

ORIGINAL ARTICLE

## 산업폐기물로부터 합성된 제올라이트 물질의 망간 이온 흡착속도 및 등온흡착 특성

최정학 · 이창한<sup>1)\*</sup>

부산가톨릭대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부산가톨릭대학교 환경행정학과

### Adsorption Kinetic and Isotherm Characteristics of Mn Ions with Zeolitic Materials Synthesized from Industrial Solid Waste

Jeong-Hak Choi, Chang-Han Lee<sup>1)\*</sup>

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

<sup>1)</sup>Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

#### Abstract

Zeolite material having XRD peaks of Na-A zeolite in the  $2\theta$  range of 7.18 to 34.18 can be synthesized from the waste catalyst using a fusion/hydrothermal method. The adsorption rate of Mn ions by a commercial Na-A zeolite and the synthesized zeolitic material increased as the adsorption temperature increased in the range of 10 ~ 40°C. The adsorption of Mn ion were very rapid in the first 30 min and then reached to the equilibrium state after approximately 60 min. The adsorption kinetics of Mn ions by the commercial Na-A zeolite and the zeolitic material were found to be well fitted to the pseudo-2<sup>nd</sup> order kinetic model. Equilibrium data by the commercial Na-A zeolite and the zeolitic material fit the Langmuir, Koble-Corrigan, and Redlich-Peterson isotherm models well rather than Freundlich isotherm model. The removal capacity of the Mn ions by the commercial Na-A zeolite and the zeolitic material obtained from the Langmuir model was 135.2 mg/g and 128.9 mg/g at 30°C, respectively. The adsorption capacity of Mn ions by the synthesized zeolitic material was almost similar to that of commercial Na-A zeolite. The synthesized zeolitic material could be applied as an economically feasible commercial adsorbent.

**Key words** : Adsorption, Isotherm, Industrial solid waste, Zeolitic materials, Manganese

#### 1. 서론

정유 및 석유화학공정에서 순도가 높고 입자 크기가 균일한 합성 제올라이트가 촉매 또는 지지체로서 자주 사용되고 있다(Petrov and Michalev, 2012). 이 공정들에서 사용된 후 폐기되는 산업폐기물로 분류되는 폐 촉매는 지지체로 사용되는 제올라이트와 Al, Mo, Ni, Co,

V 등과 같은 유가금속이 다량 포함되어 있어, 이것을 효율적으로 재활용하기 위해 노력하고 있다(Kim et al., 2016; Ye et al., 2019).

폐기되는 제올라이트를 화학적 처리를 통해 재생하는 것은 어려우며, 순수한 실리카 및 알루미늄으로부터 합성 제올라이트를 제조하는 것만큼 비용이 많이 든다. 따라서, 최근 비산재(Tanaka et al., 2002; Ye et al., 2008;

Received 10 June, 2020; Revised 19 June, 2020;

Accepted 25 June, 2020

\*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.

Lee, 2019), 도자기 폐기물(Wajima and Ikegami, 2006), 카올리나이트(Georgiev et al., 2011), 폐촉매 (Lee and Park, 2011; Kim et al., 2016)와 같은 산업폐기물로부터 저비용으로 제올라이트를 합성하기 위해 다양한 연구가 수행되고 있다. 또한, 제올라이트는 자연 친화성 및 열적 안정성을 가지고 있으며, 양이온 교환 능력이 높아 중금속이온 제거에 적용한 연구도 보고되고 있다(Taffarel and Rubio, 2009).

제올라이트를 중금속 제거에 적용한 선행 연구들에서 Taffarel and Rubio(2009)은 천연 및 개질된 제올라이트를 흡착제로 사용하여 Mn 이온의 흡착량이 28.6 ~ 84.6 mg/g이라고 하였으며, Shavandi et al.(2012)은 팜 오일 처리 폐수에 포함된 금속이온의 제거에 있어 천연 제올라이트의 Fe, Mn, Zn 이온의 흡착량은 0.015 ~ 1.157 mg/g이라고 보고하였다. 또한, Joseph et al. (2020)은 비산재로부터 FAU형 제올라이트를 합성하여 흡착제로 적용하였을 때, 금속이온의 흡착량이 각 이온의 특성에 따라  $Pb(103.1 \text{ mg/g}) > Cd(74.1 \text{ mg/g}) > Cu(57.8 \text{ mg/g}) > Zn(42.0 \text{ mg/g}) > Co(30.2 \text{ mg/g})$  순으로 감소된다고 하였다. Hong et al.(2019)은 시약급 Si와 Al 원료부터 합성한 Na-A 제올라이트를 합성하여 중금속 이온을 흡착시킨 결과에서  $Pb(351 \text{ mg/g}) > Cu(108 \text{ mg/g}) > Ni(78.9 \text{ mg/g})$ 으로 Na-A와 FAU 제올라이트 공극 특성에 따라 흡착량이 달라진다고 하였다.

