

표면개질 천연제올라이트를 이용한 은이온 교환 및 고온공정에서 메틸요오드 흡착특성

박근일 · 조일훈 · 김계남 · 이민옥* · 유재형

한국원자력연구소
*한남대학교 화학공학과

(2000년 2월 28일 접수, 2000년 7월 28일 채택)

Characteristics of Silver Ion-Exchange and Methyl Iodide Adsorption at High Temperature Condition by Surface-Modified Natural Zeolite

Geun Il Park · Il-Hoon Cho · Kae-Nam Kim · Min Ok Lee* · Jae-Hyung Yu

Korea Atomic Energy Research Institute
**Department of Chemical Engineering, Hannam University*

ABSTRACT

The removal of radioactive organic iodide generated from high temperature process in nuclear facility was generally performed by silver ion-exchanged synthetic zeolite (AgX). The purpose of this study is to obtain fundamental data for the substitution of natural zeolite(NZ) in stead of synthetic zeolite as supporter for the removal of methyl iodide in high temperature conditions. Therefore, NZ was modified with NaCl, NaNO₃ solution, and the analysis of the physical or surface characteristics through XRD, SEM-EDAX, and BET analysis was performed. In order to obtain the optimal surface-modification condition of NZ, adsorption capacities at 150°C on surface-modified silver ion-exchanged NZ prepared with the variation of solution concentration were evaluated. The optimal condition of surface modification is that concentration of NaNO₃ and AgNO₃ are 1N and 1.2N, respectively(namely Ag-SMNZ). The adsorption isotherm of methyl iodide on Ag-SMNZ in a range of 100°C to 300°C was obtained, which is similar to that of 13X, and the maximum adsorption amount of Ag-SMNZ reached approximately 50% that of AgX. It would be evaluated that the adsorption capacity at 150~200°C is relatively higher than other temperature, and the chemisorption between silver and iodide is attributed to a strong binding even after desorption test.

Key Words : Radioiodine, Methyl Iodide, Adsorption, Desorption, Natural Zeolite, Surface Modification, Silver-ion Exchange

요 약 문

원자력시설의 고온공정에서 발생하는 방사성요오드를 제거하기 위하여 은이온 교환 합성제올라이트를 사용하고 있는데, 담체로 사용되는 고가의 합성제올라이트 대신에 천연제올라이트를 이용하기 위한 기초연구를 수행하였다. 천연제올라이트를 NaCl 및 NaNO₃ 용액으로 전처리한 후 표면개질에 따른 표면 및 물리적 특성을 XRD, SEM-EDAX 및 BET 분석을 통하여 분석하였다. 아울러 표면개질된 천연제올라이트의 은이온 교환 특성을 150℃에서 메틸요오드 흡착성능과 연관시켜 분석하였으며, 1 N NaNO₃ 용액으로 표면개질한 후 1.2N AgNO₃로 은이온교환한 경우가 가장 적합한 것으로 나타났다. 표면개질 은이온교환 천연제올라이트(Ag-SMNZ)를 이용하여 온도범위 100~300℃에서 등온흡착실험을 수행한 결과, 13X의 흡착성능과 거의 비슷한 결과를 보여주었고, 은이온교환 합성제올라이트(AgX)의 최대 흡착성능과 비교하여 약 50%에 근접한 것으로 나타났다. 또한 150℃와 200℃에서 약간 높은 흡착성능을 가지며 탈착후 잔존량을 통해 이 온도영역에서 강한 화학흡착이 일어남을 추측할 수 있었다.

주제어 : 방사성요오드, 메틸요오드, 흡착, 탈착, 천연제올라이트, 표면개질, 은이온교환

1. 서 론

원자력발전소 및 원자력시설에서 발생하는 방사성 기체폐기물은 화학성분이 다양하며 각 성분의 특성에 적합하게 처리하여야 하기 때문에 복잡하고 다양한 처리 공정이 요구된다. 방사성기체폐기물 중 특히 방사성요오드는 인체 및 자연환경에 미치는 위해도가 크므로 정상운전시뿐만 아니라 사고시에도 규제치 이하로 처리할 수 있도록 기체처리계를 설계하여야 한다. 방사성요오드는 크게 원소 요오드 및 유기물과 반응하여 생성되는 유기 요오드 등이 있으며 유기 요오드의 화학적 형태는 주로 메틸요오드(CH₃I)이다. 일반적으로 원자력발전소에서 발생하는 방사성요오드의 제거를 위해서는 KI나 TEDA 등의 화학물질이 침착된 활성탄 필터를 사용하고 있다. 그러나 고온, 고습도의 조건하에서 활성탄에 의한 방사성요오드의 제거성능은 현저히 감소한다. 따라서 이러한 고온 분위기 하에서도 효과적으로 방사성요오드를 제거할 수 있는 흡착제의 개발이 요구되고 있다. 현재 상용화되고 있는 흡착제로서는 활성탄, 실리카겔, 알루미늄, 이온 교환 수지 그리고 합성제올라이트 등을 들 수 있으며 지금까지 은을 교환 또는 침착한 여러 무기고체흡착제를 이용한 원소요오드 및 메틸요오드의 제거연구가 많이 수행되어 왔다.¹⁻⁹⁾ 이 중에서도 비연소성이며 처분에 적합한

