

ORIGINAL ARTICLE

## Coal Fly Ash로 합성한 제올라이트에 의한 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 제거 특성

이창한 · 박정민<sup>1)</sup> · 이민규<sup>1)\*</sup>

부산가톨릭대학교 환경행정학과, <sup>1)</sup>부경대학교 화학공학과

### Adsorption Characteristics of Sr(II) and Cs(I) ions by Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash

Chang-Han Lee, Jeong-Min Park<sup>1)</sup>, Min-Gyu Lee<sup>1)\*</sup>

Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

#### Abstract

Zeolite was synthesized from power station waste, coal fly ash, as an alternative low-cost adsorbent and investigated for the removal of Sr(II) and Cs(I) ions from single- and binary metal aqueous solutions. In order to investigate the adsorption characteristics, the effects of various operating parameters such as initial concentration of metal ions, contact time, and pH of the solutions were studied in a batch adsorption technique. The Langmuir model better fitted the adsorption isotherm data than the Freundlich model. The pseudo second-order model was found more applicable to describe the kinetics of system. The adsorption capacities of Sr(II) and Cs(I) ions obtained from the Langmuir model were 1.7848 mmol/g and 0.7640 mmol/g, respectively. Although the adsorption capacities of individual Sr(II) and Cs(I) ions was less in the binary-system, the sum of the total adsorption capacity (2.3572 mmol/g) of both ions in the binary-system was higher than the adsorption capacity of individual ion in the single-system. Comparing the homogeneous film diffusion model with the homogeneous particle diffusion model, the adsorption was mainly controlled by the particle diffusion process.

**Key words** : Adsorption, Coal fly ash, Zeolite, Strontium, Cesium

#### 1. 서론

최근 들어 방사성 핵종의 누출로 인해 야기되는 방사능 오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 방사성 핵종은 발암물질로써 유전적 변이를 일으킬 수 있으며, 반감기가 길어 환경계로 유입되면 심각한 생태계 교란과 국민

건강상 문제를 일으킬 수 있다. 특히 Cs 및 Sr 원소는 물에 대한 용해성이 크고, 처분시 생태계의 누출 가능성이 매우 큰 방사성 핵종이다. 방사성 물질의 처분시 안전성 제고라는 측면에서 핵종의 지중 이동이 가능한 방사성 물질들은 우선 제거하여 격리해야 한다. 또한 Cs-137와 Sr-90은 각각 방사성원과 열원으로써 이용 가능한 유효

Received 14 August, 2014; Revised 2 September, 2014;

Accepted 11 September, 2014

\*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
Phone: +82-51-629-6435  
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

물질이므로 재사용 측면에서 이들을 분리하거나 회수하는 연구가 많이 되고 있다.

일반적으로 방사능 물질을 제거하는 방법으로는 침전법(Kurbatova 등, 2007), 이온교환법(Dietz와 Dzielawa, 2001), 용매추출법(Kocherginsky 등, 2002) 및 흡착(Chegrouche 등, 2009) 등이 많이 이용되고 있으나 이 중에서 흡착법은 고체상의 흡착제를 금속이온이 함유되어 있는 용액과 접촉시켜 금속 이온을 선택적으로 흡착시켜 제거하는 방법으로 전처리가 필요 없고, 다른 공정에 비해 간단하며 효율적인 것으로 알려져 있다. 흡착제는 일반적으로 활성탄(Periasamy와 Namasivayam, 1994), 바이오매스(Roy 등, 1993; Flouty와 Estephane, 2012), fly ash(Panday 등, 1985; Sočo와 Kalemkiewicz, 2013), 벤토나이트 및 제올라이트(Leppert, 1990; Shaila 등, 2014) 등이 많이 사용되고 있다. 이들 흡착제 중에서 특히 제올라이트는 선택적인 이온 교환 특성과 높은 흡착량을 가져 중금속 함유 폐수를 처리하는데 있어 주목을 받고 있다(Atun와 Bodur, 2002). 중금속으로 오염된 폐수를 처리하는 데는 비용이 저렴한 기술이나 흡착제가 요구되므로 부존량이 풍부한 천연물질을 사용하거나 산업이나 농업 폐기물을 이용하면 이들 자체의 비용이 저렴하기 때문에 경제적이다. Smiciklas 등(2007)은 천연 제올라이트(clinoptilolite)를 이용하여 Cs, Sr 및 Co를 제거하는 연구를 하였으며, 흡착량이 각각 49.02 mg/g (0.37 mmol/g), 6.69 mg/g (0.08 mmol/g), 2.34 mg/g이었다고 하였다. Galambos 등(2010)은 3 종류의 벤토나이트를 흡착제로 사용한 경우에 Cs의 흡착량이 0.28 ~ 0.55 mmol/g이었다고 하였으며, Khan 등(1995)은 벤토나이트를 흡착제로 사용한 경우에 Sr의 흡착량이 0.324 mmol/g이었다고 하였다.

최근에는 화력발전소에서 발생하는 폐기물인 fly ash를 이용하여 중금속 이온을 제거하는 연구가 많이 되고 있다. Sočo와 Kalemkiewicz(2013)는 HNO<sub>3</sub>와 HCl로서 전처리한 coal fly ash로부터 Cu와 Ni를 제거하는 연구를 하였으며, Kumar 등(2004)은 fly ash로 합성한 zeolite-A를 이용하여 Pb를 제거하는 연구를 하였고, Shaila 등(2014)은 fly ash로 zeolite를 합성하여 Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 등의 여러 가지 중금속 이온들을 제거하는 연구를 하였다. 본 연구자들은 선행연구(Lee 등, 2003)에서 fly ash로 합성한 제올라이트를 이용하여 수중에

