

PAN-Zeolite 4A 복합이온교환제를 이용한 Cs, Sr 이온교환

Ion Exchange of Cs and Sr Ions Using PAN-Zeolite 4A
Composite Ion Exchanger

김형태, 설용건

연세대학교, 서울 서대문구 신촌동 134

문제권, 정종현, 이일희

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

요 약

무기물 함량이 80%인 PAN-zeolite 4A 복합이온교환제를 제조하여 물리·화학적 특성과 Sr 및 Cs 이온에 대한 흡착 특성을 평가하였다. 복합이온교환제의 pore 크기는 평균 $0.14\mu\text{m}$ 였고 porosity는 73%이상으로 우수하였다. 복합 bead의 산 안정성 및 방사선 안정성 시험 결과 안정함을 보였다. PAN-zeolite 4A는 Sr 이온에 선택적이었고 pH2에서 Sr 및 Cs 이온의 분배계수(K_d)는 각각 $2 \times 10^4 \text{mL/g}$, 280mL/g 이었다. Sr과 Cs이온에 대한 이온교환 평형 등온선은 Langmuir와 Dubinin-Poyani식으로 평가되었으며 단일성분의 경우 실험데이터를 잘 모사하였다. 다성분계의 경우, 단일성분 흡착 평형 등온선을 확장한 다성분 흡착 모델로는 다성분 실험데이터를 정확히 예측할 수 없었다. 반면에 실험적 경험식인 수정된 Dubinin-Polyani식에 적용하여 실험데이터를 정확히 예측할 수 있었다.

Abstract

PAN-zeolite 4A composite ion exchanger containing 80% 4A powder was prepared and evaluated for their physico-chemical properties. The mean pore size of composite bead was $0.14\mu\text{m}$ and the porosity was more than 73%, which is much higher value in comparison with the existing inorganic adsorbent beads. The acid and radiation stability tests showed that the composite beads were stable against acids more than pH2 and radiation dose less than 10^8rad , respectively. PAN-zeolite 4A showed selective adsorption for Sr ion. The distribution coefficients for Sr and Cs ions at pH2 were $2.0 \times 10^4 \text{ mL/g}$ and 280 mL/g , respectively. Langmuir and Dubinin-Polyani equations were used to model the experimental data. In single component, these models fit model experimental data correctly. For multicomponent system, however, the extended Langmuir model could not predict the experimental data. While a modified Dubinin-Polyani equation, which is semi-empirical, fit the experimental data accurately.

1. 서론

고준위 폐기물내 존재하는 Sr-90 및 Cs-137은 열발생 핵종이며 방사선적 위해도가 클 뿐만 아니라 산성 용액에서 다른 핵종들과 혼합되어 있어서 선택적인 분리가 중요하다. 이 두 핵종의 선택적 분리를 위해 여러 가지 무기이온교환제를 이용한 이온교환 방법이 진행되어 왔다[1~9]. 특히, zeolite는 일정한 크기를 갖는 3차원 구조의 결정성 알루미늄규산염 격자 구조와 물분자 및 K, Na, Ca 등의 양이온이 각각 점유되어 있는 다공성 구조를 갖고 있으며 열적, 방사선적 안정성 및 특정이온에 대한 높은 선택성 때문에 방사성 핵종 및 중금속 이온 제거에 이용되어져 왔다[10,11].

Zeolite를 포함한 여러 가지 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 내화학적 안정성이 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 합성 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.

본 연구에서는 스트론튬 이온에 선택적 흡착능이 있는 합성 zeolite 4A와 유기고분자인 PAN을 이용하여 유·무기 복합이온교환제를 제조하여 물리·화학적 특성을 평가하고 단일 성분 및 다성분 조건하에서 흡착 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 복합이온교환제 제조

유기용매인 DMSO(dimethylsulfoxide)에 합성 zeolite 4A의 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. 구형 복합이온교환제를 제조하기 위해 복합 dope를 이중 노즐을 통해 gelation agent인 증류수에 떨어뜨려 복합이온교환제를 제조하였다. DMSO를 제거하기 위해 50°C, 0.5torr의 진공 건조기에 넣고 72시간 건조하였다. 복합이온교환제의 내부 기공을 관찰하기 위해 SEM를 사용하였고 porosimeter를 이용하여 복합이온교환제의 내부 기공도를 측정하였다.

