

2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

NaOCl 처리가 PAN-4A 복합 이온교환제의 이온교환 속도에 미치는 영향

Effect of Hypochlorite Treatment on the Ion Exchange Kinetics of PAN-4A Composite Ion Exchangers

문제권, 한윤주, 이일희, 정종현
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

이병철
한남대학교
대전광역시 대덕구 오정동 133번지

요약

열 발생 방사성 핵종인 Sr 이온을 제거하기 위해 합성한 PAN-4A이온교환제의 이온교환 성능을 높이기 위한 방안으로 NaOCl 용액으로 후처리 하는 실험을 수행하였다. PAN-4A 입자에는 기공 향상제로 사용된 PVP가 약 10% 잔류하여 이온교환 성능에 방해작용을 하였으며, 0.05N NaOCl 용액으로 24시간 처리할 경우, PAN-4A의 기공 내에 잔류하는 PVP를 효과적으로 제거할 수 있었다. NaOCl 로 처리한 PAN-4A 이온교환제의 경우 처리하지 않은 경우에 비해 이온교환 용량 및 속도 면에서 향상됨을 확인하였다.

Abstract

NaOCl treatment of PAN-4A composite ion exchanger, which was prepared for the removal of strontium, was carried out to remove the residual PVP in PAN-4A, thereby to improve the ion exchange properties. About 10% of PVP, which was not removed during pre-washing with water, could be successfully removed by 0.05N NaOCl solution for 24 hours. The treated PAN-4A composite ion exchanger showed much more improved ion exchange kinetics compared with the untreated samples.

1. 서 론

고준위 방사성폐기물에 포함된 장반감기 핵종의 환경 위해도를 완화하기 위해 핵종별 분리 및 소멸처리 하는 연구가 진행되고 있다[1~4]. 그 방사성 핵종 중에 Sr-90 및 Cs-137은 열 발생 핵종이며 방사선적 위해도가 크기 때문에 분리하는 것이 아주 중요하다. 이 두 핵종의 선택적 분리를 위해 여러 가지 무기 이온교환제를 이용한 이온교환 방법이 발표되고 있다[5~7]. Sr 제거에 효과적인 무기이온교환제로는 티탄산칼륨, Zeolite등이 보고되고 있고 Cs의 제거에는 Ferrocyanate 계열 이온교환제, AMP(ammonium molybdo

phosphate), 제올라이트 등이 우수하다는 결과들이 발표되고 있다[8].

그러나 무기 이온교환제가 특정이온에 대한 선택적 흡착능이 있지만 대부분 분말형태로 합성되기 때문에 실제 연속조작을 위한 칼럼 운전 시에는 압력 강하의 문제로 부적합하며, 이를 극복하기 위하여는 입자 형태로 성형해야 한다. 제올라이트의 경우에는 점토를 결합제로 사용하여 성형하기도 하지만 주로 기상용으로 활용되며, 액상에서는 쉽게 용해되는 문제가 발생한다. 이와 같이 방사성 핵종에 선택적인 무기 이온교환제를 성형하기 위해 본 연구에서는 무기 이온교환제 분말을 불활성 유기 binder로 결합하여 bead를 합성하는 연구를 진행하고 있다[9,10].

