

ORIGINAL ARTICLE

제주 화산석으로부터 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 특성

주창식 · 이창한¹⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경행정학과

Adsorption Characteristics of Cu Ions by Zeolite Na-A Synthesized from Jeju Volcanic Rocks

Chang-Sik Ju, Chang-Han Lee¹⁾, Min-Gyu Lee*

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

¹⁾Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Abstract

The adsorption characteristics of Cu ions were studied using the zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks. The effects of various operating parameters such as initial concentration of Cu ions, contact time, solution pH, and solution temperature were investigated in batch experiments. The adsorption of Cu ions by Na-A zeolite was fitted well by pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity determined using the Langmuir isotherm model was 152.95 mg/g. In addition, the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A was primarily controlled by particle diffusion model in comparison with the film diffusion model. As the temperature increased from 303 K to 323 K, ΔG° decreased from -2.22 kJ/mol to -3.41 kJ/mol, indicating that the adsorption of Cu ions by Na-A zeolite is spontaneous process.

Key words : Adsorption, Copper, Jeju volcanic rock, Zeolite

1. 서론

최근 공장 폐수 및 생활하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있다. 산업생산 활동의 과정에서 배출되는 폐수는 유해중금속을 함유하고 있어 적절한 처리 없이 배출될 경우에는 그 피해가 우려된다. 특히 유해중금속 중 구리는 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에

서 광범위하게 사용되고 있으며, 이러한 구리를 함유한 폐기물이 수계에 오염되면 먹이사슬을 통해 연쇄 축적되거나 직접적으로 인체 내로 흡수될 경우 아주 강한 지속성 때문에 인체에 영향을 줄 수 있다(Larous et al., 2005).

폐수 중에 함유되어 있는 구리를 제거하기 위해서 공침법(Kagaya et al., 2005), 전기응집법(Escobar et al., 2006), 용매추출법(Sole and Hiskey, 1995) 및

Received 20 February, 2018; Revised 14 March, 2018;

Accepted 14 March, 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.

흡착법(Adhoum et al., 2002)이 사용되고 있으며, 이러한 방법 중 흡착법은 공정이 간단하고, 운전이 용이하여 널리 사용되고 있다. 일반적으로 흡착제로는 이온교환수지 및 활성탄 등이 사용되고 있으며, Rengaraj et al.(2004)은 이온교환수지 1200H를 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 26.73 mg/g, Cochrane et al.(2006)은 이온교환수지 Dowex 50WX4를 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 71.4 mg/g, Vaughan et al.(2001)은 이온교환수지 Amberlite IRC-718를 사용하는 경우에 Cu 이온의 흡착량이 127 mg/g이었다고 하였다. Monser and Adhoum(2002)는 tetrabutyl ammonium으로 개질한 활성탄을 흡착제로 사용한 Cu 이온의 흡착량이 38 mg/g, Yantasee et al.(2004)은 H₂SO₄와 HNO₃로 개질한 활성탄으로 Cu 이온을 제거하는 연구에서 Cu 이온의 흡착량은 54.35 mg/g이었다고 하였다. 그러나 이들 흡착제는 가격이 비싸기 때문에 최근에는 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 천연물질, 산업 폐기물 및 농업 폐기물 등과 같은 물질을 흡착제로 사용하는 연구가 많이 되고 있다.

Huang et al.(1996)은 키토산으로 Cu 이온을 제거하는 연구에서 Cu 이온의 흡착량이 16.8 mg/g, Pehlivan et al.(2009)은 농업폐기물인 보릿짚을 흡착제로 사용한 경우 Cu 이온의 흡착량이 4.64 mg/g, Meunier et al.(2003)은 코코아 껍질을 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 0.46 mg/g, Annadurai et al.(2003)은 오렌지 껍질로 Cu 이온을 제거시 Cu 이온의 흡착량이 3.65 mg/g이었다고 하였다. Pehlivan et al.(2006)이 산업 폐기물인 비산재(fly ash)를 흡착제로 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 11.4 mg/g이었으며, Abollino et al.(2003)이 천연 물질인 몬모릴로나이트(montmorillonite)를 흡착제로 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 3 mg/g이었다. Kwon et al.(2010)이 제주 화산석을 흡착제로 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 1.77 mg/g이었으며, 본 연구자들이 제주 화산석으로 Cu 이온을 제거하는 연구에서는 Cu 이온의 흡착량이 2.1 mg/g이었다(Lee et al., 2002). 그러나 이러한 천연물질이나 농업폐기물 등과 같은 물질들은 활성탄이나 이온교환수지에 비하여 흡착성능이 낮기 때문에 흡착성능을 향상시키기 위하여 이들

재료를 활성탄이나 제올라이트로 합성하여 사용하는 연구가 많이 되고 있다.

