

ORIGINAL ARTICLE

## 석탄 비산재로부터 저알칼리 조건에서 합성된 제올라이트 물질의 결정화도에 따른 Cs 및 Sr 이온의 흡착 용량 비교

최정학 · 이창한<sup>1)\*</sup>

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

### Comparison of Cs and Sr Ion Adsorption Capacities with Crystallinity of Zeolitic Materials Synthesized from Coal Fly Ash under Low-Alkaline Conditions

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

Zeolitic material, Z-Y3, was synthesized from coal fly ash (CFA) under low-alkaline conditions (NaOH/CFA ratio = 0.3 and NaOH solution concentrations of 0.0, 0.5, and 1.0 M) using a fusion/hydrothermal method. The adsorption capacities of the fabricated Z-Y3 samples for Cs and Sr ions and the desorption capacity of Na ions were evaluated. The XRD patterns of the Z-Y3 sample fabricated using a 1.0 M NaOH solution (Z-Y3 (1.0 M)) indicated the successful synthesis of a zeolitic material, because the diffraction peaks of Z-Y3 coincided with those of the Na-A zeolite in the  $2\theta$  range of 7.18-34.18. Moreover, the SEM images revealed that morphology of the Z-Y3 (1.0 M) sample, which presented zeolitic materials characteristics, consisted of sharp-edged cubes. The adsorption isotherms of Cs and Sr ions on all the fabricated Z-Y3 samples were described using the Langmuir model, and the maximum adsorption capacities of Cs and Sr were calculated to be 0.14-0.94 mmol/g and 0.19-0.78 mmol/g, respectively. The desorption of Na ions from the Cs and Sr ions adsorbed Z-Y3 samples followed the Langmuir desorption model. The maximum desorption capacities of Na ions from the Cs and Sr ions adsorbed Z-Y3 (1.0 M) samples were 1.28 and 1.49 mmol/g, respectively.

**Key words** : Adsorption, Coal fly ash, Zeolitic material, Crystallinity, Cs, Sr

#### 1. 서론

최근 산업의 고도화와 국민 생활수준의 향상에 따라 국내 전력수요가 크게 증가하고 있으며, 이 전력수요를 충당하기 위해 2020년 기준 석탄(35.6%), 가스(26.5%), 원자력(29.0%), 신재생에너지(6.5%), 기타 자원(2.4%)

을 이용하여 전력을 생산하고 있다. 특히, 1970년대 말부터 지난 40여 년간 괄목할 만한 성장을 이룩하여 2020년 말 현재 24기의 원자력발전소가 가동 중에 있다 (KOSIS, 2020). 이러한 원전 가동이 안정적인 전력수급에 큰 역할을 하고 있지만, 2013년 일본의 후쿠시마 원전사고는 방사성 오염 폐수(<sup>37</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>60</sup>Co 등)의 위험성 및

Received 19 January, 2022; Revised 9 February, 2022;

Accepted 10 February, 2022

\*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.

처리의 중요성을 다시 한 번 인식하는 중요한 계기가 되었다. 방사성 폐기물의 안전한 관리와 방사성 오염 폐수의 처리 및 방사성 폐기물 최종처분 문제는 국가적 현안으로 대두되고 있다(Ha and Song, 2015).

방사성 오염 폐수처리는 다양한 방법들이 있지만, 이온교환(Roy et al., 2002; Singh et al., 2011)과 흡착(Rahman et al., 2010; Munthali et al., 2015) 기술을 이용한 방법이 널리 사용되고 있다. 이 흡착 공정은 활성탄, 제올라이트 등의 여러 가지 흡착제가 사용되고 있으며, 특히 제올라이트는 양이온 교환 능력이 높아 방사성 이온 제거에 제올라이트를 적용한 연구가 많이 보고되고 있다(Periasamy and Namasivayam, 1994; Lee et al., 2017).

흡착제로 적용되는 제올라이트 물질은 비산재, 고령토 등으로부터 수열합성법 및 용융/수열합성을 이용한 다양한 합성법이 제시되고 있으며, NaOH 농도, NaOH/CFA 비, 결정화 온도 및 시간 등을 감소시켜 경제성을 향상시키는 다양한 시도가 이루어지고 있다(Tanaka et al., 2002; Walek et al., 2008; Ye et al., 2008; Carlos et al., 2009). Tanaka et al.(2002)은 비산재와 NaOH 수용액을 혼합한 수열합성을 통해 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비와 수열합성시간을 변화시키면서 Na-A 및 Na-X 제올라이트를 합성하였다. Ye et al.(2008)은 용융/수열반응법을 이용하여 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CFA를 1.5 비로 소성 후 1.0-2.0 M 농도의 NaOH 용액에서 결정화하여 제올라이트 물질(Na-P1, Na-A 및 Na-X)을 합성하였다. 또한, 선행 연구(Choi and Lee, 2019; Park et al., 2019)에서 비산재(Coal Fly Ash, CFA)에 알칼리 물질(NaOH)을 첨가하여 저알칼리 조건(NaOH/CFA 비 = 0.6~0.9)에서 제올라이트 물질(Na-A 제올라이트)을 합성하였다. 제올라이트를 이용한 방사성 이온(Cs와 Sr 이온) 제거 연구에서 Smiciklas et al.(2007)은 천연 제올라이트인 clinoptilolite를 이용한 Cs와 Sr의 흡착량이 각각 0.37 mmol/g과 0.08 mmol/g라고 보고하였다. El-Kamash(2008)는 합성 제올라이트(Na-A 제올라이트)에 의한 Cs와 Sr 이온의 흡착량이 각각 1.56 mmol/g과 3.46 mmol/g라고 하였다. Choi and Lee(2019)는 용융/수열합성법(NaOH/CFA = 0.6)에 의해 비산재로부터 제올라이트 물질(Na-A 제올라이트)을 합성하였고, 이 제올라이트 물질을 이용한 Cs와 Sr 이온의 흡착량이

