

'98추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

방사성 핵종 및 중금속 이온 제거를 위한 유·무기
복합흡착제 제조 및 흡착 특성 연구

A Study on The Preparation of Organic-Inorganic Composite Bead and The Properties
of Adsorption for The Removal of Radionuclides and Heavy Metal Ions

김형태, 김기욱, 설용건
문제권, 오원진

연세대학교 화학공학과
한국원자력연구소
서울특별시 서대문구 신촌동 134
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

PAN-무기이온교환재(니켈페로시아나이드, 티탄산칼륨)를 복합화한 bead를 0.5~3.5mm의 크기로 제조하였다. 구형 비드는 900cP~1200cP 범위에서 제조가 용이하였다. SEM을 통하여 bead내의 무기물 분산 및 무기물 입자의 크기와 bead형태를 보았으며 porosimeter를 이용 bead의 pore size 및 porosity를 알아보았다. 유·무기 복합흡착제의 중금속 흡착 특성을 알아보기 위하여 Ag, Sr, Cs 및 Co 이온의 제거속도 및 pH 영향에 대해 살펴보았다. Ag이온의 무기이온 교환재($K_2Ti_4O_9$)에 대한 등온흡착 평형 곡선은 Langmuir와 Freundlich 등온식을 사용하여 묘사가 가능하였다.

Abstract

PAN-inorganic ion exchanger($Ni_2Fe(CN)_6$, $K_2Ti_4O_9$) composite beads were prepared in the range of 0.5~3.5mm in size. The control of polymer(PAN) viscosity in the range of 900~1200cP was important to make a spherical composite bead. The dispersion of inorganic particle and bead morphology were observed by SEM. Bead porosity and pore size distribution were also measured by porosimeter. The effect of pH and uptake rates of heavy metal ions(Ag, Sr, Cs and Co) were measured with the composite bead containing inorganic ion exchangers. Langmuir and Freundlich isotherm were successful to describe the equilibrium isotherms of Ag ion with inorganic ion exchanger.

1. 서 론

산업의 발달로 인하여 필연적으로 발생하고 있는 환경문제는 자연의 자정능력을 넘어서 처리상의 문제로 인하여 심각한 사회문제화 되고 있다. 특히, 도시하수에 포함되어 배출되는 오염물질, 도금산업체의 폐수나 지하수에 섞여 있는 중금속이온, 핵연료 주기시설의 가동이나 해체시에 발생되는 방사성 폐기물 문제는 세계적 관심의 대상으로 그것의 처리문제가 심각하게 대두되고 있다. 금속이온을 포함한 폐액재생 방법으로 무기이온교환재를 이용한 흡착제가 가장 보편적인 방법이나 고농도 화학제에 포함된 금속이온을 처리하는데는 기존의 무기 흡착제만으로는 해결이 곤란하다. 그리고 현재까지 이루어지고 있는 흡착제를 이용한 오염물질의 제거에 관한 연구중 고분자를 사용한 경우에는 고분자 물질이 여러가지 형태로의 성형이 가능한 반면에 방사능이나 열에 대한 안정성이 떨어지고 강산이나 강알칼리에 약한 단점이 있고 무기이온교환재의 경우에는 다른 고분자 흡착제에 비하여 많은 장점을 지니고 흡착하고자 하는 특정이온에 대하여 높은 선택성을 지니고 열과 방사능에는 안정하지만 성형성이 안좋고 재사용의 어려움이 있으므로 유기 또는 무기이온교환재의 단독사용은 각기 가지고 있는 단점으로 인하여 여러가지 문제점을 발생시키고 있다. 따라서 본 연구에서는 고분자 물질(PAN)과 무기이온 교환재($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)를 혼합한 복합체 bead를 제조하여 액상 중금속 이온 및 방사성 핵종인 은, 스트론튬, 세슘 그리고 코발트를 대상으로 제거 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2-1 Composite bead 제조 및 분석

중합된 PAN dope내에 합성한 무기이온교환재($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)를 섞어서 점도가 900~1100cP정도가 되도록 잘 혼합시킨 후 Fig. 1과 같은 장치를 통해서 응고조(methanol)에 dropping 하면서 복합비드를 제조하였다. PAN 비드의 크기와 morphology 변화를 알아보기 위해 SEM 분석을 하였으며 composite bead의 pore size와 porosity는 porosimeter로 분석하였다.

