

## 감람석을 이용한 인의 흡착제거 특성

이용환 · 임수빈<sup>\*,†</sup>

전남도립대학 토목환경과

<sup>\*</sup>경성대학교 환경공학과

## Adsorption Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Olivine

Yong-Hwan Lee · Soo-Bin Yim<sup>\*,†</sup>

Department of Civil and Environmental Engineering, Jeonnam Provincial College

<sup>\*</sup>Department of Environmental Engineering, Kyungshung University

(Received 25 May 2011, Revised 21 June 2011, Accepted 22 June 2011)

### Abstract

This study was performed to investigate the removal characteristics of phosphate by adsorption on olivine, which is generated as industrial by-products from quarry. The adsorption of phosphate on olivine was significantly achieved within 1 hour and equilibrated after 3 hours. The adsorption capacity of phosphate was enhanced with decreasing pH. The maximum adsorption capacity was observed to be 0.463 mg/g in the condition of pH 3. The  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ion amount per adsorbent eluted from olivine was increased with decreasing pH. The precipitation test showed that phosphate in aqueous phase under the condition of pH 3 ~ 9 could be eliminated largely by adsorption on olivine, not precipitation. Freundlich adsorption model were successfully applied to describe the adsorption behavior of phosphate on olivine. The  $q_m$  of Langmuir adsorption model were 1.3369 mg/g, 1.0544 mg/g, 1.0288 mg/g at pH 3, 6 and 9, respectively. The  $K_F$  of Freundlich adsorption model were 0.4247 mg/g, 0.3399 mg/g, 0.2942 mg/g at pH 3, 6 and 9, respectively. The olivine showed high feasibility as a adsorbent for the removal of  $\text{PO}_4\text{-P}$ .

**keywords** : Adsorption, Industrial by-product, Olivine, Phosphate

## 1. 서론

하천 및 호소와 같은 정체성 수역에 과잉의 인이 유입되면 부영양화가 발생되고 이로 인해 수질악화와 수생태계의 파괴와 같은 환경문제가 야기된다. 이러한 공공수역의 인을 제거하기 위하여 물리적, 화학적, 생물학적 제거기술들이 다양하게 개발되어 왔다(김광수와 김이태, 2005; Rittmann and McCarty, 2001). 일반적으로 생물학적 고도처리에 의한 인의 제거방식은 저비용으로 높은 제거효율을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있으나 환경의 조건에 크게 영향을 받는 미생물의 특성으로 인해 지속적이고 안정적인 인제거를 얻기가 힘든 단점을 가지고 있다. 이에 반하여 침전 등의 물리화학적 인제거 방식은 안정적이고 운전조작이 상대적으로 간편한 특성을 가지고 있지만, 침전을 위해 사용되는 응집제로 인해 처리처분이 힘든 화학 슬러지가 다량으로 발생하고 응집제 구입으로 인한 비용 상승이 단점으로 지적되어 왔다. 최근에는 저비용으로 물리화학적 처리의 장점인 인제거 안정성을 얻을 수 있는 산업공정에서 발생하는 부산물을 사용한 인제거 방식에 많은 관심을 기울여 왔

다. 인제거를 위해 활용되어 효율적인 처리제로 평가된 산업부산물로는 fly ash (Agyei et al., 2000; Li et al., 2006), red mud (Huang et al., 2008; Yue et al., 2010), slag (Kim et al., 2006; Oguz, 2004) 등이 있으며, 현재에도 다양한 연구들을 통해 인제거 처리제로 활용 가능성이 높은 부산물들을 발굴하는 노력을 기울이고 있는 상황이다.

한편, 국내 안동지역 주변의 광산의 채석과정에서 부산물로 발생하는 감람석이 인제거 흡착제로 활용될 수 있다는 가능성이 제기되어 왔다. 감람석은 사방정계에 속하는 규산염광물로서  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 의 구조화합식을 가지고 있으며 마그네슘을 함량이 많은 포스테라이트(forsterite)와 철성분이 풍부한 페일라이트(fayalite)로 구분되는 광물이다. 특히 포스테라이트계열의 감람석에는  $\text{MgO}$ 와  $\text{CaO}$ 성분이 다량 함유되어 있기 때문에 광물표면의  $\text{Mg}$ 와  $\text{Ca}$ 성분과  $\text{HPO}_4^{2-}$  혹은  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  형태의 인산염이 물리화학적으로 결합하는 흡착반응이 발생할 가능성이 매우 높을 것으로 예상된다. 또한  $\text{MgO}$ 와  $\text{CaO}$ 성분이 물과 접촉될 경우  $\text{OH}^-$ 의 용출로 인하여 pH의 상승효과가 발생하게 되는데 이러한 알카리인 환경이 인산염( $\text{PO}_4^{3-}$ )의 제거효율을 상승시키는 역할을 할 것으로 판단된다.

