

석탄회로 합성한 제올라이트에 의한 Sr(II) 및 Cs(I) 이온의 제거 특성

감 상 규^{*} · 이 동 환^{**} · 문 명 준 · 이 민 규
부경대학교 화학공학부 · 제주대학교 토목환경공학전공 · 동의대학교 물질과학부
(2003년 8월 7일 접수; 2003년 10월 25일 채택)

Removal Characteristics of Strontium and Cesium Ions by Zeolite Synthesized from Fly Ash

Sang-Kyu Kam^{*}, Dong-Whan Lee^{**}, Myung-Jun Moon and Min-Gyu Lee

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea*

***Division of Material Science, Dongeui University, Busan 614-714, Korea*

(Manuscript received 7 August, 2003; accepted 25 October, 2003)

The adsorption behaviors of strontium and cesium ions on fly ash, natural zeolites, and zeolites synthesized from fly ash were investigated. The zeolites synthesized from fly ash had greater adsorption capabilities for strontium and cesium ions than the original fly ash and natural zeolites. The maximum adsorption capacity of synthetic zeolite for strontium and cesium ions was 100 and 154 mg/g, respectively. It was found that the Freundlich isotherm model could fit the adsorption isotherm. The distribution coefficients (K_d) for strontium and cesium ions were also calculated from the adsorption isotherm data. The distribution coefficients decreased with increasing equilibrium concentration of strontium and cesium ions in solution. By studying the removal of cesium and strontium ions in the presence of calcium, magnesium, sodium, potassium, sulfate, nitrate, nitrite, and EDTA (in the range of 0.01 - 5 mM) it was found that these coexistence ions competed for the same adsorption sites with strontium and cesium ions.

Key words : Fly ash, Strontium, Cesium, Copper ion, Adsorption, Synthetic zeolite

1. 서 론

최근 산업의 발달로 인하여 에너지 소비가 급격히 증가하게 되고, 이러한 에너지 수요에 대한 에너지원으로는 주로 화력 발전이나 원자력 에너지가 많이 이용되고 있다. 화력 발전의 경우 원료인 석탄 물질의 약 40%에 달하는 막대한 양의 석탄회(fly ash)가 발생하나 이 중의 극히 일부분만이 시멘트 첨가제, 토양 안정제 등으로 이용되고 있는 실정이며, 대부분은 그대로 매립되어 심각한 환경 오염 문제를 야기시킨다.

석탄회는 주성분이 일반적으로 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 가 80% 이상을 이루고 있으며, CaO , MgO , TiO_2 등

유용한 금속 화합물이 포함되어 있고 미연 탄소분을 약 5-10%정도 포함하고 있다. 석탄회 중에 함유되어 있는 미연탄소성분은 석탄의 연소조건 등을 고려해 볼 때 활성 탄소로서 그 자체가 흡착제로서 작용되지만¹⁻⁹⁾, 석탄회의 대부분을 차지하는 SiO_2 나 Al_2O_3 등의 불질을 제올라이트와 같은 구조로 바꾸어 주면 흡착능이 현저히 향상시킬 수 있다. 이는 석탄회의 실리카와 알루미늄이 70% 이상으로 매우 높기 때문에 제올라이트로 합성될 수 있기 때문이다. 외국에서는 화력발전소의 석탄회, 카올린 및 화산 유리질 물질 등에 알카리를 처리하여 제올라이트를 합성하는 연구가 진행되어 왔다¹⁰⁻¹⁵⁾. 최근에 국내에서도 석탄회를 이용하여 제올라이트를 합성하는 연구가 수행되고, 이를 중금속 제거에 응용한 결과, 그 효율이 석탄회에 비해 매우 뛰어난 것으로 보고되었다¹⁵⁻¹⁷⁾.

원자력 발전소에서 발생하는 액체 폐기물 중에는

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

여러 종류의 용해성 이온이 포함되어 있는데 이들은 방사성 이온과 비방사성 이온으로 분류된다. 방사성 이온의 근원은 핵분열 생성물이 일부 손상된 핵 연료봉으로부터 일차 냉각수로 누출된 것과 원자로 냉각수에 포함된 불순물과 원자로 구조물의 부식 생성물이 방사화된 것이다. 비방사성 이온은 해수 속에 존재하는 물질이 이차 냉각계를 통하여 폐액 속으로 침투한 것, 발전소의 세탁장, 샤워장과 오염제거 등에서 사용되는 비누나 세정제 속에 함유된 성분이 폐액에 함유된 것이다. 이러한 액체 폐기물 중에 포함되어 있는 용해성 방사성 이온을 제거하는데는 주로 이온교환법¹⁸⁻²²⁾이 사용되고 있으나, 최근에는 제올라이트의 구조적 특성과 뛰어난 이온 교환능 및 흡착력으로 인하여 유해한 방사성 이온을 제거하는데 제올라이트의 이용방안이 모색되고 있다.

외국의 경우 핵발전소에서 배출되는 폐기물 중에 포함되어 있는 ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr 및 ⁶⁰Co 등과 같은 방사성 이온의 제거에 합성 제올라이트 및 천연 제올라이트를 사용하여 이들의 이용 가능성을 조사 연구한 보고가 있다.²³⁻²⁹⁾ 또한 최근에는 이들 방사성 이온들을 제거하는데 Apak 등²⁹⁾ 석탄회를 Chang과 Shih³⁰⁾는 석탄회로부터 합성한 제올라이트를 흡착제로 사용하는 연구를 수행하였다. 그러나 국내의 경우에는 천연 제올라이트를 이용한 연구^{31,32)}가 일부 시도된 바는 있으나 석탄회로부터 합성된 제올라이트 이용한 방사성이온의 제거에 관한 연구는 없다.

