

석탄계 비산재로 합성한 제올라이트를 이용한 코발트 이온의 흡착특성 Adsorption Characteristics of Cobalt Ion with Zeolite Synthesized by Coal Fly Ash

이창한† · 서정호*
Chang-Han Lee† · Jung-Ho Suh*

부산가톨릭대학교 환경공학과 · *울산과학대학 환경생활화학과
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
*Department of Environmental Life Chemistry, Ulsan College

(2009년 9월 9일 접수, 2009년 11월 9일 채택)

ABSTRACT : Two types of synthetic zeolites, commercially used (Z-WK) and synthesized by coal fly ash (Z-C1), and raw coal fly ash(F-C1) were examined for its kinetics and adsorption capacities of cobalt. Experimental data are fitted with kinetic models, Lagergen 1st and 2nd order models, and four types of adsorption isotherm models, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Koble-Corrigan. Synthesized zeolite (Z-C1) which had 1.51 of Si/Al ratio was synthesized by raw coal fly ash from a thermal power plant. Adsorption capacities with three types of adsorbents, Z-WK, Z-C1, and F-C1, were in the order of Z-C1 (94.15 mg/g) > F-C1 (92.94 mg/g) > Z-WK (88.56mg/g). The adsorption kinetics of Z-WK and Z-C1 with cobalt could be accurately described by a pseudo-second-order rate equation. The adsorption isotherms of Z-WK and Z-C1 with cobalt were well fitted by the Langmuir and Redlich-Peterson equation. Z-C1 will be used to remove cobalt in water as a more efficient adsorbent.

Key words : Adsorption, Synthetic zeolite, Coal, Fly ash, Kinetic model, Equilibrium model

요약 : 본 연구는 상용 합성 제올라이트(Z-WK), 석탄계 비산재를 이용한 합성 제올라이트(Z-C1) 및 비산재(F-C1)를 이용하여 Lagergen 1차 및 2차 속도식과 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 식에 의해 코발트(Co)의 흡착속도와 평형흡착 특성을 평가하였다. 석탄계 비산재를 이용하여 Si/Al 비가 1.51인 제올라이트(Z-C1)를 제조하였으며, 흡착제 종류에 따른 Co 흡착량은 Z-C1(94.15mg/g) > F-C1(92.94mg/g) > Z-WK(88.56mg/g) 순이었다. Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착속도는 유사 2차 반응식으로서 정확한 예측이 가능하였다. Z-WK와 Z-C1의 Co 평형흡착량은 Langmuir 식과 Redlich-Peterson 식으로 잘 예측할 수 있었다. Z-C1은 수중의 Co 제거를 위한 유용한 흡착제로 사용이 가능할 것이다.

주제어 : 흡착, 합성 제올라이트, 석탄, 비산재, 동역학 모델, 흡착평형 모델

1. 서론

1.1. 연구배경 및 목적

최근 산업의 발달로 인하여 에너지 소비가 급격히 증가하게 되고, 이러한 에너지 수요에 대한 에너지원으로는 주로 화력 발전이나 원자력 에너지가 많이 이용되고 있다. 화력 발전의 경우 원료인 석탄물질의 다량의 비산재가 발생한다. 비산재는 회분 함량에 따라 저탄소 및 고탄소 비산재로 구분하여 시멘트, 콘크리트 혼화제, 토양안정제 등으로 재활용되며, 고탄소 비산재의 경우 재활용 분야가 없어 매립에 의해 처리되고 있다.

Wang 등¹⁾은 호주의 화력발전소의 비산재를 시멘트 원료 및 농업재료로 사용하기 보다 비산재에 포함된 SiO₂와 Al₂O₃

를 제올라이트로 합성하여 화학 및 환경 분야에 적용이 가능하다는 것을 보고한 바 있다. 비산재로부터 합성된 제올라이트는 Co, Cr, Cu, Ni, Zn의 금속이온의 제거 및 선택적인 흡착에 이용되고 있다.²⁾ 흡착제는 석탄계 합성 제올라이트³⁾, 및 비산재⁴⁾ 등을 다양하게 사용하고 있으며, 흡착 특성은 중금속 종류, 제올라이트 구조 및 표면특성에 따라 물리·화학적 상호관계에 영향을 받는다고 알려져 있다. 합성 제올라이트는 다양한 결정구조와 구조 내에 포함된 Na, K, 및 Ca 이온의 특성에 따라 흡착량이 달라진다.

