



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](#) 

2011年 2月

碩士學位論文

죽탄을 이용한 불소이온
제거에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

文 敬 堵

죽탄을 이용한 불소이온 제거에
관한 연구

A Study on the Removal of Fluoride by Carbonaceous
Materials Prepared from Bamboo

2011年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

文 敬 堵

죽탄을 이용한 불소이온
제거에 관한 연구

指導教授 鄭京勳

이 論文을 工學碩士學位 申請 論文으로 提出함

2010 年 10 月

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

文 敬 堵

文敬堵의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 炯 一 印

委 員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 印

委 員 朝鮮大學校 教授 鄭 京 勳 印

2010 年 11 月

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of Tables	i
List of Figures	ii
Abstract	v
I . 서 론	1
II . 이론적 고찰	3
2-1. 불소 및 불소화합물	3
1) 이화학적 성질	3
2) 인체 영향	4
3) 배출원 및 배출기준	5
2-2. 불소의 처리기술	6
1) 석회침전법	6
2) Alum을 이용한 불소제거	8
3) 폴리염화알루미늄을 이용한 불소제거	9
4) 회토류 금속을 이용한 폐수 중 불소제거	10
2-3. 흡착	11
1) 활성탄 흡착의 개념	12
2) 활성탄 흡착의 특성	13
(1) 분자구조	13
(2) 표면장력	13
(3) 용해도	14
(4) pH와 이온성	14
(5) 농도	14

(6) 온도	15
(7) 흡착등온선	15
3) 활성탄의 흡착용량	16
4) 활성탄 흡착탑	17
5) 활성탄의 재생	18
2-5. 선택계수(selectivity coefficient)	20
2-6. 흡착 등온선	21
III. 실험방법 및 분석	24
3-1. 염화철 죽탄 시료의 제조	24
3-2. 불소이온 흡착실험	24
1) ST 실험	24
2) AT 실험	25
3) FTAT 실험	25
4) FT 실험	26
3-3. 분석항목 및 측정방법	27
IV. 결과 및 고찰	28
4-1. 불소이온 제거	28
1) 대나무 탄화물의 물성	28
2) ST의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착	33
3) ST의 투입량에 따른 불소이온 흡착	34
4) AT의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착	35

5) AT의 투입량에 따른 불소이온 흡착	37
6) AT의 진탕 속도에 따른 불소이온 흡착	38
7) FTAT의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착	39
8) FTAT의 투입량에 따른 불소이온 흡착	40
9) FTAT의 진탕 속도에 따른 불소이온 흡착	41
10) FT의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착	42
11) FT의 투입량에 따른 불소이온 흡착	43
12) FT의 진탕 속도에 따른 불소이온 흡착	44
13) FT의 흡착온도에 따른 불소이온 흡착	45
14) FTAT의 흡착등온선	50
15) FT의 Langmuir와 Freundlich model	51
16) 흡착속도 상수	54
17) 온도가 불소이온 흡착에 미치는 영향	57
V. 결 론	62
1. 대나무 탄화물의 물성	62
2. ST를 사용한 불소이온 흡착제거	62
3. AT를 사용한 불소이온 흡착제거	62
4. FTAT를 사용한 불소이온 흡착제거	63
5. FT를 사용한 불소이온 흡착제거	63
REFERENCES	65

List of Tables

Table 1. Analytical methods and parameters	27
Table 2. Summary of surface area, pore volume and pore width by Fluorine adsorption/desorption isotherms (pure carbon)	31
Table 3. Summary of surface area, pore volume and pore width by Fluorine adsorption/desorption isotherms (FeCl ₃ treated carbon)	32
Table 4. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of F ⁻ onto FT	53
Table 5. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models ...	56
Table 6. Thermodynamic parameter in the adsorption of F ⁻ on FT	58

List of Figures

Fig. 1. 활성탄 입자의 모식도	12
Fig. 2. 흡착 등온선	15
Fig. 3. 활성탄의 염소 흡착선	16
Fig. 4. 모래여과 탑과 활성탄 탑의 흐름도	18
Fig. 5. TGA curve of Bamboo charcoal	29
Fig. 6. SEM photograph of Bamboo charcoal	30
Fig. 7. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F^- by ST	33
Fig. 8. Effect of amount of ST on the adsorption of F^-	34
Fig. 9. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F^- by AT	36
Fig. 10. Effect of amount of AT on the adsorption of F^-	37
Fig. 11. Effect of shaking speed on the adsorption of F^- by AT	38
Fig. 12. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F^- by FTAT	39
Fig. 13. Effect of amount of FTAT on the adsorption of F^-	40
Fig. 14. Effect of shaking speed on the adsorption of F^- by FTAT	41
Fig. 15. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F^- by FT	42
Fig. 16. Effect of amount of FT on the adsorption of F^-	43
Fig. 17. Effect of shaking speed on the adsorption of F^- by FT	44
Fig. 18. Effect of F^- concentration on the adsorption of F^- by FT at 10°C	46
Fig. 19. Effect of F^- concentration on the adsorption of F^- by	

FT at 20°C	47
Fig. 20. Effect of F ⁻ concentration on the adsorption of F ⁻ by FT at 30°C	48
Fig. 21. Effect of F ⁻ concentration on the adsorption of F ⁻ by FT at 50°C	49
Fig. 22. Adsorption of isotherms of F ⁻ onto FT at different temperature	50
Fig. 23. Langmuir isotherm plots for the adsorption of F ⁻ onto FT	52
Fig. 24. Freundlich isotherm plots for the adsorption of F ⁻ onto FT	52
Fig. 25. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of F ⁻ on FT	56
Fig. 26. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of F ⁻ on FT	55
Fig. 27. Effect of temperature on the adsorption of F ⁻ onto FT	58
Fig. 28. Plot of lnC versus 1/T for the adsorption of F ⁻ onto FT at different surface loading	60
Fig. 29. Adsorption energy for the adsorption of F ⁻ onto bamboo charcoal	61

Abstract

A Study on the Removal of Fluoride by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo

By: Mun, Kyung Do

Advisor: Prof. Cheong Kyung-Hoon Ph. D

Department of Environmental-Biological Engineering
Graduate School of Chosun University

In recent, The fluorine fixed quantity in the drinking water is very small amount very with 0.5 ~1.0 mg/L and the symptom of existence at the time of fluorine composure symptoms appears at 1 ~ 2 mg/L consistency. A variety of defluoridating agents such as activated alumina, lime, zeolite, carbon, clay minerals, fly-ash and spent catalyst have been used for the reduction of the fluoride content of potable water. Activated carbon prepared from waste materials such as coconut, sawdust and coffee waste, either by direct carbonisation or by sulfuric acid treatment, have also been evaluated after aluminium sulfate impregnation. However, the removal of fluoride from the spiked water samples using these methods was found to be about 80% and their removal capacity decreased sharply in saline conditions. Overall these were found to be unsuitable due to their poor attritional characteristics and low capacity for fluoride removal. The fluorine removal research for old time was researched about the water where becomes the materials of the drinking water with like this reason and was come. In this paper, the adsorption behavior of nitrate anion and mechanism in aqueous solution investigated using FeCl₃-dipped charcoal(FT), HCl-treated charcoal(AT) and FeCl₃-HCl treated charcoal(FTAT). Also, The influence of various parameters such as F⁻ concentration, adsorbent dose, repeated adsorption and temperature has been studied.

The removal efficiency of fluoride was increased with increasing of dosage of

adsorbents. The F^- removal was not affected by the pH under the experiment range of pH. The degree of removal was found to be dependent on temperature and it is increased as the temperature decrease. It was found that the obtained charcoal had the ability to absorb nitrate and fluoride anion but not sulfate and phosphate anions. The adsorbents was regenerated using KCl solution, and recovery was about 76.6% at 1 M of KCl. Batch adsorption studies have shown that the adsorption reaction can be described by the second-order reversible reaction. The process of uptake obeys both Langmuir and Freundlich isotherms. The thermodynamic parameters were also calculated to elucidate the adsorption mechanism.

The values of ΔH° and ΔS° were obtained from the slope and intercept of the van't Hoff plots of $\ln b$ vs $1/T$. The negative value of the ΔH° suggests the exothermic nature of adsorption. The negative values of ΔG° indicates the spontaneous nature of adsorption of F^- by the adsorbents(AT and FTAT). The negative value of ΔS° shows that the freedom of molecules of F^- is more restricted in the charcoal particles(AT and FTAT) than in solution. The plots of the $\ln C$ vs $1/T$ at different surface loading were found to be linear and ΔH_x values were calculated from the slope of the curves. The value of the ΔH_x was almost constant and was independent of surface loadings. The order of magnitude of the value indicates a weakend chemical mechanism for the adsorption of F^- on to AT and FT.

1. 서론

불소는 모든 원소 중에서 가장 반응성이 가장 양호하여 대부분의 유기물 및 무기물과 쉽게 반응한다. 불소화합물은 유리 제조, 알루미늄과 철 제조, 전기도금 및 전자공업 등 다양한 산업에 사용되고 있으며, 용접과 세라믹 산업 에도 이용되고 있다. 산업폐수 중의 불소 함량은 40~100,000 mg/L로 보고되고, 우리나라에서 조사된 바에 의하면 연간 수질에서의 배출량이 32,714 kg/year 으로 보고되고 있다.

불소는 인체의 치아에 미치는 영향이 커서 음용수의 농도가 2 mg/L 이하이면 충치가 발생하고, 1 mg/L 이상이면 불소 침착증의 증세가 나타난다²⁵⁾.

음용수의 불소처리에 대한 연구는 오래전부터 진행되어 왔으며, 주로 화학적 침전 및 흡착 이온 교환, 역삼투막 분리, 미세여과 등이 이용되고 있다. 흡착제로서는 활성알루미나가 가장 많이 사용되고, Alum, 석회석, MgO, 인산칼륨 등이 사용되기도 한다²⁶⁾.

흡착 메커니즘과 관련된 연구는, 크게 (1) 응집제의 첨가에 의한 침전 및 응집, (2) 고체 매질을 이용한 위에 흡착 및 이온 교환의 두 가지로 구분된다. 침전 및 응집은 슬러지가 발생하는 단점이 있음에도 불구하고 낮은 pH에서 제거효율이 높고 비용이 적게 들어 폐수처리에 일반적으로 사용되고 있다. 고체매질을 이용한 흡착 및 이온 교환은 공정이 간단하여 광범위하게 연구되고 있으나 유입수의 전처리가 필요하고,매질의 재생 효율이 저하되는 단점이 있다.

우리나라 배출수기준에서는 불소이온 농도가 청정지역은 3 mg/L 이하이고, 다른 지역에대하여는 15mg/L 이하로 규정하고 있다.

본 연구에서는 염화철처리 죽탄을 이용하여 수중의 불소 제거방법을 모색하였다. 이를 위하여 대나무를 탄화한 후 염화철처리 죽탄을 제조하고, 불소이온 농도, 온도 진탕속도 등에 흡착에 미치는 영향을 조사하고 흡착용량과 흡착속도를 구하였다.

II . 이론적 고찰

2-1. 불소 및 불소화합물

1) 이화학적 성질

불소(Fulorine, 원소기호 F, 원자 번호 9번)는 원자량이 약 19.00이며, 화학 주기율표 제 7B족에 속한 원소이다.

분자상태의 불소(F₂)는 상온에서 매우 불안정한 기체이며, 반응성이 커서 분자상태로는 존재하지 않고, 헬륨과 아르곤을 제외한 비활성 기체 및 거의 모든 원소와 반응하여 불소화합물로 존재한다.인 형석(CaF₂), 빙정석(Na₃AlF₃) 등의 광물로 산출된다.

일반적으로 지구의 지각부분에서는 Fluospar(CaF₂), cryolite(Na₃AlF₆) 그리고 Fluorapatite(Ca₁₀F₂(PO₄)₆)형태로 존재하며, 화산지대나 온천지, 화강암질의 토양에 많이 함유되어 있다.

즉, 불소는 13번째로 많은 지표 구성 요소 중에 하나이다. 지표수(surface water)에 불소 화합물을 다량 함유한 암반층을 흐르는 지하수에는 불소이온 농도가 9~10 mg/L정도인 경우도 있다. 또한 토양에는 260~520 mg/L함유되고 해수에는 평균 1.4 mg/L 포함되어 있다.

불소화합물은 여러 가지 산업에 사용되는데 형석 알루미늄,우라늄의 제련용 공업 원료, 제강용 용제(flux)등으로 이용된다.

2) 인체 영향

불소는 일반적으로 비소(As)와 납(Pb) 중간 정도의 독성을 지니고 있다고 알려져 있다²⁵⁾.

음용수 및 각종 경로의 인체에 섭취되는 불소는 그 농도와 총 섭취량에 따라 인체에 유익할 수도 유해할 수도 있다. 특히 8세 이하의 어린이들의 음용수에 불소가 1.0~1.5 mg/L 함유되어 있으면 충치예방차원에서 매우 유익하다.

그러나 불소가 1 mg/L 이상 함유된 음용수를 장기간 마실 경우에는 치아가 영구적으로 검게 되거나 회색으로 변색되며, 치아의 Enamel이 심하게 부식되어 결과적으로 치아를 잃게 된다(Amor et al, 1998). 또한 골격 이상(bone abnormalities)을 일으킬 수도 있다. 일반적으로 불소의 독성은 풍토적인 불소증과 산업 불소증으로 대별된다.

풍토적 불소증은 상수원(특히 지하수)에 포함된 고농도 불소 섭취와 관련되고, 실제로 과도한 불소를 함유한 지하수는 전 세계 많은 지역에서 발견된다. 국제 기준에 따르면 상수는 불소를 1.0 mg/L 이상 함유해서는 안 된다고 규정하고 있다. 먹는 물의 경우 어린이들의 치아우식증을 예방하기 위해 정수처리장에서 여과공정 다음에 불소를 첨가하는 경우가 있다. 이때 주로 사용하는 화합물은 NaF, Na₂S:F₆, H₂S:F₆ 등이다. 유입수의 불소농도가 0.5 mg/L보다 낮으면 첨가하고 1mg/L보다 높으면 제거하여야 한다.

몇몇 국가들은 지질적으로 자연수의 불소농도가 1.5 mg/L 이상인 곳이 많다. 인도의 경우 19 mg/L 이상인 곳이 있고, 아프리카의 모로코와 알제리 지역에는 50mg/L를 넘는 곳이 있으며, 캐나다의 유입수 농도는 0.01~4.5 mg/L 정도이다.

3) 배출원 및 배출기준

불소는 인체에 대한 급, 만성 독성 물질로서 우리나라를 포함한 대부분의 국가에서 대기과 수환경에 배출되는 허용농도를 엄격하게 규제하고 있다. 우리나라 방류수의 불소 배출허용기준은 일본, 미국 등과 같이 하천으로 방류되는 경우에는 3 mg/L 이하이다. 그 밖의 국가들도 다소 차이는 있지만 10~20 mg/L 범위로 규제하고 있다.

폐수 중에 불소가 많이 배출하는 산업은 규소화합물을 선택적으로 부식시키는 반도체 산업, 유사한 목적으로 불산을 사용하는 전자, 유리, 요업공업, 불산을 함유한 산을 사용하는 표면 처리, 도금 산업 등이 있다. 이외에도 불소가 원료 중에 불순물로 함유되어 있는 광석을 사용하거나, 용제로 형석 등을 사용하는 비철, 제련 공업 및 철강 산업 등을 들수 있다. 이들 중 반도체 전자 요업 표면 처리 도금 산업 등은 의도적으로 불산이나 불화물을 공정 부원료 개념으로 사용하고 있다. 이와 같은 불소를 취급하는 산업체들은 정확한 사용량과 처리 방안, 처리설비 등을 갖추고 환경에 배출되는 양은 최소화하고 있다²⁶⁾.

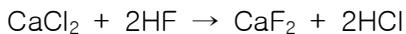
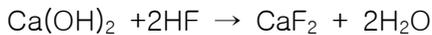
이에 비하여 제련 공정에서 불순물이나 용제형태로 혼입된 불소는 주로 냉각수 중에 용출되어 환경오염을 일으키는데, 이러한 경우 정확한 유입량을 그때 그때 수질을 분석하여야 하는 어려움이 있다. 또 조업 조건에 따라 배출 농도의 편차가 커서 처리효율을 안정적으로 유지하기는 매우 어렵다.

2-2. 불소의 처리기술

1) 석회 침전법

이 방법은 첨가제로 사용되는 칼슘염이 저렴하고, 고농도의 불소함유 폐수도 효과적으로 제거할 수 있어서 많이 사용되고 있다²⁶⁾.

다음은 불소함유 폐수에 Ca염 화합물을 투입하여 불소이온을 CaF₂ 상태로 제거하는 반응식을 나타낸 것이다.



석회침전법은 반응 시간이 길고, CaF₂의 물에 대한 용해도가 10~15 mg/L 정도로 커서 10 mg/L이하로 방류수의 불소이온 농도를 낮추는데 어려움이 많다.

또한 이 방법은 불소이온 농도가 낮을수록 처리시간이 길고, 반응 효율이 낮아져 약품투입량은 이론 당량 대비 5배 이상 과량의 투입을 필요로 하기 때문에 처리 수량이 많은 경우에는 효율성의 문제를 안고 있다.

만약 처리속도가 지체될수록 냉각수 중의 불소에 의하여 연속주조기의 부식속도가문제를 수반하게 되며, 이러한 문제를 저감시키기 위하여 많은 량의 Ca를 투입하게 되면 연주기의 분사 노즐을 폐색시키므로 결과적으로 철강주변이 원활하게 냉각되지 못하고, 심할 경우 용융된 쇳물이 외부로 유출되어 대규모의 사고를 야기시킬 우려도 있다.

