

한국 구룡포산 천연 제올라이트의 이화학적 특성 및 Cs과 Sr 흡착 특성 연구

바야르사이칸 바트체첵¹ · 김후식^{1,2*} · 추현욱¹ · 박종삼³ · 임우택^{1,2*}

¹안동대학교 화학생명공학과

²안동대학교 분석과학기술연구소

³대구보건대학교 방사선과

A Study of Physicochemical Characteristics and Adsorption properties of Cs and Sr of Natural Zeolite from Kuryongpo in Korea

Bayarsaikhan Battsetseg¹, Hu Sik Kim^{1,2*}, Hyeon Uk Choo¹, Jong Sam Park³, and Woo Taik Lim^{1,2*}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Andong National University

²Analytical Science & Technology Institute, Andong National University

³Department of Radiologic Technology, Daegu Health College

요약: 국내 포항 소재 R사의 구룡포산 천연 제올라이트의 물리·화학적 특성을 규명하기 위해 X-선 회절 분석, X-선 형광 분석, 열 시차-열 중량 분석, 양이온 교환능 분석 및 세슘(Cs), 스트론튬(Sr) 흡착 실험을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과 모데나이트, 홀란드ایت, 클라이놉티로라이트 및 일라이트와 같은 광물이 함유되어 있으며, X-선 형광 분석 결과 SiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O, MgO, Fe₂O₃ 및 Na₂O 원소가 함유되어 있었다. 양이온 교환능은 148.6 meq/100 g이었으며 열시차 및 열중량 분석 결과 600 °C까지 열적으로 안정성이 우수한 것을 확인하였다. 시간에 따른 흡착 평형 실험 결과 세슘(Cs)의 경우 30분 이내 스트론튬(Sr)의 경우 8시간 이내에 평형에 도달하였으며 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착률은 각각 80% 및 18%를 보이고 있었다. 단일 성분 등온 흡착 실험 결과 Langmuir model에 부합하였으며 세슘(Cs) 최대 흡착량은 131.5 mg/g으로 높게 나타났으며 반면 스트론튬(Sr) 최대 흡착량은 29.5 mg/g로 낮은 흡착량을 나타내었다. 본 연구에 사용된 천연 제올라이트의 경우 클라이놉티로라이트, 홀란드ایت 및 모데나이트와 같은 8-ring을 포함하는 광물의 함량이 높아 세슘(Cs)에 대한 높은 선택성을 보여주고 있다.

핵심어: 천연 제올라이트, 양이온 교환, 특성분석, 세슘 이온, 스트론튬 이온

Abstract: X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis, thermal differential and thermogravimetric analysis, cation exchange capacity analysis, and Cesium (Cs), Strontium (Sr) adsorption experiments were performed to investigate the physical and chemical properties of natural zeolite from Guryongpo in Korea. As a result of X-ray diffraction analysis, minerals such as mordenite, heulandite, clinoptilolite, and illite are contained, and as a result of X-ray fluorescence analysis, elements such as SiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O, MgO, Fe₂O₃, and Na₂O are contained, and the cation exchange capacity was 148.6 meq/100 g. As a result of thermal differential and thermogravimetric analysis, it was confirmed that the thermal stability was excellent up to 600 °C. As a result of the adsorption equilibrium experiment over time, the equilibrium was reached within 30 min. for Cesium (Cs) and within 8 hr. for Strontium (Sr), and the adsorption rates of Cesium (Cs) and Strontium (Sr) were 80% and 18%, respectively. As a result of the single-component isothermal adsorption experiment, it conformed to the Langmuir model, and the maximum Cesium (Cs) adsorption amount was 131.5 mg/g, which was high, while the Strontium (Sr) maximum adsorption

*Corresponding author

Tel: +82-54-820-5454

E-mail: wtlim@anu.ac.kr, hudol75@nate.com

amount was 29.5 mg/g, which was low. In the case of the natural zeolite used in this study, the content of minerals including 8-rings such as clinoptilolite, heulandite, and mordenite is high, showing high selectivity for Cesium (Cs).

Keywords: Natural zeolite, Cesium ion, Strontium ion, Additional, Adsorbent, Radionuclide

서론

2022년 기준, 전세계적으로 원자력 발전소는 전 세계 총 에너지 생산량의 11%를 차지하고 있으며(Alam *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2022) 최근 유럽연합 의회를 통과함으로써 원자력이 녹색에너지로 분류되게 되었다. 하지만 원자력 발전은 핵연료 이용과정 및 예기치 않은 원전사고 시 발생하는 방사성폐기물의 처리문제가 지속적인 관심의 대상이 되고 있다. 일본 후쿠시마 원전 사고의 경우 향후 40년 동안 후쿠시마 재해를 복구하는데 35조 ~ 81조원의 비용이 소요될 것으로 추정되며(신정훈, 이춘원, 2023) 원전 사고로 인한 유출된 방사성폐기물은 해류를 통해 퍼져 나가 환경에 큰 피해를 주게 될 것이기 때문에 전 세계적인 문제를 일으키고 있다(최봉석, 구지선, 2011). ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{131}I , ^{90}Sr 등의 방사성 물질은 먹이사슬을 통해 환경으로 방출되어 인체에 축적될 수 있고(심정명, 2023), ^{137}Cs 와 ^{90}Sr 의 경우 반감기는 각각 30.23년과 28.9년으로 길어 지속적인 피해를 유발시킬 수 있다(Kumar *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021). 이에 친환경적, 고효율 제염 기술 개발이 시급한 실정이다(Kim *et al.*, 2022).

