Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 24, No. 6, pp.670-675 (2008)

탈착 용액의 조성변화가 층상이중수산화물에 흡착된 인 탈착에 미치는 영향

정용준†

부산가톨릭대학교 환경공학과

The Effect of Phosphate Desorption Solution on LDH (Layered Double Hydroxide) Desorption

Yong-Jun Jung†

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan

(Received 1 May 2007, Revised 8 September 2008, Accepted 14 October 2008)

Abstract

Batch type adsorption and desorption tests were performed with different types (Powder, Granule) of Layered double hydroxides (LDHs) saturated with phosphate. The adsorption isotherm was approximated as a modified Langmuir type equation. The maximum adsorption capacity was 55 mg-P/g-LDH for powder type LDH, and 46 mg-P/g-LDH for granule type LDH. The highest phosphate desorption (79.6%) was obtained with 20% NaOH solution, whereas the desorption degrees were 4.8, 22.2% and 46.7% in the solutions of acidic condition (pH 4), 30% NaCl, and 3% NaOH, respectively. It was suggested that the optimal condition for the phosphate desorption from LDH was 30% NaCl + 3~6% NaOH solutions. The desorption characteristics of LDH was little influenced by adsorbent type.

keywords : Adsorption capacity, Desorption, Granule, Layered double hydroxides (LDHs), Phosphate, Powder

1. 서 론

질소와 인은 부영양화를 유발시킬 수 있는 물질이므로, 정체성 수역의 수질관리 측면에서 특별한 관리 대상 항목이다. 특히 인은 질소와 함께 하수처리장 방류수 수질 강화의 원인이 되었고, 질소보다 수계에 더 큰 영향을 미치고 있으므로 세계적으로도 인 규제는 아주 엄격한 실정이다(곽종운 and Lars Gillberg, 1995).

수중의 인 제거 방법으로는 크게 물리·화학적(박상숙, 1996; Goh et al., 2008) 및 생물학적 처리 방법(de-Bashan and Bashan, 2004)이 있으며, 현재까지 지속적으로 연구되고 있으나, 경제성과 처리 효율성을 종합적으로 평가해보면 단위 공정별로 장단점을 동시에 내포하고 있다.

최근에는 상수 및 하수를 대상으로 활성탄 등 다양한 재질의 흡착제를 사용하여 인 화합물뿐만 아니라 각종 유해물질의 흡착 연구가 진행되고 있다(김정두 등, 2003; 이일영 등, 2002). LDHs (Layered Double Hydroxides, 층상이중수산화물)는 수중의 중금속과 미량유해물질을 제거할 수 있고(Kameda et al., 2008; Mandal and Mayadevi, 2008), 고농도의 인을 포함하는 폐수에서부터 저농도의 하천수 처리에 이르기까지 용용할 수 있으며, 다른 재질의 흡착제와 달리 pH 변화가 흡착 능력에 미치는 영향이 적은 것으로 보고되고 있다(Das et al., 2003). 또한, 원리적으로도 재생이 가능하여 자원 재순환형의 흡착 인 제거 기술로 적용가능하다(宮田茂男, 1983).

인산이온은 중성에서 1가 또는 2가, 알카리성에서는 3가로 변화하므로, 알카리성인 NaOH 수용액을 이용하면 층상이중수산화물의 중간층에 흡착된 인산 이온의 전하수를 크게 하여 기본층과의 전기적 평형을 파괴함으로써 인산이온을 탈착시킬 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 분말상과 입상의 인 포화 흡착제로부터 흡착제를 재사용하기 위하여 산성 및 알카리성 조건하에서의 인 탈착 특성에 관한 기초연구를 수행하였다.

2. 연구 방법

2.1. LDH

LDHs는 음이온성 점토광물(Anionic clay minerals), 하이드로탈사이트류화합물(Hydrotalcite-like compounds) 또는 층상혼합금속수산화물(Layered mixed metal hydroxides)로 일컬어지는 자연산 점토 광물의 일종이다(이석우 등, 1995). 이 물질은 결정학적으로 정팔면체층(Octahedral layer)을 형성하는 Mg^{2+}와 Ni^{2+} 등의 수산화물에서 2가금속들이 크기가 비슷한 Al^{3+}이나 Fe^{3+} 등의 3가 금속으로 부분적으로 치환됨으로서 층 안에 전하가 상대적으로 부족하게 되어 양으로 하전되며, 하전된 양전하를 상쇄하기 위하여 층과 층 사이에 CO_3^{2-}, OH^-, PO_4^{3-} 등의 음이온이 대체되는 층상이