Rao et al.(2006)이 농업폐기물인 케이폭 나무(*Ceiba pentandra*) 껍질을 활성탄으로 제조하여 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량이 20.78 mg/g, Barakat (2008)이 Kalabsha 카오린으로 제올라이트 A를 합성하여 Cu 이온을 제거하는 연구에서 Cu 이온의 흡착량은 37 mg/g, Qiu and Zheng(2009)은 산업폐기물인 비산재로 합성한 cancrinite 제올라이트로 Cu 이온을 제거하는 경우에 Cu 이온의 흡착량은 132 mg/g으로써 천연물질들을 활성탄이나 제올라이트로 합성하여 사용하는 경우에 흡착량이 향상되는 결과를 보였다. 한편, Kam et al.(2011)이 제주 화산석으로 합성한 Na-P1 제올라이트를 흡착제로 사용한 경우에 Cu 및 Sr 이온의 흡착량이 각각 49.6 mg/g 및 79.8 mg/g이었으며, Lee et al.(2014; 2017)은 석탄보일러의 전기집진기에서 발생하는 석탄 비산재 및 화력발전소에서 발생하는 석탄 비산재로 합성한 Na-A 제올라이트를 흡착제로 사용한 경우에 Sr 이온의 흡착량이 각각 156.2 mg/g 및 181.68 mg/g으로 우수한 흡착성능을 보였다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트를 사용하여 중금속 이온인 Cu 이온에 대한 흡착능을 검토하고, 유사 1차 및 2차 속도식과 균일 입자 확산 모델식을 이용하여 제올라이트에 의한 Cu 이온 흡착 현상에 대해 고찰하였다. 또한 흡착등온 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 제주 화산석을 이용한 제올라이트의 합성은 선행연구(Lee et al., 2014)에서와 동일한 절차로 수행하였다. 결정화도를 높이기 위하여 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 2.5로 고정하고 Si와 Al 추출을 위한 알카리 시약은 NaOH를 사용하여 NaOH:화산석 비를 1.8로 혼합하여 500℃에서 1시간동안 용융시키고, 소성된 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트를 제조하였다. 제조한 제올라이트는 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 탈이온수로

수차례 세척하고 105℃에서 2시간 건조한 후 실험에 사용하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 1000 mL 삼각 플라스크에 일정 농도의 Cu 이온 용액 500 mL와 제주 화산석으로 합성한 제올라이트 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1.5 mL의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 10 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 분석하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 용액의 pH는 pH 미터(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

제올라이트에 흡착된 Cu 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

수용액 중의 Cu 이온은 용액의 pH에 따라 존재 형태가 달라진다. 두 물질 모두 pH 6 이하에서는 자유 이온의 형태로 존재하지만, pH 6 이상에서는 Cu는 $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 및 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 와 같은 착이온의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Kam et al., 2014). 따라서 본 연구에서는 자유 이온 형태로 존재하는 pH 2 ~ 6 범위에서 실험을 수행하였다.

Fig. 1은 용액의 초기 pH 변화에 따른 Cu 이온의 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보듯이 pH가 4 이하에서는 Cu 이온의 흡착량이 감소하지만, pH 4 ~ 6 범위에서는 흡착량이 일정해지며 약 50 mg/g의 일정한 흡착량을 보였다. Ismail et al.(2013)이 비산재로 합성한 제올라이트로 수용액 중의 Cu 이온을 제거하

는 연구에서도 본 연구에서 제주 화산석으로 합성한 제올라이트로 Cu 이온을 제거하는 연구에서와 같이 pH 4이하에서는 흡착량이 감소하다가 pH 4 이상에서는 일정한 흡착량을 가진다고 하였다. 이와 같이 pH가 4 이하의 낮은 영역에서 흡착량이 감소하는 것은 제올라이트 표면에 존재하는 H^+ 가 증가하여 수용액 중의 Cu 이온과 반발하지만, pH가 증가할수록 제올라이트 표면에 존재하는 H^+ 가 감소하기 때문에 사료된다. 차후 실험에서는 pH 5에서 Cu 이온의 흡착특성을 살펴보았다.

