ORIGINAL ARTICLE

양이온 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} 형태로 개질한 제올라이트에 의한 리튬 이온의 흡착 특성

박정민 · 감상규¹⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Adsorption Characteristics of Lithium Ion by Zeolite Modified in K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Al^{3+} Forms

Jeong-Min Park, Sang-Kyu Kam¹⁾, Min-Gyu Lee

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The adsorption of lithium ion onto zeolite was investigated depending on contact time, initial concentration, cation forms, pH, and adsorption isotherms by employing batch adsorption experiment. The zeolite was converted into different forms such as K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Al^{3+} . The zeolite had the higher adsorption capacity of lithium ion in K^+ form followed by Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} forms, which was in accordance with their electronegativities. The lithium ion adsorption was explained using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms and kinetic models. Adsorption rate of lithium ion by zeolite modified in K^+ form was controlled by pseudo-second-order and particle diffusion kinetic models. The maximum adsorption capacity obtained from Langmuir isotherm was 17.0 mg/g for zeolite modified in K^+ form. The solution pH influenced significantly the lithium ions adsorption capacity and best results were obtained at pH 5-10.

Key words : Lithium ion, Zeolite, Adsorption, Cation

1. 서 론

리튬은 지구상에 존재하는 금속 중 가장 가볍고 밀도가 낮은 물질로써 노트북, 휴대폰, 캠코더와 같은 전자제품 등의 산업에 사용되고 있다. 이와 같이 리튬의 수요는 빠르게 증가하고 있지만, 전 세계적으로 리튬의 육상 매장량은 410만 톤에 불과하다. 반면에 해수 중에 존재하는 리튬의 양은 2,400억 톤으로 육상 매장량의 약 6만 배(Kaneko와 Takahashi, 1990)에 달하는

엄청난 양으로 알려져 있다.

일반적으로 수중에 존재하는 금속 이온의 회수 및 제거방법으로는 공침법(Naghash와 Lee, 2000), 용매추출(Bunus 등, 1978), 흡착법(Chitrakar 등, 2000) 등이 사용되고 있다. 금속 이온의 회수 및 제거를 위한 공침법과 용매추출법은 대부분이 전처리 공정이 필요하며, 일반적으로 2차 오염 물질을 발생시키는 문제를 가지고 있다(Kam 등, 2011). 그에 반하여 흡착법은 타 공정에 비해 낮은 비용과 조작이 간편한 것으로 알려

Received 9 May, 2013; Revised 19 June, 2013;

Accepted 1 July, 2013

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.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.

저 있으며, 흡착공정의 흡착제로는 활성탄, 이온교환수지, 제올라이트 등이 사용되고 있다. 이 중 제올라이트는 결정성 규산 알루미늄으로써, 결정체의 골조 내에서는 매우 잘 발달된 channel과 동공(cage)들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공 내에는 이온 교환 가능한 알칼리 및 알칼리 토금속의 양이온이 점유하고 있는 것으로 알려져 있다(Kam 등, 1999).

많은 연구자들이 수중의 금속이온을 제거하는데 제올라이트를 흡착제로 사용하고 있다. Peric 등(2004)은 천연 제올라이트를 흡착제로 이용하여 아연, 구리 그리고 납을 제거하는 연구를 수행하였으며, Kocaoba 등(2007)은 천연 제올라이트를 흡착제로 이용하여 카드뮴, 구리, 니켈을 제거하는 연구를 수행하였다. Erdem 등(2004)은 천연 제올라이트를 흡착제로 이용하여 코발트, 구리, 아연, 망간을 제거하는 연구를 수행하였다. 본 연구자들(Kam 등, 2003)은 황토로부터 합성한 제올라이트를 이용해 수중의 카드뮴과 구리의 흡착특성을 연구하였다. 최근에는 제올라이트의 성능을 향상시키기 위하여 산과 염기로 처리하거나 다른 양이온으로 치환하는 연구가 진행되고 있다. Ye 등(2011)은 HCl과 NaOH와 같은 산과 염기 그리고 NaCl로 제올라이트를 처리하여 수중의 철과 망간의 흡착능을 비교하였다. 그리고 Tashauoei 등(2010)은 Na^+ 로 치환한 제올라이트를 사용하여 카드뮴을 제거하는 연구를 수행하였으며, 본 연구자들(Kam 등, 1999)도 H^+ , Na^+ , Ca^{2+} 로 치환한 제올라이트를 사용하여 구리, 망간, 납, 스트론튬을 제거하는 연구를 수행한바가 있다. Sprynksyy 등(2006)은 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 로 치환한 제올라이트를 이용하여 니켈, 카드뮴, 납, 구리를 흡착 제거하는 연구를 수행하였다. 이와 같이 제올라이트를 전기음성도가 낮은 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 로 치환시키면 수중의 중금속이온에 대한 흡착능이 향상되는 결과를 보였다. 한편 제올라이트를 흡착제로 사용하여 경금속이온인 리튬을 회수하는 연구로는 최근 Navarrete-Casas 등(2007)이 수행한 연구밖에 없으며, 제올라이트를 H^+ 와 Na^+ 로 치환한 경우에 리튬이온의 흡착능이 향상되었다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 유용한 금속 중 하나로서 최근 그 수요가 증가하고 있는 리튬을 해수로부터 회수하는 방안의 하나로 다양한 양이온으로 치환한 제올

