

방사성 핵종 제거를 위한 천연 제올라이트 특성 연구

Characterization of Natural Zeolite for Removal of Radioactive Nuclides

김 후 식 (Hu Sik Kim)¹ · 박 원 광 (Won Kwang Park)¹ · 이 하 영 (Ha Young Lee)¹ · 박 종 삼 (Jong Sam Park)² · 임 우 택 (Woo Taik Lim)^{1*}

¹안동대학교 응용화학과

(Department of Applied Chemistry, Andong National University)

²대구보건대학교 방사선과

(Department of Radiologic Technology, Daegu Health College)

요약 : 국내 경상북도 포항 및 경주지역에서 채취한 4종의 천연 제올라이트를 X-선 회절, X-선 형광분석, 열시차 분석, 열중량 분석 및 양이온교환능 분석을 통해 특성분석을 수행하였다. 이들 제올라이트의 주성분은 구룡포(Ku)는 홀란다이트, 포항(Po)은 클라이눔틸로라이트와 석영이 혼합된 모데나이트이며 양북A (Ya-A)는 홀란다이트, 클라이눔틸로라이트 및 석영이 함유된 일라이트이며, 양북B (Ya-B)는 홀란다이트와 클라이눔틸로라이트가 혼합된 일라이트이다. 4종의 제올라이트는 Si, Al, Na, K, Mg, Ca, Fe를 함유하고 있었다. 구룡포 (Ku) 제올라이트의 양이온 교환능이 다른 지역의 제올라이트 보다 높게 나타났다. Cs 및 Sr의 흡착실험은 25 °C에서 수행하였으며, 흡착자료를 기초로 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식에 대한 적합성을 평가하였다. 흡착공정은 Langmuir 흡착 등온식이 잘 맞았으며, 양북 A 제올라이트가 다른 제올라이트 보다 Cs⁺ 및 Sr²⁺ 이온의 제거에 가장 효과적임을 보여주었다.

주요어 : 천연 제올라이트, 세슘, 스트론튬, 흡착

ABSTRACT : The four natural zeolites collected in Pohang and Gyeongju area, Kyungbuk-do, Korea, were characterized by XRD, XRF, DTA, TGA, and CEC analysis. The primary species of these zeolite are heulandite, modenite, illite, and illite in Kuryongpo (Ku), Pohang (Po), Yangbuk-A (Ya-A), and Yangbuk-B (Ya-B) samples. The XRF analysis showed that the four zeolites contain Si, Al, Na, K, Mg, Ca, and Fe. Cation exchange capacity of Kuryongpo (Ku) zeolite was the highest compared to other zeolites.

The adsorption capacities of Cs and Sr in the four natural zeolites were compared at 25 °C. On the basis of adsorption data Langmuir and Freundlich adsorption isotherm model were confirmed. The equilibrium process was described well by Langmuir isotherm model. This study shows that Ya-A zeolite is the most efficient for the Cs⁺ and Sr²⁺ ion adsorption compared to the other natural zeolites.

Key words : Natural zeolite, Cesium, Strontium, Adsorption

*Corresponding author: +82-54-820 5454, E-mail: wtlm@andong.ac.kr

서 론

과학 기술의 발전과 산업활동의 증가, 에너지 문제 등으로 인해 국내·외적으로 경제적이고 안정성 있는 원자력 발전소를 건설하여 사용하고 있으나, 운영 중에 발생하는 많은 양의 액체 폐기물이 원자력 산업의 보급에 주요 장애 요인으로 지적되어 왔으며, 특히 체르노빌 원전 폭발사고 및 최근에 발생한 일본의 원전 사고로 인해 국내·외적으로 액체 폐기물의 처리 문제가 매우 중요한 현안으로 부각되고 있다.

원자력 산업에서 발생하는 중·저준위 방사성 액체폐기물의 대부분은 ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs 과 같은 방사성핵종과 Na, K, B 등과 같은 다량의 비방사성 핵종을 포함하고 있다(Kamash, 2008). 특히 ^{90}Sr 및 ^{137}Cs 은 반감기가 길며 핵분열 생성물 비율이 높고 생물체에 쉽게 흡수되어 다양한 암 및 유전자 돌연변이를 유발한다고 알려져 있다(Kim *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2009).

방사성 핵종이 포함된 액체 폐기물들은 주로 증발농축법에 의해 처리되고 있으나 폐기물의 농축에는 매우 효과적이지만 핵종과 비핵종의 구분 없이 모든 고형물들을 농축하여 감량효과를 저하시키고, 가열처리로 인한 많은 에너지 사용으로 많은 운전비용이 요구되며 유기물의 증발에 의한 비발동반 현상이 발생하는 문제점을 가지고 있다(Yang, 2009). 이러한 문제점들을 해결하기 위해 유무기 이온교환수지, 중공사막 필터 및 역삼투막 등과 같은 다양한 방법들이 연구 개발되고 있으며 특히 단순하고 특정 성분에 대한 높은 선택성을 가지며 낮은 온도에서도 조작이 가능하다는 장점으로 인해 흡착제 및 이온교환수지를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다(Yang, 2009). 이들 중 제올라이트가 뛰어난 이온교환능과 높은 흡착력, 구조적 안정성 뿐만 아니라 격자구조에 따른 특정 이온에 대한 높은 선택성으로 인해 방사성 핵종제거를 위한 흡착제로서 많은 관심을 받아왔으며, 특히 합성 제올라이트 뿐만 아니라 모데나이트, 차바자이트, 에리오나이트 및 클라이놉티로라이트와 같은 천연 제올라이트를 이용한 연구도 폭넓게 진행되어져 왔다(Dyer and Keir, 1984; Faghihian *et al.*, 1999; Elizondo *et al.*, 2000; Marinin and Brown, 2000; Abusafa and Yucel, 2002; Kamash, 2008). 특히 클라이놉티로라이트가 넓은 표면적과 Cs^+ 및 Sr^{2+} 에 대한 높은 선택성으로 인해 방사성 폐기물

의 처리 탁월한 특성을 가지는 것으로 보고 되었다(Abusafa, 2002; Smiciklas 2007).

