

'99추계 학술발표회 논문집  
한국 원자력학회

## 우라늄 제거를 위한 PAC-UF 공정의 조업특성

### The Operational Characteristic of PAC-UF Process for the Removal of Uranium Ions from Aqueous Solution

장재덕\*, 이근우\*\*, 송기찬\*\*, 강호\*, 오원진\*\*

\*충남대학교 환경공학과  
대전광역시 유성구 궁동 220  
\*\*한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요약

PAC-UF 공정을 이용한 우라늄 제거특성은 활성탄의 흡착능과 한외여과막의 분리능력에 의해 좌우된다. 활성탄은 HNO<sub>3</sub>와 NaOH를 이용하여 표면처리 하였고 우라늄에 대한 흡착량은 평형흡착 실험을 통하여 조사하였다. HNO<sub>3</sub>처리후 NaOH처리한 활성탄이 HNO<sub>3</sub>나 NaOH 단독으로 처리한 활성탄 보다 우라늄에 대한 흡착능이 더 높았다. 한외여과 공정에서 우라늄의 제거성능은 활성탄 농도, 유입유속, 압력, 용액의 pH등에 영향을 받는다. 우라늄 제거율은 활성탄 농도와 용액의 pH 증가에 따라 크게 증가한 반면 유입유속과 압력에 대해서는 큰 영향을 받지 않았다. 막투과 플럭스는 활성탄 농도증가에 따라 급속히 감소하였으며, 유입유속의 증가는 투과 플럭스를 증가시켰다.

#### Abstart

The removal characteristic of uranium ions from aqueous solution by PAC-UF process is depended upon the adsorption capacity of activated carbon and the separation efficiency of ultrafiltration. After treating activated carbon surface with HNO<sub>3</sub> NaOH, the change of the adsorption capacity was investigated in equilibrium adsorption test. Activated carbon treated with HNO<sub>3</sub> and NaOH had higher adsorption capacity for uranium than activated carbon treated with only HNO<sub>3</sub> or only NaOH. In ultrafiltration process, operating factors as activated carbon concentration, flow velocity, pressure and solution pH effected the uranium rejection. Uranium rejection increased with activated carbon concentration and solution pH, though it slightly varied with flow velocity and pressure. Increasing of activated carbon concentration caused decrease of the permeate flux, but increasing of flow velocity increased the permeate flux

## 1. 서론

핵연료주기 시설로부터 발생하는 액체 폐기물 내 존재하는  $\alpha$ -핵종인 우라늄은 반감기가 길고 방사성 위해지수가 상대적으로 커서 처리 및 처분 관점에서 세심한 주의를 요한다. 따라서 방사성 액체 폐기물내에 존재하는 우라늄을 효율적으로 분리 제거 하여야할 필요성이 있다. 우라늄을 액체 폐기물 내에서 효과적으로 분리하기 위하여 화학적, 방사선학적, 열적 안정성이 높은 분말 활성탄과 한외여과막 결합공정의 적용성을 평가하고자 하였다.

분말 활성탄과 한외여과막의 결합공정 (PAC-UF: Powdered Activated Carbon/Ultrafiltration Combination Process) 은 대부분의 비방사성 염으로 되어있는 방사성 액체 폐기물로 부터 우라늄과 같은 핵종만을 선택적으로 제거할 수 있는 유용한 공정으로 활용될 수 있다. PAC-UF 공정에 의한 우라늄의 제거성능은 분말 활성탄에 의한 흡착능과 한외여과막에 의한 분말 활성탄의 분리능력에 좌우된다. 분말 활성탄의 우라늄에 대한 흡착능은 활성탄의 기공구조, 비표면적, 기공분포와 같은 물리적인 성질보다는 활성탄 표면에 형성된 관능기의 영향에 따른 화학적 특성에 많은 영향을 받는다(1,2). 최근 금속이온의 우라늄 흡착용량을 향상시키기 위해 기존의 상업화된 활성탄을 강산, 강알칼리로 표면 처리하여 화학적 특성을 변화시키는 연구가 수행 되고있다(3). 또한 한외여과막을 이용한 분리공정의 가장 큰 장애 요인은 농도분극이나 fouling에 의한 성능의 감소인데, 조업조건에 변화에 따라 분리 효율을 증가시킬수 있다(4).

본 연구의 목적은 PAC-UF 공정의 조업조건에 따른 우라늄의 제거 특성을 조사하고자 하였다. 강산과 강염기를 이용한 표면처리 방법에 따른 분말 활성탄의 우라늄 흡착량을 비교하고, 한외여과막 분리공정에서 활성탄의 첨가량, 유입용액의 유량, 압력, 용액의 pH 등 조업조건에 변화에 따른 우라늄 제거특성에 대한 영향을 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

흡착제는 한일 그린텍(주)에서 제조한 야자각을 원료로한 325 - 500 mesh 크기의 분말활성탄을 사용하였다. 체 분리한 활성탄은 불순물을 제거하기위해 증류수로 충분히 세척후 105 °C에서 24시간 이상 건조후 실온에서 데시케이터에 보관하였다. 실험에 사용한 활성탄은 다음과 같이 3가지 방법으로 표면처리 하였다.

