

화학처리와 한외여과막의 결합공정에 의한 Cs 및 Co의 제거특성 (II)

이근우 · 정경환 · 김길정 · 김준형

한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터

The Removal Characteristics of Cs⁺ and Co⁺⁺ from Aqueous Wastes by Ultrafiltration in Combination with Chemical Treatment Techniques(II)

Kune Woo Lee, Gyeong Hwan Jeong, Kil Jeong Kim and Joon Hyung Kim

Korea Atomic Energy Research Institute

요 약

본 연구는 방사성 폐액의 처리를 목적으로 화학처리와 한외여과막의 결합공정에 의해서 Cs과 Co이온의 제거 특성을 조사하였다. 실험은 회분식 UF Stirred Cell을 이용하였고, 화학결합제로서 Cs에 대해서는 시안화철구리화합물, 그리고 Co에 대해서는 Polyacrylic Acid(PAA)를 주입하여 Cs이온과 Co이온의 제거 거동을 조사하였다. Cs의 결합특성은 Langmuir Isotherm 형태의 식으로 나타내어 평가하였으며, Cs/K₂Cu₃(Fe(CN)₆)₂의 몰비가 1.5에서 효율적인 조건임을 알 수 있었다. Co의 제거효율은 용액의 pH, PAA 및 Co이온의 몰비에 의해서 결정되었다. Co의 제거거동은 리간드와 Co와의 결합, 용액의 pH 및 Co 농도와의 상호작용에 의한 평형관계식에 의해서 평가하였으며, 이때 90%의 제거율을 얻기 위한 조건은 몰비가 2($\beta=2$)이고 pH가 5.6이었다. 이의 결과로부터 Cs과 Co의 동시제거를 위한 화학첨가제의 주입방법에 대한 제거성능을 평가하였다.

Abstract—The objective of this investigation is to establish the rejection characteristics of caesium and cobalt from radioactive liquid waste by chemical/ultrafiltration process. An extensive experimental investigation was conducted with inactive caesium and cobalt ions, utilizing ultrafiltration stirred cell. Caesium and cobalt could be effectively removed from waste solution using copper ferrocyanide and polyacrylic acid(PAA). The rejection dependence of the caesium was found to be a function of caesium to potassium copper ferrocyanide feed molar ratio. The binding behavior of caesium on K₂Cu₃(Fe(CN)₆)₂ particles was explained in terms of a Langmuir adsorption isotherm. When Cs/K₂Cu₃(Fe(CN)₆)₂ molar ratio was 1.5, the removal of caesium was the most efficient. The rejection efficiency of cobalt is dependent upon various parameters such as pH, cobalt concentration and PAA concentration. The rejection behavior of cobalt was explained in term of a equilibrium model taking into account the reaction between the ligand group, the proton and the cobalt ion. At the conditions of PAA/Co ratio of 2 and pH of 5.6, the removal of cobalt was over 90%. Also, the effect of chemical addition sequence for the simultaneously removal of caesium and cobalt was discussed.

1. 서 론

원자력산업에서 발생하는 중 저준위 방사성 액체 폐기물의 대부분은 ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr과 같은 중 장반감기 핵종과 Na, K, B 등과 같은 다량의 비방사성 화학종

(Inactive Chemical Species) 그리고 단반감기 핵종을 함유하고 있다. 일반적으로 이의 방사능 농도는 10²~10⁴ μ Ci/cc이며 전기전도도는 30~250 μ S/cm, 그리고 pH는 5.5~7 이다. 이러한 액체폐기물은 주로 증발농축 공정과 이온교환 공정에 의해서 처리 하고 있다. 기존의 증

발농축 공정에서는 핵종뿐만 아니라 무해성 비방사성 염도 함께 농축하여 감용효과를 저하시키고, 유기물 등에 의해서 증발기 내부에 스케일이 일어나거나 비발동 반 현상 등으로 인하여 성능을 저하시키게 된다¹⁾. 또한 이온교환공정에서도 핵종과 비방사성 이온을 함께 분리하므로써 이온교환수지의 성능이 빨리 저하되어 이온교환수지 소모량이 많게 되어 패이온교환수지의 발생량이 증대되고, 조업상 실리카 등에 의한 Foulng, Channeling 현상 등에 의해서 처리성능을 저하시키게 된다.

따라서 기존공정의 효율을 향상시키기 위해서는 관리의 주 대상이 되는 장반감기 핵종, 방사능 세기가 강한 핵종 및 유해성 물질만을 선택적으로 분리하여 농축하고, 폐액내에 존재하는 상당량의 비방사성 이온들을 방사성 핵종과 함께 농축하지 않고 분리하면 환경으로의 방출이 가능하게 되어 고화폐기물량을 절대적으로 감소시킬 수 있다. 이로인하여 농축 폐액내에는 염화물이나 화학물질이 훨씬 감소되므로 최종 처분시 핵종이동이나 침출에 대한 문제를 감소시킬 수 있다.

최근 많은 관심을 모으고 있는 한외여과막(UF)은 폐액중에 있는 고분자 용질이나 미립자, 콜로이드 물질을 제거하는데 매우 효과적인 공정으로 폐기물 처리분야에서 다양하게 이용되고 있다. 이의 분리성능은 제거물질의 분극분자량(Molecular Weight Cut-Off)에 의해서 특성화 된다²⁾. 원자력 산업에서 UF공정은 일반적으로 역삼투막 공정이나 증발농축공정의 전처리 공정으로서만 사용되어 왔다. UF공정 그자체로서는 폐기물중에 존재하는 미립자 또는 거대분자의 양이 전체 폐기물량에 비해서 상대적으로 적기 때문에 방사성 액체폐기물 처리에는 크게 기여하지 못하고 있는 실정이다. 따라서 UF공정을 효과적으로 활용하기 위해서 화학처리 공정을 도입하여 결합하면 대부분의 비방사성 염으로 되어 있는 방사성 액체폐기물로부터 ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr과 같은 장반감기 핵종만을 선택적으로 제거할 수 있어 매우 유용한 공정으로 활용될 수 있다.

