

# Effect of Alkyl Length of Cationic Surfactants on Desorption of Cs From Contaminated Clay

## 양이온 계면활성제의 알킬사슬에 따른 오염 점토 내 Cs 탈착 특성 연구

Bo Hyun Kim<sup>1,2</sup>, Chan Woo Park<sup>1</sup>, Hee-Man Yang<sup>1</sup>, Bum-Kyoung Seo<sup>1</sup>, So-Jin Park<sup>2\*</sup>, and Kune-Woo Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeokdaero 989, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

<sup>2</sup> Chungnam National University, Daehakro 99, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김보현<sup>1,2</sup>, 박찬우<sup>1</sup>, 양희만<sup>1</sup>, 서범경<sup>1</sup>, 박소진<sup>2\*</sup>, 이근우<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

<sup>2</sup> 충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99번길

(Received January 4, 2017 / Revised January 31, 2017 / Approved March 2, 2017)

In this study, desorption characteristics of Cs from clay according to the hydrophobic alkyl chain length of the cationic surfactant were investigated. Alkyltrimethylammonium bromide was used as a cationic surfactant, and the length of the hydrophobic alkyl chain of the cationic surfactant was varied from -octyl to -cetyl. The adsorbed amount of the cationic surfactant on montmorillonite increased with the length of the hydrophobic alkyl chain, and intercalation of the cationic surfactant into the clay interlayer increased the interlayer distances. The Cs removal efficiency was also enhanced with increasing alkyl chain length, and the cationic surfactant with the cetyl group showed a maximum Cs removal efficiency of  $99 \pm 2.9\%$ .

Keywords: Clay, Cs, Desorption, Surfactant, Alky chain

\* Corresponding Author.

Kune-Woo Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [nkwlee@kaeri.re.kr](mailto:nkwlee@kaeri.re.kr), Tel: +82-42-868-8269

So-Jin Park, Chungnam National University, E-mail: [sjpark@cnu.ac.kr](mailto:sjpark@cnu.ac.kr), Tel: +82-42-821-5684

### ORCID

Bo Hyun Kim <http://orcid.org/0000-0002-6372-0537>

Hee-Man Yang <http://orcid.org/0000-0001-5554-9947>

So-Jin Park <http://orcid.org/0000-0001-6930-3745>

Chan Woo Park <http://orcid.org/0000-0001-9805-512X>

Bum-Kyoung Seo <http://orcid.org/0000-0002-1981-7841>

Kune-Woo Lee <http://orcid.org/0000-0002-2658-9293>

본 연구에서는 오염된 점토 내 Cs를 제거하기 위하여, 계면활성제의 소수성 알킬사슬의 길이에 따른 Cs의 탈착특성을 연구하였다. 양이온성 계면활성제로 Alkyl trimethyl ammonium bromide를 사용하였고, 소수성 알킬사슬은 octyl-, dodecyl-, cetyl- 으로 변화시켰다. 소수성 알킬사슬이 길어질수록 montmorillonite 내 계면활성제의 흡착량이 증가하였고, 계면활성제의 층간 흡착으로 층간거리가 증가하는 것으로 나타났다. Cs의 탈착률도 알킬사슬의 길이가 증가함에 따라 향상되었고 cetyl 그룹을 갖는 양이온성 계면활성제는 최대  $99 \pm 2.9\%$ 의 Cs 제거율을 나타냈다.

중심단어: 점토, 세습, 탈착, 계면활성제, 알킬사슬

## 1. 서론

방사성 오염 토양은 원자력시설의 가동 중 누설 및 유출 등에 의해 주로 발생되며, 대부분의 원자력시설 해체 시 대량의 방사성 오염 토양이 발견된다. 또한, 일본의 후쿠시마 원전사고와 같은 원자력시설의 대형 사고는 광역의 환경오염을 유발하고 많은 양의 방사성 오염 토양을 발생시킨다. 일본 후쿠시마 사고 이후 많은 양의 방사성 오염토양이 발생되어 이에 대한 처리 기술 개발의 중요성이 대두되면서 많은 연구가 시도되었다[1,2]. 개발중인 대부분의 오염토양 처리 기술은 굴착된 오염 토양을 정화하는 ex-situ 처리기술로, 건식 분류나 습식 세척분류 등의 기술이 포함된다. 방사성 오염토양의 in-situ 정화기술의 경우 방사성 핵종의 2차 확산 우려가 있으며 기술수준이 낮아 세계적으로 기초연구 수준이다.

