

## Potassium Titanate를 이용한 Sr과 Cs 이온 혼합용액의 이온교환 거동

문제권<sup>†</sup> · 김형태\* · 실용건\* · 이일희 · 유재형

한국원자력연구소

\*연세대학교 화학공학과

(2000년 9월 8일 접수, 2000년 10월 26일 채택)

## Ion Exchange Behavior for Mixed Solution of Sr and Cs Ions with Potassium Titanate

Jei-Kwon Moon<sup>†</sup>, Hyung-Tae Kim\*, Yong-Gun Shul\*, Eil-Hee Lee and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute

\*Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received 8 September 2000; accepted 26 October 2000)

### 요 약

고준위 폐액의 열발생 핵종인 세슘 및 스트론튬 제거를 위하여 내산성이 강한 potassium titanate( $K_2Ti_4O_9$ )를 합성하여 Sr과 Cs 이온 혼합용액에 대한 흡착평형 특성을 평가하였다. 티탄산 칼륨 흡착제는 Sr 이온에 선택적하였고, pH 2의 산성 용액에서 Sr 이온 및 Cs 이온의 분배계수( $K_d$ )는 각각 3,300 mL/g과 200 mL/g을 나타내었다.  $K_2Ti_4O_9$ 의 Sr과 Cs 이온에 대한 흡착평형 등온식으로 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Polanyi model을 평가하였다. 이성분의 경우 모든 모델들이 실험 데이터를 잘 표현하였으나, 특히 Freundlich 모델과 Dubinin-Polanyi 모델들이 실험 데이터를 정확하게 묘사하였다. 반면에 다성분계의 경우, 이성분계 표준 등온선을 확장한 다성분 모델로는 예측할 수 없었으며 새로운 실험적 경험식인 수정된 Dubinin-Polanyi식을 이용하여 실험치를 정확히 예측할 수 있었다.

**Abstract** – Potassium titanate ion exchanger was synthesized to use for removing strontium and caesium ions, which are the heat generation radionuclides in HLLW(high level liquid waste). Adsorption equilibria for Sr and Cs ions were evaluated with the synthetic potassium titanate( $K_2Ti_4O_9$ ) ion exchanger. The potassium titanate ion exchanger showed selective adsorption for Sr ion over Cs ion. The distribution coefficients for Sr and Cs ions at pH 2 were 3,300 mL/g and 200 mL/g, respectively. Standard isotherm equations such as Langmuir, Freundlich and Dubinin-Polanyi equations were used to model the experimental data. For the binary data modeling, even though all models fit the data, Freundlich model and Dubinin-Polanyi model fit the experimental data more correctly. For multicomponent system, however, the experimental data could not be predicted from binary data using standard isotherms. While, a modified version of Dubinin-Polanyi equation, which is a semi-empirical equation, fit the experimental data accurately.

**Key words:** Ion Exchange, Potassium Titanate, Equilibrium Modeling, Strontium and Cesium Ions

### 1. 서 론

고준위 방사성폐기물은 장반감기의 핵종을 포함한 다양한 방사성 핵종을 포함하고 있기 때문에 환경 친화성을 위하여 군분리 및 소멸처리하는 연구가 진행되고 있다[1-7]. 특히 고준위 폐기물내 존재하는 Sr-90 및 Cs-137 등은 열발생 핵종이며 방사선적 위험도가 크기 때문에 핵종 분리 공정에서 별도로 제거해야 한다. 이 두 핵종은 산성 용액에서 다른 핵종들과 혼합되어 있어서 선택적인 분리가 중요하며 처분 안전성을 고려하여 주로 무기 이온교환제를 이용한 연구 결과가 많이 발표되고 있다[8-13].

세슘이온에 선택적인 이온교환제로는 Nickelferrocyanate[8], Potassium cobalt hexacyanoferrate[9], Chabazite[10], Clinoptilolite[10, 11], Ammonium molybdophosphate[12] 등이 발표되었고, 스트론튬 이온에 선택적인 이온교환제로는 Titanate 계열의 물질 중 결정성 silicotitanate[13], 티탄산 칼륨 및 치환체[14, 15] 등이 보고되고 있다. 이러한 연구 결과에도 불구하고 고준위 폐액내 Cs, Sr 핵종들을 제거하는 이온교환제에 대한 합성 및 성능평가 연구가 아직도 계속되고 있고, 특히 혼합 핵종들을 연속적으로 분리 제거하기 위한 이온교환 평형 및 물질전달 기구의 해석은 아주 미흡한 상태이다. 이것은 다성분계의 실험 데이터를 생산하기가 쉽지 않고, 이온교환제가 매우 복잡하여 평형을 정확하게 예측하는 모델의 제시가 어렵기 때문이다.

