석탄 비산재로 합성한 Na-A형 제올라이트에 의한 구리와 아연 이온의 동역학적 흡착 특성

이 창 한*

부산가톨릭대학교 환경행정학과

(2011년 10월 6일 접수; 2011년 10월 27일 수정; 2011년 12월 6일 채택)

Adsorption Kinetics of Copper and Zinc Ion with Na-A Zeolite Synthesized by Coal Fly Ash

Chang-Han Lee*

Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

(Manuscript received 6 October, 2011; revised 27 October, 2011; accepted 6 December, 2011)

Abstract

The adsorption performance of copper and zinc ions(Cu^{2+} and Zn^{2+}) in aqueous solution was investigated by an adsorption process on reagent grade Na-A zeolite(Z-WK) and Na-A zeolite (Z-C1) prepared from coal fly ash. Z-C1 was synthesized by a fusion method with coal fly ash from a thermal power plant. Batch adsorption experiment with Z-C1 was employed to study the kinetics and equilibrium parameters such as initial metal ions concentration and adsorption time of the solution on the adsorption process. Adsorption rate of metal ions occurred rapidly and adsorption equilibrium reached at less than 120 minutes. The kinetics data of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions were well fitted by a pseudo-second-order kinetics model more than a pseudo-first-order kinetics model. The equilibrium data were well fitted by a Langmuir model and this result showed Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption on Z-C1 would be occupied by a monolayer adsorption. The maximum adsorption capacity(q_{max}) by the Langmuir model was determined as Cu^{2+} 99.8 mg/g and Zn^{2+} 108.3 mg/g, respectively. It appeared that the synthetic zeolite, Z-C1, has potential application as absorbents in metal ion recovery and mining wastewater.

Key Words : Fly ash, Zeolite, Copper, Zinc, Adsorption, Kinetics, Isotherm

1. 서 론

최근 산업의 발달로 인하여 에너지 소비가 급격히 증가하게 되고, 이러한 에너지 수요에 대한 에너지원으로 화력 발전 및 원자력 에너지가 많이 이용되고 있다. 화력 발전은 원료인 석탄을 연소하는 과정에서 다

량의 비산재가 발생한다. 비산재의 주성분은 SiO_2 와 Al_2O_3 으로서 주요 성분의 60%이상을 차지하고 있으며, Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 등 유용한 금속 화합물과 미연 탄소분을 다량 포함하고 있다. 현재 국내의 비산재는 시멘트, 콘크리트 혼화제, 토양안정제, 2차 제품(벽돌, 인터록킹 블록 등), 인공경량골재 등으로 재활용되지만, 대부분 매립에 의해 처리되고 있는 실정이다. Ahmaruzzaman(2010)와 Hui 등(2005)의 연구에 의하면 비산재의 주성분인 SiO_2 와 Al_2O_3 등의 물질을 제올라이트와 같은 구조로 바꾸어 주면 흡착능

*Corresponding author : Chang-Han Lee, Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
Phone: +82-51-510-0624
E-mail: chlee@cup.ac.kr

이 향상되어 흡착제로서의 기능을 할 수 있다고 보고한 바 있다.

전 세계 연간 제올라이트 사용량은 매년 증가하고 있다. 합성 제올라이트는 흡착능력이 우수함에도 불구하고, 고가이기 때문에 일반적으로 대량소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있는 실정이다. 지금까지 합성 제올라이트는 고순도 물질을 원료로 사용하여 다양한 종류와 성능의 제올라이트를 제조해 왔으나 최근 다양한 연구에서 화력발전소의 비산재를 이용하여 제올라이트를 합성한 결과가 보고되고 있다 (Wang 등, 2006; Wang과 Wu, 2006).

