

ORIGINAL ARTICLE

제주 스크리아로부터 합성한 제올라이트계 고정화 흡착제에 의한 Cu와 Cs 이온의 흡착 특성

이창한¹⁾ · 감상규¹⁾ · 이민규^{2)*}

부산가톨릭대학교 환경행정학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾부경대학교 화학공학과

Characteristics of Cu and Cs Ions adsorbed on an immobilized Adsorbent including Zeolite Synthesized from Jeju Scoria

Chang-Han Lee, Sang-Kyu Kam¹⁾, Min-Gyu Lee^{2)*}

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

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

²⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

Abstract

The adsorption properties of Cs⁺ and Cu²⁺ ions were evaluated by using a polysulfone scoria zeolite (PSf-SZ) composite with synthetic zeolite synthesized from Jeju volcanic rocks (scoria). In order to investigate the adsorption properties, various parameters, such as pH, contact time, reaction rate, concentration, and temperature in aqueous solutions, were evaluated by tests carried out in batch experiments. The adsorption capacities of Cs⁺ and Cu²⁺ ions increased between pH 2 but achieved equilibrium at pH 4 and above. The adsorption rate increased rapidly up to the initial 24 h, after which it plateaued; the adsorption rate then sustained at equilibrium from 48 h. The adsorption kinetics of Cs⁺ and Cu²⁺ ions were described better by the pseudo-second-order kinetic model than the pseudo-first-order kinetic model. The Langmuir model fitted the adsorption isotherm data better than the Freundlich model. The maximum adsorption capacities of Cs⁺ and Cu²⁺ ions obtained from the Langmuir model were 53.8 mg/g and 84.7 mg/g, respectively. The calculated thermodynamic parameters showed that the adsorption of Cs⁺ and Cu²⁺ ions on PSf-SZ was feasible, spontaneous and endothermic reaction.

Key words : Scoria, Zeolite, Copper, Cesium, Adsorption, Kinetic, Isotherm

1. 서론

선진국을 중심으로 많은 나라들이 에너지 공급원으로 원자력 발전을 이용하고 있다. 하지만, 이 과정에서 발생하는 방사능 오염물질은 토양이나 지하수 그리고 해수로 유입될 경우 생태계 및 인간에게 치명적인 피해를 줄 수

있다. 또한, 에너지와 연계한 금속가공업, 화학공업, 전자 산업 등에서 배출되는 폐수의 중금속 오염문제가 지속적으로 제기되고 있다. 특히, 이들 오염물질은 방사능 및 생물농축 등 다양한 환경오염을 일으킬 수 있다(Ngomsik et al., 2006; Ahmadpour et al., 2010; Joung et al., 2014).

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

Accepted 20 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.

천연 물질인 스코리아는 제주도 전 지역 특히 기생화산 지역에 널리 산재해 있는 천연 부존자원으로 화산의 폭발시 분출된 다양한 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 화산재 등이 혼합되어 이루어진 약알카리성의 화산성토이며, 미생물 또는 다른 물질이 부착할 수 있는 충분한 표면적을 지니고 있다(Yoon, 1995). 또한 가격이 저렴하여 일반적인 흡착제의 구비조건을 충족시킬 수 있을 것으로 판단되나 폐수 중의 중금속 등 다양한 오염물질 제거에 많이 활용되고 있는 천연 제올라이트 등 다른 흡착제와 비교해서 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 흡착제로 스코리아를 사용하기에 어려운 실정이다(Kam et al., 1999).

스코리아의 화학적 조성은 실리카와 알루미늄이 60% 이상으로 화학적인 처리에 의해 제올라이트 등 유용한 물질로 전환할 수 있다(Yoon, 1995). 천연물질 및 폐기물을 제올라이트로 전환에 대한 연구는 스코리아와 유사한 화학적 조성을 가지는 석탄비산재를 이용하여 이루어져 왔다. El-Dessouky et al.(2011)이 Na-A와 Na-X 제올라이트를 합성하였으며, Sinha et al.(1995)와 Lee et al.(1997)은 각각 ZSM-5와 Na-P1 제올라이트를 합성하여 Cs, Sr 및 중금속 제거하였다. 스코리아를 이용한 연구는 Jeon et al.(2004)의 알카리 처리에 의한 제올라이트 합성 및 Kam et al.(2011)의 제올라이트 합성 및 중금속 제거로 일부 사례만 보고되었다.