2-2. 산 안정성 및 방사선 안정성

유·무기 복합이온교환제의 산 안정성 시험은 pH2의 질산 용액에서 수행되었으며, 안정성 여부는 무게 변화로 측정되었다. 60°C에서 12h 건조된 복합이온교환제 2g을 20mL 질산용액에 넣고 1일, 3일, 5일동안 각각 교반하였다. 교반 후 시료를 60°C에서 12h 건조하여 무게를 측정하였다. 방사선 안정성 시험은 건조된 복합이온교환제 일정량을 pH2의 질산용액에 넣고 2h 동안 wetting시키고 시료를 polyethylene(PE)병에 옮긴 후 pH2의 질산용액을 넣어 20mL로 맞추었다. 각각의 시료를 $10^3 \sim 10^8$ rad 범위에서 조사시켰다. 방사선 조사후 시료

를 60°C에서 12h 동안 건조하여 무게 변화를 측정하였다. 또한 외형적 변화를 Digital Camera로 관찰하였다.

2-3. 이온교환 실험

PAN-zeolite 4A 복합이온교환제의 Sr과 Cs이온에 대한 분배계수 결정과 이온교환 평형 실험은 회분식 방법으로 수행되었다. 분배계수결정 실험은 단일 성분 및 혼합 용액에서 Sr과 Cs 이온 농도를 각각 0.01N로 고정시키고 용액의 pH를 2.00~6.00으로 변화시키면서 그 영향을 관찰하였다. 이온교환 평형은 용액의 pH를 2로 고정시키고 Sr과 Cs 이온 농도를 각각 0.0002 ~ 0.2N로 변화시키면서 3번의 반복실험을 하였다. 각각의 용액 10mL에 PAN-zeolite 4A를 각각 0.5g(분배계수결정)과 0.1g(이온교환평형)을 첨가하여 25°C에서 72시간 동안 반응시켰다. 평형용액의 일정량을 취하여 0.2 μ m syringe filter로 여과하고 상등액의 일정량을 A.A(Perkin-Elmer, model 1100B)분석장치를 사용하여 Sr과 Cs이온의 잔류농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 복합이온교환제 제조 및 특성화

PAN-zeolite 4A 복합이온교환제 제조시 무기물 함량을 80%로 조절하였고 복합 dope의 점도 측정 결과 점도는 830 ~ 860cP였다. 복합이온교환제의 단면과 기공 관찰 결과는 Fig. 1에 나타내었다. bead내에 이온교환 활성 물질인 zeolite 4A powder가 고르게 분포되어 있을 뿐만 아니라 기공이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 porosimeter를 이용하여 기공 크기 및 내부 기공도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2과 Table 1에 정리하였다. PAN-zeolite 4A bead의 평균 pore 크기는 0.14 μ m였다. PAN-zeolite 4A의 산 안정성 및 방사선 안정성 시험 결과를 Table 2와 Table 3에 정리하였다. pH2의 산성 조건과 10³ ~ 10⁸ rad의 조사 범위에서도 무게 손실이 1% 이하로 안정함을 보였다.

3-2. Sr 및 Cs 이온교환

3-2-1. 분배계수

Fig. 3와 Fig. 4는 산 안정성 및 방사선 안정성 시험 후 PAN-zeolite 4A의 Sr 이온에 대한 분배계수(K_d) 값의 변화를 나타낸 것으로 시험 전후 분배계수 값의 변화가 없었다. 이는 pH2의 강산 조건과 방사선 조사가 PAN-zeolite 4A의 Sr이온 제거에는 영향을 미치지 않음을 보여준 결과이다.

Sr과 Cs 이온에 대한 단일성분 및 이성분 조건에서 pH 변화에 따른 분배계수 값의 변화를 Fig. 5과 Fig. 6에 각각 나타내었다. Sr이온의 경우, pH=2의 강산 영역에서도 약 2 \times 10⁴ mL/g으로 높은 값을 나타내었고 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이성분의 경우, Cs이온이 Sr 이온에 대한 분배계수 값에 영향을 주었지만 1.4 \times 10⁴ mL/g로 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 PAN-zeolite 4A 복합이온교환제내의 zeolite 4A powder가 H⁺ 및 Cs⁺ 이온보다 Sr²⁺ 이온에 선택적임을 보여준다.

