

ORIGINAL ARTICLE

제주 화산석으로 합성한 제올라이트를 Polyacrylonitrile에 고정화한 흡착제를 이용한 구리와 스트론튬 이온의 제거

이창한 · 이민규^{1)*}

부산가톨릭대학교 환경행정학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Removal of Cu and Sr Ions using Adsorbent Obtained by Immobilizing Zeolite Synthesized from Jeju Volcanic Rocks in Polyacrylonitrile

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 48513, Korea

Abstract

In this study, PAN-SZ (polyacrylonitrile scoria zeolite) beads were prepared by immobilizing Na-A zeolite (SZ-A) synthesized from Jeju volcanic rocks (scoria) on the polymer PAN. FT-IR and TGA analysis results confirmed that the SZ-A was immobilized in the PAN-SZ beads. SEM images showed that the PAN-SZ beads are a spherical shape with 2 mm diameter and exhibit a porous inner structure inside the bead. The most suitable mixing ratio of PAN to SZ-A as the adsorbent for removing Sr ions was PAN/SZ-A = 0.2 g/0.3 g. The adsorption kinetic data for Cu and Sr ions were fitted well with the pseudo-second-order model. The Cu and Sr ion uptakes followed a Langmuir isotherm model and the maximum adsorption capacities at 20°C were 84.03 mg/g and 75.19 mg/g, respectively. The amount of Sr ion adsorbed by SZ-A on the PAN-SZ beads was about 160 mg/g, which was similar to that adsorbed by SZ-A powder. Thus, the PAN-SZ beads prepared in this study are considered to be effective adsorbents for removing metal ions in aqueous solutions.

Key words : Adsorption, Polyacrylonitrile, Strontium, Copper, Volcanic rock, Scoria, Zeolite

1. 서론

원자력발전소는 미국, 프랑스, 일본, 한국 등의 많은 나라에서 에너지 공급원으로 주로 사용되고 있으며, 이로 부터 배출되는 핵연료 폐기물 및 방사능 오염물질은

토양이나 지하수 그리고 해수로 유입됨으로써 생태계를 파괴하고 인간에게 치명적인 피해를 주는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 풍부한 에너지 공급원을 바탕으로 한 중화학공업의 발전하는 과정에서 발생하는 산업폐수에 포함된 망간(Mn), 철(Fe), 크롬(Cr), 아연(Zn), 구리(Cu),

Received 17 September, 2018; Revised 17 October, 2018;

Accepted 26 October, 2018

*Corresponding author: Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, 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.

알루미늄(Al) 등에 따른 하천의 중금속 오염문제가 지속적으로 제기되고 있다. 특히, 방사능 오염물질(Sr)과 중금속(Cu)은 방사능 및 생물농축에 의해 수중 생태계에 심각한 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다(Duruibe et al., 2007; Ahmadpour et al., 2010).

Cu와 Sr 이온과 같은 금속이온 물질을 제거하기 위하여 화학침전법(Shakir et al., 2007), 액-액 추출법(Kocherginsky et al., 2002), 흡착(Bascetin and Atun, 2009) 등과 같은 다양한 방법들이 사용되고 있다. 이러한 방법 중 흡착법은 공정이 간단하고 효율적이며 원하는 물질에 대한 선택성을 가지기 때문에 널리 사용되고 있다. 일반적으로 흡착제로는 활성탄(Sekar et al., 2004), kaolin(Barakat, 2008), 알루미늄(Singh et al., 2011), 실리카겔(Xie et al., 2008) 및 제올라이트(Merceille et al., 2012) 등이 사용되고 있다. 상업용 제올라이트는 천연 제올라이트보다 일반적으로 흡착량은 높지만 가격이 비싸다는 단점이 있어 Faghihian and Godazandeha (2009)는 저가의 천연소재인 bentonite로 zeolite Y를 합성하는 연구를 하였고, Chaisena and Rangriwatananon (2005)는 diatomite를 이용하여 sodium zeolite인 Na-P1, analcime, cancrinite 및 hydroxysodalite를 합성하는 연구를 하였다. El-Dessouky et al.(2011)와 Lee et al.(2014)은 각각 이집트 카이로와 한국 울산에서 화력발전소에서 발생하는 부산재를 이용하여 제올라이트(Na-X, Na-A)를 합성하여 흡착제로서 사용하였다고 보고하였다.

Smiciklas et al.(2007)은 천연 제올라이트로 Sr 이온을 제거하는 연구에서 흡착량이 9.8 mg/g이었으며, El-Kamash(2008)는 상업용 제올라이트로 Sr 이온을 제거하는 연구에서 흡착량이 각각 303.0 mg/g이라고 하였다. Barakat(2008)는 kaolin으로 Na-A zeolite를 합성하여 수중의 Cu, Zn, Mn 및 Cr과 같은 중금속 이온을 제거하는 연구에서 각 이온의 흡착량이 40 mg/g, 35 mg/g, 0.06 mg/g 및 0.09 mg/g이었다고 하였으며, Ismail et al.(2013)은 clay로 Na-A zeolite를 합성하고, 이를 이용하여 Pb과 Zn 이온을 제거시 각 이온의 흡착량이 8 mg/g과 5.2 mg/g이었다고 하였다. 본 연구자들도 선행 연구(Lee et al., 2014)에서 fly ash로 Na-A 제올라이트를 합성하여 수중의 Sr과 Cs 이온을 제거하는 경우에 각 이온의 흡착량은 156 mg/g과 100 mg/g이라고 보고하

였다. 또한, 본 연구자들은 제주 화산석으로 합성한 Na-P1 제올라이트를 사용하는 경우에 Cu 및 Sr 이온의 흡착량은 각각 49.6 mg/g 및 79.8 mg/g(Kam et al, 2011)로서 높은 흡착능을 보였으며, 제주 화산석으로 Na-A 제올라이트를 합성하여 Sr 이온을 제거하는 경우에는 Sr 이온의 흡착량은 153 mg/g으로 우수한 흡착능을 가지는 것을 확인한 바 있다. 그러나 일반적으로 제올라이트와 같은 흡착제는 주로 나노 크기의 분말 형태로 사용되기 때문에 사용 후 흡착제의 분리 및 회수가 어렵고, 컬럼에 충전하여 사용할 경우 압력강하를 일으키는 단점이 있다(Faghigian et al., 2013).