즉, 또한 Ca 이온이 다량함유된 경수를 냉각수로 사용하는 경우에는 물속에 용

존하는 여러 가지 반응성 음이온인 HCO_3^- , CO_3^{2-} 등과 결합하여 난용성 침전을 형성하여 배관을 막히게 하는 문제를 발생시킨다.

이러한 Ca의 장애를 억제하기 위하여 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 상품명 : Alum)을 첨가하여 CaF_2 침전의 seed역할을 하게 함으로서 침전 효율을 높여, 보다 적은 양의 Ca 첨가만으로도 불소를 처리 할 수 있는 개선 방법 등이 적용되고 있다. 이외에도 적은 양의 불소를 포함하고 있는 경우 활성 알루미나 흡착법 등이 적용되고 있으며, 농축 산 용액 중 불소를 제거하기 위해서는 회토류 산화물에 흡착하여 제거하는 방법이 보고된 바 있다²⁵⁾.

불소 폐수의 처리 방법은 현탁성 부유물질에 의한 유무 측, 청정도(Clearness), 폐수의 재활용 여부, 및 오염물의 중 불소 함유 농도에 선정방법이 달라질 수 있다. 일반적으로 침전법은 유입수의 현탁도, 청정도와는 무관하나 흡착법은 유입수의 청정도가 커야 한다. 이 두 가지 방법 중에서도 불소와 직접 작용하는 침전제 또는 흡착제가 무엇이냐에 따라 효율 및 효과가 크게 달라졌다. 이러한 관점에서 최근 각광받고 있는 침전제 및 흡착제는 연 회토류 금속 원소이나 이용방법은 아직 보편화 되지 않고 있다.

2) Alum을 이용한 불소의 제거

Alum(명반)은 상수원수의 불소 제거하기 위해 오래전부터 고려되어 온 화합물 중 하나이며, 아직도 단독 혹은 다른 화합물과 함께 불소 제거제로 사용되고 있다. Alum을 물에 첨가하면 알칼리도와 반응하여 불용해성의 $Al(OH)_3$ 를 형성한 후, 뭉쳐져서 조대 Floc를 만드는데 불소이온은 $Al(OH)_3$ 미립자에 흡착됨으로써 용액에서 제거된다. $Al(OH)_3$ 에 흡착된 불소는 물에서 침강 분리 된다.



Kansas의 La Crosse에서 3.6 mg/L의 불소를 함유한 상수원 처리에 Alum을 이용한 불소제거는 미국에서 맨처음 시도 되었는데, $Al(OH)_3$ 의 최소 용해도에 해당하는 pH 5.5~7.5범위에서 Alum 225 mg/L를 투입할 때 가장 우수한 불소 제거 효과를 나타내었다.

불소이온 농도를 1 mg/L이하로 제거하는데 Alum은 약 315 mg/L가 필요하였다. Alum의 처리효율은 석회침전법보다 높으나 높은 농도로 투입하기 때문에 sludge 생산량이 많고, 반응조와 침전조가 거대해지는 단점이 있다.

이러한 단점때문에 기 설치된 폐수처리장에서 불소처리를 제거하기 위해 alum을 주입한 경우 농축조 용량이 부족하여 탈수기 가동시간이 길어지는 사례가 빈번히 발생하였다.

또 한편으로는 $Al_2(SO_4)_3$ 와 반응에 알칼리도가 소모 되기 때문에 알칼리제인 NaOH, $Ca(OH)_2$ 등의 과도사용이 불가피하여, 처리비용이 상승 되는 요인이 되고 있다.

3) 폴리염화알루미늄을 이용한 불소의 제거

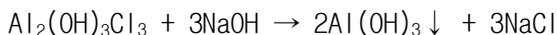
폴리염화알루미늄 (Poly aluminium chloride ; PAC)은 응집제로서 alum을 사용할 때 동시에 사용하는 알칼리제에 의하여 처리비용이 상승하는 단점을 보완하기 위하여 개발된 응집제이며, alum 보다 응집력이 우수하여 투입량이 적어도 처리효율이 높고 슬러지 생성량이 적고 알칼리제의 요구량이 줄어들어 불소 처리비용이 낮은 장점이 있다.

PAC의 화학식은 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ 이고, m은 2~4이다. 분자량은 1,000이하이며 중합도에 따라 염기도가 상이하나 보통 45~50%가 사용되고 있다. 염기도가 증가하면 응집 및 침전성은 향상되나 안정성이 감소되어 품위가 저하한다.

응집제의 염기도는 $[OH]/[Al]$ 의 비로서 정의되는데 PAC를 사용할 경우에는 alum보다 염기도가 높아서 반응속도가 빠르기 때문에 반드시 교반강도를 증가시켜 주어야 한다. 급속교반조에서 교반강도가 불충분하면 국부분산이 일어나기 때문에 응집처리후 미세 floc이 남는 원인이 된다.

Al_2O_3 함량이 수도용 액체황산알루미늄의 8~8.2%인데 PAC는 10~11%이고 응집 pH범위가 6~9로서 넓으며 10℃이하의 저수온과 알칼리도 20 mg/L에서도 응집이 잘된다.

물에 PAC를 주입하면 $Al(OH)_3$ 를 형성하여 여기에 F⁻가 흡착제거된다. PAC중에서 가장 간단한 화합물인 $Al_2(OH)_3Cl_3$ 가 NaOH와 반응할때의 반응식은 다음과 같다.

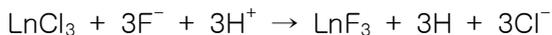


4) 회토류 금속을 이용한 폐수 중 불소의 제거

회토류 금속은 칼슘이온에 비하여 불소이온과 결합하는 반응 속도가 매우 빠르고, 반응성도 매우 우수하다.

회토류 금속은 처리수량이 많은 불소함유폐수의 처리제로 사용할 경우 불소이온을 효과적으로 회토 불화물 상태로 침전시켜 처리할 수 있는 장점을 지니고 있다²⁴⁾.

기존 처리방법은 수산화 회토나 산화회토를 산성용액에서 불소이온과 반응하여 불용성 회토불화물을 생성하는 메커니즘인데 용액이 알칼리성으로 되면 침전된 회토 불화물이 다시 수산화물로 변화하면서 불소이온이 수중에 남아 있게된다. 이를 개선하여 지난 수년간 현장에서 적용하고 있는 기술에 의하면, 이러한 회토류 금속을 수산화물 등의 고체상 처리제를 사용하지 않고 물에 대한 용해도가 높은 염화회토를 미리 물에 용해하여 액체 상태로 사용하는데, 이경우의 반응은 다음과 같다. 여기서 사용되는 원소 Ln는 Lanthanum을 포함한 혼합회토를 총칭한다.



최근 들어 이러한 공정에 대한 연구가 진행되며, 그 결과 반도체 공정 등에서 사용하기 적합한 회토 처리제가 시판되고 있다. 이러한 공정 적용 시 무엇보다도 장점이라고 말할 수 있는 것은 처리된 물에 남아 있는 잔존 불소의 양이 매우 적다는 점이다.

회토류를 이용한 경우 기존의 칼슘에 비하여 적은 양의 불소를 얻을 수 있다는 점이다²⁴⁾.

2-3. 흡착

흡착(adsorption)이란 유체상의 어떤 성분들이 고체 흡착제의 표면이나 내부표면에 달라붙는 분리공정이라 할 수 있다. 즉, 용액 중의 분자가 물리적·화학적 결합에 의해 고체표면 및 내부표면에서의 흡착성질을 말하며, 이 성질을 이용하여 약취, 용액 중의 유기물 등을 제거한다. 흡착현상은 두 가지 결합 형태로 구분된다. 흡착제와 피흡착 물질과의 결합이 너무 강해서 가역반응이 안 되는 것을 화학흡착이라 하고, 반대로 van der waal's 힘의 경우처럼 결합이 약해서 가역반응이 되는 것을 물리 흡착이라 한다. 이를 부연하여 설명하면, 고체표면은 작용하고 있는 힘이 불균형하기 때문에 기체나 액체에 노출되면 친화력의 차이로 특정 성분과 결합을 형성하여 부착하게 된다. 보통 흡착제는 다공성의 작은 입자들로 고정층 내에 채워져 있으며, 고체가 포화되어 더 이상 원하는 분리가 이루어지지 않을 때까지 유체를 고정층에 연속적으로 통과시킨다. 포화된 흡착제는 재생하여 다시 사용하거나 새로운 흡착제로 교환한다. 이온교환은 고정층에서 보통 반회분식으로 수행되는 또 다른 공정이다. 연화 또는 탈 이온화시킬 물은 이온교환수지가 거의 포화될 때까지 탑 속에 있는 이온교환수지를 통과한다.²⁷⁾

한편, 흡착은 대략 3단계를 거쳐 이루어지며 다음과 같다.

- ① 흡착제 주위 막을 통하여 피흡착제의 분자가 이동하는 단계
- ② 공극을 통하여 피흡착제가 확산하는 단계
- ③ 흡착제 활성표면에 피흡착제의 분자가 흡착되면서 피흡착제와 흡착제간의 결합이 이루어지는 단계

1) 활성탄 흡착의 개념

활성탄이 수중의 유기질 성분(색, 냄새, 맛, COD, BOD 등)이나 유리염소(Cl_2)를 흡착제거 하는 능력을 갖고 있다는 것은 오래 전부터 알려져 온 사실이다. 활성탄이 다른 흡착제 보다 다량의 유기질 성분을 흡착할 수 있는 원인 중 하나로서 다음과 같은 활성탄 특유의 물리적 성질을 들 수 있다.

활성탄의 입자내부에는 $10\sim 100\text{ \AA}$ 의 매우 작은 세공이 무수히 열려져 있으며, 1g의 활성탄 표면적은 $500\sim 1,000\text{ m}^2$ 정도로서 이것이 흡착량을 증대시킨다.

일반적으로 유기질 성분이 용해된 수중에는 분자량이 큰 것에서부터 작은 것 까지 여러 가지의 분자가 혼합되어 있다. 유기질 성분이 활성탄의 세공 내부까지 침입하여 흡착되는 모식도는 Fig. 1과 같다. 물분자(약 47 \AA)중에 존재하는 분자량 1,000 이하의 것은 쉽게 활성탄의 세공($10\sim 100\text{ \AA}$)속에 침입하여 흡착되지만 분자량이 1,500 이상인 것은 세공의 연구에서 침입되지 못하고 구멍을 막아 버린다.

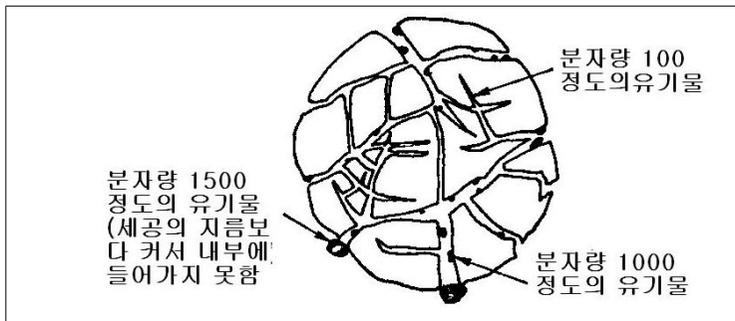


Fig. 1. 활성탄 입자의 모식도.

따라서 활성탄은 모든 유기질 성분을 흡착할 수 있는 것은 아니기 때문에 분자량이 큰 유기질 성분은 응집침전, 생물처리, 오존산화 등의 전처리 공정에서 미리 제거 하던가 또는 저분자화 하여 마무리 처리로서 활성탄 처리하면 흡착효과를 증대시킬 수 있다. 이와 같이 활성탄을 수 처리에 적용하는데 있어서 흡착하는 물질의 분자크기, 분자구조, 표면장력, 용해도, pH, 이온성, 농도, 온도 등의 조건에 의해서 흡착능력이 변화한다.

2) 활성탄 흡착의 특성

(1) 분자구조

일반적으로 방향족 화합물은 지방족 화합물 보다 활성탄에 잘 흡착된다. 한 예로써 벤즈알데히드(MW: 106.1)의 흡착량은 아세트알데히드(HW = 44.1)보다 9배나 높으며, 안식향산(MW: 122.1)은 초산(HW = 60.1)보다 4배 정도의 흡착량을 나타낸다.

(2) 표면장력

물에 어떤 물질을 용해시켰을 때, 물의 표면장력(72 dyne/cm)을 심하게 감소시키는 물질을 계면활성이라고 하며, 세제나 유기용제가 대표적인 것이다. 수용성 계면활성제(세제)를 물에 첨가하면 표면장력을 72(dyne/cm)에서 40(dyne/cm) 이하로 낮추어 침투성 또는 세정력을 높인다.

포화지방산 또는 알코올류를 물에 용해시키면 수용액의 표면장력은 첨가한 물질의 탄소수의 증가에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다. 대표적인 계면활성제의 하나인 알킬벤젠 설포네이트의 표면장력과 탄소수가 많을수록 표면장력이 심하게 떨어지고 있음을 알 수 있다. 이것을 트라베(Traube)법칙이라 한다.

첨가물질이 액체의 표면 장력을 감소시키는 경우 그물질은 액체의 내부보다 표면에 많이 이행하여 정(正)흡착한다.

Gibbs의 흡착에 관한 관계식은 식(1)과 같다.

$$\Gamma = (c/RT) \times (dr/dc) \dots\dots\dots(1)$$

단, Γ : 과잉표면농도(mol/cm²), c: 용액의 농도(mol/L)

R: 기체상수(8.31 × 10⁷erg/degree × mol), T:절대온도(°K)

r: 표면장력(dyne/cm)

(1)식 중의 (dr/dc) < 0 일 때 정(正)흡착으로 용질이 소량만 존재하더라도 표면

장력이 크게 감소하고 표면활성이 있다고 한다. 따라서 정흡착을 일으키기 쉬운 물질은 일반적으로 용매에 대한 친화력이 작은(표면장력을 감소시킨다) 물질이다. 이것에 트라베의 법칙을 적용시켜보면 활성탄에 대한 흡착량은 탄소 수에 따라서 알코올류에서는 메탄올 < 에탄올 < 프로판올 < 부탄올의 순으로 흡착량이 증가하고, 유기산에서는 의산(formic acid) < 프로피온산 < 낙산(butric acid) 순이 된다.

(3) 용해도

활성탄은 원래 물에서 불용성인 소수성 물질이기 때문에 흡착하는 쪽의 물질도 소수성일수록 흡착되기 쉽다. 지방산은 탄소수가 많고 알킬기가 길수록 소수성이며 물에 녹기 어려울수록 흡착성이 증대된다. 마찬가지로 알킬기의 탄소수가 같은 직쇄알코올, 지방산, 에스테르에서는 물에 대한 용해도가 낮을수록 흡착되기 쉬운 경우가 있다.

(4) pH와 이온성

처리하려고 하는 원수의 pH를 2~3까지 낮춰서 활성탄처리하면 유기물질의 제거 효율이 증가하는 경우가 많다. 이것은 수중의 유기물이 pH가 낮은 상태에서는 분자상태로 되어 있어서 그만큼 해리된 이온상태의 비율이 작아지기 때문일 것으로 생각된다. 예를 들면 초산은 수용액 중에서 매우 적은 양만이 해리되어 산성을 나타내지만 산을 가하여 pH를 2정도까지 낮추면 해리 상태보다는 분자상태의 비율이 높아지며 그 결과 흡착량이 증대된다. 용·폐수처리를 할 때에 pH를 낮추어 활성탄처리를 하면 좋은 결과를 얻을 수도 있다.

(5) 농도

대부분의 유기물은 농도가 증가하면 이에 따라 흡착량도 급격히 증대되는 경향이 있다. 그러나 ABS처럼 농도를 변화시켜도 흡착량이 거의 일정하게 변하지 않는 예외도 있다.

(6) 온도

기상에서의 흡착은 온도가 매우 중요한 인자가 되지만 수 처리에서처럼 액상에서 유기질성분을 흡착하는 경우에는 온도의 영향은 무시할 수 있을 정도로 작다.

(7) 흡착등온선

활성탄과 피처리수를 일정온도에서 접촉시켜 평형상태에 도달하였을 때의 액체 농도와 이때의 활성탄에 흡착한 유기물량과의 관계를 그래프에 나타낸 것을 흡착 등온식이라 한다.

흡착량과 평형농도와의 사이에는 직선관계로 나타내는 것 또는 지수함수식으로 근사할 수 있는 것 등 흡착등온선의 형태에 따라 몇 종류로 나눌 수 있다.

흡착등온선에는 Freundlich 형, Langmuir형 및 Henry형 등이 있지만 (2)식과 같이 Freundlich 흡착등온식으로 정리되는 것이 많다.

$$q = KC^{(1/n)} \dots\dots\dots(2)$$

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

(2)식의 양변을 대수로 하면 (3)식과 같이 된다.

$$\log q = \log K + (1/n)\log C \dots\dots\dots(3)$$

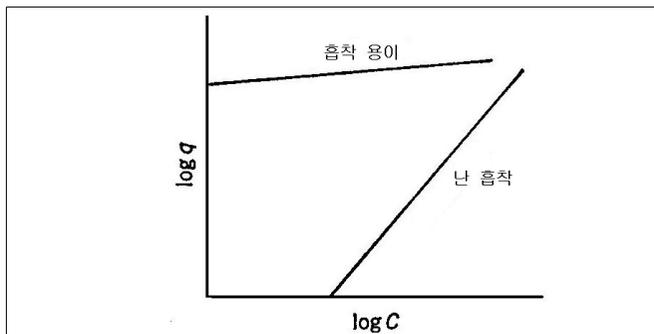


Fig. 2. 흡착 등온선.

