

ORIGINAL ARTICLE

석탄 비산재로부터 저알칼리 조건에서 합성된 Na-A 제올라이트의 Sr, Cs 및 Na 이온의 흡탈착 특성

최정학 · 이창한^{1)*}

부산가톨릭대학교 환경공학과, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경행정학과

Adsorption and Desorption Characteristics of Sr, Cs, and Na Ions with Na-A Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash in Low-Alkali Condition

Jeong-Hak Choi, Chang-Han Lee^{1)*}

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

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

Abstract

A zeolitic material (Z-Y2) was synthesized from Coal Fly Ash (CFA) using a fusion/hydrothermal method under low-alkali condition (NaOH/CFA = 0.6). The adsorption performance of the prepared zeolite was evaluated by monitoring its removal efficiencies for Sr and Cs ions, which are well-known as significant radionuclides in liquid radioactive waste. The XRD (X-ray diffraction) patterns of the synthesized Z-Y2 indicated that a Na-A type zeolite was formed from raw coal fly ash. The SEM (scanning electron microscope) images also showed that a cubic crystal structure of size 1~3 μm was formed on its surface. In the adsorption kinetic analysis, the adsorption of Sr and Cs ions on Z-Y2 fitted the pseudo-second-order kinetic model well, instead of the pseudo-first-order kinetic model. The second-order kinetic rate constant (k_2) was determined to be 0.0614 g/mmol·min for Sr and 1.8172 g/mmol·min for Cs. The adsorption equilibria of Sr and Cs ions on Z-Y2 were fitted successfully by Langmuir model. The maximum adsorption capacity (q_m) of Sr and Cs was calculated as 1.6846 mmol/g and 1.2055 mmol/g, respectively. The maximum desorption capacity (q_{dm}) of the Na ions estimated via the Langmuir desorption model was 2.4196 mmol/g for Sr and 2.1870 mmol/g for Cs. The molar ratio of the desorption/adsorption capacity (q_{dm}/q_m) was determined to be 1.44 for Na/Sr and 1.81 for Na/Cs, indicating that the amounts of desorbed Na ions and adsorbed Sr and Cs ions did not yield an equimolar ratio when using Z-Y2.

Key words : Adsorption, Coal fly ash, Zeolite, Strontium, Cesium

1. 서론

오늘날 산업의 발전과 생활수준의 향상에 따라 전력

수요가 급증하는 추세에 있으며, 이 수요를 충족시키기 위해 다수의 원자력 발전소가 건설 운영되고 있다. 이러한 원전 가동이 안정적인 전력수급에 큰 역할을 담당하고

Received 24 April, 2019; Revised 30 May, 2019;

Accepted 18 June, 2019

*Corresponding author: Chang-Han Lee, Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Phone : +82-51-510-0624

E-mail : chlee@cup.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.

있기는 하지만, 이로 인해 필연적으로 발생하는 다량의 방사성 폐기물과 방사성 오염 폐수의 처리는 시급히 해결해야 할 과제로 대두되고 있다(Yu et al., 2015). 특히, 2013년 일본의 후쿠시마 원전사고는 방사성 오염 폐수의 위험성 및 처리의 중요성을 다시 한 번 인식하는 중요한 계기가 되었다. 원자력 발전소에서 발생하는 액체 폐기물에 포함된 방사성 핵종으로는 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co 등이 있으며, 이 물질들은 긴 반감기로 인해 기형아 출산이나 암을 유발하는 원인이 되는 것으로 알려져 있다(Ha and Song, 2015).

이들 방사성 핵종 이온을 제거하기 위해 적용되는 방법에는 공침(co-precipitation)(Hwang et al., 2002), 이온교환(ion exchange)(Roy et al., 2002; Singh et al., 2011), 용매추출법(extraction)(Yang et al., 2005), 유리화(vitrification)(Kim et al., 2004), 흡착(adsorption)(Jeong et al., 1995; Khan et al., 1995; Yang, 2009), 생물축적법(bioaccumulation)(Krishna et al., 2004) 등을 들 수 있는데, 이러한 방법들 중 흡착 공정은 기술 적용이 비교적 간단하고, 효율적인 분리 및 농축이 가능한 장점이 있어 수중 방사성 핵종의 제거에 폭넓게 적용되고 있다. 또한 특정 화학약품 및 다량의 에너지를 사용하는 방법에 비해 환경 친화적이고 경제성이 높아 상업적으로 가장 적합한 방법으로 인식되고 있다(Chegrouche et al., 2009).

