

천연 제올라이트를 이용한 Cs^+ 와 Sr^{2+} 이온의 제거

김 덕 수 · 박 재 우*

제주대학교 화학과, *제주대학교 에너지공학과
(1993년 9월 14일 접수)

Removal of Cs^+ and Sr^{2+} Ions by Natural Zeolites

Duk-Soo Kim and Jae-Woo Park*

Department of Chemistry, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea
**Department of Energy Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea*
(Manuscript received 14 September 1993)

Abstract

The three natural zeolites collected in Yungil-gun, Kyungsangbuk-do, Korea, were analyzed by means of chemical wet methods and X-ray diffraction.

The results indicated that the primary species of those zeolites were clinoptilolite mixed with heulandite, feldspar, montmorillonite, and quartz.

These zeolites were chemically treated with NaOH, $Ca(OH)_2$, and HCl solution and their differences were also studied with X-ray diffraction method. The capabilities of removing Cs^+ and Sr^{2+} ions with chemically untreated zeolites, chemically treated zeolites, and also with synthetic zeolites were compared. The effect of other cations in removing Sr^{2+} ions was also studied.

The experimental results showed that Cs^+ and Sr^{2+} ions could be removed up to 98% and 95% respectively out of 5 ppm with chemically untreated natural zeolites. The treatment of 0.02N- $Ca(OH)_2$ and that of 2N-NaOH were most effective in removing Cs^+ and Sr^{2+} ions, respectively. It was found that the mountaintop of Sangjung 1-dong natural zeolite treated with 2N-NaOH was most efficient in removing Sr^{2+} ions mixed with other cations, compared with any other chemically treated and untreated natural zeolites in this work.

Key Words : natural zeolite, Cs^+ , Sr^{2+} , capability of removing, chemical treatment

1. 서 론

원자력 발전소에서 발생하는 액체 폐기물 중에는 여러 종류의 용해성 이온이 포함되어 있는데 이들은 방사성 이온과 비방사성 이온으로 분류된다. 방사성 이온의 근원은 핵분열 생성물이 일부 손상된 핵 연료봉으로부터 일차 냉각수로 누출된 것과 원자로 냉각수에 포함된 불순물과 원자로 구

조물의 부식 생성물이 방사화된 것이다. 비방사성 이온은 해수 속에 존재하는 물질이 일차 냉각계를 통하여 폐액 속으로 침투한 것, 발전소의 세탁장, 샤워장과 오염제거 등에서 사용되는 비누나 세정제 속에 함유된 성분이 폐액에 함유된 것이다. 이러한 액체 폐기물은 여과기, 증발기, 이온교환기와 같은 액체 폐기물 처리계를 통하여 처리되며 이러한 처리의 궁극적인 목표는 폐액 속에 함유된

방사성 핵종을 제거하여 주위 환경으로 배출되는 폐수 중의 방사능 농도가 허용 기준치 이내에서 최소가 되도록 하는 데 있다.

피동성 안전 개념을 도입하여 Westing House 에서 신형 원자로형으로 제시한 AP - 600의 액체 폐기물 처리 계통에는 기존의 경수로와는 다르게 증발기가 없으며, 액체 폐기물 중에 포함되어 있는 용해성 방사성 이온은 주로 이온 교환 수지탑에 의한 이온교환법으로 제거된다. 이러한 이온교환 수지탑에는 선택성 이온 교환 수지인 제올라이트 층이 있어 폐수지의 발생량을 감소시키도록 되어 있다.

일반적으로 액체 폐기물 속에 함께 존재하고 있는 방사성 이온과 비방사성 이온의 상대적인 농도는 비방사성 이온이 훨씬 크다. 그리하여 사용되는 이온 교환제는 대체로 방사성 이온에 의해 탈진되기 이전에 비방사성 이온에 의해 먼저 탈진되므로 방사성 이온을 제거하기 위해서는 빈번하게 재생 또는 교체시켜 주어야 하는 문제점을 가지고 있다. 따라서 방사성 이온만을 선별적으로 제거할 수 있는, 방사성 이온에 대한 선택성이 높은 이온 교환제가 가장 이상적이라 할 수 있을 것이다.

그리고 이러한 이상적인 이온 교환제는 액체 폐기물의 처리 뿐 아니라 고체 폐기물의 처리시 고화 물질 주위로 이러한 이온 교환제를 충전시킨다면 만일의 경우 방사성 이온이 누출 되어 나온다면 하더라도 충전된 이온 교환제에 의해 방사성 이온이 주위로 배출되는 것을 방지할 수도 있을 것이다.

이러한 유해한 방사성 이온을 제거하는 이온 교환제로 여러 가지 물질이 사용되고 있는 바 이중 제올라이트의 이용 방안이 모색되고 있는 데 이는 제올라이트의 구조적 특성과 뛰어난 이온 교환능 및 흡착력 때문이다. 아울러 제올라이트의 종류에 따라 교환되어 지는 이온에 대한 선택성이 다르기 때문에 여러 가지 이온 중 어느 한가지 이온만을 선택적으로 이온 교환시켜 제거할 수 있는 큰 장점을 가지고 있기 때문이다.