이러한 문제를 보완하기 위해서 고분자에 흡착제를 고정화하는 연구가 시도되고 있다. 고정화에 사용되는 고분자 중에서 특히 polyacrylonitrile (PAN)은 우수한 성형성, 유기 용매에 대한 안정성, 무기물과의 강한 접착성 및 화학적 안정성이 높아 Sodium titanosilicate (Saber et al., 2010), TiO₂, MgO, ZrO₂(Sebesta and John, 1995), copper hexacyanoferrate(Nilchi et al., 2011), ammonium molybdophosphate(Park et al., 2010) 및 제올라이트(Faghihian et al., 2013) 등과 같은 다양한 흡착제를 고정화하는데 사용되고 있다. 다양한 흡착제 중에서 Sr 이온과 같은 방사능 이온을 제거하기 위하여 Park et al.(2010)은 ammonium molybdophosphate를 PAN에 고정화하여 Sr 이온의 흡착량이 16.17 mg/g 이었다고 하였다. 또한, Faghihian et al.(2013)은 제올라이트를 PAN에 고정화하는 경우에 Sr 이온의 흡착량이 98.13 mg/g으로 우수한 흡착 성능을 보인다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 고분자 PAN (polyacrylonitrile)으로 제주도에 널리 산재해 있는 천연 부존자원인 제주 화산석 스킨리아를 원료로 하여 합성한 제올라이트를 고정화한 PAN-SZ (polyacrylonitrile Scoria Zeolite) 비드를 합성하였고, FT-IR, 및 SEM을 이용하여 PAN-SZ 비드의 특성분석을 하였다. 합성한 PAN-SZ 비드에 의한 Cu와 Sr 이온의 제거 특성을 확인하기 위하여 회분식 실험결과를 속도식(Lagergen의 1차 및 2차)과 등온식(Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식)에 적용하고, 용액의 온도 및 pH 변화에 따라 Cu와 Sr 이온의 흡착량에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

Polyacrylonitrile (PAN)은 Sigma-Aldrich의 제품을 구입하여 사용하였으며, 용매는 Dimethyl sulfoxide (DMSO, Samchun, EP)를 사용하였다. Cu와 Sr 이온 용액은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Samchun, EP)와 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Samchun, EP)를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm^{-1} conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 흡착제 제조

본 연구에서 제주산 스큐리아를 이용한 제올라이트의 합성은 선행연구(Lee and Suh, 2009)와 동일한 절차로 수행하였다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 2.5로 고정하고 $\text{NaOH}/\text{Scoria}$ 비를 1.8로 혼합하여 550 °C에서 1 hr 동안 용융시키고, 소성된 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트를 제조하였으며, 탈이온수로 수차례 세척하고 105 °C에서 2 hr 건조한 후 실험에 사용하였다. 제조한 제올라이트는 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 사용하였다.

PAN-SZ 비드의 제조는 DMSO 5.0 mL에 PAN 0.2 g을 용해시킨 후에 제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트 분말 0.3 g을 넣고 균일한 슬러리가 되도록 충분히 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 직경 1 mm인 주사기를 이용하여 증류수에 떨어뜨려 PAN-SZ 비드를 합성하였으며, 이를 증류수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다. 제조한 다음에 증류수로 수차례 세척하여 실험에 사용하였다.

2.3. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 Cu와 Sr 이온 용액 200 mL와 PAN-SZ 비드 2 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정 시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였다. Sr 이온의 농도는 원자흡광광도계(Shinmadzu, AA-7,000)를 사용하였다. 용액의 pH는 0.1M HCl과 0.1M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH meter(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

PAN-SZ 비드에 의해 흡착된 Sr 이온의 흡착량 q_t (mg/g)는 다음 식으로 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

여기서 q_t 는 시간 t에서 PAN-SZ 비드에 의해 흡착된 Cu와 Sr 이온의 흡착량(mg/g), C_0 와 C_t 는 각각 초기와 t 시간에서 용액 중의 Cu와 Sr 이온의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 사용한 비드의 양(g)이다.

합성한 제올라이트의 형태는 전자주사현미경(SEM: HITACHI, S-2700)을 사용하여 관찰하였으며, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Bruker Vertex 70)로 PAN-SZ 비드의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAN-SZ 비드의 물리화학적 특성 분석

Fig. 1은 FT-IR 분석을 이용하여 SZ-A (Na-A scoria zeolite), PAN 및 PAN-SZ 비드 표면의 화학적인 특성을 나타낸 것이다. Fig. 1(a)의 SZ-A는 화산석에 포함된 SiO_2 와 Al_2O_3 와 같은 무기성분에서 기인하는 특성 피크인

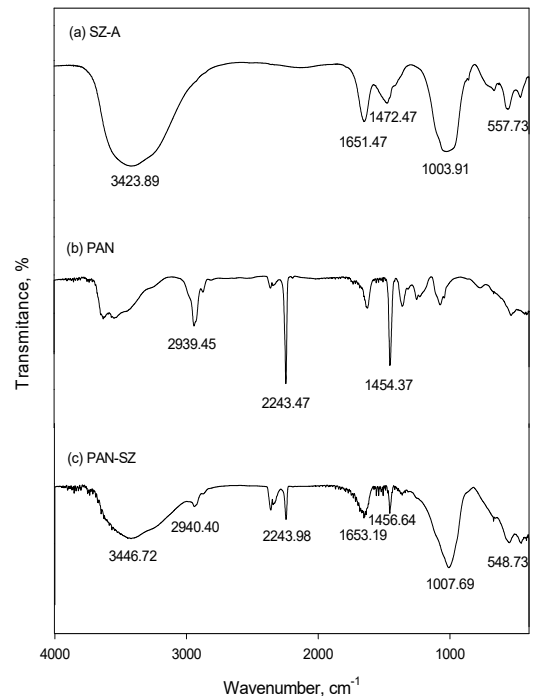


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) SZ-A, (b) PAN and (c) PAN-SZ beads.

