

ORIGINAL ARTICLE

## 반응표면분석법을 이용한 석탄회로 합성한 제올라이트 X에서의 Sr 이온 제거특성

이창한<sup>1)</sup> · 감상규<sup>2)</sup> · 이민규\*

부경대학교 화학공학과, <sup>1)</sup>부산가톨릭대학교 환경행정학과, <sup>2)</sup>제주대학교 환경공학과

## Adsorption Characteristics of Sr Ions by Coal Fly Ash-Based-Zeolite X using Response Surface Modeling Approach

Chang-Han Lee<sup>1)</sup>, Sang-Kyu Kam<sup>2)</sup>, Min-Gyu Lee\*

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

<sup>1)</sup>Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

### Abstract

In order to investigate the adsorption characteristics for Sr ion using the Na-X zeolite synthesized from coal fly ash, batch tests and response surface analyses were carried out. The adsorption kinetic data for Sr ions, using Na-X zeolite, fitted well with the pseudo-second-order model. The uptake of Sr ions followed the Langmuir isotherm model, with a maximum adsorption capacity of 196.46 mg/g. Thermodynamic studies were conducted at different reaction temperatures, with the results indicating that Sr ion adsorption by Na-X zeolite was an endothermic ( $\Delta H^{\circ} > 0$ ) and spontaneous ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ) process. Using the response surface methodology of the Box-Behnken method, initial Sr ion concentration ( $X_1$ ), initial temperature ( $X_2$ ), and initial pH ( $X_3$ ) were selected as the independent variables, while the adsorption of Sr ions by Na-X zeolite was selected as the dependent variable. The experimental data fitted well with a second-order polynomial equation by multiple regression analysis. The value of the determination coefficient ( $R^2=0.9937$ ) and the adjusted determination coefficient (adjusted  $R^2=0.9823$ ) was close to 1, indicating high significance of the model. Statistical results showed the order of Sr removal based on experimental factors to be initial pH > initial concentration > temperature.

**Key words** : Adsorption, Zeolite, Strontium, Fly ash, Box-Behnken method, Response surface modeling

### 1. 서론

원자력 발전소는 화력 발전소에 비해 더 많은 전기를 생산해 낼 수 있고, 또한 풍력, 태양광, 조력, 바이

오 연료와 같은 신재생에너지와 비교하였을 때 지속 가능성, 안정성, 자원유용성, 경제성, 환경친화성 등의 모든 면에서 유리하여 원자력 에너지의 활용이 증가할 전망이다(Lee, 2007). 그러나 최근 후쿠시마 원전

Received 10 March, 2017; Revised 29 May, 2017;

Accepted 30 May, 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.

사고가 일어남으로써 원자력 발전소와 원자력 발전소에서 배출되는 폐수에 대한 위험성이 대두되었다. 원자력 발전소에서 나오는 폐수에 포함된 방사성 물질에는 Cs, Sr 등이 있는데 이러한 방사성 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(Ha and Song, 2015). 특히 Sr은 반감기가 28년으로 길기 때문에 자연계에 누출되면 오랜 기간 자연계에 남게 되고, 생물체에 쉽게 흡수되어 다양한 암 및 유전자 돌연변이를 유발하여 생태계에 악영향을 끼친다(Kim et al., 2005).

최근 원자력 핵발전소에서 배출되는 폐수에 포함된 Sr 이온과 같은 수중의 용해성 방사성 이온을 여러 가지 흡착제를 이용하여 제거하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 흡착제의 종류로는 활성탄, 활성 알루미늄, 실리카겔, 제올라이트 등이 사용되고 있다. 이들 흡착제 중 제올라이트는 자연친화적이고, 열적 안정성을 가지고 있으며 교환용량이 높기 때문에 제올라이트를 이용한 방사성 이온을 제거하는 연구가 다양하게 진행되고 있다(Lee et al., 2015a). Smičiklas et al.(2007)은 천연 제올라이트인 clinoptilolite을 이용한 경우에 Sr 이온의 흡착량이 11.6 mg/g이라고 하였으며, Kim et al.(2014)은 천연제올라이트를 이용하여 폐수 속의 Sr 이온 제거 시 흡착량이 23.1 mg/g이라고 하였다. Ma et al.(2011)은 천연 제올라이트 montmorillonite로 Sr 이온의 제거 실험에서 Sr 이온의 흡착량은 57.0 mg/g라고 하였다. 한편, El-Kamash (2008)는 합성 제올라이트 A를 이용하여 Cs, Sr 이온에 대한 흡착 실험을 통하여 각각 69.0 mg/g과 90.7 mg/g의 흡착량을 가진다고 하였고, Mimura and Akiba(1993)은 합성 제올라이트 P를 이용한 Cs와 Sr 이온의 흡착연구에서 최대 흡착량이 각각 233.9 mg/g, 161.2 mg/g이라고 하였다.

