

Effect of pH and ionic strength on the removal of radionuclide by Na-mica

pH와 이온강도가 나트륨-운모를 이용한 방사성 핵종 흡착제거에 미치는 영향

Bitna Seol · Yunchul Cho*

설빛나 · 조윤철*

Department of Environmental Engineering, Daejeon University

대전대학교 환경공학과

Abstract : The aim of this study is to investigate the sorption/ion exchange of radioactive nuclides such as Cs⁺ and Sr²⁺ by synthetic Na-micas. In order to prepare Na-micas, two natural micas (phlogopite and biotite) were used as precursor materials. XRD, SEM, and EDS analyses were used to examine material characterization of synthetic Na-micas. Analyses of materials revealed that Na-micas were successfully obtained from natural micas by K removal treatment. On the other hand, single solute (Cs or Sr) and bi-solute (Cs/Sr) sorption experiments were carried out to determine sorption capacity of Na-micas for Cs and Sr under different pH and ionic strength conditions. Uptake of Cs and Sr by micas in bi-solute system was lower than in single-solute system. Additionally, Langmuir and Langmuir competitive models were applied to describe sorption isotherm of Na-micas. Bi-solute system was well described by Langmuir competitive models. For the results obtained in this study, Na-micas could be promising sorbents to treat multi-radioactive species from water and groundwater.

Key words : sorption, ion exchange, Na-mica, cesium, strontium, pH, ionic strength

주제어 : 흡착, 이온교환, 나트륨-운모, 세슘, 스트론튬, pH, 이온강도

1. 서론

2011년 3월 일본 후쿠시마의 대지진으로 인해 원자력 발전소가 심각하게 파손되면서 방사성 핵종들이 일본전역과 태평양 등 상대적으로 넓은 지역에 방출되었다. 또한 지표수 혹은 지하수에 흘러들어 토양에 용해되어 인간의 생활에 직접적인 영향을 끼치기 시작했으며, 방사성 핵종들은 긴 반감기를 갖고 있어서 안전하게 제거해야만 한다 (Okamura et al., 2014, Rabiul et al., 2014). 이러한 핵 재해나 원자력발전소로부터 매년 발생

하는 다양한 방사성핵종은 연간 막대한 양이 생성되고 있으며, 미량이라도 생활환경으로 유출될 경우 토양이나 물에 쉽게 오염되어 먹이사슬을 통해 유전적 변이 등 환경 및 공중 보건상 심각한 문제를 초래할 수 있으므로 다른 오염물질에 비해 신속하게 처리해야 한다 (Varenyam et al., 2012, Singh et al., 2008).

방사성핵종 오염수 처리에는 흡착, 증발농축법, 이온교환법등이 사용될 수 있는데, 그 중 무기 이온교환수지를 이용한 이온교환법이 많이 적용되고 있다 (Lv et al., 2013). 세슘과 스트론튬 이온에 대한 개별적인 선택성을 가진 무기성 이온교환수지는 많이 보고되었음에도 불구하고, pH

* Received 27 January 2014, revised 10 February 2014, accepted 12 February 2014.
* Corresponding author: Tel : +82-42-280-2537 Fax : +82-42-280-2598 E-mail : ycho@dju.ac.kr

및 이온강도에 대한 영향을 고려한 방사성 핵종 오염수 처리에 관한 연구는 미흡한 실정이다 (Moon et al., 2000).

천연 운모는 격자층이 음전하로 대전되어 있어 층간 사이에 전하균형을 위해 양이온이 필요하다. 일반적으로 이온교환이 용이하지 않은 칼륨이온이 층간 양이온으로 존재하기 때문에 천연 운모는 방사선에 대한 구조적 안정성이 있음에도 불구하고 이온교환수지로 적합하지 않다. 하지만, 이온교환이 용이하지 않은 칼륨이온을 이온교환이 용이한 나트륨이온으로 화학적 치환처리를 함으로써 이온교환능을 증대시킬 수 있다. 이러한 종류의 개질 또는 합성 운모를 나트륨운모라고 하며, 방사성 핵종에 대한 높은 선택성을 보여준다고 보고되고 있다(Komarneni and Roy, 1988). 따라서 본 연구에서는 방사능 핵종으로 오염된 지하수를 처리하기 위해 화학적으로 개질된 운모의 흡착특성을 조사함과 더불어 pH와 이온강도에 따른 나트륨 운모의 흡착능 및 흡착기작에 대한 영향을 조사하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 흡착제 합성

