

# 酸性白土에 의한 放射性廢棄物의 處理\*

趙 鍾 應\*\*

## Decontamination of Radioisotopes by Means of Korean Acid Clays

by Chong-Ung Cho

Effort was made in this experiment for the decontamination of radioisotopes from liquid waste by means of local clays available in Korea.

The composing minerals of sample clays were studied through the X-ray diffraction and differential thermal analysis, and then those results were compared with the reduction of radioisotopes.

Samples used in this work were carried out as to the heat treatment, acid treatment, salt treatment, alkaline treatment, and were sought for the decontamination factor of  $Cs^{137}$  and  $Sr^{89}$ , in regard to sample concentration, pH of aqueous suspension, and amount of salt ion etc.

It was found in the experiment that the optimum concentration of sample clay is 1000 ppm and decontamination factor of actual liquid waste more than 99%.

### I. 序 言

放射性廢液의 處理에서는 安定성과 더불어 經濟的인 處理法이라야하는 二律背反的인 要件이 같이 充足되어야한다. 在來의 處理法에는 蒸發法, 이온交換法, 沈澱法等 여러가지가 있으나, 近來, 價格이 低廉한 粘土鑛物을 利用하는 處理法이 各國에서 研究되고있다. 그 中 Lignite는 Mol 研究所<sup>1)</sup>에서, Vermiculite는 Harwell<sup>2)</sup>에서 그 良好한 性能이 開發되어 實用化되었으며 Bentonite는 水中에서 膨潤分散하여 實用하기 困難함으로 假拂 或은 成型을거친 利用法이 研究되고있다<sup>3-5)</sup>. 그外로 土壤에 依한 吸着處理法이 Hanford<sup>6)</sup>, Oak-Ridge<sup>7,8)</sup> 등에서 開發되고있다.

酸性白土는 交換, 吸着能이 Bentonite 만은 못하나, 水中에서 膨潤分散치않음으로, 活性化하여 吸着能을 增大시키면 放射性廢液處理에 매우 魅力的이라 할수 있

다. 著者는 慶北, 迎日地方에서 豊富히 産出되는 Table-1 酸性白土에 對하여 放射性同位元素의 除去實驗과 아울러 成分粘土鑛物에 對한 檢討를 試圖하였음으로 그 結果를 報告코자한다.

Table-1. Samples.

Sample	Produced at	Color	pH of Suspension	Particle size (mesh)
A	Yongil, Chihyang	yellow	5.4	80~250
B	" Sungdong, south	yellowish white	5.4	80~250
C	" Moopo	yellow	5.4	80~250
D	" Sungdong, north	yellowish white	6.0	80~250

### II. 粘土鑛物에 對한 檢討

#### 1. X-ray 에 依한 實驗

粉末(-150mesh)試料를 背面유리板으로대고 X-ray 廻折法에 依하여 Fig-1의 chart를 얻었다. 이때 使用한 X-ray 裝置및 實驗條件은 다음과 같다.

日本理學電機社 製

\* 1965년 12월 수리

\*\* 原子力研究所

Monochrometer: LiF 45°

Detector : Geiger counter

Filter : Cu-K $\alpha$  (1,544 Å)