이러한 관점에서 핵 발전소에서 배출되는 폐기물 중에 포함되어 있는 방사성 기체 및 방사성 이온인 Iodine-129, Tritium 및 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co 의

제거에 합성 제올라이트 및 천연 제올라이트를 사용하여 이들의 이용 가능성을 조사 연구한 보고가 있다(Laszlo *et al.*, 1971 ; Bray and Fullman, 1971 ; Horioka and Shinji, 1972 ; Takagi and Shinji, 1975 ; Belovodskii *et al.*, 1975 ; Thomas *et al.*, 1978 ; Wilding and Rhodes, 1976 ; Sultanov and Radyak, 1976). 이들 보고에 의하면 합성 제올라이트 뿐 아니라 천연 제올라이트에 의한 제거 효과도 상당한 것으로 나타났으며 이중 Takagi와 Shinji는 일본산 천연 제올라이트에 의한 Cs^+ 이온 제거 실험에서 90% 이상의 제거율을 나타낸 것으로 보고하였다.

이러한 결과는 합성 제올라이트 대신 천연 제올라이트에로의 대체 가능성을 시사해 준다. 왜냐하면 합성 제올라이트는 산출 능력면에서 한계가 있고 또한 경제적인 측면에 있어서도 천연 제올라이트에 비해 경쟁이 되지 않는다. 그러므로 천연 제올라이트의 이용 가능성을 모색하는 것이다.

우리나라에서도 천연 제올라이트가 산출되는 데 주로 경북 동해안 지방인 영일군과 월성군 지역에서 산출되는 것으로 알려져 있으며 산출되는 천연 제올라이트는 채취하기 쉬운 암석의 형태로 존재하며 현재 정확한 부존량은 파악되지 않고 있으나 매우 많은 양이 존재하는 것으로 추정되고 있다. 이러한 국내에서 산출되는 천연 제올라이트에 의한 각종 기체와 각종 중금속 이온의 제거 실험을 통하여 양호한 결과를 얻은 보고도 있다 (Kim *et al.*, 1982 ; Moon *et al.*, 1984).

본 연구는 액체 폐기물 중에 포함되어 있는 성분 가운데 방사성이 높은 성분인 Cs^+ 이온과 방사성 Sr^{2+} 이온을 제거하기 위하여 국내에서 산출되는 천연 제올라이트의 이용 가능성을 밝히기 위한 기초적인 연구 조사라는 측면에서 시도되었다.

경상북도 영일군 지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 채취하여 비방사성 Cs^+ 이온과 Sr^{2+} 이온에 대한 이온 교환 제거 능력을 조사하였으며 아울러 합성 제올라이트 A, X, 및 Y 의 제거 능력도 조사하여 이들 간의 제거 능력을 비교 검토하였다. 또한 이들의 이온 교환 제거 능력을 향상시키기 위하여 각종 산, 알칼리 처리를 한 후 이들의 제거 능력을 조사하여 원석 및 합성 제올라

이트의 제거 능력과 비교 검토하였다.

한편 다른 이온 즉, Na⁺ 이온, Ca²⁺ 이온 및 Mg²⁺ 이온들이 함께 존재하는 경우 이들 각종 시료 즉, 화학적 처리를 한 천연 제올라이트와 하지 않은 천연 제올라이트 그리고 합성 제올라이트의 제거능을 비교하여 Sr²⁺ 이온의 선택성을 조사하였고 사용된 천연 제올라이트의 종류에 따라 제거능이 다르므로 종류를 구명하기 위하여 각 종 화학 성분 분석과 X-선 회절 실험도 병행하였다.

2. 제올라이트의 성질 및 이용

제올라이트는 SiO₄ 와 AlO₄ 사면체가 산소 원자를 서로 공유하면서 서로 연결되어 삼차원적인 그물구조를 이루는 aluminosilicate 이다. 이와같은 결합구조로 인하여 결정체 골조 내에는 매우 잘 발달된 channel 과 동공 (cage) 들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공 내에는 물 분자와 이온교환이 가능한 양이온이 점유하고 있으며 이들은 골조에 있는 산소 원자와 결합되어 있다.

골조 내의 물분자는 가열에 의하여 제거가 가능하며 물분자가 제거된 제올라이트는 void volume 이 매우 커서 같은 부피를 가지는 다른 어느 물질보다도 훨씬 큰 비표면적 (specific surface area) 을 가진다.

또한 제올라이트 내에 존재하는 양이온은 다른 이온에 의해 교환되고 교환되어진 양이온은 그 종류에 따라 제올라이트 골조 내에서 차지하는 위치가 각각 다르다. 그리고 교환되어진 이온의 크기와 점유한 위치에 따라 제올라이트 골조 내로 출입 할 수 있는 반경도 각각 다르다. 이러한 특성으로 인하여 분자의 크기에 따라 제올라이트에 의한 분자의 분리가 가능하며 이는 일정한 크기 이하만의 분자만을 흡수할 수 있다는 뜻이다. 그러므로 제올라이트는 분자체 (molecular sieve)라 불리우기도 한다 (Weigel and Steinhoff, 1925 ; McBain, 1926).

이러한 다양한 특성을 가지는 제올라이트는 오늘날 여러 방면에서 이용되는 바, 예를들면 물만을 흡수하는 분자체적인 기능을 이용한 기체 또는

액체의 건조제, 흡착능력을 이용한 비료 및 살균제의 혼합제, 이온 교환 능력을 이용한 경수의 연화제, 그리고 각종 화학반응에서의 촉매등이다 (Schwager and Smolka, 1977 ; Kuhl and Sherry, 1978 ; Mumpton, 1978).

