

차바자이트의 흡착 및 이온 교환 특성: Cs 및 다른 양이온과의 경쟁

Sorption and Ion Exchange Characteristics of Chabazite: Competition of Cs with Other Cations

백우현(Woohyeon Baek) · 하수현(Suhyeon Ha) · 홍수민(Sumin Hong) ·
김선아(Seonah Kim) · 김영규(Yeongkyoo Kim)*

경북대학교 지구시스템과학부
(School of Earth System Sciences, Kyungpook National University, Daegu, Korea)

요약: 방사성 폐기물의 주요 성분 중 하나인 Cs의 자연에서 정출되는 제올라이트인 차바자이트(chabazite)에 대한 흡착 특성을 알아보기 위해 XRD, EPMA, EC, pH, ICP 분석방법을 이용하여 동정 및 화학성분 분석을 하였다. 그리고 추가적으로 양이온 교환능력을 확인하였고 시간과 농도에 따른 Cs 흡착 및 타 양이온(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Sr²⁺)에 대한 경쟁흡착 실험을 실시하였다. 본 연구에 사용된 차바자이트의 화학식은 $\text{Ca}_{1.15}\text{Na}_{0.99}\text{K}_{1.20}\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.16}\text{Al}_{4.79}\text{Si}_{7.21}\text{O}_{24}$ 였고 Si/Al 비율과 양이온 교환능력은 각각 1.50와 238.1 meq/100 g으로 측정되었다. 시간과 농도에 따른 Cs 흡착 등은 실험결과를 흡착 반응 속도 모델과 등은 흡착 모델에 적용해본 결과 각각 유사 2차 반응과 Freundlich 모델에 부합하였으므로 고체 표면에 흡착 물질이 2개 이상의 다중 흡착 층을 이루는 것을 알 수 있으며 모델로부터 유도되는 상수 값을 통해 차바자이트의 Cs 흡착 능력정도를 평가하였다. 경쟁 흡착 실험 결과 이온의 종류에 따라 이온 교환되어 차바자이트 내에 존재하는 Cs의 몰 분율에서 차이를 보였다. 각 양이온과 세슘과의 액체에서 고체 내로 흡착되는 경쟁 경향이 Na⁺, Li⁺, Sr²⁺, K⁺ 그리고 Rb⁺ 순으로 선택성이 있었으며 이는 수화 직경의 순서와 유사한 양상을 보였다. Kielland 도시법을 이용하여 Cs과 타 양이온의 교환 평형관계를 도시해 보았을 때에는 Sr²⁺가 가장 선택성이 높았으며 그 다음으로 Na⁺, Li⁺, K⁺, Rb⁺ 순으로 선택성이 나타났고 모든 타 양이온에 대하여 양의 값을 나타내었다. Kielland 도시법에서 나타나는 평형상수 값의 순서는 열역학 및 반응 속도론적인 의미를 내포하고 있으므로 수용액에서 공극 내로 들어가는 Cs은 Sr²⁺과의 공존 시 선호도가 높다는 것을 알 수 있다. 이는 경쟁하고 있는 수화된 양이온 간의 직경 차이가 원인일 것으로 추측된다. 본 연구 결과는 차바자이트가 높은 Cs 친화력을 가지는 것을 보여줌으로써 방사성 물질로 오염된 물에서 Cs을 선택적으로 교환할 수 있음을 보여주고 있다.

주요어: 차바자이트, 공극 크기, 양이온 교환 능력, 흡착, 수화

*Corresponding author: +82-53-950-5360, E-mail: ygkim@knu.ac.kr

ABSTRACT : To investigate the sorption characteristics of Cs, which is one of the major isotopes of nuclear waste, on natural zeolite chabazite, XRD, EPMA, EC, pH, and ICP analysis were performed to obtain the informations on chemical composition, cation exchange capacity, sorption kinetics and isotherm of chabazite as well as competitive adsorption with other cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Sr^{2+}). The chabazite used in this experiment has chemical composition of $\text{Ca}_{1.15}\text{Na}_{0.99}\text{K}_{1.20}\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.16}\text{Al}_{4.79}\text{Si}_{7.21}\text{O}_{24}$ and its Si/Al ratio and cation exchange capacity (CEC) were 1.50 and 238.1 meq/100 g, respectively. Using the adsorption data at different times and concentrations, pseudo-second order and Freundlich isotherm equation were the most adequate ones for kinetic and isotherm models, indicating that there are multi sorption layers with more than two layers, and the sorption capacity was estimated by the derived constant from those equations. We also observed that equivalent molar fractions of Cs exchanged in chabazite were different depending on the ionic species from competitive ion exchange experiment. The selectivity sequence of Cs in chabazite with other cations in solution was in the order of Na^+ , Li^+ , Sr^{2+} , K^+ and Rb^+ which seems to be related to the hydrated diameters of those cations. When the exchange equilibrium relationship of Cs with other cations were plotted by Kielland plot, Sr^{2+} showed the highest selectivity followed by Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ and Cs showed positive values with all cations. Equilibrium constants from Kielland plot, which can explain thermodynamics and reaction kinetics for ionic exchange condition, suggest that chabazite has a higher preference for Cs in pores when it exists with Sr^{2+} in solution, which is supposed to be due to the different hydration diameters of cations. Our results show that the high selectivity of Cs on chabazite can be used for the selective exchange of Cs in the water contaminated by radioactive nuclei.

Key words : chabazite, pore size, cation exchange capacity (CEC), adsorption, hydration

서 론

2011년 일본 후쿠시마에서 일어난 원자력 사고로 유출된 다량의 방사성 물질로 인한 환경 문제가 방사성 폐기물 처분장 선택 및 관리와 더불어 국내 외적으로 중요한 화제로 부각되고 있는 추세이다. 특히 방사성 폐기물은 다른 폐기물과는 달리 오랜 기간 동안 방사능을 방출하는 방사성 물질을 함유하고 있기 때문에 이들을 격리 및 처리하는 데에 문제점이 크다. 방사성 폐기물을 처리하기 위한 기술들은 사후 유출로 인한 환경적 문제를 예방하고 관리하는 데에 중요한 요소일 뿐만 아니라 방사성 물질이 자연적이거나 인위적 상태에서 유출되는 지역에서의 지질학적인 관리로도 응용이 가능하다 (Hodgkinson and Hughes, 1999).

원자력 시설에서 유도되는 중·저준위 폐기물 중 방사성 입자들을 함유하고 있는 액체 폐기물에는 ^{137}Cs , ^{90}Sr 과 같은 방사성 핵종들이 이온 상태로 존재하며 이들이 유출되면 수권과 연관된 환경에 악영향을 줄 수 있다(Dyer *et al.*, 1993; Atun and Bodur, 2002). 이들은 수용액 상태에서 물 분자와 복합이온 상태로 존재하기 때문에 물에 대한 용해도가 높고 특히 ^{137}Cs 의 경우 상대적으로 긴 반감기를 가지고 있으며 지하수에서 비교적 유동

성이 높아 유출 시 수생 생태계에 잠재적인 영향을 줄 수 있다(Lee *et al.*, 2008).

