

현장 적용성 향상을 위한 silicotitanate의 입자화

김초롱, 박연진, 최상준

경북대학교, 대구광역시 북구 산격동 1370번지

chorong@knu.ac.kr

1. 서론

Texas A&M 대학과 Sandia 국립 연구소, UOP 사의 공동 개발에 의해 hydrous crystalline silicotitanate가 합성되었다. 이는 세슘에 대해 선택성이 높은 물질로 알려져 있으며, 미국 현지에서는 UOP사를 통해 IONSIV IE-910(파우더 형태) 또는 IE-911(입자 형태)라는 상품명으로 니오븀(Nb)이 포함된 silicotitanate를 합성하고 이를 zirconium hydroxide를 지지체로 결합하여 합성하는 특허를 출원하고 판매하고 있다. 또한 이 물질은 화학적, 열적, 방사성 안정성이 뛰어난 뿐만 아니라 Hanford와 Savannah River와 같은 많은 미국 내 DOE(Department of Energy of the U.S.A) 사이트에 저장된 방사성 폐수 내 방사성 세슘을 제거하기 위해 적용되고 있다 [1]. 현재 국내에서는 한반도 비핵화 선언에 의해 상업화된 silicotitanate의 수입이 금지된 상태이다. 그러나 제올라이트보다 향상된 세슘 선택성을 보이는 silicotitanate는 특정 방사성 폐액으로부터의 방사성 세슘 제거 후 2차 폐기물의 발생량을 대폭 감소시켜 처리비용의 감축에 상당한 기여를 한다. 그러므로 국내에서도 세슘에 대한 높은 선택성을 가지는 silicotitanate의 개발이 중요하다. 또한 UOP사와 같이 이를 현장에 적용하기 위해서는 파우더 형태보다는 입자형태가 반응동력 및 입자 회수 등에 훨씬 유리하다. 그러므로 본 연구에서는 silicotitanate를 합성하고 이를 알지네이트를 이용하여 입자화하는 연구를 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에 사용된 silicotitanate는 sodium silicotitanate로서 $Ti : Si : Na : H_2O = 1 : 1 : 8 : 146$ 의 비율로 수열합성하여 제조하였다 [2]. 합성된 silicotitanate의 입자화 과정은 다음과 같으며 이는 Charkhi et al. (2012) [3]의 제올라이트 입자화 합성 과정을 변형하여 도출하였다.

Silicotitanate와 천연 점토, 초순수를 초음파를 이용하여 혼합한 후 교반된 혼합물에 충분한 양의 2 wt%의 sodium alginate를 혼합하였다. 슬러리 상태의 혼합물을 균등한 혼합물로 만들기 위해 혼합하고 1시간 이상 혼합물 내의 공기방울을 제거하기 위해 aging 시켰다. 혼합된 슬러리를 교화시키기 위해 정량펌프와 이중 노즐을 이용하여 0.1 M $CaCl_2$ 용액에 떨어뜨렸다. 형성된 구형 입자를 0.1 M $CaCl_2$ 용액에서 2시간 이상 교반시킨 후 초순수로 수회 세척하여 비반응성 물질을 제거하였다. 이어서 아세톤을 이용하여 입자 내에 있는 물을 건조하면서 추출하였다. 이 후 구형 입자를 24시간동안 건조하면 silicotitanate-sodium alginate 비드가 형성된다. 대부분의 다른 연구에서는 이러한 방법으로 반응성 물질-알지네이트 비드를 합성하고 이를 직접 환경적 유해물질 제거를 위한 흡착제로 적용하였다. 그러나 원자력 발전소에서 발생하는 중저준위 고체 방사성 폐기물은 시멘트 및 콘크리트 등과 혼합 고정화하여 중저준위 방사성폐기물처분장에서 방사성 핵종의 방사능이 소멸될 때까지 보관한다. 그러나, 유기물이 함유된 폐기물의 경우 장시간 보관하는 동안 유기물의 변성에 따른 가스 및 수분의 발생으로 인한 콘크리트 혼합물의 크랙(crack) 생성으로 장기간의 보관 안정성에 문제가 되고 있다. 그러므로 방사성 폐액 내 방사성 핵종의 제거를 위한 흡착제 또는 이온교환제는 무기성이 선호되며 본 연구에서 적용한 알지네이트 성분 역시 천연 고분자 물질로 유기성이다. 이러한 이유로 본 연구에서는 silicotitanate-sodium alginate 비드 내 알지네이트 성분을 제거하기 위해 유기물이 이산화탄소와 수분으로 변환되는 600°C에서 48시간 이상동안 합성된 비드를 소결시켰다. Silicotitanate의 입자화를 위한 도식적인 구성도는 다음의 Fig. 1과 같다.

