

산화광물을 이용한 수중의 망간-EDTA, 불소 제거

현재혁, 남인영

충남대학교 환경공학과

Utilization of Mineral Oxides to Attenuate Mn-EDTA and Fluoride

Jae-Hyuk Hyun, In-Young Nam

Department of Environmental Eng., Chungnam National University

ABSTRACT

Removal of Mn-EDTA complex and fluoride by use of hematite and ferrite, which are the by-product to be disposed of as industrial wastes, was investigated. For the comparison of removal rate, Na-bentonite known as excellent absorbent of inorganic contaminants was included in the experiments.

As the results of batch mode experiments, for manganese, ferrite-A revealed 48 ~ 65 % of removal capacity, ferrite-B 46 ~ 57 %, hematite 17 ~ 26 %, while Na-bentonite showed 10 ~ 23 % of removal, depending on the initial concentration. Meanwhile, in case of fluoride ; hematite revealed 53 ~ 63 % of removal ; ferrite-A 54 ~ 63 %, while ferrite-B did 20 ~ 38 %.

From the results, it can be postulated that the capacity of hematite and ferrite to attenuate inorganic pollutants, especially when they form complex ions, is superior to that of Na-bentonite. Consequently, the mixing of such oxide minerals with Na-bentonite will reinforce the function of Na-bentonite, especially in the underground liner aspect.

Key word : Mn-EDTA, Fluoride, Hematite, Ferrite, Na-bentonite

요약문

본 연구에서는 산업폐기물로 버려지는 hematite와 ferrite를 이용하여 Mn-EDTA와 불소의 제거에 대

한 실험을 행하였다. 제거율을 비교, 평가하기 위하여 무기오염물에 대하여 우수한 흡착능을 가지는 것으로 알려진 Na-bentonite를 실험에 포함하였다. Batch 형태의 실험 결과, 망간에 대하여 여러 초기 농도에서 ferrite-A는 48 ~ 65 %, ferrite-B는 46 ~ 57 %, hematite 의 경우 17 ~ 26 %의 제거율을 갖는 것으로 나타났으며, Na-bentonite의 경우, 10 ~ 23 %의 제거율을 나타냈다. 불소의 경우에는 hematite가 53 ~ 63 %의 제거율을, ferrite-A가 54 ~ 63 %, ferrite-B는 20 ~ 38 %를 보였다. 연구 결과 Hematite와 Ferrite 가 가지고 있는 특히 complex ion을 형성하는 무기 오염 물질 제거능이 Na-bentonite 보다 우수한 것으로 나타났다. 결론적으로 이러한 산화 광물과 Na-Bentonite 의 혼합을 통하여 차수재로서의 Na-bentonite의 역할을 증진시킬 수 있을 것이다.

주제어 : 페라이트, 헤마타이트, 벤토나이트, 망간, 불소

1. 서 론

산화 혹은 수산화 형태의 알루미늄, 철과 망간은 미량 중금속의 흡착에 주요한 역할을 한다는 사실은 과거부터 널리 알려져 왔으며 이러한 산화물의 표면에서의 흡착/탈착 작용은 자연환경 중의 피흡착물 거동에 영향을 주고 있다. 코발트, 카드뮴, 납 등의 산화물 혹은 수산화물에 대한 흡착은 많은 학자들에 의해 이미 정립되어 있는 상태이다 (Dzombak 과 Morel, 1990 ; Hayes 과 Leckie, 1986 ; Stumm 등, 1980). 무정형 철산화물 ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)의 경우 표면 특성이 잘 알려진 균일체로 쉽게 생산되고, 다른 철산화물 (Goethite, Hematite) 의 전구물질 (Procursor) 역할을 하기 때문에 미량 중금속 흡착시험에 흔하게 쓰여 오고 있다. Cowan (1991) 은 알카리 토금속 이온의 존재하에서 철산화물에 대한 카드뮴의 흡착에 대하여, Zachara 등(1987) 은 지하수 중의 크롬산염의 흡착에 대하여 각각 연구한 결과 철산화물이 우수한 흡착 성능을 가지고 있음을 보여주었다.

알루미늄이나 철 산화물에 의한 흡착은 대략 다음의 2단계로 나누어지는 것으로 알려지고 있다. 첫째는 신속한 이온 교환이나 흡착, 두 번째로는 매우 느리고도 지속적인 흡착이다. 이때의

느린 흡착은 lattice penetration 이나 recrystallization 또는 공극내로의 확산에 의한 것이다. 한편 이유미 (1989)는 철산화물에 의한 중금속의 흡착율은 이온반경에 비례하는 것으로 보고하였으나 이상현 (1996)은 착염이 형성된 경우에는 반드시 이를 따르지 않는 것으로 보고한 바 있다.