수중의 금속이온을 제거하는 연구는 tuff(Wang et al., 2008), clinoptilolite(Sprynsky et al., 2006; Smičiklas et al., 2007), clay(Veli et al., 2007) 등의 천연물질과 키토산-PVA(Wan et al., 2004), 제올라이트-cement 비드(Ok et al., 2007), PAN-Zeolite(Faghihian et al., 2013) 등의 합성물질을 이용한 사례가 보고되었다. Wang et al.(2008)은 tuff를 이용하여 Cu^{2+} 를 제거하는 연구에서 Cu^{2+} 의 흡착량 23.2 mg/g의 결과를 얻었고, Sprynsky et al.(2006)와 Smičiklas et al.(2006)은 천연물질인 clinoptilolite를 이용하여 Cu^{2+} 와 Cs^+ 제거하는 연구에서 흡착량 각각 9.1 mg/g와 49.0 mg/g라고 하였다. 또한, Veli et al.(2007)은 clay를 이용하여 Cu^{2+} 의 흡착량 23.12 mg/g 라고 하였다. 수중의 Cu^{2+} 를 제거하는 실험에서 Wan et al.(2004)은 키토산을 PVA에 고정시켜 Cu^{2+} 의 흡착량 47.85 g/mg의 결과를 얻었고, Ok et al.(2007)은 제올라이트를 cement

와 섞어서 비드를 만든 후 Cu^{2+} 의 흡착량 23.25 mg/g의 결과를 얻었다. Faghihian et al.(2013)은 PAN-Zeolite를 이용하여 Cs^+ 의 흡착량이 214.1 mg/g라고 보고하였다.

제올라이트는 나노미터에서 마이크로미터 크기의 미세한 결정 입자로 구성되어있고 보통 물에서 부유하기 때문에, 폐수와 잔여물로부터의 회수 및 재사용이 어렵다. 또한, 컬럼에 충전하여 사용할 경우 압력강하를 일으킬 수 있다(Faghihian et al., 2013; Yang et al., 2014). 따라서 이러한 문제를 보완하기 위해 분말 형태의 흡착제를 공유결합, 가두기, 캡슐화 등과 같은 방법으로 고정화하여 수중의 금속이온을 제거하는 다양한 연구가 수행되고 있다. 이와 같이 제올라이트를 고분자 물질에 고정화하여 사용하면 제올라이트를 분말로 사용하는 것보다 흡착제의 회수가 용이하고 압력강하와 같은 문제를 보완할 수 있다.

고분자 물질인 폴리설폰(polysulfone, PSf)은 열적, 화학적 그리고 기계적 안정성을 가지고 있어 제올라이트를 고정화하는데 유용한 물질이며, Ma et al.(2011)은 PSf으로 인산 지르코늄을 고정화한 비드를 사용한 경우에 수중의 중금속 이온을 효과적으로 제거할 수 있었다고 하였다. Mao et al.(2006)은 PS로 활성탄을 고정화한 비드를 흡착제로 사용한 경우에 비스페놀-A를 효과적으로 제거할 수 있다고 하였으며, 본 연구자는 PS로 zeolite 4A를 고정화한 비드를 흡착제로 사용하여 수중의 Sr^{2+} 와 Cs^+ 를 제거하는 실험을 하였다.

본 연구에서는 PSf 내에 스코리아로 합성한 제올라이트를 고정화시켜 새로운 복합체인 polysulfone scoria zeolite (PSf-SZ) 비드를 합성하였다. 합성한 복합체를 이용하여 Cu^{2+} 와 Cs^+ 대한 흡착특성을 살펴보기 위하여 pH의 영향, 흡착속도, 흡착등온 그리고 공존이온의 존재에 따른 영향을 확인하여 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

제주도 한림읍의 스코리아 광산에서 적갈색의 스코리아를 채취 및 분쇄하여 0.425 mm이하로 체분리된 시료를 110℃에 24 hr 건조한 시료를 제올라이트 합성에 사용하였다. Polysulfone (PSf)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였으며, 용매는 1-methyl-2-pyrrolidone

(NMP, Samchun, EP)를 사용하였다. Cs⁺와 Cu²⁺ 용액은 CuSO₄·5H₂O(Samchun, EP)와 CsCl(Samchun, EP)를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm⁻¹ conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다. 용액의 pH는 0.1M HCl(Samchun, EP)과 0.1M NaOH(Samchun, EP)를 사용하여 조절하였다.

제주산 스크리아를 이용한 제올라이트(SZ-A)의 합성은 선행연구(Lee and Suh, 2009)와 동일한 절차로 수행하였다. SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 2.5로 고정하고 NaOH/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. PSf-SZ 비드의 제조는 선행연구(Lee et al., 2015a)와 동일한 방법으로 수행하였다. NMP 10.0 mL에 PSf 1.25 g을 용해시킨 후에 제주 화산석으로 합성한 SZ-A 분말 2 g을 넣고 균일한 슬러리가 되도록 충분히 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 직경 1 mm인 주사기를 이용하여 증류수에 떨어뜨려 PSf-SZ 비드를 합성하였으며, 이를 증류수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 Cs⁺와 Cu²⁺ 용액 200 mL와 PSf-SZ 비드 2 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였다. Cs⁺와 Cu²⁺ 이온의 농도는 원자흡광광도계(Shinmadzu, AA-7,000)을 사용하였다.

PSf-SZ 비드에 의해 흡착된 Cs⁺와 Cu²⁺ 이온의 흡착량 q_t (mg/g)과 분배계수(K_d)는 다음 식으로 계산하였다.