† To whom correspondence should be addressed.
yjjung@cup.ac.kr

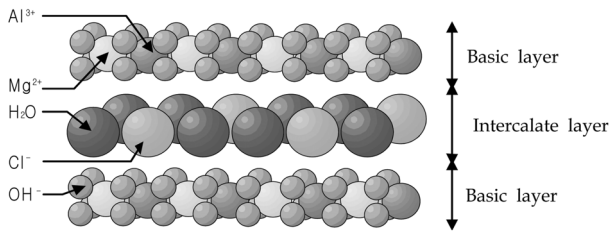

Fig. 1. Structure of LDH adsorbent containing Cl^- ion.

중구조물질이다(정우찬 등, 1996; Mandal and Mayadevi, 2008). 또한, 자연계에 미량 존재하면서도 대량으로 인공합성이 가능한 음이온성 점토광물의 일종이며(전관수 등, 1998), 다른 무기성 이온교환체와 비교하여 교환 용량이 큰 것으로 보고되고 있다(板坂直樹 등, 1999).

LDH화합물의 일반적인 화학식은 $M_{1-X}^{2+}M_X^{3+}(OH)_2(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$로 표현되는데(Kameda et al., 2008), 본 연구에 사용한 LDH는 Fig. 1과 같이 Cl^- 이온을 함유한 HTAL-Cl로서 $Mg_{0.683}Al_{0.317}(OH)_{1.995}(CO_3)_{0.028}Cl_{0.226}\cdot 0.54H_2O$ 화학식을 가진다.

2.2. 인 포화 흡착 LDH 제조

Table 1에 분말상 및 입상 인 포화 흡착 LDH의 제조 조건을 제시하였다.

입상 LDH는 분말 LDH를 이용하여 아크릴계의 바인더로 제조하였기 때문에 입상화 과정에서 이용된 고분자의 일부가 용액중에 용출될 수 있어 물 1 L에 침적시켜 TOC를 충분히 용출시킨 후 사용하였다.

Table 1. Experimental condition for making LDH saturated with phosphate

Item	Experimental condition
Initial P concentration	ca. 3000 mg-P/L (Na_2HPO_4)
Solution volume	998 mL
LDH	50 g
Temperature	25°C
Reaction time	・Powder type: ca. one week ・Granule type: ca. one month
Analysis	Molybden blue absorbance

흡착실험에 사용한 용액은 Na_2HPO_4이고, 초기 인 농도는 3000 mg-P/L로 조정한 후, 용액 998 mL에 대하여 LDH를 50 g 첨가했다. 분말상 LDH는 약 1주일간, 입상 LDH는 약 1개월간 각각 25°C에서 균일하게 인을 흡착하도록 교반시켰다.

흡착에 필요한 일정 기간 경과 후 용액을 여과시키고, 몰리브덴청흡광광도법으로 인 농도를 측정하였다. 인 포화 흡착 LDH는 이온교환수로 4~5회 정도 세정시킨 후 110°C에서 하루정도 건조시켰다. 탈착실험에 사용하기 위하여 분말상 및 입상의 인 포화 LDH는 위와 같은 방법으로 각각 3종을 준비하였다.

2.3. 인 탈착 실험

2.3.1. 분말상 인 포화 흡착 LDH (첨가율 1.0 w/v%)

기존의 흡착 실험 연구 결과(정용준과 민경석, 2005) pH 4~5이하에서는 인 흡착율이 급격히 감소하거나, 거의 흡착되지 않는 것으로 판단된다. 역으로 해석하면 pH 4부근에서는 탈착될 가능성이 있으며, 따라서 인 탈착 실험은 산성과 알카리성의 양쪽 영역에서 검토할 필요가 있다. 알카리성과 산성의 인 탈착 용액은 NaOH와 NaCl농도를 변화시키면서 조정하였고, 이온교환수로도 검토하였다. 제조된 3종의 분말상 인 포화 흡착 LDH를 이용하여 Table 2에 제시된 조건대로 각각 탈착 실험을 수행하였다. 단, 30% NaCl + dil-HCl의 산성 조건에서는 2 종의 분말상 인 포화 흡착 LDH를 준비하여 인 탈착 실험을 수행하였다.