천연운모인 금운모(phlogopite)와 흑운모(biotite)는 Ward's science(NY, USA)사로부터 구매하여 사용하였다. 나트륨 운모(나트륨-금운모, 나트륨-흑운모)를 제조하기 위해 표준체(standard sieve)를 이용하여 45 μ m 미만의 천연운모를 준비하여 300 ml의 칼륨이온제거 용액 (1.0 M NaCl + 0.2 N 테트라페닐붕산나트륨(NaTPB) + 0.01 M EDTA)에 하루 동안 교반시켰다. 교반 후 운모는 여러 번 0.5 N NaCl-아세트산(4:6 v/v) 용액으로 세척한 후 고액분리를 하였다. 추가적으로 탈이온수로 여러 번 세척하여 실험에 사용하였다(Cho and Komarneni, 2007). 합성된 나트륨 운모의 물리화학적 특성을 파악하기 위해 XRD(X-Ray Diffraction) 분석(D8 Advance, Bruker), SEM(Scanning

Electron Microscopy)분석(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss), 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometry)분석(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss)을 수행하였다.

2.2 흡착실험

모의 방사성 핵종으로 세슘과 스트론튬을 선택하여 사용하였으며, CsCl과 SrCl₂는 Sigma Aldrich사에서 구매하였다. 단일 용질계(single solute system)에서 세슘과 스트론튬 각각의 흡착능을 알아보기 위해 초기 pH를 6.5로 고정하여 등온흡착 실험을 수행하였다. 한편, pH와 이온강도와 같은 환경인자가 고려된 이중 용질계(bi-solute system)(세슘/스트론튬)에 대한 등온흡착 실험을 수행하여 다양한 방사성 핵종이 포함되어 있는 실제 오염수와 유사한 조건에서 선택적 흡착제의 흡착/이온교환능을 알아보고자 하였다. 방사성 오염수가 강산성 혹은 강알칼리성일 경우를 고려하여 pH를 0.1 M의 HCl과 0.1 M의 NaOH를 이용하여 pH 3, pH 6, pH 9로 맞추어 실험을 수행하였으며, 이 때의 총 이온강도는 2.39 mN로 고정하였다. 폐수 내 이온성 물질에 의한 영향을 알아보기 위해 이온강도를 2.39 mN, 4.78 mN, 9.56 mN로 각각 나누어 등온흡착 실험을 하였다. 30 mL 폴리프로필렌 튜브(polypropylene tube)에 각각의 흡착소재를 25 mg씩 넣은 후, 초기농도가 2.39 meq/L로 pH가 조절된 이중물질 용액을 25 mL 주입하고 2주 동안 등온흡착실험을 수행한 후 세슘과 스트론튬의 잔류농도를 각각 측정하였다. 한편, 이온강도의 영향을 알아보기 위해 다양한 이온강도(2.39 mN, 4.78 mN, 9.56 mN)를 가지는 용액에 25 mg의 흡착소재를 주입하여 세슘과 스트론튬의 초기농도(Cs/Sr = 0.5/0.5, 0.4/0.4, 0.25/0.25, 0.15/0.15, 0.1/0.1, 0.05/0.05)를 다르게 하여 초기 pH를 6.5로 고정한 후 2주 동안 평판교반기를 이용하여 교반함으로써 등온흡착 실험을 수행하였다 (Table 1). 모든 흡착실

Table 1. Solution composition for single and bi-systems

Single solute system	Bi-solute system	
	Cs ⁺ or Sr ²⁺	Cs ⁺
1.0	0.5	0.5
0.8	0.4	0.4
0.5	0.25	0.25
0.3	0.15	0.15
0.2	0.1	0.1
0.1	0.05	0.05

험은 3반복(triplicate)으로 수행하였으며 공실험을 통해 손실보정을 하였다. 등온흡착실험 수행 시 이온강도를 고정하기 위해 사용된 물질은 NaCl이었다.

