

제올라이트(A, 13X, Y, Mordenite, Chabazite)의 이온교환특성 연구

안진수 · 서중석 · 이용래 · 전관식 · 박현수

한국원자력연구소 · 원자력환경관리센터
(1994년 3월 25일 접수, 1994년 9월 12일 채택)

A Study on the Ion-exchange Characteristics of Zeolites (A, 13X, Y, Mordenite, Chabazite)

Jin-Soo An, Chung-Seok Seo, Yong-Rae Lee, Kwan-Sik Chun, and Hyun-Soo Park

Nuclear Environment Management Center
Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-606, Korea
(Received March 25, 1994, Accepted September 12, 1994)

요약 : 본 연구에서는 Cs, Sr, Co이온과 5가지 유형의 제올라이트(A, 13X, Y, Mordenite, Chabazite)를 대상으로 낮은 이온농도(0.01N과 0.005N)의 수용액 중에서 이온평형 isotherm과 총 이온교환용량을 측정하고, 그 결과를 이용하여 이온교환반응에 따르는 자유에너지변화(ΔG^0)와 엔탈피변화(ΔH^0)를 계산하였다. 또 이들 5종의 제올라이트 중 이온교환특성이 뛰어난 3종을 대상으로 3종의 이온이 공존할 경우의 이온교환평형을 측정하여 그 결과를 삼성분계 도표에 나타내었다. 실험결과, 이온선택도와 이온교환반응에 따르는 자유에너지변화(ΔG^0)의 크기 순서가 일치하며, ΔG^0 크기의 차이가 선택도 크기의 차이와도 상관관계가 있다는 사실을 확인하였다. 그리고 Cs이온의 흡착에는 Chabazite가 적합하고, Sr과 Co이온의 흡착에는 제올라이트-A와 13X가 효과적인 것으로 나타났다.

Abstract: The objective of this study is to experimentally investigate the ion exchange characteristics of five types of Zeolite (Zeolite-A, 13X, Y, Mordenite, Chabazite) for effective removal of Cs, Sr and Co ions in water solution at low concentration (0.01 N and 0.005 N). Total ion exchange capacity and equilibrium isotherm are measured, and free-energy change (ΔG^0) and enthalpy change (ΔH^0) in ion exchange reaction are calculated from experimental results. In addition the ion exchange equilibrium in the three-component system for three types of zeolite showing better efficiency is measured and plotted in triangle coordinates. It is shown from experimental results that the magnitude of free-energy change increases with the increasing ion selectivity, and the difference of free energy change between ions correlates closely with that of ion selectivity. The results also shows that Chabazite is effective for the adsorption of Cs ion, and Zeolite-A and Zeolite-13X for that of Sr and Co ions.

1. 서 론

본 연구에서는 원자력산업에서 발생하는 액체폐기물에 포함된 용해성 방사성물질 중 가장 문제가 되고

있는 Cs, Sr, Co이온을 효과적으로 제거할 수 있는 방안을 강구하기 위하여 5가지 유형의 제올라이트 (Zeolite-A, 13X, Y, Mordenite, Chabazite)를 대상으로 각 제올라이트에 함유되어 있는 Na이온과 상기

3가지 이온의 이온교환 평형 isotherm 및 총 이온교환 용량을 25°C에서 측정하고, 그 결과 비교적 성능이 우수한 제올라이트-A, 13X, Chabazite에 대하여 65°C에서 동일한 실험을 실시하였다. 그리고 실험결과를 이용하여 이온교환반응에 따르는 자유에너지변화(ΔG^0)와 엔탈피변화(ΔH^0)를 계산하였다. 그리고 제올라이트-A, 13X, Chabazite에 대하여 상기 3가지 이온(Cs, Sr, Co)중 2가지가 공존할 경우의 이온교환 평형변화를 측정하여 제올라이트 종류별 이온선택도의 순서와 크기를 조사하여 그 결과를 삼성분계 도표에 나타내었다. 또한 이온농도 변화에 따르는 분배계수의 변화를 측정하여 이온교환 isotherm 측정결과를 이용한 해석과 실제 이온교환 반응의 일치 여부를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험방법 및 절차

