

석탄비산재로 합성한 제올라이트 X에 의한 수중의 Cs 이온 흡착에 반응표면분석법 적용

이창한², 이민규^{1,*}

¹부경대학교 화학공학과

48547 부산광역시 남구 신선로 365

²부산가톨릭대학교 환경행정학과

46252 부산광역시 금정구 오륜대로 57

(2017년 4월 11일 접수; 2017년 5월 24일 수정본 접수; 2017년 5월 25일 채택)

Application of Response Surface Methodology (RSM) on Adsorption of Cs Ion in Aqueous Solution with Zeolite X Synthesized from Coal Fly Ash

Chang-Han Lee², and Min-Gyu Lee^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

365 Sineon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea

²Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan

57 Oryundae-ro, Geumjeong-gu, Busan 46252, Korea

(Received for review April 11, 2017; Revision received May 24, 2017; Accepted May 25, 2017)

요 약

화력발전소에서 발생하는 석탄비산재로부터 합성한 제올라이트 X를 이용한 Cs 흡착의 회분식 실험 및 반응표면분석법 (Response Surface Methodology, RSM)을 적용하여 결과를 분석하였다. Cs 흡착 실험에 적용된 회귀 방정식은 반응변수의 함수로 나타낼 수 있었다. 결정계수(r^2)가 0.9630이므로 이 모델은 높은 상관성을 가졌다. pH > Cs 농도 > 온도와 같은 실험적 요인의 순서로 Cs의 제거효율에 영향을 준다는 것을 통계적인 결과로부터 확인하였다. 흡착속도는 유사 2차 모델에 의해 보다 정확하게 표현되었다. Langmuir 등온선 모델로부터 계산된 최대 흡착용량은 293 K에서 151.52 mg g^{-1} 이었다. 또한, Vant Hoff 식에 의해 계산된 열역학 파라미터에 의거하여 흡착반응이 흡열반응이며, 자발적인 과정을 확인할 수 있었다.

주제어 : 비산재, 세슘, 흡착, 등온, 반응표면분석법

Abstract : The batch experiments and response surface methodology (RSM) have been applied to the investigation of the Cs adsorption with zeolite X synthesized using coal fly ash generated from the thermal power plant. Regression equation formulated for Cs adsorption was represented as a function of response variables. The model was highly relevant because the decision coefficient (r^2) was 0.9630. It was confirmed from the statistical results that the removal efficiency of Cs was affected by the order of experimental factors as pH > Cs concentration > temperature. The adsorption kinetics were more accurately represented by a pseudo second-order model. The maximum adsorption capacity calculated from the Langmuir isotherm model was 151.52 mg g^{-1} at 293 K. Also, according to the thermodynamic parameters calculated from Vant Hoff equation, it could be confirmed that the adsorption reaction was an endothermic reaction and a spontaneous process.

Keywords : Coal fly ash, Cs, Adsorption, Isotherm, Response surface methodology

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mglee@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6435; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/kst.2017.23.4.413 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

과학기술의 발전과 산업화에 따른 전력 수요 증가로 인해 원자력을 동력원으로 이용하는 원자력 발전소가 건설되고 운영되고 있으며, 그로 인해 많은 양의 방사성 폐기물과 방사성 이온이 함유된 폐수가 발생하고 있다[1]. 원자력 발전소에서 나오는 폐수에는 Cs 및 Sr 이온과 같은 방사성 물질이 함유되어 있으며, 이 물질들은 대개 반감기가 길어 인체에 유입되면 그 피해가 후속세대까지 계속되고, 기형아 출산 및 암을 유발하게 된다. 또한 체내에 지속적으로 축적되어 여러 질병을 일으키는 원인이 된다[2].

최근 원자력 핵발전소에서 배출되는 폐수에 포함된 Sr 및 Cs 이온과 같은 용해성 방사성 이온을 제거하는 방안으로써 흡착법이 다른 화학약품 및 에너지를 사용하는 방안에 비해 환경 친화적이고 경제성을 가지기 때문에 상업적으로 가장 적합한 방법으로 인식되고 있다[3]. 여러 가지 흡착제 중에서 제올라이트는 자연친화성 및 열적 안정성을 가지고 있으며 양이온교환능력이 높기 때문에 방사성 이온을 제거에 적용하는 연구가 많이 진행되고 있다[4].

일부 연구자들이 clinoptilolite [5], mordenite [6], montmorillonite [7], kaolin [8] 등과 같은 천연 제올라이트를 이용하여 Cs 이온 제거에 대한 연구를 하였으나 천연 제올라이트의 흡착능이 1.5 ~ 49.0 mg g⁻¹로 낮기 때문에 흡착성능 향상이 필요하다 고 지적하였다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 Sinha et al. [9]은 합성 제올라이트 ZSM-5로 Cs 이온을 제거시에 흡착량이 130 mg g⁻¹, Lee et al. [10]의 합성 제올라이트 A를 이용한 Cs 이온의 흡착량은 230.3 mg g⁻¹, Mimura et al. [10]은 합성 zeolite P를 이용하여 Cs 이온의 제거 연구에서 흡착량이 233.92 mg g⁻¹ 이었다고 하였다. 이와 같이 합성 제올라이트는 원료물질의 성분에 따라 다양한 형태의 제올라이트가 만들어지며 천연 제올라이트에 비해 흡착능력이 우수하지만 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 경제적인 관점에서 유리한 저비용의 원료로써 비산재(fly ash)와 같은 산업 폐기물을 이용하여 제올라이트를 합성하여 사용하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

