

# 제올라이트 NaX에 의한 방사성 물질인 Cs 이온의 흡착 특성 Adsorption Characteristics of Radioactive Cs Ion by Zeolite X

이창한\* · 이민규<sup>†</sup>  
Chang-Han Lee\* · Min-Gyu Lee<sup>†</sup>

부경대학교 화학공학과 · \*부산가톨릭대학교 환경행정학과

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

\*Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan

(Received August 1, 2016; Revised December 26, 2016; Accepted February 15, 2017)

**Abstract :** This study was to evaluate the influential parameters such as initial Cs concentration, reaction temperature, contact time and pH variation of solution on Cs adsorption. Using the experimental data, adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic properties were analyzed. The Cs ion adsorption of the zeolite X was effective in the range from pH 5 to 10 and reached equilibrium after 60 minutes. The adsorption kinetics and isotherms of Cs ion with the zeolite X was described well by the pseudo-second-order kinetic and Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities of Cs ion calculated from Langmuir isotherm model at 293~333 K were from 303.03 mg/g to 333.33 mg/g. It was found that thermodynamic property of Cs ion adsorption on the zeolite X was spontaneous and endothermic reaction. The experimental data were fitted a second-order polynomial equation by the multiple regression analysis. The values of the dependent variable calculated by this best fitted model equation were in very good agreement with the experimentally obtained values.

**Key Words :** Adsorption, Zeolite, Cesium, DOE

**요약 :** 본 연구에서는 제올라이트 X를 이용한 Cs 이온 흡착시 흡착시간 및 초기농도, 온도 및 pH 변화와 같은 영향인자를 평가하였다. 이 결과로부터 Cs 이온의 흡착속도, 등온흡착량 및 열역학적 특성을 해석하였다. 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 pH 5~10에서 효과적이었으며, 평형흡착시간은 약 60분이었다. 흡착속도와 등온흡착량은 유사 2차 속도 모델식과 Langmuir 식에 잘 적용되었다. Langmuir 식으로 구한 Cs 이온의 최대 흡착량은 293~333 K에서 각각 303.03~333.33 mg/g이었다. 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 흡열반응이고 자발적인 반응이었다. 실험값을 다중회귀분석으로 최적화하여 2차 다항식을 얻었다. 이 최적화된 식으로부터 구한 종속변수의 값과 실험에서 구한 값은 잘 일치하였다.

**주제어 :** 흡착, 제올라이트, 세슘, 실험계획법

## 1. 서론

원자력은 발전소뿐만 아니라 의료, 농업, 공업 분야 등 다양한 분야에서 사용되어지고 있다. 이 과정에서 발생하는 방사성 폐수는 일반 산업 폐수나 생활 폐수와는 그 성격이 달라 처리에 신중을 기해야 하며, 최근 후쿠시마 원전 사고로 인해 국민들에게 매우 큰 불안감을 야기 시키고 있다. 원자력 발전소에서 발생하는 폐수 내 Cs과 Sr 등의 방사성 물질들은 체내에 유입 시 피부병, 골암, 백혈병 등과 같은 질병을 일으킬 수 있다.<sup>1)</sup> 이러한 방사성 물질 중에서 Cs은 반감기가 30.2년으로 요오드(8.04일), 코발트(5.27년), 플루토늄(14년), 스트론튬(28.8년) 등 다른 방사성 물질에 비해 상대적으로 반감기가 긴 물질이다. 따라서 자연계에 누출되면 오랜 기간 자연계에 잔존하며 생태계에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.

폐수 중 함유된 방사성 물질의 제거 및 회수를 위한 방안으로는 침전법<sup>2)</sup>, 용매추출법<sup>3)</sup>, 흡착법<sup>4)</sup>, 이온 교환법<sup>5)</sup> 및 전기화학적 막 처리<sup>6)</sup> 등이 사용되고 있다. 침전법은 응집제를 가하여 금속 이온을 침전시키는 방법으로 응집제와 생

성물의 회수 및 응집제의 반복사용이 곤란할 뿐만 아니라 pH 조절을 위한 시약 투입과 같은 전처리 문제가 있어 침전되는데 많은 시간이 소요되며, 용매추출법은 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 필요 없을 뿐만 아니라 추가적인 슬러지 발생량이 적고, 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있어 주목을 받고 있다.<sup>7)</sup>

수중의 방사능 이온 제거에 사용되는 흡착제로는 일반적으로 활성탄<sup>8)</sup>, 바이오매스<sup>9)</sup>, fly ash<sup>10)</sup>, 벤토나이트<sup>11)</sup> 및 제올라이트<sup>12)</sup> 등이 많이 사용되고 있다. Inan 등<sup>13)</sup>은 zirconium dioxide으로 Sr 이온을 제거시 흡착량이 30.12 mg/g, Chegrouche 등<sup>8)</sup>은 활성탄으로 Sr 이온을 제거시 흡착량이 44.4 mg/g, Ding 등<sup>9)</sup>은 바이오매스인 walnut shell을 흡착제로 사용할 경우 Cs 이온의 흡착량은 4.49 mg/g이었다고 하였다. 특히, 제올라이트는 방사성 이온에 대해 선택적이고 높은 교환능을 가지고 있어 최근에는 제올라이트를 이용한 수중의 방사성 이온 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: mglee@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6435 Fax: 051-629-6429

