

ORIGINAL ARTICLE

자연토양 및 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착 특성

천경호 · 최정학¹⁾ · 신원식^{2)*} · 최상준²⁾

코오롱글로벌(주) 기술연구소, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경공학과, ²⁾경북대학교 환경공학과

Adsorption Characteristics of Cobalt, Strontium, and Cesium on Natural Soil and Kaolin

Kyeong Ho Cheon, Jeong-Hak Choi¹⁾, Won Sik Shin^{2)*}, Sang June Choi²⁾

Technology Research Lab., KOLON GLOBAL CORP., Yongin 449-815, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

In this study, as a fundamental study for the remediation of the radionuclides-contaminated soil, the adsorption of cobalt, strontium, and cesium on natural soil and kaolin were experimentally investigated and adsorption characteristics were evaluated by using several adsorption kinetic and isotherm models. The pseudo-first-order kinetic model (PFOM), pseudo-second-order kinetic model (PSOM), one-site mass transfer model (OSMTM), and two compartment first-order kinetic model (TCFOKM) were used to evaluate the kinetic data and the pseudo-second-order kinetic model was the best with good correlation. The adsorption equilibria of cobalt, strontium, and cesium on natural soil were fitted successfully by Redlich-Peterson and Sips models. For kaolin, the adsorption equilibria of cobalt, strontium, and cesium were fitted well by Redlich-Peterson, Freundlich, and Sips models, respectively. The amount of adsorbed radionuclides on natural soil and kaolin was in the order of cesium > strontium > cobalt. It is considered that these results could be useful to predicting the adsorption behaviors of radionuclides such as cobalt, strontium, and cesium in soil environments.

Key words : Adsorption, Radionuclides, Cobalt, Strontium, Cesium, Natural soil, Kaolin

1. 서론

20세기에 접어들면서 과학기술의 발전과 산업 활동의 증가에 따라 원자력을 동력원으로 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되었고, 지속적인 연구 개발에 의해 경제적이고 안전성 있는 원자력 발전소를 건설하여 운영할 수 있게 되었다. 특히, 오늘날에는 원자력의 사용

범위가 더욱 넓어져 병원, 산업 현장, 생명과학 분야 등 다양한 영역에 적용되고 있다. 하지만 원자력의 이용 과정에서 발생하는 방사선 피폭 문제와 이용 종료 후 방사성 폐기물의 처리 문제로 인해 사회적으로 부정적인 시각도 함께 공존하고 있다.

원자력 산업에서 발생하는 폐기물은 고형폐기물과 액체폐기물이 그 대부분을 차지한다. 이들 폐기물은 일

Received 8 July, 2014; Revised 2 September, 2014;

Accepted 11 September, 2014

*Corresponding author : Won Sik Shin, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-53-950-7584
E-mail: wshin@knu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

반 산업 폐기물이나 생활 폐기물과는 그 성격이 다르기 때문에 그 처리에 신중을 기해야 하며, 원자력 발전소에서 배출되는 고형폐기물의 경우에는 밀봉하여 특수한 장소에 매립하여 처리하고 있다. 액체 폐기물의 경우에 문제가 되는 방사성 핵종으로는 ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr 등을 들 수 있는데, 이들 방사성 핵종들은 액체 폐기물 내에서 비교적 낮은 농도로 존재하지만 방사성 폐기물에서 발생하는 열의 대부분이 이 핵종들에 의해 나타나므로 ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr 등은 액체 폐기물에서 분리하여 처리해야 한다. 이들 방사성 핵종을 제거하기 위해 주로 사용되는 전통적인 방법으로는 공침(co-precipitation), 응집(coagulation), 이온교환(ion exchange), 용매 추출법(solvent extraction) 및 흡착(adsorption) 등의 방법이 있고, 비교적 최근에 연구되어지고 있는 방법으로 생물축적법(bioaccumulation)을 들 수 있다(Krishna 등, 2004). 이러한 방법들 중 이온교환법은 기술 적용이 복잡하지 않고, 액상과 고상으로의 분배비가 100~10,000 정도로 효율적인 농축이 가능한 장점이 있어 여러 가지 흡착제를 이용한 수중의 방사성 핵종을 제거하는 연구가 많이 진행되어 왔다(Khan 등, 1995; Singh 등, 2011).

국내에서도 액체 폐기물에서 ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr 과 같은 방사성 핵종을 제거하기 위하여 결정화 및 침전, 유리화 기법에 대한 연구가 진행되어 왔다(Hwang 등, 2002; Kim 등, 2004). 하지만, 이러한 방사성 핵종이 토양이나 지하수를 통해 자연생태계로 노출되었을 경우에 대비한 처리기술의 연구는 아직 미비한 상태이다. 토양 내에서의 방사성 핵종의 거동을 예측하기 위해서는 흡착 및 탈착에 대한 이해가 선행되어야 하는데, 이를 위해 수많은 연구자들이 토양 내 중금속 이온의 흡착 거동에 대한 연구를 수행한 바 있으며, 그 결과 이온강도, 양이온, 음이온 및 유기 리간드(ligand)의 존재 여부, 용액의 pH, 용액의 중금속 농도 등이 흡착에 영향을 주는 주요 인자로 밝혀져 있다(Ainsworth 등, 1994; Chen과 Hayes, 1999; Harter와 Naidu, 2001).

