Journal of the Korean Chemical Society
2022, *Vol. 66, No. 2*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2022.66.2.78

산활성 점토를 이용한 수중의 방사성 핵종 Cs^+ 흡착 제거

이재성 · 김수진 · 김예은 · 김성윤 · 김 은† · 유건상*
안동대학교 응용화학과
†경북과학고등학교
(접수 2021. 8. 23; 게재확정 2021. 9. 11)

Adsorptive Removal of Radionuclide Cs^+ in Water using Acid Active Clay

Jae Sung Lee, Su Jin Kim, Ye Eun Kim, Seong Yun Kim, Eun Kim†, and Keon Sang Ryoo*
*Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 36729, Korea. *E-mail: ksr@andong.ac.kr*
†Gyeongbuk Science High School, Pohang 37646, Korea.
(Received August 23, 2021; Accepted September 11, 2021)

요 약. 천연 백토를 6 M의 황산에 넣어 80 °C의 온도로 기계적 교반하에서 6시간 동안 가열하여 처리 한 산활성 점토를 수중의 세슘 이온(Cs^+)의 제거를 위한 흡착제로서 사용하였다. 천연 백토와 산활성 점토의 물리·화학적 변화를 X-선 형광분광기, 비표면적 분석기, 그리고 에너지 분산형 X-선 분광기를 이용하여 관찰하였다. 천연 백토를 산으로 처리 하는 동안, 천연 백토를 구성하고 있는 결정 격자로부터 Al_2O_3, CaO, MgO, SO_3 and Fe_2O_3가 일부분 용해되고 결과적으로 활성 부위와 더불어 기공의 부피와 비표면적의 증가를 초래하였다. 산활성 점토는 천연 백토에 비해 비표면적과 기공의 부피가 2배 정도 높았다. 산활성 점토에 의한 Cs^+ 흡착은 1 분 내에 가파르게 증가하였고 60 분에 이르렀을 때 평형에 도달하였다. 25 mg L^{-1}의 Cs^+ 농도에서, 96.88%의 흡착 효율이 산활성 점토에 의해 성취되었다. Cs^+의 흡착 데이터를 흡착 등온선과 반응속도 모델에 도입하였다. 산활성 점토에 의한 Cs^+ 흡착 거동은 Langmuir 등온선에 잘 적용되었고 Langmuir의 등온선 계수인 Q는 10.52 mg g^{-1}이 되는 것으로 밝혀졌다. 산활성 점토/물 계에서 Cs^+ 흡착은 더 높은 상관계수 R^2과 실험값 $q_{e,exp}$과 계산값 $q_{e,cal}$ 의 근접으로 인해서 유사 일차 반응속도보다는 유사 이차 반응속도에 적합하였다. 연구의 전체적인 결과들은 산활성 점토가 수중으로부터 Cs^+을 제거하는데 효율적인 흡착제로 사용될 수 있다는 보였다.

주제어: 흡착제, 산활성 점토, Cs^+, 흡착, 등온선

ABSTRACT. Natural white clay was treated with 6 M of H_2SO_4 and heated at 80°C for 6 h under mechanical stirring and the resulting acid active clay was used as an adsorbent for the removal of Cs^+ in water. The physicochemical changes of natural white clay and acid active clay were observed by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), BET Surface Area Analyser and Energy Dispersive X-line Spectrometer (EDX). While activating natural white clay with acid, the part of Al_2O_3, CaO, MgO, SO_3 and Fe_2O_3 was dissolved firstly from the crystal lattice, which bring about the increase in the specific surface area and the pore volume as well as active sites. The specific surface area and the pore volume of acid active clay were roughly twice as high compared with natural white clay. The adsorption of Cs^+ on acid active clay was increased rapidly within 1 min and reached equilibrium at 60 min. At 25 mg L^- of Cs^+ concentration, 96.88% of adsorption capacity was accomplished by acid active clay. The adsorption data of Cs^+ were fitted to the adsorption isotherm and kinetic models. It was found that Langmuir isotherm was described well to the adsorption behavior of Cs^+ on acid active clay rather than Freundlich isotherm. For adsorption Cs^+ on acid active clay, the Langmuir isotherm coefficients, Q, was found to be 10.52 mg g^{-1}. In acid active clay/water system, the pseudo-second-order kinetic model was more suitable for adsorption of Cs^+ than the pseudo-first-order kinetic model owing to the higher correlation coefficient R^2 and the more proximity value of the experimental value $q_{e,exp}$ and the calculated value $q_{e,cal}$. The overall results of study showed that acid active clay could be used as an efficient adsorbent for the removal of Cs^+ from water.

