

ORIGINAL ARTICLE

화력발전소에서 발생하는 석탄비산재로부터 합성한 Na-A 제올라이트의 Sr 이온 제거 특성

이창한¹⁾ · 감상규²⁾ · 이민규*

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

Removal Characteristics of Sr Ion by Na-A Zeolite Synthesized using Coal Fly Ash Generated from a Thermal Power Plant

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

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

¹⁾Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Abstract

This study evaluates the adsorption properties of Sr ions in an aqueous solution of the synthetic zeolite (Z-Y1) prepared using coal fly ash generated from a thermal power plant. In order to investigate the adsorption characteristics, the effects of various parameters such as the initial concentrations of Sr ion, contact time, and solution pH were investigated in a batch mode. The Langmuir and Redlich-Peterson model fitted the adsorption isotherm data better than the Freundlich model. The maximum adsorption capacity of Sr ions, as determined the Langmuir model, was 181.68 mg/g. It was found that by varying the Sr ion concentration, pH, and temperature, the pseudo-second-order kinetic model describes the adsorption kinetics of the Sr ion better than the pseudo-first-order kinetic model. The calculated thermodynamic parameters of ΔH^0 and ΔG^0 showed that the adsorption of Sr ions on Z-Y1 was occurred through a spontaneous and an endothermic reaction. We found that the adsorption of Sr ions by Z-Y1 was more affected by pH than by temperature and Sr ion concentration.

Key words : Coal fly ash, Zeolite, Strontium, Adsorption, Kinetic model

1. 서론

과학 기술의 발전과 산업 활동의 증가, 에너지 문제 등으로 인해 국내·외적으로 경제적이고 안정성 있는 원자력 발전소를 건설하여 사용하고 있다(Kim et al., 2014). 이와 같이 원자력은 현재 전력수요에 있어 중

요한 역할로 자리하고 있지만, 원자력의 사용시에 발생하는 방사성 폐기물의 처리 문제로 인해 사회적으로 부정적인 시각도 함께 공존하고 있으며(Cheon et al., 2014), 특히 체르노빌이나 일본 후쿠시마와 같은 원전 폭발사고로 많은 양의 방사능 핵종이 해수로 유출되어 전 세계적으로 방사능 오염물의 처리에 대한

Received 19 December, 2016; Revised 20 February, 2017;

Accepted 27 February, 2017

*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.

관심이 높아지고 있다(Ding et al., 2013).

원자력 발전소에서 발생하는 방사성 폐기물의 대부분은 ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs 과 같은 방사성 핵종과 Na, K, B 등과 같은 다량의 비방사성 핵종을 포함하고 있다(El-Kamash, 2008). 방사성 핵종들은 폐기물 내에서 낮은 농도로 존재하지만, 방사성 핵종은 환경을 오염시키고 생물체에 화학적·방사성적 독성 위협을 가할 수 있다(Chen and Wang, 2012). 특히 ^{90}Sr 은 핵분열 시 생성 비율이 높고 반감기가 28.9년으로 길며, 생물체에 쉽게 흡수되어 다양한 암 및 유전자 돌연변이를 유발한다고 알려져 있다(Wu et al., 2009).

^{90}Sr 과 같은 방사성 핵종을 제거하기 위해 주로 사용되는 방법으로는 침전법(Kurbatova et al., 2007), 증발처리법(Yang, 2009), 이온교환법(Roy et al., 2002), 용매추출법(Yang et al., 2005), 흡착법(Khan et al., 1995) 등이 있다. 이들 공정 중에서 흡착법은 타 공정에 비해 낮은 비용과 조작성이 간편한 것으로 알려져 있으며, 효율적인 농축이 가능한 장점이 있어 여러 가지 흡착제를 이용한 수중의 방사성 물질을 제거하는 연구가 많이 진행되고 있다.

