

ORIGINAL ARTICLE

## 스트론튬과 세슘 이온의 혼합 몰비를 달리한 이성분 용액에서 제올라이트 A에 의한 경쟁 흡착: 흡착등온 및 속도해석

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

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

### Competitive Adsorption in Binary Solution with Different Mole Ratio of Sr and Cs by Zeolite A : Adsorption Isotherm and Kinetics

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

The adsorption characteristics of Sr ions and Cs ions in single and binary solution by zeolite A were investigated in batch experiment. The adsorption rate of Sr ions and Cs ions by zeolite A obeyed pseudo-second-order kinetic model in single and binary solution. The initial adsorption rates (h) and adsorption capacities of both ions obtained from pseudo-second-order kinetic model, and the values were decreased with increasing concentration of the competitive ions (0~1.5 mM). Also, adsorption isotherm data in binary solution were well fitted to the extended Langmuir model, the maximum adsorption capacities of Sr and Cs calculated from the model were 1.78 mmol/g and 1.64 mmol/g, respectively. The adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A was carried out in the presence of other cations such as Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>. The results showed that the zeolite A can maintain a relatively high adsorption capacity for Sr and Cs ions and exhibits a high selectivity in the presence of competitive cations. The effect of competition had an order of Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup> for Sr ions and K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup> for Cs ions at the same cation concentration.

**Key words** : Adsorption, Zeolite, Strontium, Cesium, Binary, Extended Langmuir isotherm

#### 1. 서론

2011년 3월 일본 후쿠시마의 원전 사고로 인해 Cs 및 Sr과 같은 방사성 핵종이 누출됨에 따라 방사능 오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 방사성 핵종은 발암물질로 이들에 과다 노출하게 되면 유전적 변이를 일으킬 수 있을 뿐만 아니라 반감기가 길어 생태계 내로 유입되면 심각한 생태계 교란과 건강상의 문제를 일으킬 수 있다.

방사성 핵종으로 오염된 폐액을 처리하기 위한 공법으로는 침전법(Sahai 등, 2000), 용매추출법(Kocherginsky 등, 2002) 및 흡착법(Shawabkeh 등, 2002) 등이 사용되고 있다. 침전법은 응집제를 가하여 금속 이온을 침전시키는 방법으로 응집제와 생성물의 회수 및 응집제의 반복사용이 곤란할 뿐만 아니라 pH 조절을 위한 시약 투입과 같은 전처리 문제가 있어 침전되는데 많은 시간이 소요되며, 금속의 농도가 비교적 높은 용액에서 적용이 가

Received 4 September, 2014; Revised 11 November, 2014;

Accepted 12 November, 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.

능한 방법이다. 용매추출법은 금속이온이 있는 수용액을 추출제와 접촉시켜 금속 이온을 선택적으로 추출하는 방법으로 다른 방법에 비해 회수율이 높기 때문에 유용 금속의 정제 공정이나 금속의 농도가 높은 용액에 대하여 많이 사용되고 있으나, 사용되는 추출제가 고가이고, 유기용매의 일부가 유출되는 문제를 가지고 있다. 이에 반해 흡착법은 전처리가 필요없을 뿐만 아니라 추가적인 슬러지 발생량이 적고, 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있어 주목을 받고 있다.

전 세계적으로 폐수처리에서 가장 폭넓게 사용되고 있는 흡착제는 활성탄이다. 그러나 활성탄은 폐수 중에 함유된 유기물에 대한 흡착능은 우수하지만 중금속 이온에 대한 흡착능은 상대적으로 낮고, 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 중금속 이온에 대한 흡착능이 우수하면서 저비용으로 중금속 이온을 제거할 수 있는 biosorbents(Wan Ngah와 Isa, 1998), 제올라이트(Leppert, 1990), 점토(Khan 등, 1995) 또는 fly ash (Alinnor, 2007) 등과 같은 저가의 흡착제를 사용하여 수용액에서 단일 중금속의 흡착에 대해서 광범위하게 연구되고 있다. 그러나, 산업 폐수에는 중금속 이온이 단일로 존재하기보다는 대부분이 두 개 이상의 중금속 이온들이 포함되어 있으며, 이와 같이 용액 중에 다른 중금속 이온이 존재하게 되면 대상 중금속 이온의 흡착 용량에 영향을 미친다. 따라서 산업 폐수 중에 함유된 중금속 이온을 제거하는 연구에 있어서 사용하고자 하는 흡착제에 대한 대상 중금속 이온의 흡착 특성을 파악하기 위해서는 흡착제에 대한 각 중금속이온들의 선택도나 친화도, 그리고 흡착제상의 동일 흡착 활성점에 대해서 금속 양 이온들 간의 경쟁 여부를 아는 것이 중요하다.

다성분 중금속 이온의 흡착에 대한 연구로는 tourmaline에 의한 Cd, Zn, Ni의 흡착(Liu 등, 2013), 활성탄에 의한 Pb-Zn의 흡착(Depci 등, 2012), 양이온 교환수지 IRN-77에 의한 Co, Ni, Cr의 흡착(Kang 등, 2004), clinoptilolite에 의한 Pb, Cd, Cu의 흡착(Petrus와 Warchol, 2005) 등이 있으나, 대부분이 동일 몰비로 혼합된 경우에 단일 성분 흡착 등온식으로 구한 흡착능의 변화를 검토하였다. 특히, Sr과 Cs에 대한 흡착연구는 단일 성분의 흡착 특성에 대한 연구(Chegrouche 등, 2009; Smičiklas 등, 2007; Wu 등, 2009)가 대부분이고, Sr과 Cs 이온에 대한 이성분 흡착에 관한 연구는

Park 등(2010)이 Sr과 Cs 이온이 1:1의 동일 몰비로 혼합된 경우에 평형 등온 연구를 한바 있으나 Sr과 Cs 이온이 몰비가 다르게 혼합된 경우의 흡착 특성이나 다성분 흡착 평형 실험 데이터에 대해 다성분계 흡착 등온식을 이용하여 흡착 평형 결과를 해석하는 연구는 보이지 않는다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트 A를 이용하여 방사능 물질인 Sr 이온과 Cs 이온이 수중에 단일로 존재할 경우의 흡착량과 Sr 이온과 Cs 이온의 혼합비를 달리한 경우의 흡착량을 비교하여 각각의 물질이 상호간의 미치는 영향에 대해 검토하였다. 실험 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식, 그리고 내부입자확산 모델과 막확산 모델에 적용하여 속도 해석을 하고, 흡착등온실험 결과를 다성분 Langmuir 등온식에 적용하여 해석하였다. 또한 pH 변화에 따른 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착특성을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1. 재료

