

**Biosorb-제올라이트 혼합흡착제에 의한 방사성핵종의 흡착**

**Adsorption of Radionuclides on Biosorb-Zeolite Adsorbents  
in Liquid Wastes**

양호연, 박승철, 박종목, 김병태  
한진 원자력환경기술원  
대전광역시 유성우체국사서함 149호

박성원  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

**요 약**

Biosorb-제올라이트 혼합흡착제를 이용하여 Cs, Co 및 Sr 이온의 단일성분 및 혼합성분에 대하여 흡착평형 및 속도실험을 수행하였다. 제올라이트 AW-500에서는 Cs 이온이, X13에서는 Sr 이온이 더 흡착되었다. 카이토산 유도체인 Biosorb는 방사성핵종의 분리능이 우수하여 방사성폐액 처리에 유리한 것으로 판단되었다. Biosorb-제올라이트 혼합흡착제를 사용하여 방사성핵종을 제거하는 실험을 수행한 결과 분배계수는 Cs의 경우 10-50, Sr의 경우 40-100, Co의 경우 50-100을 얻을 수 있었다.

**Abstract**

Adsorption equilibrium and kinetic experiments were carried out single and multicomponent of Cs, Co and Sr ions on Biosorb-zeolite adsorbents respectively. It was found that best type of zeolite is AW-500 for Cs and 13X for Sr in terms of adsorption amounts. Biosorb, which is a derivatives of chitosan, was evaluated as a good material for separation of radionuclides in liquid waste water. Distribution coefficients were obtained 10~50 for Cs, 40~100 for Sr and 50~100 from the results of experiments for the removal of radionuclides in radioactive wastewater using Biosorb-zeolite adsorbents system, respectively.

**1. 서론**

원자력발전소 및 방사성동위원소(RI) 이용기관에서 발생하는 방사성폐액 내에는 극미량의 방사성 핵종과 상대적으로 많은 양의 비방사성물질이 함유되어 있어 관심이 되는 방사성핵종의 분리를 어렵게 한다. 방사성폐액내의 핵종의 분리기술은 무기이온교환체 및 유기이온교환체에 의한 이온교환법, Phosphotungstate나 phosphomplodate에 의한 침전법, 공결정화(co-crystallization) 및 용매추출법 등이 많이 연구<sup>1)</sup>되어 왔으나, 이들 공정은 상대적으로 높은 비용, 공정의 복잡성, 2차폐기물 발생 등으로 실용화되지 못하고 있으며 비교적 공정이 단순하고 경제적인 이온교환법이 광범위한 유기이온체의 도입으로 원자력산업에서 주로 채택되고 있다. 그러나 최근에는 방사성물질

을 안정하게 고정시킬 수 있는 고정체(immobilizer)로서 유기이온 교환체보다 이온교환능이 다소 떨어지지만 내고온성(약 900°C), 내방사선이 우수한 무기이온 교환체의 일종인 제올라이트의 사용이 처분안전성 제고라는 관점에서 고려되고 있다<sup>2)</sup>. 이들 방사성핵종을 제거하기 위해 현재 핵종에 대해 선택성을 갖는 다양한 종류의 흡착제가 활용되고 있으며 그 중 chelating resin은 액체폐기물 내의 방사성핵종의 제거에 높은 선택도를 가지고 있어 많이 사용된다<sup>3)</sup>. 그러나 chelating resin은 일반 이온교환수지에 비해 생산 공정이 복잡하여 상대적으로 생산비 높다는 단점이 있다.

