Research Paper http://dx.doi.org/10.7733/jnfcwt.2016.14.3.223

Removal of I by Adsorption with AgX (Ag-impregnated X Zeolite) from High-Radioactive Seawater Waste

AgX (Ag-함침 X 제올라이트)에 의한 고방사성해수폐액으로부터 요오드(I)의 흡착 제거

Eil-Hee Lee*, Keun-Young Lee, Kwang-Wook Kim, Hyung-Ju Kim, Ik-Soo Kim, Dong-Yong Chung, Jei-Kwon Moon, and Jong-Won Choi

Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

이일희*, 이근영, 김광욱, 김형주, 김익수, 정동용, 문제권, 최종원

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received April 25, 2016 / Revised July 22, 2016 / Approved July 28, 2016)

This study aimed to the adsorption-removal of high- radioactive iodide (I) contained in the initially generated high-radioactive seawater waste (HSW), with the use of AgX (Ag-impregnated X zeolite). Adsorption of I by AgX (hereafter denoted as AgX-I adsorption) was increased by increasing the Ag-impregnated concentration in AgX, and its concentration was suitable at about 30 wt%. Because of AgCl precipitation by chloride ions contained in seawater waste, the leaching yields of Ag from AgX (Ag-impregnated concentration : about 30~35 wt%) was less than those in distilled water (< 1 mg/L). AgX-I adsorption was above 99% in the initial iodide concentration (C_i) of 0.01~10 mg/L at m/V (ratio of weight of adsorbent to solution volume)=2.5 g/L. This shows that efficient removal of I is possible. AgX-I adsorption was found to be more effective in distilled water than in seawater waste, and the influence of solution temperature was insignificant. Ag-I adsorption was better described by a Freundlich isotherm rather than a Langmuir isotherm. AgX-I adsorption kinetics can be expressed by a pseudo-second order rate equation. The adsorption rate constants (k_2) decreased by increasing C_i, and conversely increased by increasing the ratio of m/V and the solution temperature. This time, the activation energy of AgX-I adsorption was about 6.3 kJ/mol. This suggests that AgX-I adsorption is dominated by physical adsorption with weaker bonds. The evaluation of thermodynamic parameters (a negative Gibbs free energy and a positive Enthalpy) indicates that AgX-I adsorption is a spontaneous reaction (forward reaction), and an endothermic reaction indicating that higher temperatures are favored.

Keywords: Iodide, Adsorption/Removal, Ag-impregnated zeolite, Isotherm, Kinetics, Thermodynamic parameters, High-radioactive seawater waste

*Corresponding Author.
Eil-Hee Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: nehlee@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-4780

ORCID

Eil-Hee Lee	http://orcid.org/0000-0001-5094-8615	Keun-Young Lee	http://orcid.org/0000-0001-7144-9014
Kwang-Wook Kim	http://orcid.org/0000-0001-8486-2756	Hyung-Ju Kim	http://orcid.org/0000-0001-5185-2615
Ik-Soo Kim	http://orcid.org/0000-0002-2249-8933	Dong-Yong Chung	http://orcid.org/0000-0003-1680-935X
Jei-Kwon Moon	http://orcid.org/0000-0003-2198-9295	Jong-Won Choi	http://orcid.org/0000-0003-2169-5991

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

본 연구는 AgX (Ag-함침 X zeolite)에 의해 고방사성해수폐액 (HSW)의 발생초기에 함유되어 있는 고방사성 요오드(^{131}I)의 흡착, 제거를 목표로 수행하였다. AgX에 의한 I의 흡착 (AgX-I 흡착)은 AgX 내 Ag-함침농도가 증가할수록 증가하며, 함침농도 30wt% 정도가 적당하였다. AgX (Ag-함침 약 30~35wt%)로부터 Ag의 침출농도는 해수폐액에 함유되어 있는 chloride 이온에 의한 AgCl 침전 등으로 증류수보다 덜 침출 (< 1 mg/L) 되었다. AgX-I 흡착은 초기 I 농도 0.01~10 mg/L의 경우 m/V (흡착제량/용액부피의 비)=2.5 g/L에서 99% 이상 흡착제거 되어 I의 효율적 제거가 가능함을 알 수 있다. AgX-I 흡착제거는 해수폐액 보다는 증류수에서 수행하는 것이 효과적이고, 온도의 영향은 미미한 것 같으며, 흡착평형등온선은 Languir 보다는 Freundlich 등온선으로 표현하는 것이 양호하였다. 한편 AgX-I 흡착속도는 유사 2차 속도식을 만족하고 있으며, 속도상수 (k_2)는 C_i 증가에 따라 감소하고 있지만, m/V 비 및 온도 증가에 따라서는 증가하고 있다. 이때 흡착 활성화에너지는 약 6.3 kJ/mol 로 AgX-I 흡착은 약한 결합형태의 물리적흡착이 지배적일 것으로 보인다. 그리고 열역학적 매개변수를 평가 (음수 값의 Gibbs 자유에너지 및 양수 값의 엔탈피)에 의해 AgX-I 흡착이 자발반응(정반응)의 흡열반응이며, 고온에서 반응이 양호함을 나타내었다.

중심단어: 요오드, 흡착/제거, Ag-함침 제올라이트, 흡착 평형등온선, 흡착속도, 열역학적 매개변수, 고방사성해수폐액

1. 서론

고방사성해수폐액 (High-radioactive Seawater Waste, HSW)은 일본 후쿠시마 원전사고와 같이 비정상 중대사고 시 원자로 냉각계통의 고장으로 해수를 원자로냉각수로 다량 주입하여 발생한 것으로 [1-10], 원자로의 정상 조업상태에서는 전혀 발생되지 않아 HSW를 대상으로 한 처리연구는 거의 수행되지 않은 상태이다.

HSW 내 함유되어 있는 고방사성핵종으로는 주로 ^{134}Cs (반감기=약 2.06년, 비방사능=4.79×10^{13} Bq/g), ^{137}Cs (약 30년, 3.22×10^{15} Bq/g) 및 ^{131}I (약 8일, 4.81×10^{15} Bq/g) 등이 있으며 [1-4], 이중 ^{131}I은 Cs 보다 비록 존재량도 적고, 반감기도 매우 짧아 수개월 정도의 방치로 방사능이 대부분 감쇄한다. 실제 일본의 경우 사고 약 8개월이 경과된 후에 131I의 방사능세기는 초기 10^6~10^7 Bq/mL에서 ~10^3 Bq/mL 정도로 대폭 감소하였으나 [1,2], HSW의 발생 초기에는 Cs 보다 비방사능 (specific radioactivity, Bq/g)이 큰 고방사성핵종이다. 그러므로 고방사성핵종에 의한 환경오염 확산방지나 또는 요오드(I)가 인체에 흡수성이 높기 때문에 작업자 보호차원에서 이의 제거가 필요하다. 또한 HSW의 초기 발생량을 대폭 감용시키기 위해서는 신속하게 HSW 내 함유된 고방사성핵종들을 제거한 후 원자로냉각수로 재순환하여, 냉각수로 해수유입을 방지하여야 하는데 이를 위해서도 I의 제거가 필요하다.

