

Analysis of Sorption and Desorption Behaviors of Radionuclides (Cobalt and Strontium) in Natural Soil

자연 토양에서의 방사성 핵종(Co, Sr)의 흡/탈착 거동 특성 평가

Kyeong-Ho Cheon, Won Sik Shin, Jeong-Hak Choi*, and Sang June Choi

Kyungpook National University, 1370 SanKyuk-Dong, Buk-Gu, Daegu

*Research Institute of Industrial Science and Technology, #32 Hyoja-Dong, Nam-Gu, Pohang City, Kyungbook

천경호, 신원식, 최정학*, 최상준

경북대학교, 대구광역시 북구 산격동 1370번지

*포항산업과학연구원, 경북 포항시 남구 효자동 산32

Abstract

This study was conducted to investigate sorption and desorption behaviors of radionuclides (Cobalt and Strontium) in natural soil. Sorption kinetics and isotherms were analyzed to predict sorption behaviors of radionuclides in natural soil and the experimental data were fitted to several sorption models. Desorption experiments were also performed with or without CMCD at constant pH and ion strength conditions. The results showed that Sr^{2+} was more strongly sorbed than Co^{2+} in natural soil. Both Co^{2+} and Sr^{2+} followed a pseudo-second order kinetics and Sips model. The desorption-resistance of Co^{2+} and Sr^{2+} was estimated using a natural surfactant Carboxymethyl- β -cyclodextrin(CMCD) or non-desorbing fraction. Desorption of radionuclides was partially irreversible and Sr^{2+} was more resistant than Co^{2+} . Addition of CMCD facilitated desorption of Co^{2+} and Sr^{2+} from soil.

Key word : radionuclide, sorption, desorption, desorption resistance, CMCD, Cobalt, Strontium

요약

본 연구에서는 자연토양에 대한 방사성 핵종(Co, Sr)의 단일 성분의 흡착 및 탈착 거동 특성과 Carboxymethyl- β -cyclodextrin(CMCD)를 이용한 탈착저항성에 대한 연구를 수행하였다. 방사성 핵종의 흡착 거동을 살펴보기 위하여 흡착속도 실험과 등은 흡착 실험을 수행 하였으며, 흡착 실험 결과를 기존의 흡착 모델식에 적용하여 보았다. 탈착 실험은 일정한 pH와 이온강도 조건에서 CMCD를 주입하였을 때와 주입하지 않았을 때의 탈착경향을 비교분석 하였다. 흡착 실험 결과 자연토양에 대해 스트론튬(Sr)이 코발트(Co) 보다 흡착이 잘 되었고, 코발트, 스트론튬 모두 흡착 속도는 pseudo-second order model을, 그리고 등은 흡착결과는 Sips model을 따르는 것으로 나타났다. 방사성 핵종의 탈착은 비가역적인 형태의 탈착거동을 보였으며, CMCD의 주입량 증가함에 따라 탈착도 증가하는 결과를 나타냈다.

중심단어 : 방사성 핵종, 흡착, 탈착, 탈착저항성, CMCD, 코발트, 스트론튬

1. 서론

원자력 산업에서 발생하는 방사성 액체폐기물은 대부분 ^{60}Co , ^{90}Sr 과 같은 중·장반감기 핵종을 다량 함유하고 있다. 생물독성학적 관점에서 봤을 때, 이러한 방사성 핵종은 반감기가 길고, 수중에서 높은 용해성을 가지고 있어 지하 유출시 지하 생태계 파괴 및 지하수 오염 등의 문제점을 안고 있다(1). 이들 방사성 핵종을 제거하기 위해 주로 사용되어온 전통적인 방법으로는 공침(co-precipitation), 응집(coagulation), 이온교환(ion exchange), 용매 추출법(solvent extraction) 그리고 흡착(adsorption)과 같은 방법이 있고, 비교적 최근 연구되어지고 있는 방법으로는 생물축적법(bioaccumulation)등이 있다(2). 이러한 방법들 중에서 이온교환법은 기술 적용이 복잡하지 않고, 액상과 고체상으로의 분배비가 100~10,000 정도로 효율적인 농축이 가능한 장점이 있어 여러 가지 흡착제를 이용한 수중의 방사성 핵종을 제거하는 연구가 진행되어 왔다. Co^{2+} 와 Sr^{2+} 과 같은 2가 금속 이온의 흡착 및 탈착거동에 대한 연구는 주로 자연토양 및 montmorillonite, hematite, kaolinite 그리고 magnetite와 같은 토양 구성성분, 인공적으로 합성한 철산화물 또는 망간산화물 그리고 퇴적물(sediment)을 이용한 연구가 진행되어 왔다(2-8).

