

Polysulfone으로 제올라이트 A를 고정화한 방사성 물질제거용 PS-zeolite 비드 제조 Preparation of Novel PS-zeolite Beads Immobilized Zeolite with Polysulfone for Radioactive Materials

이창한* · 박정민 · 감상규** · 이민규†

Chang-Han Lee* · Jeong-Min Park · Sang-Kyu Kam** · Min-Gyu Lee†

부경대학교 화학공학과 · *부산가톨릭대학교 환경행정학과 · **제주대학교 환경공학과

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

*Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan

**Department of Environmental Engineering, Jeju National University

(Received January 23, 2015; Revised March 4, 2015; Accepted March 17, 2015)

Abstract : In order to remove Sr ions and Cs ions from aqueous solution, PS-zeolite beads were prepared by immobilizing zeolite with polysulfone (PS). The prepared PS-zeolite beads were characterized by SEM, XRD, FT-IR, and TGA. The optimum condition to prepare PS-zeolite beads was 1.25 g of PS content and 2 g of zeolite A. The removal efficiencies of Sr and Cs ions by the PS-zeolite beads increased as the solution pH increases and nearly reached a plateau at pH 4. The PS-zeolite beads prepared in this study showed a remarkably high selectivity for Sr ion and Cs ion under the coexistence of ions such as Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺. Zeolite particles detached from the PS-zeolite beads were not observed on this experiments, and also the PS-zeolite beads maintained the morphological structure on a SEM image. The removal efficiencies of Sr ions and Cs ions by PS-zeolite beads were maintained over 90% even after five adsorption-desorption cycles. These results implied that the prepared PS-zeolite beads could be an available adsorbent for the adsorption of Sr and Cs ions. These results suggest that the PS-zeolite can potentially be used as an adsorbent in radioactive ions removal for the treatment of industrial wastewater.

Key Words : Adsorption, Zeolite, Strontium, Cesium, Polysulfone

요약 : 수중의 Sr과 Cs 이온을 제거하기 위하여 폴리설폰(polysulfone, PS)을 이용한 제올라이트 고정화로서 PS-zeolite 비드를 제조하였다. PS-zeolite는 SEM, XRD, FT-IR, TGA를 이용하여 특성 및 구조를 분석하였다. PS-zeolite 비드를 제조하기 위한 최적조건은 PS 1.25 g과 제올라이트 A 2 g이었다. 용액 pH의 증가에 따라 PS-zeolite 비드에 의한 Sr과 Cs 이온의 제거효율은 증가하였지만, pH 4 이상에서 일정하게 되었다. 본 연구에서 제조된 PS-zeolite 비드는 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺와 같은 공존이온이 존재하더라도 Sr과 Cs 이온에 대한 높은 선택도를 나타내었다. 또한, 흡착과정에서 PS-zeolite 비드로부터 제올라이트 입자가 탈리되지 않았으며, PS-zeolite 비드는 SEM 이미지 상에서 구조가 유지되었다. PS-zeolite 비드에 의한 Sr과 Cs의 제거효율은 5회 흡착-탈착 실험을 반복하여도 90% 이상 유지되었다. 본 연구에서는 이 결과로서 PS-zeolite 비드가 Sr과 Cs 이온의 흡착제로서 적용가능하다 것을 확인할 수 있었다. 또한, PS-zeolite는 산업폐수처리를 위한 방사성 이온 제거용 흡착제로서도 적용이 가능할 것이다.

주제어 : 흡착, 제올라이트, 스트론튬, 세슘, 폴리설폰

1. 서론

최근 일본 후쿠시마의 핵사고로 많은 양의 방사능 핵종이 해수로 유출되어 전 세계적으로 방사능 오염물의 처리에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁾ 특히, 방사능 오염물질 중 Sr 이온과 Cs 이온은 다른 방사능 오염 물질들에 비해 물에 대한 용해도가 높고 반감기가 길기 때문에 육상과 수중의 생태계에 쉽게 유입되어 생태계 교란과 국민 건강상 문제를 일으킬 수 있다.²⁾ 이와 같은 방사능 오염물질을 제거하는 데는 흡착법이 널리 사용되고 있다. Inan 등³⁾은 Zirconium dioxide으로 Sr 이온을 제거시 흡착량이 30.12 mg/g, Chegrouche 등⁴⁾은 활성탄으로 Sr 이온을 제거시 흡착량이 44.4 mg/g이었다고 하였다. Sinha 등⁵⁾은 제올라이트 ZSM-5로 Cs 이온을 제거시에 흡착량이 130 mg/g이었다고 하였으며, 본

연구자들의 선행연구에서도 제올라이트 A로 수중의 Sr 이온과 Cs 이온 제거시에 흡착량이 각각 154.2 mg/g 및 230.3 mg/g으로 다른 흡착제보다 우수한 흡착성능을 보였다.⁶⁾

이와 같이 제올라이트는 다른 종류의 흡착제에 비하여 방사능 물질에 대한 흡착량이 우수할 뿐만 아니라, 열적/기계적으로 안정하기 때문에 방사능 이온 제거에 널리 사용되고 있다.⁷⁾ 그러나 제올라이트와 같은 흡착제는 일반적으로 나노 크기의 분말 형태로 사용되기 때문에 사용 후 흡착제의 분리 및 회수가 어렵고, 질럼에 충전하여 사용할 경우 압력강하를 일으키는 단점이 있다.