2-2 등온흡착평형 실험

본 연구에서는 10^{-3} N Ag 용액 50 mL를 제조하였으며, 이 용액에 무기 이온교환재인 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 를 각각 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 g로 변화시켜 24시간 동안 교반한 후 일정량을 채취하여 원심분리하고 $0.2\mu\text{m}$ membrane을 사용하여 여과하였다. 얻어진 상등액의 잔류농도를 측정하기 위해 PERKIN-ELMER사의 AA를 사용하였다.

2-5 액상 중금속 및 단일 핵종 제거속도 실험

본 연구에서는 $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{CsNO}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 증류수로 녹여 100ppm 은, 스트론튬, 세슘 및 코발트 용액을 제조하여 회분식 실험에 사용하였다. 위 4가지 금속 및 단일 핵종 용액 500mL에 유·무기 복합 흡착제인 PAN- $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 과 PAN- $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 를 0.1g 첨가하면서 처음 30분은 10분 간격으로, 이후 시간은 30분, 1시간, 2시간 간격으로 sample을 채취하였으며, 최종 용액은 하루동안 교반한 후 일정량을 채취하였다. 채취한 용액을 원심 분리한 후 $0.2\mu\text{m}$ filter paper를 사용하여 여과하였으며, 여과한 상등액은 PERKIN-ELMER사의 AA를 사용하여 잔류 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 Composite bead의 제조 및 분석

Composite spherical bead 제조에서 점도가 중요한 변수로 작용하였으며 Fig. 2에서 보듯이 900cP-1200cP에서 구형 비드 제조가 용이하였다. PAN bead와 composite bead를 60°C 및 동결 건조할 때 부피변화와 porosity를 각각 Fig. 3과 Table 1에 나타내었다. 동결 건조시킨 PAN bead와 composite bead가 60°C에서 건조시킨 bead보다 부피변화가 적었으며 porosity는 증가하였다. 건조 조건에 따른 PAN bead의 크기 와 morphology 변화 결과가 Fig. 4에 도시하였는데 동결 건조한 bead가 구형을 유지하였으며 크기도 60°C 건조한 것보다 컸다.

3-2 등온흡착평형

액상 중금속 이온인 Ag에 대한 흡착평형 실험을 수행하기 위하여 10^{-3} N Ag용액 50 mL에 무기 이온교환제인 $K_2Ti_4O_9$ 의 양을 달리하여 24시간 동안 교반한 후 원심분리하고 0.2 μ m filter paper로 여과한 후 상등액의 농도를 측정하여 흡착평형 등온선을 Fig. 5에 나타내었다. Langmuir와 Freundlich식을 이용하여 isotherm parameter들을 Table 2에 정리하였다.