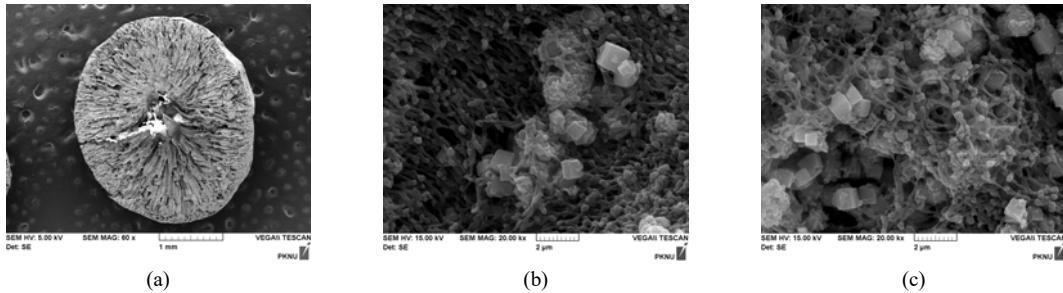


Fig. 2. Digital photograph of (a) a whole PAN-SZ bead and SEM images of the PAN-SZ beads prepared (b) PAN 1.25 g - SZ-A 0.5 g, (c) PAN 1.25 g - SZ-A 2 g.

Si-O-Na 피크, Si-O-Al 피크, 및 H-O-H 피크가 각각 556.40 cm^{-1} , $1,003.91\text{ cm}^{-1}$, 및 $1,651.47\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다(Nibou et al., 2010; Kam et al., 2016a). 또한, Fig. 1(b)의 고분자 PAN는 C-H 피크와 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피크가 각각 $1,454.37\text{ cm}^{-1}$ 와 $2,939.45\text{ cm}^{-1}$ 및 $2,243.47\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다(Faghihian et al., 2013). Fig. 1(c)의 PAN-SZ 비드는 Kam et al.(2016a)가 비산재로부터 합성된 제올라이트를 PAN에 고정화한 결과와 유사하게 Fig. 1(a)와 (b)의 SZ-A와 PAN에서 존재하였던 Si-O-Na 피크, Si-O-Al 피크 H-O-H 피크, C-H 피크, 및 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피크의 파수(wavenumber)인 548.73 cm^{-1} , $1,009.69\text{ cm}^{-1}$, $1,653.19\text{ cm}^{-1}$, $1,456.64\text{ cm}^{-1}$ 와 $2,940.40\text{ cm}^{-1}$, 및 $2,243.98\text{ cm}^{-1}$ 의 지점에서 특성 피크가 동시에 관찰되어 고분자 PAN에 SZ-A가 성공적으로 고정화되었다는 것을 확인할 수 있었다.

PAN-SZ 비드의 형상 및 구조를 SEM 이미지를 통해 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보듯이 PAN-SZ 비드의 형상은 다공성을 가지는 약 2 mm 크기의 구형을 나타내었다. PAN와 SZ-A의 함량을 달리하여 합성한 PAN-SZ 비드의 절단면의 형상을 Fig. 2(b)~(d)에 나타내었으며, Fig. 2(b)와 (d)의 SEM 이미지로부터 PAN-SZ 비드는 수많은 다공성의 기공들이 내부에 존재하며, 다공성으로 형성하는 고분자 PAN의 표면에 SZ-A가 고정화되었다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)와 Fig. 2(c)는 PAN 1.25 g로 동일한 함량에서 SZ-A의 함량을 각각 0.5 g과 2 g로 증가시켰을 경우, SZ-A 함량이 증가함에 따라 비드의 표면에 더 많은 양의 제올라이트가 고정화된다는 것이 관찰되었다.

PAN과 SZ-A 함량에 따른 제올라이트의 고정화 특성

을 보다 정량적으로 비교하기 위하여 PAN과 SZ-A의 함량에 따른 Sr 이온의 흡착량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 SZ-A의 함량이 0.3 g인 조건에서 PAN의 함량을 0.2 g에서 0.4 g으로 증가시키면, Sr 이온의 흡착량은 50.4 mg/g 에서 39.1 mg/g 으로 점차 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 PAN의 함량이 증가할수록 비드의 내부 및 고정화된 SZ-A 공극이 PAN으로 덮여 Sr 흡착에 필요한 활성점이 감소되는 것뿐만 아니라 물의 유통도 원활하지 않기 때문에 Sr 이온의 흡착량이 감소한 것으로 사료된다. 또한 PAN의 함량이 0.2 g인 조건에서 SZ-A의 함량을 0.1 g에서 0.3 g으로 증가시키면, Sr 이온의 흡착량은 11.3 mg/g 에서 50.4 mg/g 으로 급격히 증가하다가 SZ-A의 함량이 0.3 g 이상에서는 흡착량이 일정하게 유지되었다. 이는 PAN-FZ 제조의 결과(Kam et al., 2016a)와 유사하게 PAN-SZ 비드 제조에서도 PAN 및 SZ-A 함량에 따라 흡착제 간의 활성점 공유 및 상호 방해 작용이 발생됨을 확인하여 이후의 실험에서는 PAN 0.2 g과 SZ-A 0.3 g인 조건에서 합성한 PAN-SZ 비드를 사용하였다.