흡착에 영향을 미치는 인자로는 토양 수용액의 이온강도, 양이온, 음이온, 유기물질의 양, 금속의 농도 그리고 pH 등과 같은 실험에 관련된 인자와 압력, 온도, 토양/용액 비, 그리고 보관방법 등의 외부적 인자가 있다(9). 일반적으로 수용액 상의 중금속 이온은 토양 내에 존재하는 점토광물질, 철산화물과 망간산화물, 그리고 유기산을 비롯한 유기물에 흡착되며 수중에 존재하는 Carbonate와 착화합물을 형성하여 침전을 일으키기도 한다. 특히 철산화물과 망간산화물은 중금속 이온을 chemisorption 형태로 흡착하고 토양 내 유기물은 중금속을 강하게 흡착하여 탈착이 잘 일어나지 않는 것으로 보고되고 있다.

중금속 이온의 탈착은 오염지속시간이 길수록 줄어드는 것으로 나타났다. 이와 같이 시간이 지남에 따라 탈착되지 않는 현상의 원인을 밝히기 위해 오염지속시간, 흡착제의 미세공극과 입자내부 공간으로의 확산, 흡착제 표면의 착화합물형성에 따른 변화, 재결정을 통한 광물구조의 형성 등에 따른 탈착능의 변화에 대한 연구가 진행되어 왔다(10-17). 최근에는 토양 내에 있는 중금속 물질과 결합하여 착화합물을 형성하는 토양 세척물질을 통한 중금속 탈착에 대한 연구가 진행되고 있는데, 대표적인 토양세척 물질로 CMCD와 ethylenediaminetetraacetate(EDTA)를 들 수 있다. EDTA는 비교적 효율적으로 토양에서 중금속을 제거하는 물질이지만 중금속이온의 흡착 사이트로 작용하는 철산화물이나 망간산화물까지 녹이는 특성이 있어 토양의 흡착 지속성을 떨어뜨리며 비교적 독성이 강한 물질로 알려져 있다. 반면, 바이오 계면활성제인 CMCD는 저극성 유기오염물질의 용해성을 증가시켜줄 뿐만 아니라 토양으로부터 중금속이온을 제거하여 착화합물을 형성하므로 유기오염물질과 중금속이 혼합된 오염토양으로부터 오염물질 제거에 적용가능성이 높고 토양과 반응성이 낮으며, 비교적 독성이 약한 것으로 알려져 있다(18-21). 본 연구에서는 자연토양에 대한 코발트와 스트론튬의 흡착 거동 및 특성을 Freundlich, Langmuir, 및 Sips 모델을 적용하여 평가하였으며, CMCD를 이용한 자연토양에서의 방사성 핵종의 탈착저항성을 평가 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

자연토양은 대구시 소재 OO정수장 부근 야산에서 채취한 오염되지 않은 토양을 수일간 풍건시킨 다음, 2mm 표준체를 통과한 토양을 상온 건조하여 플라스틱 용기에 담아 상온에서 보관하며 사용하였다. 방사성 핵종 중금속인 코발트(Co)와 스트론튬(Sr)은 실제 방사성 폐액을 구하기가 어렵고, 실험실에서의 취급의 용이성을 위해 비방사성 중금속 시약인 Sigma-Aldrich사의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하였고, 일정 pH를 유지시키기 위한 buffer로는 Sigma-Aldrich사의 MES(2-[N-Morpholino]ethanesulfonic acid)를 사용하였다. 문헌에 따르면 MES는 중금속의 흡착에

영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다(15). 이온강도를 일정하게 유지하기 위하여 전해질 물질로 Sigma-Aldrich사의 NaNO_3 를 사용하였으며, 탈착실험에 사용한 CMCD는 Cargill, Inc.(Ceder Rapids, IA, USA)제품을 사용하였다. Co의 분석에 AAS(Varian, Spectra AA-250 Plus)를 사용하였으며, Sr의 분석에는 ICP-AES(Leeman Labs. Inc., PRODIGY SPEC.)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 토양분석

자연 토양의 구성물질을 알아보기 위하여 X-ray diffraction(XRD)를 측정하였으며, 그 결과를 Table1.에 나타내었다. 자연토양의 pH는 4.60이었다.

Table 1. Analysis of components of natural soil with XRD

mineral	Quartz	Albite	Sandinine	Hematite
contents(%)	32.3	35.4	29.3	3.0

2.2.2 전처리 실험

흡착 실험을 pH 5.50에서 수행하여 본 결과, 흡착 후의 pH가 4.70-4.80의 범위로 나타났다. 따라서 흡착실험 전후의 pH 변화에 의한 영향을 최소화하기 위하여 buffer를 이용하여 자연토양의 pH를 5.50으로 맞추어 주기 위한 전처리 실험을 수행하였다.

