

# 수중 이온 환경이 폐굴껍질에 대한 불소 이온의 흡착 양상에 미치는 영향

이진숙 · 김동수<sup>†</sup>

이화여자대학교 환경공학과

## The Influence of Aqueous Ionic Condition on the Adsorption Features of Fluoride Ion on Waste Oyster Shell

Jin-Sook Lee · Dong-Su Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 27 December 2006, Accepted 21 February 2007)

### Abstract

The feasibility of the employment of waste oyster shell as an adsorbent for fluoride ion has been tested by considering the effect ionic condition on the adsorption of fluoride ion on oyster shell. The adsorption capacity of oyster shell for fluoride ion was found not to be significantly influenced by the ionic strength of aqueous environment. The existence of complexing agent such as nitrilotriacetic acid in wastewater decreased the adsorbed amount of fluoride ion by forming a stable complex of  $Ca^{2+}$  and the adsorption reaction of fluoride ion on oyster shell was examined to be endothermic. The coexisting heavy metal ionic adsorbate in wastewater hindered the adsorption of fluoride ion, however, its adsorbed amount was increased as the particulate size of adsorbent was decreased. Finally, a serial adsorption column test has been conducted for a practical application of adsorption process and the breakthrough of the column adsorption was observed in 22 hours under the experimental condition.

**keywords** : Adsorbent, Column test, Fluoride Ion, Ionic condition, Waste oyster shell

### 1. 서론

불소는 지각의 0.09%를 구성하고 있으며 지구상에서 13 번째로 많이 존재하는 원소이다(Reardon et al., 2000). 불소는 주기율표의 다른 원소들과 비교하여 가장 반응성이 좋아 여러 유기 및 무기물과 쉽게 반응하는 성질을 가지고 있다.

음용수와 음식물 등의 섭취에 의해 1.0 ppm 이하의 불소를 섭취하게 되면 인체의 골격계와 치아를 발달시키지만 1.0 ppm 이상 섭취하게 되면 호흡기 장애나 갑상선 장애 등 여러 가지 생리기능에 영향을 준다. 따라서 우리나라에서는 폐수나 불소 화합물에 대해 배출 허용 기준을 정하고 있으며, 그 기준은 청정 지역의 경우 3 mg/L 이하이며, 가, 나, 특레 등의 다른 폐수 배출 지역에 대해서는 15 mg/L 이하로 정하고 있다.

현대 산업 사회에서 불소는 전자부품 제조, 금속 가공, 유리 등의 공정에서 표면처리, 세정용으로 사용되는 등 금속제품의 가공 및 반도체 산업에 널리 이용됨에 따라(Min et al., 1999) 배출량도 크게 증가하고 있는 추세이다. 특히, 반도체 제조 공정 과정이나 쓰레기 소각장 등에서 다량 발생하고 있는 폐수에는 많은 양의 불소가  $SiF_6$ ,  $AlF_6$ ,  $BF_4$ 의

여러 금속과 착화물을 형성함으로써 그 처리에 있어 높은 비용이 소요된다. 이렇듯, 불소는 다양한 분야에서 발생되는 산업 폐수 내에 함유되어, 최근 강화된 환경 규제치를 훨씬 상회하여 배출되는 추세로 인해 이의 처리가 심각한 문제로 대두되고 있는 실정이다.

불소를 함유하고 있는 산업폐수의 처리 방법으로는 회토류(Kim et al., 2000) 및 금속담지 수지를 이용한 흡착법, 음이온교환수지법(Castel et al., 2000), 알루미늄염 킬레이트수지법, 그리고 칼슘 화합물을 사용하는 중화응집침전법 등이 널리 적용되고 있다. 최근 중금속(Sung et al., 1996)이나 방사능 등 환경적으로 유해한 물질을 제거하는 데에 게, 새우 가재 등의 생물체(Jamode et al., 2004; Raichur et al., 2001)를 이용한 생물 흡착 공정법(biosorption process)이 물리, 화학적 방법의 대안으로 크게 각광받고 있다(Udaya Simha et al., 2002; Venkata Mohan et al., 2002). 생물 흡착제는 다량으로 폐기되는 수산자원을 재활용함으로써 친환경적인 방법이라 할 수 있다.