Slit : 4°-4°-0.4 mm

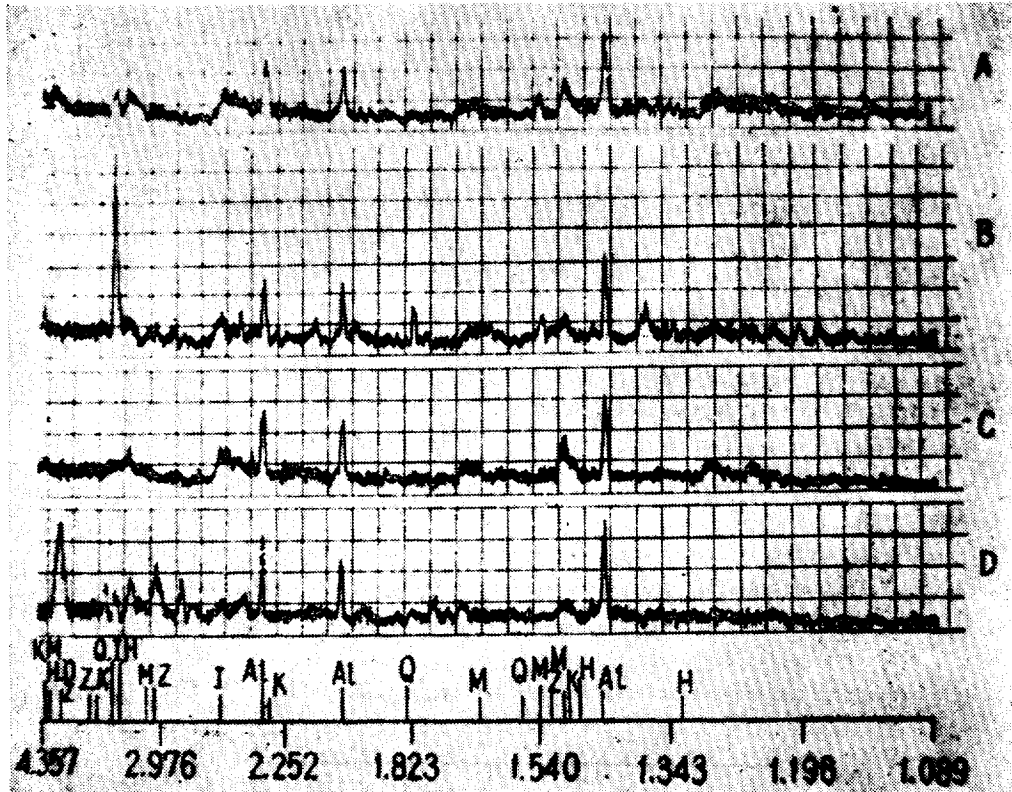


Fig. 1-1

Time const : 4

粘土鑛物의 X-ray 粉末 spectrum 의 特性은 粉末線의 方位와 各己의 強度에 있는바, chart 下位에 既知粘土의 粉末線의 方位와 強度를 對比시켰으며 여기서

M: Montmorillonite, H: Halloysite,

K: Kaolinite I: Illite Q: Quartz

A: Aluminium sample holder 의 粉末線을 表示한다. 또한 Fig-1 에 依據 Bragg 의式

$2d \sin\theta = n\lambda$  를 適用하여 各試料의 粉末線의 特性을 計算한것은 Table-2와 같다.

## 2. D. T. A 에 依한 實驗

粉末試料 約 0.5 gr 을 白金製 sample holder 內에 넣어 室溫~1000°C 에서 示差熱을 測定한 結果는 Fig-2 와 같다. 使用한 裝置는 日本 島津社製 DT-1A 型 自記示差熱分析器이며 1mV, 12°C/min 上昇率로 測定하였다.

Table-2. X-ray Spectrum of Samples.

Sample A		B		C		D	
d	I	d	I	d	I	d	I
1.50	8.5	1.38	2	1.50	7.3	2.83	4.1
2.53	7.5	1.83	1.9	2.56	7.1	3.02	6.0
2.58	7.3	2.48	2	3.24	7.3	3.23	4.6
3.26	7.5	3.39	10	4.55	10	3.48	4.6
3.39	7.6	4.33	2.4			4.04	10
4.13	8.8	4.55	1.8				
4.37	7.8						
4.55	10						
				d: Interplanar spacing			
				I: Intensity			

## 3. 染色實驗

粉末試料을 유리板에 놓고 Safranin-Y 의 nitrobenzene 飽和溶液을 1滴加한다을 유리板을 씻우고 顯微鏡으로 結晶粒子 및 染色狀況을 調査하였다. 結晶 및

