

제올라이트를 PVA로 고정화한 흡착제에 의한 Cs과 Sr 이온 제거 Removal of Cs and Sr Ions by Absorbent Immobilized Zeolite with PVA

이창한* · 이민규[†]
Chang-Han Lee* · Min-Gyu Lee[†]

부경대학교 화학공학과 · *부산가톨릭대학교 환경행정학과

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

*Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan

(Received July 10, 2015; Revised August 24, 2015; Accepted August 26, 2015)

Abstract : In this research a adsorbent, PVA-Zeolite bead, was prepared by immobilizing zeolite with PVA. The results of XRD and SEM analysis showed that the prepared PVA-Zeolite beads had porous structure and the zeolite particles were in mobilized within the internal matrix of the beads. The adsorption properties of Sr ion and Cs ion with the adsorbent were studied by different parameters such as effect of pH, adsorption rate, and adsorption isotherm. The adsorption of Sr ion and Cs ion reached equilibrium after 540 minutes. The adsorption kinetics of both ions by the PVA-Zeolite beads were fitted well by the pseudo-second-order model more than pseudo-first-order model. The equilibrium data fitted well with Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities of Sr ion and Cs ion calculated from Langmuir isotherm model were 52.08 mg/g and 58.14 mg/g, respectively. The external mass transfer step was very fast compared to the intra-particle diffusion step in the adsorption process of Cs ion and Sr ion by the PVA-Zeolite beads. This result implied that the rate controlling step was the intra-particle diffusion step.

Key Words : Adsorption, Zeolite, Strontium, Cesium, Poly Vinyl Alcohol (PVA)

요약 : 본 연구에서는 제올라이트를 PVA에 고정화시켜 새로운 흡착제인 PVA-Zeolite 비드를 제조하고, XRD 및 SEM 분석을 통해 제조한 PVA-Zeolite 비드는 내부에 제올라이트가 잘 고정화된 다공성 구조를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 제조한 흡착제에 의한 Cs 이온과 Sr 이온에 대한 흡착특성을 살펴보기 위하여 pH의 영향, 흡착속도, 흡착등온을 검토하였다. Sr 및 Cs 이온에 대한 평형흡착시간은 약 540 min으로 나타났으며, 흡착속도는 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합하였다. 흡착평형 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 적용되었으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온의 최대 흡착량은 각각 52.08 mg/g와 58.14 mg/g이었다. PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착공정은 외부 물질전달단계는 매우 빠르게 이루어지며, 내부입자확산에 의한 흡착반응은 느리게 진행되어 내부입자확산 단계가 흡착속도 결정단계인 것으로 판단된다.

주제어 : 흡착, 제올라이트, 스트론튬, 세슘, 폴리비닐알콜

1. 서론

최근 들어 방사성 핵종의 누출로 인해 야기되는 방사능 오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 방사성 핵종은 유전적 변이를 일으킬 수 있으며 반감기가 길어 환경내로 유입되면 심각한 생태계 교란을 일으킬 수 있다.¹⁾ 2011년 3월 11일 후쿠시마 원전사고로 인한 방사성핵종의 오염 정도는 ¹³⁷Cs와 ⁹⁰Sr가 각각 3~27 PBq와 0.08~0.9 PBq으로서 해수 및 해양생물 환경에 심각한 영향을 주고 있다.²⁾ 또한 방사성 물질들은 체내에 유입 시 신체의 다양한 조직으로 쉽게 이동하므로 피부병, 골암, 백혈병 등과 같은 질병을 일으킬 수 있다.³⁾ Cs과 Sr은 핵분열물질에서 가장 많은 양을 차지하는 방사성핵종으로서, 30년 정도의 상대적으로 긴 반감기를 가지며, 환경에 위험한 요소로 고려되어진다.⁴⁾

Cs과 Sr과 같은 방사성 물질을 처리하기 위해 액액 추출법⁵⁾, 침전법⁶⁾, 흡착법⁷⁾ 등과 같은 다양한 방법이 연구되어 왔다. 액-액 추출은 금속이온에 대한 선택성이 높고 제거능

이 우수하지만 많은 양의 유기용매를 필요로 하며, 용해도 때문에 액상으로 유기용매가 손실될 수 있다는 단점을 가지고 있다.⁸⁾ 침전법은 응집제 또는 침전제를 가하여 금속 이온을 침전시키는 방법으로 응집제와 생성물의 회수 및 응집제의 반복사용하고 침전분리에 있어 많은 시간이 소요되는 단점이 있다.⁶⁾ 반면, 흡착법은 타공정에 비해 낮은 비용과 조작이 간편한 것으로 알려져 있으며, 흡착제로는 활성탄, 이온교환수지, 활성 알루미늄, 실리카겔, 제올라이트 등이 대표적으로 널리 사용되고 있다. 이들 중 제올라이트는 방사성 이온에 대해 선택적이고 높은 교환능을 가지고 있어 수중의 방사성핵종을 제거하는데 효과적이기 때문에, 최근에는 제올라이트를 이용한 수중의 방사성이온 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. El-Rahman 등⁴⁾은 Zeolite A를 이용하여 수중의 Cs과 Sr 이온을 제거하는 연구를 하였으며, 제거량은 각각 212.5 mg/g, 385.18 mg/g이었다고 하였다. El-Kamash⁹⁾는 Zeolite A를 이용하여 수중의 Cs과 Sr 이온을 각각 207.47 mg/g, 303 mg/g 제거할 수 있었다고

[†] Corresponding author E-mail: chlee@cup.ac.kr Tel: 051-510-0624 Fax: 051-510-0626

