



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#) 

2015년 2월
석사학위 논문

납석을 이용한 하수 중의 인 제거

조선대학교 대학원

환경공학과

양 해 종

납석을 이용한 하수 중의 인 제거

Removal of Phosphorus from Domestic Wastewater
by Pyrophyllite

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경공학과

양 해 종

납석을 이용한 하수 중의 인 제거

지도교수 정 경 훈

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2014년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

양 해 종

양해종의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최 형 일 印

위 원 조선대학교 교수 신 대 윤 印

위 원 조선대학교 교수 정 경 훈 印

2014년 11월

조선대학교 대학원

CONTENTS

List of Tables	iv
List of Figures	v
ABSTRACT	vii
제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	2
1. 부영양화와 인	2
1) 부영양화	2
2) 부영양화의 인	2
2. 납석	3
3. 응집 이론	5
1) 전하의 이온층 압축	5
2) 흡착과 전하중화	6
3) Sweep floc coagulation	6
4) 입자간 가교 결합	6
4. 응집제에 의한 인 제거	7
1) 알루미늄 화합물에 의한 인 제거	7
2) 철 화합물에 의한 인 제거	8
3) 석회에 의한 인 제거	9
5. 흡착 이론	10
1) 흡착의 원리	10
2) 흡착등온선	11
3) 흡착등온선의 형태	13

제3장 실험방법 및 분석 방법	15
1. 실험 방법	15
1) 납석의 전처리	15
2) 납석의 결정성	15
3) 납석의 성분	15
4) 납석에 의한 회분식 실험	16
(1) pH 변화에 따른 AI 용출	16
(2) 소성 온도에 따른 납석의 인 제거	16
(3) pH 변화에 따른 인 제거	17
(4) 납석의 양에 따른 인 제거	17
(5) 초기 농도에 따른 인 제거	17
5) 납석에 의한 연속식 실험	18
(1) Column	18
(2) 납석이 충전된 column에 의한 인 제거	19
6) 분석 방법	20
제4장 결과 및 고찰	21
1. 납석의 결정성	21
2. 납석의 성분	25
3. 열처리에 따른 겉보기 변화	26
4. 납석에 의한 회분식 인 제거	27
1) pH 변화에 따른 AI 용출	27
2) 소성 온도에 따른 납석의 인 제거	28
3) pH 변화에 따른 인 제거	30
4) 납석의 양에 따른 인 제거	31
5) 초기 농도에 따른 인 제거	33
5. 납석의 흡착등온식	35
6. 납석에 의한 연속식 인 제거	43

제5장 결론 45

REFERENCES 48

List of Tables

Table 1. Pyrophyllite production worldwide (Unit : 1000 ton)	4
Table 2. Various isotherm models for single component	12
Table 3. Analytical methods and parameters	20
Table 4. Characteristics and $PO_4\text{-P}$ sorption capacity of pyrophyllite according to heat treatment (840 ~ 1300 μm)	22
Table 5. Characteristics and $PO_4\text{-P}$ sorption capacity of pyrophyllite according to heat treatment (Less than 420 μm)	24
Table 6. Langmuir and Freundlich constant parameters for the adsorption of $PO_4\text{-P}$ onto pyrophyllite	38
Table 7. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models	42

List of Figures

Fig. 1. Adsorption isotherm	11
Fig. 2. Classification of adsorption isotherm diagrams	13
Fig. 3. Photograph of column used in this continuous removal experiment	18
Fig. 4. Photograph and schematic diagram of experimental column for continuous PO_4 -P removal	19
Fig. 5. X-ray diffraction patterns for pyrophyllite (840 ~ 1300 μm) ...	22
Fig. 6. X-ray diffraction patterns for pyrophyllite (Less than 420 μm)	24
Fig. 7. Composition of Pyrophyllite (Left : 840 ~ 1300 μm , Right : Less than 420 μm)	25
Fig. 8. Photograph of pyrophyllite by heat treatment temperature	26
Fig. 9. Variation of Al concentration eluted with pHs (840 ~ 1300 μm)	27
Fig. 10. Effect of temperature of heat treatment on the PO_4 -P removal efficiency by pyrophyllite (840 ~ 1300 μm)	28
Fig. 11. Effect of temperature of heat treatment on the PO_4 -P removal efficiency by pyrophyllite (Less than 420 μm)	29
Fig. 12. Effect of pH on the PO_4 -P removal efficiency by pyrophyllite (840 ~ 1300 μm)	30
Fig. 13. Effect of amount of pyrophyllite on the PO_4 -P removal efficiency (840 ~ 1300 μm)	31
Fig. 14. Effect of amount of pyrophyllite on the PO_4 -P removal efficiency (Less than 420 μm)	32

Fig. 15. Effect of initial concentration on the PO_4 -P removal efficiency by pyrophyllite (840 ~ 1300 μm)	33
Fig. 16. Effect of initial concentration on the PO_4 -P removal efficiency by pyrophyllite (Less than 420 μm)	34
Fig. 17. Adsorption of isotherms of PO_4 -P onto pyrophyllite at different size	35
Fig. 18. Freundlich isotherm plots for the adsorption of PO_4 -P onto pyrophyllite	36
Fig. 19. Langmuir isotherm plots for the adsorption of PO_4 -P onto pyrophyllite	37
Fig. 20. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of PO_4 -P on pyrophyllite (840 ~ 1300 μm)	40
Fig. 21. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of PO_4 -P on pyrophyllite (Less than 420 μm)	40
Fig. 22. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of PO_4 -P on pyrophyllite (840 ~ 1300 μm)	41
Fig. 23. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of PO_4 -P on pyrophyllite (Less than 420 μm)	41
Fig. 24. Breakthrough curve for pyrophyllite (840 ~ 1300 μm) with influent concentration of 5 mg/L as PO_4 -P. Flow rate; 10 min/mL	44
Fig. 25. Breakthrough curve for pyrophyllite (840 ~ 1300 μm) with influent concentration of 5 mg/L as PO_4 -P. Flow rate; 20 min/mL	44

Abstract

Removal of Phosphorus from Domestic Wastewater by Pyrophyllite

By: Yang, Hae Jong

Advisor: Prof. Cheong Kyung-Hoon Ph. D

Department of Environmental-Biological Engineering

Graduate School of Chosun University

Recently, the concentration criteria of phosphorus in domestic wastewater has been greatly reduced to 0.2 ~ 0.5 mg/L. This will cause problems with the removal of phosphorus and Anoxic-oxic activated sludge at existing wastewater facilities because of seasonal factors and stronger regulations. In order to solve this problem, physical and chemical phosphorus removal by coagulant should be used.

However, there may be many problems with phosphorus removal by these coagulants (flocculent, THM, etc.) including the creation of sludge, which would be an economical problem. One way to solve these problems is the use of a natural coagulant.

In this paper, the phosphorus removal mechanism from domestic wastewater using pyrophyllite was investigated.

In this experiment, pyrophyllite with a particle size of 840 ~ 1300 μm and pyrophyllite with a particle size less than 420 μm were treated at different temperatures (100°C ~ 900°C). The experiment showed that pyrophyllite treated at 600°C with a particle size of 840 ~ 1300 μm had a higher phosphorus removal efficiency and pyrophyllite with a particle size less than 420 μm should also have a high removal efficiency without heat treatment. The removal efficiency of phosphorus was influenced by pH range

and the efficiency was higher in higher pH conditions. The removal efficiency of phosphorus increased with increasing adsorbent dosage with respect to a phosphorus source of a low concentration $\text{PO}_4\text{-P}$ solution. In the continuous experiments, pyrophyllite with a particle size of 840 ~ 1300 μm removed the 1,800 mL $\text{PO}_4\text{-P}$ solution in 10 mL/min and the 1,500 mL $\text{PO}_4\text{-P}$ solution in 20 mL/min. The process of uptake obeys both Langmuir and Freundlich isotherms. Batch adsorption studies have shown that the adsorption reaction could be described by the second-order reversible reaction.

제1장 서론

최근에 문제가 되고 있는 폐쇄성 수역의 부영양화의 원인은 대부분 생활하수 산업폐수 등의 인위적인 영양염류의 공급에 의한 것으로 주로 질소(Nitrogen)와 인(Phosphorus)이 대표적으로 해당된다. 남조류의 경우 대기 중의 질소를 고정하여 사용하기 때문에 수역으로 질소 공급과는 관계없이 증식할 수 있으므로 하·폐수 중의 인을 제거하는 것이 매우 중요한 것으로 알려져 있다¹⁾.

기존 하수처리시설 중 인 제거를 할 수 있는 생물학적 방법은 혐기-호기 활성슬러지법이 있다. 이것은 인을 제거하는 A/O공법, Phostrip법, SBR공정과 인과 질소를 동시에 제거하는 A₂/O공법, 5단계 Badenpo공정, UCT공정 및 VIP공정 등이 있다. 하지만 이런 생물학적 인 제거 공법들은 계절에 따른 온도 변화에 영향을 받으며, 생물학적 인 제거의 한계 및 유지관리에 고도의 기술이 요구되는 등 많은 문제점이 지적되어 왔다²⁾.

물리화학적 처리 방법으로는 알루미늄염, 철염 및 칼슘염과 인을 반응시켜 제거하는 응집침전법^{3,4)}, 활성알루미나의 충전층을 통과시켜 제거하는 흡착법 그리고 음이온교환수지에 의한 이온교환법 등이 있다. 그러나 이런 물리화학적 처리방법의 경우 많은 양의 약품이 소모되며 슬러지 발생량도 많아 어려움이 있다³⁾.

한편, 정 등⁵⁾, 김 등⁶⁾ 및 정 등⁷⁾은 폐굴껍질을 이용하여 인 제거에 관한 연구를 보고 한바 있듯이 자연에서 채취한 물질을 이용하여 인을 제거하고 있다. 본 연구에서도 천연광물인 납석을 이용하여 인 제거 가능성을 검토하였다.

천연광물인 납석은 Al₂Si₂O₁₀(OH)₂ 화학식을 가지고 있으며 주로 2:1형 점토광물(clay mineral)에 속하는 엽납석(pyrophyllite)으로 구성된 광물이다. 납석은 타일, 위생도구, 세라믹 및 내화물 같은 제품들의 제조용 등 다양한 산업분야에 활용되고 있으며 최근에는 시멘트 첨가제와 유리섬유의 원료로도 사용되고 있다. 납석은 동북아시아의 중국, 일본 및 한국이 주요 생산국으로 한국의 전남 완도·해남·진도, 경남 진해, 경북 경주·청송, 울산 등에 매장되어 있고 매장량은 약 5천3백만 톤으로 추정되고 있다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 납석을 사용하여 납석에 의한 인 제거의 기초 특성과 소성에 따른 인 제거 효율을 검토하여 하수중의 인 제거 가능성을 검토하였다.

제2장 이론적 고찰

1. 부영양화와 인

1) 부영양화

부영양화는 말 그대로 영양분이 풍부하다는 뜻이다. 강이나 바다 등에 유입되는 생활 하·폐수, 공장 폐수 가축들의 배설물 등 다량의 유기물에 의해 유기질소화합물, 암모니아, 아질산염, 질산염, 무기인산염, 유기인산염 같은 영양물질이 많아진다. 많아진 영양물질로 인해 조류의 광합성량이 급증하여 폭발적으로 번식하게 되고 이러한 조류의 증식으로 인해 해수의 색이 변하는 것을 적조라고 하며 원인이 되는 조류 종에 따라 붉은색, 갈색, 녹색을 띠게 된다. 부영양화가 진행되면 수중의 pH는 중성에서 약알칼리성을 나타내며, 조류에 의해 수중의 투명도도 감소된다. 이러한 상태가 호소에서 지속되면, 수중에서는 과다한 조류의 번식에 의해 수생식물의 광합성에 필요한 햇빛이 차단되어 광합성하지 못하게 되고 조류의 과다한 산소소비 때문에 수중에 서식하는 동식물들이 폐사하여 부패하게 된다. 수중의 DO농도는 감소하게 되며 혐기성 상태에서 부패한 사체에서는 악취가 발생하고 독성물질이 생성되며 수자원의 기능이 상실된다.

2) 부영양화의 인

생물의 세포활동에 필수 요소인 인은 수중에서 정인산염, 폴리인산염, 유기인산염 등 다양한 형태로 존재하며 결합물질에 따라 무기인과 유기인으로 구분할 수 있다⁹⁾. 인은 수중에 높은 농도로 존재할 경우 조류의 폭발적인 번식의 원인이 되며, 부영양화의 주요 물질이다. Sawyer(1947)는 도시하수가 호수에 미치는 효과와 질소, 인, 카리 비료가 농지에 사용되어 농업배수가 호수에 미치는 효과에 대하여 연구한 결과 조류 대발생 즉 적조현상은 무기인 농도가 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 보다 높을 때 일어나며 질소 또한 300 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 무기질소 농도 이상이면 일어난다고 확인한 바 있다. 또한 스위스 호수와 다른 나라의 호수와의 비교에서 Thomas(1969)는 지난 50

년 동안 인 농도증가는 유럽 호수에서 바람직하지 않은 조류의 증식을 초래하였다는 사실을 제시한 바 있다¹⁰⁾. 인은 질소에 비해 상태 변환이 어렵고 액체와 고체 상태로만 존재하는 경우가 많아 수중의 인은 별도의 처리 과정을 통해 제거해 주어야 한다. 이렇게 인은 적조현상의 원인인 부영양화의 주원인이며 하수중의 인 제거는 적조현상을 억제시키는 중요한 처리이다.

2. 납석

본 연구에서 사용한 납석은 주로 엽납석(pyrophyllite)으로 구성된 광물로써 $Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ 화학식을 가지고 있으며 백색, 회백색, 노랑, 담청색, 녹색, 회-갈 녹색을 띠며 이론적인 화학조성비는 SiO_2 66.7wt%, Al_2O_3 28.3wt%, H_2O 5.0%이다. 엽납석의 생산 통계치는 일반적으로 활석의 통계치와 묶어 일괄적으로 취급하며 세계 생산량은 Table 1에 나타내었다¹¹⁾. 전 세계적으로 연간 약 250만 톤의 납석이 생산되는데, 주요 생산국은 1,000,000톤을 생산하는 일본과 600,000 ~ 700,000톤을 생산하는 한국이다. 브라질과 캐나다, 북한은 연간 100,000 ~ 200,000톤을 생산하며 미국은 약 85,000톤을 생산한다¹¹⁾.