제올라이트는 SiO_4 와 AlO_4 사면체가 산소 원자를 서로 공유하면서 화학적으로 연결되어 삼차원적인 그물 구조를 이루고 있는 알루미늄-실리케이트 광물로서, 격자 내 매우 잘 발달된 채널과 공간들이 존재하며 이러한 곳을 물 분자와 이온교환이 가능한 양이온이 점유하고 있으며 이들은 격자에 있는 산소와 결합되어 있다(Colin *et al.*, 2001). 제올라이트 내 존재하는 양이온들은 다른 양이온에 의해 교환이 가능하며 교환된 양이온은 그 종류에 따라 제올라이트 골격 내에서 차지하는 위치가 다르며 교환된 양이온의 크기와 점유한 위치에 따라 다양한 물리 화학적 특성을 나타내게 된다(Lim *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2011). 특히 제올라이트는 광물 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환능을 가질 뿐만 아니라 양이온을 선택적으로 교환하며, 제올라이트 광물의 종류에 따라 교환 원소의 선호도가 다른 특성도 가지고 있다(Break, 1974). 이러한 특성으로 인해 이온교환제, 흡착제, 석유화학공정에서의 촉매, 중금속 및 방사성 물질 제거제와 같은 다양한 분야에 폭넓게 사용된다(Choi and Kim, 1999). 천연제올라이트의 경우 경제적인 측면에서 합성 제올라이트에 비해 월등히 뛰어나 합성 제올라이트의 대체 가능성에 대해 매우 높은 관심을 가지고 있다(서곤, 2005 b).

국내에서는 천연제올라이트가 경상남도 하동 및 전남 지역에 부존하며 특히 경북 영일만 부근에 다량으로 부존하고 있는 것으로 알려져 있다. 천연 제올라이트는 국내에서 폐수로부터 암모늄 및 중금속 이온의 제거와 다양한 기체 제거 등의 목적으로 사용되고 있으나 아직까지 방사성 폐액 내 방사성 핵종의 제거제로서의 연구는 부족한 실정이다(Kim *et al.*, 1996 a; Kim *et al.*, 1996 b). 천연제올라이트는 2가지 이상의 광물 상이 공존하는 경우가 대부분이며, 미량원소 등 다량의 불순물이 포함되어 있을 가능성이 높기 때문에 산업에 적용하기 전에 이들의 특성을 아는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 경북 포항 및 경주지역의 천연 제올라이트를 채취하여 분말 X-선 회절실험, X-선 형광분석, 열시차 및 열중량 분석, 및 양이온 교환능 분석 실험을 통하여 이들의 물리·화학적 특성을 연구하였다. 또한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온의 흡착능 실험을 통해 경제적이고 효과적인 방사성 폐기물 처리제로서 국내산 천연 제올라이트의 이용가능성을

Table 1. The producing districts and colors of natural zeolites

Symbol	Producing districts	Color
Ku	Kuryongpo-ri Mt. 111 Kuryongpo-eup Nam-gu Pohang-si	light green
Po	Imjung-ri Mt.8 Janggi-myeon Nam-gu Pohang-si	light brown
Ya-A	Yongdong-ri Mt. 31 Yangbuk-myeon Gyeongju-si	light grey
Ya-B	Yongdong-ri Mt. 80 Yangbuk-myeon Gyeongju-si	light grey

구명하고자 한다.

실험 방법

실험재료

천연 제올라이트가 분포해 있는 경상북도 포항·경주지역 중 4곳에서 채취하였으며 이들의 산지 및 색상은 Table 1과 같다. 위 4종의 천연 제올라이트를 대략 일차 분쇄한 후 유발에서 이차 분쇄한 후 표준체로 걸러 200 mesh 이하의 것을 본 실험에서 사용하였다.

X-선 회절(XRD)분석

200 mesh 이하의 천연 제올라이트 시료를 Rigaku Ultima IV X-선 회절장치를 이용하여 분석을 수행하였으며, 분석 조건은 Cu-K α , 35 KV, 20 mA, 주사속도 5° 2 θ /min, 스텝사이즈(step size) 0.05° 이다. X-선 회절분석에서 얻은 회절패턴을 PCPDF WIN 프로그램을 이용하여 시료에 함유된 제올라이트의 종류 및 함량을 분석하였다.

X-선 형광분석

천연 제올라이트 시료내에 분포하고 있는 원소 및 이들의 함량을 분석하고자 Rigaku ZSX Primus II를 이용하여 분석하였으며 분석 조건은 Rh-ka, 4 KW이다.

열시차(TGA) 및 열중량(DTA) 분석

200 mesh 이하로 분쇄된 3가지 종류의 천연 제올라이트를 20 °C/min의 속도로 실온에서 600 °C 까지의 온도 범위를 걸쳐 Rigaku TG-1280를 이용하여 분석을 수행하였다.

양이온 교환능 측정

양이온 교환능 측정은 다음과 같이 암모늄으로의 전처리 과정을 거친 제올라이트 시료를 이용하

여 킬달 질소 정량법으로 측정하였다. 0.9 N NH₄(C₂H₃O₂)와 0.1 N NH₄Cl이 혼합된 용액에 NH₄OH 및 HCl을 이용하여 pH가 7.0으로 조절된 1 N NH₄(C₂H₃O₂) 용액 100 ml에 4종의 천연 제올라이트 10 g을 각각 넣어 24시간 동안 교반하여 반응을 시킨다. 반응이 완료된 시료를 증류수로 10회 이상 세척한 뒤 여과 후 건조 시킨다. 상기 건조된 시료를 킬달 증류관을 이용하여 증류과정을 거친 후 증류된 용액에 황산 표준용액을 이용하여 적정 과정을 거쳐 소모된 황산 표준용액의 양을 측정하였다.

