

고온 처리된 납석을 흡착제로 이용한 용액상의 불소 제거 Fluoride Removal from Aqueous Solution Using Thermally Treated Pyrophyllite as Adsorbent

김재현 · 송양민* · 김성배[†]
Jae-Hyun Kim · Yang-Min Song* · Song-Bae Kim[†]

서울대학교 환경기능성물질 및 바이오콜로이드연구실 · *가천대학교 보건과학부
Environmental Functional Materials & Biocolloids Laboratory, Seoul National University
*Department of Global Healthcare Management, Gachon University

(2012년 8월 29일 접수, 2013년 2월 18일 채택)

Abstract : The aim of this study was to investigate the removal of fluoride using thermally treated pyrophyllite as adsorbent. Sorption experiments were conducted under batch conditions to examine the effects of adsorbent dose, reaction time, initial fluoride concentration and solution pH on fluoride removal. In the experiments, the pyrophyllite thermally treated at different temperatures [untreated (P-U), 400 °C (P-400), 600 °C (P-600)] were used. Results showed that the adsorption capacity was in the order of P-400 > P-U > P-600. The XRD analysis indicated that both P-U and P-400 were composed of quartz, dickite and pyrophyllite while P-600 was quartz. The BET analysis showed that the specific surface area was in the order of P-600 > P-400 > P-U. Kinetic data showed that fluoride sorption to P-400 arrived at equilibrium around 24 h. Equilibrium test demonstrated that the maximum sorption capacity of P-400 was 0.957 mg/g. In addition, fluoride removal by P-400 was not sensitive to solution pH between 4 and 10. However, fluoride removal decreased considerably at highly acidic (pH < 4) and alkaline (pH > 10) conditions. This study demonstrates that pyrophyllite could be used as a low-cost adsorbent for fluoride removal from aqueous solution.

Key Words : Adsorbent, Batch Test, Fluoride, Pyrophyllite, Sorption

요약 : 본 연구의 목적은 고온 처리된 납석을 흡착제로 이용하여 불소 제거를 연구하는 것이었다. 본 연구에서는 흡착제량, 반응시간, 초기불소농도 그리고 용액pH가 불소제거에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 회분조건에서 흡착실험을 수행하였다. 실험에는 다양한 온도에서 열처리한 납석[무처리 (P-U), 400 °C (P-400), 600 °C (P-600)]을 사용하였다. 실험결과, 불소흡착능은 P-400 > P-U > P-600 순으로 나타났다. XRD 분석결과, P-U와 P-400은 석영, 디카이트, 엽납석으로 구성된 반면, P-600은 석영으로만 구성된 것으로 나타났다. BET 분석결과, 비표면적은 P-600 > P-400 > P-U 순으로 나타났다. 동역학적 실험결과, P-400에서의 불소흡착은 24시간 이내에 평형에 도달하였다. 평형흡착 실험결과, P-400의 최대 불소흡착능은 0.957 mg/g이었다. 또한, P-400에 의한 불소제거는 pH 4-10범위에서 용액 pH의 영향을 받지 않았지만, 강산성(pH < 4)과 강염기성(pH > 10) 조건에서는 불소제거가 크게 감소하였다. 본 연구에 의하면, 납석은 저가 흡착제로써 수용액상의 불소제거에 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 흡착제, 회분실험, 불소, 납석, 흡착

1. 서론

불소(fluorine)는 자연적으로 지각에 존재하는 원소로써, 우리 인간의 보건과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 불소 이용은 치아우식증(dental caries) 예방법 가운데 가장 필수적이고 효과적인 방법으로 인정을 받고 있다.¹⁾ 이에 따라, 세계 각국의 보건당국은 수돗물이나 소금 등 다양한 방법으로 불소 이용을 확대하고 있다. 일반적으로, 불소는 음용수 속에 소량 존재할 경우 치아우식증을 예방하는 긍정적인 효과를 나타낸다. 하지만, 음용수 속에 다량 존재할 경우에는 뼈와 치아에 불소침착증(fluorosis)을 유발하기 때문에 유해물질로 취급된다.²⁾ 따라서, 세계보건기구(WHO)에서는 먹는 물 중 불소허용기준을 1.5 mg/L 이하로 권장하고 있다. 전세계적으로 25개 국가에서 2억이 넘는 인구가 음용수로 이용되는 지하수 내에 존재하는 높은 불소