또한 산업의 발달로 야기된 공해문제 즉 수질오염과 대기오염에 대한 해결 방안으로서의 제올라이트의 이용 가능성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 이온교환 및 흡착에 의한 분리 및 제거, 흡착에 의한 H₂S 및 CO₂ 기체의 제거 및 대기오염의 주요한 원인으로 각 종 자동차의 배출 가스에 포함된 SO_x 및 NO_x 기체의 제거등에 관한 많은 연구가 진행되고 있다 (三固 외, 1973 ; 横田과 加藤, 1974 ; Axente *et al.*, 1980 ; Sherman *et al.*, 1980).

3. 재료 및 방법

3.1 실험재료

천연 제올라이트가 분포해 있는 경상북도 영일군 지역 중 3 곳에서 채취하였으며 이들의 산지 및 색상은 Table 1에서와 같다.

Table 1. The producing districts and colors of natural zeolites

Symbol	Producing Districts	Color
M	Kuryongpo-eup Mt. Maeam	light green
S	Donghae-myun Sangjeong 1-dong	light grey
A	Donghae-myun Sangjeong 1-dong mountaintop	dark grey

위 3 종의 천연 제올라이트를 대략 일차 분쇄한 후 유발에서 이차 분쇄하여 입자를 미세하게한 후 표준체로 걸러서 250mesh (직경: 0.063mm) 이하의 것을 본 실험에서 시료로 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 화학분석

작열감량, SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO 등의 화학성분 분석은 KSL-3120규격에 의한 성분 분석법으로 행하였으며 Na₂O와 K₂O등의 성분분석은 KSE-3066 규격에 의하여 행하였다.

3.2.2 천연 제올라이트의 화학적 처리

250 mesh 이하의 천연 제올라이트를 온도계가 부착된 삼구 플라스크에 자제 교반기봉과 함께 넣은 후, 환류 냉각기를 부착하여 교반기가 달린 heating mantle에서 가열 교반하며 처리하였다.

1) NaOH 의 처리

2N-NaOH 100ml에 시료 10g을 넣고 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과하였다. 이 과정을 5회 반복 후 1N-NaCl과 0.1N-HCl 혼합 용액으로 중화시킨 후 증류수로 3-4회 세척하여 여과 후 건조하였다.

2) Ca(OH)₂의 처리

0.02N-Ca(OH)₂ 100 ml에 시료 10g을 넣고 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과한 다음 증류수로 3-4회 세척하였다. 이상의 과정을 3회 반복한 후 여과 건조하였다.

3) NaOH와 HCl의 연속 처리

0.5N-NaOH 용액 100ml에 시료 10g을 넣어 100°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복한 후 여과하여 침전을 다시 0.5N-HCl용액 100ml에 넣어 100°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로

중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복 후 여과하여 건조하였다.

이상과 같은 각 종 화학적 처리를 통한 천연 제올라이트의 표기는 Table 2에 표시하였다.

3.2.3 X-선 회절 실험

화학적 처리를 한 천연 제올라이트를 포함한 시료를 Shimadzu GX-3B X-선 회절 장치를 사용하여 다음의 실험조건에서 행하였다.

Rad.	Cu K α
X-ray generator	30KV, 12mA
Scanning Speed	2° /min
Filter	Ni
Slit Width	0.4mm
Counter	GM Counter

3.2.4 Cs⁺이온과 Sr²⁺이온의 제거 실험

상기 이온의 농도가 5ppm인 수용액 10ml를 각 취한 후 여기에 각 종 시료 0.025g을 각각 넣어 2시간 동안, 20±1°C에서 진탕기(shaking water bath)로 교반하면서 반응시킨 후 이를 원심분리하였다. 상등액 중 잔존해 있는 각 이온의 잔존농도는 GBC사제 904 AA 원자흡광분광기(Atomic Absorption Spectrophotometer)를 사용하여 정량하였다.

Cs⁺와 Sr²⁺이온의 5ppm 용액은 CsNO₃(Sigma제)와 Sr(NO₃)₂(Aldrich제)를 초순수 증류수 제조장치(Nano pure II; Barnstead사제)에 의해 얻어진 증류수로 제조하였다.

3.2.5 다른 이온과의 혼재 시 Sr²⁺ 이온의 제거 실험

각 이온의 농도가 각각 5ppm 인 Sr²⁺, Na⁺, Ca²⁺, 및 Mg²⁺ 이온들의 혼합용액 10ml에 각 종 시료 0.025g 씩을 각각 넣어 3.2.4에서 기술된 방법과 동일한 방법으로 시행하였다.

Table 2. The symbols of chemically treated natural zeolites

producing districts Treatment	Mt. Maeam	Sangjeong 1 - dong	Snagjeong 1-dong mountaintop
Untreated	Mr	Sr	Ar
2N-NaOH	Mb	Sb	Ab
0.02N-Ca(OH) ₂	Mc	Sc	Ac
0.5N-NaOH → 0.5N-HCl	Mba	Sba	Aba

4. 결과 및 고찰

4.1 화학분석

본 실험에서 사용된 3종의 천연 제올라이트에 대한 화학분석 실험결과는 Table 3에 수록되어 있다.

