

A study on removal of cesium and strontium from aqueous solution using synthetic Na-birnessite

나트륨-버네사이트를 이용한 수용액상의 세슘 및 스트론튬 제거에 관한 연구

Yunchul Cho* · Bit Na Seol

조윤철* · 설빛나

Department of Environmental Engineering, Daejeon University
대전대학교 환경공학과

Abstract : The main purpose of this research was to examine the adsorption/ion exchange characteristics of radioactive species such as cesium and strontium onto synthetic Na-birnessite (sodium-birnessite). As part of efforts to investigate the sorption behavior of cesium and strontium onto synthetic Na-birnessite, batch isotherm tests were performed under different experimental conditions. Na-birnessite was synthesized by the oxidation of Mn^{2+} ions in sodium hydroxide solution. The synthetic Na-birnessite was characterized by powder x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. Cesium and strontium concentrations were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). The removal efficiency of strontium by Na-birnessite was around 95 % which was much higher than that of cesium (~ 32 %). The results imply that strontium has a higher affinity for Na-birnessite than cesium because strontium, divalent cation leads to larger electrostatic attraction than monovalent cesium.

Key words : Sorption, ion exchange, Na-birnessite, cesium, strontium, Water purification

주제어 : 흡착, 이온교환, 버네사이트, 세슘, 스트론튬, 수질정화

1. 서론

최근 들어 세슘 및 스트론튬과 같은 방사성 핵종의 누출로 인해 야기되는 방사능오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 방사성 핵종은 발암물질이고 유전적 변이를 일으킬 수 있으며 반감기가 길어 환경내로 유입되면 심각한 생태계 교란과 국민 건강상 문제를 일으킬 수 있다. 방사성 핵종으로 오염된 폐액을 처리하기 위한 공법으로는 침전법, 증발법 및 흡착/이온교환법 등이 있다. 이

러한 처리 기술 중에서 흡착/이온교환법은 저농도의 방사성 핵종 처리에 용이하며, 추가적인 슬러지 발생이 적다고 알려져 있다(Tranter et al., 2002).

다양한 종류의 이온교환수지 및 흡착제가 개발되었고, 이에 관련된 연구가 활발히 진행되어 왔다(Bortun et al., 1998; Papachristodoulou et al., 2002; Mon et al., 2005; Cho and Komarneni, 2009; Nilchi et al., 2011). 이온교환수지에는 교환수지의 재료특성에 따라 유기성 교환수지와 무기성 교환수지로 구별될 수 있다. 세슘과 스트론튬에 선택성을 가지고 있는 수많은 유기성 흡착/이온교환소재가 개발되었지만 강력한

* Received 18 February 2013, revised 2 March 2013, accepted 8 March 2013.

* Corresponding author: Tel : +82-42-280-2537 Fax : +82-42-280-2598 E-mail : ycho@dju.ac.kr

이온 방사선에 노출될 경우 변형되는 단점이 있기 때문에 무기성 소재가 보편적으로 널리 사용되고 있다(Stout et al., 2006). 흡착 및 이온교환기술을 이용하여 방사성 핵종을 처리할 경우, 제거효율은 흡착제의 물리·화학적 특성에 따라 영향을 받을 뿐만 아니라, 방사성 핵종이 함유된 폐수의 pH, 온도, 이온강도 등과 같은 폐수특성에 따라 상이 할 수 있으므로 선택성이 높고 경제적인 흡착제 개발이 어려운 실정이다(Möller et al., 2002; Karamanis and Assimakopoulou, 2007; Ye et al., 2009).

버네사이트(birnessite)는 층상구조를 가진 망간산화물이고, 층간사이의 양이온의 종류에 따라 수소-버네사이트(H-birnessite), 칼륨-버네사이트(K-birnessite) 및 나트륨-버네사이트(Na-birnessite) 등과 같은 다양한 형태로 존재할 수 있다. 다양한 종류의 버네사이트는 일반적으로 중금속과 같은 양이온에 높은 흡착능을 보이는 것으로 알려져 있다(Feng et al., 2007; Peacock and Sherman, 2007; Cho et al., 2011). 이러한 금속성 양이온(metallic cation)에 대한 버네사이트의 높은 친화력 때문에, 양이온 방사성 핵종(cationic radioactive species) 흡착 제거능에 대한 연구도 늘어나고 있는 실정이다(Manos and Kanatzidis, 2009; Lopano et al., 2011). 다양한 버네사이트를 합성하고, 이에 대한 물성과파악을 하는데 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고, 아직까지 pH와 같은 환경요인의 변화를 고려한 방사성 핵종 제거기작에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 버네사이트의 경우 pH에 따라 표면의 화학적 특성이 변화하기 때문에 흡착/이온교환능이 달라질 수 있다. 따라서 버네사이트의 방사성 핵종에 대한 흡착특성을 보다 정확하게 이해하기 위해서는 흡착특성에 대한 pH의 영향에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 방사성 핵종으로 오염된 지표수 및 지하수를 처리하기 위하여 경제적인 흡착/이온교환수지로서 개발된 나트륨-버네사이트