Remenarova et al. [11]은 슬로바키아 발전소에서 발생하는 석탄비산재(coal fly ash)로 합성한 제올라이트 ZM1과 ZM3에 의한 Cs 이온의 흡착량이 159.49 및 178.23 mg g⁻¹이었다고 보고하였으며, El-Dessouky et al. [12]은 이집트의 카이로 화력발전소에서 발생하는 비산재로 합성한 NaA-X 혼합 제올라이트를 사용하여 Cs와 Sr 이온의 제거 연구에서 흡착량이 207.47 mg g⁻¹이었다고 하였다. 본 연구자들은 국내 울산 지역에서 배출되는 석탄비산재로 제올라이트 A를 합성하여 Sr 및 Cs 이온 제거에 대해 연구하였으며[13], 또한 국내 Y 화력 발전소에서 배출되는 석탄비산재로 Na-A 제올라이트[14]와 Na-X 제올라이트[15]를 합성하여 Sr(II) 이온의 제거 특성에 대해 연구하였다.

본 연구에서는 국내 Y 화력발전소에서 배출되는 석탄비산재로 합성한 Na-X를 사용하여 Cs 이온에 대한 흡착특성을 알

아보기 위하여 실험계획법 중 반응표면분석법을 이용한 연구를 수행하였다. 회분식 실험을 통해 시간에 따른 농도변화 자료를 얻고 이를 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식 그리고 내부확산 모델에 적용하여 속도해석을 하였다. 등온흡착 실험결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Perterson 그리고 Dubinin-Radushkevich 등온식에 적용하여 비교하였다. 또한 pH 실험과 온도 변화에 따른 흡착 실험 결과를 이용하여 열역학적 해석을 수행하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 흡착제는 국내의 Y 화력발전소 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 석탄비산재(YFA)를 사용하여 선행 연구[14]에서와 동일한 조건에서 용융/수열 합성법으로 Na-X형 제올라이트를 다음과 같이 제조하여 사용하였다. YFA 10 g과 NaOH 15 g을 무게비 1 : 1.5로 조절하여 550 °C에서 1시간 동안 용융시킨 다음에 SiO₂ : Al₂O₃ 몰비가 1:3.5가 되도록 NaAlO₂를 첨가하였다. 이 시료를 100 mL의 탈이온수에 분산시켜 테프론 코팅된 300 mL 스텐리스 반응기를 이용하여 수용액 상에서 교반하면서 숙성(30 °C, 5시간) 및 결정화(90 °C, 24시간) 과정을 거친 후 Na-X 제올라이트를 제조하였다. 이 제올라이트는 탈이온수로 세척하고 110 °C에서 2시간 건조한 후 흡착실험에 사용하였다.

Cesium chloride (CsCl, SG), hydrogen chloride (HCl, EP)과 sodium hydroxide (NaOH, EP)는 Samchun Co.에서 구입하여 사용하였다. Cs 이온 용액은 cesium chloride를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 MΩ⁻¹ conductivity)에 녹여 1,000 mg L⁻¹의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 Cs 이온 용액 200 mL와 제올라이트 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 교반하면서 일정시간 간격마다 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광도계(Shimadzu, AA-7000)로 Cs 이온의 농도를 분석하였다. 온도에 따른 회분식 실험은 진탕배양기(Hanbaek Scientific Co, HB-201SF)를 이용해 온도를 293 K, 313 K, 333 K로 조절하여 운전하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하여 조절하였으며 pH meter (Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

제올라이트 X에 흡착된 Cs 이온의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

Table 1. Independent variables of the Box-Behnken design

Variables	Factors	Level		
	X _i	Low (-1)	Middle (0)	High (+1)
Concentration (mg L ⁻¹)	X ₁	100	200	300
Temperature (K)	X ₂	293	313	323
pH	X ₃	3	6	9

여기서, q_t 는 시간 t 에서 흡착량(mg g⁻¹), q_e 는 평형 흡착량(mg g⁻¹), C_t 는 시간 t 에서 농도(mg L⁻¹), C_0 는 초기농도(mg L⁻¹), C_e 는 평형 농도(mg L⁻¹), V 는 용액의 부피(L), m 는 흡착제의 양(g)이다.

2.3. Box-Behnken 실험설계

석탄비산재를 사용하여 합성한 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착공정에서 주요한 영향인자인 농도(X₁), pH (X₂), 온도(X₃)를 독립변수로 선택하였으며, 각 독립변수에 대해 최저, 중간, 최고 수준을 Table 1과 같이 설정하였다. 실험결과 반응치로는 Cs 이온의 흡착량(mg g⁻¹)을 선정하였으며, Minitab 16 (Minitab Inc.)을 사용하여 통계적 해석과 Cs 이온의 흡착에 있어서 선택된 변수들이 어떻게 영향을 끼치고 어떤 조건이 최적조건인지를 분석하였다. 각각의 독립 변수들과 그 상호작용에 대한 유의성을 분산분석(ANOVA)을 통해 검정하였으며, 여러 가지 통계기법을 사용하여 2차 모델의 통계적 유의성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