본 연구에서는 석유화학공장에서 발생하는 폐기물인 폐촉매를 활용해 용융/수열 합성법으로 제올라이트화 물질을 합성하고, 이를 흡착제로 사용하여 pyrolusite ( $MnO_2$ ) 처리, 합금 건전지, 유리 및 세라믹, 페인트 및 염료, 금속 이온 도금공정 등의 여러 산업폐수(Meena et al., 2005)에 다량 존재하는 Mn 이온을 흡착 제거하고자 하였다. Mn 이온의 흡착은 합성된 제올라이트화 물질과 상업용 제올라이트를 비교 적용하여 Mn 이온의 흡착속도와 등온흡착량을 알아보고, 이를 통해 Mn 이온의 흡착 거동 및 특성, 그리고 흡착용량을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 제올라이트화 물질 합성

석유화학공장의 탈황공정에서 배출된 폐촉매(W-W5)를 이용하여 제올라이트 물질을 합성하였다. 폐촉매를

이용한 제올라이트 합성 방법은 Molina and Poole (2004)이 제시한 용융 및 수열 합성법을 기초로 하였다.  $Na_2CO_3$  12 g와 폐촉매 10 g를 혼합하여 막자사발을 이용해 분쇄하고, 이를 소성로에 넣어 800°C에서 1시간 동안 용융시켜 폐촉매에 포함된  $SiO_2$  및  $Al_2O_3$  성분을 용출하였으며, 소성된 시료에  $NaAlO_2$ 를 첨가하여  $SiO_2/Al_2O_3$ 의 몰비를 약 2.5로 조절한 후 탈이온수 100 mL를 넣고 테프론으로 코팅된 스테인레스 반응기에서 합성하였다(Tanaka et al., 2002). 제올라이트 물질의 합성 조건은 숙성 온도와 시간을 각각 30°C, 5시간으로 하고, 결정화 온도와 시간을 각각 90°C, 5시간으로 하였다. 합성된 제올라이트화 물질은 탈이온수로 수차례 세척한 후, 105°C에서 2시간 건조하여 실험에 사용하였다.

### 2.2. 분석 방법

폐촉매(W-W5)와 상용 Na-A 제올라이트(Z-WK) 및 합성 제올라이트화 물질(Z-W5)의 구성 성분과 구조는 X선 회절장치(XRD, D8 Advance, Bruker AXS)와 X선 형광분석장치(XRF, PHILIPS, PW2400)를 이용하여 분석하였다. XRF 시편은 105°C에서 28시간 정도 건조한 시료에 바인더를 넣어 pellet을 제작하였다. XRF의 분석 조건은 가속전압과 전류를 각각 50 kV와 600  $\mu A$ 로 설정하고, 분석시간을 200 s로 하였다. 제올라이트 구조는 XRD의 X선 회절 패턴을 통해 분석하였다. XRD의 분석조건은 Cu K $\alpha$  ray 광원( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ )을 이용하여 가속전압과 전류를 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말 형태의 시료를 주입하여  $2\theta$ 를 5°에서 50°까지 0.02° step(3 s/step)으로 하여 분석하였다.

### 2.3. 망간(Mn) 흡착

망간 흡착실험은 1000 mg/L의 Mn 이온 표준용액을 제조한 후, 탈이온수를 이용하여 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. Mn 이온의 표준용액 및 희석용액은 0.1 mol/L의 질산을 이용하여 pH 5이하로 조절하여 Mn 수화물이 거의 형성되지 않는 조건에서 실험을 수행하였다.

