



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

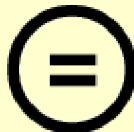
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

발포질석을 부유체로 이용한
호소수의 인 제거를 위한 글리세롤,
철, 알루미늄 코팅 흡착제 제조 연구



2015년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

김 자 현

공 학 석 사 학 위 논 문

발포질석을 부유체로 이용한
호소수의 인 제거를 위한 글리세롤,
철, 알루미늄 코팅 흡착제 제조 연구

지도교수 이 태 윤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

김 자 현

김자현의 공학석사 학위논문을 인준함.

2015년 2월 27일



위 원 장 공학박사 이 병 헌



위 원 공학박사 강 임 석



위 원 공학박사 이 태 윤



목차

I. 서론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 내용	3
II. 문헌 고찰	5
2.1 인의 분류 및 존재 형태	5
2.2 인산염의 반응기작	8
2.3 인의 제거 방법	9
2.3.1 생물학적 인 제거	9
2.3.2 물리화학적 인 제거	11
2.4 흡착(Adsorption)	13
2.4.1 흡착의 원리	13
2.4.2 흡착 이론	16
2.4.3 흡착등온식	20
2.4.4 흡착 속도 반응식	24
2.5 흡착제(Adsorbent)	26
2.5.1 일반적인 흡착제의 특징 및 비교	26
2.5.2 흡착제 표면의 알루미늄과 철 산화물의 영향	30
2.5.3 다공성 탄소의 제조	31
2.6 발포질석(Exfoliated Vermiculite)	32
III. 재료 및 방법	33
3.1 실험재료 및 시약	33
3.2 흡착제 제조 방법	34
3.2.1 Al ⁺ 발포질석 제조	34
3.2.2 Fe ⁺ 발포질석 제조	34
3.2.3 C ⁺ 발포질석 제조	34
3.3 흡착제 특성 분석	36
3.3.1 BET 분석	36
3.3.2 SEM-EDS 분석	36
3.3.3 XRF 분석 & XRD 분석	36
3.3.4 TGA 분석	37
3.3.5 FTIR 분석	37

3.4 인 농도 분석 방법	38
3.5 인 흡착 실험 방법	38
3.5.1 Al+ 발포질석과 Fe+ 발포질석	38
3.5.2 가열 온도별 C+ 발포질석	39
 IV. 결과 및 고찰	 41
4.1 Al+ 발포질석과 Fe+ 발포질석의 인 제거 양상 비교	41
4.2 Al+ 발포질석의 특성 분석 결과	42
4.2.1 SEM-EDS 분석	42
4.2.2 XRF 분석 & XRD 분석	45
4.2.3 TGA 분석 & FTIR 분석	47
4.3 Al+ 발포질석의 실험 결과	49
4.3.1 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용	49
4.3.2 초기 인 농도에 따른 인 제거 양상 및 속도모델 적용	51
4.4 가열온도별 C+ 발포질석 특성 분석 결과	54
4.4.1 비표면적 분석	54
4.4.2 SEM-EDS 분석	55
4.4.3 XRD 분석	58
4.4.4 TGA 분석 & FTIR 분석	59
4.5 C+ 발포질석의 실험 결과	61
4.5.1 가열온도별 C+ 발포질석의 인 제거 양상 비교	61
4.5.2 가열온도별 C+ 발포질석의 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식 에 적용	62
4.5.3 초기 인 농도에 따른 인 제거 양상 및 속도모델 적용	65
4.5.4 흡착제 주입량에 따른 인 제거 양상 및 속도모델 적용	68
 V. 결론	 71
 참고 문헌	 73

List of Figures

Fig. 2.1. Distribution diagram for H_3PO_4 at 25°C	6
Fig. 2.2. Mechanisms of biological phosphorus removal	10
Fig. 2.3. Mass transport steps of adsorption into porous adsorbent	15
Fig. 3.1. Modification of vermiculite by catalytic polymerization of glycerol and carbonization	35
Fig. 3.2. Formation of carbon by thermal decomposition of polyglycerol	35
Fig. 4.1. Removal behavior phosphorus of Raw exfoliated vermiculite, Al+exfoliated vermiculite and Fe+exfoliated vermiculite according to the time	41
Fig. 4.2. SEM images of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite (c) Al+exfoliated vermiculite after phosphorus adsorption	43
Fig. 4.3. EDS analyses of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite (c) Al+exfoliated vermiculite after phosphorus adsorption	44
Fig. 4.4. XRD pattern of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite	46
Fig. 4.5. TGA curves of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite and DTA curve of (c) Al+exfoliated vermiculite ..	47
Fig. 4.6. FT-IR spectrum of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite (c) Al+exfoliated vermiculite after phosphorus adsorption	48
Fig. 4.7. The curves of (a) Freundlich isotherm model; (b) Langmuir isotherm model on Al+exfoliated vermiculite	50
Fig. 4.8. Reducing patterns of phosphorus with increasing contact time and initial concentration of Al+exfoliated vermiculite	51
Fig. 4.9. The curves of (a) the pseudo-first-order kinetic model; (b) the pseudo-second-order kinetic model on Al+exfoliated vermiculite	53
Fig. 4.10. SEM Images of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380 °C, (c) 580 °C and (d) 780 °C	56
Fig. 4.11. EDS analyses of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380 °C, (c) 580 °C and (d) 780 °C	57

Fig. 4.12. XRD patterns of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380 °C, (c) 580 °C and (d) 780 °C	58
Fig. 4.13. TGA curves of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 780 °C, (c) 580 °C and (d) 380 °C	59
Fig. 4.14. FT-IR spectrum of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380 °C, (c) 580 °C and (d) 780 °C	60
Fig. 4.15. Effect of carbonization temperature on removal behavior phosphorus according to the time	61
Fig. 4.16. The curves of (a) Freundlich isotherm model; (b) Langmuir isotherm model on C+exfoliated vermiculite according to carbonization temperatures	64
Fig. 4.17. Reducing patterns of phosphorus with increasing initial concentration on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C	65
Fig. 4.18. The curves of (a) the pseudo-first-order kinetic model; (b) the pseudo-second-order kinetic model of different initial concentration on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C	67
Fig. 4.19. Reducing patterns of phosphorus with increasing dosage on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C	68
Fig. 4.20. The curves of (a) the pseudo-first-order kinetic model; (b) the pseudo-second-order kinetic model of different dosage on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C	70

List of Table

Table 2.1	Classes of phosphorus-containing compounds in aquatic system	7
Table 2.2	Representative heterogeneous and complexation equilibria of phosphates (at 25°C)	8
Table 2.3	Characteristics of physical and chemical adsorption	14
Table 2.4	Representative physical properties of commercial adsorbents	29
Table 2.5	Chemical compositions of exfoliated vermiculite	32
Table 2.6	Physical characteristics of exfoliated vermiculite	32
Table 4.1.	Chemical composition of Al+ exfoliated vermiculite	45
Table 4.2.	Isotherm constants for adsorption of phosphorus on Al+ exfoliated vermiculite	49
Table 4.3.	The pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different initial concentration on Al+ exfoliated vermiculite	52
Table 4.4.	Surface area measurement data of C+ Exfoliated Vermiculite at different carbonization temperatures	54
Table. 4.5	Isotherm constants for adsorption of phosphorus on C+ exfoliated vermiculite according to carbonization temperatures	62
Table 4.6	The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different initial concentration on C+ exfoliated vermiculite heated to 380°C	66
Table 4.7.	The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different dosage on C+ exfoliated vermiculite heated to 380°C	69

The Study of Adsorbent Development Coated with Glycerol, Iron and Aluminum Using the Exfoliated Vermiculite as a Floatable Device for Removal Phosphorus in the Small Lake

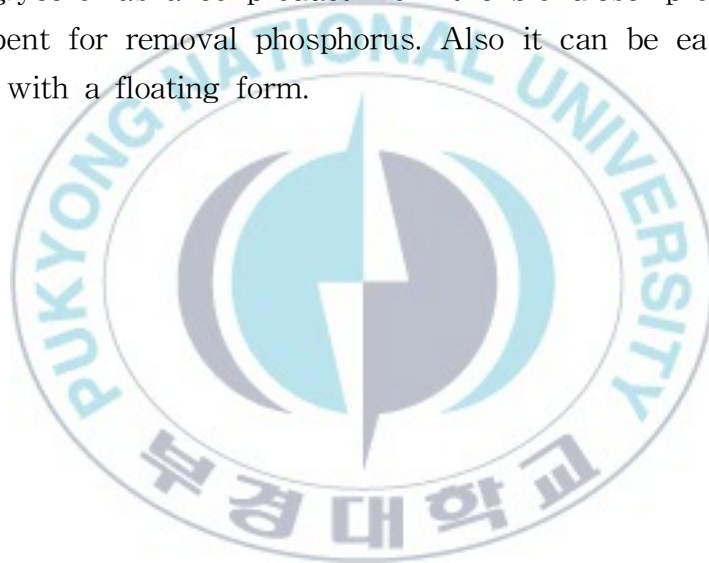
Ja-Hyun Kim

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

ABSTRACT

This study performed to make adsorbent for removal of phosphorous. We used the vermiculite as low-cost adsorbent. It can be expanded by several times in volume when heated rapidly and float on the water surface. Phosphorous is adsorbed on the surface of metallic oxide and has strong affinity for mineral surface. So we coated with Al and Fe oxide on the exfoliated vermiculite surface and heated after coating with glycerol and H_2SO_4 to produce porous carbon. Samples was characterized by instrument analyses and phenomena of phosphorous adsorption were tested using batch kinetic and adsorption tests. In batch test, raw exfoliated vermiculite did not remove phosphorus and Al+exfoliated vermiculite(43.38 %) better adsorbed than Fe+exfoliated vermiculite(4.41 %). In EDS and XRD analyses, Al constant was increased from 6.16 % to 10.21 % and presented an intense peak at 45.58° because of existence of Al. In the Langmuir isotherm models, the maximum sorption capacity(Q_m) was 0.537 mg/g. In condition of different initial phosphorus concentration, it was well described by the pseudo second-order model. When initial concentration was increased from 5.3 to 40.8 mg/L, the adsorption capacity(q_e) was increased from 0.035 to 0.377 mg/g. In EDS anaysis, C content of raw exfoliated vermiculite was near zero but C+exfoliated vermiculite was 62.2 %(380 $^\circ\text{C}$), 53.8 %(580 $^\circ\text{C}$), and 38.1 %(780 $^\circ\text{C}$), indicating the formation of a porous carbon layer on the surface. In

TGA, weight loss between 450 and 620 °C was caused by carbon oxidation and C+exfoliated vermiculite heated at 380 °C had the highest weight loss. In the batch test of C+exfoliated vermiculite, the higher the carbon content of adsorbent surface, the greater the adsorption capacity for phosphorous. In the isotherm models, maximum sorption capacity(Q_m) was 0.708(380 °C), 0.486(580 °C) and 0.183 mg/g(780 °C) so, C+exfoliated vermiculite heated at 380 °C was the most efficient adsorbent. In condition of different initial P concentration and dosage of adsorbent, C+exfoliated vermiculite heated at 380 °C was well described by the pseudo second-order model. The adsorption capacity(q_e) was 0.069, 0.113, 0.115, and 0.146 mg/g at initial concentrations of 5.2, 10.6, 15.4, and 20.4 mg/L, respectively. When dosage was increased from 1 g(25 g/L) to 4 g(100 g/L), q_e decreased from 0.122 to 0.104 mg/g. In the respect of the economic and environment, using exfoliated vermiculite as low-cost natural minerals and glycerol as a co-product from the bio-diesel process is good to produce adsorbent for removal phosphorus. Also it can be easily removed in the small lake with a floating form.



I. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

최근 인간의 생활 및 산업 활동에 의하여 과도한 유기물 및 무기 영양염류와 유독한 중금속 및 유해화학물질의 유입으로 인하여 수질오염현상이 심각하게 대두되고 있다. 특히, 국내 용수원의 상당 부분을 차지하고 있는 호소수와 하천은 인, 질소 등의 영양염류가 유입됨에 따라 부영양화가 심화되어 하천 및 호소수의 자정능력이 급격히 저하되고 있는 실정이다(배헌균, 2010).

부영양화는 인이 수계에 1 mg/L이상 유입하게 되면 발생하며 식물성 플랑크톤이나 조류의 이상 번식을 촉진하여 용존 산소량을 감소시키며, 물고기를 사멸시키고, 탁도를 증가시킨다. 또한 식물성 플랑크톤이나 조류가 사멸하여 하천의 수질을 악화시키게 된다. 더불어 폐수 속 영양분의 존재는 *Pfisteria*의 해로운 미생물의 활동을 활발하게 하고 유독화합물의 일종인 미소시스틴과 같은 유독한 수생동물의 환경독소 생산을 가속화시키며 인간에게 간세포 암종을 일으킬 수 있다(배헌균, 2010; Yang et al., 2013; Rout et al., 2014).

따라서 호소수의 수질관리를 위해 부영양화의 제한인자인 질소와 인의 제어가 필수적이라고 보고 있다. 영양물질인 질소와 인은 수중조류의 성장을 가속화하는 역할을 하며 그중 인은 수계에 공급되는 경로가 다양한 질소에 비하여 유입 절대량이 상대적으로 적고 배출처가 제한적이기 때문에 수처리에 있어서 효과적으로 조류성장을 제한하는 인자로 알려져 있다

(김진형 등, 2008; 조경철 등, 2012).

인은 수중에서 대부분 인산염($\text{PO}_4\text{-P}$)의 형태로 존재하는데 현재 공공 수역으로부터 인을 제거하기 위한 방법으로 물리적, 화학적, 생물학적 제거 기술들이 다양하게 개발되어 왔다. 일반적으로 생물학적인 처리방법은 저비용으로 높은 제거효율을 얻을 수 있지만 미생물이 환경의 조건에 크게 영향을 받기 때문에 지속적이고 안정적인 인을 제거하는 것은 어렵다. 반면, 침전 등의 물리화학적인 인 제거 방법은 안정적이고 운전조작이 상대적으로 간편하지만 응집제를 이용하여 침전할 경우 발생하는 화학 슬러지가 많으며 처리 처분이 힘들다. 또한 응집제를 구입하는데 비용이 상승하는 단점을 지니고 있다(이용환 & 임수빈, 2011).

흡착은 생물학적, 물리화학적 인 제거 방법에 비해 운용이 간단하며 비용 효율이 높다. 또한 높은 제거효율과 다양한 수질에 적용가능 하므로 가장 효과적인 기술로 여겨지며 많은 흡착제가 개발되었다(Wen et al., 2014; Shi et al., 2011). 최근에는 여러 공정에서 발생하는 산업부산물, 폐기물과 천연광물 등을 이용하여 다양한 저비용의 흡착제에 관한 연구에 관심이 상당하여 고령석과 몬모릴로나이트(Kafkafi et al., 1988), slag(Sakadevan & Bavor, 1998), 적니(Akay et al., 1998; Mohanty et al., 2004), 명반석(Mahmut, 2003), 감람석(이용환 & 임수빈, 2011)등 을 이용하여 흡착제 개발을 위해 연구되어졌다.

그러나 낮은 흡착 용량과 흡착속도 때문에 실제로 사용되기에는 어려움이 있어(shi et al., 2011) 흡착 능력을 높이기 위해 란탄-제올라이트 복합체(Peak et al., 2010), 란탄늄-황토 복합체(신관우 등, 2011), 철 산화물을 코팅한 활성탄(shi et al., 2011), 알루미늄과 철 산화물을 코팅한 키토산 단량체(Sousa et al., 2012), 알루미늄과 철 산화물을 코팅한 발포점토골재(Yaghi & Hartikainen, 2013), 망간을 코팅한 질석(Sari & Tüzen, 2013)

등 알루미늄, 철 또는 망간 산화물 등을 이용하여 흡착제를 개발하였다.

또한 흡착제의 비표면적을 높이기 위해 활성탄을 제조하는데 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH, NaOH, $ZnCl_2$ 와 H_3PO_4 를 이용한 리그닌(Hayashi et al., 2000), 글리세롤과 H_2SO_4 를 이용한 질석(Medeiros et al., 2009), 고온 처리된 활성알루미나(박성직 등, 2010), K_2CO_3 와 KOH를 이용한 포도씨(Okman et al., 2014) 등 여러 방법들이 점토광물이나 폐기물에 적용되어 연구되었다.

이에 본 연구에서는 부유체로서 천연광물인 발포된 질석과 흡착 능력 향상을 위한 재료로써 알루미늄, 철 산화물과 글리세롤, 황산을 이용하여 인 흡착제를 제조하기 위해 연구하였으며 흡착제의 특성을 분석하기 위해 비표면적, SEM-EDS, XRD, XRF, TGA, FTIR 분석을 실시하였다. 또한 등온흡착실험을 통해 인 흡착능을 알아보았으며 초기 인 농도 및 흡착제 주입량의 변화에 따른 인 제거양상을 흡착속도모델에 적용하여 살펴보았다.

1.2 연구 내용

본 연구에서는 호소수의 인 제거를 통한 부영양화 방지를 위해 천연광물인 질석을 이용하여 흡착제를 제조하였으며 제조된 흡착제를 이용하여 인 흡착 특성에 대해 연구하였다. 금속 산화물 표면에 대한 인의 친화성을 이용하여 알루미늄 산화물과 철 산화물을 발포질석에 코팅하여 Al+발포질석과 Fe+발포질석을 제조하였다. 또한 다공성 탄소층을 형성하기 위해 글리세롤과 황산을 이용하여 가열온도를 380~780 °C로 다르게 하여 C+발포질석을 제조하여 비교 분석하였다. 흡착제의 특성은 BET 법을 통해 비표면적을 알아보았으며 주사전자현미경(SEM)과 X선 분광분석

(EDS)를 통해 흡착제의 표면 형태와 미세 표면의 구성 원소를 알아보았다. 흡착제의 결정성 물질의 종류와 양을 분석하기 위해 X선 회절분석(XRD)을 실시하였으며 X선 형광분석(XRF)을 통해 원소의 정성, 정량 분석을 하여 산화물 형태로 나타내었다. 또한 열중량분석(TGA)을 통해 열에 의한 시료의 물리화학적 특성 변화를 온도에 따라 흡착제의 중량 변화로 나타내었으며 푸리에 적외선 분광분석(FTIR)을 통해 화합물의 분자 구조와 분자 결합에 관한 정보를 얻었다.

Raw 발포질석, Al+발포질석과 Fe+발포질석의 인 제거 정도를 비교하였으며 가열온도별 C+발포질석의 인 제거 양상도 살펴보았다. 또한 등온 흡착실험을 통해 얻은 결과를 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 제조한 흡착제의 인 흡착능을 평가하였으며 초기 인 농도 변화 및 흡착제 주입량의 변화에 따른 결과를 속도론적으로 알아보기 위해 유사 1차 동력학적 모델과 유사 2차 동력학적 모델에 적용하였다.

II. 문헌 고찰

2.1 인의 분류 및 존재형태

인(phosphorus)은 생물체의 구성 성분 중 중요한 영양물질로 DNA(Deoxyribo Nucleic Acid), RNA(Ribouncleic Acid)와 같은 유전 물질의 구성 요소이며, 세포 내 핵산과 세포 막 중의 인 지질 또는 카르복시화 효소, FAD(Flavin Adenine Dinucleotide), NAD(Nicotinamide Adenine Dinucleotide) 등의 구성 성분으로 작용한다. 또한 인은 세포 내의 저장 에너지인 ADP(AdenosineDiphosphate), ATP(Adenosine Triphosphate) 등 에너지 대사에도 직접 관여하는 성분이다(김진한 & 전세진, 2011; Rout et al., 2014). 이처럼 생물체에 필수적인 인이지만 호수, 해안지역, 저수지 등 수계에 과량으로 유입되면 환경적인 피해를 끼치게 된다(Yang et al. 2013).

환경적으로 인은 토양, 퇴적암, 물에 주로 존재하며 질소, 산소와 달리 가스 상태로 존재하지 않으며 다른 원소와는 다르게 존재하고 있는 형태가 크게 바뀌지 않고 단순한 화학적 전환 과정을 거친다(박철휘 등, 2006).

수중의 인은 여러 형태로 존재하는데 물리적, 화학적으로 나눌 수 있다. 먼저 물리적으로는 용해성 인과 입자성 인으로 나눌 수 있는데 입자성 인은 플랑크톤, 침적물 및 입자에 흡착된 인 등이며, 용해성 상태의 인은 무기성 인(Inorganic phosphorus)과 유기체로부터 배설된 형태의 유기성 인(Organic phosphorus)이 있다. 화학적으로는 정인산(orthophosphate), 다

중인산(polyphosphates), 그리고 유기인산(organic phosphate)등으로 나눌 수 있으며 그 중 정인산은 미생물에 의해 쉽게 동화되나 다중 인산 및 유기 인산은 미생물에 의해 정인산으로 가수분해 된 후 섭취된다(김진한 & 전세진, 2011).

일반적으로 하수 내에 존재하는 총인 중 30 %는 유기인 형태이고, 70 %는 무기인의 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있으며 무기인은 pH에 따라 여러 가지 인산염의 형태로 존재한다. Fig. 2.1에서 pH에 따른 인산염의 존재 형태를 알아보았으며 일반적인 인 화합물의 분류는 Table 2.1에 나타내었다.

