

# 이온交換樹脂에 의한 放射性 廢液의 處理\*

李 文 得\*\*

## Treatment of Radioactive Waste by Ion Exchange

by Moon-Duk Lee

College of Engineering, Seoul National University

This paper describes a preliminary study of the absorption and desorption of ion exchange processes involving radioactive isotopes.

Cation exchange DOXEX 50-x8 (H) removes the bulk of radioactivity of alkali and alkali earth metal, Co, Mn in pH 10, Fe, Cu in pH 7, and Fe, Cr in pH2 solutions. But anion exchange Amberlite IRA-400 (OH) usually absorb it in neutral were best.

Regenerant of 5.6N nitric acid for cation and 1 N sodium hydroxide for anion were required 3 to 5 times of resin bed.

Treatment of fission product of  $10^{-4}$  c/ml (267.9 p.p.m. as NaCl) with mixed bed (8.3φ×100 cm) flowing at a rate 40 l/hr provides complete removal of various impurities and give an effluent having an activity level below  $10^{-7}$  c/ml (0.0 p.p.m. as NaCl)

### 緒 論

이온交換樹脂에 의한 放射性物質 處理에 관하여는 既히 많은 報文이 있다.<sup>1) 2)</sup> 放射性物質을 取扱하고 있는 各 實驗室은 어떻게하면 地下 또는 下水構에 廢液을 流下시키기前에 放射能을 許容限度까지 低下시키는 일은 重要な 問題이다.<sup>3)</sup> 現在 廢液處理方法으로는 다음과 같은 方法들이 있다.

1. 沈澱劑添加法
2. 空氣酸化法
3. 粘土에 의한 吸着濾過法<sup>4) 5)</sup>
4. 加熱蒸溜法
5. 이온交換膜法<sup>6)</sup>
6. 이온交換樹脂法<sup>7) 8)</sup>

著者は 陽이온樹脂로 Dowex50-x8(H) 및 Amberlite IR-120 (H)와 陰이온樹脂로는 Amberlite 400(OH) 및 Amberlite 410 (OH)을 使用하여 現在 우리나라의 原子爐에서 生産된 放射性 同位元素 및 導入된 同位元素로서 다음과 같은  $\text{Na}^{24}$ ,  $\text{K}^{42}$ ,  $\text{P}^{32}$ ,  $\text{S}^{35}$ ,  $\text{Ca}^{45}$ ,  $\text{Cr}^{51}$ ,  $\text{Mn}^{55}$ ,  $\text{Cu}^{64}$ ,  $\text{Mo}^{99}$ ,  $\text{As}^{76}$ ,  $\text{Br}^{82}$ ,  $\text{I}^{128}$ ,  $\text{I}^{131}$ ,  $\text{C}^{60}$ , 및  $\text{Fe}^{59}$  등에 관하여 그 吸着 및 再生條件을 檢討한 結果 陽이

온樹脂만으로서도 大部分의 放射性이온이 吸着되어 除去됨을 알았다. 그러나 陰陽이온 交換樹脂로된 Dual Bed 또는 Mixed bed로 處理함이 보다 完全함을 確認하였으며 Mixed bed가 Dual bed보다 結果가 良好함을 再確認하였다.<sup>9) 10)</sup> 그리하여 Amberlite IR-120 (H)와 Amberlite IRA-410(OH)의 兩樹脂로 Mixed bed “칼럼” (9.0φ×100cm)을 製作하여 現在 우리나라 原子力研究所의  $10^{-4}$  μc/ml의 高濃度の 放射性 廢液을 處理하여 좋은 結果를 얻었기에 報告한다.

### 實驗 및 裝置

1. 强酸性 이온交換樹脂 Dowex50-x8(H)에 의한 各種 陽이온의 吸着.

Table I. Absorption of Various Cations on Dowex 50-x8(H) in different pH.