Table 3. Chemical compositions (%) of natural zeolites

Sample	lg.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al
M	15.32	60.70	20.52	0.95	0.94	0.38	2.51
S	3.69	65.39	31.59	0.31	1.13	4.28	1.79
A	11.08	62.97	15.14	4.78	0.63	1.24	3.50

작열감량은 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내고 이 값의 크기는 광물의 종류와 관계가 있다. 즉 작열 감량이 큰 광물은 제올라이트나 Montmorilldnite와 같은 표면적이 크거나 결정구조 내에 동공을 가져 흡습성이 큰 물질이다. 대체로 작열감량이 10정도이면 이러한 광물일 가능성이 크다. Si/Al값은 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 1.7 ~ 3.5인데 이들 값은 제올라이트 A, X 및 Y에 비하여 Silica rich 광물인 반면 Takeuchi 등(1977)이 분석한 순수 천연 Clinoptilolite의 Si/Al값이 4.35 ~ 4.75인데 비해 규소 함량이 적다. 그러나 대부분의 천연 제올라이트는 단일 광물이 아닌 혼합광이므로 이러한 화학분석만으로 그 종류를 결정지을 수는 없다.

4.2 X-선 회절

Fig. 1 은 화학적 처리를 하지 않은 3종의 천연 제올라이트 시료에 대한 X-ray diffractogram 이다. 이 그림에서 2θ 가 9.9°, 22.4° 및 27.9°부근에서 강한 peak가 있는 것으로 보아 이들 시료는 Clinoptilolite와 Heulandite 등 고 Silica의 제올라이트임을 확인할 수 있다 (Table 4 참조). 이 중에서 특히 9.8°, 22.4°와 30.02°에서 특성 peak를 가지는 Clinoptilolite의 특성을 고려하면 3종 모두 Clinoptilolite가 어느 정도 함유되어 있음을 알 수

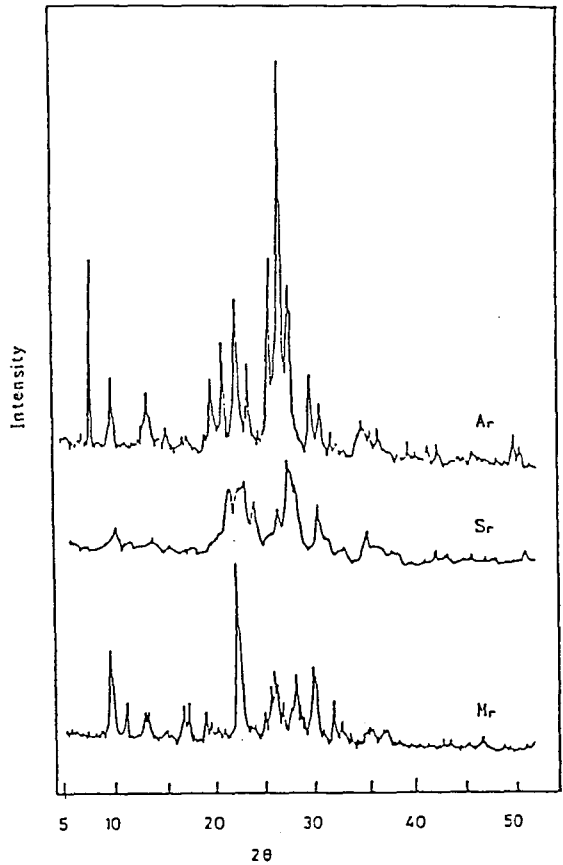


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of chemically untreated natural zeolites.

있다. 또한 26.4° 부근의 강도가 큰 peak와 21.1° 및 50.4°의 peak를 보아 시료 Ar과 Sr에는 석영이 함유되어 있고 특히 시료 Ar에는 다량 함유되어 있는 것으로 보인다. 시료 Mr에는 이러한 특성이 없으므로 석영은 거의 함유되어 있지 않은 것으로 짐작되어진다.

Table 4. The Characteristic X-ray diffraction peak and Si/Al ratio of minerals

Mineral	Si/Al	Characteristic peak 2θ (relative intensities)
Clinoptilolite	4.3~5.3	9.9(100) 22.4(55) 23.8(57) 30.0(80)
Heulandite	2.5~3.7	10.9(80) 11.4(70) 22.7(100) 30.2(90)
mordenite	~5	6.5(4.2) 9.8(100) 19.7(42) 22.3(100)
Quartz		26.3(44) 21.1(70) 26.6(100) 50.4(60)
Feldspar	0.7~1.1	27.8(100)
Montmorillonite	1	6.5-7.2(100) 18.2(30) 24.6(30)