합성 제올라이트는 천연 제올라이트에 비해 흡착능력이 우수하지만 가격이 비싸다는 단점이 있고, 원료물질의 성분에 따라 다양한 형태의 제올라이트가 만들어지며 흡착성능도 달라진다. 따라서 최근에는 경제적인 관점에서 유리한 저비용의 원료로써 fly ash(비산재)와 같은 산업폐기물을 이용하여 제올라이

트를 합성하여 사용하는 연구가 많이 이루어지고 있다. El-Dessouky et al.(2011)은 석탄회(coal fly ash) 유래 Na-A, -X 제올라이트로서 Cs와 Sr 이온을 제거한 연구를 하였으며, Sinha et al.(1995)은 합성 제올라이트 ZSM-5로 Cs 이온을 제거, Lee et al.(1997)은 석탄회로 합성한 Na-P1 제올라이트에 의한 중금속 제거에 대한 연구, Lee et al.(2014)은 한국 울산 지역에서 배출되는 석탄회로 합성한 Na-A 제올라이트를 이용한 Sr(II)과 Cs(II) 이온의 제거특성 연구, Lee et al.(2016)은 국내 Y 화력발전소에서 배출되는 석탄회로 합성한 Na-A 제올라이트를 이용한 Sr(II) 이온의 제거특성 연구를 수행하였다.

따라서 본 연구에서는 국내 Y 화력발전소에서 배출되는 석탄회로 합성한 Na-X 제올라이트를 사용하여 Sr 이온에 대한 흡착특성을 알아보기 위한 연구를 진행하였다. 먼저, 비산재로부터 합성된 제올라이트를 통해서 Sr 이온에 대한 흡착능을 평가하고, 유사 1차 및 2차 속도 모델식을 이용하여 속도해석을 하였다. 또한 등온흡착 실험결과를 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 검토하였고, 열역학적인 해석을 하였다. 또한 실험계획법 중 반응표면분석법을 이용하여 본 연구의 결과를 분석하고 최적화 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 흡착제는 국내의 Y 화력발전소 석탄 보일러의 전기집진기에서 포집된 coal fly ash(YFA)를 사용하여 선행연구(Lee and Park, 2011)에서와 같이 용융/수열 합성법으로 Na-X형 제올라이트를 다음과 같이 제조하여 사용하였다. YFA 10 g과 NaOH 18 g을 무게비 1:1.8로 조절하여 550℃에서 1시간동안 용융시킨 다음에 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 1:3.5가 되도록 NaAlO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 이 시료를 100 mL의 탈이온수에 분산시켜 테프론 코팅된 300 mL 스텐리스 반응기를 이용하여 수용액 상에서 교반하면서 숙성(30℃, 5시간) 및 결정화(90℃, 24시간) 과정을 거친 후 Na-X 제올라이트(Z-Y2)를 제조하였다. 흡착제는 탈이온수로 세척하고 110℃에서 2시간 건조한 후 흡착실험에

사용하였다.

Strontium nitrate ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , EP)는 Samchun Co.에서 구입하여 사용하였다. 용액은 Sr 이온을 초순수 (Milli-Q Millipore 18.2  $\text{M}\Omega^1$  conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다. 용액의 pH는 1 M HCl (Samchun, EP)와 1 M NaOH (Samchun, EP)으로 조절하였으며, pH meter (Istek, AJ-7724)를 통해 용액의 pH를 측정하였다. 온도는 Shaking Incubater (Hanbaek, HB- 201SF)를 사용하여 용액의 온도를 조절하였다.

## 2.2. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 각각 70~300 mg/L Sr 이온 용액 200 mL와 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 Sr 이온의 농도를 분석하였다.

제올라이트에 대한 Sr이온의 흡착량( $q_e$ )과 분배계수( $K_d$ )은 다음과 같이 계산하였다.

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

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

여기서  $q_e$ 는 평형흡착량(mg/g),  $K_d$ 는 분배계수 [(mg/g)/(mg/L)],  $C_0$ 는 초기농도(mg/L),  $C_e$ 는 평형농도(mg/L),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 은 흡착제의 양(g)이다.

