

니켈페로시아네이트의 Ag에 대한 이온교환

Ion Exchange of Silver Ion on Nickel Hexacyanoferrate

김형태, 설용건
문제권, 정종현, 유미자, 오원진

연세대학교
서울 서대문구 신촌동 134
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

니켈페로시아네이트의 Ag이온에 대한 이온교환실험을 회분식 시스템에서 수행하였다. Ag이온의 분배계수($K_{d,Ag}$)는 pH=5.41에서 2.3×10^5 이상의 높은 값을 보였으며, pH가 증가함에 따라 $K_{d,Ag}$ 도 증가하였다. 특히, 강산영역인 pH=1에서 분배계수($K_{d,Ag}$)는 2.4×10^4 이상으로 높은 값을 나타내었다. Ag이온의 제거율은 pH=2에서 이온교환제 0.05g을 사용하였을 때 99% 이상 제거되었다. 니켈페로시아네이트의 Ag이온에 대한 평형 실험 결과를 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Polyani model에 적용하였으며, Langmuir model이 가장 적합한 fitting 결과를 나타내었다. 이때 Ag이온의 최대 이온교환량은 pH=2에서 7.722meq/g로 계산되었다.

Abstract

The ion exchange of Ag^+ on $Ni_2Fe(CN)_6$ was examined by batch method. The distribution coefficient of Ag^+ , $K_{d,Ag}$ increased with pH and $K_{d,Ag}$ was $>2.3 \times 10^5$ at pH=5.41. Espacially, The $K_{d,Ag}$ was $>2.4 \times 10^4$ at strong acidic range of pH=1. The removal of Ag^+ by $Ni_2Fe(CN)_6$ was $>99\%$ when ion exchanger 0.05g was used at pH=2. Equilibrium isotherm of Ag^+ on $Ni_2Fe(CN)_6$ was applied by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Polyani model. Among them, Langmuir isotherm appeared to be best fitted and the maxium amount of Ag^+ taken up was estimated to be, 7.722meq/g at pH=2

1. 서 론

핵연료주기 시설에서 발생하는 방사성 유기폐기물을 저온에서 전기화학적으로 분해하는 방법인 MEO(Mediated Electrochemical Oxidation)공정에서 5M 이상의 질산 용액과 산화제로 0.5M Ag(II) 이온이 방사성 핵종과 함께 2차 폐액으로 발생한다. 이 폐액은 질산과 고가의 Ag이온 등 유효화합제를 다량 함유하고 있기 때문에 폐기물량 감축 및 재활용을 위하여 재생기키게 된다. 질

산을 증발 농축 방법으로 회수하고, Ag이온은 전기화학적 및 화학적 방법등으로 95%는 재생된다. 따라서 최종폐액으로 잔여 질산 용액 및 Ag이온과 Cs, Sr, Co 등의 방사성 핵종이 배출된다. 폐액중 Cs이온에 대해서는 불용성 니켈페로시아네이트($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$)가 Cs이온제거에 효과적으로 보고되었지만^{(1),(2)}, 무기이온교환제를 사용한 고가의 Ag이온 제거에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 산 폐액중 고가의 Ag 이온을 선택적으로 제거하기 위하여 무기이온교환제로 불용성인 니켈페로시아네이트($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$)를 사용하였으며, Ag이온에 대한 이온교환 특성에 대해 알아보았다.

2. 실험방법

2-1. 분배계수 결정 및 제거효율

Ag이온에 대한 분배계수를 결정하기 위하여 회분식 방법으로 실험을 수행하였다. 0.002N AgNO_3 용액 10mL에 불용성 무기이온교환제인 니켈페로시아네이트($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$)를 0.01g 첨가하고 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이때 Ag용액의 pH는 1~11로 고정하였고 pH조절시 HNO_3 과 NaOH를 사용하였다. 이온교환 반응이 끝난 후 Ag용액을 0.45 μm syringe filter로 여과한 후 상등액의 일정량을 취하여 PERKIN-ELMER사의 A.A 분석장치를 사용하여 Ag용액의 잔류농도를 측정하였다. 이온교환제 양에 따른 제거효율을 알아보기 위하여 0.002N AgNO_3 용액 10mL에 니켈페로시아네이트를 0.002~0.2g를 첨가한 후 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 Ag 잔류농도를 측정하여 제거율을 계산하였다. Ag이온에 대한 제거율, R(%)과 분배계수($K_{d,Ag}$)는 다음과 같이 정의된다^{(3),(4)}.