라이트를 흡착제로 사용하여 수중의 리튬 흡착능을 검토하였다. 회분식 흡착실험 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 적합성을 검토하고, 막확산과 입자확산 속도식과 같은 흡착메커니즘을 고찰하였다. 또한 흡착등온실험 자료를 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Radushkevich(D-R) 흡착등온식에 적용하여 검토하고, pH변화에 따른 리튬이온의 흡착특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 흡착제는 미국 U.O.P.사에서 구입한 직경이 각각 3 mm와 5 mm로 성형된 제품인 제올라이트 3A와 5A이다. 이들 제올라이트를 실험에 사용하기 전에 100/140mesh로 체 분리하고 증류수로 수차례 세척하였다. 충분히 세척한 제올라이트는 100°C에서 24시간 동안 건조시킨 다음에 실험에 사용하였다. 또한, 제올라이트를 여러 가지 양이온 형태인 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 형으로 바꾸기 위하여 시약 KCl(Junsei, EP), NaCl(Shinyo, GR), CaCl_2 (Shinyo, EP), MgCl_2 (Junsei, EP), 그리고 AlCl_3 (Shinyo, EP)을 각각 1 M 농도로 조제하여 250 mL 삼각플라스크에 200 mL씩 넣고 제올라이트 2 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 250 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 24시간 후에 반응한 용액을 버리고 새로운 용액으로 교체하여 이상의 과정을 3회 반복하였다. 그리고 증류수로 수차례 세척한 다음에 85°C에서 24시간 건조하고서 데시케이터에 보관하여 실험에 사용하였다(Kam 등, 1999).

2.2. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 리튬용액 200 mL와 제올라이트 0.3 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 250 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 2 mL의 시료를 채취하였으며, 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5분 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 Ion Chromatography(DIONEX, DX-120)로 분석하였다. 용액의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 사용하여 조절하

였으며, 용액의 pH는 pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

제올라이트에 흡착된 리튬의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

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

여기서 q_t 는 시간 t 에서 흡착량(mg/g), C_0 는 초기 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 용액중의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 는 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 제올라이트의 세공특성 및 흡착특성

Table 1은 BET 비표면측정기(Quantachrome, NOVA 1000e)로 측정한 제올라이트 3A와 5A의 비표면적(specific surface area, S_{BET}), 총 세공부피(total pore volume, V_T) 그리고 평균 세공직경(average pore diameter, D_p)을 측정하여 나타낸 것이다. 앞서에서 Lee 등(2011)의 연구 결과에서 보듯이 제올라이트 3A와 5A의 평균세공 크기는 약 3~4 Å으로 알려져 있으며, 이 흡착제들의 세공의 크기가 질소 분자의 직경인 3.68 Å 또는 4.3 Å보다 상대적으로 작기 때문에 BET 비표면측정기로 측정하는 것이 부적합한 것으로 사료되었다.