Cs 및 Sr 흡착 실험

시간에 따른 Cs 및 Sr의 흡착 속도를 알아보기 위한 흡착평형 실험은 초기농도 100 ppm인 CsNO₃ 및 Sr(NO₃)₂ 용액 150 ml와 전 처리를 하지 않은 4종류의 천연 제올라이트 시료 0.1 g을 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온 진탕기에서 100 rpm의 속도로 흡착반응이 평형에 도달할 때까지 흡착시켰다. 시간 변화에 따른 흡착량의 변화는 일정한 시간마다 반응용액의 상등액 일부를 채취한 후, 0.2 μ m Membrane Filter(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과한 다음 ICP-AES (Agilent, 720)로 용액 속에 존재하는 Cs⁺ 및 Sr²⁺의 양을 분석하였다.

또한 Cs 및 Sr의 흡착거동 및 흡착량을 알아보기 위한 단일성분에 대한 등온 흡착실험은 초기농도 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 ppm의 CsNO₃ 및 Sr(NO₃)₂ 용액 15 ml에 4종의 천연 제올라이트 0.1 g을 넣고, 24시간 교반 후 용액 중에 남아있는 Cs⁺ 및 Sr²⁺의 농도를 위와 같은 방법으로 측정하여 분석하였다. 그 결과를 Langmuir 식과 Freundlich식에 적용하여 평가하였다.

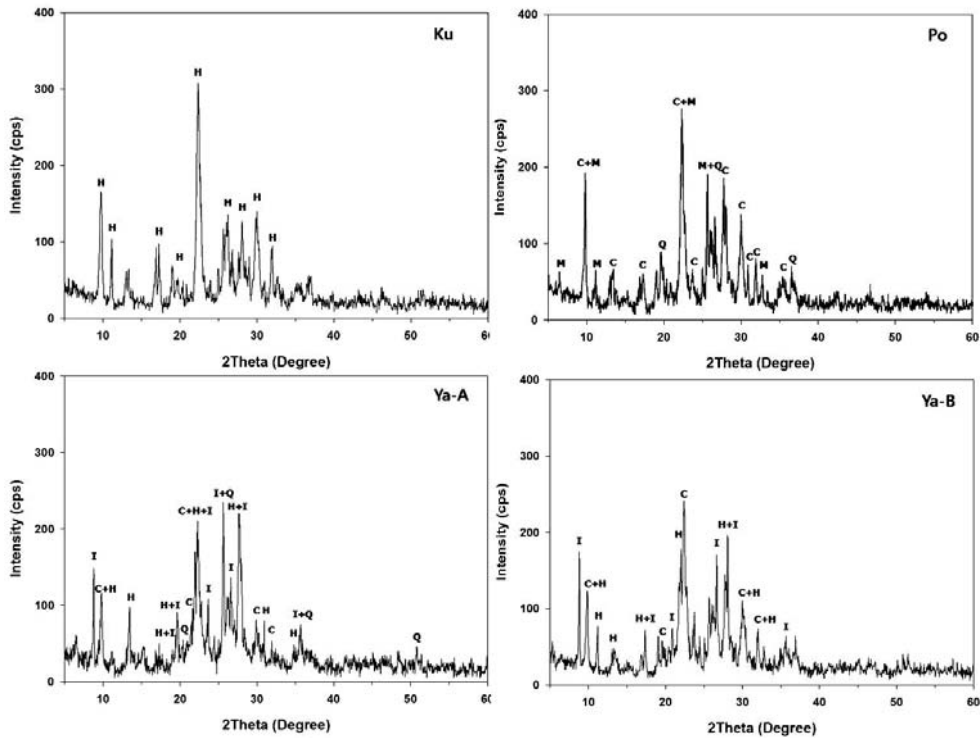


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolites. H: heulandite, M: mordenite, C: clinoptilolite, I: illite, Q: quartz.

Table 2. The mineral content in natural zeolites

Sample	Mineral	Heulandite	Clinoptilolite	Mordenite	Illite	Quartz
Gu	%	100	-	-	-	-
Po	%	-	11.1	78.9	-	10.0
Ya-A	%	29.2	7.1	-	60.2	3.6
YA-B	%	21.8	22.0	-	56.2	-

연구 결과

X-선 회절분석

4종의 천연 제올라이트 시료에 함유된 제올라이트의 종류 및 함량을 결정하기 위하여 X-선 회절 실험을 수행한 후 얻은 회절패턴을 PCPDF WIN 프로그램을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석결과 Ku 시료를 제외한 나머지 시료는 두 종류 이상의 광물의 조합으로 이루어져 있었다. Ku 시료에서는 홀란다이트의 특징적인 peak가 강하게 나타나고 있으며 전체적인 peak의 예리

함과 강도로 미루어 보아 시료의 결정성이 우수하며 주로 순수한 홀란다이트로 구성되어 있는 것으로 확인되었다(Fig. 1). Po 시료에서는 주성분이 모데나이트이며 그의 클라이놉티로라이트와 석영을 일부분 포함하고 있었으며 PCPDF WIN 프로그램으로 분석한 결과 모데나이트가 약 78.9%, 클라이놉티로라이트가 약 11.1%, 석영이 약 10.0% 정도 함유된 것으로 확인되었다(Table 2). Ya-A와 Ya-B 시료에서는 Ku 및 Po 시료와 달리 일라이트가 주로 함유되어 있으며 Ya-A 시료는 일라이트 60.2%, 홀란다이트 29.2%, 클라이놉티로라이트 7.1%

Table 3. The elements of natural zeolites

Sample	Element	Na	K	Mg	Ca	Fe	Si	Al
Ku	wt%	1.17	7.84	1.21	7.75	3.15	64.65	12.55
Po	wt%	1.26	6.24	1.04	6.59	3.87	64.35	13.53
Ya-A	wt%	1.57	9.02	0.76	5.92	2.98	66.20	11.55
YA-B	wt%	1.57	8.97	1.12	5.45	4.62	64.78	11.56

