

표면처리 활성탄을 이용한 방사성 액체폐기물 내 우라늄의 흡착

Adsorption of Uranium in Radioactive Liquid Wastes on  
Surface-Modified Activated Carbon

장재덕, 강호,  
충남대학교  
송기찬, 박근일, 오원진  
한국원자력연구소

요약

HNO<sub>3</sub> 및 NaOH 용액으로 표면 개질된 활성탄에 의한 우라늄의 흡착 특성을 회분식 및 칼럼 흡착 시스템에서 분석하였다. HNO<sub>3</sub> 처리 후 NaOH로 처리한 활성탄과 HNO<sub>3</sub>만 처리한 활성탄은 NaOH으로 처리한 활성탄에 비해 우라늄의 흡착성능이 더 우수하였으며 용액의 pH가 높아질때 우라늄의 흡착량은 증가하였다. 이와같이 표면 처리한 활성탄을 이용한 우라늄 흡착은 용액 pH와 표면 개질에 의해 형성된 관능기가 흡착성능 변화에 중요한 인자임을 알 수 있었다.

Abstract

Adsorption characteristics of uranium on activated carbon treated with HNO<sub>3</sub> and/or NaOH was investigated in batch and packed bed adsorption systems. Activated carbon treated with both HNO<sub>3</sub> and NaOH or HNO<sub>3</sub> itself showed a higher adsorption capacity than that treated with NaOH itself. As the pH of uranium solution became increased, adsorption capacity of uranium on activated carbon was increased. Based on experimental results, it is thought that the pH of uranium solution and functional group on activated carbon surface in uranium adsorption system are very important variables

1. 서론

핵연료주기 시설로부터 발생하는 액체 폐기물 내 존재하는 α-핵종인 우라늄은 반감기가 길고 방사성 위해지수가 상대적으로 커서 처리 및 처분 관점에서 세심한 주의를 요한다. 따라서 방사성 액체 폐기물내에 존재하는 우라늄을 효율적으로 분리 제거하여 인간과 환경에 미칠 수 있는 영향을 최소화 함으로써 핵연료 주기의 환경 친화적 요소를 극대화 하여야 한다. 핵연료주기에서 발생하는 우라늄의 제거에는 이온 교환수지를 많이 사용하는데 이온 교환수지는 우라늄 제거 공정상에서 방사선에 노출 되었을 때 분해되거나 열화되는 단점등이

있다. 따라서 중금속의 제거에 널리 사용되어 왔으며 화학적, 방사선학적 안정성이 높은 활성탄을 이용하여 방사성 액체 폐기물내 우라늄의 제거 연구가 많이 수행되었다. 활성탄에 유기 화합물이 흡착할 경우 활성탄의 기공 구조, 비표면적, 기공분포와 같은 물리적인 성질에 크게 영향을 받지만, 우라늄의 경우는 수용액 상에서 이온의 농도, 용액의 pH에 따라 다양한 착이온 형태로 존재하므로 물리적인 성질보다는 화학적 성질에 많은 영향을 받는다. 본 실험에서는 우라늄 흡착에 유리한 화학 특성을 유도하기 위해 HNO<sub>3</sub>, NaOH 로 표면 개질한 활성탄을 이용하여 표면 관능기의 도입에 따른 우라늄의 흡착 특성을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

본실험에 사용한 활성탄은 동양탄소(주)에서 제조한 정수처리용 입상 아자각 활성탄으로 16 - 30mesh로 체 분리하여 사용하였다. 체 분리한 활성탄은 불순물을 제거하기위해 증류수로 충분히 세척후 100℃에서 24hr 이상 건조후 실온에서 데시케이터에 보관하였다.

이와같이 준비된 활성탄을 다음의 세가지 방법으로 표면 처리하여 사용하였는데 처리방법에 따라 산처리 활성탄, Na처리 활성탄, 산처리후 Na처리 활성탄으로 나눌 수 있다.

활성탄의 산처리 방법은 건조된 활성탄을 플라스크에 넣고 HNO<sub>3</sub>(7N)을 (HNO<sub>3</sub>용액부피)/(AC무게) = (6mlHNO<sub>3</sub>)/(1gAC) 비율로 넣고 11시간동안 안정화시킨다. 안정화 이후 후드 내에 설치된 항온조에 삼각플라스크를 넣고 80-90℃로 가열하면서 10시간 동안 교반하였다. 산처리한 활성탄은 증류수로 15회이상 세척하고 100℃에서 24시간 건조시킨후 실온에서 데시케이터에 보관하였다.

