고방사성해수폐액에서 PCFC-Cs 계의 흡착속도

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

1. 서 론

고방사성해수폐액 내 함유 주요 방사성핵종은 원 자로 장전 조사핵연료의 조사시간, 연소도 및 피복 관의 결함정도 등에 따라 다르지만, 용해도가 큰 알칼리금속 및 알칼리토금속 원소의 Cs, Sr, Ba 등과 I 등은 거의 전량이 용해될 것으로 보이며, 어느 정도의 용해도를 가지고 있는 Mo, Tc, Te 등 은 일부분 용해되어 공존할 것으로 보인다. 따라서 본 연구는 전량 용해되는 Cs을 고방사성해수폐액으 로부터 제거하기 위한 PCFC-Cs 계에서의 (Potassium Cobalt Ferrocyanide-Cs) 흡착속도를 고찰한다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 모의 고방사성해수폐액

모의 고방사성해수폐액은 Table 1과 같이 해수 에 상업용 특급시약인 CsCl 및 SrCl₂를 각각 약 100 ppm 정도를 첨가하여 제조하였다.

Table 1. Simulated high-radioactive seawater waste

원소t	농도 (ppm)	원소	농도 (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 PCFC (K₂CoFe(CN)₆)

PCFC는 PFC(K₄Fe(CN)₆)에 CoCl₂를 첨가한 후 (몰농도비=1:2) 실온에서 약 30 분간 교반 (300 rpm)하여 K₄Fe(CN)₆) +CoCl₂ ⇔ K₂CoFe(CN)₆)↓+ 2KCI 반응으로 PCFC를 침전시켜 제조하였다. 침 전물은 증류수로 여러 번 세척한 다음 (3회 이상), 60℃에서 48 시간 이상 건조하여, 파분쇄한 후 항 온항습 시약함에 보관하여 사용하였다. 본 연구에 서 제조한 PCFC의 물성 Table 2와 같다.

2.1.3 실험방법

모든 실험은 회분식 (400 rpm)으로 수행하였다. 각각의 실험조건에 맞추어 PCFC (제조 후 3주 경 과)를 화학저울로 정확히 칭량한 후, 미리 준비한 고 방사성해수폐액 40 mL에 첨가하여 온도, 교반속도 및 시간 등의 조절이 가능한 다중교반기를 이용하여 교반한다. 그런 다음 원심분리기로 고-액 분리하여 여과 상등액 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하 여 각 원소의 흡착율/용량을 측정하였다.

Table 2. Physical properties of PCFC

	평균입자	비표면적	평균 세공	총 세공부피
	크기(<i>μ</i> m)	(m²/g)	직경(nm)	(cm³/g)
PCFC	41 μm	82.883	5.9253	0.1233

2.1.4 분석

고방사성해수폐액 및 흡착여과 상등액 내 함유되 어 있는 Ca, Mg, Sr은 ICP-AES로, K, Na, Cs는 AAS로, 기타 Cl⁻, SO₄⁻², Br⁻ 등은 IC로 각각 농도 를 분석하였다. 그리고 용액의 pH는 pH 측정기를 이용하여 측정하였다. PCFC의 입자크기는 체분석 법에 의해서, 비표면적/세공크기/부피는 N₂ 가스 흡착에 의한 BET법으로 분석하였다.

2.2 결과 및 토의

본 연구에서는 통상 흡착(용액 흡착) 속도 규명 에 많이 사용되고 있는 Lagergren의 유사 2차속 도식 $t/q_t = (1/q_e)t + (1/(k_2q_e^2))$ 을 사용하였다.

Fig. 1은 초기 Cs 농도(C_i) 변화에 따른 Cs의 흡착 용량 t/q,와 시간 t와의 상관관계를 나타낸 것으로 25°C, V/m=2000 mL/g에서 수행하였다. 이때 PFCF의 크기는 325~400 mesh이고, 용액의 최종 pH는 농도 10 mg/L의 경우 흡착 1 시간 후부터 10 시간 까지 pH 8.14~8.08, 50 mL/g는 pH 8.12 ~8.07, 100 mg/L는 pH 8.14~8.08로 거의 변화 없이 일정하였다. 그리고 이때 각 직선식으로부터 $(r^2=0.99)$ 얻어진 q_e 와 k_2 는 다음과 같으며 농도가 증가함에 따라 평형흡착용량 (q_e) 은 증가하는데 반 하여 흡착속도상수 (k_2) 는 급격히 감소하고 있다.