Table 1. Pyrophyllite production worldwide (Unit : 1000 ton)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995
일본	1,213	1,229	1,056	1,030	943	939
한국	658	573	603	645	708	700
북한	170	170	170	180	180	180
브라질	165	186	144	150	150	170
캐나다	137	123	107	108	130	116
미국	82	W	W	W	W	W
인도	80	85	85	82	86	86
파키스탄	30	34	34	47	45	40
태국	29	43	43	43	55	50
페루	8	8	8	8	8	8
호주	5	6	5	5	5	5
남아프리카공화국	3	4	3	4	6	6
합계	2,580	2,461	2,239	2,302	2,228	2,300

국내에서는 한반도의 남서부지역인 전라남도 해남, 진도, 완도 지역과 남동부지역인 경상남도 밀양, 김해, 동래, 양산 등에서 대부분 생산되고 있다¹¹⁾.

납석은 알루미늄 함유량이 높은 산업원료광물 중 하나이며, 유리장섬유용, 내화물용, 농약용, 위생도기용, 타일용, 도자기용 및 시멘트 부원료로써 활용되고 있다⁸⁾.

국내에서는 김 등¹²⁾ 이 고온 처리된 납석을 흡착제로 이용한 용액상의 불소 제거를 한 바 있으며, 김 등¹³⁾ 은 납석을 흡착제로서 이용하여 수용액상의 불소와 박테리오파지 제거 연구를 한 바 있다. 이렇듯 납석은 광물 자체로써 환경오염물질을 제거하는 흡착제 역할을 할 뿐더러 납석 속에 포함되어 있는 Al^{3+} 성분에 의한 응집제 역할을 수행할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 응집 이론

수중에는 유기물과 미생물을 포함하여 미세한 물질들이 부유하고 있다. 이 물질들을 흔히 colloid성 물질이라 칭하며 이들 물질은 겉보기 비중이 물과 비슷하며 같은 전하를 갖고 있어 쉽사리 침전되지 못하고 물속에 장시간 잔류 하는 경향을 가지고 있다. 이들 물질들은 제거하기 위해서는 colloid성 물질이 가지고 있는 전하와 반대되는 전하를 갖는 응집제[$Al_2(SO_4)_3$, $Na_2Al_2O_4$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$]를 투여하여 물질간의 반발력을 최소화 시켜 서로 응집할 수 있는 조건을 만들어 주어야 한다. 이 과정을 불안정화(destablization)라 하며 불안정화 된 입자들이 서로간에 충돌에 의해 뭉치는 과정(flocculation)을 포괄적인 개념으로 응집(coagulation)이라하며 불안정화 메커니즘은 다음과 같다¹⁴⁾.

- a. 전하의 이온층 압축 (Double layer compression)
- b. 흡착과 전하중화 (Adsorption and Charge neutralization)
- c. Sweep floc coagulation
- d. 입자간 가교 결합

1) 전하의 이온층 압축

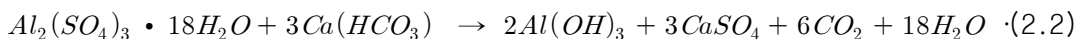
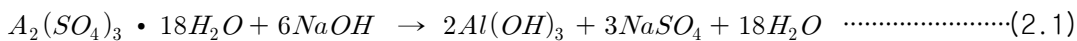
Colloid성 입자들은 같은 전하를 갖고 있어 정전기적 반발력에 의하여 수중에 부유하게 되는데 이때 입자와 반대되는 이온이 증가하게 되면 정전기적 반발력이 감소하여 표면의 전위차는 감소하게 되고 Van der waals 인력에 의해 입자들이 서로 압축된다¹⁴⁾.

2) 흡착과 전하중화

Colloid성 입자와 반대되는 전하의 응집제를 투여 하면, 응집제 속의 금속이온들은 colloid성 입자 표면에 흡착된 상태가 된다. 흡착력은 응집제와 용매의 상호작용, 응집제의 화학적 친화력, 응집제 표면의 chemical groups에 기인한다¹⁴⁾. 이때 피흡착제는 colloid성 입자와 반대되는 전하를 갖고 있으므로 이 전체의 입자들은 표면전하가 중화되며 그에 따라 정전기적 반발력이 사라져 자유로운 접촉이 일어나게 된다.

3) Sweep floc coagulation

Alum이나 철염 같은 금속염이 수중에 용해되면 수중의 OH⁻와 반응하여 수산화 침전물이 형성된다. 이 침전물은 수중의 colloid성 입자들을 둘러싸게 되며 상호간 충돌에 의해 floc이 형성된다. 황산알루미늄이 수중에 들어갔을 때 알칼리 성분과 반응하는 반응식은 다음과 같다.



(2.1)식과 (2.2)식에서 생성된 수산화알루미늄[Al(OH)₃]은 물속에 장시간 체류하면 gel화 되어 floc이 형성된다. 형성된 floc에 colloid성 입자들이 계속해서 붙고 물보다 비중이 무거워지면 침강하게 되는데 이러한 과정을 sweep 응집이라 한다.

4) 입자간 가교 결합

수중에서 sweep 응집이 일어나면 여러 개의 colloid성 입자군이 형성되는데 이러한 입자군이 서로 접촉하여 무거워져서 침전되는 것을 의미한다.

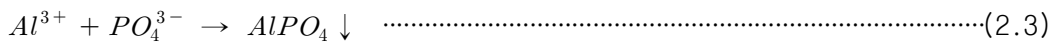
이처럼 colloid성 물질은 4단계 메커니즘에 의해 이루어진다.

4. 응집제에 의한 인 제거

수중의 인을 화학적으로 제거하기 위해서는 다가 금속염과 같은 응집제를 투여하여 용해되지 않는 인산염을 형성시켜 제거하는 방법과 석회를 이용한 결정화함으로써 제거하는 방법이 있으며, 흔히 사용되는 금속염에는 황산알루미늄 $[Al_2(SO_4)_3]$ 과 염화제이철 $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ 등이 있다¹⁵⁾.

1) 알루미늄 화합물에 의한 인 제거

Al^{3+} 이온에 의해 PO_4^{3-} 이 제거되는 응집 식은 다음과 같다.



(2.3)의 반응은 1 mole의 Al^{3+} 과 1 mole의 PO_4^{3-} 의 반응이고, 27 g의 알루미늄과 95 g의 인산염이 반응하여 122 g의 $AlPO_4$ 를 형성한다. 반응하는 Al : P의 중량 비는 0.87 : 1이다¹⁶⁾.

알루미늄 화합물 중 흔히 사용되는 응집제는 황산알루미늄이며 분자식은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 로 구성되어 있으며 그중에서 용해성 알루미늄이온(Al^{3+})이 차지하는 비율은 9.1%이다¹⁷⁾. 황산알루미늄에 의해 인산염이 제거되는 반응식은 다음과 같다.



(2.4)의 반응은 1 mole의 황산알루미늄은 2 mole의 인산염과 반응하여 2 mole의 $AlPO_4$ 이 생성되고 Alum : P의 중량 비는 9.6 : 1이다. 하지만 실제 공정에서는 이론적 응집제 요구량보다 더 많은 응집제가 요구되며 그만큼 슬러지 생성량도 증가된다¹⁸⁾. 또한 인산염의 제거는 pH 5.5 ~ 6.5에서 제거율이 높으므로 pH가 낮은 하

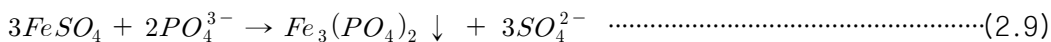
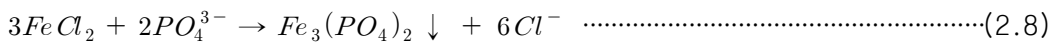
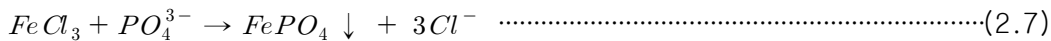
수에 사용할 때는 알칼리성유기고분자(polymer) 및 응집보조제[Ca(OH)₂, Na₂CO₃, Na₂SiO₃]등을 이용하여 적절히 조절해야 한다¹⁷⁾.

(2.3)식의 반응에서는 pH와 알칼리도가 감소하는 반면 (2.4)식의 반응에서는 pH와 알칼리도가 상승한다. Alum에 의한 인 제거율은 pH에 의해 좌우되며 pH 5.5 ~ 6.5에서 용해도가 가장 낮아 수중에 용해되지 않은 인산염의 양이 많아져서 인 제거율이 높아지게 된다. 겔보기 반응은 단순하지만 실제 운전에는 경제적인 반응, 평형상수, 알칼리도, pH 및 미량물질 등에 의한 영향 등을 고려해야 한다¹⁹⁾.

2) 철 화합물에 의한 인 제거

도시 폐수중 상당량의 인을 제거하는 FeCl₃은 Alum의 인 제거 메커니즘과 비슷한 방법으로 인을 제거한다. Fe³⁺ 이온은 ortho 인산염과 반응하여 인산 제2철(FePO₄)과 같은 침전물을 발생시키며 Fe²⁺ 이온 또한 ortho 인산염을 제거시킨다. 철 화합물에 의한 인 제거는 pH 의존성이 강하며, pH 4.5 ~ 4.8에서 인의 제거가 가장 활발하게 일어난다²⁰⁾.

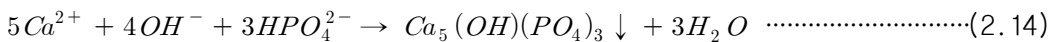
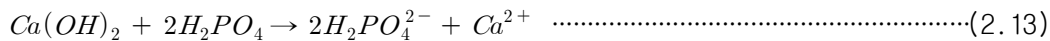
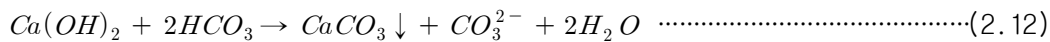
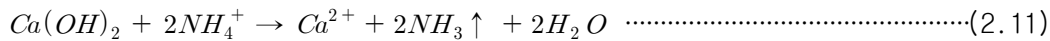
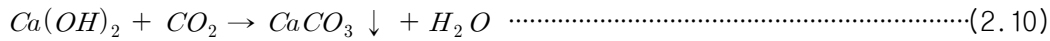
FeCl₂, FeCl₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃와 같은 철 화합물들이 응집제로 사용된다. Fe²⁺, Fe³⁺은 수용액 중에서 Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₄⁻, Fe₂(OH)₂⁴⁺ 등의 여러 형태의 hydroxo complex 침전물을 형성한다. 이 침전물은 응집과 sweeping floc과정을 통해 인산염을 제거한다. 철 화합물에 의해 PO₄³⁻이 제거되는 응집 식은 다음과 같다²¹⁾.



(2.7)식은 염화 제2철(FeCl₃)에 의해 인산이온이 제거되는 전형적인 반응이다. 철 화합물 역시 수중에 존재하면 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃등의 여러 가지 수산화철 형태로도 결합하며, 이론적 Fe : P의 mole비는 1:1이고 FeCl₃ : P의 중량 비는 5.2 : 1 이나 (2.8), (2.9)식과 같이 실제 메커니즘은 매우 복잡하게 나타난다¹⁷⁾.

3) 석회에 의한 인 제거

수중에 석회를 첨가하면 중탄산염 알칼리도와 반응하여 탄산칼슘이 생성되며 하수의 pH가 10 이상 올라가며 다음 식과 같이 잉여 칼슘 이온이 인과 반응하여 수산화 인회석(hydroxyapatite)이 생성되어 침전된다²²⁾.



석회는 보통 Ca(OH)₂ 형태로 첨가되며, Low Lime system은 pH 9.5 이하에서, High Lime system은 pH 11.3 이상에서 인을 제거하며 인 제거를 위해 요구되는 석회의 양은 인의 농도보다는 폐수의 총 알칼리도에 의하여 결정된다(총 알칼리도의 1.5배). 금속염에 의한 제거방법 보다 처리비용이 고가이며, 다량의 슬러지가 발생하는 단점이 있다²³⁾.

Ca₅(OH)(PO₄)³⁻와 같은 침전물의 용해도는 pH 변화에 따라 pH가 높으면 용해도는 감소하므로 높은 pH에서 높은 제거율을 나타낸다. 석회는 수중의 알칼리도와 반응하여 CaCO₃를 형성하게 되므로 석회의 소비량은 알칼리도 농도가 높을수록 많아지게 된다²²⁾.

5. 흡착 이론

흡착(Adsorption)은 물질의 고체, 기체, 액체 3가지 상태의 경계면에 이온이나 분자가 다른 상의 표면에 축적되어 환경오염 측면에서 용해성 유기물질, THM(Trihalomethanes) 전구물질, 이·취미 물질, 농약성분 등을 제거하는 과정이며, 흡착에 사용되는 물질을 흡착제(Adsorbent), 흡착된 물질을 피흡착제(Adsorbate)라고 한다. 흡착에는 물리적 흡착과 화학적 흡착이 있는데, 물리적 흡착은 Van der waals의 힘에 의해 기인하며 가역적인 결합이고, 화학적 흡착은 흡착제와 피흡착제 물질의 결합력이 강해 비가역적인 결합이다. 용질과 용매 사이에 발생하는 인력보다 용질과 흡착제 사이에서 발생하는 인력이 더 클 경우에 흡착이 더 잘 이루어진다. 일정한 온도와 압력에서 흡착제는 일정한 양의 피흡착제를 흡착하며 용질의 특성과 농도, 압력, 온도, pH 등의 변화 인자에 따라 달라진다^{24,25)}.

1) 흡착의 원리

흡착은 4단계를 거쳐 일어난다²⁶⁾.

- a. Bulk 용액의 이동 (Bulk Solution Transport)
- b. 막 확산 이동 (Film Diffusion Transport)
- c. 공극이동 (Pore Transport)
- d. 흡착 (Adsorption)

이류(Advection) 및 분산에 의한 Bulk 용액의 이동이 이루어지고 흡착제 주변에 위치한 Bulk 액체를 통해 흡착되는 피흡착제의 이동을 말한다. 막 확산 이동(Film Diffusion Transport)에 의하여 수중의 피흡착 물질이 흡착제 표면으로 이동하고, 공극이동(Pore Transport)에 의하여 흡착제 표면의 미세한 구멍(Pore)으로 들어 간 뒤 4단계인 흡착(Adsorption)이 이루어 진다.