원자로 내 장전된 조사핵연료 (irradiated nuclear fuel)에서 I의 존재량은 핵연료의 조사시간, 연소도 및 핵연료 형태 등에 좌우된다. 그러나 HSW 내 I의 함유량은 조사핵연료 내 존재하고 있는 I의 존재량 중 냉각수에 의해 용해되는 정도에 의해 결정되며, 이는 비정상 중대사고 시 핵연료피복관의 파손 정도, 용해 접촉시간, 용해온도 및 용해매질 등에 영향을 받고 있다. 일본 경우 HSW 발생 초기에 ^{131}I의 함유량은 10^{-4}~10^{-2} mg/L 정도였다 [1,2,6]. 그리고 HSW 내 I의 화학적 형태는 조사핵연료피복관의 건전성이 유지되면 열역학적으로 안정한 CsI (친수성으로 저온/고온 전 영역에서 높은 용해도 : 약 765 g/L) 형태로, 800°C 이상의 고온에서 피복관이 손상될 경우는 휘발성의 I_2로 존재한다 [11-15]. 그러나 CsI 및 I_2 모두 냉각수와 접촉할 경우 요오드이온 (iodide ion)으로 용해되어 [14,15], HSW에서 요오드는 주로 I-로 존재할 것으로 보인다.

지금까지 I의 분리제거는 유기 음이온교환수지에 의한 이온교환법 (음이온 교환수지가 대부분 유기소재로 고방사성폐액 적용이 제한적임), Ag-함침 활성탄/제올라이트/clay/활성알루미나 등에 의한 흡착법 및 AgI (용해도: 약 3×10^{-3} mg/L) 침전법 등이 있으나 [16-24], 상기 법 모두가 질산용액이나 염기성 용액 또는 증류수 등에서 수행한 결과로서 HSW에서의 연구는 거의 없는 상태이다. 현재 일본에서의 I 처리는 우선 Cs을 흡착제거한 후 역삼투 (reverse osmosis) 과정을 거친

담수화된 용액을 대상으로 ALPS (Advanced Liquid Processing System) 공정에서 Ag-함침 활성탄 (Ag-impregnated active carbon)에 의해 수행되고 있으며 [3-6], 이외에도 Cs을 흡착제거한 해수용액을 대상으로 Ag-함침 chabazite type의 제올라이트 (Ag-impregnated Herschelite)에 의한 흡착제거도 수행하였다 [1,2,6].

본 연구는 HSW의 초기 발생량 감소 및 작업자 보호차원에서 HSW의 발생 초기에 함유되어 있는 고방사성핵종 중의 하나인 요오드 (^{131}I)를 HSW로부터 흡착 제거하는 기술개발을 목표로 수행하였다. 우선 Ag-함침 X zeolite (Ag-impregnated X zeolite, 이후 AgX로 표기)를 제조하여 Ag-함침농도에 따른 I의 흡착능과 AgX 로부터 Ag의 침출률 등을 검토한다. 그런 다음 AgX에 의한 I의 흡착 (이후 AgX-I 흡착으로 표기) 특성을 초기 I 농도, 용액의 온도, m/V 비 (ratio of absorbent weight to solution volume, g/L) 및 증류수/해수 등에 따라 규명하고, 마지막으로 AgX-I 흡착평형등온선, 흡착속도 및 관련 열역학적 매개변수 등을 평가하여 HSW로부터 I를 흡착 제거할 수 있는 기술 확보 및 이의 최적조건 등을 결정한다.

2. 실험

2.1 모의 고방사성해수폐액

모의 고방사성해수폐액 (Simulated High-radioactive Seawater Waste: SHSW)은 부산부근에서 가져온 해수에 상업용 특급시약인 NaI를 첨가하여 제조하였으며, 이의 성분 및 조성은 Table 1과 같다. HSW의 경우 ^{131}I의 함유량은 약 0.01 mg/L 이하로 매우 적으나 [1-6], 본 연구에서는 시료 분석 및 이들의 거동을 보다 용이하게 보기 위하여 과량 (10, 50, 100 mg/L) 첨가하여 수행하였으며, HSW 내 실제 I 농도 수준에서의 적용성을 보기 위하여 0.01 mg/L의 I가 함유된 SHSW에 추적자규모의 방사성동위원소 (^{131}I)를 첨가하여 수행하였다.

2.2 흡착제

본 연구에서 사용한 AgX는 모두 시약급 (Aldrich, 20~24 mesh, Ag-함침 : 약 30~35wt%)으로 추가의 정제과정 없이 준비하였다. 그러나 Ag-함침량에 따른 영향을 고찰하기 위한 AgX의 경우는 $AgNO_3$ 용액에 13X zeolite (Aldrich, 2~3 ㎛)를 m_{13X}/V_{AgNO3} (13X zeolite weight/$AgNO_3$ solution volume) =50 g/L로 첨가하여 300 rpm으로 1시간 교반하여 제조하였으며, 표면에 부착되어있는 Ag 이온 등을 제거하기 위하여 증류수로 여러 번 5회 세척하고, 건조 (105°C, 36시간)한 다음 체분석 (sieve analysis)하여 준비하였다. 반면에 AgX와의 성능비교를 위하여 제조한 Ag-AAC (Ag-impregnated Acidic Activated Carbon)는 고도 정수용 야자각 입상 활성탄을 구입하여 세척/건조한 후 강질산 (6 M HNO_3)으로 처리하여 우선 AAC를 제조한 다음, 그리고 Ag-BAA (Ag-impregnated Basic Activated Alumina)는 시약급의 염기성처리 활성알루미나 (Aldrich, BAA)를 구입하여, 각각 이를 $AgNO_3$ 용액과 접촉한 후 증류수로 약 10회 세척하고 건조 (105°C, 24시간)하여 준비하였다. 상기 Ag-함침 흡착제는 모두 항온항습기 (Dry keeper, Sanlpa Tec. Corp.)에 은박지로 포장하여 보관하고 사용하였다.

Table 1. Components and composition of SHSW

Element	Concentration, (mg/L)
Ca^{+2}	420
K^{+}	424
Mg^{+2}	1,200
Na^{+}	10,675
Br^{-}	73
Cl^{-}	19,700
SO_4^{-2}	2,610
I^{-1}	(10, 50, 100)

2.3 실험 방법

모든 실험은 25±1°C, 400 rpm으로 은박지로 포장한 beaker에서 회분식으로 수행하였다. 흡착제인 AgX를 각각 실험조건에 맞추어 화학저울 (Chemical balance, Precisa XT320M, Prescisa Instruments Ltd.)로 정확하게 칭량하여

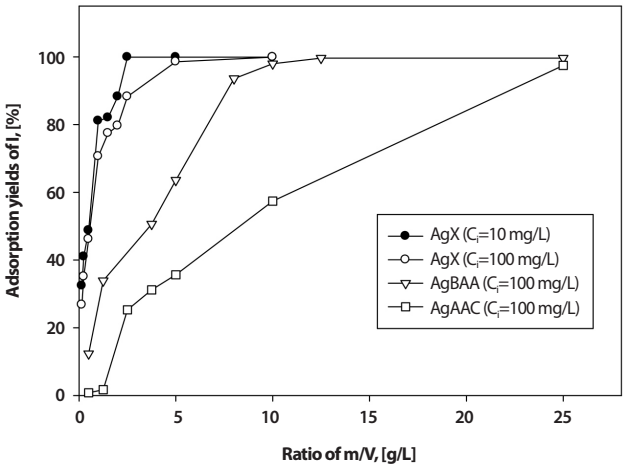

Fig. 1. Effect of m/V ratio on adsorption yields of I in various Ag-impregnated absorbents at 25°C and 400 rpm(C_i=10 and 100 mg/L).