방사성 핵종은 주로 토양에 존재하는 점토 성분에 오염이 되며, 특히 방사성 Cs는 2:1형 점토광물에 선택적으로 강하게 흡착되는 것으로 알려져 있다. 방사성 Cs는 점토광물 내 층간(interlayer)과 풍화된 모서리(frayed edge site), 점토의 외부표면 등에 흡착되게 된다. 일반적으로 운모류(illite, mica)가 풍화되며 생성되는 frayed edge site는 Cs에 대해 높은 선택성을 가지며 Cs과 안정적인 inner-sphere complexation을 형성한다[3-6]. 하지만, 운모류의 경우 Cs 흡착능이 낮고 frayed edge site의 함량은 일반적으로 점토의 양이온 교환능의 1% 이하인 것으로 알려져 있다[7]. 팽창성 점토광물인 smectite나 vermiculite의 경우에는 Cs 흡착능이 비팽창성 광물인 illite나 mica에 비해 매우 높으며, 점토광물의 수화된 층상에 주로 흡착되는 것으로 알려져 있다. 하지만 Bostick 등의 연구에 따르면 smectite의 한 종류인 montmorillonite도 Cs의 오염 정도가 낮아질수록 탈착되기 어려운

inner-sphere complex에 의한 Cs과 점토광물의 결합이 증가하게 된다[8]. 또한,  $^{133}\text{Cs}$  핵자기공명분석과 광전자분석을 활용한 연구들도 smectite와 Cs과의 부분적인 inner-sphere complexation을 증명하였다[9,10]. 이러한 특성때문에 montmorillonite 내에 Cs의 부분적인 비가역적 흡착이 자주 보고되고 있다.

토양 내 방사성 오염원을 제거하기 위한 방안으로 고온 추출(high-temperature extraction), 분쇄 및 세척(milling/washing), 산 추출(acid extraction) 등의 연구가 실험실 규모로 시도되었다[1,11]. 다양한 방사성 핵종 중 Cs 이온은 토양에 대한 흡착 안정성이 높아 제거하기가 어렵고, 비교적 높은 제거율을 나타내는 고온처리 기술은 높은 에너지 소모와 처리비용이 높은 문제점이 있으며, 산처리 등은 많은 양의 2차 폐기물을 발생하기 때문에 적용성에 한계가 있다.

점토광물의 경우 층간에 흡착된 Cs의 제거를 위해 양이온 교환에 의한 Cs 탈착이 주로 연구되고 있다.  $\text{Na}^+$  이나  $\text{K}^+$  같은 일가 양이온을 이용한 양이온 교환은 대부분 50~60% 보다 낮은 Cs 제거율을 나타내는 것으로 알려졌다[12-14]. 또한, 다가 양이온은 음이온성 점토 입자들과 결합하며 점토입자들의 응집을 유도해 Cs 탈착을 방해하는 것으로 알려졌다[12]. 무기양이온뿐만 아니라 양이온성 유기화합물에 의한 Cs 탈착도 시도되었다[15,16]. 본 연구진은 양이온성 계면활성제인 dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)로 Cs으로 오염된 montmorillonite와 반응 시 층간 내부에 흡착된 Cs 이온과 이온교환을 통해 비교적 많은 양의 Cs 탈착을 유도하는 것을 발표하였다[15]. 양이온성 계면활성제의 층내 흡착은 습윤상태에서도 층간거리를 확장시키는 것으로 알려져 있으며, 이러한 층간 흡착 및 확장이 Cs 탈착에 중요한 역할을 하는 것으로 예측되었다. 따라서, 오염 토양내 Cs의

높은 제거율을 얻기 위해서는 점토 층간에서의 양이온성 계면활성제와 Cs 이온과의 상호작용에 미치는 영향과, 계면활성제의 성질에 따른 Cs의 탈착특성 연구가 필요하다.