흡착속도 실험은 500 mL의 erlenmeyer flask에 초기 Mn 이온 농도와 흡착제 농도를 각각 100 mg/L와 1 g/L로 조절한 후 용량을 200 mL로 하였고, 10~40°C의 수욕조에서 교반속도를 150 rpm으로 하여 4시간 동안 수행하였다. 시간에 따른 Mn 이온 흡착량은 10~30분 간격으로 5 mL의 시료를 분취하고, 10,000 rpm에서 10분간

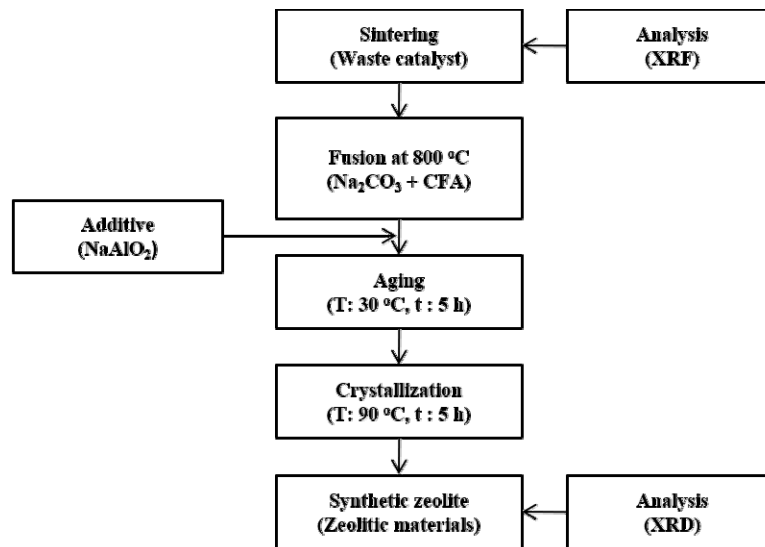


Fig. 1. Synthesizing procedure of zeolites from waste catalyst.

원심분리한 후 상등액을 채취, ICP-CES (ACTIVA, JY HORIVA)로 Mn 이온 농도를 정량 분석하여 산정하였다. 등온흡착 실험은 30°C 온도 조건에서 흡착제의 농도를 1 g/L로 고정하고, Mn 이온 농도를 10~500 mg/L로 조절하면서 수행하였다.

흡착실험 후 흡착제에 흡착된 Mn 이온의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

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

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제올라이트 흡착제의 제조

석유화학 산업에서 폐기되는 폐촉매(W-W5)를 이용하여 제올라이트화 물질(Z-W5)을 합성하였다. Z-W5의 합성조건은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비를 2.5,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /폐촉매(W-W5) 비를 1.2로 하였으며, 선행 연구(Lee and Park, 2011)에서 도출된 최적의 숙성 및 결정화 조건 하

에서 합성을 진행하였다. 합성된 결과로부터 W-W5, Z-W5 및 Z-WK의 XRD 피크를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 제올라이트를 지지체로 하는 폐촉매이기 때문에 W-W5의 XRD 피크에서도 Na-A 제올라이트로 보이는 XRD 피크가 약하게 나타났으며, Z-W5는 용융/수열 조건에서 W-W5 내에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 제올라이트화 물질로 결정화됨으로써 XRD 피크가 높아지는 것으로 확인되었다. Z-W5의 XRD 피크의 경우, 순수한 물질로 구성된 Na-A 제올라이트인 Z-WK보다는 결정화도가 낮아 XRD 피크의 높이가 낮은 결과를 보였다. 하지만 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 피크 범위 내인  $2\theta = 7.18 \sim 34.18^\circ$ 에서 XRD 피크를 확인할 수 있으며, 비산재로부터 제올라이트화 물질을 제조한 선행 연구(Lee et al., 2014)의  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$  비 1.2인 조건에서 합성한 Na-A형 제올라이트(Z-C1)와 유사한 XRD 피크 패턴을 보이고 있어 본 연구에서 폐촉매(W-W5)로부터 Na-A형 제올라이트(Z-W5)가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

#### 3.2. 망간(Mn) 흡착속도

Mn 이온의 초기농도를 100 mg/L로 하여 Z-WK와 Z-W5를 일정량 주입 후, 흡착반응 온도를 10, 20, 30 및

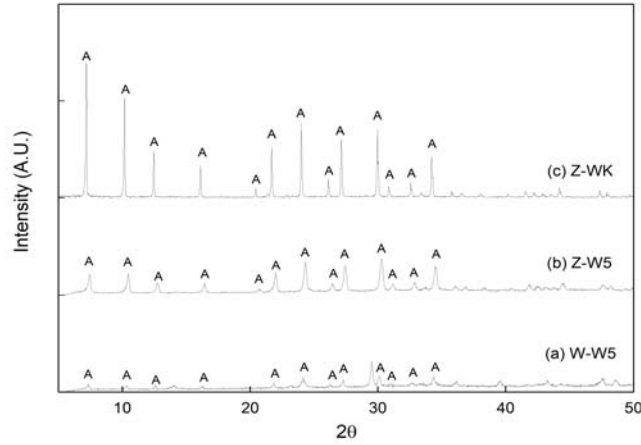


Fig. 2. XRD patterns of (a) waste catalyst (W-W5), (b) zeolitic material (Z-W5), and (c) Na-A zeolite (Z-WK). (A in the figure represents 'Na-A zeolite'.)

