

Diphosil 이온교환수지에 의한 Co(II), Fe(III) 및 U(VI) 이온의 흡착특성

Adsorption Characteristics of Co(II), Fe(III) and U(VI) ions on Diphosil ion exchange resin

이상진 · 김수정 · 양호연 · 하종현
한국수력원자력(주) 원자력환경기술원
대전광역시 유성우체국 사서함 149

요약

신 이온교환수지인 Diphosil을 원전 운영중 발생하는 방사성폐액에 함유되어 있는 Co(II) 및 Fe(III)이온과 핵연료 주기 시설에서 발생하는 U(VI) 이온의 처리에 적용하기 위해서 이들 핵종의 비방사성 모의폐액을 제조하여 액상 흡착평형실험을 통하여 흡착특성을 파악하였으며, 흡착 속도에 대한 표면 및 세공확산의 상관관계 및 영향을 조사하였다. Diphosil에 대한 다가 금속이온의 평형흡착실험을 $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 행하였으며 그 결과는 Freundlich isotherm으로 나타내었다. 또한 이들 금속이온의 Diphosil의 제거율을 흡착속도로 비교·검토하였다.

실험결과 Diphosil과 비방사성 U, Fe, Co 이온간의 흡착평형은 Freundlich isotherm을 만족하였으며 이온가가 클수록 Diphosil의 제거율이 큼을 알 수 있었다.

Abstract

To investigate the adsorption characteristics of Co(II), Fe(III) and U(VI) ions on Diphosil, which is a new ion exchange resin, the adsorption equilibrium experiments were carried out using the liquid simulated waste. Especially this study was focused to examine the applicable possibility of Diphosil to the radioactive treatment process of nuclear power plant or of nuclear fuel cycle facility. The interaction and effect of film and pore diffusion on the adsorption rate was studied as well. The adsorption equilibrium experiment of multivalent metal ions on Diphosil was carried out by batch method at $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ and the selectivity of these metal ions on Diphosil was interpreted in terms of adsorption rates.

The result of experiments showed that Freundlich adsorption model was well applied to the equilibrium adsorption of Co(II), Fe(III) and U(VI) ions on Diphosil and the selectivity of Diphosil was increased with ion charge. Though the work is still continuing, we have reached certain conclusions.

1. 서론

원자력 발전소 운영과정에서 발생하는 방사성액체폐기물에는 원자로냉각수를 깨끗하게 처리하는 과정에서 발생하는 것과 펌프, 밸브 등의 기기로부터 누설된 물을 수집한 것, 방사선작업복 등을 세탁한 물 등이 있으며 이들 액체폐기물은 포함된 방사능 량, 화학적 특성에 따라 발생우연에 서부터 분리·수집하고 있다. 방사성 폐액에는 코발트(Co), 망간(Mn), 철(Fe) 및 세슘(Cs) 등 방사성 핵종 이온이 함유되어 있으며, 핵연료 주기 시설에서는 극미량의 우라늄(U)을 포함한 폐기물이 발생되고 있다. 원전에서 발생하는 방사성 폐액을 처리하기 위하여 이온교환방법이 폐액증발기의 대체공정으로 적용되고 있으며 점차 그 비율이 증가하고 있는 추세이다. 그러나 이온교환공정에 이용된 유기 이온교환수지는 방사성 핵종에 대한 선택성이 떨어지기 때문에 많은 부피의 폐수지가 발생하게 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 폐액중의 방사성 핵종만을 선택적으로 제거함으로써 기존 이온교환공정의 효율을 높이고 2차 폐기물의 부피도 대폭 줄일 수 있는 공정개발이 활발하게 진행되고 있다. 실제로 Jacob 등은 여러 가지 흡착제, 무기이온교환수지 및 유기이온교환수지를 사용한 소규모 컬럼 실험, 파이롯트장치 실험 등을 통하여 기존의 방법보다 개선된 이온교환공정을 제시하였다.^{1,2)} EPRI NP-5786에서는 원전 방사성 폐액처리에 사용할 수 있는 여러 가지 전처리방법의 특징 및 효과, 선택적 이온교환수지에 대한 특성 등을 미국 Duke 전력사의 McGuire와 Oconee 원전 폐액을 대상으로 실험한 결과를 발표한 바 있다.³⁾

