

ORIGINAL ARTICLE

인 포화 층상이중수산화물의 재생에 관한 기초 연구

최정학 · 정용준*

부산가톨릭대학교 환경공학과

Fundamental Study of the Regeneration of Layered Double Hydroxide Saturated with Phosphate

Jeong-Hak Choi, Yong-Jun Jung*

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

Abstract

LDHs(layered double hydroxides) are of use adsorbent to remove heavy metals, micro-organic pollutants as well as high concentration of phosphorus from wastewater to low concentration of surface water without pH adjustments. This study examined the generation condition of LDHs saturated with phosphorus. Less than 20% regeneration rate was obtained in the absence of alkali and regeneration solution. After the desorption of LDHs with several conditions of acid and alkali solution, more than 60% of regeneration rate could be expected in the case of using $MgCl_2$ as regeneration solution.

Key words : Alkali desorption, Desorption, LDH, Regeneration

1. 서론

호소나 댐과 같은 폐쇄성 수역에 질소와 인으로 대표되는 영양물질이 유입될 경우 조류가 과다 번식하게 되어 수계는 부영양화를 유발할 수 있다. 예방 대책으로는 질소계 화합물보다는 제어가 비교적 용이하고, 유입량이 상대적으로 적은 인 화합물을 제어하는 것이 효과적이라고 보고되고 있다(Kim 등, 1995).

인을 제거하기 위한 가장 일반적인 방법으로는 생물학적 처리공법(Bashan 등, 2004)과 화학적 응집침전법(Cho 등, 2012)을 들 수 있다. 생물학적 처리공법은 처리장으로부터 이차 오염물질의 발생 가능성이 낮고, 대량 처리가 가능하여 경제성 측면에서는 유리한 반면, 인 제

거가 상대적으로 어렵고, 처리 공법의 종류에 따라 제거 효율이 다양하게 나타날 뿐만 아니라 고도의 운전기술을 필요로 한다(Kim 등, 2006). 석회나 응집제를 이용한 화학적 처리공법은 인 제거 효율이 높고, 처리 효율을 안정적으로 확보할 수 있는 반면, 약품 비용이 많이 소요되고, 슬러지를 다량으로 배출할 뿐만 아니라 추가적인 기계장치를 설치해야 하는 단점이 있다(Lee 등, 1997; Park 등, 2012). 또한 다양한 재질의 흡착제를 사용하여 인과의 침전물 형성을 통한 흡착 제거를 보고하였는데, 대부분의 연구가 인 화합물의 흡착 제거 기작에만 치중하였고, 경제성 향상을 위한 회수 및 재활용에 대한 연구는 미미한 실정이다(Lee 등, 2002). 따라서 흡착공정 적용 시, 흡착제 사용에 따른 인 제거와 회수 및 재생공정의 검토

Received 10 April, 2014; Revised 25 June, 2014;

Accepted 2 July, 2014

*Corresponding author: Yong-Jun Jung, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
Phone: +82-51-510-0625
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가 수반되어야 할 것으로 판단된다.

층상이중수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 금속산화물과 수산화물로 구성된 무기이온성 교환물질로 자연계에 미량 존재하면서도 인공합성이 가능한 음이온성 점토광물이다(Rhee 등, 1995). 선행 연구에서 LDH를 이용한 인의 흡착과 탈착, 그리고 인과 유사한 수계 거동을 나타내는 비소 화합물에 대한 흡착 양상을 검토한 바 있다(Kuzawa 등, 2006; Kiso 등, 2010). 연구 결과에 따르면, 인과 비소에 대한 LDH의 흡착능이 각각 0.95 mmol/g, 0.65 mmol/g로 나타났으며, 흡착능력이 상당히 우수한 것으로 평가되었다(Kuzawa 등, 2006; Kiso 등, 2010). 또한 LDH 화합물은 구조적으로 층간에 음이온(PO_4^{3-} , Cl^- , OH^- 등)이 삽입될 수 있어(Fig. 1) 층간에 삽입된 음이온의 교환을 통해 인 흡착제로서 충분한 기능을 나타낼 수 있음을 확인하였다(Kuzawa 등, 2006). 하지만, 흡착제의 흡착능을 지속적으로 유지하기 위해서는 재생능, 즉 탈착후의 재흡착 성능을 평가할 필요가 있으며, 이는 실제 적용 시 약품비용 절감 측면에서도 매우 중요한 요소가 된다.