이와 같이 우수한 흡착능을 가지고 있는 철 산화물은 자연 토양중에는 극히 일부만이 존재하여 활용에 있어서는 많은 어려움이 따르고 있다. 그러나 제철 생산과정에서 발생하는 제강 슬래그나 슬러지에는 30 ~ 70 % 이상의 철산화물이 함유되어 있고, 슬래그의 경우는 약 40 % 이상, 슬러지는 거의 100 % 가까이 야적장에 방치되어 있는 실정이다. 또한 컴퓨터 부속이나 TV 부속품 제조시 불량품에 함유된 ferrite도 다량의 철산화물을 포함하고 있다.

따라서 본 연구에서는 연구 대상 지역(대전 유성)의 지질적 특성으로 인하여 지하수중에 다량 함유된 오염물질을 종래의 요업이나 건설자재, 농업용 비료 등에 주로 사용되던 점토광물과 P 제철에서 발생하는 Hematite와 (주) D 세라믹의 Ferrite 등 산업폐기물을 재활용함으로써 버려지는 산업폐기물의 양을 줄이고 더불어 오염물질 제거에 대한 가능성을 제안하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 흡착제의 선정

본 연구는 산업폐기물로 발생하는 Hematite 와 Ferrite의 흡착능을 평가하기 위해 점토물질중 가장 흡착력이 뛰어난 Na-Bentonite와 상대적으로 비교해 보고자 Hematite, Ferrite, Bentonite 등 세가지 종류의 흡착제를 선정하였다.

2.1.1 Hematite (Fe_2O_3)

Hematite는 밝은 붉은색을 언급하는 그리스어 Bloodlike에서 기인한 것으로 우수한 염색능을 가지고 있고 고농도의 노란 Goethite와 구별될 수 있다. 결정은 다발의 증가로 커지는데 다발의 증가는 자색으로 변환되게 하고 이것은 오래된 적철광의 침전물로 알 수 있다. 구조적으로 Hematite는 Octahedral 사이의 두 세군데 정도가 Fe_{3+} 를 가진 결정학적인 Z축에 수직으로 퇴적된 hcp O 층으로 구성되어진다. FeO_6 에 인접하는 Octahedron은 약간의 변형을 통하여 한면으로 나뉘어져 있고 이것은 Fe 이온의 규칙적 변환의 원인이 된다. Otahedral Sheet 와 H의 결합 부재의 변형은 압축된 구조와 높은 고밀도를 나타낸다. 합성 적철광 결정은 일반적으로 육각형 구조의 morphology로 나타내는 Near-pedogenic 상태로 나타난다.

또한 XRD, TEM으로 측정되어졌을 때 결정의 크기가 약 20 ~ 50 nm이며, 두께는 10~ 20 nm 정도이며 비표면적은 $5 \times 10^4 m^2/kg \sim 12 \times 10^4 m^2/kg$ 사이로 나타난다. 본 연구에서 사용된 Hematite의 화학 성분도는 표 1과 같고 입도분포는 그림 1에 나타나 있으며 평균입도는 15.51 μm 이다.

Table 1. Chemical Constituents of Hematite (Fe_2O_3)

Element	Fe	O	Cl	Al	Si
Wt (%)	68.96	28.93	2.84	2.80	1.48

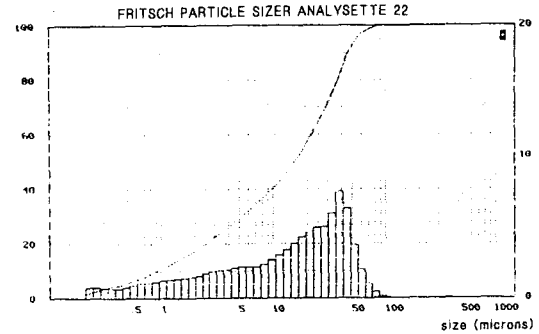


Fig. 1. Particle Size Distribution of Hematite.

2.1.2 Ferrite

Mn-Zn Ferrite 는 산화제이철 (Fe_2O_3)을 주성분으로 하여 산소가 면심입방 구조를 이루고 금속 이온(Mn, Zn)이 팔면체와 사면체 자리에 고용되어 이 금속 양이온들의 스핀 모멘트가 산소이온의 P Orbital을 통한 초교환 상호작용에 의해 준강자성의 자성을 띠는 구조를 하고 있다. Mn-Zn Ferrite 는 Mn이 여러 원자를 가질 수 있기 때문에 팔면체자리에 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 이 존재하고 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 이온 사이의 자리에 small polaron 이 hopping하므로서 전기 전도도가 일어나 다른 Ferrite에 비해 전기 비저항이 떨어진다. 따라서, Mn-Zn Ferrite는 비교적 저주파 대역에서 Inductor Filter, TV Transformer, Magnetic Head 등으로 널리 이용되어지고 있다.

본 연구에서 흡착제로 사용된 Ferrite는 전자제품 회로판 제조시 불량품으로 발생하는 Zn-Mn Ferrite를 사용하였다. 본 실험에서는 milling 과정을 거친 것과 거치지 않은 입자 크기가 다른 2종류를 사용하였으며 그들의 입도분포도는 그림 2에 나타나 있다.