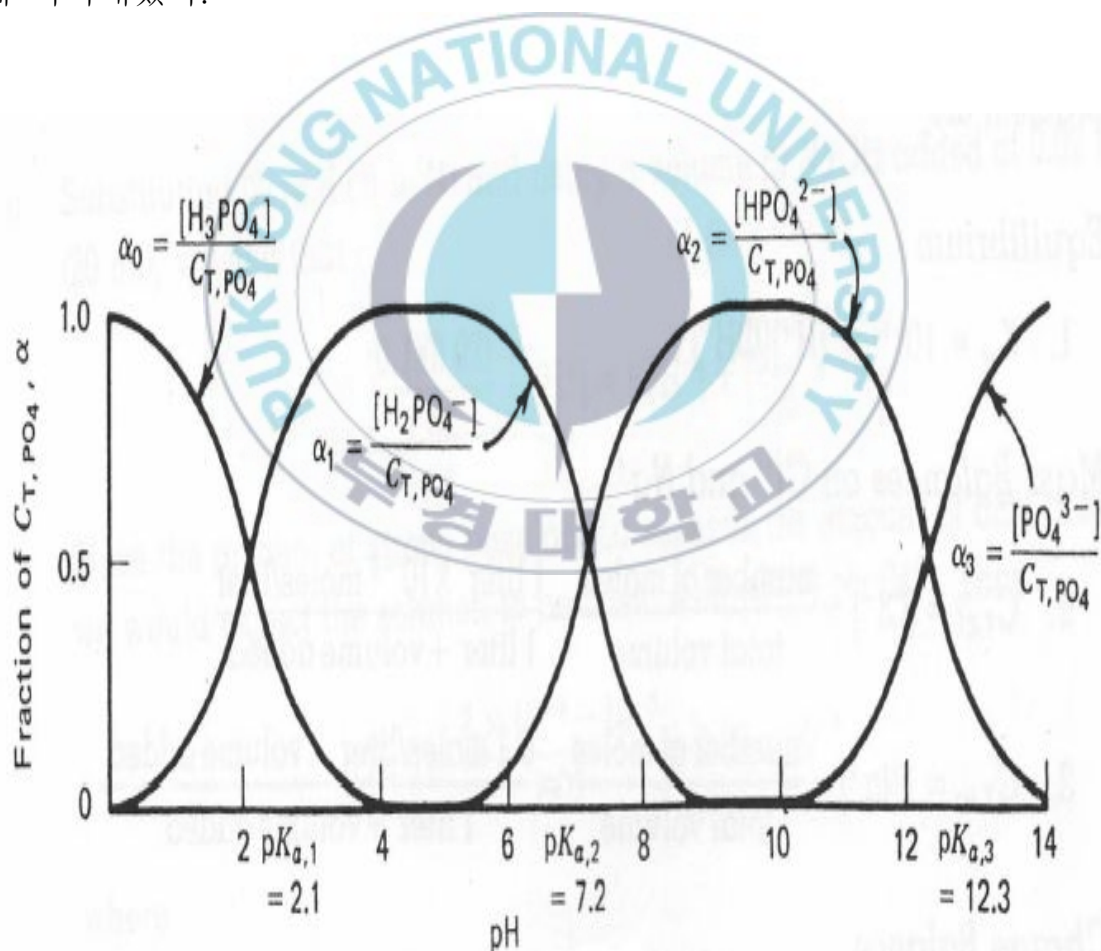


Fig. 2.4. Distribution diagram for H_3PO_4 at 25°C (Snoeyink & Jenkins, 1980)

Table 2.1 Classes of phosphorus-containing compounds in aquatic system
(Snoeyink & Jenkins, 1980)

Group	Species	Ionization constant(25 °C)
Orthophosphate	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4^-$	$\text{pK}_{a,1} = 2.1$
	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pK}_{a,2} = 7.2$
	HPO_4^{2-} complexes	$\text{pK}_{a,3} = 12.3$
Polyphosphate	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	$\text{pK}_{a,1} = 1.52$
	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{pK}_{a,2} = 2.4$
	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{pK}_{a,3} = 6.6$
	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ complexes	$\text{pK}_{a,4} = 9.3$
	$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$	$\text{pK}_{a,3} = 2.3$
	$\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$	$\text{pK}_{a,4} = 6.5$
	$\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}, \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{pK}_{a,5} = 9.2$
	$\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ complexes	–
Metaphosphate	$\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}, \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{pK}_{a,3} = 2.1$
Organic phosphate	Very many types including phospholipids, sugar phosphates, nucleotides, phosphoamides, etc.	

2.2 인산염의 반응기작

인산염의 반응시스템은 착물 생성과 산-염기 평형을 모두 고려해야 하므로 매우 복잡하다. 각종 금속이온과 인의 반응은 낮은 pH에서 Fe^{3+} 및 Al^{3+} 이온과 결합하여 녹기 어려운 화합물을 형성하며 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 이온과 결합하여 용해성 화합물을 형성하지만 높은 pH에서는 Ca^{2+} 이온과 결합하여 불용성 화합물을 형성한다(이강락, 2000). 인산염 화합물 중 일부 인산염의 용해 평형상수와 착화평형상수를 Table 2.2에 나타내었다.

Table 2.2 Representative heterogeneous and complexation equilibria of phosphates (at 25°C) (Snoeyink & Jenkins, 1980)

Heterogeneous Equilibria		pK _{so}
Calcium hydrogen phosphate	$\text{CaHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+6.66
Calcium dihydrogen phosphate	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	+1.14
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	+55.9
Ferric phosphate	$\text{FePO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	+21.9
Aluminum phosphate	$\text{AlPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	+21.0
Complexation Equilibria		pK
With orthophosphate	$\text{NaHPO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	+0.6
	$\text{MgHPO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+2.5
	$\text{CaHPO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+2.2
	$\text{MnHPO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+2.6
	$\text{FeHPO}_4^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+9.75
	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-5.6
With pyrophosphate	$\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+5.6
	$\text{CaHP}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	+2.0
	$\text{Fe}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	+22
With tripolyphosphate	$\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	+8.1

2.3 인의 제거 방법

2.3.1 생물학적 인 제거

하·폐수 처리공정 중 역사가 깊은 생물학적 처리방법은 재래식 활성슬러지(activated sludge)와 main stream에서 인 제거가 주로 이루어지는 A/O 공정, side stream에서 인 제거가 주로 이루어지는 PhoStrip 공정, 연속 회분식 반응식인 SBR(Sequencing Batch Reactor)공정 등이 있다. 이러한 방법 들은 미생물들이 유기물을 분해하는 동시에 폐수로부터 인을 양론적으로 섭취, 증식하여 슬러지를 폐기함으로써 일부의 인을 제거하는 방법이다. (김진한 & 전세진, 2011).

생물학적 인 제거 메커니즘을 Fig. 2.2에 나타내었다. 인의 생물학적 제거기술의 기본원리는 polyphosphate accumulation organism(PAOs)라고 불리는 인 제거 박테리아가 혐기성, 호기성 조건에 교대로 노출시켜 과잉의 인을 섭취하도록 하는 것이다(이은실 & 최창식, 2011). 혐기성 조건에서 인 제거 미생물은 아세트산과 같은 휘발성 지방산(VFAs)을 섭취한 후 휘발성 지방산을 세포내의 유기성 저장 물질인 PHB (Poly- β -hydroxybutyrate)로 전환하여 저장한다. 이때, ATP로부터 유리된 정인산염(ortho-P)을 세포 밖으로 방출시키며 이러한 과정은 세포 내에 축적되어 있는 ATP가 분해될 때 발생하는 에너지를 이용한다. 그러나 혐기성 조건에서 호기성으로 전환되면 혐기성 조건에서 방출한 양보다 더 많은 양의 인을 섭취하여 전체적으로 80~90 % 인 제거가 이루어지게 된다. 이때, 인 제거 미생물은 세포내에 저장하였던 PHB를 분해할 때 발생하는 에너지로 ATP를 합성한다(Mulkerrins et al. 2004; 김진한 & 전세진, 2011).

생물학적인 인 제거에 영향을 주는 인자로는 온도, pH, 혐기조에서의 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 용존산소량(DO), SRT(Solid retention time), 혐기 및 호기조의 HRT(Hydraulic retention time)이 있다. 일반적으로 pH는 6.5 ~8.0의 범위가 적정한 것으로 알려져 있으며 DO농도는 혐기조에서는 0.0 ~0.2 mg/L, 호기조에서는 3.0~4.0 mg/L로 유지하여야 한다고 하였다(김희정 등, 2012).

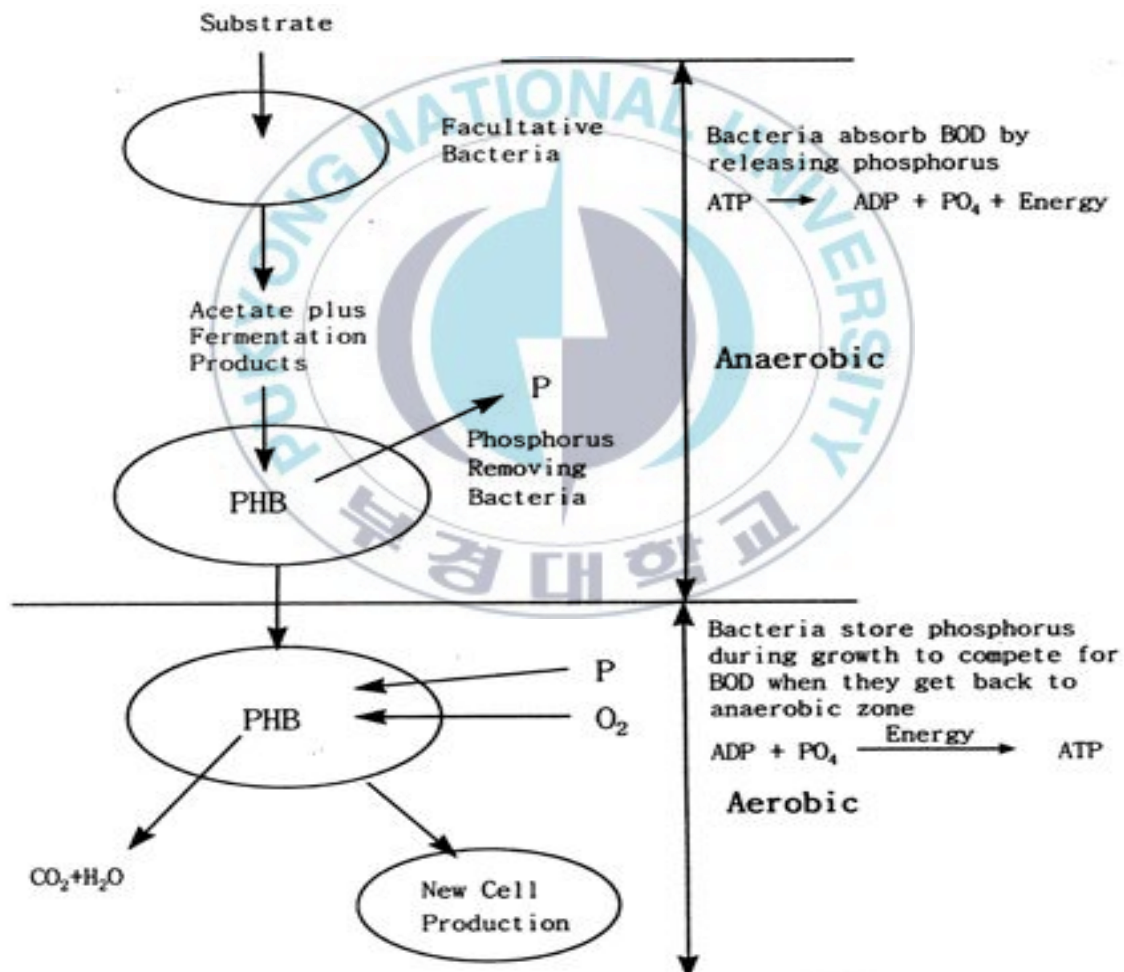


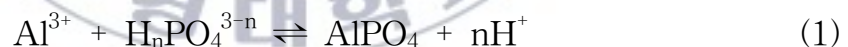
Fig. 5.2. Mechanisms of biological phosphorus removal (김진한 & 전세진, 2011)

2.3.2 물리화학적 인 제거

화학적 침전은 본질적으로 물리화학적인 공정으로 2가나 3가의 금속염을 첨가하여 불용성의 금속 인삼염으로 침전시킨다(Morse et al. 1998). 금속이온과 인의 화합물 형성은 용해도가 낮기 때문에 쉽게 침전하며 이 용해도는 pH에 민감하여 인이 어떤 형태로 존재하는지에 따라 제거율과 적정 pH 범위가 달라진다(강성출, 2013). 가장 많이 이용되는 금속이온은 알루미늄염, 철염 등이 있으며 인산칼슘으로 침전시키기 위해 석회도 사용된다(Thistleton et al., 2002)

(1) 알루미늄을 이용한 응집 침전

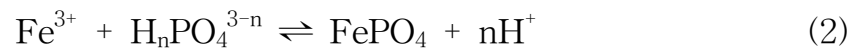
수중의 인산은 AlPO_4 로 응집 침전되며, 1 mg-P에 대하여 0.87 mg-Al이 소요된다. 주로 사용되는 알루미늄 응집제는 $\text{Alum}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 과 알루미늄산나트륨 $[\text{NaAlO}_2]$ 이다. 알루미늄에 의한 인 침전의 기본 반응식은 다음 식(1)과 같다(Tchobanoglous, 2004).



(2) 철을 이용한 응집 침전

수중에 존재하는 인산은 철염(Fe^{2+} , Fe^{3+})에 의해 FePO_4 로 침전 제거된다. 양론적으로 1 mg-P에 대하여 1.8 mg의 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 가 필요하며 최적의 pH 범위는 4.5~5.0이지만 충분한 인 제거를 위해서는 더 높은 pH가 요구된다(Thistleton et al., 2002; 김진한 & 전세진, 2011). 시판되는 철염으로는 황산제일철 $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 및 황산제이철 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,

염화제일철[FeCl₂ · 6H₂O] 및 염화제이철 [FeCl₃ · 6H₂O] 등이 있다(김진한 & 전세진, 2011). 철을 이용한 인 침전의 기본 반응식은 다음 식 (2)와 같다(Tchobanoglous, 2004).



(3) 칼슘에 이용한 응집 침전

수중의 인 처리를 위해 일반적으로 많이 사용되는 칼슘의 형태는 석회 [Ca(OH)₂]이다. 석회를 첨가하면 먼저 수중의 CO₂, NH₄⁺, HCO₃⁻ 등과 반응이 일어나는데, 칼슘을 이용한 반응식은 식 (3)과 같다(Tchobanoglous, 2004; 김진한 & 전세진, 2011). 석회를 이용한 침전을 위한 효과적인 pH의 값은 9.0이고 PO₄³⁻에 대한 Ca²⁺의 최소 비는 1.49이다. 하지만 용액 속에 탄산염이나 마그네슘과 같은 이온이 포함되어 있으면 인산칼슘의 침전에 영향을 끼친다(Grzmil & Wronkowski, 2006). 또한 처리 과정 중 많은 양의 슬러지가 발생하게 되어 실제적으로 석회에 의한 인의 응집 처리 방법은 많은 제약이 따른다.



2.4 흡착(Adsorption)

2.4.1 흡착의 원리

흡착(adsorption)은 어느 상(phase)에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면에 응축되거나 농축되는 과정으로 공기나 물의 정화시키기 위해 흔히 이용하고 있는 방법은 흡착제를 이용하여 공기나 물속에 들어 있는 오염물질을 흡착시키는 것이다. 이때, 농축된 물질을 피흡착질(adsorbate)이라 하며 흡착을 하는 고체를 흡착제(adsorbent)라고 한다(Sawyer et al., 2005). 일반적으로 흡착의 형태는 물리흡착, 화학흡착, 교환흡착의 세 가지 형태로 나뉘며 현저한 차이가 존재하지만 주어진 흡착 현상이 어느 종류에 속하는지 결정하는 것은 어려움이 따른다(Sawyer et al., 2005).

물리흡착(Physical adsorption)은 가역반응으로 분자 사이의 약한 인력 또는 van der Waals 힘의 작용에 의해 일어나며 분자는 고체 표면의 특정부위에 흡착되는 것이 아니라 전체 표면을 자유롭게 이동한다. 또한 피흡착질은 흡착제의 표면에 농축되어 여러 개의 겹쳐진 층을 형성한다.

화학흡착(Chemical adsorption)은 물리흡착보다 covalent나 shortrange electrostatic bond가 같은 더 강한 힘에 의한 것이다. 피흡착질은 흡착제 표면에 한 분자 두께의 층을 형성하며 이동이 자유롭지 못하며 낮은 온도에서의 화학흡착은 물리흡착과는 반대로 거의 비가역적이다. 또한 화학흡착은 새로운 화학종을 생성하기 때문에 일반적으로 적외선 분광법(infrared spectrometry)의 진동스펙트럼(vibration spectrum)을 통해 확인이 가능하다(임평, 2005).

교환흡착(exchange adsorption)은 피흡착질과 흡착제 표면 사이에 전기

적 인력이 작용하여 흡착되는 현상으로 이온교환이 대표적이다. 물질의 이온이 표면 위의 반대 전하 부위로 정전기적 인력에 의해 끌려가서 표면에 농축된다. 일반적으로 큰 전하를 가진 이온이 작은 전하를 가진 이온보다 반대 전하의 부위로 더 세게 끌리며 이온의 크기가 작을수록 더욱 세게 끌린다.

물리적 흡착과 화학적 흡착이 차이점은 Table 2.3.에 나타내었다.

Table 2.3 Characteristics of physical and chemical adsorption (McBride, 1994)

Property	Physical adsorption	Chemical adsorption
Heat of adsorption	< 10 kcal/mole	> 20 kcal/mole
Temperature range of adsorption	Only below boiling point of adsorbate	Both low and high temperature
Slope of adsorption Isotherm	Greater at higher adsorbate concentration	Less at higher adsorbate concentration
Dependence on properties of adsorbent	Relatively little	Great
Dependence on properties of adsorbate	Great	Great
Activation energy for adsorption	Low or none	May be high
Number of layers of adsorbed molecules	Multiple (at most)	Single (at most)

일반적으로 다공성 흡착제의 흡착은 Fig. 2.3과 같은 네 단계를 거쳐 일어난다. 여기서, C_i 와 q_i 는 각각 유체 입자 접촉계면에서의 유체농도 및 흡착량이며 이들은 서로 평형상태가 유지된다. 또한 q' 는 세공 내 국소 흡착량이다. 먼저, (1)는 Bulk 용액의 이동(Bulk Solution Transport)으로 주로 이류(Advection) 및 분산에 의해 이루어지며 피흡착질 분자가 용액 중에서 흡착제 주변에 형성된 Film 표면에 도달하는 단계이며, (2)는 막 확산 이동(Film Diffusion Transport)으로 Film 표면에서 피흡착질 분자가 분산에 의해 Film을 통과하여 흡착제 표면까지 이동하는 액체 경막 내 확산단계이다. (3)는 공극이동(Pore Transport)으로 흡착제 표면으로부터 공극을 통한 분자의 확산 조합에 의해 이루어지거나 흡착제의 표면을 따라 확산되며, (4)는 흡착(Adsorption)으로 흡착이 가능한 지점에서 피흡착질과 반응하여 부착에 의해 이루어진다(민병연, 2007; 최동환, 2012).

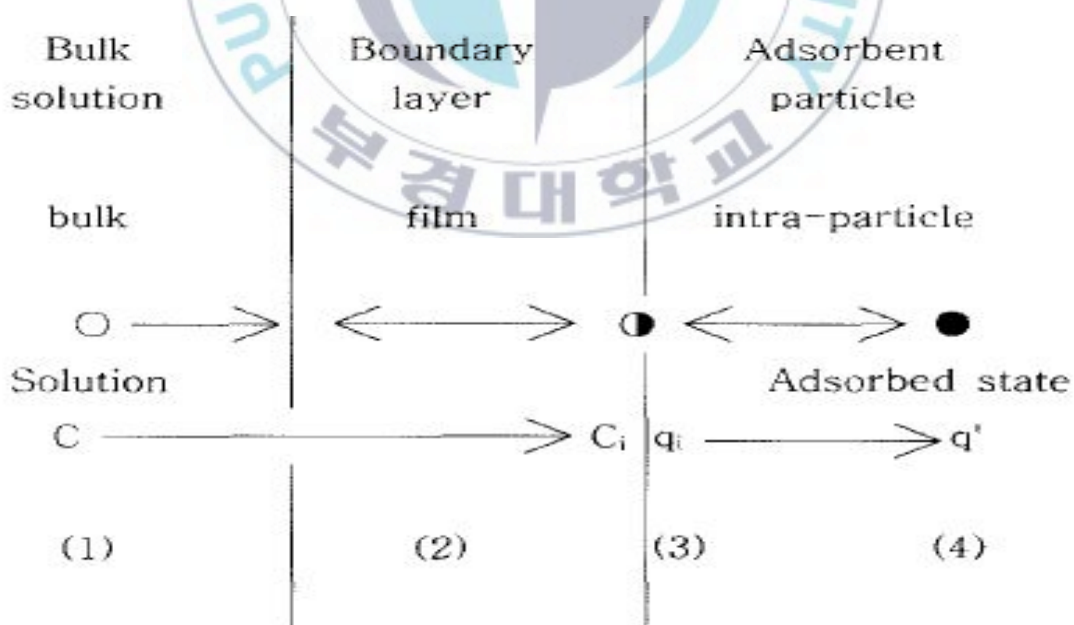


Fig. 2.3. Mass transport steps of adsorption into porous adsorbent (Reynolds, 1977)

2.4.2. 흡착 이론

1) 단분자층 흡착설

고체표면에는 분자나 원자를 흡착하는 자리(site)가 있고 그 자리가 균일하게 배열되어 있으며 가득 차면 더 이상의 흡착은 일어나지 않는다는 것으로, 각 자리(site)는 한 분자밖에 흡착할 수 없다는 생각을 기초로 하여 Langmuir가 제안하였다. 한 분자 층 이상의 흡착이 일어나지 않기 때문에 이 이론을 단분자층 흡착설이라고 하며 평형 상태에서는 탈착한 분자수와 흡착된 분자의 수는 동일하다는 가정 하에서 다음의 식을 유도하였다(임평, 2005).

(i) 단위 시간당 흡착 분자수(V)는 상대방에 있는 흡착자리(site)에 충돌한 분자 수에 비례한다.

$$V = kP(N_S - N_A) \quad (4)$$

여기서, P 는 가스압, N_S 는 흡착자리의 총 수, N_A 는 흡착된 분자 수를 말한다.

(ii) 단위 시간당 탈착 분자수(V')는 흡착 분자수에 비례한다.

$$V' = k'N_A \quad (5)$$

(iii) 평형상태에서는 흡착 분자수(V)와 탈착 분자수(V')는 같다.

$$V = V' \quad (6)$$

(iv) 식 (4)과 식 (5)을 식 (6)에 대입하여 정리하면

$$N_A = \frac{N_S (k/k') P}{1 + (k/k') P} \quad (7)$$

여기서, 흡착자리의 총수인 N_S 를 b 로, k/k' 를 a 로 치환하면 Langmuir식인 식 (8)이 된다.

$$q = \frac{abP}{1 + ap} \quad (8)$$

여기서, b 는 흡착자리의 총수인 N_S 에 해당하며 최대 흡착량을 의미하고 a 는 k/k' 에 해당하며 평형상수를 의미한다.