현재 액상 상태로 존재하는 방사성 원소를 제거하기 위한 공업적 방법 중 고에너지를 요구하는 증발법, 전지 여과법과는 달리 외부에서 에너지를 요구하지 않는 이온 교환법과 흡착법은 특정 물질에 대한 선택성이 높고 넓은 표면적으로 인한 높은 활성도를 가지고 있으며 흡착물과 흡착제 간의 친화도가 높기 때문에 제거 후 재유출로 인한 문제점이 적다는 장점이 있어 주목을 받고 있다(Adabbo *et al.*, 1999; Shimizu *et al.*, 2004). 그중 제올라이트는 다른 흡착제와는 다른 특별한 망상구조로 인하여 방사성 흡착물 제거에 탁월한 능력을 가지고 있으며 저준위 폐기물을 저장한 탱크 내에 제올라이트의 일종인 클리놉틸로라이트(clinoptilolite)를 이용하여 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co 핵종을 선택적으로 흡착한다는 사실이 확인되었으며 경상북도 양북 지역에서 산출되는 제올라이트가 Cs과 Sr제거에 효과적인 것으로 보고된 바 있다(Osmanliouglu, 2006; Kim *et al.*, 2014).

제올라이트는 규산염 광물 중 망상 규산염체인 텍토 규산염체에 속하는 알루미늄 규산염 광물로 자연에서 화성암이나 화산재에 규산화 칼슘 수화물이 용융된 알칼리성 열수 변질을 받아 생성된다

(Glover *et al.*, 2010). 이들의 결정학적 구조는 SiO_4^{4-} 사면체와 AlO_4^{5-} 사면체가 산소 원자들을 공유한 상태의 그물 골격을 형성하며 격자 내에 수많은 케이지와 채널이 존재한다. 골격 사이에는 무수한 공극이 존재하는데 일반적인 천연 제올라이트의 공극 직경은 1.7-7.4 Å 정도로 이는 구조를 이루고 있는 단위격자 구성에 따라 달라진다 (Bnmmer and Meier, 1989). 공극 직경이 골격 내에 들어오려고 하는 입자의 크기와 유사하거나 클 경우 양이온이 결정 내로 잘 흡수되는데 이는 제올라이트의 종류에 따라 양이온에 대한 선택성이 다르다는 것을 의미한다(Ames, 1961). 생성당시 사면체 중심에 있는 Si가 Al로 치환될수록 골격의 알짜 전하는 음으로 증가하는데 이를 상쇄하기 위해 물 분자나 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 와 같은 양이온이 골격 주변에 포진한다(Breck, 1974). 이들은 수용액에 노출되면 서로 끊임없이 흡착과 탈착과정을 거치면서 평형을 이루고 수용액 내에 타 양이온과 공존 시 서로 이온 교환을 하면서 경쟁한다(McBride, 1994). 이와 같은 특징으로 인해 제올라이트는 특정 양이온 제거에 유용한 이점을 가지고 있다.

1940년대 후반에 뉴질랜드의 화학자 Richard Barrer에 의해 최초로 실험실에서 수열합성법을 이용한 제올라이트 합성을 성공함으로써 많은 산업계에서는 인공적으로 합성된 제올라이트를 이용하기 시작했다(Breck *et al.*, 1956). 그러나 자연에서 생성된 천연 제올라이트는 재합성할 필요가 없기 때문에 경제적인 이점을 가지고 있어 최근 방사성 폐기물 처리 목적으로 수요가 증가하고 있다(Oliveira and Rubio, 2007). 본 연구는 자연에서 산출되는 천연 제올라이트의 일종인 차바자이트 시료에 대하여 시간과 농도에 따른 Cs 흡착 반응속도와 등온식을 분석하여 Cs에 대한 흡착능력을 알아보고 알칼리 금속 이온 및 Sr^{2+} 과의 이온 교환 경쟁 연구를 통해 수용액 내에서 타 양이온과의 공존 시 차바자이트의 Cs 선택성에 대한 활성도를 알아보고자 한다.

실험 방법

실험 재료

실험에 사용된 차바자이트는 캐나다의 Nova Scotia 지역에서 산출되는 시료를 구입하였다. 흡착 실험을 위하여 시료를 볼 밀 분쇄기(bowl mill grinder) 기계를 이용하여 분쇄한 후 355~150 μm

체에 걸러 비교적 균일한 입자의 시료를 선택하였다. 거른 시료를 3차 증류수로 세척하여 불순물을 제거한 후 40°C 오븐에 48시간 건조한 시료를 본 연구에 사용하였다.

X-선 회절 분석(XRD)

정확한 광물 감정을 위하여 분말 시료를 대구 기초과학 지원 연구소에 있는 X선 회절분석 기기(X-ray diffraction, XRD, Phillips XPERT APT)를 이용하여 분석을 수행하였다. 분석 조건은 Cu-K α 40 kV, 30 mA, 2 θ 5~50°, 측각 간격(step size) 0.02°, 주사속도 1° 2 θ /min이다.

전자 탐침 미량분석기법(EPMA)

차바자이트를 얇게 조각낸 시료를 레진에 굳힌 후 연마편으로 만들어 한국기초과학연구원 전주센터에 있는 전자현미분석기(Electron probe microanalysis, EPMA, EPMA-1600)를 이용하여 각 시료 내 화학 성분을 측정하였다. 측정된 결과 값을 이용하여 각 제올라이트의 화학식을 계산하였다. 분석 조건은 빔 크기 1 μm , 기부 전류(base current) 0.02 μA 이며 세 지점을 3번 측정한 결과를 평균한 값을 이용하였다.

양이온 교환능력(CEC) 측정

양이온 교환능력(Cation exchange capacity, CEC) 측정방법으로 BaCl_2 방법(BaCl_2 compulsive exchange method)을 이용하였다(Gillman and Sumpter, 1986). 차바자이트 시료 1 g과 0.1 M $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액 10 mL를 혼합한 후 25°C 수조에 175 rpm의 속도로 2시간 동안 반응시켜 준 다음 2500 rpm의 속도로 30분간 원심 분리하여 상층액을 분리하였다. 분리된 고체 시료에 2 mM의 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 10 mL 추가로 가하여 동일한 조건의 수조에서 1시간 정도 반응하여 원심 분리하는 과정을 2번 반복하였다. 그 후 고체 시료에 5 mM의 MgSO_4 5 mL를 각각 가하여 흔들어진 후 상층액을 원심 분리하였다. 분리한 용액을 전기 전도도 측정기(Electrical conductivity, EC, CM-14P)를 이용하여 1.5 mM MgSO_4 수용액과 동일한 전기전도가 되도록 0.1 M MgSO_4 를 가하고 pH 미터기(Orion 420 A)를 이용하여 반응전의 pH와 일치하도록

0.05 M H₂SO₄를 소량 가하여 조정한 후 변화한 무게를 측정하였다. 측정된 결과값을 다음의 식에 적용하여 CEC로 변환하였다(Donald and Quirine, 2011).

$$\text{Mg solution (meq)} = \text{total solution (mLs)} \times 0.003 \text{ (meq/mL)[1.5 mM MgSO}_4\text{]}$$

$$\text{Total Mg added (meq)} = 0.05 \text{ meq}[5 \text{ mM MgSO}_4\text{ 5 ml meq}] + \text{meq added in 0.1 M MgSO}_4\text{[0.1 M MgSO}_4\text{ } \times 0.2 \text{ meq/mL (0.1 M MgSO}_4\text{)]}$$

$$\text{CEC (meq/100g)} = (\text{Total Mg added} - \text{Mg solution}) \times 100$$

여기서 Mg solution은 1.5 mM MgSO₄의 당량으로 시료와의 전기전도도를 비교하는 표준 수용액이고 total Mg added는 시료에 가한 0.1 M MgSO₄의 부피만큼 존재하는 양이온의 당량이다.