2) 흡착등온선

흡착제와 피흡착제를 일정온도에서 접촉시켜 평형상태에 도달하였을 때의 흡착제 농도와 피흡착제의 관계를 그래프에 나타낸 것을 흡착등온식이라 하며, 흡착량과 평형농도와의 사이에는 직선관계 또는 지수함수 식으로 근사할 수 있는 것 등 흡착등온선의 형태에 따라 몇 종류로 나눌 수 있다.

흡착등온선에는 Freundlich형, Langmuir형 및 Henry형 등이 있지만 (2.15)식과 같이 Freundlich 흡착등온식으로 정리되는 경우가 많다.

$$q = KC^{(1/n)} \dots\dots\dots(2.15)$$

- q : 활성탄 단위질량당 흡착량
- C : 평형농도
- K, n : 정수

(2.15) 식의 양변을 대수로 하면 (2.16)식과 같이 된다.

$$\log q = \log K + (1/n)\log C \dots\dots\dots(2.16)$$

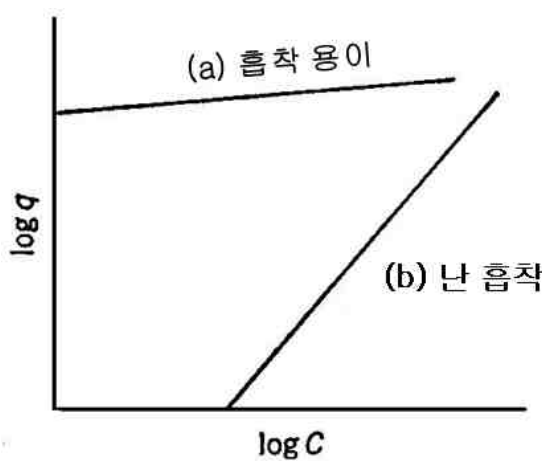


Fig. 1. Adsorption isotherm.

Freundlich형태의 흡착평형이 들어맞는 경우에는 양대수 그래프에 농도와 평형 흡착량과의 관계를 그려보면 직선관계를 얻을 수 있다. C=1에서의 q값으로부터 K 값을 구할 수 있고 또한 직선의 기울기로부터 1/n을 구할 수 있다. 이 1/n을 흡착 지수라고도 한다. Fig. 1의 (a)와 같이 직선의 기울기(1/n)이 작으면 저 농도에서 고농도에 걸쳐 잘 흡착한다. (b)는 고농도에서는 흡착량이 크지만 저 농도에서는 흡착량이 작다는 것을 나타낸다. 일반적으로 1/n이 0.1 ~ 0.5이면 흡착이 쉽고, 1/n이 2 이상인 물질이면 난 흡착성이라 한다.

Table 2. Various isotherm models for single component

Isotherm	Equation	Parameters
Langmuir	$q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$	q_m, b
Freundlich	$q = k C^{1/n}$	k, n
Sips	$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}}$	q_m, b, n

흡착평형은 용액 중에 용해되어 있는 물질의 이온, 분자들과 고체표면과의 정전기적 인력을 바탕으로 하는 결합력의 결과로 고체표면에서 흡착질의 농도가 높아지는 현상을 말한다. 흡착 메커니즘을 수학적으로 표현하기 위한 많은 연구가 진행되었으며, 그 중 단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온식은 일반적으로 Table 2와 같은 간단한 흡착등온식을 많이 이용하고 있다. Table 2에서 q_m 은 단분자층을 형성하는 포화 흡착량을 나타내며, b, k, n 은 흡착 parameters 이며 실험 상수이다.

Langmuir 등온식²⁷⁾은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착의 경우에 가장 적절하다고 보고되고 있으며, 반면에 활성탄과

같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되어 있을 경우 Freundlich 등온식²⁸⁾이 적합한 것으로 알려져 있지만, 농도가 낮을 때는 선형으로 되지 못하는 단점이 있으므로 적용 가능한 농도 범위에 한계가 있는 단점을 가지고 있다. Sips 등온식²⁹⁾은 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 조합한 경험적인 흡착등온식으로 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있는 등온식이다. 따라서 넓은 범위에서 측정한 흡착평형 data는 Freundlich 등온식이 잘 적용되지 않고 Henry식이 적합한 경우가 많은데, 이 같은 경우에 Sips 등온식이 주로 활용되고 있다.

3) 흡착등온선의 형태

흡착등온선의 전형적인 형태를 Fig. 2에 나타 내었다²⁶⁾.

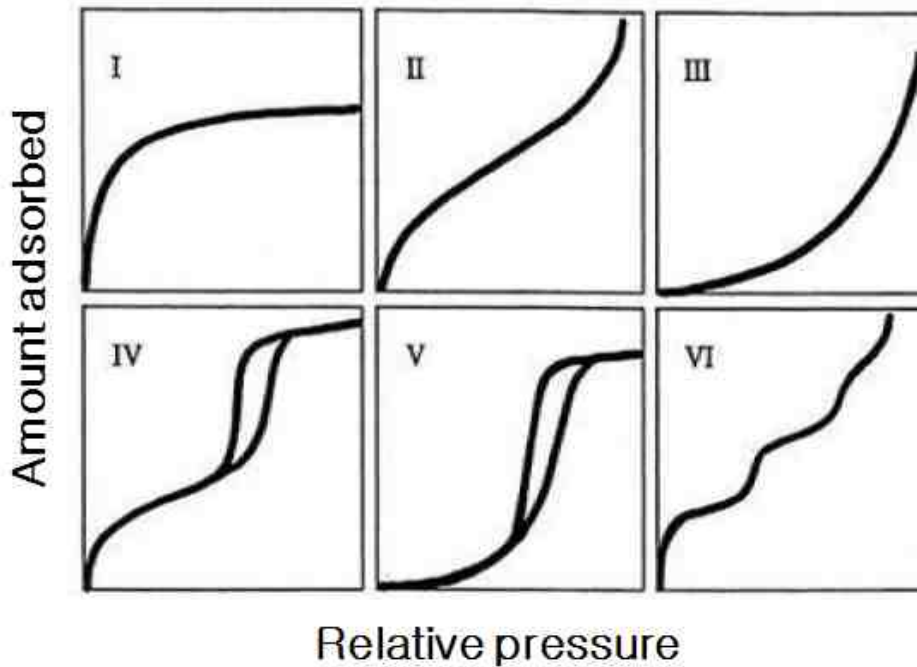


Fig. 2. Classification of adsorption isotherm diagrams.

I형 흡착등온선은 평형 농도가 증가함에 따라 흡착량이 급격하게 증가하는 Langmuir 흡착등온선이며 매우 미세한 세공 구조를 가지는 흡착에서 일어나는 물리흡착이다. II형 흡착등온선은 비 다공성 흡착제에 나타나는 흡착등온선으로 중간에 명확한 변곡점을 가지고 있으며 변곡점까지는 I형 흡착등온선의 형태가 나타난다. 곡선의 형태 때문에 S자형 흡착등온선이라 칭하며 BET형과 Frenkel-Halsey형 이라고도 한다. III유형의 흡착등온선은 단분자층에서 흡착력이 비교적 작을 때 생기는 유형이며 IV형과 V형은 평형농도가 증가 할수록 모세관 응축 현상에 의한 히스테리시스가 나타나는 유형이다. VI형은 계단형 또는 혼합형 평형라고 불리며 농도에 따라 계단식으로 변화를 반복하는 특징을 가진다³⁰⁾.

제3장 실험방법 및 분석 방법

1. 실험 방법

1) 납석의 전처리

납석은 해남납석을 망치와 정을 이용하여 적정 크기로 파쇄한 뒤 분쇄기를 이용하여 1 mm 기준으로 분쇄 한 다음 분쇄 과정 중에 과분쇄 된 납석들을 모와 14 ~ 20 mesh(840 ~ 1300 μm), 40 mesh이상(420 μm 이하)의 크기로 체거름 하여 사용했다. 납석의 인 제거율을 높이기 위한 열처리는 전기로(DY-6062-6, Lab House)를 이용하여 20 분 승온 후에 3 시간 유지시켰으며 100 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시켰다. 입자상의 납석의 경우 파쇄과정에서 발생한 파우더 상태의 납석이 입자 표면에 다량 묻어있어 실험에 사용하기 전에 3차 증류수로 분말을 제거한 뒤 다시 건조시킨 후 사용하였다.

2) 납석의 결정성

소성 온도별 납석의 결정성을 알아보기 위하여 X-ray 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였다. 400, 600, 700, 800 및 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 납석과 대조군으로 소성하지 않은 납석을 막자사발에 갈아 파우더 형태로 시료를 준비한 다음 XRD 분석을 실시하였다.

3) 납석의 성분

납석의 성분을 알아보기 위하여 X-ray 형광분석(X-ray Fluorescence, XRF)을 실시하였다. 두 가지 크기의 납석 [14 ~ 20 mesh (840 ~ 1300 μm), 40 mesh이상 (420 μm 이하)]의 성분 분석을 위해 소성하지 않은 납석을 막자사발에 갈아 파우더 형태로 시료를 준비한 뒤 XRF 분석을 실시하였다.

4) 납석에 의한 회분식 실험

납석의 인 제거 특성을 알아보기 위해 회분식 실험을 실시하였다. 교반은 shaking incubator(SI-600R, JEIO TECH)를 사용하여 170 rpm의 동일한 속도로 교반 시켰다. pH 변화에 따른 영향을 조사한 실험을 제외한 나머지 실험에서는 pH 6.5 ~ 7.0에서 실험에 임하였다. $PO_4\text{-P}$ 농도에 따른 영향을 조사한 실험을 제외한 나머지 실험에서는 KH_2PO_4 (Potassium dihydrogen phosphate, JUNSEI)를 이용하여 5 mg/L $PO_4\text{-P}$ 용액을 만들어 사용하고 반응은 상온에서 실시했다.

(1) pH 변화에 따른 AI 용출

pH에 따른 AI 용출량을 알아보기 위하여 용출 실험을 실시하였다. pH 3 ~ 11 범위로 조절한 증류수 200 mL에 14 ~ 20 mesh (840 ~ 1300 μm) 크기의 납석 5 g을 넣고 3 시간 교반시킨 후 채취하였다. 채취 한 시료를 microwave를 이용한 질산-염산 법으로 전 처리한 후 ICP-MS를 이용하여 AI을 분석하였다.

(2) 소성 온도에 따른 납석의 인 제거

각 크기별 납석의 소성에 따른 인 제거율을 알아보기 위하여 100 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성 시킨 납석을 이용하여 실험을 하였다. 소성온도에 따른 영향을 알아보기 위해 500 mL 삼각플라스크에 5 mg/L $PO_4\text{-P}$ 용액을 200 mL를 넣고 각각의 온도로 소성된 납석 5 g과 대조군으로 소성하지 않은 납석 5 g을 shaking incubator(SI-600R, JEIO TECH)에서 170 rpm의 속도로 교반 시켰다. 10, 30 분, 1, 3, 6 및 24 시간 반응 후에 샘플링 하였으며, 시료를 GF/C 필터($\varnothing 47\text{mm}$)로 여과 한 뒤 용액의 $PO_4\text{-P}$ 농도를 측정하였다.

(3) pH 변화에 따른 인 제거

pH 변화에 따른 납석의 인 제거율을 알아보기 위하여 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액의 pH를 3 ~ 9범위 내에서 변화를 주어 실험을 실시하였다. 5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액 2 L를 제조 한 뒤 1 L씩 분할한 다음 pH 변화를 위해 산성 영역에서는 HCl 용액을 이용하여 pH에 변화를 주었고 알칼리 영역에서는 NaOH를 사용하여 변화를 주었다. pH가 조절된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액 200 mL에 납석 5 g을 넣고 10, 30 분, 1, 3, 6 및 24 시간 반응 후 샘플링 하였으며, 시료를 GF/C 필터($\text{Ø}47\text{mm}$)로 여과 한 뒤 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 측정하였다.

(4) 납석의 양에 따른 인 제거

납석의 양에 따른 인 제거율을 알아보기 위하여 각각 1, 3, 5, 7 및 10 g을 투여 한 뒤 5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액 200 mL에 투여 하여 교반 시켰다. 10, 30 분, 1, 3, 6 및 24 시간 반응 후 샘플링 하였으며, 시료를 GF/C 필터($\text{Ø}47\text{mm}$)로 여과 한 뒤 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 측정하였다.

(5) 초기 농도에 따른 인 제거

초기 농도에 따른 인 제거율을 알아보기 위하여 5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액 200 mL를 제조한 뒤 20, 10, 5, 2.5 및 1.67배를 희석하여 2.5, 5, 10, 20 및 30 mg/L의 농도로 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 제조하였다. 여기에 납석 5 g을 넣고 10, 30 분, 1, 3, 6 및 24 시간 반응 후 샘플링 하였으며, 시료를 GF/C 필터($\text{Ø}47\text{mm}$)로 여과 한 뒤 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 측정하였다.

5) 납석에 의한 연속식 실험

(1) Column

납석에 의한 연속식 인 제거율을 알아보기 위하여 Fig. 3과 같이 제작된 column에 납석을 충전 시킨 뒤 PO_4-P 용액을 흘려 보내주어 연속식 제거율을 확인 하였다. Column의 규격은 내경 2.4 cm, 높이 30 cm의 아크릴 원통이며 column에 유입되는 PO_4-P 용액의 편류 현상을 최소화하기 위하여 구멍이 뚫린 금속판을 통과하게 하였다. 납석을 충전 한 뒤 GF/C 필터($\varnothing 47mm$)를 위에 덮고 편류 방지용 금속판을 덮은 다음 고무 덮개를 끼웠다.



Fig. 3. Photograph of column used in this continuous removal experiment.

(2) 납석이 충전 된 column에 의한 인 제거

납석의 연속식 인 제거율을 알아보기 위해 납석을 사용하여 Fig. 4와 같이 column에 충전 한 후 펌프를 이용하여 10 mL/min의 속도로 하향류 방식으로 PO_4-P 용액을 흘려보내어 실험을 실시하였다. Column속에 충전 된 납석을 통과한 PO_4-P 용액은 column 입구에 덮어 놓은 GF/C 필터($\varnothing 47mm$)에 여과되어 따로 여과 과정을 거치지 않고 바로 PO_4-P 농도를 측정하였고, 유출수는 50 mL conical tube (Self-standing bottom)에 40 mL 씩 담아 유량을 측정하였다.