Figure 1은 Cs 이온의 초기 농도를 100 mg L⁻¹, 용액의 온도를 20 °C (293 K)로 일정하게 하고서 용액의 초기 pH를 2~10으로 달리한 경우에 초기 pH 변화에 따른 Cs 이온의 흡착량과 최종 pH의 변화를 나타낸 것이다. Cs 이온의 흡착량은 용액의 초기 pH 5.0 이상에서는 pH에 거의 영향을 받지 않았으나 용액의 초기 pH가 5.0 이하에서 흡착량이 급격히 감소하였다. 이는 용액의 초기 pH가 낮아지면 용액 중에 수소 이온 농도가 증가하게 되므로 Cs 이온이 흡착제의 활성점과 반응할 기회가 감소하기 때문이며, 이러한 결과는 본 연구자들이 국내 울산 지역에서 배출되는 석탄회로 제올라이트 A를 합

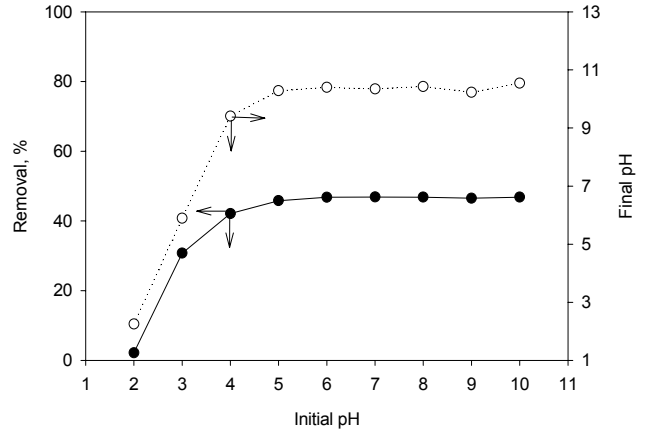


Figure 1. Effect of initial pH on the adsorption capacity of Cs ion (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, initial concentration = 100 mg L⁻¹, temperature = 293 K).

성하여 Sr 및 Cs 이온 제거에 대해 연구[13], 국내 Y 화력발전소에서 배출되는 석탄회로 Na-A 제올라이트[14]와 Na-X 제올라이트[15]를 합성하여 Sr(II) 이온의 제거 연구, Abd El-Rahman et al. [16]이 제올라이트 A를 흡착제로 사용한 Sr 이온의 제거 연구 결과와 일치하였다.

3.2. 흡착 속도

제올라이트에 의한 Cs 이온의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다. 유사 1차 속도식은 다음과 같이 표현된다[17].

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

여기서, k_1 은 유사 1차 속도상수(hr⁻¹)이고, q_e 는 평형에서의 흡착량(mg g⁻¹)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같이 표현된다[18].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g mg⁻¹hr⁻¹)이다.

Figure 2는 Cs 이온의 초기농도를 100~300 mg L⁻¹로 달리하여 흡착 실험을 진행하고 시간에 따른 Cs 이온의 흡착량 변화를 나타낸 것이며, 이를 Equation (3)과 (4)에 적용하여 구한

Table 2. Kinetic data calculated for the absorption of Cs ion with zeolite X

C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	r ²
100	86.40	21.26	0.0429	0.7552	86.21	0.0132	0.9982
200	120.34	32.63	0.0396	0.7840	120.48	0.0072	0.9956
300	139.09	17.33	0.0423	0.6162	140.85	0.0168	0.9996

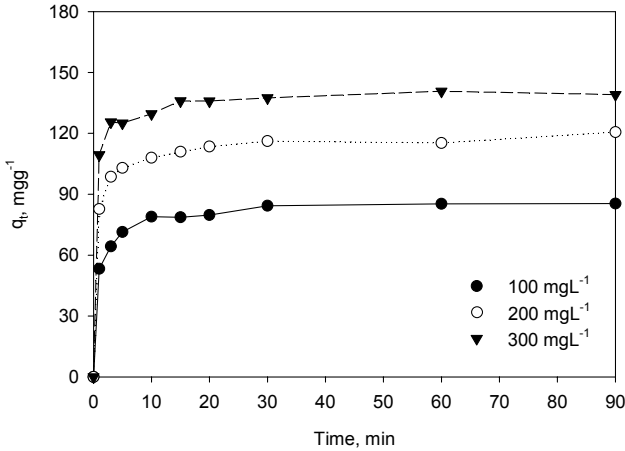


Figure 2. Effect of contact time on the adsorption of Cs ion with zeolite X (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 293 K).

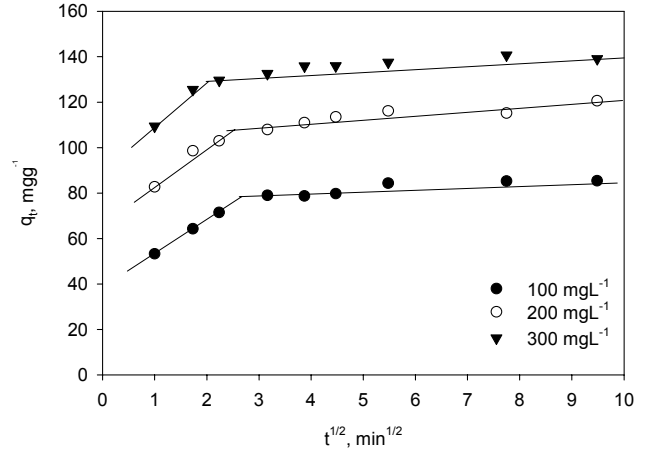


Figure 3. Internal diffusion model for the adsorption of Cs ion with zeolite X (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 293 K).