방사성 핵종은 그 특성상 반감기가 길고, 수중에서 높은 용해성을 가지고 있어 토양 환경으로 유출 시 토양 오염은 물론, 지하수 오염과 지하수를 통한 오염의 확산, 지하 생태계 파괴 등의 문제를 야기할 수 있다. 따라서 방사성 핵종으로 오염된 토양 및 지하수의 복원 기술에 대한 연구가 필요하다. 지금까지 많은 선행 연구자들

에 의해 코발트, 스트론튬, 세슘과 같은 방사성 핵종 중 금속의 흡착 연구가 진행되어 왔으나(Axe와 Anderson, 1995; Ebner 등, 2001; Jeong 등, 1995; Thompson 등, 2000), 국내 자연토양 조건에서 흡착 거동을 살펴본 사례는 없다. 이에, 본 연구에서는 방사성 핵종으로 오염된 토양의 복원을 위한 기초 연구로서 국내 자연토양(natural soil) 및 카올린(kaolin)에 대한 코발트, 스트론튬 및 세슘의 흡착 거동과 특성을 다양한 흡착 모델에 적용하여 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 자연토양(Natural soil)

자연토양은 대구광역시 소재 A정수장 부근 야산에서 오염되지 않은 토양을 채취하여 수일간 풍건시킨 후, 2 mm 표준체를 통과한 토양을 상온 건조하여 플라스틱 용기에 담아 상온에서 보관하며 사용하였다. 사용된 토양은 pH, 수분 함량, 원소 분석 및 XRD 분석을 통하여 기본적인 물성을 확인하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physico-chemical properties of used natural soil

Measurements		Measured values
pH		5.53
Total carbon(wt%)		2.25
Hydrogen(wt%)		1.27
Oxygen(wt%)		12.71
Nitrogen(wt%)		0.93
Organic carbon(wt%)		2.25
Carbonate carbon(wt%)		< 0.02
Water content(%)		3.73
Constituents of soil particle	sandine(K(AlSi ₃ O ₈))(%)	29
	quartz(SiO ₂)(%)	32
	hematite(Fe ₂ O ₃)(%)	3
	albite(Na(AlSi ₃ O ₈))(%)	36

2.1.2. 카올린(Kaolin)

카올린은 알루미늄의 수분을 포함한 규산염 광물로 고품토라고도 하는데, 국내에서는 주로 광물인 고품석

(kaolinite) 보다는 점토와 같은 카올린 형태가 많이 산출되기 때문에 본 연구에서는 입자크기가 0.1~4.0 μm 인 카올린 시약(Sigma-Aldrich, USA)을 사용하여 방사성 핵종의 흡착 거동을 자연토양과 비교하여 살펴보았다.

2.2. 실험방법

방사성 핵종 중금속인 코발트, 스트론튬, 세슘은 실제 방사성 폐액을 구하기가 어렵고, 실험실에서 취급의 용이성을 위해 비방사성 동위원소 시약인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 그리고 CsNO_3 (Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 실험이 진행되는 동안 일정한 pH를 유지시키기 위하여 2-[N-morpholino]ethane- sulfonic acid (MES, Sigma-Aldrich, USA)를 완충용액으로 사용하였으며, 문헌에 따르면 MES는 중금속의 흡착에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다(Strawn와 Sparks, 2000). 이온 강도를 일정하게 유지하기 위하여 전해질 물질로 NaNO_3 (Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였으며, 실험에 사용한 흡착제의 양은 4.0 g의 자연토양 또는 2.0 g의 카올린으로 모든 실험에 동일하게 적용하였다. 실험 과정에서 이산화탄소에 의한 heavy metal carbonate 착화합물 생성에 의한 실험 오차를 줄이기 위해 실험 용기를 용매로 빈틈없이 가득 채워 실험을 수행하였으며, 모든 실험은 동일 시료로 2~3차례 반복하여 수행하였다. pH에 따른 금속이온의 존재형태를 살펴보기 위해 시물레이션 프로그램인 MINEQL⁺ version 4.0을 이용하여 분포형태를 살펴보았으며, 코발트와 세슘은 원자흡수분광광도계(AAS, Spectra AA-250 Plus, Varian), 스트론튬은 ICP-AES (PRODIGY SPEC., Leeman Labs. Inc.)를 사용하여 정량분석 하였다.