이 물질로 고분자 물질인 PAN(polyacrylonitrile)을 사용하고 있는데, PAN은 우수한 성형성, 유기 용매에 대한 안정성, 무기물과의 강한 접착성 및 화학적 안정성의 이유로 가장 유용한 유기결합제중의 하나로 보고 되고 있다[11,12]. 또한 활성기가 없기 때문에 이를 결합제로 사용할 경우 모든 방사성 핵종은 무기 이온교환제에 부착되며, 지하 처분 시 유기물이 분해되더라도 핵종이 누출될 위험이 없어 유용하게 활용될 수 있다. 본 연구진은 이전 연구를 통하여 Sr이온에 선택성이 있는 Zeolite 4A 무기 이온교환제를 유기고분자 PAN으로 복합화하여 다공성의 입자 성형에 성공하였다. 유무기 복합이온교환제의 기공도는 DMSO와 같은 용매가 휘발되면서 형성되며, 기공도 향상을 위하여 PVP를 첨가하는데 이 PVP는 수용성으로서 세정과정에서 용해되기 때문에 기공도가 발달하게 된다. 이 다공성 이온교환제의 Sr 이온교환 평형실험을 통하여 성능이 우수함도 확인하였으나, 속도론적 평가에서 이온교환 속도가 매우 느리게 평가되었다. 입자 내부에 충분히 발달된 기공도(약 75%)에도 불구하고 이온교환 속도가 느린 것은 활성 성분인 무기이온교환제의 표면에 접근하는 통도에 장애가 있는 것으로 평가되었으며 기공도 형성에 영향을 주는 PVP가 세정 과정에서 충분히 용해되지 않고 PAN 구조물에 부착되어 기공을 막고 있을 가능성을 확인하였다. 이를 개선하기 위하여 본 연구에서는 PAN-4A 복합 이온교환제를 NaOCl(sodium hypochlorite)용액으로 후처리하여 잔여 PVP의 용해 거동을 평가하고 또한 이온교환 속도에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법 및 분석

잔존 PVP를 제거할 수 있는 최적 NaOCl 조성을 구하기 위하여 NaOCl의 농도를 0.002 ~ 0.1N의 범위로 변화시켰다. PAN-4A 1.0g를 Vial에 넣고 농도가 다른 NaOCl 용액을 40 ml를 첨가한 후 Shaking water bath(JEIO TECH., BS-20)에 130hour/rpm에서 24시간 동안 Shaking을 시켰다. PAN-4A는 처리 후에 NaOCl이 남아있지 않게 하기 위하여 초순수로 여러 번 세척을 하였다. 농도 분석을 하기 위해서 0.2 μ m syringe filter (Minisart, sartorius)를 사용하여 여과하였으며, 용해된 PVP는 TOC-5000A(Total Organic Carbon Analyzer)을 통하여 확인하였다. 또한 후처리 시간을 변화시켜 동일한 방법으로 확인하였으며, 처리된 복합이온교환제의 이온교환속도 평가를 위하여 회분식 및 탑에서의 파파 거동을 평가하였다. 이온교환 실험 시 이온 농도는 GBC사 GBC906AA (Atomic Absorption Spectrophotometer)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

가. NaOCl 농도와 처리시간에 대한 PAN-4A의 영향

PAN-4A 내에 존재하는 PVP는 대부분 세정과정에서 제거되나 일부 기공에 잔류되며 수용액 상에서 팽창되어 기공을 막는 역할을 하게된다. 이러한 PVP는 NaOCl과 반응시키면

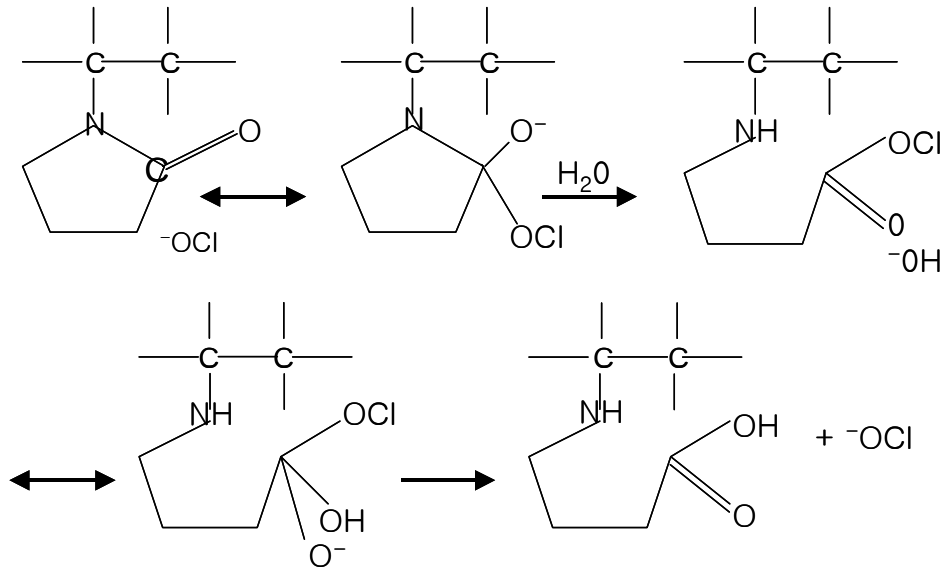


Fig.1. Reaction Mechanism of PVP with NaOCl

Fig. 1에 나타난 바와 같이 환형의 고리가 끊어지면서 용해되어 빠져 나오게 된다.