전 세계 연간 제올라이트 사용량은 2004년 534만 톤, 2005년 619만 톤으로, 2010년까지 736만 톤으로 늘어날 것으로 예상하고 있다. 따라서 저렴한 원료를 사용하며 우수한 효능을 갖는 제올라이트 합성 기술 개발이 필요하다.

† Corresponding author : E-mail : mawang01@hanmail.net Tel : 051-510-0624 Fax : 051-510-0628

지금까지 제올라이트의 합성은 시약 형태의 값이 비싼 고순도 물질을 원료로 사용하여 제올라이트의 성능 및 특성 개발에 대한 연구가 주로 진행되었으며, 최근에는 다수 연구자들^{5~7)}의 주도 하에 제올라이트 합성 방법에 대한 연구가 비교적 활발히 진행되어 왔다. 그러나, 국내에서 발생하는 비산재 중 Si와 Al 함량이 높은 석탄계 비산재를 이용한 제올라이트 합성 및 중금속 제거 특성에 대한 연구는 사례가 적었다.

본 연구에서는 울산지역 공단 내의 소각장 등에서 다량 발생하는 석탄계 비산재를 이용하여 합성 제올라이트를 제조하였으며, Lagergen 1차 및 2차 속도식과 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 식을 이용하여 Co의 흡착속도 및 평형흡착량을 비교하였다.

1.2. 흡착속도 및 등온 모델

수중에 포함된 Co의 흡착속도 및 등온 흡착 특성을 평가하기 위하여 Lagergen 1차 및 2차 속도식과 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 식을 이용하였다.

1.2.1. 동역학적 흡착속도

유사 1차 반응식은 시간에 따른 Co의 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 $t = t$, $q = q$ 에서 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.

1.2.2. 흡착등온모델

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

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

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

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

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

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

Redlich-Peterson 모델은 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식을 개선한 경험식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (7)$$

여기서 K_{RP} , a_{RP} 와 β 는 Redlich-Peterson 상수이다. β 는 0에서 1사이의 값을 가지며, $\beta = 1$ 이면 Langmuir 흡착등온식과 동일하게 된다.

Koble-Corrigan (Langmuir-Freundlich) 모델은 고농도에서 피흡착제는 최대흡착량이 Freundlich 흡착등온식에 접근한다. 또한 이 모델은 균일한 표면과 흡착된 물질간의 상호작용이 발생한다는 가정을 포함하고 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (8)$$

여기에서 $1/n$ 은 Koble-Corrigan 상수이다.

상기의 4가지 흡착등온식을 이용하여 Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착특성을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제와 중금속

본 연구에 사용된 흡착제는 합성 제올라이트와 비산재를 사용하였으며, 합성제올라이트는 시약급 zeolite 4A (Wako : 이하 Z-WK로 표기함), 비산재(이하 F-C1로 표기함), 및 석탄용 보일러(울산지역에 소재하는 H사)의 전기집진기에서 발생하는 비산재로 합성한 제올라이트(이하 Z-C1로 표기함)를 이용하여 성능을 평가하였다. F-C1은 울산지역의 H사에 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 비산재를 이용하여 실험하였으며, 이 시료를 이용하여 제올라이트를 합성하였다.

Z-C1의 합성은 비산재에 Al₂O₃ 첨가하여 Si/Al의 몰비를 1:1.5로 조절하고, 이 시료와 Na₂CO₃을 1:1.2로 혼합하여 800℃에서 1시간동안 용융시킨 후 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제조하였다.

흡착제의 성분 분석은 X선 형광분석장치(XRF : PHILIPS PW2400)를 이용하였으며, 흡착제 시료를 105℃에서 28시간 정도 건조한 시료에 바인더를 넣어 pellet을 제작하여 분석하였다.

중금속의 표준용액은 시약급의 Co(NO₃)₂ · 6H₂O로 중금속 표준원액 농도를 1000 mg/L로 제조하여 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. 흡착실험

흡착시간의 영향은 500 mL의 삼각플라스크에서 초기 Co 농도와 흡착제 농도를 각각 100 mg/L와 1g/L로 하고, 0.1 M의 질산을 이용하여 pH를 5.0로 조절한 후 30℃의 수욕조에서 교반속도를 150 rpm으로 하여 4시간 동안 수행하였다. 흡착시간에 따른 흡착량은 10~30분 간격으로 5 mL의 시료를 취해서 10,000 rpm에서 10분간 원심분리시켜, 상등액을 채취한 후 희석하여 ICP-CES (ACTIVA, JY HORIVA)로 분석하였다.

