

ORIGINAL ARTICLE

제올라이트를 SAN으로 고정화한 SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr과 Cs 이온 제거

이창한¹⁾ · 감상규²⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경행정학과, ²⁾제주대학교 환경공학과

Removal of Sr and Cs ions by SAN-Zeolite Beads Prepared by Immobilization of Zeolite with SAN

Chang-Han Lee¹⁾, Sang-Kyu Kam²⁾, Min-Gyu Lee*

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

¹⁾Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The removal of Sr ion and Cs ion was investigated to evaluate adsorption properties by using SAN-Zeolite beads immobilized with styrene acrylonitrile (SAN). The adsorption capacities increased with the decrease of SAN/zeolite ratio (SAR) from 2.5 to 0.83. The relationship of adsorption capacity (q_e) and SAR was described by experimental equation such as $q_e = 20.88 + 137.81e^{-1.96SAR}$ ($r^2=0.9980$). The adsorption kinetics of Sr ion and Cs ion with SAN-Zeolite beads were fitted well by the pseudo-second-order model. The maximum adsorption capacities of Sr ion and Cs ion calculated from Langmuir isotherm model were 66.97 mg/g and 81.97 mg/g, respectively.

Key words : Adsorption, Zeolite, Strontium, Cesium, SAN

1. 서 론

최근 원자력발전소와 핵 연구시설이 증가하면서 많은 양의 방사성 폐기물이 발생하게 되었다. 이러한 방사성 폐기물 중 액체 폐기물에는 여러 종류의 용해성 이온이 포함되어 있는데 이들은 방사성 이온과 비방사성 이온으로 분류된다. 방사성 이온의 핵분열 생성물은 일부 손상된 핵 연료봉으로부터 일차 냉각수에 포함된 불순물과 원자로 구조물의 부식 생성물이 방사화된 것이다(Kam et al., 2003). 핵분열 생성물의 방사선에 노출되면 암에

걸릴 위험성이 커지고, 노출된 정도가 크면 화상을 입고 사망할 수 있으며 또한 체내로 유입 시 뼈에 축적되어 골수암, 백혈병 등을 일으킬 수 있다(Gurboga and Tel, 2005). 따라서 수중의 방사능 물질의 효과적인 제거가 필요하다. ¹³⁷Cs과 ⁹⁰Sr은 높은 핵분열 수율과 긴 반감기를 가지는 특성 때문에 여러 종류의 용해성 이온 중 가장 중요한 두 가지 핵분열 생성물이다(Smičiklas et al., 2007).

액체 폐기물 중에 포함되어 있는 이러한 용해성 방사성 이온을 제거하는 방법으로는 이온 교환법(Roy et al.,

Received 10 July, 2015; Revised 8 September, 2015;

Accepted 9 September, 2015

*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.

2002), 공침법(Moller and Harjula, 2002), 흡착법(Harjula and Lehto, 1994) 등이 있다. 이온교환법은 간단하며 효율적이고 이온을 선택적으로 교환할 수 있는 특성 때문에 가장 널리 이용되고 있는 방사성 이온 처리 방법(Akgerman and Zardkoohi, 1996; Banerjee et al., 1995; Querol et al., 1997)으로 알려져 있으나 재생효율이 낮아 비용이 많이 드는 단점이 있다. 공침법은 화학공정관리가 필요하여 공정이 복잡하여 미량의 이온을 제거하는 데에는 적합하지 않다(Pietsch et al., 2001). 흡착법은 저렴한 설치비와 적은 에너지가 요구되며, 환경친화적이고 보조연료가 필요 없기 때문에 경제성, 조작성의 관점에서 수중의 방사성 이온을 제거하는데 있어서 가장 상업적으로 적합한 방법으로 인식되고 있다(Richardson et al., 2007).

최근에는 핵발전소에서 배출되는 폐기물에 포함되어 있는 방사성 이온을 흡착제를 사용하여 제거하는 연구가 많이 진행되고 있다. 흡착제로는 활성탄, 이온교환수지, 활성 알루미늄, 실리카겔, 제올라이트 등이 사용되고 있으며, 이 중 제올라이트는 저렴한 가격과 선택성, 자연 친화성, 열과 방사선적 안정성, 높은 교환용량을 가지고 있어 합성 제올라이트 및 천연 제올라이트를 사용하여 방사성 이온을 제거하는 다양한 연구가 진행되고 있다. Smiciklas et al.(2006)은 천연 제올라이트인 clinoptilolite를 이용하여 수중의 Sr 이온과 Cs 이온을 각각 9.80 mg/g, 49.02 mg/g 제거할 수 있었다고 하였으며, Faghihihan et al.(2013)은 합성제올라이트 A와 산화철로 합성한 magnetic zeolite nanocomposite(MZNC)를 이용하여 수중의 Sr 이온과 Cs 이온을 각각 89.1와 229.3 mg/g을 제거할 수 있었다고 하였다.

하지만 제올라이트는 분말의 형태로 되어있어 회수가 용이하지 않으며 충전층 공정에 사용하는 데 있어 압력 강하를 일으키기 때문에(Yang et al., 2014) 분말형태의 제올라이트를 고분자 물질로 고정화 시켜 문제를 해결하는 연구가 진행되고 있다. Kaygun and Akyil(2007)은 천연제올라이트를 PAN에 고정시켜 Sr 이온과 Cs 이온을 각각 3.80 mg/g 및 17.52 mg/g을 제거할 수 있었다고 하였다.