NaOCl 처리시간과 농도의 변화에 대하여 PAN-4A에서 PVP가 얼마나 용해되는지 실험하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 0.002N~0.1N의 농도에서 시간이 증가함에 따라 PVP의 용해된 농도를 측정된 결과 모든 농도 범위에서 24 시간까지 PVP가 용해됨을 알 수 있으며, 특히 8~12시간 사이에 급격하게 용해됨을 알 수 있다. 24 시간이 경과하면 대부분의 PVP가 용해됨을 알 수 있다. 모든 농도에서 느리게 용해가 되었으며 일정하게 유지가 되었다. 24 시간을 기준으로 용해된 양을 보면 0.002N은 329.1ppm, 0.01N은 397.3ppm, 0.05N은 431.5ppm, 0.1N은 516.7ppm으로 측정되었다. 농도가 증가할수록 평형 용해 농도가 증가하여 잔류 반응물이 존재할 가능성을 제시하고 있다. 그러나 0.1N 용액에서는 미세 분말이 함께 용해되는 것을 확인하였으며, 이는 PVP 이외에 결합제 역할을 하는 PAN이 함께 용해되어 무기이온교환제가 용액 쪽으로 빠져나온 것으로 보인다. 이러한 현상을 확인하기 위해 PAN만을 NaOCl 농도별로 용해되는지를 실험하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 0.1 N에서는 PAN이 상당량 용해됨을 알 수 있으며 0.05N 이하에서도 24시간 이상 반응시키면 PAN이 용해되는 것을 확인하였다. 이 결과를 정량적으로 분석해 보면 PAN-4A 내에 존재하는 PVP는 초순수 세척시 약 90%가 제거되고 나머지 10%는 기공 내에 잔류하였으며, 0.05N NaOCl에 의해 잔류 PVP 제거가 가능함을 알 수 있었다. NaOCl은 농도가 높거나 장시간 접촉시키면 PAN도 함께 용해시켰으며 본 실험의 경우 0.05N NaOCl로 24시간 처리하면 효과적일 것으로 판단된다.

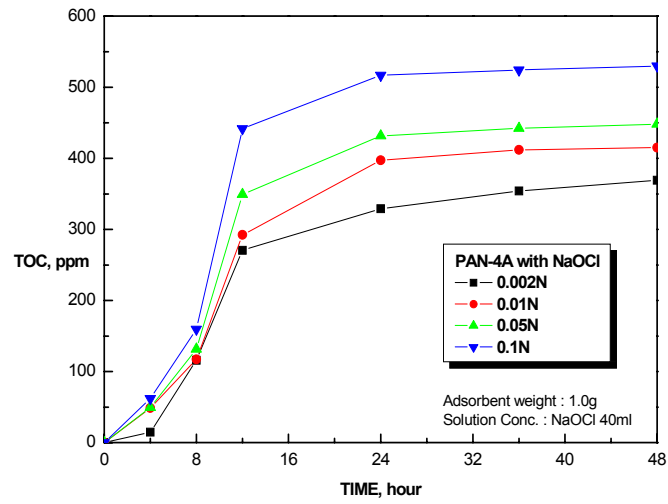


Fig.2. Effect of NaOCl Concentration on the Dissolution of PVP in PAN-4A.

