

ORIGINAL ARTICLE

제주 화산석으로 합성한 제올라이트 물질을 이용한 용액 중의 Co 이온 제거

조은님 · 이창한¹⁾ · 김문일^{1)*}

부산광역시 보건환경연구원, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경행정학과

Removal of Cobalt Ion in Aqueous Solution Using Zeolitic Materials Synthesized from Jeju Volcanic Rocks

Eunnim Cho, Chang-Han Lee¹⁾, Moon il Kim^{1)*}

Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan 46616, Korea

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

Abstract

In this study, zeolitic materials were synthesized from Jeju Volcanic Rocks (JVR) using a fusion/hydrothermal method at NaOH/JVR ratios of 0.6 and 1.2. The crystallinities of the zeolitic materials at NaOH/JVR ratios of 0.6 and 1.2 were 25.5% and 59.0%, respectively. It was confirmed through the SEM image that the zeolitic materials covered the zeolite particle with a cube-shaped crystals. The Co ions adsorption by the zeolitic materials were to reach the adsorption equilibrium at 120 min. It could be better simulated in the pseudo-second order adsorption kinetic equation than in the pseudo-first order adsorption kinetic equation. The adsorption capacities (q_m) of Co ions could be to estimate Langmuir isotherm better than Freundlich isotherm. The maximum adsorption capacities (q_m) at NaOH/JVR ratios of 0.6 and 1.2 were 55.3 mg/g and 68.7 mg/g, respectively. It was found that there was a high correlation between the crystallinity of zeolitic materials and the adsorption capacity of Co ions adsorption.

Key words : Adsorption, Kinetics, Volcanic rocks, Zeolitic material, Cobalt

1. 서론

오늘날 생활수준 향상 및 산업의 고도화로 인하여 전력 수요가 해마다 급증하는 추세이며, 이러한 전력 수요를 충족시키기 위하여 다수의 원자력 발전소를 운영하고 있다. 이러한 원전 가동이 안정적인 전력수급에 있어 큰 역할을 담당하고 있기는 하지만, 이로 인해 필연적으로

발생하는 방사성 오염폐수는 환경에 영구적인 위험요소가 될 수 있다. 특히, 2011년 3월 후쿠시마 원전사고로 인해 방사성물질을 포함한 폐수가 누출되고 이로 인해 일본의 북동지역과 칸토 지방이 오염되면서 이 문제의 해결이 더 시급해졌다(Yin et. al., 2017). 원자력 발전소에서 발생하는 방사성 오염 폐수에 포함된 방사성 핵종으로는 ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co 등이 있으며, 이 물질들은 긴

Received 8 July, 2021; Revised 8 September, 2021;

Accepted 12 September, 2021

*Corresponding author: Moon il Kim, Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea
Phone : +82-51-510-0663
E-mail : mikim@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.

본 논문은 2021년도 부산가톨릭대학교의 석사 학위논문의 축약본입니다.

반감기로 인해 기형아 출산이나 암을 유발하는 원인이 되는 것으로 알려져 있다(Ha and Song, 2015). 이 중 Co는 WHO에서 고농도일 경우 인체에 유해독성 물질로 분류되어 있고, 동위원소인 ^{60}Co 는 감마선을 방출하는 유해 방사성 이온이다(Borai et al., 2015).

방사성 이온을 제거하기 위한 연구가 많이 진행되었으며, 공침, 이온교환, 용매추출법, 흡착, 생물축적법 등 그 방법도 다양하다(Hwang et al., 2002; Roy et al., 2002; Kim et al., 2004; Krishna et al., 2004; Yang et al., 2005; Yang, 2009; Singh et al., 2011). 이 방법들 중 흡착 공정은 효율적인 분리 및 농축이 가능하고 기술 적용이 비교적 간단하여 수중 방사성 핵종의 제거에 다양하게 적용되고 있으며, 다량의 에너지를 사용하는 타 공정에 비해 환경 친화적이고 경제적인 공정으로 인식되고 있다(Chegrouche et al., 2009). 방사성 핵종 이온을 제거하기 위해 쓰이는 물질도 다양한데, 점토물질, 화산석, 산화금속, 킬레이트제 등을 이용한 연구가 진행되고 있다(Mahmoud et al., 2018). 특히, 화산석은 철분 함량이 높기 때문에 일반적으로 짙은 회색에서 검은 색을 띠고 있고, 미세 다공성 구조를 가지고 있으므로 높은 비표면적을 가지고 있다(Sharafi et al., 2019). 국내에서는 화산지역이었던 제주도에 산재하는 화산석을 이용하여 소독 부산물(Sharafi et al., 2019), 중금속(Moraci et al., 2010), 암모늄 이온(Moradi et al., 2016) 및 이산화황(Ozturk et al., 2008)을 제거 등의 연구가 이루어지고 있다.

