

화학적 처리에 따른 국내산 천연제올라이트의 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온 제거능 변화

박재우, 김덕수, 김신, 김용호
 제주대학교, 제주도 제주시 아라동 1
 jwpark@cheju.ac.kr

천연제올라이트는 실리카와(SiO_2)와 알루미나(Al_2O_3)가 주성분이 되어 삼차원적인 그물구조를 이루는 광물질로서 결합구조내에 잘 발달된 동공과 채널이 있고, 양이온 교환이 가능한 이온 교환처가 있어 액체폐기물내의 양이온과 입자성 물질을 흡착하는 성질을 가지고 있다. 또 천연 제올라이트는 합성 제올라이트에 비하여 적은 비용으로 대량 생산할 수 있기 때문에 성능이 좋으면 그 활용가치는 매우 높다고 볼 수 있다. 이로 인하여 천연제올라이트를 활용하여 수질개선용 소재로 활용하는 방안이 꾸준히 연구되고 있다[1]. 국내의 경우 경북 영일군과 월성군에 천연 제올라이트가 다량 부존하고 있어 이들을 효과적으로 활용하는 방안에 대한 전문가 세미나가 개최된 바 있다[2]. 원자력 발전소에서 발생하는 액체폐기물에는 반감기가 길어서 환경으로 방출될 경우 유해성이 높은 핵분열 생성물 이온인 $^{137}Cs^+$ 과 $^{90}Sr^{2+}$ 이온이 존재하고 이들은 현재 이온교환법을 사용하여 제거한다. 앞으로 건설될 방사성폐기물 처분장의 경우 침출수의 발생량이 많기 때문에 이를 처리하는 데 천연제올라이트를 활용하는 것도 유효한 수단이 될 수 있다. 천연제올라이트의 경우 그 자체로 이온교환체로 사용될 수 있지만 화학적 처리를 하는 경우 그 성능에 어떤 변화가 발생하는 지가 중요한 관심의 대상이고 이는 또한 이온 제거 특성을 분석하는 중요한 수단이 될 수 있다. 이온교환 수지의 경우 일반적으로 화학적 처리를 하는 경우 이온 교환처가 처리 시약의 이온으로 대체되어 이온 교환력의 변화가 초래된다. 본 연구는 방사성 액체폐기물을 천연제올라이트를 활용하여 처리하는 방안을 다각도로 검토하기 위하여 경북 영일군 2곳(매암산, 상정1동 산)에서 산출되는 천연제올라이트 시료를 확보하여 KSL-3120 규격 및 KSE-3066 방법에 의하여 주요 성분을 확인하였고 이들에게 몇 가지 화학적 처리를 하여 액체속의 Cs^+ 과 Sr^{2+} 이온을 제거하는 성능을 분석한 결과를 제시한다.

- 재료 및 실험방법

천연제올라이트 시료는 경북 영일군 지역 2곳인 구룡포 매암산과 동해면 상정1동 산 정상에서 산출되는 것을 사용하였다. 표 1은 분석에 사용된 2종류의 시료의 산지, 화학적 처리 여부에 따른 분류 기호를 나타낸 것이다. 재료는 250mesh(직경 0.063mm) 이하로 분쇄하여 화학적 처리 시약 100ml에 시료 10g을 넣고 80°C에서 2시간동안 반응시킨 후 여과하였다. 이 과정을 3회 반복후 증류수로 3회 세척하였다. 0.5N-NaOH → 0.5N-HCl처리의 경우 NaOH 처리후 세척하고 난 후 HCl 처리를 하였다. 이온 제거능 실험은 각 이온의 농도가 5ppm인 수용액 10ml를 취한 후 여기에 각 시료 0.025g을 넣고 20°C로 유지한 상태에서 진탕기로 2시간동안 교반하면서 반응시킨 후 이를 원심분리하여 상등액에 잔류한 이온의 농도를 원자흡광분광기로 정량하였다. Cs^+ 용액과 Sr^{2+} 용액은 $CsNO_3$ 와 $Sr(NO_3)_2$ 을 증류수에 용해하여 제조하였다. 혼합 이온 용액은 각 이온의 농도를 5ppm 되게 제조하였다.