산처리 활성탄의 관능기 농도는 Bohem이 제시한 중화적정법으로 측정하였다. 관능기 측정에 사용한 시약은 HCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 이다. 활성탄 1g을 각각의 염기 용액에 넣고 48시간 동안 교반후 HCl로 역적정하여 관능기의 농도를 측정하였다.

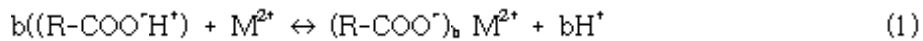
산처리후 Na처리한 활성탄은 산처리한 활성탄의 표면관능기( COO<sup>-</sup>H<sup>+</sup> )의 H<sup>+</sup>를 Na<sup>+</sup>로 치환시킨 것으로 산처리한 활성탄을 삼각플라스크에 넣고 NaOH(0.2N), NaCl(1N) 혼합용액(1:1)을 산처리 활성탄 부피(5g = 약10ml)의 10배 이상 넣고 항온조 내에서 30℃로 교반한다.

Na처리 활성탄은 초기 건조된 활성탄을 산처리후 Na처리하는 방법과 동일한 방법으로 Na처리만 한다. 처리한 활성탄은 증류수로 15회 이상 세척하고 100℃에서 24시간 건조한후 실온에서 데시케이터에 보관하였다. 활성탄의 물리적 특성은 BET-N<sub>2</sub> 분석을 이용하여 측정하였다. 우라늄의 pH 및 농도변화에 따른 흡착특성을 알아보기 위해 농도와 pH를 변화시키며 batch 실험을 실시하였다. 흡착제의 실질적인 적용을 위해 칼럼실험을 실시하였는데, 칼럼 실험에는 활성탄 3g을 사용했으며 우라늄 용액의 유속은 2ml/min 으로 일정하게 하였다. pH 변화는 핵연료주기에서 발생하는 액체폐기물내에 우라늄이 존재하는 조건이 산성 분위기 이므로 pH 2-4 범위에서 실시하였다. 실험후 용액내에 잔존하는 우라늄의 농도는 Arsenazo (Ⅲ) 시약을 이용한 비색법으로 uv/vis- spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

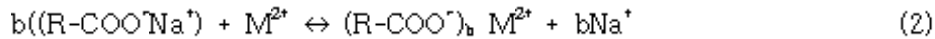
## 3. 결과 및 고찰

Fig.1은 산성 용액상에서 표면처리 활성탄의 우라늄 등온흡착 결과를 나타내고 있다. Fig.1에 나타났듯이 우라늄의 흡착량은 활성탄의 표면 처리 방법과 용액의 pH에 따라 크게 변화하는데, 먼저 표면 처리방법의 차이에 의한 흡착량의 변화를 보면 Na처리만한 활성탄에

비하여 산처리만한 활성탄과 산처리후 다시 Na처리한 활성탄의 우라늄 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 산처리한 활성탄이나 산처리후 다시 Na처리한 활성탄의 흡착량이 증가하는 것은 HNO<sub>3</sub>를 이용한 산처리 과정에서 활성탄 표면에 우라늄 흡착에 유리한 산성 관능기인 카르복실기, 페놀기, 카르보닐기등이 도입됨으로써 주로 물리적인 작용에 의하여 흡착하는 일반초기 활성탄에 비하여 우라늄 흡착량이 증가 하였다. 다만 Na처리만한 활성탄의 경우 다른 표면 처리 활성탄에 비해 흡착량이 낮게 나타나는데, 이러한 결과는 활성탄 표면에 우라늄 흡착에 유리한 관능기가 형성되지 않고 다만 약간의 Na만 표면에 존재하므로써 우라늄의 흡착에는 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. Fig.2 는 표면처리 활성탄상에서 우라늄 농도변화에 따른 평형 pH변화를 나타내고 있는데 산처리 활성탄의 경우 평형 pH가 초기 pH보다 약간 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 산처리 활성탄의 경우 물리적인 흡착뿐 아니라 표면에 형성된 산성 관능기에 우라늄이 흡착되는 과정에서 용액내 H<sup>+</sup> 농도의 증가로 나타나는 현상이다. 산처리 활성탄 표면에 형성된 관능기 상에서 우라늄 흡착을 식(1)로 나타내고자 한다..