본 연구에서는 다양한 고분자 물질 중에서 충격에 강하고 물의 침투성이 높은 것으로 알려져 있는 styrene acrylonitrile copolymer(SAN)를 이용하여 흡착제인

Zeolite를 고정화한 SAN-Zeolite 비드를 합성하였으며, XRD, SEM, FTIR을 이용하여 그 특성을 분석하였다. 또한 SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착특성을 살펴보기 위하여 pH의 영향, 흡착속도, 온도의 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. SAN-Zeolite 비드 제조

본 연구에서 사용한 SAN-Zeolite 비드는 다음과 같이 제조하였다. 100 mL 비커에 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, Samchun, EP) 10 mL를 넣고 Styrene Acrylonitrile (SAN, Sun Young ST) 1.25 g을 용해시킨 후에 제올라이트(Molecula Seives 4A, Sigma Aldrich) 1.5 g을 넣고 자기교반기를 이용하여 균일하게 혼합되도록 충분히 교반하였다. 이와 같이 혼합된 슬러리를 주사기(바늘 직경 1 mm)를 이용하여 증류수에 떨어뜨려 경화시켜 SAN-Zeolite 비드를 제조한 다음에 증류수로 수차례 세척하여 실험에 사용하였다. Sr 이온과 Cs 이온 용액은 각각 질산스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Samchun, EP)과 염화세슘(CsCl , Samchun, EP)을 1 L 용량플라스크에 넣고 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 M Ω ·cm⁻¹ conductivity)로 1000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 제거 실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 각각 Sr 이온 용액과 Cs 이온 용액 200 mL를 SAN-Zeolite 비드 2 g과 함께 넣은 후 수평 진탕기(Johnsaem Co., Js-Fs-2500)를 사용하여 170 rpm으로 교반하면서 일정 시간 간격으로 1 mL의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원자흡수분광도계(Shimadzu, AA-7000)를 이용하여 Sr 이온과 Cs 이온의 농도를 분석하였으며, 각 이온의 제거량은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

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

여기서 q_t 는 제거량(mg/g), C_i 는 초기 농도(mg/L), C_t

는 시간 t 에서 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), 그리고 m 은 비드의 양(g)이다.

용액의 pH는 1 M 염화수소(HCl, Samchun, EP)와 1 M 수산화나트륨(NaOH, Samchun, EP)을 사용하여 조절하였으며, pH meter(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다. 온도는 Shaking Incuvater (Hanbaek, HB-201SF)를 사용하여 용액의 온도를 293 K, 308 K, 323 K으로 조절하여 실험을 수행하였다.

2.3. 분석방법

제올라이트와 SAN-Zeolite 비드의 결정구조를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석장치(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, D/MAX2100H)를 사용하여 분석하였다. XRD의 분석조건은 Cu Ka ray 광원($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말(Zeolite) 및 비드(SAN-Zeolite) 형태의 시료를 주입하여 2 θ 를 5°에서 50°까지 0.02° step (3 s/step)으로 하여 분석하였다. 제올라이트와 SAN-Zeolite 비드의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi, S-2700)을 사용하여 SEM 사진을 촬영하였다. 또한 제올라이트, SAN, 그리고 SAN-Zeolite의 작용기는 FT-IR(Foureir transform infrared spectroscopy, Bruckr vertex 70)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SAN-Zeolite 흡착제의 특성

Fig. 1은 제올라이트와 SAN-Zeolite 비드의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)는 제올라이트의 XRD 측정 결과로써 2 θ 값이 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18에서 관찰되었다. 이 결과는 Fig. 1(c)의 JCPDS card의 2 θ 값과 일치하여 제올라이트 A임을 확인할 수 있었다. Fig. 1(b)는 SAN-Zeolite 비드의 XRD 측정 결과로, 그림에서 보이듯이 제올라이트를 SAN에 고정화한 후에도 Fig. 1(a)의 제올라이트의 XRD 패턴과 유사한 회절 피크를 보였다. 이로부터 SAN-Zeolite 비드 내에 존재하는 제올라이트는 제올라이트의 특성을 그대로 유지하고 있는 것을 확인할 수 있

었다. Faghihian et al.(2013)은 PAN(polyacrylonitrile)을 이용하여 제조된 PAN zeolite nanocomposite에서도 제올라이트의 XRD 피크가 유지되어 결정구조에는 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

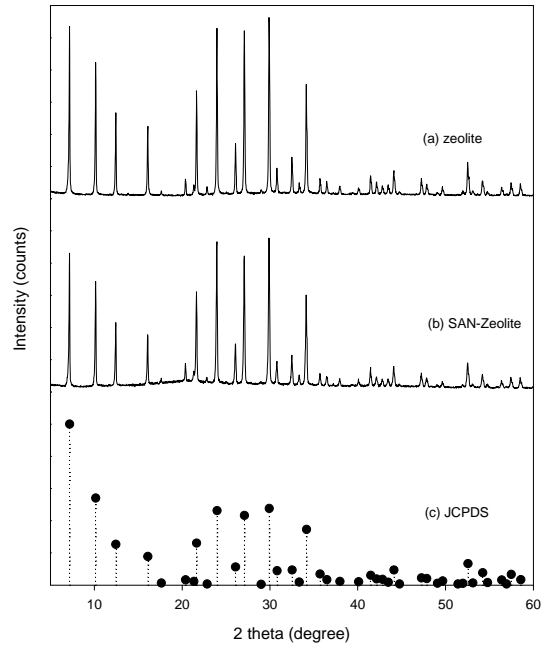


Fig. 1. XRD patterns of (a) zeolite, (b) SAN-Zeolite, and (c) JCPDS card(#39-222).