시간에 따른 Cs 등은 흡착 반응속도 실험 (Sorption Kinetics)

1.00 × 10⁻⁴ M CsCl 용액 40 mL에 차바자이트 0.4 g을 가하여 25°C를 유지한 수조에서 배치실험(batch test)을 실시하였다. 10분에서 10일까지 시간간격을 늘리면서 175 rpm으로 배치를 흔들어준 후 각 시료를 2000 rpm하에서 10분간 원심분리하여 상층액을 0.2 μm membrane filter (Advantec, Mixed Cellulose Ester)로 여과하였다. 분리한 용액을 서울 기초과학 지원 연구센터에 있는 ICP-MS (Elan DRC II, Perkin Elmer)를 이용하여 Cs 농도를 측정하였다.

농도에 따른 Cs 등은 흡착 실험 (Sorption Isotherm)

3.00 × 10⁻⁶ - 7.00 × 10⁻³ M 농도 범위에 있는 CsCl 용액 40 mL에 차바자이트 0.4 g을 가하여 25°C를 유지한 수조에서 배치실험을 시행하였다. 이전 실험과 동일한 조건으로 총 4일 동안 흔들어준 시료를 2000 rpm하에서 10분간 원심분리한 후 상층액을 0.2 μm인 membrane filter (Advantec, Mixed Cellulose Ester)를 이용하여 여과하였다. 분리한 용액 속의 Cs의 농도를 반응 속도 실험의 시료와 같은 방법으로 Cs 농도를 측정하였다.

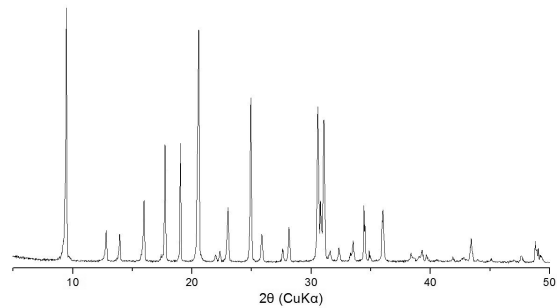


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of chabazite used in this study.

타 양이온과의 경쟁 실험

각 배치 당 CsCl와 타 양이온 염화물 수용액을 1 : 9, 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 3 : 1, 4 : 0의 비율로 혼합하여 총 양이온 농도를 4.00 × 10⁻³ N이 되도록 섞은 용액 40 mL에 차바자이트 0.4 g을 가하여 25°C를 유지한 수조에서 배치실험을 수행하였다. 위와 동일한 조건으로 2000 rpm하에서 10분간 원심분리 한 후 상층액을 0.2 μm인 membrane filter (Advantec, Mixed Cellulose Ester)를 이용하여 여과하였다. 분리한 용액을 서울 기초과학 지원 연구센터에 있는 ICP-MS (Elan DRC II, Perkin Elmer)를 이용하여 용액 속의 Li, Rb, Sr, Cs 농도를 측정하고 ICP-AES (ICP-OES Ultima 2, Horiba Jobin Yvon)기기를 이용하여 Na, K 농도를 측정하였다.

실험 결과 및 토의

X-선 회절 분석(XRD)

천연 제올라이트를 XRD를 통해 분석한 회절 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 특징적인 피크(peak)의 상대적인 세기와 나타나는 회절각도를 표준 시료와 비교하였을 때 실험에 사용된 광물은 차바자이트였으며 주요 회절 피크 9.5, 20.5, 30.5°를 통해 순수한 차바자이트임을 확인하였다.

전자 탐침 미량분석기법(EPMA)

전자현미분석기를 이용하여 측정된 결과를 차바자이트의 일반적인 단위세포 식[(Ca,K₂,Na₂)₂[Al₂Si₄O₁₂]₂ · 12H₂O]에 견주어 화학식으로 표현한 결과 Ca_{1.15}Na_{0.99}K_{1.20}Mg_{0.01}Ba_{0.16}Al_{4.79}Si_{7.21}O₂₄로 계

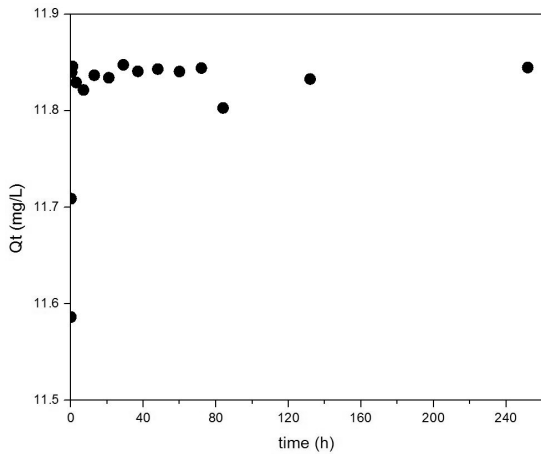


Fig. 2. Sorption kinetics of Cs reacted with chabazite.

산되었다. 치환가능한 양이온은 K, Ca, Na 순으로 함량이 많으며 총 1가 양이온대 2가 양이온의 비가 1.32 : 2.19이고 Si/Al의 값은 1.50의 값을 나타냈다. 기존 화학식에서 양이온의 비는 1 : 4이고 Si/Al비가 2.00인데 이와 비교해보면 본 시료에는 Al의 함량이 높다는 것을 알 수 있다. 격자 내에 Al이 많으면 양이온이 들어올 수 있는 자리는 많으나 그만큼 단위 격자당 음전하의 밀도는 커진다 (Ames, 1964). 이는 Si/Al 비를 비교해보면 알 수 있는데 비가 낮을수록 골격의 음전하가 기존보다 크기 때문에 이를 중성화하기 위하여 더 많은 양이온이 공극 내에 존재할 수 있으며 반대로 비가 높을수록 음전하가 낮아 단위격자 당 양이온의 수가 작다. 또한 단위격자에 음전하가 증가한다면 음전하간의 거리는 가까워져 골격 주변의 양이온끼리 반발을 최소화하기 위해 전하가 높은 양이온을 선호하며 반대의 경우에는 선택성이 낮아진다. Si/Al 비가 기존보다 낮은 본 차바자이트는 더 많은 양이온을 교환하는 것이 가능하며 기존 화학식과 견주어 보았을 때 2가 양이온의 비율이 비교적 높다는 것을 알 수 있다.

양이온 교환능력(CEC) 측정

차바자이트 시료에 대하여 BaCl₂ 방법으로 CEC를 측정된 결과 238.1 meq/100 g의 값을 가지는 것으로 나타났다. 가장 흔하게 알려진 아날심(analcime), 모테나이트, 홀란드라이트와 같은 종류의 제올라이트의 CEC 값은 64-229 meq/100 g 정도

Table 1. Statistical coefficients of sorption kinetic model

model	Residual Sum of Squares	Pearson's r	Adj. R-Square
Pseudo first order	6.63E-08	-0.26845	0.00579
Second order	3.51E-06	-0.26797	0.00551
*Pseudo second order	2.16E+06	1	1
Elovich (no boundary)	1.27E-08	0.50001	0.19232
*Elovich (boundary)	3.88E-08	0.67595	0.41811

Table 2. Statistical coefficients of sorption diffusion model

model	Residual Sum of Squares	Pearson's r	Adj. R-Square
Liquid Film Diffusion	37.90056	-0.45152	0.1508
Weber-Morris	1.20E-04	0.29959	0.02907
Dumwald-Wagner	36.27005	-0.30633	0.03343
Double exponential	43.36445	-0.29849	0.02837

인데 본 시료는 이들보다 높은 값을 가지고 있어 때문에 교환 능력이 우수하다는 것을 확인할 수 있다(Shaobin 2010).