2.1.3 Bentonite

일반적으로 벤토나이트는 Smectite로 구성된 상용성 있는 자연매질로서 전세계 생산량이 약 500 만 톤을 넘으며, 교환성 양이온인 Na가 풍부한 Na-벤토나이트, Ca나 Mg가 많은 Ca-벤토

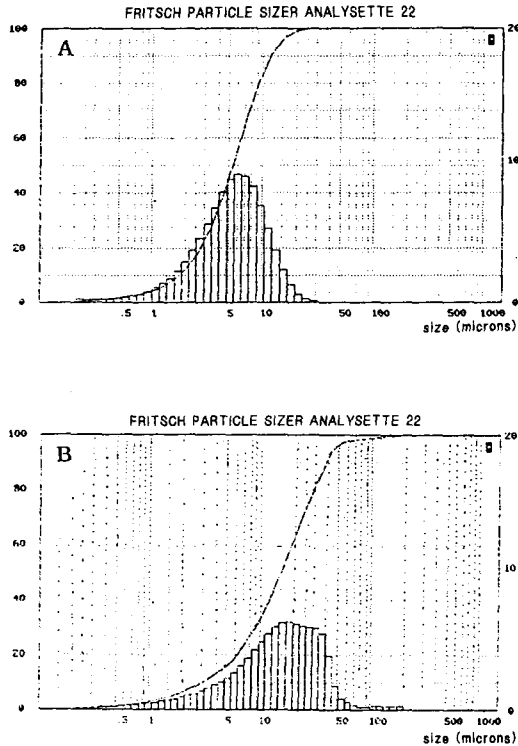


Fig. 2. Particle Size Distribution of Ferrite-A (A) or Ferrite-B (B)

나이트, Mg-벤토나이트 등이 있다. 본 연구에서 흡착제로 사용된 벤토나이트는 수중에서 현저하게 팽창하는 성질의 국내시판용(I 주식회사 제품) Na-벤토나이트를 사용하였다. Na-벤토나이트의 입자분포는 그림 3에 나타내었으며, 평균 입경 및 비표면적 측정에는 Laser Particle Sizer(FRISTCH PARTICLE SIZER ANALYSETTE 22)를 사용하였다.

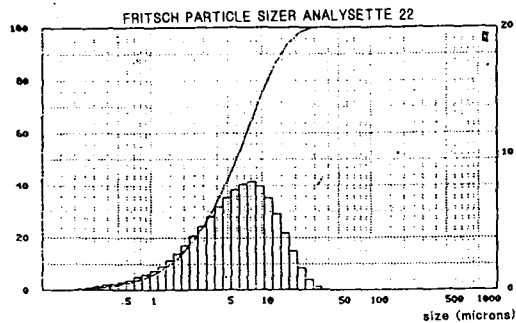


Fig. 3. Particle Size Distribution of Na-Bentonite.

Table 2. Average Particle Size of Solid Samples in Adsorption Experiments

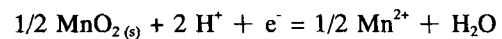
Sample Names	시료 성상	평균 입경	Surface Area(m ² /cc)
Na-Bentonite	Na Bentonite	5.95 μ m	1.9268
Ferrite-A	Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₃ O ₄	5.44 μ m	1.9000
Ferrite-B	Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₃ O ₄	15.10 μ m	1.0679
Hematite	Fe ₂ O ₃	15.51 μ m	2.5702

2.2 피흡착제의 선정

본 연구에서는 금속류 중에서 대전지역의 오염된 지하수에서 빈번히 발견되어 수중의 주된 오염물질로 알려진 불소와 망간을 대표 물질로 선정하여 농도별로 실험하였다.

2.2.1 망간

지하수에서의 망간은 수질에 심각한 문제를 일으키는 물질로 알려져 있다. 하지만 망간의 오염은 일반적으로 무기화학적 관점만으로는 설명할 수 없는 현상으로 최근 연구에 의하면 생물학적 반응에 의해 초래된 환경조건의 변화도 주된 요인의 하나로 지적되고 있다. 상당한 양의 망간을 포함하는 지하수는 일반적으로 용존산소가 결핍되어 있고, 종종 Calcite (CaCO₃) 나 Dolomite (CaMg(CO₃)₂) 등과의 접촉 등으로 인하여 CO₂ 함량이 비교적 높으며, 용존산소의 결핍은 혐기성 상태로 변화되었음을 나타내는 것이다. 망간은 거의 모든 토양 속에 상당한 양의 불용성의 형태 (주로 이산화망간, MnO₂)로 존재하며 이것은 이산화 탄소가 포함되어 있는 물에 아주 불용성이다. 그러나 지하수가 환원성 조건 (혐기성 상태)에서는 고형물 형태인 망간이 산화 상태인 Mn(VI)에서 Mn(II)로 환원되어 쉽게 용해된다.