3-3 액상 중금속 및 핵종 제거

액상 중금속 및 단일 핵종인 은, 스트론튬, 세슘, 코발트 이온에 대한 제거속도를 알아보기 위해 100ppm Ag^+ , Sr^{2+} , Cs^+ , Co^{2+} 용액 500 mL에 유·무기 복합흡착제인 PAN- $K_2Ti_4O_9$ 과 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6$ 0.1g을 각각 첨가한 후 교반을 하면서 시간에 따라 용액상의 중금속 및 단일 핵종의 잔류 농도를 측정하였다. 순수한 PAN bead를 사용하여 Ag, Sr, Cs 및 Co 이온 제거에 대한 pH 의존성 결과를 Fig. 6에 도시하였다. pH 2와 4의 경우, 중금속 이온에 대한 PAN bead의 제거능은 $Cs > Sr > Co > Ag$, pH 6의 경우는 $Cs > Sr > Ag > Co$ 순이었다. 유·무기 복합흡착제인 PAN- $K_2Ti_4O_9$ 의 경우 Fig. 7에서 보듯이 pH 2에서 $Sr \approx Cs > Ag \approx Co$, pH 4와 6에서 $Cs > Sr > Ag > Co$ 순이었다. PAN- $Ni_2Fe(CN)_6$ 를 사용할 때 중금속 제거에 대한 pH 의존성을 Fig. 8에 나타냈으며 흡착능은 pH 2에서 $Cs \gg Sr > Ag \approx Co$, pH 4에서 $Cs \gg Sr \approx Ag > Co$ 및 pH 6에서 $Cs \approx Ag > Sr > Co$ 순이었다.

4. 결론

본 연구결과 구형의 composite bead를 만드는데 PAN dope의 점도조절과 dropping height 그리고 응고조 액면의 높이가 중요한 변수로 작용하였으며 900cP-1200cP 범위에서 제조가 용이하였다. PAN matrix내의 무기물 함량에 따른 부피변화는 동결건조가 60°C 건조 보다 적었으며 다공성도 동결건조한 것이 컸다. 무기이온 교환재($K_2Ti_4O_9$)를 이용한 Ag 이온의 등온흡착평형 곡선은 Langmuir과 Freundlich에 의해 잘 묘사되었다. 순수한 PAN bead와 유·무기 복합흡착제에 의한 방사성 핵종 및 중금속 이온 제거에 대한 pH 영향을 살펴본 결과 Ag 이온에 대한 제거능은 pH 2에서 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 \approx$ PAN- $K_2Ti_4O_9 >$ PAN, pH4와 pH6에서는 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 >$ PAN- $K_2Ti_4O_9 >$ PAN 순이었으며 Sr 이온에 대한 제거능은 pH2에서 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 \approx$ PAN- $K_2Ti_4O_9 >$ PAN, pH4와 pH6에서는 PAN- $K_2Ti_4O_9 >$ PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 >$ PAN 순이었다. Cs 이온에 대한 제거능은 pH2,4에서 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 >$ PAN- $K_2Ti_4O_9 \approx$ PAN, pH6에서는 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 \approx$ PAN- $K_2Ti_4O_9 \approx$ PAN였다. Co 이온에 대한 제거능은 pH2에서 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 \approx$ PAN- $K_2Ti_4O_9 \approx$ PAN, pH4에서 PAN- $K_2Ti_4O_9 >$ PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 >$ PAN 및 pH6에서는 PAN- $Ni_2Fe(CN)_6 \approx$ PAN- $K_2Ti_4O_9 >$ PAN 순이었다.

Acknowledgment

이 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Suzuki, M.: Carbon, 32, 577, 1995.
2. Ehrburger, P. and Doment, J.B. Handbook of Fiber Science and Technology(III)
3. Fizer, E.: Carbon Fibers Filaments and Composites, edited by J.L.Figueiredo, 1989
4. Coleman, M.M: J. of Polym. Sci.: Polym. Phy. Ed., 16, 821, 1978.
5. S. M. Robinson, W. D. Arnold. jr, C.W. Byers: Multicomponent Liquid Ion Exchange with Chabazite Zeolites, 9, 50, 1993.