Key words: Adsorbent, Aid active clay, Cs^+, Adsorption, Isotherm

INTRODUCTION

세슘(Cs)은 폴루사이트(pollucite, $(Cs,Na)_2Al_2Si_4O_{12}$)) 광석에서 주로 염의 형태로 생산되며 연간 전세계 생산량은 약 30 톤 정도로 추산된다.[1] 세슘의 용도는 석유나 천연가스 시추, 빛 에너지를 전기로 바꾸는 광전지와 광전자 장치, 식품 멸균, 암 치료의 방사선 원 등이다. 특별히 세슘의 동위원소 중 방사성 동위원소 ^{137}Cs은 자연계에 거의 존재하

지 않고 원자력 발전이나 핵무기의 사용에서 거의 전량 발생되고 있어 방사능 유출사고의 지표로 활용되고 있다. 불행하게도 생물체는 비방사성 원소인 자연 상태의 ^{133}Cs과 방사성인 핵분열 생성물 ^{137}Cs를 구별하지 못한다. 세슘의 생물학적 성질은 포타슘(K)과 비슷하여 생물체는 세슘을 필수 원소인 포타슘으로 오인하며 여러 단계의 먹이 사슬을 통해 생물체에 농축된다.[2] ^{137}Cs은 2011년 3월 발생한 일본 후쿠시마 원자력 발전소의 사고와 관련되어 자주 언급되고 있으며 방사성 핵분열 생성물 중 인체에 각종 암, 전신마비, 불임증을 유발하여 유해성이 큰 것으로 알려져 있다. 후쿠시마 원전 사고 기간 동안 유출된 ^{137}Cs의 전체 양은 15~30 PBq의 범위를 갖는 것으로 추산된다.[3]

액체 방사성 폐기물 내 Cs^+을 처리하기 위한 방법으로 전기응고 공정,[4] 역삼투 여과,[5] 막 증류,[6] 이온교환,[7] 흡착,[8] 전기화학 분리[9,10] 등이 단독으로 또는 몇가지 방법을 조합하여 적용되어 왔다. Cs^+을 폐방사선 액으로부터 제거하기 위한 기술 중에서 흡착은 경제적이고, 다용도이며, 그리고 조작이 편리한 것으로 판명되고 있다. 현재까지 소개되 온 흡착제로는 핵심소재(아크릴산 중합반응)에 염료나 물감으로 사용되는 프러시안 블루(Prussian blue)를 합성한 흡착제,[11,12] 암모늄기둥 몽모리론라이트/사산화삼철(ammonium-pillared montmorillonite/Fe_3O_4) 복합체,[13] 크라운 에테르 고종 신 분류 결합체(crown ether immobilized new class conjugate),[14] 철 인식 하이드로겔(iron-recognizable hydrogels) 흡착제[15] 등이 방사선 폐액으로부터 Cs^+ 흡착을 위한 재료로 널리 알려져 있다. 이 흡착제들은 Cs^+ 제거에 매우 효과적인 것으로 알려져 있으나, 흡착제 제조를 위한 비용과 공정의 유연성 등이 단점으로 지적되어 왔다. 이에 대한 대안으로 수중의Cs^+을 제거하기 위해 값이 싸고 안정적으로 수급이 가능하고 환경친화적인 흡착제의 도입이 필요한 실정이다.

천연 점토는 그들의 층 구조에서 많은 양이온 교환 능력을 제공함으로서 수중으로부터 Cs^+를 제거하기 위한 흡착제로의 가능성이 있다고 보고되고 있다.[16] 그러나 일반적으로 천연 점토 그 자체로는 수중으로부터 Cs^+를 제거하기에는 비교적 낮은 흡착 효율을 보였다. 그리하여 활성화를 통해서 천연 점토의 흡착 능력을 향상시키기 위한 과정이 필요하다. 활성화를 위한 가장 적절한 방법 중의 하나는 산처리 공정이다. 산처리에 의해 천연 점토는 구조나 조직의 변화를 거쳐 Cs^+의 흡착 효율을 증가시킬 수 있다고 본다.

본 연구는 포항 인근 해역에 산재되어 있는 천연 백토(natural white clay)를 산으로 활성화 시킨 흡착제(산활성 점토)를 이용하여 수중에 있는 Cs^+를 제거할 수 있는 가능성을 탐구하고자 하였다. 이를 위해 접촉시간, 흡착제의 양, 흡착질의 농도와 같은 다양한 실험 조건 별로 흡착을 시행한 후 흡착등온식과 반응속도식을 이용하여Cs^+의 흡착 특성을 해석하였다.

EXPERIMENTAL

산활성 점토는 경북 포항시 인근 해역에서 수거한 천연 백토 60 g에 600 mL의 황산(6 M)을 넣어 기계적인 교반하에 80 ºC에서 6 h 동안 가열하여 만들었다. 교반 후 산활성 점토는 황산 이온을 제거하기 위해서 증류수로 여러 번 세척하였고 흡착 실험에 앞서105 ºC 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 산활성 점토의 균질화를 위하여 막자사발과 표준체를 사용하여 10 um 이하의 입자를 선별한 후 본 연구를 위한 흡착제로 사용하였다. 천연백토와 산활성 점토의 무기산화물의 조성과 함량은 X-선 형광분석기(XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan), 성분 원소들과 그들의 함량은 에너지 분산형 X-선 분광기(EDX, X-MaxN, Oxford, UK), 그리고 비표면적, 총 세공부피, 세공 크기는 비표면적 분석기(BET, 3 Flex, Micrometrics, Atlanta, USA)로 각각 조사하였다. 산활성 점토에 의한 수중의 Cs^+의 흡착 능력을 평가하기 위해 CsCl(대정화금, 시흥시, 경기도, 한국) 시약을 구입한 후 증류수에 녹여 표준 용액(Cs^+; 1000 mg L^-)을 제조하였다. 이 후 산활성 점토(0.5 g~5.0 g) 각각을 25 mg L^- ~100 mg L^-로 되어 있는 Cs^+ 용액 100 mL에 첨가하고 Jar tester(Lab Tech, Korea)를 이용하여 용액을 200 rpm으로 교반하면서 흡착 반응시간 별로 일정량의 용액을 채취하였다. 채취한 용액은 GF/C(0.45 μm) 필터로 여과 한 다음 원심분리 시킨 후 상등액의 Cs^+ 농도를 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP/AES, Flame Modula S, Spectro, Kleve, Germany)를 이용하여 측정하였다. 또한 pH meter(Radiometer, PHM 250 ion analyser, Woonsocket, USA)를 사용하여 반응시간에 따른 pH 변화를 관찰하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

