

# 개질 점토 및 생선뼈를 이용한 토양 내 방사성 핵종(Co, Sr) 흡착 및 탈착 특성 평가

강 경 찬\*

한국생산기술연구원 해양플랜트기자재R&D센터

## Assessment of Radionuclides(Co, Sr) Adsorption and Desorption Characteristics in Soil Using Modified Clay and Fish Bones

**Kang Kyungchan\***

*Offshore Plant Resources R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology,  
16, Mieumsandan 5-Ro 41Beon-Gil, Gangseo-Gu, Busan 46744, Republic of Korea*

### ABSTRACT

The improper management of radioactive waste or accidents caused by natural disasters can result in the release of radioactive materials into the surrounding environment, potentially leading to soil and groundwater contamination by radionuclides. In this study, adsorption-desorption behaviors of the radionuclides (cobalt and strontium) in natural soil, montmorillonite, Mn-PILC, Fe-PILC, and fishbone were investigated. Several models were used to predict adsorption isotherms of radionuclides on various adsorbents. Adsorption isotherms of cobalt and strontium in several adsorbents were examined at pH 5.5. The amount of sorbed cobalt and strontium were represented fishbone > natural soil > Mn-PILC > Fe-PILC > montmorillonite and natural soil > Mn-PILC > fishbone > Fe-PILC > montmorillonite, respectively. Adsorption data were fitted with several models such as Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Khan, and Generalized model. The results of curve fitting showed  $R^2 > 0.98$  in all of adsorption models, except  $Sr^{2+}$  adsorption onto montmorillonite. For modified clays (Mn-PILC, Fe-PILC), it is suggested that, unlike natural soils and fish bones, there are not only single adsorption mechanisms but also adsorption mechanisms based on chemical adsorption and surface charge. In the case of fish bones, due to the relatively higher adsorption capacity than modified clays and its characteristic of significant desorption, it is expected more suitable for the removal of radionuclides in aquatic environments than for the immobilization of radionuclides in soil.

**Key words:** Radionuclides, PILC, Fishbone, Adsorption, Desorption

### 1. 서 론

동북아시아는 세계적으로 핵산업의 밀집 지역으로 대한민국의 경우, 중국 등 3국이 보유하고 있는 원자력발전소의 수가 운영 중인 전 세계 원전 422기 중 97기(IAEA, 2023)로 약 23%를 차지하고 있다. 이러한 수많은 원자력 발전소뿐만 아니라 병원 및 연구소 등에서도 방사성 물질을 사용하게 되는데, 관련 시설의 운영 중에 방사성 폐기

물이 필수적으로 발생하게 된다. 이들을 중·저준위 방사성 폐기물이라 하며 동굴처분이나 천층처분 방식을 이용해 영구 처분한다. 그러나 방사성 폐기물의 부적절한 관리나 사고 등으로 방사성 물질이 주변 환경으로 유출되어 토양이나 지하수가 방사성 핵종으로 오염될 수 있다. 실제로 전 세계적으로 잘 알려진 1986년 체르노빌(Chernobyl) 원자력 발전소 사고 외에도 2005년 3월 아르헨티나 에제이자(Ezeiza) 방사성폐기물 처분장의 방사능 오염으로 주민 30만 명이 거주하는 지역 주변 토양의 약 2,500 ha가 방사성 핵종에 오염된 사건이 있었으며, 2011년에는 일본 도호쿠 지방 태평양 해역 지진으로 후쿠시마 지역의 원자력발전소가 폭발하는 사고가 있었다. 이처럼 원자력 발전소 및 관련 시설의 운영 중 다양한 사고에 의해 주

주저자: 강경찬, 수석연구원

\*교신저자: 강경찬, 수석연구원

Email: kckang@kitech.re.kr

Received : 2023. 11. 02 Reviewed : 2023. 11. 27

Accepted : 2023. 12. 14 Discussion until : 2024. 02. 29

변 환경으로 유출되어 오염원이 되는 방사성 핵종의 거동에 대한 연구 개발이 중요하다.

주변 환경으로 유출되었을 때 토양 및 수질오염 지속성이 높은 핵종 중 방사성동위원소의 분포비율, 반감기, 방사선에너지의 영향을 고려할 때 대표적인 핵종으로 거론되는 것이  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cs^{+}$ ,  $I^{-}$  등이 있다. 각 핵종별 대표적인 흡착소재는  $Sr^{2+}$ 의 경우 Potassium Titanate( $K_2Ti_4O_9$ ),  $Co^{2+}$ 와  $Cs^{+}$ 의 경우 Ferrocyanide compound(Prussian Blue,  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ),  $I^{-}$ 의 경우 Ag impregnated AC, Cu/Cu<sub>2</sub>O impregnated cellulose, Acid treated Activated Carbon 등이 있다(과기부, 2018). 이처럼 핵종별 방사능 흡착소재에 대한 연구는 활발히 진행되어 일부 상용 제품도 출시되어 있어 원자력 발전소 운영 및 해체 중의 제염에 사용되고 있지만, 사고와 같은 불특정 다수의 오염원에 대해서 적용하기에는 비용 소요가 큰 단점이 있다.

토양 표면에서 중금속의 흡착에 영향을 주는 대표적인 인자로는 이온강도, 양이온, 음이온, 그리고 유기 리간드(ligand)의 존재여부, 용액의 pH, 용액의 중금속 농도 등이 있고, 그 외에 외부 영향인자로 온도, 압력, 토양/용액 비 등도 있다. 무기물질 중 하나인 점토(clay)는 이온교환성 물질로서 양이온에 대한 흡착능과 이온 교환성, 흡수성이 크고 표면적이 넓어 중금속을 효과적으로 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 실제로 montmorillonite, smectite, kaolinite, bentonite 등에 대한 중금속 흡착 연구가 선행되었다(Dzombak et al., 1995; Kraepiel et al., 1999; Tsai et al., 2001). 점토의 표면을 산, 염기, 양이온 계면활성제 등을 이용한 화학적인 방법으로 개질(modification)할 수 있으며, 이를 통해 점토의 흡착용량을 개선시킬 수 있고, 개질된 montmorillonite가 구조적 특성과 이온교환 같은 화학적 특성으로 인해 수용액 상태에서 Cs와 Sr에 대해 경쟁 양이온이 존재하더라도 높은 선택적 흡착능을 가지는 것으로 확인되었다(Karamanis, 1997; Karamanis, 2007). 개질점토(PILC, Pillared clay)는 점토의 층과 층사이에 금속산화물을 이용하여 기둥(pillar)을 형성시켜 흡착 성능을 개선하는 것으로 특히 montmorillonite의 경우 점토 기본 격자내에 존재하는  $Al^{3+}$ 의 1/6 정도가  $Fe^{2+}$  또는  $Mg^{2+}$  등과 동형 치환되어 점토 기본 격자의 평면상에 영구 음전하(permanent negative charge)를 형성해 양이온에 대한 친화도가 증가한다고 보고되어 있다(Sparks, 2003). 그리고 manganese oxide 또는 iron oxide로 개질된 montmorillonite의 경우 높은 표면 전하를 띠게 되며(Murray, 1974), 이로 인해 흡착된 중금속은 chemisorption 또는 nonexchangeable 형태의 흡착을 나타

내는 것으로 보고되었다(Shin, 2005). 또한, 중금속의 제거에 natural apatite로써 fishbone과 crab shell의 연구도 이뤄졌는데, fishbone이 apatite보다 경제적이고 일부 중금속에 대한 제거 효율도 높아 수용액 상에서 2가 금속의 제거에 대해 효과적이라고 소개했고, crab shell을 이용해 수용액 상의 Cu와 Co에 대한 흡착 실험을 수행해 중금속 제거를 위한 apatite로써의 가능성을 보였다(Admassu and Breese, 1999; An et al., 2001; Raicevic, 2005; Amerkhanova et al., 2018).