이러한 문제점을 보완하기 위해 Li와 Handan⁸⁾은 분말 형태의 제올라이트에 kaolin 바인드를 첨가하여 0.221 mm~0.864 mm 크기의 입자를 제조하여 고정층 반응기에서 N₂, O₂, CO₂ 및 CH₄를 제거하는 연구에서 입자 형태의 비드를 사

† Corresponding author E-mail: mglee@pknu.ac.kr Tel: 051-620-1468 Fax: 051-625-4055

용하면 흡착제의 압력강하를 줄일 수 있다고 하였다. Dogan⁹⁾은 clinoptilolite를 alginate에 고정화하여 수중의 Cd, Hg, Pb 이온을 제거하는 연구를 하였고, Yang 등¹⁰⁾은 수중의 NH₄⁺ 이온을 제거하는 연구에서 제올라이트를 chitosan에 고정화하여 제조한 비드는 회수가 용이하고 재사용이 가능하다고 하였다. 최근에는 많은 연구자들이 열적, 화학적으로 안정한 고분자 물질인 polysulfone (PS)을 이용하여 활성탄¹¹⁾, zirconium phosphate¹²⁾, 추출제 Cynax 923¹³⁾ 및 Al(OH)₃¹⁴⁾을 고정화하여 중금속이나 오염물질을 제거하는 연구를 하고 있다. 그러나 제올라이트를 고분자에 고정화 및 수중의 Sr 이온과 Cs 이온을 제거에 대한 연구는 Faghiehian 등¹⁵⁾이 고분자 물질 polyacrylonitrile (PAN)을 이용하여 제올라이트 A를 고정화하여 Cs 이온과 Sr 이온의 제거효율을 제시하였다. Sr 이온과 Cs 이온과 같은 방사성 이온들을 제거하기 위한 고정화 물질인 alginate(열분해 온도 110℃), chitosan(열분해 온도 240℃), PAN(열분해 온도 310℃)에 비하여 더 높은 열적 안정성을 가지는 PS(열분해 온도 600℃)를 이용하여 고정화한다면 안정성이 높은 흡착제의 제조가 가능할 것으로 생각된다.

본 연구는 수중의 Sr 이온과 Cs 이온을 제거하기 위한 흡착제를 제조하기 위하여 선행연구⁹⁾에서 사용한 제올라이트 A를 분리막의 재료로 널리 사용되고 있는 고분자 물질인 PS에 고정화한 PS-zeolite 비드를 합성하기 위하여 비드의 합성조건을 달리하여 최적조건을 알아보고, 합성한 비드의 특성은 SEM, XRD, FT-IR 및 TGA로서 분석하였다. 또한, pH 및 공존이온의 영향과 비에 따른 PS-zeolite 비드의 Sr 이온과 Cs 이온 흡착성능 및 재사용 가능성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 재료

Polysulfone (PS, Cat. No. 428302)과 제올라이트 A (Cat. No. 688363, -325 mesh)는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였으며, 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, EP), strontium nitrate (Sr(NO₃)₂, EP), cesium chloride (CsCl, EP), hydrogen chloride (HCl, EP)과 sodium hydroxide (NaOH, EP)는 Samchun Co.에서 구입하여 사용하였다. Sr 이온과 Cs 이온 용액은 strontium nitrate와 cesium chloride를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 MΩ⁻¹ conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 흡착제의 합성

PS-zeolite 비드의 제조는 NMP 10 mL에 PS 1.25 g를 용해시킨 PS 용액에 제올라이트 A를 2.0 g 넣고 균일한 슬러리가 되도록 충분히 혼합하였다. 제올라이트 A와 PS가 혼합된 슬러리를 직경 1 mm인 주사기를 이용하여 증류수에 떨어뜨려 PS-zeolite 비드를 합성하였으며, 이를 증류수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다.

2.3. 실험 방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도(Sr: 70-400 mg/L, Cs: 80-300 mg/L)의 금속 이온 용액 200 mL와 PS-zeolite 2 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였고, 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 분석하였다. 용액의 pH는 0.01 M HCl과 0.01 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 용액의 pH는 pH meter (Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

PS-zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량(q_e), 제거율(Removal) 및 분배계수(K_d)는 다음과 같이 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times 100 \quad (2)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) V}{C_e \times m} \quad (3)$$

여기서 q_e는 평형 흡착량(mg/g), C₀는 초기 농도(mg/L), C_e는 평형 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m는 흡착제의 양(g)이다.

