'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Nickel hexacyanoferrate를 이용한 Ag^+과 Cs^+ 이온 혼합용액에 대한 이온교환

Ion Exchange for Mixed Solution of Ag^+ and Cs^+ ions with Nickel Hexacyanoferrate

김형태, 설용건
문제권*, 정종헌*, 이일희*, 오원진*, 유재형*

연세대학교
서울 서대문구 신촌동 134
한국원자력연구소*
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

MEO(mediated electrochemical oxidation)공정에서 발생하는 Ag^+와 Cs^+이온 함유 폐액을 처리하기 위해 NiFC(nickel hexacyanoferrate)를 합성하였고 이들 이온에 대한 이온교환 거동을 고찰하였다. NiFC의 구조는 면심입방형 구조를 가졌으며, 입자 크기는 약 1㎛였다. Ag^+이온의 분배계수($K_{d,Ag}$)는 pH=2에서 2.4×10^4이상의 높은 값을 보였으며, pH가 증가함에 따라 $K_{d,Ag}$도 증가하였고 Cs^+이온의 경우, 분배계수($K_{d,Cs}$)는 약 2.8×10^3이었다. NiFC의 Ag^+이온과 Cs^+이온에 대한 흡착평형 실험에서 각 이온에 대한 흡착용량은 각각 8.08meq/g, 1.34meq/g이었다. 단일성분 흡착평형 데이터에 대한 nonlinear regression결과, 가장 적절한 모델은 Ag^+이온의 경우, Dubinin-Polyany식이었고 Cs^+이온의 경우는 Freundlcih식이었다. Ag^+과 Cs^+이온 혼합용액에 대한 흡착평형 데이터를 반경험식인 수정된 Dubinin-Polyani식에 적용하여 fitting한 결과, 정확히 다성분 흡착평형 결과를 예측할 수 있었다.

Abstract

Nickel hexacyanoferrate(NiFC) ion exchanger was synthesized for treatment of spent MEO(mediated electrochemical oxidation) process wastes containing Ag^+ and Cs^+ ions and ion exchange behavior of NiFC for Ag^+ and Cs^+ ions was investigated. NiFC had a face centered cubic structure with the patricle size less than 1㎛. The distribution coefficient of Ag^+ ion, $K_{d,Ag}$ was more than 2.4×10^4mL/g at pH=2 and increased in proportion to pH. In case of Cs^+ ion, $K_{d,Cs}$ was about 2.8×10^3. The adsorption capacity for Ag^+ion and Cs^+ion were 8.08meq/g and 1.34meq/g, respectively. For binary data modeling, Dubinin-Polyani model was the best equation for Ag^+ion and Freundlich model for Cs^+ion. For multicomponent data modeling, Modified Dubinin-Polyani eqution was found to predict multicomponent data accurately.

1. 서 론

고준위방사성 폐기물의 군분리 공정에서 발생한 유기용매나 알파 핵종 함유 유기성 폐기물의 저온 처리방법으로 전기화학적 매개 산화법이 이용되고있다.[1,2] 이 방법에서 전해질로 사용되는 질산과 강력한 산화제로 쓰이는 Ag(II)/Ag(I), Fe(III)/Fe(II) 및 Mn(III)/Mn(II)등은 유기폐기물 처리 후 방사성핵종과 함께 2차 폐액으로 발생된다. 이 폐액은 질산과 고가의 Ag이온등 유효화학제를 다량 함유하고 있기 때문에 폐기물량 감축 및 재활용을 위하여 재생시키게 되는데, 사용된 질산은 증발 농축 방법으로 회수되고 Ag이온은 전기화학적 및 화학적 방법등으로 95%는 재생되며, 최종적으로 잔여 질산용액과 Ag이온 및 Cs, Sr등의 방사성 핵종이 배출된다. 따라서 경제적 측면 뿐만아니라 환경친화적인 측면을 위해 잔여 Ag이온 및 방사성 핵종 제거가 필요하다.