Freundlich 형태의 흡착평형이 들어맞는 경우에는 양대수 그래프에 농도와 평형 흡착량과의 관계를 그려보면 직선관계를 얻을 수 있다. $c = 1$ 에서의 q 값으로부터 K 값을 구할 수 있고, 또한 직선의 기울기로부터 $1/n$ 을 구할 수 있다. 이 $1/n$ 을 흡착지수라고도 한다. Fig. 2의 (a)와 같이 직선의 기울기($1/n$)가 작으면 저농도에서 고농도에 걸쳐 잘 흡착한다. (b)는 고농도에서는 흡착량이 크지만 저농도에서는 흡착량이 작다는 것을 나타낸다. 일반적으로 $1/n$ 이 0.1~0.5이면 흡착이 쉽고, $1/n$ 이 2이상인 물질이면 난 흡착성이라 한다.

3) 활성탄에 대한 흡착량

단일 조성의 화합물이라면 유기물은 상당히 규칙성을 가지고 활성탄에 흡착된다. 그러나 COD나 BOD로 나타내는 유기물질은 단일 화합물이 아니기 때문에 용 폐수처리에 활성탄을 적용할 때에는 사전에 실험하여 그 효과를 확인해두는 편이 좋다.

한 예로써 생활하수의 2차 처리 수중의 COD흡착량은 약 0.1~0.2(Kg-COD/Kg-활성탄)이다. 합성세제(ABS)인 경우 활성탄에 흡착이 잘되며 약 0.2(Kg-ABS/Kg-활성탄) 정도이다.

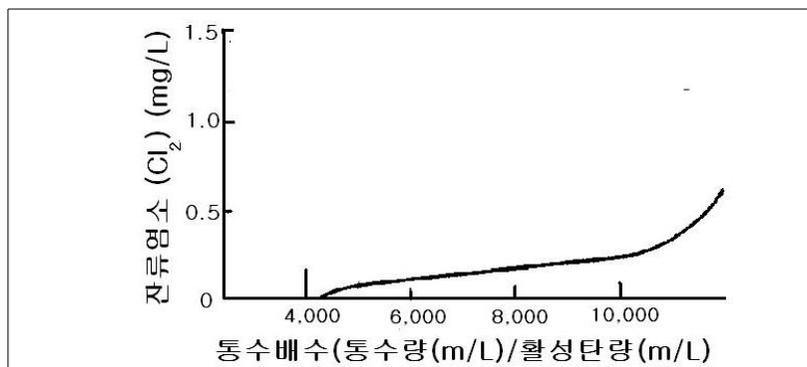


Fig. 3. 활성탄의 염소 흡착선.

활성탄 처리후의 처리수는 색도: 0~5도, CODcr: 5~10 mg/L, BOD: 1.5~5.0 mg/L, TOC: 1~6 mg/L 정도이다. 음료수 중 유리염소(Cl₂)는 활성탄과 접촉하면 활성탄의 촉매작용으로 분해하여 염소이온(Cl⁻)으로 변하기 때문에 Cl₂ 만을 제거하고자하는 경우에는 Fig. 3의 실험처럼 활성탄 수명은 매우 길고, 또한 잔류염소 0.1 mg/L정도가 검출 될 때까지 통수배수(倍數)는 6,000(ml-원수/mg-활성탄)이다.



4) 활성탄 흡착탑

활성탄 흡착에서는 고정층 흡착방법을 가장 많이 사용하고 있으며 장치로는 Fig. 5의 급속여과장치와 거의 같은 구조를 하고 있다.

활성탄은 제품에 따라서 1%정도의 황을 함유하거나 또는 처리 원수중의 성분과 활성탄 표면의 복잡한 화학반응에 의해 산과 부식성 물질을 부산물로 생성하기 때문에 전기적 부식에 의해 철 소재를 침식하며 경우에 따라서는 활성탄 탑 본체가 부식되기도 한다. 따라서 활성탄 탑은 고무 또는 FRP로 라이닝 하는 것이 보통이다. 소형 활성탄 탑에 유입된 원수는 여과된 청정한 것 아니면 안 되지만 여과하더라도 소량의 현탁 물질이 활성탄층 상부에 퇴적할 수도 있기 때문에 역세척 작업을 할 수 있도록 하는 것이 좋다.

모래여과 탑과 활성탄흡착 탑은 Fig. 5와 같이 직렬로 배치하면 필요에 따라서 모래 탑에서만 통수하거나 또는 모래여과 탑을 통과한 처리수의 일부를 활성탄 탑에 통수할 수도 있다. 활성탄의 총진 두께는 1,000 mm를 표준으로 하고 있다. 흡착 탑내의 통수 유속을 보통 LV = 20(m/h) 정도로 하고, 역세척 유속을 LV = 20~40(m/h) 정도로 한다.

활성탄 탑은 모래여과 탑과 달리 현탁 물질의 포함량이 적기 때문에 역세척 빈도를 작게 하여도 좋다.

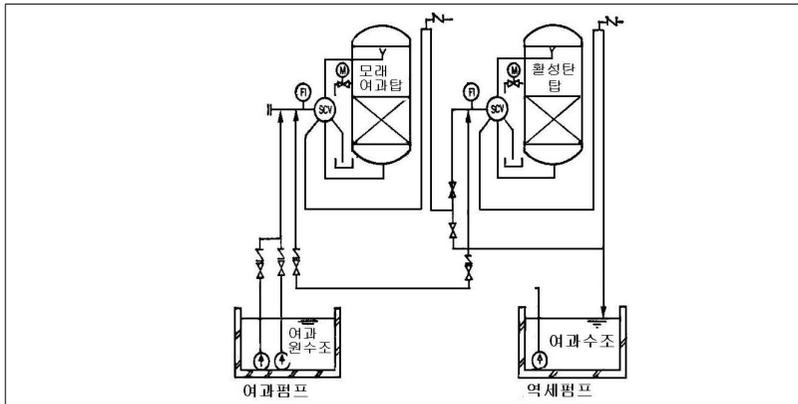


Fig. 4. 모래여과 탑과 활성탄 탱크의 흐름도.

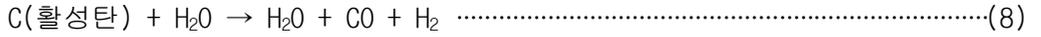
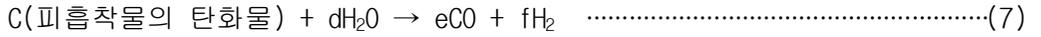
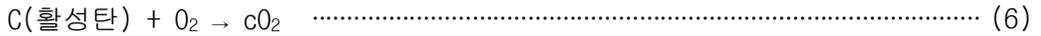
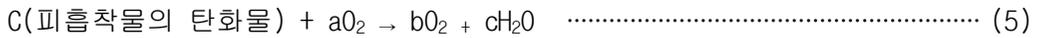
활성탄 탱크에서 깨끗한 원수일지라도 미생물이 탱크 내에서 번식하기 때문에 갑자기 압력이 상승할 수도 있다. 특히 햇빛을 투과하는 창, 유량계 부분에 이런 현상이 많이 발생한다.

5) 활성탄의 재생

활성탄의 재생은 활성탄을 400~900℃로 가열하여 흡착물질을 탄화시키고 동시에 가스화하여 피흡착물을 활성탄 표면으로부터 제거한다.

재생공정은 다음과 같다.

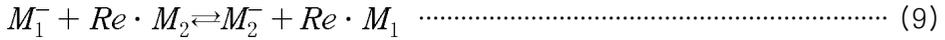
- ① 건조공정 : 사용 후 활성탄으로부터 수분을 증발시키는 공정. 100~150℃로 가열한다.
- ② 탄화공정 : 활성탄에 흡착하고 있는 휘발분을 휘산시켜 비휘발분을 탄화하는 공정. 활성탄을 400~700℃로 가열한다.
- ③ 재활공정 : 탄화된 피흡착물질을 수증기로 가스화하는 공정. 활성탄의 온도는 700~950℃이다. 재활공정에 있어서의 탄화물, 활성탄, 산소 및 수증기의 반응은 다음 식(5)~(8)과 같다.



(5),(6)식의 산소(O₂)에 의한 탄화물의 가스화는 발열반응이기 때문에 활성탄의 대부분을 남기고 탄화물만이 먼저 가스화 되기는 어렵다. 이에 대해 (7),(8)식의 수증기(H₂O)에 의한 가스화 반응은 흡열반응이며, 반응속도에는 차이가 있기 때문에 활성탄을 남기고 탄화물만을 가스화하여 제거할 수 있다.

2-5. 선택계수(selectivity coefficient)

이온교환은 화학반응이기 때문에 질량작용의 법칙을 따른다. 이온교환수지에 의한 음이온교환의 일반식은 다음과 같다.



여기서, M_1^- , M_2^- 는 서로 다른 종류의 음이온이며, Re 는 이온교환수지이다. 질량작용상수(mass action constant)는 다음과 같다.

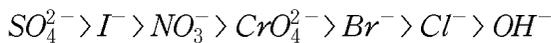
$$K \frac{M_1^-}{M_2^-} = \frac{[Re \cdot M_1][M_2^-]}{[Re \cdot M_2][M_1^-]} = \left[\frac{M_1}{M_2} \right]_{solid} \times \left[\frac{M_2}{M_1} \right]_{solution} \quad \dots\dots\dots (10)$$

여기서, $K \frac{M_1^-}{M_2^-}$ = 질량작용상수, 또는 선택 계수(selectivity coefficient)

식(10)에서 괄호 내의 항은 평형농도를 적당한 농도단위로 나타낸 것이다.

K 값의 크기는 이온교환에 대한 상대적 선택성을 나타낸다. 따라서 이는 음이온, M_2^- 와 비교하여 음이온, M_1^- 을 흡착하는 수지의 상대적 선택성을 나타낸다. 선택 계수(K)가 클수록 이온교환 물질에 의한 이온의 선택성은 커진다.

보통 음이온교환 수지에 대해서 가장 일반적인 음이온의 선택 순서는 다음과 같다¹⁶⁾.



이순서는 4급 암모늄기와 같은 강반응 영역을 갖는 강염기 수지에 대한 것이다. 2급 또는 3급 아민기와 같은 약반응 영역을 갖는 약염기 수지에 대해서도 OH^- 는 반응기의 강도에 따라 왼쪽으로 멀리 떨어지게 된다. 그러나 위의 음이온 선택성은 하나의 지침으로서 사용될 뿐이며 예외도 있음을 인식해야 한다.

2-6. 흡착 등온선

액체-고체상사이의 분리된 용질의 평형에 대해서 Langmuir model⁶⁾과 Freundlich model⁷⁾ 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되었다. Langmuir식은 균일 표면인 흡착제에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄밀히 따르는 흡착제는 적으며, 또한 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 만 아니라 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir equation은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(11)$$

여기에서 C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L)이며, 정수 a 는 이론적인 단분자층 흡착 용량(mg/g), b 는 흡착에너지(또는 평형정수)와 관계되는 정수(L/mg)로써 각각 C_e/q_e vs C_e plots의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

Freundlich는 불균일 표면에 있어서의 각종 사이트의 흡착을 나타내는 실험식을 제안하였다. 활성탄에 수중의 유기물의 흡착은 Langmuir식 보다는 Freundlich식 쪽이 더 적합하다고 알려져 있으며, 또한 Freundlich식은 광범위한 농도 영역보다는 비교적 좁은 농도영역에서 더 적합한 특징을 가지고 있다.

흡착식은 (12)식과 같으며, Langmuir식처럼 최소 자승법을 사용하여 실험값과의 근사치를 구한다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(12)$$

여기에서 k 와 $1/n$ 은 Freundlich 의 isotherm 정수이고, $1/n$ 과 k 값은 $\log q_e$ vs $\log C$ 의 plot의 기울기와 절편이다. Freundlich constant $1/n$ 값이 0.2 ~ 0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있다.

2-7. 흡착속도 상수

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order⁸⁾ 와 pseudo second-order⁹⁾이며, 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 물질의 흡착으로부터 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 (13), (14)와 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(14)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 불소이온의 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이고, k_2 는 pseudo second-order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 정수(k_1)는 $\ln(q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며, k_2 는 t/q_t vs t의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

2-8. F⁻가 흡착에 미치는 온도의 영향²⁸⁾

자유에너지 변화 (ΔG°), 엔탈피 변화 (ΔH°) 및 엔트로피 변화 (ΔS°)와 같은 열역학적 파라미터는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad \dots\dots\dots(17)$$

여기에서 ΔG° 의 단위는 [KJ/mol], ΔH° 는 [KJ/mol], ΔS° 는 [KJ/mol]이며, T는 절대온도 [°K] 이고, R은 gas constant로 [J/k·mol]이며, b는 Langmuir constant [L/mol]이다.

Enthalpy 변화와 Entropy 변화는 Van't Hoff 식을 사용하여 산정할 수 있으며, ΔH° 와 ΔS° 는 ln b에 대한 1/T의 Van't Hoff 직선 plot의 기울기와 절편으로부터 계산할 수 있다.

ΔH° 의 positive 값은 흡착반응이 흡열반응임을 나타내고, ΔG° 가 negative 값을 보이는 것은 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있고, ΔS° 가 positive 값을 나타내면 흡착이 일어나는 동안 solid /solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다.

2-9. Enthalpy 계산

일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다.

Clausius-Clapeyron 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(18)$$

여기에서 C_1 과 C_2 는 흡착된 같은 양의 물질에 대해서 다른 온도 T_1 과 T_2 에 해당하는 물질의 농도이다.

여러 surface loading에서 ln C와 $\frac{1}{T}$ plot의 기울기와 절편으로부터 식(18)을 사용하면 ΔH_x 를 구할 수 있다.

일반적으로 물리 흡착의 $-\Delta H^\circ$ 값은 20 KJ/mol 이하이고, 화학 흡착은 40 KJ/mol 이상으로 알려져 있다. 또한 Ohe 등²²⁾은 화학흡착에 기인하는 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol 이상이며 물리 흡착인 경우에는 40 KJ/mol 이하로 보고하고 있다²⁹⁾.

III. 실험방법 및 분석

3-1. 염화철 죽탄 시료의 제조

대나무 절편(1.0~2.8 mm)을 죽탄 제조 원료로 사용하였으며, 침적용액은 FeCl_3 를 농도 0.1~0.5 mol/L로 조제하였다. FeCl_3 용액 1,000 mL에 회화한 대나무 절편 100 g을 실온에서 24시간 침적 교반하였다. 그 후 110°C에서 5시간 건조시켜 데시케이터에서 방냉하였다. 이후의 건조 조건도 같다. 각 시료를 자기 도가니에 넣어 뚜껑을 하고 연소로에서 400~900°C까지 10°C/min으로 승온 후 소정의 온도에서 1시간 유지한 후 자연 방냉시켰다. 또한 FeCl_3 용액에 침적시키지 않은 대나무 절편도 같은 조건으로 열처리하여 이것을 비교 시료로 하였다.

본 연구에서는 여러 처리를 한 시료에 대하여 다음과 같이 표기한다. 즉 FeCl_3 용액에 침적한 시료는 FT, 침적시키지 않는 시료는 ST로 표기한다. 또한 산 처리를 한 시료는 AT로 하며, FeCl_3 처리 후 산 처리를 한 시료를 FTAT라고 한다. 그리고 열처리 온도를 숫자로 표기하였다.

3-2. 불소이온 흡착실험

흡착실험 용액은 불화칼륨을 사용하여 농도 10~100 mg/L로 조제하였다. 수세 또는 FeCl_3 처리한 시료를 분말입경 100 μm 이하로 분쇄하여 이것을 110°C에서 5시간 건조한 후 데시케이터 내에서 방냉하였다. 이 시료를 각각 2 g 달아서 삼각플라스크에 넣은 후 불소 용액 100 mL를 가하여 10°C, 20°C, 30°C, 50°C 각각의 조건으로 24시간 진탕하였다. 이것을 여과한 후 여액을 이온크로마토 그래프로 측정하였다.

1) ST 실험

① 열처리온도의 영향

400, 600, 700, 800 및 900°C에서 열처리시킨 대나무 탄화물 2 g을 불화칼륨용액 50 mg/L 용액 100 mL에 넣어 150 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

② 투입량의 영향

900℃에서 열처리시킨 대나무 탄화물 2 g을 불화칼륨용액 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

2) AT 실험

① 열처리 온도의 영향

400, 600, 700, 800 및 900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

② 투입량의 영향

900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 대나무 탄화물을 0.1 g, 1 g, 2 g, 4 g, 8 g, 10 g 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

③ 진탕속도의 영향

900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 대나무 탄화물을 2 g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 75 rpm, 150 rpm, 200 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

3) FTAT 실험

① 열처리 온도의 영향

400, 700, 800 및 900℃에서 열처리시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N, 0.5N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 대나무 탄화물 2 g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

② 투입량 영향

900℃에서 열처리시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N, 0.5N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 대나무 탄화물 2 g, 5g, 8g, 10g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에

서 24시간 진탕하였다.

③ 진탕속도의 영향

900℃에서 열처리시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N, 0.5N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 대나무 탄화물 2 g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 75 rpm, 150 rpm, 200 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

4) FT 실험

① 열처리온도의 영향

400, 600, 700, 800 및 900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 대나무 탄화물 5 g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

② 투입량의 영향

900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 대나무 탄화물을 2 g, 5 g, 8 g, 10 g 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

③ 진탕속도의 영향

900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 대나무 탄화물을 5 g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 75 rpm, 150 rpm, 200 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

④ 온도 및 농도의 영향

900℃에서 탄화시킨 대나무 탄화물 10 g을 0.1 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 대나무 탄화물을 5 g을 불화칼륨용액 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 150 rpm으로 10℃, 20℃, 30℃ 및 50℃에서 24시간 진탕하였다.

