

층상이중수산화물을 이용한 인 흡착

Phosphorus Adsorption by Layered Double Hydroxide

정용준¹ · 민경석^{2,*}

Yong-Jun Jung¹ · Kyung-Sok Min^{2,*}

1 환경관리공단 유역관리처

2 경북대학교 환경공학과

(2005년 1월 24일 논문접수; 2005년 5월 25일 최종 수정논문 채택)

Abstract

A series of batch type adsorption experiments were performed to remove aquatic phosphorus, where the layered double hydroxide (HTAL-Cl) was used as a powdered adsorbent. It showed high adsorption capacity (T-P removal: 99.9%) in the range of pH 5.5 to 8.8 in spite of providing low adsorption characteristics (pH<4). The adsorption isotherm was approximated as a modified Langmuir type equation, where the maximum adsorption amount (50.5mg-P/g) was obtained at around 80mg-P/L of phosphorus concentration. A phosphate ion can occupy three adsorption sites with a chloride ion considering the result that 1 mol of phosphate ion adsorbed corresponded to the 3 moles of chloride ion released. Although the chloride ion at less than 1,000mg-Cl/L did not significantly affect the adsorption capacity of phosphate, carbonate ion inhibited the adsorption property.

Key words: LDH, phosphorus, adsorption, Langmuir isotherm, ion-exchange

주제어: 층상이중수산화물, 인, 흡착, Langmuir 등온식, 이온교환

1. 서 론

호소, 내만, 인공댐과 같은 정체성 수역에서는 질소와 인으로 대표되는 영양물질의 유입으로 인하여 조류가 과다 번식함에 따라 부영양화 현상이 초래되기 쉬우므로 이에 대한 철저한 수질관리가 요구되고 있다(권순국, 1998; Kontas, 2004). 부영양화 예방 대

책은 질소 화합물과 달리 배출처가 제한되어 있고, 수계 공급 경로가 적을 뿐만 아니라 유입량이 상대적으로 적은 인을 제어하는 것이 효과적이므로(김응호, 1995), 인 화합물의 적절한 제어 방안에 대한 생물학적, 물리적 및 화학적 처리 방법의 연구가 각각도로 진행되고 있다(Bashan, 2004; Kwon, 2004; Shin, 1996; 차월석, 2003).

대표적인 생물학적 인 제거는 인축적미생물(PAO,

*Corresponding author Tel: +82-53-950-6581, FAX : +82-53-959-7734, E-mail: ksmin@knu.ac.kr (Min, K.S.)

Phosphorus Accumulate Organism)을 반응조내에 다량 확보함으로써 인 함유율이 높은 슬러지를 형성한 후, 이 슬러지를 계외로 배출하여 제거율을 높이는 방법이다. 생물학적 고도처리 방법은 응집제 등의 약품 소모도 불필요하며, 인 제거에 따른 슬러지 발생도 증가하지 않는 장점을 가지고 있으나, 국내 발생 하수의 특성상 분해성 유기물질의 양이 부족하고, 운전 조건이 까다로워 만족할 만한 처리수질을 안정되게 확보하기 어려운 단점도 지적되고 있다.

석회, 알루미늄 및 철염과 같은 응집제를 이용한 화학적 침전 처리공정을 이용할 경우, 높은 인 제거율과 처리 안정성을 기대할 수 있지만, 고가의 약품 비용 소요와 다량의 화학적 슬러지를 배출시키는 문제점을 내포하고 있다(Lee, 1997).

인산, 칼슘 및 수산이온의 반응에 의해서 생성되는 hydroxyapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)의 정석현상을 이용한 정석탈인법은 흡착, 이온교환수지법과 더불어 슬러지 발생량이 적고, 장기간 안정적인 처리효율을 제시할 뿐만 아니라, 인 비료로 재활용이 가능하다(이승환, 2004). 하지만, 이온교환수지는 고가이므로 알루미늄과 철계의 무기이온 교환체가 검토되고 있으며, 정석탈인법과 흡착법은 대상 처리수에 부유물질이 함유되어 있을 경우 폐색 현상이 발생하는 근본적인 문제점도 지적되고 있다.