또한, 2가 상태의 Mn 이온은 수중에 EDTA 등의 complexing agent와 착염을 형성하여 용해도 증가와 아울러 물속에 안정되게 존재하려는 친

수성의 도를 증가시키게 된다. 이 경우 점토물질에 의한 흡착능은 현저히 감소하는 것으로 알려져 있다.

2.2.2 불소

불소는 사람의 치아에 얼룩이 생기는 반상치(斑狀齒 : Dental fluorosis)를 유발하는 물질로 오래전 부터 알려져 왔다. 그러나 낮은 농도에서는 충치방지에 효과가 있다는 보고가 있다. 불소는 활성이 가장 높은 원소이므로 많은 착이온의 형태로 수용액에 존재한다. 불소가 미량일 때는 충치예방에는 도움이 되나, 여러 가지 중금속 이온과 착이온을 형성하여 중금속의 용해도를 높이고 반상치의 문제도 유발시키므로 이 물질의 제거는 필수적이다.

2.3 실험방법

일반적으로 자연수계에서는 유기 혹은 무기 화합물이 망간 같은 금속이온에 착화제로 작용하여 금속이온들은 이들 리간드와 경쟁적으로 착물을 형성한다. 따라서 본 연구에서 망간의 경우는 자연수계 및 지하수 환경과 비슷하게 금속들이 유기 화합물들과 착화합물 형성을 고려하여 금속이온과 강한 수용성 착이온을 형성하는 EDTA (Ethylenediaminetetraacetate)를 사용하여 망간의 흡착실험을 시행하였다.

EDTA는 일반적으로 6 자리 리간드로서 작용하고, 거의 정량적으로 금속과 몰비가 1 : 1인 착염을 형성하므로 흡착실험에 사용된 EDTA의 농도도 대체로 2가 양이온 금속과 1 : 1의 몰 농도 비로 반응함을 기준으로 하여 투입하였다. 그리고 망간의 표준원액은 농도의 오차를 최소한으로 줄이기 위해 원자흡광 분석용으로 시판되는 J 화학사의 표준시약 (18mM, factor 0.99 at 25°C)을 0.1, 0.2, 0.4, 0.9, 1.8 mM로 희석하여 EDTA와 몰비 1 : 1로 반응시켜 사용하였다. 한편 불소의 경우는 Standard Methods 4500-F

E.의 Lanthanum Alizarin Complexion Methods에 의거하여 표준용액 0.05 M을 제조한 후 실험시 일정농도로 희석하여 사용, 분석하였다.

오염대상 물질인 망간과 불소를 넣어 일정시간 반응후 용액에서 제거된 오염물의 양을 측정하는 회분식 방법(Batch mode)으로 흡착능을 시험하였다. 실험은 그림 4와 같이 우선 초기 망간 농도 0.9 mM과 초기 불소 농도 2.6 mM을 가지고 0 ~ 72 시간 동안 반응시킨 후 시간별 시료분석을 실시, 흡착평형 도달시간을 결정하였다. 500 ml 반응기 내에 흡착제 양을 일정하게 하면서 용액의 농도를 달리하는 방법(Constant Soil-to-Solution Ratio Isotherm, CSI)으로 오염 대상물질인 망간의 농도는 0.1, 0.2, 0.4, 0.9, 1.8 mM로, 불소의 농도는 0.3, 0.5, 1.1, 2.6, 5.2 mM을 가지고 『흡착제 : 용액 = 3 g : 300 ml (W/V)』의 비율로 흡착제를 투입하였다. 흡착실험 동안 용액의 pH는 7.0 ± 0.2 , 온도는 30 ± 1 °C를 유지하였으며, 200 회/분 왕복운동을 하는 항온 진탕기 (Vision KMC-1205 SWI)에

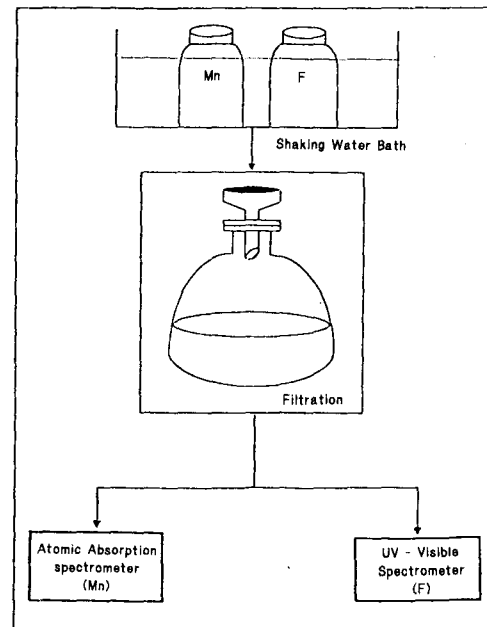


Fig. 4. Schematic Diagram of Experimental Procedure.