3-3. 분석항목 및 측정방법

본 실험에 사용한 분석항목을 Table 1에 나타내고 수질오염공정시험법에²³⁾ 따라 분석하였다. 음이온은 IC(Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A)를 사용하여 분석하였고, 염화철처리 활성탄 표면은 SEM (Scanning Electron Microscope S-4800, Hitachi Co.)를 사용하여 관찰하였다.

Table 1. Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical methods
pH	pH meter, IQ. 150
NO ₃ -N	UV Spectrophotometric method
PO ₄ ³⁻	Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A
SO ₄ ²⁻	Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A
F ⁻	Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A
EDS	Energy Dispersive X-ray spectrometer, ISIS 310
SEM	Scanning Electron Microscope S-4800, Hitachi Co.

IV. 결과 및 고찰

4-1. 불소이온 제거

1) 대나무 탄화물의 물성

다공질체의 흡착에 있어서 비표면적은 흡착질과의 상호작용에 있어서의 표면현상을 규정하는데 있어서 중요한 자료이다. 비표면적은 BET법(Shimazu, ASAP 2010)으로 측정하였다. 시료의 전처리는 진공조건에서 150℃로 가열하여 탈기한 후 -196℃에서 질소를 흡탈착시켜 흡탈착 등온식을 작성하고, 질소 BET법을 적용하여 비표면적을 산출하였다.

또한 세공용적은 비표면적과 같이 다공질체의 중요한 물성의 하나이다. 전체 세공용적(V_p)은 각 상대압력에 있어서의 질소 흡착량으로부터 산출하였으며, 평균세공직경은 $D_p = 4V_p/S_{BET}$ 로부터 구했다. 미세기공은 MP법, Meso공은 DH법을 적용하여 세공분포를 평가하였다. 또한 요오드흡착성능은 JIS K 1474 활성탄 시험법에 따라 측정하였다.

TGA(Thermal Gravity analysis) 분석 결과 약 100℃까지는 샘플 속 수분의 증발로 중량이 감소하였으며, 250℃에서 16.5%의 중량감소를 보였고, 약 400℃에서 70.3%의 중량 감소를 보였으며, 약 500℃에서 80.2%의 중량감소를 보였다.

$FeCl_3$ 용액에 침적시키지 않은 ST나 침적시킨 FT 시료는 600~900℃까지는 열처리 온도가 상승함에 따라 비표면적이 증가하였으나 400℃에서 열처리한 경우에는 다른 온도에서 열처리 한 경우보다 낮았다.

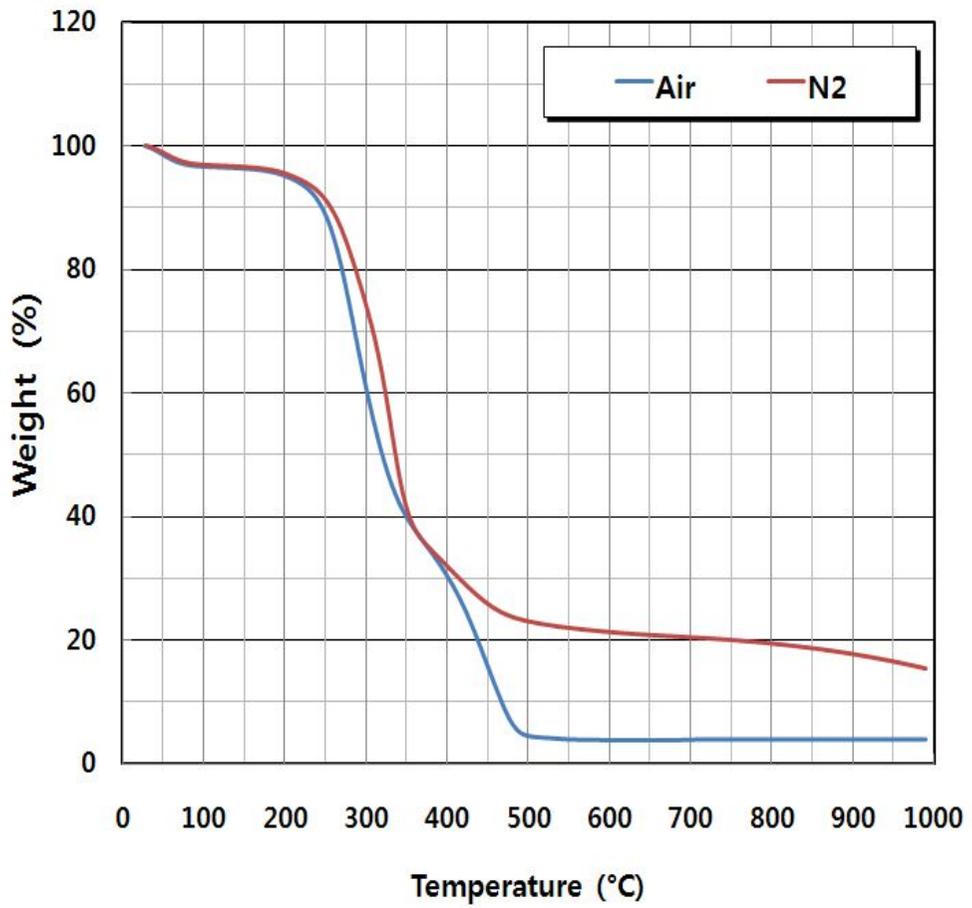
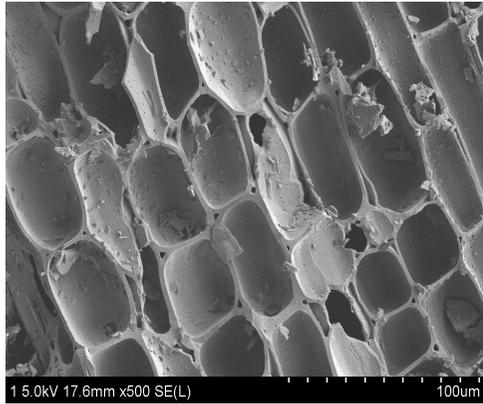
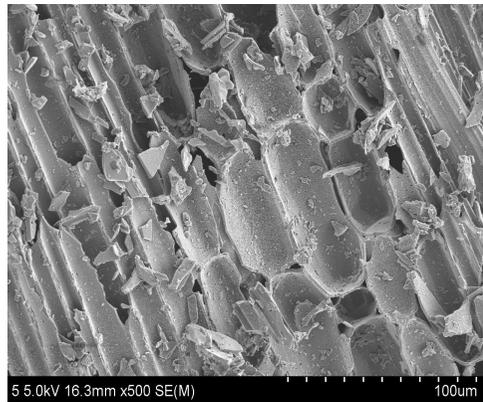


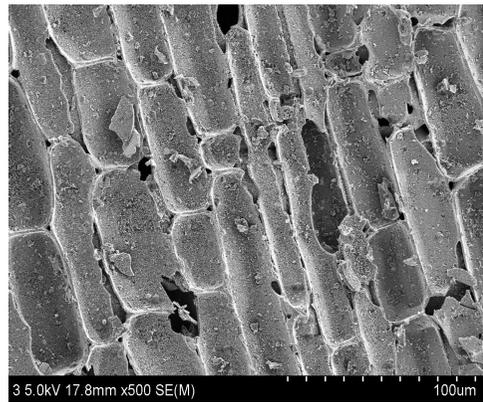
Fig. 5. TGA curve of bamboo charcoal.



(a) 100 μm : 미처리 대나무 탄화물을 100 μm 에서 찍은 SEM분석 사진



(b) 100 μm : 산 처리 대나무 탄화물을 100 μm 에서 찍은 SEM분석 사진



(c) 100 μm : FeCl₃처리 대나무 탄화물을 100 μm 에서 찍은 SEM분석 사진

Fig. 6. SEM photograph of bamboo charcoal.

Table 2는 BET(Brunauer, Emmett & Teller) 방법에 의해 비표면적을 비교하였으며, 공극크기와 공극체적은 DFT method 방법에 의해 나타내었다.

보는 바와 같이 열처리온도를 증가시킴에 따라 비표면적이 증가하였으며, 900°C에는 다시 감소하였다. FeCl₃에 침적시키지 않은 샘플의 경우 열처리온도 800°C에서 412 m²/g의 비표면적을 갖는 샘플을 얻을 수 있었다. 공극크기와 공극체적도 같은 경향을 보였으며, 800°C에서 0.166 cm³/g의 공극크기와 12.318 Å의 공극체적을 갖는 샘플을 얻었다.

Table 2. Summary of surface area, pore volume and pore width by Fluorine adsorption/desorption isotherms(pure carbon)

Item	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore width [Å]
600°C	314	0.114	11.618
700°C	319	0.138	13.178
800°C	323	0.145	13.318
900°C	329	0.156	14.483

Table 3은 BET 방법에 의해 비표면적을 비교하였으며, 공극크기와 공극체적은 DFT method 방법에 의해 나타내었다. 보는 바와 같이 FeCl₃를 처리하지 않은 경우와 마찬가지로, 열처리온도를 증가시킴에 따라 비표면적이 증가하였으며, 900°C에는 다시 감소하였다.

FeCl₃를 처리한 경우 열처리온도 800°C에서 449 m²/g인 비표면적 샘플을 얻을 수 있었다. 공극크기는 열처리온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 공극체적은 800°C에서 가장 크게 나타났다. 800°C에서 0.183 cm³/g의 공극크기와 공극체적은 14.748 Å 이었다.

Table 3. Summary of surface area, pore volume and pore width by Fluorine adsorption/desorption isotherms(FeCl₃ treated carbon)

Item	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore width [Å]
600°C	317	0.110	11.953
700°C	329	0.164	13.765
800°C	338	0.180	14.845
900°C	342	0.191	16.136

2) ST의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착

Fig. 7은 열처리한 대나무 탄화물(ST)의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착을 나타내고 있다.

본 실험에 사용한 목탄의 양은 모두 2 g이며, 불소이온 농도는 50 mg/L이고, 용량은 100 mL이다. ST의 경우 열처리 온도 400~900°C까지는 온도 상승에 따라 불소이온의 제거효율이 거의 변하지 않았으며, 900°C에서 열처리한 경우 다른 온도에서 보다 약간 나은 제거효율을 보인다.

열처리한 대나무 탄화물(ST)의 경우 대부분 제거효율은 5% 이하로 불소이온은 거의 흡착 제거되지 않았다.

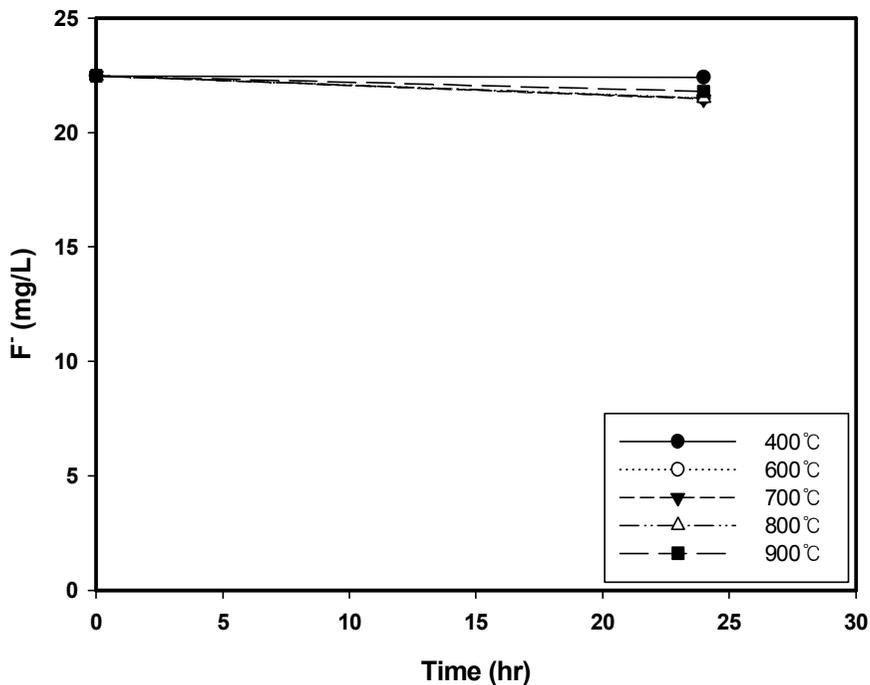


Fig. 7. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F^- by ST.

3) ST의 투입량에 따른 불소이온 흡착

Fig. 8에는 ST를 사용하여 탄화물의 투입량에 따른 불소이온의 흡착제거 변화를 나타내었다. 탄화물은 900℃에서 열처리하였으며, 반응용량은 100 ml이고 불화칼륨용액은 50 mg/L이다.

Fig. 8과 같이 반응 24시간이 되어도 대부분 흡착 제거되지 않음을 알 수 있다. 투입한 ST의 양은 0.5, 1, 2, 5, 8 및 10 g이며, 24시간 기준으로 불소이온 제거 효율을 보면 각각 0, 4, 5, 4, 7 및 11%로 투입한 ST의 양이 많을수록 제거효율이 약간 증가하였다.

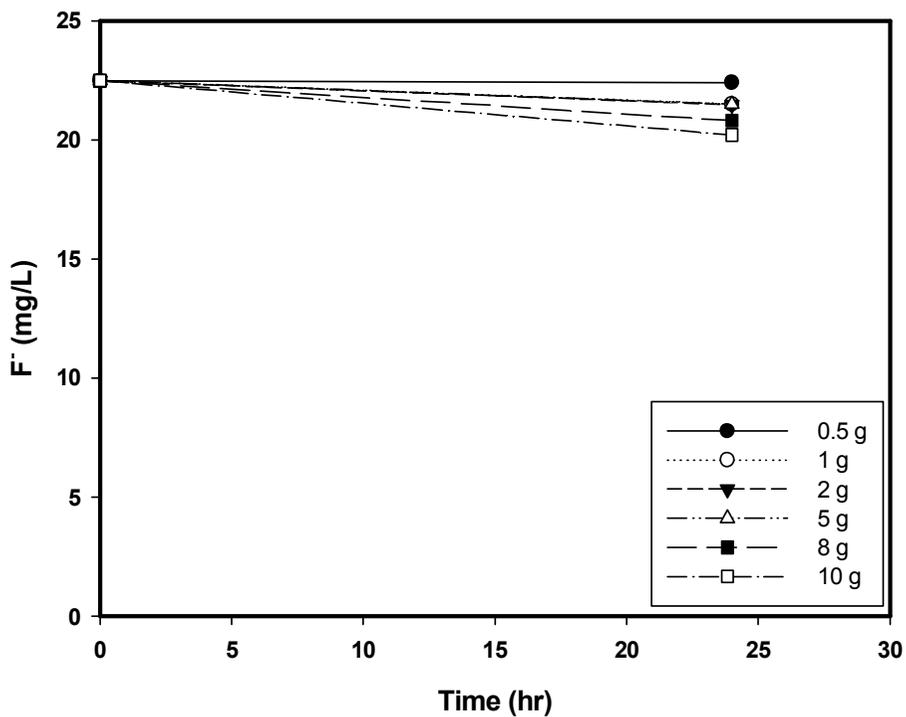


Fig. 8. Effect of amount of ST on the adsorption of F^- .

4) AT의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착

Fig. 9에서와 같이 대나무 탄화물을 만들 때 열처리하는 것만으로는 수중의 불소이온을 흡착 제거하기에 부족함이 있었다. 따라서 본 실험에서는 불소이온의 흡착능력을 증대시키기 위하여 대나무 탄화물 제조를 다르게 하였다.

즉, 대나무 탄화물을 일단 400~900℃에서 각각 열처리한 후에 HCl 용액으로 산 처리하였으며, 만들어진 대나무 탄화물을 사용하여 수중의 불소이온 흡착능력을 검토한 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서와 같이 400℃에서 열처리 한 후 산 처리한 대나무 탄화물은 반응 24시간째에도 거의 불소이온이 제거되지 않았지만 700℃이상에서 열처리하여 산 처리한 탄화물은 37%, 800℃와 900℃에서 열처리 후 산 처리한 탄화물은 각각 21%와 18%로서 700℃에서 열처리 후 산 처리한 대나무 탄화물이 불소이온 흡착 제거 효율이 가장 높았다. 이것은 Fig. 9에 나타난 바와 같이 비표면적의 증대와 일치하고 있음을 보여준다.

또한 참나무 탄화물을 산 처리하면 탄화물 표면 관능기의 변화, 즉 탄화물의 표면에 Cl^- 이 추가되므로 인해 F^- 과 화학적 교환이 일어나는 것으로 사료된다.