2) 다분자층 흡착설

다분자층 흡착설(BET 이론)은 Brunauer, Emmett 및 Teller에 의해 분자가 무한으로 중첩하여 흡착이 가능하며, 각 층에서는 Langmuir이론이 성립한다는 가정 하에서 흡착 메커니즘을 제 2층 이상으로 확장하여 제안된 이론이다. 이 때, 제 i 층의 흡착 분자 수는 N_i 이며, 흡착자리의 수는 $i-1$ 층의 흡착분자수인 N_{Si-1} 로 하여 제 i 층의 흡착되는 속도와 탈착되는 속도가 같다고 가정하였다(임평, 2005).

$$a_i P = \frac{N_{Si}}{N_{Si-1}} \quad (9)$$

여기서, $a_i = k_i/k_i'$ 이다. 반면, 표면 흡착점의 총수를 N_S 라고 하여 식

(10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_s = \sum_{i=0}^{\infty} N_{Si} \quad (10)$$

또한, 전 흡착분자수 N_A 는 식 (11)과 같이 나타내었다.

$$N_A = \sum_{i=0}^{\infty} i N_{Si} \quad (11)$$

BET식의 상수인 c 를 나타내기 위해 아래와 같이 놓는다.

$$\begin{aligned} a_L &= a_{L0} e^{E_L/RT} \quad i \geq 2 \\ a_1 &= a_{10} e^{E_1/RT} \equiv c a_L \end{aligned} \quad (12)$$

그 다음으로,

$$N_{Si} = N_{Si-1} (a_L P) = c N_{S0} (a_L P)^i \quad (13)$$

$$N_A = \sum_{i=0}^{\infty} i N_{Si} = c N_{S0} \sum_{i=0}^{\infty} i (a_L P)^i \quad (14)$$

위의 식 (13)과 식 (14)과 같이 나타낸 후 $a_L P \equiv x$ 로 놓으면 식 (15)과 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_S = N_{S_0} + \sum_{i=0}^{\infty} N_{S_i} = N_{S_0} + cN_{S_0} \sum_{i=0}^{\infty} x^i = N_{S_0} (1 + c \frac{x}{1-x}) \quad (15)$$

$$N_A = \sum_{i=0}^{\infty} i x^i = N_{S_0} c x \left(\frac{d \sum_{i=0}^{\infty} x^i}{dx} \right) = N_{S_0} c \frac{x}{(1-x)^2} \quad (16)$$

위의 두 식으로부터 N_{S_0} 를 소거하면

$$N_A = N_S \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (17)$$

N_A 를 흡착량 q , N_S 를 단분자층 최대흡착량 v_m 으로 정리하면, BET식은 식 (18)과 같이 표현된다.

$$v = \frac{v_m cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (18)$$

3) Frenkel 흡착포텐셜

평활한 고체 표면 위에 두께가 L 인 응축액의 층이 있으며, 그 위에 분자들이 응축되어 간다고 Frenkel은 가정하였다. Van der Waals 힘에 의해 응축되는 분자는 응축액의 층을 형성하고 있는 분자와 고체로부터 인력을 받으며 이 힘에 의한 각 분자간의 인력 포텐셜 에너지(attractive force potential energy)는 거리의 6승에 반비례한다. 그러나 응축액 층의 분자가 고체 표면상의 두께(L)에 받는 전 인력 포텐셜 에너지는 L^{-3} 에

비례한다.

포화증기압 P_o 와 평형에 있는 1몰의 액체를 압력 P 와 평형상태에 있고, 두께 L 인 액체 막 위로 이동할 수 있다고 한다면 이동하는데 필요한 열역학적 일은 인력 포텐셜 에너지와 같아 식 (19)과 같이 나타낼 수 있다 (임평, 2005).

$$RT \ln \frac{P}{P_o} = - \frac{A'}{A^3} \quad (19)$$

평활한 고체 표면 위의 두께 L 인 액체 막의 흡착량 q 는 L 에 비례하므로

$$\ln x = - \frac{A}{v^3} \quad (20)$$

이 된다. 여기서 $x = \frac{P}{P_o}$ 이다.

2.4.3 흡착등온식

흡착등온식은 피흡착질 용액에서의 농도(질량/부피)와 수착농도(피흡착질의 질량/흡착제의 질량) 사이의 평형관계를 정량적으로 표현한 식이다. 가장 널리 사용되는 등온 흡착식은 선형(Linear), Freundlich, Langmuir, BET가 있다(Sawyer et al., 2005).

(1) Linear 흡착등온식

Linear 흡착등온식은 모든 흡착제의 자리가 피흡착질에 대하여 동일한 친화도를 가진다는 내용을 도입하여 유도된 식이다. (Sawyer et al., 2005).

$$q_e = K_p C_e \quad (21)$$

여기서, q_e = 단위흡착량(피흡착질의 질량/흡착제의 질량, mg/g)

C_e = 평형농도(mg/L)

K_p = 분배계수(L/g)

(2) Freundlich 흡착등온식

Freundlich 흡착 등온식은 Langmuir 흡착등온식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식으로 Freundlich에 의해 용액으로부터 물질의 흡착을 묘사하는데 가장 보편적인 흡착모델로 제안되었다(나춘기 등, 2011, Sawyer et al., 2005).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (22)$$

여기서, q_e = 단위흡착량(피흡착질의 질량/흡착제의 질량, mg/g)

C_e = 평형농도(mg/L)

K_f = 분배계수((mg/g)/(mg/L)^{1/n})

n = 흡착농도의 변화에 따른 피흡착질의 친화도의 변화 척도

이 때, n 이 1보다 큰 경우 흡착이 잘 일어난다고 할 수 있으며 n 이 1 이하인 물질은 난 흡착성이다(나춘기 등, 2011; Rout et al., 2014). 또한

K_f 과 n 의 값은 식 (23)과 같이 $\log q_e / \log C_e$ 을 그래프로 나타내어 구할 수 있다.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (23)$$

(3) Langmuir 흡착등온식

Langmuir 흡착등온식은 단일층 흡착을 설명하는데 이용되며 단일 피흡착제가 흡착제의 단일 자리(site)와 결합하며 흡착제의 모든 표면 지점이 흡수제에 대하여 같은 친화도를 가진다고 가정 하에 식 (24)로 나타냈다(Sawyer et al., 2005).

$$q_e = Q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (24)$$

여기서, q_e = 단위흡착량(피흡착질의 질량/흡착제의 질량, mg/g)

C_e = 평형농도(mg/L)

Q_m = 흡착제의 최대 피흡착질 수용능력(mg/g)

b = 흡착제의 피흡착질에 대한 친화도(L/mg)

이때, C_e 가 커질수록 흡착제의 지점은 포화되고 q_e 는 Q_m 에 접근하다. 또한 Q_m 과 b 의 값은 식 (25)과 같이 $(1/q_e)/(1/C_e)$ 을 그래프로 나타내어 직선 식의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \frac{1}{C_e} \quad (25)$$

(4) BET 흡착등온식

BET 흡착등온식은 Brunauer, Emmett, Teller가 다층흡착을 설명하기 위하여 Langmuir 흡착등온식을 확장한 것으로 여러 층의 피흡착질이 표면에 축적되어 Langmuir 흡착등온식이 각 층에 적용된다고 하였으며 식 (26)과 같이 나타내었다(Zelentsov et al., 2012)

$$a = \frac{a_m K_{BET} C_e C_s}{(C_s - C_e)[C_s + (K_{BET} - 1)C_e]} \quad (26)$$

여기서, a = 평형상태에서 흡착제 1g 당 흡착된 물질의 양

a_m = 흡착제의 최대 흡착량

C_e = 평형농도

C_s = 용액 속의 피흡착질에 대한 포화농도

K_{BET} = BET 상수

이 때, K_{BET} 는 흡착제 표면과 피흡착질 상호간의 에너지를 나타내며, C_e 가 C_s 보다 커지게 되면 용질은 용액으로부터 고체나 액체 상태로 침전되거나 응축되어 표면에 농축된다. 또한 C_s 와 K_{BET} 의 값은 식 (27)의 $C_e/[a(C_s - C_e)]$ 대 C_e/C_s 를 도시하여 얻은 직선의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{C_e}{a(C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m K_{BET}} + \frac{(K_{BET} - 1)}{a_m K_{BET}} \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (27)$$

2.4.4 흡착 속도 반응식

피흡착질이 흡착제에 흡착되는 속도는 흡착공정을 설계하기 위해 중요하다. 일반적으로 흡착은 처음에는 상당히 빠른 속도로 진행하지만 평형에 접근함에 따라 느려지게 된다. 평활한 표면을 지닌 금속이나 표면적이 10 m²/g 정도의 비다공성 흡착제의 경우 물리흡착의 속도는 빠르지만 화학흡착은 느리다. 반면, 다공성 흡착제로의 흡착은 세공으로 분자가 들어가는 것이 느리기 때문에 물리흡착이라도 느린 편으로 확산속도에 적용되는 속도식을 적용할 수 있다(임평, 2004).

(1) 유사 1차 동력학적 모델(the pseudo-first-order kinetic model)

유사 1차 동력학적 모델은 1898년 Lagergren에 의해 흡착제와 피흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었으며 식 (28)과 같이 나타내었다(나춘기 & 박현주, 2011; Yang et al., 2013).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (28)$$

여기서, q_e = 단위흡착량(피흡착질의 질량/흡착제의 질량, mg/g)

q_t = 반응시간 t 에서 흡착제 표면에서의 흡착량(mg/g)

k_1 = 유사 1차 반응 속도상수(1/min)

t = 시간(min)

이를 적분하여 식 (29)을 얻을 수 있으며 시간(t)을 가로축으로 하고 $\log(q_e - q_t)$ 를 세로축으로 하는 그래프를 통해 k_1 과 q_e 를 구할 수 있다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (29)$$

(2) 유사 2차 동력학적 모델(the pseudo-second-order kinetic model)

유사 2차 동력학적 모델은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며 식 (30)과 같이 표현되었다(나춘기 & 박현주, 2011; Yang et al., 2013).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (30)$$

여기서, q_e = 단위흡착량(피흡착질의 질량/흡착제의 질량, mg/g)

q_t = 반응시간 t에서 흡착제 표면에서의 흡착량(mg/g)

k_2 = 유사 2차 반응 속도상수(g/mg·min)

t = 시간(min)

이를 적분하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있으며 시간(t)를 가로축으로 하고 t/q_t 를 세로축으로 하는 그래프를 통해 k_2 와 q_e 를 구할 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (31)$$

2.5 흡착제(adsorbent)

2.5.1 일반적인 흡착제의 특징 및 비교

흡착제는 흡착장치의 중요한 구성성분으로 다공성 구조가 발달해 있다. 또한 흡착제가 갖추어야 할 가장 중요한 성질은 비표면적(surface to volume ratio)과 흡착물질에 대한 친화력(affinity)이며 비표면적과 친화력이 클수록 흡착효과는 커진다(임평, 2004).

출발원료 및 가공도에 따라 흡착제를 무기질 흡착제와 유기질 흡착제로 나눈다. 무기질 흡착제는 fly ash, 활성 보크사이트, 활성 알루미나, 천연 제올라이트, 활성 산화마그네슘 등 천연물로서 간단한 활성조작을 가한 것과 실리카겔, 활성 알루미나, 합성 제올라이트 등 천연물을 화학적 활성조작을 가한 합성품이 있다. 또한 유기질 흡착제는 출발원료에 비교적 간단한 활성처리를 가한 목탄 및 각종 탄화물, 골탄, 분자체 탄소 등이 있고 고도의 화학적 활성처리를 가한 것이 있다(임평, 2004). 일반적으로 상업화되어 사용되어 지는 무기질 흡착제는 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트와 유기질 흡착제는 활성탄이 있다(Yang, 2006). Tabel 2.4는 상업용으로 사용되고 있는 흡착제의 특성을 나타내었다.

(1) 활성 알루미나(Activated Alumina)

활성알루미나는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 나 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 말하며 공업적으로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 가열, 탈수하여 생산하고 있으며 주로 흰색이나 황갈색을 띄며 불투명한 물질이다. 친수성과 넓은 표면적으로 지니고 있어 공업적으로 촉매나 건조제로 사용된다(Knaebel, 2005). 일반적으로 흡착제로 이용되는 활성 알루미나는 비표면적이 $15 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 제조방법에 따라 다양한

범위를 갖는다. 또한 다공도는 0.40~0.76이며 입자밀도는 1.8~0.8 g/m³이다(Suzuki, 2000).

(2) 실리카겔(Silica gels)

순수한 실리카겔은 SiO₂를 말하며 화학적으로 비활성 비극성 물질로 존재하지만 수산화기(Si-O-H)를 포함하면 그 표면은 매우 극성을 띄며 친수성을 갖게 된다. 실리카겔은 수화공정에 의해 얻어진 살리실산의 콜로이드 용액을 응집시켜 제조한다(Suzuki, 2000). 이때, 실리카의 농도, 온도, pH 및 활성화 온도를 변화시킴으로써 다양한 표면적, 기공체적 및 기계적 강도 등의 특성을 지닌 실리카겔을 제조할 수 있다. 일반적으로 실리카겔의 표면적이 약 350~850 m²/g이며 평균 지공지름은 22~26 Å이다(임광, 2005).

(3) 제올라이트(Zeolite)

제올라이트는 구조적으로 각각이 산소로 연결되어 있는 AlO₄와 SiO₄ 테트라헤드라의 기본 구조가 3차원으로 무한히 연결되어 있는 알루미늄-실리케이트(Alumino-silicates)로 구성되어 있다. 이 구조에는 공동(cavity)과 공동을 연결해주는 통로(channel)로 이루어져 있으며 물 분자는 커다란 공동 안에 존재하여 교환가능한 양이온과 골조의 산소원자를 결합한다. 현재까지 합성된 제올라이트는 150여 종으로 매우 다양하며 평균적으로 제올라이트의 양이온 교환능력은 0.6~2.3 meq/g 정도로 강력하여 이온교환제로 널리 사용되고 있다(Wang & Peng, 2010).

(4) 활성탄(Activated carbon)

활성탄은 야자껍질(Coconut shell)계, 석탄(Coal)계의 원료로부터 제조되

며 미세세공이 잘 발달된 무정형 탄소의 집합체로서 활성화 공정을 통해 분자크기의 미세공이 형성되며 큰 내부표면적을 가진다. 또한 내부 표면에 존재하는 탄소원자의 관능기가 인력에 의해 미세공속으로 액체나 기체를 흡착한다. 일반적으로 흡착제로서의 활성탄은 평균적으로 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적으로 가지고 있으며, 대략 $10\sim 30 \text{ \AA}$ 정도의 미세한 세공 군으로 이루어져 있다(임평, 2005).



Table 2.4 Representative physical properties of commercial adsorbents

(Deng, 2006)

Adsorbent		Nature	Specific surface area (m ² /g)	Pore diameter (Å)	Porosity	Particle density (g/cm ³)
Activated carbon	Small pore	Hydrophobic amorphous	400–1200	10–25	0.4–0.6	0.5–0.9
	Large pore		200–600	> 30	~0.5	0.6–0.8
Zeolite		Hydrophilic /Hydrophobic crystalline	600–700	3–10	0.6	1.0
Activated alumina		Hydrophilic crystalline /x-ray amorphous	200–350	10–75	0.5	1.25
Silica gel	Small pore	Hydrophilic /Hydrophobic amorphous	750–850	22–26	0.47	1.09
	Large pore		300–350	100–150	0.71	1.62

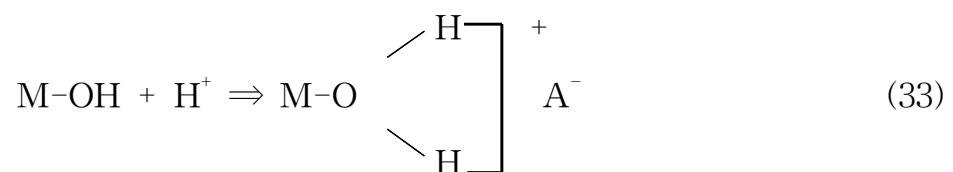
2.5.2 흡착제 표면의 알루미늄과 철 산화물의 영향

인은 광물질의 표면에 대해 강한 친화도(affinity)를 가진다고 알려져 있다. 특히, 알루미늄 산화물, 철 산화물 그리고 망간, 칼슘 산화물 등과 복합체를 형성하거나 침전을 통해서 표면에 강하게 흡착되는 특성을 가지고 있으며 이미 알루미늄과 철 산화물을 코팅한 물질이 인을 흡착하는데 효과적이라고 알려져 있다(Shin et al., 2004; Yaghi & Hartikainen, 2013). 이러한 금속 산화물 표면에 대한 인의 친화도는 음이온 착물(complexing) 양과 관련이 있으며 이는 배위자 교환과 양성자화 작용기에 의해 표면 그룹에 결합하도록 한다(Antelo et al., 2005; Arias et al., 2006).

일반적으로 음이온의 흡착에서 배위자 교환(ligand exchange)에 의한 반응은 식 (32)과 같다(문정호 등, 2005).



또한 양성자화 작용기(protonated group)에 의한 흡착은 낮은 pH에서 일어나며 금속원자와 결합한 OH기가 H⁺를 받아들여 양전하를 띠면 표면 전하의 정전기적 인력이 발생하여 음이온의 흡착이 일어나는 것이다.



여기서, M은 양이온, A는 음이온이다.

2.5.3 다공성 탄소의 제조

다공성 탄소물질들은 일반적으로 다양한 나무, 석탄, 갈탄, 야자각 등의 식물의 껍질과 같은 탄소재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조되는데 불규칙적인 구조와 미세공을 지니고 있어 높은 흡착성을 지닌다. 대표적인 다공성 물질로는 활성탄(Activated Carbon)이 있다(이영석, 2004).

다공성 탄소를 제조하기 위해서 일반적으로 탄소질물질을 탄화, 활성화 방법을 통해 제조한다. 먼저, 탄화는 탄소를 포함한 물질을 비활성 기체의 연속적인 흐름 상태로 800 °C보다 낮은 온도에서 열분해하여 비탄소 물질인 수소와 산소를 가스 형태로 제거하며 결정의 배열 사이에 틈이 존재해 배열이 불규칙적이게 된다(Manocha, 2003).

활성화 방법은 화학약품을 이용하는 화학적 활성화와 기체를 이용하는 물리적인 활성화가 있다. 화학적 활성화는 목재와 같은 물질에 적용되며 H_2SO_4 , KOH , ZnCl_2 , NaOH , H_3PO_4 , K_2S 등과 같은 산성 및 염기성 약품을 혼합하여 침식 및 산화반응에 의해 셀룰로오스 물질을 분해하고 400~800 °C에서 열을 가한다(Manocha, 2003; Olivares-Marín et al., 2007; Okman et al., 2014). 이때, 가열 과정을 통해 방향족 탄화수소를 합성하는 방향족화반응이 일어나며 공극 구조를 형성하게 된다. 반면, 물리적 활성화는 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 산화성 기체를 이용하여 탄소를 기화시키는 것이다. 먼저, 가열 과정에서 탄화물의 미조직화된 부분이 선택적으로 분해되며 탄소 구조 내의 미세한 공극이 개방되어 내부 표면적이 급속히 증가하게 된다. 그 다음 가스화 반응 과정에 의해 탄소 결정체 또는 미세한 공극부분을 구성하는 탄소가 반응하여 큰 공극을 형성된다(이영석, 2004; Manocha, 2003).

2.6 발포질석(Exfoliated Vermiculite)

질석(Vermiculite)의 화학성분은 $\text{Mg} \cdot \text{Fe}^{3+} \cdot \text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 운모와 비슷한 외관을 지닌 알루미늄, 마그네슘, 철의 수산화규산염으로 된 점토광물로 사면체 규산판과 팔면체 알루미늄판이 2:1로 결합되어 있으며 이 2:1형 단위 층과 층간에 물이 유입되면 발포하게 된다(신선명 등, 1992; 장용선, 2005; Huo, 2012). 일반적으로 사용되는 발포질석(Exfoliated vermiculite)은 천연질석을 800 °C 이상의 고온에서 가열하여 발포된 것으로 편상이 부분적으로 변질되어 박리된(exfoliated) 형태가 관찰된다. 이때, 가열 중 수분의 압력으로 부피가 8~30배 정도 증가하고 용적밀도가 64~396 kg/m³에서 56~192 kg/m³으로 감소하며 비중이 0.09 보다 낮아 물에 뜰 수 있다. Table 2.5는 발포질석의 화학조성을 나타내었으며 Table 2.6은 물리적 성질을 나타내었다(장용선, 2005).

Table 2.5 Chemical compositions of exfoliated vermiculite

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	기타
36-46	6-16	16-35	6-13	1-5	1-6	1-3	8-16	0.2-1.2

Table 2.6 Physical characteristics of exfoliated vermiculite

용적밀도 (kg/m ³)	수분손실 (110°C)	인화성	소성온도 (°C)	용융점 (°C)	비열 (kj/kgK)
64-160	4-10 %	없음	1150-1250	1200-1320	0.84-1.08

발포질석은 비중이 매우 낮고 단열성과 흡음성이 우수하여 단열재, 경량 콘크리트 등으로 널리 사용되며 양이온 교환능력을 이용하여 물과 공기의 정화제로도 사용하고 있는 등 다양하게 사용되고 있다(신선명 등, 1992).

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1 실험재료 및 시약

본 실험에 사용된 흡착제는 발포질석을 부유체로 사용하였다. Raw 발포질석(Samwha Vermiculite, Kwangjoo Korea)은 체에 걸러 평균 직경이 7 mm로 하여 1 시간 동안 증류수로 세척 한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

알루미늄과 철 코팅을 위한 금속 시약은 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% purity, Junsei Chemical Co., Japan), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% purity, Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다. 또한 글리세롤 코팅을 위한 시약은 Glycerol(99%, purity, Junsei Chemical Co., Japan)과 H_2SO_4 (95%, purity, Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다.

실험에 사용된 $100 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$ (= $306.45 \text{ mg PO}_4\text{/L}$)의 인산염 표준용액은 KH_2PO_4 (99%, purity, Junsei Chemical Co., Japan) 0.439 g를 1 L의 탈이온수에 용해하여 제조하였으며 Calibration standard와 다른 농도의 용액을 탈이온수로 희석하여 실험에 사용하였다. 또한 NaOH(96% purity, Yakuri Pure Chemical, Japan)를 이용하여 인(PO_4) 용액의 초기 pH를 7 ~8로 조절하였으며 pH는 pH meter(Ecomet P25, ISTEK, Korea)를 이용하여 측정하였다.