본 연구에서는 국내 토양 환경에 적합한 방사성 핵종 오염토양 복원 기술의 개발을 궁극적인 목적으로 방사성 핵종 오염 토양의 원위치 고정화(in situ immobilization) 복원기술 개발의 데이터 확보를 위한 기초 연구를 수행하였다. 구체적으로 국내 자연토양과 montmorillonite, 개질된 Mn-PILC와 Fe-PILC, 생선뼈에 대한 코발트와 스트론튬의 흡/탈착 거동 및 특성을 각각의 단일 성분에 대해 평가하였고, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Khan, Generalized 모델로 흡착 및 탈착 특성 평가를 수행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 소재

#### 2.1.1. 자연 토양

대구광역시 소재 A정수장 내 야산에서 오염되지 않은 자연 토양을 채취한 후 3일 동안 자연건조 시키고, 표준 70 mesh 체로 체거름(sieving)한 후 플라스틱 용기에 담아 상온에서 보관하며 사용하였다. 자연 토양의 pH, BET, 수분함량, 원소분석 등을 통하여 기본적 특성을 알아보았으며, Table 1에 나타내었다.

#### 2.1.2. 천연 및 개질 점토

본 연구에서는 천연 점토로써 Montmorillonite-KSF (Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 사용된 montmorillonite는 제조과정에서 유기물질 등의 불순물이 함유되므로 이를 제거하기 위해 증류수를 이용한 예비 세척을 실시하였다. 증류수 1 L에 montmorillonite 30 g을 넣고 상온에서 교반기를 이용하여 300 rpm으로 3시간 교반 후, 3시간 침전시켰다. 상등액을 취하여 0.2  $\mu$ m의 막여과지(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)로 여과시킨 후, UV-visible spectrophotometer(SHIMADZU, UV-170)를 이용해 전 파장영역에서 불순물의 존재 여부를 확인하고, 상등액에 포함된 불순물의 peak가 사라질 때까지

**Table 1.** Characteristics of natural soil

Measurements		
pH	5.69	
BET	16.27 ± 0.0183	
Total carbon (weight %)	2.25	
Hydrogen (weight %)	1.27	
Oxygen (weight %)	12.71	
Nitrogen (weight %)	0.93	
Organic carbon (weight %)	2.25	
Carbonate carbon (weight %)	<0.02	
water content (%)	3.73	
Particle distribution	sandinine (K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ))(%)	29
	quartz (SiO <sub>2</sub> )(%)	32
	hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(%)	3
	albite (Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ))(%)	36

7~9회에 걸쳐 동일한 세척 과정을 반복했다. 세척된 montmorillonite는 60°C에서 48시간 건조시킨 후 유색병에 넣어 보관하였다.

망간 산화물을 이용한 montmorillonite의 개질에는 MnCl<sub>2</sub>(Shinyo chemical Co., <98%)와 NaOH가 사용되었다. 6 M의 NaOH에 montmorillonite(15 g)를 혼합한(90°C, 2 hr) 후 이 혼합물을 실온에서 2.5 M의 MnCl<sub>2</sub>(pH 1-2) 100 ml과 10 hr 동안 혼합하였다(Khraisheh at al., 2004, Al-Degs at al., 2001). 혼합물에서 montmorillonite와 상등액을 분리하고 수산화망간을 침전시키기 위하여 혼합물에서 분리된 montmorillonite를 실온에서 10 hr 동안 NaOH(6 M)와 혼합한 후 상등액을 버리고 montmorillonite를 공기 중에서 tray를 이용해 산화시켰다. 공기 중에 산화시킨 Mn-montmorillonite를 증류수로 1회 세척한 후 침전시켜 상등액을 버리고, 60°C에서 건조시켜 표준 70 mesh 체로 sieving한 후 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다.

철 산화물을 이용한 montmorillonite의 개질에는 montmorillonite 15 g에 FeCl<sub>3</sub>(Duksan Chemical Co., <98%; 7.8 g, 28 mmol)과 FeSO<sub>4</sub>(Duksan Chemical Co., <98%; 3.9 g, 14 mmol)의 혼합 용액 400 mL를 주입하고, 5 M NaOH(100 ml)를 한 방울씩 떨어뜨려서 iron oxide를 침전시켜 제조했다. 여기서 iron oxide는 독립적으로 합성되며, NaOH를 떨어뜨릴 때는 70°C로 가온시켜주며 교반하였다(Oliveira at al., 2003). 제조된 Fe-montmorillonite는 tray를 이용해 공기 중에서 산화시키고, 증류수로 1회 세척한 후 침전시켜 상등액을 버리고 60°C에서 건조시켜 표준 70 mesh 체로 체거름(sieving)한 후 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다.

### 2.1.3. 생선뼈(Fishbone)

천연 및 개질 점토와 비교를 위해 사용된 인산염계 화합물로서 생선뼈는 대구광역시 소재 B횃집에서 수집하여 사용하였다. 수집된 생선뼈는 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 유기물을 제거하고(Wu et al., 1999), 메탄올로 세척하는 과정을 3회 반복하여 유기물을 제거했고, 2일간 음지에서 풍건시킨 후 60°C에서 완전 건조시켰다. 건조된 생선뼈는 파쇄하고 표준 70 mesh 체로 체거름(sieving)한 후 플라스틱 용기에 담아서 사용하였다.

### 2.1.4. 완충 용액

흡착제의 pH를 일정하게 유지하기 위해 0.05 M MES (2-[N-Morpholino]ethanesulfonic acid) buffer를 사용하였다. Strawn(2000) 등의 연구에 따르면 MES는 중금속과 반응을 하지 않아 흡착 등에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 0.05 M MES 완충용액의 pH를 5.50으로 맞추기 위해 0.1 N HNO<sub>3</sub> 또는 0.1 N NaOH를 이용하여 조절하였고, 이온강도를 일정하게 유지하기 위한 전해질 물질로 0.01 M의 NaNO<sub>3</sub>(Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다.

### 2.1.5. 단일 용질 등은 흡착 모델

단일 용질에 대해 일정한 온도와 압력 조건에서 유체상인 용질의 농도와 고체상인 용질의 농도의 균형을 나타내는 흡착 평형은 일반적으로 용질과 흡착제 사이의 흡착 친화력을 나타낸다. 이와 같이 흡착친화력을 정량적으로 나타내기 위하여 등온흡착 모델이 이용되는데, 본 연구에서는 등온 흡착 실험 결과를 Langmuir, Frundlich, Sips, Redlich-Peterson, Khan, Generalized 모델에 대하여 적용시켜 보았다.

(1) Langmuir model

Langmuir 모델은 고립된 흡착면에서 물리적 흡착현상을 설명하기 위해 사용되었으며, 흡착면이 독립적이고 균일하며, 용질에 대한 친화도가 같으며, 용질 간에 상호작용이 없다는 가정 하에서 만들어진 모델로서 식(1)과 같이 표현된다.

$$q = \frac{Q^o bC}{1 + bC} \tag{1}$$

여기서  $Q^o$ (mmol/g),  $b$ (L/mmol),는 각각 흡착능과 흡착 에너지를 나타내는 상수이고,  $C$ 는 흡착평형에서 수용액상의 중금속 농도(mmol/L),  $q$ 는 흡착평형에서 토양에서의 중금속 농도(mmol/g)를 나타낸다. Langmuir 모델은 낮은 농도에서는 Henry의 법칙을 따르므로 열역학적 조건을 잘 만족하지만 높은 농도 범위에서는 유한한 값을 가지게 되어 실험 자료와 일치하지 않는 경우가 많다.

(2) Freundlich model

Freundlich 모델은 흡착제의 성능을 비교하는데 많이 사용되는 식으로 (2)식과 같이 표현된다.

$$q = K_F C^N \tag{2}$$

여기서  $K_F$ (mmol/g)/(mmol/L)<sup>N</sup>는 Freundlich 등온선 상수로 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타내고, 지수 $N$ 은 흡착 과정에서 에너지의 크기와 불균일성을 나타낸다.  $N > 1$ 일 때 type 1의 형태의 등온선을 가지고 높은 에너지를 가지는 흡착 site에 흡착이 일어난 후 낮은 에너지의 흡착 site에서 흡착이 일어남을 의미한다.  $N < 1$ 일 때 type 3의 등온선을 가지고 고체상에 이미 흡착되어진 용질이 고체상의 표면을 변화시켜 용질의 흡착 양을 증가시키는 것을 의미한다.  $N = 1$ 일 경우 type 2의 선형 등온선을 가지고 용질의 분배 현상을 의미 한다.