본 연구에서 사용한 제올라이트의 종류와 상품명은 제올라이트-A(Tosoh Co. Ltd), 합성 Mordenite(Aldrich Co., AW-300), 제올라이트-13X(Aldrich Co., 13X), 제올라이트-Y(Aldrich Co., LZ-Y62), 합성 Chabazite(Aldrich Co., AW-500)이고 시료들은 분쇄 후 표준망체로 선별하여 30~70mesh범위의 시료를 본 실험의 대상으로 하였다. 수용액은 상업용 특급시약인 CsCl, SrCl₂ 및 CoCl₂를 증류수에 용해시켜 제조하였다. 0.01N과 0.005N 농도에서 이온교환 isotherm, 그리고 이보다 낮은 농도에서는 액상과 제올라이트상 간의 이온분배계수를 구하는 실험을 하였다.

2.2. 평형농도 측정

제올라이트시료에 대한 Co, Sr 및 Cs의 제올라이트상과 액상의 평형은 회분식으로 측정하였다. 공기 중에서 잘 건조된 제올라이트시료 적당량과 방사성용액 10ml를 50ml용량의 원심분리용 폴리카보네이트 튜브에 넣고, 마개를 막은 후 고체시료와 방사성용액 간의 완전한 접촉과 등은 상태를 유지시키기 위하여 25°C로 유지된 항온진동수조에 내에서 48시간 동안 진탕하였다.

48시간 접촉 후, 용액내 방사성핵종과 제올라이트의 이온교환 반응이 평형상태에 도달하였을 때, 진동수조내에서 폴리카보네이트 튜브를 꺼내어 원심분리기

로 액체상과 고체상을 분리한다. 그리고 액상의 상징액을 취하여 MCA(Multi-Channel Analyzer)에 연결된 well type Na-I γ -scintillation detector를 사용하여 액상에 존재하는 방사성 핵종의 농도를 측정하였다. 상징액을 뽑아 낸 폴리카보네이트 튜브에는 처음에 넣은 것과 동일한 방사성용액을 넣은 후 다시 항온진동수조에 넣어, 48시간 동안 진탕시켜 이온평형에 도달하게 한 후, 원심분리하여 상징액을 채취하여 방사성농도를 측정하는 과정을 반복한다. 반응 후 원심분리한 상징액의 방사성농도가 보충하는 방사성용액의 농도와 측정오차 이내로 근접할 때까지 계속 반복한다.

또한 이상과 같은 실험에서 비교적 우수한 이온교환 성능을 가진 것으로 나타난 제올라이트-A, 13X, Chabazite에 대하여 65°C에서 동일한 방법으로 실험을 실시하였다.

2.3. 분배계수 측정

이 실험에서는 평형농도 측정실험에서와 동일한 실험기와 측정방식을 사용하여 4종류의 제올라이트(A, 13X, Mordenite, Chabazite)에 대하여 25°C에서 액상의 이온농도 변화에 따른 분배계수의 변화를 측정하였다.

실험은 각각 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁵ mole/l 및 무담체(carrier free)상태의 3.7×10²Bq/ml의 방사성농도를 갖는 방사성용액과 제올라이트의 이온농도 변화에 따른 분배계수의 변화를 측정하였다. 분배계수 측정 실험에서 10⁻¹ mole/l의 경우에는 제올라이트 약 2g을 기타의 경우에는 약 0.5g을 각각 사용하였다. 분배계수는 다음식에 의하여 구하였다.

$$\text{분배계수(Kd)} = \frac{B-E}{E} \times \frac{V}{W} [\text{ml/g}] \quad (1)$$

여기서 B=제올라이트 시료와 접촉하기 전의 수용액상에 존재하는 방사성핵종의 농도 (cpm) [counts/min]

E=제올라이트 시료와 접촉한 후 수용액상에 존재하는 방사성핵종의 농도

(cpm)

V=제올라이트 시료와 접촉한 수용액의 부피(ml)

W=제올라이트 시료의 무게(g)

2. 4. 삼성분계 이온평형 측정

이온교환능이 비교적 우수한 제올라이트-A, 13X, Chabazite를 대상으로 Cs-Sr, Cs-Co 및 Sr-Co의 2 가지 이온이 혼합된 각각의 이온농도가 0.005N(총 이온농도 0.01N)인 용액을 사용하여 삼성분계의 이온교환 평형에 관한 실험을 위와 동일한 방법으로 실시하여 경쟁이온이 존재할 경우의 이온교환 평형이 어떻게 변화하는지를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 평형농도