이와 관련하여 최근 화장품원료나 식품첨가제로서 널리 이용되고 있는<sup>4)</sup> 키틴/카이토산을 중금속 또는 방사성핵종의 흡착처리에 새롭게 응용하는 연구가 진행되고 있다. Muzzarenlli 등은<sup>5-6)</sup> 키틴의 흡착성능에 관한 연구결과를 발표하였다. 그리고 여러 종류의 카이토산 유도체가 상용 chelating resin에 비하여 선택도와 처리능력 면에서 보다 우수한 것으로 보고되고 있다.<sup>7-8)</sup> 이처럼 카이토산 유도체가 방사성폐액 내의 방사성핵종을 효과적으로 흡착할 수 있는 성능이 확인되면 방사성폐기물 처리에 카이토산 유도체를 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 카이토산 유도체에 의한 방사성액체폐기물의 처리에 대한 적용 가능성을 시험평가하기 위해 Biosorb-제올라이트 혼합흡착제의 흡착성능을 시험하였다. Biosorb 흡착체 및 제올라이트에 대한 방사성폐액내의 핵종을 선택적으로 분리하는데 역점을 두어 이온교환선택성, 이온교환능을 고찰하여 최적의 이온교환능 조건을 결정하기 위한 흡착특성 및 메카니즘을 1차로 규명하고 이온교환 장치설계 및 scale up시 필요한 입자내 확산도 및 물질 전달계수를 구하기 위하여 가장 보편적으로 사용하고 있는 회분식계에서 보다 간단한 이론식을 설정하여 실험치와의 상호비교를 통해 이론식의 타당성 및 파라미터 값을 구하는데 역점을 두었다.

## 2. 흡착평형

이온교환이나 흡착에 의한 분리조작에서 기초가 되는 것이 평형이다. 단일성분의 경우는 실험 데이터를 이용하여 흡착등온식을 결정하는 것이 상례이다. 단일성분의 흡착평형은 2개의 파라미터를 갖는 흡착등온식인 Langmuir 및 Freundlich식이 있고 3개 파라미터를 갖는 Sips식, DR(Dubinin-Radushkevich)식, DA(Dubinin-Astakov)식 등이 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Langmuir isotherm : } q = Q_m \frac{bC}{(1+bC)} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich isotherm : } q = k C^{1/n} \quad (2)$$

$$\text{Sips isotherm : } q = Q_m \frac{b C^{1/n}}{(1+b C^{1/n})} \quad (3)$$

$$\text{Dubinin-Radushkevich(DR) isotherm : } q = Q_m \exp(-b \epsilon^2) \quad (4)$$

$$\text{Dubinin-Astakov(DA) isotherm : } q = Q_m \exp\left\{-\left[\left(\frac{kT}{E}\right) \ln\left(-\frac{C_s}{C}\right)\right]^r\right\}, 1 < r < 4 \quad (5)$$

Sips식은 Langmuir 및 Freundlich식을 조합한 형태로서 대부분의 흡착평형을 잘 설명하고 있다. 제올라이트와 같은 흡착표면이 불균일한 경우는 Freundlich isotherm 또는 Sips isotherm type이 적절한 것으로 알려져 있으나 비교적 흡착표면의 에너지 분포가 균일한 흡착제에 의한 흡착은 Langmuir type isotherm에 잘 따른다고 보고<sup>9)</sup>되고 있다.

## 3. 물질이동

제올라이트 내에서 양이온의 이동은 전체 이온교환과정에 영향을 미치게 된다. 그러므로 제올라이트와 용액사이 계면에서의 물질전달계수는 교반속도와 이온교환장치에 의존하며 단일성분의 이온교환실험을 통하여 물질전달계수와 확산계수를 구하여 이동속도를 구해야 한다. 또한 입자내부에

서의 물질이동은 양이온 형태의 Cs, Sr, Co 용액의 확산에 의한 것으로 확산기구의 규명이 필요하다. 일반적으로 이온교환체 내부에서 물질전달은 거대기공(macropore)내의 액체를 통한 확산과 미구구체(microsphere)를 통한 확산의 두 가지 기구에 의해서 일어난다고 알려져 있다. 이 두 가지 기구의 중요성은 두상간의 유효 확산계수의 상대적인 크기에 의하여 결정된다. 흡착물질의 이동속도를 설명하기 위해서는 계면 물질전달계수나 입자내부 확산계수 등을 단일성분의 실험을 통하여 구하고, 흡착제 입자와 용액사이 계면에서의 물질전달계수는 교반속도와 흡착장치의 특성에 관계되며 신뢰할 수 있는 상관식이 제시되어 있다. 입자내부에서의 물질이동은 확산에 의하는 것으로 확산기구의 규명을 요구한다. 이는 흡착물질의 확산기구에 따라 세공확산(pore diffusion), 표면확산(surface diffusion) 및 결합확산(pore and surface diffusion)으로 나눈다.

제올라이트에 의한 Cs, Sr, Co의 이온교환에 관한 속도론적 모델은 다음과 같은 가정하에 유도되었다.

