

Development of high-efficiency cesium adsorbent(HECA) for cesium removal from cesium contaminated water

**2021 한국원자력학회 춘계학술대회
2021. 5. 13**

**임병우, 주종식
원자력환경기술개발(주)**

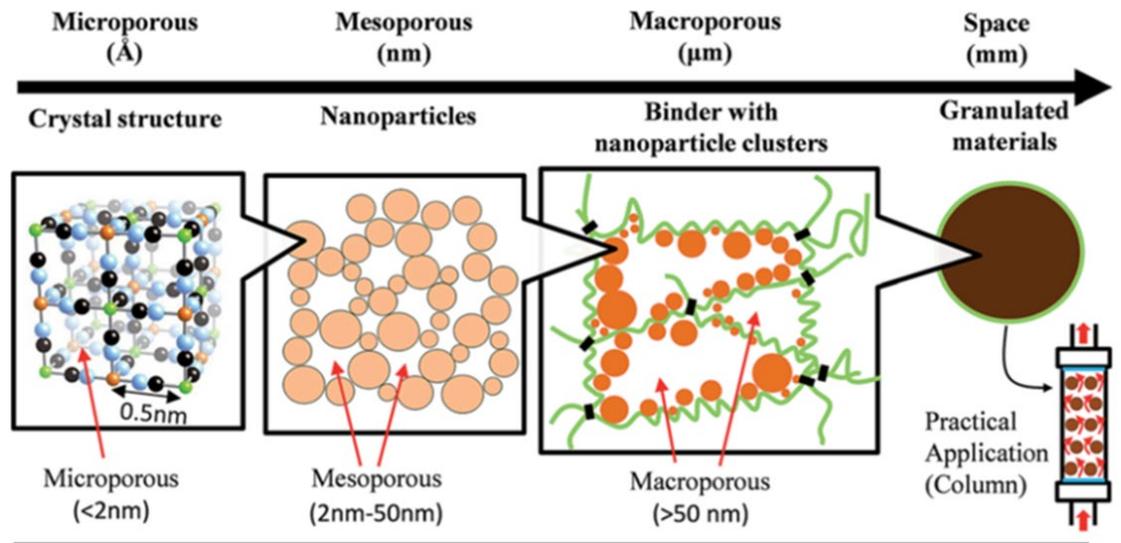
- 세슘은 수용성이면서, 650°C 이상의 고온에서 휘발하는 성질을 갖고 있어, 오염물에서 세슘을 분리 회수하기 위해 통상적으로 세정법과 용융법을 이용한 제염방법을 이용
- **용융법**을 이용한 제염기술은, 많은 에너지가 투입되고 첨가제가 추가되며, 세슘을 고정시키기 위하여 고농도 폐기물을 소결 고화하는 프로세스를 적용하기 때문에, 설비의 대형화에 따른 고비용이며 폐기물의 용량 감소가 불리하여 실용화에 한계
- **세정법**을 이용한 제염기술은, 세슘흡착능이 우수한 프루시안블루를 사용하고 있으나, 세슘을 흡착한 프루시안 블루 나노입자를 회수하기 위하여 응집침전법을 사용하는 프로세스는 실용화가 곤란
- 방사능세슘 오염수에서 세슘을 효과적으로 회수하기 위해서는, 오염물에 혼재한 다양한 경쟁 이온중에서도 **선택적으로 세슘을 흡착 고정**해야 하고, 세슘을 흡착고정한 **흡착재 자체의 회수가 용이**해야 함
- 방사성폐기물로 취급해야 할 세슘이 농축된 흡착재는 처리처분의 관점에서 **부피 감용성**이 우수해야 하고, 장기적인 **안전관리**가 가능하여야 함