화학처리/UF 결합의 공정(CUF: Chemical/Ultrafiltration Combination Process)은 1968년 단백질의 분리를 위해서 Michaels에 의해서 처음 제시되었고³⁾ 이후 생물공학분야에서 생성물의 회수/분리에 매우 효과적인 공정으로 사용되고 있다⁴⁾. 본 공정을 방사성 액체폐기물의 처리에 적용하기 위해서는 제거대상 핵종에 대한 선택성이 큰 거대분자의 화학첨가제를 주입하여 핵종과 결합시킨 후 UF공정에 주입하면, 화학첨가제에 결합된 대부분 핵종은 UF막에 농축되고 화학첨가제에 결합되지 못한 미량의 핵종이 막을 투과하게 된다(Fig. 1). 따라서 CUF의 성능은 화학적 처리과정에서 거대분자와

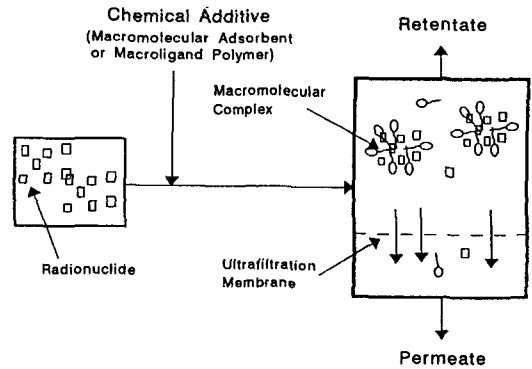


Fig. 1. Schematic of Chemical/UF Processes.

핵종과의 결합용량과 UF공정에 의한 거대분자의 분리능력에 의해서 좌우된다.

오염물질중 Cs이온과 결합시킬 거대분자로 시안화철 복합물을 고려하였다. 시안화철화합물이 금속이온(Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Mo⁶⁺ 등)과 반응하면 불용성 침전물이 되며 이 침전물은 산성이나 약알칼리 용액에서 알칼리 금속에 대하여 높은 선택성을 갖는 흡착체가 된다⁵⁾. 시안화철화합물은 특히 Cs이온에 대하여 선택성이 강하여, 이온교환담을 이용한 분리와 분석에 많은 연구를 하였다^{5,6,8,9)}. Cs의 흡착성능은 시안화철과 반응하는 Fe, Cu, Zn, Ni 및 Co 순으로 증가한다. Co와 니켈철시안화물은 높은 흡착력을 갖으나 용해도가 높고 Cs을 역추출하기가 어렵다. 구리나 아연 철시안화물은 Cs에 대하여 높은 흡착력을 갖고 있으며, 적당한 조건에서 역추출이 가능하고 낮은 용해도를 갖고 있는 장점이 있다¹⁰⁾.

2가 금속이온의 선택적 제거를 위한 고분자 물질은 비교적 적은 분자량을 갖고 있는 Ethylenediaminetetraacetic Acid(EDTA)^{11,12)}, Tiron¹³⁾, 친수성 고분자 리간드를 갖고 있는 Polyamine^{13,14)}, Polyvinylalcohol(PVA)¹⁵⁾, Polyethyleneimine(PEI)^{15,16)}, Polyvinylpyrrolidone(PVPD)¹⁵⁾, Polyacrylic Acid(PAA)¹⁵⁻¹⁸⁾ 등이 연구되어 왔다. 그런데 고분자 리간드를 갖고 있는 화학처리제가 비교적 큰 결합용량이 있기 때문에 더 유리하다¹⁹⁾.

특히 Polyacrylic Acid와 같은 고분자 착화제는 2가 금속이온의 결합이 pH에 의존적이지만, 화학종이 다른 금속에 대하여 서로 다른 친화력이 있어 금속이온의 선택적 제거가 가능하다¹⁸⁾.

본 연구에서는 Cs과 Co의 선택적 제거를 위하여 CUF에 의한 처리성능을 조사하였다. 본 실험을 통해 CUF공정의 성능을 결정하는 주 인자인 화학첨가제에 대한 결합거동은 Cs이온에 대해서는 이전의 연구¹⁰⁾로부터 얻은 결과를 이용하였으며, Co이온은 PAA의 특성을 이용하여 결합정도를 평가하였다. 이의 결과로부터

연은 화학처리 조건으로부터 Cs과 Co의 동시제거를 위한 성능을 평가하였다. 실험은 회분식 UF Stirred Cell을 이용하였다.

2. 실험

2-1. 재료

모든 시약은 분석용 시약(Merck, Fluka)으로서 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 시안화칼륨구리철 화합물의 제조는 0.01 M 시안화칼륨철($K_2Fe(CN)_6$: KFC)과 0.01 M 염화구리($CuCl_2$)를 몰비 2:3으로 혼합하였다. 이 반응에서 생성되는 시안화화합물의 주생성물은 $K_2Cu_3(Fe(CN)_6)_2$ 이고 부생성물로 $Cu_2(Fe(CN)_6)_2$ 이 생성된다¹⁹. 시안화칼륨코발트철 화합물의 제조는 0.01 M 시안화칼륨철($K_2Fe(CN)_6$)과 0.01 M 염화코발트($CoCl_2$)를 1:1.5, 1:1로 혼합하였다. 시안화 화합물의 제조는 시안화칼륨철 용액을 실온에서 연속교반시키고 염화구리나 염화코발트 용액을 미량 주입하면서 혼합하였다. 실험 전반에 걸쳐 사용된 물은 2차 증류수를 이용하였다.