제올라이트를 많이 사용하고 있는데 제올라이트를 이용한 방사성 물질의 제거는 단순한 물리적인 흡착에 의해서만 이루어지는 것이 아니라 제올라이트 구성 성분의 변화, 즉 이온 교환 또는 반응이 동반된 화학 흡착이 일어날 수도 있다. 이러한 무기고체흡착제들은 방사성요오드의 흡착에 대하여 우수한 처리용량을 가지는 반면 가격이 비싸다.¹⁰⁾

공정에서 대량으로 사용되고 있는 흡착제는 경제성이 요구되기 때문에 매장량이 높고 가격이 저렴한 천연제올라이트의 이용에 대한 연구가 최근 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁶⁾ 지금까지의 연구 동향은 주로 증염염, 알칼리, 또는 산용액을 이용하여 표면개질한 후 수용액내의 중금속, 특히 납 및 카드뮴 등의 제거 성능을 평가하는데 많은 연구가 수행되고 있으며, 상대적으로 표면개질화한 천연제올라이트를 이용하여 고온공정에서 흡착성능을 연구한 경우는 매우 드물다.^{17,18)} 천연제올라이트의 흡착성능을 향상시키기 위해서는 종합적인 연구 및 평가가 필요하며 실험 자료 해석의 초점은 여러 가지 복합 현상을 고려하여 적용할 필요가 있다. 즉 제올라이트가 구조상 가지는 양이온 종류에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있고 또한 금속이온교환에 영향을 미칠 수 있다. 특히 원자력시설의 고온공정에서 발생하는 방사성요오드 제거용으로 천연제올라이트를 활용하기 위해서는 표면개질 조건에 따른 은이온 교환

환 특성 및 흡착성능 변화를 종합적으로 평가하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 국내산 천연제올라이트를 화학적으로 처리한 후 은이온 교환 특성을 고찰하였으며 이에 따른 물리적·화학적인 특성 변화를 X-선 회절법(XRD), 열중량측정(TG·DTA), 주사전자현미경(SEM-EDAX), BET 측정법을 통하여 분석하였다. 또한 이에 따른 은이온 교환 특성을 150℃의 고온공정에서 메틸요오드 흡착성능과 연계하여 평가하였으며, 최대 300℃까지 흡착 평형실험을 수행한 후 합성제올라이트인 13X와 은이온교환 합성제올라이트(AgX)와 상호 비교하여 천연제올라이트의 고온공정에서의 적용을 위한 기초데이터를 얻고자 한다.

2. 실험

2.1. 흡착제

본 연구에서 사용한 천연제올라이트는 경북 구룡포 부근에 매장된 것으로서 구성 성분은 Table 1에 나타난 바와 같고, 흡착 성능을 상호 비교하기 위하여 합성제올라이트중 13X(Aldrich Co., USA)를 선정하여 사용하였다.

사용된 흡착제의 입자크기는 분쇄한 후에 8~16 mesh로 선별하고, 내부 및 외부표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 증류수를 사용하여 세척한 다음 180℃로 건조하였으며 건조된 시료들은 데시게이터에 보관하여 사용하였다

Table 1. Chemical composition of the natural zeolite

Component	Chemical symbol	Content (%)
Silica dioxide	SiO ₂	67.16
Alumina	Al ₂ O ₃	13.98
Ferric trioxide	Fe ₂ O ₃	3.37
Magnesium oxide	MgO	1.06
Calcium oxide	CaO	4.87
Sodium oxide	Na ₂ O	2.33
Potassium oxide	K ₂ O	6.69
Phosphoric anhydride	P ₂ O ₅	0.55

2.2. 표면개질화

본 연구는 천연제올라이트내에 존재하는 나트륨(Na)의 함량을 증가시키기 위하여 나트륨이 함유된 중성염을 사용하여 표면개질한 후, 이차적으로 은(Ag)을 이온교환시켜 고온공정에서 메틸요오드 흡착성능을 향상시키고자 하는데 그 목적이 있다. 따라서 표면개질을 위한 용액으로서 NaCl 및 NaNO₃를 선정하여 용액농도에 따른 특성을 고찰하였다. 사용한 시약은 모두 GR급을 사용하였다.

NaCl 및 NaNO₃ 용액을 0.1~3N 범위로 각각 제조하고, 용액부피와 흡착제 양 비를 50mL/g로 고정하여 항온조에서 6시간 동안 교반·침적하여 표면개질화 하였다. 교반 속도는 천연제올라이트의 입자가 분쇄되지 않도록 서서히 유지하였으며, 표면개질 후 증류수로 5회 세척하고 180℃로 24시간 건조한 후 시료 보관함에 저장하여 사용하였다.