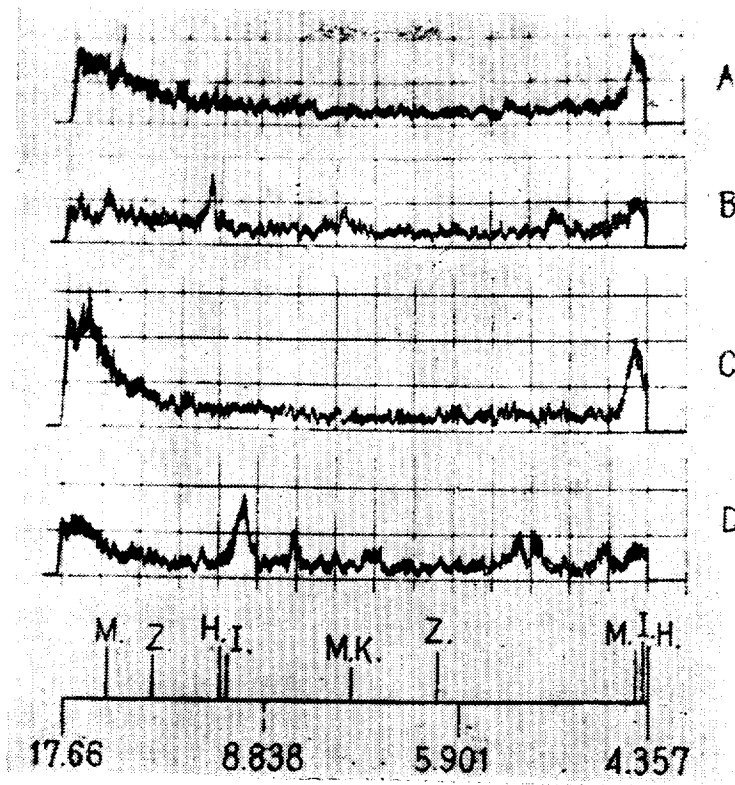


Fig. 1-2

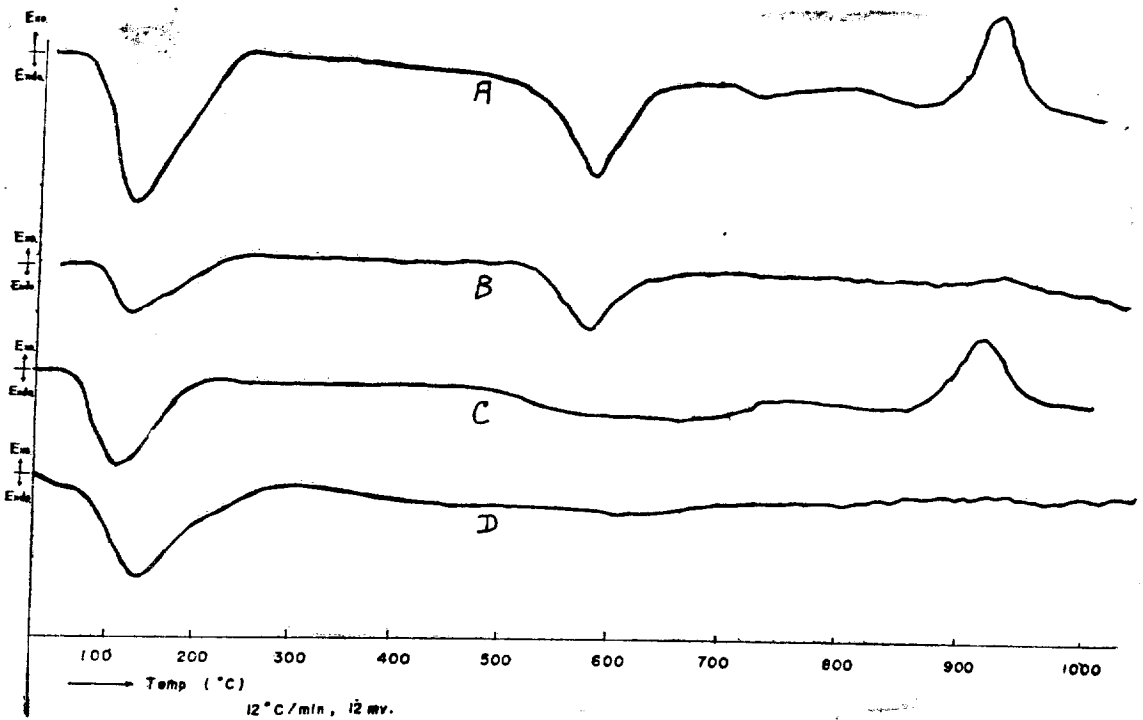


Fig. 2 DTA Curve for Sample Clays

染色狀況은 試料 B가 第一未熟하였고 試料 C의 結晶이 가장 發達되어있었다. 試料 A 및 C의 染色調는 赤色 및 褐色片이 섞여있어 비슷하였고 試料 D에는 光澤있는 紫色結晶이 많았다.