Co에 대한 흡착등온 실험은 흡착제의 농도를 1g/L로 고정하고 Co 용액의 농도를 10~500 mg/L로 조절하면서 수행하였다.

흡착제의 종류에 따른 흡착량 계산은 으로 하였다. 여기서 q는 흡착제 단위질량당 Co 이온의 흡착량(mg Co ion/g absorbent), V는 Co 용액의 부피(mL), Ci는 초기 Co 농도(mg/L), Cf는 잔류 Co의 농도(mg/L), M은 Co 주입량(g)이다.

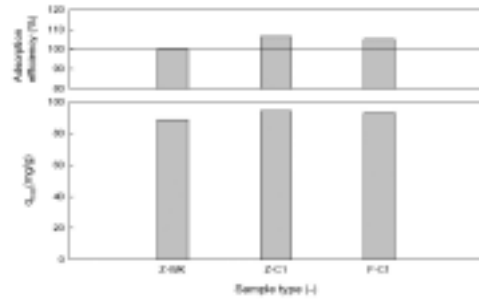


Fig. 1. Adsorption capacity of Co²⁺ on various adsorbents. Adsorption conditions: adsorbent = 0.2 g, [Co²⁺] = 100 mg/L, T=30℃, pH 6.5.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 특성 및 Co 흡착량

Z-WK, Z-C1, 및 F-C1에 대한 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 합성된 Z-C1은 화학적 조성은 Z-WK에 비해 CaO 함량이 높게 나타났으며, 이 결과는 탈황과정에서 주입되는 CaO에 의해 F-C1의 CaO와 SO₃ 함량에 따른 영향으로 판단되었다. 본 실험에서는 Si와 Al의 순도를 높이기 위한 CaO와 SO₃의 제거를 위한 전처리 과정이 없이 Z-C1을 합성하였으며, 결정화도는 Table 1에 나타난 것과 같이 XRD 패턴의 분석을 통하여 Z-WK의 피크 높이에 대한 Z-C1의 피크 높이를 기준으로 산정하였다. Z-C1의 결정화도와 Si/Al 비는 각각 54% (Z-WK 기준)와 1.51이었다. 흡착제의 비표면적은 Z-C1 (48.12 m²/g) > F-C1 (25.22 m²/g) > Z-WK (20.25 m²/g)의 순이었다. Hui 등²⁾이 제시한 합성된 제올라

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 ₂ O ₃	15.80	20.07	34.87
Na ₂ O	0.70	12.89	17.66
CaO	20.86	21.39	0.07
SO ₃	6.64	6.18	0.03
Fe ₂ O 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

$$* Crystallinity (\%) = \frac{\sum \int \text{ensity of XRD peak of Product}}{\sum \int \text{ensity of XRD peak of Product}} \times 100$$

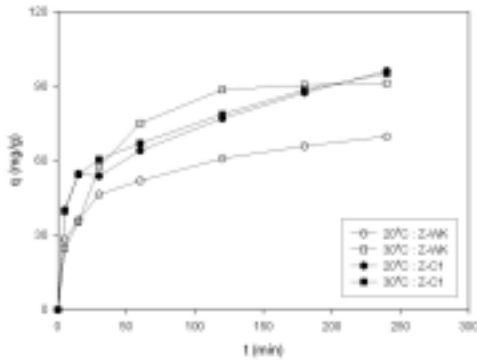


Fig. 2. Effect of contact time on Co^{2+} adsorption at pH 6.5.

이트 4A의 비표면적은 $54.82 \text{ m}^2/\text{g}$ 로서 본 연구에서 합성한 제올라이트와 유사한 범위였다.

Fig. 1은 Z-WK, Z-C1, 및 F-C1의 흡착제 종류별 Co의 흡착량을 나타낸 것이다. 흡착제 종류에 따른 흡착량은 100 mg/L 의 Co 용액에 1 g/L 의 흡착제를 주입하여 2시간 동안 흡착시켜 비교하였다. 흡착제 종류에 따른 Co 흡착량은 Z-C1 > F-C1 > Z-WK 순이었다. Z-C1, F-C1, 및 Z-WK의 g당 흡착량은 각각 94.15 , 92.94 , 및 88.56 mg/g 이었다. Z-WK에 비해 Z-C1과 F-C1의 Co 흡착량이 높게 나타났다.