알카리성 조건에서의 인 탈착 실험을 위해 각각의 인 탈착액 50 mL에 대하여 분말상 인 포화 흡착 LDH를 0.5 g 첨가하고 25°C에서 4시간 접촉시켰다. 이후 용액을 여과하고, 몰리브덴청흡광광도법으로 인 농도를 측정하였다.

산성조건에서의 인 탈착 실험도 동일한 조건하에서 수행하였다. 특히, 접촉 도중에 pH가 상승하므로, dil-HCl을 주입하면서 pH를 4 부근으로 조정하였다. 2시간 후 용액을 여과하고, 인 농도를 측정하였다.

Table 2. Conditions of desorption experiment for different types of LDHs saturated with phosphate

Item	Experimental condition		
	Powder	Powder + Granule	Granule
Saturated adsorbent	0.5 g (1.0 w/v%)	1.0 g (2.0 w/v%)	0.5 g (1.0 w/v%)
Desorption solution volume	50 mL	50 mL	50 mL
Reaction time	・Alkaline condition: 4 hr ・Acidic condition: 24 hr (adjustment pH 4)	・Powder type: 4 hr ・Granule type: 24 hr	24 hr
Desorption solution	・Alkaline condition: - 20% NaOH solution - 3% NaOH solution - 30% NaCl + 3% NaOH solution - 30% NaCl + 6% NaOH solution ・Acidic condition: - 30% NaCl + dil-HCl	- 20% NaOH solution - 3% NaOH solution - 30% NaCl solution - 30% NaCl + 3% NaOH solution - 30% NaCl + 6% NaOH solution	- 30% NaCl solution - 30% NaCl + 3% NaOH solution - 30% NaCl + 6% NaOH solution
Temperature	25°C		
Analysis	Molybden blue absorbance		

2.3.2. 분말상 및 입상의 인 포화 흡착 LDH (첨가율 2.0 w/v%)

분말상 인 포화 흡착 LDH (첨가율 1.0 w/v%) 실험에서 산성조건을 유지하기 어려웠기 때문에 분말상 및 입상 LDH에 대한 인 탈착 실험은 알카리성 조건에서만 수행하였다. 즉, 알카리성 인 탈착 용액은 NaOH와 NaCl농도를 변화시키면서 Table 2의 조건대로 수행하였다.

5 종류의 탈착액 50 mL에 대하여 분말상 및 입상 인 포화 흡착 LDH를 각각 1.0 g 첨가한 후, 25°C에서 분말상의 경우 4시간, 입상의 경우 24시간 접촉시켰다. 이후 용액을 여과하고, 인 농도를 분석하였다.

2.3.3. 입상 인 포화 흡착 LDH (첨가율 1.0 w/v%)

Table 2에 입상 인 포화 흡착 LDH의 탈착 실험 조건을 제시하였는데, 이전의 인 탈착 실험과 동일한 조건에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인 포화 흡착 LDH 제조

분말상과 입상 인 포화 흡착 LDH를 각각 3 종씩 제조하여 인 탈착실험에 사용하였다. Fig. 2는 분말상 인 포화 흡착 LDH의 평형 농도(Ce)와 흡착량(q_e)의 관계를 표시한 것이다.

분말상 LDH의 평형 흡착량은 평균 약 55 mg-P/g-LDH, 입상 LDH의 평형 흡착량은 평균 약 46 mg-P/g-LDH로 나타나, 분말상 LDH로 50 mg-P/g-LDH 평형 흡착량을 도출한 이전 결과(정용준과 민경석, 2005)에 비해 약간 높았지만, 본 연구에 사용된 LDH는 전반적으로 유사한 흡착능을 제시하였다.

LDH는 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식 가운데 Langmuir 흡착등온식에 가까울 것으로 예상하였다. 따라서 흡착특성을 일반적인 흡착등온식에 따라 $\frac{1}{C_e}$과 $\frac{1}{q_e}$를 도식화하여 나타낸 결과, 97%의 높은 상관관계를 나타냈다. 한편, 수정된 Langmuir 등온흡착식을 고려하여 $\frac{1}{\sqrt{Ce}}$과 $\frac{1}{q_e}$를 도식화한 결과는 일반적인 Langmuir 흡착등온식보다 높은 98.6%의 상관관계를 나타내어 이전 결과(정용준과 민경석, 2005)와 유사하였다.

