

다성분염 매질에서의 우라늄 흡착제거

이혜영, 정종헌*, 문제권*, 오원진*, 설용건
연세대학교 화학공학과, 한국원자력연구소*

Adsorption Removal of Uranium in Multi-component Salt Medium

H.Y. Lee, C.H. Jung*, J.K. Moon*, W.Z. Oh*, Y.G. Shul
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University
Korea Atomic Energy Research Institute*

서론

폐액 중 우라늄(VI)의 선택적 제거나 회수 방법으로, 미생물에 의한 환원/침전, 응고, 이온교환, 석회연화, 활성 알루미나나 활성 탄소에 의한 흡착 등과 같은 다양한 물리적, 화학적 그리고 생물학적 방법들이 사용되어 우라늄(VI) 제거에 비교적 성공적으로 이용되었으나 대부분의 이러한 종류의 기술들은 폐액 중 우라늄(VI) 농도가 높은 경우 제한된 제거용량 때문에 적용에 한계가 있다. 또한 다양한 다공성 탄소전극물질에 의한 구리, 납, 카드뮴, 및 니켈 등과 같은 금속이온 처리에 효과적으로 사용되는 전착방법은 우라늄과 스트론튬 같은 양이온 금속의 환원 전위가 매우 높기 때문에 실용적 방법이 아니므로 전착의 대체기술로 전기흡착방법이 효과적이다[1]. 전기흡착 기술은 탄소체의 높은 전기전도도와 흡착 용량을 이용하고 단순 전위 역전에 의한 탈착 및 전극흡착제의 재생이 용이한 특징을 가지며, 이온교환, 역삼투, 전기투석, 및 증발법에 비해 오염이 적고, 에너지 효율적이며 소요 비용이 적은 경제적인 기술임이 입증되었다[2]. 또한 전기흡착제로서의 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)는 미세공만으로 이루어진 구조적 특성으로 인하여 전기 화학적 활성종이 전극기공에 접촉할 수 있는 접촉면적이 넓고 기공으로 유체가 쉽게 침투할 수 있으며, 취급 및 조작성이 간편하고 전기전도성이 우수하므로 전기흡착의 흡착전극재로 매우 효과적이다[3]. 본 연구에서는 이러한 특징을 갖는 전기흡착기술과 활성탄소섬유 전극을 사용하여 고농도 화학염 매질속에 수백 ppm의 우라늄이 함유된 슬러지 폐액으로부터 우라늄만을 선택적으로 흡착 제거하여 폐액을 1 ppm이하의 무구속 방출수준까지 처리할 수 있는 전기흡착공정의 적용 가능성과 조업조건을 조사하기 위한 실험을 수행하였다.

실험

U(VI) 이온의 고정층 전기흡착 실험은 Fig. 1과 같은 전류흐름과 용액의 흐름이 평행한 flow-through cell을 사용하였다. 내부 직경이 2cm인 PTFE chamber내에 작용전극으로 사용된 비표면적과 전기전도도가 큰 부직포 형태의 활성탄소섬유(ACF)를 백금망과 여과지 사이에 장착하였다. 이 백금망은 ACF 전극의 지지체 역할뿐 아니라 전극과의 전기전도가 효과적으로 일어나게 current collector로 사용되었다. 기준 전극은 전위의 재현성이 좋고 취급이 용이한 Ag/AgCl (with saturated KCl) 전극을 사용하였고 pt wire를 상대전극으로 사용하였다. 가용전위는 potentiostat (EG&G M273)를 사용하여 원하는 전위로 조절하였다. 전해질 용액으로는 16 MΩ·cm 이상의 저항값을 갖는 탈염수로 제조한 NaNO₃, NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂ 등의 용액을 단독 혹은 혼합하여 사용하였으며, 입자상의 UO₂(NO₃)₂·6H₂O (Merck Co.)를 고농도로 제조한 후 전해질 용액에 혼합하여 원하는 농도의 실험용액으로 제조하여 사용하였다. 혼합용액의 pH는 0.1N NaOH 또는 HCl을 첨가하여 조절하였다. 용액중의 용존 산소는 전극 표면에서 쉽게 환원될 수 있기 때문에 실험 전에 N₂ 가스로 40분간 용액을 탈기시켰다. 페러데이 반응이 일어나지 않는 전위 범위

