'2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

우라늄 함유 세정폐액 처리를 위한 한외여과막공정의 적용성 연구

A Study of the Applicability of Ultrafiltration process for the Treatment of Uranium bearing Washing Wastes

이 근우*, 임 난 주, 최 왕규, 이 동규, 정 경환, 정 기정

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 우라늄함유 세정폐액의 처리를 목적으로 흡착과 한외여과막의 결합공정에 대한 적용성을 평가하기 위해서 용액내 다양한 형태로 존재하는 우라늄 이온의 제거거동을 조사하였다. 이의 실험은 흡착제로 sodium titanate를 사용하여 회분식 UF Stirred Cell을 이용하였으며 용액의 pH, 흡착제의 농도, 전해질 및 착화제 농도, 계면활성제의 농도와 같은 조업조건에 따라 우라늄의 제거효율을 측정하였다. 우라늄의 제거효율은 pH 및 sodium titanate의 농도에 따라 결정되며, 0.4 mM 우라늄에 대해서 pH 8 이상이고 6.3 mM sodium titamate인 조건에서 우라늄은 90% 이상 제거되었다. 그러나 전해질 및 EDTA의 농도 증가에 따라 우라늄의 제거성능은 감소하였으며, 전해질이 1가이온에 대해서는 크게 영향을 받지 않았으나 2가 이온인 Cu^{2+} 및 Ca^{2+}과 EDTA에 대해서는 크게 감소하였다. 이로부터 전해질, EDTA 및 계면활성제의 영향을 분석하여 본 공정의 적용성을 분석하였다.

Abstract

The objective of this investigation is to study the applicability of adsorbent-enhanced ultrafiltration processes for the treatment of uranium bearing washing wastes. An extensive experimental investigation was conducted for the removal of uranium in the presence of electrolytes, EDTA and surfactant utilizing sodium titanate as a adsorbent and ultrafiltration stirred cell. The rejection dependence of the uranium was found to be a function of pH and concentration of sodium titanate. Over

90% removal was observed at pH 8~10 and sodium titanate concentration of 6.3 mM. However, the rejection of uranium was observed to be greatly influenced by the presence of diverse ions and EDTA. It is evaluated the applicability for the this processes from these results.

1. 서론

한국원자력연구소내 우라늄 변환시설은 중수로형 핵연료인 이산화우라늄(UO_2) 분말 국산화를 목적으로 1982년에 건설되어 많은 연구개발이 추진되어 왔으며, 이의 연구결과로부터 1989년 - 1992년에 이산화 우라늄 분말 320톤-U을 생산하여[1,2] 한국전력에 공급하였다. 이로써 본 시설은 본래의 목적인 핵연료 국산화 기술 자립을 성취하였고 관련 기술은 한국전력에 이관하게 됨에 따라 1993년 4월에 휴지신고를 하였고, 2001년부터 제염 및 해체 사업을 추진하고 있다. 변환시설의 해체시에는 화학적 특성이 다른 여러종류의 제염 및 세정 폐액이 발생된다. 이중 세정폐액은 우라늄 농도는 낮지만 다량 발생되며, 또한 우라늄은 반감기가 길고 방사성 위해지수가 상대적으로 커서 처리 및 처분 관점에서 철저한 관리가 요한다. 우라늄함유 세정폐액은 발생 시설의 사용목적에 따라 폐기물의 특성이 매우 다르기 때문에 이에 적합한 처리기술이 요구된다. 특히 국내 우라늄 변환시설은 이산화우라늄분말 생산과 관련 여러 가지 단위공정으로 구성된 연구개발 시설로 되어 있으며 연구개발 과정에서 우라늄뿐만 아니라 여러 가지 유·무기 화학물질이 혼합된 혼성폐기물로 발생되어 다양한 특성을 갖기 때문에 이에 적합한 처리기술을 개발해야 한다.

외국의 경우 이러한 폐기물의 처리기술은 철이나 명반(Alum)을 사용한 응집-여과, $Ca(OH)_2$ 및 $MgCO_3$를 사용하여 우라늄을 침전시켜 슬러지로 만든 후 슬러지를 탈수하여 최종 처분 또는 저장조건에 따라 고화하는 방법으로 처리하여 왔다. 그러나 고농도 염이나 유기물을 포함한 폐액인 경우 용해도가 pH에 민감하여 좁은 범위의 최적 pH를 벗어날 경우 다시 용해되어 처리 성능을 유지할 수 없게 되고, 아울러 금속수산화물 형태의 침전물은 처분시 침출문제를 야기시키는 문제점도 지적되고 있다.