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times V/m \quad [\text{mL/g}] \quad (2)$$

여기서,

C_i, C_t, C_f = Concentration of Ag at initial, time t and final, [meq/mL]

V = Volume of the solution used [mL]

m = mass of adsorbent used [g]

2-2. 이온 교환 평형

평형 등온선을 결정하여 Ag 이온에 대한 선택성을 알아보았다. 0.002N AgNO_3 용액 10mL에 불용성 무기이온교환제인 니켈페로시아네이트($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$)를 0.002 ~ 0.2g를 각각 첨가하고 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이때 Ag용액의 pH는 2로 고정하였으며, pH조절시 HNO_3 를 사용하였다. 이온교환 반응이 끝난 후 Ag용액을 0.45 μm syringe filter로 여과한 후 상등액의 일정량을 취하여 PERKIN-ELMER사의 A.A 분석장치를 이용하여 Ag용액의 잔류농도를 측정하였다.

3. 결과

3.1. 분배계수 결정 및 제거효율

무기이온교환제인 니켈페로시아네이트의 Ag 이온에 대한 선택도 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 산성영역에서 pH 변화에 따른 $K_{d,Ag}$ 의 값을 보면 pH가 증가할수록 $K_{d,Ag}$ 가 증가함을 알수 있었고 특히, pH=5에서 $K_{d,Ag} > 2.3 \times 10^6$ 로 높은 값을 나타내었다. 또한 강산영역인 pH=1에서도 $K_{d,Ag} > 2.4 \times 10^4$ 로 선택성이 있음을 확인하였다. 무기이온교환제의 양에 따른 제거효율 실험 결과를 Fig. 2에 도식하였으며, pH=2인 강산영역에서 무기이온교환제 0.05g을 사용하였을 때 제거율이 99% 이상으로 니켈페로시아네이트의 Ag 이온에 대한 제거능이 우수함을 확인하였다.

3.2. 이온 교환 평형

니켈페로시아네이트의 Ag이온에 대한 평형 등온선을 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과에 대한 평형 모델식으로 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Polyani 식을 사용하였으며, 각각의 모델식은 다음과 같다⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

Langmuir equation:

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

Freundlich equation:

$$Q = k C^{1/n} \quad (2)$$

Dubinin-Polyani equation:

$$Q = Q_m \exp[-k R^2 T^2 (\ln(C_s/C))^2] \quad (3)$$

여기서,

Q_m = Maximum capacity for cation [meq/g]

Q = Concentration of cation in solid phase [meq/g]

C = Concentration of cation in solution phase [meq/mL]

b, n, k = Isotherm constant for cation

C_s = Solubility of the salt in water [meq/mL]

Ag이온에 대한 이온교환 결과를 위 세가지 모델에 적용하여 fitting하였으며, parameter들을 Table 1.에 정리하였다. Fitting 결과가 Langmuir 모델에 적합함을 알수 있었으며, Q_m 값은 7.722meq/g이었다.

4. 결론

니켈페로시아네이트($Ni_2Fe(CN)_6$)는 Ag이온에 대해 높은 분배계수를 가졌으며, 특히 강산영역인

pH 2 이하에서도 $K_{d,Ag}$ 값이 높음을 확인하였다. 또한 산성영역에서 pH가 증가함에 따라 $K_{d,Ag}$ 가 증가하였다. Ag이온에 대한 제거율은 이온교환제 0.05g 사용시 99% 이상이었다. 이온교환평형 결과를 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Polyani 모델에 적용하였으며, 그 중 Langmuir 모델이 가장 적합함을 확인하였다. 이때 Ag이온의 최대 이온교환량은 7.722meq/g로 계산되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Kabota, M., et al.: "High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management"(Proc. Joint. Int. Waste Management Conf. (1989)), Vol.2, Am.Soc. Mechanical Eng., New York, 537 (1989).
- [2] IAEA Technical Rep. Ser. No. 356, (1993)
- [3] Mimura, H., LEHTO, J., HARJULA, R.: J. Nucl. Sci. Tech., **34**, 484(1998).
- [4] Nenoff, T.M., Thoma, S.G., Miller, J.E., Trudell, D.E.: J. Waste Managment, **21**, 5 (1995).
- [5] Mimura, H., Lehto, Jukka., Harjula, R.: J. Nucl. Sci. Tech., **34**, 582(1997).
- [6] S. M. Robinson, W.D. Arnold, Jr., C.W. Byers, "Multicomponent Liquid Ion Exchange with Chabazite Zeolites", 9, 50(1993).
- [7] Yun, J.H, Park, H. C, Moon, H., "Multicomponent adsorption calculations based on adsorbed solution theory", Korea J. of Chem Eng., 13 (1996)