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

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

여기서 q_t는 시간 t에서 PSf-SZ 비드에 의해 흡착된 Cs⁺와 Cu²⁺ 이온의 흡착량(mg/g), C₀와 C_t는 각각 초기와 시간 t에서 용액 중의 Sr 이온의 농도(mg/L), V는 용

액의 부피(L), m은 사용한 비드의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

일반적으로 용액의 pH가 변화함에 따라 수종의 흡착질의 이온형태와 흡착제의 표면 전하가 변화하기 때문에 용액의 pH는 흡착공정에서 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Hui et al., 2005). pH 변화에 따른 Cs⁺와 Cu²⁺ 이온의 흡착량 변화를 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Cs⁺ 이온은 OH⁻ 이온과 수화물을 형성하는 경향이 없으므로, pH 2~3에서 PSf-SZ의 구성성분과 H⁺의 경쟁 흡착에 의해 흡착량이 3.9~18.0 mg/g으로 낮게 나타났다. 그러나, 상대적으로 H⁺ 이온의 농도가 감소하는 pH 4~8에서는 흡착량이 21.1~23.2 mg/g로 거의 일정하게 유지된다. Cu²⁺은 pH 2~4 사이에서는 흡착량이 증가하다가 pH 4 이상에서는 평형에 도달하게 되었고 pH 5에서 28.9 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다. 이 결과는 낮은 pH에 존재하는 다량의 H⁺와 Cu²⁺가 경쟁 이온으로 작용하기 때문에 흡착량이 낮은 것으로 사료된다. PAN-zeolite로 Cs⁺ 제거에 관한 연구(Faghihian et al., 2013)에서는 pH 6에서 평형이 일어났고, 천연 clinoptilolite로 Cs⁺ 제거에 관한 연구(Smičiklas et al., 2006)에서는 pH 3에서 평형이 일어나 본 연구는 천연 clinoptilolite로 Cs⁺ 제거에 관한 연구 결과와 유사함을 보였다. Cu²⁺은 용액의 pH에 따라 존재 형태가 달라진다.

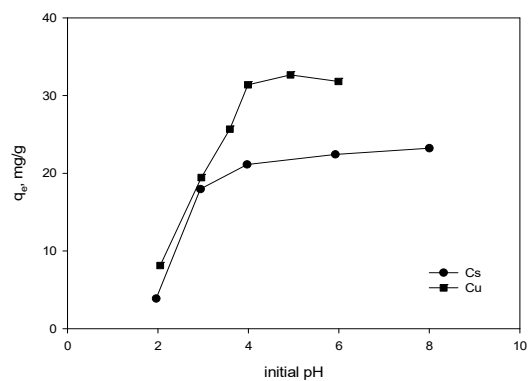


Fig. 1. Effect of initial pH for the adsorption capacity of Cs⁺ and Cu²⁺ ions by PSf-SZ beads (PSf-SZ beads = 1 g/0.1 L, metal ion concentration = 100 mg/L, temperature = 293K).

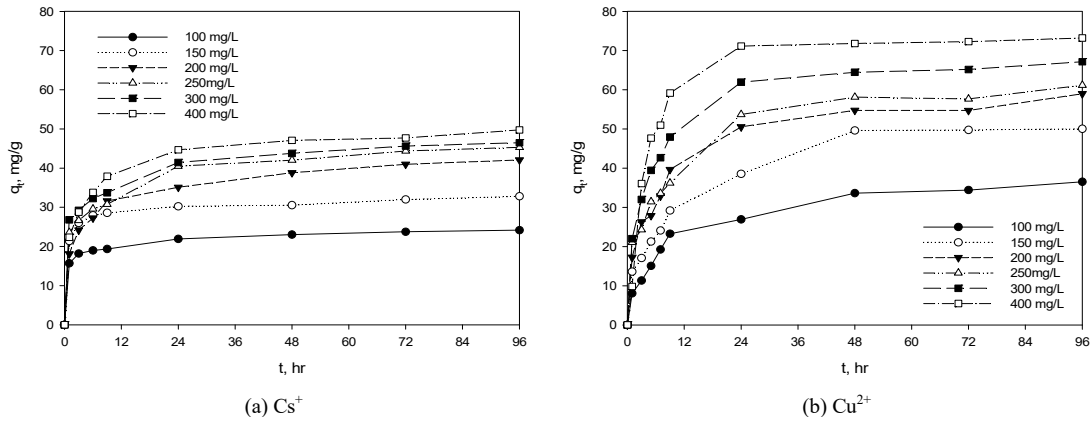


Fig. 2. Effect of contact time for the adsorption capacity of (a) Cs^+ and (b) Cu^{2+} by PSf-SZ beads (PSf-SZ bead= 2 g/0.2 L, temperature = 293K).

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). Motsi et al.(2009)은 열처리된 광산 폐기물을 이용한 Cu^{2+} 흡착연구에서도 pH가 4까지는 흡착량이 증가하다가 pH 4 이상에서는 평형에 도달한다는 결과를 얻었으며, Merrikhpour et al.(2013)은 천연제올라이트를 이용한 Cu^{2+} 흡착에서 pH 2~4까지는 흡착량이 증가하다가 pH 4 이상에서는 흡착량이 평형에 도달한다는 결과를 하여 본 연구의 결과와 유사하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Cs^+ 와 Cu^{2+} 이 자유 이온 형태로 존재하는 pH 4~5범위에서 실험을 수행하였다.