Table 1. Porosimeter porosity of composite bead with drying condition

분 석 내 용	PAN bead		PAN-Ni ₂ Fe(CN) ₆ bead		PAN-K ₂ Ti ₄ O ₉ bead	
	60°C D.	F.D.	60°C D.	F.D.	60°C D.	F.D.
Pore radius average(Å)	11540	11540	13940	13940	11540	11540
Total sample porosity(%)	31.3	44.96	29.87	30.02	24.54	30.16

Table 2. Langmuir and Freundlich parameters for isotherm

	Langmuir		Freundlich
a[mL/g]	2325.58	K _f	18.20
b[mL/meq]	2023.26	1/n	0.464
a/b[meq/g]	1.149		

$$\text{Langmuir 식; } q = \frac{aC}{1 + bC} \text{ ----- (1)}$$

$$\text{Freundlich 식; } q_e = K_f C_e^{1/n} \text{ -----(2)}$$

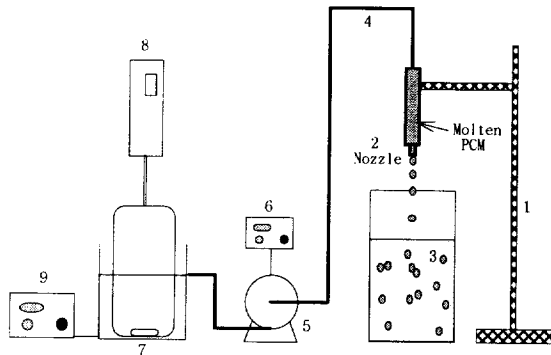


Fig. 1 The schematic representation of bead formation.

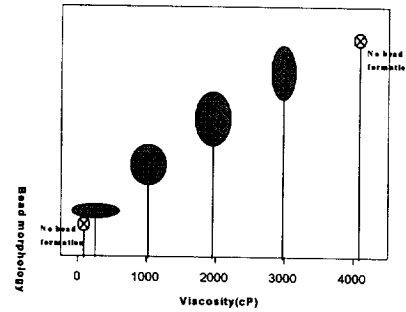


Fig. 2 The change of PAN bead morphology depending on viscosity

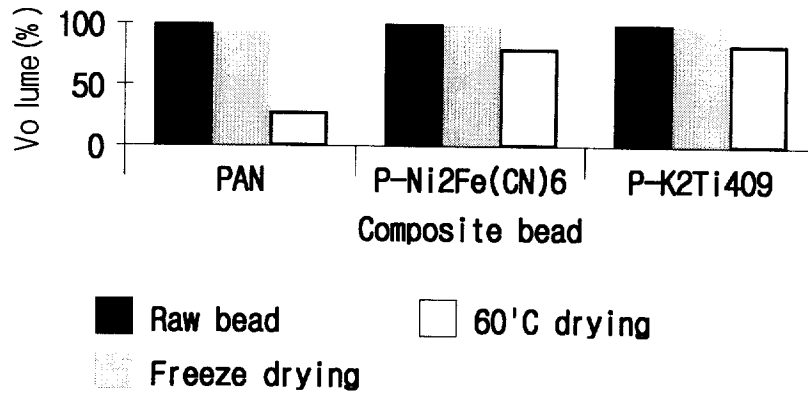
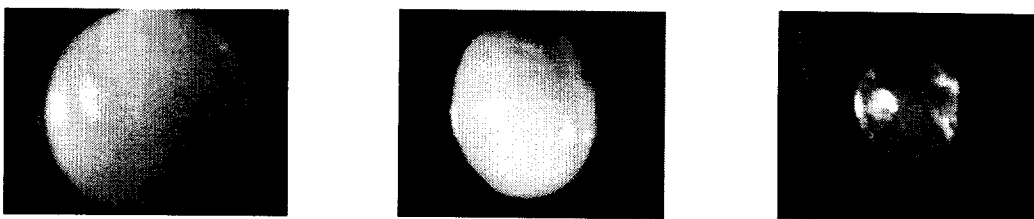


Fig. 3 The volume of composite bead depending on drying concentration



(a)

(b)

(c)

Fig.4 Change of morphology and size of PAN bead with drying temperature.