- 제올라이트의 입자는 거대기공과 미세구체로 이루어진 3차원 격자구조의 균일한 다공성 물질이다<sup>10)</sup>.
- Co-ion(이 실험에서는 Cl)은 제올라이트의 거대기공을 자유롭게 통과하지만 미세구체에서는 Donnan 효과에 의해 배척된다<sup>11)</sup>.
- 미세구체는 매우 작아 LDF(linear driving force approximation)에 의하여 단순화할 수 있다<sup>12)</sup>.
- 거대기공을 통하여 Cs 또는 Sr 이온이 확산하고 이어서 미세구체 내로 확산한다.
- 제올라이트내의 미세구체와 거대기공내의 유체사이에 국부적 평형(local equilibrium)이 존재한다<sup>13)</sup>.

제올라이트 내부에서의 물질전달은 수지의 거대기공내의 유체와 미세구체를 통한 확산에 의해 일어난다. 제올라이트 내에서 양이온의 물질수지식과 일정부피의 회분식 분리장치에 대해 물질수지식을 나타내면 다음과 같다<sup>14)</sup>.

$$\frac{\partial C_{p_i}}{\partial t} = \frac{D_{p_i}}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial Q_{p_i}}{\partial R} \right) - \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial Q_i}{\partial t} \quad (6)$$

$$V \frac{dC_i}{dt} = -k_{p_i} a [C_{b_i} - C_{p_i}(R_o)] \quad (7)$$

$$a = \frac{3w}{\rho_b R_o}$$

#### 4. 실험

Biosorb-제올라이트 혼합흡착제를 사용하여 세슘, 스트론튬, 코발트 등 3종의 모의핵종에 대해 단일성분 및 혼합성분에 대한 흡착실험을 수행하였다. 흡착제로는 Biosorb(동국정밀화학)와 제올라이트(AW-500, 5A Aldrich Co.)를 혼합하여 사용하였다. 제올라이트는 약 20~30%의 바인더(binder)를 함유하고 있어 이를 분쇄하여 표준체로 선별하여 40~60mesh 정도의 입자만을 사용하였고, 흡착제중의 불순물 제거를 위해 60℃의 증류수로 여러 번 세척한 후 24시간 방치한 다음 진공건조기에서 약 75℃로 건조하였다. 흡착실험용 모의폐액은 현재 원자력발전소에서 발생하는 세탁폐수의 화학적 조성(표 1)을 참조하여 제조하였다. 용액제조는 상용 특급시약인 CsCl 및 SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>를 증류수에 각각 용해시켜 각각 1 x 10<sup>-2</sup>M 용액을 제조하여 stock solution으로 하고 일정농도의 모의폐액을 제조할 때 이것을 희석하여 사용하였다. 실험장치는 흡착실험에 일반적으로 사용되는 장치(그림 1)를 사용하였으며 실험은 항온상태(실온, 23℃)에서 수행하였다. 흡착평형실험은 500ml 삼각플라스크에 흡착용액 200ml을 넣고 흡착제 일정량을 넣은 다음 항온진탕조(23℃)에서 최대 7일간 진탕하는 방식으로 수행하였다. 흡착이 진행되는 동안 일정 간격으로 시료를 채취하여 상등액 중의 핵종 농도변화를 측정하였다. 각 실험조건에서 흡착제의 양과 흡착용액의 비를 일정하게 유지하였다. 모의핵종의 흡착량(mg 금속이온/g-혼합흡착제)을 구하기 위해 흡착평형에 도달

한 후 최종적으로 상등액에서 시료를 채취하고 pH를 측정하였다.

각 시료분석을 위해 원심분리기 및 0.45 $\mu$ m의 filter membrane을 사용하여 시료내에 잔류하는 흡착제 미세분말을 제거하는 전처리 과정을 수행하였다. 폐액의 농도는 Aurora사의 AI100GF atomic absorption(AA) spectrophotometer로 분석하였다. 모의 핵종의 혼합흡착제에 대한 분배계수는 아래의 식으로 계산하였다.

