

ORIGINAL ARTICLE

석탄비산재로부터 합성한 제올라이트를 이용한 유가금속이온의 흡착속도 및 등온 해석

안갑환 · 이창한 · 이민규^{1)*}

부산가톨릭대학교 환경행정학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Kinetics and Isotherm Analysis of Valuable Metal Ion Adsorption by Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash

Kab-Hwan Ahn, Chang-Han Lee, Min-Gyu Lee^{1)*}

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

¹⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

Abstract

In this study, zeolite (Z-C2) was synthesized using a fusion/hydrothermal method on coal fly ash (FA) discharged from a thermal power plant in the Ulsan area and then analyzed via scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The Z-C2 was characterized in terms of mineralogical composition and morphological analysis. The XRD results showed that its peaks had the characteristics of Na-A zeolite in the range of 2θ of 7.18~34.18. The SEM images confirmed that the Na-A zeolite crystals had a chamfered-edge crystal structure almost identical to that of the commercial zeolite. The adsorption kinetics of Cu, Co, Mn and Zn ions by Z-C2 were described better by the pseudo-second-order kinetic model more than by the pseudo-first-order kinetic model. The Langmuir model fitted the adsorption isotherm data better than the Freundlich model did. The maximum adsorption capacities of Cu, Co, Mn and Zn ions obtained from the Langmuir model were in the following order : Cu (94.7 mg/g) > Co (77.7 mg/g) > Mn (57.6 mg/g) > Zn (51.1 mg/g). These adsorption capacities are regarded as excellent compared to those of commercial zeolite.

Key words : Adsorption, Zeolite, Metal ions, Coal fly ash, Kinetics, Fusion, Hydrothermal

1. 서론

최근 산업의 발달로 인하여 에너지 소비가 급격히 증가하고 있으며, 그에 따른 에너지 수요에 대응하기 위한 에너지원으로 화력 발전이 많이 이용되어 왔다. 화력발전의 원료로 사용되는 석탄은 연소되는 과정에서 다량의 비산재가 발생한다. 국내에서의 석탄재 발

생량은 2009년 기준으로 835만톤에 달하며 이 중에 비산재는 62.9%인 525만 톤이라고 보고하였다(Shin et al., 2014). 이러한 비산재는 주로 시멘트, 콘크리트 혼화제, 토양안정제 등으로 재활용 및 매립에 의해 처리되고 있다.

산업폐수에서 발생하는 폐수에서 활성탄, 활성 알루미나, 제올라이트 등의 흡착제를 이용하여 유가금

Received 5 December, 2017; Revised 9 January, 2018;

Accepted 9 January, 2018

*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.

속을 회수하고 있다. 이 흡착제 중 제올라이트는 자연 친화적이고, 열적 안정성을 가지고 있으며 이온교환 용량이 높아 산업적인 활용가치가 있다. 하지만, 제올라이트는 우수한 흡착능력에 비해 가격이 비싸기 때문에 폐자원을 이용하여 경제적으로 효율성을 가질 수 있는 제올라이트 합성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다(Hollman et al., 1999; Molina and Poole, 2004; Lee et al., 2015). Querol et al.(2002)은 기존 알카리 조건의 수열합성법을 개선하여 비산재를 이용한 제올라이트 합성법을 제시하였으며, Wang et al.(2006)은 호주 화력발전소의 비산재 내 포함된 SiO_2 와 Al_2O_3 를 원료로 제올라이트로 합성하여 저가의 흡착제로서 활용하였으며, Lee and Park(2011)은 한국 울산 지역에서 배출되는 소각재, 비산재 및 폐촉매를 이용하여 합성 제올라이트를 제조 및 결정화 특성을 제시하였다. Tanaka and Fujii(2009)는 비산재를 이용한 Na-A와 Na-X 제올라이트 합성시 합성물질의 수율을 증가시키기 위해 2단계 공정을 이용하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 1과 4.5인 조건에 Na-A와 Na-X 제올라이트를 합성하였다.