제올라이트는 Sigma-Aldrich(Cat. No. 688363, -325 mesh)에서 구입하여 사용하였다. 흡착에 사용된 Sr과 Cs은 방사성 Sr<sup>90</sup>와 Cs<sup>137</sup>을 대신하여 비방사성인 Sr<sup>88</sup>와 Cs<sup>133</sup>을 포함하는 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Samchun, EP)와 CsCl (Samchun, EP) 시약을 사용하였다. Sr 이온과 Cs 이온 용액은 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 CsCl을 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 MΩcm conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 금속 이온 용액 100 mL와 제올라이트 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였으며, 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 Sr 이온과 Cs 이온의 농도를 분석하였다. Sr 이온과 Cs 이온의 이성분 실험은 Sr 이온과 Cs 이온의 몰비를 0, 0.5, 1.0, 2.0으로 변화시켜 실험

을 행하였다.

제올라이트에 흡착된 금속 이온의 흡착량( $q_t$ )은 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 농도(mM),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 는 흡착제의 양(g)이다.

본 연구에서 사용한 제올라이트의 화학조성은 X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF, Shimadzu, XRF-1700)를 사용하여 분석하였으며, X-ray diffraction(XRD, Rigaku, D/MAX2100H)로 결정구조를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 특성분석

본 연구에서 사용한 제올라이트의 XRF 분석 결과를 Table 1에, X-선 회절 분석 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 사용한 제올라이트는 주로  $\text{SiO}_2$  41.8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38.87%,  $\text{Na}_2\text{O}$  21.02%로 구성되었으며, 강열감량(LOI)는 7.45%이었다. 본 연구에서  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 비는 각각 1.45, 0.50이고  $\text{Si}/\text{Al}$ 의 비는 1.28으로 표준 제올라이트 A의 값과 유사하였다. 이의 확인을 위한 XRD 분석 결과에서 보면  $2\theta$  값이 7.175, 10.156, 23.960, 27.084 및 29.907에서 회절 피

크가 관측되었으며(Fig. 1(a)), 이를 표준 제올라이트 A의 피크(Fig. 1(b))와 비교하였을 때 주요 회절피크의 위치가 일치하여 제올라이트 A인 것을 확인할 수 있었다.

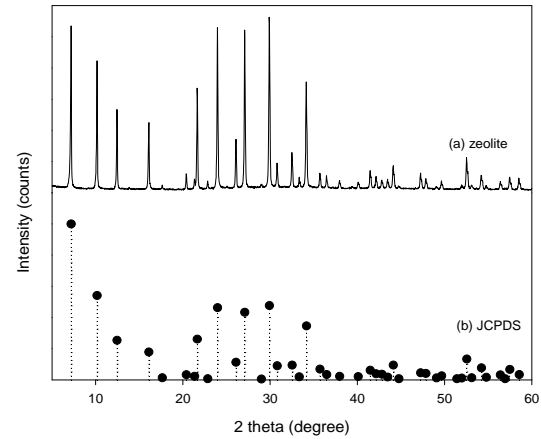


Fig. 1. XRD patterns of (a) zeolite and (b) JCPDS card.

#### 3.2. 시간에 따른 흡착량 변화

Fig. 2는 Sr 이온과 Cs 이온이 다른 비율로 혼합되어 있는 경우에 있어서 시간에 따른 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 1 mM인 Sr 이온의 농도가 Cs 이온의 양이 0.5, 1.0, 1.5 mM로 증가됨에 따라 평형 도달시간은 다소 느려지나 전체적으로 30 min까지는 흡착량이 빠르게 증가하다가 시간에 지날수록 서서히 감소하여 60 min 이후에는 모두 평형에 도달하였다. Fig. 2(b)에서 보듯이 Cs 이온의 경우도 Sr 이온의 양이 0.5, 1.0, 1.5 mM로 증가됨에 따라 평형 도달시간은 다소 느리고 전체적으로 10 min 내에서는 흡착량이 빠르게 증가하다가 60 min에 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 El-Kamash(2008)와 Rahman 등(2010)이 제올라이트를 이용한 Sr 이온 제거에서 40 min에 빠르게 흡착되다가 120 min에 평형에 도달하였다는 결과와, Wu 등(2009)이 제올라이트에 의한 Sr 이온 제거시에 10 min 내에 빠르게 흡착되다가 서서히 감소하여 60 min에 평형에 도달하였다는 결과와 유사하였다. 한편, Hafizi 등(2011)이 이온교환수지를 이용하여 Sr 이온의 제거시에는 평형 도달시간이 120 min, Chegrouche 등(2009)이 활성탄을 사용시에는 평형 도달시간이 8 h, zirconium (IV) iodomolybdate(Sheha와 El-Khouly, 2013)로 Cs

Table 1. Chemical composition of zeolite obtained by XRF

Compound	wt%
$\text{SiO}_2$	41.80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.87
$\text{Na}_2\text{O}$	21.02
$\text{K}_2\text{O}$	0.71
$\text{CaO}$	0.12
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.03
LOI	7.45
Total	100
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.45
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.50
$\text{Si}/\text{Al}$	1.28