미리 준비한 SHSW 20 mL에 첨가한다. 그리고 온도, 교반속도 및 시간 등의 조절이 가능한 다중교반기 (Multi hot-plate stirrer, Barnstead/thermolyne, Super Nuova Multi- place)를 이용하여 교반한다. 한편 추적자규모 (tracer, 1.18×10^4 Bq/mL)의 방사성동위원소 (^{131}I)를 사용한 실험은 비방사성 실험과 동일한 방법으로 각각 SHSW 5 mL에 동위원소 50 μl를 첨가하여 수행하였다. 이때 ^{131}I는 당 연구소 "하나로"에서 생산 ($^{130}TeO_2$ +n → ^{131}I) 한 것으로 화학적 형태는 6 M NaOH 용액에 NaI로 (순도 : 〉99%) 1 mCi 구입하여, 이를 추적자규모 농도로 희석하여 사용하였다. 그런 다음 원심분리기 (MF80, 3,000 rpm, Hanil Science Industrial)로 고-액 분리하여 상등액 (supernatant) 내 존재하는 금속이온의 농도 (또는 방사능)를 분석하여 측정하였다.

2.4 분석

초기 SHSW 및 상등액에 함유되어 있는 Ca, Mg, Sr은 ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus), K, Na, Cs는 AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer, Prekin- Elmer, PinAAcle 900F)로, 기타 I^-, Cl^-, SO_4^{-2}, Br^- 등은 IC (Ion Chromatography, DIONEX, ICS-900)로 각각의 농도를 분석하였다. 그리고 AgX 내 함유된 Ag 량은 SEM (Scanning Electron Microscope, SNE 4000M, SEC Co.)/EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscope, XFlash detector 410M, Bruker AXS Co.)를 사용하여, 그리고 AgX의 구조는 XRD (X-ray Diffraction, Bruker, XRD D2 Phaser)로 각각 측정하였다. 한편 ^{131}I은 MCA (MultiChannel Analyzer, OXFORD TC702, HPGe detector)로 방사능을 측정하여 농도를 분석하였으며, 용액의 pH는 pH meter (ORION 820A+, Thermo Electronic Corporation)을 이용하여 그리고 흡착제의 입자크기는 체 분석법으로 각각 수행하였다. 각 원소의 흡착율 (Adsorption yield, A), 흡착용량 (q) 및 분배계수 (K_d)는 각각 다음 식에 의해서 계산하였으며

$$A(\%) = \frac{(C_i-C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q(mg/L) = \frac{V}{m}(C_i-C_f) \quad (2)$$

$$K_d(mg/g) = \frac{V}{m}\frac{(C_i-C_f)}{C_f} \quad (3)$$

여기서 C_i 및 C_f는 각각 초기 SHSW 및 상등액에 존재하고 있는 각 금속이온의 농도 (mg/L) 또는 방사능의 세기 (counter)를 의미하며, V 및 m는 SHSW의 부피 (mL) 및 흡착제의 량 (g)를 나타낸다.

3. 결과 및 토의

3.1 AgX zeolite에 의한 요오드(I)의 흡착특성

AgX-I 흡착 및 AgX에서 Ag의 침출시험은 모두 25°C, 400 rpm에서 흡착은 6시간 동안, 침출은 4시간 동안 교반하여 수행하였다. Fig. 1은 각각 AgX (Aldrich 시약), Ag-AAC (270~400 mesh, Ag-함침 : 30~35wt%) 및 Ag-BAA (325~400 mesh, Ag-함침 : 5~10wt%)에 의한 m/V 비 변화에 따른 I의 흡착율이다. 상기 흡착제 모두 m/V 비가 증가할수록 흡착제 량이 증가하여 흡착율이 증가하고 있으며, I의 흡착능은 각각 입자크기 및 Ag-함침율은 다소 다르지만 AgX ≫Ag-BAA 〉Ag-ACC 순으로 보인다. 초기 I 농도 (C_i) 100 mg/L의 경우 AgX는 m/V=5 g/L에서, Ag-BAA는 m/V 〉10 g/L에서, Ag-ACC는 m/V 〉25 g/L에서 각각 99% 이상 (K_d 〉10^4)의 I의 제거가 가능하였으며, 2차 방사성고체폐기물의 발생량

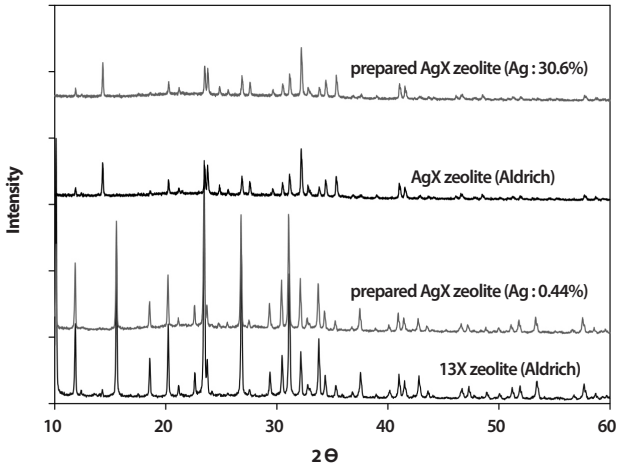

Fig. 2. XRD patterns of 13X zeolite and various AgX zeolites.

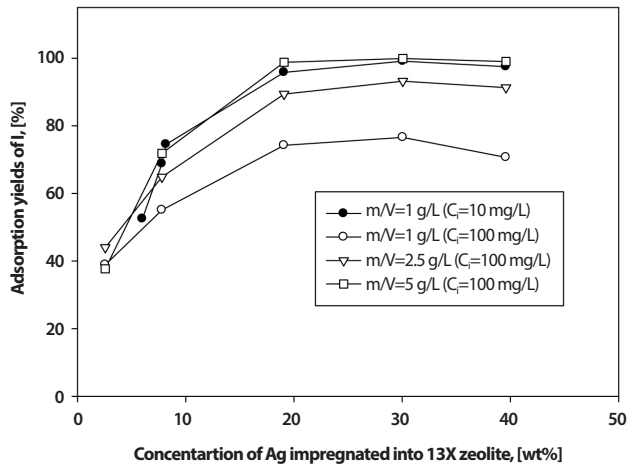

Fig. 3. Effect of concentration of Ag impregnated into 13X zeolite on adsorption yields of I in various ratios of m/V at C_i=10 and 100 mg/L.