파라미터들을 Table 2에 나타내었다. Figure 2에서 보면 운전 초기에 10 min까지는 흡착이 빠르게 일어나다가 30 min 이후에는 평형에 도달하였다. 흡착의 초기 단계에서는 흡착제에 비어있는 활성점들이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 활성점이 줄어들어 후반부 단계에서 평형에 도달하는 것으로 사료된다[19]. 여러 가지 제올라이트 A를 이용한 Cs 이온 흡착 실험에서 El-Kamash [20]는 평형도달시간이 60 min, Torad et al. [21]은 평형도달시간이 30 min, Abd El-Rahman et al. [16]은 평형도달시간이 60 min으로서 본 실험결과와 유사하였다. 초기 Cs 이온의 농도가 증가할수록 q_e 값이 증가하였는데, 이는 용액 중의 Cs 이온 농도가 증가할수록 물질전달 구동력인 농도차가 증가하기 때문이다.

Table 2에서 보면 유사 1차 속도식의 결정계수(r^2) 값이 0.6162~0.7840이고, 유사 2차 속도식의 경우는 0.9956~0.9996로 제올라이트의 Cs 이온 흡착속도는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합하였다. 이러한 결과는 Cheon et al. [8]이 kaolin을 이용한 Cs 이온 흡착, El-Kamash [20]가 제올라이트 A를 이용한 Cs 이온의 흡착, Lee et al. [13]이 석탄비산재로 합성한 제올라이트를 이용한 Cs 이온 흡착에서 유사 2차 속도식에 더 적합하였다는 결과와 유사하였다.

3.3. 확산모델

내부 확산모델은 다음과 같다[22].

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

여기서, q_t 는 시간 t에서 흡착량(mg g^{-1}), K_{id} 는 세공 내 확산속도상수, t는 시간(min)을 나타낸다.

Figure 3은 Figure 2의 흡착속도실험 결과를 Equation (5)의 내부확산 모델에 적용하여 도시한 것이며, 이로부터 얻어진 파라미터 값을 Table 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는 것과 같이 q_t 대 $t^{1/2}$ 의 그래프는 직선이 원점을 지나지 않으며, 2개

Table 3. Parameters of internal diffusion model

C_0 (mg L^{-1})	First linear part			Second linear part		
	k_{id} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	C_1	r^2	k_{id} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	C_2	r^2
100	14.711	38.635	0.9997	1.293	75.27	0.8014
200	13.778	68.778	0.8504	1.261	104.79	0.7843
300	13.344	97.901	0.8147	1.256	129.29	0.6388

의 직선 영역으로 구분되어 나타났다. 이는 첫 번째 선형구간은 막확산, 두 번째 선형구간은 내부입자확산 단계로써 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착공정은 막확산과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 말해준다 [23,24]. 또한 Table 3에서 막확산 경우의 속도상수는 13.344~14.711 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ 이었으며, 내부입자확산의 경우의 속도상수는 1.256~1.293 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ 으로 내부입자확산의 속도상수가 막확산의 속도상수보다 낮은 값을 나타내어 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 내부입자확산이 흡착속도 결정단계인 것으로 사료된다.

3.4. 흡착 등온식

Langmuir 흡착 등온식은 단분자층 흡착으로 다음과 같다 [25].

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

여기서, q_e 는 평형흡착량(mg g^{-1}), q_m 은 최대흡착량(mg g^{-1}), k_L 은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 상수(L mg^{-1}) 그리고 C_e 는 평형 흡착농도(mg L^{-1})이다.

Freundlich 흡착 등온식은 다분자층 흡착으로 다음과 같다 [26].

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

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

Redlich-Peterson 흡착 등온식은 다음과 같다[27].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_R}{K_R} C_e^\beta + \frac{1}{K_R} \quad (8)$$

여기서, q_e 는 평형 흡착량(mg g⁻¹), β 는 Redlich-peterson 지수, C_e 는 용액 중의 평형농도(mg L⁻¹), K_R 과 a_R 는 Redlich-Peterson 상수이다.

Dubinin-Radushkevich 흡착 등온식은 다음과 같다[28].

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad}\epsilon^2) \quad (9)$$

여기서, q_e 는 평형 흡착량(mmol g⁻¹), q_s 는 이론적 등온 포화 흡착량(mmol g⁻¹), K_{ad} 는 Dubinin-Radushkevich 상수(mol² kJ⁻²) 그리고 ϵ 는 Dubinin-Radushkevich 상수이다.

흡착질의 분자당 평균 흡착에너지 E는 다음과 같다.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (10)$$

여기서, B_{DR} 은 등온상수이다. 파라미터 ϵ 은 다음과 같다.

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (11)$$

여기서 R은 기체상수(kJ mol⁻¹K⁻¹), T는 절대온도(K) 그리고 C_e 는 평형농도(mmol L⁻¹)이다.

