

# 인 제거를 위한 흡착제로서 란타늄-황토 복합체의 흡착특성

## Evaluation of Lanthanum(III)-Loess Composite as an Adsorbent for Phosphate Removal

신관우 · 추연덕 · 김금용 · 류홍덕 · 이상일<sup>†</sup>

Gwan-Woo Shin · Yeon-Duk Choo · Keum-Yong Kim · Hong-Duck Ryu · Sang-Il Lee<sup>†</sup>

충북대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(2010년 8월 31일 접수, 2011년 2월 28일 채택)

**Abstract :** In this work, a composite formed by adding loess with lanthanum ("La-Loess") was proposed for effective removal of phosphate found in confined water bodies such as lake and reservoir. It was found that the theoretical maximum amount of lanthanum that can be attached to Loess was 2.68 mg La/g Loess. The phosphate removal was enhanced as an added amount of La-Loess composite increased. Furthermore, there was a noticeable difference in phosphate removal between Loess and La-Loess as the latter required 1.5 to 10 times less Loess than the former. Both Isotherm equations of Freundlich and Langmuir can be used to explain the phosphate adsorption characteristics in using La-Loess composites. The phosphate removal was very effective in the pH range of 5-8, which means that the proposed adsorbent can be directly applied to natural water without adjusting pH. Also, the La-Loess composites were well settled within 30 min without causing turbidity in water. Consequently, the proposed La-Loess can be strongly recommended for phosphate removal in confined water bodies.

**Key Words :** Loess, Lanthanum, Phosphate Removal, Adsorption

**요약 :** 본 연구는 호소나 댐과 같은 닫힌 수계에서 부영양화의 주요물질인 인을 제거하기 위한 란타늄-황토 복합체 개발에 관한 것이다. 연구 결과 황토 1 g에 붙을 수 있는 최적 란타늄 양은 2.68 mg이었으며, 인 제거를 위한 최적 반응시간은 황토에 부착된 란타늄 양이 증가할수록 최적 반응시간은 단축되었다. 수중의 인 농도는 제조된 란타늄-황토 복합체의 주입량이 증가함에 따라 인 제거율이 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서 란타늄이 부착되지 않은 황토와 란타늄이 첨가된 복합체를 사용한 경우에서 인 제거 경향이 달랐다. 수중의 인을 완벽하게 제거하기 위해 소요되는 황토 및 란타늄-황토량은 후자가 전자보다 약 1.5~10배 적게 소요되었다. 란타늄-황토 복합체의 인 흡착 경향은 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식과 일치하는 것으로 관찰되었다. 수중의 인 제거시 제조된 복합체의 pH에 대한 영향은 넓은 pH범위(pH 5-8)에서 높은 제거율을 보임으로써 자연수계에 직접 적용할 수 있음을 확인하였다. 또한 제조된 복합체 살포시 침전시간은 30분 이내로 짧았다. 침전되는 동안 수중의 인을 흡착하면서 침전되며, 인 농도를 안정적으로 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

**주제어 :** 황토, 란타늄, 인 제거, 흡착

### 1. 서론

호소나 댐과 같이 닫힌 수계에서는 질소 및 인과 같은 영양염류로 인해 부영양화가 발생하기 쉬우며 이로 인해 조류의 성장 촉진 및 과잉번식이 일어나게 된다. 부영양화로 인한 조류의 번식은 투명도의 저하, 이취미 및 독소의 발생, 심층수의 용존산소 감소로 인한 퇴적층에서의 철, 망간 및 인 등의 용출과 같은 결과를 초래하여 수 생태계를 더욱 악화시키게 된다. 이러한 문제 이외에도 정수처리과정에서 여과지를 폐색시켜 약품비용을 증가시키고 수계를 늘, 습원, 육지로 변화시키며 최후에는 생태계 파괴라는 결과를 가져오게 된다.<sup>1,2)</sup> 특히, 조류의 일반적인 화학식을 C<sub>106</sub>H<sub>263</sub>O<sub>110</sub>N<sub>16</sub>P라고 가정할 때 질소의 경우 16 kg algal biomass/kg N의 조류가 생성되며, 이를 COD로 환산할 경우 20 kg COD/kg N인 반면 인의 경우 111 kg algal biomass/kg P의 조류가 생성되고, 이를 COD로 환산할 경우 138 kg

