

CMCD를 이용한 자연토양 및 카올린에서의 코발트, 스트론튬, 세슘의 탈착 특성

Desorption Characteristics of Cobalt, Strontium, and Cesium in Natural Soil and Kaolin Using CMCD

최정학¹⁾ · 천경호[†]

Jeonghak Choi · Kyeongho Cheon

Received: August 27th, 2014; Revised: September 12th, 2014; Accepted: November 4th, 2014

ABSTRACT : Carboxymethyl- β -cyclodextrin (β -CMCD), as a biodegradable surfactant with hydrophobic and hydrophilic properties, has potential advantages of being applicable to the simultaneous treatment of multiple contaminated soils. In this study, the desorption behaviors of radionuclides such as cobalt (Co), strontium (Sr), and cesium (Cs) from the soil contaminated with them were experimentally investigated and the effectiveness of CMCD as a desorbent was evaluated. The desorption equilibrium of used radionuclides could be achieved within 1~3 hr and the desorption ratio from kaolin was higher than that from natural soil. The addition of CMCD of 2 g/L increased the desorption ratio by 5~20 % and the desorption ratio of used radionuclides was shown in the order of Co > Cs > Sr. The experimental desorption data were fitted successfully by pseudo-second order kinetic model and the desorption rate of the radionuclides was shown in the order of Cs > Co > Sr. Hysteresis between adsorption and desorption of the radionuclides, as shown in the order of Sr > Co > Cs, increased as the desorption rate decreased. Consequently, it could be considered that the desorption rate was one of the significant factors of the hysteresis. The addition of CMCD as desorbent increased the amount of desorbed radionuclides and decreased the hysteresis. However, the CMCD could not completely desorb the radionuclides from soils even though the excess of CMCD was added.

Keywords : Radionuclides, Desorption, CMCD, Desorption kinetic model, Hysteresis

요 지 : Carboxymethyl- β -cyclodextrin(β -CMCD)은 소수성과 친수성의 성질을 모두 가지고 있는 생분해성 계면활성제로 복합오염 토양의 동시 처리에 적용이 가능한 장점이 있다. 본 연구에서는 코발트(Co), 스트론튬(Sr) 및 세슘(Cs) 등의 방사성 핵종 중금속으로 오염된 토양에서 이들의 탈착 거동을 살펴보고, 탈착제로서 CMCD의 효과를 평가하였다. 탈착속도 실험에서 Co, Sr 및 Cs 모두 1~3시간 이내에 탈착평형에 도달하였으며, 카올린에서의 탈착률이 자연토양에서 보다 높게 나타났다. 또한 탈착용액으로 CMCD를 2 g/L를 첨가한 경우 탈착률이 5~20 %가량 증가하였으며, 핵종 중금속별 탈착률은 Co > Cs > Sr 순으로 나타났다. 탈착실험 결과를 다양한 탈착속도 모델에 적용한 결과, pseudo-second order kinetic model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났으며, 탈착속도는 Cs > Co > Sr 순으로 나타났다. 흡/탈착 간 이력현상은 Sr > Co > Cs 순으로 탈착속도가 느릴수록 이력현상이 커지는 것으로 나타나, 탈착속도가 흡/탈착 간 이력현상을 야기하는 주요 요인 중 하나로 판단되었다. CMCD의 주입으로 탈착량이 증가하고 흡/탈착 간 이력현상이 감소하는 효과를 보였으나, 과량 주입 시에도 토양에 흡착된 핵종 중금속을 완전히 탈착시키지는 못하는 것으로 평가되었다.

주요어 : 방사성 핵종, 탈착, CMCD, 탈착속도 모델, 이력현상

1. 서 론

오늘날 원자력은 에너지원으로서뿐만 아니라 다양한 산업공정에 이용되고 있으며, 의료산업이나 생명과학 분야 등으로 그 적용 범위가 확대되면서 인간의 삶에 많은 이점과 편의를 제공하고 있다. 하지만 원자력의 이용 과정에서 필연적으로 발생하는 방사선 피폭 문제와 방사성 폐기물의 처

리 문제는 원자력 이용에 대한 찬반 논쟁과 사회적 갈등의 주된 요인이 되고 있으며, 특히 2011년 630,000~770,000 TBq(Terabecquerels)에 이르는 ⁹⁰Sr, ¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs 등의 방사성 핵종이 유출된 일본의 후쿠시마 원전사고 이후 방사성 핵종의 처리문제는 시급히 해결해야 할 중요한 과제로 떠오르고 있다(Hu et al., 2012).

원자력 이용 과정에서 발생하는 폐기물은 여러 종류의

1) Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan

† Technology Research Lab., KOLON GLOBAL CORP. (Corresponding Author : ggangho@kolon.com)

방사성 핵종을 포함하고 있는데, 이 방사성 핵종은 일반적으로 반감기가 길고 물에 대한 용해도가 큰 특성을 가지고 있어 토양으로 유출되었을 경우 토양오염뿐만 아니라 지하수 오염, 그리고 지하수의 흐름에 따른 오염 확산 등의 문제를 일으키게 된다. 이에 4가 암모늄 이온을 이용한 세슘의 탈착(Willms et al., 2004), 토양 내 방사성 핵종의 흡/탈착 양상 평가(Gil-García et al., 2008) 등의 연구가 진행되었고, 최근에는 바이오매스 흡착제를 이용한 방사성 핵종 오염토양 정화 연구(Sar et al., 2004; Ding et al., 2014; Liu et al., 2014) 등 방사성 핵종 중금속으로 오염된 토양 및 지하수의 처리와 복원에 관한 다양한 기초연구가 진행되고 있다.