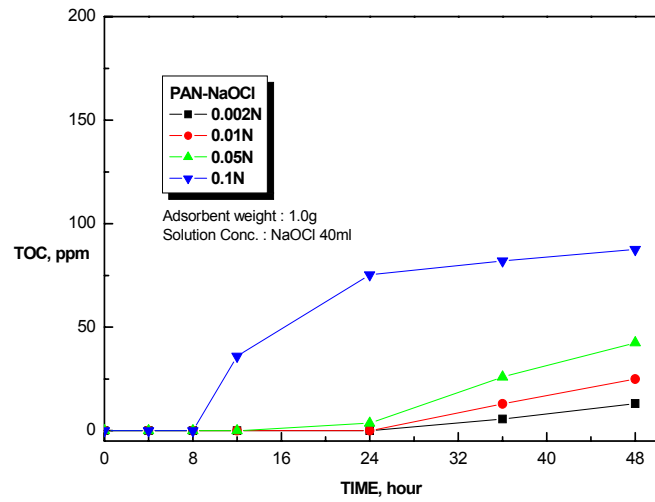


Fig.3. Effect of NaOCl Concentration on the Dissolution of PAN.

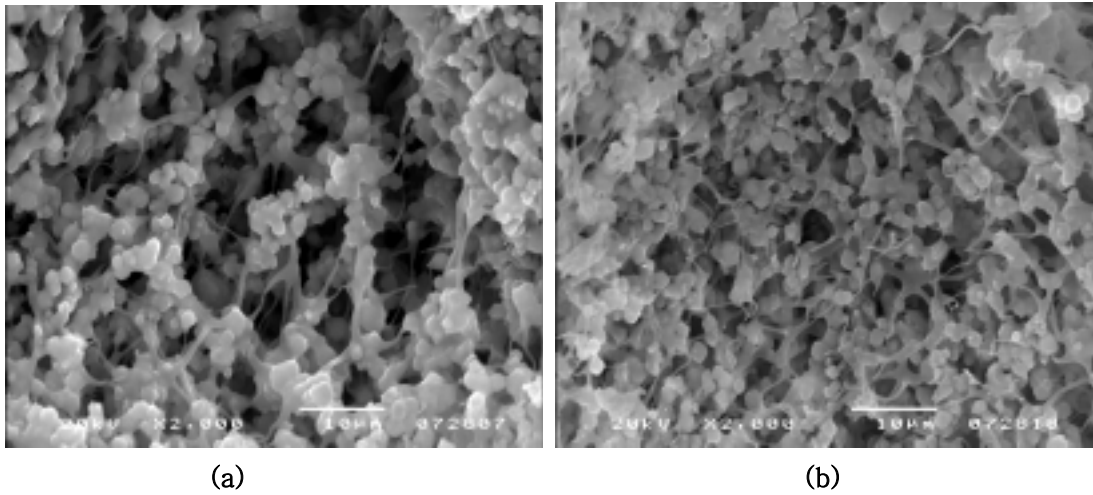


Fig.4. SEM Images Showing the Pore Structures Before(a) and After(b) NaOCl Treatments.

Fig. 4는 PAN-4A를 NaOCl를 후처리하지 않은 경우의 bead 단면 사진과 처리후의 사진을 비교하였다. 분명히 전후의 기공 형태에 변화가 있음을 알 수 있으며 이것이 PAN에 결합되어 있는 PVP가 용해되면서 일부 bridge가 끊기고 대기공의 공간이 수축되는 형태를 나타낸다. 정확히 이온교환 속도에 어떤 영향을 줄 수 있을지 판단할 수는 없지만 이온교환 활성 점에 이르는 통로가 개선될 가능성을 보여준다.

나. 회분계에서 이온교환 속도 평가

Figure 5는 PAN-4A 를 NaOCl의 농도를 달리하여 처리하면서 이온교환 속도에 미치는 영향을 평가한 결과를 나타내었다. 700rpm의 빠른 교반 조건에서 수행되었으며 처리하지 않은 시료에 비해 NaOCl로 처리한 경우에 이온교환 속도가 빨라짐을 알 수 있다. 특히 NaOCl의 농도에 따라 이온교환 속도가 빨라짐을 알 수 있고, 0.01N 농도까지는 속도가 크게 향상되었으나 0.05N로 처리한 경우에는 속도 향상 효과가 크지 않은 것으로 평가되었다. 따라서 NaOCl의 처리 농도로는 0.05N 가 타당할 것으로 보인다.