2.3. 은이온 교환

표면개질에 따른 은이온 교환특성을 살펴보기 위하여 표면개질시키지 않은 천연제올라이트와 표면개질된 시료를 사용하여 다음과 같은 방법으로 은이온 교환 실험을 수행하였다. 은이온 교환을 위하여 AgNO₃(GR급)을 사용하였으며 Ag이온의 농도범위를 0.05~1.4N이 되도록 각각 제조하고 은이온 용액 부피와 흡착제 양 비를 1.2mL/g로 고정하여 실험을 수행하였다. 제조된 각각의 은이온 용액에 시료를 첨가하고 30℃의 항온조에서 24시간 동안 이온교환 하였다. 이때 시료에서 발생하는 기포를 제거하지 위해 3회 가량 30분단위로 저어준 후 방치하였다. 은교환이 끝난 각각의 천연제올라이트는 증류수로 5회 정도 세척하고 180℃에서 24시간 건조하여 사용하였다. 13X를 이용한 AgX 제조시 은이온 용액 농도는 0.8N를 사용하였고 상기와 동일한 과정으로 시료를 제조하였으며 은이온 교환율은 평균 6~10wt% 범위였다. 은이온 교환량은 초기시료와 교환후 시료의 무게를 측정하여 추정하였으며 무게 측정시 수분과의 접촉을 최소화하기 위하여 밀봉용기를 사용하였고 항온/항습이 유지된 장소에서 측정을 수행하였다.

2.4. 표면 및 열적 특성 분석

표면개질에 따른 결정구조의 변화를 확인하기 위하여 천연제올라이트와 화학적으로 표면개질한 천연제올라이트의 XRD(X-ray diffraction, $CuK\alpha$, 35kV, 15mA, Rigaku)분석을 수행하였다. 아울러 TG-DT(TG·DTA 6300, Seico Instrument Inc)기기를 이용하여 10°C/분의 일정한 승온조건에서 천연제올라이트와 개질화된 천연제올라이트 내의 불순물 함량 및 열적 특성변화를 분석하였고, 표면개질에 따른 천연제올라이트의 기공 특성은 BET- N_2 (Micromeritics, ASAP 2400)를 사용하여 측정하였다. 또한 입자의 변환 형태는 SEM(scanning electron microscopy, JSM 5200)분석을 통해 관찰하였으며 동시에 시료 내부에 존재하는 원소들의 함량 변화를 EDAX(energy dispersive analysis of X-rays, ZEOL-ZXA 8600)분석을 통하여 비교 분석하였다.

2.5. 메틸요오드 흡착실험

표면개질 및 은교환된 천연제올라이트에 의한 메틸요오드의 흡착성능 실험은 Fig. 1에 도식된 장치를 사용하여 수행하였다. 모든 실험장치는 관내에 요오드가 부착하려는(plate-out) 특성으로 인하여 요오드의 손실이 생길 수 있으므로 이를 최소화하기 위해 pyrex glass를 사용하였다. 또한 메틸요오드의 발생기의 출구부터 흡착탑까지의 배관은 65°C로 일정하게 유지되도록 가열하였다. 흡착층의 온도는 흡착층 중앙에 설치된 열전대를 이용하여 조절하였고 흡착층은 내부직경 18mm, 외부직경 22mm, 길이 700mm의 pyrex 튜브를 사용하였다. 먼저 메틸요오드 농도는 메틸요오드 발생기내의 온도와 발생기로 공급되는 질소기체의 양을 조절하여 건조공기와 혼합한 후 조절하였다. 메틸요오드 흡착실험은 흡착층에 흡착제를 충전하여 열적 평형에 도달한 다음 수행하였으며, 유출농도를 기체크로마토그래피(GC, Donam Instrument, DS-6200)을 이용하여 측정하였고 최소 분석간격은 5분이었다.

아울러 본 논문에서는 기호의 편리함을 위하여 천연제올라이트는 "NZ", 표면개질된 천연제올라이트

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for methyl iodide adsorption.

는 "SMNZ", 표면개질하지 않고 은이온 교환한 천연제올라이트를 "Ag-NZ", 표면개질후 은이온 교환한 천연제올라이트를 "Ag-SMNZ", 은이온 교환한 합성제올라이트는 "AgX"로 명명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리·화학적 특성

3.1.1. BET- N_2 분석

천연제올라이트의 표면개질 및 은교환에 따른 기공 특성 및 비표면적 변화를 관찰하기 위하여 BET- N_2 분석을 수행하였다. Table 2는 NZ, SMNZ, AgNZ 및 합성제올라이트 13X, 표면개질된 13X의 물리적 특성값을 정리한 결과인데, 표에서 제시된 바와 같이 표면개질할 경우는 천연제올라이트와 13X 모두 비표면적과 총 기공부피가 감소하는 것으로 나타났다. 특히 미세기공(micropore)이 감소하고 mesopore가 증가하며 기공직경도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 제올라이트의 표면 및 내부에서 표면개질 및 은이온 교환이 복합적으로 일어나기 때문으로 여겨진다.

3.1.2. 결정구조의 변화(XRD)

Fig. 2는 천연제올라이트와 1N의 $NaNO_3$ 와

Table 2. Physical properties of NZ, SMNZ, AgNZ, Ag-SMNZ and 13X

Properties	NZ	SMNZ				AgNO ₃ 1.2N	Ag-SMNZ		13X/ 13X	13X/ NaNO ₃ 3N	13X/ NaCl 3N
		NaNO ₃		NaCl			NaNO ₃ - AgNO ₃	NaCl- AgNO ₃			
		1N	3N	1N	3N						
Surface area (m ² /g)	85.7	55.1	31.2	83.05	21.45	23.04	22.76	23.63	711.1	353.4	507.8
Micropore area (m ² /g)	41.2	4.02	0	35.64	0	0	0	0	672.8	290.3	494.7
Mesopore area (m ² /g)	44.5	51.06	31.2	47.41	21.45	23.04	22.76	23.63	0	63.1	13.03
Total pore volume (cc/g)	0.317	0.13	0.11	0.13	0.09	0.10	0.097	0.098	0.373	0.26	0.238
Micropore volume (cc/g)	0.014	0	0	0.11	0	0	0	0	0.256	0.124	0.217
Average pore diameter(Å)	31.97	47.69	69.85	31.48	87.8	87.87	83.37	83.7	9	14.73	9.39