#### 4. 實驗結果 檢討

X-ray 廻折線에서 特異하게 나타난것은 試料 B의 Quartz<sup>9)</sup>와 試料 D의 Zeolite<sup>10)</sup>이며 各試料마다 Halloysite, Montmorillonite, Kaolinite, Illite 등의 弱한 特性線을 나타낸다. 이는 染色實驗結果와도 一致하며 試料 B에서 多量含有하든 不染體는 「Quartz」로 試料 D에서 나타내던 光澤있는 紫色結晶은 「Zeolite」로 斷定할수있다. 또한 試料 C에서 나타났던 多量의 赤色結晶片으로 미루어 보아 試料 C에는 相當量의 Kaolinite<sup>11)</sup>가 포함되어있는 것으로 여겨진다.

한편 DTA curve에서 試料 A는 590°C에서의 吸熱 peak, 935°C에서의 發熱 peak 및 그中間에 屈曲을 나타내어, 染色實驗結果와 綜合할 때 Montmorillonite 및 Halloysite가 主成分인 것으로 判斷되며 試料 B는 Quartz와 Illite<sup>11,12)</sup> 試料 C는 Montmorillonite와 Kaolinite, 試料 D는 Zeolite와 Montmorillonite가 主成分인것으로 判斷된다.

前記한 세가지實驗結果가 典型的인 單一鑛物의 特성과 比較할때 若干의 差異를 나타내며 intensity에 있어서도 鮮明度에 缺如를 보이는 것은 다음 두가지 理由로 說明할수 있다.

1). 2種以上の 粘土鑛物이 不規則하게 混合層을 形成하여 結晶에 不規則한 distortion을 이룩한 것.

2). 試料 B 以外の 餘他試料에도 相當量의 無定形 SiO<sub>2</sub>가 混在되어 있다는 것.

그러나 이미測定한 各試料의 懸濁液의 pH, 水中沈降速度 및 容積 ion exchange capacity 등으로 各試料는 다같이 世稱 “酸性白土”이며 結晶發達은 試料 C가 가장 良好하며 試料 D가 未熟하다.

各試料의 構成鑛物을 綜合하면 Table-3와같이 定性的으로 表示된다.

Table-3. Composing Clay Minerals in Samples

Sample	A	B	C	D
Clay mineral				
Montmorillonite	++	+	++	++
Halloysite	++		+	
Illite	+	++	+	+
Kaolinite			++	
Zeolite	+			+++
Quartz		+++		
Grade of Crystallization	++	++	+++	+

參考로 sample A의 成分分析表는 다음과 같다.

成 分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	-H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
% (wt)	49.32	28.31	7.75	2.66	0.96	0.48	0.24	9.80	0.38

(地質鑛物研究所 分析)

### Ⅲ. 放射性核種의 除去

#### 1. 試料粘土의 豫備處理

各試料의 基本性能은 다음 Table-4와 같다.

Table-4. Sample Clays

Sample code	Moisture (105°C) (%)	Sedimentation (%)	Ion-exchange Capacity (meg/100 g)	
			H-Na	H-Cs
A	2.9	94.5	30	27
B	3.4	89.5	8	6
C	7.5	93.3	45	34
D	7.5	79.5	22	37

沈降比率은 30分間 靜置한 後의 沈降分을, Ion交換能은 H-型으로 만든 試料를 1N-NaCl CsCl 液中에 一晝夜 放置한 後 交換量을 測定하였다.

試料는 80~250 mesh의 原試料外로 100, 400, 500, 600, 700°C에서 加熱處理한 것 및 HCl, NaCl, NaOH로 處理한 것을 放射性核種 除去實驗에 使用하였다.

