

## **Improvement of Removal Characteristics of Uranium by the Immobilization of Diphosil Powder onto Alginate Bed**

**다이포실 분말수지의 비드화에 의한 우라늄 제거특성 개선**

**Kil-Jeong Kim, Jong-Sik Shon and Kwon-Pyo Hong**

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 DuckJin-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon

[nkjkim@kaeri.re.kr](mailto:nkjkim@kaeri.re.kr)

김길정, 손종식, 홍권표

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received November 10, 2005 / Approved December 29, 2005)

### **Abstract**

Chemical wastes containing small amounts of uranium can not be disposed of them after treatment as an industrial waste, because the uranium concentration in the final dry cake exceeds the exemption level.

Especially for the removal of uranium in this study, the method for immobilizing Diphosil powder within alginate beads is adopted to make a bead form from a powdered resin.

Sodium alginate bead itself showed a capability to uptake uranium to above 60 %, but the value was decreased to below 30 % after equilibrium. The adsorption rate of uranium increased with the increasing content of Diphosil in the sodium alginate bead. Diphosil resin itself showed very fast uptake of uranium from early stages, and then the rates were leveled off.

Diphosil bead showed an improved capability to uptake uranium considering the pure Diphosil content in the composite bead, and provide a considerable potential for further applications of a continuous process by using Diphosil as a bead form.

---

**Key Words** : radioactive chemical wastes, uranium removal, uranium adsorption, Diphosil.

### **요 약**

최근 미국 ANL 연구소가 개발한 다이포실 수지는 우라늄의 선택특성이 우수하나 수지의 형태가 분말형이므로 입상의 비드형으로 제조하기 위하여 다이포실 분말을 알기네이트상에 고정화

하는 방법을 적용하였다.

생성된 비드의 우라늄에 대한 흡착특성을 측정된 결과, 소듐 알기네이트 자체도 우라늄 흡착특성을 최대 68%까지 나타낸 후 30% 수준으로 감소하였으며, 이는 흡착후 탈착하는 과정을 거쳐 평형에 이르는 것으로 사료된다. 또한 비드내 다이포실의 양이 증가할수록 우라늄의 흡착이 증가하며 최대 85% 정도의 흡착율을 나타내고 있다. 다이포실 수지만의 경우 반응초기에 급격한 흡착을 보이고 있으나 3일정도 이후에는 비드의 흡착율과 유사한 결과를 나타내고 있으며, 비드내 함유된 순 다이포실량을 고려할 경우 알기네이트 자체의 흡착효과로 인해 비드의 흡착효율이 크게 상승되는 것으로 해석된다. 우라늄 농도의 영향은 농도의 증가에 따라 우라늄의 제거효율이 감소하였으며, 비드의 양을 2배로 증가시킨 결과 최대 90% 이상의 제거효율을 얻었다.

결론적으로 다이포실 수지를 소듐 알기네이트상에 고정화하여 입자형의 비드로 제조하므로서 적은 양의 수지로 우라늄 제거특성이 우수한 비드를 얻을수 있었으며 나아가서 연속공정에서의 적용도 가능한 것으로 사료된다.

**중심단어:** 방사성 화학폐수, 우라늄 흡착 및 제거, 다이포실 수지

## I. 서론

원자력 시설 및 핵주기 관련 연구실험실등에서도 다량의 화학폐수가 발생되고 있으며, 소량의 우라늄을 함유하고 있어 이들 화학폐수를 처리한 후 발생하는 최종 건조 케이크내 우라늄의 방사능 농도가 "방사선방호등에 관한 기준(과학기술부 고시 제2002-23호)에서 정하는 최소농도인 10 Bq/g을 초과하여 일반 폐기물로 처리하지 못하고 방사성폐기물로 저장 관리하고 있다.

한편 화학폐수에 함유된 중금속들을 제거하기 위한 기술로서 미생물이나 식물조직 등을 알기네이트(Alginate)상에 고정화한 바이오 메스[1] 또는 바이오 티슈[2]를 이용하는 방법들이 보고되어 있다. 최근 미국 ANL 연구소는 악티나이드 원소나 다가의 금속원소를 선택적으로 흡착 제거할 수 있는 다이포실(Diphosil) 수지를 개발하였으며[3], 특히 원자력발전소 폐기물에 적용하기 위한 연구가 보고되어 있다[4].