다. 충전탑에서 단일성분계 파과거동

회분식 이온교환속도 실험을 통하여 NaOCl에 의한 후 처리가 복합 이온교환제의 Sr 이온교환속도를 향상시킴을 확인하였고, NaOCl의 용액 농도를 0.1N까지 확장하여 PAN-4A 복합이온교환제를 후처리 하여 실제 분리 공정이 이루어지는 칼럼에서의 이온교환 거동을 평가하였다. 그 결과 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 0.05N 까지는 파과부피가 증가하였으나, 0.1N의 농도에서 후처리 한 경우에는 오히려 파과부피가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 NaOCl 의 농도가 너무 높아 후처리하는 동안 PVP 뿐만 아니라 기공을 유지하고 있는 PAN을 용해함으로써 활성 성분인 4A 분말이 용액으로 빠져나온 결과로 사료된다. 실제로 0.1 N NaOCl로 후처리 한 경우에는 4A의 분말이 빠져나오는 것을 육안으로도 확인하였다. 따라서 PAN-4A 복합이온교환제의 NaOCl에 의한 후처리농도로는 0.05N

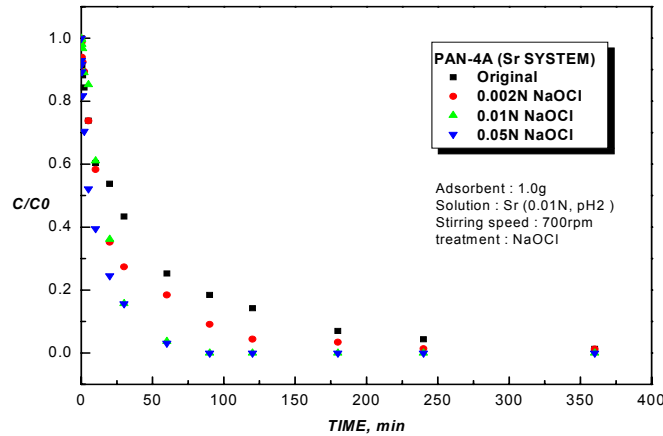


Fig. 5. Effect of NaOCl Treatment on the Ion Exchange Kinetics for Sr Ions with PAN-4A

이 타당함을 알 수 있었다. Figure 7은 NaOCl용액으로 PAN-4A를 처리하기 전과 처리 후에 이온교환 칼럼에서의 파과 거동을 비교한 것이다. NaOCl용액으로 PAN-4A를 처리하지 않은 상태의 PAN-4A의 충전탑에서 파과거동을 측정할 결과 이온교환이 짧은 시간에 종료되어 이온교환탑의 성능을 보여주지 못하고 있다. 그러나 0.05N NaOCl로 24 시간을 후처리를 한 PAN-4A 충전탑의 경우 초기 농도의 95% 제거를 기준으로 파과점을 설정할 때 1300mL 까지 처리할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 PAN-4A 복합이온교환제를 합성할 때 기공 형성제 외에 기공도 향상을 위해 사용된 PVP는 단순 순수로 세정해서는 완전 용해가 되지 않으며 이로 인해 이온교환 속도에 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 또한, NaOCl 용액으로 후처리 함으로써 잔류 PVP를 제거할 수 있었으며, 최적 처리 조건은 0.05N 및 24시간이었다.

