

활성알루미나를 이용하여 방사성 폐수 중 I⁻와 IO₃⁻를 제거하는 방법

임헌성 · 이석근★

한국화학연구원 화학분석센터

(2009. 8. 11. 접수, 2009. 10. 23. 승인)

Removal of I⁻ and IO₃⁻ from Aqueous Solution

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee★

Chemical Analysis Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

(Received August 11, 2009, Accepted October 23, 2009)

요 약: 본 연구는 수용액 중에 존재하는 방사성 동위원소인 요오드 즉, 요오드이온(I⁻), 요오드산이온(IO₃⁻) 및 요오드(I₂)를 효과적으로 제거하는 방법에 관한 것이다. 별도로 물리적 화학적 변화의 과정이 필요하지 않고, 표면 개질된 활성 산화알루미나와 활성탄을 이용하여 완전하게 제거할 수 있어 방사성 폐수 및 일반 산업폐수에도 유용하게 적용될 수 있다. 요오드이온(I⁻), 요오드산이온(IO₃⁻)의 혼합수용액 중의 각 이온들은 은 처리된 염기성 알루미나와 산성 알루미나를 이용한 흡착제거 방법으로 각각 99% 이상 제거하는 효과를 나타내었다.

Abstract: ¹²⁹I is especially one of the most harmful radioactive elements because of its long half-life ($t_{1/2}=1.7 \times 10^7$ yr). The efficient removal of iodide (I⁻) and iodate (IO₃⁻) in a aqueous solution by adsorption using activated alumina and activated carbon was studied. The removal efficiency was over 99% for iodide ion with silver treated basic alumina and iodate ion with acidic alumina or silver treated acidic alumina without any chemical addition or physical treatments.

Key words : iodine, iodide, iodate, radioisotope, radioactive, activated alumina

1. 서 론

방사성 요오드 동위원소의 반감기는 수 시간에서 수 일로 비교적 짧아 수개월 정도의 방치로 대부분 감쇄가 가능하지만, 요오드-129는 반감기가 1.57×10^7

년으로 방치하는 것만으로는 감쇄가 불가능할 뿐만 아니라 여러 가지 환경문제를 일으킨다. 따라서 미량의 농도라도 효과적으로 제거되어야만 한다.¹⁾

수용액 중의 요오드는 요오드이온(I⁻), 요오드산이온(IO₃⁻) 및 요오드(I₂)의 형태로 존재할 수 있으나, 주로

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail : leesg@kriect.re.kr

요오드 이온이나 요오드산 이온이며 pH가 낮을 경우 요오드 이온이 주종을 이룬다.² 이러한 다양한 화학적 형태로 존재하는 요오드를 효과적으로 제거하는 것은 매우 중요한 일이며 많은 연구들이 행하여지고 있다.

일반적으로 요오드 이온을 제거하기 위해 가장 많이 적용되고 있는 처리방법으로는 유기 음이온 교환수지 또는 활성탄을 이용한 방법이다.³⁻⁶ 유기 음이온 교환수지로 요오드이온을 제거할 경우 요오드의 이온 형태 즉, 요오드이온(I^-), 요오드산이온(IO_3^-)의 종류에 따라 음이온 교환수지에 의해 제거되는 효율이 다르다. 이것은 요오드이온(I^-), 요오드산이온(IO_3^-)과 음이온 교환수지의 이온 교환의 반응 특성이 완전하게 일치하지 않기 때문이다. 결과적으로 요오드이온(I^-)에 비하여 요오드산이온(IO_3^-)은 제거하기가 어렵다는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 유기 음이온 교환수지로는 수용액에 일부분 존재하는 요오드(I_2)도 제거되지 않고 그대로 배출된다. 따라서 음이온 교환수지로 처리할 경우 제거효율에 한계가 있으며, 이렇게 제거율에 문제가 있기 때문에 요오드의 이온형태를 일정한 단일 형태의 이온 상태로 만들어 주어야하는 별도의 방법이 필요하다. 황철석으로 다양한 형태의 요오드를 요오드 이온으로 만든 다음 음이온교환수지로 제거하는 방법⁷도 제시되고 있으나 많은 시료의 양과 복잡한 매질의 폐수일 경우 정량적으로 일정한 화학적 형태 즉, 요오드이온(I^-)으로 만들기는 사실상 불가능하므로 이에 따라 요오드의 완전한 제거에는 한계가 있다.