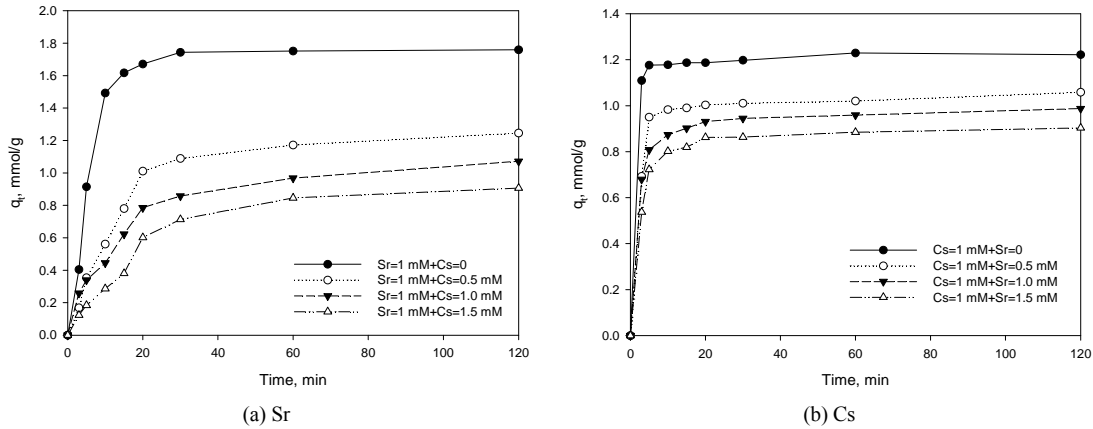


Fig. 2. Adsorption capacity profiles for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by zeolite A (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6.5, Temperature = 20 °C).

이온의 제거는 평형 도달시간이 50 h인 결과와 비교할 때 본 연구에서 사용한 제올라이트는 이들 흡착제와 비교하여 빠르게 평형에 도달하였다.

### 3.3. 속도식 해석

유사 1차 속도식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

여기서  $k_1$ 은 유사 1차 속도상수(1/min),  $q_e$ 는 평형 제거량(mmol/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mmol min)이며, 초기 흡착 속도  $h$ (mmol/g · min)는 다음과 같이 표현된다.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

Fig. 2과 Fig. 3는 Fig. 1에 주어진 시간에 따른 흡착량 변화를 식 (2)과 식 (3)에 의거하여  $\ln(q_e - q_t)$ 와  $t$  및  $t/q_t$ 와  $t$ 를 도시하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라

미터들은 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 결정계수( $r^2$ )는 유사 1차 속도식의 경우에 각각 0.8413~0.9935, 0.3807~0.6897이고, 유사 2차 속도식의 경우는 각각 0.9960~0.9997, 0.9997~1.000로 제올라이트 A에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착은 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한 유사 2차 속도식에서 구한 초기 흡착 속도( $h$ )와 평형 흡착량( $q_e$ )은 경쟁 이온의 농도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 경쟁 이온의 농도에 따라 평형에 도달하는데 많은 시간이 걸리고 흡착량이 감소한다는 것을 의미한다.

일반적으로 흡착제에 의한 흡착질의 흡착과정은 외부 물질전달, 입자 내 세공확산, 그리고 흡착반응 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응이 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공확산 저항이 총괄 속도를 지배한다고 할 수 있다. 즉, 흡착공정에서 용액과 흡착제의 혼합이 원활하지 않거나, 흡착질의 농도가 낮고, 흡착제의 입자 크기가 작으며, 흡착질이 흡착제와 친화성이 높을 때에는 외부 물질전달이 흡착속도를 결정하는 반면에, 용액과 흡착제의 혼합이 원활하고 흡착제의 입자 크기가 크고 흡착질의 농도가 높으며 흡착제와 흡착질의 친화성이 낮으면 intraparticle 확산이 속도 결정 단계이다(Vadivelan과 Kumar, 2005).

내부 입자확산의 경우에 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Weber와 Morris, 1963).

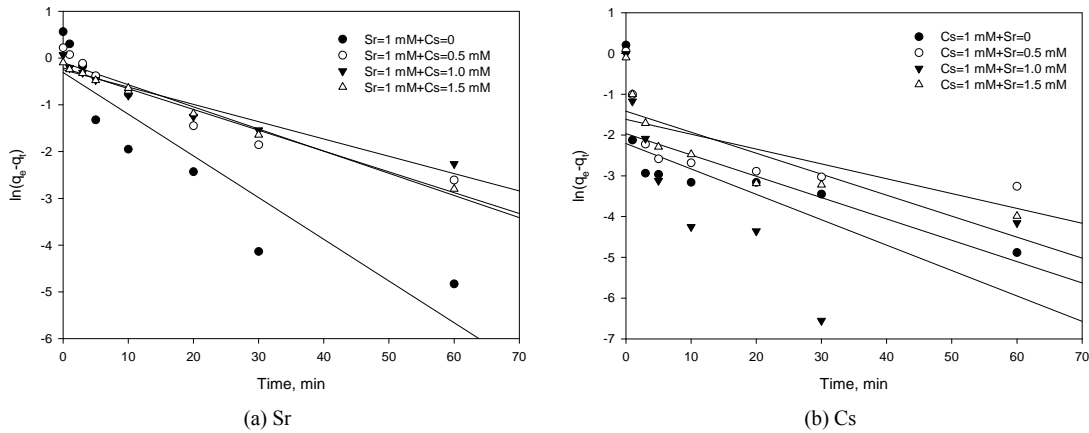


Fig. 3. Plot of pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by zeolite A.

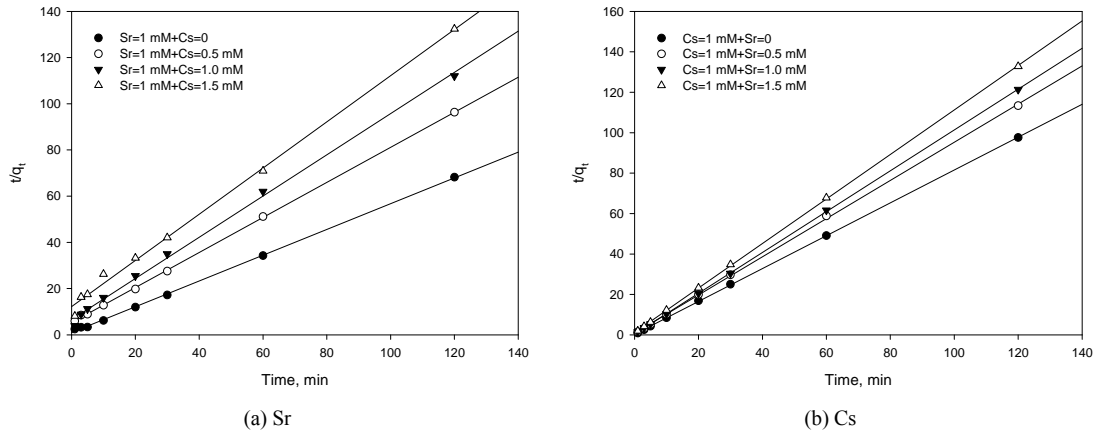


Fig. 4. Plot of pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by zeolite A.

