

고온 처리된 활성알루미나를 이용한 불소 제거

Removal of Fluoride Using Thermally Treated Activated Alumina

박성직 · 김재현 · 이창구 · 박정안 · 최낙철 · 김성배*[†]

Seong-Jik Park · Jae-Hyeon Kim · Chang-Gu Lee · Jeong-Ann Park · Nag-Choul Choi · Song-Bae Kim*[†]

서울대학교 환경바이오콜로이드공학연구소 · *서울대학교 지역시스템공학과, 농업생명과학연구원

Environmental Biocolloid Engineering Laboratory, Seoul National University

**Department of Rural Systems Engineering, Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University*

(2010년 9월 7일 접수, 2010년 10월 29일 채택)

Abstract : In this study, sorption characteristics of thermally treated activated alumina (AA) for fluoride were investigated. Sorption experiments have been conducted in equilibrium and kinetic batch conditions. Also, effects of solution pH and anions on fluoride removal have been observed. The properties of thermally treated (700°C) activated alumina (AA700) and untreated activated alumina (UAA) were compared using field-emission scanning electron microscope, energy-dispersive spectrometry, X-ray diffractometer (XRD) analysis, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis. From the experiments using AA thermally treated at different temperatures (100, 300, 500, 700°C), it was found that at high fluoride concentrations (50, 100, 200 mg/L) the sorption capacity of thermally treated AA increased with increasing thermal treatment temperature. At an initial fluoride concentration of 200 mg/L, the sorption capacity of AA700 was 3.67 times greater than that of UAA. The BET analysis showed that the specific surface area of UAA was about 2 times larger than that of AA700. The XRD analysis indicated that UAA was composed of both boehmite (AlOOH) and bayerite (Al(OH)₃) while AA700 was Al₂O₃. The reason that fluoride sorption capacity of AA700 increased despite of decrease in specific surface area compared to UAA could be attributed to the change of crystal structure. The kinetic sorption test showed that fluoride sorption to AA700 arrived at equilibrium after 24 h. The equilibrium test demonstrated that the maximum sorption capacity of AA700 was 5.70 mg/g. Additional batch experiments indicated that fluoride sorption to AA700 was the highest at pH 7, decreasing at both acidic and basic solution pHs. Also, fluoride sorption to AA700 decreased in the presence of anions such as phosphate, nitrate, and carbonate. This study demonstrated that thermal treatment of AA at high temperature could increase its sorption capacity for fluoride.

Key Words : Fluoride, Activated Alumina, Thermal Treatment, Sorption, Batch Test

요약 : 본 연구에서는 열처리한 활성알루미나의 불소흡착특성을 분석하였다. 이를 위하여 평형 및 동적 흡착실험을 수행하였고, 용액 pH의 영향과 음이온의 존재에 따른 흡착 특성을 살펴보았다. 또한, 열처리한 활성알루미나의 여재특성을 분석하기 위하여, 전계방출주사현미경(field-emission scanning electron microscope), energy-dispersive spectrometry, X선 회절(X-ray Diffractometer, XRD)분석, 그리고 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적 분석을 수행하였다. 다양한 온도(100, 300, 500, 700°C)에서 열처리한 활성알루미나의 흡착능을 비교한 결과, 높은 불소 농도(50, 100, 200 mg/L)에서 열처리 온도가 높아짐에 따라서 활성알루미나의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 불소 초기농도 200 mg/L에서는 700°C에서 고온처리한 활성알루미나(AA700)의 흡착량이 열처리하지 않은 활성알루미나(UAA)보다 3.67배 큰 것으로 나타났다. AA700과 UAA의 BET분석결과, UAA의 단위질량당 비표면적이 AA700의 비표면적보다 약 2배 큼을 알 수 있었다. XRD 분석결과에 의하면, AA700의 결정구조는 Al₂O₃인 반면, UAA는 boehmite (AlOOH)와 bayerite (Al(OH)₃)가 혼합된 형태로 구성되어 있었다. 열처리에 의하여 비표면적이 감소하였음에도 불구하고, AA700의 불소 흡착능이 UAA에 비하여 증가한 이유는 결정구조의 변화 때문으로 판단된다. AA700의 동역학적 흡착실험결과, 불소의 흡착은 24 h 경과 후에 평형에 도달하였다. 또한, 평형 흡착실험결과에 의하면, 여재 당 불소의 최대 흡착량은 5.70 mg/g으로 나타났다. 용액 pH의 영향을 분석한 결과, pH 7에서 불소 흡착이 가장 높았으며, 산성과 알칼리성에서는 불소 흡착이 감소하는 것으로 나타났다. 음이온의 영향을 분석한 결과, 인산염, 질산염, 중탄산염은 불소 흡착을 감소시키는 것으로 나타났다. 본 연구에 의하면, 상용화된 활성알루미나를 이용하여 불소를 제거할 경우, 고온처리를 통하여 활성알루미나의 흡착능을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 불소, 활성알루미나, 열처리, 흡착, 배치실험

1. 서론

불소(fluoride)는 자연적으로 지각에 존재하는 원소이기도 하지만, 산업생산과정에서 발생하는 산업폐수에 함유되어 오염물질로써 수계에 배출되기도 한다. 불소는 음용수 속에 소량 존재할 경우 충치를 예방하는 긍정적인 효과를 나타

내지만, 다량 존재할 경우에는 뼈와 치아에 불소침착증(fluorosis)을 유발하기 때문에 유해물질로 취급된다. 불소는 매우 좁은 범위에서 인체에 긍정적인 영향과 부정적인 영향을 나타낸다.¹⁾ 세계보건기구(WHO)는 먹는물 중 불소허용기준을 1.5 mg/L 이하로 권장하고 있다. 국내에서도 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙(환경부령 제122호, 2002.