Hui 등(2005)은 석탄계 비산재로부터 합성된 제올라이트를 이용하여 Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 이온 제거 및 선택적 흡착/회수 성능을 비교하였으며, Apiratikul와 Pavasant(2008)는 합성 제올라이트를 이용한 Cu^{2+} 와 Pb^{2+} 의 흡착속도 및 등온흡착량을 평가하였다. Wang과 Wu(2006)는 제올라이트와 유사한 구조를 가지는 카올린, 실리카, 비산재 등의 다공성 무기물질을 이용하여 흡착성능을 평가하고 경제성을 비교하였으며, 각 흡착제의 흡착 특성은 중금속 종류, 흡착제 구조 및 표면의 물리·화학적 특성에 영향을 받는다고 하였다. 흡착제는 석탄계 합성 제올라이트 (Nascimento 등, 2009), 및 비산재(Hsu 등, 2008) 등을 다양하게 사용하고 있으며, 흡착 특성은 중금속 종류, 제올라이트 구조 및 표면특성에 따라 물리·화학적 상호관계에 영향을 받는다고 하였다.

본 연구는 석탄계 비산재로 합성한 제올라이트를 사용하여 광산 침출수, 화학·금속·무기재료공업 폐수 등에 다량 포함되어 있는 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온을 제거 및 회수에 대한 가능성을 평가하였다. Cu와 Zn 이온의 흡착 또는 이온교환 특성을 정량적으로 비교하기 위하여 Lagergren 1차 및 2차 흡착속도식과 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식을 사용하였고, 각 모델식의 상수 및 상관계수를 산정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제와 중금속

본 연구에 사용된 흡착제는 시약급 제올라이트 4A(Z-WK)와 석탄보일러(울산지역에 소재하는 H사)

의 전기집진기에서 발생하는 비산재로 합성한 제올라이트(Z-C1)를 이용하였다. Z-C1의 합성은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 비산재에 Al_2O_3 첨가하여 Si/Al의 몰비를 1 : 1.5로 조절하고, 이 시료와 Na_2CO_3 을 1 : 1.2로 혼합하여 800 °C에서 1 시간동안 용융시킨 후 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제조하였다. 흡착실험을 위해 탈이온수로 세척하고 105 °C에서 2 시간 건조한 후 사용하였다.

Fig. 1. Synthesizing procedure of Z-C1 by coal fly ash.

중금속의 표준용액은 시약급의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 중금속 표준원액 농도를 200 mg/L로 제조하여 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. 흡착실험

흡착시간의 영향은 250 mL의 삼각플라스크에서 초기 Cu^{2+} , Zn^{2+} 농도와 흡착제(Z-C1) 농도를 각각 50, 100, 200 mg/L과 0.5 g/L로 하고, 30 °C의 수욕조에서 교반속도를 130 rpm으로 하여 5 ~ 120 분 동안 수행하였다. 흡착시간에 따른 흡착량은 5 ~ 60 분간격으로 20 mL의 시료를 취해서 2000 rpm에서 10 분간 원

심분리시켜, 상등액을 채취한 후 적절한 농도로 희석하여 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer)로 분석하였다.

Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 에 대한 흡착등온 실험은 흡착제(Z-C1)의 농도와 온도를 0.5 g/L, 30 °C로 고정하고 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 용액의 농도를 10, 25, 50, 100, 200 mg/L로 조절하면서 수행하였다.

흡착제의 종류에 따른 흡착량 계산은 $q = V(C_i - C_f)/M$ 으로 하였다. 여기서 q는 흡착제 단위질량당 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 흡착량(mg Cu^{2+} , Zn^{2+} ion/g absorbent), V는 Cu와 Zn 용액의 부피(mL), C_i 는 초기 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 농도(mg/L), C_f 는 잔류 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 농도(mg/L), M은 흡착제 주입량(g)이다.

2.3. 분석 방법

Z-WK와 Z-C1의 구성성분과 구조는 X선 회절장치(XRD : D8 Advance, Bruker AXS)와 X선 형광분석장치(XRF : PHILIPS PW2400)를 이용하였으며, 제올라이트의 형태는 전자주사현미경(SEM : Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다.

XRF 시편은 105 °C에서 28 시간 정도 건조한 시료에 바인더를 넣어 pellet을 제작하였다. XRF의 분석조건은 가속전압과 전류를 각각 50 kV와 600 μA 로 설정하고, 분석시간을 200 s로 하였다.