단일성분 및 다성분 용액에서의 이온교환 평형을 묘사하는 등온식은

<sup>†</sup>E-mail: njkmoon@kaeri.re.kr

이론식 및 경험식을 포함하여 다양하다. 그동안 발표된 무기 이온교환제에 대한 평형 등온식은 기상 흡착 평형 등온선의 확대 모델, Dubinin-Polanyi의 포텐셜 이론, 그리고 열역학적 모델의 3그룹으로 나눌 수 있다.

단순기체 모델인 Langmuir 모델은 다성분계에서 오차가 있으나 단순하기 때문에 많이 사용되어 왔다. Polanyi 이론은 활성탄 흡착제 상에서 액상용액으로부터 유기 혼합물의 흡착에 적용되어 왔으나 제올라이트와 같은 무기흡착제에 대해서도 적용된 바 있다[16, 17].

열역학적 접근방법은 최근에 관심의 대상이 되고 있다. 이상계에 대한 평형은 상대 분리인자를 이용하여 추정하며, 비이상계의 경우는 액상과 고상의 활동도 계수를 추가해 주어야 한다. 이 활동도 계수를 구하기 위해 몇 가지 공식이 개발되기도 하였으나, 기존의 방법으로는 고상에서의 이온의 활동도를 구하는데 많은 어려움이 있다. 주로 열역학적 접근 방법은 제올라이트계에 제한적으로 적용되어 왔으며 계속적으로 개선 연구가 진행되고 있다[18-21].

이와 같이 이온교환제의 다양성과 복잡성 때문에 일괄적인 모델을 제시하기는 곤란하며, 대상계에 따라 적합한 평형모델을 제시하지 않으면 안된다.

따라서 본 연구에서는 내산성이 좋고, 스트론튬 이온에 선택성이 있는 potassium titanate를 합성하고, 이를 사용하여 산성용액 내 Cs-Sr 혼합이온의 이온교환 평형 특성을 평가하였다. 또한 혼합성분의 이온교환 평형을 예측하는 모델로 Langmuir 모델, Langmuir-Freundlich 모델, Dubinin-Polanyi 모델을 평가하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2-1. 분배 함수 및 분리 인자

방사성 핵종의 제거에서는 이온교환의 성능 평가 인자로 다음과 같은 분배계수( $K_d$ )가 자주 사용된다.

$$K_d = \frac{C_s}{C_L} \quad [\text{mL/g}] \quad (1)$$

여기서,

$C_s$ =equilibrium concentration in solid phase [meq/g]

$C_L$ =equilibrium concentration in liquid phase [meq/mL]

분배계수는 회분식과 column을 이용한 연속적 방법으로 측정이 가능하고 똑같이 평형 조건에서 운전되는 경우 식 (1)과 같이 표현된 분배계수는 column의 성능 평가에 사용될 수 있다. 즉, mL/g으로 표현된 분배계수는 이온교환제 1 g으로 처리할 수 있는 최대 부피를 의미한다. 이 분배계수는 같은 온도에서도 공존하는 수소 이온지수 및 다른 이온 농도에 영향을 받으며 이러한 영향을 고려하여 분리 인자( $\alpha_B^A = K_{dA}/K_{dB}$ )를 도입하여 평가하기도 한다.

### 2-2. 흡착 등온식

#### 2-2-1. Dubinin-Polanyi 모델

미세 기공을 갖는 흡착제에 대한 단일 기체 흡착에 대하여 Dubinin 및 공동연구자들[22, 23]은 Polanyi에 의해 제시된 흡착 포텐셜 개념으로부터 평형관계식을 개발하였다. 미세 기공 내에 흡착된 흡착종은 액상과 같은 거동을 보인다고 가정하며 흡착상과 동일한 온도에서의 포화 액상의 자유에너지의 차이가 흡착 포텐셜,  $\epsilon$ 로서 다음과 같이 표현된다.

$$\epsilon = \Delta F = \int_p^{p_0} V dp = RT \ln \frac{P}{P_s} \quad (2)$$

여기에서  $\Delta F$ 는 자유에너지 변화를 나타낸다. 이러한 형태의 흡착에서

임의의 흡착질-흡착제간의 흡착평형은 온도와는 무관한 특성함수로 나타낼 수 있다.

$$W = Q/p = f(\epsilon) \quad (3)$$

여기에서  $W$ 는 흡착질에 의해 채워진 미세 기공의 부피이고,  $p$ 는 흡착상의 밀도를 나타낸다. Dubinin은 특성곡선을 Gaussian 형태로 간주하고 다음과 같은 Dubin-Radushkevich 방정식을 유도하였다.

$$W = W_0 \exp\left(-k \frac{\epsilon^2}{\beta^2}\right) \quad (4)$$

여기에서  $W_0$ 는 단위 질량당 흡착제의 미세기공 총 부피를 나타내고  $\beta$ 는 친화계수,  $k$ 는 상수이다.