또한 활성탄을 이용한 요오드 이온의 제거방법은 요오드(I_2) 또는 유기요오드화합물의 제거에는 효과가 우수하나 요오드이온(I^-), 요오드산이온(IO_3^-)의 이온 상태에서는 거의 제거 특성을 나타내지 않기 때문에 활성탄 단독의 사용은 별다른 효과가 없다. 이에 따라 요오드이온(I^-), 요오드산이온(IO_3^-)을 별도의 화학적으로 산화 처리방법을 적용하여 요오드(I_2) 상태로 전환한 다음 활성탄에 의한 흡착으로 제거방법이 고안되었으나 이는 요오드(I_2)가 물에 대한 용해도가 낮은 승화성 물질이므로 방사성 폐수일 경우 방사능을 띤 물질로 개방된 시스템에서는 휘발의 가능성이 있어 오히려 위험할 수 있다. 은을 담지한 활성탄을 이용한 연구도 있으나 요오드 이온에는 효과가 있으나 요오드산 이온에는 효과를 나타내지 못한다.^{7,8} 또한 요오드(I_2) 상태로 산화하기 위하여 용액의 pH를 산성으로 한 다음 여기에 다시 산화제를 첨가하는 등의 2차 오염을 유발하기도 한다.

폐수에 은 이온(Ag^+)을 첨가하여 요오드화은(AgI)

의 화합물을 생성시킨 다음 침전을 유도하여 제거하는 방법이 있지만, 이 경우 요오드산이온(IO_3^-)은 침전이 이루어지지 않으므로 환원제로 아황산나트륨과 침전제로 질산은을 첨가한 다음 72시간까지 혼합하여 요오드산이온(IO_3^-)을 요오드이온(I^-)로 환원한 다음 요오드화은으로 침전시켜 제거하는 방법으로 고안되었다.⁹ 이 방법 역시 환원 및 침전시간이 과다하게 소요되는 등 실질적으로 적용하는 데는 한계가 있으므로 효과적이지 못한 방법이다. 은이 치환된 제올라이트 또는 clay를 이용하는 방법,^{10-12,5} 염화은의 용해도 [$AgCl(s)$, $K_{sp}=10^{-10}$]가 요오드화은의 용해도 [$AgI(s)$, $K_{sp}=10^{-17}$]보다 크기 때문에 이의 용해도 차이를 이용하여 은과 염소이온을 동시에 흡착시킨 활성탄을 이용하는 방법¹³들도 연구되었으나, 동시에 요오드이온(I^-), 요오드산이온(IO_3^-)의 혼합물 각각을 특성에 맞게 제거하기는 어려운 실정이다.

이러한 배경으로 본 연구에서는 활성 알루미늄의 표면 성질을 이용하여 2차 오염을 일으키는 별도의 화학적인 처리 과정이 없이 수용액 중에 존재하는 요오드, 특히 기존의 방법으로는 제거효율이 낮고 많은 연구가 이루어지지 않은 요오드이온(I^-)과 요오드산이온(IO_3^-)을 용이하게 제거할 수 있는 방법을 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에서 요오드의 농도를 분석하기 위해 사용된 유도 결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)는 Thermo series의 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 요오드이온(I^-)을 제조하기 위한 요오드화칼륨(KI)과 요오드산이온(IO_3^-)을 제조하기 위한 요오드산칼륨(KIO_3)은 EP grade(Junsei, Japan)의 제품을, 흡착제로 사용한 활성 알루미늄은 Merck사 제품이며, 활성알루미늄의 표면을 개질하기 위하여 사용한 $AgNO_3$ 는 Junsei사의 특급시약이었다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 $M\Omega/cm$ 이상인 것을 사용하였다.