현재 무기이온교환수지를 사용하여 방사성 폐액을 처리하고 있는 대표적인 가압경수로형 원자력발전소로는 Fort Calhoun 발전소, Salem 발전소 North Anna 발전소, Arkansa 발전소 등이 보고되고 있으며^{4,5)} 국내 원전중 고리원자력본부에서도 선택성이온교환설비를 운영중이나 아직 운영기간이 짧아 많은 자료는 없는 상태이다. 이들의 경험에 따르면 일반적으로 무기이온교환수지를 사용할 경우 유기이온교환수지를 사용시보다 5-10 배정도 수지수명이 긴 것으로 보고되고 있다.

미국 Argonne National Laboratory(ANL)에서 개발한 Diphonix는 Styrene 계열의 중합체에 diphosphonic acid 리간드가 연결되어 있는 새로운 킬레이팅 이온교환수지로서⁶⁾ 미국 Millstone 원전에 적용한 결과 방사성 핵종 제거특성이 우수한 것으로 알려졌다.⁷⁾ 그러나, Diphonix는 수지에 흡착된 악티나이드나 금속 이온이 쉽게 탈착되는 단점이 있기 때문에 이를 보완하기 위해 Diphonix의 diphosphonic acid 기에 silica를 접합시킨 유·무기 복합 이온교환체인 Diphosil (Diphonix + silica)이 개발되어 강산성 분위기하에서 악티나이드 이온 및 다가 금속이온의 제거능 및 저온 고화특성에 관한 연구가 ANL에서 진행되고 있으며 국내 기관에서도 공동연구로 참여하고 있다.⁸⁾

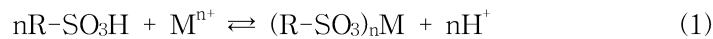
본 연구에서는 Diphosil을 원전에서 발생하는 방사성 폐액에 적용하기 위해서 원전 운영중 발생하는 Co(II) 및 Fe(III)이온과 원전연료 제조시설에서 발생하는 U(VI) 이온의 모의폐액에 대한 액상 평형흡착실험을 통하여 흡착특성을 파악하였다. 또한 흡착 속도실험을 통하여 흡착속도에 영향을 주는 표면확산과 세공확산의 상호관계 및 영향을 분석하고자 하였다. Diphosil에 대한 다가 금속이온의 평형흡착실험의 결과는 Freundlich isotherm으로 나타내었으며 이들 금속이온의 Diphosil의 선택도를 흡착속도와 함께 비교·검토하였다.

Table 1. Capacity and density of the Diphonix and Diphosil resins

	Diphonix	Diphosil
P capacity(mmol/dry g)	1.64	0.68
Total H capacity(mmol/dry g)	7.31	1.36
Sulfonic H capacity	2.42	/
Wet Density (g/mL)	1.16	1.50
Bed density(g dry resin/mL Bed)	0.30	0.39

Diphonix와 Diphosil의 차이점은 대상 이온이 흡착된 수지의 고화시 Diphonix는 유기물 분해에 의한 가스 발생이 일어나는 반면에 Diphosil은 열에 강하여 가스 발생량이 적고, 방사성 핵종이나 기타 금속 이온의 누출 가능성이 적으며 고화제를 따로 첨가하지 않고도 온도 변화에 의해 안정한 고화가 이루어진다는 것이다. 또한 Diphosil은 Diphonix와 달리 비가역적으로 산성 수용액계로부터 높은 이온가의 금속 이온을 흡수할 수 있다.

강산성 양이온 교환수지의 이온교환반응은 다음과 같다.¹¹⁾



Diphosil을 실험에 사용하기 위해 별도의 전처리 과정을 거치지 않고, 3차 증류수로 세척한 후 약 60 °C의 오븐에서 72 hr 이상 건조시킨 다음 데시케이터 내에 보관하여 사용하였다.

2.2 실험방법

다가의 금속이온에 대한 Diphosil의 흡착특성을 알아보기 위해 이온교환 평형 실험과 반응 속도 실험을 수행하였다.