농도로 인한 질병으로 고통받고 있다. 동아프리카 지역, 중동지역, 아프가니스탄, 인도, 태국 그리고 중국이 대표적으로 높은 불소 농도가 문제시 되는 지역이다.²⁾

국내에서도 먹는 물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙을 제정하여, 불소 허용 기준을 수돗물에서는 1.5 mg/L 이하, 샘물 및 먹는 샘물의 경우에는 2.0 mg/L 이하로 정하고 있다. 국내에서는 몇몇 연구자들에 의해 지표수나 지하수에서의 불소농도에 대한 모니터링 결과가 보고되었는데,^{3,4)} 한 연구사례에 의하면 국내의 경우 공공 우물정의 10%가 불소허용기준인 1.5 mg/L를 초과하는 것으로 나타났다.⁵⁾ 그리고, 치아가 발육하고 광질화하는 시기에 장기적으로 고농도의 불소에 노출될 경우 나타나는 치아불소증(dental fluorosis) 사례도 보고되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 치아불소증은 치아표면에 백색이나 황색반점이 불규칙하게 나타나는 질환으로 심각한 미용장애와 기능장애를 유발할 뿐 아니라 삶의 질을 저하시킬 수

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

있다.⁹⁾ 이런 점에서 불소를 인하여 나타나는 부작용을 최소화하려는 노력이 필요하다.

물속에 존재하는 불소를 제거하기 위한 방법으로는, 그 동안 응집·침전법이 가장 보편적으로 사용되어 왔다. 하지만, 이 방법은 불소를 저농도로 낮추기가 불가능하거나 과도한 양의 응집제를 사용해야 한다는 단점이 있다.¹⁰⁾ 응집·침전법 외에도 불소를 제거하기 위하여 전기응집·부상, 이온교환 그리고 전기투석 등이 적용되고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 흡착에 의한 불소 제거방법은 비용이 저렴하고, 적은 에너지가 요구되며, 환경친화적이고, 유지관리가 쉽다는 장점이 있다. 특히, 저개발 국가에서는 불소를 경제적으로 처리할 수 있는 방법이 필요한데, 흡착은 경제적인 측면에서나 관리적인 측면에서 적용성이 높은 방법이다.¹⁴⁾ 흡착제로는 활성알루미나, 활성탄, 입상철수산화물, 비산재 그리고 층상이중수산화물 등이 사용되고 있다. 국내에서는 몇몇 연구자들이 비산재, 입상철수산화물, 폐굴껍질, 활성알루미나, 수산화아파타이트(hydroxyapatite) 등을 이용하여 불소를 흡착 제거하는 연구를 수행하였다.¹⁵⁻¹⁹⁾

납석은 2:1 점토광물(clay mineral)에 속하는 엽납석(pyrophyllite)으로 주로 구성된 광물을 지칭한다. 엽납석은 층상 규산염점토(aluminosilicate clay)로써, 4면체(tetrahedral)-8면체(octahedral)-4면체(tetrahedral) 층들(layers)로 구성된 2·8면체형(dioctahedral) 구조(Fig. 1)를 가지고 있으며, $AlSi_2O_5(OH)$ 화학식을 가지고 있다.²⁰⁾ 납석은 여러 산업분야에서 활용되고 있는데, 타일, 위생도구, 세라믹 그리고 내화물 같은 제품들의 제조용으로 이용되어 왔고, 최근에는 시멘트 첨가제와 유리섬유 원료로도 활용되고 있다. 납석은 동북아시아 국가인 중국, 일본 그리고 한국이 주요 생산국인데, 우리나라의 매장량은 약 5천3백만 톤으로 추정되고 있다.²⁰⁾ 최근, 몇몇 해외연구자들에 의해 저가의 흡착제(low-cost adsorbent)로써 납석을 보론(boron), 시안(cyanide), 중금속, 불소 그리고 염료 등의 오염물질 제거에 적용하려는 연구가 수행되었다.²¹⁻²⁶⁾ 하지만, 세계적인 납석 보유국인 우리나라의 경우, 환경 여재로써 납석을 이용한 오염물질 제거 연구 사례가 전무한 실정이다.