2.3 흡착 및 이온교환 모델

본 연구에서 사용된 합성 나트륨-운모에 의한 세슘과 스트론튬의 흡착현상을 보다 정확하게 이해하기 위하여 일반적으로 넓이 사용되는 Langmuir 모델과 다성분계에서의 흡착시스템을 모사하기 위해 Langmuir 경쟁흡착 모델(Langmuir competitive model)을 등온실험결과에 적용하였으며(Yoon, 1995; Al-Asheh et al., 2000; Yu et al., 2013), Langmuir 흡착 모델은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다. 이론적 최대흡착량을 구하기 위해 Langmuir 흡착모델은 다음 식(2)와 같이 선형화하여 사용한다.

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

여기서, q_e 는 평형시 세슘 또는 스트론튬의 흡착량(mg/g), q_{max} 는 최대 흡착량(mg/g), K_L 은 Langmuir 평형상수, C_e 는 수용액상의 세슘 또는 스트론튬의 평형농도(mg/L)를 각각 나타낸다.

한편, 피흡착제간 경쟁흡착을 모사하기 위해 적용된 Langmuir 경쟁흡착 모델식은 식(3)과 같이 나타낼 수 있다(Bradl, 2004; Yu et al.,

2013). 최대흡착량을 구하기 위해 식(3)은 다음 식(4)과 같이 선형화하여 사용할 수 있다.

$$q_a = \frac{Q_{max,a} b_a C_a}{1 + b_a C_a + b_b C_b} \quad (3)$$

$$\frac{C_a}{C_b \cdot q_a} = \frac{b_b}{b_a \cdot Q_{max,a}} + \frac{C_a}{C_b \cdot Q_{max,a}} \quad (4)$$

여기서, C_a 와 C_b 는 세슘과 스트론튬의 평형농도(mg/L)를 각각 나타내고, q_a 는 평형시 세슘의 흡착량(mg/g)을 나타낸다. $Q_{max,a}$ 는 세슘의 최대흡착량(mg/g), $Q_{max,b}$ 는 스트론튬의 최대흡착량(mg/g)을 나타내며, b_a 와 b_b 는 세슘과 스트론튬에 대한 Langmuir 상수를 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제의 물리·화학적 특성

Fig. 1은 합성된 소재의 XRD pattern으로 2-theta값이 ~ 8°에서 Na-phlogopite의 전형적인 $d(001)$ spacing 피크(peak)값인 ~

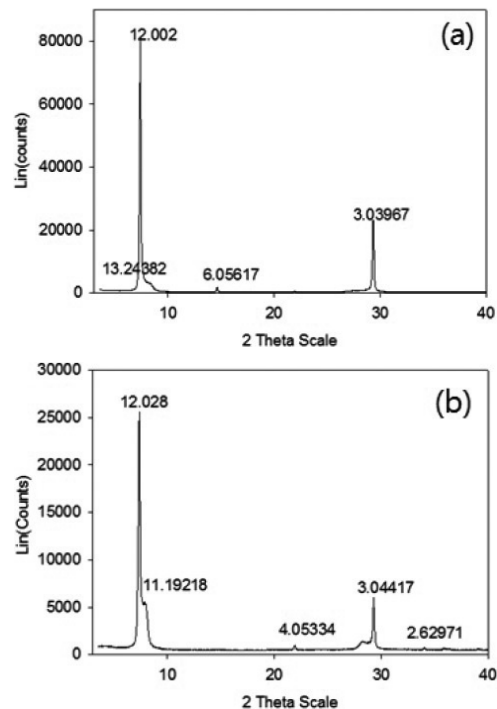


Fig. 1. XRD patterns of Na-phlogopite (a) and Na-biotite (b).