인은 비료로서 인위적으로 토양에 살포되고 있지만, 수계에 유출될 경우 자발적으로 토양에 재순환되지 않는다. 또한 자원으로서의 인 화합물은 수십 년 정도 경과하면 고갈될 것이 예상되므로, 이들의 장기적인 확보도 중요하다. 이에 따라 부영양화를 유발하는 인 화합물의 효과적인 관리뿐만 아니라, 자원으로서의 재이용까지 고려하면서 농업 생산성을 향상시킬 필요도 있다.

생활하수는 물론이며 산업폐수와 분뇨처리장까지도 점차로 SS가 거의 배출되지 않는 막분리공정이 보급되고 있는 실정을 고려한다면, 흡착 공정을 이용한 인 화합물의 단순한 제거와 함께, 자원으로서 회수할 것을 전제로 하는 탈인법의 개발 가능성을 더 한층 높여야 되었다.

층상이 중수산화물(LDH, Layered Double Hydroxide)은 자연산 점토의 일종으로서 인공합성이 가능한 물질이고, 층에 양이온을 띄어 층간에 음이온

을 교환할 수 있는 음이온성 점토이며(신항식, 2001), 다른 무기 이온교환체와 비교하여 교환 용량이 크다(坂坂直樹, 1999). LDH는 고농도의 인을 포함하는 분뇨나 침출수 처리수에서부터 저농도의 하천수에 이르기까지 광범위하게 적용가능하고, 원리적으로 재생이 가능하며, 재생과정에서 인을 회수 할 수도 있으므로, 자원 재순환형의 인 제거 기술이라고 할 수 있다(富田茂男, 1983).

본 연구에서는 인 제거를 위한 기초 연구로서 LDH화합물(HTAL-Cl)을 흡착제로 이용하였다. 회분식 흡착실험으로 등온흡착선을 구하였고, 인 흡착 제거에 미치는 pH와 공존이온들의 영향 인자에 관하여 검토하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 재료 및 분석

LDH화합물은 일반적으로 $\text{M}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2(\text{A}^n)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 화학식으로 표현되는데, M^{2+} 는 Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 등이고, M^{3+} 는 Al^{3+} , Cr^{3+} 등으로 구성되며, x의 점위는 주로 0.17~0.33이다(富田茂男, 1983). A로 표기된 음이온에는 CO_3^{3-} , PO_4^{3-} , Cl^- , OH^- 등이 층간에 삽입될 수 있으므로, 구성 또는 구조에 변화를 주어 층간에 삽입된 음이온의 종류를 치환함으로써 촉매, 의약품 및 음이온교환기와 같이 다용도로 사용된다(신항식, 2001).

본 연구에 사용한 LDH는 Cl^- 이온을 함유한 화합물, 즉 HTAL-Cl로서 $\text{Mg}_{0.683}\text{Al}_{0.317}(\text{OH})_{1.995}(\text{CO}_3)_{0.028}\text{Cl}_{0.226} \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ 화학식을 가지며, 구조는 Fig. 1과 같다.

HTAL-Cl 화합물은 Table 1에 나타난 바와 같은

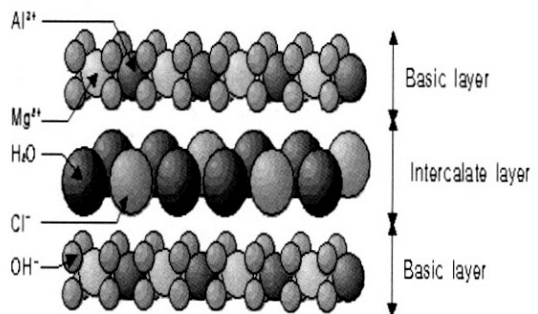


Fig. 1. Structure of LDH adsorbent containing Cl^- ion (HTAL-Cl).

Table 1. Chemical composition of HTAL-Cl adsorbent

Chemical	Weight composition(%)
MgO	33.2
Al ₂ O ₃	21.2
Cl	12.4
CO ₂	1.6
Dried weight	2.1

화학적 조성을 가지고 있는데, 0.322의 음이온(Cl⁻, CO₃²⁻) 전하와 0.317의 알루미늄 양전하의 비를 보더라도, 전기적으로는 거의 중성을 나타낸다고 볼 수 있다(川本有洋, 1999). HTAL-Cl 화합물은 층 사이에 존재하는 Cl⁻이 쉽게 PO₄³⁻ 이온과 교환되기 때문에 인 흡착제로서 충분한 기능을 발휘할 수 있는데, 저농도의 인을 흡착할 경우에는 표면에서 이온 교환이 가능하지만, 고농도에서는 층간에 존재하는 Cl⁻과 교환이 예상되어 이온교환 능력이 우수할 것으로 예상된다.