흡착 공정에는 활성탄(Periasamy and Namasivayam, 1994), 비산재(Soço and Kalembkiewicz, 2013), 제올라이트(Shaila et al., 2014) 등 여러 가지 흡착제가 사용되고 있는데, 이들 중 제올라이트는 자연 친화성 및 열적 안정성을 가지고 있으며, 양이온 교환 능력이 높아 방사성 이온 제거에 제올라이트를 적용한 연구가 많이 보고되고 있다(Lee et al., 2015; Munthali et al., 2015). 다양한 흡착제 및 제올라이트를 적용한 선행 연구에서 Khan et al.(1995)은 벤토나이트를 흡착제로 사용한 경우 Sr의 흡착량이 0.32 mmol/g이었다고 보고하였으며, Zhao et al.(2014)은 천연 광물인 Na-rectorite를 이용한 Sr의 흡착량이 0.12 mmol/g이었다고 발표하였다. 또한, Smiciklas et al.(2007)은 천연 제올라이트인 clinoptilolite를 이용한 Cs과 Sr의 흡착량이 각각 0.37 mmol/g과 0.08 mmol/g라고 보고하였다. 최근에는 비산재로부터 합성된 제올라이트를 이용하여 수중 중금속

및 방사성 이온을 흡착 제거하는 연구가 진행되고 있다(Lee et al., 2014; Lee et al., 2017).

본 연구에서는 비산재(Coal Fly Ash, CFA) 기반 제올라이트의 합성에 있어서 선행 연구(Lee et al., 2014; Lee et al., 2017)에서 Na_2CO_3 사용 시 불순물인 CaCO_3 가 생성되었던 단점을 보완하기 위하여 알칼리 첨가물질을 NaOH로 변경하고, 경제적으로 흡착제를 제조할 수 있는 NaOH/CFA 비=0.6인 합성 조건에서 제올라이트를 합성하였다. 이렇게 합성된 제올라이트를 이용하여 Sr과 Cs 이온에 대한 흡착 실험을 수행하여 흡착성능을 평가하였다. 흡착실험 결과를 유사 1차 및 2차 흡착속도 모델에 적용하여 흡착속도를 해석하고, Langmuir 및 Freundlich 등온흡착 모델에 적용함으로써 합성 제올라이트에 대한 Sr과 Cs 이온의 흡착량과 흡착 거동 및 특성을 알아보았다. 또한 합성된 Na-A형 제올라이트를 Sr 및 Cs 이온의 흡착에 적용한 경우 예상되는 이온교환(ion exchange)을 확인하기 위해 흡착 반응 후 용액 중의 Na 이온 농도를 정량하여 Na 이온의 탈착 특성을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 흡착제는 석탄 화력발전소(수도권에 소재하는 Y 발전소)의 전기집진기로부터 집진된 비산재(Coal Fly Ash, CFA)로 합성한 제올라이트(Z-Y2)를 사용하였다. 합성 조건은 선행연구(Lee et al., 2017)와 동일한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 2.5인 조건에서 NaOH/CFA 비를 0.6로 낮추어 550 °C에서 1시간동안 소성된 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성(30 °C, 5 h) 및 결정화(90 °C, 5 h) 과정을 거쳐 제올라이트를 제조하였으며, 탈이온수로 수차례 세척하고 105 °C에서 2시간 건조한 후 실험에 사용하였다. 비산재와 합성 제올라이트 Z-Y2의 결정구조는 X선 회절장치(XRD : D8 Advance, Bruker AXS)를 이용하여 분석하였으며, 제올라이트의 구조적인 특성은 전자주사현미경(SEM : Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다. XRD의 분석조건은 Cu K α ray 광원($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말 형태의 시료를 주입하여 2 θ 를 5°에서 50°까지 0.02° step(3 s/step)으로 하여 분석하였다.

합성 제올라이트(Z-Y2)를 이용한 흡착 실험은 회분식으로 수행하였으며, 흡착속도 및 등온흡착 실험에 사용된 Sr과 Cs 표준용액은 pH를 약 4로 조절한 후 실험 조건에 맞게 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. 50 mL의 conical centrifuge tube (Falcon, 352070)에 일정 농도의 Sr(II) 이온과 Cs(I) 이온 용액 50 mL와 흡착제 0.02 g을 넣은 후 수평진탕기(shaking incubator, VS-8480SF, Vision Scientific Co., Ltd.)를 사용하여 25 °C에서 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(centrifuge, VS-5500i, Vision Scientific Co., Ltd.)를 이용하여 3,000 rpm에서 3 min 동안 원심 분리한 후, 상등액을 취하여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ICP-MS 7900, Agilent)를 이용하여 Sr 이온과 Cs 이온의 농도를 정량 분석하였다. 또한, 흡착 반응 후 Na-A형 제올라이트로부터 Na 이온의 탈착 특성을 평가하기 위해 용액 중의 Na 이온 농도를 함께 정량하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

흡착실험 후 흡착제에 흡착된 Sr 및 Cs 금속 이온의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

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

여기서, q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mmol/g), C_0 는 초기 농도(mmol/L), C_t 는 시간 t 에서 용액 중의 농도(mmol/L), V 는 용액의 부피(L), m 는 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제올라이트 흡착제의 제조

제올라이트 Z-Y2의 제조에 있어서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 2.5, NaOH/CFA 비를 0.6으로 변화시켜 합성을 수행하였으며, 숙성 및 결정화 반응과 같은 제올라이트 합성 조건은 선행 연구(Lee et al., 2017)에서의 방법과 동일하게 진행하였다. Fig. 1에 CFA와 Z-Y2 (NaOH/CFA 비 = 0.6)의 XRD 피크를 비교하여 나타내었다. CFA의