중금속 이온 및 방사성 핵종의 선택적 제거 및 분리를 위해 많은 무기이온교환재가 사용되어져왔다.[3-7] 이는 무기이온교환재가 내화학성, 내열성 및 방사선 안정성이 있을 뿐만아니라 여러 가지 방사성핵종 및 중금속 이온에 대해 높은 선택성을 지니고 있기 때문이다. 특히, hexacyanoferrate계열의 무기이온교환재는 Cs이온 제거에 대해 연구되어져 왔으며, Kourim[8]과 Vol'hin et al[9]는 Potassium nickel hexacyanoferrat를 제조하여 Cs이온에 대한 흡착특성을 연구하였다. 또한 nickel hexacyanoferrate(NiFC)의 제조 및 Cs이온 제거에 대해서도 많은 연구가 진행되어 왔다.[10 12] 하지만 Ag이온 대한 선택적 제거특성 및 방사성폐액중 공존하는 다른 이온에 대한 영향 평가에 대한 연구가 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 무기이온교환재인 nikel hexacyanoferrate(NiFC)를 제조하여 방사성 폐기물내에 존재하는 고가의 Ag이온 및 방사성 핵종인 Cs이온 제거에 대한 흡착특성을 알아보고 두 물질이 공존하는 혼합용액에서 선택적 흡착특성을 연구하고자 하였다. 또한 여러 가지 흡착평형 모델식에 적용하여 가장 적절한 모델을 선정하고 이를 확장하여 다성분 평형 모델에 적용하여 최적의 흡착평형 모델을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. Nickel hexacyanoferrate(NiFC)의 제조 및 특성분석

NiFC 제조시 Potassium ferrocyanide($K_3Fe(CN)_6$)와 nickel nitrate($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하였다. 일정한 온도 유지를 위해 응축기를 고정한 1L용 둥근삼구플라스크를 사용하였으며, 0.1M $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 용액 300mL와 0.1M $K_3Fe(CN)_6$ 용액 30mL를 각각 첨가하고 mechanical stirrer를 이용하여 100℃에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 후 상온에서 24시간 동안 aging시키면 갈색 침전물이 생긴다. 상등액은 버리고 갈색 침전물을 여과한 후 증류수로 세척한다. 이때 세척용액을 pH>5로 맞춘다. 여과된 물질을 90℃에서 72시간 건조한다. 합성물질의 특성분석을 위해 AX선 회절기(Rigaku)를 이용하였으며, X-선 광원은 CuKα 광선(λ=1.541Å)을 이용하였고 2θ값은 5 80범위에서 분석하였다. 제조된 NiFC의 형상(morphology)을 관찰하기 위해 scanning electron microscopy(SEM, Jeol JSM-520)를 이용하였으며, 시료는 필요한 전도도를 부여하기 위해서 분석전에 금으로 표면을 coating하였다.

2-2 분배계수

Ag이온에 대한 분배계수 결정실험은 이전 연구에서 수행되었으며, 본 실험에서는 Cs이온에 대해 회분식 방법으로 수행되었다. 0.002N $Cs(NO_3)_2$용액 10mL에 불용성 무기이온교환제인 NiFC를 0.1g 첨가하고 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이때 Cs용액의 pH는 2.00 5.76까지 변화시켰고

pH조절시 HNO_3 용액을 사용하였다. 반응이 끝난 후 Cs용액을 0.45㎛ syringe filter로 여과하고 상등액의 일정량을 취하여 A.A(Perkin-Elmer, model 1100B)분석장치를 사용하여 Cs이온의 잔류농도를 측정하였다. Cs이온에 대한 분배계수($K_{d,cs}$)는 다음과 같이 정의된다.[11]

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

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

2-3. 이온 교환 평형

NiFC 0.1g을 0.002N   0.2N $AgNO_3$와 $CsNO_3$ 용액 10mL에 넣고 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이때 HNO_3를 이용하여 Ag와 Cs용액의 pH를 2로 고정하였다. 이온교환 반응이 끝난 후 두 용액을 0.45㎛ syringe filter로 여과한 후 상등액의 일정량을 취하여 A.A 분석장치로 Ag와 Cs이온의 잔류농도를 측정하였다. Ag-Cs 혼합용액에 대해서도 위와 같은방법으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 및 SEM 분석

합성된 NiFC의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 표시하였다. 표준 $Ni_2Fe(CN)_6$의 XRD peak와 비교해 볼 때 결정상이 일치함을 보여주고 있으며, 이는 NiFC가 면심입방 구조임을 의미한다.[13] NiFC의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 10000배 확대한 image를 보면 균일한 입자구조를 이루고 있으며, 입자크기는 약 1㎛였다.