3.2. pH의 영향

Fig. 4은 Cu와 Sr 이온 용액의 초기 pH를 2에서 10으로 달리한 경우 Cu와 Sr 이온의 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보듯이 Cu와 Sr 이온은 pH 2~4 사이에서 흡착량이 증가하였으며, pH 4 이상의 범위에서 제거율이 일정해졌으며, pH 6이상의 평형조건에서 Cu와 Sr 이온의 52 mg/g 와 63 mg/g 의 흡착량을 나타내었다. Sr 이온은 pH가 4 이하의 낮은 영역에서는 제올라이트 표면에 H^+ 가 많이 존재하여 수중의 금속 이온과 반발하나, pH가

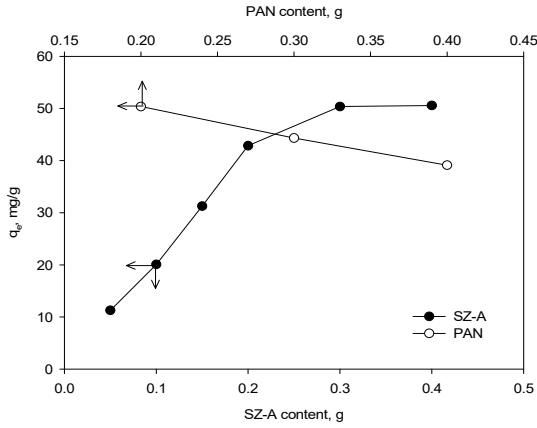


Fig. 3. Absorption capacity of Sr ion for different PAN contents and different SZ-A contents (PAN-SZ beads : 2.0 g/0.2 L, concentration : 100 mg/L, temperature : 20 °C).

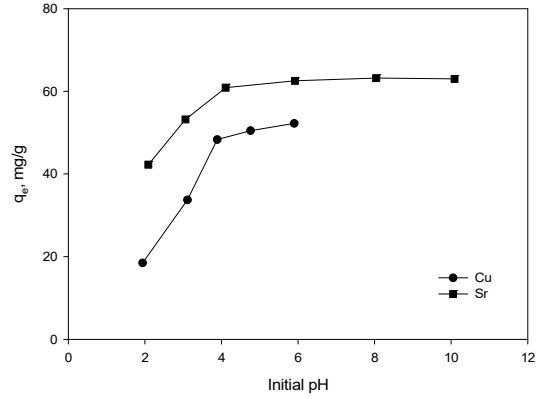


Fig. 4. Effect of initial pH on Cu and Sr ions by PAN-SZ beads (PAN-SZ beads = 2 g/0.2 L, temperature = 20 °C).

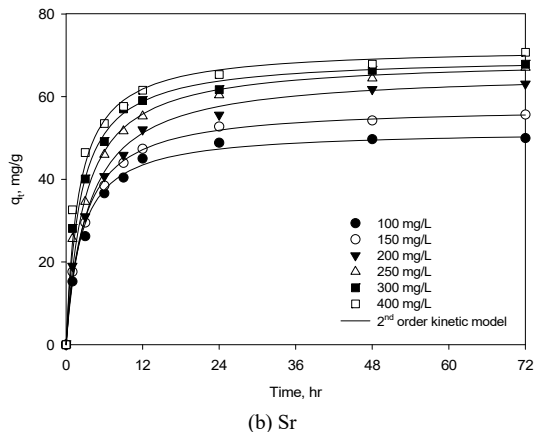
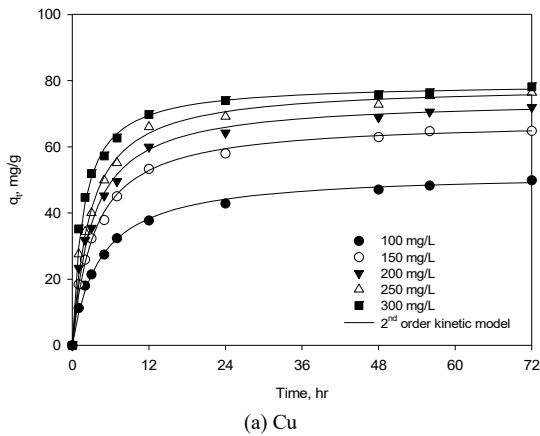


Fig. 5. Effect of contact time on different Cu and Sr concentrations by PAN-SZ beads (PAN-SZ beads = 2 g/0.2 L, temperature = 20 °C).

증가할수록 흡착제 표면에 존재하는 H⁺가 감소하기 때문으로 사료된다. Faghihian et al.(2013)은 제올라이트를 PAN에 고정화하여 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하는 연구에서도 산성 영역에서는 pH가 증가할수록 제거율도 증가하다가 중성 영역에서는 일정한 제거율을 보여 pH 6이 최적이라고 하여 본 연구의 결과와 유사하였다. Hui et al.(2005)의 제올라이트를 이용한 Cu 흡착 실험에서 pH가 증가함에 따라 Cu 이온의 수산화물이 생성되어 흡착량의 변화에 큰 영향을 준다고 하였다. 따라서, 이후 실험

은 pH 5에서 수행하였다.

3.3. 시간에 따른 흡착능 변화

Fig. 5는 Cu와 Sr 이온의 초기 농도가 100 ~ 400 mg/L인 조건에서 PAN-SZ 비드의 시간에 따른 Cu와 Sr 이온의 흡착량을 나타낸 것이다. Fig. 5(a)와 (b)에 나타난 것과 같이 Cu와 Sr 이온에서 모두 흡착시간이 24 hr까지는 흡착속도 및 흡착량이 급격한 증가하는 경향을 보이지만, 이후 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하여 48 hr 이후에는 평형에 도달하였다. 이러한 결과는

Table 1. Kinetic data calculated for absorption of Cu ion by PAN-SZ beads

C ₀ (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		q _e (mg/g)	k ₁ (1/hr)	r ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg·hr)	r ²
100	49.9	33.1	0.0551	0.9582	52.2	0.0044	0.9994
150	64.8	58.4	0.0953	0.9084	67.9	0.0043	0.9997
200	72.0	54.3	0.0606	0.9432	74.4	0.0044	0.9995
250	76.4	59.8	0.0628	0.9175	78.6	0.0047	0.9995
300	78.2	58.9	0.0577	0.8583	79.2	0.0076	0.9998

흡착 초기 단계인 24 hr까지는 PAN-SZ 비드 표면에 비어있는 활성점에 Cu와 Sr 이온이 쉽게 흡착되지만, 흡착시간이 경과함에 따라 비어있는 활성점 및 PAN-SZ 비드 표면에 존재하는 Cu와 Sr 이온의 농도차에 의한 물질 전달구동력이 감소되어 흡착속도가 점차 평형에 도달하는 것으로 보인다(Kam et al., 2016a). Fig. 5(a)와 (b)에서 보듯이 Cu와 Sr의 평형 흡착량은 초기 농도가 100 ~ 400 mg/L인 조건에서 각각 49.9~78.2 mg/g와 49.9~70.7 mg/g으로 나타났다.