각각 1.21 mmol/g과 1.68 mmol/g라고 하였다.

본 연구에서는 용융/수열합성법을 이용한 기존 선행 연구결과 보다 경제성을 높일 수 있는 더 낮은 저알칼리 조건(NaOH/CFA 비 = 0.3)에서 용융 후 NaOH 용액(0.0, 0.5, 1.0 M)을 첨가하여 제올라이트 물질(흡착제)을 합성하고자 하였다. 이 제올라이트 물질을 흡착제로 사용하여 Cs와 Sr 이온의 등온흡착량을 평가하여 제올라이트 물질의 결정화도와 비교하였다. 등온흡착은 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착 모델에 적용하였으며, Cs와 Sr 이온의 흡착 시 Na 이온교환 현상을 설명하기 위해 용액 중의 Na 이온 농도를 정량하여 Na 이온의 탈착 특성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

흡착제로 사용된 제올라이트 물질은 석탄 화력발전소에서 발생하는 비산재(CFA)를 이용하여 선행연구(Lee et al., 2017; Choi and Lee, 2019; Park et al., 2019)에서 제시한 용융/수열합성법의 실험절차에 따라 합성하였다. 제올라이트 물질의 합성은 교반 및 온도가 조절되는 테프론으로 코팅된 300 mL 용량의 스테리스 반응기를 사용하였으며, CFA를 이용한 제올라이트 합성조건 및 실험절차는 Fig. 1에 나타내었다. 합성 조건은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 2.5인 조건에서 NaOH/CFA 비(3 g/10 g)를 0.3으로 조절한 시료를 550°C에서 1 시간동안 소성한 후, NaOH 수용액(0, 0.5, 1.0 M) 100 mL를 첨가하여 교반하면서 숙성(30°C 5 h) 및 결정화(90°C, 5 h) 과정을 거쳐 제올라이트 물질을 제조하였다. 제조된 제올라이트 물질은 탈이온수로 수차례 세척하고 105°C에서 2시간 건조한 후 실험에 사용하였다.

비산재, 제올라이트 물질(Z-Y3), 그리고 Na-A 제올라이트(Z-CS)의 결정구조와 구조적인 특성은 X선 회절 장치(XRD : D8 Advance, Bruker AXS)와 전자주사현미경(SEM : Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다. XRD의 분석조건은 Cu Kα ray 광원( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였다. 각 분말 시료는  $2\theta$ 가 5°에서 50°까지 0.02° step(3 s/step)으로 분석하였다.

제올라이트 물질(Z-Y3)을 이용한 흡착 실험은 회분식으로 수행하였으며, Cs와 Sr의 등온흡착과 Na 탈착

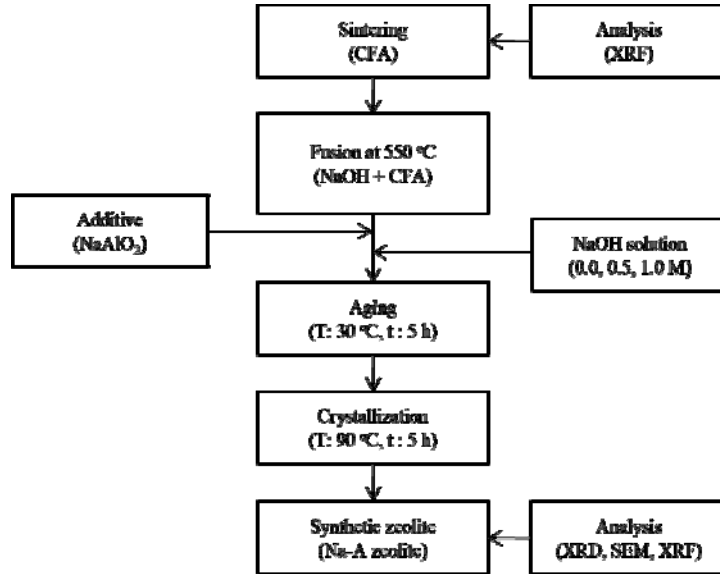


Fig. 1. Synthetic procedure of zeolitic materials (Z-Y3) from coal fly ash (CFA).