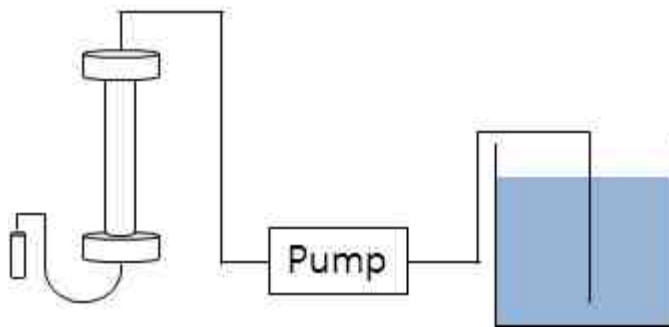


Fig. 4. Photograph and schematic diagram of experimental column for continuous PO_4-P removal.

6) 분석 방법

본 실험에서의 분석항목을 Table 3에 나타내었다. 인의 분석은 수질오염공정시험법에 명시 되어있는 인산염인 아스코르빈산환원법으로 실험 하였으며 흡광도는 UV-VIS Spectrophotometer (UV-2450, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 측정하였다. 납석의 결정성을 확인하기 위한 분석으로는 XRD(X-ray Diffraction, X'Pert PRO, Panalytical, Netherlands)를 분석하였으며, 납석의 성분 분석을 위해 XRF(X-ray fluorescence, RIX2000, Rigaku, Japan)분석을 하였다. AI 용출량은 microwave를 이용한 질산-염산 법으로 전 처리한 후 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass spectromerty, Elan DRC-II, Perkinelmer, USA)를 이용하여 AI을 분석하였다.

Table 3. Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical methods
pH	WM-22EP, TOA, Japan
PO ₄ -P	Ascorbic acid reduction method
UV-VIS	UV-2450, SHIMADZU, Japan
XRD	X'Pert PRO, Panalytical, Netherlands
XRF	RIX2000, Rigaku, Japan
Multiwave	Multiwave 3000, Anton Paa, Austria
ICP-MS	Elan DRC-II, Perkinelmer, USA

제4장 결과 및 고찰

1. 납석의 결정성

소성 온도에 따른 납석의 결정성을 알아보기 위해서 400, 600, 700, 800 및 900°C에서 소성시킨 납석을 막자사발에 갈아 파우더 상태로 시료를 준비한 다음 XRD 분석을 실시한 후 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

소성하지 않은 840 ~ 1300 μm 크기 납석의 경우(a) dickite와 quartz 성분을 확인할 수 있었으며, 400(b), 600(c), 700(d), 800(e) 및 900°C(f)에서 소성한 입자상의 납석의 경우 소성온도가 높을수록 dickite 성분이 quartz 성분으로만 변화한 것을 확인할 수 있다.

납석 g당 인의 제거량은 Table 4에 나타내었다. 30 분 교반시켰을 때 소성 하지 않은 경우 0.0252 mg/g 이었으며 400, 600, 700, 800 및 900으로 소성 하였을 때 g당 제거량은 각각 0.0228, 0.1528, 0.0460, 0.0288 및 0.0240 mg/g 으로 600°C에서 소성하였을 때 납석의 인 제거량이 가장 높았다.

600°C에서 소성 했을 때 dickite의 열적변형에 따른 muscovite로 재결정 과정에서 dickite 기원의 Al 화합물이 비정질 상태로 존재 하였고, 이러한 비정질의 Al 화합물이 $\text{PO}_4\text{-P}$ 흡착에 영향을 준 것으로 생각된다. 또한 600°C에서 소성 시킨 납석의 dickite의 피크의 부재는 XRD 분석 전 파우더 형태로 시료를 분쇄하는 과정에서 결정의 손실 때문으로 생각된다.

Table 4. Characteristics and PO₄-P sorption capacity of pyrophyllite according to heat treatment (840 ~ 1300 μm)

	Removal PO ₄ -P (mg/g)	Composition of pyrophyllite
Not firing (a)	0.0252	Dickite, Quartz
400°C (b)	0.0228	Dickite, Quartz, Muscovite
600°C (c)	0.1528	Quartz
700°C (d)	0.0460	Quartz
800°C (e)	0.0288	Quartz
900°C (f)	0.0240	Quartz

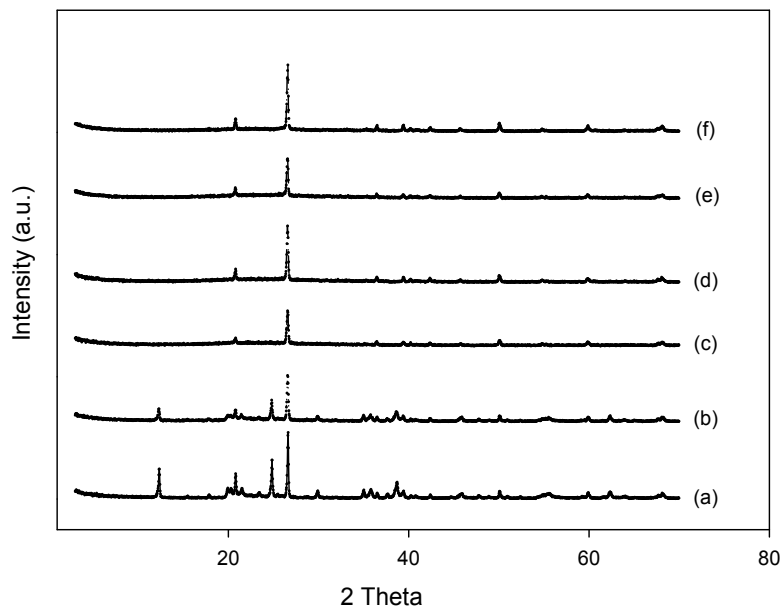


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for pyrophyllite (840 ~ 1300 μm).

420 μm 이하 크기 납석의 분석 결과에서는 dickite, quartz, muscovite 성분의 피크를 확인할 수 있었으며, Fig. 6에 나타내었다. 소성하지 않은 납석 (g)에서는 dickite와 quartz 성분이 대부분이었으나 400(h), 600(i), 700(j), 800(k) 및 900 $^{\circ}\text{C}$ (l)에서 소성한 납석은 소성온도가 높을수록 dickite 성분이 quartz와 muscovite 성분으로 변화한 것을 확인할 수 있다.

납석 g당 인의 제거량 Table 5에 나타내었다. 30 분 교반시켰을 때 소성하지 않은 경우 0.2012 mg/g 이었으며 400, 600, 700, 800 및 900 $^{\circ}\text{C}$ 으로 소성 하였을 때 g당 제거량은 각각 0.1852, 0.1348, 0.0828, 0.079 및 0.0456 mg/g 으로 소성하지 않은 납석의 인 제거량이 높은 것으로 나타났다.

840 ~ 1300 μm 크기의 납석보다 420 μm 이하 크기 납석의 과분쇄 과정에서 표면적이 증가하여 제거율이 더 좋았을 것으로 사료되며 소성하지 않았을 때 점토질 광물인 dickite를 확인할 수 있었고, 소성 온도가 올라갈수록 dickite의 재결정이 일어나 quartz 성분으로만 존재하여 $\text{PO}_4\text{-P}$ 흡착에 영향을 준 것으로 생각된다.

Table 5. Characteristics and PO₄-P sorption capacity of pyrophyllite according to heat treatment (Less than 420 μm)

	Removal PO ₄ -P (mg/g)	Composition of pyrophyllite
Not firing (g)	0.2012	Dickite, Quartz
400°C (h)	0.1852	Dickite, Quartz, Muscovite
600°C (i)	0.1348	Quartz, Muscovite
700°C (j)	0.0828	Quartz, Muscovite
800°C (k)	0.0796	Quartz, Muscovite
900°C (l)	0.0456	Quartz

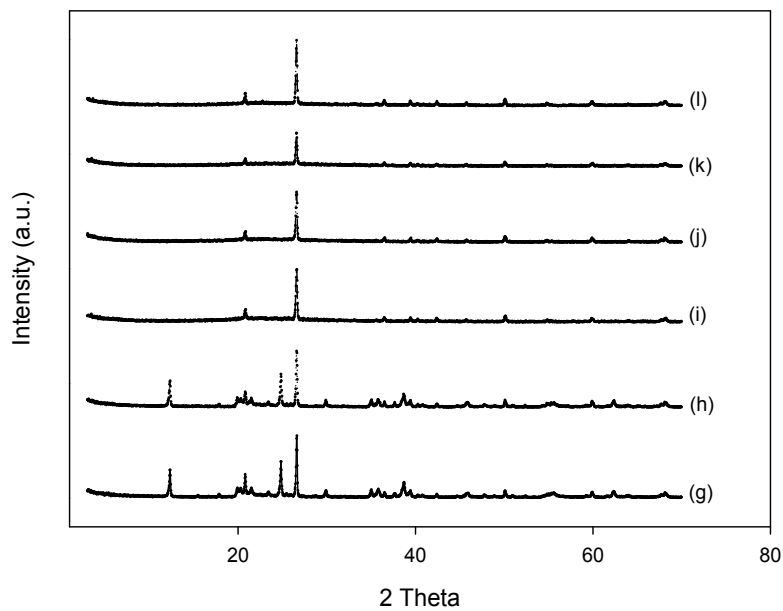


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for pyrophyllite (Less than 420 μm).

2. 납석의 성분

납석의 성분을 알아보기 위해 소성하지 않은 납석 840 ~ 1300 μm 크기와 420 μm 이하 크기를 막자사발에 갈아 파우더 상태로 시료를 준비한 다음 XRF 분석을 실시한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 납석의 이론적인 조성은 SiO_2 66.7 wt%, Al_2O_3 28.3 wt%, H_2O 5.0%이다³⁾.

XRF 분석 결과 840 ~ 1300 μm 크기의 납석에서 SiO_2 성분은 이론적 조성비보다 12.69% 낮은 54.01%로 나타났으며 Al_2O_3 성분은 이론적 조성비보다 2.99% 높은 31.29%로 나타났다. 그 외의 Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 비율은 2.08%로 미량 존재함을 알 수 있었다.

420 μm 이하 크기의 납석에서 SiO_2 성분은 이론적 조성비보다 15.38% 낮은 51.32%로 나타났으며 Al_2O_3 성분은 이론적 조성비보다 5.41% 높은 33.71%로 나타났다. 840 ~ 1300 μm 크기 납석에 비해 420 μm 이하 크기 납석에서는 Fe_2O_3 함량이 0.03%에서 2.56%로 증가하였다. 그 외의 MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 비율은 2.56%로 840 ~ 1300 μm 크기 납석과 같이 미량 존재함을 알 수 있었다.

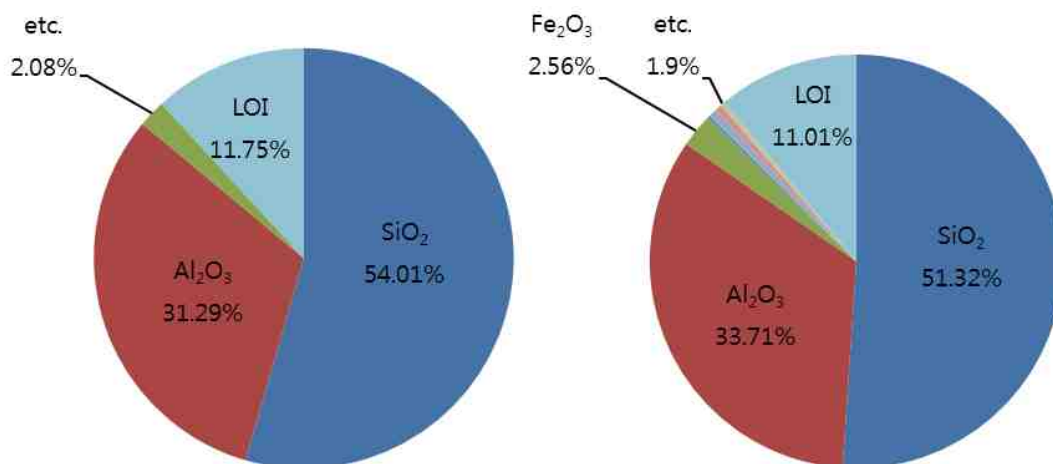


Fig. 7. Composition of Pyrophyllite (Left : 840 ~ 1300 μm , Right : Less than 420 μm).

3. 열처리에 따른 겉보기 변화

Fig. 8과 같이 소성 결과 겉모습의 큰 차이점은 없었지만, 회백색이던 납석이 소성 온도가 높아질수록 분홍빛을 나타낸 것을 확인 할 수 있었다.



Fig. 8. Photograph of pyrophyllite by heat treatment temperature.

4. 납석에 의한 회분식 인 제거

1) pH 변화에 따른 AI 용출

840 ~ 1300 μm 크기 납석의 pH에 따른 AI 용출량 분석 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 3 시간 용출한 결과 pH 3에서 39.73 mg/L로 가장 높은 용출량을 나타내었으며, pH 4 ~ 9에서 각각 27.64, 24.70, 24.35, 25.72, 28.09 및 27.58 mg/L로 나타났고, pH 10에서는 23.86 mg/L로 가장 낮은 용출량을 나타냈다.

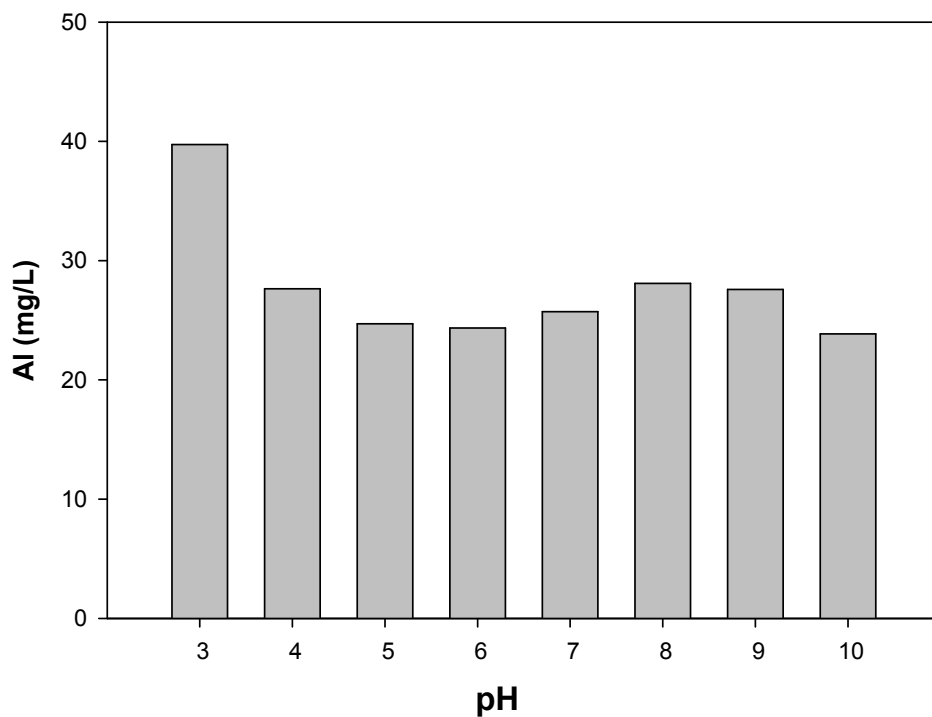


Fig. 9. Variation of AI concentration eluted with pHs (840 ~ 1300 μm).