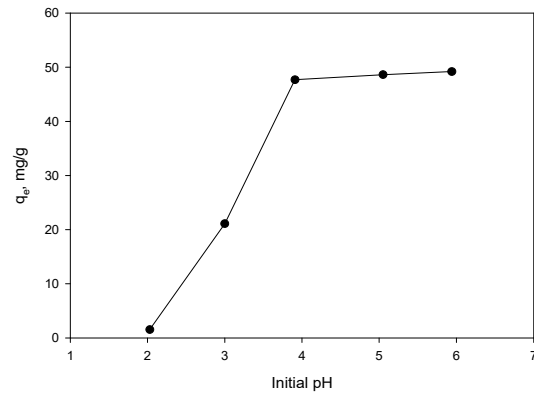


Fig. 1. Effect of initial pH on adsorption capacity for the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks (concentration = 10 mg/L, adsorbent = 2 g/L, temperature = 298 K).

3.2. 시간에 따른 흡착량 변화

Fig. 2는 Cu 이온의 농도를 10 mg/L ~ 100 mg/L로 변화시킨 경우 시간에 따른 Cu 이온의 농도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보듯이 30 min까지는 Cu 이온의 농도가 빠르게 감소하다가 시간에 지날수록 서서히 감소하여 120 min 이후에는 모두 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 흡착 초기 단계에서는 제주 화산석 제올라이트에 비어 있는 활성점들이 많아 흡착이 빠르게 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 활성점이 포화되어 서서히 감소하다가 평형에 도달하는 것으로 사료된다. Barakat(2008)은 Kalabsha 카오린으로 제올라이트 A를 합성하여 Cu 이온을 제거하는 연구에서 흡착 평형시간이 120 min이라고 하였고, Rahman et al.(2010)은 비산재로 합성한 NaA-X 제올라이트로

Sr 이온을 제거하는 경우에 흡착 평형시간이 120 min 이라고 하였다. 또한, 본 연구자들이 제주 화산석으로 합성한 Na-P1 제올라이트로 Cu 이온을 제거하는 연구(Kam et al., 2011)와 비산재로 합성한 제올라이트로 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하는 연구(Lee et al., 2014)에서도 흡착 평형시간이 120 min으로 본 연구에서와 유사한 결과를 보였다.

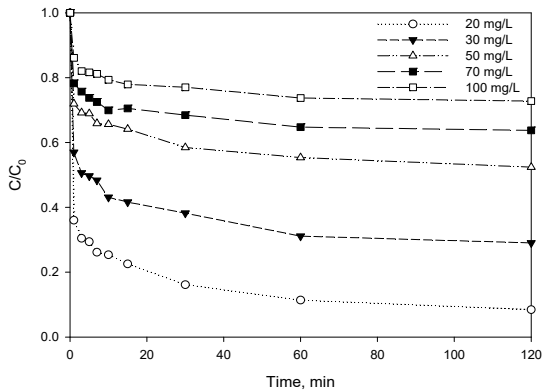


Fig. 2. Effect of contact time and initial concentration for the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks (adsorbent = 1.0 g/0.5 L, pH = 5, temperature = 298 K).

3.3. 흡착 속도식

제주 화산석으로 합성한 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속

도식에 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \tag{2}$$

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 3은 Fig. 2의 결과를 식 (2)와 (3)에 적용한 결과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 보듯이 제주 화산석 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정계수(R^2)는 0.7376 ~ 0.8790이고, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에 R^2 는 0.9983 ~ 1.0000로 유사 1차 속도식보다는 2차 속도식에 잘 만족하였다. Kwon et al.(2010)이 제주 화산석으로 Cu 이온을 제거하는 연구, Rahman et al.(2010)은 비산재로 합성한 NaA-X 제올라이트로 Sr 이온을 제거하는 연구, 그리고 본 연구자들이 비산재로 합성한 제올라이트로 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하는 연구(Lee et al., 2014)에서도 유사 2차 속도식에 부합하였다.