이온교환 평형실험은 농도별로 준비된 각각의 금속이온 용액 40 mL와 Diphosil 1g을 삼각 플라스크에 넣은 다음, 항온 진탕조에서 25±0.1°C의 온도와 일정한 교반속도를 유지하면서 충분히 평형에 도달하도록 약 72시간 이상을 반응시켰다. 반응 후 0.2µm syringe filter로 여과한 후 U(VI)은 ICP- AES(Inductively coupled plasma- Atomic emission spectrometry)로, Fe(III)와 Co(II)는 AAS(Atomic absorption spectrophotometry, Thermo-Jarrel)를 이용하여 평형 상태에서의 용액의 농도(mg/L)를 측정하였고, 분석결과를 이용하여 흡착평형등온선을 구하였다.

반응속도실험은 시간경과에 따른 각 이온의 농도변화를 조사하기 위하여 1.5 L 용량의 batch reactor에 Diphosil 25g과 1,000ppm의 금속이온 용액 1,000 mL를 넣고 한 시간 전까지는 매 10분마다, 한시간 이후부터는 60분 간격으로 시료를 채취하여 농도를 분석하였다. 각 실험의 조건을 Table 2에 나타내었고 Fig. 2에 반응속도실험에 사용한 batch reactor를 나타내었다.

Table 2. Experiment conditions

Properties	Experimental Conditions	
	Isotherm	Kinetic
Ion exchange resin	Diphosil (60~100 mesh)	Diphosil (60~100 mesh)
Ion species	Co, Fe, U	Co, Fe, U
Concentration (0.2M HNO ₃ base, ppm)	100, 200, 400, 600, 800, 1000	1000
Ratio of resin and solution	1g:40ml	25g : 1000ml
Temperature	25±1°C	25±1°C
Reaction time	over 72 hr	every 10 min till 1hr, every 1hr over 72 hr



Figure 2. Batch type experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

Diphosil은 불투명한 백색 미세 입자로서 육안으로도 상당한 양의 수분을 함유하고 있음을 알 수 있었다. 또한 핵중흡착을 위한 관능기가 유기물에 부착되어 있으며 이들은 다공성 무기 실리카에 부착되어 있으므로 열처리 조건에 따라 유기물의 산화상태가 상이할 것으로 판단되어 1차적으로 virgin Diphosil을 대상으로 열중량 분석(Thermogravimetric analysis)을 실시하여 수분, 유기물 및 무기물(실리카)의 함량을 알아보았다. 열분석 실험은 일본 Seiko 회사의 TG/DTA 300 기기를 사용하여 상온에서 1000°C 이상까지 가열하면서 Diphosil의 무게 변화를 관찰하였고 가열시의 노내 분위기는 불활성 (질소) 및 산화 (공기) 분위기에서 각각 실시하였다. Fig. 3과 Fig. 4에 질소 및 공기 분위기에서의 TG/DTA 분석 결과를 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 질소 분위기에서 실시한 경우, 110°C 부근까지 수분의 증발에 의한 감량이 나타나며 이후에는 약 1,100°C 정도까지 서서히 감량이 일어났다. 수분의 휘발시에는 DTA 곡선에서 뚜렷한 흡열피크가 발생하였으나 유기물 (또는 유기물에서 생성된 고정탄소분)의 감량시에는 DTA 곡선상에 뚜렷한 피크를 보이지 않고 넓은 온도 범위에서 완만하게 변화가 일어났다. 또한 고정탄소분이 서서히 휘발함에 따라 무게감량도 약 1,100°C 까지 꾸준히 발생하였다. 이에 대한 현상을 보다 뚜렷하게 관찰하기 위하여 산화분위기 (공기)에서 열분석 실험을 실시한 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 수분의 경우는 질소분위기에서와 비슷한 거동을 보였으나 유기물의 경우에는