XRD 피크는 주성분이 quartz와 mullite로 확인되었으며, 용융/수열합성법으로부터 합성된 Z-Y2은 7.18 ~ 34.18 범위의 2 θ 에서 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 피크를 나타내어 CFA에 존재하는 quartz와 mullite가 Na-A 제올라이트로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 본 결과는 선행 연구(Lee et al., 2014; Lee et al., 2017)에서 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 및 NaOH/CFA 비가 1.2~1.8인 조건에서 합성되었던 Z-C1와 Z-Y1보다 낮은 알칼리 조건에서도 Na-A형 제올라이트가 성공적으로 합성될 수 있음을 보여주는 결과이다. Fig. 2는 CFA와 Z-Y2의 SEM 이미지를 비교한 것으로 석탄의 고온연소 과정에서 생성된 CFA 내에 존재하는 약 10~1000 μm 의 크기의 구형 cenosphere (Zyrkowski et al., 2016)가 용융/수열합성 과정을 통해 정육면체의 결정구조를 가지는 Na-A 제올라이트로 합성되면서 표면이 변화되었음을 볼 수 있었으며, SEM 이미지 상에서 Z-C1(Lee et al., 2014)은 약 5~7 μm 의 제올라이트 입자로 결정화된 것에 비해 Z-Y2는 구형 cenosphere의 표면에 다량의 약 1~3 μm 의 제올라이트 입자 덩어리가 덮여져 있어 상대적으로 흡착을 위한 표면적이 높을 것으로 사료된다.

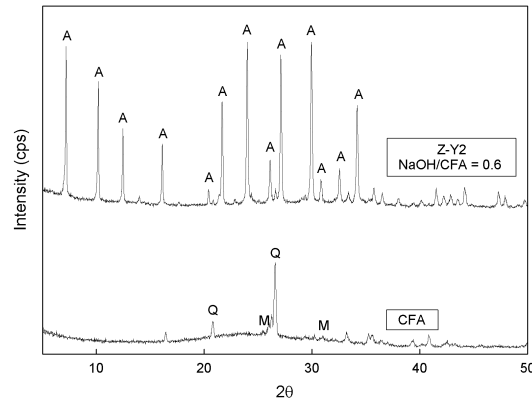


Fig. 1. XRD patterns of zeolite samples (Z-Y2) and a Coal Fly Ash (CFA) (Q = quartz; M = mullite; A = zeolite A).

3.2. 시간에 따른 흡착량 비교

Sr 및 Cs 이온의 초기농도를 50 mg/L로 설정하고, 일정량의 Z-Y2 주입 후 시간에 따른 Sr 및 Cs 이온의 흡착량을 산정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Sr 이온의

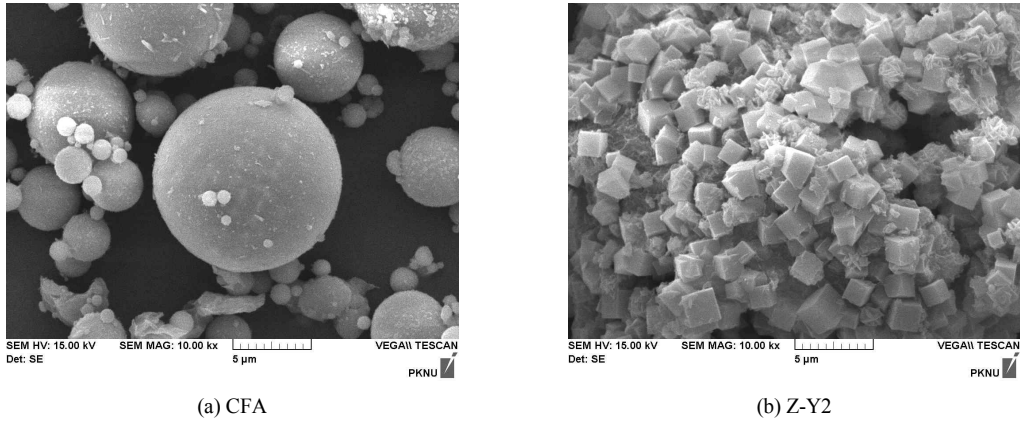


Fig. 2. SEM images of zeolite samples (Z-Y2) and a Coal Fly Ash (CFA).

경우 초기 30 min까지는 흡착량이 빠르게 증가하지만, 그 이후에는 완만한 증가 추세를 보이다가 180 min이 지난 후에는 거의 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. Cs 이온의 경우는 초기 30 min까지 흡착량이 빠르게 증가하다가 60 min 이후에는 흡착평형에 도달하는 것으로 나타나 Cs 이온의 흡착평형 도달 시간이 더 빠름을 확인할 수 있었다. Sr 및 Cs 이온의 특성에 따라 흡착속도와 흡착평형 도달 시간이 차이를 보이긴 하지만, 흡착 초기 단계에서는 Z-Y2의 비어 있는 활성점에 쉽게 흡착되어 빠른 흡착량 증가 양상을 보이다가 시간이 경과함에 따라 활성점이 점차 포화되어 흡착평형에 도달하는 것으로 판단된다. 흡착시간 180 min 이후에 Sr과 Cs 이

온의 흡착이 모두 평형에 도달하는 것으로 나타남에 따라 이후의 등온흡착 실험에서는 300 min을 흡착평형 시간으로 설정하여 실험을 진행하였다.