Ruthven[24]은 이 기체흡착 모델을 액상에 적용할 수 있도록 다음과 같이 나타내었다.

$$\frac{W}{W_0} = \frac{QV_m}{Q_m V_m} = \exp\left[-KR^2 T^2 \ln\left(\frac{C_s}{C}\right)^2\right] \quad (5)$$

여기에서  $Q$ ,  $Q_m$ 는 각각 고상에서의 평형 농도 및 포화 농도를 나타내고,  $C$ 와  $C_s$  각각 액상에서의 평형농도 및 포화농도를 나타낸다.  $K$ 는 실험데이터의 일치화에 의해 결정되는 상수이고  $R$ 은 기체상수이다.

단일성분계의 Dubinin-Polanyi 모델을 다성분계에 확대하면 다음과 같다.

$$\frac{(Q_1 + Q_2 + \dots)V_m}{W_0} = \exp(-K\phi^2) \quad (6)$$

여기에서,

$$Q_m = \frac{W_0}{V_m} \quad (7)$$

$$V_m = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots \quad (8)$$

$$\frac{1}{\sqrt{K}} = \frac{X_1}{\sqrt{K_1}} + \frac{X_2}{\sqrt{K_2}} + \dots \quad (9)$$

$$\phi = -RT \ln\left(\frac{C_1 + C_2 + \dots}{C_s}\right) \quad (10)$$

식 (6)을 다시 정리하면 식 (11)이 된다.

$$\sum Q_i = \exp[b_0 + b_1 \ln(\sum C_i) + b_2 \ln(\sum C_i)^2] \quad (11)$$

여기에서,

$$b_0 = \ln(q_s) = KR^2 T^2 (\ln C_s)^2 \quad (12)$$

$$b_1 = 2K R^2 T^2 (\ln C_s) \quad (13)$$

$$b_2 = -KR^2 T^2 \quad (14)$$

#### 2-2-2. Langmuir 모델과 Langmuir-Freundlich 모델

이성분계 이온교환제에 단순하면서도 가장 많이 적용되어온 모델로는 식 (15), (16)의 Langmuir 모델과 Freundlich 모델이 있다.

$$Q = \frac{Q_m b C}{1 + b C} \quad (15)$$

$$Q = k C^{1/n} \quad (16)$$

여기서,  $Q$ 와  $C$ 는 각각 고체상 및 액상에서의 흡착질에 대한 평형농도이고  $Q_m$ 는 고체상에서의 양이온에 대한 최대흡착 용량을 의미하며,  $b$ 와  $k$ 는 각각 Langmuir 상수와 Freundlich 상수이다.

또한, 이들 모델식은 다성분 흡착평형을 설명하기 위해 논리적 방법으로 확장가능하며 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{Q_i}{Q_{mi}} = \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^m b_j C_j} \quad (17)$$

$$\frac{Q_i}{Q_{mi}} = \frac{b_i C_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^m b_j C_j^{1/n_j}} \quad (18)$$

여기에서 상수  $b_i$ ,  $n_i$ 는 2성분계 등온선 데이터로부터 얻는다.

확대된 Langmuir식과 Freundlich식을 혼합한 Langmuir-Freundlich 식도 다성분계의 해석에 사용되어 왔으며 다음과 같다.

$$\frac{Q_i}{Q_{mi}} = \frac{b_i C_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^m b_j C_j^{1/n_j}} \quad (19)$$

식 (19)는 LRC(loading ratio correlation) 모델이라고도 하며, 식 (17), (18)과 마찬가지로 이론적인 기초가 결여되어 있으나, 수학적 단순성 때문에 실험 상관화와 설계용으로 주로 사용된다.

### 3. 실험

#### 3-1. Potassium Titanate 제조

원료물질로는 SHOWA Chemical의 GR급  $K_2CO_3$ 와 1급  $TiO_2$ 를 반응 몰비 1:4로 혼합하여 사용하였다. 고온 분말 상태의 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고 1,000 °C에서 150시간 용융시켜 potassium titanate ( $K_2Ti_4O_9$ )를 합성하였다. 제조된 potassium titanate는 XRD[Rigaku Co.]로 결정상태를 확인하고 SEM[JEOL Co.; JSM 5200]사진을 통해 모양 및 크기를 관찰하였다.