본 연구에서 합성한 PS-zeolite 비드의 형상은 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi, S-2700)을 사용하여 관찰하였다. 또한 X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/MAX21-00H), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR, Bruker Vertex 70) 및 Thermo gravimetric analysis (TGA, Perkin Elmer, TGA 7)로 PS-zeolite 비드의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 제올라이트 A와 PS-zeolite 비드의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 보면 제올라이트 A의 2θ 값은 7.175, 10.156, 23.960, 27.084 및 29.907에서 회절 피크가 관측되었으며, 이를 Fig. 1(c)의 표준 제올라이트 A의 피크와 비교하였을 때 주요 회절피크의 위치가 일치하여 본 연구에서 사용한 제올라이트가 제올라이트 A인 것을 확인할 수 있었다.¹⁶⁾ 또한 Fig. 1(b)에서 보면 PS-zeolite 비드의 2θ 값도 7.177, 10.163, 23.963, 27.085 및 29.907에서 회절 피크가 관찰되었으며, PS-zeolite 비드는 고정화 전의 제올라이트 A의 회절 피크와 일치함으로써 고분자 PS로 제올라이트 A를 고정화한 후에도 제올라이트 A의 구조 특성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

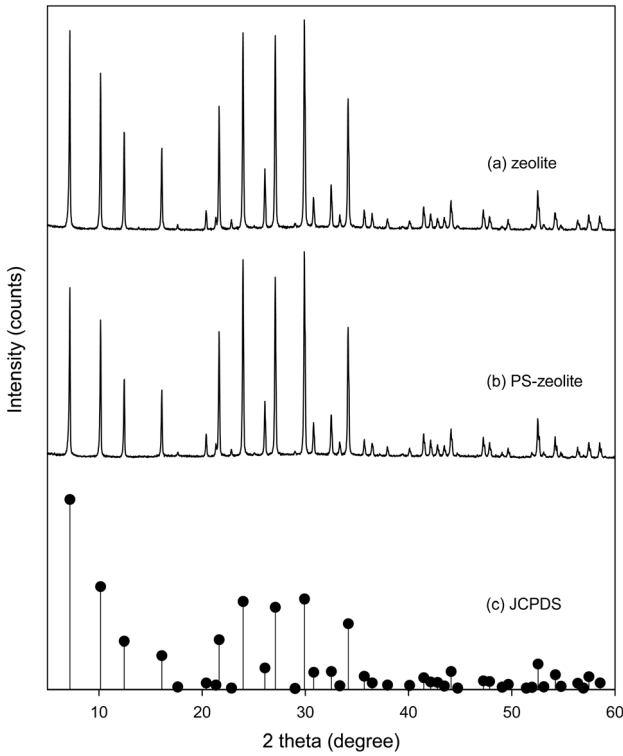


Fig. 1. XRD patterns of (a) zeolite, (b) PS-zeolite beads, and (c) JCPDS.

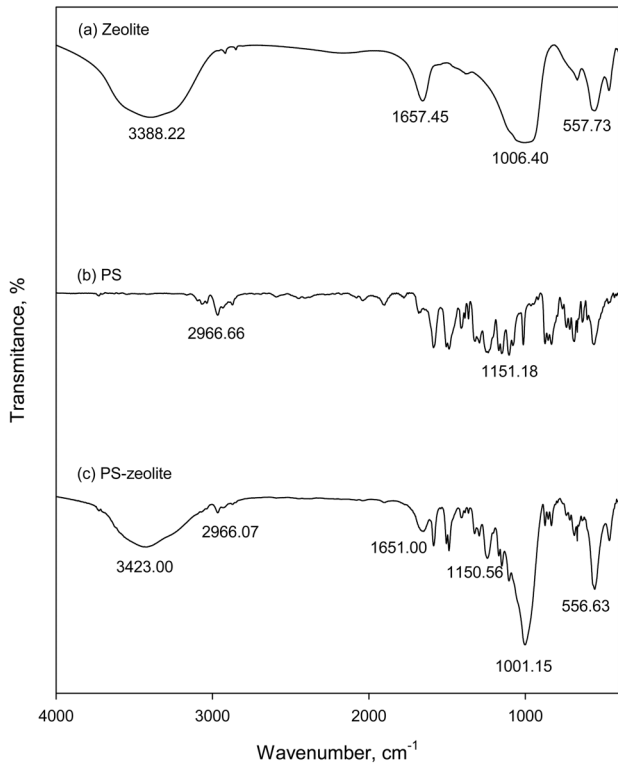


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) zeolite, (b) PS, and (c) PS-zeolite beads.