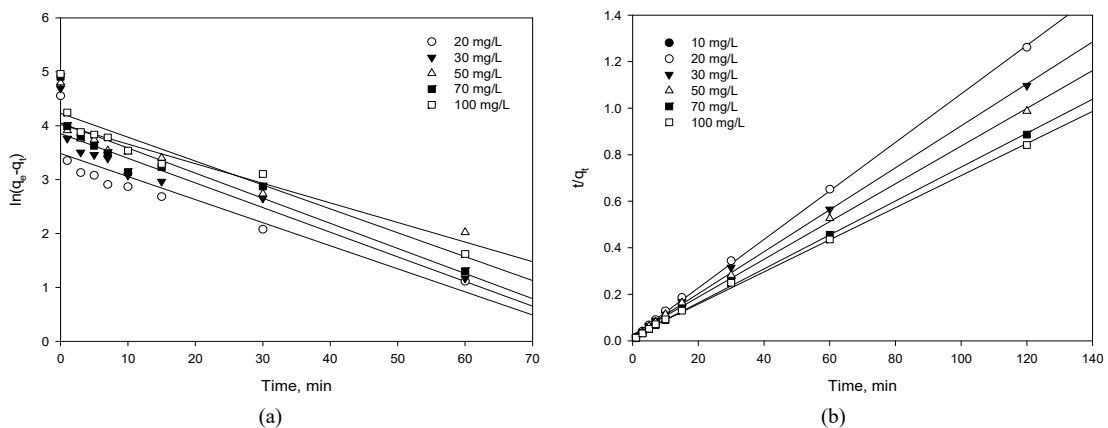


Fig. 3. Linear plots of (a) pseudo-first-order kinetic model and (b) pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks.

Table 1. Kinetic data calculated for the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks

C ₀ (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	k ₁ (1/min)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	R ²
20	0.0428	32.68	0.7937	0.0056	95.94	0.9995
30	0.0457	47.09	0.8654	0.0036	110.94	0.9990
50	0.0363	55.73	0.8333	0.0025	123.23	0.9983
70	0.0466	57.50	0.8554	0.0030	137.18	0.9990
100	0.0443	68.65	0.8790	0.0023	145.01	0.9985

3.4. 확산 모델식

제올라이트와 같은 다공성 흡착제에 의한 Cu 이온의 흡착 공정에서 Cu 이온의 벌크 용액에서 흡착제 표면으로의 외부물질전달(막확산), 흡착제 세공 내의 확산(intraparticle 확산) 및 세공 내부 표면에서의 흡착 과정을 포함하고 있으며, 세공내부 표면에서의 흡착 단계는 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 무시할 수 있다.

제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착속도를 Weber와 Morris 모델식에 적용하여 검토하였다(Weber and Morris, 1963).

$$q_t = k_{ad}t^{1/2} + C \tag{4}$$

여기서 k_{ad}는 내부 입자 확산속도 상수(mg/g·min^{1/2}), C는 절편으로 액막의 두께와 관계가 있다.

Fig. 5에서 보듯이 제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착은 10 min을 기점으로 두 개의 선형구간이 존재하는데, 첫 번째 구간은 용액과 흡착제 표면에서의 막확산이고, 두 번째 구간은 세공 확산 단계를 나타낸다.

속도 결정단계를 확인하기 위하여 다음의 막확산 속도식과 입자 확산 속도식에 적용하여 검토하였다.

막확산이 율속인 경우의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Rahman et al., 2010).

$$-\ln(1-X) = \frac{3D_f C_s}{r_0 \delta C_e} t = k_f t \tag{5}$$

여기서 X는 평형 도달분율, C_s는 용액에서 이온의

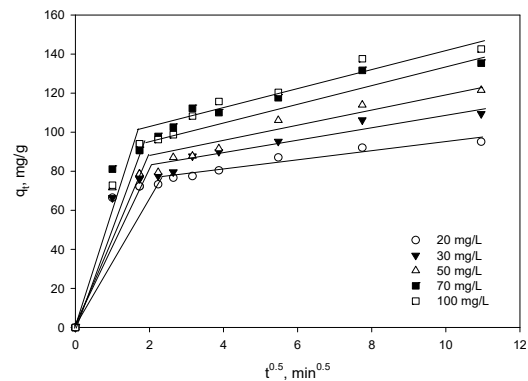


Fig. 5. Plot of t^{0.5} vs. qt for the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks.