UF막은 화학처리시 주입되는 거대분자의 분자량과 Fouling을 고려하여 분극분자량(MWCO: molecular weight cut-off)과 막재질을 선택하였다. KCuFC/Cs계에서는 Polyamide계이며 분극분자량이 10,000인 PM-10(Amicon 사)막을 사용하였다. PAA/Co계에는 Cellulose계이며 분극분자량이 3,000인 YM-3(Amicon 사)막을 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Amicon사 제품의 UF Stirred Cell(용량: 50 mL)를 사용하였고, 막의 유효면적은 13.4 cm²이다.

Cs의 제거 실험은 시안화칼륨구리철 유사화합물의 농도를 1.0~10 mM, Cs의 농도는 0.5~4.0 mM의 범위로 변화시켜 실험하였다. 이때 pH는 6.0으로 조절하였다.

Co의 제거 실험은 Co의 농도 0.1~1 mM과 PAA의 농도 0.2~1 mM로 변화시켰다. pH변화에 따른 Co이온의 제거율을 관찰하기 위하여 PAA의 농도 0.2 mM과 Co이온의 농도 0.1 mM에서 pH=3, 4, 5, 6, 7에 대하여 실험하였다.

모의 폐액에서 Co와 Cs의 동시 제거실험은 단일공정과 2단공정 그리고 In Situ방법에 의해서 수행하였다. 단일공정에서는 모의 폐액내에 KCuFC와 PAA를 동시에 주입하여 혼합한 후 막에 투과시켜 투과액내 Co와 Cs의 농도를 측정하였다. 2단공정에서는 먼저 Cs의 제거를 위해서 KCuFC를 주입하여 막에 투과시킨 후 다시 투과액에 PAA를 주입하여 막에 투과시켰다. In Situ방법에서는 시안화칼륨철을 주입하여 폐액내 Co이온과 반응

시켜 KCoFC를 생성시킨 후 Cs이온을 제거하는 방법으로 수행하였다. Cs과 Co의 농도는 0.1~1 mM로 변화시켰으며, KCuFC의 농도(0.1 mM)와 PAA의 농도(0.2 mM)는 일정하게 유지하였다. 용액의 pH는 NaOH와 HCl을 사용하여 조절하였다. 온도는 Immersion Hot Plate Stirrer에 의해서 25±1°C로 유지하였다. 모든 실험은 화합결합제와 금속이온을 충분히 혼합하여 조건에 따라 50 mL를 취하여 pH를 조절한 후 UF막에 주입하였다. UF막의 주입압력은 N₂가스에 의해서 344.7 kPa로 일정하게 유지하였다. 시료채취는 초기에 투과되는 3 mL를 버린 다음 5 mL를 취하였다.

Cs⁺, Co²⁺, K⁺, 그리고 Cu²⁺의 농도는 원자흡수 분광기(Perkin, 1100B)로 측정하였다.

본 공정에 대한 금속이온의 제거율(Rejection Coefficient, RM)은 화학처리시 주입되는 거대분자에 결합된 이온이 UF막에 의해서 완전히 분리되고 거대분자에 결합되지 못한 이온은 막을 투과한다고 가정하여 공급액의 농도 및 막의 투과액 농도로부터 다음식에 의해서 계산하였다.

$$R_M = 1 - [M]_{\text{P}} / [M]_{\text{F}} \quad (1)$$

여기서 $[M]_{\text{F}}$ 는 공급액의 금속이온 농도(Initial Feed Concentration)이고, $[M]_{\text{P}}$ 는 투과액(Permeate)의 금속이온 농도이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Cs의 제거

화학처리/한외여과막의 결합공정에 의한 Cs이온의 제거효율을 조사하기 위하여 용액의 pH가 6일때 KCuFC와 Cs의 농도 변화에 따라 실험을 수행하였다. Table 1은 주입액의 KCuFC와 Cs농도 변화에 따른 투과액의 조성 및 제거효율과의 관계를 나타낸 결과이다. Table 1에 나타난 바와 같이 KCuFC mM당 Cs이온 주입 농도의 비율로 환산하여 제거율을 관찰하면, 농도비($[Cs]/[KCuFC]$)가 0.1~0.3일때는 제거율이 98.5% 이상으로 나타났다. 농도비가 1에서는 95% 그리고 농도비가 1.5에서는 약 90%의 제거성능을 나타냈다. 이의 결과로부터 KCuFC mM당 Cs이온 농도범위 0.1~2 mM일때 농도비($[Cs]/[KCuFC]$)가 낮을수록 제거효율이 커짐을 알 수 있다.

KCuFC로 Cs이온의 흡착 특성은 Table 1의 결과로부터 조사하였다. 한외여과막 투과액에 대한 분석결과 반응한 후 UF 투과액에 일부 소량의 구리이온이 검출되지만 무시할 수 있어, Cs이온은 거의 양론적으로 K이온과 교환되는 것으로 나타났다. 유사한 연구로서

Table 1. Effect of Cs⁺ Concentration Variation on the Permeation Results

| Initial Feed Conc. (mM) | | Permeate Conc. (mM) | | | Rejection % of Cs ⁺ |
|-------------------------|-----------------|---------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------|
| KCuFC | Cs ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Cu ⁺⁺ released | |
| 10 | 1.01 | 0.01 | 1.03 | 0.01 | 99.0 |
| 10 | 2.00 | 0.02 | 2.01 | 0.01 | 99.0 |
| 5 | 0.50 | 0.005 | 1.02 | - | 99.0 |
| 5 | 1.50 | 0.02 | 1.51 | - | 98.7 |
| 2 | 4.00 | 0.72 | 3.30 | 0.02 | 82.0 |
| 2 | 3.04 | 0.278 | 2.79 | 0.02 | 90.9 |
| 2 | 2.02 | 0.12 | 1.94 | 0.01 | 94.1 |
| 1 | 2.00 | 0.35 | 1.66 | 0.01 | 82.5 |
| 1 | 1.52 | 0.138 | 1.38 | - | 90.9 |
| 1 | 1.01 | 0.05 | 0.96 | - | 95.0 |