의 활용 가능성을 조사하고자 하였다. 이를 위해 흡착대상물질로 모의 방사성 핵종인 세슘과 스트론튬을 선정하여 다양한 pH 조건하에서 회분식 등온흡착 실험을 수행하였고, 등온흡착모델 및 이온교환모델을 이용하여 모의 방사성 핵종의 제거기작을 이해하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 나트륨-버네사이트 합성 및 물성조사

나트륨-버네사이트(Na-birnessite)를 합성하기 위해 200 mL의 0.5 M $MnCl_2$ 용액을 제조하였고, 사전에 준비된 250 mL의 5.5 M NaOH 용액과 혼합하였다(Golden et al., 1986). 이때 유리프리트(glass frit)를 통해 1.5 L/min의 유량으로 산소를 혼합용액내로 공급하였다. 이러한 산화반응은 5시간동안 지속시켰으며, 온도는 5 °C로 유지시켜 주었다. 5시간 동안의 산화반응 후, 원심분리기(Mega21R, Hanil Corp.)를 이용하여 8000 rpm에서 10분 동안 고액분리를 수행하였으며, 탈이온수(deionized water)를 이용하여 분리된 고체샘플은 3회 이상 세척한 후 건조하였다. 건조된 고체샘플은 체분석(sieve analysis)을 통해 75 μm 이하의 입자만 물성실험과 등온흡착실험에 사용하였다. 합성된 고체샘플이 나트륨-버네사이트임을 확인하기 위해 XRD 분석(D8 Advance, Bruker)을 수행하였으며, 고체샘플의 입자형태와 원소조성을 파악하기 위해 SEM분석 및 EDS분석(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss)을 수행하였다. 추가적으로 샘플의 비표면적을 측정하기 위해 ASAP 2010분석기(Micromeritics Instrument Corp.)을 이용하였다.

2.2 흡착실험

본 연구에서 모의 방사성 핵종으로 세슘과 스트론튬을 선택하여 사용하였고, $CsCl_2$ 와 $SrCl_2$ 는 Sigma Aldrich사에서 구매하였다. 합성된 나트륨-버네사이트에 의한 세슘 및 스트론튬의

제거효율을 평가하기 위해 등온흡착실험을 수행하였다. 시간별 세습 또는 스트론튬의 흡착제거량을 조사하기 위해 30 mL 폴리프로필렌 튜브(polypropylene tube)에 25 mg의 나트륨-버네사이트를 넣은 후, 초기농도가 2.39 meq/L 인 25 mL의 세습 또는 스트론튬 용액을 주입하고 시간별(5 min, 30 min, 1 h, 2 h, 8 h, 1 d, 1 week, 2 week)로 세습 또는 스트론튬의 잔류농도를 측정하였다. 나트륨-버네사이트의 세습 또는 스트론튬에 대한 선택성(selectivity)을 조사하기 위해 나트륨-버네사이트의 주입량은 25 mg으로 고정하고 세습 또는 스트론튬용액의 초기농도를 다르게 하여 2주 동안 평판교반기(plate shaker)를 이용하여 교반함으로써 등온흡착 실험을 수행하였다. 이때, 등온흡착실험에 사용한 모든 용액 내 총 이온강도(total ionic strength)는 2.39 meq/L로 고정하였다(Table 1). 또한 세습과 스트론튬의 흡착에 대한 pH의 영향을 조사하기 위해 초기 pH를 4.5, 5.5, 6.5로 고정하여 등온흡착실험을 수행하였고, pH 조정을 위해서는 0.1N HCl과 0.1N NaOH 용액을 사용하였다. 모든 실험은 triplicate으로 수행하였으며, blank실험을 통해 손실보정을 하였다.

2.3 흡착 및 이온교환 모델

흡착(sorption)현상은 넓은 의미로 physis

orption(물리적 흡착), 화학적 흡착(chemisorption), 흡수(absorption) 및 이온교환(ion exchange) 등을 포함한다(McBride, 1994; Schwarzenbach et al., 2003). 따라서 오염물질 뿐만 아니라 흡착제의 물리·화학적 특성에 따라 다양한 흡착과정이 수반될 수 있다. 본 연구에서 사용된 합성 나트륨-버네사이트에 의한 세습과 스트론튬의 흡착현상(sorption phenomenon)을 보다 정확하게 이해하기 위하여 다양한 흡착모델을 실험결과에 적용하였다. 기존 흡착관련 연구에서 폭넓게 사용된 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 본 연구에서도 사용하였다. 흡착시 피흡착제간에 상호작용이 없고, 흡착제에 단일층으로 흡착이 이루어진다고 가정하는 Langmuir 등온흡착식은 각 상수들을 결정하는데 용이하게 식 (1)과 같은 선형으로 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right) \frac{1}{C_e} \quad (1)$$

여기서, q_e 는 평형시 나트륨-버네사이트에 의한 세습 또는 스트론튬의 흡착량(mg/g), q_{max} 는 최대 흡착량(mg/g), K_L 은 Langmuir 평형상수, C_e 는 수용액상의 세습 또는 스트론튬의 평형농도(mg/L)를 각각 의미한다.