제올라이트 종류 및 구조에 따라 방사성 이온의 흡착특성에 영향을 준다고 알려져 있다. Izidoro 등<sup>14)</sup>은 비산재로 합성된 제올라이트 X와 A는 각각 양각 결정체(bipyramidal crystals)를 팔면체 구조로서 비표면적 249.7-397.0 m<sup>2</sup>/g와 정방형 입체 구조로서 비표면적 10.9-15.7.0 m<sup>2</sup>/g을 나타내며, 제올라이트 종류 및 결정 구조에 따라 비표면적이 변화한다고 보고하였다. Kyziol-Komosińska 등<sup>15)</sup>은 천연 제올라이트인 clinoptilolite가 합성 제올라이트(제올라이트 X)에 비해 Cu 이온의 최대 흡착용량이 각각 24 mg/g와 256 mg/g로써 10.6배 차이를 보이며, 이 결과는 clinoptilolite (18.33 m<sup>2</sup>/g)에 비해 제올라이트 X (236.44 m<sup>2</sup>/g)의 비표면적(12.9 배)과 결정화도에 기인한다고 해석하였다.

Smiciklas 등<sup>16)</sup>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 등<sup>17)</sup>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, El-Kamash<sup>18)</sup>는 시약으로 합성한 제올라이트 A로 Sr, Cs 이온 제거 시 흡착량이 각각 303 mg/g, 207.5 mg/g이라 하였고, Lee 등<sup>12)</sup>은 상업용 합성 제올라이트 A로 Cs 이온 제거 시에 흡착량이 230.3 mg/g, Lee 등<sup>7)</sup>은 fly ash로 합성한 zeolite A로 Sr와 Cs 이온 제거 시에 흡착량이 156.8 mg/g 및 94.4 mg/g이라고 하였다. El-Nagger 등<sup>19)</sup>은 이집트 카이로에 소재한 화력발전소에서 발생하는 fly ash로 합성한 제올라이트(제올라이트 A와 제올라이트 X의 혼합물)로 Cs 이온 제거 시에 흡착량이 39.56 mg/g이라고 하였다. 또한, Sinha 등<sup>20)</sup>은 합성 제올라이트 ZSM-5로 Cs 이온을 제거 시에 흡착량이 130 mg/g라고 하였다. 이와 같이 합성 제올라이트 A, 합성 제올라이트 ZSM-5 또는 합성 제올라이트 NaA-X의 혼합물을 이용한 Cs 이온 흡착 연구는 있으나 수중의 Cs 이온 제거에 제올라이트 X만을 사용한 경우의 연구는 보이지 않는다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트 X의 Cs 이온에 대한 흡착특성을 살펴보기 위하여 농도 변화에 따른 영향, 온도 변화에 따른 영향, pH 변화에 따른 영향 등을 조사하고, 흡착 속도, 흡착등온해석 및 열역학적 해석을 하였다. 또한, 흡착량에 영향을 미치는 인자에 대한 최적화를 구현하는데 목적을 두고 실험계획법 중 박스-벤켄법(Box-Behnken)을 적용하여 2인자(factor) 3수준(level) 인자분석을 수행하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 재료

실험에서 흡착제는 Cosmo catalyst(zeolite X type) 사에서 구입한 제올라이트 X를 사용하였으며, 제올라이트 X의 XRF 분석 결과를 Table 1에, X-선 회절 분석 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 사용한 제올라이트는

Table 1. Chemical composition of zeolite obtained by XRF

Compound	wt%
SiO <sub>2</sub>	60.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.83
Na <sub>2</sub> O	12.45
CaO	0.12
Total	100
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.83
Si/Al	1.92

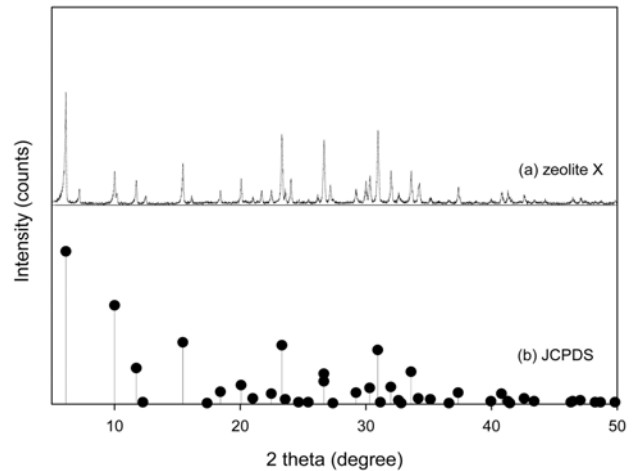


Fig. 1. XRD patterns of (a) zeolite X and (b) JCPDS card.

주로 SiO<sub>2</sub> 60.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26.83%, Na<sub>2</sub>O 12.45%로 구성되어 있다. 본 연구에서 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si/Al의 몰비는 각각 3.83과 1.92이었다. 이의 확인을 위한 XRD 분석 결과에서 보면 2θ 값이 6.12, 10.00, 15.43, 23.31 및 30.94에서 회절 피크가 관측되었으며(Fig. 1(a)), 이를 표준 제올라이트 X (faujasite)의 JCPDS 값(Fig. 1(b))과 비교하였을 때 주요 회절피크의 위치가 일치하여 제올라이트 X인 것을 확인할 수 있었다.

