

PAN-KCoFC 복합이온교환제를 이용한 Cs, Sr 이온교환 거동

Ion Exchange Behaviors of Cs and Sr Ions Using PAN-KCoFC  
Composite Ion Exchanger

문제권, 정종헌, 이일희  
한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

김형태, 설용건  
연세대학교, 서울 서대문구 신촌동 134

요약

무기물 함량이 80%인 PAN-KCoFC 복합이온교환제를 제조하여 물리적 특성을 평가하고 Cs 및 Sr 이온에 대한 흡착 거동을 평가하였다. 복합이온교환제의 평균 pore 크기는  $0.08\mu\text{m}$ 였고 porosity는 71%이상으로 우수하였다. 이온교환 결과, PAN-KCoFC는 Cs 이온에 선택적이었고 pH2에서 Cs 및 Sr 이온의 분배계수( $K_d$ )는 각각  $4.5 \times 10^3$  mL/g과 6.2 mL/g이었다. PAN-KCoFC의 Cs 및 Sr 이온에 대한 이온교환용량은 Dubinin-Polanyi모델에 적용한 결과 각각 1.50 meq/g과 0.21 meq/g이었다. 단일성분 이온교환 평형 데이터를 Dubinin-Polyani model과 Langmuir model에 적용하여 fitting한 결과 실험데이터를 잘 모사하였다. 단일성분 등은 parameter를 다성분 Langmuir과 다성분 Dubinin-Polyani 식에 적용하여 다성분 실험 데이터를 예측한 결과 상당한 오차를 보였지만 반 경험식인 수정된 Dubinin-Polyani식 적용 시  $R^2$  값이 0.98이상으로 다성분 이온교환 평형 데이터를 정확히 예측할 수 있었다.

Abstract

PAN-KCoFC composite ion exchanger containing 80% KCoFC powder was prepared. Its physical properties and ion exchange behaviors were evaluated. The mean pore size of composite bead was  $0.08\mu\text{m}$  and its porosity was more than 71%, which was much higher value in comparison with other inorganic adsorbents. PAN-KCoFC composite ion exchanger was selective for Cs ion. The distribution coefficients for Cs and Sr ions at pH2 were  $4.5 \times 10^3$  mL/g and 6.2mL/g, respectively. Dubinin-Polanyi and Langmuir equations were used to model the experimental data. In single component, these models fit experimental data well. For multicomponent system, however, the extended models could not predict the experimental data. While a modified Dubinin-Polanyi equation, which is semi-empirical, fit the experimental data accurately.

## 1. 서론

고준위 방사성폐기물은 장반감기의 핵종을 포함한 다양한 방사성 핵종을 포함하고 있다. 특히, 고준위 폐기물내 존재하는 Cs-137 및 Sr-90은 열발생 핵종이며 방사선적 위해도가 클 뿐만아니라 산성 용액에서 다른 핵종들과 혼합되어 있어서 선택적인 분리가 중요하다. 이 두 핵종을 선택적으로 분리하기 위해 무기 이온교환제를 이용한 연구 결과가 많이 발표되고 있다[1~11]. 세슘이온에 선택적인 이온교환제로는 clinoptilolite, chabazite, ammonium molybdophosphate(AMP), potassium cobalt hexacyanoferrate(KCoFC)등이 발표되었고, 스트론튬 이온에 선택적인 이온교환제로는 결정성 silicotitanate, 티탄산 칼륨 및 치환체등이 보고되고 있다.

이러한 무기이온교환제는 특정 이온에 대한 높은 선택성, 내열 및 내방사성을 지니고 있지만 연속조작을 위한 칼럼 충전제로 사용될 경우 압력강하의 문제가 발생되며, pellet이나 bead 형태의 성형 입자라도 물질전달 속도가 느리고 내화학성이 약하여 광범위한 사용에 제한을 받아왔다.