Fig. 2는 제올라이트 A, PS 및 PS-zeolite 비드의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 제올라이트

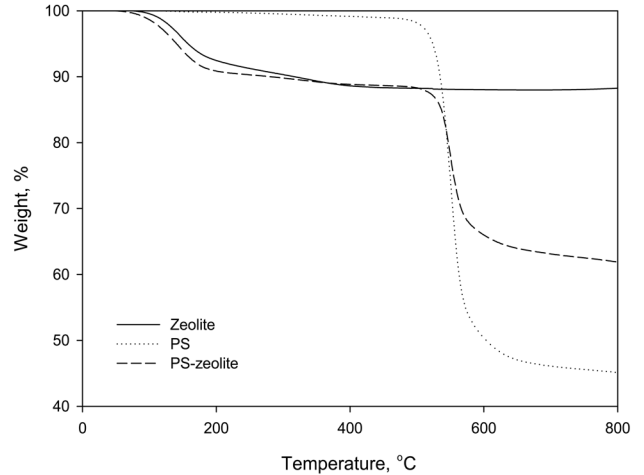


Fig. 3. Thermogram of zeolite, PS and PS-zeolite beads.

트 A는 557.73 cm^{-1} 에서 Si-O-Na^+ 피크, $1,006.40\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Al 피크, $1,657.45\text{ cm}^{-1}$ 에서 H-O-H 피크가 관찰되었다.¹⁷⁾ 또한, Fig. 2(b)에서 보듯이 고분자 PS는 $1,151.18\text{ cm}^{-1}$ 에서 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 피크, $2,966.66\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H 피크가 관찰되었다.¹³⁾ 그리고 Fig. 2(c)에 나타난 PS-zeolite 비드의 경우에는 Fig. 2(b)의 PS에서 관찰되었던 $1,150.56\text{ cm}^{-1}$ 에서의 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 피크와 $2,966.07\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C-H 피크 이외에도 Fig. 2(a)의 제올라이트 A에 존재하였던 556.63 cm^{-1} 에서의 Si-O-Na^+ , $1,001.15\text{ cm}^{-1}$ 에서의 Si-O-Al 피크 및 $1,651.00\text{ cm}^{-1}$ 에서의 H-O-H 피크가 관찰되어 고분자 PS에 제올라이트 A가 성공적으로 고정화되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 제올라이트 A, PS 및 PS-zeolite 비드의 TGA 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 제올라이트 A의 경우에는 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 수분에 의한 약 10%의 무게 감소를 보였고,¹⁸⁾ 고분자 PS의 경우에는 600°C 에서 약 55%로 무게가 감소하였다.¹³⁾ 또한, 본 연구에서 합성한 PS-zeolite 비드의 경우에는 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 의 범위에서 제올라이트 A에 함유된 수분에 의한 무게 감소와 600°C 에서 PS에 의한 무게 감소가 관찰됨으로써 PS-zeolite 비드 내에 제올라이트 A가 고정화된 것을 확인하였다.

Fig. 4는 본 연구에서 사용한 제올라이트 A와 합성한 PS-zeolite 비드의 SEM 사진을 나타낸 것이다. PS-zeolite 비드는 Fig. 4(a)에서 보듯이 크기가 약 3 mm인 구형이었다. Fig. 4(b)는 제올라이트 A를 8,000배 확대하여 나타낸 것으로 제올라이트 A 입자의 크기가 약 3~4 μm 인 정육면체 구조인 것을 확인하였다.¹⁷⁾

Fig. 4(c)~(e)는 고분자 PS와 제올라이트 A의 함량을 달리 하여 합성한 PS-zeolite 비드의 절단면을 나타낸 것으로 비드의 내부에는 PS에 의한 다공성의 기공들이 존재하며, 고분자 표면에 제올라이트 A가 부착되어 고정화된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4(c)와 (d)는 PS 1.25 g에 제올라이트 A의 함량을 각각 2 g과 3 g으로 달리하여 제조한 PS-zeolite 비드의 SEM 사진이다. 제올라이트 A의 함량이 2 g에서 3 g으로 증가함에 따라 비드의 내부에는 더 많은 양의 제올라

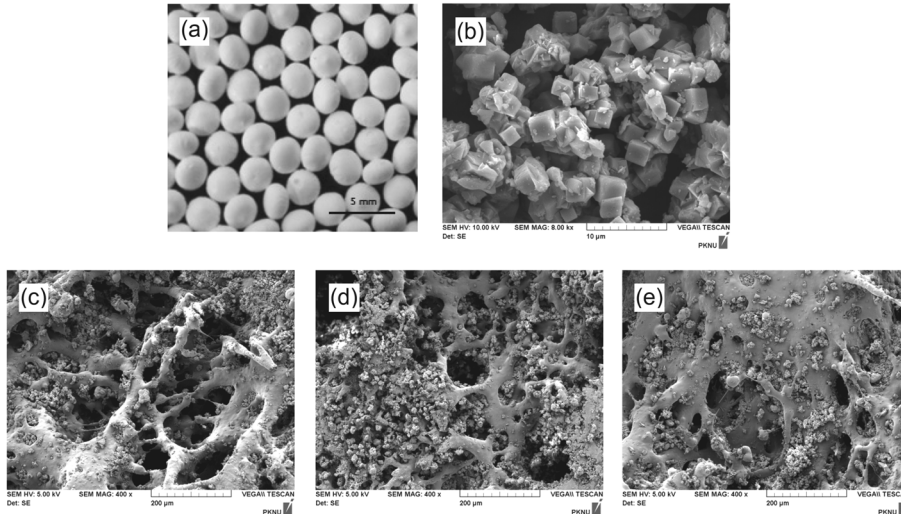


Fig. 4. Photographs of (a) whole PS-zeolite beads, (b) SEM image of zeolite A (X 8,000 times), and SEM image of the cross sectional area of PS-zeolite beads with different PS and zeolite A content: (c) PS 1.25 g and zeolite 2 g, (d) PS 1.25 g and zeolite 3 g, and (e) PS 1.50 g and zeolite 2 g (X 60 times).