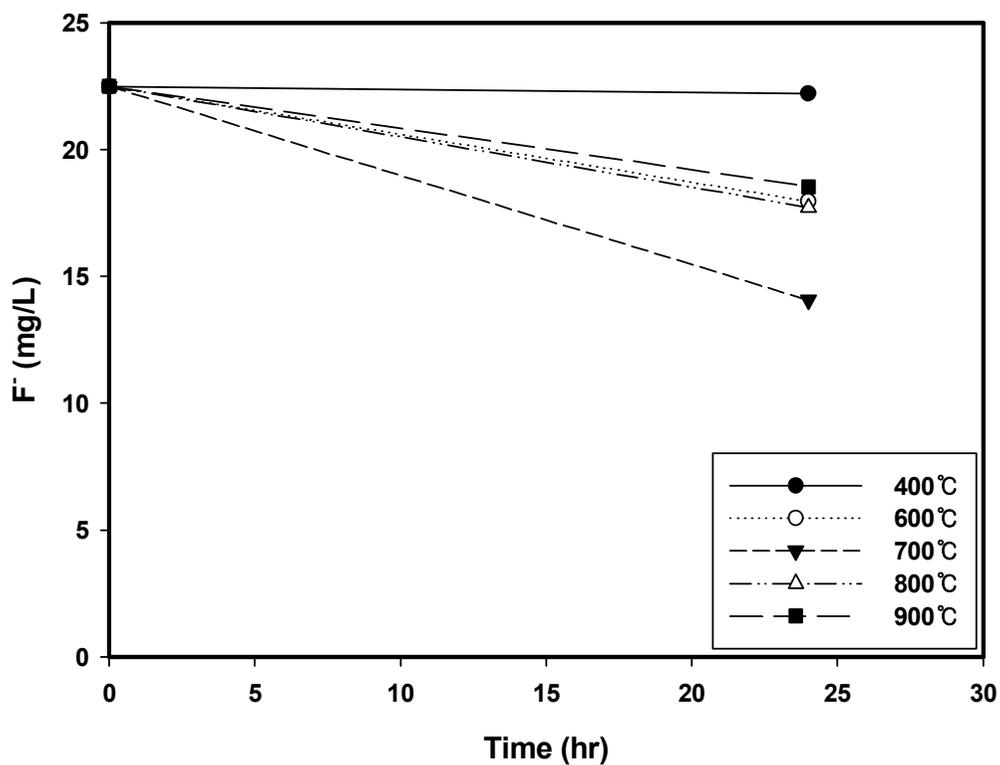


Fig. 9. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F⁻ by AT.

5) AT의 투입량에 따른 불소이온 흡착

Fig. 10에는 AT를 사용하여 탄화물의 투입량에 따른 불소이온 흡착제거 변화를 나타내었다. 탄화물은 900°C에서 열처리하였으며, 반응용량은 100 ml이고 불소이온농도는 20 mg/L이다.

Fig. 10과 같이 반응 4시간이면 대부분 흡착 제거되어 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다. 투입한 AT의 양은 0.5, 1, 2, 4, 8 및 10 g이며 24시간 기준으로 불소이온 제거효율을 보면 각각 0, 13, 37, 70, 89 및 93%로 투입한 AT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였다.

또한 각각에 대한 시료 g당 불소이온 제거량을 보면 각각 0.018, 0.2, 0.4, 0.38, 0.24 및 0.2 mg/g 으로 흡착제인 AT의 양이 많을수록 불소이온 제거량은 적었다.

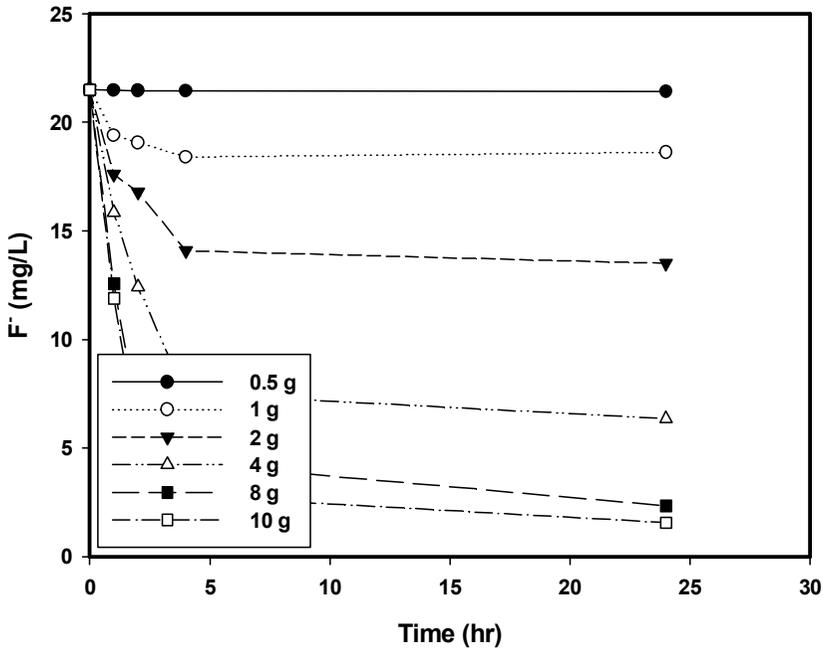


Fig. 10. Effect of amount of AT on the adsorption of F⁻.

6) AT의 진탕 속도에 따른 불소이온 흡착

Fig. 11은 AT를 사용하여 진탕속도에 따른 불소이온 흡착능을 나타낸 것이다. 진탕속도는 75~200 rpm이며, 다른 반응 조건은 위의 실험과 같다. 75~200 rpm으로 진탕속도를 다르게 하여도 불소이온 흡착 제거효율은 모두 같았다.

Vinod와 Anirudhan²¹⁾은 Zirconium pillared clay를 사용하여 tannic acid를 흡착할 때 진탕속도가 증가할수록 tannin 제거효율이 증가하였으며, 이것은 물질전달에 있어서 boundary layer 저항이 감소하거나 또는 tannin 분자의 Kinetic energy가 증가하기 때문인 것으로 추측하고 있으나, 본 실험의 진탕 조건에서는 불소이온이 흡착하는데 있어서 진탕속도는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

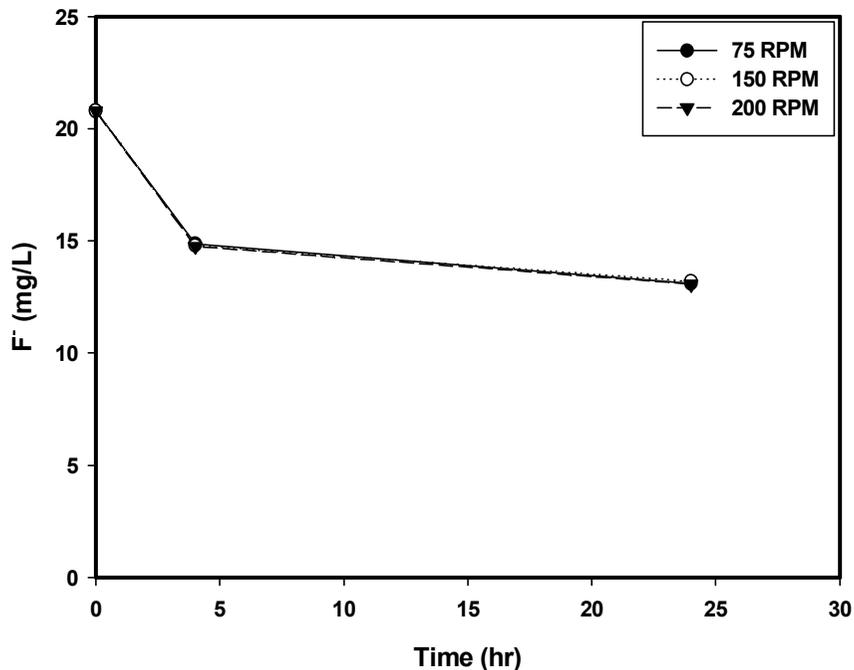


Fig. 11. Effect of shaking speed on the adsorption of F^- by AT.

7) FTAT의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착

본 실험에서는 불소이온의 흡착능력을 증대시키기 위하여 대나무 탄화물 제조를 다르게 하였다. 즉, 대나무 탄화물을 일단 400~900℃에서 각각 열처리한 후에 FeCl₃ 용액으로 염화철 처리하였으며, 만들어진 대나무 탄화물을 사용하여 수중의 불소이온 흡착능력을 검토하였으며, 그 결과는 Fig. 12와 같다.

400℃에서 열처리 한 후 염화철 처리한 대나무 탄화물은 반응 24시간째에도 거의 불소이온이 제거되지 않았지만 700℃이상에서 열처리하여 산 처리한 탄화물은 35%, 800℃와 900℃에서 열처리 후 산 처리한 탄화물은 각각 44%와 35%로서 800℃에서 열처리 후 산 처리한 대나무 탄화물이 불소이온 흡착 제거효율이 가장 높았다.

또한 대나무 탄화물을 산 처리하면 탄화물 표면 관능기의 변화, 즉 탄화물의 표면에 Cl⁻이 부가되므로 인해 F⁻과 화학적 교환이 일어나는 것으로 사료된다.

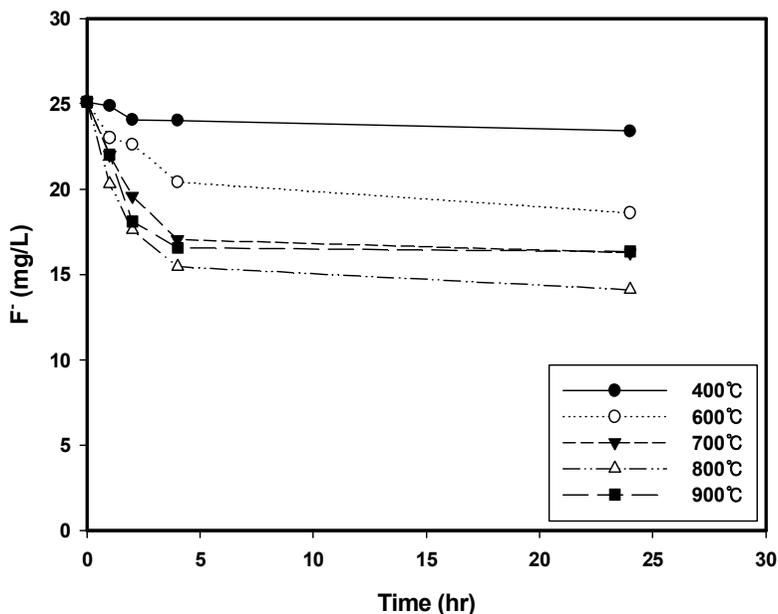


Fig. 12. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F⁻ by FTAT.

8) FTAT의 투입량에 따른 불소이온 흡착

Fig. 13에는 FTAT를 사용하여 탄화물의 투입량에 따른 불소이온 흡착제거 변화를 나타내었다. 탄화물은 900°C에서 열처리하였으며, 반응용량은 100 mL이고 불소이온농도는 20 mg/L이다.

Fig. 13과 같이 반응 4시간이면 대부분 흡착 제거되어 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다.

투여한 FTAT의 양은 0.5, 1, 2, 4, 8 및 10 g이며 24시간 기준으로 불소이온 제거효율을 보면 각각 0, 13, 37, 70, 89 및 93%로 투여한 FTAT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였다.

또한 각각에 대한 시료 g당 불소이온 제거량을 보면 각각 0.46, 0.43, 0.475, 0.361, 0.23 및 0.247 mg/g 으로 흡착제인 FTAT의 양이 많을수록 불소이온 제거량은 적었다.

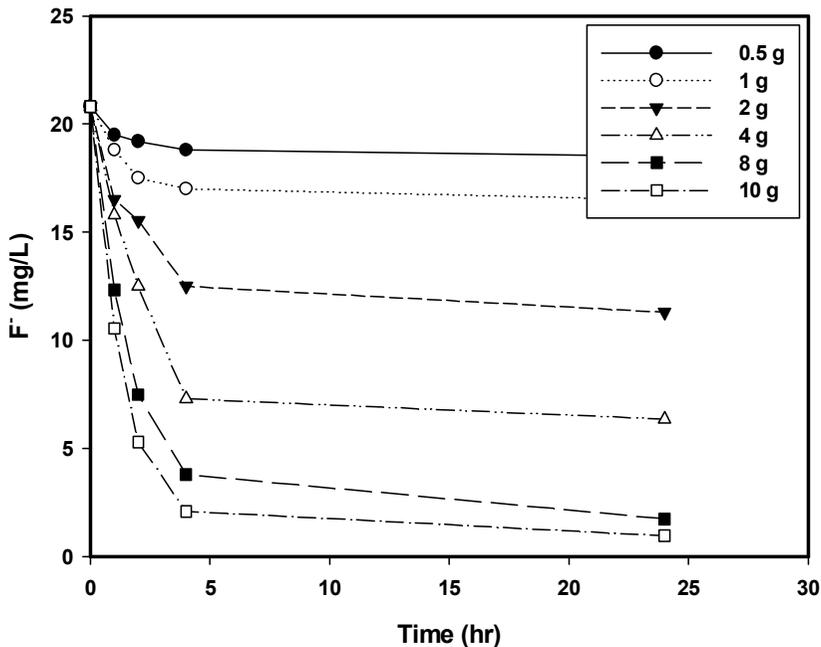


Fig. 13. Effect of amount of FTAT on the adsorption of F^- .

9) FTAT의 진탕 속도에 따른 불소이온 흡착

Fig. 14는 FTAT를 사용하여 진탕속도에 따른 불소이온 흡착능을 나타낸 것이다. 진탕속도는 75~200 rpm이며, 다른 반응 조건은 위의 실험과 같다. 75~200 rpm으로 진탕속도를 다르게 하여도 불소이온 흡착 제거효율은 모두 같았다.

Vinod와 Anirudhan²¹⁾은 Zirconium pillared clay를 사용하여 tannic acid를 흡착할 때 진탕속도가 증가할수록 tannin 제거효율이 증가하였으며, 이것은 물질전달에 있어서 boundary layer 저항이 감소하거나 또는 tannin 분자의 Kinetic energy가 증가하기 때문인 것으로 추측하고 있으나, 본 실험의 진탕 조건에서는 불소이온이 흡착하는데 있어서 진탕속도는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

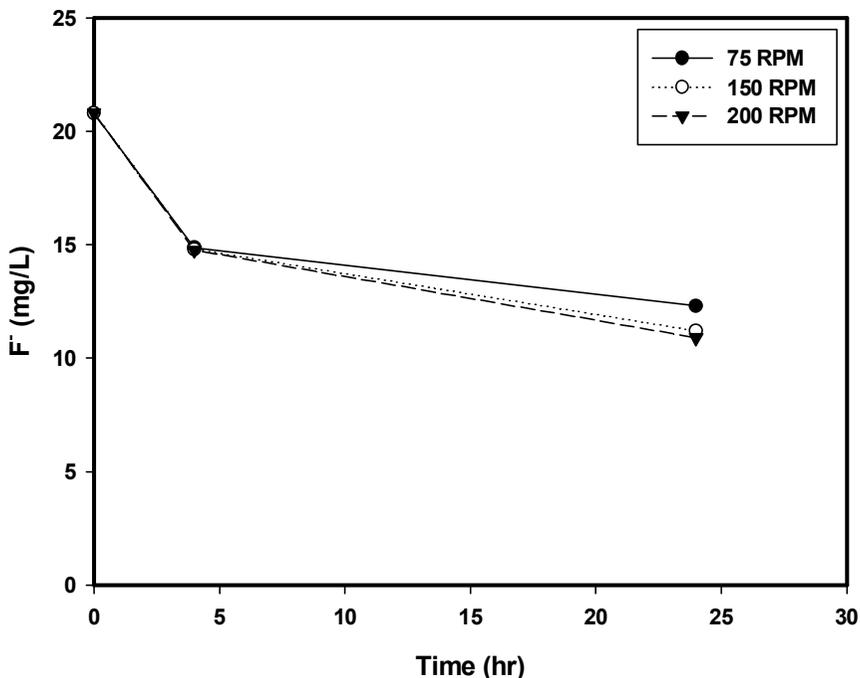


Fig. 14. Effect of shaking speed on the adsorption of F^- by FTAT.

10) FT의 열처리 온도에 따른 불소이온 흡착

400℃에서 열처리 한 후 염화철 처리한 대나무 탄화물은 반응 24시간째에도 거의 불소이온이 제거되지 않았지만 700℃이상에서 열처리하여 산 처리한 탄화물은 42%, 800℃와 900℃에서 열처리 후 산 처리한 탄화물은 각각 54%와 57%로서 900℃에서 열처리 후 산 처리한 대나무 탄화물이 불소이온 흡착 제거효율이 가장 높았다.

또한 대나무 탄화물을 산 처리하면 탄화물 표면 관능기의 변화, 즉 탄화물의 표면에 Cl^- 이 부가되므로 인해 F^- 과 화학적 교환이 일어나는 것으로 사료된다.

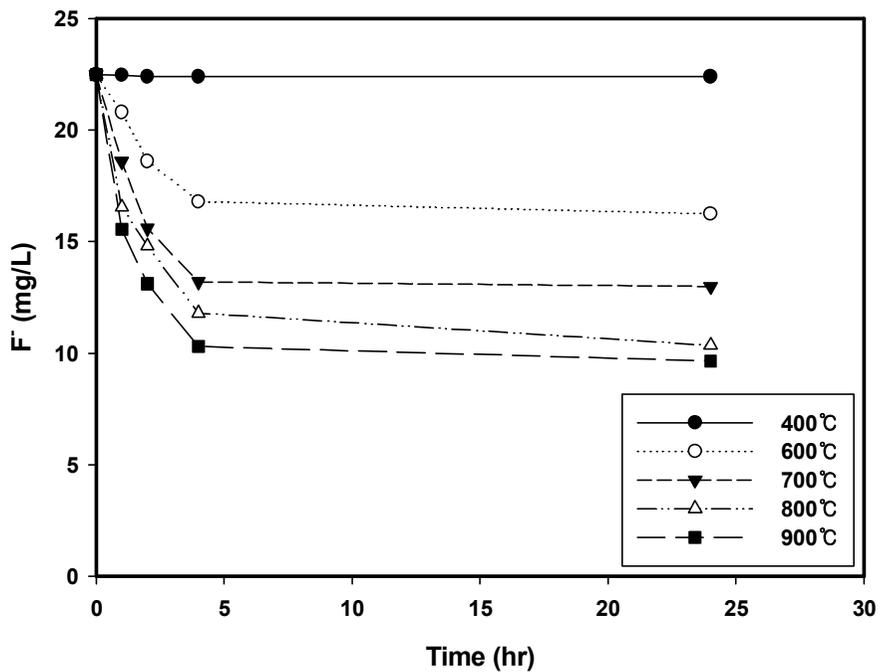


Fig. 15. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of F^- by FT.