흡착제는 일반적으로 활성탄, 금속산화물, 천연 광물, 제올라이트 등이 많이 사용되고 있다. Chegrouche et al.(2009)은 활성탄으로 Sr 이온을 제거 시 흡착량이 44.4 mg/g이며, Inan et al.(2006)은 zirconium dioxide로 Sr 이온을 제거 시 흡착량이 30.12 mg/g이라고 하였다. Khan et al.(1995)은 천연광물인 벤토나이트를 흡착제로 사용한 경우에 Sr의 흡착량이 28.39 mg/g이었다고 하였으며, Cheon et al.(2014)은 카올린을 이용한 경우에 방사성 폐기물인 Co, Sr, Cs 이온의 흡착량이 각각 1.363 mg/g, 1.834 mg/g, 6.318 mg/g이라고 하였다. 이러한 흡착제 중에서 제올라이트는 뛰어난 이온 교환능과 높은 흡착력, 구조적 안정성뿐만 아니라 격자구조에 따른 특정 이온에 대한 높은 선택성으로 인해 방사성 핵종제거를 위한 흡착제로서 많이 사용되고 있다(Kim et al., 2014). Smičiklas et al.(2007)은 천연 제올라이트인 clinoptilolite를 이용한 Co, Sr, Cs 이온 제거에 대해 연구하였는데 흡착량이 각각 3.40 mg/g, 11.64 mg/g, 45.12 mg/g이라고 하였으며, Lee et al.(2016)은 천연 제올라이트인 mordenite를 이용한 Cs 이온의 흡착 연구에서 Cs 이

온의 최대 흡착량이 37.3 mg/g이었다고 하였다. 또한 El-Kamash(2008)는 합성 제올라이트 A를 이용하여 Cs, Sr 이온에 대한 흡착 실험을 통하여 각각 69 mg/g과 90.7 mg/g의 흡착량을 가진다고 하였고, Mimura et al.(1993)은 합성 제올라이트 P를 이용한 Cs와 Sr 이온의 흡착연구에서 최대 흡착량이 각각 233.9 mg/g, 161.22 mg/g이라고 하였다.

이와 같이 천연 제올라이트에 비해 합성 제올라이트는 흡착능력이 우수하지만 가격이 비싸므로, 농업 폐기물이나 산업 폐기물을 이용하여 제올라이트를 합성하는 연구가 많이 시도되고 있다. 특히, 최근에는 화력발전소의 폐기물인 fly ash를 이용하여 합성한 제올라이트를 사용한 연구가 보고되고 있다. El-Dessouky et al.(2011)은 이집트의 카이로 화력발전소에서 발생하는 fly ash로 합성한 NaA-X 혼합 제올라이트를 사용하여 Cs와 Sr 이온을 제거한 연구에서 각각의 흡착량이 140.85 mg/g 및 270.27 mg/g이라고 하였다. 또한 Lee et al.(2014)은 한국 울산 지역에서 배출되는 coal fly ash로 합성한 Na-A 제올라이트를 이용한 Sr 이온 흡착 연구에서 흡착량이 156.38 mg/g이라 하였다. 이와 같이 fly ash로 합성한 제올라이트는 fly ash의 산지에 따라 흡착능이 다름을 알 수 있다. 이는 발생하는 지역의 coal의 성분의 차이에서 비롯하여 연소되는 과정에서 방식이 다르기 때문에 fly ash의 성분이나 구조에서 차이가 발생하기 때문으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 국내 Y 화력발전소에서 배출되는 coal fly ash로 합성한 제올라이트를 사용하여 방사성 물질인 Sr 이온에 대한 흡착능을 검토하였다. 초기 pH에 따른 흡착량과 최종 pH를 측정하였고, 등온 흡착실험을 통하여 Langmuir와 Freundlich, Redlich-Peterson 등온식에 각각 적용시켜 보았다. 또한 흡착의 주요 영향인자인 농도, pH, 온도의 변화에 대해 시간에 따른 흡착량을 검토함으로써 흡착속도, 흡착현상의 거동을 해석하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 흡착제는 국내 Y 화력발전소 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 coal fly ash (YFA)를

사용하여 선행연구(Lee and Park, 2011)에서와 같이 용융/수열 합성법으로 Na-A형 제올라이트를 다음과 같이 제조하여 사용하였다. YFA 10 g과 NaOH 18 g을 무게비 1:1.8로 조절하여 550℃에서 1시간 동안 용융시킨 다음에 SiO₂:Al₂O₃ 몰비가 1:2.5가 되도록 NaAlO₂를 첨가하였다. 이 시료에 합성 시드물질로 Cosmo catalyst Co.에서 구입한 Na-A 제올라이트(Z-CS) 0.2 g을 100 mL의 탈이온수에 분산시켜 테프론 코팅된 300 mL 스텐리스 반응기를 이용하여 수용액 상에서 교반하면서 숙성(5시간) 및 결정화(5시간) 과정을 거친 후 Na-A 제올라이트(Z-Y1)를 제조하였다. 흡착제는 탈 이온수로 세척하고 110℃에서 2시간 건조한 후 흡착실험에 사용하였다.