활성탄 표면에 형성된 관능기의 H<sup>+</sup>이 흡착과정에서 용액내로 이동하면서 우라늄 이온과 교환되어 우라늄 이온은 활성탄내로 이동되고 H<sup>+</sup>은 평형이 이루어질 때 까지 용액내로 이동되고, 용액내 H<sup>+</sup>이 증가하여 pH 감소로 나타나는 것으로 생각된다. 산처리후 다시 Na 처리한 활성탄은 산처리후 표면에 형성된 관능기의 H<sup>+</sup>을 Na<sup>+</sup>로 치환하는 것이다. Na<sup>+</sup>로 치환된 활성탄의 우라늄 흡착은 식(2)와 같이 나타낼수있다.



활성탄 표면에 형성된 관능기를 Na<sup>+</sup>로 치환된 경우에 우라늄 흡착과정은 식(1)과 같지만 H<sup>+</sup>에 비해 이온화 경향이 큰 Na<sup>+</sup>이 표면에 형성되어 우라늄 흡착시 Na<sup>+</sup>이 쉽게 활성탄 표면에서 떨어져 우라늄과 교환이 보다 쉽게 일어난다고 생각된다. 또한 흡착과정에서 용액내로 H<sup>+</sup>이 이동하지 않기 때문에 pH감소도 일어나지 않는데 이러한 pH 변화경향은 산처리후 Na 처리한 활성탄이 산처리 활성탄에 비해 우라늄 흡착량이 증가될수 있었던 요인으로 생각된다.

Fig.3은 표면처리 활성탄 상에서 표면처리 방법과 용액의 pH 변화에 따른 우라늄 파과곡선을 나타 내고 있다. Fig.3를 보면 칼럼 실험에서도 산처리 활성탄, 산처리후 Na처리 활성탄이 Na처리 활성탄에 비하여 우라늄 흡착량이 증가하였다. 또한 우라늄 용액의 초기 pH가 증가할수록 흡착량이 증가하여 파과시간이 증가하였다. 칼럼을 통한 우라늄 흡착에서 C/C<sub>0</sub>=0.05을 기준으로 했을 때 주입용액의 pH가 3일 경우 산처리후 Na처리한 활성탄의 파과 도달시간은 산처리 활성탄 보다 3.75배 증가하였고, pH가 4일 경우에는 파과 도달시간이 pH가 3인 경우와 비교하여 산처리 활성탄은 2배, 산처리후 Na 처리한 활성탄은 1.9배 증가하였다. Fig.4는 칼럼 실험에서 시간에 따른 유출용액의 pH 변화를 나타내고 있다. Fig.4에 따르면 산처리 활성탄의 경우 실험 시간의 경과에 따라 pH 감소가 나타나는데 이러한 결과는 식(1)에 표현된것과 같이 우라늄 흡착에 따라 H<sup>+</sup>이 용액내로 이동하기 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 산처리후 Na 처리한 활성탄의 경우는 실험 초기 급격한 pH 상승이 나타나며 시간이 경과됨에 따라 점차 감소하여 일정하게 유지되는데, 이러한 경향은 활성탄 표면에 관능기 형태로 붙어있던 Na<sup>+</sup>이 이온화 경향이 강해 실험 초기에 우라늄 용액내로 빠르게 이동하면서 Na<sup>+</sup>이 떨어져 나간 자리에 우라늄과 H<sup>+</sup>이 경쟁적으로 붙게되어 일시적으로 용액내 H<sup>+</sup> 농도가 감소하게 되어 pH가 급격히 증가한다. 그러나 흡착이 진행됨에 따라 활성탄 표면에

일시적으로 붙어있던 H<sup>+</sup>이 우라늄 이온과 치환되면서 H<sup>+</sup>이 용액내로 다시 이동하여 pH가 점차 감소하여 일정하게된다.

이상의 실험 결과로부터 활성탄 표면을 화학적 처리를 통하여 표면에 우라늄 흡착에 유리한 관능기를 도입함으로써 활성탄을 핵연료주기 액체 방사성 폐기물내의 잔류 우라늄의 제거에 효과적으로 사용할 수 있는 무기 흡착제로써의 가능성을 제시하였다.