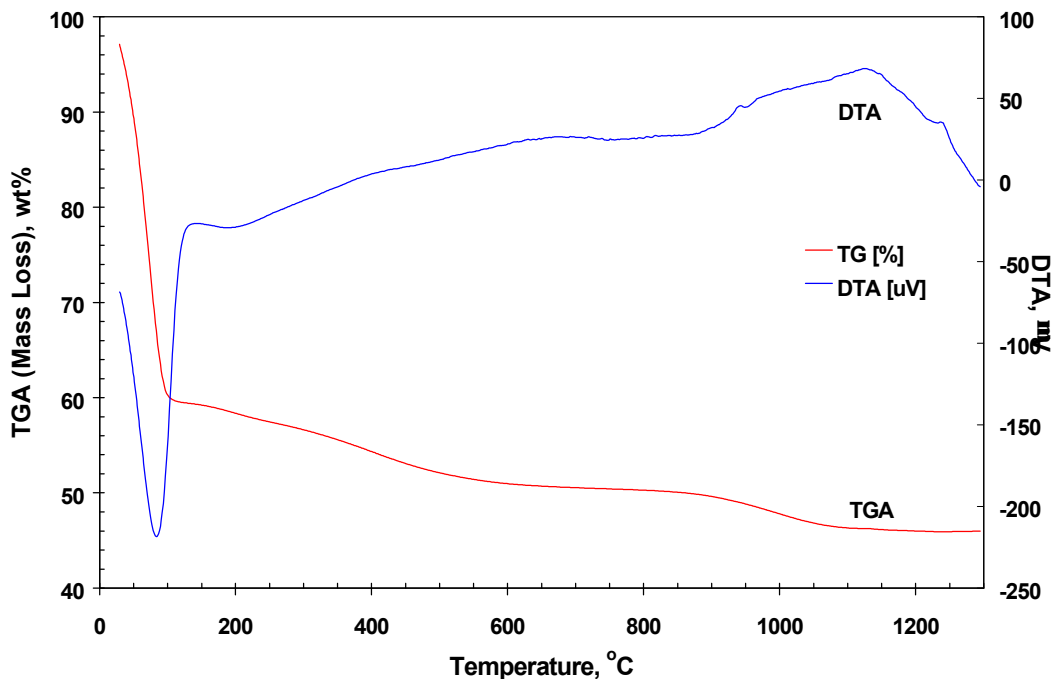


Figure 3. TG/DT analysis of Diphosil in N₂ condition.

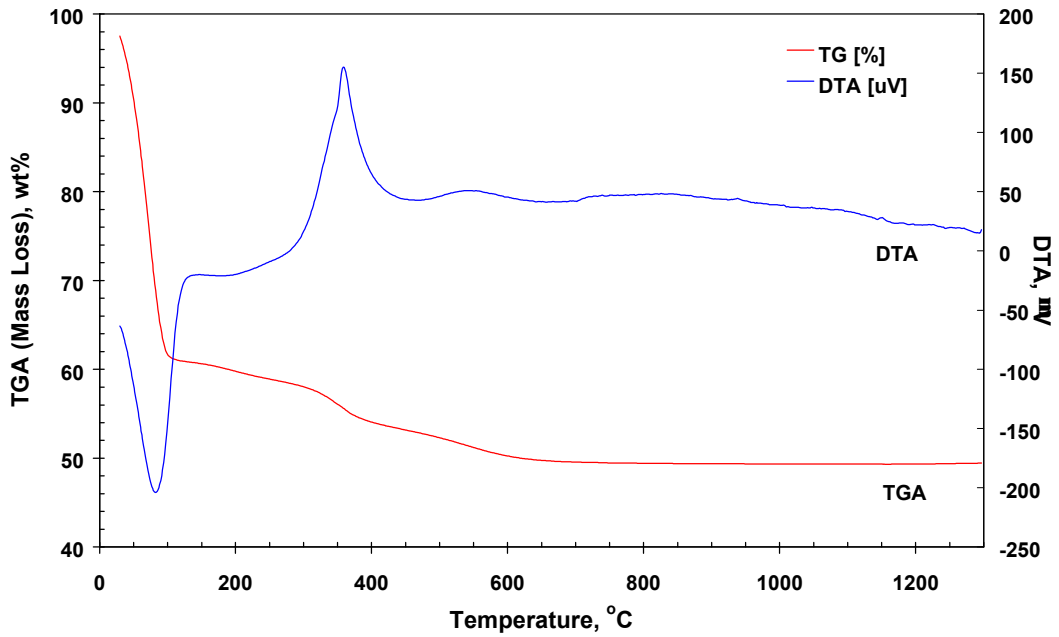


Figure 4. TG/DT analysis of Diphosil in air condition.