3.2. 시간에 따른 흡착량 변화

Cs^+ 와 Cu^{2+} 용액의 농도를 100~400 mg/L으로 조절된 용액에 PSf-SZ 복합체에 의한 Cs^+ 와 Cu^{2+} 의 시간에 따른 흡착량 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Cs^+ 와 Cu^{2+} 는 초기 24 hr까지는 흡착이 빠르게 일어나 급격한 흡착량 변화를 보이지만 시간이 지날수록 흡착 속도가 감소하고, 48 hr부터는 평형에 도달하였다. 이 현상은 흡착 초기 단계에서 PSf-SZ 표면상의 비어있는 활성점 때문에 흡착이 쉽게 일어나 흡착속도가 높게 나타나지만, 흡착시간이 경과함에 따라 흡착점의 포화 및 액체상과 고체상 사이의 물질 전달구동력이 감소하여 흡착속도가 감소하면서 평형에 도달하게 된다(Lee et al., 2012; Kam et al.,

2016). 또한, Cs^+ 와 Cu^{2+} 의 이온반경이 각각 1.67과 0.72 Å로 차이가 나긴 하지만, PSf-SZ 복합체에 담지된 제주 화산석으로 함성한 SZ-A는 Na-A 제올라이트의 특성을 가지며(Lee et al., 2018), SZ-A의 공극이 4.1 Å로 두 이온의 흡착시 물리적인 저항이 크게 발생하지 않아 시간에 따른 흡착량 변화가 유사한 경향을 나타낸 것으로 판단된다(Querol et al., 2002). PVC-Zeolite로 Cs^+ 제거에 관한 연구(Lee et al., 2015b)에서는 시간이 지날수록 흡착 속도가 감소하고 24 hr부터는 평형에 도달하였다. PAN-Zeolite로 Cs^+ 제거에 관한 연구(Faghihian et al., 2013)에서는 시간이 지날수록 흡착 속도가 감소하고 0.33 hr부터는 평형에 도달하였고, 천연 클리노프틸로라이트로 Cs^+ 제거에 관한 연구(Smičiklas et al., 2007)에서도 시간이 지날수록 흡착 속도가 감소하고 8.33 hr부터는 평형에 도달한다고 하였다.

3.3. 속도식

흡착 속도를 고려하기 위해 PSf-SZ 비드에 의한 Cs^+ 와 Cu^{2+} 의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

여기서, k_1 이 유사 1차 속도상수(1/hr)이고, q_e 는 평형에서의 흡착량(mg/g)이다.

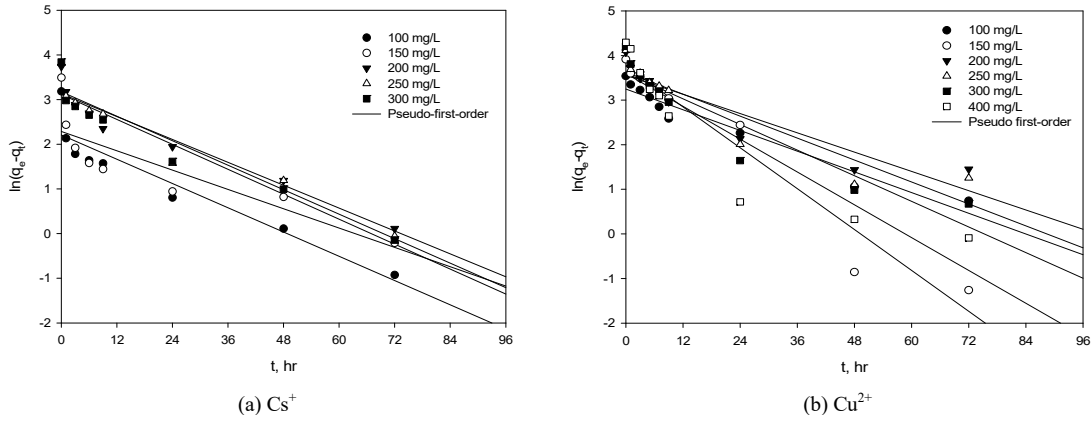


Fig. 3. Linear plots of pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of Cs⁺ and Cu²⁺ by PSf-SZ beads.

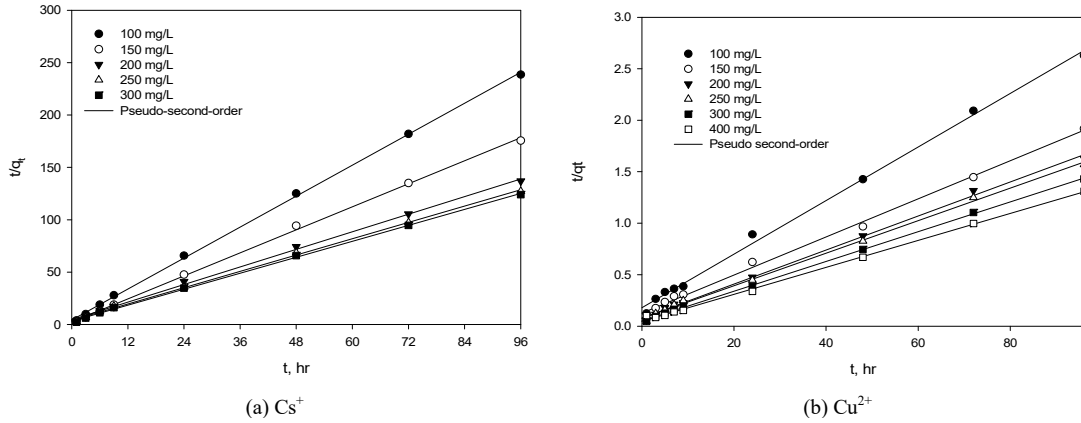


Fig. 4. Linear plots of pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of Cs⁺ and Cu²⁺ by PSf-SZ beads.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다(Ho and McKay, 1999).