본 연구에서는 ex-situ 토양처리공정의 개발을 위한 기초 연구로 점토광물 내 오염된 Cs의 탈착특성을 분석하기 위해 alkyl trimethyl ammonium bromide의 점토 내 흡착과 Cs 탈착과의 관계를 복합적으로 연구하였다(Fig. 1. (a)). 특히, 양이온성 계면활성제의 소수성 특성에 따른 점토 내 Cs 탈착의 상관관계를 분석하기 위해, octyl-, dodecyl-, cetyl- 그룹을 소수성 사슬로 갖는 alkyl trimethyl ammonium bromide를 사용하였다. 세 종류의 사슬길이에 따라, 계면활성제의 점토 내 흡착량과 점토의 층간거리를 분석하여 층간의 흡착특성을 분석하였고 이러한 흡착 특성과 Cs의 탈착 특성을 비교 분석하였다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

### 2.1 실험재료

본 연구에서 사용한 점토는 Ca-montmorillonite (Ca-MMT)로 clay mineral society에서 구입하여 사용하였고, 순도가 98% 이상이며 양이온교환능은 125 meq · 100g<sup>-1</sup>이다 [17,18]. Cs 오염을 위해 사용한 cesium chloride와 점토로부터 Cs를 제거하기 위한 양이온 계면활성제로 octyltrimethylammonium bromide (OTAB), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)을 Sigma-Aldrich 에서 구입하여 사용하였고, 대조군으로 ammonium nitrate (Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 양이온성 계면활성제의 화학적 구조는 Fig. 1. (b) 에 나타내었다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 Cs 오염 시료 제조

Cs으로 오염된 montmorillonite (Cs-MMT)를 제조하기 위하여 35 g의 MMT를 3mM CsCl 용액(350 mL)에 분산시킨 후, 진탕기에 넣어 20℃에서 7일 동안 교반시켰다. 반응 후 원심 분리를 통해 Cs-MMT를 분리한 후 40℃에서 건조하였고, 상등액은 흡착되지 않은 Cs의 양을 정량 분석하기 위해

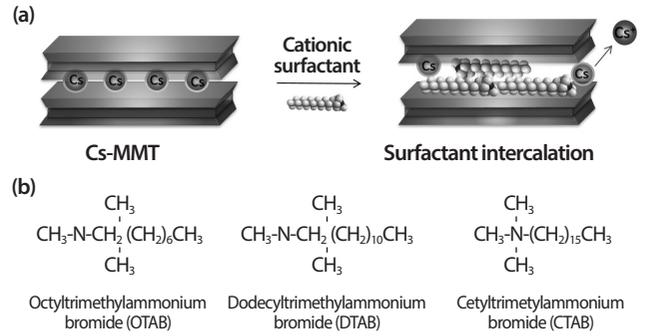


Fig. 1. (a) Schematic of the Cs removal from montmorillonite based on intercalation of surfactant intercalation and (b) chemical structures of cationic surfactants.

분리하여 syringe filter (pore size = 0.2 μm, cellulose nitrate membrane filter, Whatman)를 사용해 여과하였다. 유도결합플라즈마질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS, ELAN DRC II, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 여과된 상등액에 존재하는 Cs를 정량 분석하였다. MMT 내 Cs 이온의 흡착량( $q_e$ )을 다음과 같이 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$q_e$ 는 평형 흡착량( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_o$ 는 초기 농도( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_e$ 는 평형 농도( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 은 흡착제의 양(g)이다.

Montmorillonite의 Cs 흡착특성을 살펴보기 위해 20℃에서 농도에 따른 Cs 흡착량을 평가하였고, 등온 흡착 결과는 다음 Langmuir 모델로 분석하였다[19].

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

$q_e$ 는 흡착 평형에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질의 양( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_m$ 은 최대흡착량( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_e$ 는 평형농도( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $K$ 는 흡착 에너지와 관계된 Langmuir 상수를 나타내고,  $R^2$ 은 상관계수(correlation coefficient)를 의미한다.

#### 2.2.2 Cs 탈착 실험

양이온성 계면활성제의 Cs 탈착 특성을 분석하기 위해 다양한 길이의 소수성 사슬을 갖는 양이온성 계면활성제

(OTAB, DTAB, CTAB)와 ammonium nitrate 용액을 Cs-MMT 단위 그램당 0.125~2.5 mmol · g<sup>-1</sup> clay가 되도록 Cs-MMT 현탁액에(200 mg · 10 mL<sup>-1</sup>) 첨가하여 20℃에서 24시간 동안 반응시킨 후 원심분리를 통해 고/액 분리하였다. 상등액을 취하여 0.2 μm pore size의 syringe filter를 이용하여 여과한 후 액체 내 Cs의 농도를 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS)로 측정하여 Cs 제거효율을 구하였다. Cs-MMT에 흡착된 계면활성제의 양을 계산하기 위하여 여과된 상등액 내에 존재하는 흡착되지 않은 계면활성제의 양을 총유기탄소분석기(Total Organic Carbon, TOC-VWP, Shimadzu, Japan)를 이용하여 정량 분석하였다.