Fig. 1은 제올라이트 3A와 5A의 흡착량을 알아보기 위하여 10 mg/L의 리튬 용액 200 mL에 제올라이트 0.3 g을 넣고 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 제올라이트 3A의 리튬 이온 흡착량은 약 2.5 mg/g이고, 제올라이트 5A는 0.5 mg/g으로 제올라이트 3A가 5A보다 약 5배 높은 흡착량을 보였다.

Fig. 1. Comparison of the adsorption capacity of lithium by zeolite 3A and 5A (initial concentration = 10 mg/L, amount of adsorbent = 0.3 g/0.2 L, temperature = 25°C).

3.2. 치환한 이온에 따른 제올라이트의 리튬 흡착능 비교

Fig. 2(a)는 앞에서 높은 리튬 흡착능을 보인 제올라이트 3A를 여러 가지 양이온 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} 형태로 치환시킨 제올라이트 3A를 사용하여 리튬 흡착 실험을 수행한 경우에 시간에 따른 리튬 농도 변화를 나타낸 것이며, Fig. 2(b)는 리튬 이온의 흡착량을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 리튬이온의 농도는 5분까지는 빠르게 감소하였으며, 그 다음에는 서서히 감소하다가 평형에 도달하는 것으로 나타났다. Fig. 2(b)에서 보면 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 로 치환한 제올라이트 3A의 리튬 흡착량은 각각 3.67 mg/g, 2.62 mg/g, 1.14 mg/g, 1.09 mg/g, 0.33 mg/g이었으며 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$ 순이었다. Boyed 등(1947)과 Mustafa 등(2010)은 양이온의 이온교환은 쿨롱의 법칙에 따라서 전기음성도에 영향을 받는다고 하였는데, 각 이온들의 전기음성도의 값을 살펴보면 K^+ 는 0.82, Na^+ 는 0.93, Ca^{2+} 는 1.00, Mg^{2+} 는 1.31,

Table 1. Characteristics of zeolites used in this study

Zeolite	Specific surface area S_{BET} (m ² /g)	Total pore volume V_T (m ³ /g)	Average pore diameter D_p (Å)
3A	27	0.141	209
5A	449	0.268	23.8

Fig. 2. Plot of (a) t versus C/C_0 and (b) adsorption capacity for adsorption of lithium ion on the modified zeolites (initial concentration = 10 mg/L, amount of adsorbent = 0.3 g/0.2 L, temperature = 25°C).

Al^{3+} 는 1.61로써 전기음성도가 낮아지는 순서와 리튬의 흡착량이 증가하는 순서와 일치하였다. Li^+ (전기음성도 0.98)보다 전기음성도가 낮은 K^+ 와 Na^+ 로 치환한 경우의 리튬 흡착량이 Li^+ 보다 높은 전기음성도를 갖는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 Al^{3+} 이온으로 치환한 경우의 리튬 흡착량보다 높게 나타났다. 차후의 실험에서는 리튬의 흡착능이 가장 높게 나타난 K^+ 로 치환한 제올라이트 3A를 사용하여 실험을 수행하였다.

제올라이트에 의한 리튬 이온의 흡착 속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Lee 등, 2013).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), q_e 는 평형 흡착량(mg/g), q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다(Lee 등, 2013).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서 k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg min)이다.

Fig. 3은 흡착실험을 통해 얻은 Fig. 2의 결과를 식

Fig. 3. Plot of (a) pseudo-first-order kinetic model and (b) pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of lithium ion on zeolites.

Table 2. Kinetic data calculated for adsorption of lithium ion on zeolites

Ions	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	k ₁ (1/min)	q _e (mg/g)	r ²	k ₂ (g/mg min)	q _e (mg/g)	r ²
K ⁺	0.2805	2.43	0.867	0.0827	3.90	0.997
Na ⁺	0.0940	0.33	0.202	0.9132	2.58	0.999
Mg ²⁺	0.2640	1.54	0.534	0.1713	1.22	0.984
Ca ²⁺	0.1119	0.64	0.825	0.2581	1.19	0.991
Al ³⁺	0.1013	0.07	0.321	1.1661	0.40	0.994

(2)와 식 (3)에 의거하여 $\ln(q_e - q_0)$ 와 t 및 t/q_t 와 t 를 도시하여 나타낸 것이고, 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식의 파라미터 값들은 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 보듯이 제올라이트 3A에 의한 리튬 이온의 흡착 속도는 유사 2차 속도식에 만족하는 결과($r^2=0.984 \sim 0.999$)를 보였으며, 이 때 속도상수 k_2 가 작아질수록 리튬이온 흡착능은 증가하는 결과를 보였다.