11) FT의 투입량에 따른 불소이온 흡착

Fig. 16에는 FT를 사용하여 탄화물의 투입량에 따른 불소이온 흡착제거 변화를 나타내었다. 탄화물은 900°C에서 열처리하였으며, 반응용량은 100 ml이고 불소이온농도는 20 mg/L이다.

Fig. 16과 같이 반응 4시간이면 대부분 흡착 제거되어 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다.

투여한 FT의 양은 0.5, 1, 2, 4, 8 및 10 g이며 24시간 기준으로 불소이온 제거 효율을 보면 각각 15, 26, 51, 75, 93 및 96%로 투여한 FT의 양이 많을수록 제거 효율이 증가하였다.

또한 각각에 대한 시료 g당 불소이온 제거량을 보면 각각 0.74, 0.65, 0.64, 0.47, 0.29 및 0.24 mg/g 으로 흡착제인 FT의 양이 많을수록 불소이온 제거량은 적었다.

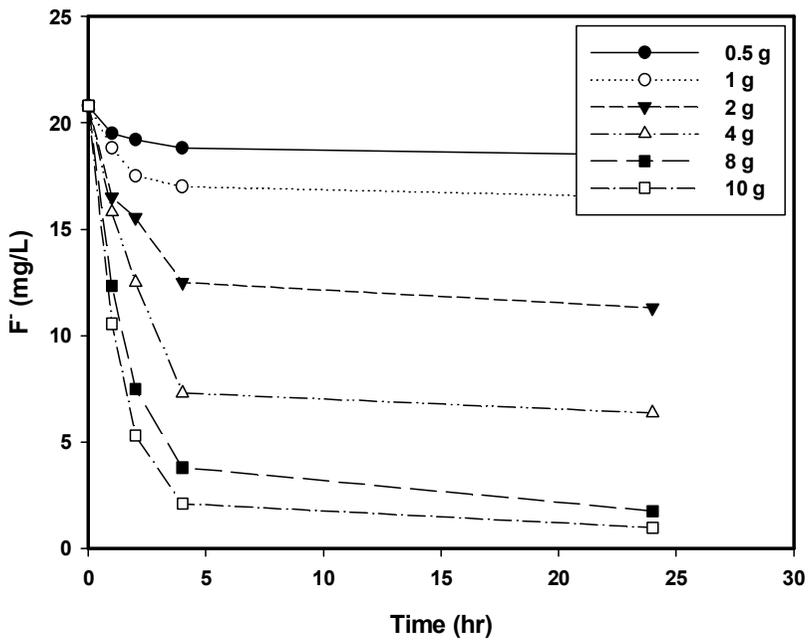


Fig. 16. Effect of amount of FT on the adsorption of F⁻.

12) FT의 진탕 속도에 따른 불소이온 흡착

Fig. 17은 FT를 사용하여 진탕속도에 따른 불소이온 흡착능을 나타낸 것이다. 진탕속도는 75~200 rpm이며 다른 반응 조건은 위의 실험과 같다. 75~200 rpm으로 진탕속도를 다르게 하여도 불소이온 흡착 제거효율은 모두 같았다.

Vinod와 Anirudhan¹⁰⁾은 Zirconium pillared clay를 사용하여 tannic acid를 흡착할 때 진탕속도가 증가할수록 tannin 제거효율이 증가하였으며, 이것은 물질전달에 있어서 boundary layer 저항이 감소하거나, 또는 tannin 분자의 Kinetic energy가 증가하기 때문인 것으로 추측하고 있으나 본 실험의 진탕 조건에서는 불소이온이 흡착하는데 있어서 진탕속도는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

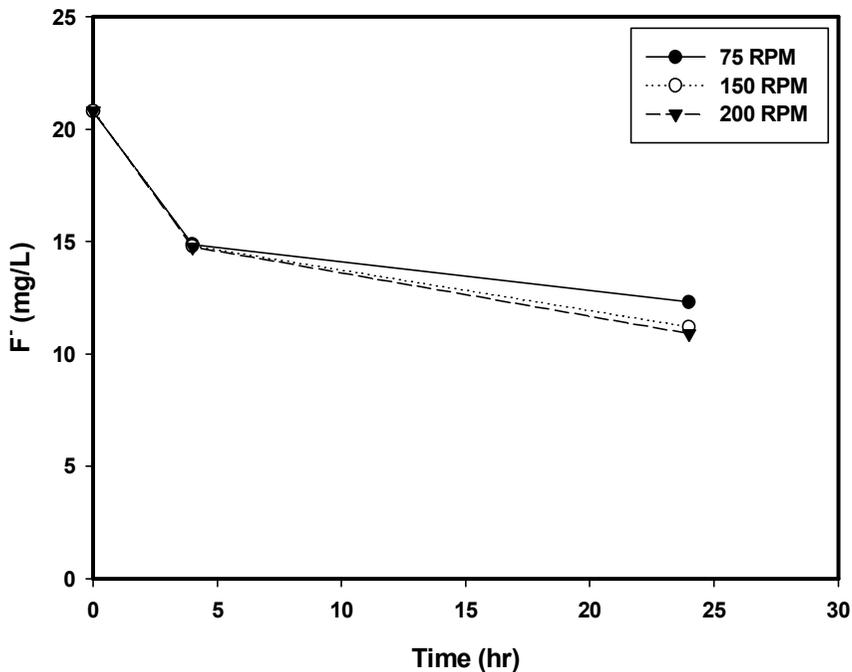


Fig. 17. Effect of shaking speed on the adsorption of F^- by FT.

13) FT의 흡착온도에 따른 불소이온 흡착

Fig. 19~21은 FT를 사용하여 각각 10, 20, 30 및 50℃에서 불소이온 초기농도 20~100 mg/L에 대한 흡착 제거 변화를 나타내었다. 흡착제의 투여량은 5 g이다.

Fig. 19의 10℃ 경우 초기농도 20, 50, 70 및 100 mg/L 24시간 기준으로 흡착 제거효율은 각각 67, 66, 60 및 38%로 초기농도가 낮을 때 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었다.

마찬가지로 Fig. 20의 20℃ 경우를 보면 Fig. 19와 같은 초기농도에서 불소이온 흡착 제거효율은 68, 67, 62 및 39%로써 제거효율은 초기 농도가 낮을수록 증가하였다.

Fig. 21의 30℃ 경우에도 불소이온 흡착 제거효율은 각각 71, 69, 63 및 45%이며, Fig. 22의 50℃ 경우에도 불소이온 흡착 제거효율은 각각 78, 77, 74 및 51%로서 초기농도가 낮을수록 흡착 제거효율이 증가하였다.

또한 반응온도 10℃~50℃까지의 불소이온 흡착 제거효율은 각각의 농도에서 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있다.

이와 같이 대나무 탄화물(FT)을 사용하여 불소를 흡착 제거하는 데 있어서 반응온도가 상승함에 따라 불소 흡착 제거효율이 증가하는 것은 불소 흡착이 물리 흡착보다는 화학 흡착일 가능성을 보여주는 것으로 판단된다.

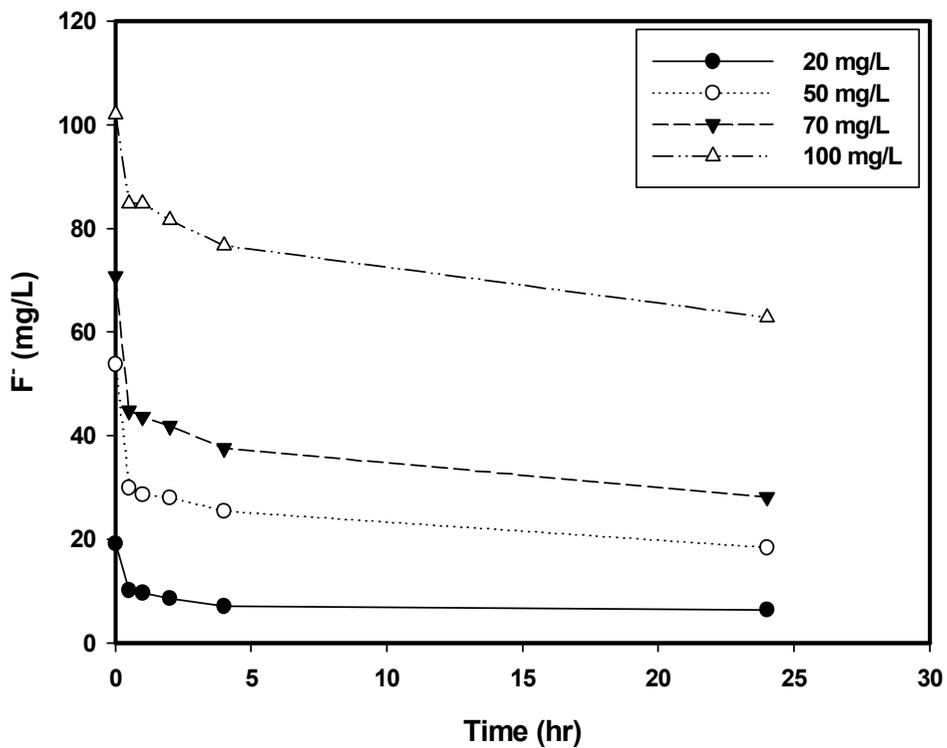


Fig. 18. Effect of F^- concentration on the adsorption of F^- by FT at 10°C.

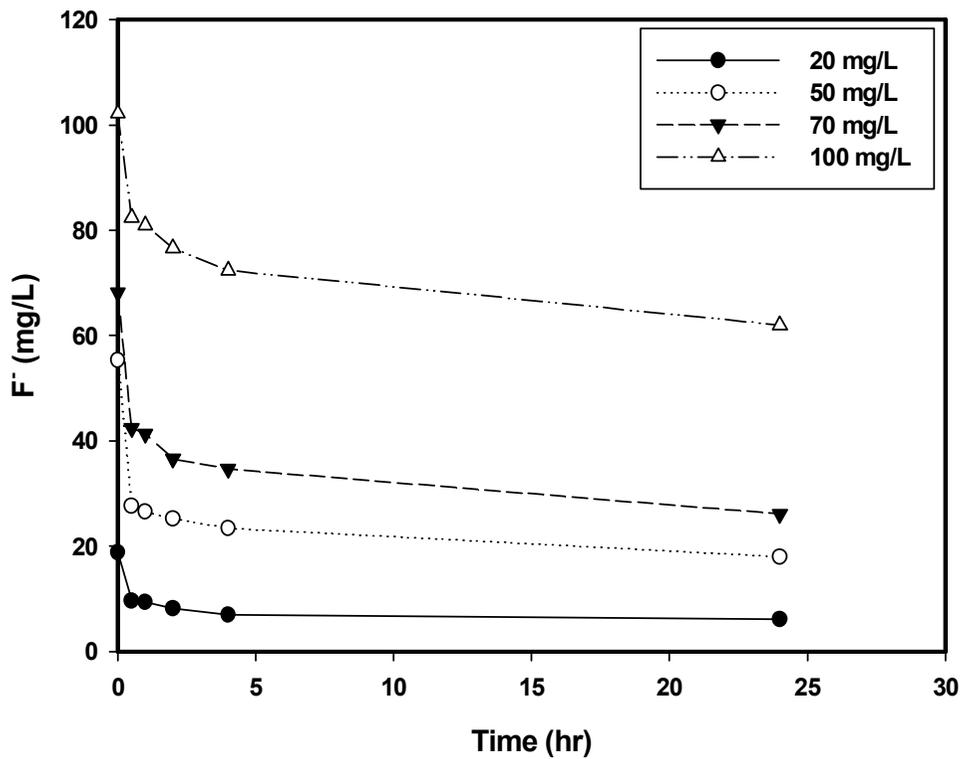


Fig. 19. Effect of F^- concentration on the adsorption of F^- by FT at 20°C.

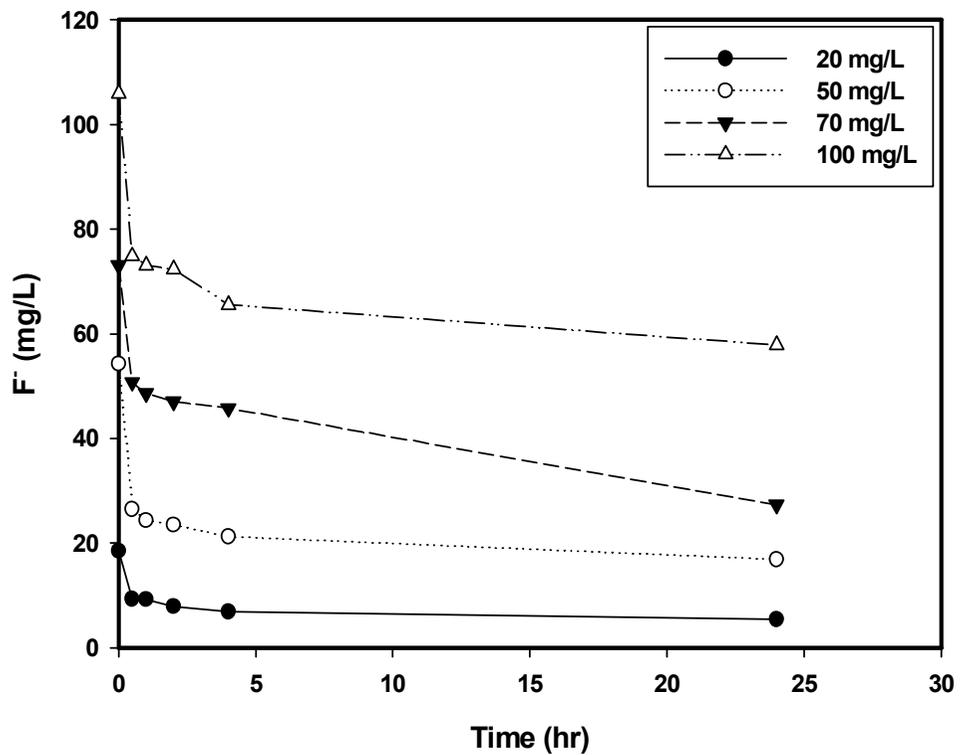


Fig. 20. Effect of F^- concentration on the adsorption of F^- by FT at 30°C.

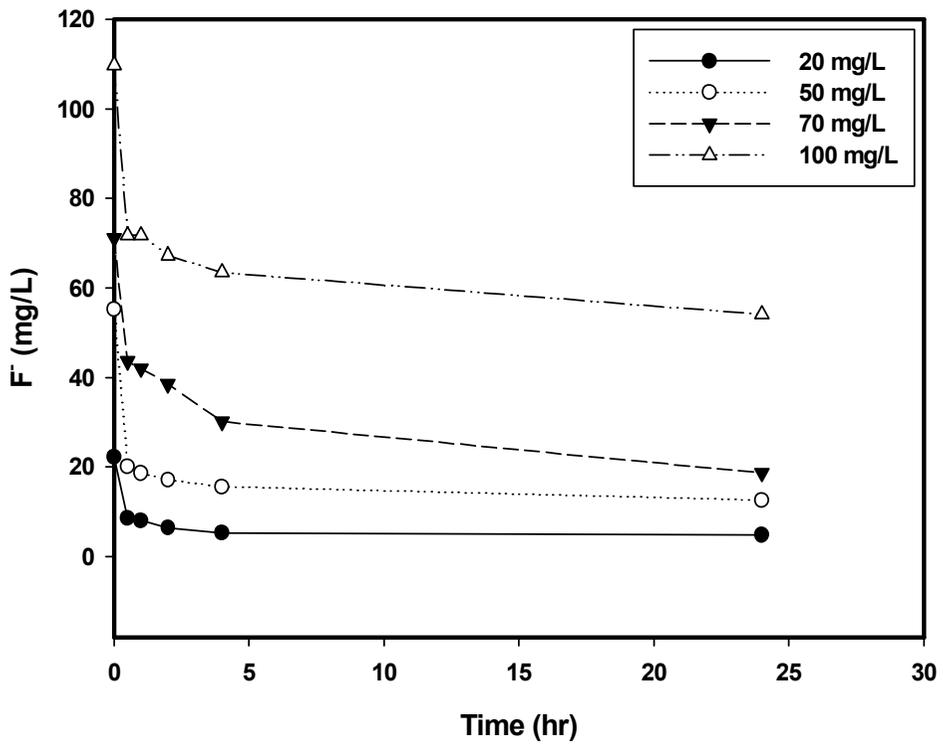


Fig. 21. Effect of F^- concentration on the adsorption of F^- by FT at 50°C .

14) FTAT의 흡착등온선

Fig. 22는 FT에 있어서 불소이온의 흡착등온선이다. FT 흡착되는 불소이온 양은 초기에는 불소이온 평형농도의 증가에 따라 증가하였으나 평형농도 16~27 mg/L 부근에서 일정한 값에 도달하였다.

평형상태에서 온도에 따른 흡착량을 보면 10, 20, 30 및 50℃일 때 각각 0.8, 0.82, 0.91 및 1.04 mg/L로써 온도가 높을수록 FT 단위 무게 당 흡착량이 큼을 알 수 있다.

따라서 FT에 대한 불소이온의 흡착은 온도에 따라 차이가 나며 온도가 높을수록 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때 온도가 증가하면 불소이온과 FT의 표면사이에 작용하는 인력이 증가하기 때문에 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다.