전처리 실험에 사용된 용액은 증류수에 0.05M MES buffer와 0.01M NaNO_3 를 주입하여 제조하였다. 이 때, 용액의 pH를 5.50에 맞추기 위하여 0.1N HNO_3 또는 0.1N NaOH 를 이용하였다. 용액제조 후 50mL의 Conical tube에 토양 4.0g을 넣고 무게를 측정하고, 토양이 든 tube에 제조한 용액을 가득 채우고 다시 무게를 측정하였다. 시료를 shaker에 넣고 24시간 혼합(25°C, 200rpm) 후에 원심분리기로 고액분리(2000rpm, 30분)를 하였다. 고액분리 후 상등액의 pH를 측정하고, 상등액 제거 후 무게를 측정하였다. 전처리 후 상등액의 pH를 측정한 결과 5.45-5.51의 범위로 나타났다.

2.2.3 흡착/탈착 실험

토양의 pH를 5.50으로 맞추기 위한 전처리 실험 후 흡착 실험을 수행하였다. 흡착 속도 실험을 위해 각각, 0.05M MES buffer, 0.01M NaNO_3 , 그리고 200mg/L의 Co^{2+} 또는 Sr^{2+} 을 주입하고, 0.1N HNO_3 또는 0.1N NaOH 를 이용하여 pH를 5.50으로 맞추어 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 전처리한 토양이 들어있는 tube에 용액을 넣고 무게를 잰 후, Voltex mixer를 이용하여 토양과 용액을 고르게 섞고, Shaker에 넣어 48시간 동안 흡착 속도 실험(25°C, 200rpm)을 수행하였다. 분석을 위해 시료를 3000rpm, 30분간 원심분리 한 후, 0.2 μm 의 syringe filter(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과하여 분석하였다. 또한 등온흡착 실험을 위해 모든 조건은 흡착 속도실험과 동일하게 하고, Co^{2+} 와 Sr^{2+} 의 농도를 증가 시켜가면서 수행하였다. 흡착 실험이 끝난 후 상등액의 pH를 측정하여 본 결과, pH 5.40-5.48의 범위로 나타났다.

탈착 실험은 전처리 실험에 사용한 용액과 동일한 용액을 사용하였으며, 흡착 실험과 똑같은 조건에서 실험을 수행하였다.

2.3.4 CMCD를 이용한 탈착 실험

자연토양에 각각 200mg/L의 농도로 제조한 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 용액을 흡착시킨 후, 탈착실험과 동일한

방법으로 2g/L CMCD를 이용한 탈착 속도 및 등은 탈착 실험을 수행하였다. 또한 CMCD의 주입량과 탈착량과의 상관관계를 알아보기 위해 모든 조건을 동일하게 하고, CMCD의 양을 0.5g/L-10g/L의 농도로 주입하여 실험을 수행하였다. 그리고 탈착 저항성을 평가하기 위해 연속 흡착 시킨 후 저농도(2g/L)와 고농도(10g/L)의 CMCD를 주입하여 연속탈착 실험을 수행하였다.

3. 이론

3.1 흡착 속도 모델

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

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad [1]$$

여기서 k_1 은 유사일차속도상수(Pseudo-first order rate constant), q 는 시간 t 에서의 흡착량, q_e 는 평형상태에서의 흡착량을 나타낸다. [1]식을 $t = 0$ 일 때, $q = 0$ 그리고 $t = t$ 일 때 $q = q$ 의 조건에서 적분하면,

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t \quad [2]$$

이 된다. 따라서 [2]식에서 좌변은 시간에 대한 1차 함수가 된다.

Pesudo-second order kinetic model은 비교적 최근에 Ho 등(1999)에 의해 소개된 모델로 용액으로부터 다양한 흡착제나 이온교환물질로의 이동을 나타내 주는 모델이다.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad [3]$$

여기서 k_2 는 유사이차속도상수(Pseudo-second order rate constant)이다. [3]식을 $t=0$ 일 때, $q=0$ 그리고 $t=t$ 일 때, $q=q$ 의 조건에서 적분하면,

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [4]$$

이 되고 다시 [4]식을 정리하면,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [5]$$

이 된다. 위의 두 흡착속도 모델은 특정한 처리조건이나 가정 없이 수학적으로 파생된 이론적인 모델이다(22).

3.2 흡착 Isotherm 모델

Langmuir model은 흡착면이 균일하고, 용질에 대한 친화도가 같으며, 용질간에 상호작용이 없

다는 가정 하에서 만들어진 모델이다(Langmuir, 1918).

$$q = \frac{Q^0 b C}{1 + b C} \quad [6]$$

여기서 Q^0 (mg/g), b (l/mg),는 각각 흡착능과 흡착 에너지를 나타내는 상수이고, C 는 흡착평형에서 수용액상의 중금속 농도(mg/L), q 는 흡착평형에서 토양에서의 중금속 농도(mg/g)를 나타낸다. Freundlich model은 흡착제의 성능을 비교하는데 많이 사용되는 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q = K C^{1/n} \quad [7]$$

여기서 K_F 는 Freundlich 등온선 상수로 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타내고, n 은 흡착제의 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Sips model은 평형 흡착을 나타내기 위한 모델로서 Langmuir 와 Freundlich 모델을 합쳐놓은 모델이다.

$$q = \frac{q^0 (b C)^{1/n}}{1 + (b C)^{1/n}} \quad [8]$$

이 모델은 q^0 (mg/g), b (l/mg), 그리고 n 의 3개의 매개변수를 가지고 있으며, 다성분 흡착 평형에 대한 식으로 확장이 가능하여 다성분 흡착을 표현하기에 좋은 모델이다.