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

여기서, k_2 는 유사2차 속도상수(g/mg·hr)이다.

흡착실험을 통해 얻은 Fig. 2의 결과를 식 (3)에 적용하여 $\ln(q_e - q_t)$ 와 t 의 상관관계를 Fig. 3에 나타내었고, 식 (4)에 적용하여 t/q_e 와 t 의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4의 나타난 기울기와 절편으로부터 유사 1차와 유사 2차 속도식에 대한 파라미터 값을 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면, Cs⁺ 흡착이 유

사 1차와 2차 속도 모델의 결정계수(r^2)는 각각 0.7280~0.9318과 0.9985~0.9994로서 유사 2차 속도식에 잘 맞다는 것을 알 수 있었다. 또한, Cu²⁺에서도 유사 1차와 2차 속도식의 결정계수(r^2)은 각각 0.8373~0.9538과 0.9948~0.9995로서 Cs⁺ 흡착의 경향과 유사하게 유사 2차 속도식에 더 적합하였다. 유사 2차 속도식에 의한 Cs⁺와 Cu²⁺ 흡착량을 살펴보면 각각 24.3~50.3 mg/g과 34.5~76.3 mg/g으로 실험에서 얻은 24.1~49.7 mg/g과 36.5~73.2 mg/g로 유사한 값을 얻을 수 있었다. PAN-zeolite(Faghihian et al., 2013)와 PVC-zeolite (Lee et al., 2015b)에 의한 Cs⁺ 제거에 관한 연구에서도 본 연구의 결과와 유사하게 Cs⁺의 흡착량과 유사 2차 속도식에 의한 예측치가 거의 일치하는 경향을 나타낸다고

Table 1. Kinetic data calculated for absorption of Cs⁺ and Cu²⁺ by PSf-SZ beads

Ion	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
Cs	100	24.1	9.1	0.0453	0.8847	24.3	0.0240	0.9994
	150	32.8	9.8	0.0361	0.7280	32.8	0.0226	0.9991
	200	42.1	22.9	0.0427	0.9345	42.9	0.0072	0.9985
	250	45.3	24.0	0.0457	0.9310	46.3	0.0071	0.9987
	300	46.5	22.5	0.0466	0.9318	47.2	0.0083	0.9991
	400	49.7	23.7	0.0401	0.8568	50.3	0.0077	0.9992
Cu	100	36.5	25.3	0.0482	0.9721	34.5	0.0031	0.9976
	150	50.0	43.2	0.0764	0.9538	54.1	0.0027	0.9963
	200	59.0	35.3	0.0361	0.8565	60.6	0.0035	0.9978
	250	61.2	37.6	0.0410	0.8672	63.3	0.0032	0.9978
	300	67.1	36.8	0.0479	0.8840	69.0	0.0042	0.9995
	400	73.2	36.4	0.0613	0.8373	76.3	0.0037	0.9984

하였다.

3.4. 흡착 등온식

PSf-SZ 비드에 의한 Cs⁺와 Cu²⁺의 등온 평형 실험 결과를 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 흡착 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_m은 최대 흡착량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 C_e는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 흡착 등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다(Freundlich 1906).

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

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

Fig. 5와 Fig 6은 293K, 308K, 그리고 323K의 온도 조건에서 흡착 등온 실험결과를 나타내었고, 이 결과를 식 (5)와 (6)에 적용하여 구한 흡착 등온 파라미터를 Table 2에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 293K인 조건에서 Cs⁺와 Cu²⁺의 흡착량을 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식에 의한 예측치와 비교하면 Langmuir 흡착 등온식에 의해 더 잘 예측된다는 것을 확인할 수 있었다. Table 2에 나타낸 것과 같이 Cs²⁺에서 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식의 결정계수(r²)가 각각 0.9951~0.9977과 0.8912~0.9180이며, Cu²⁺에서 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식의 결정계수(r²)가 각각 0.9797~0.9995과 0.9440~0.9876로 나타났다. 두 이온에서 모두 Freundlich 흡착 등온식보다는 Langmuir 흡착 등온식 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. PSf-SZ 복합체에 의한 Cs⁺와 Cu²⁺의 흡착은 물리적인 흡착 보다는 이온교환 등의 화학흡착에 의해 진행되는 것으로 사료된다. Fig. 6는 온도에 따른 흡착 Cs⁺와 Cu²⁺의 등온 흡착량을 Langmuir 흡착 등온식에 의한 예측치와 비교하여 나타낸 것이다. Cs⁺와 Cu²⁺의 흡착량은 293~323 K의 범위에서 각각 84.7~86.2 mg/g와 57.8~58.8 mg/g으로 온도에 따라 점차 증가하였으며, PAN-zeolite에 의한 Cs⁺ 제거에 관한 연구(Faghihian et al., 2013)에서도 온도에 따라 흡착량이 114.3~120.9 mg/g으로 증가한다고 보고