온도의 영향에 관한 실험은 각각 100 mg/L 용액에 25, 40, 55 °C로 온도 변화를 시켜 실험을 수행하였고, 온도는 shaking incubater (Hanbaek, HB-201SF)를 사용하여 용액의 온도를 조절하였다.

## 2.3. 실험계획법

회분식 실험 결과를 기초로 반응표면분석법을 이용하여 제올라이트의 Sr 이온 흡착특성을 분석하였으며,

실험계획은 중심합성계획(central composite design) 중 Box-Behnken Design (BBD)을 적용하였다. 이 실험 계획법은 최소 제곱법을 이용하여 2차 다항식을 유추하고 이 식을 바탕으로 분석을 하는 방법이다. 또한, 세 가지 레벨만을 이용하여 적은 횟수의 실험만으로도 분석이 가능하기 때문에 효율적이며, 다른 방법들보다 실험을 해석하고 배열하는 것이 매우 간편하다 (Box and Wilson, 1951).

본 연구에서 진행되는 제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착에는 Sr 이온의 농도, 접촉시간, 온도, pH, 흡착제의 양, 교반속도 등의 많은 변수들이 영향을 미친다. 본 연구에서는 이들 변수 중에서 흡착에 크게 영향을 미치는 농도( $X_1$ ), 온도( $X_2$ ), pH( $X_3$ )를 독립변수로 선택하고 종속변수로는 흡착량( $Y$ )을 설정하였다. 각 변수의 설정범위는 기초실험을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 Table 2와 같이 선정하였다. Box-Behnken법에 의한 실험 결과는 Minitab (version 17, Minitab Inc., U.S.A)를 사용하여 통계처리를 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흡착제의 제조

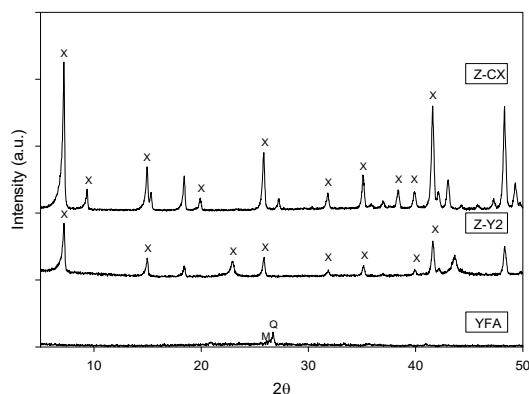
Fig. 1은 YFA, Z-Y2 및 Z-CX의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. YFA의 XRD 피크는 Q (quartz)와 M (mullite)의 피크만 나타났지만, 용융수열합성 과정을 거친 후 합성된 제올라이트(Z-Y2)는 Q (quartz)와 M (mullite)의 피크는 거의 소멸되고 7.16, 14.95, 22.89, 25.86, 31.80, 35.05, 39.87 및 41.94의 2 $\theta$ 에서 XRD 피크를 나타내었다. 이 XRD 피크는 Treacy and Higgins(2001)가 제시한 Na-X형 제올라이트( $\text{NaAlSi}_{1.23}\text{O}_{4.463} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ )의 6.10, 9.97, 15.39, 20.01, 23.24, 26.58, 33.49, 39.83 및 42.46의 2 $\theta$ 의 위치에서 XRD 특성 피크를 나타내었으며, 상용 제올라이트(Z-CX)의 XRD 피크와도 거의 일치하는 경향이 있었다. Hollman et al.(1999)은 2 단계의 수열합성법으로 결정화도가 순도 높은 Na-A와 Na-X를 합성이 가능하며, 수열합성시 알카리 농도에 영향을 받는다고 보고하였다.