최소화 관점에서 AgX가 매우 효과적인 흡착제임을 알 수 있다. 또한 동일 m/V 비 (흡착제량이 같아 흡착 site가 동일)에서 AgX-I 흡착은 C_i가 낮은 경우 높은 경우 보다 흡착 site가 보다 풍부해져 흡착능이 증가하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 AgX 내 Ag-함침농도 (wt%)의 영향을 보기에 앞서 본 연구에서 제조한 AgX와 Aldrich에서 구입한 AgX의 XRD data를 비교한 것으로 Ag-함침농도 0.44wt%에서는 Ag의 함침량이 적어 13X와 거의 유사한 형태를 보이지만 Ag-함침농도 30.6wt%에서는 Aldrich AgX (PDF 84-0581, Silver Aluminum silicate, $Ag_{63.7}Al_{63.7}Si_{128.3}O_{384}$)와 동일한 형태를 보이고 있다. Fig. 3은 본 연구에서 제조한 AgX 내 Ag-함침농도 및 m/V 비 변화에 따른 I의 흡착율이다. Ag-함침농도 약 30wt% 까지는 농도 증가에 따라 증가하고 있으며, 그 이상에서는 미미하지만 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이런 현상은 I를 흡착하기 위해서는 어느 정도의 Ag-함침이 필요하나, Ag가 너무 과량 함침될 경우는 오히려 함침-Ag가 AgX의 세공 (pore)을 막거나, 또는 흡착표면적을 감소시켜 흡착능을 감소시키는 것으로 보인다. 그러므로 Ag-함침은 약 30wt% 정도가 효과적일 것으로 보인다. 그리고 m/V 비가 증가할수록 (흡착제 량이 증가) 그리고 C_i가 낮을수록 흡착능이 증가하고 있으며, Ag-함침 30wt%의 경우 C_i=10 mg/L에서는 m/V=1 g/L으로, C_i=100 mg/L에서는 m/V=5 g/L으로 각각 99% 이상의 I를 흡착 제거할 수 있다. 이때 용액내 pH 변화는 C_i=10 mg/L에서는 m/V 증가에 따라 각각

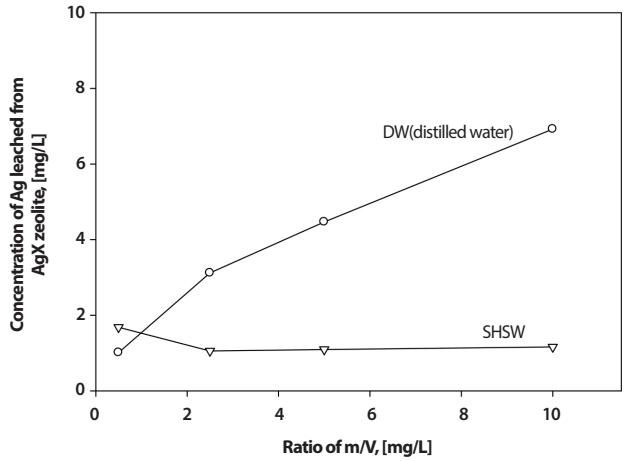

Fig. 4. Concentration of Ag leached from AgX zeolite with ratio of m/V in DW (distilled water) and SHSW.

pH 7.88~8.15, C_i=100 mg/L 경우는 pH 8.12~8.24 이었다.

Fig. 4는 증류수 및 SHSW에서 AgX (시약)의 m/V 비 변화에 따라 침출된 Ag의 농도이다. 증류수의 경우 m/V 비 증가에 따라 Ag의 침출농도가 다소 증가하지만 거의 7 mg/L (m/V=10 g/L) 이하이고, SHSW (chloride ion 함유)에서는 거의 1 mg/L 이하였다. 이와 같이 SHSW에서 Ag의 침출량이 적은 것은 침출된 Ag가 SHSW 내 Cl^- (약 19,700 mg/L (≈0.56 M) 함유)와 $Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl$ (용해도: 1.9 mg/L)로 침전된 데 기인하는 것 같다[13,14,24,25]. 그리고 Fig. 5는 chloride 이온이 없는 고염 분위기에서 침출되는 Ag의 량을

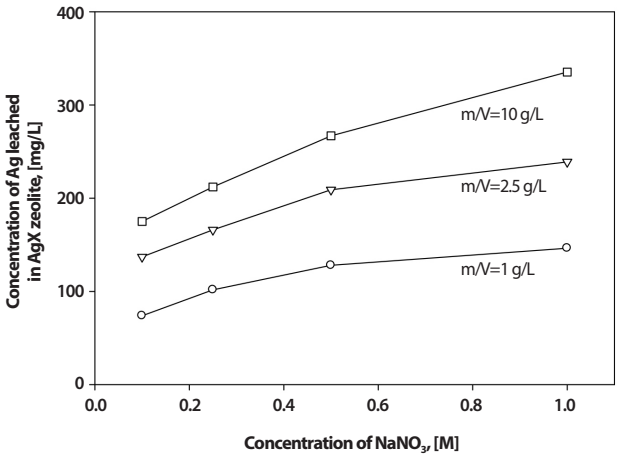

Fig. 5. Concentration of Ag leached from AgX zeolite with concentration of $NaNO_3$ with various m/V ratios.

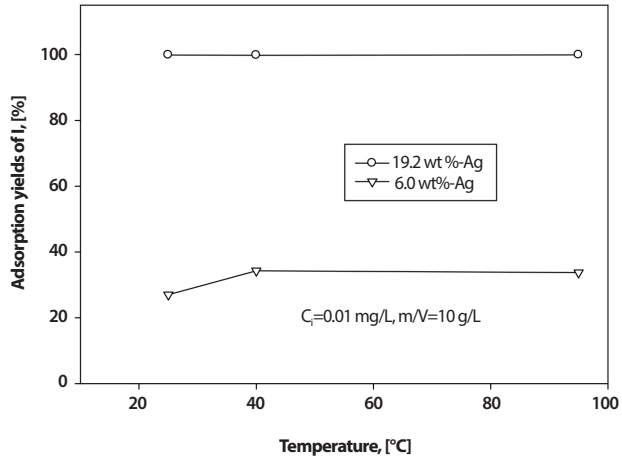

Fig. 7. Effect of solution temperature on adsorption yields of I at C_i=0.01 mg/L and m/V=10 g/L.

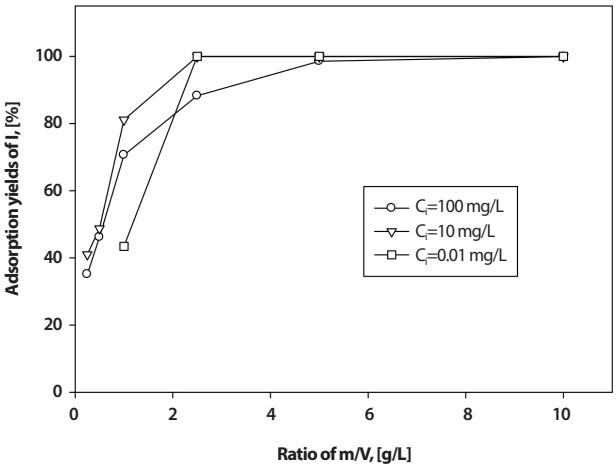

Fig. 6. Effect of m/V ratio on adsorption yields of I in various initial concentration of I.