25°C에서 제올라이트의 종류와 이온에 따른 최대 이온교환용량을 Table 1에 나타내었다. 또한 이들 최대교환용량에 대한 액상과 평형에서의 실제교환량을 Az라 하고 액상의 전체 양이온 중의 이온교환을 시키고자 하는 이온의 분율을 As라 하여 평형을 이루는 As와 Az를 plot한 결과 중 대표적인 것을 Fig. 1~4에 도시하였다. 또한 25°C에서 비교적 양호한 이온교환 성능을 나타낸 제올라이트-A, 13X, Chabazite에 대하여 65°C에서의 최대 이온교환용량을 Table 2에 수록하였고, 핵종별 이온교환isotherm 중 대표적인 것을 Fig. 5~7에 도시하였다.

이상과 같은 결과에서 보는 바와 같이 이온교환isotherm의 형상과 총 교환용량을 함께 고려할 때 Cs이온의 경우는 Chabazite가 Sr이온과 Co이온의 경우는 제올라이트-A와 13X가 적합한 것으로 나타났다.

또 이온교환반응에서의 자유에너지 변화(ΔG°)를 다음 관계식에 의하여 계산하였으며

$$\Delta G^\circ = \frac{-RT}{Z_A Z_B} \ln K_s \quad (2)$$

표준 엔탈피변화(ΔH°)와 온도에 따른 평형정수

Table 1. Ion Exchange Capacity(meq/100g) of Cs, Sr, Co on Zeolite at 25°C

Zeolite	0.01N			0.005N		
	Cs	Sr	Co	Cs	Sr	Co
A	159	328	257	142	330	254
Mordenite	73	16	16	69	16	19
13X	204	388	297	187	379	302
Y	54	42	31	46	43	40
Chabazite	194	139	73	182	141	80

(K_s)의 관계를 나타낸 다음 식으로부터 계산하였다 [1-5].

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3)$$

또한 이와 같은 방법으로 부터 계산된 반응의 자유

Table 2. Ion Exchange Capacity(meq/100g) of Cs, Sr, Co on Zeolite at 65°C

Zeolite	0.01N			0.005N		
	Cs	Sr	Co	Cs	Sr	Co
A	169	342	348	147	-	334
13X	215	388	387	189	-	361
Chabazite	229	179	170	167	165	173

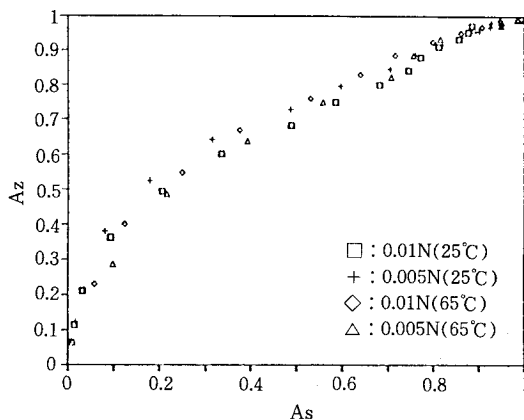


Fig. 1. Ion exchange isotherm of Cs on zeolite-A.

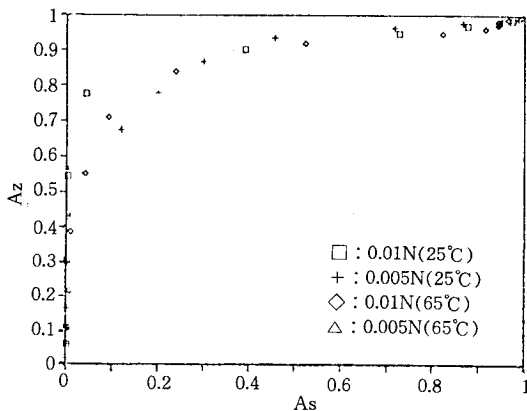


Fig. 2. Ion exchange isotherm of Sr on zeolite-A.