Strontium nitrate (Sr(NO₃)₂, EP), hydrogen chloride (HCl, EP)과 sodium hydroxide (NaOH, EP)는 Samchun Co.에서 구입하여 사용하였다. Sr 이온 용액은 strontium nitrate를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 MΩ¹ conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 각각 70~300 ppm의 Sr 이온 용액 200 mL를 넣고 제올라이트 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하였다. 일정시간 간격마다 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 분석하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH의 측정은 pH meter (Orion, model 420A)를 이용하였다. 온도의 조절을 필요로 하는 등온실험과 온도에 따른 속도실험에서는 온도조절 교반기를 이용하여 실험을 수행하였다.

흡착제에 흡착된 이온의 흡착량(q_e)과 분배계수(K_d)는 다음과 같이 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) V}{C_e \times m} = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

여기서 q_e는 평형 흡착량(mg/g), C₀는 초기농도(mg/L), C_e는 평형농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 흡착제의 양(g)이다.

3. 실험결과

3.1. 흡착제의 제조

Fig. 1은 YFA, Z-Y1 및 Z-CS의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. YFA의 XRD 피크는 Q(quartz)와 M(mullite)의 피크만 나타났지만, 용융수열합성 과정을 거친 후 합성된 제올라이트(Z-Y1)는 Q(quartz)와 M(mullite)의 피크는 거의 소멸되고 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 34.18의 2θ에서 XRD 피크를 나타내었다. 이 XRD 피크는 Treacy and Higgins(2001)가 제시한 Na-A형 제올라이트(Na₁₂Al₁₂Si₁₂O_{4827.4}H₂O)의 XRD 특성 피크와 거의 동일한 위치였으며, 표준물질인 Na-A 제올라이트(Z-CS)의 XRD 피크와도 거의 일치하는 경향이였다. 또한, 선행 연구(Lee and Park, 2011)에서 fly ash와 Na₂CO₃를 이용한 합성 제올라이트(Z-C1)와도 거의 유사한 경향 XRD 피크를 나타내었으며, 알카리 성분을 Na₂CO₃에서 NaOH로 바꾸었기 때문에 2θ가 29.4인 위치에서 나타나는 calcite는 나타나지 않는 Na-A 제올라이트(Z-Y1)를 합성할 수 있었다.

3.2. pH의 영향

일반적으로 용액의 pH는 흡착제에 의한 중금속 이온의 흡착에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 따라서 초기 pH 변화에 따른 Sr 이온의 흡착량과 최종 pH를 살펴보기 위하여 Sr 이온의 농도를 100 mg/L, 온도를 25℃로 일정하게 하고서 용액의 초기 pH를 2.5~10으로 달리하여 실험을 수행하였다. Fig. 2에서 보면 용액의 초기 pH가 2.5에서 5.0까지 증가함에 따라 흡착량은 약 25 mg/g에서 125 mg/g로 증가하며, pH 5.0이상의 범위에서는 약 125 mg/g로 일정하였다. 또한 초기 pH가 2.5에서 5.0까지 증가함에 따라 최종

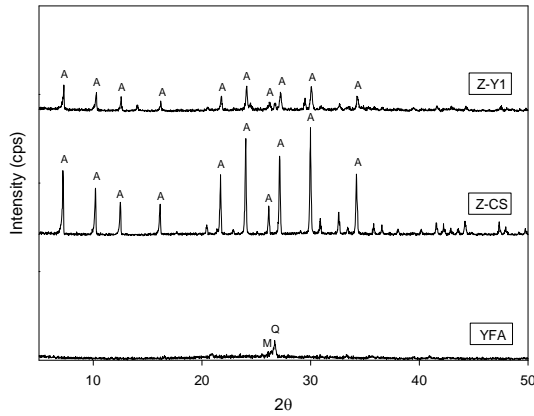


Fig. 1. XRD patterns of YFA, Z-Y1 and Z-CS (A: Na-A zeolite, M: Mullite, Q: Quartz).