존재하는 Cu 이온과 Pb 이온의 흡착 연구와 Co 이온의 제거능(Lee와 Suh, 2009)에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 선행연구(Lee와 Suh, 2009)의 합성조건을 이용하여 coal fly ash로 합성된 제올라이트를 사용하여 방사능 물질인 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온에 대한 흡착능을 검토하고, 1차 및 2차 흡착속도식과 균일 입자 확산모델식(homogeneous particle diffusion model, HPDM)을 이용하여 흡착현상을 해석하였다. 또한 등온 흡착 실험결과를 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 검토하고, pH 변화에 따른 흡착량과 최종 pH 변화, Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온이 공존하는 경우의 흡착특성을 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 흡착제는 선행연구(Lee와 Suh, 2009)에서와 같이 석탄보일러(울산지역에 소재하는 H사)의 전기집진기에서 발생하는 coal fly ash(FA)로 합성한 제올라이트(Z-C1)를 이용하였다. 합성조건은 선행연구보다 결정화도를 높이기 위하여 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비와 FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비를 각각 1:2.5와 1:1.8로 높인 후 혼합하여 800 °C에서 1 시간동안 용융시키고, 소성된 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트를 제조하였으며, 탈이온수로 수차례 세척하고 105 °C에서 2 시간 건조한 후 실험에 사용하였다. 흡착실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온 용액 200 mL와 흡착제 0.2 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 일정량의 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 농도를 분석하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 용액의 pH는 pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다. 흡착속도와 흡착등온 실험에 사용된 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온 표준용액은 pH를 약 4로 조절한 후 실험조건에 맞게 일정한 농도로 희석하여 사용하였다.

흡착제에 흡착된 금속 이온의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

여기서  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서 흡착량(mmol/g),  $C_0$ 는 초기 농도(mM),  $C_t$ 는 시간  $t$ 에서 용액중의 농도(mM),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 는 흡착제의 양(g)이다.

Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온이 공존하는 경우의 흡착특성을 알아보기 위해서 Cs(I) 이온과 Sr(II) 이온의 몰비를 1:1로 일정하게 하고서 농도를 1 mM에서 3 mM로 변화시켜 용액을 제조하였으며, 실험은 단일 성분에서와 동일하게 진행하였다. FA와 Z-C1의 구성성분과 구조는 X선 회절장치(XRD : D8 Advance, Bruker AXS)를 이용하였으며, 제올라이트의 형태는 전자주사현미경(SEM : Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다. XRD의 분석조건은 Cu K $\alpha$  ray 광원( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말형태의 시료를 주입하여 2 $\theta$ 를 5°에서 50°까지 0.02° step(3 s/step)으로 하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제올라이트 흡착제의 제조

숙성 및 결정화 반응과 같은 제올라이트 합성조건은 선행연구(Lee와 Suh, 2009)와 동일하게 하였지만, 제올라이트의 결정화도를 높이기 위하여 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비와 FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비를 각각 1:1.5에서 1:2.5로 그리고 1:1.2에서 1:1.8로 높여 제올라이트를 합성하였다. Fig. 1은 FA와 Z-C1(FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비 = 1:1.2와 1:1.8)의 XRD 피크를 비교하여 나타내었다. FA의 XRD 피크는 대부분 quartz와 mullite로 확인이 되었으며, 제올라이트로 전환된 Z-C1은 7.18~34.18 범위의 2 $\theta$ 에서 Treacy와 Higgins(2001)가 제시한 Na-A형 제올라이트(Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>·27.4H<sub>2</sub>O)의 XRD 피크를 나타내었다. Z-C1의 XRD 피크는 FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비가 1:1.2에 비해 1:1.8이 상대적으로 높아 합성된 Na-A형 제올라이트의 결정화도가 상대적으로 높아진 것으로 판단되었다. Wang 등(2008)의 수열합성법에 의한 Na-A형 제올라

이트 합성효율을 평가한 결과에서 알칼리 농도에 따라 Na-A형 제올라이트 피크가 높아진다는 결과와도 일치하였다. 또한, Fig. 2는 FA와 Z-C1(FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비 = 1:1.2와 1:1.8)의 SEM 이미지를 비교한 것으로서 FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비가 1:1.2와 1:1.8에 모두 Na-A형 제올라이트에 해당하는 정육면체의 결정구조를 확인할 수 있었다. 따라서, Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 흡착은 FA:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 비가 1:1.8의 조건으로 합성된 Z-C1을 사용하였다.

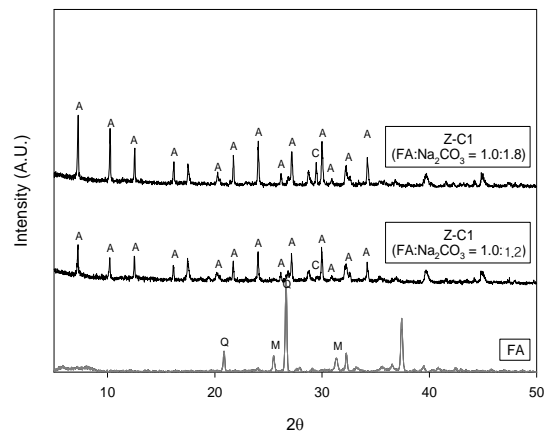


Fig. 1. XRD patterns of zeolite samples (Z-C1) and a coal fly ash (FA).

(Q = quartz; M = mullite; C = calcite; A = zeolite A)

#### 3.2. 시간에 따른 흡착량 비교

Fig. 3은 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 초기 농도를 변화시킨 경우에 Z-C1에 의한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 시간에 따른 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 보듯이 Sr(II) 이온의 경우는 초기 30 min까지는 흡착량이 빠르게 증가하다가 그 이후로는 흡착량이 서서히 감소하여 60 min에는 모두 평형에 도달하였으며, Fig. 3(b)에서 보듯이 Cs(I) 이온의 경우는 초기 10 min까지는 흡착량이 빠르게 증가하다가 30 min에는 모두 평형에 도달하였다. 이는 흡착 초기 단계에서는 Z-C1에 비어 있는 활성점들이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 활성점이 포화되어 서서히 감소하다가 평형에 도달하는 것으로 사료된다.

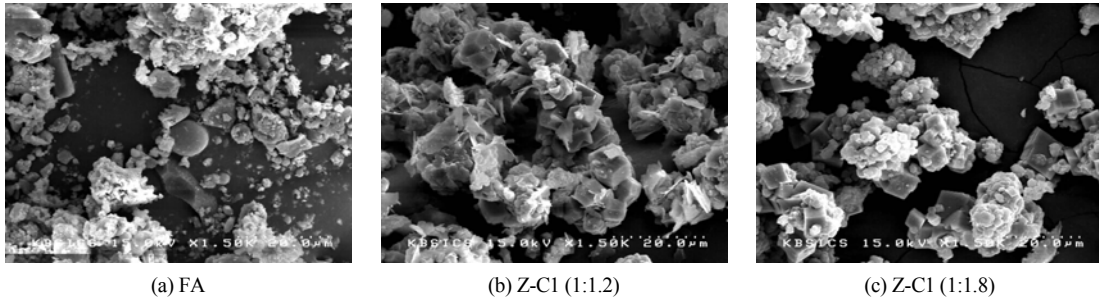


Fig. 2. SEM images of zeolite samples (Z-C1) and a coal fly ash (FA).

