

ORIGINAL ARTICLE

## 석탄비산재로 합성한 Na-A 제올라이트의 $\text{Ca}^{2+}$ 와 $\text{Mg}^{2+}$ 이온교환 성능평가

이창한 · 이민규<sup>1)\*</sup>

부산가톨릭대학교 환경행정학과, <sup>1)</sup>부경대학교 화학공학과

### Evaluation of Exchange Capacities of $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}$ ions by Na-A Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash

Chang-Han Lee, Min-Gyu Lee<sup>1)\*</sup>

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

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

#### Abstract

In this study, zeolite (Z-C1) was synthesized using a fusion/hydrothermal method from coal fly ash. The morphological structures of Z-C1 were confirmed to be highly crystalline with a cubic crystal structure. Exchange capacities of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions in a single and a mixed solution reached equilibrium within 120 min. The exchange kinetics of these ions were well predicted by the pseudo-second-order rate equation. The exchange isotherms of the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions matched the Langmuir isotherm better than the Freundlich isotherm. The maximum cation exchange capacities ( $q_m$ ) obtained by the Langmuir isotherm model were 2.11 mmol/g (84.52 mg/L) and 1.13 mmol/g (27.39 mg/L) for the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions, respectively.

**Key words** : Adsorption, Ion exchange, Zeolite, Coal fly ash, Kinetic, Isotherm

#### 1. 서론

최근 산업계에서 요구하는 대량의 에너지 수요에 대응하기 위하여 수력, 화력, 원자력 발전 등의 다양한 에너지원이 이용되고 있다. 특히, 화력발전의 경우, 원료로 사용되는 석탄을 전세계에서 매년 약 750억 톤(2012년 기준) 이상 소비하고 있으며, 국내소비량은 약 16.5억 톤(2.2%)을 차지하고 있다. 석탄의 연소 과정에서 연소된 석탄의 5-20%가 비산재로 발생된다. 이렇게 발생하는 비산재는 시멘트, 콘크리트 혼화제 및 토양안정제로 처

리 및 재활용해 왔으나, 최근 다양한 연구에서 비산재의 부가가치를 높이기 위해 유가금속회수, 촉매지지체, 제올라이트 합성 등의 방법을 모색하고 있다(Shin et al., 2014; Yao et al., 2015).

일반적으로 제올라이트는 고온, 산성 및 부식성 등에 안정한 물리화학적 특성을 가지고 있으며, 높은 이온 교환 용량과 특정 양이온에 대한 선택성으로 인해 흡착 및 분리 공정에 적용이 가능하다(Xue et al., 2014). 따라서 최근에는 석탄 비산재를 이용하여 천연 제올라이트보다 흡착성능 및 이온교환능력이 우수하면서 상대적으로

Received 26 June, 2018; Revised 1 August, 2018;

Accepted 16 August, 2018

\*Corresponding author: Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48574, 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.

가격이 저렴한 제올라이트를 합성함으로써 상업용 제올라이트를 대신할 수 있는 대체품을 개발하고자 하는 다양한 연구가 시도되고 있다(Hollman et al., 1999; Molina and Poole, 2004; Tanaka and Fujii, 2009).

Querol et al.(2002)은 비산재로부터 수열합성법을 이용하여 Na-A, Na-X, Na-P1 등의 다양한 제올라이트를 합성할 수 있었다고 하였으며, Apiratikul and Pavasant(2008)은 석탄비산재로부터 합성된 제올라이트를 이용하여 제올라이트 구조 및 표면특성에 따른 금속이온 흡착량을 비교에서 단일 용액 중 Cu, Cd 및 Pb 이온의 최대 이온교환량은  $Pb^{2+}$  (2.03 mmol/g) >  $Cu^{2+}$  (1.43 mmol/g) >  $Cd^{2+}$  (0.87 mmol/g) 순이라고 제시한 바 있다. Hui et al.(2005)가 석탄비산재로부터 합성된 제올라이트 4A를 이용한 혼합 중금속 이온 용액에서 Cr (0.80 mmol/g)  $\geq$   $Cu^{2+}$  (0.79 mmol/g) >  $Zn^{2+}$  (0.47 mmol/g) >  $Co^{2+}$  (0.23 mmol/g) >  $Ni^{2+}$  (0.15 mmol/g) 이온 순이며, 총 이온교환량은 2.44 mmol/g이라고 보고 하였다.