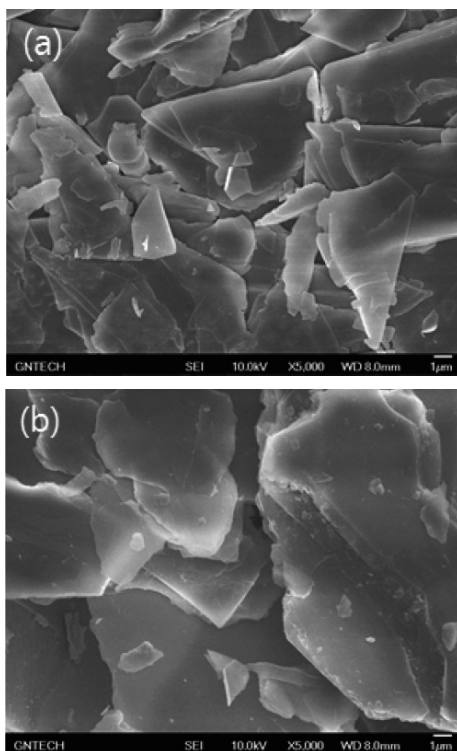


Fig. 2. SEM images of Na-phlogopite(a) and Na-biotite(b).

Table 2. Main chemical compositions of Na-phlogopite and Na-biotite

Samples	O(%)	Na(%)	Si(%)	Al(%)	Mg(%)	Fe(%)
Na-phlogopite	44.03	3.64	16.67	5.81	13.07	-
Na-biotite	45.95	1.59	7.27	2.23	-	4.33

-: not detected

12.0 Å를 보여주었으며(Cho and Komarneni, 2009), 합성된 Na-biotite 역시 2-theta값이 ~ 8°에서 spacing 피크(peak)값인 ~12.0 Å를 보여주었다. 추가적인 물성결과로서 Fig. 2에 SEM 이미지를 제시하였다. 입자의 형태가 판상구조임을 보여주고 있으며, 이러한 입자형태는 전형적인 운모의 입자형태로 알려져 있다(Stout et al., 2006). EDS 결과로부터 합성된 Na-phlogopite의 주요성분은 산소(44.03%), 규소(16.67%), 알루미늄(5.81%), 나트륨(3.64%)임을 확인할 수 있었으며, Na-biotite의 경우 주요성분이 산소(45.95%), 규소(7.27%),

알루미늄(2.23%), 나트륨(1.59%)임을 확인할 수 있었다(Table 2). 이러한 EDS 결과로부터 천연운모의 알루미늄 실리카 계열의 광물이며, 구조적 변형 없이 층간사이에는 칼륨이온 대신 나트륨이온을 치환되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 각 소재별 pH별 등온흡착실험

Na-biotite과 Na-phlogopite에 의한 세슘과 스트론튬의 흡착능에 대한 pH의 영향을 알아보기 위해 초기 pH값을 pH 3, pH 6, pH 9로 다르게 하여 등온흡착실험을 수행하였고, 등온흡착 결과를 Fig. 3와 Fig. 4에 각각 나타내었다. Na-biotite의 경우 세슘을 제거할 때에는 pH별로 큰 차이는 없었으나 스트론튬은 pH가 높아질수록 흡착능도 높아졌다. 특히 Na-biotite는 스트론튬이 일정농도 이상(1.195 mN)이 되면 흡착능이 떨어지는 현상을 보여주었다. Na-phlogopite의 경우에는 pH 9일때 흡착능이 다른 pH에 비해 높았으며, Na-biotite의 경우와 유사하게 세슘보다는 스트론튬이 pH의 변화에 따른 영향이 크게 나타났다. 스트론튬은 흡착능이 pH 9에서 약 200 mg/g으로 제일 높았으며, 세슘 역시 흡착능이 pH 9에서 약 40 mg/g으로 가장 높았다. 이러한 현상은 pH에 의존적인(pH dependant) 나트륨-운모의 변두리부분(edge sites)이 강염기 조건하에서 음전하를 띠기 때문에 양이온인 세슘과 스트론튬에 정전기적으로 인력을 작용하여 추가적인 흡착이 일어나기 때문으로 판단된다(Lv et al., 2012).