방사성 폐액으로부터 세슘(Cs)과 스트론튬(Sr)을 효과적으로 분리하기 위한 기술 개발은 전 세계적으로 지속적인 관심의 대상이 되어 왔으며, 화학적 침전법, 열적처리법, 용매추출법, 분리막법, 흡착법, 이온교환법 등 다양한 방법이 개발되고 있으며(Kim *et al.*, 2020), 이중 천연 제올라이트를 이용한 이온교환법은 높은 열적 및 화학적 안전성, 편리성, 높은 선택성, 저렴한 비용 등의 장점으로 인해 액체 방사성 폐기물의 처리에 가장 효과적인 방법으로 평가되고 있다(Kim *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2017). 이에 제올라이트를 ^{137}Cs 과 ^{90}Sr 방사성폐기물 처리시설의 충전재로 사용하여, 유출되는 방사성동위원소 물질을 흡수 제거하는 실험적 연구가 폭넓게 진행되고 있기도 하다(Kim *et al.*, 2014).

제올라이트는 산소 원자와 사면체로 배워된 규소 및 알루미늄 원자를 갖는 구조를 형성하는 물질로서, 이런 구조적 특징을 반영하여 결정성 알루미늄-실리케이트라고 하며 K, Na의 알칼리 금속과 Ca 등의 알칼리 토

금속, 그리고 물 분자 결정수를 함유하고 있다(Yoon *et al.*, 2020; Jimenez-Reyes *et al.*, 2021). 천연 제올라이트는 실험실에서 수열 반응을 통해 합성 제올라이트가 합성되듯 자연에서 제올라이트의 결정화 반응이 진행되며 천연 제올라이트가 생성된다. 주로 화산에서 분출된 화산재는 실리케이트 혼합물과 알칼리성 알루미늄 네이트로서 호수에 퇴적되면 낮은 층에서 높은 압력에서 열수 반응이 일어나고, 퇴적 화산대에서 제올라이트가 생성되며 지층수, 열수 및 바닷물 등 어떤 물에 어떤 물질이 노출되었는지에 따라 제올라이트의 종류, 분포 형태 및 혼합된 물질의 종류가 달라진다(서곤 2005). 합성 제올라이트에 비해 천연 제올라이트는 상대적으로 저렴한 가격과 친환경적 특성으로 인해 폐수 처리, 각종 가스 제거, 방사성폐기물에서 방사성 물질 제거 등과 같이 다양한 분야에서 합성 제올라이트의 대안으로 많은 관심을 받고 있다(Kim *et al.*, 2014). 국내 천연 제올라이트는 경상남도 하동, 전남, 경상북도 영일만 일대에 비교적 풍부하고 퇴적물은 제3기 퇴적암에서 주로 발견되며 현재까지 13 종의 제올라이트가 확인되었다. 특히 감포와 영일지역에서 대부분 산출되어지고, 부존 규모나 품위를 감안하여 상업적 채굴이 가능한 천연 제올라이트는 모데나이트(mordenite), 홀란드다이트(heulandite), 클리네텔로라이트(clinoptilolite), 페리오라이트(perialite) 및 에리오나이트(erionite) 등으로 알려져 있다(노진환, 1989; 노진환, 2003). 구룡포산 천연 제올라이트는 주성분이 클리네텔로라이트(clinoptilolite), 홀란드다이트(heulandite)와 모데나이트(mordenite)가 혼재되어 있으며(Moon *et al.*, 2000) 제올라이트의 양이온 교환능이 다른 지역의 제올라이트보다 높게 나타난다고 보고되어 다양한 방면으로의 이용가능성이 매우 높다고 할 수 있다(Kim *et al.*, 2014). 이에 본 연구에서는 국내 포항소재 R사의 구룡포산 천연 제올라이트의 방사성 폐기물 처리제로서 이용가능성에 대한 정보를 제공하고자, X-선 회절 실험, X-선 형광 분석, 열 시차 및 열 중량 분석, 양이온 교환능 분석 및 세슘(Cs)과 스트론튬(Sr)흡착 특성 분석을 수행하였다.