#### 4참고문헌

1. White, S.K., " Removing Uranium by Current Municipal Water Treatment Process," J.Am. Water Works Asso., 75, 374(1983)
2. Taskaev, E. and Apostolov, D., " On Uranium(IV) Adsorption on Activated Carbon" , J.of Radioanal. Chem., 45, 65-71(1978)
3. Abbasi, W.A. and Steat, M., " Adsorption of Uranium from Aqueous Solution Using Activated carbon," Separation Science and Technology, Vol.29, No.9, pp.1217-1230(1994)
4. Tamon, H.and Okazaki, M., " Influence of Acid Surface Oxides of Activated Carbon on gas Adsorption Characterization," Carbon, 34(6), 741-746(1996)
5. Davis,J.A. and J.O. Leckie, " Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. 2. Surface Properties of Amorphous iron Oxy-Hydroxide and Adsorption of Metal Ion," J. Colloid Interface Sci., 67, 90-107(1978)
6. Motoyuki Susuki, " Adsorption Engineering" , Kodansha(1990)

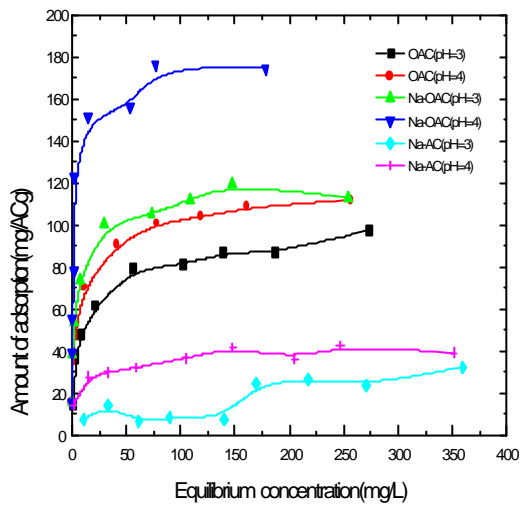


Fig.1. Adsorption isotherm of uranium on various activated carbons as function of initial solution pH and total concentration at 30°C

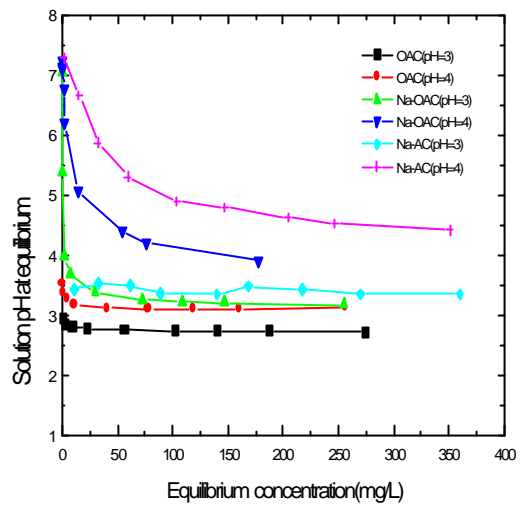


Fig.2. Variations in equilibrium pH as function of initial solution pH at various equilibrium concentration of uranium

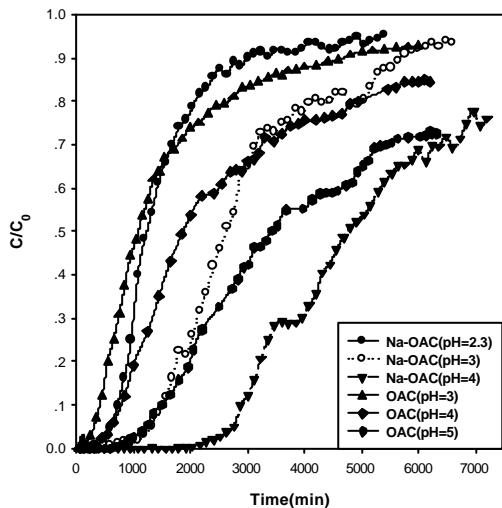


Fig.3. Effect of pH on breakthrough curves for adsorption of uranium on various activated carbon at input concentration of 0.21 mol/m<sup>3</sup>, Q = 2ml/min

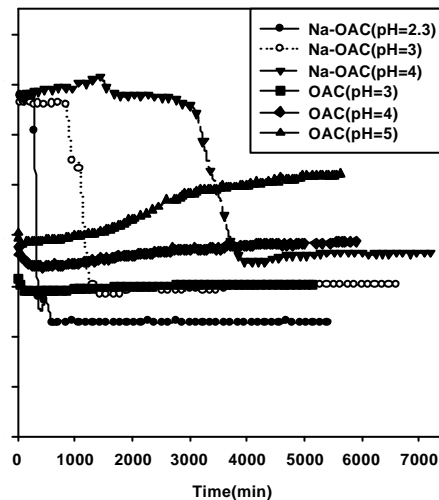


Fig.4. pH variation of effluent solution during adsorption of uranium on various activated carbon in fixed bed at input concentration of 0.21 mol/m<sup>3</sup>, Q = 2ml/min