Concentration (mg/L)	10	50	100
q _e (mg/g)	25.25	104.36	153.96
k₂ (g/mg · min)	0.0040	0.0011	0.0006

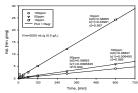
Fig. 2는 V/m 변화에 따른 Cs의 흡착용량 t/qt 와 시간 t와의 상관관계로 25° C, C_i =100 mg/L에 서 수행하였다. 용액의 최종 pH는 V/m=1000 mL/g의 경우 흡착 1 시간부터 10 시간 경과될 때 까지 pH 8.06~8.07, V/m=2000 mL/g는 pH 8.14 ~8.08, V/m=3000 mL/g는 pH 8.09~8.06으로 거 의 일정하였다. 그리고 이때 각 직선식 $(r^2=0.99)$ 으 로부터 얻어진 q_e 와 k_2 는 다음과 같으며 V/m 비가 감소함에 따라 즉, 흡착제 량이 증가할수록 q_e 은 감소하는데 반하여 k_2 는 증가하고 있다. 한편 V/m비 2000 mL/g 이상에서 q_e 와 k_2 가 거의 일정하게 나타났는데 이는 흡착제량의 변화가 그리 크지 않 아 나타나는 현상으로 보인다.

Ratio of V/m (mL/g)	1000	2000	3000
Ratio of m/V (g/L)	(1.0)	(0.5)	(0.33)
q _e (mg/g)	99.67	153.95	152.13
k₂ (g/mg·min)	0.00142	0.00062	0.00064

Fig. 3은 유사 2차식으로부터 계산된 k_2 를 각각 C_i 및 V/m 비 변화에 따른 log-log 함수로 표현한 것으로 각각의 기울기로부터

$$k_2 \propto (C_i)^{-0.819}$$
 $k_2 \propto (V/m)^{-0.776}$

를 얻었으며, 이때 상관계수 (r^2) 는 각각 $0.99(C_i)$, 0.85 (V/m)이었다.



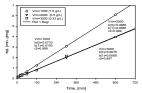
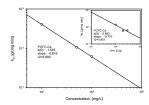


Fig. 1. Effect of Cs concentration. Fig. 2. Effect of V/m ratio.



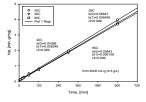


Fig. 3. Log-log plot of k_2 .

Fig. 4. Effect of temperature.

Fig. 4는 온도에 따른 Cs의 흡착용량 t/qt와 시 간 t와의 관계로 V/m=2000 mL/g, C_i =100 mg/L 에서 수행하였다. 용액의 최종 pH는 25℃의 경우 흡착시간 1 시간 경과된 후 pH 8.14~8.08, 40℃는 pH 8.11~8.01, 55℃는 pH 8.18~8.17로 거의 일 정하였다. 그리고 각 직선식(r^2 =0.99) 으로부터 얻

어진 q_e 와 k_2 는 다음과 같으며 온도가 증가함에 따 라 q_e 및 k_2 가 증가하고 있다.

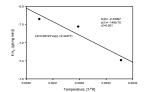
Temperature (°C)	25	40	55
q _e (mg/g),	153.97	160.10	163.71
k_2 (g/mg · min)	0.0006	0.0009	0.0010

Fig. 5는 In k_2 와 1/T 간의 상관관계 (r^2 =0.983) 로 기울기 및 절편으로부터 k_A 와 E_a 를 다음과 같 이 얻었다.

$$k_2 = 9.72 \times 10^{-2} \exp(-12.44/RT)$$

Fig. 6은 유사 2차식의 k_2 를 C_i , V/m 비, 및 온도 등을 고려한 q_t 의 계산값과 실험값을 서로 비교한 것 으로, 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이때 속 도상수 k_2 는 다음과 같으며, V/m의 단위는 L/g 이다.

$$k_2 = 7.093 \times (C)^{-0.8192} (V/m)^{-0.7764} \exp(-12.44/RT)$$



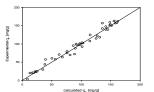


Fig. 5. ln k_2 Vs. 1/T. Fig. 6. Mutual comparison.

3. 결 론

PCFC는 해수에서 Cs에 대한 선택성이 우수한 매우 효과적인 흡착제로, Lagergren의 유사 2차식 을 만족하고 있다. q_e 은 C_i , V/m 비 및 온도 중가 에 따라 증가하고 있다. 반면에 k_2 는 C_i 및 V/m 비 증가에 따라서는 감소하고 있지만 온도 증가에 따라서는 반대로 증가하고 있다.

4. 감사의 글

연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

- [1] "Status of contaminated water treatment and tritium at Fukushima Daiichi nuclear power station", April 22, (2014), Tokyo Electric Power Company
- [2] "The Fukushima Daiichi Accident" Report by the Director General, Printed by the IAEA, STI/PUB/ 1710, (August 2015)