

무기이온교환제의 Sr, Cs 용액에 대한 이온교환 특성 평가

Evaluation of Ion Exchange Behavior for Sr and Cs Ion Solution  
with Inorganic Ion Exchangers

김형태, 설용건  
문제권, 정종현, 이일희, 유재형

연세대학교  
서울 서대문구 신촌동 134  
한국원자력연구소  
대전시 유성구 덕진동 150

요약

제올라이트, potassium titanate 및 ammonium molybdophosphate(AMP)와 같은 여러 가지 합성 및 천연 무기이온교환제는 Sr 및 Cs 이온 용액에 대한 이온교환 거동 평가를 위해 사용되었다. 단일성분 및 다성분 용액에 대한 분배계수 및 분리인자는 pH를 2에서 6으로 변화시킴으로써 측정되었다. 제올라이트 4A와 AMP는 Sr 및 Cs 이온에 대해 각각 가장 높은 분배계수를 나타냈다. 그러나 혼합용액에 대한 분리인자 평가에서는 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>과 AMP가 Sr 및 Cs 이온에 대해 가장 높은 값을 보였다.

Abstract

The various synthetic and natural inorganic ion exchangers such as zeolites, potassium titanate and ammonium molybdophosphate(AMP) were tested on their ion exchanger behavior for Cs and Sr ion solution. The distribution coefficients and separation factors for the single component and the multicomponent solution were measured with the pH variation of 2 to 6. The zeolite 4A and the AMP showed the highest distribution coefficient for the Sr and Cs, respectively. However, for the separation factors for mixed solution, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and AMP showed the highest values for Sr and Cs ions, respectively.

1. 서론

고준위 방사성폐기물은 장반감기의 핵종을 포함한 다양한 방사성 핵종을 포함하고 있기 때문에 환경 친화성을 위하여 균분리 및 소멸처리하는 연구가 진행되고 있다<sup>1,2</sup>. 특히, 고준위 폐기물내 존재하는 Sr-90 및 Cs-137 등은 열발생 핵종이며 방사선적 위험도가 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<sup>3-11</sup>. 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<sup>13-14</sup>.

세슘이온에 선택적인 이온교환제로는 ammonium molybdophosphate(AMP), potassium cobalt hexacyanoferrate, Chabazite, Clinoptilolite,<sup>3-10</sup> 등이 발표되었고, 스트론튬 이온에 선택적인 이온교환제로는 Titanate 계열의 물질 중 결정성 silicotitanate, 티탄산 칼륨 및 치환체<sup>3-10</sup> 등이 보고되고 있다. 특히, Mimura et al.<sup>4</sup>는 여러 가지 이온이 존재하는 혼합 용액에서 Potassium nickel hexacyanoferrate를 이용하여 세슘 이온에 대한 흡착 특성을 연구하였으며, Elizabeth et al.<sup>12</sup>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 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 0.01N CsNON<sub>3</sub>용액 10mL에 무기 흡착제 0.5 g을 첨가하고 반응온도 25℃, 반응속도 185rpm, 반응시간 24hr에서 회분식 방법으로 수행되었다. 이때 Sr과 Cs용액의 pH는 2.00~6.00까지 변화시켰고 pH조절시 HNO<sub>3</sub> 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 잔류 농도를 측정하였다. Sr과 Cs이온에 대한 분배계수(K<sub>d</sub>)는 다음과 같이 정의된다.

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

여기서, C<sub>i</sub>와 C<sub>f</sub>(meq/mL)는 각각 용액의 초기농도와 최종농도이고 V(mL)와 m(g)은 각각 용액의 부피와 흡착제의 양을 의미한다.

Sr-Cs 혼합용액에 대한 분배계수 실험도 단일 성분의 회분식 실험 방법과 동일하게 수행되었다. 이때, 혼합용액의 총 농도는 0.02N로 고정하였다.

## 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 zeolite 4A > zeolite 13X > K2Ti4O9 > 4M NaOH CG > 2M NaOH CG > AMP > zeolite AW300 순으로 나타났으며, 선택성이 좋은 zeolite 4A의 경우, pH6에서 분배계수 값( $K_{d,Sr}$ )이  $2.9 \times 10^4$  이상으로 높은 값을 보였다. 또한, pH2의 강산 영역에서도 zeolite 4A의 Sr 이온에 대한 분배계수 값이  $6.5 \times 10^3$  이상으로 높은 값을 보였다. pH3 ~ pH6 범위에서는 제올라이트 및 무기이온교환제의 Sr 이온에 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 받는다고 사료된다. Cs 이온에 대한 선택도는 AMP > 2M NaOH CG > 4M NaOH CG > zeolite AW300 > zeolite 13X > zeolite 4A 순으로 나타났으며, 선택성이 좋은 AMP의 경우, pH6에서 분배계수 값( $K_{d,Cs}$ )이  $7.0 \times 10^4$  이상으로 다른 무기이온교환제 보다 높은 값을 보였으며, pH2의 강산 영역에서도 분배계수 값이  $6.6 \times 10^4$  이상으로 높았다. 특히, pH 변화에 따른 분배계수 값의 차이가 거의 없으므로 강산 영역에서의  $H^+$  이온에 대한 간섭현상에 거의 영향을 받지 않음을 확인하였다. 제올라이트 및 다른 무기이온교환제는 Sr 이온의 경우와 마찬가지로 pH2의 강산 영역에서  $H^+$  이온의 영향을 받음을 알 수 있다.