석탄계 비산재로부터 합성된 제올라이트(Apiratikul and Pavasant, 2008)와 비산재(Wang and Wu, 2006)를 이용한 중금속의 흡착량은 중금속 종류, 제올라이트 구조 및 표면특성에 따라 물리·화학적 상호관계에 의해 영향을 받는다고 하였다. Nibou et al.(2010)은 상업용 Na-A 제올라이트를 이용한 Zn 이온의 흡착 실험에서 흡착속도는 유사 2차 속도식에 잘 맞으며, Langmuir 흡착등온식에 의한 최대흡착량은 118.9 mg/g이라고 보고하였다. Smičiklas et al.(2007)은 천연 제올라이트인 clinoptilolite를 이용한 Co 이온 제거에 대해 연구하였는데 흡착량이 3.40 mg/g이라고 하였다. Hui et al.(2005)가 비산재로부터 합성된 제올라이트 4A를 이용한 혼합 중금속 이온(Co, Cr, Cu, Zn 및 Ni 이온)의 제거에서 흡착속도는 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 의해 잘 예측할 수 있다고 보고하였다. Apiratikul and Pavasant(2008)는 비산재로부터 합성한 제올라이트를 이용한 Cu, Cd 및 Pb 이온의 흡착속도는 유사 2차 속도식에 의해 잘 예측될 수 있으며, 초기 농도가 높은 조건에서는 intraparticle diffusion step에 의해 흡착속도가 제한된다고 하였다.

Langmuir 등온식에 의한 최대흡착량은 Pb (420.6 mg/g) > Cu (90.9 mg/g) > Cd (97.8 mg/g) 순이라고 제시한 바 있다.

본 연구에서는 울산지역 화력발전소에서 발생한 석탄계 비산재를 이용하여 제올라이트를 합성하였고, 합성된 제올라이트는 전자주사현미경(SEM : Scanning Election Microscope) 및 X선 회절분석기(XRD : X-Ray Diffractometer)를 이용하여 특성을 분석하였다. 합성 제올라이트는 반응온도에 따른 유가 금속(Cu, Co, Mn 및 Zn)의 흡착속도(유사 1차 및 2차 속도 모델)와 등온흡착량(Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식)을 평가하여 흡착제로서의 흡착성능을 정량적으로 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 흡착제는 울산 지역의 H사에 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 비산재(FA, fly ash)를 이용하였으며, 다음과 같이 제올라이트를 합성하였다. FA에 Al_2O_3 첨가하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비를 1:1.5로 조절하고, 이 시료와 Na_2CO_3 을 1:1.2로 혼합하여 800℃에서 1시간동안 용융시킨 후 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트(이하 Z-C2로 표기함)를 제조하였다.

흡착제로 사용된 제올라이트의 화학적 조성은 XRF (X-Ray Fluorescence spectrometer, Shimadzu, XRF-1700)을 이용하여 분석하였고, FA와 Z-C2의 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

중금속의 표준용액은 대정화학(주)의 시약급의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 구입하여 1,000 mg/L의 모액으로 제조하여 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 흡착 시간의 영향은 500 mL의 삼각플라스크에서 초기농도와 흡착제 농도를 각각 100 mg/L와 1 g/L하고, 온도와 pH를 각각 30℃와 5.0으로 조절한 후 150 rpm에서

4시간 동안 수행하였다. 흡착실험은 10~30분 간격으로 5 mL의 시료를 채취해서 10,000 rpm에서 10 분간 원심분리시켜 상등액을 희석하여 ICP-CES (HORIBA, JY ACTIVA)로 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. 온도의 조절을 필요로 하는 등온실험과 온도에 따른 속도실험에서는 온도조절 교반기를 이용하여 실험을 수행하였다.