평형농도(mg/L), C_e는 고체상에서 이온의 평형농도(mg/L), D_r는 액막에서 확산계수(m²/s), δ는 액막의 두께(m), r₀는 흡착제의 직경(m), k_r는 막확산 속도상수(mg/g·min)이다.

입자확산이 율속인 경우의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Rahman et al., 2010).

$$-\ln(1-X^2) = \frac{2D_p \pi^2}{r_0^2} t = k_p t \tag{6}$$

여기서 D_p는 입자확산계수(m²/s), k_p는 세공에서 확산 속도상수(mg/g·min)이다.

Fig. 4는 Fig. 1의 결과를 식 (5)와 (6)에 대입하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 제주 화산석으로 합성한 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 실험결과를 막확산 속도식에 적용한 경우에 R²는 0.8333 ~

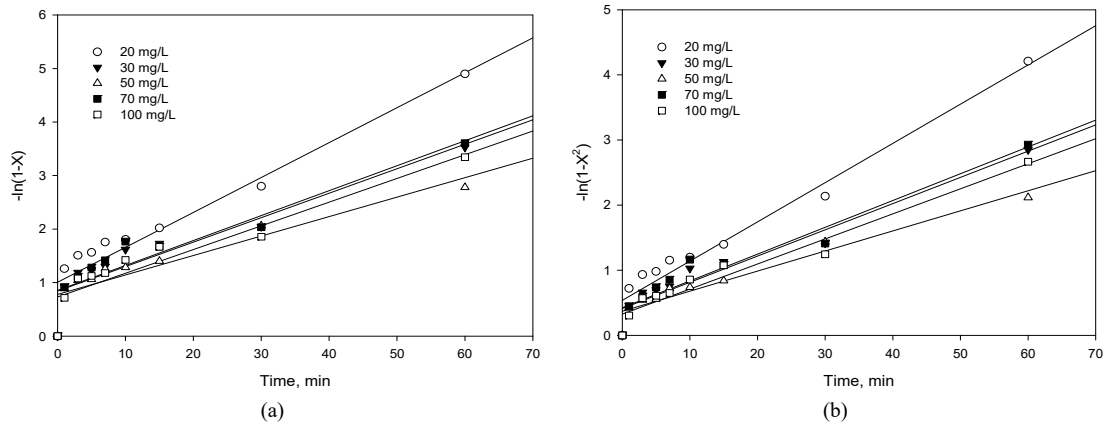


Fig. 4. Plots of (a) film diffusion model and (b) particle diffusion model for the adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks.

0.9055이고, 입자확산 속도식의 R^2 는 0.9293 ~ 0.9594로 막확산 속도식보다는 입자확산 속도식에 더 적합하였다. 막확산 속도식으로 계산된 Cu 이온의 확산 속도상수(k_f)는 0.0363 mg/g·min ~ 0.0652 mg/g·min이며, k_f 값으로 구한 Cu 이온의 막확산계수 (D_f)는 $0.2488 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $2.0894 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었고, 입자확산 속도식으로 계산된 Cu 이온의 확산 속도상수(k_p)는 0.0308 mg/g·min ~ 0.0602 mg/g·min이며, k_p 값으로 구한 Cu 이온의 입자확산계수(D_p)는 $4.1267 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $8.0665 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 으로 입자확산으로 구한 D_p 가 D_f 보다 108배 더 작은 값을 보였다. 이러한 결과는 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착은 입자확산이 유효단계임을 말해준다. 또한, Rahman et al.(2010)이 비산재로 합

성한 NaA-X 제올라이트로 Sr 이온을 제거하는 경우에 D_p 는 $26.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, Šljivić et al.(2011)이 천연 제올라이트로 Cu 이온의 제거연구에서 D_p 값은 $0.35 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $6.43 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 으로 본 연구에서와 유사한 결과를 보였다.