LTA (Linde Type A) 구조를 가지는 Na-A 제올라이트는 중금속 제거뿐만 아니라 높은 양이온 교환능력을 가지고 있어 경도 제거 및 연수화를 위한 첨가제로서 폭 넓게 사용되고 있다(Le VanMao et al., 1994). Thomas et al.(1982)과 Costa et al.(1988)은 제올라이트를 사용하여 용액 중의  $Ca^{2+}$ 를 짧은 접촉 시간 내에 흡착할 수 있었으며, 저온의 조건에서  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 가 동시에 존재할 경우에 Na-A 제올라이트에 의한  $Mg^{2+}$ 의 제거효율 및 이온교환속도는  $Ca^{2+}$ 에 비해 크게 떨어진다고 하였다. Ahan and Oh(2003a)은 천연 제올라이트(clinoptilolite)를 이용한 고농도  $Ca^{2+}$  이온의 제거시 공존이온( $Na^+$ 와  $K^+$ ) 비율이 감소하면  $Ca^{2+}$  흡착량은 0.08 ~ 0.30 mmol/g으로 증가하며,  $Ca^{2+}$  이온의 등온흡착량은 Langmuir 흡착등온식에 잘 부합된다고 보고하였다(Ahan et al., 2003b). Wibowo et al.(2017)은 천연 제올라이트(clinoptilolite)를 이용한 해수내의 이온제거에서 염도에 따라 흡착량이 증가한다고 보고하였다. Qin et al. (2010a)은 Ca-Selectively zeolite에 의한  $Ca^{2+}$  이온 제거 시 흡착량은 2.62 mmol/g이라고 하였다. 또한, Ca-Selectively zeolite의 흡착은 흡착시간이 약 70분에서 흡착평형에 도달하며, 흡착속도는 화학적인 이온교환에 기인하는 유사 2차 속도식에 의해 잘 묘사된다고 하였

다(Qin et al, 2010b). Xue et al.(2014)은 메조기공의 Na-A 제올라이트를 이용한  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온의 제거는 Na-A 제올라이트의 공극 내에  $Na^+$  이온과 이온교환에 의해 진행되며, 이 때  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온 교환량이 각각 1.39 ~ 1.53와 0.05 ~ 0.38 mmol/g이라고 하였다.

본 연구에서는 석탄 비산재로부터 합성한 Na-A 제올라이트를 이용하여  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온에 대한 이온교환 성능을 평가하여 연수화 등을 위한 흡착제로 활용에 있어 기초자료를 제시하고자 하였다.  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 의 이온교환 성능은 흡착속도(유사 2차 흡착속도식)과 등온흡착량(Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식)을 비교하여 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 흡착제는 화력발전소의 전기집진기에서 포집된 석탄비산재를 이용하여 합성된 Na-A 제올라이트를 사용하였으며, 다음의 절차에 따라 제올라이트를 합성하였다. 석탄비산재에  $Al_2O_3$  첨가하여  $SiO_2/Al_2O_3$ 의 몰비를 1:1.5로 조절하고, 이 시료와  $Na_2CO_3$ 을 1:1.2로 혼합하여 800℃에서 1시간 동안 용융시킨 후 수 용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트(이하 Z-C1로 표기함)를 제조하였다.

흡착제로 사용된 제올라이트의 화학적 조성은 XRF (X-Ray fluorescence spectrometer, Shimadzu, XRF-1700)을 이용하여 분석하였고, 비산재와 Z-C1의 결정구조는 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX2100H)를 사용하여 분석하였다. 또한 비드의 표면구조는 SEM (Scanning Election Microscope, Philips, XL20)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2. 실험방법

$Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온의 표준용액은 대정화학(주)의 시약급의  $CaCl_2$ 와  $MgCl_2$ 를 구입하여 1,000 mg/L의 모액으로 제조하여 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온교환은 회분식으로 수행하였으며, 흡착시간에 대한 실험은 500 mL의 삼각플라스크에서 pH를 5로 조절한 100 mg/L의  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온 용액을 각각 200 mL를 넣고 제올라이트 0.2 g을 넣은 후 온도 30℃로 조절된 수평진탕기(Hanbaek, HB-201SF)를 사용하여