오염토양 정화를 위한 세척제로 Cyclodextrin(CD)이 최근 들어 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. CD는 6~9개의 포도당 단위체(Glucose unit)로 구성된 환상 고리구조를 띠며, 꼭짓점이 없는 원뿔형의 내부공동(Cavity) 구조를 가진 물질로서 포도당 단위체의 개수에 따라 α -CD(6개), β -CD(7개), γ -CD(8개), 그리고 δ -CD(9개)로 나뉘는데, 이 중 β -CD가 가장 값이 싸고 널리 이용되고 있다. CD의 분자구조를 살펴보면 내부는 수소결합과 에스테르결합으로 인해 소수성을 띠고 있고, 외부는 수산기(Hydroxyl complex)로 인해 친수성을 띠고 있기 때문에 소수성과 친수성의 성질을 동시에 지니고 있어 복합오염 토양의 처리에 적용이 가능한 장점이 있다(Jiang et al., 2004). 또한 생분해성 물질로 토양과의 반응성이 작고, 토양 미생물에 대한 독성이 낮아 원위치(In-situ) 토양오염 복원을 위한 세척제로 적용 가능성이 높다(Brusseau et al., 1997). 토양오염 복원 분야에서 특히 관심을 끄는 것은 carboxymethyl- β -cyclodextrin(β -CMCD)인데, 이는 β -CD의 내부에 있는 7개의 수산기(Hydroxyl group) 중 4개의 수산기에 Carboxy-methyl기가 임의로 치환되어(Fig. 1) 4가의 음이온을 띠고 있어 오염토양 내 중금속을 효과적으

로 제거할 수 있기 때문이다(Mohanambe & Vasudevan, 2005). 이러한 CMCD의 특성을 이용해 유기물과 금속이온의 복합 오염토양에 대한 오염물질 제거(Wang & Brusseau, 1995), 중금속 오염토양에 대한 CMCD의 적용성 평가(Skold et al., 2009), CMCD를 이용한 오염토양으로부터 수은 제거(Wang et al., 2004) 등의 연구가 진행되었으며, 이들 연구결과에 따르면 CMCD가 토양세척제로서 그 적용성이 높은 것으로 나타났다.

이에 본 연구에서는 방사성 핵종 중금속으로 오염된 토양의 복원을 위한 기초연구로 국내 자연토양(natural soil) 및 카올린(kaolin)에 대한 코발트(Co), 스트론튬(Sr), 세슘(Cs)의 탈착 거동과 특성을 여러 탈착 모델에 적용하여 평가하고, 바이오 계면활성제인 CMCD를 이용하여 핵종 중금속의 탈착량 및 탈착저항성을 평가함으로써 국내 토양조건에서의 토양세척법(Soil washing)이나 토양세척법(Soil flushing) 등의 복원기술에 대한 적용 가능성을 살펴보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

방사성 핵종 중금속인 Co, Sr 및 Cs은 실제 방사성 폐액을 구하기가 어렵고, 실험실에서 취급의 용이성을 위해 비방사성 동위원소 시약인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 그리고 CsNO_3 (Sigma-Aldich, USA)를 사용하였다. 실험이 진행되는 동안 일정한 pH를 유지시키기 위하여 2-[n-morpholino]ethanesulfonic acid(MES, Sigma-Aldich, USA)를 완충용액(Buffer solution)으로 사용하였으며, 문헌에 따르면 MES는 중금속의 흡착에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다(Strawn & Sparks, 2000). 생분해성 탈착제로 CMCD를 선정하여 탈착실험을 수

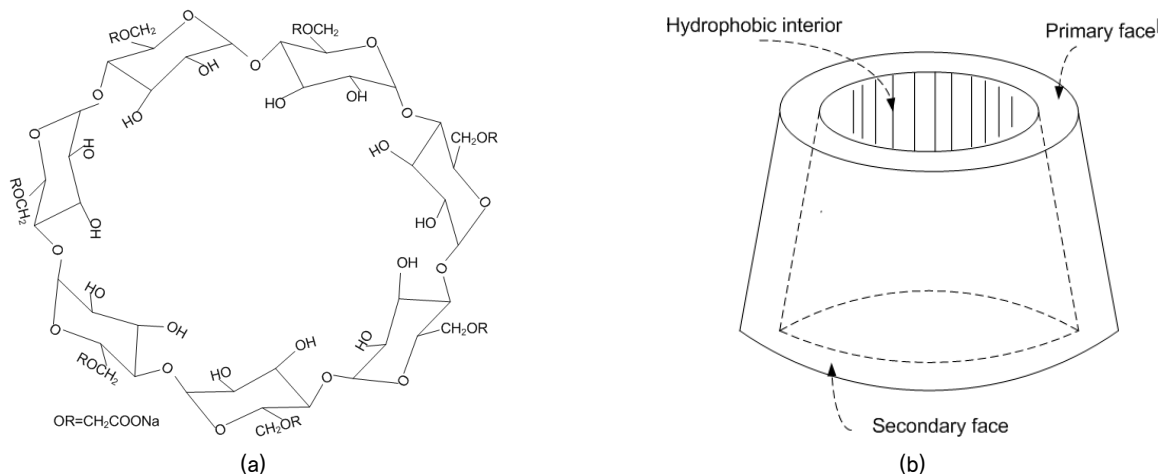


Fig. 1. Basic structure of carboxymethyl- β -cyclodextrin (β -CMCD)

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	Sandinine (K(AlSi ₃ O ₈)) (%)	29
	Quartz (SiO ₂) (%)	32
	Hematite (Fe ₂ O ₃) (%)	3
	Albite (Na(AlSi ₃ O ₈)) (%)	36

행하였는데, CMCD는 Cargill Inc.(Ceder Rapids, IA, USA)사의 제품을 사용하였다.

자연토양은 대구광역시 소재 A 정수장 부근 야산에서 오염되지 않은 토양을 채취하여 수일간 풍건시킨 후, 2 mm 표준체를 통과한 토양을 상온 건조하여 플라스틱 용기에 담아 상온에서 보관하며 사용하였다. 사용된 토양은 사전에 pH와 수분 함량을 측정하였고, 원소 분석 및 XRD 분석을 통하여 기본적인 물성을 확인하였다(Table 1). 카올린은 국내 자연토양에 많이 존재하는 점토 물질로 Montmorillonite나 Illite 등의 2:1형 광물에 비해 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)은 다소 떨어지는 특성을 가진다. 본 연구에서는 입자크기가 0.1~4.0 μm인 카올린 시약(Sigma-Aldrich, USA)을 사용하여 방사성 핵종의 탈착 거동을 자연토양과 비교하여 살펴보았다.