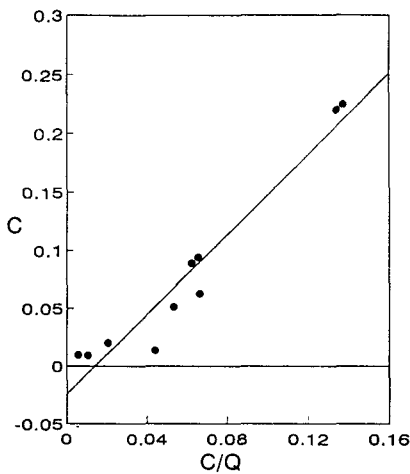


Fig. 2. Experimental Data Plotted According to Eq. (3).

Kawamura 등²⁰과 Vlasselaer 등²¹은 Na₂Zn₃(Fe(CN)₆)₂와 K₂Zn₃(Fe(CN)₆)₂·9H₂O에 대한 Cs이온의 결합은 상대이온과의 이온교환 이론에 의해서 이루어 진다는 가정하에 흡착특성을 평가하였다. 이와 같은 결과로 KCuFC에 대한 Cs이온의 결합은 상대이온인 K이온에 대한 이온교환 특성을 보인다고 추정할 수 있다.

KCuFC 표면에서 Cs⁺은 K⁺과의 이온교환에 의해서 흡착된다고 가정하면 이온교환의 평형상수는 다음과 같다.

$$K_{eq} = \frac{[R - Cs]_{eq} [K^+]_{eq}}{[Cs^+]_{eq} [R - K]_{eq}} \quad (2)$$

이온교환용량(Capacity, Q)은 KCuFC에 흡착할 수 있는 Cs이온의 최대 흡착용량, Q_{max}로 나타내면 KCuFC에 의한 Cs이온의 흡착은 Langmuir Isotherm 형태의 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다¹⁹.

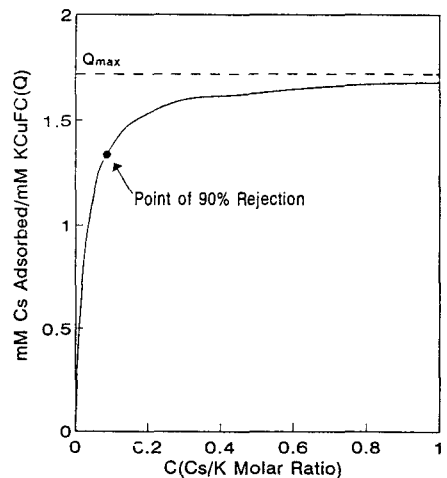


Fig. 3. Absorption Isotherm of Caesium Ions on KCuFC from [Cs⁺]/[K⁺] Molar Ratio.

$$Q = Q_{max} CK_{eq} / (1 + CK_{eq}) \quad (3)$$

$$C = Q_{max} C/Q - 1/K_{eq}$$

여기서 Q는 KCuFC 1 mM에 흡착되는 Cs이온 농도이고, C는 평형에서 한외여과막 투과액 즉 용액내에 상대이온의 농도비([Cs⁺]_{eq}/[K⁺]_{eq})이다. Fig. 2는 C값과 C/Q값에 대하여 최소자승법으로 도식한 결과이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 본 실험 조건에서 C/Q에 대해서 C는 선형적으로 증가하여 Langmuir Isotherm 형태의 식 (3)을 만족함을 알 수 있었다. Fig. 2에서 절편과 기울기로부터 K_{eq} 값은 41.2이고 Q_{max} 값은 1.72 mM/mM KCuFC를 얻었다.

식 (3)에 최대흡착용량 Q_{max}=1.72 mM/mM과 K_{eq}=41.2를 넣어 도식하면 Fig. 3과 같다. C값이 증가할수록 KCuFC에 흡착되어 제거되는 Cs이온의 양 Q는 Q_{max} 값에 접근한다. 이와 같은 결과는 투과액내에 Cs의 농도가 증가하기 때문이며, 이는 공급액의 Cs이온 농도가

높거나 혹은 Cs이온 농도에 대한 KCuFC농도가 적다는 것을 의미한다. 그림에서 90%의 제거율을 얻기 위해서는 C값이 0.085이며, 이때 공급액의 조건은 KCuFC 1 mM과 Cs 농도 1.5 mM이다. 이와같은 결과로부터 Cs 이온을 90% 이상 제거하려면 공급액속의 Cs이온 농도와 KCuFC 주입농도 비가 1.5 이하로 유지하여야 한다.

3-2. Co의 제거

본 공정에 의한 Co의 제거특성을 조사하기 위해서 용액의 pH 및 PAA의 농도를 변화시키면서 한외여과막 투과실험을 수행하였다. Fig. 4는 PAA를 주입하였을 경우와 주입하지 않았을 경우에 대하여 pH변화에 따른 Co의 제거율에 대한 관계를 나타내었다. PAA가 없을 때 Co는 pH 3.8 이하에서 거의 제거되지 않았으나 pH 7.8 이상에서는 거의 대부분이 제거되었다. 또한 pH 3.8~6.4의 범위에서는 제거정도는 적으나 무시하지 못할 정도로 관찰되었다. 이와 같은 현상은 용액의 pH증가에 따라 Co수산화물이 형성되고 이는 UF막에 의해서도 분리되기 때문인 것으로 생각된다. 유사한 현상이 Cristensen & Delwiche²³⁾의 연구와 Juang & Liang¹⁸⁾의 연구에서 관찰되었다. Cu에 대하여는 pH 3.5~5.72의 범위에서, 그리고 Zn은 pH 3.5~7.2 범위에서 제거율이 상승하는 것으로 나타났다.