본 실험에서는 PO₄-P와 Cl⁻는 Ion chromatography (DX-120, DIONEX, U.S.A)를, CO₃³⁻는 TOC (TOC-5000A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 분석하였다.

2.2. 실험 방법

(1) pH 영향

Na₂HPO₄를 이용하여 200mg-P/L로 제조한 용액 100 ml에 HTAL-Cl 분말을 1.0g 주입한 후, 25°C가 유지되는 항온실에서 24시간 교반을 실시하면서 회분식 실험으로 평형에 도달하도록 하였다. 초기 pH는 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하였다.

(2) 등온흡착선

초기 PO₄-P농도는 Na₂HPO₄를 이용하여 200mg-P/L로 제조하였고, 제조된 용액 100 ml에 대하여 HTAL-Cl 분말을 0.1~1.0g 주입한 후, 25°C가 유지되는 항온실에서 24시간 교반을 실시하면서 회분식 실험으로 평형에 도달하도록 하였다. 이때 pH는 특별히 조정하지 않았다.

(3) 이온 영향

HTAL-Cl을 흡착제로 이용하여 각종 폐수를 처리할 경우, 대상 용액중에는 인산 이온과 교환되는 이온들이 공존할 수 있으므로, 이들이 인 흡착에 미치

는 영향을 검토할 필요가 있다. 따라서 인 흡착에 미치는 공존 이온들의 영향을 평가하기 위하여, 대표적으로 염소와 탄산이온을 선정하여 이전과 동일한 방법으로 회분식 흡착 실험을 진행하였다. 이들 음이온은 2차 처리된 하수에 존재 가능한데, 특히 염소 이온의 경우 분뇨처리장 배출수에서 5,000mg/L 정도 검출되기도 한다. 염소 이온은 다양한 성상의 하폐수 처리수를 고려하여, NaCl로 0~10,000mg-Cl/L 농도의 범위내로 조정된 용액 100 ml에 HTAL-Cl 분말 0.5g과 1.0g을 주입하였다. 또한 탄산이온은 무기탄소로서 200mg-C/L이 되도록 Na₂HCO₃를 이용하여 제조한 용액 100 ml에 HTAL-Cl 분말을 0.1~1.0g 주입하였다. 공존 이온들의 영향을 평가하기 위한 실험에서도 초기 인 농도는 200mg-P/L로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 인 흡착

Fig. 2에 각 pH별로 흡착 평형에 도달하였을 때의 인 제거율을 표시하였다. pH 1.5에서 0.01%의 제거율을 보였고, 3.7에서도 6%의 제거율 밖에 나타내지 않았으나, 5.2에 이르러 97.7%의 급격한 제거율 상승을 나타냈다. 99.9% 이상의 인 제거율은 pH 5.5에서부터 나타나며, 본 연구에서 검토한 가장 강알칼리성을 띄는 pH 8.8에서 까지도 지속되었다. 산성 영역에서 인 제거율이 낮은 이유는 HTAL-Cl이 일부 또는 거의 전부 용해되었기 때문으로 사료된다.

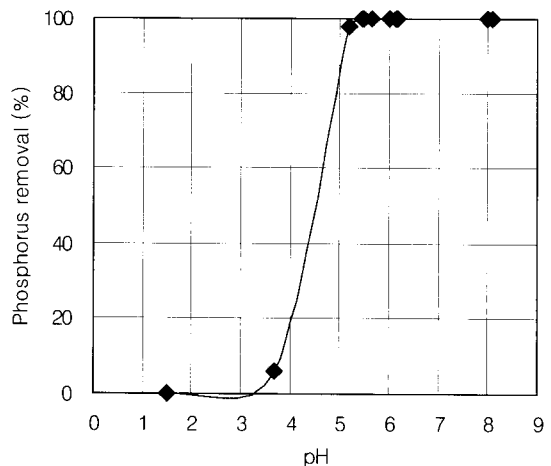


Fig. 2. Effect of pH on phosphorus removal by HTAL-Cl.