본 연구의 목적은 흡착제로써 납석의 불소 흡착능과 흡착특성을 분석하는데 있다. 이를 위하여 열처리한 납석을 이용하여 동역학적 및 평형 흡착실험을 수행하였고, 불소흡착에 있어서 흡착제 주입량과 용액 pH의 영향 등을 살펴보았다. 또한, 납석의 특성을 분석하기 위하여, X선 회절(X-ray

diffractometer, XRD)분석과 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 납석

본 실험에 사용된 납석은 성산광산(해남)에서 공급된 것으로서, 100번 체(No. 100 mesh, US standard sieve)로 체질하여 입자의 크기가 0.15 mm 이하를 선별하여 실험에 사용하였다. 열처리한 납석은 400°C (P-400)와 600°C (P-600)의 전기로에서 3시간 열처리를 통해 얻은 후, 열처리하지 않은 납석(untreated pyrophyllite, P-U)과 함께 실험에 사용하였다. 납석의 광물 형태를 알아보기 위하여 XRD 분석(D8 Advance, Bruker, Germany)을 수행하였는데, 40 kV, 40mA, $CuK\alpha$ radiation (= 1.5406 Å)을 이용하여 분석하였다. 그리고, BET 비표면적은 N_2 가스 흡착-탈착 기법(ASAP 2010, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 흡착실험

실험에 사용되는 시약들은 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 실험에 사용된 불소용액은 멸균된 증류수에 적당량의 불화나트륨(NaF)을 녹여, 1,000 mg/L 불소 표준액을 제조한 후, 희석하여 사용하였다. 첫 번째로, 흡착제 P-U, P-400 그리고 P-600의 불소 흡착능을 비교하는 실험을 수행하였다. 0.6 g의 흡착제와 초기농도가 10 mg/L인 불소용액 30 mL를 50 mL의 폴리프로필렌 코니칼 튜브(polypropylene conical tube)에 넣고, 시료를 혼합반응기(shaking incubator)에서 25°C, 40 rpm 조건으로 24시간 반응시켰다. 시료를 채취하기 전에 안정화를 위해서 1시간 정도 정치시킨 후, 현탁액을 0.45 µm 여과지에 여과하였으며, 불소이온전극(9617BNWP, Thermo, USA)을 이용하여 용액의 불소이온농도를 측정하였다. 이때, 다른 이온들의 간섭을 피하기 위하여 이온강도조절 완충용액(58 g NaCl, 57 mL CH_3COOH , 6M 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.

실험결과를 바탕으로, P-400을 이용하여 다음 단계의 흡착실험, 즉, 흡착제의 주입량(dosage)에 따른 실험, 동역학적 실험(kinetic test), 평형 실험(equilibrium test) 그리고 용액 pH 영향 실험을 수행하였다. 흡착제의 주입량에 따른 실험은 0.2~2.0 g의 흡착제를 10 mg/L 불소용액 30 mL에 넣고, 24시간 반응시킨 후 불소농도를 측정하였다. 동역학적 실험은 동일조건에서 1.0 g의 흡착제를 넣고, 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48시간마다 불소용액의 농도를 측정한 후, 시간에 따른 불소의 흡착량을 산정하였다. 평형흡착실험도 다양한 불소농도에서 24시간 반응시킨 후 흡착량을 분석하였다. 용

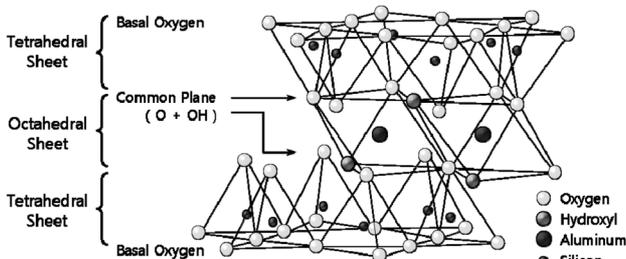


Fig. 1. Structure of pyrophyllite clay.

액의 pH에 따른 흡착실험의 경우, 용액의 pH를 0.1 M NaOH 또는 0.1 M HNO₃를 이용하여 조절한 후(pH 3~11) 흡착량을 비교하였다. 모든 실험은 3반복(triplicate)으로 수행되었다.

2.3. 데이터 분석

동역학적 흡착실험결과는 다음 유사 1차 모델(pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다:

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

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

여기에서 q_t는 시간 t일 때 흡착제 단위질량당 흡착된 불소의 양(mg/g), q_e는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제 단위질량당 흡착된 불소의 양(mg/g), k₁은 유사 1차 반응상수(1/h), 그리고 k₂는 유사 2차 반응상수(g/mg/h)이다.