4. 결과 및 고찰

4.1 방사성 핵종(Co^{2+} , Sr^{2+})의 흡착

방사성 핵종의 흡착 특성을 평가하기 위해 각각 200mg/L 코발트(Co)와 스트론튬(Sr)을 주입하여 흡착 속도실험을 수행하였고, 그 결과를 pseudo-first order model 그리고 pseudo-second order model에 적용시켜 평가하였다(22). 흡착실험 결과 Sr^{2+} 이 Co^{2+} 보다 흡착량이 많은 것을 나타냈고, 두 물질 모두 실험 시작 3시간 이내에 흡착평형에 도달 하는 것을 알 수 있었으며, 두 물질 모두 pseudo-second order model을 따르는 것으로 나타났다(Fig. 1, Fig. 2). Table2.에 각 모델의 매개변수를 정리하였다. 이와 같은 결과는 여러 문헌에서도 동일하게 보고 되고 있다. 그리고, 같은 2가 양이온 금속임에도 불구하고 Sr^{2+} 의 흡착량이 Co^{2+} 보다 높게 나타난 원인으로 Sahai 등은 이온의 크기가 더 큰(Sr^{2+}) 이온이 흡착제와 수용액의 경계면으로 접근할 때 수화효과에 대한 반반력이 커서 더 높은 흡착능을 가진다고 주장했고(23), Lehto등의 Sodium titanate를 이용한 스트론튬의 이온교환 실험에서 공존이온으로 Na^+ 가 존재할 경우 Sr^{2+} 에 대한 높은 선택계수를 가진다는 것을 증명하였다(24). 따라서, Sr^{2+} 의 흡착량이 Co^{2+} 보다 큰 것은 실험에서 사용한 $NaNO_3$ 와 $NaOH$ 에 의해 수용액 상에 존재하는 Na^+ 이온의 영향과 Sr^{2+} 와 Co^{2+} 의 이온 크기 차이에 의한 영향으로 사료된다.

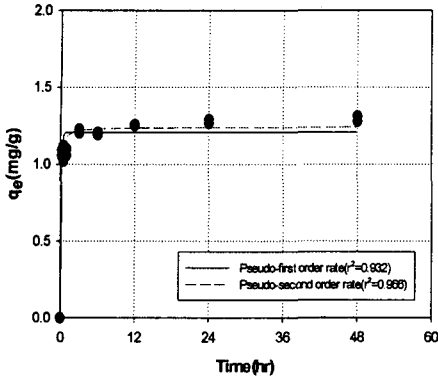


Fig. 1 Sorption kinetics model of Co^{2+} in natural soil (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

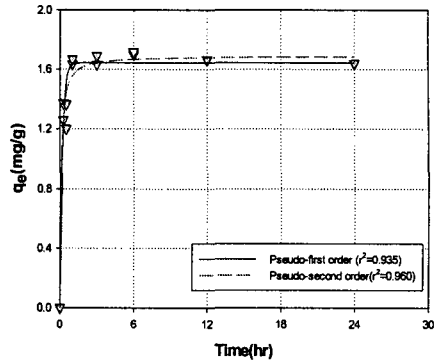


Fig. 2 Sorption kinetics model of Sr^{2+} in natural soil (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

Table2. Pseudo-first order and pseudo-second order model parameters for sorption kinetics of Co^{2+} and Sr^{2+} in natural soil

model Parameter	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
	q	k_1	r^2	q	k_2	r^2
Co^{2+}	1.205	7.956	0.932	1.239	14.418	0.966
Sr^{2+}	1.643	5.137	0.935	1.692	6.778	0.960

등은 흡착 실험 결과를 2개의 매개변수를 가지는 Freundlich model, Langmuir model 그리고 3개의 매개변수를 가지는 Sips model에 적용시켜 본 결과, Co^{2+} 의 경우에는 Sips model에 Sr^{2+} 의 경우에는 Langmuir model과 Sips model에 가장 잘 맞는 것으로 나타났는데(Fig. 3, Fig. 4). Table3.에 각 모델의 매개변수를 정리하였다. Sr^{2+} 의 경우 Langmuir model과 Sips model의 fitting이 거의 일치하는 것으로 나타났는데, 이는 Sips model은 매개변수 n의 값이 1일 때 Langmuir model과 일치하기 때문이다(25).

