

ORIGINAL ARTICLE

울산산업공단에서 배출되는 coal fly ash로 합성한 제올라이트를 폴리스ulfone으로 고정화하여 제조한 PS-FZ 비드의 Sr 및 Cu 제거 특성

감상규¹⁾ · 이창한²⁾ · 정갑섭³⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾부산가톨릭대학교 환경행정학과, ³⁾동명대학교 식품영양학과

Removal Characteristics of Sr and Cu Ions using PS-FZ Beads fabricated by Immobilization of Zeolite prepared from Coal Fly Ash from an Ulsan Industrial Complex with Polysulfone

Sang-Kyu Kam¹⁾, Chang-Han Lee²⁾, Kap-Seop Jeong³⁾, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

²⁾Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

³⁾Department of Food Science & Nutrition, Tongmyong University, Busan 48520, Korea

Abstract

Zeolite (FZ) prepared using coal fly ash from an Ulsan industrial complex was immobilized with polysulfone (PS) to fabricate PS-FZ beads. The prepared PS-FZ beads were characterized by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The optimum ratio for preparing PS-FZ beads was 1 g of PS to 2 g of FZ. The removal efficiencies of Sr and Cu ions by the PS-FZ beads increased as the solution pH increased and nearly reached a plateau at pH 4. A pseudo-second-order model more fit the adsorption kinetics of both ions by the PS-FZ beads better than a pseudo-first-order model. The Langmuir isotherm model fit the equilibrium data well. The maximum adsorption capacities calculated from the Langmuir isotherm model were 46.73 mg/g and 62.54 mg/g for the Sr and Cu ions, respectively. Additionally, the values of thermodynamic parameters such as free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were determined. The results implied that the prepared PS-FZ beads could be interesting an alternative material for Sr and Cu ion removal.

Key words : Adsorption, Zeolite, Strontium, Copper, Polysulfone

1. 서론

중금속 이온은 유기생물에서 축적되는 성질로 인해 환경독성학적으로 주요한 관심이 되어왔다(Karabulut

et al., 2000). 특히 중금속 중에서 구리는 비소, 수은과 함께 가장 해로운 인축독성으로 분류되고 있으며 구리에 의한 오염은 구리 광산 및 제련, 황동제조, 전기 도금 산업과 구리 기반의 동업 화학 물질의 과도한

Received 7 September, 2016; Revised 21 October, 2016;

Accepted 28 November, 2016

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, 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.

사용으로 인해 매년 꾸준히 증가하고 있다(Bowen et al., 1979). 원자력 발전소에서 발생하는 폐수 내 Sr과 같은 방사성 물질들은 체내에 유입 시 피부병, 골암, 백혈병 등과 같은 질병을 일으킬 수 있다(Gurboga and Tel, 2005). 특히 이러한 방사성 이온 물질들은 다른 금속 이온 물질에 비해 상대적으로 반감기가 길기 때문에 자연계에 누출되면 오랜 기간 자연계에 잔존하며 생태계에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.

폐수 중 함유된 중금속 물질을 제거 또는 회수하기 위한 방안으로 흡착법은 공정이 간단하고, 저렴한 설치비와 적은 에너지가 요구되기 때문에 경제성 및 조작성의 관점에서 수중의 금속이온을 제거하는데 상업적으로 적합한 방법으로 알려지고 있으며(Richardson et al., 2007), 제올라이트는 흡착용량과 선택성이 높고 열적/기계적 안정성도 우수하여 수용액 중의 양이온 제거에 효과적인 흡착제로 알려져 있다(Panayotova, 2001).

Pavolova et al.(2016)은 Slovakia산 천연 제올라이트를 이용한 경우에 Cu^{2+} 의 흡착량이 1.48 mg/g이었다고 하였으며, Wang et al.(2008)은 tuff를 이용한 경우에 Cu^{2+} 의 흡착량이 23.2mg/g이었다고 하였다. Smiciklas et al.(2007)은 천연 제올라이트 clinoptilolite로 Sr 이온과 Cs 이온의 제거 실험에서 Sr 이온의 흡착량은 11.64 mg/g, Cs 이온의 흡착량은 45.12 mg/g이었다고 하였으며, Ma et al.(2011)은 천연 제올라이트 montmorillonite로 Sr 이온과 Cs 이온의 제거 실험에서 Sr 이온의 흡착량은 57.04 mg/g, Cs 이온의 흡착량은 13.26 mg/g이었다고 하였다. 한편, Pandey et al.(2009)은 상업용 제올라이트 NaX로 Cu의 흡착시 흡착량이 41.6 mg/g이었다고 하였으며, Mimura and Akiba(1993)은 합성 제올라이트 P를 이용한 Cs와 Sr 이온의 흡착연구에서 최대 흡착량이 각각 233.9 mg/g, 161.22 mg/g이라고 하였으며, Lee et al. (2015c)은 상업용 합성 zeolite A로 Cs와 Sr 이온 제거 시에 흡착량이 각각 218 mg/g, 156 mg/g이라고 하였다. 이와 같이 천연 제올라이트에 비해 합성 제올라이트는 흡착능력이 우수하지만 가격이 비싸므로, fly ash와 같은 폐기물을 이용하여 제올라이트를 합성하여 사용하는 연구가 많이 시도되고 있으며, 본 연구자들(Lee et al., 2014)들도 울산 공단에서 배출되는 coal