YFA, Z-Y2 및 Z-CX의 화학적인 성분을 비교하여

**Table 1.** Chemical compositions of a coal fly ash, synthesized zeolite (Z-Y2) and commercial zeolite X (Z-CX)

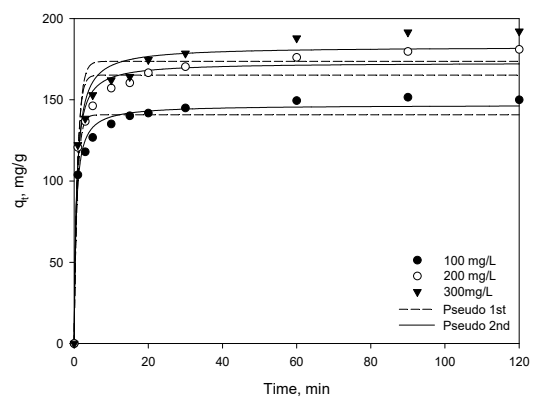
Composition (wt%)	Coal fly ash	Zeolite	
		X	
	YFA	Z-Y2	Z-CX
SiO <sub>2</sub>	56.53	41.38	60.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.4	25.71	26.83
Na <sub>2</sub> O	1.6	12.28	12.45
CaO	8.78	8.79	0.12
SO <sub>3</sub>	2.29	0.23	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.04	9.18	-
MgO	1.87	0.72	-
TiO <sub>2</sub>	1.21	1.67	-
etc.	4.28	0.04	0.02
total	100.00	100.00	100.00
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mole ratio	6.66	2.73	3.83

Table 1에 나타내었다. Na-X형 제올라이트를 합성하기 위하여 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 6.66인 YFA에 Al을 첨가하여 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 3.50로 조절하여 Z-Y2를 합성하였다. 합성된 Z-Y2의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 2.73이므로 Z-CX의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비인 3.83는 낮게 나타났다지만, Fig. 1의 Na-X 제올라이트에 해당하는 XRD 피크로부터 합성된 Z-Y2가 Na-X 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

**Fig. 1.** XRD patterns of YFA, Z-Y2 and Z-CX (X: Na-X zeolite, M: Mullite, Q: Quartz).

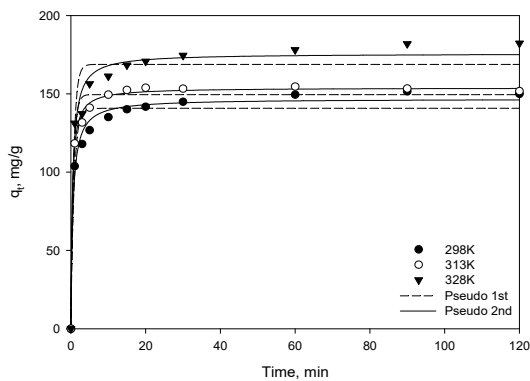
### 3.2. 흡착 속도 해석

Fig. 2는 비산재로 합성한 제올라이트를 사용하여 Sr 이온 용액의 초기 농도를 각각 70~300 mg/L로 달리한 경우에 접촉시간에 따른 흡착량을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 접촉시간이 증가함에 따라 Sr 이온의 흡착량이 증가하지만, 초기 20분까지는 빠르게 증가하다가 시간이 더 지날수록 증가하는 폭이 서서히 감소하여 30분 이후에는 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 Mimura and Akiba(1993)이 합성 제올라이트

**Fig. 2.** Effect of contact time on adsorption of Sr ion by zeolite (Zeolite X = 0.1 g/0.2 L, temperature = 298 K, pH = 6).

P를 사용한 Sr 이온 및 Cs 이온의 흡착에서 흡착량이 초기 20분까지는 증가하다가 30분 근방에서 평형에 도달한 결과와 유사하다. 이는 일반적으로 흡착 초기에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착이 쉽게 일어나지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점이 감소하기 때문이다(Lee et al., 2015a).

Fig. 3은 Sr 이온 용액의 초기농도를 100 mg/L, pH를 6으로 일정하게 하고, 용액의 온도를 각각 298~328 K로 변화 시킨 경우의 흡착실험 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 온도가 298 K에서 328 K로 증가함에 따라 흡착량은 179.07 mg/g에서 185.69 mg/g로 증가하였다. 이는 본 연구에서 합성하여 사용한 Na-X 제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착이 발열과정임을 말해준다.



**Fig. 3.** The effect of contact time on the adsorption capacities of Sr ion by zeolite at different temperature (Concentration = 100 mg/L, zeolite X = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

비산재로 합성한 제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착 속도를 해석하기 위하여 유사 1차 속도 모델과 유사 2차 속도 모델에 적용하고 그 결과를 비교하였다.

유사 1차 속도식은 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었으며 다음과 같이 표현된다(Ho et al., 2000).

$$q_t = q_c (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

여기서,  $k_1$ 이 유사 1차 속도상수이고(1/min),  $q_{te}$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착량(mg/g)이고,  $q_c$ 는 평형흡착량(mg/g)이다.

유사 2차 속도식은 다음과 같이 표현된다(Ho and McKay, 1999; Ho et al., 2000).

$$q_t = \frac{k_2 q_c^2 t}{1 + k_2 q_c t} \quad (4)$$

여기서,  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mg · min)이고,  $k_2 q_c^2$ 은 초기흡착속도( $h$ , initial sorption rate) (mg/g · min)를 나타낸다.