3.2 흡착제 제조 방법

3.2.1 Al+발포질석 제조

Al+발포질석은 Yaghi & Hartikainen (2013)의 방법을 수정하여 준비하였다. 0.5 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 L을 취해 교반하면서 NaOH로 pH를 12.0 ± 0.5 로 조절하였다. 이 용액에 Raw 발포질석 100 g를 넣은 후 48시간 동안 70 °C에서 오븐에서 가열하며 초기 4시간은 저어준다. 이 과정을 통해 Al hydroxide가 발포질석의 표면에 부착하게 된다. 가열이 종료되면 탈이온수로 pH가 7~8이 되도록 제조한 흡착제를 세척한 후 전기로 (CT-DMF 1, CORETECH, Korea)를 이용하여 500 °C에서 1시간 동안 가열한다.

3.2.2 Fe+발포질석 제조

Fe+발포질석은 Yaghi & Hartikainen(2013)의 방법을 수정하여 준비하였다. 0.5 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 L을 취해 NaOH로 pH를 11.5 ± 0.5 로 조절한 후 Raw 발포질석 100 g를 넣어 24시간, 110 °C의 조건으로 오븐에서 가열한다. 이때, 초기 4시간은 저어주며, 가열하는 단계에서 액체는 증발하고 Fe hydroxides는 발포질석 표면에 부착하게 된다. 가열이 종료된 후 탈이온수로 pH가 7~8이 되도록 세척하고 전기로를 이용하여 500 °C에서 1시간 동안 가열한다.

3.2.3 C+발포질석 제조

C+발포질석은 Medeiros et al.(2009)의 방법을 수정하여 준비하였다. 500 mL 유리 비커에 4 mol% H_2SO_4 를 포함하는 글리세롤 96g와 발포질석 24g를 혼합한 후 전기로를 이용하여 Medeiros et al.(2009)의 방법에 따라 380℃, 580℃, 780℃에서 각각 가열하였다. 이때, 흡착제 제조 시간을 단축하기 위해 지정온도에 도달하면 바로 가열을 종료하였다. 제조된 흡착제의 pH가 7~8이 되도록 탈이온수로 세척한 후 80℃ 오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다. 이 때, 제조된 흡착제는 탄소질의 형성으로 모두 검은색으로 변하였다. 여기서, 글리세롤은 소수성 표면에 중합되어 폴리글리세롤 수지(resin)의 형태로 결합하며 이것은 열분해 과정을 통해 다공성 탄소를 형성한다(Medeiros et al., 2009). Fig. 3.1은 발포질석 표면에 형성된 폴리글리세롤 층과 다공성 탄소 층을 나타내었으며 Fig. 3.2는 폴리글리세롤의 열분해에 의한 탄소 형성 과정을 나타내었다.

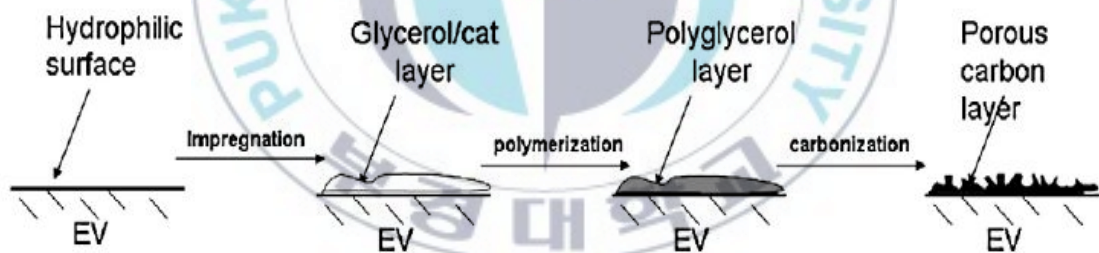


Fig. 3.1. Modification of vermiculite by catalytic polymerization of glycerol and carbonization (Medeiros et al., 2009)

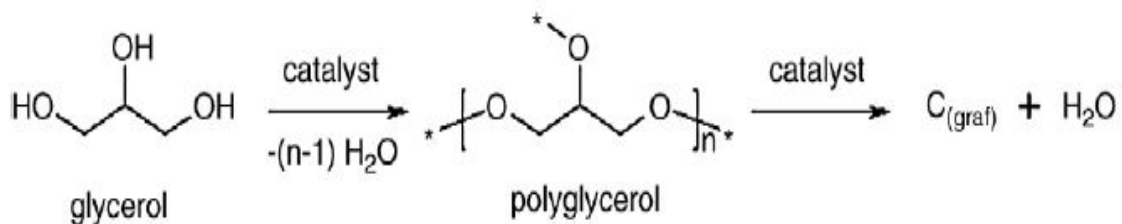


Fig. 3.2. Formation of carbon by thermal decomposition of polyglycerol (Medeiros et al., 2009)

3.3 흡착제 특성 분석

3.3.1 비표면적 분석

흡착제의 비표면적을 측정하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller(BET)법을 이용한 Gas sorption analyzer(Antosorb-1, Quantachome, USA)를 사용하여 질소(N_2 , 77.35K)의 흡·탈착력을 이용한 M-P(Multi-Point)법으로 측정하였다. 시료는 분쇄 전처리 없이 분석을 실시하였다.

3.3.2 SEM-EDS 분석

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)은 전자빔을 이용하여 시료의 입자 형태 및 크기를 관찰할 수 있으며 X선 분광분석(Energy dispersive spectroscopy, EDS)을 이용하여 미세 표면의 구성 원소 분석이 가능하다. 본 실험에서 제조한 Al+발포질석과 C+발포질석 표면의 형상과 미소영역의 정성, 정량 분석을 위해 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, HORIBA, Japan)가 부착된 SEM(S-2700, HITACHI, Japan)을 사용하였다.

3.3.3 XRF 분석 & XRD 분석

X선 형광분석(X-ray fluorescence, XRF)은 XRF-1700(SHIMADZU, Japan)을 이용하였으며 원소의 정성 및 정량 분석을 하여 산화물 형태로 결과를 나타내었다. 시료는 105 ± 5 °C에서 충분히 건조한 후 분쇄하여 200 mesh 체에 걸러 분석을 실시하였다. X선 분광분석(X-ray diffraction,

XRD)은 흡착제의 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있으며 X'Pert-MPD System(PHILIPS, Netheland)을 이용하여 수행하였다. 측정 조건은 CuK α radiation ($\lambda=1.5406$ Å)을 사용하여 40 kV, 30 mA로 하였으며, 2θ 를 5~80°의 범위에서 0.0200°(step size)씩 변화시켜 물성을 분석하였다.

3.3.4 TGA 분석

열로 인한 시료의 화학적, 물리적 특성 변화로 생기는 중량 변화를 시간이나 온도에 따라 나타내기 위해 TGA 7(Perkin Elmer, U.S.A)을 사용하여 열중량분석(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)을 실시하였다. 운반 가스는 air로 하였으며 10 °C/min로 온도를 상승시키면서, 최대 650~850 °C까지 가온하여 흡착제의 질량변화량을 측정하였다. TGA의 결과를 1차 미분하여 DTG (Derivative TG)곡선으로 나타낼 수 있으며 DTG 곡선의 기울기는 질량손실이나 질량 증가의 속도를 나타낸다. 시료는 105±5 °C에서 충분히 건조한 후 분쇄하여 200 mesh 체에 걸러 분석을 실시하였다.

3.3.5 FTIR 분석

푸리에 적외선 분광분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)은 시료에 적외선을 흡수시키거나 투과시켜 화합물의 분자 구조와 분자 결합에 따른 스펙트럼을 얻을 수 있다.

FTIR spectrometer(Spectrum X, Perkin elmer, U.S.A)을 사용하였으며 스펙트럼은 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 기록되었다. 시료는 105±5 °C에서

충분히 건조한 후 분쇄하여 200 mesh 체에 걸러 분석을 실시하였다.

3.4 인 농도 분석 방법

인산염(PO_4^{3-})의 형태로 몰리브도바나듐염(molybdovanadate) 분광 광도법으로 DR900 기기(HACH, USA)를 이용하여 420nm 파장에서 측정하였다. 이 때, 모든 시료는 채취 후 0.45 μm 의 membrane filter로 여과하였으며 측정할 때마다 증류수로 바탕 값을 보정하였다. 이때, 모든 실험은 25 ± 1 °C에서 수행되었다.

3.5 인 흡착 실험 방법

3.5.1 Al+발포질석과 Fe+발포질석

담지 금속염에 따른 인 흡착 특성을 알아보기 위해 Raw 발포질석, Al+발포질석과 Fe+발포질석을 이용하여 인 흡착 실험을 진행 하였다. 약 50 mL의 테플론 용기에 40.8 mg/L의 인 용액 40 mL와 흡착제 2 g를 각각 주입하여 0.5, 2, 5, 10, 24 시간 중 용액에 남아있는 인 농도를 측정하였다.

이전 실험에서 Raw 발포질석, Al+발포질석과 Fe+발포질석 중 인 흡착에 가장 효과적인 흡착제를 선정하여 등온흡착실험과 초기 인 농도에 따른 인 흡착 실험을 진행하였다. 두 실험 모두 초기 농도 5.3, 10.3, 20.0,

30.9, 40.8 mg/L의 인 용액 40 mL를 약 50 mL의 테플론 용기에 넣고 흡착제를 각각 2 g 주입하였다. 인과 점토광물 사이의 흡착은 초기 24시간 이내에 빠르게 흡착이 완료되며 pH가 7 이상의 경우 흡착 반응은 24 시간 안에 완료된다고 보고하였다(Edzwald et al., 1976). 따라서 본 연구에서의 등온흡착실험은 흡착 평형 시간을 24 시간으로 하였으며 초기 인 농도(C_0)와 24시간 후 인 농도(C_e) 차이를 계산하여 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 분배계수(K_p , K_f) 및 최대 인 흡착량(Q_m)을 나타내었다. 초기 인 농도에 따른 인 흡착 실험은 0.5, 2, 5, 10, 24 시간 중 용액에 남아있는 인 농도를 측정하여 구하였으며 그 결과를 유사 1차 동력학적 모델과 유사 2차 동력학적 모델에 적용하여 단위흡착량(q_e)과 속도상수(k_1 , k_2)를 비교하였다.

3.5.2 가열 온도별 C+발포질석

Raw 발포질석과 380, 580, 780 °C에서 각각 가열한 C+발포질석을 이용하여 시간에 따른 인 흡착 실험과 등온흡착실험을 수행하였다. 시간에 따른 인 흡착 실험은 약 50 mL의 테플론 용기에 초기농도 20.1 mg/L의 인 용액 40 mL과 흡착제를 각각 2 g 주입하여 0.5, 2, 5, 10, 24 시간 중 용액에 남아있는 인 농도를 측정하였다.

등온흡착실험은 초기농도 5.1, 10.2, 20.4, 30.0, 40.3 mg/L의 인 용액 40 mL와 흡착제 주입량을 2 g로 하였으며 흡착 평형 시간을 24 시간으로 하여 초기 인 농도(C_0)와 24시간 후 인 농도(C_e) 차이를 계산하였다. 그 결과는 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 가열온도에 따른 C+발포질석의 분배계수(K_p , K_f) 및 최대흡착량(Q_m)을 비교하였다.

이전의 두 실험에서 380, 580, 780 °C에서 각각 가열한 C+발포질석 중 인 흡착에 가장 효과적인 흡착제를 선정하여 초기 인 농도에 따른 인 흡착 실험과 흡착제 주입량에 따른 인 흡착 실험을 진행하였다. 초기 인 농도에 따른 인 흡착 실험은 초기농도 5.2, 10.6, 15.4, 20.4 mg/L의 인 용액 40 mL와 흡착제 주입량을 2 g로 하였으며 흡착제 주입량에 따른 인 흡착 실험은 초기농도 20.1 mg/L의 인 용액 40 mL와 흡착제 주입량을 각각 1, 2, 3, 4 g 으로 하여 실험을 진행하였다. 두 실험 모두 0.5, 2, 5, 10, 24 시간 중 용액에 남아있는 인 농도를 측정하여 구하였으며 그 결과를 유사 1차 동력학적 모델과 유사 2차 동력학적 모델에 적용하여 단위흡착량(q_e)과 속도상수(k_1 , k_2)를 비교하였다.



IV. 결과 및 고찰

4.1 Al+발포질석과 Fe+발포질석의 인 제거 양상 비교

Raw 발포질석과 제조한 Al+발포질석, Fe+발포질석을 이용하여 인 제거 양상을 비교한 결과를 Fig 4.1에 나타내었다. 초기 인 농도 40.8 mg/L의 경우 24시간 동안 Raw 발포질석은 인을 거의 흡착하지 못했으며 Al+발포질석, Fe+발포질석의 인 흡착률은 Al+발포질석은 43.38 %, Fe+발포질석은 4.41 %로 Al+발포질석이 인 흡착에 효과적이라 할 수 있으며 알루미늄 산화물에 대한 인의 친화도는 철 산화물보다 더 강하다고 판단된다.

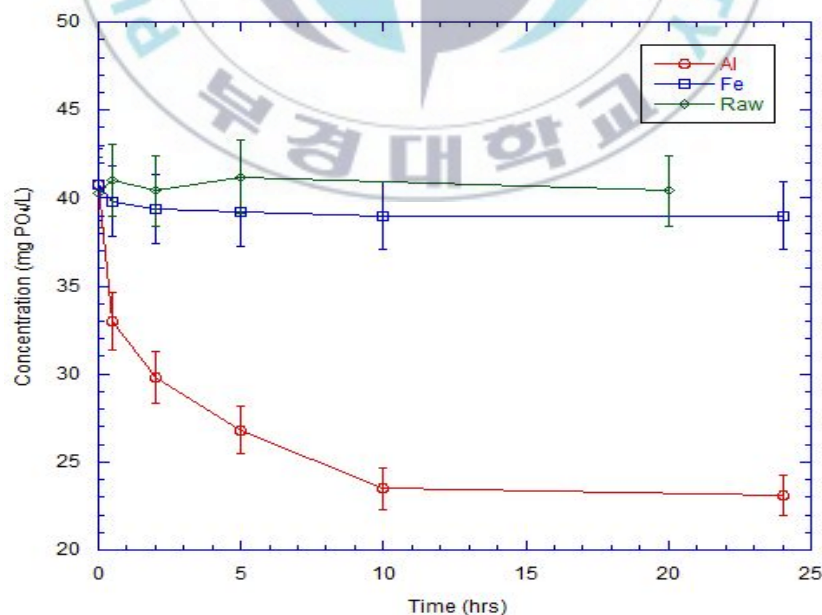


Fig 4.1. Removal behavior phosphorus of Raw exfoliated vermiculite, Al+exfoliated vermiculite and Fe+exfoliated vermiculite according to the time

4.2 Al+발포질석의 특성 분석 결과

4.2.1 SEM-EDS 분석

Fig. 4.2는 Raw 발포질석과 Al+발포질석의 전자현미경사진(SEM)을 나타내었다. (a)는 Raw 발포질석의 표면으로 매끄럽고 어떠한 것도 부착되어 있지 않으며 엽상의 형태를 보였다. (b)는 Al+발포질석의 표면에 수산화알루미늄이 부착되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. (c)는 인 흡착 실험 후 Al+발포질석 표면에 인 이온이 부착되어 있었다.

Raw 발포질석과 Al+발포질석의 X선 분광분석(EDS)의 결과는 Fig 4.3에 나타내었다. Raw 발포질석의 O 함량은 50.51 %로 가장 많은 부분을 차지하며, Mg는 14.74 %로 나타났지만 Al+발포질석의 O는 41.90 %, Mg는 11.87 %로 감소하였다. 또한 SEM 분석 결과와 마찬가지로 Raw 발포질석에 수산화알루미늄을 코팅 한 후 표면의 Al의 함량이 6.16 %에서 10.21 %로 증가한 것을 확인 할 수 있었다.

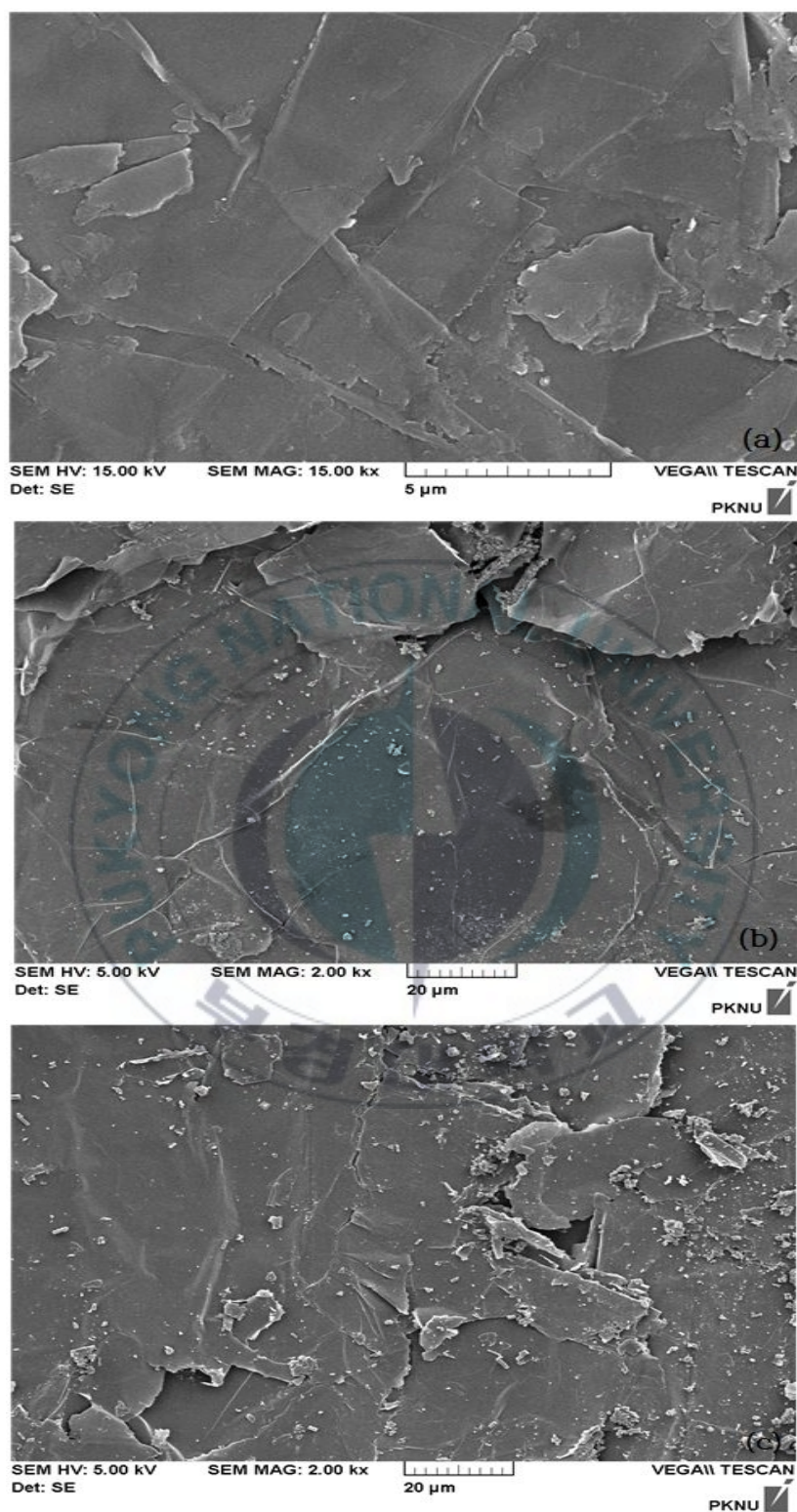


Fig 4.2. SEM images of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite (c) Al+exfoliated vermiculite after phosphorus adsorption

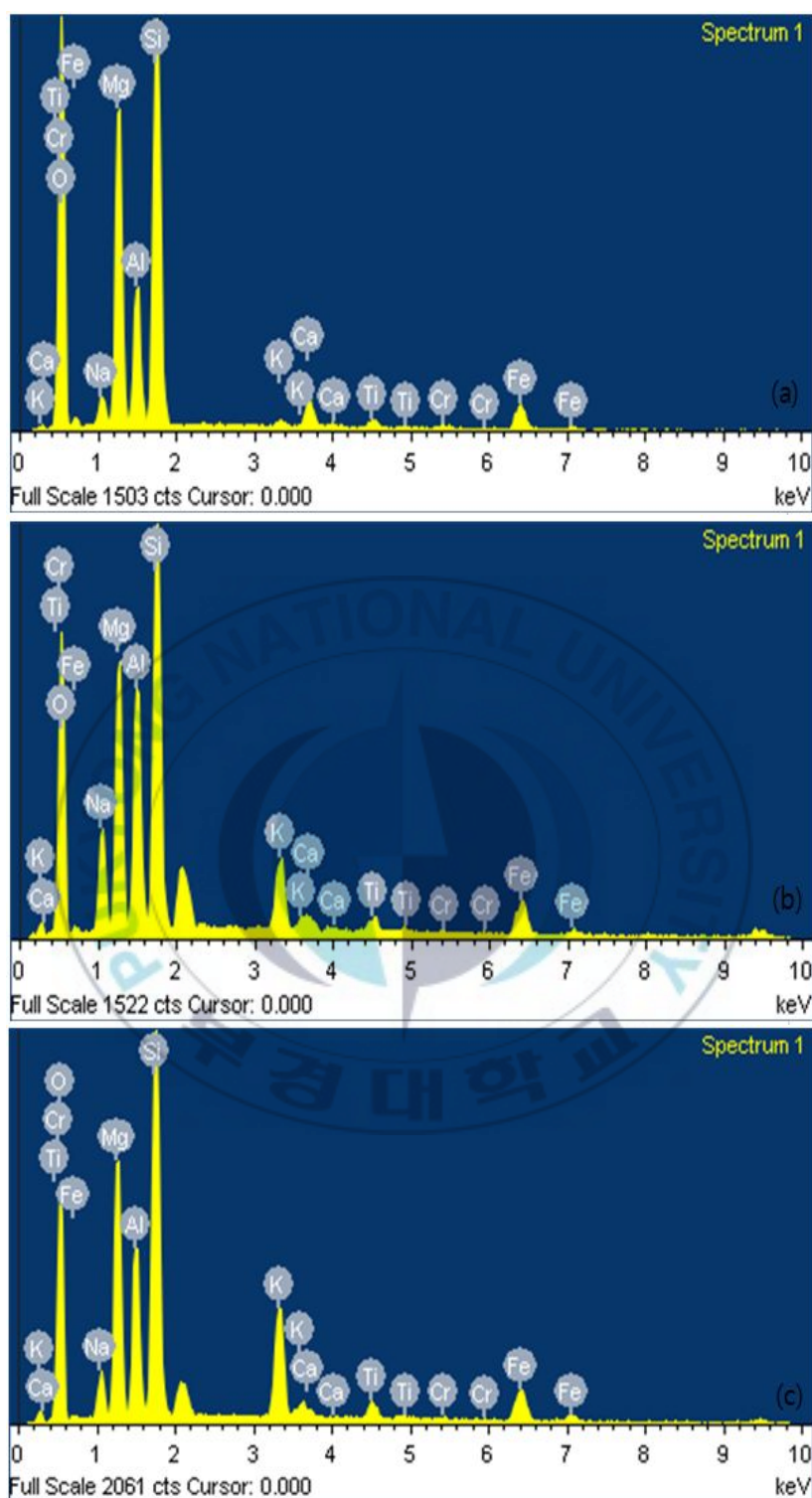


Fig 4.3. EDS analyses of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite (c) Al+exfoliated vermiculite after phosphorus adsorption

4.2.2 XRF 분석 & XRD 분석

Al+발포질석의 화학조성은 XRF 분석을 통해 Table 4.1과 같이 나타내었다. Table 2.5에 나타난 Raw 발포질석의 평균적인 화학조성 함량과 비교하였을 때, Al+발포질석의 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 은 이 범위 내에 속하지만 Na_2O 는 7.72%, K_2O 는 5.57%로 함유량이 높은 것을 확인 할 수 있다. Al+발포질석의 SiO_2 의 함량이 39.46 %로 가장 높으며 MgO 가 25.19 %, Al_2O_3 이 14.92 %의 순서대로 나타났으며 $\text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 이 전체의 약 80 %를 차지하고 있다.

