

PE19) 다양한 흡착제에 의한 지하수 중의 불소제거 특성

박현주*, 정진화, 송명기, 나춘기
목포대학교 환경공학과

1. 서 론

환경 중에 존재하는 불소(F)는 지각내의 자연기원과 각종 산업활동, 특히 반도체, 도금, 알루미늄, 유리, 세라믹과 비료산업 등의 인위기원으로부터 유래한다.^{1,2)} 이들 산업체에서 배출되는 폐수는 지표수 및 지하수의 불소오염에 대한 주원인이 되고 있다. 또한 대수층을 구성하는 암석의 종류에 따라 지하수내의 불소농도는 다양한 값을 가지며, 그 농도가 오염수준을 초과하는 경우도 있다. 음용수에서 불소의 기준농도는 대체로 0.5~1.0 mg/l로 규정하고 있으며³⁾, 최근 미국 EPA는 폐수처리장의 방류수 수질기준으로 불소농도를 4 mg/l 이내로 규정하였다. 음용수 중에 불소의 농도가 높을 경우 불소침착증을 유발하며 심할 경우 심각한 신경장애를 유발하는 것으로 알려져 있다.

현재 침전법⁴⁾, 이온교환법⁵⁾, 흡착법⁶⁾, 역삼투법⁷⁾, 전기투석법⁸⁾ 등 다양한 처리방법이 불소를 제거하는데 활용되고 있다. 그러나 이들 처리방법의 대부분은 높은 초기비용, 선택성의 결여, 낮은 제거능과 재생의 어려움 등 다양한 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 불소제거 방법으로 가장 단순하게 적용할 수 있는 흡착법을 선택하고, 불소에 대한 흡착 가능성이 인정되고 있는 란탄산화물, 수산화아파타이트 및 상용의 음이온교환수지를 대상으로 회분식 흡착실험을 수행하고, 그 결과를 바탕으로 흡착동은, 흡착속도, 흡착에너지, pH 영향 및 흡착선택성 등을 비교 검토하였다.

2. 재료 및 실험 방법

흡착실험에 사용된 흡착제는 란탄산화물(La, 중국제, 2000 mesh 이하), 수산화아파타이트(HAp, Aldrich, 200 mesh 이하) 및 강염기성 음이온교환수지(삼양사, PA308)이다. 란탄산화물과 수산화아파타이트는 사용전에 표면에 수착되어 있는 불순물을 가능한 제거하기 위하여 증류수로 수회 세척한 다음 건조하고 데시케이터에 보관하였다. 흡착실험은 인공폐수 또는 지하수 100ml를 250ml 삼각플라스크에 넣고 흡착제 0.5 g을 투여한 다음, 항온교반기에 넣고 25~50°C의 조건에서 150 rpm으로 164시간동안 진탕하는 회분식으로 수행하였다. 용액의 pH는 0.1N의 HCl과 NaOH를 이용하여 2~10의 범위로 조절하였다. 인공폐수는 증류수에 적정량의 NaF (대정화학)를 용해시켜 제조하였다. 흡착실험이 완료된 후 즉시 0.45 μm 의 여과지를 이용하여 흡인여과하였으며, 여액 중의 불소함량은 LC (water LC)를 이용하여 분석하였다. 흡착량은 원액과 흡착반응 후 여액간의 불소 질량수지를 바탕으로 계산하였다. 지하수 시료는 목포대학교 주변의 가정용 관정에서 채취하였으며, 그 화학적 조성은 F 8.26 mg/l, Cl 37.94 mg/l, NO₃ 46.83 mg/l, PO₄ nd., SO₄ 19.34 mg/l로