연구 방법

실험장치

본 연구에서는 구룡포에서 채취한 포항 R사의 분말형태의 천연 제올라이트 시료의 입자 분포는 Mastersizer 3000 입자 크기 장치를 사용하여 분석을 수행하였다. 레이저 회절을 통한 레이저 빔이 분산된 미립자 시료를 통과할 때 산란하는 빛의 강도에 따른 각도 변화를 측정함으로써 입자 분포를 측정하는 방법으로 분석 조건은 시간 5초, 속도 2400 rpm 이고, 용매는 에탄올을 사용하여 측정하였다. R사의 분말형태의 천연 제올라이트 입자 분포 범위를 측정한 결과 D50의 크기는 약 10.8 μm 나타났다.

제올라이트의 광물상 동정

X-선 회절(XRD) 분석: 천연 제올라이트 시료를 Rigaku(Japan) Ultima-IV X-선 회절 장치를 이용하여 분석을 수행하였다. 분석 조건은 Cu K α (1.54 Å), 35 KV, 20 mA, 주사 속도 5°/min, 스텝 사이즈(step size)는 0.05°이고 X-선 회절 분석을 통해 얻은 회절 패턴은 PCPDF WIN 소프트웨어 프로그램을 사용하여 최고 정점(peak table)을 확인하였다. 이후에 XRD의 정점을 이용하여 시료에 함유된 제올라이트의 종류와 함량을 분석하였다(Kim *et al.*, 2014).

X-선 형광(XRF) 분석: 천연 제올라이트 시료에 분포된 원소 및 이들의 함량을 분석하기 위하여 Rigaku (Japan) 회사의 모델 ZSX Primus II를 이용하여 분석하였으며 분석은 분말 시료를 압축하여 시편을 제작한 후 가속전압 60 kV, 50 mA 조건하에서 Rh 타겟을 사용하여 X-선을 조사한 후 시료로부터 방출되는 원소의 특정 에너지를 갖는 형광 X-선을 측정하여 분석하였다(Kim *et al.*, 2014).

열시차(DTA) 및 열중량(TGA) 분석: 열시차 및 열중량 분석은 Rigaku(Japan)사의 모델 TG-1280를 이용하였다. 천연 제올라이트 시료 약 15 mg을 공기 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 실온에서 약 600 °C까지의 온도 범위까지 가열하여 분석을 수행하였다(Kim *et al.*, 2014).

양이온 교환능 측정(CEC): 양이온 교환능 측정은 다음과 같이 암모늄이온의 전처리 과정을 거친 제올라이트 시료를 이용하여 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 천연 제올라이트 10 g을 넣어 24시간 동안 교반 하여 반응을 시킨다. 반응이 완료된 시료를 증류수로 10 회 이상 세척한 뒤 여과 후 건조한다. 상기 건조된 시료를 킬달 증류관을 이용하여 증류과정을 거친 후 증류된 용액에 황산 표준 용액을 이용하여 적정 과정을 거쳐 소모된 황산 표준용액의 양을 측정하였다. 적정에 의해 소모된 표준 황산 용액의 양을 사용하여 다음 식을 사용하여 이온 교환용량을 계산하였다(Kim *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2017).

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

여기서, T 및 B는 증류 용액 및 Blank의 적정에 소모된 황산 표준용액의 양을 나타낸다. f, N, 그리고 W는 각각 황산 표준액의 보정치, 황산 표준액의 normality, 그리고 제올라이트 시료의 무게를 나타낸다(Kim *et al.*, 2014).

Cs 및 Sr 흡착

시간에 따른 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착특성 및 속도를 알아보기 위한 흡착 평형 실험은 50 °C의 건조 oven에서 24시간 동안 건조한 포항 R사의 분말형태의 천연 제올라이트 시료 0.1 g을 삼각플라스크에 넣고 100 ppm의 CsNO₃ 및 Sr(NO₃)₂ 용액 150 ml를 각각 첨가한 후 shaking incubator를 이용하여 실온에서 24시간 동안 100 rpm의 속도로 흡착 평형에 도달할 때까지 흡착 반응을 수행하였다(Kim *et al.*, 2014). CsNO₃ 및 Sr(NO₃)₂ 용액의 pH는 HI 9124 모델 pH meter로 측정하였으며 초기 CsNO₃ 및 Sr(NO₃)₂ 용액의 pH는 약 5~pH는 6을 나타냈다. 시간 변화에 따른 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr) 이온의 흡착량 변화는 일정한 시간마다(반응 시작 후 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간 및 24시간)원심분리기(Small High Speed Refrigerated Centrifuge, Mega 17R)에서 3000 rpm으로 약 5분 동안 원심분리하여 용액과 시료를 분리한 다음 상등액 일부를 채취한 후 0.2 μm Membrane Filter(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과한 다음 세슘(Cs)은 ICP-MS(Agilent-7800)로 스트론튬(Sr)은 ICP-OES (Agilent-5110)로 각각 용액속에 존재하는 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 양을 분석하였다(Kim *et al.*, 2014).