pH는 약 5.0에서 8.0정도까지 증가하였으나 초기 pH가 5.0 이상에서는 최종 pH가 약 8.0으로 일정하였다. 초기 pH에 따른 흡착량의 변화에 대해 Lee et al.(2014)은 용액의 초기의 pH가 낮아지면 용액 중에 수소 이온 농도가 증가하게 되므로 용액 중의 중금속 이온들이 흡착제의 활성 부위를 수소 이온과 경쟁하게 되어 흡착량이 감소하지만, 용액의 pH가 증가하면 수소 이온 농도가 감소하게 되므로 용액 중의 중금속 이온들이 흡착제 표면의 활성 부위와 반응할 기회가 더 많아지게 되므로 흡착량이 증가한다고 하였다. 또한 El-Kamash(2008)는 제올라이트 골격인 Si-O-Al 구조는 Si-O-Si보다 약하고 제올라이트 구조에 H^+ 이온이 더 쉽게 부착될 수 있다고 하였으며, 이 결합은 제올라이트 A 및 X형과 같이 낮은 Si/Al 비율의 제올라이트의 경우에 더욱 심하고 그 구조에 대한 손상의 정도는 산의 pH에 따라 달라진다고 하였다. 본 연구의 결과는 El-Rahman et al.(2006)은 제올라이트 NaA-X를 흡착제로 사용하여 Sr 이온을 제거시에 pH가 2.0에서 5.0까지는 제거율이 증가하다가 pH가 6.0 이상에서는 제거율이 일정하였다고 하였으며, Lee et al.(2014)은 coal fly ash로 합성한 제올라이트를 사용한 경우에 초기 pH가 2.0에서 4.0까지는 흡착량이 증가하다가 pH가 5.0 이상에서는 일정하였다는 결과와 본 연구의 결과는 유사하였다.

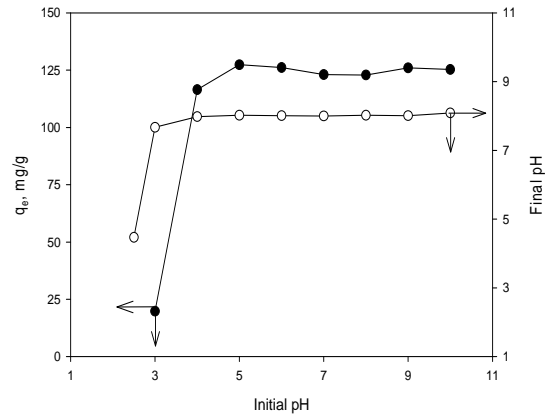


Fig. 2. Effect of initial pH on adsorption capacity and final pH (concentration = 100 mg/L, zeolite = 0.1 g/0.2 L, temperature = 298 K).

3.3. 흡착 등은 해석

본 연구에서는 Sr 이온의 등온실험 결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 흡착 등온식에 적용시켜 검토하였다.

Langmuir 식은 단분자층 흡착을 기초로 한 식으로 다음과 같다(Langmuir, 1916).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

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

Freundlich 식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 나타내며 아래와 같다(Freundlich, 1906).

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

여기서, K_F 는 Freundlich 상수(L/mg)로 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미한다. $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수로 일반적으로 2이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며, 1 이하인 물질은 난흡착성이다.

Redlich-Peterson 식은 3개의 매개변수 a_R , K_{RP} 및 β 를 포함하는 경험적인 흡착 등온식으로 평형농도가 극히 저농도인 범위에서는 선형 등온식, 고농도의 범위에서는 Freundlich 등온식 그리고 지수 β 값이 1인 경우에는 Langmuir 등온식으로 전환되는 특징이 있으며 다음과 같다(Redlich and Peterson, 1959).

$$q_e = \frac{a_R C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta} \quad (5)$$

여기서, K_{RP} 과 a_R 은 Redlich-Peterson 상수, β 는 Redlich-Peterson 지수이다.

등온 흡착실험을 통하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 이들 데이터를 식(3)~(5)에 대입하여 얻은 parameter 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 보듯이 Sr 이온의 흡착은 Langmuir 등온식에 적용한 경우 r^2 이 0.9986이고, Freundlich 등온식에 적용한 경우는 0.9951, Redlich-Peterson 등온식에 적용한 경우에는 0.9987으로 전체적으로 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식 및 Redlich-Peterson 등온식에 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. 이는 Lee et al.(2014)이 coal fly ash로 합성한 제올라이트를 이용한 Sr 흡착 연구와 El-Kamash(2008)가 제올라이트 A를 이용하여 Sr을 흡착시킨 연구에서도 Langmuir 등온식에 더 잘 부합한다고 한 결과와 유사하였다. 또한 Qiu and Zheng(2009)는 석탄재로부터 합성한 제올라이트를 이용한 중금속의 흡착에서 흡착현상은 제올라이트 구조의 SiO₄의 흡착점에서 표면반응 및 이온교환에 의해 진행되기 때문에 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 의해 잘 묘사될 수 있다고 하였다.