Cs 이온은 각각 염화세슘(CsCl, Samchun, EP)을 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm<sup>-1</sup> conductivity)에 녹여 1000 mg/L의 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)로 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 시료를 채취한 다음에 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액만 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 Cs 이온의 농도를 분석하였다. 용액의 pH는 1 M 염화수소(HCl, Samchun, EP)와 1 M 수산화나트륨(NaOH, Samchun, EP)을 사용하여 pH 2~10으로 조절하여 실험에 사용하였으며, pH meter(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다. 용액의 온도는 shaking incubator(Hanback, HB-201SF)를 사용하여 20°C~60°C로 조절하여

실험을 수행하였다.

제올라이트에 의한 Cs 이온의 흡착량( $q_e$ )은 다음과 같이 계산하였다.

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

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착량(mg/g),  $C_0$ 는 초기 농도(mg/L),  $C_e$ 는 평형 농도(mg/L),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 는 흡착제의 양(g)이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. pH의 영향

Fig. 2는 용액의 초기 pH를 2~10으로 달리한 경우에 Cs 이온의 제거율과 최종 pH 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보듯이 pH가 2에서 4로 증가함에 따라 Cs 이온 제거율은 7.4%에서 62.5%로 증가하다가 pH 5 이상에서는 약 70% 정도의 일정한 제거율을 보였다. pH가 4 이하에서 제거율이 감소하는 이유는 pH가 감소하게 되면 수용액 중의  $H^+$  농도가 급격히 증가하게 되고, Cs 이온에 대해  $H^+$ 가 경쟁 이온으로 작용하여 제거량이 낮아지는 것으로 사료된다. 또한 그림에서 보듯이 초기 pH가 2~4로 증가할 때는 평형 pH가 2.4~7.3로 증가하였으며, 초기 pH가 5 이상일 때 평형 pH가 8에서 일정해 졌다. 이는 산성 용액은 식 (2)와 같이  $H^+$  농도가 감소하여 pH가 증가하게 되고, 염기성 용액은 식 (3)과 같이  $OH^-$  농도가 감소하여 pH가 감소된 것으로 사료된다. 일반적으로 제올라이트 내의 수산화기는 용액의 pH에 따라 산과 또는 염기로 거동한다.<sup>21)</sup>

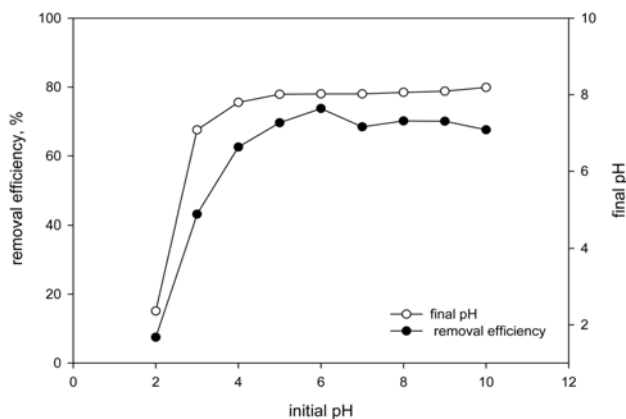
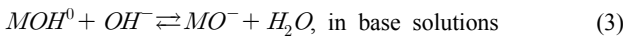
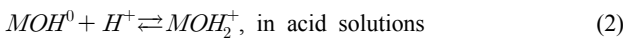


Fig. 2. Effect of initial pH for the removal of Cs ion by Zeolite X (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, Concentration = 100 mg/L, temperature = 20 °C).

이 때,  $M$ 은  $Si^{3+}$  또는  $Al^{4+}$ 을 나타낸다. 이러한 반응은 용액의 pH에 따라, 제올라이트의 가장자리 표면에 양이나 음으로 하전된 자리가 존재하는 것을 나타낸다.

#### 3.2. 시간에 따른 흡착량 변화

Fig. 3은 Cs 이온의 초기 농도를 100, 200, 300 mg/L로 달리한 경우에 제올라이트를 이용하여 흡착 실험을 수행한 경우에 시간에 따른 Cs 이온의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 초기 15분까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착속도가 빠르지만, 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하고, 30분 이후에서는 평형에 도달하였다.