(3) Sips model

Sips 모델은 평형 흡착을 나타내기 위한 모델로서 Langmuir와 Freundlich 모델을 합쳐놓은 모델이다.

$$q = \frac{q^o (bC)^{1/N}}{1 + (bC)^{1/N}} \tag{3}$$

이 모델은  $q^o$ (mg/g),  $b$ (l/mg), 그리고  $N$ 의 3개의 매개 변수를 가지고 있고, 다성분 흡착 평형에 대한 식으로 확장이 가능하여 다성분 흡착을 표현하기에 좋은 모델이며,

$N = 1$ 일 때 Langmuir 모델과 동일한 형태를 가지게 된다.

(4) Redlich-Peterson model

Redlich-Peterson model은 Redlich와 Peterson이 분자체의 기상 흡착에 대한 연구를 통해 처음으로 제안하였으며, 2개의 매개변수를 가지는 Langmuir 모델과는 달리 3개의 매개변수  $a$ ,  $b$ , 그리고  $n$ 을 포함하는 경험적인 등온 흡착 모델이다.

$$q = \frac{aC}{1 + bC^N} \tag{4}$$

일반적으로 매개변수  $N$ 은  $0 < N < 1$  사이의 값을 가지고,  $N = 1$ 일때 Langmuir 모델과 동일한 형태를 가지게 된다.

(5) Khan model

Khan model은 Khan이 일반화된 흡착 모델을 사용하여 제안한 모델로써 다음의 식(5)와 같이 표현된다.

$$q = \frac{q_{mG} b_G C}{(1 + b_G C)^{N_G}} \tag{5}$$

여기서  $q_{mG}$ (mg/g),  $b_G$ (L/mg)와  $N_G$ 는 단일층 흡착에 대한 모델의 매개변수이다.  $N = 1$ 일 때, Langmuir에 모델과 동일한 형태를 가지게 되고,  $N = 0$ 일 때, 선형(linear) 모델과 동일한 형태를 가지게 된다. 또한, 낮은 농도의  $C(C \rightarrow 0)$ 에 대해서는 선형 모델이 되어 부분적인 흡착 메커니즘을 나타내게 되고, 높은 농도의  $C(C \rightarrow \infty)$ 에 대해서는 전통적인 Freundlich 모델이 되어 비선형 흡착 메커니즘을 나타내게 된다.

(6) Generalized model

Kargi와 Ozmihci가 제안한 Generalized 모델은 Khan model을 변형시킨 모델로써 다음의 식(6)과 같이 표현된다.

$$q = \frac{q_{mG} C^{N_G}}{K + C^{N_G}} \tag{6}$$

여기서  $q_{mG}$ (mg/g)는 흡착제의 최대 흡착 용량을 나타내고,  $N_G$ 는 결합 상수를 나타내며,  $K$ (mg/L)는 포화 상수를 나타낸다. 또한, Khan 모델과는 반대로 낮은 농도의  $C(C \rightarrow 0)$ 와 높은 농도의  $C(C \rightarrow \infty)$  모두에 대해서 전통적인 Freundlich 모델이 되어 비선형 흡착 메커니즘을 나타내게 된다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. pH 및 양이온 교환능력(CEC)

본 연구에 사용된 자연 토양과 montmorillonite, 세척된 montmorillonite, Mn-montmorillonite, Fe-montmorillonite, 생선뼈에 대한 초기 pH를 폐기물 공정 시험법에 의해 측정하였다. 시료 10 g을 50 ml 원심분리용 tube에 담고, 증류수 25 ml를 주입해 혼합기(vortex mixer, Wisemix, VM-10)로 교반하여 30분 방치한 후 현탁액의 pH를 측정하였다.

또한, 세척된 montmorillonite와 개질된 Mn-montmorillonite, Fe-montmorillonite의 양이온 교환능력을 EPA (Method 9081) 방법인 sodium acetate 방법에 의해 측정하였다. 4 g의 시료에 1 N NaOAc 33 ml를 주입하여 5분간 교반 후 원심 분리하여 상등액을 버리고 동일한 과정을 3회 더 반복한다. 그리고 99% isopropyl alcohol 33 ml를 주입하여 5분간 교반 후 원심 분리하여 상등액을 버리고 동일한 과정을 2회 더 반복한다. 마지막으로 1 N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  33 ml를 주입하여 5분간 교반하고 원심 분리하여 상등액을 100 ml 용량 플라스크에 담고 동일한 과정을 2회 더 반복한 후 1 N  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 를 첨가하여 100 ml를 맞춘다. 이를 0.2  $\mu\text{m}$ 의 막여과지(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과한 후 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy(ICP-OES, PerkinElmer, Optima 2100 DV)로 분석하였다.

### 2.2.2. 단일 성분 등은 흡착 및 탈착

흡착 실험에 있어서 pH 영향을 최소화하기 위해 0.05 M MES buffer와 0.01 M  $\text{NaNO}_3$ 를 주입하여 pH를 5.50으로 제조한 완충 용액으로 1~수회에 걸쳐 세척을 수행하였다. 흡착제의 세척시 50 ml의 centrifuge tube에 흡착제(자연토양, montmorillonite, Mn-PILC, Fe-PILC, 생선뼈) 2 g을 각각 주입하고 제조한 완충 용액을 가득 채우고, 교반기(Shaker, DAIHAN LABTECH)에서 24시간 교반(23°C, 200 rpm) 후에 3000 rpm에서 20분간 원심분리한 후 상등액의 pH를 측정하여 pH가 5.5로 고정될 때까지 반복 수행하였다.

흡착제의 pH를 5.5로 맞추기 위한 전처리 실험 후 흡착 실험을 수행하였다. 전처리된 흡착제 2 g에 제조된 0.05 M MES buffer, 0.01 M  $\text{NaNO}_3$ 와 코발트의 경우 1, 2, 5, 10, 15, 20 mM, 스트론튬의 경우 1, 2, 4, 7, 10, 15 mM로 제조된 중금속 용액을 50 ml의 centrifuge tube에 가득 채워 교반기로 48시간 동안 흡착시켰다. 용액을 가득 채워 Head space를 없앤 이유는  $\text{CO}_2$ 로 인한

착화합물 형성으로 인한 영향을 최소화하기 위함이다. 흡착이 완료된 시료는 분석을 위해 3000 rpm, 20분간 원심분리 한 후, 0.2  $\mu\text{m}$ 의 막여과지(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과한 후 ICP-OES로 분석하였으며, 모든 실험은 duplicate로 수행했다.

흡착 실험 후 탈착 저항성 조사를 위해 연속 탈착 실험을 수행하였다. 흡착이 완료된 시료의 상등액을 제거하고 제조된 전해질 용액(0.05 M MES + 0.01 M  $\text{NaNO}_3$ )을 흡착 실험과 동일하게 head space가 최소화 되도록 가득 채운 후 교반기에서 24시간 동안 탈착 실험을 수행하였다. 상등액의 중금속을 측정하고 상등액을 제거한 후 새로운 전해질 용액을 가득 채워 동일한 탈착 실험을 반복 수행하였다. 탈착 후 상등액내 중금속의 농도가 측정되지 않을 때까지 탈착 실험을 반복하였고, 모든 실험은 duplicate로 수행했다.