3.3. 흡착등온식

여러 가지 양이온으로 치환한 제올라이트 3A 중에서 가장 높은 흡착능을 보인 K⁺로 치환한 제올라이트를 사용하여 등온 흡착 평형실험을 수행하고 Langmuir 등온식, Freundlich 등온식 그리고 Dubinin-Radushkevich (D-R) 등온식에 적용하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 아래와 같다(Lee 등, 2013).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

여기서, q_e 는 평형 흡착량(mg/g), k_L 는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 q_m 는 최대 흡착량(mg/g)이다.

Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다(Lee 등, 2013).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

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

D-R 등온식은 표면에서의 Gaussian 에너지 분포로

흡착 메커니즘을 설명할 때 적용되는 식으로 다음과 같다(Foo와 Hameed, 2010).

$$q_e = q_s \exp(-\beta \varepsilon_p^2) \quad (6)$$

여기서 q_e 는 평형 흡착량(mol/g), q_s 는 최대 흡착량(mol/g), β 는 흡착 에너지상수(mol²/kJ²)이다.

그리고 ε_p 은 Polanyi potential이며 다음과 같이 계산된다.

$$\varepsilon_p = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (7)$$

여기서 R 은 이상기체상수(kJ/mol K), T 는 절대온도(K)이다. 또한 E 는 평균 흡착 에너지(kJ/mol)로써 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

Fig. 4는 평형흡착 실험결과를 식 (4)의 Langmuir 식, 식 (5)의 Freundlich식 및 식 (6)의 D-R식과 비교하여 나타낸 것이며, 각 모델식들의 파라미터 값은 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 r^2 값을 비교해보면 K⁺로 치환한 제올라이트 3A에 의한 리튬의 흡착은 Langmuir 등온식에 가장 잘 만족하였으며, Langmuir 식으로부터 얻어진 최대 흡착량은 17.0 mg/g이었다.

그리고 D-R 등온식에서 얻은 평균 흡착 에너지값은 제올라이트에 의한 리튬의 흡착이 물리적인지 또는 화학흡착인지를 말해준다. 일반적으로 흡착에너지 값이 8 kJ/mol 이하인 경우에는 물리흡착이고 8~16 kJ/mol 사이의 값에서 화학흡착으로 알려져 있다(El-Kamash 등, 2005). Table 3에서 D-R 등온식에서

Table 3. Comparison of adsorption isotherm constants of lithium ion by modified zeolite 3A

Langmuir			Freundlich			D-R			
k_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	k_F (L/mg)	n	r^2	β (mol ² /kJ ²)	q_s (mol/g)	E (kJ/mol)	r^2
0.098	17.0	0.998	3.3	2.638	0.900	0.005	0.005	9.713	0.937

구한 리튬의 평균 흡착에너지 값은 9.71 kJ/mol이므로 제올라이트에 의한 리튬의 흡착이 화학흡착인 것으로 생각된다.

Fig. 4. Adsorption isotherms of lithium ion by modified zeolite 3A (amount of adsorbent = 0.3 g/0.2 L, temperature = 25 °C).

3.4. 농도에 따른 흡착속도

실험에 사용한 제올라이트의 흡착 성능을 조사하기 위하여 리튬 이온의 초기 농도를 해수보다는 다소 높은 농도인 10~100 mg/L로 변화시킨 경우의 시간에 따른 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 리튬의 흡착량은 5분까지는 빠르게 증가하였으며, 그 이후에는 서서히 감소하다가 15분 이후에는 거의 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 흡착 초기에는 흡착제 표면에 활성점이 많이 존재하기 때문에 흡착

이 빠르게 진행되지만, 흡착이 진행됨에 따라 액체상과 흡착제 고체상 사이의 물질전달 구동력이 감소하게 되기 때문으로 생각된다. 또한 리튬 이온들이 기공 내로 더욱 깊게 확산되어 들어가게 됨으로써 저항은 더 커지게 되기 때문에 흡착 속도가 서서히 느려진다 (Lee 등, 2012).