Table 2는 Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 식(3)과 (4)에 적용하여 구한 파라미터 값들을 나타낸 것이다. Table 2에서 보면 유사 1차 속도식에 적용한 경우의  $r^2$  값은 0.9218~0.9796인데 반해 유사 2차 속도식에 적용한 경우의  $r^2$  값은 0.9729~0.9961로써, 비산재로 합성한 제올라이트의 Sr 이온 흡착 속도는 유사 1차 속도식

**Table 2.** Kinetic parameters for adsorption of Sr ion by zeolite

Parameter		$q_{c,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order			Pseudo second order		
Temp. (K)	Conc. (mg/L)		$q_{c,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$r^2$	$q_c$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg · min)	$r^2$
298	100	149.95	140.74	1.1870	0.9526	146.75	0.0131	0.9881
	200	180.96	165.18	1.1373	0.9386	172.84	0.0102	0.9807
	300	192.10	173.62	0.9829	0.9218	182.59	0.0081	0.9729
298		149.95	140.74	1.1870	0.9526	146.75	0.0131	0.9881
313	100	151.69	149.50	1.4872	0.9796	153.87	0.0192	0.9961
328		182.27	168.77	1.3424	0.9436	175.69	0.0124	0.9803

보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 만족하였으며, 유사 2차 속도식에 의해 계산된 평형흡착량의 값도 실험으로부터 얻은 평형흡착량의 값과 매우 유사하였다. 이러한 결과는 Lee et al.(2014)이 석탄회로 합성한 제올라이트를 이용한 Sr 이온과 Cs 이온 흡착 실험에서 유사 2차 반응 속도식에 더 잘 맞으며, El-Kamash (2008)가 제올라이트 A를 이용한 Sr 이온의 흡착 실험에서 유사 2차 반응 속도식에 더 잘 부합하였다는 결과와 유사하였다.

### 3.3. 등온흡착 해석

Fig. 4는 등온 흡착실험 결과를 나타낸 것이다. 이 결과를 Langmuir 모델식과 Freundlich 모델식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 모델식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다 (Langmuir, 1916).

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

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

Freundlich 모델식은 불균일 표면에서의 흡착을 기술하는 실험식으로 다음과 같다(Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

여기서,  $K_F$ 는 Freundlich 상수(mg/g)이며,  $1/n$ 은 흡착제의 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Fig. 4의 실험결과를 식(5)와 (6)에 적용하여 구한 흡착 파라미터를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 Langmuir 모델식에 적용한 경우에 결정인자( $r^2$ )

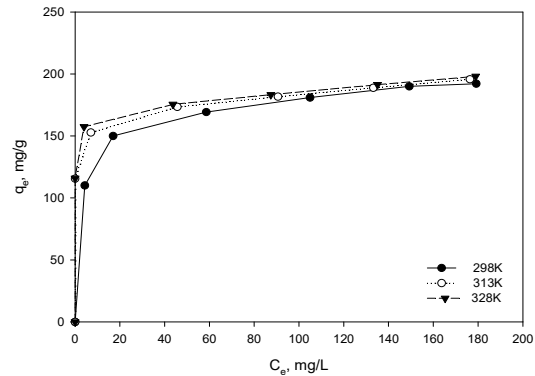


Fig. 4. Equilibrium isotherm plots of Sr ion by temperature (Zeolite X = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

값은 0.9968~0.9987이고, Freundlich 모델식에 적용한 경우에는  $r^2$  값이 0.9665~0.9863으로 본 연구에서의 실험범위에서 걸쳐 Langmuir 모델식과 Freundlich 모델식 양쪽 모두가 부합하기는 하지만 Langmuir 모델식에 더 잘 부합하는 것을 알 수 있다. 또한 Langmuir 모델식으로부터 구한 Sr 이온의 최대 흡착량은 온도가 증가함에 따라 196.46 mg/g ~ 200.00 mg/g으로 계산되었다. 이는 온도가 증가할수록 Sr 이온이 활발하게 움직여 제올라이트와의 충돌횟수가 증가하게 되고, 이로 인해서 활발한 이온교환이 일어나 흡착능이 증가한 것으로 판단된다(Lee et al., 2015a). 또한, Lee et al.(2014)도 비산재로 합성한 제올라이트를 이용한 Sr와 Cs 이온의 제거에서, 그리고 Kim et al.(2014)이 방사성 핵종 제거를 위한 천연 제올라이트의 특성 연구에서 Langmuir 모델에 더 잘 부합한다고 하였다.