하였다. 그러나 제올라이트는 미세한 결정 입자로 구성되어 있어 수중에 부유하거나 현탁되기 때문에, 폐수처리 후 고액 분리 및 재사용이 어렵다. 또한 컬럼에 충전하여 사용할 경우 압력강하를 일으킬 수 있다.¹⁰⁾

최근에는 제올라이트를 고분자 물질에 고정화한 다공성 비드를 합성하여 수중의 이온을 제거하는 연구가 수행되고 있다. Faghian 등¹⁰⁾은 폴리아크릴로니트릴(PAN, Poly acrylonitrile)과 제올라이트를 합성한 복합체 비드를 이용한 경우에 Cs 이온과 Sr 이온의 제거량이 각각 214.1 mg/g, 98.13 mg/g 이었다고 하였으며, Yang 등¹¹⁾은 NaA 제올라이트/키토산 비드를 합성하여 암모늄 이온을 제거하는 실험을 수행하였으며, 제올라이트를 고분자 물질에 고정화한 경우에도 암모늄이온 및 방사성 이온 제거에 효과적이었다고 하였다.

다양한 고분자 물질 중에서 폴리비닐알코올(Poly vinyl alcohol, PVA)은 많은 양의 hydroxide group을 포함하는 친수성 물질로서 봉산과 가교 반응에 의해 복잡한 체인망을 이루게 되며, 형성된 비드는 다공성구조를 가져 물의 유통이 원활할 뿐만 아니라 높은 강도와 내구성을 가져 높은 안정성을 가지는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} You 등¹⁴⁾은 PVA 내에 추출제인 테노일트리플루오로아세톤(Thenoyltrifluoroacetone, TTFA)와 트리옥틸포스핀옥사이드(Trioctylphosphine-oxide, TOPO)를 고정화한 고상흡착제를 제조하여 수중의 Cu 이온을 제거하는 연구에서 제조한 고상흡착제는 반복 재사용하여도 흡착제의 손실이나 비드의 손상이 관찰되지 않았다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 흡착제인 제올라이트를 PVA로 고정화하면 효과적일 것으로 기대되어 제올라이트를 PVA로 고정화시킨 새로운 흡착제인 PVA-Zeolite 비드를 합성하고, XRD, XRF, 및 SEM을 통해 그 특성을 분석하였다. 또한 제조한 PVA-Zeolite 비드를 사용하여 Cs 이온과 Sr 이온에 대한 흡착특성을 살펴보기 위하여 pH의 영향, 흡착속도, 흡착등온을 검토하였다.

2. 연구방법

2.1. 재료

실험에서 사용한 시약인 폴리비닐알코올(Poly vinyl alcohol, PVA) 및 제올라이트는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. 그 외의 시약은 알긴산나트륨(Sodium alginat, Samchun, EP), 염화칼슘(CaCl₂, Shinyo pure chemicals Co, EP), 붕산(Boric acid, Shinyo pure chemicals Co, GR)을 사용하였다.

Cs 이온과 Sr 이온 용액은 각각 염화세슘(CsCl, Samchun, EP)과 질산스트론튬(Sr(NO₃)₂, Samchun, EP)을 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm⁻¹ conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 사용한 흡착제인 PVA-Zeolite 비드는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 50 mL 초순수에 PVA 4 g과 알긴산나트륨 0.675 g을 넣고 자기교반기(MS-300)를 이용하여 1시간 동안 교반시키면서 용해시켰다. 이 용액에 제올라이트 2 g을 넣고 기계식 교반기(Global lab, S-10)를 이용하여 500 rpm으로 1시간 동안 교반하였다. 직경 1 mm의 바늘이 달린 주사기를 이용하여 이 용액을 염화칼슘이 포함된 포화 붕산 용액에 한 방울씩 떨어뜨려 24시간 동안 경화시켜 PVA-Zeolite 비드를 제조하였다. 제조한 비드는 증류수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다. 제올라이트의 화학적 조성은 X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF, Shimadzu, XRF-1700)을 이용하여 분석하였으며, PVA-Zeolite의 결정구조는 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, D/MAX-2100H)를 사용하여 분석하였다. 또한 비드의 표면은 SEM (Scanning Election Microscope, Philips, XL20)을 이용하여 관찰하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 각각 일정 농도의 Cs 이온 용액과 Sr 이온 용액 200 mL와 합성한 비드 2 g를 함께 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였다. Cs 이온과 Sr 이온의 농도는 원자흡광광도계(Shimadzu, AA-7000)을 사용하여 분석하였다. 용액의 pH는 1 M 염화수소(HCl, Samchun, EP)와 1 M 수산화나트륨(NaOH, Samchun, EP)을 사용하여 조절하였으며, pH meter(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

PVA-Zeolite 비드에 의해 흡착된 Cs 이온과 Sr 이온의 흡착량은 다음 식으로 계산하였다.