X-선 형광분석

X-선 형광 분석기를 이용하여 천연 백토와 산활성 점토의 산화물과 그들의 함량을 *Table* 1에 나타내었다. 알루미나(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 삼산화황(SO_3) 그리고 산화철(Fe_2O_3)이 천연 백토와 산활성 점토의 대부분을 차지하였다. 표에서 보듯, 산활성 점토의 MgO, Al_2O_3, K_2O, CaO and Fe_2O_3의 무게(%)는 천연 백토에 비해 감소되었음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 천연 백토의 산처리 시 천연 백토의 Mg^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} and Ca^{2+}과 같은 양이온들이 수소 이온(H^+)를 갖는 구조로 치환되어 표면 산성(surface

***Table* 1.** Mineral oxides and their content of natural white clay and acid active clay (wt.%) by XRF

	Natural acid white clay (mass %)	Acid activated clay (mass %)
F	0.3935	0.3794
Na_2O	2.970	1.084
MgO	1.821	0.6559
Al_2O_3	19.44	12.34
SiO_2	30.80	72.97
P_2O_5	0.5625	0.0603
SO_3	13.38	2.486
Cl	0.0143	-
K_2O	1.825	1.255
CaO	4.653	2.834
TiO_2	1.361	2.255
V_2O_5	0.0867	-
Cr_2O_3	0.0229	-
MnO	0.4670	0.0177
Fe_2O_3	21.98	3.444
Co_2O_3	0.0010	-
NiO	0.0135	-
ZnO	0.0618	-
Rb_2O	-	0.0038
SrO	0.0945	0.0726
Y_2O_3	0.0193	-
ZrO_2	0.0316	0.0186
BaO	-	0.1241

acidity)을 증가시켜 새로운 기공의 결과를 낳는다고 추측된다. 결과적으로 산활성 점토는 수소이온으로 포화됨으로서 산성의 성질을 보이며 천연 백토에 비해서 더 나은 흡착 능력을 나타낼 수 있다고 여겨진다.

비표면적, 총세공부피, 세공크기

활성탄, 천연 백토, 산활성 점토의 비표면적, 총세공부피, 기공 크기, 그리고 pH의 분석결과를 *Table* 2에 나타내었다. 산활성 점토의 비표면적(196.57 $m^2\ g^{-1}$)과 총세공부피(0.27 $cm^3\ g^{-1}$)는 상업적으로 판매되는 활성탄에 비해서는 낮은 수치를 보였으나 천연 백토에 비해서는 대략 2배 정도 증가되었다. 이러한 이유는 천연 백토가 산처리에 의해서 활성화되는 동안, 산은 우선적으로 천연 백토의 결정 격자로부터 Al_2O_3, CaO, MgO and Fe_2O_3의 일부분을 용해시켜 결정구조의 기공을 열리게 하여 활성 부위(active sites) 뿐만 아니라 비표면적이나 기공의 부피를 증가시키는 결과를 낳게한다.

EDX 분석

EDX에 의한 천연 백토와 산활성 점토의 원소 성분들에 대한 질량 %를 *Table* 3에 나타내었다. 천연 백토와 산활성 점토를 구성하고 있는 주요 원소는 O, Al, Si, S, 그리고 Fe이었다. 천연 백토에 비해 산활성 점토의 Al, S, Ca, Fe의 질량(%)은 매우 낮은 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 천연 백토를 황산으로 처리 시 위 원소들이 다른 원소들보다 쉽게 용출되며 천연 백토의 결정 격자의 변형을 야기시켜 증가된 비표면적뿐만 아니라 미기공(micropore)과 중기공(mesopore)의 형성을 이끌어 낸다고 설명할 수 있다.

주입량에 따른 흡착량

Fig. 1은 Cs^+ 농도를 50 mg L^-로 고정시키고 산활성 점토의 주입량(0.5, 1.0, 2.5, 5.0 g)을 달리하여 접촉 시간에 따른 용액에 남아 있는 Cs^+의 양을 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯, 산활성 점토의 주입량에 관계 없이, 접촉 시간 1 분에서 용액에 남아 있는 Cs^+의 양은 급격히 감소하였고 이후 시간이 경과함에 따라 평형상태에 도달하여 곡선은 대체적으로 완만한 양상을 나타내었다. *Fig.* 2는 60분의 평형 시간에서 산활성 점토 주입량에 따른 Cs^+의 흡착 효율을 나타낸 것으로, 0.5 g일 때 85.38%, 1.0 g 95.2%, 2.5 g 96.38%, 5.0 g 97.14%로 증가하는 경향을 나타냈지만 주입량을 증

***Table* 2.** Textural properties of activated charcoal, natural white clay and acid active clay

Adsorbent	BET surface area ($m^2\ g^{-1}$)	Total pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)	Average pore diameter[a] (Å)	pH
Activated charcoal	1258.62	0.52	16.55	6.9
Acid white clay	78.98	0.17	84.40	6.4
Acid active clay	196.6	0.27	55.00	2.9

[a]4V/A by BET.