Fig. 2는 제올라이트, SAN 및 SAN-Zeolite를 400 ~4000 cm^{-1} 범위에서 FT-IR 분석한 결과이다. Fig. 2(a)의 제올라이트 spectra에서는 Si-O-Na, Si-O-Al 및 H-O-H 기능이 각각 557.73 cm^{-1} , 1006.40 cm^{-1} , 1657.45 cm^{-1} 에서 관찰되었으며(Nibou et al., 2010), Fig. 2(b)의 SAN spectra에서는 SAN에 존재하는 C-H기와 C \equiv N기가 각각 1453.00 cm^{-1} 과 2236.67 cm^{-1} 에서 관찰되었다(Suzuki and Wllkle, 1995). Fig. 2(c)에서 보듯이 본 연구에서 제조한 SAN-Zeolite 비드의 경우에는 1453.17 cm^{-1} 와 2236.60 cm^{-1} 에서 SAN에 존재하는 C-H기와 C \equiv N기 피크와 552.84 cm^{-1} , 1000.55 cm^{-1} , 1656.33 cm^{-1} 에서 제올라이트에 존재하는 피크인 Si-O-Na, Si-O-Al 및 H-O-H 기능이 관찰되었다. 따라서, SAN-Zeolite 비드가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

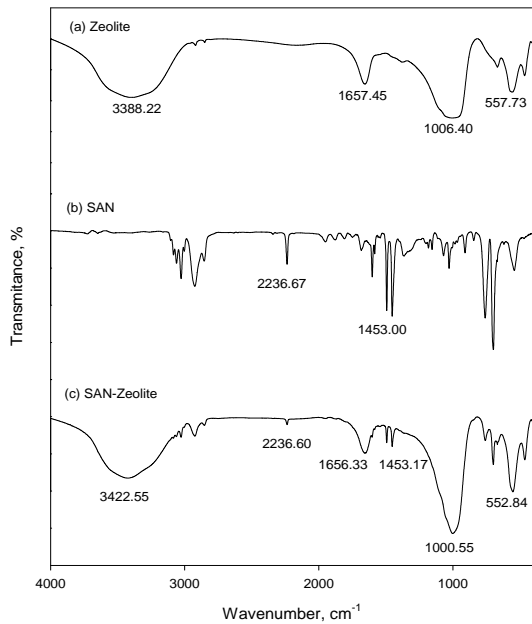


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) Zeolite, (b) SAN, and (c) SAN-Zeolite.

Fig. 3(a)는 제조한 SAN-Zeolite 비드의 외형을 촬영하여 나타낸 것으로 SAN-Zeolite 비드는 직경 약 4 mm 인 구형으로 제조되었다. Fig. 3(b)~Fig. 3(e)는 제올라이트와 SAN의 함량을 달리하여 제조한 SAN-Zeolite 비드의 절단면을 400배 배율로 SEM 촬영한 것이다. Fig. 3(b)과 Fig. 3(c)에서 보면 SAN의 함량을 1.25 g으로 일정하게 하고서 제올라이트의 함량을 1 g에서 1.5 g으로 증가시킨 경우에는 생성된 비드에는 제올라이트 입자들이 더 많이 고정화된 모습을 관찰할 수 있었다. 그리고 Fig. 3(b)과 Fig. 3(d)에서 보면 제올라이트의 함량을 1 g으로 일정하게 하고서 SAN의 함량을 1.25 g에서 1.75 g으로 증가시킨 경우에는 SAN의 함량이 증가함에 따라 비드 내부의 기공의 크기가 작아지는 결과를 보였다.

Fig. 4는 제올라이트 양을 1 g으로 고정한 뒤 SAN의 양을 1.25~1.75 g으로 증가시켜 합성한 경우와 SAN 양을 1.25 g으로 고정한 뒤 제올라이트 양을 0.5~1.5 g로 증가시켜 합성한 경우 SAN-Zeolite 비드의 Sr 이온 흡

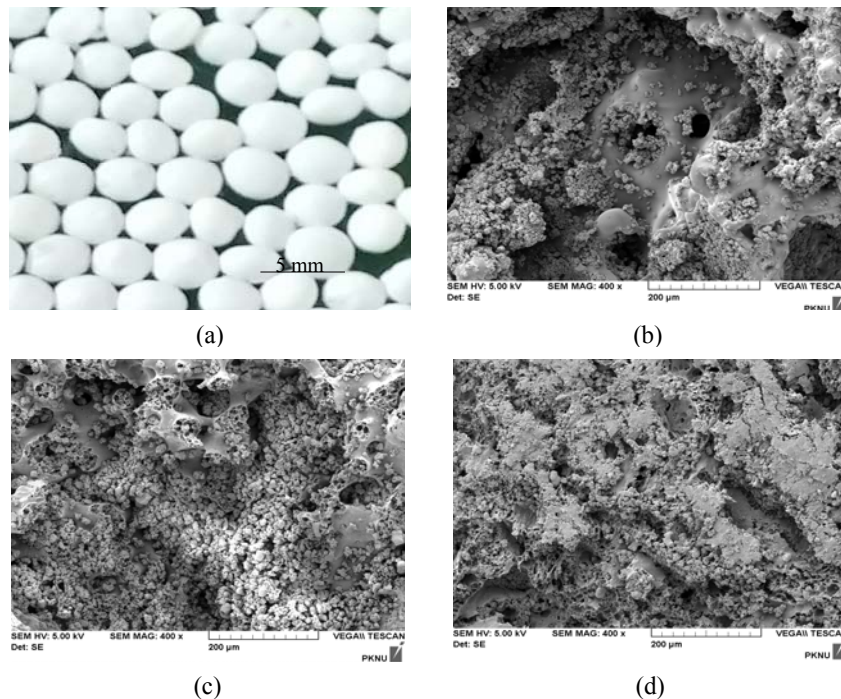


Fig. 3. (a) Photo of whole SAN-Zeolite beads and SEM images of the cross section of (b) SAN(1.25)-Zeolite(1), (c) SAN(1.25)-Zeolite(1.5), and (d) SAN(1.75)-Zeolite(1).