#### 2. 實驗方法

放射性核種은 半減期가 길어, 燃料再處理廢棄液에서 恒常問題되며 藥品에 依한 凝集沈澱으로 除去하기 어려운 <sup>140</sup>Cs<sup>137</sup>, <sup>89</sup>Sr를 擇하였다. <sup>137</sup>Cs, <sup>89</sup>Sr (모두 chloride form)를 各各 水道水로 稀釋하여 10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup>μc/ml로 만든 模擬廢液 100 ml에 試料粘土를 添加하고 Jar tester를 使用하여 30分間 agitate後 30分 및 24時間 靜置한 다음 그 上澄液 5 ml를 取하여 放射能을 測定하고 除去率을 計算하였다.

이때 使用한 水道水의 總硬度는 36.2 (as CaCO<sub>3</sub>), pH는 7.0~7.3이었으며, 共存 ion의 效果에 關한 實驗때는 水道水대신 脫鹽水(100萬 Ω·cm 以上)를 使用하였다.

放射能은 上澄液 5 ml를 polyethylene-tube에 取하여 測定하였다.

#### 3. 添加粘土量과 除去率

試料[A]를 取하여 그 添加量과 <sup>137</sup>Cs, <sup>89</sup>Sr의 除去率의 關係를 檢討하였다. 添加量 1000 ppm까지는 粘土量과 比例하여 除去率도 增加하나 1000 ppm 以上에서는 除去率의 增加는 僅少하다(Fig-3).

餘他의 實驗에서는 粘土의 添加量을 1000 ppm로 固定하였다.

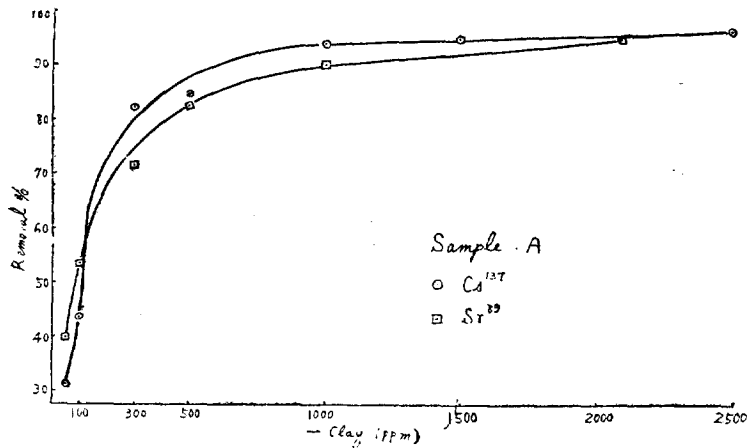


Fig. 3. Clay Qt'y and Removal (%)

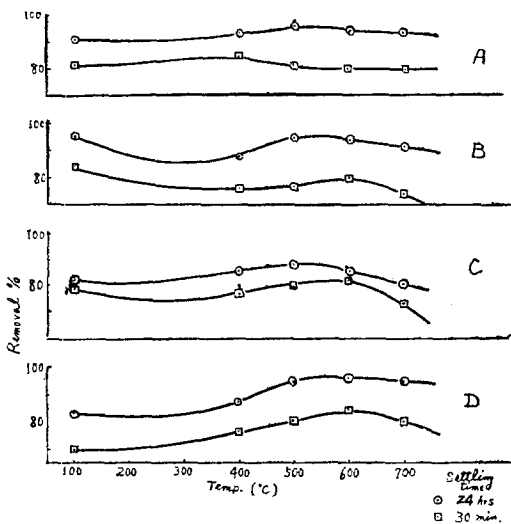


Fig. 4-1 Sintering temp. and Removal % of Cs<sup>103</sup>

#### 4. 試料의 燒成溫度와 除去率

Montmorillonite, Vermiculite 등은 加熱, 燒成에 依하여 Cs<sup>137</sup>의 除去率이 增大하는<sup>15)</sup> 것으로 알려져, 本試料도 400°C에서 100°C間隙으로 700°C까지 加熱處理한 것에 依한 Cs<sup>137</sup>, Sr<sup>89</sup>의 除去率을 調査하였다. 그 結果는 Fig 4-1, 4-2와 같다.