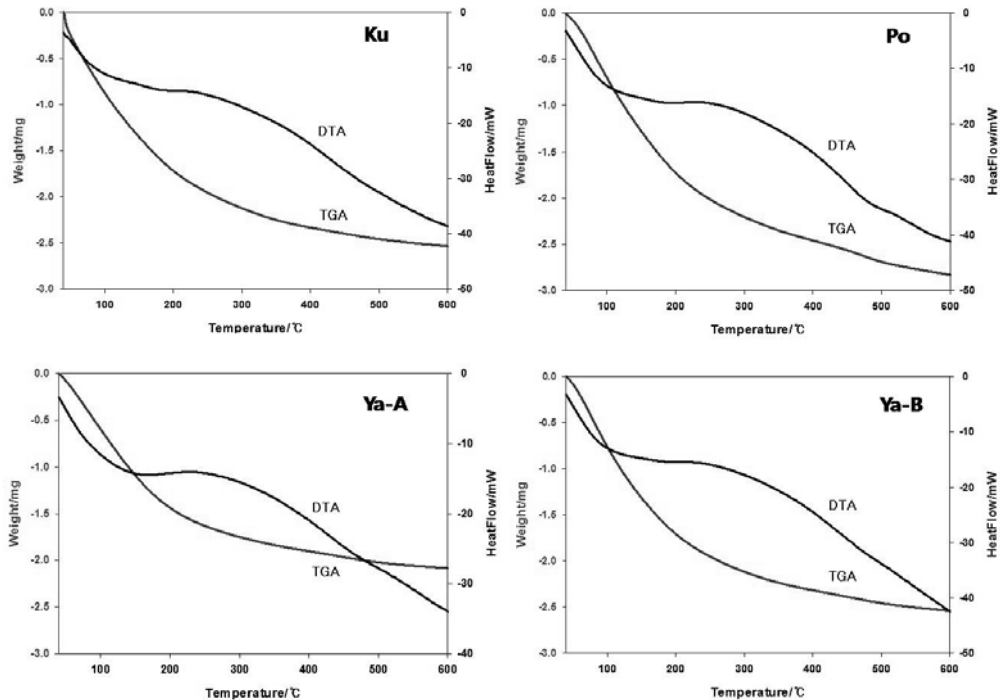


Fig. 2. DTA and TGA curves of natural zeolites.

그리고 석영이 3.6% 정도 함유된 것으로 확인되었다. Ya-B 시료에서는 일라이트가 약 56.2%, 클라이놉티로라이트가 약 22.0% 그리고 흘란다이트가 약 21.8% 정도 함유된 것으로 분석되었다(Table 2).

X-선 형광분석

4종의 천연 제올라이트를 구성하는 원소 및 이들의 함량을 분석한 결과 Ku 시료에서는 Si이 약 65 wt%, Al이 13 wt% 정도이며 나머지 K, Ca, Fe, Mg 및 Na 순으로 원소가 소량 함유되어 있음이 확인되었다(Table 3). Po 시료에서는 Si의 함량이 약 64 wt%, Al이 약 14 wt% 함유되어 있으며

나머지 Ca, K, Fe, Na, 및 Mg의 원소가 Ku 시료와 비슷하게 함유되어 있었다. Ya-A 및 Ya-B의 시료에서는 Si의 함량이 각각 66 및 65 wt% 이며, Al이 약 12 wt% 함유되어 있으며, K의 함량이 Ku 및 Po 시료보다 높게 나타나고 있으나 Ca의 함량은 상대적으로 낮게 함유되어 있음을 확인하였다. 일반적으로 흘란다이트[전형적인 단위세포식: $Ca_4(AlO_2)_8(SiO_2)_{28} \cdot 24H_2O$]는 알칼리토류 금속이 풍부한 반면 클라이놉티로라이트[전형적인 단위세포식: $Na_6(AlO_2)_6(SiO_2)_{30} \cdot 24H_2O$: 기타 양이온으로 K, Ca, Mg 등이 함유됨]는 알칼리 금속이 풍부한 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 1996b). 따라서 4종의 천연 제올라이트 중 Ku 시료가 가장

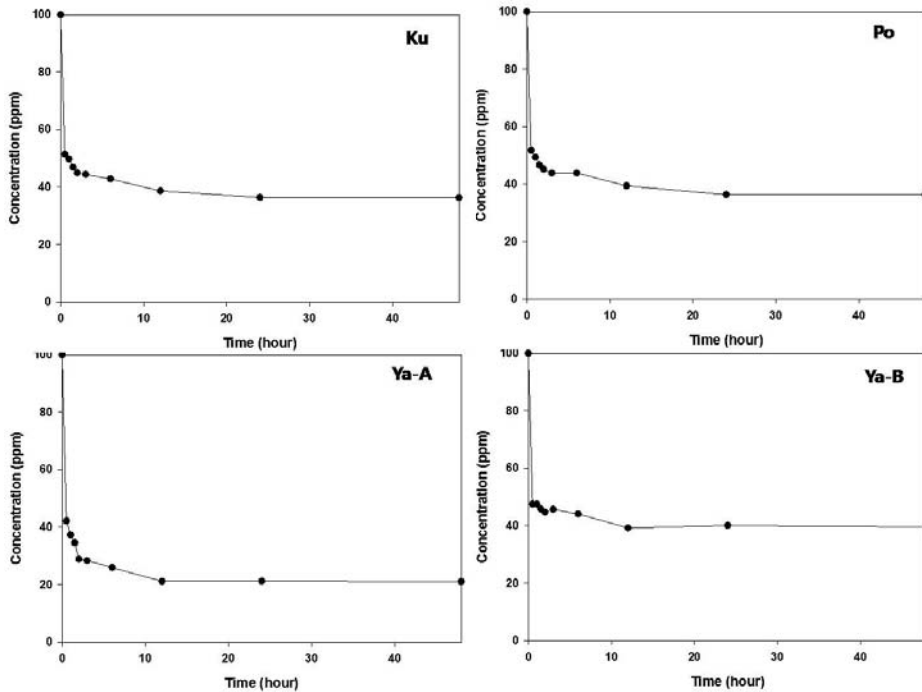


Fig. 3. Sorption kinetics of Cs on natural zeolites.

