

PG7 Fly ash로부터 합성한 Swelling Mica의 양이온 교환 특성

우영안*, 최충렬, 이동훈, 김장억, 최 정
경북대학교 농화학과

1. 서 론

Fly ash와 같은 폐기물을 재활용하여 방사성 물질과 중금속에 대한 선택적 제거능력이 우수한 swelling mica(Na-4 mica, 팽창성 운모)를 합성하는 NaCl 용융법이 최근에 개발되었다. Swelling mica는 2:1 격자형의 판상형 광물로서 결정단위를 구성하고 있는 팔면체판은 Mg로 구성되어 있으며, 사면체판을 구성하고 있는 Si가 Al로 동형치환 됨으로서 높은 영구 음전하를 띠고 있다.

다양한 양이온에 대한 선택성 및 흡착능력이 우수한 것으로 알려진 swelling mica는 $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 화학조성을 가진다. 팽창형 점토광물인 몬트모릴로나이트(montmorillonite)명백히 구분되는 물질로서 층간(interlayer)에 높은 음하전을 띠면서도 불구하고 쉽게 수화 및 팽윤되는 성질을 갖는다. 또한 swelling mica는 방사성 물질과 중금속 이온을 비가역적으로 흡착할 수 있을 뿐만 아니라 화학적 및 열적 안정성이 우수하여 그 이용성이 넓은 장점이 있다.

그러므로 본 연구에서는 NaCl 용융법을 이용하여 fly ash로부터 합성한 swelling mica의 다양한 이온교환 특성과 이온교환이 결정구조에 미치는 영향을 규명함으로써 방사성 물질과 중금속의 효과적인 제거제로서의 활용가능성을 조사하고자 하였다

2. 재료 및 방법

Fly ash는 영월 화력발전소에서 무연탄을 원료로 연소한 것을 구입하였으며, 100 μm 체를 통과한 것을 공시재료로 사용하였다. Swelling mica의 합성은 fly ash의 화학적 조성을 고려하여 $\text{SiO}_2 : \text{AlOOH} : \text{MgF}_2 : \text{NaCl}$ 의 몰 비율을 2 : 2 : 3 : 2로 조절하여 혼합한 후 백금도가니에 넣고 900°C에서 24시간 동안 열처리하였다. 반응생성물은 증류수로 4회 세척한 다음 60°C에서 건조하여 양이온 흡착실험에 사용하였다.

Swelling mica의 이온교환 특성 및 결정성의 변화를 조사하기 위하여 각각 5 mM 농도의 1가 이온(Li, K, Cs 및 NH_4), 방사성 물질(Ba 및 Sr) 및 중금속(Zn, Cu, Cd 및 Pb) 용액 20 ml와 시료 50 mg을 혼합하여 5일 동안 진탕하여 반응시켰다. 반응용액을 여과한 다음 각 이온의 농도를 정량하였으며, 이온이 흡착된 swelling mica는 증류수로 7회 세척하여 풍건한 다음 결정성의 변화를 X-ray 회절분석기로 조사하였다. 또한 방사성 물질과 중금속 이온의 흡착 kinetics를 조사하기 위하여 FA-swelling mica 50 mg을 5 mM 농도의 각 이온용액 20 ml와 3시간에서 30일 동안 반응시간 별로 용액의 이온농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

NaCl 용융법에 의해 fly ash로부터 합성된 Na-4 mica에 1가 양이온인 K, Li, Cs 및 NH₄ 이온을 흡착시켜 XRD pattern을 조사한 결과는 Table 1과 같았다.

Table 1. Observed 00l spacing values of the FA-swelling mica adsorbed monovalent cations

Cation adsorbed	Observed value of 00l spacing		Intensity relative to 00l of Na-form(I/I _{001-Na})
	2θ(°)	d(Å)	
Na(1.90 Å)	7.16	12.34	100
Li(1.36 Å)	6.90	12.81	17
K(2.66 Å)	6.52	13.56	7
Cs(2.96 Å)	7.02	12.59	5
NH ₄ (2.86 Å)	7.56	11.69	13

* Figure in parenthesis indicates the diameter of ion adsorbed.