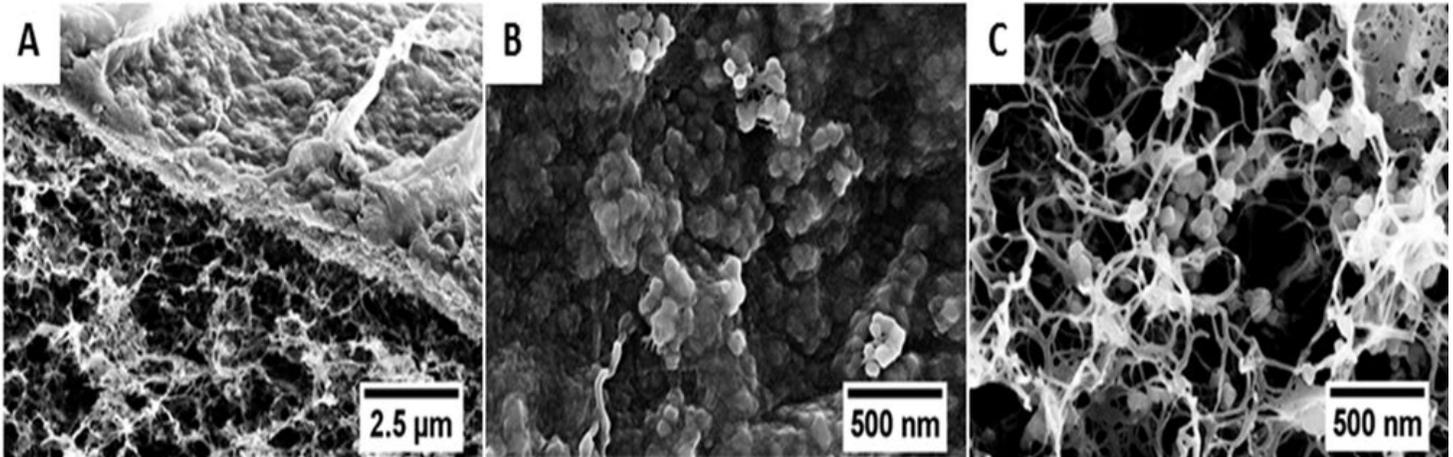
문제점 해결

❖ 원자력환경기술개발(주)은 프루시안블루를 기반으로 하는 비즈 형태의 **고효율 세슘흡착재 (HECA : High Efficiency Cesium Adsorbent)**를 대량생산하는 제조기술을 개발

고효율 세습흡착재(HECA)의 구조



PB의 결정구조 및 흡착재의 다중 공극 (Microporous, Mesoporous, Macroporous) 비즈타입 HECA를 충전한 카트리지



흡착재의 표면, 단면, 내부의 SEM 이미지
3D 망상구조로 반응면적의 극대화를 구현

HECA의 세슘흡착 메카니즘

- HECA의 세슘에 대한 흡착성능은, 흡착실험 결과를 Langmuir 및 Freundlich isotherm model을 이용하여 해석

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Langmuir isotherm model})$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Freundlich isotherm model})$$

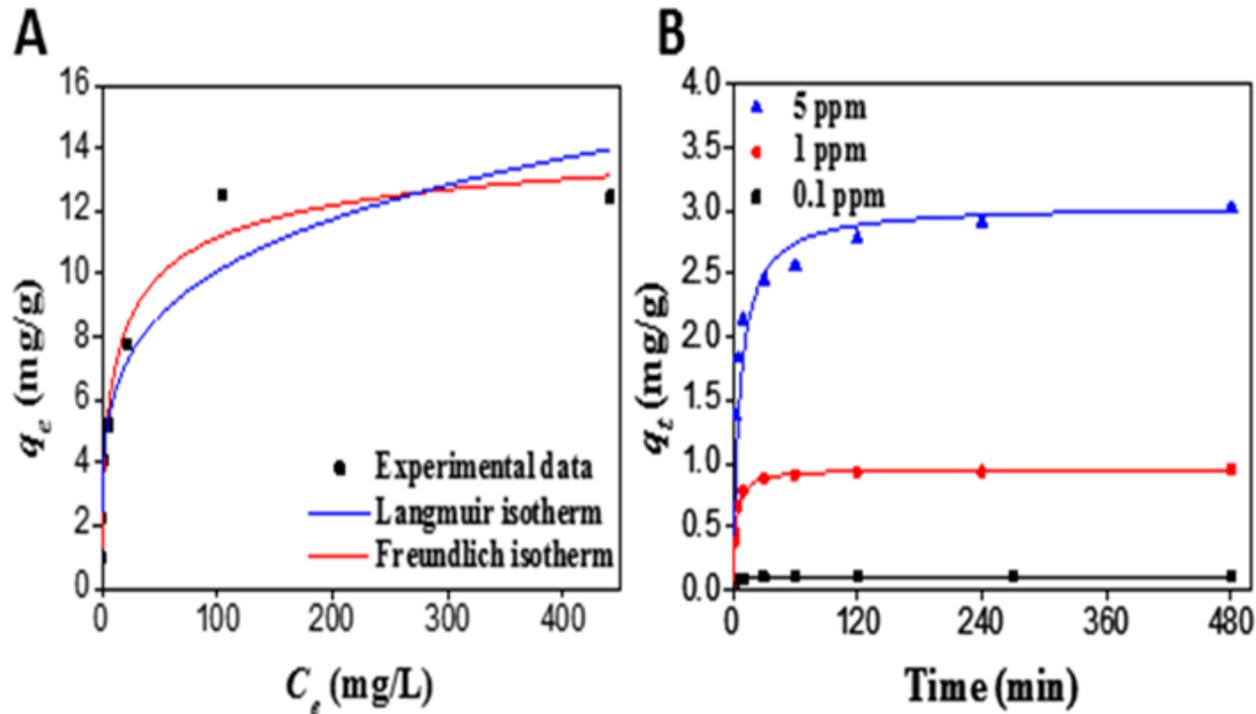
q_e : equilibrium adsorption capacity
 q_{\max} : maximum adsorption capacity
 C_e : equilibrium cesium concentration
 K_L : affinity coefficient
 K_F : measured adsorption capacity
 $1/n$: adsorption intensity

Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
K_L (L/mg)	q_{\max} (mg/g)	R2	K_F (L/mg)	n	R2
0.23	15.38	0.95	3.67	4.55	0.90

HECA 의 세슘 흡착에 관한 isotherm model의 변수

HECA의 세슘흡착 메카니즘

- HECA의 세슘 adsorption kinetic 결과, HECA의 세슘 흡착율을 분석하는데 이용.
- 각각 0.1, 1, 5 ppm의 세슘 수용액상에서 HECA는 모두 30분 이내로 평형에 도달
- 이는 3차원의 지지체 기반의 HECA가 효과적으로 세슘을 지지체 내부로 끌어당겨 고정

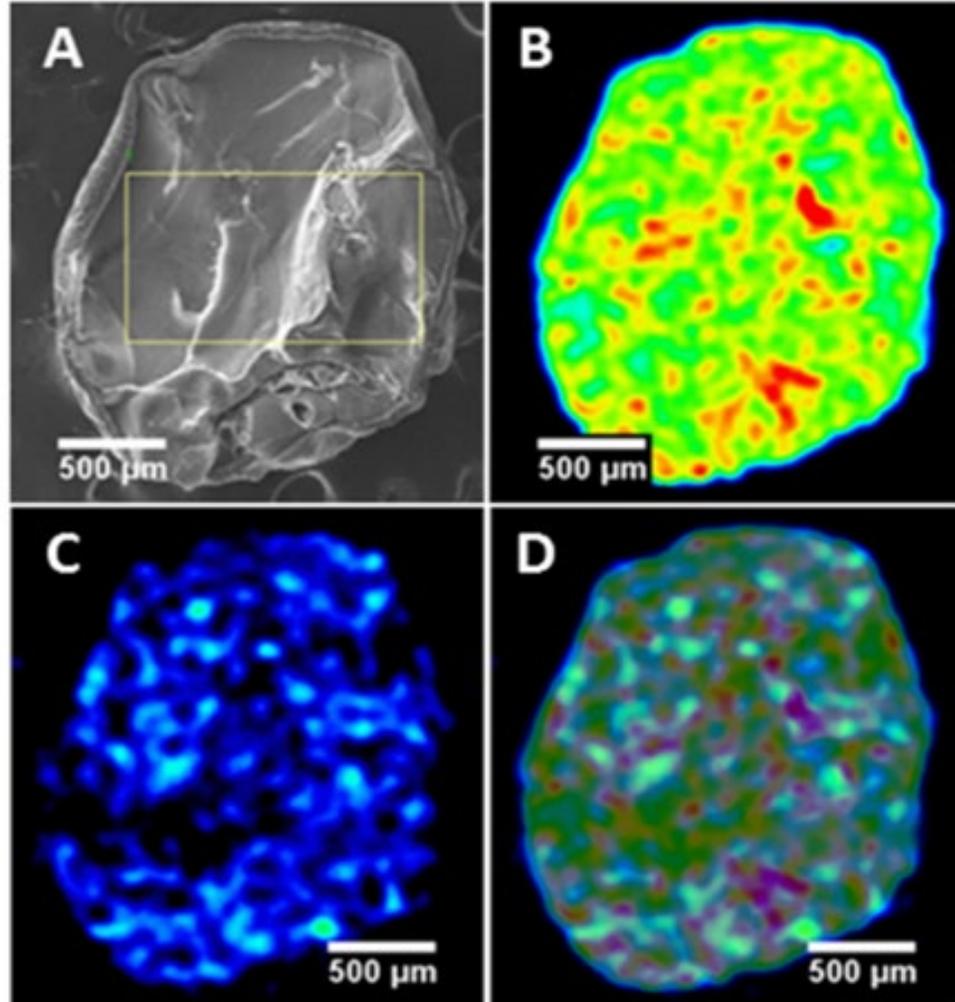