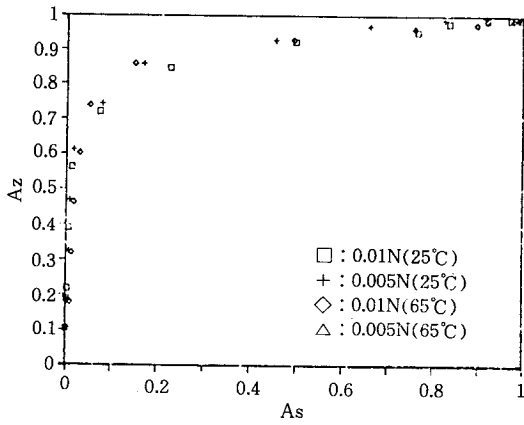


Fig. 3. Ion exchange isotherm of Sr on zeolite-X.

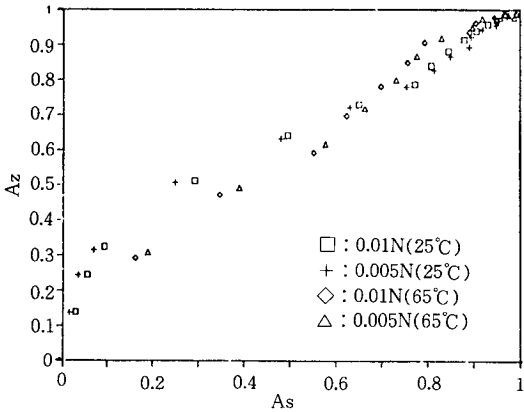


Fig. 4. Ion exchange isotherm of Sr on chabazite.

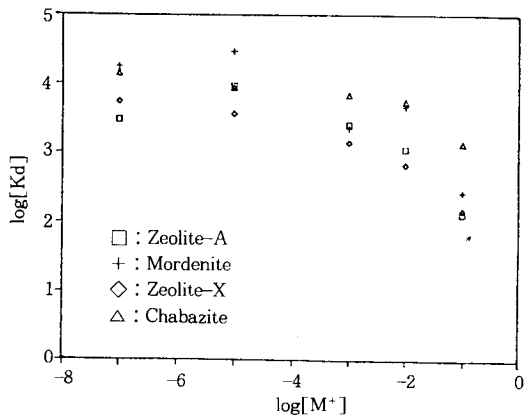


Fig. 5. Variation of distribution coefficient with Cs concentration.

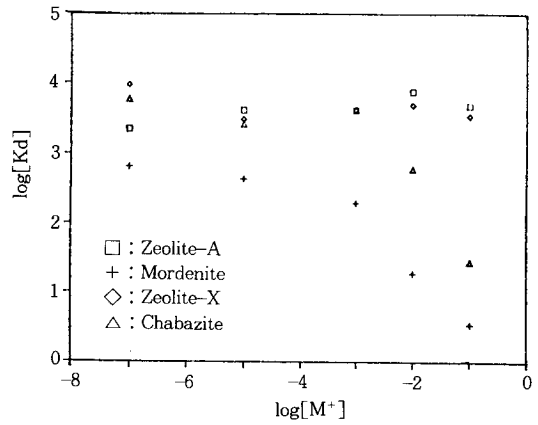


Fig. 6. Variation of distribution coefficient with Sr concentration.

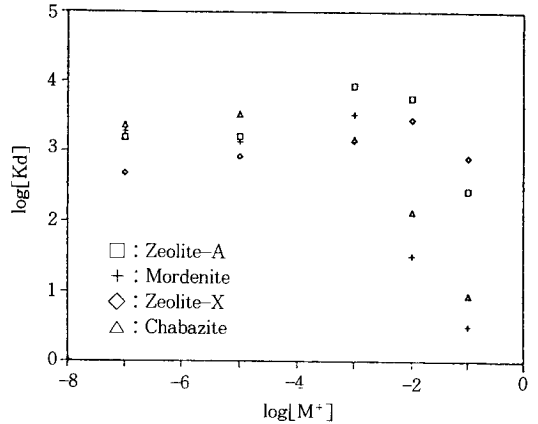


Fig. 7. Variation of distribution coefficient with Co concentration.