방사성 이온의 흡착 공정에는 다양한 제올라이트(Shaila et al., 2014; Fang et al., 2017; Belova, 2019)가 적용되어 사용되고 있는데, 이 제올라이트는 자연 친화성, 열적 안정성 및 양이온 교환 능력이 높아 방사성 이온 제거에 유리하다(Lee et al., 2015; Munthali et al., 2015). 다양한 흡착제 및 제올라이트를 적용한 선행 연구에서 Belova(2019)는 천연 제올라이트를 흡착제로 사용하여 Co 이온의 흡착량이 0.65 mg/g이었다고 보고하였으며, Fang et al.(2017)은 Na-A 제올라이트를 이용한 저농도 방사성 Sr, Cs 및 Co 이온의 흡착실험에서 초기농도의 90% 이상이 제거된다는 것을 보고하였다. Lin et al.(2020)은 방향족 유기물과 Co/Mn이 혼합된 폐수에서 Na-A 제올라이트를 이용하여 분리공정에서 혼합 용액 중의 Co 이온의 선택적 흡착량이 56.2 mg/g이었다

고 보고하였다. Joseph et al.(2020)은 비산재로부터 수열합성에 의해 합성된 FAU형 제올라이트를 이용하여 금속이온 흡착실험을 하였으며, Langmuir 흡착등온식에 의한 Pb, Cd, Cu, Zn, 그리고 Co 이온의 최대흡착량은 각각 103.1, 74.1, 57.8, 42.0, 그리고 30.2 mg/g순으로 나타난다고 보고하였다.

본 연구에서는 제주 화산석(JVR : Jeju Volcanic Rocks)로부터 선행 연구(Lee et al., 2018)에서 도출된 용융/수열합성법을 이용하여 NaOH/JVR 비=0.6와 1.2의 조건에서 제올라이트화 물질을 합성하였다. 제주화산석과 제올라이트화 물질의 물리화학적 특성은 X선 형광분석(XRF)에 의한 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량분석, X선 회절분석(XRD)에 의한 광학적인 제올라이트 결정화 특성, 그리고 주사전자현미경(SEM)에 의한 결정입자 구조를 특성화하였다. 이 제올라이트화 물질을 흡착제로 사용하여 용액 중 Co 이온의 흡착속도 및 등온흡착 특성을 평가하였다. 흡착속도는 유사 1차 및 2차 흡착속도 모델을 이용하였고, 등온흡착량은 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착 모델에 적용하여 비교하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 제주 화산석(JVR)은 (주)송이산업에서 구입하여 사용하였다. 제올라이트화 물질의 합성조건은 선행연구(Lee et al., 2018)와 동일한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 2.5인 조건에서 NaOH/JVR 비를 0.6와 1.2로 맞추고, 550°C에서 1시간동안 소성된 시료를 분쇄한다. 분쇄된 시료를 탈이온수에 넣어 교반하면서 숙성(30°C, 5 h) 및 결정화(90°C, 5 h) 과정을 거쳐 제올라이트화 물질(Z-SA)을 제조하였으며, 제조된 제올라이트화 물질은 탈이온수로 수차례 세척하고 105°C에서 2시간 건조한 후 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용된 중금속 이온은 대정화금(주) 제품의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%)를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 또는 일급 시약을 사용하였다.