착량을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 SAN/zeolite 비 (g SAN/g zeolite, SAR)가 0.83에서 2.5로 증가할수록 Sr 이온의 흡착량은 44.73 mg/g에서 19.07 mg/g로 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 3(b)와 Fig. 3(d)에서 보이는 바와 같이 SAR가 증가하게 되면 비드를 형성하는 SAN이 고정화된 제올라이트를 덮어 상대적으로 흡착에 관여하는 제올라이트의 비표면적을 감소시키는 역할을 하여 Sr의 흡착량이 감소되는 것으로 사료된다. Fig. 3(b)와 Fig. 3(d)에서 SAN 양이 증가함에 따라 제올라이트가 덮인다는 것을 확인할 수 있었다. SAR에 따른 Sr 이온의 흡착량은 제올라이트 분말(Lee 등, 2015), SAN 1.25 g : Zeolite 0.5~1.5 및 SAN 1.0 g : Zeolite 1.25~1.75 g의 실험자료를 수치적으로 모사해 보았을 때, $q_e = 20.88 + 137.81e^{-1.96SAR}$ ($r^2 = 0.9980$)의 관계를 나타내었다. 따라서 차후 실험에서는 SAN 1.25 g과 제올라이트 1 g을 합성하여 제조한 SAN-Zeolite로 실험을 행하였다.

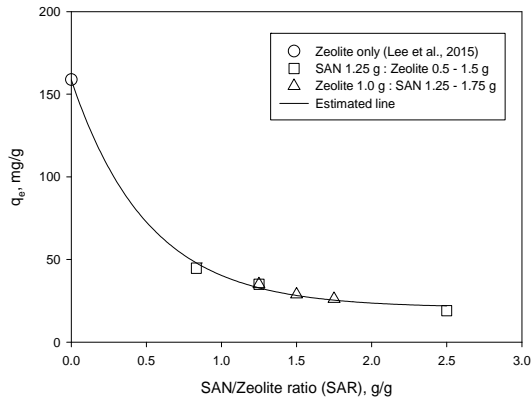


Fig. 4. Effect of SAN/Zelite ratio on the adsorption capacity of Sr ion with different SAN and Zeolite contents (SAN-Zelite beads: 2.0 g/0.2 L, pH: 6, concentration: 100 mg/L, temperature: 20°C).

3.2. pH의 영향

일반적으로 용액의 pH가 변화함에 따라 흡착제의 표면전하가 바뀌기 때문에 pH 변화는 흡착에 큰 영향을 준다. Fig. 5는 용액의 pH를 달리하였을 때 제올라이트의 표면전하를 측정하여 나타낸 것이다. 제올라이트의 표면전하 값은 pH가 증가함에 따라 감소하였으며, pH 6 이상에서는 음의 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

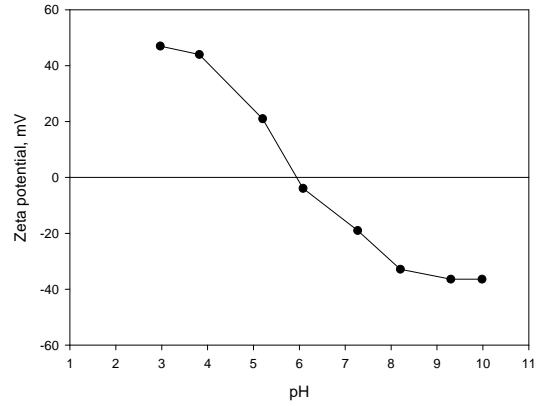
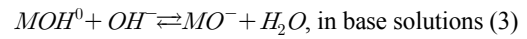
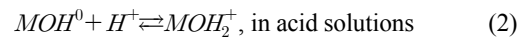


Fig. 5. Variation of the surface charge on zeolite powder.

일반적으로 제올라이트 내의 수산화기는 용액의 pH에 따라 산과 또는 염기로 거동한다(Krestou 등, 2003).



이 때, M은 Si^{3+} 또는 Al^{4+} 을 나타낸다. 이러한 반응은 용액의 pH에 따라, 제올라이트의 가장자리 표면에 양이 나옴으로 하전된 자리가 존재하는 것을 나타낸다.

Fig. 6은 Sr 이온과 Cs 이온 용액의 pH를 2~10으로 변화시킨 경우에 각 이온의 흡착능 변화와 평형 pH를 나타낸다.

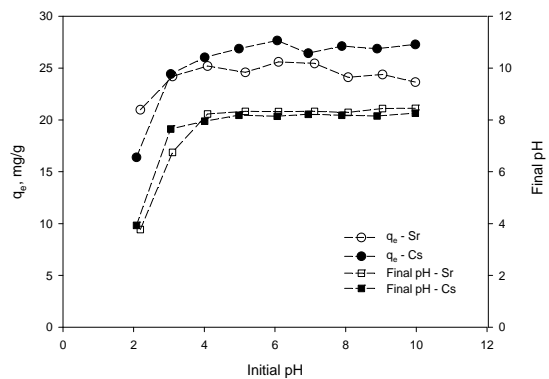


Fig. 6. Effect of initial pH on final pH and the adsorption capacities of Sr ion and Cs ion by SAN-Zelite bead (SAN-Zelite beads: 2 g/0.2 L, Concentration : 100 mg/L, temperature: 20°C).