등온흡착실험 결과에 적용한 Freundlich 등

Table 1. Composition of equilibrating solution

Cs ⁺ equilibrating solution	Cs ⁺ to Na ⁺ ratio (total normality)	Sr ²⁺ equilibrating solution	Sr ²⁺ to Na ⁺ ratio (total normality)
2,390 meq/L CsCl	1:0(2.39 meq/L)	2,390 meq/L SrCl ₂	1:0 (2.39 meq/L)
1,912 meq/L CsCl + 0,478 meq/L NaCl	0,8:0,2(2,39 meq/L)	1,912 meq/L SrCl ₂ + 0,478 meq/L NaCl	0,8:0,2(2,39 meq/L)
1,195 meq/L CsCl + 1,195 meq/L NaCl	0,5:0,5(2,39 meq/L)	1,195 meq/L SrCl ₂ + 1,195 meq/L NaCl	0,5:0,5(2,39 meq/L)
0,717 meq/L CsCl + 1,673 meq/L NaCl	0,3:0,7(2,39 meq/L)	0,717 meq/L SrCl ₂ + 1,673 meq/L NaCl	0,3:0,7(2,39 meq/L)
0,478 meq/L CsCl + 1,912 meq/L NaCl	0,2:0,8(2,39 meq/L)	0,478 meq/L SrCl ₂ + 1,912 meq/L NaCl	0,2:0,8(2,39 meq/L)
0,239 meq/L CsCl + 2,151 meq/L NaCl	0,1:0,9(2,39 meq/L)	0,239 meq/L SrCl ₂ + 2,151 meq/L NaCl	0,1:0,9(2,39 meq/L)

온흡착식의 경우도 각 상수를 결정하기 위해 식 (2)와 같은 선형으로 표현하여 사용될 수 있다.

$$\log(q_e) = \log(k_f) + (1/n)\log(C_e) \quad (2)$$

여기서, q_e 는 세습 또는 스트론튬의 평형 흡착량(mg/g), K_f 는 흡착제의 흡착도와 관련된 Freundlich 상수, n 는 Freundlich 지수, C_e 는 세습 또는 스트론튬의 평형 농도(mg/L)을 각각 의미한다.

한편, 나트륨-버네사이트의 층간에 존재하는 Na^+ 이온과 수용액상에 존재하는 세습 또는 스트론튬간의 이온교환에 의한 제거를 모사하기 위해 이온교환모델을 등온실험결과에 적용하였다. 이온교환반응은 식 (3)과 같은 화학평형식으로 표현할 수 있다.



여기서, n 은 몰수, $\overline{Na^+}$ 는 고체상(이온교환수지)에 존재하는 Na^+ 이온, M^{n+} 는 수용액상에 존재하는 금속이온(세습 또는 스트론튬), Na^+ 는 수용액상에 존재하는 Na^+ 이온, $\overline{M^{n+}}$ 는 고체상에 존재하는 금속이온을 각각 나타낸다.

식 (3)을 이용하여 열역학적 상수인 평형상수 (K)를 구할 수 있으며, 다음 식 (4)와 같이 표현될 수 있다.

$$K = \frac{\overline{X_M} [Na^+]^n f_M \gamma_{Na}^n}{X_{Na}^n [M^{n+}] f_{Na}^n \gamma_M} \quad (4)$$

여기서, $\overline{X_M}$ 과 $\overline{X_{Na}^n}$ 는 고체상에서의 금속이온의 당량분율(equivalent fraction)과 나트륨이온의 당량분율을 각각 나타내며, $[Na^+]$ 와 $[M^{n+}]$ 는 수용액상의 나트륨이온과 금속이온의 몰농도를 각각 나타낸다. 한편, f_M 과 f_{Na}^n 는 고체상에서의 금속이온과 나트륨이온의 활동도계수(activity coefficient)를 각각 나타내며, γ_M 과 γ_{Na}^n 는 수용액상의 금속이온과 나트륨이온의 활동도계수를 각각 나타낸다.