#### 5. 粘土의 藥品處理와 除去率

粘土는 酸 또는 鹽 등으로 處理하여 活性化되면 그 吸着能이 增加한다. 處理酸濃度는 클수록 좋으며<sup>17)</sup> 本實驗에서는 1N-HCl, 1N-NaCl, 1N-NaOH 水溶液에

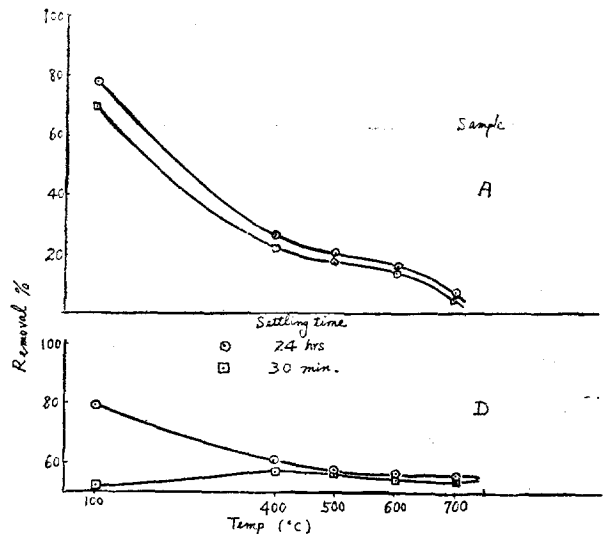


Fig. 4-2 Sintering temp. and Removal % of Sr<sup>89</sup>

粘土를 24時間作用시킨 것에 對하여 Cs<sup>137</sup>과 Sr<sup>89</sup>의 除去率을 比較한바 Cs<sup>137</sup>의 境遇는 2~10% 除去率의 上昇을 보았으나, Sr<sup>89</sup>의 경우는 HCl處理한 粘土의 除去率은 減少되었고, 鹽 및 鹽基處理했을때의 除去率이 15~20% 增加하였다.

#### 6. 共存鹽과 除去率

一般的으로 放射性廢液中에는 各種의 非放射性 ion이 多量含有되어있음으로 그 影響을 檢討하기 爲하여 NaNO<sub>3</sub>를 添加하고, 添加量과 除去率과의 關係를 調査하였다. Fig-5에서 보는 바와같이 Cs<sup>137</sup>에는 NaNO<sub>3</sub>添

加에 의한 效果가 顯著하지 않으나,  $Sr^{90}$ 에 대한 除去率의 減少가 甚하다.

이때 母液은 100 萬  $\Omega \cdot \text{cm}$  以上の 이온交換水를 使用하였다.

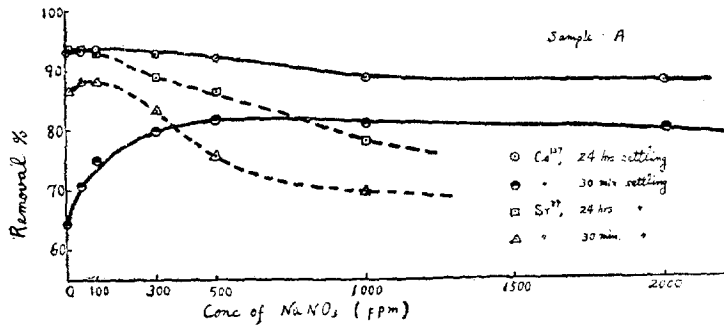


Fig-5 Effect of Salt on the Removal %

## 6. pH 와 除去率

鹽酸 및 水酸化나트륨으로 母液의 pH를 調整하여 各 pH에 對한 除去率의 變化를 測定한 結果는 Fig-6과 같다.

$\text{Cs}$ 는 中性 및 alkali 性領域에서 除去率이 大端히 좋으나, 酸性에서는 急減한다.  $\text{Sr}$ 는 中性附近의 넓은 領域에서 좋은 除去率을 보여준다 Alkali 性에서 pH의 增加에 따라 除去率은 漸次 減少한다.