2.2.1. 흡착속도 실험

흡착제의 pH를 5.50으로 맞추기 위한 전처리 실험 후, 흡착 실험을 수행하였다. 흡착속도 실험을 위해 각각 0.05 M MES buffer, 0.01 M NaNO_3 , 그리고 200 mg/L와 0.01 M의 코발트, 스트론튬, 세슘을 각각 주입하고, 0.1 N HNO_3 또는 0.1 N NaOH 를 이용하여 pH를 5.50으로 맞추어 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 전처리한 흡착제가 들어있는 tube에 용액을 넣고 무게를 잰 후, voltex mixer를 이용하여 토양과 용액을 고르게 섞고, shaker에 넣어 48시간 동안 흡착속도 실험(25 $^{\circ}\text{C}$,

200 rpm)을 수행하였다. 분석을 위해 시료를 3,000 rpm에서 30분간 원심분리 한 후, 0.2 μm 의 syringe filter (cellulose nitrate membrane filter, Whatman)를 이용하여 여과한 후 분석하였다.

2.2.2. 등온 흡착 실험

등온 흡착 실험에서는 모든 조건을 흡착속도 실험과 동일하게 하고 코발트, 스트론튬, 세슘의 농도를 증가시키면서 실험을 수행하였다. 등온 흡착 실험은 24시간 동안 25 $^{\circ}\text{C}$, 200 rpm의 교반조건에서 진행하였다.

2.3. 흡착 모델

자연토양 및 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착실험 결과를 다음의 다양한 흡착속도 모델과 등온 흡착 모델에 적용하여 흡착 거동 및 특성을 평가하였다.

2.3.1. 흡착속도 모델

(1) Pseudo-first-order kinetic model (PFOM)

Pseudo-first-order kinetic model은 흡착질(solute)이 수용액상에서 고체 표면으로 흡착 되는 것을 나타낸 식으로 Lagergerm (1898)에 의해 소개되었다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,s} (q_{e,s} - q(t))$$

여기서 $k_{1,s}$ 는 흡착에 대한 유사일차속도상수(pseudo-first-order rate constant), $q(t)$ 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), $q_{e,s}$ 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

(2) Pseudo-second-order kinetic model (PSOM)

Pseudo-second-order kinetic model은 Ho와 McKay (1998)에 의해 소개된 모델로 용액으로부터 다양한 흡착제나 이온교환물질로의 이동을 나타내 주는 모델이다.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_{2,s} (q_{e,s} - q(t))^2$$

여기서 $k_{2,s}$ 는 흡착에 대한 유사이차속도상수(pseudo-second-order rate constant), $q_{e,s}$ 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

(3) One-site mass transfer model (OSMTM)

One-site mass transfer model은 Nzungung 등 (1997)에 의해 제안된 모델로 흡착속도를 수용액상과 흡착제의 농도 차이에 의한 1차 함수로 나타내었다.

$$\frac{dC}{dt} = k_s (q - K_{p,s} C)$$

여기서 $K_{p,s}$ 는 흡착에 대한 분배계수(partition coefficient for sorption, L/g), k_s 는 흡착에 대한 물질전달계수(mass transfer coefficient for sorption, hr⁻¹)를 나타낸다.

(4) Two compartment first-order kinetic model

(TCFOKM)

Two compartment first-order kinetic model은 흡착 또는 탈착되어지는 부분을 각각 다른 흡착 및 탈착 속도를 가지는 두 부분으로 나누어 1차 함수식으로 표현한 모델이다(Cornellison 등, 1997).

$$\frac{C(t)}{C_0} = f_1 e^{-k_1 t} + (1 - f_1) e^{-k_2 t}$$

여기서 f_1 과 $f_2(=1-f_1)$ 는 각각 빠른 흡착 분율과 느린 흡착 분율을 나타내고, k_1 (hr⁻¹)과 k_2 (hr⁻¹)는 각각 빠른 흡착 속도상수와 느린 흡착 속도상수를 나타낸다.

2.3.2. 등온 흡착 모델

(1) Freundlich model

Freundlich model은 흡착제와 흡착질분자 간의 다분자층 흡착을 설명하는데 많이 사용되는 식으로 다음과 같이 표현된다(Freundlich, 1906).

$$q = K_F C^{1/n}$$

여기서 q 는 평형 흡착량(mg/g)을, C 는 흡착평형 상태에서의 평형농도(mg/L)나타낸다. K_F 는 Freundlich 상수[(mg/g)/(mg/L)^{1/n}]이며, 지수 $1/n$ (-)은 흡착강도를 나타낸다.

(2) Langmuir model

Langmuir model은 고립된 흡착면에서 물리적 흡착 현상을 설명하기 위해 사용되었으며, 흡착면이 균일하고, 용질에 대한 친화도가 같으며, 용질 간에 상호작용이 없다는 가정 하에서 만들어진 등온식이다(Langmuir,

1916).

$$q = \frac{Q^o b_L C}{1 + b_L C}$$

여기서 Q^o 는 최대 흡착량(mg/g)을 나타내고, b_L 은 흡착 에너지와 관련된 Langmuir 상수(L/mg)이다.