이트 A가 관찰되었으며, 제올라이트 A이 증가함에 따라 PS-zeolite 비드의 기공의 크기가 다소 감소하였다. 또한, Fig. 4 (c)와 (e)는 제올라이트 A 2 g으로 하고 고분자 PS의 함량을 각각 1.25 g과 1.75 g으로 달리하여 제조한 PS-zeolite 비드의 SEM 사진으로 고분자 PS의 함량이 1.75 g으로 증가함에 따라 기공들이 많이 감소하였으며 이 조건에서 PS가 제올라이트 A 입자의 활성점을 둘러싸게 되어 흡착을 방해할 것으로 사료된다.

3.2. 비드의 합성조건

Fig. 5는 PS의 함량을 1.25 g, 1.5 g, 1.75 g으로 달리하고, 제올라이트 A의 함량을 0.5 g에서 3.0 g으로 달리하여 제조한 PS-zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. PS의 함량이 1.25 g인 조건에서 고정화되는 제올라이트 A의 량을 0.5 g에서 2 g까지 변화할 때 Sr과 Cs 이온의 흡착량은 각각 22~44 mg/g와 15 mg/g~40 mg/g으로 증가하는 경향을 보였다. 이후 제올라이트 A의 량이 2 g 이상이 되는 지점에서 흡착량은 거의 증가하지 않고 일정하게 유지되었다. 이 결과는 PS-zeolite 비드 내에 고정화시 제올라이트 A의 단위 g당 흡착량이 최대가 되는 지점은 2 g으로써 이 이상이 되면 흡착제의 활성점이 공유 또는 상호 방해 작용으로 Sr과 Cs 이온의 흡착량이 감소되는 경향을 보였다. 또한, 고정화된 제올라이트 A의 함량이 2 g인 조건에서 PS의 함량이 1.25 g에서 1.75 g으로 증가할 수록 Sr와 Cs 이온의 흡착량은 각각 42~35 mg/g와 39 mg/g~30 mg/g으로 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 4(e)에서 보듯이 PS의 함량이 증가하면 비드 내부에 기공들이 줄어들고 PS에 의해 제올라이트의 활성점이 덮이는 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 PS 1.25 g, 그리고 제올라이트 A 2 g이 최적조건이었으며, 이 조건에서 합성한 PS-zeolite 비드를 이용하여 이후 실험을 진행하였다.

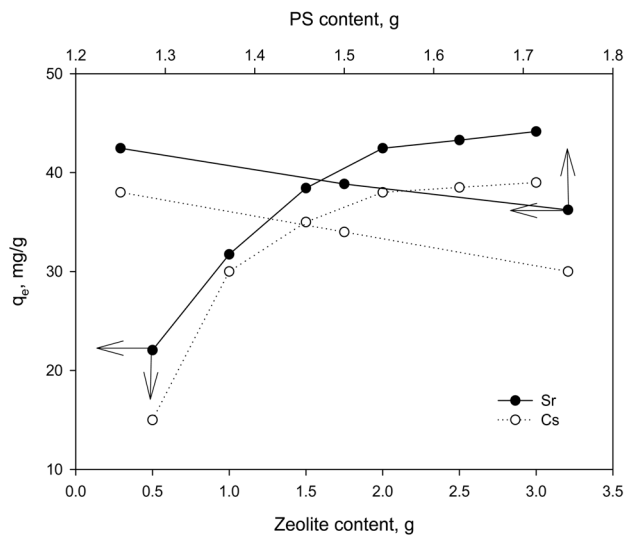


Fig. 5. Effect of PS and zeolite contents for the adsorption capacity of Sr and Cs ions by PS-zeolite beads (initial concentration = 200 mg/L, PS-zeolite = 2.0 g/0.2 L, temperature = 20°C).