계면활성제 처리 후 분리된 점토는 40℃에서 건조시킨 후 X-선 회절분석(X-ray Diffractometer, XRD, Rigaku SmartLab diffractometer (Japan))를 통해 d-spacing을 측정하여 점토의 층간거리를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Montmorillonite 내 Cs 흡착 특성 평가

Montmorillonite 내 Cs 흡착 거동을 살펴보기 위해 50~800 ppm 농도의 CsCl 수용액에 MMT를 분산하여 20℃에서 24시간 동안 흡착평형에 도달하도록 유도하였다. 실험 범위에서 MMT의 최대 흡착량은 0.634 mmol · g<sup>-1</sup> clay으로 나타났다. Fig. 2는 Cs 등은 흡착 결과를 Langmuir 흡착 모델로부터 얻어진 계산 값과 실험값을 나타낸다. Cs에 대한 등은 흡착 결과를 Langmuir 모델로 적용하였을 때, R<sup>2</sup>값은 0.999, 최대흡착량 값은 0.684 mmol · g<sup>-1</sup> clay으로 나타났다.

이 연구에서는 점토 내 Cs 탈착을 분석하기 위하여 0.0296 mmol · g<sup>-1</sup> clay의 Cs으로 오염된 montmorillonite (Cs-MMT)를 사용하였으며, 이는 MMT의 양이온교환능의 ~2.4%에 해당된다.

#### 3.2 계면활성제의 흡착 특성

다양한 길이의 소수성 사슬을 갖는 3종류의 양이온성 계면활성제인 OTAB, DTAB 및 CTAB의 Cs-MMT 내 흡착

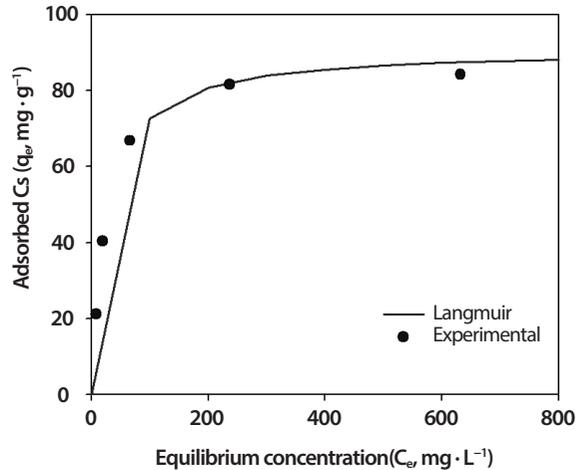


Fig. 2. Cs adsorption isotherm of montmorillonite at 20℃. The line indicates the result of fitting with the Langmuir adsorption model.

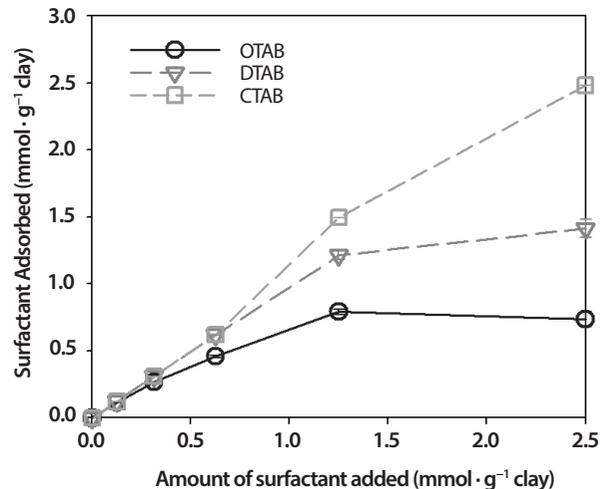


Fig. 3. The amount of cationic surfactants adsorbed on Cs-MMT as a function of the amount of cationic surfactants added at 20℃.

거동을 살펴보았다. 수용액에 분산된 Cs-MMT 단위 g당 0.125~2.5 mmol · g<sup>-1</sup> clay의 계면활성제를 첨가하여 20℃에서 24시간 반응시켰으며, 이러한 계면활성제의 양은 사용된 MMT의 양이온교환능에 비해 0.1~2배에 해당되는 양이다.