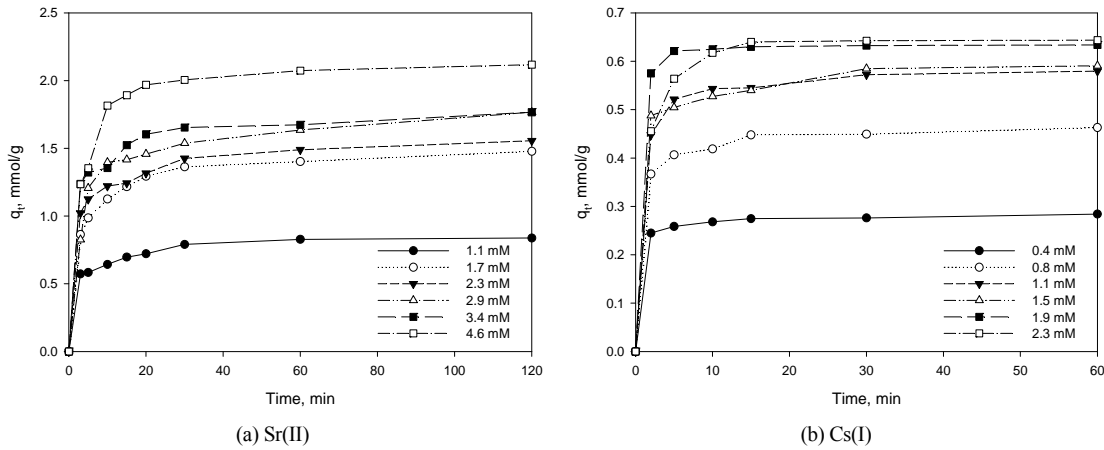


Fig. 3. Effect of contact time for the adsorption of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions (adsorbent = 0.2 g/0.2 L).

3.3. 유사 1차 및 2차 속도식

Z-C1에 의한 Cs(I) 이온과 Sr(II) 이온의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하였다. 유사 1차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2}$$

여기서  $q_e$ 는 평형에서 흡착량(mmol/g),  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착량(mmol/g),  $k_1$ 은 유사 1차 속도상수 (1/min)이다. 이 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4}$$

여기서  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mmol · min)이다. 이 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

Fig. 4와 5는 흡착 실험을 통해 얻은 Fig. 1의 결과를 식 (3)와 식 (5)에 의거하여  $\ln(q_e - q_t)$ 와  $t$  및  $t/q_t$ 와  $t$ 를 도시한 것이며, 이로부터 구한 속도식 파라미터 값들은 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 Z-C1에 의한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정계수( $r^2$ )는 각각 0.690

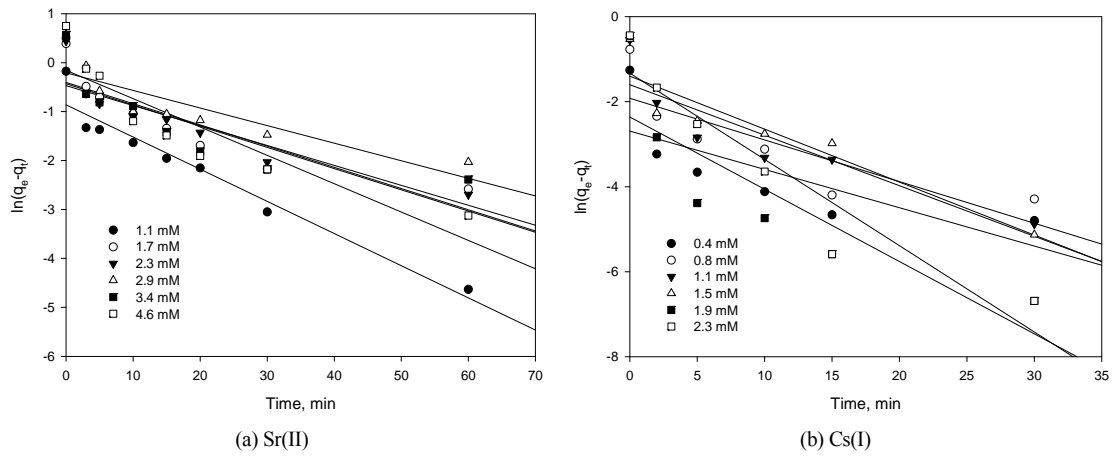


Fig. 4. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions.

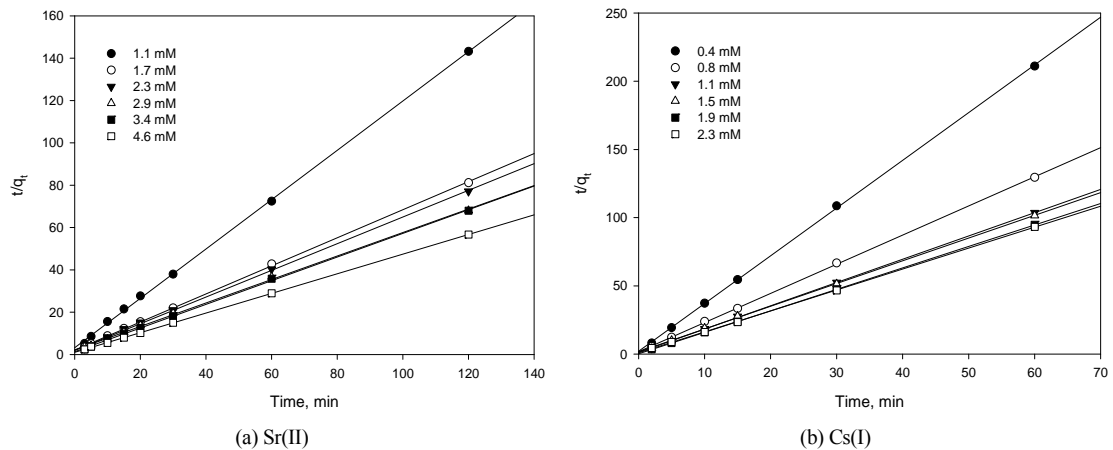


Fig. 5. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions.