본 연구에서는 해안가에 다량으로 야적 폐기되어 지하수 및 토양오염을 유발하고 있는 폐굴껍질을 이용하여 산업 공정과정에서 여러 이온들이 혼재된 상태로 발생하는 불소 폐수 흡착 처리제로서의 특성을 알아보고 흡착제의 크기와 다단계 고정층 흡착 공정에 따른 불소 흡착 양상을 살펴본 것이다.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
dongsu@ewha.ac.kr

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료 및 인공폐수 조제

경기도 대부분에서 입수한 폐굴껍질을 고순도의 증류수로 세척한 후 증류수에 24시간 동안 정치시켜 불순물과 염분을 제거하였다. 불소 폐수의 처리제로 사용하기 위하여 세척한 폐굴껍질을 105°C 오븐에서 건조하여 수분을 완전히 제거하였다. 건조시킨 굴껍질을 ball mill을 이용하여 미세한 크기로 분쇄한 후 -100/+200 mesh 크기의 굴껍질을 불소 흡착 반응에 표준 시료로 사용하였으며 인공 불소 폐수는 ammonium fluoride(NH<sub>4</sub>F, >97% pure, Showa Co., Japan)를 3차 증류수에 용해시켜 제조한 후 0.2 N의 HCl과 0.2 N의 NaOH를 이용하여 pH 4로 맞춘 뒤 200 rpm으로 교반시키면서 흡착 실험을 수행하였다.

### 2.2. 이온 강도에 따른 불소의 제거경향

불소와 굴껍질의 흡착 반응에 있어서 이온 강도의 영향 정도를 살펴보기 위해 KNO<sub>3</sub>를 0.25, 0.5, 1, 그리고 2 mM로 조절하여 이온 강도의 변화 시 불소 폐수의 처리 경향을 살펴보았다.

### 2.3. 불소 제거 반응 시 리간드의 영향

산업 공정 중 발생하는 불소 폐수는 여러 가지 다른 물질과 혼합되어 방출된다. 특히 수중에 존재하는 물질 중 리간드는 안정한 착화합물을 생성함으로써 불소의 처리 효율에 영향을 미친다. 따라서, 본 실험에서는 불소 폐수 내에 존재하는 NTA(nitrilotriacetic acid, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub>, >99% pure, Ducsan, Korea)의 농도 및 반응 온도의 변수를 적용하여 흡착제에 의한 제거 반응으로 불소 이온의 농도 변화 양상을 고찰하고자 하였다. 리간드의 농도를 변수로 한 경우 불소 폐수의 농도는 500 mg/L으로 고정시키고 NTA의 농도를 0.5, 1 그리고 2 mM로 조절하여 첨가하였다. NTA가 공존하는 불소 폐수 50 mL를 각 플라스틱 용기에 담고 준비된 굴껍질 1.0 g을 넣고 시간에 따른 잔류 불소량을 이온 전극을 이용하여 측정하였다. 흡착 반응은 25°C, 200 rpm의 조건에서 실행하였다. 또한 불소와 NTA가 수중에 공존할 때 온도 변화에 따른 제거 경향을 살펴보려고 하였다. 불소의 농도는 500 mg/L로 하였으며, 온도는 25, 35, 45 그리고 55°C로 조절하여 흡착 반응을 실시하였으며 NTA의 농도는 1.0 mM로 고정하였다. 그리고 다른 실험 조건은 농도에 따른 실험의 경우와 동일시 하였다.

### 2.4. 중금속 첨가에 따른 불소의 제거양상

금속 공정 중 불소 폐수와 함께 배출되는 중금속에 의해 불소의 제거율에 미치는 영향을 살펴보기 위해 500 mg/L의 불소 용액에 5 mM과 10 mM의 아연(zinc nitrate, >96%, Samchun, Korea) 용액을 각각 첨가하여 굴껍질에 의한 불소의 제거율을 검토하였다. 실험 조건은 NTA의 실험 조건과 동일하게 실시하였다.