3.3. pH의 영향

Fig. 6은 용액의 초기 pH를 2~10으로 달리한 경우 Sr 이온과 Cs 이온의 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보듯이 Sr 이온은 pH 4 이하에서는 제거율이 감소하다가, 그 이상에서는 약 100%의 일정한 제거율을 보였고, Cs 이온의 경우에도 pH가 4 이하에서는 제거율이 감소하지만, pH 4~10 범위에서는 약 90%로 일정한 제거율을 보였다. Smičiklas 등¹⁸⁾은 천연 제올라이트로 Cs 이온과 Sr 이온을 제거하는 연구에서 산성영역에서는 용액 내 높은 농도의 H⁺ 이온이 Sr 및 Cs 이온과 경쟁하기 때문에 흡착량이 감소한다고 하였다. 또한, Rahman 등¹⁹⁾은 비산재로부터 합성한 Na-A, -X를 이용한 Sr 흡착에서 용액중의 pH가 증가하면 zeolite 표

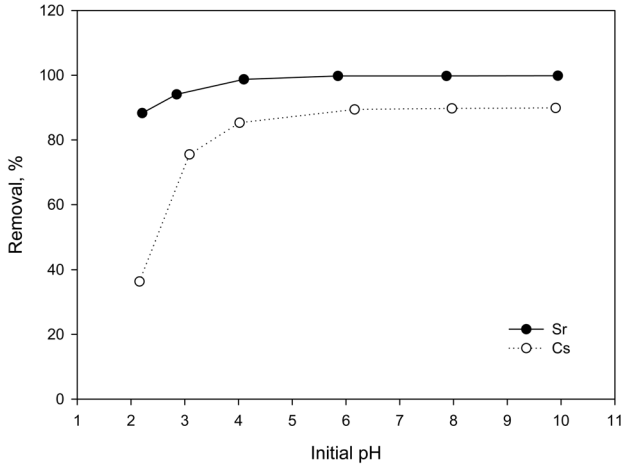
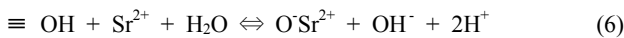
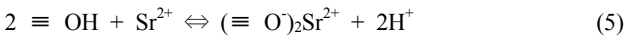
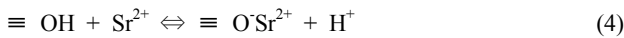


Fig. 6. Effect of initial pH for the removal of Sr and Cs ions by PS-zeolite beads (PS-zeolite = 2 g/0.2 L, initial concentration = 100 mg/L, temperature = 20°C).

면상의 hydroxyl 그룹에 영향을 주어 흡착을 위한 친화도가 증가하고 식 (4)-(6)과 같이 정반응이 진행되어 흡착량이 증가하며, pH의 감소하면 용액 중의 H⁺ 농도가 증가하여 역반응으로 진행되어 흡착량이 감소한다고 보고하였다. 본 연구결과를 Smičiklas 등¹⁸⁾과 Rahman 등¹⁹⁾의 결과와 비교해 보면 pH에 따른 Sr과 Cs 이온 흡착거동은 거의 유사한 경향을 나타내었다.



3.4. 공존이온의 영향

실제 방사능 물질로 오염된 해수 중에는 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 등과 같은 다양한 종류의 양이온이 존재하므로 이들 이온이 공존하는 경우에 PS-zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착특성을 살펴보았다. 흡착실험은 1.5 mM 농도의 Sr 및 Cs 이온 용액과 1.5 mM 농도의 공존이온(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 이온) 용액을 혼합하여 제조된 다성분 혼합 용액을 사용하였다. Fig. 7은 실험결과로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량(q_e)과 분배계수(K_d)를 나타낸 것이다. 여기서 K_d는 금속 이온의 이동성 지표로서 용액에 존재하는 금속 이온 사이의 상호작용을 나타내는 것으로 K_d 값이 클수록 선택성이 높다는 것을 의미한다. Fig. 7에서 보듯이 Sr 이온에 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺이 존재하는 경우에 K_d 값은 Sr (0.32 g/L) > Ca²⁺ (0.17 g/L) > K⁺ (0.08 g/L) > Mg²⁺ (0.08 g/L) > Na⁺ (0.03 g/L) 순으로 높은 값을 보였으며, 각 이온의 흡착량은 Ca²⁺의 경우에는 6.12 mg/g (0.15 mmol/g), K⁺의 경우 3.40 mg/g (0.09 mmol/g), Mg²⁺의 경우 1.27 mg/g (0.05 mmol/g), Na⁺의 경우 1.08 mg/g (0.05 mmol/g)으로 K_d 값이 클수록 흡착량도 높았다. 또한, Cs 이온에 Na⁺, K⁺, Mg²⁺,