최근에는 이러한 문제를 개선하기 위해 특정 이온에 선택적 흡착능이 있는 무기이온교환제에 다공성 bead 형성이 용이한 고분자 물질을 혼합한 유·무기 복합이온교환제의 제조 및 물리·화학적 특성 평가 연구가 활발히 진행되고 있다[12~16]. Sebesta et al[12]은 유기고분자인 PAN을 이용하여 여러 종류의 복합이온교환제의 제조 및 물리·화학적 특성을 평가하고 방사성 핵종 제거에 대한 연구를 수행하였다. Moon et. al[16]은 PAN-K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>과 PAN-Ni<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>를 제조하고 스트론튬과 은이온 흡착 거동에 대한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 세슘 이온에 선택적 흡착능이 있는 KCoFC와 유기고분자인 PAN을 이용하여 유·무기 복합이온교환제를 제조하여 물리적 특성을 평가하고 단일 성분 및 다성분 조건 하에서 흡착 특성을 연구하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. PAN-KCoFC 복합 bead 제조

유기용매인 DMSO(dimethylsulfoxide)에 KCoFC의 일정량을 1L용 3구 플라스크에 넣고 분산시켰다. 이때, 계면활성제인 TWEEN-80을 넣고 용액을 50°C로 유지하면서 교반하였다. 균일하게 분산된 용액에 PAN(polyacrylonitrile)을 조금씩 넣으면서 복합 dope를 형성하였다. 복합 dope를 이중 노즐을 통해 gelation agent인 증류수에 떨어뜨려 구형의 복합 bead를 제조하였다. DMSO를 제거하기 위해 동결건조기에서 10<sup>-3</sup> torr로 72시간 건조하였다. SEM를 사용하여 내부 기공을 관찰하였고 porosimeter를 이용하여 복합 bead의 기공도를 측정하였다.

### 2-2. 이온교환 실험

PAN-KCoFC 복합이온교환제의 Cs과 Sr이온에 대한 분배계수 결정과 이온교환 평형 실험은 회분식 방법으로 수행되었다. 분배계수결정 실험은 단일 성분 및 혼합 용액에서 Cs과 Sr 이온 농도를 각각 0.01N로 고정시키고 용액의 pH를 2.00~5.60으로 변화시키면서 그 영향을 관찰하였다. 이온교환 평형은 용액의 pH를 2로 고정시키고 Cs과 Sr이온 농도를 각각 0.0002 ~ 0.2N로 변화시키면서 3번의 반복실험을 하였다. 각각의 용액 10mL에

PAN-KCoFC를 각각 0.5g(분배계수결정)과 0.1g(이온교환평형)을 첨가하여 25°C에서 72시간 동안 반응시켰다. 평형용액의 일정량을 취하여 0.2 $\mu$ m syringe filter로 여과하고 상등액의 일정량을 A.A(Perkin-Elmer, model 1100B)분석장치를 사용하여 Cs과 Sr이온의 잔류농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. PAN-KCoFC 복합 bead의 특성화

PAN-KCoFC 복합 bead 제조시 무기물 함량을 80%로 조절하였다. 구형의 복합 bead 제조를 위한 최적 점도 범위는 440 ~ 450 cP였다. 복합 bead의 단면과 기공 관찰 결과는 Fig. 1에 나타내었다. bead내에 이온교환 활성 물질인 KCoFC powder가 고르게 분포되어 있을 뿐만아니라 기공이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 porosimeter를 이용하여 기공 크기 및 내부 기공도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2과 Table 1에 정리하였다. PAN-KCoFC bead의 평균 pore 크기는 0.08 $\mu$ m였으며, 내부 기공도는 71% 이상이었다.

#### 3-2. Cs 및 Sr 이온교환

##### 3-2-1. 분배계수

Cs과 Sr 이온에 대한 단일성분 및 이성분 조건에서 pH 변화에 따른 분배계수 값의 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Cs이온의 경우, pH=2의 강산 영역에서도 약  $4.5 \times 10^3$  mL/g으로 높은 값을 나타내었고 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이성분의 경우, Sr이온이 Cs이온에 대한 분배계수 값에 영향을 주었지만  $4.4 \times 10^3$  mL/g로 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 PAN-KCoFC 복합이온교환제내의 KCoFC powder가 H<sup>+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup> 이온보다 Cs<sup>+</sup>이온에 선택적임을 보여준다.

##### 3-2-2. 이온교환 평형

KCoFC powder와 무기물 함량이 80%인 PAN-KCoFC 복합이온교환제의 Cs 및 Sr 이온에 대한 이온교환 평형 등온선 결과를 Figs. 5 ~ 6에 나타내었다.