이러한 현상은 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점의 수가 감소함에 따라 흡착 속도가 감소하게 되기 때문으로 사료된다.<sup>7)</sup>

#### 3.3. 흡착 속도식

제올라이트에 의한 Cs 이온의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다.<sup>7)</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

여기서,  $k_1$ 이 유사 1차 속도상수(1/min)이고,  $q_e$ 와  $q_t$ 가 각각 평형에서와 시간  $t$ 에서의 흡착량(mg/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.<sup>7)</sup>

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

여기서,  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

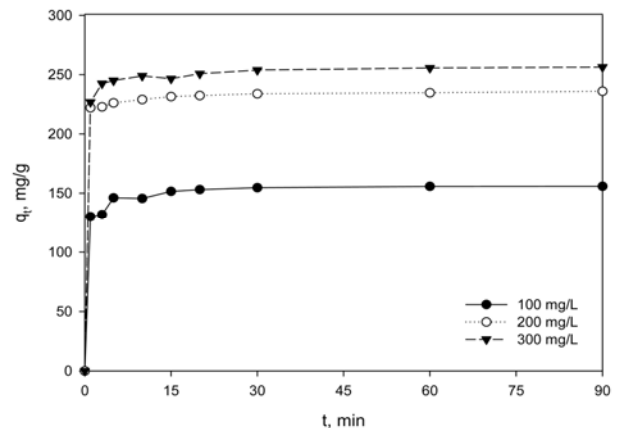


Fig. 3. Effect of contact time on the adsorption capacities of Cs ion by Zeolite X (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 20 °C).

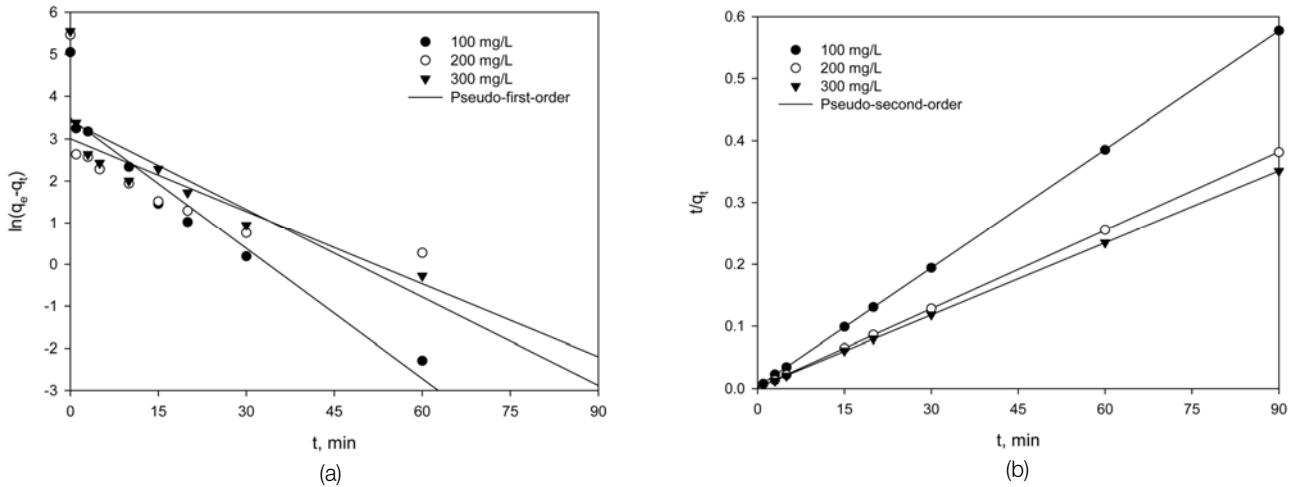


Fig. 4. Plots of (a) pseudo first-order reaction and (b) pseudo second-order reaction for the adsorption of Cs ion by Zeolite X.

Table 2. Kinetic data calculated for absorption of Cs ion by Zeolite X

C <sub>0</sub> , mg/L	q <sub>e,exp</sub> , mg/g	Pseudo first-order			Pseudo second-order		
		q <sub>e,cal</sub> , mg/g	k <sub>1</sub> , 1/min	r <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g/mg.min	r <sup>2</sup>
100	155.86	32.66	0.1034	0.8992	156.25	0.0158	0.9999
200	235.96	20.21	0.0578	0.5285	238.10	0.0147	0.9999
300	256.36	30.51	0.0700	0.6981	256.41	0.0101	0.9999

Fig. 4(a)는 흡착실험을 통해 얻은 Fig. 3의 결과를 식 (4)에 적용하여 ln(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>)와 t를 도시하여 나타낸 것이고, Fig. 4(b)는 식 (5)에 적용하여 t/q<sub>e</sub>와 t를 도시하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보듯이 유사 1차 속도식의 r<sup>2</sup> 값은 0.5285-0.8992이었으며, 유사 2차 속도식의 r<sup>2</sup> 값은 0.9999로 제올라이트에 의한 Cs 이온의 흡착 속도는 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. Nibou 등<sup>22)</sup>이 제올라이트를 이용한 Zn<sup>2+</sup>의 흡착실험 결과와 El-Kamash<sup>18)</sup>가 제올라이트를 이용한 Sr 및 Cs 이온 흡착실험결과에서 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 의해 더 잘 예측될 수 있었다는 결과와 유사하였다. 또한 속도상수 k<sub>2</sub>가 감소할수록 Cs 이온의 흡착능은 증가하였으며, Cs 이온의 초기 농도가 100에서 300 mg/L으로 증가함에 따라 흡착량도 155.86, 235.96, 256.36 mg/g으로 증가하였는데, 이는 농도가 증가함에 따라 물질 전달구동력인 농도차가 증가함에 따라 흡착량도 증가한 것으로 사료된다.

### 3.4. 흡착 등온식

제올라이트에 의한 Cs 이온의 흡착 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식 그리고 Dubinin-Radushkevich (D-R) 등온식에 적용하여 검토하였다.