평형 흡착실험결과는 Langmuir와 Freundlich 모델을 이용하여 분석하였다:

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \tag{3}$$

$$S = K_F C^n \tag{4}$$

여기에서 S는 단위 질량의 흡착제 당 흡착된 불소의 양(mg/g), C는 평형상태에서 액상의 불소의 농도(mg/L), K_L은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수(L/mg), Q_m은 단위 질량의 흡착제 당 불소의 최대 흡착량(흡착 용량)(mg/g), K_F는 분배계수(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. 납석에 의한 불소흡착

서로 다른 온도에서 열처리한 납석(P-U, P-400, P-600)의 특성과 불소 흡착능(단위 질량당 불소 제거량)을 Table 1에 나타내었다. 불소 초기농도 10 mg/L에서 흡착제(주입량 = 0.02 g/mL)와 24시간 반응하였을 때, 열처리하지 않은 납석(P-U)의 불소 흡착능은 0.329 mg/g이었다. 400°C에서 열처리한 납석(P-400)의 흡착능은 0.399 mg/g으로써, P-U의 흡착능에 비하여 약 21% 증가하였다. 반면, 600°C에서 열처리한 납석(P-600)의 흡착능은 0.090 mg/g으로써, P-U의 흡착능에 비하여 약 73% 감소하였다.

Table 1. Characteristics and fluoride sorption capacity of pyrophyllite

Adsorbent	Fluoride sorption capacity (mg/g)	BET surface area (m ² /g)	XRD peak
P-U	0,329	1,342	Quartz, Dickite, Pyrophyllite
P-400	0,399	1,673	Quartz, Dickite, Pyrophyllite
P-600	0,090	1,935	Quartz

* P-U = untreated pyrophyllite; P-400 = pyrophyllite treated at 400°C; P-600 = pyrophyllite treated at 600°C

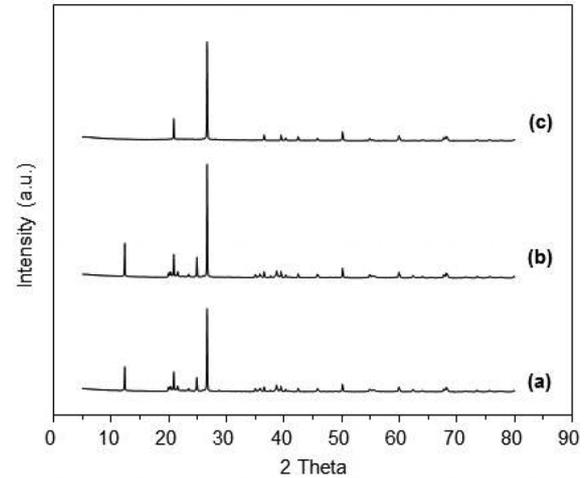


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for pyrophyllite: (a) untreated pyrophyllite (P-U); (b) pyrophyllite treated at 400°C (P-400); (c) pyrophyllite treated at 600°C (P-600).

P-U, P-400 그리고 P-600의 불소 흡착능 차이는 열처리에 의한 흡착제의 특성변화 때문이다. BET분석 결과를 보면, P-400의 단위질량당 비표면적은 1.673 m²/g으로써, P-U의 비표면적(1.342 m²/g)보다 약 25% 큰 것으로 나타났다(Table 1). P-U, P-400 그리고 P-600의 XRD 결과를 Fig. 2에 제시하였다. P-U(Fig. 2(a))와 P-400(Fig. 2(b)) 모두 석영(quartz), 디카이트(dickite), 엽납석으로 구성되어 있음을 알 수 있다(Table 1). 따라서, 비표면적의 증가가 P-400의 흡착능 증가와 밀접한 연관이 있음을 알 수 있다. 반면, P-600의 경우, 단위질량당 비표면적이 P-U에 비하여 증가하였음에도 불구하고, 불소 흡착능이 크게 감소하였다. 이는 600°C에서의 열처리에 의하여 불소 흡착에서 주된 역할을 하는 엽납석 성분이 사라졌기 때문으로, XRD 결과를 보면 P-600에서는 석영 피크(peak)만이 나타났다(Fig. 2(c)).