이온교환 평형 모델식으로는 Langmuir와 Dubinin-Polanyi 식을 사용하였으며, 각각의 모델식은 다음과 같다[17].

Langmuir equation;

$$Q = \frac{Q_m b C}{1 + b C} \quad \text{--- (1)}$$

Dubinin-Polyani equation;

$$Q = Q_s \exp[-kR^2 T^2 (\ln(Cs/C))^2] \quad \text{--- (2)}$$

여기서, Q(meq/g)과 C(meq/mL)는 각각 고체상 및 액상에서의 흡착질에 대한 평형농도이고 Q<sub>m</sub>과 Q<sub>s</sub>(meq/g)는 고체상에서의 양이온에 대한 최대흡착 용량과 포화농도를 의미하며, C<sub>s</sub>는 염의 용해도이다. b 및 k는 각각 Langmuir와 Dubinin-Polyani 상수를 의미한다. 두 모델식으로부터 얻어진 paramter들은 Tables 2 ~ 3에 정리하였다. Dubinin-Polanyi모델을 적용하여 구한 KCoFC의 Cs과 Sr 이온에 대한 이온교환 용량은 각각 1.72meq/g과 0.26meq/g 이었고 PAN-KCoFC의 경우는 각각 1.50meq/g과 0.21meq/g이었다. 이 결과는 복합이온교

환제 내의 무기이온교환제가 이온교환에 있어서 활성 물질임을 의미한다.

단일성분 등온선에서 얻은 parameter를 다성분 모델에 확장 적용하여 얻은 결과를 실험 데이터와 함께 Figs. 7 ~ 9에 나타내었다. 단일성분 parameter로부터 다성분 평형을 예측하기 위해 적용된 모델은 다음과 같다.

Multi Langmuir model;

$$Q_i = \frac{Q_{mi} b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^m b_j C_j} \quad \text{--- (3)}$$

Multi Dubinin-Polyani model;

$$\sum Q_i = \exp[b_o + b_1 * \ln(\sum C_i) + b_2 * [\ln(\sum C_i)]^2] \quad \text{--- (4)}$$

여기에서,

$$\begin{aligned} b_o &= \ln(Q_s) - kR^2 T^2 [\ln(C_s)]^2 \\ b_1 &= 2kR^2 T^2 \ln(C_s) \\ b_2 &= -kR^2 T^2 \end{aligned}$$

여기서,  $Q_i$ (meq/g)과  $C_i$ (meq/mL)는  $i$ 성분 흡착질에 대한 고체상 및 액상 평형농도이고  $b_i$ ,  $b_o$ ,  $b_1$  및  $b_2$ 는 단일성분 흡착평형 등온선으로부터 얻어진 상수들이다. 그림에서 보듯이 다성분 Langmuir 와 Dubinin-Polyani 모델은 혼합성분 데이터를 예측하는 데 있어서 부적절하였다. 이는 혼합성분의 비 이상성을 보여주는 결과이며 단순한 parameter의 조합이 아닌 이론적 근거를 둔 경험식이 필요함을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 반 경험적인 수정된 Dubinin-Polyani 모델을 적용하였으며 그 식은 다음과 같다.

Modified Dubinin-Polyani model;

$$Q = \exp[b_o + b_1 * \ln(C) + b_2 * [\ln(C)]^2] \quad \text{--- (5)}$$

수정된 Dubinin-Polyani식으로부터 혼합성분 데이터를 fitting한 결과 상관계수( $R^2$ ) 값이 0.98이상으로 정확하게 일치함을 알 수 있었으며 이때 얻어진 parameter를 Table 4에 정리하였다. 이 결과는 반 경험적인 수정된 Dubinin-Polyani 모델이 다성분계에 있어서 흡착질의 비 이상성 흡착거동을 예측하는데 있어서 적합하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