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

여기서, q_t는 시간 t에서 PVA-Zeolite 비드에 의해 흡착된 Cs 이온과 Sr 이온의 흡착량(mg/g), C₀와 C_t는 각각 초기와 t시간에서 용액 중의 Cs 이온과 Sr 이온의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 사용한 비드의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 특성 분석

Fig. 1은 제올라이트와 PVA-Zeolite 비드의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)는 제올라이트의 XRD 분석 결과를 나타낸 것으로 2θ 값이 7.18, 23.96, 27.08 및 29.91에서 관찰되었고, 이는 Fig. 1(c)의 JCPDS card의 2θ 값인 7.18, 23.97, 27.09 및 34.16와 일치하여 제올라이트 A임을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 1(b)는 PVA-Zeolite의 XRD 분석 결과로 2θ 값이 7.22, 24.08, 27.22 및 34.3에서 관찰되어 제올라이트가 PVA에 고정화된 후에도 제올라이트 구조

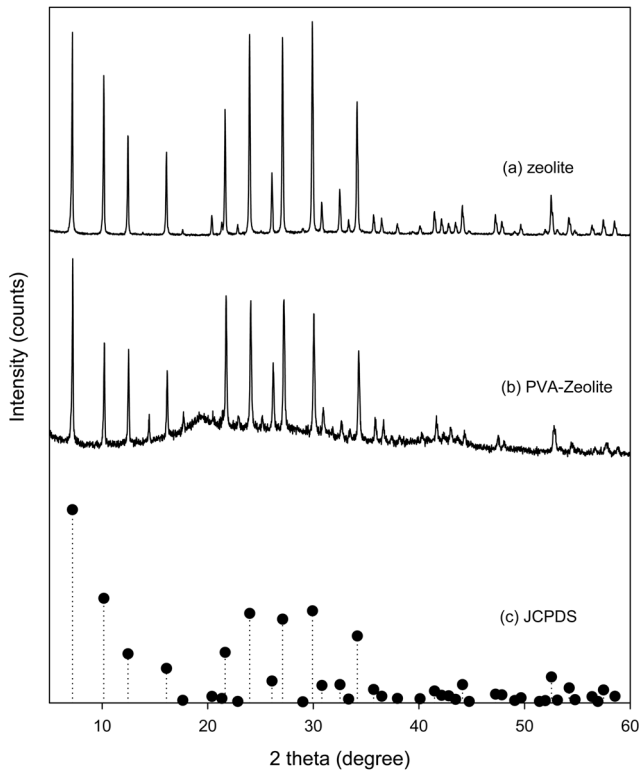


Fig. 1. XRD diffractograms of (a) Zeolite, (b) PVA-Zeolite beads, and (c) JCPDS card (#39-222).

Table 1. Chemical composition of zeolite A

Compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	LOI	Total	Si/Al
Wt%	41.80	28.87	21.02	0.71	0.12	0.03	7.45	100	1.45

가 유지됨을 알 수 있었다.

실험에 사용한 제올라이트의 화학적 조성은 Table 1과 같으며, SiO₂ 41.80%, Al₂O₃ 28.87%, Na₂O 21.02%, K₂O 0.71%, CaO 0.12%, Fe₂O₃ 0.03, LOI 7.45%이고, Si/Al 비는 1.44이었다. Yong 등¹⁵⁾이 제시한 바와 같이 Si/Al 비가 낮아질수록 친수성이 커지며, 본 연구에 사용된 제올라이트는 Si/Al 비가 1.5 이하로서 입자표면이 친수성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 합성한 PVA-Zeolite 비드 및 절단면의 구조를 관찰하여 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 합성한 PVA-Zeolite 비드의 외형을 촬영한 것으로 제조한 PVA-Zeolite 비드는 직경이 4 mm인 구형이었다. Fig. 2(b)~(e)는 제올라이트 양과 PVA 양을 달리하여 합성한 경우에 PVA-Zeolite 비드의 절단면을 300배 배율로 SEM 촬영한 것이다. Fig. 2(b)는 제올라이트 2 g과 PVA 3 g을 사용하여 제조한 PVA-Zeolite 비드의 절단면을 나타낸 것으로 PVA-Zeolite 비드는 제올라이트 입자가 고정화되어 있는 다공성의 그물망 구조를 가짐을 관찰할 수 있었다. 이는 PVA-Zeolite 비드 제조 시 PVA와 봉산의 가교반응에 의한 것으로 사료된다.¹⁶⁾ Fig. 2(c)에서 보듯이 제올라이트의 함량은 2 g으로 하고서 PVA의 함량을 4 g으로 증가시켜 제조한 경우에는 PVA 함량이 증가함에 따라 Fig. 2(b)에 비하여 그물망이 조밀해지는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 PVA의 함량을 5 g으로 증가시킨 경우에는 Fig. 2(d)에서 보듯이 비드 내 그물망이 더욱 조밀해져 미세기공을 감소시키는 것을 관찰할 수 있었다. PVA의 함량을 4 g으로 하고 제올라이트 3 g으로 증가시켜 제조한 Fig. 2(e)의 경우는 Fig. 2(c)에 비해 제올라이트 입자가 더 많이 고정된 것을 관찰할 수 있었다.