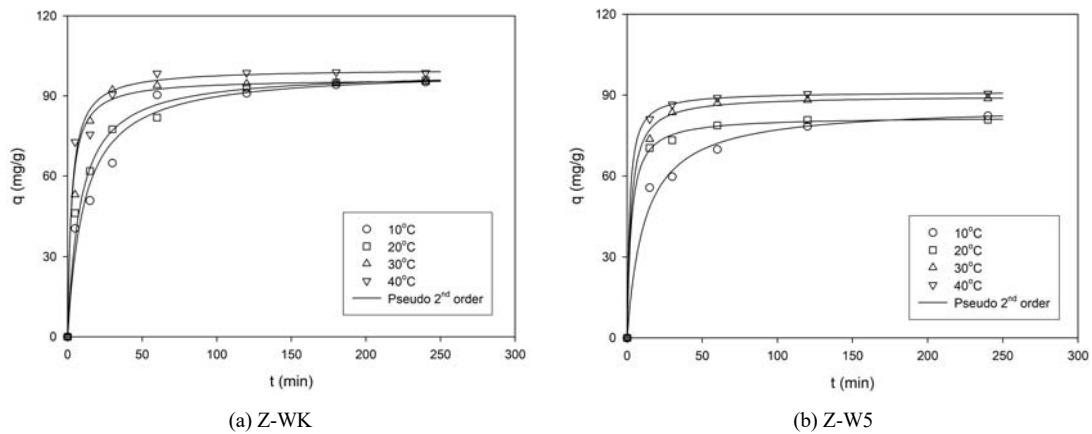


Fig. 3. Effect of contact time for the adsorption of Mn ions using (a) Z-WK and (b) Z-W5 (adsorbent = 1.0 g/L).

40°C로 설정한 조건에서 시간에 따른 Mn 이온의 흡착량을 산정하여 Fig. 3에 나타내었다. Z-WK의 경우, 30°C와 40°C에서는 초기 30 min까지 흡착량이 빠르게 증가하다가 그 이후에는 완만한 증가 추세를 보이면서 60 min부터는 거의 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. 10°C와 20°C의 조건에서는 30°C와 40°C에 비해 흡착속도가 감소하여 초기 120 min까지 흡착량이 점차 증가한 후, 180 min에 이르렀을 때 흡착평형 도달하는 것을 확인할 수 있었다. Z-W5의 경우, 30°C와 40°C의 조건에서는 Z-WK와 유사하게 초기 30 min까지 흡착량이 빠르게 증가하다가 60 min부터는 거의 흡착평형에 도달하

였다. 10°C와 20°C의 조건에서는 30°C와 40°C의 조건에 비해 흡착속도가 느려지는 경향을 보였으며, 180 min에 이르렀을 때 흡착평형 도달하였다. 이는 흡착 초기에 Na-A 제올라이트 구조를 가지는 Z-WK와 Z-W5의 공극 내에 있는 Na 이온과 Mn 이온이 이온교환 되면서 흡착량이 빠르게 증가하다가 시간이 지나면서 이온교환 용량이 점차 포화되어 흡착평형에 도달하는 것으로 판단된다(Choi and Lee, 2019). 흡착시간 180 min 이후에 Z-WK와 Z-W5에서 Mn 이온의 흡착이 모두 평형에 이르는 결과를 보임에 따라 흡착평형 시간을 180 min으로 고정하여 이후 등온흡착 실험을 진행하였다.