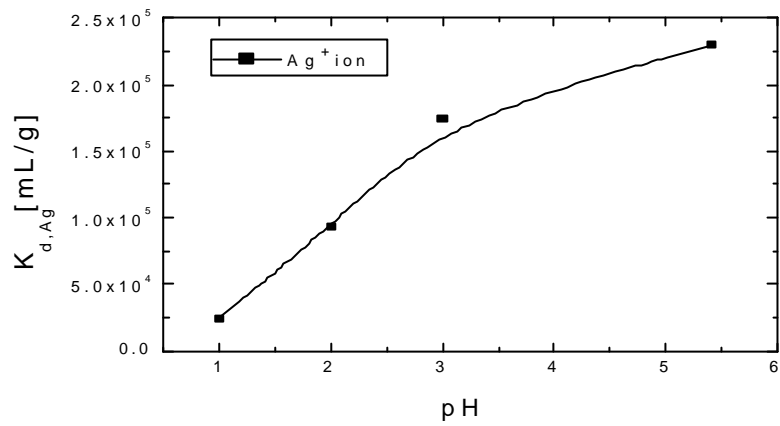


Fig. 1. Effect of pH on distribution coefficient($K_{d,Ag}$).

용액농도 : 0.002N, 용액부피 : 10mL

반응시간 및 온도 : 24hrs, 25°C

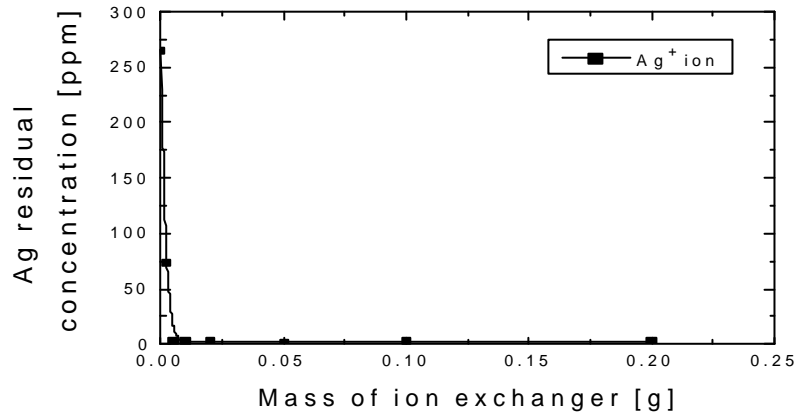


Fig. 2. Efficiency of Ag ion removal with changing the amount of ion exchanger.

용액농도 : 0.002N 용액부피 : 10mL

반응시간, 온도 및 pH : 24hrs, 25°C pH=2

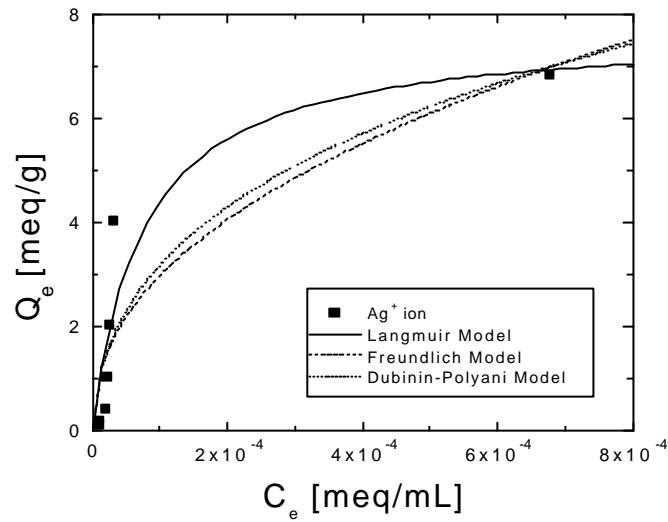


Fig. 3. Equilibrium isotherm for Ag ion by $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
 용액농도 : 0,002N, 용액부피 : 10mL
 반응시간,온도 및 pH : 24hrs, 25°C, 2

Table 1. Model parameters for single-component isotherm.

Model	Coefficient Units	Ion exchanger
		$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ Ag
Langmuir	Q_m [meq/g]	7.722
	b [mL/meq]	13274.97
	r^2	0.843
Freundlich	k [mL/meq]	180.83
	n	2.2431
	r^2	0.783
Dubinin-Polyani	Q_m [meq/g]	44.283
	k	3.106×10^{-9}
	r^2	0.795