최근 한외여과막(UF)은 폐액중에 존재하는 고분자 용질이나 미립자, 콜로아드 물질을 제거하는데 매우 효과적인 공정으로 일반 산업폐기물 처리분야에서 다양하게 활용되고 있다. 한외여과막의 분리성능은 제거물질의 분극분자량(Molecular weight cut-off)에 의해서 특성화 되며, 일반적으로 원자력산업에서 UF공정은 역삼투막, 이온교환 및 증발농축공정의 전처리 공정으로만 사용되어 왔다. 폐액중에 존재하는 방사성 미립자 또는 거대분자의 량이 전체 폐기물량에 비해서 상대적으로 적고 또한 UF공정만으로는 이온성 핵종을 제거할 수 없기 때문에 방사성 액체 폐기물 처리에 크게 기여하지 못하고 있는 실

정이다. UF 공정을 효과적으로 활용하기 위해서는 막 분리 공정에 전/후 처리 단계를 도입하여 결합하면 방사성 폐액으로부터 특정 핵종을 제거할 수 있어 매우 유용한 공정으로 활용될 수 있다.

본 공정은 제거대상 핵종에 대해 선택성이 큰 거대분자의 화학첨가제를 주입하여 핵종과 결합시킨 후 이를 UF공정에 의해서 분리 제거하는 개념으로 Fig. 1에 이를 나타내었다. 화학첨가제에 결합된 핵종은 막에 의해서 농축되지만 화학첨가제에 결합하지 못한 미량의 핵종은 막을 투과하게 된다. 선행 연구[3] 결과, 이 공정의 성능은 화학적 처리과정에서 거대분자와 핵종과의 결합용량과 UF공정에 의한 거대분자의 분리 능력에 의해서 좌우되었다.

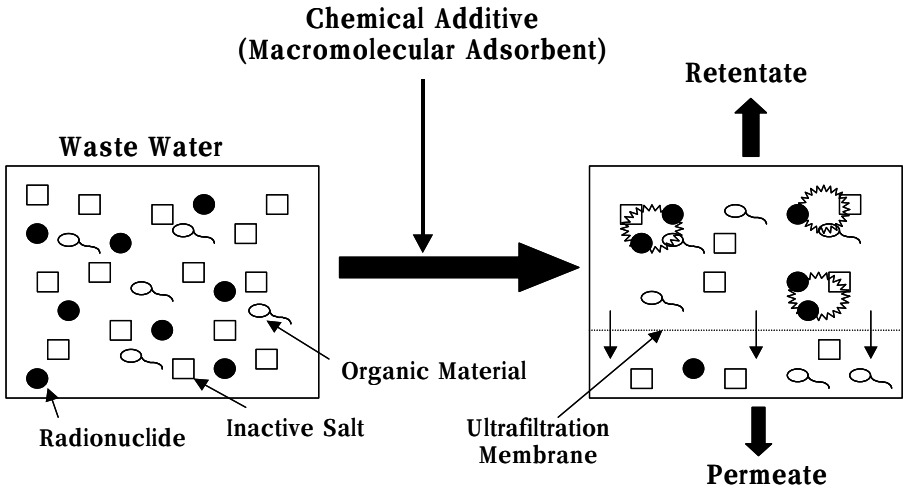

Fig. 1. Schematic of Adsorbent-enhanced Ultrafiltration Processes.

본 연구에서는 변환시설 해체시 발생되는 우라늄함유 세척폐액 처리를 목적으로 흡착과 한외여과막의 결합공정의 적용가능성을 조사하기 위해서 실험실 규모의 시험을 통하여 공정의 기술적 타당성을 검토하였다. 실험은 흡착제로 sodium titanate를 사용하였고 회분식 UF Stirred Cell을 이용하였으며 용액의 pH, 흡착제의 농도, 전해질 및 착화제 농도, 계면활성제의 농도와 같은 조업조건에 따라 우라늄의 제거효율을 측정하였다.