COD/kg P가 되어 인이 질소에 비해 약 7배 정도 부영양화에 기여하는 정도가 크게 된다.<sup>3)</sup> 게다가 인의 경우 수계에 퇴적층에 함유된 유기물이 미생물에 의해 분해되면서 무기화되어 수중으로 재 용출되는 경우가 빈번하다. 미국의 Shagawa호의 경우 외부 인의 부하를 80% 정도 감소시키더라도 호수의 일차 생산력이 몇 년 동안 계속 유지된다고 보고하였다. 가장 중요한 원인은 퇴적층으로부터 용출된 인 농도에 기인하며, 이것은 호소의 영양 상태와 퇴적층에 존재하는 인의 농도가 평형이 이루어질 때 까지 유지된다. 인의 용출은 수층-퇴적층의 경계에서 인의 교환, pH, 산화 환원 전위, 평형상태, 확산, 난류, 생물활동, 가스발생 등과 같은 물리, 화학 및 생물학적인 과정에 의해서 이루어진다. 따라서 조류를 발생시키는 부영양화를 억제하기 위해서는 영양염류인 수중의 인을 제거하면서 퇴적층에서 인 용출을 가급적 최대한 억제시키는 것이 중요하다.<sup>4-6)</sup>

현재 호소 및 정체수역에서 수중의 인을 제거하는 기술

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr Tel: 043-261-2469 Fax: 043-272-2469

로는 무기금속염(Al 염 등)을 이용하여 수중의 인을 응집, 침전시켜 제거하는 방법이 있으나 이 방법은 바닥으로부터 용출되는 인을 억제시키는 역할을 하지 못하기 때문에 사용에 있어 제한적이다.<sup>7,8)</sup> 그러나 외국에서 개발된 인 제거제인 Phoslock, La-Vesuviate, Lanthanum doped MCM-41, La-meso-SiO<sub>2</sub> 및 La-Zeolite 복합체의 경우 란타늄을 bentonite, Vesuviate, Silicate, SiO<sub>2</sub> 및 Zeolite 지지체에 부착하여 분말화 시킨 것으로서 인 제거 및 바닥으로부터 인 용출을 억제시키는데 효과적인 것으로 보고된 바 있다.<sup>9-13)</sup>

따라서 본 연구에서는 우리나라에서 흔하게 볼 수 있는 황토를 지지체로 하여 란타늄과 황토를 부착시킨 새로운 형태의 란타늄-황토 복합체를 개발하고자 하였다. 황토는 bentonite 및 Zeolite에 비해 가격이 저렴하고 환경에 부작용이 없을 뿐만 아니라 그 자체로 인 제거 능력<sup>1,14)</sup>이 있어 부착되는 란타늄의 양을 줄여 줄 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 란타늄-황토 복합체를 개발함에 있어 란타늄-황토 흡착체의 인에 대한 흡착 특성, 황토와 란타늄 비율, 최적 교반시간, pH별 인 제거 효율 및 pH별 침강특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1. 실험재료

실험 재료로 쓰인 황토는 충북 C군 지역 중 황토가 많이 발견되는 임야에서 채취하였다. 채취된 황토의 성분은 X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)로 분석하였다. 사용된 황토의 주성분은 Si, Al 및 Fe이고 자세한 성분은 Table 1에 나타내었다.

채취해 온 황토는 105°C로 12시간 이상 건조시킨 후 분쇄하여 100 mesh (150 μm) 체를 사용해서 시료 입자를 고르게 한 후 테시게이트에 보관하여 사용하였다. 실험에 사용된 란타늄은 LaCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O (SAMCHUN PURE CHEMICAL)를 사용하였고, 각각 50, 100 및 300 mg La/L의 모액을 제조하여 일정량의 황토에 부착하였다. 복합체 적용을 위한 인공 호소수는 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (JIN CHEMICAL & PAHRMA)를 사용하여 제조하였으며 모든 실험에서 복합체 적용을 위한 인의 농도는 1 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/L였다. 연구에 사용된 모든 시약은 특급 시약을 사용하였다.

### 2.2. 란타늄-황토 복합체 제조

본 연구에 사용된 복합체는 50, 100, 300 mg/L의 란타늄 모액을 제조하여 각각의 농도에 대하여 100 mL를 취한다

Table 1. Chemical Compositions of Loess with XRF (wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Loess 52.91	28.40	11.69	0.99	0.12	2.37	0.07	0.10	0.07	2.97
CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Rb <sub>2</sub> O	SrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	PbO	Cl	
Loess 0.10	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.07	0.01	0.02	

음 황토 10 g을 넣어 1시간 동안 교반시켰다. 교반 종료 후에는 란타늄이 부착된 황토 전량을 자연 건조시켰다. 제조된 황토 1 g당 흡착된 란타늄의 이론적인 양은 50, 100, 300 mg La/L 용액에서 각각 0.5, 1.0, 3.0 mg La이다. 제조된 각각의 복합체 0.5 g을 300 mL 삼각플라스크에 넣고 증류수 250 mL를 넣은 후 200 rpm의 교반속도로 2시간 동안 교반시켰다. 여기에 사용된 교반기는 JEIO TECH 사의 교반기(SK-600)를 이용하였다. 반응 종료 후 삼각플라스크에 남아있는 반응물을 공극 크기가 1.2 μm인 GF/C 여과지(Whatmann)에 전량 여과하였고, 반응 전후의 란타늄 농도는 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer, Perkin Elmer OPTIMA 7300DV) 분석을 통하여 측정하였다.