2.2 실험방법

본 실험에서는 4.0 g의 자연토양 또는 2.0 g의 카올린을 흡착제로 사용하여 각 핵종 중금속을 흡착시킨 후 탈착실험을 수행하였다. 흡착 시 이온 강도를 일정하게 유지하기 위하여 전해질 물질로 NaNO₃(Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였고, 실험 진행 중 공기의 흐름을 막기 위해 Head-space를 최소화하였다. Co와 Cs의 정량분석에는 원자흡수분광광도계(AAS, Spectra AA-250 Plus, Varian)를 사용하였으며, Sr은 ICP-AES(PRODIGY SPEC., Leeman Labs. Inc.)를 사용하여 분석하였다.

2.2.1 탈착속도 실험

탈착속도 실험은 각각 200 mg/L의 Co, Sr 및 Cs 용액에 대하여 자연토양과 카올린을 흡착제로 사용하여 24시간 동

안 교반하여 흡착시킨 후, 흡착된 핵종 중금속(Co, Sr, Cs)에 대하여 25 °C, 200 rpm 조건에서 48시간 동안 교반하며 탈착실험을 수행하였다. 탈착 후에는 원심분리(3,000 rpm, 30분)와 여과 과정을 거쳐 용액 내 각 핵종 중금속의 농도를 측정하였다. 탈착용액으로는 0.01 M NaNO₃ 단일용액과 NaNO₃(0.01 M)와 CMCD(2 g/L) 혼합용액을 pH 5.50 조건에서 각각 제조하여 사용하였으며, 모든 실험은 Duplicate 또는 Triplicate로 수행하였다.

2.2.2 등온 탈착 실험

탈착의 이력현상(hysteresis)을 살펴보기 위하여 등온 탈착 실험을 수행하였다. 먼저 자연토양 및 카올린에 대하여 각 핵종 중금속(Co, Sr, Cs)의 농도를 증가시키면서 25 °C, 200 rpm의 교반조건에서 24시간 동안 등온 흡착시킨 후, 흡착제에 흡착된 Co, Sr 및 Cs에 대하여 탈착용액을 주입하고 동일 조건(25 °C, 200 rpm)에서 24시간 동안 교반하며 탈착시켰다. 이때 탈착용액으로 0.01 M NaNO₃ 용액만을 주입한 경우와 NaNO₃(0.01 M)와 CMCD(2 g/L) 혼합용액을 주입한 경우의 탈착 양상을 비교하였다.

2.3 탈착속도 모델

자연토양과 카올린에 흡착된 Co, Sr 및 Cs의 탈착실험 결과를 다음의 다양한 탈착속도 모델에 적용하여 탈착조건에 따른 탈착속도 및 특성을 평가하였다.

(1) Pseudo-First Order kinetic Model(PFOM)

Pseudo-first order kinetic model은 흡착질(Solute)이 수용액 상에서 고체표면으로 흡착되는 것을 나타낸 식으로 Lagergerm (1898)에 의해 소개되었다. 탈착에 대한 pseudo-first order kinetic model은 Eq. (1)과 같이 나타낼 수 있고, 이때 $t=0$ 일 때 $q=q_0$ 값을 가진다.

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

여기서 $k_{1,d}$ 는 탈착에 대한 유사일차속도상수이고, $q_{e,d}$ (mg/g)는 탈착평형상태에서 흡착제에 남아있는 흡착질의 양을 나타낸다.

(2) Pseudo-Second Order kinetic Model(PSOM)

Pseudo-second order kinetic model은 Ho & McKay(1998)에 의해 소개된 모델로 용액으로부터 다양한 흡착제나 이온 교환물질로의 이동을 나타내 주는 모델이다. 이 모델을 탈

착에 관한 식으로 표현하면 Eq. (2)와 같다.

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

여기서 $k_{2,d}$ 는 탈착에 대한 유사이차속도상수이고, $q_{e,d}$ (mg/g)는 탈착평형상태에서 흡착제에 남아있는 흡착질의 양을 나타낸다.

(3) One-Site Mass Transfer Model(OSMTM)

이 모델은 Nzungung et al.(1997)에 의해 제안된 모델로 흡착속도를 수용액상과 흡착제의 농도 차이에 의한 1차 함수로 나타내었다. 같은 개념으로 물질수지식 $Wdq = -Vdc$ 을 적분하여 탈착속도에 대한 식으로 나타내면 Eq. (3)과 같이 표현된다.

$$\frac{V}{W} \frac{dC}{dt} = k_d(q - K_{p,d}C) \quad (3)$$

여기서 k_d 는 탈착에서의 물질전달계수(Mass transfer coefficient for desorption, day^{-1})이고, $K_{p,d}$ 는 탈착에서의 분배계수(Partition coefficient for desorption, L/g)이다. 일반적으로 탈착실험에서 용액의 초기 농도(C_0)는 정확하게 0이 아니기 때문에 탈착에서의 One-site mass transfer model은 Eq. (4)와 같이 표현된다.

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{q_e}{q_0} + \left(1 - \frac{q_e}{q_0}\right) \exp\left[-\frac{q_0}{q_e} k'_d t\right] \quad (4)$$

여기서 $k'_d = k_d K_{p,d} \left(\frac{C_0}{q_0} + \frac{W}{V}\right)$ 이다.

3. 결과 및 토의

3.1 탈착속도와 탈착률

탈착평형에 도달하는 시간을 알아보기 위해 48시간 동안 연속적으로 탈착실험을 진행하였고, 그 결과를 Pseudo-First Order kinetic Model(PFOM), Pseudo-Second Order kinetic Model(PSOM), 그리고 One-Site Mass Transfer Model(OSMTM)에 적용하여 각 조건에 따른 탈착속도를 산정하였다.

탈착실험 결과, Co, Sr 및 Cs 모두 1~3시간 이내에 탈착평형에 도달하였으며, 카올린에서의 탈착률이 자연토양에서 보다 높게 나타났다. 또한 탈착용액으로 CMCD를 2 g/L 첨가한 경우 탈착률이 5~20%가량 증가하는 것으로 나타나 핵종 중금속에 대한 CMCD의 탈착효과를 확인할 수 있

으며, 핵종 중금속별 탈착률은 $Co > Cs > Sr$ 순으로 나타났다(Fig. 2~4).