200 rpm으로 교반하면서 4시간 동안 수행하였다. 흡착 실험은 10~30분 간격으로 5 mL의 시료를 채취해서 10,000 rpm에서 10분간 원심분리시켜 상등액을 회석하여 ICP-OES (HORIBA, JY ACTIVA)로 분석하였다. 등온흡착량에 대한 실험은 흡착시간에 대한 실험과 제올라이트 주입량, 온도 및 pH 조건은 동일하게 고정한 조건에서 500 mL의 삼각플라스스크에서 10 ~ 1000 mg/L의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온 용액 200 mL를 넣고 수평진탕기 내에서 200 rpm으로 교반하면서 2시간 동안 수행한 후 시료를 채취하여 농도를 분석하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl (Samchun, EP)와 0.1 M NaOH (Samchun, EP)으로 조절하였으며, pH meter (Istek, AJ-7724)를 통해 용액의 pH를 측정하였다.

흡착제에 흡착된 이온의 흡착량(q<sub>e</sub>)은 다음과 같이 계산하였다.

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

여기서 q<sub>e</sub>는 평형 흡착량(mg/g), C<sub>0</sub>는 초기농도(mg/L), C<sub>e</sub>는 평형농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 흡착제의 양(g)이다.

흡착제상에서 이온교환에 의한 Na<sup>+</sup> 이온의 탈착량(q<sub>d</sub>)은 흡착평형에 도달한 후 흡착제로부터 탈착된 Na<sup>+</sup> 이온의 평형농도와 비례한다고 가정하고 계산하였다.

$$q_d = \frac{(C_{Nae} - C_{Na0}) V}{m} \quad (2)$$

여기서 q<sub>d</sub>는 평형 탈착량(mg/g), C<sub>Na0</sub>는 Na<sup>+</sup> 이온의 초기농도(mg/L), C<sub>Nae</sub>는 Na<sup>+</sup> 이온의 평형농도(mg/L)이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 비산재를 이용한 제올라이트 합성

Fig. 1은 석탄비산재로 합성된 Z-C1의 XRD 패턴 및 SEM 이미지를 나타낸 것이다. Fig. 1 (a)에서 Z-C1의 XRD 피크는 2θ가 7.18~34.18의 범위에서 Na-A 제올라이트의 특징을 나타내는 XRD 피크를 나타내었다. 이

지점의 XRD 피크는 Fig. 1 (b) JCPDS Card의 Na-A 제올라이트 (LTA)의 피크와도 일치하였다. 또한, 비산재와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용한 Lee and Park(2011)의 결과에서 제시한 합성 제올라이트와도 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 1 (a)에서 보듯이 Na-A형 제올라이트가 가지는 정육면체의 결정구조를 확인할 수 있었으며, 이 결과로부터 Na-A 제올라이트가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

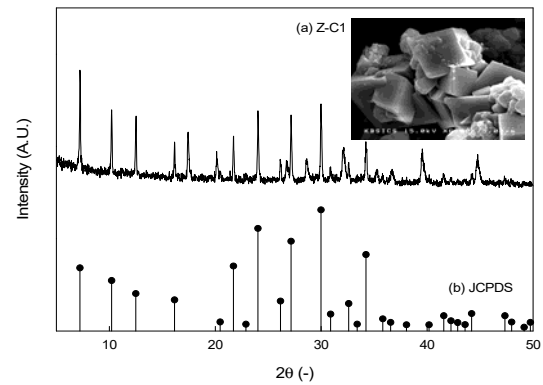


Fig. 1. XRD patterns and a SEM image of Z-C1.

#### 3.2. 흡착시간의 영향

Fig. 2은 100 mg/L의 초기 농도 및 pH 5로 일정하게 하고 (a) Ca<sup>2+</sup> (2.50 mmol/L)와 Mg<sup>2+</sup> (4.11 mmol/L) 단일용액과 b) Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 혼합용액(2.50 mmol/L 및 4.11 mmol/L)의 접촉시간에 따른 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Na<sup>+</sup> 농도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2의 (a)에서 보듯이 흡착시간이 30분까지는 이온교환되면서 용액 중 Na<sup>+</sup> 농도는 증가하고, Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 농도는 모두 감소하는 경향을 보인다. 흡착시간이 60분에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 농도가 각각 2.34 mmol/L에서 0.08 mmol/L 및 4.28 mmol/L에서 2.51 mmol/L로 감소되며, 이에 비례하여 Na<sup>+</sup> 농도는 각각 0.12 mmol/L에서 5.01 mmol/L 및 0.05 mmol/L에서 4.14 mmol/L로 증가한 후 평형에 도달하는 경향을 보인다. 그러나, Fig. 2의 (b)의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 혼합용액에서는 Ca<sup>2+</sup> 농도는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액의 결과와 유사하게 감소하는 경향을 보였지만, 흡착시간이 60분에서 Ca<sup>2+</sup> 농도는 각각 2.39 mmol/L에서 0.16 mmol/L로 감소되지만, Mg<sup>2+</sup> 농도는 3.87 mmol/L에서 3.76 mmol/L로 거의 감소되지 않는다. 또한, Na<sup>+</sup> 농도의 증가폭은 Ca<sup>2+</sup> 단일용액보다는 약간 높게 나타났다. 이 결과로