#### 3-2. 이온교환 실험

$K_2Ti_4O_9$ 에 대한 Sr과 Cs 이온의 단일 성분(이성분계) 및 혼합성분(3 성분계) 이온교환 평형 실험을 회분식으로 수행하였다. 분배 계수 측정 실험은 단일 성분의 경우 Sr과 Cs 이온 농도를 각각 0.002N로 고정시키고 용액의 pH를 2-6으로 변화시키면서 그 영향을 관찰하였다. Cs와 Sr 혼합용액에서 Cs 농도가 Sr의 분배계수에 미치는 영향을 파악하기 위해 Cs의 농도를  $10^{-4}$ - $10^{-1}$ N로 변화시키면서 실험하였다. 이온교환 평형등온선은 이온교환제를 일정량 취하고 이온 용액의 농도를 변화시키는 방법으로 실험하였고 평형 데이터 한점을 얻기 위해 3번의 반복실험결과를 평균하였다.

Sr과 Cs 이온용액은 Aldrich Co.의 GR급  $Sr(NO_3)_2$ 와  $CsNO_3$ 를 사용하여 제조하였다. 실험 조건에 따라 제조된 용액 10 mL를 취하고 여기에  $K_2Ti_4O_9$  0.1 g씩을 첨가하여 25 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 평형용액의 일정량을 취하여 0.2  $\mu$ m의 syringe filter로 잔류 이온교환제 분말을 제거한 후 AA(PERKIN-ELEMENTER, Model 1100B)로 용액내 Sr과 Cs 이온 농도를 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. Potassium Titanate 제조 및 특성화

$K_2Ti_4O_9$ 는 용융법으로 합성할 때  $K_2CO_3$ 와  $TiO_2$ 의 반응 몰비, 반응 온도, 반응 시간의 함수이며, 반응 몰비를 4로 하는 경우 900-1,100 °C에서 50시간 이상 반응하는 경우 순수한  $K_2Ti_4O_9$ 가 합성되는 것으로 보고되고 있다[25]. Fig. 1은 반응 몰비를 4로 하고, 1,000 °C에서 150시간 반응시켰을 때 합성된  $K_2Ti_4O_9$ 의 XRD 분석결과를 표준시료와

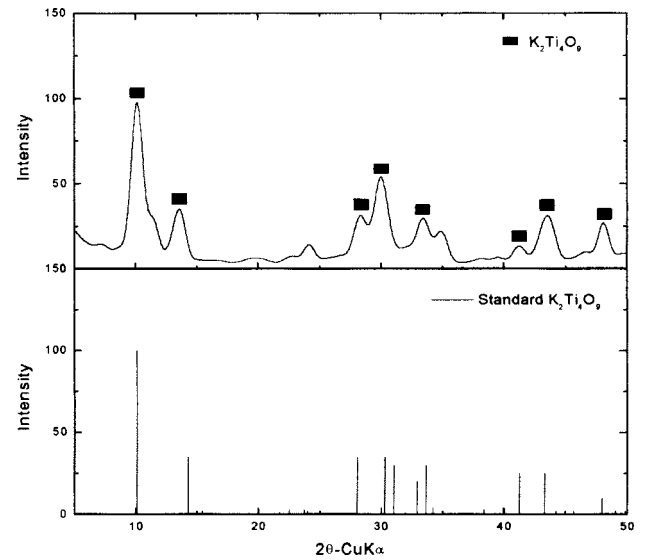


Fig. 1. Comparison of X-ray diffraction patterns for the synthetic  $K_2Ti_4O_9$  powder and the standard  $K_2Ti_4O_9$ .

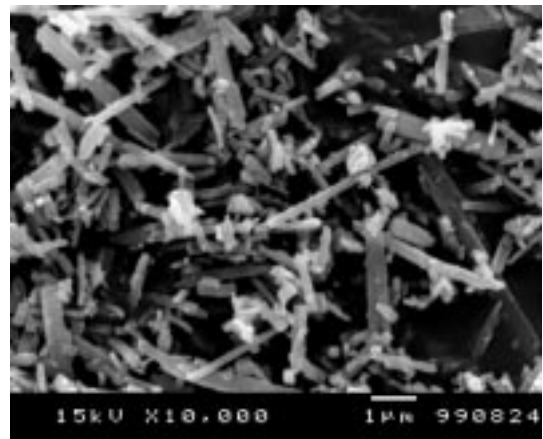


Fig. 2. Scanning electron micrograph of  $K_2Ti_4O_9$  (1,000 °C, 150 hr).

비교하여 나타낸 것이며 순수한 4티탄산 칼륨이 합성되었음을 알 수 있다. 합성된 단단한 덩어리 상태의 티탄산 칼륨을 분쇄하여 100 mesh sieve로 거른 분말을 주사전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. Jung 등[25]의 이전 결과와 유사한  $L/D \approx 0$ 의 침상  $K_2Ti_4O_9$ 를 얻을 수 있었다.