자연 토양, Montmorillonite, Mn-PILC, Fe-PILC, 생선뼈에 대한 코발트와 스트론튬의 흡착 거동 및 흡착량을 알아보기 위해 단일 성분에 대한 등온 흡착과 연속 탈착 실험을 수행하였고, 실험 결과는 Langmuir와 Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Khan, Generalized 모델을 적용하여 평가하였으며 각 모델에 대한 흡착 결과의 매개변수 값을 나타내었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 수용액 상에서 pH에 따른 방사성 핵종의 존재 형태

흡착 실험에 앞서 MINEQL<sup>+</sup>(version 4.0)를 이용하여 pH에 따른 코발트와 스트론튬의 존재 형태를 조사하였으며, Fig. 1에 분포 형태를 나타내었다. 본 실험에서는 코발트와 스트론튬의 등온흡착 실험과 이성분 경쟁흡착 실험을 pH 5.5에서 수행하였는데, pH 5.5 영역에서 코발트의 경우 98%이상 이온 상태로 존재하고, pH 7 이상에서는 수산화 이온과 결합해  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 형태로 침전되는 것으로 나타났다. 스트론튬의 경우 pH 5.5 영역에서 코발트와 마찬가지로 97%가 스트론튬 이온으로 존재하였지만, 수산화 이온과 결합하여 침전하는 형태는 보이지 않았다.

### 3.2. pH 및 양이온 교환능력(CEC) 측정

각각의 흡착제에 대한 초기 pH를 측정하였을 때 자연 토양은 pH 5.60~5.68, montmorillonite는 pH 4.05~4.12, Mn-PILC는 pH 9.78~9.85, Fe-PILC는 pH 9.70~9.76, 생선뼈는 pH 5.80~5.91의 범위로 나타났다.

CEC 실험 결과 자연 토양은 7.2 mmol as Na/100 g,

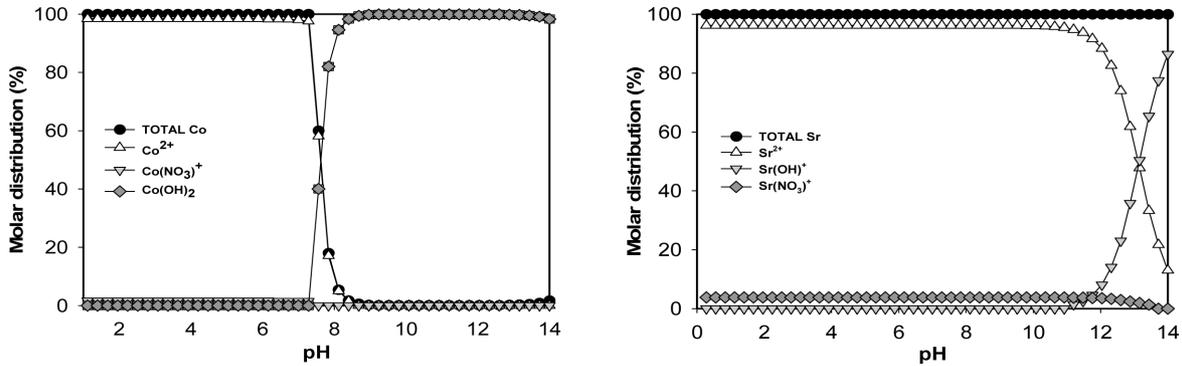


Fig. 1. Molar distribution of Co & Sr species at different pH levels.

개질 전의 montmorillonite는 75.3 mmol as Na/100 g로 측정되었고, 개질된 Mn-PILC와 Fe-PILC는 각각 112.1 mmol as Na/100 g와 86.6 mmol as Na/100 g로 개질 전의 montmorillonite보다 높게 나타났으며, 생선뼈의 경우 15.2 mmol as Na/100 g로 상대적으로 낮게 측정되었다.

3.3. 자연 토양에 대한 단일 성분 등은 흡착 및 탈착

자연 토양에 대한 코발트와 스트론튬의 등은 흡착과 탈착 실험과 모델에 대한 fitting 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 등은 흡착 실험 결과 코발트의 최대 흡착량은 0.292 mmol/g이고, 스트론튬의 최대 흡착량은 0.234 mmol/g로 자연 토양에 대해 코발트가 스트론튬보다 더 많이 흡착되는 것으로 나타났다. 또한, 모델 fitting 결과 모든 모델에 대해 0.98 이상의 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였고, 특히 코발트, 스트론튬 모두 Sips와 Generalized 모델에서 동일하게 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였다. 하지만, Khan 모델의 fitting 결과 모든 모델 상수의 standard error값이 상수 값보다 크게 나타났다. 흡착 실험 후 pH 5.5로 조절된 전해질 용액(0.05 M MES + 0.01 M NaNO<sub>3</sub>)을 이용하

여 탈착 실험을 수행하였는데, 코발트는 최대 흡착량의 24.3%가 탈착되었고, 스트론튬은 27.2%가 탈착되어 스트론튬은 코발트 보다 적은 양이 흡착되고 더 많이 탈착되는 것으로 나타났다.

3.4. 천연 점토(Montmorillonite)에 대한 단일 성분 등은 흡착 및 탈착

Montmorillonite에 대한 코발트와 스트론튬의 등은 흡착과 탈착 특성을 평가하기 위해 pH 5.5 영역에서 등은 흡착과 연속 탈착 실험을 수행하였고, 실험 결과는 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다. Montmorillonite에 대한 코발트와 스트론튬의 등은 흡착 실험결과, 코발트의 최대 흡착량은 0.257 mmol/g, 스트론튬은 0.19 mmol/g로 나타났고, 탈착 실험 결과 코발트는 최대 흡착량의 39.3%가 탈착되었고, 스트론튬은 28.5%가 탈착되어 실험 결과가 자연 토양과 비슷한 특성을 나타냈는데, 이는 점토 성분 등 유사성이 많은 토양 성분으로 인한 결과로 판단된다. 모델에 대한 fitting 결과 자연 토양과 유사하게 Sips와 Generalized 모델 등에서 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였지만, 미세한

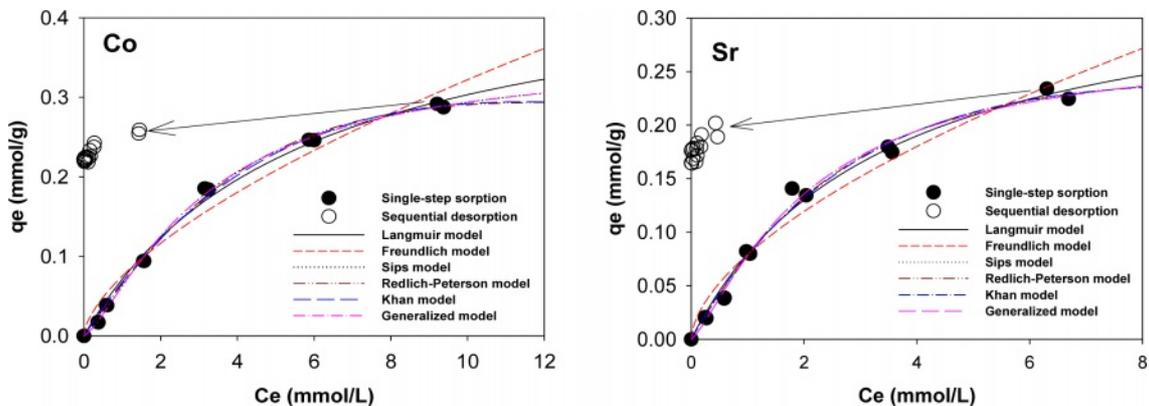


Fig. 2. Sorption and desorption isotherm of Co & Sr on natural soil (pH 5.5).