### 2.3. 교반시간에 따른 인 흡착 특성

교반시간에 따른 인 흡착 특성을 알아보기 위하여 우선 복합체의 주입량을 동일하게 설정한 후 교반시간을 변화시켜 가면서 최적의 교반시간을 도출하기 위한 연구를 수행하였다. 또한 황토(대조군)와 란타늄 농도에 따른 란타늄-황토 복합체의 인 제거 능력을 알아보았다. 300 mL 삼각플라스크내 250 mL 인공 호소수에 황토와 란타늄 농도에 따른 란타늄-황토 복합체를 각각 0.5 g씩 주입하였다. 교반속도는 200 rpm으로 하였으며 인공호소수의 농도는 1 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/L로 하였다. 교반시간은 10, 30, 60, 90, 120, 및 180분으로 변화를 주면서 각각의 교반시간에 따른 특성을 파악하였다. 시료내의 인 분석 방법은 Ascorbic Acid Method (4500-P-B & E)을 사용하였다.

### 2.4. pH에 따른 복합체의 인 제거 특성

황토 및 란타늄-황토 복합체를 이용하여 수중에 있는 인을 제거하기 위한 최적의 pH조건을 도출하였다. 제조된 인공 호소수의 pH는 7.6, 인 농도는 1 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/L로 하였다. 인공호소수 250 mL pH를 2~10까지 1씩 증가시키면서 pH에 따른 복합체의 특성을 파악하였다. 이때, pH조절을 위하여 사용된 시약은 1 N-HCl, 1 N-NaOH였다. 황토와 란타늄 농도에 따른 복합체의 주입량은 0.5 g으로 하였으며, 교반시간은 2.4절에서 결정된 최적의 교반시간인 90분으로 하였다. 교반속도는 기존과 동일하게 200 rpm으로 반응하였다.

### 2.5. 황토 및 란타늄-황토 복합체 주입량 변화에 따른 최적 주입량 산정과 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착 실험

황토 및 란타늄-황토 복합체 주입량 변화에 따른 인 제거 능력을 평가하기 위하여 250 mL 인공 호소수에 황토 및 란타늄 농도를 달리하여 제조한 란타늄-황토 복합체를 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2 및 3 g을 주입하여 최적의 주입량을 결정하였다. 자세한 실험 구성은 Table 2에 나타내었다. 또한 제조한 란타늄-황토 복합체의 흡착 특성을 알아보기 위하여 복합체 농도에 따른 인 흡착 특성을 조사한 후 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하였다.

Table 2. Experimental conditions in the adsorption experiments

Dosage (g/L)	shaking time (min)	shaking speed (rpm)	Initial PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)
0.4, 0.8, 1.2, 2.0, 4, 8, 12	90	200	1

### 2.6. 황토 및 란타늄-황토 복합체의 pH별 침강특성 조사

본 연구는 제조된 란타늄-황토 복합체 수중 살포시 저질토로부터 용출되는 인을 곧바로 흡착시킴으로써 수중으로 용출되는 현상을 제어하기 위한 피복제로써의 적용 가능성을 알아보기 위하여 수행되었다. 용존산소의 감소 및 수계의 산성화로 인한 영향을 고려하여 pH 범위를 3부터 10까지 증가시켜가면서 침강 특성을 조사하였다. 이 경우에도 인공 호소소의 초기 pH는 7.6으로 하였고, pH조절을 위하여 1 N - HCl, 1 N - NaOH를 사용하였다. 황토와 란타늄 농도에 따른 란타늄-황토 복합체의 주입량은 0.5 g으로 하였으며, 교반시간은 2.4절에서 결정된 최적의 교반시간인 90분으로 하였다. 교반속도는 기존과 동일하게 200 rpm으로 반응 시킨 후 30분 동안 침전 시켜 상등수의 탁도를 측정하였다. 탁도의 측정방법은 휴대용 탁도계(HACH, US/2100P)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 란타늄-황토 복합체의 결합된 란타늄 양

란타늄-황토 복합체에 결합된 란타늄량은 2.2절의 시험방법에 의하여 제조한 복합체를 사용하였으며 흡착된 란타늄량을 구하기 위해 황토 1 g당 1, 3 및 5 mg의 란타늄이 포함되도록 제조된 란타늄-황토 복합체를 이용하여 2.2절에서와 같이 실험하였다. 각각의 란타늄-황토 복합체에 부착되어 있는 란타늄의 양은 주입된 초기 농도에서 200 rpm에서 2시간 동안 반응한 후에 측정된 농도를 뺀 값으로 산정하였다. 그 결과 황토 1 g당 1, 3 및 5 mg의 란타늄이 포함되도록 제조된 란타늄-황토 복합체에 붙어있는 란타늄의 농도는 각각 1, 2.67 및 2.70 mg/g Loess였다. 이 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 황토의 양이 증가하여도 흡착되는 란타늄의 양은 크게 변화하지 않았다. 이 결과로 미루어 황토와 란타늄이 결합할 때 황토입자에 최대 흡착될 수 있는 란타늄의 양은 한정적이라는 것을 알 수 있으며, 그 양은 2.70 mg La/g Loess인 것으로 나타났다.