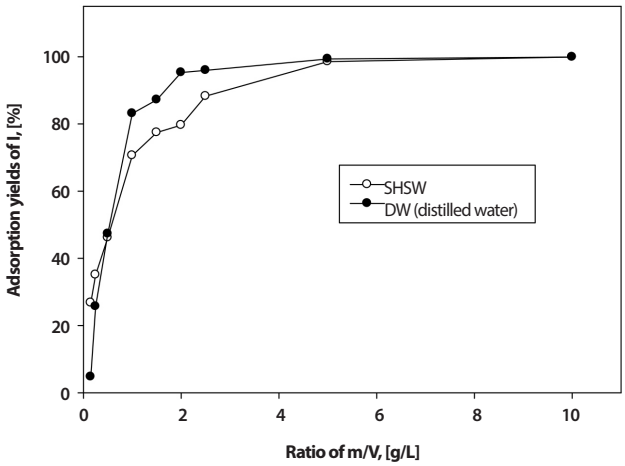

Fig. 8. Effect of m/V ratio on adsorption yields of I in DW and SHSW at C_i=100 mg/L.

검토한 것으로, 염 ($NaNO_3$) 농도 및 m/V 비 증가에 따라 Ag의 침출량이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이로부터 HSW를 대상으로 AgX 흡착탑 (연속식)에 의해 I를 흡착제거할 경우 실제 HSW 내 Na의 농도가 약 0.5 M 정도이므로 상당량의 Ag가 침출될 것이며, 이는 AgI (용해도: 약 3×10^{-3} mg/L)나 AgCl로 침전되고 [13,14,24,25], 이 침전물로 인해 흡착탑 내 막힘 현상 등을 유발하여 흡착탑 조작 및 운전을 불가능하게 할 수도 있어 이에 대한 검토가 요구된다.

Fig. 6은 초기 I 농도 (C_i) 및 m/V 비 변화에 따른 AgX-I의 흡착율로, 이때 용액 내 pH 변화는 8.15~8.26으로 거의 변화가 미미하였다. m/V 비가 증가할수록 흡착제 량이 증가하며 C_i=10 mg/L의 경우 m/V > 5 g/L에서, C_i=0.01 mg/L의 경우는 m/V > 2.5 g/L에서 99% 이상의 I가 흡착되었다 ($K_d > 10^4$). 이로부터 AgX에 의해 I를 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다. 여기서 C_i=0.01 mg/L까지 농도를 낮춘 것은 실제 일본 후쿠시마 원전사고 발생초기 HSW 내 C_i가 최대 ~10^{-2} mg/L까지 나타나 선정한 것이며 [1,2,6], 추적자규모 방사성동위원소 ^{131}I을 이용하여 수행하였다. 그리고 동일

m/V 비에서 C_i가 낮은 경우 흡착 site가 보다 풍부해져 흡착능이 증가되어야 함에도 불구하고 C_i=0.01 mg/L의 경우 m/V=1 g/L에서 약 44% 흡착되었는데 이는 예상하지 못한 결과로 본 연구에서는 이에 대한 원인은 규명하지 못했다. Fig. 7은 C_i=0.01 mg/L 및 m/V=10 g/L에서 온도 및 Ag-함침량 변화에 따른 I의 흡착율이다. Ag-함침 19.2wt%의 AgX에서는 함침농도와 m/V 비가 높아 거의 99% 이상이 흡착되고 있는데 반하여, 6.0wt%의 AgX에서는 온도 증가에 따라 다소 증가하여 28~35% 정도가 흡착되지만 전반적으로 AgX-I 흡착에 미치는 온도의 영향은 미미한 것 같다.

Fig. 8은 증류수 및 SHSW에서 m/V 비 변화에 따른 AgX-I의 흡착율이다. 이때 용액 내 pH 변화는 m/V 증가에 따라 증류수는 pH 7.56~8.97이고, SHSW는 pH 8.15~8.26이었다. I의 흡착은 증류수 및 SHSW 모두 m/V 비 증가에 따라 증가하고 있으며, 증류수에서는 m/V 〉 2.5 g/L에서 97~99% 정도 (K_d= 7~9×10^3)가 흡착되는 데 반하여 SHSW는 m/V=5 g/L에서 99% 이상 (K_d 〉 10^4) 흡착되었다. 이로부터 AgX-I 흡착은 고염의 HSW보다는 증류수에서 수행하는 것이 2차 방사성고체폐기물 (폐흡착제)의 발생량 감소 측면에서 보다 효율적임을 알 수 있다.

3.2 평형흡착등온선

Fig. 9는 AgX-I 흡착에서 Langmuir 및 Freundlich 등온선[21, 25-28]으로부터 얻어진 계산 값과 실험값을 비교한 것으로, 각 등온선은 다음과 같다.

$$\text{Langmuir}: \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{k_L q_{max}}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)$$

$$\rightarrow q_e = \frac{49.51 \times 0.586\, C_e}{(1+0.586\, C_e)} \quad (r^2 = 0.72) \qquad (4)$$

$$\text{Freundlich}: \log q_e = \log k_F + \frac{1}{n}\log C_e$$

$$\rightarrow q_e = 16.671 \times C_e^{1/2.894} \quad (r^2 = 0.92) \qquad (5)$$

여기서 C_e, q_e 및 q_{max}는 각각 평형농도 (mg/L), 평형흡착용량 (mg/g) 및 최대흡착용량 (mg/g)을, k_F, k_L 및 1/n은 각각 Freundlich 상수 (mg/g), Langmuir 상수 (L/mg) 및 흡착강도를 나타내는 상수이고, r^2은 상관계수 (correlation coefficient)를 의미한다. AgX-I 흡착등온식은 Langmuir 보다는 실험적 결과를 근간으로 얻어진 반경험식 형태의 Freundlich 등온식으로 나타내는 것이 좋을 것으로 보인다. 이로부터 I은 불균일한 AgX 표면에 다층흡착 (multilayer adsorption) 되었다고 사료된다.

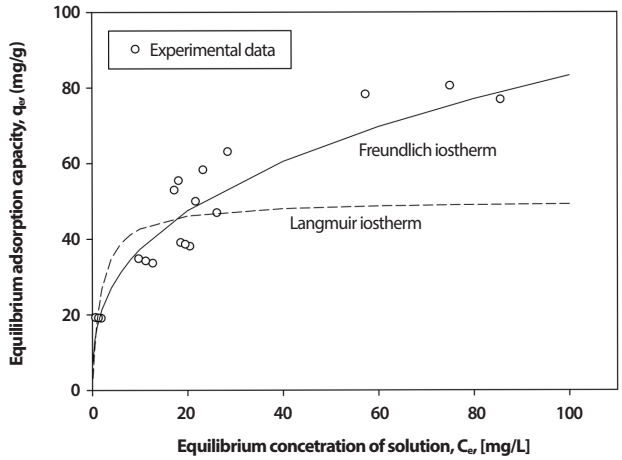

Fig. 9. Comparison of experimental data and calculated values obtained from Freundlich isotherm and Langmuir isotherm in AgX-I adsorption system.