첫째로 산처리 방법(OAC)으로 7N HNO<sub>3</sub>을 이용하여 6ml HNO<sub>3</sub> : 1g AC 비율로 혼합하여 11시간동안 안정화 시킨후 후드 내에 설치된 항온조에서 80-90 °C로 가열하면서 10시간동안 교반하였다. 교반후 초순수를 이용하여 15회이상 충분히 세척후 105 °C에서 24시간 건조하여 데시케이터에 보관 하였다.

둘째로 염기처리 방법(Na-AC)으로 1N NaOH과 1N NaCl 용액을 1:1로 혼합하여 이용하였으며, 활성탄 부피(5g = 약 10 ml)의 10배 이상 넣고 항온조에서 30 °C로 48시간 교반후 초순수를 이용하여 15회 이상 충분히 세척 하였으며 105 °C에서 24시간 건조하여 데시케이터에 보관 하였다.

셋째로 산처리한 활성탄을 이용하여 다시 염기처리 방법(Na-OAC)으로 처리하였다.

표면처리한 활성탄의 화학적 특성은 Boehm이(5) 제시한 중화 적정법을 이용하여 측정하였다. UF 분리실험은 산처리후 염기처리 활성탄과 분획분자량(MWCO) 10,000인 중공사형막을 사용하였고 Cross-flow 방식의 ProFlux™ System M12 (Amicon, Inc, USA)장치를 이용하였다. 공정의 흐름도는 Fig.1.에 나타내었다. PAC-우라늄 혼합용액은 충분히 교반한 후 순환펌프를 이용하여 분리막에 유입시켰다. 실험은 저장조에 준비된 PAC-우라늄 혼합용액을 일정유량으로 유입시킨후 투과액과 농축수를 다시 저장조로 순환시켜 유입용액의 농도를 일정하게 유지시켰다.

PAC-UF시스템에서 압력은 10-20 psi, 유량은 700-1100 ml/min 범위에서 조업조건을 변화시켰으며, 조업조건 변화에 따라 투과 플럭스와 우라늄 농도를 측정하였다. 우라늄의 농도는 Arsenazo(Ⅲ) 발색시약을 사용하였고 분광광도기(Spectronic 1201, Milton Roy)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험결과

Table.1은 Boehm의 중화적정법에 의한 표면처리 활성탄의 산도(acidity)를 측정한 결과이다. 표면처리 방법에 따라 활성탄 표면의 산도(surface acidity)에 크게 차이를 나타내고 있다. 우라늄 흡착에 중요한 영향을 미치며 활성탄의 화학적 특성을 좌우하는 관능기의 형성은 매우 중요하다. 산처리 활성탄의 경우 산도(acidity)가 처리전 활성탄에 비하여 크게 증가하였고, 특히 강산 카르복실기(Strongly acidic carboxyl group)의 증가가 뚜렷이 나타나고 있다. 산처리후 염기처리 활성탄의 경우는 처리전 활성탄에 대해서는 표면산도(surface acidity)가 증가하였지만, 산처리 활성탄에 비하여 약 80%정도 감소하였다. 이러한 표면산도의 감소는 활성탄 표면에 형성된 관능기양이 감소한 것이 아니라 관능기의 H<sup>+</sup>이온이 염기처리에 의해 Na<sup>+</sup> 이온으로 치환되면서 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 2 와 Fig. 3은 초기 수용액의 pH가 3과 4인 경우 표면처리 활성탄을 이용한 우라늄의 등온 평형흡착 곡선이다. Fig.4.와 Fig.5.는 우라늄 평형 흡착후 각 평형농도에 따른 용액의 평형 pH의 변화를 나타내고 있다. 활성탄을 이용한 우라늄 흡착량은 활성탄의 표면처리 방법과 수용액의 초기 pH에 따라 큰차이를 나타내고 있다. 또한 활성탄의 표면처리 방법에 따라 우라늄 평형 흡착후 pH 변화도 다양하게 나타나고 있다. 표면처리 방법중 강산을 이용한 산처리 활성탄의 경우 처리전 활성탄에 비하여 우라늄 흡착량이 크게 상승하였다. 이러한 결과는 산처리에 의해서 활성탄 표면에 많은 관능기가 형성되어 우라늄 흡착량을 증가시키는 것으로 생각할 수 있다. 또한 표면처리 방법에 따른 우라늄 흡착량은 활성탄 표면에 형성된 관능기의 양 뿐만 아니라 평형 pH의 변화도 직접적인 영향을 미친다. 각각의 표면처리 활성탄을 이용한 우라늄 흡착 실험에서 초기 pH=4인 경우가 pH=3인 경우에 비해 우라늄 흡착량이 크게 증가하였다. 특히 산처리후 염기처리 활성탄은 산처리 활성탄에 비하여 우라늄 흡착량이 증가하였는데 이러한 흡착량 증가는 관능기의 영향보다는 산처리 활성탄에