분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착평형

불소 초기농도 10~100 mg/l를 갖는 인공폐수를 대상으로 흡착평형실험을 수행하고 평형농도와 평형흡착량을 Langmuir model과 Freundlich model에 적용한 결과, 흡착제에 관계없이 모두 Langmuir model 보다는 Freundlich model과 일치하는 거동을 보였다(Fig. 1). 이는 각 흡착제에 의한 불소의 흡착이 불균일 표면에서의 다층 흡착과정에 의해 지배되고 있음을 의미한다. 흡착능을 나타내는 Freundlich 상수 K_F 값은 La 2.03>PA 1.32>HAp 1.09 순이었다. 일반적으로 높은 K_F 값은 높은 흡착능을 나타낸다.⁹⁾ 흡착에너지와 관련된 n 값은 모두 2.0 이상을 보여 양호한 흡착조건임을 나타내었다. Fig. 2는 흡착에너지에 대한 정보를 제공할 수 있는 D-R model에 흡착평형실험결과를 적용한 것으로 그 기울기로부터 구한 흡착에너지 E 는 9.66~12.90 kJ/mol로 이온교환메커니즘을 나타내는 흡착에너지 8~16 kJ/mol의 범위에 속하였다. 한편 D-R model의 절편으로부터 구한 최대 흡착량 q_m 은 PA 28.74 mg/g, La 11.86 mg/g, HAp 10.44 mg/g으로 흡착평형실험에서 구한 최대 평형흡착량(q_e) 6.16~9.75 mg/g에 비해 매우 높게 나타났다.

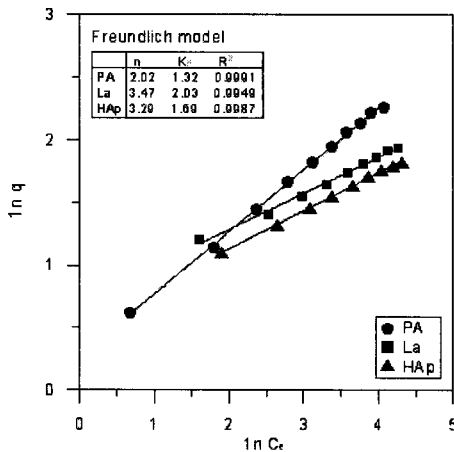


Fig. 1. Freundlich isotherm plots for F sorption on various sorbents.

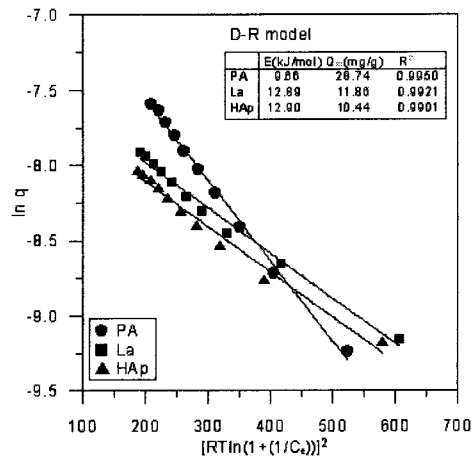


Fig. 2. D-R model plots for F sorption.

3.2. 흡착속도 및 흡착에너지

불소의 초기농도가 50 mg/l인 인공폐수를 대상으로 흡착시간별 흡착량을 구한 결과 PA는 대략 60분 이내에 흡착평형에 도달하는 반면 La와 HAp는 72시간 이상이 되어야 비로소 흡착평형에 도달할 정도 느린 흡착반응을 나타내었다. 이들 흡착속도실험 결과를 pseudo-first-order kinetics model 및 pseudo-second-order kinetics model에 적용시켜 본 결과, 흡착제에 관계없이 모두 pseudo-second-order kinetics model과 잘 일치하는 경향을 보여(Fig. 3), 흡착거동이 화학흡착(chemisorption)에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

흡착속도상수 k_2 는 PA 0.1421 mg/g min, La 0.0011 mg/g min, HAp 0.0023 mg/g min으로 PA가 100배 이상 높은 값을 나타냈다.

흡착에너지에 대한 열역학 자료를 얻기 위하여 불소의 초기농도가 50 mg/l인 인공폐수를 대상으로 흡착반응온도 25°C, 40°C 및 50°C에서 흡착평형실험을 실시하고 그 결과를 Van't Hoff 식에 적용하여 열역학 상수들을 산출한 결과, ΔH° 는 3.40~89.28 kJ/mol, ΔS° 는 57.59~340.75 J/mol K 및 25°C에서의 ΔG° 값은 -12.26~-13.76 kJ/mol의 범위를 보여 (Fig. 4) 모두 흡착과정이 발열반응이며 자발적으로 일어나는 조건임을 알 수 있었다. 불소 흡착능에 미치는 온도의 영향은 HAp>La>PA순으로 높게 나타났다.