fly ash로 합성한 제올라이트로 Sr 및 Cs 이온 제거 시에 흡착량이 156.8 mg/g 및 94.4 mg/g인 결과를 얻었다. 그러나 합성한 제올라이트의 흡착성능은 우수하니 미세한 분말의 형태이기 때문에 흡착제를 고분자 물질로 고정화하여 사용하는 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되고 있다.

Wan Ngah et al.(2013)은 키토산을 이용하여 제올라이트를 고정화한 chitosan-zeolite 복합체를 제조하여 사용한 경우에 Cu(II)의 흡착량이 25.61-51.32 mg/g이었다고 하였으며, Faghihian et al.(2013)은 polyacrylonitrile과 제올라이트를 합성한 복합체 비드를 이용한 경우에 Cs 이온과 Sr 이온의 제거량이 각각 214.1 mg/g, 98.13 mg/g 이었다고 하였다. 본 연구자들도 상업용 제올라이트 A를 고분자 물질인 polysulfone(Lee et al., 2015b), poly vinyl alcohol (Lee and Lee, 2015), styrene acrylonitrile copolymer (Lee et al., 2015a)에 고정화하여 비드를 제조하여 수중의 Sr 및 Cs 이온 제거에 대하여 연구한 바가 있다.

본 연구에서는 울산 공단에서 발생하는 fly ash로부터 합성한 NaA zeolite (FZ)를 polysulfone (PS)으로 고정화한 PS-FZ 흡착제를 제조하고 수중의 Sr 이온과 Cu 이온의 흡착 특성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에 사용한 흡착제는 선행연구(Lee et al., 2014)에서와 같이 석탄보일러(울산지역에 소재하는 H사)의 전기집진기에서 발생하는 coal fly ash로 합성한 제올라이트(FZ)를 사용하였으며, 고분자물질인 Polysulfone (PS)는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. N-Metyl pyrrolidone (NMP, EP), strontium nitrate ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, EP), copper sulfate (CuSO_4 , EP), hydrogen chloride (HCl, EP)과 sodium hydroxide (NaOH, EP)는 Samchun Co.에서 구입하여 사용하였다. Sr 이온과 Cu 이온 용액은 strontium nitrate와 copper sulfate를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 M Ω -1 conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 모액(stock solution)을 제조하여 사용하였다.

2.2. PS-FZ 흡착제 제조

PS-FZ 흡착제 제조방법은 100 mL 비커에 NMP 10 mL, PS 1.0 g을 넣은 후 교반기(Misung, MS300)로 교반시켜 완전히 용해시킨 다음에 FZ 2.0 g을 넣고 약 1시간 동안 교반시킨다. 이 용액을 직경 1 mm 주사기를 이용하여 증류수에 한 방울씩 떨어뜨린 다음 1시간 동안 경화시켜 흡착제 PS-FZ 비드를 제조하였다. 제조된 PS-FZ 비드는 증류수로 충분히 세척하여 실험에 사용하였다. 제조한 PS-FZ 흡착제의 FT-IR spectra는 FT-IR spectrometer(Bruker, Vertex 70)를 이용하여 분석하였으며, 표면특성은 scanning electron microscopy (SEM, Philips, XL20)를 이용하여 관찰하였다.

2.3. 실험 방법

흡착실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도(100-400 mg/L)의 금속이온 용액 200 mL와 PS-FZ 2 g을 넣은 후 수평진탕기 (Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였고, 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 금속이온의 농도를 분석하였다. 용액의 pH는 0.01 M HCl과 0.01 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 용액의 pH는 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.

제조한 PS-FZ 흡착제에 의한 Sr 이온과 Cu 이온의 흡착량은 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

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

여기서 q_t 는 시간 t 에서 Sr 이온과 Cu 이온의 흡착량(mg/g), C_0 는 Sr 이온과 Cu 이온의 초기농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 Sr 이온과 Cu 이온의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(mL), 그리고 M 은 사용한 PS-FZ 흡착제의 무게(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PS-FZ 흡착제의 제조 조건