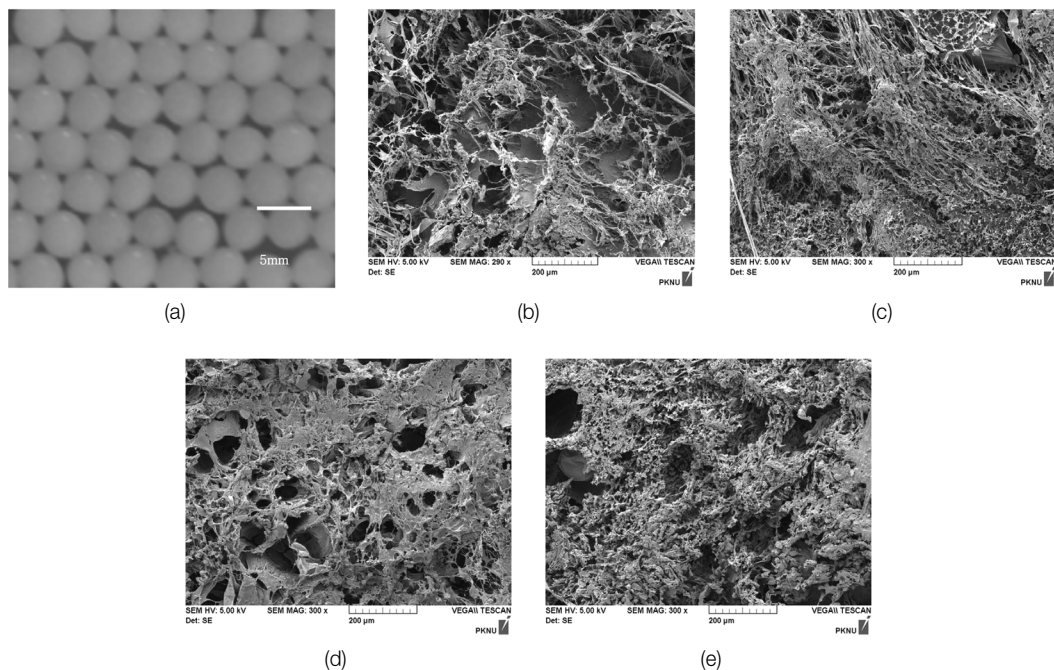


Fig. 2. Photographs of (a) whole PVA-Zeolite bead, and SEM images of the PVA-Zeolite beads prepared (b) PVA 3 g-Zeolite 2 g, (c) PVA 4 g-Zeolite 2 g, (d) PVA 5 g-Zeolite 2 g, and (e) PVA 4 g-Zeolite 3 g.

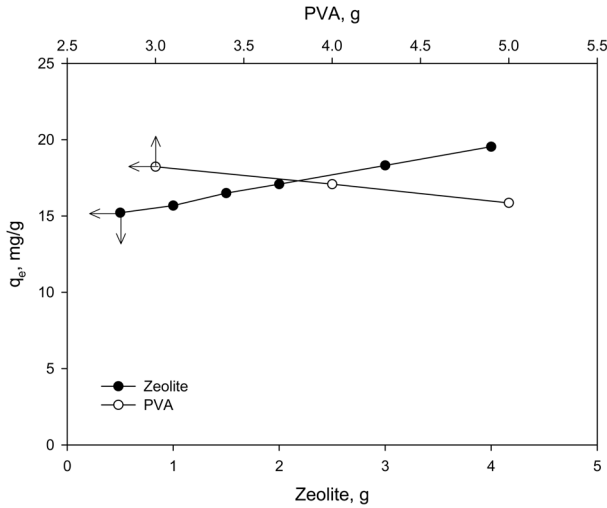


Fig. 3. Absorption capacity of strontium ion for different PVA and Zeolite contents (PVA-Zeolite beads: 2.0 g/0.2 L, pH: 6, concentration: 20 mg/L, temperature: 20°C).

Fig. 3은 제올라이트 양을 2 g으로 고정한 뒤 PVA의 양을 3~5 g로 증가시켜 합성한 경우와 PVA 양을 4 g으로 고정한 뒤 제올라이트 양을 0.5~4 g로 증가시켜 합성한 경우 PVA-Zeolite 비드의 Sr 이온 흡착량을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 PVA 양이 3 g에서 5 g으로 증가함에 따라 Sr 이온의 흡착량은 18.23 mg/g에서 15.86 mg/g으로 감소하였다. 이는 Fig. 2(c)와 (d)에서 보듯이 PVA 양이 증가함에 따라 기공이 감소하여 PVA-Zeolite 비드의 Sr 이온에 대한 흡착능이 저해되기 때문으로 사료된다.

또한, 제올라이트 양이 0.5 g에서 4 g으로 증가할수록 Sr 이온의 흡착량은 15.22 mg/g에서 19.54 mg/g로 그 양이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 2(d)와 (e)에서 보이는 바와 같이 제올라이트 양이 증가함에 따라 고정화된 제올라이트 입자의 수가 증가하지만, 이에 반해 PVA/Zelolite 비는 1(PVA : Zeolite = 4 g : 4 g)에서 8(PVA : Zeolite = 4 g : 0.5 g)로 증가하여 비드를 형성하는 PVA가 고정화된 제올라이트를 덮어 상대적으로 흡착에 관여하는 제올라이트의 비표

면적을 감소시켜 Sr의 흡착량이 점차 감소되는 것으로 사료된다. 따라서 차후 실험에서는 Sr 흡착량이 유지되면서 효율적으로 비드를 제조할 수 있는 PVA/Zelolite 비가 2(PVA : Zeolite = 4 g : 0.5 g)인 조건에서 PVA-Zeolite를 흡착제를 제조하여 사용하였다.

3.2. 흡착속도

PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다.¹⁷⁾

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

여기서, k_1 이 유사 1차 속도상수(1/min)이고, q_e 와 q_t 가 각각 평형에서와 시간 t 에서의 흡착량(mg/g)이다.