**Table 1.** Kinetic data calculated for the adsorption of Mn ions by Z-WK and Z-W5

Adsorbent	Ion	Temp. (°C)	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e, exp</sub> (mg/g)	Pseudo-1 <sup>st</sup> order			Pseudo-2 <sup>nd</sup> order		
					q <sub>e, cal</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e, cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg·min)	R <sup>2</sup>
Z-WK	Mn	10	100	90.1	58.5	0.0238	0.9117	99.8	0.0009	0.9985
		20		95.9	56.8	0.0237	0.9682	99.3	0.0012	0.9995
		30		95.4	24.9	0.0281	0.7910	96.5	0.0040	0.9999
		40		98.7	78.5	0.0920	0.9613	100.2	0.0037	0.9998
Z-W5	Mn	10	100	82.4	52.2	0.0225	0.9248	86.1	0.0010	0.9994
		20		80.9	39.9	0.0483	0.9573	81.9	0.0046	0.9999
		30		88.8	45.9	0.0419	0.8475	89.8	0.0045	1.0000
		40		90.6	49.1	0.0547	0.9179	91.3	0.0069	1.0000

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

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

여기서, q<sub>e</sub>는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), q<sub>t</sub>는 시간 t에서의 흡착량(mg/g), k<sub>1</sub>은 유사 1차 속도상수(1/min)이다. 이 식을 적분하면 다음과 같다.

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

또한, 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

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

여기서, k<sub>2</sub>는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이며, 이 식을 적분하면 다음과 같다.

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

시간에 따른 흡착량 결과를 식 (3)과 식 (5)에 적용하여 ln(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>)와 t 및 t/q<sub>t</sub>와 t의 관계로부터 구한 흡착속

도 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Z-WK와 Z-W5에 의한 Mn 이온의 흡착속도는 유사 1차 흡착속도식에서 초기 흡착시간에서 Mn 이온의 흡착속도를 예측하기에 한계가 있어 Mn 이온의 흡착속도의 예측치와 실험치가 큰 차이를 보였지만, 유사 2차 흡착속도식은 흡착시간의 대부분의 구간에서 Mn 이온의 흡착속도에 대한 예측치와 실험치가 거의 일치하였다. Z-WK는 10~40°C의 흡착온도에서 유사 1차 흡착속도식에 의한 상관 계수(R<sup>2</sup>)가 0.7910~0.9682인데 비해 유사 2차 흡착속도식에 의한 R<sup>2</sup>는 0.9985~0.9999로 높게 나타나 Z-WK에 의한 Mn 이온의 흡착속도는 유사 1차 흡착속도식보다는 유사 2차 흡착속도식에 의해 더 잘 묘사될 수 있었다. Z-W5는 10~40°C의 흡착온도에서 유사 1차 흡착속도식에 의한 R<sup>2</sup>가 0.8475~0.9573, 유사 2차 흡착속도식에 의한 R<sup>2</sup>가 0.9994~1.0000로 나타나 Z-WK와 유사하게 Z-W5에 의한 Mn 이온의 흡착속도 역시 유사 2차 흡착속도식에 의해 잘 묘사됨을 확인할 수 있었다. Lin et al.(2020)의 결과에서도 Mn와 Co 이온이 포함된 유기성 폐수에서 Mn와 Co 이온의 선택적 흡착 시 흡착속도는 유사 2차 흡착속도식이 유사 1차 흡착속도식에 비해 높은 R<sup>2</sup>을 나타내었고, 흡착속도를 잘 예측할 수 있다고 보고하였다. 흡착평형 상태에서 Mn 이온의 흡착량은 흡착 반응 온도가 10°C에서 40°C로 증가함에 따라 Z-WK의 경우 90.1 mg/g에서 98.7 mg/g으로, Z-W5의 경우 80.9 mg/g에서 90.6 mg/g으로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 이와 유사한 결과가 El-Kamash et al.(2005)에 제시한 Zn와 Cd 이온의 흡착속도 실험에서 흡착반응 온도가