### 3.4. 열역학적 해석

제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착에서 온도의 영향을 알아보기 위하여 자유에너지 변화( $\Delta G^\circ$ ), 엔탈피

Table 3. Parameters of adsorption isotherm of Sr ion on zeolite X at different temperatures

T(K)	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$r^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$	$r^2$
298	196.46	0.1640	0.9987	93.21	0.1437	0.9665
313	196.85	0.2971	0.9975	140.85	0.0586	0.9841
328	200.00	0.3102	0.9968	146.13	0.0505	0.9863

**Table 4.** Thermodynamic parameters for adsorption of Sr ion onto zeolite X

Temperature (K)	$K_d$	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
298	1.280			-0.618
313	1.337	1.8760	8.369	-0.743
328	1.372			-0.869

변화( $\Delta H^\circ$ ) 및 엔트로피 변화( $\Delta S^\circ$ )와 같은 열역학 인자를 구하는 것이 중요하다. 흡착반응에 수반되는 Gibbs 자유에너지 변화량  $\Delta G^\circ$ 는 다음 식에 의해 구할 수 있다(Lee et al., 2015a).

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

엔탈피 변화량( $\Delta H^\circ$ )과 엔트로피 변화량( $\Delta S^\circ$ )은 다음의 Van't Hoff 식으로부터 구해진다(Lee et al., 2015a).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$$

여기서 R은 기체상수(8.314 J/mol K)이며, T는 절

대온도(K)이다.

식(7)과 (8)로부터 구한 파라미터들을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 모든 온도에서 Gibbs 자유에너지  $\Delta G^\circ$  값이 음수이므로 제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착이 자발적 반응을 알 수 있다.  $\Delta H^\circ$ 의 값은 양의 값을 갖는 것은 흡착이 발열과정임을 말해주며,  $\Delta S^\circ$ 의 값이 양의 값을 갖는 것은 흡착이 진행되는 동안 흡착제인 제올라이트 X와 흡착질인 Sr 이온의 계면에서 무질서도(randomness)가 증가하는 것을 말해준다고 하였다(Malkoc and Nuhoglu, 2007).

### 3.5. 반응표면분석에 의한 반응표면모형 추정

실험설계법에 의해 설정된 조합에 따라 Sr 이온의 흡착실험을 수행하여 얻은 결과를 Table 5에 나타내었다. 이 결과들에 기초를 두고 흡착량(반응 값,

**Table 5.** Experimental design based on Box-Behnken design used in this study

Run	Uncoded variables			Coded variables			Responses (Y)	
	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (K)	$X_3$ (-)	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Experimental (mg/g)	Predicted (mg/g)
1	100	298	6	-1	-1	0	149.95	152.09
2	300	298	6	+1	-1	0	192.10	186.27
3	100	328	6	-1	+1	0	157.37	163.21
4	300	328	6	+1	+1	0	198.04	195.90
5	100	313	3	-1	0	-1	67.56	66.06
6	300	313	3	+1	0	-1	77.17	83.63
7	100	313	9	-1	0	+1	157.18	150.72
8	300	313	9	+1	0	+1	198.51	200.02
9	200	298	3	0	-1	-1	74.34	73.71
10	200	328	3	0	+1	-1	96.32	91.99
11	200	298	9	0	-1	+1	177.81	182.14
12	200	328	9	0	+1	+1	183.98	184.61
13	200	313	6	0	0	0	181.64	181.64
14	200	313	6	0	0	0	183.46	181.64
15	200	313	6	0	0	0	179.89	181.64

Table 6. Regression analysis and response surface model fitting

Source	<sup>1)</sup> DF	<sup>2)</sup> Seq. SS	Mean sum of squares	F value	p value (prob > F)	Remark
Model	9	31931.1	3547.9	87.19	0.000	Significant
Linear	3	22661.4	7553.7	179.71	0.030	Significant
Interaction	3	314.3	104.9	2.49	0.174	
Square	3	8955.2	2985.18	71.02	0.000	Significant
Residual error	5	210.2	42.0			
Lack of fit	3	203.5	67.8	20.48	0.047	Significant
Pure error	2	6.6	3.3			
Total	14	32141.3				

<sup>1)</sup>DF : Degree of Freedom    <sup>2)</sup>Seq. SS: Sum of Square

response)과 독립변수 사이의 상관관계가 다음의 2차 다항식으로 나타났다.