Column φ0.7×10cm, Flow rate 0.5ml/min., Wetsettled Resins 10ml

Various Ions	Untreated p.p.m. as NaCl	Treated p.p.m. as NaCl			
		pH 2.	pH 4.	pH 7.	pH 10
Na	8.5	0.59	1.09	0.17	0.39
K	6.2	0.44	0.79	1.49	0.59
Ca	8.0	1.39	1.29	1.04	0.94
Mg	8.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	8.5	0.18	0.19	0.89	0.89
Cu	9.3	0.19	—	0.09	0.59
Fe	8.0	—	0.1	0.0	0.05
Fe	9.1	0.19	0.24	0.46	0.42
Co	9.1	0.55	0.49	0.39	0.27
Sr	6.4	0.29	0.79	0.81	0.70
Cr	9.5	0.0	0.0	0.29	0.29

\* 1963. 8. 5 受理

\*\* 서울大學校 工科大學 基礎化學敎室

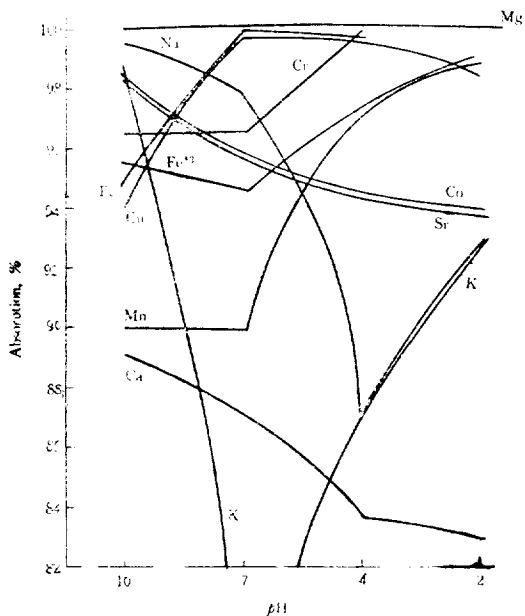


Fig. 1. Absorption of various cations on Dowex 50-x8(H) in different pH. columns 0.7 $\phi$   $\times$  10cm; flow rate, 0.5 ml/min, wetsettled resins, 10ml.

10ml의 50~70mesh Dowex 50 $\times$ 8(H) 이온교환樹脂를 充填한 칼럼( $\phi$ 7 $\times$ 100mm)에鹽酸으로 pH 2, 4, 7, 10 이되게 調節한 一定濃度の 各種 鹽液 100ml를 流速 0.5ml/min으로 逆流시킨 다음 20ml의 洗液과 함께 250ml의 비이커에 물아 重湯浴에서 淸淸히 蒸發시키고 다음에 樹脂에서 나오는 有機物質을 分解하기 위하여 過鹽素酸水(70%) 1ml씩을 가지고 2回 處理한 후 乾燥器(105~110° C) 속에서 完全히 乾燥하여 比傳導度를 測定하여 吸着되지 않고 流出된 이온을 定量한 結果는 Table I 및 Fig.1과 같다.

2. 强鹽基性 이온교환樹脂 Amberlite 400(OH)에 의한 各種 陰이온의 吸着.

Table II. Absorption of Various Anions on Amberlite IRA-400(OH)

Column  $\phi$  0.7 $\times$ 10 cm, Flow Rate 0.5 ml/min. Wetsettled Resins 10 ml.,

Various ions	Untreated		Treated	
	pH	p. p. m. as NaCl	pH	p. p. m. as NaCl
Br	5.65	18.7	10.25	0.10
I	6.05	17.9	10.70	0.00
S	7.30	13.7	10.85	0.10
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	5.10	18.2	9.80	0.21
MoO <sub>4</sub>	4.60	18.6	9.35	0.26
HPO <sub>4</sub>	7.70	11.5	10.70	0.00

10ml의 50~70mesh Amberlite IRA-400(OH) 이온교환樹脂를 充填한 칼럼( $\phi$ 7 $\times$ 100mm)에 一定濃度の 各種鹽溶液 100ml를 流速 0.5ml/min으로 流下시킨 후 Beckman pH Meter로 水素이온 濃度를 測定한 다음 上記溶液을 10ml의 Dowex 50-8 $\times$ (H) 칼럼에 通過시켜 比傳導度를 測定한 結果는 Table II와 같다.

3. 强陽陰이온교환樹脂 Dowex 50-x8(H) Amberlite IRA-400(OH)의 Mixed bed에 의한 各種 pH Solution에 있어서의 陰이온吸着.