내에서 가용전위, 공급액의 유량과 전해질 등을 변화시키면서 U(VI) 이온의 시간에 따른 흡착거동을 조사하였다. 또한, 공급액 중 U(VI) 농도를 변화시켜 ACF의 흡착용량을 조사하였다. 유출액 중 U(VI)의 농도는 발색시약으로 Arsenazo III를 사용하여 $\lambda=655$ nm 파장에서 UV-VIS 분광광도계(Spectronic 1201, Milton Roy)를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서는 $1680\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 BET 비표면적과 $7.2(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 의 큰 전기전도도 값을 갖는 ACF부직포를 흡착전극재로 사용하여 선택적으로 U(VI) 이온에 대한 전기흡착 실험을 수행하였다.

U(VI)제거에 대한 가용전위의 영향을 알아 보기위해, ACF felt 전기흡착제에 의한 U(VI)의 전기흡착 실험을 여러 음의 가용전위 조건에서 수행하였으며, 전위가 가용되지 않은 일반흡착 결과와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. -0.9V 의 조건에서는 15시간동안 파과 발생 없이 설정된 유출액 중 U(VI)의 허용 기준인 1ppm이하의 농도로 일정하게 유지된 반면, -0.3V 에서는 8시간 이후 서서히 파과가 발생하기 시작함을 알 수 있다. 이에 비해 전위를 가용치 않은 OCP(Open Circuit Potential)흡착의 경우 cell 통과 시작 1시간 이후부터 급격한 파과가 발생함을 알 수 있다. 즉, 음의 전위 증가에 따라 누적 흡착량이 크게 증가하고(15시간 통과 후 $Q_{-0.3\text{V}}=165\text{mg}_{\text{uranium}}/\text{g}_{\text{ACF}}$, $Q_{-0.9\text{V}}=180\text{mg}_{\text{uranium}}/\text{g}_{\text{ACF}}$), 전기흡착 속도 또한 전위 가용 증가에 따라 증가한 사실로부터 전기흡착 공정의 높은 전위의존성과 ACF전극에 가용된 음전위의 크기가 U(VI)의 흡착속도를 조절하는 것을 알 수 있다. ACF 전기흡착제의 전기흡착용량을 조사하기 위해, -0.9V 에서 슬러지 폐액 중 U(VI)의 농도 범위인 100ppm과 350ppm U(VI)용액의 장시간 전기흡착거동 실험을 수행하여 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100ppm U(VI)농도에서는, 45시간의 처리시간 동안 파과 발생없이 1ppm이하의 무구속 방출허용기준을 만족하며, $576\text{mg}_{\text{uranium}}/\text{g}_{\text{ACF}}$ 의 흡착용량과 97%이상의 제거율을 나타낸 반면, 350ppm U(VI)농도에서는 45시간의 통과 후 흡착용량이 $801\text{mg}_{\text{uranium}}/\text{g}_{\text{ACF}}$ 으로 더 큰 흡착용량에도 불구하고, 초기부터 파과가 시작되어 8시간 이후 $C/C_0 = 0.6$ 의 극히 높은 유출액 농도와 39%의 낮은 흡착 제거율을 나타내어, U(VI)의 방출 허용기준치를 만족시키지 못하였다. 따라서 350ppm이상의 U(VI)공급용액을 희석하여 저농도로 처리하거나, 유량이나 충전밀도 등과 같은 수력학적 인자의 조절에 의해 전기흡착 공정을 적용하는 것이 필요하다고 생각된다. 전기흡착 처리 속도를 조사하기 위해, 유량을 변화시켜 1M NaNO_3 전해질 중 함유된 100ppm U(VI)의 전기흡착거동 실험을 수행하여 Fig. 4에 이 결과를 나타내었다. 예상한대로 높은 유량범위에서는 유량의 증가에 따라 파과가 신속히 발생하였으며(2.0 ml/min 에서 $\tau_{BT}=420\text{min}$, 1.5ml/min 에서 $\tau_{BT}=500\text{min}$) $0.5 \sim 1.0\text{ml/min}$ 유량범위에서는 45시간동안 파과가 관찰되지 않았고 매우 유사한 흡착거동을 나타내었다. 그러나 폐액 처리 용량면에서 0.5ml/min 유량에 비해 1.0ml/min 에서의 처리가 유리하므로 약 $20\text{ml}/\text{cm}^2/\text{hr}$ 의 처리유량이 전기흡착공정에서의 설계기준이 될 수 있다. 전해질 종류에 따른 U(VI)의 전기흡착거동을 -0.9V 의 전위조건에서 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 미처리 상태의 전기흡착제에 의한 1M NaNO_3 나 1M NH_4NO_3 등을 단독으로 사용한 경우, U(VI)의 제거가 거의 이루어지지 않았는데 이는 용액 중 존재하는 음이온의 일부가 환원되는데 기인한 것으로 생각된다. 따라서 이러한 음이온의 환원을 억제할 수 있는 조건으로 흡착제를 전처리한 경우, U(VI)의 제거가 매우 우수하여 100ppm U(VI) 공급용액으로부터 유출액 중 U(VI)농도가 1시간만에 1ppm이하로 감소하였다. ACF의 전처리후 각 1M의 NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합용액을 전해질로 사용한 경우에도 이들 전해질 염이 단일성분으로 존재할 경우와 유사한 흡착거동을 나타내었다.