3.5. 흡착 등온식

제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 평형실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 흡착 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{7}$$

Table 2. Kinetic data calculated for adsorption of Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks

C_0 (mg/L)	Intraparticle diffusion			Film diffusion			Particle diffusion		
	k_{ad} (mg/g·min ^{1/2})	C	R^2	k_f (mg/g·min)	$D_f \times 10^5$ (m ² /s)	R^2	k_p (mg/g·min)	$D_p \times 10^{13}$ (m ² /s)	R^2
20	69.4578	2.6115	0.9357	0.0652	2.0894	0.9055	0.0602	8.0665	0.9594
30	72.1821	3.8165	0.9192	0.0457	0.5620	0.8654	0.0403	5.3933	0.9425
50	72.5598	4.6279	0.9429	0.0363	0.2488	0.8333	0.0308	4.1267	0.9353
70	87.7643	4.9049	0.8895	0.0466	0.3266	0.8554	0.0412	5.5110	0.9293
100	90.3728	5.5861	0.9261	0.0443	0.2642	0.8790	0.0385	5.1529	0.9476

Table 3. Isotherm parameters for the adsorption of Cu ion by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks

Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
	k_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	k_F ((mg/g)(mg/L) ^{1/n})	n	R^2
298	0.6056	152.95	0.9994	79.8297	5.8243	0.9216
313	0.7253	165.75	0.9991	76.1440	4.8761	0.9751
328	0.8621	176.68	0.9984	88.9308	5.5182	0.9726

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

Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다.

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

여기서 k_F 는 Freundlich 상수((mg/g)(mg/L)^{1/n})이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

용액의 온도를 298 K, 313 K 및 328 K로 달리한 경우에 제주 화산석 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 등은 실험결과를 등온식에 적용하여 계산된 매개변수 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 Langmuir 등온식에 적용한 경우 Cu 이온의 R^2 값은 0.9984 ~ 0.9994이고, Freundlich 등온식에 적용한 경우 Cu 이온의 R^2 값은 0.9216 ~ 0.9751으로 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착은 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것으로 보였다. Qiu and Zheng(2009)는 비산재로 합성한 cancrinite 형 제올라이트로 수용액 중의 Cu 이온을 제거하는 연구와 Rahman et al.(2010)은 NaA-X형 제올라이트로 수용액 중의 Sr 이온을 제거하는 연구에서도 Langmuir 등온식에 부합한다고 하였다. 또한 본 연구자들이 비산재로 합성한 제올라이트로 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하는 연구에서도 Langmuir 등온식에 부합하였다(Lee et al., 2014). Table 3에서 용액의 온도가 298 K, 313 K, 328 K로 증가함에 따라 Cu 이온의 최대 흡착량(q_m)은 152.95 mg/g, 165.75 mg/g, 176.68 mg/g으로 증가하였는데, 이는 용액의 온도가 증가할수록 수용액 중 이온들의 운동이 활발해져서 물질 전달이 활발히 이루어지기 때문으로 생각된다(Yadav et

al., 2013).

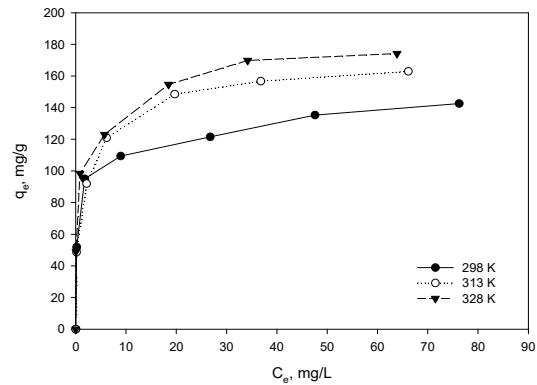


Fig. 6. Adsorption isotherm for the adsorption of Cu ions at different temperatures.

Table 4는 여러 가지 흡착제로 수용액 중의 Cu 이온을 제거하는 연구 결과를 비교하여 나타낸 것이다. Table 4에서 보듯이 화산석과 몬토릴로나이트 등과 같은 천연 물질과 비산재와 같은 산업폐기물을 흡착제로 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량은 1.77 mg/g ~ 14.31 mg/g(Abollino et al., 2003; Pehlivan et al., 2006; Kwon et al., 2010; Sekomo et al., 2012)이었으나, 제올라이트로 합성하여 사용하는 경우에 Cu 이온의 흡착량은 37.00 mg/g ~ 132.00 mg/g(Barakat, 2008; Qiu and Zheng, 2009; Kam et al., 2011; Lee et al., 2011)으로 더 높은 흡착량을 보였다. 본 연구에서 제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트의 경우에 Cu 이온의 흡착량은 152.95 mg/g으로 비산재와 카오린으로 합성한 Na-A 제올라이트보다 더 우수한 흡착능을 보였다.