3.2. Co의 흡착속도

초기 Co 농도와 흡착제 농도는 각각 100 mg/L 와 1 g/L 로 하여 흡착시간에 따른 흡착량(q)을 Fig. 2에 나타내었다. Co의 흡착속도는 Z-WK와 Z-C1을 이용하여 20°C 와 30°C 에서 비교하였다. Fig. 2에서 Co의 흡착평형에 도달하는 시간은 두 종의 흡착제에서 약 2시간 정도였다. Z-WK는 반응온도에 따른 흡착량의 차이를 보이지만, Z-C1은 반응온도에 따른 흡착량 차이가 거의 없었다.

Co의 흡착속도를 파악하기 위하여 Fig. 2의 실험자료를 Lagergen 동역학적 모델에 적용하였다. Co의 흡착속도는 Lagergen이 제시한 유사 1차 및 2차 반응속도식을 사용하였으며, 실험자료를 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 결정하였다. 또한, 식 (4)을 이용하여 t/q 대 t 의 관계로부터 기울기와 절편으로 유사 2차 반응의 속도상수 $K_{2,ad}$ 와 이론 흡착량, $q_{e,cal}$ 값을 결정하였다. Lagergen

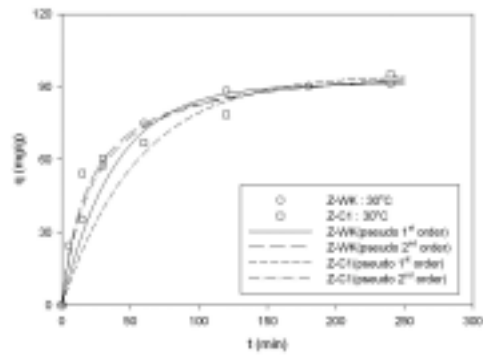


Fig. 3. Adsorption kinetics of Co^{2+} uptake capacity with Z-WK and Z-C1. Lines represent fitting using pseudo 1st and 2nd order equation.

의 유사 1차와 2차 동역학적 모델에 계산된 흡착속도는 Fig. 3에 나타내었으며, Table 2는 흡착 속도상수($K_{1,ad}$ 와 $K_{2,ad}$) 및 이론 흡착량($q_{e,cal}$)을 계산한 것이다. 실험 결과는 제시하지 않았지만 비산재인 F-C1에 의한 Co 최대흡착량은 합성 제올라이트에 비해 다소 높게 나타났지만, F-C1의 경우 입도 분포 등 시료의 균일성이 저하되어 합성 제올라이트와 동적인 흡착거동을 비교하기 어려웠다.

Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착량은 유사 1차 반응에서 상관계수(r^2)가 각각 0.991 과 0.741 로서 흡착초기에서는 실제 흡착량($q_{e,exp}$)과 이론 흡착량($q_{e,cal}$)이 차이를 보이지만 흡착평형에 도달하는 시점에서는 거의 유사한 경향을 보였다. 유사 2차 반응의 상관계수(r^2)는 각각 0.998 과 0.989 로서 유사 1차 반응식에 비해 높았다. Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착량은 유사 1차 반응식에 의해 도출된 이론 흡착량($q_{e,cal}$)인 78.19 mg/g 과 70.66 mg/g 에 비해 유사 2차 반응식에 의해 도출된 $q_{e,cal}$ 이 91.18 mg/g 과 95.10 mg/g 으로서 실제 흡착량($q_{e,exp}$)인 100.02 mg/g 와 101.52 mg/g 에 더 근접하는 결과를 나타내었다.

비산재로 합성된 제올라이트 4A를 이용한 Co의 흡착의 경우, 흡착평형에 도달하기 위한 흡착시간은 약 4시간으로 유사 1차 반응식보다는 유사 2차 반응식에 의해 흡착속도를 예측하는 것이 상관계수가 높다는 것을 보고한 바 있다.²⁾

3.3. Co의 등온 흡착량

금속이온의 흡착공정에서 흡착평형에 대한 예측은 공정의

Table 2. Kinetic constants for Co^{2+} onto Z-WK and Z-C1

Absorbents	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	$k_{2,ad} \times 10^{-3}$ (g/mg/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2
Z-WK	91.176	0.026	78.187	0.991	0.488	100.025	0.998
Z-C1	95.100	0.018	70.660	0.741	0.426	101.519	0.989

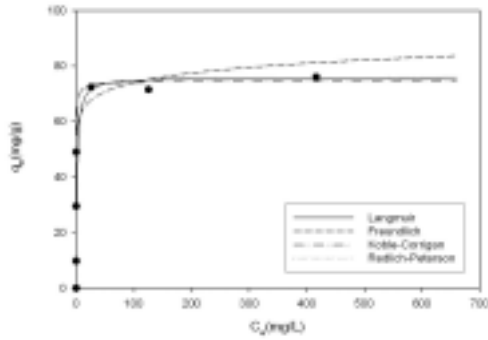


Fig. 4. Model fitting of the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson equations for Co^{2+} adsorption with Z-WK.