제올라이트화 물질(Z-SA)를 이용한 Co의 흡착은 회분식 방법으로 수행하였으며, Co 표준용액은 pH를 약 4로 조절한 후 흡착속도 및 등온흡착 실험 조건에 맞게 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. 50 mL의 conical centrifuge tube (Falcon, 352070)에 일정 농도의 Co 이온

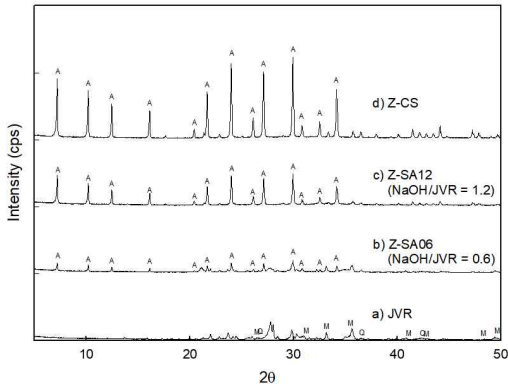


Fig. 1. XRD patterns of Jeju volcanic rock (JVR), zeolitic materials (Z-SA), and commercial Na-A zeolite (Z-CS). (Q = quartz; M = mullite; A = Na-A zeolite).

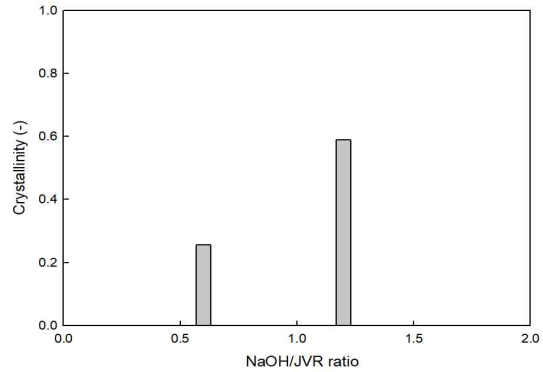


Fig. 2. Effect of NaOH/JVR weight ratio on the crystallinity of zeolitic materials.

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 간격으로 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 분석기 ICP-CES (HORIBA, JY ACTIVA)를 이용하여 Co 이온의 농도를 정량 분석하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl 과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

흡착실험 후 흡착제에 흡착된 Co 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. 제올라이트화 물질의 합성

용융/수열합성법에 의한 제올라이트 물질(Z-SA)의 합성은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 2.5하고, NaOH/JVR 비를

0.6과 1.2로 하여 합성하였으며, 숙성 및 결정화 조건은 선행 연구(Lee et al., 2018)과 동일하게 하였다. Fig. 1에서는 JVR, Z-SA06 (NaOH/CFA 비 = 0.6), Z-SA12 (NaOH/CFA 비 = 1.2), 그리고 Z-CS의 XRD 피크를 비교하여 나타내었다. JVR의 XRD 피크는 SiO_2 와 Al_2O_3 를 주성분으로 하는 quartz와 mullite로 확인할 수 있었다. 또한, 용융/수열합성법으로부터 합성된 Z-SA는 JVR에 존재하는 quartz(Q peak)와 mullite(M peak)에 포함된 SiO_2 와 Al_2O_3 의 성분이 제올라이트화 물질(A peak)로 전환되었다는 것을 알 수 있었다. Fig. 1의 b) Z-SA06과 c) Z-SA12의 XRD 피크는 7.18~34.18 범위의 2θ에서 Treacy and Higgins(2001)가 제시한 Na-A형 제올라이트($\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27.4\text{H}_2\text{O}$)의 전형적인 XRD 피크와 일치하여 제올라이트 물질이 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Z-SA의 XRD 피크로부터 제올라이트 물질이 합성되었다는 것을 확인하였으며, 이 결과를 정량적으로 나타내기 위하여 Machado and Miotto(2005)이 제시한 표준물질과 결정화 물질의 피크크기비율로서 표현되는 식 (2)을 결정화도의 계산에 사용하였다.

$$\begin{aligned} \text{Crstalinity} (\%) &= \frac{\sum \text{intensity of XRD peak of Z-SA}}{\sum \text{intensity of XRD peak of Z-CS}} \times 100 \quad (2) \end{aligned}$$