Table 2. Kinetic data calculated for the adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A

Ions	Concentration of competing ion	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			
		$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mmol/g)	$r^2$	$k_2$ (g/mmol · min)	$h$ (mmol/g · min)	$q_e$ (mmol/g)	$r^2$
Sr (1 mM)	0	0.0892	0.74	0.8413	0.1323	0.9852	1.79	0.9995
	0.5 mM	0.0474	0.91	0.9187	0.0387	0.1901	1.32	0.9997
	1.0 mM	0.0370	0.78	0.9338	0.0508	0.1527	1.12	0.9975
	1.5 mM	0.0445	0.81	0.9935	0.0671	0.0817	1.00	0.9960
Cs (1 mM)	0	0.0523	0.14	0.5557	1.9497	3.1787	1.23	1.0000
	0.5 mM	0.0364	0.20	0.4260	1.5133	2.8744	1.06	0.9997
	1.0 mM	0.0623	0.11	0.3807	0.7394	1.2585	0.99	0.9999
	1.5 mM	0.0515	0.24	0.6897	0.6694	0.9171	0.91	0.9999

$$q_t = k_s t^{0.5} \quad (5)$$

여기서  $k_s$ 는 입자내부 확산속도상수( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$ )이고,  $t_s$ 는 시간(min)이다.

이로부터  $t_{1/2}$ 를 구하면 다음 식에서 유효확산계수가 구해진다.

$$D = \frac{0.03}{t_{1/2}} d^2 \quad (6)$$

여기서  $D$ 는 유효확산계수( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $d$ 는 흡착제의 지름(m),  $t_{1/2}$ 는 흡착평형의 1/2에 도달했을 시간(min)이다.

외부물질전달 속도식은 다음과 같다(Mathews와 Weber, 1977).

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_s \frac{A}{V} t \quad (7)$$

여기서  $k_s$ 는 외부물질전달계수( $\text{m}^2/\text{min}$ ),  $A$ 는 흡착제의 표면적( $\text{m}^2$ ),  $V$ 는 용액의 부피( $\text{m}^3$ )이다.

Fig. 5와 Fig. 6은 Fig. 1에 주어진 흡착실험결과를 각각 식 (5)와 식 (7)에 적용하여 나타낸 것이며, 이들로부터 구한 파라미터들을 Table 3에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 것과 같이  $q_t$  대  $t^{0.5}$ 의 그래프는 원점을 통과하지 않으며 2개의 직선 영역으로 구분되어 나타났다. 이는 제올라이트 A에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착이 외부물질전달과 내부확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나는 것을 의미하는 것으로 첫 번째 단계는 상당히 가파르게 증가하는데 이는 용액에서 흡착제 외부 표면까지의 외부물질전달이며, 두 번째 단계는 흡착이 점차적으로 느려지고 intraparticle 확산에 의한 것이다(Chen 등, 2010). Depci 등(2012)도 활성탄을 흡착제로 사용하여 Pb와 Zn의 혼합용액에 대한 흡착실험에서 intraparticle 모델식에 적용하였을 때 그래프는 2단계로 구분되었으며, 첫 번째 단계(빠른 단계)는 용액에서 흡착제 표면으로 금속 이온이 확산되는 현상이고, 다음 단계(느린 단계)는 흡착제 기공으로 확산되는 과정이라고 하였다.

또한 제올라이트 A에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 외부물질전달과정을 설명하기 위하여  $-\ln(C_t/C_0)$  대  $t$ 의 그

림을 Fig. 6에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 Sr 이온의 경우에 내부입자 확산의 유효확산계수( $D$ ) 및 외부물질전달계수( $k_s$ )는  $2.5000 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $13.5970 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 이었으나 경쟁이온인 Cs 이온의 농도가 0.5 mM에서 1.5 mM로 증가함에 따라 각각  $1.0714 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 에서  $0.4999 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $4.1837 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 에서  $2.1802 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 로 감소하였으며, Cs 이온의 경우에는  $D$ 와  $k_s$ 가  $13.6363 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $10.3168 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 이었으나 경쟁이온인 Sr 이온의 농도가 0.5 mM에서 1.5 mM로 증가함에 따라 각각  $10.4167 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 에서  $9.0361 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $8.2493 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 에서  $6.4144 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 Šljivić 등(2011)이 제올라이트로 Cu 이온의 제거연구에서  $D$  값이  $0.35 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $6.43 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , Choy 등(2004)이 bone char에 의한 Zn의 흡착 연구에서 외부물질 속도식에 적용하여 얻은  $k_s$ 가  $4.80 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ ~ $9.14 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 인 결과와 유사하였다. Table 3에서 보듯이  $D$ 와  $k_s$ 의 감소폭은 Sr 이온보다 Cs 이온의 경우가 적은 것으로 나타나 Sr 이온이 Cs 이온보다 경쟁이온의 영향을 더 많이 받는 것으로 생각된다. 또한, Sr 이온과 Cs 이온의  $D$ 는 각각  $0.4999 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $2.5000 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및  $9.0361 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $13.6363 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 Cs 이온의 상수가 4~27배 정도 더 큰 값을 보였는데, 이는 Cs의 수화반경(3.29 Å)이 Sr의 수화반경(4.12 Å)보다 작기 때문에 사료된다(Smičiklas 등, 2007).