타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Sr 이온과 Cs 이온은 pH 2~4 사이에서는 흡착량이 증가하지만, pH 5 이상에서는 흡착량이 일정해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 낮은 pH에서는 많은 양의 수소이온이 존재하므로, Sr 이온과 Cs 이온에 대해 경쟁이온으로 작용할 뿐만 아니라(Hui et al., 2005), 표면전하가 양의 값을 가져 양이온과의 반발로 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량이 작게 나타나는 것으로 사료된다. 또한 초기 pH가 2~4 일 때는 평형 pH가 증가하며 초기 pH가 5 이상일 때 평형 pH가 8 정도로 일정해졌다. 이는 산성 용액에서는 식 (2)와 같이 수소이온이 감소하여 pH가 증가하게 되고, 염기성 용액에서는 식 (3)과 같이 수산화이온이 감소하여 pH가 감소하기 때문으로 사료된다(Krestou et al., 2003).

3.3. 시간에 따른 흡착능 변화

Fig. 7은 Sr 이온 용액과 Cs 이온 용액의 초기농도를 100~400 mg/L으로 달리하여 운전한 경우에 SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 시간에 따른 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Sr 이온과 Cs 이온의 제거는 초기 12 hr 까지 빠르게 제거되며, 16 hr 이후부터 점차 제거가 느리게 이루어지다 72 hr에서 평형에 도달하였다. 금속이온의 초기농도에 따라 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량이 각각 31.63~77.69 mg/g 및 28.11~86.07 mg/g으로 증가하였다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 SAN-Zeolite 복합체에 비어 있는 활성점이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과할수록 액체상과 고체상 사이의 물질전달구동

력이 감소하게 되고, 금속이온들이 기공 내로 깊게 확산되어 저항은 커지게 되기 때문에 점점 흡착 속도가 늦어지는 것으로 예상된다(Lee et al., 2012).

3.4. 흡착속도모델

SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 제거 속도 해석을 위하여 Fig. 7의 데이터를 토대로 유사 1차 속도 모델식과 유사 2차 속도 모델식에 적용하여 비교하였다. 유사 1차 모델식은 다음과 같이 정의된다(Ho and McKay, 1999).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도식의 속도상수(1/hr)이며, q_e 는 평형 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

유사 2차 속도 모델식은 다음과 같이 정의된다(Ho and McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

여기서 k_2 은 유사 2차 속도식의 속도상수(g/mg·hr)이다.

Fig. 7의 흡착 실험 결과를 식 (4)와 식 (5)에 적용하여 Fig. 8와 Fig. 9에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 결정계

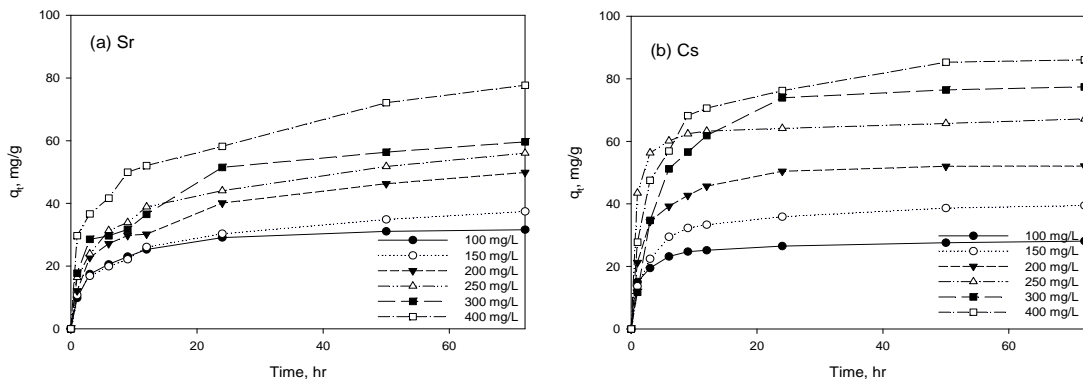


Fig. 7. Effect of contact time on the adsorption capacities of (a) Sr ion and (b) Cs ion by SAN-Zeolite beads (SAN-Zeolite beads: 2 g/0.2 L, pH 6, temperature: 20 °C).

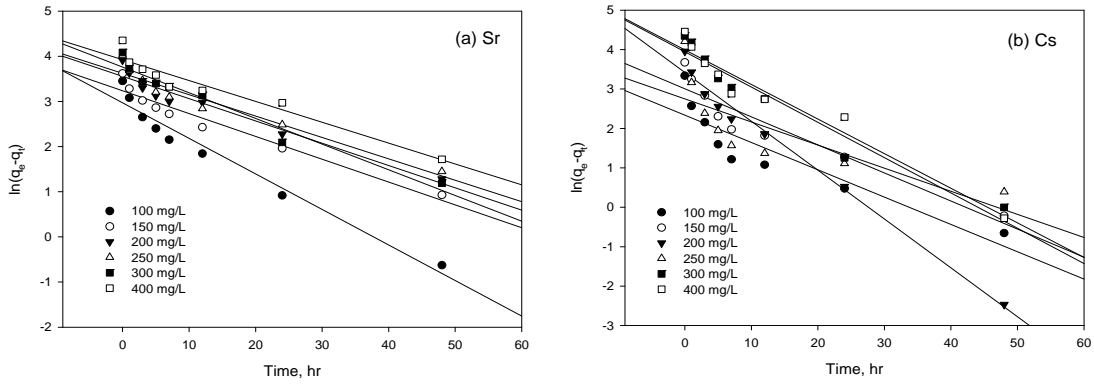


Fig. 8. Plots of pseudo-first-order plot for the adsorption of (a) Sr ion and (b) Cs ion by SAN-Zeolite beads.