시간에 따른 Cs 등은 흡착 반응속도 실험 (Sorption Kinetics)

일정 농도에서 시간에 따른 Cs 등은 흡착 반응속도 실험 결과를 Fig. 2에 나타냈고 이에 따른 결과 값을 흡착 반응 속도 모델과 흡착 확산 모델에 적용한 후 데이터 간의 선형 관계를 Tables 1, 2에 나타냈다(Azizian 2004; Pan *et al.*, 2009). 흡착 속도 실험 결과 Cs는 차바자이트에 매우 짧은 시간 내에 이온 교환되어 평형에 다다른 것을 보여준다.

시간에 대한 흡착 반응속도 모델 분석결과 유사

Table 3. Sorption kinetic model constants from linear regression equation

model	Equation	Intercept	Slope	V_0 (mg/g · min)	k_{p2} (g/mg · min)	a (mg/g · h)	α (mg/g)
Pseudo second order	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{Q_e}t$, $V_0 = k_{p2} Q_e^2$	87.27161	84.45237	0.011458	81.72420		
Elovich (boundary)	$Q_e = \alpha \ln(a\alpha) + \alpha \ln$	0.01169	1.91E-05			3.35E+270	1.91E-05

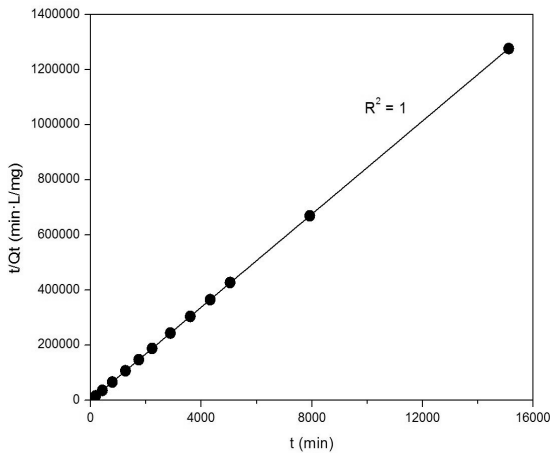


Fig. 3. Pseudo-second kinetic model of Cs reacted with chabazite.

2차 반응(pseudo-second) 속도 모델에 대하여 높은 선형 회귀 상수 값과 피어슨(Pearson) 상관계수 값을 가진다(Table 1). 이는 본 제올라이트가 흡착 초기 농도가 낮을 때 시간에 따른 Cs 흡착거동이 기존에 고체 내에 흡착된 양이온 양에 의존하지 않는다는 것을 보여준다(Ho and McKay, 2000). 모델로부터 회귀 직선 방정식의 y 절편 값과 기울기를 이용하여 구한 반응 초기 속도 V_0 와 반응속도 상수 k_{p2} 는 Table 3에 나타냈다(Fig. 3). Q_t 는 시간에 대한 흡착량, Q_e 는 반응 후 고체 내에 잔존하는 Cs 농도, t 는 시간을 나타낸다. Fig. 3은 흡착이 단 하루 만에 완료했으므로 x축을 분단위로 표시하였다. 유사 2차 반응 다음으로 직선관계가 있는 Elovich 방정식은 낮은 회귀상수 값을 나타내었는데 이는 시간에 따른 농도 변화의 값이 작기 때문이다(Fig. 4, Table 1). 그러나 피어슨 값은 양의 관계를 가지므로 시간에 따른 흡착관계에 대하여 대략적인 경향을 추정할 수 있다. 모델 직선 방정

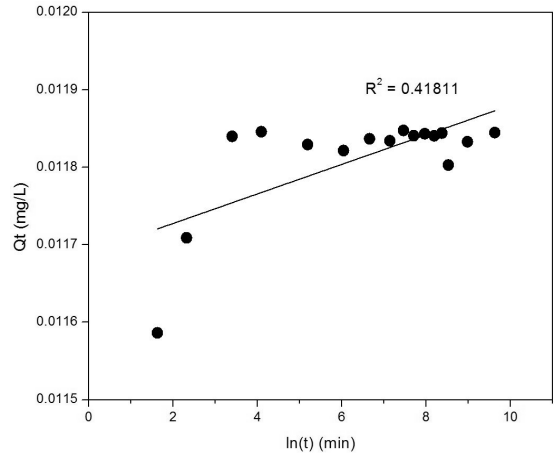


Fig. 4. Elovich kinetic model of Cs reacted with chabazite in this study.

식을 통해 초기 반응 속도 α 와 탈착 상수 a 는 Table 3에 나타냈다. 이 모델에서는 탈착상수 값이 아주 큰데 이는 평형에 도달하는 흡착속도가 빠르기 때문일 것으로 분석된다.

전형적인 고체, 액체상에서의 흡착은 액막(liquid film) 확산, 입자 내(intraparticle) 확산, 질량 작용에 대한 거동을 통해 반응이 일어나는데 이들은 온도와 농도에 의존한다(Azizian, 2004). 이들의 거동을 설명하는 여러 모델을 적용하면 이들 중 어떤 과정이 흡착에 가장 많은 영향을 주는 인자인지를 확인할 수 있다(Meng, 2005). 4개의 흡착 확산 모델에서는 반응 시간 전체에 대하여 선형관계가 낮다(Table 2). 그러나 초기 반응시간부터 10분까지의 데이터를 액막 확산(Liquid film diffusion) 모델에 적용한 결과 높은 선형 관계를 나타낸다(Fig. 5; El-Naggar *et al.*, 2012). 이 모델은 수용액 내에 입자들이 고체 표면을 감싸고 있는 용액의 액막 사이에서 흡착물질이 교환된다는 것으로 보며 시간

Table 4. Sorption diffusion model constants from linear regression equation for specific time

model	Equation	Adj. R-Square	Intercept	Slope	R (min ⁻¹)
Liquid film diffusion	$\ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) = -Rt$	0.88442	87.27161	84.45237	0.60151

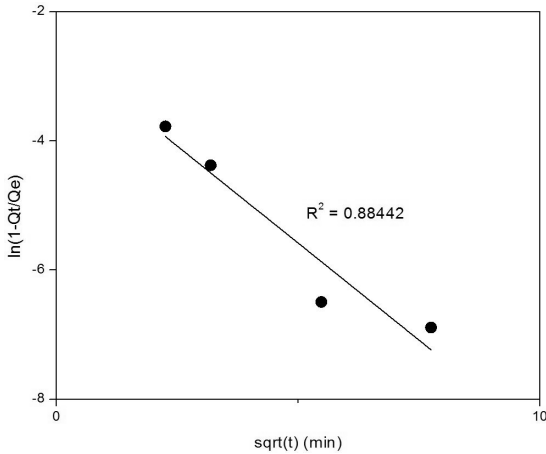


Fig. 5. Liquid Film Diffusion model of Cs for 10 minutes.