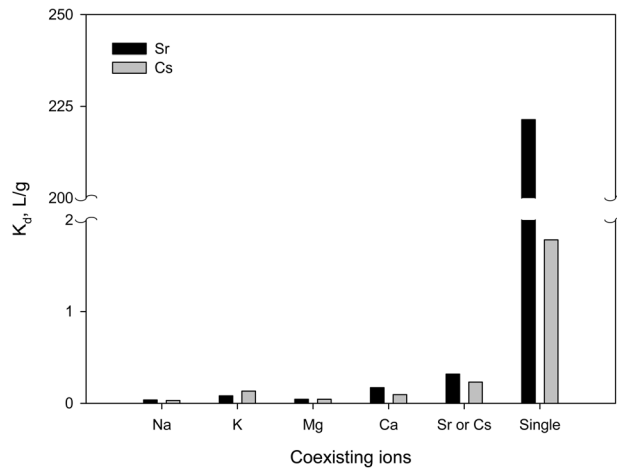
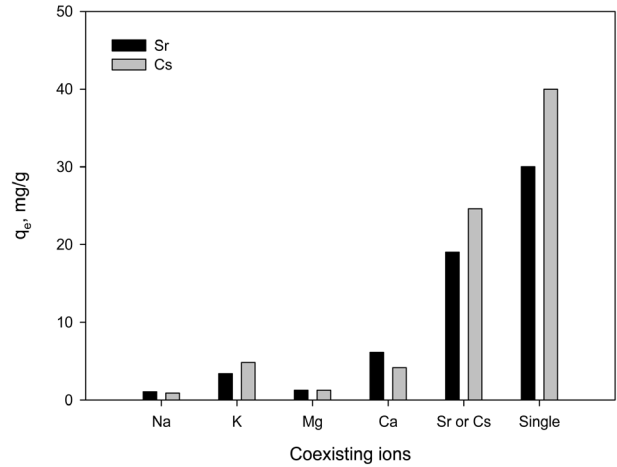


Fig. 7. Comparison of adsorption capacity and K_d for coexisting metal ions by PS-zeolite beads (PS-zeolite = 2 g/0.2 L, temperature = 20°C).

Ca²⁺이 존재하는 경우에 K_d 값은 Cs (0.23 g/L) > K⁺ (0.13 g/L) > Ca²⁺ (0.09 g/L) > Mg²⁺ (0.08 g/L) > Na⁺ (0.03 g/L) 순으로 높은 값을 보였으며, 각 이온의 흡착량은 K⁺의 경우 4.84 mg/g (0.12 mmol/g), Ca²⁺의 경우에는 4.15 mg/g (0.10 mmol/g), Mg²⁺의 경우 1.27 mg/g (0.05 mmol/g), Na⁺의 경우 0.92 mg/g (0.04 mmol/g)으로 K_d 값이 클수록 흡착량도 높았다. 그리고 Sr 이온과 Cs 이온이 단일로 존재시 K_d 값은 각각 221.36 L/g 및 1.78 L/g, 흡착량은 30 mg/g (0.34 mmol/g)에서 19 mg/g (0.22 mmol/g)으로 감소하였고, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 등이 공존하는 다성분 용액의 경우에는 K_d 값이 각각 0.32 g/L 및 0.23 g/L, 40 mg/g (0.30 mmol/g)에서 25 mg/g (0.19 mmol/g)으로 감소하였다. 이 결과는 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착이 공존 이온에 의해 저해를 받는 것을 의미하며, Sprynskyy 등²⁰⁾이 활석(talc)을 이용한 U 이온의 흡착에 대한 연구에서 공존이온(Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, 및 Zn)의 몰비가 1 : 1에서 1 : 10으로 증가할수록 U 이온의 흡착량은 35%에서 62%까지 감소하였다는 결과와 일치하였다. 그러나 타 이온이 공존하는 용액에서 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량은 타 이온의 경우보다 약 5배 이상 높은 흡착량을 보여

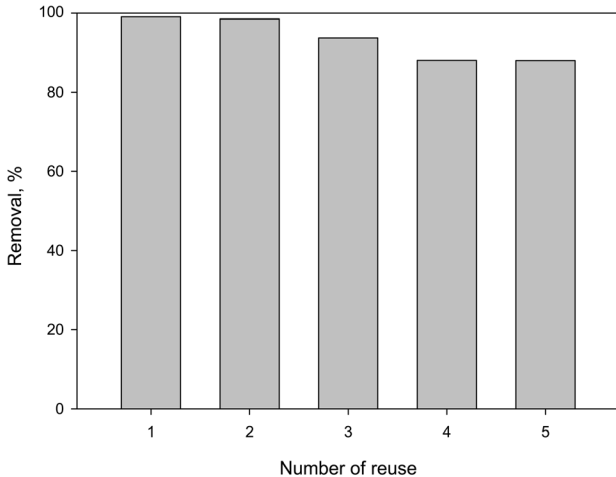


Fig. 8. Reusability of PS-zeolite beads (PS-zeolite = 2 g/0.2 L, initial concentration = 100 mg/L, temperature = 20°C).

타 이온이 공존하는 경우에도 PS-zeolite 비드는 Sr 이온과 Cs 이온에 대한 선택성이 높다는 것을 말해준다.