Table 4. The CEC of natural zeolites

Sample	CEC(meq/100 g)
Gu	146.3
Po	108.1
Ya-A	130.8
Ya-B	127.0

많은 Ca의 함량을 보이고 있는 것은 함유된 제올라이트의 종과 관련이 있다(Table 3).

열시차 및 열중량 분석

열분석 결과는 제올라이트 구조의 열안정성 및 제올라이트 내 수분의 존재 상태를 확인하는데 사용하였다. 일반적으로 제올라이트 구조의 열에 의한 분해 현상은 제올라이트의 종류와 골격 내의 Si/Al 비에 따라 다양한 특성을 나타내며, 수분의 존재상태는 양이온의 종류와 제올라이트 동공의 특성에 영향을 받는다(Lim *et al.*, 2002). 4종의 천연제올라이트 시료 모두 약 200 °C 부근까지 뚜렷한 흡열 피크를 확인할 수 있으며 이는 제올라이트

내 수분의 탈수 및 제올라이트 표면에 흡착된 흡착물질의 탈착으로 인해 나타나는 현상으로 열중량 분석 결과와 일치하고 있음을 확인할 수 있었다 (Fig. 2). 이와 같은 흡열반응과 무게감량은 제올라이트의 일반적인 현상으로 온도의 증가에 따라 지속적으로 중량이 감소하는 것도 이와 연관이 있다고 할 수 있다. 또한 200 °C 부근에서 약한 발열 피크가 나타나고 있으며(Fig. 2), 이는 시료에 포함되어 있는 유기물질의 연소에 기인하는 것으로 추측된다.

일반적으로 홀란다이트는 약 450 °C 부근에서 구조가 일부분 파괴된다고 보고되고 있으나 본 열시차 분석결과에서는 홀란다이트의 붕괴에 의한 강한 발열 피크가 나타나지 않고 있다(Kim *et al.*, 1996b). 이는 기존의 김양의 연구 결과(Kim *et al.*, 1996b)에서와 같이 본 연구에 사용된 시료가 여러 가지 성분을 함유하고 있는 혼합광이므로 이들 각 성분들의 피크가 혼합되어 잘 관측되지 않는 것으로 판단된다.

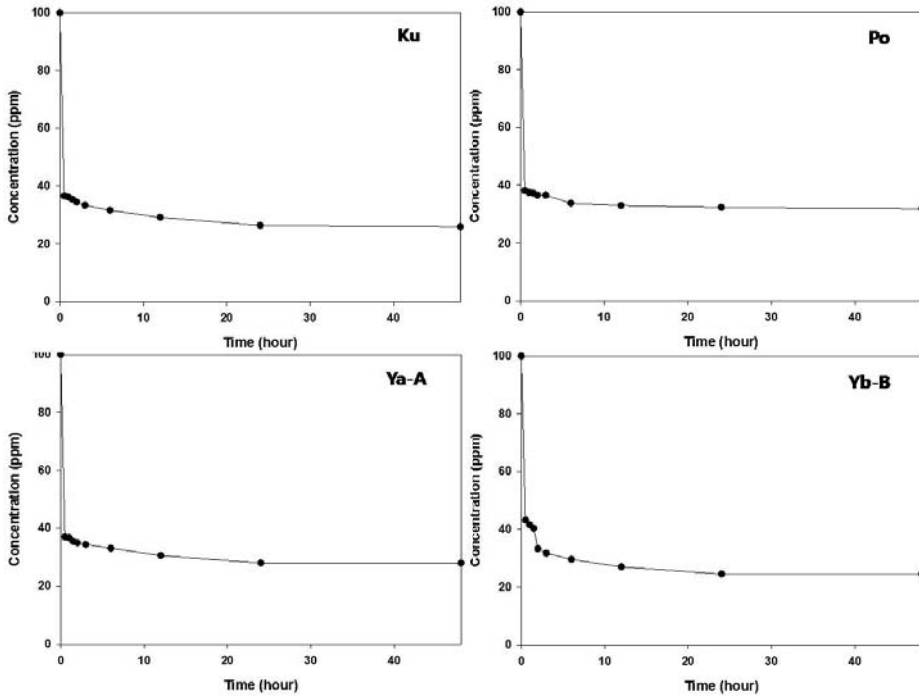


Fig. 4. Sorption kinetics of Sr on natural zeolites.

양이온 교환능 측정

적정에 의해 소모된 황산 표준용액의 양을 이용하여 다음과 같은 식을 이용하여 양이온 교환능을 계산하였다.

$$T-N(\%) = \frac{(T-B) \times N \times f \times 14 \times 1/1000(\text{ml}) \times 100}{1/W \times 100}$$

여기서 T 및 B는 증류용액 및 blank의 적정에 소모된 황산표준용액의 양을 나타낸다. f는 황산 표준액의 보정치 이고 N은 황산표준액의 normality를 W는 토양시료의 무게를 나타낸다.

4종의 천연 제올라이트의 양이온 교환능을 킬달 질소 정량법을 이용하여 측정한 결과 대부분 흘란다이트가 함유된 Ku 시료의 양이온 교환능이 146.3 meq/100 g으로 가장 높게 나타나고 있으며, Ya-A 및 Ya-B의 시료는 각각 130.8, 127.0 meq/100 g으로 측정 되었으며 반면에 Po의 경우 108.1 meq/100 g으로 가장 낮게 나타났다(Table 4).

흡착 평형 실험

4종의 천연 제올라이트의 시간에 변화에 따른 Cs 및 Sr의 흡착 평형 실험결과를 Fig. 3 및 4에 각각 나타내었다. 우선 Cs의 흡착을 비교해 보면 4종의 시료에서 모두 24시간 이내에 흡착평형에 도달한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 그리고 흡착 실험 후 6시간 이내에 대부분의 흡착이 이루어졌으며 최종적으로 Ya-A의 시료가 가장 높은 흡착률을 보이고 있으며 나머지 3종의 시료는 비슷한 흡착률을 보이고 있다.