파우더 형태와 입자형태의 silicotitanate의 기본 물성 평가를 위해 X선 회절 분석(XRD)과 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 파우더 형태와 입자형태의 silicotitanate의 세슘과 스트론튬에 대한

최대흡착량을 평가하기 위해 회분식 흡착실험을 수행하였으며 흡착제의 양은 0.1 g으로 하였고, 방사성 모의 폐액은 $Sr(NO_3)_2$, $CsNO_3$ (Aldrich)을 이용하여 제조하였으며 농도는 1~20 mM로 하였다. 흡착실험은 15 mL conical tube (SPL, Korea)을 이용해 25°C에서 200 rpm으로 24 시간동안 교반하였다. 흡착처리 후 상등액 내의 코발트, 스트론튬, 세슘의 농도를 ICP-OES (PerkinElmer, Optima 2100 DV)로 분석하였다.

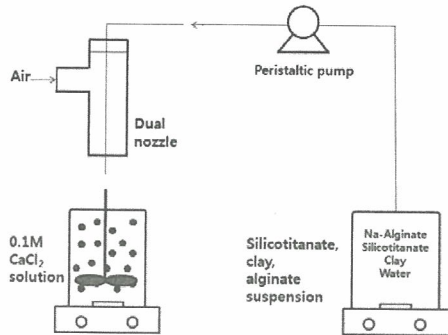


Fig. 1. The schematic diagram for granulation process of silicotitanate.

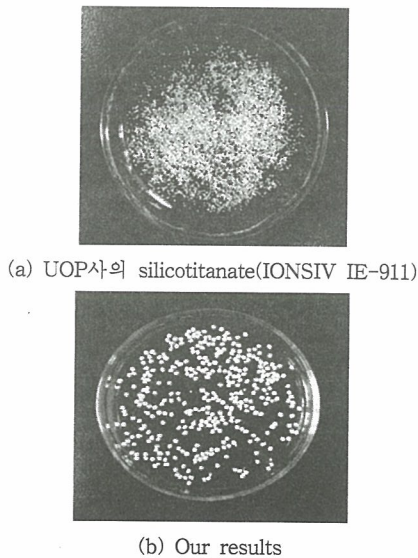


Fig. 2. Photographs of silicotitanate (a) IONSIV IE-911 and (b) our results.

2.2 결과

UOP사의 silicotitanate와 80%의 silicotitanate가 함유된 입자화된 silicotitanate의 사진이 다음 Fig. 2에 나타내었다. UOP사에서 제조된 silicotitanate는 지름이 0.2 mm이다. 본 연구에서 합성된 입자 형태의 silicotitanate는 2 mm 크기이다. 합성 입자의 크기는 air 노즐로 조절할 수 있으므로 본 연구에서도 반응성을 높이기 위해서 0.2 mm 사이즈로 합성이 가능할 것으로 판단된다.

3. 결론

Silicotitanate-sodium alginate 비드를 합성하고 이를 고온에서 소결하여 무기물질로만 이루어진 입자형태의 silicotitanate를 합성하였다. 이는 높은 현장 적용성, 빠른 반응성 및 방사성폐기물 처분장에서의 우수한 보관성 등의 장점을 가지는 복합체이다..

4. 감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임. (과제번호: 2012R1A2A2A01011447)

5. 참고문헌

- [1] Z. Zheng, R.G. Anthony, J.E. Miller (1997): Modeling multicomponent ion exchange equilibrium utilizing hydrous crystalline silicotitanates by a multiple interactive ion exchange site model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 2427-2434.
- [2] A. Clearfield, A. Tripathi, D. Medvedev, A.J. Celestian, J.B. Parise (2006): In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanate, *J. Mater. Sci.* 41, 1325-1333.
- [3] A. Charkhi, M. Kazemeini, S.J. Ahmadi, H. Kazemian, Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties, *Powder Technology*, doi:10.1016/j.powtec.2012.06.041