Table 4.1 Chemical composition of Al+exfoliated vermiculite

Clay	Chemical composition(%)
SiO_2	39.46 %
MgO	25.19 %
Al_2O_3	14.92 %
Na_2O	7.72 %
K_2O	5.57 %
Fe_2O_3	4.19 %
TiO_2	1.29 %
CaO	1.16 %
Cr_2O_3	0.27 %
SO_3	0.18 %
NiO	0.05 %

Fig 4.4는 X-선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 것으로 Raw 발포질석은 $2\theta = 7.51^\circ, 26.65^\circ$ 일 때 피크가 가장 높고 Al+발포질석은 $2\theta = 8.91^\circ, 27.05^\circ, 45.58^\circ$ 일 때 가장 높은 것을 확인 할 수 있었다. Sousa et

al.(2012)에서 $2\theta = 45^\circ$ 부근의 피크는 알루미늄을 확인할 수 있으며 본 연구에서 Al+발포질석의 $2\theta = 45.58^\circ$ 에서 피크가 높기 때문에 Raw 발포질석에 알루미늄을 코팅한 후 알루미늄의 함량이 높아짐을 알 수 있었다. 또한 반사 강도(Counts)는 Raw 발포질석보다 Al+발포질석이 훨씬 증가하여 결정(crystal)성이 훨씬 좋아졌지만 질석의 원래 구조는 변화시키지는 않았다. Arias et al.(2006)은 발포질석의 XRD 분석 결과 $2\theta = 25.8^\circ$ 에서 가장 높은 피크를 가진다고 보고 하였다. Machado et al.(2006)은 발포질석의 XRD 분석 결과 $2\theta = 9^\circ, 25^\circ$ 에서 높은 피크를 나타낸다고 하였는데 이는 본 연구에서의 분석 결과와 큰 차이를 보이지 않는다.

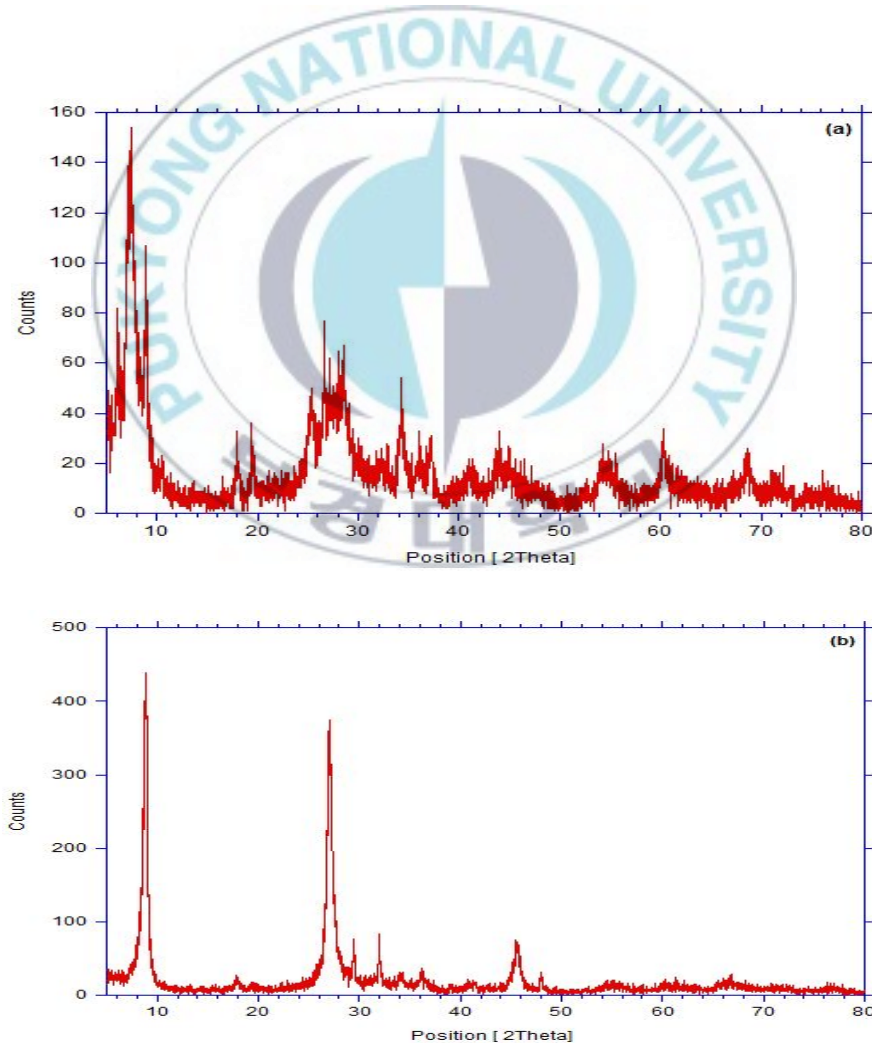


Fig 4.4. XRD pattern of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite

4.2.3 TGA 분석 & FTIR 분석

열중량분석(TGA)은 온도 변화에 따른 물질의 중량 변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig 4.5 에 나타내고 있다. 본 연구에서 Raw 발포질석은 중량이 100 ℃까지 급격한 감소를 보이다가 흡착제 내부 층에 있는 자유수와 결합수 분자의 방출에 의해 200 ℃까지 서서히 감소하여 그 이후 중량변화가 거의 일어나지 않았다(Huo et al., 2012). Al+발포질석의 경우 약 450 ℃까지 일어나는 중량 감소는 유기물의 연소에 의해 이산화탄소, 물 그리고 작은 분자의 소실로 인한 것이며 660 ℃까지는 열분해에 의한 수산화이온(OH⁻)의 이탈에 의해 중량이 감소하였다(김용호 등, 2011).

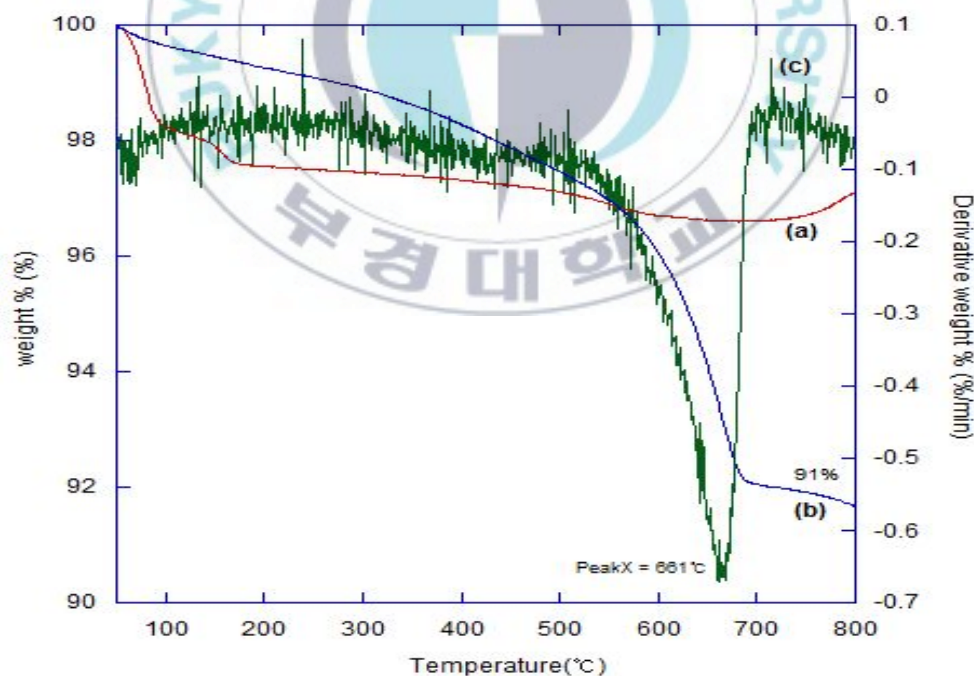


Fig 4.5. TGA curves of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite and DTA curve of (c) Al+exfoliated vermiculite

Raw 발포질석과 Al+발포질석의 인 흡착 전·후의 FTIR 스펙트럼은 Fig 4.6에 나타내었다. Raw 발포질석과 인 흡착 전·후의 Al+발포질석 960 cm^{-1} 근방에 흡수 피크가 제일 강하게 나타나는데 Si-OH와 같은 비가교산소 원자(nonbridging oxygen atoms)의 stretching 진동에 의한 것이다(Shin et al., 2004). 또한 약한 Si-O 결합 stretching 진동으로 679~687 cm^{-1} 근방에 흡수 피크가 나타났다(Huo et al., 2012).

인 흡착 전의 Al+발포질석에서 수산기(OH^-)에 의해 1355 cm^{-1} 에서 피크가 나타났으며 인 흡착 후 OH^- 는 PO_4^{3-} 로 대체되어 이 부근의 피크가 사라져 더 높은 파수(1416 cm^{-1})에서 약한 피크가 나타났다(Wen et al., 2014). 따라서 Al+발포질석의 인 흡착은 OH^- 와 인 이온이 교환하는 리간드 교환반응에 의해 이루어 졌다고 판단된다.

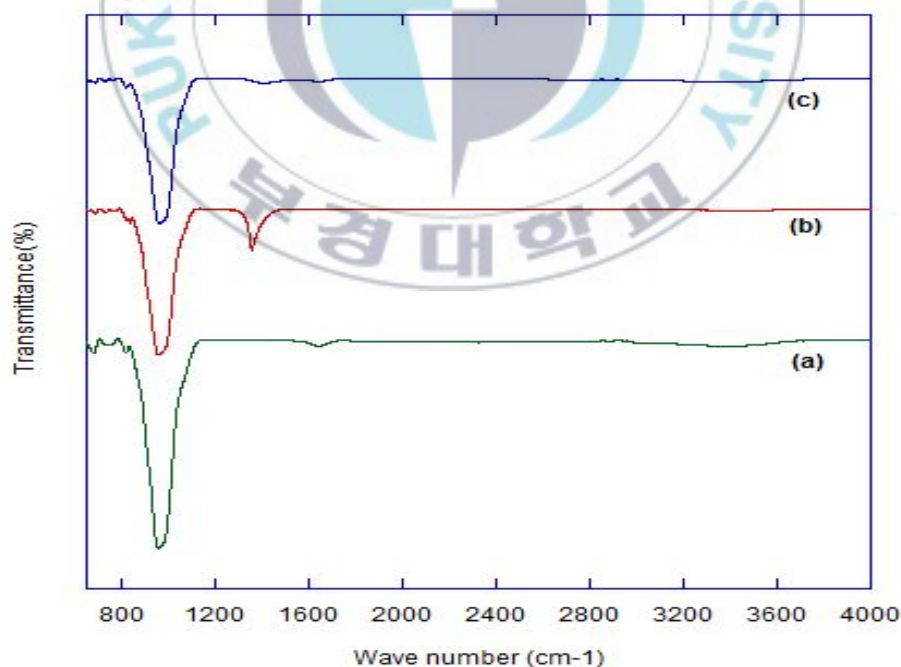


Fig 4.6. FT-IR spectrum of (a) Raw exfoliated vermiculite, (b) Al+exfoliated vermiculite (c) Al+exfoliated vermiculite after phosphorus adsorption

4.3 Al+발포질석의 실험 결과

4.3.1 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용

이전 실험의 결과에 따라 Al+발포질석과 Fe+발포질석 중 인 흡착에 더 효과적인 흡착제로 Al+발포질석을 선정하여 등온흡착실험을 수행하였다. Fig 4.7은 Al+발포질석을 이용하여 24시간 동안 인 흡착 실험을 한 후 Linear, Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 나타내었으며 Table 4.2는 각각의 상수 값들을 나타내었다. 등온흡착식에 대한 적합성을 상관계수(R^2)로 비교하였을 때 Linear 식은 0.7512, Freundlich 식은 0.886이고 Langmuir 식은 0.9686으로 흡착평형 관계는 Langmuir 등온흡착식이 가장 적합함을 알 수 있으며 Al+발포질석의 인 흡착은 단일층으로 흡착되는 것이 아니라 흡착표면의 불균일한 에너지에 의해 선택적으로 흡착되는 것으로 판단된다. Freundlich 식에서 $1/n$ 의 값이 1.12로 1보다 큰 값을 나타내며 흡착용량과 관련된 K_f 의 값을 살펴보면 0.014 L/g를 나타내었다. 또한 Langmuir 모델에서 흡착용량을 나타내는 Q_m 값을 살펴보니 0.537 mg/g로 흡착제로서 적용이 가능하다고 판단된다.

Table 4.2 Isotherm constants for adsorption of phosphorus on Al+exfoliated vermiculite

Linear Model		Freundlich model			Langmuir model		
K_p (L/g)	R^2	K_f $((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$	n	R^2	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
0.014	0.7512	0.014	1.12	0.886	0.537	0.026	0.9686

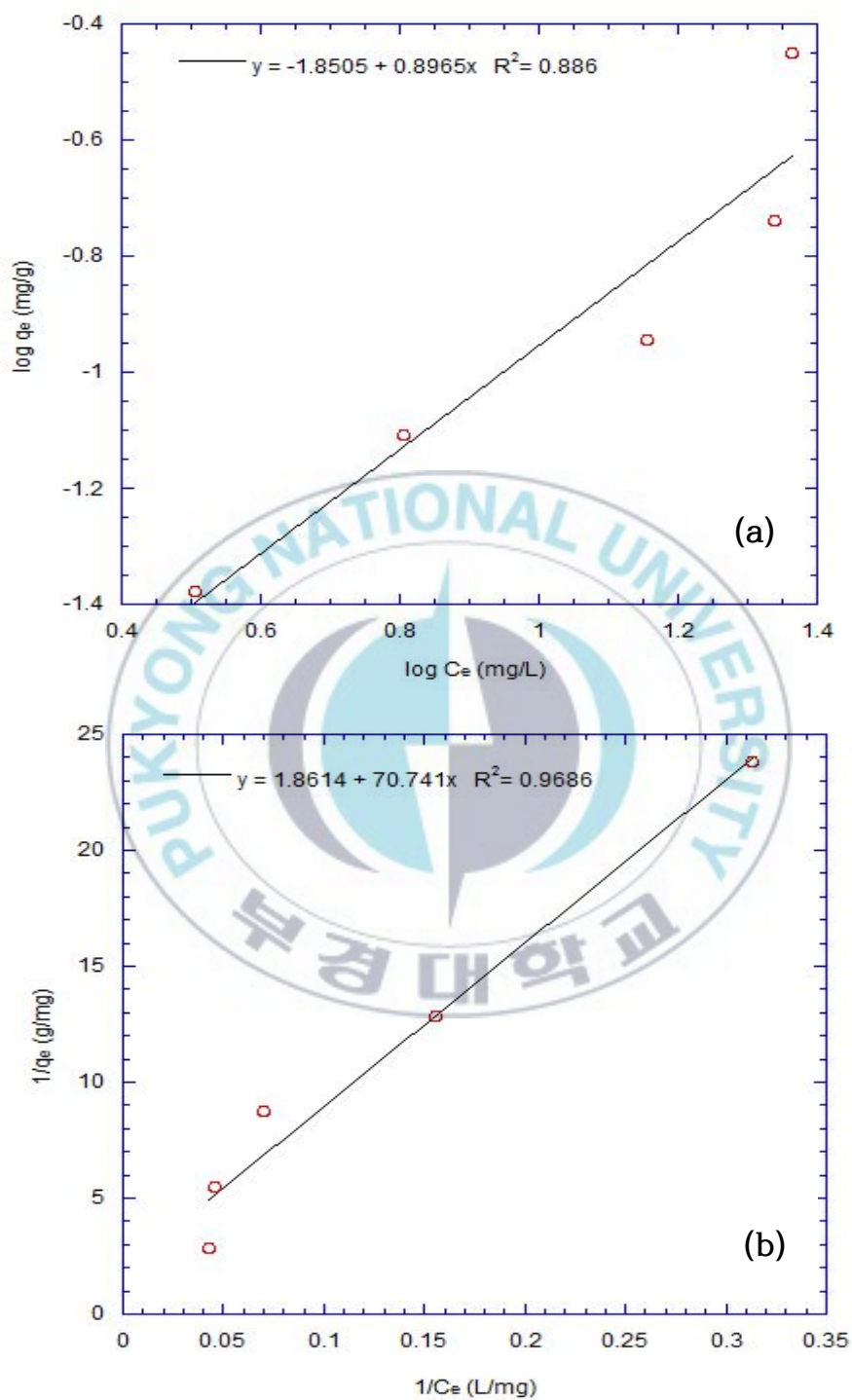


Fig 4.7. The curves of (a) Freundlich isotherm model; (b) Langmuir isotherm model on Al+exfoliated vermiculite

4.3.2 초기 인 농도에 따른 인 제거 양상 및 속도모델 적용

Fig 4.8은 Al+발포질석의 초기 인 농도에 따른 인 제거 양상을 나타냈으며 흡착량은 초기 30분 이내에 빠르게 증가한 후 10시간까지 서서히 흡착이 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한 초기농도가 증가할수록 초기 인 흡착량은 증가하는 것을 볼 수 있었다.

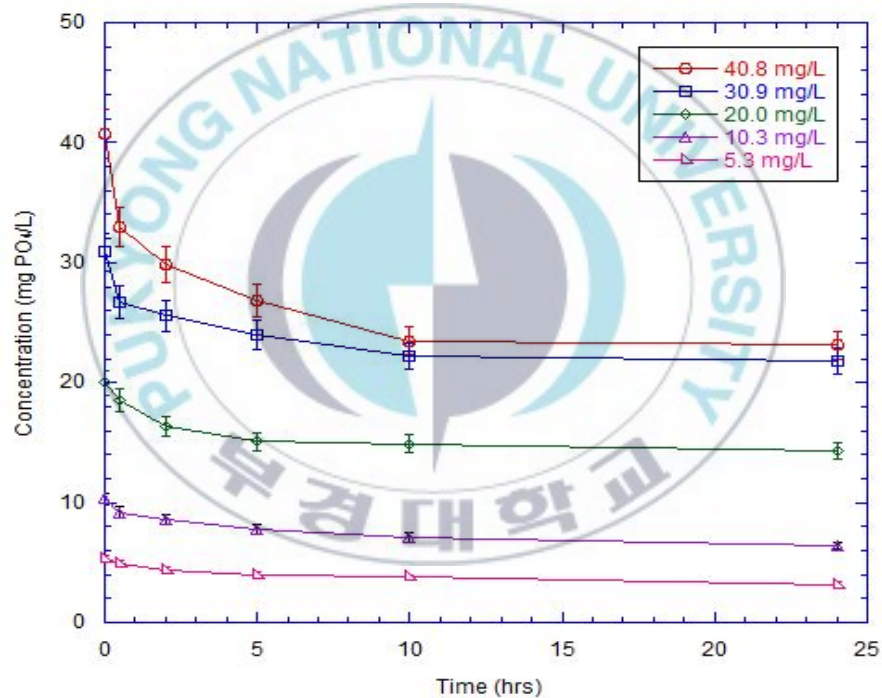


Fig 4.8. Reducing patterns of phosphorus with increasing contact time and initial concentration of Al+exfoliated vermiculite

초기 인 농도의 시간에 따른 인 제거량을 유사 1차 동력학적 모델과 유사 2차 동력학적 모델에 적용하여 Fig 4.9에 나타내었으며 모델을 통해 얻은 변수 값을 Table 4.3에 나타내었다. 모델과의 일치도를 알아보기 위해 상관계수(R^2)를 비교하면 유사 1차 동력학적 모델이 0.8384 ~ 0.9992, 유사 2차 동력학적 모델이 0.9814 ~ 0.9995로 유사 2차 동력학적 모델이 상대적으로 더 잘 부합하는 것으로 판단된다. 유사 2차 동력학적 모델에서 인의 초기 농도가 5.3, 10.3, 20.0, 30.9, 40.8 mg/L 일 때 단위흡착량(q_e)은 0.035, 0.074, 0.121, 0.189, 0.377 mg/g로 나타났으며 초기농도가 증가할수록 단위흡착량도 증가하였으며 반면, 속도상수 값(k_2)은 0.260 ~ 0.037 g/mg·min으로 감소하는 것으로 나타났다. Han et al.(2009)은 알루미늄으로 코팅한 모래의 유사 2차 모델의 결과에서 초기 인 농도가 25 mg/L일 때 q_e 는 0.118 mg/g, 100 mg/L일 때 q_e 는 0.208 mg/g로 보고하였으며 본 연구에서의 유사 2차 모델의 값이 더 높았다.