PAA가 주입되면 Co는 pH 5.2 이상에서 97%이상으로 거의 대부분이 제거되었다. 이는 PAA와 Co 이온이 결합하여 착화물을 형성하는 것과 약간의 Co수산화물의 형성에 의한 것으로 생각된다.

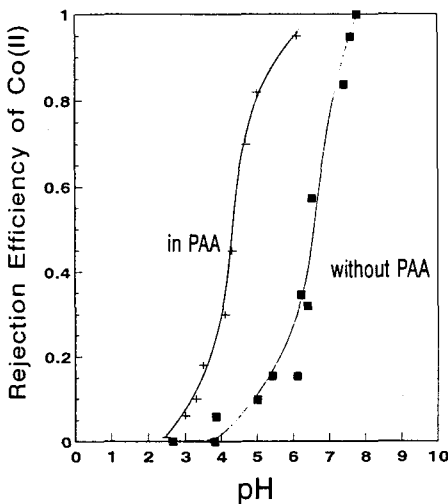


Fig. 4. Effect of pH Variation on the Rejection Efficiency for Cobalt.
 [Co]₀=10⁻³ Mol, [HX]₀=2×10⁻³ Mol.

Fig. 5는 용액의 pH 및 PAA/Co의 몰비(β, PAA/Co Molar Ratio)의 변화에 따른 코발트의 제거율을 나타내었다. pH 4.5인 경우에 β값이 1까지 증가함에 따라 제거율은 급격히 증가하였으며, β값이 1~10에서는 제거율이 완만하게 증가하여 95%에 이르렀다. pH 6.0인 경우에는 값이 2로 증가할때 제거율이 96%로 급격하게 증가하였고, β=3이상에서는 제거율이 99%이상으로 대부분이 제거되었다. 이와 같은 결과는 Masse¹⁷⁾와 Yamaoka²⁰⁾의 연구에서도 비슷한 경향을 나타내었다.

이상의 결과로부터 Co의 제거성능은 pH뿐만아니라 Co농도에 대한 PAA 농도비(β)에 의해서 결정됨을 알 수 있다.

착화제에 의한 화학처리와 한외여과막의 결합공정에 대한 중금속의 결합거동을 조사하기 위하여 여러가지 방법에 의하여 연구가 진행되어 왔다^{16,17,25,26)}. 고분자 착화제가 포함된 용액내에 존재하는 2가 금속이온은 이온이 착화제에 결합됨과 동시에 다시 평형상태를 유지하게 된다. 따라서 착화제에 대한 금속이온의 결합 특성을 평가하기 위해서는 착화제의 해리, 착화제의 작용기에 대한 금속이온의 결합, 그리고 금속수산화물의 형성 반응에 의한 상호작용을 고려할 수 있다. 이들의 평형관계식은 다음과 같다.

$$HX = H^+ + X^-, K_a \tag{4}$$

$$M^{2+} + nX^- = MX_n^{(2-n)+}, 1/K_d \tag{5}$$

$$M^{2+} + m(OH)^- = M(OH)_m^{(2-m)+}, 1/K_s \tag{6}$$

여기서 n은 금속이온과 결합하는 고분자의 평균 배위

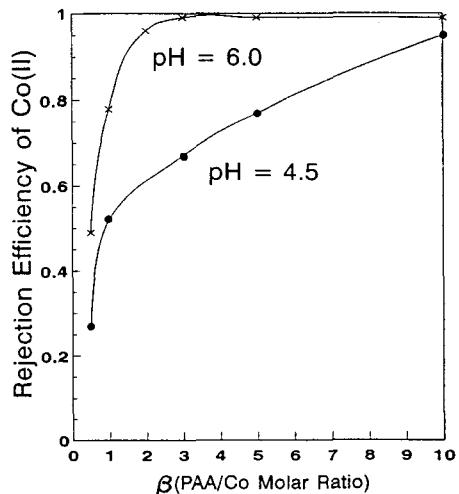


Fig. 5. Effect of PAA/Co Molar Ratio on the Rejection Efficiency for Cobalt.

수이고, K_s 는 착화제의 해리상수이며, K_d 와 K_c 는 각각의 안정도 상수이다.

본 공정에 의한 Co의 제거성능 평가를 위해서 Co이온과 PAA 관능기와의 결합은 1:1 반응($n=1$)이며, 코발트수산화물은 $Co(OH)_2$ 의 형태로 형성된다고 가정하면 제거율은 상기 평형관계식과의 관계로부터 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$R_M = \frac{[OH]^{-2}/K_s + [X^{-}]/K_d}{1 + [X^{-}]/K_d + [OH]^{-2}/K_s} \quad (7)$$

공급액에 리간드의 전체농도 $[HX]$ 는 유리 리간드의 농도 $[X]$, 불활성 형태(protonated form)의 농도 $[HX]$, 그리고 금속이온과 반응한 리간드 농도의 합으로 나타낼 수 있다.

$$[HX]_t = [X^{-}] + [X][H^{+}]/K_a + \{[M]_t[X^{-}]/K_d\} \{1 + [X^{-}]/K_d + [OH]^{-2}/K_s\}^{-1} \quad (8)$$