3.2. 분배계수 결정

무기이온교환제인 NiFC의 Ag와 Cs이온에 대한 선택도 실험 결과를 Table 1에 정리하였다. pH 변화에 따른 Ag와 Cs이온의 K_d값을 보면 Ag이온의 경우, pH가 증가할수록 $K_{d,Ag}$가 증가함을 보였고 특히, pH=5에서 $K_{d,Ag} > 2.3 \times 10^5$로 높은 값을 나타내었다. 또한 강산영역인 pH=2에서도 $K_{d,Ag} > 2.4 \times 10^4$로 선택성이 있음을 확인하였다. Cs이온의 경우, pH=2에서 가장 높은 $K_{d,cs}$값을 보였다. 이는 강산영역에서 NiFC가 Cs이온 제거에 선택성이 있음을 보여준다.

3.2. 이온 교환 평형

NiFC의 Ag 및 Cs이온에 대한 흡착평형 등온선을 Fig. 3와 Fig 4에 나타내었다. 실험결과에 대한 흡착평형 모델식으로 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Polyani식을 사용하였으며, 각각의 모델식은 다음과 같다.[14]

Lanmuir equation;

$$Q = \frac{Q_m \, b \, C}{1 + b \, C} \qquad (2)$$

Freundlich equation;

$$Q = k \, C^{1/n} \qquad (3)$$

Dubinin-Polyani equation;

$$Q = Q_s \exp[-kR^2T^2(\ln(C_s/C))^2] \quad (4)$$

여기서, Q(meq/g)과 C(meq/mL)는 각각 고체상 및 액상에서의 흡착질에 대한 평형농도이고 Q_m과 Q_s(meq/g)는 고체상에서의 양이온에 대한 최대흡착 용량과 포화농도를 의미하며, C_s는 염의 용해도를 나타낸다. b, n 및 k는 각각 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Polyani 상수를 의미한다.

두 모델식에 대한 상수값들은 nonlinear regression fitting 결과로 얻어졌으며, 파라미터들을 Table 2에 정리하였다. NiFC의 Ag와 Cs이온에 대한 최대흡착용량, Q_m(meq/g)은 각각 8.08과 1.34로 Cs이온 보다는 흡착제(NiFC) 단위 g당 흡착제되는 흡착질(Ag^+이온)의 양이 많음을 보여주고 있다. 일반적으로 R^2은 결정상수 혹은 error variance라하며 모델식의 정확성을 결정한다. Fig. 3과 Fig. 4 및 Table 2에서 보듯이 흡착평형 실험 테이터의 nonlinear regression fitting결과, Ag와 Cs이온에 대한 가장 적절한 흡착평형 모델은 각각 Dubinin-Polyani식과 Freundlich식이었다.

위에서 언급한 모델식은 다성분 흡착평형을 설명하기위해 논리적 방법으로 확장가능하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.[14]

MultiLangmuir model ;

$$Q_i = \frac{Q_{mi} b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^{m} b_j C_j} \quad (5)$$

MultiLangmuir-Freundlich model ;

$$\frac{Q_i}{Q_{mi}} = \frac{b_i C_i^{1/n_i}}{1 + b_1 C_1^{1/n_1} + b_2 C_2^{1/n_2}} \quad (6)$$

MultiDubinin-Polyani model ;