TG, DT 모두에서 상이한 곡선을 나타내었다. TG의 경우에는 유기물은 약 300°C부터 산화되기 시작하여 약 640°C 부근에서 산화반응이 종결되었으며 이는 DTA 곡선의 뚜렷한 흡열피크로 입증 가능하였다. 특히 산화분위기에서는 약 640°C 이상의 온도에서는 무게 변화가 거의 없는 것으로 보아 Diphosil에서 관능기 (diphosphomic acid)가 부착되는 유기물층 (divinylbenzene)이 이 온도 이하에서 완전히 산화되고 무기물만이 잔류함을 알 수 있었다. 산화분위기에서의 열분석 실험자료로부터 Diphosil의 구성성분을 살펴 본 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Composition of Diphosil by TG/DTA

Component	Composition, wt%		Remarks
	w/ moisture	w/o moisture	
Moisture	38.84	-	R.T. ~ 110°C
Organics	11.34	18.5	110°C ~ 640°C
Inorganics	49.82	81.5	640°C ~

Diphosil에는 약 38.8%의 수분이 함유되어 있으며, 무기물 함량은 약 50%임을 알 수 있었다. Fig. 5~7에 Co(II), Fe(III), U(VI) 이온의 Freundlich 흡착 등온선을 나타내었는데 이온교환반응

은 일종의 교환흡착반응이기 때문에 통상 흡착 등온식의 하나를 이용해 수지와 용액간의 이온분포평형을 기술할 수 있다. 25 ℃에서 각 금속 이온의 평형 농도와 수지에 흡착된 금속 이온의 흡착량 사이의 관계를 식 (2)와 같은 Freundlich 등온식으로 고찰하였다.¹²⁾

$$q_e = kC^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

여기서,

C : 평형 상태에서의 액상중의 흡착질 농도 (mg/ℓ)

q_e : 평형 상태에서의 흡착된 흡착질 농도 (mg/ℓ)

k, n : freundlich 상수

실험 결과를 이용하여 최소자승법(Least-Square Method)으로 Freundlich 등온상수 k와 n의 값을 구하여 Table 4에 나타내었다.

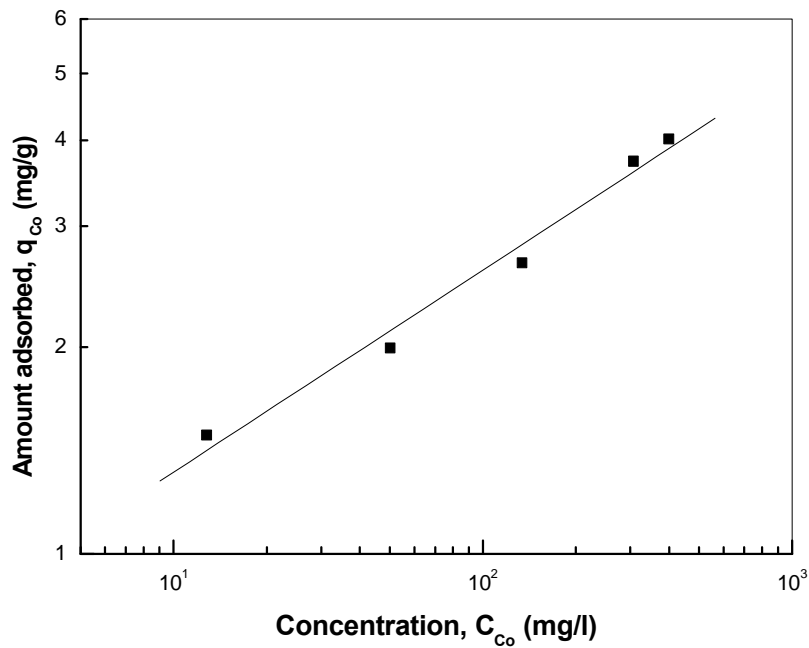


Figure 5. Adsorption isotherm of Co(II), by Diphosil.