수(r^2)의 값을 비교해보면, 유사 1차 속도식의 경우 Sr 이온과 Cs 이온의 결정계수가 각각 0.925~0.960, 0.617~0.946이며, 유사 2차 속도식의 경우 Sr 이온과 Cs 이온의 결정계수가 각각 0.991~0.999, 0.998~0.999으로 유사 2차 속도식에 잘 만족하는 것을 알 수 있었다. Sr과 Cs 이온의 흡착속도가 화학흡착 또는 이온교환에 의해 진행되기 때문에 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 의해 더 잘 예측되었다. 그러나 고농도 조건에서 초기 흡착속도가 감소하는 것은 zeolite를 SAN에 고정화하였기 때문에 Sr과 Cs 이온이 흡착될 때 내부입자확산 단계에서 물질전달 저항이 발생하여 흡착속도가 감소한 것으로 판단된다(Apiratikul and Pavasant, 2008; Lee et al., 2015).

3.5. 흡착등온식

SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 제거 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

여기서, q_m 은 최대 흡착량(mg/g), k_L 는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 C_e 는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다.

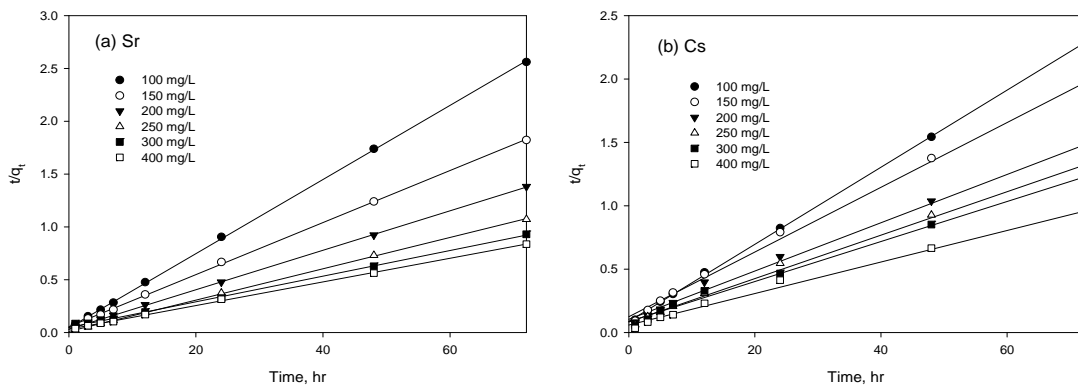


Fig. 9. Plots of pseudo-second-order plot for the adsorption of (a) Sr ion and (b) Cs ion by SAN-Zeolite beads.

Table 1. Kinetic parameter for the adsorption of Sr ion and Cs ion onto SAN-Zeolite beads

Ion	C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			q _e (mg/g)	k ₁ (1/hr)	r ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg/hr)	r ²
Sr	100	31.63	19.48	0.0787	0.9609	32.89	0.0105	0.9998
	150	37.43	25.43	0.0505	0.9480	39.22	0.0052	0.9967
	200	49.88	34.99	0.0494	0.9480	52.36	0.0035	0.9942
	250	56.04	37.51	0.0474	0.9331	58.48	0.0035	0.9955
	300	59.61	43.05	0.0569	0.9587	63.29	0.0029	0.9943
	400	77.69	50.64	0.0462	0.9258	80.65	0.0026	0.9915
Cs	100	28.11	10.36	0.0693	0.8181	28.49	0.0271	0.9998
	150	39.50	20.19	0.0712	0.8951	40.49	0.0109	0.9997
	200	52.12	30.58	0.1239	0.9826	53.48	0.0109	0.9999
	250	67.19	15.65	0.0586	0.6169	67.57	0.0205	0.9998
	300	77.44	51.60	0.0895	0.9463	82.64	0.0031	0.9983
	400	86.07	54.29	0.0878	0.9515	89.28	0.0041	0.9994

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{7}$$

여기서, k_F는 Freundlich 상수(L/mg)이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Fig. 10은 용액의 온도를 293 K, 308 K 및 323 K으로 변화시킨 경우의 실험결과를 식 (6)과 (7)에 적용하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 흡착 등온 파라미터 값들을 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 결정계수(r²)의

값을 비교해 보면, 온도에 따라 약간의 차이를 보이기는 하지만 Langmuir 등온식의 경우 Sr 이온과 Cs 이온의 결정계수가 각각 0.991~0.999과 0.993~0.999이며, Freundlich 등온식의 경우 Sr 이온과 Cs 이온의 결정계수가 각각 0.817~0.899과 0.663~0.833으로 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Langmuire 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온 최대 흡착량은 293~323 K에서 각각 66.82~79.13 mg/g과 81.50~84.65 mg/g으로 계산되었다. 그림에서 보듯이