#### 4-2. Sr 및 Cs 이온교환 거동

##### 4-2-1. 분배계수

Fig. 3은 Sr-Cs- $K_2Ti_4O_9$  이온교환계에서 용액의 pH를 2.0-6.0으로 변화시켰을 때 Sr 및 Cs의 분배계수( $K_d$ ) 값의 변화를 나타낸 것이다. Sr 이온의 경우, pH=2의 강산영역에서도 분배계수( $K_{d,Sr}$ )는 약 3,300 mL/g의 높은 값을 나타내었고, pH에 따라 증가하여 5.7에서는 16,000 mL/g을 나타내었다. 분배계수가 16,000은 이온교환제 1 g으로 16 L를 처리할 수 있을 정도로 높은 값이며 clinoptilolite 및 zeolite P에서 Mimura 등[26]이 얻은 분배계수  $10 \cdot 10^3$ 보다 훨씬 큰 값이다. 반면에  $Cs^+$  이온의 경우에는 pH 2에서 200 정도를 나타내었으며, pH를 증가시키더라도 분배계수는 변함이 없었다. 이 결과는 티탄산 칼륨 이온교환제가  $H^+$  및  $Cs^+$  이온보다  $Sr^{2+}$ 에 선택적임을 말해 준다.

Fig. 4는 혼합 용액에서 세슘이온 농도를 변화시켰을 때 스트론튬 이

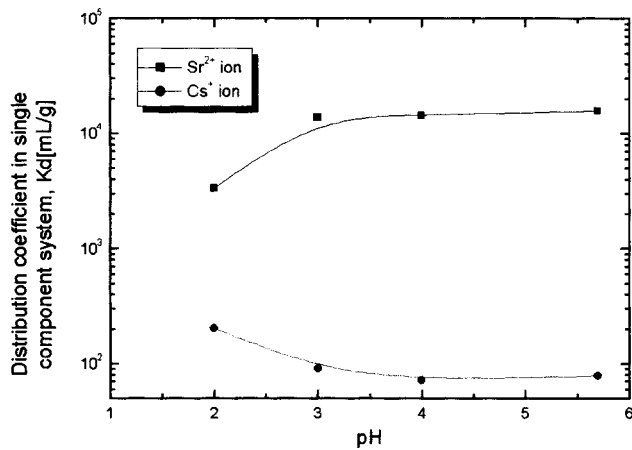


Fig. 3. Effect of pH on the distribution coefficients of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  ions on  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ .

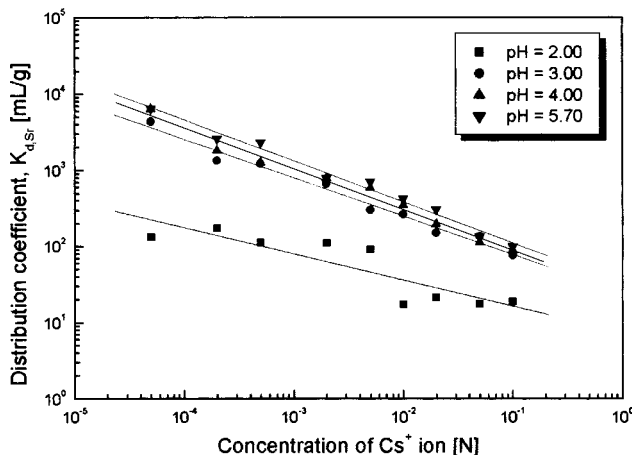


Fig. 4. Effect of  $\text{Cs}^+$  ion concentration on the  $\text{Sr}^{2+}$  ion distribution coefficients on  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ .

온의 분배계수에 미치는 영향을 log-log 좌표로 나타낸 것이다. 세슘이온 농도를  $10^{-4}\text{N}$ - $10^{-1}\text{N}$ 의 범위에서 변화시켰을 때 세슘 이온농도에 직선적으로 감소함을 알 수 있었고, pH가 높은 경우에 영향을 많이 받는 것으로 확인되었다.