### 3.2. 교반시간에 따른 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 제거 효율

교반시간에 따른 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 제거효율은 Fig. 2와 같다. 황토에 첨가된 란타늄양이 증가할수록 교반시간에 따른 영향 없이 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 제거율이 높게 나타났다. 란타늄의 첨가 유무와 관계없이 모든 경우에 있어 10분 이내에 인 제거율이 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 모든 경우에서 10분 이후에는 제거율이 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있

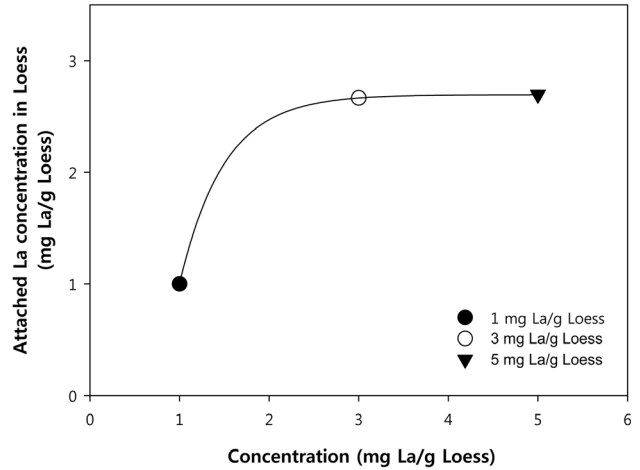


Fig. 1. An amount of La attached per unit Loess.

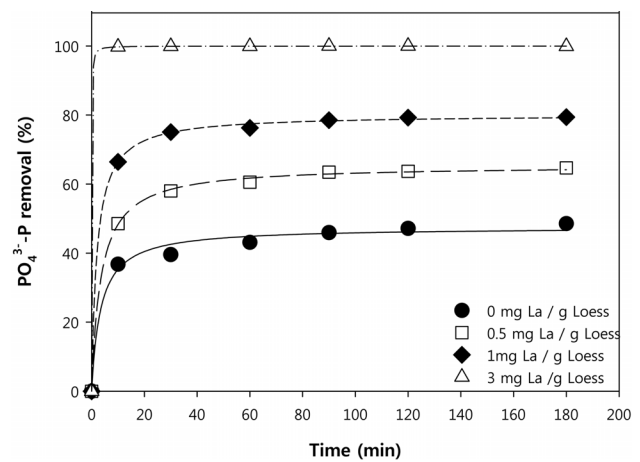


Fig. 2. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P removal characteristics as a function of elapsed time. The amount of added composite was 0.5 g; shaking speed was 200 rpm.

는데, 란타늄이 첨가되지 않은 황토의 경우에는 안정된 제거율이 45.92%에서 나타났다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 경우에 있어서 약 30분 이후에는 반응이 안정화 된 것을 알 수 있는데, 본 연구에서는 안정된 후 약 60분의 반응시간을 더 더므로써 반응이 충분히 이루어지도록 하였다. 따라서 란타늄이 0.5, 1.0 및 3.0 mg이 포함된 란타늄-황토 복합체의 경우에는 안정된 제거율을 보이는 시점인 90분 반응 후의 결과를 살펴보면, 각각 63.45, 78.51, 99.9%인 것으로 조사되었다. 특히 란타늄이 3.0 mg이 포함된 란타늄-황토 복합체의 경우에는 반응하자마자 대부분의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P이 흡착되는 것으로 나타났다. 황토와 란타늄-황토 복합체의 반응 후 pH를 측정된 결과 pH는 7인 중성으로 관찰되었으며 pH의 영향은 없는 것으로 나타났다.

### 3.3. pH 변화에 따른 복합체의 인 제거효율 비교 실험

pH 변화에 따른 란타늄-황토 복합체의 인 제거효율을 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구의 시험범위인 pH 2에서 pH 10의 범위에서 황토 1 g당 첨가된 란타늄의 농도가 0 mg인