상기 다이포실 수지는 우라늄의 제거특성은 우수하나 수지의 형태가 분말형이므로 연속공정으로 처리하기가 어려우며 값이 고가이다. 따라서 연속 처리공정에 적용하기 위해서는 수지의 형태가 입

상의 비드형이 유리하며 이를 위해 다이포실 분말을 알기네이트상에 고정화하는 방법을 적용하게 되었다.

본 연구에서는 다이포실 분말 수지와 소듐 알기네이트와의 복합체의 비드형 수지를 제조하고, 제조된 비드의 물리적 특성, 우라늄 제거특성, 우라늄 농도의 영향 등의 특성을 실험하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 가. 실험재료 및 구조

본 연구에 사용된 우라늄 용액은 Aldrich사의 원소 분석용 표준시약을 사용하였으며, Sodium alginate(A)는 Aldrich사의 시약급을 사용하였다. Diphosil(D)수지는 Eichrome사의 60-100 mesh급 수지로서, diphosphonic acid와 sulfonic acid의 리간드를 가지는 Diphonix수지의 방사분해 가스문제를 해결하기 위하여 유기성인 diphosphonic 그룹에 무기성인 silica를 접합시킨 수지이며, 흡착성능은 리간드인 diphosphonic acid가 U, Pu등의 악티늄족 원소들과 높은 친화력을 가지며 안정도가 매우 높은 금속 착화합물을 형성하는 데 기인한다. 각각의 화학구조는 그림 1과 같다.

### 나. 다이포실 비드 수지 제조

알기네이트와 다이포실 수지의 비드를 제조하기 위하여 먼저 일정량의 소듐 알기네이트를 탈염수에 소량씩 교반하면서 주입하여 녹인 다음 일정량의 다이포실 수지를 소량씩 주입하여 혼합용액을 만들고 이 혼합용액을 주사기를 이용하여 0.1M CaCl<sub>2</sub> 용액에 적정하여 비드를 제조하였다.

소듐 알기네이트의 주입량은 2~5 %범위에서 용액의 묽기, 혼합성, 비드 제조상의 어려움 및 생성된 비드의 강도 등을 고려하여 첨가량을 조정하였으며, 다이포실의 주입량은 소듐 알기네이트 양에 대해 일정량씩 변화시켜 주입하였다. 우라늄 용액은 농도, 957 µg/ml의 표준용액을 일정비율로 희석하여 사용하였다.

### 다. 실험방법

흡착실험은 우라늄 용액을 각 100 ml씩 사용하여 비드의 사용량, 우라늄의 농도 등에 따른 우라늄 제거특성을 측정하였다. 흡착용액중의 우라늄의 농도는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 가. 비드의 물리적 특성

일반적으로 소듐 알기네이트는 물에 대한 함량이 5 %이상인 경우 농도가 짙어 혼합 및 비드제조가 곤란하였으므로 그 농도를 4 %로 고정하였으며, 다이포실 수지도 물에 불용성이므로 혼합시 침강에 의한 불균일 혼합에 유의하면서 최대 4 %까지 첨가하여 비드를 제조 하였다. 생성된 비드는 입상형의 지름, 3~4 mm 크기의 회백색 입자로서 비교적 단단

한 겹 형태를 갖추고 있다. 이들 비드들의 특성은 표 1에서 보는 바와 같이 약 0.5 g의 비드를 상온에서 건조한 후 소듐 알기네이트와 다이포실 수지의 주입량과 건조후 잔유량과의 비율을 조사한 결과, 다이포실을 첨가하지 않은 비드의 경우 1.6 %의 수분이 증발하지 않았음을 보여주며, 건조후 잔유량의 비율이 미증발 수분 및 재료의 주입량의 비율보다 큰 것으로 보아 다이포실이 유실없이 비드내에 정량적으로 존재하고 있음을 의미하고 있다. 또한 미증발 수분의 양도 잔유량의 증가율이 주입량의 증가율보다 큰 것으로 보아 증가한 결과로 나타났다.

이들 비드들을 건조한 후의 상태는 소듐 알기네이트만의 경우 갈색을 띠며, 다이포실의 첨가량이 증가할수록 백색을 보다 강하게 띠고 있으며, 건조 후 비드 표면의 상태로 보아 비드내 다이포실이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다(그림 2).