따라서 본 연구에서는 국내 화력발전소 등에서 다량 발생하는 고형 폐기물인 석탄회로부터 제올라이트를 합성하고, 이를 원자력 발전소의 액체 폐기물 중에 포함되어 있는 성분 가운데 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온을 제거하는데 활용함으로써 폐기물의 재활용에 의한 방사성 이온 제거 방안을 검토해 보고자 하였다. 또한 액체 폐기물 중에는 여러 종류의 용해성 이온이 포함되어 있으므로 이들 공존이온의 영향을 알아보기 위하여 방사성 이온 용액 중에 몇

가지 양이온과 음이온이 존재할 경우에 이들 이온이 흡착에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 천연 제올라이트는 경북 동해안 지방인 경주시와 포항시 지역에 분포되어 있는 천연 제올라이트를 3곳에서 채취하였으며, 이들의 산지 및 색상은 Table 1과 같다. 이 3종의 천연 제올라이트를 1차 분쇄한 다음 막자사발로 2차 분쇄하여 입자를 미세하게 한 후 표준체로 걸러서 250 mesh 이하의 것을 사용하였다.

본 연구에 사용된 석탄회는 국내 B 화력발전소에서 얻어진 것으로 모든 실험은 동일 회분(batch)의 석탄회를 이용하여 수행하였으며, 이들 시료는 HGMS(high gradient magnetic separator)로 전처리함으로써 제올라이트 합성에 바람직하지 못한 성분으로 알려져 있는 Fe₂O₃과 TiO₂를 제거한 후 합성에 사용하였다. 제올라이트의 합성은 70~200 °C의 강제대류 전기 오븐 내에서 125 mL 및 750 mL의 테프론이 코팅된 스테인레스 스틸 용기를 사용하여 교반 없이 1~2 일 동안 행하였다. 석탄회의 무게/가성소다용액의 부피 비(1~10M의 NaOH용액 10 mL당 석탄회 1g의 비율)를 1/10로 하여 제올라이트를 합성하였다. pH 변화가 없어질 때까지 증류수로 수 차례 세척한 다음 고형물은 buchner 깔때기로 걸러냈으며, 이 고형물은 90 °C 오븐에서 24시간동안 건조시킨 다음 분쇄하여 분석에 사용하였다.

실험에 사용된 대상 이온인 Sr(II)와 Cs(I) 이온 용액의 제조는 모두 특급 시약의 질산염을 사용하여 각각의 이온에 대해서 모액(stock solution)을 만든 다음 이것을 적절히 희석하여 사용하였다. 실험은 회분식으로 진행하였으며, 석탄회로부터 제조한 합성 제올라이트, raw 석탄회 및 천연 제올라이트 등을 이용한 중금속 이온 제거 실험은 일정온도에서 분류한 준비된 중금속 함유 시료용액 1 L를 2 L 삼각 플라스크에 넣은 후, NaOH 또는 H₂SO₄로 소정의 pH에 도달하도록 조절하였다. 그리고 석탄회

Table 1. The producing districts and colors of korean natural zeolites used in this study

Symbol	Producing districts	Color
NZY	Kyungsangbug-do Kyeongju-shi Yangbug-myun Yongdong-ri	Light gray
NZD	Kyungsangbug-do Pohang-shi Namgu Guryongpo-eup Doesin-ri	Light brown
NZS	Kyungsangbug-do Pohang-shi Namgu Guryongpo-eup Seogdong-ri	Light green

로부터 제조된 합성 제올라이트, raw 석탄회 및 천연 제올라이트 등의 흡착제를 일정량 취하여 가한 후, 자석 교반기를 이용하여 물질전달저항이 없도록 약 300 rpm으로 교반시키면서 일정시간 간격마다 시료를 채취하여 분석에 사용하였다. 시료용액은 원심분리기에서 6000 rpm으로 고형물과 용액을 분리한 다음 상등액은 원자흡광광도계(UNICAM 939 AA spectrophotometer)를 이용하여 용액 중의 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 잔류 농도를 각각 460.7 nm 및 852.1 nm에서 측정하였다.

pH 변화에 대한 영향을 살펴보기 위하여 HNO₃ 또는 NaOH을 사용하여 pH를 조정하였으며, 또한 용액 내에 공존하는 이온이 Sr(II) 및 Cs(I)의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 CaCl₂, NaOH, KOH, MgCl₂, EDTA, Na₂SO₄, NaNO₃, 및 NaNO₂의 일급시약을 사용하였다.

분말 XRD 패턴은 굴절계(Rigaku Model IIIA)를 이용하였다. 합성 제올라이트의 화학적 조성은 XRF와 ICP/AES로 구하였으며, XRF는 Multi-Channel X-Ray Fluorescence Spectrometer (Shimadzu model MXF-2100)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연제올라이트의 특성

본 실험에 사용된 3종의 천연제올라이트에 대한 화학분석 실험결과는 Table 2와 같다. 이들 시료는

모두 높은 강열 감량을 나타내는데 강열감량은 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내며, 이 값의 크기는 광물의 종류와 관계가 있다. 일반적으로 강열감량이 클수록 표면적이 크고 다공성 화합물인 제올라이트 등의 광물이 많이 포함되어 있음을 나타내므로 NZY 시료 보다 강열감량이 큰 NZD 및 NZS 시료의 제올라이트 함량이 높다고 볼 수 있다.