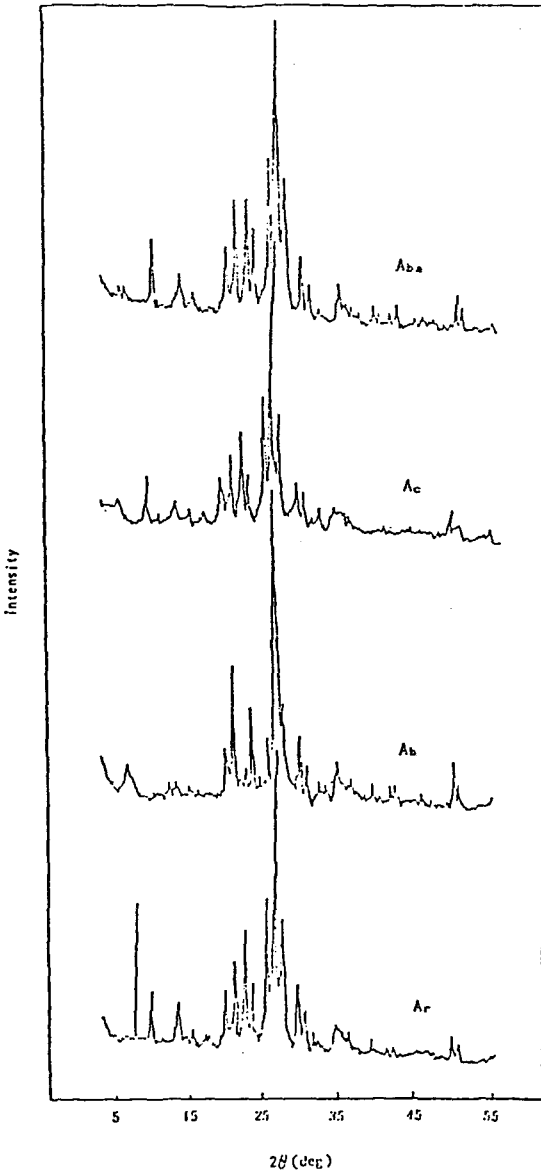


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of variously chemically treated natural zeolite A.

화학 성분 상 Clinoptilolite나 Heulandite는 모두 Silica, 고 Alkali형 광물이다. Clinoptilolite와 Heulandite 사이에는 Clinoptilolite의 Na^+ 와 Silica를 Heulandite에서는 Ca^{2+} 와 Alumina로 대체시킨 것 이외에는 별로 차이가 없다. 11.3° 의 특성 peak로 보아 시료 Mr과 Sr에는 Heulandite가 함유된 것으로 추측되어 진다. 그러나 이 광물의 결정구

조는 Clinoptilolite의 구조와 매우 유사하여 구별하기가 매우 어렵다. 이들의 골조는 거울평면(Mirror plane)으로 둘러 쌓여 있는 Slab(평판)으로 생각할 수 있고 이 Slab의 두께는 약 9Å이다. 이들 Slab은 거울 평면 내 산소원자와 결합되어 골조를 이룬다.

시료 Ar은 7.2° 부근에서 강한 peak를 갖고 있는 것으로 보아 Montmorillonite가 함유된 것으로 보이며 아울러 28° 부근의 특성 Peak로 보아 Feldspar도 함유되어 있는 것으로 여겨진다.

전체적으로 peak의 예리함과 강도로 미루어 보아 시료 Sr은 Mr과 Ar에 비해 결정성이 다소 떨어지는 것으로 보인다.

한편 Fig. 2는 시료 Ar에 화학적 처리를 한 후의 X-ray diffractogram이다. 이 그림에 나타난 바와 같이 시료 Ab, 즉 2N-NaOH용액으로 80°C 에서 2시간 처리함으로써 Montmorillonite와 Clinoptilolite가 붕괴되어 X-ray peak의 수가 감소됨을 알 수 있다.

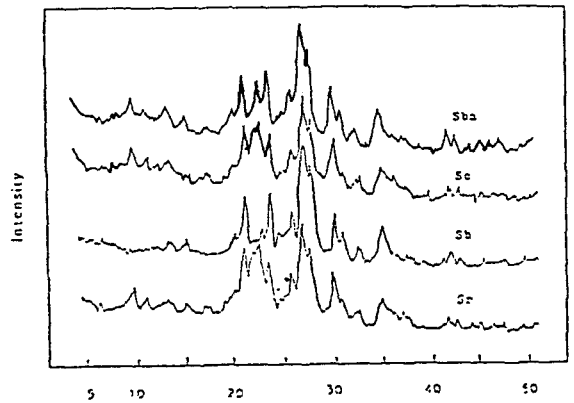


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of variously chemically treated natural zeolite S.

Fig. 3은 시료 Sr에 화학적 처리를 한 후의 X-ray diffractogram이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 시료 S의 경우 화학적 처리를 한 후에도 별 다른 변화가 없었다. 시료 M도 시료 S와 동일한 결과를 보였는데 이러한 사실은 약산, 약알칼리 처리 후에도 골조의 구조는 거의 변화하지 않았음

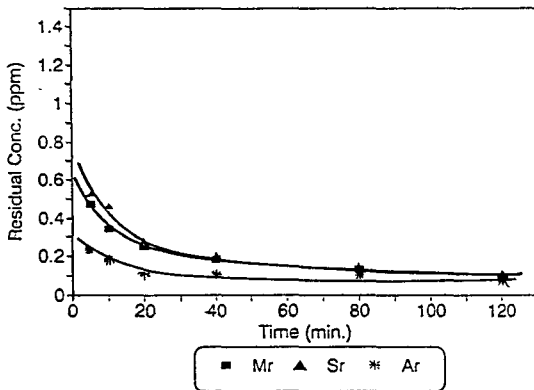


Fig. 4. Removal isotherm of Cs(I) ion using the untreated natural zeolites Mr, Sr, and Ar

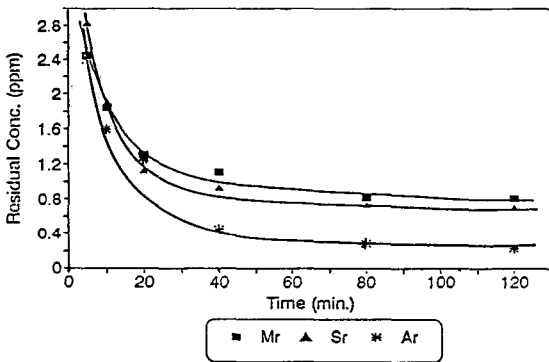


Fig. 5. Removal isotherm of Sr(II) ion using the untreated natural zeolite Mr, Sr, and Ar

Table 5. The removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions by synthetic zeolites

Sample	Ion	Cs (I)		Sr (II)	
		Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)	Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)
Syn-A		94.94	1.90	98.96	1.98
Syn-X		84.06	1.68	97.92	1.96
Syn-Y		97.648	1.95	98.96	1.98

을 시사해 준다.