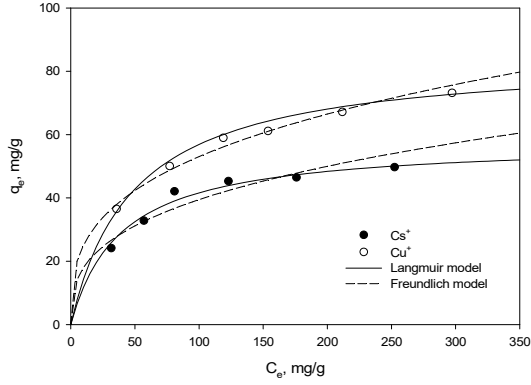


Fig. 5. Adsorption isotherm of Cs⁺ and Cu²⁺ on PSf-SZ beads and fit of Langmuir model and Freundlich model (PSf-SZ beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, temperature = 293K).

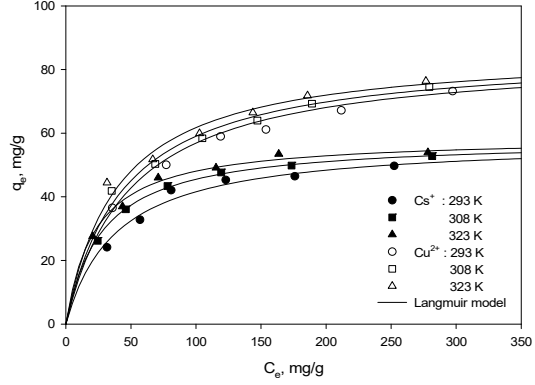


Fig. 6. Effect of temperature on the adsorption isotherm of Cs⁺ and Cu²⁺ using Langmuir model (PSf-SZ beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, temperature = 293K).

와 거의 유사한 경향을 보였다. 이 결과는 PSf-SZ 상에서 Cs⁺와 Cu²⁺가 흡착시 흡열반응으로 진행됨을 알 수 있다. 또한, 온도가 증가할수록 합성 제올라이트의 공극뿐만 아니라 PSf-SZ 복합체의 작용기의 화학흡착으로 활성점이 증가하여 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다.

3.5. 열역학적 해석

열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH°)와 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 Van't Hoff 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

여기서 T는 절대 온도(K), k_L은 Langmuir 상수, R은

이상기체 상수(kJ/mol·K)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Fig. 7는 각 온도에서 구해진 Langmuir 상수를 식 (7)에 적용하여 lnk_L과 1/T를 도시하여 나타내었고, 이 결과를 이용하여 식 (7)과 식(8)로부터 구한 ΔG°, ΔH° 및 ΔS°를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 ΔH°는 Cs⁺와 Cu²⁺에서 모두 양수이므로 흡착 반응이 흡열 반응이라는 것을 나타내었다. ΔS°는 용액과 Cu²⁺가 Cs⁺보다 상대적으로 높은 값을 나타내어 흡착제의 접점에서 무질서도가 더 증가함을 알 수 있다. 또한, ΔG°가 Cs⁺와 Cu²⁺에서 음수를 나타내어 흡착 반응이 자발적인 반응으로

Table 2. Comparison of adsorption isotherm constants of Cs⁺ and Cu²⁺ by PSf-SZ beads

Ion	Temp. (K)	Langmuir			Freundlich		
		q _m (mg/g)	k _L (L/mg)	r ²	k _F (mg/g·(L/mg) ^{1/n})	1/n	r ²
Cs ⁺	293	57.8	0.0257	0.9951	8.2055	0.3410	0.8912
	308	58.1	0.0360	0.9994	11.6919	0.2821	0.9180
	323	58.8	0.0446	0.9977	13.3952	0.2656	0.9125
Cu ²⁺	293	84.7	0.0204	0.9948	11.8355	0.3257	0.9814
	308	85.5	0.0223	0.9968	15.0986	0.2875	0.9946
	323	86.2	0.0252	0.9955	17.6176	0.2643	0.9885

진행된다는 것을 확인할 수 있었다.

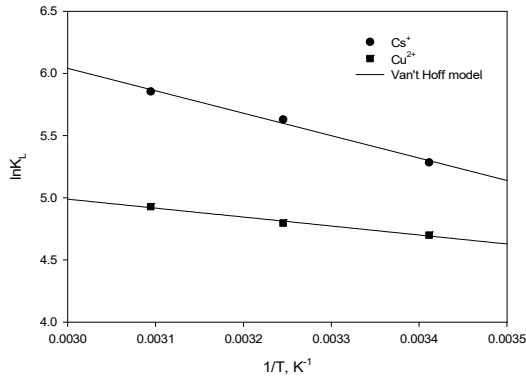


Fig. 7. Application of Van't Hoff plot for the Cs^+ and Cu^{2+} removal.