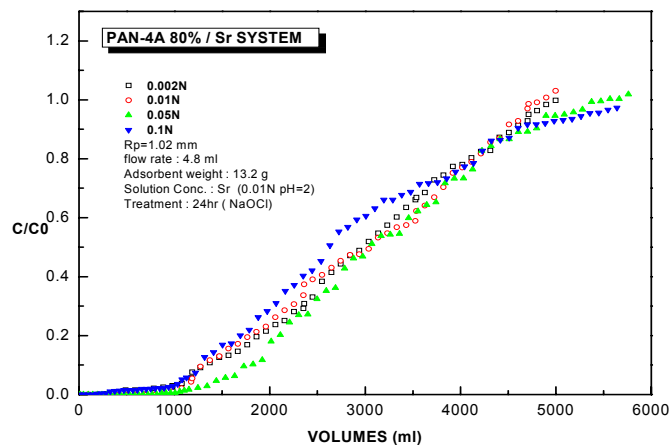


Fig. 6. Effect of NaOCl Treatment on the Breakthrough Curves for Sr Ion with PAN-4A

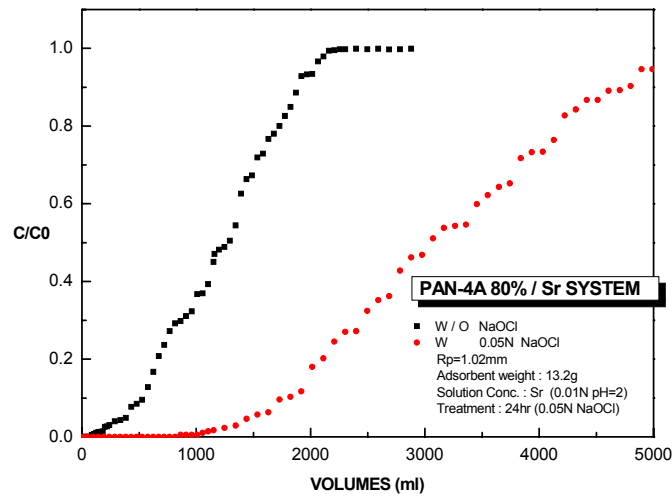


Fig.7. Breakthrough Curves Showing the Effect of NaOCl Treatment of PAN-4A Composite Ion Exchanger

4. 결론

방사성 핵종 제거용 유무기 복합이온교환제 PAN-4A 를 합성시 기동 증진제로 사용한 PVP는 기공의 발달에는 효과적이었으나, 물에 의한 세정 시 기공내에 약 10% 잔존하여 이온교환 속도에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 이를 해결하기 위하여 NaOCl 용액으로 처리하였으며 잔존 PVP를 효과적으로 용해시킬 수 있었다. 처리 용액의 농도는 0.05N 이 최적이었고 0.1N 이상으로 처리할 경우에는 PAN도 함께 용해시켜 무기 이온교환제가 빠져나와 이온교환 성능을 오히려 감소시킴을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력 중장기 연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kubota, M., Yamaguchi, I., Okada, K., Morita, Y., Nakano, K. and Nakamura, H.: *Mat. Res. soc. symp.*, 26,551(1984)
2. Kubota, M., Dojiri, S., Yamaguchi, I., Morita, Y., Yamagishi, I., Kobayashi, T. and Tani, S.: *Amer. Soc. Mech. Engineers*, 537(1989)
3. 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).
4. OECD/NEA : "Actinide Separation chemistry in Nuclear Waste Streams and Materials", NEA/NSC/DOC(97) 19 (1997).
5. Sevesta, F. and Stefula, V. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 140, 15(1990)

6. Mimura, H., Lehto, J. and Harjula, R. : J. of Nucl. Sci. and Tech, 34, 484(1997).
7. Anthony, R. G., Philip, C. V. and Dosch, R. G. :Waste Management, 13, 503 (1993).
8. Rolly, J.W. : "Utilization of zeolites for the removal of radioactive from liquid-waste streams", ORNL TM-7782 (1981).
9. Moon, J. K., Kim, K.W., Jung, C.H., Lee, E. H., Shul, Y.G. : J. Radio, Nucl. Chem., 246, 299-307(2000).
10. Pakhmov, D.K., Alekseev, V.G., Larinova, N.V., Pakshver, E.A., J. Poly. Sci., 39, 748(1997).
11. Sebest, F., et al : An Overview of the Development, Testing and Application of Composite Absorbers", LA-12875-MS (1995).
12. Sebest, F., et al : "in Proc. 5th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Enviromental Remediation, Berlin(1995).