(3) Sips model

Sips model은 평형 흡착을 나타내기 위한 식으로 Langmuir model과 Freundlich model을 결합한 등온식이다(Sips, 1948).

$$q = \frac{q^o (b_S C)^{1/n_S}}{1 + (b_S C)^{1/n_S}}$$

이 등온식은 q^o (mg/g), b_S (L/mg) 및 n_S (-)의 3개의 매개변수를 가지고 있으며, 다성분 흡착평형에 대한 식으로 확장이 가능하여 다성분 흡착을 표현하기에 좋은 모델이다.

(4) Redlich-Peterson model

Redlich-Peterson model은 Redlich와 Peterson이 분자체의 기상 흡착에 대한 연구를 통해 처음으로 제안하였으며(Redlich와 Peterson, 1959), 2개의 매개변수를 가지는 Langmuir 모델과는 달리 3개의 매개변수 a , b 및 n_{RP} 를 포함하는 경험적인 등온 흡착식이다.

$$q = \frac{a C}{1 + b_{RP} C^{n_{RP}}}$$

일반적으로 매개변수 n_{RP} (-)은 0과 1 사이의 값을 가지고, $n_{RP}=1$ 일 때 Langmuir model과 동일한 형태를 나타내게 된다.

각 모델의 매개변수는 TableCurve 2D (Version 5.1, SYSTAT, Inc.)을 이용하여 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH에 따른 수용액 상에서의 코발트, 스트론튬 및 세슘의 존재 양상

흡착 실험에 앞서 용액의 pH에 따른 중금속의 침전 여부를 살펴보기 위해 0.01 M NaNO₃와 200 mg/L의 코

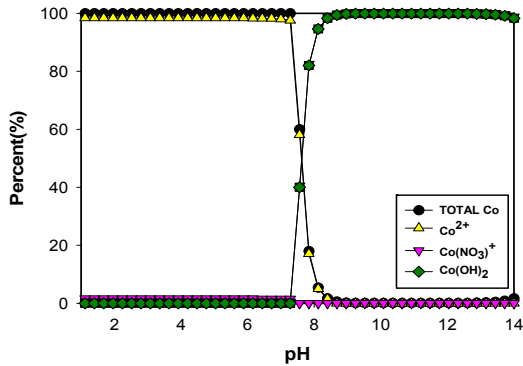


Fig. 1. Molar distribution of cobalt species at various pH conditions.

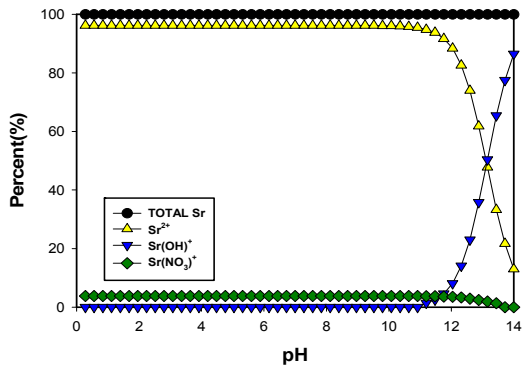


Fig. 2. Molar distribution of strontium species at various pH conditions.

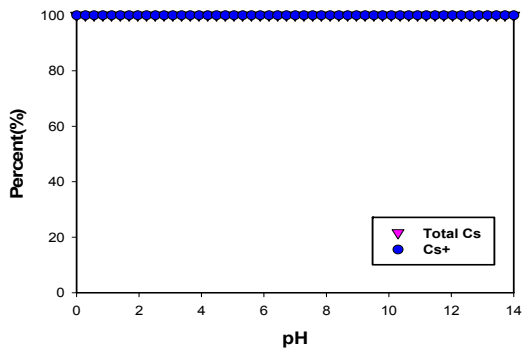


Fig. 3. Molar distribution of cesium species at various pH conditions.

발트, 스트론튬, 세슘 이온이 존재하는 조건 하에서 pH에 따른 이들 금속 이온의 분포 형태를 시뮬레이션

하였다. 그 결과, 코발트는 pH 7 이상에서 수산화이온과 결합하여 Co(OH)_2 형태로 침전되는 것으로 나타났고(Fig. 1), 스트론튬과 세슘은 전 pH 영역에서 이온 상태로 존재함을 알 수 있었다(Fig. 2, 3). 따라서 본 연구에서 수행한 pH 5.5 부근에서의 침전에 의한 영향은 없는 것으로 판단된다.

3.2. 흡착속도 분석

흡착속도 실험 결과는 pseudo-first-order kinetic model (PFOM), pseudo-second-order kinetic model (PSOM), one-site mass transfer model (OSMTM), 그리고 two compartment first-order kinetic model (TCFOKM)에 대하여 각각 적용하였으며, 그 결과를 Fig. 4~6에 나타내었다. 또한 각각의 실험 조건과 적용 모델에 따른 흡착속도 매개변수(kinetic parameter)를 산정하여 Table 2~4에 나타내었다.