유사 2차 속도식은 다음과 같다.¹⁸⁾

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 4에서 심볼은 PVA-Zeolite 비드를 이용하여 금속 이온의 초기 농도를 20~200 mg/L로 달리한 흡착 실험에서 Sr 이온과 Cs 이온의 시간에 따른 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Sr 이온과 Cs 이온은 초기 100 min까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착량이 급격하게 증가하지만, 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하여 540 min에서 평형에 도달하였다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 흡착이 진행됨에 따라 액체상과 흡착제 고체상 사이의 물질 전달구동력이 감소하여 흡착 속도가 감소하기 때문으로 사료된다.¹⁹⁾ Sr과 Cs 이온의 흡착량은 초기 농도가 20~200 mg/L로 증가함에 따라 흡

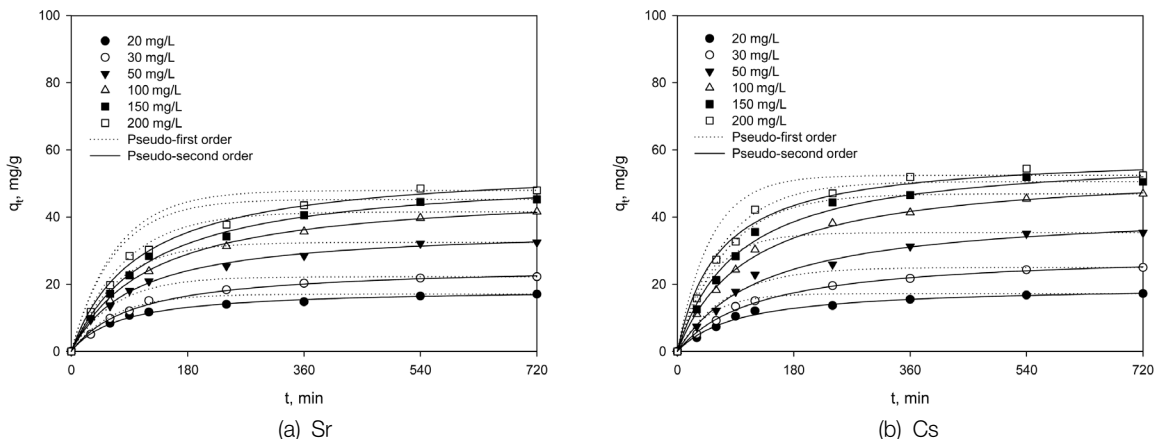


Fig. 4. Effect of contact time on the adsorption of Sr ion and Cs ion by PVA-Zeolite beads (PVA-Zeolite beads: 2.0 g/0.2 L, pH: 6, concentration: 20 mg/L, temperature: 20°C).

Table 2. Kinetic data calculated for absorption of Sr and Cs ion by PVA-zeolite beads

Ion	C ₀ (mg/L)	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order			
		q _e (mg/g)	k ₁ (1/min)	r ²	Δq _e (%)	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg·min)	r ²	Δq _e (%)
Sr	20	13,0541	0,0057	0,9663	17,2286	18,7266	0,0007	0,9987	0,0953
	30	20,0494	0,0070	0,9918	3,8191	25,5754	0,0004	0,9979	0,4404
	50	31,7629	0,0075	0,9502	1,9457	37,0370	0,0003	0,9985	0,1251
	100	36,5397	0,0054	0,9903	7,6414	48,3092	0,0002	0,9983	0,2023
	150	45,3450	0,0071	0,9781	0,7742	53,1915	0,0002	0,9983	0,0938
	200	41,5210	0,0062	0,9796	7,3995	55,8659	0,0002	0,9972	0,2007
Cs	20	17,7609	0,0064	0,9805	2,7275	19,5313	0,0005	0,9972	0,5525
	30	23,3851	0,0063	0,9847	2,3950	29,5858	0,0003	0,9972	0,2561
	50	39,6742	0,0081	0,9383	3,5729	42,5532	0,0002	0,9981	0,3764
	100	41,2355	0,0061	0,9892	5,9407	54,3478	0,0002	0,9949	0,1263
	150	43,9521	0,0073	0,9695	5,0159	58,7295	0,0002	0,9990	0,4436
	200	54,4128	0,0121	0,9658	0,3310	58,8530	0,0003	0,9954	0,6674

착량도 각각 17.06~47.93 mg/g 및 17.19~52.39 mg/g으로 증가하고 있으며, 이는 농도가 증가함에 따라 물질 전달구동력인 농도차가 증가함에 따라 흡착량도 증가한 것으로 보인다.

흡착실험을 통해 얻은 결과를 식 (4)의 ln(q_e-q_t) 대 t와 식 (5)의 t/q_e 대 t의 관계로부터 도출된 결과 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 Marquardt의 % 표준편차 Δq_e(%)는 아래와 같이 정의된다.¹⁹⁾

$$\Delta q_e (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{N-1}} \times 100 \quad (6)$$

여기서 N은 실험 데이터들의 수, q_{t,exp}는 실험으로부터 구한 흡착량(mg/g), q_{t,cal}는 속도식으로 계산한 흡착량(mg/g)이다.

Fig. 4에서 점선과 실선은 유사 1차 속도식(식 (4)) 및 유사 2차 속도식(식 (5))에 의해 예측된 결과를 서로 비교하여 나타낸 것이며, 이들 식에서 구한 흡착속도상수 및 이론

흡착량은 Table 2에 정리하여 나타내었다. Table 2에서 보듯이 유사 1차 속도식의 Δq_e(%) 값은 0.33~17.23%이지만, 유사 2차 속도식의 Δq_e(%) 값은 0.0938~0.6674%로써 Sr과 Cs의 흡착 속도는 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식을 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. 유사 2차 속도식의 경우 결정계수(r²)는 0.99 이상으로, Hui 등¹⁸⁾과 Lee와 Suh²⁰⁾이 제올라이트를 이용한 Cu와 Co의 흡착실험 결과에서 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 의해 더 잘 예측될 수 있었다는 결과와 유사하였다.

