

무기이온교환제의 Cs, Sr 이온교환 특성 평가

Evaluation of Ion Exchange Performances of Various Inorganic
Ion Exchangers for Cs and Sr Ions

김형태, 설용건
연세대학교 서울 서대문구 신촌동 134

문제권, 정종훈, 이일희
한국원자력연구소 대전시 유성구 덕진동 150

요 약

Zeolite, Clinoptilolite, ammonium molybdophosphate(AMP), potassium titanate와 같은 천연 및 합성 무기이온교환제의 Sr 및 Cs 이온에 대한 이온교환 거동 평가를 회분식 방법으로 수행하였다. Zeolite 4A와 AMP의 Sr 및 Cs 이온에 대한 분배계수는 pH2에서 각각 3.0×10^4 mL/g와 4.3×10^4 mL/g로 가장 높았다. Zeolite 4A와 AMP의 Sr/Cs 및 Cs/Sr 용액에 대한 분리인자($\alpha_{Sr/Cs}, \alpha_{Cs/Sr}$)는 pH2에서 각각 1.6×10^2 와 5.0×10^3 이었다. Na 이온 존재시 농도변화에 따른 Sr 및 Cs의 분배계수는 0.01N 이상의 고농도에서 급격히 감소함을 보였다.

Abstract

Ion exchanger behavior for Cs and Sr ion using the various natural and synthetic ion exchangers such as zeolite, clinoptilolite, ammonium molybdophosphate(AMP) and potassium titanate were examined by batch methods. Zeolite 4A and AMP showed the best performances for Sr and Cs, respectively. And the distribution coefficients of them for Sr and Cs were 3.0×10^4 mL/g and 4.3×10^4 mL/g, respectively. The separation faactors of zeolite 4A and AMP($\alpha_{Sr/Cs}, \alpha_{Cs/Sr}$) for Sr/Cs and Cs/Sr were 1.6×10^2 and 5.0×10^3 at pH2, respectively. When Na ion coexists, the distriubion of Sr and Cs ion decreased sharply in high concentration over 0.01N.

1. 서 론

고준위 방사성폐기물은 장반감기의 핵종을 포함한 다양한 방사성 핵종을 포함하고 있기 때문에 환경 친화성을 위하여 균분리 및 소멸처리하는 연구가 진행되고 있다^[1,2]. 특히, 고준위 폐기물내 존재하는 Sr-90 및 Cs-137 등은 열발생 핵종이며 방사선적 위해도가 크기 때문에 핵종 분리 공정에서 별도로 제거해야 한다. 이 두 핵종은 산성 용액에서 다른 핵종들과 혼합되어 있어서 선택적인 분리가 중요하며 처분 안전성을 고려하여 주로 무기 이온교환제를

이용한 연구 결과가 많이 발표되고 있다^[3~11]. 특히, 제올라이트는 일정한 크기를 갖는 3차원 구조의 결정성 알루미늄규산염 격자구조와 물분자 및 K, Na, Ca 등의 양이온이 각각 점유되어 있는 다공성 구조를 갖는 무기 흡착제로서 방사성 폐액내에 존재하는 양이온종의 선택적 분리를 위해 사용되어져 왔다^[13~14].