불소이온(F⁻)은 납석 표면에 리간드 교환기작(ligand exchange mechanism)에 의하여 흡착된다. 즉, 흡착과정에서 납석 표면에 존재하는 수산화이온(OH⁻)이 불소이온과 교체된다(Al-OH → Al-F). 또한, 납석 표면이 양전하를 띠는 조건, 즉 등전점(point of zero charge)이하의 pH조건에서는 양전하를 띠고 있는 납석 표면에 음전하를 띤 불소이온이 정전기적 인력(electrostatic attraction)에 의하여 흡착된다(Al-OH₂⁺ ↔ F⁻).^{2,26)} 본 연구에 사용된 납석의 X선 형광(X-ray fluorescence, XRF)분석 결과, 납석의 주성분은 SiO₂ (74.03%), Al₂O₃ (21.20%)로 나타났으며, 등전점은 pH 9.2로 측

정되었다.²⁷⁾ 한편, 문헌에 의하면 석영의 등전점은 pH 2.0으로 보고되어 있다.²⁸⁾

3.2. 열처리한 납석의 불소흡착 특성

400°C에서 열처리한 납석(P-400)에 의하여 불소를 흡착할 때, 흡착제 주입량이 불소 제거에 미치는 영향을 Fig. 3에 제시하였다(불소 초기농도 = 10 mg/L; 용액부피 = 30 mL; 반응시간 = 24시간). 흡착제 주입량이 0.2 g일 때, 불소제거율은 53.9%이고 흡착능은 0.838 mg/g이었다. 흡착제 주입량이 2.0 g까지 증가할 때, 불소제거율은 98.4%까지 증가하는 반면, 흡착능은 0.151 mg/g까지 감소하였다. 실험결과에 의하면, 불소 초기농도가 10 mg/L일 때 불소허용기준(1.5 mg/L) 이하로 처리하기 위해서는, 주어진 실험조건에서 흡착제 주입량이 ≥ 1.0 g이어야 한다.

P-400의 반응시간에 따른 불소 흡착양상을 Fig. 4에 나타내었다(불소 초기농도 = 10 mg/L; 용액부피 = 30 mL; 흡착제 주입량 = 1.0 g). 불소의 흡착은 반응시간이 3시간 지났을 때 0.186 mg/g 흡착되었고, 6시간이 지난 후에는 0.238 mg/g 흡착되었다. 그리고, 불소의 흡착은 24시간 경과 후

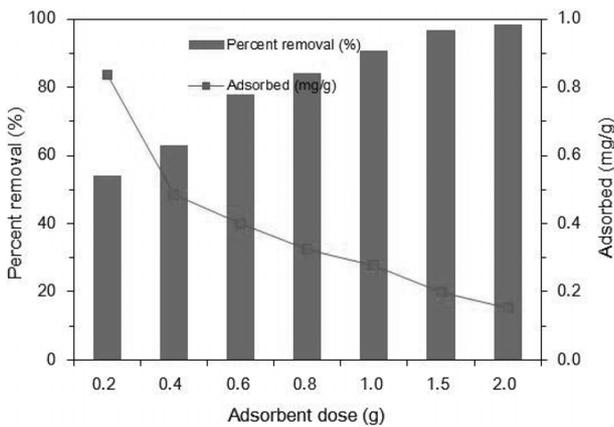


Fig. 3. Effect of adsorbent dosage on fluoride adsorption in pyrophyllite treated at 400°C (P-400).

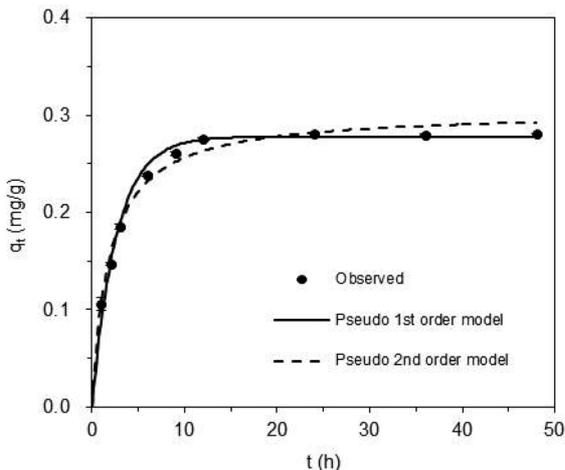


Fig. 4. Kinetic adsorption data and model fits in pyrophyllite treated at 400°C (P-400).