이러한 감람석은 화학적 안정성과 용융점이 높고 절연성이 좋으며 자유 결정질 규소가 적은 유용한 성질로 인하여

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ysb9643@ks.ac.kr

현재 슬래그 개선제, 내화재 연료물질, 주물사 및 EBT 충전제로 많이 사용되고 있으며 비료용 원료와 골프장의 페어웨이나 그린주변에 잔디의 생장을 촉진하는 물질로 넓게 활용되고 있다(황진연, 2002). 감람석의 생산량은 2006년 기준으로 29만 6천톤이 생산되고 있으며 국내에서는 주로 제철용 슬래그 개선제와 비료용 원료로 많이 사용되고 있으나 광산의 채석과정에서 얻어진 감람석은 1 mm이하 혹은 20 mm 내외의 입자들만이 선별되어 사용되고 나머지 입자들은 사용되지 않고 부산물로 발생되게 된다. 따라서 채석과정에서 부산물로 발생하는 감람석을 인의 흡착제로 이용할 경우, 폐자원의 재활용으로 인하여 저렴한 비용으로 인을 효과적으로 제거할 수 있으며 또한 순환자원의 활용 측면에서도 그 의의가 매우 클 것으로 생각된다. 하지만 감람석이 인제거의 처리제로 활용될 가능성이 높음에도 불구하고 감람석을 이용한 인제거에 관한 연구는 일부 연구자들에 의해서만 수행되었다. 감람석을 인의 제거에 이용한 연구사례로는 호안블럭의 소재로 일부 감람석을 이용한 연구(최인호, 2005)와 인의 제거를 위하여 제올라이트와 슬래그를 감람석과 혼합한 합성담체로 활용한 연구사례(이용환 등, 2009) 등이 보고되고 있다. 최인호(2005)는 감람석을 호안블럭의 일부 재료로 이용하여 감람석이 인의 제거에 활용될 수 있다는 사실을 파악하였고 이용환 등(2009)은 감람석을 합성담체의 일부 재료로 사용하여 인제거에 활용한다. 하지만 기존의 감람석을 이용한 인제거 관련 연구들은 감람석의 인 제거제로서의 활용 가능성에 대해서는 확인하였지만 아직 초기단계의 연구에 그치고 있는 실정이며 감람석에 대한 인의 흡착 특성이나 감람석에 의한 인제거의 기작에 대해서 보다 근원적인 연구가 수행되지는 않은 상황이다. 이에 본 연구에서는 감람석을 흡착제로 이용하여 감람석에 의한 인의 제거특성을 파악하고 인제거 기작에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험재료

감람석을 이용한 인흡착 실험에서 사용될 수용액상의 인을 조제하기 위해  $KH_2PO_4$  (Junsei, Japan)을 사용하였으며 인의 농도는 실험의 목적에 맞게 1~100 mg/L으로 조정하여 사용하였다. 흡착제로 사용된 감람석은 (주)신림의 경상북도 안동광산에서 채석과정에서 부산물로 발생하는 감람석을 이용하였다. 감람석은 ASTM 표준체(#200체 통과, #300체 잔류)를 사용하여 체분리후 사용하였다. 실험에 사용된 감람석의 조성성분은 Table 1에 나타내었다. 감람석은  $SiO_2$ , MgO성분이 각각 38.4%와 35.0%로 주요성분으로 구성되어 있었으며 그 외에도  $Fe_2O_3$ 와 CaO가 각각 11.8%와 3.6%로

존재하고 있었다. 또한 감람석의 물리적 특성인 비중과 비표면적은 각각 2.80 ( $g/cm^3$ )과 7.36 ( $m^2/g$ )으로 조사되었다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 회분식 흡착실험

감람석에 의한 인의 흡착실험은 50 mL polystyrene tube에 인 농도를 조정된 후 인 함유 용액 40 mL에 적절한 양의 감람석을 주입하여 수행되었다. 회분식 흡착실험에서는 기본적으로 2%의 감람석 흡착제 농도를 사용하였으며 감람석 흡착제 투입농도에 따른 인의 흡착제거 특성에 관한 실험에서는 0.5~3% 범위의 감람석 흡착제 농도가 사용되었다. pH에 따른 인제거 흡착특성에 관한 실험을 제외하고 대부분의 흡착실험은 pH 6을 기준으로 실험이 수행되었다. 항온진탕조에서 25°C상태로 3시간동안 150 rpm의 속도로 shaking한 후 원심분리기를 이용하여 고액분리 후 상등액을 분취하였으며 0.45  $\mu m$  membrane filter를 사용하여 여과한 후  $PO_4^{3-}$ -P의 농도는 Ion Chromatography (ICS-1100, Dionex)을 이용하여 측정하였고  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온농도는 ICP-AES(Optima2100DV, Perkin Elmer)를 이용하여 분석하였다. 인에 대한 감람석의 흡착능을 나타내는 감람석 표면에 흡착된 인의 질량은 다음 식 (1)과 같이 산출하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (1)$$

여기서  $q_e$ 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 인의 질량(mg/g),  $C_o$ 는 인의 초기농도(mg/L),  $C_e$ 는 평형상태에서의 인의 농도(mg/L),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $m$ 은 흡착제의 질량(g)을 나타낸다.