제올라이트 물질(Z-SA)의 결정화도는 식 (2)에 의해

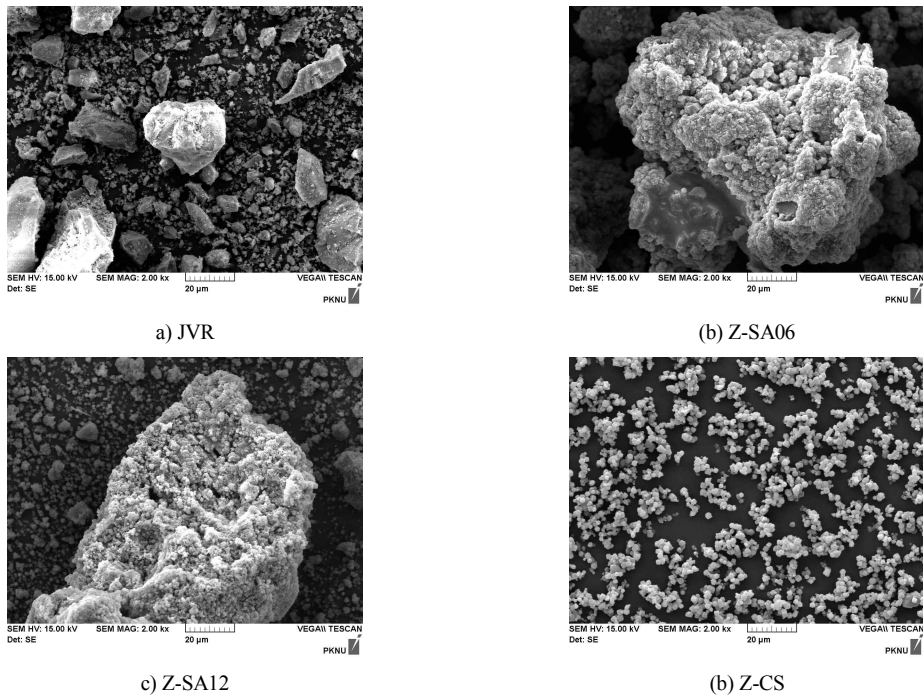


Fig. 3. SEM images of Jeju Volcanic Rock (JVR), zeolitic materials (Z-SA), and commercial Na-A zeolite (Z-CS).

상용 제올라이트(Z-CS)의 XRD 피크에서 Na-형 제올라이트에 해당하는 위치의 피크 값을 적분한 후 합산한 값에 동일한 방법으로 계산한 Z-SA의 피크 합산 값을 나누어 제올라이트 물질의 결정화도를 산정한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 NaOH/JVR = 1.2인 Z-SA12의 결정화도가 59.0%로서 NaOH/JVR = 0.6인 Z-SA06의 결정화도인 25.5%에 비해 2배 이상 높게 나타났다.

Fig. 2는 JVR, Z-SA06, Z-SA12, 그리고 Z-CS의 SEM 이미지를 비교하여 나타내었다. Fig. 2의 a) JVR은 무정형 입자구조로서 약 10~100 μm의 크기를 나타내었다. JVR은 용융/수열합성 과정에서 통해 정방형 결정 구조를 가지는 Na-A 제올라이트로 합성되어 JVR 표면에 덮여 있다는 것을 Fig. 2의 b) Z-SA06과 c) Z-SA12의 SEM 이미지로부터 확인할 수 있었다. SEM 이미지 상에서 Z-SA12의 표면상의 제올라이트화 물질의 결정 크기는 Z-SA06의 것에 비해 상대적으로 감소하였다. Tanaka and Fujii(2009)의 비산재를 이용한 수열합성 결과에서 Si/Al의 몰비가 감소함에 따라 제올라이트 입

자크기가 $3.23 \pm 1.02 \mu\text{m}$ 에서 $2.19 \pm 1.66 \mu\text{m}$ 로 감소한다고 하였으며, Lee et al.(2018)의 결과에서 NaOH/JVR 비가 0.6에서 1.8로 증가함에 따라 제올라이트의 입자 크기가 감소한다고 보고한 바 있다.

3.2. 접촉시간에 따른 Co의 흡착량

Co 이온의 초기농도(C_0)를 각각 50, 100, 200, 400, 600 mg/L로 조절하여 일정량의 Z-SA12를 투입 후 접촉시간(t)에 따른 Co 이온의 흡착량(q)을 산정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 것과 같이 60 min까지는 흡착량이 빠르게 증가하지만, 그 이후 점차 흡착량이 감소하면서 120 min에 거의 흡착평형에 도달하였다. Co 이온의 초기농도에 따라 흡착평형에 도달하는 시간은 약간의 차이가 있으나 흡착 초기 단계에서는 제올라이트화 물질인 Z-SA12의 비어 있는 활성점에 쉽게 흡착 또는 이온교환되면서 빠르게 흡착량이 증가되는 현상을 보인다. 흡착시간이 경과함에 따라 활성점이 점차 포화되어 점차 흡착속도가 감소하다가 흡착평형에 도달하였다. 흡착시간이 120 min 이후에는 모든 Co 이온 농도에서

흡착평형에 도달하였기 때문에 등온흡착 실험은 240 min을 흡착평형 시간으로 설정하였다.