실험에 사용된 Cs와 Sr 이온 표준용액은 일정한 농도(5~100 mg/L)로 희석하여 사용하였다. Conical centrifuge tube (Falcon, 352070)에 일정 농도의 Cs와 Sr 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 4시간 후 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(centrifuge, VS-5500i, Vision Scientific Co., Ltd.)를 이용하여 3,000 rpm에서 3 min동안 원심 분리하여 고액분리한 후, 상등액을 취하여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ICP-MS 7900, Agilent)를 이용하여 Cs와 Sr 이온의 농도를 분석하였다. 또한, 흡착제인 제올라이트 물질로부터 Na 이온의 탈착 특성은 상등액 중의 Na 이온 농도를 분석하여 정량하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

Cs 및 Sr 이온의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

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

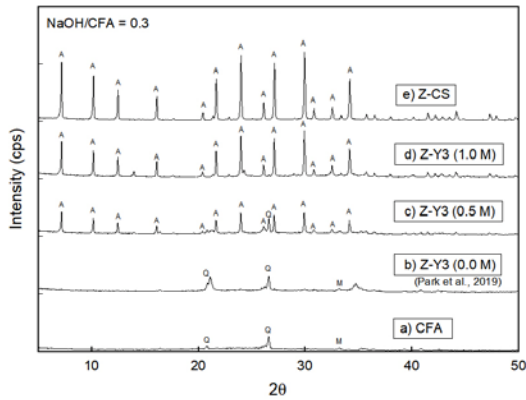
여기서,  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착량(mmol/g),  $C_0$ 는 초

기 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.

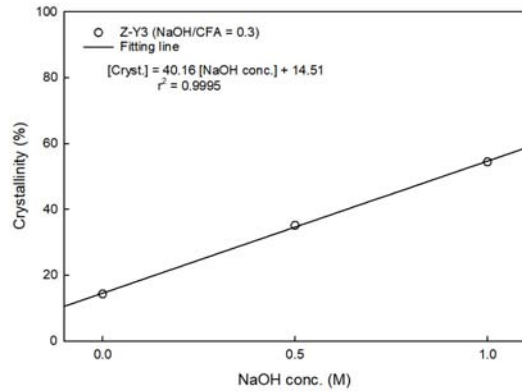
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제올라이트 물질의 합성

제올라이트 물질(Z-Y3)은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비를 2.5와 NaOH/CFA 비를 0.3으로 고정하여 선행 연구(Choi and Lee, 2019; Park et al., 2019)에서 제시된 합성 절차를 응용하여 NaOH 용액(0.0, 0.5, 1.0 M)을 첨가한 후 숙성 및 결정화 반응을 통해 합성하였다. Fig. 2에 CFA, Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M), 그리고 Z-CS의 XRD 피크의 특성을 비교하여 나타내었다. Fig. 2의 a) CFA와 b) Z-Y3(0.0 M)에서 CFA는  $2\theta$ 가 20.83과 26.55에서 Q(quartz)와  $2\theta$ 가 33.18에서 M(mullite)에 해당하는 XRD 피크를 나타내었으며, NaOH 용액 0 M(탈이온수)인 조건에서 용융/수열합성법으로부터 합성된 Z-Y3(0.0 M)은 quartz와 mullite에 해당하는 XRD 피크만 나타나 알칼리 함량이 낮은 NaOH/CFA 비가 0.3에서 제올라이트 물질이 합성되지 않았다. 그러나 Fig. 2의 c) Z-Y3(0.5 M)과 d) Z-Y3(1.0 M)과 같이 NaOH/CFA 비 0.3에서 NaOH 용액 0.5 M과 1.0 M을 첨가하여



**Fig. 2.** XRD patterns of CFA, Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M), and Na-A zeolite (Z-CS).  
(Q = quartz; M = mullite; A = zeolite A)



**Fig. 3.** Correlation between NaOH conc. and crystallinity of Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M).

알칼리 함량을 높인 Z-Y3은 용융/수열합성 과정에서 Q와 M의 피크가 감소하면서 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18의  $2\theta$ 에서 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 피크가 생성되어 Na-A 제올라이트로 전환되었다는 것을 알 수 있었다 (Treacy and Higgins, 2001). Fig. 2의 c) Z-Y3(0.5 M)과 d) Z-Y3(1.0 M)을 비교해 보면, Z-Y3(0.5 M)은 Fig. 2의 e) Z-CS와 거의 동일한 위치에서 Na-A형 제올라이트의 XRD 피크와 Q 피크가 동시에 나타나지만 Z-Y3(1.0 M)은 Q 피크가 완전히 없어지면서 XRD 피크도 상대적으로 높게 나타났다.