2. 실험

실험에 사용한 흡착제로는 순도 95%의 sodium titanate($Na_2Ti_3O_7$: STREM CHEMICALS)를 사용하였고, 우라늄(VI) stock solution은 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(BDH Chemicals, 98%)을 사용하여 제조하였다. 또한 전해질 영향을 보기 위해 NaCl, KCl, $CaCl_2$ 및 $CuCl_2$를 착화

제로는 EDTA를 사용하여 각각 주입하였다. 실험에 사용한 계면활성제는 순도 99%의 sodium dodecyl sulfate(SDS : sigma)로 정제하지 않고 사용하였다. 순수조건에서 이 물질이 미셀을 형성하는 최소농도인 CMC(critical micelle concentration)는 8.6×10^{-3} M이며 실험중 계면활성제 용액에 금속이온을 주입하면 CMC가 감소하므로 이 값이 최대의 CMC가 된다. 실험전반에 걸쳐 사용된 물은 1차 증류수를 이온교환수지와 초정밀여과기로 정제하여 사용하였다.

실험장치는 Amicon사 제품의 UF stirred cell(용량: 50㎖)를 사용하였고, 막의 유효면적은 13.4㎠이었다. $Na_2Ti_3O_7$, U(VI), 전해질, EDTA의 농도는 실험목적에 따라 적절히 변화시켰으며 용액의 pH는 NaOH와 HCl을 사용하여 조절하였다. 각 실험은 $Na_2Ti_3O_7$ 용액에 우라늄을 주입하여 pH를 조절한 후 충분히 혼합하여 UF막에 주입하였다. UF막의 주입압력은 40 psi로 일정하게 유지시켰고 시료채취는 초기에 투과되는 3ml은 버린 다음 10ml을 취하였다. UF막은 친수성인 cellulose계이며 분극분자량(molecular weight cut-off)이 10,000인 YM10(Amicon사)막을 사용하였다.

UF공정의 제거효율(% R)은 $Na_2Ti_3O_7$에 결합된 우라늄이온이 UF막에 의해서 완전히 분리되고 $Na_2Ti_3O_7$에 결합하지 못한 분자는 막을 투과한다고 가정하여 공급액의 농도 및 막의 투과액 농도로부터 다음 식에 의해서 계산하였다.

UF공정에 의한 우라늄의 제거효율(R[%])은 다음 식에 의해서 계산하였다.

$$R(\%) = (1-\frac{C_P}{C_R}) \times 100$$

이 식에서 C_P는 막을 투과한 우라늄의 농도이고 C_R는 공급액(retentate)의 우라늄 농도이다.

3. 결과 및 고찰

우라늄 함유 폐액내에는 우라늄의 화학적 특성으로 인하여 UO_2^{2+}, UO_2OH^+, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$, $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 등과 같은 여러종류의 우라늄수산화물 형태로 존재하게 되고, 또한 이들은 용액의 pH 및 농도에 따라 분포비율은 변한다. pH 7 이하에서는 대부분이 양이온 형태의 우라늄 수산화물 형태로 구성되지만, pH가 7이상으로 증가하면 음이온 형태의 우라늄 수산화물의 생성이 증가되고 아울러 상당량이 분자상태의 우라늄수산화물 상태로 존재함을 관찰할 수 있다[4]. 따라서 흡착제에 의한 우라늄이온의 흡착성능과 한외여과막에 의한 이의 분리성능은 U_T의 농도와 용액의 pH 등과 같은 폐액의 환경조건에 의해서 결정될 수 있다.

Fig. 2는 sodium titanate에 대한 우라늄의 흡착 평형조건을 조사하기 위해서 반응시간에 따른 우라늄 흡착량의 변화를 나타내었다. 반응시간이 70분 까지 우라늄의 흡착량은

급격히 증가하였고 반응시간이 260분까지 경과하여도 흡착량은 거의 일정하게 유지되는 것으로 관찰되었다. 이와같은 결과에 의해서 실험조건 변화에 따른 모든 흡착실험은100 분을 반응시간으로 선정하였다.

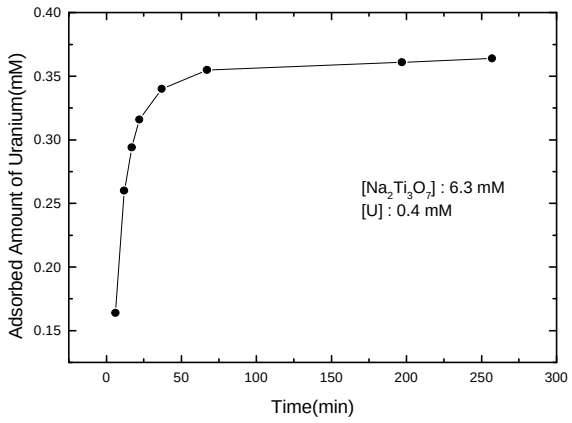

Fig. 2. Time Variation of Adsorption of Uranium Ions on Sodium Titanate.