3.3. 흡착속도

흡착속도 해석을 위해 상기 시간에 따른 흡착량 결과를 유사 1차 속도식(Lagergern, 1898)과 유사 2차 속도식(Ho and McKay, 1998)에 적용하여 검토하였다. 유사 1차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2}$$

여기서, q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mmol/g), q_t 는 시간 t에서의 흡착량(mmol/g), k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min)이다. 이 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \tag{3}$$

또한, 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4}$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mmol·min)이며, 이 식을 적분하면 다음과 같다.

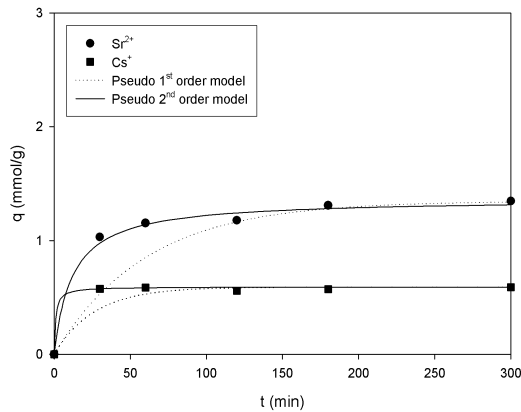


Fig. 3. Effect of contact time for the adsorption of Sr and Cs ions (adsorbent = 0.02 g/0.05 L).

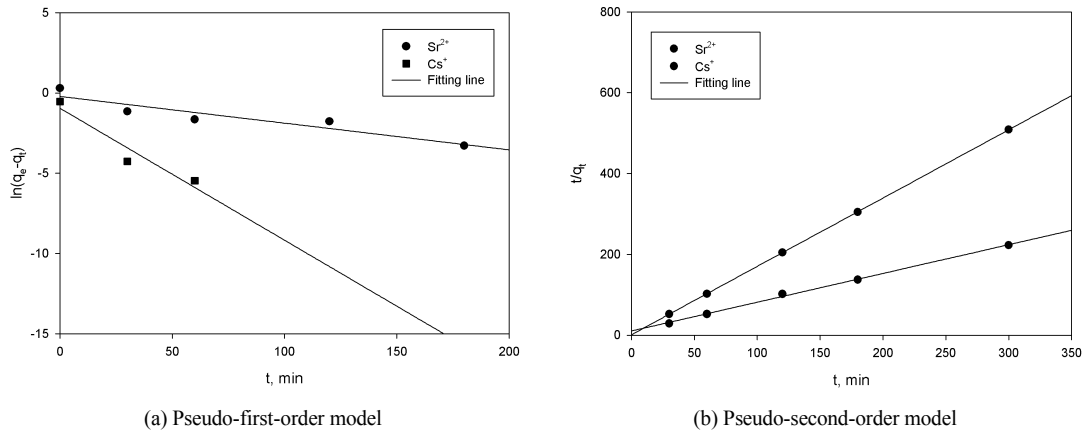


Fig. 4. Linear plots of (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic models for the adsorption of Sr and Cs ions.

Table 1. Kinetic data calculated for the adsorption of Sr and Cs ions by Z-Y2

Adsorbent	Ion	C ₀ (mmol/L)	q _{e,exp} (mmol/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
				q _{e,cal} (mmol/g)	k ₁ (1/min)	R ²	q _{e,cal} (mmol/g)	k ₂ (g/mmol·min)	R ²
Z-Y2	Sr	0.5706	1.3472	0.8088	0.0166	0.8733	1.3658	0.0614	0.9943
	Cs	0.3762	0.5898	0.1378	0.0379	0.6671	0.5929	1.8172	0.9994

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

시간에 따른 흡착량 결과(Fig. 3)를 식 (3)와 식 (5)에 적용하여 $\ln(q_e - q_t)$ 와 t 및 t/q_t 와 t 의 관계로 도식화한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 이로부터 구한 흡착속도 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착은 유사 1차 흡착속도식의 경우 흡착 초기에 Sr과 Cs 이온의 흡착량 예측치와 실험치가 큰 차이를 보였지만, 유사 2차 흡착속도식은 전 구간에서 Sr과 Cs 이온의 흡착량 예측치와 실험치가 거의 일치하는 경향을 보였다. 유사 1차 흡착속도식에 의한 상관계수(R²)는 0.6671~0.8733, 유사 2차 흡착속도식에 의한 R²는 0.9943~0.9994로 나타나 Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착속도는 유사 1차 흡착속도식보다는 유사 2차 흡착속도식에 더 잘 맞는 것으로 해석되었다. 이러한 경향은 최근에 수행된 다수