다양한 1가 양이온이 흡착된 FA-swelling mica의 *d*₀₀₁ peak의 강도는 5~17%로 크게 감소하였으며, 흡착된 이온의 직경이 클수록 peak강도의 감소 폭이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 *d*₀₀₁ value는 흡착된 이온의 직경과 뚜렷한 상관관계가 없었다. 이러한 결과는 순수한 swelling mica의 1가 양이온의 흡착양상과는 다른 경향을 나타내었다. 순수한 swelling mica는 흡착된 이온의 직경이 증가할수록 *d*₀₀₁ value가 증가하는 경향을 나타내었으며, *d*₀₀₁ peak의 강도는 Na-form에 비해 5~66%로 약간 감소하였다. Fly ash로부터 합성된 Na-4 mica는 Si-사면체판과 Mg-팔면체판 뿐만 아니라 층간에도 다양한 구성물질이 불순물로 존재함으로써 이온의 흡착특성이 순수한 swelling mica와는 다른 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

FA-swelling mica에 의한 방사성 물질의 흡착특성을 조사하기 위하여 반응시간에 따른 Sr 및 Ba 이온의 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다.

초기 3일 동안 Sr 및 Ba 이온의 흡착량이 급격히 증가하였으나 5일 이후부터는 보다는 느리고 지속적으로 흡착반응이 일어났다. 반응 30일 후에 Sr 이온은 164 cmol⁺/kg, Ba 이온은 131 cmol⁺/kg이 각각 흡착되었으나, 흡착평형에는 도달되지 않았다. 일반적으로 swelling mica는 Ca 및 Mg와 같은 2가 양이온 보다는 방사성 물질인 Sr과 Ba 이온에 대한 선택성이 훨씬 높은 것으로 알려져 있다. Paulus 등은 swelling mica가 층간 hole의 직경과 유사한 크기를 가진 Sr 이온에 대한 선택성이 높을 뿐만 아니라 흡착에 의해 층간이 붕괴되어 Sr 이온을 고정할 수 있다고 보고하였다. 이와 같은 이온 흡착에 의한 층간 붕괴는 swelling mica의 높은 하전밀도와 Sr 이온의 낮은 수화에너지 때문으로 판단된다.

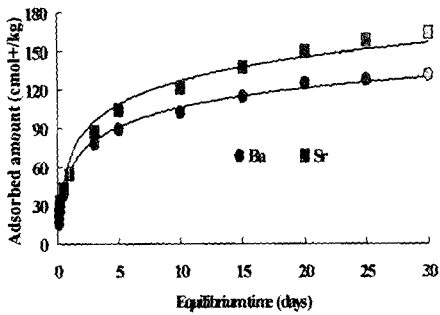


Fig. 1. Sr and Ba ions exchange isotherm of FA-swelling mica.

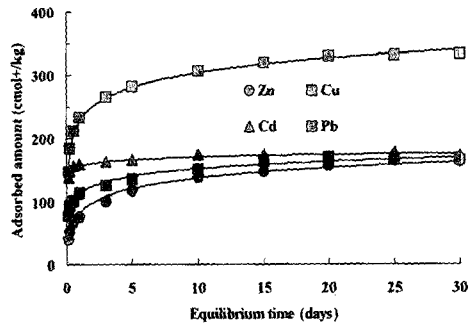


Fig. 2. Adsorption isotherms of the FA-swelling mica by the treatment of the 5 mM Zn, Cu, Cd and Pb solution for 5 days.

FA-swelling mica에 의한 다양한 중금속 이온의 흡착특성을 조사하기 위하여 반응 시간에 따른 Zn, Cu, Cd 및 Pb 이온의 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 2와 같았다.