[†] Corresponding author E-mail: songbkim@snu.ac.kr Tel: 02-880-4587 Fax: 02-873-2087

6.21)을 제정하여, 불소허용기준을 수돗물에서는 1.5 mg/L 이하, 샘물 및 먹는샘물은 2.0 mg/L 이하로 정하고 있다. 전 세계적으로 25개 국가에서 2억이 넘는 인구가 음용수로 이용되는 지하수 내에 존재하는 높은 불소 농도로 인한 질병으로 고통 받고 있다. 특히, 에리트레아(Eritrea)에서 말라위(Malawi)까지 이어지는 동아프리카 지역과 터키에서 이라크, 이란, 아프가니스탄, 인도, 태국, 중국을 지나는 지역은 대표적으로 높은 불소 농도가 문제시 되는 지역이다.¹⁾ 문헌에 보고된 조사결과에 의하면, 국내의 경우 공공 우물정의 10%가 불소허용기준인 1.5 mg/L을 초과하는 것으로 나타났다.²⁾

물속에 존재하는 불소를 제거하기 위하여 응집·침전법이 가장 보편적으로 사용되어 왔다. 하지만, 불소를 저농도로 낮추기가 불가능하거나 과대한 양의 응집제를 사용해야 한다는 단점이 있다.³⁾ 응집·침전법 외에도 불소를 제거하기 위하여 다양한 방법들, 즉, 막여과,^{4,5)} 전기응집·부상,^{6,7)} 전기화학,⁸⁾ 유동상 침전,⁹⁾ 이온 교환,^{10,11)} Donnan 투석,^{12,13)} 전기투석,¹⁴⁾ 그리고 흡착¹⁵⁻¹⁷⁾이 적용되었다. 그 중, 흡착에 의한 불소 제거방법은 비용이 저렴하고, 적은 에너지가 요구되며, 환경친화적이고, 유지관리가 쉽다는 장점이 있다. 특히, 인도와 중국과 같은 불소로 고통 받는 국가는 불소를 경제적으로 처리할 수 있는 방법이 필요한데, 흡착은 경제적인 측면에서나 관리적인 측면에서 적용성이 높은 방법이다.

불소의 흡착제거를 위하여 다양한 흡착제, 즉, 활성알루미나(activated alumina), 비결정알루미나(amorphous alumina), 활성탄(activated carbon) 등이 이용되었다.^{18,19)} 또한, 석회, 목탄, 나무껍질, 쌀겨, 톱밥 등 저가의 흡착물질을 이용한 경제적인 불소 제거에 대한 연구가 많이 이루어졌다.²⁰⁻²⁵⁾ 그 중 활성알루미나는 불소 제거를 위한 대표적인 흡착제로써, 여러 연구자들에 의해 불소에 대한 흡착특성(반응시간, pH의 영향, 경쟁이온의 영향 등)이 분석되었다.^{18,26,27)}

본 연구의 목적은 열처리한 활성알루미나의 불소흡착특성을 살펴보는 데 있다. 이를 위하여 평형 및 동적 흡착실험을 수행하였고, 불소흡착에 대한 용액 pH와 음이온의 영향 등을 살펴보았다. 또한, 고온처리한 활성알루미나와 열처리하지 않은 활성알루미나의 특성을 비교분석하기 위하여, 전계방출주사현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM), energy-dispersive spectrometry (EDS), X선 회절(X-ray Diffractometer, XRD)분석, 그리고 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제

본 실험에 앞서 흡착제로 흔히 사용되는 방해석(calcite), 백운석(dolomite), 입상활성탄(granular activated carbon, GAC), 활성알루미나, 알루미늄 피복모래(aluminum coated sand), 철 피복모래(iron coated sand), 고로슬래그(blast furnace

slag), 그리고 제강슬래그(steel slag)의 불소 흡착능을 비교하는 예비실험을 실시하였다. 활성알루미나를 제외한 여재는 35번과 10번 체로 체질하여 입경분포가 0.5~2.0 mm 크기로 선별하였다. 여재는 증류수로 3회 세척하여 여재 표면의 불순물을 제거하고, 17.6 psi에서 20분 동안 고온 고압에서 멸균한 후, 105°C의 오븐에서 1~2일 동안 건조하여 사용하였다. 활성알루미나는 미국 ALCOA 사의 F-200 제품을 사용하였으며, 제품의 특성은 평균 입경이 3.2 mm, 비표면적은 355 m²/g, 전체 공극 부피는 0.5 cm³/g, 겉보기 밀도는 769 kg/m³, 화학적 조성은 Al₂O₃ 93.1%, SiO₂ 0.02%, Fe₂O₃ 0.02%, Na₂O 0.30%, 회화 후 제거된 성분의 무게 비(loss on ignition, LOI)는 6.5%이다. 활성알루미나의 불소 흡착능을 증진시키기 위하여 전기로(FMA1, Visionlab21, Korea)를 이용하여 열처리를 하였으며, 열처리 온도는 100, 300, 500, 700°C로 설정하였다.

활성알루미나의 온도에 따른 여재의 표면 특성은 FESEM(SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)를 이용하여 흡착제 표면을 관찰하였다. 여재의 원소 구성은 EDS(XFlash 4000, Bruker, Germany)를 통하여 정성적으로 분석하였다. 고온(700°C)처리 전후의 활성알루미나의 광물 형태를 알아보기 위해서 XRD(D8 Advance, Bruker, Germany) 분석을 실행하였으며, 40 kV, 40 mA, CuK α radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하여 측정하였다. 그리고 BET 비표면적은 N₂ 가스의 흡착-탈착 기법(ASAP 2010, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 배치 실험

실험에 사용된 불소 용액은 멸균된 증류수에 적당량의 불화 나트륨(NaF)를 녹여, 1,000 mg/L 불소 표준액 용액을 제조한 후, 표준액을 희석하여 사용하였다. 1 g의 여재와 50 mg/L의 불소 용액 30 mL를 50 mL의 Falcon 튜브에 넣고, 시료를 혼합반응기(Shaking incubator)에서 100 rpm 조건으로 24시간 반응시켰다. 시료를 채취하기 전에 안정화를 위해서 1시간 정도 정치시킨 후, 현탁액을 0.45 μm 여과지에 여과시킨 후에 용액의 불소이온농도를 불소이온전극(9617 BNWP, Thermo, USA)을 이용하여 측정하였다. 다른 이온들의 간섭을 피하기 위하여 이온강도조절 완충용액(58 g NaCl, 57 mL CH₃COOH, 6 M NaOH 용액 150 mL, 1,000 mL 용액)을 불소 시료용액과 1:1로 혼합하여 희석하였다. 흡착된 불소의 양은 질량보존의 법칙에 따라, 주입된 양에서 용액에 잔재하는 불소농도를 감하여 산정하였다.