흡착제에 흡착된 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 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 283, 293, 303 및 313 K로 온도 변화를 시켜 실험을 수행하였고, 온도는 Shaking incubater(Hanbaek, HB-201SF)를 사용하여 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비산재를 이용한 제올라이트 합성

Fig. 1은 FA, FA로 합성한 Z-C2 및 상용 제올라이트(Z-WK)의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 비산재의 XRD 피크는 2θ 값이 21.1, 36.7, 39.6의 Q(quartz)와 2θ 값이 25.7, 31.6 등의 M(mullite)에 해당하는 피크가 주로 나타났다. 하지

만, 용융/수열 합성에 의해 합성한 Fig. 1(b)의 Z-C2는 Q와 M의 피크는 소멸되고 2θ 가 7.18~34.18의 범위에서 Na-A 제올라이트의 특징을 나타내는 XRD 피크를 나타내었다. 이 지점의 XRD 피크는 표준물질로 분석한 Fig. 1(c)에서의 Z-WK의 피크와도 일치하였으며, Treacy and Higgins(2001)가 제시한 Na-A형 제올라이트($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27.4\text{H}_2\text{O}$)의 XRD 특성 피크의 위치와 동일한 위치에 나타났다. 또한, 비산재와 Na_2CO_3 를 이용한 Lee and Park(2011)의 결과에서 제시한 합성 제올라이트와도 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 2는 FA, Z-C2 및 Z-WK에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 비산재는 구형 또는 무정형의 입자들이 관찰되지만, 용융/수열합성에 의해 제올라이트 Z-C2로 합성되면서 Fig. 2(b)에서 보듯이 정육면체의 결정구조를 형성하였다. 또한, Fig. 2(b)의 Z-C2는 Fig. 2(c)의 Z-WK와 같은 상용 제올라이트와도 거의 유사한 결정구조를 나타내어 XRD 피크와 SEM 이미지에서 모두 Na-A 제올라이트가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

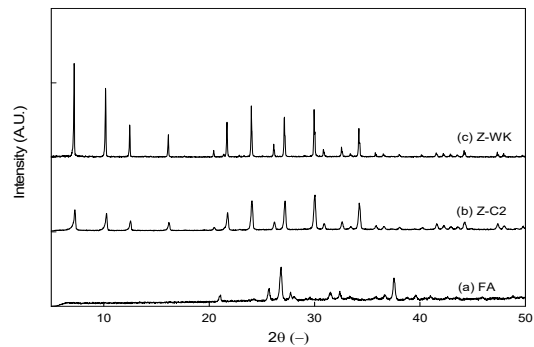


Fig. 1. XRD patterns of (a) FA, (b) Z-C2, and (c) Z-WK.

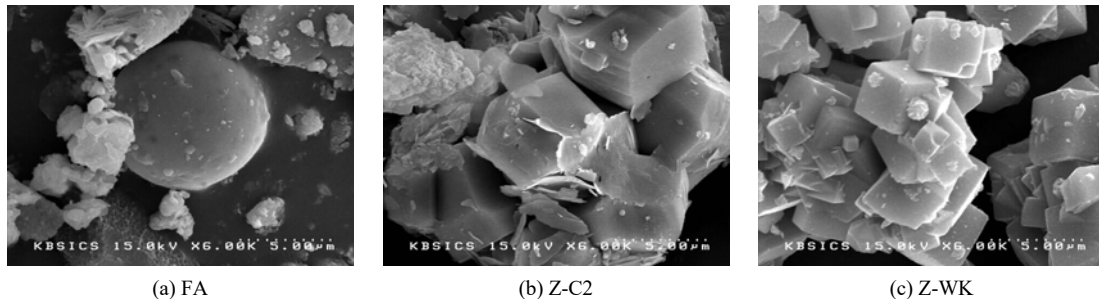


Fig. 2. SEM images of (a) FA, (b) Z-C2, and (c) Z-WK.

3.2. 흡착속도 해석

Z-C2에 의한 Co, Cu, Ni 및 Zn의 흡착 속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Lagergern, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

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).

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

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 3은 온도 변화에 따른 흡착 속도를 알아보기 위하여 pH 5, 초기농도 100 mg/L로 일정하게 하고 온도를 283, 293, 303 및 313 K로 달리하여 실험을 수행하여 시간에 따른 Co, Cu, Ni 및 Zn 이온의 흡착량(q)을 나타낸 것이다. Co, Mn과 Zn 이온은 약 180분 이상에서 흡착평형에 도달하였지만, Cu 이온은 약 120분에서 흡착평형에 도달하여 상대적인 흡착속도가 Co, Mn 및 Zn 이온에 비해 Cu 이온이 높게 나타났다. Fig. 3(b)에 나타낸 Cu 이온의 경우 283~313 K로 반응온도가 증가함에 따라 초기 흡착속도가 크게 증가한 후 흡착평형시간에서 일정해지는 경향을 보이며, 흡착량은 90.4~91.8 mg/g을 나타내었다. Fig. 3(a), Fig. 3(b) 및 Fig. 3(d)에 나타낸 Co, Mn 및 Zn 이온의 경우 Cu와 유사하게 반응온도에 따라 초기 흡착속도가