에 대하여 로그 곡선을 따른다(Meng, 2005; Pan *et al.*, 2009). 일정 시간이 지나면 제올라이트 표면에 완벽한 흡착이 이루어져 농도변화가 없는 시점에서 흡착 한계 값에 수렴한다. 그러므로 시간에 따른 농도변화가 0으로 수렴할수록 모델은 선형에서 벗어난다. 이를 통해 흡착 초기에는 액막 확산이 지배적임을 알 수 있고 차바자이트가 흡착 평형을 이루기까지 최소 10분이 걸리며 그 이후로는 표면 흡착이 완료되어 평형상태가 되는 것을 알 수 있다. 선형 회귀를 통해 구한 액막 확산 상수 R을 Table 4에 나타냈다.

농도에 따른 Cs 등온 흡착 실험
(Sorption Isotherm)

가해진 수용액 내의 Cs의 농도를 증가시켜주면서 동일 시간 동안 등온 흡착한 결과 값을 Fig. 6에 각 점들을 연결하여 나타냈으며 데이터 간의 선형 관계를 Table 5에 나타냈다(Foo and Hameed, 2010; Dada *et al.*, 2012). 실험결과 차바자이트는 주어진 농도 범위 내에서 흡착한계를 보이지 않았으며 가해진 농도 전량을 모두 흡착하였다(Fig. 6).

Table 5. Statistical coefficients of sorption isotherm model

model	Residual Sum of Squares	Pearson's r	Adj. R-Square
*Langmuir	0.00499	0.99964	0.99923
*Freundlich	7.43E-04	0.99997	0.99994
Dubinin-Radushkevich	42.45655	-0.64773	0.37118
Temkin	22.31799	0.74912	0.52461

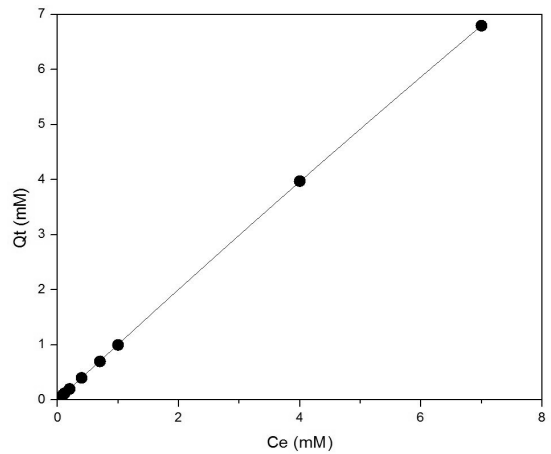


Fig. 6. Sorption Isotherm of Cs reacted with chabazite.

이러한 흡착량은 앞서 실험했던 Ba과 Mg을 이용하여 구한 양이온 교환능력으로부터 유도한 값 238.1 meq/100 g 보다 더 큰데 이는 흡착제 표면에 흡착하는 이온의 종류에 따라 양이온 교환능력 값이 다르기 때문일 것으로 생각된다(Ames, 1961). 이를 통해 차바자이트는 Ba과 Mg에 비해 Cs에 대한 친화도가 훨씬 높다는 것을 확인할 수 있었다.

흡착 등온 모델에서는 Langmuir, Freundlich 흡착모델 둘 다 선형관계가 높으나 Langmuir 흡착모델에서는 절편 값이 음의 부호를 가진다(Figs. 7, 8, Table 5). Langmuir 흡착모델에서는 차바자이트의

Table 6. Sorption Isotherm model constants from linear regression equation

model	Equation	Intercept	Slope	K_L (L/mg)	C_0 (mg/g)	R_L	K_F (mg/g)	n
Langmuir	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{K_L C_0 C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	-0.0913	1.05905	-10.95291	-0.08621	0.51434		
Freundlich	$\log Q_e = \log K_F + \frac{\log C_e}{n}$	0.00726	1.00229				1.01686	0.99772

*Constants of chabazite from Langmuir is invalid for the reason of minus intercept.

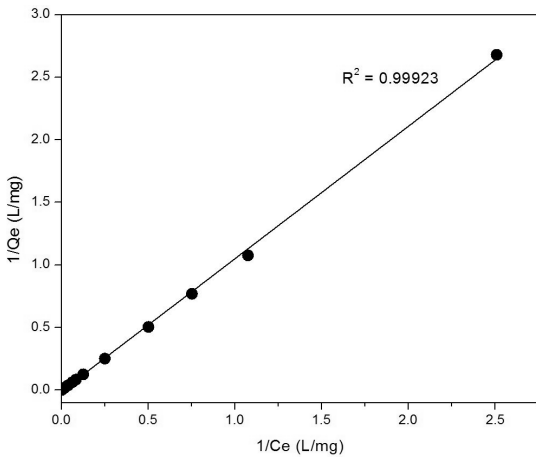


Fig. 7. Langmuir Isotherm model of Cs in this experiment.

Langmuir 상수 K_L 과 최대 흡착 농도 C_0 가 음수이므로 이 모델로는 차바자이트의 흡착 거동을 설명하는 것은 부적절하다(Table 6; Alsenani, 2013). 이때, C_e 는 가해진 Cs의 농도(단위 : mM)를 나타낸다. Freundlich 등은 흡착모델은 흡착제와 흡착물질 간의 상호작용이 가역적이며 고체 표면에 흡착 물질이 2개 이상의 다중 흡착 층을 이룰 때에도 적용 가능한 모델로 흡착물질과 흡착제 간의 관계가 불균일일 때의 흡착 거동을 해석할 수 있다(Adamson and Gast, 1997). 직선의 y 절편 값을 이용하여 구한 흡착세기 n과 Freundlich 상수 K_F 값을 Table 6에 나타내었다. K_F 는 흡착제의 수용력과 연관된 대표적인 지시자로 흡착제의 단위 질량당 흡착물질이 얼마나 흡착하는지를 상수로 나타낸 값이다(Fytianos *et al.*, 2002). 선형 직선의 기울기를 이용하면 흡착물질과 흡착제 간의 흡착세기를 알아

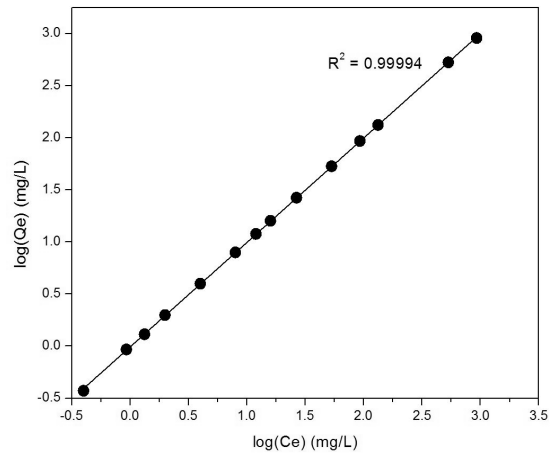


Fig. 8. Freundlich Isotherm model of Cs in this experiment.