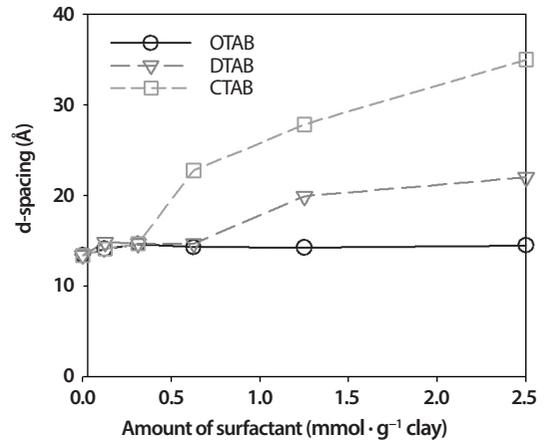
Cs-MMT에 흡착된 계면활성제의 양은 Fig. 3에 나타내었다. 계면활성제의 소수성 알킬사슬의 길이가 길어질수록 Cs-MMT에 대한 흡착량이 증가하는 것으로 나타났으며,

CTAB를 제외한 나머지 계면활성제는 CEC와 동일한 양인  $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$  정도에서 포화에 도달하는 것으로 나타났다. CTAB에서는 CEC 이상으로 계면활성제를 넣어주면 지속적으로 흡착량이 증가하였는데, 이는 계면활성제의 소수성 알킬사슬 간의 소수성 결합에 의해서 추가적인 계면활성제의 흡착이 일어난 것으로 예측된다.

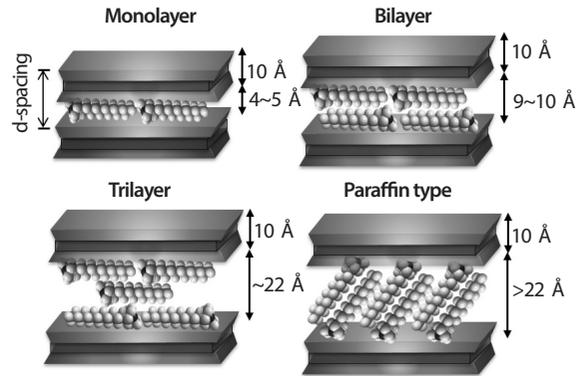
점토의 층 내부에 계면활성제의 흡착을 살펴보기 위해, 계면활성제 처리 후 건조된 Cs-MMT의 층간거리를 X-선회절 분석을 통해 관찰하였다. XRD에 의한 d-spacing 분석은 유기물의 점토광물 층간 흡착과 흡착된 유기분자의 배열을 식별하는데 통상적으로 활용된다[20-22]. XRD 분석을 통해 관찰되는 d-spacing은 점토광물의 층간거리와 점토광물을 구성하는 한 개의 층의 두께를 포함한다. 양이온성 계면활성제의 종류별 농도에 따른 Cs-MMT의 d-spacing 변화를 분석한 결과 양이온성 계면활성제의 처리 양이 높아질수록 점토 d-spacing 증가하였다(Fig. 4. (a)). 또한, CTAB)DTAB)OTAB 순으로 알킬사슬의 길이가 길어질수록 d-spacing이 증가하였으며 이는 소수성 알킬사슬의 길이 증가에 따른 계면활성제의 흡착량 증가와 일치한다.

CTAB의 경우, MMT의 CEC의 2배에 해당하는  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$ 까지 계면활성제의 처리 양을 증가시켰을 때 점토의 d-spacing은 점진적으로 증가하는 것으로 나타났다. MMT의 CEC에 0.25배에 해당하는  $0.3125 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$ 까지는 d-spacing이  $13\sim 14 \text{ \AA}$ 로 유지되었고, CTAB의 첨가량을 CEC의 0.5배에 해당하는  $0.625 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$ 로 증가시키는 경우  $\sim 22 \text{ \AA}$ 의 d-spacing이 관찰되었다. CTAB의 첨가량을 지속적으로 첨가하여  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$ 까지 증가시키면 Cs-MMT의 d-spacing이  $\sim 35 \text{ \AA}$ 까지 확장 되는 것으로 나타났다.