제올라이트 구조는 XRD의 X선 회절 패턴을 통해 분석하였다. XRD의 분석조건은 Cu K α ray 광원($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40kV와 40mA로 설정하였고, 분말형태의 시료를 주입하여 2 θ 를 5 °에서 50 °까지 0.02 ° step(3 s/step)으로 하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비산재를 이용한 제올라이트(Z-C1) 합성

Fig. 2는 Z-WK, Z-C1, 및 비산재를 SEM으로 관찰한 것으로서 비산재로부터 Z-C1은 구조상 정방형을 나타내고 있으나 Z-WK에 비하여 결정성은 낮게 확인되었다. Fig. 3은 Z-C1과 Z-WK의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. Treacy와 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 2 θ 값인 27.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18에서 Z-WK와 Z-C1은 XRD 피크를 나타내었으며, Z-WK에 비해 피크의 높이는 상대적으로 낮았지만 Na-A형 제올라이트의 특성을 나타내는 2 θ 의 위치에서 XRD 피크를 확인할 수 있었다.

Fig. 3. XRD patterns of the Z-WK and the Z-C1.(A - Na-A zeolite; C - Calcite(CaO)).

Fig. 2. SEM images of a (a) coal fly ash and synthetic zeolites(b) Z-C1 and (c) Z-WK).

Z-WK, Z-C1, 및 비산재에 대한 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 석탄을 연소한 후 집진하는 과정에서 SO_3 의 제거를 위해 다량의 CaO 가 주입되어 합성된 Z-C1에서 CaO 함량이 높게 나타났으며, Z-C1의 XRD 피크에서 CaO 로부터 유래한 Calcite 피크도 확인할 수 있었다. 분석된 Z-WK의 피크 높이에 대한 Z-C1의 피크 높이를 기준으로 결정화도를 산정하였다. Z-C1의 결정화도와 Si/Al 비는 각각 54 % (Z-WK 기준)와 1.51이었다. 흡착제의 비표면적은 Z-C1이 $48.12 \text{ m}^2/\text{g}$ 와 Z-WK가 $20.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

Table 1. Characterization of the coal fly ash(F-C1), the synthesized zeolite 4A(Z-C1) and the commercial zeolite 4A(Z-WK)

Composition (wt%)	Fly ash		Zeolite 4A	
	F-C1	Z-C1	Z-WK	
SiO_2	44.49	35.61	47.32	
Al_2O_3	15.80	20.07	34.87	
Na_2O	0.70	12.89	17.66	
CaO	20.86	21.39	0.07	
SO_3	6.64	6.18	0.03	
Fe_2O_3	6.78	1.06	0.03	
MgO	0.18	1.14	-	
TiO_2	0.58	0.44	-	
etc.	3.95	1.22	0.02	
total	99.99	100.00	100.00	
Si/Al mole ratio	2.39	1.51	1.15	
*Crystallinity(%)	Not available	54%	100%	
BET surface area (m^2/g)	25.22	48.12	20.25	

$$* \text{Crystallinity}(\%) = \frac{\sum \text{Intensity of XRD peak of product}}{\sum \text{Intensity of XRD peak of standard}} \times 100$$

3.2. Z-WK와 Z-C1의 Cu와 Zn 흡착 특성

Fig. 4는 Z-WK와 Z-C1을 이용하여 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착량은 100 mg/L 의 표준용액에 0.5 g/L 의 Z-WK와 Z-C1을 각각 주입하여 30°C 에서 2 시간 동안 흡착시킨 후 비교하였다. Cu^{2+} 흡착량은 Z-WK와 Z-C1이 각각 96.6 mg/g 과 67.6 mg/g 으로 나타났으며, Zn^{2+} 흡착량은 Z-WK와 Z-C1이 각각 182.0 mg/g 과 106.6 mg/g 으

로 나타났다. Z-C1이 Z-WK에 비해 Cu와 Zn의 흡착량이 낮게 나타난 것은 비산재를 재이용하여 제조한 Z-C1이 결정화도가 Z-WK에 비해 낮아 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 를 선택적으로 흡착할 수 있는 성능이 낮은 것으로 사료되었으며, 숙성 및 결정화 조건을 조절하여 제조한 비표면적이 $60.3 \sim 64.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위의 Na-A형 제올라이트를 이용하여 수중의 Ca^{2+} 이온을 제거한 Hui와 Chao(2006)의 연구결과에서 결정화도가 $54.0 \sim 58.6$ 인 경우 보다 $78.7 \sim 94.9$ 인 경우에서 Ca^{2+} 이온의 흡착량이 높아진다고 하였다. 하지만 Z-C1은 시약급 제올라이트인 Z-WK에 대한 80%정도의 흡착용량을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4. Adsorption capacity of Cu and Zn on adsorbents. $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.05$