### 3.4. 흡착등온식

제올라이트 A에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 등온흡착 실험 결과를 다음과 같은 Langmuir 등온식(식 (8)), nonmodified Langmuir 등온식(식 (9)), extended Langmuir 등온식(식 (10)), 그리고 modified Langmuir 등온식(식 (11))을 사용하여 검토하였다(Li 등, 2011).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_i C_{e,i}}{1 + k_i C_{e,i} + k_j C_{e,j}} \quad (9)$$

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} k_{EL,i} C_{e,i}}{1 + k_{EL,i} C_{e,i} + k_{EL,j} C_{e,j}} \quad (10)$$

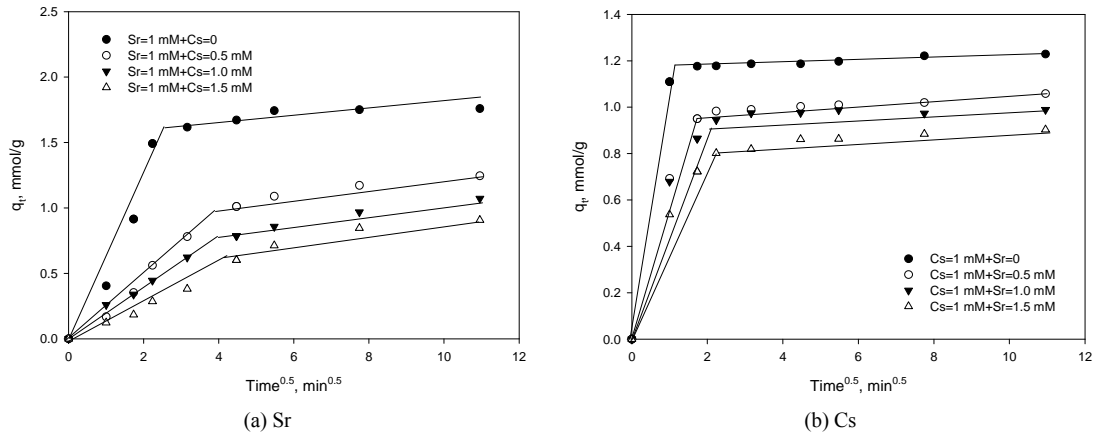


Fig. 5. Intraparticle diffusion plot for the adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A

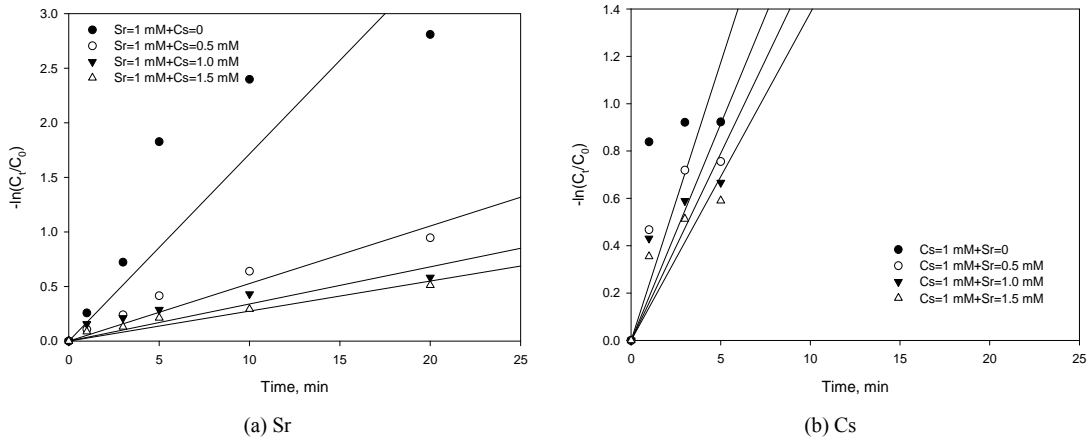


Fig. 6. Plot of  $-\ln(C_t/C_0)$  vs.  $t$  for the adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A.

Table 3. Kinetic data calculated for the adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A

Ions	Concentration of competitive ion	Intraparticle			External	
		$k_i$ (1/min)	$D \times 10^{13}$ ( $m^2/s$ )	$r^2$	$k_s \times 10^6$ (m/s)	$r^2$
Sr (1 mM)	0	0.0603	2.5000	0.4339	13.5970	0.7315
	0.5 mM	0.0344	1.0714	0.9450	4.1837	0.9090
	1.0 mM	0.0432	1.0000	0.9769	2.6959	0.7233
	1.5 mM	0.0449	0.4999	0.8893	2.1802	0.9209
Cs (1 mM)	0	0.0090	13.6363	0.6962	10.3168	0.5030
	0.5 mM	0.0097	10.4167	0.9088	8.2493	0.0090
	1.0 mM	0.0083	10.0000	0.3898	7.3422	0.0549
	1.5 mM	0.0158	9.0361	0.7176	6.4144	0.1188

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_i (C_{e,i} / \eta_i)}{1 + k_i (C_{e,i} / \eta_i) + k_j (C_{e,j} / \eta_j)} \quad (11)$$

$$Impact\ factor = \frac{q_{binary}}{q_{single}} \quad (13)$$

여기서  $q_m$ 은 최대 흡착량(mmol/g),  $k_L$ 은 Langmuir 흡착 상수(L/mmol),  $q_{m,i}$ 와  $k_i$ 는 각 중금속이온에 대해 Langmuir 등온식으로 계산한 최대 흡착량(mmol/g)과 Langmuir 흡착 상수(L/mmol)이고,  $q_{max}$ 와  $k_{EL,i}$ 는 식 (11)으로부터 계산한 파라미터이며, 그리고  $\eta_i$ 와  $\eta_j$ 는 각 이온에 대해 modified Langmuir 등온식에서 구한 파라미터들의 값과 extended Langmuir 등온식에서 구한 파라미터들의 값의 편차를 설명하는 보정 파라미터이다.

실험 값과 등온식으로부터 계산된 값의 오차를 알아보기 위하여 다음의 평균제곱오차(mean squares error, MSE)를 사용하였다.

$$MSE = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{exp,i} - q_{cal,i}}{q_{exp,i}} \right)^2 \quad (12)$$

여기서  $q_{exp,i}$ 는 이성분 용액에서 실험으로 구한 흡착량이고,  $q_{cal,i}$ 는 등온식으로 계산된 흡착량이다.

또한 이성분 혼합 용액에서 대상 이온에 대해 경쟁이온이 미치는 영향은 다음과 같은 impact factor를 사용하여 나타낼 수 있다.

여기서  $q_{single}$ 은 단일 이온 용액에서 대상 이온의 평형 흡착량이고,  $q_{binary}$ 는 이성분 혼합 용액에서 대상이온의 평형 흡착량이다. 이 때 impact factor 값이 0~1인 경우에는 경쟁이온에 의해 방해를 받으며, 1인 경우에는 경쟁이온에 아무런 영향을 받지 않고, 1보다 큰 경우에는 흡착이 촉진되는 것을 나타낸다.