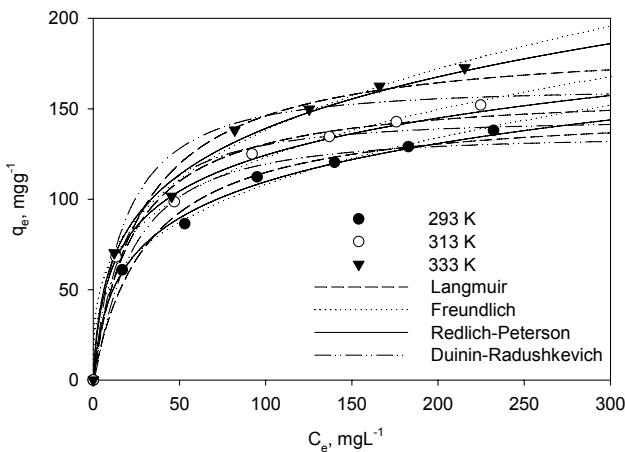


Figure 4. Adsorption isotherms for the adsorption of Cs ion with zeolite X and fits of Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Duinin-Radushkevich models (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

Table 4. Comparison of adsorption isotherm constants for the adsorption of Cs ion with zeolite X

Model	Parameter	Temperature (K)		
		293	313	333
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	151.52	166.67	192.31
	k_L (L mg ⁻¹)	0.0302	0.0355	0.0314
	r^2	0.9928	0.9936	0.9914
Freundlich	k_F (L mg ⁻¹)	25.45	32.56	31.33
	$1/n$	0.3128	0.2789	0.3220
Redlich-Peterson	r^2	0.9912	0.9944	0.9867
	K_R	11.82	17.60	22.70
	a_R	0.2411	0.2947	0.4461
	β	0.8040	0.8249	0.7679
Dubinin-Radushkevich	r^2	0.9984	0.9988	0.9965
	q_s (mmol g ⁻¹)	1.0157	1.0840	1.2125
	B_{DR} (mol ² kJ ⁻²)	0.0288	0.0242	0.0231
	E (KJ mol ⁻¹)	4.1800	4.5450	4.6524
	r^2	0.9263	0.9345	0.9074

Figure 4는 용액의 온도를 293 K, 313 K 그리고 333 K로 달리하였을 경우 등온 흡착 실험결과와 Equation (6)~(11)의 등온식에 적용하여 계산한 결과를 비교하여 나타낸 것이며, 이 때 구해진 흡착 등온 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 Redlich-Peterson 등온식($r^2=0.9965\sim0.9988$)에 잘 만족하였으며, 이는 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 단분자층과 다분자층의 복합으로 진행된다는 것을 의미한다. Langmuir 등온식으로 부터 구한 Cs 이온의 최대 흡착량은 293~333 K에서 각각 151.52 mg g⁻¹, 192.31 mg g⁻¹으로 증가하였는데, 이는 본 연구의 흡착 반응이 흡열 반응임을 나타낸다. 즉 온도가 증가할수록 Cs 이온이 활발하게 움직여 제올라이트 표면과의 접촉 기회가 증가함으로써 흡착이 원활하게 일어나기 때문이다. 또한, Dubinin-Radushkevich 등온식은 일반적으로 흡착에너지를 구하는데 널리 사용되고 있다 [29]. Dubinin-Radushkevich 등온식에서의 온도가 증가함에 따라 q_s 와 평균 흡착에너지 E는 증가하였으며 B_{DR} 은 감소하였는데, 이러한 결과는 El-Kamash [20]이 제올라이트 A를 이용한 Cs 이온의 흡착 연구의 결과와도 유사하였다.

3.5. 열역학적 해석

Vant Hoff 식을 이용하여 열역학적 파라미터인 엔탈피, 엔트로피, 그리고 자유에너지의 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} = \ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of Cs ion with zeolite X

ΔH° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		
		293 K	313 K	333 K
6.488	26.4161	-1.256	-1.784	-2.312

여기서 T는 절대 온도(K), k_L 은 Langmuir 상수, R은 이상기체 상수(kJ mol⁻¹K⁻¹)이다. 그리고 ΔG° 는 Gibbs 자유에너지 변화(kJ mol⁻¹), ΔS° 는 엔트로피의 변화(J mol⁻¹K⁻¹), ΔH° 는 엔탈피의 변화이다[19].

흡착과정의 열역학적 해석을 위하여 온도변화에 따른 흡착량의 실험결과를 Equation (12)에 의거하여 1/T 대 ln(q_t/C_e)를 도시한 그래프의 기울기와 절편, 그리고 Equation (13)으로부터 구한 열역학적 파라미터를 Table 5에 나타내었다. ΔH° 는 6.488 kJ mol⁻¹로 양의 값을 가지므로 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착공정이 흡열 반응이고, ΔG° 는 온도 293~333 K에서 -1.266~-2.302 kJ mol⁻¹로 음의 값을 가지므로 흡착 반응이 자발적이라는 것을 나타낸다. 온도가 증가할수록 ΔG° 값이 낮아지는 경향을 보아 온도가 올라갈수록 흡착반응의 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. ΔS° 는 25.9 J mol⁻¹로 양의 값을 가지므로 용액과 흡착제의 접촉에서 무질서도가 증가함을 나타낸다. El-Kamash [20]가 상업용 제올라이트 A를 사용하여 Cs 이온의 흡착실험에서 ΔG° 값이 -1.256~-2.054 kJ mol⁻¹이고, ΔS° 는 22.91 J mol⁻¹K⁻¹, ΔH° 는 5.57 kJ mol⁻¹인 결과는 본 실험에서의 결과와 유사하였다.