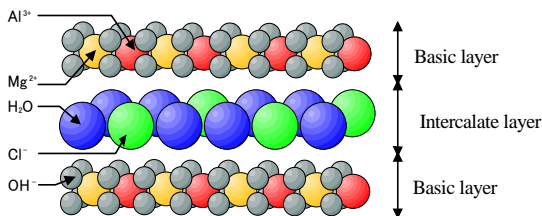


Fig. 1. Basic structure of layered double hydroxide(LDH).

이에 본 연구에서는 인 흡착제로 사용된 LDH의 지속가능한 사용을 위해 흡착과 탈착 및 탈착 후의 재생 공정을 다양한 조건 하에서 검토하는 기초 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 회분식 실험

LDH의 재생 실험을 위해 먼저 입상 LDH(입경 0.5~0.7 mm)에 인을 포화상태로 흡착시킨 후, 다양한 농도의 알칼리 탈착액을 사용하여 탈착 실험을 수행하였다. 이후, 알칼리 탈착과정에서 LDH로부터 용출된 Mg을

보충해 주기 위해 MgCl_2 용액을 재생용액으로 사용하였으며, 재생용액의 농도 변화에 따른 재생능을 평가하고자 하였다.

LDH에 인을 포화 흡착시키기 위해 Na_2HPO_4 (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, Aldrich Chemical)를 사용하여 1,500 mg-P/L의 농도로 제조한 용액을 25°C가 유지되는 항온실에서 입상 LDH와 충분히 교반시키면서 흡착 실험을 진행하였다. 탈착용액으로 산성 단일 조건과 알칼리성 용액을 혼합한 경우의 탈착율을 비교한 선행 연구 결과, 단일 조건의 산성 상태보다는 알칼리성을 혼합한 조건에서 탈착율이 높게 나타났다(Jung, 2008). 따라서 본 연구에서는 알칼리성 혼합 조건에서 알칼리성 용액의 농도를 변화시키면서 탈착 실험을 수행하였다. 탈착 실험을 위해 NaCl (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, Aldrich Chemical) 및 NaOH (ACS reagent, $\geq 97.0\%$, Aldrich Chemical) 용액을 조제하여 사용하였는데, NaCl (30%) 용액, NaCl (30%)+ NaOH (1%) 용액, NaCl (30%)+ NaOH (3%) 용액, 그리고 NaCl (30%)+ NaOH (6%) 용액을 각각 알칼리 탈착액으로 하여 인이 포화 흡착된 LDH를 탈착시켜 준비하였다. 탈착된 LDH에 다양한 농도(35~79%)의 MgCl_2 (anhydrous, $\geq 97.0\%$, Junsei Chemical) 재생용액을 첨가율 1.0 w/v%가 되도록 주입한 후, 24시간 교반하면서 재생시켰다. 재생 후에는 인 포화 흡착과 동일한 조건 즉, 1,500 mg-P/L의 용액에 재생된 LDH를 주입한 후 충분히 흡착되도록 하였다. LDH의 재생율은 각각의 조건 하에서 재생된 LDH의 인 흡착량을 초기 LDH의 인 포화흡착량으로 나누어 산정하였다.

재생 횟수에 따른 재생율의 변화를 살펴보고자 흡/탈착 및 재생 실험을 4차례에 걸쳐 반복적으로 수행하였으며, 최적의 탈착용액 조건 하에서 재생용액만의 농도 변화가 재생율에 미치는 영향도 함께 검토하였다.

Table 1. Conditions of desorption and regeneration solution in batch test

Desorption solution	Regeneration solution
NaCl (30%)	Blank
NaCl (30%)+ NaOH (1%)	35% MgCl_2
NaCl (30%)+ NaOH (3%)	50% MgCl_2
NaCl (30%)+ NaOH (6%)	79% MgCl_2

2.2. 연속식 실험

회분식 흡/탈착 및 재생 실험에서 구한 최적의 조건을 기초로 연속식 column 실험을 수행하여 재생용액의 농도 변화가 재생율에 미치는 영향을 검토하였다. 상향류식 column 실험에서의 column 크기 및 운전 조건을 Table 2에 나타내었다. 최적의 재생조건 도출 후, 높이 15 cm의 전체 column을 일정하게 4등분(하부에서부터 1~4영역)하여 column 내 위치에 따른 흡착 영향을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인 포화흡착