Fig. 2의 c)와 d)에서 제올라이트 물질이 합성되었으며, Na-A 제올라이트(Z-CS)와 제올라이트 물질(Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M))의 peak 크기 비율로부터 식 (1)을 이용하여 결정화도(crystallinity)를 비교하였다(Machado and Miotto, 2005).

$$\text{Crystallinity} (\%) = \frac{\sum \int \text{intensity of XRD peak of Z-Y3}}{\sum \int \text{intensity of XRD peak of Z-CS}} \times 100 \quad (2)$$

Z-Y3의 결정화도는 식 (2)에 따라 Fig. 2의 b), c), d)

의 XRD 피크에서 Na-A 제올라이트에 해당하는 7.18~34.18의  $2\theta$  위치의 XRD 피크 값을 적분한 후 합산한 값에 동일한 방법으로 합산한 Z-CS의 XRD 피크 값을 나누어 Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M)의 결정화도를 산정하였다. Fig. 2의 Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M)의 XRD 피크를 이용하여 Z-CS를 기준으로 산정한 결정화도 결과를 Fig. 3에 나타내었다. NaOH/CFA 비를 0.3으로 고정하고 속성과 결정화 과정에서 NaOH 용액의 농도를 0.0, 0.5, 1.0 M로 조절함에 따라 Z-Y3의 결정화도는 14.3%, 35.1%, 그리고 54.4%로 점차 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 사전연구(Park et al., 2019)와 같이 Z-Y3(0.0 M)의 경우, 용융 과정(소성 과정)에서 주입된 알칼리 첨가량(NaOH/CFA 비= 0.3)이 낮았기 때문에 수열합성 과정(속성과 결정화 과정)에서 첨가된 탈이온수(0.0 M의 NaOH 용액) 증으로 추출되는 Si와 Al 농도가 낮아 제올라이트 물질이 거의 합성되지 않아서 결정화도가 낮았다. 반면, 0.5 M과 1.0 M의 NaOH 용액을 첨가한 경우에는 NaOH 용액 증으로 추출되는 Si와 Al 농도가 증가하여 제올라이트 물질(Z-Y3)의 결정화도가  $[\text{Crystllinity}] = 40.16 [\text{NaOH conc.}] + 14.51$  ( $r^2 = 0.9995$ )와 같은 관계로 선형적 증가를 보였다. 이는 이전 연구결과(Lee, 2019)에서  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$  비가 0.6~1.8로 증가되면 용융/수열 합성 과정에서 합성 시 첨가된 탈이온수 증으로 추출되는 Si와 Al 농도가 높아져 합성 물질의 Na-A 제올라이트에 해당하는 XRD 피크가 증가하여 결정화도도

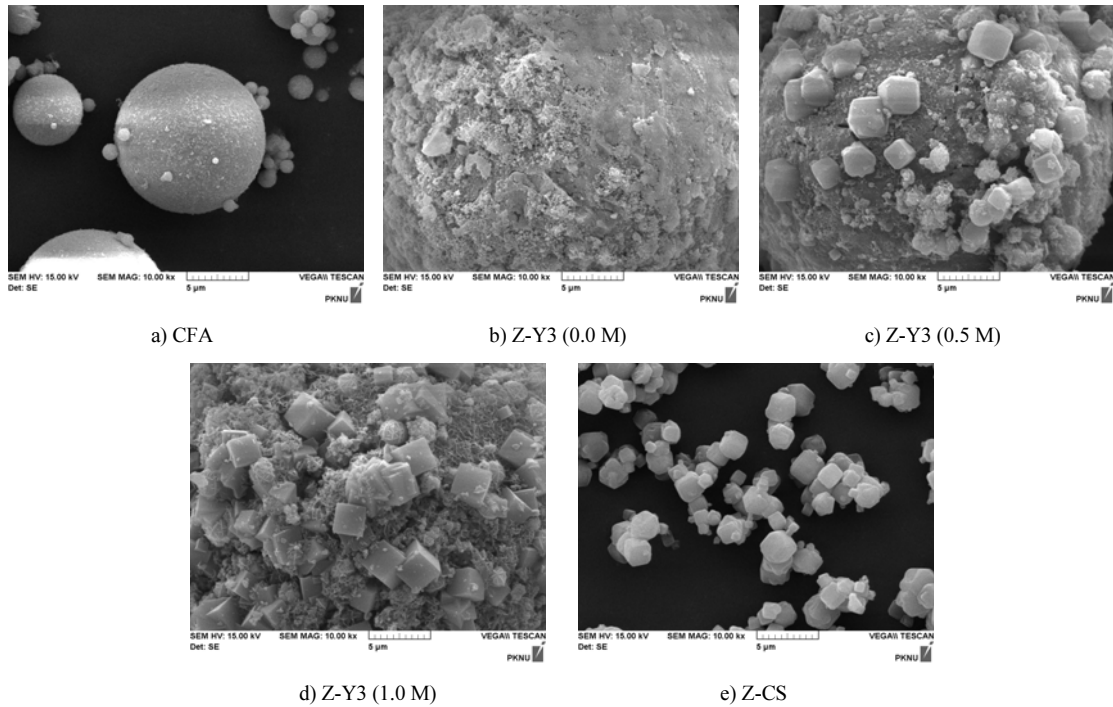


Fig. 4. SEM images of CFA, Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M), and Z-CS.

증가한다는 결과와 일치하였다.