3-2-2. 이온교환 평형

Zeolite 4A powder와 무기물 함량이 80%인 PAN-zeolite 4A 복합이온교환제의 Sr 및 Cs

이온에 대한 이온교환 평형 등온선 결과를 Figs. 7~8에 나타내었다.

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

Langmuir equation;

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

Dubinin-Polyani equation;

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

여기서, Q (meq/g)과 C (meq/mL)는 각각 고체상 및 액상에서의 흡착질에 대한 평형농도이고 Q_m 과 Q_s (meq/g)는 고체상에서의 양이온에 대한 최대흡착 용량과 포화농도를 의미하며, C_s 는 염의 용해도이다. b 및 k 는 각각 Langmuir와 Dubinin-Polyani 상수를 의미한다. 두 모델식으로부터 얻어진 parameter들은 Tables 4~5에 정리하였다. Langmuir 모델을 적용하여 구한 zeolite 4A의 Sr과 Cs 이온에 대한 흡착 용량은 각각 3.51meq/g과 2.09meq/g 이었고 PAN-zeolite 4A의 경우는 각각 2.90meq/g과 1.568meq/g이었다. 이 결과는 복합이온교환제 내의 무기이온교환제가 이온교환에 있어서 활성 물질임을 의미한다.

단일성분 등온선에서 얻은 parameter를 다성분 모델에 확장 적용하여 얻은 결과를 실험 데이터와 함께 Figs. 9~14에 나타내었다. 단일성분 parameter로부터 다성분 평형을 예측하기 위해 적용된 모델은 다음과 같다.

Multi Langmuir model;

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

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,

$$b_o = \ln(Q_s) - kR^2 T^2 [\ln(C_s)]^2$$

$$b_1 = 2kR^2 T^2 \ln(C_s)$$

$$b_2 = -kR^2 T^2$$

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;

$$Q = \exp[b_0 + b_1 \ln(C) + b_2 [\ln(C)]^2] \quad \text{--- (5)}$$

수정된 Dubinin-Polyani식으로부터 혼합성분 데이터를 fitting한 결과 상관계수(R^2) 값이 0.99이상으로 정확하게 일치함을 알 수 있었으며 이때 얻어진 parameter를 Table 6과 Table 7에 나타내었다. 이 결과는 반 경험식인 수정된 Dubinin-Polyani 모델이 다성분계에 있어서 흡착질의 비 이상성 흡착거동을 예측하는데 있어서 적합하다고 사료된다.

4. 결 론

유기고분자인 PAN을 binder로하여 무기물 함량이 80%인 PAN-zeolite 4A 복합이온교환제를 제조하였다. 복합이온교환제의 pore 크기는 평균 $0.14\mu\text{m}$ 였고 porosity는 73%이상으로 우수하였다. 복합 bead의 산 안정성 및 방사선 안정성 시험은 pH2의 질산 용액에서 수행하였으며 시험 전후 무게 손실이 1%이하로 안정함을 보였고 분배계수 값의 변화도 거의 없었다. PAN-zeolite 4A는 Sr 이온에 대해 선택적 흡착능이 있었으며, pH2에서 분배계수 값 ($K_{d,Sr}$)이 $2 \times 10^4 \text{mL/g}$ 로 높은 값을 보였으나 Cs 이온에 대한 분배계수 ($K_{d,Cs}$)는 280mL/g 으로 낮았다. PAN-zeolite 4A의 Sr 및 Cs 이온에 대한 흡착 용량은 Langmuir 모델에 적용한 결과 각각 2.90meq/g 과 1.57meq/g 이었다. 단일성분 이온교환 평형 데이터를 Langmuir와 Dubinin-Poyani 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 경험식인 수정된 Dubinin-Polyani 식을 적용시 R^2 값이 0.99로 다성분 이온교환 평형 데이터를 정확히 예측할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