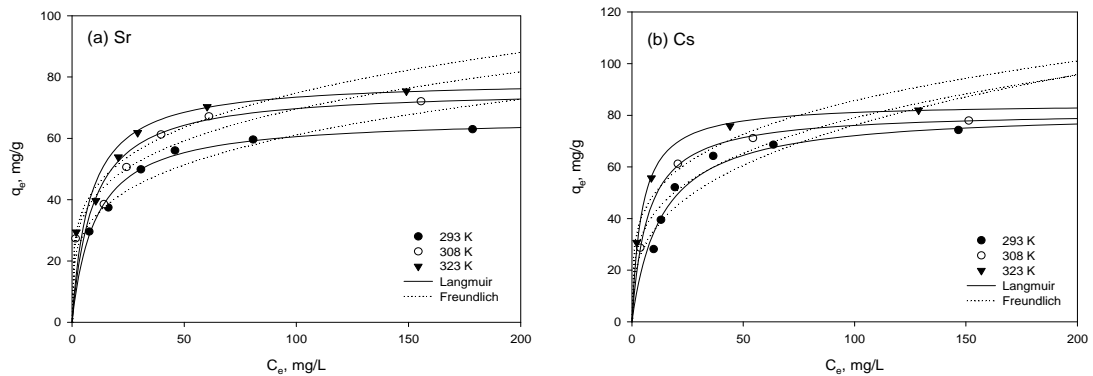


Fig. 10. Adsorption isotherms for the adsorption of Sr ion and Cs ion by SAN-Zeolite beads at different temperatures (SAN-Zeolite beads: 2 g/0.2 L, pH: 6, temperature: 20°C).

Table 2. Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of Sr ion and Cs ion by SAN-Zeolite beads

Ion	T (K)	Langmuir			Freundlich		
		q _m (mg/g)	k _L (L/mg)	r ²	k _F (L/mg)	n	r ²
Sr	293	66.82	0.0963	0.9991	19.21	3.98	0.8173
	308	76.17	0.1078	0.9908	23.84	4.30	0.8931
	323	79.13	0.1289	0.9956	25.40	4.26	0.8996
Cs	293	81.76	0.0746	0.9929	16.70	3.03	0.6625
	308	81.50	0.1400	0.9999	22.35	3.65	0.8038
	323	84.65	0.2258	0.9998	28.66	4.20	0.8333

온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 증가할수록 금속 이온들이 활발하게 움직여 비드와의 충돌횟수가 증가하게 되고 이로 인해서 이온교환이 활발히 일어나 흡착능이 증가하는 것으로 사료된다.

또한, Langmuir 등온식으로부터 구한 k_L을 이용하여 분리인자 R_L을 구할 수 있다. R_L은 다음과 같이 계산된다(Park et al., 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \tag{8}$$

여기서 R_L값이 1보다 클 때에는 흡착이 일어나지 않으며, R_L값이 1인 경우에는 흡착이 선형적으로 일어나며, R_L값이 0과 1 사이에 존재할 경우에는 흡착이 잘 일어난다는 것을 의미한다. Fig. 11은 k_L을 이용하여 초기

농도에 따른 Sr 이온과 Cs 이온의 R_L을 계산하여 나타낸 것으로, R_L이 0과 1사이이므로 흡착이 원활함을 확인할 수 있었다.

3.6. 열역학적 해석

열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH)와 엔트로피(ΔS)는 Vant Hoff 식과 Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 구할 수 있다.

Vant Hoff 식은 다음과 같다.

$$\ln k_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{9}$$

여기서 T는 절대 온도(K), k_L은 Langmuir 상수, 그리고 R은 이상기체 상수(kJ/mol·K)이다.

또한 Gibbs-Helmholtz 식은 다음과 같다.

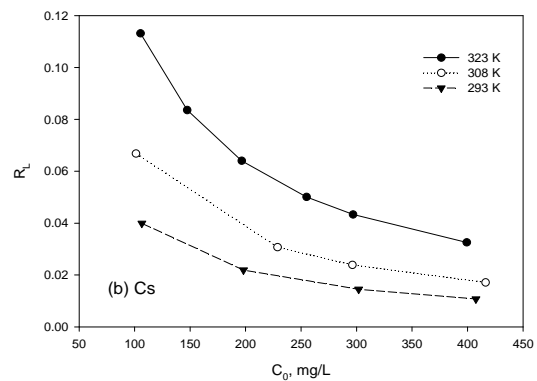
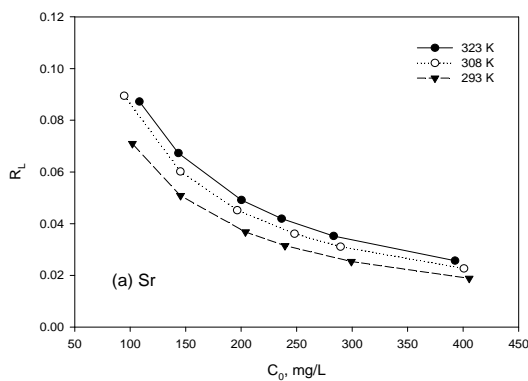


Fig. 11. Dimensionless separation factor for the adsorption of (a) Sr ion and (b) Cs ion by SAN-Zeolite beads.