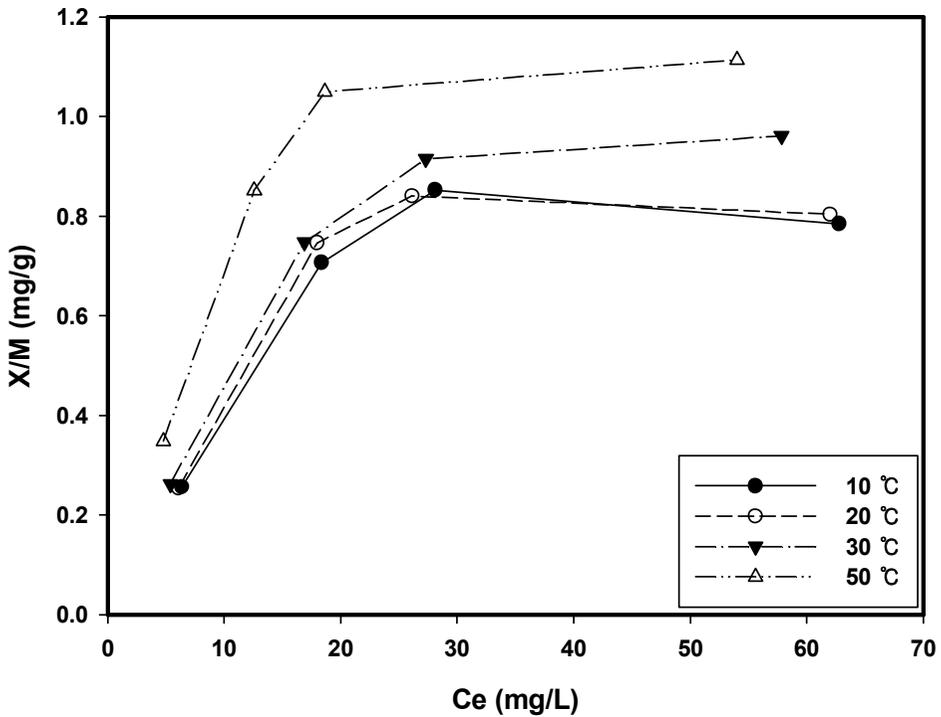


Fig. 22. Adsorption of isotherms of F^- onto FT at different temperature.

15) FT의 Langmuir와 Freundlich model

액체-고체상 사이의 분리된 용질에 대하여 평형은 Langmuir model⁶⁾과 Freundlich model⁷⁾ 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되었다.

Langmuir식은 균일 표면인 흡착제에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄격히 따르는 흡착제는 적으며, 또한 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 만 아니라, 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir equation은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(19)$$

여기에서 C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L)이며, 정수 a 는 이론적인 단분자층 흡착 용량(mg/g), b 는 흡착에너지(또는 평형정수)와 관계되는 정수(L/mg)로써 각각 C_e/q_e vs C_e plots의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

Freundlich 식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C^{1/n} \dots\dots\dots(20)$$

여기에서 k 와 $1/n$ 은 Freundlich의 isotherm 정수이고, $1/n$ 과 k 값은 $\log q_e$ vs $\log C$ (Fig. 20)로부터 기울기와 절편이다. Fig. 19와 20에는 각각 Langmuir와 Freundlich의 흡착 등온선을 나타내었으며, Table 10에는 각각의 model에 있어서의 흡착용량과 흡착 평형정수를 나타내었다.

Langmuir model을 적용하였을 때 10, 20, 30 및 50°C에서 Langmuir constant a 와 b 는 각각 0.956, 0.9721, 1.255 및 1.33 mg/g과 0.321, 0.348, 0.535 및 0.254 L/mg이었다.

또한 Freundlich constant $1/n$ 은 10, 20, 30 및 50°C에서 각각 0.512, 0.512, 0.568 및 0.4747로 대개 0.4~0.5 사이에 들어오는 것으로 나타났다. Freundlich constant $1/n$ 값이 0.2~0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험의 결과는 Freundlich model에도 잘 적용되는 것으로 사료된다.

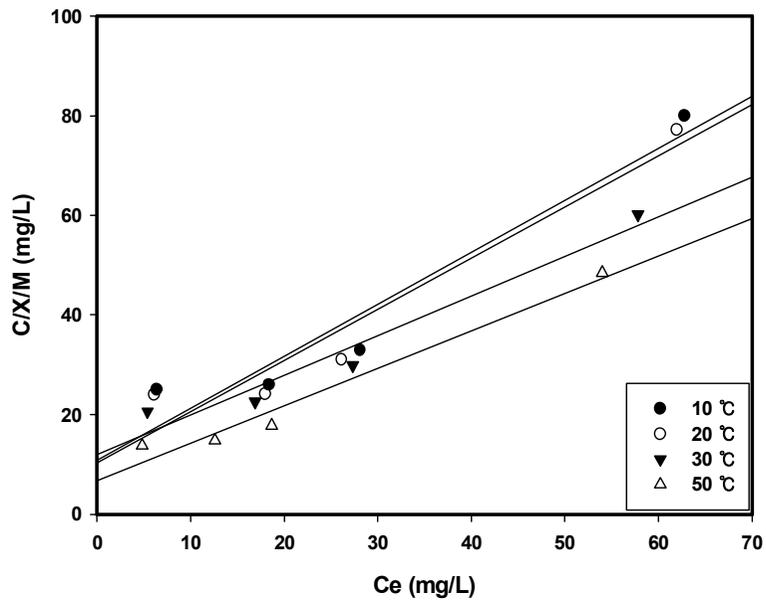


Fig. 23. Langmuir isotherm plots for the adsorption of F^- onto FT.

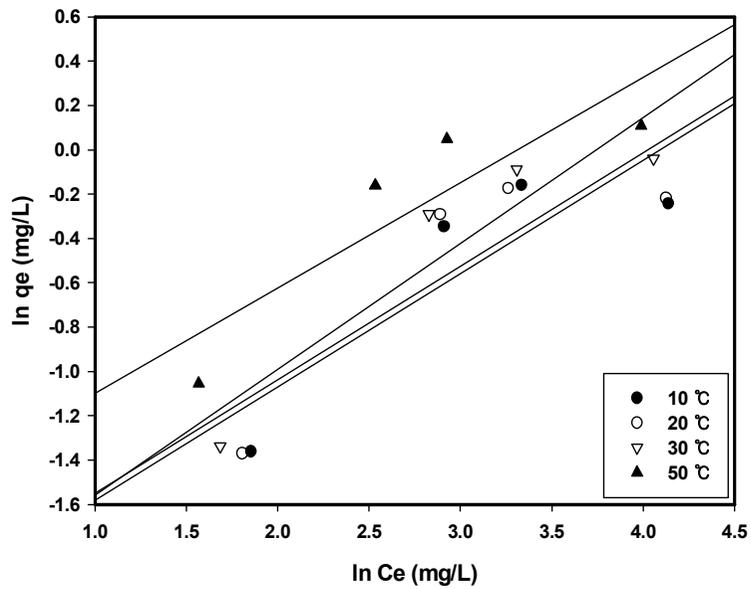


Fig. 24. Freundlich isotherm plots for the adsorption of F^- onto FT.

한편, Table 4에 보듯이 Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model은 0.934~0.971 이고, Freundlich model은 0.75 ~ 0.862로서 Langmuir model의 상관관계가 높게 나타났다.

이와 같이 FT를 사용하여 불소이온을 흡착시킬 때 Freundlich 등온선에도 잘 맞지만 이보다 Langmuir model에 더 적합한 것으로 판단된다. 이것은 활성탄과 같이 불균일한 표면을 갖는 흡착제는 Freundlich isotherm에 잘 맞는 것임에도 불구하고 Langmuir isotherm이 더 적합한 것은 본 실험에 사용한 FT에 불소이온이 흡착할 수 있는 특정 site가 존재할 가능성이 있기 때문이라고 사료된다.

Table 4. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of F^- onto FT

	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R^2	k_f	1/n	R^2
10°C	0.957	0.321	0.934	0.123	0.512	0.75
20°C	0.972	0.347	0.937	0.072	0.512	0.737
30°C	1.255	0.535	0.955	0.119	0.568	0.862
50°C	1.329	0.254	0.971	0.208	0.475	0.777

16) 흡착속도 상수

Fig. 25와 26은 FT를 사용하였을 때의 불소이온 흡착에 대한 kinetic analysis 로써 pseudo first-order⁸⁾와 pseudo second-order⁹⁾에 대한 plot을 나타낸 것이다.

회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질 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.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(20)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 불소이온의 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이고, k_2 는 pseudo-second -order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 정수(k_1)은 $\ln (q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며(Fig. 25), k_2 는 t/q_t vs t(Fig. 26)의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

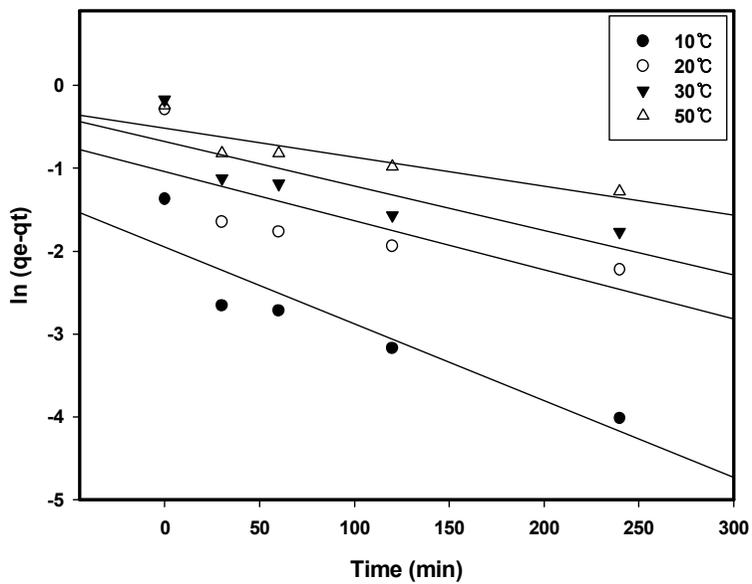


Fig. 25. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of F^- on FT.

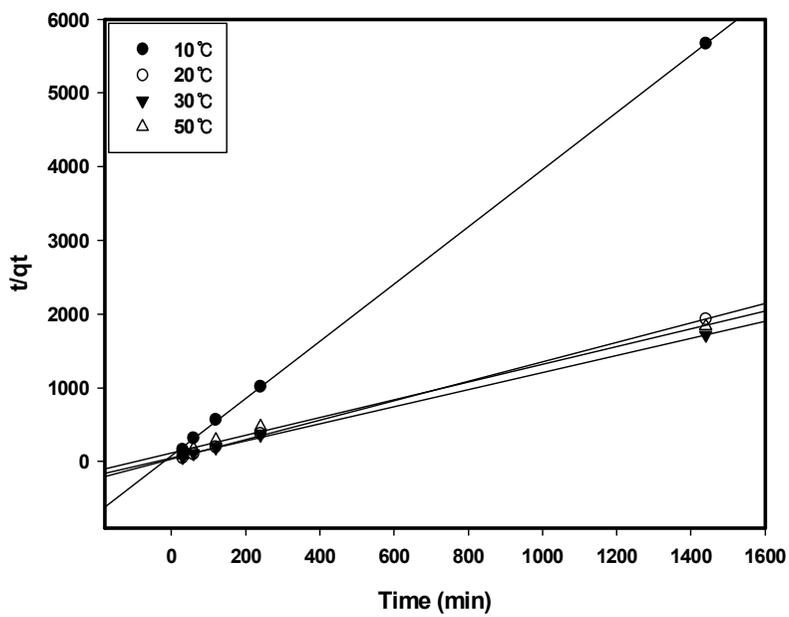


Fig. 26. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of F^- on FT.

k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R^2 는 Table 5에 나타내었다.

Pseudo first-order kinetic model인 경우 계산된 q_e 값을 실험 q_t 값과 일치하지 않았으며 이것으로부터 불소이온 흡착은 pseudo First-order kinetic model에 따르지 않음을 알 수 있다. 그러나 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 Fig. 25와 26에서 보듯이 매우 직선적이며, R^2 값 역시 pseudo first-order kinetic model보다 높았고 계산된 q_e 값과 실험 q_e 값이 잘 맞는 것으로부터 본 실험의 불소이온의 흡착은 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

Table 5. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models

Table		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg L ⁻¹)	q _e (exp) (mg/g)	k ₁	q _e (cal) (mg/g)	R ²	k ₂	q _e (cal) (mg/g)	R ²
20	0.254	0.9365	0.142	0.8365	0.000952	0.25	0.9972
50	0.7462	0.0059	0.354	0.5664	0.199	0.655	0.9994
70	0.8404	0.0054	0.506	0.6881	0.094	0.71	0.9987
100	0.7848	0.0035	0.598	0.7712	0.057	0.5609	0.9845

17) 온도가 불소이온 흡착에 미치는 영향

자유에너지 변화 (ΔG°), 엔탈피 변화 (ΔH°) 및 엔트로피 변화 (ΔS°)와 같은 열역학적 파라미터는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots\dots\dots(22)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad \dots\dots\dots(23)$$

여기에서 ΔG° 의 단위는 [kJ/mol], ΔH° 는 [kJ/mol], ΔS° 는 [J/mol·K]이며, T는 절대온도 [°K]이고, R은 gas constant로 [J/k·mol]이며, b는 Langmuir constant [L/mol]이다.

Fig. 27은 흡착온도에 따른 $\ln b$ 의 변화를 나타낸 것이다. Figure에서 기울기와 절편은 각각 -309.11과 1.7037로 이 값을 (23)식에 대입하면 ΔH° 와 ΔS° 및 ΔG° 를 구할 수 있으며 Table 6에 이들의 값을 나타내었다.

ΔH° (2.570 kJ/mol)가 positive값을 보이는 것은 본 실험의 흡착반응이 발열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있으며, ΔG° (-4.174 kJ/mol)가 negative값을 보이는 것은 비자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있다.

또한 ΔS° 는 14.163 J/mol·K로 negative이므로 불소이온 흡착이 일어나는 동안 solid/solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다.

한편 Fig. 19~21에서 보는 바와 같이 죽탄을 FeCl₃ 용액에 침적시켜 불소이온을 흡착시킬 때 온도가 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 것과 엔탈피 변화가 negative인 것으로 볼 때, 본 실험에서의 FeCl₃ 처리한 죽탄의 불소이온흡착은 물리흡착이라고 사료된다.

Ohe 등²⁹⁾은 Bamboo와 Coconut shell 탄화물을 사용하여 Nitrate anion 제거에서 엔탈피 변화 ΔH° 가 negative 값인 가질 때 physical sorption에 의해 Nitrate anion이 제거됨을 나타낸 바 있고, Vinod와 Aniruduom²⁸⁾ 역시 Zirconium pillared clay를 사용한 tannic acid의 sorption에서 ΔH° 가 negative 값을 나타낼 때 물리 흡착으로 규정하고 있다.

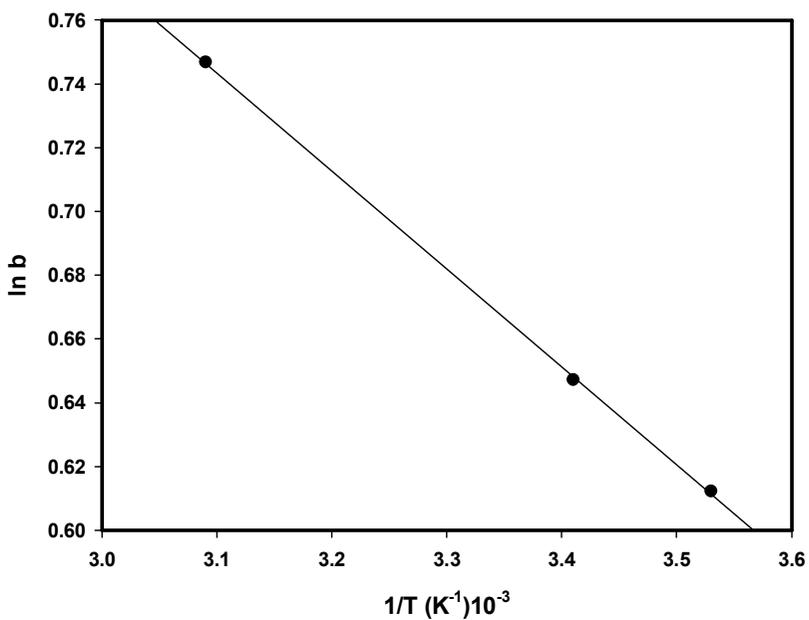


Fig. 27. Effect of temperature on the adsorption of F^- onto FT.

Table 6. Thermodynamic parameter in the adsorption of F^- on FT

Temp. (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K·mol)
10°C	-4.006	2.570	14.163
20°C	-4.147	2.570	14.163
30°C	-4.289	2.570	14.163
50°C	-4.572	2.570	14.163

Fig. 28에는 좀 더 확실한 흡착 메커니즘을 추정하기 위하여 FeCl_3 처리 죽탄을 사용하여 불소이온을 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형 농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며, 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다.

Clausius-Clapeyron은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(24)$$

여기에서 C_1 과 C_2 는 흡착된 Fig. 28에서 같은 양의 불소이온에 대해서 다른 온도 T_1 과 T_2 에 해당하는 불소이온의 농도이다. 여러 surface loading에서 $\ln C$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식(24)를 사용하면 ΔH_x 를 구할 수 있다. 계산된 $-\Delta H_x$ 는 10.52 ~ 12.76 (kJ/mol)이다.