### 2.5. 굴껍질의 크기에 따른 흡착 양상

흡착제의 크기에 따른 인공 불소 폐수의 처리양상을 관찰하기 위해 500 mg/L의 불소 용액을 준비하여 각각의 플라스틱 용기에 50 mL씩 준비하고 굴껍질을 1.0 g씩 투입하여 교반기에서 25°C, 200 rpm을 유지하면서 흡착 반응을 살펴보았다. 이 때 불소 용액의 초기 pH는 4로 조절을 하였으며 굴껍질은 -100/+200, -60/+100, 그리고 -45/+60 mesh로 크기를 달리하여 준비하였다.

### 2.6. 다단계 고정층 흡착반응

불소 폐수 처리에서 굴껍질을 고정층 흡착제로서 사용하는 방안을 검토하기 위해 내경 1.0 cm의 칼럼에 14~18 mesh 크기의 굴껍질을 15 cm 충전한 2단 흡착 칼럼(충전층의 충전 밀도: 1.02 g/cm<sup>3</sup>)을 연속적으로 연결하였다. 이 때 굴껍질의 크기는 불소용액을 잘 투과할 수 있는 크기로 조절하여 결정하였다. 여기에 3000 mg/L 불소 인공 폐수를 액체 정량펌프(model AX1-32-PFC-K, 천세, Korea)를 이용하여 10 mL/min의 유량으로 주입시키면서 25°C에서 시간에 따른 유출수의 농도 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이온 강도에 따른 불소의 제거 경향

불소의 굴껍질에 대한 흡착 반응에 있어서 이온 강도의 영향 정도를 살펴보기 위해 KNO<sub>3</sub>를 0.25, 0.5, 1, 그리고 2 mM로 조절하여 이온 강도의 변화 시 불소 폐수의 처리 경향을 살펴보려고 하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이온 강도를 조절하지 않았을 경우, 평형 시간에 도달하였을 때 약 77.4%의 제거율을 보였으며 각각의 이온 강도에서 불소 이온은 약 75, 76, 75.4, 그리고 76.6%의 제거율을 나타내고 있었다. 즉, 이온 강도의 세기에 변화를 주어도 유사한 제거율을 나타내었다. 따라서, 이온 강도의 변화는 불소폐수의 흡착반응에 대해 영향을 주지 않는 것으로 사료되었다. 즉, 굴껍질의 용해 결과로 형성된 이온과 불소이온과의 반응에 의한 침전 형성에 따른 불소 제거 양상은 굴껍질 표면에서의 흡착에 의한 제거가 더 우세하게 진행되는 것으로 확인되었다.

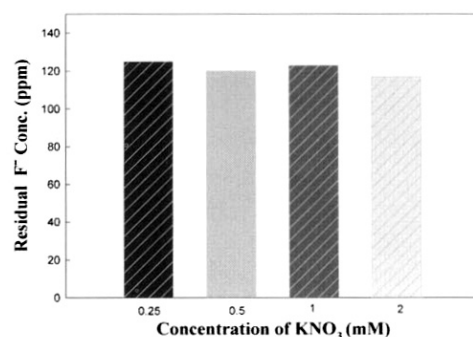
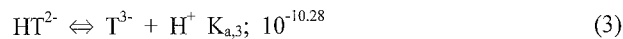
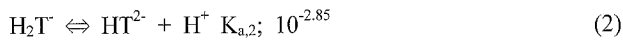
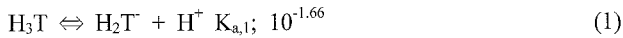


Fig. 1. Changes in the adsorption extent of F ion depending on the concentration of KNO<sub>3</sub> (initial concentration of F ion: 500 mg/L; pH: 4; agitating speed: 200 rpm).