서 72 시간 반응후 시료를 채취, Pore size 0.45 μ m인 Membrane filter로 여과하여 고액분리 과정을 거친 후 액상에 남아있는 농도를 수질오염 공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 시행한 후 Atomic Absorption Spectrophotometer (Shimadzu AA-680)와 UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu UV-2100)로 분석하였다. 또한 흡착능 평가는 Freundlich Isotherm(식1) 과 Langmuir Isotherm(식2)을 이용하여 비교, 분석하였다.

※ Freundlich Isotherm

$$X/M = KC^{1/n} \dots\dots\dots (1)$$

※ Langmuir Isotherm

$$X/M = \frac{a \cdot b \cdot C}{1+b \cdot C} \dots\dots\dots (2)$$

- X = 흡착된 용질량 (mmol),
- M = 흡착제 중량 (g),
- C = 평형 농도 (mM),
- a,b,n,k = 경험적 상수

3. 실험결과 및 고찰

3.1 망간에 대한 흡착 실험 결과

흡착능 평가를 위한 예비실험으로 평형도달시간을 추정하는 Equilibrium Test 의 결과는 그림 5 에 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 망간의 평형상태 도달시간은 대체로 Ferrite 로 흡착한 경우 12시간 전후로 평형이 이루어졌고 Hematite 로 흡착한 경우 48시간 전후로 평형이 이루어져 비교적 짧은 시간에 평형에 도달하는 것을 알 수 있다.

한편, 망간의 흡착 제거율 측면에서 Equilibrium Test 결과를 보면 초기 농도 0.9 mM에서 Ferrite-A의 경우, 72 시간 후 52 %의 제거효율을 나타냈으며 Hematite의 경우는 이것보다 약 2.5 배정도 낮은 20.9 %의 제거 경향을 보였다. 또한 Na-Bentonite의 경우는 15.78 %의 제거효율을 나타내

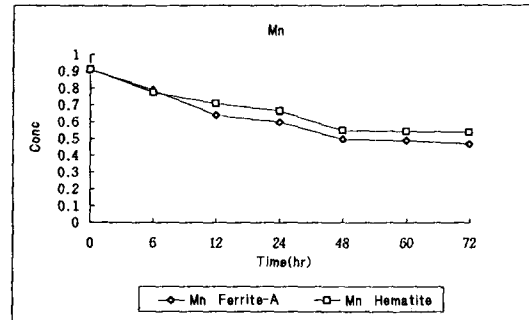


Fig. 5. Equilibrium Test for Manganese.

어 Ferrite와 Hematite의 흡착능이 Bentonite 보다는 훨씬 우세한 것으로 나타났다.

표3에 나타난 자료를 통하여 EDTA 와 착화합물을 형성한 망간의 흡착제거 경향을 살펴보면, 초기농도 0.9mM 에서 Ferrite-A의 제거율은 52 %, Hematite는 20.88 %로 나타나 Ferrite가 Hematite보다 높은 흡착능을 보였다. 또한 Ferrite-A 경우 농도에 따라 48.22 ~ 65.5 %, Ferrite-B 의 경우 46.17 ~ 56.5 %, Hematite 의 경우 17.25 ~ 26 %의 제거율을 보이고 있으며 Na-Bentonite 의 경우 10.28 ~ 23 %의 제거율을 보이고 있다. 표 2를 보면 Hematite의 경우 Ferrite보다 비표면적이 넓어 더 많은 양의 제거율이 기대되었으나 결과는 반대로 나타났다. 이는 수중의 Mn 이온이 초교환 작용에 의하여 내부의 자기스핀 편중을 일으키게 되고 이는 다시 Mn 이온의 자기 특성을 띠게 하므로서 준강자성을 띤 Ferrite에 의해 자력으로 수중에서 제거되는 것으로 사료된다. 이를 뒷받침하는 사실로서 다음에 소개되는 불소의 경우는 비자성체이므로 비표면적이 큰 Hematite에서 더 높은 제거효율을 보이고 있다.

한편 표 4 과 표 5 에 나타난 자료를 종합적으로 고찰하여 보면 흡착제에 의한 EDTA-망간 착화합물들의 제거가 흡착현상임을 알 수 있는데 이것은 Frenudlich 등은 흡착식에 의한 모든 분석에서 상관계수 "r" 값이 0.99 이상으로 선형

Table 3. Adsorption Capacity for Manganese SPEC.