Fig. 4에 CFA, Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M), 그리고 Z-CS의 SEM 이미지를 나타내었다. Fig. 4의 a) CFA는 고온의 연소과정에서 생성되는 구형 cenosphere가 주로 관찰되었다(Zyrkowski et al., 2016). Fig. 4의 b) Z-Y3(0.0 M)은 cenosphere 표면의 구조가 변화를 보이지만, 낮은 알칼리 첨가량(NaOH/CFA 비 = 0.3)으로 인해 Na-A 제올라이트 결정은 관찰되지 않았다. 그러나 용액 중의 알칼리 함량을 높인 Fig. 4의 c) Z-Y3(0.5 M)은 모따기 구조 입방체(chamfered-edged cubes)의 결정을 가지는 Na-A 제올라이트 결정들이 cenosphere 표면에 덮여 있었으며(Rayalu et al., 2001; Wang et al., 2008), Fig. 4의 d) Z-Y3(1.0 M)은 모따기 구조가 없어지고 날카로운 모서리 구조 입방체(sharp-edged cubes)의 결정들이 cenosphere 표면을 더 많이 덮고 있었다. 이는 Murayama et al.(2001)의 수열합성법에 의한 제올라이트에 있어 0.5~4.0 M의 NaOH 용액에서 제올라이트(Zeolite P) 합성 시, 알칼리 농도가 증가할수록 CFA 내

존재하는 구형 표면에 더 많은 제올라이트 P 결정이 생성된다는 결과와도 일치하였다.

이러한 결과는 제올라이트 물질(Z-Y3)의 XRD 피크 및 결정화도 산정 결과와 일치하며, 이전 연구(Choi and Lee, 2019; Lee, 2019; Park et al., 2019)에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CFA 및 NaOH/CFA 비가 0.6~1.8인 조건에서 합성되었던 Z-C1, Z-Y1, 그리고 Z-Y2 경우보다 더 낮은 알칼리 조건(NaOH/CFA 비 = 0.3)에서 제올라이트 물질(Na-A 제올라이트)을 합성할 수 있음을 보여주는 결과이다.

### 3.2. Cs와 Sr 이온의 등온흡착

Z-Y3에 대한 Cs와 Sr 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.

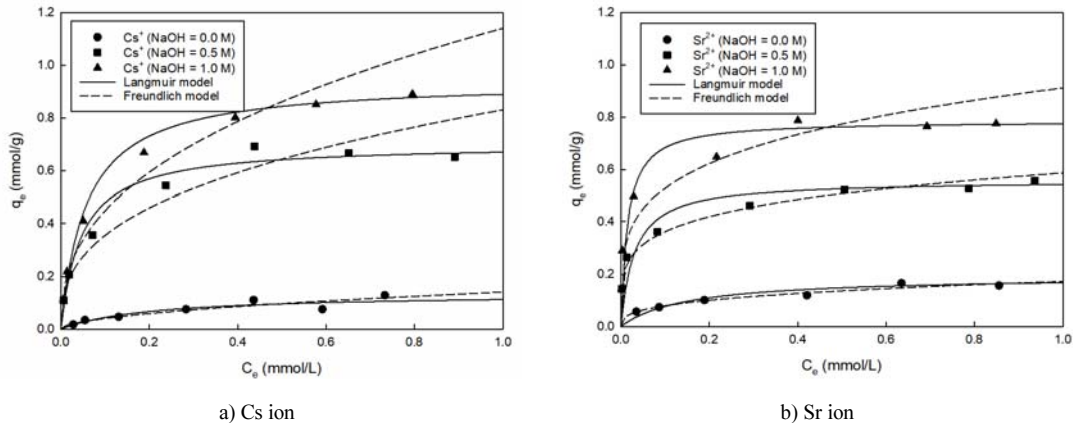


Fig. 5. Adsorption isotherms for the adsorption of Cs and Sr ions by Z-Y3.

Table 1. Isotherm model parameters for the adsorption of Cs and Sr ions by Z-Y3

Adsorbent		Langmuir model			Freundlich model			
NaOH conc.(M)	Ion	$q_m$ (mmol/g)	$k_L$ (L/mmol)	$R^2$	$k_F$ (L/mmol)	$1/n$	$R^2$	
Z-Y3	Cs	0.0	0.1350	4.8886	0.7950	2.5742	0.5400	0.9256
		0.5	0.7005	21.6436	0.9952	0.8309	0.3686	0.9590
		1.0	0.9405	17.4802	0.9980	1.1402	0.4050	0.9655
	Sr	0.0	0.1925	6.6285	0.9765	0.1720	0.3361	0.9804
		0.5	0.5593	32.8008	0.9964	0.5874	0.2102	0.9829
		1.0	0.7806	66.7530	0.9981	0.2365	0.9117	0.9086

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

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.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