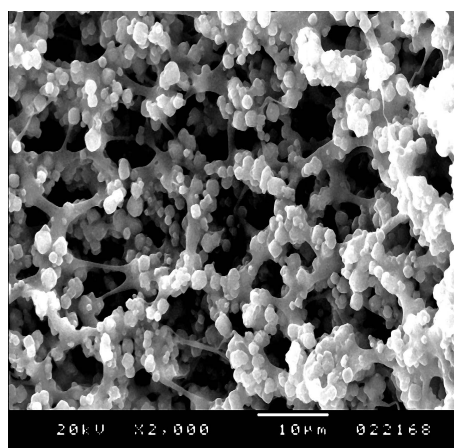
참 고 문 헌

1. Amphlett, C.B.: "Inorganic Ion Exchanger", Russ. trans., Mir, Moscow, Chapt.4. (1966)
2. 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. Sevesta, F. and Stefula, V. : J. Radioanal. Nucl. Chem., 140, 15(1990).
7. Anthony, R. G., Philip, C. V. and Dosch, R. G. :Waste Management, 13, 503 (1993).
8. Letho, J., Brodtkin, L., Harjula, R. and Tusa, E. : Nuclear Technology, 127, 81(1999).
9. DeFilippi, I., Yates, S., Sedath, R., Straszewski, M., Andren, R. and Gaita, R. : Separation Science and Technology, 32(1-4), 93(1997).
10. Rolly, J.W. : "Utilization of zeolites for the removal of radioactive from liquid-waste streams", ORNL TM-7782 (1981).

11. Ruthven, D.M. : "Principle of adsorption and adsorption processes", A Wiley-Interscience publication (1984).
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 the fracture of PAN-zeolite 4A bead(a) and detailed inside pore structures(b).

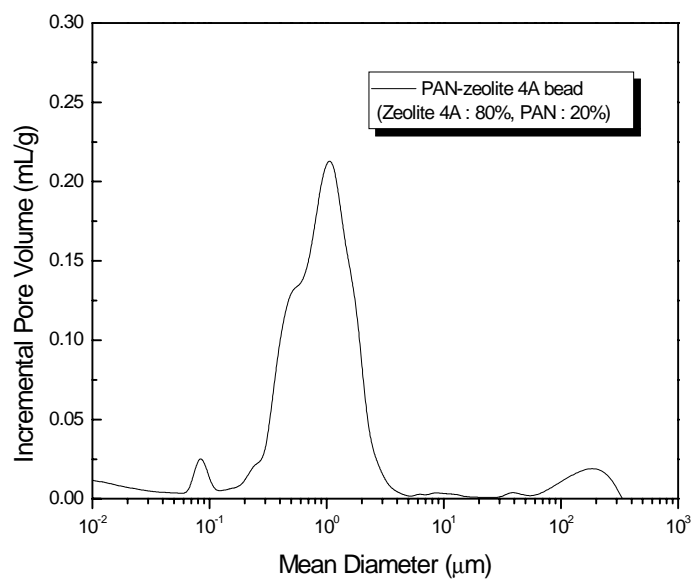


Fig. 2. Pore size distribution of PAN-zeolite 4A.

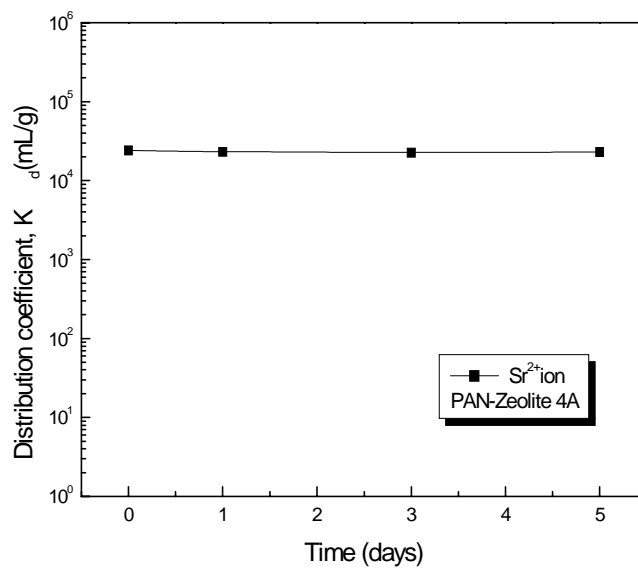


Fig. 3. Comparison of distribution coefficients for Sr²⁺ ion of PAN-zeolite 4A composite ion exchanger before and after acid stability test.