Sr 이온의 흡착 평형 실험에서도 대부분의 흡착이 6시간 이내에 일어났으며 또한 24시간 이내에 흡착평형에 도달함을 확인할 수 있었다(Fig. 4). Cs의 흡착 평형실험과 달리 Sr의 흡착평형 실험에서는 4종의 시료 모두 비슷한 흡착률을 나타내고 있다.

단일성분 등은 흡착 실험

4종의 천연 제올라이트 시료에 대한 Cs 및 Sr의 흡착거동 및 최대 흡착량을 알아보기 위해 Cs 및 Sr의 농도를 1 ~ 300 ppm의 범위에서 흡착 실험

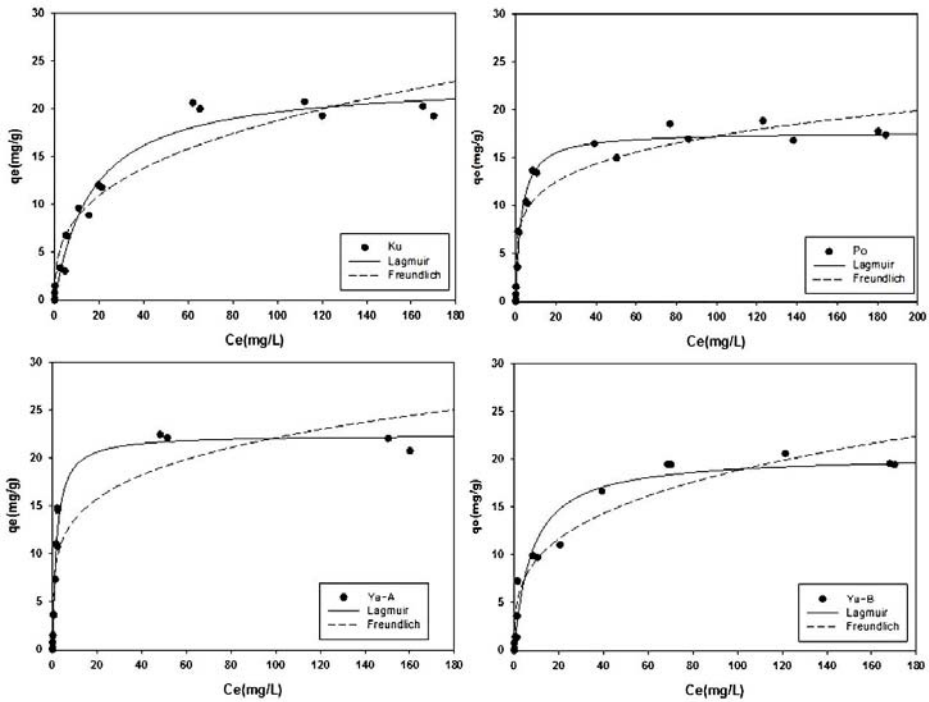


Fig. 5. Sorption isotherms of Cs on natural zeolites.

한 결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용하여 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 6 및 Table 5에 각각 나타내었다.

먼저 두 식에 대한 적합성을 상관계수(R^2)로부터 비교해보면, Cs의 흡착 실험결과에서는 Langmuir 식은 Ku, Po, Ya-A, 및 Ya-B가 각각 0.9757, 0.9904, 0.9901, 및 0.9757이고 Freundlich식의 경우는 각각 0.9741, 0.9727, 0.9479, 0.9741로 나타났다(Table 5). 그리고 Sr의 흡착 실험결과에서는 Langmuir식에서는 Ku, Po, Ya-A, 및 Ya-B가 각각 0.9757, 0.9904, 0.9901 및 0.9757로 나타났으며 Freundlich식의 경우 0.9741, 0.9727, 0.9479, 0.9741로 각각 나타났다(Table 5). 따라서 4종의 천연 제올라이트에 대한 Cs 및 Sr의 흡착평형 관계는 Langmuir 등온식이 더 적합함을 알 수 있었다. 그리고 Langmuir와 Freundlich의 주요 상수값을 살펴보면, Langmuir 흡착 등온식의 최대흡착량(Q_0)과 Freundlich 흡착 등온식의 흡착능력(K_F)을 나타내는 상수값 모두가 Cs의 경우 Ya-A가 가장 높게 나타났으며, Sr인 경우 Ku 및 Ya-A에서 높게 나타났(Table 5). 이러한 흡착 등온식에 대한

결과는 Cs 및 Sr의 임의의 농도에서의 흡착량과 최대 흡착량을 예측하는데 사용될 수 있을 뿐만 아니라 4종의 천연 제올라이트의 흡착 특성을 이해하는데 도움을 줄 수 있다.

토의 및 결론

본 연구에서는 방사성 액체 폐액으로부터 방사성 핵종인 Cs 및 Sr을 선택적으로 제거하기 위해 국내에서 산출되는 천연 제올라이트의 물리·화학적 특성 분석과 Cs 및 Sr의 흡착 실험을 통해 방사성 액체 폐기물 처리제로서의 이용가능성을 확보하고자 하였다. X-선 회절분석결과 Ku는 홀란다이트가 주성분이며, Po는 모데나이트, 클라이놉틸로라이트와 석영이 함유되어 있는 것으로 확인되었으며 Ya-A는 일라이트가 주성분으로 홀란다이트, 클라이놉틸로라이트와 석영이 일부 함유되어 있었다. 그리고 Ya-B는 Ya-A와 같이 일라이트가 함유되어 있으나 석영은 포함하고 있지 않으며 Ya-A와 비교 시 구성 비율의 차이가 확인되었다. 4종의 시료모두 동일하게 주성분인 Si 및