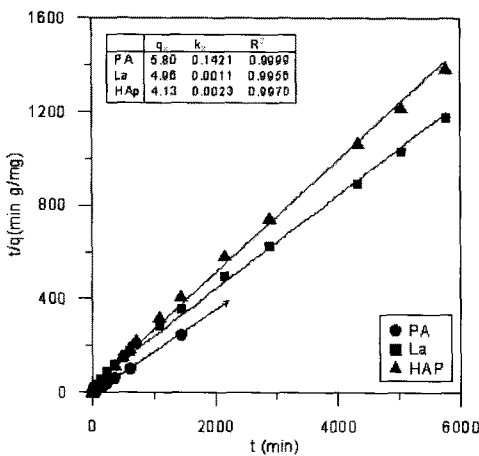


Fig. 3. Pseudo-second-order kinetics plots.

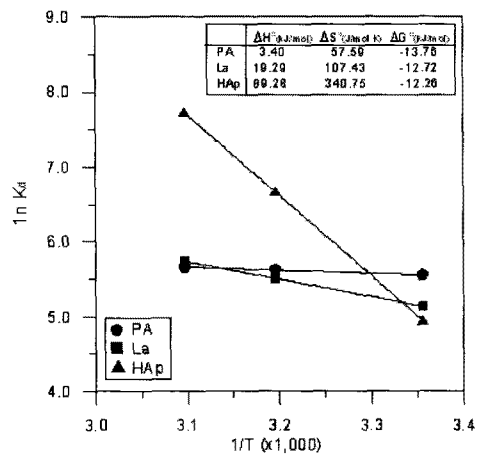


Fig. 4. Van't Hoff plots for F sorption.

3.3. pH의 영향 및 이온선택성

Fig. 5는 각 흡착제의 pH별 불소 제거율을 나낸 것으로, PA는 pH 6~8인 중성영역에서 가장 높은 제거율을 보였으며, La과 HAp는 산성영역으로 갈수록 제거율이 증가하는 특성을 나타내었다. 특히 La과 HAp는 흡착반응이 진행됨에 따라 용액의 pH가 증가하는 경향을 보였다. 용액의 초기 pH 2.0을 제외한 모든 pH 영역에서 La은 pH 10 이상, HAp는 pH 9 이상으로 상승하였다. 일반적으로 흡착반응에 미치는 pH의 영향은 흡착질의 이온종 및 흡착제의 표면전하에 의해 설명되어지고 있다. La과 HAp의 흡착이 진행됨에 따라 pH가 상승함으로써 양으로 하전된 표면사이트의 수가 감소하여 음으로 하전된 불소이온이 흡착하기 어려운 조건이 형성됨을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 아세트산, 인산 및 탄산계 완충용액을 이용하여 pH 영향을 재검토한 결과, La는 pH 7 이하에서, HAp는 pH 5 이하에서 가장 높은 불소 흡착능을 나타내었다. 각 흡착제별 이온선택성을 검토하기 위하여 지하수를 대상으로 흡착실험을 수행하였다. 그 결과 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 PA는 NO₃와 SO₄에 대한 높은 선택성 때문에 불소의 제거율이 4%에 불과한 반면 이온교대기인 Cl 이온을 다량 유리시킴을 알 수 있었다. 한편 HAp는 SO₄에 대한 흡착능을 보였으나 여전히 불소에 대한 선택성이 높아 93.7%의 불소를 제거하였으나 1.86 mg/l의 PO₄가 유리되어 F 또는 SO₄이온과 PO₄가 서로 치환되었음을 시사하였다. La의 경우 타 음이온에 대

한 흡착능이 전혀 없이 오직 F만을 흡착 제거하는 특이성을 보였다. La에 의한 F의 흡착 제거율은 97.3%로 1 L당 5 g의 La에 의해 8.26 mg/l의 F가 0.22 mg/l 까지 제거될 정도 그 흡착능 및 선택성이 우수하였다.