3.5. 재사용

PS-zeolite 비드의 재사용 가능성을 알아보기 위해 Sr 이온의 농도가 100 mg/L인 조건에서 흡착 실험을 완료한 후, 1 M NaCl로 탈착시킨 다음에 PS-zeolite 비드를 재사용하는 실험을 5차례 반복하여 수행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 비드를 재사용함에 따라 제거율은 다소 감소하였으나 5회 재사용하는 경우에도 약 90% 이상의 제거율을 보였으며, 5차례 반복하여 사용하는 과정에서 PS-zeolite 비드 내의 제올라이트 A의 탈리나 유출이 관찰되지 않았으며, PS-zeolite 비드는 형태나 구조상의 손상이 발생하지 않으므로 반복 재사용이 가능한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 제올라이트 A를 고분자 polysulfone (PS)에 고정화한 PS-zeolite 비드를 합성하였으며, FT-IR과 TGA 분석을 통해 PS-zeolite 비드 내에 제올라이트 A가 효과적으로 고정화된 것을 확인하였다. 합성한 PS-zeolite 비드의 SEM 사진을 통해 비드는 2 mm인 구형이며, 비드의 내부에는 다공성 구조를 가지는 것으로 보였다. 또한, PS-zeolite 비드의 최적 합성조건은 PS 함량은 1.25 g, 제올라이트 A의 함량은 2 g이었다. 제조한 PS-zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착시 최적 pH는 4~10 범위이었다. PS-zeolite 비드는 Sr 이온과 Cs 이온이 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺ 이온과 공존하는 경우에도 Sr 이온과 Cs 이온에 대한 높은 선택성을 보였다. 합성한 PS-zeolite 비드는 흡착-탈착과정을 5회 반복하여도 90% 이상의 제거율을 보였으며, 비드가 손상되거나 제올라이트 A가 탈리되지 않았다. 따라서 제조한 PS-zeolite

비드는 수중의 Sr 이온과 Cs 이온의 제거에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

KSEE

References

- Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z. and Yang, Y., "Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies," *Water Res.*, **47**(7), 2563~2571(2013).
- Bortun, A. I., Bortun, L. N. and Clearfield, A., "Evaluation of synthetic inorganic ion exchangers for cesium and strontium removal from contaminated groundwater and wastewater," *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**(5), 909~929(1997).
- Inan, S., Tel, H. and Altas, Y., "Sorptions studies of strontium on hydrous zirconium dioxide," *J. Radio. Nucl. Chem.*, **267**(3), 615~621(2006).
- Chegrouche, S., Mellah, A. and Barkat, M., "Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies," *Desalination*, **235**(1-3), 306~318(2009).
- Sinha, P. K., Panicker, P. K., Amalraj, R. V. and Krishnasamy, V., "Treatment of radioactive liquid waste containing caesium by indigenously available synthetic zeolites: A comparative study," *Waste Manage.*, **15**(2), 149~157(1995).
- Lee, C. H., Park, J. M. and Lee, M. G., "Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A : Adsorption isotherm and kinetics," *J. Environ. Sci. Intern.*, **24**(2), 151~162(2015).
- Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A. and Irvani, M., "Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies," *J. Colloid Interface Sci.*, **393**, 445~451(2013).
- Li, P. and Handan, T. F., "Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by β-zeolite," *Micro. Mesop. Mater.*, **98**(1), 94~101(2007).
- Dogan, H., "Preparation and characterization of calcium alginate-based composite adsorbents for the removal of Cd, Hg, and Pb ions from aqueous solution," *Toxicol. Environ. Chem.*, **94**(3), 482~499(2012).
- Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B. and Liu, J., "In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution," *Carbohydr. Polym.*, **107**, 103~109(2014).
- Mao, M., Zongbin L., Ting, W., Binyu, Y., Xian, W., Kai-guang, Y. and Changsheng, Z., "Polysulfone Activated Carbon Hybrid Particles for the Removal of BPA," *Sep. Sci. Technol.*, **41**(3), 515~529(2006).
- Ma, X., Li, Y., Li, X., Yang, L. and Wang, X., "Preparation of novel polysulfone capsules containing zirconium phosphate and their properties for Pb²⁺ removal from aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, **188**(1), 296~303(2011).

13. Ozcan, S., Tor, A. and Aydin, M. E., "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent," *Desalination*, **259**, 179~186(2010).
14. Jeon, J. W. and Lee, M. G., "Adsorption characteristics of fluoride ions by PSf-Al(OH)₃ beads immobilized Al(OH)₃ with polysulfone," *Clean Technol.*, **20**(1), 51~56(2014).
15. Faghihian, H., Irvani, M., Moayed, M. and Ghannadi-Maragheh, M., "Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies," *Chem. Eng. J.*, **222**, 41~48(2013).
16. Melo, C. R., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Angioletto, E., Melo, A. R., Bernardin, A. M., da Rocha, M., R. and Da Silva, L., "Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic," *Mater. Sci. Eng. B*, **177**(4), 345~349(2012).
17. Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M. and Trari, M., "Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.*, **173**(1), 637~646(2010).
18. Smičiklas, I., Dimović, S. and Plečaš, I., "Removal of Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite," *Appl. Clay Sci.*, **35**(1), 139~144(2007).
19. Rahman, R. O. A., Ibrahim, H. A., Hanafy, M. and Monem, N. M. A., "Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility," *Chem. Eng. J.*, **157**(1), 100~112(2010).
20. Sprynskyy, M., Kowalkowski, T., Tutu, H., Cukrowska, E. M. and Buszewski, B., "Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, **171**(3), 1185~1193(2011).