X-선 회절분석을 통해 천연 제올라이트 NZY는 mordenite, quartz 및 비결정성질 실리카 알루미늄이 혼재된 시료이며, 천연 제올라이트 NZD는 clinoptilolite가 주성분이고 mordenite를 부성분으로 하는 제올라이트인 반면에 천연 제올라이트 NZS는 mordenite가 주성분이고 clinoptilolite를 부성분으로 함유한 순도 높은 천연 제올라이트인 것을 확인하였다³³⁾.

3.2. Raw 석탄회의 특성

본 실험에서 사용한 raw 석탄회는 선행연구²⁰⁾에서 SEM 현미경 사진 분석을 통해 여러 가지 크기의 구형입자가 주를 이루고 있으나 간혹 불규칙한 형상이나 오목한 표면을 나타내는 것도 있는 것을 확인하였다. 입도 분포는 0~180 μm로 그 범위가 넓었으며, 10~50 μm사이의 입자가 주를 이루었다. 또한, 석탄회 중의 60~80% 이상이 제올라이트의 함성에 있어서 주요한 원료물질인 유리질이었으며, quartz(Q, SiO₂)와 mullite(M, Al₆Si₂O₁₃)가 2가지 주

Table 2. Chemical compositions of natural zeolites(unit : %)

Sample	Chemical composition (wt%)											Total	Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ^a	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI ^b		
NZY	65.8	13.66	3.03	0.39	0.09	2.09	1.36	3.11	1.76	0.27	7.82	99.38	4.25
NZD	63.53	12.77	1.26	0.24	0.01	2.25	0.83	2.70	1.82	0.05	14.35	100.01	4.39
NZS	65.68	13.26	1.54	0.25	0.02	1.98	0.96	3.28	1.19	0.08	11.70	99.94	4.37

^aTotal Fe

^bLoss on ignition

Table 3. Chemical compositions of raw fly ash and synthesized products

Sample	Treatment	Compositions (wt%)								LOI ^b	Si/Al
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Others ^a				
RAW		50.0	28.7	2.6	3.7	0.3	5.6	4.7	1.54		
FAU	3 N NaOH, 70 °C	38.1	30.1	4.8	4.9	5.6	3.9	12.3	1.12		
Na-PI	3 N NaOH, 100 °C	37	30.3	2.5	2.5	6.8	3.4	17.4	1.58		
SOD	5 N NaOH, 100 °C	34.2	31.7	4.1	3.1	10.1	3.1	13.3	0.95		
CAN	5 N NaOH, 160 °C	38.6	25.9	2.2	2.2	15.6	2.8	12.4	1.31		
ANA	1 N NaOH, 160 °C	40.3	25.8	2.1	2.1	14.2	2.4	12.5	1.38		

^aSum of MgO, K₂O, TiO₂, MnO and P₂O₅

^bLoss on ignition

Table 4. Relevant properties of zeolites synthesized from raw fly ash

Adsorbent	Surface area		Single point area(m ² /g)	Maximum pore volume (cm ³ /g)	Pore size
	Langmuir(m ² /g)	BET(m ² /g)			
FAU	72.3	64.0	62.6	0.0334	9.7 Å
Na-Pl	34.9	33.0	26.8	0.0276	(19.3 Å)
ANA	26.2	17.1	14.3	0.0120	(24.5 Å)
SOD	15.2	9.7	7.9	0.0072	(26.4 Å)
CAN	24.2	14.9	11.6	0.0108	(26.5 Å)

결정상이었다. 또한, XRD 분석 결과에서 소량의 hematite(H, Fe₂O₃)도 존재함을 알 수 있었으며, 석탄회의 화학적 조성은 화산재와 유사하였다¹⁶⁾.

3.3. 석탄회로부터 제올라이트 합성

가성소다용액에 의한 석탄회의 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계는 열수반응을 통해 쉽게 제올라이트상으로 전환되었으며, raw 석탄회와 이로부터 합성한 제올라이트들의 화학적 조성을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보여지듯이 석탄회를 열수처리하여 얻어진 물질들은 raw 석탄회(RAW) 보다 Na₂O 함량과 작열감량(>12%)이 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착된 물이 탈착됨에 의한 것으로 생각되었다. 또한 양이온교환에 의해 K₂O의 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 합성물질이 높은 물 흡착과 양이온교환 특성을 보여주는 것은 raw 석탄회로부터 제올라이트성 물질이 형성되었다는 것을 나타내는 간접적인 증거이다. 이들 생성물질들에 대한 FT-IR분석과 SEM 분석을 통해 생성된 제올라이트는 faujasite(FAU), Na-Pl, hydroxy sodalite(SOD), analcite(ANA) 및 cancrinite(CAN)임을 확인하였다¹⁶⁾. 이와 같이 석탄회는 열수반응시 NaOH의 농도 및 반응온도에 따라 다양한 종류의 제올라이트들이 합성될 수 있었다. 합성된 제올라이트들의 BET 및 기공부피의 측정결과는 Table 4에 나타내었다. 표에서 보듯이 합성 제올라이트들의 비표면적 및 기공부피는 FAU > Na-Pl > ANA > CAN > RAW > SOD의 순이었다.