Table 2. Kinetic model parameters obtained from model fitting to experimental data (P-400)

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
0.278	0.379	0.99	0.304	1.767	0.98

에는 0.281 mg/g 흡착되어 평형에 도달하였다. Goswami와 Purkait²⁶⁾는 불소흡착실험을 통해 납석의 흡착평형도달 시간이 2시간으로 보고하였는데, 본 실험결과와 평형도달시간이 차이가 나는 이유는 여러 가지 실험조건(흡착제 주입량, 흡착제 입자크기, 용액조건)의 영향으로 판단된다. 동력학적 유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 이용하여 시간에 따른 불소 흡착양상을 제시한 실험결과를 해석하고(Fig. 4) 획득된 파라미터 값을 Table 2에 제시하였다. 유사 1차 모델에서 q_e 는 0.278 mg/g이고 k_1 은 0.379 1/h이었다. 유사 2차 모델에 의해서 분석된 결과 q_e 값은 유사 1차 모델을 통해서 분석된 값보다 크게 나타났는데, q_e 는 0.304 mg/g, k_2 은 1.767 g/mg/h이었다. 결정계수 값(R^2)에 의하면, 유사 1차 모델이 유사 2차 모델보다 조금 더 실험결과에 부합하는 것으로 나타났다(Table 2).

불소 초기농도에 따른 P-400의 불소 흡착양상을 Fig. 5에 나타내었다(용액부피 = 30 mL; 흡착제 주입량 = 1.0 g; 반응시간 = 24시간). P-400에 의한 불소 제거는 불소농도에 영향을 많이 받았다. 불소 초기농도 10 mg/L에서는 불소 흡착능은 0.281 mg/g으로 매우 낮은 반면, 100 mg/L에서는 0.784 mg/g으로 크게 증가하였고, 200 mg/L에서는 흡착능이 0.980 mg/g으로 나타났다. Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 이용하여 초기 불소농도에 따른 불소 흡착실험 결과를 분석하고(Fig. 5), 흡착모델과 관련된 모델 파라미터 값들은 Table 3

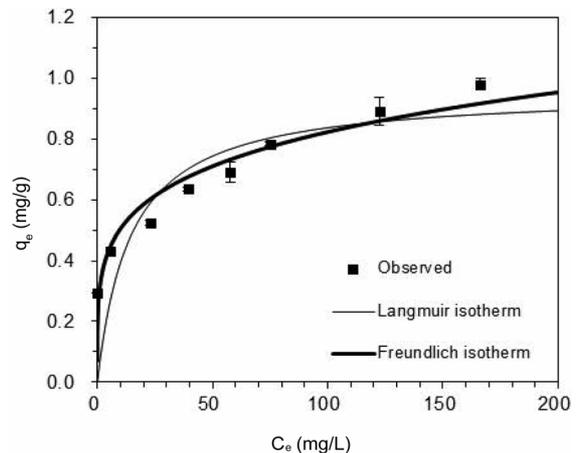


Fig. 5. Equilibrium adsorption data and model fits in pyrophyllite treated at 400°C (P-400).

Table 3. Equilibrium model parameters obtained from model fitting to experimental data (P-400)

Freundlich model			Langmuir model		
K_F (L/g)	n	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
0.310	0.212	0.92	0.957	0.070	0.83

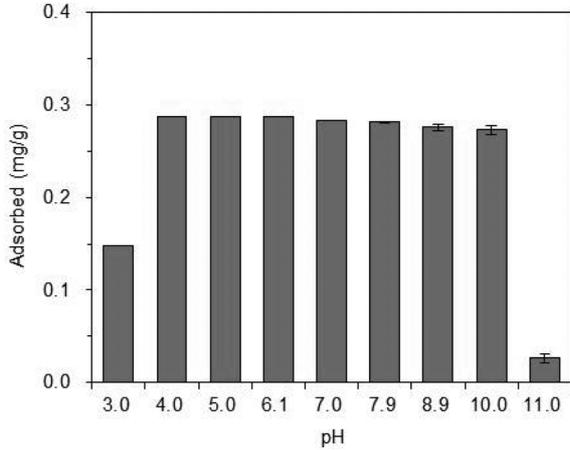


Fig. 6. Effect of solution pH on fluoride adsorption in pyrophyllite treated at 400°C (P-400).