에너지 변화(ΔG^0)와 엔탈피변화(ΔH^0)를 Table 3에 수록하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 이온교환 반응의 자유에너지 변화는 모든 경우에 음(-)의 값을 나타내었다. 또한 이온교환 반응의 엔탈피 변화는 모든 경우에 음(-)의 값을 나타내어 발열반응임을 나타내고 있으나, 그 값이 작아서 온도의 변화에 따르는 반응의 변화는 작은 것을 나타내고 있으며, 온도 변화에 따르는 평형의 변화도 작은 것을 나타낸다. Sr이온의 경우에 ΔH^0 변화가 음(-)의 값인 것은 참고문헌(3)의 양(+)의 값인 것과는 상반된 결과를 나타낸다. 이는 주로 실험조건의 차이에 의한 것으로 보이나 확실하게 규명되지는 않았다.

Table 3. Thermodynamic Function for Ion Exchange Reaction

Ion exchange reaction	ΔG° (cal/g-eq)		ΔH° (cal/g-eq) (25°C)
	(25°C)	(65°C)	
0.01 normal solution			
Cs-A	-821	-778	-324
Cs-M	-1,717		
Cs-X	-812	-696	-864
Cs-Y	-1,073		
Cs-Ch	-1,719	-1,330	-2,900
Sr-A	-1,937	-1,416	-7,756
Sr-M	-283		
Sr-X	-1,849	-1,487	-5,393
Sr-Y	-1,224		
Sr-Ch	-646	-600	-685
Co-A	-1,434	-1,200	-3,487
Co-M	-908		
Co-X	-1,590	-1,251	-5,047
Co-Y	-1,412		
Co-Ch	-428	-244	-2,741
0.005 normal solution			
Cs-A	-938	-789	-1,107
Cs-M	-1,529		
Cs-X	-848	-539	-2,300
Cs-Y	-939		
Cs-Ch	-1,734	-1,131	-4,488
Sr-A	-1,749		
Sr-M	-268		
Sr-X	-1,733		
Sr-Y	-1,261		
Sr-Ch	-701	-526	-2,604
Co-A	-1,723	-1,257	-6,957
Co-M	-899		
Co-X	-1,408	-997	-6,124
Co-Y	-1,211		
Co-Ch	-547	-325	-3,305

한편 총이온교환용량은 기존의 실험치[1-7] 보다 낮게 나타났다. 이는 본 연구에서 사용한 제올라이트는 binder가 함유되어 있고 이온농도가 기존의 실험보다 낮았기 때문인 것으로 보인다.

그리고 각각의 경우 실험오차 등을 고려하면 0.01N 과 0.005N에서 농도차에 의한 이온교환용량의 차이

는 거의 없는 것으로 볼 수 있으며, 온도차에 의한 교환용량의 차이는 Cs와 Sr의 경우 제올라이트-A와 X에서는 거의 차이가 없으나, Chabazite의 경우 온도가 25°C에서 65°C로 상승함에 따라, 이온교환 용량이 증가한 것으로 나타났고, Co이온의 경우 세 가지 제올라이트에서 모두 온도 상승에 따라 이온교환 용량이 증가되었다. 특히 Chabazite의 경우는 총 이온교환량이 2배 이상 증가한 것으로 나타났다.

3. 2. 분배계수

Fig. 5~7에 나타난 바와 같이 이온의 농도가 낮은 범위(10^{-3} mole/dm³ 이하)에서는 대체로 거의 비슷한 수준의 높은 Kd값을 나타내고 있으나, Chabazite와 Sr이온, Co이온의 경우는 용액의 이온농도가 높아짐에 따라 Kd 값이 급속히 낮아지는 경향을 보이고 있는데, 이는 이온교환평형에서의 isotherm을 나타낸 Fig. 1과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 제올라이트상에 흡착된 이온의 양이 조금만 증가하여도 이와 평형에 있는 액상의 이온농도가 바로 증가하기 시작하는데 있다. 이에 반해 Sr이온과 제올라이트-A와 13X의 경우는 Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 isotherm의 형상이 Az축에 편향되어 있는데 이러한 경우는 이온농도가 높아지더라도 Kd값의 증가가 완만한 현상을 나타내고 있다.