2.2. 실험방법

알루미늄은 수중에서 수화되면 표면에 히드록시기가 생성되며, 600 °C 정도로 소성하여도 표면 nm^2 당 8-12개의 히드록시기가 존재하는 산화물로서 브륀스 테드형태의 산점을 지니므로 활성이 다소 떨어진다.

따라서 그 응용성이 제한되어 사용되어지므로 화학적으로 처리하여 산적특성을 향상시켜 산화물표면의 화학적 활성을 높여 사용한다. 따라서 본 실험에서는 표면특성이 잘 알려져 있고 상용화되어 있는 활성알루미나를 구입하여 사용하였고, 또한 흡착할 이온의 특성에 따라 흡착제의 표면을 은으로 개질하여 요오드 이온과 요오드산이온의 흡착이 효과적으로 이루어지도록 하였고, 그에 관해 비교하였다.¹⁴

2.2.1. 활성알루미나의 표면 개질

다양한 활성알루미나(acidic, basic, neutral) 분말, 각각 약 20 g을 5% 질산은 수용액에 첨가하여 저어준 다음 여과하여 얻어진 분말을 전기건조기에서 건조시켰다. 냉각 후 햇빛이 차단되는 갈색 병에 옮겨 보관하며 사용하였다.

2.2.2. 흡착제에 따른 각 요오드 이온의 흡착

산성, 염기성, 중성 활성알루미나 및 은 처리된 산성, 염기성, 중성 활성알루미나를 취해 요오드이온과 요오드산이온의 흡착 제거를 비교실험을 실시하였다. 흡착제는 0.2 g을 취하여 사용하였고, 흡착 제거율에 사용된 요오드이온 및 요오드산이온의 농도는 500 ppb 이었다. 흡착제와 용액을 혼합하여 5분간 혼합기를 이용하여 흡착이 이루어지도록 한 다음 정치시켜 상등액 중의 요오드(¹²⁷I) 농도를 ICP-MS로 분석하였다. 이 농도를 기준으로 요오드이온은 그대로 환산하였으나 요오드산이온(IO₃⁻)은 ICP-MS에서 요오드(I)로 검출되기 때문에 이에 대하여 결과 치에 보정(IO₃⁻/I)을 하였다. 원자력 발전소 및 재처리 공장, 기타 방사성 동위원소 이용 기관 등에서 발생하는 방사성 폐수는 중성이므로 제반 실험을 중성상태에서 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 요오드 이온의 제거

Fig. 1에서와 같이 산성 알루미나에 의한 요오드 이온의 흡착은 약 30% 정도 이루어졌으나 은으로 처리된 산성알루미나에 의한 흡착은 40% 정도로 소량 흡착이 증가하였다. 산성알루미나(acidic)의 표면특성에 비하면 오히려 매우 흡착이 적게 일어난 경우이다. 물론 중성알루미나의 경우는 20% 미만의 흡착이 이루어졌지만 은으로 처리된 경우는 약 75% 이상의 흡착이 이루어졌다. 특히 염기성알루미나의 경우는 거의 흡착이 이루어지지 않았지만 은으로 처리된 염기성알

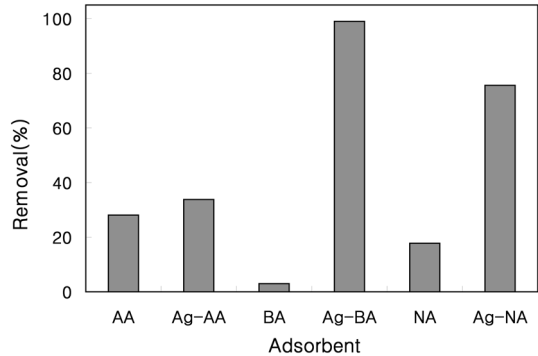


Fig. 1. Removal of iodide ion(I⁻) using by various activated alumina(AA: acidic activated alumina, Ag-AA: silver treated acidic activated alumina, BA: basic activated alumina, Ag-BA: silver treated basic activated alumina, NA: neutral activated alumina, Ag-NA: silver treated neutral activated alumina, iodide ion: 500 ng/mL).