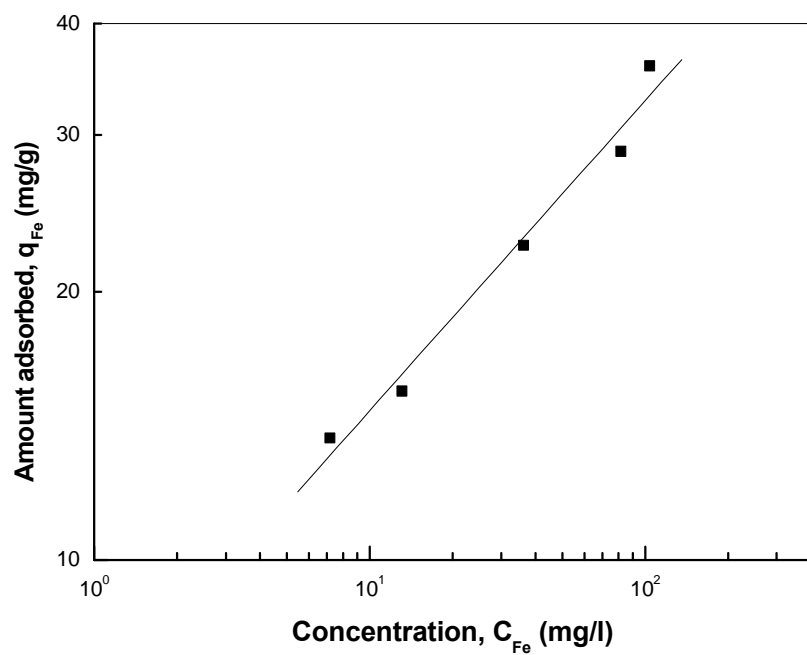


Figure. 6 Adsorption isotherm of Fe(III), by Diphosil.

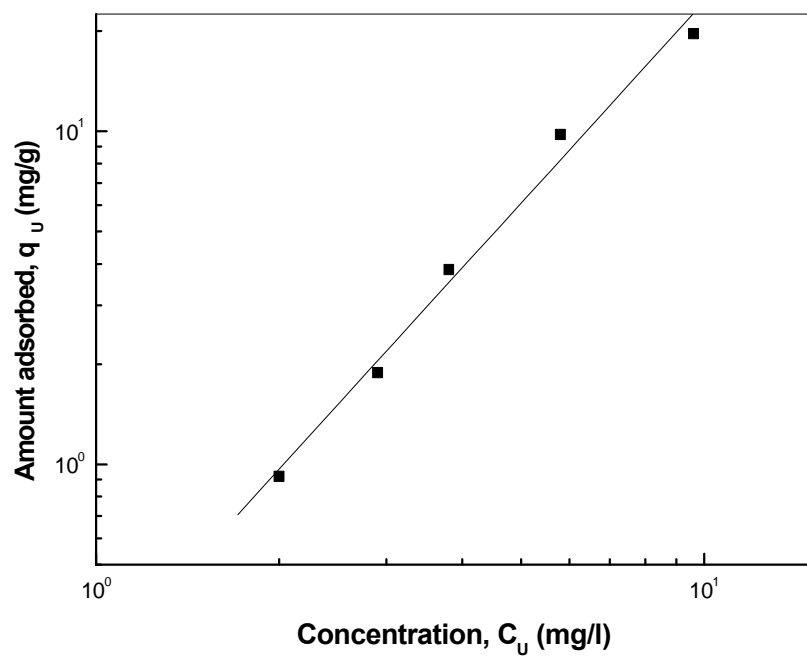


Figure 7. Adsorption isotherm of U(VI), by Diphosil.

Table 4. Freundlich isotherm constants for single component adsorption

element \ constant	k	1/n	r ²
Co	0.6687	0.2939	0.9825
Fe	6.6012	0.3481	0.979
U	0.241	2.006	0.989