비하여 높은 평형 pH를 형성하므로써 나타난 결과라고 할 수 있다. 활성탄을 이용한 우라늄 흡착은 이온교환을 통해 설명될수 있는데, 산처리후 염기처리 활성탄을 이용한 우라늄 흡착에서 pH가 카르복실기의  $pK_a$  값에 근접하면서  $H^+$ 이온과  $UO_2^{2+}$ 이온의 교환에 통해 흡착이 이루어진다(7). pH가 증가함에 따라 강카르복실기 뿐만 아니라 약카르복실기, 페놀기 등의 약산성 관능기의 해리가 진행되는데 산성 관능기의 해리도 증가는 우라늄 이온과의 이온교환을 증가시키고 이러한 이온교환의 결과로 우라늄 흡착량도 증가시킬 수 있다.

또한, 수용액의 pH와 우라늄의 농도에 따라 우라늄은 다양한 형태의 이온으로 존재하며, 수용액의 pH가 증가함에 따라  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2OH^+$  형태의 단량체가  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  형태의 중량체,  $(UO_2)_3(OH)_3^+$  형태의 삼량체등 분자량이 증가하는 형태를 이루고 있다. pH가 증가할수록 관능기의 해리도가 증가하고 우라늄 이온형태도 단량체에서 중량체, 삼량체 형태로 변화됨에 따라 전체적인 우라늄 흡착량이 향상되는 결과를 가져왔다. 산처리후 염기처리 활성탄은 산처리 과정에서 처리전 활성탄에 비하여 9배이상의 관능기를 형성하였고, 염기처리 과정을 통해 우라늄 흡착시 평형 pH를 산처리 활성탄에 비하여 높은 범위에서 형성함으로써 우라늄 흡착능을 크게 향상 시킬 수 있었다.

PAC-UF 공정에서 중공사형 한외여과막에 대한 PAC-우라늄 혼합용액의 분리특성을 평가하기 위하여 분말 활성탄의 농도와 압력, 유입유량 등의 조업조건 변화에 따른 우라늄 제거율과 투과플럭스 변화를 측정하였다. Fig.6 - Fig.8.은 분말 활성탄 농도변화, 유입유량, 압력 변화에 따른 투과 플럭스 변화를 나타낸 것이다. 투과 플럭스는 분말 활성탄의 농도가 증가할수록 감소하고, 유입유량과 압력의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내고있다.

한외여과막 공정에서 순수용액의 경우 압력의 증가에 따른 투과 플럭스는 비례적으로 증가한다. 분리대상 물질이 포함된 용액에서는 농도분극이나 fouling 작용에 의해서 막투과 성능이 변화하게 된다. 분말 활성탄의 농도가 증가할수록 압력차에 의한 분리막 표면으로의 활성탄의 이동이 증가 하게 되고 막표면에 부분적으로 퇴적되거나 농도가 증가하게 된다. 위의 그래프에서 투과 플럭스의 변화는 유량조건에 따라 약간의 차이는 있지만 분말 활성탄 농도가 500mg/l 이하 범위에서는 농도의 증가에 따라 급격한 투과 플럭스 감소가 나타났으며, 500mg/l 이상에서 감소폭이 점차 작아지는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 분말 활성탄 농도가 500mg/l 이하에서 분말활성탄의 농도 증가에 따라 농도분극층이나 케이크 형성이 비례적으 증가되지만 500mg/l 이상에서 유속등의 영향으로 농도분극층이나 케이크 형성이 둔화되면서 투과 플럭스 감소폭이 작아지는 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

용액내 입자의 거동은 압력에 의한 투과항력(permeation drag) 에 따라 막표면으로의 입자 이동과 막모듈내의 수리학적 특성 의한 입자의 역확산 정도에 따라 좌우된다. 입자의 역확산 작용에 영향을 주는 인자들은 먼저 유체의 공급에 의한 막표면과 평행한 방향의 횡방향 이동, 전단유도확산에 의한이동, 확산에 의한 이동, 입자간 상호작용에 의한 이동등을 고려할 수 있다. 입자의 역확산은 입자크기가  $10\mu m$ 이상인 경우 횡방향 이동과 전단유도 확산이 지배적인 메카니즘으로 작용할 것이다.