볼 수 있는데 기울기가 0에서 1 사이인 경우 불균일성(heterogeneity)이 크다는 것을 지시하며 값이 0에 수렴할수록 더욱 더 불균일 관계에 가까워진다. 반대로 기울기가 1 이상인 경우에는 흡착제와 흡착 물질이 서로 협동적으로 흡착한다(Haghsresht and Lu, 1998). 실험 결과를 적용해본 결과 차바자이트는 K_F 값이 1.017 mg/g 정도의 Cs이 흡착되며 기울기가 1과 10 사이의 값을 가지기 때문에 Cs에 대한 선호도가 높다는 것을 알 수 있다(Goldberg, 2005).

타 양이온과의 경쟁 실험

반응 후 타 양이온에 대한 액체 내에 존재하는 Cs 당량 이온 분율 X_{Cs} 와 고체 내에 존재하는 Cs 당량 이온 분율 \bar{X}_{Cs} 를 다음과 같이 정의한다(Roque-Malherbe, 2009).

Table 7. Ionic and hydration diameter of alkali metal and Sr²⁺

	ionic diameter (Å)	reference	hydration diameter (Å)	reference
Li ⁺	0.9		7.64	
Na ⁺	1.16		7.16	
K ⁺	1.52	(Shannon, 1976)	6.62	(Volkov <i>et al.</i> , 1997)
Rb ⁺	1.66		6.58	
Cs ⁺	1.81		6.58	
Sr ²⁺	1.32		8.24	(Nightingale, 1959)

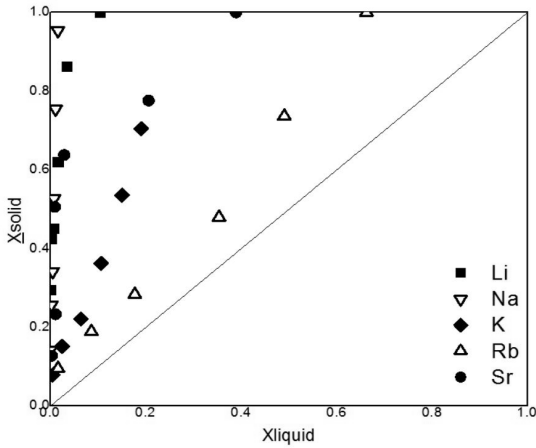


Fig. 9. Ion equivalent molar fraction of Cs in liquid (\bar{X}_{Cs}) and solid (\bar{X}_{Cs}) after reaction with chabazite.

$$X_{Cs} = \frac{z_{Cs} \cdot m_{Cs}}{z_{Cs} \cdot m_{Cs} + z_i \cdot m_i}, \quad \bar{X}_{Cs} = \frac{\overline{z_{Cs} \cdot m_{Cs}}}{\overline{z_{Cs} \cdot m_{Cs} + z_i \cdot m_i}}$$

여기서 m_{Cs} , $\overline{m_{Cs}}$, m_i , $\overline{m_i}$ 는 각각 반응 후 수용액 과(m) 고체 내에 존재하는(m) Cs⁺과 타 양이온인 i (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Sr²⁺)의 몰농도이며 z_{Cs} 과 z_i 는 각각 Cs과 타 양이온의 전하수이다. 측정된 결과를 반응 후 수용액 내의 Cs 당량이온 분율(X_{Cs})에 대한 고체 Cs 당량 이온 분율(\bar{X}_{Cs})을 그래프로 도시해본 결과 모든 조건에서 대각선 위쪽으로 점들이 찍혔다(Fig. 9). 그래프에서 점들이 대각선 위로 멀어질수록 고체 내에 양이온이 Cs으로 교환이 우세하다는 것을 지시한다. Li, Na, Sr의 경우 y축에 편중되어 미약한 차이를 보이지만 대체로 Na, Li, Sr, K, Rb 순으로 높은 Cs 고체 분율을 가진다. 이는 수화된 양이온과 공극의 크기에 따른 선택성이 원인일 것으로 추측된다. 수용액 상태에서는 쌍극

자 모멘트를 가지고 있는 물 분자가 정전기적 인력에 의하여 이온을 둘러싼 수화된 상태로 존재한다(Ohtaki and Radnai, 1993). 수화 직경의 정도는 전하에는 비례하고 직경의 제곱에 반비례하는 특성이 있어 수용액에서는 알칼리 이온의 직경 순서가 반대로 되며 이들의 영향으로 교환하고자 하는 복합 이온의 크기에 따라 공극 내로 들어가는 이온들의 선택성이 달라질 것이다. 이와 더불어 양이온의 차바자이트 내 양이온의 흡착자리 채널의 크기 등에 영향을 받을 수 있을 것으로 생각된다. 이 중 채널의 크기가 중요한 요소일 것으로 판단되며 차바자이트 채널의 크기(3.7 × 4.2 Å)는 수화된 각 양이온의 크기보다 조금 작다. 따라서 수화된 크기가 클수록 채널을 통과하기가 상대적으로 힘들 것으로 예상되며 이에 의한 선택성이 영향을 받을 것으로 생각된다. 그래프에서 Cs과 수화 직경차이가 비교적 큰 양이온들은 작은 것보다 Cs에 대한 선택성이 좋은데 이들의 순서는 수화 직경의 순서와 흡사하다(Table 7). 반대로 Rb가 있을 때 Cs에 대한 선택성이 가장 낮게 나왔는데 이는 Cs이 들어가는 자리와 경쟁한다는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 수화된 양이온의 직경이 선택성을 좌우하는 요인이라는 것을 알 수 있다(Valiskó *et al.*, 2007). 반응 후 총 양이온에 대하여 고체 내에 존재하는 Cs의 몰 분율과 수용액 내에 존재하는 Cs의 몰 분율 Y_{Cs} 와 \bar{Y}_{Cs} 는 다음과 같이 정의한다.

$$Y_{Cs} = \frac{m_{Cs}}{m_{Cs} + \overline{m_{Cs}} + m_i + \overline{m_i}}, \quad \bar{Y}_{Cs} = \frac{\overline{m_{Cs}}}{\overline{m_{Cs} + \overline{m_{Cs}} + m_i + \overline{m_i}}}$$

수용액 내의 Cs 총 몰 분율(Y_{Cs})을 고체의 Cs 몰 분율(\bar{Y}_{Cs}) 그래프로 도시해본 결과 차바자이트

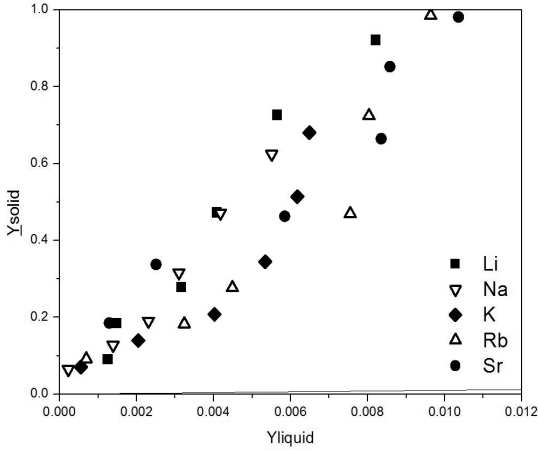
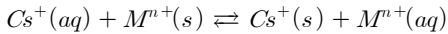


Fig. 10. Total molar fraction of Cs after reaction with chabazite.