(a) PAN bead

(b) freeze drying

(c) dried at 60°C

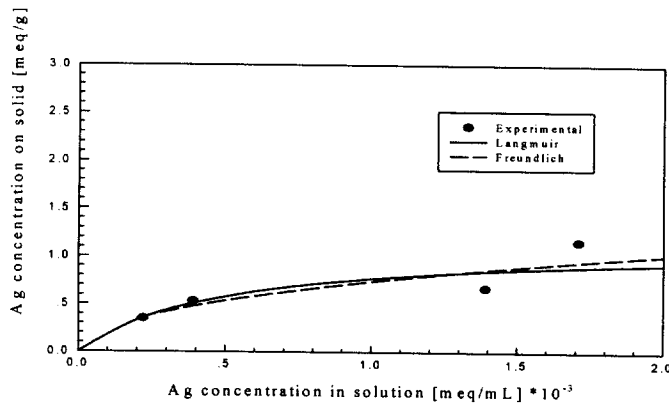


Fig. 5 Isotherm for Ag ion exchange by $K_2Ti_4O_9$.
 The initial concentration: $10^{-3}N$, The volume of solution: 50mL (pH2)
 Exchanger : 0.01, 0.05, 0.1, 0.2g $K_2Ti_4O_9$.

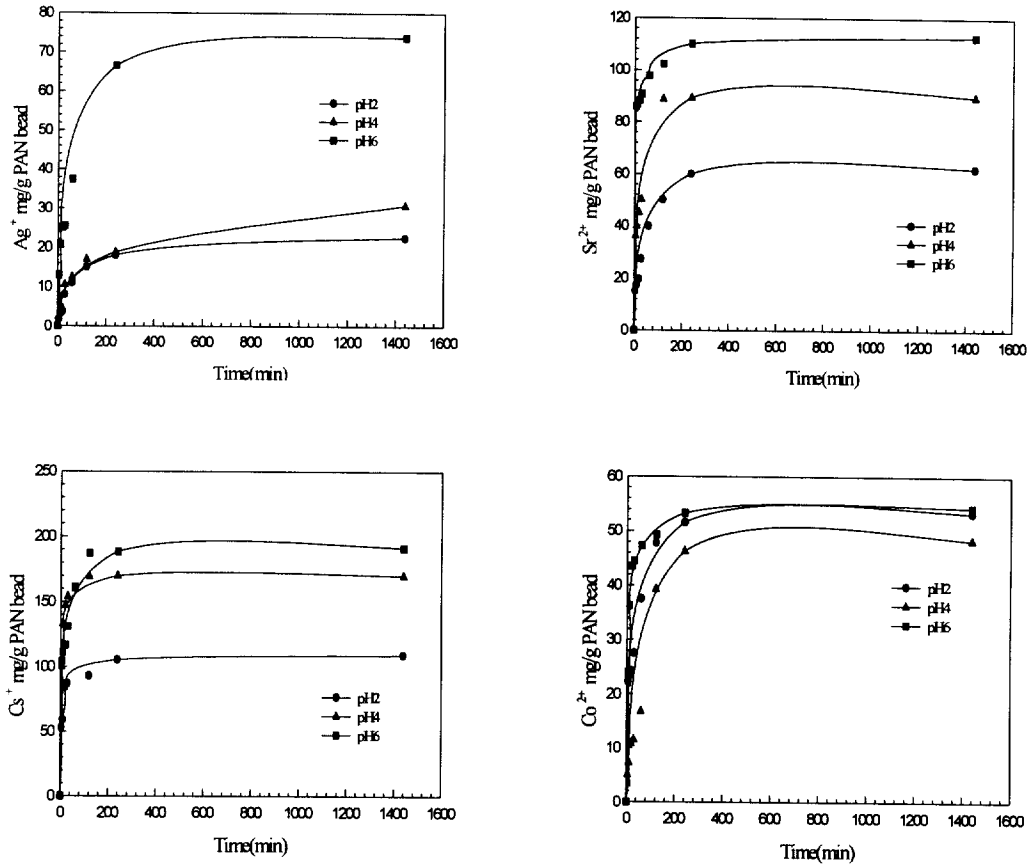


Fig. 6 Uptake rates for Ag^+ , Sr^{2+} , Cs^+ and Co^{2+} removal by PAN bead

The initial concentration : 100ppm The volume of solution : 500mL
 Adsorbent : 0.1g PAN bead