Fig. 5. Effect of initial concentration on the equilibrium adsorption capacity of lithium ion by modified zeolite 3A at different concentration (amount of adsorbent = 0.3 g/0.2 L, temperature = 25 °C).

K^+ 로 치환한 제올라이트에 의한 리튬 흡착의 경우 Fig. 5의 결과를 식 (2)와 식 (3)에 의거하여 구한 속도식 파라미터들을 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 보듯이 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식의 상관계수 값은 각각 0.924~0.954 및 0.999로 비교적 유사 2차

Table 4. Kinetic data calculated for adsorption of lithium ion by modified zeolite 3A

C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k_1 (1/min)	q_{cal} (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg min)	q_{cal} (mg/g)	r^2
10	4.69	0.136	2.92	0.924	0.205	4.88	0.999
30	11.35	0.164	7.85	0.936	0.085	11.76	0.999
60	13.60	0.133	8.65	0.939	0.071	14.08	0.999
100	15.24	0.282	11.88	0.954	0.064	15.63	0.999

속도식에 잘 맞는 것으로 보여졌으며, 유사 2차 속도 식과 실험으로부터 구한 흡착량 또한 유사한 것으로 나타났다. 그리고 리튬의 초기 농도가 증가함에 따라 유사 2차 속도상수 값이 감소하는 것으로 나타났다.

3.5. 흡착 메커니즘

제올라이트의 입자 내에는 많은 세공이 발달해 있으며, 제올라이트에 의한 리튬 이온의 흡착은 막확산에 의한 외부물질전달, 내부입자확산, 그리고 흡착의 3단계로 생각할 수 있다. 일반적으로 흡착 단계는 빠르게 일어나므로 막확산에 의한 외부물질전달 단계 또는 내부입자확산 단계가 속도결정 단계가 된다(Lee 등, 2012).

외부 물질전달 단계에서의 물질전달 계수는 McKay가 제안한 다음 식으로부터 구할 수 있다(Daifullah 등, 2007).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK_L}\right) = \ln\left(\frac{mK_L}{1+mK_L} - \frac{1+mK_L}{mK_L}\beta_L S_s t\right) \quad (9)$$

여기서 m 은 단위 부피당 흡착제의 양(g/L), K_L 은 Langmuir 식에서 얻은 q_m (mg/g)과 k_L (L/mg)의 곱이며, β_L 은 물질전달계수(cm/s)이다.

그리고 S_s 는 단위 부피당 흡착제의 표면적(cm^2/cm^3)으로 다음과 같다.

$$S_s = \frac{6m}{D_a d(1-\varepsilon)} \quad (10)$$

여기서 D_a 는 입자 평균 직경(cm), d 는 흡착제의 밀도(g/cm^3), 그리고 ε 는 흡착제의 공극률이다.

Fig. 6은 식 (9)에 의거하여 $\ln[(C/C_0) - \{1/(1+mK_L)\}]$ 와 t 를 도시한 것이며, 기울기로부터 구한 물질전달계수 β_L 을 Table 5에 나타내었다. Sharma와 Weng(2007)은 β_L 값이 약 10^{-5} cm/min 이상이면 액본체에서 흡착제 표면으로의 물질전달 속도가 빠르게 진행되는 것이라고 하였다. 그러나 본 연구에서 얻어진 값은 $3.47 \times 10^{-6} \sim 7.47 \times 10^{-6}$ cm/min로 10^{-5} cm/min보다 작은 값을 가지므로 제올라이트에 의한 리튬 이온의 흡착에서 물질전달속도는 다소 느린 것으로 생각된다.

Fig. 6. Plot of mass transfer for the adsorption of lithium ion by modified zeolite 3A at different concentration.

막확산 속도식은 다음과 같다(Mustafa 등, 2010).

$$-\ln(1-F) = k_u t \quad (11)$$

여기서 k_u 는 속도상수(cm/s), F 는 시간 t 에서의 흡착량(q_t)과 평형 흡착량(q_e)의 비이다.