Fig. 1은 PS와 FZ의 양을 변화시키면서 제조한 PS-FZ 흡착제의 Sr 이온에 대한 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 흰색 심볼은 FZ의 양을 2.0 g으로 일정하게 하고서 PS의 양을 0.75 g, 1.00 g, 1.25 g, 1.50 g, 1.75 g으로 증가시키면서 제조한 PS-FZ 흡착제의 흡착량을 나타낸 것이다. PS가 0.75 g인 경우에는 PS-FZ 흡착제의 비드가 형성되었지만 비드로부터 FZ가 유출되었으나, PS의 함량을 1 g이상으로 한 경우에는 FZ가 유출되지 않았다. 그러나 PS의 함량이 1 g에서 1.75 g으로 증가함에 따라 흡착량은 34.4 mg/g에서 23.1 mg/g으로 감소하였다. 한편, PS를 1.0 g으로 일정하게 하고서 FZ의 양을 0.5 g, 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 3.0 g으로 증가시켜 제조한 PS-FZ 흡착제의 Sr 이온에 대한 흡착량은 FZ의 양이 증가할수록 초기에는 급격히 증가하다가 2.0 g 이상에서는 거의 일정한 흡착량을 보였다. 따라서 본 이후의 실험에서는 PS 1.0 g, FZ는 2.0 g으로 하여 제조한 PS-FZ 비드를 사용하였다.

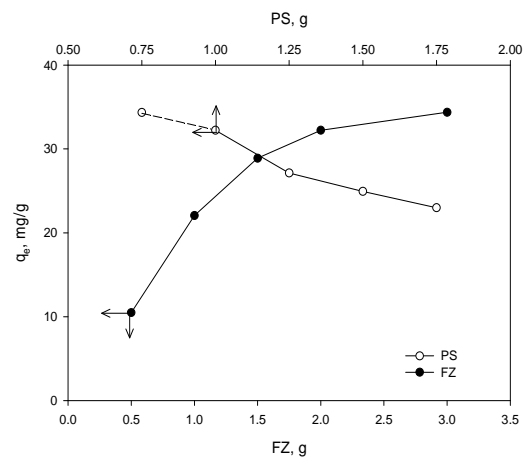


Fig. 1. Adsorption capacity of strontium ion and copper ion for different PS and zeolite contents (PS-FZ beads: 2 g/0.2 L, concentration: 100 mg/L, pH: 6, temperature: 293 K).

3.2. PS-FZ의 특성 분석

Fig. 2는 FZ, PS, PS-FZ의 FT-IR 분석결과를 나타낸

것이다. Fig. 2(a)는 FZ의 FT-IR 분석결과이며, Fig. 2(b)는 PS의 FT-IR 분석결과로 2966.66 cm^{-1} 부근에서 C-H, 1151.18 cm^{-1} 에서 C-O기가 관찰되었다. Fig. 2(c)는 PS-FZ의 FT-IR 분석결과로 Fig. 2(b)에서 볼 수 없었던 FZ의 작용기인 3443.74 cm^{-1} 에서 O-H기, 1651.72 cm^{-1} 에서 C=C 이중결합, 996.28 cm^{-1} 에서 C-O기가 관찰되었다. 따라서 이로부터 고분자 PS에 FZ가 잘 고정화 되어 있음을 알 수 있었다.

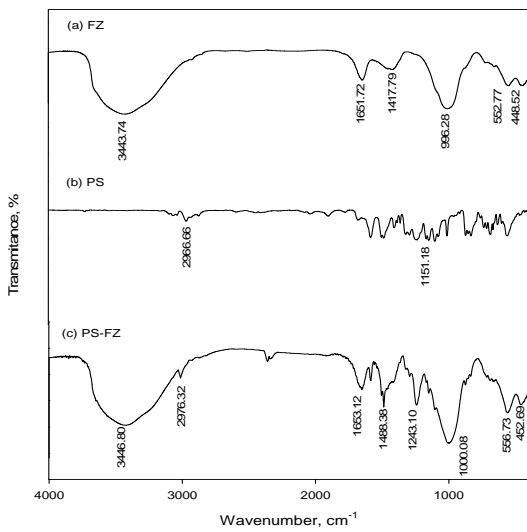


Fig. 2. FT-IR patterns of (a) FZ, (b) PS, and (c) PS-FZ.

Fig. 3은 제조한 PS-FZ 비드의 외형과 절단면을 관찰한 사진이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 제조한 PS-FZ 비드는 직경이 약 3-5 mm이었다. Fig. 3(b)~

Fig. 3(d)는 FZ와 PS의 함량을 달리하여 제조한 PS-FZ 비드의 절단면을 SEM 촬영한 것이다. Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)에서 보면 PS의 함량을 1 g으로 일정하게 하고서 FZ의 함량을 2 g에서 3 g으로 증가시킨 경우에는 생성된 비드내에 FZ 입자들이 더 많이 고정화된 모습을 관찰할 수 있었다. 그리고 Fig. 3(b)와 Fig. 3(d)에서 보면 FZ의 함량을 2 g으로 일정하게 하고서 PS의 함량을 1 g에서 1.5 g으로 증가시킨 경우에는 고분자 PS의 함량이 증가함에 따라 비드 내부의 기공의 크기가 작아지는 결과를 보였다.