1~0.9452 및 0.5897~0.8964이고, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에  $r^2$ 는 각각 0.9996~0.9999 및 0.9998~1.0000로 유사 1차 속도식보다는 2차 속도식에 잘 만족하였다. 본 연구자들의 선행연구(Lee와 Suh, 2009)에서 비산재로 합성한 제올라이트를 이용한 Co 이온의 제거 연구에서도 유사 2차 속도식에 잘 만족하였으며, El-Kamash(2008)도 제올라이트 A로 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 흡착결과에서 유사 2차 속도식에 더 부합하였다고 하였다.

### 3.4. 내부 입자 확산 모델식

Z-C1에 의한 Cs(I) 이온과 Sr(II) 이온의 흡착속도를 Morris와 Weber 모델식에 적용하여 검토하였다(Abd El-Latif와 Elkady, 2011).

$$q_t = k_{ad} t^{1/2} + C \quad (5)$$

여기서  $k_{ad}$ 는 내부 입자 확산속도 상수( $\text{mmol/g} \cdot \text{min}$ ),  $C$ 는 절편으로 액막의 두께와 관계가 있다.

**Table 1.** Kinetic data calculated for the adsorption of Sr(II) and Cs(I) ions

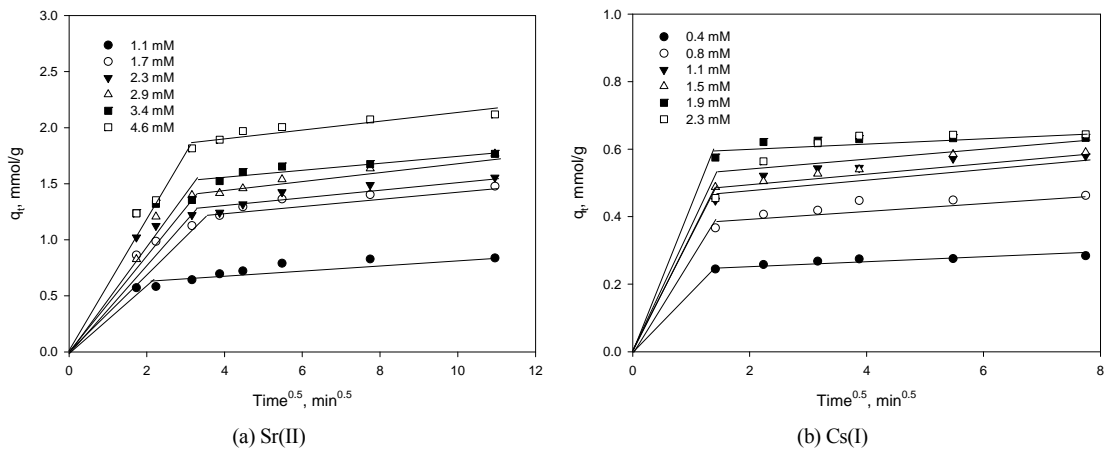
Ions	$C_0$ (mM)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mmol/g)	$r^2$	$k_2$ (g/mmol · min)	$q_e$ (mmol/g)	$r^2$
Sr	1.1	0.0657	0.42	0.9452	0.4254	0.86	0.9996
	1.7	0.0434	0.65	0.7920	0.2097	1.51	0.9997
	2.3	0.0433	0.67	0.8247	0.2045	1.59	0.9994
	2.9	0.0359	0.81	0.7455	0.1396	1.80	0.9989
	3.4	0.0407	0.63	0.6901	0.2313	1.79	0.9995
	4.6	0.0579	0.85	0.8181	0.2053	2.16	0.9999
Cs	0.4	0.0901	0.07	0.5897	5.8663	0.29	0.9998
	0.8	0.0979	0.15	0.6920	2.5511	0.47	0.9998
	1.1	0.1188	0.20	0.8179	2.2067	0.59	0.9999
	1.5	0.1246	0.25	0.8695	1.6031	0.60	0.9996
	1.9	0.1700	0.09	0.7304	10.0945	0.64	1.0000
	2.3	0.2029	0.26	0.8964	2.4799	0.65	0.9999

Fig. 6은 Fig. 3의 결과를 식 (6)에 적용하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 직선이 원점을 지나지 않으며, 이는 Z-C1에 의한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 흡착공정이 흡착제 주위의 액막에서의 막확산과 흡착제 내부에서의 확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나는 것을 나타낸다. Abd El-Latif와 Elkady(2011)은 이온 교환수지로 중금속 이온을 제거하는 연구에서 내부 입자확산 모델에 적용한 경우에 두 개의 선형구간이 존재

하며 첫 번째 구간은 용액과 흡착제 표면에서의 막확산이며, 두 번째 구간은 속도를 조절하는 구간으로 내부입자 확산 단계라고 하였다.

**3.5. 균일 입자 확산모델식(HPDM)**

일반적으로 제올라이트 입자내부로 흡착질의 확산 과정을 고찰해 보면, 흡착과정은 외부물질전달, 입자 내 세공확산, 그리고 흡착반응 3단계로 생각할 수 있다. 여



(a) Sr(II)

(b) Cs(I)

**Fig. 6.** Plots of  $t^{0.5}$  vs.  $q_t$  for the adsorption of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions.

기서 흡착반응은 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공에서 입자 확산 저항이 총괄 속도를 지배한다고 할 수 있다. 막확산이 율속인 경우의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Benamor 등, 2008).

$$-\ln(1-X) = \frac{3D_f C_s}{r_0 \delta C_z} t = K_f t \quad (7)$$

여기서  $X$ 는 평형 도달분율,  $C_s$ 는 용액에서 이온의 평형농도(mM),  $C_z$ 는 고체상에서 이온의 평형농도(mM),  $D_f$ 는 액막에서 확산계수(m<sup>2</sup>/s),  $\delta$ 는 액막의 두

께(m),  $r_0$ 는 흡착제의 직경(m),  $K_f$ 는 막확산 속도상수(mmol/g · min)이다.