3.3 각 소재별 이온강도별 등온흡착실험

Na-biotite와 Na-phlogopite를 이용한 세슘과 스트론튬의 흡착능에 대한 이온강도의 영향을 알아보기 위해 초기 이온강도값을 2.39 mN, 4.78 mN, 9.56 mN로 다르게 고정하여 등온흡착실험을 수행하였고, 이에 대한 등온흡착 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Na-biotite에 의한 세슘과 스트론튬의 흡착의 경우 이온강도가 커짐

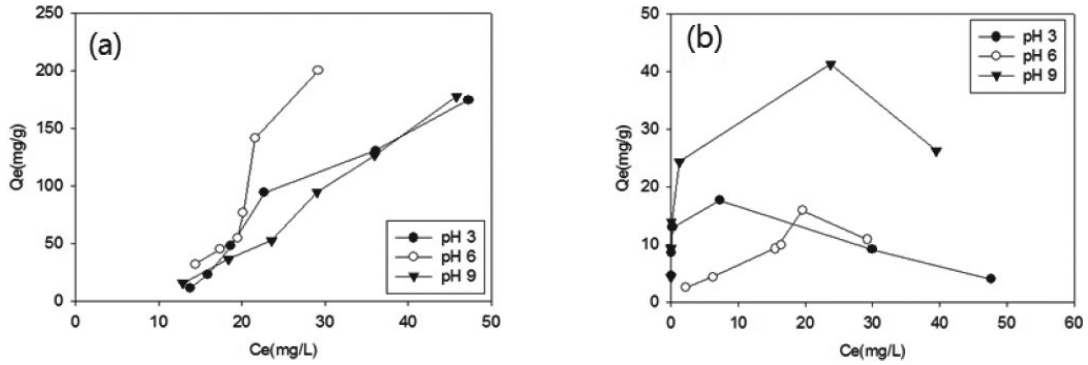


Fig. 3. Sorption isotherms for Na-biotite at different pH values (a: Cs⁺, b: Sr²⁺).

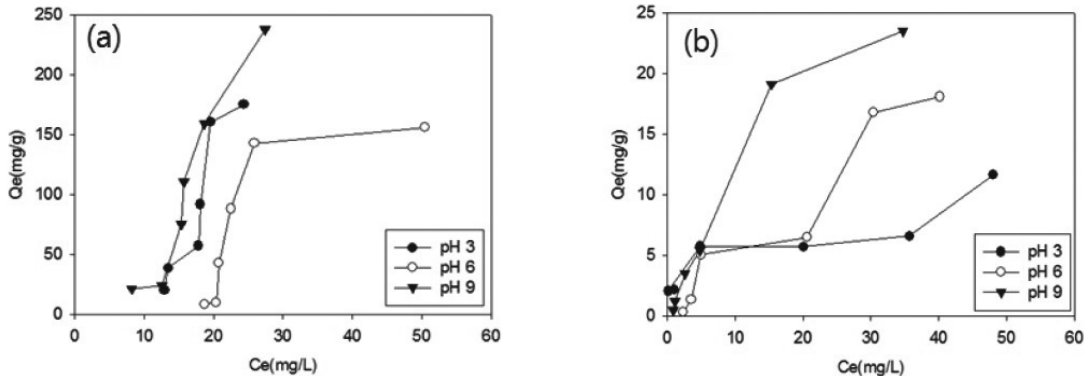


Fig. 4. Sorption isotherms for Na-phlogopite at different pH values (a: Cs⁺, b: Sr²⁺).