경우 pH가 증가함에 따라  $PO_4^{3-}$ -P 제거율이 증가하다가 pH 5 이상에서는 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 란타늄 첨가량이 0.5, 1 및 3 mg인 경우에도 pH가 증가함에 따라  $PO_4^{3-}$ -P의 제거율이 증가하였으나, 0.5와 1.0 mg La/g Loess의 경우에는 pH 6.0까지 급속하게 증가하다가 이 점 이후에 감소하기 시작하였으며 3.0 mg La/g Loess의 경우에는 pH 5.0 이후의 제거율이 일정하게 나타났다. 이러한 결과는 pH에 따라 인이 존재하는 형태가  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  및  $PO_4^{3-}$ 로 다르기 때문이다. pH 3 이하에서는 인이  $H_3PO_4$  형태의 존재가 많기 때문에 인의 흡착이 낮아지게 된다. pH가 증가할수록 인의 형태가  $H_2PO_4^-$ 와  $HPO_4^{2-}$ 의 형태로 변하며 인의 흡착이 잘 일어나게 된다. 하지만 pH가 10 이상일 때는  $OH^-$ 의 농도가 올라가기 때문에  $PO_4^{3-}$ 와 경쟁이 되어서 제거효율이 떨어지게 된다.<sup>11)</sup> Fig. 3에서 보는바와 같이 산성인 pH 4.0 이하에서는  $PO_4^{3-}$ -P의 제거효율이 감소되는 것을 알 수 있다. 또한 pH 9.0 이상에서도 pH 5.0~8.0에 비하여 제거효율이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 일반적인 자연 호소수의 pH가 6.0~8.0인 점을 감안하여 볼 때 너무 낮거나, 높은 pH 조건만 아니라면 본 연구에서 개발한 복합체를 살포할 경우에 높은 인( $PO_4^{3-}$ -P) 제거효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.4. 황토 및 란타늄-황토복합체 최적주입량 결정

란타늄-황토 복합체의 주입량 변화에 따른 인 제거 효율 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1 mg  $PO_4^{3-}$ -P/L의 인공 호소수를 완전히 제거하는데 있어 란타늄이 첨가되지 않은 황토의 경우에는 200 rpm에서 90분간 반응 시 12 g/L의 황토가 요구 되었다. 그러나 란타늄이 첨가되면 이 필요량은 눈에 띄게 감소하는 것으로 나타났다. 즉 0.5, 1.0 및 3.0 mg의 란타늄이 첨가된 경우에 란타늄-황토 복합체의 필요량은 8.0, 6.0 및 1.2 g/L인 것으로 나타났다. 즉, 같은 효율을 보이기 위해서 황토에 비하여 란타늄-황토 복합체량이 약

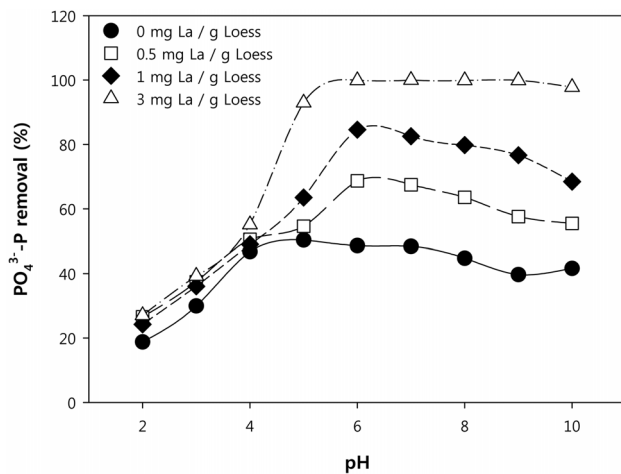


Fig. 3. Effect of pH on  $PO_4^{3-}$ -P removal. The amount of added composite was 0.5 g; shaking speed and time were 200 rpm and 90 min, respectively.

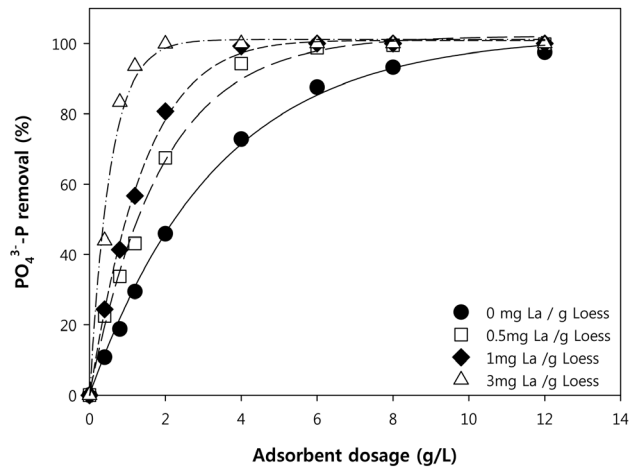


Fig. 4. Effect of the composite dosage on  $PO_4^{3-}$ -P removal. shaking speed and time were 200 rpm and 90 min, respectively.