탈착실험 결과를 각 탈착속도 모델에 적용하여 속도상수

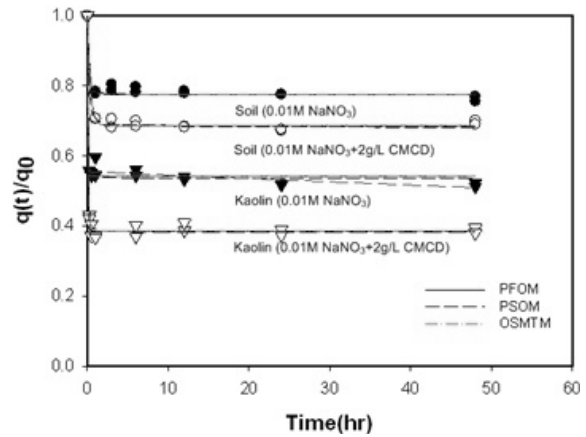


Fig. 2. Desorption kinetics of cobalt from natural soil and kaolin using 0.01 M of NaNO_3 or 0.01 M of $\text{NaNO}_3 + 2 \text{ g/L}$ of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

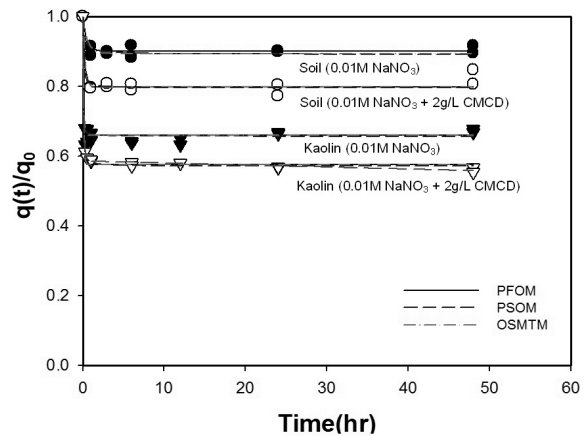


Fig. 3. Desorption kinetics of strontium from natural soil and kaolin using 0.01 M of NaNO_3 or 0.01 M of $\text{NaNO}_3 + 2 \text{ g/L}$ of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

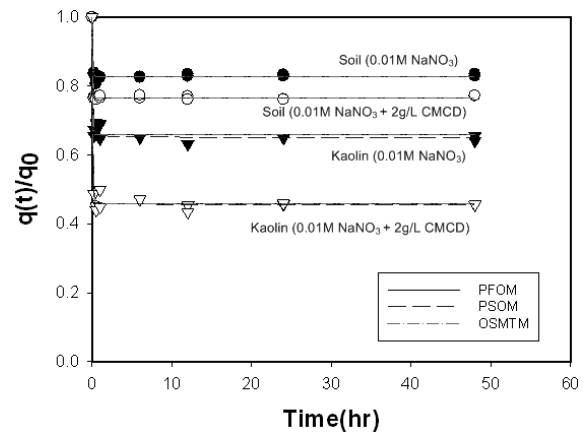


Fig. 4. Desorption kinetics of cesium from natural soil and kaolin using 0.01 M of NaNO_3 or 0.01 M of $\text{NaNO}_3 + 2 \text{ g/L}$ of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

(k)와 상관관계 결정계수(r^2)를 도출하여 Table 2~4에 나타내었다. 결정계수(r^2)를 기준으로 적용 모델의 적합도를 평가해 보면 핵종 중금속과 흡착제의 종류, 탈착 조건 등에 따라 다소 차이는 있으나 Pseudo-second order kinetic model을 가장 잘 따르는 것으로 나타났다. Pseudo-second order kinetic model의 탈착속도상수($k_{2,d}$)를 기준으로 한 핵종 중금속별 탈착속도는 $Cs > Co > Sr$ 순으로 나타났으며, 각 핵종 중금속 모두 자연토양에서보다 카올린에서의 탈착속도가 더 빠른 것으로 나타났다. CMCD의 주입 유무에 따른 $q_{e,d}$ 값을 비교해 보면, 핵종 중금속별 모든 경우에 있어서 CMCD를 주입했을 때 $q_{e,d}$ 값이 감소하는 결과를 보여 CMCD의 주입이 탈착률 증가에 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 한편 CMCD 주입에 따른 탈착속도($k_{2,d}$) 변화를 살펴보면, Cs의 경우 CMCD를 주입했을 때 탈착속도가 증가하였고, Co

는 CMCD를 주입하지 않은 경우에 탈착속도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Sr은 CMCD의 주입 유무에 따른 일정한 경향성을 나타내지 않았다. 따라서 CMCD의 주입이 탈착률 증가에는 일관된 효과를 보이지만, 탈착속도에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단된다.

3.2 등은 탈착에 의한 탈착량과 이력현상

탈착량과 흡/탈착 간의 이력현상(Hysteresis)을 알아보기 위해 등은 탈착실험을 수행하였다. 흡/탈착 간 이력현상은 등은 흡착과 등은 탈착 간 정반응과 역반응이 일치하지 않는 비가역반응을 의미한다(Verburg & Baveye, 1994). 많은 연구자들이 흡/탈착 간 이력현상의 발생 원인을 규명하고자 하였으며, 이에 대한 다양한 의견을 제시하고 있다. Huang & Weber(1997)는 흡착과 탈착 간의 Hysteresis index(HI)를 Eq. (5)와 같이