Table 4.3 The pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different initial concentration on Al+exfoliated vermiculite

Initial con.	$q_{e,exp}$	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k (1/min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
5.3 mg/L	0.042	0.031	0.0008	0.9187	0.035	0.260	0.9995
10.3 mg/L	0.078	0.059	0.0011	0.9992	0.074	0.121	0.98
20 mg/L	0.114	0.066	0.0014	0.8384	0.121	0.109	0.9968
30.9 mg/L	0.182	0.129	0.0019	0.874	0.189	0.084	0.9814
40.8 mg/L	0.354	0.275	0.0024	0.9685	0.377	0.037	0.9875

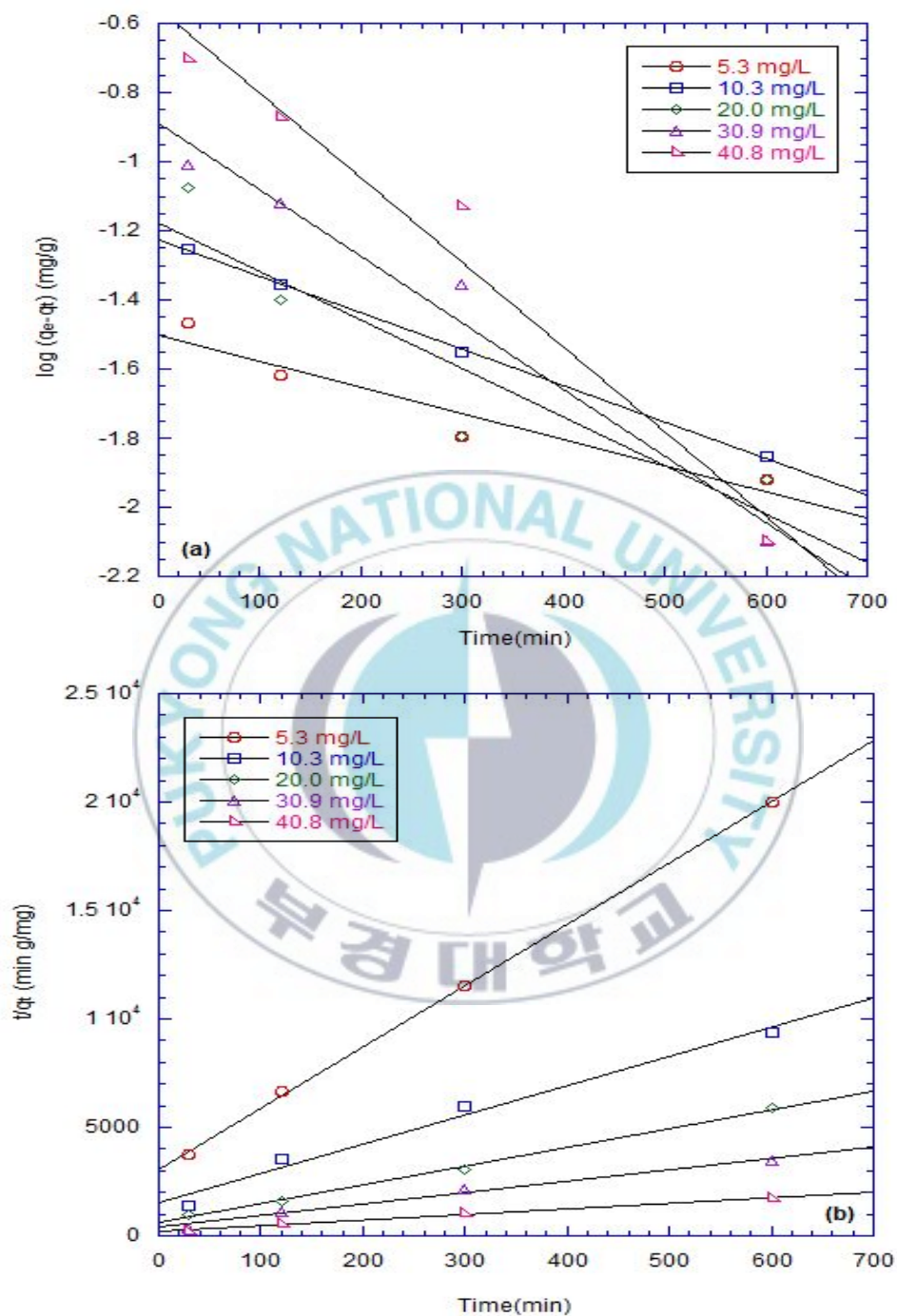


Fig 4.9. The curves of (a) the pseudo-first-order kinetic model; (b) the pseudo-second-order kinetic model on Al+exfoliated vermiculite

4.4 가열온도별 C+발포질석 특성 분석 결과

4.4.1 비표면적 분석

흡착제의 비표면적을 알아보기 위해 BET법에 따라 측정하였다. Table 4.4는 Raw 발포질석과 380, 580, 780 °C에서 각각 가열한 C+발포질석의 비표면적을 나타내었다. Raw 발포질석은 19.6 m²/g의 값을 나타내며 가열온도가 380 °C의 비표면적은 53.1 m²/g, 580 °C은 58.6 m²/g, 780 °C은 43.1 m²/g의 값을 나타내었다. Raw 발포질석의 비표면적(19.6 m²/g)에 비해 380~780 °C에서 가열한 C+발포질석은 각각 2.7, 3.0, 2.2배 증가하였으며, 일반적으로 탄화온도가 높아질수록 비표면적은 증가하는데 780 °C에서는 열수축에 의해 이미 생성된 세공이 붕괴되어 비표면적이 감소되었다고 판단된다(조태수 등, 2006; 이강춘 등, 2013).

Table 4.4 Surface area measurement data of C+Exfoliated Vermiculite at different carbonization temperatures

Carbonization temperature (°C)	Raw	380	580	780
BET surface area (m ² /g)	19.6	53.1	58.6	43.1

4.4.2 SEM-EDS 분석

Fig. 4.10은 가열 온도별 C+발포질석의 전자현미경사진(SEM)을 나타내었다. Raw 발포질석과 가열 온도별 C+발포질석은 운모 같은 편상의 형태를 하고 있으며 780 °C(d)는 380 °C(b)에 비해 공극 부피가 감소한다고 볼 수 있다. 또한 가열 온도별 C+발포질석의 표면은 Raw 발포질석에 비해 작은 hall이 생겨나 울퉁불퉁한 형태를 지니고 있으며 가열 온도가 높아질수록 그 형태가 심해짐을 알 수 있었다

가열온도별 C+발포질석의 X선 분광분석(EDS)의 결과는 Fig 4.11에 나타내었다. Raw 발포질석의 O 함량은 50.51 %로 가장 높았으며 380 °C의 O 함량은 33.63 %, 580 °C은 29.23 %, 780 °C은 35.03 %로 C+발포질석의 산소 함량은 모두 감소하였다. C+발포질석의 C 함량은 380, 580, 780 °C에서 가열하였을 때 각각 62.23, 53.79, 38.06 %로 증가하였으며 380 °C에서 가열한 C+발포질석의 C 함량이 가장 높았다.

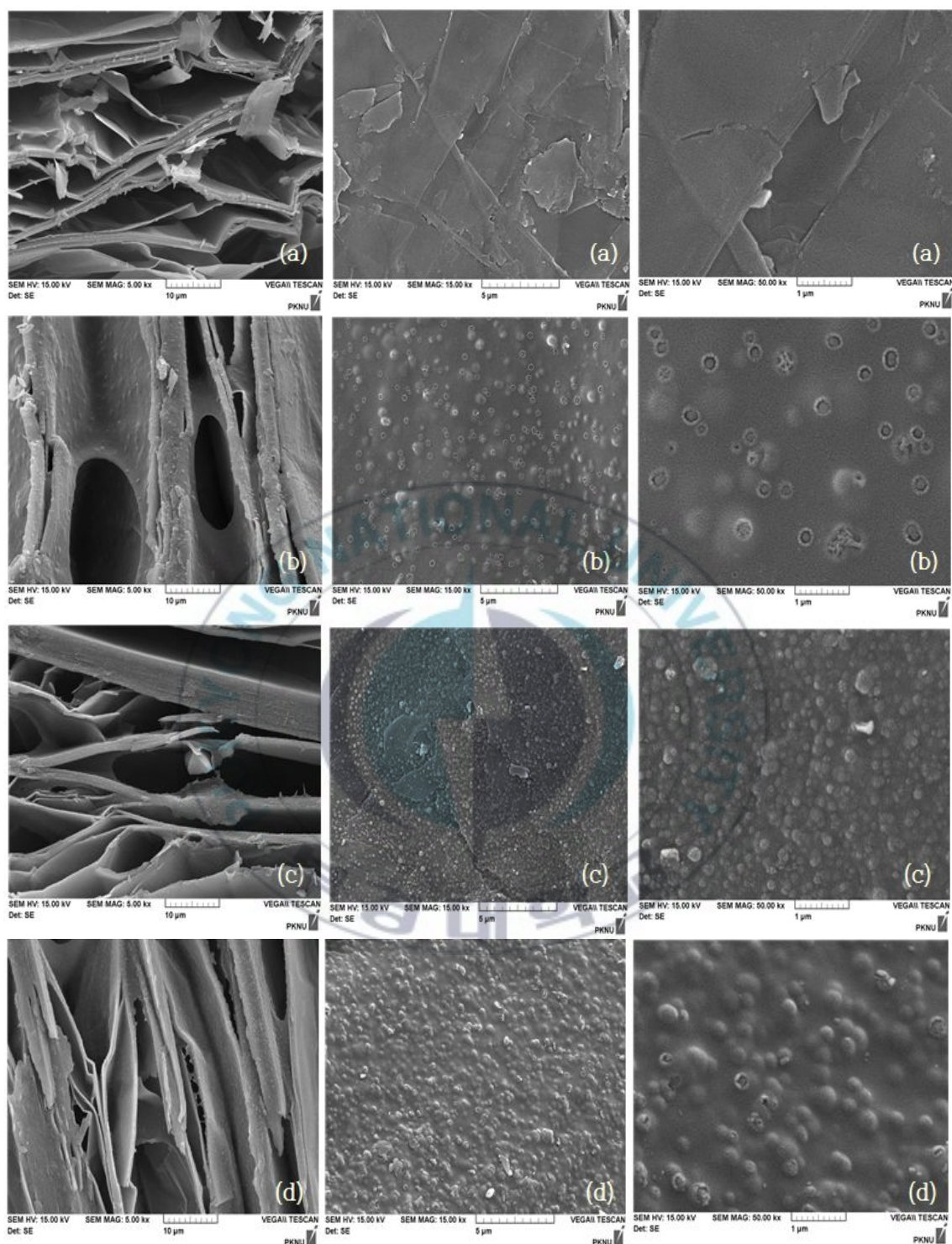


Fig 4.10. SEM Images of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380 °C, (c) 580 °C and (d) 780 °C

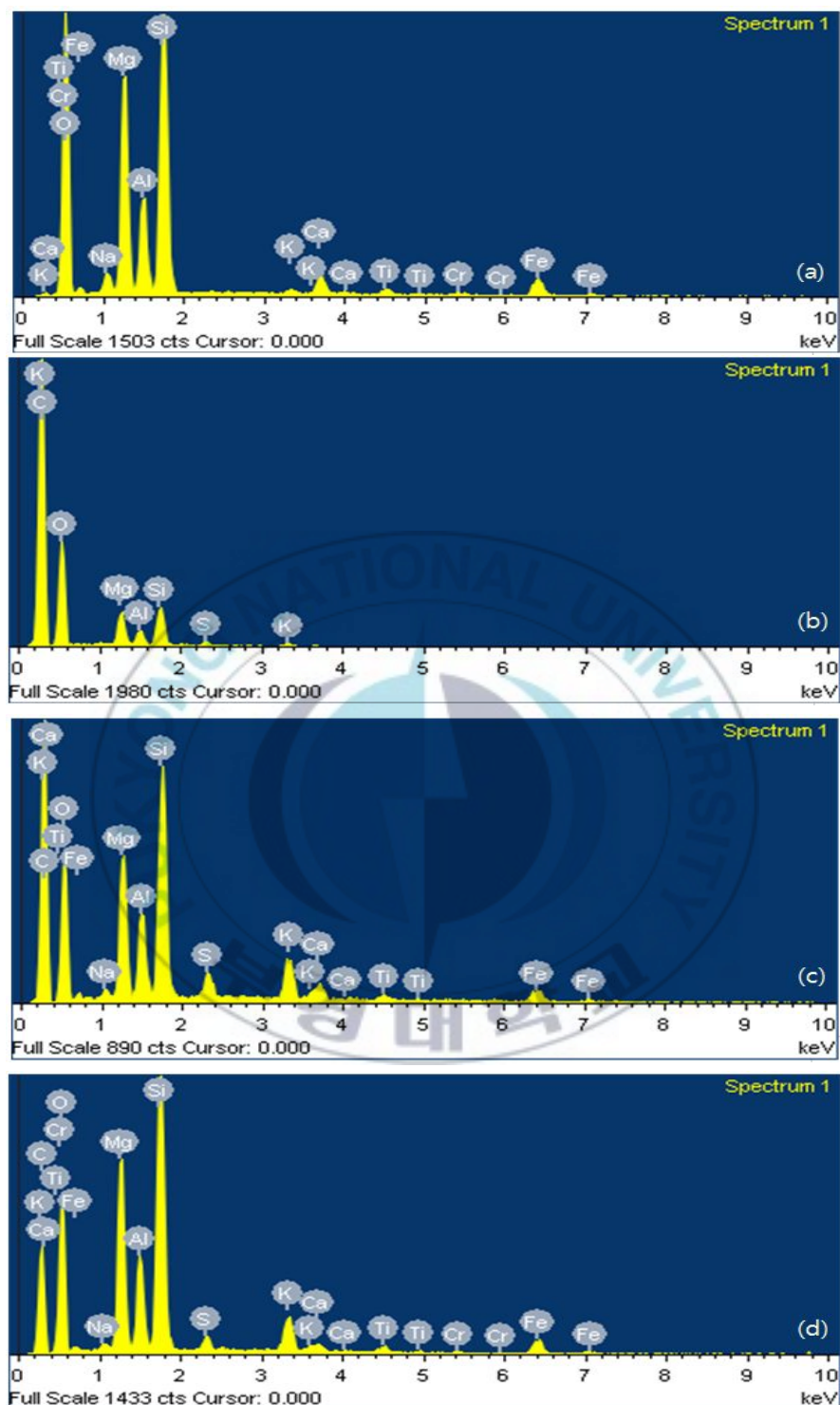


Fig 4.11. EDS analyses of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380 °C, (c) 580 °C and (d) 780 °C

4.4.3 XRD 분석

Fig 4.12는 가열온도별 C+발포질석의 X-선 회절 분석(XRD) 결과를 나타내었다. Raw 발포질석과 가열온도별 C+발포질석의 피크는 모두 대략 $2\theta = 7.5^\circ, 27^\circ$ 일 때 가장 높은 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 가열온도가 380°C 의 경우와 580°C 의 경우는 Raw 발포질석보다 반사강도(reflection intensity)가 감소하며 그 정도는 380°C 에서 가열한 C+발포질석이 가장 컸다. 일반적으로 흡착제를 제조할 경우 원재료보다 반사 강도가 감소하며 작은 반사 강도의 피크는 탄소층 때문에 사라질 수도 있다고 하였다(Medeiros et al., 2009). 가열 온도가 $380\sim 780^\circ\text{C}$ 로 높아질수록 결정성은 좋아지지만 가열하면서 Raw 발포질석의 원래 구조는 변화시키지는 않는 것으로 판단되었다.

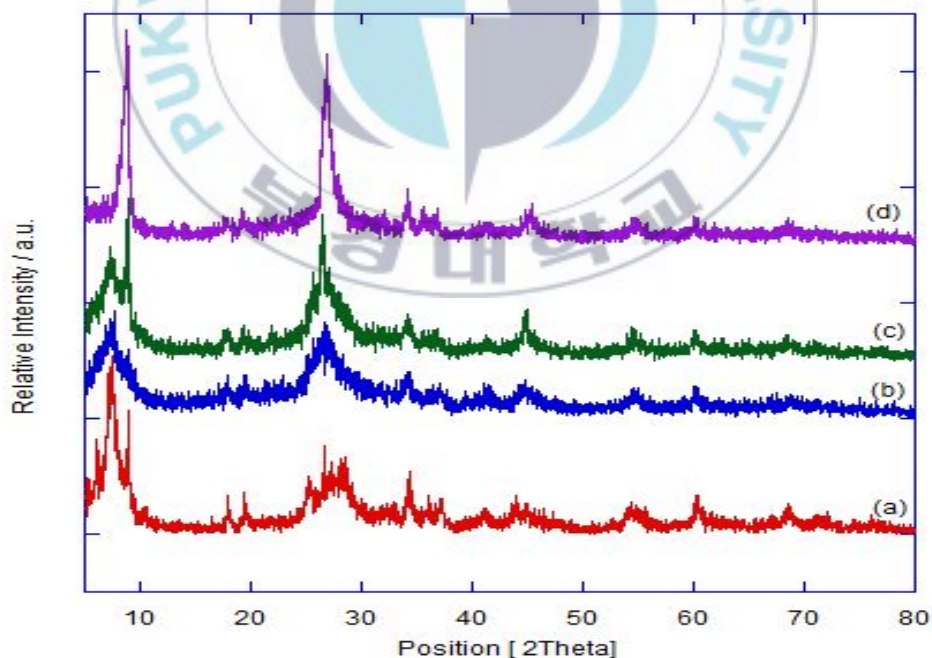


Fig 4.12. XRD patterns of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 380°C , (c) 580°C and (d) 780°C

4.4.4 TGA 분석 & FTIR 분석

가열온도별 C+발포질석의 온도변화에 따른 물질의 중량 변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig 4.13에 나타내었다. 가열온도가 380, 580, 780 °C의 경우 모두 중량 변화가 세 단계로 나뉘지며 첫 단계(100 °C 이상)에서 폴리글리세롤의 분해와 산화에 의해 중량이 감소하며 두 번째 단계(~600 °C)에서 탄소 산화에 의해 중량이 급격히 감소한다. 탄소 산화에 의한 중량 감소는 380 °C에서 가열한 C+발포질석이 가장 크기 때문에 탄소 함량이 가장 높다고 할 수 있으며, 가열 온도가 높아질수록 탄소 함량은 감소하는데 이는 다공성 탄소를 형성하기 위한 폴리글리세롤이 열분해로 인해 휘발성 성분으로 더 많이 변하였다고 판단된다(Medeiros et al., 2009).

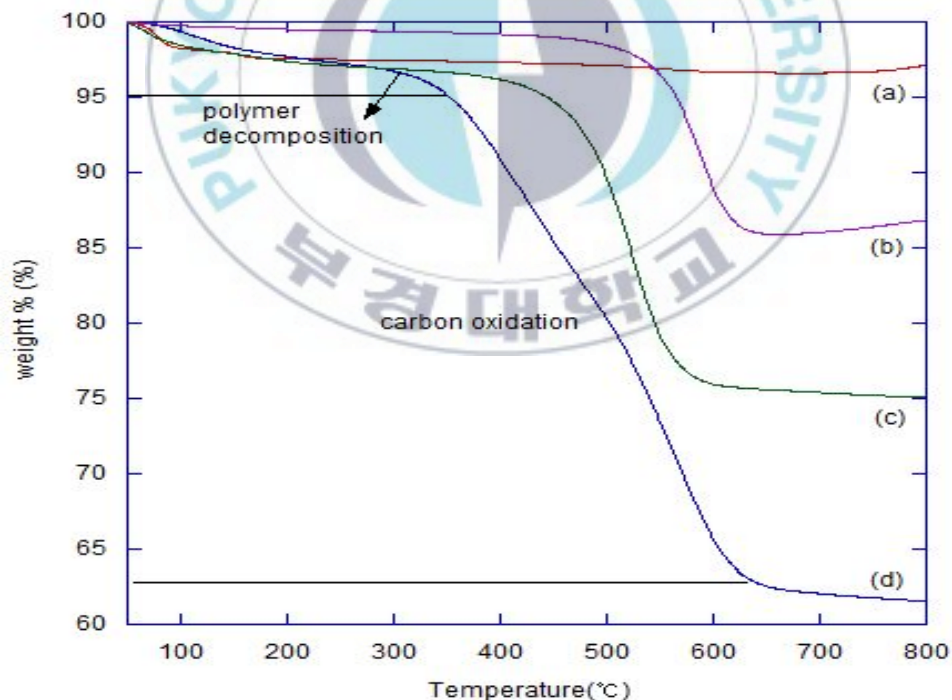


Fig 4.13. TGA curves of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) 780 °C, (c) 580 °C and (d) 380 °C

Fig 4.14는 가열온도별 C+발포질석의 FTIR 스펙트럼을 나타냈다. Raw 발포질석과 달리 세 C+발포질석 모두 C=C 결합에 의해 1580 cm^{-1} 부근에서 피크가 나타났으며 내부층위에 있는 물의 stretching 진동과 bending 진동에 의해 나타난 1608 cm^{-1} 부근의 피크는 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 가열한 C+발포질석의 경우 아주 약하게 나타났다(Hontoria-Lucas et al., 1995). 또한 세 C+발포질석 모두 C-H 결합에 의해 2833 cm^{-1} 부근에서 피크가 나타났으며 가열온도가 높아질수록 피크의 강도는 높아졌다(Sevilla & Fuertes, 2009).