7ml의 50~70 mesh Dowex 50-x8(H)와 14ml의 50~70mesh Amberlite 400(OH)의 陰陽 混合이온 交換樹脂를 充填한 칼럼( $\phi$ 9 $\times$ 170mm)에 一定濃度를 갖는 各 鹽溶液 100ml를 鹽酸으로 pH 5, 7, 10. 되게 調節한 후流速 0.5ml/min으로 逆流시킨 후 20ml의 溶液과 함께 250ml의 비이커에 물아 比傳導度를 測定한 結果는 Table III와 같다.

Table III. Absorption of Various Anions on Mixed bed Dowex 50-x8(H) 7ml, Amberlite IRA-400 (OH) 14 ml in different pH.

Column  $\phi$  0.9 $\times$ 17 cm, Flow rate 0.5/ml

Various ions	Untreated p. p. m. as NaCl	Treated with Mixed bed. p. p. m. as NaCl		
		pH 5	pH 7	pH 10
Br	13.5	0.0	0.05	0.05
I	14.5	0.0	0.0	0.0
S	13.0	0.1	0.0	0.1
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	10.8	0.05	0.0	0.2
MoO <sub>4</sub>	15.0	0.0	0.0	0.1
HPO <sub>4</sub>	11.5	0.0	0.0	0.0

4. 强陰陽이온교환樹脂 Mixed bed에 의한 陰陽 各種 이온의 吸着.

Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> Ca<sup>++</sup> Mg<sup>++</sup> Mn<sup>++</sup> Fe<sup>++</sup> Fe<sup>+3</sup> Co<sup>++</sup> Sr<sup>++</sup> Cr<sup>+3</sup> Br<sup>-</sup> I<sup>-</sup> S<sup>=</sup> H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> MoO<sub>4</sub><sup>=</sup> HPO<sub>4</sub><sup>=</sup> UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> 및 Th<sup>+4</sup> 등의 各種 이온을 가지고 混合調製한 試料(15.5 p.p.m. as NaCl)를 鹽酸으로 pH 5, 7, 10으로 液性을 마춘 溶液 100 ml를 前項 3과 同一한 組成의 Mixed Bed로 같은 條件下에서 實驗한 結果를 表示하며 Table IV와 같다.

Table IV. Absorption of Mixed Various ions\* on Mixed Bed in different pH  
Column  $\phi$  0.9 $\times$ 17cm; 7ml Dowex 50- $\times$ 8(H) 14ml AmberliteIRA-400(OH).

Sample No	Treated with Mixed bed p.p.m. as NaCl		
	pH 5	pH 7	pH 10
A	0.0	0.0	0.0
B	0.2	0.0	0.1
C	0.0	0.15	0.0
D	0.1	0.2	0.05
E	0.15	0.1	0.25

\*Sample Composition 100 ml (15.5 p.p.m. as NaCl)  
Na, K, Mg, Ca, Mn, Cu, Fe, Co, Sr, Cr, Br, I, S, H<sub>2</sub> As O<sub>4</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UO<sub>2</sub><sup>+2</sup>, Th<sup>+3</sup>.

5. 強陰陽이온交換樹脂 Dual bed 와 Mixed bed 에 의한 陰陽 各種이온處理比較.

前項 4에서 混合調製한 試料 100ml 를 먼저 10ml 의 Dowex50- $\times$ 8(H)을 充填한 陽이온樹脂 칼럼( $\phi$ 7 $\times$ 200 mm)에 逆流시킨 후 20ml 의 Amberlite IRA-400(OH)을 充填한 陰이온樹脂 칼럼( $\phi$ 7 $\times$ 200mm)에 流下시킨 結果를 同一條件下에서 Mixed Bed 로 處理한 것과 比較하여 보면 Table V 와 같다.

Table V. Comparison of Dual & Mixed bed ion exchangers for removal of mixed various ions.