Cs 및 Sr 단일성분 등은 흡착 실험

단일성분에서의 등은 흡착 실험은 세슘(Cs) 및 스트

론튬(Sr)의 흡착거동 및 흡착량을 알아보기 위해 천연 제올라이트 0.1 g과 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 초기 농도가 10~2000 ppm인 CsNO₃ 및 Sr(NO₃)₂ 용액 15 ml를 conical tube에 넣은 후 shaking incubator에서 실온에서 24시간 동안 교반 시켰다. 흡착반응이 완료된 시료를 3000 rpm으로 5분간 원심분리 한 후, 상등액 10 mL를 채취한 다음 0.2 μm Membrane Filter(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과하였다. 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 농도는 각각 ICP-MS(Agilent-7800)와 ICP-OES(Agilent-5110)를 이용하여 용액 속에 존재하는 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 양을 분석하였다(Kim *et al.*, 2014). 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착량(q)은 초기농도를 C₀로, 평형 후의 농도를 C_e로 정의 후 다음 식 (2)을 이용하여 계산하였다.

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / M \quad (2)$$

여기서, q_e는 평형 상태에서의 g 당 흡착된 흡착질의 질량(mg/g), C₀는 흡착 초기 농도(mg/L), C_e는 평형 후 용액 중 흡착질의 평형 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), 그리고 M은 흡착제 투여량(g)이다(Kim *et al.*, 2014).

또한, 천연 제올라이트 시료에 대한 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착 거동 및 최대 흡착량을 알아보기 위해 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용하여 평가하였다. Freundlich 흡착 등온식의 가정은 아래와 같다. 불균일한 표면에서의 흡착이 일어나며 흡착자리마다 다른 엔탈피를 가지며, 흡착질(adsorbate) 간 상호작용이 존재한다.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

여기서, q_e와 C_e는 각각 평형상태에서의 흡착량(mg/g) 및 평형 농도(mg/L)를 의미하며, K_f와 n은 Freundlich 상수(L/mg)이다(Kim *et al.*, 2014).

Langmuir 등온흡착식은 몇 가지 가정을 갖는다. 흡착 상은 단일 분자 층이다. 한정된 표면에만 흡착할 수 있으며, 표면에 흡착된 용질 물질은 그 두께가 분자 한 개다. 즉, 평형상태에서 흡착 속도는 흡착제 표면에서의 탈착 속도와 같다.

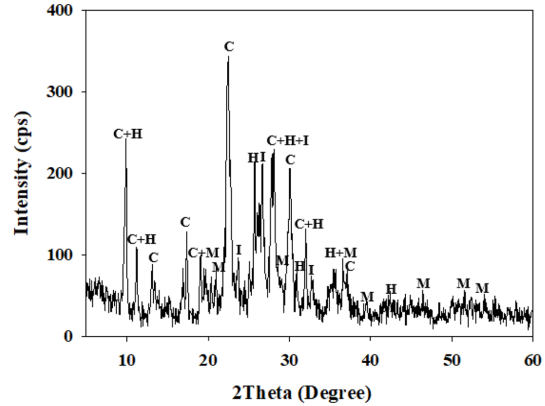


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolite (C: Clinoptilolite, H: Heulandite, M: Mordenite, I: Illite).

$$q_e = [Q_0 - bC_e] / [1 + bC_e] \quad (4)$$

여기서, q_e는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), Q₀는 흡착제의 최대 흡착량(mg/g), C_e는 평형상태에서의 수용액 내 농도(mg/L), 그리고 b는 Langmuir 상수(L/mg)이다.

연구 결과

천연 제올라이트의 광물 동정 비교

본 시료의 경우 클라이네틥로라이트, 홀란다이트 및 모데나이트가 각각 28.4%, 29.0% 및 7.6%의 비율로 존재하였고, 일라이트가 35.1%로 많은 양이 함유되어 있었다(Table 1). 이 결과는 이전의 포항 및 경주 지역에서 채취한 천연제올라이트의 특성 분석 결과 비슷한 경향을 보여주고 있으나 상대적으로 일라이트의 함량이 많은 것을 볼 수 있었다(Battsetseg *et al.*, 2022).

X선 형광(XRF) 분석

천연 제올라이트를 구성하는 원소와 그 함량을 분석한 결과 SiO₂과 Al₂O₃의 함량이 각각 72.85 및 15.03 wt%였으며, K₂O, Na₂O, CaO, MgO 및 Fe₂O₃이 각각 3.25, 2.97, 2.30, 0.98 및 1.76 wt%로 특히 K₂O가 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다(Table 2).

Table 1. Results of the semi-quantitative mineralogical analysis with PCPDF WIN software

Mineral (%)				
Clinoptilolite	Heulandite	Mordenite	Illite	Quartz
28.4	29.0	7.6	35.1	-

Table 2. XRF result of natural zeolite

Element (%)							Total
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	
72.85	15.03	3.25	2.97	2.30	0.98	1.76	99.14

열시차(DTA) 및 열중량(TGA) 분석

열분석 결과를 이용하여 온도 상승에 따른 제올라이트 내 수분의 상태 및 존재 여부, 탈수 온도에 따른 제올라이트 구조의 열적 안정성을 검증하고자 하였다. 일반적으로 제올라이트는 Si/Al 비율에 따라 다른 특성을 나타내며, 물과 탈수는 양이온의 종류와 제올라이트 골격체의 성질에 따라 달라지는 경향을 보여주고 있다 (Kim *et al.*, 2014).