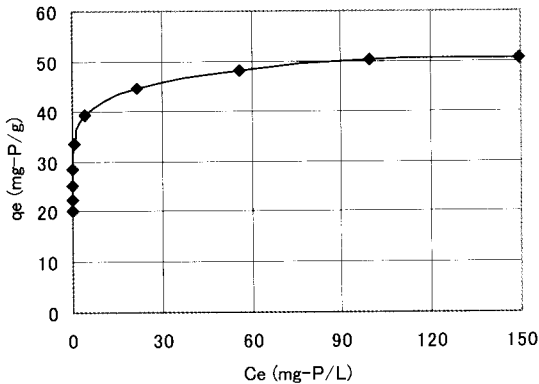


Fig. 3. Adsorption isotherm by HTAL-Cl adsorbent.

Ookubo(1993) 등의 연구에서도 인 제거율은 pH 7.5 부근에서 가장 우수한 효율을 보였다.

현재까지 연구되고 있는 흡착제로서는 대표적으로 철지르콘늄계와 활성알루미나계가 있다. 이들은 황산알루미늄을 첨가한 활성알루미나와 파이로라이트계를 제외하면 대부분이 산성 영역에서는 높은 인 흡착 성능을 발휘하지만, 중성과 알칼리성 영역에서는 흡착능력이 낮은 것으로 나타났다(板坂直樹, 1999). 하수나 하천수에 존재하는 인을 흡착법으로 제거하기 위해서는 이들 대부분의 시료가 중성 부근에 있으므로, 중성 부근에서 흡착능이 우수한 흡착제의 선정이 필요하다. 이런 점을 고려하면, HTAL-Cl은 산성 영역에서는 인 흡착 성능이 낮지만, 중성과 약알칼리성 영역에서는 별도의 pH조절이 필요하지 않으므로, 다른 흡착제들 보다 훨씬 우수한 것으로 판단된다.

3.2. 등온흡착선

평형 농도(Ce)와 흡착량(qe)의 관계는 Fig. 3에 도식한 바와 같이, 대략 60mg-P/L에서 포화흡착에 도달하기 시작하였는데, 이때의 포화흡착량은 50mg-P/g 정도로 나타났다.

흡착제를 이용한 흡착 반응연구에서 등온흡착식은 주로 Freundlich와 Langmuir등온식을 이용한다. 본 연구에 사용된 흡착제의 경우는, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 등온흡착선이 Langmuir형태로 예상되었기 때문에 아래에 표시한 일반적인 Langmuir등온식에 따라 1/Ce과 1/qe를 도식화 하였으나, Fig. 4(a)와 같이 상관관계가 80% 이하로 비교적 낮았다.

$$q_e = \frac{abc}{1 + bc}$$

(a: 최대흡착량, b: 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수)

하지만, $1/\sqrt{C_e}$ 와 $1/q_e$ 에 대하여 다시 도식화 하였을 때는 Fig. 4(b)와 같이 96.6%의 높은 상관관계를 보였다. 한편, $\log C_e$ 와 $\log q_e$ 를 도식화하여 Freundlich 등온식으로 검토했을때의 상관 관계는 Langmuir 등온식보다 다소 낮은 95.3%를 나타냈다.

이상에서 살펴본 바와 같이 HTAL-Cl에 의한 인 화합물의 등온흡착선은 아래와 같은 수정된 Langmuir 등온흡착식을 따르는 것으로 판단할 수 있었다.

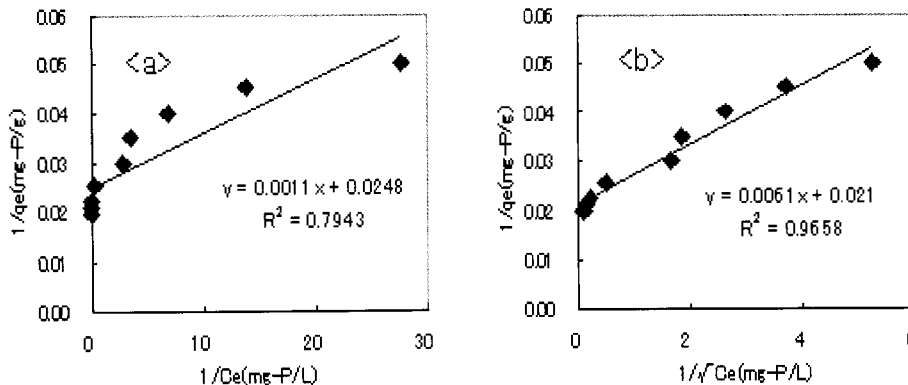


Fig. 4. Relationship between $1/q_e$ and $1/C_e$ (a), $1/\sqrt{C_e}$ (a).