3.3. 초기 농도에 따른 흡착량

Fig. 4는 Sr 및 Cu 이온의 초기농도를 100-400 mg/L으로 달리한 경우에 시간이 경과함에 따라서 PS-FZ 흡착제에 의해 흡착된 Sr 및 Cu 이온의 양의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Sr 및 Cu 이온 모두 초기 24 hr까지는 흡착이 빠르게 이루어지다가 차츰 완만해져서 약 72 hr에서 평형에 도달하였다. 이는 흡착 초기 단계에서는 PS-FZ 흡착제에 비어 있는 활성점이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과할수록 흡착이 진행됨에 따라 비어 있는 활성점이 감소하기 때문으로 사료된다. 또한 금속이온의 초기농도가 증가함에 따라 흡착량도 증가하는데, 이는 농도가 증가함에 따라 물질전달 구동력인 농도차가 커지기 때문으로 사료된다. Tranter et al.(2002)가 ammonium molybdophosphate를 polyacrylonitrile로 고정화시킨 AMP-PAN 비드로 Cs를 제거시에 평형시간이 48 hr이었으며, Jeon and Lee(2014)가 Al(OH)₃를 PS로 고정화시킨 비드로 불소이온을 제거시 평형

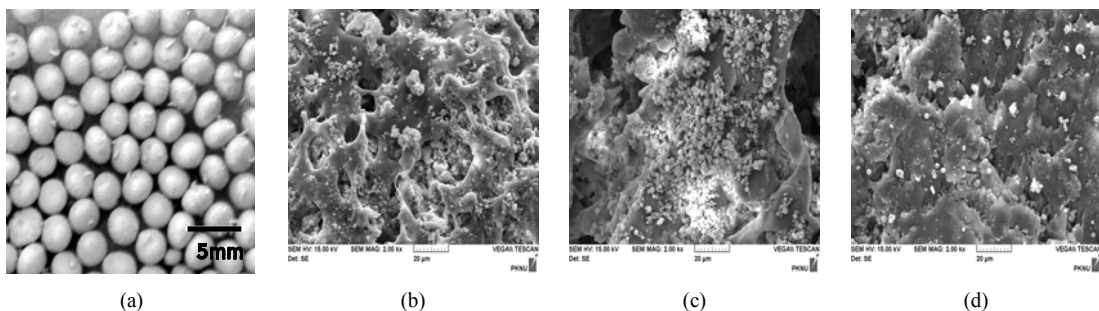


Fig. 3. Digital photograph of (a) a whole PS-SZ bead and SEM images of the cross section of (b) PS(1)-FZ(2) bead, (c) PS(1)-FZ(3) bead, and (d) PS(1.5)-FZ(2) bead.

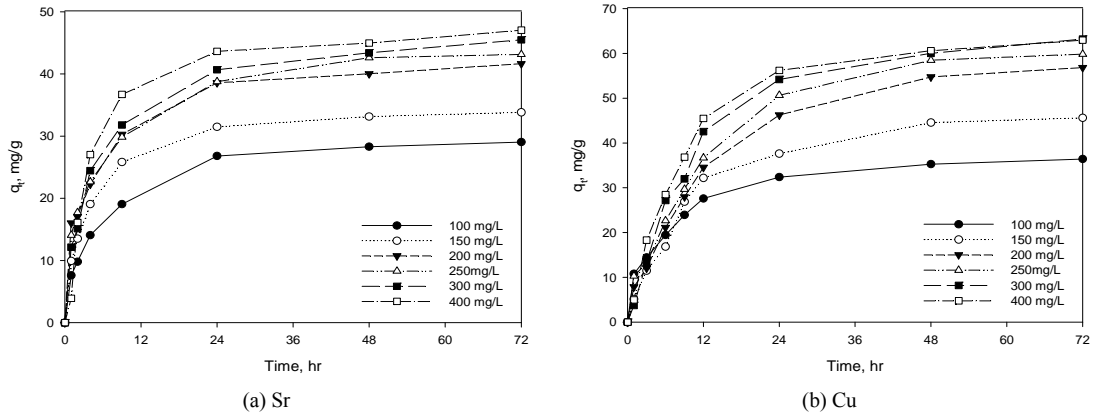


Fig. 4. Effects of operation time on the adsorption of (a) Sr ion and (b) Cu ions with different initial concentration (PS-FZ beads: 2 g/0.2 L, pH: 6, temperature: 293 K).

시간이 72 hr, Lee et al.(2015a)이 제올라이트를 SAN 으로 고정화시킨 비드로 Sr 이온 및 Cs 이온의 흡착제 거시에 평형 시간이 72 hr이었다.