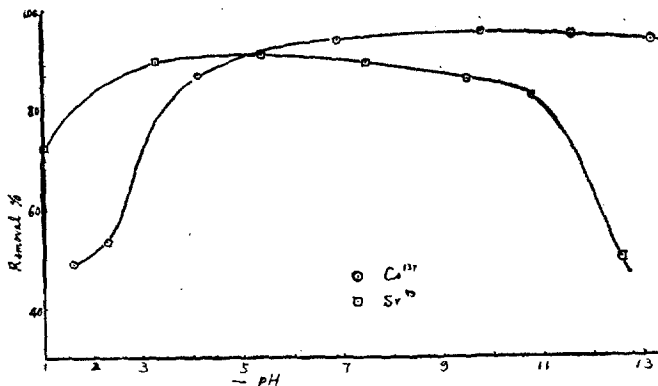


Fig-6 Effect of pH on the Removal %

## 7. 放射性廢液의 除染

韓國原子力研究所에서 生成되는 放射性廢液의 除染處理에 各粘土試料를 使用하여 Fig-7의 結果를 얻었다. 이때 使用한 廢液은 含有放射性核種이 主로  $\text{Fe}^{55,90}$ ,  $\text{P}^{32}$ 等이며, 放射能은  $9.6 \times 10^{-3} \mu\text{C}/\text{ml}$  이었고, pH: 3.5, 固形物: 300 ppm 이었다.

上記廢液에 對하여 各粘土를 風乾한 것, 鹽酸處理한 것 두가지를 擇하여 除染實驗을 하였다. 어느 sample 이나 酸處理한 것은 未處理, 風乾한 것보다 除去率이 上昇하며, 酸處理된 粘土試料는 24 時間靜置에 依하여 96%以上(A의 경우 99.6%)의 除去率을 보여준다.

## 9. 結果檢討

粘土添加量은 放射性核種의 除去率에 比例하나, 1000 ppm 程度가 適當하며, 大體로, 粘土를 酸處理하여 活性化함으로써 除去率을 增大시킬 수 있다.

700°C 以下燒成에 依한 除去率은  $\text{Cs}^{137}$  에는 큰 差를 나타내지 않으며, 300~400°C에서 若干의 增加를 보이는 것은 附着水 離脫에서 오는 基準量秤量差일 것이다.  $\text{Sr}^{90}$ 에 대한 燒成溫度에 따라 急激한 除去率의 減少를 보이며 이 傾向은 Kaolinite, Halloysite 등 Kaoline 系礦物이 많이 含有된 試料에서 더욱 甚하다. 元來 Montmorillonite 系礦物은  $\text{Cs}$ 를 選擇的으로 吸着하는데(粘土礦物의 pore size의 依함) 比하여,  $\text{Sr}$ 는 Kaoline 系礦物에 잘 吸着되나<sup>16)</sup> 上記現象은 加熱과 더불어 Kaoline 系礦物의 結晶이 破壞되는데 緣由한 것으로 生覺된다.

共存  $\text{Na}^+$  ion에 依하여  $\text{Cs}$ 의 除去率은 거이 影響받지 않으나,  $\text{Sr}$ 의 除去率은 甚하게 低下된다. 이는  $\text{Cs}$ 가 10Å lattice에 選擇的으로 吸着됨으로<sup>(8,15)</sup> 共存  $\text{Na}^+$  ion에 依하여  $\text{Sr}$ 보다 影響을 덜받는 때문이라 解釋된다. 한편, 低濃度의 共存 ion에 依하여 除去率이