3.4. 흡착 제거능

석탄회, 천연 제올라이트 및 석탄회로부터 합성한 제올라이트를 각각 시료로 사용하여 Sr(II)의 제거율을 살펴본 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 실험은 농도 10 ppm인 Sr 용액 1 L를 2 L 삼각 플라스크에 넣은 다음 흡착제 0.1 g을 넣고 회분식으로 진행하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 석탄회(RAW)의 경우에는 약 15.7% 정도의 제거율을 보였으며, 천연 제올라이트의 경우 17~26%의 제거율로 산지(용동산 : NZY, 대신산 : NZD, 석동산 : NZS)에 따라 차이를 보였다. 그러나 석탄회로부터

합성한 제올라이트는 Sr(II) 이온의 제거율이 80%로써 석탄회로부터 합성한 제올라이트는 천연 제올라이트에 비해 우수한 제거능을 보였으며, 합성한 제올라이트 중에서는 FAU가 가장 우수한 흡착능을 나타내었다. 천연제올라이트에 의한 Sr(I) 이온의 제거능은 대신(NZD) > 용동(NZY) > 석동(NZS)의 순이었다.

3.5. 흡착 등온선

본 실험에서 사용한 합성 제올라이트에 의한 방사성 이온의 회분식 흡착실험에서 평형 관계식을 얻기 위하여 Freundlich 모델식 및 Langmuir 모델식에 적용하여 검토하였다. 이들 모델식들은 표면의 특성과 제올라이트와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표시된다.³⁴⁾

Freundlich 모델식은 불균일한 표면을 가진 흡착제에 잘 적용되며 다음과 같이 나타내어진다.

$$q_e = K C_e^{1/n} \tag{1}$$

여기서 K 는 흡착용량을, n 은 흡착세기를 나타낸다. Langmuir 모델식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

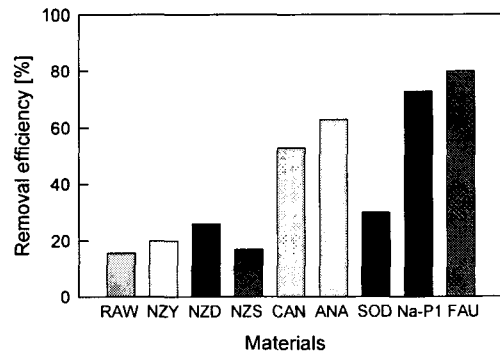


Fig. 1. Comparison of removal efficiencies of Sr(II) for each material (initial concentration of Sr(II) = 10 mg/L adsorbent = 0.2 g/L, pH of solution = 5.5).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (2)$$

여기서 q_{max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b 는 흡착으로 인한 자유도의 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

Fig. 2는 본 실험에서 합성한 제올라이트 중에서 흡착능이 가장 우수한 FAU를 사용하여 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온에 대한 등온흡착실험의 결과를 나타낸 것으로 그림에서 보여지는 바와 같이 Cs(I) 이온의 경우 최대 흡착량은 약 154 mg/g, Sr(II) 이온의 경우 최대 흡착량은 약 100 mg/g으로써 Sr(II)보다 Cs(I)의 흡착량이 더 높았다. 이러한 결과는 Cs(I)가 Sr(II)보다 흡착친화력이 크기 때문으로 사료된다. Freeze와 Cherry³⁵⁾는 흡착 친화력은 수화이온반경이 작아질수록 커지고, 수화이온반경이 커질수록 작아진다고 하였는데, 수용액상에서 Sr(II)의 유효이온

반경은 5 Å으로써 Cs(I)의 유효이온반경은 2.5 Å보다 약 2배정도 크므로³⁶⁾ Cs(I)가 Sr(II)보다 흡착친화력이 크다는 것이 설명될 수 있다.

Fig. 3과 4는 실험결과를 식 (1)의 Freundlich 식과 식 (2)의 Langmuir 식에 적용하여 선형화한 그림을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 Langmuir 식보다는 Freundlich 식에 보다 적합성을 보이고 있다. Fig. 5는 석탄회와 합성 제올라이트들에 의한 Cs(I)의 흡착평형관계를 나타낸 것으로 이 결과들을 Freundlich 식과 Langmuir 식에 적용하여 얻어진 각각의 상수값들을 Table 5에 표시하였다. Table 5의 R²을 검토해보면 합성 제올라이트에 의한 Cs(I) 이온의 제거는 Freundlich 식 또는 Langmuir 식으로 표현할 수 있으나 Freundlich 식에 보다 적합성을 보임을 알 수 있었다. 합성 제올라이트에 의한 Cs(I) 이온의 흡착용량(K) 및 최대 흡착량(q_{max})은 FAU가 다른 제올라이트에 비해 높은 값을 나타내었으며, FAU > Na-P1 > ANA > CAN > RAW > SOD의 순으로 감소하였다. 이러한 결과는 Table 4에서 보여지는

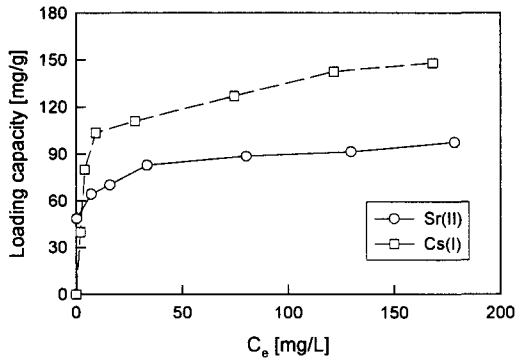


Fig. 2. Adsorption isotherm of Sr(II) and Cs(I) on FAU zeolite synthesized from fly ash (pH of solution = 5.5).