3.4. 흡착속도모델

Lagergren 방정식으로 알려진 유사 1차 속도식을 간단한 선형식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

여기서, k_1 는 유사 1차 속도 상수(1/hr)를 나타내며, q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), q_e 는 평형상태에서

의 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

유사 2차 반응 모델의 선형식은 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/mg·hr)이다.

Fig. 4의 흡착 실험 결과를 식 (2)와 식 (3)에 적용하여 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 요약하였다. Table 1에서 보듯이 Sr 이온과 Cu 이온의 흡착 실험 자료를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정계수(r^2) 값은 Sr 이온의

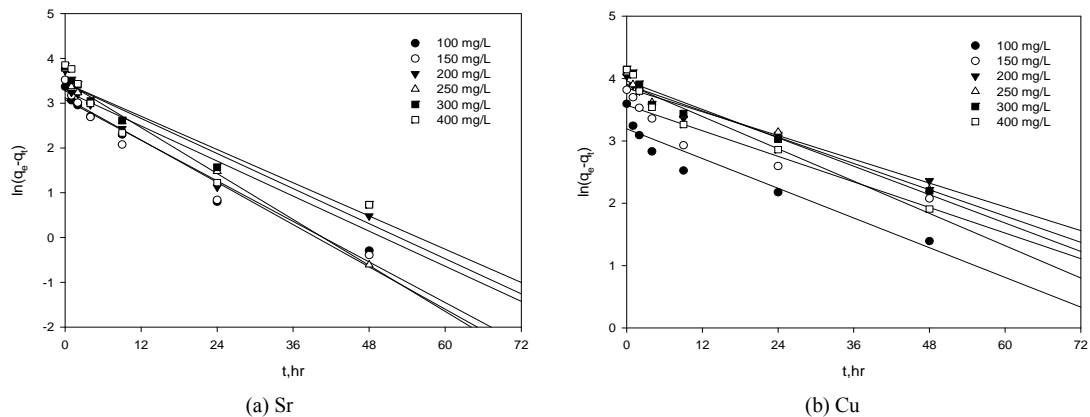


Fig. 5. Plots of pseudo-first-order kinetic model of (a) Sr ion and (b) Cu ion by PS-FZ beads.

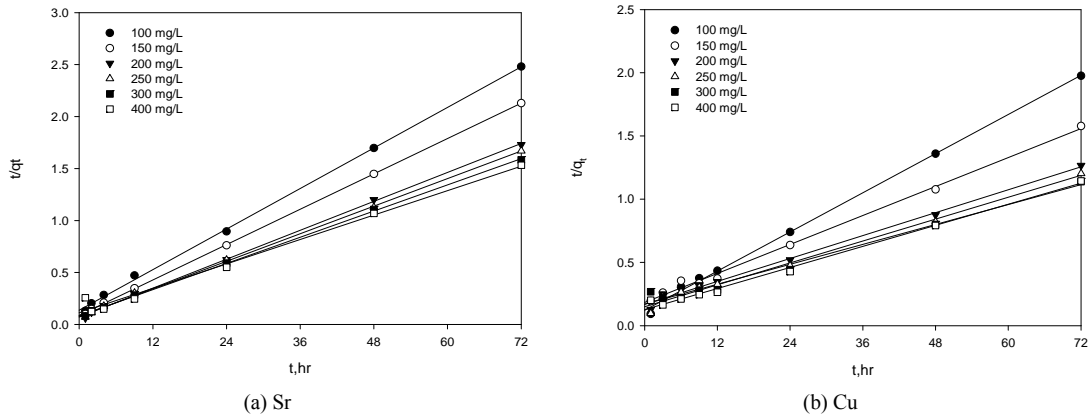


Fig. 6. Plots of pseudo-second-order kinetic model of (a) Sr ion and (b) Cu ion by PS-FZ beads.

경우 0.8260~0.9376이고 Cu 이온의 경우는 0.9631~0.9990이었으나, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에는 r^2 값이 Sr 이온의 경우 0.9872~0.9999이고 Cu 이온의 경우는 0.9840~0.9985로써 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 더 만족하는 결과를 보였다. 또한 농도가 증가할수록 속도상수 k_2 가 감소하였으며, Sr 이온과 Cu 이온의 흡착능은 증가하는 결과를 보였다. Wu et al.(2001)은 흡착 속도식이 유사 2차 속도식에 부합하는 경우에는 흡착이 화학 흡착에 의해 일어나며, 흡착제 표면에 비어 있는 활성점들이 완전히 없어

질 때까지 표면에서의 교환반응에 의해 일어난다는 것을 의미한다고 하였다.

3.5. 초기 pH에 따른 흡착량 변화

Fig. 7은 Sr 이온과 Cu 이온 용액의 pH를 2~6으로 변화시킨 경우에 각 이온들의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보듯이 pH 4이하에서는 pH가 낮아질수록 수용액 중에는 H^+ 또는 H_3O^+ 이온이 풍부하게 존재하게 되므로, 이들 H^+ 이온들이 Sr 이온과 Cu 이온의 흡착을 방해하기 때문에 흡착량이 감소하였다.