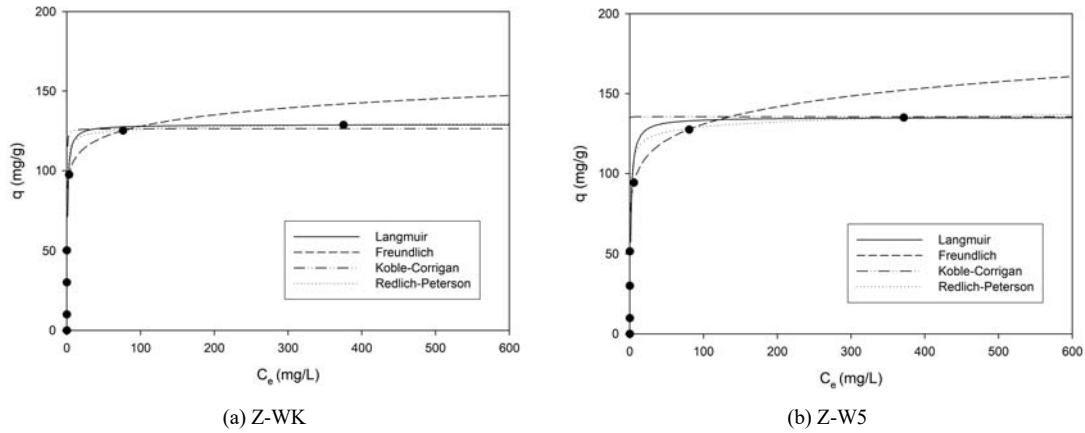


Fig. 4. Adsorption isotherms for the adsorption of Mn ions by Z-WK and Z-W5 (adsorbent = 1.0 g/L, 30°C).

25-45°C로 증가하였을 때 Zn와 Cd 이온의 흡착속도와 흡착평형 상태에서 흡착량이 증가한다고 제시되었다.

### 3.3. 망간(Mn) 등온흡착

Z-WK와 Z-W5에 대한 Mn 이온의 등온흡착 특성을 알아보기 위해 단일성분 등온흡착 실험 결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 흡착 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 흡착등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 단분자층 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(mg/g),  $k_L$ 는 Langmuir 상수(L/mg),  $C_e$ 는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 흡착등온식은 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/mg)이며,  $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Koble-Corrigan(Langmuir-Freundlich) 흡착등온식은 고농도에서 피흡착제는 최대흡착량이 Freundlich 흡

착등온식에 접근한다. 또한 이 모델은 균일한 표면과 흡착된 물질간의 상호작용이 발생한다는 가정을 포함하고 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (8)$$

여기에서  $1/n$ 은 Koble-Corrigan 상수이다.

Redlich-Peterson 흡착등온식은 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식을 개선한 경험식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (9)$$

여기서  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$ 와  $\beta$ 는 Redlich-Peterson 상수이다.  $\beta$ 는 0에서 1사이의 값을 가지며,  $\beta = 1$ 이면 Langmuir 흡착등온식과 동일하게 된다.

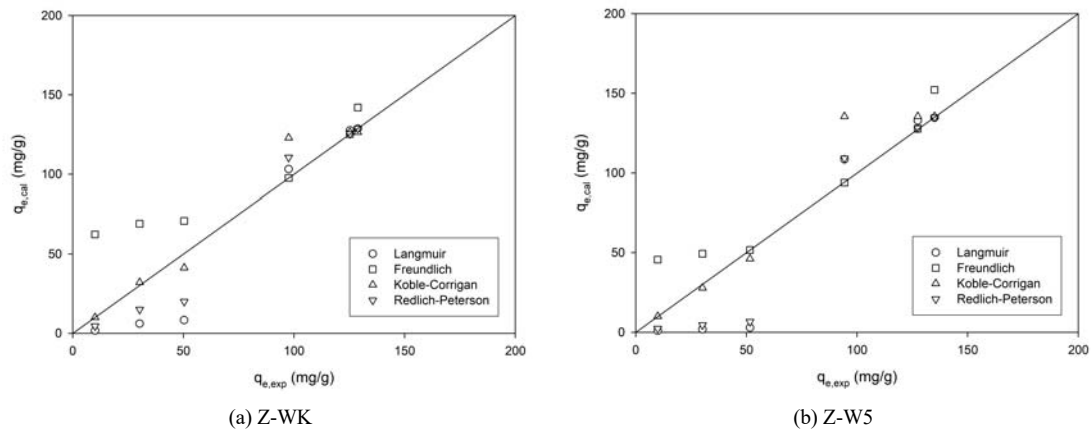
Z-WK와 Z-W5에 의한 Mn 이온의 등온흡착량과 상기 4가지 흡착등온식에 의해 예측된 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 각 모델식 적용에 따라 산정된 흡착등온 파라미터 값을 Table 2와 Table 3에 나타내었다. Z-WK와 Z-W5에 의한 Mn 이온의 흡착은 Langmuir, Koble-Corrigan 및 Redlich-Peterson 흡착등온식에 적용한 경우  $R^2$ 가 각각 0.9995~0.9999, 0.9957~0.9958 및

**Table 2.** Equilibrium constants of Langmuir and Freundlich models for Mn ions by Z-WK and Z-W5

Absorbents	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	$b$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
Z-WK	128.9	1.2406	0.9999	0.0788	88.99	0.9420
Z-W5	135.2	0.7394	0.9995	0.1146	77.24	0.9883