평형상수를 결정하기 위해서 금속수산화물이 형성되지 않는 pH 범위를 고려하면 $[OH]^{-2}/K_s$ 항은 소거되어 식 (7)과 (8)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[M]_t(\beta - R_M) \{ (1 - R_M)/R_M \} = K_d + (K_d/K_s)[H^{+}] \quad (9)$$

상기식은 금속수산화물이 생성되지 않는 pH범위에 대한 R_M 과 $[H^{+}]$ 의 관계로부터 K_d 와 K_d/K_s 값을 결정할 수 있다. Fig. 6에서 보여준 바와 같이 pH 2.7~3.8 영역에서 선형관계가 나타났으며, 기울기와 절편으로부터 K_d 와

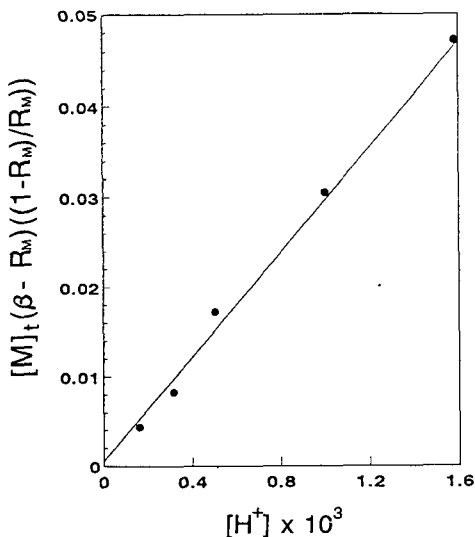


Fig. 6. Determination of the Equilibrium Constants for the Complexation Reaction of PAA and Cobalt.

K_d 값은 각각 1.19×10^{-5} 과 5.10×10^{-4} 를 얻었다.

이를 검증하기 위해서 평형상수로부터 계산된 제거율과 실험에 의해서 구한 제거율과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 pH 4.2 이하에서 제거율은 계산값과 실험값이 거의 일치되었으나, 높은 pH에서는 약간의 편차가 관찰되었다. 이와 같은 현상은 UF 실험시 PAA의 Fouling에 의한 막 표면에 PAA의 농도 증가와 PAA에 대한 Co이온의 결합에 의해서 Co이온의 농도감소로 인한 Co수산화물의 생성변화, 그리고 제거효율이 증가할수록 투과액의 Co 이온이 아주 미량 이어서 이에 대한 분석오차에 의한 것으로 생각된다. 그러나 본 평가범위에서는 비교적 일치함을 알 수 있었다.

위에 나타난 상관관계로부터 제거성능을 평가한 결과는 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 제거효율을 증가시키기 위해서는 pH가 낮을 경우 PAA의 농도를 크게 증가시켜야 하지만, pH가 높으면 PAA의 농도증가율은 적게 된다. 따라서 제거율 90% 이상을 유지하려면 pH=6일 때 $\beta=1.4$ 이상, pH=5일 때 $\beta=4.9$ 이상, $\beta=2$ 일 때는 pH를 5.6 이상으로 조절되어야 한다.

3.3. Cs과 Co의 동시제거

모의 폐액으로부터 Cs과 Co의 동시제거를 위하여 단계별 제거성능을 조사하였다. 실험은 단일공정과 2단공정 그리고 In Situ방법에 의해서 수행하였으며 각 방법의 성능을 비교하였다.

단일공정과 2단공정에 대한 실험조건은 각 이온의 분리실험으로부터 얻은 최적의 조건을 선정하였다. 모의 폐액의 pH는 6 ± 0.5 로 조절하였으며, KCuFC의 농도는

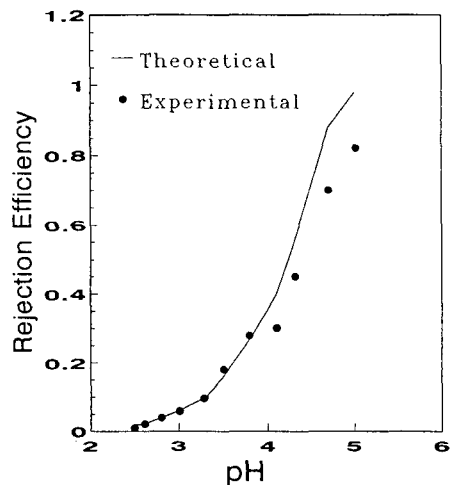


Fig. 7. Theoretical and Experimental Values of Rejection Efficiency for Cobalt on pH Variation. $[Co]_t=10^{-3}$ Mol, $[HX]_t=2 \times 10^{-3}$ Mol.

1.0×10^{-3} M(Cs/KCuFC Molar Ratio: 1.5), PAA의 농도를 2.0×10^{-3} M(PAA/Co Molar Ratio: 2)로 일정하게 유지하였다.

이와 같은 조건에서 수행된 실험 결과 Cs이온은 두가지 방법 모두에서 90% 이상 제거가 가능하였다. Co이온의 경우는 2단공정에서는 약 97%의 제거효율을 나타내었으나 단일공정에서는 78%로 제거율이 감소되었다. 이와같은 결과는 단일공정에서 KCuFC의 제조시 반응에 참여하지 못한 Cu이온이 PAA에 결합에 의한 것과 KCuFC의 부산물로 생성될 수 있는 2가 또는 3가의 시안화철구리이온²⁹⁾에 의해서 PAA의 결합 Site의 감소와 특성변화에 기인하는 것으로 생각된다. PAA의 농도를 3×10^{-3} 몰($\beta=3$)로 증가하면 Co이온은 90% 이상 제거시킬 수 있었다.