평형상수를 구하는 식으로부터 수용액상의 활

동도계수비(γ_{Na}^n / γ_M)가 1이라고 가정하면, 선택성계수(selectivity coefficient, K_s)와 평형상수와의 관계는 다음 식 (5)과 같이 표현될 수 있으므로(Cho and Komarneni, 2009), 선택성계수는 식 (6)과 같이 정의할 수 있다.

$$K = K_s \frac{f_M}{f_{Na}^n} \quad (5)$$

$$K_s = \frac{(1 - X_M)^n \overline{X_M} \gamma_{Na}^n}{X_M (1 - X_M)^n \gamma_M} [n(TN)^{(n-1)}] \quad (6)$$

여기서, TN 은 용액내 총 당량(total normality)을 나타낸다.

식 (5)에 표현된 것처럼 선택성계수는 열역학적 상수가 아닌 고체상에 존재하는 나트륨이온을 대신하여 치환된 세습 또는 스트론튬의 양에 따라 다를 수 있다. 따라서 선택성계수를 결정하기 위해 고체상의 당량분율과 그에 상응하는 선택성계수에 각각 상용로그(log)을 취한 후, Kielland plot(식 7)을 이용하여 plotting함으로써 선택성을 결정할 수 있다(Tsuji and Komarneni, 1988). Kielland plot에서 $\log K_s$ 값이 0이상이면 처리대상이온에 대하여 선택성이 크다고 생각할 수 있다.

$$\log K_s = 2C\overline{X_M} + \log(K_s)\overline{X_M}^{-0} \quad (7)$$

여기서, C 는 Kielland 상수이고, $\log(K_s)\overline{X_M}^{-0}$ 는 고체상에 세습 또는 스트론튬이 치환되지 않은 상태의 K_s 에 상용로그를 취한 값이다. 즉, 이온교환이 일어나지 않은 초기상태의 이온교환수지의 선택성계수를 나타낸다. 한편 $\log K_s$ 값이 0미만이면, 선택성이 없다는 의미이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나트륨-버네사이트의 물리화학적 특성

합성된 망간산화물이 나트륨-버네사이트임을

확인하기 위해 XRD 분석을 하였다. Fig. 1a는 본 연구에서 합성된 망간산화물의 XRD pattern으로 2- θ 값이 $\sim 13^\circ$ 에서 나트륨-버네사이트의 전형적인 $d(001)$ spacing 피크(peak)값인 $\sim 7.1\text{\AA}$ 을 보여주었다(Post et al., 2011). 이러한 층간간격(7.1\AA)은 Mn^{3+} 과 Mn^{4+} 이온이 산소와 결합하여 음전하를 갖은 팔면체판(octahedral sheet)을 이루고, 전하균형(charge balance)을 맞추기 위해 각 층간사이에 Na^+ 이온이 존재하기 때문이다. 합성된 망간산화물이 나트륨-버네사이트임을 확인시켜 주는 추가적인 물성결과로서 Fig 1b에 SEM 이미지를 제시하였다. Fig 1b는 입자의 형태가 판상구조임을 보여주고 있으며, 이러한 입자형태는 전형적인 나트륨-버네사이트의 입자형태로 알려져 있다(Cho et al., 2011). Fig 2와 Table 2는 EDS 결과로서 합성된 나트륨-버네사이트의 산소(O), 망간(Mn), 나트륨(Na)이 주요 구성성분임을 확인할 수 있었다. 한편, 탄소가 검출된 이유는 EDS 분석시 사용된 탄소테이프(carbon tape) 때문이다. BET 측정결과, 나트륨-버네사이트의 비표면적은 $20.5\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 다른 문헌값($32.0\text{ m}^2/\text{g}$)에 비해 다소 낮게 나타났다(Manning et al., 2002). 합성방법 및 조건에 따라 나트륨-버네사이트의 입자크기는 다를 수 있으므로 이러한 비표면적의 차이가 나타난 것으로 판단된다.

3.2 세슘과 스트론튬의 등온흡착

Fig. 3는 초기 pH 6.5인 조건하에서 나트륨-버네사이트를 이용한 세슘과 스트론튬의 시간별 제거율을 나타낸 결과이다. 세슘의 경우, 반응이 시작되고 2 h이내에 초기농도(2.39 meq/L)의 약 30%가 줄었고 2 h이후에는 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 한편, 스트론튬의 경우는 반응이 시작되고 2 h이내에 $\sim 85\%$ 정도 제거되었다. 이러한 높은 제거율이 버네사이트의 층간사이에 존재하는 1가 양이온(monovalent cation)인 Na^+ 이온과 수용액상에 존재하는 2가 양이온