내부입자 확산단계에서의 속도식은 다음과 같다(Gupta와 Ali, 2001).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B t) \quad (12)$$

Mustafa 등(2010)은 다음과 같은 관계를 제시하였다. $F > 0.85$ 인 경우,

$$B_t = -2.30258 \log(1-F) - 0.49770 \quad (13)$$

$F < 0.85$ 일 때,

$$B_t = 6.28318 - 3.2899F - 6.28318(1 - 1.0470F)^{1/2} \quad (14)$$

여기서 B 는 다음과 같다.

$$B = \frac{\pi^2 D_e}{r^2} \quad (15)$$

이 때 D_e 는 유효확산계수(cm^2/s), r 은 흡착제의 입자반경(cm)이다.

Fig. 7. Plot of (a) film diffusion and (b) particle diffusion for the adsorption of lithium ion on the modified 3A at different concentration.

Fig. 7(a)는 식 (11)에 의거하여 t 와 $-\ln(1-F)$ 를 도시한 것이며, Fig. 7(b)는 식 (13)과 식(14)에 의거하여 t 와 B_t 를 도시한 것이다. 이로부터 구한 막확산 속도상수와 입자확산 속도상수 값을 Table 5에 나타내었다. Mustafa 등(2010)은 t 와 $-\ln(1-F)$ 및 t 와 B_t 를 도시한 그림을 비교하였으며, 그래프가 선형성을 가지고 y 절편이 작은 값을 가지는 그래프가 속도를 결정하는 단계를 나타낸다고 하였다. Fig. 7(a)와 (b)에서 보듯이 두 그래프는 선형성을 나타냈으며, 입자확산의 y 절편 값은 0.0248~0.0951로써 막확산의 y 절편 값보다 작은 것으로 나타났다. 따라서 입자확산이 리튬의 속도 결정단계인 것으로 생각된다.

3.6. pH의 영향

Fig. 8은 리튬 용액의 초기 pH를 1~10으로 변화시켰을 때 K^+ 로 치환한 제올라이트에 의한 리튬의 흡착능 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 pH가 증가함에 따라 흡착량은 증가하다가 pH 5이상에서는 흡착량이 4 mg/g으로 일정해 지는 것으로 나타났다. Sprynskyy 등(2006)은 낮은 pH에서 금속의 흡착량이 감소하는 것은 수소이온과 경쟁하기 때문이라고 하였다. 이와 같이 제올라이트에 의한 리튬의 흡착은 양이온 리튬과 수소 이온과의 경쟁흡착으로 인해 pH가 감소함에 따라 리튬의 흡착량이 감소하는 것으로 보인다. 또한 치환시킨 제올라이트를 이용한 리튬의 초기 용액의 pH가 1.5에서 5로 증가함에 따라 흡착 후 pH가 1.5에서 9까지 증가하였으며, 초기용액의 pH가 5

Table 5. Film diffusion and particle diffusion rate constants and surface mass transfer coefficient for the adsorption of lithium on the modified zeolite 3A

C_0 (mg/L)	Film diffusion		Particle diffusion		Surface mass transfer		
	k_u (cm/min)	r^2	B (min ⁻¹)	r^2	$\beta_L \times 10^{-6}$ (cm/min)	$\beta_L S_s$ (1/min)	r^2
10	0.1748	0.994	0.1497	0.970	7.87	0.0138	0.968
30	0.1748	0.952	0.1426	0.983	7.07	0.0124	0.994
60	0.1719	0.968	0.1503	0.987	6.98	0.0122	0.954
100	0.2481	0.928	0.2632	0.955	3.47	0.0061	0.910

이상으로 증가함에 따라 흡착 후 pH가 9.5로 일정한 값을 가졌다.

Fig. 8. Effect of initial pH on the adsorption of lithium by modified zeolite (initial concentration = 10 mg/L, amount of adsorbent = 0.3 g/0.2 L, temperature = 25°C).