Fig. 7은 등온 흡착평형 실험결과를 나타낸 것이며, 이들 결과를 식 (9)~식 (11)에 적용하여 구한 파라미터들을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 등온 흡착 실험 결과를 nonmodified Langmuir 등온식에 적용한 경우에 평균제곱오차(MSE)는 Sr 이온의 경우 4.28 이고 Cs 이온의 경우 1.82이었으며, modified Langmuir 등온식에 적용한 경우 0.34 및 0.66, 그리고 extended Langmuir 등온식에 적용한 경우에는 0.33 및 0.65로써 식 (10)의 extended Langmuir 등온식에 가장 잘 부합하였다. Extended Langmuir 등온식에서 구한 최대 흡착량  $q_{max}$ 는 Sr 이온 1.78 mmol/g 및 Cs 이온이 1.64 mmol/g이었다. 또한 modified Langmuir 등온식의 경우에  $\eta_{Sr}$ 와  $\eta_{Cs}$ 가 거의 1에 가까워 extended Langmuir 등온식과 유사한 결과를 보였다.

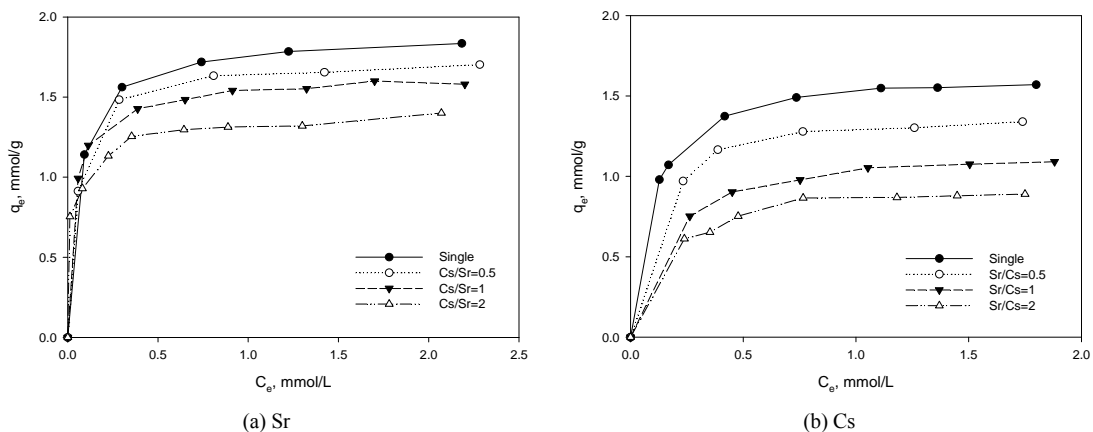


Fig. 7. Adsorption isotherm for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by zeolite A (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6.5, Temperature = 20 °C).

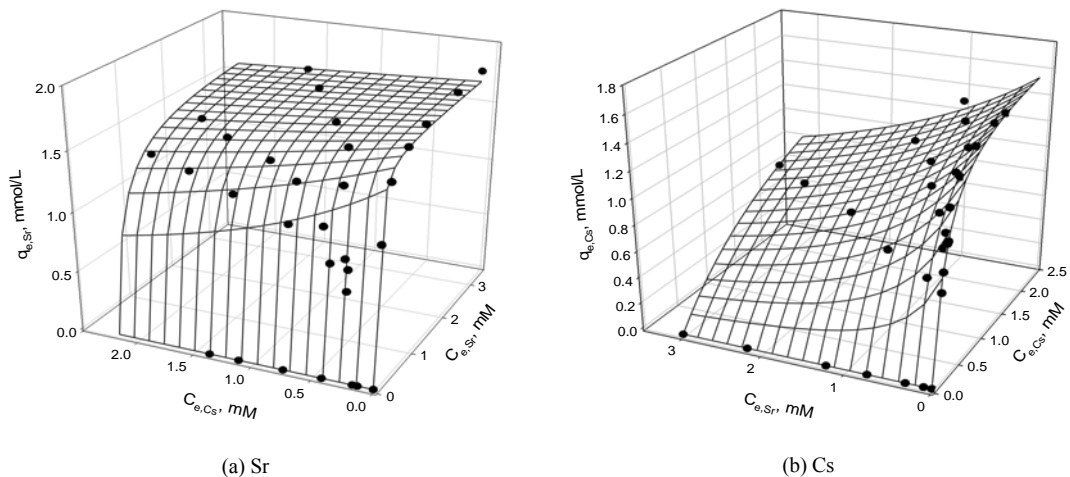


**Table 4.** Binary component isotherm models parameters for the adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A

	Nonmodified Langmuir	Modified Langmuir	Extended Langmuir
For Sr ion			
MSE	4.28	0.34	0.33
Parameters	-	$\eta_{Sr}=0.9986, \eta_{Cs}=1.0003$	$q_m=1.78$ $k_{Sr}=32.8233, k_{Cs}=2.9680$
For Cs ion			
MSE	1.82	0.66	0.65
Parameters	-	$\eta_{Sr}=1.0010, \eta_{Cs}=1.0032$	$q_m=1.64$ $k_{Sr}=3.6595, k_{Cs}=5.8018$

Fig. 8은 이성분 용액에서의 등온흡착실험 결과를 extended Langmuir 등온식에 적용하여 3차원 그림으로 나타낸 것이다. Sr 이온과 Cs 이온이 함께 존재하는 이성분 용액의 경우에 각 이온들의 평형 농도에 따른 Sr 이온의 평형흡착량을 나타낸 Fig. 8(a)에서 Sr 이온의 등온흡착표면을 보면 Sr 이온의 평형 농도 0.5 mM까지는 Sr 이온의 흡착량이 급격히 증가함으로써 흡착표면의 기울기가 급격히 증가하였지만 그 이상의 농도에서는 평형흡착량이 거의 일정하여 흡착표면은 평면에 가까웠으며, Sr 이온의 평형 농도가 2 mM인 경우에 보면 Cs 이온의 평형 농도가 증가하여도 Sr 이온의 평형 흡착량은 1.8 mmol/g에서 1.7 mmol/g으로 거의 일정한 흡착량을 보였다. 그러나 경쟁이온인 Cs 이온의 평형농도가 0에서 2