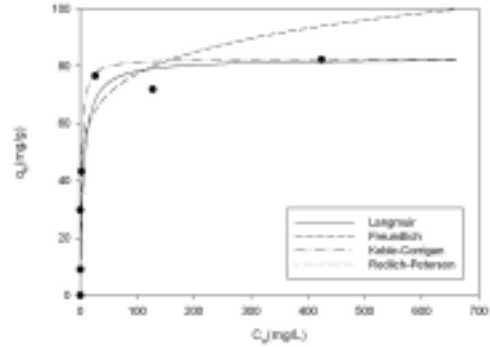


Fig. 5. Model fitting of the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson equations for Co^{2+} adsorption with Z-C1.

설계 및 운전 조건의 결정을 위한 중요한 문제이다. 흡착평형에서 최대흡착량은 일반적으로 알려진 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, 그리고 Koble-Corrigan 모델식을 사용하여 중금속 농도와 흡착제 량의 관계로 예측하였다.⁸⁾ 흡착등온 실험의 조건은 흡착제의 농도를 각각 1 g/L로 일정하게 하고 흡착평형시간(t)을 2시간으로 한 상태에서 Co 이온 농도를 변화시켰다.

Fig. 4과 Fig. 5는 Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착량과 4가지 흡착등온식에 의해 예측된 결과를 비교한 것이다. Table 3은 Langmuir와 Freundlich 식에 의해 q_{\max} , b, K_F 및 $1/n$ 을 계산하여 나타내었다. Langmuir와 Freundlich 식을 개선한 경험식 Redlich-Peterson과 Koble-Corrigan 식을 사용하여 예측한 결과를 Table 4에 나타내었다. 두 식의 b와 $1/n$ 은 시행오차법(trial and error method)을 이용하여 계산하였다.

Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착은 상관계수(r^2)가 0.927와 0.798인 Freundlich 식 보다는 상관계수가 1.000와 0.999인 Langmuir 식과 0.999와 0.999인 Koble-Corrigan식으로 예측하는 것이 실제 흡착량에 더 근접할 수 있었다. 또한, Redlich-Peterson 식은 Z-WK와 Z-C1에서 상관계수는 각각 0.999와 0.998로서 실험치를 비교적 잘 예측할 수 있었으

며, 이 식의 β 값이 각각 0.998과 0.996로서 Langmuir 식의 예측치에 근접하였다. 따라서 Z-WK와 Z-C1의 Co 최대흡착량은 Freundlich 식에서 보다는 제올라이트 표면에 이온교환에 의해 Co 이온이 단분자층 흡착된다고 가정한 Langmuir와 Redlich-Peterson 식에 의해 더 잘 예측될 수 있음을 확인할 수 있었다. Qiu와 Zheng⁹⁾는 석탄계 합성 제올라이트를 이용한 중금속의 흡착실험에서 중금속 흡착은 제올라이트 구조의 SiO^- 의 흡착점에서 표면반응에 의해 진행되며 Langmuir 흡착등온선에 의해 잘 묘사될 수 있다는 결과를 보고한 바 있다.

본 연구에서는 Langmuir 식에 의한 Z-C1와 Z-WK의 최대흡착량(q_{\max})은 각각 82.60 mg/g와 76.01 mg/g이었다. 석탄계 비산재를 이용한 합성 제올라이트의 Co 최대흡착량은 cancrinite-type zeolite에서 73.19 mg/g ($\text{pH} < 7.5$)⁹⁾와 제올라이트 4A에서 13.72 mg/g ($\text{pH} = 4.0$)²⁾로서 제올라이트의 종류 및 실험조건에 따라 영향을 많이 받으며, 본 실험과 기존 연구결과와 비교하였을 때 최대흡착량은 비슷하거나 우수한 결과를 보여 중금속 제거를 위한 유용한 흡착제로 사용이 가능할 것으로 판단되었다. 기존 문헌의 결과와 비교하기 위하여 반응온도를 30°C로 하여 최대흡착량을 비교하였지만, 합성 제올라이트를 상업적으로 사용시 상온에서 중금속을 흡