는 고체 내에 존재하는 Cs의 몰 분율이 타 양이온보다 압도적으로 크다(Fig. 10). 이는 타 양이온이 많은 낮은 Cs 몰 분율에서도 Cs이 채널이나 공극 내부 대부분을 Cs으로 채울 수 있다는 것을 보여준다. 여기서는 타 양이온의 종류에 따른 고체 내의 Cs 선택성이 뚜렷하지 않은데 이는 총 양이온에 대하여 Cs이 고체 내로 유입되는 양이 많아 액체의 총 몰 분율 변화가 작기 때문일 것으로 분석된다.

고체와 액체 사이에서 이온이 교환되는 반응에 대하여 두 양이온의 이온교환 평형상수를 다음과 같이 정의한다.



$$K = \frac{(\overline{X}_{Cs} \cdot g_{Cs})^{z_N} \cdot (\gamma_N \cdot m_i)^{z_{Cs}}}{(\overline{X}_i \cdot g_i)^{z_{Cs}} \cdot (\gamma_{Cs} \cdot m_i)^{z_N}} = K_c \frac{(g_{Cs})^{z_N}}{(g_i)^{z_{Cs}}},$$

$$K_c = \frac{(\overline{X}_{Cs})^{z_N} \cdot (\gamma_i \cdot m_i)^{z_{Cs}}}{(\overline{X}_N)^{z_{Cs}} \cdot (\gamma_{Cs} \cdot m_{Cs})^{z_N}}$$

여기서 g_{Cs} 와 g_i 는 제올라이트 내에 존재하는 Cs와 타 양이온의 활동도이며 γ_{Cs} 와 γ_i 는 수용액 내에서의 Cs과 타 양이온의 활동도이다. 수용액에서의 활동도의 비 $(\gamma_i)^{z_{Cs}}/(\gamma_{Cs})^{z_N}$ 는 농도가 10^{-2} N 이하인 경우 값을 1이라 할 수 있으며 고체 내에 존재하는 양이온의 활동도는 구할 수 없으므로 g 를 제외한 나머지 변수들을 포괄하여 K_c 라 한다

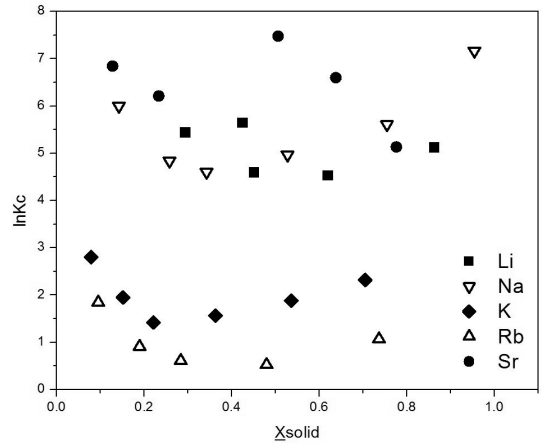


Fig. 11. Kielland plot of Cs versus other alkali cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Sr^{2+}) for the adsorption on chabazite.

(Gaines and Thomas, 1953; Barrer and Klinowski, 1974). Gaines와 Thomas의 기초적 정리를 토대로 K에 대한 식은 미분이 가능하며 미분한 식에 Gibbs-Duhem식을 적용하면 다음의 식이 성립된다 (Townsend, 1984).

$$\ln(K) = (z_N - z_{Cs}) + \int_0^1 \ln K_c d\overline{X}_{Cs}$$

K 값을 구하기 위하여 \overline{X}_{Cs} 에 대하여 $\ln(K_c)$ 를 도시하는 것을 Kielland 법이라 한다. Kielland 법을 이용하여 도시한 결과 차바자이트는 모든 조건에서 $\ln(K_c)$ 값이 양수로 나왔고 이온별로 비교해 봤을 때 모든 고체 당량 이온 분율에 대해 K, Rb가 있을 때보다는 Li, Na, Sr이 있을 때 평형상수 값이 더 크고 특히 Sr이 가장 크다(Fig. 11). Kielland 도시법에서 나타나는 평형상수 값의 순서는 열역학 및 반응 속도론적인 의미를 내포하고 있으므로 수용액에서 공극 내로 들어가는 Cs은 Sr^{2+} 과의 공존 시 선호도가 높다는 것을 알 수 있다. 이는 차바자이트가 타 알칼리 양이온이나 Sr이 있는 모든 조건에서 고체 내로 Cs을 유입하는 반응을 선호하며 특히 Li, Na, Sr이 있을 때 반응이 우세적으로 진행된다는 것을 보여준다. Na에 대하여 평형상수 값이 큰 이유는 Na가 수용액에서 고체 내로 유입되는 반응이 고체 속에 조밀하게 있는 물이 이탈하는 대신 수화된 물이 공극 내로 삼입되는

반응이 부가적으로 일어나 엔트로피의 변화를 음으로 유도하는 것으로 보고된 바 있다(Dyer and Zubair, 1998). 이는 그래프의 모양이 U자 형태를 취하는 원인이 되는데 고체 내의 Cs 몰 분율이 낮은 경우에 수용액 내의 타 양이온의 분율(m_i)이 커져서 K_C 값이 증가하다가 높은 농도의 Cs를 가할수록 액체와 고체 간의 농도차의 영향으로 Cs이 고체 내로 교환되어 값이 다시 커진다. 이처럼 Sr과 Li의 경우에서도 타 양이온의 유입으로 유도되는 수화 엔트로피의 변화가 열역학적으로 불리하기 때문일 것으로 추정된다. 또한 평형상수 값이 Sr, Na, Li, K, Rb 순으로 작아지는 순서가 수화 직경의 순서와 비슷한데 이는 첨가 비율에 따른 반응 후 고체 내의 Cs 몰 분율에서 나온 결과와 유사한 경향이며 수화 직경이 고체 내로 양이온이 유입되는 선택성에 가장 큰 영향을 주는 것으로 볼 수 있다(Fig. 9).

결 론

본 연구는 자연에서 정출되는 천연 제올라이트 인 차바자이트 시료에 대한 Cs 흡착 및 이온 교환 특성을 확인하였다. 본 연구에 사용된 차바자이트는 XRD 분석을 통해 불순물이 없는 단일 광물로 확인되었고 EPMA 분석을 통해 차바자이트 내의 양이온 함량과 Si/Al 비를 알아내었다. 또한 양이온 교환능력 실험을 통하여 차바자이트의 양이온 교환 능력이 높다는 것을 확인하였다.

시간에 따른 Cs^+ 흡착 실험 결과 값을 흡착 속도 모델에 적용한 결과 유사 2차 반응과 가장 잘 일치했으며 Elovich 모델에서는 회귀상수가 낮지만 데이터간의 피어슨 관계는 비교적 양의 관계를 가졌다. 흡착 확산 모델에서는 모두 상관계수 값들이 낮았으나 초기 시간에 대해서는 높은 상관계수를 나타내었으며 이를 통해 흡착이 평형에 도달하기까지 최소 10분이 걸린다는 것을 알 수 있었다. 농도에 따른 Cs^+ 흡착 실험 결과 차바자이트는 주어진 농도범위 내에서 흡착 한계를 보이지 않았다. 이 결과를 등은 흡착 모델에 적용한 결과 Langmuir 등온식으로는 Cs 흡착거동을 설명하는 것이 부적절 하였고 Freundlich 등온식을 통해 차바자이트는 비교적 흡착 물질과 흡착제가 서로 협동적으로 흡착한다는 것을 알 수 있었다.