2) 소성 온도에 따른 납석의 인 제거

840 ~ 1300 μm 크기의 납석에 의한 인 제거율을 Fig. 10에 나타내었다. 초기 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 4.84 mg/L에서 실험한 결과 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 납석의 경우 24 시간 반응 후에 4.01 mg/L의 농도로 17.15%의 낮은 제거율을 보였으며, 800, 400, 300, 100, 200, Not firing, 700 및 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 순서로 각각 3.27, 2.99, 2.9, 2.72, 2.63, 2.46, 1.04 및 0.78 mg/L의 농도로 각각 32.44, 38.22, 40.08, 43.80, 45.66, 49.17, 78.51 및 83.88%의 제거율을 나타냈다. 가장 효율이 높은 소성 온도는 600 $^{\circ}\text{C}$ 로써 10, 30 분, 1, 3, 6 및 24 시간 반응 시킨 결과 각각 1.43, 1.02, 0.87, 0.73, 0.51 및 0.13 mg/L의 농도까지 제거 되었으며 24 시간 반응 후 제거율은 97.31%였다.

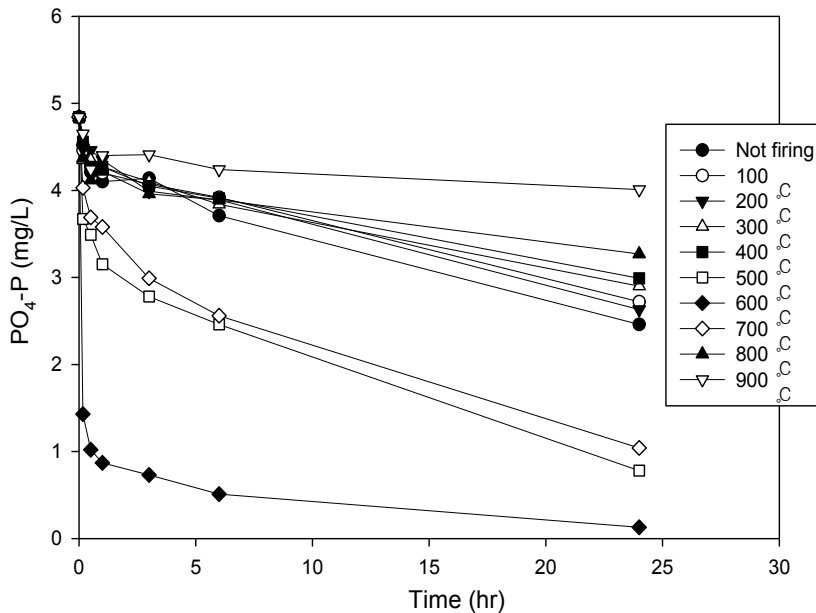


Fig. 10. Effect of temperature of heat treatment on the $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiency by pyrophyllite (840 ~ 1300 μm).

420 μm 이하 크기의 납석에 의한 인 제거율을 Fig. 11에 나타내었다. 초기 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 4.84 mg/L에서 실험한 결과 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 납석의 경우 30 분 반응 후에 4.21 mg/L의 농도로 21.31%의 제거율을 보였으며, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200 및 100 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 소성하지 않은 납석 순서로 각각 3.36, 3.28, 1.98, 1.14, 0.72, 0.61, 0.34, 0.32 및 0.26 mg/L의 농도로 각각 37.20, 38.69, 62.99, 78.69, 86.54, 88.6, 93.64, 94.02 및 95.14%의 제거율을 나타냈다.

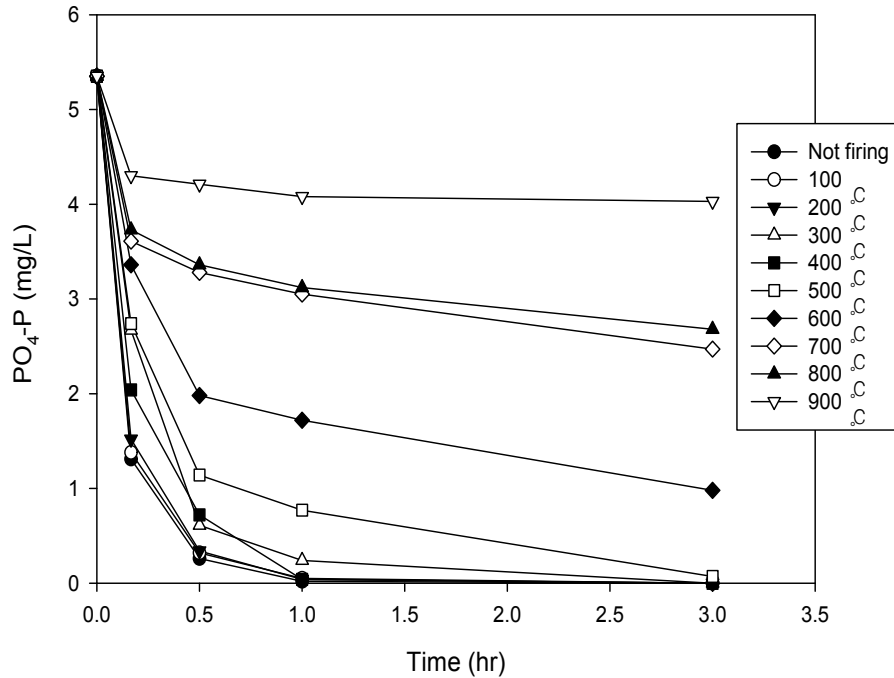


Fig. 11. Effect of temperature of heat treatment on the $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiency by pyrophyllite (Less than 420 μm).

3) pH 변화에 따른 인 제거

600°C에서 소성한 840 ~ 1300 μm 크기 납석의 pH 변화에 따른 인 제거율을 Fig. 12 에 나타냈다.

pH 3의 경우 24 시간 반응 시켰음에도 1.11 mg/L로 78.36%의 제거율을 보여 가장 제거율이 낮았으며 한 시간 반응 후에는 pH 4 ~ pH 10에서 각각 0.84, 0.82, 0.71, 0.37, 0.32, 0.11 및 0.08 mg/L의 농도로 각각 83.63, 84.02, 86.16, 92.79, 93.76, 97.86 및 98.64%의 제거율을 나타냈다. 납석의 pH에 대한 영향은 pH가 높으면 높을수록 제거율이 증가함을 확인 할 수 있었다. 납석에 의한 인 제거는 용출되는 Aluminium에 의한 기여도가 높을 것으로 생각되며, pH가 높을수록 수중의 OH⁻ 이온의 농도가 높아지고 Aluminium과 반응하여 생성된 Al(OH)₃이 납석 입자 표면에 부착 되어 인 제거에 영향을 준 것으로 생각된다.

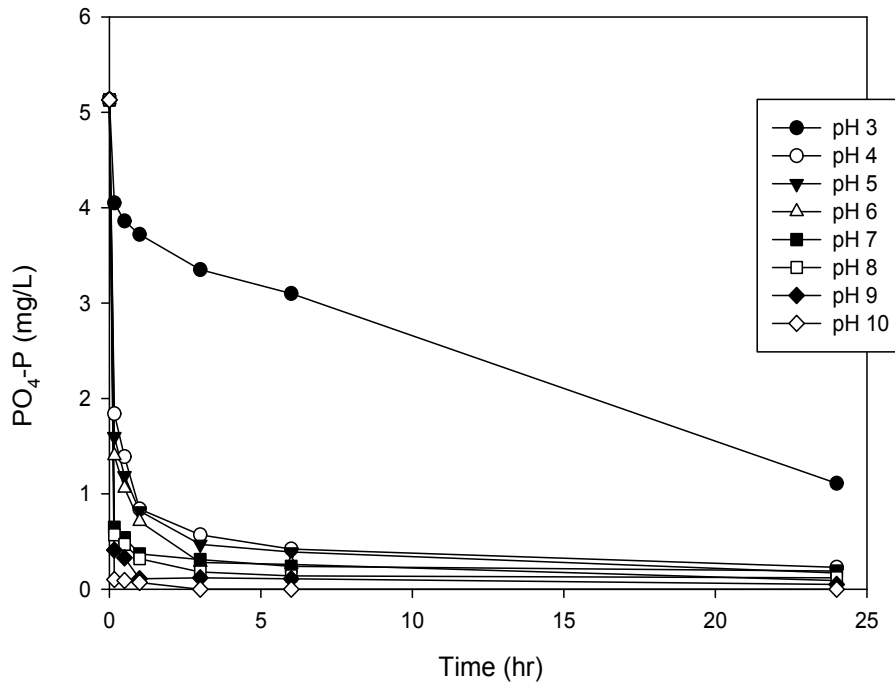


Fig. 12. Effect of pH on the PO₄-P removal efficiency by pyrophyllite (840 ~ 1300 μm).

4) 납석의 양에 따른 인 제거

600°C에서 소성한 840 ~ 1300 μm 크기 납석의 양에 따른 인 제거 실험을 위하여 1, 3, 5, 7 및 10 g의 납석과 5 mg/L PO₄-P 용액 200 mL를 반응 시킨 결과는 Fig. 13에 나타내었다. 1 g의 납석을 투여 한 경우 24 시간 반응 후에 1.55 mg/L까지 제거되었으며 제거율은 68.69%에 그쳤으나 3 g을 투여 한 경우에는 0.37 mg/L, 92.53% 제거율로 제거율이 대폭 증가함을 알 수 있었다. 10 g 투여 한 경우 1 시간 만에 공공하수 처리시설과 폐수종말 처리시설의 수질기준 이하인 0.16 mg/L로 96.77%의 제거율을 나타냈으며 납석의 양이 증가할수록 제거율도 증가함을 나타냈다. 납석의 단위 g 당 PO₄-P 제거량은 한 시간 기준 납석 1 g 일 때 0.090 mg이었으며 3, 5, 7, 10 g일 때 각각 0.155, 0.171, 0.185 및 0.192 mg으로 납석의 양이 많을수록 PO₄-P 제거량이 증가했다.

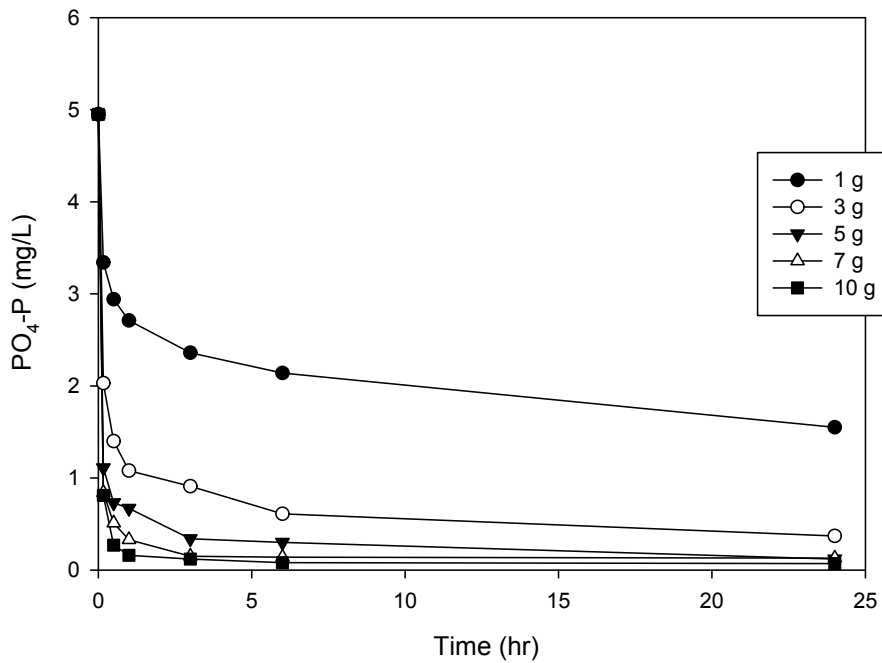


Fig. 13. Effect of amount of pyrophyllite on the PO₄-P removal efficiency (840 ~ 1300 μm).

420 μm 이하 크기 납석의 양에 따른 인 제거 실험을 위하여 1, 3, 5, 7 및 10 g의 납석과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 반응 시킨 결과는 Fig. 14에 나타냈다. 420 μm 이하 크기의 납석 1 g을 투여 한 경우 24 시간 반응 후에 0.97 mg/L까지 제거 되었으며 제거율은 80.4%로써 840 ~ 1300 μm 크기의 납석을 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시켰을 경우보다 효율이 높았다. 30 분 반응결과 5, 7 및 10 g을 투여한 경우 제거율이 각각 93.13, 99.39 및 100%로써 소성한 크기가 큰 입자들의 제거율보다 높았으며, 10 g을 투여 한 경우에는 10 분 경과 후에 0.15 mg/L까지 농도로 96.97%의 제거율을 나타냈다. 납석의 단위 g 당 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거량은 10 분 기준 납석 1 g 일 때 0.034 mg이었으며 3, 5, 7, 10 g일 때 각각 0.096, 0.151, 0.176 및 0.192 mg으로 납석에 의한 인 제거는 납석의 크기에 상관없이 투여량이 많을수록 인 제거율이 높은 것으로 생각된다.