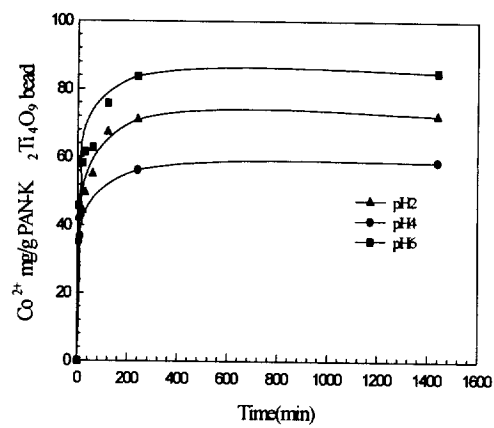
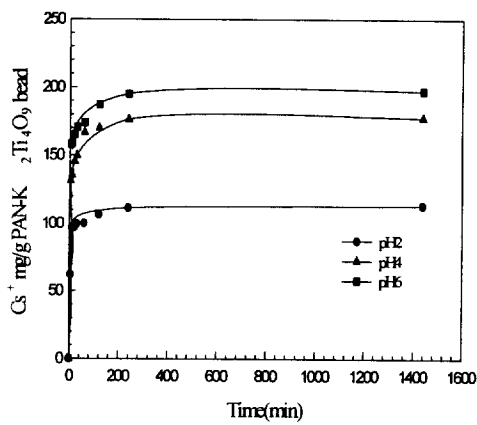
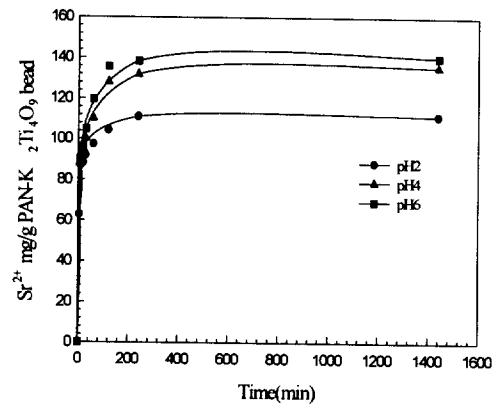
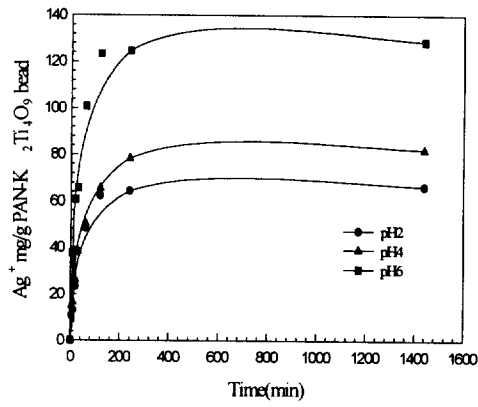


Fig. 7 Uptake rates for Ag^+ , Sr^{2+} , Cs^+ and Co^{2+} removal by PAN- $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ bead

The initial concentration : 100ppm The volume of solution : 500mL
 Adsorbent : 0.1g PAN- $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ bead