4.3. Cs⁺ 이온과 Sr²⁺ 이온 제거 실험

4.3.1 합성 제올라이트 의한 제거

본 실험에서 사용한 3종의 합성 제올라이트에 의한 Cs⁺ 이온과 Sr²⁺ 이온 제거 실험 결과를 Table 5에 나타내었다.

이 표에 나타난 바와 같이 Syn-X에 의한 Cs⁺ 이온의 제거 경우를 제외하고서는 모두 95% 이상의 우수한 제거능을 보였으며 특히 Sr²⁺ 이온의 경우 3종의 합성 제올라이트에 의하여 거의 제거 되는 것으로 나타났다.

4.3.2 화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트에 의한 제거

화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트에 의한 Cs⁺와 Sr²⁺ 이온의 제거 실험 결과는 Table 6에, 그리고 반응 평형시간을 알아보기 위한 제거 등온선은 Fig. 4와 5에 각각 표시하였다.

Fig.4와 5의 제거 등온선에 나타난 결과를 보면 반응 평형시간은 약 80분 정도로 나타났으며 반응의 대부분은 20분 정도에서 거의 모두 이루어지는 것으로 나타났다. 이와같은 결과는 각종 중금속 이온의 제거 연구 보고에서와 유사하다 (Kim *et al.*, 1982; Moon *et al.*, 1984)

Table 6. The removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions by chemically untreated natural zeolites

Sample	Ion	Cs (I)		Sr (II)	
		Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)	Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)
Mr		39.34	1.97	83.72	1.67
Sr		97.86	1.96	85.84	1.72
Ar		98.62	1.97	95.46	1.91

Table 6에 나타난 Cs⁺ 이온의 제거실험 결과에서 화학적 처리를 하지 않은 시료에 의한 제거능은 Ar > Mr > Sr 순서로 나타났으나 실험오차를 고려한다면 이들 3 종의 시료 모두 거의 같은 제거능을 가진 것으로 여겨진다. 이들의 제거율은 약 98%, 그리고 제거량은 약 1.97mg/g으로써 84% ~ 97%의 제거율을 보인 합성 제올라이트의 제거능 보다 더 우수하거나 대등한 것으로 나타났다. 또한 Sr²⁺ 이온의 제거실험 결과에서는 제거

능이 Ar > Sr > Mr 순서로 나타났다. 이들 중 시료 Ar은 제거율이 95.46%, 제거량은 1.91mg/g으로 다른 두 종의 시료 Sr과 Mr보다는 더 우수한 제거능을 가진 것으로 나타났으며 약 98%의 제거율을 보인 합성 제올라이트와 거의 같은 제거능을 보였다.

Cs⁺와 Sr²⁺ 이온의 제거가 주로 천연 제올라이트 내에 함유되어 있는 양이온과의 이온 교환에 의해 교환됨으로써 이루어지고 일부는 흡착에 의해서도 이루어지는 것으로 볼 때 성분분석 실험 결과(Table 3)에서 나타난 바와 같이 각종 양이온의 함량, 특히 Ca²⁺ 이온의 함량에 있어서 Ar이 Mr과 Sr 보다는 크고, 또한 Fig. 1에서 보는 것과 같이 peak의 강도와 수에 있어서 다른 두 종의 시료 보다는 강하고 많다. 이는 천연 제올라이트의 골조가 잘 발달되어져 있음을 시사해 주고 있으며 이러한 골조의 발달로 인하여 교환되어지거나 흡착되는 양이온이 골조 내 깊숙이 까지 출입이 용이하다. 따라서 상기 제거 실험의 결과와 성분 및 X-선 회절실험 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이상의 실험 결과에서 화학적 처리를 하지 않은 시료중 Ar이 Cs⁺이온과 Sr²⁺이온의 제거에 가장 큰 효과가 있는 것으로 나타났으며 이 제거능은 합성 제올라이트의 제거능에 비해 우수하거나 거의 같았다. 나머지 시료 Mr과 Sr도 두 이온의 제거에 상당한 효과가 있는 것으로 나타났다.

4.3.3 화학적 처리를 한 천연 제올라이트에 의한 제거

천연 제올라이트의 제거능을 향상시키기 위하여 여러가지 화학적 처리를 한 후 이들에 의한 제거 실험 결과를 Table 7에 수록하였다.

이 결과를 살펴보면 Cs⁺ 이온 제거의 경우, 0.02N-Ca(OH)₂ 처리를 한 시료의 제거능은 전반적으로 증가되어, 교환되는 이온이 모두 Na⁺ 이온인 합성 제올라이트 A의 제거능보다 더 높은 값을 나타낸 반면 다른 2종의 화학적 처리를 한 시료들의 제거능은 오히려 약간 감소되었다.