3.6. Box-BehnKen Design

Minitab 16 (Minitab Inc.)을 사용하여 Table 1에 주어진 독립변수와 수준을 Box-Behnken 계획법으로 설계한 경우에 Table 6과 같이 3회의 중심점 실험을 포함하여 총 15회의 실험이 설계되었으며, 실험 순서에 따라 실험을 수행하여 얻은 반응치인 Cs 이온의 흡착량의 결과를 함께 나타내었다.

Table 7은 Cs 이온의 흡착량에 대한 ANOVA 결과이며, 유의하지 않은 항을 후방소거법(backward elimination)에 의해 제거하여 적합한 모델로 변환한 경우의 결과이다. ANOVA에서 적합성 결여의 값이 0.102로서 유의 수준 0.05보다 크므로, 모델식이 결과를 잘 적합시키는 것으로 분석되었다. 선형항에서 X_1 과 X_3 의 경우 매우 높은 유의성을 보이고 있으며 2차항에서 X_2^2 과 X_3^2 의 값이 0.003 이하로 높은 유의성을 보이고 있다. 교호항에서 X_1X_3 를 제외한 항은 유의성이 낮아 제거하였다.

분산분석과 모형 적합화가 끝난 Cs 흡착량에 대해 추정된 회귀계수를 Table 8에 나타내었고 이에 따른 추정 모델식은 다음식과 같았다.

$$Y = 153.23 + 28.21 X_1 + 7.13 X_2 + 32.22 X_3 + 19.55 X_1 X_3 - 10.94 X_1^2 - 17.46 X_2^2 - 37.79 X_3^2 \quad (14)$$

Table 6. The Box-Behnken design results

Run	Variables			Responses (mg g ⁻¹)	
	X_1	X_2	X_3	Y_{obs}	Y_{pre}
1	-1 (100)	-1 (293)	0 (6)	86.40	94.010
2	+1 (300)	-1 (293)	0 (6)	139.09	141.385
3	-1 (100)	+1 (333)	0 (6)	101.53	99.235
4	+1 (300)	+1 (333)	0 (6)	172.30	164.690
5	-1 (100)	0 (313)	-1 (3)	64.29	63.618
6	+1 (300)	0 (313)	-1 (3)	76.30	80.942
7	-1 (100)	0 (313)	+1 (9)	93.61	88.967
8	+1 (300)	0 (313)	+1 (9)	183.80	184.473
9	0 (200)	-1 (293)	-1 (3)	63.77	56.833
10	0 (200)	+1 (333)	-1 (3)	71.73	74.697
11	0 (200)	-1 (293)	+1 (9)	127.84	124.872
12	0 (200)	+1 (333)	+1 (9)	128.60	135.537
13	0 (200)	0 (313)	0 (6)	150.18	153.233
14	0 (200)	0 (313)	0 (6)	153.60	153.233
15	0 (200)	0 (313)	0 (6)	155.92	153.233

Table 7. ANOVA for fit for the adsorption of Cs ion after pulling

Source	DF	Seq. SS	MSS	F value	p value	Remark
Model	7	22847.4	3263.92	57.75	0.000	significant
Linear	3	15077.3	5025.77	88.93	0.000	significant
X_1	1	6365.3	6365.3	112.63	0.000	significant
X_2	1	407.0	406.98	7.20	0.031	significant
X_3	1	8305.0	8305.03	146.96	0.000	significant
Square	3	6242.1	2080.70	36.82	0.000	significant
X_1^2	1	442.2	442.25	7.83	0.027	significant
X_2^2	1	1125.5	1125.50	19.92	0.003	significant
X_3^2	1	5272.7	5272.69	93.30	0.000	significant
Interaction	1	1528.0	1528.03	27.04	0.001	significant
X_1X_3	1	1528.0	1528.04	27.04	0.001	significant
Residual error	7	395.6	56.51			
Lack of fit	5	378.9	75.78	9.09	0.102	
Pure error	2	16.7	8.34	r^2	adj- r^2	pred- r^2
Total	14	23243.0		0.9830	0.9660	0.9105

DF : Degree of freedom Seq., SS: Sum of square, MSS: Mean sum of squares

Table 8에 주어진 Student t-test 값과 p 값으로 각 계수의 유의성을 알아 볼 수 있으며, 회귀 모델에서의 각 항의 t 값의 크기가 크고 p 값이 작을수록 그 항은 더 유의해진다. Table 8에서 각각의 t 값과 p 값에서 보면 Cs 이온의 초기 농도(X_1)

Table 8. Estimated regression coefficient for the adsorption of Cs ion

Factor	Coefficient	Effect	t-value	p value	Seq. SS	PC (%)
Constant	153.23	4.34	35.31		-	-
X ₁	28.21	2.66	10.61	0.000	6365.3	27.15
X ₂	7.13	2.66	2.68	0.031	407.0	1.74
X ₃	32.22	2.66	12.12	0.000	8305.0	35.42
X ₁ ²	-10.94	3.91	-2.80	0.027	442.2	1.89
X ₂ ²	-17.46	3.91	-4.46	0.003	1125.5	4.80
X ₃ ²	-37.79	3.91	-9.66	0.000	5272.7	22.49
X ₁ X ₃	19.55	3.76	5.20	0.001	1528.0	6.52

Seq. SS : Sum of square, PC : Percent contribution (%)

$$PC = \frac{SS}{\sum SS} \times 100$$

와 용액의 초기 pH (X₂)과 같은 1차항 주효과가 각각의 2차항 효과(X₁² 및 X₃²) 보다 더 유의하다는 것을 알 수 있으며, 이는 Cs 이온의 초기 농도 및 용액의 초기 pH가 Cs 이온의 흡착량과 직접적인 관계가 있음을 나타낸다.