3.4. 속도식

PAN-SZ 비드에 의한 Cu와 Sr 이온의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다(Ho and McKay, 1998).

유사 1차 속도식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

여기서, k₁이 유사 1차 속도상수(1/hr)이고, q_e는 평형에서의 흡착량(mg/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서, k₂는 유사 2차 속도상수(g/mg·hr)이다.

Fig. 5의 흡착실험 결과를 식 (2)와 (3)에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 1와 2에 나타내었고, 유사 2차 속도식에 의한 흡착 파라미터를 이용하여 예측한 Cu와 Sr 이온의 흡착량을 Fig. 5(a)와 5(b)에 나타내었다. Table 2에 나타낸 것과 같이 유사 1차 속도식에 의한 Cu와 Sr 이온의 상관계수(r²)는 각각 0.8583~0.9582와 0.8032~0.9545을 나타내었다. 하지만, 유사 2차 속도식에 의한 Cu와 Sr 이온의 상관계수(r²)는 각각 0.9994~0.9998과 0.9994~0.9999로 나타났으며, 이 결과로부터 Cu와 Sr 이온의 흡착속도는 모두 유사 1차 속도식보다는 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한, Fig. 5(a)와 5(b)에서 보듯이 Cu와 Sr 이온의 결과에서 모두 유사 2차 속도식에 의한 예측치가 실험 결과값에 근접하는

Table 2. Kinetic data calculated for absorption of Sr ion by PAN-SZ beads

C ₀ (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		q _e (mg/g)	k ₁ (1/hr)	r ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg·hr)	r ²
100	50.0	29.2	0.1083	0.9431	51.9	0.0083	0.9996
150	55.7	33.6	0.0733	0.8824	57.6	0.0065	0.9999
200	63.1	44.0	0.0737	0.9545	65.9	0.0044	0.9995
250	67.0	50.3	0.0615	0.8919	69.1	0.0051	0.9994
300	67.8	62.7	0.0704	0.8886	69.6	0.0066	0.9996
400	70.7	57.3	0.0578	0.8032	71.8	0.0072	0.9995

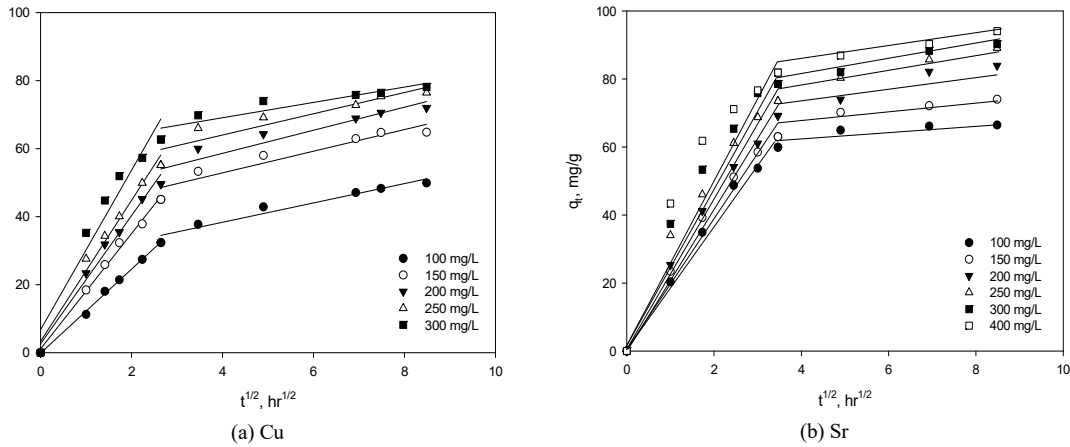


Fig. 6. Plot of q_t vs $t^{1/2}$ for (a) Cu and (b) Sr ions adsorption by PAN-SZ beads.

결과를 보였다. 이 전의 연구(Kam et al., 2016a; Kam et al., 2016b) 결과에서 비산재로 합성한 제올라이트를 polysulfone과 polyacrylonitrile로 고정화한 흡착제를 이용한 Sr과 Cu 이온 제거 및 제올라이트 A를 고분자 polysulfone에 고정화한 Sr 제거(Lee et al., 2015)에서도 본 연구의 결과와 유사하게 유사 2차 속도식에 적합하다고 보고하였다. 또한, Faghihian et al.(2013)은 제올라이트 A를 PAN에 고정화한 흡착제를 이용하여 Sr 이온을 제거하는 경우에도 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 적합하다는 결과를 보고한 바 있다. 이 결과는 제올라이트 분말을 PAN과 함께 복합체로 제조할 경우, PAN이 기공을 차단하고 제올라이트 자체의 친수성을 감소시켰기 때문에 PAN-Zeolite 복합체의 흡착속도가 매우 느려진 것이라고 사료되었다.

3.5. 흡착속도모델

PSf-SZ 비드에 의한 Cu와 Sr 이온의 흡착속도는 Weber와 Morris 모델식을 적용하여 검토하였다(Weber and Morris, 1962).

$$q_t = k_d t^{1/2} \tag{4}$$

여기서 k_d 는 내부입자 확산속도상수($\text{mg/g} \cdot \text{h}^{1/2}$)이다. Fig. 6은 Fig. 5의 결과를 식 (4)에 적용하여 나타낸 것이며, 이로부터 얻어진 파라미터 값들은 Table 4에 나