3.3 흡착 속도

흡착속도 식은 여러 가지가 발표되고 있으나 [27-33], 본 연구에서는 다음과 같은 유사 (pseudo) 2차 속도식 $dq_t/dt = k_2(q_e-q_t)^2$으로 AgX-I 계에서의 흡착속도를 평가하였다. 상기 식에 경계조건 t=0, q=0 및 t=t, q=q_e를 적용하면

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \qquad (6)$$

이고, 여기서 q_e는 평형흡착용량 (mg/g), q_t는 시간 t에서의 흡착용량 (mg/g), k_2은 속도상수 (g/(mg. min))를 각각 의미한다. 이때 q_e와 k_2는 각각 식(6)의 t/q_t와 t의 상관식의 기울기 및 절편으로부터 구해진다.

Fig. 10, Fig. 11 및 Fig. 12는 각각 C_i, m/V 비 및 온도에 따른 영향으로, 유사 2차 속도식으로부터 구한 I의 평형흡착용량 (q_e), 흡착속도상수 (k_2) 그리고 흡착시간 변화에 따른

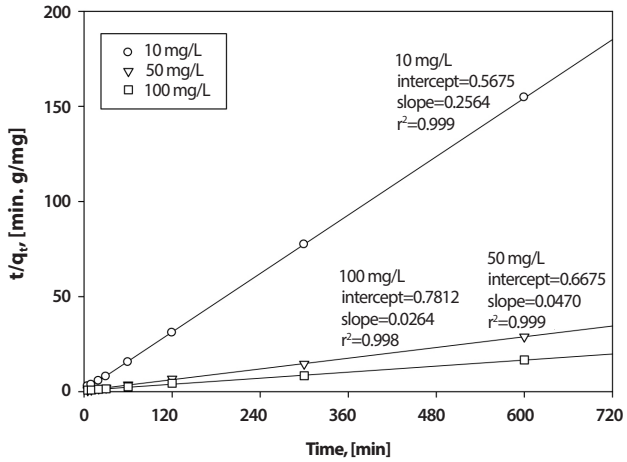

Fig. 10. Pseudo-second order kinetics of AgX-I adsorption with initial concentration of I at 25°C, 400 rpm and m/V=2.5 g/L.

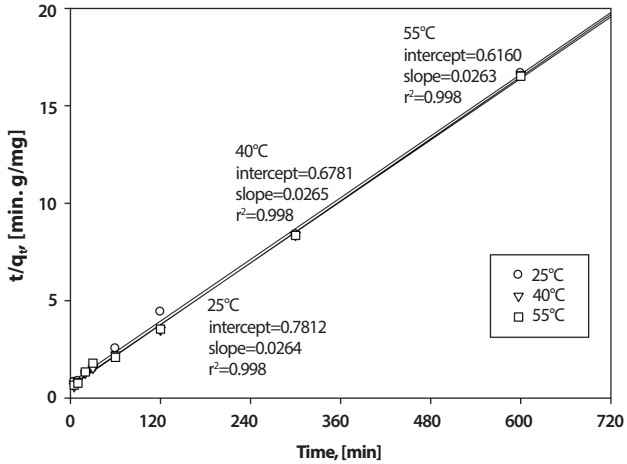

Fig. 12. Pseudo-second order kinetics of AgX-I adsorption with temperature of solution at 400 rpm, m/V=2.5 g/L and C_i=100 mg/L.

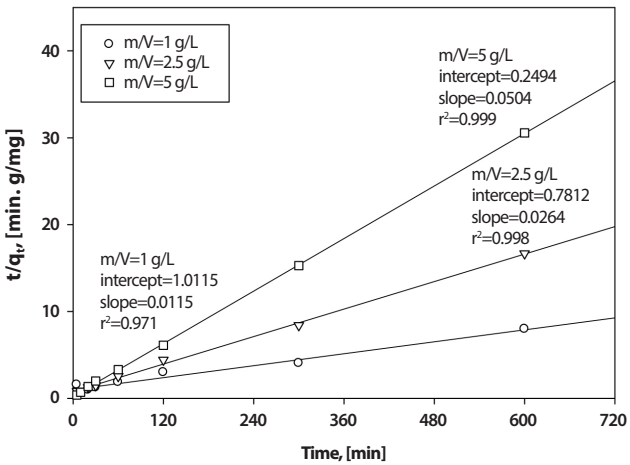

Fig. 11. Pseudo-second order kinetics of AgX-I adsorption with ratio of m/V at 25°C, 400 rpm and C_i=100 mg/L.

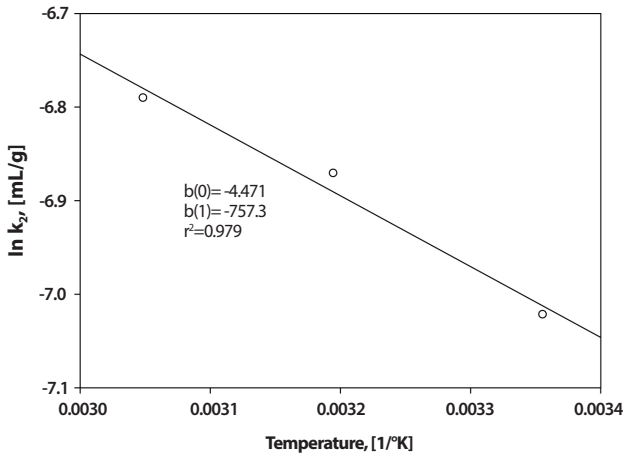

Fig. 13. Arrhenius plot of AgX-I adsorption at 400 rpm, m/V=2.5 g/L and C_i=100 mg/L.

용액의 pH 변화를 Table 2에 나타내었다.

속도상수 (k_2)는 C_i 증가에 따라 급격히 감소하고 있지만, 온도 및 m/V 비 증가에 따라서는 증가하고 있다. 그러나 평형흡착용량 (q_e)은 C_i 증가에 따라서는 증가하지만 m/V 비 증가에는 감소하고, 온도에는 별 영향이 없었다.

Table 3은 AgX-I 흡착 계의 속도지배단계를 보기 위하여 다음과 같은 입자내 확산 (intra-particle diffusion) 식으로부터 [26-28,31] 얻어진 온도변화에 따른 입자내 확산 속도상수 (rate constant)이다.

$$q_t = k_i\, t^{1/2} + C \quad (7)$$

여기서 k_i는 입자내 확산속도상수 (mg/(g. $min^{1/2}$))이고 C는 상수 (mg/L)로, 각각 식 (7)의 q_t와 $t^{1/2}$과의 상관식의 기울기 및 절편으로부터 얻어진다.