#### 2.2.2. 흡착 kinetic 실험

시간에 따른 흡착제에 의한 인의 흡착거동과 흡착 평형시간을 파악하기 위하여 감람석을 사용하여 실험에서 수행된 pH 범위 3~9의 영역에서 중성에 가까운 pH 6의 조건에서 24시간까지 흡착 kinetic 실험을 수행하였다. 총 40 mL의 용액을 함유하고 있는 회분식 반응조에 감람석 2%를 첨가하여, 경과시간에 따른 인의 잔류농도를 측정하였다.

### 2.3. 흡착거동의 해석

감람석에 대한 인의 흡착거동을 해석하기 위하여 평형상태에서 얻어진 흡착실험 자료를 아래와 같이 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 분석하였다.

#### 2.3.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착이 흡착제 표면의 단분자층

Table 1. Chemical composition and physical property of Olivine

Components	$SiO_2$	MgO	$Fe_2O_3$	CaO	$Al_2O_3$	$Na_2O$	$TiO_2$	Specific gravity ( $g/cm^3$ )	Specific surface Area ( $m^2/g$ )
Content (%)	38.4	35.0	11.8	3.6	1.7	0.4	0.1	2.80	7.36

에 한정된다는 가정하에 세워진 흡착식으로서 Langmuir 등온흡착식은 다음 식 (2)와 같이 표현이 가능하다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

여기서  $q_e$  (mg/g) : 평형상태에서의 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량,  $q_m$  (mg/g) : 인의 최대 흡착량,  $C_e$  (mg/L) : 흡착질의 용액상 평형농도,  $K_L$  (L/mg) : 흡착제에 대한 흡착질의 친화도를 나타내는 평형흡착계수

식 (2)에 나타나 있는 Langmuir 흡착계수  $q_m$ 와  $K_L$ 은 식 (2)에서 변형된 식 (3)에서 계산될 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

### 2.3.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식은 흡착질의 흡착은 비균질 흡착제 표면에서 일어난다는 가정하에 세워진 흡착식으로서 Freundlich 등온흡착식은 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

여기서  $q_e$  (mg/g) : 평형상태에서의 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량,  $C_e$  (mg/L) : 용액상에서의 흡착질의 평형농도,  $K_F$  (mg/g)과  $n$ 은 흡착제의 흡착능과 흡착 에너지에 관련된 Freundlich 흡착계수

Freundlich 흡착계수  $K_F$  (mg/g)과  $1/n$ 은 식 (4)에서 변형된 식 (5)에서 계산될 수 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흡착반응의 Kinetic 실험

감람석에 의한 인 흡착반응의 평형시간을 파악하기 위하여 pH 6의 조건에서 kinetic 실험을 수행하였다. Fig. 1은 시간에 따른 감람석에 의한 PO<sub>4</sub>-P의 제거거동과 반응후의 평형 pH의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보듯이, 반응시간 30분에 감람석에 의해 흡착 제거된 PO<sub>4</sub>-P의 제거량이 평형상태의 시간까지 제거된 PO<sub>4</sub>-P의 총 제거량의 90% 이상을 차지하는 것으로 나타났으며, 이는 감람석에 대한 PO<sub>4</sub>-P의 전체 흡착반응의 90% 이상이 반응시간 30분 이내에 발생된다는 사실을 나타내고 있다. 이후 제거속도는 점차 감소하기 시작하여 반응시간 3~5시간 이후에는 감람석의 흡착반응에 의한 PO<sub>4</sub>-P의 제거가 거의 일정한 것으로

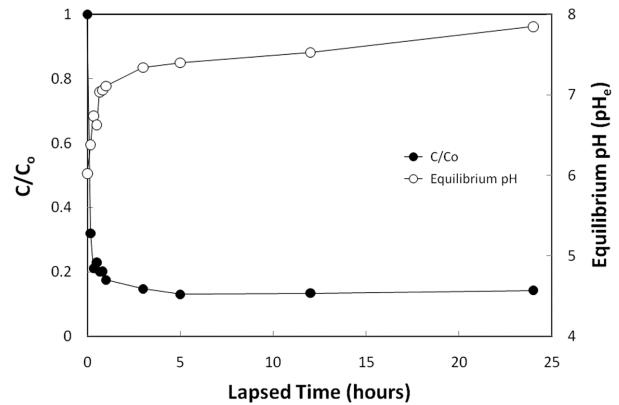


Fig. 1. Profile of PO<sub>4</sub>-P and equilibrium pH for Olivine with lapsed time.