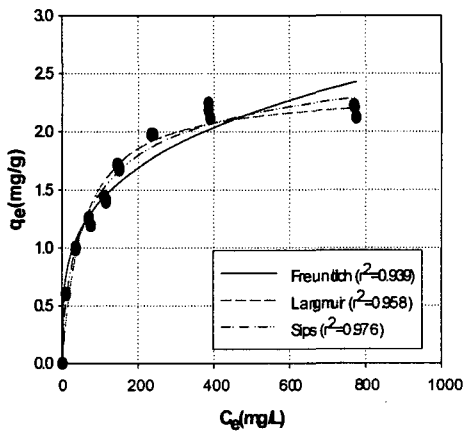


Fig. 3 Sorption isotherm of Co^{2+} in natural soil (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

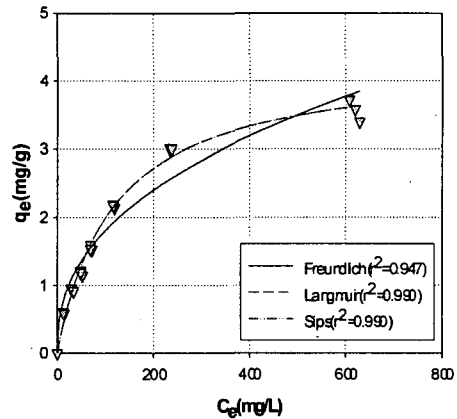


Fig. 4 Sorption isotherm of Sr^{2+} in natural soil (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

Table3. Freundlich, Langmuir and Sips model parameters obtained by sorption isotherm of Co^{2+} and Sr^{2+} on natural soil

model Parameter	Freundlich			Langmuir			Sips			
	K_F	n	r^2	Q^o	b	r^2	q^o	b	n	r^2
Co^{2+}	0.411	3.747	0.939	2.355	0.0184	0.958	2.815	0.0116	1.487	0.976
Sr^{2+}	0.272	2.433	0.947	4.307	0.0086	0.990	4.299	0.0086	0.997	0.990

4.2 방사성 핵종(Co^{2+} , Sr^{2+})의 탈착

동일한 조건에서 탈착실험을 수행한 결과 흡착실험 결과와 반대로 Co^{2+} 가 Sr^{2+} 에 비해 탈착이 더욱 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 탈착 속도는 실험 시작 1시간 이내에 평형에 도달하는 것으로 나타났다(Fig. 5). CMCD를 이용한 탈착 실험에서는 CMCD를 주입하지 않았을 때보다 더 많은 탈착이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 토양에 붙어 있는 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 이온이 CMCD와 착화합물을 형성하여 수용액 상으로 이동하기 때문으로 생각된다(Fig. 6).

Fig. 7과 Fig. 8에서는 탈착 isotherm에 대한 실험 결과를 나타내었다. Co^{2+} 와 Sr^{2+} 두 금속 모두 비가역적 탈착에 의한 hysteresis가 나타났는데, 이것은 자연토양 내에 있는 유기물질과 철산화물에 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 이온이 강하게 결합되어 있기 때문인 것으로 보인다.

CMCD의 주입량에 따른 탈착량의 변화를 살펴보기 위해 CMCD의 주입량을 증가시키면서 실험을 수행해 본 결과 Fig. 9와 Fig. 10에서 보는 것과 같이 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 모두 CMCD의 주입량에 따라 탈착량이 증가하였는데, CMCD의 주입량을 0.5g/L~10g/L까지 증가시키며 탈착량을 측정해 보았으나 탈착량의 증가는 직선형태로 계속해서 증가하였다. 그리고 CMCD의 증가에 따른 탈착량의 증가는 Co^{2+} 보다 Sr^{2+} 이 더 큰 것으로 나타났다. 이것은 CMCD의 양이온 선택성(selectivity)이

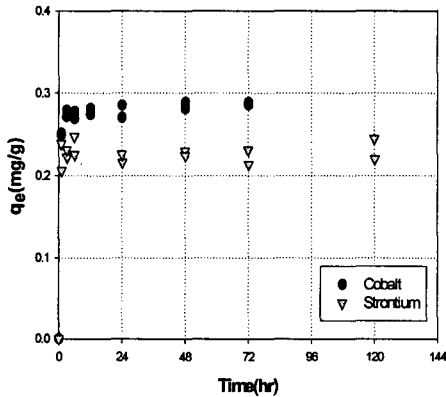


Fig. 5 Desorption kinetics of Co^{2+} and Sr^{2+} in natural soil (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