3.6. 공존이온의 영향

Fig. 8(a)는 수중의 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 들이 Cu^{2+} 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 성분의 농도를

1 mmol/L로 하여 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다. 이를 통해 각 이온들이 PSf-SZ 비드에 흡착될 때의 상호 경쟁적인 경향을 확인 할 수 있다. Fig. 8(b)는 용액과 PSf-SZ 비드에 금속이온의 분배 정도를 알아보기 위해 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 Cu^{2+} 에 대하여 분배계수(K_d)를 사용하여 나타낸 것이다. 실험결과, 단일 성분계의 Cu^{2+} 의 흡착량이 가장 많았고 공존양이온이 Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 인 순서로 흡착량이 많음을 볼 수 있었다. Na^+ 은 흡착량이 오히려 감소하여 용액속의 초기 Na^+ 농도보다 높은 값이 나왔다. PSf-SZ 비드를 구성하고 있는 SZ-A의 공극 내에 포함되어 있는 Na^+ 가 탈착되어 용액속의 Na^+ 농도가 증가한 것으로 사료된다. 또한, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 의 분배계수는 $-0.1731 \sim -0.1787 \text{ L/g}$ 의 값을 나타내는 반면에, Cu^{2+} 는 1.984 L/g 으로 약 10배 높은 값을 보이고 있다. Cu^{2+} 의 이온반경은 0.72 \AA 이며 Na^+ 의 이온반경은 1.02 \AA , K^+ 의 이온반경은 1.38 \AA , Mg^{2+} 의 이온반경은 0.72 \AA , 그리고 Ca^{2+} 의 이온반경은 0.99 \AA 으로 알려져 있다. Cu^{2+} 에 비하여 다른 이온들은

Table 3. Thermodynamic parameters for the removal of Cs^+ and Cu^{2+}

Ion	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol · K)	ΔG° (kJ/mol)		
			293K	308K	323K
Cs^+	14.55	59.96	-3.03	-3.93	-4.83
Cu^{2+}	5.55	21.04	-0.62	-0.93	-1.25

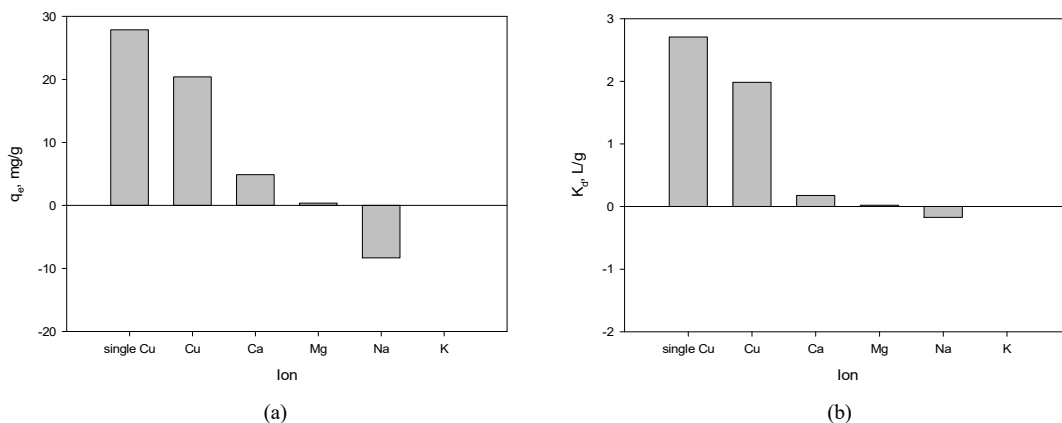


Fig. 8. Effect of coexisting metal ion concentration on absorption amount of Cu^{2+} and distribution coefficient for PSf-SZ beads (PSf-SZ beads = 1 g/0.1 L, equilibrium time = 96 hr, Cu^{2+} : 1 mmol, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} : 1 mmol, temperature = 293K).

상대적으로 큰 이온반경을 가지고 있어 PSf-SZ 비드 내 공극의 활성점에 흡착시 물질전달저항이 상대적으로 낮아 공존이온 보다는 흡착량이 높게 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