Langmuir 등온식으로부터 구한 최대흡착량은 181.68 mg/g이었는데, 이는 El-Kamash(2008)가 상업용 zeolite A를 이용한 경우에 Sr 이온의 최대 흡착량

이 207.47 mg/g인 것에 비교해볼 때 약 90% 수준의 우수한 흡착능을 가지고 있음을 알 수 있었다.

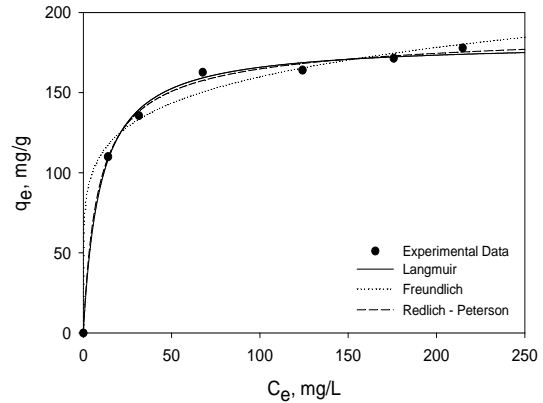


Fig. 3. Adsorption isotherm for the adsorption of Sr ion by Z-Y1 (zeolite = 0.1 g/0.2 L, temperature = 298 K, pH = 6).

3.4. 열역학적 해석

Fig. 4에 나타나 있는 결과와 같이 온도에 대한 등온 실험결과는 열역학적 해석으로 이용될 수 있다. 따라서 Z-Y1에 의한 Sr 이온의 흡착에 있어서의 열역학적 특성을 해석하였다. 흡착반응에 수반되는 Gibbs의 자유에너지 변화량 ΔG° 는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

여기서, ΔH° 는 엔탈피 변화량(KJ/mol), ΔS° 는 엔트로피 변화량(J/mol/K), T는 절대온도(K)이다.

Van't Hoff 식은 다음과 같다.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

Table 1. Adsorption isotherm parameters for the adsorption of Sr ion on Z-Y1

Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	n	K_F (mg/g)	r^2	a_R (L/mg)	β	K_{RP} (L/mg)	r^2
181.68	0.1047	0.9986	6.39	77.81	0.9951	0.1452	0.97	22.48	0.9987

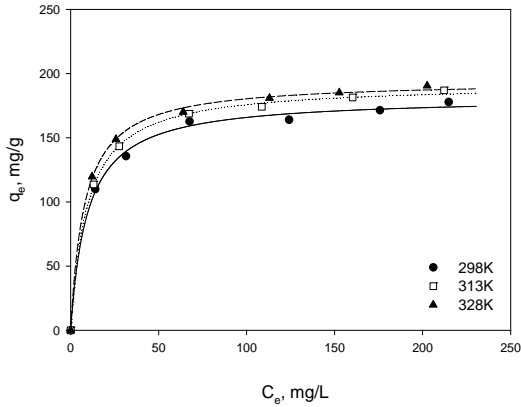


Fig. 4. Langmuir isotherm plots for the adsorption of Sr ion onto Z-Y1 at different temperature (concentration = 70~300 mg/L, zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

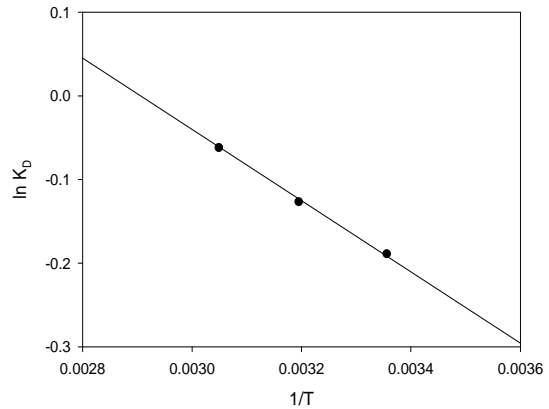


Fig. 5. Application of Van't Hoff plot.