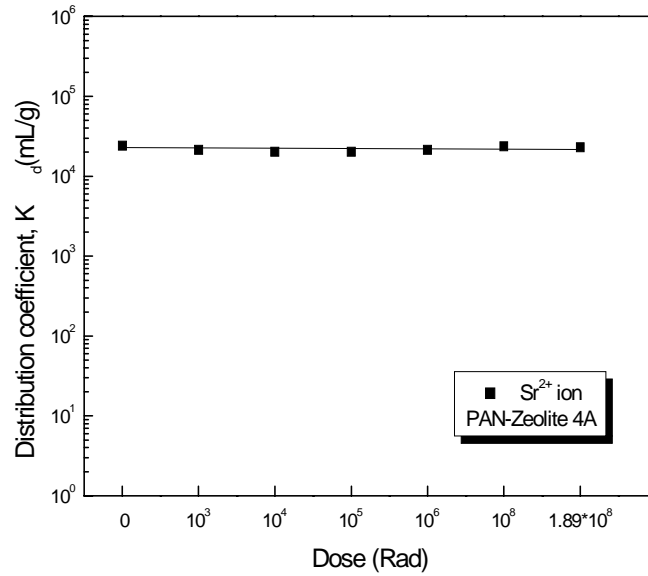


Fig. 4. Comparison of distribution coefficients for Sr²⁺ ion of PAN-zeolite 4A composite ion exchanger before and after radiation stability test.

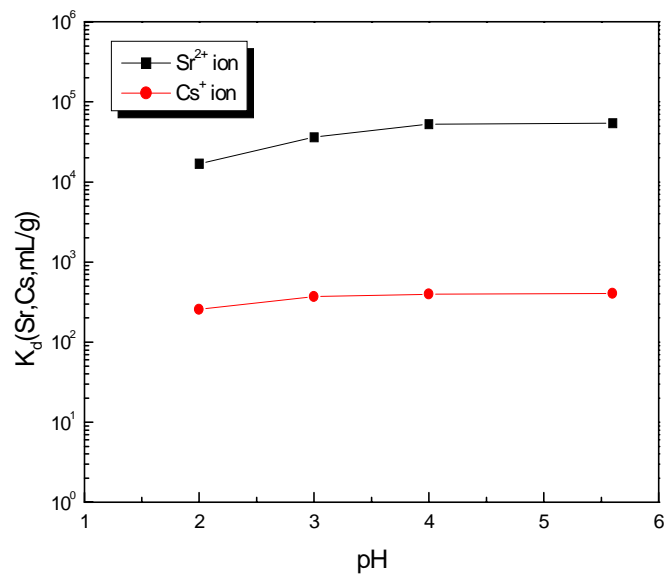


Fig. 5. Effect of pH on the distribution coefficients of Sr²⁺ ion and Cs⁺ ions with PAN-zeolite 4A composite ion exchanger.

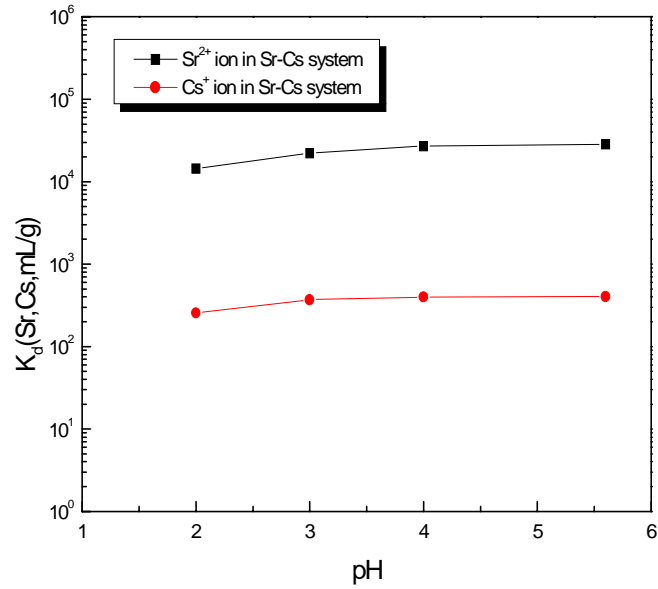


Fig. 6. Effect of pH on the distribution coefficients of Sr²⁺ ion and Cs⁺ ions with PAN-zeolite 4A composite ion exchanger in Sr-Cs system.