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

등온흡착 실험결과를 식 (3)과 식 (4)에 적용하여 도

식화한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, Langmuir와 Freundlich 등온흡착식 적용에 따른 파라미터 값을 Table 1에 나타내었다. Z-Y3에 의한 Cs와 Sr 이온의 흡착은 Langmuir 등온흡착식에 적용한 경우  $R^2$ 이 각각 0.7950~0.9980과 0.9765~0.9981로, Freundlich 등온흡착식에 적용한 경우  $R^2$ 이 0.9256~0.9655와 0.9086~0.9829로 나타나 Langmuir 등온흡착식에 잘 부합되는 것으로 평가되었다. 또한, Langmuir 등온흡착식에 따른 최대 흡착량( $q_m$ )은 Cs 이온의 경우 NaOH 용액의 주입 농도(0.0, 0.5, 1.0 M)에 따라 0.14, 0.70, 0.94 mmol/g으로, Sr 이온의 경우 NaOH 용액의 주입 농도(0.0, 0.5, 1.0 M)에 따라 0.19, 0.56, 0.78 mmol/g으로 산정되어 NaOH 용액의 주입 농도가 증가할수록 최대 흡착량이 증가하는 경향을 보였다. 이는 앞선 결과에서 나타나듯이 NaOH 용액의 주입 농도 증가에 따른 재을

**Table 2.** Comparison of adsorption capacity for various adsorbents

Zeolitic materials	Adsorbent				q <sub>e</sub> (mmol/g)		References
	CFA	Crystallization conditions			Cs	Sr	
		(Alkali/CFA ratio)	NaOH sol. (M)				
Z-Y1	Y plant	NaOH	1.8	0.0	-	2.06	Lee et al., 2017
Z-Y2	Y plant	NaOH	0.6	0.0	1.21	1.68	Choi and Lee, 2019
				1.0	0.94	0.78	
Z-Y3	Y plant	NaOH	0.3	0.5	0.70	0.56	This study
				0.0	0.14	0.19	

라이트 물질의 결정화도 증가와 입자 표면에서의 정육면체 결정구조 생성 증대에 따른 결과로 판단된다.

Table 2에 나타난 선행 연구결과와 비교하여 살펴보면, Lee et al.(2017)의 연구에서 NaOH/CFA 비를 1.8로 하여 합성한 Z-Y1의 Sr 이온 흡착량은 2.06 mmol/g으로 나타났으며, Choi and Lee(2019)의 연구에서 NaOH/CFA 비를 0.6으로 하여 합성한 Z-Y2의 Cs 및 Sr 이온의 흡착량은 각각 1.21 mmol/g, 1.68 mmol/g이었다. 본 연구에서 NaOH/CFA 비를 0.3으로 낮추고, NaOH 용액을 일정량(0.0~1.0 M) 주입하여 합성한 Z-Y3의 경우 Cs 및 Sr 이온에 대한 전반적인 흡착량이 Z-Y1이나 Z-Y2 보다 낮은 값을 보여 제올라이트 물질의 합성 시 알칼리 주입 조건이 흡착제의 성능 결정에 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다. 또한 NaOH/CFA 비를 0.3으로 낮춘 조건에서 NaOH 용액의 첨가로 제올라이트 물질의 결정화를 유도할 수 있었으며, NaOH 용액 1.0 M 주입 시 Cs 및 Sr 이온의 흡착량은 Z-Y2(NaOH/CFA 비= 0.6) 대비 77.7% 및 46.4%의 결과를 보여 저알칼리 조건에서 합성한 제올라이트의 경제적 이점과 흡착제로서의 적용가능성을 확인할 수 있었다. 다만, 용융/수열합성법에서 NaOH/CFA 비에 따른 NaOH 주입량과 용액 중 NaOH 농도에 따른 알칼리 주입량을 정량적으로 비교하여 흡착량과의 상관관계를 도출하기에는 한계가 있었으며, 이는 용융과 수열합성 효율을 동일하게 보기 어렵기 때문으로 판단된다.

### 3.3. Na 이온 탈착

제올라이트를 이용한 금속 이온(Ca, Ce, Cs, Li, 그리고 Sr)의 등온흡착 시, Na 이온이 일정한 몰 비로 탈착(이온교환)된다는 연구결과들(Erten-Kaya and Cakicioglu

-Ozkan, 2012; Choi and Lee, 2019)이 보고된 바 있다. 따라서 Z-Y3을 이용한 Cs와 Sr 이온의 등온흡착 시, Cs와 Sr 이온교환에 따른 Na 이온 탈착량을 Zhang and Liu(2017)가 제시한 아래의 Langmuir 탈착식을 이용하여 정량화하고자 하였다.