Sample No.	Treated p.p.m. as NaCl	
	Dual bed	Mixed bed
A	0.71	0.20
B	0.55	0.10
C	0.70	0.00
D	0.39	0.25

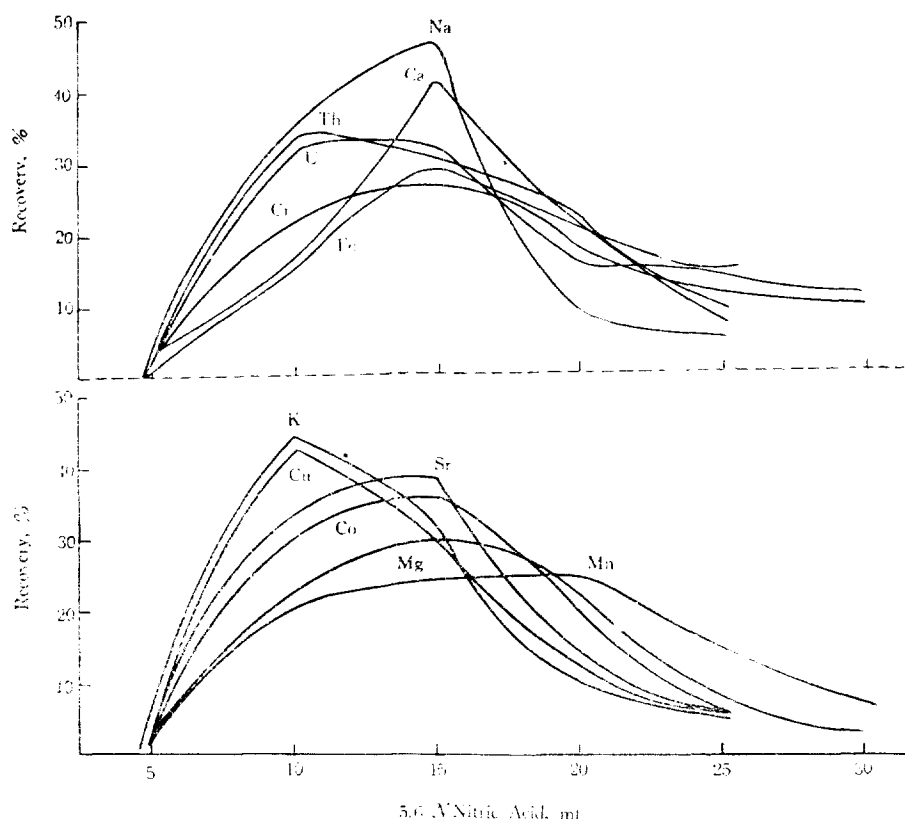


Fig 2.

6. 5.6N 窒酸에 의한 Dowex50- $\times$ 8(H)에 吸着된 各種 陽이온의 分離,

Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> Ca<sup>+2</sup> Mg<sup>+2</sup> Sr<sup>+2</sup> Co<sup>+2</sup> Cu<sup>+2</sup> Mn<sup>+2</sup> Fe<sup>+3</sup> Cr<sup>+3</sup> Th<sup>+4</sup> 및 UO<sub>2</sub><sup>+2</sup>의 各種 陽이온 약 10 p.p.m. 溶液 100ml 를 各各 10ml 의 Dowex50- $\times$ 8(H)을 充填한 칼럼( $\phi$ 7 $\times$ 100mm)에 中性에서 完全히 流下시켜서 吸着시킨후 5.6 N 窒酸<sup>11)</sup>을 流速 0.5ml/min 으로 流下시켜 그 各 5ml

씩 비이커에 分取하여 重蒸液에서 증발시킨후 다시 乾燥器로 完全히 건조한다음 이것을 100ml 의 蒸溜水로 溶해하여 比傳導度를 測定하여 圖示하면 Fig. 2 와 같다.

7. Mixed Bed 에 의한  $1 \times 10^{-4} \mu\text{C/ml}$ 의 放射性 溶液 處理.

現在(December 1. 1962) 原子力研究所에 貯藏되어 있는 高濃度の 放射性 溶液中에는 Na<sup>24</sup> K<sup>42</sup> P<sup>32</sup> S<sup>35</sup> Ca<sup>45</sup>

Cr<sup>51</sup> Mn<sup>55</sup> Cu<sup>64</sup> Mo<sup>99</sup> As<sup>76</sup> Br<sup>82</sup> I<sup>128</sup> I<sup>131</sup> Co<sup>60</sup> 및 Fe<sup>59</sup> 등의 방사성 동위원소가 포함되어 있다고 보고되어 있다. 이  $1 \times 10^{-4} \mu\text{C/ml}$ 의 용액을 Fig 3에서 보는 바와 같은著者가 製作한 Acryl 樹脂 칼럼 ( $\phi 8.3 \times 100\text{cm}$ )

즉 16~70 mesh Amberlite IR-120(H) 1 ml와 20-70 mesh Amberlite IRA-410(OH) 1.5 l을 充填한 mixed bed에 流速 1/1.50min로 流下시켜서 處理한 結果는 Table VI와 같다.