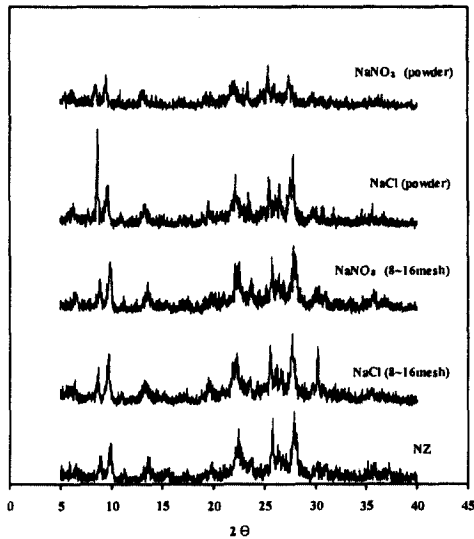
* Ag-SMNZ : NaNO₃ or NaCl(1N)-AgNO₃(1.2N)

Fig. 2. XRD patterns for the natural zeolite and surface-modified natural zeolites.

NaCl로 각각 표면개질된 천연제올라이트의 X-선 회절분석 결과이다. 8~16mesh로 분쇄된 천연제올라이트와 분말형태의 천연제올라이트의 경우 모두 천연제올라이트의 결정 구조와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았으며 합성제올라이트와 달리 피크 모양이 넓고 선명히 분리되어 있지 않음을 볼 수 있었다. X-선 회절분석 결과, 본 실험에서 사용된 구룡포산

NZ는 모데나이트, 클리놉틸로라이트, 헤올란다이트 등을 포함하고 있음을 확인할 수 있었다.

3.1.3. 열적 특성 분석(TG·DTA)

천연제올라이트와 NaCl과 NaNO₃로 표면개질한 천연제올라이트 및 Ag-SMNZ의 고온에서의 열적 특성을 TG-DT 분석을 통하여 관찰하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 천연제올라이트의 경우 180℃ 이상에서 급격한 무게감소가 일어났으며 약 300℃에 도달하면 수분 탈착에 의한 무게감소는 거의 없으며 1000℃에서 NZ의 최종 무게감량은 약 6%로 나타났다. 또한 DT 곡선을 보면 100~400℃에서 수분제거로 인한 흡열반응이 일어나며 900℃에서는 결정구조 파괴에 따른 발열반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Ag-SMNZ는 천연제올라이트에 비하여 무게감량이 약간 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 표면개질과 은이온 교환에 따른 양이온 재분포가 수분 제거에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.1.4. 표면 및 성분조성 분석(SEM-EDAX)

Fig. 4는 NZ, SMNZ 표면의 SEM 분석 결과인데, 전반적으로 표면개질에 따른 변화는 크게 나타나지 않았지만 표면개질 용액농도가 증가할수록 표

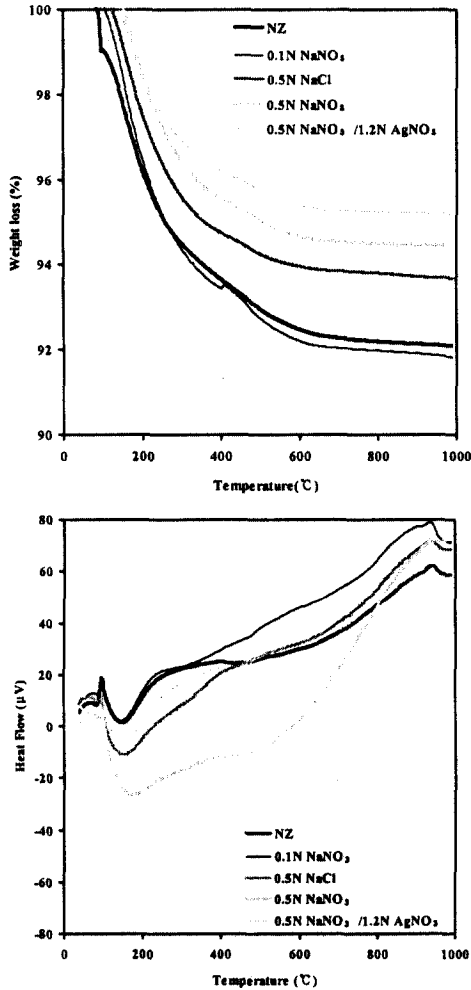


Fig. 3. TG and DT curves of NZ, SMNZ and Ag-SMNZ.

Fig. 4. SEM photograph of NZ and SMNZ.

면이 고르게 변하는 것을 알 수가 있다. Table 3은 여러 가지 시료에 대한 상대적인 이온함량과 Si/Al 비를 비교·분석한 결과인데, 천연제올라이트를 기준으로 하여 NaCl과 NaNO₃로 표면개질함에 따라 다른 이온들의 함량이 감소하는 반면 Na⁺의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 표면개질 후의 천연제올라이트를 은교환한 경우는 나트륨이 감소하면서 은이 증가하는 것으로 보아 천연제올라이트내의 나트륨이 은으로 교환됨을 확인할 수가 있었다. 그리고 Si/Al 비가 크게 변하지 않으므로 천연제올라이트의 결정구조는 변화가 거의 없다고 추측할 수 있었다.