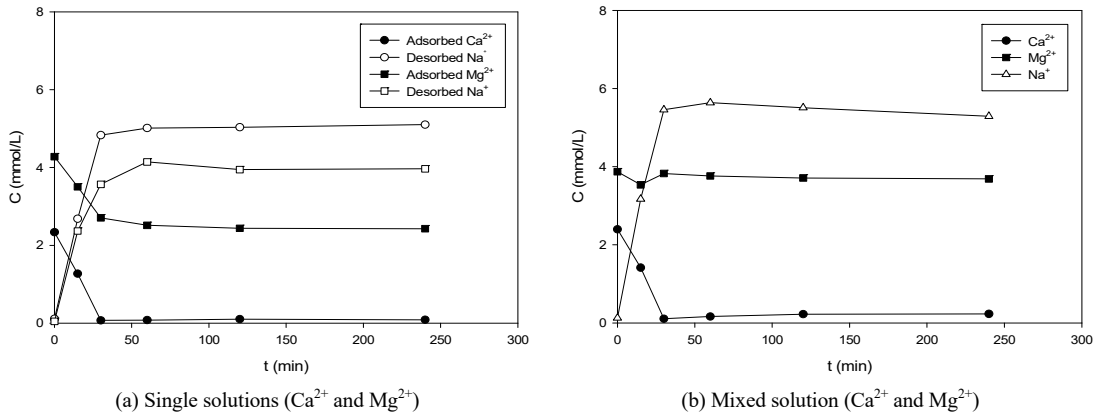


Fig. 2. Effect of contact time on adsorption of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions and desorption of Na<sup>+</sup> ion by Z-C1.

부터 Na<sup>+</sup> 농도는 0.13 mmol/L에서 5.64 mmol/L로 증가하는 것은 Mg<sup>2+</sup> 보다는 Ca<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup>의 이온교환에 의한 것이라 판단된다. Fig. 2 (a)의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액과 Fig. 2 (b)의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 혼합용액에서 모두 접촉시간이 60분 이후에는 이온교환이 거의 평형에 도달하였다.

3.3. 흡착속도 해석

Z-C1에 의한 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 이온교환 속도를 알아보기 위하여 유사 2차 속도식에 적용하여 비교하였다.

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{3}$$

여기서, k<sub>2</sub>는 유사 2차 속도상수(g/mmol/min)이다.

Fig. 2의 결과를 정량적으로 비교하기 위하여 유사 2차 속도식을 이용하여 이온교환 속도상수와 예측된 결과를 Fig. 3과 Table 1에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 각 이온들의 흡착속도에 대한 실험값(q<sub>t</sub>)과 유사 2차 속도식에 의해 계산값이 거의 근접하는 경향을 보였다. Fig. 3 (a), (b) 및 (c)에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 이온교환에 의한 Na<sup>+</sup>의 탈착속도는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 흡착속도에 비례하여 감소하는 경향을 보였다. 하지만, 흡착시간이 30분이상 경과한 흡착평형 조건에서 Na<sup>+</sup> 이온의 탈착량은 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액보다 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 혼합용액에서 약간 증가하였다. 또한, Table 1에서 나타난 것과 같이 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 혼합용액에서 Mg<sup>2+</sup>의 r<sup>2</sup> 값이 0.8656인 것을 제외하면, Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액 및 혼합용액의 조

Table 1. Kinetic model parameters for cation exchange of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions by Z-C1