$$Q_i = \exp[b_o + b_1 * \ln(C_i) + b_2 * [\ln(C_i)]^2] \quad (7)$$

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

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

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

여기서, Q_i(meq/g)과 C_i(meq/mL)는 i성분 흡착질에 대한 고체상 및 액상 평형농도이고 b_i, b_0, b_1 및 b_2는 단일성분 흡착평형 등온선으로부터 얻어진 상수들이다. Fig. 5와 Fig. 6은 단일성분 파라미터로부터 다성분 흡착평형을 예측한 결과이다. 단일성분 파라미터를 다성분 흡착평형 모델에 적용하여 흡착평형을 예측한 결과, 다성분 실험 데이터를 정확히 예측할 수 없었다. 이는 흡착제에 흡착질의 흡착거동이 비이상성임을 보여주는 결과로 다성분 모델로도 정확히 다성분 흡착평형을 예측할수 없음을 의미한다. 따라서 다성분 흡착평형 데이터를 정확히 예측하기위해서는 이론적 근거를 둔 열역학식이나 실험적 경험식이 필요하다. 따라서, 다성분 흡착평형을 정확히 예측하기 위해 경험식인 modified Dubinin-Polyani식[14]을 사용하여 다성분 흡착평형 데이터에 적용하였다. Modified Dubinin-Polyani식의 다성분 흡착평형 파라미터들은 Table 3에 정리하였다.

Modified Dubinin-Polyani equation ;

$$Q = \exp[b_o + b_1 * \ln(C) + b_2 * [\ln(C)]^2] \qquad (8)$$

Modified Dubinin-Polyani 식에 의한 다성분 흡착평형 데이터 fitting 결과, 결정상수(R^2)값이 각각 0.87과 0.97이상으로 다성분 흡착모델에 의한 평형 예측보다는 정확하였다. 이는 흡착질의 비이상성 흡착거동 현상을 모델링하기 위해서는 실험적 경험식으로 얻어진 modified Dubinin-Polyani 식이 다성분 흡착평형을 예측하기에 적합하다고 사료된다.

4. 결 론

Nickel hexacyanoferrate(NiFC)의 구조는 면심입방형 구조를 가졌으며, 입자 크기는 1㎛이하였다. pH=2에서 분배계수,(K_d)는 Ag이온의 경우, 2.4*10^4mL/g이상으로 Cs이온보다 높은 값을 가졌다. NiFC의 Ag과 Cs이온에 대한 흡착평형 실험에서 각 이온에 대한 흡착용량은 각각 8.08meq/g, 1.34meq/g이었다. 단일성분 흡착평형 데이터에 대한 nonlinear regression fitting결과, 가장 적절한 모델은 Ag이온의 경우, Dubinin-Polyanitlr이었고 Cs이온의 경우는 Freundlcih식이었다. 다성분 흡착평형을 예측하기 위해 사용된 다성분 Langmuir, 다성분 Langmuir-Freundlich식 및 다성분 Dubinin-Polyani식은 다성분 흡착평형 데이터를 정확히 예측할 수 없었다. 이는 고체상 흡착질의 비이상성 흡착거동에 의한 것이다. Ag과 Cs이온 혼합용액에 대한 흡착평형 데이터를 실험적 경험식인 modified Dubinin-Polyani식에 적용하여 fitting한 결과, 다성분 흡착모델에 적용한 것보다 정확히 다성분 흡착평형 결과를 예측할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] Chiba, C., Schumacher, B., Murguia, L.: "Mediated Electrochemical Oxidation as an Alternative to Incineration for Mixed Wastes", UCRL-JC-119133(1993)

[2] M.Ozawa, et al., Global'97 proceeding, 2(1997),1232.

[3] Kaneko, H., Tsuji, M. and Abe, M. : Nucl. Sci. and Tech., 29, 988(1992).

[4] Bronic, J. and Subotic, B. : Radioanal. and Nucl. Chem., 162, 339(1992).

[5] Robinson, S. M., Arnold, W. D. and Byers, C. H. : AIChE., 40, 2045(1994).

[6] Manaklala, H. K.: "Nuclear Waste Management Technology Support, in Development of Nucler waste from Criteria for the NCR", Vol. 3, Waste Inventory Review, Brookhaven Nat. Lib. Upion (1982).

[7] Carmon. B., Der, A., Keir, D.: Radioal. Nucl. Chem. Art. 125, 135(1988).

[8] Kourim, V., Rais, J., Stejskal, J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1111(1964).

[9] Vol'khin, V.V., Kolesova, S.A.: Zh, Prikl. Khim., 40, 342(1967).

[10] IAEA Technical Rep. Ser. No.356, (1993).