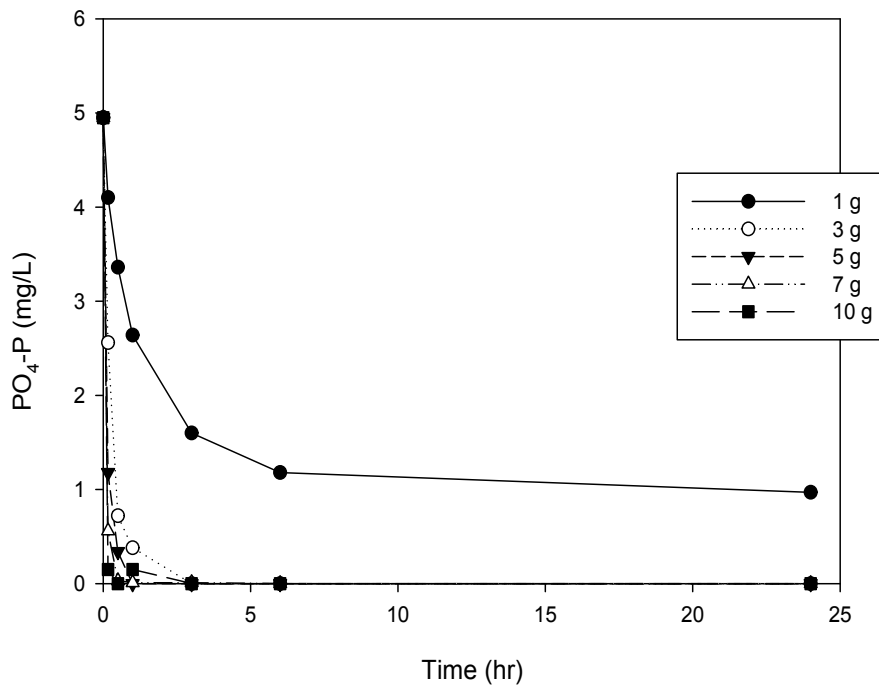


Fig. 14. Effect of amount of pyrophyllite on the $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiency (Less than 420 μm).

5) 초기 농도에 따른 인 제거

600°C에서 소성한 840 ~ 1300 μm 크기 납석의 초기 농도에 따른 인 제거는 Fig. 15에 나타내었다. 납석의 투입량은 5 g으로 PO₄-P 농도 2.5 mg/L 일 때 10 분 경과 후 0.21 mg/L 까지 제거되어 91.5%의 제거율을 나타냈으며, PO₄-P 농도 5 mg/L 일 때는 3 시간 반응 후 0.33 mg/L로 93.31%의 제거율을 나타냈다. PO₄-P농도 10, 20 및 30 mg/L 일 때 24 시간 반응 후에 각각 0.45, 4.15 및 10.25 mg/L까지 제거 되어 각각 95.48, 78.77 및 65.14%의 제거율을 보였다. 납석의 단위 g 당 PO₄-P 제거량은 24 시간 기준 PO₄-P 농도 2.5 mg/L 일 때 0.099 mg이었으며 5, 10, 20 및 30 mg/L일 때 각각 0.195, 0.380, 0.616 및 0.766 mg으로 나타났다.

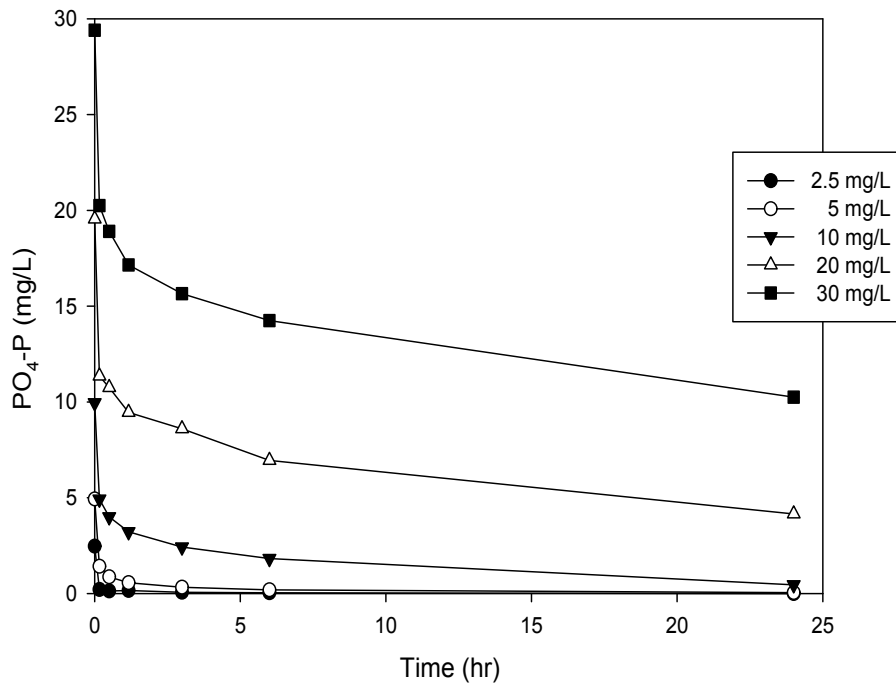


Fig. 15. Effect of initial concentration on the PO₄-P removal efficiency by pyrophyllite (840 ~ 1300 μm).

소성하지 않은 420 μm 이하 크기 납석의 초기 농도에 따른 인 제거는 Fig. 16에 나타났다. 납석의 투입량은 동일하게 5 g으로 30 분 경과 후 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 2.5, 5 mg/L 일 때 0.06, 0.32 mg/L로 각각 97.57, 93.51%의 높은 제거율을 나타냈다. $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 10, 20 및 30 mg/L 일 때는 3 시간 반응 후에 각각 0.08, 0.80 및 6.15 mg/L 까지 제거 되어 각각 99.25, 95.91 및 79.08%의 제거율을 나타냈다. 납석의 단위 g 당 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거량은 30 분 기준 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 2.5 mg/L 일 때 0.096 mg이었으며 5, 10, 20 및 30 mg/L일 때 각각 0.184, 0.345, 0.384 및 0.434 mg으로 나타났다.

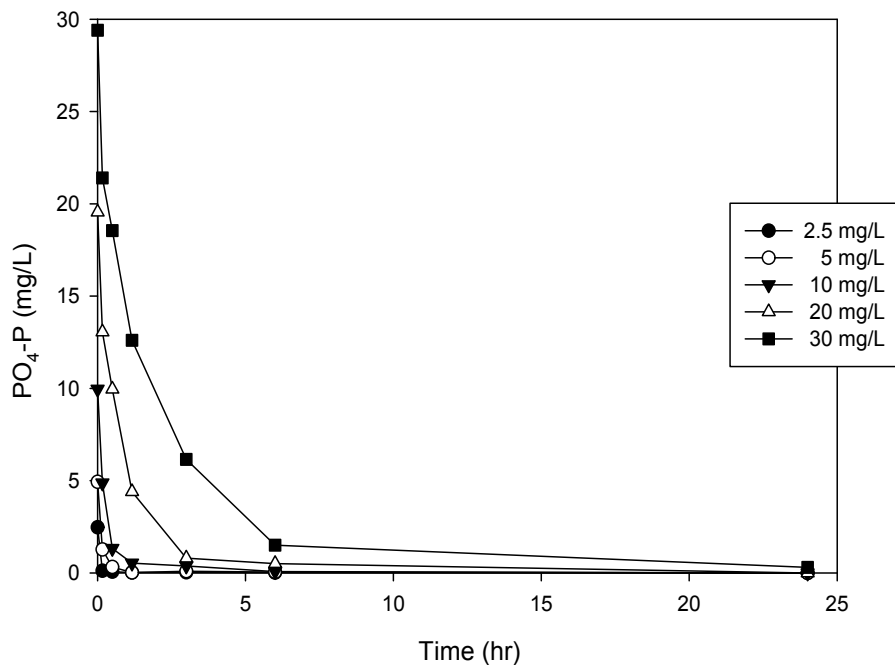


Fig. 16. Effect of initial concentration on the $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiency by pyrophyllite (Less than 420 μm).

5. 납석의 흡착등온식

3 시간 반응 후 600°C에서 소성한 840 ~ 1300 μm 크기의 납석과 420 μm 이하 크기의 납석에 의해 제거된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 흡착등온선을 Fig. 17에 나타내었다. 납석에 흡착되는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양은 840 ~ 1300 μm 의 경우 평형농도 0.33 mg/L까지는 0.184 mg/g으로 빠르게 증가하였으나, 이 후 증가폭이 작아져 2.425 mg/L에서는 0.301 mg/g, 8.6 mg/L에서는 0.438mg/g, 그리고 15.65 mg/L에서는 0.55 mg/g을 나타내었다. 420 μm 이하의 경우 평형농도 0.05 mg/L까지는 0.1952 mg/g으로 빠르게 증가했고, 이 후 0.125 mg/L 에서는 0.393 mg/g을 나타냈으며 0.8 mg/L의 0.75 mg/g를 기준으로 6.15 mg/L까지 0.672 mg/g로 서서히 증가하였다. 평형농도 420 μm 이하 크기의 납석이 840 ~ 1300 μm 크기의 납석보다 단위 무게 당 흡착량이 더 큼을 알 수 있었다. 이는 420 μm 이하 크기 납석의 파쇄 과정 중에 생성된 파우더 형태의 가루의 영향이 큰 것으로 보이며 600°C에서 소성한 840 ~ 1300 μm 크기의 납석보다 비표면적이 커 반응이 잘 이루어졌을 것으로 생각된다.

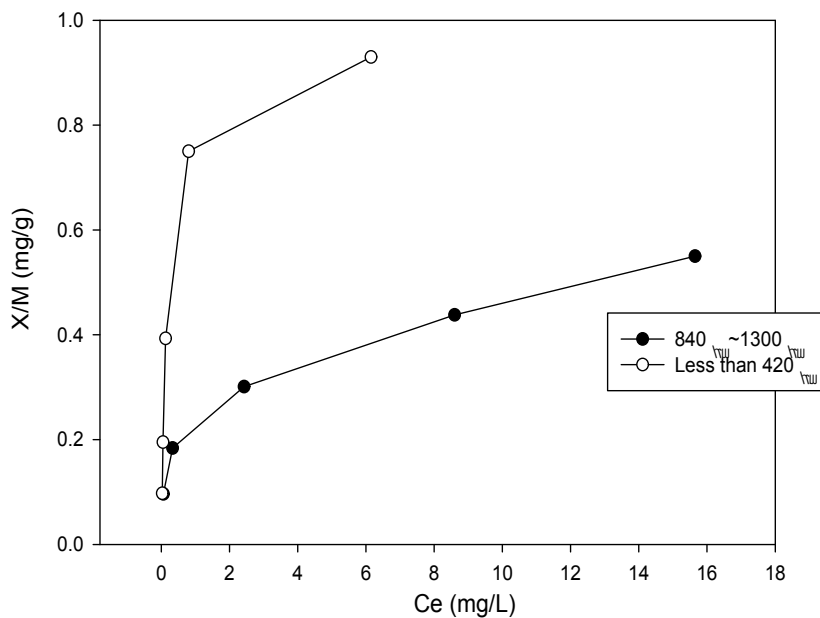


Fig. 17. Adsorption of isotherms of $\text{PO}_4\text{-P}$ onto pyrophyllite at different size.

액체와 고체 사이에서 일어나는 반응의 흡착평형을 나타내는 식에는 Freundlich model과 Langmuir model이 대표적이며 B.E.T(Brunauer Emmett Teller)형, Frumkin-Temkin형 Henry형 등의 식이 사용되고 있다.

Freundlich model의 식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = kC^{1/n} \dots\dots\dots(4.1)$$

$$\log \frac{X}{M} = \log k + \frac{1}{n} \log C \dots\dots\dots(4.2)$$

식(4.1)에서 X는 흡착된 용질의 양, M은 흡착제의 양, C는 반응 후의 피흡착질의 농도이다. k와 $\frac{1}{n}$ 은 Freundlich의 정수이고 $\frac{1}{n}$ 과 k값은 $\log \frac{X}{M}$ 와 $\log C$ 로부터 그린 흡착등온선의 기울기와 절편이다. 식(4.1)의 양변에 대수로 취하면 식(4.2)와 같은 식이 나오며, 양대수 그래프에 plotting하면 근사적인 직선이 얻어진다.

납석에 의한 Freundlich식의 흡착등온선을 Fig. 18에 나타냈다.

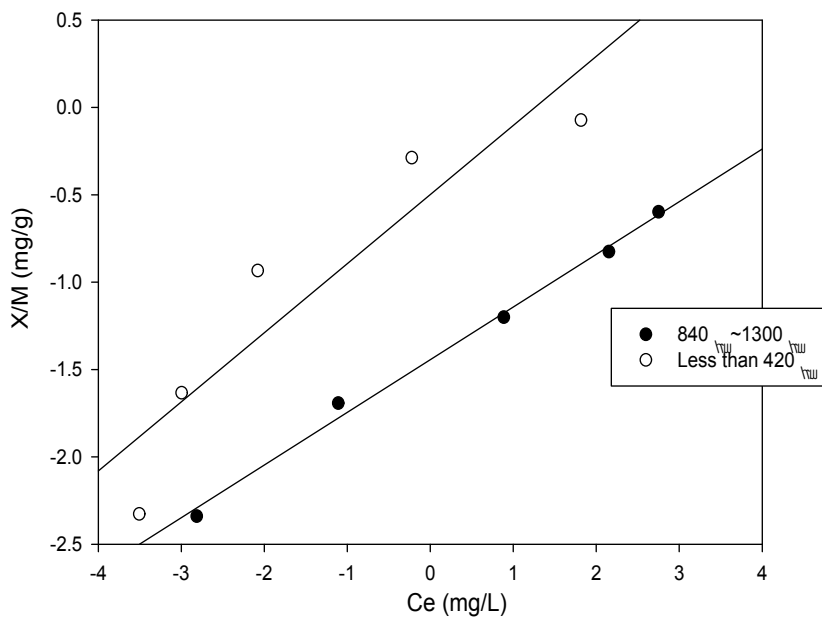


Fig. 18. Freundlich isotherm plots for the adsorption of PO₄-P onto pyrophyllite.

Langmuir식은 흡착제 표면에 흡착질이 단분자층으로 흡착하는 이론식이다. 하지만 Langmuir식을 따르는 흡착제 종류는 많지 않고, 불균일 표면을 가진 흡착제를 사용할 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir model의 식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1 + bC} \dots\dots\dots(4.3)$$

$$\frac{C}{X/M} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C \dots\dots\dots(4.4)$$

식(4.3)에 역수를 취하고 선형식으로 고치면, (4.4)와 같은 식을 구할 수 있고 그래프에 plotting하면 근사적인 직선을 얻을 수 있다.

납석에 의한 Langmuir식의 흡착등온식을 Fig. 19에 나타내었다.