1.5~10배 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 첨가되는 란타늄의 양을 적절하게 조합하면 많은 양의 황토를 사용하지 않고도 복합체를 제조할 수 있다. 황토를 너무 많이 사용하게 되면 호소에 살포시 물의 탁도가 심각하게 높아질 가능성이 있고, 침전 시 바닥을 뿌옇게 만들 수 있기 때문에 심미적으로 악영향을 미칠 수 있다. 그러나 란타늄이 적절하게 조합된 란타늄-황토 복합체를 사용하게 되면 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.5. 황토 및 란타늄-황토 복합체의 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착

Fig. 5는 3.3절의 실험결과를 토대로 Freundlich와 Langmuir 등온 흡착식에 적용한 결과이다. 황토에 결합된 란타늄의 양에 관계없이 Freundlich식과 Langmuir식에 잘 맞았으나, 낮은 란타늄 농도에서는 Freundlich식에, 높은 란타늄 농도에서는 Langmuir식에 더 잘 맞는 것으로 나타났다.

일반적으로 화학적 흡착은 비교적 높은 흡착열을 수반하므로 Langmuir식에 적합하고, 낮은 흡착열을 수반하는 물리적 흡착은 Freundlich식에 잘 맞는 것으로 흔히 기술된다. 낮은 란타늄 농도에서 Freundlich식이 일치하는 것은 토양에서의 인 흡착이 Freundlich 등온흡착식에 잘 일치되는 것으로 설명될 수 있다.<sup>15)</sup>

<Freundlich Isotherm>

$$q = \frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

- 여기서, x : 흡착제에 흡착되는 물질의 양
- m : 흡착제의 양(mg)
- $C_e$  : 용액중의 물질의 평형농도
- $K_f$  : 평형상수( $C_e = 1$ 일 때,  $K_f = x/m$ )
- $1/n$  : 비선형의 정도(n는 보통 1~5의 값을 가진다)

<Langmuir Isotherm>

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_f}{1+bC_f}$$

여기서, a, b : 실험에 의해서 구해지는 상수  
x/m : 흡착제 단위 질량 당 흡착된 흡착질의 양  
C<sub>f</sub> : 흡착질 용액의 평형 농도

Freundlich 등온흡착 실험결과 1/n이 2 보다 값이 크면 등온흡착선의 기울기가 커져 흡착질이 제거되지 않는다. 1/n 값이 0.1~0.5의 범위 내에서는 저농도 흡착처리가 적당하며 K<sub>f</sub> 값이 커질수록 수처리에 효과적인 것으로 알려져 있다.<sup>16)</sup> 구체적인 실험결과는 Table 3에 제시하였다. 각 란타늄-황토 복합체에 따른 1/n값은 란타늄의 농도가 0, 0.5, 1.0 및 3.0 mg/g Loess일 때 각각 0.317, 0.266, 0.145 및 0.128로 나타나 모두 0.1~0.5의 범위의 값인 것으로 미루어 저농도의 처리에 적합한 것으로 보인다. 국내 호소수의 인 농도가 저농도(연평균 0.019 mg T-P/L)<sup>17)</sup>인 것을 감안해 볼 때 흡착제로써 적용 가능할 것으로 판단된다. 또한 K<sub>f</sub> 값은

Table 3. Comparison of Coefficients in Freundlich and Langmuir equations

Added La dosage (mg La/g Loess)	Freundlich			Langmuir		
	K <sub>f</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>
0	0.00027	0.32	0.9917	0.102	0.0027	0.9867
0.5	0.00049	0.266	0.9689	0.048	0.0098	0.9276
1.0	0.00055	0.145	0.9679	0.039	0.0147	0.9703
3.0	0.00119	0.128	0.9630	0.013	0.0823	0.9980

란타늄의 농도가 0, 0.5, 1.0 및 3.0 mg/g Loess일 때 각각 0.00027, 0.00049, 0.00055 및 0.00119로 낮았음을 알 수 있었다. 이 중에 란타늄이 3 mg 첨가된 란타늄-황토 복합체의 1/n값이 0.00119로 Freundlich 등온흡착 실험결과만을 놓고 볼 때 인 제거시 가장 유리한 조건이라고 사료된다.

### 3.6. 황토 및 란타늄-황토 복합체의 pH별 침강특성 조사

황토 및 란타늄-황토 복합체의 pH별 침강특성을 조사하기 위하여 란타늄 농도를 달리하여 제조한 란타늄-황토 복합체를 각각 2 g/L씩 넣고 pH 3에서 pH 10의 인공 호소수에 적용하였다. 200 rpm의 교반속도로 90 분간 교반시키고 30분간 침전 시킨 후에 탁도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 란타늄이 결합되지 않은 황토는 란타늄이 함유된 란타늄-황토 복합체와 비교하여 탁도가 높은 것으로 조사되었다. 특히 란타늄이 결합되지 않은 경우는 pH 7에서 란타늄이 함유된 란타늄-황토 복합체 보다 20배 이상 높은 탁도 값을 나타내었다. 란타늄이 함유된 경우에는 pH에 따른 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타난 반면 란타늄이 함유되지 않은 경우에는 pH가 증가할수록 탁도도 함께 증가하다가 pH 7을 기점으로 감소되는 경향을 보였다. 결과적으로 수체 내에 존재하는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 제거에 있어서 황토를 사용할 경우보다 란타늄을 결합시킨 란타늄-황토 복합체가 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 제거와 탁도에 있어서 더 효율적인 것을 알 수 있다.