Table 3. Thermodynamics parameters for the adsorption of Sr ion and Cs ion by SAN-Zeolite beads

Ion	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol · K)	ΔG (kJ/mol)		
			293 K	308 K	323 K
Sr	9.527	50.17	-5.424	-6.679	-6.679
Cs	37.48	147.2	-5.637	-7.845	-10.05

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

식 (9)를 이용하여 293~313 K의 온도(T) 범위에서 최소자승법에 의한 $\ln k_L$ 과 $1/T$ 의 상관관계의 기울기 ($-\Delta H/R$)와 절편($\Delta S/R$)으로부터 ΔH 와 ΔS 를 계산하였고, 이 값들로부터 식(10)을 이용하여 Gibbs 자유에너지(ΔG)를 구하였다. 식 (9)와 식 (10)에 적용하여 Fig. 12의 결과에서 도출된 열역학적 파라미터를 Table 3에 나타내었다. ΔH 가 양수이므로 흡착 반응이 흡열 반응이며, ΔS 가 양수이므로 용액과 흡착제의 접촉에서 무질서도가 증가함을 확인할 수 있다. 또한 ΔG 가 음수이므로 흡착 반응이 자발적인 반응임을 알 수 있다. 또한 온도가 높아질수록 ΔG 가 낮아지므로 높은 온도에서 흡착이 더 잘 일어나며, Sr 이온보다 Cs 이온의 ΔG 가 더 작으므로 Cs 이온의 흡착이 더 원활하게 일어남을 알 수 있다 (Faghihian et al., 2013).

4. 결론

본 연구에서는 고분자 물질인 SAN에 제올라이트를 고정화하여 SAN-Zeolite 비드를 제조하였으며, XRD 및 FTIR 분석을 통해 제올라이트가 SAN에 잘 고정화된 것을 확인하였다. SEM 분석 결과 SAN-Zeolite 비드의 크기는 4 mm로 형성되었으며, 비드가 다공성 구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었다. SAN/zeolite 비에 따른 Sr 이온의 흡착량은 SAN 1.25 g : Zeolite 0.5~1.5 g와 SAN 1.0 g : Zeolite 1.25~1.75 g인 조건에서 $q_e = 20.88 + 137.81e^{-1.9654R}$ ($r^2=0.9980$)의 관계를 나타내었다. SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 제거는 pH 5~10에서 효과적인 제거효율을 보였다. SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 제거실험에서 평형흡착시간은 약 72 시간으로 나타났으며, 흡착실험결과는 유사 2차 속도 모델식에 잘 적용되었다. 흡착평형 실험결

과는 Langmuir 등온식에 잘 적용되었으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온의 최대 흡착량은 각각 66.67 mg/g, 81.97 mg/g으로 계산되었다. 또한 SAN-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 제거실험은 흡열반응이고 자발적인 반응으로 나타났다.

감사의 말씀

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2015년)에 의하여 연구되었음

REFERENCE

- Akgerman, A., Zardkoohi, M., 1996, Adsorption of phenolic compounds on fly ash, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 185-187.
- Apiratikul R., Pavasant P., 2008, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, *Chem. Eng. J.*, 144(2), 245-258.
- Banerjee, K., Cheremisino P. N., Cheng, S. L., 1995, Sorption of organic contaminants by fly ash in a single solute system, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2243-2251.
- Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A., Iravani, A., 2013, Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Col. Inter. Sci.*, 393, 445-451.
- Gurboga, G., Tel, H., 2005, Preparation of TiO_2-SiO_2 mixed gel spheres for strontium adsorption, *J. Hazard. Mater.*, 120, 135-142.
- Harjula, R., Lehto, J., 1994, Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger-process development, *Nuclear Technol.*, 107, 271-278.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Pro. Biochem.* 34, 451-465.
- 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. Hazard. Mater.*, 127, 97-98.
- Kam, S. G., Lee, D. H., Moon, M. J., Lee, M. G., 2003, Removal characteristics of strontium and cesium ions by zeolite synthesized from fly ash, *J. Environ. Sci. Int.*, 12, 1061-1069.
- Kaygun, K. A., Akyil, S., 2007, Study of the behavior of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent, *Appl. Rad. Iso.*, 50, 357-362.
- Krestou, A., Xenidis, A., Panias, D., 2003, Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff, *Miner. Eng.*, 16, 1363-1370.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2015, Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A : adsorption isotherm and kinetics, *J. Environ. Sci. Int.*, 24, 151-162.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *Environ. Sci. J.*, 21, 623-631.
- Moller, T., Harjula, R., L., J., 2002, Ion exchange of Sr, Cs, and Co in sodium titanosilicate and the effect of crystallinity on selectivity, *Sepa. Purif. Technol.*, 28, 13-23.
- Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., Trari, M., 2010, Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 173, 637-646.
- Park, Y. J., Lee, Y. C., Shin, W. S., Choi, S. J., 2010, Removal of cobalt, strontium and cesium from radio-active laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN), *Chem. Eng. J.*, 162, 685-695.
- Pietsch, J., Sacher, F., Schmidt, W., Brauch, H. J., 2001, Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process, *Wat. Res.*, 35, 3537-3544.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-soler, A., 1997, Synthesis of Na-zeolites from fly ash, *Fuel.*, 76, 793-799.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., DeMarini, D.M., 2007, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Muta. Res.*, 636, 178-242.
- Roy, K., Pal, D. K., Basu, D. S., Nayak, S. L., 2002, Synthesis of a new ion exchanger, zirconium vanadate, and its application to the separation of barium and cesium radionuclides at tracer levels. *App. Rad. Iso.*, 57, 471-474.
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plečaš, I., 2007, Removal of Cs^+ , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Clay Sci.*, 35, 139-144.
- Suzuki M., Wilkle C. A., 1995, The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR, *Polym. Degrad. Stab.*, 47, 217-221.
- Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B., Liu, J., 2014, In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution, *Carbo. Polym.*, 107, 103-109.