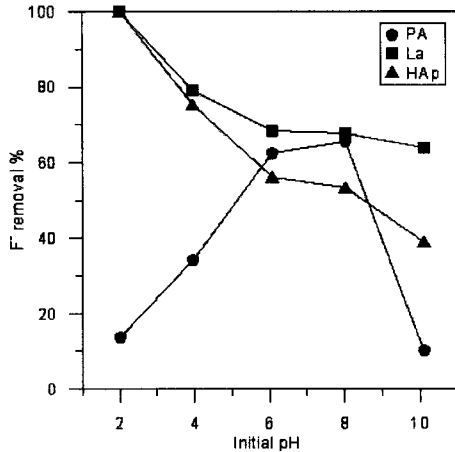


Fig. 5. Effects of pH on F sorption.

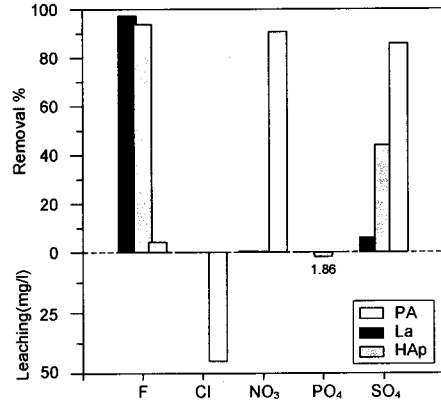


Fig. 6. Removal of anions from groundwater by sorption process

4. 요약

지하수 중에 함유된 불소이온을 제거하기 위한 흡착제로 상용의 음이온교환수지(PA), 란탄산화물(La) 및 수산화아파타이트(HAp)를 선정하고 각각의 흡착특성을 회분식 실험을 통해 검토하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) PA, La 및 HAp의 불소흡착은 Freundlich isotherm model 및 pseudo-second-order kinetics model과 일치하는 거동을 보였다.

2) D-R model로부터 구한 흡착에너지는 9.66~12.90 kJ/mol로 이온교환메커니즘을 나타내는 흡착에너지 8~16 kJ/mol의 범위에 속하였다.

3) Van't Hoff 식에 이용하여 구한 ΔH° 및 ΔG° 값은 각각 3.40~89.28 kJ/mol과 -12.26~-13.76 kJ/mol의 범위를 보여 모두 흡착과정이 발열반응이며 자발적으로 일어나는 조건임을 알 수 있었다.

4) PA는 pH 6~8인 중성영역에서 가장 높은 불소 제거율을 보였으며, La과 HAp는 산성영역으로 갈수록 불소 제거율이 증가하는 특성을 나타내었다.

5) 불소에 대한 흡착선택성은 $La \geq HAp > PA$ 순으로 높았으며, La의 경우 불소를 제외한 모든 음이온에 대한 흡착능이 없을 정도로 불소에 대한 흡착 특이성을 보였다.

참 고 문 헌

M.G. Sujana, R.S. Thakur, S.B. Rao, Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge, J. Colloid Interface Sci. 206 (1998) 94-101.

A. Toyoda, T. Taira, A new method for treating fluorine wastewater to reduce sludge

- and running costs, *IEEE Trans. Semiconduct. Manufact.* 13 (3) (2000) 305-309.
- S. Ghorai, K.K. Pant, Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 265-271.
- N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, De fluorination of septentrional Sahara water of North Africa by electro coagulation process using bipolar aluminum electrodes, *Water Res.* 32 (5) (1998) 1604-1612.
- K.M. Popat, P.S. Anand, B.D. Dasare, Selective removal of fluoride ions from water by the aluminum form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger, *React. Polym.* 23 (1994) 23-32.
- C.L. Yang, R. Dluhy, Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption, *J. Hazard. Mater. B* 94 (2002) 239-252.
- B.E. Smith, Desalting and groundwater management in the San Joaquin valley, *Desalination* 87 (1992) 151 - -174.
- Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from Corn brackish water by electrodialysis, *Desalination* 133 (2001) 215-223.
- R.E. Terybal, *Mass-Transfer Operations*, 3rd ed., McGraw Hill, 1981.