Table 3. Equilibrium constants for Co^{2+} onto Z-WK and Z-C1

Absorbents	Langmuir				Freundlich	
	q_{\max} (mg/g)	b	r^2	$1/n$	K_F	r^2
Z-WK	76.005	0.615	1.000	0.065	54.862	0.927
Z-C1	82.603	0.179	0.999	0.135	41.447	0.798

Table 4. Equilibrium constants for Co^{2+} onto Z-WK and Z-C1

Absorbents	Redlich-Peterson				Koble-Corrigan			
	K_{RP}	a_{RP}	b	r^2	q_{\max} (mg/g)	b	$1/n$	r^2
Z-WK	49.106	0.654	0.998	0.999	74.543	0.013	0.900	0.999
Z-C1	15.043	0.015	0.998	0.998	82.454	0.012	1.140	0.999

착탈에 의해 제거 또는 회수하기 때문에 반응온도가 20℃일 때 실제 공정에 적용하기 용이할 것으로 판단된다.

Co의 최대흡착량이 상업적으로 시판되는 합성 제올라이트인 Z-WK에 비해 비산재로부터 합성한 제올라이트인 Z-C1이 우수하게 나타났으며, Co와 같은 중금속의 흡착 및 회수에 있어서는 기존의 시약급 합성 제올라이트와 유사한 성능을 나타낼 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 석탄계 비산재를 이용하여 합성 제올라이트의 제조 및 흡착특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

CaO와 SO₃의 제거를 위한 전처리 과정이 없이 석탄계 비산재를 이용하여 Si/Al 비가 1.51인 A형 제올라이트(Z-C1)를 제조할 수 있었으며, 상용 제올라이트를 기준으로 결정화도는 54%이었다.

흡착제 종류에 따른 Co 흡착량은 Z-C1 (94.15 mg/g) > F-C1 (92.94 mg/g) > Z-WK (88.56 mg/g) 순이었다. Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착량은 유사 1차 반응식에 의해 도출된 이론 흡착량($q_{e,cal}$)인 78.19 mg/g과 70.66 mg/g에 비해 유사 2차 반응식에 의해 도출된 이론 흡착량($q_{e,cal}$)이 91.18 mg/g과 95.10 mg/g으로서 실제 흡착량($q_{e,exp}$)인 100.02 mg/g과 101.52 mg/g에 더 근접하는 결과를 나타내었다.

Z-WK와 Z-C1의 Co 흡착은 상관계수(r^2)가 0.927와 0.798인 Freundlich 식 보다는 상관계수가 1.000와 0.999인 Langmuir 식과 0.999와 0.998인 Redlich-Peterson 식에 의해 더 잘 예측될 수 있음을 확인할 수 있었다. Langmuir 식에 의한 Z-C1의 최대흡착량($q_{e,exp}$)이 82.60 mg/g으로 Z-WK의 최대흡착량이 76.01 mg/g에 비해 약간 높게 나타났다.

비산재로부터 합성한 Z-C1은 Co의 최대흡착량에 있어 상업적으로 시판되는 Z-WK에 비해 우수한 결과를 보여 Co 제거 및 회수를 위한 경제적인 흡착제로 사용이 가능할 것이다.

KSEE

사 사

본 연구는 지식경제부와 한국산업단지공단, 생태산업단지구축사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wang, S., Soudi, M., Li, L., and Zhub, Z. H., "Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater," *J. Hazard. Mater.*, **133**(1-3), 243~251(2006).
2. 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. Mater.*, **127**(1-3), 89~101(2005).
3. Apiratikul, R., and Pavasant, P., "Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash," *Chem. Eng. J.*, **144**(2), 245~258(2008).
4. Wang, S., and Wu, H., "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, **136**(3), 482~501(2006).
5. 류완호, 이원목, 홍필선, 양천희, 안재영, 백일현, 이병노, "석탄회를 이용한 제올라이트의 합성과 중금속 흡착특성," *화학공학*, **41**(5), 655~660(2003).
6. Tanaka, H., Sakai, Y., and Hino, R., "Formation of Na-A and -X zeolite from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites," *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1873~1884(2002).
7. Miki, N., Yukari, E., Naoya, E., and Junichi, H., "Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition," *Fuel*, **84**(2-3), 299~304(2005).
8. Aksu, Z., and Tezer, S., "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*," *Proc. Biochemistry*, **40**(3-4), 599~613(2004).
9. Qiu, W., and Zheng, Y., "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(2009).