#### 4-2-2. 흡착 평형 등온선

##### (1) 이성분계 흡착평형 등온선

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 Sr과 Cs 이온에 대한 분배계수 실험에서는 pH가 증가할수록 성능이 우수한 것으로 평가되었으나, 고준위 폐액이 이보다 강한 산성으로 발생하기 때문에 pH 2의 조건에서 흡착평형 등온선을 구하였다. Fig. 5는 이성분계, 즉,  $\text{Sr}$ - $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  및  $\text{Cs}$ - $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 계의 이온교환 평형데이터와 식 (5), (15), (16)에 나타난 Dubinin-Polanyi model, Langmuir model 그리고 Freundlich model을 이용하여 모사한 결과이다. Dubinin-Polanyi 식에서 K 및  $Q_m$ 을 구하기 위해서는 R, T, Cs 값이 필요하며 R은 기체상수로  $1.9872 \text{ cal/gmole}^\circ\text{K}$ 을 대입하였고, Cs는 염의 용해도로서  $\text{CsNO}_3$ 와  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 에 대해 문헌[27]에서 구한 값인  $11.4 \text{ meq/g}$ 과  $6.7 \text{ meq/g}$ 을 각각 사용하였다. Fig. 6에 나타난 모사결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 이성분계에서 일반적으로 가장 많이 적용되는 Langmuir model이 약간 오차가 있었으나 3가지 모델들이 비교적 실험 데이터를 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. Dubinin-Polanyi 모델을 적용하여 구한 이온교환제의 흡착용량은 pH=2에서 Sr과 Cs 이온에 대해 각각  $1.82 \text{ meq/g}$ 과  $0.81 \text{ meq/g}$ 이었다. Dubinin-Polanyi 모델에서 K

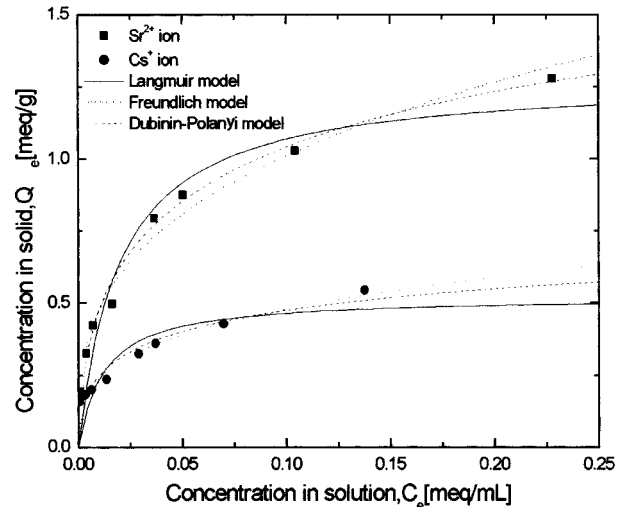


Fig. 5. Equilibrium models for binary  $\text{Sr}$ - $\text{K}$  and  $\text{Cs}$ - $\text{K}$  ion exchange with  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ .

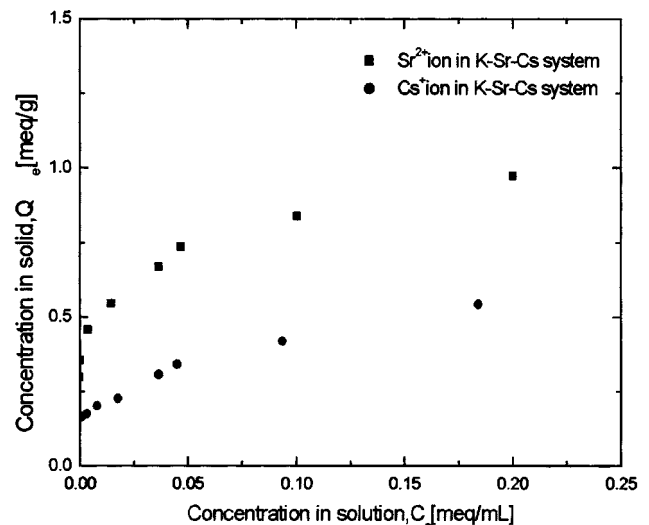


Fig. 6. Equilibrium data for ternary  $\text{K}$ - $\text{Sr}$ - $\text{Cs}$  ion exchange system with  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ .

Table 1. Adsorption model parameters for  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  ions with  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

Model	Coefficient units	Single component system	
		Sr	Cs
Langmuir	$Q_m$ [meq/g]	1.28	0.52
	$b$ [mL/meq]	50.23	82.97
	$r^2$	0.94	0.76
Freundlich	$K$ [mL/meq]	2.13	0.95
	$n$	3.07	3.35
	$r^2$	0.98	0.97
Dubinin-Polanyi	$Q_m$ [meq/g]	1.82	0.81
	$k$	$5.16 \times 10^{-9}$	$3.89 \times 10^{-9}$
	$r^2$	0.98	0.93

및  $Q_m$ 은 비극성의 이상 용액인 경우 이온의 종류에 무관하게 일정해야 한다. 그러나 이온교환계에서는 대부분 비 이상성을 나타내며 이온교환제 및 대상 이온들의 종류마다 달라진다.