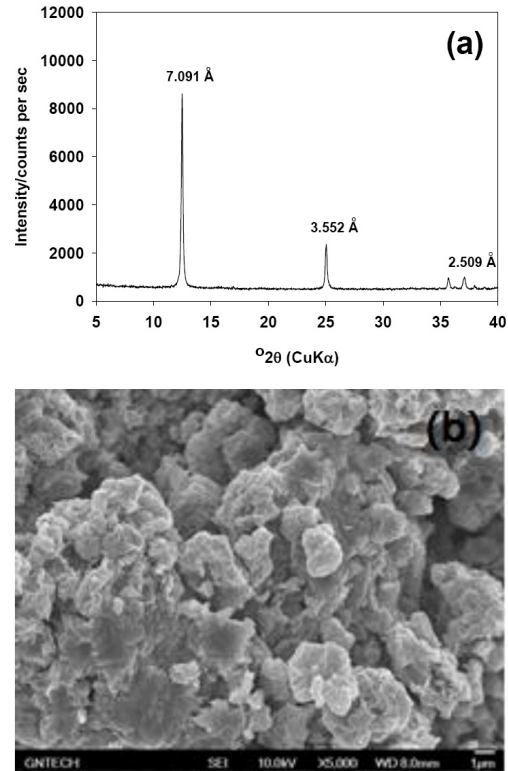


Fig. 1. XRD pattern (a) and SEM image of synthetic Na-birnessite (b).

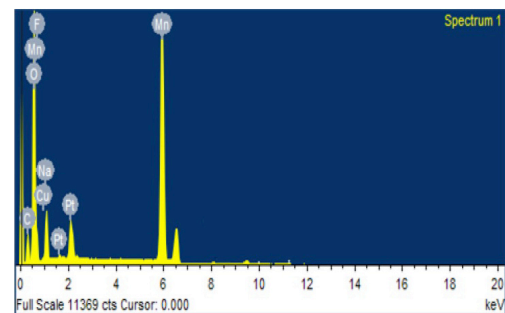


Fig. 2. EDS image of synthetic Na-birnessite.

Table 2. Elemental composition of synthetic Na-birnessite.

Solid sample	Elemental composition (%)				
	C	O	Na	Mn	other
Na-birnessite	17.13	40.34	5.24	33.53	3.76

(divalent cation)인 Sr^{2+} 간의 신속한 치환의 결과로 판단된다.

세슘과 스트론튬의 흡착능에 대한 pH의 영향을 알아보기 위해 초기 pH값을 4.5, 5.5, 6.5로 다르게 하여 등온흡착실험을 수행하였고, 등온흡착 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 세슘의 경우 pH의 변화는 흡착능에 크게 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 화학적 흡착(chemisorption)이 세슘을 제거하는데 주된 반응으로 작용했다면, 중금속(전의 금속류)에 대한 흡착연구에서 빈번하게 확인되는 것과 마찬가지로 pH 상승과 더불어 흡착량이 증가되었을 것이다. 나트륨-버네사이트의 pH_{pzc} (pH at point of zero charge)값은 약 2으로 알려져 있기 때문에(Tripathy et al., 2006), 본 연구의 pH 조건하에서 버네사이트의 표면전하는 음의 값을 가지게 되며 pH가 4.5에서 6.5로 높아질수록 표면은 더욱 음전하를 띠게 되었을 것이기 때문이

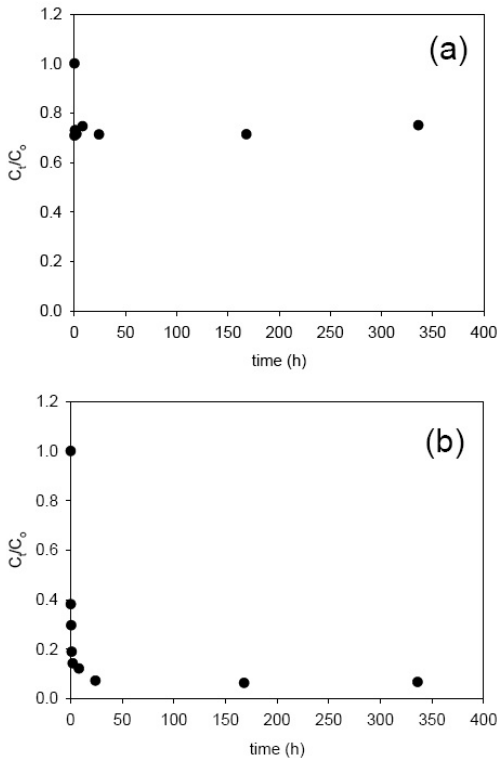


Fig. 3. Removal of radioactive species (a: Cs^+ , b: Sr^{2+}) by synthetic Na-birnessite as a function of time

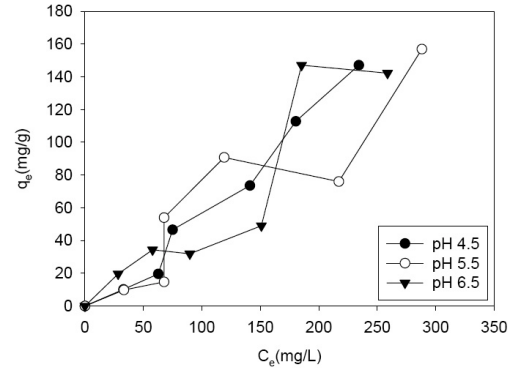


Fig. 4. Sorption isotherms of Cs^+ with synthetic Na-birnessite at different pH values