**Table 2.** The parameters of sorption isotherm for Co and Sr on natural soil

	Model	Parameter	Co		Sr	
			Coef.	Std. Error	Coef.	Std. Error
Natural soil	Freundlich	Kf	0.0752	0.0074	0.0791	0.0059
		n	0.6319	0.0514	0.5934	0.0488
		R <sup>2</sup>	0.9887		0.9871	
	Langmuir	Q	0.4754	0.0286	0.3517	0.0230
		b	0.1762	0.0211	0.2936	0.0390
		R <sup>2</sup>	0.9974		0.9958	
	Sips	q	0.3551	0.0128	0.2781	0.0218
		b	0.3188	0.0220	0.4813	0.0747
		n	1.3514	0.0638	1.2880	0.1307
		R <sup>2</sup>	0.9994		0.9972	
	Redlich-Peterson	a	0.0673	0.0039	0.0883	0.0104
		b	0.0362	0.0189	0.1355	0.0861
		n	1.5608	0.1944	1.2939	0.2499
		R <sup>2</sup>	0.9989		0.9965	
	Khan	q	6.8690	29.3828	1.0603	1.5742
		b	0.0108	0.0468	0.0884	0.1397
		n	9.0907	37.0488	2.1677	2.5632
		R <sup>2</sup>	0.9986		0.9963	
	Generalized	a	0.3551	0.0128	0.2781	0.0218
n		1.3513	0.0638	1.2880	0.1307	
K		4.6883	0.2314	2.5650	0.3217	
R <sup>2</sup>		0.9994		0.9972		

**Table 3.** The parameters of sorption isotherm for Co and Sr on montmorillonite

	Model	Parameter	Co		Sr	
			Coef.	Std. Error	Coef.	Std. Error
Montmorillonite	Freundlich	Kf	0.1459	0.0059	0.1370	0.0097
		n	0.2671	0.0205	0.1821	0.0350
		R <sup>2</sup>	0.9930		0.9572	
	Langmuir	Q	0.2514	0.0088	0.1786	0.0136
		b	3.1361	0.6307	21.4503	7.7321
		R <sup>2</sup>	0.9923		0.9540	
	Sips	q	0.3229	0.0151	0.2574	0.1805
		b	1.1367	0.2507	2.0769	9.4294
		n	0.5554	0.0322	0.3700	0.2723
		R <sup>2</sup>	0.9995		0.9614	
	Redlich-Peterson	a	2.2751	0.2397	7.7895	8.2727
		b	12.6544	1.5304	50.8679	60.1505
		n	0.8351	0.0098	0.8870	0.0913
		R <sup>2</sup>	0.9996		0.9595	
	Khan	q	0.1023	0.0078	0.0913	0.0623
		b	19.0829	3.1434	73.3195	108.909
		n	0.8213	0.0105	0.8822	0.0908
		R <sup>2</sup>	0.9995		0.9591	
	Generalized	a	0.3229	0.0151	0.2243	0.0922
n		0.5555	0.0322	0.4510	0.2987	
K		0.9311	0.1175	0.4614	0.7489	
R <sup>2</sup>		0.9995		0.9621		

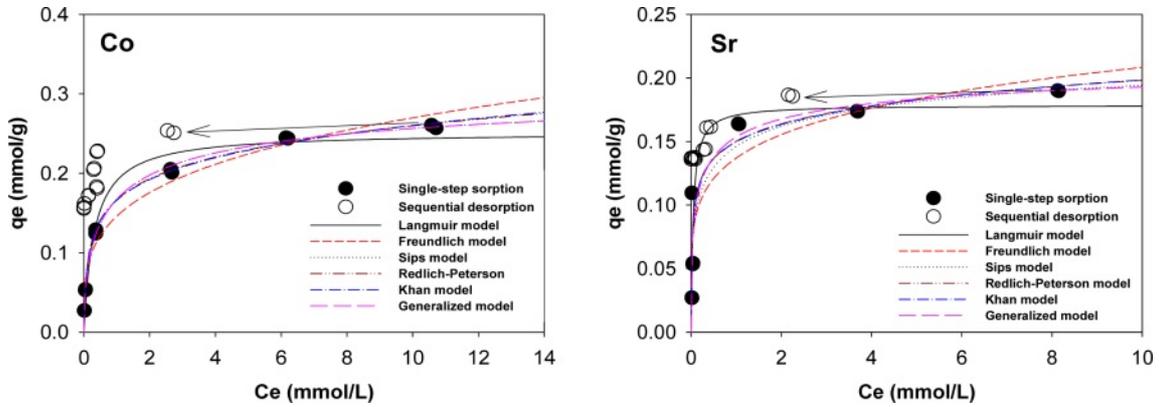


Fig. 3. Sorption and desorption isotherm of Co & Sr on montmorillonite (pH 5.5).

차이로 Redlich-Peterson 모델에서 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 나타내었다. 스트론튬은 자연 토양과 동일하게 Generalized 모델에서 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였지만, Natural soil에 대한 Khan 모델의 fitting 결과와 마찬가지로 Sips 모델의 상수 b와 Redlich-Peterson 모델의 상수 q와 b, Khan 모델의 상수 b, Generalized 모델의 상수 K가 각각의 상수에 대한 standard error값보다 작게 나타났다.

### 3.5. 개질 점토(Mn-montmorillonite)에 대한 단일 성분 등은 흡착 및 탈착

Mn-PILC에 대한 코발트와 스트론튬의 등은 흡착과 연속 탈착 실험을 수행하였고, 실험 결과는 Fig. 4와 Table 4에 나타내었다. Mn-PILC에 대한 코발트와 스트론튬의 등은 흡착 실험결과, 코발트의 최대 흡착량은 0.289 mmol/g, 스트론튬은 0.228 mmol/g로 코발트가 스트론튬보

Table 4. The parameters of sorption isotherm for Co and Sr on Mn-PILC

Model	Parameter	Co		Sr	
		Coef.	Std. Error	Coef.	Std. Error
Freundlich	Kf	0.1254	0.0038	0.1117	0.0050
	n	0.3778	0.0160	0.3940	0.0295
	R <sup>2</sup>	0.9978		0.9919	
Langmuir	Q	0.3009	0.0179	0.2610	0.0121
	b	0.8712	0.2124	0.8573	0.1210
	R <sup>2</sup>	0.9890		0.9950	
Sips	q	0.8666	0.4187	0.3291	0.0442
	b	0.0234	0.0397	0.4517	0.1868
	n	0.4659	0.0562	0.7230	0.0852
	R <sup>2</sup>	0.9985		0.9974	
Redlich-Peterson	a	1.4732	0.5743	0.4068	0.1283
	b	10.1365	4.4831	2.3900	1.0819
	n	0.6865	0.0265	0.8009	0.0686
	R <sup>2</sup>	0.9989		0.9963	
Khan	q	0.0523	0.0130	0.1193	0.0429
	b	18.4562	9.0075	2.8476	1.6712
	n	0.6686	0.0206	0.7677	0.0742
	R <sup>2</sup>	0.9990		0.9959	
Generalized	a	0.7656	0.3031	0.3291	0.0442
	n	0.4811	0.0561	0.7230	0.0852
	K	4.9129	2.4422	1.7768	0.4243
	R <sup>2</sup>	0.9985		0.9974	