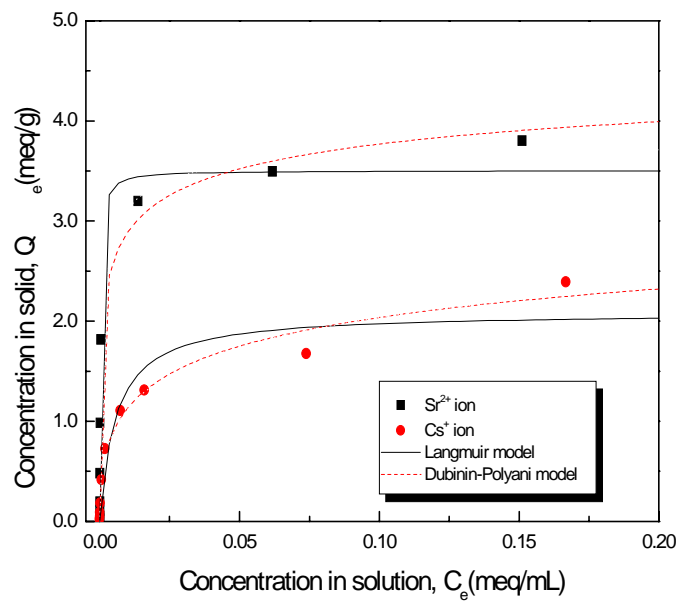


Fig. 7. Equilibrium models for single component with zeolite 4A powder.

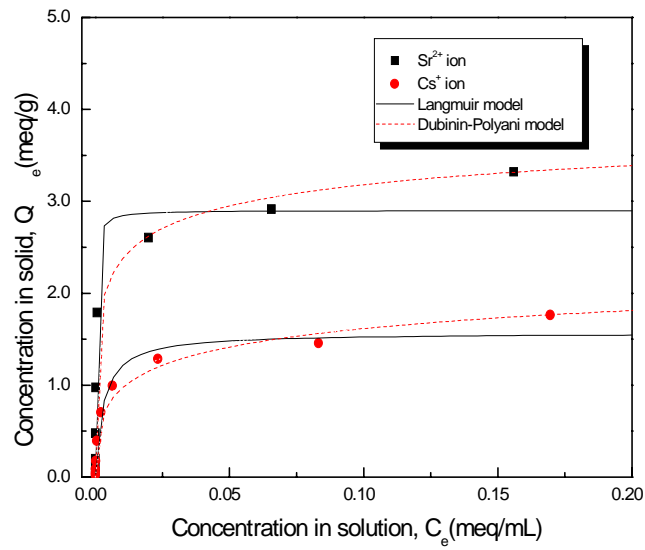


Fig. 8. Equilibrium models for single component with PAN-zeolite 4A.

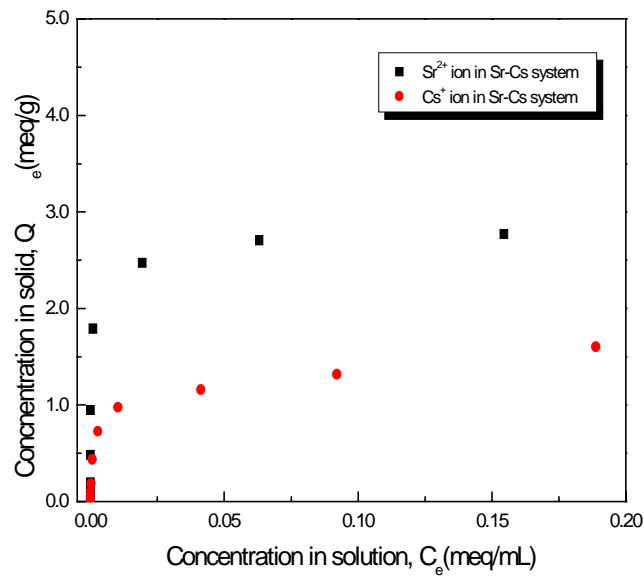


Fig. 9. Equilibrium data for Sr²⁺ ion and Cs⁺ ions with zeolite 4A powder in Sr-Cs system.

