

졸겔 방법을 이용한 SiO₂-KCoFC 이온교환 복합체 제조시 HCl의 영향

이정준, 문재권, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

jilee@kaeri.re.kr

1. 서론

방사성 폐액의 처리 방법 중, 무기성 이온교환제의 한 종류인 ferrocyanide계 이온교환수지를 사용하여[2], 성형 입자화하는 방법을 고안하였다. 분말상태의 이온교환제 (KCoFC)를 졸-겔 합성을 통해 실리카 기반으로 입자화시켜 Cs 등을 제거하기 위한 무기-무기 이온교환 복합체(SiO₂-KCoFC) 제조시 촉매로 사용되는 HCl의 첨가 몰비에 따른 복합체의 물성 및 Cs 흡착 속도 및 용량을 비교/평가하였다.

2. 본론

2.1 KCoFC 제조 및 졸-겔 반응

분말 형태의 KCoFC 제조 방법 및 졸-겔 반응의 개요에 대하여는 이전에 발표된 논문에서 이미 언급한 바와 같다[1-3].

여기에서는, 졸겔 반응시 첨가되는 HCl의 양에 따라 복합체의 구조가 달라지는 것을 고려하여[], 다양한 HCl 첨가 몰비(0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0)에서의 복합체를 제조하고 그 물성(SEM, pore size distribution)을 파악하였다. 또한, 다양한 HCl 첨가 몰비에 따른 실리카 입자를 졸겔 합성을 통하여 제조한 후, 그 물성을 비교하였다 (표 1).

졸겔 반응이 진행되어 에탄올과 물의 증발에 따른 겔화 시간을 측정하여 복합체 제조시 소요되는 시간(gelation time)에 대하여 논의하였다. 또한, 생성된 입자를 초순수 및 산, 알칼리 용액에 침지시켜 KCoFC 분말이 용액으로 재용해되는지 조사하는 실험(dissolution test)을 통해 졸-겔 반응으로 생성된 입자의 안정성을 평가하였다.

2.2 Cs 흡착 속도 및 흡착 등온선

HCl 첨가 몰비가 다르게 제조된 이온교환 복합체를 대상으로 이온교환 속도 실험을 실시하였다. Cs

모의 폐액에 복합체를 넣고 24시간 교반시키면서 시간에 따라 샘플링을 하여 0.2 μ m syringe filter로 여과한 후 Cs 농도를 AA(AAnalyst400, Perkin-Elmer Co.)로 측정하였다. 표 2에 실험 조건을 나타내었다.

또한, 제조된 복합체의 Cs 흡착 성능을 비교하기 위하여, Cs 모의 폐액을 이용하여 흡착실험을 실시하였다. 복합체 0.1g을 Cs 모의 폐액 10mL(Cs 농도 : 200~5,000 mg/L)에 넣고, 24시간 shaking하여 0.2 μ m syringe filter로 여과한 후 Cs 농도를 AA(AAnalyst400, Perkin-Elmer Co.)로 측정하였다. 표 3에 실험 조건을 나타내었다.

Table 1. Preparation conditions for SiO₂ and SiO₂-KCoFC composite ion exchanger with various HCl/TEOS molar ratio

SiO ₂ content (%, after sol-gel reaction)	100	20
KCoFC content in composite ion exchanger (%)	-	80
TEOS (mL)	18.81	1.881
KCoFC (g)	-	2.0
H ₂ O/TEOS (mole ratio)	4	
HCl/TEOS (mole ratio)	0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0	

Table 2. Experimental conditions of sol-gel reactions on the various TEOS vs. HCl ratio

Cs conc. (mg/l)	100	
V(ml)	100	
Kinds of exchanger	TEOS	1
	H ₂ O	4
	HCl	0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4
Mass of exchanger (g)	0.1	
L/S ratio (mL/g)	1000	
Shaking speed (rpm)	120	
Sampling time (hr)	0.5, 1, 2, 4, 10, 24	

Table 3. Experimental conditions of Cs⁺ exchange isotherm

V (ml)	10
Cs conc. (mg/l)	200~5,000
Kinds of exchanger	KCoFC powder Composite (80% KCoFC; HCl ratio 0.025~1.0)
Exchanger (g)	0.1
L/S ratio (mL/g)	1000
Speed (rpm)	150
Shaking time (hr)	24

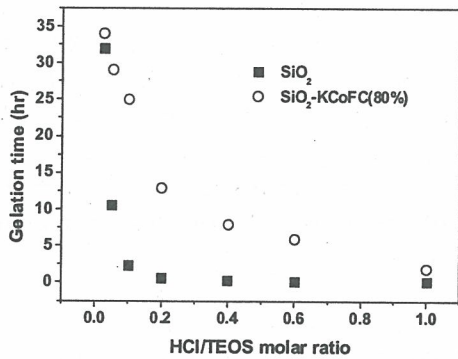


Fig. 1. Gelation time in various HCl/TEOS molar ratio during the preparation of SiO₂ and SiO₂-KCoFC composite ion exchanger

Table 4. Results of BET analysis for SiO₂-KCoFC composite ion exchanger (80% KCoFC) prepared with different HCl/TEOS molar ratio

Contents	Sample 1	Sample 2
HCl/TEOS molar ratio	0.025	0.4
S _{BET} (m ² · g ⁻¹)	134	162
Total pore volume (cm ³ · g ⁻¹)	0.241	0.309

3. 결론

졸겔 반응이 진행함에 따라 시료가 겔화되는 시간은 HCl의 첨가몰비에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다(그림 1). 먼저, TEOS만의 졸겔 반응에 의한 실리카 입자 생성의 경우, HCl/TEOS 몰비가 0.2 이상일 때는 1시간 이내에 겔화가 확인되었고, 0.1에서는 2.3시간으로 조사되었다. HCl/TEOS 몰비가 0.05 이하에서는 겔화가 나타나기까지 상당한 시간이 필요한 것으로

조사되었다. 이러한 경향은 SiO₂-KCoFC 복합체 (80% KCoFC)를 제조할 때도 유사하게 나타났다. 이는 졸겔 반응에서 HCl/TEOS 몰비가 겔화 시간에 미치는 영향이 크다는 것을 의미한다.

한편, 졸겔 반응으로 제조된 SiO₂-KCoFC 복합체(80% KCoFC) 중 HCl/TEOS 몰비가 0.025, 0.4인 복합체의 BET 분석결과를 표 4에 나타내었다. HCl/TEOS 몰비가 높은 경우, 복합체의 표면적이 더 크고, pore volume도 큰 것으로 조사되었다. 이로써, 복합체 제조시 HCl/TEOS 몰비가 복합체의 기반 물질인 실리카 구조에 영향을 미치고 있다는 것을 확인하였다. 이러한 영향이 복합체의 Cs 흡착 성능에 어느 정도 연관되어 있는지 조사할 필요가 있다고 판단된다.

4. 참고문헌

- [1] J. Lee et al., Preparation of SiO₂-KCoFC composite ion-exchanger for removal of Cs in the soil decontamination waste solution, Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Gyeongju, Korea, October 29-30 (2009).
- [2] KAERI/RR-2415/2003, Research on Radiochemistry & Nuclear Chemistry, KAERI (2003).
- [3] J. Moon et al., Multi-component ion exchange kinetics with PAN-KCoFC composite ion exchanger, Korean J. of Chemical Engineering, 22(1), pp. 127-132 (2005).