일반적으로 물리 흡착의 $-\Delta H^p$ 값은 20 kJ/mol이하이고 화학 흡착은 40 kJ/mol 이상으로 알려져 있다¹⁷⁾.

또한 다른 연구자는 화학흡착에 기인하는 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol 이상이며 물리 흡착인 경우에는 40 kJ/mol 이하로 보고하고 있다²¹⁾.

본 실험에서 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol이하로 물리 흡착으로 보아야 하나 20 kJ/mol 이상이고 또한 Fig. 28에서 나타낸 바와 같이 온도가 증가함에 따라 불소이온 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때, FeCl_3 처리 죽탄에 불소이온이 흡착하는 것은 Chemical sorption인 동시에 약한 physisorption 과 chemisorption 의 혼합일 가능성이 있는 것으로 사료된다.

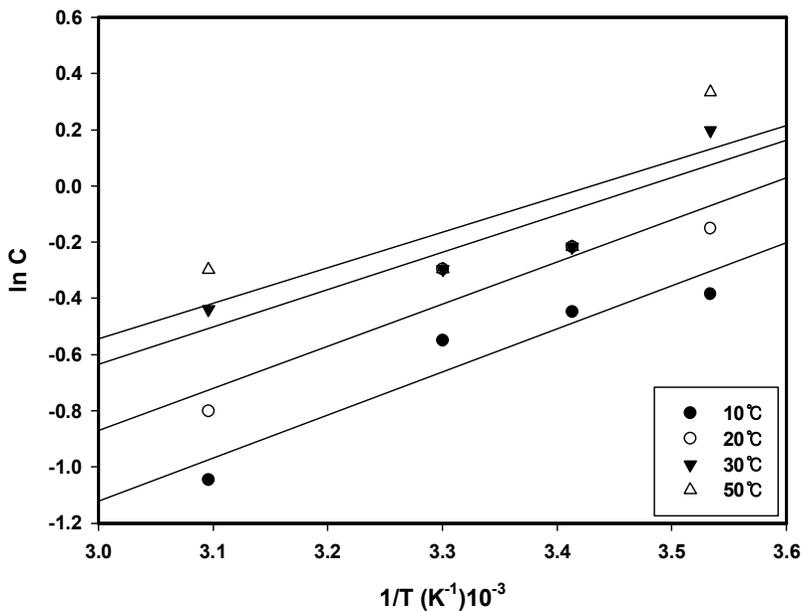


Fig. 28. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of F^- onto FT at different surface loading.

또한 죽탄의 불소이온 제거 특성을 알아보기 위하여 흡착평형 실험 결과를 Dubinin-Radushkevich(D-R) 흡착등온식에 적용시켜 보았다. D-R 모델의 직선식은 (25)과 같이 표현된다.

$$\ln q = \ln q_m - k\epsilon^2 \dots\dots\dots(25)$$

여기서 q_m 은 최대흡착량(mol/g), k 는 흡착에너지 상수(mol²/kJ²), ϵ 은 포텐셜에너지 $[RT \ln(1+1/C_e)]$, R 은 기체상수(kJ/mol K), T 는 절대온도(K)를 의미한다.

평균흡착에너지(E)는 $E=(-2k)^{-0.5}$ 의 식으로 구할 수 있다. E 값은 흡착반응의 메커니즘을 평가하는데 유용하다. E 값이 <8 kJ/mol이면 물리흡착, 8~16 kJ/mol이면 주로 이온교환반응, >16 kJ/mol이면 화학흡착반응에 의해 흡착이 이루어진다고 알

려져 있다³⁰⁾.

Fig. 29에는 10~50℃의 반응온도에서 흡착실험을 수행한 결과를 D-R등온식에 적용한 결과를 나타내었다. D-R 등온식으로 부터 구한 흡착에너지는 10℃, 20℃, 30℃, 50℃일 때 각각 6.18, 6.40, 6.68 및 7.14 kJ/mol로 물리흡착을 나타내는 에너지 값 범위에 들어와 죽탄에 의한 불소이온의 흡착은 주로 이온교환이 이루어지만 약한 물리적 흡착도 이루어짐을 시사한다.

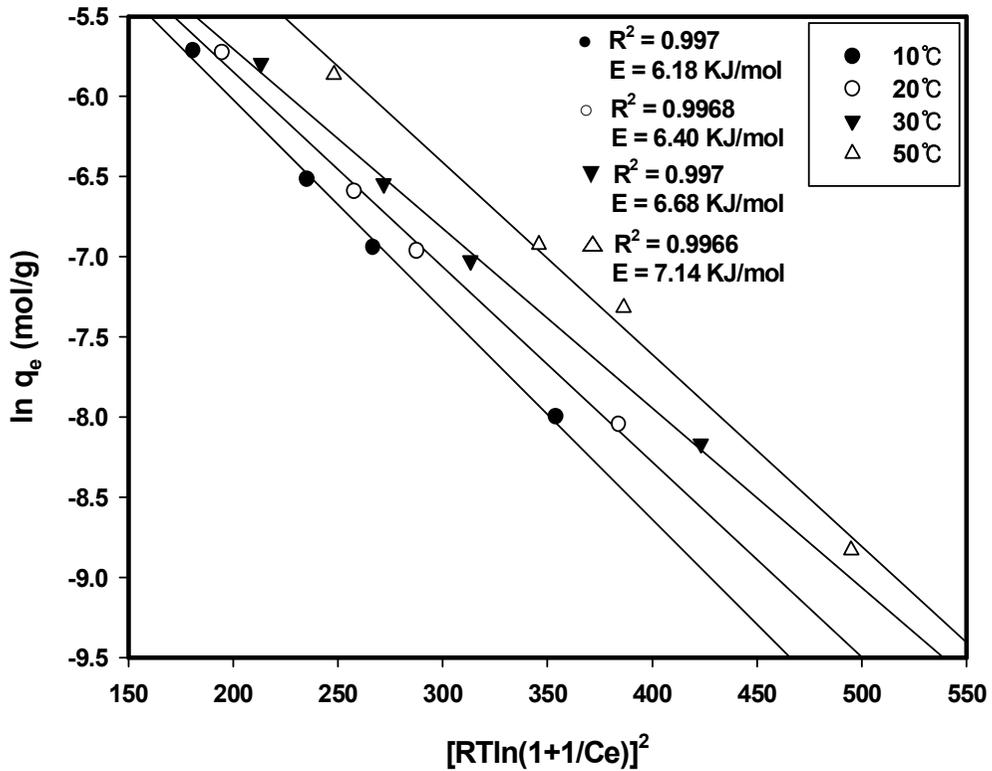


Fig. 29. Adsorption energy for the adsorption of F^- onto bamboo charcoal.

V. 결론

산업 활동에 의해 발생하는 고농도의 불소함유 폐수를 처리하기 위하여 염화철 처리 대나무 탄화물, 산 처리 대나무 탄화물 및 염화철과 산을 동시에 처리한 대나무 탄화물을 사용하여 흡착 등온식 kinetic analysis 및 흡착 영향인자 등을 검토한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 대나무 탄화물의 물성

TGA(Thermal Gravity analysis) 분석 결과 약 100℃까지는 샘플 속 수분의 증발로 중량이 감소하였으며, 250℃에서 16.5%의 중량감소를 보였고, 약 400℃에서 70.3%의 중량 감소를 보였으며, 약 500℃에서 80.2%의 중량감소를 보였다.

FeCl₃ 용액에 침적시키지 않은 ST나 침적시킨 FT 시료는 600~900℃까지는 열처리 온도가 상승함에 따라 비표면적이 증가하였으나 400℃에서 열처리한 경우에는 다른 온도에서 열처리 한 경우보다 낮았다.

2. ST를 사용한 불소이온 흡착제거

- 1) 열처리만한 대나무 탄화물(ST)의 경우 대부분 제거효율은 5% 이하로 불소이온은 거의 흡착 제거되지 않았다.
- 2) 투여한 ST의 양은 0.5, 1, 2, 5, 8 및 10 g이며, 24시간 기준으로 불소이온 제거 효율을 보면 각각 0, 4, 5, 4, 7 및 11%로 투여한 ST의 양이 많을수록 제거 효율이 약간 증가하였다.

3. AT를 사용한 불소이온 흡착제거

- 1) 400~900℃에서 각각 열처리한 후에 HCl 용액으로 산 처리하였으며, 만들어진 대나무 탄화물을 사용하여 수종의 불소이온 흡착능력을 검토하였으며, 700℃이상에서 열처리하여 산 처리한 탄화물은 37%, 800℃와 900℃에서 열처리 후 산 처리한 탄화물은 각각 21%와 18%로서 700℃에서 열처리 후 산 처리한 대나무

탄화물이 불소이온 흡착 제거효율이 가장 높았다.

- 2) 투여한 AT의 양은 0.5, 1, 2, 4, 8 및 10 g이며 24시간 기준으로 불소이온 제거 효율을 보면 각각 0, 13, 37, 70, 89 및 93%로 투여한 AT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였다.
- 3) 진탕 조건에서는 불소이온이 흡착하는데 있어서 진탕속도는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

4. FTAT를 사용한 불소이온 흡착제거

- 1) 400℃에서 열처리 한 후 염화철 처리한 대나무 탄화물은 반응 24시간째에도 거의 불소이온이 제거되지 않았지만 700℃이상에서 열처리하여 산 처리한 탄화물은 35%, 800℃와 900℃에서 열처리 후 산 처리한 탄화물은 각각 44%와 35%로서 800℃에서 열처리 후 산 처리한 대나무 탄화물이 불소이온 흡착 제거효율이 가장 높았다.
- 2) 4시간이면 대부분 흡착 제거되어 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다. 투여한 FTAT의 양은 0.5, 1, 2, 4, 8 및 10 g이며, 24시간 기준으로 불소이온 제거 효율을 보면 각각 11, 21, 46, 69, 92 및 95%로 투여한 FTAT의 양이 많을수록 제거 효율이 증가하였다.
- 3) 다른 침적물과 마찬가지로 FTAT에서도 불소이온이 흡착하는데 있어서 진탕속도는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다.

5. FT를 사용한 불소이온 흡착제거

- 1) 700℃이상에서 열처리하여 FeCl_3 처리한 탄화물은 42%, 800℃와 900℃에서 열처리 후 FeCl_3 처리한 탄화물은 각각 54%와 57%로서 900℃에서 열처리 후 FeCl_3 처리한 대나무 탄화물이 불소이온 흡착 제거효율이 가장 높았다.
- 2) 투여한 FT의 양은 0.5, 1, 2, 4, 8 및 10 g이며 24시간 기준으로 불소이온 제거 효율을 보면 각각 15, 26, 51, 75, 93 및 96%로 투여한 FT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였다. 또한 각각에 대한 시료 g당 불소이온 제거량을 보

면 각각 0.74, 0.65, 0.64, 0.47, 0.29 및 0.24 mg/g 으로 흡착제인 FT의 양이 많을수록 불소이온 제거량은 적었다.

- 3) 초기농도가 낮을 때 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었고. 반응온도 10 ~ 50°C까지의 불소이온 흡착 제거효율은 각각의 농도에서 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있었다.
- 4) Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model의 경우 0.934 ~ 0.971 이며, Freundlich model의 경우에는 0.75~0.777 로서 Langmuir model을 적용시켰을 때 더욱 상관관계가 높았다.
- 5) 불소이온 흡착은 pseudo second-order kinetic model 에 잘 따르는 것으로 판단하였다.
- 6) ΔG , ΔH 및 ΔS 를 구한 결과 ΔH° 는 2.57 KJ/mol로 positive 값을 보여 본 실험의 흡착반응이 흡열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있었으며, ΔG° 는 4.147 KJ/mol로 negative 값을 나타내어 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있었다. 또한 ΔS° 는 14.163 J/K·mol로 positive 이므로 불소이온 흡착이 일어나는 동안 solid/solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있었다.
- 7) Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 ΔH_x 를 구한 결과 $-\Delta H_x$ 는 10.52 ~ 12.76 KJ/mol 로써 약간의 물리적 흡착성을 띤다.
- 8) Dubinin-Radushkevich(D-R) 등온식으로 부터 구한 흡착에너지는 10°C, 20°C, 30°C, 50°C일 때 각각 6.18, 6.40, 6.68 및 7.14 kJ/mol로 물리흡착을 나타내는 에너지 값 범위에 들어와 죽탄에 의한 불소이온의 흡착은 이온교환으로 이루어 지지만 약한 물리적 흡착도 일어남을 시사한다.

REFERENCES

1. Cengeloğlu, Y., Kir, E., and Ersöz, M., "Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud", *Separation and Purification Technology*, 28, pp. 81-86 (2002).
2. Castel, C., Schweizer, M., Simonnot, M. O., and Sardin, M., "Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process", *Chemical Engineering Science*, 55(17), pp. 3341-3352 (2000).
3. Hichour, M., Persin, F., Molenat, J., Sandeaux, J., and Gavach, D., "Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes", *Desalination*, 122, pp. 53-62 (1999).
4. Lounici, H., Addour, L., Belhocine, D., Grib, H., Nicolas, S., Bariou, B., and Mameri, N., "Study of a new technique for fluoride removal from water", *Desalination*, 114, pp. 241-251 (1997).
5. 김승재, 김진환, 김영주, 1997, 단위조작, 서울, 동화기술, pp. 299~307.
6. Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solid and liquids, *JAm. Chem. Soc.*, 38, 2221~2295.
7. Freundlich, HMF., 1906, Über die adsorption in losungen, *J. Phys. Chem.*, 57, 385~470.
8. Lagergren, S., 1898, Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *K. Sven Vetenskapsakad Handl.*, 24, 1~39.
9. Ho, YS., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *J. hazard matter*, 136, 681~689.
10. Vinod, VP. and Anirudhan, TS., 2001, Sorption of tannic acid on Zirconium pillared clay, *J. Chem. Technol and Biotechnol.*, 77, 92-101.
11. 김종태, 1999, 수질오염공정시험법해설, 신광출판사, 서울.
12. Oberlin, A., 1984, Carbonization and graphitization, *Carbon*, 22(6), 521~541.
13. Banno, M., Kuba, T., Sano, K., Kawamura, N., Ichigawa, S. and Sakai, Y.,

- 2009, Capacity and mechanism of nitrate anion adsorption onto bamboo charcoal, J. Japan Society on water Environment, 32(7), 369-374..
14. Chatzopoulos, D., Varma, A and Irvine, RL., 1993, Activated carbon adsorption and desorption of Toluene in the aqueous phase, AIChE, J, 39(20), 27-41.
 15. Zhou, ML. and Martin, G., 1995, Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, Environ. Technol., 16(8), 27-38.
 16. Namasivayam, C. and Sangeetha, D., 2008, Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, Desalination, 219, 1-13.
 17. Ohki, M., Ohsawa, T., Tanaka, M. and Chihara, H., 1994, Kagakujiten, Tokyokagakudoujin, p342, Tokyo, Japan.
 18. 김종태, 1999, 수질오염공정시험법해설, 신광출판사, 서울.
 19. Oberlin, A., 1984, Carbonization and graphitization, Carbon, 22(6), 521-541.
 20. Banno, M., Kuba, T., Sano, K., Kawamura, N., Ichigawa, S. and Sakai, Y., 2009, Capacity and mechanism of nitrate anion adsorption onto bamboo charcoal, J. Japan Society on water Environment, 32(7), 369-374.
 21. Chatzopoulos, D., Varma, A and Irvine, RL., 1993, Activated carbon adsorption and desorption of Toluene in the aqueous phase, AIChE, J, 39(20), 27-41.
 22. Zhou, ML. and Martin, G., 1995, Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, Environ. Technol., 16(8), 27-38.
 23. Namasivayam, C. and Sangeetha, D., 2008, Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, Desalination, 219, 1-13.

24. 김영임, 칼슘 침전법에 의한 불소 및 인산 폐수 처리에 관한 연구, p. 50-56 (2002)
25. 황달연, 고농도 불소 산업폐수 처리방법에 관한 연구, p. 14-20 (2006)
26. 이진숙, 폐굴껍질의 불소 폐수 처리제로서의 활용에 관한 연구, p.14~20 (2004)
27. 김승재, 김진환, 김영주, 1997, 단위조작, 서울, 동화기술, pp. 299~307
28. Vinod, VP. and Anirudhan, TS., 2001, Sorption of tannic acid on Zirconium pillared clay, J. Chem. Technol and Biotechnol., 77, 92-101.
29. OHE, K., NAGAE, Y., NAKAMURA, S. and Y BABA, Y., 2003, Removal of Nitrate Anion by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo and Coconut Shell. J. Chemical Engineering of Japan, 36(4), 511-515.
30. Wilson, E. K., 1995, Zero-valent metals provide possible solution to groundwater problems, C&EN, July(3), 19~23.

감 사 의 글

본 논문을 완성하기까지 학문적 기틀을 잡아주시고 친절하고 소상한 가르침을 베풀어 주시면서 석사과정 동안 정말 많은 가르침으로 한 단계 성장하게 해주신 지도교수 정경훈 교수님께 마음속 깊은 감사를 드립니다.

또한 논문 심사과정을 통하여 아낌없는 격려와 지도를 하여 주신 심사위원장 최형일 교수님과 신대윤 교수님께도 진심으로 감사를 드립니다.

석사과정동안 저에게 많은 가르침을 주신 이성기 교수님, 김시욱 교수님, 이인화 교수님, 전영남 교수님께도 감사를 드립니다.

아울러 여러 가지 협조해준 동기 차주선과 실험 연구실의 김우중, 최임철에게도 감사드립니다.

석사 과정을 끝까지 마무리 할 수 있도록 적극적으로 도와주시고 격려해 주신 부모님께 진심으로 존경하고 사랑합니다.

2011. 2

문 경 도