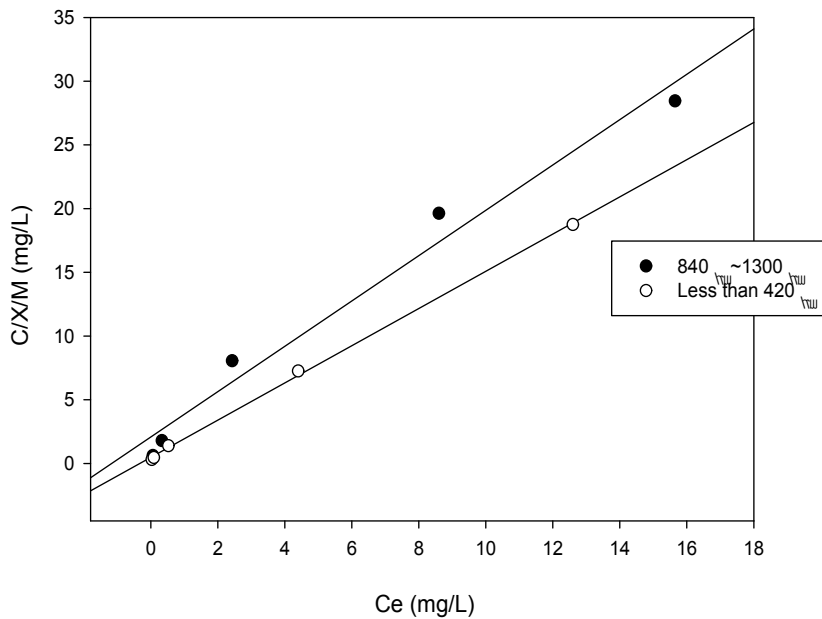


Fig. 19. Langmuir isotherm plots for the adsorption of PO₄-P onto pyrophyllite.

Langmuir model와 Freundlich model에 의한 기울기와 절편은 Table 6 에 나타내었다.

Table 6. Langmuir and Freundlich constant parameters for the adsorption of $PO_4\text{-P}$ onto pyrophyllite

	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	k	1/n	R^2	a	b	R^2
840 ~ 1300 μm	1.3517	-1.4437	0.9942	0.5621	0.8545	0.9771
Less than 420 μm	1.4851	-0.4982	0.8517	0.9628	4.5963	0.9998

Table 6에서 보듯이 Freundlich model과 Langmuir model에 납석을 적용하였을 때의 상관관계는 Freundlich model은 420 μm 이하 크기의 납석과 840 ~ 1300 μm 크기의 납석 각각 0.8517, 0.9942이고, Langmuir model은 0.9998, 0.9771로 나타났다. 420 μm 이하 크기의 납석의 경우 Langmuir model이 높은 상관관계가 나타났고, 840 ~ 1300 μm 의 경우에는 Freundlich model의 상관관계가 높았다.

납석의 pseudo first-order¹⁹⁾와 pseudo second-order²⁰⁾에 대한 plotting 결과를 Fig. 20 ~ Fig. 23에 나타내었다. Fig. 20, 21에서는 840 ~ 1300 μm , 420 μm 이하 크기 납석의 pseudo first-order 결과이고, Fig. 22, 23에서는 840 ~ 1300 μm , 420 μm 이하 크기 납석의 pseudo second-order 결과이다. 회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 homogeneous surface diffusion model, pore diffusion model 및 heterogeneous diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

탄소 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(carboxylic, carbonyl, hydroxyl, ether, quinone, lactone, anhydride) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다.

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며, 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 불소이온 흡착으로부터 Lagergren first-order 식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(4.5)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(4.6)$$

식 (4.5)에서 q_e 와 q_t 는 각각 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 피 흡착제의 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이다. 식 (4.6)에서 k_2 는 pseudo second-order 정수(g/mg·min)이다. $\ln(q_e - q_t)$ 와 t의 plotting을 통하여 그린 직선의 기울기를 통하여 흡착속도 정수(k_1)를 구할 수 있으며(Fig. 23), $\frac{t}{q^t}$ 와 t의 plotting을 통하여 그린 직선의 기울기와 절편으로 k_2 를 구할 수 있다.

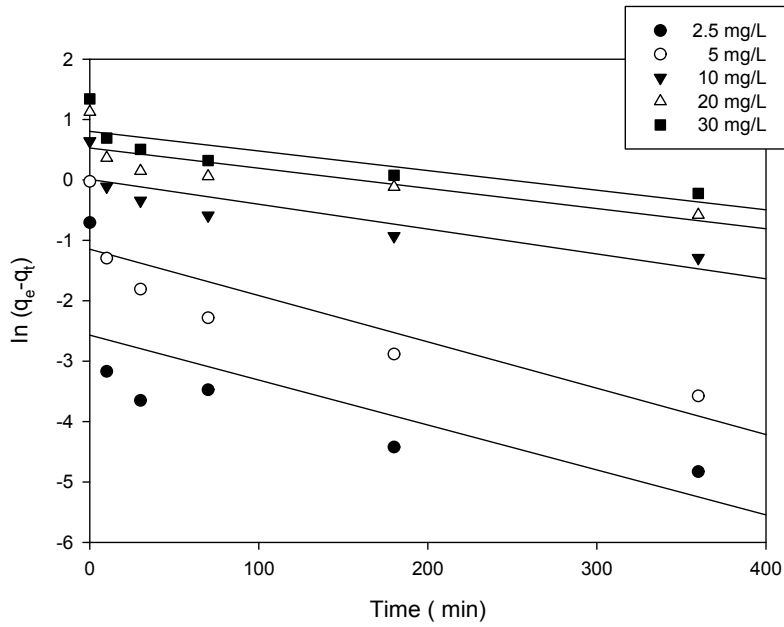


Fig. 20. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of PO_4-P on pyrophyllite (840 ~ 1300 μm).

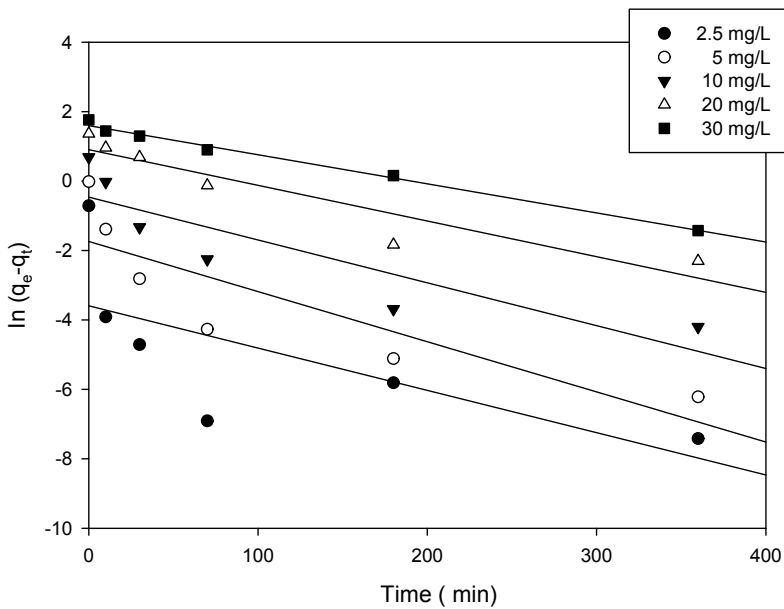


Fig. 21. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of PO_4-P on pyrophyllite (Less than 420 μm).

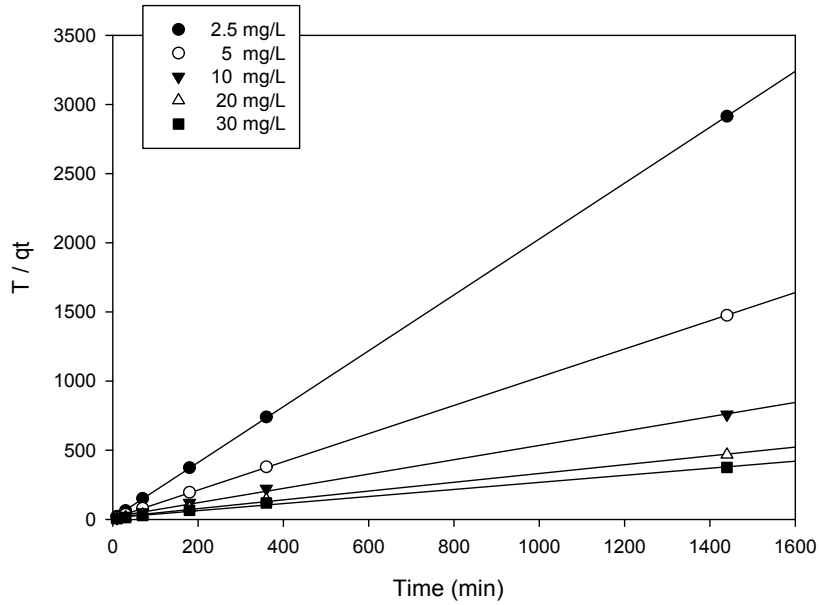


Fig. 22. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of $PO_4\text{-P}$ on pyrophyllite (840 ~ 1300 μm).

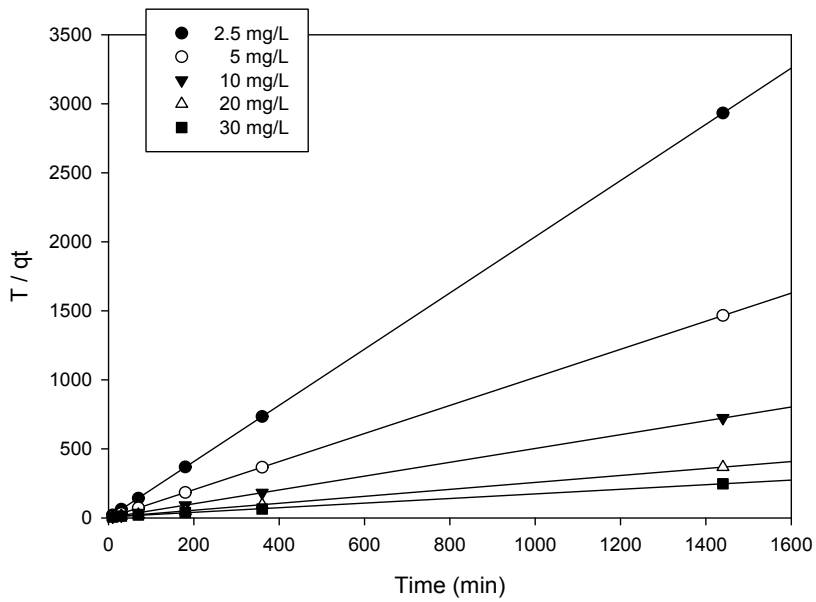


Fig. 23. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of $PO_4\text{-P}$ on pyrophyllite (Less than 420 μm).

납석에 의한 k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R^2 는 Table 7에 나타내었다.

Pseudo first-order kinetic model인 경우 계산된 q_e 값과 실험 q_t 값의 오차가 생김을 알 수 있었고 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 계산된 q_e 값과 실험 q_t 값이 거의 일치함을 알 수 있었다. Fig. 20 ~ Fig. 23를 보더라도 Pseudo first-order kinetic model보다 pseudo second-order kinetic model의 직선성이 뚜렷하게 나타났으며, pseudo first-order kinetic model의 상관계수 값은 0.5151 ~ 0.9925로 잘 맞지 않은 결과를 보이는 반면, pseudo second-order kinetic model의 상관계수 값은 0.9959 ~ 0.9999로 잘 맞았다. 따라서 납석에 의한 인 제거는 pseudo first-order kinetic model보다 pseudo second-order kinetic model이 더 잘 맞음을 알 수 있다.

Table 7. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models

C(mg/L)	Table	$q_t(\text{exp})$ (mg/g)	Pseudo first-order			Pseudo second-order		
			k_1	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
840 ~ 1300 μm	2.5	0.494	-0.0074	0.0766	0.5151	0.5600	0.4949	0.9999
	5	0.976	-0.0077	0.3175	0.7368	0.1225	0.9807	0.9999
	10	1.900	-0.0041	1.0086	0.7245	0.0155	1.9306	0.9984
	20	3.080	-0.0033	1.6769	0.6778	0.0072	3.1430	0.9965
	30	3.830	-0.0032	2.2359	0.6992	0.0053	3.9148	0.9959
Less than 420 μm	2.5	0.491	-0.0122	0.2756	0.4864	3.5660	0.4912	0.9999
	5	0.982	-0.0144	0.1760	0.7426	0.5387	0.9835	0.9999
	10	1.990	-0.0123	0.6285	0.7774	0.0945	1.9981	0.9999
	20	3.910	-0.0103	2.4712	0.8824	0.0123	3.9718	0.9998
	30	5.820	0.0084	4.9270	0.9925	0.0038	6.0052	0.9994

6. 납석에 의한 연속식 인 제거

연속식 흐름에서 납석의 인 제거율을 알아보기 위하여 600℃에서 소성한 840 ~ 1300 μm 크기의 납석 50 g을 충전 한 column에 5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 흘려보내 실험을 하였다. 통수 속도에 따른 인 제거율을 확인하기 위하여 통수속도를 10 mL/min 와 20 mL/min 으로 조절하여 비교실험을 하였다. 유출수를 conical tube에 담아 유출수량을 측정하였으며, 파과점 이전의 유출수는 100 mL마다 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 측정하였으며, 파과점 이후 농도가 상승하는 구간에서는 400 mL마다 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 측정하였다.

840 ~ 1300 μm 크기의 납석 50 g을 충전 한 column을 이용하여 분당 10 mL의 속도로 연속적으로 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 통과 시켰을 때 유출수의 농도 변화는 Fig. 24에 나타났다. 통수 용량 1200 mL까지 농도는 0.07 mg/L로 98.62%의 제거율을 나타냈고, 이후 점차 증가하는 경향을 보였으며 2,000 mL에서는 0.61 mg/L로 87.99%의 효율을 나타냈다. 이 후 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 급격하게 증가하여 3,200 mL에서는 2.17 mg/L, 4,400 mL에서는 3.22 mg/L로 각각 57.28%와 36.61%의 효율을 나타냈다. 6,000 mL를 통수시키면서 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도는 4.08 mg/L로 제거율은 19.68%로 감소함을 나타냈으며 6,000 ~ 10,000 mL 구간에서는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도 증가 폭이 감소하였다.