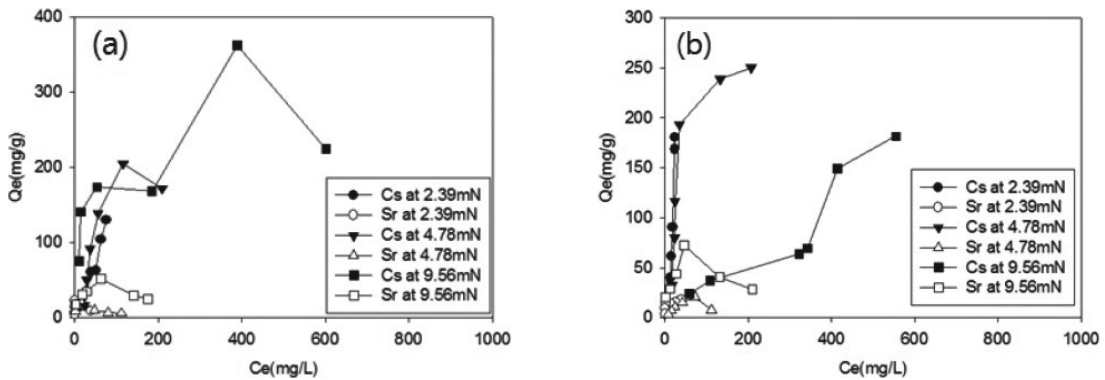


Fig. 5. Sorption isotherms at different ionic strength values (a : Na-biotite, b : Na-phlogopite).

에 따라 세슘과 스트론튬의 흡착능이 모두 증가하는 경향을 보였다. 한편 Na-phlogopite의 경우는 이온강도가 커짐에 따라 스트론튬의 흡착능은 증가하였으나, 세슘의 경우는 4.78 mN일 때 가장 높은 흡착능을 보였다. 모든 이온강도 조건에서 수용액상의 평형농도가 일정농도 이상

이 되면 흡착능이 더 이상 증가하지 못했다. 이러한 결과부터 이온강도는 세슘과 스트론튬의 흡착능이 영향을 주는 주요인자임을 확인할 수 있었으며, 해수와 같이 이온성 물질이 많이 함유하고 있는 경우 Na-mica의 흡착능은 증가될 수도 있을 것이다.

Table 3. Langmuir competitive parameters for the sorption of Cs and Sr by the Na-biotite

Compound	System	Parameter	Langmuir	
			Q _{max}	R ²
Cs	Single solute(Cs)	pH 6	235.29	0.89
		pH 3	47.85	0.99
	Bi-solute (Cs/Sr)	pH 6	54.35	0.99
		pH 9	12.19	0.97
		2.39 mN	15.08	0.99
		4.78 mN	18.83	0.82
		9.56 mN	98.04	0.46
Sr	Single solute(Sr)	pH 6	110.06	0.42
		pH 3	5.07	0.82
	Bi-solute (Cs/Sr)	pH 6	30.58	0.94
		pH 9	49.02	0.70
		2.39 mN	10.37	0.94
		4.78 mN	7.66	0.81
		9.56 mN	32.89	0.92

Table 4. Langmuir competitive parameters for the sorption of Cs and Sr by the Na-phlogopite

Compound	System	Parameter	Langmuir	
			Q _{max}	R ²
Cs	Single solute(Cs)	pH 6	200	0.45
		pH 3	39.06	0.98
	Bi-solute (Cs/Sr)	pH 6	22.78	0.78
		pH 9	8.16	0.94
		2.39 mN	17.33	0.80
		4.78 mN	37.88	0.35
		9.56 mN	22.78	0.99
Sr	Single solute(Sr)	pH 6	147.06	0.80
		pH 3	9.12	0.82
	Bi-solute (Cs/Sr)	pH 6	4.55	0.22
		pH 9	20.49	0.38
		2.39 mN	19.05	0.98
		4.78 mN	97.09	0.51
		9.56 mN	31.15	0.89

3.4 등온흡착모델로부터의 Langmuir 모델 상수 도출

Langmuir 경쟁흡착모델을 이용하여 다양한 pH와 이온강도 조건하에서 Na-biotite과 Na-phlogopite의 흡착특성을 조사하였다(Table 3, Table 4). Na-biotite의 경우, 9.56 mN의 이온강도조건하에서 세슘의 흡착모사 경우를 제외하고 세슘과 스트론튬 모두에 대해 Langmuir 경쟁흡착식의 상관계수값(R²)은 높게 나타났다. Na-phlogopite에 의한 세슘과 스트론튬에 대한 상관계수값은 Na-biotite 경우보다 상대적으로 낮은 값을 보였다.