Table 2. Kinetic parameters of desorption of cobalt from natural soil and kaolin

Model	PFOM			PSOM			OSMTM		
	Parameter	r^2	$q_{e,d}$	$k_{1,d}$	r^2	$q_{e,d}$	$k_{2,d}$	r^2	$q_{e,d}$
Co-Natural soil (NaNO ₃)	0.985	1.018 ± 0.0036	3.826 ± 0.4126	0.986	1.102 ± 0.0031	83.48 ± 2.0232	0.985	1.102 ± 0.0036	2.969 ± 0.2742
Co-Natural soil (NaNO ₃ +CMCD)	0.987	0.904 ± 0.0031	2.799 ± 0.3574	0.989	0.900 ± 0.0032	31.05 ± 1.5452	0.987	0.904 ± 0.0031	1.925 ± 0.2483
Co-Kaolin (NaNO ₃)	0.971	0.351 ± 0.0041	13.02 ± 0.3040	0.975	0.348 ± 0.0040	199.8 ± 4.9506	0.971	0.351 ± 0.0041	7.039 ± 0.1693
Co-Kaolin (NaNO ₃ +CMCD)	0.993	0.227 ± 0.0033	10.76 ± 0.2197	0.990	0.226 ± 0.0047	194.7 ± 8.8846	0.993	0.227 ± 0.0033	1.417 ± 0.0896

Table 3. Kinetic parameters of desorption of strontium from natural soil and kaolin

Model	PFOM			PSOM			OSMTM		
	Parameter	r^2	$q_{e,d}$	$k_{1,d}$	r^2	$q_{e,d}$	$k_{2,d}$	r^2	$q_{e,d}$
Sr-Natural soil (NaNO ₃)	0.979	1.501 ± 0.0039	1.661 ± 0.2973	0.976	1.496 ± 0.0039	24.20 ± 7.3153	0.979	1.501 ± 0.0038	1.485 ± 0.4341
Sr-Natural soil (NaNO ₃ +CMCD)	0.970	1.341 ± 0.0069	3.854 ± 1.4047	0.974	1.337 ± 0.0060	43.47 ± 2.5421	0.970	1.341 ± 0.0068	3.073 ± 1.4013
Sr-Kaolin (NaNO ₃)	0.990	0.618 ± 0.0050	10.94 ± 2.3138	0.991	0.615 ± 0.0059	173.9 ± 31.0849	0.990	0.618 ± 0.0050	7.209 ± 1.5103
Sr-Kaolin (NaNO ₃ +CMCD)	0.992	0.548 ± 0.0014	9.604 ± 0.1792	0.997	0.544 ± 0.0013	85.71 ± 6.1404	0.992	0.518 ± 0.0014	5.529 ± 0.1054

Table 4. Kinetic parameters of desorption of cesium from natural soil and kaolin

Model	PFOM			PSOM			OSMTM		
	Parameter	r^2	$q_{e,d}$	$k_{1,d}$	r^2	$q_{e,d}$	$k_{2,d}$	r^2	$q_{e,d}$
Cs-Natural soil (NaNO ₃)	0.978	1.803 ± 0.0015	11.87 ± 0.9786	0.972	1.805 ± 0.0018	111.7 ± 9.5985	0.978	1.803 ± 0.0015	9.817 ± 0.8515
Cs-Natural soil (NaNO ₃ +CMCD)	0.996	1.591 ± 0.0018	21.27 ± 0.3157	0.995	1.591 ± 0.0021	201.6 ± 37.0971	0.996	1.591 ± 0.0018	16.28 ± 0.2621
Cs-Kaolin (NaNO ₃)	0.967	0.500 ± 0.0023	15.40 ± 0.3520	0.974	0.495 ± 0.0025	198.0 ± 16.3996	0.967	0.500 ± 0.0023	10.11 ± 0.2346
Cs-Kaolin (NaNO ₃ +CMCD)	0.988	0.344 ± 0.0062	11.91 ± 3.4914	0.987	0.342 ± 0.0072	225.7 ± 14.1836	0.988	0.344 ± 0.0062	5.459 ± 1.6156

정의하고, 토양 무기성분 내 미세구조에서의 영감(Entrapment)과 토양유기물질(Soil Organic Matter, SOM)에서의 흡착된 분자의 얽힘 현상으로 나타난다고 주장하였다. Schultz et al. (1987)은 희석 혼합된 Hydrus oxide의 형성, 고상의 내부 또는 외부로의 느린 흡착질의 확산, 흡착질이 존재하는 조건에서 고상의 느린 재형성 등의 현상이 복합적으로 일어나 흡/탈착 간 이력현상이 나타난다고 주장하였고, Weber et al.(1998)은 흡착 및 탈착실험 과정에서 실험오차에 의해 이력현상이 발생할 수 있다고 하였다. 상기 의견들을 종합해 볼 때, 흡/탈착 간의 이력현상은 흡착 후 분자 내부로의 고착이나 흡/탈착 간 속도 차이, 그리고 실험 과정에서의 오차가 복합적으로 작용하여 발생하는 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 흡착제로 사용된 자연토양과 카올린의 유실을 막고, 충분한 흡/탈착 시간과 교반을 통해 실험오차를 최소화

하여 흡/탈착 간 이력현상을 평가하였으며, 아울러 CMCD의 주입이 이력현상에 미치는 영향도 함께 살펴보았다.

$$HI = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} \Big|_{T, C_e} \quad (5)$$

실험 결과(Fig. 5~10), Co, Sr 및 Cs 모두에서 이력현상이 확인되었으며, 이력현상의 크기는 Sr > Co > Cs의 순으로 나타났다. 이는 핵종 중금속별 탈착속도(Cs > Co > Sr)의 역순으로 탈착속도가 빠를수록 이력현상이 줄어드는 것으로 나타나 탈착속도가 흡/탈착 간 이력현상의 주요 인자 중 하나임을 확인할 수 있었다. 특히 Cs의 경우 다른 핵종 중금속에 비해 이력현상이 현저히 낮은 결과를 보였는데, Shahwan et al.(1999)은 Kaolinite에 흡착된 Cs 이온의 50 %