의 연구 결과에서도 확인할 수 있는데, 선행연구(Lee et al., 2014; Lee et al., 2017)에 따르면 Na₂CO₃와 NaOH를 첨가하여 비산재로부터 합성한 제올라이트(Z-C1, Z-Y1)를 Sr과 Cs 이온의 흡착에 적용한 실험에서도 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도식에 잘 만족하는 결과를 보였다. 또한, 비산재로부터 합성한 Na-A, -X 제올라이트를 이용한 Sr 이온의 흡착(Rahman et al., 2010) 및 상업용 제올라이트 A를 이용한 Sr과 Cs 이온의 흡착(El-Kamash, 2008) 연구에서도 본 연구 결과와 같이 유사 2차 속도식에 더 잘 맞는다고 보고하였다. 유사 2차 속도식에 따른 속도상수(k₂)는 Cs의 경우 0.0614 g/mmol·min, Sr의 경우 1.8172 g/mmol·min로 나타나 Cs 이온의 흡착이 더 빠르게 진행되어 흡착평형에 도달함을 알 수 있었다.

3.4. 등온흡착

Z-Y2에 대한 Sr과 Cs 이온의 흡착량 및 흡착 특성을 알아보기 위해 단일성분 등온흡착 실험을 수행하고, 그

결과를 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 검토하였다. 일반적으로 Langmuir 등온흡착식은 단분자층 흡착 및 화학적 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 아래와 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

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

Freundlich 등온흡착식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착 및 물리적인 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 아래와 같이 표현된다.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

여기서, k_F 는 Freundlich 상수(L/mmol)이며, $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

등온흡착 실험결과를 식 (6)과 식 (7)에 적용하여 도식화한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, Langmuir와 Freundlich 등온흡착식 적용에 따른 파라미터 값을 Table 2에 나타내었다. Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착은 Langmuir 등온흡착식에 적용한 경우 R^2 이 각각 0.9886과 0.9915, Freundlich 등온흡착식에 적용한 경우 R^2 이 0.8209와 0.9716으로 나타나 Langmuir 등온흡착식에 잘 부합되는 것으로 평가되었다. 또한, Langmuir 등온흡착식에 따른 최대흡착용량(q_m)은 Sr 이온의 경우 1.68 mmol/g, Cs 이온의 경우 1.21 mmol/g으로 산정되었다. Table 3에 나타낸 것과 같이 선행 연구결과와 비교하여 살펴보면, Lee et al.(2014)의 연구에서 Na_2CO_3 를 첨가하여 비산재로부터 합성한 제올라이트(Z-C1)의 Sr과 Cs 이온 흡착량은 1.79 mmol/g 및 0.71 mmol/g이었

으며, Lee et al.(2017)의 연구에서는 NaOH/CFA 비 1.8로 합성된 제올라이트(Z-Y1)의 Sr 이온 흡착량이 2.06 mmol/g이었다. 본 연구에서 NaOH/CFA 비를 0.6으로 낮추어 합성한 Z-Y2의 최대흡착량은 Z-C1 제올라이트에 비해 Sr의 경우는 거의 유사한 값을 보였으며, Cs에 대해서는 70% 정도 높은 흡착용량을 보였다. 반면, Z-Y1 제올라이트(NaOH/CFA 비=1.8)에 대해서는 Sr의 흡착량이 82% 수준으로 나타나 알칼리 주입 조건이 흡착제의 성능 결정에 매우 중요한 요인임을 확인할 수 있었으며, 알칼리 주입 비율을 1/3로 줄여서 80% 이상의 흡착량 결과를 얻은 것은 제올라이트 합성 시 경제성 측면에서 상당한 이점이 될 것으로 판단된다. 또한, El-Kamash(2008)의 연구에서 제올라이트 A를 이용한 Sr과 Cs 이온의 흡착량 결과(Sr = 3.46 mmol/g; Cs = 1.56 mmol/g)보다는 낮게 나타났지만, Z-Y2의 Cs 이온 흡착량은 제올라이트 A의 약 80%에 근접하는 결과를 보여 저알칼리 조건에서 합성한 제올라이트의 흡착제로서의 적용가능성은 충분한 것으로 판단된다.

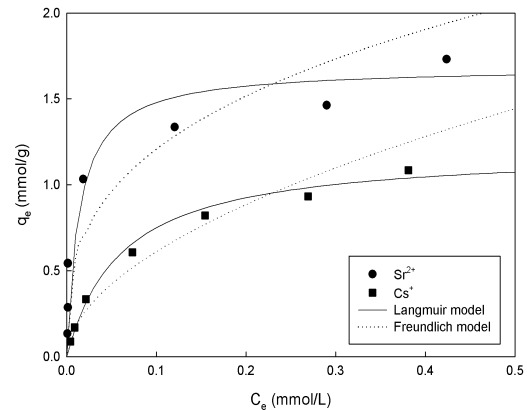


Fig. 5. Adsorption isotherms for the adsorption of Sr and Cs ions by Z-Y2.