흡착제의 농도 변화에 대한 흡착특성을 조사하기 위해서 표 1은 흡착제의 농도를 1.25 mM에서 15.7 mM로 증가시켰을 때 우라늄 흡착량의 변화를 나타내었다.

Table 1. Adsorption of Uranium Ions at Various Concentration of Sodium Titanate.

Initial uranium concentration(mM)	Sodium titanate concentration(mM)	pH_e	Adsorbed amount of uranium(mM)
0.38	1.25	4.7	0.062
0.38	2.52	7.5	0.252
0.38	3.78	8.8	0.201
0.38	5.04	9.3	0.302
0.38	6.3	9.5	0.348
0.38	8.82	9.9	9.351
0.38	11.34	10.2	0.355
0.38	15.74	10.2	0.361

흡착제의 농도가 1.25 mM에서 6.3 mM까지 증가하였을 때 우라늄의 흡착량은 급격히 증가하였고 6.3 mM이상에서는 약간 증가하는 경향을 보였지만 거의 일정하게 유지함을 알 수 있었다. 흡착제의 농도가 미량일 경우 용액의 평형 pH는 산성영역을 나타내지만 흡착제의 농도가 증가함에 따라 평형 pH는 급격히 증가하여 pH 8이상으로 변하였다. 이

와같이 sodium titanate 자체가 pH에 매우 민감하여 sodium titanate 농도 증가에 따른 흡착 특성을 정확하게 설명할 수는 없지만 실험조건(우라늄 농도 : 0.38 mM)에서는 흡착제가 6 mM이상에서 흡착 평형에 도달하는 것으로 추정할 수 있다.

세정폐액으로부터 우라늄을 제거하기 위해서는 발생폐기물에 따라 산성이나 알카리 상태로 발생되기 때문에 pH에 대한 영향을 평가하는 것은 중요하다. 우라늄이온은 실험조건하에서 대부분이 $U0_2^{2+}$, UO_2OH^+, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$, $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 의 형태로 존재하게 되고 용액의 pH가 7이상에서는 일부가 분자상태의 $UO_2(OH)_2^o$로 존재하게 된다. Fig. 3은 용액의 평형 pH에 따른 우라늄의 제거율을 나타내었다. pH 증가에 따라 제거율은 급격히 증가하였고 pH 8이상에서는 거의 일정하게 유지되었다. 따라서 sodium titanate는 용액의 pH가 산성 영역에서 보다는 알카리 영역에서 더 우수한 흡착성능을 갖고 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 Mishra[5] 등에 의해서 중금속 제거를 목적으로 수행된 연구와도 유사한 결과를 나타내었다. 또한 pH 8이상에서 높은 제거 성능을 유지하는 것은 다양한 형태의 우라늄 이온들 뿐만아니라 분자상태로 존재하는 $UO_2(OH)_2^o$도 한외여과막 자체에 의해서 제거가 가능하기 때문인 것으로 생각된다.

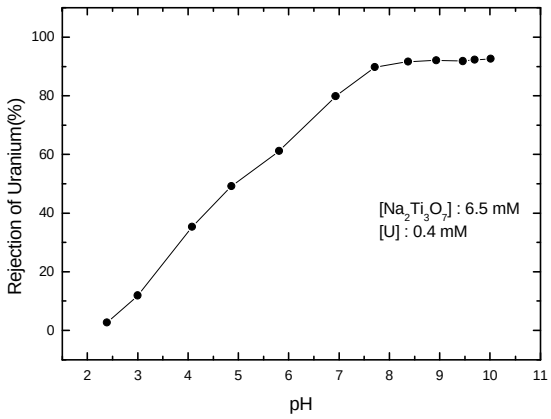

Fig. 3. Effect of pH Variation on Uranium Adsorption on Sodium Titanate.