mM로 증가함에 따라서는 Sr 이온의 평형 흡착량이 다소 감소하지만 기울기는 크게 변하지 않았다. 한편, Fig. 8(b)에서 보면 Cs 이온의 평형 농도가 증가할수록 흡착표면의 기울기는 초기에는 급격히 증가하다가 서서히 감소하였으며, Cs 이온의 평형 농도가 1.1 mM일 경우에 Sr 이온의 평형 농도가 증가할수록 Cs 이온의 평형 흡착량은 1.5 mmol/g에서 0.7 mmol/g으로 감소하였다. 한편, 경쟁 이온인 Sr 이온의 평형 농도가 증가할수록 Cs 이온의 평형 흡착량은 크게 감소하여 흡착 표면의 기울기가 급격하게 감소하였다. 또한, Sr 이온과 Cs 이온의 등온흡착표면을 비교해보면 경쟁 이온의 증가에 따라 Cs 이온의 등온흡착표면(Fig. 8(b))의 기울기가 Sr 이온의 등온흡착표면(Fig. 8(a))의 기울기보다 더 가파른 것으로

**Fig. 8.** Three-dimensional isotherm surfaces simulated with extended Langmuir isotherm model for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by zeolite A.

보아 Cs 이온이 Sr 이온의 영향을 더 많이 받는 것을 보여주고 있다.

Fig. 9는 Sr 이온과 Cs 이온의 혼합 물비를 달리한 경우에 얻어진 평형 흡착량 결과를 식 (12)에 적용하여 구한 impact factor 값을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Sr 이온과 Cs 이온의 impact factor 값은 각각 0.67~0.93 및 0.52~0.79로 Sr 이온과 Cs 이온이 혼합된 용액에서 Sr 이온과 Cs 이온 모두 흡착에 방해받지만 Cs 이온의 경우가 Sr 이온에 비해 상대적으로 영향을 더 많이 받는 것으로 나타났다.

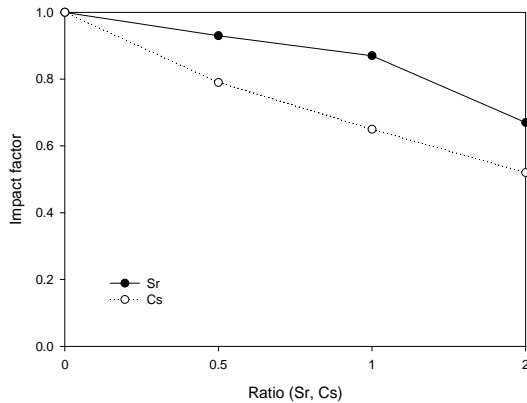


Fig. 9. Impact factor of Sr and Cs ion at different mixing ratios of Sr and Cs ion.

### 3.5. 공존이온의 영향

실제 방사능 물질로 오염된 해수 중에는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  등과 같은 다양한 종류의 양이온이 존재하므로 이들 이온이 공존하는 경우에 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착특성을 살펴보았다. 흡착실험은 Sr 이온 및 Cs 이온의 농도가 1 mM 용액에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  이온들이 각각 1 mM씩 공존하는 이성분 용액( $\text{Sr}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}/\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}/\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cs}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}/\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}/\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cs}/\text{Ca}^{2+}$ )과 이들 모든 이온이 각각 1 mM씩 공존하는 다성분 혼합용액의 경우( $\text{Sr}/\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Cs}/\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ )에 대해 행하였다. 실험결과로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량( $q_e$ )을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 Sr 이온의  $q_e$ 를 보면 Sr 이온이 단일로 존재하는 경우에는 1.76 mmol/g이었으나 각 이온이 Sr 이온과 공존하는 존재하는 이성분의 경우에는 1.7 mmol/g( $\text{Na}^+$ ,

1.4 mmol/g( $\text{K}^+$ ), 1.5 mmol/g( $\text{Mg}^{2+}$ ), 1.2 mmol/g( $\text{Ca}^{2+}$ )으로  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$  순으로 낮았으며, 다성분 혼합 용액에서는 0.9 mmol/g( $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ )으로 가장 낮았다. 또한 Cs 이온의  $q_e$ 를 보면 Cs 이온이 단일로 존재하는 경우에 1.2 mmol/g이었으나 각 이온이 존재하는 경우에는 1.1 mmol/g( $\text{Na}^+$ ), 1.0 mmol/g( $\text{K}^+$ ), 1.1 mmol/g( $\text{Mg}^{2+}$ ), 1.1 mmol/g( $\text{Ca}^{2+}$ )으로  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순으로 낮았으며, 다성분 혼합 용액에서는 0.7 mmol/g( $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ )으로 가장 낮았다. Sr 이온은 각각  $\text{K}^+$ 와  $\text{Na}^+$  이온 보다는 2가 이온인  $\text{Ca}^{2+}$  이온과 경쟁흡착을 하는 경향을 나타내었으며, 이 결과는 Malamis와 Katsou(2013)가 제시한 제올라이트에 의한 2가 금속이온( $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ) 흡착시  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 존재여부에 따라 금속이온 흡착량이 감소한다고 보고한 일치하였다. Cs 이온은 Sr 이온과는 반대로  $\text{Mg}^{2+}$  이온 보다는  $\text{K}^+$ 과  $\text{Na}^+$  이온과 경쟁흡착을 하는 경향을 나타내었으며, Caputo와 Pepe(2007)이 제시한 clinoptilolite의 이온 흡착에 대한 선택도가  $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+}$ 와 같은 경향을 나타내며 1가인  $\text{Na}^+$  이온이 다른 이온에 비해 친화도가 상대적으로 높다는 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 이와같이 이성분 용액이나 다성분 용액의 경우에도 Sr 이온의  $q_e$  값은 1.76 mmol/g에서 0.9 mmol/g, Cs 이온은 1.2 mmol/g에서 0.7 mmol/g로 제올라이트 4A에 의한 공존이온( $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  및  $\text{Ni}$ )의 존재시 2가 이온인

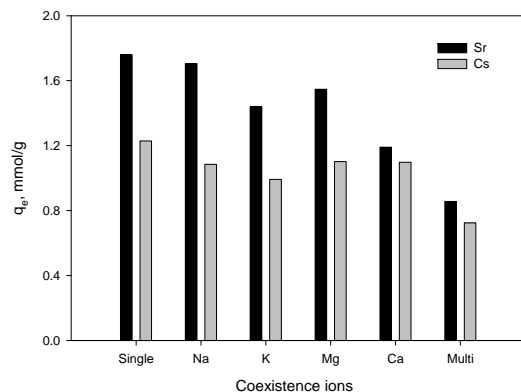


Fig. 10. Effect of competitive cation for the adsorption of Sr and Cs ions by zeolite A (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6.5, Temperature = 20 °C).