PAN 고분자를 binder로하여 무기물 함량이 80%인 구형의 PAN-KCoFC 복합 bead를 제조하였다. 복합 bead의 평균 pore 크기는  $0.08\mu\text{m}$ 였고 porosity는 71%이상으로 우수하였다. PAN-KCoFC 복합이온교환제는  $\text{Cs}$  이온에 대해 선택적 흡착능이 있었으며, pH2에서 분배계수 값( $K_{d,Cs}$ )이  $4.5 \times 10^3 \text{mL/g}$ 로 높은 값을 보였으나  $\text{Sr}$  이온에 대한 분배계수( $K_{d,Sr}$ )는  $6.2 \text{mL/g}$ 으로 낮았다. PAN-KCoFC의  $\text{Cs}$  및  $\text{Sr}$  이온에 대한 흡착 용량은 Dubinin-Polyani 모델에 적용한 결과 각각  $1.50 \text{meq/g}$ 과  $0.21 \text{meq/g}$ 이었다. 단일성분 이온교환 평형 데이터를 Langmuir와 Dubinin-Polyani model에 적용하여 fitting한 결과 실험데이터를 잘 모사하였다.

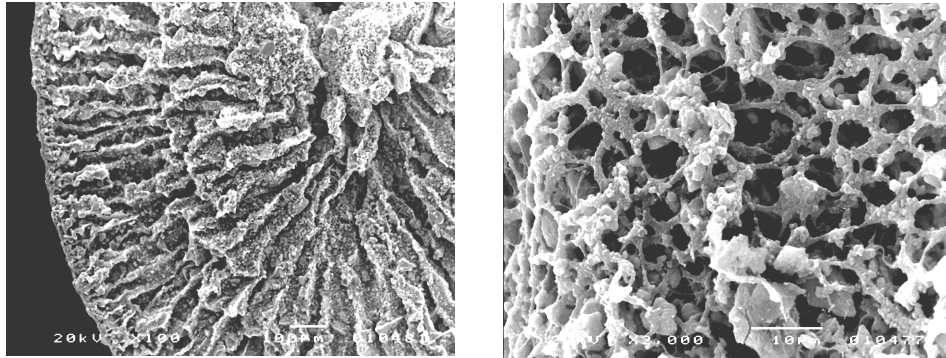
단일성분 등온선 parameter를 다성분 Langmuir과 다성분 Dubinin-Polyani 식에 적용하여 다성분 실험 데이터를 예측한 결과 상당한 오차를 보였지만 반 경험적인 수정된 Dubinin-Polyani식 적용시  $R^2$  값이 0.98이상으로 다성분 이온교환 평형 데이터를 정확히 예측할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. Mimura, H., Lehto, J. and Harjula, R. : J. of Nucl. Sci. and Tech, 34, 484(1997).
3. Mardan, A., Ajaz, R., Mehmood, A., Raza, S.M., and Ghaffar, A.: Separation and Purification Technology, 16, 147(1999).
4. Robinson, S. M., Arnold, W. D. and Byers, C. H. : AIChE., 40, 2045(1994).
5. Mimura, H., Kobayashi, T. and Akiba, K. : J. of Nucl. Sci. and Tech, 32(1), 60(1995).
6. Anthony, R. G., Philip, C. V. and Dosch, R. G. :Waste Management, 13, 503 (1993).
7. Letho, J., Brodtkin, L., Harjula, R. and Tusa, E. : Nuclear Technology, 127, 81(1999).
8. DeFilippi, I., Yates, S., Sedath, R., Straszewski, M., Andren, R. and Gaita, R. : Separation Science and Technology, 32(1-4), 93(1997).
9. Rolly, J.W. : "Utilization of zeolites for the removal of radioactive from liquid-waste streams", ORNL TM-7782 (1981).
10. Amphlett, C.B.: "Inorganic Ion Exchanger", Russ. trans., Mir, Moscow, Chapt.4(1966).
11. Sebesta, F., Stefula, V. : J. Radio, Nucl. Chem., 140, 15-21(1990).
12. Sebesta, F., Molt, A., John, J. : J. Radio, Nucl. Chem., 222, 205-207(1997).
13. Sebesta, F., Stefula, V. : J. Radio, Nucl. Chem., 140, 15-21(1990).
14. Pakhmov, D.K., Alekseev, V.G., Larinova, N.V., Pakshver, E.A., J. Poly. Sci., 39, 748(1997).
15. Miller, C.J., Olson, A.O., Johnson, C.V. : J. Sep. Sci. Tech., 32, 37-50(1997).
16. Moon, J.K., Kim, K.W., Jung, C.H., Lee, E.H., Shul, Y.G. : J. Radio, Nucl. Chem., 246, 299-307(2000).
17. S. M. Robinson, W.D. Arnold.Jr., C.W.Byers, "Multicomponent Liquid Ion Exchange with Chabazite Zeolites", 9, 50(1993).