Fig. 2에 평형농도(C_e)와 흡착량(q_e)과의 관계를 나타내었다. 평형농도 50 mg-P/L를 전후로 인의 포화흡착이 나타나기 시작하였으며, LDH의 인 포화흡착량은 약 50 mg-P/g으로 나타났다. 등온흡착식은 선행 연구 결과들(Kuzawa 등, 2006; Jung, 2008)과 마찬가지로 수정된 $\frac{1}{\sqrt{C_e}}$ 와 $\frac{1}{q_e}$ 에 대하여 선형회귀분석(linear regression analysis)하였을 경우, 결정계수(R^2) 0.984의 상관관계를 보여 일반적인 Langmuir 등온흡착식에 따

른 회귀분석 결과보다 높게 나타났다.

3.2. 인 탈착 및 재생

인이 포화 흡착된 LDH의 탈착 및 재생실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 탈착용액(NaCl(30%) 용액 및 NaCl(30%) + NaOH(1~6%) 용액)을 사용하여 탈착시킨 후 MgCl₂ 재생용액의 주입 없이 재생시킨 경우, 1회차의 재생율은 20~35%, 2~4회차의 재생율은 20% 이하로 나타나 전반적으로 낮은 재생율을 보였다. 각각의 알칼리 탈착용액 조건(NaCl(30%) + NaOH(1~6%) 용액) 하에서 탈착시킨 후 다양한 농도(35~79%)의 MgCl₂ 재생용액을 주입하여 재생시킨 결과, 1회차 재생 실험에서는 거의 100%에 가까운 재생율을 보였고, 2~4회차로 재생을 거듭할수록 재생율이 감소하여 60~90%의 재생율을 보였다. 재생을 거듭할수록 전체적인 재생율은 감소하였지만, 본 연구에서 검토한 MgCl₂ 재생용액의 농도 범위에서는 60% 이상의 높은 재생율을 확보할 수 있었다. 이때 MgCl₂ 재생용액의 농도 변화에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

탈착용액으로 NaCl(30%) 용액을 단독으로 사용했을 경우보다 NaCl(30%) + NaOH(1~6%) 혼합용액을 사용했을 때의 탈착 및 재생율이 상대적으로 높게 나타났

Table 2. Column size and operating conditions in column test

Column size		Operating conditions			
Inner diameter (cm)	Height (cm)	Diameter of granular LDH (mm)	Packed volume of LDH (cm ³)	Space velocity (hr ⁻¹)	Regeneration solution
1.5	15	0.5~0.7	26.5*	10	5~35% MgCl ₂

*Void volume included

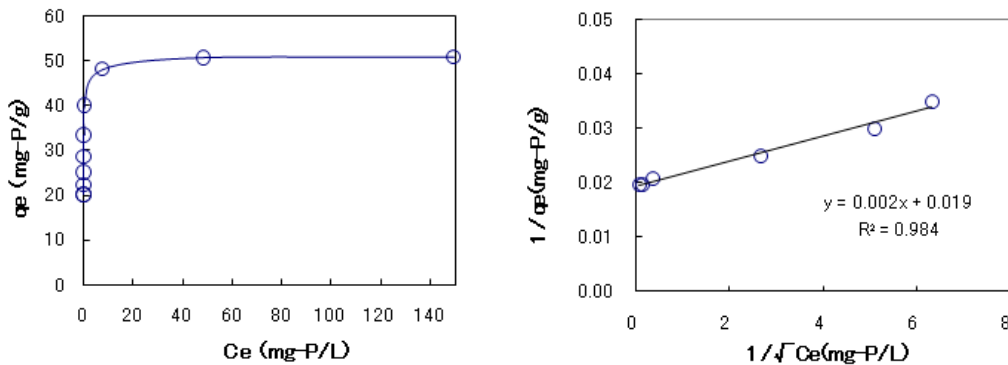


Fig. 2. Adsorption equilibrium and isotherm of phosphate on LDH.