또한 세정폐액내에는 여러종류의 염이나 제염제로 사용한 착화제가 포함되어 있을 수 있으며, 이들은 우라늄의 제거 성능에 많은 영향을 미친다. 이러한 전해질이나 착화제의 영향을 조사하기 위해서 전해질로는 K^+, Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}을 대상으로 하였고, 착화제로는 제염제로서 가장 많이 시용되고 있는 EDTA를 선정하여 각각에 대한 우라늄 제거율과의 관계를 구하여 Table 2에 나타내었다. 표에서 나타낸바와 같이 우라늄의 제거율은 2가이온인 Cu^{2+}과 Ca^{2+}에 의해서 크게 감소하였고, K^+과 Na^+에 의해서는 크게 영향을 받지 않

았다. 이와같은 현상은 titanate 표면에 대해 금속이온간의 경쟁 흡착에 의해서 야기되는 것으로 설명될 수 있다. 즉, 전해물질이 존재하면 titanate 표면의 전기 이중층의 압축이 일어나서 흡착량은 감소하게 된다. 일반적으로 이러한 흡착정도는 이온의 편극률(polorizability)과 원자가가 클수록 증가하며 수화반경에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 그러나 수화반경보다는 이온의 전하에 의해서 크게 변한다. 또한 착화제로서 EDTA가 미량 존재하더라도 우라늄의 제거 성능은 크게 감소하였다. 이와같은 현상은 EDTA는 용액내에서 H_2L^{-2}, H_3L^{-}, 등으로 해리되어 금속이온과 반응하므로써 MH_3L^{+}, MH_2L^{o}, MHL^{-}, ML^{-2} 등의 착화물을 형성하며, 용액내에는 대부분이 titanate에 흡착할 수 없는 MH_2L^{o}, MHL^{-}, ML^{-2}으로 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 여기서, M은 금속양이온을 L는 리간드를 나타낸다. 따라서 EDTA가 함유된 우라늄 세정폐액을 처리하기 위해서는 폐액으로부터 미리 EDTA만을 분리하거나 분해처리할 수 있는 전처리 단계가 필요한 것으로 판단된다.

Table 2. Influence of Added Cations and Complexing Agent on the Adsorption of Uranium on Sodium Titanate.

Electrolyte/Complexing agent		Conc. of sodium titanate(mM)	Rejection(%)
Chemical	Conc. (mM)		
Nil	-	6.3	92.1
Na^{+}	1.26	〃	90.5
	2.52	〃	88.9
K^{+}	1.26	〃	90.7
	2.52	〃	89.6
Cu^{2+}	1.26	〃	-
	2.52	〃	68.9
Ca^{2+}	1.26	〃	-
	2.52	〃	70.2
EDTA	0.84	〃	28.1
	1.68	〃	21.9
	2.52	〃	18.2

Fig. 4는 우라늄 제거에 따른 음이온 계면활성제(SDS)의 영향을 나타내었다. 계면활성제의 농도가 3 mM에서 7 mM까지 증가하였을 때 우라늄의 제거효율은 급격히 감소하였지만, 8 mM에서는 우라늄의 제거율이 증가하여 10 mM이상에서는 흡착제(sodium titanate)만이 존재할 경우보다도 오히려 더 높은 제거 성능을 보였다. 이와같은 현상은 계면활성제의 농도가 낮을 경우에는 앞에서 기술한 것과 유사한 원리에 의해서 감소하는 것으로 설명할 수 있으나, 계면활성제의 농도가 8 mM 이상으로 증가하면 음이온 계면활

성제는 미셀(micelle)을 형성하며, 이러한 미셀의 표면은 강한 음의 전하밀도를 갖기 때문에 대부분의 우라늄이온들이 미셀에 흡착하게 되고 우라늄이 흡착된 미셀은 한외여과막에 의해서 분리·제거되기 때문이다[6]. 즉 폐액내에 함유된 음이온 계면활성제의 농도가 CMC이상으로 존재하면 흡착제를 주입하지 않고도 한외여과막에 의해서만 우라늄의 제거가 가능하다. 이와같은 결과에 의해서 고농도의 음이온 계면활성제에 의한 우라늄의 제거특성을 비교하기 위해서 계면활성제의 농도를 20 mM이상으로 증가하였을 경우 우라늄의 제거율에 대한 관계를 Fig. 5에 나타내었다. SDS의 농도를 20 mM에서 80 mM까지 증가시켰을 때 우라늄의 제거율은 점점 증가하였다. 이는 SDS의 농도가 증가하여도 CMC는 일정하게 유지되기 때문에 SDS 미셀과 SDS 단분자 사이의 평형관계로부터 SDS의 농도증가에 따라 미셀의 농도분율 증가에 의해서 흡착 Site가 증가하기 때문에 우라늄의 흡착량이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