제주도의 화산 지역 특성으로 인해 다량으로 존재하는 Scoria를 이용하여 합성한 PSf-SZ 복합체를 이용하여 Cs⁺와 Cu²⁺의 흡착능력을 평가하였으며, 흡착능력은 흡착에서 Cs⁺와 Cu²⁺ 용액의 pH, 시간에 따른 반응속도, Cs⁺와 Cu²⁺의 농도, 온도에 따른 영향에 대해 연구하였다. Cs⁺ 이온은 pH 2~3에서 흡착량이 3.9~18.0 mg/g으로 낮게 나타났으며, pH 4~8에서는 흡착량이 21.1~23.2 mg/g로 거의 일정하게 유지되었다. Cu²⁺은 pH 2~4 사이에서는 흡착량이 증가하다가 pH 4 이상에서는 평형에 도달하게 되었고 pH 5에서 28.9 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다. Cs⁺와 Cu²⁺의 농도를 100~400 mg/L으로 조절한 용액에 PSf-SZ 복합체에 의한 Cs⁺와 Cu²⁺의 시간에 따른 흡착량은 초기 24 hr까지는 흡착이 빠르게 일어나 급격한 흡착량 변화를 보이지만 시간이 지날수록 흡착 속도가 감소하고, 48 hr부터는 평형에 도달하였다. Cs⁺와 Cu²⁺의 흡착속도는 유사 1차 속도 모델식보다 유사 2차 속도 모델식에 잘 적용되었으며, 흡착등온은 Cs⁺와 Cu²⁺은 모두 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. 293 K의 조건에서 Langmuir 등온식으로부터 구한 Cs⁺와 Cu²⁺의 최대 흡착량(q_m)은 각각 53.8 mg/g와 84.7 mg/g으로 실험값과 거의 유사한 값을 얻었다. 온도의 영향에 대한 실험에서 Cs⁺와 Cu²⁺의 흡착은 자발적인 흡열반응으로써 온도가 증가할수록 흡착량은 많아지는 것을 알 수 있었다.

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.
- 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, *Int. J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 117-134.
- 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, *Chem. Eng. J.*, 222, 41-48.
- 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.
- 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, 97-98.
- Jeon, B. E., Ahn, B. J., Chang, W. H., Kam, S. K., Lee, M. G., 2004, Zeolitic conversion of cheju scoria, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(4), 618-622.
- Joung, S. Y., Kim, Y. S., Cheong, I. W., Kim, J. H., 2014, Removal metal ions based on chelating polymer, *Polym. Sci. Tech.*, 25, 140-146.
- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2011, Adsorption of lead ion by zeolite synthesized from Jeju Scoria, *J. Environ. Sci. Int.*, 20, 1437-1445.
- 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, 1843-1850.
- Kam, S. K., Kim, D. S., Lee, M. G., 1999, Comparisons of removal performances of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites, *J. Environ. Sci. Int.*, 8, 399-409.
- Kam, S. K., Lee, C. H., Jeong, K. S., Lee, M. G., 2016, 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, 1613-1622.
- 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, 1361-140.
- 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., Lee, M. G., Min, S. K., 2015b, Removal of Sr and Cs ions in aqueous solution by PVC-zeolite composite, *J. Environ. Sci. Int.*, 24, 1145-1153.
- Lee, C. H., Suh, J. H., 2009, Adsorption characteristics of cobalt ion with zeolite synthesized by coal fly ash, *J. Korean Soc. Environ. Engrs.*, 31, 941-946.
- 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.
- Lee, M. G., Park, J. W., Kam, S. K., Lee, C. H., 2018, Synthesis of Na-A zeolite from Jeju Island scoria using fusion/hydrothermal method, *Chemosphere*, 207, 203-208.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W. S., Choi, S. J., 2011, Removal of Co^{2+} , Sr^{2+} and Cs^+ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM), *Desalination*, 276, 336-346.
- Mao, M., Liu, Z., Wang, T., Yu, B., Wen, X., Yang, K., Zhao, C., 2006, Polysulfone-activated carbon hybrid particles for the removal of BPA, *Sepa. Sci. Tech.*, 41, 515-529.
- Merrikhpour, H., Jalali, H., 2013, Comparative adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite, *Clean Tech. Environ. Pol.*, 15, 303-316.
- Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J. H., 2009, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Intern. J. Mine. Process.*, 92, 42-48.
- Ngomsik, A. F., Bee, A., Siaugue, J. M., Cabuil, V., Cote, G., 2006, Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, *Wat. Res.*, 40, 1848-1856.
- Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J., Chung, D. Y., 2007, Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture, *J. Hazard. Mater.* 147, 91-96.
- Querol, X., Moreno, N., Umana, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana, F., 2002, Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *Int. J. Coal Geo.*, 50, 413-423.
- 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 Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Clay Sci.*, 35, 139-144.
- Sprynskyy, M., Boguslaw, B., Artur, T., Jacek, N., 2006, Study of the selection mechanism of heavy metal adsorption on clinoptilolite, *J. Col. Inter. Sci.* 304, 21-28.
- Veli, S., Alyüz, B., 2007, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. hazard. mater.* 149, 226-233.
- Wan, N. W. S., Kamari, A., Koay, Y. J., 2004, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper on chitosan and chitosan/PVA beads, *Int. J. Biol. Macromol.*, 34, 155-161.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tade, M. O., 2008, Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems, *Sepa. Purif. Tech.*, 62, 64-70.
- Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B., Liu, J., 2014, In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution, *Carbo. Polym.*, 107, 103-109.
- Yoon, J. S., 1995, A Study on parasitic cones of the northern parts of Jeju island, Korea, *Bull. Mar. Res. Inst., Jeju Nat. Univ.*, 19, 25-38.

-
- 이창한, 부산가톨릭대학교 환경행정학과 교수
chlee@cup.ac.kr
 - 감상규, 제주대학교 환경공학과 교수
sakyukam@jejunu.ac.kr
 - 이민규, 부경대학교 화학공학과 교수
mglee@pknu.ac.kr