세공에서 입자확산이 율속인 경우의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Benamor 등, 2008).

$$-\ln(1-X^2) = \frac{2D_p \pi^2}{r_0^2} t = K_p t \quad (8)$$

여기서  $D_p$ 는 입자확산계수(m<sup>2</sup>/s),  $K_p$ 는 세공에서 확산 속도상수(mmol/g · min)이다.

Fig. 7은 Fig. 1의 결과를 식 (7)에 대입하여 나타낸

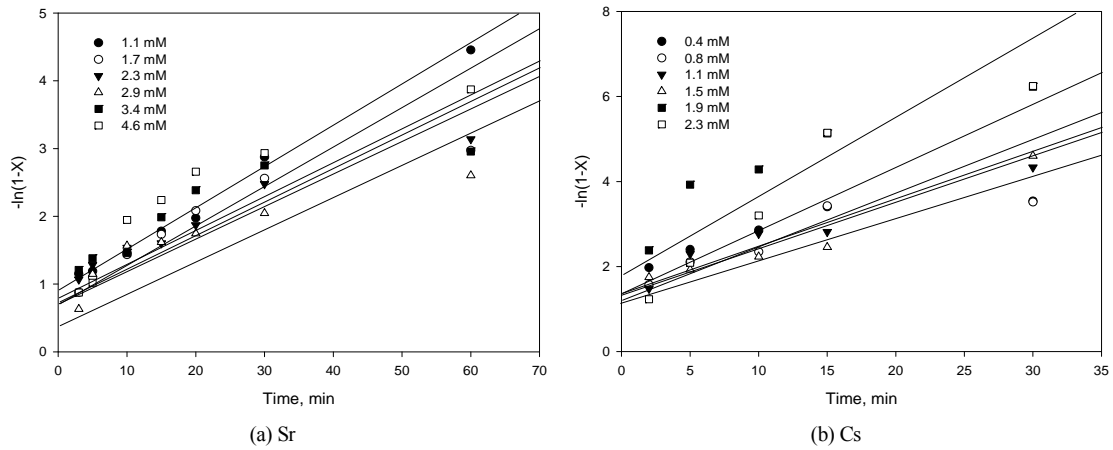


Fig. 7. Plots of homogeneous film diffusion model for the adsorption of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions.

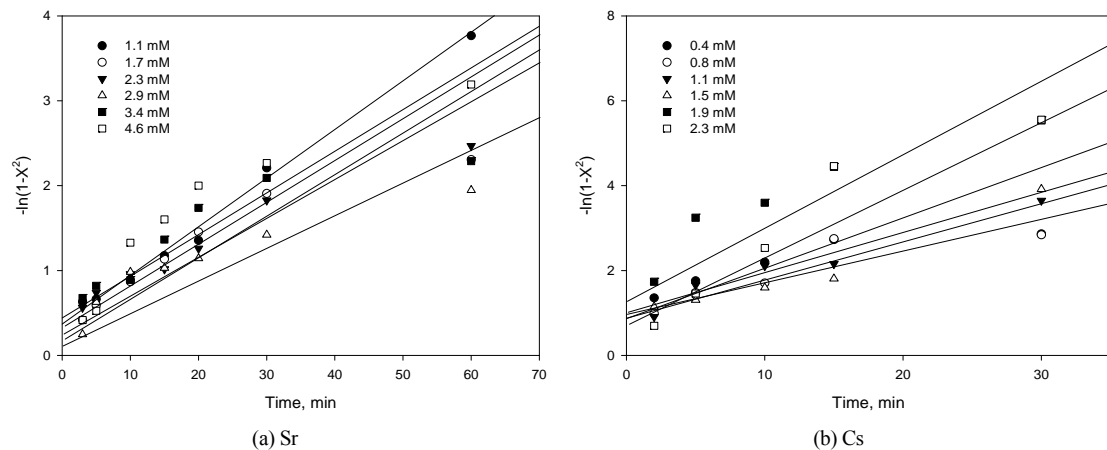


Fig. 8. Plots of homogeneous particle diffusion model for the adsorption of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions.

**Table 2.** Kinetic data calculated for the adsorption of Sr(II) and Cs(I) ions

Ion	$C_0$ (mM)	Film diffusion			Particle diffusion		
		$K_f$ (mmol/g · min)	$D_f \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s)	$r^2$	$K_p$ (mmol/g · min)	$D_p \times 10^{15}$ (m <sup>2</sup> /s)	$r^2$
Sr	1.1	0.0359	5.2402	0.9935	0.0348	1.4706	0.9929
	1.7	0.0407	6.6750	0.8726	0.0368	1.5552	0.8884
	2.3	0.0433	7.4829	0.9589	0.0372	1.5721	0.9654
	2.9	0.0434	6.0251	0.8358	0.0408	1.7242	0.8755
	3.4	0.0579	8.6696	0.7986	0.0480	2.0285	0.8072
	4.6	0.0657	9.6355	0.8631	0.0511	2.1595	0.8852
Cs	0.4	0.0621	0.0979	0.5897	0.0501	2.1172	0.6626
	0.8	0.0685	1.3237	0.7889	0.0518	2.7722	0.7912
	1.1	0.0918	4.8839	0.9452	0.0656	3.7480	0.9509
	1.5	0.1023	6.5321	0.9486	0.0887	4.1994	0.9443
	1.9	0.1214	12.6627	0.8717	0.0994	5.0811	0.8757
	2.3	0.1801	23.8618	0.9016	0.1202	7.4262	0.9056

것이고, Fig. 8은 식 (8)에 대입하여 나타낸 것이며 이로 부터 구한 파라미터들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 Z-C1에 의한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 흡착 실험결과를 막확산 속도식에 적용한 경우에 결정계수( $r^2$ )는 각각 0.8358~0.9935 및 0.5897~0.9486이고, 입자확산 속도식의 경우  $r^2$ 는 각각 0.8072~0.9929 및 0.6626~0.9509로 막확산보다는 입자확산이 유효단계임을 알 수 있었다. 입자확산 속도식에서 계산한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 확산 속도상수( $K_p$ )는 각각 0.0348 mmol/g · min~0.0511 mmol/g · min 및 0.0501 mmol/g · min~0.1202 mmol/g · min이었으며, 이로부터 구한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 입자확산계수( $D_p$ )는  $1.4706 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $2.1595 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $2.1172 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $7.4262 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었으며, 이는 Sljivic 등(2011)이 천연 제올라이트로 Cu(II) 이온의 흡착실험에서 얻어진 확산계수(Deff)값은  $1.6077 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $4.4667 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 와 유사하였다. 한편, 막확산계수( $D_f$ )는  $5.2402 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $9.6355 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $0.0979 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $23.8618 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 구해졌으며, Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 초기농도가 높아질수록  $D_p$ 와  $D_f$ 는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 농도가 높아짐에 따라 물질전달의 구동력이 커지기 때문으로 생각된다.