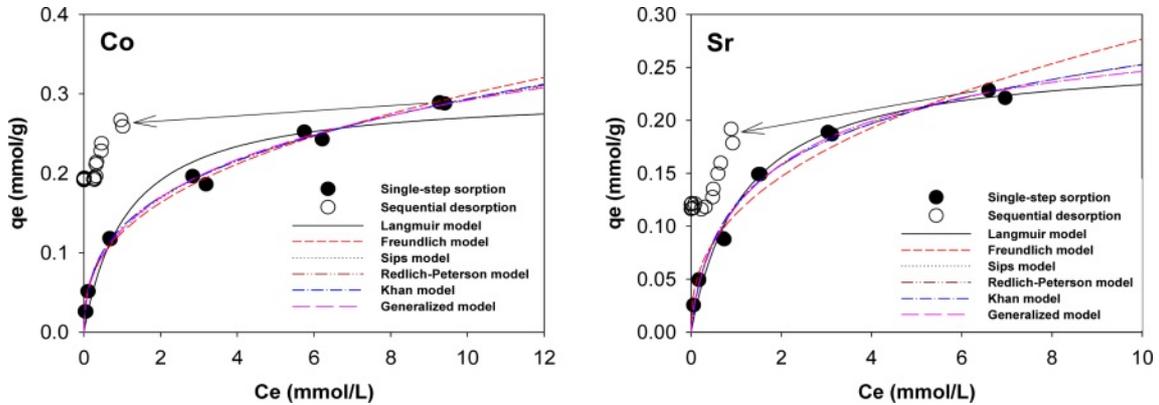


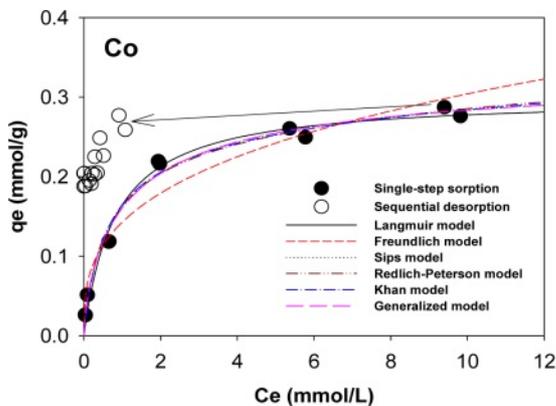
Fig. 4. Sorption and desorption isotherm of Co & Sr on Mn-PILC (pH 5.5).

다 많이 흡착되는 것으로 나타났지만, 탈착 실험 결과 코발트는 최대 흡착량의 34.2%가 탈착되었고, 스트론튬은 49.4%가 탈착되어 스트론튬이 코발트보다 더 많이 탈착되는 것으로 나타났다.

또한, 개질 전 montmorillonite의 흡착량 보다 코발트는 0.032 mmol/g 증가했고, 스트론튬은 0.038 mmol/g 증가한 것으로 나타났는데, 이는 CEC의 결과에서 montmorillonite보다 개질된 Mn-PILC가 더 큰 CEC 값을 보이는 것과 일치한다. 등온 흡착 모델에 대한 fitting 결과, 코발트는 Redlich-Peterson와 Khan 모델에서 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였지만, 미세한 차이로 Khan 모델에서 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였고, 스트론튬은 montmorillonite의 fitting 결과와 동일하게 Generalized 모델에서 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였다. 하지만, Sips 모델에 대한 코발트의 fitting 결과 상수 b값의 standard error값이 상수 값보다 크게 나타났다.

3.6. 개질 점토(Fe-montmorillonite)에 대한 단일 성분 등온 흡착 및 탈착

Fe-PILC에 대한 코발트와 스트론튬의 등온 흡착과 연속



탈착 실험을 수행하였고, 실험 결과는 Fig. 5와 Table 5에 나타내었다. Fe-PILC에 대한 코발트의 최대 흡착량은 0.276 mmol/g, 스트론튬은 0.205 mmol/g로 montmorillonite 보다 코발트는 0.019 mmol/g, 스트론튬은 0.015 mmol/g 많이 흡착되는 것으로 나타났고, Mn-PILC에 대한 흡착량 보다 각각 코발트는 0.013 mmol/g, 스트론튬은 0.023 mmol/g 적게 나타났다. 이는 코발트와 스트론튬의 최대 흡착량이 Mn-PILC > Fe-PILC > montmorillonite의 순서로 CEC 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 탈착 실험 결과 코발트는 최대 흡착량의 29.2%가 탈착되었고, 스트론튬은 37.8%가 탈착되어 스트론튬이 더 많이 탈착되는 것으로 나타났다. 또한, 등온 흡착 모델에 대한 fitting 결과 Mn-PILC와는 다르게 코발트는 Sips와 Generalized 모델에서 동일하게 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였고, 스트론튬은 Redlich-Peterson과 Khan 모델에서 동일한 값으로 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 나타냈다.

3.7. 생선뼈(Fishbone)에 대한 단일 성분 등온 흡착 및 탈착

생선뼈에 대한 코발트와 스트론튬의 등온 흡착과 탈착

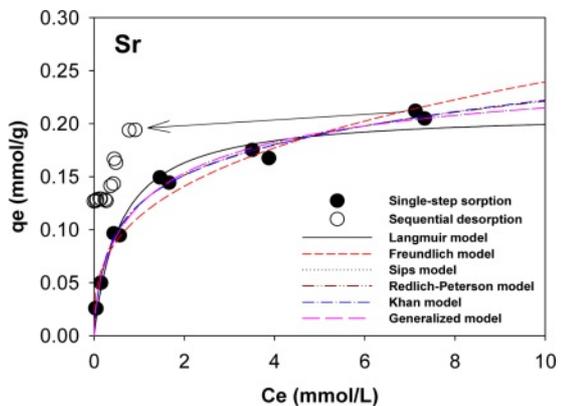
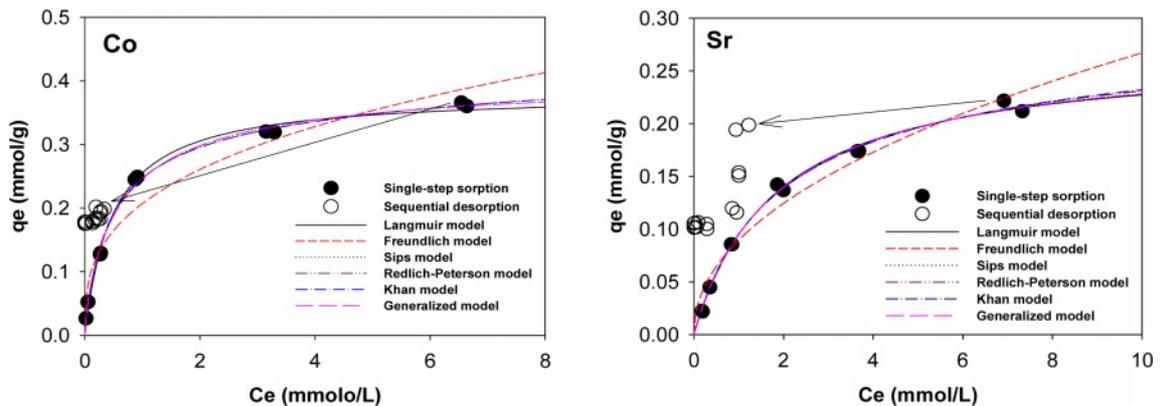


Fig. 5. Sorption and desorption isotherm of Co & Sr on Fe-PILC (pH 5.5).

**Table 5.** The parameters of sorption isotherm for Co and Sr on Fe-PILC

Model	Parameter	Co		Sr	
		Coef.	Std. Error	Coef.	Std. Error
Freundlich	Kf	0.1427	0.0089	0.1122	0.0043
	n	0.3285	0.0335	0.3296	0.0242
	R <sup>2</sup>	0.9865		0.9929	
Langmuir	Q	0.3007	0.0108	0.2109	0.0084
	b	1.2087	0.1821	1.7038	0.2711
	R <sup>2</sup>	0.9950		0.9936	
Sips	q	0.3400	0.0288	0.2772	0.0322
	b	0.8626	0.2579	0.7001	0.2997
	n	0.7501	0.0921	0.6374	0.0751
	R <sup>2</sup>	0.9968		0.9977	
Redlich-Peterson	a	0.5810	0.1787	0.7467	0.1889
	b	2.5588	1.1028	5.0415	1.6053
	n	0.8786	0.0596	0.8128	0.0373
	R <sup>2</sup>	0.9957		0.9978	
Khan	q	0.2026	0.0619	0.0925	0.0198
	b	2.3626	1.2780	6.7117	2.6622
	n	0.8815	0.0768	0.7890	0.0367
	R <sup>2</sup>	0.9954		0.9978	
Generalized	a	0.3400	0.0288	0.2772	0.0322
	n	0.7500	0.0921	0.6374	0.0751
	K	1.1173	0.2383	1.2550	0.3119
	R <sup>2</sup>	0.9968		0.9977	



**Fig. 6.** Sorption and desorption isotherm of Co & Sr on fishbone (pH 5.5).

실험과 모델에 대한 fitting 결과를 Fig. 6과 Table 6에 나타내었다. 등온 흡착 실험결과 생선뼈에 대한 코발트의 최대 흡착량은 0.36 mmol/g이고, 스트론튬은 0.222 mmol/g로 자연 토양에 대한 결과와 마찬가지로 코발트가 스트론튬보다 더 큰 흡착량을 보였으며, 코발트의 경우 자연 토양보다 흡착량이 0.068 mmol/g 증가했다.