### 나. 우라늄 흡착특성

다이포실-알기네이트 비드의 우라늄 제거특성을 실험하기 위해 비드수지와 다이포실 분말수지, 각 0.5 g에 농도, 11.3 mg/L의 우라늄 용액, 100 ml를 주입하여 시간에 따른 우라늄의 제거효율을 측정하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 소듐 알기네이트 자체도 우라늄 흡착특성을 초기에 최대 68 %까지 나타내고 있으며, 이는 구조상(그림 4) -COONa 기능기에 의한 U-Na간의 이온교환반응으

Table 1. Water Content in Sodium Alginate(A)-Diphosil(D) Beads(AD)

Wet Bead g	A %	D %	Dried Bead	
			g	%
0.501	4	-	0.028	5.6
0.498		1.2	0.037	7.4
0.497		2.0	0.044	8.85
0.502		4.0	0.057	11.35

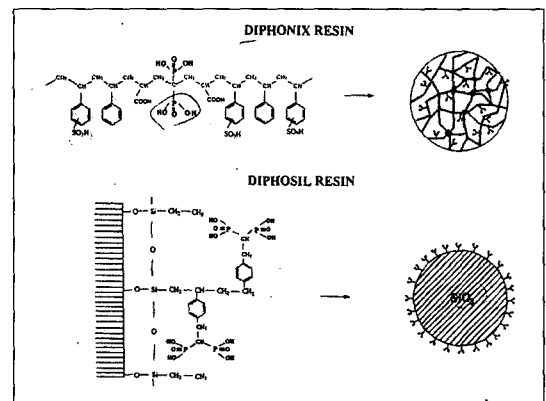


Fig. 1 Chemical Structure of Diphonix and Diphosil Resin

로 해석되며, 이후 30% 수준으로 하강하는 것은 흡착후 탈착하는 과정을 거쳐 평형에 이르는 현상으로 사료된다.

한편 비드내 다이포실의 첨가량이 증가할수록 우라늄의 흡착률이 증가하며 최대 85 %정도의 흡착율을 나타내고 있다. 다이포실 수지만의 경우 반응초기에 급격한 흡착을 보이고 있으나 3일정도 이후에는 비드의 흡착과 유사한 결과를 나타내고 있으며, 비드내 함유된 순 다이포실 양을 고려할 경우 알기네이트와 다이포실의 비드화로 알기네이트 자체의 흡착효과로 인해 비드의 흡착효율이 크게 상승되는 것으로 해석된다.

우라늄 용액의 농도가 우라늄의 제거효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1 g의 비드로 비교적 높은 농도인 47 및 95 mg/L의 우라늄 용액을 각 100 ml씩 사용하여 실험한 결과, 우라늄의 농도가 증가함에 따

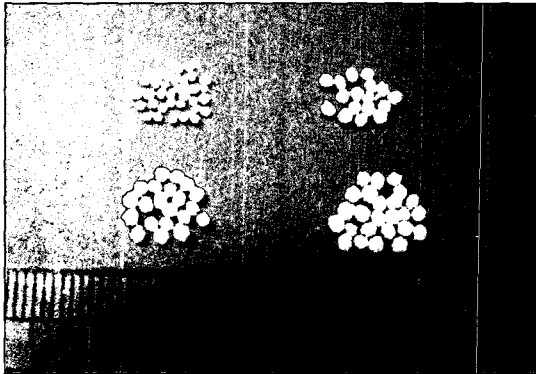


Fig. 2 Appearance of Diposil Distribution in Sodium Alginate Beads depending on the increasing Diposil Contents

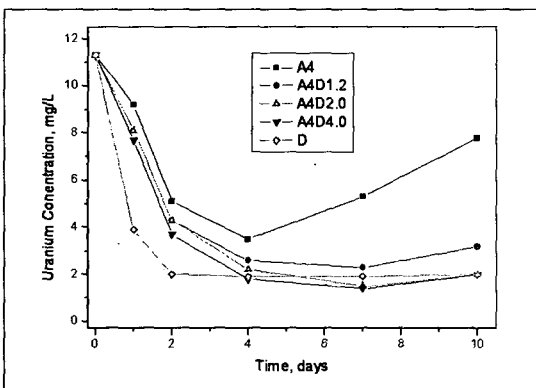


Fig. 3 Uranium Removal at various Concentrations of Diposil

라 우라늄의 제거효율이 급격히 감소하였으며, 95 mg/L용액의 경우 3일후에는 47 %정도에서 고정되는 것으로 보아 비드의 흡착용량도 부족한 것을 알 수 있다(그림 5).