Drew(9) 등은 입자의 횡방향 이동에 의한 입자이 부상속도( $V_i$ )는 다음식(1)와 같이 제안하

였으며,

$$V_1 = \frac{r_p^3 \beta^2 U_m^2}{l^2 \nu} \quad (1)$$

$r_p$  - 입자반경,  $U_m$  - 채널 입구에서 유체 최대속도,  $U_w$  - 무차원 부상속도

$l$  - 채널의 높이,  $\nu$  - 유체의 동점도

Zydney(10) 등은 전단유도 확산에 의한 입자의 부상속도( $V_s$ )를 식(2)과 같이 제안하였다.

$$V_s = 0.078 \left( \frac{r_p^4}{L} \right)^{1/3} \gamma_w \ln \left( \frac{C_w}{C_b} \right) \quad (2)$$

$r_p$  - 입자반경,  $L$  - 채널길이,  $\gamma_w$  - 막표면에서 전단속도,

$C_w$  - 막표면에서 입자농도,  $C_b$  - 벌크 용액에서 입자농도

입자의 횡방향 이동에 의한 입자의 부상이나 전단유도 확산에 의한 입자의 부상은 용액의 속도와 비례적 관계가 있다. Fig.6, Fig.7, Fig.8.에서 투과플럭스는 분말 활성탄의 농도가 증가함에 따라 감소하지만 유량의 변화에 따라 투과플럭스의 감소경향이 변화하고 있음을 알 수 있다. 유입 유량이 700 ml/min인 경우에 비하여 900, 1,100 ml/min 인 경우에 분말 활성탄의 농도에 따른 투과 플럭스의 감소폭이 작게 나타나고 있다. 이러한 결과는 유량의 증가에 따른 막내부의 유속이 증가함에 따라 Drew나 Zydney 등이 제시한 입자의 횡방향 이동이나 전단 유도확산에 의한 입자부상이 증가하여 활성탄 농도 증가에 따른 농도분극 현상을 완화 되었음을 시사하고 있다. 또한 투과 플럭스에 대한 유입유속의 영향은 분말 활성탄의 농도가 증가 할수록 뚜렷한 차이를 나타내고 있으며 유입유속이 일정속도 이하에서는 분말 활성탄의 농도증가에 따라 농도분극 현상이 급격히 증가하여 투과 플럭스의 감소현상을 가속화 시킬수 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 분말 활성탄의 농도 100ppm 일 때 압력과 유량의 변화에 따른 투과 플럭스를 나타내고 있는데 10- 20psi 압력범위에서 유량의 증가에 따라 투과 플럭스가 약간 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10 - Fig. 12는 한외여막에 의한 우라늄 제거율을 나타낸 그래프로써 PAC- 우라늄 용액에 대한 활성탄 농도와 압력, 유입유량등의 조업조건에 따른 우라늄 제거율에 미치는 영향을 조사하였다. 활성탄의 농도가 증가함에 따라 우라늄 제거율도 증가하는데 활성탄 농도 150 mg/l일 때 제거율이 97%이상으로 대부분의 우라늄이 제거됨을 확인할수 있었다. 유입유량이나 압력의 변화에 따라 우라늄 제거율에 영향을 미치는데 유입유량이 증가할수록 약 2 - 4%정도 제거율이 증가하고 있다. 압력의 증가에 따른 우라늄 제거율의 변화는 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 유입유량이나 압력의 증가에 대한 우라늄 제거율 변화에 미치는 영향은 투과 플럭스 변화와 관련되어 한외여과막에 대한 우라늄 이온의 배제도와 용매의 배제도의 차이에 따라 투과 플럭스가 증가할수록 용매의 희석효과에 의해 낮은 우라늄 농도를 나타냄으로써 우라늄 제거율이 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig.13은 분말 활성탄과 우라늄 혼합용액의 pH 변화에 따른 우라늄 제거율 변화를 나타내고 있다. 혼합용액의 pH변화는 분말 활성탄에 대한 우라늄 흡착량 변화에 많은 영향을 미치는데 분말 활성탄을

이용한 평형흡착 실험 결과에서 나타났듯이 용액의 pH 상승은 우라늄 흡착량을 증가시킨다. Fig. 13에 나타난 결과에 따라 혼합용액의 pH가 4에서 6으로 증가할 때 우라늄 제거율이 20-40% 이상 증가 하는것을 확인 하므로써 혼합용액의 pH가 PAC-UF 공정에서 우라늄 제거율에 큰 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