$$\begin{aligned}
 Y = & -276.423 + 0.391X_1 - 0.094X_2 \\
 & + 104.166X_3 - 0.000X_1X_2 + 0.026X_1X_3 \\
 & - 0.088X_2X_3 - 0.001X_1^2 + 0.002X_2^2 \\
 & - 5.433X_3^2 \quad (9)
 \end{aligned}$$

위의 완전 2차식으로 나타낸 모델식의 적합성을 판단하기 위하여 수행한 분산분석 결과에 의하면 결정계수  $R^2$ 은 0.9937였으며, 수정 결정계수  $R^2_{adj}$ 는 0.9823이었다. 이 값들은 모델의 적합성을 판단하는데 기여하는데 수정 결정계수는 종속변수 변이의 98.23%를 설명 가능한 매우 높은 기여율을 보여주고 있는 것으로 나타났다.

또한 전체 모델의 적합성 외에 Table 6의 회귀분석 및 분산분석을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는 지를 파악할 수 있으며, 이 분석의 결과에서 p 값은 각 계수의 중요성을 확인하는 도구로 사용된다. p 값이 0.05보다 작으면 모델이 유의미하다는 것을 나타내고 0.10보다 크면 보통 무의미하다는 것으로 간주된다 (Xu et al., 2008). Table 6에 주어진 분석결과에서 보면 선형항의 p값이 0.03으로 0.05보다 작은 값이므로 유의성을 나타내며, 2차항의 p 값 또한 0.05보다 매우 작으므로 매우 높은 유의성을 나타낸다. 또한 F-검정 결과에서 주효과를 나타내는 선형항의 F-값이 교호항

(Interaction)과 선형항의 F-값에 비하여 높은 값을 나타내어 실험의 측정값에 대한 대부분의 변동은 2차항인 주효과로부터 기인한다는 것을 알 수 있었다. 또한 적합성결여검정에 대한 p 값과 순수 2차항의 p 값이 0.05보다 작으므로 도출된 2차모형은 적절하다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 최적반응조건을 결정하기 위하여 식 (9)의 반응표면 모델식을 이용하여 Sr 이온의 제거용량에 관한 3D 반응표면도를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 보듯이 농도가 증가하면 흡착량이 증가하고, 온도가 증가하여도 흡착량이 증가하지만 농도가 증가할 때보다는 완만하게 증가함을 알 수 있다. Fig. 5(b)에서 보면 농도의 증가보다는 pH의 증가에 따라 흡착량의 증가하는 정도가 더욱 확연한 것을 알 수 있고, Fig. 5(c)에서 보면 pH의 변화가 흡착량의 변화에 많은 영향을 미침을 알 수 있다. 종합해 보면 Sr 이온을 흡착하는데에는 pH가 가장 큰 영향력을 가짐을 알 수 있다. 따라서 흡착에서 주의해야 할 변수는 용액의 초기 pH일 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서의 최적의 조건은 용액의 농도가 300 mg/L, 온도는 328 K, pH는 7.67으로 예측되며 이러한 조건에서의 흡착량이 약 210.94 mg/g으로 최대가 됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

석탄회로 함성한 Na-X 제올라이트(Z-Y2)를 사용하여 Sr 이온에 대한 흡착특성을 조사하기 위하여



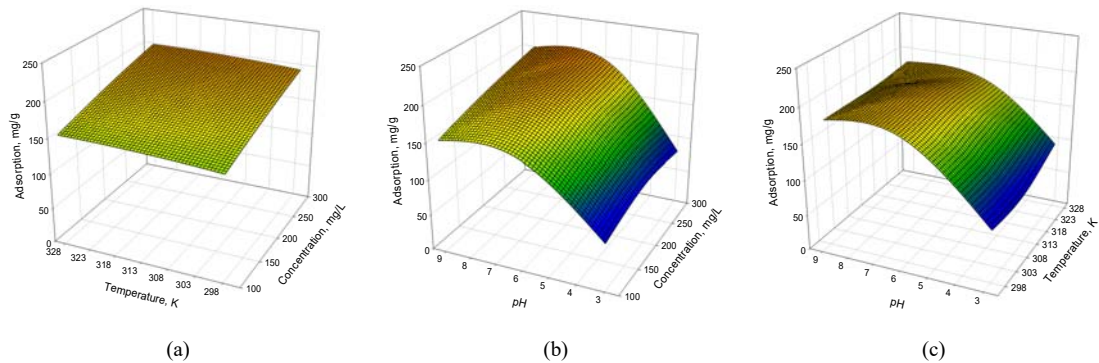


Fig. 5. The 3D plots showing effect of (a) temperature and concentration, (b) pH and concentration, and (c) pH and temperature on the adsorption of Sr ion on zeolite X.