3.2. 불소 제거 반응 시 리간드의 영향

3.2.1 NTA 농도 변화에 따른 불소 제거 반응

본 연구에서는 수중에 착화합물을 형성하는 리간드가 존재할 경우, 제거 물질의 거동에 어떠한 영향을 미치는 지 고찰하고자 하였다. NTA는 pH에 따라 다른 형태로 존재하는데 이는 수중에 존재하는 수소이온의 양에 따라 해리되는 정도가 달라지기 때문이며 이를 식 (1), (2) 및 (3)으로 표현하였다.



이들 식에 의거하면 이러한  $pH < 1.66$ ,  $1.66 < pH < 2.85$ ,  $2.85 < pH < 10.28$  및  $pH > 10.28$  조건에서 NTA는 주로  $H_3T$ ,  $H_2T$ ,  $HT^{2-}$ , 그리고  $T^{3-}$ 의 형태를 이루고 있을 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 실험은 pH를 4로 조절하였으므로 수중의 NTA는 대부분  $HT^{2-}$ 의 형태로 존재할 것으로 사료된다. 위의 내용을 바탕으로 하여 Fig. 2의 결과를 검토한 결과, NTA가 불소 폐수에 함유되어 있을 경우, 굴껍질의 성분 중  $CaCO_3$ 의 일부가 수중에 용해되어 존재할 것으로 예측할 수 있다. 이에 NTA는  $Ca^{2+}$ 와 경쟁적으로 반응하게 되며, 식 (4)에서와 같이 안정한 화합물을 생성할 것으로 판단된다. 따라서 NTA의 농도가 증가할수록 제거되는 불소의 양은 감소하게 된다(Wasay et al., 1996).



그러므로 폐수 중의 불소를 제거하기 위해서는 이러한 착화합물을 제거한 후 불소를 제거하는 흡착 공정을 수행하는 것이 바람직할 것으로 사료되며, 이로 인해 불소의 제거 효율은 증가할 것으로 고려할 수 있다. Fig. 3은 수중

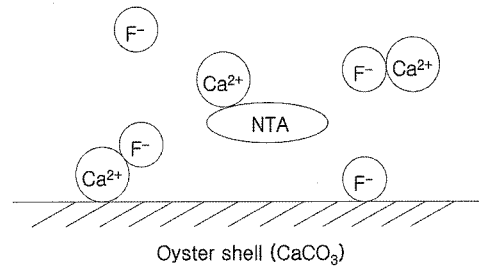


Fig. 3. The diagram of reaction of NTA,  $Ca^{2+}$ , and  $F^-$ .

에 존재하는 NTA와  $Ca^{2+}$ , 그리고  $F^-$  사이의 반응을 모식도로 나타낸 것이다.

3.2.2. NTA 존재 시 온도 변화에 따른 불소 제거 양상

불소가 함유된 폐수를 굴껍질을 이용하여 처리할 때, NTA가 공존할 경우 불소의 제거 양상에 미치는 온도의 영향을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. NTA가 공존할 경우, NTA가 첨가되지 않았을 경우와 유사하게 온도가 증가할수록 불소의 흡착률이 증가하는 경향을 나타내었으며, 25°C에서는 약 55%의 제거율을, 그리고

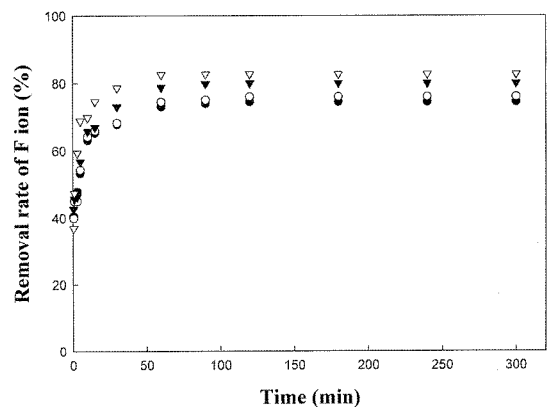


Fig. 4. Changes in the adsorption extent of F ion as a function of temperature: ● 25°C, ○ 35°C, ▼ 45°C, ▽ 55°C (initial concentration of fluoride: 500 mg/L; pH: 4; agitating speed: 200 rpm).