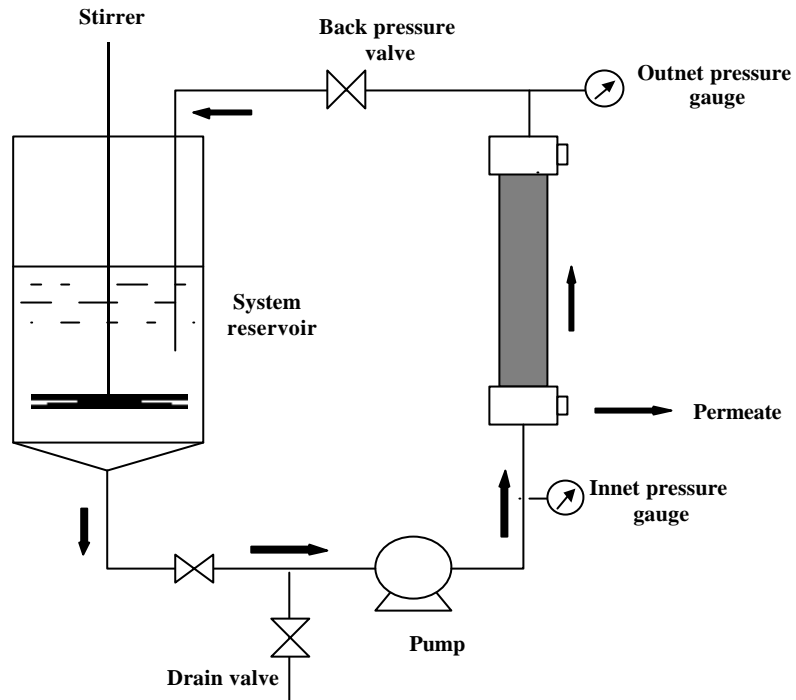
#### 4. 결론

PAC-UF 공정을 통한 우라늄 제거는 분말 활성탄에 의한 우라늄 흡착용량과 한외여과막에 의한 분리능력에 의해 좌우된다. 우라늄에 대한 분말 활성탄의 흡착용량을 증가시키기 위한 표면처리 방법에서 산처리후 염기처리한 활성탄은 처리전 활성탄에 비하여 표면관능기 양이 크게 증가하여 우라늄 흡착량을 크게 증가시킬수 있었다. 우라늄 흡착량이 크게 증가된 산처리후 염기처리 활성탄을 이용한 한외여과막 공정에서 우라늄 제거율이나 농도분극 현상, fouling 현상등은 분말 활성탄의 농도, 유입유량, 압력, 용액의 pH 등의 조업조건에 따라 영향을 받는다. 분말 활성탄의 농도와 혼합용액의 pH 증가는 우라늄 제거효율을 크게 증가시킬수 있지만 분말 활성탄의 농도증가는 투과 플럭스를 급속히 감소시키는 경향을 나타냈다. 유입유량과 압력의 증가는 우라늄 제거율을 2-4%정도의 증가시켰고 특히 유입유량의 증가에 따라 농도분극 현상이나 fouling 현상의 완화로 투과 플럭스를 증가시킬수 있었다. PAC-UF 공정의 조업 조건중 분말 활성탄 농도와 혼합용액의 pH 변화는 우라늄 제거율에 큰 영향을 미치지만 유입유량이나 압력은 큰 영향을 주지 못한다. 반면 유입유량은 투과 플럭스의 변화등 막모듈내 수리학적 저항에 많은 영향을 끼친다.

#### 5. 참고문헌

1. Ferro-Garcia, M.a., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. and Baustista-Toledo, I.: carbon, 26(3), 363(1988)
2. Ruowen, F., Hangmin, z. and Yun, L.: Carbon, 32,4(1994)
3. Park S. J., Kim K. D., amd Lee J. R., N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. Adsorption Behaviors of Activated Carbons on Acid and Base Surface Treatments., J. of korean Ind. & Eng. Chem, Vol. 9, No. 6 (1998)
4. Kulkarni S. S., Funk E. W., and Li N. N., in "Membrane Handbook", Chap. 28, Winston Ho W. S., and Sirkar Eds. K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, (1992)
5. Boehm, H.p., Advances in Catalysis, Vol. 16, p. 179, Academic Press, NewYok (1996)
6. Paaianen A., Lehto J., Santnpakka T., and Moreau P. J., Sorption of cobalt on activated carbons from aqueous solutions., Separation Science and Technology, 32 813-826(1997)

7. Abbasi W. A. And Streat M. Adsorption of uranium from aqueous solution using activated carbon, *Separation Science and Technology*, 29, 1217 (1994)
8. Ousman, M, and bennasar, "Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of starch grain suspension through inorganic membrane, *J. membrane science*, 105, 1-21 (1995)
9. Drew, D. A., Schonberg, J. A. and Belfort, G. "lateral interal migration of a small sphere in fast laminar flow through a membrane duct, *Chem. Eng. Sci.*, 46 3219-3224 (1991)
10. Zydney, A. L. and Colton, C. K. " A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chem. Eng. Commun.*, 47, 1-21 (1986)



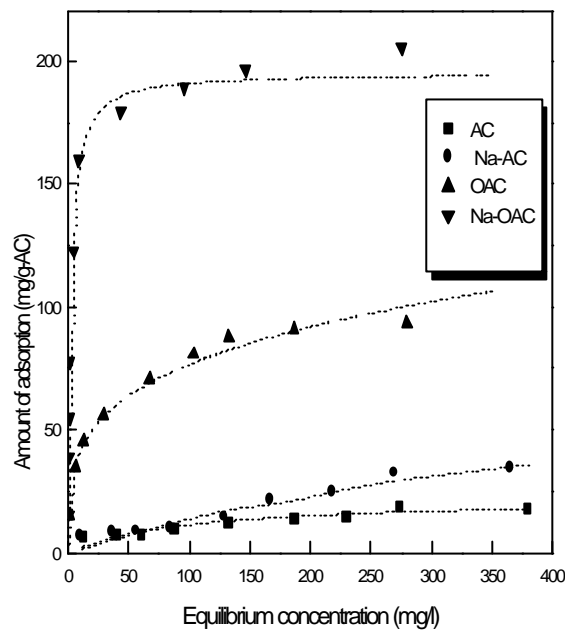
**Fig. 1. Schematic diagram of ultrafiltration membrane process**