참고문헌

- [1] D.G. Kinniburgh, M.L. Jackson, Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clay in Adsorption of Inorganics at the Solid-Liquid Interfaces, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI, 1981
- [2] P.T. Kissinger, C.R. Preddy, R.E. Shoup, W.R. Heineman, Fundamental Concepts of Analytical Electrochemistry in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York, NY, 1996
- [3] K. Kinoshita, Carbon: Electrochemical and Physical Properties, Wiley, New York, NY, 1988

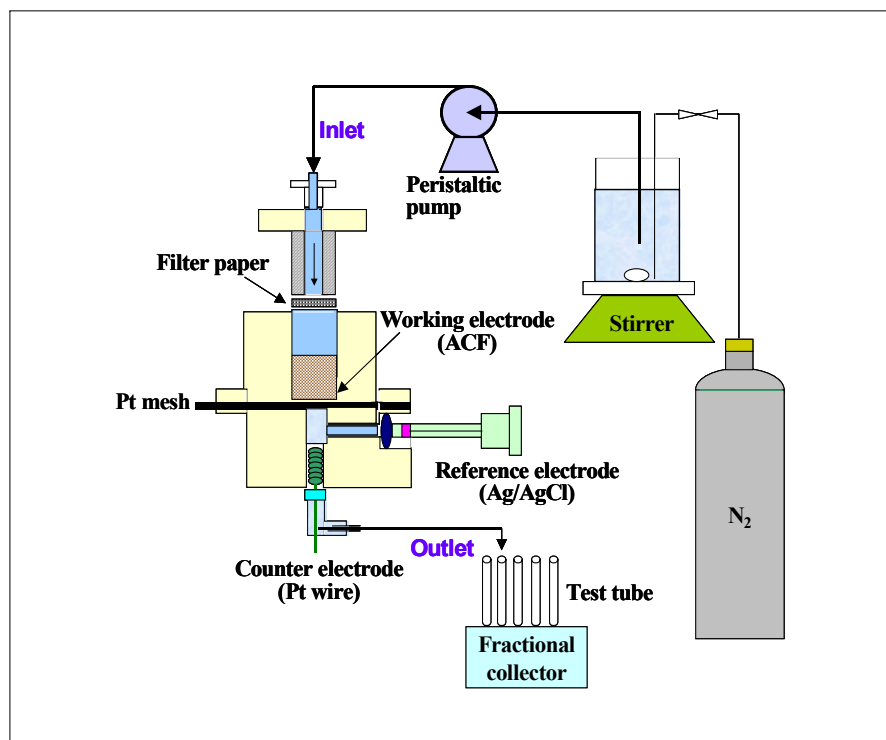