Ni과 Zn의 흡착량이 7.9mg/g (0.13 mmol/g)와 31.6 mg/g (0.48 mmol/g)라는 Hui 등(2005)의 결과에 비해 비교적 높은 흡착량을 보여 본 연구에서 사용한 흡착제는 다른 이온이 공존하는 경우에도 Sr 이온과 Cs 이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

Sr 이온과 Cs 이온의 혼합 물질을 달리한 이성분 용액 경우 제올라이트 A에 의한 흡착 특성을 알아보기 위한 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다. 혼합 물질을 변화시킨 이성분 용액에서 제올라이트 A에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착은 30 min 및 10 min 내에 빠르게 증가하다가 120 min에 모두 평형에 도달하였으며, 실험결과는 유사 2차 속도식에 부합하였다. 제올라이트 A에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착은 외부물질전달과 내부확산이 복합적으로 일어나는 것을 알 수 있었다. 외부물질전달 속도상수는 경쟁이온의 농도가 0에서 1.5 mM로 증가할수록 Sr 이온의 경우는  $13.5970 \times 10^{-6}$  m/s 에서  $2.1802 \times 10^{-6}$  m/s이고, Cs 이온의 경우는  $10.3168 \times 10^{-6}$  m/s에서  $6.4144 \times 10^{-6}$  m/s로 감소하였다. 이성분 용액에서 등온 흡착 실험 결과는 extended Langmuir 등온식에 적합하였으며, 이때 최대 흡착량은 Sr 이온과 Cs 이온 각각 1.78 mmol/g 및 1.64 mmol/g으로 구해졌다. 또한 Sr 이온과 Cs 이온의 구한 impact factor 값은 각각 0.67~0.93 및 0.52~0.79로 Sr 이온과 Cs 이온이 혼합된 용액에서 Sr 이온과 Cs 이온 모두 흡착에 방해받지만 Sr 이온의 경우가 Cs 이온에 비해 상대적으로 영향을 덜 받는 것으로 나타났다.

#### REFERENCE

- Alinnor, I. J., 2007, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel*, 86, 853-857.
- 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.
- Chen, D. Z., Zhang, J. X., Chen, J. M., 2010, Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: Equilibrium and kinetic analysis, *Intern. J. Environ. Sci. Technol.*, 7(2), 235-242.
- 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.
- Choy, K. K., Ko, D. C., Cheung, C. W., Porter, J. F., McKay, G., 2004, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 284-295.
- Depci, T., Kul, A. R., Onal, Y., 2012, Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chem. Eng. J.*, 200, 224 - 236.
- El-Kamash, A. M., 2008, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.*, 151(2), 432-445.
- Hafizi, M., Abolghasemi, H., Moradi, M., Milani, S. A., 2011, Strontium adsorption from sulfuric acid solution by Dowex 50W-X resins, *Chinese J. Chem. Eng.*, 19(2), 267-272.
- Hui K. S., Chao C.Y.H., Kot S.C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. of Hazard. Mat.*, 127(1-3), 89-101.
- Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., Kim, K. W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56, 141-147
- Khan, S. A., Riaz-ur-Rehman A., Khan, M. A., 1995, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *Waste Manage.*, 15(4), 271-282.
- Kocherginsky, N. M., Zhang, Y. K., Stucki, J. W., 2002, D2EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste, *Desalination*, 144(1), 267-272.
- Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Eng.*, 42(6), 604-608.
- Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., Li, A., 2011, Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating

- resin: isotherm and kinetic modeling, *Water Res.*, 45(3), 1177-1188.
- Liu, H., Wang, C., Liu, J., Wang, B., Sun, H., 2013, Competitive adsorption of Cd (II), Zn (II) and Ni (II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline, *J. Environ. Manage.*, 128, 727-734.
- Malamis, S., Katsou, E., 2013, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, *J. Hazard. Mater.*, 252 - 253(15), 428-461.
- Mathews, A. P., Weber Jr, W. J., 1977, Effects of external mass transfer and intraparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 73, 91 - 107.
- Park, Y., Lee, Y. C., Shin, W. S., Choi, S. J., 2010, Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP - PAN), *Chem. Eng. J.*, 162, 685-695.
- Petrus, R., Warchol, J. K., 2005. Heavy metal removal by clinoptilolite, An equilibrium study in multi-component systems, *Water Res.*, 39, 819-830.
- Shawabkeh, R. A., Rockstraw, D. A., Bhada, R. K., 2002, Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells, *Carbon*, 40(5), 781-786.
- Sheha, R. R., El-Khouly, S. H., 2013, Adsorption and diffusion of cesium ions in zirconium (IV) iodomolybdate exchanger, *Chem. Eng. Res. Design*, 91(5), 942-954.
- Sahai, N., Carroll, S. A., Roberts, S., O'Day, P. A., 2000, X-ray absorption spectroscopy of strontium (II) coordination: II. Sorption and precipitation at kaolinite, amorphous silica, and goethite surfaces, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 222(2), 198-212.
- Šljivić, M., Smičiklas, I., Plečaš, I., Pejanović, S., 2011, The role of external and internal mass transfer in the process of  $\text{Cu}^{2+}$  removal by natural mineral sorbents. *Environ. Technol.*, 32(9), 933-943.
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plečaš, I., 2007, Removal of  $\text{Cs}^{1+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 35(1), 139-144.
- Vadivelan, V., Kumar, K. V., 2005, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interf. Sci.*, 286(1), 90-100.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-39.
- Wan Ngah, W. S., Isa, I. M., 1998, Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1067 - 1070.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang, Y., Liu, N., 2009, Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral, *J. Environ. Radioact.*, 100, 914-920.