3.2. 탈착 실험

3.2.1. 분말상 인 포화 흡착 LDH (첨가율 1.0 w/v%)

본 연구에서의 인 탈착율은 아래 식에 표시한 바와 같이 정의하였다.

$$Desorption\ rate = \frac{q_1}{q_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

q_0 : $adsorbed\ amount[mg-p/g-LDH]$;
q_1 : $desorbed\ amount[mg-P/g-LDH]$

Fig. 3은 분말상 인 포화 흡착 LDH의 첨가율을 1.0 w/v%로 했을 경우 인 탈착액의 조성과 인 탈착율의 관계를 표시한 것이다. 3 종의 다른 인 포화 흡착 LDH로 2회 연속 인 탈착시험을 반복 수행하였지만, 인 탈착율의 오차는 3~12% 정도 범위로 비교적 안정된 인 탈착율을 구할 수 있었으며, 이를 인 탈착액 종류별로 평균하여 Table 3에 정리하였다.

산성 조건(pH 4.1)인 30%-NaCl+HCl 조건에서는 평균 인 탈착율이 4.8% 정도를 나타내어 이온교환수만으로 구한 인 탈착율 3.6%와 비슷하였다. 앞서 기술한 바와 같이 산성조건에서 인 탈착 실험을 수행할 경우, pH가 신속히 상승하므로 pH 관리가 어려웠고, 인 탈착율도 이온교환수만으로 구한 인 탈착율과 큰 차이가 없어 산성조건에서의 인 탈착실험은 더 이상 의미가 없었다.

3%-NaOH 수용액과 30%-NaCl 수용액에서도 평균 인 탈착율은 각각 46.7%와 22.2%로서, 다른 인 탈착액과 비교하여 낮았다. 20%-NaOH 수용액의 경우는 본 연구에서 검토한 인 탈착액 가운데 가장 높은 인 탈착율(평균 79.6%)을 나타냈지만, 높은 알칼리성(pH 13.8)이기 때문에 유지관리가 어렵고, 알칼리 소비량이 너무 큰 문제점을 내포하게 되었다.

반면, 30%-NaCl+3%-NaOH 혼합 수용액과 30%-NaCl+6%-NaOH 혼합 수용액의 경우에는 평균 각각 70%와 73%의 인 탈착율을 나타냈다. 20%-NaOH 수용액과 비교하여 인 탈착율은 평균 6~9%정도 감소하였지만, 상대적으로 알칼리성이 약하여 본 실험에서 검토한 인 탈착액 가운데는 가장 적합한 조건으로 판단되었다. 20%-NaOH 수용액의 pH는 13.6~13.8이었고, 30%-NaCl+3%-NaOH 혼합 수용액

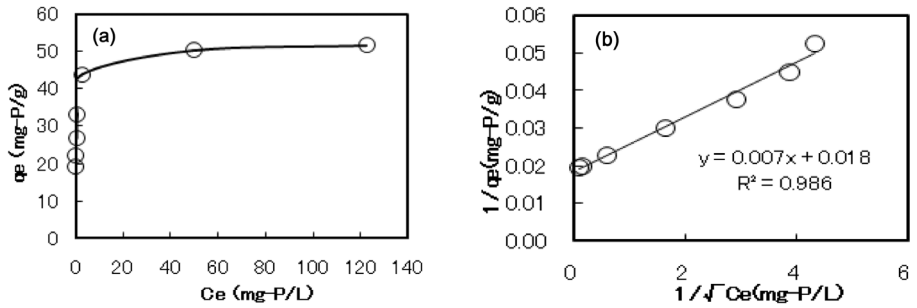

Fig. 2. Adsorption isotherms on LDH adsorbents. The relationship between (a) Ce and q_e, (b) $\frac{1}{\sqrt{Ce}}$ and $\frac{1}{q_e}$.