##### (2) Sr과 Cs이온 혼합용액에 대한 흡착 평형 등온선

이성분 등온선으로부터 얻은 파라미터를 다성분 모델에 확장 적용하

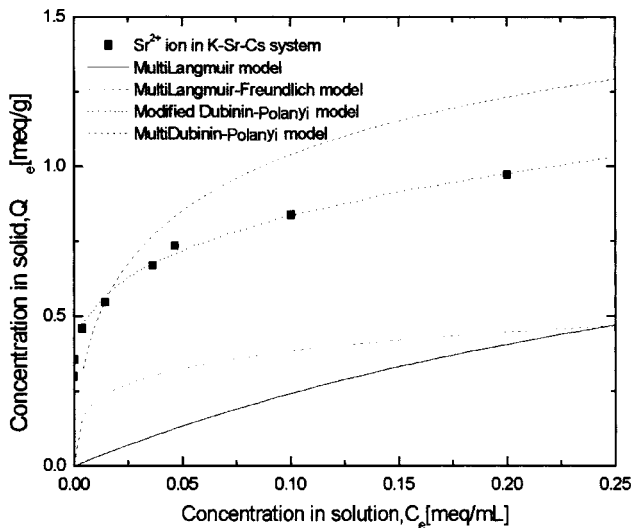


Fig. 7. Equilibrium models for  $\text{Sr}^{2+}$  ion in K-Sr-Cs ion exchange with  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ .

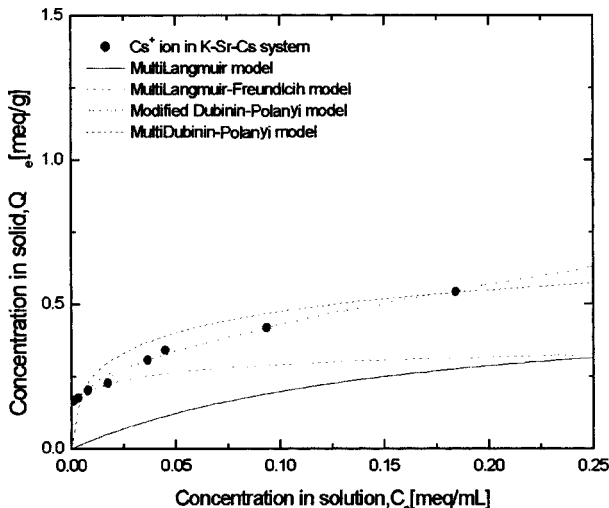


Fig. 8. Equilibrium models for  $\text{Cs}^+$  ion in K-Sr-Cs ion exchange with  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ .

여 얻은 결과를 혼합성분 실험데이터와 비교하여 Fig. 7, 8에 나타내었다. 다성분의 Langmuir, Langmuir-Freundlich 및 Dubinin-Polanyi 모델 등 기존의 평형 모델은 혼합성분 실험데이터를 예측하는데 많은 오차가 있음을 알 수 있다. 이는 혼합 성분에 있어서의 비 이상성을 단순히 파라미터 조합에 의해서는 적절하게 반영하지 못함을 의미한다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 본 연구에서는 이론적 근거를 둔 경험식인 식 (20)의 수정된 Dubinin-Polanyi 모델을 적용하였다. 기존의 Dubinin-Polanyi 모델식과 동일하나 단일 성분 파라미터를 이용하지 않고, 직접  $b_0'$ ,  $b_1'$ ,  $b_2'$ 에 대해 nonlinear regression 방법으로 해를 구하는 것이며, 만약 계가 이상적일 경우는 (11)식과 동일하게 될 것이다.

$$Q_e = \exp[b_0' + b_1' \ln(C_e) + b_2' [\ln(C_e)]^2] \quad (20)$$

수정된 Dubinin-Polanyi 모델식에 실험 데이터를 fitting시킨 결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다. 상관계수( $R^2$ ) 값이 0.99이상으로 정확하게 일치함을 알 수 있었고 이때 얻은 파라미터는 Table 2에 나타내었다. Modified Dubinin-Polanyi식은 반 경험식이지만 원래의 Dubinin-Polanyi 모델이 열역학적 기초에 의한 모델이므로 이론적으로도 타당성이 있다고

Table 2. Parameters for modified Dubinin-Polanyi isotherm equation

Isotherms	Coefficients			
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$R^2$
$\text{Sr}^{2+}$ ion	0.391	0.277	0.012	0.99
$\text{Cs}^+$ ion	0.219	0.548	0.036	0.99

할 수 있다. 이 모델은 적은 실험 데이터를 가지고 정확하게 모사할 수 있는 단순한 식이라는 장점이 있다. 따라서 그동안 일부 오차가 있음에도 불구하고 사용이 간편하여 흡착이나 이온교환탑 설계에 많이 적용되어온 경험식인 LRC 모델에 비해 특징적인 장점이 있을 것으로 사료되며, 향후 3성분 이상의 다성분계에 확장 적용하여 타당성 평가가 요구된다.