에 제시하였다. Freundlich 모델에서 분배계수(K_F)는 0.310 L/g이었고, n 은 0.212이었다. Langmuir 모델에서, 단위 질량의 흡착제 당 불소 최대 흡착량(Q_m)은 0.957 mg/g이었고, 흡착 상수(K_L) 값은 0.070 L/mg이었다. 본 실험에서 얻어진 불소 최대 흡착능(0.957 mg/g)은 Goswami와 Purkait²⁶⁾가 제시한 납석의 최대 불소 흡착능(2.2 mg/g)에 비하여 작게 나타났는데, 이는 실험에 사용된 흡착제 입자의 크기나 용액조건의 차이 때문으로 보인다. 본 실험에서 얻어진 불소 흡착능은 기존 문헌에서 제시한 점토/기능성 점토(카올리나이트, 몬몰리로나이트, 벤토나이트 등)의 불소 흡착능(0.045~4.24 mg/g)과 비교할 때, 중간 정도인 것으로 나타났다.¹⁴⁾

P-400의 용액 pH에 따른 불소 흡착양상을 Fig. 6에 나타내었다(불소 초기농도 = 10 mg/L; 용액부피 = 30 mL; 흡착제 주입량 = 1.0 g). 실험결과에 의하면, pH 4~10 범위에서 납석의 불소 흡착능은 0.273~0.287 mg/g으로, 불소의 흡착은 용액의 pH 변화에 민감하지 않았다. 하지만, pH 3에서의 불소 흡착능은 0.149 mg/g으로 50% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 불소는 이온형태(F^-)로 존재할 때에 납석에 잘 흡착되는데, 강한 산성조건에서 불소가 HF 형태로 다량 존재함으로써 인하여, 납석에 의한 불소흡착이 감소한다. pH 11에서도 불소 흡착능은 0.027 mg/g으로 크게 감소하였다. 이는 강한 염기성 조건에서 NaOH의 첨가로 인하여 불소가 NaF 형태로 다량 존재하여, 납석에 의한 불소 흡착이 감소하기 때문이다. 이러한 결과는 Goswami와 Purkait²⁶⁾의 실험결과와 일치하는데, 그들은 강산성(pH < 4)과 강염기(pH > 10)조건에서 납석에 의한 불소흡착이 크게 감소한다고 보고하였다.

4. 결론

본 연구에서는 열처리한 납석을 이용하여 불소 흡착실험을 수행하였다. 배치실험을 통해 흡착능을 비교한 결과, P-400의 불소 흡착능이 P-U보다 크게 나타났는데, 이는 열처

리에 의한 비표면적 증가 때문으로 나타났다. P-600은 비표면적의 증가에도 불구하고 P-U나 P-400에 비하여 흡착능이 크게 감소하였는데, 이는 열처리과정에서 불소 흡착에서 주된 역할을 하는 염납석 성분이 사라졌기 때문이었다. P-400의 동역학적 실험결과, 불소의 흡착은 24시간 경과 후에 평형에 도달하였다. 평형 실험결과, P-400의 불소의 최대 흡착능은 0.957 mg/g으로 나타났다. 용액 pH의 영향을 분석한 결과, pH 4-10 범위에서 불소의 흡착은 pH 변화에 민감하지 않았다. 본 연구에 의하면, 납석은 저가흡착제로써 용액상의 불소를 제거하는데 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원(일반연구자지원사업)을 받아 수행된 연구입니다(과제번호 2012-0001296).