4. 결 론

제올라이트에 의한 수중의 리튬 흡착실험은 회분식으로 수행하였으며, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 와 같은 양이온으로 치환한 제올라이트에 의한 리튬 흡착 속도는 유사 2차 속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 이 때 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$ 로 치환한 제올라이트의 흡착량은 각각 3.67 mg/g, 2.62 mg/g, 1.14 mg/g, 1.09 mg/g, 0.33 mg/g이었으며, 이는 전기음성도 값이 낮을수록 리튬 흡착량이 높게 나오는 결과와 일치하였다. K^+ 로 치환한 제올라이트에 의한 리튬의 흡착은 Langmuir 등온식에 잘 맞았으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 리튬의 최대 흡착량은 17.0 mg/g이었다. 그리고 K^+ 로 치환한 제올라이트의 리튬의 흡착은 막 확산과 입자확산이 복합적인 과정으로 일어나며, 입자확산이 속도결정단계인 것으로 나타났다. 또한 수중의 용액의 초기 pH가 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 pH가 5이상에서는 약 4 mg/g으로 일정한 값을 가졌다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(CD

20130566)에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- Boyd, G. E., Schubert, J., Adamson, A. W., 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria, *J. Am. Chem. Sci.*, 69, 2818-2829.
- Bunus, F. T., Domocoş, V. C., Dumitrescu, P., 1978, Synergic extraction of uranium from phosphate solutions with di-(2 ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide, *J. Inorganic and Nuclear Chem.*, 40, 117-121.
- Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., 2000, Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$) derived from $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(9), 2054-2058.
- Daifullah, A. A. M., Yakout, S. M., Elreefy, S. A., 2007, Adsorption of fluoride in aqueous using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *J. Hazard. Mater.*, 147, 633-643.
- El-Kamash, A. M., Zaki, A. A., Abed El Geleel, M., 2005, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.*, B127, 211-220.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid Interf. Sci.*, 280, 309-314.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156, 2-10.
- Gupta, V. K., Ali, I., 2001, Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste, *Wat. Res.*, 35, 33-40.
- Kam, S. K., Kim, D. S., Lee, M. G., 1999, Comparison of removal performances of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 8(3), 399-409.
- Kam, S. K., Hong, J. Y., Hu, C. G., Lee, M. G., 2003, Adsorption characteristics of Cd(II) and Cu(II) by zeolites synthesized from hwangto (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 12, 817-824.

- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2011, Adsorption of lead ion by zeolites synthesized from Jeju scoria (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 20, 1437-1445.
- Kaneko, S., Takahashi, W., 1990, Adsorption of lithium in sea water on alumina-magnesia mixed-oxide gels, *Colloid Surf.*, 47, 69-79.
- Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyuz, T., 2007, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination*, 214, 1-10.
- Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, M. G., 2013, Adsorption characteristics of methylene blue and phenol from aqueous solution using coal-based activated carbon (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 22, in press.
- Lee, S. W., Na, Y. S., An, C. D., Lee, M. G., 2011, Adsorption characteristics of water vapor on zeolite (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 20, 667-672.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 21, 623-631.
- Mustafa, S., Shah, K. H., Naeem, A., Ahmad, T., Waseem, M., 2010, Counter-ion effect on the kinetics of chromium (III) sorption by Amberlyst 15 in H^+ , Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Al^{+++} forms, *Desalination*, 264, 108-114.
- Naghash, A. R., Lee, J. Y., 2000, Preparation of spinel lithium manganese oxide by aqueous co-precipitation, *J. Power Sources*, 85, 284-293.
- Navarrete-Casas, R., Navarrete-Guijosa, A., Valenzuela-Calahorra, C., López-González, J. D., García-Rodríguez, A., 2007, Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: Kinetics and equilibrium, *J. Colloid Interface Sci.*, 306, 345-353.
- Peric, J., Trgo, M., Medvidovic, N. V., 2004, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms, *Water Research*, 38, 1893-1899.
- Sharma, Y. C., Weng, C. H., 2007, Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 142, 449-454.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., Namiesnik, J., 2006, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 304, 21-28.
- Tashauoei, H. R., Attar, H. M., Amin, M. M., Kamali, M., Nikaeen, M., Dastjerdi, M. V., 2010, Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7, 497-508.
- Ye, C., Yang, H., Lin, J., Zeng, H., Yu, F., 2011, Study on ion exchange property of removing Mn^{2+} and Fe^{2+} in groundwater by modified zeolite, *Desalination Water Treat.*, 30, 114-121.