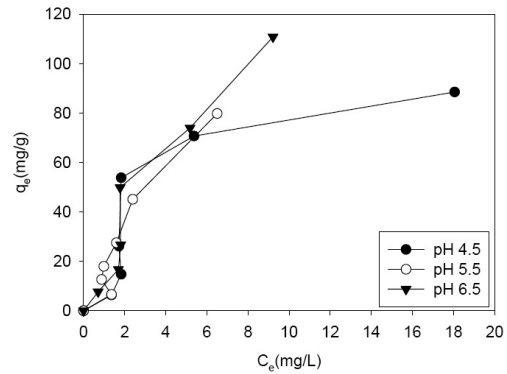


Fig. 5. Sorption isotherms of Sr^{2+} with synthetic Na-birnessite at different pH values

다. 따라서 알카리 금속인 세슘은 화학적 흡착반응보다 이온교환 및 정전기적 인력에 의해 수용액상에서 고체상으로 흡착되기 때문에 pH의 영향이 크지 않았던 것으로 추측된다. 한편, 스트론튬의 경우는 pH의 상승으로 인해 흡착능이 다소 증가 하는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 스트론튬은 층간사이에 존재하는 나트륨이온과의 치환뿐만 아니라 부분적으로 표면에 정전기적 인력에 의해서도 제거되었을 가능성이 있다.

Fig 6에서 세슘과 스트론튬에 대한 나트륨-버네사이트의 이온교환능을 조사하기 위해 흡착 실험결과를 당량분율에 의해 재해석하여 각각 나타내었다. x축은 용액내 세슘 또는 스트론튬의 당량분율(X_{Cs} 또는 X_{Sr})을 나타내며, 이러한 당량분율은 수용액상의 잔류 세슘 또는 스트론튬의 당량을 총 당량(0.00239 eq)으로 나누어

각각 구하였다. y축은 고체상에서의 세슘 또는 스트론튬의 당량분율(\overline{X}_{Cs} 또는 \overline{X}_{Sr})을 나타내고 있다. 여기서 고체상에서의 세슘 또는 스트론튬의 당량분율은 나트륨-버네사이트의 양이온치환능(cation exchange capacity, CEC)에 대한 고체상에 세슘 또는 스트론튬의 당량을 나누어서 계산하였다. 세슘의 이온교환은 수용액상의 세슘이온의 당량분율이 ~ 0.5 이하일 때까지는 나트륨-버네사이트에 의해 이온교환능이 적었으나 ~ 0.5 이상의 영역에서는 상대적으로 높은 이온교환능을 보였다(Fig. 6a). 한편, 스트론튬의 경우는 존재할 경우 세슘에 비해 상대적으로 높은 이온교환능을 보였다(Fig. 6b). 특히 100%에 가까운 이온교환능을 보였는데 이러한 이온교환능의 차이는 나트륨-버네사이트가 세슘이온 보다 상대적으로 스트론튬 이온에 대한 선택성이 높기 때문으로 판단된다. 추가적으로 세슘과 스트론튬에 대한 선택성을 보다 정확하게 알

아보기 위해 Kielland plot을 이용하여 각각 선택성을 조사하였다(Fig. 7). 세슘에 대한 Kielland plot에서 $\log K_s$ 값이 전범위를 거쳐 음(-)의 값을 나타낸 반면, 스트론튬의 경우는 고체상의 당량분율이 ~ 0.62 에서 ~ 0.93 로 증가될 때 $\log K_s$ 값이 양(+)의 값으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상에 대한 정확한 이해를 위해서는 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

3.3 흡착 모델

Langmuir모델과 Freundlich모델을 이용하여 나트륨-버네사이트에 의한 세슘과 스트론튬의 흡착제거특성을 파악하고자 하였다(Table 3, Table 4). 세슘의 경우 모든 pH조건하에서 Langmuir식의 상관계수(R^2)값은 0.82이상이었으며, Freundlich식을 적용한 경우 상관계수

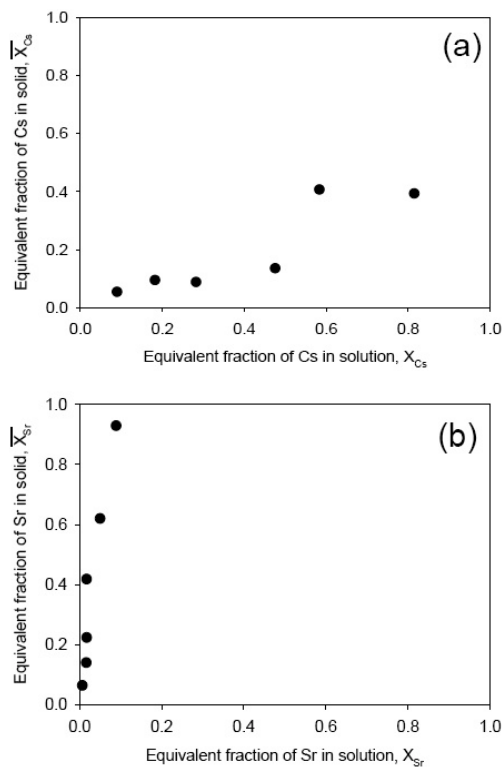


Fig. 6. Ion exchange isotherms for $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ exchange (a) and $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ exchange (b) on the Na-birnessite