Sample	Wt. of soil (mg)	Volume in Reactor (ml)	Initial Conc.(mM)	final Conc. (mM)	Conc. of Adsorbate Adsorbed (mM)	X/M (mmol/g)
Na-Bentonite	3000	300	0.1	0.077	0.023	7.667×10^{-3}
	3000	300	0.2	0.157	0.043	0.014
	3000	300	0.4	0.327	0.073	0.024
Bentonite	3000	300	0.9	0.758	0.142	0.047
	3000	300	1.8	1.615	0.185	0.062
Ferrite-A	3000	300	0.1	0.04	0.06	0.02
	3000	300	0.2	0.069	0.131	0.044
	3000	300	0.4	0.199	0.201	0.067
	3000	300	0.9	0.432	0.468	0.156
	3000	300	1.8	0.932	0.868	0.289
Ferrite-B	3000	300	0.1	0.049	0.051	0.017
	3000	300	0.2	0.087	0.113	0.038
	3000	300	0.4	0.21	0.19	0.063
	3000	300	0.9	0.45	0.45	0.15
	3000	300	1.8	0.969	0.831	0.277
Hematite	3000	300	0.1	0.079	0.021	7×10^{-3}
	3000	300	0.2	0.148	0.052	0.017
	3000	300	0.4	0.331	0.069	0.023
	3000	300	0.9	0.712	0.188	0.063
	3000	300	1.8	1.363	0.437	0.146

관계식에 상당한 신뢰도를 보임으로서 입증되었다. 또한 등온흡착식의 적용 타당성을 상관계수만으로 단순비교할 경우에는 Langmuir 등온흡착식의 경우 Ferrite-A, Ferrite-B, Hematite 가 각각 0.77, 0.68, 0.27 로 적용 가능성이 아주 낮았다. 따라서 본 연구 결과에서는 Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식보다 적용 타당성이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 또한 표 4에서 Hematite에 의한 망간 흡착이 1/N 로서 선형에 가까움을 보이고 있으며 log K로 나타나는 bonding strength의 경우 Ferrite-A Ferrite-B

Hematite Na-Bentonite 의 순서로 나타나 있다. 그림 6 에 의하면 EDTA로 착염이 형성된 경우 Ferrite가 Hamatite보다 높은 흡착제거능을 가지며, 같은 Ferrite의 경우도 입자 크기가 작은 것이 더 높은 흡착 제거능을 보이고 있다. 한편 Hematite와 Bentonite 의 경우 log C가 - 0.75 이하인 경우 hematite의 log K 값이 bentonite 보다 작아지는데 이로서 흡착시 bonding strength 도 감소함을 알 수 있다. 따라서 평형상태에 있어 hematite가 bentonite 보다 쉽게 탈착되는 것으로 예측할 수 있다.

Table 4. Parameters for Freundlich Isotherm of Manganese

변수 시료	The equation of linear regression	Correlation Coeff. (r)	1/N	Log K
Na-Bentonite	$Y=0.7025X - 1.299$	0.99	0.7025	- 1.299
Ferrite-A	$Y = 0.8032X - 0.5279$	0.99	0.8032	- 0.5279
Ferrite-B	$Y = 0.9089X - 0.5149$	0.99	0.9089	- 0.5149
Hematite	$Y = 1.0113X - 1.0295$	0.99	1.0113	- 1.0295

Table 5. Parameters for Langmuir Isotherm of Manganese

변수 시료	The equation of linear regression	Correlation Coeff. (r)	1/N	Log K
Na-Bentonite	$Y= 10.05X + 9.5138$	0.99	10.05	9.5138
Ferrite-A	$Y = 1.4581X + 2.0188$	0.77	1.4581	2.0188
Ferrite-B	$Y = 08547X + 2.7019$	0.68	0.8547	2.7019
Hematite	$Y = -1.1279X + 11.598$	0.27	-1.1279	11.598

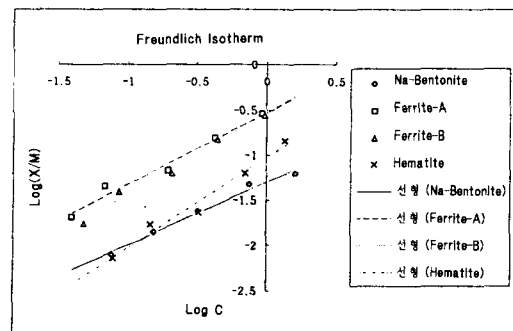


Fig. 6. Freundlich Isotherm for Manganese.

3.2 불소에 대한 흡착실험

본 연구에서는 각 흡착제에 대한 흡착능 평가를 위해 망간 실험과 동일하게 Equilibrium Test 실시한 결과를 그림 7에 나타내었다. 초기 불소 농도 2.6 mM 에서의 흡착제별 제거율을 살펴보면 Ferrite-A 의 경우 72 시간후 56.23 %, Hematite 의 경우 57.81 % 로 Hematite > Ferrite A 의 제거 경향을 나타내어 망간의 경우와는 반대로 나타났으며, Bentonite의 경우는 28.05%의 제거 효율을 나타내었다. 한편, 평형상태 도달시간은 입자의 크기에 따라 약간의 차이는 있으나 망간의 흡착평형 시간과 같이 약 48 시간을 전후로 평형이 이루어졌다. 이 경우에도 Hematite 가 장시간 동안 계속 농도가 미량 감소하는 것은 앞서의 언급과 같이 Lattice Penetration 에 의한 것으로 판단된다.