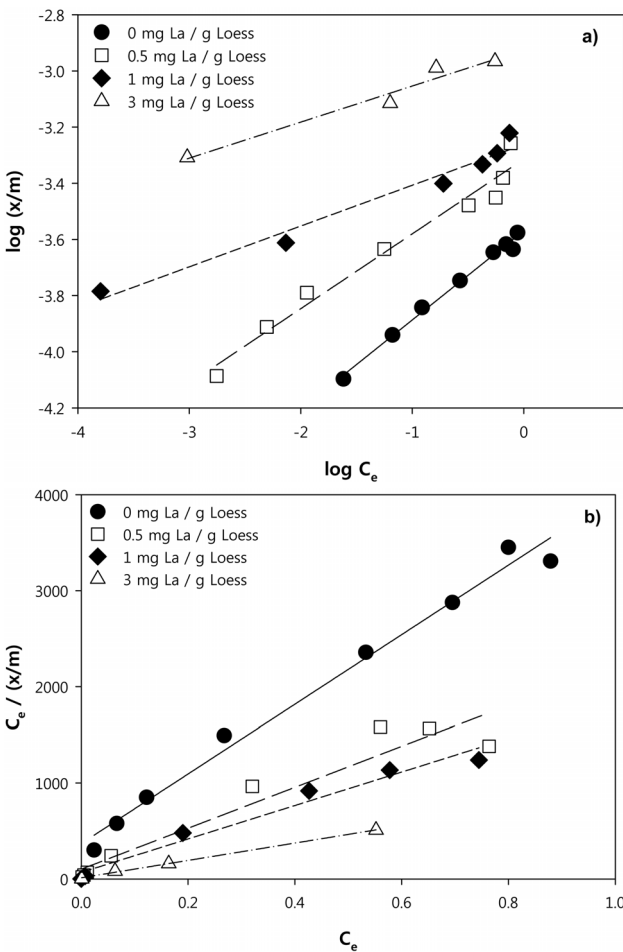


Fig. 5. Results for application of Freundlich and Langmuir isotherm model, shaking speed and time were 200 rpm and 90 min, respectively a) Freundlich isotherm model, b) Langmuir isotherm model.

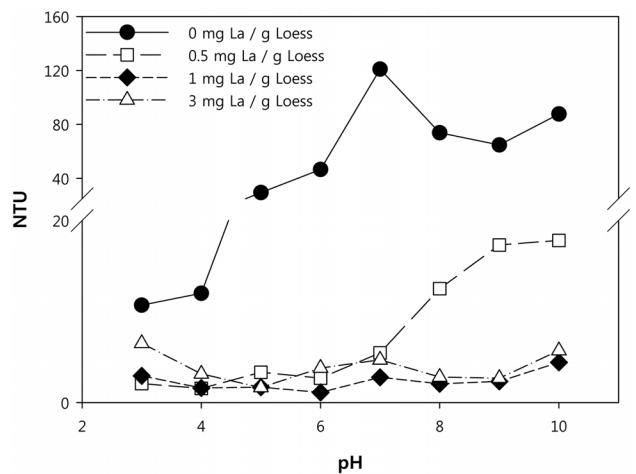


Fig. 6. Variation of turbidity as a function of pH. Settling time of composite was 30 min; The amount of added composite was 0.5 g; shaking speed and time were 200 rpm and 90 min, respectively.

## 4. 결론

본 연구에서는 수체 내에 존재하는 인의 제어를 위해 란타늄-황토 복합체를 사용하였고 개발된 란타늄-황토 복합체의 인 제거 특성에 대해 연구하였다. 이에 대한 결론은 다음과 같다.

1) 란타늄-황토 복합체 제조에 사용된 황토 1 g에 붙어있는 란타늄의 양은 2.68 mg인 것으로 확인되었다.

2) 교반시간에 따른  $PO_4^{3-}$ -P 제거효율은 반응시간 30분 이내에 안정화 되었으며 황토에 첨가된 란타늄의 양에 따라 안정화된 지점이 달랐다. 란타늄이 0.5, 1.0 및 3.0 mg이 포함된 황토의 경우에 안정된 제거율을 보인 점은 각각 63.45, 78.51, 99.9 %인 것으로 확인되었다.