Parameter		Pseudo-2 <sup>nd</sup> order					
Ion	C (mg/L)	T (K)	q <sub>e,exp</sub> (mmol/g)	k <sub>2</sub> (g/mmol/min)	q <sub>e,cal</sub> (mmol/g)	r <sup>2</sup>	
Single solutions	Adsorbed Ca <sup>2+</sup>	100	303	2.25	0.0531	2.35	0.9961
	Desorbed Na <sup>+</sup>			5.10	0.0272	5.27	0.9977
	Adsorbed Mg <sup>2+</sup>	100	303	1.85	0.0446	1.96	0.9960
	Desorbed Na <sup>+</sup>			3.97	0.0500	4.07	0.9982
Mixed solution	Adsorbed Ca <sup>2+</sup>	100	303	2.17	0.0430	2.29	0.9926
	Adsorbed Mg <sup>2+</sup>			0.18	0.1440	0.20	0.8656
	Desorbed Na <sup>+</sup>			5.29	0.0807	5.43	0.9967

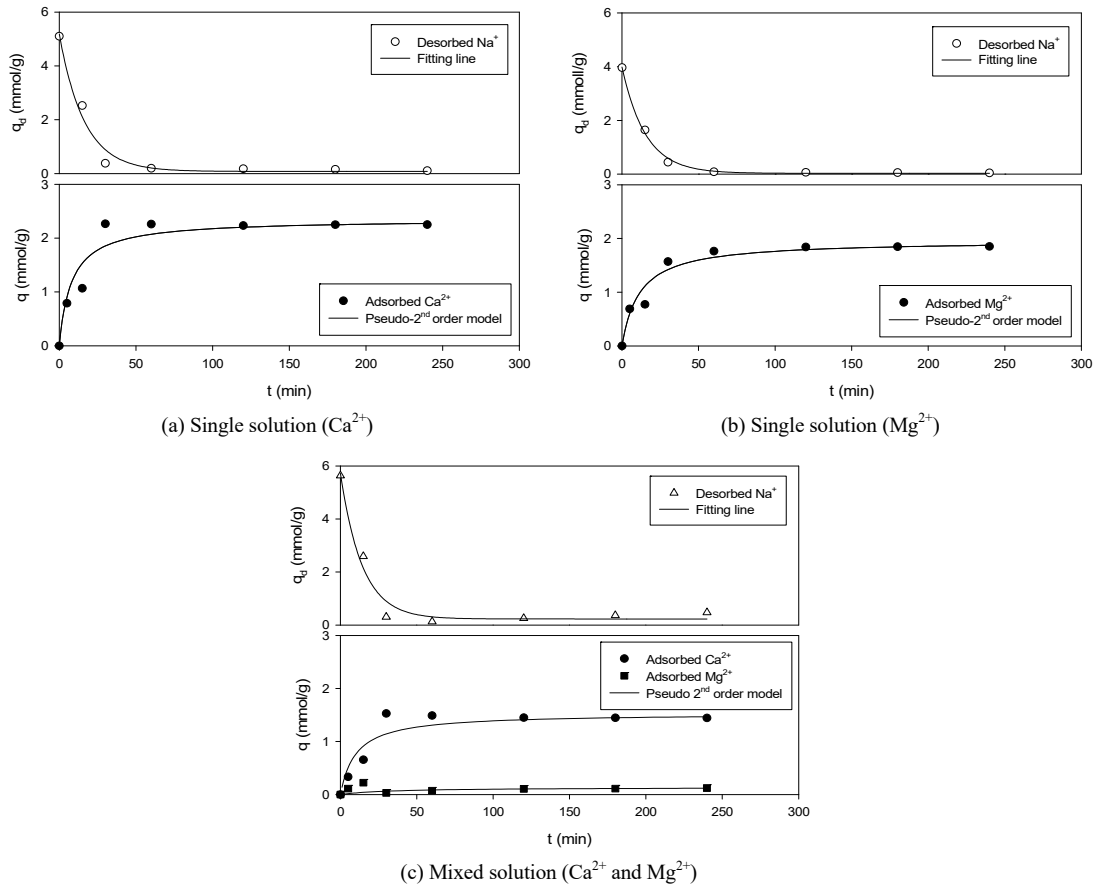
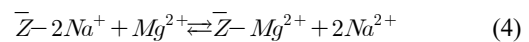
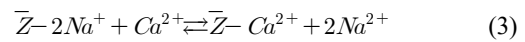


Fig. 3. Effect of contact time on cation exchange capacities of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions by Z-C1.