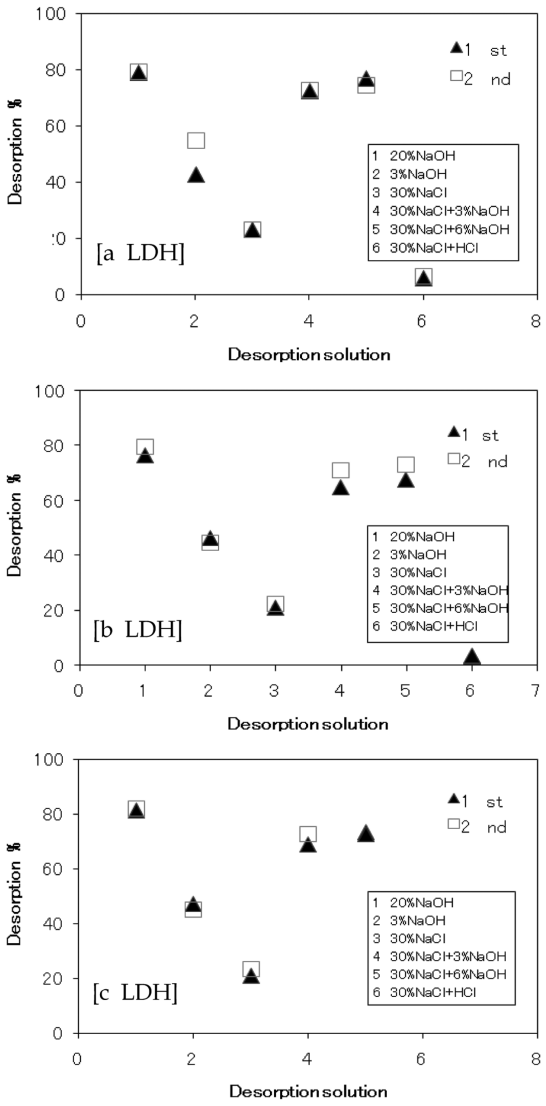

Fig. 3. Plots of desorption with different desorption solutions (powder LDH 1.0 w/v%).

과 30%-NaCl+6%-NaOH 혼합 수용액의 pH는 13.1~13.4이었다. LDHs를 흡착제로 사용한 이전 연구(정용준과 민경석, 2005)에서 적정한 흡착 pH 범위가 5~8이었으며, 인 탈착율을 검토한 본 연구에서는 pH가 증가할수록 인 탈착이 용이한 것으로 나타났다. Table 3에 각각의 탈착용액을 사용하여 인 탈착을 수행했을 때의 pH 변화를 정리하였다.

결국, 분말상 인 포화 흡착 LDH의 첨가율을 1.0 w/v%로

Table 3. Summary of the desorption experiments with different desorption solutions

Desorption solution	pH	Desorption (%)
Distilled water	7.0	3.6
20% NaOH	13.8	79.6
3% NaOH	13.3	46.7
30% NaCl	8.2	22.2
30% NaCl + 3% NaOH	13.1	70.4
30% NaCl + 6% NaOH	13.4	73.0
30% NaCl + HCl	4.1	4.8

조정한 상태에서의 인 탈착실험 결과, 30-NaCl+3~6%-NaOH 혼합수용액(pH 13.1~13.4)이 가장 적절한 인 탈착용액이며, 이때의 인 탈착율은 평균적으로 70% 이상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2.2. 인 포화 흡착 LDH 첨가율 (2.0 w/v%)

인 포화 흡착 LDH의 첨가율을 2.0 w/v%로 조성했을 경우 인 탈착액의 조성별 인 탈착율과의 관계를 Fig. 4에 표시하였다. 검토된 5 종류의 인 탈착액 가운데 30%-NaCl이 분말 및 입상 LDH에 대하여 가장 낮은 인 탈착율(14%와 20.5%)을 나타내었다.

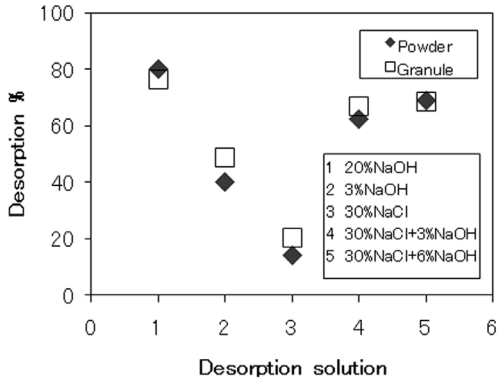

Fig. 4. Plots of desorption with different desorption solutions (Powder and granule LDH 2 w/v%).