**Table.1. Acidic surface oxides of surface modified Activated carbons**

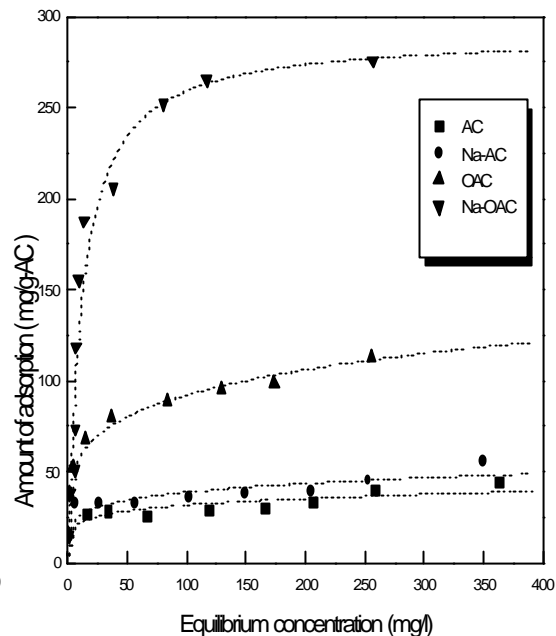
Adsorbent	I (meq/g)	II (meq/g)	III (meq/g)	Total acidity (meq/g)
AC	0,164	0,077	0,103	0,344
Na-AC	0,14	0,145	0,044	0,329
OAC	1,505	0,763	0,66	2,927
Na-OAC	0,011	0,074	0,55	0,625

\* I : Strongly acidic carboxyl group, II : Weakly acid carboxyl group  
 III : Phenolic hydroxyl group

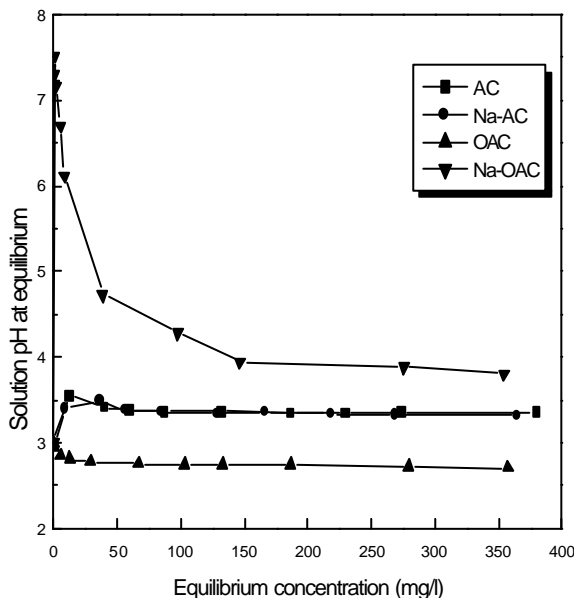




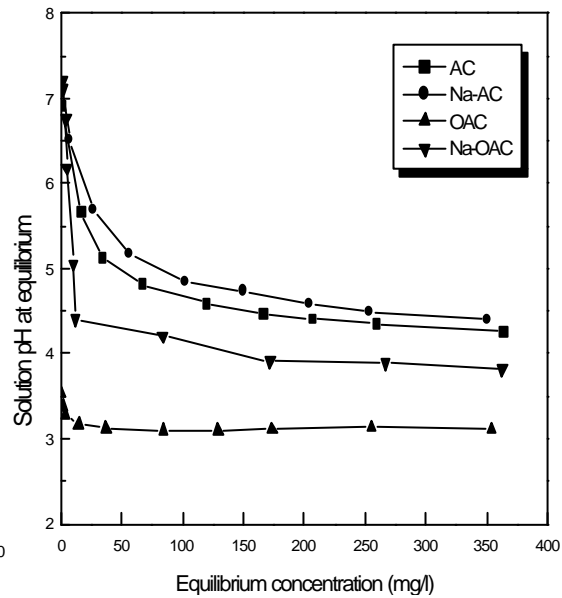
**Fig.2. Adsorption isotherm of uranium on surface-modified activated carbon at initial pH3**