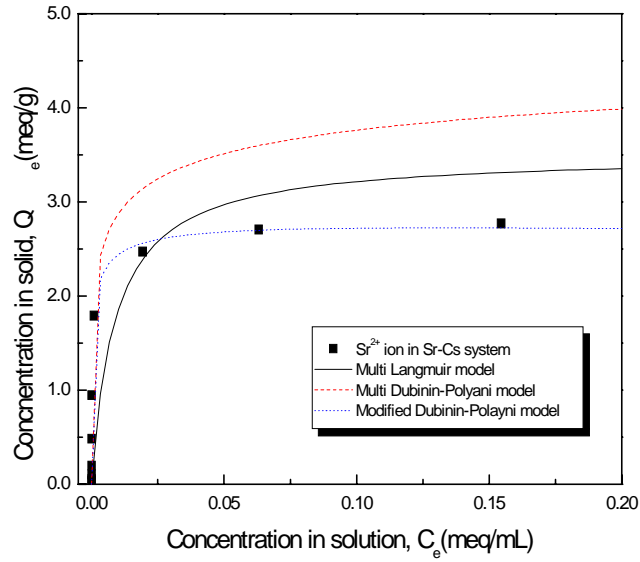


Fig. 10. Equilibrium models for Sr^{2+} ion with zeolite 4A powder in Sr-Cs system.

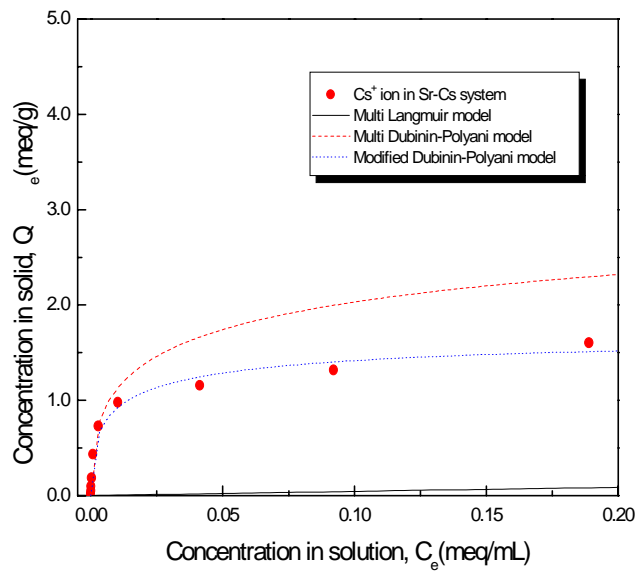


Fig. 11. Equilibrium models for Cs^+ ion with zeolite 4A powder in Sr-Cs system.

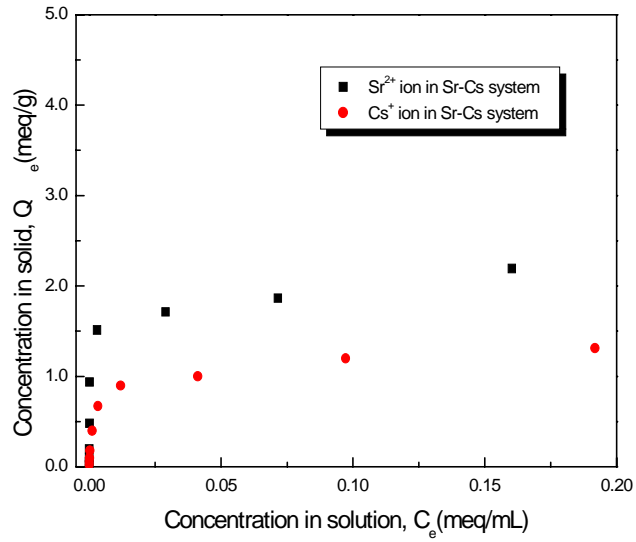


Fig. 12. Equilibrium data for Sr^{2+} ion and Cs^+ ions with PAN-zeolite 4A in Sr-Cs system.