3.3. Cu와 Zn의 흡착속도

Fig. 5와 Fig. 6은 흡착시간에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착량(q)을 나타낸 것이다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 초기농도는 $50, 100, 200 \text{ mg/L}$ 로 하였으며, 흡착제인 Z-C1은 0.5 g/L 로 일정하게 첨가하였다. 흡착시간에 따른 Cu^{2+} 의 흡착량은 초기 농도에 따라 약간의 차이는 있었지만 약 120분에서 흡착평형에 도달하였다. Zn^{2+} 의 경우 흡착시간이 약 150 분에서 흡착평형에 도달하였다. 흡착시간에 따른 흡착량은 Zn^{2+} 의 경우 $50 \sim 200 \text{ mg/L}$ 의 농도 범위에서 초기농도가 높아질수록 흡착평형에 도달하는 시간은 길어지는 경향을 보였다.

Fig. 5. Effect of contact time on uptake capacity of Cu by Z-C1. Lines represent fitting using pseudo 2nd order equation model.

Fig. 6. Effect of contact time on uptake capacity of Zn by Z-C1. Lines represent fitting using pseudo 2nd order equation model.

흡착평형에 도달한 시간에서 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착량은 각각 66.6, 98.4, 99.4 mg/g 그리고 50.4, 96.0, 107.6 mg/L이었다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착속도를 파악하기 위하여 Fig. 5와 Fig. 6의 실험자료를 Lagergren의 유사 1차와 2차 흡착속도식을 이용하여 흡착속도를 예측하였다.

유사 1차 반응식은 시간에 따른 Cu와 Zn의 흡착량(q)과 평형흡착량(q_e)을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_e - q) \quad (1)$$

경계조건을 $t=0$ 에서 $t=t$, $q=0$ 에서 $q=q$ 로 하여 적분하면 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (2)$$

여기에서 q 와 $k_{1,ad}$ 는 흡착시간, t 에 따른 흡착량과 1차 반응속도상수이다. 식(2)에 제시된 모델의 $\log(q_e - q)$ 와 t 의 관계로부터 $k_{1,ad}$ 를 구하였다. 식(2)에 적용을 위한 평형흡착농도, q_e 는 실험에서 도출된 평형상태의 흡착량을 기준으로 하였다. 또한, 유사 2차 반응속도식은 q 와 t 의 관계로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q)^2 \quad (3)$$

1차 반응과 동일한 경계조건에서 적분하면 식(3)은 식(4)과 같이 된다.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

동역학적 모델이 2차 반응이라면 식(4)에 t/q 와 t 의 관계로부터 q_e 와 $k_{2,ad}$ 를 구할 수 있다.

식(2)의 $\log(q_e - q)$ 대 t 의 관계로부터 기울기와 절편을 구하여 유사 1차 반응의 속도상수, $k_{1,ad}$ 와 이론 흡착량, $q_{e,cal}$ 값을 결정하였고, 식(4)를 이용하여 t/q 대 t 의 관계로부터 기울기와 절편으로 유사 2차 반응의 속도상수 $k_{2,ad}$ 와 이론 흡착량, $q_{e,cal}$ 값을 결정하였다. Lagergren의 유사 1차와 2차 흡착속도식에 의해 계산된 흡착 속도상수($k_{1,ad}$ 와 $k_{2,ad}$) 및 이론 흡착량($q_{e,cal}$)을 Table 2와 3에 나타내었다. 초기농도 50 mg/L에서 Cu와 Zn 흡착속도는 유사 1차와 2차 흡착속도식에서 상관계수(r^2)가 각각 0.9695와 0.9924 그리고 0.9919와 0.9971이었다. 초기농도 100 mg/L에서도 유사 1차와 2차 흡착속도식에서 상관계수(r^2)가