### 3.6. 흡착 등온식

Z-C1에 의한 방사능 이온의 흡착 평형실험을 수행하고 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 아래와 같다.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (9)$$

여기서  $k_L$ 는 Langmuir 상수(L/mmol) 그리고  $q_m$ 은 최대 흡착량(mmol/g)이다.

Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

여기서  $k_F$ 는 Freundlich 상수(L/mmol)이며,  $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Fig. 9는 평형흡착 실험결과를 식 (9)과 식 (10)에 적용하여 구한 각 모델식의 파라미터 값은 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 흡착은 Langmuir 등온식에 적용한 경우  $r^2$ 이 0.9975~



0.9980이고, Freundlich 등온식에 적용한 경우는  $r^2$ 가 0.9778~0.9841로 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것으로 나타났다. 본 연구자들의 선행연구(Lee 등, 2003; Lee와 Suh, 2009)에서 fly ash로 합성한 제올라이트를 이용한 Pb과 Cu 이온의 제거(Lee 등, 2003)와 Co 이온의 제거 연구(Lee와 Suh, 2009)에서도 Langmuir 등온식에 더 부합하였다. 또한 본 연구에서 Langmuir 등온식으로 구한 FA로 합성한 Z-C1에 의한 Sr(II)이온과 Cs(I) 이온의 최대 흡착량은 각각 1.79 mmol/g 및 0.71 mmol/g으로 Sr(II)의 흡착량이 Cs(I)의 흡착량보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 Sr(II)과 Cs(I)를 비교하였을 때 Sr(II)의 친화성이 더 높다는 것을 의미한다. 즉, Sr(II)과 Cs(I) 이온의 이온반경이 각각 1.13 Å 및 1.67 Å이고, 전기음성도는 각각 0.95 및 0.79로 Sr(II)이 이온반경이 작고, 전기음성도는 Cs(I)에 비해 더 크기 때문에 흡착량이 더 큰 것으로 사료된다(McBride, 1989).

본 연구에서 Z-C1의 Sr(II)이온과 Cs(I) 이온 흡착량이 1.79 mmol/g 및 0.71 mmol/g 으로서 Smiciklas 등

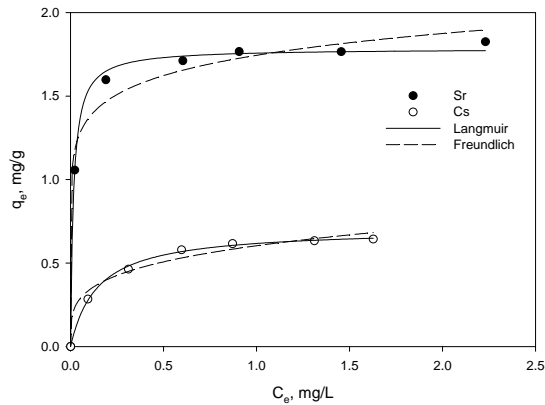


Fig. 9. Adsorption isotherms for the adsorption of Sr(II) and Cs(I) ions.

(2007)이 천연 제올라이트(clinoptilolite)를 이용한 경우에 Sr(II)와 Cs(I)의 흡착량이 각각 0.37 mmol/g 및 0.08 mmol/g인 것과, Galambos 등(2010)과 Khan 등(1995)은 벤토나이트를 흡착제로 사용한 경우에 Sr(II)와 Cs(I)의 흡착량이 각각 0.55~0.95 mmol/g 및 0.324 mmol/g인 것 보다는 우수한 흡착능을 보였다. 그러나, El-Kamash(2008)가 제올라이트 A를 이용하여 Cs(I)과 Sr(II)를 제거하는 연구결과에서 Cs(I)과 Sr(II) 이온의 흡착량이 3.45 mmol/g 및 1.56 mmol/g보다는 흡착량이 다소 낮게 나타났으며, 이 결과는 순물질인 NaAlO<sub>2</sub>와 Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>으로부터 합성된 제올라이트 A에 비해 coal fly ash(FA)로부터 합성된 Z-C1의 결정화도가 낮아 흡착량이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

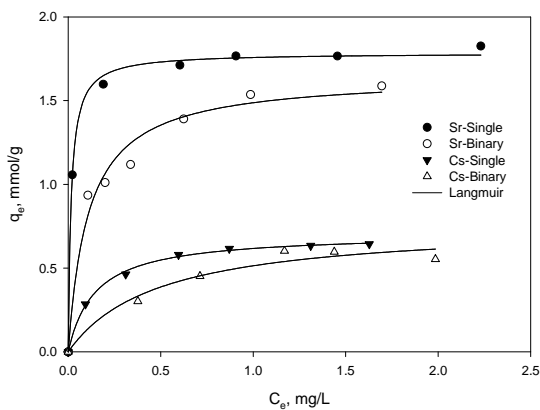
Fig. 10은 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온이 단일로 존재하는 경우와 두 이온이 서로 동일한 비율로 혼합된 경우의 흡착평형실험 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 실험 결과를 Langmuir 등온식에 적용하여 구한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 혼합이온 용액에서 Z-C1에 의한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 제거는 단일이온 용액에서와 동일하게 Langmuir 등온식에 잘 부합하였다. Langmuir 등온식으로 구한 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온의 최대 흡착량( $q_m$ )은 각각 1.7848 mmol/g 및 0.7640 mmol/g이었으나 혼합 이온 용액의 경우는 각각 1.6504 mmol/g 및 0.7068 mmol/g로 감소하였다. 이는 Z-C1의 활성점에 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온이 경쟁적으로 반응하기 때문으로 생각되며, clinoptilolite의 흡착선택도는 Cs(I)>Pb(II)>Na(I)>Sr(II)>Cd(II)>Zn(II)≈Cu(II)와 순이며, 1가인 Cs(I) 이온이 Sr(II) 이온에 비해 친화도가 상대적으로 높다는 Caputo와 Pepe(2007)의 결과와 Z-C1의 흡착특성이 유사한 경향을 나타내었다. 또한, Motsi 등(2009)도 천연 제올라이트로 Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 및 Zn<sup>2+</sup>를 제거하는 연구에서 단일 용액에서 보다 이성