(a)

(b)

Fig. 1. SEM images for PAN-KCoFC composite bead.  
(a) Fracture (b) inner pore structure.

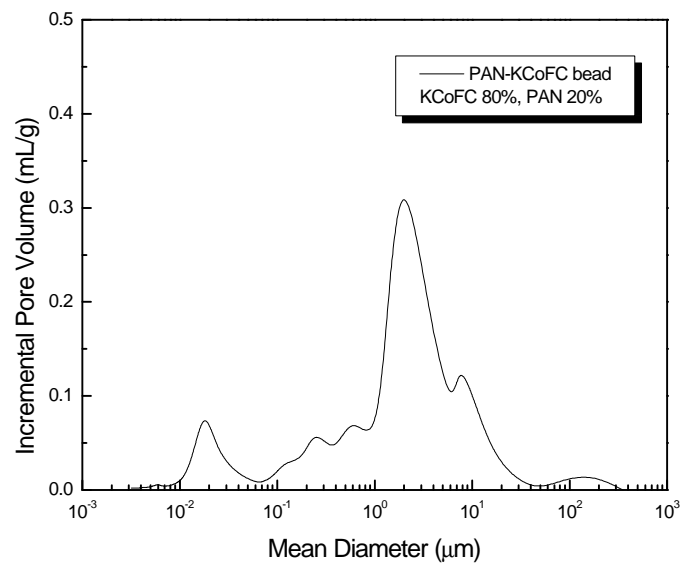


Fig. 2. Pore size distribution of PAN-KCoFC bead.

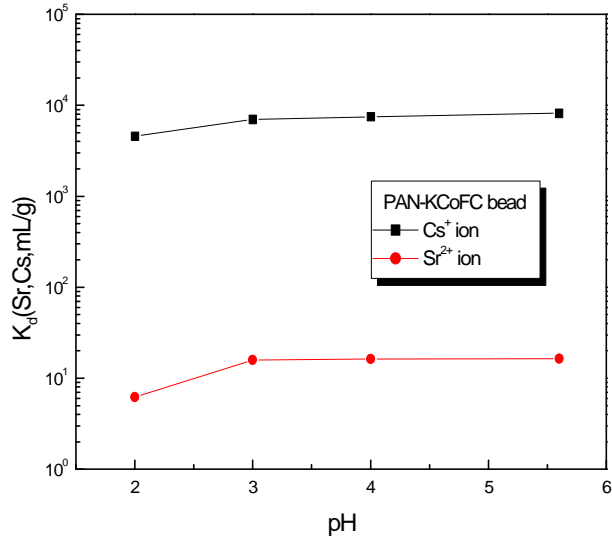


Fig. 3. Effect of pH on the distribution coefficients of Cs<sup>+</sup> ion and Sr<sup>2+</sup> ions with PAN-KCoFC composite ion exchanger.

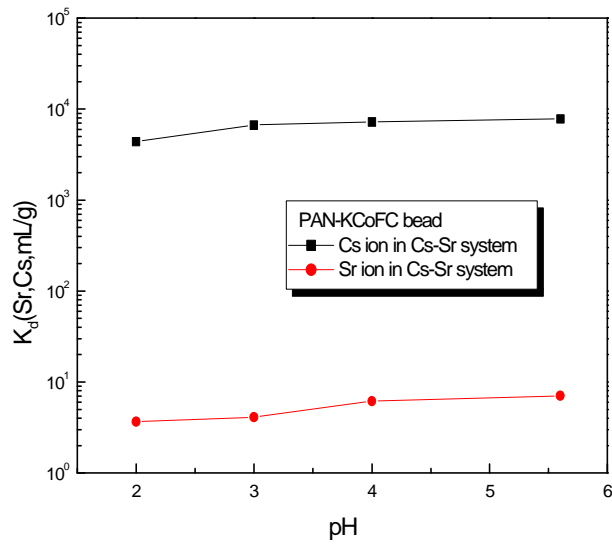


Fig. 4. Effect of pH on the distribution coefficients of Cs<sup>+</sup> ion and Sr<sup>2+</sup> ions with PAN-KCoFC composite ion exchanger in Cs-Sr system.