분석 결과 약 100 °C 내의 부근까지 뚜렷한 흡열 피크를 확인할 수 있었으며, 온도의 증가에 따라 지속적인 중량 감소를 확인할 수 있었다. 또한 시료에 포함되어 있는 유기물질의 연소에 기인한 약한 발열 신호가 200 °C 부근에서 나타나고 있었다(Fig. 2). 시료의 무게 감소는 -1.69 mg로 나타났으며, 초기 무게인 15 mg에 대비 약 11.26%로 감소한 것으로 나타났다. 600 °C까지 제올라이트 분해에 의한 두드러진 발열 신호가 관측되지 않는 것으로 보아 열적으로 안정성이 우수한 것으로 판단 되어진다. 본 시료의 열중량 분석 결과는 이전의 몽골, 한국 및 미국산 천연 제올라이트 시료에서 보이는 흡열, 발열 및 열중량 신호의 경향과 비슷한 결과를 보여주고 있다(Battsetseg *et al.*, 2022).

양이온 교환능 측정

킬달 질소 정량법을 이용하여 천연 제올라이트 시료에 대한 양이온 교환능을 측정 한 결과 주로 클라이놉티로

라이트 및 홀란다이트가 함유된 본 시료의 양이온 교환능은 148.6 meq/100 g으로 나타났다. 이전의 국내 경상북도 포항 및 경주지역에서 채취한 한국 천연 제올라이트 시료들의 양이온 교환능 값이 108.1~146.6 meq/100 g 정도 나타났으며, 이중 홀란다이트가 함유된 Ku 시료의 양이온 교환능은 146.6 meq/100 g으로 다른 시료 보다 높은 결과를 나타내고 있었다(Kim *et al.*, 2014). 따라서 본 시료 양이온 교환능은 이전의 한국 천연 제올라이트 시료들과 비교하여 최상위의 높은 결과를 보여주고 있음을 알 수 있었다. 이는 천연 제올라이트 시료내에 이온교환능을 가지는 광물(클라이놉티로라이트 : 28.4%, 홀란다이트: 29.0%, 모데나이트 : 7.6%)의 함량이 상대적으로 높기 때문 인 것으로 추측 된다.

Cs 및 Sr 흡착

천연 제올라이트의 시간 변화에 따른 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr) 흡착 평형 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 세슘(Cs)의 경우 초기부터 꾸준히 증가하여 30분 이내에 대부분의 흡착이 이루어졌으며, 약 80%의 흡착률을 보이고 있었다(Fig. 3-A). 반면 스트론튬(Sr)의 경우 8시간 이내에 대부분의 흡착평형이 이루어졌으며 약 18%의 흡착률을 보여주었다(Fig. 3-B). 본 연구 결과 천연 제올라이트에서 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr) 이온 흡착시 세슘 (Cs)이 스트론튬(Sr) 보다 상대적으로 흡착평형에 도달하는 시간이 빠르고 흡착률도 매우 높게 나타나고 있는 것으로 보아, 본 시료는 스트론튬(Sr) 보다 세슘(Cs) 흡착에 더 효율적으로 작용하는 것을 확인 할 수 있었다.

단일성분 등온 흡착 실험

세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착 거동 및 최대 흡착량을 알아보기 위해 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 농도를 10~2000 ppm의 범위에서 흡착 실험한 결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용하여 평가하였다. 그 결과는 Fig. 4A,B 및 Table 3에 각각 나타내었다.

Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 대한 적합성을

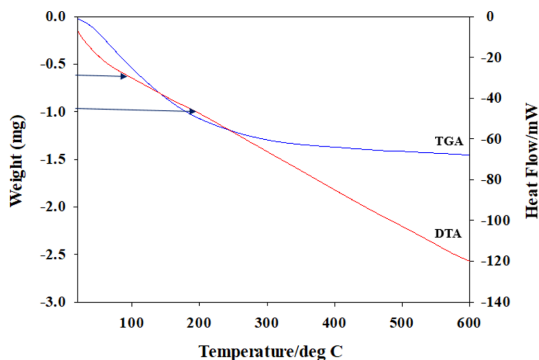


Fig. 2. DTA and TGA of natural zeolite.