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

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

식 (6)를 직선식으로 변형하면 다음과 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

여기서, q<sub>m</sub>은 최대 흡착량(mg/g), k<sub>L</sub>는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 C<sub>e</sub>는 평형 농도(mg/L)이다.

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

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

여기서, k<sub>F</sub>는 Freundlich 상수(L/mg)이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

식 (8)의 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

k<sub>F</sub>가 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n이 1 이하인 물질은 난흡착성이다.

D-R 등온식은 흡착에너지를 구하거나 흡착 에너지를 이해하는 데 가장 널리 사용되고 있으며 다음과 같다.<sup>23)</sup>

$$q_e = q_D \exp\left(-B_D \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (10)$$

식 (10)의 선형식은 다음과 같다.

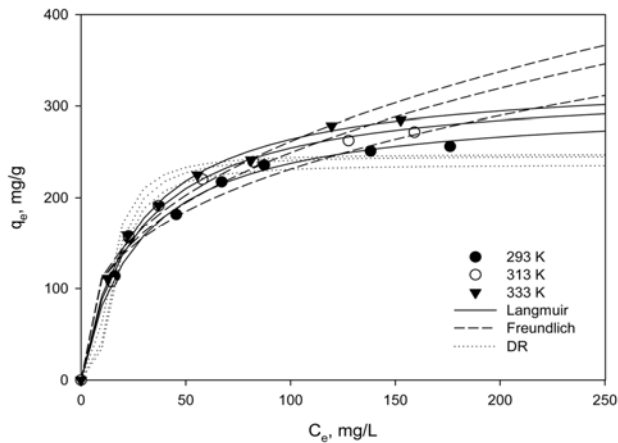


Fig. 5. Adsorption isotherm for the adsorption of Cs ion on Zeolite X and fits of Langmuir, Freundlich and D-R models (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

$$\ln q_e = \ln q_D - B_D f^2 \quad (11)$$

이 때  $q_D$ 는 흡착제 표면에 의한 흡착질의 흡착 정도와 관련된 D-R 등온 상수(mg/g)이며,  $B_D$ 는 흡착 자유에너지와 관련된 상수( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )이다 또한  $\epsilon$ 은 Polanyi potential을 나타내며, 다음과 같다.

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

또한 E는 평균 흡착에너지(kJ/mol)로서 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (13)$$

Fig. 5는 용액의 온도를 293 K, 313 K 및 333 K으로 변화시킨 경우에 등온 흡착 실험을 수행하여 얻어진 결과를 식 (7), (9), 그리고 (13)에 적용하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 흡착 등온 파라미터 값들을 Table 3에 정리하였다.

Table 3에서 보듯이 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서는 제올라이트에 의한 Cs 이온의 제거는 Langmuir 등온식 ( $r^2 = 0.9957 \sim 0.9990$ )을 잘 만족하였다. Langmuir 등온식으로부터 구한 Cs 이온의 최대 흡착량은 온도가 293 K에서 333 K로 상승할수록 303.03 mg/g에서 333.33 mg/g으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 온도가 증가할수록 금속 이온들이 활발하게 움직여 제올라이트와의 충돌횟수가 증가하게 되고 이로 인해서 이온교환이 활발히 일어나 흡착능이 증가하는 것으로 사료된다.

Table 3에서 D-R 등온식 값 중  $B_D$ 값이 온도가 293 K에서 333 K로 증가할수록  $35.496 \text{ mol}^2/\text{kJ}^2$ 에서  $19.909 \text{ mol}^2/\text{kJ}^2$ 로 감소하고, E(평균 흡착에너지)가 온도가 293 K에서 333 K로 상승할수록 0.1187 kJ/mol에서 0.1585 kJ/mol로 증가

Table 3. Comparison of adsorption isotherm constants of Cs ion by Zeolite X

Model	Parameter	Temperature		
		20°C	40°C	60°C
Langmuir	$q_m$ , mg/g	303,03	322,58	333,33
	$k_L$ , L/mg	0,0365	0,0374	0,0381
	$r^2$	0,9980	0,9990	0,9957
Freundlich	$k_F$ , L/mg	52,12	48,13	48,16
	$1/n$	0,3238	0,3572	0,3675
	$r^2$	0,931	0,9254	0,9632
Dubinin-Radushkevich	$B_D$ , $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$	35,496	28,819	19,909
	$q_D$ , mg/g	235,99	245,67	247,72
	E, kJ/mol	0,1187	0,1317	0,1585
	$r^2$	0,9189	0,9350	0,8706

Table 4. Comparison of uptakes of Cs ions by various adsorbent

Adsorbent	$q_e$ , mg/g	References
	Cs	
Clinoptilolite	66,07	Chmielewska-Horvathova <sup>25)</sup>
	45,12	Smiciklas et al. <sup>16)</sup>
Montmorillonite	13,26	Ma et al. <sup>17)</sup>
Mordenite	55,64	Chmielewska-Horvathova <sup>25)</sup>
	130,00	Sinha et al. <sup>20)</sup>
Zeolite ZSM-5	207,50	El-kamash <sup>18)</sup>
	212,50	El-Rahman et al. <sup>26)</sup>
Zeolite A	230,30	Lee et al. <sup>12)</sup>
	271,40	Abdel Rahman et al. <sup>27)</sup>
Zeolite NaA-X mixture	271,40	Abdel Rahman et al. <sup>27)</sup>
Zeolite X (cosmo)	303,03	This study

하였다. 이러한 결과는 El-Kamash<sup>18)</sup>가 제올라이트 A를 이용한 Cs 이온 흡착 및 Nilchi 등<sup>24)</sup>이 copper hexacyanoferrate를 이용한 Cs 이온 흡착에서 얻어진 결과에서와 경향성은 일치하나 값들의 크기는 차이를 보였다.