타내었다. Table 3에서 보듯이 intraparticle 속도식에 대입한 경우의 Cu와 Sr 이온의 r^2 값은 각각 0.8484~0.9978과 0.7536~0.9871로서 첫 번째 직선 구간의 모든 농도에서 더 잘 만족하는 결과를 보였으며, Fig. 6(a)와 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 Cu와 Sr 이온은 각각 $2.68 \text{ hr}^{1/2}$ 과 $3.43 \text{ hr}^{1/2}$ 를 전후로 하여 직선의 형태가 이원화되었다. 이는 첫 번째 직선은 액체의 외부물질전달에 의한 것이고, 두 번째 직선은 내부입자확산을 의미한다. Hamdaoui(2006)이 보고한 cedar sawdust에 의한 methylene blue의 흡착속도 연구에서 Waber와 Morris 모델식에 의한 흡착속도는 첫 번째 직선과 두 번째 직선으로 구분되며, 이 두 직선은 각각 외부물질전달과 내부입자확산에 의한 흡착 현상이라고 제시하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 첫 번째 직선으로부터 얻은 Cu 이온의 속도상수 값은 각각 $12.35\sim 23.41 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ 인데 비해 두 번째 구간의 속도상수는 각각 $2.25\sim 3.38 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ 로 약 4~5배 정도 낮은 값을 나타내었다. 또한, Sr 이온의 속도상수 값은 각각 $8.27\sim 12.59 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ 인데 비해 두 번째 구간의 속도상수는 각각 $2.34\sim 2.96 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ 로서 Cu 이온과 유사한 경향을 나타내었다. 이는 PAN-SZ 비드에 의한 Cu와 Sr 이온의 흡착 시에 외부물질전달 단계는 매우 빠르게 진행되는 반면, 내부입자확산에 의한 흡착반응은 느리게 진행된다. 또한, 내부입자확산 단계가 흡착속도 결정단계인 것으로 사료된다.

Table 3. Parameters of intraparticle diffusion model

C ₀ (mg/L)	Cu				Sr			
	First linear part		Second linear part		First linear part		Second linear part	
	k _d mg/g/hr ^{1/2}	r ²	k _d mg/g/hr ^{1/2}	r ²	k _d mg/g/hr ^{1/2}	r ²	k _d mg/g/hr ^{1/2}	r ²
100	12.3505	0.9978	2.8470	0.9533	17.4484	0.9871	1.1960	0.7536
150	16.9357	0.9941	3.1834	0.9064	18.3050	0.9810	2.0110	0.8517
200	18.8116	0.9839	3.3858	0.8873	19.6648	0.9865	3.0860	0.9654
250	20.7133	0.9813	3.1276	0.8596	20.7406	0.9631	3.0461	0.9718
300	23.4157	0.9395	2.2523	0.8484	22.2607	0.9516	2.4363	0.9790

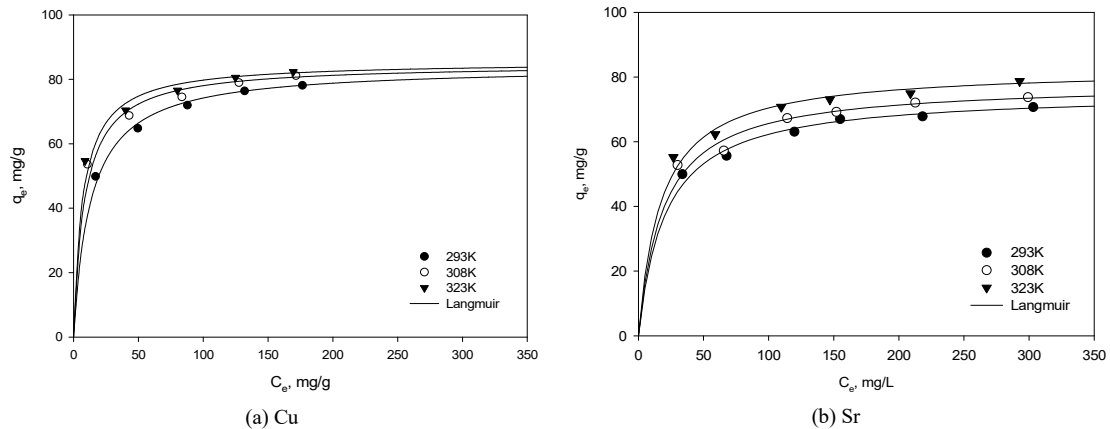


Fig. 7. Ion-exchange isotherms of Cu and Sr ions on PAN-SZ beads at different temperatures (PAN-SZ beads : 2 g/0.2 L, equilibrium time : 96 hr).

3.6. 흡착 등온식

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다(Langmuir, 1918).

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

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

용액의 온도가 293K, 308K 및 323K인 조건에서 PAN-SZ 비드에 의한 Cu와 Sr 이온의 흡착 등온 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과를 식 (5)에 적용한 파라미터 값을 계산하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 Cu와 Sr 이온 흡착의 경우, r^2 값은 각각 0.9990~0.9996과 0.9990~0.9992로 Langmuir

등온식에 잘 만족하였다. Kam et al.(2016a)와 Faghihian et al.(2013)은 각각 비산재로부터 합성한 제올라이트와 제올라이트 A를 PAN에 고정화하여 Sr과 Cu 및 Sr 이온을 제거하는 경우에도 Langmuir 등온식에 적합하였다. Table 4에서 용액의 온도에 따른 흡착량 변화를 살펴보면, 온도가 293K, 308K 및 323K로 증가할수록 수중 이온의 운동 및 물질 전달이 활발해져 Sr 이온의 최대 흡착량(q_m)은 96.5 mg/g, 101.7 mg/g, 106.5 mg/g으로 증가한다고 보고하였다(Yadav et al., 2013). Kam et al.(2016a)은 비산재로 합성한 제올라이트를 고정화한 PS-FZ 비드를 이용하여 293K인 조건에서 Cu 이온과 Sr 이온의 흡착실험을 수행하였으며, Langmuir 등온식에 의한 최대 흡착량은 62.5 mg/g과 46.7 mg/g이었다. 본 연구의 결과로부터 293K인 조건에서 Cu 이온과 Sr 이온의 Langmuir 등온흡착량은 각각 84.3 mg/g과

Table 4. Langmuir adsorption isotherm constants of Cu and Sr ions by PAN-SZ beads

Temp. ℃	Cu			Sr		
	q _m mg/g	k _L L/mg	r ²	q _m mg/g	k _L L/mg	r ²
20	84.0336	0.0756	0.9996	75.1880	0.0483	0.9992
35	84.7458	0.1165	0.9990	78.1250	0.0525	0.9990
50	85.4701	0.1400	0.9993	82.6446	0.0577	0.9990

75.2 mg/g으로 Kam et al.(2016a)의 연구결과와 흡착 특성은 거의 일치하는 경향을 보였으며, 최대흡착량은 상대적으로 높은 결과를 보였다.