***Table* 3.** The weight percentages for elemental composition of natural white clay and acid active clay

	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu
	(mass %)										
Acid white clay	54.5	2.54	1.22	9.23	11.4	4.60	0.94	2.37	0.76	11.5	1.00
Acid active clay	58.9	1.25	-	5.45	28.9	0.80	0.81	1.33	0.68	1.87	-

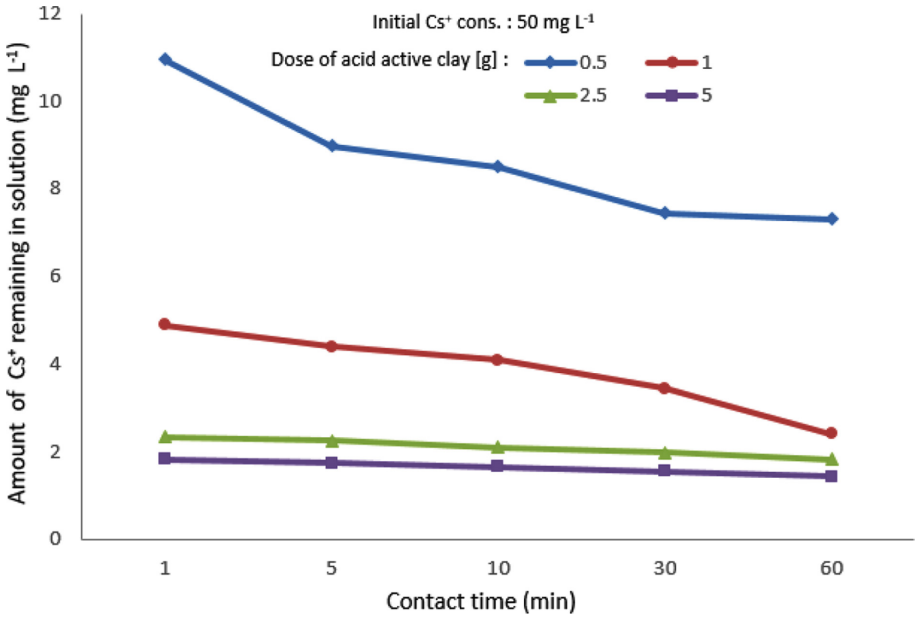


***Figure* 1.** Amount of Cs^+ remaining in solution with dose of acid active clay.

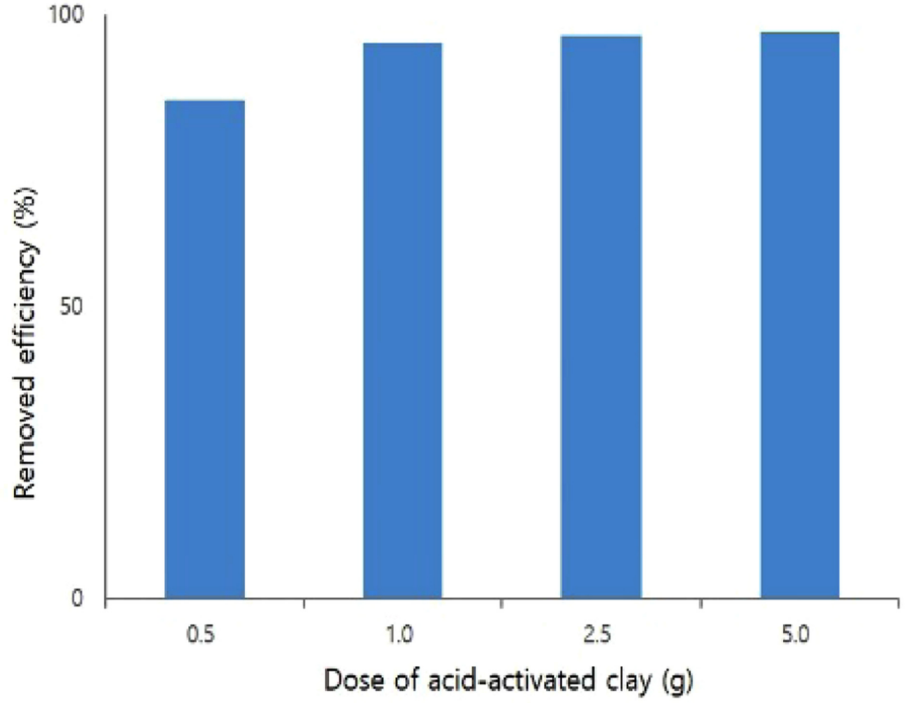


***Figure* 2.** Adsorption efficiency of Cs^+ with dose of acid active clay.

가시켜도 흡착 효율은 비례적으로 향상되지는 않았다. 즉, 산활성 점토를 이용하여 Cs^+ 흡착 시 일정 농도의 Cs^+ 용액에 적정한 주입량의 사용이 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 활성탄의 경우에는 주입량을 증가시켜도 수중으로부터 Cs^+의 흡착을 전혀 보이지 않았다.