온도가 증가할수록 k_i가 증가하고 있는데 이는 온도증가에 따라 I의 운동이 보다 활발해지고, 세공확산 (pore diffusion)이 촉진되었기 때문으로 보인다 [27]. 반면에 C는 경계층 (boundary layer)의 두께와 관련이 있으며, 이는 흡착제의

Table 2. Equilibrium adsorption capacity and rate constant of iodide ion by the pseudo-second order reaction

		q_e^* (mg/g)	q_e^{**} (mg/g)	k_2 (g/(mg. min))	Change of solution pH
Initial concentration (C_i, mg/L)	10	3.88	3.90	1.16×10^{-1}	8.14~8.15
	50	20.86	21.26	3.31×10^{-3}	8.12~8.23
	100	37.09	37.88	8.92×10^{-4}	8.18~8.24
Ratio of m/V (g/L)	1	85.28	87.22	1.31×10^{-4}	8.12~8.15
	2.5	37.09	37.88	8.92×10^{-4}	8.18~8.24
	5	19.73	19.83	1.02×10^{-2}	8.19~8.28
Temperature (°C)	25	37.09	37.88	8.92×10^{-4}	8.18~8.24
	40	37.01	37.71	1.04×10^{-3}	8.29~8.26
	55	37.37	37.99	1.12×10^{-3}	8.43~8.26

* Equilibrium adsorption capacity obtained from experimental data
** Equilibrium adsorption capacity obtained from pseudo 2nd order equation

표면적, 입자크기 및 모양, 밀도, 용액의 농도, 교반속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있고, C=0인 경우는 입자내 확산이 율속단계 (rate controlling step) 이지만, C≠0인 경우는 상당부분 boundary layer control을 나타내는 것으로 [27]. 온도 증가에 따라 C가 감소하는 것으로 보아 경계층의 영향이 작아짐을 알 수 있다.

한편 AgX-I 흡착 활성화에너지 (activation energy, E_a)는 온도와 k_2와의 관계를 나타내는 Arrhenius 식으로부터 [32-33],

$$\ln k_2 = \ln k_A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

이때 k_A와 E_a는 각각 Fig. 13의 $\ln k_2$와 1/T의 상관식 ($r^2 \approx 0.99$)의 기울기 및 절편으로부터 구하며

$$k_2 = 1.143 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-6.30}{RT}\right) \quad (9)$$

여기서 k_A는 Arrhenius 상수 (g/(mg. min))이고, E_a는 활성화에너지 (kJ/mol), T는 절대온도 (°K), R은 기체상수로 8.314 J/(°K mol)이다. 통상 E_a는 흡착제와 흡착물질 간의 결합 형태를 나타내는데, 20 kJ/mol (절대 값) 이하에서는 물리적 흡착이나 약한 결합 형태를, 40 kJ/mol 이상에서는 화학적 흡착이나 보다 강한 결합 형태를 나타낸다 [32-33]. 그러므로

Table 3. Intra-particle diffusion rate constants in AgX-I adsorption

	25°C	40°C	55°C
k_i (mg/(g $min^{1/2}$))	2.299	3.029	3.606
C	4.328	2.162	1.784
r^2	0.901	0.992	0.971

Table 4. Calculated thermodynamic parameters of AgX-I adsorption

ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/(mol. °K))
25°C	40°C	55°C		
-20.24	-21.36	-22.49	2.04	0.075

E_a의 값이 6.3 kJ/mol 정도인 것으로 보아 AgX-I의 흡착은 약한 결합 형태의 물리적 흡착이 지배적인 것으로 보인다.

Table 4는 AgX-I 흡착 계에서의 열역학적 매개변수인 Gibbs 자유에너지 (ΔG°), 엔탈피 (ΔH°) 및 엔트로피 (ΔS°) 등으로, 희박용액의 흡착에서 일반적으로 표현하는 다음 식으로부터 얻었다 [26-28, 30].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

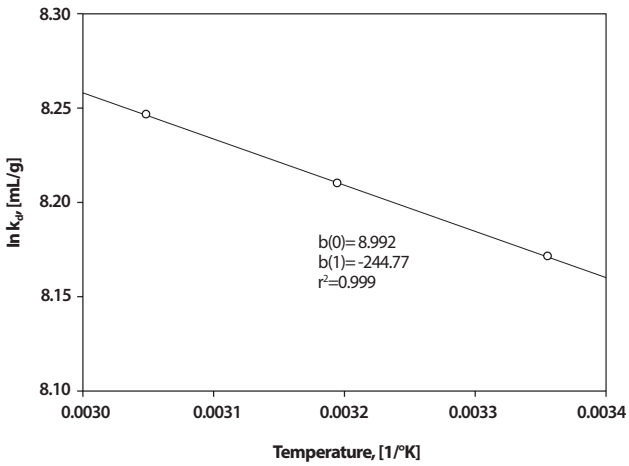

Fig. 14. Distribution coefficient (K_d) of AgX-I adsorption with temperature of solution at 400 rpm, m/V=2.5 g/L and C_i=100 mg/L.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

여기서 K_d는 온도 T에서의 분배계수를 의미하고, ΔH°와 ΔS°는 식 (12)의 ln K_d와 1/T과의 상관식의 (Fig. 14) 기울기 및 절편으로부터 각각 얻어진다.

음수 값의 Gibbs 자유에너지 ($\Delta G^\circ < 0$)는 AgX-I의 흡착반응이 자발반응 (정반응)이며, 온도 증가에 따라서 차이는 크지 않지만 절대 값이 다소 큰 것은 고온에서 반응이 좀 더 양호하다는 것을 의미한다. 또한 양수 값의 엔탈피 ($\Delta H^\circ > 0$)는 AgX-I의 흡착반응이 흡열 (endothermic) 반응이며, 고온에서 반응이 다소 촉진됨을 나타낸다. 그리고 양수 값의 엔트로피는 AgX 흡착제와 iodide 이온 간 고-액 경계면에서의 무질서도 (randomness)가 증가됨을 나타낸다.

4. 결론

본 연구는 AgX (Ag-함침 13X zeolite)에 의해 고방사성 해수폐액 (HSW)의 발생 초기 고방사성핵종인 요오드 (^{131}I)의 흡착/제거를 목표로 수행하였다. 우선 I의 흡착 제거능은 Ag-함침 zeolite가 Ag-함침 활성탄이나 활성알루미나 보다 우수하며, AgX의 경우 Ag-함침농도 (wt%)가 증가할수록 증가하며, 함침 30wt% 정도가 효과적이었다. AgX (시약, Ag 함침: 30~35wt%)로부터 Ag 침출은 해수폐액의 경우 함유 chloride 이온에 의한 AgCl 침전 등으로 증류수보다 덜 침출되나 (1 mg/L 이하), 연속식 흡착탑 조업의 경우 이 침전물 등에 의한 막힘 현상 등이 유발될 수 있어 이에 대한 검토가 요구된다. AgX-I 흡착은 초기 I 농도 (C_i)=0.01~10 mg/L 경우 m/V=2.5 g/L에서 99% 이상 흡착되어 I의 효율적 제거 및 2차 방사성폐기물 (폐흡착제)의 발생량을 최소화 할 수 있음을 알 수 있다. 또한 AgX-I 흡착은 해수폐액보다는 증류수에서 수행하는 것에 효과적이며, 온도의 영향은 미미한 것 같다. 그리고 AgX-I의 평형흡착등온선은 Langmuir 보다는 Freundlich 등온선으로 표현하는 것이 양호하다. 한편 AgX-I 흡착속도는 유사 2차 속도식을 만족하고 있으며, 속도상수 (k_2)는 C_i 증가에 따라 감소하고 있지만, 온도 및 m/V 비 증가에 따라서는 증가하고 있다. 그러나 평형흡착용량 (q_e)은 C_i 증가에 따라서는 증가하지만 m/V 비 증가에는 감소하고, 온도에는 별 영향이 없었다. Arrhenius 식으로부터 결정된 흡착 활성화에너지는 약 6.3 kJ/mol 로 AgX-I 흡착은 물리적 흡착이 지배적일 것으로 보인다. 그리고 열역학적 매개변수를 평가 (음수 값의 Gibbs 자유에너지, 양수 값의 엔탈피 및 엔트로피)에 의해 AgX-I 흡착이 자발반응 (정반응)의 흡열반응이며, 고온에서 반응이 양호함을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (원자력연구개발사업, No. NRF-2012M2A8A5025658).