Cs^+ 을 타 알칼리 금속 양이온 및 Sr^{2+} 과 함께 일정 몰 분율로 섞은 후 이들의 이온 교환 정도를 실험

해 본 결과 타 양이온의 종류에 따라 선택성에서 차이가 났다. 가해진 Cs 몰 비에 대해 반응 후 고체에 존재하는 Cs의 당량 몰 분율(\bar{X}_{Cs})로 도시해본 결과 차바자이트에서는 Na, Li가 있을 때 Sr, K, Rb보다 고체 내에 Cs의 비율이 높았으며 이는 수화 직경의 순서와 유사하다. 반응 후 총 양이온에 대한 수용액 속 Cs 몰 분율(Y_{Cs})을 고체 속 Cs 몰 분율(\bar{Y}_{Cs})로 도시해 본 결과 차바자이트는 압도적으로 고체 내에 Cs이 교환되었다. 교환 데이터를 Kielland 법으로 도시해본 결과 모든 타 양이온에 대해 정반응이 우세했으며 각 타 양이온별 최대의 평형상수를 가진 것들을 순서대로 나열하면 Sr, Na, Li, K, Rb의 순서로 이는 수화 직경이 평형에 영향을 주는 것으로 해석된다.

본 연구를 종합해본 결과 차바자이트는 Cs 흡착 및 이온 교환이 우수한 제올라이트로 천연 제올라이트라는 점을 고려하였을 때 상당히 높은 이온교환 능력과 Cs 선택성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 Na, K, Rb과 공존해 있을 때는 비교적 낮은 선택성이 있다는 것은 Na, K, Rb에 대한 선호성이 있어 Cs이 채널 내로 흡수되는 것을 방해한다는 것을 알 수 있다. 이를 이용하면 방사성 폐기물에서 Cs을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2013R1A1A2004723).

REFERENCES

- Adabbo, M., Caputo, D., de Gennaro, B. Pansini, M., and Colella, C. (1999) Ion exchange selectivity of phillipsite for Cs and Sr as a function of framework composition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, 315-324.
- Adamson, A.W. and Gast, A.P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley - Interscience, New York, 6, 784.
- Alsenani, G. (2013) Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto calligonum comosum leaf powder (CCLP). *Journal of American Science*. 9, 30-35.
- Ames, Jr., L.L. (1961) Cation sieve properties of the

- open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite. *American Mineralogist*, 46, 9-10, 1120-1131.
- Ames, Jr., L.L. (1964) Zeolite cation selectivity. *The Canadian Mineralogist*, 8, 325-333.
- Atun, G. and Bodur, N. (2002) Retention of Cs on zeolite, bentonite and their mixtures. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253, 275-279.
- Azizian, S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52.
- Barrer, R.M. and Klinowski, J. (1974) Ion exchange selectivity and electrolyte concentration. *Journal of the Chemical Society*, 1, 70, 2080-2091.
- Baerlocher. (2007), Atlas of Zeolite Framework Types, 19.
- Bnmner, G.O. and Meier, W.M. (1989) Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. *Nature*, 337, 146-147.
- Breck, D.W. (1974) Zeolite molecular sieves: structure. Chemistry and Use, Wiley, New York, 636.
- Breck, D.W., Eversole, W.G., and Milton, R.M. (1956) New synthetic crystalline zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 2338-2339.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., and DADA, O. (2012) Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- Donald, S.R. and Quirine (2011) Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange. Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States, Cooperative Bulletin No. 493, Chapter 9.
- Dyer, A., Amini, S., Enamy, H., El-Naggar, H.A., and Anderson, M.W. (1993) Cation-exchange in synthetic zeolite L: the exchange of hydronium and ammonium ions by alkali metal and alkaline earth cations. *Zeolites*, 13, 281-290.
- Dyer, A. and Zubair, M. (1998) Ion exchange in chabazite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22, 135-150.
- El-Naggar, I. M., Zakaria, E.S., Ali, I.M., Khalil, M., and El-Shahat, M.F. (2012) Kinetic modeling analysis for the removal of cesium ions from aqueous solutions using polyaniline titanotungstate. *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 109-119.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Fytianos, F., Voudrias, E., and Bozani, E. (2002) Sorption - description isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials. *Global Nest: The International Journal*, 4, 75-83.
- Gaines, G.L. and Thomas, H.C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, 21, 714.
- Gillman, G.P. and Sumpter, E.A. (1986) Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Australian Journal of Soil Research*, 24, 61-66.
- Glover, E.T., Faanu, A., and Fianko, J.R. (2010) Dissolution kinetics of stilbite at various temperatures under alkaline conditions. *West African Journal of Applied Ecology*, 16, 95-105.
- Goldberg, S. (2005) Equations and models describing adsorption processes in soils. *Chemical Processes in Soils*, SSSA Book Series, no. 8, 489-517.
- Haghsersht, F. and Lu, G. (1998) Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 12, 1100-1107.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735-742.
- Hodgkinson, E.S. and Hughes, C.R. (1999) The mineralogy and geochemistry of cement/rock reactions: high-resolution studies of experimental and analogue materials. Geological Society, London, Special Publications, 157, 195-211.
- Kim, H.S., Park, W.K., Lee, H.Y., Park, J.S., and Lim, W.T. (2014) Characterization of natural zeolite for removal of radioactive nuclides. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 27, 31-41 (in Korean with English abstract).
- Lee, C.P., Kuo, Y.M., Tsai, S.C., Wei, Y.Y., Teng, S.P., and Hsu, C.N. (2008) Numerical analysis for characterizing the sorption/desorption of cesium in crushed granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 275, 343-349.
- McBride, M.B. (1994) Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 406p.
- Meng, F.W. (2005) Study on a Mathematical Model in Predicting Breakthrough Curves of Fixed-bed Adsorption onto Resin Adsorbent. MS Thesis, Nanjing University, China, 28-36.
- Nightingale, E.R. (1959) Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions.

- Journal of Physical Chemistry, 63, 1381-1387.
- Ohtaki, H. and Radnai, T. (1993) Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Reviews*, 93, 1157-1204.
- Oliveira, C.R. and Rubio, J. (2007) New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*, 20, 552-558.
- Osmanliouglu, A.E. (2006) Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 332-335.
- Pan, B.C., Qiu, H., Lv, L., Zhang, Q.J., Zhang, W.M., and Zhang, Q.X. (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10, 716-724.
- Roque-Malherbe, R.M.A. (2009) *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*. CRC Press, 342-346.
- Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallography*, A32, 751-767.
- Shaobin W. (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 11-24.
- Shimizu, K., Hasegawa, K., Nakamuro, Y., Kodama, T., and Komarneni, S. (2004) Alkaline earth cation exchange with novel Na-3-mica: kinetics and thermodynamic selectivities. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 1031-1035.
- Townsend, R.P. (1984) Thermodynamics of ion exchange in clays. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 311, 301-314.
- Valiskó, M., Boda, D., and Gillespie, D. (2007) Selective adsorption of ions with different diameter and valence at highly charged interfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 15575-15585.
- Volkov, A.G., Paula, S., and Deamer, D.W. (1997) Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42, 153-160.
- Zones, S.I. (1985) Chevron Research Company. Patent 4, 544, 538.

Received March 7, 2016, Revised June 9, 2016,
Accepted June 10, 2016, Associate Editor: Yeongkyoo Kim