Alkyltrimethylammonium bromide의 분자 구조는 Fig. 4. (a)와 같이  $\sim 4 \text{ \AA}$ 의 두께를 가지며, 2:1형 점토광물의 층의 두께가  $\sim 10 \text{ \AA}$ 인 것으로 알려져 있다[21,22]. XRD를 통해 관찰된 d-spacing에서 점토광물의 층 두께를 제외한 층간 거리를 분석하면, 층 내에 흡착된 양이온성 계면활성제의 형태를 예상할 수 있다. 점토 층 두께를 제외한 층간거리가  $4\sim 5 \text{ \AA}$ 인 경우는 계면활성제가 단층구조(monolayer)로 흡착되고, 층간거리가  $9\sim 10 \text{ \AA}$ 인 경우 계면활성제가 점토 층과 평행한 복층구조(bilayer)로 흡착된 것으로 알려져 있다. 또한, 층간거리가  $\sim 22 \text{ \AA}$ 까지 확장된 경우는 삼층구조(trilayer)로



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Variation of d-spacing of Cs-MMT after the reaction with various amounts of cationic surfactants. Distances were determined from X-ray diffraction analysis. (b) Predicted orientations of cationic surfactants intercalated into Cs-MMT interlayer.

흡착되고,  $22 \text{ \AA}$ 이상으로 확장되는 경우는 점토 저면에 대하여 급경사 및 수직 방향으로 배열되는 파라핀형(paraffin type)으로 흡착되는 것으로 알려져 있다 (Fig. 4. (b))[23-25]. Cs-MMT의 경우 CTAB의 첨가량이 증가함에 따라  $0.3125 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$ 까지는 단층구조로 흡착되고, 복층 및 삼층 구조를 거쳐  $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$  이상에서는 파라핀 구조를 형성하는 것으로 예상된다. DTAB의 경우, DTAB의 첨가되는 양에 따라 단계적으로 증가하나  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ clay}$ 까지 처리하였을 때 층간거리가 최대  $\sim 22 \text{ \AA}$ 까지 확장되어 CTAB와 달리 복층 및 삼층구조로 흡착되는 것으로 나타났다. 반면, 알킬사슬 길이가 가장 짧은 OTAB는 의 경우에는

CEC의 1배 이상 반응시켜도 층간거리가 3~4 Å 정도로 단층 구조로 흡착되는 것으로 나타났다. 양이온성 계면활성제의 처리에 따른 층간거리 분석 결과, 알킬사슬의 길이가 길어질수록 흡착된 양이온성 계면활성제가 층간거리를 더 넓게 확장시키는 것으로 나타났다.

### 3.3 양이온성 계면활성제의 알킬사슬에 따른 Cs 탈착 특성

Cs-MMT로부터 Cs 탈착에 대한 양이온성 계면활성제의 알킬사슬에 따른 영향을 평가하기 위해, 다양한 농도에서 계면활성제를 24시간동안 20°C에서 반응시킨 후, 계면활성제 별 Cs 제거율을 비교하였다(Fig. 5). 모든 농도조건에서 양이온성 계면활성제 소수성 알킬사슬의 길이가 길어질수록 Cs 제거율이 증가하는 것으로 나타났다. DTAB와 CTAB는 유사한 Cs 제거율을 나타내어 알킬사슬의 길이가 dodecyl group 이상에서는 소수성 증가가 Cs 탈착에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 예상된다. DTAB와 CTAB는 농도에 따른 흡착 결과(Fig. 3)와 유사하게 양이온성 계면활성제의 양을 증가시킬 때 1.25 mmol · g<sup>-1</sup> clay까지 급격히 증가하다 평형에 도달하게 된다. 알킬사슬 길이가 짧은 OTAB는 계면활성제의 양이 증가할수록 Cs 제거율은 서서히 증가하는 것으로 나타났다. Cs 탈착률은 2.5 mmol · g<sup>-1</sup> clay 조건에서 최대 Cs 제거율을 보였으며, CTAB>DTAB>OTAB 순으로 각각 99±2.9%, 93±9.6%, 21±0.7%로 Cs 제거율을 나타냈다. 이러한 계면활성제의 첨가량에 따른 계면활성제의 흡착과 Cs 탈착의 유사한 경향성은 양이온 계면활성제에 의한 Cs 탈착은 계면활성제의 양이온성 head group이 Cs 이온과 교환되며 점토에 흡착된다는 것을 나타낸다(Fig. 4. (b)).