코발트의 흡착속도 실험 결과 약 1~3 시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것을 확인할 수 있었고(Fig. 4), 실험 결과를 흡착속도 모델에 적용해 본 결과 결정계수(r^2) 값으로 비교했을 때 모든 실험 조건에서 PSOM을 가장 잘 따르는 것으로 분석되었다. 유사이차속도상수(k_2)값으로 미루어 볼 때, 코발트의 농도에 상관없이 자연토양에서 흡착이 더 빠르게 일어나는 것으로 판단된다(Table 2). 스트론튬의 흡착속도 실험 결과에서도 1~3 시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것으로 확인되었다(Fig. 5). 그러나 흡착속도 모델에 적용해 본 결과 스트론튬은 실험 조건별로 가장 잘 맞는 모델이 다르게 나타났다. 전체적으로는 PSOM에 가장 잘 따르는 것으로 분석되었으며, 유사이차속도상수(k_2)로 비교했을 때 자연토양에서는 높은 농도에서, 카올린에서는 낮은 농도에서 흡착이 더 빠르게 진행되는 것으로 나타나 흡착제에 따른 뚜렷한 경향성이 나타나지는 않았다(Table 3). 세슘 역시 코발트나 스트론튬과 유사하게 3 시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다(Fig. 6). 흡착속도 모델에 적용한 결과 자연토양에서 세슘의 흡착 거동을 가장 잘 표현하는 모델은 TCFOKM이었으며, 카올린에서의 세슘의 흡착은 PSOM에 가장 잘 맞는 것으로 분석되었다(Table 4). 전체적으로 코발트, 스트론튬, 세슘 모두 자연토양에 대하여 3 시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났고, 흡착제와 흡착질의 종류, 흡착질의 농

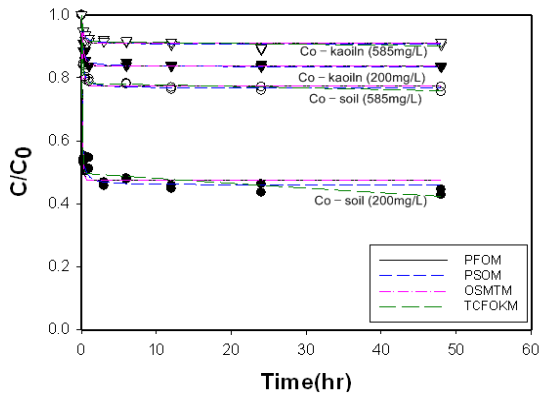


Fig. 4. Adsorption kinetics of cobalt onto natural soil and kaolin (Initial concentration of cobalt solution = 200 mg/L and 585 mg/L, pH = 5.50, ionic strength (I) = 0.01 M NaNO₃, and MES buffer = 0.05 M).

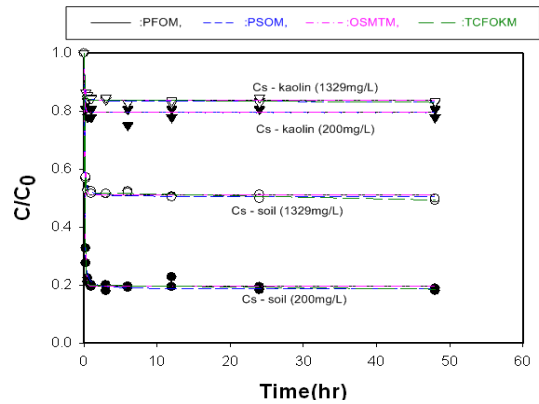


Fig. 6. Adsorption kinetics of cesium onto natural soil and kaolin (Initial concentration of cesium solution = 200 mg/L and 1329 mg/L, pH = 5.50, ionic strength (I) = 0.01 M NaNO₃, and MES buffer = 0.05 M).

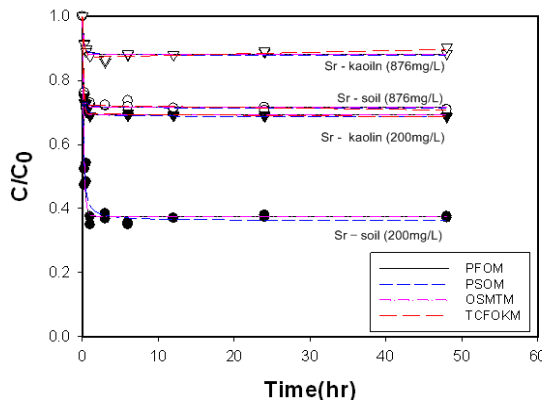


Fig. 5. Adsorption kinetics of strontium onto natural soil and kaolin (Initial concentration of strontium solution = 200 mg/L and 876 mg/L, pH = 5.50, ionic strength (I) = 0.01 M NaNO₃, and MES buffer = 0.05 M).