일반적으로 열역학적 파라미터인 엔탈피 변화(ΔH°)와

Table 4. Comparison of adsorption capacity for various adsorbent

Adsorbent	q _e (mg/g)	Reference
Fly ash	11.40	Pehlivan et al., 2006
Gisengy volcanic rocks	14.31	Sekomo et al., 2012
Jeju volcanic rocks	1.77	Kwon et al., 2010
Jeju volcanic rocks	2.10	Lee et al., 2002
Montmorillonite	3.00	Abollino et al., 2003
Cancrinite zeolite from fly ash	132.00	Qiu and Zheng, 2009
Zeolite Na-A from kaolin	37.00	Barakat, 2008
Zeolite Na-A from fly ash	99.75	Lee et al., 2011
Zeolite Na-P1 from Jeju volcanic rocks	49.60	Kam et al., 2011
Zeolite Na-A from Jeju volcanic rocks	152.95	This study

엔트로피 변화(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다 (Sekar et al., 2004).

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

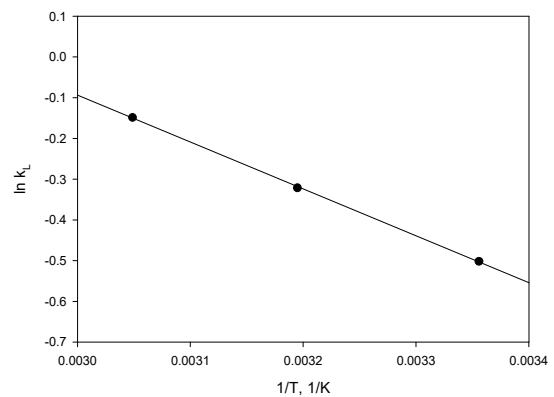
여기서 T는 절대 온도(K), R은 이상기체 상수 (J/mol·K)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

Fig. 6은 각 온도에서 구해진 Langmuir 상수를 식 (9)에 적용하여 $\ln k_L$ 과 $1/T$ 를 도시한 그래프를 나타낸 것이다. Fig. 6과 식 (10)으로부터 구한 ΔG° , ΔH° 및 ΔS° 를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 Cu 이온의 경우에 ΔH° 값은 9.56 kJ/mol, ΔS° 값은 39.54 J/mol·K, ΔG° 는 -2.22 kJ/mol ~ -3.41 kJ/mol이었다. 따라서 ΔH° 가 양의 값을 가지므로 흡착 과정이 흡열반응이고, ΔG° 가 음의 값을 가지므로 흡착이 자발

적인 반응임을 나타낸다. 이러한 결과는 Rahman et al.(2010)은 NaA-X 제올라이트로 수용액 중의 Sr 이온을 제거하는 연구와 본 연구자들도 선행연구(Lee et al., 2014)에서 비산재로 합성한 Na-A 제올라이트로 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하는 경우에도 유사하였다.

**Fig. 7.** Application of Van't Hoff plot for the adsorption Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks.**Table 5.** Thermodynamic parameters for the adsorption Cu ions by zeolite Na-A synthesized from Jeju volcanic rocks

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)		
		303 K	313 K	323 K
9.56	39.54	-2.22	-2.82	-3.41

4. 결론

제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 특성을 알아보기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 시간에 따른 각 이온의 흡착량 변화 실험 결과를 유사 1차 속도식과 2차 속도식에 적용한 결과 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한, 제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 시간에 따른 흡착량 변화 결과를 막확산 및 입자확산 모델식에 적용한 경우에 막확산 속도식으로 계산된 Cu 이온의 막확산계수(D_f)는 $0.2488 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \sim 2.0894 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 입자확산 속도식으로 계산된 Cu 이온의 입자확산계수(D_p)는 $4.1267 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \sim 8.0665 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 입자확산이 유효단계임을 알 수 있었다. 등온 흡착 실험결과는 Langmuir 등온식에 적합하였으며, Langmuir 등온식으로 계산된 Cu 이온의 최대 흡착량은 152.95 mg/g으로 비산재나 카오린과 같은 물질들로 합성한 제올라이트보다 우수하였다. 제주 화산석으로 합성한 Na-A 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착 경우에 열역학적 파라미터인 ΔH° 값은 9.56 kJ/mol, ΔS° 값은 39.54 J/mol·K, ΔG° 는 -2.22 kJ/mol ~ -3.41 kJ/mol으로 화산석 제올라이트에 흡착하는 과정이 흡열반응이고, 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 그리고 용액의 pH가 4 ~ 6 범위에서 Cu 이온의 흡착은 용이하게 일어났다.