KSEE

참고문헌

- Horowitz, H. S., "Decision-making for national programs of community fluoride use," *Commun. Dent. Oral Epidemiol.*, **28**(5), 321~329(2000).
- 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).
- Kim, S. J., Noh, P. U. and Bak, Y. S., "A study on fluoride contents in surface and ground waters in Korea," *Kor. J. Environ. Health Soc.*, **3**(1), 9~12(1976).
- Lee, I. K. and Kim, J. G., "A survey on the contents of fluoride, calcium, and magnesium of reservoir water on stream in the Jeon-buk area of Korea," *Kor. J. Environ. Health Soc.*, **29**(2), 38~44(2003).
- 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*, **58**, 1399~1408(2005).
- Choi, S. H., Bae, K. H., Kim, D. H., Lee, S. M., Kim, J. Y. and Kim, J. B., "Prevalence of dental fluorosis at Jinyoung-up, Kimhae city, Korea," *J. Kor. Acad. Dent. Health*, **28**(3), 347~361(2004).
- Han, Y. S., Shin, S. C., Min, H. H., Heo, H. Y., Jee, Y. J. and Cho, J. W., "An epidemiologic study on the mass outbreak of fluorosis some A-san region," *J. Kor. Acad. Dent. Health*, **30**(1), 95~108(2006).
- Jung, S. H., Shin, S. J. and Choi, Y. K., "An epidemiological study of dental fluorosis at Sachoen-myeon, Gangneung city, Republic of Korea," *J. Kor. Acad. Dent. Health*, **31**(2), 235~247(2007).
- Chankanka, O., Levy, S. M., Warren, J. J. and Chalmers, J. M., "A literature review of aesthetic perceptions of dental fluorosis and relationships with psychosocial aspects/oral he-

- alth-related quality of life,” *Commun. Dent. Oral Epidemiol.*, **38**(2), 97~109(2010).
10. 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).
 11. 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).
 12. Vaaramaa, K. and Lehto, J., “Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange,” *Desalination*, **155**, 157~170(2003).
 13. 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(2011).
 14. Bhatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpää M., “Fluoride removal from water by adsorption: A review,” *Chem. Eng. J.*, **171**, 811~840(2011).
 15. Lee, D. S., Park, S. H. and Zong, M. S., “Defluoridation of wastewater by adsorption on bituminous coal fly ash,” *Kor. J. Environ. Health Soc.*, **19**(1), 51~56(1993).
 16. Lee, J. S. and Kim, D. S., “Studies on the adsorption characteristics of fluoride ion-containing wastewater by employing waste oyster shell as an adsorbent,” *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **23**(2), 222~227(2007).
 17. Jung, W. S., Ji, M. K., Lee, S. H., Kumar, E., Bhatnagar, A., Kim, S. J. and Jeon, B. H., “Adsorption of fluoride onto granular ferric hydroxide,” *J. Kor. Soc. Geosystem Eng.*, **45** (5), 441~447(2008).
 18. Park, S. J., Kim, J. H., Lee, C. G., Park, J. A., Choi, N. C. and Kim, S. B., “Removal of fluoride using thermally treated activated alumina,” *Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**(10), 986~993 (2010).
 19. Kim, J. H., Park, H. J. and Na, C. K., “Property of defluoridation from aqueous solution by hydroxyapatite,” *J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **27**(6), 503~513(2010).
 20. Koh, S. M., “Suggestion on quality specifications of domestic pyrophyllite according to utilization,” *J. Miner. Soc.*, **20** (1), 61~70(2007).
 21. Keren, R. and Sparks, D. L., “Effect of pH and ionic strength on boron adsorption by pyrophyllite,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 1095~1100(1994).
 22. Saxena, S., Prasad, M., Amritphale, S. S. and Chandra, N., “Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface,” *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 263~270(2001).
 23. Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S. and Mazmanci, M. A., “Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **286**, 53~60(2005).
 24. Prasada, M. and Saxena, S., “Attenuation of divalent toxic metal ions using natural sericitic pyrophyllite,” *J. Environ. Manage.*, **88**, 1273~1279(2008).
 25. Gupta, N., Prasad, M., Singhal, N. and Kumar, V., “Modeling the adsorption kinetics of divalent metal ions onto pyrophyllite using the integral method,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2125~2128(2009).
 26. Goswami, A. and Purkait, M. K., “Kinetic and equilibrium study for the fluoride adsorption using pyrophyllite,” *Sep. Sci. Technol.*, **46**, 1797~1807(2011).
 27. Kang, J. K., Lee, C. G., Park, J. A., Kim, S. B., Choi, N. C. and Park, S. J., “Adhesion of bacteria to pyrophyllite clay in aqueous solution,” *Environ. Technol.* (2013) (in press).
 28. Scholl, M. A., Mills, A. L., Herman, J. S. and Hornberger, G. M., “The influence of mineralogy and solution chemistry on the attachment of bacteria to representative aquifer materials,” *J. Contam. Hydrol.*, **6**, 321~336(1990).