루미나의 경우는 거의 100% 흡착이 이루어졌다.

다른 두 종류의 표면 개질된 알루미나에 비해 효과가 거의 일어나지 않은 은으로 처리된 산성알루미나의 경우, 표면을 개질할 때 전하의 반발로 인하여 은이온이 산성알루미나의 표면에 거의 흡착이 이루어지지 않아 은의 효과가 거의 나타나지 않은 것으로 사료된다. 그러나 소량 증가한 것은 알루미나 표면의 흡착반응 점(site)이 100% 완벽하게 산성(acidic)화 되지 않았기 때문으로 생각된다. 중성알루미나의 경우도 개질 전에 비하여 은으로 표면을 개질한 경우 매우 크게 증가한 것은 넓은 표면적의 수많은 이온점 중 염기성을 띤 이온점에 은이 흡착되어 이러한 효과를 나타낸 것으로 짐작할 수 있다.

특히 개질 전과 개질 후가 완벽하게 차이가 나는 염기성알루미나에 의한 요오드이온의 흡착은 은의 개질 효과 때문이다. 개질 전 염기성 표면에 요오드 이온의 흡착이 거의 이루어지지 않았지만, 미량의 요오드 흡착이 이루어진 것 또한 마찬가지로 알루미나 표면의 흡착반응 점(site)이 100% 완벽하게 염기성(basic)화 되지 않았기 때문이다. 염기성 표면은 은의 이온이 용이하게 흡착이 이루어질 수 있기 때문에, 많은 은의 효과로 인하여 요오드이온이 100%의 흡착이 일어나 용액 중에는 완전하게 제거되었다. 은은 요오드이온과 매우 안정한 즉, 용해도가 매우 작은 화합물[AgI(s), Ksp=10⁻¹⁷]을 생성하므로 효과적으로 제거할 수가 있다. 따라서 용이하게 염기성 활성알루미나 표면을 은으로 개질 한 다음, 요오드 이온을 흡착하여 제거하는 것은 매우 간단하며 손쉽

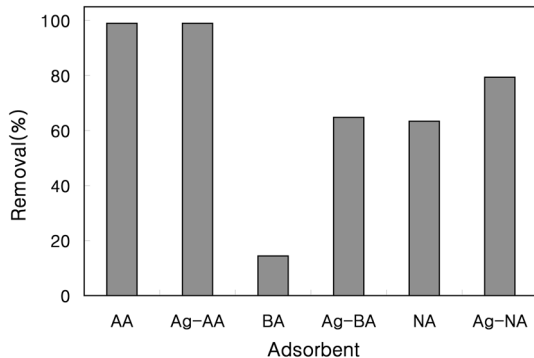


Fig. 2. Removal of iodate ion (IO_3^-) using by various activated alumina (AA: acidic activated alumina, Ag-AA: silver treated acidic activated alumina, BA: basic activated alumina, Ag-BA: silver treated basic activated alumina, NA: neutral activated alumina, Ag-NA: silver treated neutral activated alumina, iodate ion: 500 ng/mL).

게 활용할 수 있는 방법이다.

3.2. 요오드산 이온의 제거

Fig. 2에서는 Fig. 1에서와 같은 동일한 흡착제를 이용하여 요오드산이온의 제거 특성을 실험하였다. 산성알루미나에 의한 요오드산이온의 흡착은 은으로 개질하기 전과 개질한 후 모두 거의 100% 정도 이루어졌다. 이것은 음이온인 요오드산이온이 활성 산성알루미나 표면의 산성(acidic) 특성으로 인하여 쉽게 흡착이 이루어진 것으로 사료된다. 요오드산이온의 산성 활성알루미나에 대한 선택적 특성으로 인하여 은으로 표면의 개질이 필요 없이 그대로 사용할 수 있어 매우 효과적인 요오드산 흡착 제거제임을 확인할 수 있다.