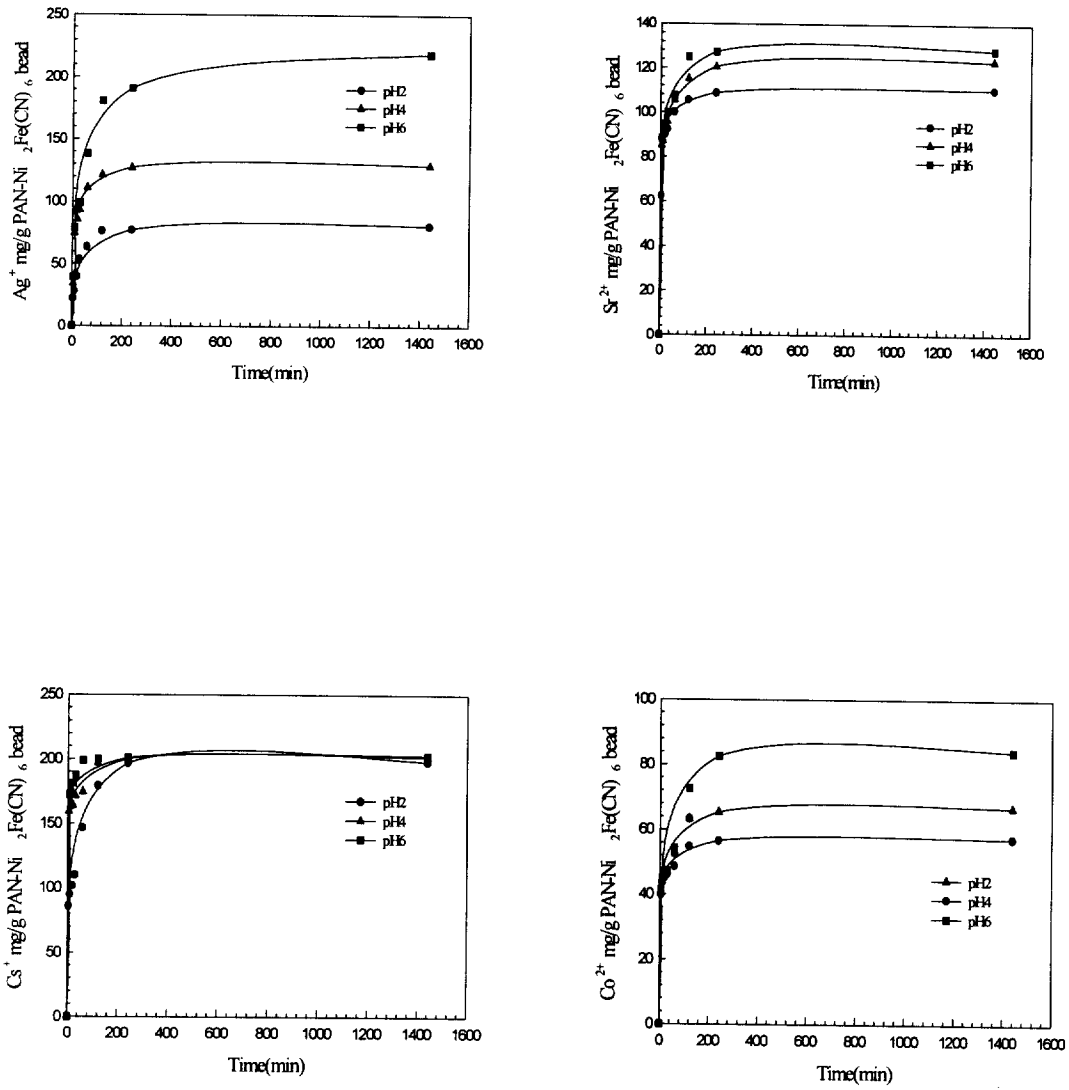


Fig. 8 Uptake rates for Ag⁺, Sr²⁺, Cs⁺ and Co²⁺ removal by PAN-Ni₂Fe(CN)₆ bead

The initial concentration : 100ppm The volume of solution : 500mL

Adsorbent : 0.1g PAN-Ni₂Fe(CN)₆ bead