

무기-고분자 복합레진의 동역학적 세습 흡착 연구

박재일*, 김정석, 이유민, 강병만, 이승천

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*jaipark@kaeri.re.kr

1. 서론

핵분열 반응의 주된 생성물인 방사성 세습은 발전소를 포함한 원자력 관련 시설의 폐액에 다량으로 포함되어 있다. 특히, 후쿠시마 원전 사고 이후 대두된 광범위한 방사능 오염은 방사성 세습의 제거 연구를 활발하게 하는 계기가 되었다 [1]. 용매 추출법, 침전법 등의 초기 연구개발 과정을 거쳐 최근에는 흡착 공정을 단순화할 수 있는 무기 이온교환체의 합성 및 특성에 대한 연구가 각광받는 추세이다. 이러한 무기 이온교환체에는 결정성 실리코타이타네이트(crystalline silicotitanate), 제올라이트(zeolite)와 같은 미네랄 물질, 금속 페리시아나착물 (metal hexacyanoferrate) 및 암모늄몰리브도포스페이트(ammonium molybdophosphate, AMP) 등이 있다[1]. 각각의 무기 이온교환체는 그 특성에 따라 특정한 물리화학적 조건하에서 높은 세습 흡착 효율을 나타낸다. 이러한 무기 이온교환체 중 AMP는 방사화학 분석에서 널리 적용되는 산성조건에서 세습이온에 대한 높은 흡착효율을 보인다. 그러나, AMP를 포함한 위에 언급된 이온교환물질은 작은 입자크기로 인해 컬럼과 같은 연속공정에 적용하기 어려워 불활성(inert)의 지지체(support)와 물리/화학적으로 결합된 복합체(composite)에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이에, 기존 연구에서는 AMP-PES(polyethersulfone) 복합체 레진을 합성하여 방사성 세습 및 세습이온에 대한 선택적 흡/탈착 거동을 보고하였다[2]. 본 연구에서는 흡착거동에 대해 보다 깊이 있는 이해를 위한 목적으로 기존에 보고된 AMP-고분자 혼성레진의 세습이온에 흡착에 대한 동역학적(kinetic) 해석 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 실험 방법

2.1 시약 및 기구

Ammonium phosphomolybdate hydrate (Sigma), N,N-Dimethylacetamide (DMAc, Sigma), PES (BASF, Mw~75,000), Tween-80 (polyethylene glycol

sorbitan monooleate, Sigma), concentrated nitric acid (Merck), Cesium standard solution (9,996 µg/mL, AccuStandard)이 사용되었다. 모든 시약은 특별한 정제과정 없이 사용되었다.

2.2 실험방법

직경 약 800 µm의 AMP-PES 레진은 기존에 보고된 논문에 따라 합성하였으며, 60°C 오븐에서 약 5시간 동안 건조하였다. 45, 55, 150, 250, 500 mg/L의 세습 용액은 표준용액을 0.1M-HNO₃용액으로 희석하여 준비하였다. 약 0.05g의 건조된 레진을 준비된 세습용액(15mL)과 섞은 후 wrist-shaker로 24시간동안 흔들어 주었다. 일정 시간 간격으로 용액의 일부분을 취한 후 용액 내 존재하는 세습이온을 유도결합플라즈마 원자방출분광기(Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES, Horiba)로 분석하였다.

3. 본론

3.1 세습이온 흡착 거동

일반적으로, 흡착 동역학에 대한 연구는 흡착반응의 메카니즘 및 반응경로 규명에 중요한 역할을 한다[3]. Fig. 1은 합성된 레진의 시간에 따른 세습이온의 흡착량(q_t , sorption capacity, mg/g)을 나타낸다.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

특정시간에서의 흡착량은 식(1)과 같이 표현되며, C_i 는 초기 세습이온농도(mg/L), C_t 는 특정시간에서의 세습이온농도, V 는 용액의 부피(mL), m 은 레진의 양(g)으로 표현된다.

초기 세습이온 농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하며, 흡착평형은 초기 세습이온 농도와 관계없이 3시간 후에는 이루어짐을 볼 수 있다.

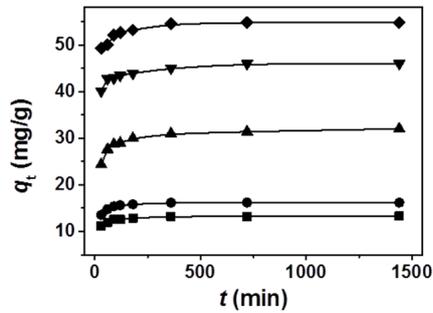


Fig. 1. Time-dependent change of Cs⁺-sorption capacity of the composite at different initial concentrations.(■: 45, ●: 55, ▲: 150, ▼: 250, ◆: 500 mg/L).

위의 결과를 토대로 유사일차(pseudo-first order, 식 2) 및 이차모델(pseudo-second order model, 식 3)을 통해 각각 모델의 속도상수를 계산하였다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (3)$$

위 식에서는 $k_1(\text{min}^{-1})$ 과 $k_2(\text{g/mg min}^{-1})$ 는 유사일차모델과 이차모델의 속도상수를 나타낸다. 유사일차모델로 얻어진 속도상수 값의 상관계수 (R^2)에 비해 유사이차모델 속도상수 값의 상관계수 값이 1에 가까우므로 후자의 반응속도식의 적합도가 더 높음을 알 수 있었다. 또한, 세슘이온의 흡착과정은 흡착제 표면으로의 흡착속도에 주로 좌우되며 입자내 확산이나 외부에서의 이온 확산의 영향은 미미한 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 논문에서는 기존에 합성된 무기-고분자 혼성 레진을 이용하여 세슘이온 흡착과정을 동역학적 측면에서 살펴보았다.

5. 참고문헌

- [1] A. Nilchi, H. Atashi, A.H. Javidc, R. Saberi, "Preparation of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes", Appl. Radiat. Isotopes, 65, 482-487 (2007).
- [2] 박재일, 권혜정, 김정석, 박용준, "고분자레진을

이용한 세슘의 흡착 및 분리: 질산용액 농도 효과", 한국방사성폐기물학회 2014 추계학술발표회 논문요약집, 12(2), 419-420, 10.15~17, 2014, 여수.

- [3] A.M. El-Kamash. "Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations", J. Haz. Mat., 151, 432-445 (2008).