양이온성 계면활성제의 Cs 탈착 효과를 판단하기 위해 점토 내 Cs 제거 연구에 많이 사용되는 암모늄 이온 처리에 의한 Cs 제거율과 양이온성 계면활성제에 의한 Cs 제거율을 같은 농도에서 비교하였다. 암모늄 이온은 Cs와 유사한 이온 반경을 가지기 때문에 음이온성 점토표면과 강력하게 이온결합 되기 때문에 점토 내 Cs 제거 연구에 많이 활용되고 있다[15,26,27]. 암모늄 이온을 2.5 mmol · g<sup>-1</sup> clay의 고농도로 반응하였을 때 7±0.3%의 Cs만 제거가 가능하였고, 99±2.9%의 제거율을 나타낸 CTAB와 비교하였을 때, 계면활성제의 처리가 점토 내 Cs 제거에 효과적이라는 것을

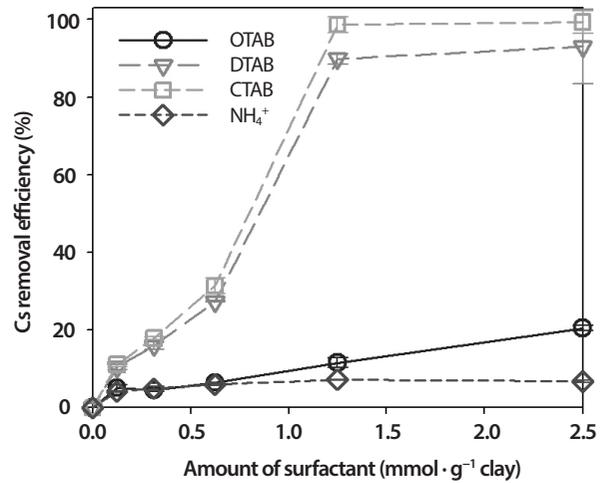


Fig. 5. Cs desorption by cationic surfactants after reaction of Cs-MMT with various amounts of desorption agent.

나타낸다. 이러한 양이온성 계면활성제에 의해 증가된 Cs 제거는 양이온성 계면활성제가 Cs과의 이온교환에 통해 Cs를 탈착시킬 뿐만 아니라 점토 층상구조 내에 흡착하여 층간거리를 확장시켜 탈착된 Cs의 층간 내 확산에 도움을 주기 때문이라 예상된다.

### 4. 결론

양이온성 계면활성제의 소수성 알킬사슬의 길이에 따른 montmorillonite 내의 흡착 특성과 Cs 제거와의 상관관계를 연구하였다. 양이온성 계면활성제의 소수성 알킬사슬이 길어질수록 montmorillonite 내 흡착량이 증가하였으며, DTAB와 OTAB는 점토의 CEC와 유사한 양만 흡착되는 것으로 나타났으나, 알킬사슬이 긴 CTAB는 CEC이상의 농도에서도 소수성 알킬사슬 간의 소수성 결합에 의해 추가적으로 CTAB의 흡착이 일어나는 것으로 나타났다. 또한 양이온성 계면활성제의 처리 양이 증가할수록 점토 층간거리도 증가하였으며, 소수성 알킬사슬의 길이에 따라 CTAB>DTAB>OTAB 순으로 층간거리의 확장이 증가하여 계면활성제의 흡착량 증가와 일치하는 경향이 나타났다. 흡착량에 따라 흡착된 계면활성제의 형태는 OTAB에서는 단층구조로 치환되었고 DTAB에서는 trilayer, CTAB에서는 paraffin type으로 예상된다.

양이온성 계면활성제의 소수성 알킬사슬의 길이가 길어질수록 Cs 제거율이 증가하였고, CTAB>DTAB>OTAB 순으로 최대 각각  $99 \pm 2.9\%$ ,  $93 \pm 9.6\%$ ,  $21 \pm 0.7\%$ 의 Cs 제거율을 나타냈다. 암모늄 이온 처리에 의한  $7 \pm 0.3\%$ 의 Cs 제거율과 비교하여 양이온성 계면활성제의 처리가 점토 내 Cs 제거에 효과적인 것으로 나타났으므로 Cs으로 오염된 팽창성 점토광물을 처리할 때 소수성 알킬사슬의 길이가 긴 계면활성제를 선택하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다. (과제번호: 2012M2A8A5025996, 2017M2A8A5015148)