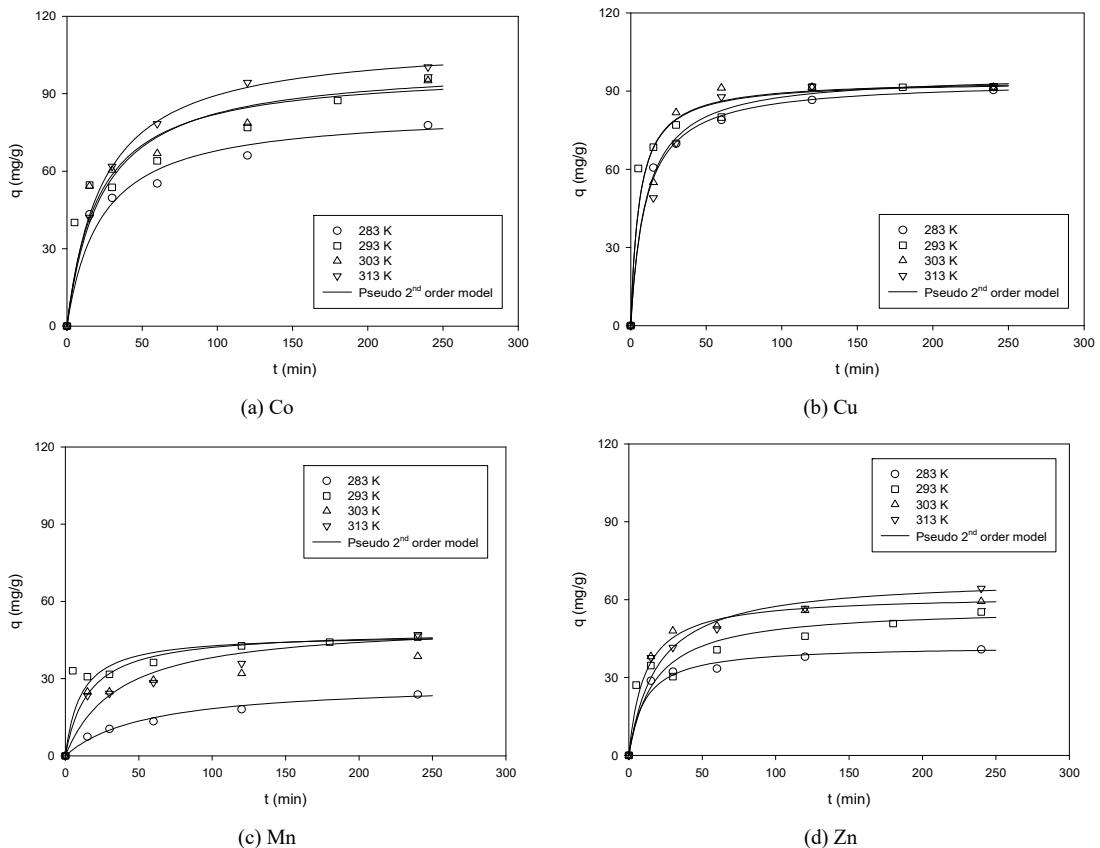


Fig. 3. Effect of temperature on adsorption capacity for the adsorption of metal ions by Z-C2.