### 3-2. 혼합용액에서의 분배계수 결정

무기이온교환제의 이온교환 성능 평가 인자로 분배계수 뿐만 아니라 분리인자 ( $\alpha \frac{A}{B} = K_{d,A}/K_{d,B}$ )가 사용되며, 제올라이트 및 무기 이온교환제의 Sr 및 Cs 이온에 대한 선택성 평가를 Fig. 3 ~ 6에 나타내었다. Sr-Cs 혼합 용액에서의 Sr 이온에 대한 선택도는 zeolite 4A > zeolite 13X > 4M NaOH CG > K2Ti4O9 > 2M NaOH CG > AMP > zeolite AW300 순으로 나타났으며, 선택성이 좋은 zeolite 4A의 경우, 단일성분과 비슷한 경향을 나타내었다. pH2 ~ pH6 범위에서 단일 성분에서의 분배계수 값과 비교해 볼 때, 2배 정도의 차이를 보였으며, 이는 Cs 이온의 영향으로 zeolite 및 무기이온교환제에 의한 Sr 이온 흡착이 영향을 받는 것으로 사료된다. 혼합 성분에서도 단일 성분에서와 마찬가지로 pH3 ~ pH6 범위에서는 Sr 이온에 대한 분배계수 값의 변화가 거의 없었지만 pH2의 강산 영역에서는 분배계수 값의 차이를 보였다. Cs 이온에 대한 선택도는 AMP > 2M NaOH CG  $\approx$  zeolite AW300 > 4M NaOH CG > zeolite 13X  $\approx$  zeolite 4A 순으로 나타났으며 AMP의 경우, 단일 성분에서 처럼 제올라이트 및 다른 무기이온교환제보다 선택성이 우수하였다. 또한, pH 변화에 따른 분배계수의 차이도 단일 성분과 비슷한 경향을 보였다. pH2 ~ pH6 범위에서 단일 성분에서의 분배계수 값과 비교해 볼 때, 2배 정도의 차이를 보였으며, 이는 혼합 성분에서의 Sr 이온 선택성 평가와 동일한 결과를 나타내었다. 분리인자 평가에서는 Sr 이온의 경우, K2Ti4O9 > zeolite 4A > zeolite 13X > 4M NaOH CG 순으로 나타났으며, 이는 Sr-Cs 혼합 용액에서 Sr 이온을 분리하는데 있어서 K2Ti4O9 무기이온교환제 사용이 효과적임을 보여주고 있다. Cs 이온의 경우, AMP > zeolite AW300 > 2M NaOH CG 순으로 나타났으며, 이는 Sr-Cs 혼합용액에서 Cs 이온 분리하는데는 AMP 무기이온교환제 사용이 효과적임을 나타낸다. 따라서, 균분리 공정에서 Sr 및 Cs 이온을 효과적으로 분리하기 위해서는 무기이온 교환제인 K2Ti4O9 및 AMP의 사용이 바람직하다.

#### 4. 결 론

합성 제올라이트(4A,13X, AW300), 무기이온교환제(K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, AMP) 및 수산화 나트륨으로 처리된 clinoptilolite를 이용하여 단일 성분 Sr 및 Cs 이온과 Sr-Cs 혼합 용액에 대한 선택적 이온교환능을 pH변화에 따라 조사하였다. 단일 성분 조건하에서 Sr 및 Cs 이온에 대한 분배계수는 각각 zeolite 4A와 AMP가 가장 높았으며, 그 값은 pH6에서 각각  $2.9 \times 10^4$  mL/g과  $7.0 \times 10^4$  mL/g 이상이었다. pH2의 강산 영역에서의 분배계수와 pH3 ~ pH6 범위에서의 분배계수가 차이를 보였다. 이는 강산영역에서는 H<sup>+</sup> 이온의 간섭 현상에 의해 제올라이트 및 무기이온교환제의 Sr 및 Cs 이온에 대한 선택적 이온교환능이 영향을 받는다고 사료된다. Sr-Cs 혼합 용액 조건하에서도 단일 성분과 비슷한 경향을 보였다. 특히, 분배계수 값에 있어서 2배 정도의 차이를 보였는데 이는 혼합 성분에서 Sr 및 Cs 이온들이 서로 간섭현상을 일으키는 것으로 사료된다. 또한, 분리인자 평가에서는 Sr의 경우, 무기이온교환제인 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>가 가장 우수 하였고 Cs의 경우, AMP가 효과적인 선택적 분리능을 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).