Table 3. EDAX analysis of the NZ, SMNZ and Ag-SMNZ

(Basis : Atomic %)

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Cl	Ti	Ag	Si/Al
NZ	66.92	14.20	4.04	1.10	3.61	1.95	7.33	0	0.85	0	4.71
1N NaNO ₃	68.35	15.16	4.10	0.90	0.78	6.60	3.65	0	0.46	0	4.51
3N NaNO ₃	68.81	13.86	2.96	1.04	0.65	7.19	3.20	0	0.51	0	4.96
1N NaCl	69.5	14.20	3.52	1.08	0.69	6.84	3.10	0.38	0.64	0	4.90
3N NaCl	67.37	13.48	4.55	1.10	0.37	7.30	3.81	1.02	0.74	0	5.00
1.2N AgNO ₃	55.87	12.81	2.63	0.78	1.54	0.50	4.41	0.42	0.89	20.15	4.36
1N NaNO ₃ / 1.2N AgNO ₃	53.91	11.72	1.77	0.93	0.36	1.77	2.91	0	0.57	25.91	4.59
1N NaCl/ 1.2N AgNO ₃	55.82	12.22	2.29	0.66	0.81	1.72	4.34	0.32	0.67	21.16	4.56

3.2. 메틸요오드 흡착특성

NZ, SMNZ 및 Ag-NZ, Ag-SMNZ 흡착제를 이용한 메틸요오드의 흡착성능 평가시 실험조건은 흡착온도 150℃, 주입농도 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 로서 항상 동일한 조건에서 수행하였으며, 등은 흡착실험을 제외하고 본 실험조건을 동일하게 적용하였다. 우선 NaCl 및 NaNO₃ 용액을 사용하여 여러 농도범위에서 표면개질된 천연제올라이트의 흡착성능 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 표면개질 용액농도가 증가함에 따라 흡착성능이 감소하였는데, 이는 천연제올라이트와 표면개질된 천연제올라이트의 흡착성능은 주로 물리흡착량에 의존하므로 BET 분석결과에 제시된 바와 같이 표면개질 용액농도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하기 때문에 나타난 현상으로 보여진다. 특히 고농도의 NaCl 용액을 사용할 경우 NaNO₃ 용액에 비하여 흡착성능이 더 감소하였는데, 이는 NaCl 용액농도가 높을 경우 제올라이트의 기공파괴 정도가 더 커지기 때문에 나타난 결과로 여겨진다. 따라서 은이온 교환에 미치는 표면개질의 영향을 살펴보기 위하여 Ag-NZ, Ag-SMNZ에 의한 메틸요오드 흡착성능을 평가하였다. 은이온 교환시 사용되는 AgNO₃ 용액농도는 1.2N이고 표면개질 용액농도는 최대 3N까지 변화시켜 제조한 각각의 시료에 대하여 동일한

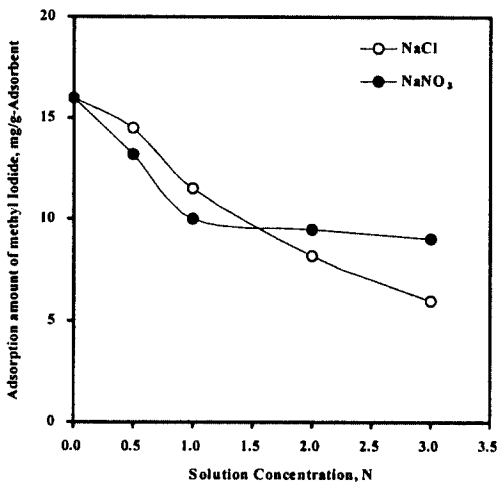


Fig. 5. Effect of NaCl and NaNO₃ solution concentrations on the adsorption of methyl iodide by SMNZ.

흡착조건에서 실험을 수행하였으며 이 결과를 Fig. 6에 도식하였다. 여기서 용액농도가 "0"라 함은 표면개질하지 않고 은이온 교환시킨 경우를 나타낸다. 참고적으로 천연제올라이트에 은이온 교환시 사용한 AgNO₃ 용액 농도 변화에 따른 메틸요오드 흡착성능을 평가한 결과 1.2N 이상의 농도 범위에서는 흡착성능이 더 이상 증가하지 않았다(Fig. 7 참조). 실험결과, 표면개질 후 은교환된 Ag-SMNZ의 메틸요오드 흡착성능은 표면개질하지 않고 은이온 교환한 Ag-NZ의 흡착성능에 비하여 훨씬 우수한 것으로 나타났으며, 표면개질 용액농도가 높아짐에 따라 0.5~1N 이상부터는 흡착량 증가가 크게 일어나지 않고 1N 이상부터는 오히려 흡착량이 감소하는 것으로 나타났으며, NaCl 보다는 NaNO₃ 용액을 사용하는 것이 보다 효과적이었다. 이러한 결과는 EDAX 분석에 나타난 바와 같이 표면개질에 따른 Na 이온의 증가로 인하여 은이온 교환량이 증가하기 때문에 흡착성능이 높아진 것으로 여겨진다. 그러나 표면개질 용액농도가 너무 높을 경우 비표면적이 크게 감소하여 은이온 교환량이 상대적으로 감소하기 때문에 흡착성능이 오히려 낮아지는 것으로 보여진다. 따라서 천연제올라이트의 표면개질시 약 1N 정도의 NaNO₃ 용액을 사용하고 은이온 교환시키는 것이 고온공정에서 메틸요오드 흡착시 효과적