3. 3. 삼성분계 이온평형

삼성분계 이온교환에서 제올라이트상의 이온분율

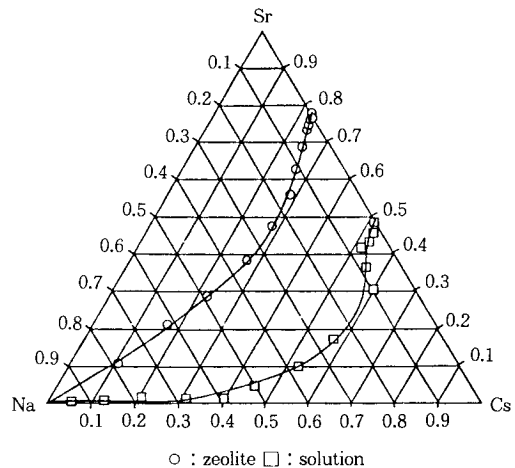


Fig. 8. Cs-Sr-Na Ternary ion exchange isotherm on zeolite-A.

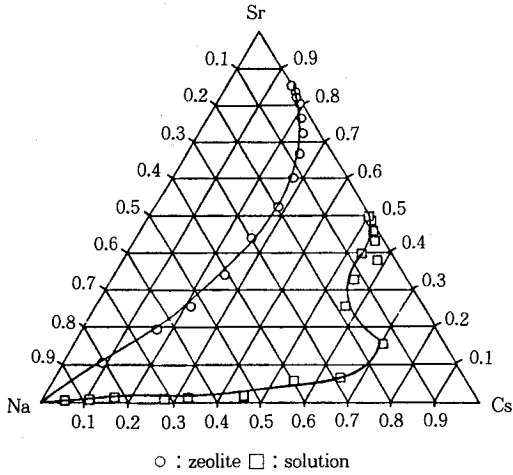


Fig. 9. Cs-Sr-Na ternary ion exchange isotherm on zeolite-X.

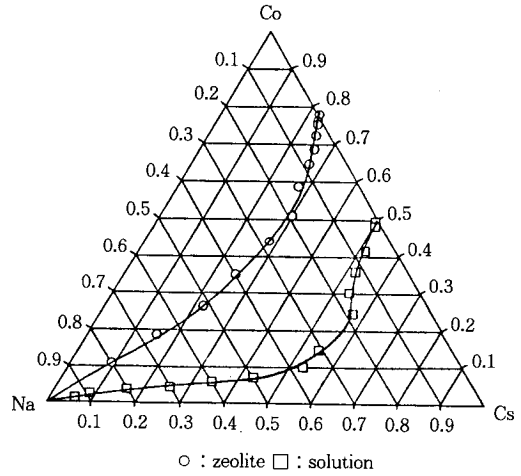


Fig. 11. Cs-Co-Na ternary ion exchange isotherm on zeolite-A.

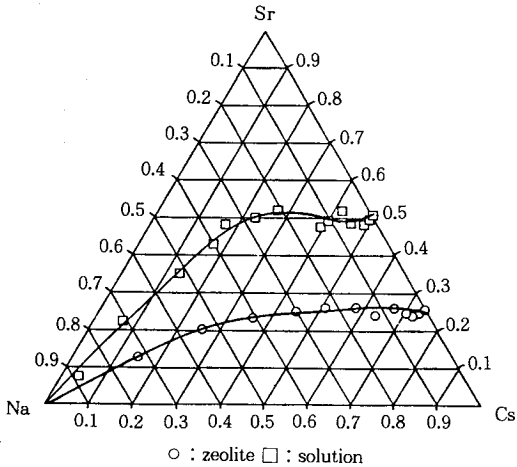


Fig. 10. Cs-Sr-Na ternary ion exchange isotherm on chabazite.

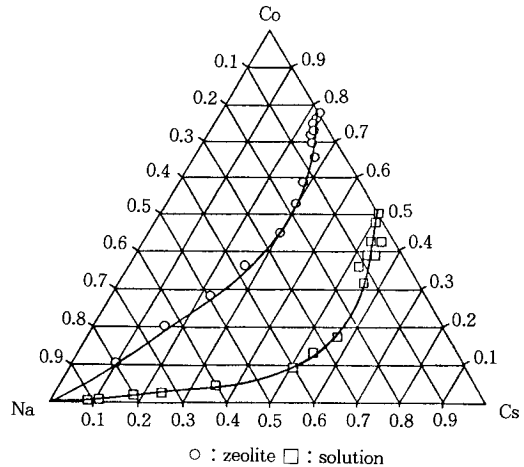


Fig. 12. Cs-Co-Na ternary ion exchange isotherm on zeolite-X.