$$K_d = \frac{(C_o - C_f)V}{m}$$

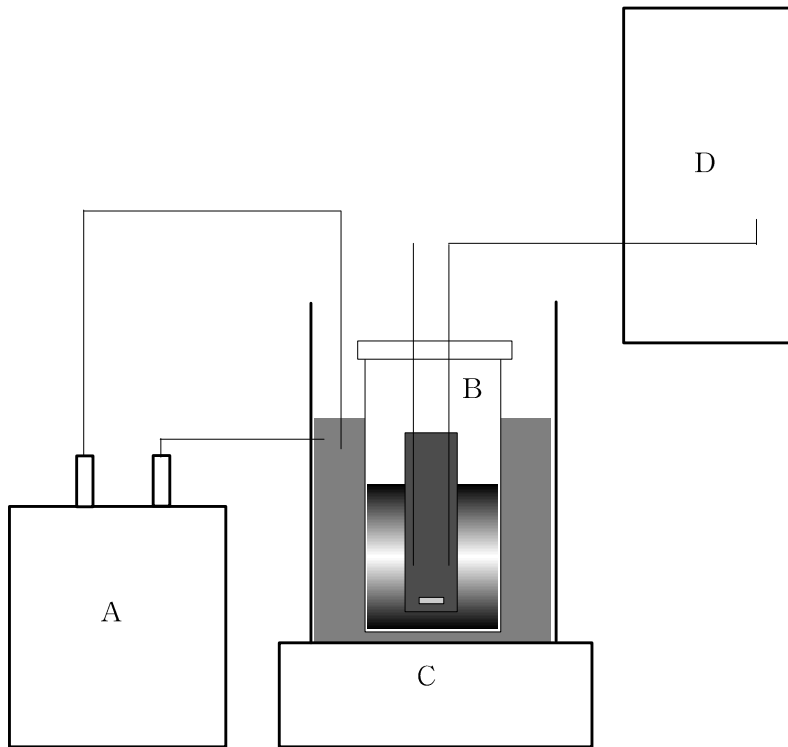
여기서  $C_o$ 는 용액내 금속이온의 초기농도(mg/L),  $C_f$ 는 평형상태에서 용액내 금속이온의 최종농도(mg/L)이고  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 는 사용한 흡착제 양이다.

## 5. 결과 및 토론

제올라이트에 대한 Cs 및 Sr 이온의 흡착평형 실험 결과해석은 일반적으로 물리흡착 반응에서 널리 이용되고 있는 등온식중 하나인 Langmuir isotherm을 기본식으로 이용하였다. 실험결과 제올라이트 중 AW-500(chabazite)의 경우 Cs 이온이, 13X(faujasite)는 Sr 이온이 더 효과적으로 흡착되었다. 또한 카이트산 유도체의 방사성핵종에 분리능이 우수하여 방사성폐액 처리에 유리한 것으로 판단되었다. Biosorb-제올라이트 혼합흡착제를 사용하여 방사성핵종을 제거하는 실험을 수행한 결과 분배계수는 Cs의 경우 10-50, Sr의 경우 40-100, Co의 경우 50-100을 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

1. Faubel W. and S.A. Ali, Radiochemica Acta 40, 49(1986).
2. Rolly J.W., "Utilization of Zeolites for the Removal of Radioactive from Liquid-Waste Streams", ORNL TM-7782(1981).
3. H. Kuribayashi, Y. Koshiba, K. Suzuki and M. Shibuya, "Radionuclide Separation Process(RASEP)," Proc. Waste Management '87, Tucson, USA, Vol. 3, p.89(1987)
4. R. A. A. Muzzarenlli, Chitin, Pergamon Press, NY(1977).
5. R. A. A. Muzzarenlli, Carbohydr. Polymers, 5, 85(1985).
6. R. A. A. Muzzarenlli and A. Zattoni, Int. J. Biol. Macromol., 8, 444(1986).
7. K. Inoue, Y. Baba and K. Yoshizuka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 2915(1993).
8. C.G. Gbelein and C.E. Carraher, Jr., Biotechnology and Bioactive Polymer, p.35, Plenum Press, New York(1994).
9. Dittl, P., Coughlin, R.W. and Jere, E.H., J. Colloid Interface Sci., 63, 410(1978).
10. Yoshida, H. and Kataoka, T., Can. J. Chem. Eng., 63, 430(1985).
11. Saunders, M.S., Vierow, J.B., and Carta, G., AIChE J., 35, 53(1989).
12. Moon, H. and Lee, W.K., Chem. Eng. Sci., 41, 1995(1986).
13. Carey, G.F. and Finlason, B.A., Chem. Eng. Sci., 30, 587(1975).
14. Mistic, D.M., Sudo, Y., J. Chem. Eng. Japan, 10, 70(1977).