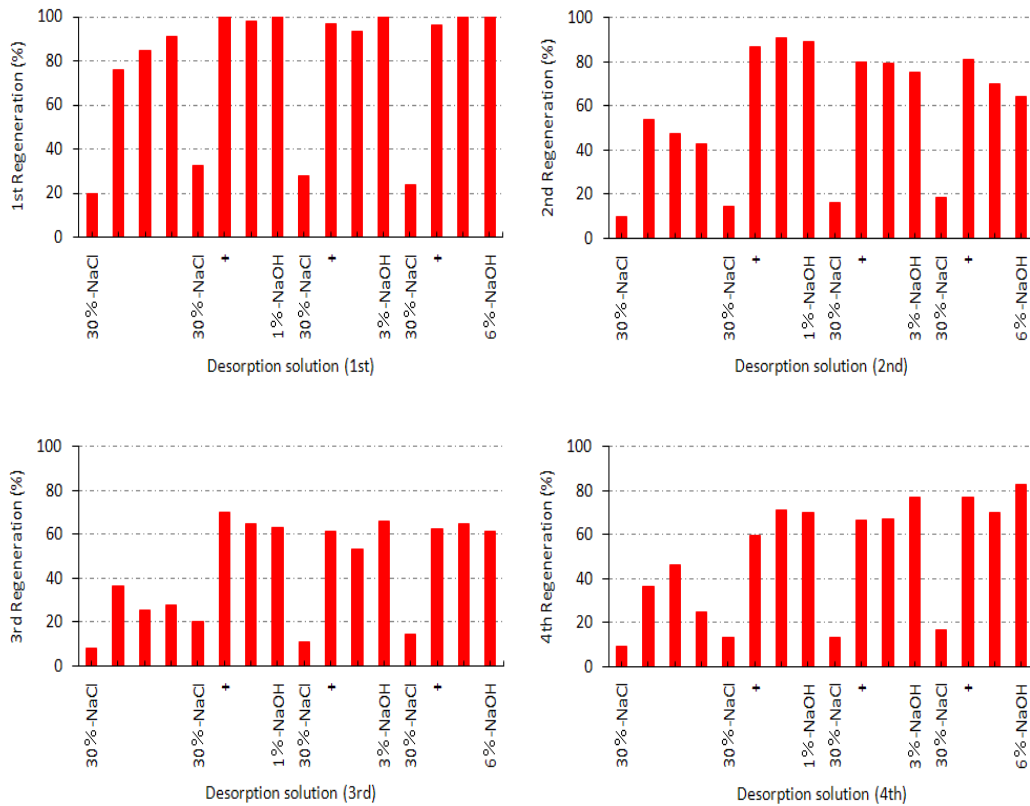


Fig. 3. Sequential regeneration of LDH with various conditions of desorption and regeneration solution.

는데, 이는 탈착용액의 조성 변화가 LDH에 흡착된 인의 탈착에 미치는 영향을 검토한 이전 연구(Jung, 2008) 결과와 유사한 결과로 이전 연구에서도 NaCl(30%) + NaOH(3~6%) 혼합 조건에서 인의 탈착효율이 가장 양호하게 나타난 바 있다. 이와 같이 LDH에 흡착된 인의 탈착에 있어서 탈착용액으로 NaOH 용액을 혼합하여 사용했을 경우 탈착효율이 상대적으로 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

하지만 탈착용액 중 NaOH의 농도 변화는 탈착효율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, MgCl₂ 재생용액의 농도 또한 본 회분식 실험에서 적용한 농도 범위(35~79%)에서는 재생율에 큰 영향을 미치지 않는 결과를 보였다. 따라서 최적의 탈착용액 조건에서 보다 낮은 재생용액의 농도 범위에 대한 재생율 평가를 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 탈착용액으로 NaCl(30%) + NaOH(3%) 용액을 사용하고 MgCl₂ 재

생용액의 농도를 5%, 15% 및 25%로 변화시키면서 LDH의 재생율을 평가한 결과, MgCl₂ 용액의 농도를 증가시킬수록 재생율이 증가하였으며, 25%의 MgCl₂ 재생용액 농도에서 재생율이 92%로 나타나 재생용액으로 사용된 MgCl₂ 용액의 적정 농도 범위는 25% 전후가 됨을 확인하였다.