Fig. 8은 분말 형태의 SZ-A와 PAN-SZ 비드의 흡착 등온결과를 비교하여 나타낸 것이다. 분말 SZ-A에 의한 Sr 이온의 흡착량은 약 160 mg/g이었으나, PAN에 고정화한 PAN-SZ 비드에 의한 Sr 이온의 흡착량은 95 mg/g으로 약 41%의 감소를 보였다. 그러나 PAN-SZ 비드에서 고분자 PAN은 Sr 이온의 제거에 관여하지 않고, 비드 내의 SZ-A만이 Sr 이온을 제거하기 때문에 비드에 포함된 SZ-A당 흡착량으로 계산하면 Sr 이온의 흡착량은 약 160 mg/g으로 분말 SZ-A의 흡착량과 유사한 결과를 보였다. 이러한 결과로부터 흡착제 고정화를 위해 사용된 분말 제올라이트 SZ-A가 고분자 PAN에 의해 표면이 덮이거나 공극이 막히는 현상이 거의 발생하지 않아 제올라이트의 흡착량 손실이 거의 없었으며, 다만 PAN-SZ 비드 내에서 Sr 이온의 입자 내부 확산시 저항이 발생하여 흡착속도가 SZ-A 보다는 PAN-SZ가 느리

게 진행된 것으로 사료된다.

3.7. 열역학적 해석

일반적으로 열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH°)와 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다(Sekar et al., 2004).

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{6}$$

여기서 T는 절대 온도(K), R은 이상기체 상수(J/mol·K)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{7}$$

Fig. 10은 293K, 308K 및 323K에서 구해진 Langmuir 상수를 식 (6)에 적용하여 lnk_L과 1/T의 관계로 도시하였고, 이 그래프의 기울기(-ΔH°/R) 및 절편

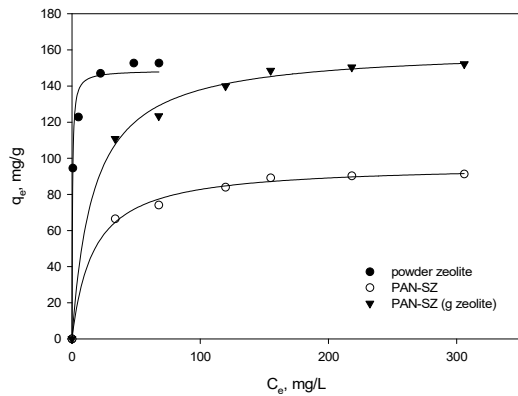


Fig. 8. Comparison of adsorption isotherms between SZ-A (powder) and PAN-SZ (bead).

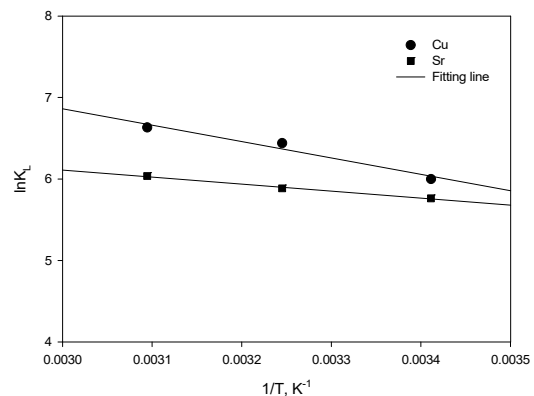


Fig. 9. Application of Vant Hoff plot for Cu and Sr ions removal.

Table 5. Thermodynamic parameters for the removal of Cu and Sr ions

Ion	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol · K)	ΔG° (kJ/mol)		
			293K	308K	323K
Cu	26.67	128.49	-10.99	-12.92	-14.85
Sr	7.15	72.25	-14.03	-15.11	-16.20

($\Delta S^\circ/R$)과 식 (7)의 관계로부터 ΔG° , ΔH° 및 ΔS° 를 구하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 것과 같이 Cu의 ΔH° 값은 26.67 kJ/mol, ΔS° 값은 128.49 J/mol·K, ΔG° 는 -10.99 kJ/mol, -12.92 kJ/mol, -14.85 kJ/mol이었으며, Sr은 ΔH° 값은 7.15 kJ/mol, ΔS° 값은 72.25 J/mol·K, ΔG° 는 -14.03 kJ/mol, -15.11 kJ/mol, -16.20 kJ/mol이었다. 따라서, Cu와 Sr 이온에서 모두 ΔH° 와 ΔG° 가 각각 양의 값과 음의 값을 나타내므로 PAN-SZ에 의한 Cu와 Sr 이온의 흡착 과정이 흡열 및 자발적인 반응으로 진행된다는 것을 확인하였다. 이와 유사한 결과를 제올라이트 A를 PAN에 고정화하여 Sr 이온 제거(Faghihian et al., 2013), 제주 화산석으로 합성한 제올라이트를 이용한 수중의 Sr 이온 제거(Lee et al., 2014), 및 비산재로 합성한 제올라이트를 고분자 PAN에 고정화하여 Sr 이온 제거(Kam et al., 2016a)에서도 보고한 바 있다.