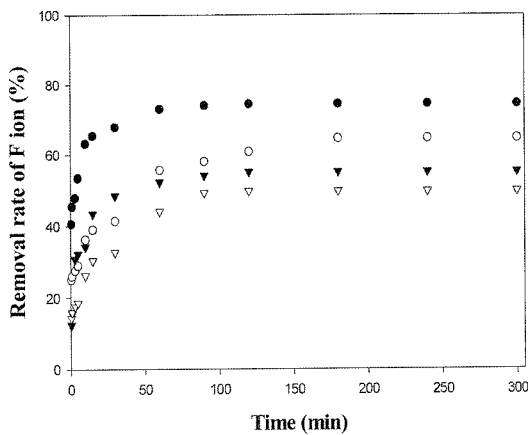


Fig. 2. Changes in the adsorption extent of F ion depending on the concentration of NTA: ● 0 mM, ○ 0.5 mM, ▼ 1.0 mM, and ▽ 2.0 mM (initial concentration of F ion: 500 mg/L; pH: 4; agitating speed: 200 rpm).

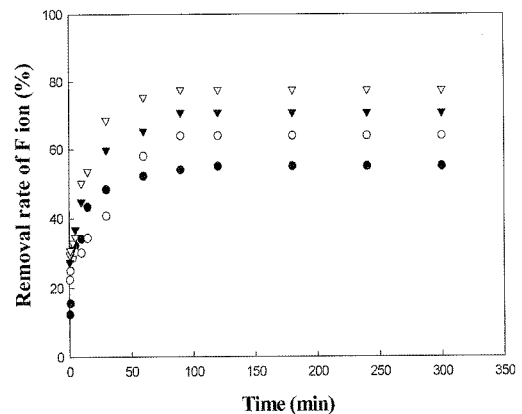
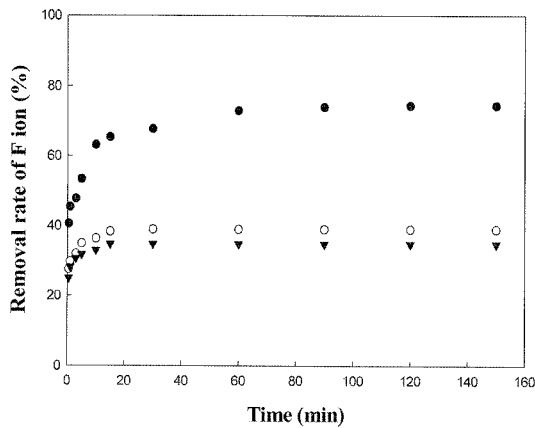


Fig. 5. Changes in the adsorption extent of F ion as a function of temperature: ● 25°C, ○ 35°C, ▼ 45°C, and ▽ 55°C (initial concentration of F ion: 500 mg/L; pH: 4; agitating speed: 200 rpm; NTA: 1.0 mM).

55°C에서는 약 77.6%의 제거율을 보였다. 이는 NTA 첨가에 의한 착화합물의 형성보다는 온도 증가에 의한 흡착 반응의 활성 효과에 의해 불소의 제거량이 증가된 결과로 사료된다.

**3.3. 중금속 첨가에 따른 불소의 제거 양상**

산업 공정에서 발생하는 불소 폐수는 다양한 오염 물질을 포함하고 있다. 본 실험에서는 이러한 오염 물질이 불소와 함께 배출되었을 때 굴껍질을 이용한 흡착 반응에 어떠한 작용을 하는지에 대해 고찰하고자 하였다. 불소 폐수는 금속 공정 및 반도체 세정 공정에서 Zn, Cu, Pb과 같은 중금속을 포함하고 있다. 그 중 대표적인 물질인 아연을 이용하여 불소의 제거 반응 양상을 관찰하였다. 아연의 농도를 변화시키면서 불소의 제거 정도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 5 mM의 아연을 첨가하였을 때 제거 반응은 15분 내에 평형에 도달하였으며, 제거율은 약 40%를 나타내었다. 또한 10 mM의 농도를 첨가하였을 때 34.8%의 불소가 제거되었다. 이는 수중에 아연이 존재할 경우 불소 중 일부가 아연과 반응하여 안정한 화합물을 형성하고 따라서 불소의 제거율에 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다.