NaOH 및 NaOH-HCl 연속처리 시 원래의 시료

Table 7 The removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions by chemically treated natural zeolites

Sample	Ion	Cs(I)		Sr(II)	
		Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)	Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)
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
Sb		83.06	1.66	84.60	1.69
Sc		99.36	1.99	41.14	0.82
Sba		90.28	1.81	43.42	0.87
Ab		82.58	1.65	94.66	1.89
Ac		99.20	1.98	41.60	0.83
Aba		96.90	1.94	30.44	0.61

들 내에 존재하는 이온교환이 가능한 양이온들은 Na⁺ 이온이나 H⁺ 이온으로 교환된다. 그리고 교환되어 시료들 내에 존재하게 되는 이들 Na⁺ 이온과 H⁺ 이온은 대체로 다른 이온에 비해 선택성이 커서 다른 이온과의 이온교환이 어렵다. 반면에 Ca(OH)₂ 처리를 통해 원래 시료들 내의 양이온은 Ca²⁺ 이온으로 교환되고 이들 교환되어 시료 내에 존재하는 Ca²⁺ 이온과 용액 중의 Cs⁺ 이온 사이의 이온 교환반응이 Na⁺ 이온 또는 H⁺ 이온과 Cs⁺ 이온 사이의 이온교환 반응보다 용이하여 제거능이 개선된 것으로 생각된다.

아울러 공경(diameter of cavity)에 있어서 Clinoptilolite나 Mordenite계 천연 제올라이트는 Na-계가 4.0 - 5.0Å이며 Ca-계가 3.8 - 4.0Å임을 감안할때 ionic radius가 1.67Å인 Cs⁺ 이온의 출입이 충분히 가능하다 (Barrer, 1950; Gould, 1971). 그러므로 화학적 처리를 통한 Cs⁺이온의 제거능 개선 여부는 ion sieve effect 보다는 제올라이트 골조 내에 이미 교환되어 있는 양이온과의 선택성의 상대적인 크기에 의존되는 것으로 사료된다.

한편 Sr²⁺ 이온의 제거에 있어서는 전체적으로 Cs⁺ 이온의 제거 경우보다 제거능이 뒤떨어진다. 이러한 원인중의 한가지는 시료 일정량 내에 존재하는 총 양이온의 갯수는 일정한 반면 Sr²⁺ 이온

Table 8. The removal of Sr²⁺ ion mixed with Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ ions by chemically treated and untreated natural zeolites

Sample	Removal (%)	Removal/Sample (mg/g)
Mr	59.16	1.18
Mb	93.56	1.87
Mc	51.32	1.03
Mba	3.96	0.08
Sr	41.16	0.83
Sb	58.40	1.17
Sc	35.78	0.72
Sba	19.78	0.40
Ar	59.36	1.19
Ab	97.14	1.94
Ac	35.78	0.72
Aba	8.16	0.16

H⁺ - Sr²⁺에서는 각각 Ca²⁺ 와 H⁺이온이 더 큰 것으로 생각된다.

4.3.4 다른 이온과의 혼재 시 Sr²⁺ 이온의 제거 실험

Sr²⁺ 이온이 Na⁺ 이온과 Ca²⁺ 이온 및 Mg²⁺ 이온과 함께 존재 할 경우의 제거 정도를 조사 하여 결과를 Table 7에 수록하였으며 이 결과와 Sr²⁺ 이온만이 존재할 경우의 제거능과의 비교를 Fig. 6에 도시하였다.

Table 8과 Fig. 6에 나타난 결과를 보면 Sr²⁺ 이온이 다른 이온과 혼재되어 있을 때가 단독으로 있을 때 보다 각종 시료들의 Sr²⁺ 이온에 대한 제거능이 거의 전체적으로 감소되었음을 알 수 있다. 이는 혼재하는 다른 이온들과 Sr²⁺ 이온들이 서로 경쟁적으로 반응을 하기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 2N-NaOH로 처리한 시료 Ab와 Mb의 경우 제거율이 97%와 94%로 상당히 양호한 결과를 얻었다. 이러한 결과는 시료 Ab와 Mb의 Sr²⁺ 이온에 대한 선택성이 혼재하는 다른 이온에 대한 선택성보다 더 크다는 것을 나타낸다. 그리고 염기와 산으로 연속 처리한 경우 타 이온과의 혼재 시 거의 효능이 없는 것으로 나타났다.

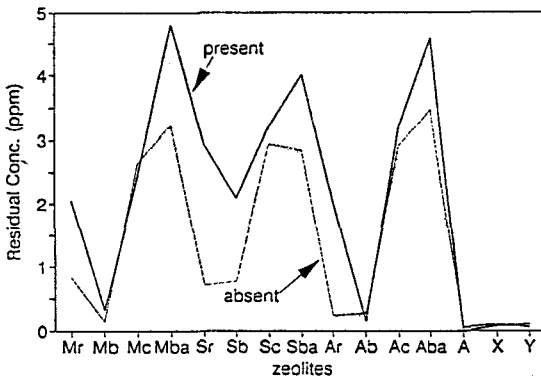


Fig. 6. Removal capacities of chemically treated and untreated natural zeolites in the presence and in the absence of other cations, Na(I), Ca(II), and Mg(II)

이 2가 이므로 시료중 1가 이온 2개 당 1개가 이온 교환되어지기 때문인 점으로 생각된다. Ca(OH)₂와 NaOH-HCl 연속 처리한 시료들의 제거능은 화학적 처리를 하지않은 시료들의 제거능 보다 오히려 감소하였으나 2N-NaOH 처리를 한 시료들의 제거능은 대체로 양호한 결과를 나타내었으며 특히 매암산에서 채취한 시료의 제거율이 약 84%에서 약 97%로 증가되어 제거능이 상당히 개선되는 결과를 얻었다. 이러한 결과로 미루어 보아 교환되는 두 이온간의 상대적인 선택성은 Na⁺ - Sr²⁺에서는 Sr²⁺이온이, 그리고 Ca²⁺ - Sr²⁺와