예비실험 결과(Fig. 1), 여재 중에서 불소 제거능이 가장 좋은 활성알루미나를 전기로(FMA1, Visionlab21, Korea)를 이용하여, 100, 300, 500, 700°C에서 24시간 동안 열처리를 한 후, 불소 제거능을 비교하였다. 이때, 1 g의 활성알루미나와 50 mg/L의 불소 용액 30 mL를 50 mL의 Falcon 튜브에 넣고, 앞선 실험과 동일한 방법으로 교반한 후 불소농도를 측정하였다.

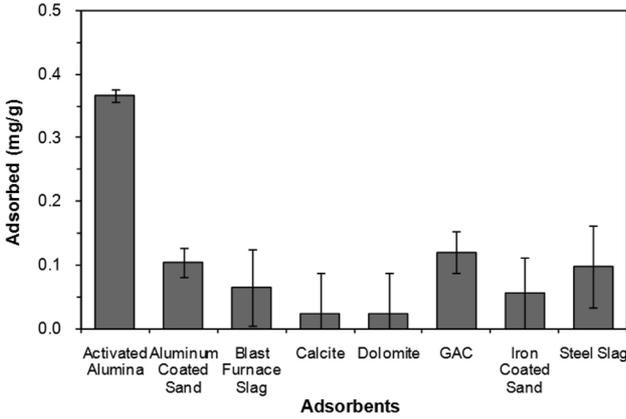


Fig. 1. Preliminary experimental results for fluoride adsorption capacity of various adsorbents.

다양한 온도에서 열처리한 활성알루미나의 불소 흡착 실험을 실시한 후, 실험결과를 바탕으로(Fig. 2) 700°C에서 열처리한 활성알루미나를 이용하여 다음 단계의 흡착 실험, 즉, 동적 흡착 실험(kinetic sorption test), 평형 흡착 실험(equilibrium sorption test), 용액의 pH에 따른 흡착 실험, 여재의 주입량에 따른 흡착 실험, 다른 음이온과의 경쟁 흡착 실험 등을 수행하였다. 동적 흡착 실험은 1 g의 활성알루미나와 50 mg/L의 불소 용액 30 mL에 넣고, 1, 2, 4, 6, 12, 24 h 마다 불소 용액의 농도를 측정 한 후, 시간에 따른 불소의 여재에 흡착량을 산정하였다. 평형 흡착 실험도 동일한 조건에서 24 h 반응 한 후 흡착량을 분석하였다. 용액의 pH에 따른 흡착 실험의 경우, 용액의 pH를 NaOH 또는 HNO₃를 이용하여 조절 한 후(pH 4, 6, 7, 8, 10) 흡착량을 비교하였다. 여재의 주입량에 따른 불소의 흡착 실험은 여재의 주입량을 1, 3, 5, 7 g으로 변화시키고, 용액의 불소 농도는 50 mg/L로 동일한 조건에서 불소 제거율을 살펴 보았다. 물속에 흔히 존재하는 다른 음이온의 영향을 분석하기 위해서, 동일하게 Na로 구성된 약품을 사용하여, NaH₂PO₄ (10 mgPO₄/L), Na₂SO₄ (100 mgSO₄/L), NaNO₃ (10 mgNO₃/L), NaHCO₃ (100 mgHCO₃/L)를 제조하였다. 이 때의 불소 농도는 50 mg/L로

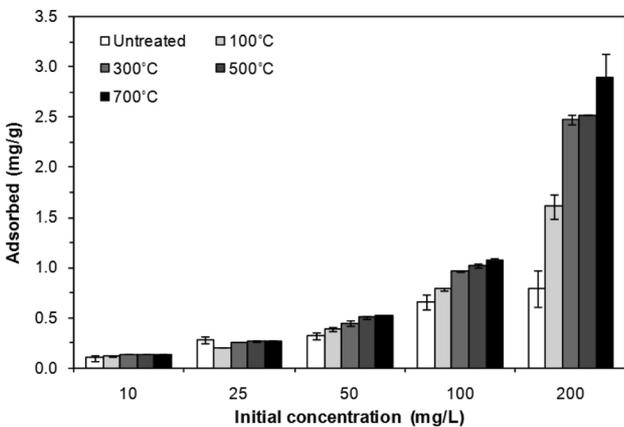


Fig. 2. Fluoride adsorption capacity of activated alumina thermally treated at various temperatures.

설정하였다. 각각 용액의 pH는 7.5, 7.3, 7.2 그리고 8.0 이었다.

2.3. 데이터 분석

동역학적 흡착 실험 결과는 다음 유사 1차 모델(pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다.^{28,29)}

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \tag{1}$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \tag{2}$$

여기에서 q_t는 시간 t일 때 여재 단위 질량당 흡착된 불소의 양(mgF/g), q_e는 평형 상태에 도달하였을 때 여재 단위 질량당 흡착된 불소의 양(mgP/g), k₁은 유사 1차 반응 상수 (1/h), 그리고 k₂는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mgP/h)이다. 또한, 동역학적 실험 결과는 입자내 확산 모델(intra-particle diffusion model)³⁰⁾을 이용하여 분석하였다.

$$q_t = K_{ip} t^{1/2} + C \tag{3}$$

여기에서 C는 절편이고 K_{ip}는 입자내 확산의 속도 상수이다. 등은 흡착 실험 결과는 Langmuir와 Freundlich 모델을 이용하여 분석하였다.