**Table 3.** Equilibrium constants of Koble-Corrigan and Redlich-Peterson models for Mn ions by Z-WK and Z-W5

Absorbents	Koble-Corrigan				Redlich-Peterson			
	$q_m(\text{mg/g})$	$b$	$1/n$	$R^2$	$K_{RP}$	$a_{RP}$	$\beta$	$R^2$
Z-WK	126.4	10.34	1.060	0.9957	434.82	3.6871	0.985	1.0000
Z-W5	137.7	180.14	1.680	0.9958	238.58	2.1081	0.970	0.9981



**Fig. 5.** Comparison of  $q_{e,cal}$  and  $q_{e,exp}$  for the adsorption of Mn ions by Z-WK and Z-W5.

0.9981~1.0000로 나타난 반면, Freundlich 흡착등온식에 적용한 경우는  $R^2$ 가 0.9420~0.9883으로 나타나 Langmuir, Koble-Corrigan 및 Redlich-Peterson 흡착등온식에 비해 상대적으로 낮은 결과를 보였다. 이 결과로부터 Na-A 제올라이트의 특성을 가지는 Z-WK와 Z-W5의 Mn 이온 흡착은 Langmuir, Koble-Corrigan 및 Redlich-Peterson 흡착등온식에 의해 잘 묘사됨을 알 수 있으며, Z-WK와 Z-W5의 공극에 존재하는 Na 이온과 Mn 이온 간의 이온교환에 의한 흡착 메커니즘(Qin et al., 2010)으로 단층흡착 및 화학흡착의 특성을 가지는 것으로 해석할 수 있다. 또한, Langmuir 등온흡착식에 따른 Mn 이온의 최대흡착량( $q_m$ )은 Z-W5에서 135.2 mg/g, Z-WK에서 128.9 mg/g으로 산정되어 Z-W5가

상용 Z-WK에 비해 상대적으로 높은 흡착용량을 보였다. 이는 산업폐기물로부터 합성된 Z-W5가 Mn 이온을 제거하는 흡착제로서 성능과 경제성 측면에서 충분한 적용가능성이 있음을 보여주는 결과라 판단된다.

Z-WK와 Z-W5에 의한 Mn 이온의 등온흡착량에 대한 실험값( $q_{e,exp}$ )과 Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan 및 Redlich-Peterson 흡착등온식의 예측값( $q_{e,cal}$ )을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. Freundlich 흡착등온식의 경우,  $q_{e,cal}$  값이  $q_{e,cal}$ 와  $q_{e,exp}$ 이 일치하는 대각선의 위쪽에 위치해 있으며, 모든 초기농도에 대한 흡착량의 예측값( $q_{e,cal}$ )이 실험값인  $q_{e,exp}$ 에 비해 높게 나타나 정확한 등온흡착량을 예측하기 어려웠다. 반면, Langmuir와 Redlich-Peterson 흡착등온식은 50 mg/g 이하의 범위에서는

$q_{e,cal}$ 이  $q_{e,exp}$ 에 비해 낮게 나타났지만, 흡착평형에 이르는 50 mg/g 이상의 영역에서는  $q_{e,cal}$ 와  $q_{e,exp}$ 이 대각선에 근접하여 정확한 등온흡착량 예측이 가능하였다. 특히, Koble-Corrigan 흡착등온식의 경우는 모든 초기농도 구간에서  $q_{e,cal}$ 와  $q_{e,exp}$ 가 대각선에 근접하는 결과를 보여 Langmuir, Freundlich 및 Redlich-Peterson 흡착등온식에 비해 농도 범위에 따른 보다 정확한 등온흡착량 예측이 가능한 것으로 판단되었다.

#### 4. 결론

산업폐기물인 폐촉매(W-W5)로부터 용융/수열합성법에 의해 제올라이트화 물질(Z-W5)을 합성하고, Z-W5와 상용 Na-A 제올라이트(Z-WK)를 이용한 Mn 이온의 흡착 제거 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폐촉매로부터 용융/수열합성법을 통해 7.18~34.18°의  $2\theta$  범위에서 Na-A형 제올라이트( $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27.4H_2O$ )의 XRD 피크를 가지는 제올라이트화 물질(Z-W5)을 합성할 수 있었다.