REFERENCES

[1] Report of Japanese government to the IAEA Ministerial Conference on nuclear safety, “The accident at TEPCO’s Fukushima nuclear power stations”, June (2011).
[2] Side event by government of Japan at 56th IAEA General Conference. September 17 (2012). “Current status of Fukushima Daiichi nuclear power station”, Avail-

able from: http://www.nsr.go.jp/archive/nisa/english/files/P-3-1.pdf

[3] S. Koyama, "Generation and treatment of radioactive contained wastewater in the Fukushima nuclear power plant accident", CRIEPI, July 22 (2013).

[4] Tokyo Electric Power Company, "Supplementary materials related equipment for the multi-nuclide removal", A specific nuclear facility assessment review meeting (The 2nd meeting), Note 4, January 24 (2013).

[5] Tokyo Electric Power Company. March 26 2013. "Nuclide analysis results of water at water treatment facility", Available from: http://www.tepco.co.jp/en/nu/fukushima-np/images/handouts_120326_08-e.pdf.

[6] H. Rindo, "Current status and perspective of Fukushima accident remediation", The 10th Anniversary of Korean Radioactive Waste Society, Jeju, Korea, October 17 (2013).

[7] Y. Kani, M. Kamosida, and D. Watanabe, "Removal of radionuclides from wastewater at Fukushima Daiichi nuclear power plant : Desalination and adsorption methods", Hitachi Ltd. (2013).

[8] Wikipedia. January (2014). "Fukushima disaster cleanup", Available from: http://en. wikipedia.org/wiki/Fukushima_disaster_cleanup.

[9] Tokyo Electric Power Company. April 22 2014. "Status of contaminated water treatment and tritium at Fukushima Daiichi nuclear power station", Available from: http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140424/140424_02_008.pdf.

[10] "The Fukushima Daiichi Accident" Report by the Director General, Printed by the IAEA, STI/PUB/1710, August (2015).

[11] T.M. Besmann and T.B. Lindemer, "Chemical thermodynamics of the system Cs-U-Zr-H-I-O in Light Water Reactor fuel cladding gap", Nucl. Tech., 40(3), 297-305 (1978).

[12] B. Clement, L. Carntrel, G. Ducros, F. Funke, L. Herranz, A. Rydl, G. Weber, and C. Wren, "State of the ART report on iodine chemistry", Nuclear Energy Agency Committee on The Safety of Nuclear Installations, NEA/CSNI/R(2007)1 (2007).

[13] S. Dicknson, H.E. Sims, E.B. Haltier, D. Jacquemain, C. Poletiko, F. Funke, Y. Drossinos, E. Krausmann, B. Herrero, T. Routamo, and B.J. Handy, "Iodine chemistry", The CEC 4th framework programme on nuclear fission safety, (1998).

[14] J.A. Dean, "Lange' s Handbook of Chemistry", 12th Edition, 4-40, McGraw-Hill Book Company, New York (1979).

[15] WIKIPEDIA Solubility Table. 2015. Available from: https:/en.wikipedia.org/wiki/solubility _table.

[16] A. Mayoral, T. Carey, P.A. Anderson, and I. Diaz, "Atomic resolution analysis of porous solids : A detailed study of silver ion exchanged zeolite A", Microporous & Mesoporous Mat., 166, 117-122 (2013).

[17] A.M. Fonseca and I.C. Neves, "Study of silver species stabilized in different microporous zeolites", Microporous & Mesoporous Mat., 181, 83-87 (2013).

[18] Q.Z. Zhai, S. Qiu, F.S. Xiao, Z.T. Zhang, C.L.Shao, and Y. Han, "Preparation, characterization and optical properties of the host-guest nanocomposite material zeolite-silver iodide", Mater. Research Bulletin, 35, 59-73 (2000).

[19] B. Riebe, S. Dultz, and C. Bunnenberg, "Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals", Applied Clay Sci., 28, 9-16 (2005).

[20] H.S. Lim and S.G. Lee, "Removal of I^- and IO_3^- from aqueous solution", Anal. Sci. and Tech., 22(6), 519-523 (2009), and Korean Pat. No. 10-1046433 (2011).

[21] Y. Wang, H. Gap, A. Miller, and P. Pohl, "A new generation of adsorbent materials for entrapping and immobilizing highly mobile radionuclides", Municipal and Industrial Waste Disposal, 99-118, Sandia National Lab, USA (2014).

[22] T. Nagata, K. Fukushi, and Y. Takahashi, "Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation", J. Colloid & Interface Sci., 332, 309-316 (2009).

[23] K.O. Mito and Y.F. Yokohama, “Process for the separation of radioactive iodine compounds by precipitation”, US Pat. No. 5,352,367 (1994).

[24] M.S. Palo, J.R. Utrilla, E. Salhi, and U. Gunten, “Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment”, Water Res., 41, 1031-1037 (2007).

[25] J.S. Hoskins, T. Karanfil, and S.M. Serkiz, “Removal and sequestration of iodide using silver impregnated activated carbon”, Environ Sci. Tech., 36, 784-789 (2002).

[26] A. Qayoom and S. A. Kazmi, “Effect of temperature on equilibrium and thermodynamic parameters of Cd(Ⅱ) adsorption onto turmeric powder”, J. Chem, Soc., Pak., 34(5) 1084-1090 (2012).

[27] S. M. Yakout and E. Elsherif, “Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost straw based carbons”, Carbon-Sci. Tech., 1, 144-153 (2010).

[28] N. Karkhanei, H. Sepehrian, and R. Cheraghali, “Preparation, characterization and iodide sorption performance of silver-loaded mesoporous MCM-41”, Desalination and Water Treat., 56(11), 3096-3105 (2015).

[29] W. Hao, W. Yan, C. Zi, and W.Y. Zhou, “Adsorption behaviors of iodide anion on silver loaded macroporous silicas”, Nucl. Sci. Tech., 26, 030301-1-030301-7 (2015).

[30] H. Zhang, X. Gao, T. Guo, Q. Li, H. Liu, X. Ye, M. Guo, and Z. Wu, “Adsorption of iodide ions on a calcium alginate-silver chloride composite adsorbent”, Colloids and Surfaces A : Physicochem. and Eng. Aspects, 386, 166-171 (2011).

[31] M. Arshadi, M.J. Amiri, and S. Mousavil, "Kinetic, equilibrium and thermo- dynamic investigations of Ni, Cd, Cu and Co adsorption on barley straw ash", Water Resources and Ind., 6, 1-17 (2014).

[32] A. Bouzidi, F. Souahi, and S. Hanini, "Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions", J. Hazard Mater., 184, 640-646 (2010).

[33] K. Volchek, M.Y. Miah, W. Kuang, Z. Demaleki, and F.H. Tezel, "Adsorption of cesium on cement mortar from aqueous solutions", J. Hazard Mater., 194, 331-337 (2011).