Table 2. Isotherm model parameters for the adsorption of Sr and Cs ions by Z-Y2

Adsorbent	Ion	Langmuir model			Freundlich model		
		q_m (mmol/g)	k_L (L/mmol)	R^2	k_F (L/mmol)	$1/n$	R^2
Z-Y2	Sr	1.6846	71.7574	0.9886	2.5742	0.3288	0.8207
	Cs	1.2055	16.4403	0.9915	2.0902	0.5343	0.9716

Table 3. Comparison of adsorption capacity for various adsorbents

Zeolitic materials	Coal fly ash	Adsorbent		q _e (mmol/g)		References
		Crystallization conditions		Sr	Cs	
		Alkali sources	Alkali/CFA ratio			
Z-C1	H plant	Na ₂ CO ₃	1.8	1.79	0.71	Lee et al., 2014
Z-Y1	Y plant	NaOH	1.8	2.06		Lee et al., 2017
Z-Y2	Y plant	NaOH	0.6	1.68	1.21	This study

Table 4. Kinetic data calculated for the desorption of Na ion by Z-Y2

Adsorbent	Ion	C ₀ (mmol/L)	q _{e,Na⁺,exp} (mmol/g)	Pseudo-second-order		
				q _{e,Na⁺,cal} (mmol/g)	k _{d2} (g/mmol·min)	R ²
Z-Y2	Sr	0.5706	2.2451	2.2458	0.2932	0.9991
	Cs	0.3762	1.5268	1.5787	0.0626	0.9978

3.5. Na 이온 탈착현상 해석

Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착은 Na 이온과 이온 교환에 의해 이루어지기 때문에 흡착속도 해석에 적용된 유사 2차 속도식(Ho and McKay, 1998)을 탈착속도 해석에 적용하면, Na 이온의 탈착속도에 대한 유사 2차 속도식은 다음과 같이 수정하여 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq_{t,Na^+}}{dt} = k_{d2}(q_{e,Na^+} - q_{t,Na^+})^2 \quad (8)$$

여기서, q_{e,Na⁺}는 평형상태에서의 Na 이온의 탈착량 (mmol/g), q_{t,Na⁺}는 시간 t에서의 탈착량(mmol/g), k_{d2}는 유사 2차 탈착 속도상수(g/mmol·min)이다.

Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착 시 Na 이온의 탈착속도를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과에서 Fig. 3의 결과와 유사하게 Sr 및 Cs 이온의 특성에 따라 Na 이온의 탈착속도와 탈착평형 도달 시간이 차이를 보이지만, Sr과 Cs 이온의 흡착시간 180 min 이후에 Na 이온의 탈착도 모두 평형에 도달하였다. Na 이온의 유사 2차 탈착속도식 (8)을 이용하여 구한 탈착속도 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. Na 이온의 탈착은 유사 2차 탈착속도식에 의한 R²가 Sr 이온 흡착의 경우 0.9991, Cs 이온 흡착의 경우 0.9978로 나타났으며, 유사 2차 탈착속도식은 전 구간에서 Sr과 Cs 이온 흡착 시 Na 이온의 탈

착량 예측치와 실험치가 거의 일치하는 경향을 보였다. Sr과 Cs 이온의 흡착평형 시간에서 Na 이온 탈착량 (q_{e,Na⁺,exp}) 실험치는 각각 2.25 mmol/g와 1.53 mmol/g이었으며, 유사 2차 탈착속도식의 의한 Na 이온 탈착량(q_{e,Na⁺,cal})은 각각 2.25 mmol/g과 1.58 mmol/g로 산정되어 거의 유사한 결과 값을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Lee and Lee(2018)의 Na-A 제올라이트를 이용한 Ca와 Mg 이온의 흡착에 있어 Ca와 Mg 이온의 흡착량에 비례하여 Na 이온의 탈착량도 증가한다는 결과와 일치한다.

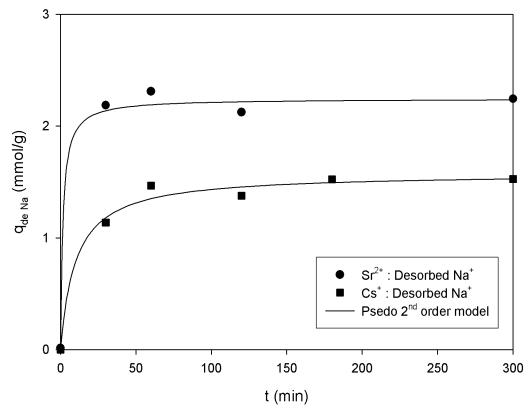


Fig. 6. Desorption kinetics of Na ion on adsorption of Sr and Cs with Z-Y2.

Table 5. Langmuir model parameters for the desorption of Na ion

Adsorbent	Ion	$q_{e, Na^+, exp}$ (mmol/g)	Langmuir desorption model		
			q_{dm} (mmol/g)	k_{dL} (L/mmol)	R ²
Z-Y2	Sr	2.4563	2.4196	216.2372	0.9977
	Cs	2.1615	2.1870	44.1129	0.9662

동온흡착 조건에서 Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착 시, Sr과 Cs 이온 흡착량과 등몰비로 Na 이온이 탈착(이온교환)된다는 가정 하에 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 탈착 현상을 해석하였다. 일반적인 Langmuir 등온흡착식인 식(6)을 Zhang and Liu(2017)이 제시한 Langmuir 탈착식으로 수정하면, Sr과 Cs 이온 흡착에 따른 Na 이온 탈착량은 다음과 같다.

$$q_{de, Na^+} = \frac{q_{dm} k_{dL} C_e}{\beta + k_{dL} C_e} \quad (9)$$

여기서, q_{dm} 은 Na 이온의 최대 탈착량(mmol/g), k_{dL} 는 Langmuir 탈착상수(L/mmol), β 는 Sr과 Cs 이온 흡착에 대한 Na 이온의 탈착률의 차이를 나타내는 히스테리시스 상수($\beta=1$ 이라 가정), k_{dL} 는 Langmuir 탈착상수(L/mmol), C_e 는 Sr과 Cs 이온의 평형 농도(mmol/L)이다.