분말상 LDH의 첨가율 1.0 w/v%에서 구한 인 탈착율과 마찬가지로 20%-NaOH 인 탈착액에서도 분말상과 입상 LDH 모두 80.1%와 76.3%의 높은 인 탈착율을 나타내어 가장 효과적인 인 탈착액으로 판단된다. 하지만, 분말상과 입상 LDH 모두 탈착후의 여과액에서 석출물이 육안으로 관찰되어 LDH의 손상이 일어남을 관찰할 수 있었다.

분말상과 입상 LDH의 인 탈착율을 비교하면 전반적으로 입상 LDH가 0.7~8.5%정도 높은 인 탈착율을 나타냈다. 분말상 LDH의 첨가율을 2.0 w/v%로 하여 탈착한 경우를 1.0 w/v%로 한 경우와 비교하면 첨가율을 2배로 하였지만, 인 탈착율은 조금만 감소한 것으로 나타났으며, 따라서 LDH의 첨가율을 1.0 w/v%로 하는 것이 더 적절한 것으로 판단된다.

3.2.3. 인 포화 흡착 입상 LDH 첨가율 (1.0 w/v%)

인 포화 흡착 입상 LDH의 첨가율을 1.0 w/v%로 조성했을 경우 탈착액의 조성별 인 탈착율을 Fig. 5에 표시하였다. 동일한 조건에서 4차례 연속적으로 탈착 실험을 수행한 결과 인 탈착용액에 따른 인 탈착율의 차이는 1~4%를 유지할 만큼 재현성이 있었다.

LDH 첨가율을 2.0 w/v%로 한 경우와 비교해 보면, LDH의 첨가율을 1.0 w/v%로 했을 경우 인 탈착율이 2~4% 정도 조금 더 높게 나타났다. 한편, 30%-NaCl+3~6%-NaOH 혼합수용액에서의 입상 LDH의 인 탈착율은 약 70%정도로서 분말상 LDH와 거의 유사하게 나타나, 분말상을 조립화

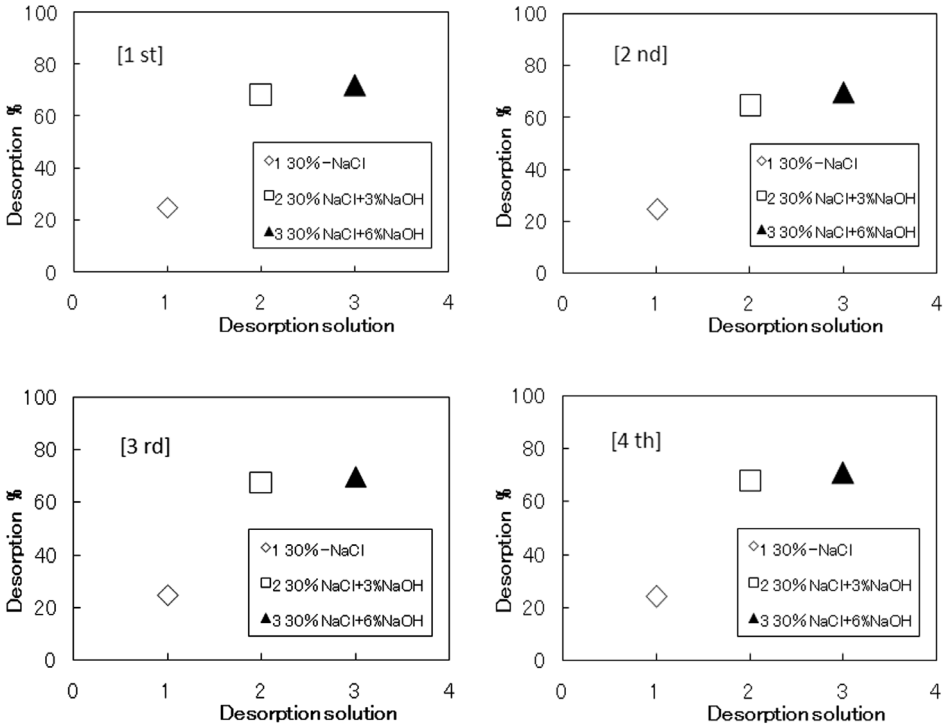

Fig. 5. Plots of desorption with different desorption solutions (granule LDH 1.0 w/v%).