여기서, R은 기체상수(8.314 J/mol K)이다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과 자료를 이용하여 각 온도에 대한 Langmuir 상수를 구하고, 식(7)에 의거하여 $\ln K_D$ 과 $1/T$ 를 도시한 것이며, 이로부터 구한 열역학적 파라미터값들은 Table 2에 나타내었다. Table 3에서 보면 ΔH° 의 값이 모두 양수이므로 흡착반응은 흡열 반응이며, ΔS° 가 양수의 값을 가지므로 용액과 고체 표면사이의 무질서도가 증가함을 의미한다. 또한 Gibbs 자유에너지 ΔG° 의 값이 음수의 값을 가지므로 흡착반응이 자발적 반응임을 나타낸다.

3.5. 흡착 속도 해석

Coal fly ash 제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착 속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Lagergerm, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{8}$$

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \tag{9}$$

여기서, k_1 이 유사 1차속도상수이고(1/min), q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), q_e 는 평형흡착량(mg/g)이다.

유사 2차 속도식은 다음과 같다(Ho and McKay, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{10}$$

$$q_t = q_e \left(\frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \tag{11}$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg · min)이다.

본 연구에서는 농도변화에 따른 흡착 속도 변화를 알아보기 위하여 용액의 pH를 6, 온도는 25℃로 일정하게 하고 농도를 100, 200, 300 mg/L로 달리하여 수행하였고, pH 변화에 따른 흡착 속도 변화를 알아보기 위하여 용액의 초기농도를 100 mg/L, 온도는 25℃로

Table 2. Thermodynamic parameters for the adsorption of Sr ion onto Z-Y1

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	ΔG° (kJ/mol)		
		298 K	313 K	328 K
5.282	20.287	-6.043	-6.347	-6.652

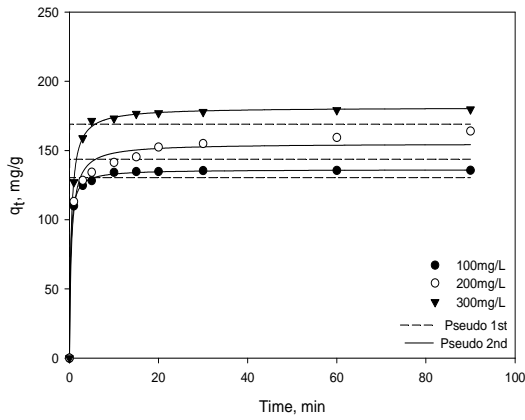


Fig. 6. Kinetic plots for the adsorption of Sr ion on Z-Y1 at different concentration (zeolite = 0.1 g/0.2 L, temperature = 298 K, pH = 6).

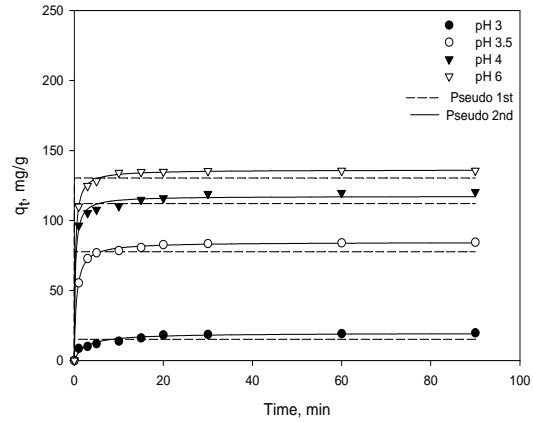


Fig. 7. Kinetic plots for the adsorption of Sr ion on Z-Y1 at different pH (Concentration = 100 mg/L, zeolite = 0.1 g/0.2 L, temperature = 298 K).

일정하게 하고서 pH의 범위는 3, 3.5, 4, 6으로 달리하여 실험을 수행하였으며, 온도변화에 따른 흡착 속도 변화를 알아보기 위하여 농도는 100 mg/L, pH는 6으로 일정하게 하고서 온도를 25, 40, 55℃로 달리하여 실험을 수행하였다. Fig. 6-8은 농도, pH, 온도에 대한 각각의 흡착 속도 실험 결과를 나타낸 것이다. 각 실험의 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 구한 파라미터들을 Table 3에 요약하였으며, 또한 실험에 의한 흡착량($q_{e,exp}$)와 유사 1 및 2차 모델에 의해 계산된 흡착량($q_{e,cal}$)을 비교하였다. Table 3에서 보면 농도변화의 경우는 1차 속도 모델식에 적용시에