Sr과 Cs 이온의 흡착에 따른 Na 이온의 탈착량을 식(9)에 적용하여 도식화한 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, Langmuir 탈착식에 적용한 탈착 파라미터 값을 Table 5에 나타내었다. Z-Y2에 의한 Sr과 Cs 이온의 흡착 시 Na 이온의 탈착은 Langmuir 탈착식에 적용한 경우 R²이 각각 0.9977과 0.9662으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Erten-Kaya and Cakicioglu-Ozkan(2012)가 제시한 Li, Ca 및 Ce 이온의 흡착 시 Na 이온과 이온교환이 Langmuir 등온흡착식에 의해 잘 묘사된다는 보고와 일치한다. Langmuir 탈착식에 따른 Z-Y2에서 Na 이온의 최대 탈착용량(q_{dm})은 Sr 이온의 경우 2.42 mmol/g, Cs 이온의 경우 2.19 mmol/g으로 산정되었으며, Langmuir 등온흡착식과 탈착식에 의한 Na/Sr 및 Na/Cs 흡탈착 몰비는 각각 1.44와 1.81로 나타났다. Z-Y2에서 Na 이온의 탈착량은 Sr 및 Cs 이온의 흡착

량과 등몰비를 보이지 않았는데, 이는 Xue et al.(2014)이 보고한 Na-A 제올라이트를 이용한 Mg와 Ca 이온의 제거 실험에서 이온의 크기에 따라 이온교환량이 차이를 보인다는 결과에서 그 유사성을 확인 할 수 있었다.

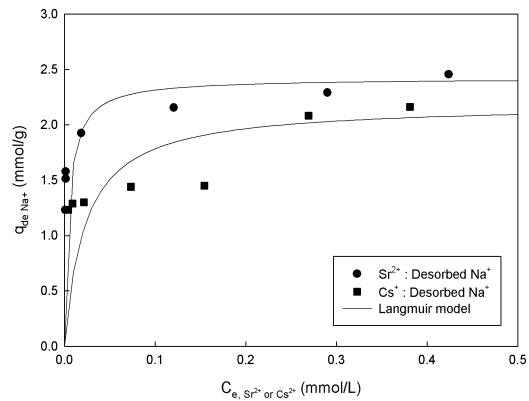


Fig. 7. Desorption of Na ion after adsorption of Sr and Cs with Z-Y2.

4. 결론

비산재(CFA)로부터 저알칼리 조건(NaOH/CFA = 0.6)에서 용융/수열합성법에 의해 제조한 Z-Y2를 이용하여 Sr과 Cs 이온의 흡착 및 Na 이온 탈착 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 선행 연구에서보다 낮은 알칼리 조건에서 Na-A형 제올라이트가 성공적으로 합성되었으며, 용융/수열합성 과정을 통해 형성된 정육면체 모양의 결정구조를 확인할 수 있었다.
- 2) Sr과 Cs 이온의 특성에 따라 흡착속도에 차이를 보 이긴 하지만, 대체로 초기 30 min까지 흡착량이 빠르게 증가하다가 이후에는 완만한 증가 추세 및 흡착평형에

도달하는 경향을 보였다. 또한, 흡착속도의 해석에 있어서는 유사 1차 흡착속도식보다 유사 2차 흡착속도식에 더 잘 만족하였으며, 유사 2차 속도식에 따른 속도상수 (k_2)는 Sr의 경우 0.0614 g/mmol·min, Cs의 경우 1.8172 g/mmol·min로 나타나 Cs 이온의 흡착이 더 빠르게 진행되어 흡착평형에 도달하는 것으로 평가되었다.

3) 등온흡착 실험결과를 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식에 적용한 결과, Langmuir 등온흡착식에 잘 부합되는 것으로 평가되었으며, Langmuir 등온흡착식에 따른 최대흡착용량(q_m)은 Sr 이온이 1.6846 mmol/g, Cs 이온이 1.2055 mmol/g으로 산정되었다. 선행 연구와 비교할 때, 제올라이트 합성 시 알칼리 주입 비율에 따라 흡착성능 및 흡착량에 차이를 보이는 것으로 나타나 알칼리 주입 조건이 흡착제의 성능 결정에 매우 중요한 요인임을 확인할 수 있었다.