그러나 위와 같은 2가지 속도 모델식은 명확한 흡착 메커니즘을 제공해 주지는 못한다. 일반적으로 본 연구에서 사용한 PVA-Zeolite와 같은 다공성 흡착제에 의한 흡착은 (1) 용질이 액체 경계층을 통해 벌크 용액에서 흡착제의 외부 표면으로의 외부물질전달단계, (2) 흡착제 표면으로부터 흡착제 입자 내의 활성부위로 용질의 입자내부 확산 단계, 그리고 (3) 흡착제의 활성점에서 반응단계의 3단계로 이루어지며,²¹⁾ 반응단계는 물질전달단계와 확산 단계에 비해 빠르게 보통은 무시 가능하다. 따라서 PVA-Zeolite에 의한 Sr 및 Cs 이온의 흡착이 외부물질전달단계와 내부입자

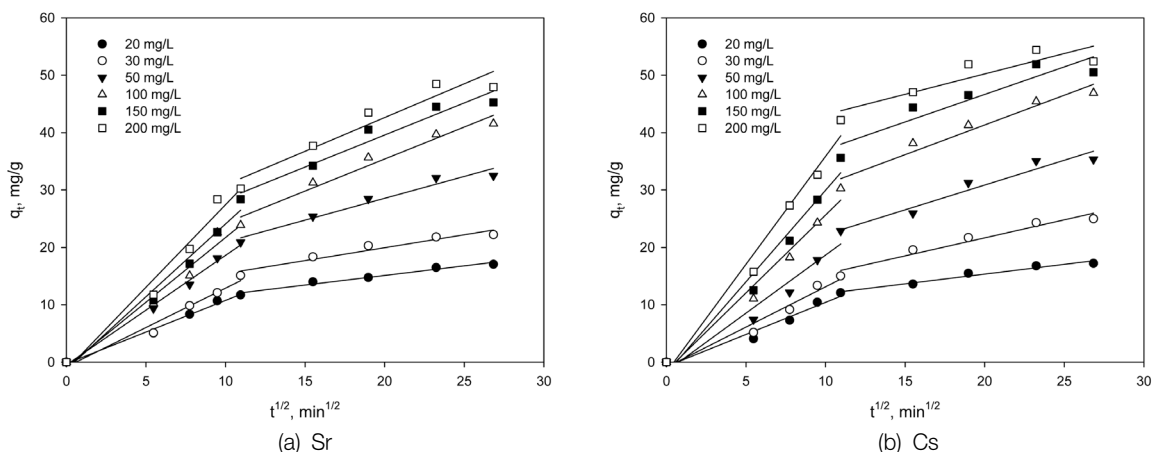


Fig. 5. Plot of q_t vs t^{1/2} for the adsorption of Sr ion and Cs ion by PVA-Zeolite beads.

Table 3. Parameters of intraparticle diffusion model

Ion	C ₀ (mg/L)	First linear part		Second linear part	
		k _d (mg/g min ^{1/2})	r ²	k (mg/g min ^{1/2})	r ²
Sr	20	1,0731	0,9900	0,3347	0,9725
	30	1,2794	0,9656	0,4505	0,9332
	50	1,8551	0,9927	0,7609	0,9577
	100	2,1599	0,9740	1,1151	0,9631
	150	2,3914	0,9748	1,1178	0,9459
	200	2,725	0,9703	1,1756	0,9189
Cs	20	1,0332	0,9578	0,3393	0,9662
	30	1,3013	0,9578	0,6282	0,9505
	50	1,8463	0,9401	0,8634	0,9458
	100	2,5451	0,9708	1,0352	0,9492
	150	2,9693	0,9650	0,9590	0,8639
	200	3,5641	0,9758	0,7092	0,8046

확산 단계 중에서 어느 것이 흡착속도 결정단계인지를 아는 데 도움이 되는 Weber와 Morris²²⁾가 제안한 다음의 intraparticle 모델식을 적용하여 검토하였다.

$$q_t = k_d t^{1/2} \quad (10)$$

여기서 k_d는 내부입자 확산속도상수(mg/g · h^{1/2})이다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과를 식 (10)에 적용하여 나타낸 것이며, 이로부터 얻어진 파라미터 값들은 Table 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 11 min^{1/2}를 전후로 하여 직선의 형태가 이원화되어 나타났다. Hamdaoui 등²³⁾의 연구에 의하면 첫 번째 직선은 액체의 외부물질전달에 의한 것이고, 두 번째 직선은 내부입자확산에 의해 흡착이 일어나는 것이라고 하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 첫 번째 직선으로부터 얻은 Sr 이온과 Cs 이온의 속도상수 값은 각각 1.07~2.72 mg/g·min^{1/2}, 1.03~3.56 mg/g·min^{1/2}인데 비해 두 번째 구간의 속도상수는 각각 0.33~1.18 mg/g·min^{1/2}, 0.34~

1.04 mg/g·min^{1/2}로 약 2~3배 낮은 값을 나타내었다. 이는 PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착 시에 외부물질전달단계는 매우 빠르게 이루어지며, 내부입자확산에 의한 흡착반응은 느리게 진행되는 것을 나타내며 내부입자확산 단계가 흡착속도 결정단계인 것으로 사료된다.

3.3. 흡착 등온식

PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 등온 평형 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다.

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

여기서, q_m은 최대 흡착량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 C_e는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다.

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

여기서, k_F는 Freundlich 상수(L/mg)이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Fig. 6은 평형 실험결과를 식 (7)과 (8)에 적용하여 나타낸 것이며, 그 결과를 Table 4에 정리하였다. Fig. 6에서 보듯이 PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 평형 실험 데이터는 Freundlich 등온식보다 Langmuir 등온식에 잘 만족하였으며, 이 때 Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온 최대 흡착량은 각각 52.08 mg/g, 58.14 mg/g로 계산되었다.