## 5. 결 론

Potassium titanate( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) 이온교환제를 합성하여 산성용액내의 방사성핵종 Sr 이온과 Cs 이온 혼합용액에 대한 흡착거동을 조사하였다. Potassium titanate( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ )는 Sr 이온에 대해 선택적 흡착능이 있었으며, pH=2에서 분배계수( $K_{d,Sr}$ )는 3,300 mL/g의 높은 값을 보였으나 Cs에 대한 분배계수( $K_{d,Cs}$ )는 200 mL/g으로 낮았다.  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 Sr과 Cs 이온에 대한 흡착용량은 Dubinin-Polanyi 모델에 적용하여 구한 결과 pH 2에서 각각 1.82 meq/g과 0.81 meq/g이었다. 단일성분 흡착평형 데이터에 대한 nonlinear regression 결과, Freundlich식과 Dubinin-Polanyi 식은 실험 데이터를 잘 예측함을 알 수 있었다. 반면에 다성분 데이터 모델링의 경우는 단일 성분 등온선을 확대한 다성분 Langmuir식과 다성분 Dubinin-Polanyi식 및 Langmuir-Freundlich식으로는 다성분 흡착평형 데이터를 예측하는데 상당한 오차를 보였으며, 반 경험식인 수정된 Dubinin-Polanyi식을 적용했을 때  $R^2$ 값이 0.99이상으로 다성분 흡착평형 데이터를 정확히 예측할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Enarsson, A., Landgren, A., Liljenzin, J. O., Skalberg, M., Spjuth, L., Gudowski, W. and Wallenius, J.: "Partitioning and Transmutation(P&T) 1997", SKB annual Report, TR-98-14(1998).
2. OECD/NEA: "Actinide Separation Chemistry in Nuclear Waste Streams and Materials," NEA/NSC/DOC(97)19 (1997).
3. Donovan, T. J.: "Incentives and Recent Proposals for Partitioning and Transmutation in the United States," DOE/OR/00033-T731(1995).
4. Kondo, Y. and Takitsuka, T.: "Technology Assessment of Partitioning Process," JAERI-M-94-067(1994).
5. Lee, E. H., Lim, J. K. Kim, K. W., Kwon, S. G., Yoo, J. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 897(1999).
6. Lee, E. H., Kim, K. W., Chung, D. Y., Kwon, S. G. and Yoo, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 439(1999).
7. Kim, E. H., Kim, Y. H., Chung, D. H., Lee, E. H. and Yoo, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 181(1997).
8. Mimura, H., Lehto, J. and Harjula, R.: *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, **34**, 484(1997).
9. Mardan, A., Ajaz, R., Mehmood, A., Raza, S. M. and Ghaffar, A.: *Separation and Purification Technology*, **16**, 147(1999).
10. Robinson, S. M., Arnold, W. D. and Byers, C. H.: *AIChE*, **40**, 2045 (1994).
11. Mimura, H., Kobayashi, T. and Akiba, K.: *J. of Nucl. Sci. and Tech.*,

- 32(1), 60(1995).
12. Sevesta, F. and Stefula, V.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **140**, 15 (1990).
13. Anthony, R. G., Philip, C. V. and Dosch, R. G.: *Waste Managment*, **13**, 503(1993).
14. Letho, J., Brodtkin, L., Harjula, R. and Tusa, E.: *Nuclear Technology*, **127**, 81(1999).
15. DeFilippi, I., Yates, S., Sedath, R., Straszewski, M., Andren, R. and Gaita, R.: *Separation Science and Technology*, **32**(1-4), 93(1997).
16. Sighal, A. K.: *AIChE Symposium Series*, **74**(179), 36(1978).
17. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons, New York, 1974.
18. Franklin, K. R. and Townsend, R. P.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 81(1985).
19. Ruthven, D. M. and Goddard, M.: *Zeolites*, **6**, 275(1986).
20. Shallcross, D. C., Hermann, C. C. and McCoy, B. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**(2), 279(1988).
21. Zheng, Z. and Anthony, R. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2427 (1997).
22. Ruthven, D. M.: *Separation and Purification Methods*, **5**(2), 189 (1976).
23. Barrer, R. M. and Murphy, E. V. T.: *J. Chem. Soc. A*, 2506(1970).
24. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Process," John Wiley & Sons, New York(1984).
25. Jung, K. T., Moon, J. K., Shul, Y. G. and Oh, W. Z.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 477(1996).
26. Mimura, H. and Akiba, K.: *J. of Nuclear Science and Technology*, **30**(5), 436(1993).
27. Miroslav Broul, Jaroslav Nyvlt and Otakar Sohnel: "Physical Sciences Data 6, Solubility in Inorganic Two-Component Systems," Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York(1981).