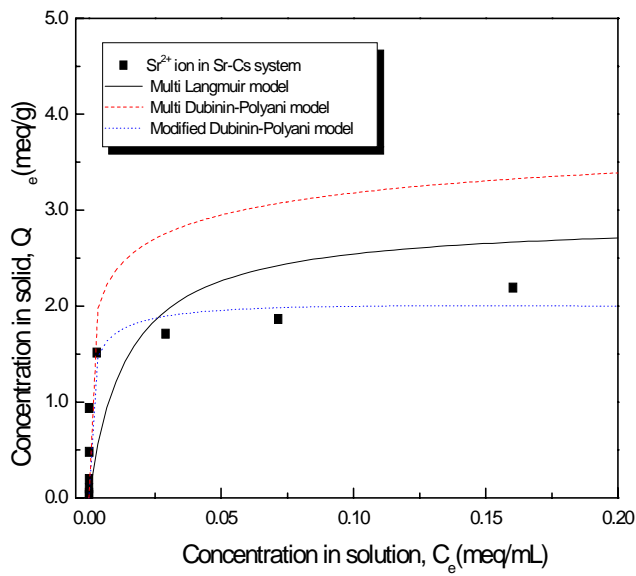


Fig. 13. Equilibrium models for Sr^{2+} ion with PAN-zeolite 4A in Sr-Cs system.

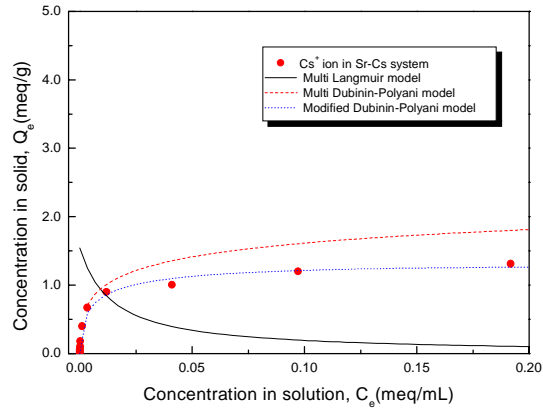


Fig. 14. Equilibrium models for Cs^+ ion with PAN-zeolite 4A in Sr-Cs system.

Table 1. Porosimeter data for PAN-4A and PAN-AMP composite bead.

Parameters	Average pore diameter(μm)	Bulk density (g/mL)	Apparent density (g/mL)	Porosity (%)
Composite bead				
PAN-4A	0.1425	0.4788	1.8185	73.67

Table 2. Chemical stability of PAN-4A composite bead in acidic solution.

Time of contact (days)	Weight (g)		Weight loss (%)
	Before test	After test	
1	2.0051	2.0017	0.17
3	2.0081	2.0007	0.37
5	2.0084	2.0005	0.39

Table 3. Radiation stability of PAN-4A composite bead with radiation dose.

Dose (rad)	Weight (g)		Weight loss (%)
	Before test	After test	
10^3	2.0026	1.9970	0.28
10^4	2.0063	1.9962	0.50
10^5	2.0046	1.9953	0.46
10^6	2.0076	1.9972	0.52
10^8	2.0035	1.9952	0.41
1.89×10^8	2.0019	1.9945	0.37

Table 4. Adsorption model parameters for Sr^{2+} and Cs^+ ions with zeolite 4A powder.

Model	Coefficient units	Single component system	
		Sr	Cs
Langmuir	$Q_m(\text{meq/g})$	3.505	2.088
	$b(\text{mL/meq})$	3971.04	173.35
	R^2	0.98	0.97
Dubinin-Polyani	$Q_s(\text{meq/g})$	4.559	3.303
	k	3.07×10^{-8}	6.15×10^{-8}
	R^2	0.98	0.98

Table 5. Adsorption model parameters for Sr^{2+} and Cs^+ ions with PAN-zeolite 4A.

Model	Coefficient units	Single component system	
		Sr	Cs
Langmuir	$Q_m(\text{meq/g})$	2.902	1.568
	$b(\text{mL/meq})$	4808.93	334.78
	R^2	0.98	0.98
Dubinin-Polyani	$Q_s(\text{meq/g})$	3.925	2.467
	k	3.39×10^{-8}	5.39×10^{-8}
	R^2	0.97	0.98

Table 6. Parameters for modified Dubinin-Polyani equation with zeolite 4A powder in Sr-Cs system

Ions \ Parameters	b_0	b_1	b_2	R^2
Sr	0.938	-0.065	-0.016	0.99
Cs	0.469	-0.015	-0.029	0.99

Table 7. Parameters for modified Dubinin-Polyani equation with PAN-zeolite 4A in Sr-Cs system

Ions \ Parameters	b_0	b_1	b_2	R^2
Sr	0.615	-0.083	-0.022	0.98
Cs	0.183	-0.092	-0.038	0.99