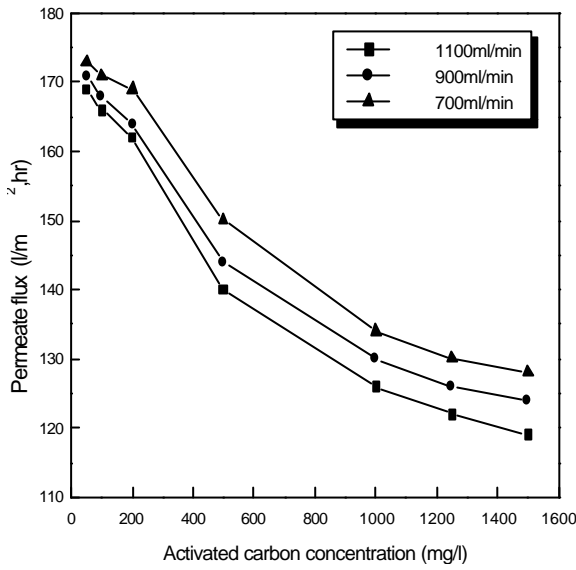
**Fig.3. Adsorption isotherm of uranium on surface-modified activated carbon at initial pH4**



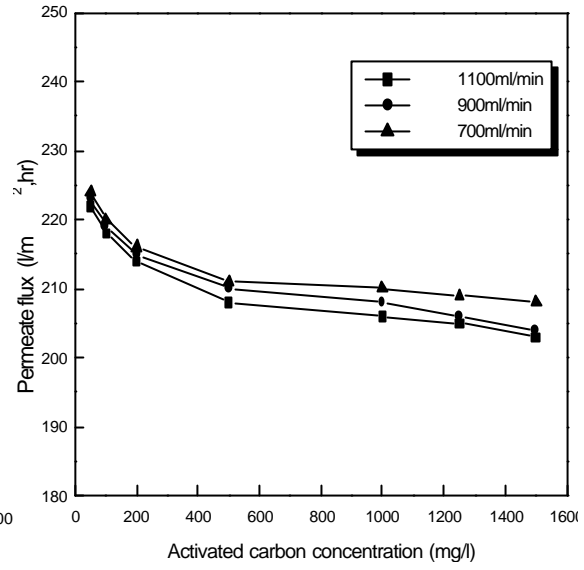
**Fig.4. Variations in equilibrium pH as a function of initial solution pH3 at various equilibrium concentration of uranium on surface-modified activated carbon**



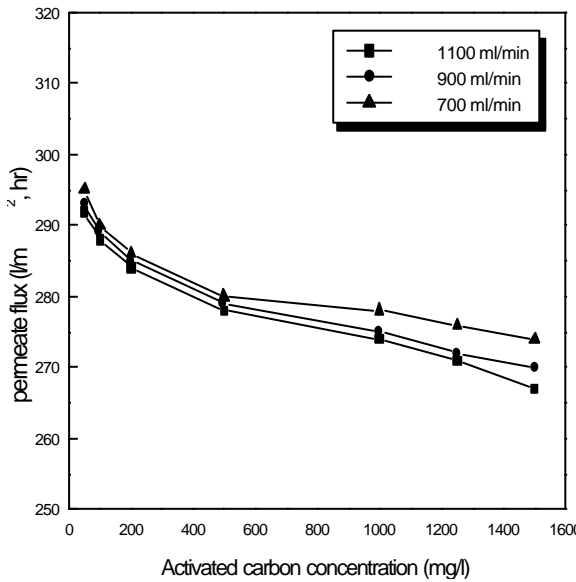
**Fig.5. Variations in equilibrium pH as a function of initial solution pH4 at various equilibrium concentration of uranium on surface-modified activated carbon**



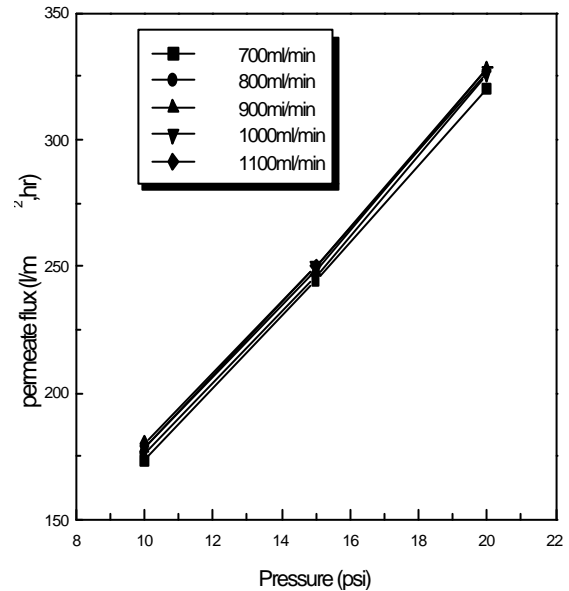
**Fig. 6. Variations in permeate flux as a function of pressure, flow rate at various concentration of activated carbon ( P = 10psi )**