[11] Mimura, H., Lehto, J. and Harjula, R. : Nucl. Sci. and Tech, 34, 484(1997).
[12] Mishra, S. P., Tiwary, D.: J. Radionanal. Nucl. Chem. Art.(1994).
[13] Kuznetsov, V.G., Popova, Z.v., Seifer, G.B.: Russ. J. Inorg. Chem., 15, 956(1970).
[14] S. M. Robinson, W.D. Arnold.Jr., C.W.Byers, "Multicomponent Liquid Ion Exchange with Chabazite Zeolites", ORNLTM 12403(1993).

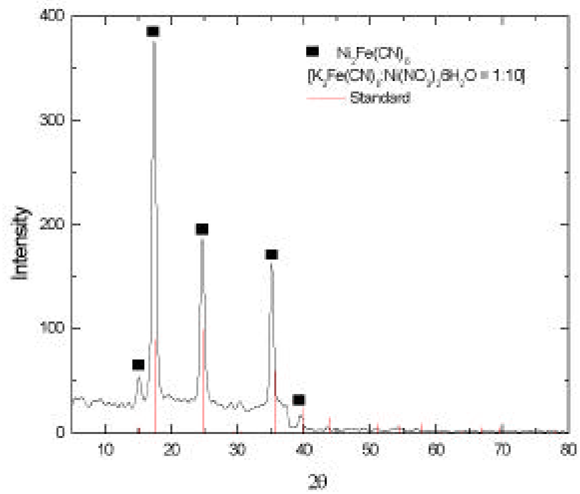

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of synthesized $Ni_2Fe(CN)_6$.

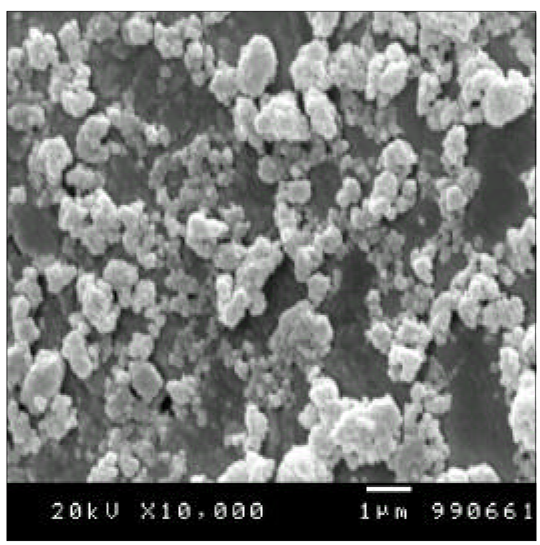

Fig. 2. Scanning electron micrograph of synthesized $Ni_2Fe(CN)_6$.

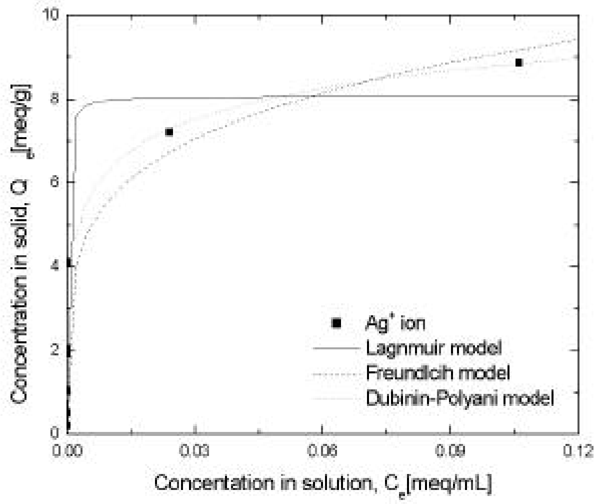

Fig. 3. Experimental data and predicted equilibrium isotherms for Ag^{+} ion in Ni-Ag system with $Ni_2Fe(CN)_6$.