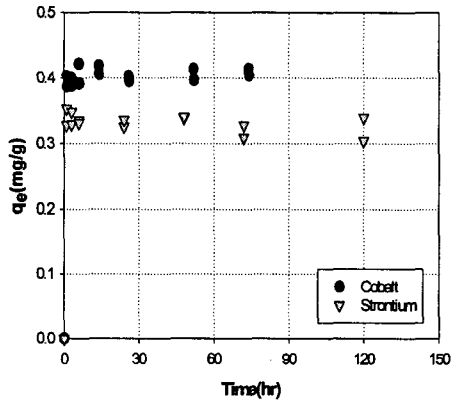


Fig. 6 Desorption kinetics of Co^{2+} and Sr^{2+} with CMCD in natural soil (0.05M MES buffer, 2g/L CMCD, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

Co^{2+} 보다 Sr^{2+} 이 더 크기 때문에 나타나는 것으로 보이는데, 이러한 현상은 연속탈착 실험에서도 동일하게 나타났다. 이러한 현상에 대해 Baudin 등은 CMCD의 양이온에 대한 선택성은 양이온의 입자 크기나 charge만으로 설명할 수는 없고, CMCD의 하이드록실기(hydroxyl function)에 의한 영향이 크기 때문이라고 하였다(21).

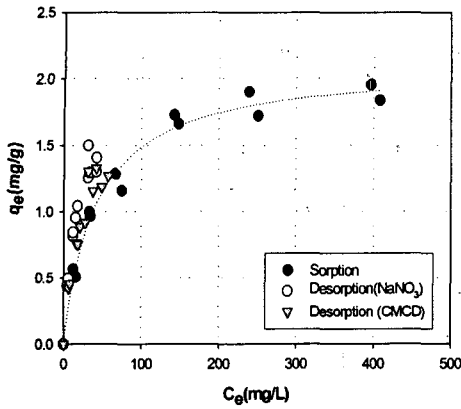


Fig. 7 Desorption isotherm of Co^{2+} from natural soil using $NaNO_3$ and CMCD (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, 2g/L CMCD, pH = 5.50)

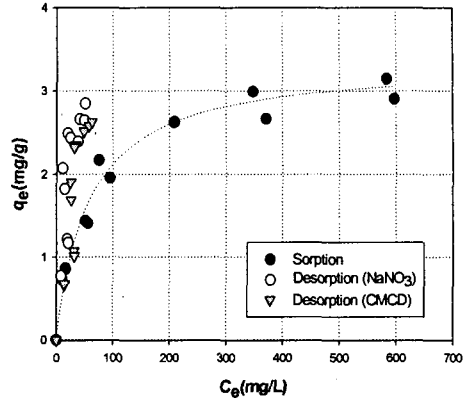


Fig. 8 Desorption isotherm of Sr^{2+} from natural soil using $NaNO_3$ and CMCD (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, 2g/L CMCD, pH = 5.50)

연속 흡착/탈착 실험은 흡착이 포화에 도달할 때까지 연속적으로 흡착실험을 반복 수행하였고, 포화흡착에 도달한 시료를 다시 CMCD의 양을 달리 하여 연속탈착 시켰다. Co^{2+} 의 경우, 연속탈착 실험결과 CMCD를 주입하지 않은 경우와 2.0g/L CMCD를 주입한 경우에 탈착이 종료된 후에도 토양내에 흡착되어 있는 중금속의 양이 많은 것으로 나타났다. 상대적으로 10g/L CMCD를 주입한 경우 토양에 흡착되어 있는 중금속은 작았으나, 완전한 탈착은 일어나지 않았다(Fig. 9). Sr^{2+} 의 경우도 Co^{2+} 와 비슷한 결과를 나타냈다. 하지만 10g/L CMCD를 이용하여 연속탈착 실험

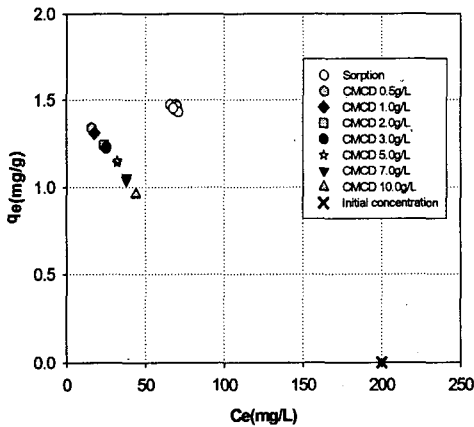


Fig. 7 Desorption of Co^{2+} from natural soil using different CMCD (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

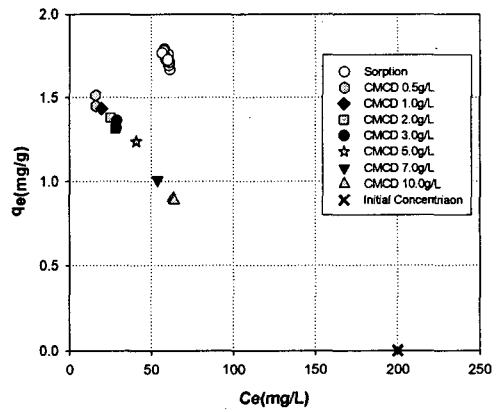


Fig. 8 Desorption of Sr^{2+} from natural soil using different CMCD (0.05M MES buffer, 0.01M $NaNO_3$, pH = 5.50)

을 수행한 경우, 3번의 연속 탈착만으로 토양 내에 있는 Sr^{2+} 의 탈착이 완전히 이루어지는 것으로 나타났다(Fig. 10). 이는 앞서서도 언급한 것과 같이 CMCD에 대한 Sr^{2+} 양이온 선택성이 매우 높기 때문에 일어나는 것으로 보인다. 그러나 보다 명확한 결론을 얻기 위해서는 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 이온의 흡착 사이트에 대한 연구가 부가적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다.