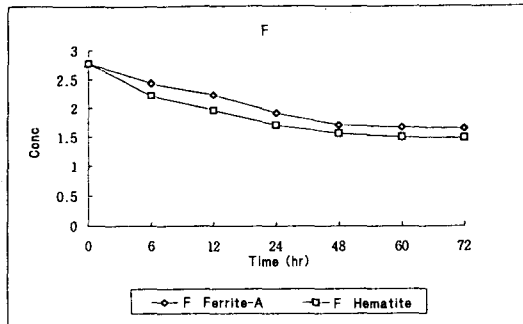


Fig. 7. Equilibrium Test for Fluoride.

표 6의 값을 Isotherm 식으로 비교하였을 때 Langmuir 식의 상관계수 "r" 값이 0.48 이하로 나타났는데 이에 반하여 Freundlich 식에서는 모든 시료에서 0.97 이상으로 나타나 불소에 대한 흡착제거 현상은 망간 실험에서와 같이 Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온 흡착식보다 더 적당한 것으로 밝혀졌다. 그림 8은 표 6의 불소의 흡착능 결과 분석치를 Freundlich 등온 흡착식으로 보여주고 있으며, Hematite 의 경우는 53 % ~ 62.77 % 의 제거율을 보이고 있다. 한편, Ferrite-B 는 제거율이 20.35 ~ 37.67

Table 6. AdSorption Capa city for fluoride

Sample	Wt. of soil (mg)	Volume in Reactor (ml)	Initial Conc.(mM)	final Conc. (mM)	Conc. of Adsorbate Adsorbed (mM)	X/M (mmol/g)
Na-	3000	300	0.3	0.162	0.138	0.041
	3000	300	0.5	0.349	0.151	0.060
	3000	300	1.1	0.781	0.319	0.104
Bentonite	3000	300	2.6	1.872	0.728	0.254
	3000	300	5.2	2.468	2.732	0.468
Ferrite-A	3000	300	0.3	0.138	0.162	0.049
	3000	300	0.5	0.184	0.316	0.118
	3000	300	1.1	0.485	0.615	0.2
	3000	300	2.6	1.138	1.462	0.582
	3000	300	5.2	1.956	3.244	1.175
Ferrite-B	3000	300	0.3	0.187	0.113	0.034
	3000	300	0.5	0.327	0.183	0.061
	3000	300	1.1	0.814	0.286	0.093
	3000	300	2.6	2.071	0.529	0.171
	3000	300	5.2	3.680	1.52	0.505
Hematite	3000	300	0.3	0.115	1.52	0.056
	3000	300	0.5	0.183	0.317	0.118
	3000	300	1.1	0.517	0.583	0.189
	3000	300	2.6	1.097	1.503	0.598
	3000	300	5.2	1.936	3.264	1.182

% 로 나타났으며 Ferrite-A 는 54 ~ 63.2 % 로, Na-Bentonite는 28 ~ 52.54 % 로 나타났는데 이를 각각의 농도로 비교할 때 불소의 전체적 흡착 제거 경향은 Hematite ≃ Ferrite -A > Na-Bentonite > Ferrite -B 의 순으로 나타나 Hematite가 Ferrite -A 보다 높은 제거 경향을 보이고 있다.

한편 현재혁 (1995)에 의하면 알미늄 셋쉬 제조 공정 폐기물인 gibbsite를 이용한 경우 불소의 제거율은 본 실험과 같은 농도 범위에서 최고 78.4 %까지 나타내었다. 이는 gibbsite 구조내의

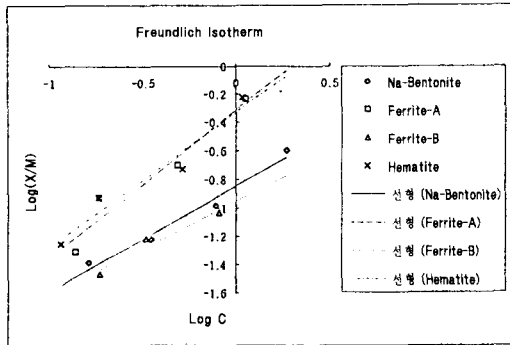


Fig. 8. Freundlich Isotherm for Fluoride.