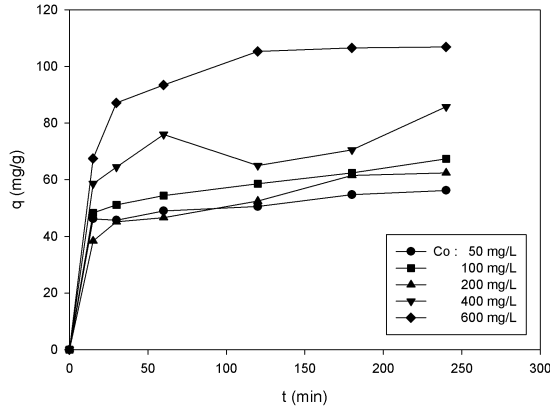


Fig. 4. Effect of contact time for the adsorption of Co ion (adsorbent = 0.04 g/0.05 L).

3.3. Co의 흡착속도 해석

Co의 흡착속도를 평가하기 위하여 접촉시간에 따른 Co의 흡착량을 유사 1차 속도식(Lagergem, 1898)과 유사 2차 속도식(Ho and McKay, 1998)에 이용하여 비교하였다. 유사 1차 속도식과 유사 2차식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{3}$$

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

여기서, q_e 는 평형상태에서의 Co의 흡착량(mg/g), q_t 는 시간t에서의 Co의 흡착량(mg/g), k_1 과 k_2 는 각각 유사 1차 속도상수(1/min)와 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다. 이 식들을 적분하면 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{6}$$

Fig. 4에 나타낸 접촉시간(t)에 따른 Co의 흡착량(q) 결과를 식 (5)와 식 (6)에 적용하여 $\ln(q_e - q_t)$ 와 t 및 t/q_t 와 t의 관계로부터 구한 흡착속도에 대한 흡착 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 것과 같이 Z-CA12에 의한 Co 이온 흡착에서 유사 1차 흡착속도식의 상관계수(R^2)는 0.3010~1.0000로 나타났지만, 유사 2차 흡착속도식의 R^2 는 0.9917~0.9997로 전반적으로 높게 나타났다. Z-CA12에 의한 Co 이온의 흡착속도는 유사 1차 보다는 유사 2차 흡착속도식에 의해 더 잘 묘사되었다. Fig. 5는 유사 2차 흡착속도식으로부터 도출된 흡착 파라미터 값을 이용하여 계산된 예측값과 실험값을 비교한 것이다. 이 결과에서 실험값이 예측값을 나타내는 fitting line 상에 있어 Co 이온의 흡착속도가 유사 2차 흡착속도식에 의해 정확하게 예측된다는 것을 알 수 있었다. Joseph et al.(2020)의 비산재로부터 합성된 FAU형 제올라이트의 Pb, Cd, Cu, Zn 및 Co 이온의 흡착속도 실험에서 유사 2차 흡착속도식의 R^2 가 0.9951~1.0000이라고 보고하였다. 또한, Lee et al.

Table 1. Kinetic data calculated for the adsorption of Co ion by Z-CA12

Adsorbent	C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
Z-CA12	55.58	56.3	23.0	0.0147	0.7769	57.3	0.0021	0.9975
	109.85	67.3	31.9	0.0111	0.7747	68.6	0.0012	0.9947
	208.60	62.4	46.7	0.1160	1.0000	66.2	0.0008	0.9917
	434.10	85.8	34.1	0.0058	0.3010	82.6	0.0010	0.9683
	666.25	106.9	72.6	0.0309	0.9841	111.6	0.0010	0.9997

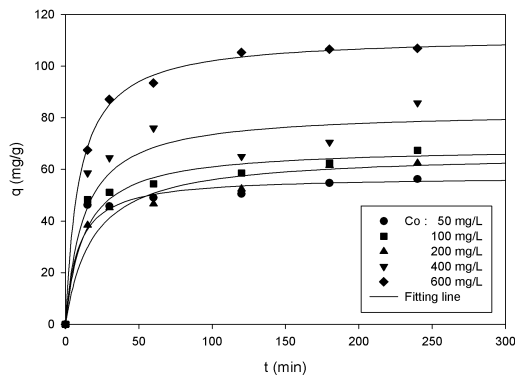


Fig. 5. Adsorption kinetic modeling for the various Co ion concentration (adsorbent = 0.04 g/0.05 L).