등온 흡착 모델에 대한 fitting 결과, 코발트는 자연 토

양과 동일하게 Sips와 Generalized 모델에서 동일하게 R<sup>2</sup> 값이 가장 높게 나타났고, 스트론튬은 Redlich-Peterson과 Khan 모델에서 동일하게 높은 R<sup>2</sup> 값을 보였다. 탈착 실험 결과 코발트는 최대 흡착량의 50.6%가 탈착되었고, 스트론튬은 54.5%가 탈착되어 스트론튬이 코발트 보다 적게 흡착되고 많이 탈착되는 것으로 나타났다.

**Table 6.** The parameters of sorption isotherm for Co and Sr on fishbone

	Model	Parameter	Co		Sr	
			Coef.	Std. Error	Coef.	Std. Error
Fishbone	Freundlich	Kf	0.2071	0.0109	0.0896	0.0052
		n	0.3318	0.0328	0.4745	0.0366
		R <sup>2</sup>	0.9851		0.9906	
	Langmuir	Q	0.3804	0.0079	0.2690	0.0066
		b	2.0378	0.1728	0.5448	0.0351
		R <sup>2</sup>	0.9981		0.9989	
	Sips	q	0.4113	0.0152	0.2736	0.0164
		b	1.6214	0.2085	0.5225	0.0786
		n	0.8224	0.0531	0.9785	0.0674
		R <sup>2</sup>	0.9990		0.9989	
	Redlich-Peterson	a	0.9987	0.1362	0.1562	0.0160
		b	3.0500	0.5907	0.6439	0.1530
		n	0.9173	0.0333	0.9519	0.0633
		R <sup>2</sup>	0.9987		0.9990	
	Khan	q	0.2799	0.0419	0.2194	0.0505
		b	3.3122	0.8371	0.7049	0.2120
		n	0.9039	0.0404	0.9092	0.0923
		R <sup>2</sup>	0.9986		0.9990	
	Generalized	a	0.4113	0.0152	0.2736	0.0164
		n	0.8224	0.0531	0.9785	0.0674
K		0.6720	0.0854	1.8872	0.2082	
R <sup>2</sup>		0.9990		0.9989		

### 3.8. 각 흡착제에 대한 단일 성분 등은 흡착 및 탈착 특성 비교

단일 성분의 등은 흡착을 설명하는 대표적인 모델이 Langmuir와 Freundlich이고, 다른 모델들(Sips, Redlich-Peterson, Khan, Generalized)은 2가지 모델을 베이스로 개선되고 확장된 개념이라 볼 수 있다. 특히 Langmuir의 경우 흡착제의 표면 단층 흡착을 표현하는데 적합하고, Freundlich는 화학적 흡착과 함께 표면 침전을 설명하는데 더 유용한 모델이다. 자연토양과 생선뼈의 경우 Freundlich보다 Langmuir에서 상관계수(R<sup>2</sup>)가 높게 나타나는 것으로 보아 흡착제의 표면이 균일하고 단층 흡착이 더 우세한 것으로 사료된다. 그리고 Montmorillonite와 개질 점토

(Mn-PILC, Fe-PILC)의 경우 Langmuir보다 Freundlich에서 미세하게 상관계수(R<sup>2</sup>)가 높게 나타나는 것으로 보아 화학적 흡착 및 표면 전하에 의한 흡착 기작도 있는 것으로 사료된다.

각 흡착제별 단일 성분 등은 흡착량과 흡착량 대비 탈착 비율에 대해 Table 7에 나타내었다.

토양 환경에서 기본이 되는 자연 토양을 제외하고, montmorillonite의 경우 Mn 또는 Fe로 개질되었을 때 코발트 및 스트론튬의 흡착량이 증가하는 것을 확인하였는데, 각 흡착제의 CEC 값 순서와 일치하였다. 이는 manganese oxide 또는 iron oxide가 점토의 층사이로 삽입되어 기둥(pillar)으로 작용하여, 층간 거리를 더 넓혀

**Table 7.** The results of sorption and desorption for Co and Sr on adsorbents

		Adsorbents				
		Natural soil	Montmorillonite	Mn-PILC	Fe-PILC	Fishbone
Co	adsorption (mmol/g)	0.292	0.257	0.289	0.275	0.36
	desorption (%)	(24.3%)	(39.3%)	(34.2%)	(29.2%)	(50.6%)
Sr	adsorption (mmol/g)	0.234	0.19	0.228	0.205	0.222
	desorption (%)	(27.2%)	(28.5%)	(49.4%)	(37.8%)	(54.5%)

흡착 공간을 증가시키고, 전하 결핍에 의한 표면 전하 증가로 흡착량이 증가한 것으로 사료된다. 하지만, 문헌(Janssen et al., 2003)에 보고된 Al로 개질한 montmorillonite를 이용한 Zn과 Pb의 중금속 흡착량이 최대 2 배까지 증가한 것과 같은 드라마틱한 효과는 없는 것으로 나타났다.

생선뼈의 경우 초기 흡착량은 코발트와 스트론튬 모두에서 높은 편이고, 탈착률도 높은 편으로 나타났다. Hydroxyapatite(HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )는 뼈를 구성하는 주요 성분으로 생체 재료로 많이 사용되고, 최근 중금속 제거를 위한 흡착 연구에 사용되고 있다(Amerkhanova et al., 2018). 생선뼈는 HAp를 함유하고 있기 때문에 코발트와 스트론튬의 흡착제로 효과가 있을 것으로 판단하고 흡착 및 탈착 성능을 평가하였고, 개질 점토보다 이상의 흡착 성능을 나타내는 것으로 확인되었다. 흡착 만큼 탈착도 많이 되는 것으로 나타났는데, 이러한 특성으로 인해 토양에서 방사성 핵종 고정화를 위한 용도보다 수중에 함유된 방사성 핵종의 제거 용도에 더 적합할 것으로 사료된다. 특히 폐기물을 활용한 방사성 핵종 흡착제로서 비용이 저렴하고, 흡착된 방사성 핵종을 쉽게 탈착시킬 수 있는 특성으로 인해 경제적인 공정 구성이 가능할 것으로 판단된다.

개질점토와 생선뼈 모두 코발트와 스트론튬에 대한 단순 흡착량은 문헌에서 나타난 중금속(Pb, Zn 등)보다 상대적으로 적은 편이지만, 토양 내에서 고정화(immobilization) 성능을 판단하기 위해서는 추후 연속추출 또는 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)와 같은 용출시험을 통한 성능 평가가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 국내 토양 환경에 적합한 방사성 핵종 오염토양의 원위치 복원기술 개발의 기초연구로서 국내 자연토양과 montmorillonite, 개질된 Mn-PILC와 Fe-PILC, 생선뼈에 대한 코발트와 스트론튬의 흡/탈착 거동 및 특성을 단일 성분에 대해 평가하였다. 실험 결과를 단일 성분 흡착 모델인 Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Khan, Generalized 모델에 적용하여 평가하였다.