은 최종적으로 제올라이트상에 존재하는 두 가지 이온의 당량 합을 기준으로 하여 평형에서 제올라이트상에 존재하는 이온량의 분율을 삼각도표상에 나타내었다.

제올라이트-A, 13X, Chabazite의 65°C에서 Cs-Sr-Na, Cs-Co-Na, Sr-Co-Na의 삼성분계 이온교환 평형에 관한 실험 결과를 Fig. 8~16에 나타내었다.

Cs-Sr-Na계의 제올라이트-A와 13X의 이온교환 평형곡선은 Fig. 8과 Fig. 9에 나타난 것처럼 Sr이온을 선호하고, Chabazite는 Fig. 10에 나타난 것처럼 Cs이온을 선호하는 경향을 나타내고 있다.

Cs-Co-Na계의 제올라이트-A와 13X의 이온교환 평형곡선은 Fig. 11와 12에 나타난 바와 같이 Co이온을 선호하고, Chabazite는 Fig. 13에 나타난 것처럼 Cs이온을 선호하는 경향을 나타내고 있다.

Sr-Co-Na계의 세 가지 제올라이트와의 이온교환 평형은 Sr^{2+} 과 Co^{2+} 이 같은 2가로서 이온 선택도의 차가 크지 않다(Table 5에 나타난 것처럼 ΔG^0 의 차이도 비교적 작다.). Fig. 14~16에 나타난 것처럼 액상의 Sr과 Co의 당량비가 1:1인 경우 제올라이트상의 이온비는 Sr이온이 Co이온보다 약간 크기는 하

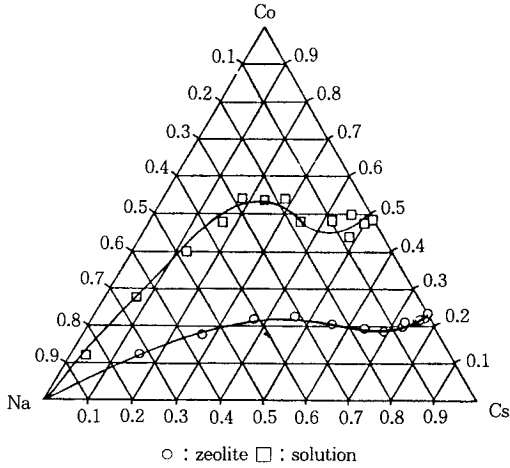


Fig. 13. Cs-Co-Na ternary ion exchange isotherm on chabazite.

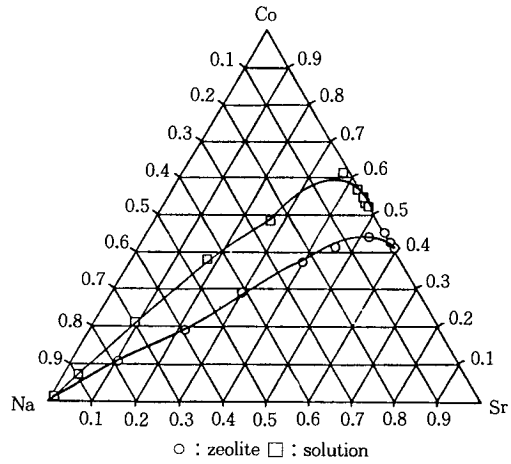


Fig. 15. Sr-Co-Na ternary ion exchange isotherm on zeolite-X.

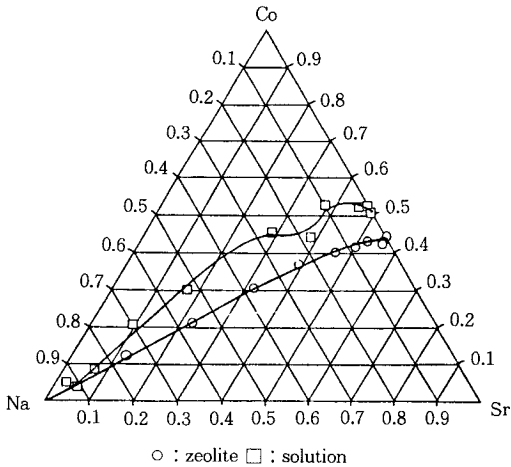


Fig. 14. Sr-Co-Na ternary ion exchange isotherm on zeolite-A.