염기성알루미나의 경우 개질하기 전 20% 미만의 요오드산이온의 흡착률을 보이거나 은으로 개질한 경우 65% 이상의 흡착이 이루어져 은의 효과는 요오드이온뿐만 아니라 요오드산이온의 경우에도 나타나고 있다. 중성알루미나의 경우 개질 전 약 60% 이상의 흡착이 이루어졌으나 개질 후 약 80%의 흡착이 이루어짐을 알 수가 있다. 요오드이온과 요오드산이온의 혼합 용액에서도 동일한 현상을 확인하였고, 요오드(I_2)의 경우 활성탄에 의한 많은 연구들이 행해졌고 우수한 흡착제로 사용되고 있다.

이와 같이 활성알루미나는 표면 성질의 다양성(acidic, basic, neutral) 뿐만 아니라 표면적이 크고 흡착력이 우수하기 때문에, 각각의 활성알루미나를 요오드

및 요오드산이온에 대한 흡착제거제로 선정하고 이에 따라 우수한 제거특성이 나타낼 수 있도록 개질하여 각종 원자력산업에서 발생하는 매질이 비교적 단순한 방사성 폐수에는 유용하게 적용될 수 있을 것으로 사료되나, 특히 매질이 복잡한 일반 산업폐수에는 방해이온에 대한 영향의 고찰이 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성알루미나를 이용하여 수용액 중의 요오드이온 및 요오드산이온을 효과적으로 흡착하여 제거하였다. 요오드이온의 경우, 염기성 활성알루미나를 음이온으로 개질하여 제조된 흡착제를 사용할 경우 99% 이상 제거되었다. 요오드산이온의 경우는 산성 활성알루미나 또는 은으로 개질된 산성 활성알루미나를 사용할 경우 거의 완벽하게 제거되었으므로 별도의 개질이 필요 없이 산성 활성알루미나를 사용할 경우 매우 효과적인 요오드 이온의 흡착 제거제임을 알 수 있었다. 따라서 이 방법은 요오드 함유 폐수에 대해 어떠한 물리적처리나 화학물질의 첨가 없이 효과적으로 요오드 및 요오드산이온들을 제거할 수 있는 매우 간단한 방법이다.

참고문헌

1. 임성팔 외, 대한민국특허청, 등록특허 10-0680582 (2007).
2. D. C. Whitehead, *Environ. Int.*, **10**, 321-339(1984).
3. V. R. Deitz, U. S. Patent Office, Patent 4,695,561(1987).
4. G. J. Samuels, S. F. Yana Motta, G. J. Shafer, R. R. Singh, M. W. Spatz, R. H. Thomas, M. V. D. Puy, J. L. Welch, G. Zyhowski, D. P. Wilson, U. S. Patent Office, Patent US2008/0110833 A1(2008).
5. G. J. Samuels, S. F. Yana Motta, G. J. Shafer, R. R. Singh, M. W. Spatz, R. H. Thomas, M. V. D. Puy, J. L. Welch, G. Zyhowski, D. P. Wilson, U. S. Patent Office, Patent US2008/0116417 A1(2008).
6. Q. Qian, S. Shao, F. Yan and G. Yuan, *J. colloid Interface Sci.*, **328**, 257-262(2008).
7. J. S. Hoskins, T. Karanfil and S. M. Serkiz, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 784-789(2002).
8. M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla and E. Salhi, U. von Gunten, *J. colloid Interface Sci.*, **300**, 437-441(2006).
9. K. O. Mito and Y. F. Yokohama, U. S. Patent Office,

- Patent 5,352,367(1994).
10. T. Inoue and H. S. Kawasaki, U. S. Patent Office, Patent 4,735,786(1988).
11. C. B. Hilton, U. S. Patent Office, Patent 4,615,806(1985).
12. S. S. Hakimi, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **214**(2), 117-131(1996).
13. P. C. Ho and K. A. Klaus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 583-587(1981).
14. Y. H. Hong, C. W. Lee and Y. M. Hahm. *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(3), 377-382(1998).