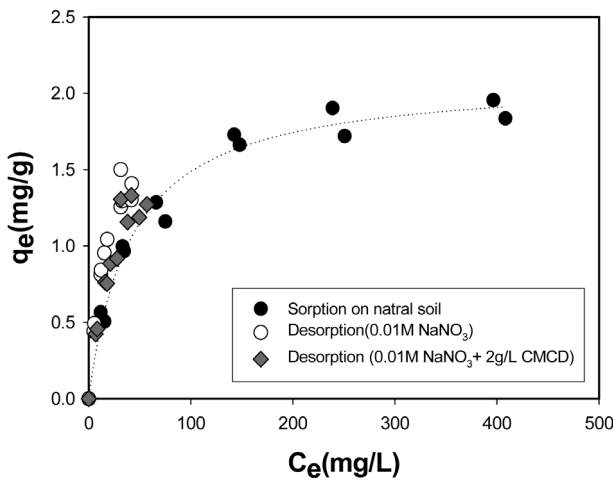


Fig. 5. Desorption isotherm of cobalt from natural soil using 0.01 M of NaNO₃ or 0.01 M of NaNO₃ + 2 g/L of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

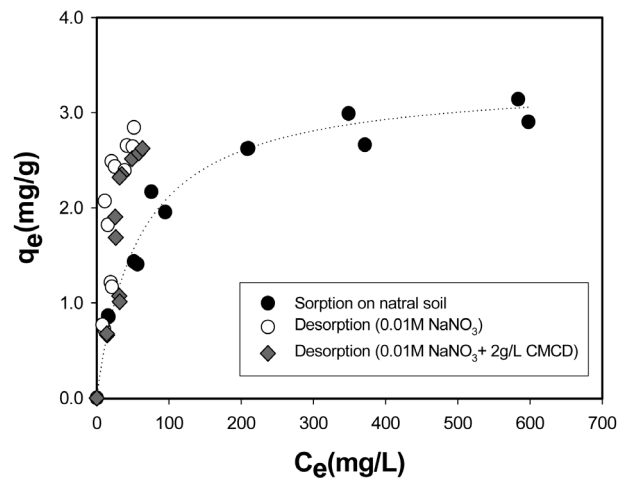


Fig. 7. Desorption isotherm of strontium from natural soil using 0.01 M of NaNO₃ or 0.01 M of NaNO₃ + 2 g/L of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

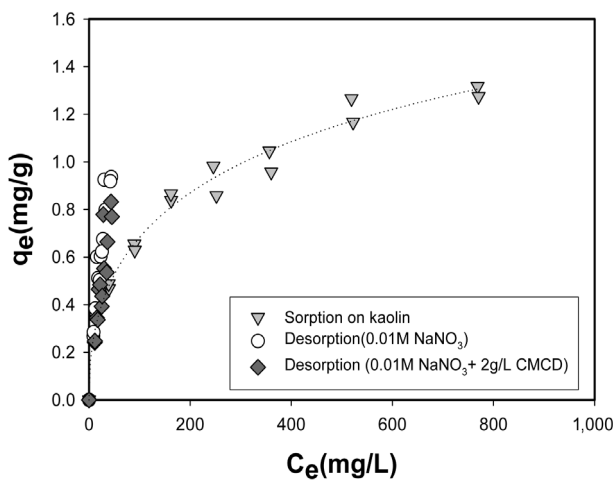


Fig. 6. Desorption isotherm of cobalt from kaolin using 0.01 M of NaNO₃ or 0.01 M of NaNO₃ + 2 g/L of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

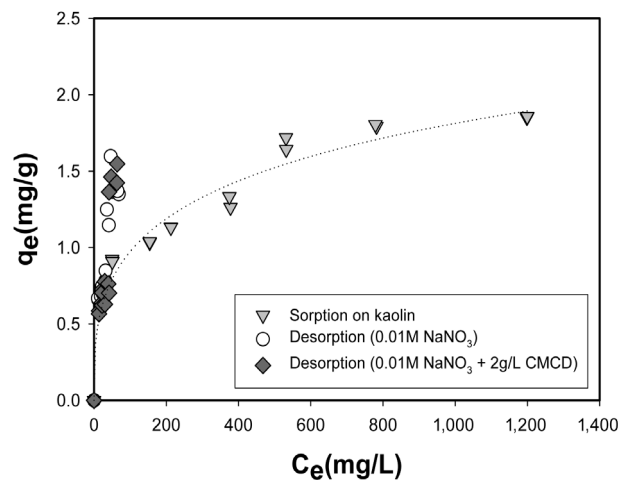


Fig. 8. Desorption isotherm of strontium from kaolin using 0.01 M of NaNO₃ or 0.01 M of NaNO₃ + 2 g/L of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

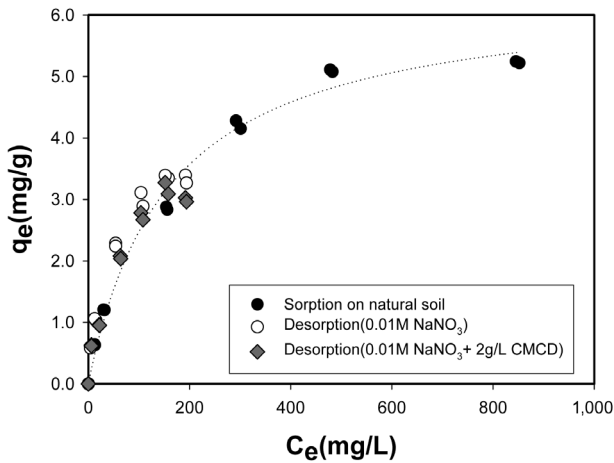


Fig. 9. Desorption isotherm of cesium from natural soil using 0.01 M of NaNO_3 or 0.01 M of NaNO_3 + 2 g/L of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

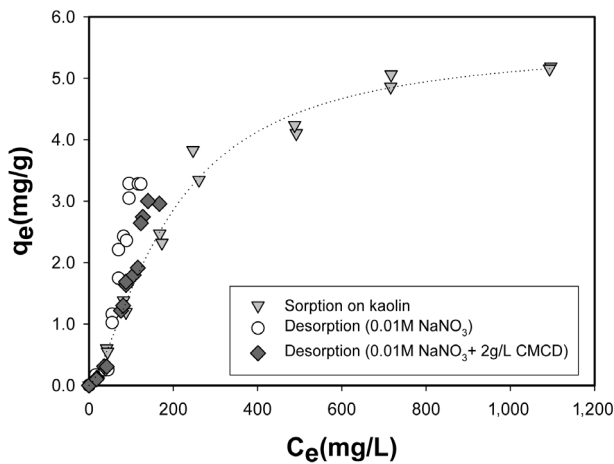


Fig. 10. Desorption isotherm of cesium from kaolin using 0.01 M of NaNO_3 or 0.01 M of NaNO_3 + 2 g/L of CMCD solution at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer

이상이 표면흡착이고, 내부 10 Å 깊이에 흡착되어 존재하는 Cs 이온의 양은 미미하다는 연구결과를 발표하였다. 따라서 탈착속도가 빠르고, 이력현상이 낮은 Cs은 자연토양과 카올린에서의 주된 흡착 메커니즘이 정전기적 인력에 의한 표면흡착인 것으로 보이며, 토양 내부 물질과 결합하여 재결정화되는 Chemi-sorption 형태의 흡착 비율은 그다지 높지 않은 것으로 판단된다. 탈착용액으로 CMCD를 주입한 경우, 3가지 핵종 중금속 모두 탈착량이 증가하고 이력현상이 감소하는 결과를 보였으나, 본 실험에 적용한 CMCD의 농도(2 g/L)에서 현저한 효과를 나타내지는 않았다.

3.3 CMCD 주입량에 따른 탈착 양상

탈착용액으로 NaNO_3 와 CMCD 혼합용액을 사용한 경우 CMCD의 주입량에 따른 핵종 중금속의 탈착 효과를 알아보기 위해 등은 탈착실험에서와 같은 조건 하에서 CMCD의

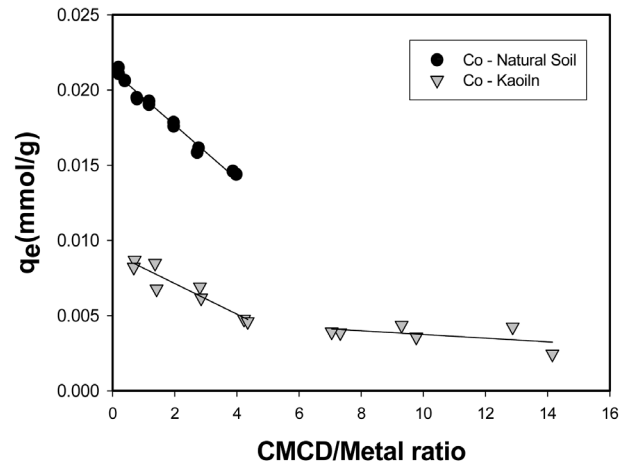


Fig. 11. Effect of CMCD concentration on desorption of cobalt from natural soil and kaolin at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer and 0.01 M of NaNO_3

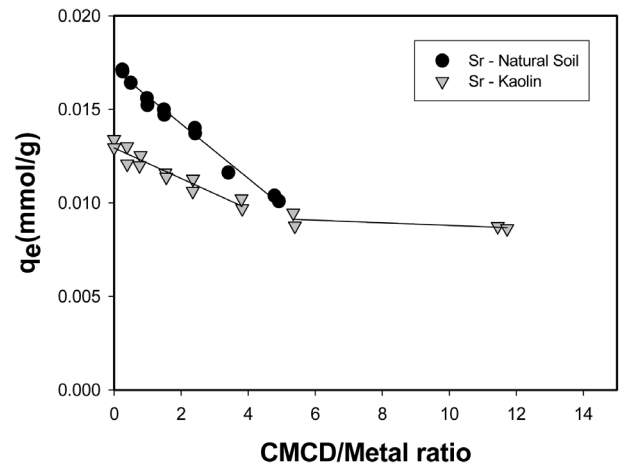


Fig. 12. Effect of CMCD concentration on desorption of strontium from natural soil and kaolin at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer and 0.01 M of NaNO_3

주입량만을 변화시켜 탈착실험을 수행하였다. 이때 CMCD의 주입량에 따른 각 핵종 중금속의 탈착 정도를 정량적으로 평가하고자 흡착 시의 핵종 중금속 농도 대비 CMCD 주입 농도 비율(CMCD/Metal ratio(mol/mol))과 평형상태에서의 흡착량(q_e , mmol/g)으로 결과를 산정하였다(Fig. 11~13).

전반적으로 CMCD의 주입량이 증가함에 따라 Co, Sr 및 Cs의 탈착량이 모두 증가하는 것으로 나타났으며, 카올린에서의 경우는 CMCD/Metal ratio가 증가함에 따라 초기에는 선형적으로 탈착량이 증가하는 경향을 보이다가 이후 CMCD의 주입량이 계속 증가할수록 탈착량의 증가 폭은 감소하여 일정하게 수렴하는 형태를 보였다. 결과적으로 CMCD의 주입량을 계속 증가시키더라도 핵종 중금속이 완전히 탈착되지는 않는 것으로 나타났는데, 이는 각 핵종 중금속이 가지는 탈착저항성(Desorption resistance) 때문인 것으로 판단된다. 또한 Co(Fig. 11)와 Sr(Fig. 12)은 카올린에 비해 자연토양에

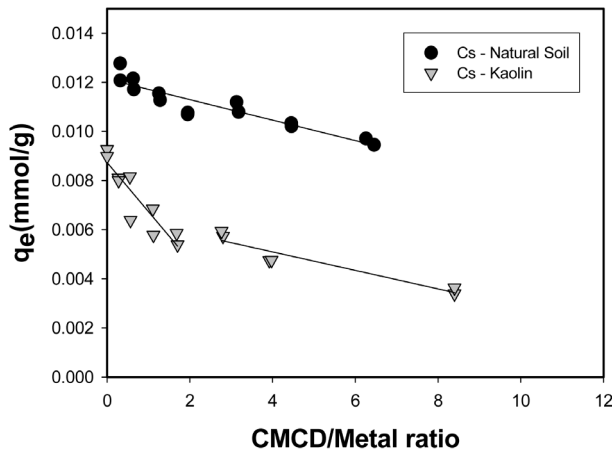


Fig. 13. Effect of CMCD concentration on desorption of cesium from natural soil and kaolin at pH 5.50 with 0.05 M of MES buffer and 0.01 M of NaNO₃