Table 4는 여러 가지 천연 제올라이트와 합성 제올라이트를 흡착제로 사용한 경우에 Cs 이온의 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 천연 zeolite의 흡착량은 13.26-66.07 mg/g이고, 합성 zeolite의 흡착량은 207.5~271.4 mg/g으로 천연 제올라이트에 비해 합성 제올라이트의 흡착량이 더 높았으며, 또한 본 연구에서 사용한 제올라이트 X를 흡착제로 사용한 경우는 Cs 이온의 흡착량이 상온에서 303.03 mg/g으로 다른 흡착제들의 흡착량에 비해 우수한 흡착성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.5. 열역학적 해석

흡착반응에서 열역학적 파라미터인 엔탈피( $\Delta H$ )와 엔트로피( $\Delta S$ )는 Vant Hoff 식, Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 구할 수 있다.

Vant Hoff 식은 다음과 같다.

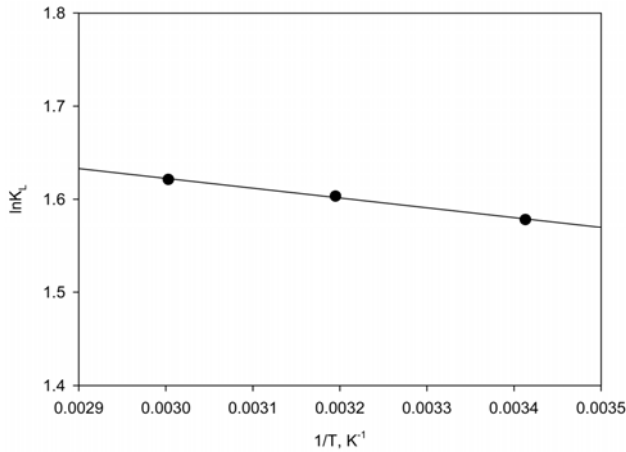


Fig. 6. Application of Van't Hoff plot.

Table 5. Thermodynamic parameters for the removal of Cs ion

$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)		
		293 K	313 K	333 K
0,8774	16,1200	-3,8482	-4,1706	-4,4930

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

여기서 T는 절대 온도(K),  $K_L$ 은 Langmuir 상수, R은 이상 기체 상수(kJ/mol·K)이다.

또한 Gibbs-Helmholtz 식은 다음과 같다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Fig. 6은 식 (14)에 의거하여  $\ln K_L$ 과  $1/T$ 를 도시한 그래프를 나타낸 것이고, Table 5는 도출된 열역학적 파라미터들을 나타낸 것이다.  $\Delta H$ 가 양수이므로 흡착 반응이 흡열 반응이며,  $\Delta G$ 가 음수이므로 흡착 반응이 자발적인 반응임을 알 수 있었다. 또한, 온도가 293 K에서 333 K로 증가할수록  $\Delta G$ 값은 -3.8482 kJ/mol에서 -4.4930kJ/mol으로 감소하였다. 이러한 결과는 El-Kamash<sup>18)</sup>이 제올라이트 A를 이용한 Sr 및 Cs 이온 흡착에서 Sr 이온의  $\Delta G$ 값이 온도가 298 K에서 333 K로 증가할수록 -4.992 kJ/mol에서 -7.177 kJ/mol로 감소하고, Cs 이온의  $\Delta G$ 값이 온도가 298 K에서 333 K로 증가할수록 -1.256 kJ/mol에서 -2.054 kJ/mol로 감소하는 결과와 유사하였다.

### 3.6. 공정최적화

Box-Behnken 설계는 반응변수와 2개 이상의 요인들 간의 관계를 파악하는데 사용된다. 본 연구에서는 흡착 공정을 최적 조건을 확립하기 위해 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 이용하였으며, 예비실험의 결과를 바탕으로 중심합성계획법(central composite design, CCD)을 실시하였다.<sup>28)</sup>

Table 6. Experimental results of Box-Behnken design

Expt. no.	Coded variables		Responses (q)	
	T	C	Experimental data ( $q_{exp}$ )	Predicted data ( $q_{cal}$ )
1	-1(20)	-1(100)	155.86	173.16
2	1(60)	-1(100)	158.87	171.65
3	-1(20)	1(300)	256.36	257.36
4	1(60)	1(300)	284.96	281.44
5	0(40)	0(200)	239.49	239.49
6	0(40)	0(200)	239.49	239.49
7	0(40)	0(200)	239.49	239.49
8	-1(20)	0(200)	235.96	225.87
9	1(60)	0(200)	241.53	241.83
10	0(40)	-1(100)	157.80	139.37
11	0(40)	1(300)	271.91	276.54

Table 6은 Minitab 16을 사용하여 RSM에 의해 2개의 독립 변수 T과 C가 응답(q)에 미치는 영향을 결과로 나타낸 것이다. 실험 자료를 이용하여 얻은 Y에 대한 다항식은 다음과 같다.

$$q = 239.49 + 5.643T + 48.496C - 2.819T^2 - 15.764C^2 + 6.397TC \quad (16)$$

여기서 T과 C는 각각 온도와 Cs 이온의 농도를 나타내며, q는 흡착량을 나타낸다.