비드의 양을 2 배로 증가시킨 결과, 우라늄 농도의 증가에 따른 영향은 감소하였으며 제거효율도 상승하여 최대 90 %이상의 흡착률을 얻을 수 있었다(그림 6). 이러한 결과들은 처리대상 용액내 함유된 우

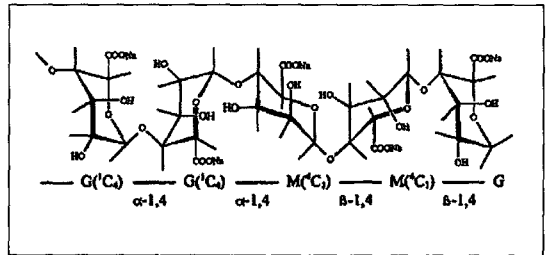


Fig. 4 Chemical Structure of Sodium Alginate

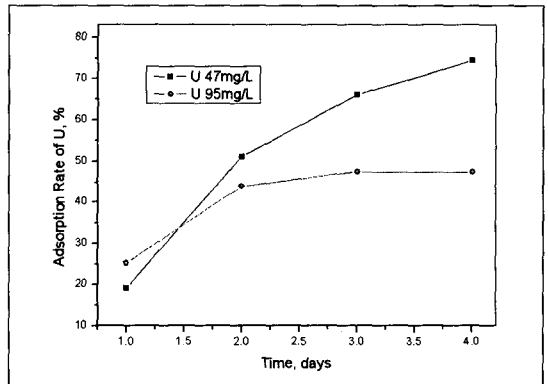


Fig. 5 Effect of U Concentration on the Adsorption Rate by Sodium Alginate-Diposil Bead(1 g)

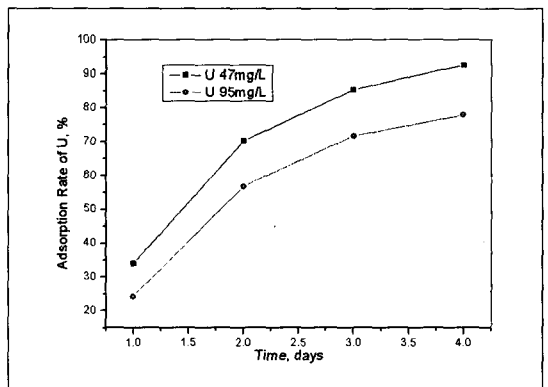


Fig. 6 Effect of U Concentration on the Adsorption Rate by Sodium Alginate-Diposil Bead(2 g)

라늄의 농도에 따라 수지의 적정량을 선정하여 사용하여야 함을 의미하고 있다.

한편 다이포실 비드를 연속공정에 적용하기 위해 건조 후 팽윤에 의한 건전성을 시험한 결과 팽윤 후 건조전과 거의 유사한 상태 및 크기로 원상회복되었다. 또한 비드의 건조 및 흡수팽윤과정에서 다이포실 성분의 유실 등에 의한 우라늄 흡착성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 건조비드와 미건조 비드, 각 0.5 g과 다이포실 분말, 0.25 g의 흡착성능을 비교하였다.

그림 7에서 보는 바와 같이 우라늄 흡착성능에서 건조비드와 미건조비드가 2-3 %범위에서 거의 유사한 흡착율을 나타내므로서 비드의 건전성을 확인하였으며, 다이포실 수지와도 동등이상의 흡착율을 나타내므로서 흡착성능의 개선을 보여주고 있다. 결과적으로 비드를 건조하므로서 보다 적은 공간에 효율적으로 장기보관이 가능하고, 연속공정에 적용시 흡탈착공정의 반복시에도 건전성이 유지될 것으로 판단된다.