농도에 따른 흡착량

Fig. 3은 산활성 점토의 주입량(1.0 g)을 고정시키고 Cs^+의 농도를 (25, 50, 75, 100 mg L^-)를 변화시켜 접촉 시간에 따른 용액에 남아 있는 Cs^+의 양을 나타낸 그림이다. 결과적으로, Cs^+의 농도를 100 mg L^-에서 25 mg L^-로 감소시킴에 따라

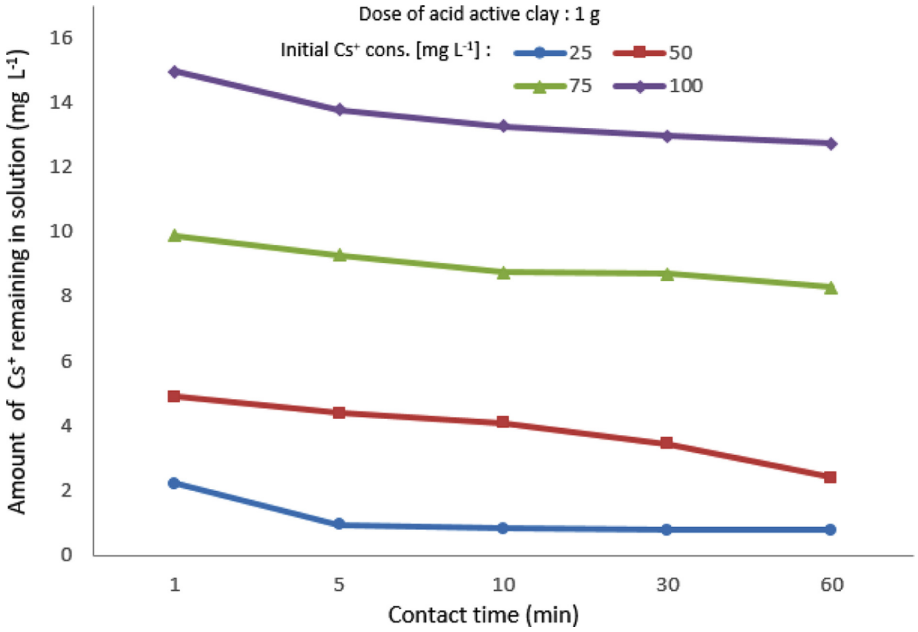


***Figure* 3.** Amount of Cs^+ remaining in solution with initial Cs^+ concentration.

Cs^+의 흡착량은 높은 경향을 보였다. *Fig.* 4에서 보는 바와 같이, 60 분의 평형 시간에서 25 mg L^-의 Cs^+ 농도의 경우 96.88%, 50 mg L^- 95.20%, 75 mg L^- 88.96%, 100 mg L^- 87.27%의 흡착 효율을 각각 나타내었다.

흡착등온식

흡착등온 모델은 일정 온도에서 흡착제와 흡착질이 흡착평형에 도달되었을 때 흡착제에 의한 흡착질의 제거 가능한 최대 흡착량과 친화도와의 관계를 나타낸다. 흡착제의 성능은 흡착등온식 인자들의 비교를 통해 알 수 있으며, 이를 위해 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식을 적용하여 산활성 점토의 흡착 성능을 측정하였다. 흡착량은 흡착실험이 완료된 후 용액 중에 잔류하는 흡착질의 농도를 측정하고 아래에 나타낸 식 (1)을 이용하여 구하였으며, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용하였다.

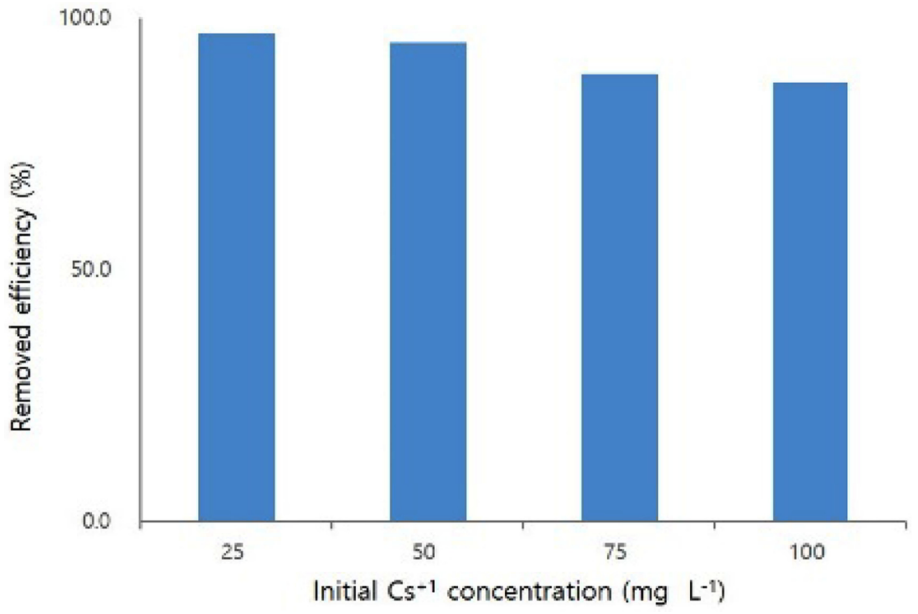


***Figure* 4.** Adsorption efficiency of Cs^+ with with initial Cs^+ concentration.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

여기서, q_e: 평형 상태에서 흡착제 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_0: 흡착질의 초기 농도(mg L^{-1}), C_e: 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg L^{-1}), V: 용액의 부피(L), W: 흡착제의 주입량(g).