Figure 5는 용액의 온도를 313 K로 일정한 경우에 Cs 이온의 농도와 용액의 pH가 반응값(흡착량)에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Figure 5(a)에서 보듯이 농도와 pH가 증가함에 따라 흡착량이 증가하지만 pH에 따른 반응값의 증가보다 농도에 따른 반응값의 증가 정도가 큰 것으로 나타났다. 그리고 Figure 5(b)는 용액의 pH가 6으로 일정한 경우에 농도와 온도에 따라 반응값이 어떻게 변하는 지를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 Cs 이온의 초기농도가 증가할수록 흡착량은 증가하였는데, 이는 Cs 이온의 초기농도가 증가할수록 물질 전달 구동력이 상대적으로 증가하기 때문으로 판단된다. Figure 5(c)는 Cs 이온의 농도가 200 mg L⁻¹로 일정한 경우에 온도와 pH가 반응값에 얼마나 영향을 주는 지는 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 pH가 3에서 7으로 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 평형에 도달하였으며, 온도가 293 K에서 333 K로 증가함에 따른 흡착량 증가보다 pH에 따른 흡착량의 증가가

훨씬 급격히 증가하였다. 결과를 종합해보면, 합성된 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 제거에서 pH가 가장 큰 변수로 작용하며 Cs 이온의 농도, 용액 온도의 순서로 효과가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 비산재로 합성한 제올라이트 X를 이용하여 Cs 이온의 제거 특성을 알아보기 위하여 반응표면분석법을 이용한 회분식 실험을 수행하였다. 통계학적 분석에 의해 도출된 모델식은 완전 2차항 보다는 선형+상호작용 모델식이 더 유의한 것으로 나타났다. 모델식의 주효과 인자는 pH, Cs 이온의 농도, 그리고 용액 온도의 순으로 효과가 작아지는 것으로 조사되었다.

회분식 실험 결과에 의하면 흡착속도는 유사 2차 속도식에 잘 만족하였으며, 등온 흡착실험결과는 Redlich-Peterson 등온식에 잘 만족하였다. Langmuir 등온식에 의한 최대 흡착량은 151.52 mg g⁻¹ 이었다. 또한 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 ΔH° 값이 6.488 kJ mol⁻¹, ΔS°값은 26.4161 kJ mol⁻¹, ΔG° 값은 -1.256 ~ -2.312 kJ mol⁻¹으로써, 흡착과정이 흡열반응이고, 자발적으로 일어나는 것임을 알 수 있었다.

References

1. Yu, W., He, J., Lin, W., Li, Y., Men, W., Wang, F., and Huang, J., "Distribution and Risk Assessment of Radionuclides Released by Fukushima Nuclear Accident at the Northwest Pacific," *J. Environ. Radio.*, **142**, 54-61 (2015).
2. Ha, J. C., and Song, Y. J., "An Investigation of Awareness on the Fukushima Nuclear Accident and Radioactive Contamination," *J. Rad. Prot. Res.*, **41**(1), 7-14 (2015).
3. Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., and DeMarini, D. M., "Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of Regulated and Emerging Disinfection By-Products in Drinking Water, A Review and Roadmap for Research," *Muta. Res.*, **636**, 178-24 (2007).

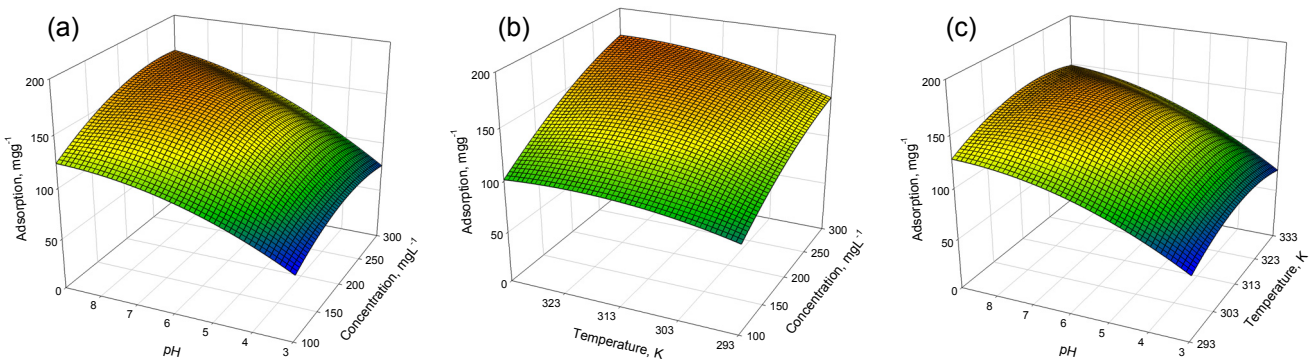


Figure 5. The 3D plots showing effect of (a) pH and concentration, (b) temperature and concentration, and (c) pH and temperature for the adsorption of Cs ion with zeolite X.