평형실험 결과 세 금속이온 모두 흡착 평형선이 직선을 나타내므로 Freundlich 흡착 평형식을 비교적 잘 만족함을 알 수 있다. 실제로 Table 4의 이론값과 실험값간의 편차를 통계적으로 나타낸 상관계수 (r^2)값으로 보면 모두 0.9 이상으로 직선이 잘 성립했다. Co와 Fe 이온의 k값을 비교해보면 각각 0.67과 6.6으로 Fe 이온이 더 커 Diphosil이 이온가가 높은 원소에 대해 더 높은 친화도를 보인다는 문헌 결과를 만족시켰다.¹³⁾ U의 경우 k값이 0.241로 가장 작는데 일반적으로 k값은 단위 표면적당 흡착 site가 얼마나 풍부한가를, 1/n은 단위 흡착 site당 흡착능력을 나타내는 지표로 알려져 있다. U의 경우 k값이 나머지 두 이온보다 낮고 1/n값이 높다는 실험 결과는 흡착할 수 있는 site는 적지만 단위 흡착 site 당 흡착능력은 매우 우수한 것으로 사료된다. 이는 U이 Co나 Fe보다 상대적인 이온 크기가 크기 때문에 Diphosil의 pore 안으로 잘 들어가지 못하고 주로 바깥 표면에 흡착하기 때문으로 판단된다. 또한 Table 4에서도 알 수 있듯이 Co와 Fe 이온 모두 $0.1 < 1/n < 0.5$ 의 영역이므로 흡착이 용이하여 Diphosil이 흡착능이 우수한 흡착제임을 알 수 있다.¹⁴⁾

Fig. 8은 대상 원소 단일 성분의 초기 농도가 1,000 ppm일 때 시간별로 측정된 반응속도 결과를 흡착분율 대 시간으로 함께 그래프로 나타낸 것으로, Diphosil에 Co, Fe 이온을 흡착시켰을 때 평형에 도달하는 시간은 각각 8시간, 6시간 이내였고, U의 경우 1시간 이내에 평형에 도달하여 흡착분율이 일정해지는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 이온가가 높은 원소일수록 평형에 도달하는 시간이 짧은 것을 확인하였다.

8시간을 기준으로 세 이온의 제거율을 보면 Co 이온의 경우 30%, Fe의 경우 80%, U의 경우 95% 이상이어서 U(VI) 이온이 Co(II)이온과 Fe(III) 이온보다 큰 것으로 나타났다.

U의 흡착은 초기 10분 내에, 반응의 90% 이상이 일어나고, Fe 제거율은 초기 10분 이내는 반응이 매우 급격하게 일어났다가 그 이후 60분까지 속도가 다소 줄어들고 있으며 Co 이온 역시 이러한 경향을 보이고 있어 Fe 및 Co 이온에 대한 Diphosil 수지의 흡착은 U 이온의 매우 빠른 반응속도와는 달리 60분 이내 각각 70%, 80% 에 이르고 있다. 추후 이들 세 이온간에 대한 Diphosil의 선택도를 더 확실히 알아보기 위해 혼합용액을 제조하여 다성분 이온교환 거동의 연구가 행해져야 할 것이다.

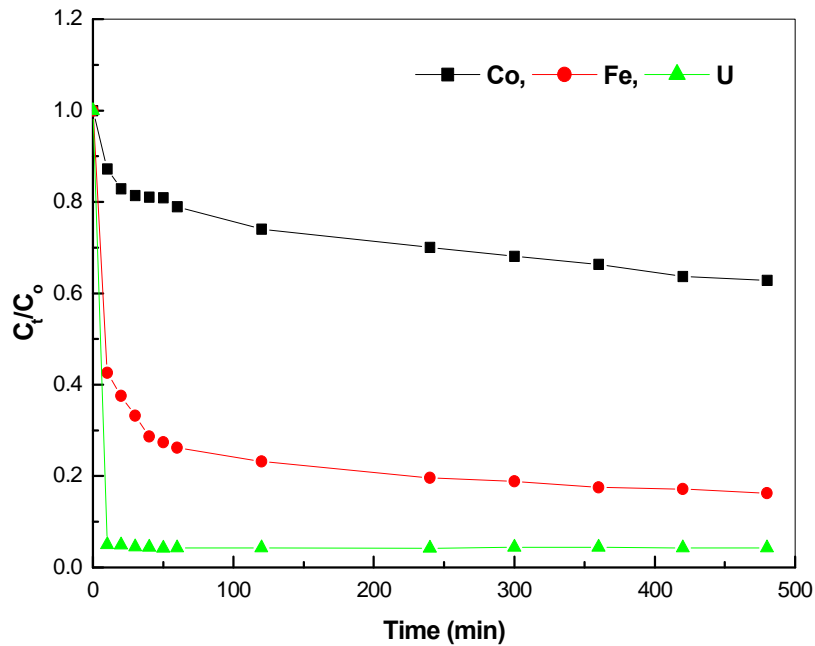


Figure 8. Kinetics of Co, Fe, U uptake by Diphosil.