회분식 실험과 반응표면분석을 실시하였다. 합성한 제올라이트 X에 의한 Sr 이온의 흡착은 유사 2차 속도 모델식에 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 흡착 등온 실험 결과는 Langmuir 흡착 등온식에 잘 부합하였으며, Langmuir 흡착 등온식으로 196.46 mg/g이었다. 제올라이트 NaX에 의한 Sr 이온의 흡착은 열역학적 상수  $\Delta H^\circ$ 가 양의 값이므로 흡착반응이 흡열반응이며,  $\Delta G^\circ$ 의 값이 음의 값을 가지므로 자발적 반응을 알 수 있었다.

반응표면분석법 중 Box-Behnken법을 이용하여 초기 Sr 이온 농도( $X_1$ ), 초기 온도( $X_2$ ), 그리고 초기 pH( $X_3$ )을 독립변수로 선정하고, 종속변수로는 Na-X 제올라이트에 의한 Sr 이온의 흡착량으로 한 완전 2차식을 도출하였다. 도출된 반응모델은 결정계수는 0.9937과 수정 결정계수가 0.9823으로 1에 근사한 값을 갖는 것으로 나타났으며, 도출된 반응모델은 Sr 이온의 흡착량에 매우 근접하게 결과를 도출할 수 있었다. 또한 반응모델의 주효과 인자는 pH, 농도, 그리고 온도의 순으로 효과가 작아지는 것으로 사료된다.

#### REFERENCES

- Box, G. E. P., Wilson, K. B., 1951, On the experimental attainment of optimum conditions, *J. R. Statist. Soc. A*, 13, 1-45.
- 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, *Int. J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 117-134.
- El-Kamash, A. M., 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.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Über die adsorption in lasungen, *J. Phy. Chem.*, 57, 385-470.
- Ha, J. C., Song, Y. J., 2015, An Investigation of awareness on the Fukushima nuclear accident and radioactive contamination, *J. Rad. Prot. Res.*, 41, 7-14.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second-order model for sorption process, *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., McKay, G., 2000, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review, *Sep. Purif. Methods*, 29, 189-232.
- Hollman, G. G., Steenbruggen, G., Janssen-Jurkovicova, M., 1999, A Two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel*, 78, 1225-1230.
- 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.
- Kim, Y., Kim, K. M., Jung, H. J., Kang, H. D., Kim, W., Doh, S. H., Kim, D. S., 2005, Characteristics of sediment compositions and Cs adsorption on marine sediment near wuljin nuclear power plant, *Economic Environ. Geology*, 38, 689-697.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38,

- 2221-2295.
- 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. Intern.*, 24, 1331-1341.
- 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. Intern.*, 23, 1987-1998.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2015b, Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A : Adsorption isotherm and kinetics, *J. Environ. Sci. Intern.*, 24, 151-162.
- 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, I. H., 2007, Nuclear energy in the future-vision and development, *Nucl. Ind.*, 27, 2-25.
- Lee, M. G., Lee, D. H., Oh, Y. H., Ahn, B. J., 1997, Removal characteristics of heavy metal by Na-P1 zeolite synthesized from coal fly ash, *J. Environ. Sci. Intern.*, 1, 167-175.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W. S., Choi, S. J., 2011, Removal of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM), *Desalination*, 276, 336-346.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2007, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*, *Chem. Eng. Process*, 46, 1020-1029.
- Mimura, H., Akiba, K., 1993, Adsorption behavior of cesium and strontium on synthetic zeolite P, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 30, 436-443.
- Sinha, P. K., Panicker, P. K., Amalraj, R. V., Krishnasamy, V., 1995, Treatment of radioactive liquid waste containing cesium by indigenously available synthetic zeolites: A Comparative study, *Waste Manage.*, 15, 149-157.
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plečaš, I., 2007, Removal of  $\text{Cs}^{1+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  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.
- Xu, H., Sun, L. P., Shi, Y. Z., Wu, Y. H., Zhang, B., Zhao, D. Q., 2008, Optimization of cultivation conditions for extracellular polysaccharide and mycelium biomass by *Morchella esculenta* As51620, *Biochem. Eng. J.*, 39, 66-73.