세슘이온에 선택적인 이온교환제로는 ammonium molybdophosphate(AMP), potassium cobalt hexacyanoferrate, Chabazite, Clinoptilolite,^[3~10] 등이 발표되었고, 스트론튬 이온에 선택적인 이온교환제로는 결정성 silicotitanate, 티탄산 칼륨 및 치환체^[3~10] 등이 보고되고 있다. 특히, Mimura et al.^[4]는 여러 가지 이온이 존재하는 혼합 용액에서 Potassium nickel hexacyanoferrate를 이용하여 세슘 이온에 대한 흡착 특성을 연구하였으며, Elizabeth et al.^[12]는 스트론튬과 세슘 이온등이 포함된 폐액에서 스트론튬과 세슘의 제거에 대한 sodium nonatitanate과 pharmacosiderite의 이온교환능을 평가하였다. 이렇게, 혼합 용액에서 특정 이온의 선택적 분리 및 제거를 위한 연구가 진행 되고 있지만 여러 가지 방사성 핵종이 포함된 혼합액에서 흡착에 영향을 미치는 인자들에 대한 평가는 미흡한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 여러 가지 무기이온 교환제를 이용하여 Sr 및 Cs 이온에 대한 선택성을 평가하고 Na 이온 및 방사성 핵종들이 공존하는 혼합용액에서 이온교환제의 흡착에 미치는 영향 인자를 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 합성 제올라이트인 4A, 13X, AW300와 무기흡착제인 potassium titanate, ammonium molybdophosphate 및 2M NaOH 와 4M NaOH로 처리된 clinoptilolite를 사용하였다. 특히, Clinoptilolite는 2M과 4M NaOH 용액 500 mL에 50 g을 각각 넣은 후 80℃, 300rpm에서 4시간 동안 반응시켰으며 증류수로 세척한 후 70℃로 2틀 동안 건조되었다. Sr과 Cs이온에 대한 분배계수 실험은 0.01N Sr(NO₃)₂과 0.01N CsNON₃용액 10mL에 무기 흡착제 0.5 g을 첨가하고 반응온도 25℃, 반응속도 185rpm에서 72시간 동안 회분식 방법으로 수행되었다. 이때 Sr과 Cs용액의 pH는 2.00~6.00까지 변화시켰고 pH조절시 HNO₃ 용액을 사용하였다. 반응이 끝난 후 Sr과 Cs용액을 0.2μm syringe filter로 여과하고 상등액의 일정량을 취하여 A.A(Perkin-Elmer, model 1100B)분석장치를 사용하여 Sr과 Cs이온의 잔류농도를 측정하였다. Sr과 Cs이온에 대한 분배계수(K_d) 및 분리인자(α_{A/B})는 다음과 같이 정의된다.

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{V}{m} \quad [mL/g] \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{K_{d,A}}{K_{d,B}} \quad (2)$$

여기서, C_i와 C_f(meq/mL)는 각각 용액의 초기농도와 최종농도이고 V(mL)와 m(g)은 각각 용액의 부피와 흡착제의 양을 의미한다.

Sr-Na, Sr-Cs, Cs-Na 및 Sr-Cs-Na 혼합용액에 대한 분배계수 결정 실험도 단일 성분의 회분식 실험 방법과 동일하게 수행되었다. 이때, 혼합용액의 총 농도는 0.02N과 0.03N로 고정하였다. Na 이온의 농도변화에 따른 분배계수 실험은 Sr 및 Cs 이온 농도를 0.01N로 고정하고 Na 이온 농도를 0.0001N ~ 0.1N로 변화시키면서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단일성분에서의 분배계수 결정

방사성 핵종 제거에서는 무기이온교환제의 이온교환 성능 평가 인자로 분배계수가 자주 사용된다. 제올라이트 및 무기 이온교환제의 Sr 및 Cs 이온에 대한 선택성 평가를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Sr 이온에 대한 선택도는 pH2에서 zeolite 4A > zeolite 13X > K₂Ti₄O₉ > clinoptilolite > AMP > zeolite AW300 순으로 나타났으며, 선택성이 좋은 zeolite 4A의 경우, 분배계수 값(K_{d,Sr})이 3.0×10⁴ 이상으로 높은 값을 보였다. pH3 ~ pH6 범위에서는 제올라이트 및 무기이온교환제의 Sr이온에 대한 분배계수 값의 변화가 거의 없었지만 pH2의 강산 영역에서는 분배계수 값의 차이를 보였다. 이는 용액내에 존재하는 H⁺ 이온의 간섭 현상에 의해 제올라이트 및 무기이온교환제의 Sr 이온 흡착이 영향을 받다고 사료된다. Cs 이온에 대한 선택도는 pH2에서 AMP > clinoptilolite > zeolite AW300 > zeolite 13X ≃ zeolite 4A 순으로 나타났으며, 선택성이 좋은 AMP의 경우, 분배계수 값(K_{d,Cs})이 4.3×10⁴ 이상으로 다른 무기이온 교환제 보다 높은 값을 보였다. 특히, pH 변화에 따른 분배계수 값의 차이가 거의 없으므로 강산 영역에서의 H⁺ 이온에 대한 간섭현상에 거의 영향을 받지 않음을 확인하였다.