결정계수(r^2)의 값이 0.8972~0.9631, 2차 속도 모델식의 경우는 0.9833~0.9996이며, pH 변화의 경우는 1차 속도 모델식에 적용시에 r^2 값이 0.5960~0.9565, 2차 속도 모델식의 경우는 0.9533~0.9991이며, 온도 변화의 경우는 1차 속도 모델식에 적용시에 r^2 값이 0.9461~0.9631, 2차 속도 모델식의 경우는 0.9957~0.9996으로 농도, pH 및 온도 영향인자에 대해서 본 연구의 결과 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 더욱 잘 부합하였다. 이러한 결과는 Rahman et al.(2010)이 fly ash로부터 합성한 Na-A, -X 합성 제올라이트를 이용하여 Sr 이온 흡착속도 실험 결과와 Lee

Table 3. The calculated parameters of the pseudo first and second-order kinetic models for the adsorption of Sr ion on Z-Y1

Parameter			$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order			Pseudo second order		
C (mg/L)	pH	Temp. (K)		k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2
100	6	298	135.67	66.896	130.37	0.9631	0.0298	136.243	0.9996
200			67.815	143.68	0.8972	0.0139	154.982	0.9833	
300			78.956	168.94	0.9179	0.0134	181.075	0.9993	
100	3	298	19.80	746.301	15.19	0.5960	0.0204	19.636	0.9533
	3.5		84.51	35.089	77.72	0.8892	0.0228	84.515	0.9991
	4		120.39	57.949	112.17	0.9565	0.0334	117.377	0.9935
100	6	298	135.67	66.896	130.37	0.9631	0.0298	136.243	0.9996
		313	143.34	67.194	132.96	0.9539	0.0256	139.664	0.9977
		328	148.79	69.024	138.01	0.9461	0.0224	145.564	0.9957

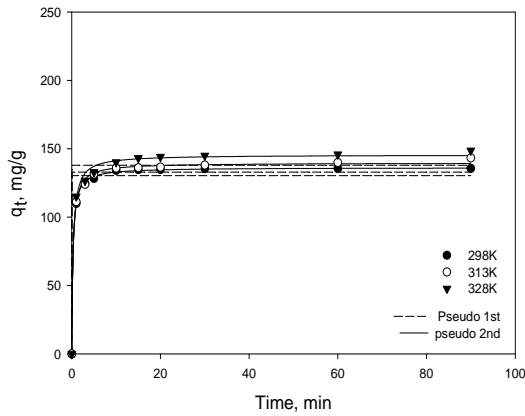


Fig. 8. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of Sr ion on Z-Y1 at different temperature (concentration = 100 mg/L, zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

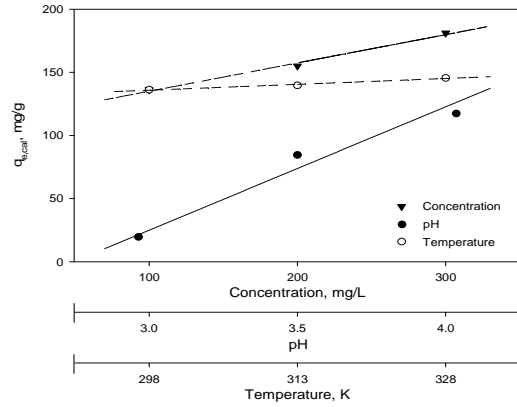


Fig. 9. Comparison of effect extent of concentration, pH and temperature on adsorption capacity.

et al.(2014)이 coal fly ash로 합성한 제올라이트로 Sr 이온 흡착속도 실험결과에서 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 맞는다는 결과와 유사하였다.

Fig. 9은 농도, pH 및 온도가 $q_{e,cal}$ 에 미치는 영향의 정도를 알아보기 위하여 Table 3에 주어진 유사 2차 속도식의 결과에서 $q_{e,cal}$ 를 농도, pH 및 온도에 따라 비교하여 나타내었다. 각 그래프의 기울기는 각 인자가 영향을 미치는 정도를 나타내므로 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 것은 pH이며, 온도, 농도 순인 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 국내 Y 화력발전소에서 폐기물로 배출되는 fly ash로 합성한 제올라이트(Z-Y1)를 흡착제로 사용하여 수중의 Sr 이온 흡착에 대해 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 용액의 초기 pH가 2.5에서 5.0까지 증가함에 따라 흡착량은 증가하다가 pH 5.0 이상에서는 거의 일정한 흡착량 보였으며, 초기 pH가 2.5에서 5.0까지 증가함에 따라 최종 pH는 약 5.0에서 8.0정도까지 증가하였으나 초기 pH가 5.0 이상에서는 최종 pH가 약 8.0으로 일정하였다.