증가하였지만, Co, Mn 및 Zn 이온의 흡착량은 반응온도에 따라 각각 77.8~100.4, 23.8~47.1 mg/g 및 38.0~56.1 mg/g로 차이를 보였다. Fig. 3(a)~Fig. 3(d)에서 Cu와 Co, Mn 및 Zn 이온의 흡착속도를 비교해 보면, Cu 이온이 경우 최대흡착량은 거의 일정하지만 반응온도에 따라 흡착속도만 증가하였다. 그러나 Co, Mn 및 Zn 이온은 반응온도에 따라 최대흡착량과 흡착속도가 동시에 증가하여 Cu 이온과 다른 경향을 보였다. Co, Mn 및 Zn 이온의 흡착량은 합성 제올라이트를 이용한 Zn 이온의 흡착에서 온도의 증가에 따라 흡착량이 증가한다는 결과(El-Kamash et al., 2005)와 유사한 경향을 보였다. 각 이온에 대한 흡착속도 실험의 결과를 식 (2)와 식 (3)에서 제시한 유사 1차와 유사 2차 속도식에 적용하여 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 각 이온들의 흡착속도에 대한 실험값($q_{e,exp}$)과 유사 1차와 유사 2차 속도식에 의한 예측값($q_{e,cal}$)을 비교해 보면, 유사 1차 속도식에 비해 유사 2차 속도식에 의해 계산된 $q_{e,cal}$ 이 $q_{e,exp}$ 에 더 근접하는 결과를 보였다. 또한, Table 1에서 나타난 것과 같이 이온의 종류에 따라 약간의 차이

는 있지만, r^2 의 값이 0.7406~0.9809인 유사 1차 속도식에 비해 r^2 의 값이 0.9828~0.9998인 유사 2차 속도식에서 더 높게 나타났다. 이 결과로부터 Co, Cu, Mn 및 Zn의 흡착속도는 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 의해 잘 예측됨을 확인할 수 있었다. Hui et al.(2005)가 비산재로부터 합성된 제올라이트 4A를 이용한 혼합 중금속 이온(Co, Cr, Cu, Zn 및 Ni 이온)의 제거에서 흡착속도는 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 의해 잘 예측할 수 있다는 결과와 Rahman et al.(2010)이 비산재로 합성한 NaA-X 합성 제올라이트를 이용하여 Sr 이온 흡착속도 실험 결과와도 일치하는 결과를 나타내었다.

3.3. 흡착 등온 해석

본 연구에서는 Co, Cu, Mn 및 Zn 이온의 등온실험 결과를 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식에 적용시켜 검토하였다.

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

Table 1. Kinetic model parameters for the adsorption of metal ions by Z-C2

Ion	Parameter		$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order			Pseudo second order		
	C (mg/L)	Temp. (K)		k_1 (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2
Co	100	283	77.82	0.0134	52.81	0.8597	0.00053	83.39	0.9925
		293	96.08	0.0107	63.97	0.8188	0.00048	99.33	0.9838
		303	95.10	0.0179	70.66	0.7406	0.00043	101.52	0.9893
		313	100.38	0.0225	86.24	0.9902	0.00038	110.80	0.9997
Cu	100	283	90.42	0.0237	54.89	0.9200	0.00107	94.01	0.9998
		293	91.65	0.0497	69.31	0.9207	0.00186	94.03	0.9992
		303	91.54	0.0787	86.97	0.9805	0.00185	94.34	0.9986
		313	91.76	0.0705	139.62	0.9812	0.00101	96.66	0.9982
Mn	100	283	23.84	0.0110	20.65	0.9669	0.00063	28.54	0.9828
		293	46.12	0.0164	24.06	0.7878	0.00198	47.29	0.9963
		303	46.70	0.0135	26.87	0.7458	0.00130	48.75	0.9946
		313	47.08	0.0100	34.73	0.8445	0.00052	52.13	0.9726
Zn	100	283	37.98	0.0522	35.25	0.9059	0.00216	42.28	0.9984
		293	45.92	0.0216	39.18	0.9013	0.00101	56.84	0.9884
		303	55.90	0.0550	55.55	0.9809	0.00150	61.73	0.9993
		313	56.61	0.0346	57.06	0.8616	0.00075	68.55	0.9963

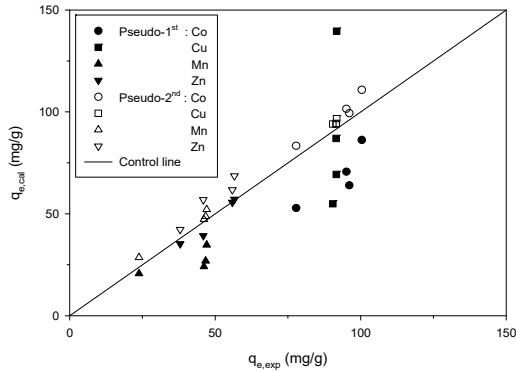


Fig. 4. Comparison of experimental data ($q_{e,exp}$) and theoretical data ($q_{e,cal}$) evaluated from kinetic models.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

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).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

여기서, K_F 는 Freundlich 상수로 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.