MINEQL<sup>+</sup>(version 4.0)를 이용하여 수용액 상태에서 pH에 따른 코발트와 스트론튬의 존재 형태를 조사한 결과, pH 5.5 영역에서 코발트의 경우 98% 이상 이온 상태로 존재하고, pH 7 이상에서는 수산화 이온과 결합해  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 형태로 침전되는 것으로 나타났고, 스트론튬의

경우 pH 5.5 영역에서 코발트와 마찬가지로 97%가 스트론튬 이온으로 존재하였지만, 수산화 이온과 결합하여 침전하는 형태는 보이지 않았다. 코발트와 스트론튬의 고정화 특성을 평가하기 위해 인산염이 존재할 때 pH에 따른 수용액 내에서의 코발트와 스트론튬의 존재 상태를 예측한 결과, 0.01 M  $\text{Co}^{2+}$ 와 0.01 M  $\text{PO}_4^{3-}$ 가 존재할 때 코발트는 pH 5.5 영역에서 인산염 이온과 결합해  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 형태로 90% 이상 침전되는 것으로 나타났고, 같은 조건에서 스트론튬은  $\text{SrHPO}_4$ 의 형태로 침전되는 것으로 나타났다.

자연 토양과 생선뼈, montmorillonite, Mn-PILC, Fe-PILC에 대한 등온 흡착 실험 결과 코발트의 최대 흡착량이 자연 토양은 0.292 mM/g, 생선뼈는 0.36 mM/g, montmorillonite는 0.257 mM/g, Mn-PILC는 0.289 mM/g, Fe-PILC는 0.276 mM/g로 나타나 코발트 흡착에 대해 생선뼈 > 자연토양 > Mn-PILC > Fe-PILC > montmorillonite의 순서로 나타났다. 이처럼 코발트가 생선뼈에 가장 많이 흡착되었지만, 최대 흡착량의 50.6%가 탈착되어 가장 많이 탈착되기도 했다. 또한, 모델 fitting 결과 네 가지 모델에 대해 모두 높은  $R^2$  값을 나타냈는데, 특히 자연 토양과 생선뼈, Fe-PILC의 경우 Sips와 Generalized 모델에 대해 높은  $R^2$  값을 나타냈고, montmorillonite와 Mn-PILC의 경우 Khan과 Redlich-Peterson 모델에서 높은  $R^2$  값을 나타냈다.

스트론튬의 경우 자연 토양은 0.234 mM/g, 생선뼈는 0.222 mM/g, montmorillonite는 0.19 mM/g, Mn-PILC는 0.228 mM/g Fe-PILC는 0.205 mM/g로 나타나 스트론튬 흡착에 대해 자연토양 > Mn-PILC > 생선뼈 > Fe-PILC > montmorillonite의 순서로 나타났다. 스트론튬은 코발트와 달리 자연 토양에 대해 가장 많이 흡착되고, 최대 흡착량의 27.2%가 탈착되어 가장 적게 탈착되는 것으로 나타났다. 모델에 대한 fitting 결과 코발트와 다르게 자연 토양과 montmorillonite, Mn-PILC는 Sips와 Generalized 모델에 대해 높은  $R^2$  값을 나타냈고, 생선뼈와 Fe-PILC는 Redlich-Peterson와 Khan 모델에 대해 높은  $R^2$  값을 나타냈다. 특히 자연토양과 생선뼈의 경우 Freundlich보다 Langmuir에서 상관계수( $R^2$ )가 높게 나타나는 것으로 보아 흡착제의 표면이 균일하고 단층 흡착이 더 우세한 것으로 사료된다. 그리고 Montmorillonite와 개질 점토(Mn-PILC, Fe-PILC)의 경우 Langmuir보다 Freundlich에서 미세하게 상관계수( $R^2$ )가 높게 나타나는 것으로 보아 화학적 흡착 및 표면 전하에 의한 흡착 기작도 있는 것으로 사료된다.

Montmorillonite와 Mn-PILC, Fe-PILC의 등온 흡착 실험

험 결과에 따르면 코발트와 스트론튬에 대한 최대 흡착량이 Mn-PILC > Fe-PILC > montmorillonite의 순서를 나타내는데, 이것은 세 가지 흡착제에 대한 CEC 값의 순서와 일치한다. 이는 Montmorillonite와 Mn-PILC, Fe-PILC에 대한 코발트와 스트론튬의 흡착이 양이온 교환에 의해 상당 부분 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

각각의 흡착제에 대한 코발트와 스트론튬의 연속 탈착 실험 결과 코발트의 경우 생선뼈 > montmorillonite > Mn-PILC > Fe-PILC > 자연토양의 순서로 탈착이 잘되는 것으로 나타났고, 스트론튬의 경우 생선뼈 > Mn-PILC > Fe-PILC > montmorillonite > 자연토양의 순서로 더 많은 양이 탈착되는 것으로 나타났다. 다만, 코발트와 스트론튬의 흡착에 있어서 Mn-PILC와 Fe-PILC가 문헌에서 보고된 증금속 제거 효율만큼 높은 효율을 나타내지 않았다. 그리고 생선뼈의 경우 흡착량이 개질점토에 비해 상대적으로 많았고, 탈착도 많이 되는 특성으로 인해 토양에서 방사성 핵종 고정화를 위한 용도보다 수중에 함유된 방사성 핵종의 제거 용도에 더 적합할 것으로 사료된다. 하지만, 토양 환경에서 개질점토와 생선뼈의 코발트와 스트론튬에 대한 고정화 기작에 대해서는 추후 연속추출 또는 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)와 같은 용출시험을 통해 확정한 필요가 있는 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 한국연구재단(NRF)의 공공조달연계형국민생활연구실증사업화지원사업 “결정법을 이용한 방사능 오염수 처리시스템 개발” 과제(NRF-2021M3E8A2100650)의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Admassu, W. and Breese, T., 1999, Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals, *J. Hazard. Mater.*, **69**(2), 187-196.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., and Tutunji, M.F., 2001, Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite, *Water Res.*, **35**(15), 3724-3728.
- Amerkhanova, S.K., Uali, A.S., and Shlyapov, R.M., 2018, Sorption of heavy metal ions from water by natural apatite ore, *J. Water Chem. Technol.*, **40**, 70-76.
- An, H.K., Park, B.Y., and Kim, D.S., 2001, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Res.*, **35**(15), 3551-3556.
- Dzombak, D.A. and Hudson, R.J.M., 1995, *Aquatic Chemistry : Interfacial and Interspecies Processes*, American Chemical Society, Washington DC, 59.
- IAEA, 2023, *Nuclear Power Reactors in the World*, Reference Data Series No. 2, 91.
- Karamanis, D.T., Aslanoglou, X.A., Assimakopoulos, P.A., Gangas, N.H., Pakou, A.A., and Papayannakos, N.G., 1997, An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions, *Clays Clay Miner.*, **45**(5), 709-717.
- Karamanis, D. and Assimakopoulos, P.A., 2007, Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions, *Water Res.*, **41**(9), 1897-1906.
- Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y.S., and McMinn, W.A.M., 2004, Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite, *Chem. Eng. J.*, **99**(2), 177-184.
- Kraepiel, A.M. Keller, K., and Morel, F.M.M., 1999, A model for metal adsorption on montmorillonite, *J. Coll. Interface Sci.*, **210**(1), 43-54.
- Murray, J.W., 1974, The surface chemistry of hydrous manganese dioxide, *J. Colloid Interf. Sci.*, **46**(3), 357-371.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K., and Lago, R.M., 2003, Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Appl. Clay Sci.*, **22**(4), 169-177.
- Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., and Zouboulis, A.I., 2005, In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates : theoretical prediction and experimental verification, *J. Hazard. Mater.*, **117**, 41-53.
- Sparks, D.L., 2003, *Environmental soil chemistry*(2nd Edition), Academic Press, San Diego, p. 19-23.
- Stahl, R.S. and James, B.R., 1991, Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**(5), 1291-1294.
- Strawn, D.G. and Sparks, D.L., 2000, Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**(1), 144-156.
- Tsai, S.C., Ouyang, S., and Hsu, C.N., 2001, Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite, *Appl. Radiat. Isot.*, **54**(2), 209-215.
- Wu., J., Laird, D.A., and Thompson, M.L., 1999, Sorption and desorption of copper on soil clay components, *J. Environ. Qual.*, **28**(1), 334-338.
- Ministry of Science and ICT, 2022, Development of the mobile type treatment system for high concentration radioactive contaminated water through simultaneous removal of multi radionuclides, *R&D Project Report*, 18-19.