또한, Langmuir 등온식으로부터 구한 k_L를 이용하여 분

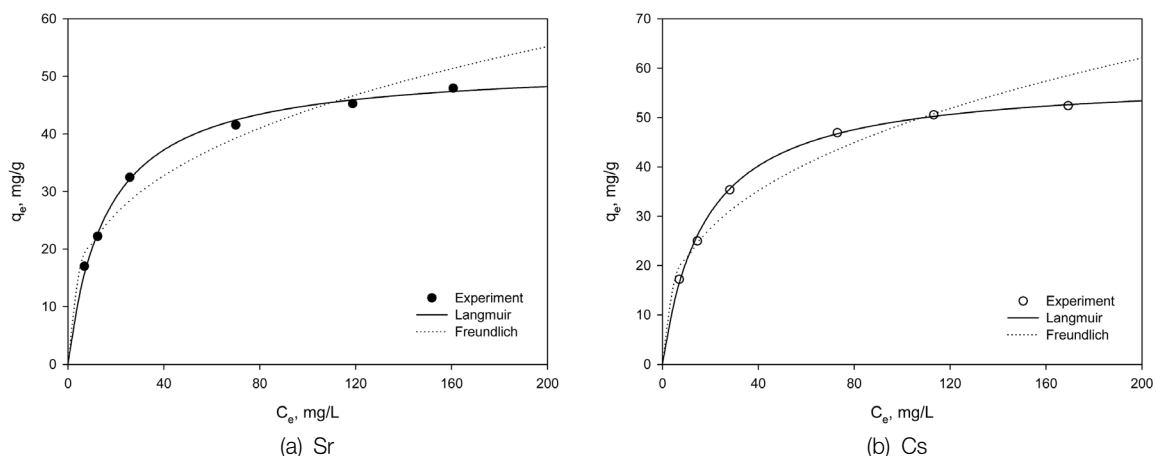


Fig. 6. Adsorption isotherm for the adsorption of Sr ion and Cs ion on PVA-Zeolite beads and fits of Langmuir model, Freundlich model and D-R model (PVA-Zeolite beads: 2.0 g/0.2 L, pH: 6, temperature: 20°C).

Table 4. Comparison of adsorption isotherm constants of Sr ion and Cs ion by PVA-zeolite beads

Ion	Langmuir				Freundlich			
	q _m (mg/g)	k _L (L/mg)	r ²	Δq (%)	k _F (L/mg)	1/n	r ²	Δq (%)
Sr	52.08	0.0626	0.9992	0.1588	9.9155	0.3239	0.9619	0.6448
Cs	58.14	0.0560	0.9998	0.0831	9.5706	0.3528	0.9547	0.9112

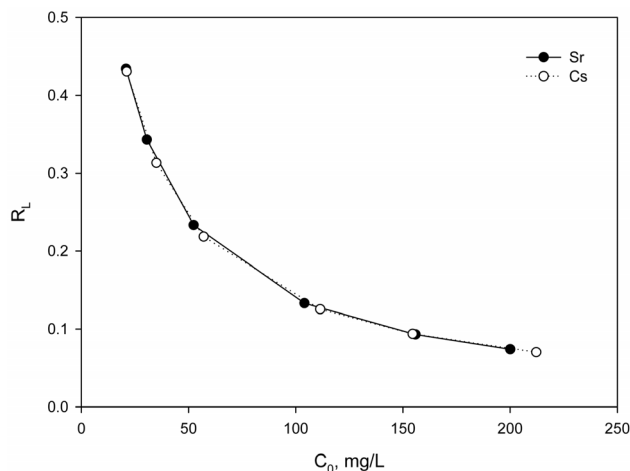


Fig. 7. Separation factor for the adsorption of Sr ion and Cs ion by PVA-zeolite beads.

리인자 R_L 을 구할 수 있다. R_L 은 다음과 같이 계산된다.²⁴⁾

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (9)$$

여기서 R_L 값이 1보다 클 때에는 흡착이 일어나지 않으며, R_L 값이 1인 경우에는 흡착이 선형적으로 일어나며, R_L 값이 0과 1 사이에 존재할 경우에는 흡착이 잘 일어난다는 것을 의미한다. Fig. 7은 k_L 을 이용하여 초기 농도에 따른 Sr 이온과 Cs 이온의 R_L 을 계산하여 나타낸 것으로, R_L 이 0과 1 사이이므로 흡착이 원활함을 알 수 있으며, 농도가 증가함에 따라 R_L 의 값이 감소함을 통해 흡착이 저해됨을 확인할 수 있었다. El-Kamash⁹⁾의 연구에서 고정화하지 않은 zeolite A에 의한 Sr과 Cs 흡착에서 R_L (반응온도 : 25°C) 값이 각각 0.040과 0.111로서 본 연구의 Sr과 Cs의 R_L 값인 0.074과 0.078와 유사한 범위의 값을 나타내지만, 두 이온 간의 R_L 값의 차이는 보이지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자물질인 PVA를 이용하여 제올라이트를 고정화하여 PVA-Zeolite 비드를 제조하였으며, 이를 사용하여 수중의 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하는 실험을 수행하였다. PVA-Zeolite의 XRD 피크로부터 PVA에 제올라이트가 잘 고정화된 것을 확인할 수 있었다. PVA-Zeolite

비드는 SEM 이미지 상에서 PVA 비드 내부에 제올라이트가 고정화되어 다공성 구조를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. Sr 이온과 Cs 이온의 제거효율은 pH 5~10 범위에서 수화물을 형성하지 않고 흡착에 의해 진행되었다. Sr 이온과 Cs 이온의 평형흡착시간은 두 이온에서 모두 약 540 min으로 나타났으며, 흡착속도는 유사 1차 흡착속도식 보다는 유사 2차 흡착속도식에 더 잘 적용되었다. 흡착평형 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 적용되었으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온의 최대 흡착량은 각각 52.08 mg/g와 58.14 mg/g이었다. PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착 시에 외부물질전달단계는 매우 빠르게 이루어지며, 내부입자확산에 의한 흡착반응은 느리게 진행되어 내부입자확산 단계가 흡착속도 결정단계인 것으로 판단된다.