In Situ 방법은 Co이온과 Cs이온을 함유한 모의 폐액 내에 시안화칼륨철(KFC)을 주입하여 화학처리한 후 한외여과막에 투과시키는 방법이다. 이의 개념은 폐액내

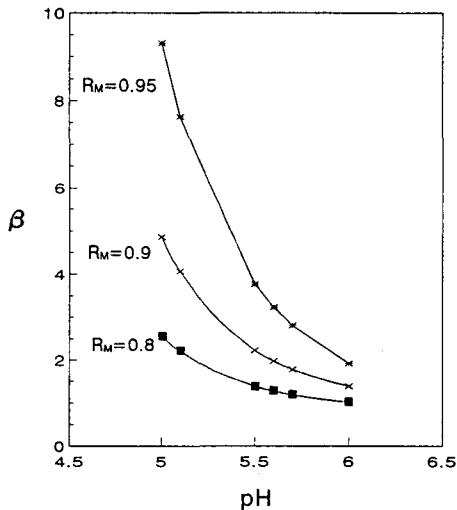


Fig. 8. Evaluation of Rejection Efficiency on pH and PAA/Co Molar Ratio.

에 있는 Co이온과 시안화칼륨철이 반응하여 불용성의 시안화칼륨코발트철 화합물을 생성시키고 이 화합물에 Cs이온이 결합하게 된다. 이 용액을 한외여과막에 주입하여 투과시키면 불용성의 시안화칼륨코발트철 화합물은 막에 의해서 저지되어 막을 투과하지 못하나 시안화칼륨철과 반응하지 못한 Co이온과 불용성의 시안화칼륨코발트철 화합물에 결합하지 못한 Cs이온은 막을 투과하게 된다. 따라서 이 공정의 성능은 불용성의 시안화칼륨코발트철 화합물의 생성과 시안화칼륨코발트철 화합물에 대한 Cs이온의 결합정도에 의해서 결정된다.

Table 2는 주입액의 KFC와 코발트 및 Cs이온의 농도 변화에 따른 투과액의 조성비와 제거효율과의 관계를 나타낸 결과이다. 시안화칼륨철과 Co이온과의 반응에서 주입액의 조성비가 1:1 일 때 투과액내 Co이온의 농도는 매우 낮아 대부분의 Co이온이 반응됨을 알 수 있다. 그러나 주입액의 조성비가 1:1.5 일 때 투과액내 Co이온의 농도는 약 0.5 mM로 나타내었다. Prout 등²⁹⁾의 연구결과로부터 시안화칼륨철과 Co이온과의 반응에 의한 생성물은 $K_2CoFe(CN)_6$, $CoFe(CN)_6$ 등이 생성될 수 있고 주생성물로 $K_2CoFe(CN)_6$ (KCoFC)임을 제시한 바 있다. 따라서 본 실험 결과로부터 시안화칼륨철과 Co이온과의 반응에 대한 조성비는 1:1이 최적임을 알 수 있고, 주 생성물로 $K_2CoFe(CN)_6$ (KCoFC)를 고려할 수 있겠다. 이와 같은 방법에 의해서 Co이온과 같은 몰로 KFC를 첨가제로 주입하면 Co이온은 약 97%의 제거성능을 얻을 수 있었다. 그러나 Cs의 농도가 증가됨에 따라 Co의 제거율은 약간 감소하는 경향이 있었으나 95% 이상의 제거성능을 나타내었다.

불용성의 KCoFC에 Cs이온의 선택적 결합에 의해서 Cs이온의 제거가 가능하다. 생성된 KCoFC와 Cs이온의 농도비에 따른 Cs이온의 제거효율은 KCoFC mM 당 Cs이온 주입 농도로 환산하면 Cs이온 농도범위를 0.5~2 mM로 하였을 때 농도가 낮을수록 제거효율이 증가됨을 알 수 있다. 공급액의 Cs이온 농도와 KCoFC의 농도비가 1.5 이하에서 90% 이상의 높은 제거성능을 나타내었다.

Table 2. Effect of Co^{++} and Cs^+ Concentration Variation on the Permeation Results.

| KFC | Initial Feed Conc. (mM) | | Permeate Conc. (mM) | | Rejection % of Co^{++} | Rejection % of Cs^+ |
|-----|-------------------------|--------|---------------------|--------|--------------------------|-----------------------|
| | Co^{++} | Cs^+ | Co^{++} | Cs^+ | | |
| 1 | 1.0 | - | ** | - | ** | - |
| 1 | 1.0 | 0.5 | 0.032 | 0.001 | 96.8 | 99.9 |
| 1 | 1.0 | 1.0 | 0.027 | 0.042 | 97.3 | 95.8 |
| 1 | 1.0 | 1.5 | 0.045 | 0.088 | 95.5 | 91.2 |
| 1 | 1.0 | 2.0 | 0.042 | 0.173 | 95.8 | 82.7 |
| 1 | 1.5 | 1.0 | 0.449 | 0.038 | 55.1 | 96.2 |
| 1 | 1.5 | 1.5 | 0.503 | 0.087 | 49.7 | 91.3 |

Table 3. Comparison of Chemical Addition Sequence on the Simultaneous Removal of Caesium and Cobalt Ions.

| Methods | Single Stage | Two Stages | | In Situ |
|---------------------|--------------|------------|------|---------|
| Chemical Additive | KCuFC+PAA | KCuFC | PAA | KFC |
| Rejection (%) of Cs | 90.8 | 90.0 | - | 91.2 |
| Rejection (%) of Co | 78.1 | - | 96.8 | 95.5 |

Feed Condition • Single And Two Stages; KCuFC: 1.0 mM (Cs/KCuFC Molar Ratio: 1.5)
 PAA: 2.0 mM (PAA/Co Molar Ratio: 2)
 • In Situ Method; KFC: 1.0 mM (Co/KFC Molar Ratio: 1)
 Cs: 1.5 mM