도에 따라 최적 모델이 다소 상이하게 나타났으나 대체로 PSOM을 적용한 경우의 결정계수(r^2)가 높게 나타나 PSOM을 가장 잘 따르는 것으로 평가되었다.

3.3. 등온 흡착 분석

자연토양과 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착량 및 흡착 특성을 알아보기 위해 단일성분 등온 흡착 실험을 수행하고, 그 결과를 Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson model에 대하여 적용하였다 (Fig. 7~9). 또한 각각의 흡착제와 흡착질 별 적용 모델에 따른 흡착 매개변수(parameter)를 산정하여 Table 5에 나타내었다.

코발트의 경우(Fig. 7), 자연토양에의 흡착량이 카올린에의 흡착량 보다 많은 것으로 나타났으며, 등온 흡착 모델 적용 결과는 자연토양과 카올린에 대한 흡착 모두

Table 2. Kinetic parameters of adsorption of cobalt on natural soil and kaolin

Model	PFOM			PSOM			OSMTM			TCFOKM			
	r^2	q_e	k_1	r^2	q_e	k_2	r^2	C_e	k_s	r^2	f_i	k_1	k_2
Co-Natural soil 200 mg/L	0.937	1.206	7.706	0.967	1.202	17.805	0.937	0.474	3.654	0.965	0.503	9.610	3.335×10^{-3}
Co-Natural soil 585 mg/L	0.972	1.760	4.580	0.985	1.811	9.272	0.972	0.774	3.543	0.985	0.217	5.157	6.469×10^{-4}
Co-Kaolin 200 mg/L	0.961	0.768	3.753	0.944	0.786	7.649	0.961	0.839	3.149	-	-	-	-
Co-Kaolin 585 mg/L	0.879	1.342	3.204	0.907	1.399	5.257	0.879	0.911	2.919	0.904	0.084	3.709	3.301×10^{-3}

Table 3. Kinetic model parameters of adsorption of strontium on natural soil and kaolin

Model	PFOM			PSOM			OSMTM			TCFOKM			
	r^2	q_e	k_1	r^2	q_e	k_2	r^2	C_e	k_s	r^2	f_1	k_1	k_2
Sr-Natural soil 200 ppm	0.934	1.643	5.196	0.956	7.432	12.18	0.934	0.3760	1.947	-	-	-	-
Sr-Natural soil 876 ppm	0.986	3.289	7.902	0.982	3.331	27.18	0.986	0.7175	5.670	0.990	0.278	8.371	4.218×10^{-4}
Sr-Kaolin 200 ppm	0.987	1.746	7.151	0.989	1.774	21.56	0.987	0.6920	4.948	0.988	0.305	7.457	2.836×10^{-4}
Sr-Kaolin 876 ppm	0.901	2.685	4.900	0.866	2.720	13.17	0.901	0.8806	4.314	-	-	-	-

Table 4. Kinetic model parameters of adsorption of cesium on natural soil and kaolin

Model	PFOM			PSOM			OSMTM			TCFOKM			
	r^2	q_e	k_1	r^2	q_e	k_2	r^2	C_e	k_s	r^2	f_1	k_1	k_2
Cs-Natural soil 200 ppm	0.995	1.854	8.015	0.991	1.876	28.85	0.995	0.195	1.560	0.995	0.801	8.181	1.483×10^{-3}
Cs-Natural soil 1329 ppm	0.994	8.030	8.355	0.995	8.135	29.12	0.994	0.511	4.269	0.998	0.481	8.949	1.064×10^{-3}
Cs-Kaolin 200 ppm	0.852	0.940	11.88	0.853	0.947	67.74	0.852	0.796	9.463	-	-	-	-
Cs-Kaolin 1329 ppm	0.969	5.541	6.776	0.980	5.658	17.57	0.969	0.836	5.664	0.973	0.161	7.216	2.226×10^{-4}

Table 5. Adsorption model parameters of cobalt, strontium, and cesium on natural soil and kaolin

Model	Parameter	Cobalt		Strontium		Cesium	
		Natural soil	Kaolin	Natural soil	Kaolin	Natural soil	Kaolin
Freundlich	r^2	0.921	0.944	0.947	0.961	0.916	0.941
	K_F	0.176	0.217	0.272	0.247	0.446	0.308
	n_F	2.615	3.772	2.433	3.386	2.590	2.404
Langmuir	r^2	0.981	0.977	0.990	0.876	0.954	0.990
	Q^0	2.800	1.363	4.307	1.834	6.657	6.318
	b_L	4.864×10^{-3}	1.103×10^{-2}	8.597×10^{-3}	1.107×10^{-2}	6.792×10^{-3}	4.692×10^{-3}
Sips	r^2	0.984	0.977	0.990	0.957	0.955	0.994
	q^0	2.549	1.354	4.299	8.735	6.761	5.627
	b_S	5.846×10^{-3}	1.115×10^{-2}	8.639×10^{-3}	2.303×10^{-2}	6.554×10^{-3}	6.102×10^{-3}
	n_S	0.825	0.981	0.997	2.899	1.032	0.791
	r^2	0.990	0.977	0.992	-	-	0.992
Redlich-Peterson	a	9.781×10^{-3}	0.014	0.034	-	-	2.539×10^{-2}
	b_{RP}	4.087×10^{-4}	8.754×10^{-3}	4.775×10^{-3}	-	-	1.603×10^{-3}
	n_{RP}	1.307	1.025	1.076	-	-	1.131