하는 과정에서의 인 탈착양의 변화는 없는 것으로 판단할 수 있었다.

4. 결 론

인 포화 흡착 분말상 및 입상 LDH를 제조하여 산성과 알카리성 용액하에서 인 탈착 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1) 인 포화 흡착 LDH의 평형 흡착량: 분말상 LDH의 평형 흡착량은 약 55 mg-P/g-LDH, 입상 LDH의 평형흡착량은 약 46 mg-P/g-LDH로 나타났고, 수정된 Langmuir 등온흡착식을 따랐다.
2) 인 탈착율: 산성 조건, 30%-NaCl 및 3%-NaOH 인 탈착액에서의 평균 인 탈착율은 각각 4.8%, 22.2% 및 46.7%로 낮았으며, 20%-NaOH 인 탈착액에서 가장 높은 인 탈착율(79.6%)을 나타냈지만, 알칼리 소비량이 큰 문제점으로 제기되었다.
3) 인 탈착액 조건: 30-NaCl+3~6%-NaOH 혼합 인 탈착 수용액은 20%-NaOH 인 탈착액에 비해 인 탈착율이 조금 낮은 70%를 유지하였지만, 가장 적절한 인 탈착액으로 평가되었다.
4) LDH의 영향: 분말상 및 입상 LDH의 첨가율을 1.0w/v%에서 2.0w/v%로 증가시키면 인 탈착율은 다소 감소하였고, 인 탈착 용액에 따른 분말상과 입상 LDH의 인 탈착 특성 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

참고문헌

곽종운, Lars Gillberg (1995). 하수처리에서 응집제의 염기도가 인제거에 미치는 특성. *한국수처리기술연구회*, **3**(4), pp. 57-67.

김정두, 유수용, 문명준, 감상규, 주창식, 이민규(2003). 합성 Goethite에 의한 인산이온. 황산이온 및 구리이온의 흡착특성. *한국환경과학회지*, **12**(9), pp. 1011-1016.

박상숙(1996). 건설폐재중 경량발포콘크리트의 정석반응을 이용한 인 제거 특성. *대한환경공학회지*, **18**(10), pp. 1271-1284.

이석우, 강문자, 문희정(1995). 층상이중수산화물(Mg-Al-CO_3 체계)의 물리・화학적 특성규명 및 소성된 시료의 크롬산이온 수용액에서 재수화반응. *J. Korean Chemical Society*, **39**(8), pp. 627-634.

이일영, 김근한, 최봉종, 이승목(2002). 수산폐슬러지 및 불가사리를 이용한 인제거 연구. *대한환경공학회지*, **24**(1), pp. 79-87.

전관수, 정진욱, 박병삼, 송영채(1998). 층상이중수산화물(LDH)을 이용한 폐수내 시안 및 6가 크롬의 처리에 관한 연구. 98추계학술대회 논문초록집, *대한환경공학회*, pp. 7-8.

정용준, 민경석(2005). 층상이중수산화물을 이용한 인 흡착. *상하수도학회지*, **19**(4), pp. 404-410.

정우찬, 김종규, 박용준, 최동식, 박성훈, 허영덕(1996). 층상이중수산화물과 메틸오렌지의 삽입화합물의 합성. *J. Korean Chemical Society*, **40**(4), pp. 273-277.

宮田茂男(1983). Hydrotalcite類の物性と吸着特性. *Gypsum & Lime*, **187**, pp. 333-339.

板坂直樹, 高梨啓和, 平田誠, 羽野忠(1999). 水中低濃度リンの除去・回収用吸着劑の開發　状況と課題. *用水と廢水*, **41**(3), pp. 195-203.

Das, D. P., Das, J., and Parida, K. (2003). Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, pp. 213-220.

de-Bashan, L. E. and Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Wat. Res.*, **38**, pp. 4222-4246.

Goh, K. K., Lim, T. T., and Dong, Z. L. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Wat. Res.*, **42**, pp. 1343-1368.

Kameda, T., Takeuchi, H., and Yoshioka, T. (2008). Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Separation and Purification Technology*, **62**, pp. 330-336.

Mandal, S. and Mayadevi, S. (2008). Adsorption of fluoride ions by Zn-Al layered double bydroxides. *Applied Clay Science*, **40**, pp. 54-62.