Langmuir 등온식 및 Redlich-Peterson 등온식에 더 잘 만족하는 것으로 나타났으며, Langmuir 등온식에

로부터 구한 최대흡착량은 181.68 mg/g이었다. 농도 변화, pH 변화 및 온도 변화에 따른 흡착 속도를 검토한 결과 모두 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 더욱 잘 부합하였다. 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 것은 pH이며, 온도, 농도 순이었다.

열역학적 해석에 의하면 ΔH° 의 값이 양수로 흡착 반응은 흡열반응이며, Gibbs 자유에너지 ΔG° 의 값이 음수의 값을 가져 흡착반응이 자발적 반응을 알 수 있었다.

REFERENCES

- Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M., 2009, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 235, 306-318.
- Chen, Y., Wang, J., 2012, Removal of radionuclide Sr^{2+} ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads, *Nucl. Eng. Design*, 242, 445-451.
- Cheon, K. H., Choi, J. H., Shin, W. S., Choi, S. J., 2014, Adsorption characteristics of cobalt, strontium, and cesium on natural soil and kaolin, *J. Environ. Sci. Interna.*, 23, 1609-1618.
- Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z., Yang, Y., 2013, Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell :

- Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Water Res.*, 47, 2563-2571.
- El-Dessouky, M. I., El-Naggar, M. R., El-Rahman, K. M. A., El-Kamash, A. M., 2011, Thermodynamic and fixed bed studies for the removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using fly ash based Na A-X zeolite blend, *Interna. J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 117-134.
- El-Kamash, A. M. E., 2008, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.*, 151, 432-445.
- El-Rahman, K. M. A., El-Sourougy, M. R., Abdel-Monem, N. M., Ismail, I. M., 2006, Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolite A, *J. Nuclear Radiochem. Sci.*, 7, 21-27.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1998, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76, 822-827.
- Inan, S., Tel, H., Altas, Y., 2006, Sorption studies of strontium on hydrous zirconium dioxide, *J. Radio. Nucl. Chem.*, 267, 615-621.
- Khan, S. A., Rehman, R., Khan, M. A., 1995, Sorption of strontium on bentonite, *Waste Manage.*, 15, 641-650.
- Kim, H. S., Park, W. K., Lee, H. Y., Park, J. S., Lim, W. T., 2014, Characterization of natural zeolite for removal of radioactive nuclides, *J. Miner. Soc. Korea*, 27, 41-51.
- Kurbatova, E. I., Ksenofontov, A. I., Dmitriyev, A. M., Regens, J. L., 2007, Irradiation of sorbents by ions of polymorphic metals for modeling 90strontium sedimentation, *Environ. Sci. Pollu. Res. Interna.*, 14, 251-255.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lee, C. H., Park, J. W., 2011, Synthesis of zeolite using discharged fly ash in an industrial complex in Ulsan, *KSEE*, 33, 301-316.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2014, Adsorption characteristics of Sr(II) and Cs(I) ions by zeolite synthesized from coal fly ash, *J. Environ. Sci. Interna.*, 23, 1987-1998.
- Lee, K. Y., Park, M. S., Kim, J. M., Oh, M. K., Lee, E. H., Kim, K. W., Chung, D. Y., Moon, J. K., 2016, Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of cesium adsorption onto nanocrystalline mordenite from high-salt solution, *Chemosphere*, 150, 765-771.
- Mimura, H., Akiba, K., 1993, Adsorption behavior of cesium and strontium on synthetic zeolite p, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 30, 436-443.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinitetype zeolite synthesized from fly ash, *Chem. Eng. J.*, 145, 483-488.
- Redlich, O., Peterson, D. L., 1959, A Useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, 63, 1024-1026.
- Roy, K., Pal, D. K., Basua, S., Nayak, D., Lahiri, S., 2002, Synthesis of a new ion exchanger, zirconium vanadate and its application to the separation of barium and cesium radionuclides at tracer levels, *Appl. Radiation Isotopes*, 57, 471-474.
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plečaš, I., 2007, Removal of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 35, 139-144.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Elsevier, Amsterdam.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., 2009, Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral, *J. Environ. Radioact.*, 100, 914-920.
- Yang, M. S., 2009, Selection of adsorbents and evaluation of basic properties for removal of ions from liquid radioactive wastes, *J. Adv. Eng. Technol.*, 2, 189-194.
- Yang, W. W., Luo, G. S., Gong, X. C., 2005, Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336, *Sep. Purif. Technol.*, 43, 175-182.