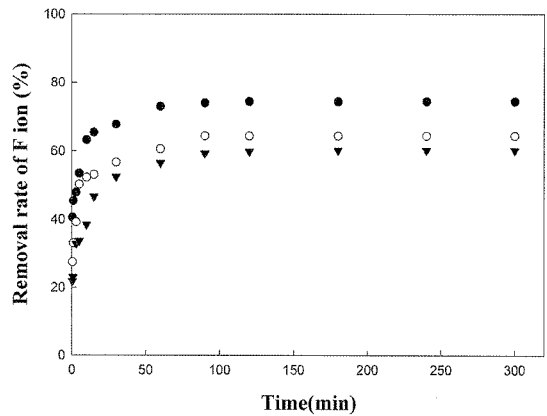


**Fig. 6.** Changes in the adsorption extent of F ion as a function of zinc addition: ● 0 mM, ○ 5 mM, and ▼ 10 mM (initial concentration of F ion: 500 mg/L; pH: 4; agitating speed: 200 rpm).

**3.4. 흡착제의 크기 변화에 따른 흡착 반응**

일반적으로 흡착제의 크기는 흡착질의 제거율과 매우 밀접한 관계를 보이고 있으며, 대체로 흡착제의 크기가 작을수록 제거량은 증가하는 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서는 굴껍질 입자의 크기를 -100/+200, -60/+100 그리고 -45/+60 mesh로 구분하여 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

흡착제의 크기가 -100/+200 mesh에서 74.4%의 불소 제거율을 보였으며, 크기가 클수록 제거율이 감소하는 경향을 나타내었다. -45/+60 mesh의 크기에서는 평형상태에서 약 60.2%의 제거 효율이 관찰되었다. 이는 시료의 크기가 작을수록 흡착질이 흡착할 수 있는 흡착제의 비표면적이 증

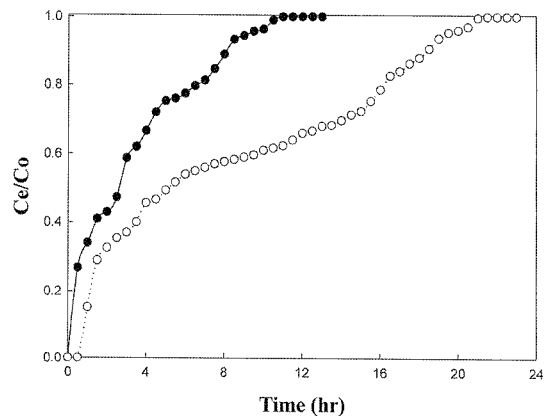


**Fig. 7.** Changes of adsorption rate of F ion depending on the size of oyster shell: ● -100/+200, ○ -60/+100, and ▼ -45/+60 mesh (initial concentration of F ion: 500 mg/L; pH: 4; agitating speed: 200 rpm).

가하여 더 많은 양의 불소가 제거되었기 때문인 것으로 사료되었다.

**3.5. 다단계 고정층 흡착 반응**

굴껍질로 충전되어 있는 고정층에 3000 mg/L의 불소 용액을 연속적으로 통과시켜 각각의 흡착층 출구에서 폐수의 농도 변화를 시간에 따라 측정하였다. Fig. 8의 결과를 살펴보면 반응시간이 증가할수록 유입 불소농도에 대한 배출 불소이온의 농도비가 증가하여 일정 시간 후에 평형에 이르는 것을 알 수 있다. 또한 첫 번째 칼럼에서 두 번째 칼럼으로 흡착이 진행됨에 따라 파과점에 도달하는 시간이 증가하는 양상을 보였다.



**Fig. 8.** The breakthrough curve of F ion adsorption on oyster shell in multiple fixed-bed process: ● 1 column and ○ 2 column (initial concentration of F ion: 3000 mg/L; flow rate: 10 mL/min).