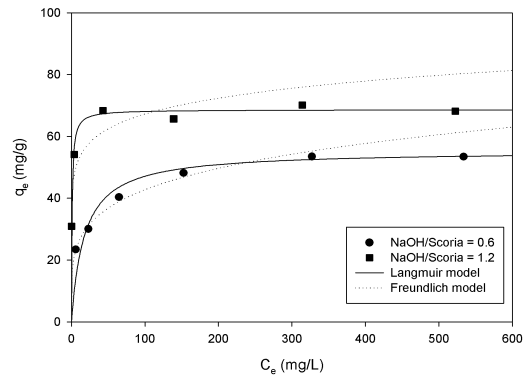


Fig. 6. Adsorption isotherms for the adsorption of Co ion by Z-CA06 and Z-CA12.

Table 2. Isotherm model parameters for the adsorption of Co by Z-CA06 and Z-CA12

Adsorbent	Langmuir model			Freundlich model		
	q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	k_F (L/mg)	$1/n$	R^2
Z-CA06	55.3383	0.0573	0.9991	15.7785	0.2164	0.9903
Z-CA12	68.6620	1.1861	0.9996	41.2318	0.1062	0.9015

(2017)의 결과에 의하면, 비산재로부터 NaOH를 이용한 용융/수열합성에 의한 제올라이트 물질의 Sr과 Cs 이온 흡착 결과에서도 유사 1차 보다는 유사 2차 속도 식으로 더 잘 예측된다고 하였다.

3.4. 등온흡착

Z-CA12에 의한 Co 이온 흡착량 및 흡착 특성은 등온흡착 조건의 흡착실험 결과로부터 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 검토하였다. Langmuir 등온흡착식은 단분자층 및 화학적 흡착을 가정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

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

Freundlich 등온흡착식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착 및 물리적인 흡착을 가정하여 다음과

같이 나타낼 수 있다.

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

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

Z-CA06과 Z-CA12에 의한 Co 이온의 등온흡착 결과는 식 (7)과 식 (8)을 선형화한 후 도식화하여 구해진 기울기와 절편으로부터 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식의 흡착 파라미터를 Table 2와 같이 구하였으며, 이 흡착 파라미터를 이용하여 Co 이온의 흡착평형농도(C_e)에 따른 Co 이온의 등온흡착량(q_e) 변화를 모사하여 Fig. 5에 나타내었다. Z-CA06과 Z-CA12에 의한 Co 이온의 등온흡착은 Langmuir 등온흡착식에 의한 R^2 이 각각 0.9991과 0.9996이었으며, Freundlich 등온흡착식에 의한 R^2 이 0.9903과 0.9015로 나타났다. Lee and Lee(2018)에 제시한 결과와 유사하게 Co 이온이 제올라이트 물질(Z-CA06과 Z-CA12)상에 흡착되는 현상은 단층흡착 또는 이온교환으로 특성을

가지는 Langmuir 등온흡착식에 의해 더 잘 해석할 수 있었다. Z-CA06과 Z-CA12의 Langmuir 등온흡착식에 의한 q_m 은 각각 55.34 mg/g과 68.66 mg/g이었다. Fig. 2의 결과에서 제시하였던 제올라이트 물질의 결정화도가 25.5%인 Z-SA06에 비해 59.0%인 Z-SA12이 Co 이온의 평형흡착량이 24.1% 정도 높아지는 경향을 보였다.

4. 결론

용융/수열합성법에 의해 제주화산석(JVR)으로부터 NaOH/JVR = 0.6과 1.2의 조건에서 합성한 제올라이트 물질(Z-SA06과 Z-SA12)을 합성하였다. 제올라이트 물질(Z-SA)을 이용한 Co 이온의 흡착속도와 등온흡착량을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 용융/수열합성법을 이용하여 NaOH/JVR = 0.6과 1.2의 조건에서 결정화도가 각각 25.5%와 59.0%인 제올라이트화 물질(Z-SA)를 합성할 수 있었다. Z-SA는 용융/수열합성을 거친 후 정육면체 모양의 결정구조를 Na-A 제올라이트가 Z-SA 표면을 덮고 있다는 것을 SEM 이미지를 통해 확인하였다.