등온 흡착실험을 통하여 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 이들 데이터를 식 (4)와 (5)에 대입하여 얻은 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 것과 같이 Co, Cu, Mn 및 Zn 이온의 흡착은 Langmuir 등온식에 적용한 경우 각 이온에 따라 약간의 차이는 보이지만 r^2 값은 0.9819-0.999의 범위를 나타내었다. Freundlich 등온식에 적용한 경우는 Co와 Mn 이온의 r^2 값이 각각 0.8013과 0.9112이므로 Cu와 Zn 이온의 r^2 값인 0.5661과 0.6258에 비해 상대적으

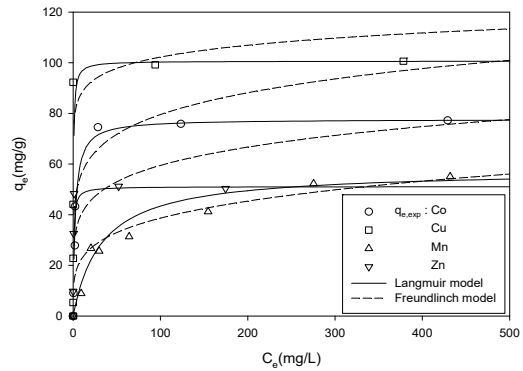


Fig. 5. Adsorption isotherm for the adsorption of metal ions by Z-C2 (zeolite = 0.2g/0.2L, temperature = 303 K, pH = 5).

로 높은 값을 나타내었지만 Langmuir 등온식의 r^2 값보다는 매우 낮게 나타났다. 이 결과로부터 Co, Cu, Mn 및 Zn 이온의 등온흡착량은 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. 또한, Langmuir 등온식으로부터 구한 최대흡착량은 Cu (94.7 mg/g) > Co (77.7 mg/g) > Mn (57.6 mg/g) > Zn (51.1 mg/g) 순으로 높게 나타났다. 이는 Hui et al.(2005)가 비산재로부터 합성한 제올라이트 4A의 혼합 중금속 이온(Co, Cr, Cu, Zn 및 Ni 이온)의 등온흡착 결과에서도 Langmuir 등온식에 잘 부합된다고 보고와도 일치하는 것이며, 수화된 금속이온 반경이 Na-A형 제올라이트의 공극 4.2 Å에 근접하는 Cu (4.19 Å) > Co (4.23 Å) > Zn (4.30 Å)와 같은 순서로 진행해 되어 수화반경이 Na-A 제올라이트 공극의 크기 이상으로 증가하여 흡착시 전달저항으로 작용한 것으로 사료된다. Qiu and Zheng(2009)이 제시한 비산재로 합성한 cancrinite형 제올라이트에 의한 Pb, Cu, Ni, Co 및 Zn 이온의 흡착 실험에서 최대흡착량은 Pb(524.6 mg/g) > Cu (132.2 mg/g) > Ni (89.9 mg/g) > Zn (75.4 mg/g) > Co (73.2 mg/g)의 결과를 제시한 바 있으며, 이 결과에서 제올라이트에 의한 중금속 흡착 현상은 제올라이트 구조의 SiO₂의 흡착점에서 표면반응 및 이온교환에 의해 진행되기 때문에 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 더 잘 부합된다고 하였다. 각 이온들의 등온흡착량의 실험 값($q_{e,exp}$)과 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식의