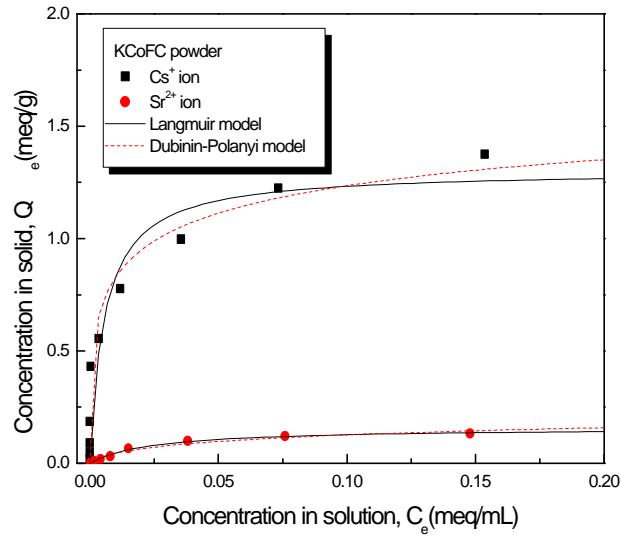


Fig. 5. Equilibrium models for single component with KCoFC powder.

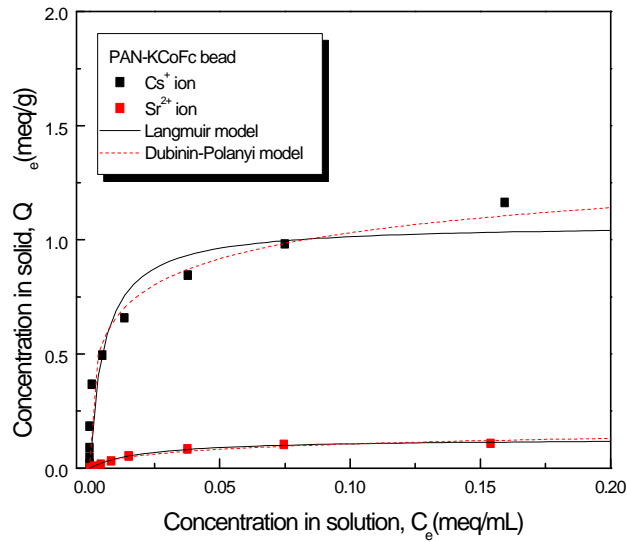


Fig. 6. Equilibrium models for single component with PAN-KCoFC.



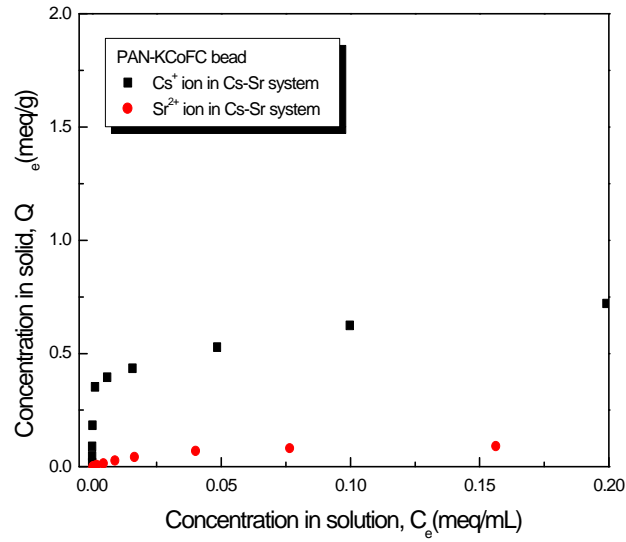


Fig. 7. Equilibrium data for  $\text{Cs}^+$  ion and  $\text{Sr}^{2+}$  ions with PAN-KCoFC in Sr-Cs system.