고효율세슘흡착재(HECA)의 세슘흡착 실험
(A) 등온흡착실험 결과 및 Langmuir, Freundlich 등온흡착 모델식을 이용한 흡착실험결과 모델링.
(B) 흡착운동실험결과 및 2차 흡착운동방정식을 이용한 흡착실험결과 모델링.

HECA의 세슘흡착 메카니즘

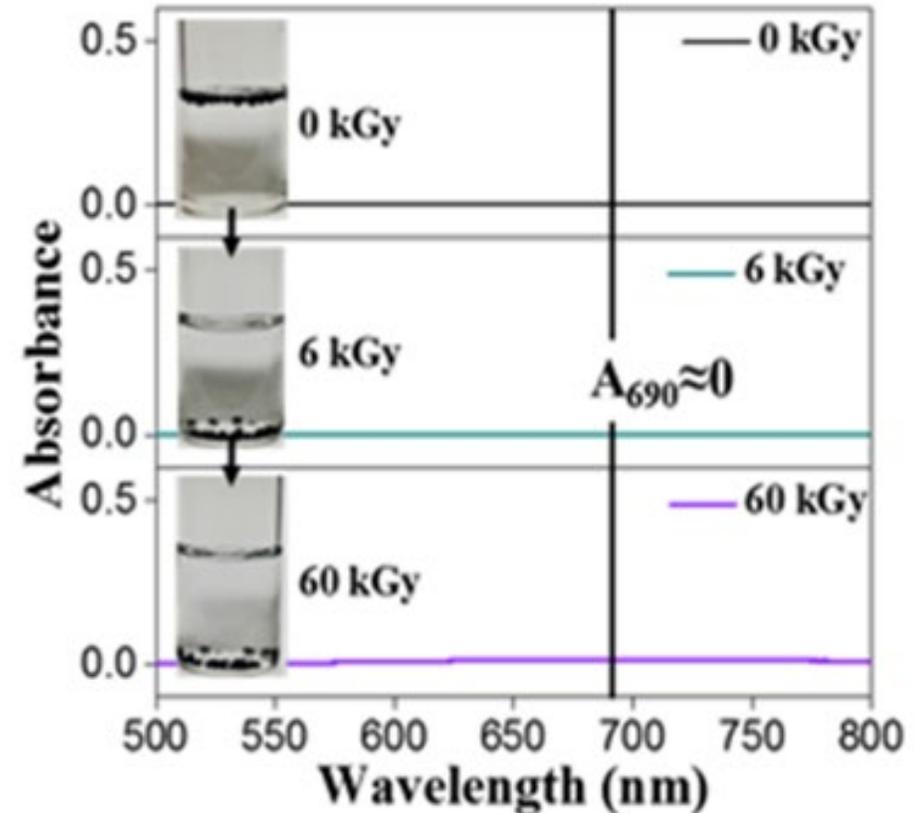
HECA 내부에 PB 나노입자가 균일하게 도포되어 분포하고 있으며, PB 내부로 세슘이온이 효과적으로 확산되어 흡착되었음을 확인

세슘 흡착반응 후 HECA 내부의 (A) SEM 이미지. (B) Fe 원자의 분포. (C) Cs 원자의 분포. (D) Fe 및 Cs 원자 분포의 병합.