REFERENCES

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonit: Effect of pH and organic substances, *Water Res.*, 37(7), 1619-1627.
- Barakat, M. A., 2008, Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite, *Res. J. Environ. Sci.*, 2(1), 13-22.
- Chaisena, A., Rangsrwatananon, K., 2005, Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite, *Mater. Lett.*, 59(12), 1474-1479.
- Escobar, C., Soto-Salazar, C., Ines Toral, M., 2006, Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J. Environ. Manage.*, 81(4), 384-391.
- Faghihian, H., Godazandeha, N., 2009, Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite, *J. Porous Mater.*, 16(3), 331-335.
- Huang, C., Chung, Y. C., Liou, M. R., 1996, Adsorption of Cu (II) and Ni (II) by pelletized biopolymer, *J. Hazard. Mater.*, 45(2), 265-277.
- Ibrahim, H. S., Jamil, T. S., Hegazy, E. Z., 2010, Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models, *J. Hazard. Mater.*, 182(1), 842-847.
- 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.
- Kagaya, S., Araki, Y., Hirai, N., Hasegawa, K., 2005, Coprecipitation with yttrium phosphate as a separation technique for iron (III), lead, and bismuth from cobalt, nickel, and copper matrices, *Talanta*, 67(1), 90-97.
- 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. Int.*, 20(10), 1337-1345.
- Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2014, Removal of Cu(II) and Pb(II) by solid-phase extractant prepared by immobilizing D2EHPA with polysulfone, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(11), 1843-1850.
- Kwon, J. S., Yun, S. T., Lee, J. H., Kim, S. O., Jo, H. Y., 2010, Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption, *J. Hazard. Mater.*, 174(1), 307-313.
- Larous, S., Meniai, A. H., Lehocine, M. B., 2005, Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination*, 185(1), 483-490.
- Lee, C. H., Kam, S. K., Lee, M. G., 2017, Removal characteristics of Sr Ion by Na-A zeolite synthesized using coal fly ash generated from a thermal power plant, *J. Environ. Sci. Int.*, 26(3), 363-371.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2014, Adsorption characteristic of Sr(II) and Cs(I) ions by zeolite synthesized from coal fly ash, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(12), 1987-1998.
- Lee, M. G., Lim, J. H., Hyun, S. S., Kam, S. K., 2002, Adsorption characteristics of copper ion by Cheju

- scoria, Korean Chem. Eng. Res., 40(2), 252-258.
- Monser, L., Adhoum, N., 2002, Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. Sep. Purif. Technol., 26(2), 137-146.
- Pehlivan, E., Altun, T., Parlayici, S., 2009, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. J. Hazard. Mater., 164(2), 982-986.
- Pehlivan, E., Cetin, S., Yanik, B. H., 2006, Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, J. Hazard. Mater., 135(1), 193-199.
- Qiu, 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(3), 483-488.
- Rahman, R. O. A., Ibrahim, H. A., Hanafy, M., Monem, N. M. A., 2010, Assessment of synthetic zeolite Na A - X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility, Chem. Eng. J., 157(1), 100-112.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C. K., Choi, K., Yi, J., 2004, Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H, Korean J. Chem. Eng., 21(1), 187-194.
- Sole, K. C., Hiskey, J. B., 1995, Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301, Hydrometallurgy, 37(2), 129-147.
- Sugano, Y., Sahara, R., Murakami, T., Narushima, T., Iguchi, Y., Ouchi, C., 2005, Hydrothermal synthesis of zeolite A using blast furnace slag, ISIJ International, 45(6), 937-945.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89(17), 31-60.
- Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell, G. E., Alford, K. L., Busche, B. J., Johnson, C. D., 2004, Selective removal of copper (II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine, Ind. Eng. Chem. Res., 43(11), 2759-2764.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, Water Res., 37(4), 948-952.