Table VI. Mixed Bed Ion Exchangers for Removal of Radioactivity Columns  $\phi 8.5 \times 100 \text{ cm}$ ; Amberlite IR-120(H) 1l, Amberlite IRA-410(OH) 2l, Flowing at a Rate 40l/hr.

Untreated			Treated			Decontamination
Activity c/ml	Resistance Megohm	p. p. m. as NaCl	Activity c/ml	Resistance megohm	p. p. m. as NaCl	factor
$1 \times 10^{-4}$	0.0035	267.0	$8 \times 10^{-7}$	1.3	0.0	125

### Mixed Bed 再生法

1. 分離. Mixed Bed는 陰陽樹脂가 混合되어 있으므로 再生時는 分離하여야 한다. 流速 1 l/min으로 逆洗

하던 比重의 差에 따라 陰陽樹脂는 上下로 分離되며 上層에 陰樹脂 下層에 陽樹脂가 온다.

2. 陰樹脂의 再生. 水面이 樹脂위 약 1cm 位置에 오게 하고 1 N 苛性소오다 溶液 2l를 流速 1l/min으로 流下시킨 後 弱알카리性이 될때까지 씻는다.

3. 陽樹脂의 再生. 樹脂筒에 滿水시키고 10% 鹽酸溶液 2l를 같은 流速으로 流下시킨 後 弱酸性이 되기 까지 씻는다.

4. 陰陽樹脂의 混合. 水面을 樹脂위 3cm 位置에 오게 하고 空氣를 불어넣어 잘 混合한 後 流速 40 l/hr로 약 20分間 씻으면 再生은 完結된다.

### 實驗結果에 對한 考察

1. Table I에서 보는 바와 같이 强酸性 이온交換樹脂 Dowex50- $\times 30\text{H}$ 에 대한 各種 이온 吸着에 있어서 알카리, 알카리土金屬의 大部分의 이온 및  $\text{Co}^{+2} \text{Mn}^{+2}$  등은 pH 10에서  $\text{Fe}^{+2} \text{Cu}^{+2}$ 는 pH 7, 10에서 잘 吸着되며  $\text{Fe}^{+3} \text{Cr}^{+3} \text{Sr}^{+2}$ 는 pH 2에서 吸着率이 높다.