Freundlich 흡착등온식은 흡착질이 흡착제의 비균질 표면에 다분자층을 형성한다는 가정하에 만들어진 식으로 $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$로 정의되며 양변에 로그를 취하여 1차식으로 변형할 수 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \quad (2)$$

여기서, K_F는 흡착제의 흡착능(mg/g)에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능력이 양호함을 의미하며, n은 흡착 친화력의 크기를 나타낸다.

Langmuir 흡착등온식은 흡착제의 각 활성 자리는 하나의 흡착질과 결합하고 이웃하는 활성 자리 사이에는 어떤 상호 인력도 작용하지 않는다는 모델로 Langmuir 흡착은 단분자층 흡착을 나타낸다. Langmuir 흡착 등온식은 다음 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_e}{q} \quad (3)$$

여기서, Q는 흡착제의 최대 흡착량(mg/g), K_L은 흡착제에 대한 흡착질의 친화도를 나타내는 Langmuir 상수를 나타낸다.

Fig. 5와 6은 실온에서 산활성 점토에 의한 수중의 Cs^+의 흡착 거동을 Freundlich와 Langmuir 흡착등온모델에 적용한 그래프이다. 일반적으로 R^2(상관계수 값)는 회귀직선식의 적합도를 나타내는 척도로 1에 가까운 수치가 모델에 적합하다는 것을 나타낸다. 산활성 점토에 대해 Freundlich와 Langmuir 흡착 등온식의 상관계수 값은 각각 0.9722와 0.9901를 나타내었다. 따라서 상관계수 값이 1에 가까운 Langmuir 흡착등온선이 산활성 점토에 대한 Cs^+의 등온흡착 거동을 더 잘 나타내고 있다.

이들의 흡착등온선으로부터 Freundlich 상수 $\log K_F$와 $1/n$, Langmuir 상수 Q와 K_L을 각각 계산하여 이들의 수치를 *Table* 4에 나타내었다.

Freundlich와 Langmuir 상수인 $1/n$과 K_L은 흡착질에 대

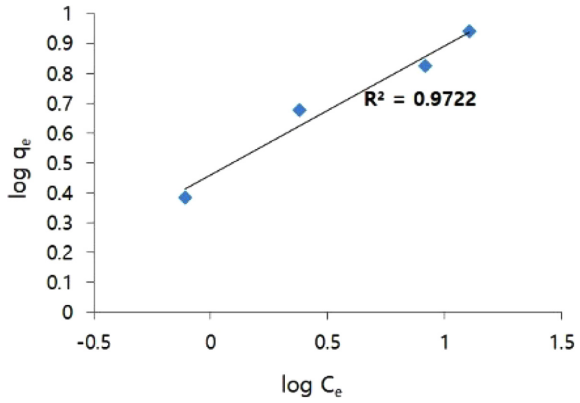


***Figure* 5.** Freundlich isotherm of Cs^+ onto acid active clay.

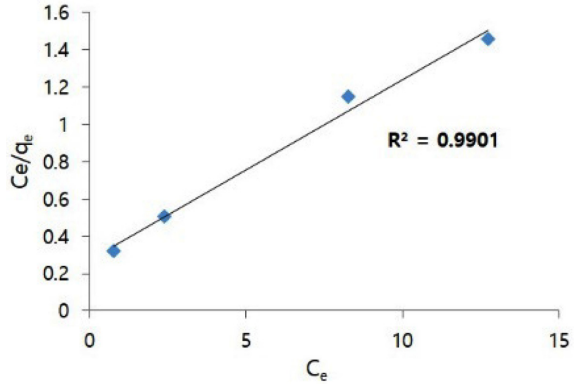


***Figure* 6.** Langmuir isotherm of Cs^+ onto acid active clay.

한 흡착제의 친화도(adsorbent affinity)를 나타내며 일반적으로 0.1에서 0.5이하일 때 흡착제에 의한 흡착이 효과적이며 2 이상일 경우에는 난흡착성을 나타낸다. *Table* 4에서 보듯, 물/산활성 점토 계에서 Cs^+의 흡착에 대한 Freundlich와 Langmuir 상수 $1/n$과 K_L의 값은 0.59과 0.38을 나타내어 수중에서 산활성 점토에 의해 Cs^+가 비교적 효과적으로 흡착된다는 것을 알 수 있었다. Langmuir 상수 K_L은 표준상태에서 식 (4)와 같이 Gibbs free energy와 관계가 있다. 여기서 R은 이상기체상수(8.314 J/mol·K)이며, T는 온도(298.15 K)이다.

$$G = -RT \ln(1000K_L) \quad (4)$$

식 (4)에 대입하여 산출된 ΔG = -14.7 kJ/mol으로서 ΔG가 음의 값을 보여 물/산활성 점토 계에서 Cs^+의 흡착은 자발

***Table* 4.** Freiundlich and Langmuir constants

Adsorbent	Adsorbate	Freundlich constants		Langmuir constants	
		K_F (mg g^{-1})	$1/n$	Q (mg g^{-1})	K_L
Acid active clay	Cs^+	2.80	0.59	10.52	0.38

적인 정반응을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 수중으로부터 Cs^+의 흡착에 대한 산활성 점토의 Freundlich와 Langmuir 상수 K_F과 Q와 값은 각각 2.81 mg g^-과 10.52 mg g^-을 각각 나타내었다.