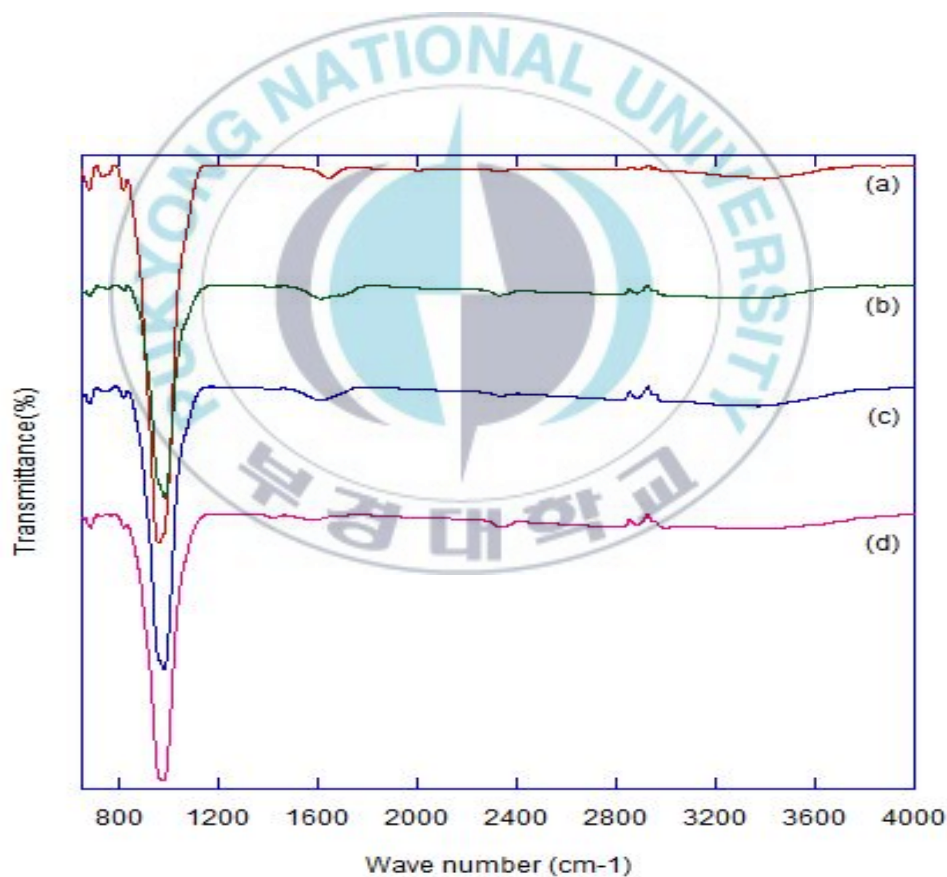


Fig 4.14. FT-IR spectrum of (a) Raw exfoliated vermiculite, C+Exfoliated Vermiculite on different carbonization temperatures at (b) $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (d) $780\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.5 C+발포질석 실험 결과

4.5.1 가열온도별 C+발포질석의 인 제거 양상 비교

초기 인 농도를 20.4 mg/L로 하여 가열온도별 C+발포질석에 대해 시간에 따른 인 제거 양상을 Fig 4.15에 나타내었다. Raw 발포질석의 경우 초기 인 농도를 20 mg/L로 하여 인 흡착 실험을 하였을 때 인을 거의 제거하지 못하였다. 인 흡착률은 가열 온도가 380 °C의 경우 50.49 %, 580 °C는 40.69 %와 780 °C는 16.67 %를 나타냈으며 380 °C에서 가열한 C+발포질석이 인 흡착에 가장 효과적이라 할 수 있다.

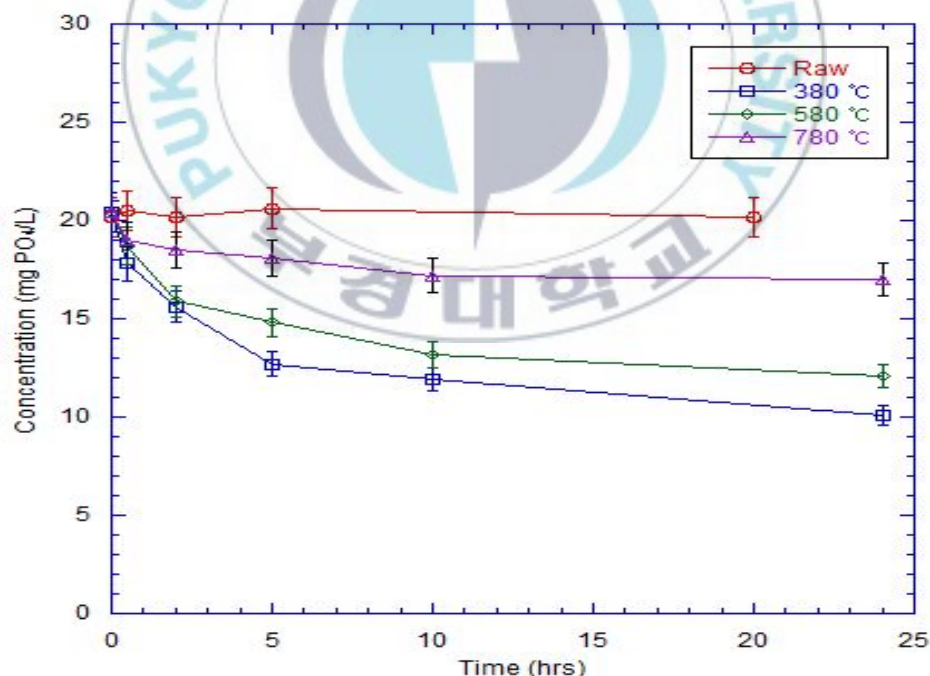


Fig 4.15. Effect of carbonization temperature on removal behavior phosphorus according to the time

4.5.2 가열온도별 C+발포질석의 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용

Fig 4.16은 가열온도별 C+발포질석을 이용하여 24 시간 동안 인 흡착 실험을 한 후 흡착등온식에 적용하여 나타내었으며 Table 4.5는 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에서 구한 각각의 상수 값들을 나타내었다. 흡착등온식에 대한 일치도를 비교하면 Langmuir 흡착등온식($R^2 = 0.9613 \sim 0.9697$)과 Freundlich 흡착등온식($R^2 = 0.9464 \sim 0.987$)이 Linear 흡착등온식($R^2 = 0.73 \sim 0.9329$)보다 상대적으로 잘 더 적합하다고 판단된다.

Table 4.5 Isotherm constants for adsorption of phosphorus on C+exfoliated vermiculite according to carbonization temperatures

	Linear Model		Freundlich Model			Langmuir model		
	K_p (L/g)	R^2	K_f ((mg/g)/ (mg/L) ^{1/n})	n	R^2	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
380 ℃	0.021	0.9248	0.046	1.41	0.9519	0.708	0.055	0.9613
580 ℃	0.009	0.73	0.028	1.53	0.9464	0.486	0.039	0.9697
780 ℃	0.006	0.8618	0.023	1.74	0.987	0.183	0.105	0.9637

Freundlich 흡착등온식에서 n은 흡착밀도의 변화를 나타내는 지표로 가

열온도가 380 °C, 580 °C, 780 °C의 경우 n 이 1보다 크므로 흡착에 용이하다고 할 수 있다. 또한 Langmuir 흡착등온식에서 추정된 단층 최대 흡착 능력(Q_m)은 380 °C는 0.708 mg/g, 580 °C는 0.486 mg/g, 780 °C는 0.183 mg/g으로 나타났으며 인 흡착 반응에 380 °C에서 가열한 C+발포질석이 가장 효과적이라고 판단된다. 380 °C와 580 °C의 비표면적은 큰 차이를 보이지 않지만 EDS 분석과 TGA 분석에서 C 함량이 380 °C가 580 °C 보다 상대적으로 큰 값을 지니고 있어 인은 흡착 과정 중 흡착제의 기공에 도달하기 전 표면에 형성된 탄소의 끌어당기는 강한 힘에 의해 부착되었다고 판단된다. Yaghi & Hartikainen(2013)에서 알루미늄과 철산화물로 코팅한 발포점토골재의 인 흡착 반응 결과를 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 Q_m 은 각각 0.220 mg/g와 0.228 mg/g로 보고하였으며 Rout et al.(2014)은 고품폐기물로 탄 패티(Ground burnt patties)를 이용하여 인 흡착 실험을 한 결과 Q_m 은 각각 0.410 mg/g로 나타냈다. 또한 Karimaian et al.(2013)은 부석과 수정된 부석 흡착제의 Q_m 이 11.88 mg/g와 17.71 mg/g로 보고하였다. 본 연구에서의 380 °C에서 가열한 C+발포질석은 코팅된 발포점토골재와 탄 패티보다 Q_m 의 값이 컸으며 부석보다는 값이 작았다.

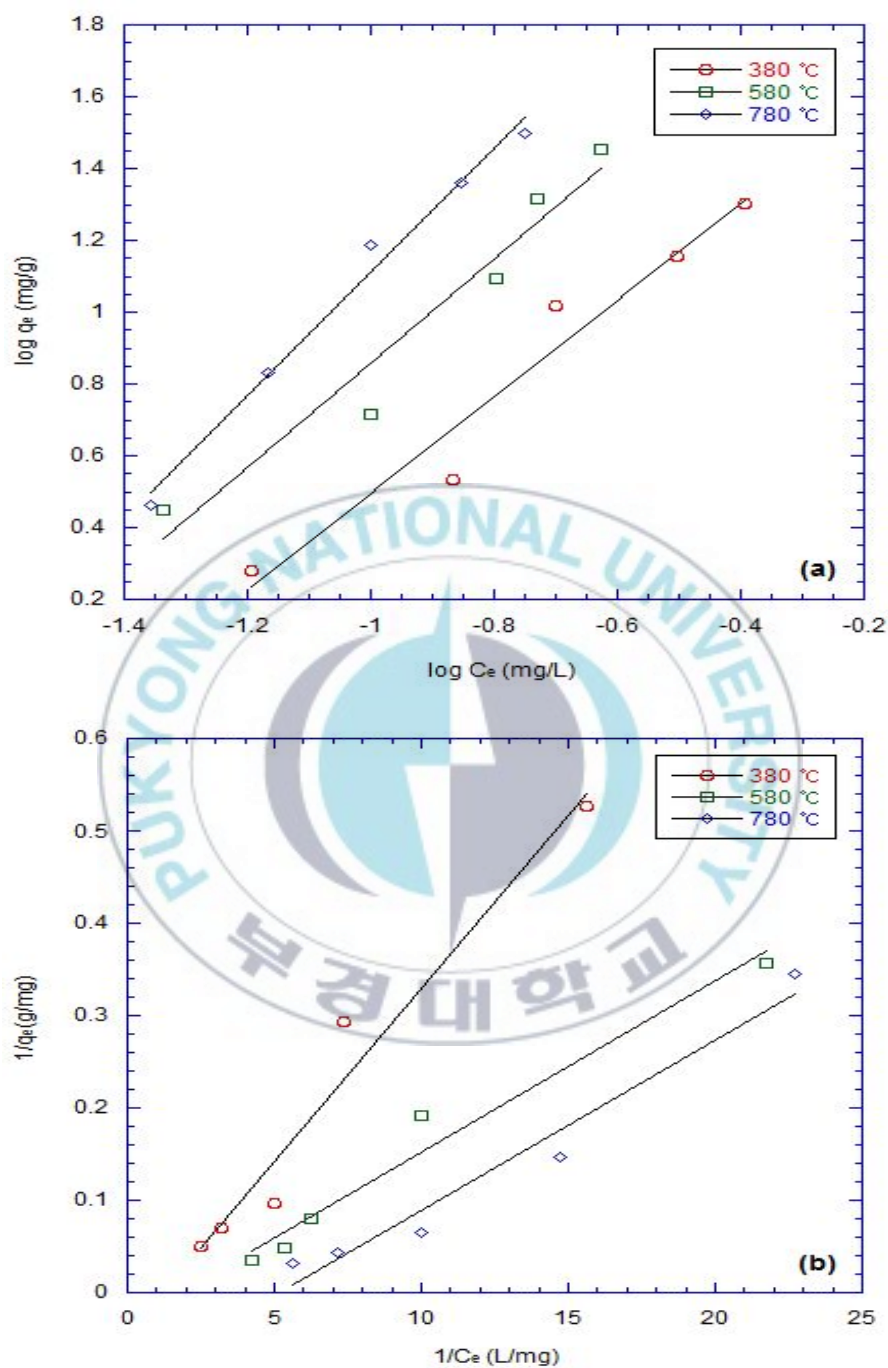


Fig 4.16. The curves of (a) Freundlich isotherm model; (b) Langmuir isotherm model on C+exfoliated vermiculite according to carbonization temperatures

4.5.3 초기 인 농도에 따른 인 제거 양상 및 속도모델 적용

이전 실험의 결과를 바탕으로 가열온도별 C+발포질석 중 380 °C에서 가열한 C+ 발포질석이 인 흡착에 가장 효과적이었다. 이에 따라 380 °C에서 가열한 C+ 발포질석을 사용하여 초기 인 농도에 따른 인 제거 양상 실험을 수행하였으며 Fig 4.17에 나타내었다. 초기 인 농도가 5.2, 10.6, 15.4, 20.4 mg/L 일 때 실험 시작 24시간 후의 흡착률이 각각 61.54, 57.55, 52.60, 50.49 % 로 초기 인 농도가 낮을수록 흡착률이 큰 것을 확인할 수 있다.

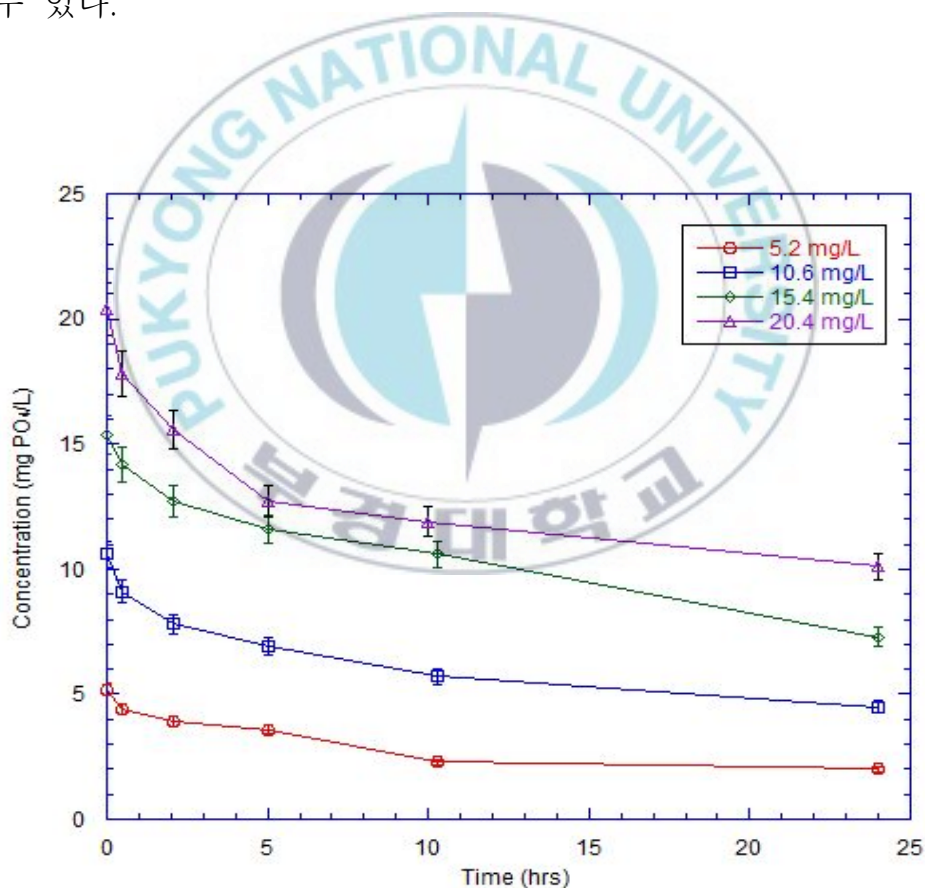


Fig 4.17. Reducing patterns of phosphorus with increasing initial concentration on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C

또한 380 °C에서 가열한 C+ 발포질석의 초기 인 농도에 따른 인 제거량을 시간에 따라 유사 1차 동력학적 모델과 2차 동력학적 모델을 적용하여 Fig 4.18에 나타내었으며 Table 4.6은 변수값을 나타내었다. 상관계수 (R^2)를 비교하면 유사 1차 동력학적 모델과 유사 2차 동력학적 모델이 큰 차이를 보이지 않지만 상대적으로 유사 1차 동력학적 모델이 더 잘 부합한다. 유사 1차 동력학적 모델에서 인의 초기 농도가 5.2 mg/L 일 때 q_e 는 0.062 mg/g이고, 초기 농도가 20.1 mg/L에서 q_e 는 0.137 mg/g로 초기 농도가 증가 할수록 q_e 값도 증가하였다. 또한 속도상수(k_1)는 초기 농도가 5.2 mg/L 일 때 k_1 은 0.0015 1/min이고, 초기 농도가 20.1 mg/L에서 k_1 은 0.001 1/min으로 초기 농도가 증가 할수록 k_1 은 감소하는 것으로 나타났다. Karimaian et al.(2013)에 의하면 속도 상수의 감소는 표면 부분에서 보다 흡착제 내부로 인의 침입이 천천히 일어난다고 나타내었다.

Table 4.6 The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different initial concentration on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C

Initial con.	$q_{e.exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_{e.cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e.cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
5.2 mg/L	0.064	0.062	0.0015	0.9202	0.069	0.075	0.8361
10.6 mg/L	0.122	0.093	0.0010	0.9916	0.113	0.077	0.9828
15.4 mg/L	0.162	0.132	0.0005	0.9471	0.115	0.067	0.995
20.1 mg/L	0.162	0.137	0.0001	0.9696	0.146	0.041	0.892

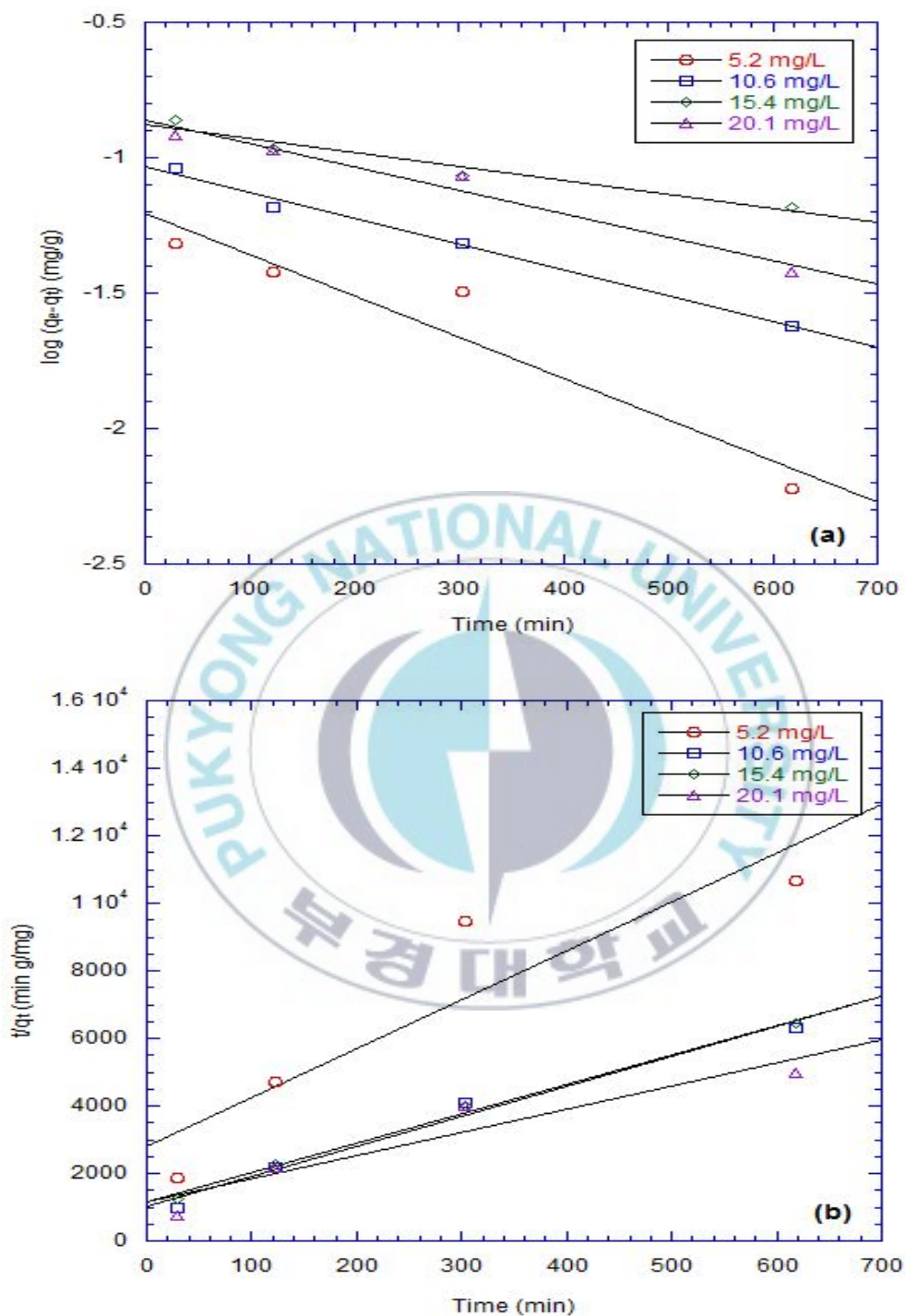


Fig 4.18. The curves of (a) the pseudo-first-order kinetic model; (b) the pseudo-second-order kinetic model of different initial concentration on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C

4.5.4 흡착제 주입량에 따른 인 제거 양상 및 속도모델 적용

380 °C 가열한 C+발포질석을 사용하여 인 초기농도가 20 mg/L 일 때 흡착제 주입량에 따른 인의 제거 양상을 Fig 4.19에 나타내었다. 사용된 흡착제의 주입량이 1 g 일 때 흡착률은 24.38 %로 4 g로 흡착제의 주입량을 증가할 때 흡착률도 58.21 %로 증가하였으며 흡착제 주입량이 증가할수록 흡착률이 높아지는 것을 볼 수 있었다.