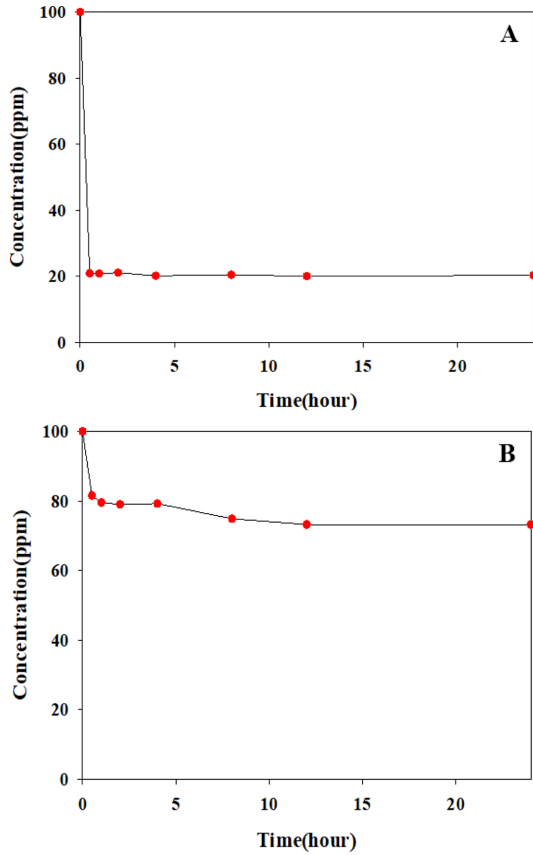


Fig. 3. Sorption kinetics of natural zeolite (A-Cs, B-Sr).

상관계수(R^2)로부터 비교해보면, 세슘(Cs) 흡착 실험 결과에서는 Langmuir 모델은 0.9089로 나타났으며, Freundlich 모델은 0.8132으로 나타났다(Table 3). 스트론튬(Sr)의 흡착 실험 결과에서는 Langmuir 모델에서는 0.9214, 나타났으며 Freundlich 모델은 0.8279으로 나타났다(Table 3). 따라서 본 시료에 대한 세슘(Cs) 및

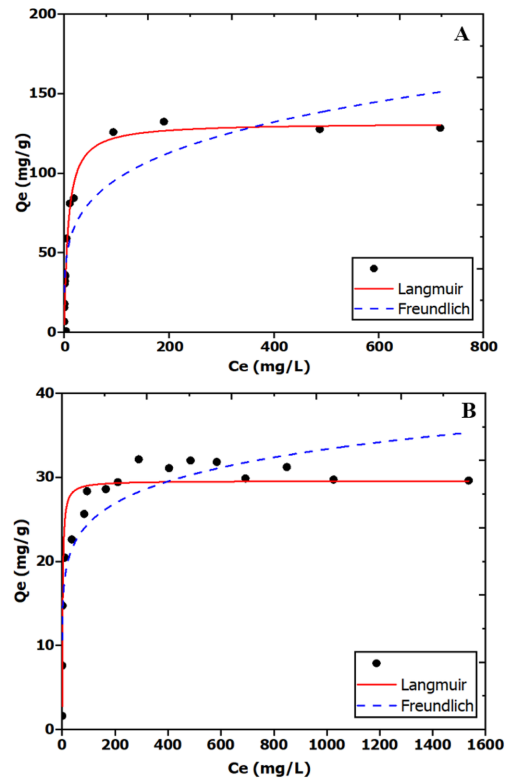


Fig. 4. Sorption isotherm of natural zeolite (A-Cs, B-Sr).

스트론튬(Sr)의 흡착평형 관계는 Langmuir 모델이 더 적합함을 알 수 있었으며, 천연 제올라이트에 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착은 화학적 흡착이 일어났음을 예측할 수 있다. 화학적 흡착은 흡착제와 흡착제 사이의 화학적 상호 작용으로 인해 발생하며, 흡착제는 흡착제 표면에 단 하나의 층을 형성하는데, 제올라이트의 경우 일반적으로 이온교환반응에 의해 물질의 흡착이 일어나므로 위의 결과와 일치함을 보여주고 있다(Kam *et*

Table 3. Isotherm constants for adsorption of Cs and Sr on natural zeolite

Ion	Langmuir ^a constants			Freundlich ^b constants		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
Cs	131.5951 (7.8972) ^c	0.1328 (0.0329) ^c	0.9089	33.4902 (6.0663) ^c	0.2290 (0.0341) ^c	0.8132
Sr	29.5751 (0.7245) ^c	0.5186 (0.1408) ^c	0.9214	13.2565 (1.6189) ^c	0.1335 (0.0205) ^c	0.8279

^a $q_e = [Q_0 b C_e] / [1 + b C_e]$, q_e is the equilibrium adsorbed concentration, C_e is the equilibrium solution concentration, Q_0 is the maximum adsorption capacity, b is the equilibrium constant

^b $q_e = K_f C_e^n$, q_e is the equilibrium adsorbed concentration, K_f is the adsorption capacity at unit concentration, n is the adsorption intensity
^cstd. error

al., 2018).

세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 최대 흡착량은 각각 131.59 mg/g 및 29.5 mg/g로 나타났으며, 스트론튬(Sr)에 비해 세슘(Cs)의 최대 흡착량이 매우 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다(Table 3). 이는 천연 제올라이트 내 함유된 광물의 종류 및 함량과 더불어 이온 교환되는 이온의 흡착특성과 관련이 있다고 할 수 있다.