흡착 반응속도

흡착 반응속도는 흡착 공정을 실제로 활용하고자 할 때 장치나 운영비에 직접적인 영향을 주는 접촉 시간과 용기의 크기를 결정하는데 사용되는 단위 시간 당 흡착질의 흡착량을 제공한다. 본 연구에서는 산활성 점토의 주입량을 변화시켜 Cs^+의 흡착을 속도론적으로 해석하기 위해서 일반적으로 사용되는 유사 1차와 유사 2차 반응속도식을 적용하여 흡착 특성을 해석하였다. 유사 1차 반응속도식은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있으며,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{5}$$

식 (5)를 식 (6)과 같이 log 함수 형태인 직선식으로 나타낼 수 있다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{6}$$

여기서, k_1는 유사 1차 속도상수(min^{-1}), q_t는 시간 t에서의 흡착질에 흡착된 흡착질의 흡착량(mg g^{-1}), q_e는 평형에서 흡착질에 흡착된 흡착질의 흡착량(mg g^{-1})을 나타낸다.

식 (6)을 이용하여 k_1과 q_e는 $\log(q_e\text{-}q_t)$의 직선희귀식의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

유사 2차 반응속도식은 일반적으로 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{7}$$

식 (7)은 식 (8)와 같이 직선식으로 전환할 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{8}$$

여기서 k_2는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)를 나타내며, q_t와 q_e는 유사 1차식과 동일하다.

식 (8)을 이용하여 t와 t/q_t의 관계를 직선 희귀식으로 나타낼 수 있으며 직선의 기울기는 $1/q_t$, 절편은 $1/k_2q_e^2$이다.

Fig. 7과 8 그리고 *Table* 5에 산활성 점토 주입량 변화에 따른 Cs^+ 흡착 실험의 데이터를 유사 1차와 유사 2차 반응속도식에 대입하여 얻은 그림과 반응속도 상수의 수치를 나타내었다. 유사 2차 반응속도식에서 선형계수 R^2 값이 유사 1차식에 비해 더 높은 값을 나타내었고 계산값 $q_{e,cal}$는 실험값인 $q_{e,exp}$과 유사한 값을 보여 이는 산활성 점토를 이용하여 Cs^+를 제거할 경우 반응속도는 유사 2차식 모델에

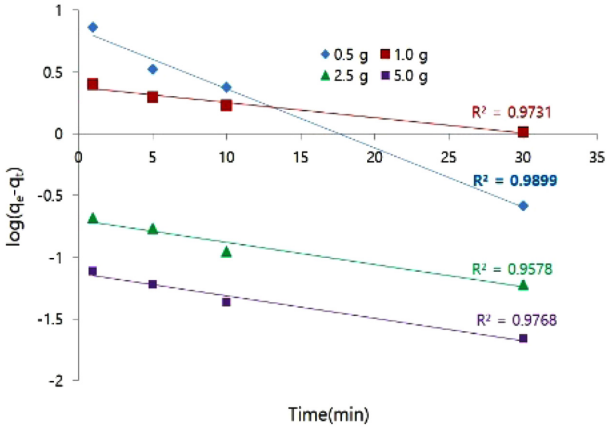


***Figure* 7.** Pseudo-first-order kinetics of Cs^+ adsorption with change of dosage.

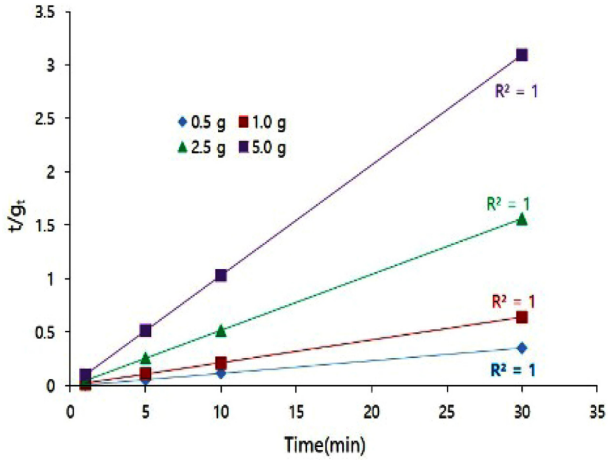


***Figure* 8.** Pseudo-second-order kinetics of Cs^+ adsorption with change of dosage.

***Table* 5.** Adsorption kinetic variables for adsorption of Cs^+ onto acid activated clay

Adsorbent	Adsorbate	Dosage (g)	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	Pseudo-first-order kinetic model		Pseudo-second-order kinetic model	
				$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})
Acid active clay	Cs^+ (50 mg L^{-1})	0.5	8.54	9.65	0.20	8.31	0.41
		1.0	4.76	10.70	0.06	4.57	1.75
		2.5	1.93	5.07	0.05	1.91	8.86
		5.0	0.97	1.90	0.03	0.97	22.60

더 적합하다는 것을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 또한 산활성 점토 주입량 변화에 Cs^+ 흡착 실험의 데이터를 유사 1차와 2차 속도식을 적용하여 k_1과 k_2를 산출한 결과 산활성 점토의 주입량이 증가시키면 반응속도 상수 값도 증가한다는 것을 관찰할 수 있었다.