4. 결론

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

- 1) 본 연구에서 제안된 화학적 개질법에 의해 합성된 나트륨-운모는 다양한 분석기법(XRD, SEM, EDS)을 통해 성공적으로 합

성되었음을 확인할 수 있었다.

- 2) 이중용질계에 대한 pH별 회분식 흡착실험 결과, 스트론튬보다 세슘의 제거율이 높았다. pH 3의 경우에는 양이온인 수소이온이 경쟁물질로 작용하여 pH 9일 때보다 흡착능이 저하되는 현상을 보였다.
- 3) 이중용질계에 대한 이온강도별 회분식 흡착실험결과, Na-biotite의 경우 이온강도가 커짐에 따라 세슘의 흡착능도 증가하는 경향을 보였다.
- 4) 이중용질계에 대한 Langmuir 경쟁흡착모델의 적용결과, 세슘과 스트론튬의 경쟁으로 인한 각 최대흡착량이 단일용질계에 비해 낮아지는 현상을 잘 모사하였다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받은 연구(과제번호 2012R1A1A1013562)이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Omari, R., Duvnjak, Z., (2000) Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data, *Chemosphere*, **41**(5), 659-665.
- Bradl, H.B., (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 1-18.
- Cho, Y., Komarneni, S., (2007) Topotactic cation exchange in transformed micas under hydrothermal conditions, *Clays and Clay Minerals*, **55**(6), 593-598.
- Cho, Y., Komarneni, S., (2009) Effect of particle size on cesium exchange kinetics by K-depleted phlogopite, *Applied Clay Science*, **43**, 401-407.
- Komarneni, S., Roy, R., (1988) A Cesium-selective ion sieve made by topotactic leaching of phlogopite mica, *Science*, **239**(4845), 1286-1288.
- Lv, G., Liu, L., Li, Z., Liao, L., Liu, M., (2012) Probing the interactions between chlorpheniramine and 2:1 phyllosilicates, *Journal of Colloid and Interface Science*, **374**, 218-225.
- Lv, K., Xiong, L.-P., Luo, Y.-M., (2013) Ion exchange properties of cesium ion sieve based on zirconium molybdopyrophosphate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **433**, 37-46.
- Moon, J. Kwon, Kim, H. Tae, Shul, Y. Gun, Lee, E. Hee, Yoo, J. Hyung (2000) Ion exchange behavior for mixed solution of Sr and Cs ions with potassium titanate, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **38**(6), 847-852.
- Okamura, Y., Fujiwara, K., Ishihara, R., Sugo, T., Kojima, T., Umeno, D., Saito, K., (2014) Cesium removal in freshwater using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers, *Radiation Physics and Chemistry*, **94**, 119-122.
- Rabiul, A., Shinichi, S., Tomitusugu, T., Hideaki, S., Yoshihiro, O., (2014) Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, **242**, 127-135.
- Singh, S., Eapen, S., Thorat, V., Kaushik, C.P., Raj, K., D'Souza, S.F., (2008) Phytoremediation of ¹³⁷cesium and ⁹⁰strontium from solutions and low-level nuclear waste by *Vetiveria zizanoides*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **69**, 306-311.
- Stout, S.A., Cho, Y., Komarneni, S., (2006) Uptake of cesium and strontium cations by potassium-depleted phlogopite, *Applied Clay Science* **31**, 306-313.
- Varenyam, A., Xiangliang, P., Daoyong, Z., (2012) Bioremediation of strontium (Sr) contaminated aquifer quartz sand based on carbonate precipitation induced by Sr resistant *Halomonas* sp. *Chemosphere*, **89**, 764-768.
- Yoon, C.G., (1995) A comparison of the IAS and Langmuir models for multisolute adsorption of organic compounds in soil, *Journal of the Korean geotechnical society*, **11**(2), 121-137.
- Yu, J.-X., Wang, L.-Y., Chi, R.-A., Zhang, Y.-F., Xu, Z.-G., Guo, J., (2013) Competitive adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps, *Applied Surface Science*, **268**, 163-170.