2) 10~40°C의 범위에서 Z-WK와 Z-W5의 Mn 이온 흡착은 온도가 증가함에 따라 흡착속도가 증가하였으며, Z-WK와 Z-W5 모두 60 min 이후에 거의 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. 또한 흡착속도 해석 결과, Z-WK와 Z-W5에서 모두 유사 1차 흡착속도식보다 유사 2차 흡착속도식에 더 잘 만족하는 것으로 나타났다.

3) 등온흡착 결과는 Freundlich 흡착등온식보다 Langmuir, Koble-Corrigan 및 Redlich-Peterson 흡착등온식에 의해 더 잘 해석되었으며, Langmuir 흡착등온식에 따른 Mn 이온의 최대흡착량( $q_m$ )은 Z-W5에서 135.2 mg/g, Z-WK에서 128.9 mg/g으로 산정되었다. 산업폐기물로부터 합성한 Z-W5의 Mn 이온 흡착량이 상용 제올라이트인 Z-WK와 유사 또는 상회하는 결과를 보임으로써 Z-W5가 경제성을 가지는 흡착제로서 적용가능성이 클 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 논문은 2018년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- Choi, J. H., Lee, C. H., 2019, Adsorption and desorption characteristics of Sr, Cs, and Na ions with Na-A zeolite synthesized from coal fly ash in low-alkali condition, *J. Environ. Sci. Int.*, 28(6), 561-570.
- El-Kamash, A. M., Zaki, A. A., Abed El Geleel, M., 2005, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.*, 127(1-3), 211-220.
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Hristov, Y., Markovska, I., 2011, Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite, *Oxid. Commun.*, 34(4), 812-819.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70(2), 115-124.
- Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., Zan, Q., Li, R., 2019, Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture, *Chem. Eng. J.*, 359, 363-372.
- Joseph, I. V., Tosheva, L., Doyle, A. M., 2020, Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(4), 103895.
- Kim, M. Y., Kim, H., Ahn, B. J., 2016, The synthesis of zeolite from waste FCC catalyst, *J. Sci. Sci. Edu.*, 41(2), 97-104.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lee, C. H., 2019, Zeolitification characteristics of coal fly ash by amount of  $Na_2CO_3$  using the fusion/hydrothermal method, *J. Environ. Sci. Int.*, 28(6), 553-559.
- Lee, C. H., Park, J. W., 2011, Synthesis of zeolite using discharged fly ash in an industrial complex in Ulsan, *Kor. Soc. Environ. Eng.*, 33(5), 301-316.
- 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(12), 1987-1998.
- Lin, Z., Yuan, P., Yue, Y., Bai, Z., Zhu, H., Wang, T., Bao, X., 2020, Selective adsorption of Co(II)/Mn(II) by zeolites from purified terephthalic acid wastewater containing dissolved aromatic organic compounds and



- metal ions, *Sci. Total Environ.*, 698, 134287.
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., Nagar, P. N., 2005, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 122(1-2), 161-170.
- Molina, A., Poole, C., 2004, A Comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Miner. Eng.*, 17(2), 167-173.
- Petrov, I., Michalev, T., 2012, Synthesis of zeolite A: a review, *Sci. Tech. Rep.* 51, 30-35.
- Qin, C., Wang, R., Ma, W., 2010, Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-Selective zeolite, *Desalination*, 259(1-3), 156-160.
- Shavandi, M. A., Haddadian, Z., Ismail, M. H. S., Abdullah, N., Abidin, Z. Z., 2012, Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43(5), 750-759.
- Taffarel, S. R., Rubio, J., 2009, On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites, *Miner. Eng.*, 22(4), 336-343.
- Tanaka, H., Sakai, Y., Hino, R., 2002, Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites, *Mater. Res. Bull.*, 37(11), 1873-1884.
- Wajima, T., Ikegami, Y., 2006, Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its capacity for heavy metal removal, *Ars Separat. Acta*, 4, 86-95.
- Ye, Y., Zeng, X., Qian, W., Wang, M., 2008, Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash, *Fuel*, 87(10-11), 1880-1886.
- Ye, X., Guo, S., Qu, W., Yang, L., Hu, T., Xu, S., Zhang, L., Liu, B., Zhang, Z., 2019, Microwave field: High temperature dielectric properties and heating characteristics of waste hydrodesulfurization catalysts, *J. Hazard. Mater.*, 366(15), 432-438.
- 
- Professor. Jeong-Hak Choi  
Department of Environmental Engineering,  
Catholic University of Pusan  
jhchoi@cup.ac.kr
  - Professor. Chang-Han Lee  
Department of Environmental Administration,  
Catholic University of Pusan  
chlee@cup.ac.kr