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \tag{4}$$

$$S = K_F C^n \tag{5}$$

여기에서 S는 단위 질량의 여재 당 흡착된 불소의 양 (mgF/g), C는 평형 상태에서 액상의 불소의 농도(mgF/L), K_L은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착 상수(L/mgF), Q_m은 단위 질량의 여재 당 불소의 최대 흡착량(흡착 용량) (mgP/g), K_F는 분배 계수(L/g), 그리고 n은 Freundlich 상수이며, K_L, Q_m, K_F, 그리고 n은 실험 결과에 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 적용하여 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소 흡착능 비교

예비 실험 결과를 통해 얻어진 다양한 흡착제의 불소 흡착량(mg/g)을 Fig. 1에 나타내었다. 불소 흡착량은 활성알루미나(0.366 mg/g), 입상활성탄(0.120 mg/g), 알루미늄 피복모래(0.104 mg/g), 제강슬래그(0.098 mg/g), 고로슬래그

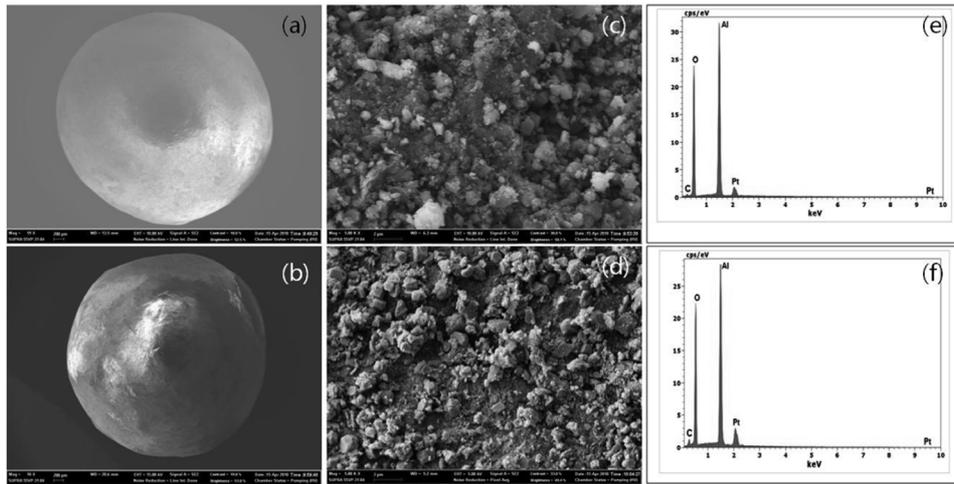


Fig. 3. SEM images and EDS patterns of untreated alumina (a, c, e) and activated alumina treated at 700°C (b, d, f). [bar=200 μm (a, b) and 2 μm (c, d)].

(0.065 mg/g), 철 피복모래(0.057 mg/g), 방해석(0.023 mg/g), 백운석(0.023 mg/g) 순으로 높은 것으로 나타났으며, 활성알루미나가 다른 흡착제에 비하여 입경이 크에도 불구하고, 큰 불소 흡착능을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 예비실험 결과를 분석해 보면, Al을 함유하는 흡착제가 Fe 또는 Ca를 함유한 흡착제 보다 불소 흡착능이 크고, Ca를 함유하는 흡착제의 불소 흡착능이 가장 작은 것으로 나타났다.

다양한 온도에서 열처리한 활성알루미나의 불소 흡착량을 Fig. 2에 나타내었다. 낮은 불소 초기농도(10, 25 mg/L)에서는 열처리 온도에 따라서 활성알루미나의 불소 흡착량이 큰 차이가 없다. 25 mg/L의 초기농도에서 열처리하지 않은(untreated) 활성알루미나와 700°C에서 열처리한 활성알루미나의 흡착량이 차이가 없는 것으로 나타났다. 하지만, 높은 불소 초기농도(50, 100, 200 mg/L)에서는 열처리 온도가 높아짐에 따라서 활성알루미나의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 불소 초기농도 50 mg/L에서는 700°C에서 열처리한 활성알루미나의 불소 흡착량(0.518 mg/g)이 열처리하지 않은 활성알루미나의 흡착량(0.327 mg/g)보다 1.58배 크며, 100 mg/L에서는 1.64배, 200 mg/L에서는 3.67배 큰 것으로 나타났다. 즉, 불소 초기농도가 증가할수록, 700°C 열처리한 활성알루미나의 흡착량과 열처리하지 않은 활성알루미나의 흡착량의 차이가 증가하는 것으로 나타났다.

열처리하지 않은 활성알루미나와 700°C로 열처리한 활성알루미나의 FE-SEM 이미지(3a-3d)와 EDS 분석결과(3e-3f)를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리하지 않은 활성알루미나와 열처리된 활성알루미나는 모두 구슬형태를 나타내고 있으며, 표면은 다공질 형태를 나타내고 있다. EDS 분석결과, 열처리하지 않은 활성알루미나와 열처리한 활성알루미나 모두 Al, O, C로 동일한 원소로 구성되어 있음을 알 수 있다. BET분석 결과, 열처리하지 않은 활성알루미나의 단위 질량당 비표면적(271.4 m²/g)은 700°C로 열처리한 활성알루미나의 비표면적(133.0 m²/g)보다 약 2배 큼을 알 수 있

다. 이러한 분석결과를 통해서, 활성알루미나를 열처리할 경우 비표면적이 감소함을 알 수 있었다.