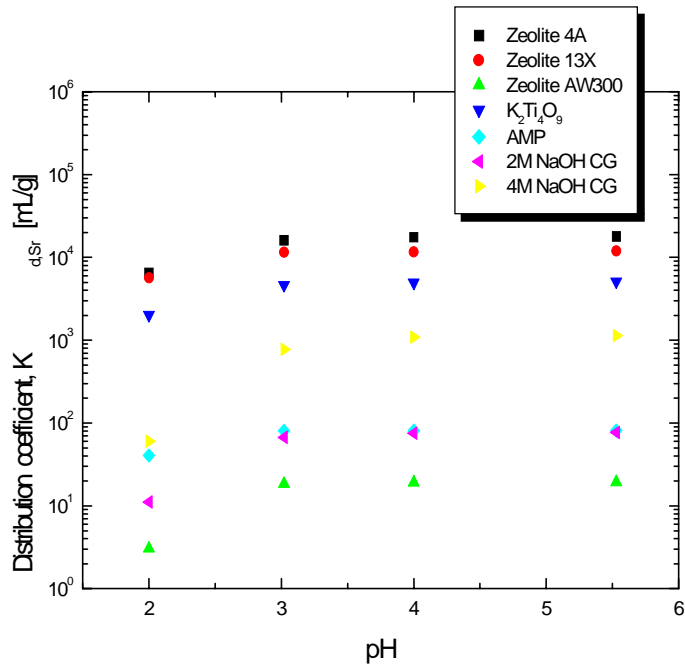


Fig. 1. Effect of pH on distribution coefficient of  $Sr^{2+}$  ion with inorganic adsorbents.

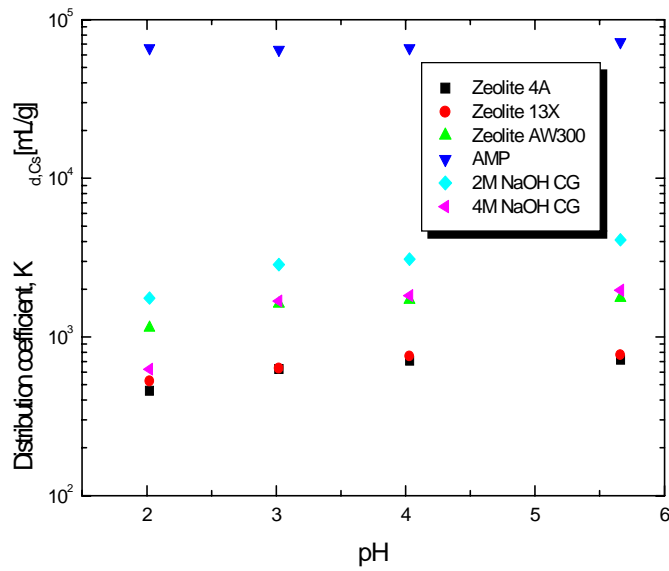


Fig. 2. Effect of pH on distribution coefficient of  $Cs^+$  ion with inorganic adsorbents.

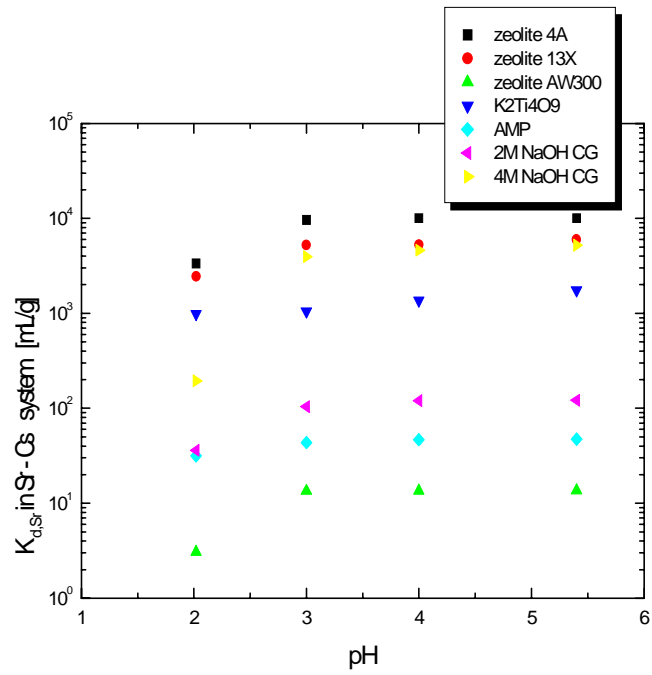


Fig. 3. Effect of pH on distribution coefficient of Sr<sup>2+</sup> ion with inorganic adsorbents in Sr-Cs system.