3) pH 변화에 따른 란타늄-황토 복합체의 인 제거효율은 란타늄의 첨가 유무에 따라 차이를 보였다. pH 4 이하에서는 황토에 란타늄의 결합 유무와 관계없이 유사한 경향을 보였으나 pH 4.0 이상에서는 란타늄의 양이 증가함에 따라 제거율에 차이를 보였다. 따라서 너무 낮은 pH 조건만 아니라면 본 복합체의 수중 살포시 높은 인 제거효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

4) 란타늄이 첨가되지 않은 황토의 경우 1 mg  $PO_4^{3-}$ -P/L의 인공호소수를 완전히 제거하는데 12 g/L의 황토가 요구되었다. 그러나 황토에 란타늄의 첨가량이 0.5, 1.0 및 3.0 mg으로 증가되면 1 mg  $PO_4^{3-}$ -P/L의 인을 제거하는데 필요한 란타늄-황토복합체는 약 8.0, 6.0 및 1.2 g/L인 것으로 나타났다.

5) 란타늄 농도에 따른 복합체를 제조하여 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용해본 결과 비교적 두 흡착식에 잘 맞았으며 실험 범위에서 비교해 볼 때 낮은 농도에서는 Freundlich 등온흡착식에, 높은 농도에서는 Langmuir 등온흡착식에 잘 일치하였다.

6) 결합된 란타늄의 농도에 따른 란타늄-황토 복합체의 침강특성을 pH를 변화시켜가면서 확인한 결과 란타늄이 포함되지 않은 황토를 제외하고 pH의 영향을 크게 받지 않는 것으로 조사되었다. 또한 제조된 란타늄-황토 복합체를 수체에 적용시 30분 이내에 침전에 이루어지기 때문에 부유물질에 의한 피해를 최소화 할 뿐만 아니라 피복제로써의 역할을 수행하여 저질토로부터 용출되는 인의 농도를 최소화 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사사

본 연구는 중소기업청 예비 기술창업자 육성사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 김원기, 강선홍, “황토를 이용한 수중의 인 제거에 관한 기초 연구,” 한국물환경학회, **16**(5), 703~709(2000).
2. 조인기, “알칼리토금속 과산화물을 이용한 녹조발생 조류 제어에 대한 연구,” 석사학위논문, 명지대학교(2002).
3. Tongchai Sriwiriyarat, “Computer program Development for the Design of IFAS Wastewater Treatment processes,” Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University(1999).
4. David, P. L., Donald, W., Schults, K. and Malueg, W., “Summer internal phosphorus supplies in Shagawa Lake, Minnesota,” *Limnol. Oceanogr.*, **26**(4), 740~753(1981).
5. 김우일, “Sediments에서 인의 용출 및 제거에 관한 연구,” 석사학위논문, 전북대학교(1993).
6. 김태수, “호소수내 선택적 인·질소 제거를 위한 란탄-제올라이트 혼합 흡착제 제조 및 적용,” 석사학위논문, 충북대학교(2008).
7. 조경철, “초고속 응집침전 공정에서의 인의 제거에 대한 연구,” 석사학위논문, 인하대학교(2000).
8. 노성희, 김선일, “폐석회를 이용한 폐수 중 인 제거 특성,” 응용화학회, **6**(2), 735~738(2002).
9. F. Haghseresht, Shaobin Wang, D.D. Do, “A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for Phosphate removal from wastewaters,” *Appl. Clay Sci.*, **46**(4), 369~375(2009).
10. Heng Li, Jingyu Ru, Wen Yin, Xiaohai Liu, Jiaqiang Wang, Wudi Zhang, “Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite,” *J. Hazard. Mater.*, **168**(1), 326~330(2009).
11. Jianda, Z., Zhemin, S., Wenpo, S., Ziyang, C., Zhijian, M., Yangming, L and Wenhua, W., “Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(iii) doped mesoporous silicates material,” *J. Environ. Sci.*, **22**(4), 507~511(2010).
12. Encai, O., Junjie, Z., Shaochun, M., Jiaqiang, W., Fei, X. and Liang, M., “Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous  $SiO_2$ ,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **308**(1-3), 47~53(2007).
13. NING, P., BART, H. J., LI, B., LU, X. and ZHANG, Y., “Phosphate removal from wastewater by model - La(III) zeolite adsorbents,” *J. Environ. Sci.*, **20**(6), 670~674(2008).
14. 차월석, 권규혁, 최형일, 이동병, 강시형, 김혜숙, “황토볼의 인제거에 관한연구,” 공업화학회, **14**(6), 764~768(2003).
15. 김성진, “토양 중 인의 흡착거동에 관한 연구,” 석사학위논문, 순천대학교(2002).
16. George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel, *Wastewater Engineering*, McGraw-Hill, New York, pp. 1141~1144(2003).
17. 김종민, 허성남, 노혜란, 양희정, 한명수, “호소형 및 하천형 댐 호의 육수학적 특성과 조류발생과의 상관관계,” 한국육수학회지, **36**(2), 124~138(2003).

KSEE