파악되었다. 따라서 감람석에 의한 PO<sub>4</sub>-P 흡착반응의 평형시간은 3~5시간 내에 도달됨을 알 수 있었다. 향후 감람석에 의한 PO<sub>4</sub>-P의 흡착제거실험은 평형시간 3시간을 기준으로 수행되었다. 한편, 시간이 경과함에 따라 평형 pH는 점차 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며 1시간의 반응시간까지는 pH의 급격한 변화를 보이고 있으나 1시간 이후에는 pH의 증가속도가 현저히 감소된다는 것을 알 수 있었다. 감람석이 수용액상에서 pH가 증가하는 것은 감람석 내 CaO와 MgO성분이 물과 접촉하면서 발생하는 수산화(OH)로 인해 발생하게 된 것으로 파악된다.

### 3.2. 감람석 흡착제의 용출 특성

감람석은 다량의 CaO와 MgO를 구성성분으로 가지고 있기 때문에 수용액상태에서 H<sub>2</sub>O와의 접촉으로 인하여 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이온이 용출되어 나올 것으로 예상되었다. 이를 확인하기 위하여 감람석 농도 2%의 조건하에서 pH 3~9의 범위에서 용출되는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이온의 용출특성을 파악하고자 하였다. 한편, 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)이 같이 공존할 경우 용출되는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이온과 결합하여 침전반응이 발생할 가능성을 피하기 위하여 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)이 없는 상태에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이온 용출실험을 수행하였다. Fig. 2는 pH에 따른 단위 감람석 흡착제 질량당 용출되는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 이온량을 나타내는 감람석의 이온 용출능과 평형 pH를 나타낸 것이다. 초기 pH가 낮을수록 감람석으로부터 용출되는 단위 흡착제당 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 이온량이 많은 경향을 보이고 있었다. pH 3에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온 용출능은 각각 3.01 mg/g와 6.40 mg/g이었고 pH 9에서 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온 용출능은 0.01 mg/g와 1.17 mg/g이었으며, pH가 증가함에 따라 용출되는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온량이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 즉 pH가 증가함으로써 인하여 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온의 용출이 억제되는 현상을 관측할 수 있었다. 본 실험의 결과는 감람석에 의한 흡착제거의 기작을 파악하는데 필요한 침전실험에서 수액상의 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이온 용출량 자료로 활용하였다.

### 3.3. 감람석에 의한 인 흡착제거에 미치는 pH의 영향

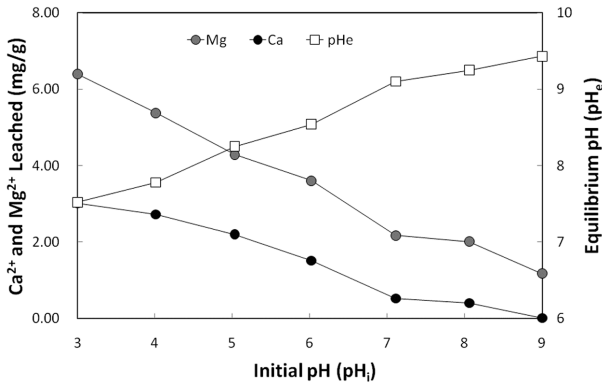
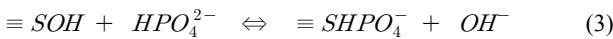
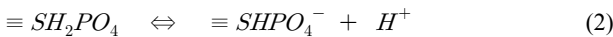


Fig. 2. Leached ion amount of Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> per adsorbent and equilibrium pH according to initial pH.

pH 3~9 범위에서 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)은 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 혹은 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 형태의 화학종으로 존재하게 된다(Stumm and Morgan, 1996). 흡착제에 대한 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)과 같은 음이온의 흡착은 흡착제 표면의 배위수와 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 혹은 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와의 리간드 교환(ligand-exchange)에 의해 발생하게 되는데(Streat et al., 2008), 식 (1)~(3)은 흡착제 표면(≡SOH)에 흡착되는 인의 리간드 교환반응을 나타낸 화학식이다.



식 (1)과 (3)에 나타나 있듯이, 흡착제 표면에 대한 음이온의 흡착은 수산기(OH-)가 방출되면서 발생되기 때문에 낮은 pH일수록 음이온의 흡착이 활발하게 일어나게 되고 반대로 높은 pH일수록 음이온의 흡착은 감소하게 된다. 즉 pH가 증가할수록 표면의 양전하가 감소하여 수용액상의 음이온에 대한 인력이 작아지게 되고 대신 정전기적 반발력이 증대하게 됨으로써 감람석 표면의 수산기(OH-)가 인산염 이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)과 흡착자리를 두고 서로 경쟁을 하기 때문에 흡착반응은 감소하게 된다.