Table 3. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm model

Ions	Langmuir			Freundlich		
	$k_L$ (L/mmol)	$q_m$ (mmol/g)	$r^2$	$k_F$ (L/mmol)	$n$	$r^2$
Sr	63.8774	1.7848	0.9975	1.7444	9.5950	0.9841
Cs	6.8990	0.7640	0.9980	0.6039	3.9765	0.9778

**Table 4.** Parameters of Langmuir isotherm model for single- and binary-system

Ions	Component	Langmuir		
		$k_L$ (L/mmol)	$q_m$ (mmol/g)	$r^2$
Sr	Single	63.8774	1.7848	0.9975
	Binary	9.1194	1.6504	0.9782
Cs	Single	6.8990	0.7640	0.9980
	Binary	2.0525	0.7068	0.9658

**Fig. 10.** Comparison of the adsorption isotherms of Sr(II) and Cs(I) ions for single- and binary-system.

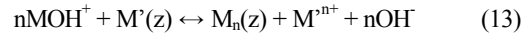
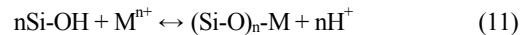
분 용액에서 각 이온에 대한 최대 흡착량이 감소한다고 결과와 동일한 경향으로 Fig. 10의 결과에서도 각각 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 최대흡착량은 감소하지만, 이성분 용액에서의 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 총 흡착량은 2.3572 mmol/g으로 단일 이온 용액의 경우보다 높게 나타났다.

### 3.7. pH의 영향

Fig. 11은 흡착제의 양을 0.2 g/0.2 L, Sr(II)과 Cs(I) 이온의 농도를 1.1 mM로 일정하게 하고서 용액의 초기 pH를 2-10으로 달리한 경우에 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 용액의 pH는 흡착제에 의한 중금속 이온의 흡착에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 용액의 초기의 pH가 낮아지면 용액 중에 수소 이온 농도가 증가하게 되므로 용액중의 중금속 이온들이 흡착제의 활성 부위를 수소 이온과 경쟁하게 되고, 용액의 초기의 pH가 증가하면 수소 이온

농도가 감소하게 되므로 용액중의 중금속 이온들이 흡착제 표면의 활성 부위와 반응할 기회가 많아지게 되므로 초기 pH는 흡착의 동력학에 영향을 미친다.

Qiu와 Zheng(2009)은 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착은 수중의 금속 양이온과 제올라이트 내부의 양이온 사이의 이온교환뿐만 아니라, 제올라이트의 표면반응, 제올라이트 표면의 음전하와 수중의 금속 양이온 사이의 결합에 기인하는 것으로서 제올라이트에 의한 금속 이온 제거 반응기작을 다음과 같이 나타내었다.



여기서 식 (11)~(12)은 표면 반응과 전하의 결합에 의한 메커니즘이고 식 (13)는 이온교환 메커니즘을 나타낸다. 또한,  $\text{M}^{n+}$ 는 수중의 금속 양이온,  $\text{M}'(z)$ 는 제올라이트 내의 금속 양이온,  $\text{MOH}^+$ 는 수화된 금속 양이온이다( $\text{M}^{n+}$ ).

Fig. 11에서 보듯이 Sr(II)과 Cs(I) 이온은 pH가 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 pH 4 이상에서는 흡착량이 약 1 mmol/g으로 일정하였다. pH가 낮은 영역에서는 수중의 수소 이온이 흡착제의 활성 부위를 금속 이온과 경쟁함으로써 흡착량이 낮았으나, 용액의 pH가 높아짐에 따라 그 영향은 미미함을 알 수 있었다. 또한, 흡착제의 표면 전하가 중금속 이온의 제거에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 용액의 pH가 증가함에 따라 제올라이트상의 음으로 하전된 사이트의 수가 증가함으로써 흡착제상의 활성 부위와 중금속 양이온간의 전기적 인력에 의해 중금속 양이온의 흡착이 더욱 용

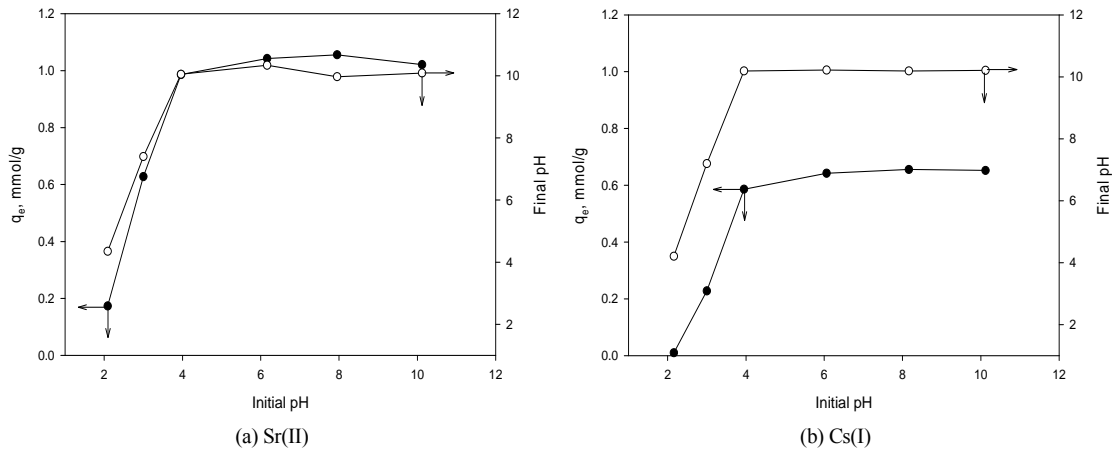


Fig. 11. Effect of initial pH for the adsorption capacity of (a) Sr(II) and (b) Cs(I) ions (adsorbent = 0.2 g/0.2 L, initial concentration = 1.1 mM).