Fig. 1. Experimental system for flow-through electrosorption

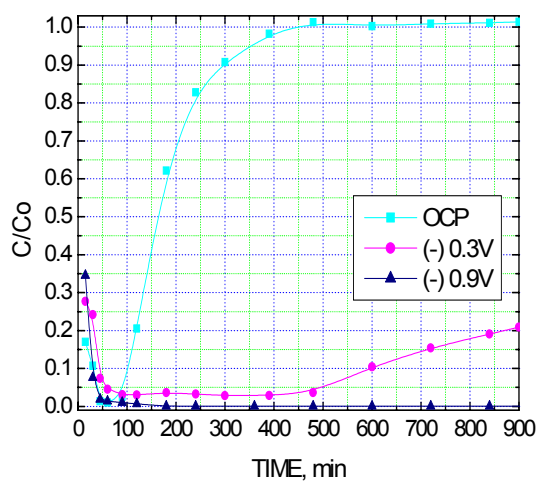


Fig. 2. Electroadsorption of U(VI) with variation of potentials.

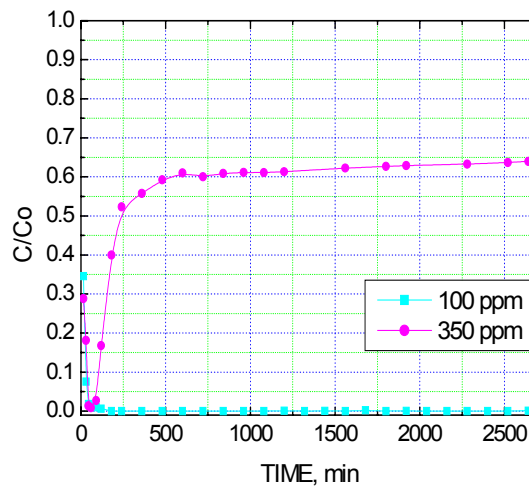


Fig. 3. Long term test of U(VI) electroadsorption at -0.9V.

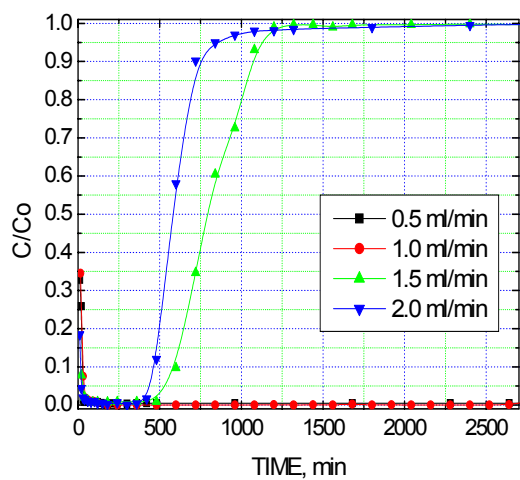


Fig. 4. Electroadsorption of U(VI) with variation of feed flow rates at -0.9V.

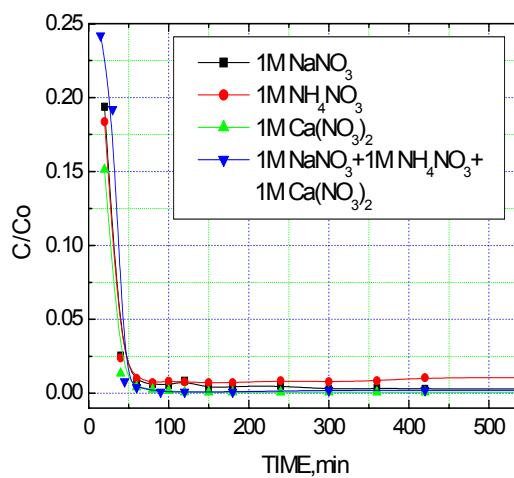


Fig. 5. Electroadsorption of U(VI) in various electrolytes at -0.9V.