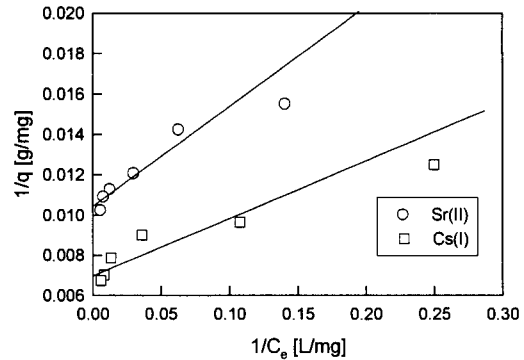


Fig. 3. Langmuir isotherm of Sr(II) and Cs(I) on FAU zeolite synthesized from fly ash (pH of solution = 5.5).

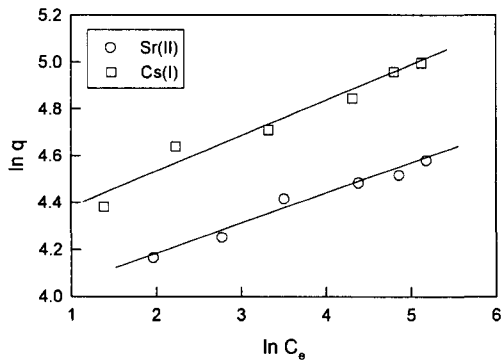


Fig. 4. Freundlich isotherm of Sr(II) and Cs(I) on FAU zeolite synthesized from fly ash (pH of solution = 5.5).

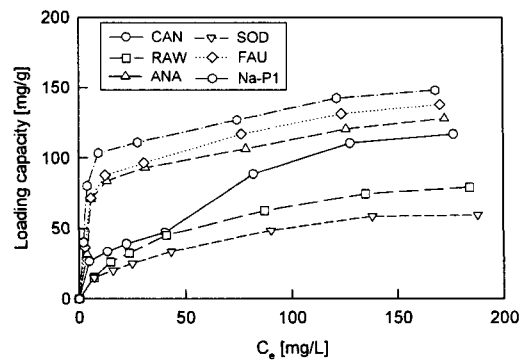


Fig. 5. Adsorption isotherm of Cs(I) on raw fly ash and synthetic zeolites (pH of solution = 5.5).

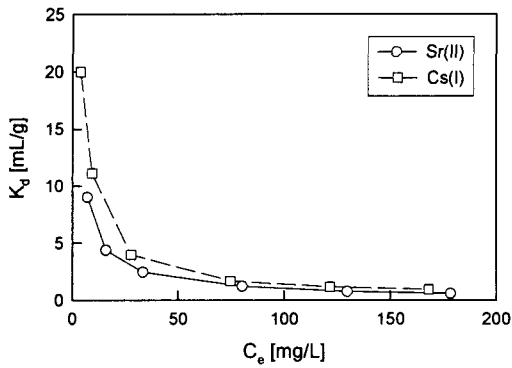


Fig. 6. Distribution coefficients for Sr(II) and Cs(I) on FAU zeolite synthesized from fly ash (pH of solution = 5.5).

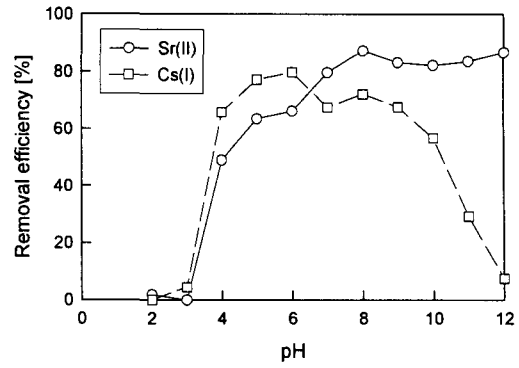


Fig. 7. Effect of pH on Sr(II) and Cs(I) removal (initial solution concentration = 10 mg/L, adsorbent = 0.2 g/L).

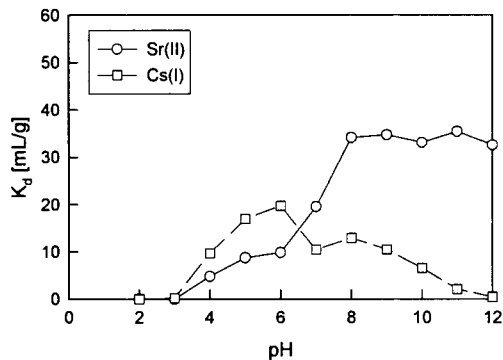


Fig. 8. Distribution coefficients of Sr(II) and Cs(I) as a function of pH (initial solution concentration = 10 mg/L, adsorbent = 0.2 g/L).

바와 같이 합성 제올라이트들의 비표면적 및 기공 부피의 크기 순서와 일치하고 있다.

관심대상이온과 흡착제간의 친화성(affinity)은 분배계수(distribution coefficient) K_d (mL/g)로 나타낼 수 있다. 두 이온간의 분배계수가 크다는 것은 이들 이온이 분리가 용이하다는 것을 나타낸다.

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (3)$$

여기서 C_o 와 C_e 는 초기 용액 농도 및 평형 용액 농도(mg/L)이며, V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제의 양(mg)을 나타낸다.