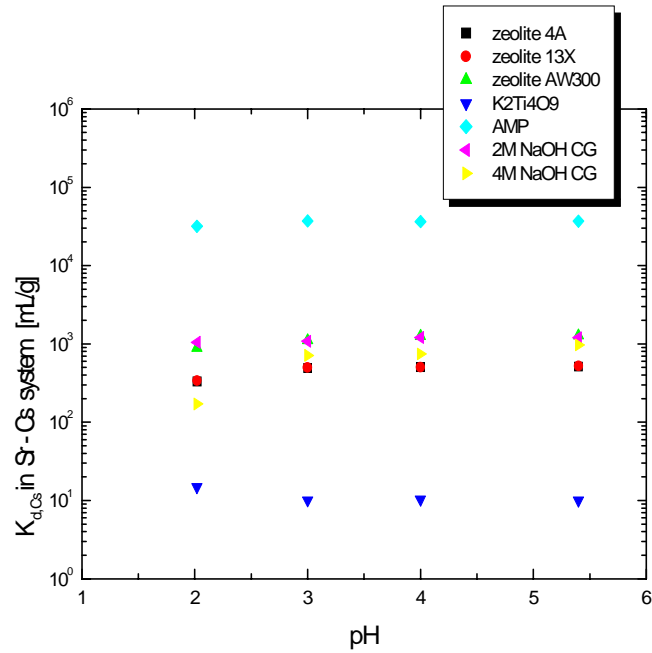


Fig. 4. Effect of pH on distribution coefficient of Cs<sup>+</sup> ion with inorganic adsorbents in Sr-Cs system.

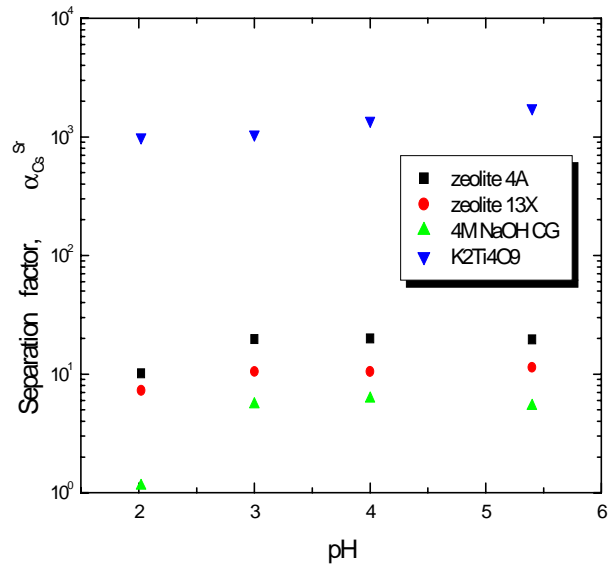


Fig. 5. Effect of pH on  $\alpha_{Cs}^{Sr}$  in Sr-Cs system.

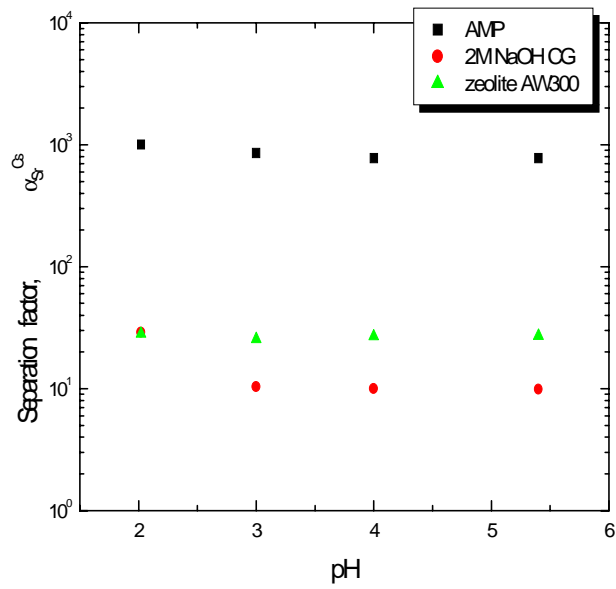


Fig. 6. Effect of pH on  $\alpha_{Cs}^{Sr}$  in Sr-Cs system.