3-2. 혼합용액에서의 분배계수 결정

무기이온교환제의 이온교환 성능 평가 인자로 분배계수 뿐만 아니라 분리인자($\alpha_{A/B} = K_{d,A}/K_{d,B}$)가 사용되며, 혼합용액에서 zeolite 4A와 AMP의 Sr 및 Cs 이온에 대한 선택성 평가를 Figs. 3 ~ 8에 나타내었다. Sr-Na, Sr-Cs 및 Sr-Cs-Na 혼합 용액에서 zeolite 4A의 Sr 이온에 대한 분배계수도 단일 성분에서와 유사한 경향을 보였으며, 분리인자는 pH2의 Sr-Cs 및 Sr-Cs-Na 혼합용액에서 각각 1.6×10²와 3.5×10² 였다. AMP의 Cs 이온에 대한 분리인자는 pH2의 Cs-Na, Cs-Sr 및 Cs-Sr-Na 혼합용액에서 각각 5.0×10³, 1.0×10³ 및 9.0×10²으로 높은 값을 보였다. 이는 zeolite 4A와 AMP가 pH2의 산성영역에서 Sr 및 Cs 이온을 분리하는데 효과적임을 나타낸다.

3-3. Na 이온의 영향

Na 이온 농도 변화에 따른 zeolite 4A와 AMP의 Sr과 Cs 이온에 대한 분배계수 값을 Fig. 9과 Fig. 10에 나타내었다. Na 이온이 0.001N 이하의 저농도일 경우에는 농도변화에 따른 분배계수값의 변화가 적었지만 0.01N 이상의 고농도 경우는 Na 이온 농도 변화에 따라 분배계수 값이 급격히 감소함을 보였다.

4. 결론

무기이온교환제(K₂Ti₄O₉, AMP), 합성 제올라이트(4A,13X, AW300) 및 수산화 나트륨으로 처리된 clinoptilolite를 이용하여 pH변화에 따른 Sr과 Cs 이온에 대한 선택도를 평가하였다. Sr 및 Cs 이온에 대한 분배계수는 각각 zeolite 4A와 AMP가 가장 높았으며, 그 값은 pH2에서 각각 3.0×10⁴ mL/g과 4.3×10⁴ mL/g 이상이었다. Zeolite 4A의 경우에는 분배계수가 pH2에서와 pH3 ~ pH6에서 큰 차이를 보였으나, AMP의 경우는 pH에 따라 큰 변화가 없었다. 이는 zeolite 4A가 강산영역에서 H⁺ 이온의 간섭 현상에 의해 선택적 이온교환능이

영향을 받는다고 사료된다. 분리인자 평가에서 zeolite 4A와 AMP 모두 pH2의 강산영역에서도 높은 값을 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Enarsson, A., Landgren, a., Liljenzin, J. O., Skalberg, M., Spjuth, L., Gudowski, W. and Wallenius, J. : "Partitioning and Transmutation(P&T) 1997", SKB annual Report, TR-98-14(1998).
2. OECD/NEA : "Actinide Separation Chemistry in Nuclear Waste Streams and Materials", NEA/NSC/DOC(97)19 (1997).
3. Amphlett, C.B.: "Inorganic Ion Exchanger", Russ. trans., Mir, Moscow, Chapt.4. (1966)
4. Mimura, H., Lehto, J. and Harjula, R. : J. of Nucl. Sci. and Tech, 34, 484(1997).
5. Mardan, A., Ajaz, R., Mehmood, A., Raza, S.M., and Ghaffar, A.: Separation and Purification Technology, 16, 147(1999).
6. Robinson, S. M., Arnold, W. D. and Byers, C. H. : AIChE., 40, 2045(1994).
7. Mimura, H., Kobayashi, T. and Akiba, K. : J. of Nucl. Sci. and Tech, 32(1), 60(1995).
8. Sevesta, F. and Stefula, V. : J. Radioanal. Nucl. Chem., 140, 15(1990).
9. Anthony, R. G., Philip, C. V. and Dosch, R. G. :Waste Management, 13, 503 (1993).
10. Letho, J., Brodtkin, L., Harjula, R. and Tusa, E. : Nuclear Technology, 127, 81(1999).
11. DeFilippi, I., Yates, S., Sedath, R., Straszewski, M., Andren, R. and Gaita, R. : Separation Science and Technology, 32(1-4), 93(1997).
12. Elizabeth, A., Behrens, Paul, S. and Abraham, C. : Environ. Sci. Technol, 32, 101 (1998).
13. Rolly, J.W. : "Utilization of zeolites for the removal of radioactive from liquid-waste streams", ORNL TM-7782 (1981).
14. Ruthven, D.M. : "Principle of adsorption and adsorption processes", A Wiley-Interscience publication (1984).