2) Z-SA에 의한 흡착속도는 Co 이온의 초기농도에 따라 차이를 보이긴 하지만, 반응시간이 30 min 이하까지는 선형적으로 증가하다가 120 min 이후 흡착평형에 도달하는 경향을 보였다. 또한, 흡착속도는 이온교환에 의해 진행되기 때문에 유사1차 흡착속도식 보다는 유사2차 흡착속도식에 더 잘 모사할 수 있었다.

3) Z-SA에 의한 등온흡착 실험에서 Co 이온의 흡착량은 Freundlich 등온흡착식 보다는 Langmuir 등온흡착식에서 실험값과 예측값이 거의 일치하는 결과를 보였으며, Langmuir 등온흡착식에 의한 Z-SA06과 Z-SA12에서 Co 이온의 q_m 은 각각 55.3 mg/g와 68.7 mg/g이었다. 이 결과에서 Z-SA의 결정화도와 Co 이온의 q_m 은 높은 상관성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- Belova, T. P., 2019, Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite, *Heliyon*, 5, e02320.
- Borai, E. H., Breky, M. M. E., Sayed, M. S., Abo-Aly, M. M., 2015, Synthesis, characterization and application of titanium oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium, cobalt and europium ions, *J. Col. Int. Sci.*, 450, 17-25.
- 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.
- Fang, X. H., Fang, F., Lu, C. H., Zheng, L., 2017, Removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Co^{2+} ions from the mixture of organics and suspended solids aqueous solutions by zeolites, *Nucl. Eng. Technol.*, 49, 556-561.
- 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 ^{99}Mo by α -benzoinoxime in simulated radioactive solution, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 13, 82-86.
- 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, 103895.
- 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 ^{137}Cs and ^{90}Sr 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., Lee, M. G., 2018, Evaluation of Exchange Capacities of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions by Na-A Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash, *J. Environ. Sci. Int.*, 27, 975-982.
- Lee, M. G., Park, J. W., Kam, S. K., Lee, C. H., 2018, Synthesis of Na-A zeolite from Jeju scoria using fusion/hydrothermal method, *Chemosphere*, 207,

- 203-208.
- 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.
- 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.
- Machado, N. R. C. F., Miotto, D. M. M., 2005, Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash. *Fuel* 84, 2289-2294.
- Mahmoud, M. E., Saad, E. A., El-Khalib, A. M., Soliman, M. A., 2018, Adsorptive removal of radioactive isotopes of cobalt and zinc from water and radioactive wastewater using TiO₂/Ag₂O nanoadsorbents, *Prog. Nuc. Energy*, 106, 51-63.
- Moraci, N., Calabro, P. S., 2010, Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers, *J. Env. Man.*, 91, 2336-2341.
- Moradi, M., Fazlzadehdavil, M., Pirasheb, M., Monsouri, Y., Khosravi, T., Sharafi, K., 2016, Response surface methodology (RSM) and its application for optimization of ammonium ions removal from aqueous solutions by pumice as a natural and low cost adsorbent, *Arc. Env. Prot.*, 42, 33-43.
- Ozturk, B., Yildirim, Y., 2008, Investigation of sorption capacity of pumice for SO₂ capture, *Proc. Saf. Env. Prot.*, 86, 31-36.
- 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.
- Sharafi, K., Pirsasheb, M., Gupta, V. K., Agarwal, S., Moradi, M., Vasseghian, Y., Dragoli, E. N., 2019, Phenol adsorption on scoria stone as adsorbent - Application of response surface method and artificial neural networks, *J. Mol. Liq.*, 274, 699-714.
- 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.
- Tanaka, H., Fujii, A., 2009, Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure form Na-A and -X zeolites by two step process, *Adv. Powd. Tech.* 20, 473-479.
- Teacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, Amsterdam, 214-217.
- 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.
- Yin, X., Wang, X., Wu, H., Ohnuki, T., Takeshita, K., 2017, Enhanced desorption of cesium from collapsed interlayer regions in vermiculite by hydrothermal treatment with divalent cations, *J. Haz. Mat.*, 326, 47-51.

-
- Employee. Eun-Nim Cho
Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment
tvrveqg@naver.com
 - Professor. Chang-Han Lee
Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan
chlee@cup.ac.kr
 - Assistant Professor. Moon-Il Kim
Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan
mikim@cup.ac.kr