각각 0.9557과 0.8625 그리고 0.9949와 0.9965를 나타내었으며, 초기농도 200 mg/L에서도 유사한 경향을 보였다. 이 결과로부터 Z-C1을 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착시 유사 1차 반응보다는 유사 2차 반응에 의해 흡착속도를 더 정확하게 예측할 수 있었다. Apiratikul와 Pavasant(2008)는 석탄계 비산재로 합성한 제올라이트를 이용한 Cu^{2+} 의 흡착 실험에서 초기농도를 63.56 mg/L로 하여 흡착시간이 60 분에서 흡착량이 20.84 mg/g으로서 흡착평형에 도달하였고, 흡착속도는 유사 1차 보다는 유사 2차 반응식에 의해 더 잘 예측될 수 있다고 보고한 바 있다. 실제 흡착량($q_{e, \text{exp}}$)과 이론 흡착량($q_{e, \text{cal}}$)을 비교한 결과는 초기농도가 100 mg/L에서 유사 1차 반응식에 의해 도출된 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 $q_{e, \text{cal}}$ 이 각각 78.7 mg/g과 73.4 mg/g의 결과에 비해 유사 2차 반응식에 의해 도출된 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 $q_{e, \text{cal}}$ 이 각각 110.7 mg/g과 114.9 mg/g으로서 실제 흡착량($q_{e, \text{exp}}$)인 102.0 mg/g와 108.8 mg/g에 근접하는 결과를 나타내었다.

3.4 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 등온 흡착량

금속이온의 등온흡착은 흡착제를 이용한 금속이온의 제거공정에서 흡착제 주입량의 결정, 공정설계 및 운전최적화를 위한 중요한 요소이다. 흡착평형은 금속이온의 농도와 흡착제 양의 관계로부터 흡착량(capacity) 및 친화도(affinity)를 알 수 있다. 본 실험에

서는 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 흡착의 기초설계인자를 도출하기 위하여 단층흡착현상을 설명한 Langmuir 흡착등온식과 다층흡착의 설명한 Freundlich의 흡착등온식을 사용하여 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 농도와 합성 제올라이트 양의 관계로부터 예측하였다(전, 1995).

Langmuir 흡착등온식은 흡착되는 물질이 일정한 흡착점에 단층흡착된다는 가정에서 도출된 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

C_e/q_e 와 C_e 의 관계식으로 나타내면 식(5)는 식(6)과 같이 된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}} b} + \frac{1}{q_{\text{max}}} C_e \quad (6)$$

여기서 q_{max} 와 b 는 각각 최대흡착량과 흡착에너지 나타내는 Langmuir 상수이다.

Freundlich 흡착등온모델은 다양한 흡착점과 다층흡착을 가정하고 있으며, 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Table 2. Kinetic constants for Cu on Z-C1

C_i	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$k_{1, \text{ad}}$ (1/min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	r^2	$k_{2, \text{ad}} \times 10^{-3}$ (g/mg/min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	r^2
50	66.6	0.200	60.10	0.9695	0.0033	81.736	0.9919
100	102.00	0.017	78.17	0.9557	0.0004	110.70	0.9949
200	111.20	0.030	43.54	0.8917	0.0024	113.06	0.9997

Table 3. Kinetic constants for Zn on Z-C1

C_i	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$k_{1, \text{ad}}$ (1/min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	r^2	$k_{2, \text{ad}} \times 10^{-3}$ (g/mg/min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	r^2
50	91.60	0.063	90.14	0.9924	0.0012	84.00	0.9971
100	108.80	0.017	73.40	0.8625	0.0005	114.94	0.9965
200	108.20	0.026	75.40	0.9287	0.0007	115.07	0.9969

$\ln q_e$ 와 $\ln C_e$ 의 관계식으로 나타내면 식(7)는 식(8)과 같이 된다.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

여기에서 K_F 와 $1/n$ 은 흡착량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다.