모델의 타당성을 살펴보면 결정계수( $r^2 = 0.9720$ ) 및 조정계수(ADJ  $r^2 = 0.9299$ )로 종속변수의 변이의 97.2%를 설명 가능한 매우 높은 기여율과 상관관계를 가지는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 제올라이트 X를 이용한 Cs 이온 흡착 공정에서 3차원 반응표면 그래프를 통해 Cs 이온 농도(C)와 반응온

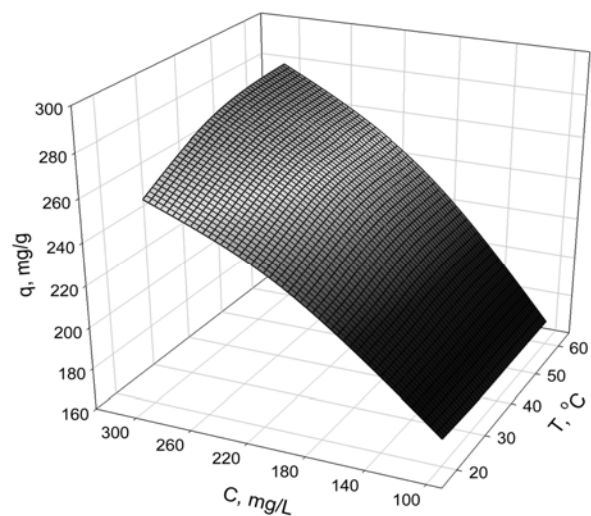


Fig. 7. Response surface for the effects of Cs ion concentration and temperature on the adsorption of Cs ion (Zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

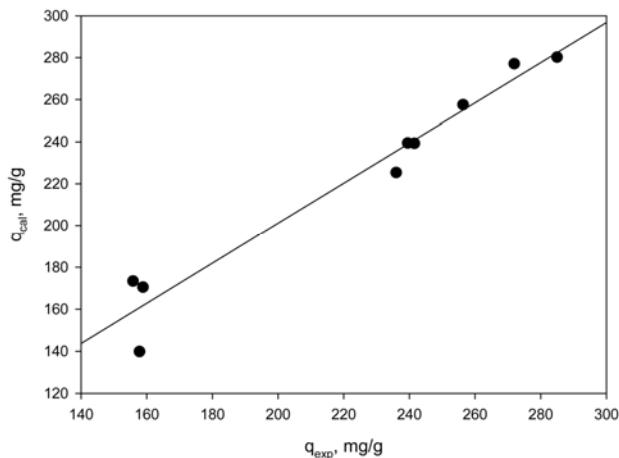


Fig. 8. Comparison between the experimental values and the predicted values for the adsorption of Cs ion.

도(T)가 흡착량에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보듯이 Cs 이온의 농도(C)가 증가하면 흡착량이 증가하고, 반응온도(T)가 증가해도 흡착량(q)이 증가하지만 Cs 이온의 농도(C)가 증가할 때보다는 완만하게 증가하였다. Varsihini 등<sup>29)</sup>은 *prawn carapace*에 의한 Ce(III)의 생체흡착에서 초기농도, 흡착시간, 흡착제량, pH, 반응온도 및 흡착용량의 상관관계를 3차원 반응표면 그래프를 이용하여 도출하였으며, 이 결과로부터 흡착제량이 최적의 범위를 초과하면 Ce(III)의 흡착에 부정적 영향을 준다는 것을 제시한 바 있다. Tripathi 등<sup>30)</sup>은 활성탄을 이용하여 흡착제량 (5-20 g/L), 접촉시간(2-6 h), 온도(25-55 °C) 및 pH (pH : 2-8)의 4가지 입력 변수를 가진 Box-Behnken 반응표면 설계를 이용하여 결정계수( $R^2$ )가 0.9114인 2차 다항식 모델로서 실험 데이터의 적합성을 설명하였다. 각 연구결과들과 유사하게 본 실험조건도 Cs 이온의 최대 제거를 위한 최적 조건은 온도는 60 °C, 농도는 300 mg/L이며, 이 조건에서의 예측된 이론적인 최대 흡착량( $q_{cal}$ )은 281.44 mg/g이었다.

모델의 적합성을 알아보기 위해 식 (16)의 모델에서 종속 변수의 실측치와 회귀식에 의한 예측치를 Fig. 8에 비교하여 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 실측치와 예측치가 잘 일치하였다.