상기에서 언급된 바와 같이 감람석에 대한 인산염 이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)의 흡착능은 수용액의 pH에 의해 크게 영향을 받게 될 것으로 예상되었다. 따라서 pH에 따른 감람석에 의한 인의 흡착거동을 파악하기 위하여 pH는 3~9의 범위에서 초기 인 농도 10 mg/L와 감람석의 투입농도 2%의 조건에서 pH에 따른 감람석에 의한 인의 흡착능과 인제거 효율의 변화에 관한 실험을 수행하였다. 실험결과, 감람석에 대한 인의 흡착능 q<sub>e</sub>은 pH 9에서 0.411 mg/g의 값을 보였으며 pH 3에서는 최대 0.463 mg/g까지 흡착능이 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험의 결과, pH가 감소할수록 감람석에 대한 인의 흡착능이 점차 증가하는 경향은 앞서 감람석 표면과 인의 리간드 교환반응에서 예측된 것과 일치하고 있었다. 즉 pH가 낮을수록 감람석의 표면에서는 음전하가

감소하고 양전하가 증가하므로 음이온인 인산염 이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)의 흡착능은 증가하는 것으로 나타났다. 한편, pH에 따른 감람석에 의한 인의 제거효율을 알아본 결과, Fig. 2에서 보듯이 초기 pH 9에서 80.5%이었던 인의 제거효율이 pH 3에서 90.3%까지 증가하는 것으로 파악되었으며, 흡착능의 결과와 마찬가지로 pH가 낮아질수록 인제거 효율이 증가하는 경향을 보이고 있었다.

### 3.4. 흡착제의 투입농도에 따른 인의 흡착제거 특성

감람석 흡착제의 투입농도에 따른 인의 제거특성을 파악하기 위하여 감람석의 농도를 0.5~3%의 범위에서 변화를 시키며 초기 인 농도 10 mg/L의 조건하에서 인의 흡착능을 알아보았다. Fig. 3은 감람석 흡착제의 투입농도에 따른 인의 제거효율과 흡착능 결과를 나타낸 것이다. 감람석의 농도가 0.5%일 때 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율은 27.7%이었지만 3%일 때는 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율이 90.0%까지 증가하였다. 일반적인 예상과 같이 감람석 투입농도가 증가함에 따라 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율이 증가되었다. 하지만 인의 흡착능은 감람석의 투입농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낼 것으로 예상되는데, 이유는 실제 인의 흡착이 일어나는 감람석의 표면수산기(surface hydroxyl group)의 농도는 감람석의 표면전하밀도(surface site density)를 통한 감람석의 농도와 관련이 있기 때문에 감람석의 투입농도가 증가할수록 표면

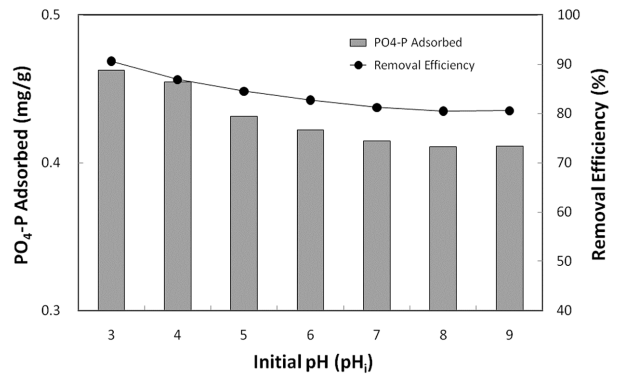


Fig. 3. Variation of adsorption capacity of olivine and removal efficiency of PO<sub>4</sub>-P according to pH.

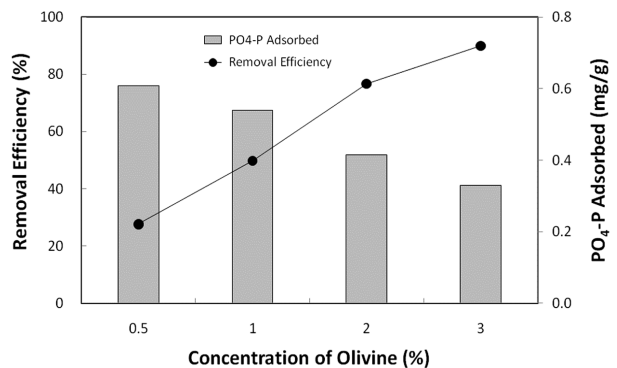


Fig. 4. Variation of removal efficiency of PO<sub>4</sub>-P and adsorption capacity of olivine according to concentration of olivine.