4. 결론

본 연구에서는 수중의 Cu와 Sr 이온을 제거하기 위한 PAN-SZ 비드를 제조하여 사용하였고, 이 PAN-SZ 비드는 제주도에 널리 산재해 있는 천연 부존자원인 제주 화산석 스크리아를 원료로 하여 합성한 SZ-A를 고분자 PAN에 고정화한 것이다. FT-IR 및 SEM 분석을 통해 SZ-A가 고정화된 PAN-SZ 비드의 물리·화학적 특성을 평가하였다. PAN-SZ 비드는 SEM 이미지로부터 2mm의 구형 비드 내부에 수많은 다공성의 기공들이 존재하는 구조를 가지며, 이 다공성 기공 표면에 SZ-A가 고정화되어 있었다. 또한, PAN과 SZ-A의 함량은 각각 0.2 g과 0.3 g으로 하였을 때 Sr 이온을 제거하기에 적합한 PAN-SZ 비드를 제조할 수 있었다. PAN-SZ 비드에 의한 Cu와 Sr 이온을 제거하는 경우에 최적 pH는 4-6 범위이었다. Cu와 Sr 이온의 흡착속도는 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합되었다.

Langmuir 등온식으로 계산된 Cu와 Sr 이온의 최대 흡착량(293K)은 각각 62.5 mg/g과 46.7 mg/g이었다. PAN-SZ 비드 내에 포함된 SZ-A에 의한 Sr 이온의 흡착량은 약 160 mg/g으로 분말 SZ-A의 흡착량과 유사하여 고정화한 경우에도 Sr 이온의 흡착량에는 손실이 없었다. 따라서 본 연구에서 제조한 PAN-SZ 비드는 수중의 금속이온을 제거하는데 효과적인 흡착제라고 사료된다.

REFERENCES

- Ahmadpour, A., Zabihi, M., Tahmasbi, M., Bastami, T. R., 2010, Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 182, 552-556.
- Barakat, M. A., 2008, Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite, *Res. J. Environ. Sci.*, 2(1), 13-22.
- Başçetin, E., Atun, G., 2009, Adsorptive removal of strontium by binary mineral mixtures of montmorillonite and zeolite. *J. Chem. Eng. Data*, 55(2), 783-788.
- Chaisena, A., Rangsiwatananon, K., 2005, Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite, *Mater. Lett.*, 59(12), 1474-1479.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., Ekwurugwu, J. N., 2007, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *Int. J. Physi. Sci.*, 2(5), 112-118.
- 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 Sr²⁺ 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 Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column

- operations. *J. Hazard. Mater.*, 151, 432-445.
- Faghihian, H., Godazandeha, N., 2009, Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite, *J. Porous Mater.*, 16(3), 331-335.
- Faghihian, H., Irvani, M., Moayed, M., Ghannadi-Maragheh, M., 2013, Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Chem. Eng.*, 222, 41-48.
- Hamdaoui, O., 2006, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater.*, 135(1 - 3), 264-273.
- 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.
- 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(1-3), 89-101.
- Ismail, M., Eltayeb, M., Maged, S. A., 2013, Synthesis of zeolite A from sudanese montmorillonite clay to remove nickel and copper ions from aqueous Solutions, *Int. J. Chem. Biochem. Sci.*, 4, 46-56.
- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2011, Removal of divalent heavy metal ions by Na-P1 synthesized from Jeju scoria, *J. Environ. Sci.*, 20(10), 1337-1345.
- Kam, S. K., Lee, C. H., Jeong, K. S., Lee, M. G., 2016a, Fabrication of PAN/FZ beads via immobilization of zeolite prepared from coal fly ash with polyacrylonitrile and their Sr and Cu removal characteristics, *J. Environ. Sci. Int.*, 25(12), 1613-1622.
- Kam, S. K., Lee, C. H., Jeong, K. S., Lee, M. G., 2016b, Removal characteristics of Sr and Cu ions using PS-FZ beads fabricated by immobilization of zeolite prepared from coal fly ash from an Ulsan industrial complex with polysulfone, *J. Environ. Sci. Int.*, 25(12), 1623-1632.
- Kocherginsky, N. M., Zhang, Y. K., Stucki, J. W., 2002, D2EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste, *Desalination*, 144(1-3), 267-272.
- 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. M., Kam, S. K., Lee, M. G., 2015, Adsorption characteristics of Sr ion and Cs ion by a novel PS-zeolite adsorbent immobilized zeolite with polysulfone, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(5), 671-678.
- 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. Int.*, 23, 1987-1998.
- Lee, C. H., Suh, J. H., 2009, Adsorption characteristics of cobalt ion with zeolite synthesized by coal fly ash, *KSEE*, 31(11), 941-946.
- Merceille, A., Weinzaepfel, E., Barré, Y., Grandjean, A., 2012, The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes. *Sep. Purif. Technol.*, 96, 81-88.
- Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H., Zarghami, R., 2011, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate - PAN composite ion exchanger from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 172(1), 572-580.
- Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., Trari, M., 2010, Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 173(1-3), 637-646.
- Park, Y., Lee, Y. C., Shin, W. S., Choi, S. J., 2010, Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate - polyacrylonitrile (AMP - PAN), *Chem. Eng. J.*, 162(2), 685-695.
- Saberi, R., Nilchi, A., Rasouli Garmarodi, S., Zarghami, R., 2010, Adsorption characteristic of ¹³⁷Cs from aqueous solution using PAN-based sodium titanosilicate composite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 284(2), DOI: 10.1007/s10967-010-0499-3
- Sebesta, F., John, J., 1995, An Overview of the development, testing, and application of composite absorbers. Los Alamos National Lab., NM (United States). Funding organisation: USDOE, Washington, DC (United States).
- Shakir, K., Sohsah, M., Soliman, M., 2007, Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation, *Sep. Purif. Technol.*, 54(3), 373-381.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., 2004, Kinetics and

- equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid Interface Sci.*, 279(2), 307-313.
- Singh, B. K., Tomar, R., Tomar, R., Tomar, S. S., 2011, Sorption of homologues of radionuclides by synthetic ion exchanger, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 142, 629-640.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., 2007, Removal of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 35(1), 139-144.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1962, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.*, 89, 31-59.
- Xie, F., Lin, X., Wu, X., Xie, Z., 2008, Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 74(4), 836-843.
- Yadav, A. K., Abbassi, R., Gupta, A., Dadashzadeh, M., 2013, Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane, *Ecol. Eng.*, 52, 211-218.