3.3 연속식 column 실험

회분식 재생실험의 결과를 바탕으로 실제 현장에 적용하기 위한 연속식 column 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 탈착용액으로 NaCl(30%) + NaOH(3%) 용액을 사용하고, MgCl₂ 재생용액의 농도를 5%에서 35%까지 단계적으로 증가시키면서 LDH의 재생율 변화를 살펴본 결과, 재생율이 39%에서 81%까지 증가한 것으로 나타났다. 하지만 30%를 전후한 MgCl₂ 용액의 농도 범위에서는 재생율에 큰 변화가 없

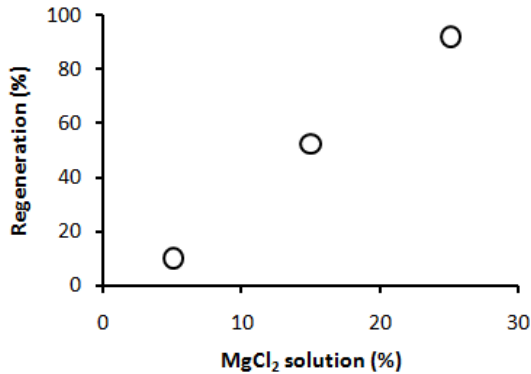


Fig. 4. Regeneration efficiencies of LDH by using 5%, 15%, and 25% of MgCl₂ solution.

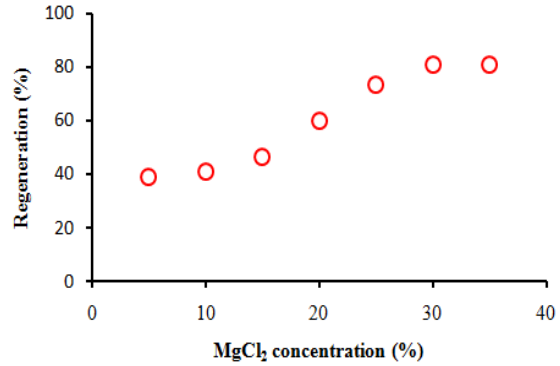


Fig. 5. Regeneration efficiencies of LDH with increasing MgCl₂ concentration in continuous column test.

는 것으로 관찰되었다.

회분식 재생실험에서는 MgCl₂ 용액 농도 25%에서 가장 높은 재생율(92%)을 보였으나, 연속식 column 실험에서는 30%의 MgCl₂ 재생용액 농도 범위에서 가장 높은 재생율을 보였고, 이때의 재생율은 약 80% 정도로 확인되었다.

회분식 재생실험과 연속식 column 실험에서 가장 높은 재생율을 보인 25%와 30%의 MgCl₂ 재생용액 농도 조건 하에서 column 내 위치에 따른 인의 흡착량을 산정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Column의 하부에서부터 상부까지 1~4영역으로 구분하여 각 영역별 인 흡착량을 산정한 결과, 전체적으로 33~40 mg-P/g의 흡착량을 보여 재생 전 초기 LDH의 인 포화흡착량(50 mg-P/g)의 66~80% 수준을 나타내었다. 또한 영역별 흡착량은 큰 차이 없이 고르게 나타나 연속식 column 실험

험에서도 재생 LDH가 인 흡착에 균일한 흡착효율을 보임을 확인할 수 있었다. 한편, 재생용액의 농도 변화에 있어서는 30% MgCl₂ 재생용액 조건 하에서 흡착량이 소폭 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결론

인 흡착제로 사용된 층상이중수산화물(LDH)의 지속 가능한 사용을 위해 흡착과 탈착 및 탈착 후의 재생 공정을 다양한 조건 하에서 검토하는 기초 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LDH의 인 포화흡착량(q_e)은 약 50 mg-P/g으로 나타났으며, 등온흡착식은 수정된 $\frac{1}{\sqrt{C_e}}$ 와 $\frac{1}{q_e}$ 에 대하여 선형회귀분석하였을 경우 결정계수(R^2) 0.984의 상관관계를 보여 일반적인 Langmuir 등온흡착식에 따른 회귀분석 결과보다 높게 나타났다.