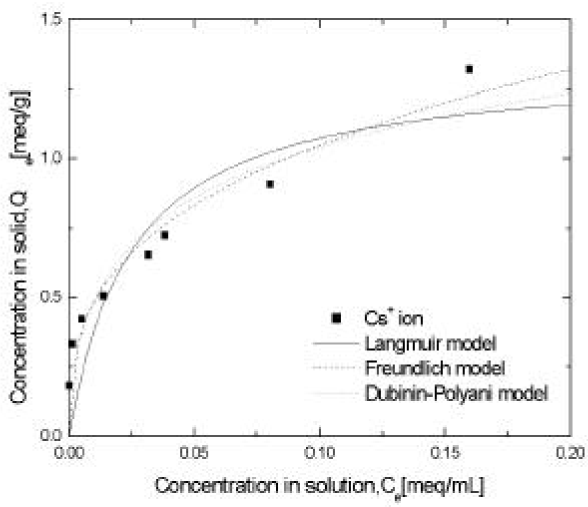

Fig. 4. Experimental data and predicted equilibrium isotherms for Cs^{+} ion in Ni-Cs system with $Ni_2Fe(CN)_6$.

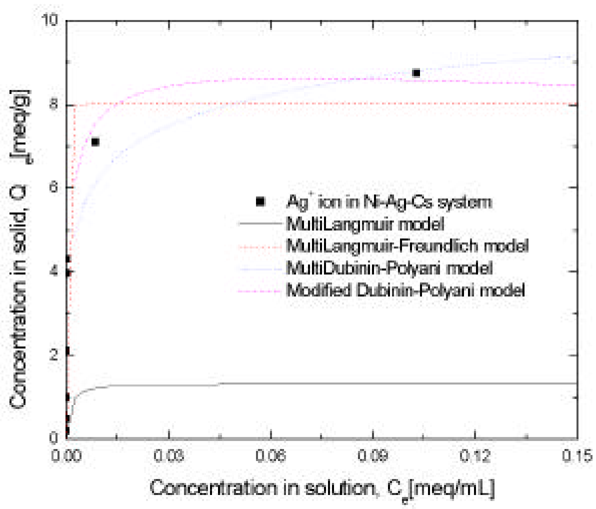

Fig. 5. Adsorption equilibrium models for Ag^{+}ion in Ni-Ag system with $Ni_2Fe(CN)_6$.

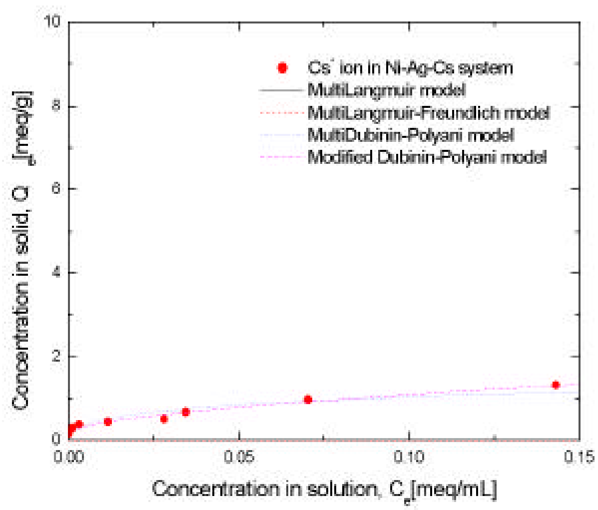

Fig. 6. Adsorption equilibrium models for Cs^{+}ion in Ni-Cs system with $Ni_2Fe(CN)_6$.

Table 1. Distribution coefficient for Ag and Cs ions with $Ni_2Fe(CN)_6$.

pH / Ions	2	3	4	5
Ag^+ ion	24796	93055	174122	230035
Cs^+ ion	2872	877	831	803

Table 2. Adsorption model parameters for Ag^+ and Cs^+ ions with $Ni_2Fe(CN)_6$.

Model	Coefficient Units	Single component system	
		Ag	Cs
Langmuir	Q_m [meq/g]	8.08	1.34
	b[mL/meq]	7946.80	39.81
	r^2	0.87	0.78
Freundlich	K[mL/meq]	14.64	2.26
	n	4.80	2.99
	r^2	0.87	0.96
Dubinin-Polyani	Q_m [meq/g]	11.58	1.94
	k	$1.92*10^{-9}$	$4.51*10^{-9}$
	r^2	0.87	0.91

Table 3. Parameters for modified Dubinin-Polyani isotherm equation.

Coefficients / Isotherms	bo	b1	b2	R^2
Ag^+ ion	1.934	-0.163	-0.031	0.86
Cs^+ ion	1.369	0.631	0.033	0.98