Fig. 6은 평형농도변화에 따른 분배계수를 나타낸 것으로 분배계수 K_d 는 용액중의 이온 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 그러나 이들 분배계수 값은 chabazites, silicotitanates 및 hexacyanoferrates 등과 같은 흡착제 경우의 값은 훨씬 작은 값을 나타내었지만^{27,37)}, Eber 등³⁸⁾이 magnetite-silica composite

를 흡착제로 사용한 경우의 분배계수값과는 유사한 결과를 보였다. 이러한 이유중의 하나는 FAU의 비표면적이 이들 흡착제보다 작기 때문으로 생각되며, 또 다른 이유로는 이들 흡착제의 Sr(II) 및 Cs(I)에 대한 특이성(specificity)과 비교하여 합성한 제올라이트와의 특이성이 적기 때문으로 사료된다.

3.6. pH에 따른 제거율의 변화

흡착에 의한 중금속 이온의 제거에 있어서 pH 변화는 제거율에 큰 영향을 미친다. 석탄회로부터 합성된 제올라이트인 FAU의 pH 변화에 따른 흡착능의 변화에 대해서 살펴본 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 본 실험에서 pH의 범위는 2~12로 변화시켰다. 그림에서 보면 pH 2~3 부근에서는 흡착이 거의 일어나지 않으나 pH가 증가할수록 제거율도 함께 증가하다가 Sr(II) 이온의 경우는 pH 8~12 사이에서 가장 높은 제거율을 보였으나, Cs(I)이온의 경우 pH 9 이상에서는 제거율이 오히려 감소하였다. 이러한 경향은 Apak 등²⁵⁾이 red mud를 흡착제로 하여 행한 Sr(II) 및 Cs(I)의 흡착 연구 결과와 일치하였다.

Fig. 8은 pH 변화에 따른 분배계수 K_d 를 나타낸 것으로 pH 3까지의 산성영역에서는 Sr(II) 및 Cs(I) 이온 둘 다 비슷한 흡착 형태를 보이고 있으나 pH 3 이상에서는 Sr(II) 이온의 K_d 가 급격히 증가를 하다가 pH 8 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 그러나 Cs(I) 이온은 이 영역에서 K_d 가 감소하는 경향을 나타내었다.

3.7. 양이온 및 음이온이 제거율에 미치는 영향

일반적으로 액체 폐기물 속에 함께 존재하고 있는 방사성 이온과 비방사성 이온의 상대적인 농도는 비방사성 이온이 훨씬 크다. 그리하여 사용되는 흡착제는 대체로 방사성 이온에 의해 탈진되기 이

전에 비방사성 이온에 의해 먼저 탈진되므로 방사성 이온을 제거하기 위해서는 빈번하게 재생 또는 교체시켜 주어야 하는 문제점을 가지고 있다. 따라서 액체 폐기물 중에는 Table 5에 보여지는 바와 같이 여러 종류의 용해성 이온이 포함되어 있으므로 이들 공존이온의 영향을 알아보기 위하여 Sr(II) 또는 Cs(I) 이온 용액내에 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, EDTA, SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NO₂⁻ 등이 공존할 경우의 제거율 변화에 대해서 검토하였다.

Fig. 9와 10은 공존 이온들의 농도를 대상이온 농도의 2, 5, 10, 50배로 증가시켜 첨가한 경우에 Sr(II) 및 Cs(I) 이온의 제거율의 변화를 살펴본 결과이다. Fig. 9에서 보면 Sr(II) 이온의 경우는 Na⁺ 이온이 공존할 경우에 Sr(II) 이온의 제거율은 Sr(II) 이온 단독으로 존재할 경우와 거의 유사한 제거율을 나타내었고, K⁺, SO₄²⁻ 또는 NO₃⁻ 이온의 경우는 첨가 농도가 증가함에 따라서는 Sr(II) 이온의 제거율이 감소는 하고 있으나 약 80%이상의 제거율을

보였다. 그러나, Ca²⁺, Mg²⁺ 이온 및 EDTA가 공존할 경우에는 다소 차이가 있었지만 첨가 이온의 농도가 원용액의 10배 이상의 농도에서는 제거율이 크게 감소하였다. 또한 Fig. 9에 나타난 Cs(I) 이온의 경우에는 대체적으로 공존 이온의 농도가 원용액의 10배 이상의 농도에서는 제거율이 감소하였다. 이와 같이 공존 이온이 존재시 흡착 제거율이 감소하는 결과는 공존 이온들이 동일한 흡착점을 Sr(II) 또는 Cs(I) 이온과 경쟁을 하기 때문으로 사료된다.

공존 이온의 농도 변화에 따른 Sr(II) 및 Cs(I) 이온의 분배계수의 변화를 살펴본 Fig. 11과 12에서 보면 공존 이온들의 농도가 증가함에 따라 분배계수는 감소하는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

석탄회, 천연제올라이트 및 석탄회로부터 합성한 제올라이트를 사용하여 Sr(II) 및 Cs(I) 이온의 흡착

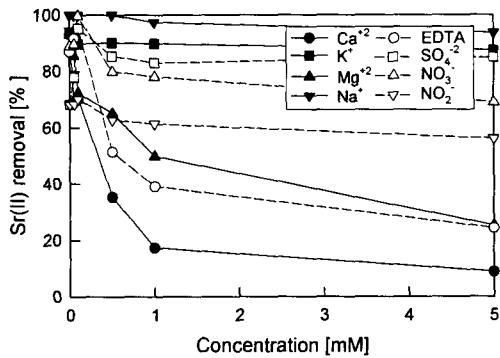


Fig. 9. Effect of coexistence ion concentration on Sr(II) removal (adsorbent = 0.2 g/L, initial concentration of Sr(II) = 0.1 mM, pH of solution = 5.5).