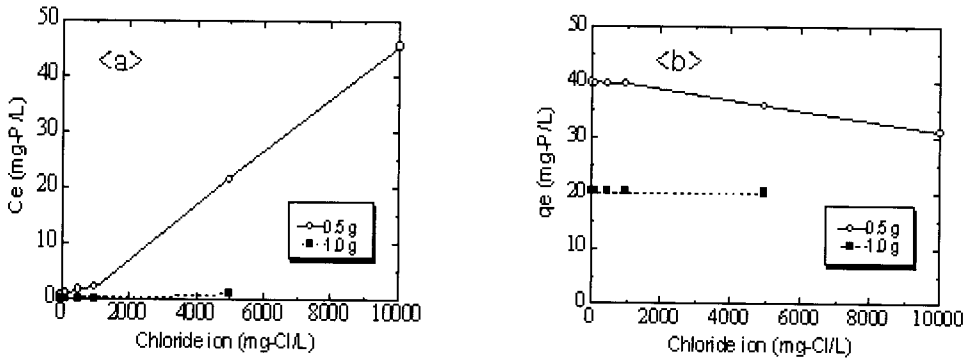


Fig. 5. Effect of chloride ion on equilibrium concentration (a) and amount (b) at different HTAL-Cl adsorbent.

$$q_e = \frac{165.28\sqrt{C_e}}{1 + 3.26\sqrt{C_e}}$$

Langmuir 등온식의 경우는 표면전하의 영향을 고려하지 못하고, 복잡하므로 Freundlich 등온식에 비하여 선호도가 감소하지만, 흡착제의 물리-화학적 특성, 흡착능 및 적용성등의 인자들을 포함하고 있다는 이론적인 면에서는 Freundlich 등온식 보다 더 선호되는 것으로 알려져 있다(이승환, 2004).

회분식 흡착 실험시의 초기 pH는 8.6이고, 평형시의 pH는 6.9로 관찰되었으므로, 흡착 반응 진행에 따른 pH의 영향은 배제할 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. 염소 이온의 영향

흡착 반응이 진행되는 동안, 염소 이온의 농도 변화가 평형 인 농도에 미치는 영향을 검토한 결과는 Fig. 5(a)와 같이 나타났다. HTAL-Cl을 1.0g 주입한 경우에는 염소 이온의 농도가 5,000mg-Cl/L이 되더라도 평형 농도가 낮게 나타날 만큼 영향은 없었고, Fig. 5(b)에도 제시한 것처럼, 염소 이온의 농도 변화에도 불구하고, 평형 인 흡착량은 대략 20mg-P/L를 유지하였다. 이는 Fig. 3의 흡착 등온선에서도 검토한 바와 같이 포화흡착에 도달하지 않았기 때문으로 사료된다.

한편, HTAL-Cl 0.5g을 주입한 경우에는, Fig. 5(a)에 제시한 것과 같이 염소 이온의 농도가 1,000mg-Cl/L이 될 때까지 평형 농도는 조금씩 상승하다가, 5,000mg-Cl/L과 10,000mg-Cl/L에서는 20mg-P/L와 45mg-P/L로 급격히 증가하였다. 이는 Fig. 5(b)에서도

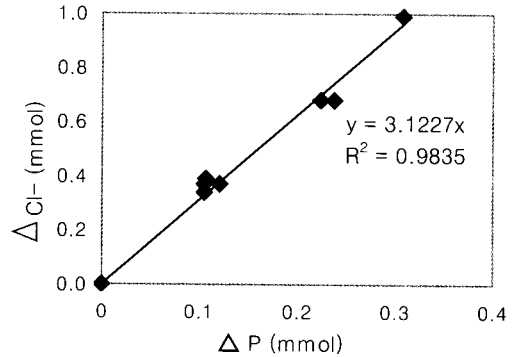


Fig. 6. Relationship between the amount of phosphorus removal and the released chloride ion.