HECA의 물리화학적 안정성

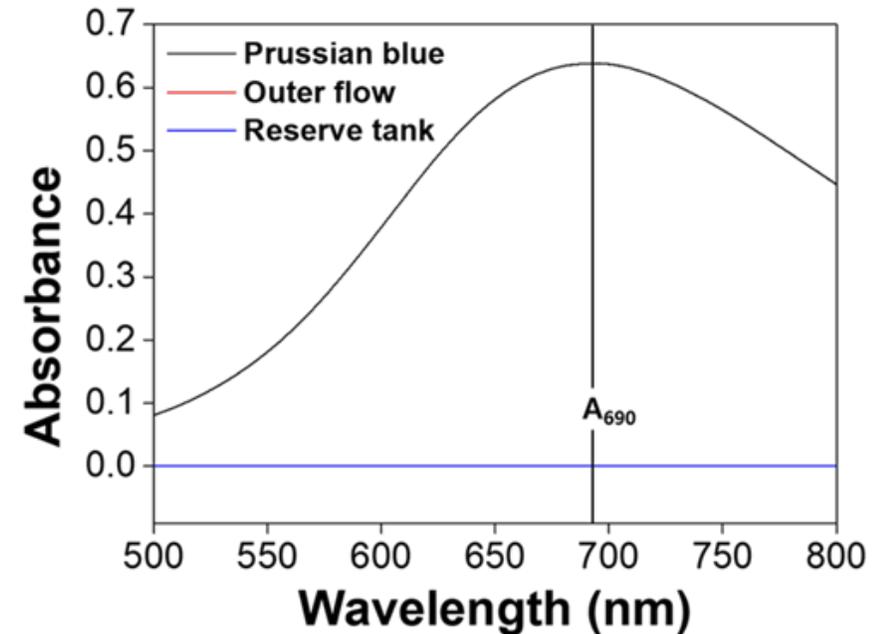
- ▶ 방사성세균 흡착재는 고강도의 에너지인 감마선을 방출하는 세균 동위원소를 흡착하기 때문에 방사선에 대한 물리화학적 안정성이 중요.
- ▶ HECA의 방사성세균 흡착을 가정하여, 0, 6, 60 kGy의 감마선을 조사한 후, 수용액의 UV 흡광도를 측정하여 PB 나노입자가 HECA로부터 용출되었는지 분석
- ▶ PB 나노입자가 분산된 수용액은 690 nm에서 특정한 absorbance 피크가 출현하는 반면, HECA는 감마선을 조사한 이후에도 absorbance의 차이가 없어, PB 나노입자를 용출하지 않고 물리화학적 구조를 안정적으로 유지



HECA의 감마선에 대한 안정성 실험 결과

HECA에서 용출되는 PB입자의 정량 분석

- ▶ 세습 제거 프로세스에서 PB나노입자가 용출되면, 방사성세습을 흡착한 PB가 자연계로 유실되어 추가적인 회수공정을 필요로 할 뿐만 아니라, 유실된 프루시안 블루가 분해되어 생기는 시아나이드 (cyanide, -CN)는 2차 오염을 유발할 수 있으므로, 흡착재에서 PB가 용출되지 않아야 한다
- ▶ 출수 (outer flow)와 리저버 탱크 (reserve tank)의 용액을 자외 및 가시선 분광기 (UV-vis spectrophotometer)로 분석



분광기를 이용한 PB 나노입자 용출 실험

HECA의 세슘흡착성능

고효율세슘흡착재(HECA)

방사능세슘 흡착능력이 우수한
고효율세슘흡착재 **양산기술개발**

필터 카트리지에 충전하여
사용이 간편한 Beads 형태로 제조

Beads 내부는 다중 공극의 네트워크구조,
흡착반응면적 극대화

특장점

오염수내에 경쟁이온이 많아도,
세슘 선택성이 높은 흡착성능(99.9%)

세슘 **흡착용량**이 매우 커서, 많은 양의
방사능오염수를 제염정화

건조시 흡착재의 수축으로
발생폐기물이 적어 폐기물**처리비가 절감**



고효율세슘흡착재와 제올라이트 흡착재의 흡착성능 비교 그래프

- 오염수에 경쟁이온(K, Na 등)이 많아도 세슘 선택성 흡착성능
- 흡착용량이 커서, 오랜 시간동안 높은 방사능흡착율 99.9% 유지

- ▶ 원자력환경기술개발(주)은 세습흡착능이 우수한 고효율세습흡착재(HECA)의 대량생산 제조기술 개발.
- ▶ 제염후 흡착재의 회수 간편성을 고려하여 필터 카트리지에 충전하는 비즈 형태로 제조
- ▶ 흡착재 건조시 부피가 대폭 축소, 세습을 고정한 상태로 폐기물 감용, 방사성폐기물의 저장과 최종처분 관점에서 대단히 유용.
- ▶ 고효율세습흡착재를 기반으로 하는 세정법에 의한 제염기술은, 프로세스가 심플, 제염작업 피폭선량이 최소화.

➔ 고효율세습흡착재를 사용하는 제염 프로세스로
방사능세습 오염수, 세습오염 소각비산재, 세습오염 토양 등,
환경중의 방사성세습의 제거에 효과적으로 대응 기대.