$$q_{de Na^+} = \frac{q_{dm} k_{dL} C_e}{\beta + k_{dL} C_e} \quad (5)$$

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

Na 이온의 탈착 파라미터 값은 Na 이온의 탈착량( $q_{de Na^+}$ )과 Cs과 Sr 이온의 등온흡착 조건에서 평형농도( $C_e$ )을 식(5)에 적용하여 계산하였다. Na 이온의 탈착 파라미터 값과 이온의 탈착량과 Langmuir 탈착식으로부터 예측된 결과는 Table 3과 Fig. 6에 나타내었다. Table 3에서 Z-Y3을 이용한 Cs와 Sr 이온의 흡착 시 Na 이온의 탈착은 Langmuir 탈착식에 적용한 경우 상관계수( $R^2$ )가 각각 0.9941~0.9996과 0.9785~0.9999로 나타났다. 또한, Z-Y3(0.0 M)과 Z-Y3(0.5 M)에 의한 Cs 이온의 흡착 시 Na 이온의 최대 탈착량( $q_{dm}$ )은 각각 1.13과 1.12 mmol/g으로 거의 유사하였다. Z-Y3(1.0 M)에 의한 Cs 이온의 흡착 시  $q_{dm}$ 은 1.28 mmol/g으로 약간 증가하는 경향을 보였다. Z-Y3(0.0 M), Z-Y3(0.5 M), 그리고 Z-Y3(1.0 M)에 의한 Sr 이온의 흡착 시  $q_{dm}$ 은

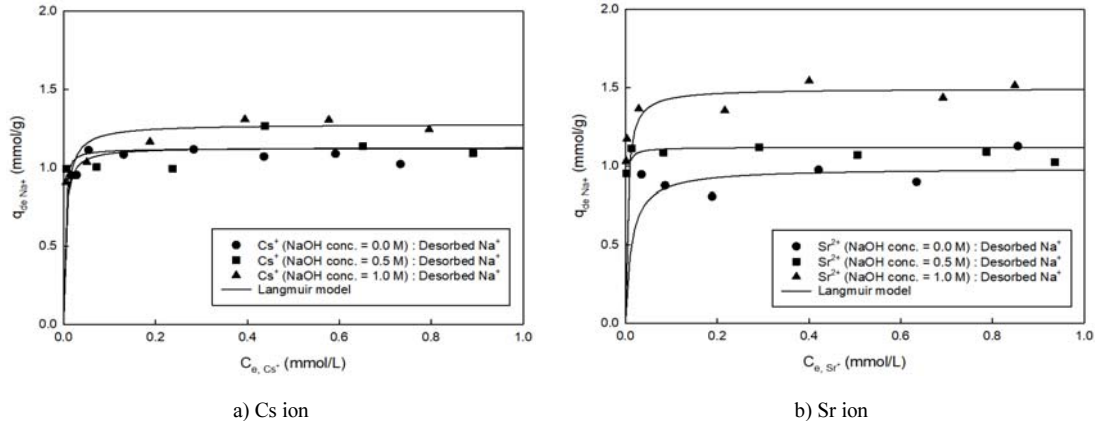


Fig. 6. Desorption of Na ion after adsorption of Cs and Sr ions with Z-Y3.

Table 3. Langmuir model parameters for the desorption of Na ion

Adsorbent		Ion	$q_{e, Na^+, exp}$ (mmol/g)	Langmuir desorption model		
NaOH conc.(M)	$q_{dm}$ (mmol/g)			$k_{dL}$ (L/mmol)	$R^2$	
Z-Y3	0.0	Cs	1.1170	1.1300	266.4275	0.9996
	0.5		1.1360	1.1223	642.6143	0.9941
	1.0		1.3056	1.2781	187.0093	0.9982
	0.0	Sr	0.9748	0.9852	77.3534	0.9785
	0.5		1.1170	1.1185	1141.5286	0.9999
	1.0		1.5130	1.4931	227.8774	0.9980

각각 0.99, 1.12, 그리고 1.49 mmol/g으로 점차 증가하는 경향을 보였다. 결정화도가 54.4%인 Z-Y3(1.0 M)의 Na/Cs와 Na/Sr 흡탈착 몰비는 1.36과 1.91이었다. 이전 연구결과(Choi and Lee, 2019)에서 제시한 Z-Y2 (NaOH/CFA = 0.6, NaOH sol. = 0.0 M)가 Z-Y3(1.0 M)에 비해  $q_{dm}$ 은 Cs와 Sr 이온에서 각각 2.19와 2.42 mmol/g로 상대적으로 높게 나타났으며, Na/Cs와 Na/Sr 흡탈착 몰비는 각각 1.81과 1.44로 거의 유사한 범위를 보였다. 또한, Na-rectrorrite를 이용한 Sr 이온의 흡착에 있어서 Na/Sr 흡탈착 몰비가 Sr 이온의 흡착량에 따라 변화하며, 약 1.25~2.00 범위를 보인 연구결과(Zhao et al., 2014)와 Na-A 제올라이트에 의한 Ca와 Mg 이온의 흡착에서 이온 반경 및 흡착량에 따라 Na 탈착량이 차이를 보인다는 결과(Xue et al., 2014)와도 일치하는 경향

을 나타내었다.