서 CMCD 증가에 따른 탈착효과가 상대적으로 크게 나타난 반면, Cs의 경우(Fig. 13)는 자연토양에서보다 카올린에서 CMCD 증가에 따른 탈착효과가 크게 나타났는데, 이는 카올린에 대한 Cs의 주된 흡착 메커니즘이 표면흡착(Shahwan et al., 1999)으로 흡착강도가 상대적으로 약하고, 쉽게 탈착이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

방사성 핵종 중금속으로 오염된 토양의 복원을 위한 기초연구로서 국내 자연토양 및 카올린에 대한 Co, Sr 및 Cs의 탈착 거동과 특성을 여러 탈착속도 모델에 적용하여 평가하고, 바이오 계면활성제인 CMCD가 핵종 중금속의 탈착에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 탈착속도 실험에서 Co, Sr 및 Cs 모두 1~3시간 이내에 탈착평형에 도달하였으며, 카올린에서의 탈착률이 자연토양에서 보다 높았다. 또한 탈착용액으로 CMCD를 2 g/L 첨가한 경우 탈착률이 5~20%가량 증가하여 핵종 중금속에 대한 CMCD의 탈착효과를 확인할 수 있었고, 핵종 중금속별 탈착률은 Co > Cs > Sr 순이었다.
- (2) 결정계수(r^2)를 기준으로 적용한 탈착속도 모델의 적합도를 평가한 결과, Pseudo-second order kinetic model을 가장 잘 따르는 것으로 평가되었으며, 탈착속도상수($k_{2,d}$)를 기준으로 한 핵종 중금속별 탈착속도는 Cs > Co > Sr 순이었다. 또한 각 핵종 중금속 모두 자연토양에서보다 카올린에서의 탈착속도가 더 빠른 것으로 평가되었

고, CMCD의 주입이 탈착률 증가에는 일관된 효과를 보이지만 탈착속도에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단되었다.

- (3) Co, Sr 및 Cs 모두에서 흡/탈착 간 이력현상이 확인되었으며, 이력현상의 크기는 Sr > Co > Cs의 순으로 탈착속도가 빠를수록 이력현상이 감소하였다. 따라서 탈착속도가 흡/탈착 간 이력현상을 야기하는 주요 요인 중 하나임을 확인할 수 있었다.
- (4) CMCD를 주입한 경우 탈착량이 증가하고 흡/탈착 간 이력현상이 감소하는 경향을 보이긴 하였으나, 과량을 주입하더라도 토양에 흡착된 핵종 중금속을 완전히 탈착시키지는 못하는 것으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

References

1. Brusseau, M. L., Wang, X. and Wang, W. Z. (1997), Simultaneous elution of heavy metals and organic compounds from soil by cyclodextrin, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 4, pp. 1087~1092.
2. Ding, D., Lei, Z., Yang, Y., Feng, C. and Zhang, Z. (2014), Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel(II) hexacyanoferrate(II) functionalized agricultural residue-walnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 270, pp. 187~195.
3. Gil-García, C. J., Rigol, A., Rauret, G. and Vidal, M. (2008), Radionuclide sorption-desorption pattern in soils from Spain, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 66, No. 2, pp. 126~138.
4. Ho, Y. S. and McKay, G. (1998), Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 70, No. 2, pp. 115~124.
5. Hu, B., Fugetsu, B., Yu, H. and Abe, Y. (2012), Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 217, pp. 85~91.
6. Huang, W. and Weber, W. J., Jr. (1997), A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 9, pp. 2562~2569.
7. Jiang, Y., Zhang, H., Li, H., Wu, M., Zhang, S. and Wang, J. (2004), Studies on novel functional β -cyclodextrin and its metal complexes, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 702, No.1-3, pp. 33~37.
8. Lagergren, S. (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1~39.

9. Liu, X., Chen, G. R., Lee, D. J., Kawamoto, T., Tanaka, H. and Chen, M. L. (2014), *Bioresource technology*, Vol. 160, pp. 142~149
10. Mohanambe, L. and Vasudevan, S. (2005), Structure of a cyclodextrin functionalized anionic clay: XRD analysis, spectroscopy, and computer simulations, *Langmuir*, Vol. 21, No. 23, pp. 10735~10742.
11. Nzengung, V. A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R. E. and Voudrias, E. A. (1997), Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 5, pp. 1470~1475.
12. Sar, P., Kazy, S. K. and D'Souza, S. F. (2004) Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 54, No. 2~3, pp. 193~202.
13. Schultz, M. F., Benjamin, M. M. and Ferguson, J. F. (1987), Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid, *Environmental Science & Technology*, Vol. 21, No. 9, pp. 863~869.
14. Shahwan, T., Erten, H. N., Black, L. and Allen, G. C. (1999), TOF-SIMS study of Cs⁺ sorption on natural kaolinite, *Science of The Total Environment*, Vol. 226, No. 2-3, pp. 255~260.
15. Skold, M. E., Thyne, G. D., Drexler, J. W. and McCray, J. E. (2009), Solubility enhancement of seven metal contaminants using carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD), *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 107, No. 3-4, pp. 108~113.
16. Strawn, D. G. and Sparks, D. L. (2000), Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 64, No. 1, pp. 144~156.
17. Verburg, K. and Baveye, P. (1994), Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42, No. 2, pp. 207~220.
18. Wang, X. and Brusseau, M. L. (1995), Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by modified cyclodextrin, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 10, pp. 2632~2635.
19. Wang, X., Yolcubal, I., Wang, W., Artiola, J., Maier, R. and Brusseau, M. (2004), Use of cyclodextrin and calcium chloride for enhanced removal of mercury from soil, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 8, pp. 1888~1892.
20. Weber, W. J., Jr., Huang, W. and Yu, H. (1998), Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments : 2. Effects of soil organic matter heterogeneity, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 31, No. 1-2, pp. 149~165.
21. Willms, C., Li, Z., Allen, L. and Evans, C. V. (2004), Desorption of cesium from kaolinite and illite using alkylammonium salts, *Applied Clay Science*, Vol. 25, No. 3-4, pp. 125~133.