건에 따라 약간의 차이는 있지만  $r^2$  값이 0.9926~0.9982인 높게 나타나는 상관관계를 보였다. Erten-Kaya and Cakicioglu-Ozkan(2012)는 본 결과와 유사하게 Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 Ce<sup>3+</sup>의 이온교환에서도 유사 2차 반응속도 식에 의해 잘 예측되며, 본 연구에서 용액 중의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 제올라이트 내부의 Na<sup>+</sup>와 이온교환 되어 화학흡착의 특성을 보인다고 판단되었다.

### 3.4. 이온교환의 영향

Yu and Kummer(1967)에 제시된 beta alumina의 평형상태의 이온교환에 대한 화학양론적인 관계로부터 Z-C1( $\bar{Z}-2Na^+$ )에 의한 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 흡착을 Na<sup>+</sup>와 이온교환 관계를 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



식 (3)과 식 (4)의 관계부터 1 mol의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이 이온교환된다면, 2 mol의 Na<sup>+</sup>가 탈착되어 용액 중으로 용출된다고 할 수 있다. 따라서, Fig. 3의 (a)와 (b) Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온교환량은 각각 2.25 mmol/g와 1.85 mmol/g이었으며, 이 조건에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>에 의해 탈착된 Na<sup>+</sup>는 각각 5.10 mmol/g와 3.97 mmol/g이었다. Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액인 경우, 흡착과 탈착되는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> 몰비가 약 2.2 ~ 2.3으로 이온교환된다는 것을 알 수 있었다. 그러나, Fig. 3의

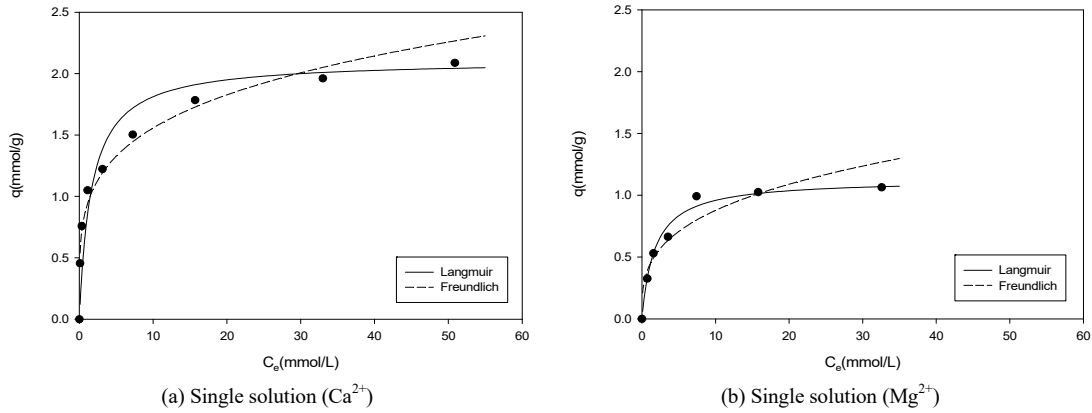


Fig. 4. Adsorption isotherm for cation exchange capacities of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions by Z-C1. (zeolite = 0.2g/0.2L, temperature = 303 K, pH = 5).

(c)  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  혼합용액인 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  이온교환량은 각각 2.17 mmol/g와 0.18 mmol/g이며,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 에 의해 탈착된  $\text{Na}^+$ 는 각각 5.29 mmol/g이었다. 이 결과로부터  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 공존할 경우  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 경쟁하여 이온교환되며,  $\text{Mg}^{2+}$ 보다  $\text{Ca}^{2+}$ 의 선택도가 10 배이상 높은 경향을 보였다. 또한, 이온교환에 따라 흡착과 탈착되는  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  몰비가 약 2.4로서  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  단일용액에 비해 약간 증가하는 경향을 보였다.  $\text{Ca}^{2+}$  보다 강한  $\text{Mg}^{2+}$  이온화 경향은  $\text{Mg}^{2+}$  이온이 Na-A 제올라이트의 기공 확산의 저항으로 작용하며,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$  이온이 공존하는 용액에서 Na-A 제올라이트 내의 제한된 교환 지점에서 경쟁적으로 이온교환이 일어난다는 보고(Coker and Rees, 2005)와 일치하며, 본 연구에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 는  $\text{Na}^+$ 와 일정한 몰비로 이온교환되지만,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 공존할 경우  $\text{Mg}^{2+}$ 에 비해  $\text{Ca}^{2+}$ 가 높은 선택성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 순수한 물질로부터 합성한 제올라이트를 이용한  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  이온 흡착 실험에서  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  이온이 공존할 경우,  $\text{Ca}^{2+}$  이온교환량이  $\text{Mg}^{2+}$  이온에 비해 3배 이상 높게 나타났다는 보고(Xue et al., 2014)와도 일치한다.