열처리하지 않은 활성알루미나와 700°C로 열처리한 활성알루미나의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석결과에 의하면, 700°C로 열처리한 활성알루미나의 결정구조는 Al₂O₃이다. 반면, 열처리하지 않은 활성알루미나는 boehmite (AlOOH)와 bayerite (Al(OH)₃)가 혼합된 형태로 구성되어 있는데, 활성알루미나의 제조사에서 제시한 결정

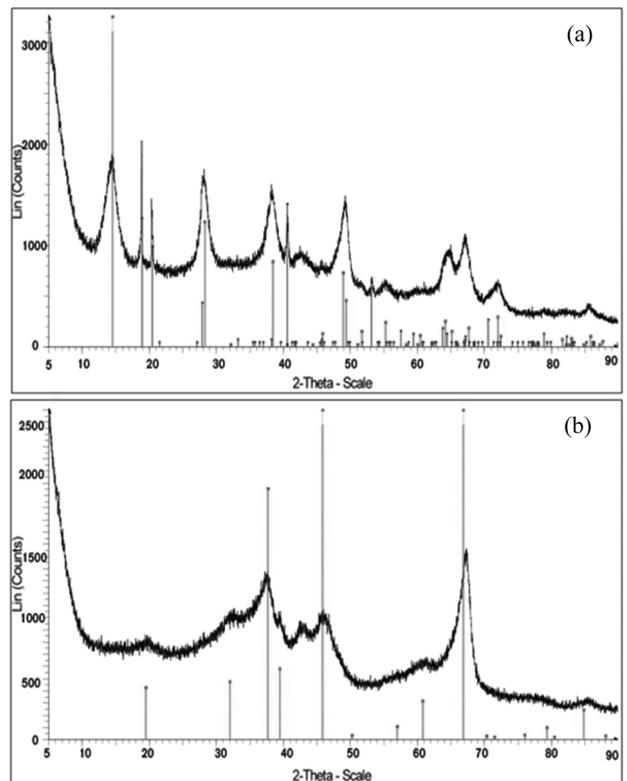


Fig. 4. XRD patterns of (a) untreated activated alumina: AlOOH (red peak)+Al(OH)₃ (blue peak); (b) activated alumina treated at 700°C: Al₂O₃ (red peak).

구조(Al_2O_3)와 달랐다. 그 이유는, 수분과 강하게 결합하는 특성을 갖고 있는 활성알루미나가 습도가 높은 곳에서 보 관되어 수분과 결합하여 결정구조가 변하였기 때문으로 판단된다. 분석결과에 의하면, Al_2O_3 가 $AlOOH$ 또는 $Al(OH)_3$ 보다 강한 불소 흡착능을 갖는 것으로 나타났다. 따라서, 상용화된 활성알루미나를 이용한 불소 제거 시, 사용 전에 고온처리를 통하여 불소 흡착능을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 700°C에서 열처리한 활성 알루미나의 불소 흡착특성

700°C에서 열처리한 활성알루미나의 시간에 따른 불소 제거량을 Fig. 5에 나타내었다. 불소의 흡착은 24 h 경과 후에 평형에 도달하였다. 유사 1차 모델과 2차 모델을 이용하여 실험 측정결과를 해석하여 획득된 변수 값을 Table 1에 나타내었다. 유사 1차 모델에서 불소의 초기 농도가 50 mg/L일 때 q_e 는 0.568 mg/g이고 k_1 은 0.213 1/h이다. 300 mg/L에서는 q_e 는 1.704 mg/g이고 k_1 은 0.518 1/h으로, 300 mg/L에서 불소의 흡착반응은 50 mg/L에서 보다 평형 흡착량이 크고 반응 속도가 빠름을 알 수 있다. 유사 2차 모델에 의해서 분석된 결과 q_e 값은 유사 1차 모델을 통해서 분석된 값보다 크게 나타났으며, 불소 초기 농도가 50 mg/L에서 q_e 는 0.697 mg/g, 300 mg/L에서는 1.924 mg/g이었다. Table 1에 제시한 상관계수 값(R^2)에 의하면, 유사 1차 모델과 2차 모델 모두 실험결과에 잘 부합하는 것으로 나타났다. 입자내 확산모델을 이용한 동역학적 흡착실험의 분석결과는 Fig. 6에 나타내었다. 불소의 초기농도가 50 mg/L에서

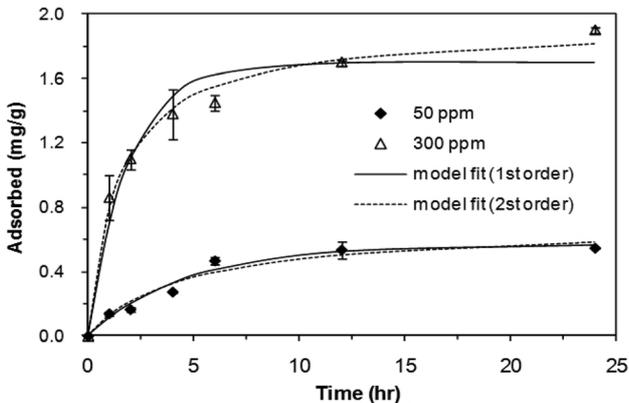


Fig. 5. Kinetic adsorption data and models for activated alumina treated at 700°C.

Table 1. Model parameters for pseudo first-order and pseudo second-order models obtained from kinetic sorption experiments (activated alumina treated at 700°C)

Initial concentration (mg/L)	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/h)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/h)	R^2
50	0.568	0.213	0.970	0.697	0.311	0.954
300	1.704	0.518	0.954	1.924	0.354	0.990

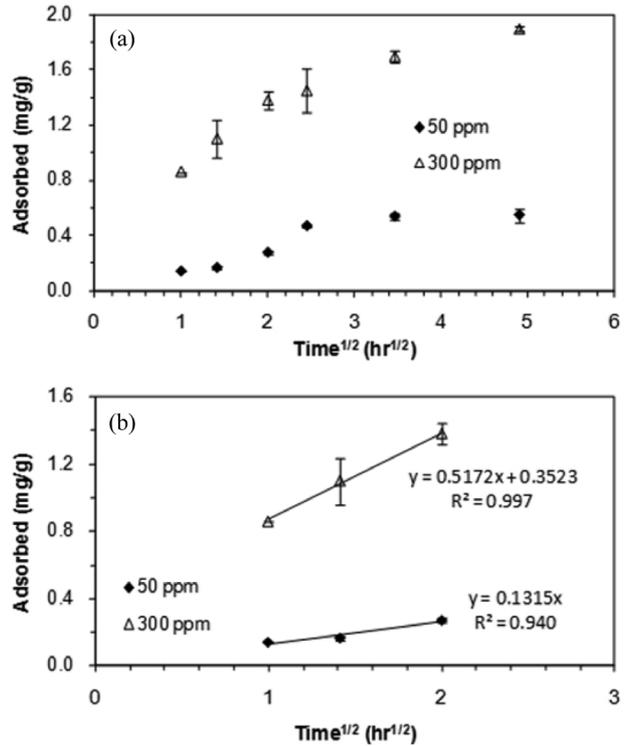


Fig. 6. Intraparticle diffusion model for activated alumina treated at 700°C: (a) full x-scale; (b) initial step.