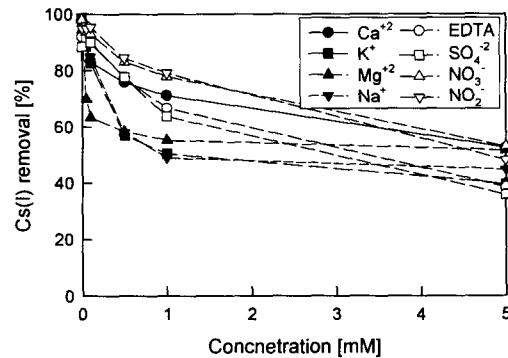


Fig. 10. Effect of coexistence ion concentration on Cs(I) removal (adsorbent = 0.1 g/L, initial concentration of Cs(I) = 0.1 mM, pH of solution = 5.5).

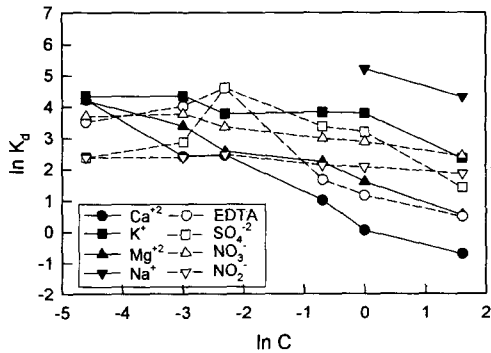


Fig. 11. Effect of coexistence ion concentration on distribution coefficient in Sr(II) adsorption (adsorbent = 0.2 g/L, initial concentration of Sr(II) = 0.1 mM, pH of solution = 5.5).

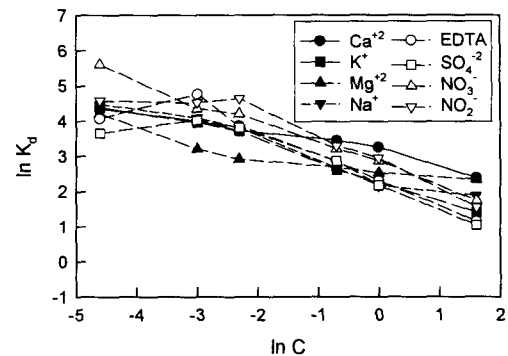


Fig. 12. Effect of coexistence ion concentration on distribution coefficient in Cs(I) adsorption (adsorbent = 0.1 g/L, initial concentration of Cs(I) = 0.1 mM, pH of solution = 5.5).

제거 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 석탄회로부터 합성한 제올라이트들은 Sr(II) 및 Cs(I) 이온의 제거에 있어서 석탄회나 천연 제올라이트에 비해 월등히 우수한 제거능을 보였으며, 합성한 제올라이트 중에서는 FAU가 가장 우수한 흡착능을 나타내었다. FAU에 의한 Sr(II) 및 Cs(I)의 최대 흡착량은 각각 100와 154 mg/g으로 얻어졌으며, Sr(II)보다 Cs(I)의 흡착량이 더 높았다. 합성 제올라이트에 의한 Cs(I) 이온의 제거는 Freundlich 식 또는 Langmuir 식으로 표현할 수 있으나 Freundlich 식에 보다 적합성을 보였다. 합성 제올라이트에 의한 Cs(I) 이온의 흡착용량(K) 및 최대 흡착량(q_{max})은 FAU가 다른 제올라이트에 비해 높은 값을 나타내었으며, FAU > Na-P1 > ANA > CAN > RAW > SOD의 순으로 감소하였다. 분배계수 K_d 는 용액 중의 이온 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 공존 이온이 존재시에는 공존 이온들이 동일한 흡착점을 Sr(II)또는 Cs(I)이온과 경쟁함으로써 Sr(II)및 Cs(I) 이온의 흡착 제거율은 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 부경대학교 학술 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Nollet, H., P. Lutgen and W. Verstraete, 2002, Chemical removal of PCBs from water samples under ambient conditions, J. Chem. Technol. Biotechnol., 77, 517-524.
- 2) Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), J. of Hazard. Mat., 95(3), 251-273.
- 3) Ricou-Hoer, P., I. Lecuyer and P. Le Cloirec, 2001, Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash, Water Res. 35, 965-976.
- 4) Kao, P. C., J. H. Tzeng and T. L. Huang, 2000, Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash, J. Hazard. Mat., 79, 237-249.
- 5) Gupta, G. and N. Torres, 1998, Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent, J. of Hazard. Mat., 57, 243-248.
- 6) Albanis, T. A., T. G. Danis and M. G. Kourgia, 1998, Adsorption-desorption studies of selected chlorophenols and herbicides and metal release in soil mixtures with fly ash, Environ. Technol., 19, 25-34.
- 7) Ayala, J. F., B. Garcia, P. Rodriguez and J. Sancho, 1998, Asturian fly ash as a heavy metals removal material, Fuel., 77(11), 1147-1154.
- 8) Akgerman, A. and M. Zardkoohi, 1996, Adsorption of phenolic compounds on fly ash, J. Chem. Eng. Data 41, 185-187.
- 9) Banerjee, K., P. N. Cheremisino and S. L. Cheng, 1995, Sorption of organic contaminants by fly ash in a single solute system, Environ. Sci. Technol., 29, 2243-2251.
- 10) Querol, X., N. Moreno, J. C. Umana, A. Alastuey, E. Hernandez, A. Lopez-Soler and F. Plana, 2002, Synthesis of zeolites from fly ash: an overview, Int. Jour. of Coal Geology, 50, 413-423.
- 11) Amrhein, C. A., G. H. Hagnia, T. S. Kim, P. A. Mosher, R. C. Gagajena, T. Amanios and L. de la Torre, 1996, Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash, Environ. Sci. and Technol., 30, 735-742.
- 12) Steenbruggen, G. and G. G. Hollman, 1998, The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products, J. of Geochem. Explor., 62, 305-309.
- 13) Querol, X., F. Plana, A. Alastuey and A. Lopez-Soler, 1997, Synthesis of Na-zeolites from fly ash, Fuel., 76(8), 793-799.
- 14) Okada, Y., 1991, Synthesis of zeolite using fly ash on closed system, Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutri., 62, 1-10.
- 15) Henmi, T., 1987, Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment, Clay Sci., 6, 277-282.
- 16) Lee, M. G., G. Yi, B. J. Ahn and F. Roddick, 2000, Conversion of coal fly ash into zeolite and heavy metal removal characteristics of the products, Kor. J. Chem. Eng., 17(3), 325-331.
- 17) Kim, W. B., S. H. Jung and B. J. Ahn, 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, J. Ind. Eng. Chem., 3(3), 185-190.
- 18) Roy, K., D. K. Pal, S. Basu, D. Nayak and S. Lahiri, 2002, Synthesis of a new ion exchanger, zirconium vanadate, and its application to the separation of barium and cesium radionuclides at tracer levels, Applied Radiation and Isotopes,