#### 4. 결론

용융/수열합성법에서 의한 비산재 유래 제올라이트 물질 합성에 있어 NaOH/CFA 비를 저알칼리 조건인 0.3으로 고정한 조건에서 NaOH 용액의 주입 농도를 변화시켜 제올라이트 물질(Z-Y3)을 합성하고자 하였으며, 합성된 Z-Y3를 이용하여 Cs와 Sr 이온의 흡착 및 Na 이온의 탈착 성능을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 용융/수열합성법을 이용하여 NaOH/CFA 비를 0.3으로 고정하고 숙성과 결정화 과정에서 NaOH 용액의 농도를 0.0, 0.5, 1.0 M로 조절하면서 제올라이트 물질(Z-Y3)을 합성할 수 있었다. Z-Y3의 결정화도는 14.3~



54.4%의 범위였으며,  $[Crystallinity] = 40.16 [NaOH conc.] + 14.51$  ( $r^2 = 0.9995$ )와 같이 NaOH 농도에 비례하여 선형적 관계를 나타내었다.

2) Z-Y3에 대한 Cs와 Sr 이온의 단일성분 등온흡착 실험결과를 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착 모델에 적용한 결과, Langmuir 등온흡착 모델에 잘 맞는 것으로 평가되었으며, Langmuir 등온흡착식에 따른 최대 흡착량( $q_m$ )은 NaOH 용액의 주입 농도(0.0, 0.5, 1.0 M)에 따라 Cs 이온의 경우 0.14, 0.70, 0.94 mmol/g으로, Sr 이온의 경우 0.19, 0.56, 0.78 mmol/g으로 산정되어 NaOH 용액의 주입 농도가 증가할수록 최대 흡착량이 증가하는 경향을 보였다. 이는 NaOH 용액의 주입 농도 증가에 따른 제올라이트 물질의 결정화도 증가와 입자 표면에서의 정육면체 결정구조 생성 증대에 따른 결과로 판단되며, 제올라이트 물질의 합성 시 알칼리 주입 조건이 결정화도와 흡착 성능 결정에 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

3) Z-Y3(0.0, 0.5, 1.0 M)을 이용한 Cs과 Sr 이온의 흡착 시 Na 이온의 탈착은 Langmuir 탈착식에 잘 적용되었으며, 결정화도가 54.4%인 Z-Y3(1.0 M)에서 Cs과 Sr 이온의 흡착 시 최대 탈착량( $q_{dm}$ )은 각각 1.28 mmol/g 과 1.49 mmol/g이었다. Z-Y3(1.0 M)의 Na/Cs와 Na/Sr 흡탈착 몰비는 1.36과 1.91이었다.

### 감사의 글

본 논문은 2021년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 및 2017년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2017R1D1A1B03030350) 지원에 의하여 수행되었습니다.

### REFERENCES

- Carlos, A. R., Williams, C. D., Clive, L. R., 2009, A Comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites, *Fuel*, 88(8), 1403-1416.
- 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., 2008, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.*, 151(2-3), 432-445.
- Erten-Kaya, Y., Cakicioglu-Ozkan, F., 2012, Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite, *Ultrason. Sonochem.*, 19(3), 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(1), 7-14.
- KOSIS (Korean statistical information service), 2020, [https://www.index.go.kr/potal/main/EachDtlPageDetail.do?idx\\_cd=1339](https://www.index.go.kr/potal/main/EachDtlPageDetail.do?idx_cd=1339).
- Lee, C. H., 2019, Zeolitification characteristics of coal fly ash by amount of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> using the fusion/hydrothermal method, *J. Environ. Sci. Int.*, 28(6), 553-559.
- 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 characteristics of Sr(II) and Cs(I) ions by zeolite synthesized from coal fly ash, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(12), 1987-1998.
- Machado, N. R. C. F., Miotto, D. M. M., 2005, Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash, *Fuel*, 84(18), 2289-2294.
- Munthali, M. W., Johan, E., Aono, H., Matsue, N., 2015, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, *J. Asian Cera. Soc.*, 3(3), 245-250.
- Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., 2002, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, *Int. J. Miner. Process.*, 64(1), 1-17.
- Park, J. W., Ahn, K. H., Lee, W. K., Lee, C. H., 2019, Crystallization properties of zeolite A synthesized from coal fly ash using a fusion/hydrothermal method, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 687(1), 89-96.
- 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.*, 33(2), 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(1), 100-112.
- Rayalu, S. S., Udhoji, J. S., Munshi, K. N., Hasan, M. Z., 2001, Highly crystalline zeolite-a from flyash of bituminous and lignite coal combustion, *J. Hazard. Mater.*, 88(1), 107-201.
- 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(4), 471-474.
- Singh, B. K., Tomar, R., Tomar, R., Tomar, S. S., 2011, Sorption of homologues of radionuclides by synthetic ion exchanger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142(2-3), 629-640.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., 2007, Removal of  $Cs^{+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Co^{2+}$  from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 35(1-2), 139-144.
- 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.
- Wang, C. F., Li, J. S., Wang, L. J., Sun, X. Y., 2008, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *J. Hazard. Mater.*, 155(1-2), 58-64.
- Walek, T. T., Saito, F., Zhang, Q., 2008, The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash, *Fuel*, 87(15-16), 3194-3199.
- 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.
- 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.
- Zhang, R., Liu, S., 2017, Experimental and theoretical characterization of methane and CO<sub>2</sub> sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption, *Int. J. Coal Geol.*, 171, 49-60.
- 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.

- 
- 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