CONCLUSION

본 연구는 천연 백토를 황산(6 M)에 넣어 80 ºC의 온도로 6시간 동안 가열하여 얻은 산활성 점토를 이용하여 수중의 Cs^+를 제거할 수 있는지에 대한 가능성을 탐구하였다. 천연 백토와 산활성 점토의 화학적 조성을 비교한 바, 산활성 점토의 MgO, Al_2O_3, K_2O, CaO and Fe_2O_3의 무게(%)가 천연 백토에 비해 감소되었음을 알 수 있었다. 산으로 처리된 천연 백토는 일부분의 양이온들이 용출되어 수소 이온(H^+)를 갖는 구조로 치환되며 표면 산성(surface acidity)을 증가시키고 기공 부피와 비표면적을 증가시키는 효과를 낳았다. 산활성 점토는 상업적으로 생산되는 활성탄에 비해 비표면적은 매우 낮았으나, 천연 백토에 비해서는 2배 정도 비표면적과 기공의 부피가 증가하였다. 산활성 점토에 의한 Cs^+ 흡착은 농도나 주입량에 관계 없이 1 분 이내에 가파르게 상승하였으며 60분경에 이르렀을 때 평형에 도달하였다. 산활성 점토의 주입량을 0.5 g부터 5.0 g까지 증가하였을 때의 Cs^+의 흡착 효율은 서서히 증가하여 97.14%에 이르렀다. 초기 Cs^+ 농도를 25 mg L^-에서 100 mg L^-까지 증가시킴에 따라 산활성 점토의 Cs^+ 흡착 효율은 96.88%에서 87.27%로 낮아졌다. Cs^+의 흡착 데이터를 흡착 등온선에 도입한 결과 산활성 점토에 의한 Cs^+ 흡착거동은 Freundlich에 비해 Langmuir 등온선에 잘 적용되었고 Langmuir의 등온선 상수인 Q는 10.52 mg/g을 나타내었다. 산활성 점토에 의한 Cs^+의 흡착 반응속도는 더 높은 상관계수 R^2와 실험값 $q_{e,exp}$과 계산값 $q_{e,cal}$의 근접 함으로 인해 유사 일차 반응속도보다는 유사 이차 반응속도에 적합하였다.

Acknowledgements. This research was supported by the Basic Science Research Program (NRF-2019R1F1A1042413) through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology.

REFERENCES

1. Kim, S. C.; Lee, B. H. *J. of Radiation Protection and Research* **1985**, *10*(1), 3.
2. Kim, L. J.; Choi, S. S.; Lee, S. *Appl. Chem. Eng*. **2018**, *29*(2), 127.
3. Lee, E.; Lee, K.; Kim, K.; Kim, I.; Chung, D.; Moon, J. *J. Nuclear Fuel Cycle and Waste Technol.* **2015**, *13*(3), 171.
4. Kamaraj, R.; Vasudevan, S. *Che. Eng. Res. Des*. **2015**, *93*, 522.
5. Ding, S.; Yang, Y.; Liu, H.; Hou, L. *J. Hazard. Mater*. **2015**, *294*, 27.
6. Jia, F.; Wang, J. *Prog. Nucl. Energy* **2017**, *98*, 293.
7. Pavel, C. C.; Popa, K. *Chem. Eng. J*. **2014**, *245*, 288.
8. Khandaker, S.; Kuba, T.; Kamida, S.; Uchikawa, Y. *J. Environ. Chem. Eng*. **2017**, *5*, 1456.
9. Chen, R.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Asai, M.; Fukushima, C.; Kurihara, M.; Watanabe, M.; Arisaka, M.; Nankawa, T. *Electrochem. Commun*. **2012**, *25*, 23.
10. Zheng, Y.; Qiao, J.; Yuan, J.; Shen, J.; Wang, A.; Niu, L. *Electrochim. Acta*. **2017**, *257*, 172.
11. Chen, G. R.; Chang, Y. R.; Liu, X.; Kawamoto, T.; Tanaka, H.; Parajuli, D.; Kawatsu, T.; Kobayashi, T.; Chen, M. L.; Lo, Y. K.; Lei, Z.; Lee, D. J. *Sep. Purif. Technol*. **2017**, *172*, 147.
12. Chen, G. R.; Chang, Y. R.; Liu, X.; Kawamoto, T.; Tanaka, H.; Parajuli, D.; Chen, M. L.; Lo, Y. K.; Lei, Z.; Lee, D. J. *Sep. Purif. Technol*. **2015**, *153*, 37.
13. Zheng, X.; Dou, J.; Yuan, J.; Quin, W.; Hong, X.; Ding, A. *J. Environ. Sci*. **2017**, *56*, 12.
14. Awual, M. R.; Yaita, T.; Taguchi, T.; Shiwaku, H.; Suzuki, S.; Okamoto, Y. *J. Hazard. Mater*. **2014**, *278*, 227.
15. Yu, H. R.; Hu, J. Q.; Liu, Z.; Ju, X. J.; Xie, R.; Wang, W.; Chu, L. Y. *J. Hazard. Mater*. **2017**, *323*, 632.
16. Lu, H.; Luan, M.; Zhang, J. *Applied Clay Science* **2010**, *50*, 99.