전하밀도는 감소하게 된다(Sujana et al., 1998). 즉 감람석의 투입농도가 증가할수록 인의 흡착제거효율은 같이 증가하게 되지만 대신에 흡착능( $q_e$ )은 일반적으로 감소하게 되는 것이다. 예상된 바와 같이 Fig. 3에서 보듯이 감람석의 투입농도가 증가할수록 인의 흡착능은 점차 감소하는 경향을 보이고 있었다. 0.5%의 감람석 투입농도에서는 0.607 mg/g의 흡착능이 3%의 감람석 투입농도에서는 0.330 mg/g까지 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 효율적인 인의 흡착제거를 위해서는 인에 대한 제거효율과 흡착능을 고려하여 최적의 흡착제 농도를 결정하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

**3.5. 감람석에 대한 인의 등온흡착 특성**

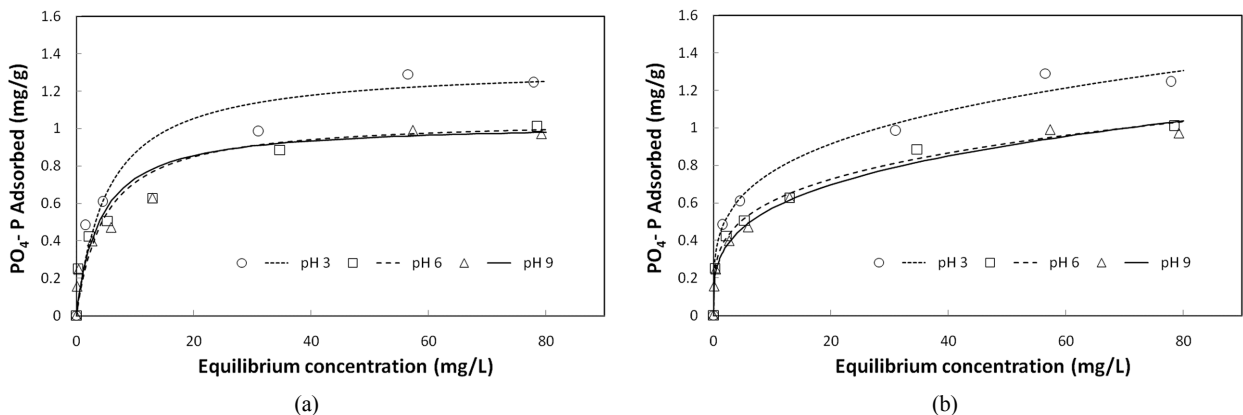
본 실험에서는 감람석에 대한 인의 등온흡착 특성을 파악하고자 하였다. pH는 3, 6, 9으로 조정하였으며 감람석 흡착제의 농도는 2%를 사용하였고 인의 초기농도는 100 mg/L 이하의 범위 내에서 적절히 조정하여 사용하였다. 흡착모델은 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 사용하였으며 흡착실험결과를 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 각 모델의 흡착계수를 산정하였다. Fig. 5는 pH 3, 6, 9의 조건에서 감람석에 의한 PO<sub>4</sub>-P의 흡착거동을 Langmuir 등온흡착모델 및 Freundlich 등온흡착모델을 적용한 그래프이다. Table 2는 pH에 따른 감람석에 대한 인의 등온흡착결과를 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 산정된 계수를 정리한 것이다.

Fig. 5에 나타나 있듯이, 감람석에 대한 PO<sub>4</sub>-P의 흡착거

동 실험결과에 대해 Langmuir 및 Freundlich 두 모델 모두 우수한 적용성을 나타내고 있었다. Table 2에서 보듯이, 감람석에 대한 Langmuir 등온흡착식 및 Freundlich 등온흡착식의 상관계수값( $R^2$ )이 각각 0.9888~0.9921과 0.9873~0.9930으로 매우 높았으며, 이는 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식 모두 감람석에 대한 PO<sub>4</sub>-P의 등온흡착 거동을 잘 예측하고 있다는 것을 의미하고 있다. 하지만 Fig. 5에서 실제 측정값과 모델 예측값의 일치도를 비교하여 볼 때, Freundlich 등온흡착 모델이 Langmuir 등온흡착 모델보다 조금 더 좋은 적용성을 나타내고 있는 것으로 판단된다.

Langmuir 등온흡착식에서  $q_m$ 은 최대 흡착용량을 나타내는 계수로서  $q_m$ 값이 클수록 흡착제의 흡착능이 큰 것으로 평가된다. 감람석에 대한 PO<sub>4</sub>-P의 흡착능을 나타내는 Langmuir 등온흡착식의  $q_m$  상수값은 pH 3, 6, 9의 조건에서 각각 1.5071 mg/g, 1.0544 mg/g, 1.0288 mg/g을 나타내고 있다. 예상대로 pH가 감소할수록 흡착용량을 나타내는 Langmuir 등온흡착식  $q_m$  상수값은 점차 증가하는 것으로 나타났다. 감람석의 표면은 pH가 낮을수록 PO<sub>4</sub>-P의 흡착에 유리한 양전하를 많이 가지게 되므로 pH 3.0에서  $q_m$ 값이 가장 크게 나타난 것으로 판단된다.

Freundlich 등온흡착식에서  $K_F$ 은 흡착용량을 나타내고  $1/n$ 은 화학적 결합에 의한 흡착 친화도를 의미하고 있다. 즉,  $K_F$  값이 클수록 흡착용량이 크고  $1/n$ 이 작을수록 흡착 친화도는 높으며 일반적으로  $1/n$ 이 0.1~0.5이면 흡착이 용이하고  $1/n$ 이 2 이상의 흡착질은 난흡착성으로 간주



**Fig. 5.** Adsorption behavior of PO<sub>4</sub>-P on Olivine simulated by (a) Langmuir isotherm model and (b) Freundlich isotherm model.