는 $t^{1/2}$ 에 대한 q_t 값의 관계가 선형이고 직선의 절편이 원점을 지나므로, 불소 흡착은 입자내 확산에 의한 것으로 나타났다.³¹⁾ 반면, 불소의 초기농도가 300 mg/L에서는 직선이 원점을 지나지 않으므로, 불소 흡착메커니즘이 표면흡착과 동시에 입자 내의 분산이 복합적으로 일어나는 것으로 나타났다.³²⁾

불소의 평형 흡착실험 결과를 Fig. 7에 제시하였고, 흡착 모델과 관련된 모델 파라미터 값들은 Table 2에 나타내었다. Freundlich 모델에서 분배계수(K_F)는 0.136 L/g이었다. n 은 0.478으로 1보다 작은 값을 보였는데, 흡착제와 불소이온 사이에 강한 결합이 형성됨을 알 수 있다.³³⁾ Langmuir 모델에서는 단위 질량의 여재 당 불소의 최대 흡착량(Q_m)

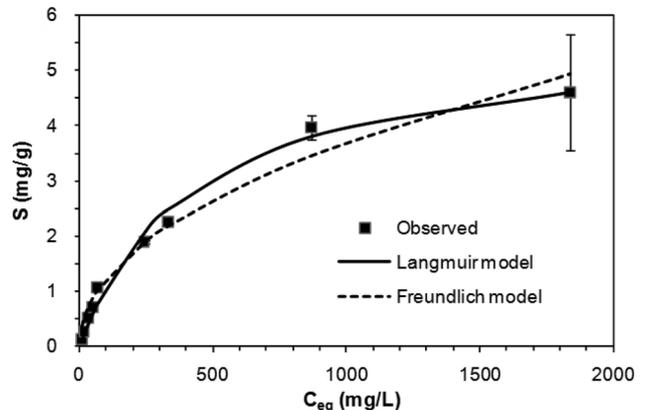


Fig. 7. Equilibrium adsorption data and models for activated alumina treated at 700°C.

Table 2. Model parameters for Langmuir and Freundlich models obtained from equilibrium sorption experiments (activated alumina treated at 700°C)

Langmuir model			Freundlich model		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
5.70	0.0023	0.967	0.136	0.478	0.970

은 5.70 mg/g이며, 흡착 상수값(K_L)은 0.0023 L/mg이었다. Freundlich 모델과 Langmuir 모델의 상관계수값(R^2)은 각각 0.970과 0.967로, 모두 실험결과에 잘 부합하는 것으로 나타났다.

3.3. 용액 pH, 흡착제 주입량, 경쟁이온의 영향

700°C에서 열처리한 활성알루미나의 용액의 pH에 따른 불소 흡착량의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 실험결과에 의하면, 활성알루미나는 pH 7.0에서 가장 높은 흡착능(0.750 mg/g)을 보였다. pH가 4.5에서 7.0으로 높아짐에 따라, 불소 흡착량은 0.465 mg/g에서 0.750 mg/g으로 증가하였다. 하지만, pH가 7.0에서 10.0으로 증가함에 따라, 불소 흡착량은 0.750 mg/g에서 0.326 mg/g으로 감소하였다. pH가 낮은 경우에는, Al이 용해되어 불소이온(F^-)과 AlF_2^+ , AlF_2^{2+} , 그리고 AlF_3 와 같은 화합물을 형성하는데, 낮은 pH에서는 활성알루미나(Al_2O_3) 표면도 또한 양전하를 나타내기 때문에, 불화알루미늄 이온과 활성알루미나가 정전기적으로 반발하게 되어 흡착이 감소하는 것으로 알려져 있다.^{18,26)} 높은 pH의 경우, 활성알루미나에 의한 불소제거는 두 가지 요인에 의해 감소된다. Al_2O_3 의 등전점(point of zero charge)은 8이므로,²⁶⁾ 높은 pH에서 활성알루미나 표면은 음전하를 띤다. 따라서, 활성알루미나 표면과 불소이온 사이에 정전기적 반발력이 발생되어 불소 흡착이 감소된다. 또한, 높은 pH에서 다량 존재하는 수산화 이온(OH^-)이 활성알루미나 표면에 존재하는 흡착지점에 불소이온과 경쟁하여 불소 흡착이 감소된다.

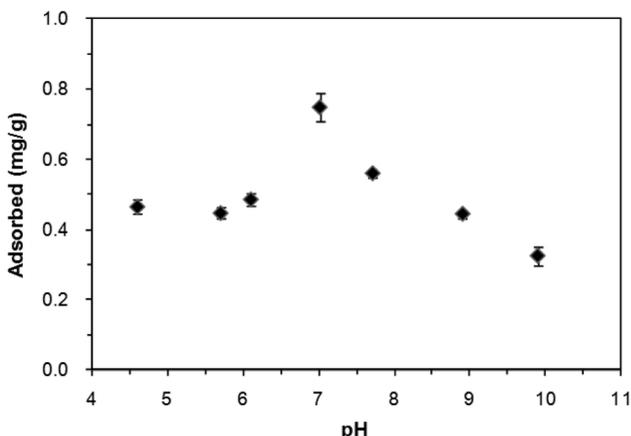


Fig. 8. Effect of solution pH on adsorption capacity for activated alumina treated at 700°C.