## REFERENCES

- [1] D. Ding, Z. Zhang, Z. Lei, Y. Yang, and T. Cai, "Remediation of radiocesium-contaminated liquid waste, soil, and ash: a mini review since the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 2249-2263 (2016).
- [2] T. Yamamoto, "Radioactivity of fission product and heavy nuclides deposited on soil in Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant accident", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 49, 1116-1133 (2012).
- [3] C. Poinsot, B. Baeyens, and M.H. Bradbury, "Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3217-3227 (1999).
- [4] M. Okumura, H. Nakamura, and M. Machida, "Mechanism of Strong Affinity of Clay Minerals to Radioactive Cesium: First-Principles Calculation Study for Adsorption of Cesium at Frayed Edge Sites in Muscovite", *J. Phys. Soc. Japan*, 82, 33802 (2013).
- [5] H. Mukai, T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, and T. Kogure, "Speciation of Radioactive Soil Particles in the Fukushima Contaminated Area by IP Autoradiography and Microanalyses", *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13053-13059 (2014).
- [6] Y.K. Kim, K.M. Kim, H.J. Jung, H.D. Kang, and W. Kim et al., "Characteristics of sediment compositions and Cs adsorption on marine sediment near Wuljin nuclear powerplant", *Econ. Environ. Geol.*, 38, 689-697 (2005).
- [7] T.H. Wang, M.H. Li, Y.Y. Wei, and S.P. Teng, "Desorption of cesium from granite under various aqueous conditions", *Appl. Radiat. Isot.*, 68, 2140-2146 (2010).
- [8] B.C. Bostick, M.A. Vairavamurthy, K.G. Karthikeyan, and J. Chorover, "Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2670-2676 (2002).
- [9] Y. Kim, R.T. Cygan, and R.J. Kirkpatrick, "<sup>133</sup>Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1041-1052 (1996).
- [10] H.D. Whitley and D.E. Smith, "Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays", *J. Chem. Phys.*, 120, 5387-5395 (2004).
- [11] S.M.L. Hardie and I.G. Mckinley, "Fukushima remediation: status and overview of future plans", *J. Environ. Radioact.*, 133, 75-85 (2014).
- [12] K. Fukushi, H. Sakai, T. Itono, A. Tamura, and S. Arai, "Desorption of intrinsic cesium from smectite: Inhibitive effects of clay particle organization on cesium desorption", *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10743-10749 (2014).
- [13] K. Fukushi and T. Fukiage, "Prediction of Intrinsic Cesium Desorption from Na-Smectite in Mixed Cation Solutions", *Environ. Sci. Technol.*, 49, 10398-10405 (2015).
- [14] C.N. Hsu and K.P. Chang, "Sorption and desorption behavior of cesium on soil components", *Appl. Radiat. Isot.*, 45, 433-437 (1994).
- [15] C.W. Park, B.H. Kim, H.M. Yang, B.K. Seo, and J.K.

- Moon et al., "Removal of cesium ions from clays by cationic surfactant intercalation", *Chemosphere*, 168, 1068-1074 (2017).
- [16] C.W. Park, B.H. Kim, H.M. Yang, B.K. Seo, and K.W. Lee, "Enhanced desorption of Cs from clays by a polymeric cation-exchange agent", *J. Hazard. Mater.* (2017), in press.
- [17] J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, and R.L. Zollars, "Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations", *Aspects*, 353, 1-9 (2010).
- [18] S. Xu and S.A. Boyd, "Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates", *Langmuir*, 11, 2508-2514 (1996).
- [19] I. Langmuir, "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids.", *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295 (1916).
- [20] G. Lagaly, "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds", *Solid State Ionics*, 22, 43-51 (1986).
- [21] E.M. Daoudi, Y. Boughaleb, L. El. Gaini, I. Meghea, and M. Bakasse, "Modeling of alkyl quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite lattice", *Mater. Res. Bull.*, 48, 1824-1829 (2013).
- [22] R. Zhu, L. Zhu, J. Zhu, and L. Xu, "Structure of cetyltrimethylammonium intercalated hydrobiotite", *Appl. Clay Sci.*, 42, 224-231 (2007).
- [23] S.Y. Lee and S.J. Kim, "Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium", *Clays Clay Miner.*, 50 (2002).
- [24] L.B. Paiva, A.R. Morales, and F.R. Valenzuela Díaz, "Organoclays: Properties, preparation and applications", *Appl. Clay Sci.*, 42, 8-24 (2008).
- [25] G. Lagaly, "Characterization of clays by organic compounds", *Clay Miner.*, 16, 1-21 (1981).
- [26] H. Mukai, A. Hirose, S. Motai, R. Kikuchi, and K. Tanoi et al., "Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contamination conditions in Fukushima", *Sci. Rep.*, 6, 21543 (2016).
- [27] L. Dzene, E. Tertre, F. Hubert, and E. Ferrage, "Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite", *J. Colloid Interface Sci.*, 455, 254-260 (2015).