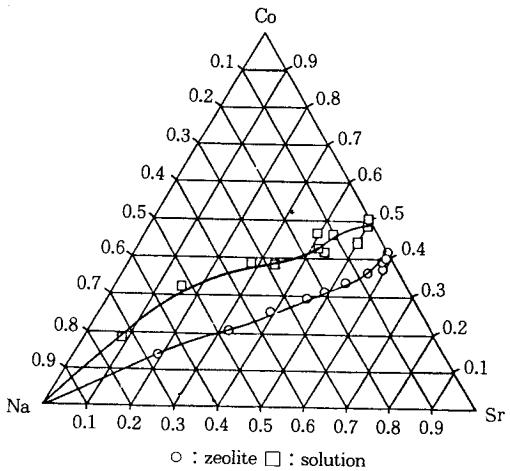


Fig. 16. Sr-Co-Na ternary ion exchange isotherm on Chabazite.

나 그 차이는 비교적 작다.

이상에서 나타난 바와 같이 이온교환 선택도는 이온교환에 따르는 자유에너지 변화(ΔG^0) 크기의 순위와 일치하며, 자유에너지 변화의 크기가 클수록 선택도의 차이도 큰 것으로 나타났다. 이는 기존의 실험 결과들과도 일치한다[8-12].

4. 결 론

1. Cs, Sr, Co이온과 제올라이트-A, 13X, Y,

Mordenite, Chabazite의 이온 교환에서는 모든 경우에 자유에너지 변화(ΔG^0)는 음(-)의 값을 나타낸다.

2. Cs, Sr, Co이온과 제올라이트-A, 13X, Chabazite의 이온교환에서는 모든 경우에 엔탈피 변화(ΔH^0)는 음(-)의 값을 나타내어 발열반응임을 알 수 있었으나 그 값이 작아서 온도의 변화에 따른 평형의 이동은 크지 않으나, 온도변화에 따라 총 교환용량의 변화는 Chabazite와 Co이온이 관련된 경우에는 크게 나타났다.

3. 제올라이트는 각각 그 고유한 특성에 따라 이온 교환 선택도가 다른데 그 순위는 이온교환반응에 따른 자유에너지 변화(ΔG°) 크기의 순서와 일치하며, 제올라이트-A와 13X는 $Sr > Co > Cs$ 의 순서이고, Chabazite의 경우는 $Cs > Sr > Co$ 의 순서를 나타냈다. 또한 자유에너지 변화의 차이가 크면 클수록 선택도의 차이가 커지는 경향을 보이고 있다.

4. 수용액 중에 용해된 Cs, Sr, Co이온을 동시에 효과적으로 제거하는데는 제올라이트-Y, A 또는 13X와 Chabazite의 혼합물을 사용하는 것이 좋다.

참고 문헌

1. R. M. Barrer, "Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", 497, Academic Press, New York(1978).
2. H. G. Karge and J. Weitkamp, "Zeolite as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders", Elsevier, New York(1989).
3. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", 771, John Wiley & Sons, New York(1973).
4. F. Helfferich, "Ion Exchange", 624, McGraw-Hill Book Co., New York(1982).
5. D. M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", 44, John Wiley & Sons, New York(1984).
6. Hitoshi Mimura and Takuji Kanno, *J. Nuclear Sci. and Tech*, **22**, 284(1985).
7. 三村 均 外 2人, 日本化學會誌, **3**, 621(1989).
8. B. W. Mecer, BNWL-SA-1173(CONF-670401-9), 16(1967).
9. R. Mori, I. Ymaguchi, and M. Kubota, JAERI-M 86-013, 14(1986).
10. T. Kanno, 粘土科學 第1號, 10(1985).
11. B. W. Mercer and L. L. Ames, HW-SA-3199 (1963).
12. S. M. Robinson and J. R. Parrott, ORNL/TM-10836, 68(1989).