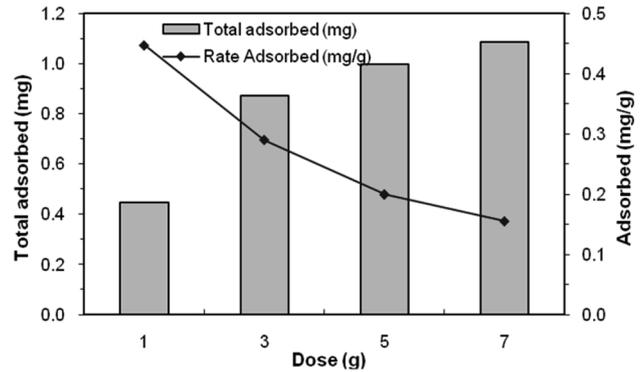


Fig. 9. Effect of adsorbent dose on adsorption capacity of activated alumina treated at 700°C.

700°C에서 열처리한 활성알루미나의 흡착제의 주입량에 따른 불소의 제거량을 Fig. 9에 나타내었다. 흡착제의 주입량이 1 g에서 7 g으로 증가시켰을 때 불소 총 제거량은 0.447 mg에서 1.087 mg으로 증가하였으나, 흡착제 단위 질량당 불소 제거량은 0.447 mg/g에서 0.155 mg/g으로 감소하였다. 흡착제의 주입량이 증가함에 따라서 불소 총 제거량은 증가하지만, 흡착제 단위 질량당 불소 제거량은 감소하는 것으로 나타났다.

경쟁 이온이 존재할 때, 700°C에서 열처리한 활성알루미나의 불소 흡착량을 Fig. 10에 나타내었다. 다른 음이온이 존재하지 않을 경우, 활성알루미나의 단위 질량당 불소의 제거량은 0.518 mg/g이었다. 인산염(PO_4^{3-})이 10 mg PO_4/L 존재할 경우, 불소 제거량은 0.423 mg/g으로 나타났는데, 인산염 존재 시 활성알루미나의 불소 흡착이 감소함을 알 수 있다. 이는 Al과 인산염은 강한 결합을 형성하기 때문에,³⁴⁾ 인산염의 존재는 불소 흡착에 있어서 방해가 될 수 있다. Tang 등²⁷⁾의 실험 결과에 의하면, 인산염의 농도가 10에서 300 mg PO_4-P/L 로 증가함에 따라, 불소 흡착은 감소하였다. 질산염(NO_3^-)과 중탄산염(HCO_3^-)이 각각 10 mg NO_3/L , 100 mg HCO_3/L 존재 시, 활성알루미나의 불소 흡착은 0.421 mg/g과 0.389 mg/g으로 질산염과 중탄산염의 존재는 활성알루미나의 불소 흡착을 감소시키는 것으로 나타났다. 황산염(SO_4^{2-})이 100 mg SO_4/L 존재할 경우, 불소 제거량은 0.510 mg/g으로 나타났는데, 다른 음이온이 존재하지 않을 경우와 비교할 때 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. Ku와 Chiou²⁶⁾는 활성알루미나의 불소 흡착 시 황산염의 영향은 pH에 따라서 다르게 나타나는 것으로 보고하였다. 즉, pH가 5 이하에서는 황산염의 존재가 불소 흡착에 부정적인 영향을 미치지 않지만, 중성이나 알칼리성 pH에서는 Al이 황산염보다는 수산화 이온과 주로 결합을 형성하기 때문에, 황산염이 불소 흡착에 미치는 영향은 미미한 것으로 보고하였다. 본 실험에서, 용액의 pH는 7.3(황산염 100 mg SO_4/L)으로 중성이기 때문에, 불소 흡착에 미치는 황산염의 영향은 미미한 것으로 판단된다. 본 연구 결과를 통해서 황산염을 제외한 인산염, 질산염, 중탄산염은 활성 알루미나의 불소 제거에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

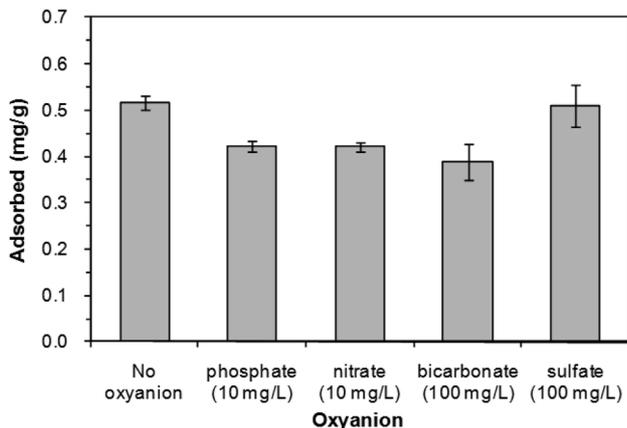


Fig. 10. Effect of competing anions on adsorption capacity of activated alumina treated at 700°C.