Table 2. Adsorption isotherm parameters for the adsorption of metal ions by Z-C2

Ions	Hydrated radius (Å)	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	n	K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	r^2
Co	4.23	77.68	0.4075	0.9997	6.7343	40.13	0.8013
Cu	4.19	94.67	3.9748	0.9999	13.5298	68.55	0.5661
Mn	-	57.56	0.0306	0.9819	4.3308	13.34	0.9112
Zn	4.30	51.09	1.6881	0.9999	6.0410	27.73	0.6258

예측값($q_{e,cal}$)을 Fig. 6과 같이 나타내어 비교해 보면, Freundlich 흡착등온식 보다 Langmuir 흡착등온식에 의해 예측된 $q_{e,cal}$ 이 $q_{e,exp}$ 과 일치하는 대각선상에 더 많이 위치한다는 결과에서도 확인이 가능하였다.

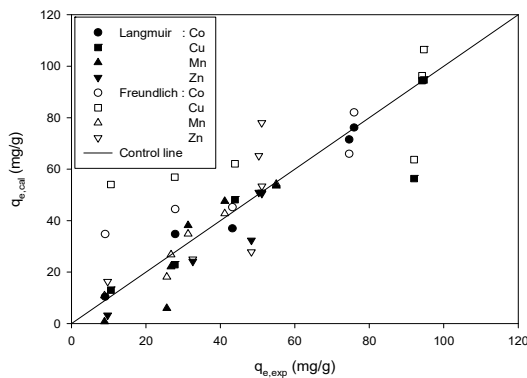


Fig. 6. Comparison of experimental data ($q_{e,exp}$) and theoretical data ($q_{e,cal}$) calculated from isotherms.

4. 결론

본 연구에서는 울산지역 화력발전소에서 발생한 석탄계 비산재(FA)를 이용하여 제올라이트(Z-C2)를 합성하여 SEM과 XRD를 이용하여 특성을 분석하였다. 이 제올라이트를 이용하여 온도에 따른 유기금속(Cu, Co, Mn 및 Zn)의 흡착속도(유사 1차 및 2차 속도 모델)와 등온흡착량(Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식)에 대한 흡착성능을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

용융/수열 합성에 의해 합성된 Z-C2는 2θ가 7.18 ~ 34.18의 범위에서 Na-A 제올라이트의 특징을 나타내는 XRD 피크를 나타내었고, Z-C2의 SEM 이미지에

서 상용 제올라이트와 거의 유사한 정방형 결정구조를 확인하여 Na-A 제올라이트가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Co, Cu, Mn 및 Zn의 흡착속도는 결정계수(r^2)의 값이 0.7406~0.9809인 유사 1차 속도식에 비해 결정계수(r^2)의 값이 0.9600~0.9998인 유사 2차 속도식에 의해 잘 예측됨을 확인할 수 있었다.

Co, Cu, Mn 및 Zn 이온의 등온흡착량은 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. 또한, Langmuir 등온식으로부터 구한 최대흡착량은 Cu (94.7 mg/g) > Co (77.7 mg/g) > Mn (57.6 mg/g) > Zn (51.1 mg/g) 순으로 높게 나타났다. 이 결과는 상업용 제올라이트의 흡착량에 근접하는 우수한 흡착능이라고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 부산가톨릭대학교 교수연구년 제도에 의하여 작성되었음.

REFERENCES

Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, Chem. Eng. J., 144, 245-258.

El-Kamash, A. M., Zaki, A. A., Geleel, M. A. E., 2005, Modelling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, J. Hazard. Mater., 127, 211 - 220.

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.
- 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.
- 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., Kam, S. K., Lee, M. G., 2015, Removal of Sr and Cs ions by SAN-zeolite beads prepared by immobilization of zeolite with SAN, *J. Environ. Sci. Int.*, 24, 1331-1341.
- 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.
- Molina, A., Poole, C., 2004, A Comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Mine. Eng.*, 17, 167-173.
- Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., Trari, M., 2010, Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 173, 637-646.
- Qui, W., Zheng, Y., 2009, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash, *Chem. Eng. J.*, 145, 483-488.
- 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.
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plećaš, 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.
- Tanaka, H., Fujii, A., 2009, Effect of string on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process, *Adv. Powd. Tech.*, 20, 473-379.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Elsevier, Amsterdam.
- Wang, S., Wu, H., 2006, Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, 136, 482-501.
- 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.