수산화기가 불소이온에 의해 치환된 후 OH-Al-F의 단단한 구조를 형성하기 때문인 것으로 분석되었다. Hematite와 Ferrite의 구조상에서도 이 같은 치환이 외곽의 산소 이온과 불소이온 사이에서 이루어진 것으로 사료되며 이는 비표면적이 작은 Ferrite-A에서 53 ~ 63 %에 가까운 높은 흡착율로서 뒷받침되고 있다. 그림 8에서도 Ferrite-A가 Hematite보다 낮은 log K값을 갖는데 이로서 bonding strength가 작아 쉽게 탈착될 수 있음을 알 수 있다. 표 7을 살펴보면 Ferrite-A와 Hematite는 1/N값이 1에 가까워 흡착이 선형 흡착에 가까움을 알 수 있고 log K값을 비교한 bonding strength는 Hematite ≈ Ferrite -A > Na-Bentonite > Ferrite -B 순서임을 알 수 있다. 이는 망간 이온의 경우와 동일한 결과인데 이로서 Na-Bentonite가 이온흡착에 있어 가장 탈착이 쉽게 발생됨을 예측할 수 있다.

Table 7. Parameters for Freundlich Isotherm of Fluoride

변수시료	The equation of linear regression	Correlation Coeff. (r)	1/N	Log K
Na-Bentonite	Y = 0.8649 X - 0.784	0.98	0.8649	- 0.784
Ferrite-A	Y = 1.09 X - 0.2799	0.98	1.09	- 0.2799
Ferrite-B	Y = 0.8105 X - 0.8879	0.97	0.8105	- 0.8879
Hematite	Y = 1.0224 X - 0.2761	0.98	1.0224	- 0.2761

4. 결 론

각종 산업폐기물의 재활용을 통한 지하수중의 대표적 오염물질 제거능에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

첫째, 망간-EDTA 착화합물의 경우 Ferrite나 Bentonite나 Hematite 보다 흡착 제거능이 우수하고 같은 Ferrite의 경우에는 입자 크기에 비례하는 흡착제거능을 나타내며 Ferrite -A의 경우 최고 65 %까지의 제거율을 보이고 있다.

둘째, 불소에 대한 흡착 제거능은 각각의 농도에서 Hematite > Ferrite-A > Na-Bentonite > Ferrite -B의 순으로 나타났으며 Ferrite -A의 경우에서 불소 농도 0.53 mM일 때의 흡착능이 가장 높았다.

셋째, Hematite의 흡착능을 살펴보면 망간의 흡착능은 30 %를 넘지 않는데 비해 불소의 경우는 53 % ~ 62.77 %의 높은 흡착능을 나타내 흡착물질이나 흡착제의 종류에 따라 흡착능이 크게 달라짐을 알 수 있으나 그 흡착력은 대상 흡착제 중 가장 낮다.

넷째, 본 실험을 통하여 모든 물질의 흡착등온식으로는 Freundlich 식이 적용 타당하다는 결론을 얻었다.

상기와 같은 결론을 통하여 산화 광물의 오염물질 흡착제로서의 재활용은 경제성은 물론이고 기술적인 면에서 상당한 타당성을 갖춘 것으로 사료되며 향후 연속식 실험을 통하여 타당성에 대한 근거 자료의 보완이 필요하다 하겠다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 특성 장려 연구센터 (맑은 물 연구 센터)의 지원에 의한 연구 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Dzombak, D. A, and F.M.M Morel, " Surface Complexation Modeling : Hydrous Ferric Oxides", John Wiley & Sons, N.Y. (1990).
2. Hays, K. F and J. O. Leckie, " Mechanism of Lead Ion Adsorption at the Goethite-Water Interface", *Geochemical Processes at Mineral Surface, Am. Chem. Soc.*, Washington D. C., pp.114~141 (1986).
3. Stumm, W., R.Kummert & L. Sigg, " ALigand Exchange Model for the Adsorption of Inorganic & Organic Ligands at Hydrous Oxide Interfaces ", *Croat. Chem. Acta*, 53, pp. 291~312 (1980).
4. Cowan, C. E., J. M. Zachara and C. T. Resch, "Cadmium Adsorption on Iron Oxides in the Presence of Alkaline-Earth Elements", *Environ. Sci. Tech.*, 25, pp.437~446 (1991).
5. Zachara, J. M., D. C. Girvin, R. L. Schmidt and C. T. Resch, " Chromate Adsorption on Amorphous Iron·Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions ", *Environ Sci. Tech.*, 21, pp.589~594 (1987).
6. 이유미 " 제강 Slag에 의한 폐수 중의 Ni(II), Cu(II)의 제거 및 회수에 관한 연구", 숭실대학교 화학공학과 석사논문, pp.16 (1989).
7. 이상현 "폐기물 매립지 차수보조재로서의 Gibbsite 활용성 연구", 충남대학교 환경공학과 석사 논문, pp.44~47 (1996).
8. 현재혁 "Gibbsite 와 점토를 이용한 혼합 차수재 개발타당성 연구 (II) -흡착능을 중심으로-" 한국 폐기물 학회지 , 12(5), pp.567~577 (1995).
9. Kou, S., "Concurrent Sorption of Phosphate & Zinc, Cadmium or Calcium by Hydrous Ferric Oxides", *Soil Sci. Soc. Am*, 50, pp.1412~1419 (1986).