2. 회분식 LDH 재생실험에서 알칼리 탈착용액 및 MgCl₂ 재생용액을 일정 농도로 주입하여 재생시킨 결과, 재생 회차를 거듭할수록 재생율은 감소하였지만 전체적으로 60% 이상의 높은 재생율을 확보할 수 있었다. 또한, 재생용액의 주입 없이 재생시킨 경우는 20% 이하의 낮은 재생율을 보여 LDH 재생 시 MgCl₂ 재생용액의 역할이 매우 중요함을 확인할 수 있었다.

3. 회분식 LDH 재생에서 MgCl₂ 재생용액의 농도가 증가할수록 LDH의 재생율이 증가하긴 하지만 일정 농도 이상에서는 재생율에 큰 변화가 나타나지 않으며,

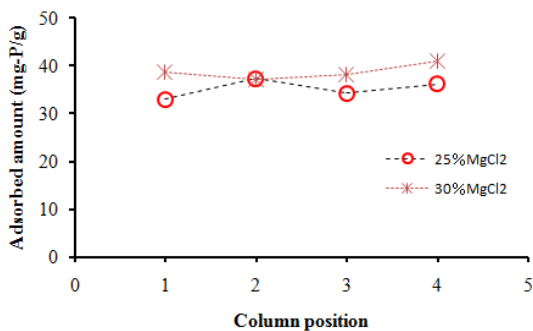


Fig. 6. Amount of adsorbed phosphate on regenerated LDH in each column position.

MgCl₂ 재생용액의 적정 농도 범위는 25% 전후가 됨을 확인할 수 있었다.

4. 연속식 column 실험에서도 MgCl₂ 재생용액의 농도가 증가할수록(5~35%) LDH의 재생율이 증가하는 경향을 보였으며, 30%의 MgCl₂ 재생용액 농도 범위에서 80%의 높은 재생율을 확보할 수 있었다.

5. 최적의 MgCl₂ 재생용액 농도 조건 하에서 재생 LDH의 column 내 위치에 따른 각 영역별 인 흡착량은 33~40 mg-P/g으로 재생 전 초기 LDH의 인 포화흡착량의 66~80% 수준이었다. 또한 각 영역별 흡착량은 큰 차이 없이 고르게 나타나 연속식 column 실험에서도 재생 LDH가 인 흡착에 균일한 흡착효율을 보임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Bashan, L. E., Bashan, Y., 2004, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Research*, 38(19), 4222-4246.
- Choi, K. C., Lee, M. H., Park, J. H., Jung, J. T., 2012, A study on removal of dissolved organic matter and phosphorus in eutrophic lake by coagulation process using powdered activated carbon, *Journal of Wetlands Research*, 14(4), 629-635.
- Jung, Y. J., 2008, The effect of phosphate desorption solution on LDH desorption, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 24(6), 670-675.
- Kim, E. H., Yim, S. B., 1995, A comparative study on seed crystals in phosphorus crystallization process, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 11(2), 109-114.
- Kim, H. B., Ahn, K. S., 2006, An assessment on efficiency of MBAS removal in urban stream maintenance water by using sand filtration, *Journal of Wetlands Research*, 8(2), 45-51.
- Kiso, Y., Jung, Y. J., Yamamoto, H., Oguchi, T., Kuzawa, K., Yamada, T., Kim, S. S., Ahn, K. H., 2010, The effect of co-existing solutes on arsenate removal with hydrotalcite compound, *Water Science and Technology*, 61(5), 1183-1188.
- Kuzawa, K., Jung, Y. J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., Lee, T. G., 2006, Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, *Chemosphere*, 62, 45-52.
- Lee, I. Y., Kim, K. H., Choi, B. J., Lee, S. M., 2002, A study on removal of phosphorus with fisheries wasted sludge and starfish, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 24(1), 79-87.
- Lee, S. H., Vigneswaran, S., Ahn, K. H., 1997, Phosphorus removal using steel industry by-products: effects of agitation and foreign material, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 13(4), 353-361.
- Park, S. G., Kim, G. H., 2012, The characteristics of melting slag from MSWI and sewage water filter application, *Journal of Wetlands Research*, 14(4), 471-478.
- Rhee, S. W., Kang, M. J., Moon, H., 1995, Characterization of layered double hydroxides (Mg-Al-CO₃ systems) and rehydration reaction of their calcined products in aqueous chromate solution, *Journal of the Korean Chemical Society*, 39(8), 627-634.