6-ring과 8-ring을 함유한 제올라이트-A를 이용한 이전의 Cs⁺ 이온의 선택성 연구에서 상대적으로 큰 Cs⁺ 이온은 6-ring 보다 8-ring 사이트에 우선적으로 점유하는 경향을 보이고 있음이 보고되었다(Lee et al., 2017). 또한 Cs⁺ 이온은 8-ring 함유된 차바자이트 및 모데나이트 제올라이트에서 매우 높은 이온교환능을 보여주는 것으로 보고되었다(Kwon et al., 2021).

반면에 상대적으로 이온 크기가 작은 스트론튬(Sr)의 경우 8-ring과 같은 큰 채널에는 불안정하여 최대 흡착량이 낮았으며, 이는 이전의 방사성 핵종 제거에 우수한 흡착제로 알려진 Titanosilicate를 이용한 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착 실험 연구에서 보고 되었다(Tripathi et al., 2003). 따라서 상대적으로 이온 변경이 작은 Sr²⁺ 이온은 6-ring의 중심에 매우 안정적으로 위치하는 반면 상대적으로 이온변경이 큰 Cs⁺ 이온은 8-ring에 안정적으로 위치한다. 이는 이온교환되는 양이온과 자리의 크기에 따른 선택성이 원인으로 작용하기 때문이다(Kim et al., 2014).

본 연구에서 사용된 천연 제올라이트에 주로 함유된 광물인 클라이놉티로라이트와 홀란다이트는 8-ring (4.6×3.6 Å) 및 10-ring(7.5×3.1 Å)의 채널 구조로 되어 있으며 모데나이트는 5-ring, 12-ring(6.5×7 Å), 8-ring (2.6×5.7 Å) 및 4-ring의 채널 구성되어 있다(Kwon et al., 2021). 따라서 구룡포에서 채취한 포항 R사의 천연 제올라이트 시료의 경우 8-ring이 풍부한 제올라이트로 구성됨과 동시에 양이온 교환능이 뛰어나 세슘(Cs)에 대한 선택성이 뛰어난 것으로 판단된다. 반면에 상대적으로 이온크기가 작은 스트론튬(Sr)의 경우 8-ring과 같은 큰 채널에는 불안정하여 최대 흡착량이 상대적으로 낮게 나타나고 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 천연 제올라이트는 8-ring이 풍부한 제올라이트로 구성되어 있어 상대적으로 이온변경이 큰 세슘(Cs) 이온의 경우 8-ring에 매우 안정적으로 위치하므로 이온교환되는 양이온과 제올라이트 구조내 ring의 크기에 따른 선택성이 원인으로 작용하여 세슘(Cs) 이온의 흡착량이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다(Kim et al., 2014).

결 론

본 연구에서 구룡포산 포항 R사의 천연 제올라이트의 물리·화학적 특성을 분석한 결과 클라이놉티로라이트, 홀란다이트 및 모데나이트 같은 광물의 조합으로 이루어져 있었으며 일라이트와 같은 광물이 불순물로 함유되어 있었다. X-선 형광 분석 결과는 SiO₂, Al₂O₃, K₂O, CaO, Na₂O, MgO 및 Fe₂O₃ 등이 함유되어 있었으며, 양이온 교환능은 148.6 meq/100 g으로 비교적 높은 교환능을 보여주었다. 열중량 및 열시차 분석 결과 제올라이트 내 함유된 수분의 탈수 및 흡착된 물질의 탈착으로 인한 흡열 피크와 유기물질의 연소에 기인한 약한 발열 피크를 확인할 수 있었으며, 600 °C까지 두드러진 발열 피크가 관측되지 않아 시료가 열적으로 안정성이 매우 우수한 것으로 확인되었다. 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 시간에 따른 흡착 평형 실험 결과 세슘(Cs)의 경우 30분 이내 Sr의 경우 8시간 이내에 흡착 평형에 도달하였으며, 세슘(Cs)에 대한 흡착률이 80%로 비교적 높게 나왔다. 반면 스트론튬(Sr)의 경우는 약 18%로 상대적으로 낮은 흡착률을 보이고 있었다. 세슘(Cs)과 스트론튬(Sr)의 최대 흡착량은 각각 131.59 mg/g과 29.5 mg/g로 나타났다. 따라서 본 연구에 사용된 천연 제올라이트의 경우 클라이놉티로라이트, 홀란다이트 및 모데나이트와 같은 8-ring을 포함하는 광물의 함량이 높아 세슘(Cs)에 대한 높은 선택성을 보여주고 있어 방사성 폐기물에서 방사성 세슘(Cs)을 선택적으로 제거하는 흡착제로 사용되어질 수 있을 것으로 사료되어진다.

사 사

이 성과는 정부(과학기술 정보 통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: 2021R1F1A1062352).