Zn 및 Cu 이온의 흡착량은 초기 3일 동안 급격히 증가하여 15일 후에는 흡착평형에 도달하였다. Pb 이온의 흡착 kinetics는 Sr 및 Ba 등의 방사성 물질의 흡착형태와 매우 유사한 경향을 나타내었다. 즉 반응초기에 초기 3일 동안 Pb 이온의 흡착량이 급격히 증가하였으나, 5일 이후부터는 보다 느리고 지속적으로 흡착반응이 일어났다. 반면에 Cd 이온의 흡착반응은 빠른 시간내(24 hrs)에 반응평형에 도달하였으며, 이러한 결과는 반응용액의 pH 등의 변화에 따른 침전이 주원인인 것으로 판단된다. 30일 후의 Zn, Cu 및 Cd 이온의 흡착량은 162~172 cmol⁺/kg으로 비슷한 경향이었으나 Pb 이온은 332 cmol⁺/kg으로 높은 선택성과 흡착량을 나타내었다.

4. 요약

본 연구에서는 NaCl 용융법에 의해 fly ash로부터 합성된 swelling mica의 다양한 이온의 교환특성과 이온교환이 결정구조에 미치는 영향을 규명함으로써 swelling mica에 의한 유해 방사능 물질 및 중금속의 효과적인 제거제로서의 활용 가능성을 조사하고자 하였다.

1가 양이온이 흡착된 FA-swelling mica의 d_{001} peak의 강도는 흡착된 이온의 직경이 클수록 감소하는 경향을 나타내었으나, d_{001} value는 흡착된 이온의 직경과 뚜렷한 상관관계가 없었다. 또한 FA-swelling mica의 NH₄ 이온의 흡착량은 133 cmol⁺/kg, K 이온은 127 cmol⁺/kg, Li 이온은 23 cmol⁺/kg으로서 방사성 물질과 중금속 이온에 비해 낮은 경향을 나타내었다.

2가 양이온이 흡착된 FA-swelling mica의 d_{001} peak 강도와 d_{001} value는 이온의 직경에 관계없이 비슷한 값을 나타내었으며 1가 양이온의 흡착에 비해 구조적 안정성이

높았다. Sr 및 Ba 이온의 흡착반응은 느리고 지속적으로 일어났으며 Ca와 Mg 같은 2가 양이온에 비해 선택성이 훨씬 높은 것으로 나타났다. 또한 Sr 및 Ba 이온과 같이 직경이 큰 방사성 원소들은 swelling mica의 층간에 흡착되어 결정구조가 부분적으로 붕괴됨으로서 이온을 비가역적으로 고정하는 특성을 나타내었다.

Zn, Cu, Cd 및 Pb 등의 중금속 이온이 흡착된 FA-swelling mica의 d_{001} value는 12.70~12.80 Å으로서 매우 일정하였으며, 이온 흡착에 의한 층간 팽창정도는 이온의 크기뿐만 아니라 수화정도에 따라 상이하였다. FA-swelling mica의 중금속 이온의 흡착은 층간 붕괴에 의해 일어나는 것으로 판단되며, 선택성과 흡착능력은 층간 붕괴속도와 비례하는 경향을 나타내었다. 또한 FA-swelling mica의 중금속 이온의 선택성은 $Pb > Cu > Cd \geq Zn$ 순으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 吳聖源, 1996, 石炭灰 處理 現況과 對策, International workshop on utilization of fly ash. pp. 3~16.
- Ferraiolo, G., M. Zilli and A. Converti, 1990, Fly ash disposal and utilization. J. Chem. Tech. Biotechnol., 47, pp. 281~305.
- Choi, C. L., Park, M., Lee, D. H., Kim, J. E., Park, B. Y. and Choi, J. 2001, Salt-thermal zeolitization of fly ash. Environ. Sci. Technol., 35, pp. 2812-2816.
- 金相洙, 2002, 팽윤성 순수 sodium fluorophlogopite의 합성 및 유해금속의 흡착특성, 慶北大學校 博士學位論文.
- Paulus, W. J., Komarneni, S., and Roy, R, 1992, Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $Na_4Mg_6Al_4Si_4O_{20}F_4$ Mica, Nature, 357, pp. 571-573.
- Park, M., Lee, D. H., Choi, C. L., Kim, S. S., Kim, K. S. and Choi, J., 2002, Pure Na-4 mica: Synthesis and characterization. J. Chemistry Materials, 14, pp. 2582-2589.