### 3.5. 흡착 등은 해석

본 연구에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 등온실험 결과를 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에 적용시켜 최대 흡착량을 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 상수로 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미한다.  $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

$\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 등온 흡착실험 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 이 실험자료를 식 (3)와 (4)에 대입하여 얻은 등온흡착시의 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 것과 같이 Langmuir 등온식에 적용한 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 흡착에 대한 결정계수( $r^2$ )는 각각 0.9965와 0.9934를 나타내었다. Freundlich 등온식에 적용한 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 흡착에 대한  $r^2$  값은 0.9749와 0.8965를 나타내었다. 이 결과로부터  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의

**Table 2.** Isotherm parameters for cation exchange of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions by Z-C1

Ions	Diameter (Å)	Langmuir			Freundlich		
		q <sub>m</sub> (mmol/g)	K <sub>L</sub> (L/mmol)	r <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mmol/g)	r <sup>2</sup>
Ca <sup>2+</sup>	2.00	2.1090	0.6102	0.9965	4.3361	0.9158	0.9749
Mg <sup>2+</sup>	2.62	1.1271	0.5682	0.9934	3.2033	0.4275	0.8965

흡착은 Freundlich 등온식 보다는 Langmuir 등온식에 의해 더 잘 예측된다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 석탄비산재로 합성된 Z-C1은 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 공극에서 단층흡착 및 화학흡착으로 진행된다고 판단된다. 또한, Langmuir 등온식으로부터 구한 최대 이온교환량(q<sub>m</sub>)은 Ca<sup>2+</sup>가 2.11 mmol/g (84.52 mg/L) 및 Mg<sup>2+</sup>가 1.13 mmol/g (27.39 mg/L)이었다. Ca<sup>2+</sup>의 q<sub>m</sub>가 Mg<sup>2+</sup>에 비해 약 2배 정도 높게 나타났으며, 이 결과는 수화된 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온의 크기가 각각 2.00 Å과 2.62 Å로서 Na-A 제올라이트(Z-C1)의 공극 4.2 Å보다 작아 이온교환이 진행되지만, Mg<sup>2+</sup> 이온이 Ca<sup>2+</sup> 이온에 비해 크기 때문에 흡착될 때 저항으로 좀 더 크게 작용한 것으로 사료된다. Hui et al.(2005)이 보고한 비산재로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 혼합 중금속 이온(Co, Cr, Cu, Zn 및 Ni 이온)의 흡착에서 수화된 금속이온의 크기에 따라 Cu (4.19 Å) > Co (4.23 Å) > Zn (4.30 Å)와 같이 이온교환량의 차이를 보인다는 결과와도 유사한 경향을 보였다. Xue et al.(2014)는 순수한 물질로부터 합성한 메조기공(20 ~ 100 Å)의 제올라이트를 이용한 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 흡착에서 Langmuir 등온흡착식에 의한 q<sub>m</sub>이 각각 1.74 ~ 3.11 mmol/g와 1.55 ~ 2.79 mmol/g이라고 하였으며, 본 연구 결과와 유사하게 Mg<sup>2+</sup> 보다는 Ca<sup>2+</sup>의 흡착량이 높게 나타났다. 비산재로부터 합성된 Na-A 제올라이트(Z-C1)와 기존 문헌(Qin et al., 2010a; Xue et al., 2014)에 제시된 순수한 물질로 합성한 제올라이트와 거의 유사한 범위의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온 교환성능을 나타내었으며, 이 결과로부터 석탄비산재와 같은 폐기물을 제올라이트로 합성하여 이온교환제 또는 흡착제로서 적용될 수 있을 것이라 판단된다.

**4. 결론**

본 연구에서는 석탄비산재로부터 Na-A 제올라이트(Z-C1)를 합성하였고, 이 제올라이트의 양이온 교환능

력을 정량화하기 위하여 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 흡착속도(유사 2차 속도 모델)와 등온흡착량(Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식)을 다음과 같이 얻을 수 있었다.

Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액과 혼합용액에서 양이온교환은 접촉시간이 30분에서 거의 평형에 도달하였다. 이온교환 속도는 유사 2차 반응속도식에 의해 잘 예측할 수 있었다. Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 흡착량이 각각 2.25 mmol/g와 1.85 mmol/g으로서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> 몰비가 약 2.2 ~ 2.3으로 이온교환된다는 것을 알 수 있었다. Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 혼합용액에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 흡착량은 2.35 mmol/g로서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 단일용액 보다는 약간 증가하였다. 또한, Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 공존할 경우 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 경쟁하여 이온교환되며, Mg<sup>2+</sup>보다 Ca<sup>2+</sup>의 선택도가 높게 나타났다.

Langmuir 등온식으로부터 구한 최대 이온교환량(q<sub>m</sub>)은 Ca<sup>2+</sup>가 2.11 mmol/g (84.52 mg/L) 및 Mg<sup>2+</sup>가 1.13 mmol/g (27.39 mg/L)이었다. Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 이온교환량은 Freundlich 등온식 보다는 Langmuir 등온식에 의해 더 잘 예측되었으며, Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 양이온교환은 Z-C1의 공극에서 존재하는 Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup>가 약 2배의 등몰비로 이온교환이 되며 단분자층 흡착의 특성을 가진다고 판단된다. 석탄비산재로부터 합성한 Na-A 제올라이트는 우수한 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온 교환성능을 가지는 이온교환제로서 경제성을 가질 수 있을 것이라 판단된다.

**감사의 글**

본 논문은 2016년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 과제이며, 이에 감사드립니다.

**REFERENCES**

Ahan, B. G., Oh, J., 2003a, Concentrated calcium ion removal using natural zeolites: kinetics and isotherm, J. Kor. Soc. Wat. Waste., 17, 113-120.

- Ahan, B. G., Oh, J., 2003b, Concentrated calcium ion removal using natural zeolites: effects of coexisting cations and regeneration, *J. Kor. Soc. Wat. Waste.*, 17, 435-443.
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008, Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  using modified zeolite from coal fly ash, *Chem. Eng. J.*, 144, 245-258.
- Coker, E. N., Rees, L.V.C., 2005, Kinetics of ion exchange in quasi-crystalline aluminosilicate zeolite precursors, *Microporous Mesoporous Mater.*, 84, 171 - 178.
- Costa, E., de Lucas, A. M., Uguina, A., Ruiz, J. C., 1988, Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1291 - 1296.
- Erten-Kaya, Y., Cakicioglu-Ozkan, F., 2012, Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 701-706.
- 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.
- 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.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.*, 127, 89-101.
- 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, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 33, 301-316.
- Le VanMao, R., Vu, N.T., Xiao, S., Ramsaran, A., 1994, Modified zeolites for the removal of calcium and magnesium from hard water, *J. Mater. Chem.* 4, 1143 -1147.
- Molina, A., Poole, C., 2004, A Comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Mine. Eng.*, 17, 167-173.
- Qin, C., Wang, R., Ma, W., 2010a, Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-Selective zeolite, *Desalination*, 259, 156-160.
- Qin, C., Wang, R., Ma, W., 2010b, Characteristics of calcium adsorption by Ca-Selectivity zeolite in fixed-pH and in a range of pH, *Chem. Eng. J.*, 156, 540-545
- Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., 2002, Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *Int. J. Coal Geol.*, 50, 413-423.
- Shin, J. Y., Han, S. J., Wee, J. H., 2014, Leaching property of coal fly ash using water as the solvent and its carbonation performance, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 36, 198-205.
- Tanaka, H., Fujii, A., 2009, Effect of string on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolies by two-step process, *Adv. Powd. Tech.*, 20, 473-379.
- Thomas, E. C., William, A. C., Anthony, C. S., Brandon, H.W., 1982, Zeolite A hydrolysis and degradation, *Environ. Sci. Tech.*, 16, 344-350.
- Xue, Z., Li, Z., Ma, J., Bai, X., Kang, Y., Hao, W., Li, R., 2014, Effective removal of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions by mesoporous LTA zeolite, *Desalination*, 341, 10-18.
- Yao, Y. Y., Kummer, J. T., 1967, Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 209, 2453-2475.
- Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., Xi, Y. Q., 2015, A Comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth Sci. Rev.*, 141, 105-121.
- Wibowo, E., Rokhmat, M., Khairurrijal, S., Abdullah, M., 2017, Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics, *Desalination*, 409, 146-156.