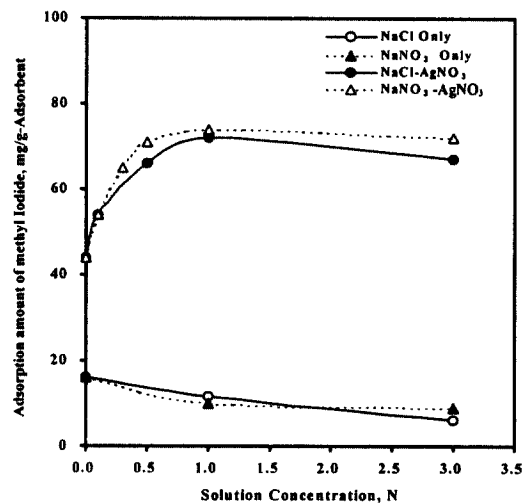


Fig. 6. Variation of adsorption amount of methyl iodide by Ag-NZ and Ag-SMNZ with various solution concentrations.

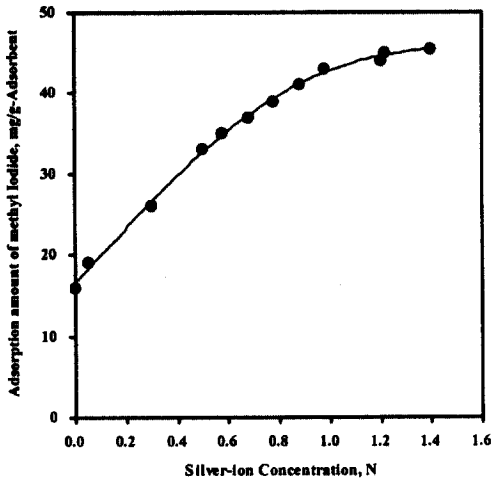


Fig. 7. Effect of silver nitrate concentration on the adsorption of methyl iodide using only silver-exchanged NZ.

인 것으로 생각된다.

3.3. 메틸요오드의 등온흡착특성

천연제올라이트를 이용한 메틸요오드 흡착시 적절한 표면개질 조건은 1N NaNO₃로 처리한 후 1.2N AgNO₃로 은이온 교환시킨 경우였다. 따라서 이와 같은 표면개질 조건으로 제조된 Ag-SMNZ를 이용하여 100~300℃의 흡착온도 범위에서 등온흡착실험을 각각 수행하였으며 이를 Fig. 8에 나타내었다. 또한 Fig. 9에는 150℃에서 비교 대상으로 선정한 합성제올라이트인 13X와 AgX의 등온흡착 실험 결과를 상호 비교하여 도식하였다.

흡착량에 미치는 흡착온도의 영향을 보면, Fig. 8에 나타난 바와 같이 전반적으로 흡착량에 미치는 온도의 영향은 크게 나타나지 않았으며 150℃와 200℃에서 흡착량이 100℃와 300℃에 비해 약간 높게 나타남을 알 수 있었다. 일반적으로 다공성 흡착제의 기체 흡착량은 물리흡착과 화학흡착정도에 의해 결정된다. 특히 고온공정의 경우 온도가 증가할수록 흡착량은 주로 화학흡착에 의해 결정되며 물리흡착의 영향은 최소화가 된다. 따라서 비표면적이 낮은 표면개질 천연제올라이트의 경우 물리흡착과 화학흡착이 복합적으로 영향을 미쳐 온도변화에 따른 흡착량 변화가 크지 않는 것으로 생각된다. 참고

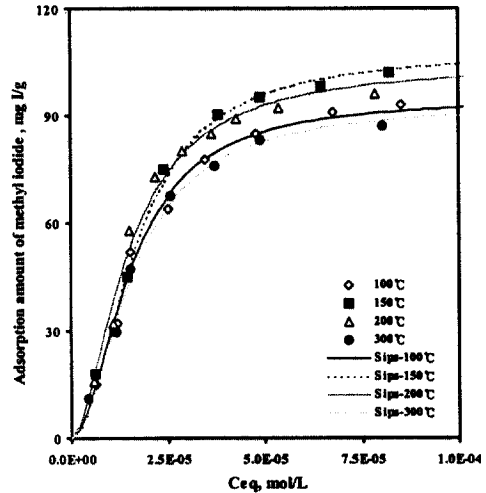


Fig. 8. Adsorption isotherms of methyl iodide at various adsorption temperature by Ag-SMNZ.