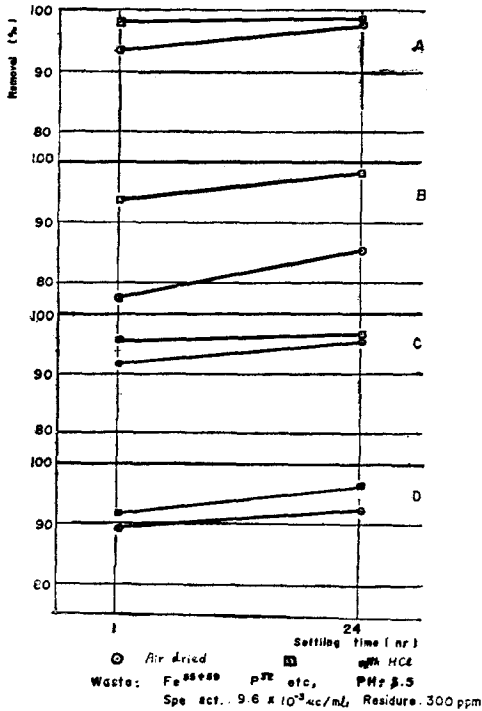


Fig-7 Removal % of Radioactivity From Waste with Sample Clays

若干 増加하는 것은 添加鹽으로 因하여 試料粘土의 凝集이 쉬워져서 沈降이 促進되기 때문이라 生覺된다.

pH의 影響에 있어 Sr는 中性附近의 넓은 領域에서 좋은 除去率을 보이나, alkali 性이 強해짐에 따라 除去率이 減少되는데, 그 理由는 pH의 影響과 더불어 增加되는  $\text{Na}^+$  ion의 影響도 作用하기 때문이라 보아야 할 것이다. Cs, Sr의 除去率이 좋은 pH範圍는 4~11의 中性附近이나, 適正 pH範圍는 除去할 核種에 따라 多少의 變更이 있을 것으로 보아야 한다.

#### Ⅳ. 結 論

酸性白土는 강한 吸着力과 沈降分離가 容易한 點 및 價格이 低廉한 點으로 미루어 放射性廢藥物的 除染

處理에 매우 有望한 存在이다.

迎日産 酸性白土는 放射性核種의 除去處理에 있어 鑛酸으로 處理하여 活性化시키고 1000 ppm 程度를 添加하여, 中性液에서 反應 24 時間後에 沈降分離함으로서 좋은 除染劑로 利用할수있다. 原子力研究所에서 生成되는 實際廢液에 適用하여 96~99.5%의 좋은 除去率을 나타내었다. 特히 Ion 交換樹脂에 依하여도 잘 除去되지 않으며 半減期가 길어 除染處理가 問題되는  $\text{Cs}^{137}$ 을 選擇의로 吸着除去하여 준다는 點에서도 酸性白土의 放射性廢液處理에의 利用은 大端히 有望視된다.

그러나 酸性白土는 產地, 藥品等에 依한 前處理에 따라 그 粘土組成이 달라지고, 따라서 性質이 多樣하며 除去할 核種에 따라 吸着能도 달라짐으로, 實際廢液處理에는 除去核種에 適合한 것을 選擇, 處理하여 使用할 必要가 있다.

〔附記〕 本研究實驗을 爲하여 여러가지 便宜를 提供하여 주신 日本原子力研究所의 化學工學研究室 石原室長 및 室員여러분, 特히 見鹽氏에게 甚深한 謝意를 表한다.

#### References

- 1) "Disposal of Radioactive Wastes" (IAEA) Vol 1 p. 200 (1960)
- 2) Geneva Paper. A/CONF 15/P/398 (1958)
- 3) Phys. Chem. 64 No. 2, 224 (1960)
- 4) 工業化學雜誌(日本) 65 869 (1962)
- 5) 日本原子力學會誌 5 377 (1963)
- 6) HW-32978 (USAEC) (1960)
- 7) TID-7621 (USAEC) (1959)
- 8) ORNL-3189 (USAEC) p. 27 (1961)
- 9) ASTM (US) 4-0379
- 10) ASTM (US) 8-187
- 12) H. Salmang; "Ceramics" p. 95 (1961)
- 13) 須藤; "粘土鑛物" p. 225 (1962)
- 14) L.R. Setter et. al: J. Am. Water Work Assoc. 50 590 (1958)
- 15) 須藤; 日本原子燃料公社資料 No. 8 (1961)
- 16) A. Sorathesn: ORNL-60-6-93 (1960)
- 17) 姜雄基 et al: 原子力研究所研究年報 Vol. 3 p. 298 (1963)