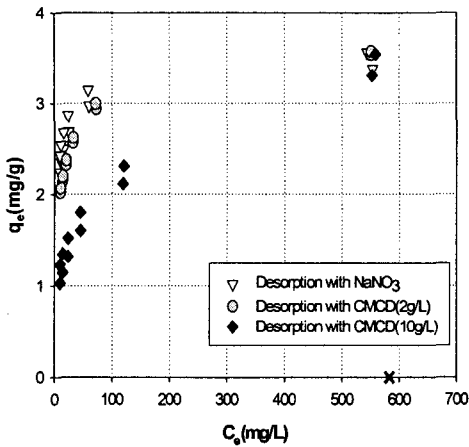


Fig. 9 Sequential desorption of Co^{2+} from natural soil using different CMCD (0.05M MES buffer, 0.01M NaNO_3 , pH = 5.50)

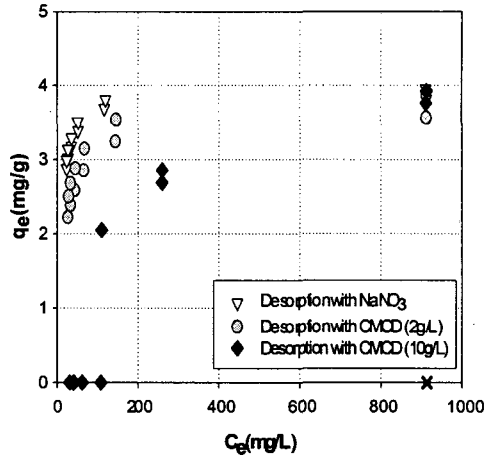


Fig. 10 Sequential desorption of Sr^{2+} from natural soil using different CMCD (0.05M MES buffer, 0.01M NaNO_3 , pH = 5.50)

5. 결론

자연토양에 대한 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 이온의 흡착은 실험 결과 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 모두 3시간 이내에 흡착평형에 도달하였으며, Co^{2+} 에 비해 Sr^{2+} 이 흡착 친화도가 큰 것으로 나타났다. 흡착속도 실험 결과 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 모두 pseudo-second order model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났으며, 등은 흡착은 Langmuir model과 Freundlich model의 혼합형 모델인 Sips model을 잘 따르는 것으로 나타났다.

탈착 실험 결과, 탈착은 Co^{2+} 와 Sr^{2+} 모두 1시간 이내에 탈착평형에 도달하였고, Sr^{2+} 에 비해 Co^{2+} 가 토양으로부터 용액 상으로 더 많이 탈착 되었다. 또한, Co^{2+} 와 Sr^{2+} 모두 비가역적인 탈착에 의한 hysteresis 현상을 나타냈다. 양이온 계면활성제인 CMCD를 이용한 토양 내 중금속이온의 탈착실험에서는 CMCD 주입량이 증가함에 따라 탈착량도 증가하였으며, Co^{2+} 에 비해 Sr^{2+} 에 대한 양이온 선택성이 높아 탈착이 더욱 잘 일어났다. 따라서, CMCD를 통해 토양 내 중금속이온, 특히 Sr^{2+} 를 효율적으로 제거할 수 있으리라 사료된다.

사사

본 연구는 과학기술부 원자력 연구기반확충사업(M20408000025-04B0500-01410)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) M. V. B. Krishna, S. V. Rao, J. Arunachalam, M. S. Murali, S. Kumar, and V. K. Manchanda, "Removal of ^{137}Cs and ^{90}Sr from Actual low Level Radioactive Waste Solutions Using Moss as a Phyto-Sorbent," Sep. Purifi. Technol., 38, pp. 149-161(2004).
- (2) A. D. Ebner, J. A. Ritter, and J. D. Navratil, "Adsorption of Cesium, Strontium, and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite-Silica Composite," Ind. Eng. Chem. Res., 40, pp. 1615-1623(2001).
- (3) S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, "A Review of Potentially Low-Cost Sorbents For Heavy Metals," Wat. Res., 33(11), pp. 2469-2479(1999).