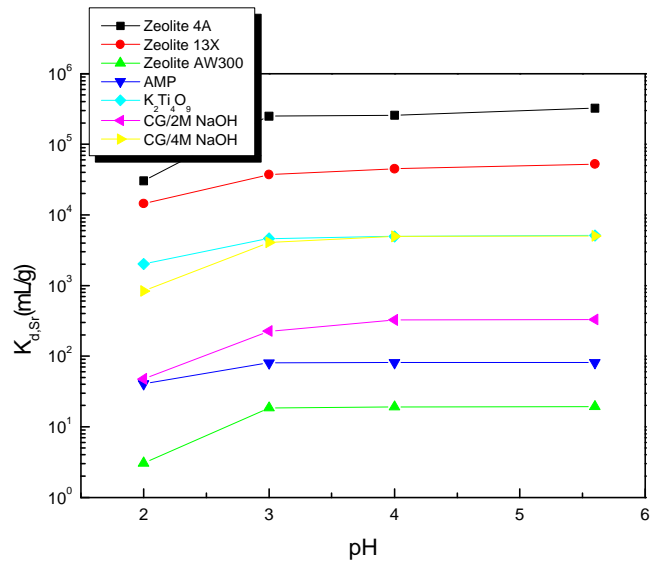


Fig. 1. Effect of pH on $K_{d,Sr}$ Using Inorganic Adsorbents.

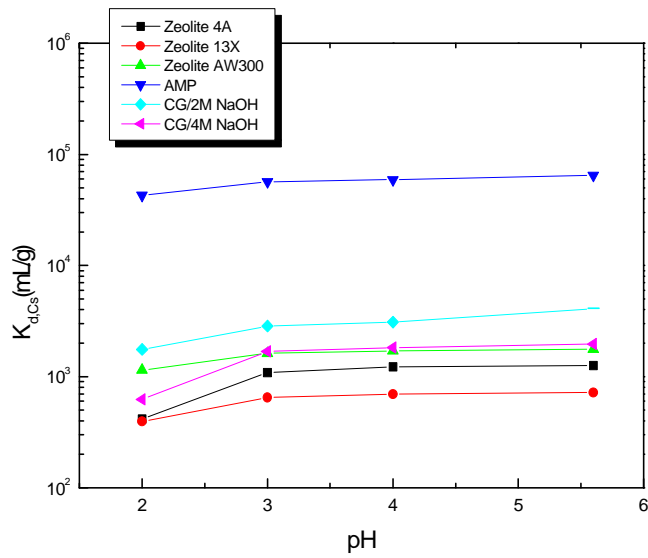


Fig. 2. Effect of pH on $K_{d,Cs}$ Using Inorganic Adsorbents.

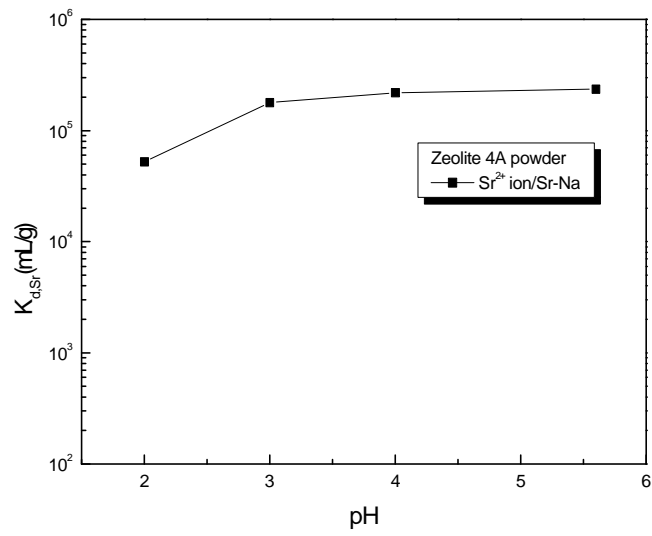


Fig. 3. Effect of pH on $K_{d,Sr}$ using zeolite 4A in Sr-Na system.