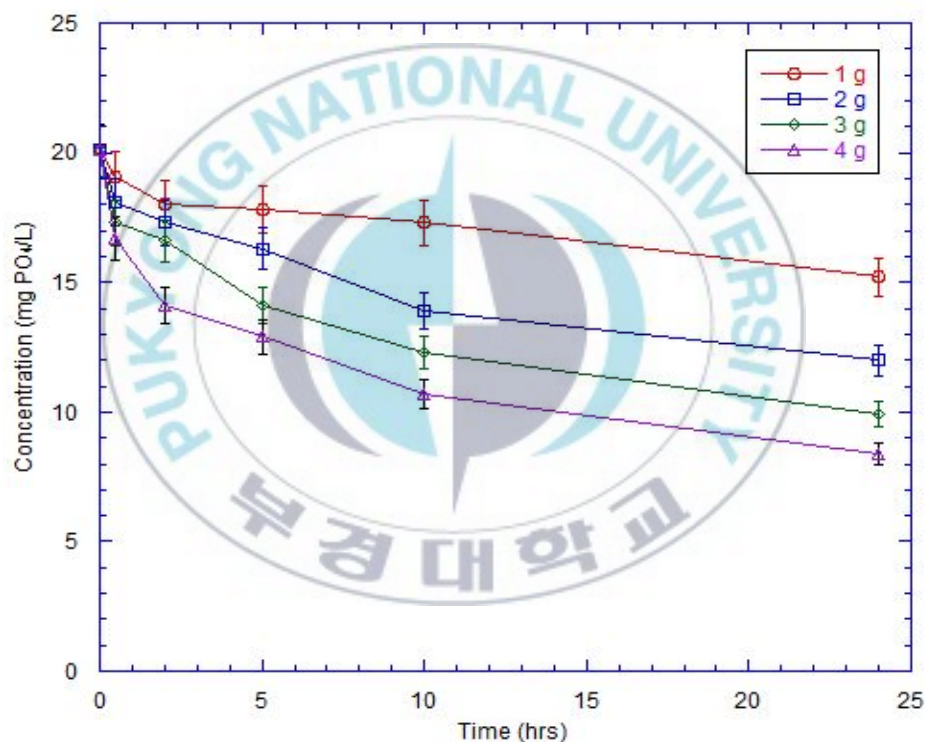


Fig 4.19. Reducing patterns of phosphorus with increasing dosage on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C

또한 흡착제 주입량에 따라 시간에 따른 인 제거량을 유사 1차 동력학적 모델과 2차 동력학적 모델에 적용하여 Fig 4.20에 나타내었으며 모델

을 이용하여 얻은 변수 값을 Table 4.7에 나타내었다. 상관계수(R^2)을 비교하면 유사 1차 동력학적 모델이 0.8355~0.9935, 유사 2차 동력학적 모델이 0.8851~0.9926로 거의 큰 차이는 보이지 않지만 유사 1차 동력학적 모델이 유사 2차 동력학적 모델보다 상대적으로 더 잘 부합하는 것으로 판단된다. 유사 1차 동력학적 모델에서 주입량이 1 g(25 g/L) 일 때 q_e 는 0.142 mg/g이고 주입량이 4 g(100 g/L)에서는 q_e 는 0.082 mg/g로 감소함을 알 수 있다. 이용환 & 임수빈(2011)은 감람석의 투입 농도가 0.5 % 일 때 PO_4-P 의 제거효율은 27.7 %, 농도가 3 %일 때 제거효율이 90 %로 증가하였다. 반면 투입농도가 증가함에 따라 흡착능이 0.607 mg/g에서 0.330 mg/g로 감소하였다고 보고하였다. 주입량이 증가할수록 흡착률은 증가하지만 흡착용량이 감소하기 때문에 효율적으로 인을 제거하기 위해서는 흡착률과 흡착용량을 고려하여 최적의 흡착제 농도를 선정하여야 한다.

Table 4.7 The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different dosage on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C

Dosage	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$Q_{e.cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$Q_{e.cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
1 g (25g/L)	0.196	0.142	0.0004	0.8326	0.122	0.120	0.9935
2 g (50g/L)	0.162	0.137	0.0009	0.9696	0.146	0.042	0.892
3 g (75g/L)	0.136	0.107	0.0009	0.9913	0.123	0.060	0.9524
4 g (100g/L)	0.117	0.082	0.0009	0.9792	0.104	0.110	0.9835

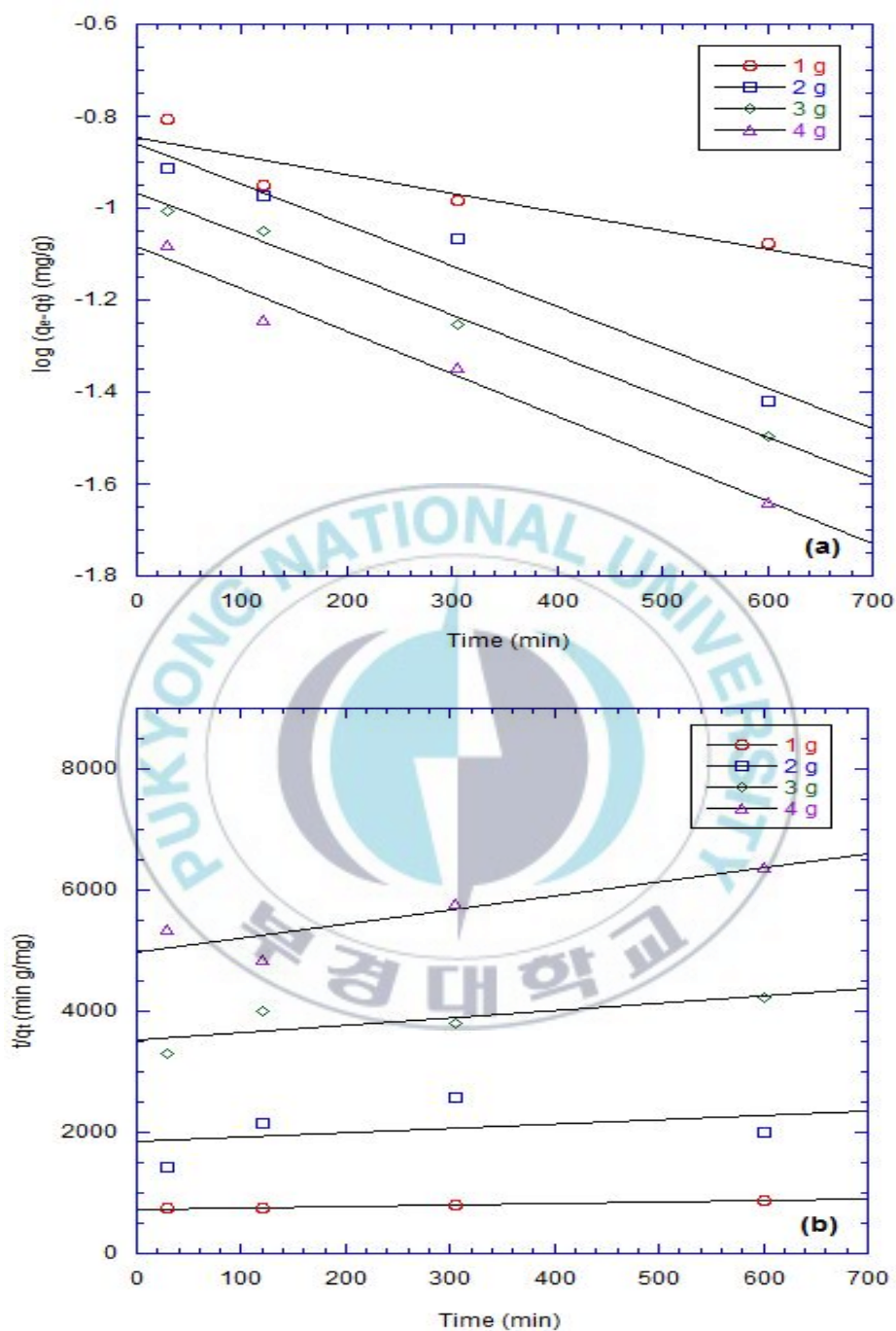


Fig 4.20. The curves of (a) the pseudo-first-order kinetic model; (b) the pseudo-second-order kinetic model of different dosage on C+exfoliated vermiculite heated to 380°C

V. 결론

본 연구에서는 작은 호소수의 인을 제거하여 부영양화를 방지하기 위하여 물에 뜨는 흡착제를 제조하는데 목적을 두었다. 이러한 목적으로 물에 뜰 수 있는 발포질석을 이용하여 알루미늄과 철과 같은 금속염을 발포질석의 표면에 코팅하여 Al+발포질석, Fe+발포질석을 제조하였다. 또한 글리세롤과 황산을 이용하여 온도별로 열을 가해 발포질석의 표면에 다공성 탄소를 형성하여 C+발포질석을 제조하였다. 제조한 흡착제는 특성 분석을 실시하였으며 인 흡착 실험을 진행하였다. 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 인 제거 실험(초기 인 농도 : 40.8 mg/L, 흡착제 주입량 :2 g)에서 Raw 발포질석은 인을 거의 흡착하지 못하였지만 각각의 24시간 후 흡착률은 43.38 %(Al+발포질석), 4.41 %(Fe+발포질석)로 Al+발포질석이 인 흡착에 가장 효과적이라 할 수 있다.
2. Al+발포질석의 SEM-EDS 분석에서 Al 함량이 6.16 %(Raw 발포질석)에서 10.21 %로 증가하였으며 XRD 분석의 $2\theta = 45.58^\circ$ 에서 흡착제 표면에 알루미늄이 부착된 것을 확인할 수 있었다. 또한 TGA와 FTIR 분석을 통해 수산기(-OH)와 PO_4^{3-} 가 교환되는 리간드 교환 반응에 의해 인 흡착이 일어나는 것을 알 수 있었다.
3. Al+발포질석의 등온 흡착실험은 Langmuir 모델에 더 적합하였으며 Q_m (최대흡착용량)은 0.537 mg/g로 흡착제로서 적용이 가능하다고 판단

된다. 또한 유사 2차 속도모델에서 초기 인 농도가 5.3에서 40.8 mg/L로 증가할수록 단위흡착량(q_e)은 0.035에서 0.377 mg/g로 증가하였다.

4. 글리세롤과 황산을 이용하여 다공성 탄소를 제조한 C+발포질석은 가열 온도가 높아질수록 탄소함량은 62.23 %(380 ℃), 53.79 %(580 ℃), 38.06 %(780 ℃)으로 감소하였지만 비표면적은 증가하였다. 하지만 780 ℃에서는 온도가 너무 높아 세공 붕괴에 의해 비표면적이 오히려 낮아졌다.
5. 가열온도별 C+발포질석의 인 흡착은 탄소함량이 가장 높은 380 ℃에서 가장 잘 이루어졌으며 흡착과정 중 인이 기공에 도달하기 전 표면에 형성된 탄소의 끌어당기는 힘에 의해 부착되었다고 판단된다.
6. 알루미늄, 글리세롤을 이용하여 제조한 Al+발포질석과 C+발포질석의 인 제거가 가능하며 저비용의 천연광물과 바이오디젤 산업부산물을 활용한다는 점을 볼 때 경제, 환경적인 측면에서 효율적이라 할 수 있다. 또한 물에 뜰 수 있는 발포질석을 이용해 호소수에서 쉽게 인 제거가 가능하다고 판단된다.

참고문헌

1. Akay, G., Keskinler, B., Cakici, A. and Danis, U. (1998), Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration, *Water Research*, **32**, (3), 717~726
2. Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., & Arce, F. (2005). Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**(2), 476~486
3. Arias, M., Da Silva-Carballal, J., García-Río, L., Mejuto, J. and A. Núñez, A. (2006), Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **295**(1), 65~70
4. Deng, S. (2006), Sorbent technology. *Encyclopedia of Chemical Processing*, 2825~2845
5. Edzwald, J, Toensing, D. and Leung, M. (1976), Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environmental Science & Technology*, **10**(5), 485~490
6. Grzmil, B. and Wronkowski, J. (2006), Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater, *Desalination*, **189**(1), 261~268
7. Han, Y., Lee, C. and Choi, N. (2009), Phosphate removal from aqueous solution by aluminum (Hydr) oxide-coated sand. *Environmental Engineering Research*, **14**(3), 164~169
8. Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A. (2000), Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, **38**(13), 1873~1878

9. Hontoria-Lucas, C., Lopez-Peinado, A., López-González, J., Rojas-Cervantes, M. and Martin-Aranda, R. (1995), Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization, *Carbon*, **33**(11), 1585~1592
10. Huo, X., Wu, L., Liao, L., Xia, Z. and Wang, L. (2012), The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology*, **224**, 241~246
11. Kafkafi, U., Bar-Yosef, B., Rosenberg, R., and Sposito, G. (1988). Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: II. Organic anion competition. *Soil Science Society of America Journal*, **52**(6), 1585~1589
12. Karimaian, K., Amrane, A., Kazemian, H., Panahi, R., and Zarrabi, M. (2013), Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: Characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Applied Surface Science*, **284**, 419~431
13. Machado, L., Lima, F., Paniago, R., Ardisson, J., Sapag, K. and Lago, R. (2006), Polymer coated vermiculite-iron composites : Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants, *Applied Clay Science*, **31**(3~4), 207~215
14. Mahmut, Ö. (2003), Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite, *Chemosphere*, **51**(4), 321~327
15. Manocha, S. (2003), Porous carbons, *Sadhana*, **28**(1~2), 335~348
16. McBride, M. (1994), *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York
17. Medeiros, M., Sansiviero, M., Araujo, M. and Lago, R. (2009). Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of

- glycerol to produce highly efficient materials for oil removal. *Applied Clay Science*, **45**(4), 213~219.
18. Mohanty, S. Pradhan, J. Das, S. and Thakur, R. (2004), Removal of phosphorus from aqueous solution using alumized red mud, *International Journal of Environmental Studies*, **61**(6), 687~697
 19. Morse, G., Brett, S., Guy, J. and Lester, J. (1998), Review: phosphorus removal and recovery technologies, *Science of the total environment*, **212**(1), 69~81.
 20. Mulkerrins, D., Dobson, A. and Colleran, E. (2004), Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters, *Environment International*, **30**(2), 249~259
 21. Okman, I., Karagöz, S., Tay, T. and Erdem, M. (2014). Activated carbons from grape seeds By chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. *Applied Surface Science*, **293**, 138~142.
 22. Olivares–Marín, M., Fernández–González, C., Macías–García, A. and Gómez–Serrano, V. (2007). Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy & Fuels*, **21**(5), 2942~2949.
 23. Reynolds, T. (1977). Unit operations and processes in environmental engineering. Brooks.
 24. Rout, P., Bhunia, P. and Dash, R. (2014), Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**(3), 1331~1342
 25. Sakadevan, K. and Bavor, H. (1998), Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems, *Water Research*, **32**(2), 393~

26. Sari, A., & Tüzen, M. (2013), Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **170**, 155~163
27. Sawyer, C. McCarty, P. and Parkin, G. (2005), 환경화학, 김덕찬, 배재호, 문경환 공역, 동화기술, 경기도
28. Sevilla, M. and Fuertes, A. (2009), The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, **47**(9), 2281~2289
29. Shin, E., Han, J., Jang, M., Min, S. H., Park, J., and Rowell, R. (2004), Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates: surface structure and behavior of adsorbents. *Environmental science & technology*, **38**(3), 912-917
30. Shi, Z., Liu, F. and Yao, S. (2011), Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide, *New Carbon Materials*, Vol. 26, No. 4, pp. 299~306
31. Snoeyink, V. and Jenkins, D. (1980), *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York
32. Sousa, A., Braga, T., Gomes, E, Valentini, A. and Longhinotti, E. (2012), Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, No. -, pp. 143-149
33. Suzuki, M. (2000), *Adsorption Engineering*, 손진언 역, 형설출판사, 서울
34. Tchobanoglous, G., Burton F. and Stensel, H. (2004), *Wastewater Engineering: treatment and Reuse*, 4th ed., Metcalf & Eddy, Inc.

New York

35. Thistleton, J., Berry, T., Pearce, P., and Parsons, S. (2002), Mechanisms of chemical phosphorus removal II: iron (III) salts, Process Safety and Environmental Protection, **80**(5), 265~269
36. Wang, S. and Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chemical Engineering Journal, **156**(1), 11~24
37. Wen, Z., Zhang, Y. and Dai, C. (2014), Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI), Original Research Article Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **457**, 433~440
38. Yaghi, N. and Hartikainen, H. (2013), Enhancement of phosphorus sorption onto light expanded clay aggregates by means of aluminum and iron oxide coatings, Chemosphere, **93**(9), 1879~1886
39. Yang, R. (2006), 흡착제: 그 원리와 응용, 조순행 역, 지구문화사, 경기도
40. Yang, S., Ding, D., Zhao, Y., Huang, W., Zhang, Z., Lei, Z. and Yang, Y. (2013), Investigation of phosphate adsorption from aqueous solution using Kanuma mud: Behaviors and mechanisms, Journal of Environmental Chemical Engineering, **1**(3), 355~362
41. Zelentsov, V., Datsko, T., and Dvornikova, E. (2012). Adsorption models for treatment of experimental data on removal fluorine from water by oxihydroxides of aluminum, ROMAI Journal, **8**(1). 209~215
42. 강성출 (2013), 칼슘담지 활성알루미나에 의한 인산염의 흡착제거, 울산대학교 대학원, 석사학위 논문, 1~116
43. 김용호, 길현석, 김광철, 최석남, 이석우 (2011), 표면처리된 AlPO_4 에

- 대한 남 이온의 흡착 거동 분석, 분석과학, **24**(4), 275~281
44. 김진한, 전세진 (2011), 하·폐수 중의 인 제거기술, 공업화학 전망, **14**(5), 12~21
 45. 김진형, 임채성, 김근용, 김대근, 이상일, 김종수 (2008), 폐산화철의 흡착특성을 이용한 도시하수내 인 처리, 한국환경농학회지, **27**(3), 231~238
 46. 김희정, 이석언, 홍현기, 김덕현, 안중우, 최종순, 정근욱 (2012), 산업폐수로부터 분리한 인제거 미생물의 인 제거 특성. 한국환경농학회지, **31**(2), 185~191
 47. 나춘기, 박현주 (2011), 흡착제의 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가(1)-흡착속도론을 중심으로, 대한환경공학회지, **33**(11), 804~811
 48. 나춘기, 한무영, 박현주 (2011), 흡착제의 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가(1)-흡착등온식을 이용한 평가, 대한환경공학회지, **33**(8), 606~616
 49. 박성직, 김재현, 이창구, 박정안, 최낙철, 김성배 (2010), 고온 처리된 활성알루미나를 이용한 불소 제거, 대한환경공학회지, **32**(10), 986~993
 50. 박철휘, 조기안, 정병곤, 최세웅, 한상국 (2006), 환경생태학, 동화기술, 경기도
 51. 배헌균 (2010), 부영양화 관리를 위한 문헌적 고찰, 환경과학논집, **14**(1), 179~190
 52. 신관우, 추연덕, 김금용, 류홍덕, 이상일 (2011), 인 제거를 위한 흡착제로서 란타넘-황토 복합체의 흡착특성, 대한환경공학회지, **33**(2), 143~148
 53. 신선명, 엄제현, 강현찬 (1992), 자원처리기술 분야: 충청도 지역일대 저품위 질석의 발포 특성에 관해서. 한국지구시스템공학회 총회, 273~279

54. 이강락 (2000), 석탄회를 이용한 인의 제거에 관한 연구, 한양대학교 대학원, 석사학위 논문, 1~52
55. 이강준, 윤태경, 손장호 (2013), 구형 고분자수지로 활성탄제조 시 운전인자의 영향, Clean Technology, 19(3), 279~286
56. 이은실, 최창식 (2011), 생물학적 인 제거 기술 동향 및 발전 방향, 공업화학 전망, 14(5), 30~37
57. 이영석 (2004), 다공성 탄소, 물리학과 첨단기술, 13(7~8), 18~23
58. 이용환, 임수빈 (2011), 감람석을 이용한 인의 흡착제거 특성, 한국물환경학회지, 27(4), 516~622
59. 임평 (2004), 흡착공학과 과학, 두양사, 서울
60. 장용선 (2005), 질석, 한국토양비료학회, 22, 77~82
61. 조경철, 이민희, 박정환, 정종태 (2012), 분말활성탄 응집침전 공정을 이용한 부영양화 호소수의 용존 유기물 및 인의 제거 연구, 한국습지학회지, 14(5), 629~635
62. 조태수, 이오규, 안병준, 최준원 (2006), 국산수종으로 탄화한 목탄의 물성 및 흡착성. 산림바이오에너지, 25(1), 9~17
63. 문정호, 최충호, 유병로, 김철규 (2005), 점토광물에 의한 음이온 화학종 흡착 특성, 대한환경공학회지, 27(10), 1058~1064.
64. 민병연, 최왕규, 오원진, 정종현, 강용 (2007), 원저 (原著): 입상활성탄에 의한 액상흡착의 유효확산계수, 한국폐기물학회지, 24(5), 407~417
65. 최동환 (2012), 저농도 인을 제거하기 위한 흡착제 개발 연구, 울산대학교 대학원, 석사학위 논문, 1~66

감사의 글

졸업 논문을 끝으로 2년 동안의 석사 과정을 마치게 되었습니다. 그 동안의 연구를 통해 많이 배울 수 있었으며 비록 어려움은 많았지만 한 단계 성장할 수 있는 계기가 되었습니다.

석사 과정 동안 저의 지도교수이신 이태운 교수님께 감사드립니다. 학부생 때부터 실험실에 들어와 거의 4년이라는 시간이 흘렀습니다. 긴 시간 동안 교수님의 격려와 지도 덕분에 석사 과정을 무사히 마칠 수 있었으며 졸업 논문 또한 완성하여 좋은 결실을 맺게 되었습니다. 정말 감사드리며 앞으로도 더 노력하겠습니다. 그리고 많은 가르침을 주신 이제근 교수님, 이병헌 교수님, 여석준 교수님, 강임석 교수님, 김일규 교수님, 김상단 교수님께도 감사의 말씀 드립니다.

오랫동안 수질 분석 및 환경 소재 연구실에서 생활하면서 많은 선후배와 함께 하였습니다. 특히, 함께 연구하면서 도와준 상민 선배, 선배 덕분에 힘들 일도 수월하게 할 수 있었고 많이 의지가 되었어요. 건호, 준희, 수인, 가오. 비록 함께한 시간은 적지만 그동안 고마웠고 실험실 생활 잘 하길 바랄게. 그리고 연구실 생활 같이 했었던 경호 선배, 혜영, 민재, 도현. 같이 연구실에 있는 동안 많이 도와줘서 큰 힘이 되었고 모두에게 고마워.

석사 과정 동안 힘들고 포기하고 싶었던 순간이 많았습니다. 그 때마다 포기하지 말라고 격려해주시며 응원해주신 부모님 정말 감사해요. 그리고 든든한 내 동생 훈아 고마워. 가족이 있었기에 2년 동안 열심히 연구에 집중할 수 있었고 좋은 결실을 맺을 수 있었습니다.

학교생활이 끝난다니 너무 홀가분하지만 한편으로는 허전하고 사회에 나갈 생각으로 걱정도 됩니다. 하지만 그 동안의 배움을 토대로 좋은 결과를 이끌어 내도록 열심히 노력하겠습니다. 감사합니다.