5. 결 론

이상과 같은 실험을 통하여 얻어진 결과를 요약 하면 , 화학적 처리를 하지않은 경우 상정 1동 산 정상에서 채취한 시료 (Ar) 가 Cs⁺ 이온과 Sr²⁺ 이온의 제거에 가장 우수한 제거능을 보였으며 이들의 제거능은 각각 98.62%, 95.46%, 제거량은 각각 1.97mg/g, 1.91mg/g 으로 합성 제올라이트의 성능을 능가하거나 거의 비슷한 것으로 나타났다.

그리고 제거능의 개선을 위한 화학적 처리 방법 중, Cs⁺ 이온의 제거에서 가장 효과적인 방법은 0.02N-Ca(OH)₂ 처리를 하는 것 이었으며, 이 중 가장 우수한 제거능을 나타낸 시료는 상정 1동 산 정상에서 채취하여 처리한 시료 Ac로써 제거율이 99.2%, 제거량은 1.98mg/g으로 합성 제올라이트 보다 더 우수한 성능을 나타냈다. 또한 Sr²⁺ 이온

의 제거에서 가장 효과적인 방법은 2N-NaOH 처리를 하는 것으로, 이 중 매암산에서 채취하여 처리한 시료 Mb 의 제거율이 97.24%, 제거량은 1.94mg/g 으로 가장 우수한 제거능을 보였으며 합성 제올라이트와 거의 같은 성능을 보였다.

Sr²⁺ 이온이 다른 이온과 혼재되어 있을 때에는 상정 1등 산정상에서 채취하여 2N-NaOH 처리한 시료 Ab 가 제거율이 97.14%, 제거량은 1.94mg/g 으로 가장 우수한 성능을 보여 Sr²⁺ 이온에 대한 선택성이 크게 향상된 것으로 나타났다.

나타난 결과를 통하여 얻어진 이온 간의 교환 용이도에 준하여 고려해 볼 때 액체 폐기물 중에 포함되어 있는 Cs⁺ 이온과 Sr²⁺ 이온의 제거에는 Ca(OH)₂ 로 처리한 시료와 NaOH 로 처리한 시료를 혼합하여 사용하는 것이 가장 효과적일 것으로 사료된다. 왜냐하면 이 두 시료가 각각 Cs⁺ 이온과 Sr²⁺ 이온에 대해 선택성이 높아 두 이온을 선별하여 제거할 수 있을 것으로 생각되기 때문이다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단 지원으로 설립된 실험원자로 연구센터 주관 연구의 일부로 수행되었음.

참고문헌

- Barrer, R. M., 1950, J. Chem. Phys., 47, 82pp.
- Belovodskii, L. F. *et al.*, 1975, At. Energ., 38, 217-221.
- Bray, L. A. and H. T. Fullman, 1971, Molecular Sieve Zeolites I, 450-455.
- Damian Axente, Aurel Baldea, Mihai Abrudean, and Ileana Roman, 1980, Revistade Chimie, 31, 656pp.
- Gould, R. F., 1971, Molecular Sieve Zeolites II, Amer. Chem. Soc., 220pp.
- Horioka and Masakazu, 1972, Gesuido Kyokai-Shi, 8(83), 15-26.
- Kim, D. S., J. Y. Park, and Y. Kim, 1982, J. Sci.(P.N.U.), 33, 169-183.
- Kuhl, G. H. and H. S. Sherry, 1978, Proceedings in Fifth International Conference on Zeolites, L.V.C. Reeds, ed., Heyden : London.
- Laszlo, A., G. KaKasy, and I. Pallos, 1971, Bangasz. Kut. Intez.,Kozlem, 15(2), 89-96.
- McBain, J. B., 1928, Colloid Symposium Monograph, 4, 7pp.
- Moon, S. B., D. S. Kim, and Y. Kim, 1984, J. Sci.(P.N.U.), 37, 185-198.
- Mumpton, F., 1978, Natural Zeolites, L. B. Sand and F. Mumpton, eds., permagon :London.
- Schwager, M. I. and H. G. Smolka, 1977, Molecular Sieve II, J. R. Katzer, ed., A.C.S. Sym. Ser., 40, Washington, 144pp.
- Sherman *et al.*, 1975, United States Patent, 3885927.
- Sultanov, A. S. and R. I. Radyak, 1978, Radiokhimiga, 18(4), 672-875.
- Takagi and Shiji, 1975, Tech. Rep.Cent. Res. Inst. Electr. Power Ind., CH:74001.
- Takeuchi, Y. and K.Koyama, 1977, Zeitschrift für Kristallograph, 145, 217pp.
- Thomas, T. R., B. A. Staples, and L. P. Murphy, 1978, Proc. DOE Nucl. Air Clean. Conf., 15(1), 394-415.
- Weigel, D. and E. Steinhoff, 1925, Z. Kristallogr., 61, 125.
- Wilding, M. W. and D. W. Rhodes, 1978, Adv. Chem. Ser., 153, 134-51.
- 横田交昭, 加藤孝司, 1974, 化學工場, 18, 76pp.
- 三國清浩, 高矯浩, 倉田陽, 1973, 水處理技術, 14, 31pp.