Table 1. Kinetic parameter obtained for the adsorption of Sr ion and Cu ion by PS-FZ beads

Ion	C_0 (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k_1 (1/hr)	q_e (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg·hr)	q_e (mg/g)	r^2
Sr	100	0.8	16.71	0.8840	0.136	27.39	0.9992
	150	0.9	17.17	0.8260	0.163	31.90	0.9999
	200	0.8	22.92	0.9052	0.110	37.55	0.9990
	250	0.9	24.35	0.8614	0.111	40.70	0.9991
	300	0.8	27.18	0.9376	0.094	42.90	0.9995
	400	0.9	32.36	0.9155	0.046	47.79	0.9872
Cu	100	0.0692	26.2	0.9695	0.0054	38.8	0.9985
	150	0.0767	42.3	0.9898	0.0020	52.4	0.9959
	200	0.0680	53.7	0.9990	0.0014	66.2	0.9943
	250	0.0779	58.5	0.9990	0.0014	69.4	0.9911
	300	0.0635	55.2	0.9712	0.0010	76.3	0.9840
	400	0.0698	52.0	0.9631	0.0015	71.9	0.9932

그러나, pH 4 이상에서는 pH가 증가하여도 흡착량은 변화없이 거의 일정하였다. 이러한 결과는 Smičiklas et al.(2007)은 천연 제올라이트로 Sr 이온을 제거하는 연구에서 산성영역에서는 용액 내 높은 농도의 H⁺ 이온이 Sr 이온과 경쟁하기 때문에 흡착량이 감소한다고 한 것과 유사하였다.

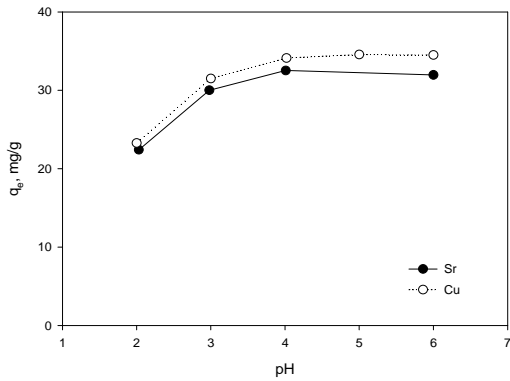


Fig. 7. The effect of pH on the adsorption of (a) Sr ion and (b) Cu ion by PS-FZ beads (PS-FA beads: 2 g/0.2 L, initial concentration: 100 mg/L, temperature: 293 K).

3.6. 흡착등온선

흡착 등온실험 결과에서 얻어진 실험 데이터를 Freundlich 흡착 등온식과 Langmuir 흡착 등온식에 적용하여 검토하였다.

Freundlich 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

여기서 K_f 는 Freundlich 상수(L/mg)이며, q_e 는 평형 흡착량(mg/g), C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L), 그리고 $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Langmuir 흡착 등온식은 아래와 같이 정의된다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

여기서 K_L 은 Langmuir 상수(L/mg), q_m 은 최대 흡착량(mg/g)이다.

Fig. 8은 온도를 293 K, 308 K, 323 K로 변화시킨 경우에 평형농도와 평형 흡착량 변화를 나타낸 것이며, 이 결과자료를 식 (4)와 (5)에 적용하여 구한 흡착 등온 파라미터들을 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 보면 실험 결과자료를 Langmuir 등온식에 적용한 경우에는 결정계수(r^2) 값이 Sr 이온의 경우 0.9974~0.9988, Cu 이온의 경우에는 0.9990~0.9990이며, Freundlich 등온식에 적용한 경우에는 Sr 이온의 경우 0.9103~0.9819, Cu 이온의 경우에는 0.9120~0.9640으로 Langmuir 등온식에 잘 만족하였다. 또한 Langmuir 등온식으로 부터 구한 최대 흡착량은 온도 293, 308 K 및 323 K에서 Sr 이온의 경우 46.73, 51.28 및 56.47 mg/g, Cu 이온의 경우는 62.50, 66.70