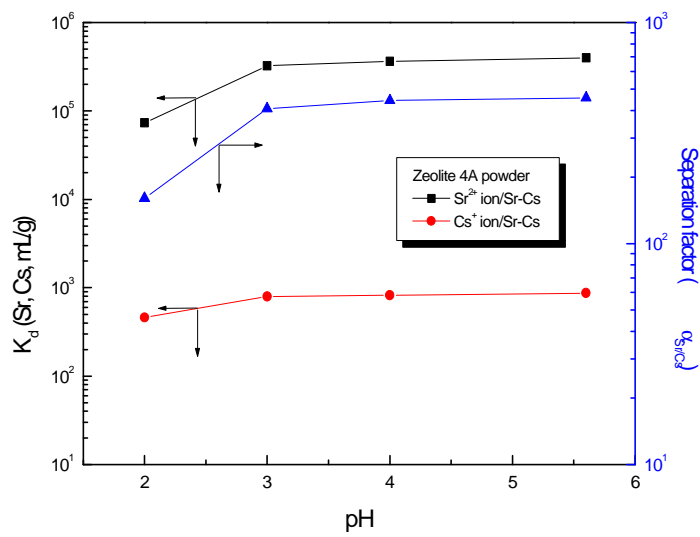


Fig. 4. Effect of pH on $K_{d,Sr}$, $K_{d,Cs}$ and $\alpha_{Sr/Cs}$ using zeolite 4A in Sr-Cs system.

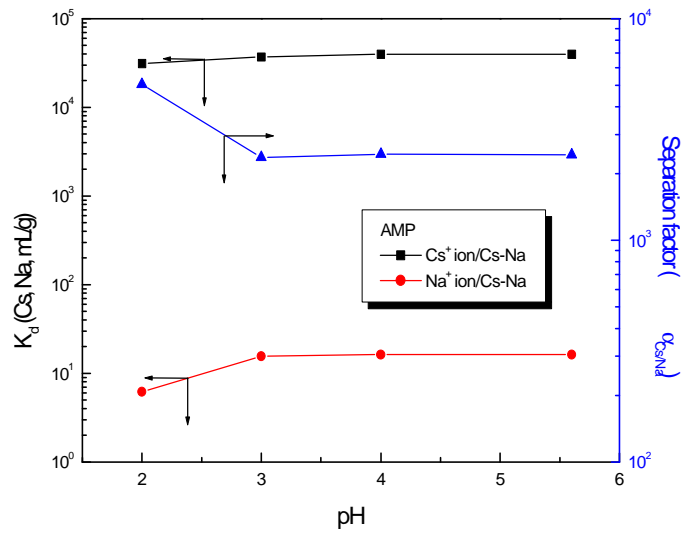


Fig. 5. Effect of pH on $K_{d,Cs}$, $K_{d,Na}$ and $\alpha_{Cs/Na}$ using AMP in Cs-Na system.

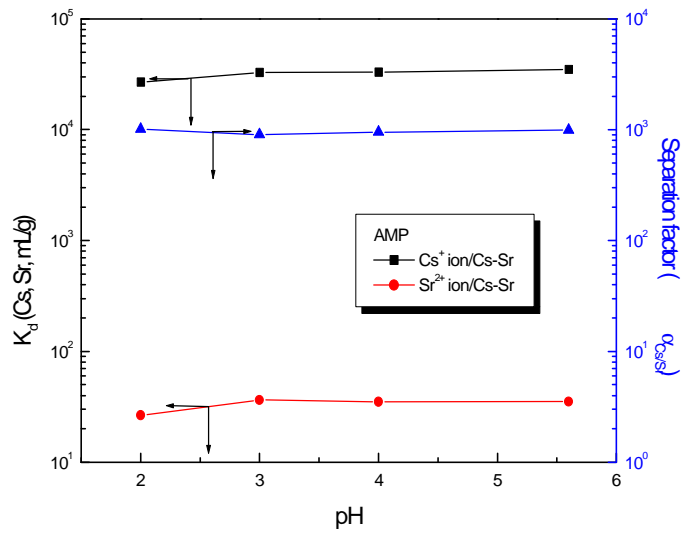


Fig. 6. Effect of pH on $K_{d,Cs}$, $K_{d,Sr}$ and $\alpha_{Cs/Sr}$ using AMP in Cs-Sr system.

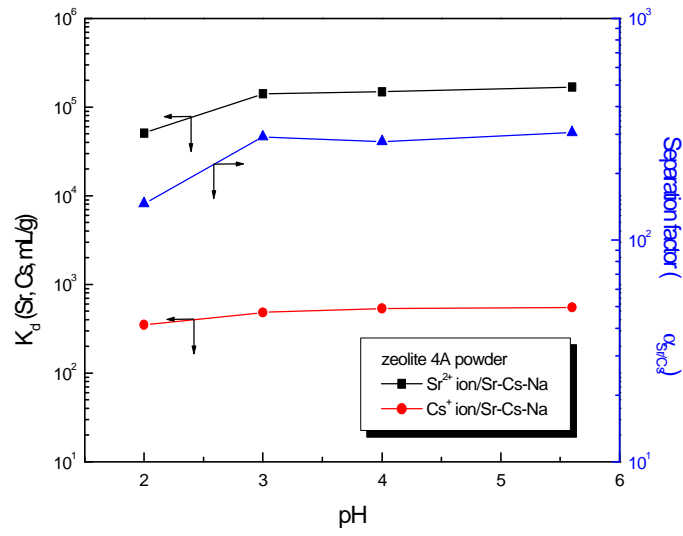


Fig. 7. Effect of pH on $K_{d,Sr}$, $K_{d,Cs}$ and $\alpha_{Sr/Cs}$ using zeolite 4A in Sr-Cs-Na system.