- A : constant temperature bath  
 B : batch adsorber  
 C : magnetic stirrer  
 D : AA spectrophotometer

Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experiment apparatus.

Table 1. Chemical Composition of Simulated Liquid

(단위 : ppm)

Composition	Concentration
Na <sup>+</sup>	110
K <sup>+</sup>	5
Ca <sup>2+</sup>	20
Mg <sup>2+</sup>	5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Cl <sup>-</sup>	50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	150
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	80
surfactant	100

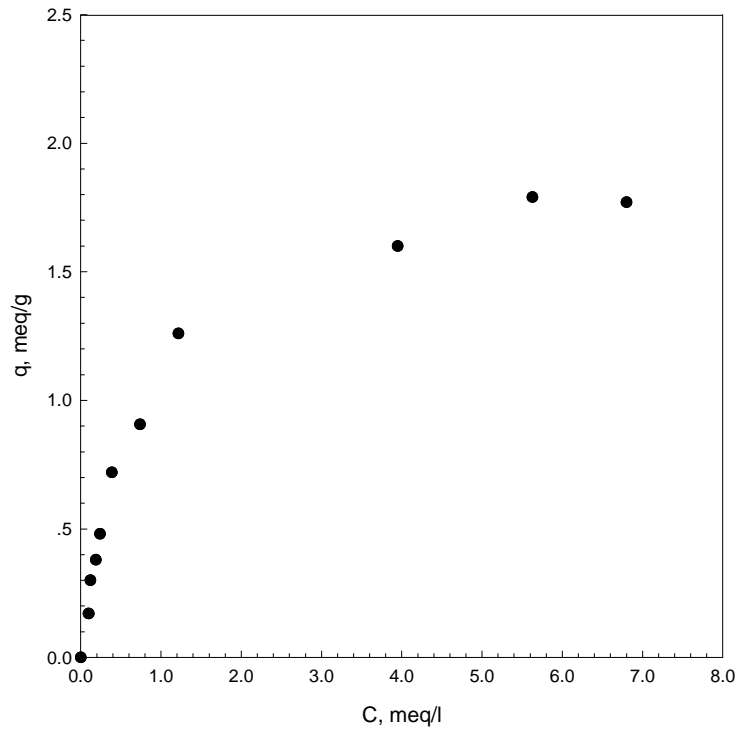


Figure 1. Adsorption isotherm of Cs on zeolite AW-500.

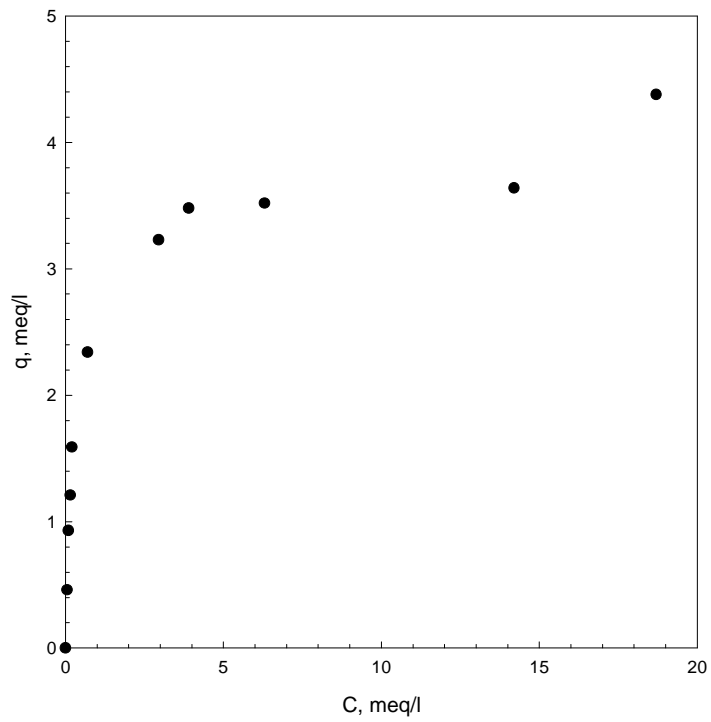


Figure 2. Adsorption isotherm of Sr on Zeolite 13X.