4. 결론

유·무기 복합 이온교환수지인 Diphosil에 대한 U(VI), Fe(III) 및 Co(II)이온의 액상 흡착평형실험 및 흡착속도실험에서 흡착특성을 실험적으로 조사·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Diphosil에 대한 U(VI), Fe(III), Co(II) 이온간의 흡착평형은 Freundlich isotherm을 만족하였다.
2. Diphosil은 6가 이온의 U의 경우 3가 이온의 Fe와 2가 이온의 Co보다 더 높은 제거율을 보이며, Fe 이온의 제거율은 Co보다 높게 나타나 이온가가 클수록 Diphosil의 제거율이 높음을 알 수 있었다.

$$U(VI) > Fe(III) > Co(II)$$
3. 산성 분위기하에서 Diphosil에 의한 U(VI)이온의 흡착은 초기 10분 이내에 반응의 90%가 일어났고, Fe(III) 및 Co(II)은 60분 이내 각각 70%, 80%에 도달하여 비교적 빠르게 평형에 도달하는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 과학기술부 원자력연구기반확충사업 원자력선진기술확보 분야의 지원 연구비로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- 1) Jacob, N.P., et al., Operation of Radwaste Ion-Exchange Processing at Nuclear Power Plants, Waste Management '84, Vol. 2, 409(1984),
- 2) Jacob, N. P., et al., Improved PWR Liquid Waste Processing Using Zeolite and Organic Resins, EPRI-5991(1988))
- 3) Electric Power Research Institute, Pretreatment and Selective Materials for Improved Processing of PWR Liquid Radioactive Wastes, EPRI NP-5786(1988))
- 4) Analytical Resources, Inc. and United Mineral & Energy, INc., Operational Experience with Selective Ion-Exchange Media in Sluicible Pressurized Demineralizers at Nuclear Power Plants, DOE/ID/12640-TI88 008554,
- 5) Bilau, A. and Ruter, F., Liquid Radwaste Processing History at Fort Calhoun Nuclear Station, Waste Management '86, Vol. 2(1986))
- 6) E. Philip Horwitz, "A new ion exchange resin for the treatment of industrial waste streams, contaminated groundwaters, and mixed-wastes", Chemical separations Science(1995)
- 7) David G. Peiffer and Lawrence E. Jassin, "Northeast utilities, Millstone station's experience with Eichrom industries' DiphonixTM selective ion-exchange resin in liquid radioactive waste processing", radioactivity and radiochemistry, vol. 6. No. 3(1995)
- 8) R. Chiarizia, E. P. Horwitz and K. A. D Arcy, "Uptake of metal ions by a new chelating ion exchange resin", solvent extr. Ion. Exch., 14, 6(1996)
- 9) U. S. EPA, "Integrated Risk Information System(IRIS) on Uranium, soluble salts, environmental criteria and assessment office, office of health and environmental assessment, office of research and development, Cincinnati, OH.",
- 10) James V. Beitz, "A single material approach to reducing nuclear waste volume", Project annual report(2001)
- 11) Friedrich Helfferich, "Ion exchange", McGraw-Hill Book Company, 162~166(1962)
- 12) Sontheimer, Frick, Fettig, Horner, Hubele, Zimmer, "Activated carbon for water treatment", DVGW-Forschungsstelle, 118~121(1988)
- 13) R. H. Ottewill, F. R. S, C. H. Rochester, A. L. Smith, "Adsorption from solution", Academic press, 258(1983)
- 14) E. P. Horwitz, J. J. Hines, J. E. Young, H. Diamond, W. Mulac, and R. Chiarizia, "Decontamination of waste solution from Davies-Gray analyses in a pilot-facility for process development", Separation science and technology, 15(1993)