**Table 2.** Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption of PO<sub>4</sub>-P on Olivine according to pH

Isotherm model	Parameters	pH Condition		
		3	6	9
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	1.3369	1.0544	1.0288
	$K_L$ (L/mg)	0.1873	0.2085	0.2475
	$R^2$	0.9888	0.9913	0.9921
Freundlich	$K_F$ (mg/g)	0.4247	0.3399	0.2942
	$1/n$	0.2561	0.2538	0.2876
	$R^2$	0.9873	0.9954	0.9930

된다(Holford, 1982). Freundlich 등온흡착식의  $K_F$  상수값은 pH 3, 6, 9의 조건에서 각각 0.4247 mg/g, 0.3399 mg/g, 0.2942 mg/g으로 나타났다. 즉 pH가 감소할수록 Freundlich 등온흡착식의 흡착용량을 나타내는 계수값은 점차 증가하는 것으로 나타났다. 한편, pH 3, 6, 9에서 흡착실험값으로부터 산정된  $1/n$ 값이 각각 0.2561, 0.2538, 0.2876으로서 0.1~0.5의 범위에 속하기 때문에 인의 흡착이 감람석 표면 위에서 용이하게 일어날 수 있는 것으로 파악되었다.

3.6. 감람석에 의한 인의 제거기작

감람석에 의한 인의 제거는 감람석 표면에서의  $PO_4\text{-P}$ 의 흡착반응과 감람석에서 용출된  $Ca^{2+}$ 과  $Mg^{2+}$ 이온과 인산염( $PO_4^{3-}$ )이 수용액상에서 결합하는 침전반응에 의해 동시에 발생할 수 있다. 따라서 감람석에 의한 인의 제거기작을 정확히 파악하기 위해서는 감람석에서 용출된  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온과 수중의 인산염( $PO_4^{3-}$ )이 결합하는 침전반응의 발생 여부를 파악할 필요가 있다. 앞서 수행된 감람석의 용출실험(Fig. 2)에서 얻어진 이미 알고 있는  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온농도를 회분식 반응조에 동일하게 조정 한 후 일정한 pH에서 인산염( $PO_4^{3-}$ )과 반응시켰다. 만일 침전반응이 발생된다면  $PO_4\text{-P}$ 농도 혹은  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온농도가 반응전후로 농도 차이가 발생할 것이며 침전반응이 일어나지 않는다면 농도 차이가 거의 없을 것으로 예상되었다. 따라서 감람석에 의한 인의 제거기작 파악을 위한 실험에서는 pH 3, 6, 9의 조건에서 이미 파악된 용출  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온농도로 회분식 반응조내 수용액을 조정하고 감람석이 없는 상태에서 초기 농도 10 mg/L의 인을 투입한 후 반응전과 반응후의 인농도 및  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온농도의 차이를 관찰하였다. Table 3은 감람석에 의한 인의 제거기작을 파악하기 위한  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온농도 조건하에서 pH에 따른 침전반응에 의한  $PO_4\text{-P}$ 의 제거효율에 대한 결과를 정리한 것이다.

Table 3에 나타나 있듯이, pH 3, 6 및 9에서 감람석에서 용출된  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온과 결합하여 제거되는 형태인 침전반응에 의해 제거되는  $PO_4\text{-P}$ 는 극히 일부분인 것으로 나타났다. pH 3, 6, 9에서 침전반응에 의한  $PO_4\text{-P}$ 의 제거효율은 각각 1.8%, 2.8%, 2.8%로서 모두 3%이하의 아주 작은 양의  $PO_4\text{-P}$ 만이 침전 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 pH 3~9 범위에서 감람석에 의한 인의 제거는 대부분 감람석 표면의 흡착에 의해 발생되며 침전반응에 의한  $PO_4\text{-P}$ 의 제거는 거의 일어나지 않는다는 사실을 시사하고 있다. 즉 감람석이 수용액상에 존재할 때 수중의 인이 제거될 수 있는 주요반응은 흡착반응과 침전반응이라고 예상되는데, 실험결과  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온과 인산염( $PO_4^{3-}$ )과 결

합하여 침전형태로 제거되는 비율이 매우 낮기 때문에 감람석에 의한 인의 제거는 대부분 감람석에 의한 흡착반응에 기인한다는 사실을 도출할 수 있었다.