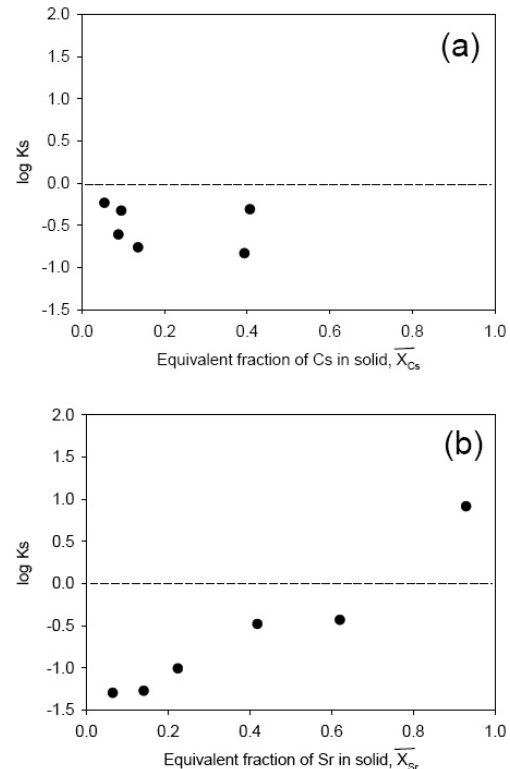


Fig. 7. Kielland plots for $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ exchange (a) and $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ exchange (b) on the Na-birnessite

값은 pH 4.5인 경우를 제외하고는 상대적으로 낮은 값을 보였다. 따라서 Langmuir 모델이 세슘의 대한 나트륨-버네사이트의 흡착현상을 보다 잘 묘사하고 있음을 확인 할 수 있으며, 이러한 결과는 나트륨-버네사이트의 흡착량은 한정적이며 표면의 에너지는 균일하기 때문에 판단된다. 한편 스트론튬의 경우 pH 6.5인 경우를 제외하고 Langmuir와 Freundlich 모델 모두가 낮은 상관계수값을 보였다. Langmuir 식을 적용하여 q_{max} 을 추정 한 결과, pH 6.5일 때 세슘의 경우에는 147.06 mg/g이었으며 스트론튬의 경우에는 109.89 mg/g으로 각각 가장 높게 계산되었다.

Table 3. Langmuir and Freundlich parameters for the sorption of Cs and Sr by the Na-birnessite at different pH values.

pH	Langmuir model			Freundlich model		
	K_L	q_{max}	R^2	K_f	$1/n$	R^2
4.5	0.0035	80.0	0.96	0.0128	1.7526	0.92
5.5	0.0026	104.17	0.8214	0.18	1.1927	0.7826
6.5	0.0052	147.06	0.8573	0.76	0.9201	0.8194

Table 4. Langmuir and Freundlich parameters for the sorption of Sr by the Na-birnessite at different pH values.

pH	Langmuir model			Freundlich model		
	K_L	q_{max}	R^2	K_f	$1/n$	R^2
4.5	0.11	59.88	0.5128	13.14	0.7643	0.5619
5.5	0.15	93.46	0.268	13.12	0.999	0.6716
6.5	0.096	109.89	0.914	13.93	1.0062	0.8585

4. 결론

합성 나트륨-버네사이트를 이용하여 모의 핵종인 세슘과 스트론튬에 대한 흡착능 비교 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 다량의 나트륨이온을 포함한 알카리 용액에서 Mn^{2+} 를 산화시킴으로써 얻어진 망간 산화물은 나트륨-버네사이트임을 다양한 분석기법(XRD, SEM, EDS)을 이용하여 확인할 수 있었다.
- 2) pH에 따른 흡착능의 차이가 거의 없었기

때문에 세슘과 스트론튬의 주요 제거기작은 나트륨-버네사이트의 표면에서 화학적 흡착에 의해서 보다는 버네사이트 구조내에 존재하는 나트륨이온과의 교환에 의한 것으로 판단된다.