REFERENCES

- 서근, 제올라이트 첫걸음, 한국제올라이트 학회, 2005.
 노진환, 1989, 영일 지역산 홀란다이트군 불석에 대한 열화학적 연구. 지질학회지, 25(2), 123-136.
 노진환, 2003, 천연 제올라이트의 수환경 개선용 기능성 소재로의 활용에 관한 연구(I): 국내산 제올라이트의 양이온 교환 특성. 광물과 암석, 16(2), 135-149.
 최봉석, 구지선, 2011, 방사성물질에 의한 해양오염에 대한

- 국가책임-후쿠시마 원자력발전소 사고에 대한 일본의 국가책임을 중심으로. 환경법연구, 33(1), 225-251.
- 신정훈, 이춘원, 2023, 원자력손해배상제도의 배상 실효성 확보방안에 관한 연구. 부동산법학, 27(1), 53-75.
- 심정명, 2023, 후쿠시마 원전사고 이후의 문학에 나타난 방사능과 경계. 횡단인문학, 93-122.
- Alam, F., Sarkar, R. and Chowdhury, H., 2019, Nuclear power plants in emerging economies and human resource development: A review. Energy Procedia, 160, 3-10.
- Battsetseg, B., Kim, H.S., Kim, Y.H., Kim, J.J. and Lim, W.T., 2022, Comparative Analysis of the Characteristics of Natural Zeolites from Mongolia, Korea, and United State. Korean Journal of Mineralogy and Petrology, 35(2), 141-151.
- Jimenez-Reyes, M., Almazan-Sanchez, P.T. and Solache-Rios, M., 2021, Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review. Journal of Environmental Radioactivity, 233, 106610.
- Kam, S.K. and Lee, M.G., 2018, Adsorption characteristics of antibiotics amoxicillin in aqueous solution with activated carbon prepared from waste citrus peel. Applied Chemistry for Engineering, 29(4), 369-375.
- Kim, H.S., Park, W.K., Lee, H.Y., Park, J.S. and Lim, W.T., 2014, Characterization of natural zeolite for removal of radioactive nuclides. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 27(1), 41-51.
- Kim, S., Kim, Y., Kang, S., Oh, D. and Lee, W., 2016, Removal of Cs and Sr in water using chemical and natural coagulants. Journal of Korean Society of Environmental Engineering, 38(12), 662-666.
- Kim, H.S., Moon, D.J., Yoo, H.Y., Park, J.S., Park, M. and Lim, W.T., 2020, A crystallographic study of Sr^{2+} and K^+ ion exchanged zeolite Y (FAU, $\text{Si}/\text{Al}=1.56$) from binary solution with different mole ratio of Sr^{2+} and K^+ . Journal of Porous Materials, 27(1), 63-71.
- Kim, T.Y., Park, H.M., Song, Y.S. and Lee, U.J., 2022, A Study on the Decontamination of Cs-137 and Sr-90 Contained in the Liquid Radioactive Waste Discharged from the Spent Fuel Storage Tank Using Microalgae. Resources Recycling, 31(5), 20-25.
- Kumar, S. and Rao, R.V., 2021, Mass transfer studies in a micromixer-settler: extraction of Ce and Sr with CCD-PEG-400 solvent from simulated acidic radwaste solutions. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 329(1), 351-357.
- Lee, M.G., Kam, S.K. and Suh, K.H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon. Journal of Environmental Science International, 21(5), 623-631.
- Lee, H.Y., Kim, H.S., Jeong, H.K., Park, M., Chung, D.Y., Lee, K.Y., Lee, E.H. and Lim, W.T., 2017, Selective removal of radioactive cesium from nuclear waste by zeolites: on the origin of cesium selectivity revealed by systematic crystallographic studies. The Journal of Physical Chemistry C, 121(19), 10594-10608.
- Moon, J.M., Chung, J.S. and Sun, D.S., 2000, A study on ammonia removal properties using clinoptilolite Part 1: characterization of clinoptilolite and ammonia removal properties in batch reactor. Hwahak Konghak (Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers), 38.
- Tripathi, A., Medvedev, D.G., Nyman, M. and Clearfield, A., 2003, Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite topology. Journal of Solid State Chemistry, 175(1), 72-83.
- Yoon, C.B. and Lee, H.S., 2020, Study on the Effect of Fineness and Substitution Rate of Natural zeolites on Chemical and Physical Properties of Cement Matar. Journal of the Korea institute for structural maintenance and inspection, 24(3), 96-103.
- Yang, H.M., Park, C.W., Kim, I., Yoon, I.H. and Sihm, Y., 2021, Sulfur-modified chabazite as a low-cost ion exchanger for the highly selective and simultaneous removal of cesium and strontium. Applied Surface Science, 536, 147776.

Received June 12, 2023

Review started June 14, 2023

Accepted June 27, 2023

[저 자 정 보]

- 바이르사이칸 바트체첵 : 안동대학교 화학생명공학과/대학원생
- 김후식 : 안동대학교 화학생명공학과; 안동대학교 분석과학기술연구소/연구원
- 추현옥 : 안동대학교 화학생명공학과/대학원생
- 박종삼 : 대구보건대학교 방사선과/교수
- 임우택 : 안동대학교 화학생명공학과; 안동대학교 분석과학기술연구소/교수