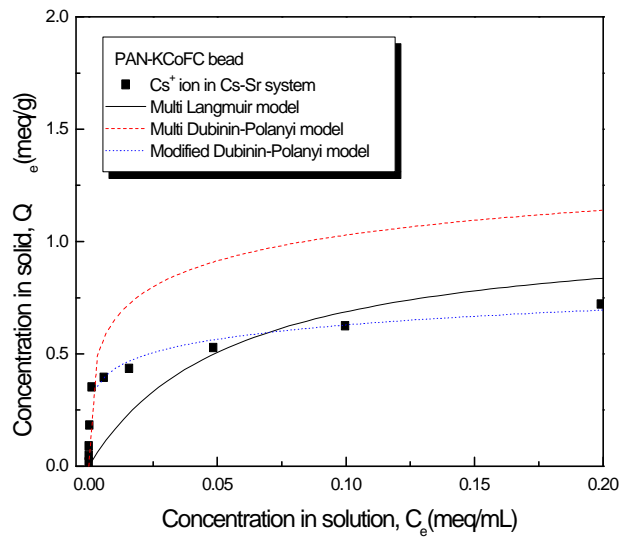


Fig. 8. Equilibrium models for  $\text{Cs}^+$  ion with PAN-KCoFC in Sr-Cs system.

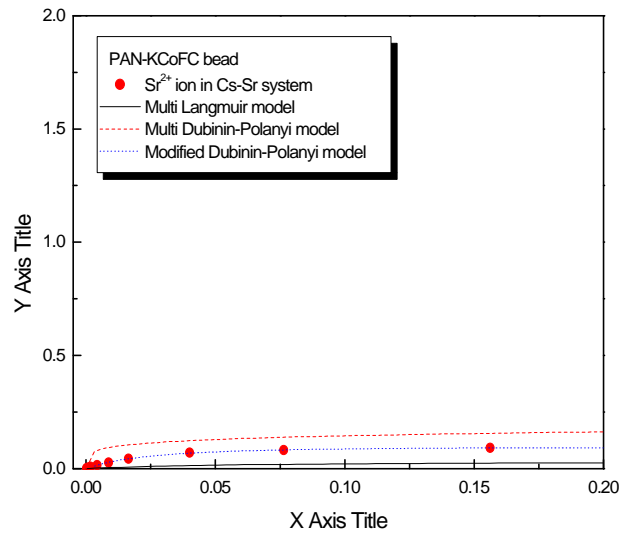


Fig. 9. Equilibrium models for  $\text{Sr}^{2+}$  ion with PAN-KCoFC in Sr-Cs system.

Table 1. Porosimeter data for PAN-KCoFC composite bead.

Parameters Composite bead	Average pore diameter( $\mu\text{m}$ )	Bulk density (g/mL)	Apparent density (g/mL)	Porosity (%)
PAN-4A	0.0797	0.3938	1.3698	71.25

Table 2. Adsorption model parameters for Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions with KCoFC powder.

Model	Coefficient units	Single component system	
		Cs	Sr
Langmuir	Q <sub>m</sub> (meq/g)	1.303	0.158
	b(mL/meq)	174.33	40.16
	R <sup>2</sup>	0.90	0.99
Dubinin-Polyani	Q <sub>s</sub> (meq/g)	1.720	0.260
	k	4.21×10 <sup>-8</sup>	1.20×10 <sup>-7</sup>
	R <sup>2</sup>	0.98	0.97

Table 3. Adsorption model parameters for Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions with PAN-KCoFC.

Model	Coefficient units	Single component system	
		Cs	Sr
Langmuir	Q <sub>m</sub> (meq/g)	1.070	0.130
	b(mL/meq)	179.35	44.87
	R <sup>2</sup>	0.92	0.99
Dubinin-Polyani	Q <sub>s</sub> (meq/g)	1.496	0.213
	k	4.78×10 <sup>-8</sup>	1.14×10 <sup>-8</sup>
	R <sup>2</sup>	0.98	0.97

Table 4. Parameters for modified Dubinin-Polanyi equation with PAN-KCoFC in Sr-Cs system

Parameters Ions	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$R^2$
Cs	-0.150	-0.124	-0.006	0.98
Sr	-2.754	-0.427	-0.126	-0.98