4. Lee, C. H., Park, J. M., and Lee, M. G., "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), 151-162 (2015).
5. Smiciklas, I., Dimovic, S., and Plecas, I., "Removal of Cs¹⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from Aqueous Solutions by Adsorption on Natural Clinoptilolite," *Appl. Clay Sci.*, **35**, 139-144 (2007).
6. Lee, K. Y., Park, M. S., Kim, J. M., Oh, M. K., Lee, E. H., Kim, K. W., Chung, D. Y., and Moon, J. K., "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study of Cesium Adsorption onto Nanocrystalline Mordenite from High-Salt Solution," *Chemosphere*, **150**, 765-771 (2016).
7. Ma, B., Oh, S., Shin, W. S., and Choi, S. J., "Removal of Co²⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ from Aqueous Solution by Phosphate-Modified Montmorillonite (PMM)," *Desalination*, **276**, 336-346 (2011).
8. Cheon, K. H., Choi, J. H., Shin, W. S., and Choi, S. J., "Adsorption Characteristics of Cobalt, Strontium, and Cesium on Natural Soil and Kaolin," *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(9), 1609-1618 (2014).
9. Sinha, P. K., Panicker, P. K., Amalraj, R. V., and Krishnasamy, V., "Treatment of Radioactive Liquid Waste Containing Caesium by Indigenously Available Synthetic Zeolites: A Comparative Study," *Waste Manage.*, **15**(2), 149-157 (1995).
10. Mimura, H., and Akiba, K., "Adsorption Behavior of Cesium and Strontium on Synthetic Zeolite P," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**(5), 436-443 (1993).
11. Remenárová, L., Pipiška, M., Florková, E., Augustin, J., Rozložník, M., Hostin, S., and Horník, M., "Radiocesium Adsorption by Zeolitic Materials Synthesized from Coal Fly Ash," *Nova Biotechnologica et Chimica*, **13**, 57-72 (2014).
12. El-Dessouky, M. I., El-Naggar, M. R., El-Rahman, K. M. A., and El-Kamash, A. M., "Thermodynamic and Fixed Bed Studies for the Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Fly Ash Based Na A-X Zeolite Blend," *Interna. J. Environ. Eng. Sci.*, **2**(1), 117-134 (2011).
13. Lee, C. H., Park, J. M., and Lee, M. G., "Adsorption Characteristics of Sr(II) and Cs(I) Ions by Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash," *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(12), 1987-1998 (2014).
14. Lee, C. H., Kam, S. K., and Lee, M. G., "Removal Characteristics of Sr Ion by Na-A Zeolite Synthesized using Coal Fly Ash Generated from a thermal Power Plant," *J. Environ. Sci. Int.*, **26**(3), 363-371 (2017).
15. Lee, C. H., Kam, S. K., and Lee, M. G., "Adsorption Characteristics of Sr Ions by Coal Fly Ash-Based-Zeolite X using Response Surface Modeling Approach," *J. Environ. Sci. Int.*, **26**(6), 719-728 (2017).
16. Abd El-Rahman, K. M., El-Sourougy, M. R., Abdel-Monem, N. M., and Ismail, I. M., "Modeling the Sorption Kinetics of Cesium and Strontium Ions on Zeolite A," *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **7**(2), 21-27 (2006).
17. Lagergren, S., "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances," *Kunglia Svenska Vetenskapsa-kademiens Handlingar.*, **24**, 1-39 (1898).
18. Ho, Y. S., and McKay, G., "The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat," *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822-827 (1998).
19. Lee, M. G., Kam, S. K., and Suh, K. H., "Adsorption of Non-Degradable Eosin Y by Activated Carbon," *J. Environ. Sci. Int.*, **21**(5), 623-631 (2012).
20. El-Kamash, A. M., "Evaluation of Zeolite A for the Sorptive Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Batch and Fixed Bed Column Operations," *J. Hazard. Mater.*, **151**(2), 432-445 (2008).
21. Torad, N., L., Naito, M., and Tatami, J., Endo, A., Leo, S., Y., Ishihara, S., Wu, K., C., Wakihara, T., and Yamauchi, Y., "Highly Crystallized Nanometer-Sized Zeolite A with Large Cs Adsorption Capability for the Decontamination of Water," *Chem. Asian J.*, **9**(3), 759-763 (2014).
22. Weber, W. J., and Morris, J. C., "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution," *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.*, **89**, 31-59 (1962).
23. Abd El-Latif M., M., and Elkady M. F., "Kinetics Study and Thermodynamic Behavior for Removing Cesium, Cobalt and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Nano-Zirconium Vanadate Ion Exchanger," *Desalination*, **217**(1-3), 41-54 (2011).
24. Na, C. K., Han, M. Y., and Park, H. J., "Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents(1)," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(8), 606-616 (2011).
25. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403 (1918).
26. Freundlich, H. M. F., "Over the Adsorption in Solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470 (1906).
27. Redlich, O., and Peterson, D. L., "A Useful Adsorption Isotherm," *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024 (1959).
28. Dubinin, M. M., "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non-Uniform Surface," *Chem. Rev.*, **60**, 235-266 (1960).