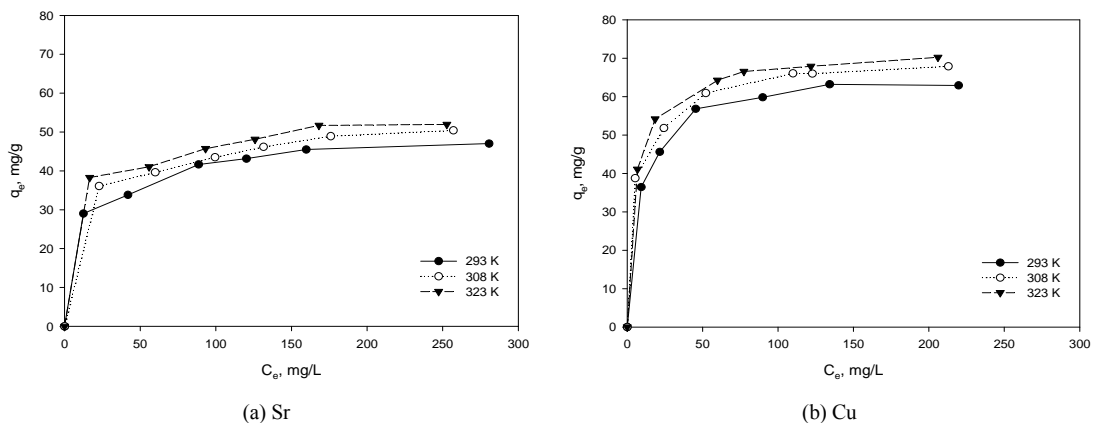


Fig. 8. Adsorption isotherms for the adsorption of (a) Sr ion and (b) Cu ion by PS-FZ beads at different temperatures (PS-FZ beads: 2 g/0.2 L, pH: 6, temperature: 293 K).

Table 2. Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of Sr ion and Cu ion by PS-FZ beads

Ion	Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	K_F (L/mg)	1/n	r^2
Sr	293	46.73	0.0619	0.9974	16.68	0.1844	0.9819
	308	51.28	0.1039	0.9982	39.04	0.0963	0.9711
	323	57.47	0.1454	0.9988	39.75	0.1027	0.9103
Cu	293	62.50	0.128	0.9990	24.68	0.177	0.9120
	308	66.70	0.148	0.9990	29.04	0.158	0.9640
	323	71.40	0.152	0.9990	30.60	0.156	0.9300

및 71.40 mg/g이었으며, 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하였다. 선행연구(Lee et al., 2015c)에서 fly ash로 합성한 zeolite A 분말의 경우 Sr 이온의 흡착량이 156 mg/g인 것과 본 연구에서 제조한 PS-FZ 비드의 온도 293 K일 때 Sr 이온의 흡착량 46.73 mg/g을 비교해보면 비드로 제조시 흡착량은 분말 제올라이트의 약 1/3 정도였다. 이러한 결과는 비드를 제조시 PS 1.0 g, FZ는 2.0 g의 비율로써 비드내 제올라이트의 함량이 2/3이고 비드를 형성시 제올라이트와 고분자의 접점에서 활성점이 불활성화되기 때문으로 사료된다. 본 연구에서 fly ash로 합성한 zeolite A를 PS에 고정화시킨 경우에 Sr 이온의 흡착량 46.73 mg/g이 상업용 제올라이트 A를 PS에 고정화시킨 경우에 Sr 이온의 흡착량이 65 mg/g(Lee et al., 2015b)에 비교하여 다소 낮은 것은 합성된 zeolite A의 순도와 관계가 있다고 사료된다. 그러나 Wan Ngah et al.(2013)이 상업용 제올라이트 A를 Chitosan에 고정화시킨 경우에 Cu 이온의 흡착량이 25.61-51.32 mg/g 인 것과 비교하면 흡착량이 우수하거나 유사하였다.

3.7. 열역학적 해석

열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH°)와 엔트로피(ΔS°)는 Vant Hoff 식을 이용하여 구할 수 있다. Vant Hoff 식은 다음과 같다.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

여기서 T는 절대 온도(K), K_L 은 Langmuir 상수, R

은 이상기체 상수(kJ/mol·K)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

Fig. 9는 각각의 온도에서 구해진 Langmuir 상수 K_L 을 식 (6)에 적용하여 $\ln K_L$ 과 $1/T$ 를 도식한 결과이다. Fig. 9로부터 열역학적 파라미터인 ΔH° 와 ΔS° 를 구하고, 식 (7)로부터 ΔG° 를 구한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 PS-FZ 비드에 의한 Sr 이온 및 Cu 이온의 흡착과정에서 ΔH° 가 양의 값을 가지므로 흡착 반응이 흡열 반응이며, ΔS° 가 양의 값을 가지므로 용액과 흡착제의 접점에서 무질서도가 증가한다는 것을 말해준다. 또한 ΔG° 가 음의 값을 가지므로 흡착 반응이 자발적인 반응임을 알 수 있었다.

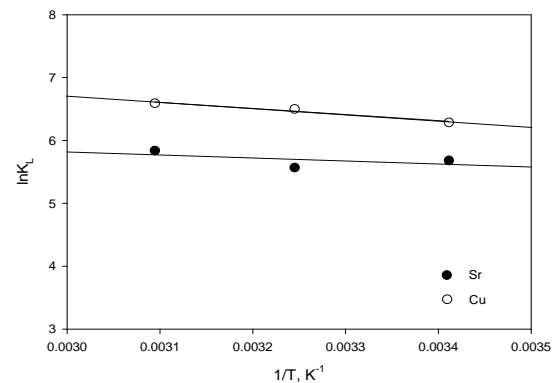


Fig. 9. Application of Vant Hoff plot for the adsorption of Sr and Cu ions removal.