이하게 되며, 반면에 표면이 양으로 하전되면 전기적 반발력으로 흡착은 감소하게 된다(Kumar 등, 2005). 한편, 최종 pH를 살펴보면 초기 pH가 4 이하에서는 최종 pH가 증가하다가, 초기 pH가 4 이상인 경우에는 최종 pH가 10으로 거의 일정하였는데, 이는 식 (13)에서 보듯이 제올라이트가 금속 이온과 반응하면서 OH<sup>-</sup>를 내놓기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결론

FA로 합성한 Z-C1로 단일 및 혼합 용액에서의 Sr(II)과 Cs(I) 이온 제거실험을 하였다. Z-C1에 의한 Sr(II)과 Cs(I)의 제거 특성을 알아보기 위하여 흡착속도 실험과 등온 흡착실험을 회분식 실험으로 수행하였다. 각 이온의 초기 농도를 달리하여 시간에 따른 흡착량 변화를 검토한 결과를 유사 1차 속도식과 2차 속도식에 적용한 결과 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한 Z-C1에 의한 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 시간에 따른 흡착량 변화 결과를 막확산과 입자확산 모델식에 적용하여, Z-C1에 의한 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 확산은 입자확산이 유효단계임을 알 수 있었다. Sr(II)과 Cs(I) 이온의 입자 확산 속도상수는 0.0348 mmol/g·min ~ 0.0511 mmol/g·min 및 0.0501 mmol/g·min ~ 0.1202 mmol/g·min이었다. 등온 흡착 실험결과는 Langmuir 등온식에 적합하였으며, 단일 이온 용액에서 Z-C1에 의한 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 흡

착량은 각각 1.79 mmol/g과 0.76 mmol/g으로 Sr(II) 이온의 흡착량이 더 높았다. 또한 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 물비를 1:1로 일정하게 유지한 혼합용액에서 Z-C1에 의한 각 이온의 제거 결과, Sr(II)과 Cs(I) 이온의 흡착량은 각각 1.65 mmol/g과 0.71 mmol/g으로 단일 용액에서보다 흡착량이 감소하였지만, Sr(II)과 Cs(I) 이온의 전체 흡착량은 2.36 mmol/g으로 단일 용액의 흡착량보다 높은 결과를 보였다. 그리고 용액의 pH가 4~10 범위에서 Sr(II)과 Cs(I) 이온의 흡착은 모두 용이하였다.

#### References

- Abd El-Latif, M. M., Elkady, M. F., 2011, Kinetics study and thermodynamic behavior for removing cesium, cobalt and nickel ions from aqueous solution using nano-zirconium vanadate ion exchanger, *Desalination*, 271, 41-54.
- Atun, G., Bodur, N., 2002, Retention of Cs on zeolite, bentonite and their mixtures, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 253, 275-279.
- Benamor, M., Bouariche, Z., Belaid, T., Draa, M. T., 2008, Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant, *Sep. Purif. Technol.*, 59(1), 74-84.
- Caputo, D., Pepe, F., 2007, Experiments and data processing

- of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 105, 222-231.
- Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M., 2009, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 235(1), 306-318.
- Dietz, M. L., Dzielawa, J. A., 2001, Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction, *Chem. Commun.*, 20, 2124-2125.
- El-Kamash, A. M., 2008, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.*, 151(2), 432-445.
- Flouty, R., Estephane, G., 2012, Accumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: A comparative study, *J. Environ. Manage.*, 111(30) 106-114.
- Galambos, M., Paucova, V., Kufcakova, J., Rosskopfova, O., Rajec, P., Adamcova, R., 2010, Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 284, 55 - 64.
- Khan, S. A., Rehman, R., Khan, M. A., 1995, Sorption of strontium on bentonite, *Waste Manage.*, 15, 641 - 650.
- Kocherginsky, N. M., Zhang, Y. K., Stucki, J. W., 2002, D2EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste, *Desalination*, 144(1), 267-272.
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2005, Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, *J. Colloid Interface Sci.* 284, 14 - 21.
- Kumar, P., Rayalu, S., Dhopte, S., 2004, Fly ash based zeolite-A: A suitable sorbent for lead removal, *Indian J. Chem. Technol.*, 11, 227-233.
- Kurbatova, E. I., Ksenofontov, A. I., Dmitriyev, A. M., Regens, J. L., 2007, Irradiation of sorbents by ions of polymorphic metals for modeling 90 strontium sedimentation. *Environ. Sci. Pollut. Res.-Internat.*, 14(4), 251-255.
- Lee, M. G., Cheon, J. K., Kam, S. K., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash, *J. Ind. Eng. Chem.*, 9(2), 174-180.
- Lee, C., H., Suh, J., H., 2009, Adsorption characteristics of cobalt ion with zeolite synthesized by FA, *J. Korean Soc. Environ. Engrs.*, 31(11), 941-946.
- Leppert D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Eng.*, 42(6), 604-608.
- McBride, M. B., 1989, Reactions controlling heavy metal solubility in soils, *Adv. Soil Sci.* 10, 1-56.
- Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J. H., 2009, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Intern. J. Mine. Process.*, 92, 42-48.
- Panday, K. K., Prasad, G., Singh, V. N., 1985, Copper(II) removal from aqueous solution by fly ash, *Water Res.*, 19, 869-873.
- Periasamy, K., Namasivayam, C., 1994, Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3, 317-320.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash, *Chem. Eng. J.*, 145(3), 483-488.
- Roy D., Greenlaw P. N., Shane B. S., 1993, Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls, *J. Environ. Sci. Health. A*, 28(1), 37-50.
- Shaila, K., Deepa, P., Pralhad, P., 2014, Synthesis of zeolite using fly ash and its application in removal of  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  from paper industry effluent, *Res. J. Chem. Sci.*, 4(3), 5-9.
- Sljivic, M., Smiciklas, I., Plecas, I., Pejanovic, S., 2011, The role of external and internal mass transfer in the process of  $Cu^{2+}$  removal by natural mineral sorbents, *Environ. Technol.*, 32(9), 933-943.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., 2007, Removal of  $Cs^{1+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Co^{2+}$  from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 35(1), 139-144.
- Sočo, E., Kalemkiewicz, J., 2013, Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1(3), 581-588.
- Treacy, M. M. J., Higgins J. B., 2001, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, Amsterdam, 214-217.
- Wang, C. F., Li J. S., Wang, L. J., Sun, X. Y., 2008, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *J. Hazard. Mater.*, 155, 58-64.