나타낸 바와 같이 평형 인 흡착량이 1,000mg-Cl/L까지는 별다른 변화가 없다가, 그 이상이 되면서부터 급속히 감소하기 시작하는 것으로도 알 수 있다. 이상과 같이 HTAL-Cl 흡착제의 경우, 대략 1,000mg-Cl/L 이하의 농도까지는 인 흡착 반응에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 6에 HTAL-Cl에 의하여 흡착 제거된 인산 이온 양과 이때 용출된 염소 이온양과의 관계를 표시하였고, 그 관계식은 다음과 같이 요약할 수 있다.

$$\Delta Cl^- = 3.123 \Delta PO_4^{3-} (R^2 = 0.984)$$

이는 HTAL-Cl을 흡착제로 사용할 경우, 1mol의 PO_4^{3-} 를 흡착 제거하기 위해서는 대략 3.1mol 정도의 Cl^- 가 용출됨을 의미한다. 즉, PO_4^{3-} 는 PO_4^{3-} 이온으로서 Cl^- 이온과 교환되는데, 앞서 검토한 등온흡착

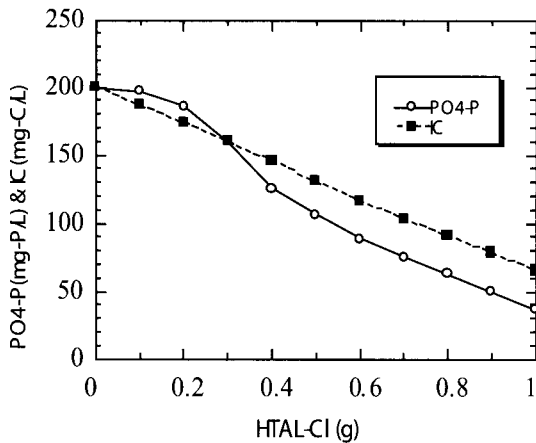


Fig. 7. Equilibrium quantity of $PO_4\text{-P}$ and IC at different dose of HTAL-Cl adsorbent.

선에서처럼 일반적인 Langmuir 등온흡착식을 따르지 않는다는 것을 뒷받침한다. $PO_4\text{-P}$ 의 pKa를 보면, 중성 부근에서는 $H_2PO_4^-$ 와 HPO_4^{2-} 가 공존하고, pH 8 이상에서는 HPO_4^{2-} 가, pH 13 이상에서는 PO_4^{3-} 가 많이 존재한다. 본 연구에서는 흡착 반응이 진행되는 동안, pH의 변화가 거의 없는 것을 고려할 경우, $PO_4\text{-P}$ 는 대부분이 HPO_4^{2-} 의 형태로서 HTAL-Cl과 이온교환 된다고 판단된다.

3.4. 탄산 이온의 영향

Fig. 7에 HTAL-Cl 주입량에 대한 $PO_4\text{-P}$ 와 IC의 흡착 평형 농도의 변화를 제시하였다. 150mg/L 이상의 고농도 영역에서는 탄산농도가 인 농도보다 감소폭이 큰 것으로 나타났지만, 그 이하의 농도에서는 인 농도의 감소폭이 크게 나타났다.

Fig. 8에 인산 인 농도와 탄산 이온 농도가 동일하게 존재할 경우의 인 등온흡착선을 검토하였다. 실험에 이용한 30~200mg-P/L 이하에서는 평형 흡착량이 크게 감소하여, 현재까지 도출한 등온흡착식으로는 해석이 되지 않으므로, 탄산 이온이 인 흡착평형에 미치는 영향이 크며, 이에 대해서는 면밀한 검토가 요구되는 것으로 나타났다.