4. 결론

감람석을 흡착제로 이용한 인의 제거특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) 감람석에 의한  $PO_4\text{-P}$ 의 흡착반응은 반응시간 초기 30분 내에 전체 흡착반응의 90%이상 완료되며 반응시간 3~5시간 내에 흡착반응의 평형상태에 도달하는 것으로 파악되었다.
- 2) pH 3~9의 범위에서 pH가 감소할수록 감람석에 대한  $PO_4\text{-P}$ 의 흡착능은 증가하였으며, pH 9에서의 흡착능은 0.411 mg/g이었고 pH 3에서 흡착능은 0.463 mg/g으로 증가하는 것으로 나타났다.
- 3) 감람석은 수용액상에서  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온이 용출하였으며  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 이온의 용출은 pH 3~9의 범위에서 pH가 감소할수록 증가하였고 pH 3에서 감람석 흡착제 단위 질량당  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온 용출량은 각각 3.01 mg/g 와 6.40 mg/g의 최대값을 나타냈다.
- 4) 감람석에 의한  $PO_4\text{-P}$ 의 제거기작을 파악하기 위한 침전 실험 결과, pH 3~9 범위에서 감람석에 의한  $PO_4\text{-P}$ 의 제거는 대부분 흡착반응에 의해 발생하는 것으로 나타났으며 침전반응은 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
- 5) 감람석에 대한  $PO_4\text{-P}$ 의 흡착거동은 Langmuir 등온흡착 모델과 Freundlich 등온흡착모델 모두에 잘 적용되었지만, Freundlich 등온흡착모델이 Langmuir 등온흡착모델보다 더 좋은 적용성을 나타냈다.
- 6) 감람석 흡착제에 대한 Langmuir 등온흡착식의 pH 3, 6, 9의 조건에서  $q_m$ 은 각각 1.3369 mg/g, 1.0544 mg/g, 1.0288 mg/g으로 나타났으며 Freundlich 흡착계수  $K_F$ 은 pH 3, 6, 9의 조건에서 각각 0.4247 mg/g, 0.3399 mg/g, 0.2942 mg/g으로 나타났다.
- 7) 감람석에 의한 인의 흡착실험 결과, 감람석은 인 흡착제로 활용될 가능성이 높은 물질로 평가할 수 있었다.

사 사

이 논문은 2011학년도 경성대학교 학술연구비지원에 의하여 연구되었음.

Table 3. Concentration of Ca, Mg, and  $PO_4\text{-P}$  by precipitation according to pH

pH	Initial concentration (mg/L)			Final concentration (mg/L)			Removal efficiency of $PO_4\text{-P}$ (%)
	$PO_4\text{-P}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$PO_4\text{-P}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	
3.0	10.9	47.7	123.5	10.7	46.0	122.3	1.8
6.0	10.9	26.7	72.5	10.6	25.5	71.8	2.8
9.0	10.9	0.3	23.4	10.6	0.1	22.5	2.8

## 참고문헌

- 김광수, 김이태(2005). A<sup>2</sup>/O공정과 수정 phostrip공정과 질소 및 인제거 특성비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **21**, pp. 664-668.
- 이용환, 조기안, 전일권(2009). 감람석 이용한 하수고도처리 인제거를 위한 담체 제작. *공동 추계 학술발표회 논문 요약집*, 대한상하수도학회·한국물환경학회, pp. 829-830.
- 최인호(2005). 감람석 블록을 이용한 하천수의 수질개선방법에 관한 연구. *한국방재학회지*, **3**, pp. 78-84.
- 황진연(2002). 사문석의 특성과 활용. *한국광물학회논문지: 광물과 산업*, **15**(2), pp. 48-54.
- Ageyi, N. M., Strydom, C. A., and Potgeiter, J. H. (2000). An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. *Cement Concrete Res.*, **30**, pp. 823-826.
- Holford, I. C. R. (1982). The comparative significance and utility of the Freundlich and Langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils. *Aust. J. Soil Res.*, **20**, pp. 233-242.
- Huang, W., Wang, S., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V., and Haghseresht, F. (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud. *J. Hazard Mater.*, **158**, pp. 35-42.
- Kim, E. H., Hwang, H. K., and Yim, S. B. (2006). Phosphorus removal characteristics in hydroxyapatite crystallization using converter slag. *J. Environ. Sci. & Health Part A*, **41**, pp. 2531-2545.
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., and Jiaz, Z. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *J. Hazard. Mater.*, **B137**, pp. 374-383.
- Oguz, E. (2004). Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag. *J. Hazard. Mater.*, **B114**, pp. 131-137.
- Rittmann, B. E. and McCarty P. L. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill, Singapore.
- Streat, M., Hellgardt, K., and Newton, N. L. R. (2008). Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part 3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine, and cadmium ions. *Process Saf. Environ. Prot.*, **86**, pp. 21-30.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York, USA.
- Sujana, M. G., Thakur, R. S., and Rao, S. B. (1998). Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *J. Colloid Interf. Sci.*, **206**, pp. 94-101.
- Yue, Q., Zhao, Y., Li, Q., Li, W., Gao, B., Han, S., Qi, Y., and Yu, H. (2010). Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *J. Hazard. Mater.*, **176**, pp. 741-748.