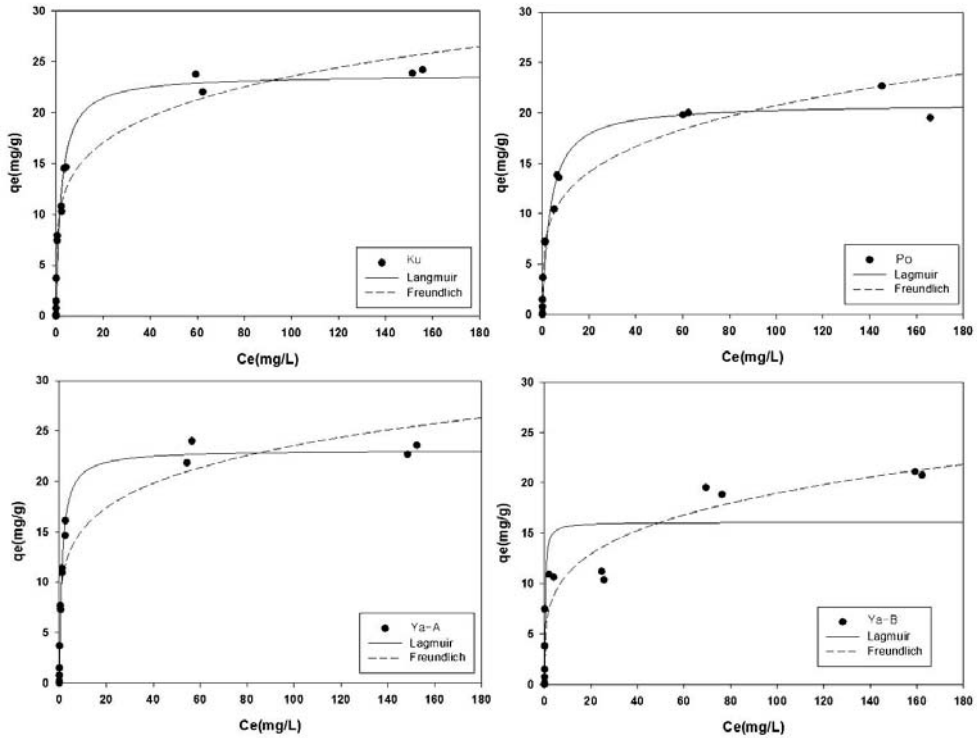


Fig. 6. Sorption isotherms of Sr on natural zeolites.

Al의 함량이 가장 높았으며 나머지 K, Fe, Ca, Na, 및 Mg이 함유되어 있었다. 특히 Ku에서는 Ca의 함량이 다른 시료보다 높게 나타났으며 양이온 교환능 또한 가장 높게 나타났다.

Cs 및 Sr에 대한 흡착결과 Langmuir식이 Freundlich식보다 더 잘 맞는 것으로 나타났으며, Cs의 흡착능에서는 Ya-A가 Sr의 경우 Ya-A 및 Ku가 우수하게 나타났다. 일반적으로 아주 작은 세공이 치밀하게 발달된 제올라이트는 겉표면적은 작지만 세공 내 표면적은 매우 넓어서 흡착 용량이 매우 크다고 알려져 있다(Lim *et al.*, 2002). 제올라이트는 세공이 매우 작아 흡착한 물질이 세공 내에 채워지고 나면 겉표면은 세공 내 표면에 비하여 매우 작아서 추가적인 흡착량은 무시하므로, 균일한 흡착점에 단일층으로 흡착이 일어난다는 Langmuir 흡착 등온선의 가정과 일치하지는 않지만 등온선 형태는 Langmuir 흡착 등온선을 따르는 것을 알 수 있다(서곤, 2005 a).

천연 제올라이트는 구성광물의 종류 및 함량에 따라 흡착 정도가 뚜렷하게 다르게 나타나고 있는

며, 이온반경이 큰 Cs^+ 은 제올라이트 골격의 8-ring에 선택성이 매우 높은 것으로 알려져 있다(Heo *et al.*, 1987a; Heo *et al.*, 1987b). Cs^+ 및 Sr^{2+} 의 제거에 사용되고 있는 홀란다이트와 클라이넨틸로라이트의 경우 골격에 8-ring이 풍부하여 상대적으로 Cs^+ 에 대한 선택성이 높으며 홀란다이트의 경우 클라이넨틸로라이트에 비해 Si/Al 비가 낮아 이온교환률이 우수한 것으로 알려져 있다(Yang and Armbruster, 1996; Abusafa and Yucel, 2002). 또한 일라이트는 층상화합물로서 Cs 및 Sr에 대한 제거율이 높은 물질로 보고되고 있다(Cornell, 1992). 따라서 Ya-A가 흡착률이 높은 것은 홀란다이트와 일라이트의 함량이 높기 때문이라 할 수 있다. 양이온 교환능 분석 결과가 가장 높게 나타난 Ku가 홀란다이트의 함량이 높음에도 불구하고 Cs 흡착률이 Ya-A보다 낮게 나타난 것은 2가 양이온인 Ca의 함량이 상대적으로 많은 Ku를 양이온 교환능 분석 실험과는 다르게 Cs 흡착능 실험시 전처리 없이 흡착능 실험을 수행하였기 때문이라 할 수 있다.

Table 5. Isotherm constants for adsorption of Cs and Sr on natural zeolites

Ion	Sample	Langmuir ^a constants			Freundlich ^b constants		
		Q ₀ (mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _F (mg/g)	N	R ²
Cs	Ku	20.4327 (2.3121) ^c	0.1294 (0.0241)	0.9757	4.8092 (0.2362)	0.2966 (0.0144)	0.9741
	Po	17.6977 (2.5422)	0.3571 (0.0132)	0.9904	6.7946 (0.3274)	0.2031 (0.0168)	0.9727
	Ya-A	22.4630 (1.2454)	0.5691 (0.0325)	0.9910	8.3978 (0.3896)	0.2106 (0.0234)	0.9479
	Ya-B	20.4327 (2.6251)	0.1294 (0.0126)	0.9757	4.8092 (0.4257)	0.2966 (0.0156)	0.9741
Sr	Ku	23.6975 (1.4682)	0.4689 (0.0125)	0.9810	9.3580 (0.2698)	0.2004 (0.0121)	0.9798
	Po	20.9303 (2.6541)	0.2967 (0.0147)	0.9640	6.9204 (0.2855)	0.2395 (0.0136)	0.9527
	Ya-A	23.1313 (2.7254)	0.8968 (0.0324)	0.9921	9.8776 (0.3123)	0.1888 (0.0145)	0.9487
	Ya-B	16.1031 (1.6983)	3.7494 (0.0247)	0.9110	6.3562 (0.2164)	0.2379 (0.0147)	0.9100