2. Table II 및 III에서 强陰性이온交換樹脂 Amberlite IRA-400(OH)에 대한 陰이온의 吸着은 中性에 가까울수록 良好하며 吸着됨에 따라 pH가 增加함을 알 수 있다.

3. Table III에서 Mixed bed에 대한 陰이온의 吸着率은 中性에 있어서 좋았음을 나타내고 있다.

4. Table IV에서는 混合調製한 各種 陰陽이온의 Mixed bed에 대한 吸着率은 pH 5~10 사이에 있어서는 別로 液性에 關係없이 吸着率이 良好함을 볼 수 있다.

5. Table V에서와 같이 Dual bed 및 Mixed bed에 대한 比較實驗은 後者가 더 成績이 좋았다.

6. Dowex50- $\times 8$ 에 吸着된 各種 陽이온은 樹脂層높이의 약 3倍程度 容量의 5.6N 窒酸으로 거의 完全히 溶離됨을 Fig. 2에서 確認할 수 있다.

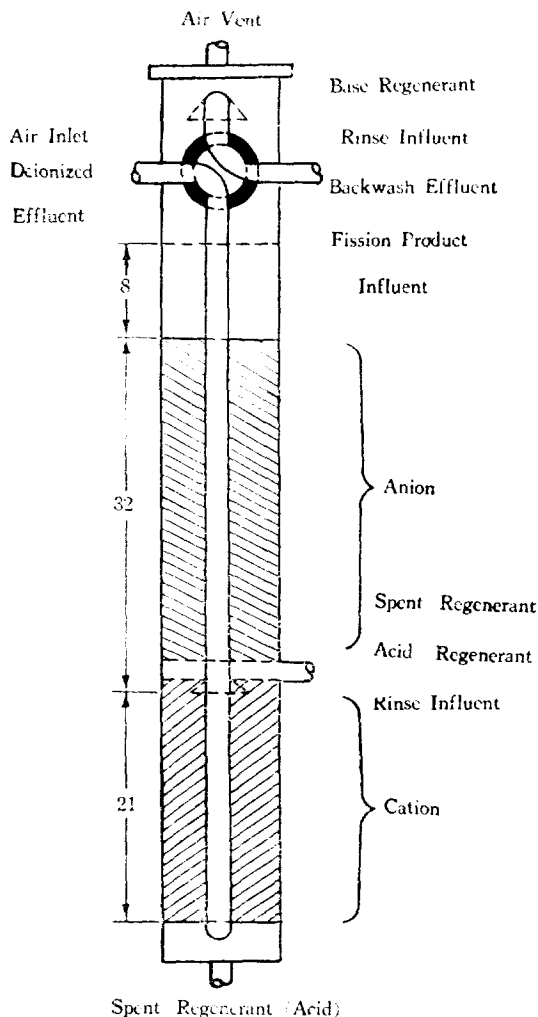


Fig. 3. Diagram of mixed bed.

## 結 論

1. 現在 原子力研究所에 貯藏되어 있는 放射性廢液中에 含有되어 있는 各種 放射性 同位元素에 대하여 Dowex50- $\times$ 8(H)를 使用하여 陽이온의 液性和 吸着率과의 關係實驗한 結果 大部分의 알카리 및 알카리 土金屬과 Co Mn 은 pH 10, 2價의 Fe Cu 는 pH 7, 3 價의 Fe Cr 는 2가 最適條件이었다.
2. Dowex50- $\times$ 8(H)에 吸着된 金屬이온은 樹脂層의 약 3倍量의 5.6 N 窒酸으로 溶離시킬 수 있다.
3. AmberliteIRA-400(OH)에 대한 陰이온은 中性일 수록 吸着이 잘 된다.
4. 陰陽이온混合溶液의 Mixed bed에 대한 吸着은 pH 5~10 사이에 있어서는 別로 液性的 영향이 작다.
5. 單一 陰陽이온交換樹脂에 의한 廢液處理는 不完全하며 또 Mixed bed가 Dual bed 보다 優秀하였음을 再確認하였다.
6.  $10^{-4}\mu\text{C/ml}$  (267.9 p. p. m. as NaCl)의 高濃度の 廢液을  $\phi 8.3 \times 100\text{cm}$ 의 Mixed bed[Amberlite IR-120 (OH), Amberlite 410(OH); 1:1.5]로서 流速 40l/hr로 處理하여  $8 \times 10^{-7} \mu\text{C/ml}$  (0.0 p. p. m. as NaCl)까지 低下시켰으며 Decontamination factor 125를 얻었다.

## 後 記

本研究에 있어서 같은 教室에 있는 高興氣氏의 助力과 原子力研究所 爐工學室 趙鍾應 姜雄基 諸位에게 感謝를 드리는 바이다.

## 引 用 文 獻

1. Swope, H. Gladys, *Ind. Eng. Chem.*, **47** 78(1955)
2. Ayres, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69** 2879(1947)
3. National Bureau of Standards Handbook, 52 U. S. Dept. of Commerce
4. Ayres, J.A., *Ind. Eng. Chem.*, **43** 1526 (1951)
5. Lauderdale, R.A., *Ind. Eng. Chem.*, **43** 1538(1951)
6. Nachod, F.C., *Ion Exchange Technology*, Academic Press Inc., p. 141 (1956)
7. Samuelson, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, John Wiley Inc. (1953)
8. 煉花秀雄, 最新이온交換, 廣川書店
9. Swope, H. Gladys, U.S AEC Report, ANL-5039, p. 83 (1953)
10. Swope, H. Gladys, *J. Am. Water Works Assn.*, **49**, No. 8 (1957)
11. Phode K., U.S. AEC Report, ANL-4820, p. 118, (1952)