동일 조건에서 840 ~ 1300 μm 크기의 납석 50 g을 충전 한 column을 사용하여 분당 20 mL의 속도로 연속적으로 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 통수시켰을 때 유출수의 농도 변화는 Fig. 25에 나타났다. 통수 용량 1,200 mL까지 농도 0.25 mg/L로 95.12%의 제거율을 보였으며 같은 통수 용량에서 통수속도 10 mL/min일 때 보다 제거율이 3.5% 감소했다. 이 후 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 급격하게 증가하여 2,000 mL일 때 1.19 mg/L로 76.76%의 효율을 보였으며, 3,200 mL와 4,400 mL일 때 각각 2.49 mg/L, 3.35 mg/L 농도로 각각 51.37%, 34.57% 효율로 통수 속도 10 mL/min일 때의 제거율보다 낮은 경향을 나타냈다. T-P의 공공하수 처리시설과 폐수종말 처리시설의 수질기준이 2012년 I 지역 0.2 mg/L, II 지역 0.3 mg/L, III 지역 0.5 mg/L 이하 인 것을 고려하면 본 실험 조건에서는 600℃에서 소성시킨 840 ~ 1300 μm 크기의 납석 50 g으로 10 mL/min의 속도와 20 mL/min에서 각각 1,800 mL, 1,500 mL까지 연속적으로 처리할 수 있을 것으로 생각된다.

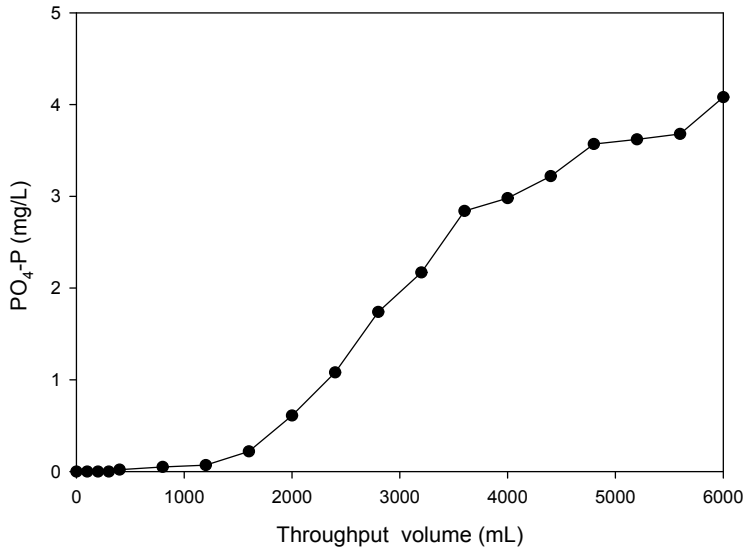


Fig. 24. Breakthrough curve for pyrophyllite (840 ~ 1300 μm) with influent concentration of 5 mg/L as $\text{PO}_4\text{-P}$. Flow rate; 10 min/mL.

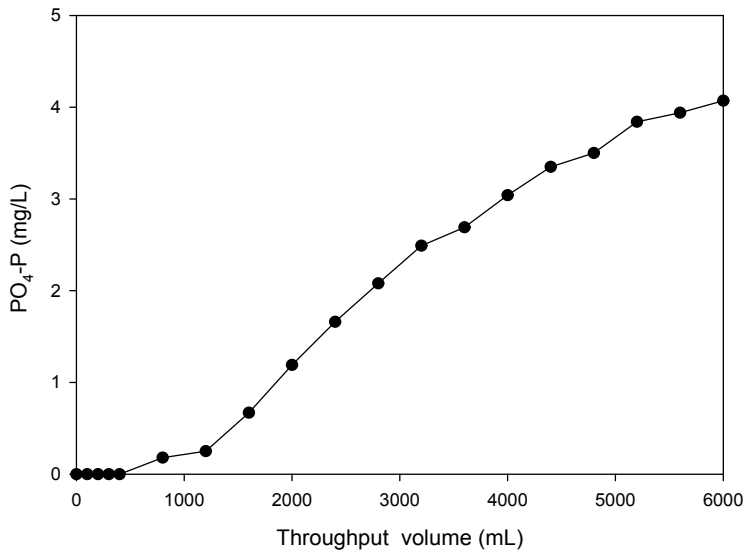


Fig. 25. Breakthrough curve for pyrophyllite (840 ~ 1300 μm) with influent concentration of 5 mg/L as $\text{PO}_4\text{-P}$. Flow rate; 20 min/mL.

제5장 결론

부영양화의 원인 물질인 하수중의 phosphorus를 처리하기 위하여, 소성과정을 거친 납석을 이용하여 회분식 조건, 연속식 조건을 통하여 얻은 데이터와 흡착 등온식, Kinetic analysis 및 흡착 영향인자 등을 검토한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 840 ~ 1300 μm 크기의 납석의 경우 24 시간 반응 시킨 결과 Not firing 49.17%, 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 38.22%, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 17.15%, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 97.31%로 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시킨 납석의 제거율이 가장 높았다.
- 2) 420 μm 이하 크기의 납석의 경우 30 분 반응시킨 결과 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 21.31%, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 37.2%, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 93.64%의 제거율을 나타냈으며, Not firing 경우 95.14%로 소성하지 않았을 때 제거율이 가장 높았으며, 회분식의 경우 840 ~ 1300 μm 납석보다 420 μm 이하 크기 납석의 인 제거율이 더 뛰어난 것으로 나타났다.
- 3) pH 3 ~ 10에서의 인 제거율은 30 분 반응 후에 24.76, 72.90, 76.80, 79.34, 89.47, 90.84, 93.57 및 98.25%로 강산성에서 제거율이 저하되는 반면, 중성영역과 알칼리성 영역에서는 pH가 높을수록 인 제거율이 높아졌다.
- 4) 840 ~ 1300 μm 크기 납석의 인 제거율은 1, 3, 5, 7 및 10 g일 때 6 시간 반응 후 각각 56.77, 87.68, 93.94, 98.59 및 96.97%로 나타났고, 납석의 단위 g 당 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거량은 한 시간 반응 후 각각 0.090, 0.155, 0.171, 0.185 및 0.192 mg으로 나타났다.

- 5) 420 μm 이하 크기 납석의 인 제거율은 1, 3, 5, 7 및 10 g일 때 30 분 반응 후 각각 32.12, 85.45, 93.13, 99.39 및 100%로 나타났고, 납석의 단위 g 당 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거량은 10 분 반응 후 각각 0.034, 0.096, 0.151, 0.176 및 0.192 mg으로 납석은 크기와 상관없이 투입량이 많을수록 $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거량과 제거율이 증가했다.
- 6) 840 ~ 1300 μm 크기 납석을 2.5, 5, 10, 20 및 30 mg/L 농도에서 24 시간 반응 후 인 제거율은 각각 100, 98.99, 95.48, 78.77 및 65.14%로 초기농도가 낮을수록 인 제거율이 증가하였다.
- 7) 420 μm 이하 크기 납석을 2.5, 5, 10, 20 및 30 mg/L 농도에서 30 분 반응 후 인 제거율은 각각 97.57, 93.51, 86.68, 49.1 및 36.9%로 크기와 관계없이 초기 농도가 낮으면 인 제거율이 높고, 초기 농도가 높으면 인 제거율이 낮아졌다.
- 8) 840 ~ 1300 μm 와 420 μm 이하 크기의 납석을 Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model의 경우 0.9771 ~ 0.9998 이며, Freundlich model의 경우에는 0.8517 ~ 0.9942로 나타났다. 840 ~ 1300 μm 크기 납석에서는 Freundlich model이, 420 μm 이하 크기의 납석에서는 Langmuir model이 더 잘 맞았다.
- 9) Pseudo second-order의 상관계수는 0.9959 ~ 0.9999로 Pseudo first-order의 경우 상관계수 0.4864 ~ 0.9925보다 더 잘 따르는 것으로 나타났다.
- 10) 840 ~ 1300 μm 크기 납석을 이용한 연속식 실험결과 5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 10 mL/min의 속도로 통수 시켰을 때 1,200 mL까지 0.07 mg/L로 98.62% 제거율을 보였으며 2,000 mL 에서는 0.61 mg/L로 87.99%의 제거율을 나타냈다. 이후 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 급격하게 증가하여 3,200 mL에서는 2.17 mg/L, 4,400 mL에서는 3.22 mg/L로 57.28%와 36.61%의 효율을 나타냈다.

- 11) 동일 조건에서 20 mL/min의 속도로 통수 시켰을 때, 1,200 mL까지 농도 0.25 mg/L로 95.12%의 제거율을 보였으며, 2,000 mL일 때 1.19 mg/L로 76.76%의 효율을 나타냈다. 3,200 mL와 4,400 mL일 때 2.49 mg/L, 3.35 mg/L 농도로 51.37%, 34.57%의 효율로 통수 속도 10 mL/min일 때의 제거율보다 낮아 통수 유속이 빠를수록 접촉 시간 단축에 의한 인 제거율이 낮아짐을 나타냈다.
- 12) 600°C에서 소성시킨 840 ~ 1300 μm 크기의 납석 50 g으로 10 mL/min와 20 mL/min의 속도에서 각각 1,800 mL, 1,500 mL까지 연속적으로 처리 할 수 있을 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 1) 稻森悠平 : 高橋滿治, 富士元英二, 石屋昇 學的同時處理法によるリソ除去, 下水道協會誌, 12(135), pp. 9-24(1995).
- 2) 辻幸男 : リソの化學的除去法, PPM, 6, pp. 72-81(1994).
- 3) 辻幸男 : リソの化學的除去法, PPM, 5, pp. 86-94(1994).
- 4) 岡田和男, 星野湧生, 島田和天 接觸脱リソ法による下水中のリソ除去にする研究(II), 下水道協會誌, 18(204), pp. 12-21(1981).
- 5) Kyung-Hoon Cheong, Phosphorus Removal from Synthetic Wasterwater by Waste Oyster Shells, *한국환경위생학회지*, **26**(3), pp. 43-49(2000).
- 6) 김은호, 성낙창, 강성호, 정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, **23**(4), pp. 133-138(1997).
- 7) 정유진 외 4명, 폐굴껍질 연속흡착탑을 이용한 피혁폐수 중의 인 제거 특성, *한국환경위생학회지*, **26**(1), pp. 45-48(2000).
- 8) Sang-Mo Koh, Suggestion on Quality Specifications of Domestic Pyrophyllite According to Utilization, *한국광물학회지*, **20**(1) (2007).
- 9) 이강락, 석탄회를 이용한 인의 제거에 관한 연구, 석사학위논문, 한양대학교(2000).
- 10) 담수의 부영양화, 신광문화사, pp. 42(1995).
- 11) 조현구, 납석과 그 응용, *한국광물학회지 (광물과 산업)*, **13**(1), pp. 28 ~ 29(2000).
- 12) Song-Bae Kim, Fluoride Removal from Aqueous Solution Using Thermally Treated Pyrophyllite as Adsorbent, *대한환경공학회지*, **35**(2) pp. 131 ~ 136(2013).
- 13) Jae-Hyun Kim, Fluoride and bacteriophage MS2 removal from aqueous solution using pyrophyllite as adsorbents, 석사학위논문, 서울대학교 (2013).
- 14) 김정현, 하수 처리장의 인 제거 효율 향상을 위한 응집공정 연구, 석사학위논문, 경희대학교(2011).

- 15) Maki, A.W., D.B. Porcella, and R.H. Wendt., The impact of detergent phosphorus bans on receiving water quality, *Water Research*, **18**(7) pp. 893 ~ 903(1984).
- 16) Parker, O.S., de la Fuente, E., Britt, L.O., Spealman, M.L., et al, "Lime use in wastewater treatment," EPA-600/2-47-038, NTIS No. PB-248181(1976).
- 17) 박상일, 간헐폭기법에서 알루미늄 부식을 이용한 오수중의 인과 질소 제거, 석사학위논문, 조선대학교(2003).
- 18) EPA., Design manual of phosphorus removal, EPA/625/1-87/001, "Center for environmental research information," Cincinnati, OH, USA(1987).
- 19) J.I. Drever, The Geochemistry of natural waters, Prentice-Hall, NJ, pp. 65~ 69(1982).
- 20) 윤동수, 하수로부터 화학적 인 제거를 위한 철염 응집제 적용 연구, 석사학위논문, 경남대학교(2013).
- 21) Culp, R.L., Wesner, G.M and Gulp, G.L., Handbook of advanced wastewater treatment, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York(1978).
- 22) Black, S.A. Experience with phosphorus removal at existing ontario municipal wastewater treatment plants, Phosphorus Management Strategies for Lakes, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, pp. 329(1980).
- 23) Hsu, P. H., Interaction between aluminum and phosphate in aqueous solution, Adv. Chem. Ser. 73, pp. 115 ~ 127(1968).
- 24) 정문호 외 14명, 최신환경화학, 동화기술, pp. 32 ~ 33(2007).
- 25) 유명진, 김용환, 박현건, 수질관리, 동화기술, pp. 315 ~ 316(2003).
- 26) 임광, 흡착공학과 과학, 두양사, 서울(2008).
- 27) Langmuir. I, J. Amer, Chem. SOC., 40, 1361(1918).

- 28) Rudzinski. W and Everett. D. H., Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic press, New York(1992).
- 29) Sips. R., J. Chem. Physics, 16, 490(1948).
- 30) 오참뜻, 이성수, 권호진, 이원택, 박준범, Sorption Characteristics of Arsenic on Furnace Slag by Adsorption Isotherm and kinetic sorption Experiments, *한국지반공학회*, **26**(9), pp. 37 ~ 45(2010).

감 사 의 글

4년의 대학교 생활, 2년의 석사 과정 그리고 학위 논문을 완성하기까지 부족한 저를 지도해주시고 바른길로 인도해 주신 지도교수 정경훈 교수님께 말로 다 못할 감사드립니다.

또한 논문 심사과정을 통하여 지도를 해주신 심사위원장 최형일 교수님과 신대윤 교수님께 진심으로 감사드리며, 학·석사과정동안 가르쳐주신 이성기 교수님, 김시욱 교수님, 이인화 교수님, 전영남 교수님, 이지이 교수님께도 감사드립니다.

아울러 논문작성에 큰 도움을 준 대학 동기 박진영과 대학원 동기 류진원 형에게도 감사의 마음을 표합니다.

마지막으로 석사과정을 할 수 있도록 지원하고 격려해 준 가족에게 깊은 감사를 드립니다.

2015. 2

양 해 종