흡착등온 실험은 Cu와 Zn의 농도를 흡착제의 농도를 각각 0.5 g/L로 일정하게 하고 흡착평형시간(t)을 2시간으로 한 상태에서 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온 농도를 변화시켰다. Fig. 7과 Fig. 8는 Z-C1의 Cu와 Zn 흡착에서 평형농도(C_e)와 평형흡착량(q_e)의 관계를 Langmuir와 Freundlich의 흡착등온식에 의한 예측결과와 비교하여 나타내었으며, Table 2는 Langmuir와 Freundlich

Fig. 7. Model fitting of Langmuir and Freundlich equations for Cu adsorption by Z-C1.

Fig. 8. Model fitting of Langmuir and Freundlich equations for Zn adsorption by Z-C1.

식에 의한 $q_{\max}$, b , K_F , $1/n$, 및 r^2 를 나타내었다. Z-C1을 이용한 Cu와 Zn의 흡착에서 평형농도(C_e)와 평형흡착량(q_e)의 상관관계수(r^2)는 0.6612와 0.6355인 Freundlich 식 보다는 0.9999와 0.9984인 Langmuir 식에서 더 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 Z-C1의 흡착은 다층흡착보다는 단층흡착에 가까운 거동을 보이며, Freundlich 식 보다는 Langmuir 식에서 더 잘 묘사될 수 있었다. Langmuir 식에 의한 Z-C1의 최대흡착량은 Zn의 $q_{\max}$ 가 108.3 mg/g에 비해 Cu^{2+} 의 $q_{\max}$ 가 99.8 mg/g로서 낮았다. Hui 등(2005)은 합성 제올라이트를 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착실험에서 Langmuir 식에 의한 등온흡착량이 각각 50.45와 30.80 mg/g이라고 하였으며, Zn에 비해 Cu^{2+} 가 등온흡착량에 높게 나타난 것은 Na-A 제올라이트의 유효공극이 4 Å로서 수화된 Cu^{2+} 의 이온반경이 4.19 Å으로 4.30 Å인 Zn^{2+} 에 비해 상대적으로 작아 등온흡착량이 높아졌다고 보고한 바 있다. Motsi 등(2009)은 천연 제올라이트를 이용하여 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착 실험에서 0.2 ~ 2.0 mg/L의 저농도 범위에서 20분 이내에 흡착평형에 도달하였지만, 흡착평형상태에서 최대흡착량은 0.54 mg/g이었다고 보고한 바 있다.

Fig. 9와 Fig. 10은 Z-C1의 Cu와 Zn 흡착량과 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 의해 예측된 결과를 비교한 것이다. Table 4는 Langmuir와 Freundlich 식에 의해 $q_{\max}$, b , K_F , 및 $1/n$ 을 계산하여 나타내었고, Cu와 Zn 흡착량의 실제 흡착량($q_{e,i,\text{exp}}$)와 이론 흡착량($q_{e,i,\text{cal}}$)을 이용하여 식 (9)에 의해 평균 에러율(ϵ)을 계산하였다.

$$\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^N |(q_{e,i,\text{exp}} - q_{e,i,\text{cal}})/q_{e,i,\text{exp}}|}{N} \times 100 \quad (9)$$

여기에서 $q_{e,i,\text{exp}}$ 와 $q_{e,i,\text{cal}}$ 는 각각 실제 흡착량과 이론 흡착량을 나타내며, N은 실험자료의 수를 나타낸다.

Table 4에 나타난 것과 같이 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 평균 에러율(ϵ)은 Freundlich 식에서 각각 17.60과 19.13 %

Fig. 9. Comparison of the experimental, $q_{e,exp}$ values with the theoretical, $q_{e,cal}$ values obtained from the Langmuir and Freundlich equations for Cu adsorption by Z-C1.

Fig. 10. Comparison of the experimental, $q_{e,exp}$ values with the theoretical, $q_{e,cal}$ values obtained from the Langmuir and Freundlich equations for Zn adsorption by Z-C1.