KSEE

References

1. Cho, Y. and Seol, B. N., "A study on removal of cesium and strontium from aqueous solution using synthetic Na-birnessite," *J. Korean Soc. Water Waste.*, **27**(2), 155~164 (2013).
2. Yu, W., He, J., Lin, W., Li, Y., Men, W., Wang, F. and Huang, J., "Distribution and risk assessment of radionuclides released by Fukushima nuclear accident at the northwest Pacific" *J. Environ. Radio.*, **142**, 54~61(2015).
3. Nilchi, A., Saberina, R., Moradib, M., Azizpourb, H. and Zarghamib, R., "Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, **172**(1), 572~580(2011).
4. El-Rahman, K. M. A., El-Kamash, A. M., El-Sourougy, M. R. and Abdel-moniem, N. M., "Thermodynamic modeling for the removal of Cs⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ from aqueous waste solutions using zeolite A," *J. Radio. Nuclear Chem.*, **268**(2), 221~230(2006).
5. Crowther, P. and Moore, F. L., "Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone," *Anal. Chem.*, **35**(13), 2081~2085(1963).
6. Kurbatova, E. I., Ksenofontov, A. I., Dmitriyev, A. M. and Regens, J. L., "Irradiation of sorbents by ions of polymorphic metals for modeling 90 strontium sedimentation," *Environ. Sci. Pollut. Res.-Internat.*, **14**(4), 251~255(2007).
7. Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y. and Ooi, K., "Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (H_{1.6}Mn_{1.6}O₄) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(9), 2054~2058(2000).
8. Yang, W. W., Luo, G. S. and Gong, X. C., "Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336," *Sep. Purif. Technol.*, **43**(2), 175~182(2005)
9. El-Kamash, A. M., "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**(2-3), 432~445(2008).
10. Yang, K., Xiang Z., Chao, C., Zhang, B. and Liu, J., "In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution," *Carbo. Polym.*, **107**(17), 103~109(2014).
 11. Faghihian, H., Iravani, M., Moayed, M. and Ghannadi-Maragheh, M., "Preparation of a novel PAN-zeolite nano-composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *Chem. Eng. J.*, **222**(15), 41~48(2013).
 12. Zhang, Y., Kogelnig, D., Morgenbesser, C., Stojanovic, A., Jirsa, F., Lichtscheidl-Schultz, I., Krachler, R., Li, Y. and Keppler, B. K., "Preparation and characterization of immobilized [A336][MTBA] in PVA-alginate gel beads as novel solid-phase extractants for an efficient recovery of Hg (II) from aqueous solutions," **196**(30), 201~209(2011).
 13. Kobayashi, T., Yoshimoto, M. and Nakao, K., "Preparation and characterization of immobilized chelate extractant in PVA Gel Beads for an efficient recovery of copper(II) in aqueous solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(22), 11652~11660(2010).
 14. You, H. N. and Lee, M. G., "Preparation of PVA gel beads by immobilization of HTTA and TOPO on PVA as solid phase extractant and removal characteristics of copper ions from aqueous solution," *Clean Technol.*, **20**(3), 251~255(2014).
 15. Yong, H. H., Park, H. C., Kang, Y. S., Won, J. and Kim, W. N., "Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine," *J. Membr. Sci.*, **188**(2), 151~163(2001).
 16. Kam, S. K., Park, J. M. and Lee, M. G., "Preparation of PVA-D2EHPA/TOPO beads by immobilizing extractants D2EHPA and TOPO with PVA and removal characteristics of copper ions from aqueous solution," *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(9), 1583~1591(2014).
 17. Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C., "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash," *J. Hazard. Mat.*, **127**(1-3), 89~101(2005).
 18. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes," *Pro. Biochem.*, **34**(5), 451~465(1999).
 19. Lee, C. H., Park, J. M., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Adsorption characteristics of Sr ion and Cs ion by a novel PS-zeolite adsorbent immobilized zeolite with polysulfone," *J. Environ. Sci. Inter.*, **24**(5), 671~678(2015).
 20. Lee, C. H. and Suh, J. H., "Adsorption characteristics of cobalt ion with zeolite synthesized by coal fly ash," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(11), 941~946(2009).
 21. McKay, G., "The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution solid diffusion model," *Chem. Eng. Sci.*, **39**(1), 129~138(1984).
 22. Weber, W. J. and Morris, J. C., "Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption," *Proc. Int. Water Pollut. Symposium, Pergamon Press, Oxford.*, **2**, 231~266(1962).
 23. Hamdaoui, O., "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick," *J. Hazard. Mater.*, **135**(1-3), 264~273(2006).
 24. Park, J. M., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Adsorption characteristics of lithium ion by zeolite modified in K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, and Al³⁺ forms," *J. Environ. Sci. Intern.*, **22**(12), 1651~1660(2013).