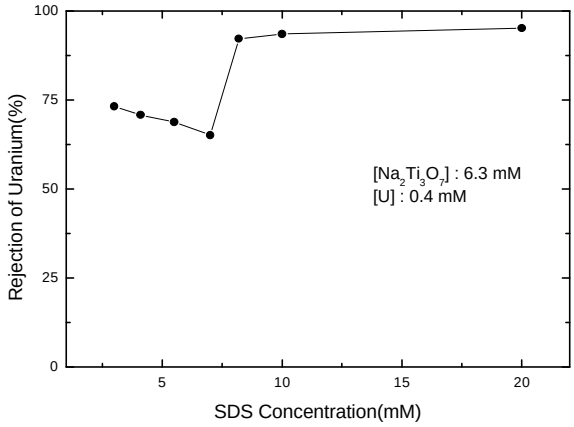

Fig. 4. Effect of SDS Concentration on Rejection Efficiency of Uranium on Sodium Titanate.

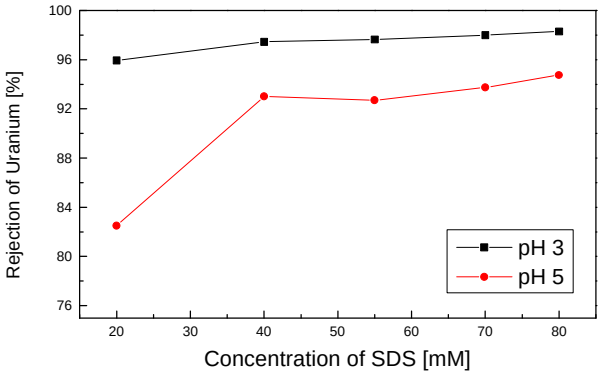

Fig. 5. Effect of SDS oncentration on Rejection Efficiency of Uranium.

4. 결론

우라늄 함유 세정폐액 처리를 위한 화학처리기술과 한외여과막의 Hybrid 공정의 적용성을 평가하기 위해서 수행한 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

우라늄의 제거성능은 흡착제인 sodium titanate의 농도와 용액의 pH에 의해서 크게 좌우된다. 약 0.4 mM 우라늄에 대해서 pH 8 이상이고 6.3 mM sodium titamate인 조건에서 우라늄은 90% 이상의 제거성능을 얻었다. 용액내 전해질을 주입할 경우 전해질의 농도를 우라늄 농도의 6배로 한 경우 우라늄의 제거 성능은 1가이온에 대해서는 크게 영향을 받지 않았으나 2가 이온인 Cu^{2+} 및 Ca^{2+}에 대해서는 크게 감소하여 본 공정의 적용시에는 농도에 제한성이 있음을 알았다. 또한 EDTA에 대해서는 EDTA의 농도가 미량 함유되어 있을지라도 우라늄의 제거율은 크게 감소하여 공정의 적용성이 없으며, 본 공정을 적용하기 위해서는 EDTA의 분리 또는 분해처리 등 전처리 공정이 요구된다. 그러나 폐액내 고농도 음이온 계면활성제(10 mM 이상)가 함유된 폐액에 대해서는 화학처리 단계 없이도 한외여과막에 의해서 효율적인 처리가 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 황성태 외, “중수로용 고밀도 핵연료 제조” KAERI/MR-1056/91(1991)
2. 최윤동 외, “변환시설 제염 및 해체”, *한국원자력학회 2001 추계학술발표회 논문집* (2001)
3. 이근우 등, 화학처리와 한외여과막의 결합공정에 의한 Cs 및 Co의 제거특성(II), *한국에너지공학회*, 5(1), 56(1996)
4. 이근우 등, “화학처리와 한외MEUF공정에 의한 방사성 폐액처리시 미셀표면에서 우라늄이온의 흡착특성“, *한국원자력학회 2001 추계학술발표회 논문집*(2001)
5. Mishra S. P., Upadhyaya S., “Rapid and efficient removal of Hg(II) from aqueous solutions by potassium hexatitanate”, *J. Radioanalyt. Nucl. Chem. Art.* 189, 247(1996)
6. Tondre C., Hebrant M., Perdicakis M., Bessiere J., “Removal of copper ions by micelle-based separation processes. Electrochemical behavior of copper ions trapped in micellar particle”, *Langmuir*, 13(6), 1446(1997)