- 57(4), 471-474.
- 19) Moller, T., R. Harjula and J. Lehto, 2002, Ion exchange of ^{85}Sr , ^{134}Cs and ^{57}Co in sodium titanosilicate and the effect of crystallinity on selectivity, *Separation and Purification Technol.*, 28(1), 13-23.
 - 20) Marageh, M. G., S. W. Husain and A. R. Khanchi, 1999, Selective sorption of radioactive cesium and strontium on stannic molybdophosphate ion exchanger, *Applied Radiation and Isotopes*, 50(3), 459-465.
 - 21) Harjula, R. and J. Lehto, 1994, Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger-process development, *Nuclear Technol.*, 107, 271-278.
 - 22) Mimura, H., F. Tachibana and K. Akiba, 1992, Ion-exchange selectivity for cesium in ferrierites, *J. of Nuclear Sci. and Technol.*, 29(2), 184-186.
 - 23) Abusafa, A. and H. Yucel, 2002, Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite, *Sepa. and Purif. Technol.*, 28(2), 103-116.
 - 24) Faghihian, H., M. G. Marageh and H. Kazemian, 1999, The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater, *Applied Radiation and Isotopes*, 50(4), 655-660.
 - 25) Apak, R., G. Atun, K. Guclu, E. Tutem and G. Keskin, 1995, Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents, I. Usage of bauxite wastes (red muds), *J. of Nuclear Sci. and Technol.*, 32(10), 1008-1017.
 - 26) Nishi, T., M. Matsuda, K. Chino and M. Kikuchi, 1992, Reduction of cesium leachability from cementitious resin forms using natural acid clay and zeolite, *Cement and Concrete Research*, 22, 387-392.
 - 27) Mimura, H. and T. Kanno, 1985, Distribution and fixation of cesium and strontium in zeolite A and chabazite, *J. of Nuclear Sci. and Technol.*, 22(4), 284-291.
 - 28) Park, C. K., S. I. Woo, T. Tanaka and H. Kamiyama, 1992, Sorption and desorption behavior of ^{60}Co , ^{85}Sr , and ^{137}Cs in a porous tuff, *J. of Nuclear Sci. and Technol.*, 29(12), 1181-1193.
 - 29) Apak, R., G. Atun, K. Guclu and E. Tutem, 1996, Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents, II. Usage of coal fly ash, *J. of Nuclear Sci. and Technol.*, 33(5), 396-402.
 - 30) Chang, H. L. and W. H. Shih, 1998, A general method for the conversion of fly ash into zeolite as ion exchangers for cesium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 71-78.
 - 31) Kim, D. S. and J. W. Park, 1993, Removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions by natural zeolites, *J. of Environ. Sci. Soc.* 2(4), 347-356.
 - 32) Lee, E. H., J. H. Yoo and H. S. Park, 1993, Ion exchange kinetics for Cs and Sr in a batch zeolite system, *J. of Kor. Ind. and Eng. Chem.*, 4(4), 739-745.
 - 33) Kam, S. K., D. S. Kim and M. G. Lee, 1999, Comparison of divalent heavy metal removal performances by domestic natural zeolites, *J. of Kor. Environ. Sci. Soc.*, 8(3), 399-409.
 - 34) Al-Duri, B., Y. Khader and G. Mckay, 1992, Prediction of binary component isotherms for adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 53, 345-352.
 - 35) Freeze, R. A. and J. A. Cherry, 1979, *Groundwater*, Prentice-Hall, 133pp.
 - 36) Parsons, R., 1959, *Handbook of electrochemical constants*, Butterworths, London, 26-27pp.
 - 37) Kawamura, F. and K. Motojima, 1982, Using copper hexacyanoferrate(II) impregnated zeolite for cesium removal from radioactive liquid waste, *Nuclear Technol.*, 58, 242-247.
 - 38) Ebner, A. D., J. A. Ritter and J. D. Navratil, 2001, Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite-silica composite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1615-1623.