- 3) 나트륨-버네사이트를 이용한 세슘과 스트론튬에 대한 당량분율 및 Kielland plot 결과로부터 세슘과 스트론튬 모두에 대한 이온교환 선택성은 크게 높지 않았음에도 불구하고, 스트론튬에 대한 흡착제거율은 95%정도까지 도달함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 선택적 이온교환반응과 더불어 물리적 흡착(physisorption)이 진행되었기 때문에 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받은 연구(과제번호 2012R1A1A1013562)이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

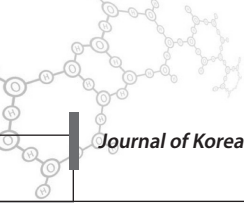
Bortun, A.I., Bortun, L.N., Khainakov, S.A., and Clearfield, A. (1998) Ion exchange properties of the sodium phlogopite and biotite, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **16**(4), pp.1067 - 1090.

Chen, Y.H. and Li, F.A. (2010) Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, **347**(2), pp.277 - 281.

Cho, Y., Jang, S., Kim, Y., Komarneni, S., and Kim, S. (2011) Uptake of cadmium, copper, and lead by microporous synthetic Na-birnessite, *Journal of Porous Materials*, **18**, pp.125-131.

Cho, Y. and Komarneni, S. (2009) Effect of particle size on cesium exchange kinetics by K-depleted phlogopite, *Applied Clay Science*, **43**, pp.401-407.

- Feng, X.H., Zhai, L.M., Tan, W.F., and He, J.Z. (2007) Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals, *Environmental Pollution*, **147**(2), pp.366–373.
- Golden, D.C., Dixon, J.B., and Chen, C.C. (1986) Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite, *Clays and Clay Minerals*, **34**(5), pp.511–520.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2004) Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat, *Water, Air, and Soil Pollution*, **158**, pp.77–97.
- Karamanis, D. and Assimakopoulos, P.A. (2007) Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions, *Water Research*, **41**(9), pp.1897–1906.
- Lopano, C.L., Heaney, P.J., Bandstra, J.Z., Post, J.E., and Brantley, S.L. (2011) Kinetic analysis of cation exchange in birnessite using time-resolved synchrotron X-ray diffraction, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**(14), pp.3973–3981.
- Lopano, C.L., Heaney, P.J., Post, J.E., Hanson, J., and Komarneni, S. (2007) Time-resolved structural analysis of K- and Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction, *American Mineralogist*, **92**, pp.380–387.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., and Suarez, D.L. (2002) Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(5), pp.976–981.
- Manos, M.J. and Kanatzidis, M.G. (2009) Highly efficient and rapid Cs⁺ uptake by the layered metal sulfide K_{2x}Mn_xSn_{3-x}S₆(KMS-1), *J. AM. CHEM. SOC.*, **131**, pp.6599–6607.
- Mcbride, M.B. (1994) *Environmental chemistry of soils*. p.121, Oxford University Press, New York.
- Mon, J. Deng, Y., Flury, M., and Harsh, J.B. (2005) Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane, *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**, pp.277–286.
- Möller, T., Harjula, R., and Lehto, J. (2002) Ion exchange of ⁸⁵Sr, ¹³⁴Cs and ⁵⁷Co in sodium titanosilicate and the effect of crystallinity on selectivity, *Separation and Purification Technology*, **28**, pp.13–23.
- Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H., and Zarghami, R. (2011) Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, **172**, pp.572–580.
- Papachristodoulou, C.A., Assimakopoulos, P.A., and Gangas, N.J. (2002) Strontium adsorption properties of an aluminum-pillared montmorillonite carrying carboxylate functional groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, **245**, pp.32–39.
- Peacock, C.L. and Sherman, D.M. (2007) Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater, *Chemical Geology*, **238**, pp.94–106.
- Post, J.E., Heaney, P.J., and Cho, Y. (2011) Neutron diffraction study of hydrogen in birnessite structures, *American Mineralogist*, **96**, pp.534–540.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Ed. p.277–279, Wiley-Interscience, New York.
- Stout, S.A., Cho, Y., and Komarneni, S. (2006) Uptake of cesium and strontium cations by potassium-depleted phlogopite, *Applied Clay Science*, **31**, pp.306–313.
- Tranter, T.J., Herbst, R.S., Todd, T.A., Olson, A.L., and Eldredge, H.B. (2002) Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ¹³⁷Cs from acidic nuclear waste solutions, *Advances in Environmental Research*, **6**(2), pp.107–121.
- Tripathy, S.S., Bersillon, J.L., and Gopal, K. (2006) Adsorption of Cd²⁺ on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions, *Desalination*, **194**, pp.11–21.



- Tsuji, M. and Komarneni, S. (1988) Alkali metal ion exchange selectivity of Al-substituted tobermorite, *J. Mater. Res.*, 4(3), pp.698-703.
- Ye, X., Wu, Z., Li, W., Liu, H., Li, Q., Qing, B., Guo, M., and Ge, F. (2009) Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate - calcium alginate composite adsorbent, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 342(1-3), pp.76-83.