Table 3. Thermodynamic parameters for the adsorption of Sr ion and Cu ion by PS-FZ beads

Ion	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)		
			293 K	308 K	323 K
Sr	12.47	60.90	-4.17	-5.54	-6.90
Cu	4.59	33.23	-5.15	-5.65	-6.15

4. 결론

본 연구에서는 울산 산업공단에서 발생하는 flyash로 제올라이트를 합성하고, 합성한 제올라이트를 PS로 FZ를 고정화하여 새로운 흡착제 PS-FZ 비드를 제조하였다. FT-IR, TGA 분석을 통하여 PS에 FZ가 잘 고정화되어 있음을 확인할 수 있었으며, SEM분석을 통하여 합성한 흡착제가 다공성구조를 가지는 것을 확인하였다. 제조한 흡착제 PS-FZ비드를 이용하여 Sr 이온 및 Cu 이온에 대한 흡착실험을 회분식으로 수행한 결과, Sr 및 Cu 이온 모두 초기 24 hr까지는 흡착이 빠르게 이루어지다가 차츰 완만해져서 약 72 hr에서 평형에 도달하였으며, 흡착속도는 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. pH 4이하에서는 pH가 낮아질수록 흡착량이 감소하였으나, pH 4 이상에서는 거의 일정한 흡착량을 보였다. 흡착등온실험결과에서는 Langmuir 등온식에 적합하였으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cu 이온의 최대 흡착량은 상온(20°C)에서 각각 46.73 mg/g 및 62.5 mg/g이었다. 제조한 PS-FZ 비드에 의한 Sr 이온 및 Cu 이온의 흡착은 ΔH° 가 양의 값을 가지고, ΔG° 가 음의 값을 가지므로 흡착 반응이 흡열반응이며, 자발적인 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

- Bowen, H. J. M., 1979, Environmental chemistry of the elements, 1st ed., Academic Press, London, England.
- Faghihian, H., Irvani, M., Moayed, M., Ghannadi-Maragheh, M., 2013, Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Chem. Eng. J., 222(15), 41-48.
- Gurboga, G., Tel, H., 2005, Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption, J. Hazard. Mater., 120, 135-142.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yurum, Y., 2000, Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, Sep. Purif. Technol., 18, 177-184.
- Lee, C. H., Kam, S. K., Lee, M. G., 2015a, Removal of Sr and Cs ions by SAN-Zeolite beads prepared by immobilization of zeolite with SAN, J. Environ. Sci. Int., 24(11), 1331-1341.
- Lee, C. H., Lee, M. G., 2015, Removal of Cs and Sr Ions by adsorbent immobilized zeolite with PVA, J. Korean Soc. Environ. Eng., 37(8), 450-457.
- Lee, C. H., Park, J. M., Kam, S. K., Lee, M. G., 2014, Adsorption characteristics of Sr(II) and Cs(I) ions by zeolite synthesized from coal fly ash, J. Environ. Sci. Int., 23(12), 1987-1998.
- Lee, C. H., Park, J. M., Kam, S. K., Lee, M. G., 2015b, Adsorption characteristics of Sr ion and Cs ion by a novel PS-zeolite adsorbent immobilized zeolite with polysulfone, J. Environ. Sci. Int., 24(5), 671-678.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2015c, 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(2), 1987-1998.
- Lee, C. H., Park, J. W., 2011, Synthesis of zeolite using discharged fly ash in an industrial complex in Ulsan, J. Korean Soc. Environ. Eng., 33, 301-306.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W. S., Choi, S. J., 2011, Removal of Co²⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM), Desalination, 276, 336-346.
- Mimura, H., Akiba, K., 1993, Adsorption behavior of cesium and strontium on synthetic zeolite p, J. Nucl. Sci. Technol., 30(5), 436-443.
- Panayotova, M. I., 2001, Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, Waste Manage., 21, 671-676.

- Pandey, P., Sambhi, S. S., Sharma, S. K., Singh, S., 2009, Batch adsorption studies for the removal of Cu(II) ions by zeolite NaX from aqueous stream, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2009, San Francisco, USA, October 20-22.
- Pavolova, H., Khouri, S., Cehlar, M., Domaracka, L., Puzder, M., 2016, Modelling of copper and zinc adsorption onto zeolite, *Metalurgija*, 55(4), 712-714.
- 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.
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plečáček, 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.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H., Hanafiah, M. A. K. M., 2013, Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan-zeolite composites, *Chem. Eng. J.*, 223, 231-238.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tade, M. O., 2008, Adsorption of Cu, Pb, and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems, *Sep. Purif. Technol.*, 62, 64-70.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S., 2001, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Res.*, 35(3), 613-618.