#### 4. 결론

제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착은 pH 5~10에서 효과적이었으며, 평형흡착시간은 약 60분이었다. 흡착실험결과는 유사 2차 속도 모델식에 잘 부합하였으며, 흡착평형 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 적용되었다. 또한 Langmuir 등온식으로부터 구한 Cs 이온의 최대 흡착량은 293~333 K에서 각각 303.03~333.33 mg/g으로 계산되었다. 제올라이트에 의한 Cs 이온의 흡착은 흡열반응이고 자발적인 반응이었다. 제올라이트 X에 의한 Cs 이온의 흡착의 최적조건을 예측하기 위하여 실험계획법 중 Box-Behnken법을 적용

하여 인자분석을 수행한 결과에 의하면 종속변수의 실측치와 예측치는 유사하게 나타나 선택된 모형이 적절함을 알 수 있었다.

KSEE

#### 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. Sahai, N., Carroll, S. A., Roberts, S. and O'Day, P. A., "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 (2000).
3. Kocherginsky, N. M., Zhang, Y. K. and Stucki, J. W., "D2-EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste," *Desalination*, **144**(1-3), 267~272(2002).
4. Shawabkeh, R. A., Rockstraw, D. A. and Bhada, R. K., "Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells," *Carbon*, **40**(5), 781~786 (2002).
5. Karamanis, D. and Assimakopoulos, P. A., "Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions," *Water Res.*, **41**(9), 1897~1906(2007).
6. Lin, Y., Fryxell, G. E., Wu, H. and Engelhard, M., "Selective sorption of cesium using self-assembled monolayers on mesoporous supports," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(19), 3962~3966(2001).
7. 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).
8. Chegrouche, S., Mellah, A. and Barkat, M., "Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies," *Desalination*, **235**(1-3), 306~318(2009).
9. Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z. and Yang, Y., "Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies," *Water Res.*, **47**(7), 2563~2571(2013).
10. Soco, E. and Kalembkiewicz, J., "Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash," *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**(3), 581~588(2013).
11. Leppert, D., "Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water," *Mining Eng.*, **42**(6), 604~608(1990).
12. 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).

13. Inan, S., Tel, H. and Altas, Y., "Sorption studies of strontium on hydrous zirconium dioxide," *J. Radio. Nucl. Chem.*, **267**(3), 615~621(2006).
14. Izidoro, J. C., Fungaro, D. A., Abbott, J. E. and Wang, S., "Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems," *Fuel*, **103**, 827~834(2013).
15. Kyziol-Komosińska, J., Rosik-Dulewska, C., Franus, M., Antoszczyszyn-Szpicka, P., Czupiol, J. and Krzyżewska, I., "Sorption capacities of natural and synthetic zeolites for Cu (II) ions," *Pol. J. Environ. Stud.*, **24**(3), 1111~1123(2015).
16. Smičiklas, I., Dimović, S. and Plečaš, I., "Removal of Cs<sup>1+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite," *Appl. Clay Sci.*, **35**(1), 139~144(2007).
17. Ma, B., Oh, S., Shin, W. S. and Choi, S. J., "Removal of Co<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM)," *Desalination*, **276**(1-3), 336~346(2011).
18. El-Kamash, A. M., "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**(2-3), 432~445(2008).
19. El-Nagger, M. R., El-Kamash, A. M., El-Dessouky, M. I. and Ghonaim, A. K., "Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions," *J. Hazard. Mater.*, **154**(1-3), 963~972(2008).
20. Sinha, P. K., Panicker, P. K. and Amalraj, R. V., "Treatment of radioactive liquid waste containing cesium by indigenously available synthetic zeolites: A comparative study," *Waste Manage.*, **15**(2), 149~157(1995).
21. Krestou, A., Xenidis, A. and Parias, D., "Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff," *Miner. Eng.*, **16**(12), 1363~370(2003).
22. Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat M. and Trari M., "Adsorption of Zn<sup>2+</sup> ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.*, **173**(1-3), 637~646(2010).
23. Dubinin, M. M., "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces," *Chem. Rev.*, **60**(2), 235~241(1960).
24. Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H. and Zarghami, R., "Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, **172**(1), 572~580(2011).
25. Chmielewcka-Horathoca, E., "The interaction mechanisms between aqueous solutions of Cs and Ba radionuclides and local natural zeolites for an deactivation scenario," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **221**(1), 151~155(1998).
26. El-Rahman, K. A., El-Kamash, A. M., El-Sourougy, M. R. and Abdel-Moniem, N. M., "Thermodynamic modeling for the removal of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions from aqueous waste solutions using zeolite A," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **268**(2), 221-230(2009).
27. Abdel Rahman, R. O., Ibrahim, H. A., Hanafy, M. and Monem, N. M., "Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility," *Chem. Eng. J.*, **157**(1), 100~112(2010).
28. Xu, H., Sun, L. P., Shi, Y. Z., Wu, Y. H., Zhang, B. and Zhao, D. Q., "Optimization of cultivation conditions for extracellular polysaccharide and mycelium biomass by *Morchella esculenta* As51620," *Biochem. Eng. J.*, **39**(1), 66~73(2008).
29. Varsihini, J. S., Das, D. and Das, N., "Optimization of parameters for cerium(III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies," *J. Rare Earths*, **32**(8), 745~758(2014).
30. Tripathi, P., Srivastava, V. C. and Kumar, A., "Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box-Behnken design," *Desalination*, **249**, 1273~1279(2009).