^aqe = [Q₀bC_e]/[1+bC_e], qe is the equilibrium adsorbed concentration, C_e is the equilibrium solution concentration, Q₀ is the maximum adsorption capacity, b is the equilibrium constant

^bqe = K_FC_eⁿ, qe is the equilibrium adsorbed concentration, K_F is the adsorption capacity at unit concentration, n is the adsorption intensity

^cstd. error

본 연구결과 4종의 천연 제올라이트 중 일라이트와 홀란다이트의 함량이 높은 Ya-A가 Cs 및 Sr에 대한 제거능이 우수하여 투여량을 적절히 조절할 경우 방사성 폐액속의 Cs 및 Sr을 효율적으로 제거할 수 있는 물질로 된다. 이 제올라이트는 쉽게 채굴이 가능하므로 다른 종류의 흡착제들에 비해 경제적인 측면에서 높은 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 정부(미래창조 과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력연구개발사업, No. NRF-2012M2A8A5025658).

참 고 문 헌

- 서곤 (2005 a) 제올라이트 첫걸음, 전남대학교출판부, 광주, 60.
- 서곤 (2005 b) 제올라이트 첫걸음, 전남대학교출판부, 광주, 189.
- Abusafa, A., and Yucel, H. (2002) Removal of ¹³⁷Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite:clinoptilolite. Separation and Purification Technology, 28, 103-116.
- Breck, D.W.(1974) Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons, New York, 529.
- Choi, E.Y., and Kim, Y. (1999) Two anhydrous Zeolite X crystal structures, Ca₁₈Tl₅₆Si₁₀₀Al₉₂O₃₈₄ and Ca₃₂Tl₂₈Si₁₀₀Al₉₂O₃₈₄. Journal of the Korean Chemical Society, 43, 384-392.
- Colin, A.F., Jeremy, L.B., and Lau, Y.L. (2001) Solid-state NMR detection, characterization, and quantification of the multiple aluminum environ-

- ments in US-Y catalysts by ^{27}Al MAS and MQMAS experiments at very high field. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 5285-5291.
- Cornell, R.M., (1992) Adsorption behaviour of cesium on marl. *Clay Minerals*, 27, 363-371.
- Dyer, A., and Keir, D. (1984) Nuclear waste treatment by zeolites. *Zeolites*, 4, 215-217.
- Elizondo, N.V., Ballesteros, E., and Kharisov, B.I. (2000) Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 27-30.
- Faghihian, H., Marageh, M.G., and Kazemian, H. (1999) The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 655-660.
- Heo, N.H., Dejsupa, C., and Seff, K. (1987 a) Preparation and structure of fully Cs^+ -exchanged Zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 3943-3944.
- Heo, N.H., and Seff, K. (1987 b) Reaction of dehydrated Na12-A with cesium. synthesis and crystal structure of fully dehydrated, fully Cs^+ -exchanged Zeolite A. *Journal of the American Chemical Society*, 109, 7986-7992.
- Kamash, A.M.E. (2008) Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 432-445.
- Kim, H.S., Ko, S.O., and Lim, W.T. (2011) Single-crystal structure of partially dehydrated partially Mg^{2+} -exchanged Zeolite Y (FAU), $|\text{Mg}_{30.5}\text{Na}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{2.5} | [\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]$ -FAU. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 3696-3701.
- Kim, W.J., Yoo, J.C., Lee, M.C., and Lee, G.J. (1996 a) A study on the phase identification and ion-exchange behavior of NH_4^+ at natural zeolite. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 7, 43-50 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y., Kim, D.S., Jang, S.B., and Park, S.Y. (1996 b) Studies on the removal of metal ions with domestic pohang zeolites and synthetic zeolites. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 18, 587-602 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y., Kim, K.M., Jung, H.J., Kang, H.D., Kim, W., Doh, S.H., and Kim, D.S. (2005) Characteristics of sediment compositions and Cs adsorption on marine sediment near wuljin nuclear powerplant. *Economic and Environment Geology*, 38, 689-697 (in Korean with English abstract).
- Lim, W.T., Jang, B.D., Park, M., Jung, S.W., Chang, C.W., and Heo, N.H. (2002) A study on the synthesis of pure zeolite Rho. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 1-6 (in Korean with English abstract).
- Lim, W.T., Seo, S.M., Kim, K.H., Lee, H.S., and Seff, K., (2007) Six single-crystal structures showing the dehydration, deamination, dealumination, and decomposition of NH_4^+ -Exchanged Zeolite Y (FAU) with increasing evacuation temperature. Identification of a Lewis acid site. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18294-18306.
- Marinin, V.D., and Brown, G.N. (2000) Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters. *Waste Management*, 20, 545-553.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., and Plecas, I. (2007) Removal of Cs^+ , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Applied Clay Science*, 35, 139-144.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., and Wen, W. (2009) Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 914-920.
- Yang, M.S. (2009) Selection of adsorbents and evaluation of basic properties for removal of ions from liquid radioactive wastes. *Journal of Advanced Engineering and Technology*, 2, 189-194 (in Korean with English abstract).
- Yang, P., and Armbruster, T. (1996) Na, K, Rb, and Cs Exchange in heulandite single-crystals: X-ray structure refinements at 100 K. *Journal of Solid State Chemistry*, 123, 140-149.

접수일(2014년 2월 12일), 수정일(1차 : 2014년 3월 19일),
 게재확정일(2014년 3월 21일), 책임편집위원 : 이용재