- (4) B. H. Jeon, B. A. Dempsey, W. D. Burgos, R. A. Royer, and E. E. Roden, "Modeling the Sorption Kinetics of Divalent Metal Ions to Hematite," *Water Res.*, 38, pp. 2499-2504(2004).
- (5) J. A. Stephens, F. W. Whicker, and S. A. Ibrahim, "Sorption of Cs and Sr to Profundal Sediments of a Savannah River Site Reservoir," *J. Environ. Radioact.* 38(3), pp. 293-315(1998)
- (6) N. Lu and C. F. V. Mason, "Sorption-Desorption Behavior of Strontium-85 onto Montmorillonite and Silica Colloids," *Appl. Geochem.*, 16, pp. 1653-1662(2001).
- (7) F. Esmadi and J. Simm, "Sorption of Cobalt(II) by Amorphous Ferric Hydroxide," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 104, pp. 265-270(1995).
- (8) H. A. Thompson, G. A. Parks, and G. E. Brown, Jr., "Formation and Release of Cobalt(II) Sorption and Precipitation Products in Aging Kaolinite-Water Slurries," *J. Colloid Interf. Sci.*, pp. 222, 241-253(2000).
- (9) R. D. Harter and R. Naidu, "An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, pp. 597-612(2001).
- (10) L. J. Glover II, M. J. Eick, and P. V. Brady, "Desorption Kinetics of Cadmium²⁺ and Lead²⁺ from Goethite: Influence of Time and Organic Acids," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, pp. 797-804 (2002).
- (11) L. Axe and P. R. Anderson, "Sr Diffusion and Reaction within Fe Oxides: Evaluation of the Rate-Limiting Mechanism for Sorption," *J. Colloid Interf. Sci.* 175, pp. 157-165(1995).
- (12) R. G. McLaren, C. A. Backes, A. W. Rate, and R. S. Swift, "Cadmium and Cobalt Desorption Kinetics from Soil Clays: Effect of Sorption Period," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, pp. 332-337(1998).
- (13) M. J. Eick, B. R. Naprstek, and P. V. Brady, "Kinetics of Ni(II) Sorption and Desorption on Kaolinite: Residence Time Effects," *Soil Sci.*, 166(1), pp. 11-17(2001).
- (14) A. Rigol, M. Vidal, and G. Rauret, "Effect of the Ionic Status and Drying on Radiocesium Adsorption and Desorption in Organic Soils," *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 3788-3794(1999).
- (15) D. G. Strawn and D. L. Sparks, "Effects of Soil Organic Matter on the Kinetics and Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption in Soil," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, pp. 144-156(2000).
- (16) C. C. Ainsworth, J. L. Pilon, P. L. Gassman, and W. G. Van Der Sluys, "Cobalt, Cadmium, and Lead Sorption to Hydrous Iron Oxide: Residence Time Effect," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, pp. 1615-1623(1994).
- (17) C. A. Backes, R. G. McLaren, A. W. Rate, and R. S. Swift, "Kinetics of Cadmium and Cobalt Desorption from Iron and Manganese Oxides," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, pp. 778-785(1995)
- (18) X. Wang and M. L. Brusseau, "Simultaneous Complexation of Organic Compounds and Heavy Metals by Modified Cyclodextrin," *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 2632-2635(1995).
- (19) X. Wang, I. Yolcubal, W. Wang, J. Artiola, R. Maier, and M. Brusseau, "Use of Cyclodextrin and Calcium Chloride for Enhanced Removal of Mercury from Soil," *Environ. Toxicol. Chem.*, 23(8), pp. 1888-1892(2004).
- (20) M. L. Brusseau, X. Wang, and W. Z. Wang, "Simultaneous Elution of Heavy Metals and Organic Compounds from Soil by Cyclodextrin," *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 1087-1092(1997).
- (21) C. Baudin, C. Pean, B. Pellizzari, A. Gabelle, F. Fauvelle, J. C. Debouzy, J. P. Dalbiez, and B. Perly, "2-O-Substituted-3,6-per-anhydro- α -Cyclodextrin as Potential Biocompatible Agents for the Selective Complexation of Heavy Ions with Special Attention to Lead," *Journal of Inclusion*

Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 38, pp. 287-296(2000).

(22) S. Azizian, "Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis," J. Colloid Interf. Sci. 276, pp. 47-52(2004).

(23) N. Sahai and D. A. Sverjensky, "Solvation and Electrostatic Model for Specific Electrolyte Adsorption," Geochim. Cosmochim. Acta, 61(14), pp. 2827-2848(1997).

(24) J. Lehto, R. Harjula, and A. M. Girard, "The Equilibrium of Strontium Ion Exchange on Sodium Titanite, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$," Inorg. Chem., 1, pp. 101-103(1989).

(25) S. Al-Asheh, f. Banat, R. Al-Omari, and Z. Duvnjak, "Predictions of Binary Sorption Isotherms for the Sorption of Heavy Metals by Pine Bark Using Single Isotherm Data," Chemosphere, 41, pp. 659-665(2000).