상기 3가지 화학첨가제의 주입방법에 따라 Cs과 Co의 제거성능을 비교하면(Table 3) 단일공정보다는 2단공정과 In Situ방법에 의한 처리가 더 높은 제거효율을 나타내었고, 2단공정과 In Situ방법에 의한 제거성능은 거의 같은 결과를 얻었다. 그러나 In Situ 방법은 화학첨가제의 조건 조절이 용이하고 감용에 따른 농도증가시 첨가제의 소모량을 줄이므로써 막의 Fouling을 감소시킬 수 있는 장점이 있으나 평균방사능이 $10^3 \mu\text{Ci/cc}$ 인 실제 폐액의 처리에 적용할 경우 Co의 농도가 극저농도임을 감안하면 ^{60}Co 에 의한 KCoFC의 생성정도 및 이에 대한 Cs의 결합용량 평가에 대한 연구가 더 수행되어야 할 것으로 생각된다.

5. 결 론

화학처리/한외여과막의 결합공정은 Cs과 Co이온의 제거효율이 매우 우수하여 방사성 액체폐기물로부터 Cs과 Co의 선택적 제거가 가능할 것으로 판단된다.

Cs의 제거효율은 주입되는 Cs의 농도와 $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 의 농도에 따라 큰 변화를 보였다. Cs/ $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 의 몰비가 1.5에서 효율적인 조건임을 알 수 있었으며 이때 Cs은 90%의 제거율을 나타내었다. $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 에 대한 Cs의 결합특성은 Langmuir Isotherm 형태의 식으로 나타내어 평가하였으며, 이때 Cs이온의 최대 흡착용량은 1.72 mM/mM $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 이었다.

Co의 제거효율은 용액의 pH와 PAA와 Co이온의 몰비에 의해서 결정되었다. Co의 제거성능은 리간드와 Co와의 결합력, 용액의 pH 및 Co농도와의 상호작용에 의한 평형관계식에 의해서 평가하였으며, 이때 90%의 제거율을 얻기 위한 조건은 몰비가 2($\beta=2$)이고 pH가 5.6이었다.

Cs과 Co의 동시제거를 위해서는 단일공정보다는 2단공정이나 In Situ방법에 의한 처리가 더 효율적이었다. 그러나 In Situ방법은 평균방사능이 $10^3 \mu\text{Ci/cc}$ 인 실제 폐액의 처리에 적용할 경우 KCoFC의 생성정도 및 이에 대한 Cs의 결합용량 평가에 대한 연구가 더 수행되

어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. "Treatment of Low and Intermediate Level Liquid Radioactive Wastes", IAEA No.236 (1984).
2. Park, H.H. and Lee, K.W.: KAERI/AR-257/85 (1985).
3. Michaels, A.S.: "Ultrafiltration", In Advances in Separation and Purification, Perry, E. S., Ed., John Wiley & Sons, NY (1968).
4. Strathmann, H.: Sep. Sci. and Technol., **15**(4), 1135 (1980).
5. Barton, G.B., Hepworth, J.L., McClanahan, E.D., Moore, R.L. and Van Tuyl, H.H.: Ind. Eng. Chem., **50**, 212 (1958).
6. Krtil, J.: J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 233 (1965).
7. Ganzerli Valentini, M.T., Meloni, S. and Maxia, V.: J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1427 (1972).
8. Boni, A.L.: Anal. Chem., **38**, 89 (1966).
9. Mohanrao, G.J. and Folsom, T.R.: Analyst, **88**, 105 (1963).
10. Kounm, V., Rais, J. and Million, B.: J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1111 (1964).
11. O'Neill, T.L., Fisette, G.R. and Lindsey, E.E.: AIChE Symp. Ser., **71**, 151, 100 (1975).
12. Bulbula, A., Linsey, E.E., Archer, R.D. and Lenz, R. W.: AIChE Symp. Ser., **71**, 151, 105 (1975).
13. Renaud, M., Aulus, F. and Rumeau, M.: Chem. Eng. J., **23**, 137 (1982).
14. Munch, W.D., Zestar, L.P. and Anderson, J.L.: J. Membrane Sci., **5**, 77 (1979).
15. StrathMann, H.: Sep. Sci. Technol., **15**, **4**, 1135 (1980).
16. Nguyen, Q.T., Aptel, P. and Neel, J.: J. Membrane Sci., **6**, 71 (1980).
17. Masse, P., Choe, T.B. and Verdier, A.: Annali Chimica (Rome), **77**, 925 (1987).

18. Juang, R.S., and Liang, J.F.: *J. Membrane Sci.*, **82**, 163 (1993).
19. Jeong, G.H., Lee, K.W., Kim, K.J., and Park, H.H.: *Energy Engg. J.*, **3**, 1, 70 (1994).
20. Kawamura, S., Kuraku, K. and Kurotaki, K.: *Anal. Chem. Acta.*, **49**, 317 (1970).
21. Vlasselaer, S., D'Olieslager, W., and D'Hont, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 327 (1976).
22. Ganzwelivalentini, M.T., Stella, R. and Cola, M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **102**(1), 99 (1986).
23. Christensen, E.R. and Delwiche, J.T.: *Water Res.*, **16**, 729 (1982).
24. Yamaoka, K. and Masujima, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**(6), 1819 (1979).
25. Mandel, M.: Polyelectrolytes, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, John Wiley & Sons, New York, NY, 739-829 (1988).
26. Mandel, M. and Leyte, J.C.: *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 2883 (1964).
27. Prout, W.E., Russell, E.R., and Groh, H.J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 233 (1965).