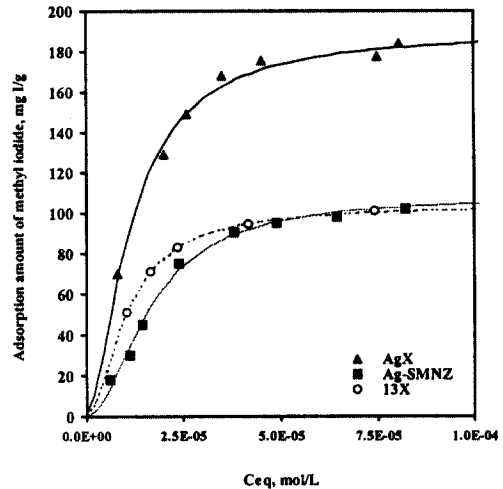


Fig. 9. Adsorption isotherms of methyl iodide by various adsorbents at 150℃.

적으로 100~300℃의 흡착온도 범위에서, 비표면적이 높은 합성제올라이트인 13X의 메틸요오드 흡착량은 온도가 증가할수록 감소하지만 AgX(은함유량 : 10wt%)의 경우 온도변화에 따른 흡착량 변화는 크지 않다. 즉 은이 함유되지 않은 13X의 경우는 흡착량이 물리흡착에 크게 지배를 받지만 AgX의 경우는 온도변화에 따라 물리흡착 및 화학흡착이 복합적으로 영향을 미치기 때문으로 해석된다. 또한 Ag-SMNZ의 경우 13X와 흡착량이 거의 비슷하게

나타났으며 AgX과 비교하여 최대 흡착량의 약 50% 정도까지 근접한 것으로 나타났다. Ag-SMNZ의 경우 13X와 비교하였을 때 비표면적은 매우 낮지만은 첨가량이 약 6wt%로서 상당량 존재하므로 흡착량은 13X와 비슷한 값을 나타내었다. 이상의 결과들은 임의의 흡착온도에서 메틸요오드의 총괄 흡착량을 제시한 것이며, 탈착의 영향을 고려하면 각 흡착제별 메틸요오드의 포집성능은 다소 달라진다.

원자력시설의 고온공정에서 발생되는 방사성요오드 제거시 사용되는 흡착제는 방사성물질의 효율적인 포집뿐만 아니라 흡착제의 처분시 장기적인 안정성을 동시에 만족하여야 하므로, 고온공정에서 흡착성능뿐만 아니라 탈착후 안전성이 또한 매우 중요하다.⁴⁻⁶⁾ 따라서 메틸요오드가 포함되지 않은 공기를 사용하여 흡착시와 같은 조건의 온도로 탈착실험을 수행하였다. Fig. 10은 150°C의 조건에서 여러 가지 흡착제에 대한 탈착후 잔존량(Loaded amount after desorption)을 비교한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 AgX와 Ag-SMNZ는 흡착량과 탈착후 잔존량의 차이가 약 10% 가량이나 13X의 경우 탈착후 총 흡착량의 30% 정도만이 잔존하고 상당량이 탈착되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 AgX와 Ag-SMNZ의 경우는 은과 요오드와의 화학반응에 의한 흡착에 의하여 대부분 제거되지만 13X의 경우는 주로 물리흡착에 의하여 메틸요오드가 제거되기 때문에 많은 양의 요오드가 탈착된다는 것을 암시하고 있다. 앞서 언급한 여러 가지 흡착제의 흡/탈착 등온곡선의 실험결과를 종합적으로 분석한 결과, 흡착온도 변화에 따른 흡착량 변화는 주로 물리흡착 및 화학흡착이 상호 복합적으로 작용하여 나타난 것으로 해석된다. 탈착후 잔존량을 화학반응에 의한 흡착량으로 가정할 경우, AgX는 은함유량이 10wt%로서 탈착후 잔존량이 이론적인 화학흡착량과 거의 일치하며 Ag-SMNZ의 경우에도 이론량에 상당히 근접하고 있다.^{5,9)} 그러나 전체적으로 표면개질 은이온 교환 천연제올라이트의 흡/탈착 성능은 합성제올라이트를 이용한 경우 보다는 낮게 나타나고 있다. 따라서 천연제올라이트를 실제 공정에 이용하기 위해서는 비표면적을 약 200m²/g 정도로 높일 수 있는 표면개질 조건을 도출하여야 할 것으로 판단된다.

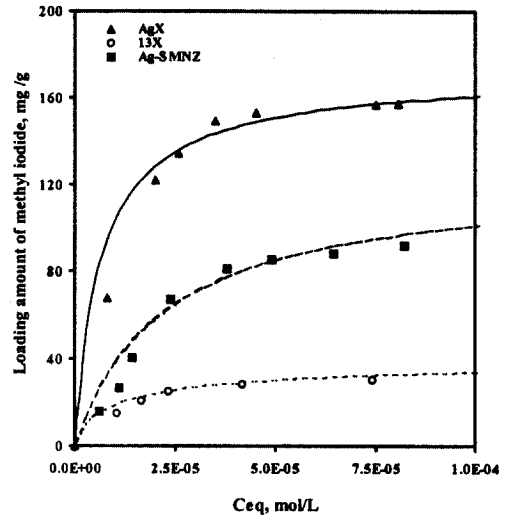


Fig. 10. Desorption isotherms of methyl iodide by various adsorbents at 150°C.

4. 결 론

국내산 천연제올라이트를 화학적으로 표면개질한 후 물리적 특성 및 은이온 교환특성을 고찰하였으며, 고온 흡착공정에서 메틸요오드의 흡·탈착성능을 평가하여 천연제올라이트를 이용하기 위한 기초 자료를 얻었다.