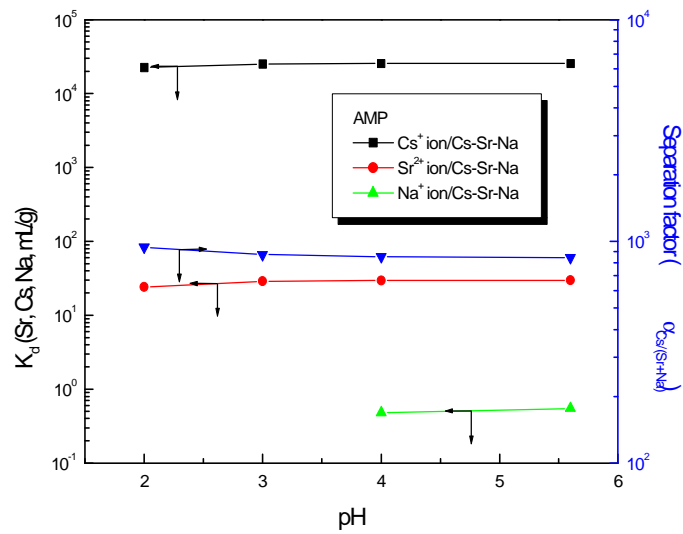


Fig. 8. Effect of pH on $K_{d,Sr}$, $K_{d,Cs}$, $K_{d,Na}$ and $\alpha_{Cs/(Sr+Na)}$ using AMP in Sr-Cs-Na system.

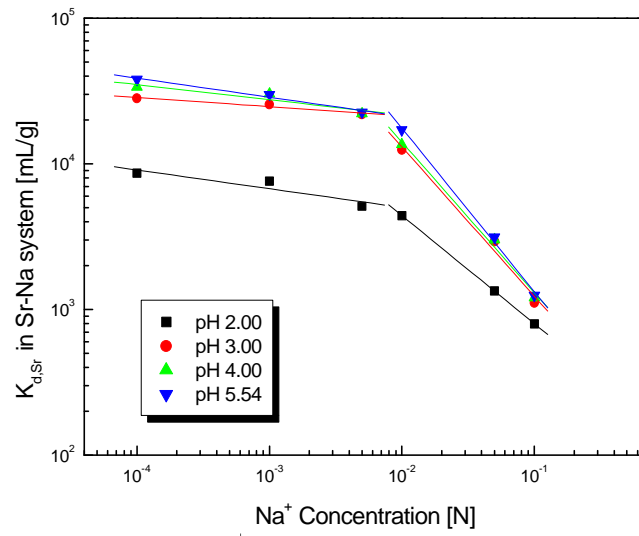


Fig. 9. Effect of Na^+ concentration on $K_{d,Sr}$ using zeolite 4A.

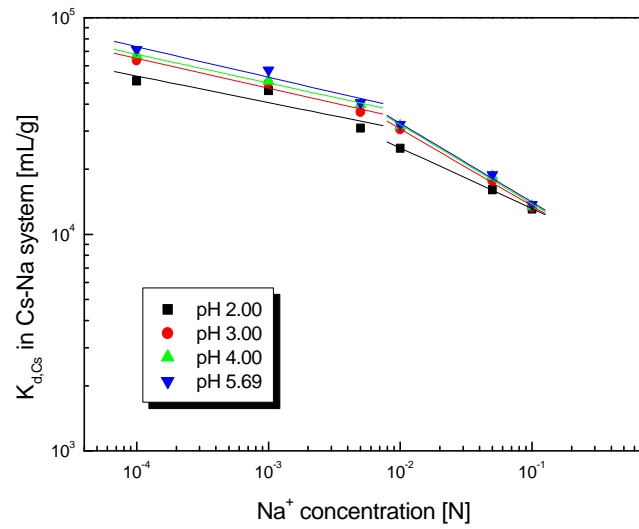


Fig. 10. Effect of Na^+ concentration on $K_{d,Sr}$ using AMP.