로 광물화됨을 알 수 있었다.

이러한 복합 흡착제의 열처리 후 Cs 휘발 및 용출에 대해 특성을 분석함으로써, 흡착처리 후 발생하는

2차 폐기물의 안전한 처리 및 관리를 위한 최적의 열처리 조건을 도출할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1. Volatilization % of Cs with different washing method of the composite adsorbent

Washing methods	Ratio of PCFC	Temp.	Cs volatilization
Ac(1) / DW(1)+Ac(1)	34.15wt%	900°C	23.52%
DW(2) / DW(2)	19.48wt%	900°C	8.27%
DW(2) / DW(3)	10.51wt%	900°C	3.04%

Table 2. Volatilization % in the composite adsorbent with the presence or absence of salt

Washing method	Solution condition	Temp.	Cs volatilization
DW(2) / DW(3)	salt-free	900°C	3.04%
	high-salt	900°C	0%
	salt-free	1100°C	3.56%
	high-salt	1100°C	0.70%

3. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

4. 참고문헌

- [1] 이근영, 김지민, 오맹교, 이일희, 김광욱, 정동용, 문제권, "사용후 Cs 흡착제의 열처리에 따른 안정성 평가", 한국방사성폐기물학회 2016 춘계학술발표회 논문요약집, 14(1), 375-376, 5.25-27, 2016, 목포.
- [2] T. Vincent, C. Vincent and E. Guibal, "Immobilization of metal hexacyanoferrate ion-exchangers for the synthesis of metal ion sorbents-A mini-review", *Molecules*, 20(11), 20582-20613 (2015).