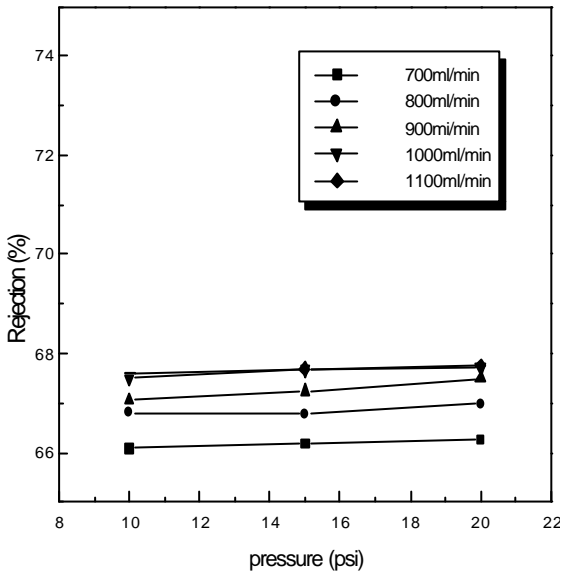
**Fig.7. Variations in permeate flux as a function of pressure, flow rate at various concentration of activated carbon ( P = 15psi )**



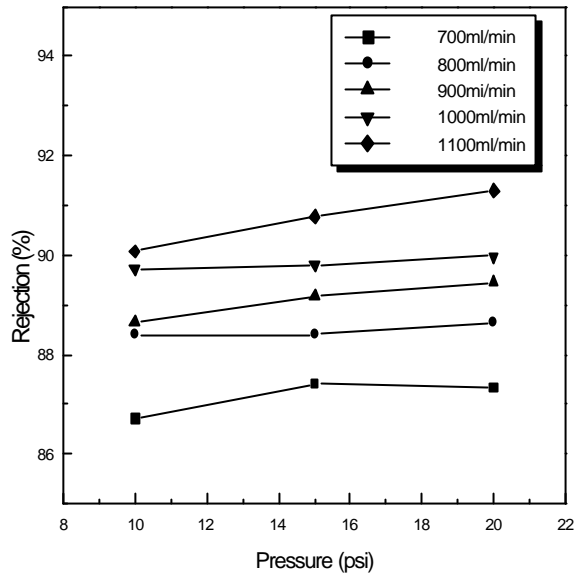
**Fig.8. Variations in permeate flux as a function of pressure, flow rate at various concentration of activated carbon ( P = 20psi )**



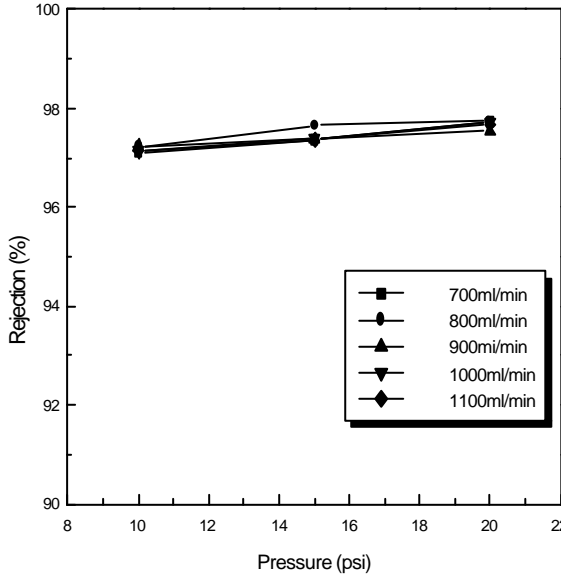
**Fig.9. Variations in permeate flux as a function of pressure, flow rate (AC=100mg/l)**



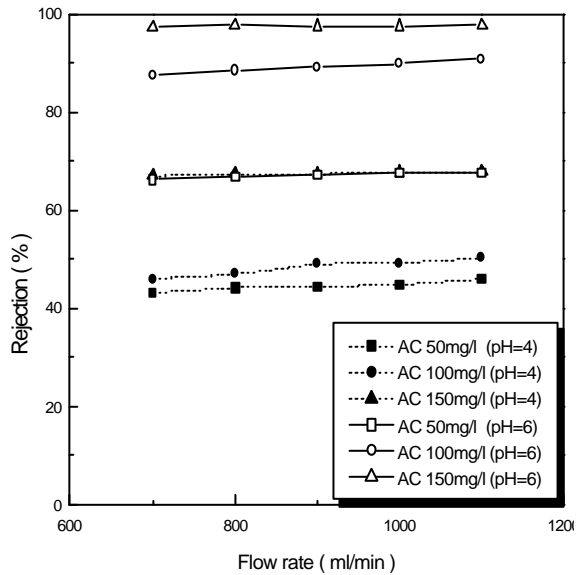
**Fig.10. Removal percentage of uranium as a function of pressure, flow rate ( U=50mg/l, AC=50mg/l, pH=6 )**



**Fig.11. Removal percentage of uranium as a function of pressure, flow rate ( U=50mg/l, AC=100mg/l, pH=6 )**



**Fig.12. Removal percentage of uranium as a function of pressure, flow rate ( U=50mg/l, AC=150mg/l, pH=6 )**



**Fig.13. Removal percentage of uranium as a function of solution pH, activated carbon concentration (U=50mg/l, P=15psi)**