4. 결론

본 연구에서는 열처리한 활성알루미나의 불소 흡착특성을 분석하였다. 다양한 온도에서 열처리한 활성알루미나의 흡착능을 비교한 결과, 높은 불소농도에서 열처리 온도가 높아짐에 따라서 활성알루미나의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 열처리하지 않은 활성알루미나와 고온처리한 활성알루미나의 BET분석 결과, 열처리하지 않은 활성알루미나의 단위질량당 비표면적이 고온처리한 활성알루미나의 비표면적보다 약 2배 크음을 알 수 있었다. XRD 분석결과에 의하면, 고온처리한 활성알루미나의 결정구조는 Al_2O_3 인 반면, 열처리하지 않은 활성알루미나는 boehmite ($Al(OH)_3$)와 bayerite ($Al(OH)_3$)가 혼합된 형태로 구성되어 있었다. 열처리에 의하여 비표면적이 감소하였음에도 불구하고, 고온처리된 활성알루미나의 불소 흡착능이 열처리하지 않은 활성알루미나에 비하여 증가한 이유는 결정구조의 변화 때문으로 판단된다. 고온 처리된 활성알루미나의 흡착실험을 통하여 pH의 영향을 분석한 결과, pH 7에서 불소 흡착이 가장 높은 것으로 나타났다. 또한, 음이온의 영향을 분석한 결과, 인산염, 질산염, 중탄산염은 불소 흡착을 감소시키는 것으로 나타났다. 본 연구결과, 상용화된 활성알루미나를 이용하여 불소를 제거할 경우, 고온처리를 통하여 여재의 흡착능을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. Ayoob, S. and Gupta, A. K., "Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **35**, 433~487(2006).
2. Kim, K. and Jeong, Y. G., "Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: A case study in the southeastern part of the Korean Peninsula," *Chemosphere*,

3. Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A. and Asai, S., "Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite," *J. Hazard. Mater.*, **152**, 571~579 (2008).
4. Karabelas, A. J., Yiantsios, S. G., Metaxiotou, Z., Andritsos, N., Akiskalos, A., Vlachopoulos, G. and Stavroulias, S., "Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane process," *Desalination*, **138**, 93~102(2001).
5. Ndiaye, P. I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J. C. and Charbit, F., "Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation," *Desalination*, **173**, 25~32(2005).
6. Huang, C. J. and Liu, J. C., "Precipitation flotation of fluoride-containing wastewater from semi-conductor manufacture," *Water Res.*, **33**, 3403~3412(1999).
7. Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H. and Lee, Y. D., "Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation," *Water Res.*, **39**, 895~901(2005).
8. Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G., "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 987~993(2003).
9. Aldaco, R., Irabien, A. and Luis, P., "Fluidized bed reactor for fluoride removal," *Chem. Eng. J.*, **107**, 113~117(2005).
10. Ruixia, L., Jinlong, G. and Hongxiao, T., "Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber," *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 268~274 (2002).
11. Vaaramaa, K. and Lehto, J., "Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange," *Desalination*, **155**, 157~170(2003).
12. Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J. and Gavach, C., "Fluoride removal from water by Donnan dialysis," *Sep. Purif. Technol.*, **18**, 1~11(2000).
13. Ruiz, T., Persin, F., Hichour, M. and Sandeaux, J., "Modellisation of fluoride removal in Donnan dialysis," *J. Membr. Sci.*, **212**, 113~121(2003).
14. Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Toky, M., Nicolas, S. and Elmidaoui, S., "Fluoride removal from brackish water by electro-dialysis," *Desalination*, **133**, 215~223(2001).
15. Yang, M., Hashimoto, T., Hoshi, N. and Myoga, H., "Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite," *Water Res.*, **33**, 3395~3402(1999).
16. Haron, M. J. and Yunus W., "Removal of fluoride ion from aqueous solution by a cerium-poly (hydroxamic acid) resin complex," *J. Environ. Sci. Health. A*, **36**, 727~734(2001).
17. Zhou, Y., Yu, C. and Shan, Y., "Adsorption of fluoride from aqueous solution on La^{3+} -impregnated cross-linked gelatin," *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 89~94(2004).
18. Ghorai, S. and Pant, K. K., "Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed," *Chem. Eng. J.*, **98**, 165~173(2004).
19. Ramos, R. L., Turrubiarres, J. O. and Castillo, M. A. S., "Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-

- impregnated carbon," *Carbon*, **37**, 609~617(1999).
20. Srimurali, M., Pragathi, A. and Karthikeyan, J., "A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials," *Environ. Pollut.*, **99**, 285~289(1998).
 21. Wang, Y. and Reardon, E. J., "Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water," *Appl. Geochem.*, **16**, 531~539(2001).
 22. Fan, X., Parker, D. J. and Smith, M. D., "Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials," *Water Res.*, **37**, 4929~4937(2003).
 23. Chaturvedi, A. K., Yadava, K. P., Pathak, K. C. and Singh, V. N., "Defluoridation of water by adsorption by adsorption on fly ash," *Water Air Soil pollut.*, **49**, 51~61(1990).
 24. Lai, Y. D. and Liu, J. C., "Fluoride removal from water with spent catalyst," *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 2791~2803(1996).
 25. 이진숙, 김동수, "폐굴겉질을 흡착제로 한 불소폐수 처리 특성에 관한 연구," *한국물환경학회지*, **23**, 222~227(2007).
 26. Ku, Y. and Chiou, H.-M., "The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina," *Water Air Soil Pollut.*, **133**, 349~360(2002).
 27. Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N. and Wang, J., "Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions," *Colloid Surf. A-Physico-chem. Eng. Asp.*, **337**, 33~38(2009).
 28. Ho, Y. S. and McKay, G., "The sorption of lead (II) ions on peat," *Water Res.*, **33**, 578~584(1999).
 29. Mathialagan, T. and Viraraghavan, T., "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite," *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 57(2003).
 30. Weber Jr., W. J. and Morris, J. C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. Sanit. Eng. Div.*, **89**, 31~59(1963).
 31. Gerente, C., Lee, V. K. C., Le Cloirec, P. and McKay, G., "Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - mechanisms and models review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **37**, 41~127(2007).
 32. 정우식, 지민규, 이상훈, Eva Kumar, Amit Bhatnagar, 김선준, 전병훈, "GFH (Granular Ferric Hydroxide)를 이용한 불소 흡착연구," *한국지구시스템공학회지*, **45**, 441~447(2008).
 33. Viswanathan, N., Sundaram, C. S. and Meenaksh, S., "Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads," *J. Hazard. Mater.*, **161**, 423~430(2009).
 34. Han, Y. U., Park, S. J., Lee, C. G., Park, J. A., Chol, N. C. and Kim, S. B., "Phosphate removal from aqueous solution by aluminum (Hydr)oxide-coated sand," *Environ. Eng. Res.*, **14**, 164~169(2009).