Redlich-Peterson model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났다. 자연토양에 대한 흡착량이 카올린에 대한 흡착량보다 많게 나타난 것은 본 실험에서 사용된 자연토양의 구성 성분이 점토 성분과 소량의 유기물질로 이루어져 있어 수소결합으로 이루어져 있는 카올린에 비해 양이온의 동형치환이 쉽고, 표면 흡착 사이트가 많기 때문인 것으로 사료된다. 스트론튬의 경우 역시 코발트와 마찬가지로 자연토양에의 흡착량이 카올린에의 흡착량보다 월등히 많은 것으로 나타났다(Fig. 8). 등온 흡착 모델에 적용한 결과, 스트론튬의 자연토양에 대한 흡착은 Redlich-Peterson model에 가장 잘 맞는 것으로 평가되었으며, 카올린에 대한 흡착은 Redlich-Peterson model에는 fitting이 되지 않았고, Freundlich model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났다(Table 5). 세슘의 경우는 자연토양에 대한 흡착과 카올린에 대한 흡착 모두 Sips model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났으며, 자연토양에의 흡착량이 카올린에의 흡착량보다 조금 더 많은 결과를 보였다(Fig. 9).

한편, Table 5에서 자연토양과 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착량을 비교해 보면 세슘 > 스트론튬 > 코발트의 순으로 흡착량이 나타남을 확인할 수 있다. 일반적으로 수용액 상에서 중금속 이온은 물 분자에 둘러싸여 물에 의해 수화되어 존재하게 되는데, 세슘과 같이 극성이 강한 이온일수록 더욱 쉽게 수화층을 찌그러지게 하여 수화반경이 작아져 토양 입자에 더 가까이 접근할 수 있어서 스트론튬이나 코발트보다 흡착이 잘 일어난 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 방사성 핵종 중금속인 코발트, 스트론튬, 세슘을 대상으로 국내 자연토양 및 카올린에 대한 흡착 거동과 특성을 다양한 흡착 모델에 적용하여 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수용액 상에서 코발트 이온은 pH 7 이상에서 수산화이온과 결합하여 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 형태로 침전하나, 스트론튬과 세슘은 전 pH 영역에서 이온 상태로 존재함을 알 수 있었다.

2) 자연토양 및 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착은 3 시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것으

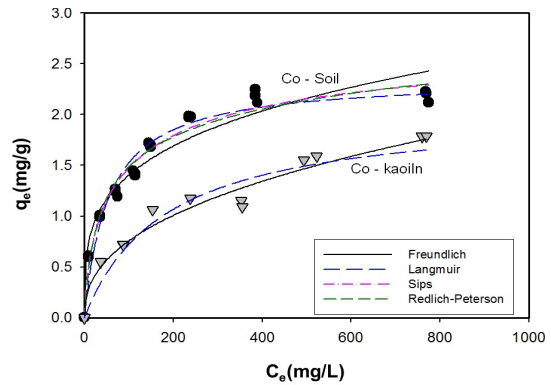


Fig. 7. Adsorption of cobalt on natural soil and kaolin (pH = 5.50, ionic strength (I) = 0.01 M NaNO_3 , and MES buffer = 0.05 M). Line indicates model fitting.

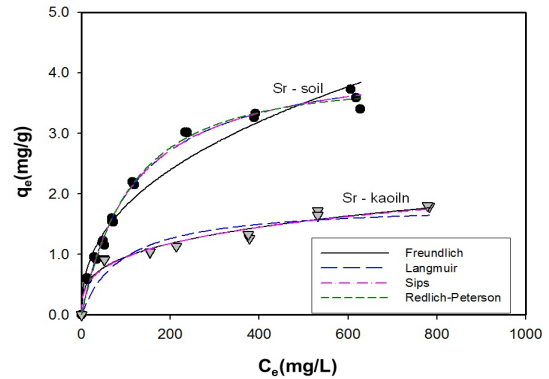


Fig. 8. Adsorption of strontium on natural soil and kaolin (pH = 5.50, ionic strength (I) = 0.01 M NaNO_3 , and MES buffer = 0.05 M). Line indicates model fitting.