- 결과 및 고찰

표 2는 2가지 시료에 대한 화학분석을 통하여 얻은 주요 성분비율을 나타낸 것이다. Si/Al값은 두 가지 시료간에 상당한 차이를 보이고 있으며 다른 고 실리카 천연 제올라이트의 Si/Al 값인 4.35-4.75에 비해서는 상당히 낮은 값을 나타내었지만 합성제올라이트의 비율보다는 높은 값을 나타냈다. 표 3은 화학적 처리를 하지 않은 경우와 처리를 한 경우에 대한 천연제올라이트의 Cs^+ 와

Sr²⁺ 제거능 분석 결과를 나타낸 것이다. 제거율(%)은 (1 - 잔존농도/초기농도)x100이고 비제거능(mg/g)은 천연제올라이트 단위 질량당 제거된 이온의 질량이다.

화학적 처리를 하지 않은 경우 Cs⁺ 제거능은 2가지 시료가 거의 비슷한 값을 보였으며 합성제올라이트 보다 약간 성능이 나은 결과를 보였다. Sr²⁺ 제거능은 상동1동 산에서 채취한 시료가 매암산 시료보다 우수하였으며, 두 시료 모두 합성제올라이트 보다 성능이 다소 낮게 나타났다. 화학적 처리를 한 결과를 살펴보면, Cs⁺ 이온의 경우 0.02N-Ca(OH)₂ 처리를 한 경우(Mc, Ac) 전반적으로 성능이 향상된 반면 다른 화학적 처리를 한 경우는 약간 감소하였다. Sr²⁺의 경우 0.02N-Ca(OH)₂ 처리를 하거나 0.5N-NaOH -> 0.5N-HCl 연속 처리한 경우 이온 제거능이 매우 감소하였다. 0.5N-NaOH -> 0.5N-HCl 연속 처리한 경우 원래의 시료에 존재하는 이온교환처의 양이온들은 Na⁺나 H⁺로 대체된다고 가정할 수 있다. 이온 선택성의 일반적 법칙은 이온의 전하가 클수록 크기 때문에, Na⁺과 H⁺의 선택성은 매우 낮다. 즉 Na⁺나 H⁺이 결합되어 있는 이온교환처에 다른 양이온이 접촉하면 이온교환이 쉽게 일어나 폐액에 존재하는 이온의 제거가 잘 된다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고 0.5N-NaOH -> 0.5N-HCl 연속 처리한 경우 Sr²⁺이온 제거능이 크게 감소한 것은 천연제올라이트의 이온 제거가 단순한 이온교환이 아닌 다른 현상에 지배되는 것으로 간주할 수 있다.

표 1 분석에 사용된 시료와 화학처리 방법에 대한 기호

화학처리에 사용된 시약	기 호	
	구룡포 매암산 시료	동해면 상정1동 산 시료
처리 없음	M	A
2N-NaOH	Mb	Ab
0.02N-Ca(OH) ₂	Mc	Ac
0.5N-NaOH -> 0.5N-HCl	Mba	Aba

표 2 화학분석을 통하여 구한 천연제올라이트 시료의 화학적 조성

시료	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al
M	60.70	20.52	0.95	0.94	0.38	2.51
A	62.97	15.14	4.78	0.63	1.24	3.5

표 3 천연제올라이트의 화학처리에 따른 Cs⁺과 Sr²⁺이온 제거능 비교

시료 \ 이온	Cs ⁺		Sr ²⁺	
	제거율(%)	비제거능(mg/g)	제거율(%)	비제거능(mg/g)
M	98.34	1.97	83.72	1.67
Mb	91.74	1.83	92.24	1.94
Mc	99.16	1.98	47.48	0.95
Mba	97.66	1.95	35.18	0.70
A	98.62	1.97	95.46	1.91
Ab	82.58	1.65	94.66	1.89
Ac	99.2	1.98	41.6	0.83
Aba	96.5	1.94	30.44	0.61

참고문헌

- [1] 노진환 외, 천연 제올라이트의 수환경 개선용 기능성 소재로의 활용에 관한 연구 (I): 국내산 제올라이트의 양이온 교환 특성, 한국광물학회지 16권 제2호 통권 제37호, 2003. 9, pp.201-213.
- [2] 천연 제올라이트와 그 응용, 제2회 산업광물 심포지움, 강원대학교 부설 산업광물은행 발간, 2001. 4. 21.