LDH-Cl을 이용한 인의 교환반응 (신항식, 2001)에서 경쟁 음이온으로 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 를 평가한 결과, 중탄산염이 전자가 낮음에도 불구하고, 흡착제에 대한 높은 이온 선택성으로 가장 큰 방해

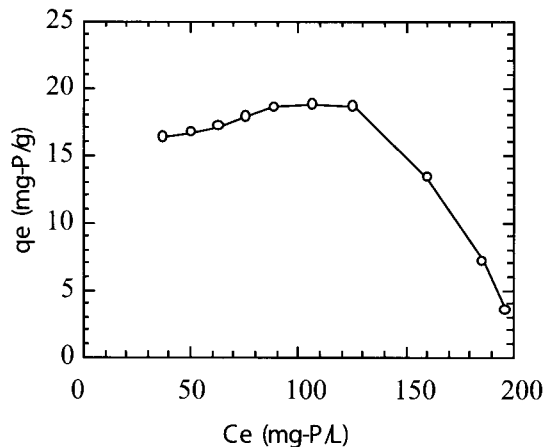


Fig. 8. Adsorption isotherm in the presence of carbonate ion.

음이온으로 작용하였다는 연구 결과가 이를 뒷받침할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 LDH(HTAL-Cl)흡착제를 이용한 회분식 흡착 실험으로 등온흡착선을 구하였고, pH와 공존 이온의 영향에 대하여 검토하였으며, 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 흡착제를 사용한 HTAL-Cl은 pH 5.5에서 8.8까지의 넓은 범위에 걸쳐 99.9% 이상의 높은 인 제거율을 나타냈다.
2. 인 화합물의 등온흡착선은 Freundlich 등온식 보다는 수정된 Langmuir 등온식에 더 적합하였는데, 약 60mg-P/L의 포화 흡착농도에서 50mg-P/g의 포화흡착량을 나타냈다.
3. 흡착 반응에 방해 작용을 할 수 있는 최대 염소 이온의 농도는 대략 1,000mg-Cl/L로 나타났으며, 제거된 인산 이온과 용출된 염소 이온양과는 몰비로 1:3 정도였다.
4. 탄산 이온은 인 흡착 반응에 방해 인자로 작용하였다.

참고문헌

- 권순국 (1998) 우리나라 비점원 오염 관리의 문제점과 개선 방안, *대한환경공학회지*, 20(11), pp.1497-1510.

- 김응호, 임수빈 (1995) 정석탈인법에서의 정석재 특성에 관한 비교 연구. *한국수질보전학회지*, **11**(2), pp.126-132.
- 신항식, 남세용, 김미주 (2001) 층상 이중수산화물(Mg-Al-Cl 체계)과 소성산물을 이용한 인산염 수용액에서 인 제거. *대한환경공학회지*, **23**(2), pp.217-222.
- 이승환, 장정화 (2004) 제강 전로 및 고로 슬래그를 이용한 인 제거 기법에 관한 기초연구. *상하수도학회지*, **18**(2), pp.137-144.
- 차월석, 권규혁, 최형일, 이동병, 강시형, 김혜숙 (2003) 황토볼의 인 제거에 관한 연구. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **14**(6), pp.764-768.
- 宮田茂男 (1983) Hydrotalcite類の物性と吸着特性. *Gypsum & Lime*, **187**, pp.333-339.
- 川本有洋, 大久保 聡, 佐藤利夫, 鈴木 喬 (1999) リン酸イオン高選擇性無機層狀イオン交換体を用いた排水からのリン除去. *水環境學會誌*, **22**(11), pp.875-881.
- 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・回収用吸着劑の開発狀況と課題. *用水と廢水*, **41**(3), pp.195-203.
- Bashan, L.E. and Bashan, Y. (2004) Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water research*, **38**(19), pp.4222-4246.
- Kontas, A., Kucuksezgin, F., Altay, O. and Uluturhan, E. (2004) Monitoring of eutrophication and nutrient limitation in the Izmir Bay (Turkey) before and after wastewater treatment plant, *Environmental international*, **29**(8), pp.1057-1062.
- Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Y, J.D., Weon, S.Y. and Koopman, B (2004) Recycling waste oyster shells for eutrophication control, *Resources, Conversation and Recycling*, **41**(1), pp.75-82.
- Lee, S.H., Vigneswaran, S. and Ahn, K.H. (1997) Phosphorus removal using steel industry by-products: effects of agitation and foreign material, *J. Korean Society of Water Quality*, **13**(4), pp.353-361.
- Ookubo, A., Ooi, K. and Hayashi, H. (1993) Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound, *Langmuir*, **9**(5), pp.1418-1422.
- Shin, H.S., Kim, M.J., Nam, S.Y. and Moon, H.C. (1996) Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs), *Wat. Sci. Tech.*, **34**(12), pp.161-168.