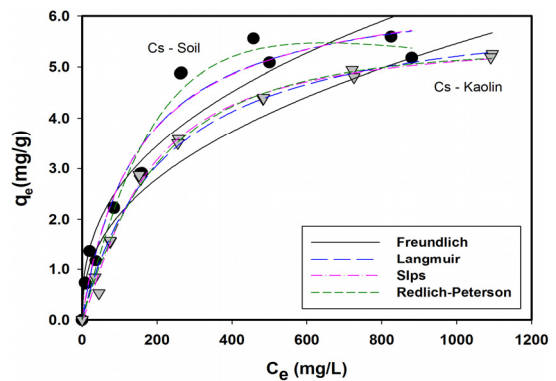


Fig. 9. Adsorption of cesium on natural soil and kaolin (pH = 5.50, ionic strength (I) = 0.01 M NaNO_3 , and MES buffer = 0.05 M). Line indicates model fitting.

로 나타났으며, 흡착속도 모델은 흡착제와 흡착질의 종류, 흡착질의 농도에 따라 최적 모델이 다소 상이하게 나타났으나, 대체로 pseudo-second-order kinetic model (PSOM)을 적용한 경우의 결정계수(r^2)가 상대적으로 높게 나타나 PSOM을 가장 잘 따르는 것으로 평가되었다.

3) 자연토양과 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착량은 세슘 > 스트론튬 > 코발트의 순으로 나타났다. 이는 세슘이 스트론튬이나 코발트에 비해 극성이 강하여 토양입자에 더욱 가까이 접근할 수 있어서 흡착이 더 잘 일어난 것으로 판단되며, 스트론튬은 같은 2가 양이온인 코발트에 비해 이온의 크기가 커서 수용액 상에서의 수화효과에 대한 반발력이 크기 때문에 코발트에 비해 흡착이 더 잘 일어난 것으로 사료된다.

4) 자연토양에 대한 코발트와 스트론튬의 흡착은 Redlich-Peterson model을, 세슘의 흡착은 Sips model을 가장 잘 따르는 것으로 평가되었으며, 카올린에 대한 코발트, 스트론튬, 세슘의 흡착은 각각 Redlich-Peterson model, Freundlich model, Sips model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났다.

본 연구결과는 토양 내 방사성 핵종 중금속의 흡착 거동 및 특성을 이해하고, 예측하는데 유용한 기초 자료가 될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 전임교원 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Ainsworth, C. C., Pilon, J. L., Gassman, P. L., Van Der Sluys, W. G., 1994, Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: Residence time effect, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1615-1623.
- Axe, L., Anderson, P. R., 1995, Sr diffusion and reaction within Fe oxides: Evaluation of the rate-limiting mechanism for sorption, *J. Colloid Interf. Sci.*, 175, 157-165.
- Chen, C. C., Hayes, K. F., 1999, X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at clay-water interfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3205-3215.
- Cornellison, G., van Noorstm P. C. M., Govers, H. A. J., 1997, Desorption kinetics of chlorobenzene, PAHs and PCBs: Sediment extraction with Tenax[®] and effects of contact time and solute hydrophobicity, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 1351-1357.
- Ebner, A. D., Ritter, J. A., Navratil, J. D., 2001, Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite-silica composite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1615-1623.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385-471.
- Harter, R. D., Naidu, R., 2001, An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 597-612.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.
- Hwang, D. S., Choung, Y. J., Choung, W. M., Park, J. H., Park, S. J., 2002, Precipitation separation of ⁹⁹Mo by α -benzoinoxime in simulated radioactive solution, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 13, 82-86.
- Jeong, C. H., Park, S. W., Kim, S. J., Lee, J. H., 1995, Effect of ionic strength and pH on Cs and Sr sorption of Na-bentonite, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 17, 553-561.
- Khan, S. A., Rehman, R. U., Khan, M. A., 1995, Sorption of strontium on bentonite, *Waste Manage.*, 15, 531-542.
- Kim, C. W., Kim, J. Y., Choi, J. R., Ji, P. K., Park, J. K., Shin, S. W., Ha, J. H., Song, M. J., 2004, Characteristics of vitrification process and vitrified form for radioactive waste, *J. Kor. Rad. Waste Soc.*, 2, 175-180.
- Krishna, M. V. B., Rao, S. V., Arunachalam, J., Murali, M. S., Kumar, S., Manchanda, V. K., 2004, Removal of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 149-161.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
- Nzengung, V. A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R. E., Voudrias, E. A., 1997, Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1470-1475.

- Redlich, O., Peterson, D. L., 1959, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, 63, 1024-1026.
- Singh, B. K., Tomar, R., Tomar, R., Tomar, S. S., 2011, Sorption of homologues of radionuclides by synthetic ion exchanger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142, 629-640.
- Sips, R., 1948, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.*, 16, 490-495.
- Strawn, D. G., 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, 144-156.
- Thompson, H. A., Parks, G. A., Brown, Jr. G. E., 2000, Formation and release of cobalt(II) sorption and precipitation products in aging kaolinite-water slurries, *J. Colloid Interf. Sci.*, 222, 241-253.