4) Langmuir 탈착식에 따른 Na 이온의 최대 탈착용량(q_{dm})은 Sr 이온의 경우 2.4196 mmol/g, Cs 이온의 경우 2.1870 mmol/g이었으며, Na/Sr 및 Na/Cs 흡탈착 몰비는 각각 1.44와 1.81로 나타나 Z-Y2에서 Na 이온의 탈착량은 Sr 및 Cs 이온의 흡착량과 등몰비를 나타내지 않았다.

감사의 글

본 논문은 2017년도 부산과학기술대학교 교내학술연구비 및 2017년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2017R1D1A1B03030350) 지원에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

- Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M., 2009, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 235, 306-318.
- El-Kamash, A. M., 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.
- Erten-Kaya, Y., Cakicioglu-Ozkan, F., 2012, Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite, *Ultrason. Sonochem.*, 19, 701-706.
- Ha, J. C., Song, Y. J., 2015, An Investigation of awareness on the Fukushima nuclear accident and radioactive contamination, *J. Rad. Prot. Res.*, 41, 7-14.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.
- Hwang, D. S., Choung, Y. J., Choung, W. M., Park, J. H., Park, S. J., 2002, Precipitation separation of ⁹⁹Mo by α-benzoinoxime in simulated radioactive solution, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 13, 82-86.
- Jeong, C. H., Park, S. W., Kim, S. J., Lee, J. H., 1995, Effect of ionic strength and pH on Cs and Sr sorption of Na-bentonite, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 17, 553-561.
- Khan, S. A., Rehman, R., Khan, M. A., 1995, Sorption of strontium on bentonite, *Waste Manage.*, 15, 641-650.
- Kim, C. W., Kim, J. Y., Choi, J. R., Ji, P. K., Park, J. K., Shin, S. W., Ha, J. H., Song, M. J., 2004, Characteristics of vitrification process and vitrified form for radioactive waste, *J. Kor. Rad. Waste Soc.*, 2, 175-180.
- Krishna, M. V. B., Rao, S. V., Arunachalam, J., Murali, M. S., Kumar, S., Manchanda, V. K., 2004, Removal of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 149-161.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- 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, 363-371.
- Lee, C. H., Lee, M. G., 2018, Evaluation of Exchange Capacities of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions by Na-A Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash, *J. Environ. Sci. Int.*, 27, 975-982.
- 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., Park, J. M., Lee, M. G., 2015, Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A : Adsorption isotherm and kinetics, *J. Environ. Sci. Int.*, 24, 151-162.
- Munthali, M. W., Johan, E., Aono, H., Matsue, N., 2015,

- Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, *J. Asian Cera. Soc.*, 3, 245-250.
- Periasamy, K., Namasivayam, C., 1994, Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3, 317-320.
- Rahman, R. O. A., Ibrahim, H. A. S., Hanafy, M., Abdel-Monem, N. M., 2010, Assessment of synthetic zeolite Na A - X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility, *Chem. Eng. J.*, 157, 100-112.
- Roy, K., Pal, D. K., Basua, S., Nayak, D., Lahiri, S., 2002, Synthesis of a new ion exchanger, zirconium vanadate and its application to the separation of barium and cesium radionuclides at tracer levels, *Appl. Radiat. Isot.*, 57, 471-474.
- Shaila, K., Deepa, P., Pralhad, P., 2014, Synthesis of zeolite using fly ash and its application in removal of Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ from paper industry effluent, *Res. J. Chem. Sci.*, 4, 5-9.
- Singh, B. K., Tomar, R., Tomar, R., Tomar, S. S., 2011, Sorption of homologues of radionuclides by synthetic ion exchanger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142, 629-640.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., 2007, Removal of Cs¹⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 35, 139-144.
- Sočo, E., Kalemkiewicz, J., 2013, Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 581-588.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, Amsterdam, 214-217.
- Xue, Z., Li, Z., Ma, J., Bai, X., Kang, Y., Hao, W., Li, R., 2014, Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite, *Desalination*, 341, 10-18.
- Yang, M. S., 2009, Selection of adsorbents and evaluation of basic properties for removal of ions from liquid radioactive wastes, *J. Adv. Eng. Technol.*, 2, 189-194.
- Yang, W. W., Luo, G. S., Gong, X. C., 2005, Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336, *Sep. Purif. Technol.*, 43, 175-182.
- Yu, W., He, J., Lin, W., Li, Y., Men, W., Wang, F., Huang, J., 2015, Distribution and risk assessment of radionuclides released by Fukushima nuclear accident at the Northwest Pacific, *J. Environ. Radio.*, 142, 54-61.
- Zhang, R., Liu, S., 2017, Experimental and theoretical characterization of methane and CO₂ sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption, *Int. J. Coal Geol.*, 171, 49-60.
- Zhao, Y., Shao, Z., Chen, C., Hu, J., Chen, H., 2014, Effect of environmental conditions on the adsorption behavior of Sr(II) by Na-rectorite, *Applied Clay Sci.*, 87, 1-6.
- Zyrkowski, M., Neto, R. C., Santos, L. F., Witkowski, K., 2016, Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit, *Fuel*, 174, 49-53.

• 최정학, 부산가톨릭대학교 환경공학과 교수
jhchoi@cup.ac.kr

• 이창한, 부산가톨릭대학교 환경행정학과 교수
chlee@cup.ac.kr