- 1) NaCl 및 NaNO₃ 용액으로 표면개질한 후 표면 및 물리적 특성 변화를 분석한 결과, 원시료인 천연제올라이트에 비하여 결정구조는 크게 변화하지 않았으며 열적으로 안정한 것을 알 수 있었고, 표면개질 용액농도가 비표면적의 감소 및 mesopore의 증가에 영향을 미치며, 표면개질에 따라 Na 이온농도가 증가하여 Ag와 교환을 용이하게 할 수 있음을 알 수 있었다.
- 2) NaCl 및 NaNO₃ 용액 농도의 변화에 따른 표면개질 제올라이트의 흡착성능을 평가한 결과 용액농도가 증가함에 따라 흡착성능은 감소하였으며, 표면개질 후 은교환한 경우가 표면개질하지 않는 경우보다 흡착성능이 증가하였다.
- 3) 천연제올라이트의 표면개질 조건은 1N NaNO₃를 사용하고 1.2N AgNO₃로 은이온 교환시키는 것이 고온공정에서 메틸요오드 흡착시 적절한 것으로 나타났다.

4) 최적 표면개질 조건에서 제조한 은교환 제올라이트(Ag-SMNZ)에 의한 등온흡착실험 결과, 13X의 흡착량과 거의 비슷하게 나타났으나 AgX과 비교하여 볼 경우 최대 흡착량의 약 50% 정도에 근접하였다. 그러나 탈착후 잔존량을 상호 비교한 결과, 13X는 흡착된 양이 거의 탈착되었으나, Ag-SMNZ는 은과 요오드와의 강한 화학반응에 의하여 상당량 잔존하였으며 이론적인 화학흡착량에 거의 근접하였다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- Funabashi, K., Fukasawa, T., and Kikuchi, M., "Investigation of Silver-Impregnated Alumina for Removal of Radioactive Methyl Iodide," *Nuclear Technology*, **109**, 366 (1995).
- Tang, J. J., Ye, M. L., Mao, Y., Lu, S. J., Tang, Z. H., and Guo, Z. H., "Removal of Radioiodine from Nuclear-fuel-Reprocessing Off-Gases with Silver-Nitrate-Impregnated Silica Gel," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2**, 109(1987).
- Scheele, R. D., Burger, L. L., and Matsuzaki, C. L., "Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite," *Pacific Northwest Laboratory*, Richland, Washington, PNL-99352(1983).
- Pence, D. T., Duce, F. A., and Maeck, W. J., "Adsorption Properties of Metal Zeolites for Airborne Iodine Species," *In Proc. 11th AEC Air Cleaning Conference*, CONF-700816 (1970).
- Thomas, T. R., Staples, B. A., Murphy, L. P., and Nichols, J. T., *Airborne Elemental Iodine Loading Capacities of Metal Exchanged Zeolites and a Method for Recycling Silver Zeolite*, ICP-1119(1977).
- Maeck, W. J. and Pence, D. T., "Application of Metal Zeolites to Radioiodine Air Cleaning Problems," *In Proc. 11th AEC Air Cleaning Conference*, CONF-700816(1970).
- Pence, D. T., Duce, F. A., and Maeck, W. J., "Developments in the Removal of Airborne Iodine Species with Metal Substituted Zeolites," *In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conference*, CONF-72082, 3(1972).
- Choi, B. S., Park, G. I., Lee, H. K., and Cho, I. H., "A Study on the Removal of Radioiodine on Silver-impregnated Adsorbents," *Proceeding of the KNS Autumn Meeting*, Taegu, Korea, Vol. II, pp. 311~316(1997).
- 박근일, 최병선, 김인태, 조일훈, 이민욱, 김준형, "은교환 제올라이트(AgX)에 의한 유기요오드 제거성능," 한국원자력학회 춘계학술발표회, 포항공대, Vol. II(1999).
- Corapcioglu, M. O. and Huang, C. P., "The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon," *Water Res.*, **21**, 1031 (1987).
- Akyuz, T., "Strontium and Cesium Sorption of Some Anatolian Zeolites," *J. of Inclusion Phenom. & Mole. Recognition in Chemistry*, **26**, 89(1996).
- Pabalan, R. T., "Nonideality Effects on the Ion Exchange Behavior of the Zeolite Mineral Clinoptilolite," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **212**, 559(1991).
- Dyer, A. and Zubair, M., "Ion-Exchange in Chabazite," *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 135(1998).
- Dyer, A., "Ion-Exchange Capacity," *Microporous Material*, **22**, 495(1998).
- Funda, T. and Semra, U., "Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration," *Sep. Sci.*

- and Tech.*, **31**, 2855(1996).
16. Lee, D. H., Chen, B. S., Yang, J. H., and Moon, H., "Removal of Heavy Metals by Pretreated Natural Zeolites," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **3**(2), 2029 (1997).
17. Rodriguez-Fuentes, G., Ruiz-Salvador, A. R., Mir, M., Picazo, O., and Quintana, G., "Thermal and Cation Influence on IR Vibrations of Modified Natural Clinoptilolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, **20**, 269(1998).
18. White, D., Nattkemper, A., and Rautiu, R., "Evaluation of the Effect of Temperature on Potassium Clinoptilolite Ion Exchange," *Nuclear Technology*, **127**, 212 (1999).