**다. 우라늄 이온교환 특성**

비드 수지와 다이포실 수지의 흡착용량을 측정하기 위하여 각각 다른 농도의 우라늄용액에 대해 수지의 양을 증가시키면서 흡착후 재흡착 시키는 방법으로 흡착용량을 측정하였다(표 2), 비드 수지(4%-D)의 경우 저농도 우라늄 용액에서는 단위 수지 무게당

최대흡착용량, 5.3 mg, 비교적 고농도에서는 4.3 mg의 흡착용량을 보이고 있다. 반면 다이포실 자체의 경우, 저농도에서 최대 11.2 mg을, 고농도에서는 최대 18.2 mg의 보다 높은 흡착용량을 보이고 있다. 그러나 비드내 함유된 순 다이포실의 양과 흡착용량과의 비율을 고려하면 비드의 경우가 저농도에서는 약 7배, 고농도에서는 약 2배의 흡착용량 개선효과를 보여주고 있다.

우라늄을 재 흡착시킨 각 수지들의 탈착특성을 실험하기 위하여 0.5 N의 HCl로 처리한 결과, 비드수지의 경우 흡착농도의 약 50 %까지 탈착되는 것으로 보아 재사용도 가능할 것으로 사료되며 다이포실 수지 자체에 흡착된 우라늄 이온들은 거의 탈착이 일어나지 않았다.

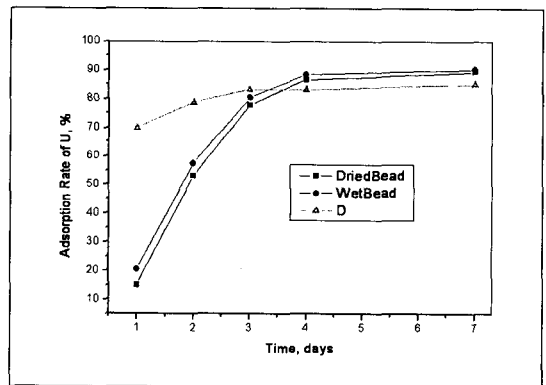


Fig. 7 Comparison of Uranium Adsorption between dried and wet Beads, and Diphosil itself

Table 2. Adsorption Capacity of Uranium through Adsorption, Resorption and Desorption.

Resin	Amount g	Adsorption U Conc. mg/L (100 ml)		Resorption U Conc. mg/L (100 ml)		Adsorption Capacity mg/g (R)	Desorption (0.5N HCl) mg/L
		Before	After	Before	After		
AD	0.25	9.5	0.6	9.2	4.8	5.3	-
	0.5		0.3		0.5	3.6	
	1.0		0.3		0.1	1.8	
	1.5	49	2.4	48	30	4.3	36
	2.0		1.2		15	4.0	39
D	0.15	9.5	1.8	9.2	<0.1	11.2	-
	0.25		2.9		<0.1	6.3	
	0.5	49	5.6	48	0.3	18.2	1.4
	0.75		7.3		0.2	11.9	0.4

#### IV. 결론

이상의 결과들로 보아 다이포실 분말수지를 소디움 알기네이트상에 고정화하여 입상형의 비드를 제조하므로써 적은 양의 다이포실 수지로 우라늄 제거특성이 우수하고 안정한 비드를 얻었으며, 나아가서 연속공정에의 적용도 가능할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 실험을 위하여 많은 조언을 해주신 원자력환경 기술원의 이상진님, 한국원자력연구소의 김인태 박사님, 김국찬 박사님, 박경균 박사님과 최광순님에게 깊은 감사를 드립니다

#### 참고문헌

- [1] M. Bustard and A.P. McHale, "Biosorption of Uranium by Alginate Immobilized Residual Biomass from Distillery Spent Wash", *Bioprocess Eng.*, Vol.17, pp.127-130(1997).
- [2] S. Dushenkov, D. Vasudev, Y. Kapunik and B. Ensley, "Uranium from Water Using Terrestrial Plants", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, pp. 3468-3474 (1997)
- [3] R. Chiarizia, E.P. Horwitz, and K.A.D'Arcy, "Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion Exchange Resin", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14(6), pp.107-1100(1996)
- [4] 이상진, 하종현, "신 이온교환수지에 의한 다가 금속 이온의 이온교환 특성", *대한환경공학회지*, Vol.24, No.9, pp.1633-1640(2002).