불소 폐수를 고정층을 통과시켜 얻어진 초기의 처리수는 그 농도가 처리수량의 증가에 따라서 배출되는 불소의 농도는 점차 증가하게 되어 파과점에 이르게 된다.

**4. 결론**

본 연구에서는 해안지방에서 다량으로 폐기되고 있는 굴

겉질을 불소 함유 폐수 처리에 흡착제로 적용하여 흡착제로서의 특성을 고찰하였다.

흡착 반응에서 이온강도는 흡착율에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다. 수중에 리간드 NTA가 존재할 경우 제거율에 미치는 영향은 NTA의 농도가 증가할수록 수중의 칼슘 이온과의 반응량이 증가하여 불소의 제거율은 감소하는 것으로 파악되었다. 또한 일정한 양의 리간드에 대해 온도가 증가할수록 불소의 제거율은 증가하는 경향을 보였다. 중금속을 함유한 불소 폐수에 흡착 반응을 적용하였을 때 중금속의 농도가 증가할수록 불소의 제거율은 감소하는 것으로 나타났다.

흡착제의 크기에 따른 불소 제거 반응에 있어서는 굴껍질 입자의 크기가 증가할수록 불소의 제거율은 감소하는 경향으로 관찰되었다. 굴껍질로 충전된 고정층의 흡착 칼럼을 통해 불소의 제거 효율을 관찰한 결과, 실험조건에서 첫 번째 칼럼에서 배출되는 불소의 농도는 점차 증가하여 11시간 이내에  $C/C_0$ 가 1에 도달하는 것으로 나타났으며, 두 번째 칼럼의 경우, 1차 칼럼의 작용에 의해 그 값이 약 22시간 후에 1에 도달하는 것으로 파악되었다.

### 참고문헌

- Castel, C., Schweizer, M., Simonnot, M. O. and Sardin, M., Selective Removal of Fluoride Ions by a Two-way Ion-exchange Cyclic Process, *Chemical Engineering Science*, **55**(17), pp. 3341-3352 (2000).
- Jamode, B., Chandak, S. and Rao, M., Evaluation of Performance and Kinetic Parameters for Defluoridating using *Azadirachta Indica* Elaves as Low Cost Adsorbents, *Poll. Res.*, **23**(2), pp. 239-250 (2004).
- Kim, J. W., Shin, S. h., Song, H. W. and Kim, D. S., Application of Rare Earth Compounds for the Treatment of Phosphate and Fluoride in Wastewater, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **22**(16), pp. 1127-1137 (2000).
- Min, Y., Takayuki, H., Nobuyuki, H. and Haruki, M., Fluoride Removal in a Fixed Bed Packed with Granular Calcite, *Water Research*, **33**(16), pp. 3395-3402 (1999).
- Raichur, A. M. and Jyoti Basu, M., Adsorption of Fluoride onto Mixed Rare Earth Oxides, *Sep. Purif. Technol.*, **24**, pp. 121-127 (2001).
- Reardon, E. J. and Wang, Y., A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters, *Environmental Science and Technology*, **34**(17), pp. 3247-3253 (2000).
- Sung, N. C., Kim, E. H., Kim, J. K. and Kim, H. S., Neutralization and Removal of Heavy Metal ions in Plating Wastewater Utilizing Oyster Shells, *Korean Journal of Environmental Health and Society*, **22**(3), pp. 81-87 (1996).
- Udaya Simha, L., Panigraphy, B. and Ramakrishna, S. V., Preliminary Studies on Fluoride Adsorption by Water Hyacinth, *IJEP*, **22**(5), pp. 506-511 (2002).
- Venkata Mohan, S., Chandrasekhar Rao, N., Krishna Prasad, K., and Karthikeyan, J., Treatment of Simulated Reactive Yellow 22(azo) Dye Effluents using *Sporogyra* Species, *Waste Manage*, **22**, pp. 575-582 (2002).
- Wasay, S. A., Haron, Md. J. and Tokunaga, S., Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on Lanthanum Impregnated Silica Gel, *Water Environmental Research*, **68**, pp. 295-300 (1996).