에 비해 Langmuir 식에서 각각 5.73과 10.80 %로 실제 흡착량과 이론흡착량이 더 근접한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 Z-C1을 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착 현상은 다층흡착의 가정을 가지는 Freundlich 식 보다는 단층흡착 현상을 나타내는 Langmuir 식에 의해 더 잘 예측됨을 알 수 있었다. Qiu와 Zheng(2009)

는 석탄재로부터 합성된 제올라이트를 이용한 중금속의 흡착에서 흡착현상은 제올라이트 구조의 SiO_2 의 흡착점에서 표면반응 및 이온교환에 의해 진행되기 때문에 Freundlich 보다는 Langmuir 흡착식에 의해 잘 묘사될 수 있다고 하였다.

4. 결론

본 연구는 석탄계 비산재로 합성한 제올라이트를 사용하여 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온을 제거 및 회수에 대한 가능성을 평가하였다. 흡착속도와 흡착등온량은 Lagergren 1차 및 2차 흡착속도식과 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식을 사용하여 각 모델식의 상수값 및 상관계수를 산정하였다.

Z-C1은 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 θ 에서 XRD 피크를 나타내었으며, Z-WK에 비해 피크의 높이는 상대적으로 낮았지만 Na-A형 제올라이트($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27.4\text{H}_2\text{O}$) 특성을 나타내는 XRD 피크를 확인할 수 있었다.

Z-C1이 Z-WK에 비해 Cu^{2+} (67.6 mg/g)와 Zn^{2+} (106.6 mg/g)의 흡착량이 낮게 나타났지만, Z-WK에 대한 80%정도의 흡착용량을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착속도는 100 mg/L의 조건에서 유사 1차와 2차 흡착속도식의 상관계수(r^2)가 각각 0.9557과 0.8625 그리고 0.9949와 0.9965를 나타내었으며, Z-C1을 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착시 흡착속도는 유사 1차 반응보다는 유사 2차 반응에 의해 흡착속도를 더 정확하게 예측할 수 있었다.

Z-C1을 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착에서 평형농도(C_e)와 평형흡착량(q_e)의 상관계수(r^2)는 0.6612와 0.6355인 Freundlich 식 보다는 0.9999와 0.9984인 Langmuir 식에서 더 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 Z-C1의 흡착은 다층흡착보다는 단층흡착에 가까

Table 4. Equilibrium constants for Cu and Zn by Z-C1

Ion	Langmuir					Freundlich		
	$q_{max}(\text{mg/g})$	b	r^2	ϵ	$1/n$	K_F	r^2	ϵ
Cu	99.75	1.68	0.9999	5.73	0.17	50.48	0.6612	17.60
Zn	108.28	0.46	0.9984	10.80	0.03	87.82	0.6355	19.13

운 거동을 보였다. Langmuir 식에 의한 Z-C1의 최대 흡착량은 Zn의 $q_{\max}$ 가 108.3 mg/g에 비해 Cu^{2+} 의 $q_{\max}$ 가 99.8 mg/g으로 나타났다.

본 연구에서 사용된 Z-C1은 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착 또는 이온교환에 의한 회수에 있어 시약급 합성 제올라이트(Z-WK)에 대해 80%정도의 흡착용량을 나타내어 광산 또는 금속이온을 취급하는 공정의 흡착제로서 사용가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2010년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 과제이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 전학제, 1995, 촉매개론, 3판, 한림원, 14-42.
- Ahmaruzzaman, M., 2010, A review on the utilization of fly ash, Prog. in Ener. and Com. Sci., 36(3), 327-363.
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, Chem. Eng. J., 144(2), 245-258.
- Hsu, T. C., Yu, C. C., Yeh, C. M., 2008, Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes, Fuel, 87(7), 1355-1359.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, J. of Hazar. Mat., 127(1-3), 89-101.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., 2006, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, J. of Hazar. Mat., 137(1), 401-409.
- Nascimento, M., Soares, P. S. M, Souza, V. P, 2009, Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method, Fuel, 88(9), 1714-1719.
- Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J. H., 2009, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, Int. J. Minr. Pro., 92(1-2), 42-48.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash, Chem. Eng. J., 145(3), 483-488.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites 4 edition, ELSEVIER, 214-217.
- Wang, S., Soudi, M., Li, L., Zhub, Z. H., 2006, Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater, J. of Hazar. Mat., 133(1-3), 243-251.
- Wang, S., Wu, H., 2006, Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, J. of Hazar. Mat., 136(3), 482-501.